

Studie av bunnsedimenter i Kobberdammen i Trondheim

Betyning av klima for innhold av organisk
materialer og metaller

Zhiru Chen

Master i realfag

Innlevert: mars 2017

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Medveileder: Ola Særther, NGU

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Forord

Denne masteroppgaven omhandler et fagområde jeg håper å få bruke i min yrkesaktive karriere i fremtiden. Årene som student ved lektorutdanning i realfag ved NTNU har gitt meg både gode læringsopplevelser, utfordringer og nye vennskap.

Jeg ønsker å rette en stor takk til gutten min Lucas for hans godhet og veloppdragenhet i løpet av studietiden. Videre har mine nærmeste venner og medstudenter vært til stor hjelp under studietiden, spesielt takk til Mari, Sigrid, Kristin, Marianne og Kathrine. Uten de gode medstudentene, andre venner og hyggelige naboer hadde jeg ikke klart å fullføre utdanningen. I tillegg har min veileder Øyvind Mikkelsen vært en flink motivator og gitt meg mulighet til lærdom, refleksjon og utvikling gjennom sin veiledning.

Jeg vil også å takke NAV som har gjort det mulig for meg å være student gjennom sine sosiale stønadsordninger, og SiT for sitt tilbud til studenter med barn. Gjennom det siste året har min kjæreste Dag Atle vært til god hjelp og støtte. Det rettes også en takk til øvrige familiemedlemmer. Til slutt ønsker jeg å takke Lucas sin farmor Margrethe for å ha støttet meg og Lucas under studietiden.

God lesning.

Zhiru Chen

Sammendrag

Denne oppgaven har tatt for seg undersøkelse av sedimenter i Kobberdammen i Trondheim med mål om å avdekke hvordan klimaendringer har påvirket andelen av naturlige organiske materialer og uorganiske materialer. Hensikten med oppgaven er å belyse klimaendringenes innvirkning på sedimenter. Fokuset har i tillegg vært på den atmosfæriske avsetningen av sporelementer.

Oppgaven er løst ved hjelp av egen studie av sedimenter som ble tatt Norges Geologiske Undersøkelse (NGU) i 2003. Studien legger vekt på funn av organiske og uorganiske materialer, der flere metaller blir lagt frem i analysen av sedimentprøvene. Metodisk har det blitt benyttet ICP-MS og glødetap for å analysere henholdsvis uorganiske og organiske materialer. Prøvene har blitt hentet fra en sedimentkasse oppbevart på NGU, og analysen har blitt gjennomført på NTNU.

Resultatene fra studien viser at sedimentene i de øverste lagene fra Kobberdammen (0 – 9 cm) har markant høyere konsentrasjon enn resten av lagene fra sedimentprøven i Kobberdammen. Pb-konsentrasjonen i dette laget er høyest, og dette kan skyldes antropogene forurensinger etter andre verdenskrig og etter økning av trafikk i det siste århundret. Denne slutningen har blitt trukket ved å sammenligne de kjemiske resultatene med historiske data og kjente historiske hendelser. Sedimenteringshastigheten ble funnet til ca. $1,2 \pm 0,5$ mm i året. Lengden til sedimentkjernen er på ca. en meter, og vi kan lese data tilbake til et sted mellom år 1000 og 1400. Klimaendring medfører en forholdsendring i konsentrasjon mellom organiske og uorganiske materialer i sedimenter. Basert på resultatene kan vi se en målbar endring i klimaet cirka annenhver århundre.

Summary

This study takes a look at sediments found in Kopperdammen in Trondheim, Norway, with the goal of discovering how climate changes influences the amount of natural organic and inorganic materials. The purpose of the study is to shed light on the change caused by climate changes. The focus has been on the atmospheric sedimentation of trace elements as well.

The assignment has been solved with assistance of a sediment study made by Geological Survey of Norway (NGU) in 2003. The study focuses on findings of organic and inorganic materials where several metals are shown in the analysis of the sediment sample.

Methodically, ICP-MS and Loss on Ignition (IG) has been used to analyze the inorganic and organic materials. The samples were taken from a sediment box located at NGU and the analysis was done at NTNU.

The results from the study shows that the sediments in the upper layers of Kopperdammen (0-9 cm) has a noticeably higher concentration than the rest of the layers from the sediment sample. The Pb-concentration is the highest in this layer which may be caused by anthropogenic pollutions remaining from the second world war as well as increased traffic in the last century. This conclusion was made by comparing the chemical data with historical data and known incidents. The rate of sedimentation was found to be about $1,2 \pm 0,5$ mm a year. The length of the sediment core is just over a meter and can be used to find data dating back to a date between 1000 and 1400 AD. Climate change causes a change in concentration between organic and inorganic materials found in sediments. Based on the results we can see a noticeable change in the climate every two hundred years.

Forkortelser

HR:	Høyoppløselig
HR-ICP-MS:	Høyoppløselig induktivt koblet plasma masse spektrometri
HR-MS:	Høyoppløselig masse spektrometri
ICP-MS:	Induktivt koblet plasma atomemisjons spektrometri
ICP:	Induktivt koblet plasma
IG:	Glødetap
LUMI:	Landsomfattende undersøkelser av metaller i innsjøsediment
MQ:	Milli-Q
NI:	Nasjonal innsjøundersøkelse
NGU:	Norges geologiske undersøkelse
NTNU:	Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
OM:	Organisk materiale
Q-MS:	Quadrupole masse spektrometer
PP	Polypropen
R:	Korrelasjon
RSD:	Relativt standardavvik
TDS:	Totalt oppløst faststoff

Innholdsfortegnelse

Forord.....	II
Sammendrag.....	III
Summary	IV
Forkortelser	V
Figurer	VIII
Tabeller.....	VIII
1 Innledning	1
2 Teori.....	3
2.1 Bakgrunn.....	3
2.1.1 Kobberdammen.....	4
2.2 Sediment.....	5
2.2.1 Innsjøsediment og avsetninger.....	5
2.3 Sporelementer	6
2.4 Tilførsel av sporelementer i innsjøsediment.....	7
2.4.1 Geologiske avsetning av forvitring.....	7
2.4.2 Antropogen og naturlig forurensing	9
2.4.3 Metallioner og avsetning i sedimenter	11
2.5 Organisk materiale.....	13
2.6 Klassifisering av sediment.....	15
2.7 Sedimenteringshastighet og dateringsteknikker	16
2.7.1 Datering med $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	17
2.8 Klimaendring.....	18
2.9 Tilstandsklasser	19
3 Analytisk metode	21
3.1 Prøvetakning	21
3.2 Dekomponering og UltraClave.....	21
3.3 ICP-MS	23
3.4 Glødetap.....	24
4 Metode	27
4.1 Valg av sediment.....	27
4.2 Kjemisk analyse.....	28
4.2.1 Dekomponering og ICP-MS.....	28
4.2.2 Glødetap.....	28
4.3 Behandle data.....	29
4.3.1 Gjennomsnitt.....	29
4.3.2 Standardavvik og varians.....	30
4.3.3 Korrelasjon.....	30
4.3.4 Typer feil i data.....	30
5 Resultat og diskusjon.....	33
5.1 Observasjon analytisk analyser:	33
5.2 Observasjon analytisk analyser:	35
5.2.1 ICP-MS analyser av hovedelementer.....	35
5.2.2 ICP-MS analyser av sporelementer.....	39
5.3 Innsjøsediment og avsetninger	44
5.4 Antropogen og naturlig forurensing gjennom våt og tørr avsetning.....	45

5.5	Vertikal analyse av sedimentprofil	47
5.5.1	<i>Andre paramenter påvirker metallkonsentrasjoner</i>	<i>51</i>
5.5.2	<i>Korrelasjon mellom grunnstoff i sediment fra 0 – 103 cm</i>	<i>52</i>
5.6	Sedimentenes alder	53
5.7	Klima	57
5.8	Diskusjon av metode	60
5.8.1	<i>Signifikante siffer</i>	<i>60</i>
5.8.2	<i>Beregninger</i>	<i>60</i>
5.8.3	<i>Oppbevaring av sediment</i>	<i>60</i>
5.8.4	<i>Forbehandling av prøvene før analyse med ICP-MS</i>	<i>61</i>
5.8.5	<i>Andre feilkilder ved analyse</i>	<i>62</i>
6	Avslutning	63
6.1	Konklusjon	63
6.2	Videre arbeid	64
7	Litteraturliste	65
	Vedlegg A Visuelle beskrivelse av sediment før analyser	68
	Vedlegg B Utrengninger av vannprosent og organisk materiale	70
	Vedlegg C Konsentrasjon av hovedelementene fra 0 – 103 cm	73
	Vedlegg D Korrelasjon	77
	Vedlegg E: Oversikt over deteksjonsgrense (DL) i opprinnelig sediment	80

Figurer

Figur 2.1.1 Berggrunnskart av Trondheim.....	4
Figur 2.4.1 Illustrere hydratisering, hvordan metallion binder til 4 eller 6 vannmolekyler.....	12
Figur 2.6.1 Illustrer av forskjeller i overflateareal ratio mellom partikkelstørrelse og porøsitet.....	16
Figur 3.2.1 Illustrasjon av dekomponering (Foto: Zhiru Chen).....	22
Figur 4.2.1 Viser digelene i glødeovn.....	29
Figur 5.1.1 Viser sediment med 172 cm; venstre er 0 – 103 cm og høyre er 104 – 172 cm (Foto: Zhiru Chen).....	33
Figur 5.2.1 a-d viser hovedelementenes konsentrasjoner i forhold til dybdeprofil i Kobberdammen.....	37
Figur 5.2.2 a-c Viser konsentrasjon av Cr, Bi, Pb, V, Hg, Se, As, Cu, Mo, Sb og Zn i sedimentdybden.....	42
Figur 5.6.1 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signatur og Pb-konsentrasjon i forhold til hele sedimentdybden.....	56
Figur 5.7.1 Forhold mellom %-andel organisk materiale i sediment (blå) og konsentrasjonen av Al (rød) i sedimentet som funksjon av dybde (0 – 103 cm) - med antatt tidslinje til høyre.....	58

Tabeller

Tabell 2.5.1 Hovedelementsammensetning i humus.....	14
Tabell 2.9.1 Tilstandsklasser for noen tungmetaller i sediment tørrvekt med mg stoff/kg.....	19
Tabell 5.2.1: Konsentrasjon av hovedelementer fra 0 - 103 cm.....	38
Tabell 5.5.1 Vannholdig sediment og glødetap.....	48
Tabell 5.5.2 Korrelasjoner mellom organisk materialer og grunnstoff fra 0 – 103 cm.....	50

1 Innledning

Klima har til enhver tid hatt stor innvirkning på plantene vår og måten vi lever på. Endringer i klimaet har medført istider, utryddet arter og ledet frem evolusjonen. Klimaendring påvirker mange forhold i miljøet, og denne oppgaven tar utgangspunkt i hvordan klima påvirker innholdet av organiske materialer og metaller. Prøvene er hentet fra Kobberdammen i Trondheim, en innsjø som ligger idyllisk til langs turstier i Bymarka. Men en naturperle er likevel ikke skjermet fra klimapåvirkninger. Problemstillingen denne oppgaven tar utgangspunkt i, og ønsker å besvare er:

Hvilken betydning har klimaendringer for konsentrasjon av naturlige organiske materialer og metaller sedimentet i Kobberdammen Trondheim?

Fokuset vil være sedimentprøver som ble tatt i Kobberdammen i 2003, teorier omkring klimaendringenes betydning for uorganiske og organiske materialer og på den atmosfæriske avsetningen av sporelementer. I studien analyseres er sedimenten med ulike metoder, de naturlige organiske elementene studeres med glødetap, og de uorganiske materialene (metallene) med ICP-MS. Kjente endringer i klima de siste århundrene sees opp mot dybdeprofilene som analyseres. Datering av sedimentene gjøres med blysignatur og teoretisk estimering.

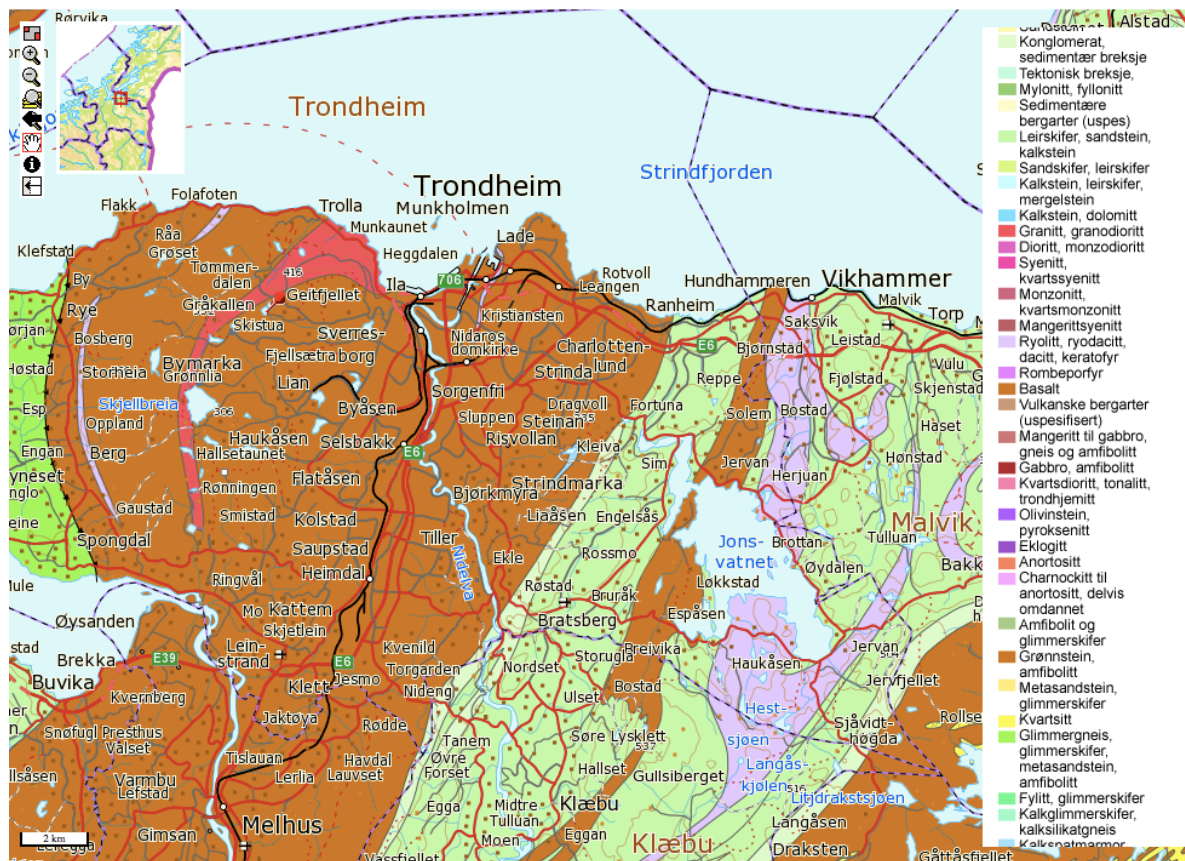
Oppgaven er bygd opp med en teoridel etterfulgt av en beskrivelse av den analytiske metoden brukt i studien, der fokuset er på teorier omkring metoden. Videre vil jeg redegjøre for metoden jeg har benyttet når analysen av sedimentprøvene ble gjennomført. Deretter vil oppgaven inneholde et kapittel med resultat og drøfting fra studien, og til slutt kommer en avslutning på oppgaven med konklusjon

2 Teori

2.1 Bakgrunn

Generelt er alle landskapsformer et resultatet av geologiske hendelser og kontinentbevegelser. I løpet av mange hundre millioner år har Trøndelag vært gjennom vekslende klima fra tropisk til arktisk, og med påfølgende endringer i landskapsformene gjennom isbredekke og landhevning i mildere perioder (Reite, Sveian & Erichsen, 1999). Resultatet av dette formet Trondheimlandskapet med daler og fjorder slik vi kjenner det i dag, bestående av store deler løsmassematerialer som moren, grus, sand, leire, forvittringsjord og torv etter at isbreene trakk seg tilbake etter siste istid. I nordiske forhold er breinnsjøer dominerende i landskapet, formet etter isbreaktivitet og isostatisk landhevning (Håkonson & Jansson, 1983).

Trondheimregionen består hovedsakelig av kambrosilur bergarter (542-416 millioner år tilbake), en gruppe bergarter som vanligvis forvitres lett. Avleiringer fra kambrosilur og dyphavssedimenter dekket på den tiden hele Trondheim. Etter landhevning ble avleiret sediment omdannet til skifer, kalkstein og sandstein under den kaledonske fjellkjedefoldningen. Grønnstein, grønskifer og glimmerskifer ble omdannet etter at vulkansk havbunn ble presset inn i fjellkjeden (Bryhni, 2009), Figuren 2.1.1 viser berggrunnskart av Trondheim og hentet fra: <http://geo.ngu.no/kart/berggrunn/>.



Figur 2.1.1 Berggrunnskart av Trondheim

2.1.1 Kobberdammen

Kobberdammen ligger øst for fjellet Gråkallen med sine (552 moh.) i Bymarka i Trondheim. Kobberdammen (289 moh.) var opprinnelig en vassamling av nedbør og snøsmelting i dreneringsområdet til fjellet Gråkallen. Området ble demmet opp rundt midten av 1600-tallet (Christensen, Sandnes & Sætre, 2006). Materialer som ble brukt under oppdemningen var torv, stein og trematerialer som småtømmer, men etter hvert ble dette byttet ut med mer solide materialer. Våren 1791 ble tømmerkonstruksjoner omkring dammen ødelagt av flom (Christensen et al., 2006). I senere tid har Kobberdammen blitt brukt som reservedam, og i 1805 ble det tappet og flyt opp med 3. 258 tusen tønner vann etter den vårfloppen i 1791(Christensen et al., 2006).

Tidlig på 1700-tallet ble det kjent at det fantes naturlige forekomster av kobber i Bymarka og rundt 1740-årene ble kobbermalmen forsøkt utvunnet (Christensen et al., 2006).

Bymarka er preget av aktiviteter som foregikk her under andre verdenskrig. Området ble okkupert av tyskerne og det foregikk blant annet skyteøvelser og andre former for krigstrening (Christensen et al., 2006). Kobberdammen var tømt i 1942 og 2003.

2.2 Sediment

2.2.1 Innsjøsediment og avsetninger

Innsjøsedimenter er lag med fint fordelt masse bestående av en blanding organiske og uorganiske materialer, og befinner seg i bunnen av innsjøer, elver, reservoarer og på havbunnen. Et typisk innsjøsediment består av en blanding av leire, silt, sand og organisk materiale (OM). Sedimentet i en innsjø påvirkes av innsjøens fysiske, kjemiske, antropogene og naturlige forhold. De fysiske og kjemiske forholdene bestemmer hvordan en innsjø blir dannet, innsjøens størrelse og dybde, nedslagsfeltets størrelse, grunnvanninteraksjoner, miljø og klima (Schnurrenberger, Russell & Kelts, 2003).

Dannelsen av sediment skjer gjennom fysiske, kjemiske og biologiske prosesser i innsjøen, samt gjennom transport av partikulært materiale, gjennom atmosfærisk avsetning og via elver og dreneringer i nedslagsfeltet til innsjøen. Omdannelse av mineraler og metallutfellinger skjer som følge av kjemiske reaksjoner i vannet. Regnvannet er meget viktig for at metaller kan opptre som frie kationer (Manahan, 2010), blant annet siden de fleste metaller er mer løselig i surt miljø enn i basisk miljø. De fleste metaller forekommer løst i vann som kationer (Rognerud, Fjeld & Løvik, 1999). Kationer har evnen til reagere videre med anioner gjennom ulike kjemiske reaksjoner. Fellingsreaksjonen, hvor kationer binder seg til anioner og danner et fast stoff, spiller en sentral rolle i innsjøer. I en innsjø inkluderer fellingsreaksjoner for eksempel dannelse av kalsiumsalter, der høy konsentrasjon av kalsium fører til reagerer med karbondioksid og danner kalsiumkarbonat dannes om et fellingsprodukt. Karbondioksid finnes både i gassform og som ioner i vannet. Under høyt trykk kan det også opptre som væske. Som ioner foreligger det som bikarbonat og karbonat. Felling av kalsiumkarbonat følger reaksjonene gitt i reaksjonsligningene (Manahan, 2010):



Biologiske prosesser hvor levende organismer omdanner stoffer, kan for eksempel redusere Fe(III) til Fe(II) og danne Fe(II)-felling som produkt. På bunnen av innsjøer kan det opptre

anoksiske forhold, slik at reduserende forhold dominerer. Da blir SO_4^{2-} redusert til H_2S , og det finnes bakterier som bruker sulfationer som elektronakseptor. Disse to produktene kan reagere med hverandre og danne et svart lag av FeS-sediment (Manahan, 2010).

Det finnes flere metoder for klassifisering av sedimenttyper etter hvordan sedimenter blir dannet. En metode gitt av Håkonson & Jansson (1983) og Schnyrenberger et al., (2003), deler sedimentene inn i tre typer:

- 1) Klastisk sediment (lithogenous sediment) består hovedsakelig av uorganiske materialer etter nedbryting av bergarter og avsetning av vulkansk aske. De blir i hovedsak avsatt gjennom vann (transport av elver og avrenning fra nedbørfeltet), men noen avsettes også ved atmosfærisk avsetning (vind). Et typiske klastisk sediment er høy organisk leirholdig silt med rotfragment. Klastiske sedimenter deles etter kornstørrelsen inn i leire, sand og grus.
- 2) Kjemisk sediment (hydrogenous sediment) er uorganiske materialer som blir dannet av kjemiske reaksjoner, for eksempel felling, krystallisering og kompleksering.
- 3) De organiske (biogenous) sedimentene er dannet ved organismers aktivitet, og har gitt opphav til blant annet de fleste karbonat- (kalkstein) og fosfatbergarter. Biogene sedimenter er hovedsakelig fossile rester av tidligere levende organismer, for eksempel kalkstein med organiske materialer. Avsetning skjer direkte eller gjennom vannsøylen. Et typisk organisk sediment er lysegrått kalkholdig finkornet materiale.

2.3 Sporelementer

Begrepe tungmetall og sporelementer blir brukt om hverandre. Geokjemisk og analytisk defineres gjerne sporelementene som de elementene som foreligger i en gjennomsnittskonsentrasjon som totalt utgjør mindre enn 1% av mineralets sammensetning. Mange sporelementer kan ikke tas opp som næringsstoffer, for miljø og levende organismer kan de betegnes som skadelige ved gitte konsentrasjoner og essensielle ved lavere konsentrasjoner (Catalan, 2013; Rognerud et al., 1999). Avsetninger av sporelementer og tungmetaller økte kraftig etter den industrielle revolusjonen på 1900-tallet, med økt tilførsel av antropogen forurensning av for eksempel krom, kobolt, kobber, sink, kadmium, kvikksølv og bly (Stumm & Moragn, 1995).

Biotilgjengeligheten av metaller avhenger av deres kjemiske tilstand, bindingsform og om de er i oppløst eller fast fase. Ulike ioneformer kan ha ulike egenskaper. Noe av dem er mer labile og mer biotilgjengelig enn andre for levende organismer.

2.4 Tilførsel av sporelementer i innsjøsediment

I sediment kan man finne avsetninger av forurensende stoffer som finnes i både luft og vann (Manahan, 2010). Innsjøsedimenters sammensetning påvirkes av naturen, men også av menneskelige aktiviteter. Avsetningen vil variere fra sted til sted, for eksempel er sedimentene i innsjøer i fjellområder mer utsatt for forvitring av steinmineraler i nedbørfeltene (Catalan, 2013), og også mer utsatt for luftforurensning. I skogsområder vil det være mer effektiv filtrering av forurenset luft enn i åpne områder som lyng- og høyfjellsområder. Skogsområdene produserer humus som har evnen til å binde opp mange atmosfærisk avsatte metaller i det organiske jordsjiktet. Ved nedbrytning av humusmateriale og tilførsel av nedbør kan metaller føres videre til elver og innsjøer (Rognerud et al., 1999).

Før metallene ender i innsjøsedimentet skjer det en rekke prosesser. Først må metallene transporteres eller avsettes i vannet, deretter undergår metallene en lang rekke kjemiske og ikke-kjemisk prosesser. Avsetning av metallene deles ofte inn etter hva slags kilde de kommer fra. På denne måten kan man få et grovt inntrykk av i hvor stor grad metallene er kommet fra atmosfæriske avsetning, lokale og naturlige bidrag, eller om de har antropogent opphav.

Tilførsel av metaller er konsekvenser av en rekke prosesser (Stumm & Moragn, 1995):

- 1) Geologisk avsetning gjennom forvitring
- 2) Antropogen og naturlig forurensing gjennom våt og tørr avsetning
- 3) Innsjøkjemi, evnen til å adsorbere metallioner og avsatte i sedimenter gjennom kjemiske reaksjoner

2.4.1 Geologiske avsetning av forvitring

Forvitring kan for eksempel være når stein og mineraler brytes ned til mindre partikler gjennom eksponering for luft, vann og temperatursvingninger (værendringer).

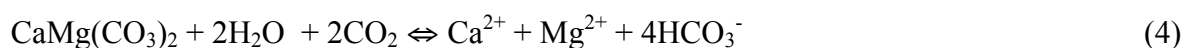
Forvittringshastigheten er avhengig av type mineral. Forvittringsprosesser kan skje gjennom mekanisk, kjemisk, og biologisk nedbryting.

Mekanisk forvitring

Mekanisk forvitring skjer ved hurtig temperaturendring, og spesielt ved vekslende temperatur rundt 0 °C vil frostsprengning kunne skje. Frostsprengning kan skje når vann trenger ned i

åpninger eller sprekker og fryser. Vannet utvider volumet med omtrent 10 % når det fryser, og får da en sprengingseffekt. I visse sesonger vil prosessen gjentas hyppig, som ved sesongendringer eller skiftet mellom dag og natt der temperaturen hyppig kan skifte rundt frysepunktet. Leire er resultat av forvitningsprosesser av mineraler. All leire inneholder silikat og mange typer inneholder aluminium og vann (Manahan, 2010). Leire inneholder også ofte større mengder natrium, kalium, magnesium, kalsium og jern.

Kalsiumkarbonat har Trivialnavnet kalkstein. Karbonat er dominerende i Skandinavia, og også i Norge (Håkonson & Jansson, 1983). Karbonatsalter er ofte viktige forbindelser i innsjøsedimenter, og er normalt dannet gjennom forvitring og erosjon av steiner eller mineraler som finnes i nedbørfeltene til innsjøen. Forvitningsreaksjonen er:



Generelt er det høyere konsentrasjoner av Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- eller CO_3^{2-} i vannet enn i sedimentet. Mineraler løses generelt bedre ved høyere temperatur. På større dyp kan imidlertid kalsittkrystaller løses opp, under gitte betingelser som lav temperatur og høyere konsentrasjoner av CO_2 .

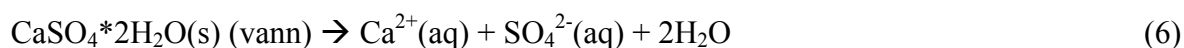
Kjemisk forvitring

Vann bidrar til at kjemisk forvitring går fortere enn i tørt miljø. Kjemisk forvitring skjer på flere måter (Manahan, 2010):

Hydrering-/dehydreringsreaksjon:



Oppløsning:



Biologisk forvitring

Biologisk nedbrytning besørages av bakterier og andre levende organismer som tar opp uorganiske stoffer. Plante- og trerøtter kan jobbe seg inn i sprekkenes av en stein, og slik sprengning og sprekk opp steinen.

Den naturlige forekomsten av metallene og konsentrasjon er bestemt av geologiske forhold og vannets egenskaper (for eksempel pH), dermed er det regionale variasjoner i

bakgrunnsnivå/konsentrasjon (Rognerud, Fjeld, Løvik & Skotvold, 1997a). I nordisk landskap er innsjøsedimenter dominert av silisium, aluminium, kalium, natrium og magnesium. En mindre andel av sedimentet er typisk karbonater (CO_3^{2-}), næringsstoffer (org.-C, N og P) og elementer som mangan, jern og svovel. Spormetall utgjøre mindre enn 0,1 % av sedimentet (Håkonson & Jansson, 1983). Områder med kalkstein dominerer, og siden kalkstein reagerer basisk og gir god bufferegenskap i vannet (Håkonson & Jansson, 1983).

2.4.2 Antropogen og naturlig forurensing

Antropogen og naturlig forurensning skjer hovedsakelig gjennom nedbørfeltet, avrenning, grunnvann og atmosfærisk avsetning, og det skilles mellom våt og tørr avsetning. Naturlig forurensning kan være preget av vulkanske aktiviteter. Antropogene bidrag kan for eksempel være gruvedrift, forbrenningsanlegg og tidligere bruk av blyholdig drivstoff (Rognerud et al., 1999). Langtransportert luftforurensing bidrar til en økning i metallkonsentrasjoner i innsjøsedimenter i Norge, særlig i kystområdene (Miljødirektoratet, 2016).

Tilførsel av metaller i innsjøsediment fra nedbørfeltene skjer gjennom metaller bundet i små partikler eller løst i humussyrer og disse transporteres direkte til innsjøen og avsettes i bunnen for deretter å danne sedimenter.

Metaller kan spres over store avstander ved at de assosieres med partikler i atmosfæren. Dette avhenger av elementenes oppholdstid i atmosfæren, jo lengere oppholdstid, desto større spredningsavstand. Hg har lenger oppholdstid enn Pb i atmosfæren og kan derfor spres over lengre avstander (Manahan, 2010; Rognerud, Fjeld, Skjelkvåle, Christensen & Røyset, 2008). Tilførselen av langtransporterte metaller er varierende mellom ulike innsjøer, og størrelse til innsjøen og geografisk plassering er avgjørende faktorer som påvirker sediment avsetning. Atmosfærisk transport av metaller kan skje direkte som nedfall over innsjøen eller indirekte gjennom nedfall i nedslagsfeltet til en innsjø. Når metaller blandes i vann, kan de undergå kjemisk reaksjon og felles ut, eller metallholdig partikulært materiale kan synke ned i bunnsediment.

Våtavsetning

Våtavsetning av metallforurensning skjer gjennom nedbørfeltet, avrenning og grunnvannsavsetning. Våtavsetning skjer gjerne gjennom lokalt bidrag. Nedbørfeltene transporterer metaller til innsjøen, og deretter blir de avsatt i sediment (Rognerud et al., 1999). Ved transport gjennom nedbørfeltet blir en liten andel også liggende igjen langs med eller i

nedbørfeltene (Manahan, 2010). Områder med høy vanngjennomstrømning har lavere ionekonsentrasjoner i innsjø enn områder med lav vanngjennomstrømning (Skjelkvåle et al., 1996). Sedimenteringshastigheten er bestemt av strømningshastigheten i vannet og kornstørrelse. Når endringer i metallkonsentrasjoner i sedimenter studeres er det viktig å ta hensyn til blant annet geologiske forhold, bioturbasjon, egenskaper til vannet, samt antropogene kilder (Rognerud, Skotovold, Fjeld, Norton & Hobæk, 1998). Innsjøsediment som befinner seg i fjellområder inneholder ofte mye mer av naturlige spormetaller, dette er på grunn av forvitring av steinmineraler (Catalan, 2013). De oppløste ionene i innsjøer kan reflektere nedbørmønstret (Skjelkvåle et al., 1996). I områder rundt Trondheimsfjorden er det generelt høye ionekonsentrasjoner. Dette er på grunn av kort oppholdstid mellom vannet og mineralmaterialet i nedbørfeltet (Skjelkvåle et al., 1996).

I nordiske forhold kan sjøsprøyt også prege innsjøsedimenter. Konsekvensen ved signifikant innslag av sjøsprøyt i nedbørfeltene kan være ionebytte-effekter (Rognerud et al., 1999). Ionebytting innebærer at ioner byttes eller erstattes av andre i kontakt med en løsning som inneholder ionebyttematerialer (Stumm & Moragn, 1995). Ionebytte-effekter kan føre til økt utvasking og dermed næringsfattig jordsmonn, samt medføre en forurensning i følsomme områder. Metaller som krom, mangan, nikkel, sink, arsen og kadmium kan vaskes ut av jordsmonnet og mineralene i nedslagsfeltet gjennom ionebytte-effekter og slik transporteres fra nedbørfeltene til innsjøene og videre avsettes i sediment (Rognerud et al. 1999). I sediment er det ofte leirmineralene som har gode ionebytteegenskaper. Dette skyldes kationer i det krystallinske gitteret til leirmaterialet. K^+ , Na^+ eller NH_4^+ kan da erstattes med andre kationer, inkludert de nevnte, som måtte befinne seg i vannet (Manahan, 2010).

Et eksempel på naturlig og antropogen forurensning gjennom våt og lokal avsetning lokalt i Trondheim er kobber. Det har vært gruvedrift de siste 300-400 årene. Bekker og innsjø i gruveområdene er sterkt preget av forurensningen av gruveavfall (Ottesen, Bogen, Bølviken & Volden, 1989), og innsjøsedimenter er noen plasser sterkt påvirket fra/av gruvevirksomhet og garverivirksomhet som lokalt har bidratt til høye metallkonsentrasjoner i innsjøsedimentene. Metallholdig støvmateriale med stor kornstørrelse avsettes raskt lokalt i området etter at de slippes ut i atmosfæren (Rognerud et al., 1997a), og avsetninger skjer hovedsakelig gjennom våt avsetning i nedbørfeltene.

Tørravsetning gjennom atmosfærisk avsetning

Tørravsetning skjer ofte gjennom atmosfærisk avsetning fra vulkanske utslipp og jordstøv. Eksempler er antropogent avsatt bly fra forbrenning av biomasse (tre og kull), eller tidligere utslipp fra forbrenning av bly fra blyholdig bensin, samt industrielle utslipp fra gruvedrift. Avsetningen varierer med været, og øker normalt i perioder med sterk vindaktivitet (Rognerud et al. 1999(forureningsovervåking, 2004)). Når metaller slippes ut for eksempel som støv eller gasser, kan de knyttets til partikler i atmosfæren og spres med vind over lange avstander. Atmosfærisk avsetning fra antropogene kilder kan skyldes for eksempel forbrenningsprosesser i industrivirksomhet og fra trafikk (Rognerud et al., 1999).

Atmosfærisk avsetning kan være fra både langtransporterte og korttransporterte bidrag, men det er vanskelig å skille bidragene fra de to ulike kildene (Rognerud et al., 1997a). Mange metaller kan både avsettes fra atmosfæren og fra punktkilder i nedbørfeltene. Typiske metaller som kan være både langtransporterte og lokale er bly, kvikksølv, kobber, nikkel, kobolt, sink og krom (Miljødirektoratet, 2016).

2.4.3 Metallioner og avsetning i sedimenter

En landsomfattende undersøkelse viser at metallkonsentrasjoner i sedimenter (1999) er påvirket av vannkvalitet. Sur nedbør og humusinnholdet i bekkene i nedbørfeltene er viktige forhold som påvirker mengden metaller som transporteres til innsjøene og som videre kan avsettes i sediment (Rognerud et al., 1999). Metallioner kan danne komplekser med vannmolekyler, uorganiske ligander som OH^- , HCO_3^- og NH_3 , og organiske ligander som glysin (Allen. 1993). Når et metall oppløses i vannet, kan det eksistere i hydrerte og komplekserte former og opptre i ulike kjemiske faser, og summen av alle disse speciene kalles total konsentrasjon (Stumm & Moragn, 1995).

Metaller i oppløst form (metallioner), vil kunne binde seg til partikler eller feste seg på partikkeloverflater. Det finnes ulike partikler i vann og sedimentoverflate, deriblant mineraler (leire, silt og sand) og humus (Stumm & Moragn, 1995). Funksjonelle grupper kan reagere med metallioner og danne komplekser. I vannet vil metaller typisk kunne forekomme som hydrerte ion med 4 eller 6 vannmolekyler bundet tett av svake ion-dipolbindinger som et molekyl eller et kompleks, illustrerer på Figur 2.5.1 (Stumm & Moragn, 1995).



Figur 2.4.1 Illustrerer hydratisering, hvordan et metallion binder seg til 4 eller 6 vannmolekyler.

Metallioner kan også danne komplekser med kolloider. Kolloider kan både være uorganiske (eks. leire, silikater) og organiske (eks. humussyre, fulvosyre). Kolloider er definert etter størrelsen, og har diameter fra 1 nm til 1 μm (Manahan, 2010). Kolloider finnes normalt i større konsentrasjoner i innsjøer og sedimenter. Når metallioner danner komplekser med kolloider avsettes og akkumuleres de i sedimentene. Innsjøsedimenter inneholder innsjøsedimenter ofte høyere konsentrasjon av spormetaller enn det man finner i vannfasen (Rognerud et al., 1998). Leire har stor overflate og på grunn av sin kjemiske struktur og dens egenskaper kan leire ta opp kjemiske specier i vannet. Leire har evnen til å binde kationer, men kan også binde anioner som fosfater (Håkonson & Jansson, 1983). Sedimentoverflaten domineres av leire mot vanngrensen. Leire spiller en viktig rolle for å regulere mengden av de mest reaktive elementene og sporelementene i innsjø- og grunnvannsystemer (Stumm & Moragn, 1995). Ved tilstrekkelige konsentrasjoner kan spormetaller være skadelig for dyre- og plantelivet, og visse former kan også bioakkumuleres i næringskjeder.

Overflatesediment har også evnen til adsorpsjon av kationer og anioner. Metallioner i fastoverflaten fungerer som Lewis-syre, og har evnen til å koordinere med vannmolekyler. Metalloksider og den metallhydroksidbindende overflater kan miste H^+ ion, og danne negativt ladde overflater som kan adsorbere andre metallioner. Reaksjonen mellom overflaten og metallkation er (Manahan, 2010):



Der M er overflate og Me^{z+} er metallioner

I grensen mellom vann og sedimentoverflaten foregår det redoksreaksjoner. Under anoksiske forhold kan det skje en reduksjon av NO_3^- , SO_4^{2-} og CO_3^{2-} til NH_4^+ , HS^- , og CH_4 . Disse

produktene kan reagere videre med metallioner, og slik bidra til endringer i sedimentene gjennom kjemiske reaksjoner med metallioner eller danne utfelling (Stumm & Moragn, 1995). Flere metaller oppfører seg forskjellige under oksiderende og reduserende forhold i nærværet av sediment -og vanngrense. Avsatte metallioner som Mn(III, IV) kan reduseres og frigjøres som Mn(II) til vannkolonnen. Øverst i sedimentet foreligger normalt mangansom fast stoff i formen $MnO_2(s)$.

Som nevnt tidligere vil løselighet av metaller avhenge av pH, og generelt er metaller mer løselig i et surt miljø, der de forekommer som metallkationer (Stumm & Moragn, 1995). Noen metaller er mer mobile i alkalisk miljø, de forekommer da som oksid-anioner, som for eksempel arsen, krom og selen (Rognerud, Fjeld, Løvik & Skotvold, 1997b).

Fysisk overflatesediment parameter

Overflatesediment er en blanding av nyere og gamle avsetninger. Dette er forårsaket av vannstrømmer, gassbobler, bølgeaktivitet og flom, samt også et resultat av bioturbasjon fra bunndyraktiviteter. Den sistnevnte er en vanlig prosess for å blande sedimenter og porevann, og bidrar til å endre sedimentets porøsitet, tekstur, andre fysiske egenskaper og kjemiske egenskaper (Wang). Bioturbasjon er en sentral prosess for å blande, transportere og omsette sedimentpartikler, og oppløste metaller i sediment (Håkonson & Jansson, 1983). Det bidrar til endringer i metallfordelingene til de dypere sedimentlagene.

Geokjemiske diagenetiske prosesser involverer kjemiske reaksjoner mellom metaller og porevann. Diffusjon av de løste stoffene inn og ut av sedimentene vil ikke forandre metallprofilen gjennom sedimentet (Outridge & Wang, 2015b).

2.5 Organisk materiale

Innsjøsediment som inneholder organisk materiale skiller seg i hovedsakelig på to måter, en er transportert, og den andre er iboende i innsjøen, disse to blir klassifisert som type 1; klastisk sediment og type 3; det organisk sediment eller biogenous sediment.

Humus er en blanding av organiske materiale som døde planter og dyr som nedbrytes blant annet av mikrobiell aktivitet (Young, 2013). Organiske karbonforbindelser blir enten transport fra land eller produsert i innsjøen (Håkonson & Jansson, 1983). Skogsområder har ofte høyere andel av organisk material i innsjøene. Dette skyldes større tilførsler av organiske materialer fra nedbørfeltet (Skjelkvåle et al., 1996). Noe som kan betegnes som en typisk klastisk

sediment. Mengden av tilførte organiske materialer er varierende fra innsjø til innsjø, men biologisk aktivitet i innsjøen er en meget viktig faktor for mengde organiske materialer man finner i sedimentet. Tilskuddet fra landtransportert organisk materiale vil reelt sett øke ved minkende biologisk aktivitet i innsjøen. Egenprodusert organisk materiale (levende organismer) i innsjøen vil avhenge av mengde næringsstoffer og hvor gunstige vekstforhold det er. Avsetningene vil skje direkte i vannsøylen, dette betegnet som det organisk sediment eller biogenous sediment.

Elementsammensetning av humus består hovedsakelig av C, O, H, N, P og S etter en typisk fordeling med karbon 50-60 %, oksygen 30-40 %, hydrogen og nitrogen med litt under 5 % (Young, 2013) og fosfor og svovel ca. 0,5 %. Ca. 40 % av totalt karbon er bunde til H gjennom O som karboksyl (-COOH) og som fenol (heksanring-OH) (Young, 2013). Disse typiske fordelingene er summert opp i Tabell 2.5.1 (Young, 2013; Håkonson & Jansson, 1983).

Tabell 2.5.1 Hovedelementsammensetning i humus

Elementer	Totalt prosent (%)	Struktur	Andel av struktur av totalt prosent (%)
C	50-60	Mettet	40
		Karbohydrat	20
		Aromatisk	40
O	35-40		
H& N	Litt under 5		
P & S	Litt under 0,5		

Humusforbindelser har en lav nedbrytningshastighet. Dette er på grunn av deres kjemiske struktur og egenskaper. De funksjonelle gruppene bestemmer de kjemiske egenskapene på grunn av karboksyl- og fenolgrupper som har proton som kan doneres. Dermed kan det reagere med positive ioner, slik at humusforbindelse har evne til ionebytting med metallkomplekser og kan motstå pH-endring (Håkonson & Jansson, 1983).

I sedimenter som er rike på organisk materiale ser man ofte høy konsentrasjon av Fe(III).

Fe(III)-humus kompleks har evnen til å reagere med negative ioner som fosforlat, en reaksjonen som er viktig for å regulere næringsstofftilstanden i sedimenter og innsjøer. Humusforbindelsene spiller en viktig rolle i å nøytralisere giftige substanser ved å reagere med metaller og andre organiske forbindelser og danne mer stabile og mindre toksiske forbindelser (Håkonson & Jansson, 1983).

2.6 Klassifisering av sediment

Sedimenter klassifiseres først og fremst gjennom observasjon, og de kan klassifiseres på to ulike måter:

- 1) Den makroskopiske struktur etter struktur, tekstur og farge
- 2) Identifisering av sedimentsammensetning etter kornstørrelse og organisk innhold

Fargen på jordsmonn eller sedimenter kan ofte fortelle noe om klima og omgivelser, humusinnhold (organisk material) og jerninnhold (Pipkin, Trent, Hazlett & Bierman, 2014). Økning i konsentrasjonen av humus vil gi en fargeendring fra brun til kullsvart og øker proporsjonalt. Grågrønn farget jord indikerer anoksisk miljø, og er mest vanlig i vannmettet jord (Pipkin et al., 2014). Sedimentfargen kan fortelle litt om dannelsesforholdene for sedimentet. Lysegrå sedimentfarge indikerer dannelse under oksiderende forhold, mørkegrå farge at sedimentene ble avsatt under reduserende betingelser (Stumm & Moragn, 1995). Tykkelse og tydelig lagdeling i sediment gir et bilde av vekslende strømforhold under dannelsen. Hvis avsetning består av gråblå og svært finkornet materiale kan det tyde på at det har vært lite vannbevegelse eller strømminger under bunnfelling og dermed vanskelig å se skiller i lagdeling (Reite et al., 1999).

Kornstørrelse i et innsjøsediment inndeles ofte i sand ($> 63 \mu\text{m}$), silt ($2-63 \mu\text{m}$) og leire ($<2 \mu\text{m}$). Kornstørrelseanalyser er et viktig verktøy for å finne forholdet mellom kornstørrelse og vannets dybden i en innsjø (Håkonson & Jansson, 1983). Leire dominerer i de dypeste delene av vannet, og generelt blir materialet grovere mot kanten av innsjøen. «Gyttja» er definert av Deal (1981) som sediment med innehold større enn 20 % amorft organisk materiale, men ordet gyttja. Brukes også som et synonym for økologiske innsjøsedimenter og beskriver ofte at sedimentet har et høyt innhold av organiske materialer (Schnurrenberger et al., 2003).

I akkumulerende områder avsettes ofte finere materialer som silt. Og ofte er også innholdet av vann og organiske materialer høyt. Under slike betingelser kan også innholdet av

forurensinger være høyere. Det forklares med partikkelstørrelse og porøsitet, det vil si at når partikler er små og porøse, vil det gi høyere konsentrasjon av metall (Håkonson & Jansson, 1983), som illustrert i figur 2.6.1, som er inspirert av Håkonson & Jansson (1983)



Figur 2.6.1 Illustrer av forskjeller i overflateareal ratio mellom partikkelstørrelse og porøsitet.

Finkornede og porøse partikler inneholder ofte en høyere andel av Al-silikater (Rognerud et al., 2000), også gir større mengder av reaktive forbindelser som organisk materiale eller Fe/Mn-oksider finere kornede sediment. I områder med mer vanntransport kan man observere mer uregelmessige avsetninger med innslag av silt og sand i ulike mengder. I erosjonsområder avsettes grovere materialer som større steiner, samt sand til leire (Håkonson & Jansson, 1983).

2.7 Sedimenteringshastighet og dateringsteknikker

Det er flere faktorer som påvirker sedimenteringshastigheten, og den kan variere i forhold til størrelsen på innsjøene og årlige værforhold. Om man har skog, myr, lyngheier eller høgfjell i områdene rundt innsjøen vil også kunne være en avgjørende faktor for sedimenteringsraten. (Rognerud et al., 1999). Vegetasjon er en spesielt viktig faktor, og det er verd å merke seg at klimaendringer kan føre til endringer i vegetasjon som igjen kan endre forvitring- og erosjonsprosessene i et område. Tilvekst av vegetasjon kan eksempelvis motvirke erosjon ved å fremme infiltrasjon og motstå avrenning (Ottesen et al., 1989). Porevann i sediment kan også gi viktig informasjon i bunn- og sedimentdynamikk studier (Håkonson & Jansson, 1983). Mengden vanninnhold i sediment er avhengig av flere faktorer som sedimenteringshastighet, egenskaper og struktur til avsetningen, hvor kompakt sedimentet er og bioturbasjonsaktivitet.

Atmosfærisk transport av metaller til bunnsedimenter i innsjøer vil kunne variere mellom ulike innsjøer, og vil kunne avsettes direkte som nedfall over innsjøen eller indirekte gjennom nedfall i nedslagsfeltet til en innsjø. Lukkede områder som skogsområder er mer effektive til å filtrere bort forurenset luft enn åpne områder som lyng- og høgfjellsområder.

Skogsområdene produserer humus som har evne til å binde opp mange atmosfærisk avsatte metaller i det organiske jordsjiktet. Ved nedbrytning av humusmateriale og tilførsel av nedbør kan metaller føres videre til elver og innsjøer (Rognerud et al., 1999).

Sedimenteringshastigheten kan imidlertid være relativt konstant innenfor hver enkelt innsjø over tid, og med utgangspunkt i dette vil studier av metallkonsentrasjoner i en sedimentprofil kunne gi gode indikasjoner på relative endringer i atmosfæriske avsetninger (Rognerud et al., 1999). Hvert år akkumulerer gjennomsnittlig 0,5 mm sediment. I en typisk subalpine nordisk innsjø, og $1,2 \pm 0,5$ mm i en typisk nordisk skogsinnsjø (Rognerud & Fjeld, 2001). Hvis en innsjø ligger under nedbørfeltene og under tregrensen, er det vanskelig å tolke sediment- og akkumuleringshastigheten ettersom det innebære større usikkert (Catalan, 2013). Nytt sediment vil alltid være innskudd på toppen av de gamle sedimentlagene, og dette medfører en kronologisk avsetning. Dermed vil man kunne gjengi historiske og klimatiske endringer ved å tolke metallkonsentrasjoner i innsjøsedimenter som funksjon av dybde (Molvær, 1999). Ut fra kunnskap om gjennomsnittlig årlig sedimentavsetning kan man estimere at sedimentlag på rundt 1,2 til 1,7 cm vil representere ca. en 10 års periode i skogsinnsjøer.

Det finnes flere metoder for å bestemme forholdet mellom sedimentdybden og sedimentalder. For eksempel ^{14}C -datering, ^{210}Pb - isotopforhold eller $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotop signatur og andre radioaktive metoder. Metodevalg er avhengig av hvilke tidsperioder man ønsker å finne. Benyttes av ^{14}C -datering får man en mer nøyaktig datering når materialet er eldre enn 500 år. For å datere mellom 200 og 500 årene tilbake, bør man benytte ^{210}Pb -datering. Blyisotoper kan også indikere innsalg av om forurensinger har lokalt opphav eller om de er langtransporterte (Catalan, 2013).

2.7.1 Datering med $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Aldersbestemmelse av sedimenter kan baseres på $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Reimann, Flem, Arnoldussen, Englmaier & Finne, 2008; Rognerud et al., 2008). Den geologisk Pb-isotopsignaturen i Skandinavia har høyere verdi enn antropogene Pb-isotoper ellers i Europa (Rognerud et al., 2008). I Norge er Pb-isotopforholdet typisk mellom 1,20 til 1,73 (Steinnes, Åberg & Hjelmseth, 2005). Pb-isotopsignaturen fra europeisk gruvedrift og forbrenning av kull har

forholdet 1,14-1,20. Etter andre verdenskrig ble alkyl-Pb tilsatt i bensin, noe som medfører litt lavere Pb-isotopsignatur 1,13-1,14 (Rognerud et al., 2008). Generelt har geokjemisk Pb en høyere Pb-isotopsignatur enn antropogent Pb.

Blyforurensing har vært kjent lenge, og det er påvist blyforurensing gjennom atmosfærisk avsetning fra europeisk gruvevirksomhet og metallproduksjoner allerede fra rundt år 1200 og 1530 (Rognerud et al., 2008). Det vil være utfordrende å regne ut antropogent Pb av den totale Pb i overflatesedimentene, fordi forurensning fra antropogent Pb eksisterte lenge før industriell tid. For å finne den naturlige bakgrunns-konsentrasjon må det derfor tas prøver dypere enn 1-1.5 m under innsjøsediment-overflaten (Rognerud et al., 2008). Trøndelag er relativt lite påvirket av antropogent bly, på grunn av lave sedimentasjonshastigheter og lang avstand til kildeområdene i Europa (Rognerud et al., 2008).

2.8 Klimaendring

Siden sedimenteringshastigheten vil påvirkes av klima- og værforhold vil sedimentanalyser av lagene man finner i bunnsedimentene i en innsjø kunne gi verdifull informasjon om tidligere klimaforhold og geologiske epoker, så vel som informasjon om antropogene tilførsler (Blais, Rosen & Smol, 2015).

Som nevnt over varierer tilveksten av sediment mellom ulike innsjøer, og også som funksjon av tid. Dette betyr at når klimatiske og geologiske forhold studeres basert på bunnsedimentkjerner fra innsjøer, må de lokale forholdene tas hensyn til. Samme geologiske hendelse kan gjenfinnes på ulike dybder i bunnsedimentene i ulike innsjøer. Kjente større geologiske eller klimatiske hendelser eller endringer vil derfor kunne brukes til å estimere sedimenteringshastigheten i gitte innsjøer. Videre kan måling av sedimenteringshastighet ved sedimentfeller kunne gi viktig info for å beregne dagens sedimenteringshastighet.

Metallkonsentrasjonene i ulike sedimentdybder gjenspeiler historiske eller geologisk hendelser fra førindustriell tid og fram til nå. Det tidsmessige perspektivet i sedimentprofilen kan gi verdifull informasjon, men man må også ta hensyn til den geologiske rammen. Den gir et integrert bilde av forurensingsnivå og avsetningskilder. En sedimentprofil kan fungere som en tidskapsel. I innholdet til noen av sporemetallene kan det skilles mellom lokal og global avsetning (Catalan, 2013). Metaller som bly og kvikksølv er typiske landtransporterte

forurensninger i en innsjø, og over tid synker de til bunnen av innsjøen og blir lagret lagvis i sedimentet.

2.9 Tilstandsklasser

Statens forurensningstilsyn (nå Miljødirektoratet) har laget en veiledning for klassifisering av ferskvannsmiljøet. Klassifiseringstilstandene for tungmetallinnholdet i sediment er vist i Tabell 2.9.1. Systemet er inndelt i 5 klasser med fargekoder. Klasse I representerer naturlige bakgrunnsnivåer avsatt fra geologisk kilder, de andre tilstandsklassene angir økende grad av forurensning. Veilederen er et objektivt verktøy for å kunne vurdere miljøtilstanden i sedimenter, og fargekodene er benyttet for lettere å kunne visualisere miljøtilstanden (Andersen et al., 1997). SFT-veileder 97:4 ble benyttet i dette prosjekt.

Tabell 2.9.1 Tilstandsklasser for noen tungmetaller i sediment tørrvekt med mg stoff/kg

	I	II	III	IV	V
	Bakgrunn	God	Moderat	Dårlig	Svært dårlig
Tungmetaller					
Arsen (mg As/kg)	<5	5-25	25-100	100-200	>200
Bly (mg Pb/kg)	<50	50-250	250-1000	1000-3000	>3000
Kobber (mg Cu/kg)	<35	5-51	51-55	55-220	>220
Krom (mg Cr/kg)	<70	70-560	560-5900	5900—59000	>59000
Kvikksølv(mg Hg/kg)	<0.15	0.15-0.6	0.6-1.5	1.5-3	>3
Sink (mg Zn/kg)	<150	150-750	750-3000	3000-9000	>9000

3 Analytisk metode

3.1 Prøvetakning

Prøvetakning må være hensiktsmessig etter hva som er hovedinteressen for en studie. Hvis formålet er å studere antropogen tilførsel av forurensing i sediment for en periode, vil det være hensiktsmessig å utvikle en prøvetakingsmetodikk som dekker hele det tidsmessige vinduet for forurensingsperioden (Catalan, 2013). Prøvetakning av innsjøsediment på dypt vann kan ikke representere hele innsjøsediment. For å få et bedre bilde av forurensingsnivå i innsjøsediment, bør det derfor tas flere kjerneprøver. Det nødvendig å ta historiske og geologiske påvirkninger på innsjøen i betraktning (Catalan, 2013). Det er også viktig å ha kunnskap om den lokale sedimenteringsprosessen (Catalan, 2013).

3.2 Dekomponering og UltraClave

Dekomponering før instrumentell analyse er ofte nødvendig. Figuren 3.3.1 viser rørene prøvene i denne oppgaven ble plassert i sammen med salpetersyre før dekomponering i UltraCLAVE. Prinsippet bak dekomponering er å bryte prøven ned til en løsning og slik oppnå en homogen prøve på molekylærnivå. Det finnes flere metoder for dekomponering, men de fleste metoder baserer seg på at prøven blir tilsatt syreløsning og deretter varmet opp på en varmeplate eller i en ovn (Montaser, 1998). Dekomponering kan for eksempel deles inn i total dekomponering og delvis dekomponering (pseudototal) (Davidson, 2013).



Figur 3.2.1 Illustrasjon av dekomponering (Foto: Zhiru Chen)

Valg av dekomponeringsmetode bør gjøres ut fra hva man ønsker å studere. Hvis man ønsker å finne den naturlige forekomsten av geologiske metallkonsentrasjoner benytter man total dekomponering. Hvis man derimot ønsker å finne metallforurensing fra antropogene kilder, bør man benytte delvis dekomponering (Davidson, 2013). Fordelen med den totale dekomponeringsmetoden med flussyre (HF) er at den kan løse opp hele prøven, så vel kvartsmineraler som silikater. Derimot kan ikke en delvis dekomponering med saltsyre (HCl), salpetersyre (HNO₃) eller hydrogenperoksid (H₂O₂) løse opp kvartsmineraler, men vil kunne løse opp mesteparten av metallforbindelsene i jordkomponenter (Davidson, 2013).

Sedimentprøver må dekomponeres før ICP-MS analyse, og til dette benyttes for eksempel UltraClave for å overføre prøven til en homogen løsningen (Montaser, 1998) ved hjelp av et avansert mikrobølgekommer. UltraClave kan dekomponere både organiske og uorganiske materialer. UltraClave opererer med trykk på 200 bar og temperatur rundt 300° C under en inert gassatmosfære. Behandlingstid for de fleste prøver er 2 til 3 timer. UltraClave kan dekomponere flere prøver samtidig (typisk 40 prøver). Etter avkjøling og normalisering av trykket er prøven klar for eventuell videre fortynning (Milestone, u.å).

3.3 ICP-MS

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) er en svært god analytisk teknikk for å analyse metaller (Montaser, 1998). Teknikken har spesielt god følsomhet for spor- og elementbestemmelse i jordprøver og er dermed mye brukt (Mikkelsen, 2014); (PerkinElmer, 2004).

Ved bruk av ICP-MS omdannes prøvens elementer fra atomer til ioner, deretter blir ionene separert og detektert ved hjelp av massespektrometeret via grensekjegler (Skoog, West, Holler & Crouch, 2004). Det finnes flere ulike typer ICP-MS, to av disse er høyoppløselig (HR-MS) og quadruple (Q-MS). Hovedforskjellen er at HR-ICP-MS har et mer avansert massefilter som inkluderer både en magnetisk og en elektrostatisk sektor. Magneten minsker isotopiske interferenser.

I ICP-MS består ICP-kilden av tre konsentriske kvartsrør som det strømmer argon gjennom. På toppen av rørene sitter en vannavkjølt induksjonsspole som drives av en radiofrekvensgenerator. Ionisering av argon skjer ved at argon som akselereres i induksjonsspolen antennes ved en gnistinduktor. Den ioniserte argongassen blandes med løsningen. Aerosoldråper går inn i et spraykammer. De fine aerosoldråpene med 1-2 % prøve transporteres så videre til plasma (Thomas, 2013). De fine aerosolene går fullstendig over til en atomisk gass, som videre ioniseres ved enden av plasmaet. Plasmatemperaturen kan variere mellom 6000-10000 °K, og som følge av innretningskonstruksjon og egenskaper får man dannet positive ioner som M^+ eller M^{2+} . Av denne grunnen er det derfor vanskelig å detektere elementer som danner anioner av ICP-MS. Det er også mulighet for å få informasjon om isotopfordeling (Skoog et al., 2004). Ionene separeres i massefilteret etter deres masse-ladningsforhold. Det mest brukt massespektrometer i ICP-MS er quadruple, time-of-flight og magnetisk sektor. Hensikten med massefilteret er å at individuelle isotopmasser sekvensielt skal slippe gjennom til detektoren (PerkinElmer, 2004). En stor negativ spenning på overflaten av detektoren gjør at den har evnen til å trekke til seg de positivt ladede ionene. Ioner som treffer detektoren generer en elektrisk målbar strøm, og signalet som måles vil relateres til opprinnelig konsentrasjon i prøven. Med en standard kalibrering kan man gjøre en kvantitativ bestemmelse av analytten (Skoog et al., 2004).

Det er flere fordeler med ICP-MS sammenlignet med andre metoder for å finne elementsammensetningen. ICP-MS har lav deteksjonsgrensen og god presisjon. I tillegg kan teknikken håndtere både enkle og komplekse matriser med lave matriseeffekter og færre kjemiske interferenser, på grunn av den høye temperaturen i plasmaet (Skoog et al., 2004).

Feilkilder i ICP-MS skyldes blant annet instrumentbegrensinger; de små åpningene i grensekjeglene mellom plasmadelen og massfilteret begrenser mengde av totalt oppløst faststoff (TDS) man kan ha i prøven. Prøven bør ikke overstige 0.2% totalt oppløst stoff (TDS) for å oppnå maksimal nøyaktighet (Mikkelsen, forelesning 2014). Med større mengder TDS kan man risikere at fast materiale avsettes på overflaten til åpningene i kjeglene, kan føre til nedsatt følsomhet og deteksjonsmulighet (Davidson, 2013; Scoog et al., 2004). Videre kan matriseeffekter medføre interferenser og påvirke og gi unøyaktig resultat. Jordprøver må første dekomponeres og fortynnes før analyse. Dette skaper en mulighet for feilkilder i forbindelse med fortynningsprosesser.

Den mest vanlige oppløsningen i quadruple massespektrometer ligger rundt ca. 1 - 300 atommasseenheter (Montaser, 1998). For bedre oppløsning og for å eliminere masseoverlapp, kan man benytte høyoppløselig (HR) instrument, som i tillegg til det elektriske filteret har en magnetisk sektor i tillegg i massespektrometer. Med HR-ICP-MS finnes tre nivåer i oppløsningsevne, lav (400), medium (500) og høy (10 000), og dette endres ved å justere bredde på inngangs- og utgangsspalten (Montaser, 1998; Scoog et al., 2004).

3.4 Glødetap

Glødetap er en analytisk metode for å bestemme mengde totalt organisk materiale i en prøve (Norsk Standard, 2012). Mengde organisk materiale avhenger blant annet av vegetasjonen i området rundt innsjøen og i nedslagsfeltet, innslag av antropogene kilder, og den biologiske aktiviteten i innsjøen (Håkonson & Jansson, 1983).

En mengde oppveid prøve varmes i en glødeovn med temperatur på 550 ± 25 °C i minst en time. På den måten forbrennes organisk materiale, og også noen vannbindende og flyktige forbindelser kan dampe bort (Håkonson & Jansson, 1983). Ved å finne endringen i prøvemasse før og etter forasking kan det beregnes hvor mye organisk materiale som har gått tapt. Tapet uttrykkes som glødetapet i prosent av det tørkede materialet. Generelt vil innholdet av organisk materiale i sedimenter normalt minke med økende sedimentdybden (Håkonson &

Jansson, 1983).

Prøven og prøvebeholderen bør oppbevares i eksikator mellom gløding og veiing, for å unngå at det absorberes fuktighet fra atmosfæren. Til glødetap brukes normalt porselensdigeler som prøvebeholder, og disse blir varmet i glødeovnen i minst 20 minutter og avkjølt til romtemperaturen før innveiing. Prøvens vekt bør ligge mellom 0,5 og 5 gram, og veiingens nøyaktighet på 1 mg. Prøvene glødes i minst 3 timer på 550 ± 25 °C, og avkjøles deretter til romtemperatur før ny veiing. Glødetap i prosent kan beregnes ved følgende formel:

$$IG = \frac{W_s - W_r}{W_s} * 100 = \frac{gds - gir}{gds} * 100 \quad (8)$$

IG = Glødetap i prosent av vekt av fast stoff (Ws)

Wr = gir = uorganisk rest i g

Ws = gds = tørket substans i g (eller sediment)

Mulige feilkilder ved glødetap kan være grove feil som feil ved veiing, eller tap av stoff under transport av prøven inn og ut av oven og eksikatoren. Alt dette kan påvirke resultatet.

4 Metode

4.1 Valg av sediment

Sediment fra Kobberdammen ble tatt i 2003 av NGU. Det var ikke mulig å oppdrive referanser eller bildematerialer som angav nøyaktig hvor og hvordan prøvene ble tatt. Olav Sæther ved NGU, som stod for prøvetakingen den gang, antok at prøvene ble tatt i midten av dammen. Det var heller ikke noen skriftlige kilder om hvordan prøvene hadde vært oppbevart, eller hva slags system som var benyttet for innleggelse av prøver i oppbevaringsboksene. Det ble antatt at det var lagt fem parallelle koloner av sediment i hver boks. Det står en lapp utenfor kassene merket med 22. 07. 03 Kobberdammen, ser figur 4.1.1. Boksen har lengde på 105 cm og fem rader bortover.



Figur 4.1.1 Bilde av sedimentkassene (Foto: Zhiru Chen)

Prøvene var pakket i plastfolie og oppbevart i egnede sedimentkasser. Hver kasse bestod av 5 kolonner med 0 – 105 cm lange kjerner. Sedimentprøvene ble oppbevart i fryse / kjølerom fra den gangen de ble samlet. Sedimentene lå horisontalt i kassene, og ble flyttet ukjent antall gangene før analyse. Noen sedimentkolonner var ufullstendige, eller bare halvfulle og kjernene hadde noe ulik tykkelse. Noen kjerner var brukket opp i mindre stykker, og disse ble utlatt fra denne studien. Kassene var merket med prøvetakingsdato og område (f.eks. Juni,

2003, Kobberdammen). Utover dette var det ikke noe annen dokumenterbar informasjon knytte til prøvene. Det fantes heller ikke noe bildemateriale som kunne indikere eksakt hvor og med hvilket prøvetakingsutstyr eller på hvilken måte prøvene ble tatt. Ola Sæther (fra NGU) som hadde vært med å utføre prøvetakingen kunne imidlertid gi noe muntlige opplysninger. Blant annet at prøvene ble tatt i forbindelse med en ned-tapping av Kobberdammen i 2003, og at det var brukt standard prøvetakingsutstyr fra den tiden. Prøvene var antatt å være tatt i midten av dammen. Det var imidlertid uklart om de 5 kolonnene som fantes inne i de respektive prøveklassen var fra sammenhengene kjerner delt i like lengder, eller om de var ulike paralleller av cirka 1 meter fra samme område. Diskusjonsdelen skiller derfor mellom disse to kolonnene, som en mulig nedre og øvre del og behandler de i hovedsak adskilt.

4.2 Kjemisk analyse

4.2.1 Dekomponering og ICP-MS

Utstyret ble rengjort for å unngå forurensing. Teflonrør ble skylt to ganger med Milli-Q vann (MQ-vann) og ristet tørre før innveiling av prøve. Sedimentprøver ble veid inn nøyaktig mellom 200 og 300 mg i teflonrør som sto i stativ med bestemt rekkefølge. Vekt på prøvene ble notert. Prøve ble så tilsatt 9 mL 50 % v/v HNO₃, og dekomponert ved hjelp av UltraClave. Teflonrørene ble tatt ut og banket forsiktig på toppen før de ble overført til en teflonflaske, i tillegg ble teflonrøret skylt to ganger med MQ-vann, vaskevann ble også overført til teflonflasken. Prøvene ble fortynnet til 109,8 ± 0,5 g med MQ-vann. Teflonflaskene ble skylt to ganger med MQ-vann og ristet tørre mellom hver fortynning. PP-rør ble skylt med den fortynnende prøven en gang før den ble overført til 15 mL PP-rør for HR-ICP-MS analyse.

Etter dekomponering ble prøvene sendt videre for å analysere HR-ICP-MS, det ble gjennomført av Syverin Lierhagen ved NTNU høsten 2016.

4.2.2 Glødetap

Det ble tatt ut prøver til analyse for ca. hver femte cm nedover gjennom hele sedimentkolonnen (fra 0 – 172 cm). Først ble digelene vasket og tørket i varmeskapet på 105 °C i 1 time. De ble deretter avkjølt i eksikator til romtemperatur, før de så ble glødet i ovnen på 550 °C i 25 minutter og igjen avkjølt i eksikator. Romtempererte digeler ble veid før og etter introduksjon av prøvene. Digelene med de oppveid prøve ble tørket i tørkeskap ved 105

°C i 2 timer, prøvene ble så avkjølt i eksikkator før ny veiing (med unntak av de fire øverste prøvene i sedimentet).



Foto: Zhiru Chen

Figur 4.2.1 Viser digelene i glødeovn

Deretter ble digelene med prøve ble satt i glødeovn på 550 °C i tre timer, som vist på figur 4.2.2.1. De ble så avkjølt i eksikkator til romtemperatur før siste veiing. Alle vektene ble notert med nøyaktighet på 0,1 mg. Deretter ble det regnet ut glødetap etter likning 8.

4.3 Behandle data

4.3.1 Gjennomsnitt

I et større datasett kan det være nyttig å finne den gjennomsnittlige verdien. Gjennomsnittet (\bar{x}) er summen alle dataene delt på antall data, se beregningsformel henvis til formel 9. I undersøkelser vil man ofte prøve å finne en sentraltendens, et mål for å kunne si noe om helheten av undersøkelsen og utfallene man finner (Skoog m.fl). Denne oppgaven vil bruke gjennomsnitt som det beste målet for sentraltendens, andre alternativer hadde for eksempel vært å bruke typetall eller median.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (9)$$

4.3.2 Standardavvik og varians

Standardavvik og varians forteller oss hvordan et enkelt utfall skiller seg fra gjennomsnittet (Hibbert & Gooding, 2005). Flere forhold bestemmer hva som blir standardavviket og variansen. Variansen måles ut i fra de enkelte observasjonenes verdi, gjennomsnittet av verdiene og frekvensen av de enkelte observasjonene. Mens standardavviket vist i ligningen 10, er kvadratroten av variansen som vist i ligning 11 (Skoog m.fl).

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (10)$$

$$Var(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = S_x^2 \quad (11)$$

4.3.3 Korrelasjon

Korrelasjoner beskriver hvorvidt det er en lineær sammenheng mellom to variabler. R er den lineære og den ligger mellom -1 og 1. R = -1 tyder på en sterkt negativ sammenheng og punktene ligger nøyaktig på den rett linjen, og på samme måten når R = 1 tyder det på en sterkt positiv lineær sammenheng. R = 0 tyder på liten eller ingen lineær sammenheng mellom to variablene. For å regne ut korrelasjon (vist i ligningen 13) mellom to variabler, må det benyttes både kovarians og standardavvikene deres ved å dele kovarians på standardavvik. Korrelasjonsverdi blir ofte brukt for å beskrive korrelasjonsstyrke mellom to variabler, som kan defineres fra svak korrelasjon til sterk korrelasjon etter R verdier: R verdi mellom 0 til ± 0,3 representerer svak korrelasjon; R mellom ± 0,3 til ± 0,7 representerer moderat korrelasjon; R mellom ± 0,7 til ± 0,9 representerer god korrelasjon; R mellom ± 0,9 til ± 1 representerer sterk korrelasjon.

$$S_{XY} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y}) \quad (12)$$

$$R = \frac{S_{XY}}{S_x S_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (13)$$

4.3.4 Typer feil i data

I gjennomføring av analyser kan en del av usikkerheten ikke utelukkes. Det kan være grove feil, systematiske feil, og tilfeldige feil. Disse feilene kan gi følgefeil som i videre beregninger, og kan påvirke og gi betydning feil resultatet. For å få oppnå mer nøyaktighet og presisjon bør det foretas en del forhåndsregler for å minske eller unngå disse feilene.

Grove feil er ofte menneskelige feil, som kan føre feil i resultatet (Skoog et al., 2004). Denne typen feil er lettere å oppdage og føre til feil i resultat, dermed er det som regel bare påvirker ett enkelt resultat. Denne feilresultatet er ofte avviker signifikant mye i forhold til resten av resultatene, dermed er det feilresultatet kan ikke nyttiggjøres og dermed bør fjernes (forelesning, Mikkelsen, 2015 & Skoog et al., 2004).

Systematiske feil kan være feil i fortynning eller instrumentelle feil. Denne typen kan være mer utfordrende å oppdage, men kan identifiseres gjennom at en sertifisert prøve prepareres og analysers sammen med de andre prøvene. Denne feilen medfører en forskyvning av normalfordelingen (forelesning, (Mikkelsen, 2015) & Skoog et al., 2004).

Tilfeldige feil skyldes for eksempel mindre endringer i temperatur og trykk etc, og medfører en normalfordeling av data (forelesning, Mikkelsen, 2015 & Skoog et al., 2004).

5 Resultat og diskusjon

I denne oppgaven vil resultatene i hovedsak deles i to: hovedelementer og sporelementer. Hovedelementer utgjør i denne oppgaven Fe, Al, Mg, Ca, Si, Na, K og Mn. Sporelementer deles videre inn til gruppene P, S, Ti, V, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Se, Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Hg og Pb.

5.1 Observasjon analytisk analyser:

Figuren 5.1.1 viser hvordan sedimentkjernene var pakket inn i plastfolie plassert i sedimentkasser. En slik kasse består av 5 sedimentpølser, kassen er merket med 0 – 105 cm langt. Det blir tatt en beslutning om at kassene med de mest komplette sedimentkjernene skulle benyttes. Det ble antatt at sedimentkjernene lå ”riktig” retning (0 cm som topp) og at høyrekolonnen var en mulig fortsettelse av venstrekolonnen. Sedimentkjernen hadde da total sedimentdybde på 172 cm.



Figur 5.1.1 Viser sediment med 172 cm; venstre er 0 – 103 cm og høyre er 104 – 172 cm (Foto: Zhiru Chen)

Siden det var lite informasjon tilgjengelig som kunne dokumentere hvordan prøvetakning ble gjennomført, vil resultatene, som nevnt tidligere, i hovedsak behandles som to deler med hovedfokus på de første kolonnen (ned til ca. 1 meter), men det er også gjort betraktninger i forhold til en 172 cm kolonne.

Tabellen A i vedlegg A viser en visuelle endringer i sedimentet, som farge og mengde av organiske materialer som humus og planterester, dette tyder på klastisk sediment. Prøvene viser at sedimentet blir gradvis mørkere i de dypeste delene. Fargen endret seg fra lysegul ved 0 cm til lysemørk/brun ned mot 103 cm. Se Figur 5.1.1 og vedlegg A for mer detaljert beskrivelse. Organisk materiale er også gradvis økende med den samme trenden. I høyrekolonnen og fra 118 cm var det svært høy andel av planterester, som mose, og vann i sedimentet. Fargen er mørkebrun. Planterestene avtar fra 150 cm mot enden av sedimentet og fargen blir lysere igjen. Ved 163 – 172 cm inneholder sedimentet en høy andel av uorganiske materialer og fargen var fra mørkebrun til grå og lysegrå sandige sediment. Fra 118 – 150 cm er mørkebrun fargen, det ble også observert en høy andel av moserester i denne dyppen. Det kan indikere at dammen har vært myr. Avtagende fargeendring og humuskonsentrasjon kan forklares med oksygentilgjengelighet, dette en viktig indikasjon for å forklare om når dammen ble til. Videre lengre ned i sedimentet fra 163 – 172 endre fargen fra brun til lysegrå. Lysegrå sediment kan også indikerer at sedimentet ble avsatt under oksiderende forhold, og mørkegrå er avsatt under redusert forhold. Dette indikerer at Kobberdammen har vært tørt også ble gradvis til myr, så til slutt ble det til en dam. Ut i fra observasjonen av endringene i sediment og i tråd med historie, kan det indikere at utviklingen av Kobberdammen kan indikere at området der Kobberdammen ligger i dag tidligere kan ha vært et tørt landskap til plantevekster, før dammen ble dannet av naturlige årsaker, og senere menneskeskapt for møllbruk rundt 1600-tallet (Christensen et al., 2006).

Vannkilden i Kobberdammen er hovedsakelig blitt forsynt av nedbør og snøsmeltning i nedslagsfeltet. Det er ikke observert tydelige skiller mellom de ulike lagene, endringene skjer gjerne gradvis, og det er en blanding av partikkelstørrelse gjennom hele sedimentprofilen. Dette kan tyde på at det kan ha vært høy vannstrømning med partikler avsett ujevnt i dette området. Og en slik teori støttes av Christensen et al. (2006) og det kan konkluderer med at vannet i Kobberdammen er veldig grumsete på grunn av forvitring av berggrunn og i nedbørsfeltet. De øverste delen av sediment inneholder likevel hovedsakelig leire med

finkornete partikler, noe som indikere at dette sedimentet er hentet fra midten av Kobberdammen. Fra 46 cm er sedimentet litt grovere enn den øverste delen, noe som kan stemme med teori som sier at sedimentavsetning blir grovere mot innsjøkantene (Pipkin et.al., 2014). Det kan indikere at det på et tidligere tidspunkt har vært lavere vannstand i innsjøen eller at klimaforhold har endret sammensetningen. Ut fra flyfoto som ble tatt for første gang i Trondheim i 1947, kan man observere at Kobberdammen på det tidspunktet var noe mindre sammenlignet med nyere tid.

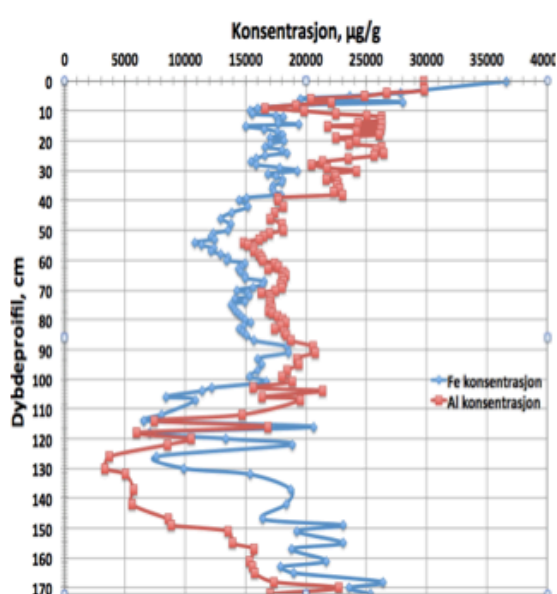
5.2 Observasjon analytisk analyser:

5.2.1 ICP_MS analyser av hovedelementer

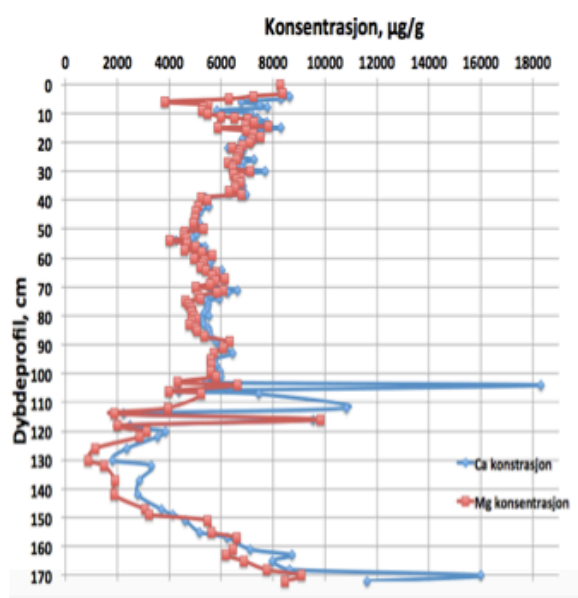
Fra figuren 5.1.1 viser konsentrasjon av hovedelementenes konsentrasjon og hvordan de endres med den gitte sedimentprofilen. Elementene Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Mn og Si ble definert som hovedelementene i denne oppgaven. Disse elementene utgjør mengdemessing ca. 90 % ($\bar{x} \approx 91,45\%$) av de elementene som ble analysert av ICP-MS. Basert på ICP-MS resultater observeres generelt at de fleste metallkonsentrasjoner har en høyere konsentrasjon i sedimentoverflaten på vann – og sediment grense, for så å reduseres relativt kraftig ned til 9-10 cms dyp i sedimentprofilen. Fra 10 cm observeres en relativ stor økning igjen i konsentrasjonene, ned til 39 cm der det igjen observeres en nedgang i konsentrasjonen gradvis helt ned til 103 cm. I denne oppgaven skal jeg drøfte og diskutere frem til 103 cm. I denne oppgaven kommer kun de første 103 cm (venstresiden av kolonnen) til å bli diskutert. Etter denne dybden (også på høyresiden av kolonnen) finnes det for lite informasjon, men resultatene vil likevel bli presentert. Årsaken til at resultatene ble presentert etter 103 cm er interessant resultatene med stor spredning i metallkonsentrasjonene, grunnen til det ikke blir fokusert på høyresiden av kolonnen er for lite informasjon. Videre i oppgaven ble sedimentet delt i to ulike lengder, en fra 0 - 103 cm som definerer øvre del (og en sammenhengende kolonne) og fra 0 – 172 cm (er begge kolonnene) definerer som hele sedimentdybden. Denne fordelingen er basert på at kolonnen lå i hver sine kamre i prøveboksen.

Etter 103 cm dyp observeres det store spredninger i konsentrasjonene, og noen elementer har stor variasjon mellom punktene (innenfor 5 cm). Metallkonsentrasjoner er lavest i dette sedimentsjiktet. Fra 130 cm øker metallkonsentrasjoner igjen relativt mye til enden av kolonnen. Konsentrasjon av metaller i sedimentet er resultater av metaller assosiert til de ulike sedimentfraksjonene som organiske partikler, jern/mangan-oksider og finkornede uorganiske partikler, og avhenger også av metallenes egenskaper og kilder (Rognerud et al., 1999).

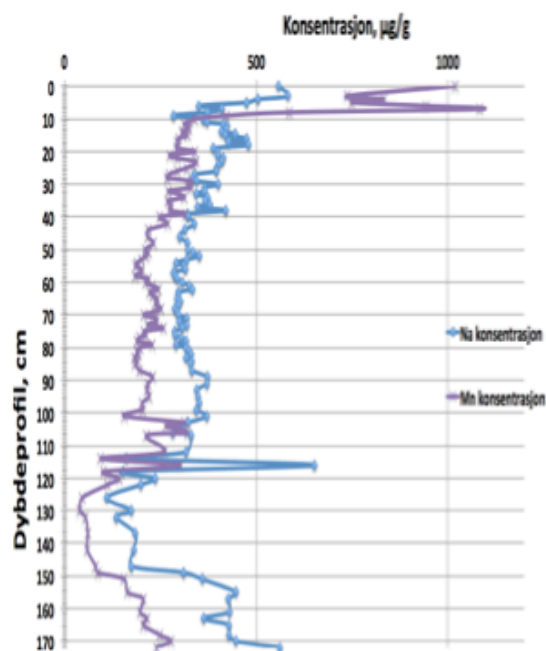
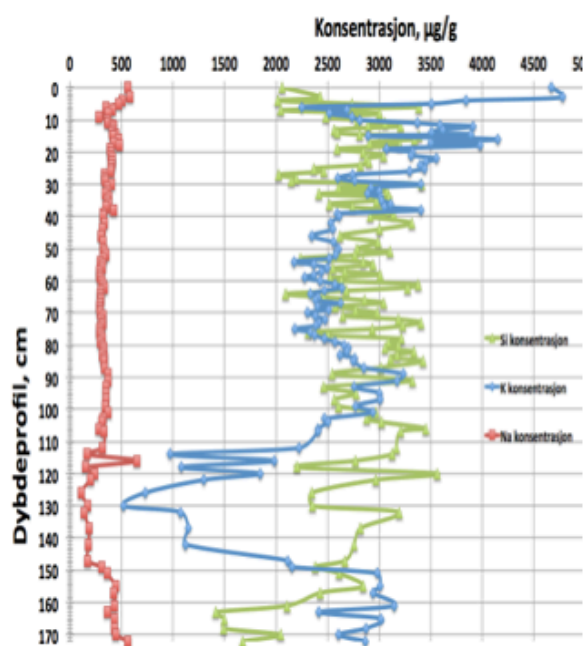
Metallkonsentrasjoner vil også kunne endre seg ved at sedimentet tas opp og eksponeres for luft i kjølerom, samt at det kan være mikroorganismer og bakterier som endrer metallkonsentrasjonen under oppbevaring (Markert, 2008). Vannkvaliteten i en innsjø vil også påvirke konsentrasjonene av metaller i sedimentet., men i denne oppgaven ble ikke tatt hensyn til vannkvalitet. I denne oppgaven var sedimentkjernene i utgangspunktet tørket, og oppbevart innpakket i plast i kjølerom. Det antas at endring som følge av oppbevaringen ikke er signifikant, men det må uansett tas forbehold om dette da man ikke har mye informasjon om oppbevaring etc. over den lange perioden prøvene har ligget (fra 2003 til 2016).



Figur 5.2.1a) Fe og Al konsentrasjon i dybdeprofil



Figur 5.2.1b) Ca og Mg konsentrasjon i dybdeprofil



Figur 5.2.1c) Si, K og Na konsentrasjon i dybdeprofil

Figur 5.2.1d) Na og Mn konsentrasjon i dybdeprofil

Figur 5.2.1 a-d viser hovedelementenes konsentrasjoner i forhold til dybdeprofil i Kobberdammen

I figur 5.2.1a sees at Al og Fe er de dominere elementene i prøven, sammensetningene av innsjøsediment er gjenspeilet av jordskorpa. Ved observasjon ser man at de har en viss lignede tendens i profilen, og de korrelerer med $R = 0,61$. Det er en større variasjon mellom de to elementene sees fra 104 cm. Øvre del har en mer lignende tendens mellom de to elementer enn hele sedimentdybden, noe som også sees fra korrelasjonstabell D1. Øvre del viser en sterk korrelasjon ($R = 0,74$). Figuren 5.2.1 b viser at Mg og Ca også har lignende konsentrasjonsprofiler, med unntak av noen punktene som skiller seg ut. Korrelasjonstabellen (Tabell D1 og D2) viser at det er en god korrelasjon mellom de to elementene ($R \geq 0,70$) for både øvre del og hele sedimentdybden. De punktene med store variasjon i konsentrasjoner finner man fra 103-104 cm og 112-118 cm. Ca har den høyeste konsentrasjonen ved 104 cm, det nest høyeste konsentrasjonen er ved 170 cm. For eksempel ved 103 cm er konsentrasjonen 6634 $\mu\text{g/g}$, og ved 104 cm er toppunktet med 18316 $\mu\text{g/g}$, det utgjør ca. 36 % som tilvekst. Det til en tilsvarende tilvekstprosent mellom 104 cm og 106 cm. Disse tre punktene gir største tilvekstprosent. Sammenlignes figuren 5.2.1a og 5.2.1b, det at Al og Mg også har en lignede tendens nedover gjennom hele profilen, og dette støttes av korrelasjonstabell (Tabell D2).

Figuren 5.2.1c viser Na og K, også de med nokså like trender som for Fe, Al, Ca og Mg gjennom hele profilen, korrelasjon mellom Na og K er 0,81. Det observeres også en veldig sterk korrelasjon mellom K og Al ($R > 0,91$). I følge Korrelasjonstabellen D2 (Vedlegg D) viser øvre del også en sterk korrelasjon ($R = 0,9$). Trenden endres i nedre del, fra 104 cm, og man observerer en største spredning i Na konsentrasjon ved 116 cm og dypper i sediment. I motsetning til Si, Si-profilen viser lite spredninger, bare litt større variasjon ved enden av sediment. Nesten alle elementene har like trender fra etter 120 cm og nedover i sediment. Konsentrasjonene øker relativt mye i takt med dybde, dette er analogt med Si tender. Konsentrasjonene varierer hovedsakelig mellom 2000-3500 $\mu\text{g/g}$ gjennom nesten hele profilen. Noen punkter skiller seg derimot litt ut. For eksempel fra 155 cm til 163 cm minker konsentrasjonen fra 2841,981 $\mu\text{g/g}$ til 1417,984 $\mu\text{g/g}$. Si profilen skiller seg ut fra andre hovedelementene, det finnes ikke noen klare trender eller tendenser mot de andre elementene. Dette sees av korrelasjonstabellene (både D1 og D 2) i vedlegg D, med lave R-verdi som viser at det er kun svak korrelasjon mellom de to elementene. I korrelasjonstabellene sees det at det er en god korrelasjon mellom Fe og Mn.

Tabell 5.2.1 inneholder gjennomsnittskonsentrasjonene og standardavviket for utvalgte hovedelementer fra øvre del av sedimentkjernen. Utregning av gjennomsnitt og standardavvik og RSD, er gjort som beskrevet i 4.3, og fullstendig utregninger finnes i Vedlegg C. Tabellen viser at sedimentene inneholder mest Al og Fe, deretter i avtagende rekkefølge Ca, Mg, K, Si, Na og Mn.

Tabell 5.2.1: Konsentrasjon av hovedelementer fra 0 - 103 cm

	Fe ($\mu\text{g/g}$)	Al ($\mu\text{g/g}$)	Na ($\mu\text{g/g}$)	K ($\mu\text{g/g}$)	Si ($\mu\text{g/g}$)	Ca ($\mu\text{g/g}$)	Mg ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)
Gjennomsnitt	16 400	20 200	355	2 880	2 820	6 220	5 810	298
Standardavvik	3 820	3 660	60,3	543	364	973	957	175
RSD (%)	23,3	28,2	17,0	18,8	13,0	15,6	16,5	58,7

Ut i fra tabell 5.2.1 sees at Al og Fe dominerer i innsjøsedimentet fra øvre del. I følge Håkonson & Jansson (1983) gjenspeiles ofte elementsammensetningen av innsjøsedimenter det man ser i jordsmonnet og den geologiske mineralsammensetningen i nedslagsfeltet. Siden jordsmonn og jordskorpen består av et større innslag av Si-mineraler, som kvarts (SiO_2) eller

mer komplekse strukturer, ville man forventet å finne større innhold av Si, da overflaten i innsjøsedimentet skulle vært dominert av de samme silikat materialer (leire, silt og sand). Det burde altså vært forventet høyere konsentrasjon av Si i innsjøsedimentet enn angitt i tabell 5.2.1. Grunnen til at man finner mindre enn forventet kan skyldes dekomponeringsmetoden som er benyttet. Bruk av salpetersyre klarer å løse de fleste jordkomponenter, men det vil normalt ikke klare å løse alt kvartsm mineral. Basert på figur 5.2.1c observeres det at endringene i Si-konsentrasjoner ikke viser en spesiell trend nedover i sedimentet, men at det er relativt sett store variasjoner rundt en stabil middelvei nedover i sedimentet. Dette kan tyde på at bidraget fra den naturlige erosjonen og forvitringen av berggrunn rundt innsjøen og i nedbørfeltene avsatt i innsjøsediment har variert som følge av svingninger i nedbørs- og klimaforhold gjennom tidsperioden. Klimaendring kan direkte ha påvirket andel av metaller i vanntilførsel, og organisk materialer både transportert og iboende i innsjøen. Siden vann i Kobberdammen er forsynt hovedsakelig av nedbør og snøsmelting, kan endringene i metallkonsentrasjon ved ulike dybder gi en indikasjon om klimaforhold for den gitt tidsperioden som tilsvarer dybden som undersøkes. Avtagende konsentrasjon i hovedelementene kan indikere en tørrere klimatype.

De fleste metall har en sterk korrelasjon, bare Si og Mn skiller ut, det kan skyldes forvitring av lokal berggrunn, og transport og avsetning av disse sediment i nedbørfeltet og videre transport til innsjøen og innsjøsediment.

5.2.2 ICP-MS analyser av sporelementer

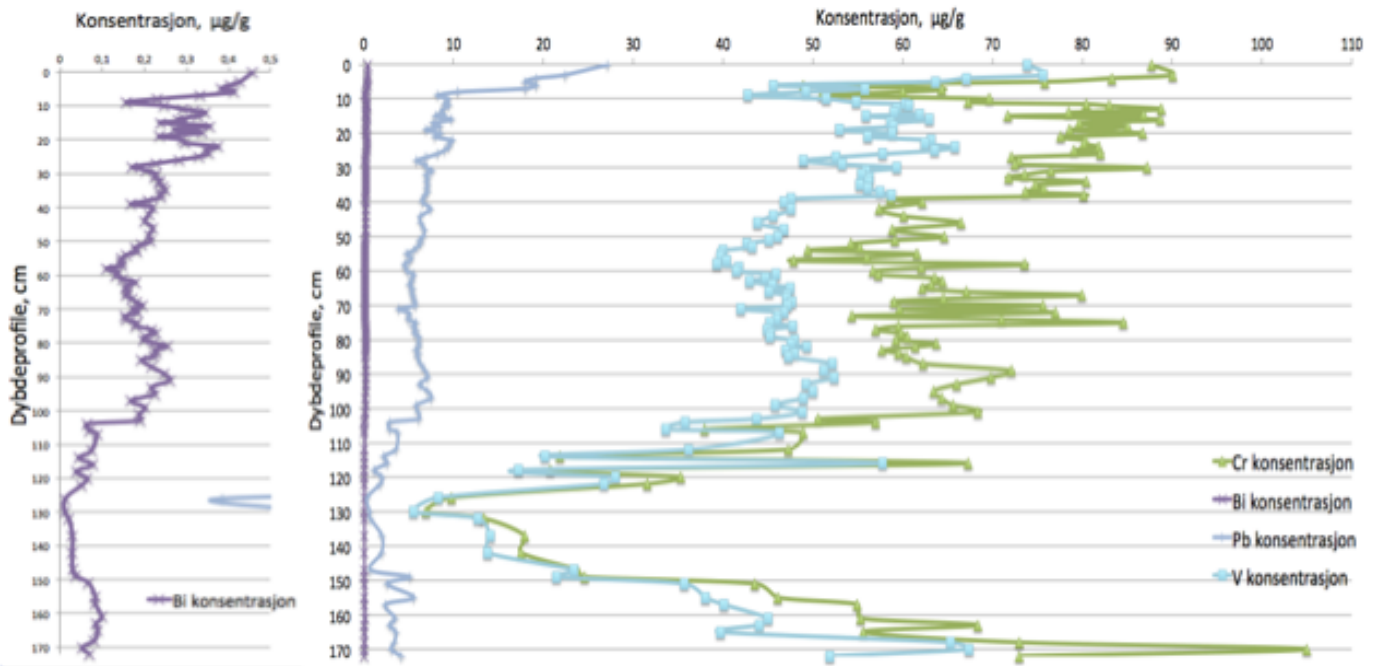
Resultatene i denne oppgaven viser det observert et innhold på 8,55 % sporelement. Basert på resultatene kan det se ut til at sediment fra Kobberdammen inneholder noe mer sporelementer enn Håkonson og Jansson (1983) har funnet som generelt snitt er 0,1 % av sporelementer i skandinavisk sediment. Denne høye verdien kan imidlertid skyldes at Si løses dårlig i den brukte dekomponeringsmetoden, som påpekt tidligere. HNO_3 ble imidlertid valgt i dette arbeidet, og er standard metode for jord/sedimentanalyser (Rognerud & Fjeld, 2001), siden det er spesielt godt egnet for å studere antropogene og atmosfæriske tilførsler.

I denne oppgaven ble valgt ut noen elementer som defineres som sporelementer: As, Cu, Cr, Bi, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Zn og V er definert som sporelementer. Disse elementene ble valgt på bakgrunn av antropogene utslipp. Avsetning av sporelementer skjer gjennom ulike prosesser og kilder. Som for eksempel antropogene utslipp kan nevnes metaller i form av

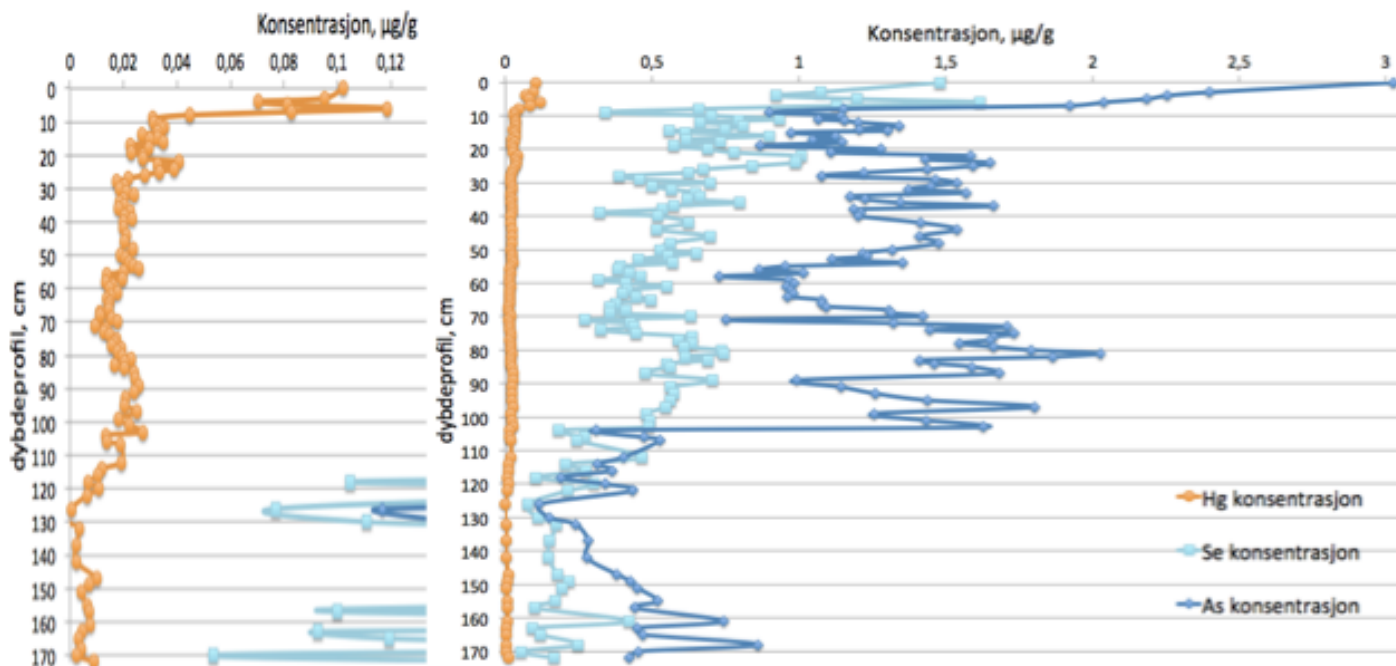
luftpartikler og damp eller støv, og de kan oppholde seg i flere dager i atmosfæren. På den måten kan metaller eller forurensede stoffer spres med vind og vær fra kildeområdene til et annet sted (Rognerud et al., 1999). Og hvor langt de spres avhenger av deres oppholdstid i atmosfæren. Antropogene og atmosfæriske avsetninger i Norge er As, Cu, Cr, Bi, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Zn og V, og derfor er disse valgt ut som sporelementene i denne oppgaven, angitt i figur 5.2.2. Videre i denne oppgaven drøftes relasjonene mellom sporelementer og Fe/Mn-oksider.

Ulike metaller har ulik oppholdstid i atmosfæren. Hg har lengre oppholdstid enn de fleste metaller (Rognerud et al., 1999), og kan dermed transporteres over store avstander. Pb har lengre oppholdstid enn As, Cd og Zn. Noen sporelementer inngår ikke direkte i redoksreaksjoner, men transporteres via adsorpsjon til Fe/Mn-oksider. I denne oppgaven drøftes metaller assosiert til ulike sedimentfraksjoner. Disse sporelementer er Cd, Cu, Ni, Pb og Zn, som alle generelt sett løser seg bedre i surt miljø.

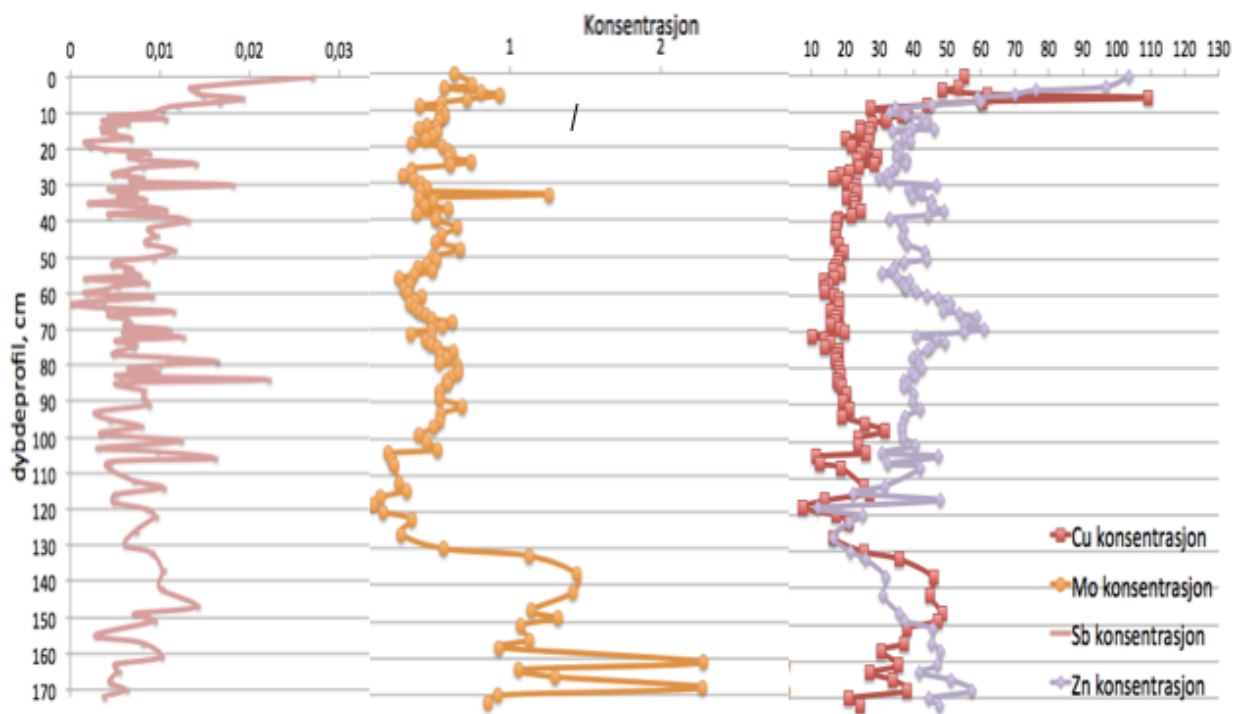
I denne oppgaven drøftes spesielt øvre del, men det er også valgt å ta med resultater for hele kolonnen (jf. tidligere diskusjon knyttet til usikkerheten for sedimentsjiktet 103 – 172 cm). Generelt observeres det i prøvene fra Kobberdammen at konsentrasjonsmønsteret for sporelementene ligner trenden man ser for hovedelementene ser figuren 5.2.1. De fleste metallkonsentrasjonene har en høyere konsentrasjon i det øverste sedimentsjiktet (mellom 0 – 9 cm), og det observeres større konsentrasjonsspredninger etter 103 cm av sedimentkjernen. Konsentrasjonene har største spredning i sedimentsjiktet fra 104 cm og nedover til 172 cm. Fra figur 5.2.2a og figur 5.2.2b sees at de utvalgte sporelementene har de høyeste konsentrasjonene i toppsjiktet (øverste cm), deretter observeres en avtagende trend med dybde. Unntaket er Cu, Hg, Mo, Se og Sb, disse fem elementer har de høyeste konsentrasjonene ved 6 cm ned i sedimentet (Figuren 5.2.2 c). Sb har største variasjon med 6-7 ganger høyere konsentrasjon ved 6 cm sammenlignet med topplaget (øverste cm). Cu-konsentrasjonen er nesten fordoblet i forholdet til øverste sjikt. Hg, Mo og Se har mindre spredning i konsentrasjonene mellom disse sjiktene.



5.2.2 a) Viser konsentrasjonene av Cr, Bi, Pb og V i dybdeprofil. Bildet på venstresiden er forstørrelse av høyre bildet



5.2.2 b) Viser konsentrasjonene av Hg, Se og As i dybdeprofil. Bildet på venstresiden er forstørrelse av høyre bilde



5.2.2 c: Viser konsentrasjonene av Cu, Mo, Sb og Zn i dybdeprofil

Figur 5.2.2 a-c Viser konsentrasjon av Cr, Bi, Pb, V, Hg, Se, As, Cu, Mo, Sb og Zn i sedimentdybden

Fra Figur 5.2.2 a sees at Cr og V har samme tendens nedover i dybdeprofil fra 0 – 172 cm med sterk korrelasjon ($R = 0,93$). Denne trenden er relativt lik med trenden for Fe, Al, Mg og Ca (figuren 5.2.1). Fra korrelasjonstabellen D2 i vedlegg D, sees at Cr og Fe også har sterk korrelasjon ($R = 0,91$). Videre observeres det at Cr og V har moderat korrelasjon med Mg, K og Na. Generelt ligger konsentrasjonen av Cr i området 50 $\mu\text{g/g}$ - 90 $\mu\text{g/g}$, med unntak av sedimentdybde fra 103 cm ned til 157 cm der konsentrasjonen er noe lavere. Den høyeste konsentrasjonen av Cr (105,02 $\mu\text{g/g}$) befinner seg i sedimentsjiktet ved 170 cm, en trend som skiller seg fra flere andre metaller deriblant Pb. For Pb finner man den største konsentrasjonen i det øverste sedimentsjiktet, deretter observeres en relativt sterkt avtagende trend nedover i sedimentkjernen fra 27,15 $\mu\text{g/g}$ til ca. 9-10 $\mu\text{g/g}$ ved 9 cms dypp.

Generelt er Pb konsentrasjonen relativt jevn mellom 10 - 103 cm, deretter observeres igjen en mer avtagende konsentrasjon. Helt nederst i kjernen sees en svak økning. Et lite isolert toppunkt ved 24 cm i intervallet mellom 10 – 100 cm observeres også. Fra 103 cm observeres en avtegnede trend for Pb-konsentrasjonene fra 6,13 $\mu\text{g/g}$ til 2,84 $\mu\text{g/g}$. Lavest konsentrasjon (1 $\mu\text{g/g}$) ble funnet ved 128 cm, den største konsentrasjonsspredning observeres i området mellom 148-158 cm med økt konsentrasjon mot enden av sediment. Generelt kan også sees at Pb konsentrasjonene er under 30 $\mu\text{g/g}$, noe som stemmer godt med rapporten om *”Landsomfattende undersøkelser av metaller i innsjøsediment”* (LUMI), for kjente nivåer av Pb i Trondheimsområder (Rognerud et al., 1999). I følge tilstandsklassene er Pb < 50 $\mu\text{g/g}$ beregnet som bakgrunnsnivå, og konsentrasjonene av Pb i sedimentet fra Kobberdammens ligger godt under denne verdien.

Figuren 5.2.2b viser konsentrasjonene av Hg, Se og As i gjennom hele profilen. Det kan sees at Hg og Se har lignende trend nedover gjennom sedimentprofilen. Fra korrelasjonstabellene både i D1 og D2 sees god korrelasjon ($R = 0,86$). Hg og Pb viser også sterk korrelasjon ($R = 0,95$). Konsentrasjonene for Hg og Se ved seidentoverflate (øverste cm) er lavere enn ved 6 cm, og ved denne dybden observeres den største Hg-konsentrasjonen (0,118 $\mu\text{g/g}$). Alle prøvene av Hg godt under 0,15 $\mu\text{g/g}$, som indikerer innenfor tilstandsklasse 1. Konsentrasjonene av As viser at alle prøvene ligger innenfor tilstandsklasse 1. Størst konsentrasjonen er 3 $\mu\text{g/g}$ og dette i topplaget (øverste cm).

Figur 5.2.2. c viser konsentrasjonene av Cu, Mo, Sb og Zn. For disse observeres ikke noen tydelig trend. Generelt observeres noe større konsentrasjon av disse i øverste sjikt (0 – 9 cm), deretter sees avtagende konsentrasjoner med dybde. Mo skiller seg noe ut, ved at trenden viser en noe større spredning i konsentrasjonene i nedre del av sedimentkjernene, og med størst konsentrasjon i sjiktet ved 160 og 168 cm. For Cu observeres imidlertid den laveste konsentrasjonen (55,03 µg/g) helt øverst (109,33 µg/g), mens ved 6 cm sees at konsentrasjonen omtrent har dobbel seg. Stort sett ligger Cu-konsentrasjoner ved de undersøkte dybdene innenfor klasse 1, unntaket er overflatesediment med noen høyere konsentrasjoner.

5.3 Innsjøsediment og avsetninger

Prøvene fra Kobberdammen indikerer at Fe og Al dominerer i det øverste laget av sedimentet (med forbehold om silisiumkonsentrasjonen). Denne delen av sedimentlaget består av finkornet leire, og fra teorien har man at kornstørrelse og elementsammensetning ofte henger tett sammen i teori 2.6. I Tabell A (Vedlegg A) sees sedimentoverflaten i Kobberdammen, denne er mer finkornet enn resten. Det kan være en av forklaringene til de relativt høye konsentrasjonene i dette sjiktet. Fe og Al kan binde seg til silikatholdige mineralpartikler, de avsettes i innsjøen på samme måten som silikat-korn, som uorganisk oksider eller som oksidbelegg som binder til partikler (Håkonson & Jansson, 1983). Den høye andelen av Fe tilføres innsjøsediment på samme måte som andre metallavsetninger som en form for geokjemisk avsetning, med også gjennom nedbørfeltet og avsatt direkte i innsjøsedimentet. Fe kan blande seg i sediment gjennom bindinger til organiske materialer som humus, og organisk- og uorganisk kolloidalt materiale. I tillegg er Fe redoksaktivt i overgangssoneen mellom vann og sediment (Rognerud et al., 1999). Bioturbasjon vil også kunne spille en rolle for konsentrasjonene man finner av metallene i overflatesediment, ved at denne aktiviteten kan blande nye og gamle sedimentlag. Dette kan bidra til en økt konsentrasjon ved overflaten. Fe(III) vil redusere til Fe(II) som ioneform, og Fe^{2+} vil akkumuleres i porevann eller blir transportert tilbake til vannkolonnen.

I sedimentene er ofte karbonater på formen $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ (Håkonson & Jansson, 1983). Når disse karbonatene blir avsatt i innsjøen gjennom ulike prosesser, blir positivt ladet metallioner dannet i vannet. Karbonat-tilførsel i innsjøsediment er geologisk bestemt, spesielt i regioner med mye kalkstein i berggrunn og i nedbørfeltene. I figuren 5.2.1b observeres at Ca-konsentrasjonen holder seg stabil over en lengre periode (flere prøver ved ulike dybder), men

det sees også markante endring i enkelt punkt, så vel som gradvise endringer. Ca tilførsel er antatt å i hovedsak skyldes naturlige forvittringer fra omgivelsene rundt innsjøen (Håkonson & Jansson, 1983), som vil kunne påvirkes direkte av klimaendringer. Ending i vanntilførsel gjennom endrer nedbørsmønster og mengde vil kunne gi ulike grad av forvitring av berggrunn og vegetasjon i området. Det er flere faktorer påvirker de store variasjonene i Ca-konsentrasjonen. For det første er øseligheten av kalsiumkarbonat er temperaturavhengig og i tillegg CO₂ tilgjengelighet, og pH et innvirkende faktorer for hvor mye Ca som til slutt ender i sediment (Håkonson & Jansson, 1983; Stumm & Moragn, 1995). Karbonat løser seg bedre ved lave temperaturer og lav pH. I denne oppgaven er ikke vannparametere som pH eller redoks-potensial vurdert, oppgaven har kun forholdt seg til sedimentet og drøftet de mulige klimaforhold som har kunnet være rådene for de ulike epokene som er studert. Resultatene for Ca-konsentrasjon gjennom hele sedimentdybden ved 107 cm, 112 cm, 116 cm og 163 – 172 cm kan indikere endringene under disse forhold.

Innhold av organiske materialer som humus og planterester vil også kunne være av betydning, som også observert i denne oppgaven. Forhøyet konsentrasjoner av Ca, Na og Mg kan være forårsaket av ionebytteeffekt. For eksempel kan leiremineraler bytter kationer på grunn av negative ladet ioner som sitter i mineraler. Organiske materialer bytter kationer på grunn av karboksylgruppen, og andre basisk funksjonelle grupper. Ca, Na og Mg blir tatt opp gjennom plantenes røtter som næringsstoffer (Manahan, 2010). Mg-opptak gjennom røttene kan bli hemmet av store mengdene Ca- og K-konsentrasjoner. Endringene i disse forholdene er antatt å ikke ha noe markant påvirkning for resultatene behandlet i denne oppgaven.

5.4 Antropogen og naturlig forurensing gjennom våt og tørr avsetning

I teorien 2.4.2 nevnes det at antropogent utslipp av metaller til atmosfæren kan skyldes forbrenningsprosesser ved høy temperatur. Metaller kan assosiere til mindre partikler, og når disse følger røykgassen og transporteres opp i atmosfæren kan de avhengig av kort eller lang oppholdstid spres over henholdsvis kortere og lengre avstander bort fra kildeområdet. Oppholdstiden til disse partiklene er avhengig av metallens egenskaper, typisk har As, Cd og Zn kortere oppholdstid enn Pb og Hg (Rognerud et al., 1999). Været er avgjørende for spredningsavstand fra hovedkilden. Sterke vind kan gi transport over lengere avstander, men hvis det regner kan det medføre en støv avsettes sammen med regnvannet. Avsetning av disse elementene i innsjøsediment, skjer ved transport gjennom nedbørfeltet og er ofte assosiert til humusforbindelser.

Ved sammenligning av resultatene i forhold til tilstandsklasse i tabell 2.9.1, ser det ut som om det har vært lite antropogen tilførsel til sedimentet i Kobberdammen. Unntak er elementer som As og Cu i overflaten av sediment, som indikerer moderat forurensning. As-konsentrasjonen i sedimentkjernen fra 0-7 cm er imidlertid betydelig høyere enn resten av sedimentsjiktene. Mindre bidrag fra antropogene kilder gjennom atmosfæren kan ikke fullstendig utelukkes. Forvitring av berggrunn og jord i nedbørsfeltene, og avsetning gjennom våt- og tørravsetning er uansett den antatt største kilden til innholdet av As i innsjøsedimentet. Mulig bioturbasjon kan også medføre en viss blanding av nye og gamle avsetninger i de øverste sedimentlagene. I tillegg kan egenskapene til leiren bidra til endringene i konsentrasjonene som observeres i 0-7 cm sjiktet. Resultatene kan også indikere antropogent atmosfærisk bidrag fra gruver og metallurgisk industri, eller fra forbrenning av kull og fossile brensel gjennom de siste tiårene. Innsjøens pH verdi vil også påvirke matellekonsentrasjonen, men denne oppgaven har først og fremst studert de totale elementkonsentrasjonene i sedimentfasen uten spesielt å vektlegge de fysikalsk-kjemiske betingelsene i vannkolonnen.

På figuren 5.2.2a observeres størst konsentrasjon av Pb i det øverste sedimentlaget, med en relativt kraftig avtagende trend fra rundt 27 $\mu\text{g/g}$ til rundt 10 $\mu\text{g/g}$ ved 9 cm dybde. Trenden kan forklares på flere måter. Dette kan skyldes at innsjøsedimentet tilføres Pb både fra naturlig Pb i nedbørfeltet og antropogent Pb gjennom atmosfærisk avsetning. For innsjøer med stort nedslagsfelt i forhold til innsjøens størrelse er det også ofte slik at naturlig Pb blir holdt tilbake i humussjiktet i nedbørfeltet, men over tid tilføres innsjøen Pb bundet til organisk materiale (Rognerud et al., 2008). En annen mulig forklaring på den observerte trenden er bioturbasjon i sedimentoverflatelaget, og med dette en blanding av nye og gamle sediment i overflaten (Outridge & Wang, 2015a), som beskrevet også tidligere i oppgaven. En av grunnene til at Pb ofte studeres spesifikt i sedimentanalyse er muligheten for å kunne si noe om historiske hendelser (Rognerud et al., 1999). Den dominerende Pb-forurensninger er hovedsakelig fra biltrafikk, der tidligere Pb-tilsetning i bensin utgjør en sentral kilde. Denne typen utslippen utgjorde mer enn halvparten av den totale Pb-forurensninger på global basis i 1989 (Pacyna 1993, i (Rognerud et al., 1999)). Blyfri bensin er heller ikke helt fri for bly, og videre finner man i dag fortsatt relativt betydelige mengder Pb i råoljer (Pacyna 1998, i (Rognerud et al., 1999)). Denne typen forurensning dominerer etter andre verdenskrig da man hadde en markant økning i bilbruken. I prøven observeres dette som en signifikant økning i

Pb konsentrasjonen mot sedimentenes øverste sjikt (øverste få cm). Gjennom observasjon av Pb-grafen fra resultatene i denne oppgaven kan det fra 9 cm til overflaten observeres en dramatisk økning i Pb-konsentrasjonen. Det er naturlig å anta at dette skyldes Pb-forurensninger fra blyholdig drivstoff knyttet til biltrafikk.

5.5 Vertikal analyse av sedimentprofil

Analyser av denne typen sedimenter gir et bilde på naturlig og antropogent kilder, atmosfærisk forurensning fra gruvedrift og metallurgi historie (Catalan, 2013). Naturlig kilder vil forvente mindre konsentrasjonsvariasjoner i en tidsperiode med lav sedimenteringshastighet, typisk elementene er Na, Mg, Al, Cr, V (Dinescu et al., 2004), i tillegg Si, Ca, Mo og Bi. For disse elementene vil det dermed være vanskelig å si noe om tidsperioder eller historiske hendelser relatert til langtransportforurensninger. Noen elementer viser konsentrasjonsendring i dybden, og disse er dermed også påvirket av annen forurensning enn de naturlige kildene. Endringen kan relateres til redosknivået i dybden av sedimentet (Dinescu et al., 2004).

Endringer i metallkonsentrasjon i ett spesifikk sedimentlag vil reflektere avsetningshistorien til metallet på et tidspunkt eller innenfor en begrenset tidsperiode (Outridge & Wang, 2015a), men noen metaller vil endre opprinnelig konsentrasjon ved å reagere med porevannet i sedimentene, for eksempel alkalimetaller og overgangsmetaller. Ved sammenligning av de to metallgruppene vet man at de fleste alkalimetaller er mindre partikulært aktive enn overgangsmetallene og har derfor lettere for å bli oppløst i vannsøylen eller porevann. Dermed er deres sedimentprofil ofte ikke god nok til å begrunne historiske avsetning (Outridge & Wang, 2015a). En viktig parameter i sediment og sedimentdynamikk er porevann, det kan si litt om hvilket området sedimentet ble tatt ut en innsjø (Håkonson & Jansson, 1983). Dette er spesielt viktig når det skal utføres specieringsanalyser i sedimentene, men mindre viktig for analyse av totalkonsentrasjoner. Tabell 5.5.1 viser prosentvis avnholdig og organisk materiale i sedimentet ved ulike dybder.

Tabell 5.5.1 Vannholdig sediment og glødetap

Dybde,	Prøvevekt,	Tørr prøver	Vannprosent	Organisk materiale,	Organisk materiale
cm	g	g	%	g	%
0	0,89			0,71	20,7
5	0,94			0,62	34,1
10	0,58			0,50	14,1
15	0,90			0,80	10,4
20	0,79	0,77	2,68	0,67	14,3
25	0,63	0,62	1,58	0,57	7,91
30	0,80	0,79	1,60	0,73	8,16
35	0,70	0,68	2,10	0,62	8,70
40	0,75	0,73	3,16	0,65	10,0
45	0,91	0,86	5,31	0,77	10,5
50	0,84	0,70	17,8	0,60	13,0
55	0,96	0,86	10,4	0,77	10,1
60	0,90	0,82	8,69	0,74	9,52
65	0,76	0,73	3,80	0,67	8,78
70	1,01	1,00	1,31	0,95	4,91
75	0,85	0,83	2,21	0,74	11,4
80	0,75	0,73	2,04	0,64	12,2
85	0,80	0,79	1,71	0,70	12,1
90	1,03	1,01	1,32	0,92	9,13
95	1,02	1,00	1,51	0,89	11,4
100	0,94	0,92	2,28	0,81	11,5
103	1,02	1,00	2,44	0,85	14,4
105	0,98	0,93	5,61	0,76	17,9
110	0,94	0,91	3,45	0,75	17,4
115	1,00	0,94	5,88	0,72	23,2
120	1,00	0,92	8,23	0,76	17,7
125	1,08	0,74	31,2	0,48	34,7
130	0,85	0,27	67,7	0,14	49,7

Dybde,	Prøvevekt,	Tørr prøver	Vannprosent	Organisk materiale,	Organisk materiale
cm	g	g	%	g	%
135	0,98	0,29	70,7	0,11	60,8
140	0,89	0,30	66,4	0,10	65,1
145	1,18	0,41	65,3	0,19	52,8
155	1,08	0,64	40,8	0,57	10,8
160	0,93	0,66	29,7	0,60	8,82
165	1,00	0,95	6,24	0,88	7,37
170	1,10	1,07	2,55	1,02	4,49

Tabell 5.5.1 viser at de fleste prøvene har vannprosent under 3 % fra 20 til 103 cm, mens vannprosenten mellom 40 til 65 cm er over 3 %. Disse prøvene anses derfor som tilstrekkelig tørre. De høyeste vannprosentene er i prøvene etter 105 cm, som tidligere nevnt inneholder høy andel av vann og organisk materiale. Den høyest vannprosent er 70,7 %, de høye vannprosentene ble det observerte svært høye andeler av mose i sedimentene, ser visuell beskrivelse av sediment i vedlegg A, fargen på sediment er mørkebrun. Det kan indikere at FeS eksisterer i sediment, Fe og S har en dårlig korrelasjon mellom de to, men her er S tilstede som organiske forbindelser.

Tabell 5.5.1 viser at vannprosent og organiske materialer i sedimentet følger den samme trenden. Dette støttes av figur D1 i vedlegg D vist ($R^2 = 0,795$, $R = 0,89$) noe som gir god korrelasjon mellom vann og organiske materialer. Prøvene viser at det inneholder relativ høy andel av organisk materiale som planterestene i dette sedimentet; en typisk klastisk sediment. Det høyeste glødetapet som ble funnet var 65,14 % ved 140 cm. Generelt inneholder sedimentet fra 0 – 103 cm en lavere organisk materiale enn fra 104 – 172 cm. Området fra 0 – 20 cm er det en mye høyere andel av organisk materiale, sammenlignet med resten av den øvre delen av sedimentet. En grunn til dette kan være at denne delen inneholder vann, og derfor har dette påvirket resultatet av glødetapverdiene. Glødetapverdiene i sedimentet er påvirket hovedsakelig av omgivelsene rundt Kobberdammen. Spesielt vegetasjonen i området rundt innsjøen og i nedbørfeltet sammen med de antropogene kildene og den biologiske aktiviteten i innsjø er viktig for disse verdiene. Organiske materialer påvirker tungmetallkonsentrasjon i sedimenter, siden mange elementer har sterk affinitet til organiske

materialer, deriblant ligander (Fjeld et al., 1994). Tabell 5.5.2 viser korrelasjoner mellom organisk materiale og metaller mellom 0 – 103 cm i sedimentsjiktet.

Tabell 5.5.2 Korrelasjoner mellom organisk materialer og grunnstoff fra 0 – 103 cm

	As	Cu	Cr	Bi	Hg	Mo	Pb	Sb	Se	Zn	V	Fe	Mn	S
Korrelasjonsfaktor med organisk materialer	0,70	0,74	0,33	0,66	0,77	0,50	0,74	0,52	0,64	0,65	0,53	0,65	0,70	0,72

I tabellen 5.5.2 viser at utvalgte grunnstoff har en positiv signifikant assosiasjon til organisk materiale, og disse grunnstoffene korrelerer enten moderat eller godt med organiske materialer i sediment. Si er ikke en av disse grunnstoffene, ettersom dekomponeringsprosessen gjør Si-konsentrasjonene i analyser usikker. Dermed er det sett bort fra sammenhengen mellom Si og andre grunnstoff. As, Cu, Hg, Pb, Mn og S har god korrelert til det organiske materialet i sedimentet siden de har $R \geq 0,7$ og er markert med lys oransje. Resten av elementene i tabellen viser en signifikant moderat korrelasjon mellom organiske materiale. Organisk materialer som humus har evnen til å danne humuskompleks med Hg og Pb (Manahan, 2010), i tillegg har det evnen til å akkumulere elementene av atmosfærisk avsetning i sediment (Rognerud et al., 1997b). Hg har korrelert godt med Pb, Se, S og organisk materiale ($R \leq 0,7 \cap R > 0,9$) viser i korrelasjonstabellen D1, merket med lys oransjefargen. Dette stemmer godt overens med funnet fra NIVA rapporten LUMI, som viser at Hg binder seg sterkt med organisk S-forbindelser, og dette kan forklares med beslektede molekylærkonfigurasjon og egenskaper (Xia et al. 1999, i (Rognerud et al., 1999)). Her hovedsakelig er bundet til organiske forbindelsr, er det mer naturlig å behandle S-elementet sammen med disse. I Rognerud et al. (1997) er det vist at Cu og Zn har en svak korrelasjon med organisk materiale, men i denne oppgaven viser det seg at Cu en god korrelasjon til organiske materialer. I følge Alloway (1995) korrelerer As dårlig med organisk materiale, men her har vi god korrelasjon, noe som kan indikere at avsetning As kommer fra antropogene forurensninger som har blitt langtransportert.

5.5.1 Andre paramenter påvirker metallkonsentrasjoner

Fe/Mn-oksider spiller normalt en sentral rolle for skjebnen til mange metaller og dermed også for deres konsentrasjon i sediment. Dette skyldes at Mn-oxid har evnen til å adsorbere andre metallioner på overflaten, deriblant oksiderte ioneformer av As. Mn opptrer ofte sammen med Fe, noe som stemmer også for prøven i denne oppgaven der det observeres en korrelasjonsverdi på $R \geq 0,7$ på Korrelasjonstabellene D1 og D2. I figuren 5.1.1 a og d, sees at Fe og Mn har høyere konsentrasjoner i overflatesediment, noe som hovedsakelig kan skyldes redoksreaksjoner i overgangssonen mellom vann og sediment. I teoridelen ble det beskrevet hvordan de fleste metaller forekommer som oppløste kationer i vannet, men det finnes noen unntak. For eksempel danner As, Se og Cr (III, IV) oksid-anioner. Disse sporelementene kan undergå direkte redoksreaksjoner, mens andre sporelementer som Cu, Hg, Mo og Zn undergår reaksjoner gjennom interaksjoner med Fe- og -Mn-oksider (Rognerud et al., 1999). De fleste elementene er observert å ha størst konsentrasjon i sediment- og vanngrense. Dette kan indikere antropogent bidrag gjennom atmosfærisk avsetning. Varierende konsentrasjoner kan også påvirkes av redoksforholdene i sedimentet. Dermed er det naturlig å dele denne delen opp med hensyn til hvor elementene inngår direkte og indirekte i reaksjoner, for å gi forklaringer på endringene som observeres i konsentrasjonene som funksjon av dybde.

Vannets pH og redokspotensial er avgjørende for i hvilke tilstandsformer metallene kan opptre (Rognerud et al., 1997a; Stumm & Moragn, 1995). I vannløsning kan Cr opptre i flere mulige former: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ og $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$. Under reduserende forhold kan høyere oksidasjonstilstander av Cr gå over til Cr^{3+} . Fra resultatene observeres de fleste prøvene å ligge innenfor tilstandsklasse 1 og 2 med hensyn på Cr, noe som kan tyde på et lite antropogent forurensningsbidrag i sedimentene i Kobberdammen. Cr har relativt lav mobilitet (Ottesen et al., 2000), men kan adsorberes på Fe/Mn-oksider og følge disse (Rognerud et al., 1997a). Fra resultatene presentert i denne oppgaven observeres imidlertid ikke noen signifikant korrelasjon mellom Cr og Fe eller Mn. I Rognerud, Fjeld & Løvik (1999) nevner det at Cr-forbindelser raskt kan danne komplekser under reduserende forhold. Videre sees fra korrelasjonstabellen at As korrelerer relativt svakt med Fe og Mn. Grunnen til dette kan være flere, men i rapporten om LUMI nevnes at As kan involveres direkte i redoksreaksjoner. As kan reduseres til nøytral tilstand som $\text{As}(\text{OH})_3$, som kan diffundere ut i hypolimnion hvor det igjen kan oksideres og felles sammen med Fe/Mn-oksider. Anrikning av As ved

sedimentoverflaten skyldes da utelukkende endringer i belastningen. I figur 5.2.1 a observeres den høyeste konsentrasjonen av As å være i overflatesedimentet (0 – 9 cm). Grunnen til dette kan være at As lett bindes til og assosieres med organisk materiale. Dette er en teori som kan støttes med observasjoner gjort i LUMI rapporten hvor As er foreslått å kunne assosieres bedre til organisk materiale enn Fe (Rognerud et al., 1999). Overflatesedimentet i Kobberdammen ble imidlertid ikke funnet å være spesielt rikt på organisk materialer, men ble funnet å ha en god korrelasjon med As. Så til en viss grad kan dette indikere at As konsentrasjon kan være påvirket av organisk materiale. En forklaring på den relativt sett høye andelen av As i overflatesediment i Kobberdammen kan også skyldes forvitring av bergarter i nedslagsfeltet, samt mulige atmosfæriske avsetninger fra langtransporter forurensninger.

De fleste antropogene forurensninger som Cu, Hg, Pb, Mo, og Zn er ofte assosiert til partikulært materiale i en innsjø. Disse metallene kan sorberes til vannholdige partikler eller i organisk materiale, eller assosieres med Fe- og Mn-baserte partikler (Rognerud et al., 1999). Disse elementene inngår ikke direkte redoksreaksjoner, de blir adsorbent først til Fe/Mn-oksider, og deretter undergår de redoksreaksjoner (Rognerud et al., 1997b). Anrikelse av Cu, Pb og Zn i overflaten kan typisk skyldes langtransportert luftforurensning.

5.5.2 Korrelasjon mellom grunnstoff i sediment fra 0 – 103 cm

Korrelasjon beskriver sammenhengen mellom to variabler. Fra et kjemisk utgangspunkt kan sammenhengen mellom to elementer i en sedimentkjerne tolkes med hensyn til grunnstoffenes generelle egenskaper, og deres geokjemiske omsetning og mulig felles opphav fra berggrunn og mineralsammensetningen i nedslagsfeltet. I følge Tabell 2.9.1 over for tilstandsklasser for de angitte elementene, observeres at de fleste ligger godt innenfor klasse I eller II. Cu skiller seg noe ut ved at 5 av 6 prøvene ligger i klasse III i topplaget (0 – 7 cm). Når elementene foreligger i svært lave konsentrasjoner, ned mot deteksjonsgrensen, vil det være vanskeligere å påvise korrelasjoner da det relative standardavviket fort blir stort.

I korrelasjonstabell D1 i vedlegg D er graden av korrelasjon angitt med fargekoder; lys oransje for verdier med korrelasjonsfaktor 0,7 til 0,9, og mørk oransje for korrelasjonsfaktor $\geq 0,9$. Lys oransje betegnes som god korrelasjon, og mørk oransje betegnes som sterk korrelasjon. I tabellen observeres en signifikant sterk korrelasjon mellom V, Na, K, og Al ($R \geq 0,9$), og en god korrelasjon for Ca og Mg ($R \geq 0,7$). Hg har en sterk korrelasjon ($R \geq 0,9$)

med Mn, Cu og Pb. Moderat eller svak korrelasjon ($R < 0,7$) ble funnet for As, Sb, Mo og Si og andre metaller som ikke er tatt med i denne studien.

Sterk korrelasjon mellom elementene kan indikere like geokjemiske (og kjemiske) egenskaper, noe som kan stemme godt overens med resultatene i denne oppgaven. Na, K, Al, Ca og Mg i sedimentene antas i hovedsakelig å ha sitt opphav fra forvitrede bergarter rundt innsjøen. Hg korrelerer sterk med Mn, Cu og Pb, som kan skyldes de kjemiske egenskapene til Hg og Pb gjennom deres evne til å danne sterke humuskompleks. I tillegg er disse elementene flyktige og har lang residenstid i atmosfæren, og kan være tilført innsjøen fra atmosfæriske avsetninger.

5.6 Sedimentenes alder

Ut i fra teori om sedimenteringshastighet i lukkede skogområder antas det at sedimentet vokser med $1,2 \pm 0,5$ mm per år, og dette tilsvarer av 103 cm tilsvarer en avsetning på 600 – 1000 år, altså sedimentet kan gi informasjon tilbake et sted mellom 1000 - 1400 år.

Akkumulasjonssediment vil likevel være konstant innenfor hver innsjø over tid, og dermed kan man sammenligne og tolke metallkonsentrasjoner i en sedimentprofil, noe som ofte gir gode indikasjoner på relative endringer i atmosfæriske avsetninger (Rognerud et al., 1999).

Siden høyresiden av sedimentkjernen (104 – 172 cm) innebærer stor usikkerhet, er det valgt å ikke fokusere på denne delen av sedimentkjernen. Denne oppgaven tar utgangspunkt av den venstresiden sedimentkjernen fra 0 – 103 cm. Prøvene ble tatt i 2003, det vil si at tidsprofil teoretisk kan tilsvare å gå tilbake til rundt året i 1403, antatt 1,7 mm maks avsetning i Kobberdammen. Vannet i Kobberdammen kan i perioder være mer gruset, f.eks på grunn av snøsmelting og kraftig nedbør. Det vil si tilførsel av geologisk forvitring materialer kan ha en betydning gjennom høyere sedimenteringshastighet i deler av året. Teori om sedimenteringshastighet og konstant akkumuleringsmengde over tid har ikke tatt hensyn mulig inngrep eller endring i landskapet. Blant annet kan klimaendringene har skapt endring i landskaper gjennom tiden. I en er mer skogdekkende innsjø vil sedimentering av uorganisk materiale reduseres i forhold til når mer åpne områder.

Basert på resultatene av sedimentanalysene viser Pb-konsentrasjons endring gjennom profilen, og dette kan brukes til å detektere alderen på sedimentkjernens ulike sjikt med utgangspunkt i bruken av blybensin, da Pb gir en betydelig økning i atmosfæriske avsetninger

fra den industrielle revolusjon og fremover. Visse plasser har man også måtte ta hensyn til Pb-avsetninger fra gresk og romersk metallurgisk industri for ca. 2000 år siden (Rognerud et al., 1999), men det kan antas at disse kildene ikke ha påvirket Kobberdammen.

Sedimentoverflaten (0 – 9 cm) utgjør ca. 55 år tilbake, til ca. 1949, som vist på figuren 5.2.1 a, noe som kan stemme bra med observasjonene av Pb-konsentrasjonene funnet i sedimentkjernen. Når vi ser videre på metallprofilen, observeres det at de fleste metallkonsentrasjon øker rundt 40 cm, noe som vil representere ca. 200 til 300 år tilbake i tid om man legger den angitte sedimenteringshastigheten og Pb-konsentrasjon til grunn. Endringene i metallprofilen kan da gjenspeile ulik vannmengde i innsjøen. Dette kan forklares med nedbørsmengden og eventuelle tørkeperioder. Observasjonen kan muligens også knyttes til det man vet fra historiske kilder; nemlig at Kobberdammen ble demmet opp tidlig på 1600-tallet. Videre var det en episode der demningen ble ødelagt i år 1791, og igjen bygd opp tidlig på 1800-tallet med en høyere og bedre demning.

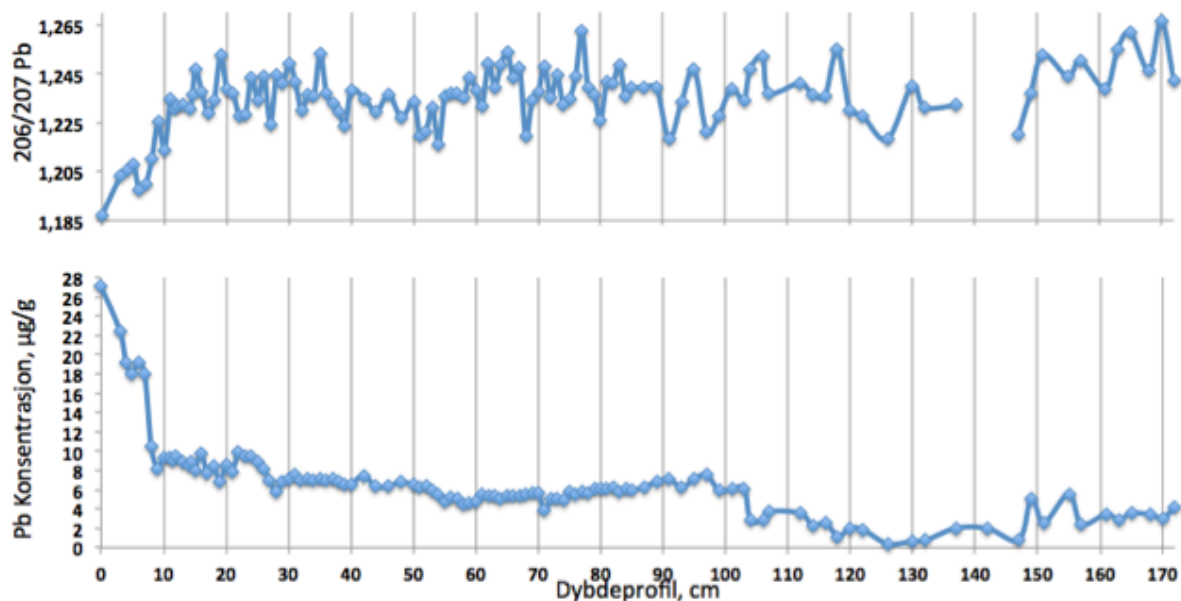
Når vi studerer metallprofilene til sedimentet, ser vi at de fleste elementene har en tydelig økning i konsentrasjon fra 39 cm til 38 cm. Endringene i metallprofilen kan ofte gjenspeile endringer i nedbørsmengden og temperaturvariasjoner som er mer langvarig og knyttet til klimavariasjoner. Om man benytter antatt sedimenteringshastighet som argumentert for tidligere, vil 38 cm representere 200 til 300 år tilbake i tid. Tidlig på 1800-tallet ble det bygd en høyere og bedre demningen i tilknytning til Kobberdammen, og dammen fikk større kapasitet og til å holde igjen vanntilførsel fra nedslagsfeltet. Det kan ha medført endringene som observeres i elementkonsentrasjonene ved dybden rundt 38 cm i sedimentet (figuren 5.1.1 og 5.2.1 a). Muligens var dammen tappet ned i forbindelse med dette arbeidet. Hvis man utfra teori antar en relativt stabil sedimenteringshastighet gjennom hele kjernens tidshorisont (Rognerud & Fjeld, 2001), vil dybden ved 80 cm tilsvare rundt 1600-tallet. I andre halvdel av 1600-tallet er det dokumentert at Kobberdammen for første gang ble etablert, dette for å skaffe vann til møllene i Ila. Den gangen var demningsmaterialene stein, torv og trevirke. Dammen ble påbygd i 1742, men våren 1791 klarte allikevel ikke Kobberdammen å motstå de stor vannmengde som kom som følge av snøsmelting og vårregn. Demning kollapset slik at en stor mengde vann og sediment flommet nedover dalen og til Trondheimsfjorden (Christensen et al., 2006).

Etter at dammen var ferdig gjenbygd tidlig på 1800-tallet, ble det også fylt på flere tusen tønner med vann. Dette kan ha ført til bevegelser og omblending i det opprinnelige topplaget av sedimentene. Eventuelt partrikkulært materiale som fantes i vannet som ble fylt på kan også ha lagt seg som et nytt toppsjikt. Dette vil eventuelt også kunne forklare endringene i elementkonsentrasjonene som observeres ved rundt 40 cm, og tilsvarende ved byggingen av dammen på 1600-tallet. En del bunnmateriale kan også ha blitt virvlet opp og fjernet under vårflommen i 1791.

For å minke usikkerhet rundt sedimentenes alder kunne det vært benyttet ulike dateringsmetoder. I teorien om sedimenteringshastighet og dateringsteknikker er det tatt for seg valg mellom ^{14}C -datering og Pb-isotop etter hvor gammelt materialet er. ^{14}C -datering gir mer nøyaktighet når materialet som studeres er eldre enn 500 år. Når materialet er yngre enn 500 år bør det benyttes av Pb-isotop. I denne studien ble det ikke gjennomført ^{14}C -datering, og om det skulle vært valgt ville det antagelig ha vært mest hensiktsmessig å ^{14}C -datere sedimentet i nederste sjikt av den øvre sedimentkjernen (f.eks rundt i 90 cm), for å sikre seg et så godt resultat som mulig. Siden Pb-isotop kan fungere som fingeravtrykk. Et fingeravtrykk og gi en indikasjon til kildene for Pb i sedimentet, får man et relativt godt estimat.

Introduksjonen av blybensin er ofte relativt enkelt å spore i denne typen prøvemateriale, og man kan også spore for eksempel europeisk gruvevirksomhet fra langt tilbake i tid (Rognerud et.al, 2008). I en vertikal analyse av innsjøsedimenter fra Kobberdammen ser vi at Pb-isotopsignaturen endrer seg over tid. Det kan observeres at Pb-isotopsignaturen er relativt lik fra 10 cm og nedover i sedimentet, men for de øverste 7 -8 cm sees en signifikant endring både i Pb-isotopsignatur og Pb-konsentrasjon (figur 5.6.1.1). Mengden av deponert Pb både fra atmosfæriske og geologiske kilder er ofte periodevise, og avhengig av vind og vær. En Pb-isotopsignatur kan gi et slags fingertrykk med informasjon om de ulike kildene som har bidratt til Pb-forurensningen i sedimentet. Den observerte konsentrasjonsprofilen for Pb ble diskutert i kapittel 5.3, og dette sammen med den observerte endringen i Pb-signaturen, stemmer godt overens med litteraturen der spesielt introduksjonen av blybensin antagelig kan spores. Basert på undersøkelser i Norge ligger den geologiske Pb-signaturen typisk mellom 1,21 til 1,74 (Steinnes et. al. 2005) mens Pb-signaturen i atmosfæriske Pb-forurensinger i Europa ligger mellom 1,13 til 1,14 (Bindler et. al., 2001). Dette betyr at en økning av atmosfærisk avsatt bly som inneholder blyforurensing fra alkyl-Pb tilsatt i bensin vil senke den observerte signaturen i sedimentet, noe som stemmer godt overens med resultatene i

denne oppgaven. Den laveste verdien for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signaturen befinner seg helt i toppskiktet i sedimentkjernen.



Figur 5.6.1 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signaturen og Pb-konsentrasjon i forhold til hele sedimentdybden

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signaturen fra Kobberdammen kan sammenlignes med Nasjonal innsjøundersøkelse (NI) (2004-2006). I NI ble innsjøsedimenter studert fra 3 ulike dybder, 0-0,5 cm, 0,5-1 cm og 35-55 cm som referanse. Ved sammenligning av overflatesediment fra NI 0-1 cm $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signatur (1,17) mot overflatesediment 0-5 cm fra Kobberdammen $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signatur (1,19-1,21) så observeres litt høyere signatur i Kobberdammens overflatesediment. Det kan skyldes geologiske forhold i Trondheim, og noe mindre bidrag av antropogent Pb. Trondheim ligger lengre fra kildeområdene for blant annet forbrenning av kull i Europa (Rognerud et al., 2008).

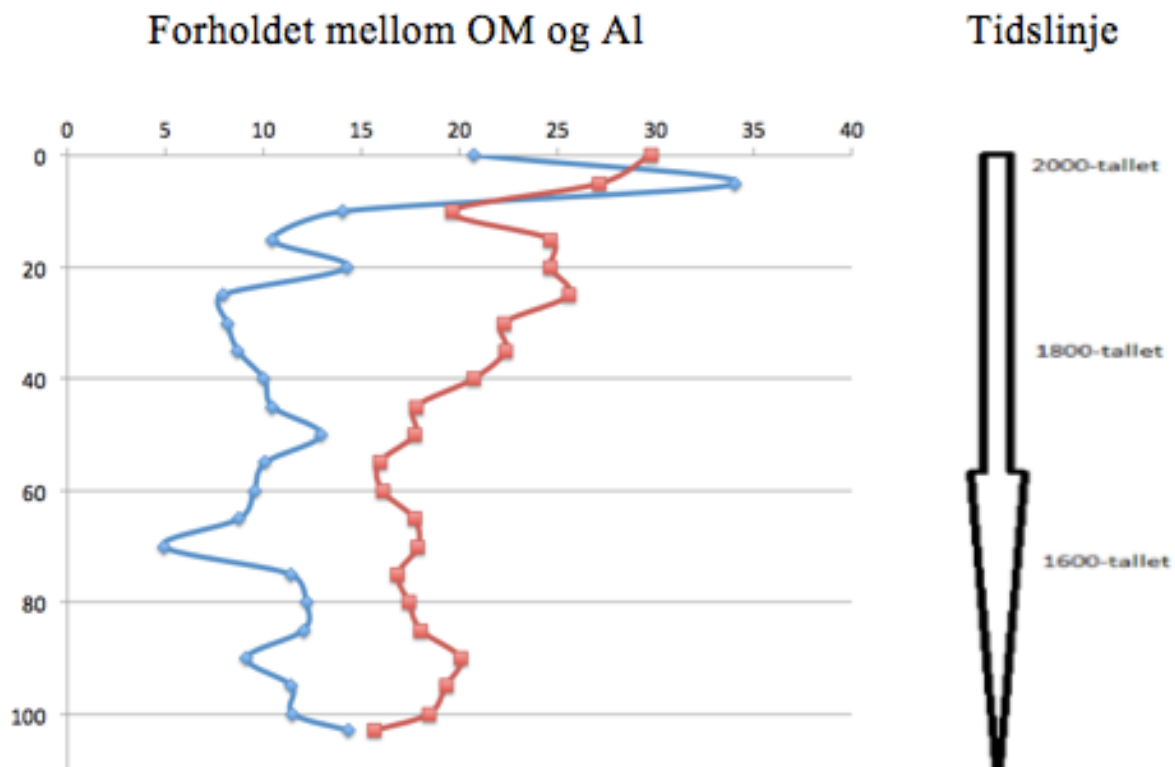
Sammenlignes referansesedimentene (35-55 cm) fra NI, observeres at $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signatur (median 1,25) er litt høyere enn sedimentene fra Kobberdammen (35-55cm, median 1,23). Den lavere signaturen fra Kobberdammen kan indikere antropogent tilført Pb fra europeiske og lokale kilder, og varierende geokjemisk Pb-avsetning i denne tidsperioden. På 1600-tallet var det gruvedrift og metallurgisk industridrift i Trondheim som også kan ha spilt en rolle. I Kobberdammen er $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -signaturene i området 1,20 til 1,27, og ingen av prøvene i Kobberdammen overstiger dette intervallet.

5.7 Klima

Innsjøsediment akkumuleres kronologisk, og representerer med dette et arkiv eller en tidsskapsel med informasjon om historiske hendelser og klimaforhold både lokalt og globalt.

Klimaendringer kan påvirke avsetningen av atmosfærisk materiale. Catalan (2013) trekker frem noen viktige poeng i at innsjøsediment fra kun et punkt ikke nødvendigvis kan representere hele innsjøen. Uansett vil en sedimentkjerne kunne gi et bilde og nyttig informasjon om eventuelle forurensinger og endringer i avsetningen som følge av klimaendringer. I denne studien har det vært undersøkt om klimaendringer kan gjenspeiles i sedimentene fra Kobberdammen.

Når innsjøsedimenter benyttes til studier av klimaendringer, er det viktig å ta hensyn til innsjøens plassering, geologien og vegetasjonen i området, samt eventuell landbruks- og industriaktivitet. Adrian, et al., (2009) poengterer at innsjøer som befinner seg i lukkede skogområder kan gjenspeile klimaendringer gjennom endringer i mengde organisk materiale, og i endringen av mengden mineraler ettersom bergartens forvitring i området avhenger av klima. Endringer i nedbørsmengde og forhold knyttet til nedbryting av organisk materiale og erosjon kan medføre til endringer i mengden næringsstoffer tilført vannforekomsten. I teorien under del 2.8 ble det beskrevet hvordan miljøet rundt innsjøer og livet i vannet kan påvirke av sedimenteringshastigheten og konsentrasjon av grunnstoffer. Organisk materiale brytes ofte ikke ned i innsjøsediment. Og dette skyldes anoksiske forhold. Dermed vil organisk materiale akkumuleres, og siden mengden tilført organisk materiale kan relateres til klima vil andelen i ulike sedimentlag kunne gi en indikasjon på de klimaforholdene som var gjeldene ved tidsperioden som tilsvarer dybden i sedimentet. I varme og fuktige perioder med mye nedbør vil det være gode betingelser for vekst i vegetasjonen både rundt og i vannet. I følge Ottesen et al. (1989) kan vegetasjon motvirke erosjon og forvitring. Dette kan også medføre økning i mengden organisk materiale og reduksjon i mengden uorganisk som avsettes i innsjøsedimentet. I en kald periode vil det være motsatt, da vil avsetningen av uorganisk materiale i området være dominerende, der avsetning av uorganisk materiale fra mineralene i området vil dominere. Dette vil kunne observeres i sedimentet som en relativ økning i uorganisk materiale i forhold til organiske materialer. Avsetning av uorganisk materiale skjer hovedsakelig gjennom nedbørsfeltene og i form av vinderosjon. Resultatene gitt i figur 5.7.1 kan reflektere disse antagelsene, der et plott mellom organisk materiale og uorganisk materiale (Al) som funksjon av sedimentdybden generelt sett viser motsatte trender ($R = -0,7$).



Figur 5.7.1 Forhold mellom %-andel organisk materiale i sediment (blå) og konsentrasjonen av Al (rød) i sedimentet som funksjon av dybde (0 – 103 cm) - med antatt tidslinje til høyre.

Observasjon av figur 5.7.1 viser at sedimentet generelt inneholder en lav andel av organisk materiale. OM og Al følger hver for seg ingen tydelig trend, men sett sammen et det relativt tydelig at de endres motsatt av hverandre. Når mengde organisk materiale øker, avtar mengde Al –og motsatt nedover i profilen. For organisk materiale observeres en større spredning fra 0 – 20 cm, kan skyldes at prøvene før glødetapsbestemmelse for prøvene tilhørende de fire øverste punktene ikke ble tørket ved 105°C før glødetapsanalyse. Tabellen 5.4.1 viser for øvrig en relativ gjennomgående lav vannprosent i den øvre sedimentkjernen (0-103 cm).

Resultatene av forholdet mellom organisk materiale og Al kan deles inn i fire grupper eller klimatyper «klimaforhold», en inspirasjon av Adrian, et al. (2009) og Ottesen et a., (1989):

1. Høyt organisk materiale med lav Al, indikerer varme og tørre perioder
2. Lavt organisk materiale med høy Al, indikerer kalde og fuktige perioder
3. Høyt organisk materiale og høy Al, indikerer varme og fuktige perioder
4. Lavt organisk materiale og lav Al, indikerer kalde og tørre perioder

Ved 103 (60 og 55 cm) cm observeres et forhold som svarer til klimatype 1. Deretter kan det se ut som det går mot kaldere og mer fuktig klima (type 2) ved 90 cm. Så observeres en mulig varmere periode med mindre nedbør ved 85 cm. Mellom 85 – 75 cm er det lite variasjon mellom de to variablene, men organisk materiale kan se ut til å ha en svak økning i denne delen med økende dybde (75 – 85 cm). Det er observert en avtagende mengde Al i dette området, noe som kan indikere at det i denne tidsperioden var et varmt og tørt klima. Ved ca. 70 cm observeres den største konsentrasjonen av Al, og samtidig den laveste andelen av organisk materiale, noe som indikerer at det i denne perioden kan ha vært et relativt kaldt klima med mer nedbør.

Fra 75 – 70 cm og 70 – 65 cm vises det markante endringer i mengde organisk materiale. Ved 65 cm kan sedimentet ifølge klimatypene angitt over kategoriseres som klimatype 3. Ved 50 – 45 cm og 35 – 30 cm observeres det også en større nedgang i organisk materiale, men kun en mindre endring i Al, noe som kan indikerer at i de aktuelle tiårene var et kaldere klima og lite nedbør (klimatype 4).

Fra 45 – 40 cm og 30 – 25 cm sees det kun mindre eller ingen endring i andelen organisk materiale, men konsentrasjonen til Al øker markant, noe som kan indikere mye nedbør i denne tidsperioden og klimatypekategori 2 opp til 25 cm. Ved dybde 20 cm ser man at sedimentet inneholder høyere andel av organisk materiale og avtagende Al, noe som indikerer et forholdsvis varmt klima og lite nedbør i denne tidsperioden. Øverst i sedimentet sees en lavere andel av organiske materialer og høy Al konsentrasjon (type 2).

Basert på resultatene kan det se ut til å være en mer markant klimaendring ved omtrent hver 20 cm. Hvis innsjøsedimentet akkumulerer med $1,7 \text{ mm/y}^{-1}$ og er stabilt eller konstant gjennom hele sedimentprofilen vil dette tilsvare ca. hvert 200 år. Funn under 60 cm representerer forhold tidligere enn 1700-tallet. Av figuren kan man se at det har vært to kortere kuldeperioder, hvor det har vært nedgang i organisk materiale. Litt mildere klima ble observert rundt år 1750 (ved 50 cm), og i årene fram mot slutten av 1800-tallet eller tidlig 1900-tallet (ved 25 cm), deretter var det en gradvis kaldere periode som varte i nesten 100 år. Denne perioden med lave mengder organiske materialer kan også skyldes økt menneskelig aktivitet eller endringer i dyreliv. Det har vært en økt bosetting i Bymarka gjennom de siste 200 årene, og endring i fauna er ikke unaturlig som følge av dette. Denne påstanden støttes av

Christensen & Sætre (2006) ettersom en vårfloem i 1791 etterlot store skader, en av årsakene til det skyldtes lite vegetasjon for å motstå vannfalltrykk. Fra 20 cm til toppen ser man en økning i andelen organisk materiale og Al, dette indikerer et mildere og fuktigere klima i nyere tid.

5.8 Diskusjon av metode

I denne oppgaven ble alle dataene behandlet i Microsoft Excel.

5.8.1 Signifikante siffer

Det er valgt å bruke 3 gjeldene siffer for resultatene i denne oppgaven. Noen sporelementer foreligger i så lave konsentrasjoner at de derfor i noe få tilfeller har vært gjort unntak for dette. Deteksjonsgrense for analyserte elementer ved ICP-MS er gitt i tabellen E i Vedlegg E.

5.8.2 Beregninger

Beregninger av korrelasjonsfaktor (R) for utvalgte grunnstoffer og organisk materiale i sedimentet, er for enkelte punkter basert på gjennomsnitt av flere punkter. Grunnen til dette er at ICP-MS analysene ble gjennomført for flere prøver (kortere avstand mellom prøveuttakene i sedimentkjerne) sammenlignet med prøveuttaket for glødetap. Gjennomsnitt ble regnet ut ved bruk av formel 9. For beregning av gjennomsnitt og R ble Microsoft Excel benyttet. Beregningen av glødetap var basert på formel 8.

Beregningen av R mellom grunnstoffer ble utført basert på formel 14. Korrelasjonstabeller inneholder 3 farger: sterk korrelasjon ($R \geq 0,9$) merket med mørk oransje, god korrelasjon merket ($R \geq 0,7$) med lys oransje, og ingen farger for moderate eller svak korrelasjon ($R < 0,7$).

5.8.3 Oppbevaring av sediment

Siden det var lite informasjon om prøvene, ble det valgt ut en sedimentkasse der materialet så mest mulig intakt og fullstendig ut (Figur 5.1.1). Denne sedimentprøven var delt i to kolonner, den ene delen var plassert i venstresiden av kassen med lengde 103 cm, og den andre kolonnen plassert ved siden til høyre for den første. Denne andre kolonnen hadde en total lengde på 70 cm. Det ble i utgangspunktet antatt at disse to kolonnene stammet fra én kjerne på tilsammen 172 cm. Etter analyser, og diskusjon av resultatene ble de imidlertid valgt å behandle de to kolonnene som separate kjerner, som nevnt i metodedelen. Det skiller derfor mellom øvre del 0 – 103 cm og nedre del 104 - 172 cm. Det gjøres oppmerksom på at

diskusjonen i hovedsak tar for seg den øvre delen, men det er knyttet enkelte kommentarer til den nedre delen.

Prøvene ble tatt sommeren 2003, de ble pakket godt inn i plasterfolie og lå vertikalt i sedimentkasser. Det er usikkert om prøvene ble utsatt for noe behandling etter prøvetakning, men ved utpakking av prøvene (sommeren 2016) ble de observert at prøvene var tørre og intakte. Måtene prøvene hadde vært oppbevart på har i stor grad hindret oksygentilgang, og ved utpakking ble det ikke visuelt observert noe bakterievekst eller soppdannelse i sedimentene. Krysskontaminering kan ikke uten videre utelukkes, dette fordi det er lite informasjon om historikken for oppbevaringen av prøvene i perioden mellom 2003 og 2016. Det eneste som er oppgitt er at prøvene har ligget på lager i frys- eller kjølerom i denne perioden. Etter utpakking eksponeres prøvene for oksygen og fuktighet, og i perioden mellom utpakking og analyse kan mikroorganismer og sopp ha blitt dannet. Dette kan medføre endring av metallkonsentrasjonene, men det er ikke antatt at dette har spilt noe stor rolle for denne oppgaven. Prøvene til ICP-MS ble tatt relativt korttid etter utpakking av prøvene. Flyktige forbindelser kan imidlertid lettere påvirkes. I denne oppgaven vil dette spesielt gjelde Hg, som gjennom redoksreaksjoner kan danne mer flyktige forbindelser eller flyktig elementært kvikksølv.

5.8.4 Forbehandling av prøvene før analyse med ICP-MS

Prøvene til ICP-MS ble frysetørket for å unngå i størst mulig grad endringer i elementsammensetningen som følge av prøveoppbevaringen (Whittemore, 2002). Maher (1982) har studert bruken av frysetørring i forbindelse med sporelementanalyse, og konkluderte med at metoden ikke nevneverdig påvirket prøven med unntak av noen endring i kromkonsentrasjonen (Maher, 1982). Flyktige forbindelser vil uansett være utsatt, og selv om frysetørring er regnet som en spesielt egnet tørketeknikk for sporelementanalyse kan det ikke utelukkes at noe Hg eller andre flyktige stoffer kan ha gått tapt under forbehandlingen og dekomponeringen (Litman, Finston & Williams, 1975).

Ved en misforståelse ble prøvene etter frysetørring fortynnet til $109,8 \pm 5$ g istedenfor $109,8 \pm 0,5$ g. Med dette ble det derfor introdusert en usikkerhet på rundt 5 % for alle prøvene. Videre ble en prøve ved en feil veid inn i dobbelt mengde etter dekomponering. Denne prøven ble fjernet fra resultatene. For prøvene i sjiktet fra 157 – 172 cm ble det tilsatt 6 mL 50 % v/v

HNO₃ istedenfor 9 mL 50 % v/v HNO₃. Dette gjelder imidlertid den nedre delen av sedimentet, som ikke er diskutert spesielt i denne oppgaven.

5.8.5 Andre feilkilder ved analyse

I analytisk analyser er det vanskelig å unngå helt feilfritt, men en god forhåndsregler kan tas for å redusere feilene. Oppståtte feil er av de tre typene nevnt i avsnitt 4.3.4. Spesielt nevnes muligheten for systematisk feil for Si konsentrasjonen som er diskutert tidligere i oppgaven. Siden det ble brukt salpetersyre (HNO₃) under dekomponering, vil ikke alt Si løses. Dette gir derfor en underestimering av Si for alle prøvene.

6 Avslutning

6.1 Konklusjon

Denne oppgaven hadde som mål å avdekke hvilken betydning klimaendringer har for konsentrasjon av naturlige organiske materialer og uorganiske materialer i Kobberdammen i Trondheim. Dette ble påvist gjennom analyse av bunnsedimenter fra ulike dybde i innsjøen. Noe av hovedfokuset lå på hvordan langtransporterte sporelementer ble avsatt i innsjøsedimentene. Ut fra resultatene kan det konkluderes med at Kobberdammen i Trondheim generelt sett er lite forurenset, men med noen moderate forurensninger i overflatesedimentene (0-9 cm). I følge resultatene fra sedimentanalysene kan man se en endret Pb-konsentrasjon med høyere verdier i overflatesedimentene, hvilket kan vitne om en økning i atmosfæriske avsetninger fra andre verdenskrig og fremover. Dette kan skyldes økt forurensning etter midten av 1900-tallet som en følge av økt energiforbruk, industriell aktivitet og menneskelig aktivitet som trafikk.

Resultatene kan også indikere at klimaendringer har vært med på å påvirke konsentrasjonen av naturlige organiske materialer og uorganiske materialer i sedimentet. Her kan Kobberdammens beliggenhet i et skogsbekledd område med vanntilførsel fra nedbør og snøsmelting bære preg av klimaendringer. Klimaendringer er med på å endre vegetasjon i område rundt Kobberdammen og nedbørsforhold, hvilket igjen endrer innsjøens innhold av naturlige organiske materialer og uorganiske materialer.

Avslutningsvis poengteres det at oppgaven baserer seg på flere enkeltprøver av en sedimentkjerne. Dette gjør at det vil være vanskelig å si noe generelt og allment om hvordan klimaendringer er med på å påvirke konsentrasjonen av naturlige organiske materialer og uorganiske materialer enn i selve Kobberdammen hvor studiet fant sted. Det er også rom for at prøvene i selve Kobberdammen kan vise misforhold eller ikke gi et nøyaktig og helhetlig bilde. Likevel kan man trekke slutningen om at klimaendringer kommer til syne gjennom prøvene analysert fra Kobberdammen.

6.2 Videre arbeid

Videre arbeid i denne oppgaven kunne være å gjennomføre ^{14}C -datering av sedimentene for mer nøyaktig å kunne tidsbestemme prøvene fra de ulike dybdene i sedimentkjernene. Det ville også kunne gi mer nøyaktig informasjon om sedimenteringshastigheten og dermed klimaendringer. Det kunne vært interessant å analysere flere av sedimentene i Kobberdammen, og sammenligne det med andre sedimenter fra samme innsjø. Dette ville gitt et bedre statistisk grunnlag for å konkludere i forhold til de observerte trendene.

I denne oppgaven ble de brukt salpetersyre (HNO_3) i dekomponering, dermed ble ikke alt Si løst opp. Si er en hovedbestanddel i berggrunnen, resultatene av Si vil mest sannsynlig være mye høyere enn det som ble funnet. For å løse totalt Si i mineraler, kan man bruke flussyre (HF) i dekomponering (Alloway, 1995). Det ville derfor vært interessant i et eventuelt videre arbeide å bruke HF i dekomponeringen. Dette ville gi bedre geologisk informasjon, og bedre grunnlag for vurdering av mulige klimaendringer.

7 Litteraturliste

- Allen, H. E. (1993). The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *Science of The Total Environment*, 134, Supplement 1(0), 23-25.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soil*. Glasgow: Blackie
- Andersen, J. R., Bratli, J. L., Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., . . . Aanes, K. J. (1997). klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann. 31.
- Blais, J. M., Rosen, M. R. & Smol, J. P. (2015). *Environmental Contaminants Using natural archives to track sources and long-term trends of pollution* (Vol. 18). USA: Springer Science + Business Media Dordrecht.
- Bryhni, I. (2009). *Kambrosilur*. Hentet fra <https://snl.no/kambrosilur>
- Catalan, J. (2013). Tracking Long-Range Atmospheric Transport of Trace Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Organohalogen Compounds Using Lake Sediments of Mountain Regions. I B. J. Davidson (Red.), *Heavy Metals in Soils*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Christensen, P. R., Sandnes, J. & Sætre, O. (2006). *Fra takmark til byens grønne lunge* Trondheim: Tapir akademisk.
- Davidson, C. M. (2013). Methods for the Determination of Heavy Metals and Metalloids in Soils. I B. J. Davidson (Red.), *Heavy Metals in Soils*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- Dinescu, L. C., Steinnes, E., Dului, O. G., Ciortea, C., Sjobakk, T. E., Dumitriu, D. E., . . . Haralambie, M. (2004). Distribution of some major and trace elements in Danube Delta lacustrine sediments and soil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262(2), 345-354. doi: 10.1023/b:jrcn.0000046763.54750.32
- forureningsoveråking, s. p. f. (2004). Overvåking av langtransporterte forurensninger 2003 Sammendragsrapport (Vol. TA-2034).
- Håkonson, L. & Jansson, M. (1983). *Principles of Lake sedimentology*. Germany.
- Hibbert, D. B. & Gooding, J. J. (2005). *Data Analysis for chemistry: An introductory Guide for Students and Laboratory Scientists*: Oxford University Press (US).
- Litman, R., Finston, H. L. & Williams, E. T. (1975). Evaluation of sample pretreatments for mercury determination. *analyt. Chem.*, 47, 2364-2369.
- Maher, W. A. (1982). AN INVESTIGATION OF TRACE ELEMENT LOSSES DURING LYOPHILIZATION OF MARINE BIOLOGICAL SAMPLES. *The Science of the Total Environment*, 26, 173-181.
- Manahan, S. E. (2010). *Environmental Chemistry* (9. utg.). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Markert, B. (2008). *Environmental Sampling for Trace Analysis*: John Wiley & Sons.
- Mikkelsen, Ø. (2014). [ICP-MS].
- Mikkelsen, Ø. (2015). [Statistikk].
- Milestone, p. t. (u.å). *UltraCLAVE*. Hentet 14.09 2016 fra <http://www.milestonesci.com/ultraclave.html>
- Miljødirektoratet. (2016). *Tungmetaller i innsjøer*. Hentet 22.12. 2016 fra <http://www.miljostatus.no/tema/ferskvann/miljogifter-i-ferskvann/tungmetaller-i-innsjoer/>
- Molvær, J. (1999). Likestrømskabel mellom Sør-Norge og Kontinentet. Undersøkelse av strømforhold i Budalsvika, Vollesfjorden og Grunnevik, Flekkefjord kommune (s. 34).
- Montaser, A. (1998). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*. USA.

- Norsk Standard. (2012). Slam, behandlet organisk avfall, jord og avfall Bestemmelse av glødetap.
- Ottesen, R. T., Bogen, J., Bølviken, B. & Volden, T. (1989). Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, 32, 257-277.
- Outridge, P. M. & Wang, F. (2015a). The Stability of Metal Profiles in Freshwater and Marine Sediments. I J. P. Smol, J. M. Blais & M. R. Rosen (Red.), *Environmental Contaminants Using Natural Archives to Track Sources and Long-Term Trends of Pollution* (Vol. 18, s. 35-60): Springer Netherlands.
- Outridge, P. M. & Wang, F. (2015b). The Stability of Metal Profiles in Freshwater and Marine Sediment. I J. M. Blais, M. R. Rosen & J. P. Smol (Red.), *Environmental Contaminants* (Vol. 18, s. 35-61). Queen's University Dept. Biology, Kingston, Ontario, Canada: Developments in Paleoenvironmental Research.
- PerkinElmer, I. (2004). Ten 30-Minute Guide to ICP-MS. 8.
- Pipkin, B., Trent, D. D., Hazlett, R. & Bierman, P. (2014). *Geology and the Environment* (7. utg.). Canada: Brooks Cole.
- Reimann, C., Flem, B., Arnoldussen, A., Englmaier, P. & Finne, T. E. (2008). Comment on "The biosher: A homogeniser of Pb-isotope signals". *Applied Geochemistry* 23, 2519-2526.
- Reite, A. J., Sveian, H. & Erichsen, E. (1999). Trondheim fra istid til nåtid - landskapshistorie og løsmasser. *Norges geologiske undersøkelse, Gråsteinen* 5, 1-39.
- Rognerud, S. & Fjeld, E. (2001). Trace Element Contamination of Norwegian Lake Sediments. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 30(1), 11-19. doi: 10.1579/0044-7447-30.1.11
- Rognerud, S., Fjeld, E. & Løvik, J. (1999). Landsomfattende undersøkelse av metaller i innsjøsedimenter: Norsk institutt for vannforskning.
- Rognerud, S., Fjeld, E., Løvik, J. E. & Skotvold, T. (1997a). Miljøgifter i innsjøsedimenter, Delrapport 2. Tungmetall og andre sporelementer (s. 1- 42).
- Rognerud, S., Fjeld, E., Løvik, J. E. & Skotvold, T. (1997b). Regional undersøkelse av miljøgifter i innsjøsedimenter *Tungmetall og andre sporelementer* (s. 44). NIVA.
- Rognerud, S., Fjeld, E., Skjelkvåle, B. L., Christensen, G. & Røyset, O. (2008). Nasjonal innsjøundersøkelse 2004-2006, del 2: Sedimenter. Forurensning av metaller, PAH og PCB *National lake survey*. Norsk institutt for vannforskning.
- Rognerud, S., Skotvold, T., Fjeld, E., Norton, S. A. & Hobæk, A. (1998). Concentrations of trace elements in recent and preindustrial sediments from Norwegian and Russian Arctic lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55, 1512-1523.
- Schnurrenberger, D., Russell, J. & Kelts, K. (2003). Classification of lacustrine sediments based on sedimentary components. *Paleolimnology* 29, 141-154.
- Skjelkvåle, B. L., Henriksen, A., Faafeng, B., Fjeld, E., Traaen, T., Lien, L., . . . Buan, K. A. (1996). Regional innsjøundersøkelse 1995. En vannkjemisk undersøkelse av 1500 norske innsjøer *Overvåking av langtransportert forurenset luft og nedbør*. Oslo.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8. utg.). Belmont, CA: Brooks/Cole.

- Steinnes, E., Åberg, G. & Hjelmseth, H. (2005). Atmospheric deposition of lead in Norway: spatial and temporal variation in isotopic composition. *Science of the Total Environment*, 336, 105-117.
- Stumm, W. & Moragn, J. J. (1995). *Aquatic chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters* (3. utg.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- Thomas, R. (2013). *Practical Guide to ICP-MS: A tutorial For Beginners*. CRC Press.
- Whittemore, R. C. (2002). Handbook on sediment quality: a special publication.
- Young, S. D. (2013). Chemistry of Heavy Metals and Soils. I B. J. Alloway (Red.), *Heavy Metals in Soils*: Springer Netherlands.

Vedlegg A Visuelle beskrivelse av sediment før analyser

Tabell A: Oversikt over sediment profil

Dybden, cm	Fargen	Tekstur	Beskrive
0 – 5	Lysbrun og grå	Silt, leir, finkornete	Høyere konsentrasjon av plante – og makro-rester. Tørr jord
5 – 46	lyse-gulbrun	Silt, sand	37cm-39cm inneholder tre stubben. Inneholder høy plante-og makro-rester. Veldig tørr jord
46 – 86	lysbrun	Silt, sand, litt grovere finkornete	Mindre høy plante –og makro-rester. Fuktig jord
86 - 101	Lyse-gulbrun	Silt, sand, finkornete	Lite plante –og makro-rester. Relativ fuktig jord
101 - 118	Lysbrun og grå	Silt, sand, grus(stein)	Litt mer konsentrasjon av plante – og makro-rester. Relativ tørr jord
118 – 135	mørkebrun	Silt, sand, grus(stein)	Relativ høy konsentrasjon av plante – og makro-rester. Relativ fuktig jord
135 – 150	Svartbrun	Ser nesten bare planterester	Veldig høy konsentrasjon av plante – og makro-rester. Veldig fuktig jord
150 – 163	mørkegrå	Silt, leir	Lite konsentrasjon av plante – og makro-rester. Relativ fuktig jord.
163 - 172	mørkelysgrå	Grovere korn, består av sand, silt, grus	Lite plante –og makro-rester. Fuktig jord

Vedlegg B Utregninger av vannprosent og organisk materiale

Tabell B: Vannprosent og andel av organisk materiale tabell gjennom fra 0 – 172 cm

Sediment dybde, cm	Digel, g	Digel med prøve, g	Digel glødet prøve, g	Etter vanntap, g	Prøvevekt, g	Prøvevekt etter tørket, g	Vann mengden, g	Vannprosent, %	Organisk materiale, g	Uorganisk rest, g	Organisk materiale i %
Formel	m(a)	m(b)	m(c)	m(d)	m(b)-m(a) =m(e)	m(d)-m(a) =m(f)	m(e)-m(f) =m(g)	$\frac{m(g)}{m(e)} \times 100$	m(f)-m(h) =m(i)	m(d)-m(c) =m(h)	$\frac{m(i)}{m(e)} \times 100$
0	24,34	25,23	25,05		0,8934				0,1849	0,7085	20,70
5	24,09	25,03	24,71		0,9395				0,3199	0,6196	34,05
10	23,88	24,46	24,38		0,5792				0,0815	0,4977	14,07
15	24,21	25,11	25,01		0,8925				0,0929	0,7996	10,41
20	23,44	24,23	24,10	24,21	0,7918	0,7706	0,0212	2,677	0,1099	0,6607	14,26
25	23,80	24,43	24,37	24,42	0,6256	0,6157	0,0099	1,582	0,0487	0,567	7,910
30	24,93	25,73	25,65	25,72	0,8024	0,7896	0,0128	1,595	0,0644	0,7252	8,156
35	24,83	25,53	25,46	25,52	0,696	0,6814	0,0146	2,098	0,0593	0,6221	8,703
40	23,57	24,31	24,22	24,30	0,7491	0,7254	0,0237	3,164	0,0727	0,6527	10,02
45	25,18	26,09	25,95	26,04	0,9076	0,8594	0,0482	5,311	0,0899	0,7695	10,46
50	22,27	23,11	22,87	22,96	0,8428	0,6926	0,1502	17,82	0,0897	0,6029	12,95
55	24,17	25,12	24,94	25,02	0,9565	0,8567	0,0998	10,43	0,0865	0,7702	10,10
60	24,02	24,92	24,76	24,84	0,8985	0,8204	0,0781	8,692	0,0781	0,7423	9,520
65	23,99	24,75	24,66	24,72	0,7578	0,729	0,0288	3,800	0,064	0,665	8,779
70	24,32	25,34	25,27	25,32	1,0116	0,9983	0,0133	1,315	0,049	0,9493	4,908

75	24,08	24,93	24,82	24,91	0,849	0,8302	0,0188	2,214	0,0944	0,7358	11,37
80	22,69	23,44	23,34	23,42	0,7458	0,7306	0,0152	2,038	0,0889	0,6417	12,17
85	24,19	24,99	24,88	24,98	0,8055	0,7917	0,0138	1,713	0,0954	0,6963	12,05
90	23,03	24,06	23,95	24,05	1,028	1,0144	0,0136	1,323	0,0927	0,9217	9,138
95	26,23	27,25	27,12	27,23	1,0179	1,0025	0,0154	1,513	0,1145	0,888	11,42
100	23,99	24,93	24,80	24,91	0,937	0,9156	0,0214	2,284	0,1053	0,8103	11,50
103	24,83	25,85	25,69	25,83	1,0201	0,9952	0,0249	2,441	0,1429	0,8523	14,36
105	23,81	24,79	24,57	24,74	0,9841	0,9289	0,0552	5,609	0,1664	0,7625	17,91
110	22,27	23,21	23,02	23,18	0,9423	0,9098	0,0325	3,449	0,1587	0,7511	17,44
115	24,93	25,93	25,65	25,87	1,0008	0,942	0,0588	5,875	0,2189	0,7231	23,24
120	24,08	25,09	24,84	25,00	1,0032	0,9206	0,0826	8,234	0,1625	0,7581	17,65
125	24,02	25,10	24,51	24,76	1,078	0,7417	0,3363	31,20	0,257	0,4847	34,65
130	23,57	24,41	23,70	23,84	0,8458	0,2736	0,5722	67,65	0,1361	0,1375	49,74
135	23,44	24,42	23,56	23,73	0,9803	0,2875	0,6928	70,67	0,1748	0,1127	60,8
140	23,88	24,77	23,99	24,18	0,8891	0,2992	0,5899	66,35	0,1949	0,1043	65,14
145	24,22	25,40	24,41	24,63	1,1829	0,41	0,7729	65,34	0,2163	0,1937	52,76
155	25,18	26,26	25,75	25,82	1,0786	0,6386	0,44	40,79	0,0692	0,5694	10,84
160	24,09	25,03	24,69	24,75	0,9341	0,6565	0,2776	29,72	0,0579	0,5986	8,819
165	24,34	25,35	25,21	25,28	1,0088	0,9459	0,0629	6,235	0,0697	0,8762	7,369
170	24,32	25,42	25,35	25,40	1,1001	1,072	0,0281	2,554	0,0481	1,0239	4,487

Vedlegg C Konsentrasjon av hovedelementene fra 0 – 103 cm

Tabell C: Konsentrasjon av Fe, Al, Na, K, Si, Ca, Mg og Mn

Kolonne1	Fe	Al	Na	K	Si	Ca	Mg	Mn
	36587	29744	557,560	4670,8	2055,2	8254,2	8270,1	1018,3
	29778	29841	582,35	4777,1	2429,6	8437,1	8345,2	736,66
	27855	26694	503,68	3840,3	2013,5	8630,5	7241,5	833,94
	23662	24854	473,68	3510,6	2732,0	8287,4	6277,1	748,80
	19538	20401	349,08	2251,0	3384,8	6772,2	3822,1	942,96
	28046	22082	409,89	2688,8	2044,9	7471,0	5484,1	1085,3
	19531	19160	371,74	2515,0	3002,8	7795,3	5303,2	585,47
	15972	16594	283,21	2734,0	2478,7	5824,6	5253,0	421,64
	15382	19851	361,58	2810,7	2786,4	7144,7	5453,7	339,7
	15551	22493	370,78	3372,0	3057,3	6959,3	5998,3	325,02
	17548	25068	413,26	3591,0	28945	7382,5	6507,8	311,41
	18160	26280	423,92	3908,6	3204,3	7405,5	7024,7	322,18
	17726	26203	421,63	3618,1	2561,7	7761,1	7264,8	322,44
	17718	24329	408,79	3505,7	2591,6	7153,3	6921,8	307,37
	19436	26288	445,45	3890,0	2807,4	7457,3	7797,4	308,06
	14999	21796	418,60	2892,6	3383,9	8300,0	5850,9	319,44
	16569	26233	473,51	4149,0	3345,7	7297,1	6956,9	296,60
	17613	24218	426,29	3497,3	2905,2	7534,7	7240,8	293,14
	18051	26062	478,50	3981,6	3198,4	7339,5	7512,2	296,7
	17019	22456	386,58	3067,2	2592,3	6806,5	7160,0	292,24
	18223	24182	399,23	3321,1	2841,1	7131,5	7076,4	340,23
	17029	23572	398,25	3308,5	3040,4	6799,3	6815,0	274,140
	16581	26283	413,35	3553,6	2871,3	6273,8	6405,1	293,10
	18035	25760	410,58	3454,7	2896,5	6839,3	6705,0	343,29
	18430	26478	400,42	3397,4	2820,0	6628,0	6691,8	336,92
	16628	25665	395,42	3439,1	2368,8	6674,0	6628,4	317,66
	15847	23539	395,47	32923,0	2458,5	7265,9	6600,6	293,17
	15439	21374	337,69	2744,4	2021,4	6824,7	6273,0	272,83
	15870	20458	332,97	2597,2	2192,8	6593,5	6436,3	266,71
	17842	21721	344,75	2764,7	2148,0	6771,5	6441,9	330,10
	19317	24194	400,69	3408,1	3414,8	7695,6	7104,4	320,73
	16828	22375	363,60	2917,4	2604,9	6646,7	6470,6	329,53
	17504	22488	364,54	3004,3	3077,2	6665,3	6756,1	270,39
	18062	21697	343,44	2888,0	2415,0	6774,4	6607,3	298,08
	18035	22685	373,18	3014,3	3098,0	6717,5	6741,0	312,02
	17246	22523	365,62	3021,5	2975,0	6823,7	6528,1	269,08
	17210	22797	378,59	3114,0	2514,2	6637,4	6538,7	275,66
	17329	22302	345,44	3051,2	2740,6	6305,8	6303,8	277,76

	17954	23043	420,61	3405,8	3082,0	6962,1	6779,6	275,17
	15061	17634	320,71	2593,5	3141,4	5399,6	5224,7	314,85
	14435	17684	321,70	2610,3	2911,1	5369,3	5474,4	247,08
	15218	18146	338,25	2527,8	3314,2	5541,5	5104,0	268,7
	13855	17383	313,90	2546,8	3004,2	5182,4	5015,1	217,85
	12957	17051	300,62	2344,4	2619,0	5033,1	4981,1	216,35
	13779	18021	319,95	2553,5	2986,2	5165,0	4911,5	231,78
	13548	18105	322,16	2604,4	2784,0	4930,9	5329,8	209,71
	12296	16996	335,37	2587,0	3105,5	5042,9	4577,8	218,31
	12164	16510	351,02	2578,3	2764,8	5051,1	4553,2	211,22
	12454	16113	318,50	2513,0	2236,1	4901,7	4658,5	200,64
	10782	14800	290,70	2171,1	2841,8	4251,7	4002,5	188,83
	11360	15170	311,12	2366,3	2940,2	4973,0	4680,6	184,67
	12352	15705	315,01	2496,8	2548,6	5389,3	4998,3	199,35
	12146	15707	283,99	2443,2	2663,5	4991,9	4588,0	200,57
	12932	16136	288,29	2363,7	3010,7	5388,4	5260,4	183,91
	13532	16320	294,478	2276,2	2525,4	5511,2	5653,2	218,55
	13422	16444	306,76	2430,1	2630,7	5194,8	4953,5	211,39
	14929	17378	324,48	2572,7	3377,1	5614,3	5346,6	227,55
	14633	17684	332,61	2641,4	3277,2	5517,9	5284,0	244,92
	14376	16858	297,77	2468,5	2682,3	5183,4	5206,1	222,02
	14612	18133	295,07	2333,0	2090,8	6008,5	5407,2	229,79
	14957	18340	293,22	2407,7	2460,6	5756,1	5790,5	241,02
	14955	17999	302,49	2381,7	2859,0	5979,8	5643,5	238,31
	16531	18158	296,85	2624,0	3039,4	6106,0	6133,4	238,75
	16440	17876	286,62	2398,4	2567,8	5671,0	5780,1	251,76
	15636	17988	294,22	2508,3	2767,2	5533,4	5561,1	233,90
	14253	17443	297,18	2305,6	2977,8	5594,9	5014,9	206,24
	15186	16322	318,40	2381,7	2648,1	6638,5	6063,5	236,04
	15332	16941	298,75	2475,6	3187,1	6266,8	5818,7	240,26
	14085	17083	318,95	2415,1	3403,4	5588,4	5102,7	216,33
	14956	16989	306,32	2389,1	3226,4	5920,9	5205,7	257,34
	13817	16998	287,93	2180,4	2935,9	5391,8	4620,4	206,86
	14035	17150	288,13	2328,0	2309,9	5507,5	4724,9	212,37
	14178	16905	303,64	2375,6	2505,1	5471,3	4835,0	195,14
	14393	17227	316,83	2465,0	3211,3	5441,1	4882,3	189,45
	14644	17636	290,59	2573,5	3088,6	5337,5	4861,9	227,94
	14922	18069	316,51	2662,8	3188,0	5519,	4951,2	196,66
	15460	18324	325,65	2703,9	3057,8	5237,7	5048,0	187,92
	14814	17884	329,81	2688,9	3338,3	5282,4	4868,2	191,65
	14435	17420	317,35	2618,1	3169,0	5316,1	4766,9	182,62
	14738	18169	332,11	2758,9	3111,0	5507,1	5010,8	189,55
	15052	18358	328,792	2749,0	3426,0	5531,8	5059,6	184,52
	15683	18749	331,56	2853,9	3014,0	5586,6	5349,0	196,02

	18408	20584	371,85	3235,1	2544,7	5795,2	6313,0	229,62
	18566	20763	370,15	31689,0	3323,6	5943,5	6077,6	217,05
	15960	19205	345,24	2755,9	2461,0	6428,7	5696,2	215,10
	16351	19397	347,22	3003,1	2776,8	5739,3	5598,7	220,18
	16005	18425	350,89	3009,1	2565,7	5800,4	5634,5	236,64
	15301	18024	343,67	2771,6	2601,9	5944,4	5575,8	202,20
	16721	18857	370,74	2939,2	2965,0	5998,5	5808,5	203,26
	12185	15640	321,69	2469,9	2877,3	5408,4	4307,6	155,60
Gjennomsnitt=	16389	20185	354,78	2884,3	2823,5	6221,5	5810,0	298,36
standardavvik	3815,8	3663,9	60,26	543,00	364,1	972,5	956,8	175,04
RSD%	23,283	18,151	16,985	18,8260	12,90	15,631	16,467	58,667

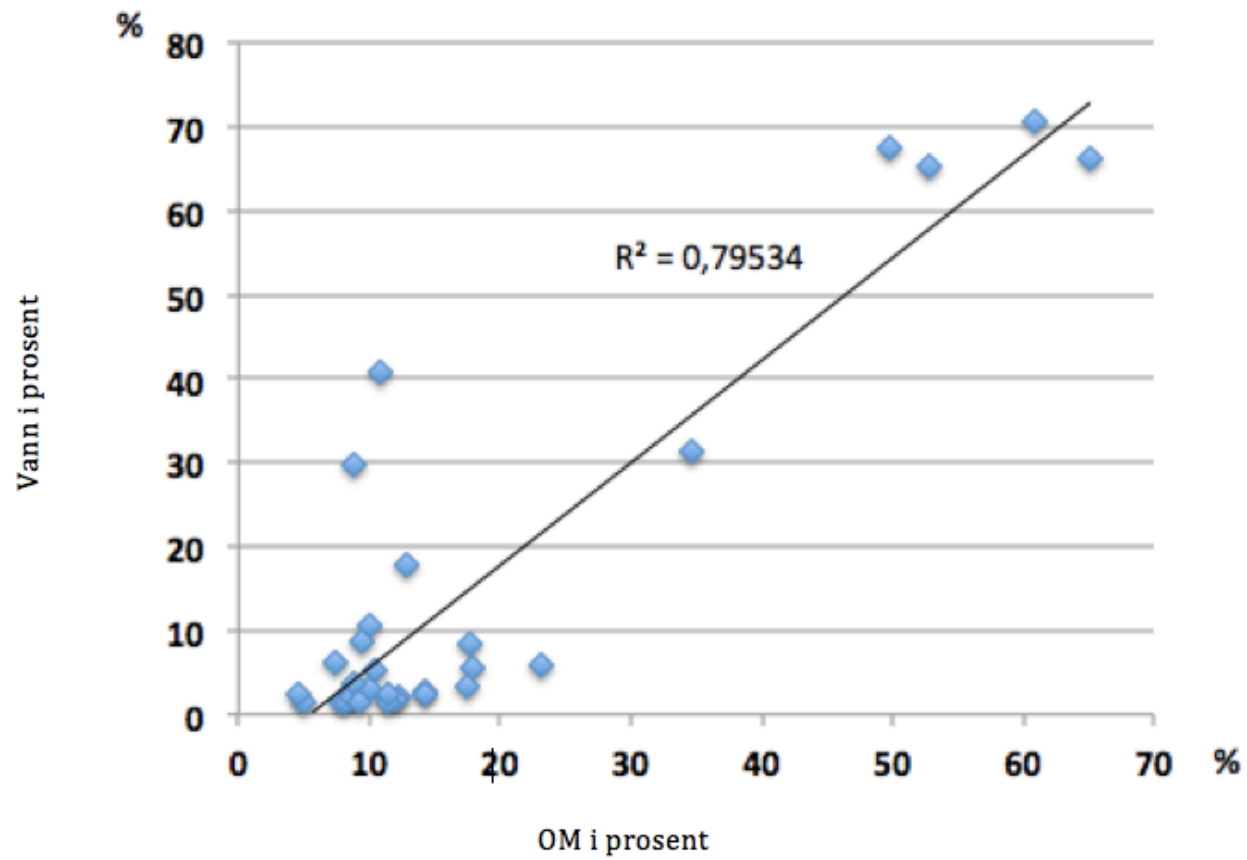
Vedlegg D Korrelasjon

Tabell D1: Korrelasjonskoeffisienter for elementene fra 0-103 cms dybden sedimentprofilen

	Mn	Fe	As	Cu	Cr	Bi	Hg	Mo	Pb	Sb	Se	Zn	V	Na	K	Si	Al	Ca	Mg	S
Mn	1																			
Fe	0,86	1																		
As	0,57	0,62	1																	
Cu	0,87	0,66	0,53	1																
Cr	0,26	0,55	0,16	0,15	1															
Bi	0,69	0,76	0,57	0,70	0,59	1														
Hg	0,92	0,78	0,64	0,93	0,23	0,79	1													
Mo	0,40	0,38	0,59	0,49	0,06	0,53	0,49	1												
Pb	0,93	0,89	0,68	0,85	0,37	0,83	0,96	0,46	1											
Sb	0,57	0,52	0,59	0,49	0,05	0,37	0,56	0,38	0,56	1										
Se	0,74	0,68	0,63	0,81	0,35	0,88	0,85	0,58	0,83	0,50	1									
Zn	0,68	0,76	0,58	0,51	0,27	0,43	0,63	0,28	0,72	0,48	0,45	1								
V	0,54	0,78	0,46	0,44	0,80	0,86	0,56	0,35	0,69	0,27	0,66	0,42	1							
Na	0,62	0,80	0,41	0,54	0,71	0,85	0,67	0,25	0,77	0,25	0,68	0,46	0,91	1						
K	0,44	0,71	0,34	0,38	0,76	0,81	0,51	0,22	0,64	0,18	0,58	0,38	0,92	0,94	1					
Si	-0,30	-0,30	-0,13	-0,08	-0,09	-0,11	-0,18	0,09	-0,26	0,01	-0,06	-0,19	-0,15	-0,11	-0,09	1				
Al	0,53	0,74	0,35	0,47	0,83	0,87	0,55	0,29	0,66	0,20	0,66	0,36	0,97	0,91	0,92	-0,15	1			
Ca	0,65	0,76	0,25	0,55	0,73	0,73	0,57	0,19	0,67	0,20	0,56	0,40	0,83	0,84	0,75	-0,18	0,85	1		
Mg	0,34	0,67	0,12	0,18	0,87	0,61	0,28	0,19	0,45	0,05	0,33	0,34	0,86	0,80	0,86	-0,23	0,89	0,80	1	
S	0,74	0,47	0,56	0,93	-0,10	0,55	0,87	0,49	0,74	0,48	0,74	0,42	0,21	0,35	0,17	-0,003	0,21	0,29	-0,11	1

Tabell D2, Korrelasjonskoeffisienter for elementene gjennom hele dybden av sedimentprofilen

	Mn	Fe	As	Cu	Cr	Bi	Hg	Mo	Pb	Sb	Se	Zn	V	Na	K	Si	Al	Ca	Mg
Mn	1																		
Fe	0,698	1																	
As	0,593	0,355	1																
Cu	0,625	0,592	0,215	1															
Cr	0,440	0,424	0,562	-0,056	1														
Bi	0,679	0,413	0,813	0,316	0,699	1													
Hg	0,909	0,508	0,693	0,676	0,374	0,788	1												
Mo	-0,017	0,487	-0,091	0,489	-0,136	-0,144	-0,054	1											
Pb	0,904	0,627	0,771	0,585	0,523	0,856	0,950	-0,027	1										
Sb	0,474	0,311	0,351	0,435	-0,050	0,228	0,486	0,123	0,434	1									
Se	0,724	0,383	0,795	0,461	0,527	0,918	0,857	-0,0858	0,866	0,373	1								
Zn	0,686	0,702	0,541	0,414	0,474	0,462	0,589	0,191	0,684	0,351	0,449	1							
V	0,579	0,539	0,665	0,097	0,931	0,793	0,535	-0,0495	0,664	0,0612	0,741	0,552	1						
Na	0,557	0,691	0,383	0,253	0,735	0,574	0,475	0,111	0,586	0,0235	0,632	0,580	0,822	1					
K	0,525	0,570	0,578	0,197	0,815	0,783	0,539	0,0355	0,680	0,0857	0,685	0,551	0,881	0,814	1				
Si	-0,134	-0,380	0,099	-0,134	-0,059	0,113	0,0271	-0,359	-0,0503	0,116	-0,0319	-0,184	-0,065	-0,192	-0,039	1			
Al	0,611	0,459	0,649	0,120	0,908	0,856	0,593	-0,162	0,705	0,0831	0,749	0,512	0,952	0,763	0,911	0,021	1		
Ca	0,406	0,397	0,081	0,0875	0,592	0,225	0,226	0,0228	0,266	-0,0118	0,374	0,394	0,570	0,631	0,477	-0,230	0,575	1	
Mg	0,433	0,583	0,352	-0,0099	0,881	0,526	0,288	0,0145	0,435	-0,0761	0,510	0,536	0,884	0,888	0,811	-0,204	0,833	0,718	1



Figur D1: Korrelasjon mellom organisk materiale og vann

Vedlegg E: Oversikt over deteksjonsgrense (DL) i opprinnelig sediment

Tabell E1: oversikter over DL i opprinnelig sediment

DL in original sample						
	Abbreviations: NC = not checked, <QL = no signal at all					
	Lr, Mr, Hr = Low, Medium and High Resolution					
						Deteksjonsgrense
Sornr	Sign	Isotope	Element	Resolution	QL-25% (µg/l)	µg/g
26	Al	27	Aluminium	Mr	0,2	0,5
57	Sb	121	Antimony	Mr	0,002	0,005
67,5	As	75	Arsenic	Hr	0,025	0,0625
59	Ba	137	Barium	Mr	0,013	0,0325
22	Be	9	Beryllium	Lr	0,002	0,005
22,1	Be	9	Beryllium	Mr	0,008	0,02
18	Bi	209	Bismuth	Lr	0,001	0,0025
23	B	11	Boron	Lr	0,05	0,125
23,1	B	11	Boron	Mr	0,08	0,2
51	Br	81	Brom	Hr	3	7,5
4	Cd	111/114	Cadmium	Lr	0,002	0,005
3,1	Cd	111/114	Cadmium	Mr	0,01	0,025
33	Ca	43	Calcium	Mr	10	25

33,1	Ca	44	Calcium	Mr	2	5
7	Ce	140	Cerium	Lr	0,0002	0,0005
6	Cs	133	Cesium	Lr	0,0005	0,00125
31	Cl	35	Chlorine	Mr	100	250
37	Cr	52	Chromium	Mr	0,005	0,0125
41	Co	59	Cobalt	Mr	0,004	0,01
44,5	Cu	63	Copper	Mr	0,03	
63	Dy	163	Dysprosium	Mr	0,002	0,005
11	Er	166	Erbium	Lr	0,0003	0,00075
62	Eu	153	Europium	Mr	0,002	0,005
69	Gd	155	Gadolinium	Hr	0,05	0,125
48	Ga	69	Gallium	Mr	0,007	0,0175
67	Ge	72	Germanium	Hr	0,02	0,05
14	Au	197	Gold	Lr	0,0002	0,0005
14,5	Hf	178	Hafnium	Lr	0,001	0,0025
4,5	Ho	165	Holmium	Lr	0,0002	0,0005
5	In	115	Indium	Lr	0,0005	0,00125
55,6	I	127	Iodide	Mr	1	2,5
39	Fe	56	Iron	Mr	0,02	0,05
5,5	Ir	193	Iridium	Lr	0,0005	0,00125
60	La	139	Lantan	Mr	0,002	0,005
17	Pb	208	Lead	Lr	0,002	0,005
21	Li	7	Lithium	Mr	0,03	0,075
65	Lu	175	Lutetium	Lr	0,0002	0,0005
24,5	Mg	24	Magnesium	Mr	0,1	0,25
38	Mn	55	Manganese	Mr	0,006	0,015
15	Hg	202	Mercury	Lr	0,001	0,0025
54	Mo	98	Molybdenum	Mr	0,02	0,05
61	Nd	146	Neodymium	Lr	0,0002	0,0005

42	Ni	60	Nikkel-60	Mr	0,015	0,0375
42,5	Nb	93	Niob	Hr	0,025	0,0625
68	Pd	104	Palladium	Hr	0,05	0,125
29	P	31	Phosphor	Mr	0,4	1
66	Pt	195	Platinum	Lr	0,001	0,0025
67	K	39	Potassium	Hr	5	12,5
8	Pr	141	Praseodymium	Lr	0,0003	0,00075
70	Re	185	Rhenium	Hr	0,04	0,1
2	Rh	103	Rhodium	Lr	0,0005	0,00125
52	Rb	85	Rubidium	Mr	0,012	0,03
52,5	Ru	85	Ruthenium	Lr	0,001	0,3
9	Sm	147	Samarium	Lr	0,0005	0,00125
34	Sc	45	Scandium	Mr	0,004	0,01
67,5	Se	78	Selenium	Hr	0,15	0,375
9,5	Se	82	Selenium	Lr	0,05	0,125
27	Si	28	Silisium	Mr	4	10
55	Ag	109	Silver	Mr	0,02	0,05
24	Na	23	Sodium	Mr	10	25
53	Sr	88	Strontium	Mr	0,025	0,0625
29,5	S	32	Sulphur	Mr	10	25
30	S	34	Sulphur	Mr	20	50
30,5	Ta	181	Tantalum	Lr	0,0002	0,0005
58	Te	125	Tellur	Mr	0,1	0,25
10	Tb	159	Terbium	Lr	0,0002	0,0005
16	Tl	205	Thallium	Lr	0,00025	0,000625
19	Th	232	Thorium	Lr	0,0005	0,00125
11,5	Tm	169	Thulium	Lr	0,0005	0,00125
16,5	Sn	118	Tin	Lr	0,001	0,0025
56	Sn	118	Tin	Mr	0,01	0,025

35	Ti	47	Titanium	Mr	0,02	0,05
20	U	238	Uranium	Lr	0,00025	0,000625
36	V	51	Vanadium	Mr	0,003	0,0075
13	W	182	Wolfram	Lr	0,001	0,0025
12	Yb	172	Ytterbium	Lr	0,0004	0,001
1	Yb	89	Yttrium	Lr	0,0004	0,001
46	Zn	66	Zink-66	Mr	0,025	0,0625
47	Zn	67	Zink-67	Mr	0,04	0,1
47,5	Zr	90	Zirkonium	Lr	0,0005	0,00125
47,5	Zr	90	Zirkonium	Hr	0,025	0,0625