

Metaller og naturlig organisk materiale i arktiske elver på Svalbard

Mats Nordum

Environmental Toxicology and Chemistry

Hovedveileder: Torunn Berg, IKJ Medveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet Institutt for kjemi

Forord

Arbeidet med denne masteroppgaven foregikk fra høsten 2010 til våren 2012, ved Institutt for kjemi på Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet (NTNU) i Trondheim. Feltarbeid foregikk sommeren 2011 på Ny-Ålesund på Svalbard, finansiert av Svalbard Science Forum.

Først og fremst vil jeg takke Torunn Berg, som har gitt meg muligheten for å jobbe med denne spennende oppgaven og reise til Svalbard, og for å ha bidratt med veiledning før, under og etter feltoppholdet på Ny-Ålesund. En stor honnør også til Øyvind Mikkelsen for utførte DOC-analyser og meget god faglig veiledning gjennom hele arbeidet med oppgaven.

Jeg ønsker også å takke Syverin Lierhagen for utførte analyser med HR-ICP-MS og tilhørende oppløsning av prøver i UltraClave, samt hjelp til å tolke resultatene. Takk til NVE for måledata. Jeg er og takknemlig for støtten fra Svalbard Science Forum som gjorde oppholdet på Svalbard mulig, i tillegg til midler fra Puttenlegatet, som har gitt meg sårt tiltrengt støtte gjennom studiene.

Helt til sist vil jeg si at tiden som student har vært uforglemmelig, mye takket være fantastiske mennesker jeg har møtt gjennom Studentersamfundet og UKA. Studietiden ville ikke vært den samme uten dere.

Trondheim, 5. mai 2012

Mats Nordum

Forsidefoto: Londonelva 06.07.2011. Foto: Mats Nordum.

Sammendrag

I denne oppgaven har det blitt utført kartlegging av innhold av elementer og oppløst organisk karbon (DOC) i elvevann og skum i Bayelva og Londonelva, to arktiske elver med utløp i Kongsfjorden på Svalbard. Andre viktige parametere som pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur har også blitt målt. Filtrerte (0,45 µm) og ufiltrerte vannprøver har blitt prøvetatt manuelt, samt med DGT (diffusjonsgradienter i tynne filmer), og analysert med HR-ICP-MS.

Det ble funnet generelt lave konsentrasjoner av oppløste sporelementer i elvevannet i både Bayelva og Londonelva, og konsentrasjonene var under grenseverdier fra norske myndigheter for metaller i ferskvann. Det er forskjeller på elementkonsentrasjoner innad i elvene, og innholdet er høyere for de aller fleste elementer i Bayelva sammenliknet med Londonelva. Forskjellene i konsentrasjoner i de to elvene kan forklares av ulik geologi og hydrologi i de to nedbørsfeltene. DGT-ene ser ut til å ha blitt kontaminert.

Innhold av oppløst organisk materiale er lavt, men detekterbart i begge elver. SUVA₂₅₄ indikerer at det organiske materialet har hovedsaklig aromatisk karakter. Estimat for årlig tilførsel av oppløste metaller til Kongsfjorden har blitt regnet ut.

Skumprøver inneholdt betydelige konsentrasjoner av DOC og elementer, og en oppkonsentrering av metaller i forhold til elvevannet er tydelig i både Bayelva og Londonelva. Høyest oppkonsentrering ble funnet for Pb, Zn og Cu.

Signifikante positive korrelasjoner ble funnet mellom Fe og Mn og Fe og Al i vannprøver fra Bayelva, samt mellom Fe og Pb i to av prøvepunktene. I Londonelva ble det funnet signifikant positiv korrelasjon mellom Fe og Pb, i tillegg til en negativ relasjon mellom Al og As. Korrelasjoner mellom metaller er en indikasjon på at disse metallene har felles kilde og/eller transportmekanismer. Tydelige signifikante positive korrelasjoner ble funnet for Mn, Cu og Pb mot DOC i vannprøver fra Londonelva, og for Mn, As, U og hardhet mot DOC i skumprøver fra Bayelva.

Det ble funnet dagsvariasjoner i elementkonsentrasjoner og ulike måleparametere i de to elvene, men variasjonene er mindre tydelig i Londonelva. Prøveantallet var lavt, og endring i vannføring ser ut til å forklare variasjonene i Bayelva.

Summary

In this thesis the content of elements and dissolved organic carbon (DOC) has been determined in river water and river foam in Bayelva and Londonelva, two Arctic rivers with outlets in Kongsfjorden, Svalbard. Other important parameters such as pH, redox potential, conductivity and temperature have been measured. Filtered (0.45 μ m) and unfiltered water samples were sampled manually and with DGT (diffusive gradients in thin films), and analyzed with HR-ICP-MS.

It was found generally low concentrations of dissolved trace elements in river water in both Bayelva and Londonelva, and the concentrations were below the limits for metals in freshwater from Norwegian environmental authorities. There are differences in element concentrations within rivers, and the content is higher for most elements in Bayelva compared with Londonelva. The differences in the concentrations of the two rivers can be explained by different geology and hydrology in the two catchments. The DGTs appear to have been contaminated.

The content of dissolved organic matter is low, but detectable in both rivers. SUVA₂₅₄ indicates that the organic material is mainly aromatic. Estimates for the annual supply of dissolved metals to Kongsfjorden has been calculated.

Foam samples contained significant concentrations of DOC and elements, and metals appear to be concentrated in the foam compared to the river water in both Bayelva and Londonelva. Highest enrichment ratios were found for Pb, Zn and Cu.

Significant positive correlations were found between Fe and Mn and Fe and Al in water samples from Bayelva, and between Fe and Pb in two of the sampling points. In Londonelva it was found a significant positive correlation between Fe and Pb, in addition to a negative relationship between Al and As. Correlations between metals is an indication that these metals have a common source and/or transport mechanisms. Significant positive correlations were found for Mn, Cu and Pb with DOC in water samples from Londonelva, and for Mn, As, U and hardness with DOC in the foam samples from Bayelva.

Daily variations in element concentrations and different measuring parameters of the two rivers were found, but the variations are less evident in Londonelva. The number of samples were low, and changes in water discharge appear to explain the variations in Bayelva.

Innhold

Forord	1
Sammendrag	3
Summary	5
Innhold	7
Figuroversikt	
Tabelloversikt	
Forkortelser	15
1. Innledning	
2. Teori	
2.1 Arktis og forurensning	
2.1.1 Metaller, speciering og biotilgjengelighet	
2.1.2 Metaller i arktis og antropogene kilder	21
2.1.3 Kvikksølv	23
2.1.4 Klimaendringer og metaller	24
2.2 Elver	25
2.2.1 Hydrologiske karakteristikker	25
2.2.2 Vannkvalitet og kilder til elementer	25
2.2.3 Kilder og effekter av sporelementer i elver	27
2.2.4 Sporelementers adferd i vann	
2.2.5 Prøvetaking og grenseverdier for metaller	
2.3 Naturlig organisk materiale	
2.3.1 Komposisjon og kilder	
2.3.2 Reaksjoner med metaller	
2.3.4 Økt DOC-innhold i overflatevann	
2.4. Skum i det akvatiske miljø	
2.4.1 Dannelse og kilder	
2.4.2 Anrikning av metaller og andre effekter på naturmiljø	
2.5 Prøvested	
2.5.1 Svalbard	
2.5.2 Bayelva	

2.5.3 Londonelva	45
3. Metode og eksperimentelt	
3.1 Feltarbeid	
3.2 Prøvetaking og analyse	52
3.2.1 Vannprøver	
3.2.2 DOC-prøver	53
3.2.3 pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur	54
3.2.4 Skumprøver	54
3.2.5 DGT	55
3.2.6 Bunnsediment og vegetasjon	55
3.3 Databehandling	58
4. Resultater og diskusjon	59
4.1 Sporelementer	59
4.1.1 Oppløste sporelementer	59
4.1.2 pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur	60
4.1.3 Hovedioner	
4.1.4 Usikkerhetsmomenter, blankprøver og paralleller	81
4.1.5 Forskjeller innad i og mellom elvene	82
4.1.5.1 Bayelva	82
4.1.5.2 Londonelva	83
4.1.6 Vannføring og tidstrender	
4.1.7 Ufiltrerte prøver	87
4.1.8 Sedimentprøver	
4.1.9 DGT	94
4.1.10 Antropogen forurensning	94
4.1.11 Årlig transport av oppløste metaller til Kongsfjorden	94
4.2 Organisk materiale	96
4.2.1 DOC	96
4.2.2 SUVA	
4.2.3 Forskjeller innad i elvene og paralleller	100
5	
4.2.4 Tidstrender	

4.3. Korrelasjoner	
4.3.1 Korrelasjoner i Bayelva	
4.3.2 Korrelasjoner i Londonelva	
4.3.3 Korrelasjoner i skumprøver	109
4.3.4 Oppkonsentrering av metaller i skum	110
4.4 Dagsvariasjoner	112
4.4.1 Dagsvariasjoner i Bayelva	112
4.4.2 Forklaringer til dagsvariasjoner	116
4.4.3 Dagsvariasjoner i Londonelva	118
5. Konklusjon	121
Referanser	

Figuroversikt

Figur 2.1: Ulike definisjoner på arktis som område	. 18
Figur 2.2: Ulike specier i vann som Cu forekommer i, samt størrelsesfraksjonen de tilhører	21
Figur 2.3: Naturlige kilder av elementer til elver	. 27
Figur 2.4: Sammensetning av oppløst organisk karbon for et gjennomsnittlig elvevann	. 34
Figur 2.5: Kart over Bayelva	.41
Figur 2.6: Bayelva sett nordfra, 21.08.2011	. 42
Figur 2.7: Geologisk kart over Ny-Ålesund-området	.43
Figur 2.8: Kart over Londonelva	.46
Figur 2.9: Londonelva 06.07.2011	. 47
Figur 3.1: Kart over Bayelva med prøvepunkter	. 49
Figur 3.2: Bayelva med prøvepunkter markert	. 50
Figur 3.3: Kart over Londonelva med prøvepunkter	.51
Figur 3.4: Kart over Bayelva og Londonelva med vegetasjonsprøvene markert	. 56
Figur 3.5: Bilde av vegetasjonsprøve 1 og 3 etter tørking	. 57
Figur 4.1: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Fe	. 61
Figur 4.2: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Mn	. 61
Figur 4.3: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cu	. 62
Figur 4.4: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Zn	. 62
Figur 4.5: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Pb	. 63
Figur 4.6: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Al	. 63
Figur 4.7: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst As	. 64
Figur 4.8: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Hg	. 64
Figur 4.9: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cd	. 65
Figur 4.10: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cr	. 65
Figur 4.11: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Ni	. 66
Figur 4.12: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sn	. 66
Figur 4.13: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst B	. 67
Figur 4.14: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Be	. 67
Figur 4.15: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Co	. 68
Figur 4.16: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Li	. 68
Figur 4.17: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Mo	. 69
Figur 4.18: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sb	. 69
Figur 4.19: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sr	. 70
Figur 4.20: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Ti	. 70
Figur 4.21: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Tl	. 71
Figur 4.22: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst V	. 71
Figur 4.23: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Br	. 72
Figur 4.24: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cl	. 72

Figur 4.25: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst S	73
Figur 4.26: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Se	73
Figur 4.27: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Si	74
Figur 4.28: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst U	74
Figur 4.29: Gjennomsnittlig hardhet	75
Figur 4.30: Vannføring i Bayelva (i punkt 1) sommeren 2011	85
Figur 4.31: Vannføring og hardhet i Bayelva (i punkt 1) sommeren 2011	
Figur 4.32: Gjennomsnittlig elementkonsentrasjon i sedimentprøver i de to elvene.	93
Figur 4.33: Gjennomsnittlig konsentrasjon av DOC	97
Figur 4.34: Gjennomsnittsverdi av SUVA ₂₅₄	
Figur 4.35: Skumprøve 1 fra Bayelva	
Figur 4.36: Skumprøve 2 fra Bayelva	102
Figur 4.37: Skumprøve 3 fra Bayelva	
Figur 4.38: Skumprøve 4 fra Bayelva	
Figur 4.39: Skumprøve 5 fra Bayelva	
Figur 4.40: Skumprøve 6 fra Bayelva	
Figur 4.41: Skumprøve 7, fra Londonelva	
Figur 4.42: Kart over hvor skumprøvene ble funnet	105
Figur 4.43: Dagsvariasjon av ulike parametere i Bayelva 18.08.2011	113
Figur 4.44: Dagsvariasjon i ulike oppløste elementkonsentrasjoner	
Figur 4.45: Dagsvariasjon i konsentrasjoner av oppløst Pb, Cd og Cr i Bayelva 18.08.	2011. 115
Figur 4.46: Dagsvariasjon av ulike parametere i Londonelva 16.08.2011	118
Figur 4.47: Dagsvariasjon i ulike oppløste elementkonsentrasjoner i Londonelva	

Tabelloversikt

Tabell 2.1: De viktigste sporelementene som kan opptre som forurensninger i naturlige vann,
kilder og effekter29
Tabell 2.2: Grenseverdier for prioriterte stoffer i ferskvann fra filtrerte vannprøver
Tabell 2.3: Klassifisering av tilstand ut fra innhold av oppløste metaller i elver
Tabell 3.1: Koordinater til prøvepunkter
Tabell 4.1: Gjennomsnittsverdi og standardavvik for ulike måleparametere og oppløste
elementer i Bayelva
, Tabell 4.2: Gjennomsnittsverdi og standardavvik for ulike måleparametere og oppløste
elementer i Bavelva
Tabell 4.3: Giennomsnittsverdi og standardavvik for ulike måleparametere og oppløste
elementer i Londonelva
Tabell 4.4: Giennomsnittskonsentrasion og konsentrasionsområde for oppløste metaller i
ulike arktiske elver på sommer og høst
Tabell 4.5: Giennomsnittlige konsentrasioner av hovedioner
Tabell 4.6: Instrumentelt relativt standardavvik (%) for HR-ICP-MS analysene og relativt
standardavvik mellom parallelle prøver i vannprøver og referansemateriale
Tabell 4.7: Giennomsnittlig totalkonsentrasion, standardavvik, minimum og maksjum for
ulike elementer i ufiltrerte vannnrøver i de to elvene
Tabell 4.8: Giennomsnittlig konsentrasion og standardavvik for elementer i nartikulærfase 89
Tabell 4.9: Gjennomsnittlige elementkonsentrasjon og standardavvik for elementer i partikulærnase og
Pavolva
Tabell 4 10: Gionnemenittlige elementkensentrasioner og standardavvik i hunnsediment i
Tabell 4.11: Anglag for årlig transport av oppløste metaller til Kongsfjorden
Tabell 4.11. Ansiag for any transport av oppløste metaller til Kongstjorden
Tabell 4.12: Gjernionsnitting konsentrasjon og standardavvik for DOC og SOVA ₂₅₄ -verdi i
Bayerva
Tabell 4.13: Gjennomsnittlig konsentrasjon og standardavvik for DUC og SUVA ₂₅₄ -verdi i
Londoneiva
Tabell 4.14: Gjennomsnittlig konsentrasjon eller konsentrasjonsområde för DOC i ulike
arktiske elver på sommer og høst, samt verdensgjennomsnitt
Tabell 4.15: Relative standardavvik i %, i parallelle prøver for organisk materiale
Tabell 4.16: Gjennomsnittlig konsentrasjon, standardavvik, minimum og maksimum for
organisk materiale og elementer i skumprøver
Tabell 4.17: Korrelasjoner mellom metaller og organisk materiale i Londonelva
Tabell 4.18: Korrelasjoner mellom metaller og organisk materiale i skumprøver fra Bayelva
Tabell 4.19: Gjennomsnittlige forholdsverdier, median og standardavvik for ulike elementer
og organisk materiale i skum/elvevann 111

Tabell 4.20: Korrelasjoner mellom elementer og ulike parametere basert på 6 prøver i	
Bayelva 18.08.2011	. 115
Tabell 4.21: Korrelasjoner mellom elementer og ulike parametere basert på 6 prøver i	
Londonelva 16.08.2011	. 119

Forkortelser

Al – Aluminium As – Arsen B – Bor Be – Beryllium Br – Brom Ca – Kalsium Cd – Kadmium Ce – Cerium Cl – Klor Co – Kobolt Cr – Krom Cu – Kobber DDT - Diklor-difenyl-trikloretan DGT – Diffusjonsgradienter i tynne filmer DOC – Oppløst organisk karbon DOM – Oppløst organisk materiale DON – Oppløst organisk nitrogen Dy – Dysprosium Er – Erbium Eu – Europium Fe – Jern FID – Flamme ionisasjonsdetektor Gd – Gadolinium Hg – Kvikksølv Ho – Holmium HR-ICP-MS – Høyoppløselig induktivt koplet plasma-massespektrometri IR – Infrarød K – Kalium Klif – Klima- og forurensningsdirektoratet La – Lanthan Li – Litium Lu – Lutetium Mg – Magnesium Mn – Mangan Mo – Molybden Na – Natrium

Nd – Neodymium NDIR – Ikke-spredende infrarød analysator Ni – Nikkel NOM – Naturlig organisk materiale NTNU – Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet NVE – Norges vassdrags- og energidirektorat Pb – Bly PCB – Polyklorerte bifenyler POM – Partikulært organisk materiale POPs – Persistente organiske forurensninger ppm – Parts per million (volum) Pr - Praseodymium **RF** – Radiofrekvens S – Svovel Sb – Antimon Sc – Scandium Se – Selen Si – Silisium Sm – Samarium Sn – Tinn SUVA – Spesifikk ultrafiolett absorbans Tb – Terbium TC – Totalt karbon Ti – Titan TIC – Totalt uorganisk karbon TI – Thallium Tm – Thulium TOC – Totalt organisk karbon U – Uran V – Vanadium Y – Yttrium Yb – Ytterbium Zn – Sink

1. Innledning

Elver er vår viktigste ferskvannsressurs (Chapman et al. 1996), og arktiske elver er blant de mest uberørte økosystemene i verden, men er samtidig under økende press fra global og regional antropogen påvirkning (Brittain et al. 2009). Sammenliknet med andre områder er arktis fortsatt et rent miljø, men er utsatt for langtransport av forurensninger. Nivået av tungmetaller, som også forekommer naturlig og varierer med lokal geologi, har gitt opphav til bekymring, spesielt for kadmium (Cd) og kvikksølv (Hg) (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998; 2005).

Naturlig organisk materiale (NOM) er en kompleks blanding av ulike organiske forbindelser (Matilainen et al. 2011), og er på grunn av sine fysikalsk-kjemiske egenskaper og interaksjoner med andre naturlige forbindelser og forurensninger viktig for det terrestrielle og akvatiske miljøet (Kordel et al. 1997), og kan blant annet kompleksere og øke løseligheten til metaller (Suffet et al. 1977). Skum i det akvatiske miljøet har en viktig rolle i forhold til forurensning, og kan oppkonsentrere metaller (Schilling et al. 2011 med referanser).

Å studere elver og deres komposisjon er viktig av flere grunner: (1) for å bestemme vannkvaliteten i det akvatiske miljøet og hvordan denne kvaliteten påvirkes av forurensninger og antropogene aktiviteter, (2) for å estimere fluks av næringstoffer eller forurensninger som slippes ut til innsjøer og hav, (3) bestemme bakgrunnskvaliteten av det akvatiske miljøet for å gi sammenlikningsgrunnlag for miljøovervåkning andre steder eller i framtiden og (4) for å undersøke om noen uventede endringer forekommer i ellers uberørte områder, for eksempel gjennom langtransport av atmosfæriske forurensninger (Chapman et al. 1996).

Formålet med denne oppgaven er å bestemme innholdet av metaller og naturlig organisk materiale i elvevann og skum i Bayelva og Londonelva, to elver med utløp til Kongsfjorden på Svalbard, samt undersøke mulige korrelasjoner mellom metaller og oppløst organisk materiale. Oppkonsentrering av metaller og organisk materiale i skum i forhold til elvevann og dagsvariasjoner i elementkonsentrasjoner skal også undersøkes.

2. Teori

2.1 Arktis og forurensning

Arktis er et rent miljø. Enkelte typer forurensninger, sammen med en kombinasjon av ulike faktorer, har likevel gjort at det har oppstått bekymring for visse økosystemer og folkegrupper i det arktiske området, spesielt for persistente organiske forurensninger (POPs) og tungmetaller. Forurensningskildene er av to typer: kilder i selve arktis og kilder langt fra arktis (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998).

Arktis som område kan defineres ut fra ulike fysiske og geografiske egenskaper, vist i figur 2.1. Arktisk marin grense er grensen hvor varmt saltholdig vann fra sørlige hav møter kjølig og saltfattig vann fra nord, 10 C juli isoterm viser områder hvor gjennomsnittstemperaturen i juli er under 10 °C og AMAP-området er arbeidsområdet til the Arctic Monitoring and Assessment Programme (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998).



Figur 2.1: Ulike definisjoner på arktis som område. Hentet og oversatt fra Arctic Monitoring and Assessment Programme (1998).

Arktis er fokuset for store transportveier: atmosfæriske, marine og elver, noe som resulterer i langtransport av forurensninger til og innad i arktis. Sterke luftstrømmer fra sør til nord, spesielt over vest-Eurasia på vinterstid, arktiske elver, havvann og is er eksempler på disse transportveiene (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998). Atmosfærisk langtransport er mer betydelig på vinteren enn om sommeren (Ottar et al. 1986; Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). På grunn av alle disse transportveiene kan derfor arktis fungere som et potensielt lager eller sluk for forskjellige forurensninger. Ulike prosesser kan så fjerne disse forurensningene fra atmosfæren, havene og elvene, og gjøre de tilgjengelig for flora og fauna. Enkelte kontaminanter magnifiseres av arktiske planter og dyr, som igjen kan bli konsumert av folk i arktis. Biomagnifisering av POPs og metallene kvikksølv (Hg) og kadmium (Cd) i næringskjeder er eksempler på dette (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998).

2.1.1 Metaller, speciering og biotilgjengelighet

Metallene og metalloidene (semimetallene) består av alle grunnstoffene i periodesystemet med unntak av edelgassene og hydrogen, bor (B), karbon, nitrogen, oksygen, fluor, fosfor, svovel (S), klor (Cl), brom (Br), jod og astat (Stumm et al. 1996). Tungmetaller er et mye brukt begrep på en gruppe metaller og metalloider som har blitt assosiert med forurensning og potensiell toksisitet. Til tross for at begrepet tungmetall er mye brukt, har det ingen autoritativ definisjon og er omstridt (Duffus 2002). Grunnstoffene som omtales som tungmetaller er generelt overgangsmetallene og elementer som bly (Pb) og tinn (Sn), i nedre høyre del av periodesystemet. Tungmetaller inkluderer essensielle elementer som jern (Fe), i tillegg til generelt giftige metaller som Cd og Hg (Manahan 2005). Andre tungmetaller er arsen (As), kobber (Cu), krom (Cr), nikkel (Ni), vanadium (V), selen (Se) og sink (Zn) (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998).

De fleste tungmetaller har stor affinitet for svovel og forstyrrer enzymfunksjon i organismer ved å danne bånd med svovelgrupper i enzymer. Tungmetaller binder seg også til karboksylsyre- (-CO₂H) og aminogrupper (-NH₂) i proteiner. Ioner av Cd, Cu, Pb og Hg binder seg til cellemembraner og hindrer transportprosesser gjennom celleveggen, og tungmetaller kan også utfelle biologiske forbindelser med fosfat eller katalysere nedbrytningen av de (Manahan 2005).

Spormetaller er alle metaller (også tungmetaller) som finnes i lave konsentrasjoner i en spesifikk kilde, som jord, grunnvann, vev osv, i massefraksjoner i ppm (parts per million) eller mindre (Duffus 2002). Sporelementer har en helt tilsvarende definisjon, men omfatter alle elementer (Manahan 2005).

Spormetaller og tungmetaller forekommer naturlig i miljøet. I motsetning til DDT, PCB og andre syntetiske organiske forbindelser, betyr ikke tilstedeværelse av spormetaller nødvendigvis at de skyldes antropogen aktivitet. Med sensitive nok analysemetoder kan alle metaller detekteres i nesten alle substanser. Å bestemme mengden metaller nøyaktig og presist er en utfordring, det samme er å avgjøre hvor stor del av metallene som stammer fra naturlige eller antropogene kilder. Det kan og være vanskelig å bestemme hvordan spormetallene påvirker organismer. For å vurdere betydningen av spormetaller som forekommer i miljøet trenger man informasjon om (Presley 1997):

-Konsentrasjoner og speciering i de ulike delene av miljøet (luft, vann, jord, organismer osv)

-Kilder (naturlige eller antropogene)

-Transportmekanismer og -veier mellom de ulike delene av miljøet (land til hav, hav til sediment osv)

-Overgangsmekanismer innad i de ulike delene av miljøet (sjøvann til plankton, overflaten av fiskegjeller til andre organer osv)

-Metallets endepunkt (begravd i sedimenter, fortynning i hav osv)

-Effekter av metallene på organismer (både akutt og kronisk)

Betegnelsen specie refererer til den faktiske formen et molekyl eller ion har, hvor den bestemte kjemiske formen som et element eksisterer i er dets speciering. Eksempelvis kan metaller i vann forekomme som ulike specier: fritt (hydratisert) metallion, uorganisk kompleks, organisk kompleks, kolloider og store polymerer, bundet til overflate eller til fast fase eller i gitter, vist Cu i figur 2.2 (Stumm et al. 1996). Kolloider er små partikler som har egenskaper av både forbindelser i løsning og større partikler i suspensjon, med diameter fra ca. 0,001 – 1 μ m (Manahan 2005). Det kan være funksjonelt vanskelig å skille mellom speciene, men det er viktig å vite noe om hvilke type specier som forekommer under ulike kjemiske forhold (type kompleks, stabilitet, og rate av dannelse) for å kunne forstå fordelingen og funksjonen av sporelementer i vann (Stumm et al. 1996).

Fritt metall ion	Uorganiske komplekser	Organiske komplekser	Kolloider Store polymerer	Overflate- bundet	Fast fase, gitter
Cu–aq ²⁺	CuCO ₃ CuOH ⁺ Cu(CO ₃) ₂ Cu(OH) ₂	$CH_2 - C O$ $NH_2 O$ $O = C - CH_2$ Fulvat	Uorganisk Organisk	Fe—OCu O C—O—Cu	CuO Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ Fast Iøsning
"Sann" løsning					
Oppløst				Partikul	ær
Dialyse, gelfiltrering, membranfiltrering					

Figur 2.2: Ulike specier i vann som Cu forekommer i, samt størrelsesfraksjonen de tilhører. Nederst vises separasjonsmetoder. Hentet og oversatt fra Stumm et al. (1996).

Om et metall i naturmiljøet forårsaker ugunstige effekter på organismer avhenger av eksponering og biotilgjengelighet, hvor mye som taes opp i kroppen og hvor mye som når organer hvor de kan ha effekter (Caussy et al. 2003). Biotilgjengelighet defineres generelt som i hvilken grad en forbindelse kan absorberes inn til systemet til en organisme (Manahan 2005). Generelt er hardhet, alkalinitet, pH, temperatur, redokspotensiale, sammensetning og konsentrasjon av andre ioner, partikulært materiale og innhold av organisk karbon parametere som påvirker tilgjengeligheten eller potensiell biotilgjengelighet av metaller i naturlige vann og sedimenter (Calmano et al. 1993; Caussy et al. 2003). Selv om ulike metaller har ulike egenskaper, er generelt metaller i ionisk form mer biotilgjengelige (Luoma 1983; Salomons 1995).

2.1.2 Metaller i arktis og antropogene kilder

Tungmetaller forekommer naturlig i alle økosystemer og varierer med lokal geologi. Disse naturlige konsentrasjonene kan økes eller senkes av naturlige og antropogene prosesser og aktiviteter på lokal, regional eller global skala, ved at tungmetaller innad i miljøet redistribueres. Denne refordelingen kan føre til at konsentrasjonen av tungmetaller blir høyere enn den naturlige på steder langt fra antropogene kilder, og i former som er tilgjengelige for opptak av flora og fauna. Sammenliknet med globale bakgrunnsnivåer er atmosfærisk konsentrasjon av tungmetaller i arktis generelt lavere, og tungmetaller i arktisk jord, innsjøer, elver og hav er generelt innenfor globale konsentrasjoner. Hg og Cd er metallene som gir grunnlag for størst toksikologisk bekymring i arktis. Begge to forekommer i konsentrasjoner i arktisk biota som kan ha effekter på helse for individuelle dyr eller mennesker som spiser de (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005).

Betydelige mengder av tungmetaller og spormetaller blir innført og redistribuert i det globale miljøet fra menneskelige aktiviteter som industrielle prosesser, jordbruk, transport og avfallshåndtering (Presley 1997; Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). Naturlige kilder er også betydelige, men mengden er vanskelig å anslå. Med mulig unntak for vulkanske kilder, tyder mye på at antropogene aktiviteter tilfører tungmetaller til de ulike delene av naturmiljøet med betydelig høyere rater enn det naturlige prosesser gjør (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). For kvikksølv hevder enkelte at de antropogene utslippene er like høye som de naturlige (Mason et al. 1994; Fitzgerald et al. 1998; Martinez-Cortizas et al. 1999; Mason et al. 2002; Pacyna et al. 2006), mens andre hevder de antropogene utslippene overgår de naturlige i stor grad (Lindberg et al. 2007; Pirrone et al. 2010).

Det er tre antropogene hovedkilder til tungmetaller i atmosfæren: forbrenning av fossilt brensel, metallproduksjon og avfallsforbrenning. Forbrenning av kull gir utslipp til atmosfæren av Cr, Hg, Mn, antimon (Sb), Se, Sn og thallium (Tl). Pb kommer fortsatt fra forbrenning av bensin, selv om utslippene har gått ned, mens Ni og V stammer hovedsakelig fra oljeforbrenning. As, Cd, Cu og Zn stammer fra metallproduksjon, mens avfallsforbrenning er en stor kilde for en hel rekke metaller. Størst utslipp av metaller til atmosfæren kommer fra Asia, og selv om majoriteten av disse utslippene avsettes i regionen de ble sluppet ut, estimeres det at fem til ti prosent avsettes i arktis (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). Weinbruch et al. (2012) hevder at atmosfærisk langtransport av metaller til Svalbard har avtatt betydelig, og studier av Berg et al. (2004) har vist at mengden Ni i atmosfæren på Svalbard har blitt mindre.

Tungmetaller når arktis og redistribueres der via de tidligere nevnte ulike transportmekanismene. Metaller slippes som regel ut i atmosfæren som aerosoler med ulik partikkelstørrelse. Avhengig av partikkelstørrelse og løseligheten av metallet, kan de transporteres opp til et par tusen kilometer i atmosfæren. Tungmetaller på større partikler avsettes nærmere kilden og har mer lokale og regionale konsekvenser. Derimot kan metaller som slippes ut i gassfase transporteres over lange avstander fra kilden og bli globalt fordelt. Mesteparten av Hg og Se blir sluppet ut i gassform. Elver er også en kilde til tungmetaller til det arktiske hav: Tungmetaller kan konsentreres på fint partikulært materiale og transporteres av elver på suspendert sediment (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005).

2.1.3 Kvikksølv

Atmosfærisk avsetning av Hg ser ut til å ha økt betydelig i fjerntliggende områder i arktis de siste par hundre årene (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). Som nevnt slippes Hg ut i atmosfæren av antropogene eller naturlige prosesser (Lindberg et al. 2007), med gruvedrift og forbrenning av fossilt brensel som antropogene hovedkilder (Pacyna et al. 2010). Hav står for halvparten av de naturlige utslippene (Pirrone et al. 2010). Atmosfærisk Hg som har blitt avsatt tidligere kan også flyktiggjøres på nytt fra både land- og havoverflate (Schroeder et al. 1998b). Vind frakter forurensninger direkte til arktis ved å bære flyktige og semiflyktige kjemikalier fra sør (Macdonald et al. 2005), og er årsaken til at Hg blir funnet i fjerntliggende arktiske strøk, langt fra utslippskildene (Lindqvist et al. 1985; Schroeder et al. 1998b; Lin et al. 1999).

Atmosfærisk Hg eksisterer i tre oksidasjonstilstander: 0, +1 og +2 (Schroeder et al. 1998b). Siden de eksakte speciene ikke er kjent, kan atmosfærisk Hg deles inn i tre fraksjoner: elementært kvikksølv i gassfase (GEM), reaktivt gassfase kvikksølv (RGM) og partikulært kvikksølv (PHg). GEM utgjør nesten 95 % av Hg i atmosfæren (Steffen et al. 2008), og fjernes sakte fra atmosfæren av våt og tørr avsetning på grunn av lav løselighet (Lindberg et al. 2007). Derimot avsettes RGM og PHg lettere og har kort oppholdstid i atmosfæren (Zhang et al. 2009).

I arktis oppstår det et fenomen på våren ved polar soloppgang kalt Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDE), hvor konsentrasjonen av GEM faller vesentlig (Schroeder et al. 1998a; Berg et al. 2003). AMDE antas og skyldes kjemisk oksidasjon av langtlivet GEM til RGM og PHg som avsettes raskere (Steffen et al. 2008). Fenomenet er estimert til å føre til avsetning av totalt 100 til 300 tonn av Hg per år i arktis (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). Hvor stor betydning dette fenomenet har for Hg i naturmiljøet sammenliknet med andre prosesser er noe uklart (Outridge et al. 2008; Poissant et al. 2008). Avsetning av Hg har og blitt observert utenom AMDE-perioder (Steen 2011a).

Emisjon og reduksjon av Hg gjør at kun 25-75 % av Hg som er avsatt på snø blir værende fram til snøsmelting, da det slippes ut i naturmiljøet (Lalonde et al. 2002; Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005; Skov et al. 2006). I jordsmonn er konsentrasjonen av Hg sterkt avhengig av innholdet av organisk materiale (Alloway 1990), og Hg som er avsatt på jord kan bli isolert, mobilisert til akvatiske systemer eller bli re-emittert til atmosfæren (Gustin et al. 2008).

Hg i smeltevannet fra snø kan konverteres av bakterier i havet til det svært giftige og bioakkumulerende metylkvikksølv (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005; Manahan 2005). Dommergue et al. (2010) anslo årlig tilførsel av Hg til Kongsfjorden på Svalbard fra snøsmelting til 1,5-3,6 kg per år, tilsvarende 8 til 21 % av totalinnholdet av Hg i Kongsfjorden. Det er påvist biomagnifisering av Hg i arter i Kongsfjorden (Jaeger et al. 2009),

men effekten undertrykkes av selenkonsentrasjonene som er i arktis (Arctic Monitoring and Assessment Programme 1998).

2.1.4 Klimaendringer og metaller

Hydrologi, havstrømninger, is, vind og temperatur er hovedfaktorene som avgjør hovedveiene forurensninger transporteres i, og dermed også fluksene av tungmetaller til arktis. Disse faktorene påvirkes allerede av observerte klimaendringer, og flere endringer er forventet å skje i fremtiden. Dermed kan man vente seg betydelige endringer i transportveiene for metaller. Dette kan bli spesielt viktig for Hg, siden Hg-syklusen vil kunne påvirkes på flere måter, blant annet gjennom endring av årlig isdekke og andel åpent hav på reaktiv halogenkjemi, og endringer i syklusen til organisk karbon i den øvre delen av havet (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005; Outridge et al. 2008), i tillegg til et økt eller endret nedbørsmønster som vil kunne påvirke avsetningen av Hg fra atmosfæren og vannføring i elver (Riget et al. 2011).

2.2 Elver

2.2.1 Hydrologiske karakteristikker

Elver er komplekse systemer av rennende vann som drenerer spesifikke landoverflater, definert som nedbørsfelt. En elv karakteriseres av ulike egenskaper: størrelse og form, geologien til elveområdet og klimatiske forhold (Chapman et al. 1996).

Vannføring er mengden vann som renner i elven per tid, og klima, i tillegg til jordsmonn og vegetasjon, avgjør vannføringen i et nedbørsfelt. De fleste elver karakteriseres av en tilstand kalt tørrværsavrenning (*base flow*), som er minimumsmengden av vann som beveger seg i elvesystemet. I de fleste tilfeller er dette kontrollert av grunnvannsutslipp. Ved kalde breddegrader og i fjellregioner er tilfrysing og tining i isbreer spesielt viktig for vannføring, med lite vann i elva i vintermånedene hvor breene er fryst, og høye utslipp på sommeren under issmelting (Chapman et al. 1996).

Konsentrasjonen av suspenderte faste stoffer i elver øker som en funksjon av avrenning (Chapman et al. 1996), og vannføringen påvirker konsentrasjonene av partikulære metaller. Vanligvis er metallkonsentrasjoner lave i perioder med høy vannføring på grunn av fortynning, mens konsentrasjonene kan øke mye ved lav vannføring (Salomons 1995). Partikler i elver stammer fra flate-, bredde- og ravineerosjon i nedbørsfeltet og fra resuspendering av partikler som har blitt avsatt langs elven. Erosjonsratene er knyttet til klimaet, spesielt mengden og intensiten av regn, og kan endres med vegetasjonsdekket og andre faktorer, slik at mengden suspendert sediment ikke alltid følger størrelsen på vannføringen (Chapman et al. 1996).

For å kunne ta representative prøver av en elv er det viktig å vite noe om hastigheter innad i elva og hvordan konsentrasjonsprofilen kan se ut, fordi hastighetsgradienten har en tendens til å presse vann fra bielver til den siden av elva den kom fra. Svinger i elva, stryk eller fosser induserer miksing (Chapman et al. 1996).

2.2.2 Vannkvalitet og kilder til elementer

Vannkvaliteten i elver avhenger av mange faktorer, blant annet: (1) andelen av overflateavrenning og grunnvann, (2) reaksjoner innad i elvesystemet styrt av interne prosesser, (3) miksing av vann fra bielver med ulik kvalitet (dersom nedbørsfeltet er heterogent), og (4) tilførsel av forurensninger (Chapman et al. 1996).

I fravær av menneskelig påvirkning er konsentrasjonene og transportratene av oppløste stoffer i elver svært variable fra sted til sted, avhengig av kilde, vei og interaksjoner med partikulært materiale. Figur 2.3 viser hovedkildene av elementer til elver (Chapman et al. 1996): -Kjemisk forvitring av overflatebergarter (figur 2.3, kilde 1, 2 og 3). Generelt er de mest vanlige bergartene skifer, granitt og gneis, sandstein, karbonatbergarter og basalt. Selv om de finnes i små mengder i jordskorpen, har evaporitt, gips og halitt høy løselighet og kan påvirke overflatevann betydelig. De fleste kjemiske forvitringsreaksjoner stammer fra angrep av karbonsyre (H₂O + CO₂) på mineraler som aluminiumsilikater. Dette gir dannelse av hovedkationer (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) og oppløst silika (SiO₂) og bikarbonater (HCO₃⁻). Mindre løselige sporelementer som Fe, aluminium (Al) og titan (Ti) blir værende igjen i restmateriale som oksider og leirmineraler. Forvitring av karbonatbergarter gir høye konsentrasjoner av HCO₃⁻, hvor halvparten stammer fra karbonatmineraler og den andre halvparten fra CO₂ i atmosfæren og jorda. SO₄²⁻ er dominant dersom det er høye andeler av pyritt (FeS) eller gips (CaSO₄·2H₂O) i berggrunnen, og Cl⁻ stammer fra havsaltaerosoler og kan være betydelig i kystregioner.

-Atmosfæriske tilførsler av naturlig opprinnelse (figur 2.3, kilde 9). Mengden av resirkulerte havaerosoler (kilde 5: rik på Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, SO₄²⁻) som faller på kontinentene avtar generelt eksponensielt fra kysten til innlandet, hvor produkter fra erosjon på land skyldt vind (kilde 6: støv rik på Ca²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻), fra forråtnelse av vegetasjon (kilde 7: rik på nitrogenforbindelser) og vulkansk nedfall (kilde 4: HCl, H₂SO₄) kan være dominante.

-Utvasking av organisk jordsmonn (figur 2.3, kilde 8). I denne prosessen produseres nitrogen (NH_4^+, NO_3^-) og oppløst organisk materiale (oppløst organisk karbon [DOC] og nitrogen [DON]) i overflatevann.

-Antropogene aktiviteter kan øke naturlige prosesser, for eksempel erosjon og utvasking av jordsmonn, øke tilførsel av naturlige forbindelser som mineralsalter og uorganiske gjødsler til elvesystemet og tilføre syntetiske forbindelser (hovedsaklig organiske) som ikke finnes i naturen som løsningsmidler, pesitisider og aromatiske hydrokarboner. De fleste urbane forurensninger tilføres elver vanligvis som behandlet eller ubehandlet kloakkutslipp.



Figur 2.3: Naturlige kilder av elementer til elver. 1, 2 og 3: kjemisk forvitring av overflatebergarter; 4: vulkansk nedfall; 5: resirkulerte havaerosoler; 6: erosjon på land skyldt vind; 7: nedbrytning av vegetasjon; 8: utvasking av organisk jordsmonn; 9: atmosfærisk tilførsel (Chapman et al. 1996).

Hovedproblemer for vannkvalitet i elver er endring i fysiske karakteristikker og elvehydrologi, forurensning fra avføring, organisk materiale, nitrat, eutrofiering, salinisering, surgjøring og fra organiske mikroforurensninger og sporelementer (Chapman et al. 1996).

2.2.3 Kilder og effekter av sporelementer i elver

Tabell 2.1 viser de viktigste sporelementene man finner i naturlige vann som kan være forurensninger og deres kilder og effekter, i følge Manahan (2005), samt Cd og Ni, prioriterte stoffer i vannforskriften (Miljøverndepartementet 2006). Noen av disse er næringsstoff, og enkelte kan være essensielle i små mengder, men giftige ved høye konsentrasjoner (Caussy et al. 2003; Manahan 2005). Metaller som Hg, Pb, Cd og As er ikke kjent til å være essensielle for hverken dyr eller mennesker (Caussy et al. 2003).

I elvevann og sedimenter er variasjonen i tungmetallkonsentrasjoner generelt relatert til naturlige kilder (Arctic Monitoring and Assessment Programme 2005). I tillegg kan sporelementer i elver stamme fra antropogene kilder, hovedsaklig: (1) industrielt avløpsvann som Hg fra klor-alkali verk, (2) gruve- og smelteavfall (f.eks. As og Cd), (3) urban avrenning, spesielt Pb, (4) avrenning fra jordbruk (hvor metaller brukes som pestisid), (5) atmosfærisk avsetning og (6) avrenning fra søppelfyllinger (Chapman et al. 1996).

Siden den geografisk variasjonen i konsentrasjoner av sporelementer i naturlige elver er veldig stor (Chapman et al. 1996; Stumm et al. 1996), finnes det ikke et "verdensgjennomsnitt" man kan sammenlikne med for å si noe om en elv er forurenset eller ikke. Som nevnt kan det være utfordrende å bestemme innhold av oppløste spormetaller, fordi prøver lett kontamineres og analytiske deteksjonsgrenser er høyere enn naturlige bakgrunnsverdier i flere tilfeller. Eksempelvis er omgivende luft ofte høyt kontaminert med mange forurensninger, spesielt bly (Chapman et al. 1996). I tillegg kan konsentrasjonen av spormetaller i elver ha betydelige døgnvariasjoner (Nimick et al. 2003 med referanser).

Tabell 2.1: De viktigste sporelementene som kan opptre som forurensninger i naturlige
vann, kilder og effekter (Fishbein 1981; Baccouch et al. 1998; Agency for Toxic Substances
and Disease Registry (ATSDR) 2005; Manahan 2005).

Element	Kilder Effekter og viktighet			
As	Biprodukt av gruvedrift, kjemisk avfall	Giftig, mulig kreftfremkallende		
Beryllium	Kull, industriavfall	Giftig		
В	Kull, vaskemidler, avfall	Giftig		
Cr	Metallgalvanisering	Essensielt (Cr[III]) eller giftig (Cr[VI])		
Cu	Metallgalvanisering, gruvedrift,	Essensielt sporelement, giftig for		
	industriavfall	alger og skadelig for avfallsanlegg		
		ved høy konsentrasjon		
Fluor (F ⁻)	Naturlige geologiske kilder, avfall,	Forhindrer tannråte, giftig ved		
	tilsetningsstoff i vann	høyere nivå		
Jod (I⁻)	Industriavfall, naturlige saltlaker,	Forhindrer struma		
	inntrengning fra havvann			
F .				
ге	muustriaviali, korrosjon, surt gruvevann,	Essensielt næringsstoll		
Pb	Industriavfall, gruvedrift, drivstoff	Giftig, skadelig for dyreliv		
Mangan	Industriavfall, surt gruvevann, mikrobielle	Giftig for planter		
	prosesser			
Hg	Industriavfall, gruvedrift, kull	Giftig, mobiliseres som		
		metylkvikksølv-forbindelser av		
		anaerobe bakterier		
Molybden	Industriavfall, naturlige kilder	Essensielt for planter, giftig for dyr		
Se	Naturlige kilder, kull	Essensielt ved lave		
		konsentrasjoner, giftig ved høye		
Zn	Industriavfall, metallgalvanisering, rør	Essensielt element, giftig for		
		planter ved høye konsentrasjoner		
Cd	Industriavfall, metallgalvanisering,	Giftig		
	gruvedrift			
Ni	Olieforbrenning industriavfall naturlige	Mikronæringsstoff for planter giftig		
	kilder	ved høvere konsentrasioner		

2.2.4 Sporelementers adferd i vann

Spormetallers adferd i vann, slik som mobilitet, transport, overføring og biologisk opptak avhenger sterkt av speciering. Størrelsen på metallspeciet eller partikkelen som den er assosiert med er avgjørende, siden dette kontrollerer metallets transport og bunnfelling (Presley 1997). Figur 2.2 viste ulike specier og hvilken fraksjon (oppløst eller partikulær) de tilhørte. I denne oppgaven omtales alle metaller i prøver filtrert med 0,45 µm filter som oppløste, mens i realiteten er betydelig mengder av "oppløste" spormetaller assosiert med kolloidalt materiale (Dai et al. 1995 med referanser). Suspenderte partikler eller kolloider i naturlige vann har diameter 0,001-100 µm (Stumm et al. 1996).

Mange spormetaller er partikkelreaktive, og vil raskt assosiere seg med partikler dersom de tilføres naturmiljøet i oppløst form. Spormetallkonsentrasjoner er nesten alltid høyere i partikler enn i oppløste former (Presley 1997). Partikler som transporteres av elver består av resistente mineraler som kvarts og zirkon, sekundære mineraler som leire, metalloksider og oksyhydroksider og biogene rester. Både naturen og mengden av partikler transportert av elver vil avhenge av forvitringsregimet i nedbørsfeltet (Viers et al. 2009), og dersom mekanisk erosjon i nedbørsfeltet er høy kan det suspenderte materialet ha tilnærmet lik komposisjon som bergrunnen. Dette er ikke tilfelle hvis kjemisk alterasjon er dominerende (Chapman et al. 1996). De viktigste bærerne for sporelementer i suspendert partikulært materiale er leirmineraler, sammen med Fe, Al og mangan (Mn) oksider/hydroksider, i tillegg til partikulært organisk materiale (Viers et al. 2009).

I overflatevann, ved normal pH og redoksbetingelser, er de fleste sporelementer lett adsorbert på partikulært materiale, og den faktiske oppløste konsentrasjonen vil være svært lav (Chapman et al. 1996). pH er den viktigste variabelen for adsorpsjon av metaller, og en relativt liten endring i pH i overflatevann kan gi en skarp økning eller senking av konsentrasjonen av oppløst metall i vannet (Salomons 1995). Redokspotensiale og andre miljøfaktorer påvirker også specieringen av sporelementer på partikulært materiale, f.eks. er løseligheten av metaller hovedsaklig en funksjon av oksidasjonstilstand (Chapman et al. 1996). Fordelingen av metaller mellom partikulær og oppløst fase vil avhenge av tidsmessige variasjoner i konsentrasjon og egenskaper av suspenderte partikler, kolloidalt materiale og oppløste organiske ligander, i tillegg til altså endring i pH (Sherrell et al. 1999).

2.2.5 Prøvetaking og grenseverdier for metaller

For bestemmelse av oppløste metaller i elvevann, anbefales det å filtrere prøvene gjennom 0,45 µm poremembranfilter, samt surgjøre prøvene for konservering. Fjerning av det partikulære materialet med filtrering forhindrer oppløsning eller desorpsjon av spormetaller fra den partikulære fasen til den oppløste fasen i selve prøven. En svært høy grad av renhet i behandling av prøver ved alle trinn ved innsamling og analyse er nødvendig for å unngå

kontaminering og ukorrekt resultat for oppløste metaller i elver (Chapman et al. 1996; Hoenig 2001).

Norske myndigheter opererer med grenseverdier for ulike metaller i vann for å klassifisere dets tilstand. Tabell 2.2 viser grenseverdier fra Vannforskriften, hvor en vannforekomst må ha konsentrasjoner under grenseverdiene for å kunne klassifiseres til god kjemisk tilstand, etter å ha tatt hensyn til evt. naturlig høye bakgrunnsverdier (Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanndirektivet 2009). Tabell 2.3 viser en klassifiseringstabell for elver fra Klima- og forurensningsdirektoratet (tidligere Statens forurensningstilsyn), hvor ulike konsentrasjoner tilsvarer en tilstandsklasse. Klasse I tilsvarer ubetydelig forurensning eller bakgrunnsverdier, klasse II er moderat forurenset, klasse III markert forurenset, klasse IV sterkt forurenset og klasse V er meget sterkt forurenset (Statens forurensningstilsyn 1997).

Tabell 2.2: Grenseverdier for prioriterte stoffer i ferskvann fra filtrerte vannprøver (Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanndirektivet 2009).

Navn på substans	Årlig gjennomsnitt for	Maksimal verdi for ferskvann	
	ferskvann (µg/l)	(µg/l)	
Kadmium og	≤ 0,08 (klasse 1)	≤ 0,45 (klasse 1)	
kadmiumforbindelser [*]	0,08 (klasse 2)	0,45 (klasse 2)	
(avhengig av vannets	0,09 (klasse 3)	0,6 (klasse 3)	
hardhet)	0,15 (klasse 4)	0,9 (klasse 4)	
	0,25 (klasse 5)	1,5 (klasse 5)	
Bly og blyforbindelser	7,2	Ikke oppgitt	
Kvikksølv og	0,05	0,07	
kvikksølvforbindelser			
Nikkel og nikkelforbindelser	20	Ikke oppgitt	

* For Cd og dets forbindelser avhenger grenseverdiene av vannets hardhet. De er delt inn i fem klasser (klasse 1: < 40 mg CaCO₃/l, klasse 2: 40-< 50 mg CaCO₃/l, klasse 3: 50-< 100 mg CaCO₃/l, klasse 4: 100-< 200 mg CaCO₃/l og klasse 5: \geq 200 mg CaCO₃/l).

Metall	Tilstandsklasse						
	I						
	Ubetydelig	Moderat	Markert	Sterkt	Meget sterkt		
	forurenset	forurenset	forurenset	forurenset	forurenset		
Pb (µg/L)	<0,5	0,5 – 1,2	1,2 – 2,5	2,5 - 5	>5		
Cd (µg/L)	<0,04	0,04 - 0,1	0,1-0,2	0,2 - 0,4	>0,4		
Cu (µg/L)	<0,6	0,6 - 1,5	1,5 - 3	3 - 6	>6		
Cr (µg/L)	<0,2	0,2 – 2,5	2,5 - 10	10 - 50	>50		
Hg (µg/L)	<0,002	0,002 -0,005	0,005 -0,01	0,01 -0,02	>0,02		
Ni (µg/L)	<0,5	0,5 – 2,5	2,5 - 5	5 - 10	>10		
Zn (µg/L)	<5	5 - 20	20 - 50	50 - 100	>100		

Tabell 2.3: Klassifisering av tilstand ut fra innhold av oppløste metaller i elver (Statens forurensningstilsyn 1997).

2.3 Naturlig organisk materiale

2.3.1 Komposisjon og kilder

Naturlig organisk materiale (NOM) som forekommer i akvatisk og terrestrielt miljø, er definert som alt forvitret materiale fra planter og dyr og deres nedbrytningsprodukter. Naturlig organisk materiale forekommer i ulik struktur, binding og løselighet i naturmiljøet, og påvirker naturlige forbindelser og forurensninger sin atferd i akvatisk og terrestrielt miljø (Kordel et al. 1997).

I vannfasen kan naturlig organisk materiale deles inn i to kategorier etter løselighet: oppløst (DOM) og partikulært (POM) organisk materiale (Riley et al. 1971). POM omfatter materiale med diameter større enn 0,5 μm, mens DOM er oppløst og kolloidalt materiale mindre enn 0,5 μm. Totalt innhold av organisk materiale kan uttrykkes som totalt organisk karbon (TOC), som er mengden av organisk bundet karbon. Dersom TOC brukes som definisjon på innhold av organisk materiale, er oppløst fraksjon (DOC, oppløst organisk karbon) målt som enheter av karbon (Kordel et al. 1997).

NOM er en kompleks blanding av organiske forbindelser som er til stede i alt ferskvann. NOM består av en rekke ulike forbindelser, fra hovedsaklig alifatisk til svært fargede aromatiske forbindelser. Naturlig organisk materiale i vann består av både hydrofobe og hydrofile komponenter. Den hydrofobe delen er rik på aromatisk karbon, med fenolstrukturer og konjugerte dobbeltbindinger, mens hydrofil del har høyere andel alifatisk karbon og nitrogenforbindelser, slik som karbohydrater, proteiner, sukker og aminosyrer. Mengden og egenskapene til NOM i overflatevann avhenger av klima, geologi og topografi (Matilainen et al. 2011). Figur 2.4 viser gjennomsnittlig sammensetning av DOC i elvevann.

Nedbrytningsproduktene av det forvitrede materialet fra planter og dyr er biopolymerer, hovedsaklig polysakkarider og polypeptider, og geopolymerer (humiske forbindelser), som er tilfeldige polymerer av en rekke biologiske monomerer (Saar et al. 1982). Humiske forbindelser er mørke, høymolekylære forbindelser som danner små aggregater på under 2 µm på en spesifikk overflate, og har evnen til å ta opp ioner, vann og andre molekyler reversibelt. Humiske forbindelser er løselige som kolloider, har ulike egenskaper og er hovedsakelig delt inn i tre grupper etter adferd i vandig løsning ved ulik pH (Kordel et al. 1997):

Fulvussyrer: Sur komponent av humiske forbindelser som er løselige i både syre og base.
Humussyrer: Sur komponent av humiske forbindelser, løselig i base, utfelles i syre.
Humusstoff: Komponent av humiske forbindelser som ikke er løselig i hverken base eller syre.



Figur 2.4: Sammensetning av oppløst organisk karbon for et gjennomsnittlig elvevann med 5 mg/l DOC. Hentet og oversatt fra Ranville et al. (1997).

Strukturen til humiske forbindelser er veldig knyttet til de biologiske komponentene som de ble dannet av (Kordel et al. 1997), og egenskapene til NOM vil avhenge sterkt av hvordan floraen og de geokjemiske og hydrologiske egenskapene er i nedbørsfeltet (Macalady et al. 2001). Den største forskjellen mellom disse biologiske komponentene er mellom de fra terrestrielt og marint miljø. Humiske forbindelser med lav molekylærvekt er mer alminnelig i sedimenter og i elve- og havvann, mens tyngre dominerer i jord (Kordel et al. 1997). Netto overflateladning av akvatisk NOM og partikler med NOM-dominerte overflater er negativ ved omtrent alle naturlige pH-verdier (Ranville et al. 1997).

Det organiske materialet i elver stammer fra naturlige kilder, som utvasking av humisk materiale og andre nedbrytningsprodukter av vegetabilsk materiale fra jorda, i tillegg til eventuell antropogen tilførsel til elvevannet (Kordel et al. 1997). Hovedkilden til naturlig organisk materiale i ferskvann er primært nedbrytning av planterester inne i nedbørsfeltet (Macalady et al. 2001). I arktiske elver dominert av permafrost stammer oppløst organisk materiale fra to hovedkilder: nedbrutt materiale på landoverflaten fra forrige vektsesong, samt organisk materiale fra jordsmonnet/det aktive laget i permafrost i varme sommermåneder (Griffin et al. 2011 med referanser). DOC innholdet i naturlige elver varierer som regel i området 1-20 mg/l (Salomons 1995; Chapman et al. 1996)

2.3.2 Reaksjoner med metaller

Naturlig organisk materiale, og spesielt humiske forbindelser (nedbrytningsproduktene), er viktig for det terrestrielle og akvatiske miljøet på grunn av sine fysikalsk-kjemiske egenskaper og interaksjoner med andre naturlige forbindelser og forurensninger (Kordel et al. 1997). Oppløste organiske forbindelser kan: (1) kompleksere metaller og øke løseligheten av
metaller, (2) endre fordelingen mellom metallers reduserte og oksiderte form, (3) redusere metalltoksisitet og endre biotilgjengeligheten, (4) påvirke i hvilken grad metaller adsorberes på suspendert materiale, (5) påvirke stabiliteten av metallholdige kolloider (Suffet et al. 1977).

Humus- og fulvussyrer utgjør 50-90 % av oppløst NOM, og er hovedkompleksdannere med metaller i naturlige vann. Hydrofil syre, pigmenter og aminosyrer er og ansvarlig for metallbinding (Ranville et al. 1997). Alle de overnevnte komponentene kan danne oppløste komplekser med metaller og holde de i løsning (Salomons 1995), og dermed øke mobiliteten (Kordel et al. 1997). pH, ionestyrke, karakteristikkene til kilden til det organiske materialet og konkurrerende ligander er faktorer som påvirker NOM-kompleksering av metaller (Calmano et al. 1993; Kordel et al. 1997 med referanser), og egenskapene til det oppløste organiske materialet er like viktig for metallkompleksering som mengden av oppløst organisk materiale. Funksjonelle grupper på DOM har høy affinitet for spormetaller (Baken et al. 2011), og styrken på binding av de fleste metaller til disse gruppene følger generelt denne serien (Ranville et al. 1997):

 $-0^{-} > -NH_2 > -N=N- > -COO^{-} > -O- > C=O$

De tiltrekkende kreftene mellom metallioner og organisk materiale går fra svak fysisk adsorpsjon, hvor ioner er lett utbyttbare, til sterk metall chelatering av organisk materiale (Saxby 1969).

Når det gjelder biotilgjengelighet og toksisitet, så har man på den ene siden at humiske forbindelser kan øke løseligheten av lite løselige substanser, mens de på den andre siden reduserer biotilgjengeligheten. Sistnevnte skyldes sannsynligvis overnevnte kompleksdannelse (Kordel et al. 1997). Det er for eksempel vist at økt konsentrasjon av oppløst organisk karbon reduserte toksisiteten av Cu ved å senke konsentrasjonen av Cu²⁺ (Erickson et al. 1996). Siden metall i ioneform er mest giftig, vil toksisiteten avta dersom de assosieres med naturlig organisk materiale (Kelly et al. 1988).

På grunn av de mange interaksjonene mellom naturlig organisk materiale og metaller er det blitt rapportert nær korrelasjon mellom jern, mangan og fosfor og organiske forbindelser i elvevann (Kordel et al. 1997 med referanser). Generelt er Cu mer assosiert med organisk materiale enn noe annet metall (Salomons 1995).

2.3.4 Økt DOC-innhold i overflatevann

DOC-konsentrasjoner har økt de siste to tiårene i overflatevann i Europa og Nord-Amerika, og skyldes muligens en kombinasjon av minkende sur nedbør og økt temperatur. Dette kan gi ulike effekter på naturmiljøet, siden DOC påvirker akvatiske økosystemer gjennom aciditet, spormetalltransport, absorbans av lys og fotokjemi samt tilførsel av næringsstoff og

energi. Spesielt metalltransport kan ha blitt større på grunn av økt kompleksering av organiske forbindelser. Økt innhold av humiske forbindelser kan og gi problemer i behandlingen av drikkevann (Evans et al. 2005). Striegl et al. (2005) hevder derimot at økt temperatur vil resultere i mindre DOC i store subarktiske og arktiske elver, skyldt økt respirasjon av organisk karbon på land.

2.4. Skum i det akvatiske miljø

2.4.1 Dannelse og kilder

Informasjon om skum i det akvatisk miljøet er knapp, til tross for den viktige rollen skum har i forhold til forurensning og andre økologiske aspekter i vandig miljø (Schilling et al. 2011 med referanser). Skum er en dispersjon av gass i en væske eller fast fase separert av tynne væskefilmer eller lameller (Holmberg et al. 2003; Heard et al. 2008). Skum dannes alltid fra blandinger, hvor en komponent av blandingen er en overflateaktiv forbindelse, og en ren væske kan ikke skumme uten at en slik overflateaktiv forbindelse er til stede (Holmberg et al. 2003). Partikler, polymerer, spesifikt absorberte kationer eller anioner fra organiske salter er eksempler på overfalteaktivt materiale som kan gi skumdannelse, selv ved ekstremt lave konsentrasjoner (Pugh 1996).

En gassboble introdusert under overflaten til en ren væske vil umiddelbart sprekke med en gang væsken renner bort. En annen forhåndsbetingelse for skumdannelse er dermed en kilde til gassbobler, som tilføres med en høyere rate enn væsken mellom boblene kan renne bort. I akvatiske økosystemer trengs mekanisk påvirkning for å introdusere luftbobler inn i vannet, f.eks. vannfall, sterk vind, bølger eller hydrauliske strukturer som demninger, rør og liknende (Schilling et al. 2011 med referanser).

Overflateaktive forbindelser og surfaktanter har stor påvirkning på egenskapene til overflaten eller grenseflaten til en løsning. En surfaktant er et molekyl som har en hydrofob hydrokarbonkjede og en hydrofil gruppe, og kan være anionisk, kationisk eller zwitterionisk. Surfaktanter kan aggregeres i miceller, hvis konsentrasjonen av de er over den kritiske micellekonsentrasjonen (Schilling et al. 2011 med referanser). Miceller er spesielle aggregater av ioner og molekyler (Manahan 2005), og har en ordnet struktur som er avhengig av de hydrofile og hydrofobe egenskapene til surfaktanten (Schilling et al. 2011).

Som nevnt kan flere overflateaktive forbindelser gi skumdannelse i vann. Naturlig skum er vanligvis knyttet til humus- og fulvussyrer, fine kolloidale partikler, lipider og proteiner fra akvatiske eller terrestrielle planter lekket fra jordsmonn ved nedbør, saponiner (en familie av planteglykosider) og utsondrings- eller nedbrytningsprodukter av fytoplankton, som inneholder karbohydrater og proteiner, i tillegg det naturlige reservoaret av organisk materiale i sedimenter. Antropogent skum er knyttet til fosfater fra gjødsel og organiske og uorganiske forurensninger fra spesielt papir- og lærindustri. Siden skumdannelse er en samlet effekt av alle overflateaktive forbindelser i vannet, er det ofte mer enn en komponent som er ansvarlig for dannelsen av skummet (Schilling et al. 2011 med referanser).

I marine økosystemer og ferskvannsøkosystemer er grensen mellom luft og vann kjent som overflatemikrolaget, og det formidler transporten av uorganiske og organiske materialer mellom atmosfære og vann. Ulike stoffer og partikler som blant annet surfaktanter, kan akkumuleres i dette mikrolaget ved å adsorberes på bobler når de stiger opp gjennom vannkolonnen. På vannoverflaten kan boblene sprekke og sprøyte ut aerosoldråper i lufta. Under visse betingelser vil ikke boblene sprekke med en gang, men akkumuleres på vannoverflaten og produsere skum. Skum kan også produseres ved kompresjon av dette mikrolaget av vind eller bølger ved havkanten (Schilling et al. 2011 med referanser).

Skum er termodynamisk ustabilt, noe som gir skum ulik levetid: ustabilt skum med en levetid kun på sekunder og metastabilt skum med levetid på timer eller dager (Pugh 1996). At skum kollapser skyldes at bobler i skummet går sammen og danner enda større bobler. Surfaktanter øker levetida til skummet ved å stabiliserer boblene mot å vokse sammen, i tillegg kan hydrofile partikler være overflateaktive eller redusere avrenning av væske mellom luftboblene (Schilling et al. 2011 med referanser).

2.4.2 Anrikning av metaller og andre effekter på naturmiljø

Skum i elver, innsjøer og i havet er oppsamlinger av materialer som vanligvis er til stede i overflatemikrolaget. Dannelsen av skum på overflatevann induserer overføring og konsentrasjon av overflateaktive stoffer fra mikrolaget og inn i skummet. Avhengig av hvilken type akvatisk miljø det er snakk om, anrikes ulike forbindelser i skummet. Forbindelser kan og være til stede i skummet uten at det forårsaker skumdannelse, et eksempel på dette er metaller, som blir kompleksert og konsentrert i skum (Schilling et al. 2011 med referanser).

Tidligere studier (Szekielda et al. 1972; Elzerman 1976; Eisenreich et al. 1978; Johnson et al. 1989) viser at metaller anrikes i skum, sammenliknet med vannet under. Anrikningsratio for Zn, Pb og Cu varierte fra under 100 til opp mot 10000, med en anrikningsfaktor på flere hundre for Cd og Fe. At ratioene er ulik i forskjellige studier skyldes heller ulike innsamlingsteknikker og konsentrasjoner i vannet, enn ulike akkumuleringsmekanismer i skummet (Eisenreich et al. 1978). Kapasiteten av naturlige overflatemikrolag og skum til å bære metall ble studert av Pojasek et al. (1978), og ga en fraksjoneringsratio mellom 10-40 for Mn og 30-74 for Fe. Skum kan også anrike næringsstoff som nitrogen og fosfor i tillegg til DOC, mens anrikning av lipider, hydrokarboner og persistente organiske forurensninger er funnet, men er noe usikkert (Schilling et al. 2011 med referanser).

I skummet kan oppløst og kolloidalt materiale konverteres til partikulær form og produsere aggregater rike på overflateaktive giftige forbindelser, dersom de er til stede i skummet. På grunn av anrikningen av ulike forurensninger, kan organismer utsettes for mye høyere konsentrasjoner av disse stoffene i mikrolaget og i skum enn i underliggende vann. Toksisitet av skum som inneholder giftige forbindelser har blitt påvist i organismer. Et annet aspekt er at bobler med overflateaktive forurensninger produserer aerosoler når de sprekker, som kan bli vidt distribuert og muligens føre til en økt risiko for eksponering til giftstoffer og patogener (Schilling et al. 2011 med referanser). Skum har en viktig rolle i overførselen av gifitige forurensninger inn i næringsnettet, siden bakterier og plankton, som det er rikelig av i skummet, blir innført i fisk og sjøfugl som ofte har blitt observert å spise skum (Eisenreich et al. 1978). Anrikningen av metaller som Zn, Pb, Cu, Fe og Mn, og klorinerte hydrokarboner kan gi miljøproblemer dersom skummet blir transportert til drikkevannsforsyninger (Schilling et al. 2011 med referanser).

Skum har også positive effekter i naturmiljøet. Det kan være en potensiell matkilde for organismer i havet eller i vannkanten, grunnet anrikning av næringsstoff, lipider og proteiner. Skum er også viktig habitat for flere arter, blant annet for larver til skjell og skalldyr, bakterier, sporer og alger. Skum kan også sikre eggretensjon og larveutvikling (Schilling et al. 2011 med referanser).

2.5 Prøvested

2.5.1 Svalbard

Svalbard, lokalisert mellom 76 og 80 ° N, er en fjellpreget øygruppe dominert av snø og is, hvor rundt 60 % er dekket av isbreer og ismark, og har en variert geologi. Svalbard har lange vintre og flere måneder med konstant mørke og korte somre med midnattsol. Øyene påvirkes av golfstrømmen, og selv på vinterstid kan de vestre delene av Svalbard ha perioder med regn og temperaturer over frysepunktet. Snøsmelting foregår i mai og juni og temperaturer under null grader oppstår som regel igjen i september (Brittain et al. 2009).

Man har tre hovedtyper av arktiske elver: de som domineres av isbresmelting, de som domineres av sesongmessig snøsmelting og de som er dominert av grunnvann. På Svalbard er grunnvann begrenset av permafrosten. Elver på Svalbard er typisk korte, men kan til tider ha høy strømning som følge av snø- og issmelting. Innhold av næringsstoff er generelt lavt i arktiske elver, og vannkjemien avhenger av geologien. Mangel på næringstoff, lave temperaturer og lange perioder med snø og isdekke begrenser artsrikdom, biomasse og produktivitet i arktiske elver (Brittain et al. 2009 med referanser).

2.5.2 Bayelva

Bayelva, også kjent som den røde elven på grunn av den store mengden av farget sediment, er lokalisert på 79° N og 12° Ø på Brøggerhalvøya i Kongsfjorden, på nordvestre Spitsbergen på Svalbard. Nedbørsfeltet er på 33 km² (Brittain et al. 2009), hvor 55 % er dekket av is (Bogen et al. 2003). Elva er 3400 m lang (Lods-Crozet et al. 2007). Høyeste punkt i nedbørsfeltet er 742 moh. Hovedkilden til Bayelva er to små polytermiske isbreer (inneholder både kalde og tempererte deler): Austre Brøggerbreen (11,7 km²) og Vestre Brøggerbreen (5,3 km²) (Brittain et al. 2009). Kart og bilde over Bayelva er vist i figur 2.5 og 2.6.

Geologisk kart over området er vist i figur 2.7. Elveområdet ligger på sedimentære bergarter som sandstein, skifer, dolomitt og kalkstein fra ulike geologiske tidsperioder: Perm, Karbon og Tertiær. Kvartsitt og fyllitt fra Proterozoikum finnes i fjellene i sør og sør-øst i nedbørsfeltet, mens karbonater dominerer grunnfjellet i vestre og nordlige deler av nedbørsfeltet, et område som også har yngre sandstein. I området ved Austre Brøggerbreen finnes også eldre rød sandstein (Hodson et al. 2002 med referanser), som farger vannet (Krawczyk et al. 2003).

De øvre delene av nedbørsfeltet er dominert av isbreene, udekte steiner og store mengder morenemateriale, mens det er tundravegetasjon i noen områder nær fjorden. Landskapet rundt er alpint med mange isbreer, og Ny-Ålesund, en internasjonal forskningsstasjon, ligger 2 km øst for elveområdet. Årlig gjennomsnittstemperatur i Ny-Ålesund er -6,3 °C med 4,9 °C gjennomsnitt i juli. Årlig nedbørsmengde er lav med 385 mm (Brittain et al. 2009). I nedbørsfeltet til Bayelva er den årlige nedbøren rapportert til å være 890 mm, etter å ha justert for økning av nedbørsmengde med høyde (Killingtveit et al. 2003).

Kullutvinningen som foregikk i Ny-Ålesund fram til 1960-tallet har lagt igjen få spor i nedbørsfeltet. Tvillingvatnet, en liten innsjø i området, brukes som vannforsyning for Ny-Ålesund. En liten flystripe befinner seg øst for elva (Brittain et al. 2009).



Figur 2.5: Kart over Bayelva. Opphavsrett Norsk Polarinstitutt.



Figur 2.6: Bayelva sett nordfra, 21.08.2011. Foto: Mats Nordum



Figur 2.7: Geologisk kart over Ny-Ålesund-området (Haldorsen et al. 1999).

Mesteparten av smeltevannet forlater isbreene via store over-, under- og sidekanaler, hvor fint sediment tilføres fra forvitring av morener inne i isen (Hodson et al. 2002 med referanser). Kanalene fra disse to breene samles etter ca. 1 km og elva går videre 2 km ned til Kongsfjorden, hvor de veksler mellom enkeltkanaler og flettede kanaler og bryter gjennom morener (Brittain et al. 2009). Elvebredden er dekket av sand , singel og småstein (Repp 1988) og inneholder lite organisk materiale (Rethemeyer et al. 2010).

Det er to hovedbielver, Tvillingvassbekken, som renner fra Tvillingvatnet (0,35 km², maks dybde 6,3 m), og Mørebekken. Begge bærer lite sediment og Mørebekken filtreres gjennom morener (Brittain et al. 2009). Tvillingvatnet blir tilført noe grunnvann deler av året (Haldorsen et al. 2002). Strømningen like under overflaten i nedbørsfeltet til Bayelva er komplisert, og antas å ha liten effekt på avrenning fordi tykkelsen på det aktive laget kan bli så dypt som 1,5 m (Yuji et al. 1995).

Normalt er det ingen avrenning i Bayelva fra tidlig oktober til slutten av mai. Det er intens strømning i sommermånedene juni, juli og august. Flom kan forekomme på sensommeren og tidlig høst, skyldt regn. I unntakstilfeller har det også vært avrenning på senhøsten og tidlig vinter (Brittain et al. 2009). På sommerstid tiner det øverste laget av permafrosten i nedbørsfeltet, og danner et aktivt lag med dybde på ca. 1 meter. Vannet som først renner i elva i mai stammer utelukkende fra snøsmelting, men utover sommeren består avrenningen av en kombinasjon av smeltevann fra under, over og inne i selve breene, i tillegg til områdene utenfor breene (Repp 1988).

Siden 1989 har Norges vassdrags- og energidirektorat (NVE) målt vannføring og sedimenttransport i Bayelva (Bogen et al. 2003). På NVE sin målestasjon er gjennomsnittlig årlig avrenning 1,12 m³/s (Brittain et al. 2009), totalt 33,7 x 10⁶ m³/år (Hodson et al. 2002). Årlig vannbalanse i Bayelva er estimert til å fordele seg slik: nedbør 890 mm (sommer 277 mm, vinter 597 mm), fordampning 37 mm, 245 mm fra netto smelting av isbre og 1050 mm fra avrenning (Killingtveit et al. 2003). Avrenning fra Bayelva utgjør ca. 4 % av all avrenning til Kongsfjorden (Svendsen et al. 2002).

Elva fryser til bunnen hver eneste vinter, og fra siste halvdel av juni til sent i august er elva fri for is, med høyest temperatur tidlig i juli. Vanntemperaturen overstiger som regel ikke 4 °C. Sedimentet i Bayelva stammer fra Austre og Vestre Brøggerbreen, i tillegg til forvitret materiale fra morenene som omgir isbreene (Brittain et al. 2009). Totalt innhold av suspendert sediment i elva varierer mye, men gjennomsnittlig sediment fra isbreene og tonn/km²/år estimert til 586 morenene har blitt (Bogen et al. 2003). Sedimentkonsentrasjonene har store sesongvariasjoner. På sensommeren, hvor avrenningen stammer fra smeltevann fra bre, er gjennomsnittlig konsentrasjon av suspendert sediment på 100-300 mg/L. Flom gir ofte høye sedimentkonsentrasjoner (Brittain et al. 2009).

Vannkjemien i nedbørsfeltet styres hovedsaklig av utvasking av oppløst stoff fra snø, hurtig forvitring av mineraloverflater og sakte oppløsning av silikater. Betydningen av kjemisk forvitring øker nedover i elva. Smeltevann får mest oppløst stoff fra områdene foran breene, hvor de anrikes av hovedioner, silikater og oppløst CO_2 (Hodson et al. 2002).

Siden vanntemperaturen er lav og substratet (overflate hvor organismer kan vokse eller leve) er ustabilt, er antallet organismer og arter i elva lavt, og består nesten kun av fluer og mark (Brittain et al. 2009 med referanser). I perioder med kontinuerlig dagslys kan klorofyllkonsentrasjonene nå verdier over 10 mg/m² i grunne deler av elva (Lods-Crozet et al. 2001).

2.5.3 Londonelva

Londonelva (79° N, 12° Ø) befinner seg nord for Bayelva på Blomstrandhalvøya, en øy i Kongsfjorden (Krawczyk et al. 2007), og er egentlig en bekk (Steen 2011b, personlig kommunikasjon). Nedbørsfeltet er på 0,7 km², øya har et areal på 35 km² og høydepunkt på 369 moh. NVE har siden 1992 drevet en hydrologisk målestasjon i Londonelva (Krawczyk et al. 2007). Londonelva er 2200 m lang (Lods-Crozet et al. 2007). Figur 2.8 og 2.9 viser kart og bilde for Londonelva.

Nedbørsfeltet består i stor grad av eksponert karbonat grunnfjell som er flekkvis tildekket av morener og frostsprengt materiale fra grunnfjellet (Bogen et al. 2003). Grunnfjellet har et nedre lag av hovedsakelig dolomittmarmor og innslag av kvartsitt og grafittisk kvarts-kalsitt skifer, mens det øvre laget består av kalsitt og dolomittmarmor. Det er også små flekker av devonisk sandstein og røde konglomerater på øya (Svendsen et al. 2002; Krawczyk et al. 2007).

Målestasjonen til NVE er plassert nedstrøms for en 500 m lang og 200 m bred elveslette. Kanaler er ikke veldefinerte i elva og overflaten er dekket av stein og kampestein, mens fint materiale kun er til stede i enkelte flekker. I motsetning til Bayelva er nedbørsfeltet til Londonelva fri for isbreer, og mesteparten av avrenningen som skjer i elva skyldes snøsmelting (Bogen et al. 2003).

Elveavrenningen skjer i en kort periode fra slutten av mai/starten av juni til sent i september/tidlig oktober (Krawczyk et al. 2007). Sedimentkonsentrasjonen i elvevannet har tendens til å være svært høy i begynnelsen av snøsmeltingen da det er lite avrenning, og lav på slutten av sesongen. Sedimentkonsentrasjonene er generelt dårlig korrelert med vannføringen, og årlig suspendert sediment i Londonelva var mellom 28 og 93 t/år i perioden 1992-1996 (Bogen et al. 2003).

Årlig volumer av vann som dreneres til fjorden fra nedbørsfeltet i perioden 1992-1993 og 1996-2000 varierte mellom 158 x 10^3 og 434 x 10^3 m³ (18 - 43 Ls⁻¹). Målinger gjort i august 2000 indikerte at oppløsning av kalsitt og aluminiumsilikater og silikatmineraler, pluss

<complex-block>

avsetning av marine ioner fra regn og marine aerosoler, var hovedprosessene som påvirket vannkjemien i Londonelva den perioden (Krawczyk et al. 2007).

Figur 2.8: Kart over Londonelva. Opphavsrett Norsk Polarinstitutt.

2. Teori



Figur 2.9: Londonelva 06.07.2011. Foto: Mats Nordum.

3. Metode og eksperimentelt

3.1 Feltarbeid

Feltarbeidet foregikk i Bayelva og Londonelva ved Ny-Ålesund på Svalbard, i to perioder sommeren 2011: 23. juni til 14 juli og 8. til 22. august. Fire prøvepunkter ble valgt ut i Bayelva basert på tidligere studier og råd fra veileder i felt: Et punkt ved utløpet av Bayelva til Kongsfjorden (punkt 0), et punkt rett oppstrøms for NVE sin målestasjon (punkt 1), et punkt i kanalen fra Vestre Brøggerbreen (punkt 2) og et punkt i kanalen fra Austre Brøggerbreen (punkt 3).

I andre prøveperiode ble også det tatt prøver av Tvillingvassbekken, som renner fra Tvillingvatnet og inn i Bayelva (punkt 4). Elva samles i én kanal like før punkt 1, og samme sted har blitt brukt som målepunkt i tidligere studier. Punkt 1 ble derfor valgt ut som hovedprøvepunkt, og det var her aller flest prøver ble tatt. Alle prøvepunktene er vist på kart i figur 3.1, foto i vedlegg 15 og koordinater i tabell 3.1. Figur 3.2 viser bilde av Bayelva med prøvepunkter markert.

I Londonelva ble det valgt ut to prøvepunkter i den nedre delen av elva. Et punkt rett før NVE sin målestasjon (L1), og ett rett før utløpet til Kongsfjorden (L0). I andre prøveperiode ble det og tatt noen få prøver fra en dam litt øst for Londonelva (punkt L2) for å sammenlikne med elvevannet i Londonelva, men resultatene derfra er ikke spesielt vektlagt i denne oppgaven. Prøvepunktene er vist på kart i figur 3.3, og koordinater i tabell 3.1.

Elv	Prøvepunkt	Koordinater	
Bayelva	0	78,9360 N	11,8663 Ø
	1	78,9321 N	11,8342 Ø
	2	78,9242 N	11,8103 Ø
	3	78,9169 N	11,8430 Ø
	4	78,9198 N	11,8384 Ø
Londonelva	LO	78,9627 N	12,0509 Ø
	L1	78,9647 N	12,0547 Ø
Dam	L2	78,9662 N	12,0681 Ø

Tabell 3.1: Koordinater til prøvepunkter.



Figur 3.1: Kart over Bayelva med prøvepunkter. Opphavsrett kartdata Norsk Polarinstitutt.



Figur 3.2: Bayelva med prøvepunkter markert. Foto: Mats Nordum.



Figur 3.3: Kart over Londonelva med prøvepunkter. Opphavsrett kartdata Norsk Polarinstitutt.

3.2 Prøvetaking og analyse

I Bayelva ble det tatt prøver og gjort målinger i punkt 1 hver dag, totalt 33 prøvedager. Av de var 20 sammenhengende prøvedager i periode 1 og 13 i feltperiode 2. Det ble tatt prøver i de andre punktene i Bayelva regelmessig. Londonelva ble besøkt åtte ganger, fire ulike dager i første periode og fire dager i andre feltperiode. Det ble tatt prøver i begge punktene i elva hver gang, men punkt L2 i dammen ble kun prøvetatt to ganger.

Ved hver prøvetaking ble det tatt minimum to vannprøver av elvevannet, en filtrert og en ufiltrert til elementanalyse, i tillegg til en vannprøve til måling av DOC (hver dag i punkt 1, sporadisk i de andre punktene). Det ble tidvis også tatt paralleller av vannprøvene. pH, temperatur, redokspotensiale og ledningsevne (omtalt i vedlegg 1) ble også målt ved hver prøvetaking, i tillegg til nøyaktig klokkeslett og værforhold. Det ble og utført prøvetaking av elvene over en noe lengre periode for å undersøke eventuelle dagsvariasjoner.

Elvevannet ble og prøvetatt med DGT (diffusjonsgradienter i tynne filmer, metode omtalt i vedlegg 2). I tillegg ble det tatt prøver av elvesediment og vegetasjon, og skumprøver hver gang skum ble funnet. Pudderfrie engangshansker ble brukt ved all prøvetaking, og nye hansker ble benyttet ved hvert prøvepunkt.

3.2.1 Vannprøver

Ved hvert prøvepunkt ble en 30 ml plastikksprøyte (HSW single-use syringe, ISO 7886-1) tatt fra hverandre, skylt i elvevannet ti ganger, satt sammen og fylt opp og tømt med elvevann tre ganger. For de filtrerte vannprøvene ble prøverørene (10 ml PP Escorene fra Sarstedt) skylt med ca. 10 ml filtrert elvevann tre ganger (i 1. prøveperiode) eller to ganger (2. prøveperiode), før de ble fylt opp med 10 ml filtrert prøve, alt fra sprøyte.

Det ble brukt to filtertyper gjennom feltarbeidet: filtertype 1: VWR (25mm, 0,45 μ m polyetersulfonmembran) og filtertype 2: PALL Acrodisc (32mm, 0,45 μ m supormembran). Det ble brukt nytt filter ved hvert prøvepunkt. Ved prøvetaking av ufiltrerte prøver ble prøverørene vasket tre ganger med ufiltrert elvevann, før de ble fylt opp med vann fra sprøyte.

I prøvepunkt 1 ble det tatt ca. 3 filtrerte og 3 ufiltrerte prøver hver dag. Totalt var 10-20 % av prøvene som ble tatt paralleller, det vil si at etter to rør var skylt med prøve, ble sprøyta fylt opp med 20 ml elvevann, og 10 ml ble overført til hver av de to parallellene.

Undersøkelser av dagsvariasjoner skjedde 16. august i Londonelva, hvor elvevannet ble prøvetatt i punkt L1 hver andre time fra ca. kl. 09.30 til 15.30 (to paralleller ble tatt kl 09.30 og 15.30). Akkurat samme framgangsmåte ble gjort i punkt 1 i Bayelva 18.august.

Samme dag som prøvetakingen ble vannprøvene surgjort med tre dråper Scanpure 65 % HNO₃ per 10 ml prøve på lab, og oppbevart kontinuerlig i kjøleskap fram til analyse (med unntak av transport fra Ny-Ålesund til NTNU, ca. 12 timer). Av 226 filtrerte og 224 ufiltrerte vannprøver ble et representatitvt utvalg på 127 filtrerte og 4 ufiltrerte prøver analysert med HR-ICP-MS (element 2 fra Thermo Scientific, se vedlegg 2), av Syverin Lierhagen på NTNU januar 2012, mens 9 ufiltrerte prøver i tillegg ble analysert mars 2012. Ufiltrerte prøver med synlige partikler ble løst opp i UltraClave (fra Milestone) før analyse med HR-ICP-MS, sammen med blankprøver fra oppløsningen i UltraClave.

For kontroll ble det i oktober 2011 produsert ni blankprøver med dest.vann (fra Millipore Millipak 40 0,22 μ m), som ble filtrert med samme type filter og samme sprøyter som vannprøvene i felt, og tilsatt samme syre, i like prøverør som var brukt til vannprøvene og skylt på samme måte. Totalt ble det produsert tre filtrerte blankprøver med filtertype 1, tre filtrerte med filtertype 2 og 3 ufiltrerte. Blankprøvene ble oppbevart i kjøleskap fram til analyse. Det ble og laget egne blankprøver for oppløsningen i UltraClave.

To kjente prøver ble fremstilt ved å fylle opp to prøverør med 10 ml SPS-SW1 surface water level batch no 116 standard, som ble analysert på HR-ICP-MS sammen med de andre prøvene.

3.2.2 DOC-prøver

For vannprøvene til DOC-analyse ble det brukt samme type sprøyte og filter som for de andre vannprøvene, men med 50 ml prøverør av glass. Alle glass ble grundig vasket før feltarbeidet. Ved prøvetaking ble glassene skylt med 15 ml filtrert elvevann to ganger, og deretter fylt med 30 ml filtrert elvevann. I andre feltperiode ble ikke prøveglassene skylt med prøven for å spare på antall filter. Det ble tatt totalt 80 DOC-prøver av elvevannet, 49 i første feltperiode og 31 i den andre perioden. Prøvene ble ikke surgjort og satt i kjøleskap.

Prøvene fra 1. periode ble målt for absorbans ved 254 nm i UV-spektrofotometer (Shimadzu UV mini 1240) på NTNU 5.8.2011. Kvartskuvetter ble brukt, og ble skylt med prøven en gang før hver måling, med autozero etter hver femte prøve med dest.vann som blankprøve. Vannprøvene ble romtemperert før absorbansmåling. Prøvene fra 2. feltperiode ble målt for absorbans på tilsvarende måte på Ny-Ålesund 20.08.2011, men med et annet spektrofotometer (Shimadzu UV-2401 PC). Blankprøve var dest.vann, filtrert med samme sprøyte og filtertype som DOC-prøvene. Kvartskuvetter (fra Perkinelmer instruments) ble benyttet. Alle prøvene ble analysert av Øyvind Mikkelsen med Torch Combustion TOC Analyzer fra Teledyne Tekmar (deteksjonsgrense 50 ppb C, presisjon +-15 ppb, metode omtalt i vedlegg 2). Prøvene fra første feltperiode ble analysert i juli og 2. periode i august 2011. SUVA₂₅₄-verdi (se vedlegg 2) ble så regnet ut.

3.2.3 pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur

pH, temperatur, ledningsevne og redokspotensiale ble målt rett i elvene ved hver prøvetaking i de ulike prøvepunktene (med unntak av pH-måling ved temperatur under 4° C i august).

I 1. prøveperiode ble pH-elektroden på et WTW Multimeter 350i benyttet til å måle pH (nøyaktighet +-0,004). I 2. periode ble det brukt et ISFET pH-meter av typen miniLab ISFET pH METER Model IQ120. pH-meteret ble rekalibrert med jevne mellomrom. I andre feltperiode, når elvevannet holdt temperatur under 4 °C, ble en polyetylenflaske (vasket med elvevann) fylt opp med vann og plassert på land i noen minutter før pH ble målt i flasken.

En redokspenn av typen YSI ORP 15 Eco Sense(R) (nøyaktighet +-1mv) ble benyttet i begge periodene for å måle redokspotensiale. Instrumentet ga en konstant for lav måling på 163 millivolt (Mikkelsen 2012, personlig kommunikasjon) som måleresultatene ble korrigert for.

I 1. periode ble ledningsevne målt med multimeteret (WTW Multimeter 350i, nøyaktighet +-0,5 %), mens det i 2.periode ble brukt et eget konduktometer (CDM 80 CONDUCTIVITY METER fra Radiometer Copenhagen).

Temperatur ble målt med pH-elektroden på multimeteret i 1.periode (nøyaktighet +-0,2 $^{\circ}$ C), mens den i 2.periode ble målt med temperaturmåler på redokspennen (nøyaktighet +-0,3 $^{\circ}$ C).

3.2.4 Skumprøver

Alt skum som ble funnet i området rundt Bayelva og Londonelva ble fanget med gjennomsiktige plastikkposer med lukkemekanisme. Posene var skylt grundig med elvevann på forhånd. Det ble umiddelbart stukket et lite hull i hjørnet av plastikkposene for å få ut overflødig vann før skummet kollapset, og posen med skum ble raskt lagt i ny plastikkpose. Deretter ble prøvene oppbevart i kjøleskap. På lab i Ny-Ålesund ble skumprøver helt over i brune glassflasker (100 ml) med plasttrakt. Prøvene ble ristet opp, helt over i 30 ml plastsprøyter av samme type som ble brukt til vannprøvene, og filtrert med sprøytefilter over i en annen brun flaske. Alt utstyr var grundig vasket og skylt på forhånd.

Skumprøver ble ristet opp og overført til kvartskuvette, og absorbans ble målt på Ny-Ålesund (med Shimadzu UV-2401 PC, 12. juli og 19. august 2011) tilsvarende som for DOC-prøvene, men kuvette ble skylt nøye med dest. vann i stedet for med selve prøven. For skumprøve 1, 3 og 7 ble skumprøven i kuvetten tilbakeført til prøveflasken etter måling. Alle prøvene ble deretter surgjort med tre dråper Scanpure 65 % HNO₃ per 10 ml prøve.

Prøvene ble videre analysert på NTNU i januar 2012 med HR-ICP-MS etter å ha blitt fortynnet ca. 25 ganger: Ca. 2 gram prøve ble tatt ut, tilsatt 0,5 g 65 % HNO₃ og fortynnet med dest.vann. Prøverør ble vasket med prøven to ganger. Det ble også fremstilt tre blankprøver fra fortynningen med dest.vann. Alle skumprøvene ble overført til vaskede DOC-glass med glasstrakt og analysert for DOC i februar 2012, tilsvarende som for vannprøvene. Skumprøve 3 og 7 hadde veldig lite volum og ble fortynnet med dest.vann ca. 10 ganger før analyse for oppløst organisk karbon.

3.2.5 DGT

DGT-ene ble montert samme dag eller tidligst dagen før utsettelse. Monteringen foregikk ved at syrevaskede og skylte DGT-kapsler ble lagt på chelex-gel (chelex-100), diffusjonsgel (0,78 mm, 2,5 cm disc) og filter (PALL, Supor-450, 0,45 µm, 25 mm). De monterte DGT-ene ble lagt i rene, lukkede poser. Tre DGT-er ble satt ut samtidig ved prøvepunktene, montert med fiskesnor på trepinner. Apparatene stod ute i ca. 24 timer, og nøyaktig tidspunkt for utsetting og innhenting ble notert, sammen med måleparametere. Det ble tatt vannprøver av elvevannet ved utsetting og innhenting. Ved innhenting ble utsiden av DGT-ene skylt med dest.vann, og DGT-ene ble lagt i nye og merkede plastikkposer. Kun prøvepunktene 0, 1, 2 og L1 ble prøvetatt med DGT.

På lab ble alle DGT demontert og chelex-gelen ble overført til et 10 ml prøverør (samme type som for vannprøvene) samme dag som de ble tatt opp. Røret ble så tilsatt en nøyaktig innveid mengde 1M HNO₃ (framstilt ved å fortynne 65 % Scanpure HNO₃) og satt i kjøleskap. Prøvene fra 1. og 2. feltperiode ble fortynnet på vekt på NTNU henholdsvis 5.8.2011 og 23.8.2011 ved at væsken i røret, uten chelex, ble helt over i et nytt 15 ml prøverør, og fortynnet ca. ti ganger. Nøyaktig vekt ble notert. Deretter ble alle prøvene analysert med HR-ICP-MS på NTNU i januar 2012.

3.2.6 Bunnsediment og vegetasjon

Ved hvert prøvepunkt, i tillegg til i sjøkanten et par meter nedenfor utløpet til Londonelva i Kongsfjorden, ble det tatt ut to sedimentprøver fra bunnen av elvene i plastikkbeholder med lokk. Bunnsedimentet besto av både store og små steiner og fint sediment, men fint sediment ble forsøkt prøvetatt i størst mulig grad. Prøvene ble satt i kjøleskap. På lab på NTNU ble homogenisert prøve overført til nye plastglass, og fryst ved -18 °C i tre dager, før de ble frysetørret etter å stukket hull i lokkene på prøveglassene. Etter frysetørringen ble de oppbevart i romtemperatur i to dager før 100 mg prøve ble nøytaktig utveid, fortynnet og oppløst i UltraClave i september 2011, sammen med referansemateriale (Soil GBW-07408) og UltraClave-blankprøver. Til slutt ble prøvene analysert med HR-ICP-MS i februar 2012. I 2. prøveperiode i august ble fire vegetasjonsprøver tatt (se figur 3.4 og 3.5) fra tundraområdet i Bayelva og myrområdet i Londonelva. Prøvene ble lagt i åpne plastikkposer og tørket i en uke før de ble overført til hvite papirposer. I oktober 2011 ble en prøve fra Bayelva (vegetasjonsprøve 1) og en fra Londonolva (vegetasjonsprøve 3) lagt i et glasskar fylt med dest.vann (fra Millipore Millipak 40 0,22 μm) og dekket med parafilm. Glasskarene ble rørt en gang hver dag, og vannprøve til DOC-analyse ble tatt ut av hvert av karene etter en, to, tre og fire uker fra prøvene ble lagt i karene. DOC-prøvene ble tatt helt tilsvarende som DOC-prøvene av elvevannet, med filtertype 1 (0,45 μm) og med 20 ml plastikksprøyter (BD Plastipak 20 ml Syringe) etter omrøring i karene. I februar 2012 ble DOC-innholdet analysert tilsvarende som for de andre DOC-prøvene. I mars ble absorbansen til vegetasjonsprøvene målt ved 254 nm med Shamidzu UV mini 1240, helt analogt med det som ble gjort med de andre DOC-prøvene tidligere. DOC-prøvene fra vegetasjonsprøve 1 i Bayelva hadde høy absorbans og ble fortynnet ca. 2 ganger før absorbans ble målt.



Figur 3.4: Kart over Bayelva og Londonelva med vegetasjonsprøvene markert. Opphavsrett kartdata Norsk Polarinstitutt.



Figur 3.5: Bilde av vegetasjonsprøve 1 (venstre, fra Bayelva) og 3 (høyre, fra Londonelva) etter tørking. Foto: Mats Nordum.

3.3 Databehandling

For resultater fra HR-ICP-MS er IDL-25 % brukt som deteksjonsgrense (vedlegg 4). Blankprøver (for filtertype 1 og 2, ufiltrert, UltraClave og fortynningsblank for skum) ble trukket fra aktuelle prøver hvis elementer var over deteksjonsgrensen, vist i vedlegg 5. Standardavvik i grafer med metallkonsentrasjoner er instrumentelt standardavvik basert på tre parallelle analyser av hver enkelt prøve. Så lenge ikke annet er notert er standardavvik i tabeller gjennomsnitt av prøver.

For å unngå interferenser ble Cd111 og Se78 benyttet i stedet for Cd114 og Se82 i vannprøver. Cd114 ble brukt for ufiltrerte vannprøver, mens Cd111 ble benyttet for sedimentprøver. Hardhet ble regnet ut fra summen av kalsium (Ca), magnesium (Mg), strontium (Sr) og barium (Ba) i de filtrerte vannprøvene.

Konsentrasjon i DGT ble regnet ut som beskrevet i vedlegg 2. Forholdsverdier (oppkonsentrering) for skumprøver sammenliknet med elvevann ble regnet ut ved å ta gjennomsnittsverdi for skumprøver dividert med gjennomsnitt i elvevann i punkt 1 i Bayelva og LO i Londonelva. Disse punktene ble brukt da de er representative for elvene og alle skumprøvene ble funnet i nærheten av disse to punktene.

For å undersøke dagsvariasjoner ble variasjon i % utregnet ved å ta differansen av maksverdi og minimumverdi, dividert på minimumverdi og multiplisert med 100 %, etter Nimick et al. (2003)

Korrelasjoner ble regnet ut for prøver som var over deteksjonsgrensen. Kart og figurer ble laget i Adobe Photoshop. Regrensjonsanalyse, korrelasjoner og statistisk signifikans (T-test og p-verdier), omtalt i vedlegg 3, ble utregnet med Minitab, ellers ble alle andre matematiske og statistiske utregninger, i tillegg til grafer, gjort i Microsoft Excel.

PHREEQC ble brukt for å anslå hvilke specier av Fe og Pb som var dominerende i elvevannet i Bayelva i forbindelse med undersøkelser av dagsvariasjon 18.08.2011.

4. Resultater og diskusjon

4.1 Sporelementer

4.1.1 Oppløste sporelementer

Gjennomsnittskonsentrasjon og standardavvik for ulike oppløste (<0,45µm) elementer i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva, for begge prøveperiodene, er vist i figur 4.1 til 4.29 og tabell 4.1 til 4.3, mens verdier for median, minimum og maksimum er vist i vedlegg 6 og sjeldne jordelementer i vedlegg 7.

Konsentrasjonene av oppløste sporelementer i Bayelva og Londonelva er gjennomgående lave, og er godt under grenseverdiene for spormetaller (tabell 2.2 og 2.3). Baserte på disse tabellene kan elvene dermed klassifiseres som ubetydelig forurenset og til å være i god kjemisk tilstand. Hardheten i elvene (figur 4.29) er lav: Vannet i Bayelva og Londonelva er henholdsvis svært bløtt og bløtt.

Resultater for prøvepunkt L2, dammen øst for Londonelva, er vist i vedlegg 8. Vannet her er preget av høye konsentrasjoner av jern, men lave for andre elementer.

Vannet i hovedløpet i Bayelva var til enhver tid uklart og inneholdt store mengder rødbrunt sediment, mens Londonelva i hele feltperioden hadde helt klart vann uten synlig sediment gjennom sommeren, noe som nevnt i teorien er vanlig for Londonelva (Bogen et al. 2003).

Metallkonsentrasjonene er tilnærmet like de som ble målt i Bayelva sommeren 2009 (Nauste 2011). Sammenliknet med andre arktiske elver, prøvetatt på sommer og høst for oppløst Cu, Fe, Pb, Zn, As, Cd, Ni, Cr og Hg, er konsentrasjonene i Bayelva og Londonelva innenfor samme område , men generelt noe lavere (tabell 4.4). Unntaket er Zn i begge elvene, og Cd i Bayelva, hvor konsentrasjonene er minst like høy som i de andre elvene. Deteksjonsgrensen for Hg i denne oppgaven var større enn konsentrasjoner av Hg som ble funnet i andre arktiske elver. Uten verdiene fra punkt 0 i Bayelva er gjennomsnittskonsentrasjonen av Hg under deteksjonsgrensen (<0,0010 μ g/l). De andre arktiske elvene er i en helt annen størrelsesorden når det gjelder vannføring, lengde og størrelse på nedbørsfelt, tillegg blir Severnaya Divina og Yenisey antagelig tilført antropogen forurensning (Guay et al. 2010).

4.1.2 pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur

Gjennomsnittlig målt pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur samt standardavvik er vist i tabell 4.1 til 4.3. Gjennomsnittlig pH i Bayelva ble målt til 8,0 og 7,7 i Londonelva, typisk for uforurensede elver som drenerer karbonatbergarter (Chapman et al. 1996).

pH-verdien kan være litt for lav, for pH-meteret som ble brukt i andre feltperiode målte lavere pH i kalibreringsløsningen over tid. pH-meteret ble etter hvert kalibrert hver dag i denne løsningen. Likevel kan pH i elver variere naturlig i løpet av et døgn (Chapman et al. 1996), i tillegg er det ukjent hvor god kalibreringsløsningen faktisk var, så en eventuell feil i målingene er vanskelig å anslå. Målt pH i de to elvene er i samme område som tidligere litteratur (Krawczyk et al. 2003; Krawczyk et al. 2007; Tye et al. 2007; Blaen et al. 2009; Nauste 2011).

Redokspotensialet i begge elvene lå stabilt rundt 210 mv, typisk for overflatevann rike på oppløst oksygen (Chapman et al. 1996). Tilnærmet likt redokspotensiale har blitt målt i Bayelva tidligere (Nauste 2011).

Gjennomsnittlig ledningsevne i august i Bayelva og Londonelva ble målt til henholdsvis 64,3 og 160,8 μ S/cm. To ulike intrumenter for å måle ledningsevne ble som tidligere nevnt benyttet: et multimeter i juni og juli, og et eget konduktometer i august. Noe var galt med elektroden som målte ledningsevne på multimeteret. De første dagene viste det ingen verdi, før det gikk over til å vise høye verdier på rundt 2000 μ S/cm resten av prøveperioden. Dårlig kontakt mellom elektroden og multimeteret kan ha ført til problemer med målingene, og det ble gjort vedlikehold og pussing av kontakten, uten at det ga endringer i måleresultatene.

Konduktometeret som ble brukt i august hadde et bruksområde på +15-40 °C, men temperaturen i elvene var mye lavere enn dette, slik at selve måleverdiene ikke vil være helt korrekte, siden konduktiviteten avhenger av temperaturen (Chapman et al. 1996). Generelle trender og variasjon i ledningsevneverdiene kan likevel brukes (Mikkelsen 2012, personlig kommunikasjon). Ikke uventet viser dermed litteraturen en noe høyere ledningsevne, men som likevel er i samme område: 40-189 μ S/cm i Bayelva (Yuji et al. 1995; Lods-Crozet et al. 2001; Krawczyk et al. 2003; Lods-Crozet et al. 2007; Blaen et al. 2009) og 173-268 μ S/cm i Londonelva (Krawczyk et al. 2007; Lods-Crozet et al. 2007).

Gjennomsnittstemperatur for alle punktene i Bayelva var 4,2 (+- 1,9) °C, med 7,1 (+-1,7) °C i Londonelva, en temperatur som samsvarer med tidligere år (Yuji et al. 1995; Blaen et al. 2009). Målestasjonene til NVE (plassert ved punkt 1) ga en gjennomsnittlig temperatur i samme periode som feltarbeidet foregikk på 3,0 (+- 0,5) °C i Bayelva, og 6,3 (+- 1,0) °C ved punkt L1 i Londonelva.



Figur 4.1: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Fe (μ g/I) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.2: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Mn (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.3: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cu (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.4: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Zn (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.5: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Pb (µg/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.6: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Al (µg/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.7: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst As (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.8: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Hg (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.9: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cd (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.10: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cr (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.11: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Ni (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.12: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sn (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.13: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst B (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.14: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst beryllium (Be) (µg/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.15: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst kobolt (Co) (μ g/I) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.16: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst litium (Li) (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.17: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst molybden (Mo) (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.18: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sb (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.19: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Sr (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.20: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Ti (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.


Figur 4.21: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst TI (μ g/I) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.22: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst V (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.23: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Br (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.24: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Cl (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.25: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst S (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.26: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst Se (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.27: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst silisium (Si) (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.28: Gjennomsnittlig konsentrasjon av oppløst uran (U) (μ g/l) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.



Figur 4.29: Gjennomsnittlig hardhet ([°]dH) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.

Prøvepu	nkt	Bay	elva	()	1	L		2
Antall pro	øver	9	6	1	6	4	2	1	8
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik
рН		8,0	0,4	8,1	0,3	7,9	0,4	8,0	0,5
Lednings-									
evne	μS/cm	64,3	42,2	84,4	46,7	53,0	15,6	65,6	10,1
Redoks-									
potensiale	mv	209	20	202	23	207	16	216	26
Temperatur	°C	4,1	1,9	5,3	1,2	4,0	1,0	6,0	1,4
Hardhet	°dH	2,2	1,6	2,1	0,4	2,1	0,8	2,4	0,4
AI	µg/l	7,9	7,4	7,0	4,1	7,8	5,0	3,0	1,2
As	μg/l	0,049	0,009	0,055	0,009	0,050	6,000	0,051	0,007
В	µg/l	3,8	8,0	13,3	16,9	1,8	0,5	1,9	0,5
Ве	μg/l	0,002	0,001	<0,002	0,001	0,002	0,001	<0,002	0,0005
Br	μg/l	15	24	45	48	8,1	3,4	7,6	2,7
Cd	µg/l	0,0054	0,0016	0,0053	0,0012	0,0060	0,0015	0,0057	0,0011
CI	μg/l	3,64E+03	6,90E+03	1,249E+04	1,403E+04	1,87E+03	8,47E+02	1,53E+03	5,70E+02
Со	µg/l	0,02	0,01	0,017	0,004	0,021	0,006	0,008	0,003
Cr	µg/l	0,06	0,08	0,073	0,108	0,05	0,07	0,069	0,029
Cu	µg/l	0,26	0,26	0,35	0,43	0,26	0,24	0,19	0,11
Fe	μg/l	5,3	6,7	4,3	5,0	5,3	4,8	0,67	0,63
Hg	μg/l	0,0011	0,0012	0,0022	0,0022	<0,0010	0,0007	<0,0010	0,0005
Li	μg/l	0,551	0,600	0,611	0,328	0,424	0,156	0,508	0,144
Mn	μg/l	5,2	3,3	4,19	1,53	6,60	1,91	0,63	0,27
Мо	μg/l	0,269	0,139	0,348	0,169	0,245	0,111	0,384	0,104
Ni	µg/l	0,098	0,040	0,11	0,04	0,10	0,04	0,091	0,017
Pb	µg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,005	0,003
S	µg/l	2,93E+03	5,34E+03	2,30E+03	1,36E+03	2226	1500	1,57E+03	0,96E+03
Sb	µg/l	0,02	0,03	0,022	0,013	0,02	0,04	0,029	0,023
Se	µg/l	0,3	0,3	0,22	0,04	0,2	0,1	0,38	0,14
Si	µg/l	1,7E+02	1,0E+02	166	31	165	51	181	35
Sn	µg/l	0,01	0,03	0,05	0,07	0,006	0,008	0,004	0,002
Sr	µg/l	14,0	10,0	15,1	5,6	12,1	3,8	14,64	3,18
Ti	µg/l	0,11	0,16	0,062	0,050	0,10	0,11	0,024	0,017
TI	µg/l	0,0023	0,0009	0,0027	0,0008	0,0021	0,0005	0,0022	0,0003
U	µg/l	0,465	0,426	0,378	0,088	0,407	0,168	0,475	0,139
v	μg/l	0,057	0,015	0,057	0,011	0,057	0,009	0,065	0,017
Zn	μg/l	0,3	0,6	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2

Tabell 4.1: Gjennomsnittsverdi og standardavvik for ulike måleparametere og oppløste elementer i Bayelva.

Prøvepunkt	t	:	3	4		
Antall prøve	r	1	6		4	
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	
рН		7,9	0,6	7,7	0,1	
Ledningsevne	μS/cm	25,3	7,7	197,8	7,4	
Redokspotensiale	mv	215	17	213	41	
Temperatur	°C	1,1	0,5	6,8	0,6	
Hardhet	°dH	1,0	0,2	9,3	1,1	
AI	μg/l	13	10	13	20	
As	μg/l	0,043	0,008	0,037	0,006	
В	μg/l	1,0	0,4	7,74	0,91	
Ве	μg/l	0,002	0,001	<0,002	0,0004	
Br	μg/l	8,4	5,1	17,6	2,2	
Cd	μg/l	0,0041	0,0011	0,0040	0,0030	
Cl	μg/l	1,82E+03	1,08E+03	3625	291	
Со	μg/l	0,026	0,010	0,007	0,004	
Cr	μg/l	0,06	0,12	0,059	0,022	
Cu	μg/l	0,23	0,18	0,240	0,211	
Fe	μg/l	12	11	4,1	7,0	
Hg	μg/l	<0,0010	0,0008	0,0013	0,0004	
Li	μg/l	0,211	0,060	3,204	0,351	
Mn	μg/l	8,87	1,75	0,28	0,17	
Мо	μg/l	0,137	0,057	0,200	0,028	
Ni	μg/l	0,078	0,034	0,12	0,10	
Pb	μg/l	0,02	0,02	0,02	0,03	
S	μg/l	886	606	27068	6091	
Sb	μg/l	0,02	0,01	0,026	0,015	
Se	μg/l	<0,15	0,07	1,29	0,26	
Si	μg/l	98	26	591	45	
Sn	μg/l	0,004	0,003	0,01	0,01	
Sr	μg/l	6,90	1,73	56,43	3,54	
Ti	μg/l	0,28	0,30	0,062	0,063	
TI	μg/l	0,0019	0,0008	0,0056	0,0005	
U	μg/l	0,226	0,111	2,336	0,298	
V	μg/l	0,057	0,017	0,023	0,005	
Zn	μg/l	0,3	0,2	2	3	

Tabell 4.2: Gjennomsnittsverdi og standardavvik for ulike måleparametere og oppløste elementer i Bayelva.

Prøvepunkt	t	Lond	onelva	1	L O	L1		
Antall prøve	r	2	28	:	11	1	17	
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	
рН		7,7	0,6	7,8	0,6	7,6	0,7	
Ledningsevne	μS/cm	160,8	26,4	183,2	22,4	148,0	19,7	
Redokspotensiale	mv	212	20	218	27	209	14	
Temperatur	°C	7,1	1,7	7,9	1,9	6,5	1,3	
Hardhet	°dH	6,9	1,7	7,4	2,1	6,6	1,3	
Al	μg/l	2	4	1	2	2	5	
As	μg/l	0,145	0,021	0,140	0,014	0,148	0,023	
В	μg/l	2,54	0,50	3,03	0,47	2,24	0,18	
Ве	μg/l	<0,002	0,001	<0,002	0,001	<0,002	0,0005	
Br	μg/l	17	5	20,7	6,2	15	3	
Cd	μg/l	<0,0020	0,0009	0,0021	0,0012	<0,0020	0,0006	
Cl	μg/l	3 742	1 155	4519	1440	3267	589	
Со	μg/l	0,005	0,002	0,006	0,002	0,004	0,001	
Cr	μg/l	0,031	0,014	0,037	0,020	0,026	0,008	
Cu	μg/l	0,11	0,05	0,167	0,013	0,078	0,015	
Fe	μg/l	0,3	0,5	0,68	0,36	0,2	0,3	
Hg	μg/l	<0,0010	0,0005	<0,0010	0,0004	<0,0010	0,0005	
Li	μg/l	0,600	0,188	0,724	0,228	0,523	0,107	
Mn	μg/l	0,07	0,05	0,13	0,01	0,03	0,01	
Мо	μg/l	0,196	0,065	0,225	0,079	0,178	0,049	
Ni	μg/l	0,081	0,024	0,10	0,02	0,069	0,013	
Pb	μg/l	0,003	0,001	0,004	0,001	0,003	0,001	
S	μg/l	5 760	3 490	7343	4593	4793	2246	
Sb	μg/l	0,054	0,038	0,057	0,034	0,052	0,042	
Se	μg/l	0,18	0,07	0,18	0,07	0,18	0,07	
Si	μg/l	574	139	544	153	592	131	
Sn	μg/l	0,009	0,004	0,01	0,00	0,007	0,002	
Sr	μg/l	61,26	15,66	65,86	20,18	58,45	11,93	
Ti	μg/l	0,022	0,023	0,021	0,017	0,023	0,027	
TI	μg/l	0,001	0,000	0,0014	0,0002	0,0009	0,0001	
U	μg/l	0,236	0,075	0,257	0,094	0,224	0,059	
V	μg/l	0,037	0,006	0,043	0,006	0,034	0,003	
Zn	μg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	

Tabell 4.3: Gjennomsnittsverdi og standardavvik for ulike måleparametere og oppløste elementer i Londonelva.

Elv	Referanse	Prøvetatt	Cu	Fe	Pb	Zn	As	Cd	Ni	Cr	Hg
		år	μg/I	μg/I	μg/I	μg/I	μg/I	µg/I	μg/	μg/l	μg/I
	Denne		0.26	5.3	0.02	0.3	0.049	0.0054	0.098	0.06	0.0011
Bayelva	oppgaven	2011	-,	-,-	-,	-,-	-,	-,	-,	-,	-,
	Denne		0,11	0,3	0,003	0,1	0,145	<0,0020	0,081	0,031	<0,0010
Londonelva	oppgaven	2011									
	(Nauste		-	5,8	0,02	0,5	0,064	0,007	-	0,04	<0,0010
Bayelva	2011)	2009									
Sagavanirk-	(Rember et	2001-	0,24	2,1	0,0048	0,063	-	-	-	-	-
tok	al. 2004)	2002									
	(Rember et	2001-	0,69	10,3	0,0056	0,042	-	-	-	-	-
Kuparuk	al. 2004)	2002									
o 1	(Rember et	2004	0,70	3,8	0,012	0,032	-	-	-	-	-
Colville	al. 2004)	2001									
Maskanzia	(Outridge et	2003-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00161
IVIACKENZIE	al. 2008)	2005									
	al 1995										
	Guieu et al		0 977	25.0	0.041			0.0061	0 259		0.0010
Lena	1996)	1991	0,877	55,9	0,041	0,0765	-	0,0001	0,258	-	0,0010
	(Martin et		0.62	22.9	0.02	0.35	0.15	0.006	0.31	_	_
Lena	al. 1993)	1989	0,02	22,3	0,02	0,55	0,10	0,000	0,31		
	(Moran et al.	1994-	2.82	-	-	-	_	0.0037	1.94	0.230	-
Ob/Irtysh	1997)	1995	, -					-,	, -	-,	
	(Coquery et		1,85-	24,00-	0,0114-			0,00057-	1,23-		
	al. 1995; Dai		2,41	36,54	0,0171	-	-	0,00084	1,39	-	0,00056
Ob	et al. 1995)	1993									
	(Guay et al.		0,37	-	0,048	0,0817	-	0,0043	-	-	-
Ob	2010)	1998									
	(Guay et al.		0,39	-	0,039	0,0974	-	0,0044	-	-	-
Onega	2010)	1998									
Severnaya	(Guay et al.	1009	0,53	-	0,073	0,120	-	0,0060	-	-	-
Divina	2010) (Cupy of al	1998	0.50								
Mezen	(Guay et al. 2010)	1998	0,50	-	0,044	0,111	-	0,0040	-	-	-
WICZCH	(Guav et al	1550	0.44		0.050	0.0055		0.0054			
Pechora	2010)	1998	0,44	-	0,050	0,0955	-	0,0054	-	-	-
	(Guav et al.		0.62	_	0.073	0 1 1 8	_	0.0053	_	_	
Yenisey	2010)	1998	0,02		0,075	0,110		0,0000			
	(Coquery et		1,37-	14,02-	0,0052-			0,00120-	0,52-		
	al. 1995; Dai		1,87	17,71	0,0061	-	-	0,00184	0,55	-	0,00030
Yenisey	et al. 1995)	1993									
	(Riget et al.		-	-	-	-	-	-	-	-	0,00034
Zackenberg	2011)	2009									

Tabell 4.4: Gjennomsnittskonsentrasjon og konsentrasjonsområde for oppløste metaller i ulike arktiske elver på sommer og høst.

4.1.3 Hovedioner

På grunn av manglende utstyr på NTNU ble det ikke gjennomført en kartlegging av hovedanioner i de to elvene, selv om dette var planlagt. Hovedionene har blitt kartlagt i tidligere studier (Hodson et al. 2002; Krawczyk et al. 2003; Krawczyk et al. 2007; Tye et al. 2007), og gjennomsnittskonsentrasjonen av disse er vist i tabell 4.5 sammen med verdier som ble funnet i denne oppgaven.

Alle studiene viser Ca^{2+} som hovedkation, etterfulgt av Mg^{2+} , Na^+ og K^+ , og HCO_3^- som hovedanion, med mye lavere konsentrasjoner av Cl^- , SO_4^{2-} og NO_3^- i Bayelva (punkt 1), det samme i Londonelva (L1). Tilstedeværelsen av oppløst Si i elvevannet er et tegn på at det foregår silikatforvitring (Stutter et al. 2003). Forfatterne fant verdier av kationer i samme område som ble funnet i denne oppgaven, og siden pH, redokspotensiale og ledningsevne målt i 2011 var i samme område som verdiene fra litteraturen, er dette en indikasjon på at elvevannet i 2011 kan ha hatt tilnærmet samme ionesammensetning som tidligere år. Temperatur og nedbør vil og ha mye å si for innholdet av hovedioner i elver (Mikkelsen 2012, personlig kommunikasjon).

Liknende resultater i ioneinnhold er funnet i andre elver nordvest på Spitsbergen (Pecher 1994; Stutter et al. 2003). Scottelva har og samme ioniske sammensetning (Krawczyk et al. 2008). Bertramelva (Strzelecki 2009), Ebbaelva (Dragon et al. 2010)og Rieperbreen (Rutter et al. 2011) på Spitsbergen har liknende vannkjemi, men med sulfat som hovedanion.

				Bayelva			l	ondonelva	
Prøve	punkt		1		3			L1	
		(Hodson et	(Krawczyk	Denne	(Hodson et	Denne	(Krawczyk	(Tye et al.	Denne
Kil	de	al. 2002)	et al. 2003)	oppgaven	al. 2002)	oppgaven	et al. 2007)	2007)	oppgaven
År	Enhet	1991/1992	2000	2011	1991/1992 2011		2000	2002	2011
Ca ²⁺	μg/l	9,22E+03	1,42E+04	1,076E+04	4,11E+03	5740	3,820E+04	2,94E+04	37579
Mg ²⁺	μg/l	1,76E+03	1,76E+03 2,86E+03		9,2E+02	981	4,92E+03	3,6E+03	5806
Na⁺	μg/l	2,1E+03	1,8E+03	1,08E+03	2,41E+03	1,06E+03	3,23E+03	2,2E+03	1919
K⁺	μg/l	3,0E+02	7,4E+02	404	2,5E+02	286	6,3E+02	4E+02	428
HCO₃ ⁻	μg/l	3,51E+04	5,23E+04	-	1,62E+04	-	1,299E+05	9,752E+04	-
Cl	μg/l	4,08E+03	4,8E+03	1,87E+03	4,79E+03	1,82E+03	4,43E+03	3,0E+03	3267
SO ₄ ²⁻	μg/l	2,4E+03	1,92E+03	-	1,9E+03	-	6,82E+03	3,1E+03	-
NO ₃ ⁻	μg/l	9,3E+01	1,4E+02	-	1,7E+02	-	4E+02	3E+02	-
SiO ₂	μg/l	2,4E+02	500	165	1,3E+02	98	1120	-	592

Tabell 4.5: Gjennomsnittlige konsentrasjoner av hovedioner. Data fra denne oppgaven viser total oppløst konsentrasjon av elementene, og SiO₂ er målt som Si.

4.1.4 Usikkerhetsmomenter, blankprøver og paralleller

Prøverørene som ble brukt til alle vannprøvene viste seg å lekke fosfor, og analyseresultatene for dette elementet er dermed ikke tatt med. Resultatene fra prøvepunkt O i Bayelva er generelt noe usikre. Prøvepunktet lå like ved utløpet av elva til Kongsfjorden, og det viste seg etter hvert at dette var for nært sjøen. Ved springflo kom sjøvann inn ved prøvepunktet, og ga høye konsentrasjoner av Cl, B, Br og natrium (Na) og høy ledningsevne i enkelte prøver. Resultatene fra de mest åpenbare tilfellene av kontaminering av sjøvann ble forkastet. For enkelte prøver var det vanskelig å anslå om de var påvirket av havvann eller ikke, slik at det er usikkert hvor representative prøvene fra punkt O er for elvevannet i Bayelva.

Blankprøvene inneholdt få elementer over deteksjonsgrensen, og konsentrasjonene av disse er vist i vedlegg 5. Relativt standardavvik i % mellom parallelle prøver (vannprøver og referansemateriale) for alle elementer over deteksjonsgrensen er vist i tabell 4.6, sammen med relativt instrumentelt standardavvik fra HR-ICP-MS analysene. Tabell 4.6: Instrumentelt relativt standardavvik (%) for HR-ICP-MS analysene og relativt standardavvik mellom parallelle prøver i vannprøver og referansemateriale, for alle elementer over deteksjonsgrensen.

	In	strumentelt RSD, %		RSD %, pa	rallelle prøver
	Filtrerte vannprøver	Ufiltrerte	Sedimentprøver	Vannprøver	Referansmateriale
	(n=127)	vannprøver (n=13)	(n=14)	(n=58)	(n=3)
Gjennomsnitt	1E+01	1E+01	6	2E+01	9
Min	0,0	0,0	0,1	0,005	0,06
Maks	173,2	376,3	86,6	141,4	86,1
Median	7	6	4	8	3

4.1.5 Forskjeller innad i og mellom elvene

4.1.5.1 Bayelva

Det uklare vannet i hovedløpet i Bayelva inneholdt mye rødbrunt sediment, men det var likevel tydelige forskjeller på elvevannet innad i elva. Vannet som rant forbi punkt 3 (vann fra Austre Brøggerbreen) så ut til å inneholde mest sediment, mens vannet i punkt 2 (vann fra Vestre Brøggerbreen) var vesentlig klarere. Punkt 4, Tvillingvassbekken, sidebekk fra Tvillingvatnet, inneholdt helt klart vann. Punkt 1 og punkt 0 inneholdt også mye rødbrunt sediment, men i noe mindre grad enn i punkt 3. Bilde av alle prøvepunktene er vist i vedlegg 15.

Ulikheten i elvevannet var tydelig å se i elementkonsentrasjonene. Fe, Mn, Al og Pb var signifikant høyere i punkt 3 enn i 2 (p≤0,001, statistisk signifikans omtalt i vedlegg 3), mens forskjellen i spormetaller som Hg, Cd, Cr, Cu og As, var liten, vist tidligere i figur 4.1 til 4.29 og tabell 4.1 og 4.2. Høyest gjennomsnittlig konsentrasjon av Hg i Bayelva var i punkt 0 (0,0022 µg/l), men som nevnt var vannet i dette punktet til tider påvirket av sjøvann, med høyere konsentrasjoner enn elvevannet. Punkt 1 hadde som regel en konsentrasjon mellom eller i samme område som det som ble funnet i punkt 2 og punkt 3, med unntak av S, som hadde høyere konsentrasjon i punkt 1.

Punkt 4 i Tvillingvassbekken skilte seg vesentlig fra resten av Bayelva på mange elementer, med spesielt høyere konsentrasjoner av S, U, Zn og Li (figur 4.25, 4.28, 4.4 og 4.16 og tabell 4.2). Dette er forventet siden Tvillingvatnet ikke blir tilført sediment fra Brøggerbreene, og vannkjemien hovedsaklig er et resultat av karbonatbergrunnen i vannet (Haldorsen et al. 1996). Dette gjenspeiles i hardheten til vannet i punktet (9 °dH), og en noe lavere pH (7,7). Ellers i Bayelva er vannet svært bløtt, med lavest hardhet i punkt 3 (1 °dH), mot ca. 2 °dH i punkt 2 og punkt 1. Det er liten forskjell i pH i de andre punktene (pH 7,9-8,1). Redokspotensialet varierte lite i ulike prøvepunkter.

Temperaturen til smeltevann fra isbreer og permafrost er først 0°C og varmes opp etter hvert som vannet renner nedover i elver. Ledningsevnen til smeltevann fra isbreer og permafrost øker nedover elven, ettersom den plukker opp og blandes med løselig materiale langs elvebredden (Yuji et al. 1995 med referanser), og dette var spesielt tydelig i Bayelva, hvor temperaturen og ledningsevnen øker fra punkt 3 til 1 (1,1 til 4,0 °C og 25,3 til 53,0 μ S/cm), også vist i tabell 4.1 og 4.2.

Forskjellene innad i Bayelva er beskrevet i litteraturen. Hodson et al. (2002) forklarer at i punkt 3 kontrolleres vannkjemien av oppløst stoff fra snø høyere opp i nedbørsfeltet samt oppløsning av kalsitt, mens høyere ionekonsentrasjon/hardhet i punkt 1 skyldes i tillegg kjemiske forvitringsprosesser i det aktive laget nedover i nedbørsfeltet, blant annet oppløsning av silikater fra stein som dolomitt, og ionebytting i suspendert sediment. Man må likevel ikke glemme at Bayelva tilføres store mengder vann fra Vestre Brøggerbreen (prøvetatt i punkt 2), som er preget av høyere hardhet og silisiumkonsentrasjonener. De høyere konsentrasjonene i punkt 1 sammenliknet med punkt 3 vil skyldes reaksjonene beskrevet av forfatterne, men også tilførselen av ionerikt vann fra Vestre Brøggerbreen.

Mørebekken, en liten bekk med helt klart vann, renner inn i Bayelva rett før elvedeltaet. Bekken ble ikke prøvetatt i denne oppgaven, men ble i 2009, og ser ut til å inneholde lavere konsentrasjon av oppløste metaller enn i resten av Bayelva (Nauste 2011).

Det er generelt høyere konsentrasjoner av en del elementer i punkt 0, men det er vanskelig å si hva som kan stamme fra eventuell kontaminering av sjøvann og ikke, med unntak av Cl, Na, B og Br.

4.1.5.2 Londonelva

Londonelva inneholdt helt klart vann. Som figur 4.1, 4.2, 4.5, 4.6, 4.9, 4.15 og 4.3 viser, hadde elva lavere konsentrasjon av Fe, Mn og Pb, og noe mindre Al, Cd, Co og Cu, i forhold til Bayelva (signifikant p≤0,007). Konsentrasjonen av Hg, Be, Br, Li, Mo, Ni, Se, Sn og Zn var tilnærmet lik i de to elvene. Til gjengjeld var hardheten (7 ^odH, bløtt vann), Si, S, As og B høyere i Londonelva (signifikant p≤0,002).

Selv om hovedionene er de samme i begge elvene, gir litteraturen i tabell 4.5 vesentlig høyere konsentrasjoner av HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ og SiO₂ i Londonelva i forhold til Bayelva, noe som stemmer overens med hardheten og konsentrasjonen av Si som ble funnet i denne oppgaven. Følgende er dermed ledningsevnen, som er relatert både til konsentrasjonen av totalt oppløst materiale og hovedioner i vannet (Chapman et al. 1996), høyere i Londonelva. pH er noe lavere i Londonelva, mens temperaturen er høyere i den mer grunne og brefrie Londonelva.

Forskjellen mellom de to elvene kan forklares av geologien og hydrologien i de to nedbørsfeltene. Londonelva ligger på løselig karbonatstein (Krawczyk et al. 2007), mens Bayelva ligger hovedsaklig på sedimentære bergarter som sandstein, skifer, dolomitt og kalkstein (Hodson et al. 2002). Mens avrenning i Londonelva i all hovedsak skyldes smelting av snø (Bogen et al. 2003), får Bayelva i tillegg vann fra bre. Smeltevann fra nedbørsfelt med isbreer er kjent for å bære større volumer av suspenderte sedimenter enn andre nedbørsfelt (Strzelecki 2009 med referanser). Vann fra isbreer er heller ikke spesielt relatert til komposisjonen av berggrunnen, og er generelt en fortynnet Ca²⁺, HCO₃⁻ og SO₄²⁻ løsning, og har lavere innhold av Si i forhold til andre elver (Tranter 2003).

Innad i Londonelva var det og forskjeller, selv om prøvepunktene lå bare ca. 500 meter fra hverandre. Nesten alle metaller hadde høyere konsentrasjoner nedstrøms i L0 i forhold til L1, men som tabell 4.3 viser var forskjellen aller størst for Fe, Cu, Co, Mn, S, Sn, Tl og Ni (signifikant p≤0,001). Ledningsevne og hardhet var og høyere, men kun ledningsevnen var signifikant (p≤0,024). Nedstrøms for L1 brer elva seg utover et område/slette med mose og annen vegetajon, før den samler seg i én kanal på vei ut i fjorden, vist i figur V26 i vedlegg 15. At elva brer seg utover dette området gir lavere hastighet på elvevannet, samt økt oppholdstid og kontakttid mellom vannet på vegetajonen og jordsmonnet, slik at elementer kan bli tilført elva. Dette kan forklare høyere konsentrasjoner lengre ned i prøvepunkt L0. I tillegg lå dette vegetasjonsområdet lavere enn omgivelsene rundt, og ble observert å bli tilført smeltevann fra flere snøhauger.

4.1.6 Vannføring og tidstrender

NVE sine måledata for vannføring i Bayelva (ved punkt 1) i prøveperioden er vist i figur 4.30. Vannføring i Londonelva var ikke tilgjengelig, da det i følge NVE er noe galt med målestasjonen.

Ingen spesielle tidstrender i konsentrasjon for de fleste elementer var tydelige utover sommeren, med unntak av hardheten som øker gjennom sesongen og ser ut til å korrelere negativt med vannføring (figur 4.31). I litteraturen er det påvist økt innhold av hovedioner både i Londonelva og andre elver nordvest på Spitsbergen gjennom sommersesongen (Pecher 1994; Stutter et al. 2003; Krawczyk et al. 2007).

11. - 14. august var det spesielt kjølig og overskyet i Ny-Ålesund, og vannføringa i Bayelva var meget lav. Samtidig ble det målt høyere konsentrasjoner av Si, S, Mo, Li og Se og økt hardhet i Bayelva. Vannføringsdata mangler for Londonelva, men det er mulig å anta at høyere konsentrasjoner av elementer som U, Si, Br og Se i august, også skyldes samme kuldeperiode og lavere vannføring der. Ledningsevne og vannføring korrelerte middels sterkt negativt i august (r^2 =0,583, p<0,000), men mindre i juni og juli (r^2 =0,197, p=0,057). Dette kan sannsynligvis forklares ved at overnevnte kuldeperiode med påfølgende lav vannstand bidro til sterk sammenheng mellom ledningsevne og vannføring i august. Mangel på slike episoder i juni og juli gjør at korrelasjonen er svakere der, samt at målingene fra den perioden gjort med multimeteret som nevnt er mindre pålitelige. Korrelasjon mellom ledningsevne og vannføring i Bayelva har blitt observert tidligere (Yuji et al. 1995), i tillegg til i Londonelva og andre elver på Svalbard (Krawczyk et al. 2007 med referanser).



Figur 4.30: Vannføring i Bayelva (i punkt 1) sommeren 2011.





Figur 4.31: Vannføring og hardhet i Bayelva (i punkt 1) sommeren 2011. Høyre akse viser hardhet i ^odH.

4.1.7 Ufiltrerte prøver

Det ble alltid tatt ufiltrerte prøver sammen med de filtrerte for å få en indikasjon på metallinnhold på partikler og partikkeladsorpsjon, og 13 ble analysert. Det er tilfeldig hva man får av partikler inn i prøven og innholdet av sediment i elvevann kan variere mye, spesielt i smeltevann fra isbreer (Bogen et al. 2003), slik at det ikke var overraskende at variasjonen i elementer i de ufiltrerte prøvene var stor. Tabell 4.7 viser analyseresultatene, deteksjonsgrenser er vist i vedlegg 4. Data for sedimentkonsentrasjoner i elvene var ikke tilgjengelig fra NVE, men i Londonelva varierer årlig transport av suspendert sediment mellom 28-93 tonn, og er gjennomsnittlig 11 104 tonn/år i Bayelva (Bogen et al. 2003).

Konsentrasjonen var mye større for nesten alle elementer i ufiltrerte prøver fra sedimentrike Bayelva enn i Londonelva, som ikke inneholdt synlig partikulært materiale. Som for de filtrerte prøvene var S høyere i Londonelva, og totalkonsentrasjon av Sr og Hg var ca. like stor (se tabell 4.7). Ufiltrerte vannprøver fra Bayelva i snøsmeltingsperioden i mai/juni 2008 ga en liknende Hg-konsentrasjon (0,008 µg/l) (Steen 2011a).

Som nevnt i teorien er konsentrasjonen av spormetaller nesten alltid høyere i partikler enn i oppløste former (Presley 1997). Sammenliknet med filtrerte prøver er konsentrasjonen av elementer mye høyere i ufiltrerte, med unntak av Ca, Cl, Mg, Sr, Na og S, som har omtrent like stor konsentrasjon eller større i filtrerte vannprøver. Tabell 4.8 viser differansen av gjennomsnittet for filtrerte og ufiltrerte prøver, en grov og usikker oversikt over hva partikulærfasen består av. Lavere konsentrasjon i ufiltrerte enn filtrerte prøver for flere elementer gir tilsynelatende negative verdier i partikulærfasen, spesielt i sedimentfattige Londonelva.

Ufiltrerte prøver så ut til å gjenspeile forskjellene i Bayelva som de filtrerte: Fe, Mn, Al og Pb er mye høyere i elvevannet i punkt 3 sammenliknet med 2, mens trender innad i Londonelva ikke var det samme som i de filtrerte prøvene. Få analyserte prøver og stor variasjon i metallkonsentrasjonene gjør at disse trendene er usikre. Det ble ikke analysert ufiltrerte prøver fra punkt 4 i Bayelva og i dammen på Blomstrandhalvøya (L2).

Prøvep	unkt		Bayelv	а	Londonelva							
Antall p	røver		8				5					
Element	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks			
AI	μg/l	3,12E+04	2,12E+04	820	57898	1E+03	3E+03	2	7430			
As	μg/l	2,59	1,69	<0,150	5,152	0,248	0,170	0,157	0,551			
В	μg/l	31,4	19,3	3,34	62,85	3,76	2,27	2,44	7,74			
Ве	μg/l	0,79	0,98	0,048	1,900	<0,048	150,2	<0,048	<0,048			
Са	μg/l	28159	11842	15052	53470	3,359E+04	1,860E+04	4211	51814			
Cd	μg/l	0,11	0,08	0,021	0,241	<0,012	0,008	<0,012	0,019			
Cl	μg/l	4160	2824	1992	8980	2,97E+03	1,73E+03	655	4834			
Со	μg/l	7,22	4,95	0,294	14,153	0,36	0,78	<0,024	1,754			
Cr	μg/l	36,5	23,4	1,55	71,87	2	4	0,01	8,58			
Cu	μg/l	11	7	0,69	19,28	0,62	1,05	<0,12	2,49			
Fe	μg/l	1,635E+04	1,116E+04	521,4	31005,9	8,2E+02	1,8E+03	2,5	4058,7			
Hg	μg/l	0,007 0,006 <0,00		<0,006	0,021	0,007	0,005	<0,006	0,011			
к	μg/l	1,35E+04	9,15E+03	605	26452	1,03E+03	1,20E+03	312	3154			
Li	μg/l	16,2	10,3	1,16	33,00	1,3	1,4	0,37	3,76			
Mg	μg/l	1,259E+04	0,652E+04	3773	25219	5820	2514	2425	8665			
Mn	μg/l	2,4E+02	1,7E+02	8,5	467,9	1E+01	3E+01	0,1	56,9			
Мо	μg/l	0,718	0,250	0,260	1,103	0,179	0,057	0,122	0,268			
Na	μg/l	3,39E+03	2,17E+03	840	7794	1,98E+03	0,94E+03	648	3256			
Ni	μg/l	16,9	10,7	1,13	34,41	0,8	1,7	<0,09	3,81			
Pb	μg/l	11,5	8,2	0,449	23,337	0,51	1,15	<0,012	2,574			
S	μg/l	2,25E+03	1,31E+03	959	4382	5,07E+03	4,22E+03	447	10978			
Sb	μg/l	0,19	0,09	0,032	0,272	0,077	0,074	0,034	0,208			
Se	μg/l	<0,9	0,2	<0,9	<0,9	<0,9	0,1	<0,9	<0,9			
Si	μg/l	4,956E+04	3,428E+04	1714	101033	2,74E+03	4,72E+03	589	11184			
Sn	μg/l	1,3	1,0	0,035	2,654	0,07	0,15	<0,006	0,344			
Sr	μg/l	54,7	29,1	14,2	102,2	54,1	29,4	11,0	86,3			
Ti	μg/l	734,7	457,2	27,28	1331,33	36,8	81,1	<0,120	181,86			
TI	μg/l	0,38	0,26	0,020	0,781	0,018	0,038	<0,0015	0,085			
U	μg/l	1,67	0,84	0,445	3,001	0,277	0,088	0,131	0,349			
v	μg/l	41,8	28,1	1,25	82,55	2,0	4,4	<0,018	9,86			
Zn	μg/l	37,4	25,3	2,30	76,40	1,9	4,0	<0,15	9,09			

Tabell 4.7: Gjennomsnittlig totalkonsentrasjon, standardavvik, minimum og maksium for ulike elementer i ufiltrerte vannprøver i de to elvene. Be i Londonelva er basert på én prøve og viser instrumentelt standardavvik i %.

		Вау	elva	Londo	onelva
Element	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik
Al	µg/l	3,12E+04	2,12E+04	1E+03	3E+03
As	µg/l	2,54	1,69	0,103	0,171
В	µg/l	27,5	20,9	1,22	2,33
Ве	µg/l	0,79	0,98	<0,048	-
Са	µg/l	16363	14096	-5744	18599
Cd	µg/l	0,11	0,08	<0,012	0,008
Cl	µg/l	519	7454	-772	2078
Со	µg/l	7,20	4,95	0,35	0,78
Cr	µg/l	36,5	23,4	2	4
Cu	µg/l	10	7	0,51	1,05
Fe	µg/l	1,635E+04	1,116E+04	8,2E+02	1,8E+03
Hg	µg/l	0,006	0,006	0,007	0,005
К	µg/l	1,31E+04	9,16E+03	553	1195
Li	µg/l	15,6	10,3	0,7	1,4
Mg	µg/l	1,013E+04	0,697E+04	-240	2516
Mn	µg/l	2,3E+02	1,7E+02	1E+01	3E+01
Мо	µg/l	0,449	0,286	-0,017	0,087
Na	µg/l	-622	4563	-168	938
Ni	µg/l	16,8	10,7	0,7	1,7
Pb	µg/l	11,5	8,2	0,51	1,15
S	µg/l	-679	5500	-692	5479
Sb	µg/l	0,17	0,10	0,023	0,083
Se	µg/l	<0,9	0,3	<0,9	0,1
Si	µg/l	4,938E+04	3,428E+04	2,17E+03	4,72E+03
Sn	µg/l	1,3	1,0	0,06	0,15
Sr	µg/l	40,6	30,8	-7,2	33,3
Ti	µg/l	734,6	457,2	36,8	81,1
TI	µg/l	0,38	0,26	0,017	0,038
U	µg/l	1,21	0,95	0,040	0,115
v	µg/l	41,8	28,1	2,0	4,4
Zn	μg/l	37,1	25,3	1,8	4,0

Tabell 4.8: Gjennomsnittlig konsentrasjon og standardavvik for elementer i partikulærfase (ufiltrert minus filtrert).

4.1.8 Sedimentprøver

Som nevnt i teorien kan suspendert sediment i elver avvike i komposisjon fra fjellgrunnen (Chapman et al. 1996), og det samme er tilfelle for bunnsedimenter. Sterk fysisk sortering av sedimenter under transport og avsetninger fører til konsentrasjon av kvarts og feltspat med enkelte tunge mineraler i bunnsedimenter (grov fraksjon), og suspendert sediment (sekundær, mindre tung og lettere forvitret fraksjon). Denne sorteringen av mineraler fører til kjemiske forskjeller mellom disse to typene av sedimentlast, og gir dermed et avvik fra komposisjon av bergrunnen (Singh et al. 2001).

Ved prøvepunktene i elvene var bunnsedimentet som regel grov stein, men noe finere sediment var og tilstede, og det var dette som ble prøvetatt og analysert. Resultatet er vist i tabell 4.9 og 4.10 og figur 4.32. Sedimentprøvene ga i begge elvene samme trend i konsentrasjon som i hovedkationene i elvevannet, med desidert mest Ca, etterfulgt av Mg, K og Na. Bunnsedimentene er og rike på Al, Fe og Si. Akkurat som i filtrerte og ufiltrerte prøver er konsentrasjonen av Ca mye høyere i Londonelva enn Bayelva.

Prø	vepunkt	()		1		2	:	3
Anta	all prøver		2		2		2		2
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik
AI	µg/g	1,221E+04	0,838E+04	17321	1550	18772	3184	12 075	1 567
As	µg/g	1,225	0,059	2,677	0,271	2,489	0,407	1,42	0,76
В	µg/g	10,52	4,12	12,27	2,09	15,43	0,87	7,09	1,67
Ве	µg/g	0,661	0,401	0,809	0,084	0,789	0,101	0,556	0,140
Са	µg/g	22 986	2 898	36 565	4 640	43 339	23 129	43 250	6 457
Cd	µg/g	0,063	0,021	0,117	0,023	0,165	0,024	0,116	0,000
Со	µg/g	4,208	0,103	7,992	0,609	7,042	1,461	4,654	0,909
Cr	µg/g	19,38	10,33	22,63	3,70	27,77	0,82	16,76	1,57
Cu	µg/g	8,66	4,45	12,30	2,87	13,7	6,1	6,76	3,10
Fe	µg/g	12 863	3 674	17 749,1	1 175,3	19 485,0	2 365,1	13 859,8	1 315,4
Hg	µg/g	0,003	0,000	0,003	0,001	0,002	0,001	0,003	0,003
К	µg/g	4 206	3 089	6 379	999	6 090	436	4 230	678
Li	µg/g	16,0	13,1	11,55	0,70	14,31	2,75	9,97	0,74
Mg	µg/g	1,250E+04	0,181E+04	15241	2 491	18 424	7 178	1,079E+04	0,213E+04
Mn	µg/g	153,5	33,6	315,2	1,6	240,6	29,0	292,3	10,8
Мо	µg/g	0,281	0,004	0,437	0,029	0,591	0,174	0,185	0,078
Na	µg/g	341	163	260	39	270	9	216	85
Ni	µg/g	10,561	2,351	13,89	1,46	15,75	3,27	9,58	2,01
Pb	µg/g	5,039	2,903	9,836	1,351	8,432	1,405	4,573	0,867
S	µg/g	210	64	670	88	423	151	200	35
Sb	µg/g	0,029	0,003	0,041	0,003	0,062	0,001	0,053	0,036
Se	µg/g	<0,30	0,00	0,31	0,00	<0,30	0,08	<0,30	0,03
Si	µg/g	4 028	1 865	5 668	1 459	8 259	964	3 927	193
Sn	µg/g	0,282	0,191	0,544	0,088	0,603	0,003	0,430	0,110
Sr	µg/g	22,4	4,5	31,1	3,7	36,9	8,4	35,4	7,4
Ti	µg/g	239,4	228,1	488,84	86,46	390,62	6,10	318,75	29,49
TI	µg/g	0,15	0,10	0,231	0,032	0,221	0,009	0,148	0,027
U	µg/g	0,727	0,244	1,24	0,24	1,25	0,23	0,916	0,075
V	µg/g	20,89	11,90	29,62	4,87	31,17	1,31	19,47	4,14
Zn	µg/g	27,5	9,4	37,4	4,5	38,0	4,5	27,8	4,9

Tabell 4.9: Gjennomsnittlige elementkonsentrasjoner og standardavvik i bunnsediment i Bayelva.

Pr	øvepunkt		LO		L1	Utløp	til fjord
Ant	tall prøver		2		2		2
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik
Al	µg/g	18 433	502	15 299	2 592	4 169	1 535
As	µg/g	5,725	0,087	6,127	1,093	1,27	0,54
В	µg/g	7,67	0,68	6,13	0,15	3,27	0,14
Ве	µg/g	0,629	0,001	0,613	0,036	0,176	0,028
Са	µg/g	102 945	13 533	78 597	48 426	232 383	124 732
Cd	µg/g	0,163	0,024	0,144	0,006	0,112	0,029
Со	µg/g	4,477	0,253	0,253 4,302 1,701		0,680	0,221
Cr	µg/g	26,62	3,04	3,04 21,35		7,41	3,18
Cu	µg/g	10,7	2,3	10,17	2,02	1,70	0,52
Fe	µg/g	13 138,3	461,7	11 709	3 686	2 550,1	270,3
Hg	µg/g	0,008	0,000	0,003	0,003	0,006	0,001
К	µg/g	5 484	82	4 336 1 096		1,39E+03	0,47E+03
Li	µg/g	11,10	0,84	11,43	0,43	3,56	0,99
Mg	µg/g	5 527	1 345	5 120	995	6 114	2 936
Mn	µg/g	302,5	21,0	272,4	9,3	77,4	30,7
Мо	µg/g	0,570	0,115	0,376	0,092	0,193	0,042
Na	µg/g	192	31	222	4	1,30E+03	0,71E+03
Ni	µg/g	16,35	1,68	14,5	4,7	2,97	0,72
Pb	µg/g	5,105	0,295	3,374	0,646	1,651	0,305
S	µg/g	253	52	1,1E+02	0,7E+02	394	21
Sb	µg/g	0,136	0,008	0,12	0,06	0,075	0,008
Se	µg/g	<0,30	0,03	<0,30	0,16	<0,30	0,01
Si	µg/g	5 743	376	4 407	429	2 026	334
Sn	µg/g	2,78	3,27	0,391	0,155	0,0866	0,0185
Sr	µg/g	470,1	6,0	111	62	215,0	129,1
Ti	µg/g	409,38	8,70	349,35	224,08	53,53	22,56
Tİ	µg/g	0,259	0,026	0,190	0,049	0,063	0,016
U	µg/g	0,656	0,029	0,615	0,072	0,351	0,120
V	µg/g	55,78	9,75	42,70	9,85	16,99	1,38
Zn	µg/g	37,5	4,2	28,9	8,3	8,51	0,18

Tabell 4.10: Gjennomsnittlige elementkonsentrasjoner og standardavvik i bunnsediment i Londonelva.



Figur 4.32: Gjennomsnittlig elementkonsentrasjon i sedimentprøver i de to elvene. Konsentrasjon av Ca i punktet "Utløp til fjord" er høyere enn x-aksen og er påskrevet kolonnen.

4.1.9 DGT

Det ble satt ut totalt 24 DGT-enheter, men etter analyse ga alle en konsentrasjonen minst 10 ganger høyere på oppløste metaller enn i vannprøver (prøvetatt samtidig som DGT-enhetene ble tatt opp). Konsentrasjonene var godt under det som ble funnet i ufiltrerte prøver. DGT-ene må ha blitt kontaminert. Rent utstyr ble benyttet, men syreløsningen som ble tilsatt DGT-ene ble fremstilt noen dager i forveien og kan ha blitt forurenset under lagring. I Bayelva var filterne på alle enhetene delvis dekket av sediment ved innhenting, som ikke gikk vekk ved skylling med dest.vann i felt. Fast fase utenpå filteret kan ha gitt opphav til økte konsentrasjoner i chelex-gelen. Lekkasje under hettene kan og ha forekommet under utplassering i elvene.

Det ble ikke laget noen egen DGT-blankprøve, kun trukket fra ufiltrert blankprøve (dest.vann, samme type prøverør og samme syre), så det er umulig å kvantifisere hvor stor andel av konsentrasjonene i prøvene som skyldes forurensning. DGT-resultatene er dermed ikke diskutert videre i oppgaven, men er vist i vedlegg 9.

4.1.10 Antropogen forurensning

Konsentrasjonen av metaller i elvene er som nevnt lave. Gruvedriften som tidligere foregikk like øst for Bayelva, ser ikke ut til å bidra med økte metallkonsentrasjoner i elva. Norges Geotekniske Institutt, på vegne av Klif, har tidligere kartlagt forurenset grunn i forbindelse med gruveaktiviteten, og mulige kilder til forurensning har blitt fjernet (Sander et al. 2006). Forurensning av bly fra tidligere kullutvinning på Ny-Ålesund og nåværende ellers på Svalbard, ser ikke ut til å forekomme (Liu et al. 2012).

Våt eller tørr avsetning av metaller som langtransporteres er selvfølgelig en mulig forurensningskilde, spesielt kvikksølv gjennom fenomentet AMDE, som nevnt i teorien. Derimot var få prøver av oppløst Hg over deteksjonsgrensen i de to elvene. Likevel, å anslå betydningen av mulig langtransportert forurensning er utenfor denne oppgavens område, og det ble ikke tatt prøver av nedbør eller snø for å undersøke dette nærmere.

4.1.11 Årlig transport av oppløste metaller til Kongsfjorden

Data for hvor mye vann som rant i Bayelva i 2011-sesongen totalt var ikke tilgjengelig, men årlig avrenning i Bayelva har gjennomsnittlig vært 33,7 x 10^6 m³ per år i Bayelva (Krawczyk et al. 2003). Årlige variasjoner er store i vannføring i Londonelva, men årlig volumer av vann som ble drenert i perioden 1992-1993 og 1996-2000 varierte fra 158 x 10^3 til 434 x 10^3 m³. Basert på overnevnte vannføring og gjennomsnittskonsentrasjonen av oppløste metaller i

Bayelva (punkt 1) og Londonelva (punkt L0), er et anslag for tilførselen av ulike metaller til Kongsfjorden i 2011 vist i tabell 4.11.

Arktiske elver transporterer vanligvis mer enn halvparten av årlig mengde av vann og suspenderte sedimenter i vårflommen, hvor konsentrasjoner av både DOC og spormetaller har blitt observert å være vesentlig høyere enn resten av sesongen (Rember et al. 2004; Holemann et al. 2005; Finlay et al. 2006; Neff et al. 2006; Rinehart 2007), hvis dette er tilfelle også i Bayelva og Londonelva, er i så fall anslaget i tabellen på tilførsel av metaller til fjorden for lavt.

Tabell 4.11: Anslag for årlig transport av oppløste metaller til Kongsfjorden fra Bayelva og Londonelva i 2011.

	Bayelva	Londonelva
	Gram/år	Gram/år
Al	2,6E+05	2E+02-6E+02
As	1,7E+03	22,1-60,6
Cd	2,0E+02	0,33-0,92
Со	7,1E+02	1-3
Cr	1,8E+03	5,9-16
Cu	8,9E+03	26,4-72,5
Fe	1,8E+05	1,1E+02-3,0E+02
Mn	2,22E+05	20-55
Ni	3,4E+03	16-44
Pb	5E+02	1-2
Si	5,56E+06	8,59E+04-2,36E+05
Sn	2E+02	2-5
Zn	8E+03	2E+01-6E+01

4.2 Organisk materiale

4.2.1 DOC

Gjennomsnittlig DOC-konsentrasjon i Bayelva var 0,346 ppm C (median 0,251), sammenliknet med 0,354 ppm C (median 0,339) i Londonelva, og er vist i figur 4.33 og tabell 4.12 og 4.13. Med unntak av tre prøver er alle DOC-prøvene i området 0,1-0,8 ppm C. Dette er mye lavere enn andre store arktiske elver på samme årstid, som har konsentrasjoner 10 ganger høyere eller mer (tabell 4.14). Det er også vesentlig lavere enn det som ble målt i Londonelva sommeren 2002 (Tye et al. 2007), men mer i konsentrasjonsområdet som ble funnet i bekker på Dicksonland lengre sør på Spitsbergen (Stutter et al. 2003). Nauste (2011) fant ikke målbare konsentrasjoner av DOC i Bayelva sommeren 2009, men dette skyldes antageligvis at prøvene ble analysert for lang tid etter innhenting (Mikkelsen 2011, personlig kommunikasjon).

Resten av elvene i tabell 4.14 er vesentlig større enn elvene i denne oppgaven, og drenerer enorme arealer, mange av de med store skogområder. Arktiske elver som renner ut i det arktiske hav (elvene i tabellen) er rike på organisk materiale (Cooper et al. 2005; McClelland et al. 2012). Store elver i nordområdene har generelt høyere konsentrasjon av DOC enn andre (Finlay et al. 2006; Neff et al. 2006 med referanser), noe som forklarer de store verdiene i de andre arktiske elvene.

Grad av overflateavrenning og jordinfiltrasjon ser ut til å være hovedmekanismene som styrer mengden og kjemisk komposisjon av oppløst organisk materiale i arktiske elver, og det er egenskapene til nedbørsfeltet, blant annet grad av permafrost, som avgjør hvor viktig disse to er (Rinehart 2007).

I punkt L2 i dammen er DOC-konsentrasjonen omtrent ti ganger større enn i elvevannet (vedlegg 8).



Figur 4.33: Gjennomsnittlig konsentrasjon av DOC (ppm C) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.

Tabell 4.12: Gjennomsnittlig konsentrasjon og standardavvik for DOC og SUVA₂₅₄-verdi i Bayelva. RSD, % for prøvepunkt 4 er instrumentelt standardavvik

Prøvepunkt		Bayelva		0		1		2		3		4	
Antall prøver		6	61		8 3		7 7		7	8		1	
	Enhet	Gj.snitt	Std. avvik	Gj.snitt	RSD, %								
DOC	ppmC	0,346	0,490	0,802	1,182	0,241	0,140	0,353	0,209	0,421	0,617	0,312	20
SUVA ₂₅₄	L mg ⁻¹	7,9	11,0	4,4	2,1	9,4	13,5	4,4	2,9	8,3	7,1	3,0	20

Tabell 4.13: Gjennomsnittlig	konsentrasjon	og standardavvik	for DOC	og SUVA ₂₅₄ -verd	i i
Londonelva					

Prøvepunkt		Lond	onelva	LO		L1	
Antall prøver		18 6		6	12		
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik	Gj.snitt	Std.avvik
DOC	ppmC	0,354	0,155	0,526	0,100	0,268	0,092
SUVA ₂₅₄	$L mg^{-1} m^{-1}$	6,2	5,2	4,1	1,1	7,2	6,2

Tabell 4.14: Gjennomsnittlig konsentrasjon eller konsentrasjonsområde for DOC i ulike arktiske elver på sommer og høst, samt verdensgjennomsnitt.

Elv	Referanse	Prøvetatt	DOC	
		år	ppm C	
Bayelva	Denne oppgaven	2011	0,346	
Londonelva	Denne oppgaven	2011	0,354	
Londonelva	(Tye et al. 2007)	2002	1,98-2,45	
Dicksonland	(Stutter et al. 2003)	2000	0,31-2,17	
Sibirske elver	(Lobbes et al. 2000)	1994-1995	2,76-12,08	
Sagavanirktok	(Rember et al. 2004)	2001-2002	2,41	
Kuparuk	Kuparuk (Rember et al. 2004)		4,50	
Colville (Rember et al. 2004)		2001	3,80	
Mackenzie (Cooper et al. 2005)		2003-2005	4,50	
Kolyma (Griffin et al. 2011)		2008-2009	5,32	
	(Martin et al. 1993; Cauwet et			
	al. 1996; Lara et al. 1998;	1989, 1991, 1994,		
Lena	ena Cooper et al. 2005)		3,60-12,01	
	(Dai et al. 1995; Cooper et al.			
Ob	2005)	1993, 2003-2004	7,37-9,96	
Yenisey	(Dai et al. 1995)	1993	4,009	
Verden	(Meybeck 1982)		5,75	

4.2.2 SUVA

Figur 4.34 viser gjennomsnittlig SUVA₂₅₄-verdi i elvene, mens flere detaljer er i tabell 4.12 og 4.13. Flere prøver har høye verdier, men gjennomsnittlig verdi var 7,9 +-11,0 (median 4,7) i Bayelva, og 6,2 +-5,2 (median 4,7) i Londonelva. Dette indikerer at det naturlig organiske materialet i elvene er hovedsaklig hydrofobt og aromatisk (SUVA₂₅₄>4), men enkelte prøver har SUVA₂₅₄ <3 og har mer hydrofil karakter. Verdiene er høyere enn det som har blitt funnet på sommerstid i de største arktiske elvene (Rinehart 2007).



Figur 4.34: Gjennomsnittsverdi av SUVA₂₅₄ (L mg⁻¹m⁻¹) i de ulike prøvepunktene i Bayelva og Londonelva over begge feltperiodene.

4.2.3 Forskjeller innad i elvene og paralleller

I Bayelva er det liten forskjell innad i elva på innhold av DOC, mens i punkt LO er det høyere DOC-konsentrasjon enn i L1 (signifikant p<0,000). Tilsvarende som for høyere konsentrasjon av elementer, er en mulig forklaring at elva blir tilført organisk materiale fra det myraktige området nedenfor L1 som elva renner gjennom, i tillegg til avrenning fra området rundt som kan frakte organisk materiale fra jordsmonnet til elvevannet.

Oppløst organisk materiale i arktiske elver dominert av permafrost har som nevnt to hovedkilder: materiale som har samlet seg opp på landoverflaten fra forrige vekstsesong, som så blir skylt ut i elver, og/eller organisk materiale som blir vasket ut fra jordsmonn/det aktive laget i permafrosten i varme sommermåneder (Griffin et al. 2011 med referanser). Innhold av lignin i prøvene kunne ha blitt undersøkt for å kartlagt kildene til DOC i nedbørsfeltene. Lignin er en tydelig biomarkør fra vaskulære planter, og er nyttig for å undersøke kilder og transport av DOC i miljøet (Lobbes et al. 2000; Rinehart 2007 med referanser).

Vegetasjonsprøver fra begge elvene avga organisk materiale i forsøket som ble utført på lab, vist i vedlegg 12, men SUVA₂₅₄-verdiene var lave (0,90 i Bayelva, 0,82 i Londonelva), mye mindre enn SUVA₂₅₄-verdien i vannprøvene. Dersom denne vegetasjonen var kilden til DOC i elvevannet hadde det vært naturlig å tro at de hadde liknende SUVA₂₅₄-verdi. En mulighet er at vegetasjonsprøvene i forsøket lå i vann i for kort tid (4 uker), til å kunne frigi tilsvarende organisk materiale som i nedbørsfeltene. I liknende forsøk utført tidligere er det funnet at mikroorganismer har hatt innvirkning på DOC som ble frigjort (Maie et al. 2006). Hvordan eventuell mikrobiell aktivitet har påvirket mengden og kvaliteten på DOC i forsøket i denne oppgaven vites ikke. Siden det ikke ble tatt vannprøver under vårsmeltingen eller jordprøver for å undersøke innhold og frigjøring av organisk materiale, er det vanskelig å fastslå nøyaktig hva som er hovedkilden til DOC i Bayelva og Londonelva.

Relativt instrumentelt standardavvik i analysene av DOC var forholdsvis høyt (ca. 20 %), men dette skyldes at konsentrasjonene var meget lave. Relativt standardavvik i % mellom parallelle prøver for DOC og SUVA₂₅₄ er vist i tabell 4.15. SUVA₂₅₄-verdiene varierte mer enn DOC-konsentrasjonene.

	RSD, %, parallelle prøver			
	DOC	SUVA ₂₅₄		
	(n=10)	(n=10)		
Gjennomsnitt	18,54	44		
Min	2,578	7,7		
Maks	37,54	58		

Tabell 4.15: Relative standardavvik i %, i parallelle prøver for organisk materiale.

4.2.4 Tidstrender

Nivået av DOC er ganske stabilt i elvene gjennom sommeren, noe som er typisk for arktiske elver (Griffin et al. 2011). I motsetning til i mange andre arktiske elver (Rember et al. 2004; Rinehart 2007; Griffin et al. 2011), ser det ikke ut som vannføring forklarer variasjonen i DOC og SUVA₂₅₄ i Bayelva.

SUVA₂₅₄-verdien i de to elvene er lavere i august enn juni og juli (signifikant, p<0,000), et tegn på at det organiske materialet har mindre aromatisk karakter i 2. prøveperiode. Dette kan forklares ved at den hydrofobe (aromatiske) delen av oppløst organisk materiale fjernes ved sorpsjon i jordsmonn, eller at det organiske materiale nedbrytes mindre i jordsmonnet (Rinehart 2007).

4.2.5 Skum

Det ble funnet og samlet inn totalt 9 skumprøver fra de to elvene, 6 fra Bayelva og 3 fra Londonelva. To av prøvene fra Londonelva rant ut under transport fra Svalbard, slik at totalt 7 skumprøver ble analysert. Resultatet fra analysene er vist i tabell 4.16. Bilde av alle skumprøvene er vist i figur 4.35 til 4.41, og kart over funnstedene er vist i figur 4.42.

Som bildene viser var skum fra Bayelva alltid tydelig brunfarget av elvesediment og mer kollapset enn skum fra Londonelva, som var helt hvitt. Skum 3 og 6 var og assosiert med mye rusk og små insekter.

Alle skumprøvene inneholdt betydelig større konsentrasjoner av elementer enn elvevannet. Gjennomsnittskonsentrasjonene var høyest av S, Fe, Zn, Mn, Pb, Al og Cu. Cl og Br var høyere i skumprøvene 1, 3, 4 og 6 enn de andre, noe som stemmer overens med at det var de prøvene som ble funnet nærmest sjøen. Siden det kun ble analysert én prøve fra Londonelva er det vanskelig å si noe om likheter og forskjeller sammenliknet med Bayelva.

Innholdet av DOC var høyt, og det var stor variasjon i konsentrasjonene, fra 7-96 ppm C, mens SUVA₂₅₄ var gjennomgående lav, et tegn på at det organiske materialet i skummet har mest hydrofil og liten aromatisk karakter.

Det ble ikke laget en egen separat blankprøve for skum, men brukt samme filtrert blank som til vannprøvene. En egen blankprøve kunne avslørt om oppbevaring av skummet i posene og oppbevaring i de brune flaskene hadde bidratt med metallkonsentrasjoner. Posene var helt nye og skylt med elvevann, og flaskene var godt vasket før bruk.



Figur 4.35: Skumprøve 1 fra Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.36: Skumprøve 2 fra Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.37: Skumprøve 3 fra Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.38: Skumprøve 4 fra Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.39: Skumprøve 5 fra Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.40: Skumprøve 6 fra Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.41: Skumprøve 7, fra Londonelva. Foto: Mats Nordum.



Figur 4.42: Kart over hvor skumprøvene ble funnet.

Tabell 4.16: Gjennomsnittlig konsentrasjon, standardavvik, minimum og maksimum for
organisk materiale og elementer i skumprøver. For Londonelva vises instrumentelt relativt
standardavvik.

Prøvepunkt		Bayelva				Londonelva	
Antall prøver		6			1		
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks	Verdi	RSD, %
DOC	ppm C	30,313	34,365	7,293	96,271	73,634	0,25
SUVA	L mg ⁻¹ m ⁻¹	0,363	0,103	0,220	0,501	0,770	0,19
Al	μg/l	427,3	206,9	216,2	737,1	1991,9	1,90
As	μg/l	1,32	1,13	0,454	3,469	3,367	3,20
В	μg/l	103	119	6,52	278,85	20,99	4,50
Ве	μg/l	0,056	0,025	0,011	0,079	0,099	6,50
Br	μg/l	671	963	33,9	2478,2	147,9	7,90
Cd	μg/l	0,2826	0,1792	0,1207	0,5367	1,3991	2,60
Cl	μg/l	1,592E+05	2,476E+05	6022	636736	11899	5,10
Со	μg/l	2,21	3,41	0,287	9,118	1,618	2,10
Cr	μg/l	3,889	2,544	1,692	8,353	29,268	1,30
Cu	μg/l	210,496	118,092	111,756	363,868	1579,972	1,20
Fe	μg/l	810,31	545,93	277,73	1695,80	1994,23	3,60
Hg	μg/l	0,0792	0,0507	0,0347	0,1453	0,1533	14,50
Li	μg/l	7,9	2,9	3,6	11,2	1,2	1,60
Mn	μg/l	475,6	839,0	37,15	2170,52	39,37	1,90
Мо	μg/l	0,757	0,450	0,322	1,521	0,568	5,00
Ni	μg/l	13,13	11,20	5,714	35,460	22,995	0,80
Pb	μg/l	428,06	707,92	14,608	1843,679	59,568	3,70
S	μg/l	1,435E+04	1,262E+04	2221	33683	2230	1,90
Sb	μg/l	0,578	0,687	0,151	1,96	0,356	1,30
Se	μg/l	0,70	0,47	0,17	1,52	0,90	58,00
Si	μg/l	1729	1171	1059	5341	5341	1,00
Sn	μg/l	0,609	0,493	0,185	1,51	0,647	8,90
Sr	μg/l	146,4	153,3	15,54	360,99	55,65	1,70
Ti	μg/l	6,8	6,4	1,7	18,1	34,3	6,70
TI	μg/l	0,15	0,26	0,015	0,679	0,139	2,90
U	μg/l	2,38	2,02	0,535	6,142	0,269	1,20
V	μg/l	0,774	0,581	0,357	1,862	2,602	4,20
Zn	μg/l	540,5	612,1	41,53	1692,79	270,98	1,20
4.3. Korrelasjoner

Korrelasjoner mellom metaller i vann kan skyldes at de har liknende geokjemiske egenskaper som driver felles transportmekanismer (Peckenham et al. 2003), og er en indikasjon på at de har felles kilde og/eller har kjemisk likhet (Vaithiyanathan et al. 1993; Avila-Perez et al. 1999).

4.3.1 Korrelasjoner i Bayelva

Oppløst Fe og Mn korrelerte delvis positivt i Bayelva ($r^2=0,224$, p<0,000). Punktvis var korrelasjonen kun tydelig i prøvepunkt 1 og 0. Fe og Al korrelerte tydelig positivt ($r^2=0,427$, $r^2=0,625$ uten prøver fra punkt 4, begge p<0,000) i elva. Korrelasjonen var tydelig i alle punkt utenom Tvillingvassbekken (punkt 4). Fe og Pb korrelerte lite i elva sett under ett, men tydelig positivt i det sedimentrike vannet i punkt 1 og 3 ($r^2=0,657$ og $r^2=0,477$, p<0,003), en indikasjon på at Fe og Pb har samme kilde eller transportmekanisme. Mangel på korrelasjoner mellom metaller kan skyldes at likevektene er trege, at absorpsjon og binding til ligander tar lang tid (Mikkelsen 2012, personlig kommunikasjon). Korrelasjonsplott er vist i vedlegg 14.

Det var ingen korrelasjoner mellom Fe, Mn eller Cu og SUVA₂₅₄, og heller ingen korrelasjon mellom oppløst Fe, Mn, Cu, Al, As, Hg, Cd, Pb, U, Zn, Si, hardhet og DOC i Bayelva, noe som gjør det usannsynlig at oppløst organisk karbon direkte kontrollerer disse elementene (Aucour et al. 2003; Pokrovsky et al. 2005). Millot et al. (2003) foreslo at fravær av korrelasjon mellom Fe og Al og DOC kan være et resultat av lavere organisk komplekseringskapasitet av Al og Fe i pH-området 7,5-8. Konsentrasjonen av DOC er og gjennomgående lav, muligens for lav til å fange opp metallkonsentrasjonene i elva (Mikkelsen 2012, personlig kommunikasjon).

Vannprøver som hadde konsentrasjon over deteksjonsgrensen av Hg i Bayelva (30 av 96) korrelerte ikke med DOC. Positiv korrelasjon mellom Hg og DOC kan forventes i tilfeller hvor Hg hovedsaklig stammer fra våtmark og jord, mens i systemer hvor hvikksølv stammer fra atmosfæriske kilder kan Hg og DOC både korrelere og ikke. Dette betyr ikke at organisk materiale ikke er viktig for binding av Hg eller transport, heller ikke at organisk materiale påvirker kvikksølv i liten grad. Det oppløste organiske materialets kjemiske egenskaper og tilstedeværelse av konkurrerende ioner har stor betydning for binding av Hg til DOC (Ravichandran 2004 med referanser).

4.3.2 Korrelasjoner i Londonelva

Korrelasjoner er vist i tabell 4.17. I Londonelva inneholdt kun 19 av 29 vannprøver Fe over deteksjonsgrensen. Vannprøvene som hadde høyere konsentrasjon av Fe korrelerte ikke med Mn og Al, nok et tegn på ulikheten i de to elvene. Som i Bayelva korrelerte Fe positivt med Pb (r^2 =0,450, p=0,002). Svakere negative korrelasjoner mellom Fe og As (r^2 =0,208, p=0,050) og As og Al (fjernet utligger, r^2 =0,265, p=0,029) ble og funnet.

I motsetning til i Bayelva ble det i Londonelva funnet sterke positive korrelasjoner mellom Mn og DOC ($r^2=0,699$, p<0,000) og Cu og DOC (($r^2=0,667$, p<0,000). Pb var og relatert positivt til DOC ($r^2=0,407$, p=0,008). Få vannprøver over deteksjonsgrensen i Londonelva gjorde det umulig å undersøke korrelasjon mellom Hg og DOC. Korrelasjonsplott er i vedlegg 14.

I overflatevann med normal pH og redokspotensial forekommer Cu, Pb, Mn som divalente ioner eller som hydroksider. Disse forbindelsene reagerer med DOC og danner organometalliske komplekser (Stumm et al. 1996; Peckenham et al. 2003 med referanser). Det er tidligere vist at ca. 50 % av Mn i elver komplekseres i humiske forbindelser (Graham et al. 2002), og det er velkjent at oppløst organisk materiale komplekserer Cu og kontrollerer mengden Cu²⁺ i elver (Rozan et al. 1999 med referanser).

Mangel på korrelasjon mellom oppløst metall og DOC kan være en indikasjon på at det er interaksjoner med partikulær fase i elvevannet, og ikke interaksjoner med organisk materiale, som styrer metallkonsentrasjonene (Mikkelsen 2012, personlig kommunikasjon). Mengden av DOC og SUVA₂₅₄-verdien i de to elvene er som nevnt tilnærmet like, så korrelasjonene er en indikasjon på at DOC styrer konsentrasjonene av oppløste metaller i Londonelva i større grad enn i Bayelva.

				Statistisk
	Antall			signifikant
Korrelasjon	prøver	r², %	p-verdi	(α=0,05)
Fe-Pb	19	45,0	0,002	JA
Fe-As	19	20,8	0,050	NEI
As-Al	17	26,5	0,029	JA
Mn-DOC	16	69,9	0,000	JA
Cu-DOC	16	66,7	0,000	JA
Pb-DOC	16	40,7	0,008	JA

Tabell 4.17: Korrelasjoner mellom metaller og organisk materiale i Londonelva. Skraverte celler i kolonnen r², %, viser positiv korrelasjon, hvite celler viser negativ.

4.3.3 Korrelasjoner i skumprøver

Det ble observert tydelige korrelasjoner i skumprøvene i Bayelva, vist i tabell 4.18 og plott i vedlegg 14. Prøveantallet var lavt (n=6), noe som gjør flere av korrelasjonene usikre og ikke statistisk signifikante (p>0,05). Akkurat som i elvevannet i korrelerte Fe-Al positivt (r²=0,574) i skumprøver fra Bayelva, men dette var ikke signifikant (p=0,081). Positiv korrelasjon mellom Fe og Pb var enda mindre signifikant (r²=0,466, p=0,135).

I motsetning til i elvevannet korrelerte As, U og Mn tydelig positivt med DOC (r^2 =0,994, r^2 =0,976 og r^2 =0,958, p≤0,001), og hardhet-DOC noe mindre tydelig (r^2 =0,727, p=0,031). En negativ, men ikke signifikant korrelasjon mellom Fe og SUVA₂₅₄ ble funnet (r^2 =0,513).

Alle DOC-korrelasjonene var mye sterkere i skumprøvene enn i vannprøvene, noe som også ble funnet av Sæther et al. (2010) i bekker i tilknytning til Jonsvannet i Trondheim. De samme forfatterne foreslår også at skum kan være en pålitelig indikator for transport av spormetaller i vann rike på naturlig organisk materiale. Det lave antall skumprøver i denne oppgaven, sammen med ulike korrelasjoner mellom DOC og metaller i vann og skum, gjør det vanskelig å si at skum kan være en pålitelig indikator for spormetalltransport i NOM-fattige arktiske elver som i denne oppgaven.

Tabell 4.18: Korrelasjoner mellom metaller og organisk materiale i skumprøver fra Bayelva. Skraverte celler i kolonnen r^2 , %, viser positiv korrelasjon, hvite celler viser negativ.

		2		Statistisk signifikant
Korrelasjon	Antall prøver	r~, %	p-verdi	(α=0,05)
Fe-Al	6	57,4	0,081	NEI
Fe-Pb	6	46,6	0,135	NEI
Mn-DOC	6	95,8	0,001	JA
As-DOC	6	99,4	0,000	JA
U-DOC	6	97,6	0,000	JA
Hardhet-DOC	6	72,7	0,031	JA
Fe-SUVA	6	51,3	0,109	NEI

4.3.4 Oppkonsentrering av metaller i skum

Som nevnt kan metaller bli kompleksert og oppkonsentrert i skum i forhold til elvevann (Schilling et al. 2011 med referanser). Tabell 4.19 viser oppkonsentreringsfaktoren eller forholdsverdien (gjennomsnittskonsentrasjon skum/elvevann) for ulike elementer. Hg er basert på forholdet mellom skum og deteksjonsgrense i vann (0,0010 µg/l).

Selv om antallet prøver er lavt og standardavviket høyt for noen av elementene, er en oppkonsentrering tydelig, og stor. I Bayelva er den spesielt høy for Pb (gjennomsnitt 28300, min 966, maks 121 892), etterfulgt av Zn (184-7500), Cu (422-1374), Si, Fe, Ni, Co og Sn. Hg oppkonsentreres også betydelig, fra et gjennomsnitt under deteksjonsgrensen, til 35-145 ganger høyere enn deteksjonsgrensen i skum. Forholdsverdien for DOC varierer veldig (30-400).

Den ene skumprøven fra Londonelva ga en liknende tendens: Pb var mest oppkonsentrert (15767), forholdsverdiene for Cu (9454), Fe (2930), Zn (1885), Al (1480), Ti (1605), Si, Cr, Cd, Mn, Co og Hg var også høye. Generelt var oppkonsentreringen større i skummet fra Londonelva, spesielt for Al, Fe, Ti, Cr og Cd. Korrelasjonsstudiene har indikert at naturlig organisk materiale spiller en større rolle i kompleksering og kontroll av Mn, Cu og Pb i Londonelva enn Bayelva, og kan muligens forklare høyere forholdsverdi for Mn og Cu i skum i Londonelva. Mangel på korrelasjoner med DOC og Al, Fe, Cr og Cd gjør ikke denne forklaringen mer sannsynlig. Pb er høyere i Bayelva, men varierer og betydelig fra prøve til prøve. Oppkonsentreringen i Londonelva er og basert på kun en prøve, og dermed meget usikker.

Forholdsverdiene er høye, men i samme område eller større enn det som er rapportert for Zn, Cd, Pb, Cu og Fe i ferskvannsskum i tidligere litteratur (Schilling et al. 2011 med referanser). Forholdsverdi for andre elementer enn disse er ikke funnet i litteraturen. Som nevnt i teorien argumentererer forfatterne for at ulikheten i ratioene i forskjellige studier heller skyldes ulike innsamlingsteknikker og konsentrasjoner i vannet, enn ulike akkumuleringsmekanismer i skummet (Eisenreich et al. 1978). Tabell 4.19: Gjennomsnittlige forholdsverdier, median og standardavvik for ulike elementer og organisk materiale i skum/elvevann. Hg er basert på deteksjonsgrensen i vann.

	Forholdsverdi skum/vann						
		Londonelva					
Antall							
prøver		1					
	Gj.snitt	Median	Std.avvik	Verdi			
Hardhet	5,5	4,1	3,9	0,8			
Al	55	52	27	1,5E+03			
As	27	17	23	24,1			
В	57,6	25,6	66,7	6,9			
Ве	3E+01	4E+01	1E+01	7E+01			
Br	83	23	1,2E+02	7,1			
Cd	47	37	30	6,6E+02			
Cl	85,1	21,5	132,5	2,6			
Со	105	42	161	259			
Cr	74	55	48	7,9E+02			
Cu	795	600	446	9,45E+03			
Fe	154	125	104	2,9E+03			
Hg	79	63	51	1,5E+02			
Li	18,7	20,5	6,7	1,7			
Mn	72,1	17,2	127,1	3,1E+02			
Мо	3,1	2,9	1,8	2,5			
Ni	128	91,2	110	226			
Pb	2,8E+04	1,1E+04	4,7E+04	2E+04			
S	6,4	5,5	5,7	0,3			
Sb	24	14	29	6,2			
Se	3,0	2,9	2,0	5,1			
Si	299,3	222,6	202,7	807,1			
Sn	1E+02	8E+01	8E+01	60			
Sr	60,3	27,5	63,1	16,6			
Ti	65,4	41,2	61,7	1,6E+03			
TI	7E+01	2E+01	1E+02	1E+02			
U	5,8	4,4	4,9	1,0			
V	14	9,1	10	61			
Zn	2,4E+03	1,6E+03	2,7E+03	1,9E+03			
DOC	125,9	66,5	142,7	140,1			
SUVA	0,04	0,04	0,01	0,2			

4.4 Dagsvariasjoner

Døgnvariasjoner og døgnsykluser i parametere som pH, oppløst oksygen og vanntemperatur i elver er velkjent, men en rekke studier har og vist, som nevnt i teorien, at metallkonsentrasjoner også kan variere betydelig i elver (Nimick et al. 2003 med referanser). Det har blitt observert slike variasjoner i både metaller og spormetaller som Fe, Mn, Zn, Cd, Ni, As, Cu og Hg (Nimick et al. 2003 med referanser; Gammons et al. 2005a; Nimick et al. 2007; Parker et al. 2007), men også for sjeldne jordmetaller og DOC (Gammons et al. 2005b; Westhorpe et al. 2012). Dette har konsekvenser for prøvetaking og overvåkning av elver (Nimick et al. 2003).

I denne oppgaven foregikk prøvetakingen over et mye kortere tidsrom, kun 6 timer på dagtid, men det ble likevel observert variasjon i elvene. De to elvene ble prøvetatt hver sin dag. Det ble kun tatt prøver av elvevannet hver andre time, men det er tidligere blitt oksygen, observert betydelig variasjon i pH, oppløst vanntemperatur og metallkonsentrasjoner i elver i korte tidsrom som to timer (Nagorski et al. 2003). I tillegg forekommer døgnsykluser sannsynligvis i alle tider på året i hvilken som helst elv eller bekk med oppløste metaller og nøytral til basisk pH. Data viser også at variasjoner på en dag eller annenhver time kan være like store som endringer over lengre skala (Nimick et al. 2005).

Vannføring, pH, oppløst oksygen, ledningsevne og vanntemperatur kan være assosiert med faktorer innad i elver som kontrollerer døgnvariasjoner av metaller (Nimick et al. 2003), og endring i redokspotensiale kan kontrollere variasjoner av metaller. pH påvirkes av biologiske prosesser (respirasjon, fotosyntese) og fysiske prosesser (gass- og varmeutveksling), i tillegg til oppløsning av mineraler og utfellinger (Parker et al. 2007).

4.4.1 Dagsvariasjoner i Bayelva

Figur 4.43 viser variasjon i Bayelva i vannføring, temperatur i luft og vann, pH, redokspotensiale og ledningsevne på dagtid 18.08.2011. Vannføring og vanntemperatur er data fra NVE, mens lufttemperatur er for Ny-Ålesund og hentet fra yr.no (Meteorologisk institutt 2012b). I Bayelva steg vannføringen i lag med lufttemperatur og vanntemperatur. Vannføring økte mye fra morgenen og nådde en topp ca. kl 16, hvor vannføringen hadde økt nærmere 90 %. Vanntemperaturen nådde maksimum før vannføringen. Det var skyfri himmel og sol hele dagen.

Ledningsevne korrelerte sterkt negativt med vannføring (r^2 =0,977, p<0,000), noe som allerede nevnt stemmer overens med litteraturen. pH og redoks var lavest på morgenen, økte de første timene, avtok, før de så økte igjen på ettermiddagen. Begge korrelerte positivt med hverandre (r^2 =0,941, p=0,001). Døgnvariasjoner i temperatur og ledningsevne

er observert i Bayelva tidligere (Yuji et al. 1995). Vanntemperatur varierer i respons til lufttemperaturen og innfallende solstråling, mens fotosyntese og respirasjon til biofilmer og periphyton danner døgnvariasjoner i pH. Fotosyntese øker når temperaturen stiger og gir høyere pH (Nimick et al. 2003).



Figur 4.43: Dagsvariasjon av ulike parametere i Bayelva 18.08.2011. Høyre y-akse representerer ledningsevne (μ S/cm) og redokspotensiale (mv).

Variasjon i oppløst metallkonsentrasjon i %, etter Nimick et al. (2003), var størst for Fe (539 %), Cr (499 %), Zn (283 %), Cd (217 %), hardhet (174 %), Pb (145 %) og Cu (137 %). Figur 4.44 og 4.45 viser disse variasjonene. Variasjonene i Zn og Cd er mer usikre grunnet høye relative standardavvik (henholdsvis 11,3 og 19,3 %) i analysene med HR-ICP-MS. Cd hadde i tillegg stor variasjon i parallellene. Hg så ut til å variere også, men siden flere av prøvene var under deteksjonsgrensen var det ikke mulig å kvantifisere denne variasjonen.

En rekke parametere korrelerte tydelig med metallkonsentrasjonen i elvene, vist i tabell 4.20. Ved økt vannføring (og avtagende ledningsevne) avtok hardhet, Cd og Mn, mens Fe og Pb økte med større vannføring i elva, en indikasjon på at vannføring delvis kontrollerte konsentrasjonen av disse metallene (Nimick et al. 2003). Naturlig nok siden vannføring og ledningsevne korrelerer negativt, økte eller sank metallkonsentrasjonen av metallene med avtagende ledningsevne.

Korrelasjoner var og tydelige med pH og redokspotensiale, men mindre sterke enn de for vannføring, og lavere for pH, med unntak av Zn og Cu. Korrelasjonene var ikke signifikante (p>0,05) med unntak av Fe-redokspotensiale. Fe og Pb korrelerte middels sterkt positivt med

redoks og pH, men som sagt var dette kun signifikant for Fe og redoks. Cu og Zn korrelerte og positivt. Mn, Cd og hardhet korrelerte middels sterkt negatitv med redoks. Dette tyder på at redoksforholdene i vannet delvis kontrollerer disse metallene, og pH i noe mindre grad, med unntak for Zn og Cu, hvor pH er viktigere (Nimick et al. 2003).

Sammenheng mellom vanntemperatur og metallkonsentrasjoner denne dagen var lav og ikke signifikant, men noe høyere for Cd, Cu, Cr og Zn, en indikasjon på at vanntemperaturen kan spille en mindre rolle for konsentrasjonen av disse metallene (Nimick et al. 2003).

Mangelen på relasjon mellom DOC og oppløste metaller i Bayelva generelt, er sannsynligvis et tegn på at oppløst organisk materiale ikke er en kontrollerende faktor på variasjonene som ble observert for metallene (Nimick et al. 2003), men det ble desverre ikke tatt nok prøver av DOC 18.08. for å kunne studere hvordan den endret seg gjennom dagen.



Figur 4.44: Dagsvariasjon i ulike oppløste elementkonsentrasjoner med standardavvik i Bayelva 18.08.2011. Høyre akse viser konsentrasjon for Fe og Mn i μ g/l og hardhet i ^odH.





Figur 4.45: Dagsvariasjon i konsentrasjoner av oppløst Pb, Cd og Cr i Bayelva 18.08.2011.

Tabell 4.20: Korrelasjoner mellom elementer og ulike parametere basert på 6 prøver i Bayelva 18.08.2011. Skraverte celler viser positiv korrelasjon, hvite celler viser negativ. p<0,05 er statistisk signifikant.

Element	Vann	føring	Temp	eratur	Ledni	ngsevne	Redoks		рН	
	r ² , %	р	r ² , %	р	r ² ,%	р	r ² , %	р	r ² , %	р
Hardhet	99,2	0,000	17,3	0,412	97,8	0,000	53,8	0,097	38,3	0,190
Pb	81,5	0,014	0,8	0,865	84,2	0,010	38,6	0,188	33,2	0,232
Cd	87,9	0,006	33,9	0,225	83,8	0,010	50,5	0,114	31,7	0,245
Cr	18,4	0,397	22,4	0,343	17,9	0,403	22,6	0,341	14,2	0,461
Fe	84,3	0,010	3,0	0,745	92,6	0,002	72,3	0,032	65,3	0,052
Mn	89,0	0,005	2,9	0,748	94,9	0,001	61,4	0,065	53,7	0,098
Cu	0,9	0,860	22,8	0,339	4,9	0,674	27,8	0,282	45,4	0,142
Zn	0,2	0,939	15,7	0,436	0,8	0,864	27,7	0,284	44,7	0,147

4.4.2 Forklaringer til dagsvariasjoner

Nimick et al. (2003) gjennomgikk tidligere litteratur og utførte i tillegg en stor studie, hvor de kom fram til at en rekke fysiske, geokjemiske og biologiske mekanismer potensielt kan forklare døgnvariasjoner i oppløste metaller: variabel tilførsel fra kilde, variasjon i vannføring, redoksreaksjoner med Mn, fotoreduksjon av jern, biologisk absorpsjon, felling/oppløsningsreaksjoner og adsorpsjon.

Som nevnt i teorien er vanligvis metallkonsentrasjoner lave ved høy vannføring og større når vannføringen er lav (Salomons 1995). Variasjon i vannføring er en meget sannsynlig forklaring for endringene i hardhet, Si, Cd, Mn, Ni, Fe og Pb, fordi alle korrelerte med vannføring, og endringen i vannføring var stor. I nedbørsfelt med isbreer er det store dagsvariasjoner i vannføring skyldt avsmelting (Brown 2002). Varierende vannføring vil enten fortynne eller forsterke metallkonsentrasjonene, og det er tidligere vist at puls av avrenning skyldt snøsmelting kan forårsake døgnvariasjoner i elver i fjellområder (Nimick et al. 2003 med referanser). Fortynning vil i så fall kunne forklare at hardhet, Si, Cd, Mn og Ni avtar med økende vannføring.

Fe og Pb økte med vannføring, og dette kan skyldes resuspendering av sediment langs elvebredden, økt oppvirvling av sediment fra elvebunnen og større utvasking av sediment i elva. Siden det ikke var noe nedbør den dagen, og mesteparten av snøen i nedbørsfeltet hadde smeltet, skyldes høyere vannføring hovedsaklig økt smelting av breene i nedbørsfeltet. Like oppstrøms for punkt 3 langs elvebredden var det store menger løsmasser med rødbrunt sediment, som ble observert å bli vasket ut i elva etter som elvevannet gravde seg innover i elvekanten (figur V27 i vedlegg 15). Korrelasjonene mellom Fe og Pb i punkt 1 og 3 i elva (sedimentrikt vann) er et tegn på at disse har samme kilde eller transportmekanisme, antageligvis dette rødbrune sedimentet.

Døgnvariasjoner i grunnvannstilførsel, hvis grunnvannet har betydelig annerledes komposisjon enn elvevannet, kan forårsake døgnvariasjoner (Nimick et al. 2003). Bayelva er underlagt permafrost, og har kun et grunt grunnvannsystem på sommerstid (Hodson et al. 2002 med referanser), og grunnvann antas å ha liten effekt på avrenning (Yuji et al. 1995). Biologisk absorpsjon av metaller kan være en mulig delforklaring til variasjoner, men er vanskelig å kvantifisere (Nimick et al. 2003).

I tillegg til fortynning fra økt vannføring, kan lavere konsentrasjon av Mn på ettermiddagen muligens forklares av oksidasjon av oppløst Mn, som fører til fjerning av akvatisk Mn og andre divalente metallioner ved utfelling av manganoksider. Reaksjonen er mikrobielt mediert, og raten av oksidasjon øker med økende pH og solstråling (Nimick et al. 2003 med referanser). Endring av redoksforhold i elvesubstrat kan potensielt påvirke sporelementer assosiert med jernmanganoksider (Brick et al. 1996). Mn, sammen med Cd og Cr, korrelerte negativt med både redokspotensiale og pH, men Zn, Cr og Cu, som har divalente ioner, ser ikke ut til å avta utover ettermiddagen slik som Mn.

Fotoreduksjon av Fe, hvor hydratisert jernoksid reduseres og oppløses og gir økt konsentrasjon av Fe²⁺ og totalt oppløst Fe utover dagen, har hovedsaklig blitt observert i vann med lav pH (Nimick et al. 2003), og da sola er over horisonten på Svalbard døgnet rundt fra 18 april til 24. august (Yuji et al. 1995 med referanser) og det var skyfritt hele dagen, er det usannsynlig at fotoreduksjon skulle gi en stor økning i Fe på ettermiddagen.

Døgnvariasjon i temperatur og pH i elver kan resultere i felling og oppløsning av amorfe hydratiserte oksider, karbonater, eller andre mineraler som inneholder metaller. Løseligheten til kalsitt, som inneholder blant annet Mn, Cd og Zn, avtar med økende pH eller temperatur, og kan gi overmetning og utfelling av kalsiumkarbonat med påfølgende lavere metallkonsentrasjoner (Nimick et al. 2003 med referanser). Mn, Cd og Zn korrelerer som nevnt negativt med pH, men mye svakere med temperatur, og er heller ikke signifikant.

En siste mulig forklaring er temperatur- og pH-avhengige adsorpsjonsreaksjoner. Kationadsorpsjon øker mens anionadsorpsjon avtar når enten pH eller temperatur øker. Sorpsjon er raske og reversible reaksjoner som kan respondere effektivt på de kontinuerlige endringene i temperatur og pH innad i elver. Konsentrasjoner av metaller kan være sensitive for små endringer, siden pH-området som kontrollerer grad av adsorpsjon/desorpsjon i mange tilfeller er smalt. Samsvar mellom endring i konsentrasjon, temperatur og pH er tegn på at adsorpsjon er viktig i døgnvariasjoner, men pH styrer adsorpsjonsreaksjoner i større grad enn temperatur (Nimick et al. 2003 med referanser).

Det var en tydelig variasjon i vanntemperatur denne dagen, slik at adsorpsjon kunne vært en sannsynlig forklaring på konsentrasjonsvariasjonene. Hvis så var tilfelle måtte Fe og Pb, som økte i konsentrasjon, ha vært anioner for å kunne desorberes ved økt temperatur. En likevektsmodell for naturlige vann, PHREEQC, angir Fe og Pb som positive hydroksider og ioner ved forholdene i elvevannet. Sorpsjonsreaksjoner er dermed en mindre sannsynlig forklaring på variasjonene.

Antallet vannprøver er for lavt (n=6, inkludert 2 paralleller) for å kunne konkludere om variasjonene i metallkonsentrasjoner i Bayelva er en reell trend, selv om det er tydelige indikasjoner på dette. Det lave antall prøver gjør at korrelasjoner som ikke var spesielt sterke ikke ble statistisk signifikante, selv om disse parameterne kan ha påvirkning på metallkonsentrasjonene. Som gjennomgått kan flere prosesser bidra til variasjoner, men i dette tilfellet i Bayelva kan variasjonene hovedsaklig forklares av endring i vannføring.

4.4.3 Dagsvariasjoner i Londonelva

Situasjonen i Londonelva var en ganske annen. Figur 4.46 viser variasjonen i temperatur, lufttemperatur, pH, redokspotensiale og ledningsevne i Londonelva 16.08.2011. Været var delvis skyet oppholdsvær. Lufttemperatur er for Ny-Ålesund og hentet fra yr.no (Meteorologisk institutt 2012a). Vannføringsdata var desverre ikke tilgjengelig, noe som gjør det vanskeligere å forklare variasjonene. Luft- og vanntemperatur økte på morgenen før den avtok utover dagen, mens pH sank og redokspotensialet økte jevnt. Ledningsevne økte fra morgenen, men stabiliserte seg. I motsetning til i Bayelva korrelerte pH og redokspotensiale negativt (r^2 =0,987, p<0,000) denne dagen.



Figur 4.46: Dagsvariasjon av ulike parametere i Londonelva 16.08.2011. Høyre y-akse representerer ledningsevne (μ S/cm) og redokspotensiale (mv).

Variasjonene i metallkonsentrasjoner som ble funnet var meget usikre i Londonelva og lavere enn i Bayelva, og er vist i figur 4.47. Zn varierte mest (298 %), etterfulgt av Pb (150 %) og Cr (128 %). Variasjon i As og Ni var mye lavere (32 og 24 %), mens andre metaller hadde en ubetydelig variasjon. Konsentrasjonene av bly var lave og så vidt over deteksjonsgrensen, slik at variasjonen er usikker, det samme er Zn, som har høyt standardavvik i analysene. Ulik konsentrasjon i parallellene gjør også variasjonen i Cr uviss. Konsentrasjoner under deteksjonsgrensen for Cd, Hg og Fe gjorde det umulig å evaluere disse tre metallene.

Med unntak av den negative korrelasjonen mellom Pb og vanntemperatur ($r^2=0,786$, p=0,019), som var stikk motsatt av det som ble observert i Bayelva, var ingen andre

korrelasjoner signifikante (tabell 4.21). Nikkel så også ut til å korrelere noe negativt med vanntemperatur og redokspotensiale, og noe positivt med pH. I motsetning til i Bayelva korrelerer Pb ikke med pH og redoks, men disse korrelasjonene betyr lite siden variasjonen i bly er såpass uviss. Arsen er kun relatert svakt negativ med ledningsevne, slik at temperatur, pH og redokspotensiale ser ut til å ha liten innvirkning på endringen i konsentrasjon.



Figur 4.47: Dagsvariasjon i ulike oppløste elementkonsentrasjoner i Londonelva 16.08.2011. Høyre akse viser konsentrasjon for As og Zn i µg/l.

Tabell 4.21: Korrelasjoner mellom elementer og ulike parametere basert på 6 prøver i Londonelva 16.08.2011. Skraverte celler viser positiv korrelasjon, hvite celler viser negativ. p<0,05 er statistisk signifikant.

Element	Temp	eratur	Ledni	ngsevne	Redoks		рН	
n=6	r ² , %	р	r ² , %	р	r ² , %	р	r², %	р
Pb	78,6	0,019	28,5	0,276	3,4	0,725	7,6	0,597
As	7,3	0,604	21,0	0,361	0,3	0,921	0,7	0,874
Cr	0,8	0,865	10,5	0,530	0,6	0,881	0,0	0,980
Ni	32,6	0,236	26,8	0,293	30,5	0,256	37,9	0,193
Zn	0,4	0,904	20,6	0,367	16,6	0,422	12,3	0,495

Dersom variasjonene i Londonelva er reelle, er det i så fall vanskelig å forklare de, på grunn av mangel på korrelasjoner og vannføringsdata. Endring i vannføring vil uansett ikke ha vært like stor som i Bayelva, da nedbørsfeltet på Blomstrandhalvøya var nærmest snøfritt i midten av august, og vannføringen dermed var mindre påvirket av temperatur enn i Bayelva. Nimick et al. (2003) og flere andre (Gammons et al. 2005b med referanser) har foreslått adsorpsjon som forklaring på døgnvariasjon av As.

I tillegg til å ha tatt flere vannprøver over lengre tid i de to elvene for å undersøke døgnvariasjoner nærmere, burde også partikulær fase blitt undersøkt for å se om variasjonene skyldes endret fordeling mellom oppløst og partikulær fase, eller endring i totalkonsentrasjoner.

5. Konklusjon

Det ble funnet lave konsentrasjoner av oppløste sporelementer i Bayelva og Londonelva, og få prøver var over deteksjonsgrensen for kvikksølv. Konsentrasjonene var under grenseverdier fra norske myndigheter for metaller i ferskvann. Innad i elvene ble det funnet signfikant ulike konsentrasjoner av elementer. Konsentrasjonen for de aller fleste elementer var høyere i Bayelva enn Londonelva, med unntak av Si, S, B og As i tillegg til hardhet. Forskjellene i konsentrasjoner i de to elvene kan forklares av ulik geologi og hydrologi i de to nedbørsfeltene.

Innhold av oppløst organisk materiale var lavt, men detekterbart i omtrent alle prøver i begge elvene. SUVA₂₅₄ indikerer at det organiske materialet har hovedsaklig aromatisk karakter.

Skumprøver inneholdt betydelige konsentrasjoner av DOC og elementer, og en oppkonsentrering av metaller i forhold til elvevannet var tydelig i både Bayelva og Londonelva. Høyest oppkonsentrering ble funnet for Pb, Zn og Cu.

Signifikante positive korrelasjoner ble funnet mellom Fe og Mn og Fe og Al i vannprøver fra Bayelva, samt mellom Fe og Pb i prøvepunkt 1 og 3. Tilsvarende i Londonelva ble det funnet signifikant positiv korrelasjon mellom Fe og Pb, i tillegg til en negativ relasjon mellom Al og As. Korrelasjoner mellom metaller er en indikasjon på at disse metallene har felles kilde og styres av samme transportmekanismer. Tydelige signifikante positive korrelasjoner ble funnet for Mn, Cu og Pb mot DOC i vannprøver fra Londonelva, og Mn, As, U og hardhet mot DOC i skumprøver fra Bayelva.

Det ble funnet dagsvariasjoner i elementkonsentrasjoner og ulike måleparametere i de to elvene, men variasjonene var mindre tydelige i Londonelva. Endring i vannføring ser ut til å forklare variasjonene i Bayelva. Prøveantallet var lavt, slik at videre arbeid med å undersøke døgnvariasjoner burde inkludere flere prøver, både flere paralleller og prøver tatt over en lengre tidsperiode enn det som ble gjort i denne oppgaven.

Referanser

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2005). Toxicological Profile for Nickel. P. H. S. U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA.

Alloway, B. J. (1990). <u>Heavy metals in soils</u>. Glasgow, New York, Blackie; Halsted Press.

Arctic Monitoring and Assessment Programme (1998). <u>AMAP assessment report : Arctic pollution</u> <u>issues</u>. Oslo, Norway, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).

Arctic Monitoring and Assessment Programme (2005). <u>AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the</u> <u>Arctic</u>. Oslo, Norway, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).

Aucour, A. M., F. A. Tao, et al. (2003). "The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimoes confluence." <u>Chemical Geology</u> **197**(1-4): 271-285.

Avila-Perez, P., M. Balcazar, et al. (1999). "Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir." <u>Science of the Total Environment</u> **234**(1-3): 185-196.

Baccouch, S., A. Chaoui, et al. (1998). "Nickel toxicity: Effects on growth and metabolism of maize." Journal of Plant Nutrition **21**(3): 577-588.

Baken, S., F. Degryse, et al. (2011). "Metal Complexation Properties of Freshwater Dissolved Organic Matter Are Explained by Its Aromaticity and by Anthropogenic Ligands." <u>Environmental Science & Technology</u> **45**(7): 2584-2590.

Berg, T., R. Kallenborn, et al. (2004). "Temporal trends in atmospheric heavy metal and organochlorine concentrations at Zeppelin, Svalbard." <u>Arctic Antarctic and Alpine Research</u> **36**(3): 284-291.

Berg, T., S. Sekkesaeter, et al. (2003). "Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard." <u>Science of the Total Environment</u> **304**(1-3): 43-51.

Blaen, P., D. Hannah, et al. (2009). Hydroecological response of Svalbard river systems to climate change: Integrated comparison of responses across a number of high latitude basins. <u>ARCFAC SUMMARY PROJECT REPORT</u>.

Bogen, J. og T. E. Bonsnes (2003). "Erosion and sediment transport in High Arctic rivers, Svalbard." <u>Polar Research</u> **22**(2): 175-189.

Brick, C. M. og J. N. Moore (1996). "Diel variation of trace metals in the upper Clark Fork River, Montana." <u>Environmental Science & Technology</u> **30**(6): 1953-1960.

Brittain, J. E., J. Bogen, et al. (2009). Arctic Rivers. I <u>Rivers of Europe</u>. 1. utgave. K. Tockner, U. Uehlinger og C. T. Robinson. Amsterdam ; Boston, Academic Press: xvi, 700 p.

Brown, G. H. (2002). "Glacier meltwater hydrochemistry." <u>Applied Geochemistry</u> **17**(7): 855-883.

Calmano, W., J. Hong, et al. (1993). "Binding and Mobilization of Heavy-Metals in Contaminated Sediments Affected by Ph and Redox Potential." <u>Water Science and Technology</u> **28**(8-9): 223-235.

Caussy, D., M. Gochfeld, et al. (2003). "Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk." <u>Ecotoxicology and Environmental Safety</u> **56**(1): 45-51.

Cauwet, G. og I. Sidorov (1996). "The biogeochemistry of Lena River: Organic carbon and nutrients distribution." <u>Marine Chemistry</u> **53**(3-4): 211-227.

Chapman, D. V., Unesco., et al. (1996). <u>Water quality assessments : a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring</u>. 2. utgave. London ; New York, Taylor & Francis.

Cooper, L. W., R. Benner, et al. (2005). "Linkages among runoff, dissolved organic carbon, and the stable oxygen isotope composition of seawater and other water mass indicators in the Arctic Ocean." Journal of Geophysical Research-Biogeosciences **110**(G2).

Coquery, M., D. Cossa, et al. (1995). "The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian estuaries and adjacent Arctic coastal waters." <u>Water, Air, & Soil Pollution</u> **80**(1): 653-664.

Dai, M. H. og J. M. Martin (1995). "First Data on Trace-Metal Level and Behavior in 2 Major Arctic River-Estuarine Systems (Ob and Yenisey) and in the Adjacent Kara Sea, Russia." <u>Earth and Planetary</u> <u>Science Letters</u> **131**(3-4): 127-141.

Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanndirektivet (2009). <u>Klassifisering av miljøtilstand i</u> vann. Økologisk og kjemisk klassifiseringssystem for kystvann, innsjøer og elver i henhold til vannforskriften, Direktoratsgruppa for gjennomføringen av vanndirektivet.

Dommergue, A., C. Larose, et al. (2010). "Deposition of Mercury Species in the Ny-Alesund Area (79 degrees N) and Their Transfer during Snowmelt." <u>Environmental Science & Technology</u> **44**(3): 901-907.

Dragon, K. og M. Marciniak (2010). "Chemical composition of groundwater and surface water in the Arctic environment (Petuniabukta region, central Spitsbergen)." Journal of Hydrology **386**(1-4): 160-172.

Duffus, J. H. (2002). ""Heavy metals" - A meaningless term? (IUPAC technical report)." <u>Pure and</u> <u>Applied Chemistry</u> **74**(5): 793-807.

Eisenreich, S. J., A. W. Elzerman, et al. (1978). "Enrichment of Micronutrients, Heavy-Metals, and Chlorinated Hydrocarbons in Wind-Generated Lake Foam." <u>Environmental Science & Technology</u> **12**(4): 413-417.

Elzerman, A. W. (1976). <u>Surface microlayer-microcontaminant interactions in freshwater lakes</u>, University of Wisconsin. PhD avhandling.

Erickson, R. J., D. A. Benoit, et al. (1996). "The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows." <u>Environmental Toxicology and Chemistry</u> **15**(2): 181-193.

Evans, C. D., D. T. Monteith, et al. (2005). "Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts." <u>Environmental Pollution</u> **137**(1): 55-71.

Finlay, J., J. Neff, et al. (2006). "Snowmelt dominance of dissolved organic carbon in high-latitude watersheds: Implications for characterization and flux of river DOC." <u>Geophysical Research Letters</u> **33**(10).

Fishbein, L. (1981). "Sources, Transport and Alterations of Metal-Compounds - an Overview .1. Arsenic, Beryllium, Cadmium, Chromium, and Nickel." <u>Environmental Health Perspectives</u> **40**(Aug): 43-64.

Fitzgerald, W. F., D. R. Engstrom, et al. (1998). "The case for atmospheric mercury contamination in remote areas." <u>Environmental Science & Technology</u> **32**(1): 1-7.

Gammons, C. H., D. A. Nimick, et al. (2005a). "Diel behavior of iron and other heavy metals in a mountain stream with acidic to neutral pH: Fisher Creek, Montana, USA." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> 69(10): 2505-2516.

Gammons, C. H., S. A. Wood, et al. (2005b). "Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **69**(15): 3747-3758.

Graham, M. C., K. G. Gavin, et al. (2002). "Processes controlling the retention and release of manganese in the organic-rich catchment of Loch Bradan, SW Scotland." <u>Applied Geochemistry</u> **17**(8): 1061-1067.

Griffin, C. G., K. E. Frey, et al. (2011). "Spatial and interannual variability of dissolved organic matter in the Kolyma River, East Siberia, observed using satellite imagery." <u>Journal of Geophysical Research-Biogeosciences</u> **116**.

Guay, C. K. H., A. V. Zhulidov, et al. (2010). "Measurements of Cd, Cu, Pb and Zn in the lower reaches of major Eurasian arctic rivers using trace metal clean techniques." <u>Environmental Pollution</u> **158**(2): 624-630.

Guieu, C., W. W. Huang, et al. (1996). "Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River." <u>Marine Chemistry</u> **53**(3-4): 255-267.

Gustin, M. S., S. E. Lindberg, et al. (2008). "An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury." <u>Applied Geochemistry</u> **23**(3): 482-493.

Haldorsen, S. og M. Heim (1999). "An Arctic groundwater system and its dependence upon climatic change: An example from Svalbard." <u>Permafrost and Periglacial Processes</u> **10**(2): 137-149.

Haldorsen, S., M. Heim, et al. (1996). "Subpermafrost groundwater, Western Svalbard." <u>Nordic</u> <u>Hydrology</u> **27**(1-2): 57-68.

Haldorsen, S., M. Heim, et al. (2002). "The water balance of an arctic lake and its dependence on climate change: Tvillingvatnet in Ny-Ålesund, Svalbard." <u>Norsk Geografisk Tidsskrift - Norwegian</u> Journal of Geography **56**(2): 146-151.

Heard, J., E. Harvey, et al. (2008). "The effect of filamentous bacteria on foam production and stability." <u>Colloids and Surfaces B-Biointerfaces</u> **63**(1): 21-26.

Hodson, A., M. Tranter, et al. (2002). "The hydrochemistry of Bayelva, a high Arctic proglacial stream in Svalbard." Journal of Hydrology **257**(1-4): 91-114.

Hoenig, M. (2001). "Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps." <u>Talanta</u> **54**(6): 1021-1038.

Holemann, J. A., M. Schirmacher, et al. (2005). "Seasonal variability of trace metals in the Lena River and the southeastern Laptev Sea: Impact of the spring freshet." <u>Global and Planetary Change</u> **48**(1-3): 112-125.

Holmberg, K., B. Jönsson, et al. (2003). Foaming of Surfactant Solutions. I <u>Surfactants and Polymers in</u> <u>Aqueous Solution</u>, John Wiley & Sons, Ltd: 437-450.

Jaeger, I., H. Hop, et al. (2009). "Biomagnification of mercury in selected species from an Arctic marine food web in Svalbard." <u>Science of the Total Environment</u> **407**(16): 4744-4751.

Johnson, B. D., X. L. Zhou, et al. (1989). "Fractionation of Particulate Matter, the Trace-Metals Cu, Cd, and Zn, and Lipids in Foam and Water Below Niagara Falls." Journal of Great Lakes Research **15**(2): 189-196.

Kelly, M. og British Petroleum Company (1988). <u>Mining and the freshwater environment</u>. New York, London, Elsevier Applied Science.

Killingtveit, A., L. E. Pettersson, et al. (2003). "Water balance investigations in Svalbard." <u>Polar</u> <u>Research</u> **22**(2): 161-174.

Kordel, W., M. Dassenakis, et al. (1997). "The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils." <u>Pure and Applied Chemistry</u> **69**(7): 1571-1600.

Krawczyk, W. E. og S. A. Bartoszewski (2008). "Crustal solute fluxes and transient carbon dioxide drawdown in the Scottbreen Basin, Svalbard in 2002." <u>Journal of Hydrology</u> **362**(3-4): 206-219.

Krawczyk, W. E., B. Lefauconnier, et al. (2003). "Chemical denudation rates in the Bayelva Catchment, Svalbard, in the Fall of 2000." <u>Physics and Chemistry of the Earth</u> **28**(28-32): 1257-1271.

Krawczyk, W. E. og L. E. Pettersson (2007). "Chemical denudation rates and carbon dioxide drawdown in an ice-free polar karst catchment: Londonelva, Svalbard." <u>Permafrost and Periglacial Processes</u> **18**(4): 337-350.

Lalonde, J. D., A. J. Poulain, et al. (2002). "The role of mercury redox reactions in snow on snow-to-air mercury transfer." <u>Environmental Science & Technology</u> **36**(2): 174-178.

Lara, R. J., V. Rachold, et al. (1998). "Dissolved organic matter and nutrients in the Lena River, Siberian Arctic: Characteristics and distribution." <u>Marine Chemistry</u> **59**(3-4): 301-309.

Lin, C. J. og S. O. Pehkonen (1999). "The chemistry of atmospheric mercury: a review." <u>Atmospheric</u> <u>Environment</u> **33**(13): 2067-2079.

Lindberg, S., R. Bullock, et al. (2007). "A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition." <u>Ambio</u> **36**(1): 19-32.

Lindqvist, O. og H. Rodhe (1985). "Atmospheric Mercury - a Review." <u>Tellus Series B-Chemical and</u> <u>Physical Meteorology</u> **37**(3): 136-159.

Liu, X. D., S. Jiang, et al. (2012). "Effect of recent climate change on Arctic Pb pollution: A comparative study of historical records in lake and peat sediments." <u>Environmental Pollution</u> **160**: 161-168.

Lobbes, J. M., H. P. Fitznar, et al. (2000). "Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **64**(17): 2973-2983.

Lods-Crozet, B., V. Lencioni, et al. (2007). "Contrasting chironomid assemblages in two high Arctic streams on Svalbard." <u>Fundamental and Applied Limnology</u> **170**(3): 211-222.

Lods-Crozet, B., V. Lencioni, et al. (2001). "Chironomid (Diptera : Chironomidae) communities in six European glacier-fed streams." <u>Freshwater Biology</u> **46**(12): 1791-1809.

Luoma, S. N. (1983). "Bioavailability of Trace-Metals to Aquatic Organisms - a Review." <u>Science of the</u> <u>Total Environment</u> **28**(Jun): 1-22.

Løvås, G. G. (2004). <u>Statistikk for universiteter og høgskoler</u>. Oslo, Universitetsforlaget.

Macalady, D. L., J. F. Ranville, et al. (2001). FROM DETRITUS TO SEA FOAM: THE FORMATION, REACTIVITY AND DISPOSITION OF NATURAL ORGANIC MATTER IN FRESH WATERS. <u>Earth System</u> <u>Processes - Global Meeting</u>. Edinburgh.

Macdonald, R. W., T. Harner, et al. (2005). "Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data." <u>Science of the Total Environment</u> **342**(1-3): 5-86.

Maie, N., R. Jaffe, et al. (2006). "Quantitative and qualitative aspects of dissolved organic carbon leached from senescent plants in an oligotrophic wetland." <u>Biogeochemistry</u> **78**(3): 285-314.

Manahan, S. E. (2005). Environmental chemistry. 8. utgave. Boca Raton, Fla., CRC Press.

Martin, J. M., D. M. Guan, et al. (1993). "Preliminary Assessment of the Distributions of Some Trace-Elements (as, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a Pristine Aquatic Environment - the Lena River Estuary (Russia)." <u>Marine Chemistry</u> **43**(1-4): 185-199.

Martinez-Cortizas, A., X. Pontevedra-Pombal, et al. (1999). "Mercury in a Spanish peat bog: Archive of climate change and atmospheric metal deposition." <u>Science</u> **284**(5416): 939-942.

Mason, R. P., W. F. Fitzgerald, et al. (1994). "The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury - Anthropogenic Influences." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **58**(15): 3191-3198.

Mason, R. P. og G. R. Sheu (2002). "Role of the ocean in the global mercury cycle." <u>Global</u> <u>Biogeochemical Cycles</u> **16**(4).

Matilainen, A., E. T. Gjessing, et al. (2011). "An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment." <u>Chemosphere</u> **83**(11): 1431-1442.

McClelland, J. W., R. M. Holmes, et al. (2012). "The Arctic Ocean Estuary." <u>Estuaries and Coasts</u> **35**(2): 353-368.

Meteorologisk institutt (2012a). "Datosøk Ny-Ålesund (Svalbard) 16.08.2011, <u>http://www.yr.no/sted/Norge/Svalbard/Ny-%C3%85lesund/almanakk.html?dato=2011-08-16.</u>" Hentet 07.03.2012. Meteorologisk institutt (2012b). "Datosøk Ny-Ålesund (Svalbard) 18.08.2011, <u>http://www.yr.no/sted/Norge/Svalbard/Ny-%C3%85lesund/almanakk.html?dato=2011-08-18.</u>" Hentet 07.03.2012.

Meybeck, M. (1982). "Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Transport by World Rivers." <u>American</u> Journal of Science **282**(4): 401-450.

Mikkelsen, Ø. (2011). Professor ved NTNU, personlig kommunikasjon (25.05.2011).

Mikkelsen, Ø. (2012). Professor ved NTNU, personlig kommunikasjon (29.03.2012).

Miljøverndepartementet (2006). "FOR 2006-12-15 nr 1446: Forskrift om rammer for vannforvaltningen." Hentet 18.01.2012, fra <u>http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20061215-1446.html</u>.

Millot, R., J. Gaillardet, et al. (2003). "Northern latitude chemical weathering rates: Clues from the Mackenzie River Basin, Canada." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **67**(7): 1305-1329.

Moran, S. B. og W. L. Woods (1997). "Cd, Cr, Cu, Ni and Pb in the water column and sediments of the Ob-Irtysh Rivers, Russia." <u>Marine Pollution Bulletin</u> **35**(7-12): 270-279.

Nagorski, S. A., J. N. Moore, et al. (2003). "Scale-dependent temporal variations in stream water geochemistry." <u>Environmental Science & Technology</u> **37**(5): 859-864.

Nauste, K. B. (2011). Arktiske elver på Svalbard: Konsentrasjon og korrelasjon av metaller. <u>Institutt</u> <u>for kjemi</u>. Trondheim, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet. M.Sc. oppgave.

Neff, J. C., J. C. Finlay, et al. (2006). "Seasonal changes in the age and structure of dissolved organic carbon in Siberian rivers and streams." <u>Geophysical Research Letters</u> **33**(23).

Nimick, D. A., T. E. Cleasby, et al. (2005). "Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **69**(10): A770-A770.

Nimick, D. A., C. H. Gammons, et al. (2003). "Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes." <u>Water Resources Research</u> **39**(9).

Nimick, D. A., B. R. McCleskey, et al. (2007). "Diel mercury-concentration variations in streams affected by mining and geothermal discharge." <u>Science of the Total Environment</u> **373**(1): 344-355.

Ottar, B., J. M. Pacyna, et al. (1986). "Aircraft Measurements of Air-Pollution in the Norwegian Arctic." <u>Atmospheric Environment</u> **20**(1): 87-100.

Outridge, P. M., R. W. Macdonald, et al. (2008). "A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean." <u>Environmental Chemistry</u> **5**(2): 89-111.

Pacyna, E. G., J. M. Pacyna, et al. (2006). "Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020." <u>Science of the Total Environment</u> **370**(1): 147-156.

Pacyna, E. G., J. M. Pacyna, et al. (2010). "Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020." <u>Atmospheric Environment</u> **44**(20): 2487-2499.

Parker, S. R., C. H. Gammons, et al. (2007). "Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA." <u>Applied</u> <u>Geochemistry</u> **22**(7): 1329-1343.

Pecher, K. (1994). "Hydrochemical Analysis of Spatial and Temporal Variations of Solute Composition in Surface and Subsurface Waters of a High Arctic Catchment." <u>Catena</u> **21**(4): 305-327.

Peckenham, J. M., J. S. Kahl, et al. (2003). "Background mercury concentrations in riverwater in Maine, USA." <u>Environmental Monitoring and Assessment</u> **89**(2): 129-152.

Pirrone, N., S. Cinnirella, et al. (2010). "Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources." <u>Atmospheric Chemistry and Physics</u> **10**(13): 5951-5964.

Poissant, L., H. H. Zhang, et al. (2008). "Critical review of mercury fates and contamination in the arctic tundra ecosystem." <u>Science of the Total Environment</u> **400**(1-3): 173-211.

Pojasek, R. B. og O. T. Zajicek (1978). "Surface Microlayers and Foams - Source and Metal Transport in Aquatic Systems." <u>Water Research</u> **12**(1): 7-10.

Pokrovsky, O. S., J. Schott, et al. (2005). "Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **69**(24): 5659-5680.

Presley, B. J. (1997). "A review of arctic trace metal data with implications for biological effects." <u>Marine Pollution Bulletin</u> **35**(7-12): 226-234.

Pugh, R. J. (1996). "Foaming, foam films, antifoaming and defoaming." <u>Advances in Colloid and</u> <u>Interface Science</u> **64**: 67-142.

Ranville, J. F. og D. L. Macalady (1997). Natural organic matter in catchments. I <u>Geochemical</u> <u>processes</u>, <u>weathering</u>, <u>and groundwater recharge in catchments</u>. O. M. Saether og P. d. Caritat. Rotterdam ; Brookfield, Vt., USA, Balkema.

Ravichandran, M. (2004). "Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review." <u>Chemosphere</u> **55**(3): 319-331.

Rember, R. D. og J. H. Trefry (2004). "Increased concentrations of dissolved trace metals and organic carbon during snowmelt in rivers of the Alaskan Arctic." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **68**(3): 477-489.

Repp, K. (1988). "The Hydrology of Bayelva, Spitsbergen." <u>Nordic Hydrology</u> **19**(4): 259-268.

Rethemeyer, J., F. Schubotz, et al. (2010). "Distribution of polar membrane lipids in permafrost soils and sediments of a small high Arctic catchment." <u>Organic Geochemistry</u> **41**(10): 1130-1145.

Riget, F., M. P. Tamstorf, et al. (2011). "Mercury (Hg) Transport in a High Arctic River in Northeast Greenland." <u>Water Air and Soil Pollution</u> **222**(1-4): 233-242.

Riley, J. P. og R. Chester (1971). <u>Introduction to marine chemistry</u>. London, New York, Academic Press.

Rinehart, A. J. (2007). Dissolved organic matter discharge in the six largest arctic rivers: Chemical composition and seasonal variability, Texas A&M University. M.Sc. oppgave.

Rozan, T. F. og G. Benoit (1999). "Geochemical factors controlling free Cu ion concentrations in river water." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **63**(19-20): 3311-3319.

Rutter, N., A. Hodson, et al. (2011). "Hydrology and hydrochemistry of a deglaciating high-Arctic catchment, Svalbard." Journal of Hydrology **410**(1-2): 39-50.

Salomons, W. (1995). "Environmental-Impact of Metals Derived from Mining Activities - Processes, Predictions, Prevention." Journal of Geochemical Exploration **52**(1-2): 5-23.

Sander, G., A. Holst, et al. (2006). Environmental impact assessment of the research activities in Ny-Ålesund 2006. Tromsø, Norsk Polarinstitutt.

Saxby, J. D. (1969). "Metal-Organic Chemistry of Geochemical Cycle." <u>Reviews of Pure and Applied</u> <u>Chemistry</u> **19**(Jun): 131-&.

Schilling, K. og M. Zessner (2011). "Foam in the aquatic environment." <u>Water Research</u> **45**(15): 4355-4366.

Schintu, M., L. Durante, et al. (2008). "Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques." <u>Marine Pollution</u> <u>Bulletin</u> **57**(6-12): 832-837.

Schroeder, W. H., K. G. Anlauf, et al. (1998a). "Arctic springtime depletion of mercury." <u>Nature</u> **394**(6691): 331-332.

Schroeder, W. H. og J. Munthe (1998b). "Atmospheric mercury - An overview." <u>Atmospheric</u> <u>Environment</u> **32**(5): 809-822.

Sherrell, R. M. og J. M. Ross (1999). "Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationships to discharge and pH." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **63**(19-20): 3321-3336.

Singh, P. og V. Rajamani (2001). "Geochemistry of the floodplain sediments of the Kaveri River, southern India." Journal of Sedimentary Research **71**(1): 50-60.

Skoog, D. A. (2004). <u>Fundamentals of analytical chemistry</u>. 8. utgave. Belmont, CA, Thomson-Brooks/Cole.

Skov, H., S. B. Brooks, et al. (2006). "Fluxes of reactive gaseous mercury measured with a newly developed method using relaxed eddy accumulation." <u>Atmospheric Environment</u> **40**(28): 5452-5463.

Slemr, F., G. Schuster, et al. (1985). "Distribution, Speciation, and Budget of Atmospheric Mercury." Journal of Atmospheric Chemistry **3**(4): 407-434.

Statens forurensningstilsyn (1997). <u>Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann</u>. Oslo, Norsk institutt for vannforskning.

Steen, A. O. (2011a). Environmental cycling of atmospheric mercury in the Arctic. Chemical fractionation, deposition and post depositional fate. <u>Department of Chemistry</u>. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology. PhD avhandling.

Steen, A. O. (2011b). Forsker Norsk institutt for vannforskning. Personlig kommunikasjon (22.09.2011).

Steffen, A., T. Douglas, et al. (2008). "A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow." <u>Atmospheric Chemistry and Physics</u> **8**(6): 1445-1482.

Striegl, R. G., G. R. Aiken, et al. (2005). "A decrease in discharge-normalized DOC export by the Yukon River during summer through autumn." <u>Geophysical Research Letters</u> **32**(21).

Strzelecki, M. (2009). "Suspended and solute transport in a small glaciated catchment Bertram River, Central Spitsbergen, in 2005-2006." <u>Norsk Geografisk Tidsskrift-Norwegian Journal of Geography</u> **63**(2): 98-106.

Stumm, W. og J. J. Morgan (1996). <u>Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters</u>. 3. utgave. New York, Wiley.

Stutter, M. I. og M. F. Billett (2003). "Biogeochemical controls on streamwater and soil solution chemistry in a High Arctic environment." <u>Geoderma</u> **113**(1-2): 127-146.

Suffet, I. H. og American Chemical Society. (1977). <u>Fate of pollutants in the air and water</u> <u>environments</u>. New York, Wiley.

Svendsen, H., A. Beszczynska-Moller, et al. (2002). "The physical environment of Kongsfjorden-Krossfjorden, an Arctic fjord system in Svalbard." <u>Polar Research</u> **21**(1): 133-166.

Szekielda, K. H., S. L. Kupferman, et al. (1972). "Element Enrichment in Organic Films and Foam Associated with Aquatic Frontal Systems." J. Geophys. Res. **77**(27): 5278-5282.

Sæther, O. M., D. Macalady, et al. (2010). <u>Metals in water and foams from NOM-rich sub-Alpine</u> <u>streams</u>. Fifth I.A.G./A.I.G. SEDIBUD Workshop, Sauðárkrókur, Iceland.

Saar, R. A. og J. H. Weber (1982). "Fulvic-Acid - Modifier of Metal-Ion Chemistry." <u>Environmental</u> <u>Science & Technology</u> **16**(9): A510-A517.

Teledyne Technologies Inc. (2011). Brosjyre: Torch Combustion Analyser. <u>http://www.teledynetekmar.com/products/TOC/Torch/documentation/Torch_Product_Brochure.pd</u> <u>f (hentet 14.02.2012)</u>.

Tessier, A. og D. R. Turner (1995). <u>Metal speciation and bioavailability in aquatic systems</u>. Chichester ; New York, J. Wiley.

Thermo Fisher Scientific Inc. (2008). Brosjyre: BR30027_E 11/08C: Thermo Scientific ELEMENT 2 & ELEMENT XR <u>https://fscimage.thermoscientific.com/images/D13061~.pdf (hentet 03.02.2012)</u>, Thermo Fisher Scientific Inc.

Thomas, O., H. El Khorassani, et al. (1999). "TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring." <u>Talanta</u> **50**(4): 743-749.

Thomas, R. (2008). <u>Practical guide to ICP-MS : a tutorial for beginners</u>. 2. utgave. Boca Raton, CRC Press.

Timm, F. og P. Moller (2001). "The relation between electric and redox potential: evidence from laboratory and field measurements." Journal of Geochemical Exploration **72**(2): 115-128.

Tranter, M. (2003). Geochemical Weathering in Glacial and Proglacial Environments. I <u>Treatise on</u> <u>Geochemistry, Volume 5</u>. J. I. Drever, H. D. Holland og K. K. Turekian, Elsevier: 189-205.

Tye, A. M. og T. H. E. Heaton (2007). "Chemical and isotopic characteristics of weathering and nitrogen release in non-glacial drainage waters on Arctic tundra." <u>Geochimica et Cosmochimica Acta</u> **71**(17): 4188-4205.

Vaithiyanathan, P., A. Ramanathan, et al. (1993). "Transport and Distribution of Heavy-Metals in Cauvery River." <u>Water Air and Soil Pollution</u> **71**(1-2): 13-28.

Viers, J., B. Dupre, et al. (2009). "Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database." <u>Science of the Total Environment</u> **407**(2): 853-868.

Visco, G., L. Campanella, et al. (2005). "Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements." <u>Microchemical Journal</u> **79**(1-2): 185-191.

Webb, J. A. og M. J. Keough (2002). "Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques." <u>Marine Pollution Bulletin</u> **44**(3): 222-229.

Weinbruch, S., D. Wiesemann, et al. (2012). "Chemical composition and sources of aerosol particles at Zeppelin Mountain (Ny Ålesund, Svalbard): An electron microscopy study." <u>Atmospheric Environment</u> **49**(0): 142-150.

Weishaar, J. L., G. R. Aiken, et al. (2003). "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon." <u>Environmental Science & Technology</u> **37**(20): 4702-4708.

Westhorpe, D. P., S. M. Mitrovic, et al. (2012). "Diel variation of dissolved organic carbon during large flow events in a lowland river. In Press, Corrected Proof." <u>Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters</u>(0).

Yuji, K., T. Yukari, et al. (1995). "HYDROLOGICAL OBSERVATIONS IN BREGGER GLACIER BASIN, SPITSBERGEN : DISCHARGE, TEMPERATURE AND ELECTRIC CONDUCTIVITY." <u>Proceedings of the NIPR</u> <u>Symposium on Polar Meteorology and Glaciology</u> **9**: 45-53.

Zhang, H. (2003). DGT - for measurements in waters, soils and sediments. Lancaster, DGT Research Ltd.

Zhang, H. og W. Davison (1995). "Performance-Characteristics of Diffusion Gradients in Thin-Films for the in-Situ Measurement of Trace-Metals in Aqueous-Solution." <u>Analytical Chemistry</u> **67**(19): 3391-3400.

Zhang, L. M., L. P. Wright, et al. (2009). "A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury." <u>Atmospheric Environment</u> **43**(37): 5853-5864.

Vedlegg

Vedlegg 1: Måleparametere
Vedlegg 2: Analysemetoder 135
Vedlegg 3: Kvalitetssikring og statistiske metoder 142
Vedlegg 4: Deteksjonsgrenser 145
Vedlegg 5: Verdier fra blankprøver trukket fra resultater fra HR-ICP-MS147
Vedlegg 6: Gjennomsnitt, standardavvik, minimum, maksimum og median for oppløste elementer i elvene
Vedlegg 7: Gjennomsnitt, standardavvik, minimum, maksimum og median for oppløste sjeldne jordelementer i elvene149
Vedlegg 8: Gjennomsnitt og standardavvik for prøver fra L2 (dam) 150
Vedlegg 9: Elementkonsentrasjoner funnet med DGT151
Vedlegg 10: Målt pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur alle prøver 152
Vedlegg 11: Målt UV-absorbans (254 nm), konsentrasjon DOC og SUVA ₂₅₄ i alle vannprøver
Vedlegg 12: Målt UV-absorbans (254 nm), konsentrasjon DOC og SUVA ₂₅₄ i skum- og vegetasjonsprøver
Vedlegg 13. Statistisk signifikans for forskjeller mellom datasett
Vedlegg 14: Korrelasjonsplott159
Vedlegg 15: Bilder fra elvene166
Vedlegg 16: Digitalt vedlegg. Regneark med resultater fra HR-ICP-MS for alle prøver. 172

Vedlegg 1: Måleparametere

V1.1 pH

pH er en viktig variabel fordi den påvirker mange biologiske og kjemiske prosesser i vann og alle prosesser assosiert med vannforsyning og behandling (Chapman et al. 1996). pH er definert som den negative logaritmen til aktiviteten av H⁺-ioner i løsning (Manahan 2005):

$$pH = -\log(a_{H^+}) \tag{1}$$

og er et mål på syrebalansen i en løsning. I uforurensede vann er pH prinsipielt styrt av balansen mellom karbondikoksid (CO₂), karbonat (HCO₃⁻) og bikarbonationer (CO₃²⁻), i tillegg til andre naturlige forbindelser som humus- og fulvussyrer. Den naturlige syrebalansen i vann kan påvirkes av industriutslipp og atmosfærisk avsetning av syredannende stoffer. pH kan variere i løpet av et døgn (Chapman et al. 1996), og pH påvirkes av biologiske prosesser (respirasjon, fotosyntese) og fysiske prosesser (gass- og varmeutveksling), i tillegg til oppløsning av mineraler og utfellinger (Parker et al. 2007). pH i de fleste naturlige vann er mellom 6,0 og 8,5, mens lavere verdier kan forekomme i vann med høyt innhold av organisk materiale, og høyere i eutrofe vann og vann med høyt saltinnhold (Chapman et al. 1996).

V1.2 Redokspotensiale

Redokspotensialet (Eh) karakteriserer oksidasjons-reduksjonstilstanden til naturlige vann (Chapman et al. 1996), og bestemmes av mengden av oksiderte og reduserte specier. Ved likevektsbetingelser utrykkes redokspotensialet relativt til en standard hydrogen elektrode (SHE) ved Nernsts likning (Timm et al. 2001):

$$E_{H} = E_{0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$
(2)

hvor E_0 er standardpotensialet, R er gasskonstanten, T er temperatur, z antallet elektroner som overføres i reaksjonslikningen, F er Faradays konstant og a_{ox} og a_{red} er aktiviteten av henholdsvis de oksiderte og reduserte speciene (Timm et al. 2001). I naturlige vann kan Eh variere fra -500 til +700 mv. Overflatevann og grunnvann med oppløst oksygen har som oftest Eh-verdier mellom +100 mv og +500 mv. Redokspotensiale bestemmes potensiometrisk og kan måles *in situ*. Siden Eh avhenger av gassinnholdet i vannet bør måling av Eh skje umiddelbart etter prøvetaking av vannprøver (Chapman et al. 1996).

V1.3 Ledningsevne

Ledningsevne (konduktivitet, eller spesifikk konduktans) er et mål på evnen vann har til å lede en elektrisk strøm. Ledningsevnen er følsom for variasjoner i oppløst materiale, hovedsaklig mineralsalter. I hvilken grad disse saltene dissosierer til ioner, elektrisk ladning på hvert ion, ionemobilitet og temperaturen på løsningen, påvirker konduktiviteten. Ledningsevnen uttrykkes som mikrosiemens per centimeter (μ S cm⁻¹), og er relatert til konsentrasjonen av totalt oppløst materiale og hovedioner i et gitt vann. Konduktiviteten i ferskvann varierer vanligvis i området fra 10 til 1000 μ S cm⁻¹. Ledningsevne måles som regel *in situ* med et konduktometer (Chapman et al. 1996).

V1.4 Hardhet

Hardheten av naturlige vann avhenger primært av tilstedeværelsen av oppløste kalsium- og magnesiumsalter. Totalinnholdet av disse saltene er kjent som generell hardhet, som videre kan deles inn i karbonathardhet og ikke-karbonat hardhet. Hardheten kan variere veldig, spesielt i elvevann. Hardhet kan blant annet bestemmes fra summen av toverdige ioner (f.eks ved atomabsorpsjonsspektrometri), og har flere benevnelser, mmol l⁻¹ og ^odH er to av disse (Chapman et al. 1996).

V1.5 Temperatur

Temperaturen i overflatevann påvirkes av breddegrad, høyde, årstid, tidspunkt på dagen, luftsirkulasjon, skydekke, strømning og dybden av vannet. Temperaturen påvirker igjen fysiske, kjemiske og biologiske prosesser i vann, og dermed også konsentrasjonen av mange variabler. Når temperaturen i vannet stiger, øker generelt raten av kjemiske reaksjoner sammen med fordampning og flyktighet av stoffer fra vannet. Økt temperatur senker også løseligheten av gasser i vann, som O₂, CO₂, N₂, CH₄ og andre. Metabolismen til akvatiske organismer er relatert til temperatur, og i varme vann gir økte respirasjonsrater økt oksygenforbruk og nedbrytning av organisk materiale. Vekstrater stiger også ved høyere temperatur, noe som leder til mer uklart vann og algeoppblomstring, dersom tilgangen til næringsstoff er tilstrekkelig. Siden temperatur har innvirkning på så mange akvatiske variabler og prosesser, er det viktig å alltid ta temperaturmålinger *in situ* samtidig som man tar ut vannprøver (Chapman et al. 1996). Vedlegg 2: Analysemetoder

V2.1 Diffusjonsgradienter i tynne filmer (DGT)

DGT er en teknikk som brukes til å måle labile specier kvantitativt *in situ* i akvatiske systemer. Metallioner transporteres gjennom et membranfilter og et lag av diffusjonsgel inn til et lag med ionebytterharpiks (Chelex), hvor metallionene akkumuleres kontinuerlig og i proporsjon med konsentrasjonen i vannsystemet hvor DGT-enheten er utplassert (Zhang et al. 1995).

DGT-enheten består av en plastikkbunn som kan dekkes med et bindemiddel, diffusjonsgel og et filter, før et plastikklokk med vindu (2,0 cm i diameter) klemmes på plass. Skisse av enheten og oppbygning er vist i figur V1 (Zhang 2003).



Figur V1: Tverrsnitt og skisse av ferdigmontert DGT-enhet. Bearbeidet fra Zhang (2003).

Få minutter etter nedsenking av DGT-enheten i løsning etableres en steady-state lineær konsentrasjonsgradient mellom løsningen og harpiksgelen. Et skjematisk tverrsnitt av en DGT-enhet i kontakt med løsning er i figur V2, og viser denne konsentrasjonsgradienten. Diffusjonsgelen kan ha et filter ytterst, og diffusjonslaget vil ha varierende størrelse avhengig av bevegelsen av vann i løsningen (Zhang 2003).

Prinsippet for DGT-teknikken er altså at oppløst stoff akkumuleres på et bindemiddel, etter å ha passert gjennom en hydrogel (med tykkelse Δg) som virker som et veldefinert diffusjonslag. Bindemiddelet, f.eks harpiks, er selektiv for analyttionene og er immobilisert i et tynt lag med hydrogel. I diffusjonslaget, med tykkelse δ , er transporten av ioner kun skyldt molekylær diffusjon (Zhang 2003).



Figur V2: Et skjematisk tverrsnitt av en DGT-enhet i kontakt med løsning. Figuren viser steady-state konsentrasjonsgradienten, som etableres mellom løsningen DGT-enheten er nedsenket i og bindemiddelet (harpiks i gel). Figur bearbeidet fra Zhang (2003).

Etter innhenting av DGT-enheten måles total mengde av metallioner som har akkumulert under tiden apparatet var utplassert, i form av en fluks som igjen tolkes som en konsentrasjon. Dette brukes til å regne ut konsentrasjonen av labile specier til stede i vannsystemet (Zhang et al. 1995):

$$M = C_e (V_g + V_e) / f_e \tag{3}$$

hvor *M* er massen av ioner i harpikslaget, V_g er volumet av gelen i harpikslaget, f_e er elueringsfaktoren, V_e er volumet av tilsatt HNO₃ og C_e er konsentrasjonen av ioner i den surgjorte eluenten. C_e bestemmes analytisk, f.eks. med atomabsorpsjonsspektroskopi, og med volumene og elueringsfaktoren kjent, kan *M* bestemmes. Videre kan konsentrasjonen i vannsystemet, C_b , en gjennomsnittskonsentrasjon fra perioden DGT-enheten var utplassert (dersom konsentrasjonen i vannsystemet har variert), finnes (Zhang et al. 1995):

$$C_b = M \,\Delta g \,/\, DtA \tag{4}$$

 Δg er tykkelsen på diffusjonsgelen, *D* er diffusjonskoeffisenten i gelen, *t* er deponeringstiden og *A* er diffusjonsarealet. *D* er ulik for ulike metaller og varierer med temperatur (Zhang et al. 1995). Volumet av gelen er typisk 0,16 ml, elueringsfaktoren 0,8, Δg er 0,8 mm pluss tykkelsen av filtermembranen (0,13 mm), og *A* er vanligvis 3,14 cm² (Zhang 2003).

Kun labile specier slik som ioniske former og lett dissosierbare komplekser taes opp av DGT (Schintu et al. 2008). Disse speciene er mer sannsynlig å representere biotilgjengelig fraksjon

enn totalt metall (Tessier et al. 1995). DGT-enheter i elver gir fullt kvantitative målinger som opp til et visst nivå er uavhengig av variasjoner i strømning i vannet. Utplassering av DGT i ett døgn gir en konsentrasjonsfaktor på 300, noe som tillater måling av ekstremt lave konsentrasjoner (4 pmol I^{-1}). Enheten kan utplasseres alt fra 1 time opp til 3 måneder, hvor til slutt harpiksen blir mettet (Zhang et al. 1995).

Innenfor pH-området til bindemiddelet (pH 5 – 8,3 for Chelex-100) er den uavhengig av pH og ionestyrke (10 nM – 1 M), men temperaturen må være konstant (+- 2 °C), og vannstanden må hele tiden være høy nok slik at DGT-ene er dekket (Zhang et al. 1995). En svakhet ved DGT-teknikken er tilgroing på overflaten, som kan påvirke opptaket av metaller. Tilgroing kan være et problem når DGT-enheten eksponeres over lengre tid, men ved å skifte ut enhetene ofte, eller måle hvilken effekt tilgroing har på metallopptaket, kan problemet unngås. Alt i alt er DGT en effektiv teknikk for å måle spormetaller i naturen over lengre perioder (Webb et al. 2002), og kan være mer sensitiv enn målinger fra organismer som brukes til overvåkning av spormetaller over tid, slik som muslinger (Webb et al. 2002; Schintu et al. 2008). Som for all sporelementanalyse er det også for DGT viktig å unngå kontaminering under montering, nedsetting og demontering av DGT, for å få et representativt resultat (Mikkelsen 2011, personlig kommunikasjon).

V2.2 Induktivt koplet plasma-massespektrometri (ICP-MS)

Induktivt koplet plasma-massespektrometri er en analysemetode som har evne til å utføre raske multielementbestemmelser på ultraspornivå (Thomas 2008). Ultraspornivå er når analytten har en konsentrasjon på under 1 ppb (parts per billion), og ICP-MS brukes mye for å bestemme spormetaller i prøver fra naturmiljøet, slik som drikkevann, avløpsvann og grunnvann (Skoog 2004). Selv om andre atomspektroskopiteknikker hovedsaklig kan bestemme de samme elementene, slik som flammeatomabsorpsjon, elektrotermisk atomisering og induktivt koplet plasma-optisk emisjon, har ICP-MS en klar fordel i multielementegenskaper, analysehastighet, deteksjonsgrenser og isotopiske evner (Thomas 2008).

Det er flere ulike ICP-MS design tilgjengelig i dag, og selv om de har liknende komponenter som forstøver, spraykammer, plasmafakkel og detektor, kan de ha ganske ulik grenseflate, ionefokuseringssystem, apparat for separasjon av masse og vakuum-kammer. Figur V3 viser basiskomponentene i et ICP-MS system. Prøven, som vanligvis må være i væskeform, pumpes inn i en forstøver, hvor den konverteres til en aerosol med argongass. De små dråpene i aerosolen (1-2 % av prøven) separeres fra større dråper i et spraykammer. Aerosolen kommer deretter ut av spraykammeret og transporteres inn i plasmafakkelen (Thomas 2008).

En plasma er en elektrisk ledende gassblanding med en betydelig konsentrasjon av kationer og elektroner (Skoog 2004). Plasmaen dannes ved interaksjon av et sterkt magnetfelt, produsert av en radiofrekvens (RF) som passerer gjennom en kobberspole, på en gass (vanligvis argon), strømmende gjennom et konsentrisk kvartsrør (fakkel). Gassen ioniseres, og med elektroner fra en gnist dannes en høytemperatur-plasma på opptil 10 000 Kelvin i den åpne enden av røret. Plasmaen omdanner prøveaerosolen til positive ioner som igjen føres inn i massespektrometeret via grenseflateregionen, som opprettholder et vakuum på 1-2 torr ved hjelp av en mekanisk pumpe. Fakkelen er ved atmosfærisk trykk (760 torr) (Thomas 2008).

Grenseflateregionen består av to metalliske kjegler, kalt sampler og skimmer, begge med en liten åpning (0,6-1,2 mm), som tillater ionene å passere gjennom til ioneoptikken. Ioneoptikken har en serie av elektrostatiske linser som har som funksjon å elektrostatisk fokusere ionestrålen inn til masseseparasjonsapparatet, og samtidig stoppe fotoner, småpartikler og nøytrale specier og hindre de fra å nå detektoren. I denne regionen er det et vakuum på 10⁻⁶ torr. Ionestrålen, som inneholder alle analytt- og matriksioner, går inn i masseseparasjonsapparatet, som det eksisterer mange ulike typer av: kvadropol, magnetisk sektor og time-of-flight, blant annet. Uavhengig av type har de samme funksjon, nemlig å tillate analyttioner med en bestemt masse/ladning ratio å passere inn til detektoren, og filtrere ut alle andre ioner (interferenser og matriksioner). Avhengig av typen er dette enten en skannende prosess hvor ionene ankommer detektoren etter hverandre, eller simultant (Thomas 2008).

Detektoren, som er en ionedetektor, konverterer ionene til et elektrisk signal. Den vanligste detektortypen er diskret dynode detektor, hvor ionene treffer en dynode og konverteres til et elektron, som deretter treffer en ny dynode hvor elektronmultiplikasjon foregår. Resultatet er en stor strøm av elektroner og et elektrisk signal, som prosesseres av et databehandlingssystem og konverteres til analyttkonsentrasjoner ved hjelp av ICP-MS kalibreringsstandarder. De fleste deteksjonssystemer kan analysere prøver fra ppt-nivåer opp til flere hundre ppm (Thomas 2008).



Figur V3: Basiskomponentene i et ICP-massespektrometer. Oversatt fra Thomas (2008).

NTNU bruker en High Resolution ICP-MS (HR-ICP-MS) element 2 fra Thermo Scientific, som har dobbeltfokuserende magnetisk sektor. Magnetfeltet sprer ionene etter masse og energi, før de passerer inn i en elektrostatisk analysator. Kombinasjonen av magneten og elektrostatiske felt gjør at apparatet har dobbeltfokuserende og høyoppløselige egenskaper. Med så høy oppløsning er analyse av isotopratioer av de aller fleste elementer mulig, en annen fordel med HR-ICP-MS. Apparatet kan veksle mellom tre ulike oppløsninger, og detektoren er et diskret dynode detektorsystem (Thermo Fisher Scientific Inc. 2008).

Det er to typer interferenser i ICP-MS: spektroskopiske interferenser og matrikseffekter. Spektroskopiske interferenser forekommer når ioniske specier i plasmaen har det samme masse/ladning forholdet som analyttionet. Majoriteten av disse interferensene er fra polyatomiske ioner, elementer som har isotoper med nesten identisk masse, dobbeltladede ioner og lite nedbrytbare oksidioner. Høyoppløselige spektrometere, slik som dobbeltfokuserende apparater (HR-ICP-MS), reduserer eller eliminerer mange av disse interferensene. Matrikseffekter forårsaker vanligvis en reduksjon i analyttsignal når konsentrasjoner blir høye (500-1000 μ g/ml). Fortynning og andre tiltak kan minimere disse matrikseffektene (Skoog 2004).

V2.3 Analyse av totalt organisk karbon

En rekke metoder finnes for bestemmelse av totalt organisk karbon (TOC), men alle er basert på kvantitativ oksidasjon av det organiske materiale i analyseløsningen, og deretter instrumentell måling av CO₂ som produseres, som igjen er korrelert støkiometrisk til mengden TOC i prøven. Fordi organisk materiale i vann kan ha ulik kompleksitet, hvor ulike organiske molekyler oksideres fullstendig ved ulike eksperimentelle forbindelser, må måleinstrumentet sørge for fullstendig oksidasjon (mineralisering til CO₂) av alle mulige organiske forbindelser i løsningen. Det er to generelle tilnærminger som brukes til bestemmelse av TOC. Den ene bestemmer TOC ved å trekke fra verdien av målt totalt uorganisk karbon (TIC), fra den målte totale karbon verdien (TC), som er summen av organisk og uorganisk karbon (Visco et al. 2005):

TOC = TC - TIC

Den andre metoden renser TIC fra prøven før organisk karbon måles. Utfordringen her er at noen organiske molkeyler som bensen, toluen og andre også kan renses sammen med TIC, og disse må fanges og oksideres til CO_2 (Visco et al. 2005). Organisk karbon konverteres til CO_2 med to ulike teknikker: enten UV foto-oksidasjon ved lav temperatur med en persulfatløsning etter å ha strippet bort mineralfraksjonen, eller ved bruk av katalytisk oksidasjon ved høy temperatur (650-900°C). Begge teknikkene bruker ofte en NDIR-detektor for måling av CO_2 (Thomas et al. 1999).

(5)

NDIR, non-dispersive IR analyser, er en detektor som baserer seg på den spektroskopiske teknikken infrarød (IR) absorpsjon, og opererer i midten av IR-spekteret, hvor interferenser fra andre gasser som absorberer infrarød stråling (CO, NO, SO₂, NH₃) minimaliseres. Karbondioksid som produseres etter at prøven har blitt oksidert, strømmer gjennom prøvecellen og absorberer infrarødt lys som vil vises i et IR-spekter og kan kvantifiseres. Ulike varianter av detektoren kan brukes, hvor en eller flere bølgelengder eller stråler benyttes. Vann er en interferens som forsøkes fjernet i størst mulig grad før gasstrømmen når prøvecellen i detektoren. NDIR er mest brukt, men andre detektortyper som konduktivitetsdetektorer, CO₂-elektrode og flamme ionisasjonsdetektor (FID) finnes også (Visco et al. 2005).

NTNU benytter Torch Combustion TOC Analyzer fra Teledyne Tekmar. Instrumentet bruker en høytemperatur forbrenningsovn (680-1000 °C), og en NDIR detektor satt under trykk. Trykksettingen gjør at alle oksidasjonsproduktene kan detekteres i en avlesning, noe som gir økt presisjon og deteksjon. Apparatet har automatisk kalibrering og fortynning. En halogenskrubber fjerner halogener som kan påvirke detektoren og gi feil. Laboratorievannet, renhet av reagens, gass og prøvebeholder, i tillegg til prøvematriks og renhet og presisjon av gassregulatoren, påvirker presisjonen til instrumentet (Teledyne Technologies Inc. 2011). V2.4 Spesifikk UV-absorbans ved 254 nm (SUVA254)

SUVA₂₅₄ er definert som UV-absorbansen til en gitt prøve ved 254 nm dividert på konsentrasjonen av DOC i prøve (Matilainen et al. 2011 med referanser):

$$\frac{UV-absorpsjon(A_{254nm(1cm)})}{mgCL^{-1}}$$
(6)

Denne ratioen beskriver karakteren til NOM i vann i form av hvor hydrofobt og hydrofilt det er. $SUVA_{254} > 4$ indikerer hovedsakelig hydrofobt og særlig aromatisk materiale, mens en $SUVA_{254} < 3$ illustrerer hovedsaklig hydrofilt materiale (Matilainen et al. 2011 med referanser).

UV-spektroskopi kan indikere tilstedeværelse av spesifikke kjemiske bindinger, og i bølgelengdeområdet 200-380 nm har konjugerte systemer, som i aromatiske molekyler, størst absorptivitet, mens andre elektronstrukturer ikke absorberer i dette området. SUVA₂₅₄ er sterkt korrelert med grad av aromatisitet og er dermed en nyttig parameter for å estimere innhold av oppløst aromatisk karbon i akvatiske systemer (Weishaar et al. 2003 med referanser).

pH i prøven kan påvirke SUVA-målinger, men i liten grad i pH-området 2 til 8,6. Partikler og uorganiske specier som absorberer lys i nær-UV-området, slik som jern og nitrat, kan interferere med UV-absorbansen til DOC. Partikler unngås ved å filtrere prøven, og selv om både Fe²⁺ og Fe³⁺ absorberer lys i det aktuelle bølgelengeområdet, er UV-absorbansen som skyldes jern ofte neglisjerbar. NO₃⁻ er ofte kun et problem i grunnvannsprøver eller andre prøver som har høye nitratkonsentrasjoner (Weishaar et al. 2003 med referanser).

Vedlegg 3: Kvalitetssikring og statistiske metoder

V3.1 Ulike statistiske begrep og feil

Siden én analyse gir ingen informasjon om variabiliteten til et resultat, analyseres ofte flere prøver (replikater). Individuelle resultater fra et sett av målinger er sjeldent de samme, slik at det mest korrekte estimatet for datasettet vanligvis er middelverdien. *Gjennomsnittet*, \bar{x} , er summen av replikerte målinger delt på antall målinger i settet. *Median* er det midterste resultatet når replikerte data sorteres etter økende eller avtagende verdi, slik at det er et likt antall resultater som er høyere og mindre enn medianverdien. I ideelle tilfeller og der hvor datasettene er store, er gjennomsnittet og medianen lik (Skoog 2004).

Presisjon beskriver reproduserbarheten av målinger, hvor nærme hverandre resultater som har blitt oppnådd på identisk måte er. Standardavvik, varians, og variasjonskoeffisenten er begrep som beskriver presisjon. Populasjonsstandardavviket, σ , er gitt av likning 7 (Skoog 2004):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}}$$
(7)

N er antallet datapunkter i populasjonen og μ er gjennomsnittet av populasjonen. Likningen må endres dersom den brukes om et lite antall data, hvor prøvestandardavviket *s* er gitt slik, hvor \overline{x} er prøvegjennomsnittet (Skoog 2004):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$
(8)

Relativt standardavvik (RSD) er standardavviket dividert med gjennomsnittet av målingene, og oppgis ofte i prosent. Standardavviket (enten populasjon eller prøve) kvadrert er variansen, σ^2 eller s². Nøyaktighet indikerer hvor nære målingene er til den sanne eller "riktige" verdien, og uttrykkes av feil. Kjemiske analyser påvirkes av flere typer feil, tilfeldige, systematiske og grove (Skoog 2004).

Tilfeldige feil skyldes variabler man ikke har kontroll over, og kan evalueres med statistiske metoder. Grove feil er store feil som kan gi svært høye eller lave verdier, og skyldes ofte menneskelig feil. Grove feil fører til utliggere (*outliers*), resultater som avviker markant fra alle andre data i et sett av gjentatte målinger (Skoog 2004).

Systematiske feil har enten en bestemt verdi eller lik størrelse for replikerte målinger som er utført på samme måte, og skyldes instrumentelle feil, metodefeil, eller personlige feil. For å
oppdage og korrigere for metodefeil kan man analyse standard referansemateriale, materialer som inneholder en eller flere analytter med kjent konsentrasjon. Man kan og analysere og trekke fra resultatene fra blankprøver, prøver som inneholder alle reagenser og løsningsmiddel som har blitt brukt i analysen, men uten selve analytten. En tredje mulighet er å analysere prøvene med en annen uavhengig analysemetode og så sammenlikne resultatene (Skoog 2004).

V3.2 Kilder til feil i sporanalyse i vann

Som nevnt i teorien er det lett å kontaminere vannprøver som skal til sporelementanalyse. Generelt i sporelementanalyse i vann er nøyaktigheten til resultater ofte vanskelig å forsikre, fordi det er mange analytiske trinn: prøvetaking, prøveforberedelse og til slutt analyse. Feil kan forekomme på alle de ulike trinnene, og resultere enten i tap av analytt eller kontaminering. Kontamineringen kan stamme fra reagenser og materialer som blir brukt (gir ofte systematisk feil), eller fra omgivende luft eller andre kilder (tilfeldig feil). Prøvetaking skal forsikre at prøven man tar er representativ, og det er her stor risiko for kontaminering. I prøveforberedelse før analyse kan kontaminering skje fra utstyr som brukes, reagenser og ionebyttet vann, samt omgivende luft. Selve analysemetoden kan også kontaminere prøven (Hoenig 2001).

V3.3 Korrelasjon og regresjonsanalyse

En korrelasjonsanalyse kan brukes for å undersøke om to datasett x og y er korrelerte. Dette kan gjøres ved å finne *R*, den empiriske korrelasjonskoeffisenten, fra likning 9 (Løvås 2004):

$$R = \frac{S_{xy}}{S_x \cdot S_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$
(9)

 S_{xy} er kovarians, S_x og S_y er standardavvik til datasettene X og Y. R er alltid mellom -1 og 1, hvor R=0 betyr ingen lineær sammenheng mellom datasettene. R lik 1 indikerer en positiv lineær korrelasjon, mens R = -1 indikerer en negativ korrelasjon mellom datasettene (Løvås 2004).

Regresjonsanalyse finner den mest passende sammenhengen mellom to datasett. Dersom det gjøres en lineær regresjonsanalyse er det en lineær sammenheng man finner. Datasettene plottes i et x-y punktdiagram, med det ene datasettet som en funksjon av det andre. Ved å bruke minste kvadraters metode, hvor avstanden mellom hver plottet verdi og en foreslått regresjonslinje kvadreres og summeres, finnes den lineære trendlinjen som passer best til datasettet, altså den linjen som gir minst kvadratsum. R², den kvadrerte

korrelasjonskoeffisenten, angir hvor godt modellen fra regresjonsanalysen passer datasettene, og finnes med likning 10 og 11 (Løvås 2004):

$$SS_T = SS_R + SS_E \tag{10}$$

$$r^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \tag{11}$$

 SS_T er total sum av kvadratene, altså den totale variasjonen i de målte verdiene (Y_i), SS_R er variasjonen som kan forklares av regrensjonsmodellen og SS_E er feil skyldt tilfeldige avvik fra regresjonslinjen. En høy SS_R og lav SS_E betyr at regrensjonslinjen passer godt til dataene (Løvås 2004).

V3.4 Hypotesetesting

For å teste om det virkelig er en korrelasjon mellom to datasett X og Y kan man utføre en hypotese T-test. Testen vurderer to hypoteser (Løvås 2004):

H₀: Det er ingen korrelasjon mellom datasettene, stigningstallet til regresjonslinjen, β , er 0.

H₁: Det er en korrelasjon og stigningstallet $\beta \neq 0$.

T-testen kan brukes for å evaluere om man skal forkaste nullhypotesen H_0 eller ikke, ved bruk av likning 12 og et signifikansnivå, α (Løvås 2004):

$$T = \frac{\beta}{SE(\beta)} \tag{12}$$

Signifikansnivået man velger representerer sannsynligheten for å forkaste H₀ hvis H₀ stemmer (type 1 feil). Ved å velge $\alpha = 0,05$, er det 5 % sjanse for at man feilaktig forkaster H₀, og konkluderer feil med at det er en korrelasjon mellom datasettene (og dermed 95 % sjanse for å konkludere riktig). Sannsynlighetsfordelingen til T er t-fordelingen, hvor P (T>t_{α}) = α . t_{α} er den kritiske verdien til hypotesetesten, og dersom |T| er høyere enn t_{$\alpha/2$}, kan man forkaste H₀ og konkludere med at det er en korrelasjon mellom X og Y. T-testen kan og utføres på andre hypoteser, f.eks. om to datasett er forskjellige (Løvås 2004).

p-verdien, statistisk signifikans, kan brukes som en snarvei i hypotesetesting. p-verdien er definert som sannsynligheten for å oppnå et resultat like ekstremt som det observerte resultatet, dersom H₀ stemmer. En p-verdi på 0,1 betyr at det er 10 % sannsynlighet for å gjøre en type 1 feil, altså å forkaste H₀ feilaktig. Dersom det er valgt et signifikansnivå α = 0,05, må p-verdien være mindre enn 0,05 for å kunne forkaste H₀ og konkludere med at det er en korrelasjon mellom datasettene (Løvås 2004).

Vedlegg 4: Deteksjonsgrenser

			Filtrert	Ufiltrert	Sediment
			vann (µg/l)	vann (µg/l)	(µg/g)
Element	Isotop	Oppløsning	IDL-25%	IDL-25%	IDL-25%
Al	27	Mr	0,20	1,2	0,40
Sb	121	Mr	0,0020	0,012	0,0040
As	75	Hr	0,025	0,15	0,050
Ве	9	Lr	0,0020	-	-
Ве	9	Mr	-	0,048	0,0160
В	11	Lr	0,050	-	-
В	11	Mr	-	0,48	0,160
Cd	111	Lr	0,0020	-	-
Cd	111	Mr	-	-	0,0200
Cd	114	Mr	-	0,060	-
Са	43	Mr	10,0	60	20,0
Cl	35	Mr	100	600	200
Cr	52	Mr	0,0050	0,030	0,0100
Со	59	Mr	0,0040	0,024	0,0080
Cu	65	Mr	0,020	0,12	0,040
Fe	56	Mr	0,020	0,12	-
Fe	57	Mr	-	-	0,240
Pb	208	Lr	0,0020	0,012	0,0040
Li	7	Mr	0,030	0,18	0,060
Mg	25	Mr	0,35	2,1	0,70
Mn	55	Mr	0,0060	0,036	0,0120
Hg	202	Lr	0,0010	0,006	0,0020
Мо	98	Mr	0,020	0,120	0,040
Ni	60	Mr	0,015	0,090	0,030
К	39	Hr	5,0	30	10,0
Se	78	Hr	0,150	0,90	0,300
Si	30	Mr	4,0	24	8,0
Na	23	Mr	10,0	60	20,0
Sr	88	Mr	0,025	0,15	0,050
S	34	Mr	20	120	40
TI	205	Lr	0,0003	0,0015	0,0005
Sn	118	Lr	0,001	-	-
Sn	118	Mr	-	0,06	0,020
Ті	47	Mr	0,020	0,120	0,040
U	238	Lr	0,0003	0,0015	0,0005
v	51	Mr	0,0030	0,018	0,0060
Zn	66	Mr	0,025	-	-
Zn	67	Mr	-	0,24	0,080

Tabell V1: Deteksjonsgrense HR-ICP-MS analyse for elementer.

			Filtrert	Ufiltrert	Sediment
_			vann (µg/l)	vann (µg/l)	(µg/g)
Element	Isotop	Oppløsning	IDL-25%	IDL-25%	IDL-25%
Ce	140	Lr	0,0002	0,0012	0,0004
Dy	163	Mr	0,0020	0,012	0,0040
Er	166	Lr	0,0003	0,0018	0,0006
Eu	153	Mr	0,0020	0,012	0,0040
Gd	155	Hr	0,050	0,30	0,100
Но	165	Lr	0,0002	0,0012	0,0004
La	139	Mr	0,0020	0,012	0,0040
Lu	175	Lr	0,0002	0,0012	0,0004
Nd	146	Lr	0,0002	0,0012	0,0004
Pr	141	Lr	0,0003	0,0018	0,0006
Sm	147	Lr	0,0005	0,003	0,0010
Sc	45	Mr	0,0040	0,024	0,0080
Tb	159	Lr	0,0002	0,0012	0,0004
Tm	169	Lr	0,0005	0,0030	0,0010
Yb	172	Lr	0,0004	0,0024	0,0008
Y	89	Lr	0,0004	0,0024	0,0008

Tabell V2: Deteksjonsgrense HR-ICP-MS analyse for sjeldne jordelementer.

				Ufiltrerte		
Element	Enhet	Filtertype 1	Filtertype 2	prøver	Sedimentprøver	Skumprøver
AI	µg/l	1,8	1,6	1,6	-	0,3
В	µg/l	-0,39	-0,60	-0,58	0,14	-0,17
Cr	µg/l	0,017	0,014	0,020	-	0,01
Fe	µg/l	0,38	0,22	0,76	-	0,15
Na	µg/l	-	-	-	2	-
Pb	µg/l	-	-	0,019	-	-
Si	µg/l	-	-	-	37	6
Ti	µg/l	0,031	0,038	0,056	-	0,032

Vadlagg E: Vardiar fra	blanknrøver trukket fra	recultator fra UD ICD MC
veulegg J. veruler na	Dialikpiøver trukket fra	resultater fra fin-fue-ivis.

Prøvep	unkt			Bayelva			Londonelva				
Antall p	røver			96			29				
Element	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks	Median	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks	Median
Hardhet	°dH	2,2	1,6	0,9	10,8	1,8	6,9	1,7	4,3	9,3	7,4
AI	μg/l	7,9	7,4	<0,2	43,0	5,6	2	4	<0,2	20,4	0,6
As	μg/l	0,049	0,009	0,030	0,073	0,049	0,145	0,021	0,102	0,193	0,145
В	μg/l	3,8	8,0	0,39	61,67	1,7	2,54	0,50	1,98	3,77	2,42
Ве	μg/l	0,002	0,001	<0,002	0,005	0,002	<0,002	0,001	<0,002	0,003	<0,002
Br	μg/l	15	24	<3,0	171,7	8	17	5	9,9	27,4	17
Cd	μg/l	0,0054	0,0016	<0,0020	0,0104	0,0054	<0,0020	0,0009	<0,0020	0,0046	<0,0020
Cl	μg/l	3,64E+03	6,90E+03	5,68E+02	48751	1,89E+03	3 742	1 155	2 351	6 082	3 549
Со	μg/l	0,02	0,01	<0,004	0,045	0,02	0,005	0,002	<0,004	0,009	0,004
Cr	μg/l	0,06	0,08	<0,005	0,488	0,04	0,031	0,014	0,011	0,086	0,030
Cu	μg/l	0,26	0,26	0,050	1,574	0,17	0,11	0,05	0,053	0,196	0,091
Fe	μg/l	5,3	6,7	<0,02	35,81	2,7	0,3	0,5	<0,02	1,43	0,2
Hg	μg/l	0,0011	0,0012	<0,0010	0,0079	<0,0010	<0,0010	0,0005	<0,0010	0,0017	<0,0010
Li	μg/l	0,551	0,600	0,152	3,698	0,366	0,600	0,188	0,344	0,965	0,583
Mn	μg/l	5,2	3,3	0,10	13,05	5,6	0,07	0,05	0,01	0,15	0,03
Мо	μg/l	0,269	0,139	0,105	0,789	0,217	0,196	0,065	0,098	0,307	0,199
Ni	μg/l	0,098	0,040	0,044	0,269	0,089	0,081	0,024	0,050	0,138	0,079
Pb	μg/l	0,02	0,02	<0,002	0,086	0,01	0,003	0,001	<0,002	0,006	0,003
S	μg/l	2,93E+03	5,34E+03	460	33673	1,32E+03	5 760	3 490	1 400	11 527	6 245
Sb	μg/l	0,02	0,03	0,007	0,286	0,02	0,054	0,038	0,026	0,213	0,045
Se	μg/l	0,3	0,3	<0,15	1,57	0,2	0,18	0,07	<0,15	0,27	0,21
Si	μg/l	1,7E+02	1,0E+02	68	658	1,5E+02	574	139	328	720	661
Sn	μg/l	0,01	0,03	<0,001	0,265	0,004	0,009	0,004	0,003	0,016	0,008
Sr	μg/l	14,0	10,0	5,59	61,58	11,1	61,26	15,66	36,96	85,89	65,46
Ті	μg/l	0,11	0,16	<0,020	1,057	0,053	0,022	0,023	<0,020	0,105	<0,020
ТІ	µg/l	0,0023	0,0009	<0,0003	1,0569	0,0535	0,001	0,0003	0,0007	0,0017	0,001
U	μg/l	0,465	0,426	0,1659	2,7064	0,356	0,236	0,075	0,127	0,359	0,255
v	μg/l	0,057	0,015	0,018	0,103	0,057	0,037	0,006	0,029	0,050	0,037
Zn	μg/l	0,3	0,6	0,04	6,04	0,2	0,1	0,1	0,04	0,51	0,1

Vedlegg 6: Gjennomsnitt, standardavvik, minimum, maksimum og median for oppløste elementer i elvene.

Prøvep	unkt			Bayelva			Londonelva				
Antall p	røver			96			29				
Element	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks	Median	Gj.snitt	Std.avvik	Min	Maks	Median
Ce	μg/l	0,023	0,020	0,0033	0,1146	0,019	0,0027	0,0007	0,0018	0,0039	0,0026
Dy	μg/l	<0,002	0,001	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,000	<0,002	<0,002	<0,002
Er	μg/l	0,001	0,000	0,0003	0,0030	0,001	0,0006	0,0002	0,0004	0,0011	0,0006
Eu	μg/l	<0,002	0,001	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,000	<0,002	<0,002	<0,002
Gd	µg/l	<0,050	0,002	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,001	<0,050	<0,050	<0,050
Но	µg/l	0,0005	0,0002	<0,0002	0,0016	0,0004	0,0002	0,0001	<0,0002	0,0003	0,0002
La	μg/l	0,02	0,01	0,004	0,071	0,01	0,004	0,000	0,003	0,005	0,004
Lu	µg/l	<0,0002	0,0001	<0,0002	0,0004	0,0002	<0,0002	0,0000	<0,0002	0,0002	<0,0002
Nd	µg/l	0,016	0,010	0,0044	0,0647	0,014	0,0039	0,0006	0,0032	0,0052	0,0037
Pr	μg/l	0,0037	0,0024	0,0010	0,0156	0,0032	0,0008	0,0001	0,0006	0,0011	0,0008
Sm	µg/l	0,003	0,002	0,0008	0,0144	0,003	0,0009	0,0002	0,0005	0,0013	0,0009
Sc	μg/l	<0,004	0,002	<0,004	0,011	<0,004	0,007	0,002	<0,004	0,011	0,007
Tb	μg/l	0,0004	0,0002	<0,0002	0,0015	0,0004	<0,0002	0,0001	<0,0002	0,0002	<0,0002
Tm	μg/l	<0,0005	0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,0001	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Y	μg/l	0,017	0,006	0,0048	0,0379	0,017	0,0099	0,0020	0,0069	0,0141	0,0095
Yb	μg/l	0,001	0,000	<0,0004	0,0027	0,001	0,0006	0,0002	<0,0004	0,0009	0,0005

Vedlegg 7: Gjennomsnitt, standardavvik, minimum, maksimum og median for oppløst konsentrasjon av sjeldne jordelementer i elvene.

Vedlegg 8: Gjennomsnitt og standardavvik for prøver fra L2 (dam). DOC og SUVA ₂₅₄ er
basert på én prøve og viser instrumentelt standardavvik i %.

Prøvepun	L2		
Antall prø	ver		3
	Enhet	Gj.snitt	Std.avvik
рН		8,8	0,1
Ledningsevne	μS/cm	79,2	4,9
Redokspotensiale	mv	199	2
Temperatur	°C	7,5	1,4
Hardhet	°dH	3,1	0,0
Al	μg/l	8,0	0,5
As	μg/l	0,221	0,016
В	μg/l	2,17	0,08
Ве	μg/l	0,002	0,000
Br	μg/l	20,1	0,3
Cd	μg/l	0,0025	0,0006
Cl	μg/l	4594	159
Со	μg/l	<0,004	0,002
Cr	μg/l	0,02	0,01
Cu	μg/l	0,248	0,012
Fe	μg/l	31,12	2,05
Hg	μg/l	0,0010	0,0002
Li	μg/l	0,439	0,005
Mn	μg/l	2,42	0,20
Мо	μg/l	0,066	0,006
Ni	μg/l	0,10	0,03
Pb	μg/l	0,055	0,007
S	μg/l	2915	96
Sb	μg/l	0,037	0,004
Se	μg/l	<0,15	0,00
Si	μg/l	256	17
Sn	μg/l	0,01	0,00
Sr	μg/l	19,04	0,21
Ti	μg/l	0,176	0,014
TI	μg/l	0,0012	0,0000
U	μg/l	0,059	0,001
V	μg/l	0,146	0,008
Zn	μg/l	0,17	0,12
DOC	ppm C	3,2018	20
SUVA ₂₅₄	$L mg^{-1} m^{-1}$	1,6	20

Prøvenr	Dato	Prøvepunkt	Zn	Cd	Pb	AI	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
			μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	µg/L	μg/L	μg/L	μg/L
DGT 1	13.7.11	0	28,67	0,0545	0,995	434,8	1,057	25,53	484,17	2,490	10,019
DGT 2	13.7.11	0	21,36	0,0343	0,881	272,7	0,606	13,49	232,46	1,557	5,618
DGT 3	13.7.11	0	17,36	0,0201	0,833	113,2	0,483	8,25	58,83	1,076	5,605
DGT 4	13.7.11	1	21,42	0,0240	1,079	277,3	0,977	22,91	309,36	1,300	7,130
DGT 5	13.7.11	1	29,39	0,0612	2,296	1739,7	2,852	90,96	2544,18	3,233	9,518
DGT 6	13.7.11	1	22,19	0,0248	1,104	213,8	0,544	16,94	155,05	0,958	7,555
DGT 7	13.7.11	2	29,12	0,0426	1,165	229,9	0,675	7,60	151,89	1,603	7,932
DGT 8	13.7.11	2	25,19	0,0561	1,085	302,5	0,594	7,42	129,27	1,081	7,365
DGT 9	13.7.11	2	29,77	0,0378	1,391	181,5	0,550	6,31	143,01	1,528	8,603
DGT 10	13.8.11	0	6,50	0,0121	0,276	55,3	0,154	3,32	29,87	3,872	1,166
DGT 11	13.8.11	0	12,25	0,0144	0,401	57,6	0,248	3,96	35,80	300,399	3,592
DGT 12	13.8.11	0	13,64	0,0192	0,289	92,0	0,153	3,65	22,77	3,754	3,325
DGT 13	13.8.11	1	6,01	0,0143	0,223	65,1	0,124	6,04	48,05	4,115	1,216
DGT 14	13.8.11	1	12,53	0,0324	0,468	235,1	0,379	15,99	215,02	19,248	2,117
DGT 15	13.8.11	1	8,19	0,0222	0,438	261,6	0,474	17,30	313,00	9,120	1,871
DGT 16	16.8.11	L1	7,35	0,0091	0,232	17,0	0,128	0,38	13,33	5,192	2,134
DGT 17	16.8.11	L1	5,02	0,0078	0,197	13,2	0,120	0,28	3,85	4,517	2,487
DGT 18	16.8.11	L1	8,08	0,0100	0,284	21,5	0,143	0,71	55,68	5,273	2,742
DGT 19	17.8.11	L1	9,33	0,0084	0,260	19,8	0,093	0,36	6,62	5,515	2,048
DGT 20	17.8.11	L1	9,78	0,0084	0,304	23,7	0,133	0,43	5,58	6,480	1,823
DGT 21	17.8.11	L1	9,58	0,0138	0,327	21,7	0,114	0,45	4,26	6,195	2,868
DGT 22	13.8.11	2	11,94	0,0179	0,303	58,9	0,187	3,53	47,86	10,209	2,364
DGT 23	13.8.11	2	7,96	0,0207	0,317	67,8	0,149	3,80	44,53	1,946	1,880
DGT 24	13.8.11	2	6,33	0,0131	0,212	40,3	0,214	2,45	27,74	9,176	0,872

Vedlegg 9: Elementkonsentrasjoner funnet med DGT.

		рН	Redoks	Ledningsevne	Temperatur
Dato	Prøvepunkt		mv	μS/cm	°c
24.06.11 19:15	1	8,548	213	0,0	3,6
24.06.11 21:20	3	8,830	209	0,0	0,7
25.06.11 13:00	0	8,251	240	0,0	4,7
25.06.11 12:00	1	8,452	240	0,1	4,6
25.06.11 15:30	2	8,321	285	0,0	5,3
25.06.11 17:10	3	8,800	233	0,0	1,0
26.06.11 12:45	0	8,291	197	0,0	4,2
26.06.11 13:35	1	8,180	223	0,0	2,9
26.06.11 14:50	2	8,322	232	0,1	4,2
26.06.11 16:00	3	8,361	230	88,4	0,7
27.06.11 14:30	0	8,367	197	580,0	6,6
27.06.11 15:15	1	8,035	206	2010,0	4,3
27.06.11 16:06	2	8,154	213	672,0	4,8
27.06.11 17:10	3	7,931	219	9,7	0,8
28.06.11 16:55	0	8,654	196	1779,4	4,1
28.06.11 17:45	1	7,996	204	2232,1	2,7
28.06.11 18:30	2	8,182	205	2188,2	3,9
28.06.11 19:05	3	8,003	213	2173,9	0,6
29.06.11 14:00	0	8,167	239	2066,1	5,8
29.06.11 12:55	1	7,998	241	2118,6	4,7
29.06.11 12:00	2	8,200	235	2092,1	6,6
29.06.11 11:20	3	7,980	234	2145,9	0,9
30.06.11 14:30	LO	8,198	220	2197,8	9,8
30.06.11 13:30	L1	8,238	217	2169,2	7,9
30.06.11 18:30	1	7,830	228	2237,1	2,9
01.07.11 11:30	1	7,836	219	2293,6	2,6
02.07.11 13:20	1	7,884	217	2237,1	3,6
03.07.11 19:22	1	7,986	195	2331,0	3,5
04.07.11 10:44	1	7,909	200	1730,1	4,5
05.07.11 16:35	0	7,846	208	2004,0	3,2
05.07.11 16:08	1	7,820	203	2066,1	2,7
05.07.11 15:26	2	8,147	193	2096,4	4,3
05.07.11 14:45	3	7,976	196	2169,2	0,7
06.07.11 10:40	LO	8,212	224	1818,2	9,4
06.07.11 11:46	L1	8,155	219	1838,2	7,1
06.07.11 15:16	1	7,854	207	1960,8	5,1
07.07.11 13:18	1	7,643	196	1926,8	2,2
08.07.11 14:01	1	8,030	204	2032,5	4,3
08.07.11 15:11	3	8,346	223	1996,0	1,1
09.07.11 13:53	1	8,120	200	1972,4	5,3

Vedlegg 10: Målt pH, redokspotensiale, ledningsevne og temperatur alle prøver.

10.07.11 13:35	1	8,469	194	1915,7	2,9
11.07.11 9:33	LO	8,183	191	1536,1	6,8
11.07.11 10:07	L1	8,110	191	628,1	5,4
11.07.11 15:02	1	8,597	204	1095,3	2,8
12.07.11 10:52	LO	8,265	278	1683,5	8,9
12.07.11 10:07	L1	8,217	194	532,5	5,9
12.07.11 14:43	1	8,074	226	753,6	3,3
13.07.11 14:21	1	8,015	210	1592,4	4,2
13.07.11 13:30	0	8,071	199	1506,0	6,2
13.07.11 14:49	2	8,248	214	432,9	5,9
09.08.11 12:45	0	8,0	198	43,6	6,8
09.08.11 13:36	1	8,0	213	37,1	5,0
09.08.11 15:15	2	8,1	210	49,5	7,8
09.08.11 16:35	3	7,5	222	16,3	1,8
09.08.11 16:07	4	7,6	242	203,0	7,2
10.08.11 14:08	0	7,4	226	130,0	6,7
10.08.11 13:22	1	7,6	222	34,2	4,8
10.08.11 12:45	2	7,8	213	60,2	5,8
11.08.11 13:24	1	7,5	178	66,8	2,0
12.08.11 9:26	LO	7,6	217	194,5	4,2
12.08.11 10:03	L1	7,6	219	148,7	3,7
12.08.11 10:45	L2	8,7	197	75,7	6,5
12.08.11 16:06	1	7,8	206	89,7	6,0
13.08.11 13:59	1	8,0	213	72,9	4,6
13.08.11 13:22	2	7,7	211	68,4	5,3
13.08.11 12:53	3	7,3	212	35,9	2,0
14.08.11 16:00	1	7,9	202	71,4	5,8
15.08.11 10:53	LO	7,8	211	192,5	6,2
15.08.11 10:25	L1	8,1	204	155,2	5,3
15.08.11 13:22	1	8,0	216	59,1	4,0
16.08.11 10:51	LO	7,8	209	196,0	8,8
16.08.11 9:38	L1	7,9	198	105,4	6,4
16.08.11 11:20	L1	7,7	204	156,7	7,6
16.08.11 13:13	L1	7,1	216	150,0	8,3
16.08.11 15:30	L1	6,6	235	153,0	6,9
16.08.11 10:26	L2	8,8	200	82,7	8,5
16.08.11 17:55	1	6,7	216	48,5	4,2
17.08.11 9:39	LO	6,4	193	149,6	8,7
17.08.11 10:11	L1	6,4	197	166,8	6,7
17.08.11 13:54	1	6,7	206	53,4	5,1
17.08.11 14:41	2	6,5	211	78,3	7,8
18.08.11 10:32	0	7,9	209	140,0	5,1
18.08.11 9:31	1	7,7	192	54,6	4,5
18.08.11 11:20	1	7,9	216	50,0	4,1
18.08.11 13:15	1	7,7	200	46,5	4,7

18.08.11 15:32	1	7,9	216	40,5	4,5
18.08.11 13:50	2	7,6	230	75,5	7,7
18.08.11 14:17	3	7,7	221	21,1	1,5
19.08.11 13:51	0	8,2	177	59,0	4,8
19.08.11 14:24	1	8,4	196	36,0	3,6
19.08.11 15:19	2	8,2	204	68,3	6,9
19.08.11 15:55	3	7,5	208	23,3	1,3
20.08.11 15:30	0	8,3	176	49,4	5,6
20.08.11 14:55	1	8,3	177	47,4	4,4
20.08.11 14:27	2	8,2	166	59,0	7,0
20.08.11 13:33	3	6,6	170	30,1	1,7
20.08.11 14:01	4	7,8	184	192,5	6,4
21.08.11 12:00	1	8,2	166	39,5	3,5

			UV-			
			absorbans	DOC	SUVA ₂₅₄	
Prøvenr	Dato	Prøvepunkt	254 nm	ppm	L mg ⁻¹ m ⁻¹	Merknad
1	24.06.11 15:30	0	0,020	0,385	5,2	
2	24.06.11 19:15	1	0,029	0,488	5,9	
3	24.06.11 21:20	3	0,027	0,178	15	
4	25.06.11 13:00	0	0,020	0,462	4,3	
5	25.06.11 12:00	1	0,017	0,369	4,6	
6	25.06.11 15:30	2	0,021	0,390	5,4	
7	25.06.11 17:10	3	0,013	0,272	4,8	
8	26.06.11 12:45	0	0,015	0,341	4,4	
9	26.06.11 13:35	1	0,017	0,501	3,4	
10	26.06.11 14:50	2	0,013	0,780	1,7	
11	26.06.11 16:00	3	0,012	0,111	11	
12	27.06.11 14:30	0	0,096	3,472	2,8	
13	27.06.11 15:15	1	0,024	0,371	6,5	
14	27.06.11 16:06	2	0,016	0,237	6,7	
15	27.06.11 17:10	3	0,013	0,154	8,4	
16	28.06.11 16:55	0	0,015	0,213	7,1	
17	28.06.11 17:45	1	0,016	0,341	4,7	
18	28.06.11 18:30	2	0,013	0,342	3,8	
19	28.06.11 19:05	3	0,013	0,062	21	
20	29.06.11 14:00	0	0,014	0,232	6,0	
21	29.06.11 12:55	1	0,014	0,189	7,4	
22	29.06.11 12:00	2	0,010	0,112	9,0	
23	29.06.11 11:20	3	0,049	1,927	2,5	
24	30.06.11 18:30	1	0,016	0,219	7,3	
25	30.06.11 14:30	LO	0,021	0,576	3,6	
26	30.06.11 13:30	L1	0,016	0,358	4,5	Paralleller
27	30.06.11 13:30	L1	0,016	0,399	4,0	Paralleller
28	01.07.11 11:30	1	0,012	0,152	7,9	
29	02.07.11 13:20	1	0,012	0,113	11	
30	03.07.11 19:22	1	0,016	0,141	11	
31	04.07.11 10:44	1	0,048	0,103	47	
32	05.07.11 16:08	1	0,015	0,000	-	
33	06.07.11 15:16	1	0,012	0,244	4,9	
34	06.07.11 10:40	LO	0,026	0,531	4,9	
35	06.07.11 11:46	L1	0,029	0,242	12	Paralleller
36	06.07.11 11:46	L1	0,034	0,140	24	Paralleller
37	07.07.11 13:18	1	0,014	0,144	9,7	
38	08.07.11 14:01	1	0,012	0,062	19	
39	09.07.11 13:53	1	0,012	0,074	16	

Vedlegg 11: Målt UV-absorbans (254 nm), konsentrasjon DOC og SUVA $_{254}$ i alle vannprøver.

г

Vedlegg 11

40	10.07.11 13:35	1	0,013	0,124	11	
41	11.07.11 9:33	LO	0,022	0,397	5,5	
42	11.07.11 10:07	L1	0,015	0,279	5,4	Paralleller
43	11.07.11 10:07	L1	0,019	0,164	12	Paralleller
44	11.07.11 15:02	1	0,010	0,168	6,0	
45	12.07.11 10:52	LO	0,020	0,426	4,7	
46	12.07.11 10:07	L1	0,018	0,264	6,8	
47	12.07.11 14:43	1	0,018	0,025	71	
48	13.07.11 14:21	1	0,010	0,060	17	
49	09.08.11 12:45	0	0,0041	0,512	0,8	
50	09.08.11 13:36	1	0,0053	0,434	1,2	Paralleller
51	09.08.11 13:36	1	0,0132	0,450	2,9	Paralleller
52	09.08.11 15:15	2	0,0019	0,319	0,6	
53	09.08.11 16:35	3	0,0029	0,380	0,8	
54	09.08.11 16:07	4	0,0094	0,312	3,0	
55	10.08.11 13:22	1	0,0140	0,130	10,7	
56	11.08.11 13:24	1	0,0114	0,251	4,5	
57	12.08.11 9:26	LO	0,0201	0,669	3,0	
58	12.08.11 10:03	L1	0,0096	0,320	3,0	
59	12.08.11 10:03	L1	0,0095	0,202	4,7	
60	12.08.11 10:45	L2	0,0523	3,202	1,6	
61	12.08.11 16:06	1	0,0167	0,435	3,8	
62	13.08.11 12:53	3	0,0077	0,285	2,7	
63	13.08.11 13:22	2	0,0106	0,289	3,7	
64	13.08.11 13:59	1	0,0078	0,395	2,0	
65	14.08.11 16:00	1	0,0091	0,392	2,3	
66	15.08.11 10:25	L1	0,0107	0,224	4,8	
67	15.08.11 13:22	1	0,0087	0,286	3,0	
68	16.08.11 9:38	L1	0,0104	0,427	2,4	
69	16.08.11 10:51	LO	0,0147	0,555	2,6	
70	16.08.11 17:55	1	0,0112	0,427	2,6	
71	17.08.11 10:11	L1	0,0067	0,193	3,5	
72	17.08.11 13:54	1	0,0087	0,260	3,3	
73	18.08.11 9:31	1	0,0072	0,202	3,6	
74	18.08.11 15:32	1	0,0092	0,132	7,0	
75	19.08.11 14:24	1	0,0099	0,220	4,5	
76	20.08.11 14:55	1	0,0050	0,247	2,0	
77	21.08.11 12:00	1	0,0066	0,271	2,4	Paralleller
78	21.08.11 12:00	1	0,0036	0,246	1,5	Paralleller

			UV-				
			absorbans	DOC	SUVA ₂₅₄	Merknad	RSD, %
Prøvenr	Dato	Prøvepunkt	254 nm	ppm	L mg ⁻¹ m ⁻¹		DOC
Skumprøve 1	24.06.11	Bayelva	0,3076	96,271	0,32		8,32
Skumprøve 2	08.07.11	Bayelva	0,0859	38,980	0,22		4,74
Skumprøve 3	09.08.11	Bayelva	0,0578	13,681	0,42		0,56
Skumprøve 4	10.08.11	Bayelva	0,0306	7,292	0,42		1,69
Skumprøve 5	18.08.11	Bayelva	0,0540	18,346	0,29		0,85
Skumprøve 6	18.08.11	Bayelva	0,0366	7,306	0,50		0,23
Skumprøve 7	12.07.11	Londonelva	0,5673	73,634	0,77		0,25
Vegetasjon 1-1		Bayelva	0,569	139,335	0,81	Etter 1 uke	1,94
Vegetasjon 1-2		Bayelva	0,670	180,100	0,79	Etter 2 uker	1,12
Vegetasjon 1-3		Bayelva	0,712	182,943	0,96	Etter 3 uker	0,79
Vegetasjon 1-4		Bayelva	0,627	170,721	1,03	Etter 4 uker	0,69
Vegetasjon 2-1		Londonelva	0,234	26,638	0,88	Etter 1 uke	1,03
Vegetasjon 2-2		Londonelva	0,245	30,631	0,80	Etter 2 uker	5,85
Vegetasjon 2-3		Londonelva	0,252	30,917	0,82	Etter 3 uker	7,76
Vegetasjon 2-4		Londonelva	0,220	27,829	0,79	Etter 4 uker	4,26

Vedlegg 12: Målt UV-absorbans (254 nm), konsentrasjon DOC og SUVA₂₅₄ i skum- og vegetasjonsprøver.

Punkt 3 > Punkt 2						
T p (T>tα) Signifikan						
Fe	4,32	0,000	JA			
Mn	18,64	0,000	JA			
AI	4,00	0,001	JA			
Pb	4,79	0,000	JA			
Punkt L0 > Punkt L1						
	т	p (T>tα)	Signifikant			
Fe	3,85	0,000	JA			
Cu	16,49	0,000	JA			
Ni	4,13	0,001	JA			
Мо	1,85	0,043	JA			
DOC	5,28	0,000	JA			
Ва	1,47	0,081	NEI			
Hardhet	1,14	0,135	NEI			
Ledningsevne	2,62	0,024	JA			
Bayelva > Londonelva						
	Т	p (T>tα)	Signifikant			
Fe	6,12	0,000	JA			
Mn	21,98	0,000	JA			
Pb	6,97	0,000	JA			
Al	7,14	0,000	JA			
Cd	9,13	0,000	JA			
Со	15,02	0,000	JA			
Cr	1,26	0,107	NEI			
Cu	2,58	0,007	JA			
Lon	donelva	ı > Bayelva	a			
	Т	p (T>tα)	Signifikant			
As	20,17	0,000	JA			
В	7,65	0,000	JA			
Cl	5,85	0,000	JA			
S	3,64	0,002	JA			
Sb	2,74	0,006	JA			
Hardhet	13,30	0,000	JA			
Si	14,39	0,000	JA			
1 feltperiode > 2 feltperiode						
	Т	p (T>tα)	Signifikant			
SUVA254	3,96	0,000	JA			

Vedlegg 13: Statistisk signifikans for forskjeller mellom datasett. Konfidensnivå 0,95.



Vedlegg 14: Korrelasjonsplott.

Figur V4: Korrelasjon mellom Fe og Mn Bayelva.



Figur V5: Korrelasjon mellom Fe og Al Bayelva.



Figur V6: Korrelasjon mellom Fe og Al i Bayelva etter å ha fjernet prøver fra punkt 4.



Figur V7: Korrelasjon mellom Fe og Pb i punkt 1 og 3 i Bayelva.





Figur V8: Korrelasjon mellom Fe og Pb i Londonelva.



Figur V9: Korrelasjon mellom Fe og As i Londonelva.



Figur V10: Korrelasjon mellom As og Al i Londonelva, fjernet 1 utligger.



Figur V11: Korrelasjon mellom Mn og DOC, Londonelva.



Figur V12: Korrelasjon mellom Cu og DOC, Londonelva.



Figur V13: Korrelasjon mellom Pb og DOC, Londonelva.



Figur V14: Korrelasjon mellom Mn og DOC, skumprøver Bayelva.



Figur V15: Korrelasjon mellom As og DOC, skumprøver Bayelva.



Figur V16: Korrelasjon mellom U og DOC, skumprøver Bayelva.



Figur V17: Korrelasjon mellom hardhet og DOC, skumprøver Bayelva.

Vedlegg 15: Bilder fra elvene.



Figur V18: Prøvepunkt 0 i Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V19: Prøvepunkt 1 Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V20: Prøvepunkt 2 Bayelva (på motsatt side av elven). Foto: Mats Nordum.



Figur V21: Prøvepunkt 3 Bayelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V22: Prøvepunkt 4, Tvillingvassbekken. Foto: Mats Nordum.



Figur V23: Prøvepunkt LO Londonelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V24: Prøvepunkt L1 Londonelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V25: Prøvepunkt L2, en dam like øst for Londonelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V26: Myraktig område mellom punkt L1 og L0 i Londonelva. Foto: Mats Nordum.



Figur V27: Utvasking av rødbrunt sediment i Bayelva. Like ved prøvepunkt 3. Foto: Mats Nordum.

Vedlegg 16: Digitalt vedlegg. Regneark med resultater fra HR-ICP-MS for alle prøver.