

Masteroppgave i kjemi

Goran Khalaf

**Kvikksølvinnhold og
spesiering i vann, jord og
sedimenter fra Wanshan,
Kina**

60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO 02/2010



Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved kjemisk institutt, Universitet i Oslo. Masteroppgaven er utført i forbindelse med Sino-Norwegian Cooperation Project on Mercury Pollution (SINOMER). Prosjektet er et pilot prosjekt som har hensikten å vurdere problemer knyttet til kvikksølvforurensing i Guizhou-provinsen i Sørvest-Kina. Prosjektet har flere samarbeidspartnere både i Norge og Kina, der i blant Universitetet i Oslo.

Jeg takker professor Rolf D. Vogt som har veiledet meg gjennom denne masteroppgaven og gjennom Beijings gater. En stor takk Grete Wibetoe for hennes veiledning, spesielt når instrumentene ikke fungerte optimalt. Jeg setter pris på at jeg fikk muligheten til å delta på feltarbeidet og 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP).

Jeg er veldig takknemlig for hjelpen jeg har fått fra personalet ved analytisk laboratoriet, spesielt Anne Marie Skramstad, Hege Lynne og Marita Clausen. Hege var ikke særlig imponert over meg i starten men det bedret seg raskt. Deres hjelp har vært uvurderlig.

Takk til alle medstudentene i miljøgruppen, spesielt setter jeg pris på samarbeidet med Kristine Solberg og Yan Lin. De har bidratt både faglig og i den praktiske gjennomføringen. Takk også til Pernille Bohn, Ihna Stallemo and Frøydis Meen Wærsted som gjorde mye av laboratoriet arbeidet. Og for den moralske støtten må jeg takke min medstudent og gode venn Christian W. Mohr.

Til slutt en takk til mine to barn og kjæreste Lene Myhre. Takk for deres støtte og tålmodighet.

Innholdsfortegnelse

FORORD	
2	
ORDLISTE	13
1 INTRODUKSJON	15
1.1 KVIKKSØLV	16
1.1.1 Kvikksølv - En global miljøutfordring.....	18
1.1.2 Kvikksølv produksjon.....	19
1.1.3 Utslipstrender av Kvikksølv	22
1.1.4 Utvikling i Kina.....	23
1.2 SINOMER PROSJEKTET	25
1.3 HENSIKTEN MED PROSJEKTET	25
2 TEORI	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
2.1 JORD – SAMMENSETNING OG EGENSKAPER.....	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
2.1.1 Mineraljord.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.1.2 Organisk materiale i jord.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.1.3 Partikkelstørrelse og leiremineraler	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.2 ADSORPSJON AV METALLER I JORD.....	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
2.3 KVIKKSØLV	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
2.3.1 Opprinnelse i naturen.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.3.2 Antropogen Hg-utslipp	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.3.3 Toksisiteten til Hg.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.4 MOBILITET AV HG FRA GRUVEDRIFT	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
2.4.1 Utslipp til atmosfæren.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.4.2 Transport av Hg	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.5 PRINSIPPET FOR DEN ANALYTISKE METODEN.....	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
2.5.1 DMA-80 Direct Mercury Analyser.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.5.2 PSA 10.035 Millennium Merlin 1631 Hg Analyser	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.5.3 Induktivt koplet plasma atomemisjonspektrometer (ICP-AES) .	Feil! Bokmerke er ikke definert.
2.5.4 Ionebytterkromatografi (IC)	Feil! Bokmerke er ikke definert.

3	MATERIALER OG METODER.....	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.1	OMRÅDEBESKRIVELSE.....	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.1.1	Guizhou provinsen og Wanshan.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.1.2	Dashuixi.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.1.3	Gaolouping.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.1.4	Huangdao.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.1.5	Gouxi.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.2	PRØVETAKING	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.2.1	Merking	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.2.2	Prøvebeskrivelse.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.3	PRØVE OPPARBEIDING	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.3.1	Renseprosedyre.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.3.2	Homogeniseringsprosedyrer	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.3.3	Filtrering	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.3.4	Fortynning	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4	INSTRUMENTERING OG PROSEDYRER.....	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.4.1	Kvantitativ bestemmelse av kvikksølv i jord- og sedimentprøver med DMA-80.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4.2	Prosedyre for sekvensiell ekstraksjon.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4.3	pH i vannprøver.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4.4	Bestemmelse av total alkalinitet.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4.5	Ionekromatografi (IC).....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4.6	Bestemmelse av tungmetaller og hovedkationer med ICP-AES..	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.4.7	Bestemmelse av Na og K med flammefotometer	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.5	BESTEMMELSE AV TOTAL HG OG LØST HG I VANNPRØVENE	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.6	PROGRAMVARE FOR DATABEHANDLING	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.6.1	Likevektsberegninger og spesiering	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.7	KVALITETSKONTROLL	FEIL! BOKMERKE ER IKKE DEFINERT.
3.7.1	Validering og kvalitetskontroll av DMA-80 metoden for bestemmelse av kvikksølv.	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.7.2	Deteksjonsgrense (LOD) og metodens deteksjonsgrense (MDL) for....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
	DMA-80.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.7.3	Nøyaktigheten og presisjonen til IC-metoden.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.
3.7.4	ICP-AES-metoden.....	Feil! Bokmerke er ikke definert.

3.7.5 Bestemmelse av kvikksølv i vann med Millennium Merlin Hg Analyser – nøyaktigheten til metoden..... **Feil! Bokmerke er ikke definert.**

4	RESULTATER OG DISKUSJON	66
4.1	DASHUIXI	66
4.1.1	Vannkjemi	66
4.1.2	Jordparametere	69
4.1.3	Hg i vann	69
4.1.4	Hg i jord og sedimenter	72
4.2	GAOLOUPING	74
4.2.1	Vannkjemi	74
4.2.2	Hg i vann	75
4.2.3	Hg i jord og sedimenter	76
4.3	HAUNGDAO	77
4.3.1	Hg i vann	79
4.3.2	Hg i jord og sedimenter	82
4.4	GOUXI	83
4.4.1	Hg i vann	85
4.4.2	Hg i jord og sedimenter	87
4.5	FRAKSJONERING AV HG I JORD- OG SEDIMENTER	88
4.6	STATISTISKE ANALYSER	89
4.6.1	Korrelasjoner	89
4.7	PRINSIPALKOMPONENT ANALYSE	90
5	KONKLUSJON	91
6	REFERANSELISTE	92

Figurliste

- FIGUR 1. EN FREMSTILLING AV DE VIKTIGSTE TIDLIGERE BRUKSOMRÅDENE TIL KVIKKSØLV OG TILHØRENDE FORBINDELSER. NOEN AV DE FØRSTE BRUKSOMRÅDENE VAR I ALKYMI OG SOM FARGESTOFF. I MIDDELALDEREN BLE KVIKKSØLV BRUKT TIL BEHANDLING AV SYFILIS DER OVERDOSER VAR DØDELIG I SEG SELV. SPANJOLENE FRAKTET HG MED SKIP OVER TIL SØR-AMERIKA FOR Å EKSTRAHERE GULL OG SØLV. FRA MIDTEN AV 1800-TALLET TIL MIDTEN AV 1900-TALLET BLE PELS BEHANDLET MED KVIKKSØLVNITRAT VED TILLAGING HATTER, KVIKKSØLVNITRAT HAR EN ORANSJE FARGE OG DERFOR BLE METODEN KALT ”CARROTING”. SIDEN BEGYNNELSEN AV 1900-TALLET HAR HG AMALGAMER BLITT BENYTTET I TANNFYLLINGER. FIGUREN ER HENTET FRA (CLARKSON AND MAGOS 2006)...17
- FIGUR 2. DEN FARGEDE DELEN VISER OVERSIKT OVER ”MERCURIFEROUS” BELTET. PRIKKENE VISER LOKALISERINGEN AV KVIKKSØLVGRUVER (GUSTIN, LINDBERG ET AL. 1999).20
- FIGUR 3. KVIKKSØLVPRODUKSJON I KINA FRA 1995-2004 (I TONN) (UNEP 2006). I PERIODEN 1998-2001 BLE PRODUKSJONEN REDUSERT. MEN PGA STOR ETTERSPOERSEL BLE DEN ØKT IGJEN FRA 2002.21
- FIGUR 4. ENDRINGER I GLOBAL ANTROPOGEN KVIKKSØLVUTSLIPP TIL ATMOSFÆREN FRA 1990-2000 (I TONN) (PACINA AND PACINA 2006).22
- FIGUR 5. UTVIKLING I KVIKKSØLVUTSLIPP I NOEN EUROPEISKE LAND (MSC-E 2010) SAMMENLIGNET MED UTSLIPP I KINA (BLOOM, PREUS ET AL. 2002; JÄRUP 2003; WU, WANG

ET AL. 2006; MSC-E 2010). TRENDEN ER AT UTSLIPP I EUROPA REDUSERES MENS DEN ØKER I KINA.....	23
FIGUR 6. ENERGIPRODUKSJON I KINA FRA 1971 – 2006 I MILLION TONN OLJE (MTOE) EKVIVALENTER. FRA FIGUREN SER MAN AT KINA HAR DEKKET MESTEPARTEN AV DET ØKTE ENERGIBEHOVET GJENNOM KULLKRAFTVERK (OECD/IEA 2010).....	24
FIGUR 7. HG FLUKSER FØR OG ETTER INDUSTRIELL TID. ANTROPOGENE BIDRAGET TILSVARER 2600 TONN. HG I ATMOSFÆREN HAR ØKT MED EN FAKTOR PÅ 3 (FITZGERALD AND LAMBORG 2003). VERDIENE ER GITT I TONN.	31
FIGUR 8. DISTRIBUTUSJON AV HG SPESIER VED GITTE BETINGELSER. FIGUREN ER BASERT PÅ LIKEVEKTSBEREGNINGER UTFØRT I PROGRAMVAREN MEDUSA.	34
FIGUR 9. KORRELASJON MELLOM SUSPENDERT MATERIALE (TSS) OG TOTAL HG (THG), BÅDE VED LAV OG HØY VANNFØRING (LIN, LARSEN ET AL.).....	35
FIGUR 10. TOTAL HG KONSENTRASJONER (THG) MÅLT VED BÅDE HØY OG LAV VANNFØRING I AOZHAI ELEVEN I WANSHAN. STUDIET VISER AT DET HG KONSENTRASJONER I NÆRHETEN AV SLAGGHAUGEN ER BETYDELIG HØYERE VED HØY VANNFØRING. MEN KONSENTRASJONEN FALLER RASKT MED ØKT AVSTAND FRA KILDEN, NOE SOM KAN TYDE PÅ AT HG ER PARTIKKELBUNDET (LIN, LARSEN ET AL.).	36
FIGUR 11. ENDA ET FORSØK DER THG ER MÅLT VED BÅDE HØY OG LAV VANNFØRING. MÅLIGENE ER GJORT I XIAXI ELVEN I WANSHAN (LIN, LARSEN ET AL.).....	36
FIGUR 12. SKJEMATISK BESKRIVELSE AV PRINSIPPET TIL DMA-80 (MILESTONE 2003). INSTRUMENTERINGEN DELES INN I FIRE TRINN, TØRKING OG TERMISK DEKOMPONERING, KJEMISK DEKOMPONERING, OPPSAMLING AV KVIKKSØLV I EN AMALGAMATOR OG TIL SLUTT OPTISK DETEKSJON.	37
FIGUR 13. SKJEMATISK BESKRIVELSE AV PRINSIPPET FOR PSA 10.035 MILLENNIUM MERLIN 1631 HG ANALYSER (US-EPA 2005). I FØRSTETRINN BLIR Hg^{2+} REDUSERT TIL $Hg(0)$ VED Å BLANDE PRØVEN OG $SnCl_2$. $Hg(0)$ FORDAMPER OG SKILLES UT FRA VÆSKEN I GASS-VÆSKE SEPARATOREN. DERETTER FANGES HG I EN GULLFELLE OG SENDES TIL DETEKTOREN.....	38
FIGUR 14. DET ER ATOMER OG IONER SOM ER I ATOMÆRTILSTAND SOM EKSITERES OG EMITTERER ELEKTROMAGNETISK STRÅLING. I ICP-AES ER DET I STOR GRAD IONELINJENE SOM ER DE MEST INTENSE (BOSS AND FREDEEN 2004).....	39
FIGUR 15. NÅR ET ATOM ABSORBERER ENERGI VIL ELEKTRONENE GÅ OVER TIL EN ENERGITILSTAND MED HØYERE ENERGI, VI SIER DA AT ATOMET BLIR EKSITERT. DENNE ENERGIEN VIL FRIGJØRES SOM ELEKTROMAGNETISK STRÅLING NÅR ELEKTRONENE GÅR TILBAKE TIL GRUNNTILSTAND (BOSS AND FREDEEN 2004).....	39

FIGUR 16. SKJEMATISK BESKRIVELSE AV PRINSIPPET FOR ICP-AES. PRØVEN FORSTØVES OG SENDES INN I PLASMAET. EN FOTODETEKTOR MÅLER EMISJON. FIGUREN HENTET FRA MASTEROPPGAVEN TIL SOLBERG (2009).....	40
FIGUR 17. KART OVER KINA OG GUIZHOU PROVINSEN.....	44
WANSHAN ER SIRKLET INN MED RØD FARGE.....	44
(CIA OG CHINA TOURIST MAPS, 2009).....	44
FIGUR 18. GEOGRAFISK KART OVER DET UNDERSØKT OMRÅDET. KARTET VISER OVERSIKT OVER DE FIRE BEKKENE DASHUIXI, GAOLOUPING, HUANGDAO OG GOUXI. DE TRE TREKANTENE SOM HAR FARGEN RØD, BLÅ OG LILLA ER SLAGGHAUGENE VED HHV BEKKENE DASHUIXI, GAOLOUPING, HUANGDAO. DEN GRØNNE TREKANTEN ER OMRÅDET DER DET FOREGÅR ULOVELIG GRUVEDRIFT.	45
FIGUR 19. DEN TILDEKKEDE SLAGGHAUGEN I DASHUIXI DALEN. FRA PUNKTET DER BILDET ER TATT RENNER DET EN LITEN BEKK DER PRØVE ”D1 OPP” BLE TATT. BEKKEN RENNER FORBI SLAGGHAUGEN LENGRE NEDE I DALEN.....	47
FIGUR 20. MANGAN BEKKEN MØTER KALSITT BEKKEN. DEN MØRKE BEKKEN, SOM BLIR I DENNE OPPGAVEN KALT ”MANGAN BEKKEN”, VAR MØRK PGA SVART UTFELLING SOM DEKKET BUNNEN. DEN HVITE BEKKEN HADDE SIN FARGE PGA KALSITT UTFELLINGER. DER DISSE TO BEKKENE MØTTES BLE DET UTFELT ET BRUNT UTFELLINGS PRODUKT. FOTO: ROLF D. VOGT.....	48
FIGUR 21. KART OVER DASHUIXI MED OVERSIKT OVER ALLE PRØVETAKINGSPUNKTENE. DEN RØDE TREKANTEN NEDE TIL VENSTRE ER SLAGGHAUGEN.	49
FIGUR 22. OPP TIL VENSTRE: SLAGGHAUGEN I GAOLOUPING VAR MINDRE ENN SLAGGHAUGEN I DASHUIXI MEN DEN VAR IKKE TILDEKKET. OPPE TIL HØYRE: TETTSTED RETT OVENFOR SLAGGHAUGEN. NEDE TIL VENSTRE: RISMARKE NEDSTRØMS FOR SLAGGHAUGEN. NEDE HØYRE: SLAGGHAUGEN SOM BESTÅR AV AVFALLSPRODUKTER ETTER UTVINNING AV HG. FOTO: ROLF D. VOGT.	50
FIGUR 23. KART OVER GAOLOUPING MED OVERSIKT OVER ALLE PRØVETAKINGSPUNKTENE. DEN BLÅ TREKANTEN TIL HØYRE FOR PUNKT GA1 VISER BELIGGENHETEN TIL SLAGGHAUGEN.	51
FIGUR 24. KART OVER HUANGDAO MED OVERSIKT OVER ALLE PRØVETAKINGSPUNKTENE. DEN LILLA TREKANTEN VENSTRE FOR PUNKTET H1 ER SLAGGHAUGEN. DEN STORE DAMMEN ER IKKE VIST PÅ KARTET.....	52

FIGUR 25. KART OVER GOIXI MED OVERSIKT OVER ALLE PRØVETAKINGSPUNKTENE. DEN GRØNNE TREKANTEN PÅ KARTET ER OMRÅDET DER DET FOREGÅR ULOVLIG SMÅSKALA HG-UTVINNING.	53
FIGUR 26. TIL VENSTRE: PRIMITIVE SMELTERE SOM BLE BENYTTET TIL Å UTVINNE HG. TIL HØYRE: EN LOKAL KVINNE SORTERER STEIN FOR KLARGJØRING TIL BRENNEPROSESSEN...53	53
FIGUR 27. FIGURATIV BESKRIVELSE AV FIREDELINGSHOMOGENISERINGEN. PILENE VISER DE DELENE SOM SKAL Blandes SAMMEN OG DELENE SOM SKAL TAS UT AV PRØVEN.....	58
FIGUR 28. SKJEMATISK BESKRIVELSE AV PROSEDYREN TIL SEKVENSIELL EKSTRAKSJON AV KVIKKSØLV I JORDPRØVER. FIGUREN ER HENTET FRA MASTEROPPGAVEN TIL (SOLBERG 2009).....	61
FIGUR 29. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE FRA DASHUIXI (SIRKLER). DEN HORISONTALE LINJEN REPRESENTERER DEN GLOBALE GJENNOMSNITTLIGE HG KONSENTRASJONEN I FERSKVANN (VANLOON AND DUFY 2005). DE TO PRØVENE SOM ER BETYDELIG HØYERE ENN DE ANDRE ER PRØVEN FRA VANNDAMMEN FØR SLAGGHAUGEN OG PRØVEN RETT ETTER SLAGGHAUGEN MED KONSENTRASJONER PÅ HHV 2057,2 OG 723,1 NG L ⁻¹	70
FIGUR 30. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE. ALLE VERDIENE ER VERDIENE ER GITT I NG L ⁻¹	71
FIGUR 31. PROSENTVIS ANDEL AV THG, DHG OG MeHG I VANNPRØVENE FRA DASHUIXI.....	71
FIGUR 32. HG KONSENTRASJON I JORDPRØVER FRA RISMARKE OG MAISÅKER LANGS DASHUIXI. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORISONTALE LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).....	73
FIGUR 33. HG KONSENTRASJON I SEDIMENTPRØVENE I DASHUIXI. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORISONTALE LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).	73
FIGUR 34. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE FRA GAOLUOUPING (SIRKLER). DEN HORISONTALE LINJEN REPRESENTERER DEN GLOBALE GJENNOMSNITTLIGE HG KONSENTRASJONEN I FERSKVANN (VANLOON AND DUFY 2005).....	76
FIGUR 35. HG KONSENTRASJON I JORDPRØVER FRA RISMARKE OG MAISÅKER LANGS GAOLUOUPING SAMT DEN ENE SEDIMENTPRØVEN SOM BLE TATT FRA ELVEN. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORISONTALE LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).	77
FIGUR 36. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE FRA HUANGDAO (SIRKLER). DEN HORISONTALE LINJEN REPRESENTERER DEN GLOBALE GJENNOMSNITTLIGE HG KONSENTRASJONEN I FERSKVANN (VANLOON AND DUFY 2005).....	79

FIGUR 37. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE. ALLE VERDIENE ER VERDIENE ER GITT I NG L. ¹	80
FIGUR 38. PROSENTVIS ANDEL AV THG, DHG OG MEHG I VANNPRØVENE FRA HUANGDAO.....	81
FIGUR 39. SPECIERING AV HG I VANNFASEN VED HJELP AV MEDUSA.....	81
FIGUR 40. HG KONSENTRASJON I JORDPRØVER FRA RISMARKE OG MAISÅKER LANGS HUANGDAO. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORIZONTAL LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).....	82
FIGUR 41. HG KONSENTRASJON I SEDIMENTPRØVENE I HUANGDAO. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORIZONTAL LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).	83
FIGUR 42. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE FRA GOUXI (SIRKLER). DEN HORIZONTAL LINJEN REPRESENTERER DEN GLOBALE GJENNOMSNITTLIGE HG KONSENTRASJONEN I FERSKVANN (VAN LOON AND DUFY 2005).	85
FIGUR 43. HG KONSENTRASJON I VANNPRØVENE. ALLE VERDIENE ER VERDIENE ER GITT I NG L. ¹	86
FIGUR 44. PROSENTVIS ANDEL AV THG, DHG OG MEHG I VANNPRØVENE FRA GOUXI.....	86
FIGUR 45. SPECIERING AV HG I VANNFASEN VED HJELP AV MEDUSA.....	87
FIGUR 46. HG KONSENTRASJON I JORDPRØVER FRA RISMARKE OG MAISÅKER LANGS GOUXI. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORIZONTAL LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).....	88
FIGUR 47. HG KONSENTRASJON I SEDIMENTPRØVENE I GOUXI. SIRKLENE REPRESENTERER DE ENKELTE PRØVENE. DEN HORIZONTAL LINJEN REPRESENTERER HG KONSENTRASJONER I OMRÅDET (IPNI 2009).	88
FIGUR 48. RESULTATER FRA SEKVENSIELL EKSTRAKSJON. FIGUREN VISER ANDEL (%) AV DE FIRE FRAKSJONENE.	89
FIGUR 49. PLOT AV PCA1 MOT PCA2 FOR HG KONSENTRASJONER I VANN OG VANNKJEMI. ALLE VANNPRØVENE ER INKLUDERT I DATASETTET.....	90
ANDRE PRINSIPALKOMPONENT BESKRIVER PH AVHENGIGHETEN I VANNPRØVENE. HCO ₃ ⁻ BEFINNER SEG I DEN NEGATIVE SKALAEN PÅ PCA2 MENS H ⁺ BEFINNER SEG I DEN POSITIVE SKALAEN. SO ₄ ²⁻ , CL ⁻ , NO ₃ ⁻ , NA ⁺ , MG ₂ ⁺ , CA ₂ ⁺ BEFINNER SEG PÅ DEN POSITIVE SKALAEN AV PCA2. DET HAR SANNSYNELIG SAMMENHENG MED DE HØYE IONE KONSENTRASJONENE I DASHUOXI ELVEN FRA PRØVE D4 OG NEDSTRØMS. SIDEBEKKEN (D4) KOMMER FRA ET OMRÅDET DER DET UTVINNES MANGAN. VED MANGAN UTVINNING BENYTTES SVOVELSYRE FOR Å LØSE OPP MALMEN. SVOVELSYREN VIL OGSÅ LØSE ANDRE MINERALER I TILLEGG TIL	

MANGAN MINERALENE, NOE SOM VIL FØRE TIL HØYE KONSENTRASJONER AV IONER. I MOTSATT SKALA PÅ PCA2 FINNER MAN HCO_3^- OG NO_2^- TETT INNTIL HVERANDRE. R-VERDIEN MELLOM HCO_3^- OG NO_2^- ER 0.981. NO_2^- VIL VANLIGVIS.....	90
OKSIDERE TIL NO_3^- OG DERFOR ER DET UVANLIG Å FINNE NO_2^- LØSNINGER. VED HØYE PH VERDIER VIL OKSIDERINGSRATEN REDUSERES.....	91

Tabelliste

JORD BESTÅR AV FORSKJELLIGE PARTIKLER SOM HAR VARIERENDE KJEMISK SAMMENSETNING OG STØRRELSE. EN JORDPRØVE KAN DELES INN I ULIKE FRAKSJONER BASERT PÅ PARTIKKELSTØRRELSE. DET EKSISTERER FLERE KLASIFISERINGSSYSTEMER. ISO 14688 OG INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE (ISSS) ER TO SLIKE KLASIFISERINGSSYSTEMER. TABELL 1 VISER KLASIFISERINGSSYSTEMET TIL ISSS OG ISO 14699.....	28
TABELL 1. INNDELING AV JORD ETTER PARTIKKELSTØRRELSE ETTER ISSS KLASIFISERINGEN OG ISO 14688.....	28
DET BLE TATT TO VANNPRØVER FRA GAOLUOPING. BEGGE PRØVENE BLE TATT NEDSTRØMS FOR SLAGGHAUGEN. PRØVE <i>GA1 NED</i> BLE TATT FRA EN SMAL BEKK SOM RANT FRA SLAGGHAUGEN. PRØVE <i>GA2 NED</i> BLE TATT FRA ET OMRÅDE DER DET BLE DYRKET RIS. BILDET NEDE TIL VENSTRE I FIGUR 22 ER TATT FRA DETTET STEDET.....	50
TABELL 2. ENKEL BESKRIVELSE AV VANNPRØVENE.....	55
TABELL 3. ENKEL BESKRIVELSE AV JORD- OG SEDIMENTPRØVENE.....	56
TABELL 6. HOVEDKATIONER FRA DASHUOXI, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^-	68

TABELL 8. JORD- OG SEDIMENTPARAMETERE I DASHUIXI.	69
TABELL 9. pH OG ALKALINITET I VANNPRØVER FRA GAOLOUPING. ALKALINITET ER GITT I $\mu\text{EQ L}^{-1} \text{HCO}_3^-$	75
TABELL 10. HOVEDANIONER I VANNPRØVER FRA GAOLOUPING, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^{-1}	75
TABELL 11. HOVEDKATIONER FRA GAOLOUPING, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^{-1}	75
TABELL 12. JORD- OG SEDIMENTPARAMETERE I GAOLOUPING.	75
TABELL 13. pH OG ALKALINITET I VANNPRØVER FRA HUANGDAO. ALKALINITET ER GITT I $\mu\text{EQ L}^{-1} \text{HCO}_3^-$	78
TABELL 14. HOVEDANIONER I VANNPRØVER FRA HUANGDAO, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^{-1}	78
TABELL 15. HOVEDKATIONER FRA HUANGDAO, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^{-1}	78
TABELL 16. JORD- OG SEDIMENTPARAMETERE I HUANGDAO.	78
TABELL 17. pH OG ALKALINITET I VANNPRØVER FRA GOUXI. ALKALINITET ER GITT I $\mu\text{EQ L}^{-1} \text{HCO}_3^-$	84
TABELL 18. HOVEDANIONER I VANNPRØVER FRA GOUXI, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^{-1}	84
TABELL 19. HOVEDKATIONER FRA GOUXI, ALLE VERDIENE ER GITT I MG L^{-1}	84
TABELL 20. JORD- OG SEDIMENTPARAMETERE I GOUXI.....	84

Ordliste

CCD	Charge-coupled device
CRM	Sertifisert referansemateriale
CV-AFS	kalddamp atomfluorescensspektrofotometri
DHg	Løst Hg
DMA	Direkt Mercury Analyzer
DNOM	Løst naturlig organisk materiale
DOM	Løst organisk materiale
IC	Ionebytterkromatografi
ICP-AES	Induktivt koblet plasma atomemisjonspektrometri
LD	Dødelig dose
LOD	Deteksjonsgrensen
MDL	Deteksjonsgrensen for metoden
MeHg	Metylkvikksølv
NIVA	Institutt for vannforskning
OM	Organisk materiale
PET	Polyetylentereftalat
PHg	Partikkelbundet Hg
ppt	Deler per trillion
SS	Suspendert materiale
STD	Standardavvik
STP	Standard temperatur og trykk
TC	Totalt karbon
THg	Totalt Hg
TOC	Totalt organisk karbon
UiO	Universitetet i Oslo
US EPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	Verdens helseorganisasjon

XRD Røntgendiffraksjon

Sammendrag

Wanshan er et lite distrikt i Guizhou-provinsen i Sørvest-Kina som i år rekker var den viktigste Kvikksølvproduzenten i Kina frem til gruvene ble stengt i 2002. Gruvedrifte har etterlatt seg store slagghauger og gruvetipper som forurenses vannet og luften i området. Samtidig utgjør disse deponiene en utslippskilde for Hg som kan langtransporteres gjennom atmosfæren og som derved forurenses fjerne, og spesielt polare, områder. Bortsett fra en, er alle slagghaugene utildekket og utsatt for vær og vind. I tillegg utvinnes lokalbefolkning kvikksølv fra de nedlagte gruvene ved hjelp av primitive smelteovner som ikke har noe form for avløp og avgassrensing. Både slagghaugene og smelteovnene er lokalisert i daler der det renner elver. Disse elvene er sterkt forurenset av slagghaugene og aktiviteten knyttet til smelteovnene. Det meste av risen og maisen som blir dyrket i området for vannet fra disse elvene.

Det ble tatt vann- og sedimentprøver fra fire bekker, der tre av dem var forurenset av slagghauger mens den siste var forurenset i forbindelse med den ulovlige aktiviteten i de nedlagte gruvene. Vannprøvene ble tatt nedstrøms for kilden. I tillegg ble det tatt jordprøver fra rismarker og maisåkere som ble vannet fra elvene. Hg i vannprøvene ble målt i felt ved hjelp av Lumex RA-915+ mercury analyser. Hg i jord og sedimentene ble målt med direkte kvikksølvanalysator (DMA-80). Det ble utført sekvensiell ekstraksjon på utvalgte sedimentprøver for å forstå viktige mekanismer og prosesser som lå bak mobiliteten og transporten av Hg. Hg i løsningene fra sekvensielle ekstraksjonen ble analysert med en Millennium Merlin Hg analysator.

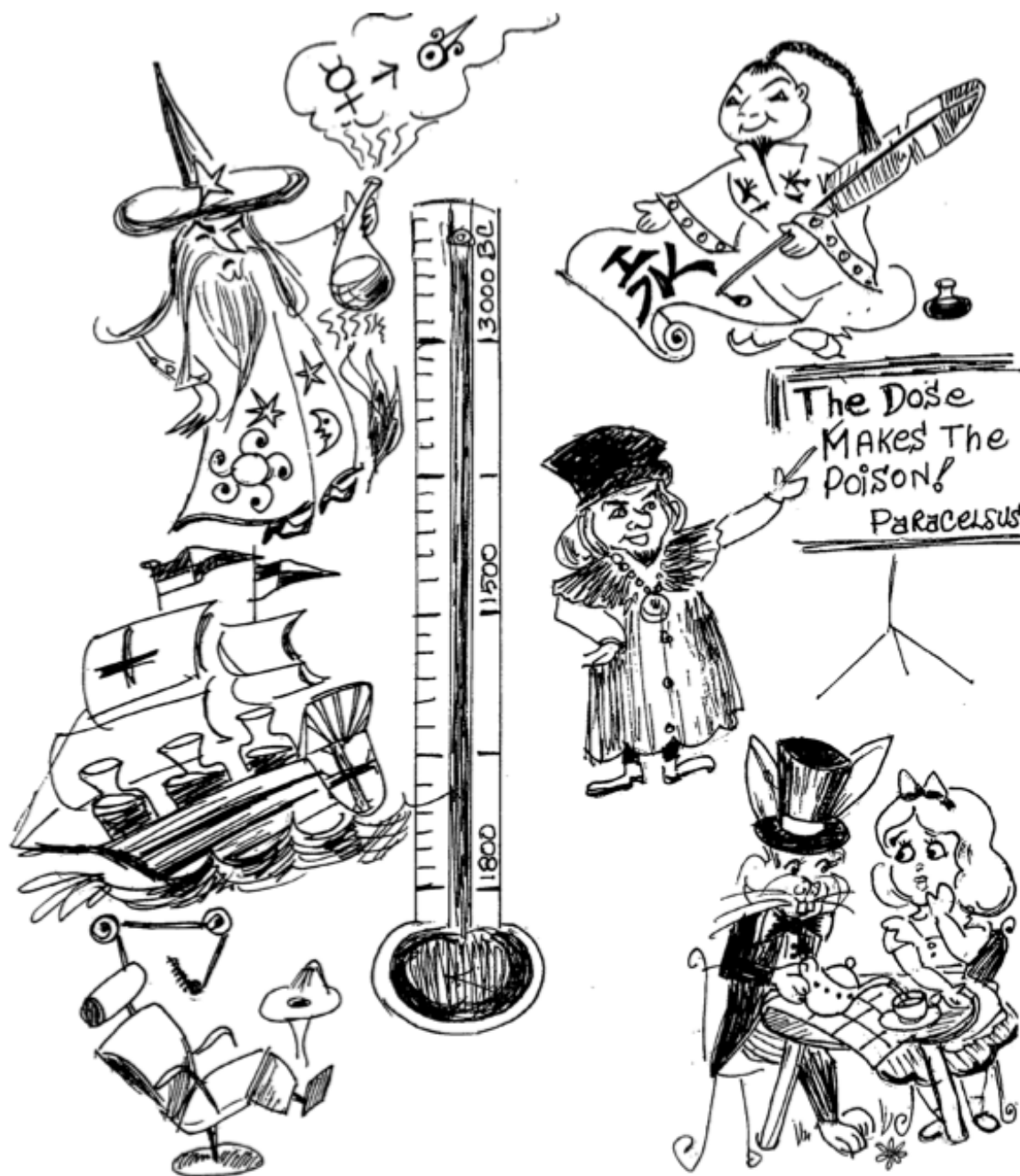
Hg konsentrasjonene i elvene ligger i området $3206,4 - 4,5 \text{ ng L}^{-1}$. Hg konsentrasjonene var høyest i nærheten av slagghaugene men falt raskt med avstanden fra disse. Hg konsentrasjonene i jordprøvene fra rismarker ligger i området $419,45 - 9,41 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Hg konsentrasjonene i jord fra maisåkere ligger i området $167,45 - 8,22 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Hg konsentrasjonene i sedimentene ligger i området $568,45 - 3,08 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$.

Resultater fra den sekvensielle ekstraksjonen viser at Hg i sedimentene består hovedsakelig av uløselige forbindelser (HgS og Hg bundet til silikater). Det indikerer transport av Hg fra slagghaugene skjer ved erosjon av HgS partikler.

1 Introduksjon

1.1 Kvikksølv

Kvikksølv (Hg) er et metall som hører til tungmetallene. Kvikksølv i ren form kalles enten elementær eller metallisk kvikksølv (Hg^0). Hg som på latin heter hydrargyrum (vannsølv), er det eneste metallet som er flytende ved romtemperatur. Pga de fysiske og kjemiske egenskapene har Hg vært et myteoppspunnet metall som har fasinert mennesker i tusener av år. Det finnes arkeologiske bevis på at Hg har vært anvendt av mennesker (Figur 1) de siste 3500 årene (Nriagu 1979). I oldtidens Kina og India trodde man at Hg hadde helbredende effekt og ble brukt i medisin. Fortsatt brukes sinober (HgS) i tradisjonell kinesisk medisin (Liu, Shi et al. 2008). Kinas keiser Qin Shi Huang Di døde sannsynlig av Hg forgiftninger da han brukte et kvikksølvholdig preparat som skulle gi han evig liv. Han ble i følge legendene gravlagt i et gravkammer som hadde elver med flytende kvikksølv. Den metalliske (elementær Hg) formen av Hg ble brukt som kosmetikk i det gamle Hellas og romerriket. I vesten ble Hg brukt som medisin mot blant annet syfilis, som vandrivende legemiddel og som konserveringsmiddel av vaksiner (Hylander and Meili 2002; Järup 2003). I 1500-tallet gikk kvikksølvforbruket ned men tok seg kraftig opp igjen da man begynte å benytte det i termometre og barometre. Kvikksølv brukes også i legeringen amalgam som benyttes som tannfyllinger. I Norge ble det fra og med 1.1.2008 (Miljøverndepartementet 2007) forbudt mot bruk av kvikksølvamalgam som tannfylling, men i mange land benyttes den enda.



Figur 1. En fremstilling av de viktigste tidligere bruksområdene til kvikksølv og tilhørende forbindelser. Noen av de første bruksområdene var i alkymi og som fargestoff. I middelalderen ble kvikksølv brukt til behandling av syfilis der overdoser var dødelig i seg selv. Spanjolene fraktet Hg med skip over til Sør-Amerika for å ekstrahere gull og sølv. Fra midten av 1800-tallet til midten av 1900-tallet ble pels behandlet med kvikksølvnitrat ved tillaging hatter, kvikksølvnitrat har en oransje farge og derfor ble metoden kalt "Carroting". Siden begynnelsen av 1900-tallet har Hg amalgamer blitt benyttet i tannfyllinger. Figuren er hentet fra (Clarkson and Magos 2006).

1.1.1 Kvikksølv - En global miljøutfordring

Tungmetallet Hg er en global miljøgift fordi metallet både er flyktig og har lang oppholdstid i atmosfæren (Clarkson, 2002; Krabbenhoft et al., 2005). Hg utslipp til atmosfæren kan derfor fraktes over store avstander og avsettes langt fra utslippskilden (Lindqvist and Rodhe 1985). De atmosfæriske kvikksølvdeposisjonene kan lett fordampe igjen og bli ytterligere transportert i atmosfæren. Fordamping av Hg er temperatur avhengig og er mindre tilbøyelig til å skje i kaldere regioner. Hg vil derfor ha en tendens til å hope seg opp i kaldere regioner der fordampingsraten er lavere og kondens fra atmosfæren skjer lettere. Denne gjentatte fordampings og avsetnings prosessen blir kalt Gresshoppeeffekten (Wania og Mackay, 1996). Gresshoppeeffekten er årsaken til de høye Hg konsentrasjonen som er observert i Arktis, der det ikke eksisterer lokale antropogene utslippskilder. Lindqvist (1991) knyttet forhøyde Kvikksølv nivåer i ferskvannsfisk i Sverige til langtransportert Hg.

Hg er potensielt en av de mest giftige tungmetallene og utgjør en trussel for både miljøet mennesker. Siden kvikksølv er et grunnstoff, kan den ikke brytes ned til mindre giftige forbindelser. Når kvikksølv først er frigjort til miljøet, enten fra naturlige kilder eller fra antropogen aktivitet, vil den forbli der. Sedimentering i havet er den eneste prosessen som fjerner Hg fra miljøet (Fitzgerald and Lamborg 2003). I organismer kan Hg forgiftninger føre til alvorlige skader på sentralnervesystemet og nyrene. Nervesystem under utvikling i fosterstadiet er spesielt følsom for Hg eksponeringer og kan påvirke kognitiv og motorisk utvikling i senere barneår (Grandjean, Weihe et al. 1997). Verdens matvareorganisasjons og verdens helseorganisasjons (FAO/WHO) ekspertkomité på tilsetningsstoffer i matvarer (JECFA), reduserte anbefalt kvikksølvinntaket igjennom matvarer fra 3,3 µg Hg/kg kroppsvekt for en voksen person til 1,6 µg Hg/kg kroppsvekt (FAO/WHO 2006). Bakgrunnen for denne reduksjonen var at de gamle anbefalte grenseverdien kunne ha en negativ effekt for fostre.

De aller giftigste kvikksølvforbindelsene tilhører gruppen organiske kvikksølv-forbindelser. Det er spesielt metylkvikksølv (MeHg , CH_3Hg^+) og dimetylkvikksølv ($((\text{CH}_3)_2\text{Hg})$) som utgjør den største helsefaren (Clarkson and Magos 2006). Minamata hendelsen i 1970 årene rette søkelyset mot toksisiteten av MeHg og bidro til forståelse av den negative effekten denne miljøgiften hadde på miljø, mennesker og samfunn. I Minamata i Japan ble tusenvis av mennesker forgiftet av MeHg som i mange år var blitt dumpet i Minamata-bukta fra Chisso fabrikk. MeHg som selskapet dumpet var et biprodukt av acetaldehyd-syntese fra deres kjemiske fabrikk i

Kumamoto. Fordi forbindelsen akkumuleres i organismer, førte det til høye nivåer av MeHg i fisk og skalldyr. Fisk og annet sjømat var en viktig næringskilde til befolkningen i området og førte til høyt inntak av MeHg gjennom maten. Befolkningen begynte å få en uvanlig sykdom der nervesystemet var degenerert. Noen av symptomene var numne lepper og lemmer, svekket syn, symptomer på svekket taleevne (dysartri) og svekket muskelkoordinasjon (ataksi). Senere ble det vanlig å omtale disse symptomene som Minamata sykdommen. I Irak var det flere hendelser mellom 1950-1970 der mennesker ble forgiftet av metyl- og etylkvikksølv som følge av at MeHg forbindelser ble brukt som fungicider. Hendelsen i 1972 var den som fikk størst katastrofale følger. Ved denne hendelsen ble ca 6500 innlagt på sykehus pga forgiftningssymptomer og det ble rapportert om 459 dødsfall (Bakir, Damluji et al. 1973). Menneskene ble forgiftet gjennom konsumering av såkorn behandlet med fungicider. Såkornet ble importert etter plantesesongen og derfor malt til mel og brukt til brødbaking.

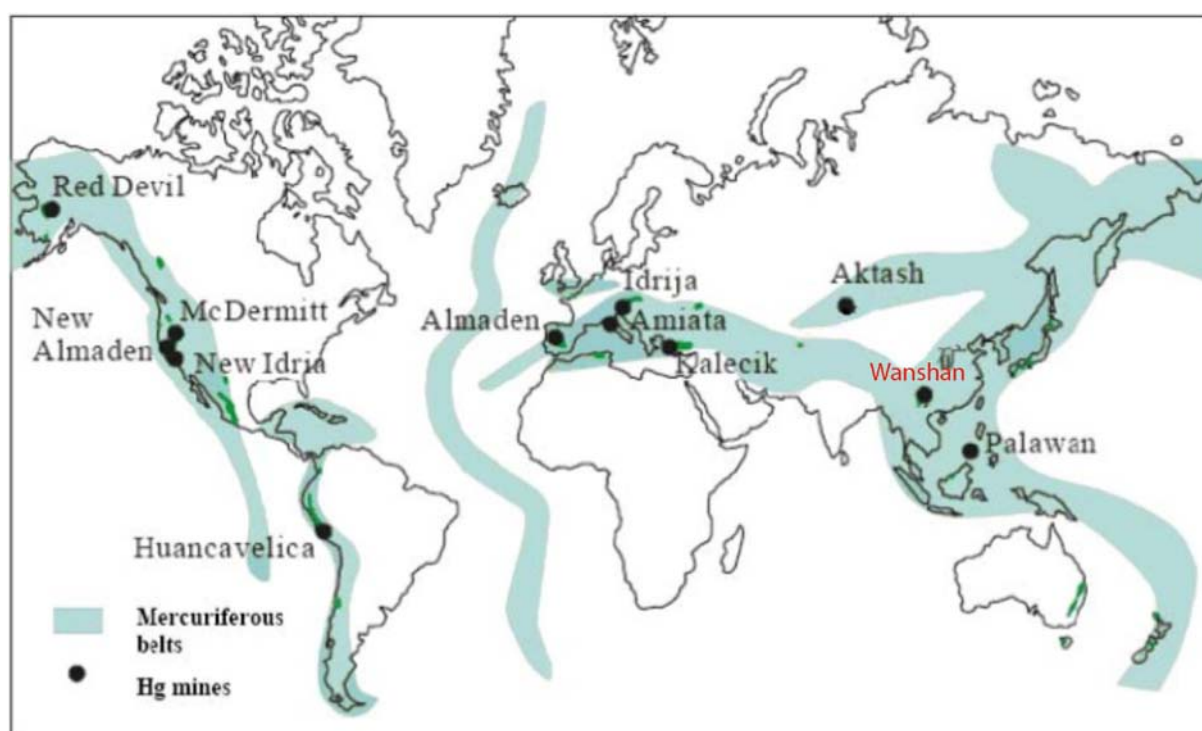
Kvikksølvutslipp til biosfæren deles inn i to hovedgrupper, de antropogene og naturlige kildene. De naturlige kildene inkluderer vulkaner og nedbrytning av Hg holdige mineraler. De viktigste antropogene kildene er forbrenning av fossilt brennstoff, industrielle prosesser inkludert utvinninga av gull, sementproduksjon og ikke-jernholdig metallproduksjon. To tre deler av det antropogene Hg utslipp på 2 190 tonn i år 2000 var fra forbrenning av fossilt brennstoff (Pacyna and Pacyna 2006). Resten kommer hovedsakelig fra industrielle prosesser der industri involvert i gullutvinning står for den største andelen av disse utslippene.

En stor andel av kvikksølvet som er tilstedet i atmosfæren kommer fra mange års utslipp i forbindelse med menneskelig aktivitet. Det er vanskelig å estimere det naturlige bidraget til den totale kvikksølvmengden i atmosfæren fordi det er vanskelig å skille mellom primære naturlige kilder og re-emisjon ved fordampning fra jord og vannoverflater fra historiske antropogene utslipp. Undersøkelser utført i senere tid har estimert at det antropogene bidraget har økt kvikksølvmengden globalt i atmosfæren med en faktor på 3 (Hylander and Meili 2003), mens den har økt med en faktor 2-10 i industriområder.

1.1.2 Kvikksølv produksjon

Kvikksølv vil kunne påvises i små mengder i så å si alt av geologiske materialer. I noen dype geologiske soner skjer det prosesser som mobiliserer og oppkonsentrerer kvikksølv gjennom oppvarming og diffusjon fra jordas mantel (UNEP 2002). Disse sonene som har oppkonsentrert

kvikksølv kalles kvikksølvbelter (mercuriferous belts) og derfor er den naturlige emisjonene fra disse regionene høyere (Lindqvist, Johansson et al. 1991). Kvikksølvbeltet som kalles "curcum-Pasific mercuriferous belt" går gjennom Kina og Guizhou provinsen. Det har gjort Kina og denne provinsen til en viktig kvikksølvprodusent. I disse sonene blir kvikksølv utvinnet fra mineralet sinober (HgS) der Almadén gruen i Spania, hvor det ble utvunnet Hg i mer en 2500 år (Goldwater 1972), er den største enkeltkilden til Hg gjennom tidene. Frem til år 2000 stod Kina for 5 % av den totale kvikksølvproduksjonene i verden. Almadén gruvene hadde til sammenligning produsert 33 % (Hylander and Meili 2002). Figur 2 viser en oversikt over kvikksølvbeltene og områder der det har vært utvunnet kvikksølv gjennom gruvedrift.

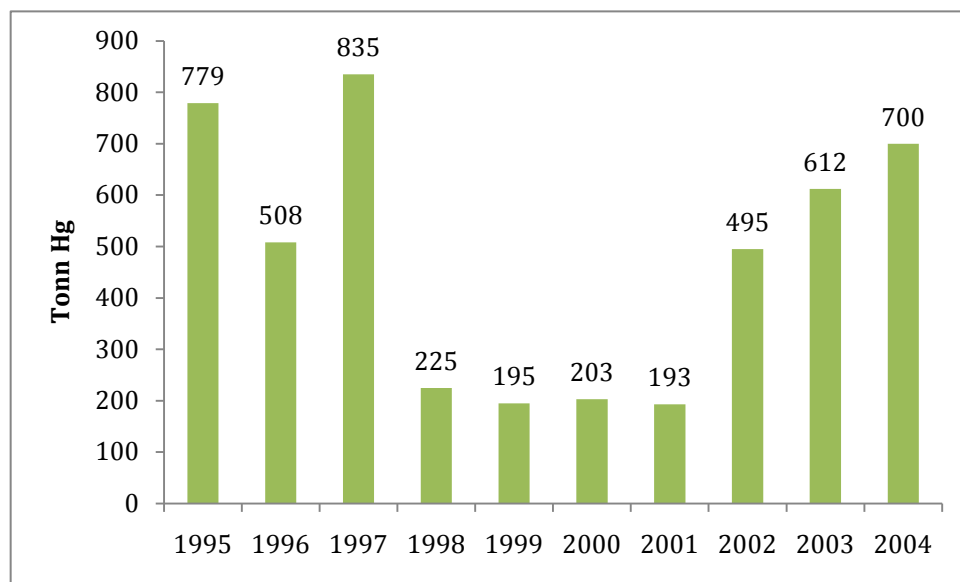


Figur 2. Den fargede delen viser oversikt over "mercuriferous" beltet. Prikkene viser lokaliseringen av kvikksølvgruver (Gustin, Lindberg et al. 1999).

Kvikksølvutslipp relatert til gruvedrift har vært betydelig gjennom tidene men har blitt redusert i den senere tid som følge av at flere kvikksølvgruver har blitt nedlagt. Hylander og Meili (2002) estimerte historiske kvikksølvutslipp som er akkumulert i naturen til å være 10 000 tonn, mens nåtidens årlige utslipp i forbindelse med gruvedrift ble estimert til å være kun 10-30 tonn. Dette estimatet tar kun hensyn til utslipp direkte til atmosfæren.

Figur 3 viser oversikt over kvikksølvproduksjon i Kina fra 1995-2004. Fra figuren ser man at produksjonen var lav fra 1998 - 2001, det var i dette tidsrommet gruen i Wanshan ble stengt.

Økonomiske og miljømessige faktorer var årsaken til at kvikksølvproduksjonen ble redusert i denne perioden (Feng and Qui 2008). Men kvikksølvvetterspørsel fra den kjemiske industrien og restriksjoner på kvikksølvimport til Kina gjorde at produksjonene ble trappet opp igjen og økt jevnt fra 2001 - 2004 (Li, Feng et al. 2009).

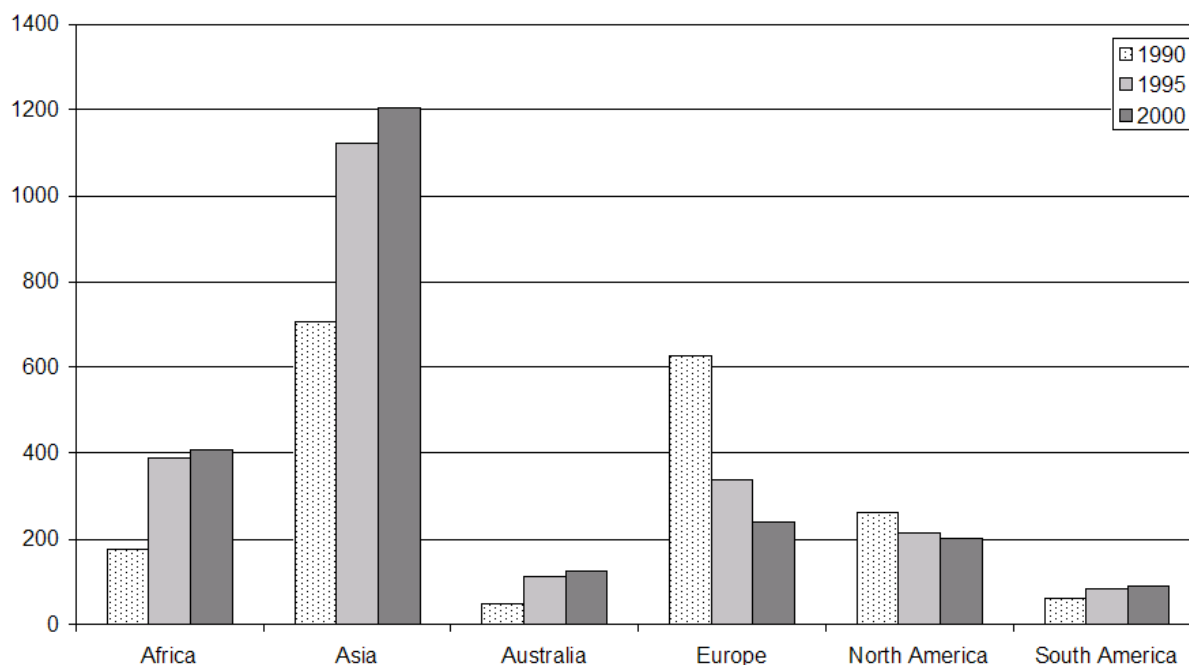


Figur 3. Kvikksølvproduksjon i Kina fra 1995-2004 (i tonn) (UNEP 2006). I perioden 1998-2001 ble produksjonen redusert. Men pga stor etterspørsel ble den økt igjen fra 2002.

1.1.3 Utslipstrender av Kvikksølv

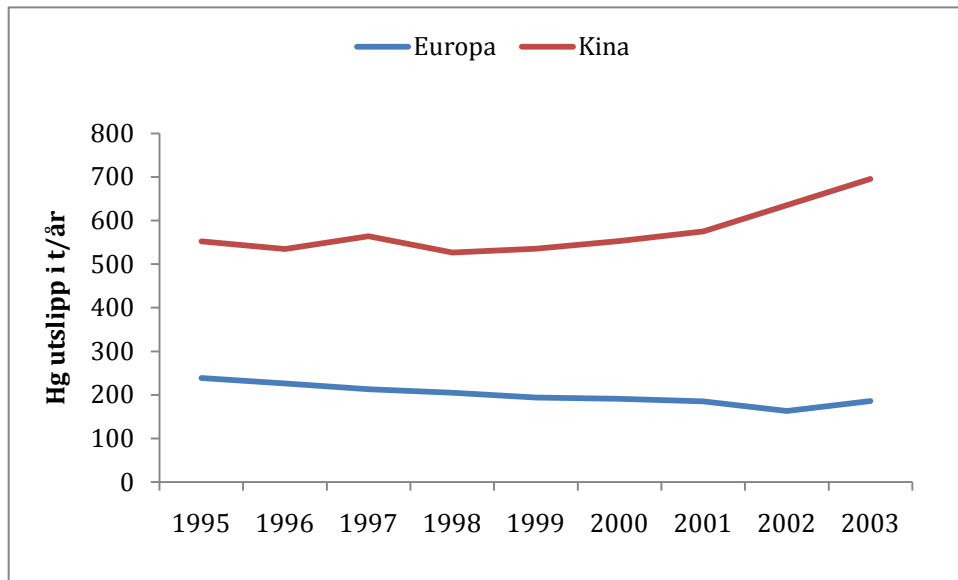
Selv om helsefaren relatert til kvikksølv har vært kjent i lang tid, økte det globale forbruket av kvikksølv og tungmetaller fra midten av 19. århundre og fram til slutten av 20. århundre. De siste tiårene har utslipp av Hg i industriland og noen utviklingsland blitt gradvis redusert (Järup 2003; Pacyna and Pacyna 2006) men samtidig har utklippene økt i enkelte utviklingsland, spesielt i de asiatiske landene. De asiatiske landene står for over halvparten av antropogene utslippene etterfulgt av Afrika og Europa. Kina er det enkeltlandet i verden som bidrar mest til antropogen Hg utslipp med 600 tonn Hg i år 2000 (Pacyna and Pacyna 2006) som tilsvarte 28% av det globale Hg utslippet.

Figur 4 viser endringer i global kvikksølvutslipp til atmosfæren fra 1990 - 2000. Fra figuren ser man at Europa og Nord-Amerika har redusert sine kvikksølvutslipp mens Asia, Sør-Amerika, Australia og Afrika har økt kvikksølvutslipp til atmosfæren. Reduksjonen i Europa og Nord-Amerika kan forklares med at det ble innført restriksjoner for kvikksølv i produkter og myndighetene i disse landene innførte krav til rensing av avgasser.



Figur 4. Endringer i global antropogen kvikksølvutslipp til atmosfæren fra 1990-2000 (i tonn) (Pacyna and Pacyna 2006).

Kinas økte utslipp kommer først og fremst fra økning i kullforbrenning og fra kjemisk industri. Samtidig har ikke Kina innført like effektive tiltak som det er blitt gjort i Europa og Nord-Amerika. Figur 5 viser en sammenligning mellom utslippsendringer i Kina og en gruppe europeiske land fra 1995 - 2003.



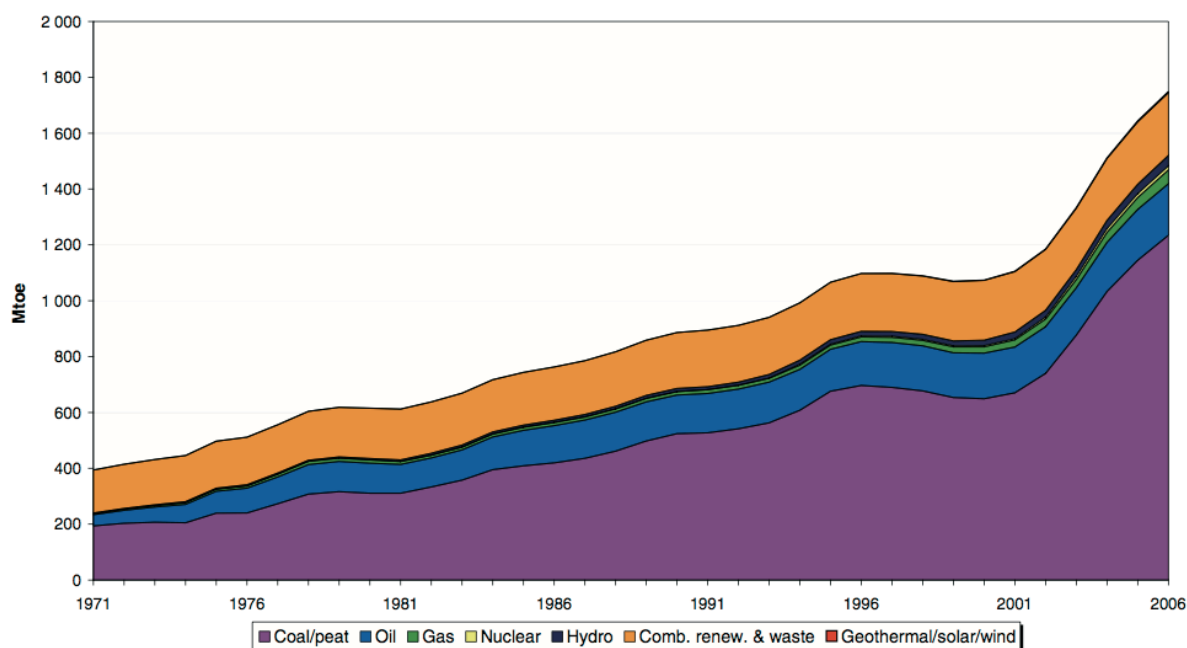
Figur 5. Utvikling i kvikksølvutslipp i noen europeiske land (msc-e 2010) sammenlignet med utslipp i Kina (Bloom, Preus et al. 2002; Järup 2003; Wu, Wang et al. 2006; msc-e 2010). Trenden er at utslipp i Europa reduseres mens den øker i Kina.

1.1.4 Utvikling i Kina

Kina har i løpet av de siste 20-30 årene gått fra å være et sentralt styrt og økonomisk lukket land, til å bli mer markedsorientert og en svært viktig økonomisk aktør i global sammenheng. Reformen som ble satt i gang i 1978, åpnet opp for utenlandske investeringer og handel med andre land. Tilgang til billig arbeidskraft gjorde at store internasjonale selskaper flyttet produksjon til Kina, noe som har ført til at landet er per dags dato verdens nest største økonomi etter USA (CIA 2008). De siste tiårene har landet opplevd en årlig økonomisk vekst på ca 9% med noen topp år der økningen var opptil 13%. I 1978 jobbet fire av fem kinesere innen jordbruk, i 1994 var det bare en av to som gjorde det (Hu and Khan 1997). En konsekvens av oppturen har vært økning av energietterspørsel og økning i utnyttelse av naturressurser.

Fra 1971 – 2006 har Kinas energiproduksjon økt med 4-5 ganger (OECD/IEA 2010), der den største økningen er fra kullforbrenning som tilsvarer 64% av den totale energiproduksjonen (Figur 6). I Guizhou blir 80 % av energien hentet fra kullforbrenning (Feng and Qui 2008). Den enorme utviklingen i energietterspørsel, og faktum at det meste dekkes gjennom kullforbrenning, øker ikke bare utslipp av klimagasser, men også utslipp av kvikksølv.

Estimeringer gjort av Streets et al. (2005) viser at 38 % av Kinas kvikksølvutslipp i 1999 kom fra kullforbrenning, 45 % kom fra produksjon av ikke-jernholdige metaller og 17 % kom fra diverse kilder. Det er flere parametere som påvirker kvikksølvemisjon fra kullforbrenning. De viktigste er kvikksølvurenheter i kullet og effektive metoder for fjerning av kvikksølv fra eksosen. Kull inneholder 0,01-21,5 mg Kg⁻¹ Hg og råolje inneholder 0,01-0,5 mg Kg⁻¹ Hg (Pacyna and Pacyna 2006). Kull i Kina inneholdt i 1999 gjennomsnittlig 0,19 mg Kg⁻¹ kvikksølv, mens kull fra Guizhou inneholdt 0,52 mg Kg⁻¹ (Streets, Hao et al. 2005).



Figur 6. Energiproduksjon i Kina fra 1971 – 2006 i million tonn olje (Mtoe) ekvivalenter. Fra figuren ser man at Kina har dekket mesteparten av det økte energibehovet gjennom kullkraftverk (OECD/IEA 2010).

1.2 SINOMER prosjektet

Det Sino-norske samarbeidsprosjektet SINOMER, som er et bistandsprosjekt, skal bidra til at kunnskapen til forvaltningen på Hg problemet økes slik at det kan tas kunnskapsbaserte beslutninger på tiltak for å redusere utslipp i Kina. I forbindelse med SINOMER er et pilot prosjekt i Guizhou-provinsen etablert for å løse problemer knyttet til kvikksølv forurensning i Guizhou-provinsen sørvest i Kina, der Hg forurensning er spesielt alvorlig. Undersøkelsen vil resultere i forslag til konkrete tiltak for den nasjonale og provinsielle miljømyndigheten basert på en vurdering av Hg forurensningssituasjonen i provinsen. Prosjektet vurderer miljømessige, helsemessige og samfunnsøkonomiske virkninger av Hg forurensning i Guizhou. Prosjektet har også som mål å analysere kostnadseffektive tiltak for å bedre situasjonen, både for lokalbefolkningene og kvikksølv sett i et globalt perspektiv.

1.3 Hensikten med prosjektet

Som beskrevet i avsnitt 1.2 er denne oppgaven en del av et større samarbeidsprosjekt som arbeider for å kartlegge og redusere kvikksølvforurensninger i Guizhou provinsen i Kina. Denne masteroppgaven tar for seg Wanshan, som er et avsidesliggende området der det har pågått kvikksølvutvinning siden Qin Dynastiet 221 f.kr (Qui, Feng et al. 2005). Disse gruvene er nå stengt av myndighetene men virksomheten har etterlatt seg mange store hauger med gruvemateriale og slagg fra smelteovnene. Dette avfallsmateriale er eksponert for forvitring av vær og vind og lekker Hg ut i miljøet i området. Samtidig foregår det noe ulovlig gruvedrift i de stengte gruvene. Lokalbefolkningen har brutt opp forseglingene og utvinner kvikksølv gjennom småskala gruvedrift og smelteovner.

Det var forventet å finne høye konsentrasjon av kvikksølv i områdene rundt slagghaugene. Spesielt i vann, jord og sedimenter nedstrøms for slagghaugene og småskala-smelteovnene. Hypotesen var at kvikksølv blir transportert fra slaghauger til vann først og fremst via partikulær forvitring. Derfor var det forventet at hoveddelen kvikksølvkonsentrasjoner i vann er høyest nær utslippskilden, og at av kvikksølvet i vannet var partikkelbundet. Det at hoveddelen er partikkelbundet vil føre til at partikkelen sedimenterer relativt raskt nedstrøms. Derfor var det også forventet at kvikksølvkonsentrasjonen avtok innen kort avstand fra kilden og at

sedimentene inneholdt høy konsentrasjon av kvikksølv. Elvevannet nedstrøm slagghaugene ble brukt til å vanne rismarkene under tørre perioder av året.

Hovedhensiktene med oppgaven har vært å kartlegge kvikksølvnivåene i miljøet rundt utslippskildene og i rismarkene og samtidig kartlegge mobiliteten til kvikksølvet. Vann og jordkjemien ble undersøkt for å kunne beskrive de kjemiske prosessene i naturen som involverer kvikksølv. En sekvensiell ekstraksjon av Hg i noen av jord- og sedimentprøver ble utført for å undersøke hvordan Hg blir mobilisert og transporteres fra kilden til omgivelsene. Å etablere fraksjoneringsmetoder egnet for fraksjonering av kvikksølv i jord og sedimentprøver og å komme fram til en egnet metoder for analyse av de ulike fraksjonene har vært en viktig del av oppgaven.

2 Teori

2.1 Jord – sammensetning og egenskaper

Jord er et komplekst materiale som er sammensatt av mineraler, organiske materialer (OM), gasser og væsker. Mineralene som finnes i jord er vanligvis forvittringsprodukter (kjemisk nedbryting) fra berggrunnen og sekundærmineraler. Sekundærmineralene kan være fyllosilikater eller leiremineraler, oksider av jern (Fe), Aluminium (Al) og mangan (Mn) og karbonater. Organisk materiale omfatter levende organismer, detritus og humus. Disse materialene danner aggregater av forskjellig størrelse og skaper porer som fylles enten av luft eller vann. Jord har den egenskapen at den kan absorbere ioner. Denne egenskapen er midlertidig sterkt påvirket av pH og redoks forholdene til jorda (Alloway 1995a). Jord dekker overflaten av kloden som ikke er dekket av vann, is og stein og er habitat for planter, dyr og mikroorganismer. Disse plantene og organismene påvirker jordas egenskaper ved å ekstrahere vann, ta opp næring og utskille CO₂ og organiske forbindelser.

2.1.1 Mineraljord

Jord som inneholder mindre enn 20 % (masse) OM kalles mineraljord (FAO 2001), det er denne typen jord som er den vanligste. Bergartene i Wanshan området er hovedsakelig sedimentære bergarter som kalkstein og dolomitt. Disse bergartene består av betydelige mengder karbonat som forvitrer lett og bufrer pH rundt 7 -8 i jord og vann (Appelo and Postma 2005). Med unntak fra en bekk, er pH verdiene i prøvetakingsområdet nøytrale eller svakt basiske (Vedlegg E-1).

2.1.2 Organisk materiale i jord

Nesten alt jord inneholder OM, men mengde og type varierer betydelig. Kolloidal OM blir inndelt i ikke-humus og humus forbindelser og har en viktig påvirkning på de kjemiske egenskapene til jord. Humusforbindelse har et stort omfang av pH avhengige funksjonelle

grupper som inkludere blant annet karboksyl, fenolhydroksyl grupper, karbonyl, og estere. Humusforbindelser vil ha innflytelse på transport av Hg og andre tungmetaller fordi tungmetaller bindes til humusforbindelsene gjennom kationbytter- og adsorpsjonsprosesser (Fergusson 1990). OM innhold i jord bestemmes enten ved glødetap eller ved oksidering av karbon og oppgis som andel av massen. Jord med høyt innhold av karbonater må først syrebehandles for å fjerne uorgansk karbon.

2.1.3 Partikkelstørrelse og leiremineraller

Jord består av forskjellige partikler som har varierende kjemisk sammensetning og størrelse. En jordprøve kan deles inn i ulike fraksjoner basert på partikkelstørrelse. Det eksisterer flere klassifiseringssystemer. ISO 14688 og International Society of Soil Science (ISSS) er to slike klassifiseringssystemer. Tabell 1 viser klassifiseringssystemet til ISSS og ISO 14699.

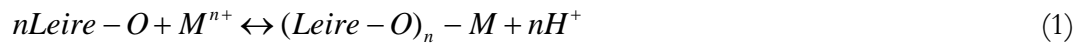
Tabell 1. Inndeling av jord etter partikkelstørrelse etter ISSS klassifiseringen og ISO 14688.

Standard	Leire	Silt	Sand - fin	Sand - grov	Grus
ISSS	< 2µm	2 - 20 µm	20 - 200 µm	200 µm - 2 mm	> 2 mm
ISO 14688	< 2µm	2 - 63 µm	0,063 - 2 mm		> 2 mm

Begge klassifiseringene definerer jord som partikler under 2 mm, derfor er ikke grus definerer som jord. Kolloider er definert som partikler mindre enn 10 µm, leire og finkornet silt hører derfor til under denne kategorien.

Leiremineraller er produkter av forvitring og har stor effekt på fysiske og kjemiske egenskapene til jord. Leiremineraller er satt sammen av todimensjonale tetraederlag som består av SiO_4 der tre av oksygenatomene er bundet sammen. Tetraederlagene kan deretter koblet sammen av oksygen i oktaeder lag av AlO_6 . Disse to lagene danner det som kalles leiremineralstrukturen. Det er tre hovedtyper leire, 1:1, 2:1 og 2:2 av basert på forholdet mellom lagene $\text{AlO}_6:\text{SiO}_4$ (vanLoon and Dufy 2005). Leiremineraller som eroderes og vaskes ut av jordsmonnet er viktige med tanke på transport og mobilitet av tungmetaller fordi de har stor overflateareal som er negativt ladd, og har derfor stort potensial for å binde til seg metaller. Leiremineraller representerer en betydelig del av jordens ionebytter og adsorpsjonskapasitet ved at den adsorberer metaller til ytre skall av

hydroksylgruppen (ligning 1) (Fergusson 1990; vanLoon and Dufy 2005). Leirmineralene er derfor en viktige faktorer mhp. Hg mobilitet.



Leire er konstant negativt ladd pga isomorf substitusjon og har i tillegg en pH avhengig ladning ved at hydroksidgruppene på overflaten protoniseres eller deprotoniseres. Metaller vil kunne absorberes til de negativt setene (ligning 2) (Fergusson 1990).



2.2 Adsorpsjon av metaller i jord

Adsorpsjon av metallioner fra væskefasen til faststoff er den viktigste kjemiske prosessen som påvirker mobilitet og biotilgjengelighet til metallene. Det er mange ulike mekanismer som kan være involvert i adsorpsjon av metaller i jord. De viktigste mekanismene er kationbytter, spesifikk adsorpsjon, utfellinger og organisk kompleksbinding.

2.3 Kvikksølv

Kvikksølv er det eneste metallet som er flytende ved standard temperatur og trykk (STP). Dette henger sammen med at den elementære formen av Hg har et høyt partielltrykk noe som betyr at metallet er flyktig. Partielltrykket er 0,002 mmHg ved 25 °C og dobles for hver 10 °C (Langford and Ferner 1999). Hg er også unik når det gjelder høye overflatespenningen, høy ledningsevne og konstant volumøkning over hele temperaturområdet til væskefasen. Metallet har en tetthet på 13,5 g cm⁻³ og går under gruppen tungmetaller (Schroeder and Munthe 1998). Hg har syv stabile isotoper og fire ustabile isotoper som er radioaktive.

Kvikksølv forekommer i tre oksidasjonstilstander, elementær (Hg(0)), enverdig (Hg⁺) og toverdig (Hg²⁺). Hg i første oksidasjonstilstand, dvs. når den har mistet et av elektronene sine er mest vanlig å finne som Kalomel (Hg₂Cl₂). Toverdig Hg er den formen som ligger til grunn for nesten alle uorganiske og organiske Hg forbindelsene .

Elementær Hg damp er et globalt miljøproblem fordi den er persistent i atmosfæren og kan derfor transporteres over store avstander. Som tidligere nevnt vil nedfall av atmosfærisk Hg kunne fordampe igjen og fraktes videre i atmosfæren. Siden partielltrykket er temperaturavhengig vil fordampingsrate være lavere i kaldere strøk. Dette fører til oppkonsentrering av Hg i polare områder.

Hg damp er en monoatomisk uladet gass som fordamer fra overflaten til metallisk Hg eller ved reduksjon av toverdi Hg.

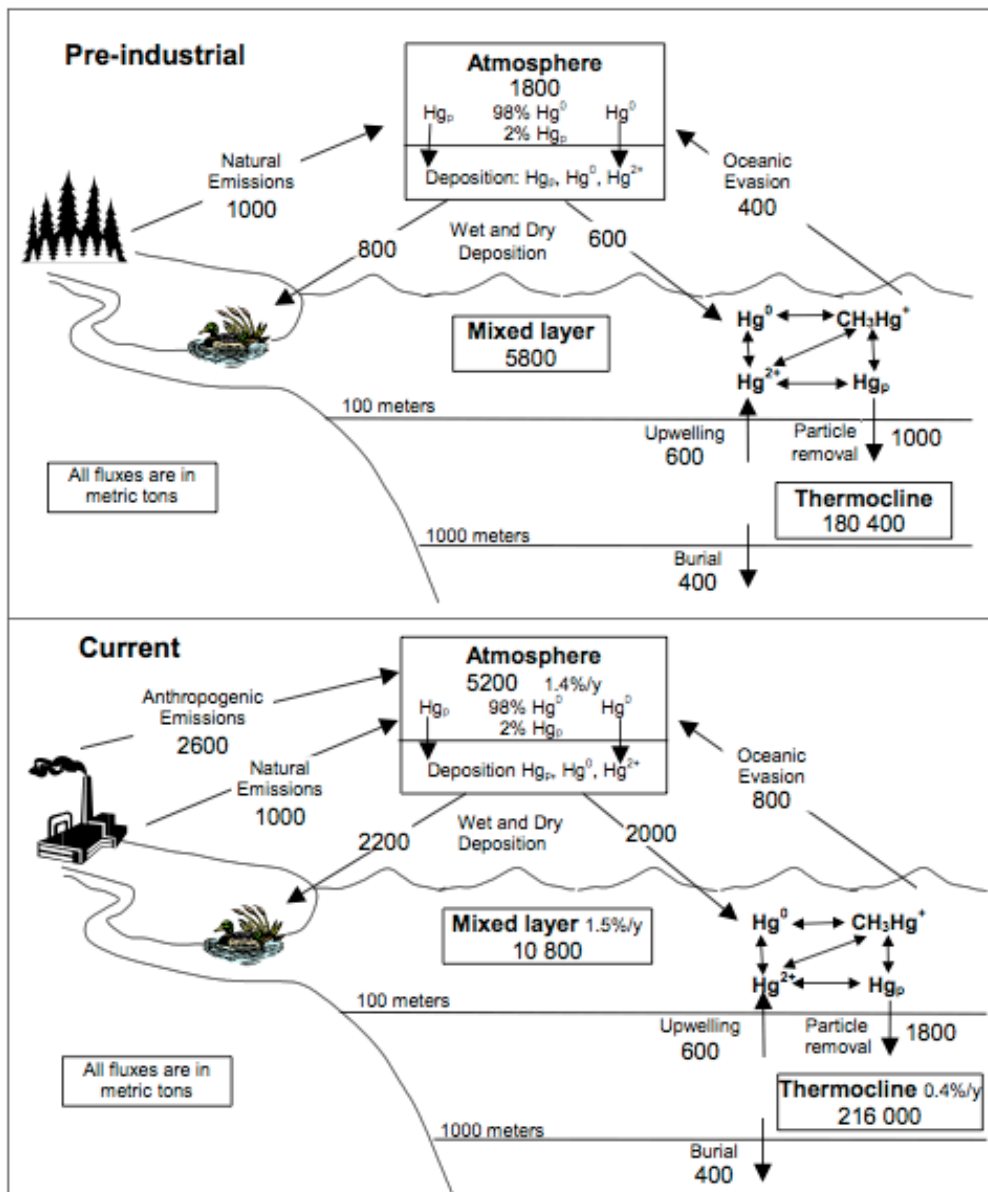
2.3.1 Opprinnelse i naturen

Kvikksølv er et grunnstoff som finnes naturlig på jorda. Gjennom vulkanutbrudd, skogbranner, nedbryting av mineraler og fordamping fra jord og vann, blir Hg sluppet ut i miljøet. Høy temperatur i mantel i jorden gjør Hg mobilt og forårsaker diffusjon til overflaten. Det naturlige bidraget av Hg er estimert til å være 1/3 av det totale Hg-utslippet (Langford and Ferner 1999). Dette er midlertidig et tall det er stor uenighet om. Noe av det som regnes som naturlig utslipp kan være fordamping av historiske forurensinger fra før industrialiseringen. Det er derfor problematisk å komme frem til et nøyaktig estimat (UNEP 2002).

2.3.2 Antropogen Hg-utslipp

Kvikksølv finnes naturlig i kull og andre fossile brennstoffer og i bergarter. Forbrenning av fossilt brennstoff vil derfor resultere i Hg utslipp til atmosfæren. Kullforbrenning er den største enkeltkilden til Hg utslipp til naturen (Pacyna and Pacyna 2006). Andre viktige antropogene kilder inkluderer gullutvinning der Hg brukes for å ekstrahere ut gull gjennom amalgering, ikke jernholdig metallproduksjon, kloro-alkali industri, sement produksjon, kremering (pga amalgamfyllinger), og avfallsforbrenning (Pacyna and Pacyna 2006). Hg i atmosfæren har økt med en faktor på 3 på grunn av bidrag fra de antropogene kildene (Lamborg, Fitzgerald et al. 2002). Av det totale Hg utslippet, utgjør Hg^0_{g} 53 %, $\text{Hg}^{2+}_{\text{g}}$ utgjør 23 % og partikkelbundet Hg utgjør 10 % (Pacyna and Pacyna 2006).

Figur 7 viser Hg flukser i miljøet før og etter industriell tid. Fra figuren ser man at Hg i atmosfæren har økt fra 1800 tonn til 5200 tonn.



Figur 7. Hg flukser før og etter industriell tid. Antropogene bidraget tilsvarer 2600 tonn. Hg i atmosfæren har økt med en faktor på 3 (Fitzgerald and Lamborg 2003). Verdiene er gitt i tonn.

2.3.3 Giftigheten til Hg

Toksisiteten og mobilitet av Hg er avhengig av oksidasjonstilstanden og om Hg er i uorganisk eller organisk form. Giftige Hg forbindelser forekommer i alle de tre oksidasjonstilstanden. Det er forbindelser av toverdige Hg som er de mest giftige, og da spesielt de organiske Hg forbindelsene (Clarkson and Magos 2006).

Elementær Hg og Hg-damp

Oralt opptak av Hg(0) vil sjelden føre til akutte toksiske effekter da mindre enn 0,01 % av metallisk Hg vil bli tatt opp i kroppen gjennom fordøyelsessystemet (Hursh, Clarkson et al. 1989). LD10 (Dødelig dose) for oralt inntak av Hg(0) er rapportert til å være 1429 mg g⁻¹ kroppsvekt. Det tilsvarer 100 g for en person som veier 70 kg. Opptak gjennom huden er i likhet med oralt opptak også svært lavt og er anslått til å være ca 2 % av opptaket gjennom lungene.

Hg damp er monoatomisk uladet gass som blir lett absorbert i lungene og fraktet til alle organer i kroppen. Fordi Hg damp er uladet vil den kunne passere blod-hjernebarrieren og der den kan skade sentralnervesystemet (Langford and Ferner 1999). De akutte toksikologiske effektene vil være knyttet til respirasjonsforstyrrelser mens de kroniske effekter er knyttet til psykiske forstyrrelser pga skader i sentralnervesystemet (Clarkson and Magos 2006).

Metylkvikksølv

MeHg er den mest toksiske Hg-forbindelsen. MeHg kan i kroppen være både lipofil og hydrofil, og er dermed svært mobil. MeHg har i likhet med Hg(0) den egenskapene at den kan passere blod-hjernebarrieren og dermed skade sentralnervesystemet (Clarkson and Magos 2006). Hg blir metylert og demetylert gjennom biotiske og abiotiske prosesser, men det er hovedsakelig de biotiske prosessene der uorganisk Hg omdannes til MeHg av mikroorganismer som er dominerende. Den viktigste metyleringsprosessen foregår i anaerobt miljø av sulfatreduserende bakterier (SRB) (Mason and Benoit 2003). Mennesker blir hovedsakelig eksponert for MeHg gjennom inntak av fisk og marine pattedyr. MeHg er bioakkumulerende og i marine organismer som befinner seg høyt oppe i næringskjeden, kan konsentrasjonen i vev være opp til 100 000 ganger høyere enn konsentrasjon i vannet (WHO 1990).

2.4 Mobilitet av Hg fra gruvedrift

Hg utvinnes fra sinober ved å varme malmet opp til 500 – 600 °C. Svovlet vil da reagere med oksygen og Hg frigjøres i redoksreaksjonen (Navarro 2008). Se ligning 3.



Hg dampen sammen med andre avgasser ledes til en kondensator som avkjøles med vann. Hg har et kokepunkt på ca 357 °C og vil være det første metallet som kondenserer. På denne måten får man et relativt rent produkt. Urenheter fjernes ved filtrering. Hg produseres også som et biprodukt ved produksjon av andre metaller der malmen består av svovelforbindelser (kalkofil) og som derfor ofte inneholder mindre mengder Hg (UNEP 2006).

Hg årene i Wanshan er primært funnet i bergarter av dolomitt og kalkstein fra midten av kambrium perioden. Bergarter som ikke inneholder Hg er hovedsakelig kvarts, kalsitt, dolomitt og barytt (Qui, Feng et al. 2005).

Avfallsproduktene fra smelteverkene består hovedsakelig av brent kalk (CaO), og fra gruvedriften finner vi puk og litt malm som inneholder rester av Hg. I Wanshan er avfallsproduktene samlet i hauger der en er tildekket, mens resten er eksponert for omgivelsene, se avsnitt 3.1. Den kjemiske formen på den resterende Hg vil sammen med andre faktorer bestemme mobiliteten til metallet (Navarro 2008).

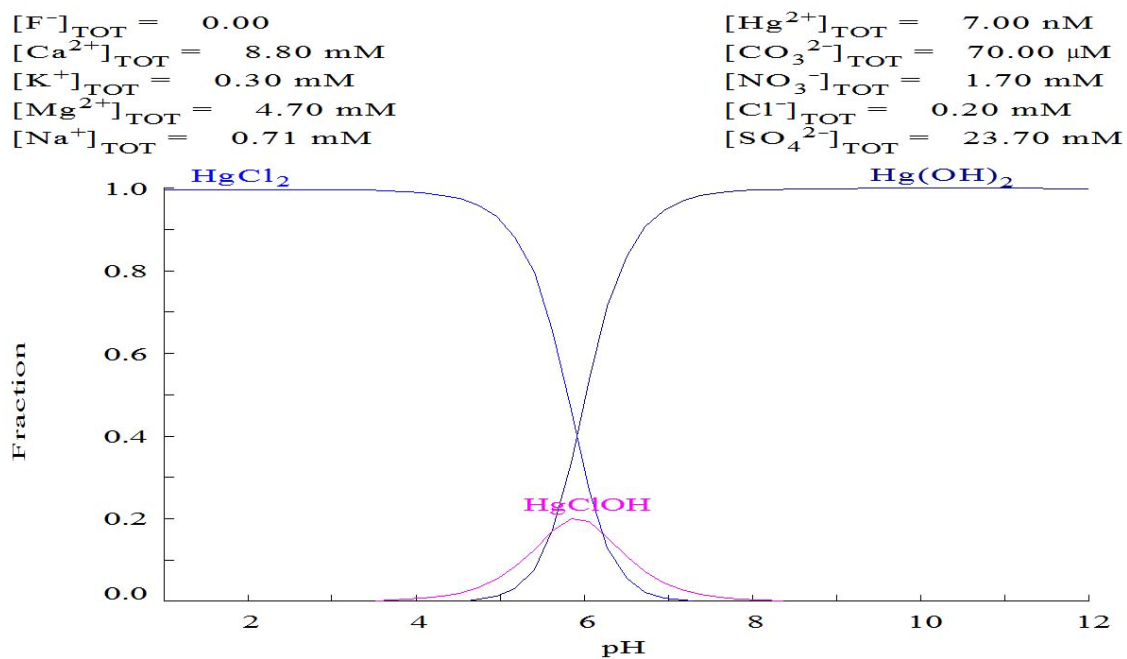
2.4.1 Utslipp til atmosfæren

Ved utvinning av Hg, er selve brenningsprosessen en viktig utslippskilde ved at fordampet Hg unnslipper kondenseringsprosessen (Navarro 2008). Selv om Hg i atmosfæren kan transporteres over lange avstander vil det meste av Hg som slippes ut til atmosfæren under utvinningen oksideres til vannløselige forbindelser og avsettes som nedfall i nærheten av utslippskilden (Gochfeld 2003). Men nedfallet kan fordames igjen og transporteres videre i atmosfæren. Spesielt ved primitive smeltere, slik det finnes mange av i Wanshan, vil dette være et problem. Resterende Hg i avfallsprodukter vil gjennom fordamping utgjøre en utslippskilde til atmosfæren.

2.4.2 Transport av Hg

Nedbør og vann vil bidra til at Hg vaskes ut og transporteres fra slagg- og gruvehaugene til de nærliggende omgivelsene. Dette skjer ved at vann som renner gjennom haugene vil føre med seg Hg som enten er frigjort ved kjemisk og fysisk forvitring eller ved at Hg holdige partikler

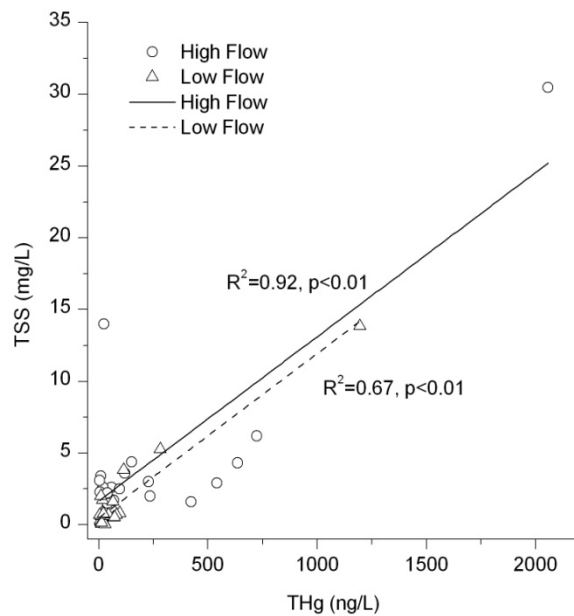
eroderes ut. kjemisk forvitring av lettløselige Hg-forbindelser som er et produkt av ufullstendig sinober forbrenning (Qui, Feng et al. 2005). Sinober har veldig lav løselighet i vann og resistent mot de vanlige oksidasjonsprosesser og kjemisk forvitring (Steinnes 1995). Derfor foregår frigjøring av Hg fra sinober hovedsakelig som erosjon av partikulære materialer. Når HgS er i vannfasen, er det oppløsning av partikler, kompleksreaksjoner, redoksreaksjoner, utfellinger og adsorpsjon som er de viktigste prosessen som bestemmer mobilitet av Hg (Navarro 2008). Likevektsberegninger kan være til hjelp for å forstå rollen til de overnevnte prosesser ved gitte betingelser. Figur 8 viser distribusjon av Hg spesier ved gitte betingelser, figuren er laget i Medusa.



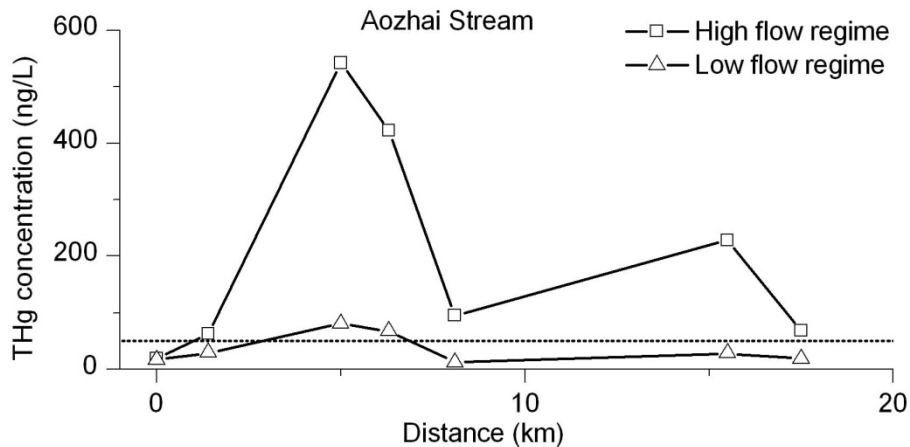
Figur 8. Distribusjon av Hg spesier ved gitte betingelser. Figuren er basert på likevektsberegninger utført i programvaren Medusa.

Studier av sigevann fra brent kalk viser at Hg bundet til kolloider er en viktig transportmekanisme som transporterer Hg fra slagghaug til omgivelsen. Disse partiklene vil raskt sedimentere. Det vil føre til at Hg mengden i vannet vil være høy rett nedstrøms for kilden, men den vil falle raskt med økt avstand fra kilden. Studer gjort i Nevada, USA, (Gray, Crock et al. 2002) viser at

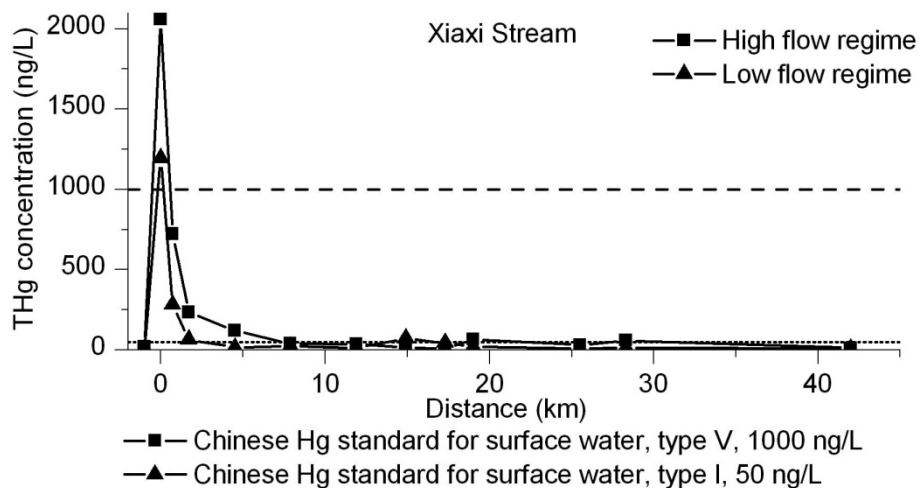
mengden Hg i vann prøver tatt i nærheten av gruvene var forbundet med innholdet av suspenderte partikler. Studier i Wanshan har gitt liknende resultater, der det ble funnet korrelasjon mellom Hg konsentrasjonen og konsentrasjonen av suspendert materiale (Figur 9) (Lin, Larssen et al. ; Qui, Feng et al. 2005). Studier i Wanshan (Lin, Larssen et al.) har også vist at økt partikkeltransport under perioder med høy vannføring fører til at det vil være økt transport av Hg i perioder med mye nedbør og høy vannføring (Figur 10 og 11).



Figur 9. Korrelasjon mellom suspendert materiale (TSS) og total Hg (THg), både ved lav og høy vannføring (Lin, Larssen et al.)



Figur 10. Total Hg konsentrasjoner (THg) målt ved både høy og lav vannføring i Aozhai elven i Wanshan. Studiet viser at det Hg konsentrasjoner i nærheten av slagghaugen er betydelig høyere ved høy vannføring. Men konsentrasjonen faller raskt med økt avstand fra kilden, noe som kan tyde på at Hg er partikkelbundet (Lin, Larssen et al.).



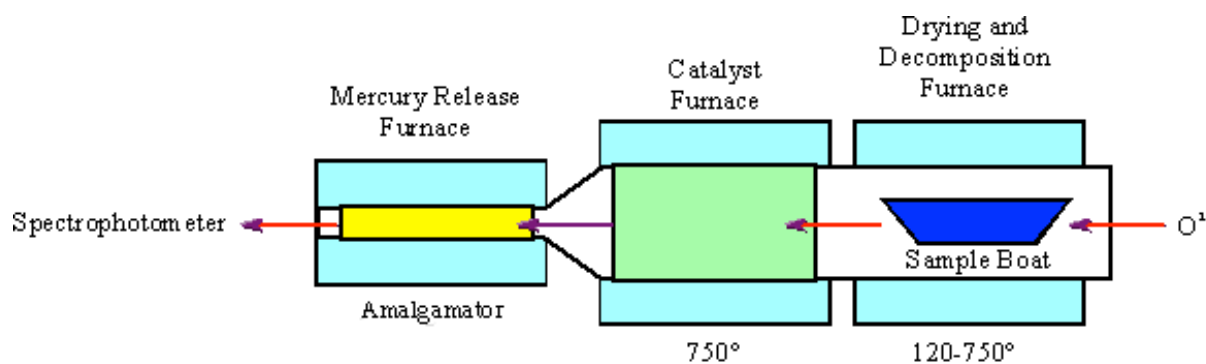
Figur 11. Enda et forsøk der THg er målt ved både høy og lav vannføring. Målingene er gjort i Xiaxi elven i Wanshan (Lin, Larssen et al.).

2.5 Prinsippet for den analytiske metoden

2.5.1 DMA-80 Direct Mercury Analyser

DMA-80 er et instrument som måler kvikksølvinnholdet i både faste stoffer og væsker. Prøve opparbeiding er nødvendig da dekomponeringen skjer i selve instrumentet. Deteksjonsmetoden

for instrumentet er atomabsorpsjonspektrometri (Milestone 2003). Prøven blir først dekomponert termisk og kjemisk i forkant av analysen; I første trinn blir prøven tørket og dekomponert termisk under kontrollert oppvarming ved tilstedeværelse av oksygen. Dekomponeringstemperaturen (120 – 750°C) velges avhengig av prøvemateriale som skal analyseres. Deretter sendes den dekomponerte prøven som befinner seg i gassfase ved hjelp av en oksygenstrøm (O_2) til en katalysatorkolonne der prøven dekomponeres kjemisk ved 750 °C. Kvikksølv blir så sendt til en amalgamator der den fanges opp av i en gullfelle. Amalgamatoren blir deretter rensed for å fjerne andre dekomponeringsprodukter før den varmes opp og kvikksølv frigjøres fra gullfellen. Kvikksølv dampen føres til detektoren der absorbansen av gassen måles ved 253,7 nm (US-EPA 2005). Absorbansen er gitt som funksjon av kvikksølvkonsentrasjonen som utregnes av den medfølgende programvaren. En skjematisk beskrivelse av prosedyren er gitt i figur 12.

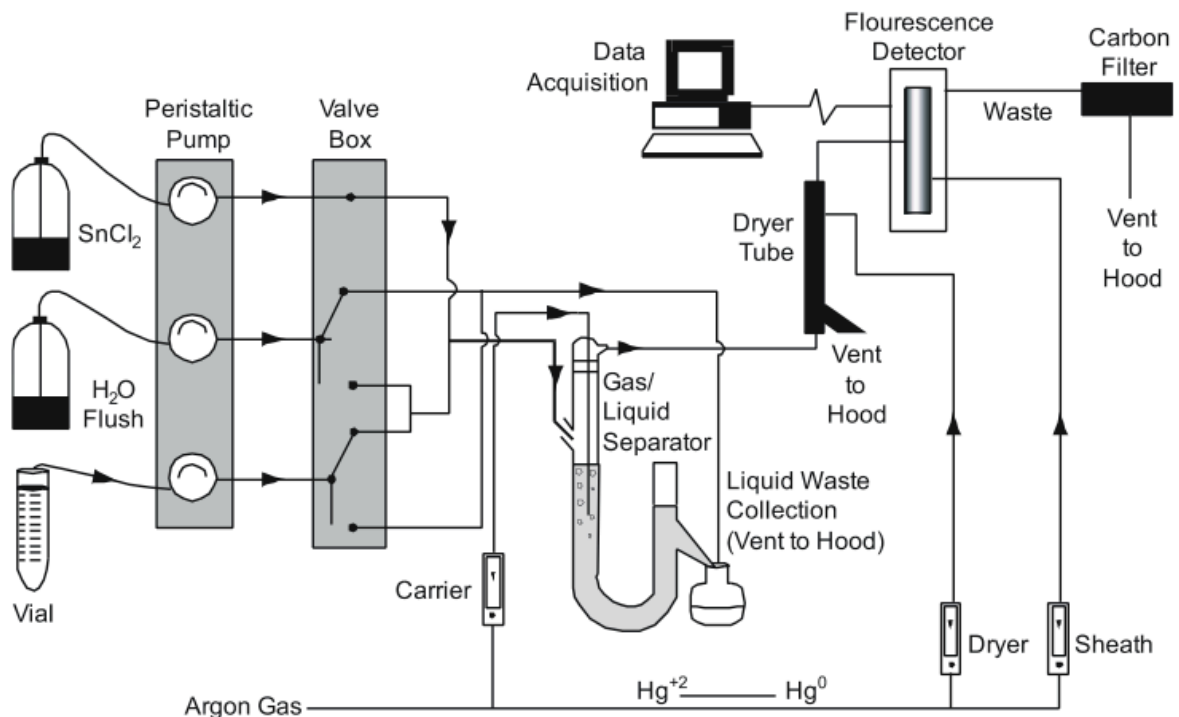


Figur 12. Skjematisk beskrivelse av prinsippet til DMA-80 (Milestone 2003). Instrumenteringen deles inn i fire trinn, tørking og termisk dekomponering, kjemisk dekomponering, oppsamling av kvikksølv i en amalgamator og til slutt optisk deteksjon.

2.5.2 PSA 10.035 Millennium Merlin 1631 Hg Analyser

PSA 10.035 Millennium Merlin 1631 Hg Analyser (Millennium Merlin Hg Analyser) er basert på kalddamp atomfluorescensspektrofotometri (CV-AFS). Denne metoden som kombinerer atomfluorescens og kalddamp i kombinasjon med gullfelle har en deteksjonsgrense i ppt (deler per trillion) området. Dette instrumentet måler kun på væskeprøver, derfor må faste stoffer dekomponeres i forkant av analysen. Dette gjøres ved at kvikksølv i prøven oksideres til Hg^{2+} før analysen ved å tilsette kaliumbromid/kaliumbromat. Overskudd av brom fjernes ved å tilsette hydroxylamin hydroklorid ($NH_2OH \cdot HCl$). I instrumentet, reduseres Hg^{2+} til det mer flyktige Hg^0 ved at prøven tilsettes sinkklorid ($SnCl_2$). Kvikksølv dampen skilles fra væsken ved å føre den

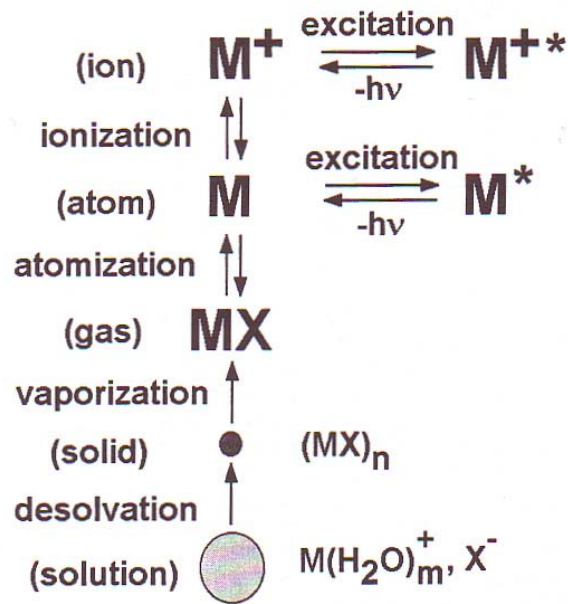
gjennom en gass-væske separator ved hjelp av argongass (figur 13). Dampen fanges deretter opp av en gullfelle og sendes til detektoren som måler fluorescens ved 253,7 nm (US-EPA 2005).



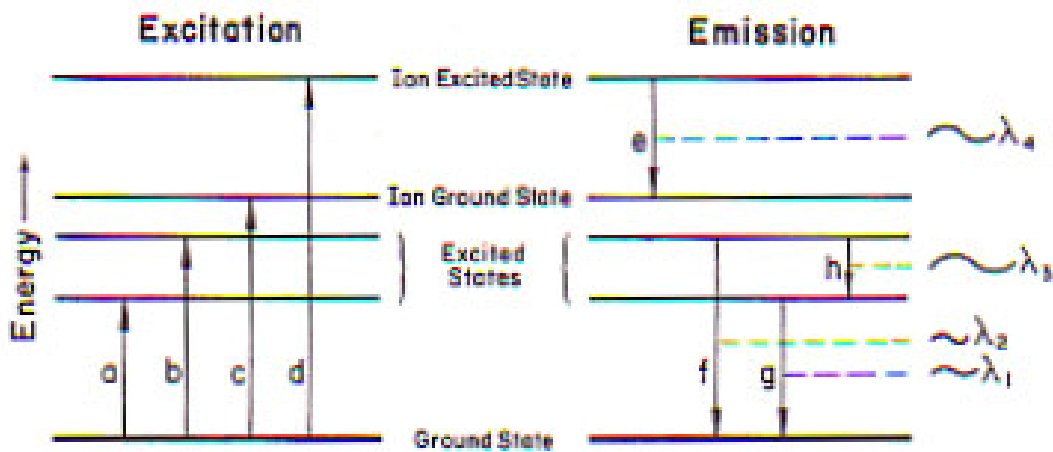
Figur 13. Skjematisk beskrivelse av prinsippet for PSA 10.035 Millennium Merlin 1631 Hg Analyser (US-EPA 2005). I førstetrinn blir Hg^{2+} redusert til $Hg(0)$ ved å blande prøven og $SnCl_2$. $Hg(0)$ fordampes og skilles ut fra væsken i gass-væske separatoren. Deretter fanges Hg i en gullfelle og sendes til detektoren.

2.5.3 Induktivt kopledd plasma atomemisjonspektrometer (ICP-AES)

ICP-AES er en av de mest benyttede metodene til multielementbestemmelser. AES metoden baserer seg på måling av elektromagnetisk stråling som emitteres fra atomer og ioner som er i eksitert tilstand. Eksitasjonen skjer i et induktivt kopledd plasma (ICP) som holder ca 10 000 °C på det varmeste området. Som for all atomemisjon er emisjonslinjene som sendes ut spesifikke for grunnstoffet som er eksitert (figur 14 og 15). Intensiteten til linjene har en lineær sammenheng til konsentrasjonene av analytten. Derfor kan teknikken benyttes for både kvalitative og kvantitative analyser (Boss and Fredeen 2004).

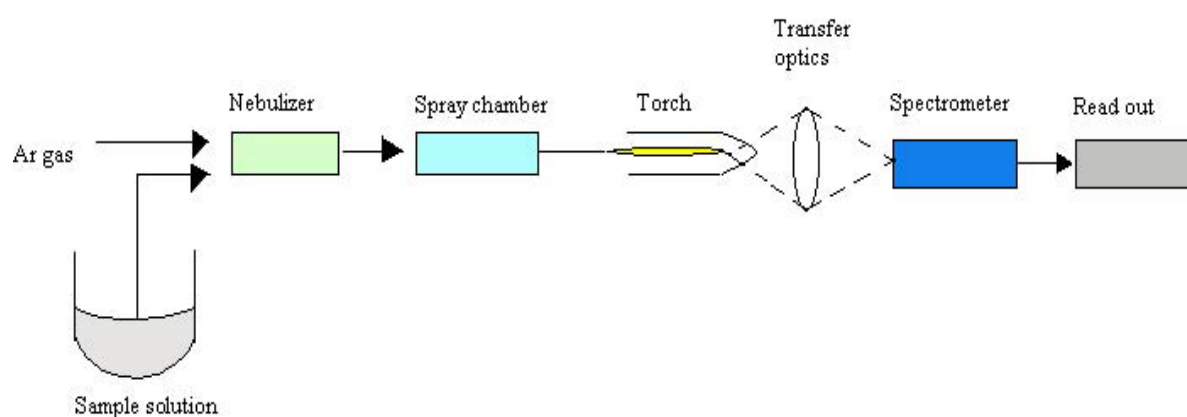


Figur 14. Det er atomer og ioner som er i atomært tilstand som eksiteres og emitterer elektromagnetisk stråling. I ICP-AES er det i stor grad ionelinjene som er de mest intense (Boss and Fredeen 2004).



Figur 15. Når et atom absorberer energi vil elektronene gå over til en energitilstand med høyere energi, vi sier da at atomet blir eksitert. Denne energien vil frigjøres som elektromagnetisk stråling når elektronene går tilbake til grunntilstand (Boss and Fredeen 2004).

I plasmaet tilføres atomene energi for at elektronene skal eksitere til høyere energinivåer og det dannes eksiterte atomer og ioner. Når disse elektronene faller tilbake til grunntilstand, frigjøres den absorberte energien i form av elektromagnetisk stråling (figur 15). Elektronene har flere muligheter til å falle tilbake til grunntilstand, noe som medfører flere emisjonslinjer (opp til flere tusen for enkelte grunnstoffer).



Figur 16. Skjematisk beskrivelse av prinsippet for ICP-AES. Prøven forstøves og sendes inn i plasmaet. En fotodetektor måler emisjon. Figuren hentet fra masteroppgaven til Solberg (2009).

Prøven som må være i væskeform pumpes inn i en nebulizer der prøven forstøves og sprayes inn i plasmaet. Plasmaet tennes av en radio-frekvent generator som har en effekt på 2kW ved ca 27 og 51 MHz (Skoog, Holler et al. 2007). I plasmaet vil de fleste molekylene bli dekomponert til atomer som igjen blir eksitert og ionisert. En høyoppløselig fotodetektor (CCD) registrerer bølgelengden og intensiteten til den emitterte elektromagnetiske strålingen. En skjematisk beskrivelse er gitt i figur 16.

2.5.4 Ionebytterkromatografi (IC)

Ionekromatografi er en separasjonsmetode som separerer ladede forbindelser ved hjelp av ionebytterprosesser basert på likevekt mellom analytt i mobilfase og stasjonærfase. Ionene blir detektert med en ledningsevne detektor. Ved analyse av anioner benyttes en kationbytter som kolonne, og en anionbytter ved analyse av anioner. I en anionbytter er den mest vanlige funksjonelle gruppen basert på tertiære aminer ($-N(CH_3)_3OH$) (Skoog, Holler et al. 2007).

Når en prøven med analyttanionet X^- kommer inn i kolonnen vil den bytte plass med mobilfase ionet A^- på stasjonærfasen og derfor øke retensjonstiden til analyttanionet. Retensjonstiden til et bestemt anion vil være avhengig av anionets affinitet til stasjonærfasen. Ligning 4 viser

likevektsreaksjonen når mobilfase-ion byttes med analyttion. Det samme skjer i en kationebytter kolonne, der analyttion og mobilfase-ion er kationer og funksjonelle gruppen i stasjonærfasen er negativ.



Der:

R: $N(CH_3)^+$

A⁻: mobilfasens-anion OH^-

X: analyttion

Ledningsevnedeteksjon

I en ledningsevnedetektor, skjer deteksjonen ved hjelp av ledningsevne til analytten (Harris 2003). Ledningsevnen G er den inverse av motstanden i løsningen, $G = 1/R$. Ledningsevnen oppgis i siemens (S), ($S = 1/ohm$). Motstanden måles ved at det går en vekselstrøm mellom to elektroder i en gjennomstrømningscelle. Det benyttes vekselstrøm for å minimalisere elektrolyse. Motstanden R (ohm) finnes ved ligningen 5.

$$R = \frac{U}{I} \quad (5)$$

Der: U = spenning (volt)

I = strøm (amper)

Sammenheng mellom ledningsevne til en løsning og konsentrasjon C_i til ionene er gitt ved ligningen 6. Ledningsevne er sterkt temperaturavhengig (ca. 2% per grad) derfor er det viktig at analysen utføres under konstant temperatur. Dette er ikke tatt hensyn til i ligningen over. Detektoren er også sensitiv for anionene i mobilfasen og vil medføre relativ høy bakgrunnsstøy. Dette problemet kan elimineres ved å sette en suppressor foran detektoren som vil fjerne mobilfaseionene.

$$G = 10^{-3} \cdot A \cdot b^{-1} \cdot \sum \lambda_i C_i \quad (6)$$

Der: A = elektrodearealet (cm^2)

b = avstanden mellom elektrodene (cm)

$C_i = ekv/l$

$\lambda_i = \text{ekvivalenteledningssevne (S}\cdot\text{cm}^2/\text{ekv)}$

3 Materialer og metoder

3.1 Områdebeskrivelse

3.1.1 Guizhou provinsen og Wanshan

Guizhou provinsen ligger den sør-vestlige delen av Kina og er en stor del av Yunnan-Guizhou Plataået (Figur 17). Provinsen dekker en flate på 176 000 km² og har 38 millioner innbyggere (IPNI 2009). Dette er en av de fattigste provinsene i Kina, der 85 % av befolkningen jobber innen landbruk. Sentralmyndighetene gjennomfører reformer for å bedre økonomien til provinsen. Som ledd i denne politikken er det blitt satset på økt energiproduksjon i provinsen. Planen er å tredoble elektrisitetsproduksjonen hovedsakelig i form av nye kullkraftverk. Da er det stor sannsynlighet for at forurensningene i provinsen kommer til å øke, der i blant Hg utslippene.

Sentrale og vestlige deler av provinsen har et fjellandskap der høyden på fjellene ligger mellom 2000-3000 m over havet. Berggrunnen består av kalkstein og dolomitt, noe som har gitt landsdelen sin karst topografi (61,9% av totalarealet); Fjellandskapet har et kupert terreng med mange bratte topper og dype daler. Klima er subtropisk med en gjennomsnittelig års temperatur på 14 °C. Det er høy luftfuktighet og mye nedbør under monsun perioden som er i sommerhalvåret, mens klima er tørt og kaldt i vinterhalvåret. Guizhou befinner seg i midten av "circum-Pacific mercuriferous" belte og er derfor en av verdens viktige kvikksølv produsenter. Sinober ressursene i Guizhou tilsvarer 80 % av kinas totale Hg ressurser og er anslått til å være 80 000 tonn Hg (Feng and Qui 2008). 3000 års gruvedrift har ført til omfattende miljøforurensinger i området.

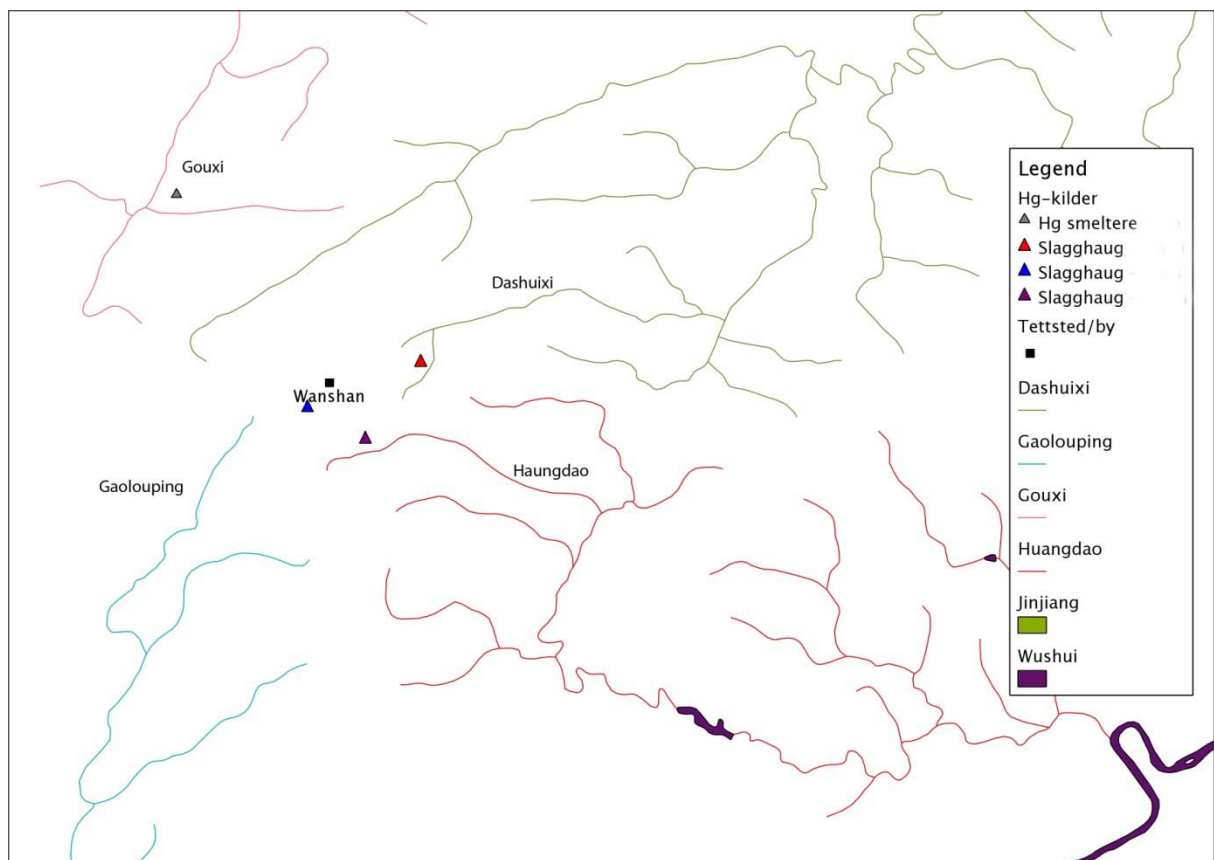


Figur 17. Kart over Kina og Guizhou provinsen. Wanshan er sirklet inn med rød farge (CIA og China tourist maps, 2009)

Wanshan er et distrikt med ca 60 000 innbyggere lokalisert nordøst i Guizhou provinsen (figur 17). Wanshan som på kinesisk betyr ”tusen fjell” har et fjellrikt karsk landskap, høydeforskjellene varierer mellom 270 – 1149 m (Qui, Feng et al. 2005). Klima er fuktig med en årlig nedbørmengde på 1200 – 1400 mm. Jorda i Wanshan er leirjord som består av 60-70 % leire (NEPA 1994). Distriktet har Kinas største sinober forekomster og betegnes som den Kinesiske kvikksølvhovedstaden (Jiang, Shi et al. 2006). Malmforekomstene er primært sinober med noe metasinober. Wanshan gruen var den største i Guizhou og stod for anslagsvis 50 % av Kinas Hg produksjon fram til gruedriften opphørte i 2001 (Zhang, Liu et al. 2004). Økonomiske og miljømessige hensyn var hovedårsakene til avviklingen av gruedriften i Wanshan (Feng and Qui 2008). Gruedrifte har etterlatt seg store slagghauger og gruvetipper som forurenses vannet og luften i området. Samtidig utgjør disse deponiene en utslippskilde for Hg som kan

langtransporteres gjennom atmosfæren og som derved forurenses fjerne, og spesielt polare, områder.

Området som ble undersøkt omfatter fire elver. De fire elvene er Dashuixi, Gaolouping, Huangdao og Gouxi. De tre første blir hovedsakelig forurenset fra store gruvetipper og slagghauger som er etterlatt etter mange års gruve drift og raffinering i området. Den siste bekken, Gouxi, blir forurenset av ulovlig småskala utvinning av Hg i og ved de nedlagte gruvene. Figur 18 viser geografisk oversikt over de fire elvene og hauger med Hg holdig materiale, samt hvor det foregår ulovlig småskala Hg-utvinning.



Figur 18. Geografisk kart over det undersøkte området. Kartet viser oversikt over de fire bekkene Dashuixi, Gaolouping, Huangdao og Gouxi. De tre trekantene som har fargen rød, blå og lilla er slagghaugene ved hhv bekkene Dashuixi, Gaolouping, Huangdao. Den grønne trekanten er området der det foregår ulovlig gruve drift.

Lokalbefolkningen var klar over forurensingssituasjonen og unngikk derfor å bruke vannet som drikkevann. Drikkevannet fikk de fra andre små bekker som kom ned fra fjellene. Dette rene fjell vannet blir også i stor grad brukt til vanning av rismarker og maisåkre. Et viktig unntak er under tørketiden, da disse små fjellbekkene tørker inn. Da blir vann fra elven brukt til vanning av

rismarker og maisåkere. Ved tettstedene ble det også observert husdyr som mest sannsynlig drakk vann fra de forurensede elvene.

3.1.2 Dashuixi

I Wanshan området er det tre store deponier etter gruvedriften og raffineringen av Hg, en av dem er tildekket med sement mens to er utildekket. Den tildekkede slagghaugen ligger ved Dashuixi elven, figur 19. Rett nedenfor slagghaugen er det en kunstig basseng som er laget i den hensikt å redusere pH og suspendert materiale (SS) i bekken. Ved bassenget var det satt opp en bauta der det var gravert inn informasjon både på engelsk og kinesisk. På steinen stod det ” At bassenget skulle redusere pH fra 9,5 til 7,98 og SS fra 759 mg L⁻¹ til 2,0 mg L⁻¹”. Bunnen til både bassenget og bekken nedstrøms var dekket med et hvitt utfelling som sannsynligvis er kalsitt, derfor blir bekken omtalt som den ”kalsitt bekken” i denne oppgaven.

En oversikt over prøvetakingspunktene er gitt i figur 21.

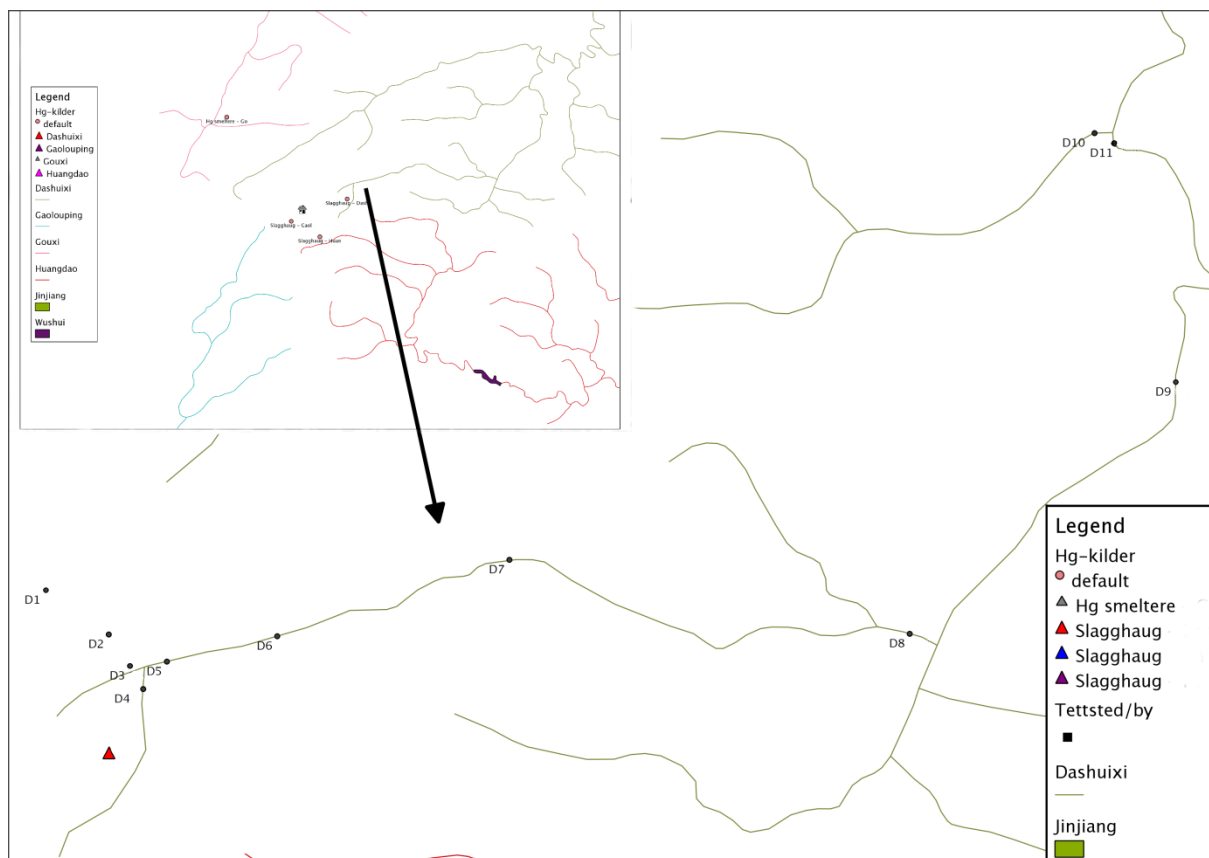


Figur 19. Den tildekkede slagghaugen i Dashuixi dalen. Fra punktet der bildet er tatt renner det en liten bekk der prøve "D1 opp" ble tatt. Bekken renner forbi slagghaugen lenger nede i dalen.

Ca 100 meter nedstrøms for deponiet møter bekken en sidebekk. Før bekkene møtes, renner denne andre bekken fra en demning som er laget nedstrøms en manganruve. Denne bekken blir derfor i denne oppgaven kalt for "mangan bekken". Bunnen av bekken var dekket med et mørkt bunnfall, sannsynligvis brunstein, som ga bekken en mørk farge. Der mangan bekken og den hvite bekken møttes (figur 20) ble det samlet et bunnfall.



Figur 20. Mangan bekken møter kalsitt bekken. Den mørke bekken, som blir i denne oppgaven kalt ”mangan bekken”, var mørk pga svart utfelling som dekket bunnen. Den hvite bekken hadde sin farge pga kalsitt utfellinger. Der disse to bekkene møttes ble det utfelt et brunt utfellingsprodukt. Foto: Rolf D. Vogt.



Figur 21. Kart over Dashuixi med oversikt over alle prøvetakingspunktene. Den røde trekanten nede til venstre er slagghaugen.

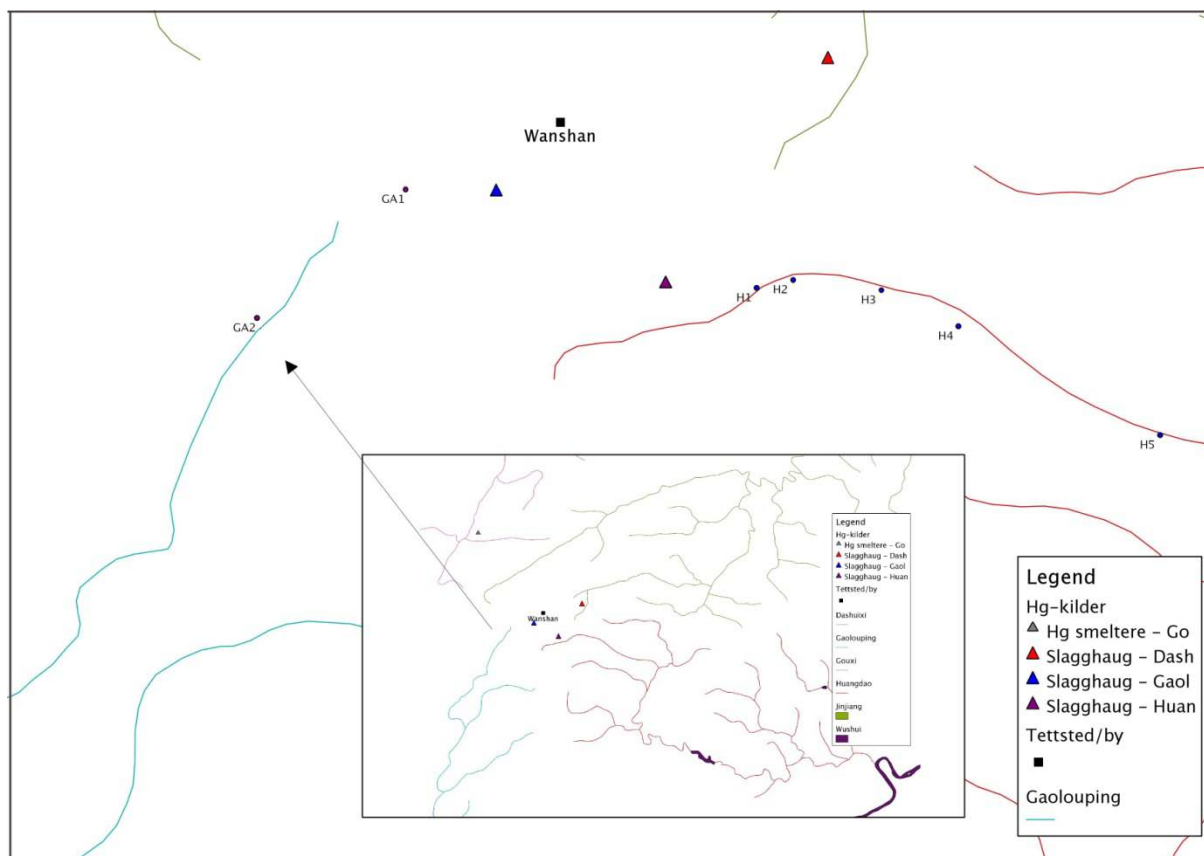
3.1.3 Gaolouping

Gaolouping slagghaugen var mindre enn slagghaugen i Dashuixi. Slagghaugen er imidlertid ikke tildekket og er derfor eksponert for vær og vind. Den ligger bare noen hundre meter fra et tettsted (figur 22). Det rant en liten bekk ut fra slagghaugen. Det var denne bekken som etter hvert dannet hovedbekken. Området var befolket og det er mye jordbruk. Det var hovedsakelig ris som ble dyrket, risen ble vannet fra hovedbekken. Oversikt over prøvetakingspunktene er gitt i figur 23.



Figur 22. Opp til venstre: Slagghaugen i Gaolouping var mindre enn slagghaugen i Dashuixi men den var ikke tildekket. Oppe til høyre: Tettsted rett ovenfor slagghaugen. Nede til venstre: Rismark nedstrøms for slagghaugen. Nede høyre: Slagghaugen som består av avfallsprodukter etter utvinning av Hg. Foto: Rolf D. Vogt.

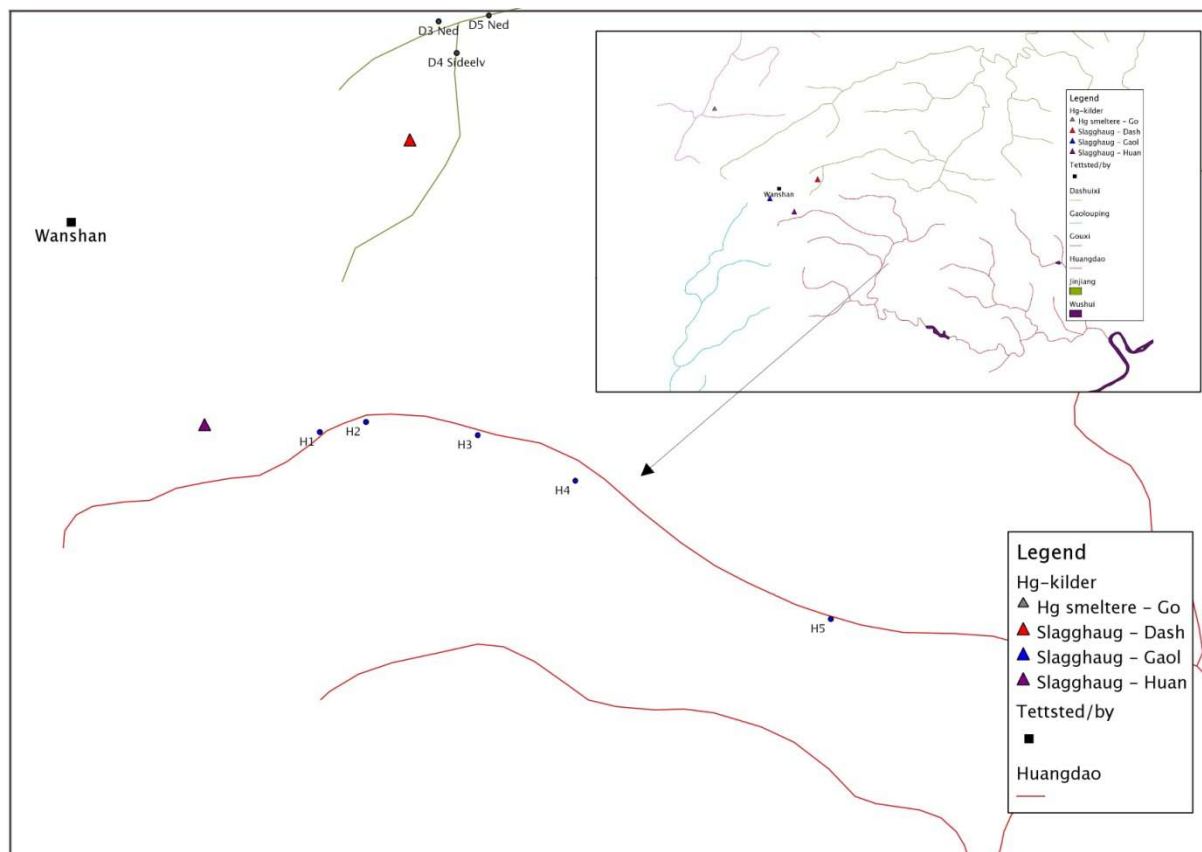
Det ble tatt to vannprøver fra Gaolouping. Begge prøvene ble tatt nedstrøms for slagghaugen. Prøve *GA1 Ned* ble tatt fra en smal bekk som rant fra slagghaugen. Prøve *GA2 Ned* ble tatt fra et område der det ble dyrket ris. Bildet nede til venstre i figur 22 er tatt fra dette stedet.



Figur 23. Kart over Gaolouping med oversikt over alle prøvetakingspunktene. Den blå trekanten til høyre for punkt GA1 viser beliggenheten til slagghaugen.

3.1.4 Huangdao

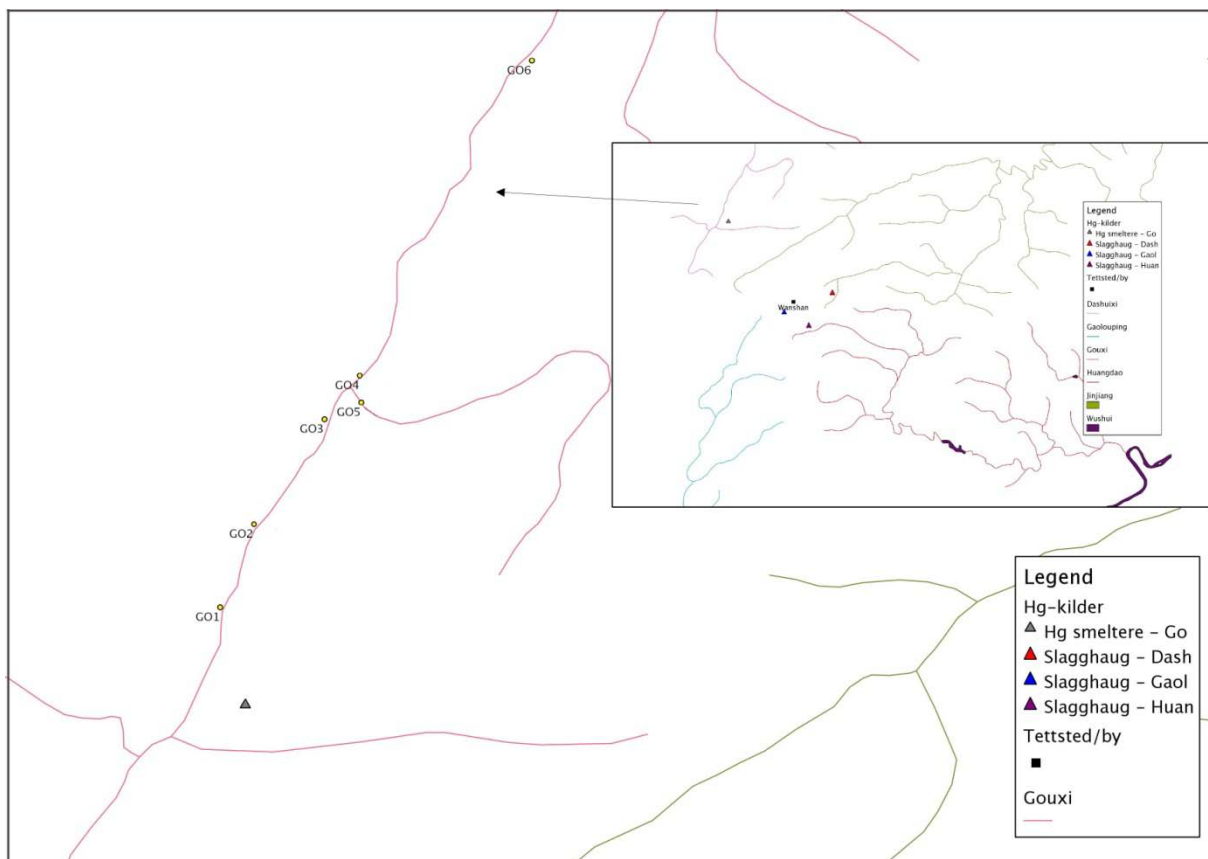
Slagghaugen ved Huangdao elven lå ved en stor oppdemmet dam nesten helt nede ved vannkanten. Slagghaugen var i likhet med slagghaugen i Gaolouping, ikke tildekket. Vannet som renner fra demningen danner hovedbekken i Huangdao. Vannprøve *H1 Ned* er tatt rett nedstrøms demningen. I området mellom Vannprøve *H1 Ned* og *H3 Ned* ble det kun dyrket mais. Denne bekken var mørk pga det mørke bunnfallet som dekket bunnen. Lokalbefolkningen fortalte at denne elven ble helt svart ved høy vannføring og at vannet ødela deres avlinger. Risen som ble vannet fra Huangdao hadde en mørk planterot og ga mindre avling (i følge lokalbefolkningen). Figur 24 viser oversikt over prøvetakingspunktene.



Figur 24. Kart over Huangdao med oversikt over alle prøvetakingspunktene. Den lille trekanten venstre for punktet H1 er slagghaugen. Den store dammen er ikke vist på kartet.

3.1.5 Gouxi

Gouxi elven rant ikke forbi en stor slagghaug slik de andre elvene gjør, men den renner gjennom et område der det foregikk ulovlig gruvedrift og Hg utvinning i småskala (figur 26). Spredt nedover den øvre delen av elven ligger det derfor i dag en lang rekke med små hauger med Hg-holdig materiale. Mange av smelterne var nedlagt men det ble observert to som fremdeles var i drift. Arbeiderne brukte ikke noe form for verneutstyr. Prøve *GO1 Ned* ble tatt rett nedenfor de smelterne som var i drift. De andre prøvene ble tatt lengre nedstrøms. Figur 25 viser oversikt over prøvetakingspunktene.



Figur 25. Kart over Goixi med oversikt over alle prøvetakingspunktene. Den Grønne trekanten på kartet er området der det foregår ulovlig småskala Hg-utvinning.



Figur 26. Til venstre: Primitive smeltere som ble benyttet til å utvinne Hg. Til høyre: En lokal kvinne sorterer stein for klargjøring til brenneprosessen.

3.2 Prøvetaking

Det ble tatt vannprøver i 250 mL PET-flasker som var vasket på forhånd for analyse av anioner og kationer med IC, ICP-AES og Hg med Lumex. Fra hvert prøvetakingspunkt ble det tatt jord og sedimentprøver, der det lot seg gjøre. Jordprøvene ble tatt fra rismarker, men der det ikke ble dyrket ris, ble det i stedet tatt prøver fra maisåker. Øverste laget av jorda ble ikke tatt med i prøven. Det ble tatt sedimentprøver så fremt det var sediment ved prøvetakingspunktet. Jord- og sedimentprøvene ble tatt opp med en spade og lagt i plastposer.

3.2.1 Merking

Alle vannprøvene ble merket med en eller to bokstaver, deretter fulgte et nummer. Nummeret indikerer hvor langt prøvepunktet var fra Hg kilden. Lave tall er nærmere kilden enn høye tall. Jord- og sedimentprøvene med samme merking som vannprøvene er tatt fra samme sted som vannprøven. Jord- og sedimentprøvene fikk i tillegg endelsen "S" for sediment, "R" for rismark eller "M" for maisåker.

3.2.2 Prøvebeskrivelse

Tabell 2. Enkel beskrivelse av vannprøvene.

Prøve	Beskrivelse	Landskap	Kommentar	
Dashuixi				
D1	Oppstrøms	Hovedelv	Naturlandskap	
D2	Nedstrøms	Liten dam	Gruve	
D3	Nedstrøms	Baseng	Dyrket mark	Prøven ble tatt fra et kunstig bassenget nedenfor slagghaugen
D4	Nedstrøms	Sidelv	Dyrket mark	Mangan bekken, før den møtte den hvite bekken, bunnen dekket med mørk avsetning
D5	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	Etter at den hvite bekken og mangan bekken hadde møttes, bunnen dekket med mørk avsetning
D6	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	Bunnen dekket med mørk avsetning
D7	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	Bunnen dekket med mørk avsetning
D8	Nedstrøms	Hovedelv	Bebyggelse	Tettsted
D9	Nedstrøms	Hovedelv	Bebyggelse	Tettsted
D10	Nedstrøms	Sidelv	Dyrket mark	Prøven tatt fra en sideelven
D11	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	
D12	Nedstrøms	Hovedelv	Naturlandskap	
Gaolouping				
GA1	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	Vannet rant gjennom slagghaugen
GA2	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	
Huangdao				
H1	Nedstrøms	Demning	Demning	Prøven ble tatt fra en vann som rant gjennom en demning
H2	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	Bunnen dekket med mørk avsetning
H3	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	Bunnen dekket med mørk avsetning
H4	Nedstrøms	Hovedelv	Bebyggelse	
H5	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	
Gouixi				
GO1	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	To småskala Hg-smeltere og Hg-gruve
GO2	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	
GO3	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	
GO4	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	
GO5	Nedstrøms	Sideelv	Dyrket mark	
GO6	Nedstrøms	Hovedelv	Dyrket mark	

Tabell 3. Enkel beskrivelse av jord- og sedimentprøvene.

Prøve	Beskrivelse	Kommentar
Dashuixi		
D1-S	Sediment	Oppstrøms
D2-J	Jord	Oppstrøms
D3-R	Rismark	Nedstrøms
D3-S	Sediment	Hvitt bunnfall
D4-M	Maisåker	Sideelv
D5-S	Sediment	Nedstrøms
D6-R	Rismark	Nedstrøms
D6-S	Sediment	Nedstrøms
D7-R	Rismark	Nedstrøms
D7-S	Sediment	Nedstrøms
D8-R	Rismark	Nedstrøms
D9-S	Sediment	Nedstrøms
D10-S	Sediment	Nedstrøms
D11-S	Sediment	Nedstrøms
Sideelv		
Gaolouping		
GA1-R	Rismark	Nedstrøms
GA2-R	Rismark	Nedstrøms
GA2-S	Sediment	Nedstrøms
Leire		
Huangdao		
H2-M	Maisåker	Nedstrøms
H3-R	Rismark	Nedstrøms
H3-S	Sediment	Nedstrøms
H4-R	Rismark	Nedstrøms
H4-S	Sediment	Nedstrøms
H5-R	Rismark	Nedstrøms
H5-S	Sediment	Nedstrøms
Det ble dyrket kun mais langs bekken		
Risen var dårlig og røttene var mørke		
Sedimentene		
Risen var dårlig og røttene var mørke		
Gouxi		
GO1-R	Rismark	Nedstrøms
GO1-S	Sediment	Nedstrøms
GO2-M	Maisåker	Nedstrøms
GO2-S	Sediment	Nedstrøms
GO3-S	Sediment	Nedstrøms
GO4-R	Rismark	Nedstrøms

3.3 Prøve opparbeiding

3.3.1 Renseprosedyre

Plastflasker av type Polyetylentereftalat (PET) og polypropylen (PP) som ble brukt til prøvetaking. Disse flaskene, samt glassutstyr som ble benyttet i analysene, ble før bruk vasket i henhold til følgende vaskeprosedyren: Flaskene og utstyret ble satt i 5 % (w/w) HNO₃ løsning over natten og deretter skylt først med type II, deretter type I vann. Glassutstyr som ble benyttet til Hg analyse med ”Millenium Merlin Hg analyser” ble skylt først med type II vann og deretter type I vann før de ble satt i en ovn i to timer ved 550°C. Deretter ble dette utstyret tildekket med parafilm før bruk. Beholder og kule som ble benyttet i homogeniseringen var laget av Zikoniumoksid (ZnO₂). Utstyret ble mellom bruk skylt med type II og type I vann, deretter ble de vasket i ultralydbad i type I vann i ti minutter.

3.3.2 Homogeniseringsprosedyrer

Hg konsentrasjonen i jordprøvene var relativ høye samtidig var prøvemengder som ble analysert i DMA-80 instrumentet i størrelsesorden 0,01-0,05g. Dette gjorde homogenisering av prøvene til en svært kritisk faktor med tanke på den analytiske presisjonen.

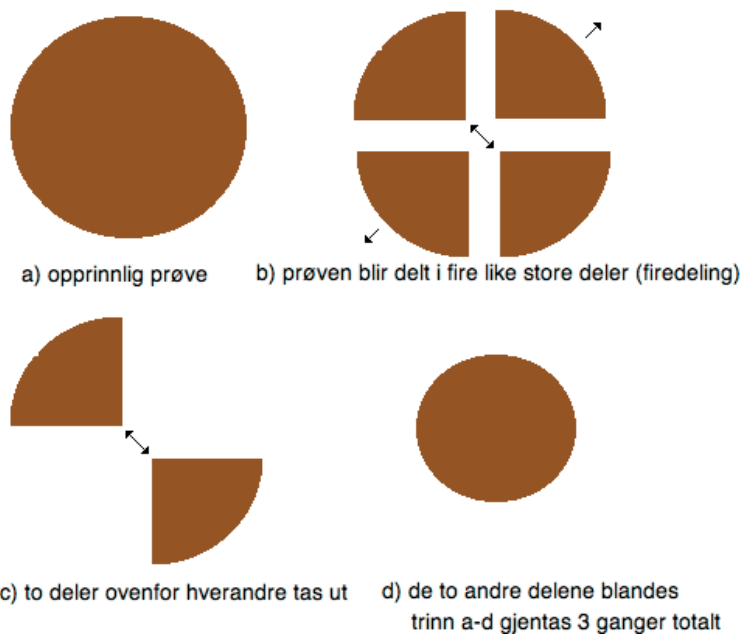
For å optimalisere presisjonen ble alle jordprøvene homogenisert i tre trinn ved bruk av tre ulike homogeniseringsprosedyrer.

Homogenisering ved oppmaling og sikting

Alle jordprøvene ble først tørket i romtemperatur i ca 2 uker. De tørkede prøvene dannet harde jord- og leireaggregater som ble forsiktig knust i en agatmorter og siktet gjennom en 2mm sikt. Oppmaling i morter ble gjort forsiktig slik at det kun var aggregatene som ble knust. Ved hard oppmaling er det mulig jordmineraler blir knust, noe som ikke var ønskelig. Denne homogeniseringsprosessen er i samsvar med internasjonalt aksepterte standarder for kjemisk analyse (Tan 1996).

Homogenisering ved firedeling (quartering)

Etter at jordprøvene var tørket, oppmalt og siktet, ble de homogenisert ved bruk av en metode som kalles ”quartering”. Denne prosedyre som gir hver partikkel av prøven lik sjanse til å bli tatt ut og analysert (Tan 1996). Prøven ble helt over på en flate og delt opp i fire kvadranter. To kvadrantene som lå diagonalt ovenfor hverandre ble blandet, de to andre ble tatt ut. Denne prosessen ble gjentatt ytterligere to ganger, se figur 27.



Figur 27. Figurativ beskrivelse av firedelingshomogeniseringen. Pilene viser de delene som skal blandes sammen og delene som skal tas ut av prøven.

Homogenisering ved kryogenisk oppmaling med Retsch Mixer Mill type MM 2000

Den tredje homogeniseringsprosedyren, som var en kryogenisk (under avkjøling) oppmaling av prøvene, ble utført etter firedelingshomogeniseringen. Prøvene ble overført til zikoniumoksid beholdere og avkjølt i flytende nitrogen i to minutter. Oppmalingen i Retsch Mixier Mill type MM 2000 skapte varme. Avkjølingen i forkant var derfor nødvendig for å hindre at metallisk kvikksølv fordampet under oppmalingen. Homogeniserte prøvene ble lagt i zip-lock poser og analysert med DMA-80

3.3.3 Filtrering

Alle vannprøvene ble filtrert gjennom 0,45µm filter i forkant av målingene av Alkalinitet og pH, samt analyser på IC, ICP-AES og PSA.

3.3.4 Fortynning

Jord- og sedimentprøver

Jord og sediment prøvene ble analysert med DMA-80 som har en øvre analysegrense på 600 ng kvikksølv. Noen av prøvene hadde veldig høye kvikksølv konsentrasjoner (opptil 580 µg/g). Derfor var det veldig små prøvemengder som kunne analyseres for at øvre grensen ikke skulle overstiges. Inhomogenitet i prøvene og analysevektens begrensede presisjon ved prøvemengder i dette området (0,1 – 0,001 g), reduserte analysepresisjonen. Disse to faktorene førte til uakseptabel standardavvik (>50%) i målingene. Dette ble løst ved å fortynne prøvene med høye kvikksølv verdier med inntil 20 ganger. Prøvene ble fortynnet med rent grafitt. Fortynningene ble avkjølt i flytende nitrogen i 2 min og deretter homogenisert med Retsch Mixier Mill type NM 2000.

3.4 Instrumentering og prosedyrer

3.4.1 Kvantitativ bestemmelse av kvikksølv i jord- og sedimentprøver med DMA-80

Total kvikksølv konsentrasjon i homogeniserte jord- og sedimentprøver ble målt med DMA-80. Kalibreringskurvene ble laget ved å måle på tillaget standarder. Det ble laget to standarder med konsentrasjon på hhv 10 µg g⁻¹ og 1 µg g⁻¹ Hg for hhv øvre og nedre konsentrasjonsområde. Standardløsningene ble laget fra en stamløsning med Hg konsentrasjon på 1000 ± 0,5 mg l⁻¹ (kvikksølv(II)klorid, Teknolab AS, Kolbotn, Norge). Det ble laget to kalibreringskurver, en for øvre og en for nedre konsentrasjonsområde på hhv 35-600 ng og 0,05-35 ng. De respektive kalibreringskurvene er gitt i vedlegg C-3.

Det ble benyttet et temperaturprogram som var anbefalt for jordprøver, gitt i vedlegg C-2. Temperaturprogrammet ble testet på referansematerialet. Gjenfinningen av referansematerialet var innenfor et akseptabelt område, se vedlegg I-8. Instrumentspesifikasjoner er gitt i vedlegg C-1.

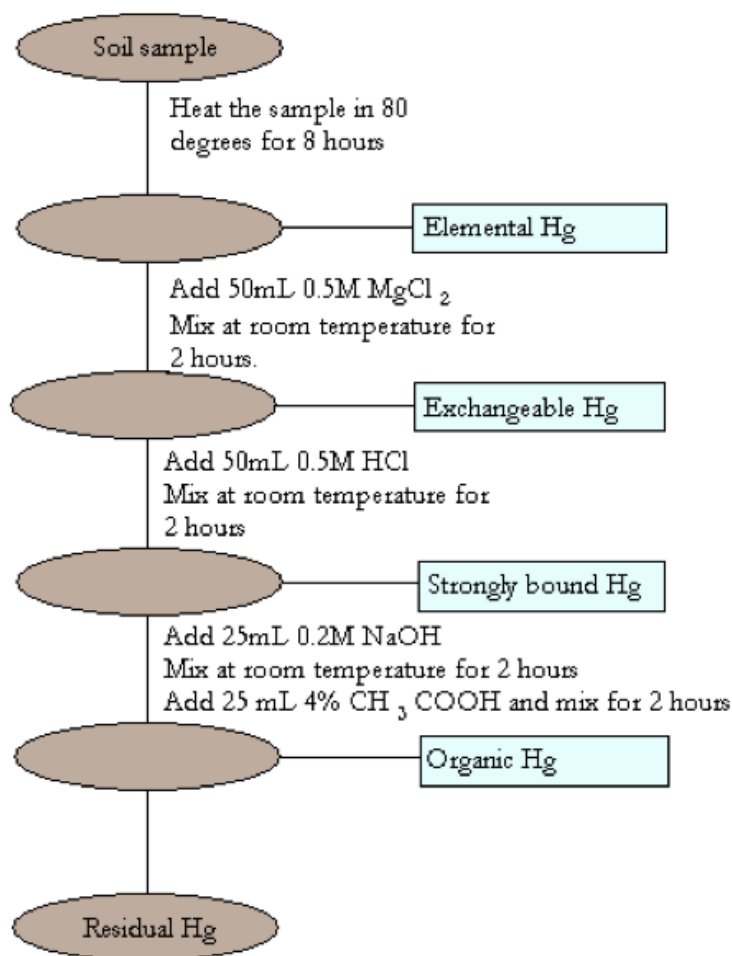
3.4.2 Prosedyre for sekvensiell ekstraksjon

Det ble utført sekvensiell ekstraksjon av Hg på utvalgte jord- og sedimentprøver. Metoden som ble benyttet var en modifisert variant av metode utviklet av Lecher et al (1996). Metoden til Lecher er delt inn i fire trinn. En skjematisk fremstilling av de fire trinnene er gitt i figur 28. Første trinnet er et pyrolysetrinn som fordamper metallisk kvikksølv ved å varme prøven opp til 180 °C i 48 timer. Det har vist seg (Sladek and Gustin 2002) at konsentrasjonene av metallisk kvikksølv (Hg(0)) blir overestimert i dette trinnet. Overestimeringen kan reduseres ved å senke temperaturen og redusere tiden. Dette trinnet ble derfor modifisert der temperatur og oppvarmingstid ble redusert til 80°C og 8 timer. Avkjølte prøver ble deretter analysert med DMA-80. Konsentrasjonen av kvikksølv i metallform ble estimert ved å trekke kvikksølv konsentrasjon (etter pyrolysetrinnet) fra totalt kvikksølv målt før oppvarming, se formel 7.

Estimering av konsentrasjonen av Hg i metallform ble estimert ved hjelp av formel 7.

$$[\text{Hg}_{\text{tot}}]_{\text{før oppvarming}} - [\text{Hg}_{\text{tot}}]_{\text{etter oppvarming}} = [\text{Hg}(0)] \quad (7)$$

I trinn 2 ble prøven fra trinn 1 tilsatt 50mL 0,5M magnesiumklorid (MgCl₂) og stod i 2 timer under omrøring. Væskefasen ble tatt ut mens resten av prøven (uløst) ble i trinn 3 tilsatt 50mL 0,5M saltsyre (HCl) i 2 timer under omrøring. Igjen ble væskefasen tatt ut mens resten av prøven ble i trinn 4 tilsatt 25mL 0,2M natriumhydroksid (NaOH) i 2 timer under omrøring, deretter tilsatt 25mL 4% eddiksyre (CH₃COOH) i 2 timer under omrøring. Væskefasen fra trinn 2-4 ble analysert med Millennium Merlin Hg analyser. Ekstraksjonen ble utført av tre studenter under oppsyn. Uløst prøve fra trinn 4 ble analysert med DMA-80 for tungløselig kvikksølv.



Figur 28. Skjematisk beskrivelse av prosedyren til sekvensiell ekstraksjon av kvikksølv i jordprøver. Figuren er hentet fra masteroppgaven til (Solberg 2009).

3.4.3 pH i vannprøver

pH i vannprøvene ble bestemt i henhold til ISO 10523 Resultatene er gitt i vedlegg D-1.

3.4.4 Bestemmelse av total alkalinitet

Total alkalinitet ble bestemt i henhold til ISO 9963-1, med Metrohm 702 SM Trinto. Metoden og resultatene er gitt i vedlegg D-1.

3.4.5 Ionekromatografi (IC)

Hovedanionene (Br^- , F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- og SO_4^{2-}) ble bestemt med DIONEX 2000 IC. Instrumentet ble kalibrert med fire multistandard som bestod av alle 6 hovedanionene. Konsentrasjon til standardene lå i området 0,4-10 mg/L for F^- , 2-50 mg/L for Cl^- , NO_2^- og

SO_4^{2-} og 4-100 mg/L for PO_4^{3-} (vedlegg C-2) For å korrigere for eventuelle instrumentdrift ble standardene kjørt for hvert 15 prøve. Kvalitetskontroll ble foretatt ved å måle på en referanseløsning. Instrumentinnstillinger er gitt i vedlegg C-3.

3.4.6 Bestemmelse av tungmetaller og hovedkationer med ICP-AES

Tungmetaller og hovedkationer i vannprøver ble bestemt med en Varista Varian ICP-AES. Instrumentet ble kalibrert ved hjelp av fire multistandard som inneholdt kationene Mg^{2+} og Ca^{2+} i konsentrasjonsområdet 0-150 mg/L, tungmetallene As, Sb, Se, Cd, Cu, Mn, Ni og Zn i konsentrasjonsområdet 0-600 mg/L og V og Pb i konsentrasjonsområdet 0-1,2 mg/L (vedlegg D-2). Multistandardene ble laget fra enkelt- og multistandarder for ICP gitt i vedlegg A. Kalibreringskurvene og resultatene er gitt i vedlegg D-1 og D-3.

3.4.7 Bestemmelse av Na og K med flammefotometer

Na^+ og K^+ ble bestemt med en Sherwood Flamme fotometeret 410. Kalibreringsløsningene som ble brukt til å kalibrere ICP-AES (kap. 3.3.6) ble også benyttet til å kalibrere flammefotometeret. Standardløsningene hadde en konsentrasjonsområdet på 0-150 mg/L. Kalibreringskurven er gitt i vedlegg F-2 og F-3. Resultatene er gitt i vedlegg F-1.

3.5 Bestemmelse av total Hg og løst Hg i vannprøvene

Hg i vann ble bestemt i felt ved bruk av Lumex RA-915+ mercury analyser med RP-91 tilbehør. Prøvene ble målt før og etter filtrering med et 0,45µm filter for å bestemme hhv total Hg og løst Hg. Resultatene er gitt i vedlegg G-1.

3.6 Databehandling og beregninger

3.6.1 Likevektsberegninger og spesiering

Det ble utført spesieringsanalyser og likevektsberegninger av kvikksølv spesier basert på data fra vannanalysene. Programvaren Medusa ble benyttet til spesiering av kvikksølv. Programvaren PREEQC ble benyttet til likevektsberegninger.

3.7 Kvalitetskontroll

Måle- og veieutstyr som pipetter og analysevekker ble før bruk undersøkt med hensyn på presisjon og nøyaktighet. Analysevekten ble daglig kalibrert mot intern referanse. Automatpipettene ble før bruk kalibrert slik at nøyaktigheten og presisjonen lå innenfor akseptable verdier ved å sammenligne volum mot vekt av Type I vann. Målekolber som ble brukt til løsninger med temperaturer annet enn angitt på kolbene, ble kalibrert for løsningstemperaturen.

3.7.1 Validering og kvalitetskontroll av DMA-80 metoden for bestemmelse av kvikksølv

Kvalitetskontrollen av DMA-80 metoden og kalibreringskurven ble utført ved å analysere en sertifisert referansemateriale (CRM) for hver analyseserie. Det var ønskelig at avvik mellom målt verdi og angitt verdi ikke oversteg $\pm 10\%$. Gjenfinning av referansematerialet ble funnet ved å måle på referansemateriale tre forskjellige dager. Gjenfinningen ble utregnet ved bruk av ligning 8.

$$\text{Gjenfinning}(\%) = \frac{\text{verdi}_{\text{målt}}}{\text{verdi}_{\text{angitt}}} \cdot 100 \quad (8)$$

Nøyaktigheten til metoden ble også testet ved å sammenligne den utvidede kombinerte usikkerheten (U_{Δ}) av de målte verdiene og sertifisert verdi med differansen mellom deres gjennomsnittsverdier (Δ_m). Hvis $\Delta_m \leq U_{\Delta}$ da er forskjellen mellom målt verdi og angitt verdi ikke signifikant ($P=0,05$) (Linsinger 2005), se vedlegg I-8.

I tillegg til øvrige kontroll av metoden, ble det i blant inkludert standardløsninger i analyseserien. Da var det også ønskelig med et avvik på under $\pm 10\%$. Kontrolløsninger som var laget fra en ekstern standard, dvs. ikke den samme som ble benyttet til å lage kalibreringsløsningene, ble også målt for å kontrollere kalibreringskurven.

Memory effekter til metoden ble minimert ved å måle to tomme prøvebåter i begynnelsen og en tom båt etter hver prøve. Dette ble gjort for å fjerne rester av gjenværende kvikksølv i instrumentet. Memory effekten ble da tilstrekkelig lav, med en absorbans på $<0,01$. Etter at en prøve med høy konsentrasjon av Hg var målt på instrumentet, var det noen ganger nødvendig å

kjøre flere tomme båter før absorbansen falt til <0,01. Det ble ikke kjørt tomme båter mellom replikater av samme prøve.

Renheten til grafitt, som ble brukt til å fortynne prøvene, ble kontrollert ved å måle flere replikater med DMA-80.

3.7.2 Deteksjonsgrense (LOD) og metodens deteksjonsgrense (MDL) for DMA-80.

Den mest aksepterte kvalitative definisjonen til deteksjonsgrensen er ”den minste konsentrasjonen eller mengden av en analytt som kan bli bestemt med et gitt konfidensintervall” (Skoog, Holler et al. 2007). For å kunne skille analyttsignal fra signalet til en blank prøve, må analyttsignalet være større enn blanksignalet med en faktor k , som vanligvis er 3. LOD bestemmes ved bruk av ligning 9 (Harris 2003) der s_{bl} er standardavviket til blanksignalet. Blanksignalet måles mellom 10-30 ganger, i dette tilfellet ble blanksignalet målt 10 ganger ($n=10$).

$$LOD = k \cdot s_{bl} \quad (9)$$

Metodens deteksjonsgrense (MDL) er et mål på den konsentrasjonen som kan måles med den aktuelle metoden. I dette tilfellet ble MDL funnet ved å dele LOD på den største massen som var mulig å analyseres med instrumentet (ligning 10).

$$MDL = \frac{LOD}{masse_{maks}} \quad (10)$$

3.7.3 Nøyaktigheten og presisjonen til IC-metoden

Som kontroll av nøyaktigheten til analysene av anioner målt på Ionekromatografen ble det målt på en ekstern stamløsning (som var en annen stamløsning enn den som ble benyttet til å lage standardløsningene) sammen med prøvene. Maksimalt akseptabelt avvik mellom målt verdi og

kjent verdi av den eksterne stamløsningen ble vilkårlig satt til $\pm 10\%$. For å korrigere for instrumental drift, ble standardløsningene kjørt for hvert 15 prøver.

3.7.4 ICP-AES-metoden

Som en korreksjon for mulig drift i instrumentet, ble det laget ny kalibreringskurven for hver 20 prøver og blankløsningen ble analysert etter hver kalibrering.

3.7.5 Bestemmelse av kvikksølv i vann med Millennium Merlin Hg Analyser – nøyaktigheten til metoden

Som kontroll av nøyaktigheten til metoden, ble det målt på en ekstern stamløsning (som var en annen stamløsning enn den som ble benyttet til å lage standardløsningene) sammen med prøvene. Maksimalt akseptabelt avvik mellom målt verdi og kjent verdi av den eksterne stamløsningen ble vilkårlig satt til $\pm 10\%$. Deteksjonsgrensen for metoden ble bestemt med samme metode som for DMA-80 (beskrevet i kap. 3.5.2).

4 Resultater og diskusjon

Prøvene er tatt fra tre forskjellige daler i Wanshan område. I første del av resultater skal data fra hver enkel elv bli presentert og behandlet hver for seg. Først skal resultater fra vann- og jordanalysene bli presentert. Deretter skal resultater fra Hg i vann, jord og sedimentprøver bli presentert. I den andre delen av resultater skal data fra den sekvensielle ekstraksjonen presenteres. Den statistisk databehandlingen skal bli presentert i siste del og vil omfatte alle dalene under samme datasett.

4.1 Dashuixi

Se avsnitt 3.1.2 for områdebeskrivelse. Kart med oversikt over prøvetakingspunktene er gitt i figur 21.

4.1.1 Vannkjemi

Konsentrasjon av anioner i vannprøvene er gitt i vedlegg C-1, konsentrasjon av kationer er gitt i vedlegg D-1 og F-1. Alkalinitet og pH er gitt i vedlegg E-1. Data for vannkjemien er gitt i tabell 4-6.

Dashuixi er den mest inhomogene bekken. Det skyldes slagghaugen som ligger langs bekken og den ene sideelven som kommer fra et område hvor det antageligvis foregår manganutvinning.

Sulfat ($\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$), nitrat ($\text{NO}_3^-(\text{aq})$) og bikarbonat ($\text{HCO}_3^-(\text{aq})$) som er de dominerende anionene i dette området. Blant kationer er det spesielt kalsium kationet ($\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$) og til dels magnesium kationet ($\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$) som dominerer. Under forbrenningsprosessen av HgS vil sulfid oksideres til $\text{SO}_2(\text{g})$, se avsnitt 2.3. Frigjort $\text{SO}_2(\text{g})$ kan videre oksidere til $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ som løses i vann. De høye $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ konsentrasjonene kan forklares med denne prosessen. De høye konsentrasjonene av bikarbonat, kalsium og magnesium er et resultat av forvitring av berggrunnen i område som består av kalkstein og dolomitt. I de prøvene der det er høy konsentrasjon av bikarbonat, er også pH-verdiene høye. Kalsiumoksid (CaO) som frigjøres når kalkstein brennes vil også kunne bidra til forhøyede pH-verdier.

Tabell 4. pH og alkalinitet i vannprøver fra Dashuixi. Alkalinitet er gitt i $\mu\text{eq L}^{-1} \text{HCO}_3^-$.

	pH	Alkalinitet
D1	8,41	2317
D2	7,24	2008
D3	11,36	1526
D4	5,16	69
D5	5,46	62
D6	5,36	92
D7	5,19	84
D8	5,71	84
D9	6,26	351
D10	6,63	548
D11	6,79	751
D12	6,61	951

Tabell 5. Hovedanioner i vannprøver fra Dashuixi, alle verdiene er gitt i mg L^{-1} .

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻
D1	0,06	2,46	7,44	60,33	4,07
D2	0,27	2,49	5,77	76,21	4,58
D3	0,34	3,19	3,40	85,61	5,55
D4	d.l.	26,45	d.l.	2276,67	108,92
D5	d.l.	27,53	d.l.	2135,56	197,23
D6	d.l.	24,37	d.l.	1871,01	112,19
D7	d.l.	21,74	d.l.	1456,79	130,08
D8	d.l.	19,80	d.l.	1047,61	143,19
D9	d.l.	11,36	d.l.	463,31	83,16
D10	d.l.	3,57	1,14	15,52	2,19
D11	d.l.	11,35	d.l.	391,31	72,21
D12	d.l.	8,00	d.l.	300,96	54,25

<d.l. : under deteksjonsgrense

Tabell 6. Hovedkationer fra Dashuixi, alle verdiene er gitt i mg L⁻¹.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ₂ ⁺	Ca ₂ ⁺	Mn ₂ ⁺
D1	0,64	0,78	21,50	43,43	NA
D2	0,69	1,47	17,41	41,89	NA
D3	2,14	18,98	0,00	50,21	NA
D4	16,41	11,69	114,41	353,10	92
D5	15,65	12,06	108,88	343,87	73
D6	14,65	11,39	92,53	315,75	143
D7	12,26	9,73	30,26	127,98	64
D8	10,44	7,89	15,83	101,12	37
D9	NA	NA	NA	NA	NA
D10	6,13	2,57	NA	NA	NA
D11	8,51	7,39	NA	NA	NA
D12	NA	NA	NA	NA	NA

<d.l. : under deteksjonsgrense

NA : Data mangler

Vannkjemien i Dashuixi skiller seg ut ved at kjemien endres drastisk flere ganger mens bekken renner gjennom landskapet. Første store endring i vannkjemien kommer allerede ved prøve D3. Da er det pH-verdien som endrer seg fra 7,24 til 11,36. I løpe av denne strekkingen renner bekken forbi en slagghaug. Mest sannsynlig er det CaO(s) og CaCO₃(s) i slagghaugen som bidrar til pH økningen. Neste store endring i vannkjemien skjer allerede 100 meter lenger nedstrøms, ved prøve D4. SO₄²⁻(aq) konsentrasjonen til denne bekken er ca 26 ganger høyere enn konsentrasjonen til hovedbekken. Sideelven hadde i tillegg en høy mangan(II) (Mn²⁺) konsentrasjon, gitt i tabell 6. I følge lokalbefolkningen renner sidebekken gjennom et området der det foregår manganutvinning. Mangankonsentrasjonen i D4-D8 ble bestemt til 92-37 mg L⁻¹, noe som kan bekrefte informasjonen fra lokalbefolkningen. Disse verdiene ligger lang over 0,4 mg L⁻¹ grenseverdien for drikkevann anbefalt WHO (2003). De høye SO₄²⁻(aq) konsentrasjonene i prøve D4 og nedstrøm elven stammer sannsynlig fra avfallsprodukter etter manganutvinning (Hagelstein 2008; Hu, Zheng et al. 2009). Der bekkene møttes ble det utfelt et brunt stoff. Dette stoffet ble samlet og analysert med røntgendiffraksjon (XRD). XRD resultatene viser at utfellingsproduktet bestod av kalsitt (vedlegg K-1). Det ble også antatt at utfellingen inneholdt manganforbindelser selv om disse ikke ble oppdaget med XRD. For å underbygge antagelsen ble det utført en MIX modellering med prøve D3 og D4 i PHREEQC. Resultatet fra modellen (Tabell 7) viser at det blir utfelt flere manganforbindelser når disse to bekkene møtes. Mange av manganforbindelsene nedenfor har en brun/mørk farge, dette samsvarer med fargen til utfellingen.

Tabell 7. Utfellingsprodukter når prøve D3 og D4 blandes, basert på MIX modell i PHREEQC.

Saturation indices		
Birnessite	3,78	MnO2
Bixbyite	5,13	Mn2O3
Hausmannite	2,66	Mn3O4
Manganite	2,43	MnOOH
Nsutite	4,82	MnO2
Pyrolusite	6,00	MnO2
Rhodochrosite	-0,36	MnCO3

4.1.2 Jordparametere

Jord- og sedimentparametere er gitt i tabell 8. Jord fra rismarker og maisåker hadde generelt høyere innhold av TC og TCO sammenlignet med sedimentene. Jordprøvene var også mer finkornet enn sedimentene. Sedimentprøve D3-S ble tatt fra avleiringer fra det kunstige bassenget, avleringen som var hvit var sannsynlig utfelt kalsitt.

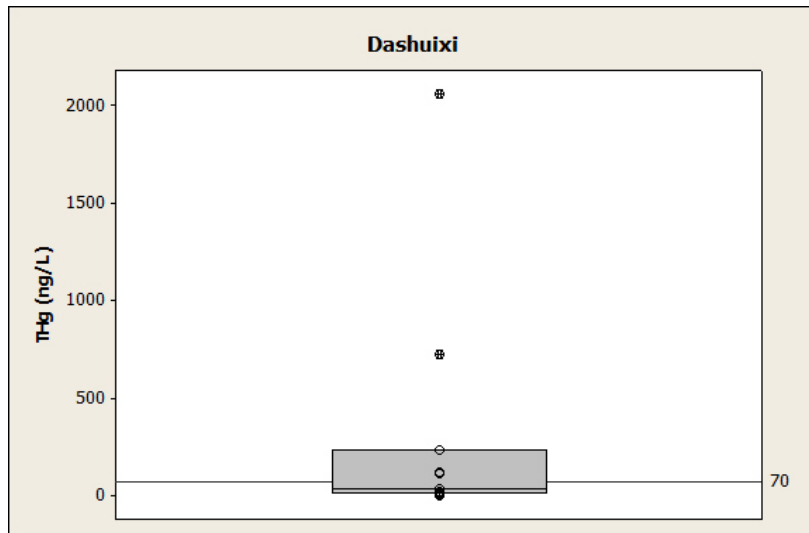
Tabell 8. Jord- og sedimentparametere i Dashuixi.

Prøve	TC % av TS	TOC % av TS	Vanninnhold (%)	>600 um (%)	600-212 um (%)	212-70 um (%)	70-2.2 um (%)
D1-S	2,74	1,06	23,2	10,7	13,9	56,8	18,6
D2-J	3,28	1,52	17,4	NA	NA	NA	NA
D3-R	3,78	1,21	31,7	27,0	15,5	39,3	18,3
D3-S	NA	NA	27,1	NA	NA	NA	NA
D4-M	2,16	2,25	12,1	9,8	16,9	36,9	36,5
D5-S	6,69	0,39	29,4	55,6	28,6	10,3	5,6
D6-R	3,05	1,75	37,7	NA	NA	NA	NA
D6-S	NA	NA	17,5	NA	NA	NA	NA
D7-R	3,27	2,13	31,1	24,9	13,4	34,4	27,3
D7-S	0,81	0,3	21,1	41,1	49,7	7,3	2,0
D8-R	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
D9-S	0,2	0,23	25,3	34,3	43,5	20,2	2,0
D10-S	0,36	0,26	20,6	51,1	14,5	31,3	3,1
D11-S	0,34	0,27	23,3	29,6	47,7	20,1	2,6

4.1.3 Hg i vann

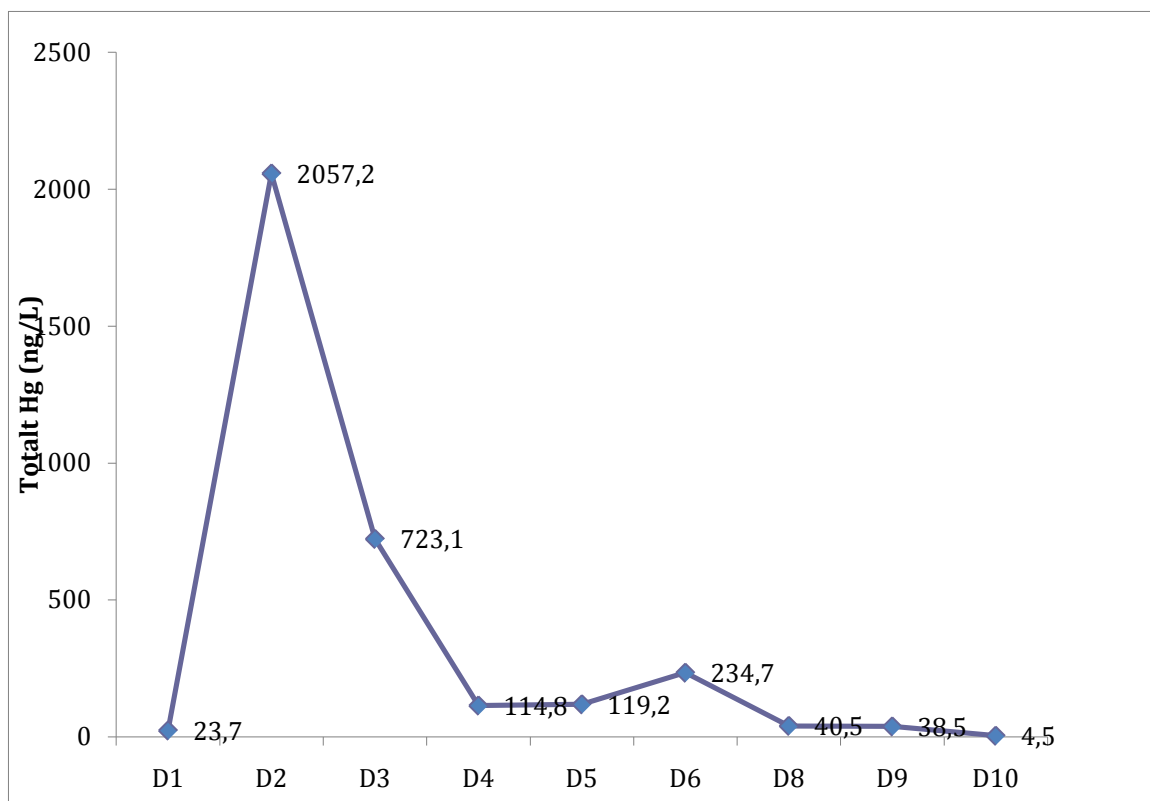
Hg konsentrasjonen i vann fra Dashuixi varierer fra 4,5-2057,2 ng L. Resultater fra analyse av Hg i vannprøver er gitt i vedlegg F-1. Fem av de elleve prøvene fra Dashuixi var høyere enn den

globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen presentert av vanLoon og Duffy (2005) (Figur 29). Hg konsentrasjonen var høyest umiddelbart nedenfor slagghaugen og var lavest lengst nedstrøms for slagghaugen. Den høyeste verdien ble målt i dammen (D2) som lå nedenfor slagghaugen. Denne dammen var ikke en del av bekken, men pga plasseringen var dammen sannsynlig sterkt forurenset fra slagghaugen. Nest høyeste verdi ble målt i den første prøven nedstrøms for slagghaugen (D3). Den laveste verdien ble målt i en sidebekk (D10) nedstrøms for slagghaugen.

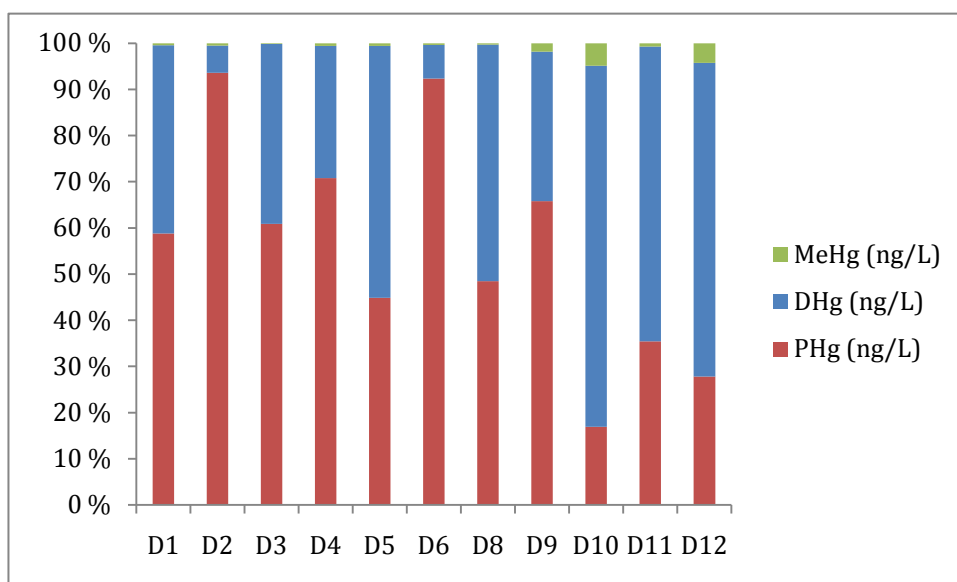


Figur 29. Hg konsentrasjon i vannprøvene fra Dashuixi (sirkler). Den horisontale linjen representerer den globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen i ferskvann (vanLoon and Dufy 2005). De to prøvene som er betydelig høyere enn de andre er prøven fra vanndammen før slagghaugen og prøven rett etter slagghaugen med konsentrasjoner på hhv 2057,2 og 723,1 ng L⁻¹.

Hg konsentrasjonene i vannprøvene er høy umiddelbar etter slagghaugen og faller raskt med økende distanse nedstrøms (Figur 30). Stor andel av partikkelbundet Hg (PHg) vil kunne forklare det raske fallet i Hg konsentrasjonene, da sedimentering av partikler vil fjerne PHg fra vannfasen. I vannprøvene utgjør PHg den største fraksjonen av total Hg (THg) (Figur 31). Det forsterker hypotesen om at fysisk forvitring er den viktigste transportmekanismen for mobilisering av Hg fra slagghaugene.



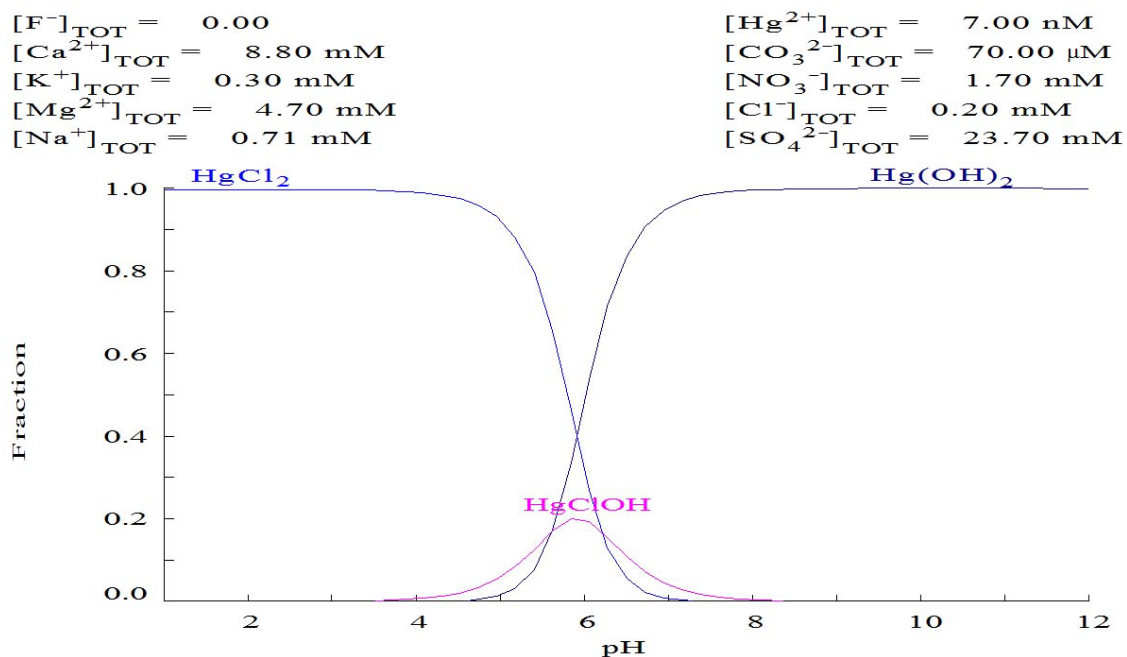
Figur 30. Hg konsentrasjon i vannprøvene. Alle verdiene er verdiene er gitt i ng L^{-1}



Figur 31. Prosentvis andel av THg, DHg og MeHg i vannprøvene fra Dashuixi.

Bortsett fra prøve D1, D2 og D3, var pH i Dashuixi bekken i området 5-7. I dette pH området vil Hg eksistere som HgCl_2 , HgClOH og $\text{Hg}(\text{OH})_2$. I området pH 5 vil HgCl_2 være den viktigste

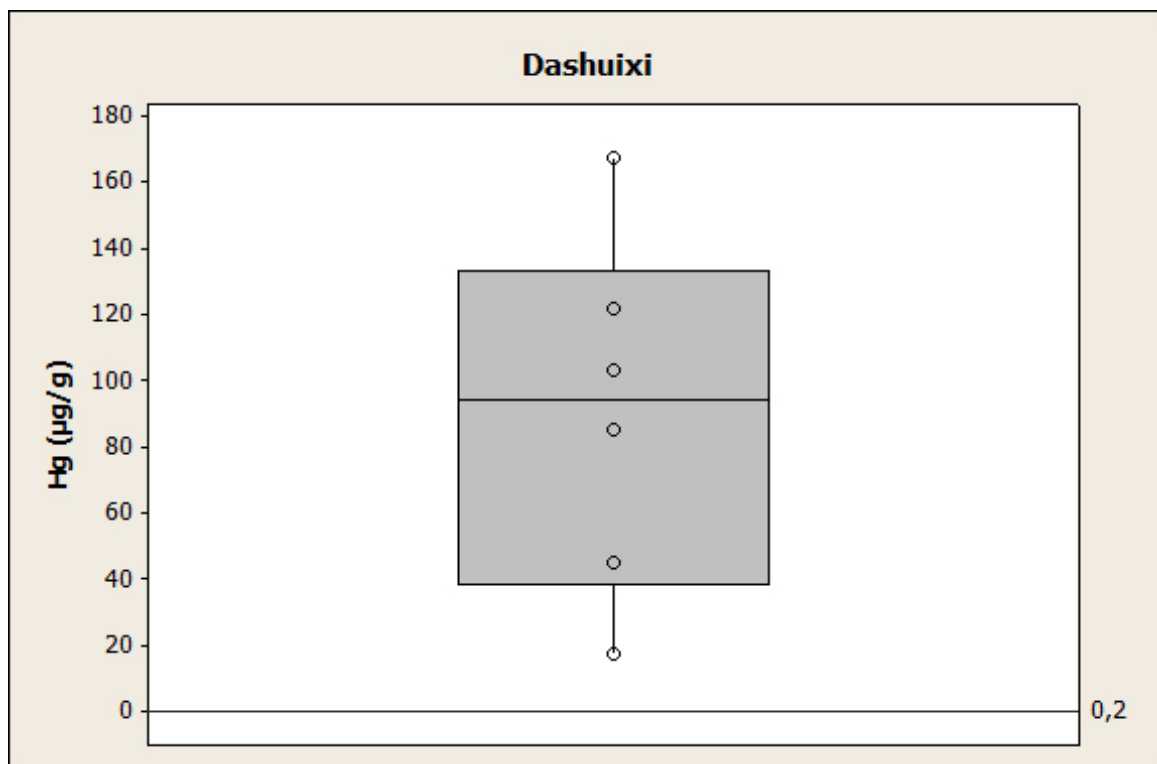
forbindelsen. Ved pH 6 vil fordeling av de tre forbindelsene være tilnærmet likt, mens og $\text{Hg}(\text{OH})_2$ vil være den viktigste forbindelsen ved $\text{pH} \geq 7$.



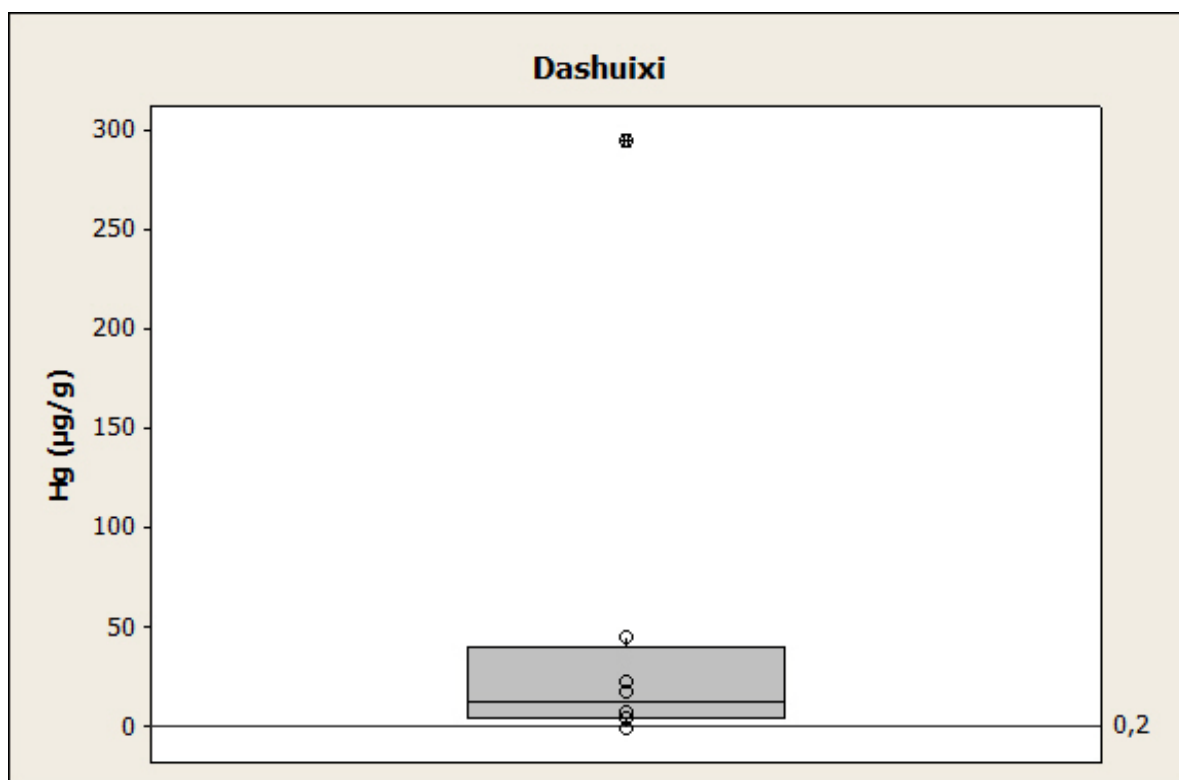
Figur 32. Spesiering av Hg ved hjelp av medusa.

4.1.4 Hg i jord og sedimenter

Konsentrasjon i jord og sedimentprøvene er gitt i vedlegg I-1 og I-2. Alle prøvene fra Dashuixi med ett unntak, overstiger $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ som er grad C i Kinas nasjonale standard for Hg konsentrasjon i jord (Chen, Zheng et al. 1999). De høyeste verdiene overstiger denne standarden med nesten 200 ganger. Disse prøvene overstiger også de rapporterte verdier for området ($0.02\text{--}0.22 \mu\text{g g}^{-1}$) (IPNI 2009) og det globale gjennomsnittet på $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ som er rapportert av Steinnes (1995). Prøve D10-S, som er sediment fra en sideelv har Hg konsentrasjon på $0,15 \mu\text{g g}^{-1}$. Denne verdien ligger innenfor Kinas standard grad C og gjennomsnittet for Hg konsentrasjonen i området, men overstiger det globale gjennomsnittet.



Figur 32. Hg konsentrasjon i jordprøver fra rismark og maisåker langs Dashuixi. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).



Figur 33. Hg konsentrasjon i sedimentprøvene i Dashuixi. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).

Hg konsentrasjonen i jordprøver (Figur 32) ligger generelt over Hg konsentrasjonen i sedimentprøvene (Figur 33). Siden Hg i vannfasen hovedsakelig er partikkelbundet, vil den sedimentere og resultere i høye konsentrasjoner i sedimentene. Denne prosessen vil også gjelde rismarkene da de blir oversvømt. Der vannet er roligere, vil partikler sedimentere raskere. Det var derfor forventet at Hg konsentrasjonen i jordprøver fra rismarker var høyere enn både Hg konsentrasjonen i jord fra maisåkere og elv sedimentene. Med unntak fra prøve D6-S, ligger Hg konsentrasjonen i sedimentene under konsentrasjonen i jordprøvene. Den eneste prøven fra maisåker har høyere konsentrasjon enn jord fra rismarkene. Dette avviker fra det som var forventet. En sannsynlig årsak kan være at denne maisåkeren lå ved manganbekken. Denne bekken har en annen vannkjemi som kanskje immobiliserer Hg i større grad.

4.2 Gaolouping

Se avsnitt 3.1.3 for områdebeskrivelse. Kart med oversikt over prøvetakingspunktene er gitt i figur 23.

4.2.1 Vannkjemi

Konsentrasjon av anioner i vannprøvene er gitt i vedlegg C-1, konsentrasjon av kationer er gitt i vedlegg D-1 og F-1. Alkalinitet og pH er gitt i vedlegg E-1. Data for vannkjemien er gitt i tabell 9-11.

$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ og $\text{Cl}^-(\text{aq})$ som er de dominerende anionene i dette området. Blant kationer er det spesielt $\text{K}^+(\text{aq})$ og til dels $\text{N}^+(\text{aq})$ som dominerer. Se avsnitt 4.1.1 for mulige forklaring for de høye konsentrasjonene. Alkalinitet er spesielt høy i Gaolouping. De høye konsentrasjonene av bikarbonat, kalsium og magnesium er et resultat av forvitring av berggrunnen i område som består av kalkstein og dolomitt. pH-verdiene er også høye når konsentrasjon av bikarbonat er høy. Vannkjemien i Gaolouping skiller seg ut fra de andre bekkene pga de høye Cl og K^+ konsentrasjonene. Mye av nitrogenet (N) er i formen NO_2^- , noe som er uvanlig ellers i naturen da NO_2 lett oksiderer til NO_3^- . PCA analysen knyttet alkalinitet og da NO_2 tett til hverandre, se avsnitt 4.7.

Tabell 9. pH og alkalinitet i vannprøver fra Gaolouping. Alkalinitet er gitt i $\mu\text{eq L}^{-1} \text{HCO}_3^-$.

	pH	Alkalinitet
GA1	9,62	7983
GA2	7,21	3430

Tabell 10. Hovedanioner i vannprøver fra Gaolouping, alle verdiene er gitt i mg L^{-1} .

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
GA1	0	20,812	18,308	91,00	13,52
GA2	0,356	12,217	8,020	56,42	9,60

Tabell 11. Hovedkationer fra Gaolouping, alle verdiene er gitt i mg L^{-1} .

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
GA1	11,45	165,85	7,87762	NA
GA2	6,26	5,49	NA	NA

4.2.2 Jordparametere

Jord- og sedimentparametere er gitt i tabell 12. Det ble tatt to prøver fra rismarker og en sedimentprøven. Sedimentprøven som ble tatt bestod av finpartikle jord og derfor tilnærmet lik prøvene fra rismarker mhp innhold av TC og TCO.

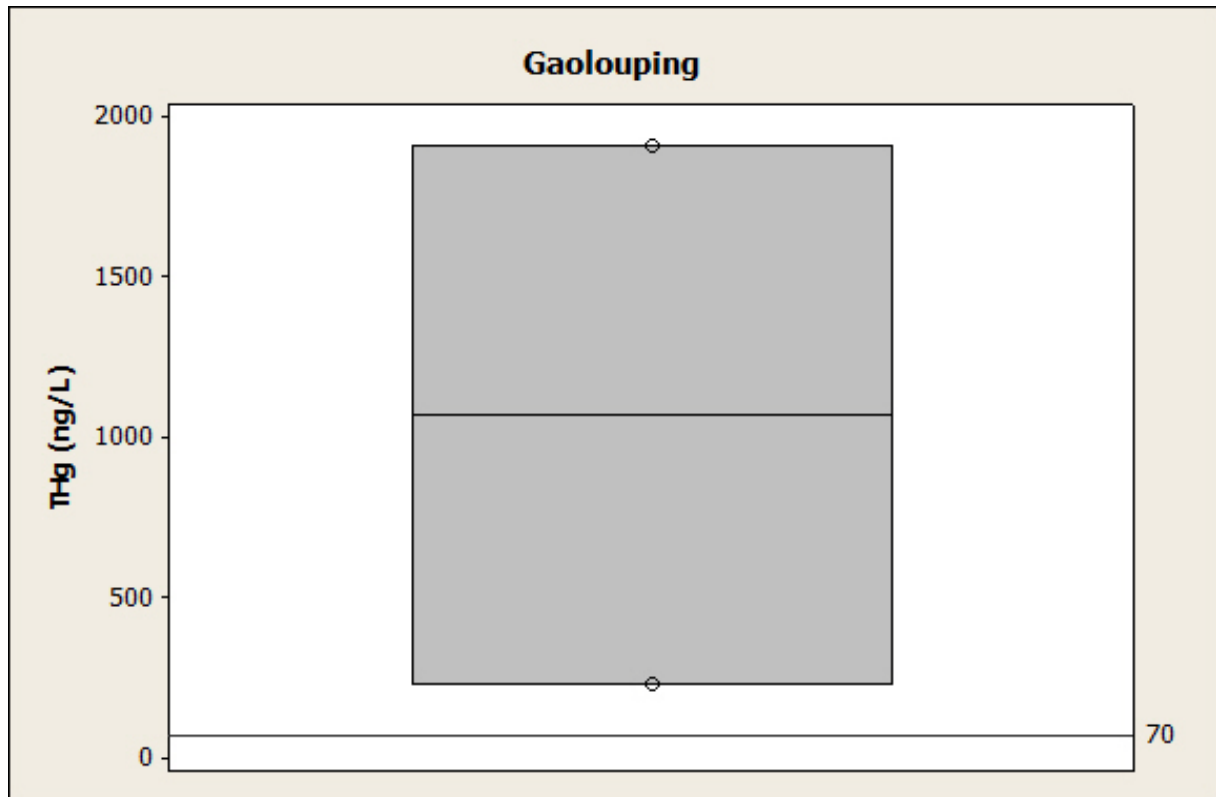
Tabell 12. Jord- og sedimentparametere i Gaolouping.

Prøve	TC % av TS	TOC % av TS	Vanninnhold (%)	>600 μm (%)	600-212 μm (%)	212-70 μm (%)	70-2.2 μm (%)
GA1-R	1,87	1,78	48,8	22,8	10,2	47,4	19,6
GA2-R	2,9	2,62	56,0	7,9	6,5	67,9	17,7
GA2-S	2,21	1,68	38,5	54,1	27,5	4,2	14,2

4.2.3 Hg i vann

Det ble tatt prøver fra kun to målepunkter langs denne bekken. Prøve GA1 ble tatt rett nedenfor slagghaugen, Hg konsentrasjonene i denne prøven ble målt til $1910,6 \text{ ng L}^{-1}$, noe som er over 25 ganger høyere enn den globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen presentert av vanLoon og

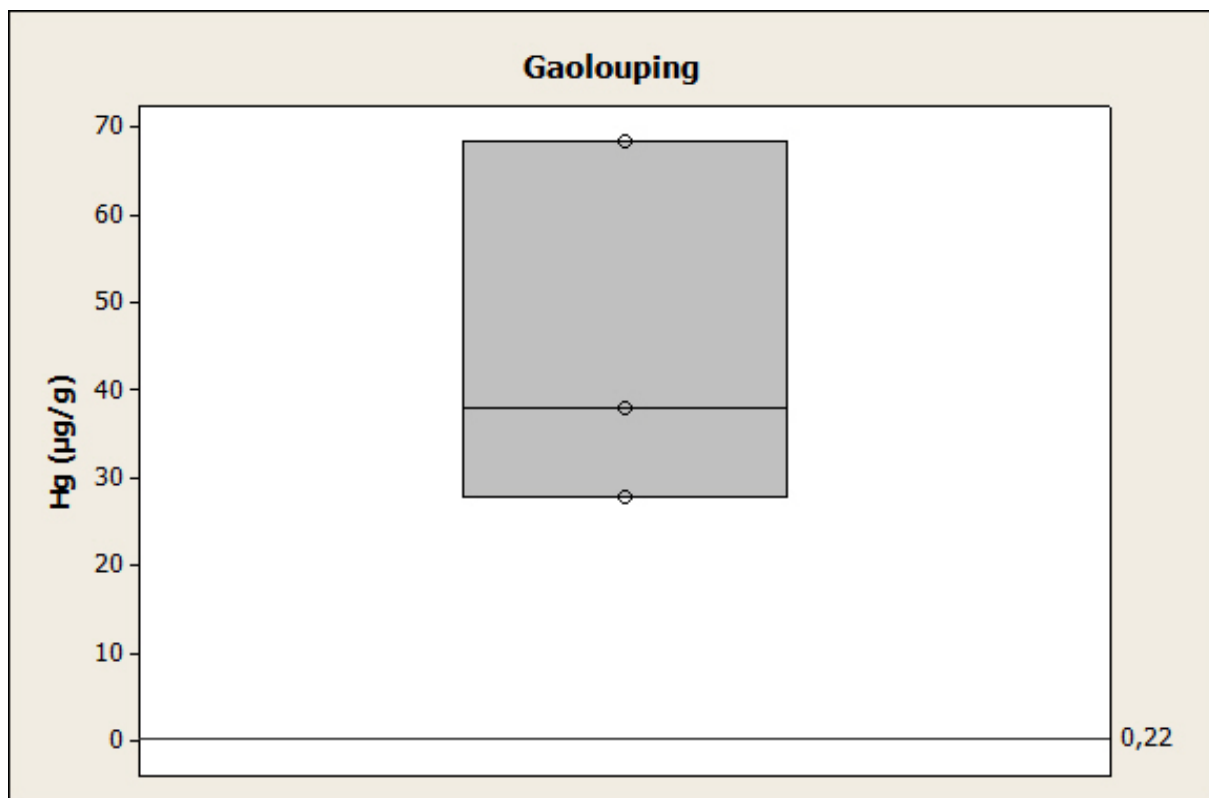
Duffy (2005) (Figur 34). Prøve GA2 ble tatt nedstrøms for slagghaugen, da hadde Hg konsentrasjonen falt med nesten en tiendedel til 228,6 ng L⁻¹.



Figur 34. Hg konsentrasjon i vannprøvene fra Gaolouping (sirkler). Den horisontale linjen representerer den globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen i ferskvann (vanLoon and Dufy 2005).

4.2.4 Hg i jord og sedimenter

Konsentrasjon i jord og sedimentprøvene er gitt i vedlegg I-1 og I-2. Alle tre jord- og sedimentprøvene fra Gaolouping overstiger 1,5 µg g⁻¹ som er grad C i Kinas nasjonale standard for Hg konsentrasjon i jord (Chen, Zheng et al. 1999). Disse prøvene overstiger også de rapporterte verdier for området (0.02-0.22 µg g⁻¹) (IPNI 2009) og det globale gjennomsnittet på 0,05 µg g⁻¹ som er rapportert av Steinnes (1995).



Figur 35. Hg konsentrasjon i jordprøver fra rismark og maisåker langs Gaolouping samt den ene sedimentprøven som ble tatt fra elven. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).

4.3 Haungdao

Se avsnitt 3.1.4 for områdebeskrivelse. Kart med oversikt over prøvetakingspunktene er gitt i figur 24.

4.3.1 Vannkjemi

Konsentrasjon av anioner i vannprøvene er gitt i vedlegg C-1, konsentrasjon av kationer er gitt i vedlegg D-1 og F-1. Alkalinitet og pH er gitt i vedlegg E-1. Data for vannkjemien er gitt i tabell 13-15. Vannkjemien er relativt lik de andre bekkene. Se avsnitt 4.1.1 og 4.2.1. Vannprøvene fra Huangdao er relativt homogene, bortsett fra prøve H1 som ble tatt fra demning ved dammen,

Tabell 13. pH og alkalinitet i vannprøver fra Huangdao. Alkalinitet er gitt i $\mu\text{eq L}^{-1} \text{HCO}_3^-$.

	pH	Alkalinitet
H1	7,25	2,558
H2	7,57	2,054
H3	6,64	2,113
H4	7,61	2,196
H5	7,11	2,209

Tabell 14. Hovedanioner i vannprøver fra Huangdao, alle verdiene er gitt i mg L^{-1} .

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
H1	<d.l.	6,600	4,899	156,8	36,15
H2	0,053	7,111	3,321	286,4	63,31
H3	0,039	6,942	3,414	270,5	59,74
H4	0,039	7,397	3,558	269,8	57,85
H5	0,045	7,297	3,893	276,0	56,32

<d.l. : under deteksjonsgrense

Tabell 15. Hovedkationer fra Huangdao, alle verdiene er gitt i mg L^{-1} .

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
H1	1,64	2,96	58,29	118,33
H2	2,50	4,43	47,66	74,27
H3	2,57	4,24	93,81	149,54
H4	2,75	4,16	94,09	150,80
H5	3,15	4,11	94,95	154,74

4.3.2 Jordparametere

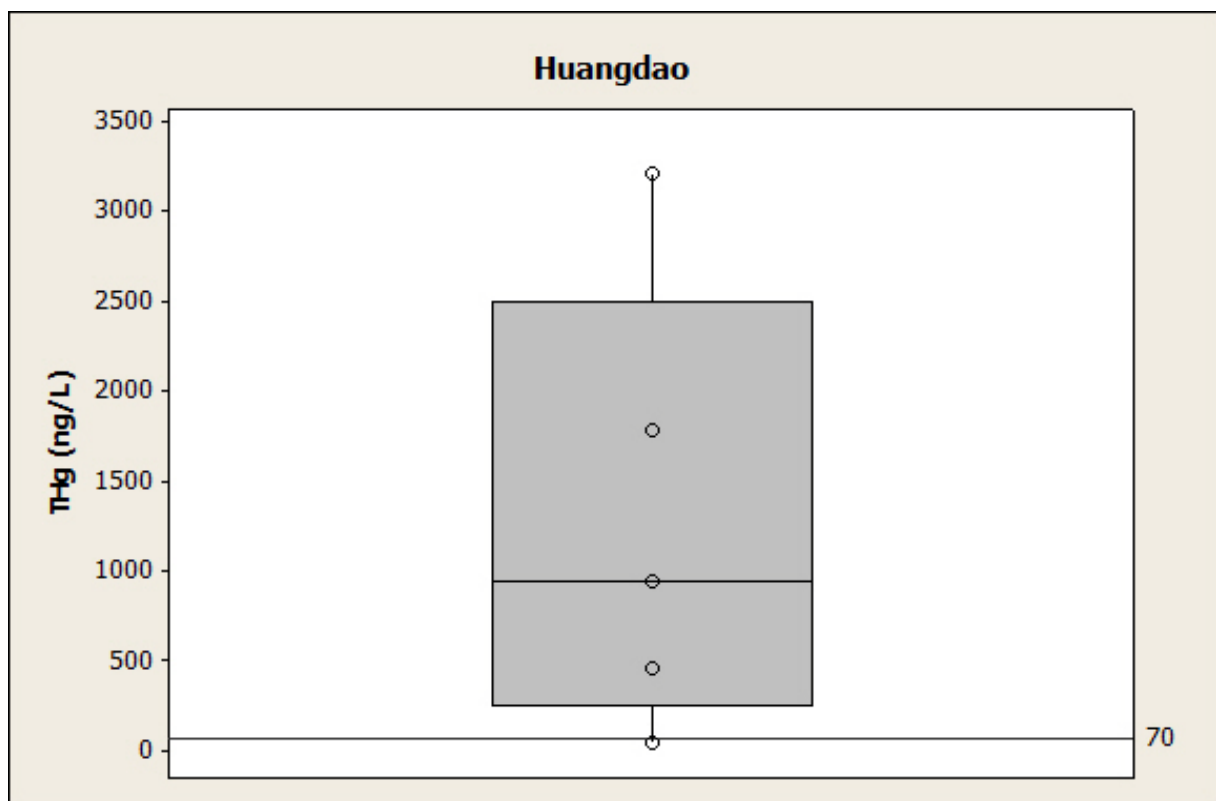
Jordparametere for jord og sedimenter i Huangdao er gitt tabell 16. Sedimentene i Huangdao bestod av finpartiklet sand og silt med høyt TC innhold (Tabell 16).

Tabell 16. Jord- og sedimentparametere i Huangdao.

Prøve	TC % av TS	TOC % av TS	Vanninnhold (%)	>600 μm (%)	600-212 μm (%)	212-70 μm (%)	70-2.2 μm (%)
H5-R	1,47	1,26	33,9	23,6	19,1	44,5	12,7
H5-S	5,11	1,78	54,4	7,3	8,6	55,3	28,8
H4-R	3,23	2,82	40,2	14,5	11,6	48,2	25,7
H4-S	5,47	1,73	47,7	14,4	14,6	51,6	19,4
H3-R	1,76	1,43	36,3	9,1	10,1	60,8	20,1
H3-S	5,36	1,82	53,7	14,2	11,9	58,0	15,8
H2-M	1,84	1,71	12,3	14,8	29,9	22,1	33,2

4.3.3 Hg i vann

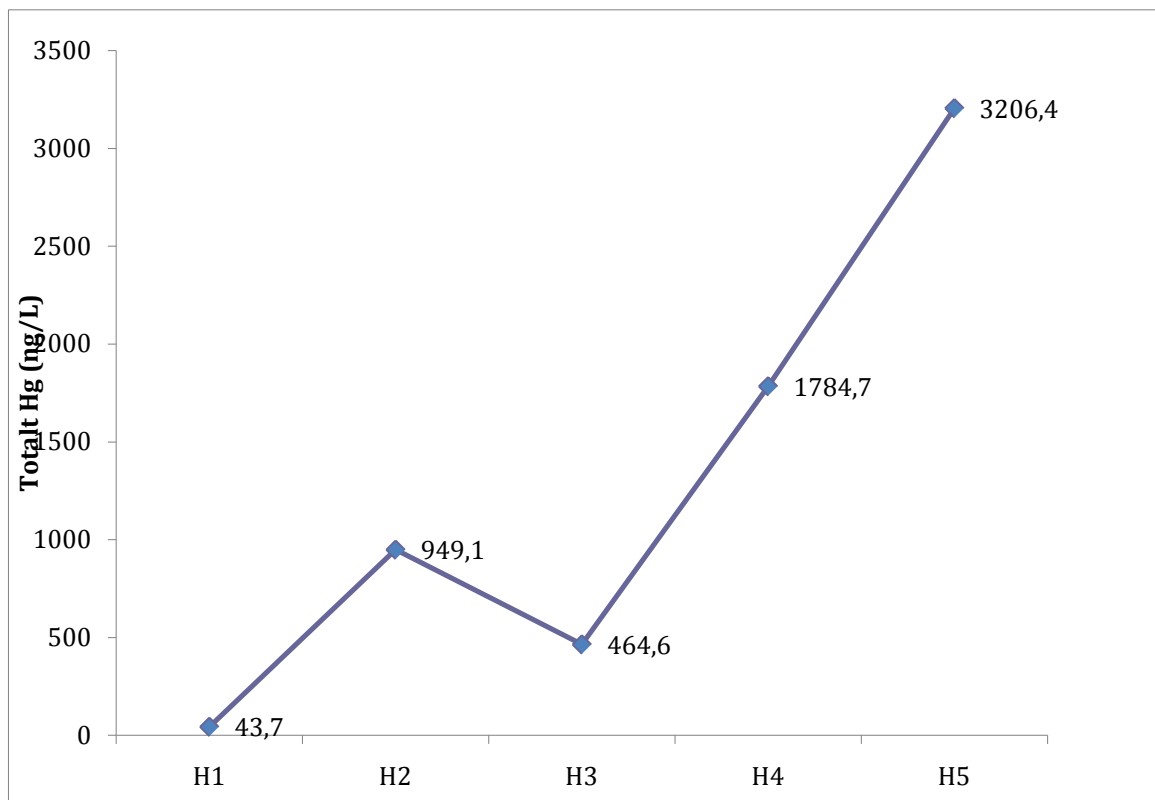
Hg konsentrasjonen i vann fra Huangdao varierer fra 43,7 - 3206,4 ng L⁻¹. Resultater fra analyse av Hg i vannprøver er gitt i vedlegg F-1. Alle prøvene fra Huangdao var høyere enn den globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen presentert av vanLoon og Duffy (2005) (Figur 36). Hg konsentrasjonen var lavest i nærheten av slagghaugen, og økte nedstrøms for slagghaugen. Den høyeste verdien ble målt i prøve H5, som også er den høyeste målte verdien i området.



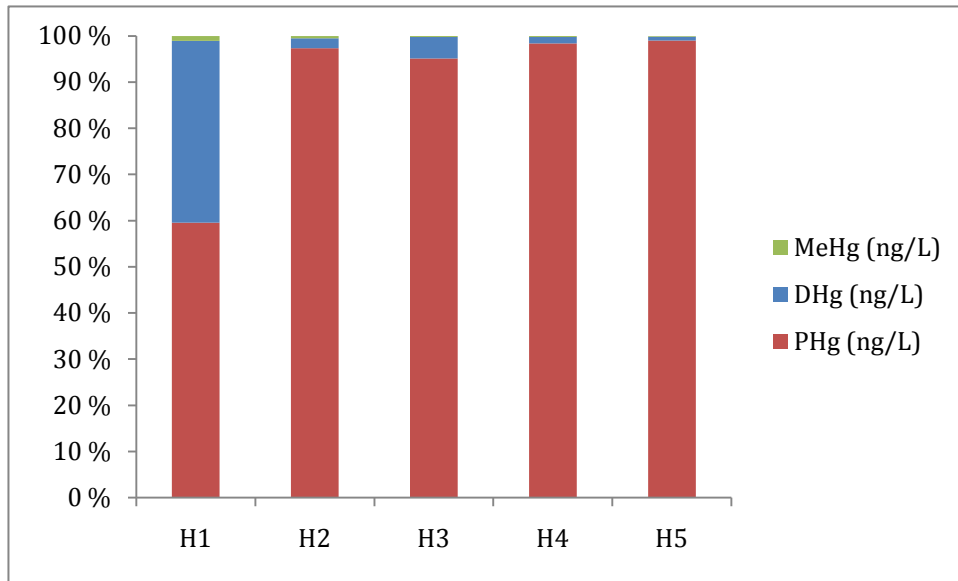
Figur 36. Hg konsentrasjon i vannprøvene fra Huangdao (sirkler). Den horisontale linjen representerer den globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen i ferskvann (vanLoon and Dufy 2005).

I alle tre andre bekkene har Hg konsentrasjonen vært høyest i nærheten av kilden, og deretter falt raskt med økt avstand til kilden. For Huangdao det motsatte tilfellet. Hg konsentrasjonen er lavest ved kilden og øker nedstrøms bekken (Figur 37). Slagghaugen som forurensrer bekken ligger ved en stor dam. Ved prøvetakings tidspunktet lå vannkanten nedenfor slagghaugen. Men ved mye regn øker vannstanden og da kan slagghaugen være i direkte kontakt med vannet. Under

en slik situasjon, der også vannføringen i bekken vil være høy, vil mye Hg transporteres fra slagghaugen (Lin, Larssen et al.). Under feltarbeidet ble det fortalt av lokalbefolkningen at det nylig hadde vært overflod i bekken. Dette kan ha ført med seg store mengder partikkelbundet Hg nedover bekken. Vannføringen og strømstyrken økte nedstrøms bekken, noe som kan ha forårsaket mobilisering av sedimentert Hg partikler. Hvis det er tilfellet, vil det være forklaringen på de høye Hg konsentrasjonene nedstrøms og den høye andelen av partikulær Hg (nærmere 100 %) i disse prøvene (Figur 38).

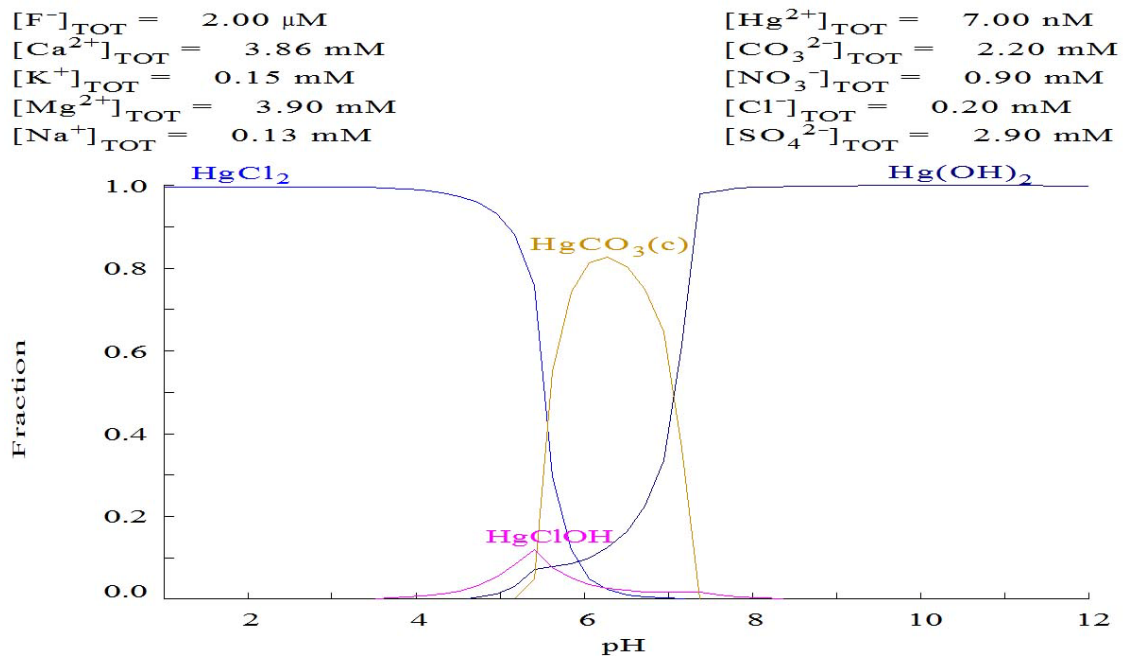


Figur 37. Hg konsentrasjon i vannprøvene. Alle verdiene er verdiene er gitt i ng L.¹



Figur 38. Prosentvis andel av THg, DHg og MeHg i vannprøvene fra Huangdao.

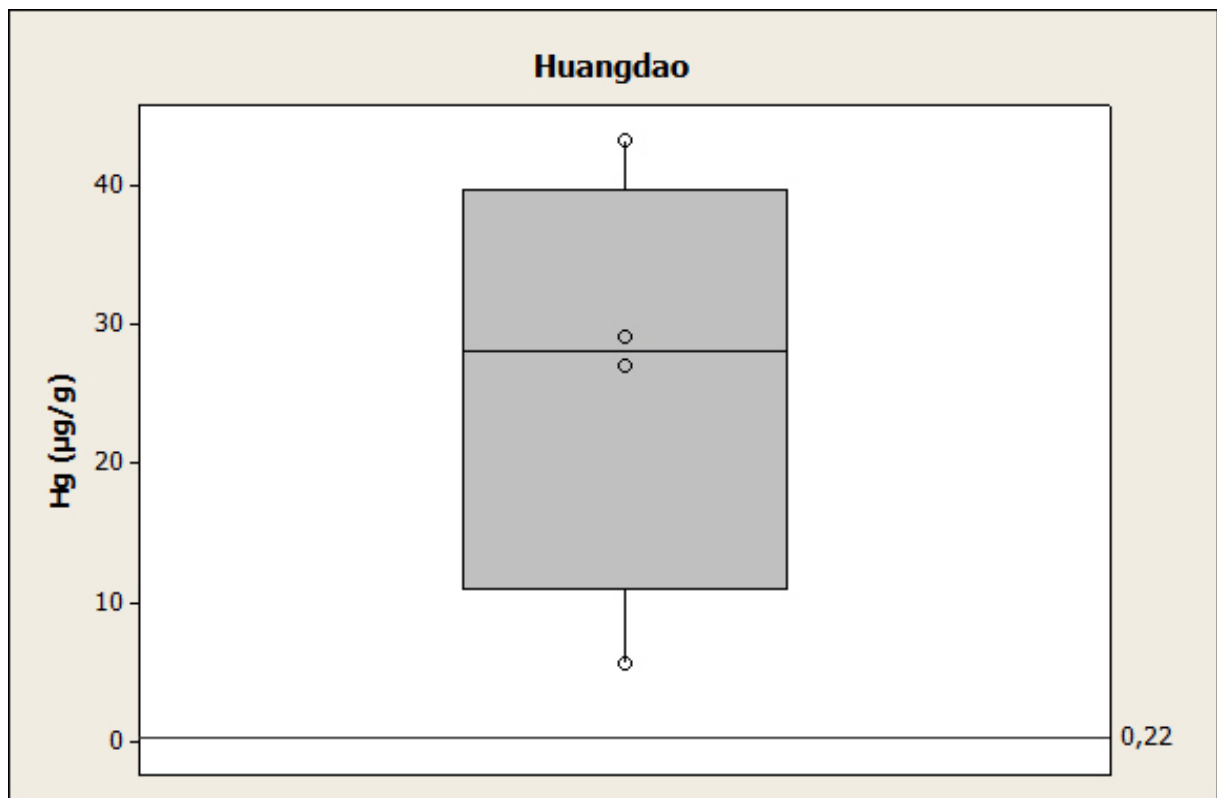
Prøvene fra Huangdao ligger i pH området 6,64 – 7,57. I dette pH området vil løst Hg eksistere som HgCO_3 og $\text{Hg}(\text{OH})_2$.



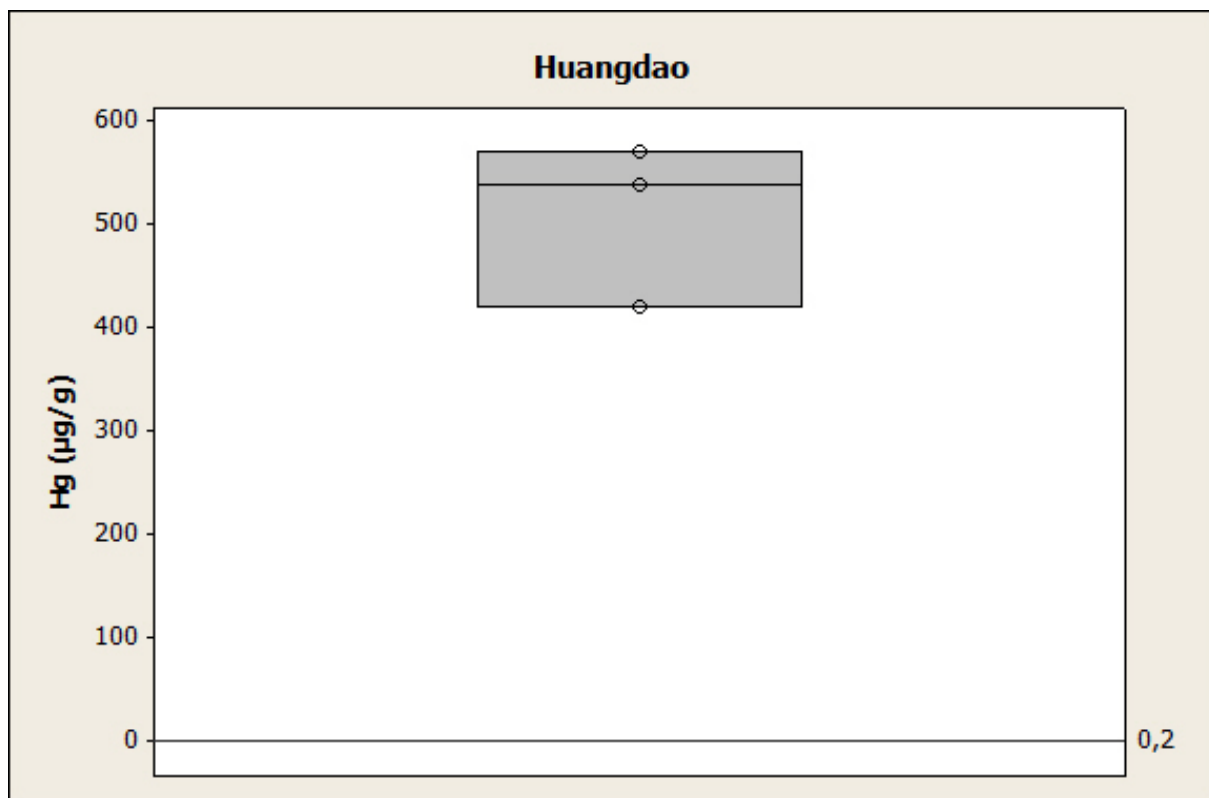
Figur 39. Speciering av Hg i vannfasen ved hjelp av medusa.

4.3.4 Hg i jord og sedimenter

Konsentrasjon i jord og sedimentprøvene er gitt i vedlegg I-1 og I-2. Alle prøvene fra Huangdao overstiger $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ som er grad C i Kinas nasjonale standard for Hg konsentrasjon i jord (Chen, Zheng et al. 1999). De høyeste verdiene overstiger denne standarden med nesten 400 ganger. Disse prøvene overstiger også de rapporterte verdier for området ($0.02\text{-}0.22 \mu\text{g g}^{-1}$) (IPNI 2009) og det globale gjennomsnittet på $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ som er rapportert av Steinnes (1995). Hg sedimenter er ca 10 ganger høyere enn Hg konsentrasjonen i jord fra rismarker og maisåker. Sedimentprøvene har høyere TC og TOC innholdt enn jord fra rismarkene og maisåkeren. Det kan være en mulig forklaring til de høye Hg konsentrasjonene i sedimentene da Hg har større affinitet til jord med høye andel av TC og TOC.



Figur 40. Hg konsentrasjon i jordprøver fra rismark og maisåker langs Huangdao. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).



Figur 41. Hg konsentrasjon i sedimentprøvene i Huangdao. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).

4.4 Gouxi

Se avsnitt 3.1.5 for områdebeskrivelse. Kart med oversikt over prøvetakingspunktene er gitt i figur 25.

4.4.1 Vannkjemi

Konsentrasjon av anioner i vannprøvene er gitt i vedlegg C-1, konsentrasjon av kationer er gitt i vedlegg D-1 og F-1. Alkalinitet og pH er gitt i vedlegg E-1. Data for vannkjemien er gitt i tabell 17-19. I motsetning til de tre øvrige bekkene, ligger det ikke en slagghaug langs Gouxi. Det er sannsynligvis forklaringen på hvorfor konsentrasjonene av hovedanioner og –kationer er lavere i Gouxi sammenlignet med de tre øvrige bekkene. Også i vannprøver fra Gouxi er andel N hovedsakelig i formen NO_2^- samtidig som alkalinitet i vannet høy. GO5 som er en sidebekk har litt lavere konsentrasjon av ioner, men ellers er vannkemien i bekken homogen.

Tabell 17. pH og alkalinitet i vannprøver fra Gouxi. Alkalinitet er gitt i $\mu\text{eq L}^{-1} \text{HCO}_3^-$.

	pH	HCO ₃ ⁻
GO1	8,24	3,815
GO2	8,09	3,996
GO3	8,27	4,100
GO4	8,11	4,020
GO5	8,4	3,378
GO6	7,78	3,868

Tabell 18. Hovedanioner i vannprøver fra Gouxi, alle verdiene er gitt i mg L.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
GO1	0,024	5,098	8,909	27,34	4,67
GO2	0,031	4,985	9,371	27,12	4,37
GO3	0,624	4,926	9,508	28,00	5,07
GO4	0,022	4,974	9,424	26,68	4,65
GO5	0,034	4,540	7,905	25,34	3,48
GO6	0,064	4,834	9,086	25,32	4,92

Tabell 19. Hovedkationer fra Gouxi, alle verdiene er gitt i mg L.

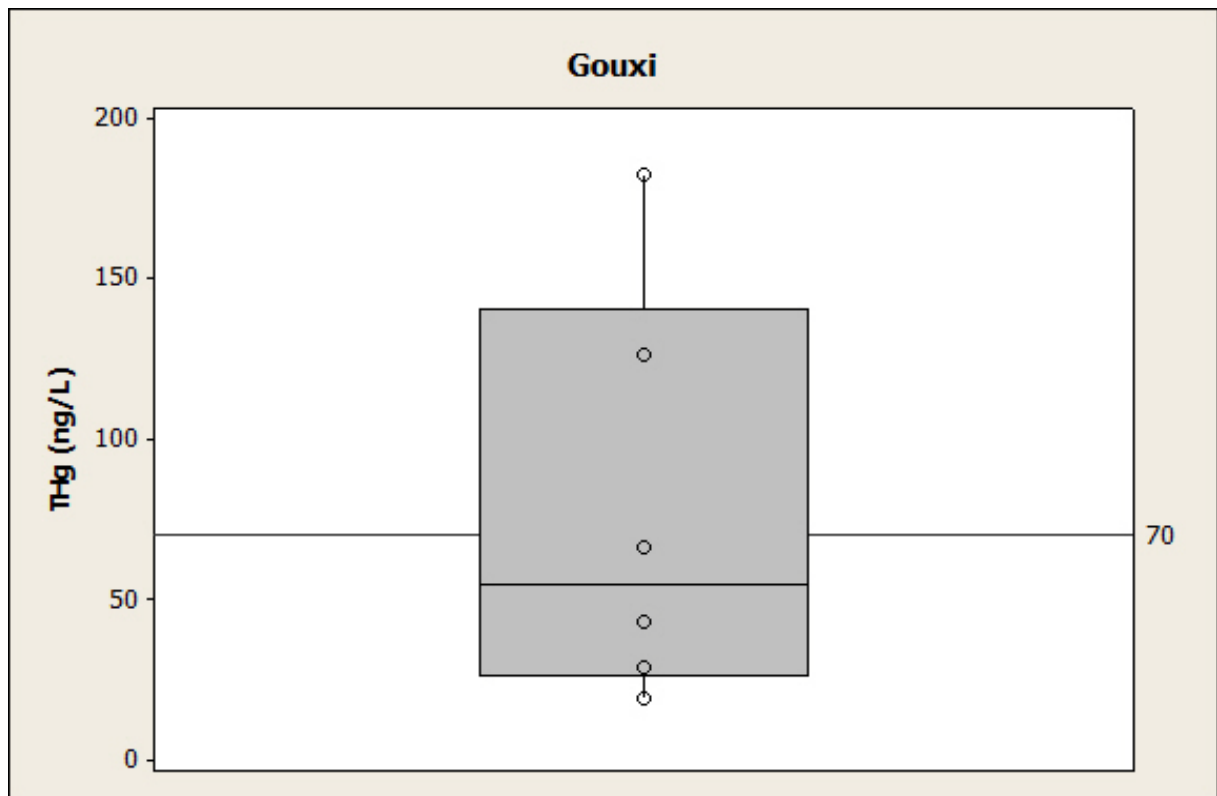
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
GO1	1,14	1,10	25,99	37,62
GO2	1,16	1,10	26,13	42,34
GO3	1,26	1,20	25,76	44,04
GO4	1,32	1,25	25,97	42,56
GO5	0,91	1,12	21,45	31,30
GO6	1,14	1,22	24,10	38,54

4.4.2 Jordparametere

Tabell 20. Jord- og sedimentparametere i Gouxi.

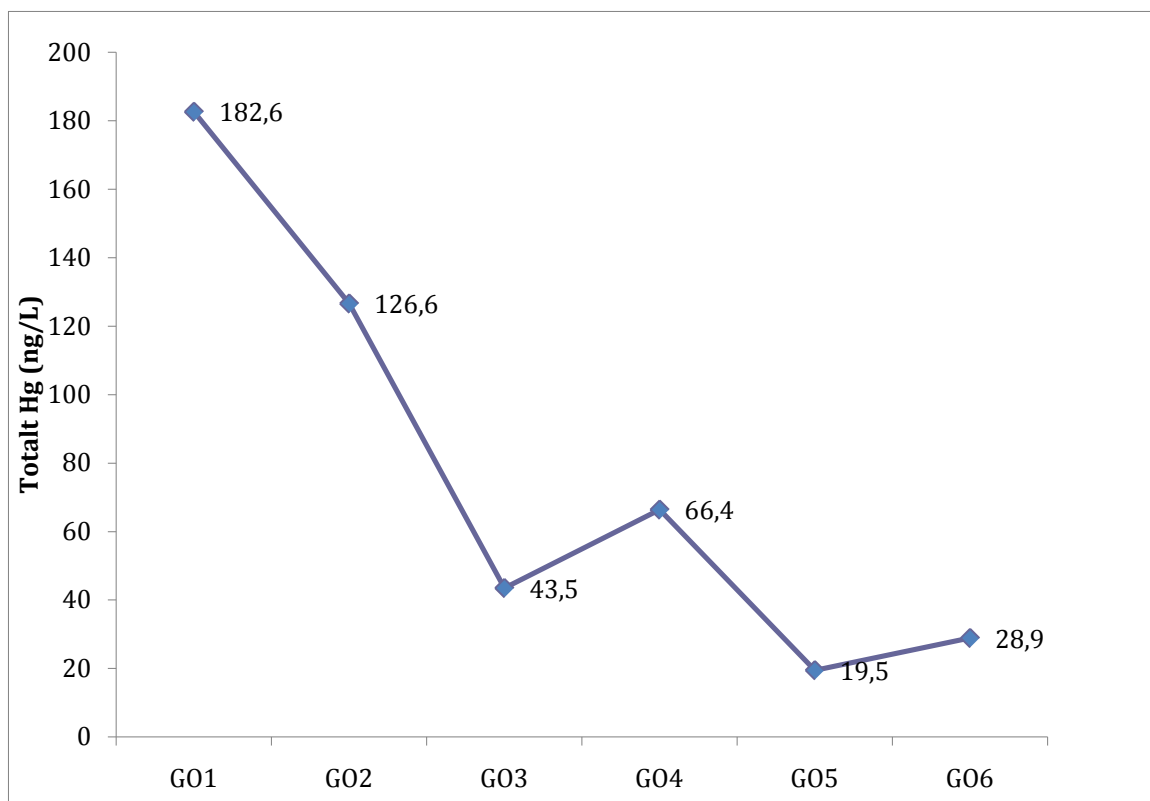
Prøve	TC % av TS	TOC % av TS	Vanninnhold (%)	>600 μm (%)	600-212 μm (%)	212-70 μm (%)	70-2.2 μm (%)
GO1-R	4,07	2,42	46,5	25,0	19,0	35,7	20,3
GO1-S	5,14	1,83	37,6	41,9	24,6	32,6	0,8
GO2-M	5,52	1,39	5,1	25,2	21,2	41,8	11,8
GO2-S	4,93	0,77	24,7	12,7	49,5	36,3	1,5
GO3-S	4,95	0,3	20,7	30,9	61,5	5,0	2,6
GO4-R	6,05	0,73	22,9	34,2	32,3	30,4	3,0
GO4-S	4,15	2,11	47,2	27,3	16,0	36,4	20,3
GO5-R	4,03	2,73	41,6	23,0	12,8	47,6	16,6
GO5-S	4,8	1,58	34,3	28,6	20,0	25,3	26,1
GO6-R	4,66	0,68	48,8	NA	NA	NA	NA
GO6-S	3,13	1,59	26,1	40,9	35,2	9,6	14,3

4.4.3 Hg i vann

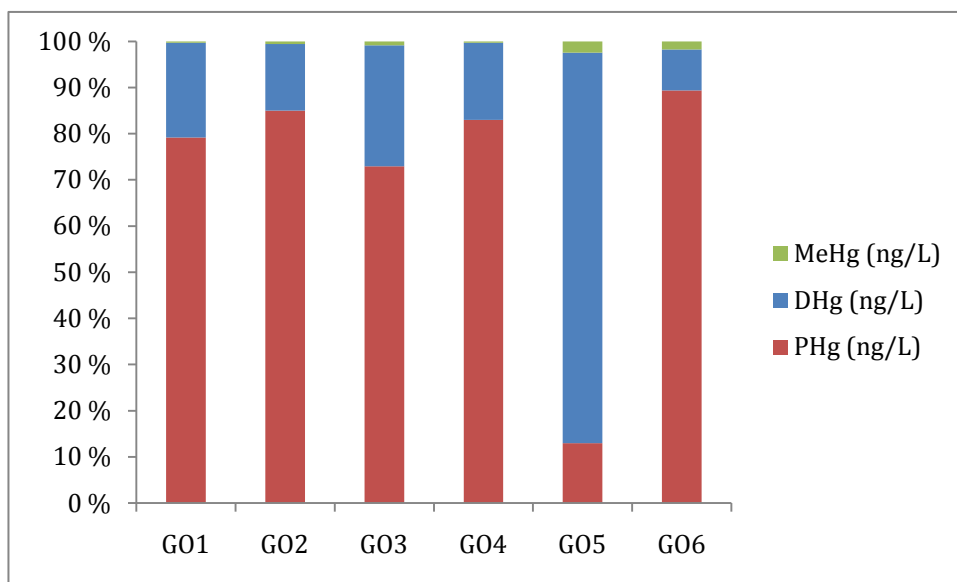


Figur 42. Hg konsentrasjon i vannprøvene fra Gouxì (sirkler). Den horisontale linjen representerer den globale gjennomsnittlige Hg konsentrasjonen i ferskvann (vanLoon and Dufy 2005).

I likhet med Dashuixi og Gaolouping vil Hg konsentrasjonen i bekken være høy i nærheten av kilden og falle raskt med avstanden. Se avsnitt 4.1.3.

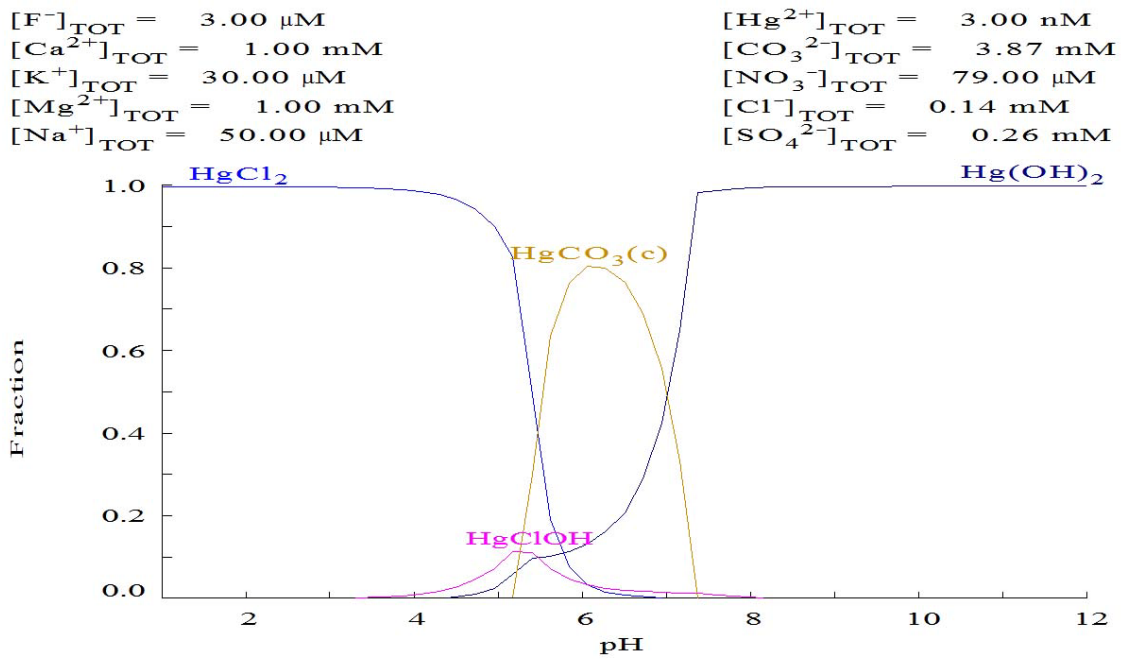


Figur 43. Hg konsentrasjon i vannprøvene. Alle verdiene er verdiene er gitt i ng L.¹



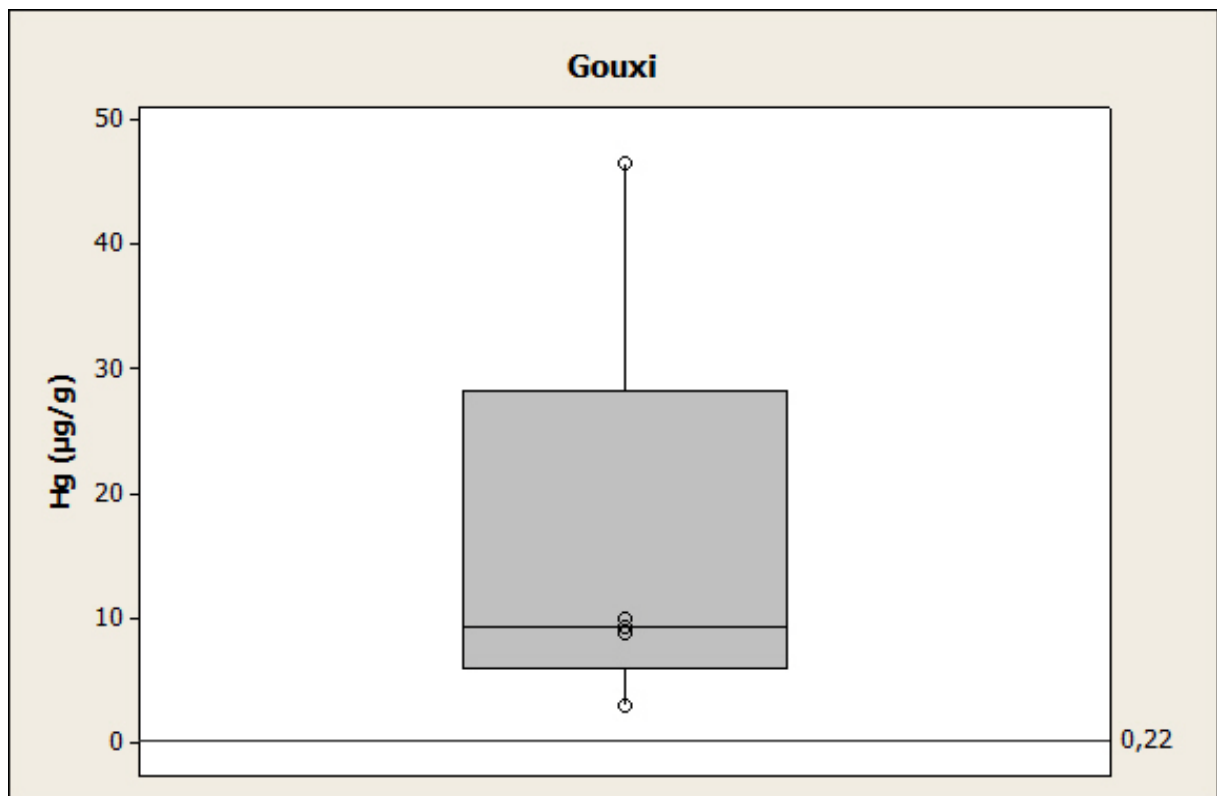
Figur 44. Prosentvis andel av THg, DHg og MeHg i vannprøvene fra Gouxi.

pH-verdiene i Gouxi ligger i området 7,78 – 8,4. Ved hjelp likevektsberegninger utført i medusa ser man at løst Hg vil ved pH-verdier i dette området eksistere som $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

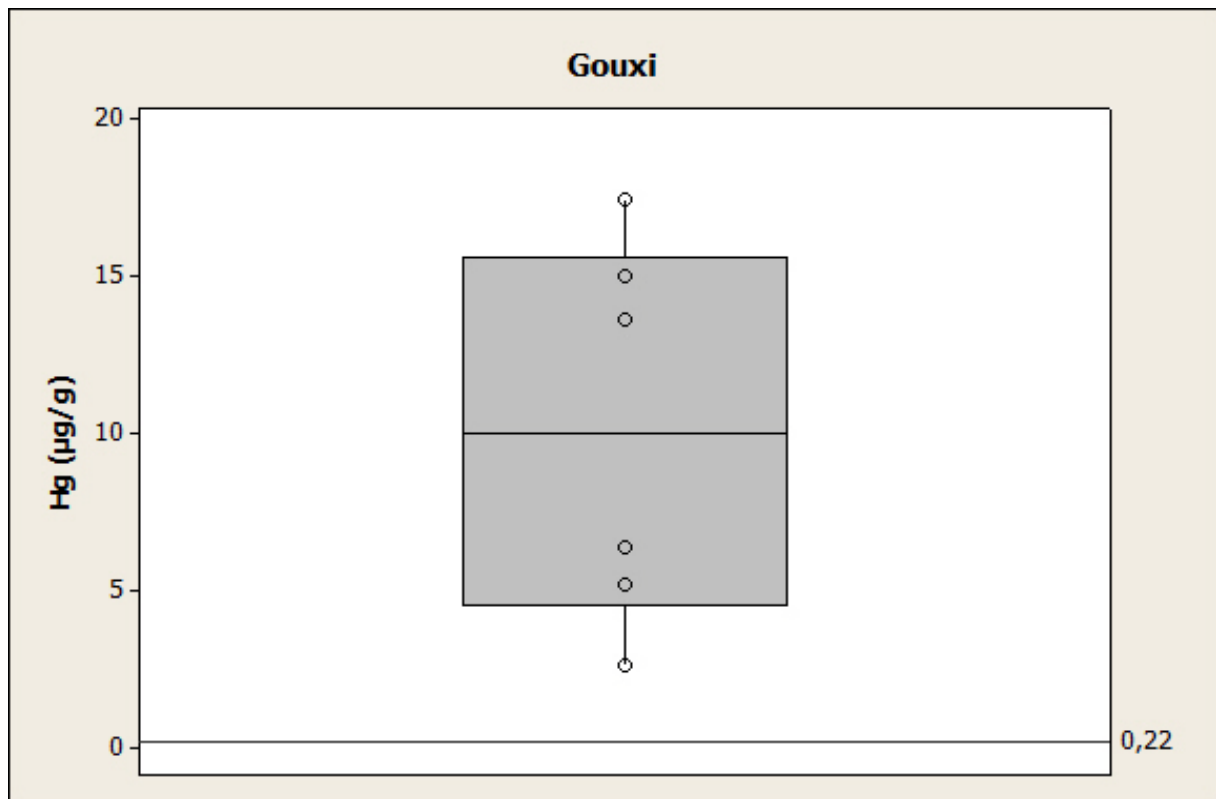


Figur 45. Speciering av Hg i vannfasen ved hjelp av medusa.

4.4.4 Hg i jord og sedimenter



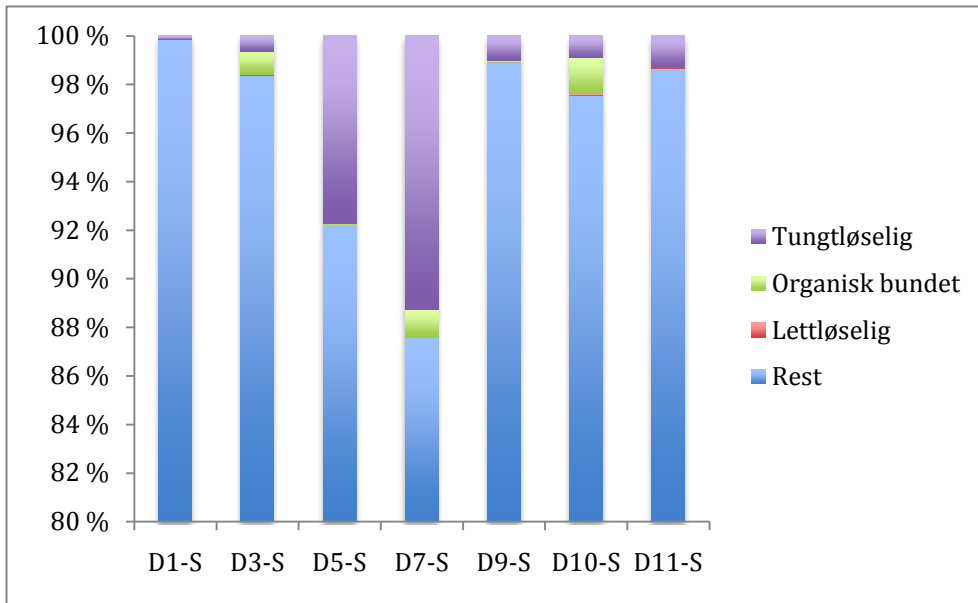
Figur 46. Hg konsentrasjon i jordprøver fra rismark og maisåker langs Gouxi. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).



Figur 47. Hg konsentrasjon i sedimentprøvene i Gouxi. Sirklene representerer de enkelte prøvene. Den horisontale linjen representerer Hg konsentrasjoner i området (IPNI 2009).

4.5 Fraksjonering av Hg i jord- og sedimenter

Det ble utført sekvensiell ekstraksjon av sedimentprøvene fra Dashuixi. Totale Hg ble målt med DMA-80. Deretter ble den elementære fraksjonen bestemt ved å måle på prøven etter at den var oppvarmet til 80 °C. Da var det forventet at Hg konsentrasjonene skulle være lavere pga tap av elementær Hg fra prøven. I dette stadiet av analysene var DMA-80 blitt så ustabil slik at analyseresultatene ble i stedet opptil 50 % høyere etter oppvarmingen. Resultatene blir likevel presentert som en indikasjon på hvordan Hg er fordelt i sedimentene. Figur 48 viser fordeling av Hg fraksjonene i sedimentprøvene.



Figur 48. Resultater fra sekvensiell ekstraksjon. Figuren viser andel (%) av de fire fraksjonene.

Den største fraksjonen av Hg i sedimentprøvene er rest Hg. Denne fraksjonen utgjør 99,9 – 87,6 % av totalt Hg i prøvene. Rest fraksjonen består av gjenværende Hg forbindelser som verken ble løst i HCl, HAc eller MgCl og som heller ikke fordampet ved 80 °C. Denne fraksjonene av Hg antas å være bundet i HgS eller til silikatgittere og vil derfor være immobil og ikke tilgjengelig for opptak i organismer. Den høye andelen av HgS i sedimentene er også en indikasjon på at Hg transporteres fra slagghaugene i form av HgS partikler.

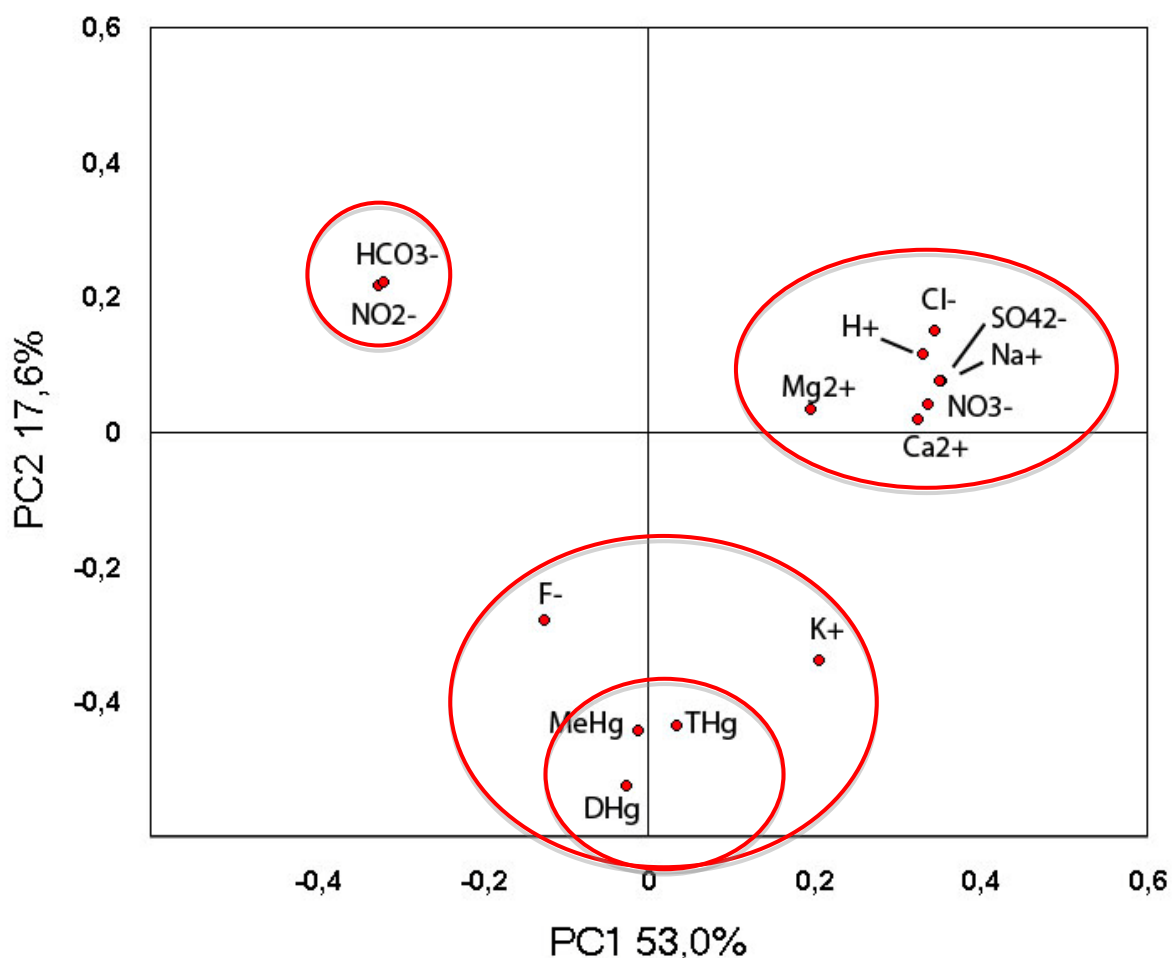
4.6 Statistiske analyser

4.6.1 Korrelasjoner

Hg konsentrasjonen var negativt korrelert til fraksjonene med partikkelstørrelse >600 µm og 600 - 212 µm, med r-verdier på -0,397 og -0,352 respektivt. Mens Hg konsentrasjonen var positivt korrelert til fraksjoner med partikkelstørrelse 212 - 70 µm og 70 - 2,2 µm, med r-verdier på 0,421 og 0,311 respektivt. R-verdiene er gitt i vedlegg L-2.

4.7 Prinsipalkomponent analyse

Det ble utført en prinsipalkomponent analyse der Hg fraksjonene i vann og vannkjemien ble inkludert i analysen. Resultatet er gitt i figur 49. PC1 beskriver 58,6 % av variasjonene mens PC2 beskriver 16,20 % av variasjonen. PCA verdiene er gitt i vedlegg L-3.



Figur 49. Plot av PCA1 mot PCA2 for Hg konsentrasjoner i vann og vannkjemi. Alle vannprøvene er inkludert i datasettet.

Andre prinsipalkomponent beskriver pH avhengigheten i vannprøvene. HCO₃⁻ befinner seg i den negative skalaen på PCA2 mens H⁺ befinner seg i den positive skalaen. SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, Mg₂⁺, Ca₂⁺ befinner seg på den positive skalaen av PCA2. Det har sannsynlig sammenheng med de høye ione konsentrasjonene i Dashuixi elven fra prøve D4 og nedstrøms. Sidebekken (D4) kommer fra et området der det utvinnes mangan. Ved mangan utvinning benyttes svovelsyre for å løse opp malmen. Svovelsyren vil også løs andre mineraler i tillegg til mangan mineralene, noe

som vil føre til høye konsentrasjoner av ioner. I motsatt skala på PCA2 finner man HCO_3^- og NO_2^- tett inntil hverandre. R-verdien mellom HCO_3^- og NO_2^- er 0.981. NO_2^- vil vanligvis oksidere til NO_3^- og derfor er det uvanlig å finne NO_2^- løsninger. Ved høye pH verdier vil oksideringsraten reduseres.

MeHg, THg, DHg, F⁻ og K⁺ befinner seg i den negative skalaen på den første prinsipalkomponenten. Konsentrasjon av Hg vil i liten grad være påvirket av pH i vannfasen. Også forholdet mellom MeHg, THg og DHg vil være lite påvirket av pH.

5 Konklusjon og videre arbeid

Det er flere punkter i prøvetaking og eksperimentelle delen som kan forbedres.

For å forstå prosessene som binder Hg i jord og sedimenter, bør det utføres en partikkelfordelingsanalyse der partiklene under 2 µm bestemmes. Også Kationebytterkapasitet bør undersøkes for jord og sedimentprøvene. Det ble heller ikke målt pH i jordprøvene, noe som bør gjøres neste gang da pH i jord kan påvirke mobiliteten til Hg. pH og alkalinitet i vannprøvene ble målt etter at prøvene ble brakt til Norge. Dette vil føre til avvik dersom disse parameterne ble undersøkt i felt. Mhp tungmetaller i vannprøvene, bør disse konserveres ved senere

For jordprøver med så høy Hg konsentrasjon som det var i enkelte prøver, bør en annen analysemetode enn DMA benyttes. Et alternativ er dekomponering av prøvene etterfulgt av fortykning og analysering med kalddamp metoden.

6 Referanseliste

Alloway, B. J., Ed. (1995a). Heavy metals in soil. Soil processes and the behaviour of heavy metals. Glasgow, Blackie Academic & Professional.

Appelo and Postma (2005). Geochemistry, Groundwater and Pollution. Leiden, The Netherlands A.A. Balkema Publishers

Bakir, F., S. F. Damluji, et al. (1973). "Methylmercury Poisoning in Iraq." Science **181**: 230-240.

Bloom, N. S., E. Preus, et al. (2002). "Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils." Analytical Chemical Act **479**: 233-248.

Boss, C. B. and K. J. Fredeen (2004). Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer.

Chen, H., C. Zheng, et al. (1999). "Heavy metals pollution in soil in China: status and countermeasures." Ambio **20**: 130-134.

CIA, W. F. (2008). from <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/ch.html>.

Clarkson, T. W. and L. Magos (2006). "The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds." Critical Reviews in Toxicology **36**: 609-662.

FAO (2001). Food and Agriculture Organization of the United Nations - LECTURE NOTES ON THE MAJOR SOILS OF THE WORLD. P. Driessen and Jozef Deckers.

FAO/WHO (2006). Summary and conclusions of the sixty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO. Expert Committee On Food Additives (JECFA). Rome.

Feng, X. and G. Qui (2008). "Mercury pollution in Guzhou, Southwestern China - An overview." Science of the Total Environment(400): 227-237.

Fergusson, J. E. (1990). The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effect. Oxford, England, Pergamon Press.

Fitzgerald, W. F. and C. H. Lamborg (2003). "Geochemistry of Mercury in the Environment." Treatise on Geochemistry, **9**: 107-148.

Gochfeld, M. (2003). "Cases of mercury exposure, bioavailability and absorption. Ecotox. Environ. Safe. 56, 174-179." Ecotoxicology and Environmental Safety **56**: 174-179.

Goldwater, L. J. (1972). Mercury; a history of quicksilver, York Press.

Grandjean, P., P. Weihe, et al. (1997). "Cognitive deficit in 7-year-old children with prenatal exposure to methylmercury." Neurotoxicology and Teratology **19**(6): 417-428.

Gray, J. E., J. G. Crock, et al. (2002). "Environmental geochemistry of abandoned mercury mines in West-Central Nevada, USA." Applied Geochemistry **17**: 1069-1079.

Gustin, M. S., S. Lindberg, et al. (1999). "Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces." Journal of geophysical research **104**: 21831-21844.

Hagelstein, K. (2008). "Globally sustainable manganese metal production and use." Journal of Environmental Management **90**: 3736-3740.

Harris, D. C. (2003). Quantitative Chemical analysis, Freeman.

Hu, N., J.-F. Zheng, et al. (2009). "Metal Pollution in Huayuan River in Hunan Province in China by Manganese Sulphate Waste Residue." Bull Environ Contam Toxicol **83**: 583-590.

Hu, Z. and M. S. Khan (1997). "Why Is China Growing So Fast?". from <http://www.imf.org/external/pubs/ft/issues8/index.htm>.

Hursh, J., T. W. Clarkson, et al. (1989). "Percutaneous absorption of mercury vapour by man." Environmental Health **44**: 120-127.

Hylander, L. D. and M. Meili (2002). "500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions." The Science of the Total Environment **304**: 13-27.

Hylander, L. D. and M. Meili (2003). "500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions." The Science of the Total Environment **304**: 13-27.

IPNI (2009). "An Introduction to Guizhou Province." from <http://swchina.ipni.net/articles/CNSW0011-EN>.

Jiang, G.-B., J.-B. Shi, et al. (2006). "Mercury pollution in China." Environmental Science & Technology: 3673-3678.

Järup, L. (2003). "Hazards of heavy metal contamination." British Medical Bulletin **68**: 167-182.

Lamborg, C. H., W. F. Fitzgerald, et al. (2002). "A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients." Geochimica et Cosmochimica Acta **66**(7): 1105-1118.

Langford, N. and R. Ferner (1999). "Toxicity of mercury." Journal of Human Hypertension **13**: 651-656.

Lechler, P. J., J. R. Miller, et al. (1996). "Mercury mobility at the Carson River Superfund Site, west-central Nevada, USA: Interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments." Journal of Geochemical Exploration **58**(2-3): 259-267.

Li, P., X. Feng, et al. (2009). "Atmospheric mercury emission from artisanal mercury mining in Guizhou Province, Southwestern China." Atmospheric Environment(43): 2247-2251.

Lin, Y., T. Larssen, et al. "Hydrologic and chemical controls on mercury fractions and species in a stream draining tailings containing mercury contaminated calcine waste." Ikke publisert enda.

Lindqvist, O., K. Johansson, et al. (1991). "Mercury in the Swedish environment — Recent research on causes, consequences and corrective methods " Water, Air, & Soil Pollution **55**: xi-261.

Lindqvist, O. and H. Rodhe (1985). " Atmospheric mercury – a review." Tellus **37**: 136–159.

Linsinger, T. (2005). "Application Note 1. Comparison of a Measurement Result with the Certified Value. European Reference Material."

Liu, J., J.-Z. Shi, et al. (2008). "Mercury in Traditional Medicines: Is Cinnabar Toxicologically Similar to Common Mercurials?" Experimental biology and medicine **233**: 810-817.

Mason, P. R. and M. J. Benoit (2003). Organomercury Compounds in the Environment, John Wiley & Sons Ltd.

Milestone (2003). DMA-80 Direct Mercury Analyser.

Miljøverndepartementet (2007). Forbud mot kvikksølv i tannfylling og andre produkter. Forskrift om endring i forskrift om begrensning i bruk av helse- og miljøfarlige kjemikalier og andre produkter (produktforskriften). Miljøverndepartementet.

msc-e (2010). "Meteorological Synthesizing Centre - East - Emissions." Retrieved 16.01.2010, from <http://www.msceast.org/hms/emission.html>.

Navarro, A. (2008). "Review of characteristics of mercury speciation and mobility from areas of mercury mining in semi-arid environments. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 7, 287-306." Reviews in Environmental Science and Biotechnology **7**(4): 1569-1705.

NEPA (1994). The Atlas of Soil Environmental Background Value in the People's Republic of China. N. E. P. Agency, China Environmental Science Press.

Nriagu, J. O., Ed. (1979). The Biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press.

OECD/IEA (2010). "International Energy Agency - China, People's Republic of: Statistics." from <http://www.iea.org/>.

Pacyna, E. G. and J. M. Pacyna (2006). "Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000." Atmospheric Environment **40**: 4048-4063.

Qui, G., X. Feng, et al. (2005). "Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China." Applied Geochemistry **20**: 627-638.

Schroeder, W. H. and J. Munthe (1998). "Atmospheric Mercury - an Overview." Atmospheric Environment **32**: 809-822.

Skoog, D. A., F. J. Holler, et al. (2007). Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/Cole.

Sladek, C. and M. S. Gustin (2002). "Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste." Applied Geochemistry **18**(4): 567-576.

Solberg, K. (2009). Heavy metal levels and mercury speciation in water, soil and sediments in a highly contaminated mining area in Khaidarkan, Kyrgyzstan. Department of Chemistry. Oslo, University of Oslo. **Master**.

Steinnes, E., Ed. (1995). Heavy metals in soil. Mercury. Glasgow, Blackie Academic & Professional.

Streets, D. G., J. Hao, et al. (2005). "Anthropogenic mercury emissions in China." Atmospheric Environment **39**: 7789-7806.

Tan, K. H. (1996). Soil sampling, preparation, and analysis. New York, Marcel Dekker Inc.

UNEP (2002). GLOBAL MERCURY ASSESSMENT. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME CHEMICALS. Geneva, Switzerland.

UNEP (2006). SUMMARY OF SUPPLY, TRADE AND DEMAND INFORMATION ON MERCURY. Geneva.

US-EPA (2005). Method 245.7 Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, US EPA.

vanLoon, G. W. and S. J. Dufy (2005). Environmental Chemistry, a global perspective, Oxford University press.

WHO (1990). Environmental Health Criteria 101. Methylmercury. International Programme on Chemical Safety. Geneva.

WHO (2003). Manganese in Drinking-water - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. W. H. Organization.

Wu, Y., S. Wang, et al. (2006). "Trends in Anthropogenic Mercury Emissions in China from 1995 to 2003." Environmental Science & Technology **40**(17): 5312-5318.

Zhang, G., C.-Q. Liu, et al. (2004). "The geochemical characteristics of mine-waste calcines and runoff from the Wanshan mercury mine, Guishou, China." Applied Geochemistry **19**: 1735-1744.

Vedlegg A: Reagenser, instrumenter og annet utstyr.

A-1: Kjemikalier

Kjemikaliene som ble benyttet i laboratorie eksperimentene er gitt i listen nedenfor.

- Salpetersyre (HNO_3), 65 % Suprapure® (Merck, Darmstadt, Tyskland)
- Saltsyre (HCl), 30 % Suprapure® (Merck, Darmstadt, Tyskland)
- Magnesiumklorid (MgCl_2) (Sigma-Aldrich, Steinheim, Tyskland)
- Natriumhydroksid (NaOH), p.a. (Merck, Darmstadt, Tyskland)
- Tin(II)klorid (SnCl_2), reagent grade 98 % (Sigma-Aldrich, Steinheim, Tyskland)
- Fluka 55459 Hydroxylamine hydrochloride ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), p.a. (Sigma-Aldrich, Steinheim, Tyskland)
- Bufferløsning, pH 7.0 (25 °C), CertiPUR® (Merck, Darmstadt, Tyskland).
- Bufferløsning, pH 10.0 (20 °C), CertiPUR® (Merck, Darmstadt, Tyskland).
- Flytendenitrogen (N)
- Grafittpulver "0.01 mm (Fluka Chemie AG, Bucks, Switzerland)
- Brom (bromide-bromate) volumetric standard, 0.1N løsning i vann (Sigma-Aldrich, Steinheim, Tyskland)

A-2: Gasser

- Oksyngengass (O_2) ble brukt til analyser med DMA-80. "Oksygen 5.0" (99.999%) kvalitet (Yara, Oslo, Norge)
- Argongass (Ar) ble brukt til analyser med ICP-AES og PSA 10.035 Millennium Merlin 1631 Hg Analyser. Gasskvaliteten var 99.99 % (AGA, Oslo, Norge)
- Propan (C_3H_8) ble brukt til analyser med falmefotometer. Gasskvaliteten var "2.6" (99.6) (AGA, Oslo, Norge)

3A-3: Vannkvalitet

- Type I vann, resistans $> 18,0 M\Omega \cdot cm$ (ved 25 °C) (Millipore, Billerica, USA)
- Type II vann, resistans $> 1,0 M\Omega \cdot cm$ (ved 25 °C) (Millipore, Billerica, USA)

A-4: Sertifiserte referansematerialer

- Standard Reference Material® 2709, San Joaquin soil (NIST)
- Certified Reference Material BCR® – 277R (IRMM)
- Certified Reference Material BCR® - 280R (IRMM)

A-5: Standardstamløsninger

- Spectrascan® Element Standard for Atomic Spectroscopy Mercury(II) stock solution, $1000 \pm 0.5 \mu g/mL$ i 2.5 % HNO₃, (Teknolab AS, Kolbotn, Norge)
- Spectrascan® SS-1232 Mercury(II) stock solution $994 \pm 5 \mu g/mL$ i 5 % HNO₃ (Teknolab, Kungsbacka, Sverige)
- Certified standard Mercury(II) stock solution, $1000 \pm 3 \mu g/mL$ i 2.5 % HNO₃ (Spectropure Standards AS, Manglerud, Norge)
- Dionex Seven Anion Standard II (Dionex, Instrument Teknikk A.S, Oslo, Norge) Standardized from SRM 3183, SRM 3182, CRM 0905 NO₂, SRM 3184, SRM 3185, SRM 3186, SRM 3181 (NIST)
- Multielement Ion Chromatography Anion Standard Solution (Fluka, Sigma-Aldrich, Buchs, Sveits)
- Certified standard Sodium (Na) stock solution, $1000 \pm 3 \mu g/mL$ i 2.5 % HNO₃ (Spectropure Standards AS, Manglerud, Norge)
- Certified standard Potassium (K) stock solution, $1000 \pm 3 \mu g/mL$ i 2.5 % HNO₃ (Spectropure Standards AS, Manglerud, Norge)
- Certified standard Calcium (Ca) stock solution, $1000 \pm 3 \mu g/mL$ i 2.5 %

- HNO₃ (Spectropure Standards AS, Manglerud, Norge)
- Certified standard Magnesium (Mg) stock solution, 1000 ±3 µg/mL i 2.5 % HNO₃ (Teknolab AS, Kolbotn, Norge)
 - Multielementstandard, 50 µg/mL As, Bi, Ga, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, V i 4.9 % (abs) HCl (Teknolab AS, Kolbotn, Norge)
 - Multielementstandard, 100 µg/mL Cd, Cr³, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V, Zn i 2.5 % (abs) HNO₃ (Teknolab AS, Kolbotn, Norge)

A-6: Instrumenter og annet utstyr

- Milestone DMA-80 Direct Mercury Analyser med nikkel og kvarts prøvebåter ble brukt til bestemmelse av Hg innhold i jordprøver.
- Sartorius CP224S analysevekt ble brukt til innveing i av prøver som ble målt med DMA-80.
- Dionex 2000 IC ble brukt for bestemmelse av hovedanioner i vannprøvene.
- Varista Varian ICP-AES med aksialt plasma (axial viewing), en V-Groove forstøver og CCD ble brukt til bestemmelse av Mg, Ca og tungmetaller i vannprøvene.
- PSA 10.035 Millenium Merlin 1631 Hg Analyser ble brukt for bestemmelse av Hg i ekstraktene fra den sekvensiellekstraksjonen.
- Retsch Mixer Mill MM 2000 utstyrt med 10 mL beholdere og 12mm kulere, begge laget av ZrO₂ ble brukt for homogenisering av jordprøvene.
- Lumex Portable Zeeman mercury analyzer RA-915+ med RP-91 tilbehør ble benyttet i felt for å bestemme Hg i vannprøvene.
- Termarks ovn ble brukt for å tørke jordprøvene i første trinnet av den sekvensiellekstraksjonen.
- 702 SM Titrino ble brukt for å titrere og måle pH ved alkalinitetsanalysene.
- DIONEX 2000 IC med IonPac® AG18 guard og IonPac® AS18 analysekolonne med ASRS-Ultra autosuppressor ble brukt for bestemmelse av

anioner.

- Bandelin Sonorex RK100H ultalydbad ble brukt for å vaske ZrO₂ beholdere og baller.
- Sherwood flammefotometer 410 ble brukt for bestemmelse av Na og K.

Vedlegg B: Merking av prøvene

Prøvene ble merket med åå.mm.dd og et tresifret nr. Denne merkingen ble endret for å gjøre merkingen mer intuitivt. Første bokstaven er navnet på bekken, tallet er rekkefølgen nedstrøms bekken. ”Opp” står for oppstrøms for Hg kilden mens ”Ned” strå for nedstrøms. ”S” står for sediment, ”R” står for jordprøver tatt fra rismark og ”M” står for jordprøver tatt fra maisåker.

Tabell B-1. Oversikt over gammel merking og ny merking

Vannprøver		Jord- og sedimentprøver	
Original merking	Ny merking	Original merking	Ny merking
2001	D1	0702-001S	D1-S
2002	D2	0702-002	D2-J
2003	D3	0702-003R	D3-R
2004	D4	0702-003S	D3-S
2005	D5	0702-007M	D4-M
2009	D6	0702-008S	D5-S
2010	D7	0702-009R	D6-R
2011	D8	0702-009S	D6-S
2014	D9	0702-010R	D7-R
2015	D10	0702-010S	D7-S
2016	D11	0702-011R	D8-R
2017	D12	0702-013S	D9-S
2019	GA1	0702-014S	D10-S
2018	GA2	0702-016S	D11-S
03004	H1	0702-019R	GA1-R
03005	H2	0702-018R	GA2-R
03003	H3	0702-018S	GA2-S
03002	H4	0703-001R	H5-R
03001	H5	0703-001S	H5-S
04011	GO1	0703-002R	H4-R
04010	GO2	0703-002S	H4-S
04009	GO3	0703-003R	H3-R
04008	GO4	0703-003S	H3-S
04007	GO5	0703-005M	H2-M
04006	GO6	0704-012R	GO1-R
		0704-012S	GO1-S
		0704-011M	GO2-M
		0704-011S	GO2-S
		0704-010S	GO3-S
		0704-009R	GO4-R

0704-009S	GO4-S
0704-008R	GO5-R
0704-008S	GO5-S
0704-006R	GO6-R
0704-006S	GO6-S

Vedlegg C: IC

C-1. Resultater fra analysen

Tabell C-1. Bestemmelse av anioner i vannprøvene målt med IC. Konsentrasjonene er gitt mg L⁻¹

	F-	Cl-	NO ₂ -	NO ₃ -	SO ₄ ²⁻	Br-
Dashuixi						
D1	0,059	2,465	7,444	4,07	60,33	<d.l.
D2	0,271	2,487	5,768	4,58	76,21	<d.l.
D3	0,338	3,187	3,397	5,55	85,61	<d.l.
D4	0,000	26,454	<d.l.	108,92	2276,7	<d.l.
D5	<d.l.	27,531	<d.l.	197,23	2135,6	<d.l.
D6	<d.l.	24,369	<d.l.	112,19	1871,0	<d.l.
D7	<d.l.	21,740	<d.l.	130,08	1456,8	<d.l.
D8	<d.l.	19,805	<d.l.	143,19	1047,6	<d.l.
D9	<d.l.	11,358	<d.l.	83,16	463,3	<d.l.
D10	0,034	3,570	1,142	2,19	15,52	<d.l.
D11	<d.l.	11,347	<d.l.	72,21	391,3	<d.l.
D12	<d.l.	7,997	<d.l.	54,25	301,0	7,4
Gaolouping						
GA1	<d.l.	20,812	18,308	13,52	91,00	<d.l.
GA2	0,356	12,217	8,020	9,60	56,42	<d.l.
Huangdao						
H1	<d.l.	6,600	4,899	36,15	156,8	<d.l.
H2	0,053	7,111	3,321	63,31	286,4	<d.l.
H3	0,039	6,942	3,414	59,74	270,5	<d.l.
H4	0,039	7,397	3,558	57,85	269,8	<d.l.
H5	0,045	7,297	3,893	56,32	276,0	<d.l.
Gouxi						
GO1	0,024	5,098	8,909	4,67	27,34	<d.l.
GO2	0,031	4,985	9,371	4,37	27,12	<d.l.
GO3	0,624	4,926	9,508	5,07	28,00	<d.l.
GO4	0,022	4,974	9,424	4,65	26,68	<d.l.

GO5	0,034	4,540	7,905	3,48	25,34	<d.l.
GO6	0,064	4,834	9,086	4,92	25,32	<d.l.

<d.l. = under deteksjonsgrense

C-2. Tillaging av standardløsninger

Alle standardløsningene ble tillaget fra stamløsningen ”Dionex Seven Anion Standard II” (Dionex, Instrument Teknikk A.S, Oslo, Norge). Volum som skulle pipetteres ble utregnet ved bruk av formel C-1.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{C-1})$$

der V_1 er volumet som skal pipetteres fra stamløsning

Det ble tillaget to andre løsninger fra en annen stamløsning “Multielement Ion Chromatography Anion Standard Solution” (Fluka, Sigma-Aldrich, Buchs, Sveits). Disse ble benyttet som referanseløsninger.

Tabell C-2. Konsentrasjonen til standardløsningene og referanseløsningene gitt i mg L^{-1}

	standard- løsning	standard- løsning	standard- løsning	standard- løsning	standard- løsning	Fluka Standard	Fluka standard (5X fortynning)
F ⁻	20	0,4	0,8	4	10	3	0,6
Cl ⁻	100	2	4	20	50	10	2
Br ⁻	100	2	4	20	50	20	4
NO ₂ ⁻	100	2	4	20	50		
NO ₃ ⁻	100	2	4	20	50	20	4
SO ₄ ²⁻	100	2	4	20	50	20	4
PO ₄ ³⁻	200	4	8	40	100	30	6

C-3. Instrument innstillinger

Tabell C-2. Instrument innstillinger

Flow rate (mL min ⁻¹)	1.0
Current (mA)	80
Temperature of column (°C)	30
Temperature of detector (°C)	30
Sample injection	With auto-sampler AS40
Elution with:	32 µM KOH

Vedlegg D: ICP-AES

D-1. Analyseresultater

Noen av vannprøvene ble ikke analysert pga lite prøvemengde for enkelte prøver. ICP-AES analysen var den som ble utført sist, da var noen prøver allerede brukt opp på andre analyser.

Tabell D-1. Bestemmelse av Mg^{2+} og Ca^{2+} med ICP-AES. Konsentrasjonene er gitt i $mg L^{-1}$.

	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Dashuixi		
D1	21,5	43,4
D2	17,4	41,9
D3	<d.l.	50,2
D4	114,4	353,1
D5	108,9	343,9
D6	92,5	315,7
D7	30,3	128,0
D8	15,8	101,1
Huangdao		
H1	58,3	118,3
H2	47,7	74,3
H3	93,8	149,5
H4	94,1	150,8
H5	95,0	154,7
Gouxi		
GO1	26,0	37,6
GO2	26,1	42,3
GO3	25,8	44,0
GO4	26,0	42,6
GO5	21,4	31,3
GO6	24,1	38,5

<d.l. = under deteksjonsgrense

D-2. Tillaging av standardløsninger

Alle standardløsningene ble tillaget fra stamløsningene nedenfor

- Multielement stamløsning 1: 100 mg L⁻¹ Cd, Cr³⁺, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V og Zn i 2,4 % HNO₃
- Stamløsninger på 1000 mg L⁻¹ for elementene Na, K, Ca og Mg, alle løst i 2.5 % HNO₃

Volum som skulle pipetteres ble utregnet ved bruk av formel D-1.

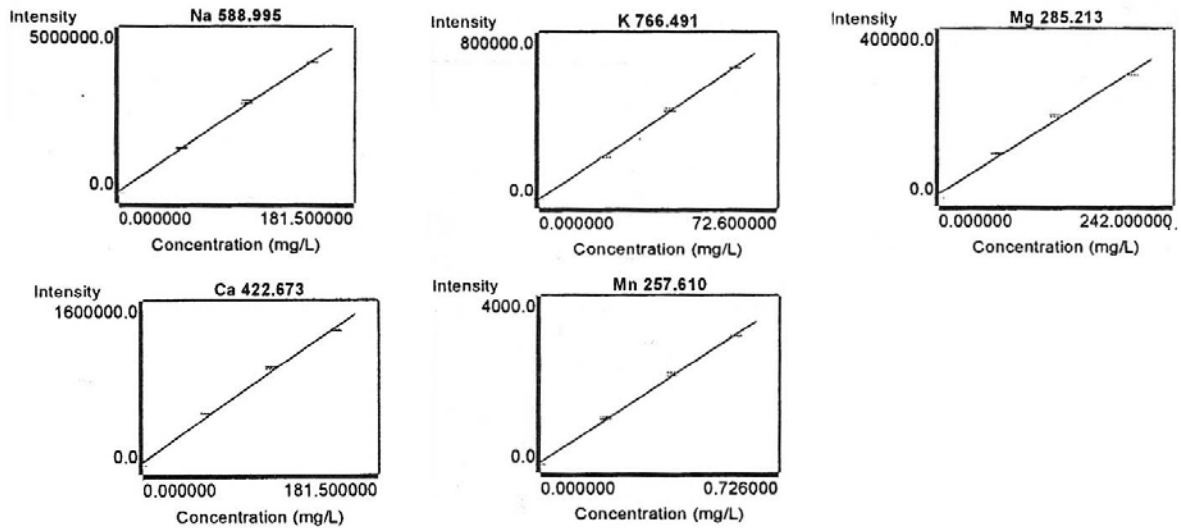
$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{D-1})$$

der V_1 er volumet som skal pipetteres fra stamløsning

Tabell D-2. Konsentrasjonen til standardløsningene gitt i mg L⁻¹

	Standard 1	Standard 2	Standard 3
Na	50	100	150
K	20	40	60
Mg ₂	50	100	150
Ca ₂	60	120	180
Mn	0,2	0,4	0,6

D-3. Kalibreringskurver for ICP-AES



Vedlegg E. Bestemmelse av pH og alkalinitet

E-1. Resultater fra bestemmelse av pH og alkalinitet

Tabell E-1. pH og alkalinitet. Alkalinitet er gitt mmol L^{-1}

Prøve	pH	Alkalinitet
Dashuixi		
D1	8,41	2,317
D2	7,24	2,008
D3	11,36	1,526
D4	5,16	0,069
D5	5,46	0,062
D6	5,36	0,092
D7	5,71	0,084
D8	6,26	0,351
D9	6,63	0,548
D10	6,79	0,751
D11	6,61	0,951
D12		
Gaolouping		
	9,62	7,983
GA1	7,21	3,430
GA2		0,000
Huangdao		
	7,57	2,558
H1	7,25	2,054
H2	6,64	2,113
H3	7,61	2,196
H4	7,11	2,209
H5		

Gouxi	8,24	3,815
GO1	8,09	3,996
GO2	8,27	4,100
GO3	8,11	4,020
GO4	8,4	3,378
GO5	7,78	3,868

E-2. Prosedyre for bestemmelse av pH

Ved bestemmelse av total alkalinitet ble bestemt etter ISO 9936-1 prosedyren. Prøvene ble titrert med saltsyre (HCl) til endepunktene 8,3 og 4,5. Det ble benyttet autotitrator 702 SM Titrino.

Ligning E-1 ble brukt til utregning av total alkalinitet.

$$\text{Alkalinitet} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{prøve}}} \quad (\text{E-1})$$

der $c(\text{HCl})$ er konsentrasjon av HCl i mmol L^{-1} og V_{HCl} er volum HCl som måtte til for å redusere pH i prøven til 4,5.

Vedlegg F: Bestemmelse av Na⁺ og K⁺ med flammefotometer emisjons spektroskopi

F-1. Bestemmelse av Na⁺ og K⁺

Tabell F-1. Resultater fra bestemmelse av Na⁺ og K⁺ i vannprøver, verdiene er gitt i mg L⁻¹

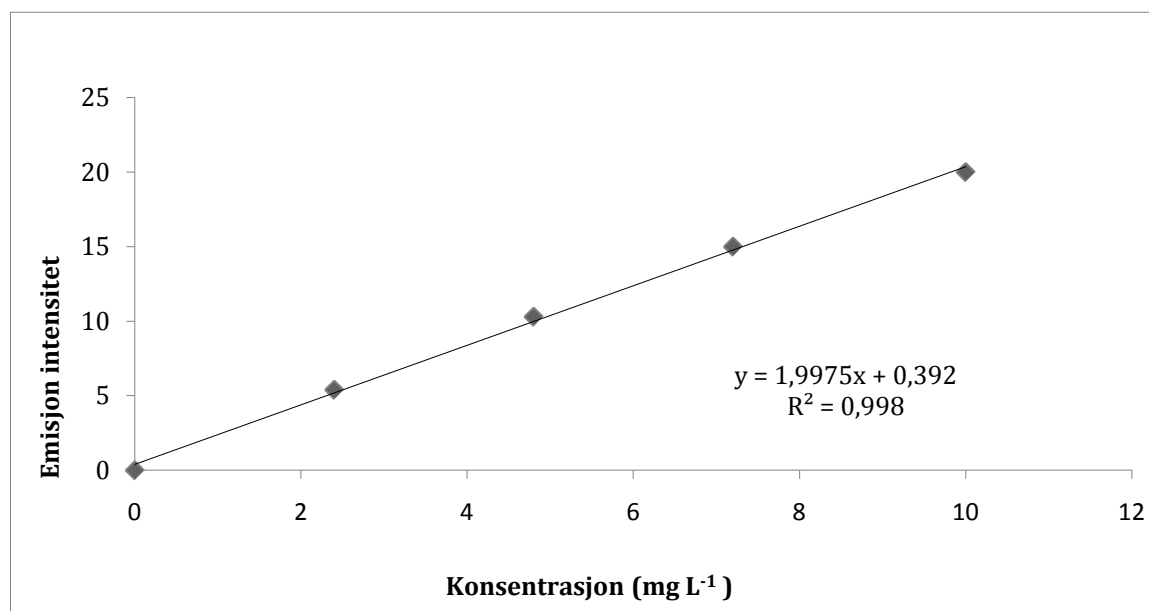
	Na+	K+
Dashuixi		
D1	0,64	0,78
D2	0,69	1,47
D3	2,14	18,98
D4	16,41	11,69
D5	15,65	12,06
D6	14,65	11,39
D7	12,26	9,73
D8	10,44	7,89
D9	-	-
D10	6,13	2,57
D11	8,51	7,39
D12	-	-
Gaolouping		
GA1	11,45	165,85
GA2	6,26	5,49
Huangdao		
H1	1,64	2,96
H2	2,50	4,43
H3	2,57	4,24

H4	2,75	4,16
H5	3,15	4,11

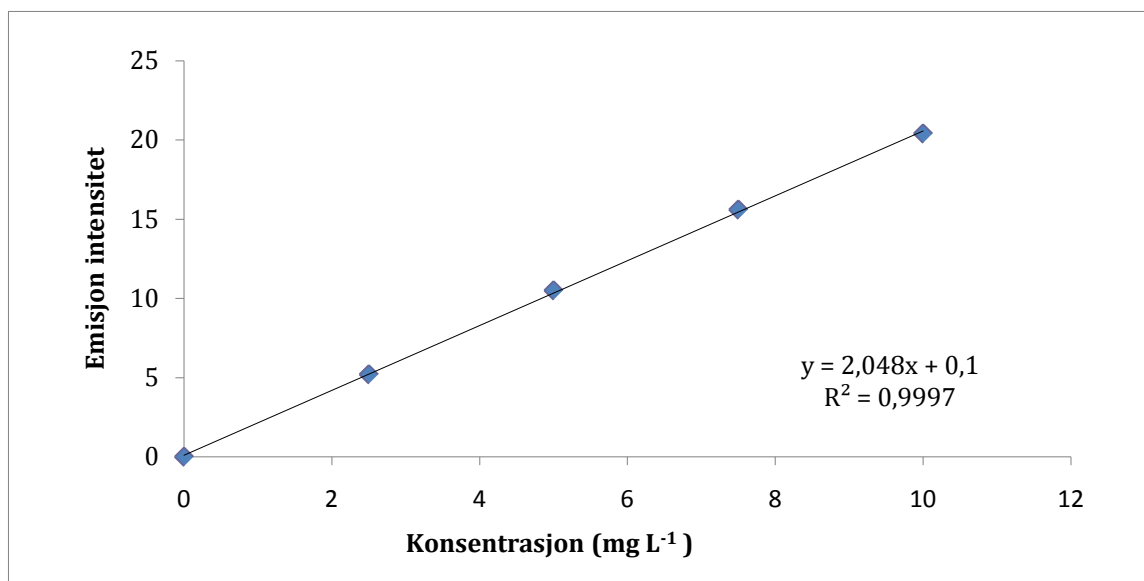
Gouxi

GO1	1,14	1,10
GO2	1,16	1,10
GO3	1,26	1,20
GO4	1,32	1,25
GO5	0,91	1,12
GO6	1,14	1,22

F-2. Standardkurve for Na⁺



F-3. Standardkurve for K⁺



Vedlegg G: Bestemmelse av Hg konsentrasjon i vannprøver

F-1. Resultater fra bestemmelse av total Hg, løst Hg og MeHg i vannprøver, verdiene er gitt i ng L⁻¹

	THg	DHg	MeHg
Dashuixi			
D1	23,7	9,7	0,11
D2	2057,2	120,7	11,15
D3	723,1	282	1,22
D4	114,8	33,1	0,65
D5	119,2	65,4	0,73
D6	234,7	17,2	0,87
D7			
D8	40,5	20,8	0,12
D9	38,5	12,7	0,72
D10	4,5	3,7	0,23
D11	12,9	8,3	0,09
D12	9,3	6,6	0,41
Gaolouping			
GA1	1910,6	171,8	2,28
GA2	228,6	22	1,02

Huangdao

H1	43,7	17,4	0,46
H2	949,1	20,2	4,86
H3	464,6	21,7	0,99
H4	1784,7	25	3,78
H5	3206,4	26,9	5,15
Gouxi			
GO1	182,6	37,5	0,61
GO2	126,6	18,4	0,7
GO3	43,5	11,5	0,36
GO4	66,4	11,1	0,21
GO5	19,5	16,9	0,49
GO6	28,9	2,6	0,52

Vedlegg H: Jordparametere

Tabell H-1: TC, TOC og vanninnhold i jord- og sedimentprøvene

Prøve	TC % av TS	TOC % av TS	Vanninnhold (%)
Dashuixi			
D1-S	2,74	1,1	23,2
D2-J	3,28	1,5	17,4
D3-R	3,78	1,2	31,7
D3-S	-	-	27,1
D4-M	2,16	2,3	12,1
D5-S	6,69	0,4	29,4
D6-R	3,05	1,8	37,7
D6-S	-	-	17,5
D7-R	3,27	2,1	31,1
D7-S	0,81	0,3	21,1
D8-R	-	-	-
D9-S	0,2	0,2	25,3
D10-S	0,36	0,3	20,6
D11-S	0,34	0,3	23,3
Gaolouping			
GA1-R	1,87	1,8	48,8
GA2-R	2,9	2,6	56,0
GA2-S	2,21	1,7	38,5

Huangdao			
H5-R	1,47	1,3	33,9
H5-S	5,11	1,8	54,4
H4-R	3,23	2,8	40,2
H4-S	5,47	1,7	47,7
H3-R	1,76	1,4	36,3
H3-S	5,36	1,8	53,7
H2-M	1,84	1,7	12,3
Gouxi			
GO1-R	4,07	2,4	46,5
GO1-S	5,14	1,8	37,6
GO2-M	5,52	1,4	5,1
GO2-S	4,93	0,8	24,7
GO3-S	4,95	0,3	20,7
GO4-R	6,05	0,7	22,9
GO4-S	4,15	2,1	47,2
GO5-R	4,03	2,7	41,6
GO5-S	4,8	1,6	34,3
GO6-R	4,66	0,7	48,8
GO6-S	3,13	1,6	26,1

TS= tørrstoff

Tabell H-2. Partikkelstørrelse distribusjon i jord- og sedimentprøver, verdiene er gitt i %

Prøve	>600 µm	600-212 µm	212-70 µm	70-2.2 µm
Dashuixi				
D1-S	10,7	13,9	56,8	18,6
D2-J	-	-	-	-
D3-R	27,0	15,5	39,3	18,3
D3-S	-	-	-	-
D4-M	9,8	16,9	36,9	36,5
D5-S	55,6	28,6	10,3	5,6
D6-R	-	-	-	-
D6-S	-	-	-	-
D7-R	24,9	13,4	34,4	27,3
D7-S	41,1	49,7	7,3	2,0
D8-R	-	-	-	-
D9-S	34,3	43,5	20,2	2,0
D10-S	51,1	14,5	31,3	3,1
D11-S	29,6	47,7	20,1	2,6
Gaolouping				
GA1-R	22,8	10,2	47,4	19,6
GA2-R	7,9	6,5	67,9	17,7
GA2-S	54,1	27,5	4,2	14,2
Huangdao				
H5-R	23,6	19,1	44,5	12,7

H5-S	7,3	8,6	55,3	28,8
H4-R	14,5	11,6	48,2	25,7
H4-S	14,4	14,6	51,6	19,4
H3-R	9,1	10,1	60,8	20,1
H3-S	14,2	11,9	58,0	15,8
H2-M	14,8	29,9	22,1	33,2
Gouxi				
GO1-R	25,0	19,0	35,7	20,3
GO1-S	41,9	24,6	32,6	0,8
GO2-M	25,2	21,2	41,8	11,8
GO2-S	12,7	49,5	36,3	1,5
GO3-S	30,9	61,5	5,0	2,6
GO4-R	34,2	32,3	30,4	3,0
GO4-S	27,3	16,0	36,4	20,3
GO5-R	23,0	12,8	47,6	16,6
GO5-S	28,6	20,0	25,3	26,1
GO6-R	-	-	-	-
GO6-S	40,9	35,2	9,6	14,3

Vedlegg I: DMA-80

I-1: Analyseresultater fra DMA-80

Tabell I-1. Hg konsentrasjon i jord- og sedimentprøver fra Dashuixi analysert med DMA-80

Prøve	Replikant 1	Replikant 2	Replikant 3	Gjennomsnitt	Std.avvik	Relativ std.avvik
D1-S	5,56	5,12	5,30	5,33	0,22	4,17
D2-J	16,45	18,04	19,17	17,88	1,37	7,64
D3-R	51,75	43,39	41,05	45,39	5,63	12,39
D3-S	17,44	20,32	17,33	18,36	1,69	9,23
D4-M	161,78	162,59	177,98	167,45	9,13	5,45
D5-S	36,19	62,52	38,23	45,65	14,65	32,09
D6-R	97,22	99,59	112,90	103,24	8,45	8,19
D6-S	282,17	296,60	305,07	294,61	11,58	3,93
D7-R	127,72	121,43	115,94	121,70	5,89	4,84
D7-S	24,83	21,49	22,83	23,05	1,68	7,29
D8-R	87,66	104,92	63,65	85,41	20,73	24,27
D9-S	11,87	7,12	5,68	8,22	3,24	39,39
D10-S	0,19	0,14	0,12	0,15	0,03	22,75
D11-S	5,25	6,32	3,13	4,90	1,62	33,18

Replikant 1-3, gjennomsnitt og std.avvik: $\mu\text{g Hg g}^{-1}$

Relativ std.avvik: %

Tabell I-2. Hg konsentrasjon i jord- og sedimentprøver fra Gaolouping, Huangdao og Gouxu analysert med DMA-80

Gaolouping	Replikat 1	Replikat 2	Replikat 3	Gjennomsnitt	Std.avvik	Relativ std.avvik
GA1-R	28,64	28,25	26,45	27,78	1,17	4,20
GA2-R	57,84	62,68	84,30	68,27	14,09	20,64
GA2-S	35,15	45,76	33,29	38,07	6,73	17,68
Huangdao						
H5-R	5,45	5,65	5,73	5,61	0,14	2,54
H5-S	44,02	43,79	41,74	43,18	1,25	2,90
H4-R	575,82	555,97	573,56	568,45	10,87	1,91
H4-S	29,27	31,03	27,04	29,12	2,00	6,87
H3-R	332,41	443,17	482,77	419,45	77,93	18,58
H3-S	-	-	-	27*	-	-
H2-M	-	-	-	538*	-	-
Gouxu						
GO1 Ned-R	8,90	-	-	8,90	-	-
GO1 Ned-S	13,61	-	-	13,61	-	-
GO2 Ned-M	14,38	5,65	-	10,02	6,18	61,65
GO2 Ned-S	15,03	-	-	15,03	-	-
GO3 Ned-S	6,39	-	-	6,39	-	-
GO4 Ned-R	48,31	44,60	-	46,46	2,63	5,65
GO4 Ned-S	2,27	2,50	3,20	2,65	0,48	18,21
GO5 Ned-R	11,71	9,58	6,95	9,41	2,39	25,35

Replikat 1-3, gjennomsnitt og std.avvik: $\mu\text{g Hg g}^{-1}$

Relativ std.avvik: %

I-2: Instrumentinnstillinger

Tabell I-3: Instrumentinnstillinger

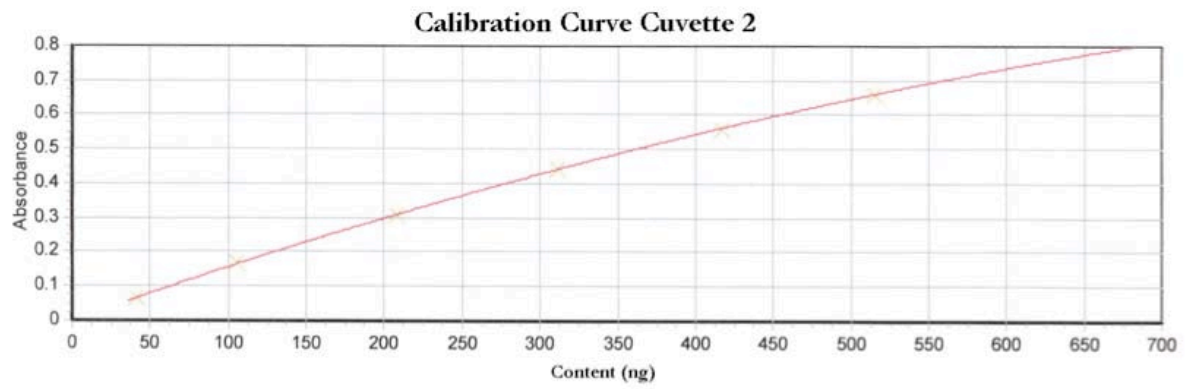
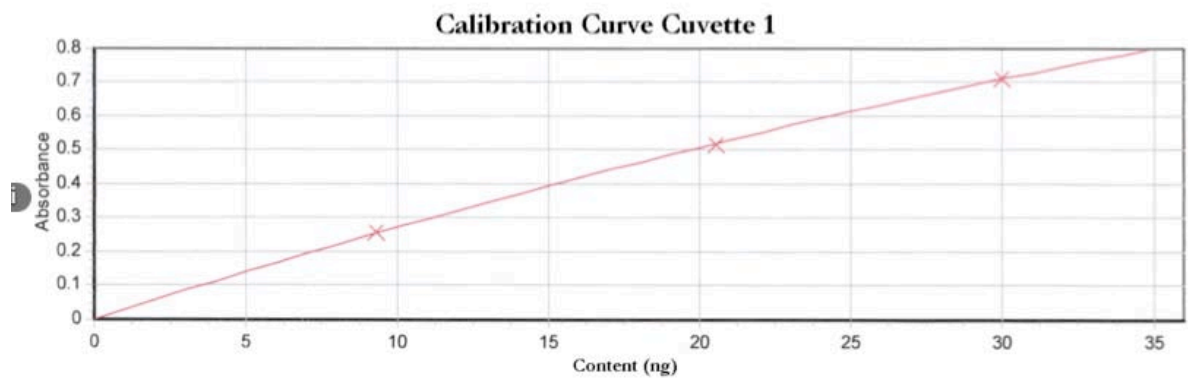
Instrument Optics	Single beam spectrophotometer with sequential flow through of measurement cells
Light Source	Low-pressure mercury vapor lamp
Detector	Silicon UV photodetector
Wavelength (nm)	253.65
Interference Filter (nm, nm bandwidth)	254, 9
Detection Limit (ng Hg)	0.005
Working Range (ng Hg) (with automatic switch-over)	Low range: 0–35 High range: 35–600
Reproducibility	< 1.5%
Carrier Gas	Oxygen
Input Pressure (bar)	4 bar
Flow Rate (mL min ⁻¹)	~ 165
Power (V)	110

I-3: Analyseparametere

Tabell I-4: Analyseparametere ved bruk av program beregnet for jordprøver

Drying temperature (°C)	300
Drying time (s)	60
Decomposition temperature (°C)	850
Decomposition time (s)	180
Waiting time (s)	60
Amalgamation time (s)	12
Recording time (s)	30

I-4: Kalibreringskurver for DMA-80



I-5. Sammenligning av resultater med og uten kryogenisk oppmaling.

Tabell I-5. Analyseresultater der prøven ble homogenisert i Retsch Mixier Mill type NM 2000 med og uten avkjøling

	Med kryogenisk oppmaling	Uten kryogenisk oppmaling
1. replikat	13,338	11,775
2. replikat	19,144	11,799
3. replikat	19,481	14,399

Verdiene er gitt i ng Hg/g

I-6. Prosedyre og ligninger for beregning av deteksjonsgrense (LOD) og metodens deteksjonsgrense (MDL) for DMA-80

LOD utregnes ved å benytte ligningen nedenfor

$$LOD = 3 \cdot s_{blank} \quad (I-1)$$

der s_{blank} er standardavviket til en blankløsning målt n ganger der $n > 10$

MDL ble bestemt ved å dividere LOD med maksimale massen som var mulig å analysere med DMA-80 metoden, se ligning I-2. I henhold til metoden ble det i utregningen av MDL benyttet 0,2 g som m_{maks} .

$$MDL = \frac{LOD}{m_{maks}} \quad (I-2)$$

I-7. Resultater for bestemmelse av LOD og MDL for DMA-80 metoden

Tabell I-6. LOD og MDL for bestemmelser av total Hg med DMA-80

1. replikat (ng)	0,84
2. replikat (ng)	0,46
3. replikat (ng)	0,37
4. replikat (ng)	0,31
5. replikat (ng)	0,28
6. replikat (ng)	0,32
7. replikat (ng)	1,16
8. replikat (ng)	0,32
9. replikat (ng)	0,28
10. replikat (ng)	0,21
11. replikat (ng)	0,19
12. replikat (ng)	0,19
13. replikat (ng)	0,19
14. replikat (ng)	0,21
15. replikat (ng)	0,6
16. replikat (ng)	0,17
17. replikat (ng)	0,11
18. replikat (ng)	0,14
19. replikat (ng)	0,12
20. replikat (ng)	0,15
21. replikat (ng)	0,13
22. replikat (ng)	0,15
23. replikat (ng)	0,21
24. replikat (ng)	0,16
Gejnomsnitt (ng)	0,30
St.avvik (ng)	0,25
LOD (ng)	0,74
Masse (maksimum)(g)	0,2
MLD (ng/g)	3,72

I-8. Gjenfinning av CRM med DMA-80

Tabell I-7. Gjenfinning av San Joaquin 2709 sertifisert referansemateriale målt tre forskjellige dager

	23.02.2009	03.03.2009	10.03.2009
1. replikat	1521,08	1641,71	1604,27
2. replikat	1459,01	1497,36	1619,93
3. replikat	1460,90	1484,63	1492,65
4. replikat	1487,22	-	1529,80
5. replikat	1461,64	-	1491,25
6. replikat	1463,25	-	-
7. replikat	1459,90	-	-
8. replikat	1274,08	-	-
9. replikat	1440,68	-	-
10. replikat	1479,38	-	-
Gjennomsnitt	1450,71	1541,23	1547,58
St.avvik	65,78	87,25	61,14
Rel st. avvik (%)	4,5	5,7	4,0
Gjennvinning (%)	103,6	110,1	110,5

Replikater: ng Hg/g

Gjennomsnitt: ng Hg/g

I-9. Renheten til grafitt

Tabell I-8. Hg konsentrasjon i rent grafitt

Grafitt	Hg (ng/g)
Replikat 1	1,42
Replikat 2	1,27
Replikat 3	0,77
Replikat 4	2,01
Replikat 5	1,08
Replikat 6	1,13
Gjennomsnitt	1,28
St.avvik	0,42

Vedlegg J: PSA 10.035 Millennium Merlin 1631 Hg Analyser

J-1. Resultater fra sekvensiellekstraksjon

Tabell J-1. Bestemmelse av Hg konsentrasjon i de ulike fraksjonene ved bruk av PSA. Verdiene er gitt i ng g^{-1}

Prøve	MgCl	HAc	HCl	Rest Hg*
D1-S	<d.l.	<d.l.	62	5267
D2-J	1706	<d.l.	<d.l.	16179
D3-S	15	3070	316	14962
D5-S	<d.l.	20	5448	40177
D7-S	3	235	3084	19729
D9-S	1	18	11	119
D10-S	1	81	1042	7101
D11-S	12	<d.l.	517	4369

<d.l. under deteksjonsgrensen

* Rest Hg er utregnet ved å trekke alle fraksjonene fra total Hg. Konsentrasjon for total Hg er gitt i vedlegg I-1.

J-2. Tillaging av standardløsninger

Fra en Hg stamløsning med en konsentrasjon på $994 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$ (Teknolab, Kungsbacka, Sverige) ble det laget en sekundær stamløsning med en konsentrasjon på $994 \mu\text{g L}^{-1}$. En tredje stamløsning ble tillaget ved å fortynne sekundær stamløsningen 100 ganger. Alle stamløsningene ble fortynnet den med 0,125 % HCl og 0,5% bromat/bromid (KBr/KBrO_3) for å matriks matche stamløsningene. Standardløsningene ble tillaget fra den tredje stamløsningen som hadde en Hg konsentrasjon på $9,94 \mu\text{g L}^{-1}$

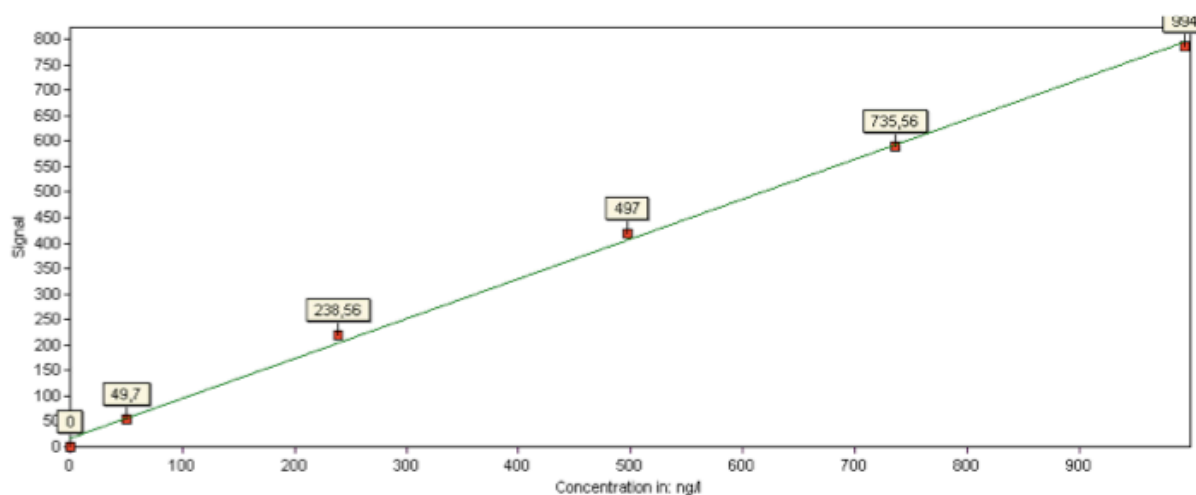
Prosedyren nedenfor ble utført på alle prøver og standardløsninger for å oksidere Hg til Hg^{2+} i forkant av kalddamp analysen med PSA.

- Litt type I vann ble tilsatt til målekolben etterfulgt med HCl (slutt konsentrasjonen skal bli 0,123 %) og KBr/KBrO_3 (slutt konsentrasjonen skal bli 0,5 %).
- Deretter ble riktig volum Hg pipettert fra standardløsningen tilsatt til målekolben.
- Målekolben ble fylt til merket med type I vann og la stå i 30 min.
- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ble tilsatt for å fjerne overskudd av KBr/KBrO_3 (50 μL til 50 mL målekolbe)

Tabell J-2. Standardløsninger til PSA

Standardløsning	Hg konsentrasjon ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	0
2	49,7
3	238,56
4	497
5	735,56
6	994

J-3. Kalibreringskurve



J-4. Prosedyre og ligninger for beregning av deteksjonsgrense (LOD) for PSA metoden

LOD utregnes ved å benytte ligningen nedenfor

$$LOD = 3 \cdot s_{blank} \quad (J-1)$$

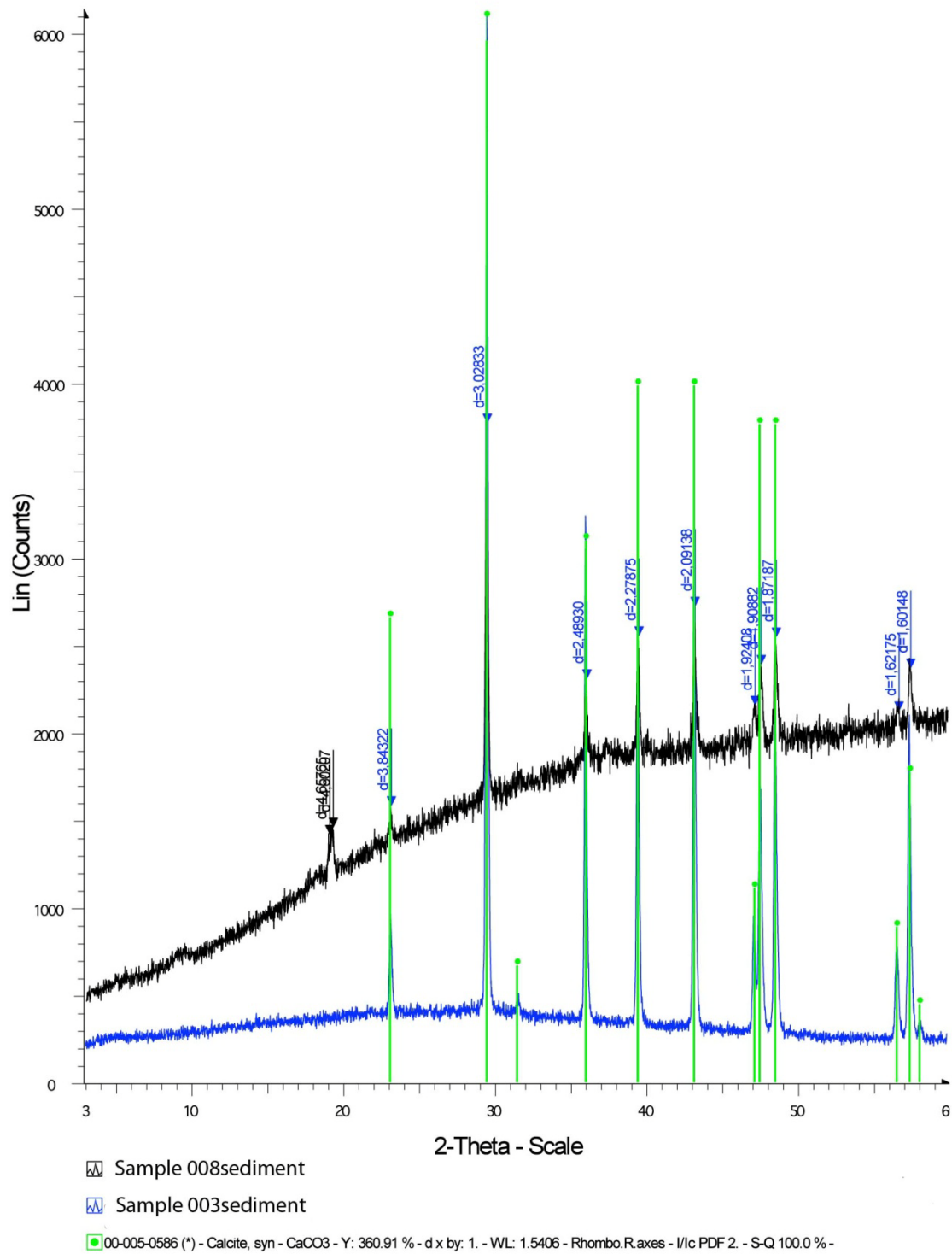
der s_{blank} er standardavviket til en blankløsning målt n ganger der $n > 10$

Tabell J-3. Resultater for bestemmelse av LOD

Blank	Konsentrasjon (ng L ⁻¹)
1	-20,29
2	-20,28
3	-20,04
4	-20,34
5	-20,04
6	-20,32
7	-20,28
8	-20,20
9	-20,13
Std.avvk	0,12
LOD	0,35

Vedlegg K: Røntgendiffraksjon (XRD)

K-1. Røntgendiffraksjon av utfellingsprodukt i Dashuixi elven.



Vedlegg L: Korrelasjonsmatriser og PCA analyse

L-1. Korrelasjonsmatrise for jord- og sedimentprøvene

	Hg	TC % av TS	TOC % av TS	Vanninnhold	>600 um	600-212 um	212-70 um	70-2.2 um
Hg	1							
TC % av TS	0,328	1						
TOC % av TS	0,224	0,162	1					
Vanninnhold	0,38	0,234	0,464	1				
>600 um	-0,397	-0,054	-0,478	-0,251	1			
600-212 um	-0,352	-0,098	-0,691	-0,536	0,397	1		
212-70 um	0,421	0,119	0,529	0,509	-0,771	-0,765	1	
70-2.2 um	0,311	0,007	0,716	0,223	-0,588	-0,638	0,406	1

L-2. Korrelasjonsmatrise for vannprøvene

	F-	Cl-	NO2-	SO42-	NO3-	HCO3-	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Mn2+	THg	DHg	MTHg
F-	1													
Cl-	-0,327	1												
NO2-	0,272	-0,33	1											
SO42-	-0,316	0,89	-0,587	1										
NO3-	-0,403	0,818	-0,692	0,873	1									
HCO3-	0,232	-0,333	0,981	-0,617	-0,675	1								
Na+	-0,332	0,966	-0,446	0,878	0,787	-0,444	1							
K+	-0,123	0,352	0,542	-0,024	-0,051	0,569	0,332	1						
Mg2+	-0,382	0,564	-0,553	0,602	0,582	-0,45	0,553	0,263	1					
Ca2+	-0,355	0,863	-0,761	0,904	0,794	-0,737	0,872	0,584	0,862	1				
Mn2+	*	0,481	*	0,577	-0,44	0,293	0,613	0,668	0,635	0,671	1			
THg	0,05	-0,07	0,204	-0,158	-0,083	0,247	-0,104	0,336	0,248	0	0,979	1		
DHg	0,293	0,034	0,225	-0,059	-0,139	0,203	0,054	0,504	-0,276	-0,082	-0,249	0,369	1	
MTHg	0,182	-0,189	0,061	-0,138	-0,108	0,053	-0,211	0,035	0,02	-0,108	0,864	0,776	0,291	1

L-3. PCA analyse

	PCA1	PCA2
	58,60 %	16,20 %
F	-0,1346055	-0,2670623
Cl	0,3376639	0,1046717
NO2	-0,3129243	0,2033077
SO4	0,3405448	0,0561763
NO3	0,3205506	0,0173443
Alk	-0,3129220	0,1964241
Na	0,3406395	0,0568739

K	0,2433253	-0,2733577
Mg	0,2539906	0,0149105
Ca	0,3315836	0,0139610
THg	-0,0281519	-0,4953338
DHg	-0,0008064	-0,5011955
MTHg	-0,0512536	-0,5017218
H	0,3165085	0,0877207

Vedlegg M: Dokumentasjon til sertifisert referansematerialer

M-1. Sertifisert referansemateriale BCR® – 2709



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2709

San Joaquin Soil

Baseline Trace Element Concentrations

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the analysis of soils, sediments, or other materials of a similar matrix. SRM 2709 is an agricultural soil that was oven-dried, sieved, radiation sterilized, and blended to achieve a high degree of homogeneity. A unit of SRM 2709 consists of 50 g of the dried material.

The certified elements for SRM 2709 are given in Table 1. The values are based on measurements using one definitive method or two or more independent and reliable analytical methods. Noncertified values for a number of elements are given in Table 2 as additional information on the composition. The noncertified values should NOT be used for calibration or quality control. Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 3 along with analysts and cooperating laboratories. All values (except for carbon) are based on measurements using a sample weight of at least 250 mg. Carbon measurements are based on 100 mg samples.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of SRM 2709 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **31 December 2011**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see *Instructions for Use*). This certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of M.S. Epstein and R.L. Watters, Jr. of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical consultation was provided by S.B. Schaller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by T.E. Gills and J.S. Kane. Revision of this certificate was coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald of the NIST Measurement Services Division.

Willie E. May, Chief
Analytical Chemistry Division

John Rumble, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 18 July 2003
See Certificate Revision History on Page 6

INSTRUCTIONS FOR USE

Use: A minimum sample weight of 250 mg (dry weight - see *Instructions for Drying*) should be used for analytical determinations to be related to the certified values on this Certificate of Analysis.

To obtain the certified values, sample preparation procedures should be designed to effect complete dissolution. If volatile elements (i.e., mercury (Hg), arsenic (As), selenium (Se)) are to be determined, precautions should be taken in the dissolution of SRM 2709 to avoid volatilization losses.

Instructions for Drying: When nonvolatile elements are to be determined, samples should be dried for 2 h at 110 °C. Volatile elements (i.e., Hg, As, Se) should be determined on samples as received; separate samples should be dried as previously described, to obtain a correction factor for moisture. Correction for moisture is to be made to the data for volatile elements before comparing to the certified values. This procedure ensures that these elements are not lost during drying. The weight loss on drying has been found to be in the range of 1.8 % to 2.5 %.

PREPARATION AND ANALYSIS

Source and Preparation of Material: The U.S. Geological Survey (USGS), under contract to NIST, collected and processed the material for SRM 2709. The soil was collected from a plowed field, in the central California San Joaquin Valley, at Longitude 120° 15' and Latitude 36° 30'. The collection site is in the Panoche fan between the Panoche and Cantu creek beds. The top 7.5 to 13 cm (3 to 5 in) of soil containing sticks and plant debris was removed, and the soil was collected from the 13 cm level down to a depth of 46 cm (18 in) below the original surface. The material was shoveled into 0.114 m³ (30 gal) plastic buckets and shipped to the USGS laboratory for processing.

The material was spread on 30.5 cm × 61 cm (1 ft × 2 ft) polyethylene-lined drying trays in an air drying oven and dried for three days at room temperature. The material was then passed over a vibrating 2 mm screen to remove plant material, rocks, and large chunks of aggregated soil. Material remaining on the screen was deaggregated and rescreened. The combined material passing the screen was ground in a ball mill to pass a 74 µm screen and blended for 24 h. Twenty grab samples were taken and measured for the major oxides using X-ray fluorescence spectrometry and for several trace elements using inductively coupled plasma atomic emission analysis to provide preliminary assessment of the homogeneity of the material prior to bottling. The material was bottled into 50 g units and randomly selected bottles were taken for the final homogeneity testing.

Analysis: The homogeneity, using selected elements in the bottled material as indicators, was assessed using X-ray fluorescence spectrometry and neutron activation analysis. In a few cases, statistically significant differences were observed, and the variance due to material inhomogeneity is included in the overall uncertainties of the certified values. The estimated relative standard deviation for material inhomogeneity is less than 1 % for those elements for which homogeneity was assessed.

Certified Values and Uncertainties: The certified values are weighted means of results from two or more independent analytical methods, or the mean of results from a single definitive method, except for mercury. Mercury certification is based on cold vapor atomic absorption spectrometry used by two different laboratories employing different methods of sample preparation prior to measurement. The weights for the weighted means were computed according to the iterative procedure of Paule and Mandel [1]. The stated uncertainty includes allowances for measurement imprecision, material variability, and differences among analytical methods. Each uncertainty is the sum of the half-width of a 95 % prediction interval and includes an allowance for systematic error among the methods used. In the absence of systematic error, a 95 % prediction interval predicts where the true concentrations of 95 % of the samples of this SRM lie. The certified values were corroborated by analyses from nine Polish laboratories cooperating on the certification under the direction of T. Plebanski and J. Lpinski, Polish Committee for Standardization Measures and Quality Control. The Polish laboratory work was supported by the Maria Skłodowska-Curie Joint Fund.

Table 1. Certified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction ($\mu\text{g/g}$)
Aluminum	7.50 \pm 0.06	Antimony	7.9 \pm 0.6
Calcium	1.89 \pm 0.05	Arsenic	17.7 \pm 0.8
Iron	3.50 \pm 0.11	Barium	968 \pm 40
Magnesium	1.51 \pm 0.05	Cadmium	0.38 \pm 0.01
Phosphorus	0.062 \pm 0.005	Chromium	130 \pm 4
Potassium	2.03 \pm 0.06	Cobalt	13.4 \pm 0.7
Silicon	29.66 \pm 0.23	Copper	34.6 \pm 0.7
Sodium	1.16 \pm 0.03	Lead	18.9 \pm 0.5
Sulfur	0.089 \pm 0.002	Manganese	538 \pm 17
Titanium	0.342 \pm 0.024	Mercury	1.40 \pm 0.08
		Nickel	88 \pm 5
		Selenium	1.57 \pm 0.08
		Silver	0.41 \pm 0.03
		Strontium	231 \pm 2
		Thallium	0.74 \pm 0.05
		Vanadium	112 \pm 5
		Zinc	106 \pm 3

Noncertified Values: Noncertified values, shown below, are provided for information only. An element concentration value may not be certified if a bias is suspected in one or more of the methods used for certification, or if two independent methods are not available.

Table 2. Noncertified Values

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction ($\mu\text{g/g}$)
Carbon	1.2	Cerium	42
		Cesium	5.3
		Dysprosium	3.5
		Europium	0.9
		Gallium	14
		Gold	0.3
		Hafnium	3.7
		Holmium	0.54
		Iodine	5
		Lanthanum	23
		Molybdenum	2.0
		Neodymium	19
		Rubidium	96
		Samarium	3.8
		Scandium	12
		Thorium	11
		Tungsten	2
		Uranium	3
		Ytterbium	1.6
		Yttrium	18
		Zirconium	160

Table 3. Analytical Methods Used for the Analysis of SRM 2709

Element	Certification Methods *	Element	Certification Methods *
Ag	ID ICPMS; RNAA	Mo	ID ICPMS
Al	XRF1; XRF2; INAA; DCP; ICP	Na	INAA; FAES; ICP
As	RNAA; HYD AAS; INAA	Nd	ICP
Au	INAA; FAAS	Ni	ID ICPMS; ETAAS; INAA
Ba	XRF2; FAES	P	DCP; COLOR; XRF2
C	COUL	Pb	ID TMS
Ca	XRF1; XRF2; DCP	Rb	INAA
Cd	ID ICPMS; RNAA	S	ID TMS
Ce	INAA; ICP	Sb	INAA; ETAAS
Co	INAA; ETAAS; ICP	Sc	INAA; ICP
Cr	INAA; DCP; ICP	Se	RNAA; HYD AAS
Cs	INAA	Si	XRF1; XRF2; GRAV
Cu	RNAA; FAES; ICP	Sm	INAA
Dy	INAA	Sr	ID TMS; INAA; ICP
Eu	INAA	Th	ID TMS; INAA; ICP
Fe	XRF1; XRF2; INAA; DCP	Ti	INAA; XRF1; XRF2; DCP
Ga	INAA; ICP	Tl	ID TMS; LEAFS
Hf	INAA	U	ID TMS; INAA
Hg	CVAAS	V	INAA; ICP
Ho	INAA	W	INAA
I	INAA	Y	ICP
K	XRF1; XRF2; FAES; ICP; INAA	Yb	INAA
La	INAA; ICP	Zn	ID TMS; ICP; INAA; POLAR
Mg	INAA; XRF1; ICP	Zr	INAA
Mn	INAA; ICP		

*Methods in **bold** were used to corroborate certification methods or to provide information values.

COLOR	Colorimetry; lithium metaborate fusion.
COUL	Combustion coulometry.
CVAAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry.
DCP	Direct current plasma atomic emission spectrometry; lithium metaborate fusion.
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry; mixed acid digestion.
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry; mixed acid digestion except for Au, leached with HBr-Br ₂ .
FAES	Flame atomic emission spectrometry; mixed acid digestion.
GRAV	Gravimetry; sodium carbonate fusion.
HYD AAS	Hydride generation atomic absorption spectrometry.
ICP	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; mixed acid digestion.
ID ICPMS	Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry; mixed acid digestion.
ID TMS	Isotope dilution thermal ionization mass spectrometry; mixed acid digestion.
INAA	Instrumental neutron activation analysis.
LEAFS	Laser enhanced atomic fluorescence spectrometry; mixed acid digestion.
POLAR	Polarography.
RNAA	Radiochemical neutron activation analysis; mixed acid digestion.
XRF1	Wavelength dispersive X-ray fluorescence on fused borate discs.
XRF2	Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry on pressed powder.

Participating NIST Analysts:

M. Adriaens	A. Marlow
E.S. Beary	J.R. Moody
C.A. Beck	P.J. Paulsen
D.S. Braverman	P. Pella
M.S. Epstein	T.A. Rush
J.D. Fassett	J.M. Smeller
K.M. Garrity	G.C. Turk
R.R. Greenberg	T.W. Vetter
W.R. Kelly	R.D. Vocke
R.M. Lindstrom	L.J. Wood
E.A. Mackey	R.L. Watters, Jr.

Participating Laboratories:

P. Briggs, D. Siems, J. Taggart, S. Wilson
U.S. Geological Survey
Branch of Geochemistry
Denver, CO, USA

J.B. Bodkin
College of Earth and Mineral Sciences
The Pennsylvania State University
University Park, PA, USA

S.E. Landsberger, V.G. Vermette
Department of Nuclear Engineering
University of Illinois
Urbana, IL, USA

J. Lipinski, T. Plebanski
Polish Committee for Standardization,
Measures and Quality Control
Warsaw, Poland

M. Bielawska, B. Galczynska,
J. Galczynska, K. Galczynski,
K. Wiacek
Institute of Soil Science and Plant
Cultivation
Pulawy, Poland

I. Matuszczyk
Forest Research Institute
Division in Katowice,
Warsaw, Poland

Z. Jonca
Institute of Environmental Protection
Warsaw, Poland

P. Bienkowski
Institute of Ecology
Dziekanow Lesny, Poland

H. Matusiewicz
Technical University
Poznan, Poland

B. Ksiazek
Geological Enterprise
Warsaw, Poland

G. Szoltyk
Forest Research Institute
Division in Sekocin,
Warsaw, Poland

J. Rojek
District Chemical Agricultural
Station
Bydgoszcz, Poland

E. Gorecka
Polish Geological Institute
Warsaw, Poland

REFERENCE

- [1] Paule, R.C.; Mandel, J.; *NBS Journal of Research*; Vol. 87, pp. 377-385 (1982).

Certificate Revision History: 18 July 2003 (The description of the SRM has been updated to include that this SRM was radiation sterilized, which was previously omitted); 18 January 2002 (This revision reflects a change in the certification expiration date); 23 August 1993 (Addendum added); 30 October 1992 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet <http://www.nist.gov/srm>.

M-2. Sertifisert referansemateriale BCR® – 280R



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR® – 280R

N° . 38

CERTIFICATE OF ANALYSIS

LAKE SEDIMENT		
	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	33.4	2.9
Cd	0.85	0.10
Co	16.8	0.9
Cr	126	7
Cu	53	6
Hg	1.46	0.20
Ni	69	5
Zn	224	25

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date: 10 MAR 2009

The minimum amount of sample to be used is 300 mg.

Geel, July 2006
Latest Revision: May 2007

Signed: _____

Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Retieseweg 111
2440 Geel, Belgium



Registration No. 268-TEST
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.
Page 1 of 3

Indicative Values		
	Mass Fraction	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Se	0.46	0.09
Sn	9.5	1.7

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-MS methods.

2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 4.30$ (Se) and $k = 3.18$ (Sn) according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of 30 g of powder, bottled in amber glass bottles, packaged under argon and closed with polyethylene inserts and plastic screw caps.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Atomic fluorescence spectrometry (AFS)
- Cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
- Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)
- Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)
- Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)
- Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution (ICPMS-ID)
- Instrumental neutron activation analysis (INAA)
- k_0 -neutron activation analysis (k_0 -NAA)
- Radiochemical neutron activation analysis (RNAA)
- Thermal ionisation mass spectrometry using isotope dilution (IDTIMS)

PARTICIPANTS

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Isotopenverdünnungsanalytik, Berlin (DE)
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Service Central d'Analyse, Vernaison (FR)
- European Commission, DG JRC, Institute for Environment and Sustainability (EC-DG JRC-IES), Ispra (IT)
- European Commission, DG JRC, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-DG JRC-IRMM), Geel (BE)
- Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie, Schmallenberg (DE)
- Institut Jozef Stefan (IJS), Dept. Environmental Sciences, Ljubljana (SI)
- Laboratoire National d'Essais (LNE), Centre Metrologie et Instrumentation, Paris (FR)
- The Macaulay Institute (MLURI), Analytical Services, Aberdeen (GB)
- Nederlands Meetinstituut (NMI), Afdeling Chemie, Delft (NL)
- NRG Petten, Isotope Specific Analysis, Petten (NL)
- Umweltbundesamt (UBA), Wien (AT)
- University of Pavia, Nuclear Chemistry, Pavia (IT)
- University of Ghent, Laboratory of Analytical Chemistry, Ghent (BE)
- University of Plymouth, Plymouth (GB)
- Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Diagnostiek, Mol (BE)
- Wageningen Agricultural University (WEPAL), Wageningen (NL)

SAFETY INFORMATION

Not applicable.

INSTRUCTIONS FOR USE

The certified values refer to dry mass. A dry mass determination should always be carried out on separate subsamples.

The dry mass determination should be carried out by drying a sample of at least 1 g in a ventilated oven at 105 ± 2 °C for at least 3 hours, until constant weight is achieved. Samples should be cooled down in a desiccator.

Bottles should be thoroughly shaken before opening to rehomogenise the material.

The minimum amount of sample to be used is 300 mg.

The main purpose of the material is to assess method performance, i.e. for checking accuracy of analytical results. As any reference material, it can also be used for control charts or validation studies.

STORAGE

Samples can be stored at room temperature. Care should be taken to avoid moisture pick up once the bottles are opened.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf.

(a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM or any of its subsidiaries.

NOTE

A technical report on the production of BCR-280R is supplied on the internet (<http://www.irmm.jrc.be>). A paper copy can be obtained from IRMM on request.

M-3. Sertifisert referansemateriale BCR® – 277R



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
BCR® – 277R N° . 92

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ESTUARINE SEDIMENT		
	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	18.3	1.8
Cd	0.61	0.07
Co	22.5	1.4
Cr	188	14
Cu	63	7
Hg	0.128	0.017
Ni	130	8
Zn	178	20

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.


This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date: **10 MAR 2008**

The minimum amount of sample to be used is 300 mg.

Geel, July 2006
Latest Revision: May 2007

Signed: _____


Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Refezeweg 111
2440 Geel, Belgium



Registration No. 268-TEST
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.
Page 1 of 3

Indicative Values		
	Mass Fraction	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Se	0.58	0.11
Sn	6.5	1.8 ¹

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The indicative values are traceable to the SI, while it should be noted that the indicative value for Sn has been obtained using only ICP-MS methods.

2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 3.18$ according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of 40 g of powder, bottled in amber glass bottles, packaged under argon and closed with polyethylene inserts and plastic screw caps.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

- Atomic fluorescence spectrometry (AFS)
- Cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
- Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)
- Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)
- Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)
- Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution (ICPMS-ID)
- Instrumental neutron activation analysis (INAA)
- k_0 -neutron activation analysis (k_0 -NAA)
- Radiochemical neutron activation analysis (RNAA)
- Thermal ionisation mass spectrometry using isotope dilution (IDTIMS)

PARTICIPANTS

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Isotopenverdünnungsanalytik, Berlin (DE)
- Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Service Central d'Analyse, Vernaison (FR)
- European Commission, DG JRC, Institute for Environment and Sustainability (EC-DG JRC-IES), Ispra (IT)
- European Commission, DG JRC, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-DG JRC-IRMM), Geel (BE)
- Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie, Schmallenberg (DE)
- Institut Jozef Stefan (IJS), Dept. Environmental Sciences, Ljubljana (SI)
- Laboratoire National d'Essais (LNE), Centre Metrologie et Instrumentation, Paris (FR)
- The Macaulay Institute (MLURI), Analytical Services, Aberdeen (GB)
- Nederlands Meetinstituut (NMI), Afdeling Chemie, Delft (NL)
- NRG Petten, Isotope Specific Analysis, Petten (NL)
- Umweltbundesamt (UBA), Wien (AT)
- University of Pavia, Nuclear Chemistry, Pavia (IT)
- University of Ghent, Laboratory of Analytical Chemistry, Ghent (BE)
- University of Plymouth, Plymouth (GB)
- Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Diagnostiek, Mol (BE)
- Wageningen Agricultural University (WEPAL), Wageningen (NL)

SAFETY INFORMATION

Not applicable.

INSTRUCTIONS FOR USE

The certified values refer to dry mass. A dry mass determination should always be carried out on separate subsamples.

The dry mass determination should be carried out by drying a sample of at least 1 g in a ventilated oven at 105 ± 2 °C for at least 3 hours, until constant weight is achieved. Samples should be cooled down in a desiccator.

Bottles should be thoroughly shaken before opening to rehomogenise the material.

The minimum amount of sample to be used is 300 mg.

The main purpose of the material is to assess method performance, i.e. for checking accuracy of analytical results. As any reference material, it can also be used for control charts or validation studies.

STORAGE

Samples can be stored at room temperature. Care should be taken to avoid moisture pick up once the bottles are opened.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its subsidiaries, its contractors nor any person acting on their behalf.

(a) make any warranty or representation, express or implied that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM or any of its subsidiaries.

NOTE

A technical report on the production of BCR-277R is supplied on the internet (<http://www.irmm.jrc.be>).

A paper copy can be obtained from IRMM on request.