

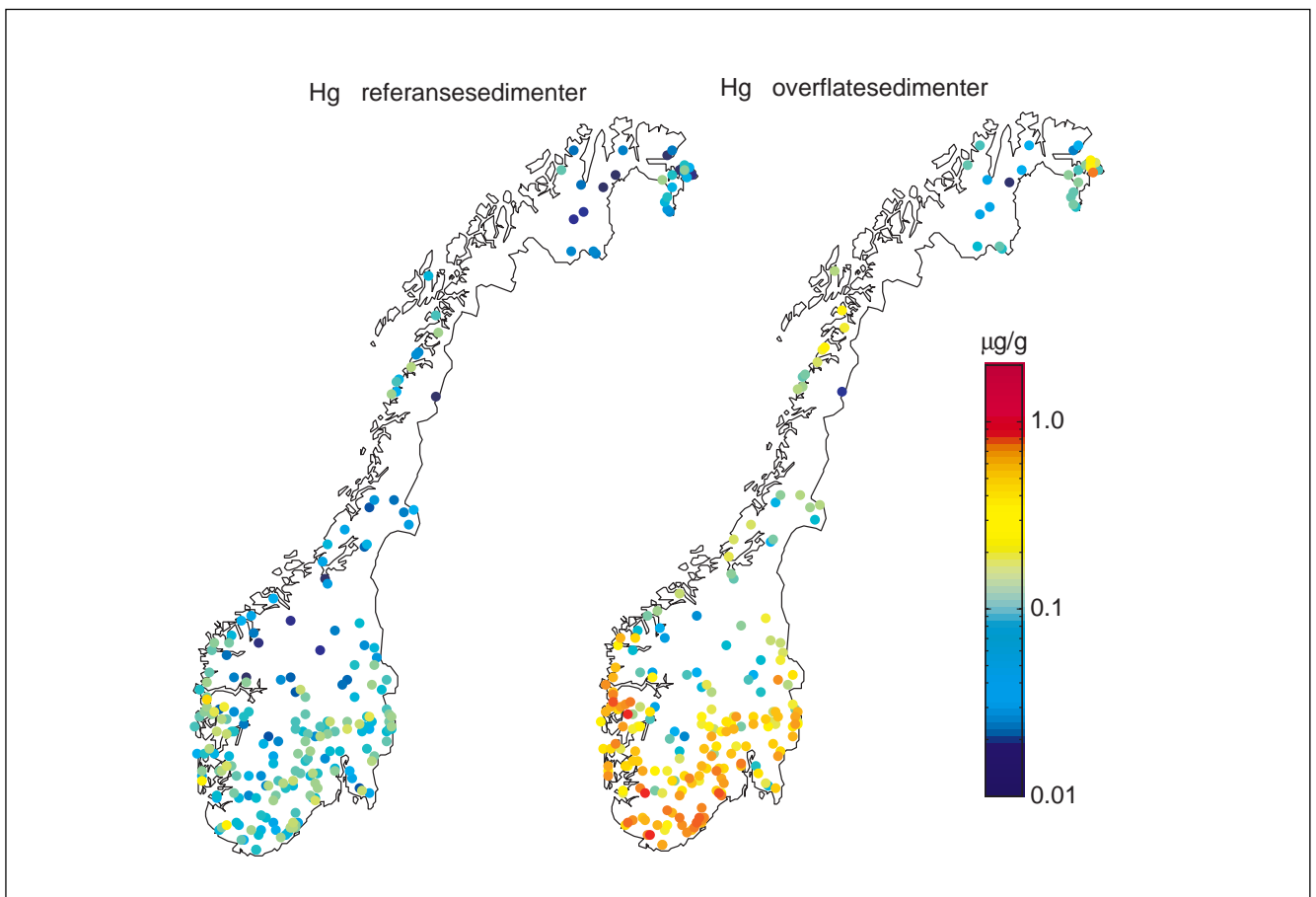
Statlig program for
forurensningsovervåking

Rapport 759/99

Oppdragsgivere Statens forurensningstilsyn

Utførende institusjon NIVA

Landsomfattende undersøkelser av metaller i innsjø- sedimenter



Hovedkontor

Postboks 173, Kjelsås
0411 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internet: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Televeien 1
4890 Grimstad
Telefon (47) 37 29 50 55
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 41
2312 Ottestad
Telefon (47) 62 57 64 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Nordnesboder 5
5008 Bergen
Telefon (47) 55 30 22 50
Telefax (47) 55 30 22 51

Akvaplan-NIVA A/S

9015 Tromsø
Telefon (47) 77 68 52 80
Telefax (47) 77 68 05 09

Tittel TA 1631/1999, Rapport nr. 759/99 Landsomfattende undersøkelse av metaller i innsjøsedimenter	Løpenr. (for bestilling) 4024-99	Dato 23. mars 1999
	Prosjektnr. Undernr. O-96011	Sider Pris 71 s. + vedl.
Forfatter(e) Sigurd Rognerud, Eirik Fjeld og Jarl Eivind Løvik	Fagområde miljøgifter	Distribusjon åpen
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Statens Forurensningstilsyn (SFT)	Oppdragsreferanse Per Erik Iversen
---	---------------------------------------

<p>Sammendrag</p> <p>Sedimenter fra 235 innsjøer har blitt analysert for innholdet av en rekke elementer som bl. a. kommer innunder begrepene tungmetaller, metalloider og sporelementer. Sedimentene ble innhentet i perioden 1996–1997. Det ble funnet klare konsentrasjonsøkninger i nylig avsatte overflatesedimenter sammenliknet med dypereleggende sedimenter avsatt i før-industriell tid for følgende elementer: Pb, Bi, Sb, As, Hg og Cd. En mindre økning ble også påvist for Zn, Se, I og Br. Denne økningen settes i sammenheng med atmosfærisk avsetninger av langtransporterte forurensninger. Omkring smelteverksindustri ble det identifisert tildels betydelige lokale konsentrasjonsøkninger for elementene Co, Ni, Cu og Cr i de nyligst avsatte sedimentene. Konsentrasjonsøkningen av Cu og Ni var særlig høy i grensetraktene mot Russland. Analyser av de to øvre 0,5 cm sedimentsjiktene, samt sammenlikninger med resultatene fra en landsomfattende undersøkelse fra 1986–1987, viste at konsentrasjonen i bly i overflatesedimentet har avtatt. Avtaket var størst i de mest belastede områdene i Sør-Norge, dette settes i sammenheng med reduserte avsetninger av atmosfæriske forurensninger. Et liknende mønster ble også funnet for Cd og Zn, men reduksjonene var mindre markert. For Hg ble det ikke funnet noen betydelige endringer i konsentrasjonsmønsteret i de to øvre sedimentsjiktene.</p>

<p>Fire norske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> Nasjonal undersøkelse Metaller Innsjøsedimenter Forurensningsgrad 	<p>Fire engelske emneord</p> <ol style="list-style-type: none"> National survey Metals Lake sediments Pollution - degree of impact
---	--


Prosjektleder


Forskningsleder


Forskningsjef

Statlig program for forurensningsovervåkning

**Landsomfattende undersøkelse av metaller i
innsjøsedimenter**

Konsentrasjoner og forurensningsgrad for 39 metaller i sedimenter fra
231 innsjøer

Forord

Statens Forurensningstilsyn (SFT) har hovedansvaret for overvåkning av forurensningssituasjonen i luft og vann. Den første landsomfattende undersøkelsen av tungmetaller i sedimenter ble gjennomført i 1986/87 og omfattet konsentrasjoner av bly, kvikksølv, kadmium og nikkel i 210 innsjøer (SFT-rapport TA 714/1990). Denne undersøkelsen ble finansiert av SFT, SNT og NIVA. Den andre landsomfattende undersøkelsen, som rapporteres her, ble gjennomført i 1996/97. Hensikten var å følge tidsutviklingen i konsentrasjonene for de ovennevnte metallene i nylig avsatte sedimenter (siste 5-10 år) fra de samme innsjøene som ble undersøkt i den første undersøkelsen. I tillegg ble undersøkelsen utvidet med en rekke andre metaller som har atmosfæriske avsetninger påvirket av forurensninger i deler av landet. Resultatene bør også ses i sammenheng med undersøkelser av miljøgifter i sedimenter fra innsjøer som har tydelige punktkilder i nedbørfeltet eller nærliggende luftutslipp (SFT-rapport TA nr. 1484/97 og 1485/97).

Prosjektet ble i hovedsak finansiert av SFT, men NIVA og NVE har også bidratt med forskningsmidler. Feltarbeidet ble gjennomført i perioden juni-oktober 1996 og 1997 av personalet ved NIVAs Østlandsavdeling. Sigurd Rognerud har vært prosjektleder og har sammen med Eirik Fjeld (NIVA) hatt ansvaret for rapporteringen. Disse har også utført feltarbeidet sammen med Jarl Eivind Løvik og Gøsta Kjellberg (NIVA). Mette-Gun Nordheim (NIVA) har hatt ansvaret for innhenting av landingsløyver, kalkingsdata og annen relevant informasjon om innsjøene og deres nedbørfelt.

Jarl Eivind Løvik har bestemt glødetap og forøvrig bearbeidet sedimentprøvene for analyse som siden ble utført av det SWEDAC akkrediterte laboratoriet til Svensk Grundämnesanalys i Luleå. Vannanalysene er utført av NIVAs akkrediterte laboratorium. Jim Bogen ved NVE er ansvarlig for analysene av kornfordelingen. Dette ble utført ved NVEs laboratorium, og NVE takkes for forskningsmidler som ble stilt til rådighet i denne sammenheng. Vi vil til slutt takke alle de ovennevnte for innsatsen og flyselskapene Fonnafly, Arctic Air og Sjøflytjenesten på Fornebu for godt samarbeid ved prøveinnsamlingen.

Ottestad, mars 1999

Sigurd Rognerud, Eirik Fjeld og Jarl Eivind Løvik

Innhold

Sammendrag	6
1. Innledning	8
2. Definisjoner, materiale og metoder	9
2.1 Metaller, tungmetaller eller sporelementer?	9
2.2 Utvalgskriterier	10
2.3 Prøveinnsamling	10
2.4 Analytiske metoder	10
2.5 Statistiske analyser	11
2.6 Defineringsregioner	12
3. Naturgitte forhold av betydning for metall-konsentrasjonene i sedimentene	13
3.1 Nedbørfeltets karakter	13
3.1.1 Geologi (berggrunn og løsavsetninger).	13
3.1.2 Marktyper og løsavsetninger	15
3.2 Nedbørmengde og nedbørkjemi	15
3.3 Innsjøegenskaper og sedimenttyper	15
3.4 Sedimentets karakter	17
3.5 Vannkvalitet	21
4. Metaller i sedimentet	25
4.1 Metaller der de atmosfæriske avsetninger domineres av langtransporterte forurensninger	25
4.1.1 Generelt	25
4.1.2 Regional fordeling av konsentrasjoner i sedimentet	27
4.2 Metaller med atmosfæriske avsetninger dominert av punktutslipp	37
4.3 Metaller med atmosfæriske avsetninger dominert av naturlig marin påvirkning.	42
4.4 Metaller med konsentrasjoner dominert av naturlige geologiske kilder	46
5. Assosiasjon mellom metallene og LOI	46
6. Tidsutviklingen i Pb, Hg og Cd konsentrasjoner i overflatesedimentet fra 1986 til 1996	48
6.1 Ulike analysemetoder, sedimentkvalitet og vannkvalitet – betydning for sammenlikningen	48
6.2 Pb-konsentrasjoner i overflatesedimentet i 1986 og 1996	50

7. Tidsutvikling basert på undersøkelsen i 1996	51
8. Metallene i en multivariatanalyse (RDA)	55
9. Sammenfattende diskusjon	57
9.1 Antropogene utslipp av metaller til atmosfæren og oppholdstider i atmosfæren	57
9.2 Atmosfæriske avsetninger av metaller i ulike deler av landet	58
9.3 Andre forhold enn atmosfæriske avsetninger som kan påvirke sedimentkonsentrasjoner	59
9.4 Betydningen av atmosfæriske avsetninger for konsentrasjoner av metaller i sedimentene	61
9.5 Oppsummerende konklusjoner om utvalgte elementer	63
10. Referanser	67
Vedlegg A.	72

Sammendrag

Sedimenter fra 235 innsjøer har blitt analysert for innholdet av en rekke elementer som bl. a. kommer inn under begrepene tungmetaller, metalloider og sporelementer. Sedimentene ble innhentet i perioden 1996–1997. Det ble funnet klare konsentrasjonsøkninger i nylig avsatte overflatesedimenter sammenliknet med dypereliggende sedimenter avsatt i før-industriell tid for følgende elementer: Pb, Bi, Sb, As, Hg og Cd. En mindre økning ble også påvist for Zn, Se, I og Br. Denne økningen settes i sammenheng med atmosfærisk avsetninger av langtransporterte forurensninger. Omkring smelteverksindustri ble det identifisert tildels betydelige lokale konsentrasjonsøkninger for elementene Co, Ni, Cu og Cr i de nyligst avsatte sedimentene. Konsentrasjonsøkningen av Cu og Ni var særlig høy i grensetraktene mot Russland. Analyser av de to øvre 0,5 cm sedimentsjiktene, samt sammenlikninger med resultatene fra en landsomfattende undersøkelse fra 1986–1987, viste at konsentrasjonen i bly i overflatesedimentet har avtatt. Avtaket var størst i de mest belastede områdene i Sør-Norge, og som kan settes i sammenheng med reduserte avsetninger av atmosfæriske forurensninger. Dette stemmer også med resultatene fra andre undersøkelser av metaller i moser. Et liknende mønster ble også funnet for Cd og Zn, men reduksjonene var mindre markert. For Hg ble det ikke funnet noen betydelige endringer i konsentrasjonsmønsteret i de to øvre sedimentsjiktene.

Denne undersøkelsen har vist at sedimentene i store deler av Sør-Norge er betydelig forurensnet av Pb, Hg, Cd, Bi, As, Se og Cd, og at disse elementene i hovedsakelig var assosiert til sedimentets organiske fraksjon (LOI: "Loss on Ignition" el. glødetap) i overflatesedimentet. Dette innebærer at innsjøsedimentenes evne til å reflektere endringer i atmosfæriske metallavsetninger vil avhenge av sedimentets karakter, og spesielt innholdet av organisk materiale (LOI). Andelen LOI varierte betydelig (5-75%) som følge av innsjøspesifikke egenskaper og humusproduksjon i nedbørfeltene. Skal metall-konsentrasjonene i sedimentene benyttes som indikasjoner på regionale trekk i atmosfæriske avsetning er det viktig å vektlegge de generelle trender og tone ned resultatene fra de enkelte innsjøene.

En multivariate analysen viste at Pb, Bi og As var assosiert til sedimentets uorganiske fraksjon i de pre-industrielle sedimentene, men til den organiske fraksjonen i overflatesedimentene. Dette er i overensstemmelse med undersøkelser som har vist at utenfor de største kildeområdene er organiske partikler den dominerende komponenten i aerosolene, og at metallforurensningene er assosiert til organiske aerosoler allerede før de avsettes i overflatesedimentene (Talbot et al. 1988, Artaxo et al. 1988). I denne undersøkelsen var innholdet av organisk materiale nær det samme i overflatesjiktet som i de flere hundre år gamle referansesedimentene. Dette viser at nedbrytningen av organisk materiale i sedimenter fra skogsjøer er en meget sein prosess. Følgelig skyldes ikke ovennevnte endring i assosiasjon til organisk materiale endringer i sedimentets generelle struktur. Det er derimot en klar indikasjon på endringer i betydning av kilder fra geokjemisk dominerte til antropogent. En annen undersøkelse viser at korrelasjonene en del langtransporterte elementer har til organisk karbon i overflatesedimentet øker med kontamineringsfaktoren (den relative konsentrasjonsøkningen fra pre-industrielle sedimenter til overflatesedimenter) (Rognerud et al. 1997). På bakgrunn av dette, og den ubetydelige diagenesen (migrasjon og tilstandsendring) Pb og Bi er utsatt for i sedimentet, er det rimelig å anta at konsentrasjonsøkningene i sedimentene gjenspeiler betydningen av antropogene atmosfæriske kilder. For As kan imidlertid redoks-prosesser ha bidratt til en noe høyere konsentrasjon i overflatelaget utover det som er forårsaket av de atmosfæriske forurensningene.

Hg og Se var assosiert til LOI også i pre-industrielle sedimenter. Dette skyldes en kombinasjon av lave geokjemiske konsentrasjoner, samt at atmosfæriske avsetninger inneholder en høy naturlig andel dannet ved emmitering av flyktige forbindelser (gassfase) fra havet (Se), fra landområder og fra vulkansk aktivitet (Mosher og Duce 1987, Slemr og Langer 1992). Ved en gass-partikkel binding i organiske aerosoler har disse metallene blitt avsatt over landområdene og de finnes derfor også

assosiert til organiske forbindelser i pre-industrielle sedimenter. Denne antagelsen støttes også av undersøkelser som viser at i Skandinavia er Se i humusjiktet assosiert til organisk materiale og at atmosfæriske avsetninger er en viktigere kilde for Se konsentrasjoner i dette sjiktet enn bergrunnsforvitring (Gustavsson og Johansson 1992). På bakgrunn av dette er det rimelig å anta at Hg og Se i pre-industrielle sedimenter beskriver naturlige bakgrunnskonsentrasjoner, men at disse ikke uten videre beskriver geokjemiske konsentrasjoner. Dette, i tillegg til lav mobilitet i sedimentet viser at konsentrasjonsøkningen fra pre-industrielle sedimenter og opp til nylig avsatte i hovedsak skyldes økninger i antropogene atmosfæriske avsetninger.

Blant de metallene som er undersøkt hadde Sb de laveste konsentrasjonene i sedimentene. Den relative økningen i konsentrasjonene fra pre-industrielle sedimenter og til nylige avsatte var imidlertid på størrelse med de som ble målt for Pb. Sb var sterkt assosiert til LOI i overflatesedimentet – noe som trolig iser betydningen av avsatte Sb-forurensninger i organiske aerosoler dannet over de største kildeområdene i Europa. Sb var imidlertid også positivt assosiert til LOI i de pre-industrielle sedimentene. Årsaken til dette kan være at atmosfæriske avsetninger fra naturlige kilder kan ha gitt et betydelig bidrag til sedimentkonsentrasjonene, da de geokjemiske konsentrasjonene generelt er svært lave. Blant de naturlige kildene er vulkaner, sjøsprøyt, samt flyktige forbindelser dannet av biologiske prosesser på land og i havet. Det er rimelig å anta at disse forbindelsene er assosiert til organiske aerosoler (Nriagu 1989).

I og Br hadde et felles variasjonsmønster i de pre-industrielle sedimentene. De høyeste konsentrasjonene ble observert i kystområdene på Vestlandet og langs Nordlandskysten. Her er nedbørsmengdene høge og pålandsvind er fremherskende vindretning. Disse elementene hadde også en sterk assosiasjon til sedimentets organiske fraksjon, som også er høyere langs kysten enn i høgereliggende innlandsstrøk. Det er rimelig å anta at dette mønsteret fremkommer ved at I og Br er naturlig anriket i aerosoler i atmosfæren over havområdene og at de største avsetninger skjer med de første regnskyllene nær kysten. Konsentrasjonene av I var klart høyere i overflate sedimentene enn de pre-industrielle på Sør- og Vestlandet, mens Br i de nylig avsatte sedimenter var noe høyere enn i de pre-industrielle i Agderfylkene og Rogaland. Forbrenning av fossile brensel som kull og olje fører til utslipp av I, og bileksos er en kilde til utslipp av Br. Det er derfor rimelig at konsentrasjonsmønsteret for I og Br i nylige avsatte sedimenter er relativt likt det som ble funnet for andre elementer (Hg, Pb og Sb) som har fossilt brensel og bileksos som hovedkilder for utslipp til atmosfæren. Tiltross for de antropogene kildene, så viser konsentrasjonsmønsteret i de preindustrielle sedimentene at atmosfæriske avsetninger av marin opprinnelse og andelen organisk materiale er de viktigste forklaringsvariablene for de observerte regionale mønstrene – slik det også er observert i toppsjiktet av jord.

Assosiasjonen til LOI var imidlertid svak for Mo, V og Zn. For disse metallene var det kun ubetydelige endringer i konsentrasjoner pre-industrielle sedimenter til de nylige avsatte. Generelt sett var Ni, Cu, Co, Mo, V og Zn assosiert til sedimentets uorganiske fraksjon. Alle disse elementene har imidlertid et lite antropogent langtransportert innslag i avsetningene. Dette er særlig framtrædende på den mest belastede Sørlandskysten, men også rundt definerte punktkilder i Øst-Finnmark (Berg og Steinnes 1995). Selv om konsentrasjonene var noe høyere i de nylig avsatte sedimentene i disse områdene var de naturlig høge og dominert av de geokjemiske kildene.

1. Innledning

Innsjøenes sedimenter er dannet av partikler som både er produsert i innsjøen og tilført via nedbørfeltet. Partiklene inneholder metaller som har sitt opphav i geologisk materiale og atmosfæriske avsetninger. Konsentrasjonene av metaller i berggrunn og løsavsetninger kan variere tildels betydelige i ulike deler av landet (Ottesen et al. 1989). Det er viktig å ha kunnskap om disse variasjonene når betydningen av atmosfæriske forurensninger i sedimentet skal vurderes. Partikkel-assosierte forurensninger vil oftest være avsatt kronologisk i sedimenter fra dypområdene, mens i gruntområdene finner det sted en omfattende omblending og resuspensjon av disse. Dersom det ikke har skjedd store endringer i nedbørfeltene over tid, vil en ofte observere en tilnærmet konstant årlig sedimentasjons-hastighet i dypområdene. Ved slike situasjoner kan konsentrasjonsendringer i sedimentprofilen gi viktige informasjon om eventuelle endringer i betydningen av kilder. Sedimentene ble derfor hentet fra innsjøenes dypeste områder med en sedimenttheter som har tatt ca. 40 cm lange kjerner. Basert på opplysninger om sedimentasjonshastigheter i norske innsjøsedimenter, kan det dypeste sjiktet i kjernene være minst 300-500 år gammelt. Dette er lenge før atmosfæren var nevneverdig forurenset av metaller, og sedimentene fra disse sjiktene kalles i denne undersøkelsen for pre-industrielle eller referanse-sedimenter. Konsentrasjonene av metaller i de pre-industrielle sedimentene vil være et produkt av metallinnholdet i de lokale geologiske formasjonene og de naturlige atmosfæriske metallavsetningene. Konsentrasjonene i de nylig avsatte overflatesedimentene vil i tillegg til dette være påvirket av atmosfærisk avsatte forurensninger siste 5-10 årene. Derfor kan analysene av sedimentene gi oss viktig informasjon om både konsentrasjonsøkningene og forurensningenes relative betydning for de akvatiske økosystemene i ulike deler av landet.

Den første landsomfattende undersøkelsen over konsentrasjonen av bly, kvikksølv, kadmium, og nikkel i innsjøsedimenter ble gjennomført i 1986/87 (Rognerud og Fjeld 1990). Den viste at konsentrasjonene av bly, kvikksølv og kadmium i overflatesedimenter fra de kystnære områdene i Sør-Norge var 3-6 ganger høyere enn de naturgitte bakgrunnsverdiene, mens en mer moderat økning (1.5-3) var vanlig i de sentrale fjellområdene i Sør-Norge, samt i Midt-Norge og Nord-Norge (Rognerud og Fjeld 1993). Økninger i konsentrasjonene av nikkel i overflatesedimentet ble kun observert i nærheten av smelteverksindustri. En statistisk behandling av dataene fra innsjøene i Sør-Norge viste at Hg og Pb var nært assosiert til sedimentets organisk fraksjon, og at konsentrasjonene var positivt korrelert til antropogene atmosfæriske avsetninger og organisk materiale i innsjøvannet (Fjeld et al. 1994). Videre viste undersøkelsen at kadmium også var assosiert, om enn noe svakere, til organisk materiale i sedimentet, og at en forsurning av innsjøene førte til redusert sedimentasjon av Cd-forbindelser. Nikkel derimot var assosiert til sedimentets uorganiske fraksjon, og konsentrasjonene var i hovedsak bestemt av geokjemien i nedbørfeltene (Fjeld et al. 1994).

I utgangspunktet skulle den undersøkelsen som rapporteres her gjennomføres i de samme 210 innsjøene som ble undersøkt i 1986/87. Av ulike årsaker (reguleringer, nylig kalking, problemer med tilgjengelighet etc.) måtte imidlertid 13 av de opprinnelige innsjøene utgå. Det ble imidlertid inkludert 13 nye innsjøer der sedimentene ble undersøkt i første del av 1980-tallet av Steve Norton (University of Maine). I den regionale oversikten er det også for noen metaller inkludert resultatene fra 21 innsjøer som ble undersøkt i 1996/97 i forbindelse med et annet SFT-prosjekt (Rognerud et al. 1997).

Det er vesentlige forskjeller på omfanget av de to undersøkelsen. Den største forskjellen er at nye analysemetoder (ICP-AES, ICP-MS og atomfluoresens) har gjort det mulig både å måle lavere konsentrasjoner og å inkludere flere metaller uten betydelige økninger i kostnadene. Av den grunn har 39 metaller blitt analysert ut fra kriterier om at de enten har signifikante antropogene utslipp til atmosfæren, eller at de har andre interessante egenskaper i limnologisk sammenheng. Konsentrasjonen av metaller i sedimentet er assosiert til ulike sedimentfraksjoner (organiske partikler, jern/mangan

oksider og finkornede uorganiske partikler) avhengig av metallenes egenskaper og den relative betydning av ulike kilder (Shine et al. 1995, Rognerud et al. 1998). Det er viktig å ta hensyn til slike kovariater når regionale eller tidsmessige utviklinger diskuteres. Dette er en av årsakene til at det i denne siste undersøkelsen også har blitt inkludert kornfordelingsanalyser.

Hensikten med undersøkelsen har vært å:

- (i) klarlegge variasjonene i konsentrasjoner av metaller i innsjøsedimenter avsatt før atmosfæren var nevneverdig forurenset av metaller (pre-industrielle sedimenter) og i nylig avsatte sedimenter (overflatesedimenter).
- (ii) diskutere eventuelle konsentrasjonsendringer i disse sjiktene ut fra regionale fordelinger og tidsutviklinger i atmosfæriske avsetninger av metaller, vannkvalitet samt eventuelle endringer i assosiasjon til viktige sedimentdeler (kovariater).
- (iii) sammenlikne konsentrasjonene av Pb, Hg, Cd og Ni i overflatesedimentet fra undersøkelsen i 1986/87 med resultatene fra den siste undersøkelsen i 1996/97 og diskutere endringene i lys av endringer i atmosfæriske avsetninger de siste 10 årene.
- (iv) sammenlikne endringene i konsentrasjoner mellom de to øverste sedimentsjiktene (0-0.5 cm og 0.5-1 cm) fra den siste undersøkelsen. Disse sjiktene vil stort sett representere sedimenter avsatt henholdsvis i perioden 1987-1997 og 1977-1987.

2. Definisjoner, materiale og metoder

2.1 Metaller, tungmetaller eller sporelementer?

Grunnstoffene kan deles i tre hovedgrupper ut fra deres fysiske og kjemiske egenskaper. De fleste er metaller som har en del felles egenskaper slik som metallisk glans, evnen til å lede varme og elektrisitet. De såkalte ikke-metallene er en mindre gruppe (ca. 20 elementer, herunder edelgassene, oksygen, nitrogen osv.) som likevel har stor betydning for metallenes tilstandsform og mobilitet i miljøet. Den siste og minste gruppen har både metalliske og ikke-metalliske egenskaper og kalles metalloider eller halvmetaller. Den omfatter elementene silisium, germanium, arsen, selen, tinn, antimon, tellur og astatin. Flere av disse er viktige når det gjelder atmosfæriske forurensninger.

I miljøundersøkelser inkluderes ofte metalloidene i begrepet metaller. Videre kan metallene deles inn i lettmetaller og tungmetaller. Grensen mellom disse betegnelsene defineres ut fra tettheten. Noen har valgt å sette grensen til 5 g/cm^3 (Förstner og Wittmann 1979, Monitor 1987,), men 6 g/cm^3 er også benyttet (Alloway og Ayres 1993). Mange av tungmetallene er ikke nødvendige næringsstoffer og betraktes oftest som skadelige for miljøet, men noen er også nødvendige næringsstoffer som først har en toksisk virkning ved høge konsentrasjoner. Det er heller ikke slik at alle lettmetaller er uskadelige f. eks kan aluminium gi betydelige skader i naturen ved spesielle miljøbetingelser. Begrepet tungmetaller omfatter derfor ikke alle metaller som har betydning når det gjelder forurensning av naturen forårsaket av utslipp til luft og vann. Derfor har enkelte valgt å bruke begrepet sporelementer. I utgangspunktet ble dette begrepet brukt om elementer som kunne identifiseres, men ikke kvantifiseres. Etter som analysemetodene har blitt bedre har det blitt foreslått at sporelementer er elementer som forekommer i konsentrasjoner mindre enn 10^{-5} mol/dm^3 (Benes og Steinnes 1995) eller mindre enn 0,1 % (Förstner og Wittmann 1979). Viktige metaller for prosesser i sedimentet slik som eksempelvis jern og mangan vil imidlertid ofte falle utenfor denne definisjonen. Denne rapporten omhandler både tungmetaller og lettmetaller i konsentrasjoner som vil falle både innenfor og utenfor begrepet sporelementer og undersøkelsen kalles derfor "Metaller i norske innsjøsedimenter".

2.2 Utvalgsriterier

Innsjøene i undersøkelsen er ikke valgt ut etter statistiske metoder. Tidligere erfaringer har gitt grunnlaget for en skjønnsmessig fremgangsmåte ved valg av innsjøer. Områder som er mest utsatt for tilførsel av sur nedbør er generelt også de områdene som er mest utsatt for langtransporterte forurensninger av metaller. Omkring halvparten av det opprinnelige utvalget fra den første undersøkelsen i 1986/87 var innsjøer som også inngikk i en nasjonal forsurningsundersøkelse som ble gjennomført i 1986 (Henriksen et al. 1987). Viktige utvalgsriterier ved den undersøkelsen var forsurningsfølsom geologi, fravær av lokale antropogene forsureningskilder, påvirkning av sur nedbør og geografisk spredning over landet. Hoveddelen av de andre innsjøene ble også valgt ut etter disse kriteriene, men i tillegg er det tatt med endel dype innsjøer som har store nedbørfelt og liten relativ påvirkning fra menneskelig aktivitet.

2.3 Prøveinnsamling

Sedimentprøver og vannprøver (1 meters dyp) ble samlet inn fra innsjøer i Sør-Norge og Trøndelag i 1996, mens innsjøene i Nord-Norge ble undersøkt i 1997. Prøvene fra innsjøene i Hedmark og Vestfold ble innsamlet ved hjelp av bil og båt, resten med sjøfly. Innsjøenes dypeste områder ble kartlagt med ekkolodd og 2-3 sedimentkjerner ble innsamlet fra dette området ved hjelp av en modifisert KB-corer (Mudroch og Azcue 1995). Denne prøvetakeren har utskiftbare plastrør og sedimentkjernene ble splittet så snart det var mulig, for å unngå omblending av det øvre løstflytende sjiktet. Det ble benyttet 75 cm lange plastrør (indre diameter på 6,5 cm) som var spisset og dreid slik at godstykkelsen bare var ca. 2 mm. Dette gjorde at penetrasjonen i sedimentet gikk relativt lett og sedimentkjernene ble betydelig lengre (15-25 cm) enn tilfelle var ved undersøkelsen i 1986/87. Som følge av at referanseprøvene ble tatt fra et dypere sjikt er de eldre (ca. 200 år) enn tilfellet var med referanseprøvene i den første undersøkelsen. Nedsenkningen av sedimenthenteren ble kontrollert med et ekkolodd slik at den kunne senkes sakte ned i sedimentet. Dette er nødvendig for å hindre tap av overflatesediment og komprimering av sedimentkjernen (Blomqvist 1991). Studier ved hjelp av radioaktive tracere har vist at dersom disse forhåndsregler tas vil en slik sedimenthenter ta representative prøver av de øverste 30 cm (Stephenson et al. 1996). Prøvene ble seksjonert i følgende sjikt : 0-0,5 cm, 0,5-1 cm og referansesjiktet (et 2 cm sjikt) kalt pre-industrielle sedimenter som ble tatt fra kjernens dypeste parti oftest fra 30-50 cm. Prøvene ble overført til plastbegere, tørket så raskt som mulig og sendt til analyse.

2.4 Analytiske metoder

Sedimentene ble oppsluttet både ved hjelp av en total oppslutning og ved syreuttrekk. Totalanalysen innebærer at 0,125 g prøve smeltes med 0,375 g litium-metaborat i en kulldigel ved 1000 °C. Den perlen som dannes ved avkjøling løses i salpetersyre (SGU 1998). Denne metoden er benyttet for prøver fra 0–0,5 cm sjiktet og for de pre-industrielle referanse sedimentene.

Syreuttrekket gjøres ved at ca 0,5 g av prøven tilsettes salpetersyre og vann i forholdet 1:1. Oppløsningen skjer i mikroovn i tette teflonbeholdere etter Svensk Standard (SGU 1998). Ved et slikt syreuttrekk vil metaller som er bundne inne i mineralkorn sjelden løses, men forbli i en uløst fraksjon som bunnfall. Ved analysen av metaller basert på syreuttrekk er konsentrasjonene vanligvis mellom 80 og 100% av totalanalysen, men for enkelte metaller som er vanlig i tungtløslige mineraler slik som Li, Sr og Be kan andelen være nede i 40% (SGU 1998). I et standard referansesediment (GSD-10), som ble benyttet i vår undersøkelse, var andelen syreløslig av totalen 90–99% for Fe, Mn, Cd, Co, Hg, og Pb, mens den var 80-90% for Cr, Cu, Zn, og Ni. Dette forholdet kan selvfølgelig være noe anedeledes i andre sediment avhengig av mineralsammensetningen, men erfaringer har vist at de ovennevnte presenter kan være representative i mange sammenhenger (K. Utterstrøm SGU ab, Umeå, personlig meddelelse). I miljøundersøkelser benyttes oftest syreopplutning da denne delen betraktes som den potensielt tilgjengelig andelen for eksponering overfor akvatiske organismer i miljøet. Totalanalysene

benyttes i vår sammenheng til å beskrive totalsammensetningen av hovedbestandelene i den uorganiske andelen av sedimentprøvene. Sammensetningen av metaller kan være karakteristisk for bergrunnen i nedbørfeltet som igjen kan relateres til innholdet av sporelementer.

Analyser av totalopplutninger er utført for:

Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti, Ba, Be, Cr, Mo, Nb, Sc, Sn, Sr, V, W, Y, Zr.

Analyser av syreopplutninger er utført for:

Al, As, B, Bi, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, I, Mn, Li, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sr, V, Zn.

Analyser basert på begge opplutningsmetodene er utført for:

Al, Ca, Fe, Mn, Cr, Mo, Sr, V.

De oppluttede prøvene har passert en analysekjede bestående av følgende analyseinstrumenter:

ICP-AES, ICP-MS og atomfluorescense (AF). Hg og Se er analysert ved hjelp av atomfluorescense, mens ICP-MS er benyttet for As, Bi, Br, Cd, Co, Cs, Cu, I, Ni, Sb samt de syreløselig analysene av Mo og Cr. Resten av analysene ble utført ved hjelp av ICP-AES.

Glødetapet er bestemt ved gløding (520 °C) i 2 timer. Vannprøvene er analysert på NIVA m.h.p. pH, farge, TOC og Cl etter akkrediterte metoder (A1, A5, G4 og C4-2).

Partikkelanalysene ble gjort på NVE med en Coulter LS Particle Size Analyzer. Volumet av partikler i ulike intervaller fra 0.04 til 1000 µm i diameter ble estimert.

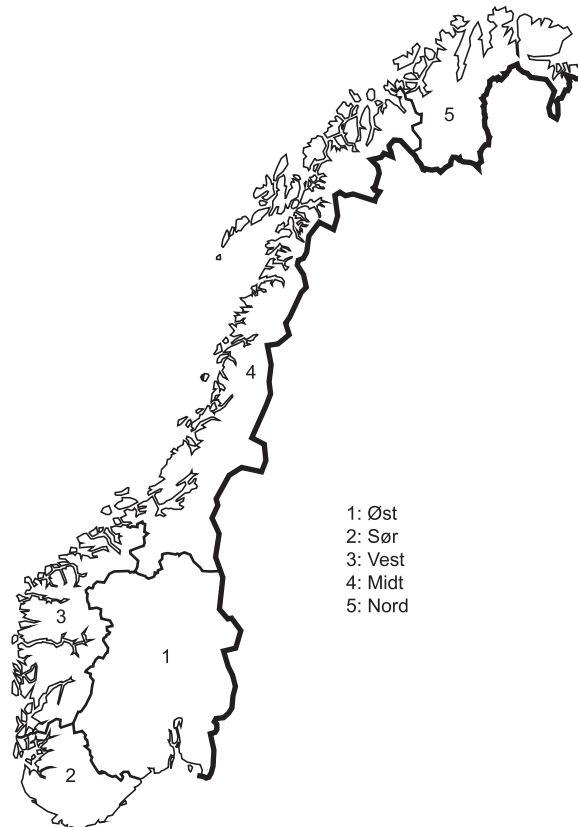
2.5 Statistiske analyser

Frekvensfordelingene av de enkelte metallene er framstilt ved hjelp av histogrammer og "boksplot". Boks-plottene viser prosentilene, dvs. verdiene som deler en fordeling inn i to grupper hvor $n\%$ av verdiene er mindre enn n -prosentilen. Det vil si at 25% av dataene er mindre enn 25-prosentilen, halvparten av dataene er mindre enn 50-prosentilen (også kalt medianen) osv. Figurene angir 0,5-, 2,5-, 10-, 25-, 50-, 75-, 90-, 97,5-, 99,5-prosentilene. Intervallet mellom 25- og 75-prosentilen er vist som en horisontalt liggende boks, medianen er vist som en vertikal strek inne i boksen, og de resterende prosentilene er vist som vertikale streker på hver side utenfor boksen.

En redundans-analyse (RDA) ble benyttet for å sammenfatte resultatene fra undersøkelsen (ter Braak and Prentice 1988). En slik analyse kan oppfattes som en mellomting mellom en prinsipal komponent-analyse (PCA) og separate multiple regresjoner for hver av de avhengige variablene. Mens man i en PCA forsøker å redusere dimensjonaliteten i en enkelt multivariat datamatrix til noen få tolkbare dimensjoner (prinsipale komponent-akser), tvinger man i en RDA disse dimensjonene til å være lineære kombinasjoner av et sett uavhengige forklaringsvariabler. Resultatene av en RDA kan framstilles i en egen figur; et såkalt ordinasjonsdiagram. Dette plottet viser hovedtrekkene i variasjonsmønsteret til de avhengige variablene så langt denne variasjonen kan forklares av de uavhengige variablene. Ordinasjons-diagrammet framstiller også hovedmønsteret i korrelasjonskoeffesientene mellom de uavhengige og de avhengige variablene. I diagrammet er de uavhengige variablene indikert med piler som utgår fra origo, mens de avhengige variablene er indikert ved punkter. Vektorer (piler eller punkter) som utgår i omlag samme retning fra sentrum indikerer at variablene er positivt korrelert, vektorer som står vinkelrett på hverandre indikerer ingen korrelasjon, mens vektorer som peker i motsatt retning er negativt korrelert. Lengden av vektorene indikerer viktigheten av variablene i redundans-analysen.

2.6 Definerer av regioner

I den første undersøkelsen ble landet inndelt i 5 regioner for å få et begrep om regionale forskjeller i metallkonsentrasjoner. Denne inndelingen ble foretatt på bakgrunn av tidligere kunnskap om regionale forskjeller i vannkvalitet og atmosfæriske avsetninger av tungmetaller og benyttes også i denne siste undersøkelsen (Fig. 1). De ulike regionene omfatter følgende fylker: *Region ØST*; Østfold, Akershus, Hedmark, Oppland, Buskerud, Vestfold og Telemark. *Region SØR*; Aust Agder, Vest Agder og Rogaland, *Region VEST*; Hordaland, Sogn og Fjordane, Møre og Romsdal, *Region MIDT*; Sør-Trøndelag, Nord-Trøndelag, Nordland og Troms, *Region Finn*; Finnmark.



Figur 1. Inndeling av landet i fem regioner.

3. Naturgitte forhold av betydning for metallkonsentrasjonene i sedimentene

3.1 Nedbørfeltets karakter

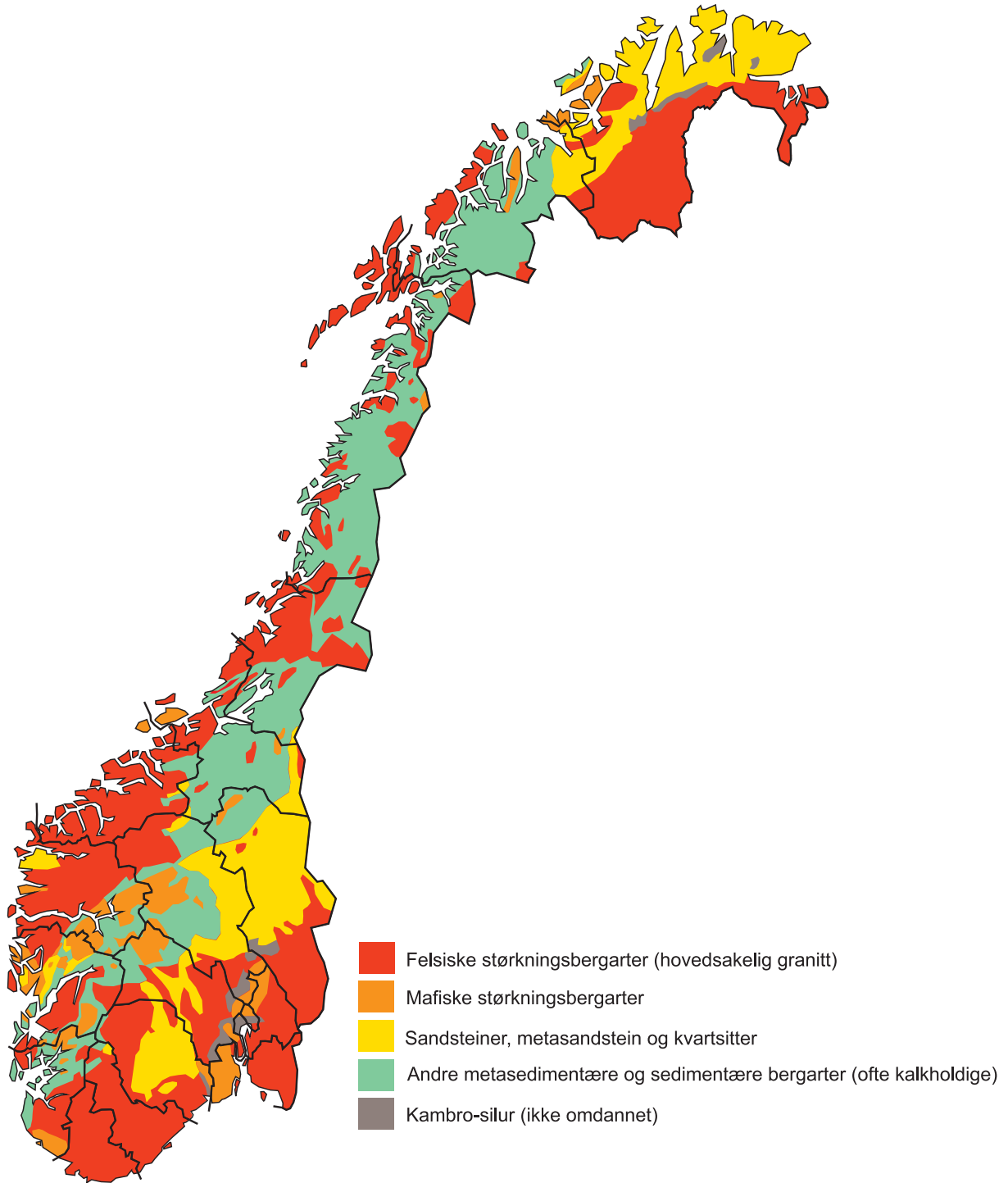
3.1.1 Geologi (berggrunn og løsavsetninger).

Geokjemien i nedbørfeltene har ofte en avgjørende betydning for sedimentenes naturlige innhold av metaller. Berggrunnen i Norge kan generelt deles i de geologiske provinsene Prekambrium, Kaledon og Oslofeltet etter dannelsesmåter i et geologisk tidsperspektiv (Sigmond et al. 1984). Bergarter som kjemisk sett er relativt like kan imidlertid forekomme i alle disse tre provinsene. Det har derfor vist seg at ved diskusjon av naturgitte metallkonsentrasjoner er det ofte mer fruktbart å benytte beskrivende uttrykk av bergarter som felsiske, mafiske og ultramafiske størkningsbergarter (Förstner og Wittmann 1979). Størkningsbergarter er en samlebetegnelse for dyp-, dag- og gangbergarter, og begrepene mafisk/felsisk er knyttet til disse bergartene. Dette er imidlertid upresise begreper som bygger på bergartenes innhold av lyse og mørke mineraler (Tab. 1). Felsiske bergarter består vesentlig av de lyse mineralene kvarts, feltspat, feltspatoider, korund og moskovitt (dvs Si-rike mineraler), mens mafiske og ultramafiske bergarter består vesentlig av mørke Fe/Mg-mineraler (Gjelle og Sigmond 1994). Bergartene klassifiseres i størkningsbergarter, sedimenter og sedimentære bergarter samt metamorfe (omdannede) bergarter. Metamorfosen (som skyldes økt trykk og temperatur) kan forgå uten forandring i bergartens total kjemi, men som regel vil noen endringer finne sted. (Salomons og Förstner 1984). De sedimentære og metamorfe bergartene er i denne rapporten inndelt i to grupper: de Si-rikere sandsteiner og kvartsitter og de resterende sedimentære og metamorfe bergartene som ofte er mer kalkholdige. Dette er en inndeling som har relevans ikke bare med hensyn til naturlig forekomst av metaller, men også i forhold til regionale forskjeller i vannkvalitet (Wright et al. 1977). En grov landsoversikt basert på denne inndelingen er vist i Fig. 2.

Det kan være tildels betydelige regionale variasjoner i naturlige metallkonsentrasjoner (Ottesen et al. 1989). Enkelte metaller er ofte anrikt i mineralganger. Slike mineralganger (hydrotermalganger) finnes flere steder, og kan inneholde drivverdige malmleier. Dette er en av årsakene til at det geologiske kart ikke nødvendigvis behøver å gi god informasjon om den regionale fordelingen av alle naturlige forekommende metaller (Ottesen et al. 1989, Bølviken et al. 1990, Davenport et al. 1993)

Tabell 1. Bergartsbetegnelser, bergarter og kommentarer

Betegnelse	Bergarter	Kommentarer
Felsisk	kvartsrike granittiske bergarter, ryolitt	størkningsbergarter som består av lyse mineraler som kvarts, feltspat, feltspatoider, korund og moskovitt
Mafisk	gabbro, diabas, basalt	størkningsbergarter som består vesentlig av mørke Fe og Mg mineraler (pyroksen, olivin)
Ultramafisk	peridotitter, pyroksenitter, hornblenditter	svært mørke dypbergarter som består vesentlig av Fe og Mg mineraler slik som olivin, pyroksen og hornblende



Figur 2. Generalisert geologisk kart, modifisert etter Oftedahl 1968.

3.1.2 Marktyper og løsavsetninger

Marktypene (skog, myr, lyngheier, høgfjell) kan ha stor betydning for hvor effektivt de atmosfærisk transporterte metallene avsettes og holdes tilbake i nedbørfeltene. Det er godt kjent at skogkledde områder utgjør mer effektive filtre for forurenset luft enn eksempelvis lyng- og høgfjellsområder. De største barskogsområdene finnes på Østlandet og i Trøndelag, men betydelige områder med lauvskog med innslag av furu finnes langs store deler av kysten. Skogsområdene produserer dessuten humus som er med på å binde opp mange atmosfærisk avsatte metaller i de øvre sjiktet av skogsmarken (Steinnes og Njåstad 1995). Ved nedbrytning av humus vil løste metall-humuskomplekser siden lettere kunne tilføres elver og innsjøer enn om de hadde perkolert ned i (gjennomsvivet) jordprofilen og blitt avsatt f. eks i det jernrike utfellingssjiktet.

Jordartskart viser at Norge domineres av to de hovedgruppene “bart fjell og fjell med et tynt eller usammenhengende løsmassedecke” og “morener”. Langs kysten og spesielt i de sydøstre områdene på Østlandet samt langs Trondheimsfjorden finnes marine avsetninger og strandavsetninger (Thoresen 1990). Moreneområdene finnes særlig i de sentrale områdene på Østlandet, på deler av Hardangervidda, Jæren, Lierne og i indre deler av Troms og Finnmark. I disse områdene vil en større grad av infiltrasjon av nedbøren finne sted enn for eksempel i de bratte kystområdene med mye bart fjell eller et tynt usammenhengende morenedekke. Innsjøer som befinner seg i områder med marine avsetninger vil ha sedimenter som i hovedsak er preget av disse avsetningene og ikke den underliggende berggrunnen.

3.2 Nedbørmengde og nedbørkjemi

Nedbørens kjemi i Norge er i hovedsak preget av bidraget fra sjøsalter og langtransporterte forurensninger (Skjelkvåle et al. 1996), men jordstøv kan være viktig i perioder med sterk vindaktivitet. De store nedbørmengdene langs kysten fra Vest-Agder og nordover til Troms er effektive i å vaske luften ren for metallholdige aerosoler (små partikler) enten de er dannet ved naturlige utslipp, sjøsprøyt eller forurensninger. Høge konsentrasjoner av sjøsalter i nedbøren kan også føre til ionebytter-effekter i nedbørfeltene. Ved ekstreme sjøsaltepisoder kan både hydrogen- og aluminium-ioner løses ut fra marken ved ionebytter prosesser og derved skape en forsurening i følsomme områder (Hindar et al. 1994). Ionebytte-effekter er også vanlig for mange metaller (eks. Cr, Mn, Ni, Zn, As, og Cd) i kystnære områder (Berg og Steinnes 1997) og transporten fra nedbørfeltene til innsjøene kan følgelig være mer effektiv for endel metaller langs kysten.

3.3 Innsjøegenskaper og sedimenttyper

En viktig forutsetning for tolkningen av konsentrasjonsprofilene i sedimentene er at de har vært avsatt kronologisk og at de er representative for de historiske endringer som har funnet sted i innsjøenes metallbelastninger. Bunnområdet i en innsjø kan deles i tre soner; erosjon-, transport- og akkumulasjon-sonen. I de to førstnevnte og grunneste sonene foregår en kontinuerlig veksling mellom sedimentasjon og resuspensjon, mens i den sistnevnte dypeste delen vil sedimentasjonen være helt dominerende. Det er kun sedimenter fra akkumulasjonssonen som vil tilfredstille kravene som er satt i denne undersøkelsen. For å få en god indikasjon på om prøvene er hentet fra akkumulasjonssonen kan begrepet dynamisk forholdet (DR: dynamic ratio) være nyttig (Håkanson 1982). DR er forholdet mellom kvadratrotten av innsjøens areal og innsjøens middeldyp og innbefatter således betydningen av vindeksponering (korrelert med innsjøens areal, A_0) og innsjøens dybdeforhold.

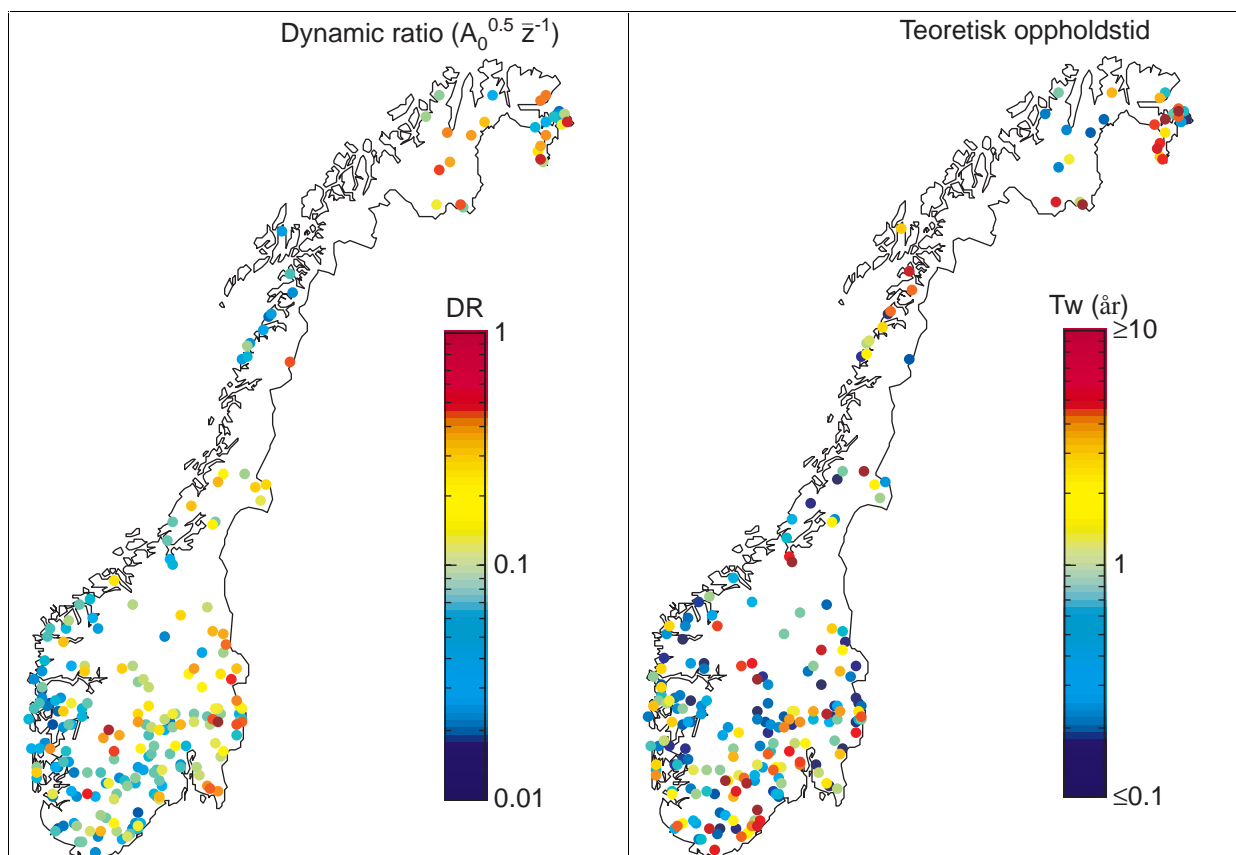
For innsjøer med overflateareal over 1 km^2 er DR også en indikasjon på forholdet mellom arealet av innsjøens akkumulasjons-sedimenter (A_k) og det totale bunnarealet (Tab. 2). Ved lave andeler av A_k

eller høge DR verdier vil resuspensjon av eldre sedimenter kunne maskere signalet fra atmosfæriske metall avsetninger. For innsjøer med areal mindre enn 1 km^2 slik tilfelle er for mange av de minste skogstjernene i vår undersøkelse vil akkumulasjonsedimenter allerede opptre fra ca. 1-2 meters dybde (Håkanson 1982). De undersøkte innsjøene har imidlertid gjennomgående lave DR verdier (0,05 – 1) og følgelig store andeler akkumulasjonsedimenter (Fig. 3). Det er derfor rimelig å anta at sedimentprøvene som er hentet fra innsjøens dypeste punkt vil være egnet til å avdekke eventuelle endringer i atmosfæriske metallavsetninger.

Tabell 2. Prosentvis areal av akkumulasjons-sedimenter (Ak) i forhold til det totale sedimentarealet ved ulike intervaller av det dynamiske forholdet ($DR = A_0^{0.5} / z$) for innsjøer med $A_0 \geq 1 \text{ km}^2$. For DR verdier mindre enn 0.25 dominerer transport langs bunnen som følge av meget bratte bassengsider.

DR	<0.25	0.25 – 1.1	1.1 – 2.45	>2.45
Andel akkumulasjons-sediment (Ak) i %		95 - 67	67 - 33	33 - 0

Innsjøens kapasitet som sedimentfelle (andel tilført materiale som sedimenterer permanent) øker med økende vannvolum og vannets oppholdstid. Likevel vil årlig sedimenttilvekst ofte være større i innsjøer med kort oppholdstid fordi total mengde sedimentert materiale er større (Håkanson 1994). Det er stor variasjon i oppholdstiden i innsjøene (Fig. 4). Innsjøene på Vestlandet hadde gjennomgående lavere oppholdstid enn innsjøene på Sør- og Østlandet antagelig på grunn av store nedbørmengder og store høgdeforskjeller i nedbørfeltet. Dette vil bety at sedimentene i innsjøene på Vestlandet kan være mer preget av tilførsler fra nedbørfeltet.



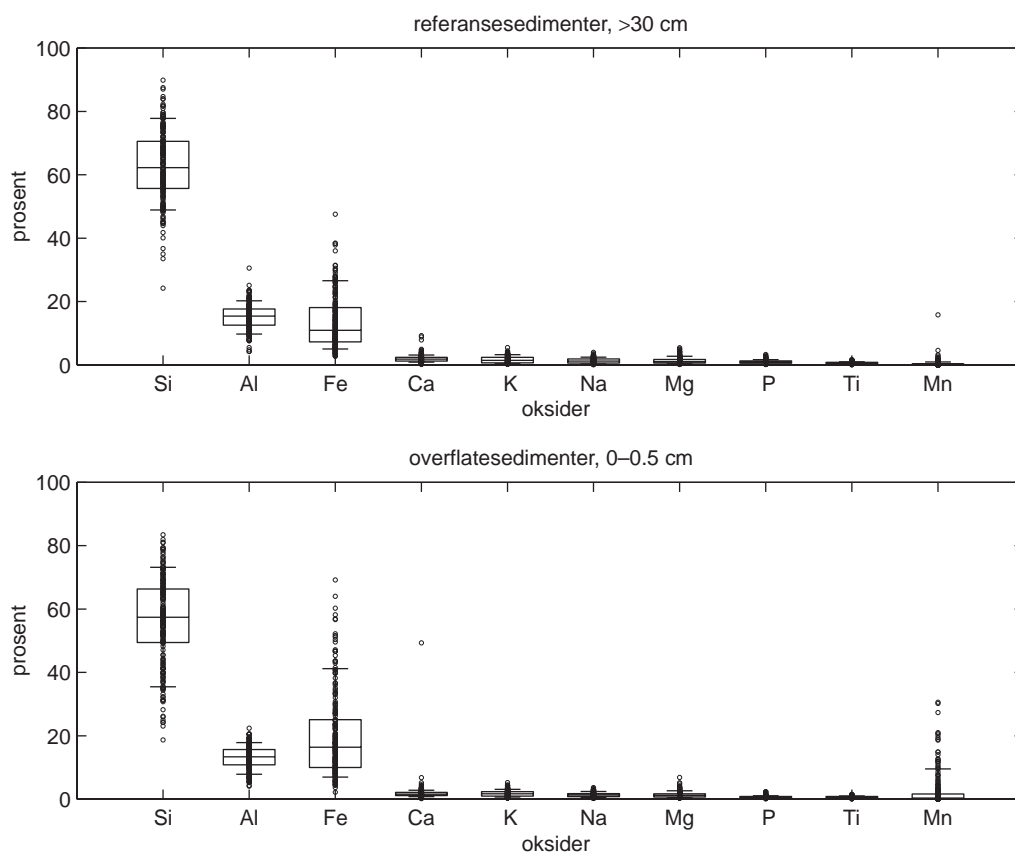
Figur 3. Innsjøenes dynamiske ratio. $n = 231$.

Figur 4. Innsjøenes teoretiske oppholdstid. $n = 231$

En ulik sedimenttilvekst mellom innsjøene kan føre til at metallkonsentrasjonene i samme sedimentsjikt kan variere selv om de atmosfæriske avsetningene har vært tilnærmet lik i regionen. De atmosfæriske metallavsetninger kan for eksempel fortynnes av ukontaminert partikulært materiale fra løsavsetninger eller gammelt organisk materiale fra myr og humussjiktet. Likeledes vil en varierende sedimenttilvekst mellom ulike år i samme innsjø oftest føre til ulike konsentrasjoner selv om de atmosfæriske forurensningene har vært konstante. Ofte er imidlertid sedimenttilveksten i akkumulasjonszonen innenfor hver innsjø overraskende konstant over tid (se referanser i Rognerud et al. 1998). Dette gjør at sammenlikninger mellom konsentrasjoner av metaller i en sedimentprofil ofte gir gode indikasjoner på relative endringer i atmosfæriske avsetninger. I alle fall vil et gjennomsnitt for innsjøsedimenter innen en region gi meget gode indikasjoner på tidsendringer i avsetninger for regionen (Schindler et al. 1995, Rognerud et al. 1998). I undersøkelsen er forskjeller i konsentrasjoner av metaller fra pre-industrielle sedimenter til dagens nylig avsatte overflatesedimenter benyttet som en indikasjon på endringer i atmosfæriske avsetninger.

3.4 Sedimentets karakter

Sedimentene i denne undersøkelsen besto typisk (medianverdier) av 35% organisk materiale (LOI) og 65% uorganisk materiale. Den uorganiske fraksjonen besto i all hovedsak av 10 metalloksider (Fig. 5). Summen av disse oksidene og LOI var nær 100%, mens andre metalloksider (sporelementene) følgelig utgjorde en ubetydelig del av sedimentet. Kvarts (SiO_2) var det klart dominerende oksidet etterfulgt av Al_2O_3 og Fe_2O_3 . De andre oksidene utgjorde mindre enn 5% (oftest mindre enn 1%), med unntak av Mn som kom opp mot 20% i noen få overflatesedimenter.



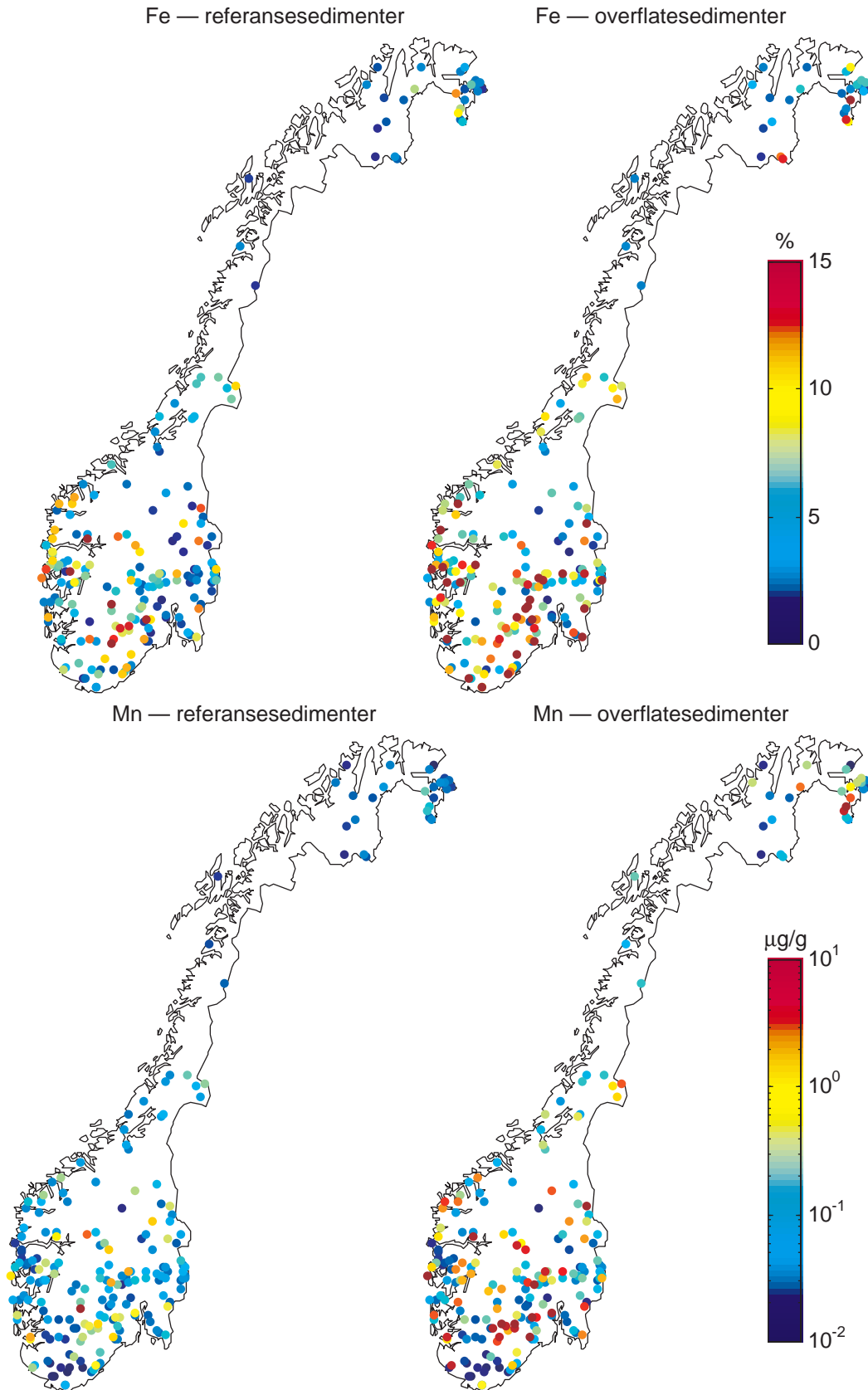
Figur 5. Andelen hovedoksider av sedimentets uorganiske fraksjon. n = 210.

Det var en høyere andel Fe og Mn i overflatesedimentene enn i de pre-industrielle referanse-sedimentene, vesentlig på grunn av redoks-reaksjoner i overgangsonen vann-sediment. Denne økte andel Fe og Mn førte til en redusert andel kvarts og til en viss grad Al_2O_3 . Det er verd å merke seg at i 7 av innsjøene var 50 % av overflatesedimentets uorganiske andel jernoksid. Det var ikke noe klart regionalt mønster i Fe og Mn konsentrasjonene, men Mn konsentrasjonene var lave i de områdene som hadde de sureste innsjøene (Fig. 6.).

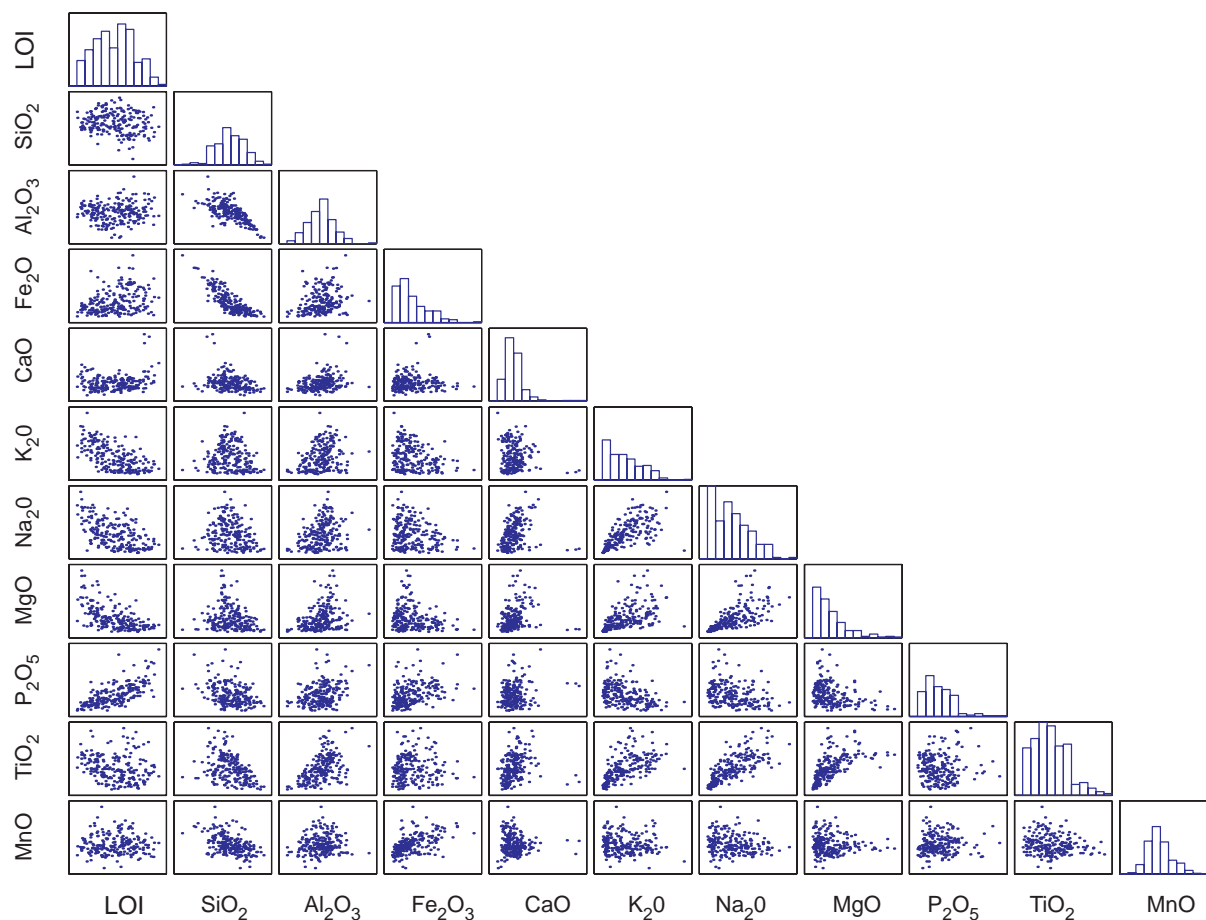
Oksidene var negativt korrelert til LOI med unntak av MnO og P_2O_5 (Fig. 7). SiO_2 , K_2O og Na_2O var signifikant positivt korrelert. Dette antas å gjenspeile de felsiske bergarters mineralsammensetninger som domineres av kvarts og alkalifeltspat (Na-K-rik). Forøvrig var det også signifikante positive korrelasjoner mellom CaO, MgO og Na_2O , noe som reflekterer mer kalkholdige bergarter ofte av sedimentær opprinnelse. Al og Ti var også positivt korrelert og konsentrasjoner av disse elementene er benyttet som indikasjoner på andelen finfraksjon av sedimentets uorganiske partikler (Loring 1976, Mudroch og Azcue 1995). Partikkelanalysen av sedimentene i alle innsjøene som ble undersøkt i 1996 (n = 156) viste at partikkeldiameteren i hovedsak var mindre enn 125 μm med fraksjonen 10–30 μm som den hyppigste representerte (Fig. 8). Korrelasjonsanalyser viste imidlertid at fraksjonene mindre enn 0,15 μm og 40–125 μm var positivt korrelert til sediments organiske innhold. Det antas at disse partikkelfraksjonene inkluderer organiske partikler som ikke ble oppløst ved forbehandlingen. Dette viser at størrelsen av de uorganiske partiklene i de undersøket sedimentene i hovedsak lå i intervallet 1–63 μm (leire og silt), og at forekomst av sandkorn som fortynner spormetallkonsentrasjonene var ubetydelig. Dette er i god overenstemmelse med det en vanligvis finner i sedimenter fra akkumulasjonssonen i skandinaviske innsjøer (Håkanson og Jansson 1983).

Det var klare regionale forskjeller i andelen LOI (Fig. 9). De høyeste verdiene finnes i skogsområdene i Sør-Norge og i kystområdene fra Sørlandet og opp til Troms. I de næringsfattige innsjøene har en god del (antakelig hoveddelen) av sedimentets organiske materialet blitt tilført fra nedbørfeltene. Det er tidligere vist at LOI i sedimentet har vært positivt assosiert til TOC konsentrasjonen i vannfasen (Fjeld et al. 1994). Nedbørfelter som produserer organisk materiale er imidlertid også som regel dekket av vegetasjon og i liten grad utsatt for erosjon. I dette henseende er det vist at en høy andel av LOI i oligotrofe innsjøer ikke nødvendigvis reflekterer en høy tilførsel av organisk materiale, men snarere en ekstremt lav tilførsel av uorganisk materiale (Rowan et al. 1992). Hva som er viktigst-tilførslene av organisk materiale eller nedsatt erosjon i skogsmark skal være usagt, men mest sannsynlig er det en kombinasjon av begge disse forholdene.

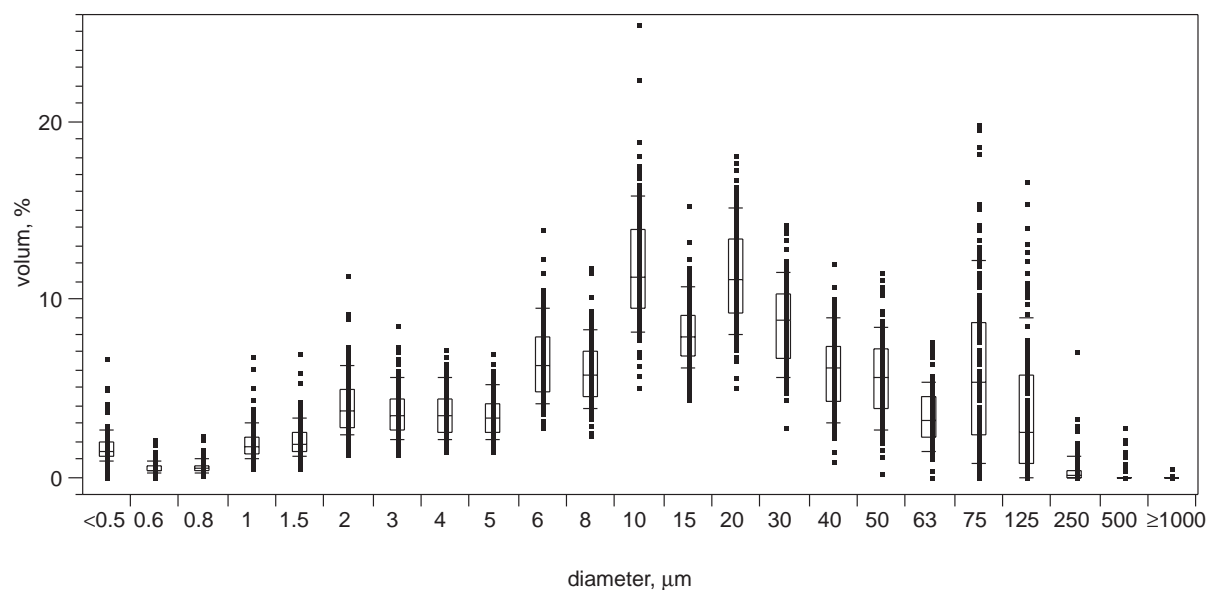
Som en oppsummering kan en si at de naturgitte forhold gjør at ikke alle innsjøsedimentene er like egnet til å reflektere belastningen av metaller. For eksempel er atmosfærisk avsatte metaller oftest assosiert til sedimentets organiske fraksjon og et lavt organisk innhold kan bety at denne kilden i liten grad reflekteres i sedimentet. Derfor er det viktig å ta hensyn til regionale mønster i fordelingen av LOI når betydningen av atmosfæriske metallavsetninger diskuteres.



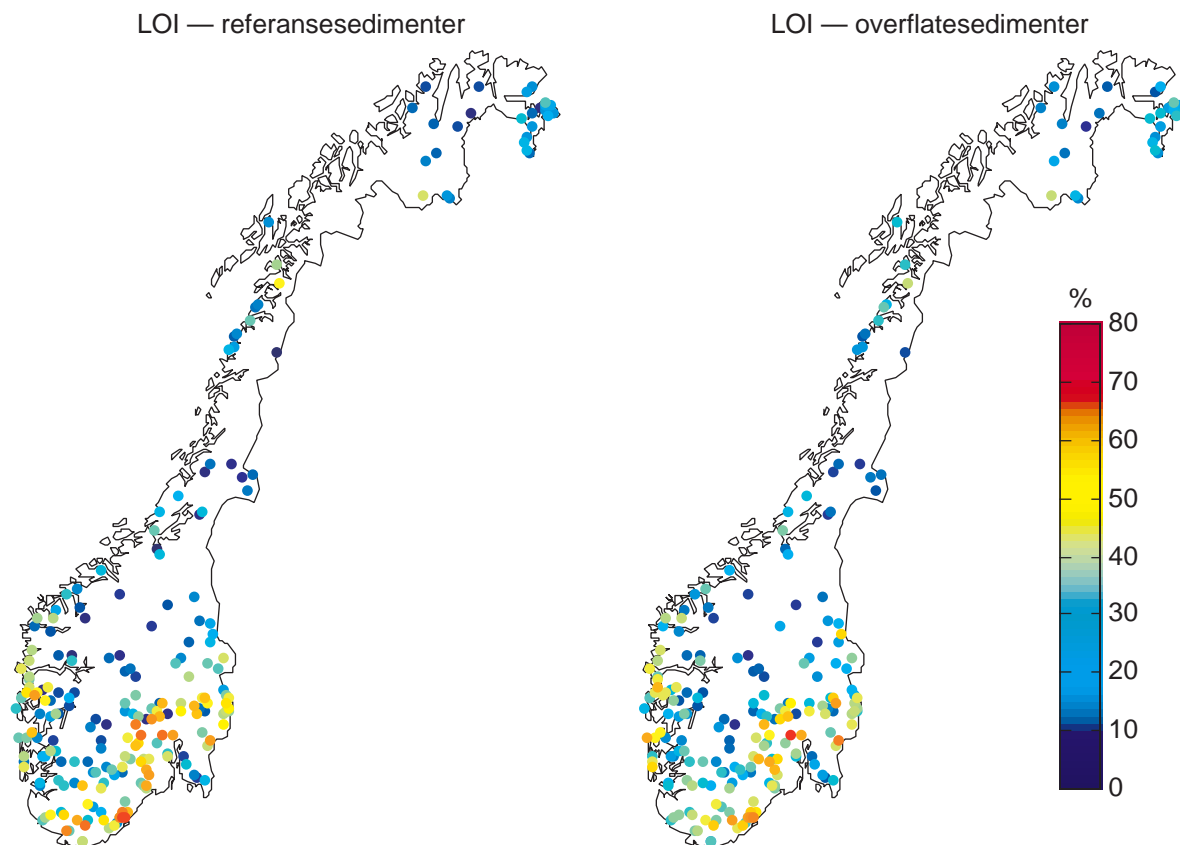
Figur 6. Konsentrasjonene (total opplutning) av jern (Fe) og mangan (Mn) i referansesedimentene (dyp: ca. 35-55 cm) og overflatesedimentene (0-0,5 cm). n = 210.



Figur 7. Scatterplot-matrise som viser sammenhengen mellom konsentrasjonene av de enkelte hovedoksidene og glødetap (LOI) i referansesedimentene. Konsentrasjonene av mangan er log-transformert. $n = 210$.



Figur 8. Andel av de enkelte partikkelfraksjonene i referansesedimentet etter oksidasjon av organisk materiale. Materialet omfatter innsjøene i fra Sør-Norge til og med Nord-Trøndelag. $n = 156$.



Figur 9. Glødetapet (LOI) i referansesedimentene (dyp: ca. 35-55 cm) og overflatesedimentene (0-0,5 cm). n = 231.

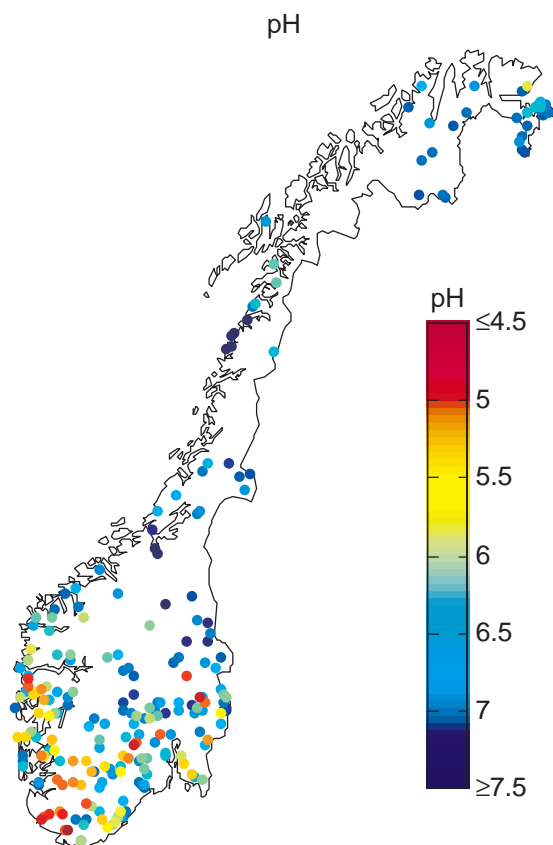
3.5 Vannkvalitet

Den første landsomfattende undersøkelsen viste at vannkvaliteten hadde betydning for konsentrasjonene av metaller i sedimentet (Fjeld et al. 1994). Surhetsgrad og humusinnholdet i bekkene som drenerer nedbørfeltene er viktige faktorer når det gjelder transporten av metaller til innsjøene og videre sedimentasjon og fastlegging i sedimentene. De fleste metaller forekommer løst i vann som kationer (f.eks. Pb, Cd, Ni, Cu, Zn) og er generelt mer løselig i et surt miljø (unntak Hg, og til en viss grad Pb), mens noen forekommer som oksyanioner (f. eks. As, Cr og Se) og er mer mobile i alkalisk miljø. Surhetsgraden har derfor betydning for hvor effektivt metallene bindes i sedimentene. De sureste innsjøene i vår undersøkelse var i hovedsak lokalisert på Sørlandet og Sør-Vestlandet, samt langs kysten opp mot Sognefjorden. De indre områdene av Sør- og Midt-Norge, samt Nord-Norge var generelt sett nær nøytrale (Fig. 10).

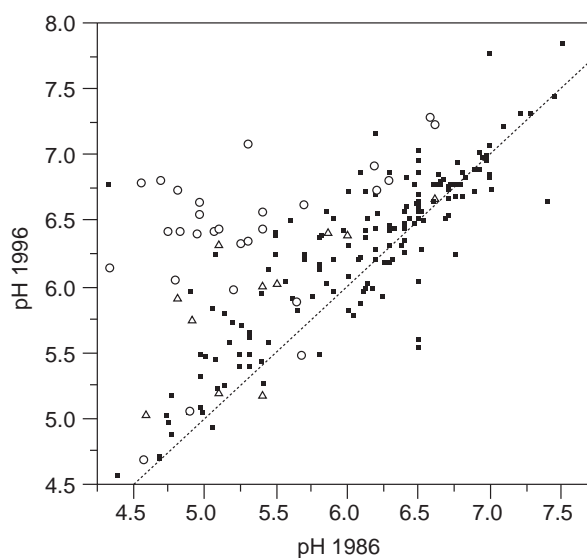
Flere av innsjøene har blitt kalket, enten direkte i innsjøene eller i nedbørfeltet, siden den første undersøkelsen i 1986/87. Dette har ført til en betydelig høyere pH-verdi i disse innsjøene (Fig. 11). Dersom de kalka innsjøene utelates har likevel pH-verdiene i innsjøene generelt sett blitt klart høyere enn ved den første undersøkelsen (Fig. 11). Dette har sammenheng med en generell nedgang i syreavsetningene over landet de siste 10 årene (Skjelkvåle 1996).

For mange elementer, og spesielt atmosfærisk avsatte metallforurensninger, skjer transporten fra nedbørfeltet til innsjøene nært assosiert til humusforbindelser. Innholdet av humus uttrykkes ved konsentrasjonen av totalt organisk karbon (TOC) eller vannfargen. Innsjøene i skogsområdene på

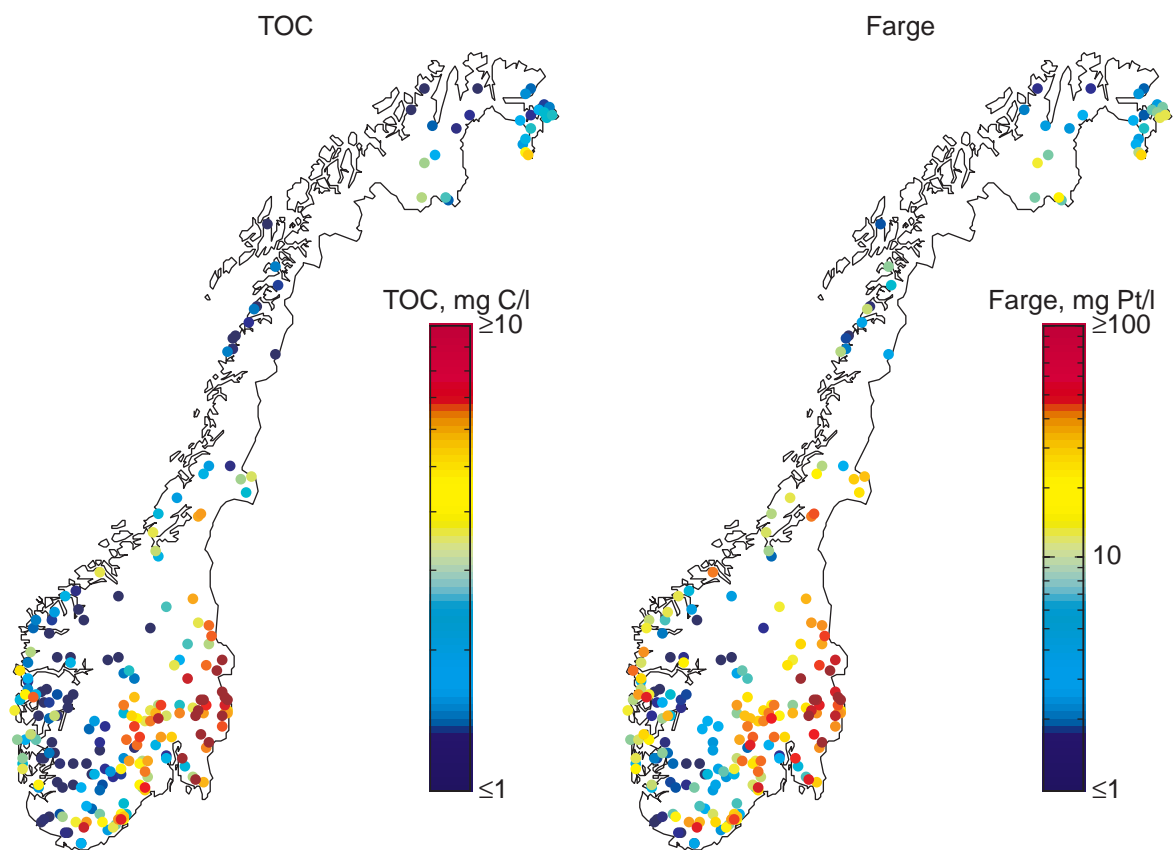
Østlandet og i Trøndelag, samt kystnære strøk på Vestlandet og indre deler av Finnmark hadde de høyeste TOC- og farge-verdiene (Fig. 12). Innsjøene i fjellområdene hadde de laveste verdiene, vesentlig på grunn lavere temperaturer, tynt jordsmonn, høge nedbørmengder og lite humusproduserende vegetasjon. Innsjøer med høgt TOC-innhold kan også være naturlig sure fordi mengden organiske anioner overstiger mengden basekationer (Skjelkvåle et al. 1996). Det har ikke vært nevneverdige endringer i TOC-konsentrasjonen i løpet av siste 10 år, hverken i de kalka eller ukalka innsjøene (Fig. 13.)



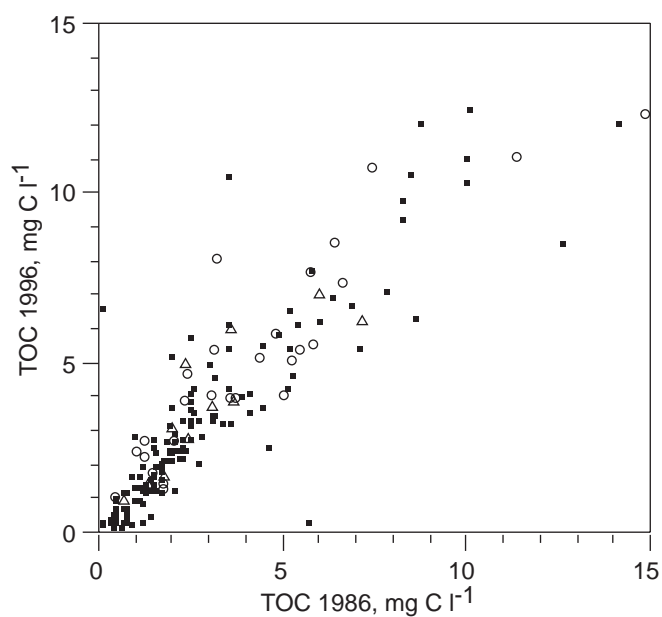
Figur 10. pH i innsjøene ved prøvetakning av sedimentene fra 1996-undersøkelsen ved 1 meters dyp. n = 231.



Figur 11. pH i innsjøene ved undersøkelsene i 1986 (Rognerud og Fjeld 1990) og 1996 (n = 197). Etter den første undersøkelsen har 40 innsjøer blitt kalket. Sirklene angir innsjøkalkning, trekantene angir kalkning av nedbørfelt.

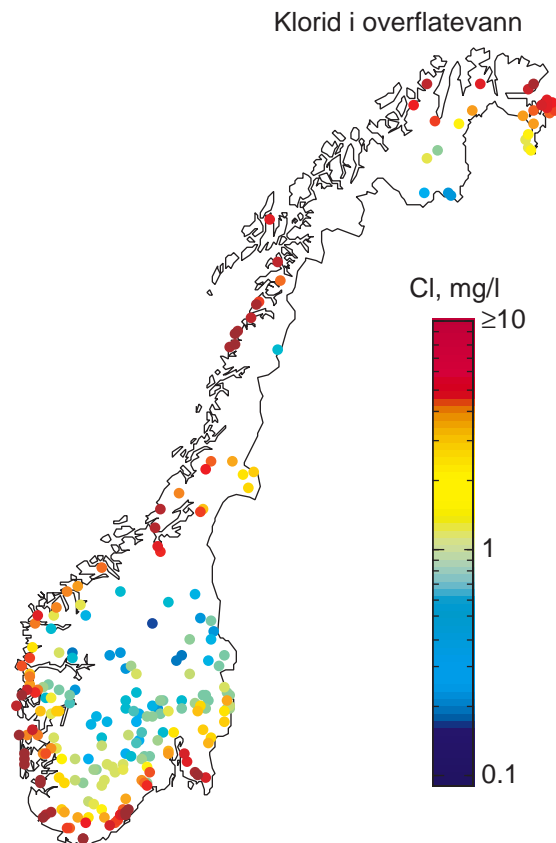


Figur 12. Konsentrasjonen av total organisk karbon (TOC) og farge i innsjøvannet ved prøvetakningen av 1996-undersøkelsen. $n = 231$.



Figur 13. Totalt organisk karbon (TOC) i innsjøene ved undersøkelsene i 1986 (Rognerud og Fjeld 1990) og 1996 ($n = 197$). Etter den første undersøkelsen har 40 innsjøer blitt kalket. Sirklene angir innsjøkalkning, trekantene angir kalkning av nedbørfelt.

Havvann er anrikt på klorid og klorid-konsentrasjonen i innsjøene kan benyttes som en indikasjon på påvirkningsgraden av marine aerosoler og sjøsprøyt. Noen elementer (f. eks. B, Br, I, Se og Sr) er naturlig anrikt i marine aerosoler og sedimentenes konsentrasjoner må ses i sammenheng med denne påvirkningen. Innholdet av klorid i innsjøene avtar nesten eksponensielt innover i landet og det er bare et område på 40-50 km langs kysten som er betydelig sjøsaltpåvirket (Fig. 14). Det er verd å nevne at havsaltene også kan virke som ionebyttere for mange metaller i nedbørfeltene nær kysten.



Figur 14. Konsentrasjonen av klorid i overflatevannet ved 1 meters dyp (1996-undersøkelsen). n = 231.

4. Metaller i sedimentet

Ved presentasjonen av resultatene fra analysene av metallene i sedimentet er de delt inn i 3 grupper, alt etter den betydningen metallenes atmosfæriske avsetninger har for utviklingen av regionale konsentrasjonsmønstre i terrestriske landmoser (se Berg et al. 1995, Steinnes et al. 1997, Berg og Steinnes 1997). På denne måten vil en blant annet få et inntrykk av i hvor stor grad metaller med klare atmosfæriske avsetninger også har påvirket konsentrasjonene i sedimentene. Med utgangspunkt i *dominerende kilde* for observerte konsentrasjoner i terrestriske moser har Berg og Steinnes (1997) inndelt elementene i følgende tre grupper:

- Langtransporterte forurensninger: As, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, V, Zn
- Lokale kilder: Co, Cr, Cu, Ni
- Naturlige kilder
 - geokjemisk: Li, Be, Al, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Y, Zr, Sc
 - marine aerosoler: Se, Br, I

Se, Br og I inngikk ikke i moseundersøkelsen, men de er plassert i gruppen "Naturlige kilder, marine aerosoler" i henhold til resultater fra tidligere sedimentundersøkelser (Rognerud et al. 1998) og hva som er rimelig å anta ut fra kildeanalyser (Pacyna et al. 1995).

De naturgitte metallkonsentrasjonene i de pre-industrielle sedimentene vil være bestemt av geokjemien og bidraget fra naturlige atmosfæriske avsetninger, mens konsentrasjonene i overflatesedimentene også inkluderer betydningen av antropogene atmosfæriske avsetninger. Den relative betydningen av atmosfæriske metallforurensninger får for konsentrasjonene i sedimentene er avhengig av nivået av de naturgitte konsentrasjonene. De akvatiske systemene er derfor ikke like følsom for atmosfæriske antropogene avsetninger av alle metaller. Som eksempel trengs det betydelig større atmosfæriske avsetninger av Zn (typiske sedimentkonsentrasjoner 100 - 400 µg/g) enn As (1-6 µg/g) før man kan måle signifikante konsentrasjonsøkninger i sedimentet.

Atmosfæriske avsetninger av metall-forurensninger ledsages også oftest av sur nedbør. Dersom dette fører til forsurening av nedbørfeltene, slik det har gjort i mange deler av landet, vil enkelte mobile metaller (f.eks. Cd og Zn) kunne mobiliseres fra bergrunn og løsavsetninger. I slike tilfeller blir naturen en indirekte kilde, som mobiliseres av syrer som i hovedsak har sitt opphav utenfor landets grenser.

4.1 Metaller der de atmosfæriske avsetninger domineres av langtransporterte forurensninger

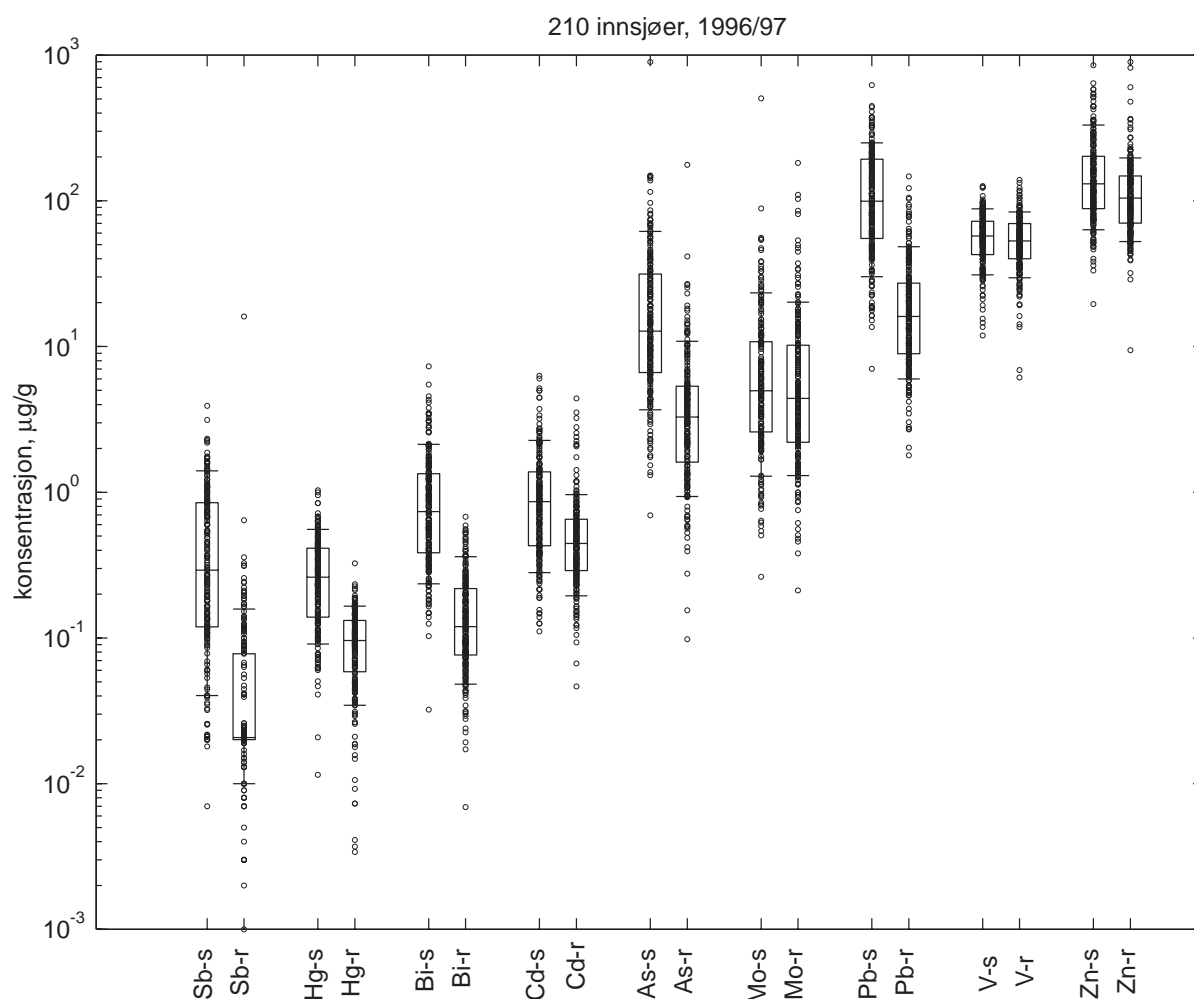
4.1.1 Generelt

Metaller i denne gruppen utgjøres av elementer som etter utslippet assosieres til aerosoler i atmosfæren og spres over lange avstander (Nriagu 1989). Noen, slik som Hg, forekommer i gassform og viser globale spredningsmønstre.

En samlet oversikt over konsentrasjonene i overflatesedimentet og de preindustrielle referanse sedimentene er vist i Fig. 15 og i Tab. 1 i vedlegget. Metallene er arrangert mot stigende konsentrasjoner i referanse-sedimentene og det er følgende forhold å merke seg:

- Konsentrasjonene i sedimentene for denne gruppen metaller varierte betydelig fra Sb som hadde de laveste median verdiene (0.05 µg/g) til Zn med de høyeste (104 µg/g).

- Forskjellene mellom konsentrasjonene i overflate- og referanse-sedimentet var generelt størst for elementer med lave konsentrasjoner. Pb og As var unntaket fra dette mønsteret med betydelig påslag til tross for middels høge naturgitte referansekonsentrasjoner.
- Konsentrasjonene i overflatesedimentet var ubetydelig høyere enn i referansen for Mo og V.
- Tidligere ble forurensningsgraden ofte vurdert ut fra kontamineringsfaktoren dvs. forholdet mellom konsentrasjon i overflate- og referanse-sediment. Denne kan imidlertid være misvisende da den i for stor grad er avhengig av konsentrasjonen i referansen og ikke tar hensyn til den absolutte økningen i metall-konsentrasjonene.
- Basert på median verdiene var rekkefølgen for konsentrasjonsøkningen ($\mu\text{g/g}$) følgende: Pb (83), Zn (27), As (9), V (4), Bi (0,61), Mo (0,56), Cd (0,42), Sb (0,24), Hg (0,16). Dette er i hovedsak samme rekkefølgen som vist for størrelsen av konsentrasjoner i landmose i Norge (Berg og Steinnes 1997) og størrelsen på globale utslipp til atmosfæren (Pacyna et al. 1995).



Figur 15. Box-plot av konsentrasjonene av metaller der de atmosfæriske avsetningene er dominert av langtransporterte forurensninger. Plottene viser de enkelte observasjonene, samt 10-, 25-, 50-, 75- og 90-prosentilene. $n = 210$. Overflatesedimentene er markert med "-s" og referansesedimentene er markert med "-r".

4.1.2 Regional fordeling av konsentrasjoner i sedimentet

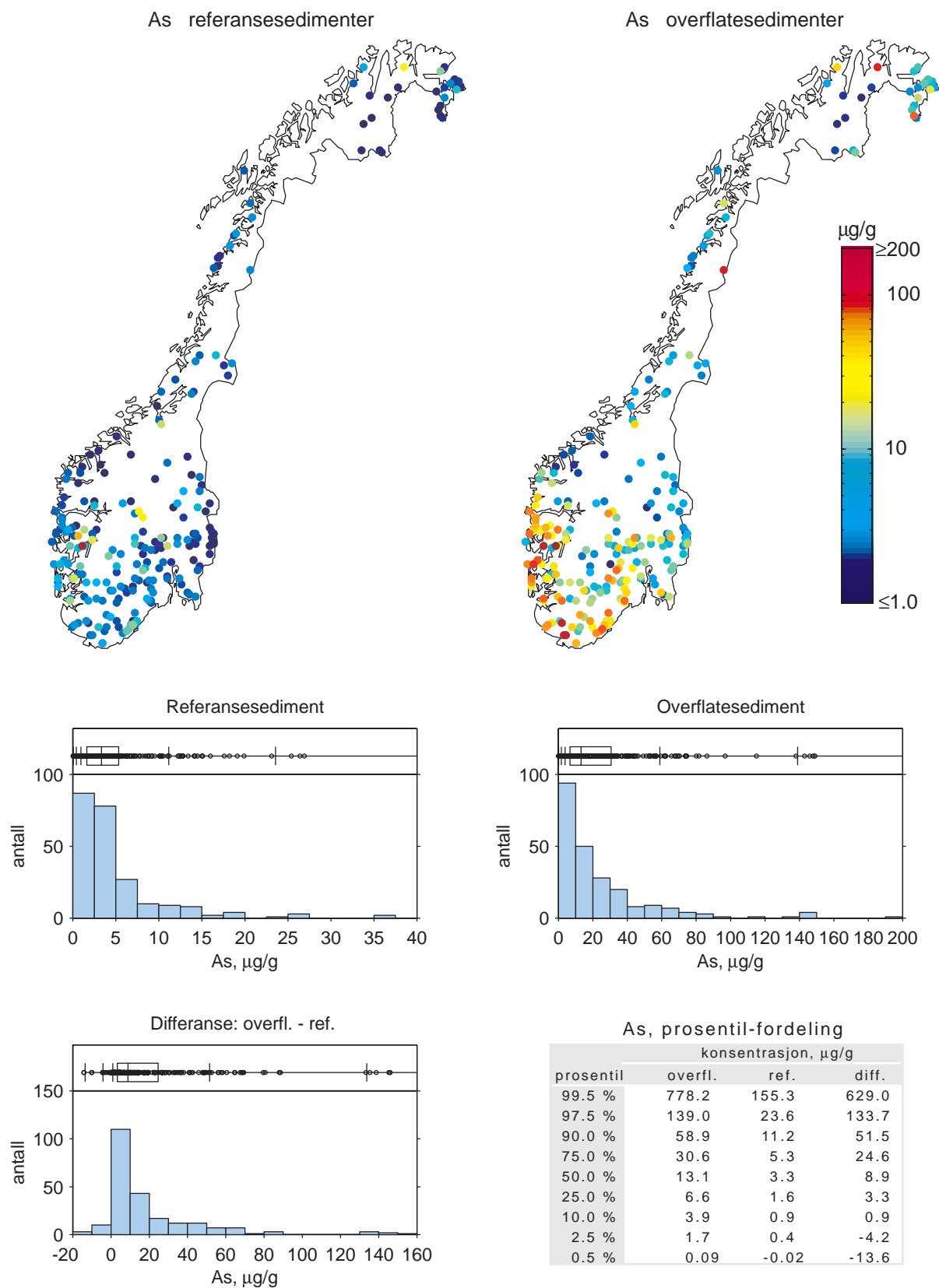
Av elementene i denne gruppen hadde As, Bi, Hg, Pb og Sb regionale fordelingsmønstre som var relativt like (Fig. 16, 17, 19, 21 og 22). De høyeste verdiene i overflatesedimenter ble observert i områdene syd for en linje fra midtre deler av Hedemark, Buskerud, Telemark og Agderfylkene, samt i de kystnære strøkene opp mot Stadlandet. Kystområdene i Nordland og de østligste delene av Finnmark hadde også klart forhøyede konsentrasjoner i forhold til referansesedimentet.

Konsentrasjonene i referanse-sedimentene viste imidlertid også regionale mønstre der følgende kan nevnes:

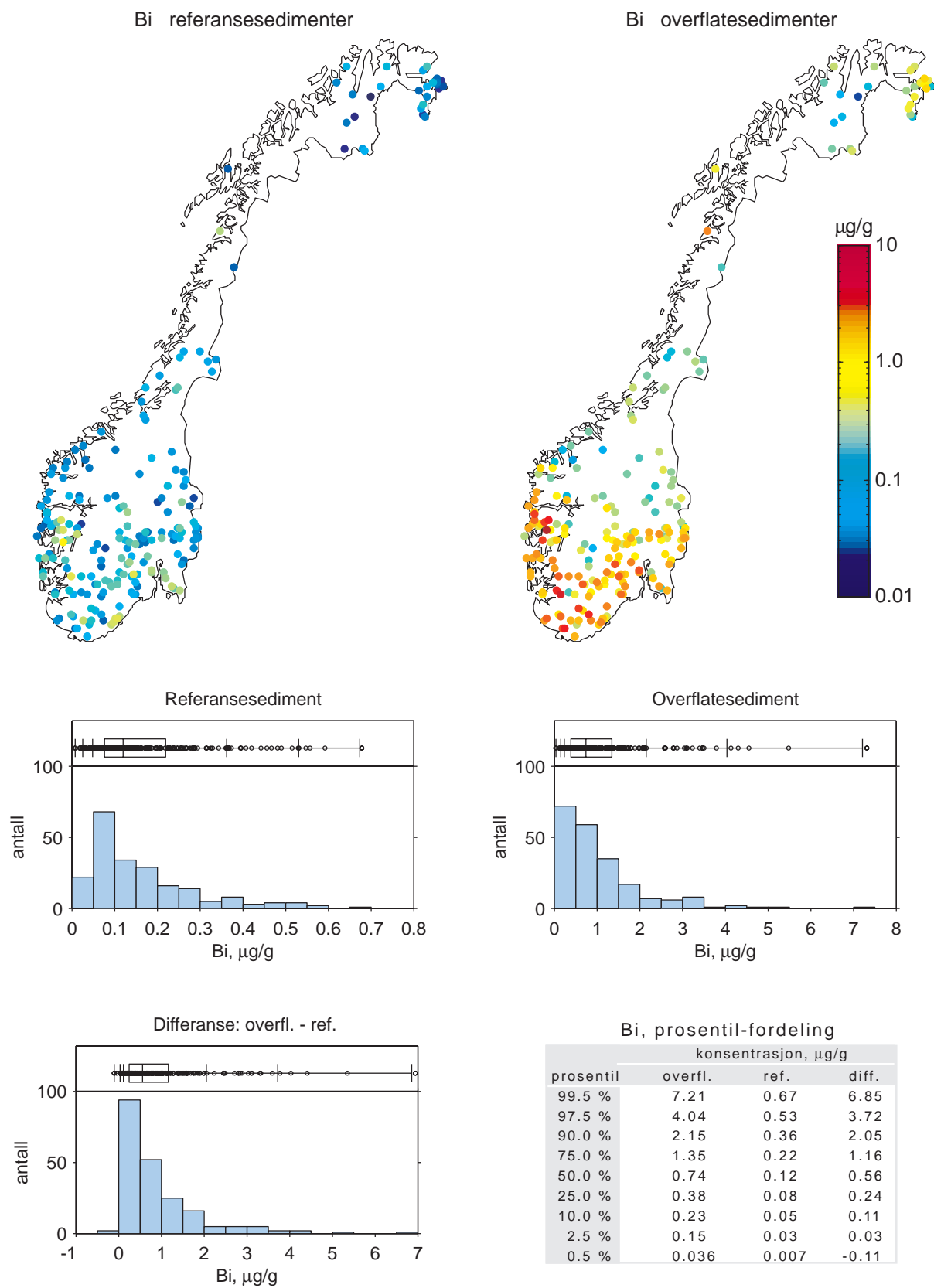
- Generelt var konsentrasjonene av As mindre enn 5 µg/g, men enkelte steder var de nær ti ganger høyere. Dette har sammenheng med at As ofte er anrikt i sulfid-mineraler i størkningsbergarter og kan ha store regionale variasjoner. Geologene bruker blant annet As som en god indikasjon på hvor det er rimelig å finne drivverdige malmer.
- Konsentrasjonene av Bi var generelt lave (< 0.5µg/g), men det er naturlig å nevne at kystområdene i Østfold, Sørlandskysten og et område øst for Bergen hadde klart høyere verdier enn resten av landet.
- Det var også enkelte områder med klart forhøyede verdier av Sb. Dette har sannsynlig geologiske årsaker. Det var imidlertid ikke noe generelt mønster som kunne relateres til de geologiske provinsene i Norge.
- Pb-konsentrasjonene var i hovedsak mindre enn 30 µg/g, unntatt i de sydligste deler av Agderfylkene og kysten opp mot Bergen.
- Til skille fra de andre metallene i denne gruppen viste konsentrasjonene av Hg et klart regionalt mønster som likner mønsteret for konsentrasjonene i overflatesedimentet. Begge mønstrene var svært likt det regionale mønsteret for andelen organisk innhold (LOI) i sedimentet.

Konsentrasjonsmønstret for Cd og Zn i overflatesedimentene var litt forskjellig fra de andre ovennevnte elementene, blant annet ved at større områder i de østlige deler av landet hadde innsjøsedimenter med høyere verdier (Fig. 18 og 24). Forhøyede Cd-verdier finnes særlig i nordlige deler av Hedemark, Lierne i Trøndelag og indre deler av Finnmark, mens Zn i hovedsak var anrikt i kystområdene på Østlandet.

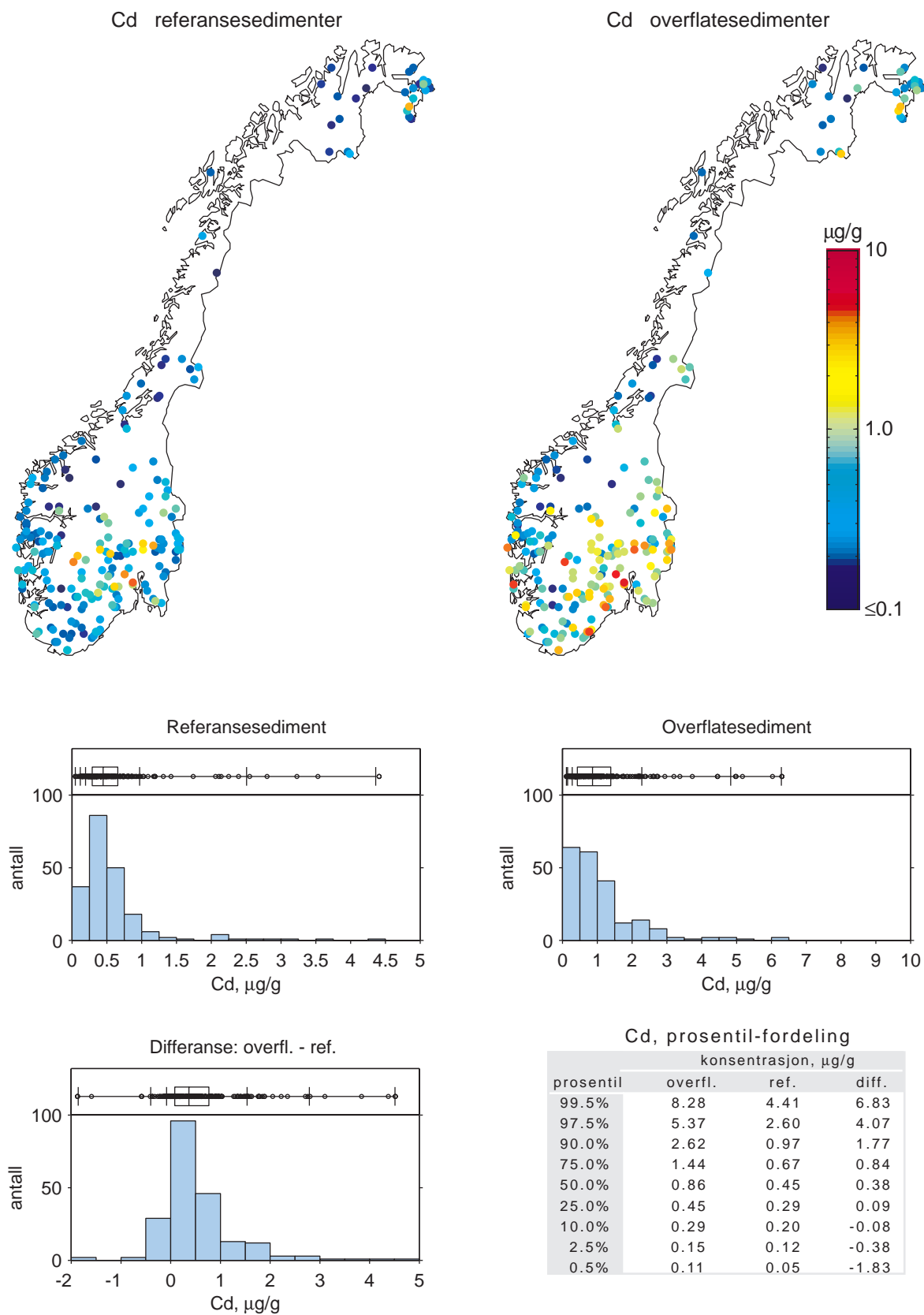
Det var ubetydelige forskjeller i konsentrasjoner av Mo mellom overflate og referanse-sedimenter (Fig. 20). For V derimot var de gjennomgående høyere i overflaten for de kystnære områdene på Sørlandet opp mot Oslo, samt i Østfold, Akershus og sydlige deler av Hedemark (Fig. 23). Konsentrasjonene i referanse-sedimentene kan indikere at V gjennomgående har høyere verdier i de kaledonske bergartene enn i de pre-kambriske, mens konsentrasjonen av Mo var høyest i de prekambriske områdene i Agderfylkene (kjente malmforekomster) og i Finnmark.



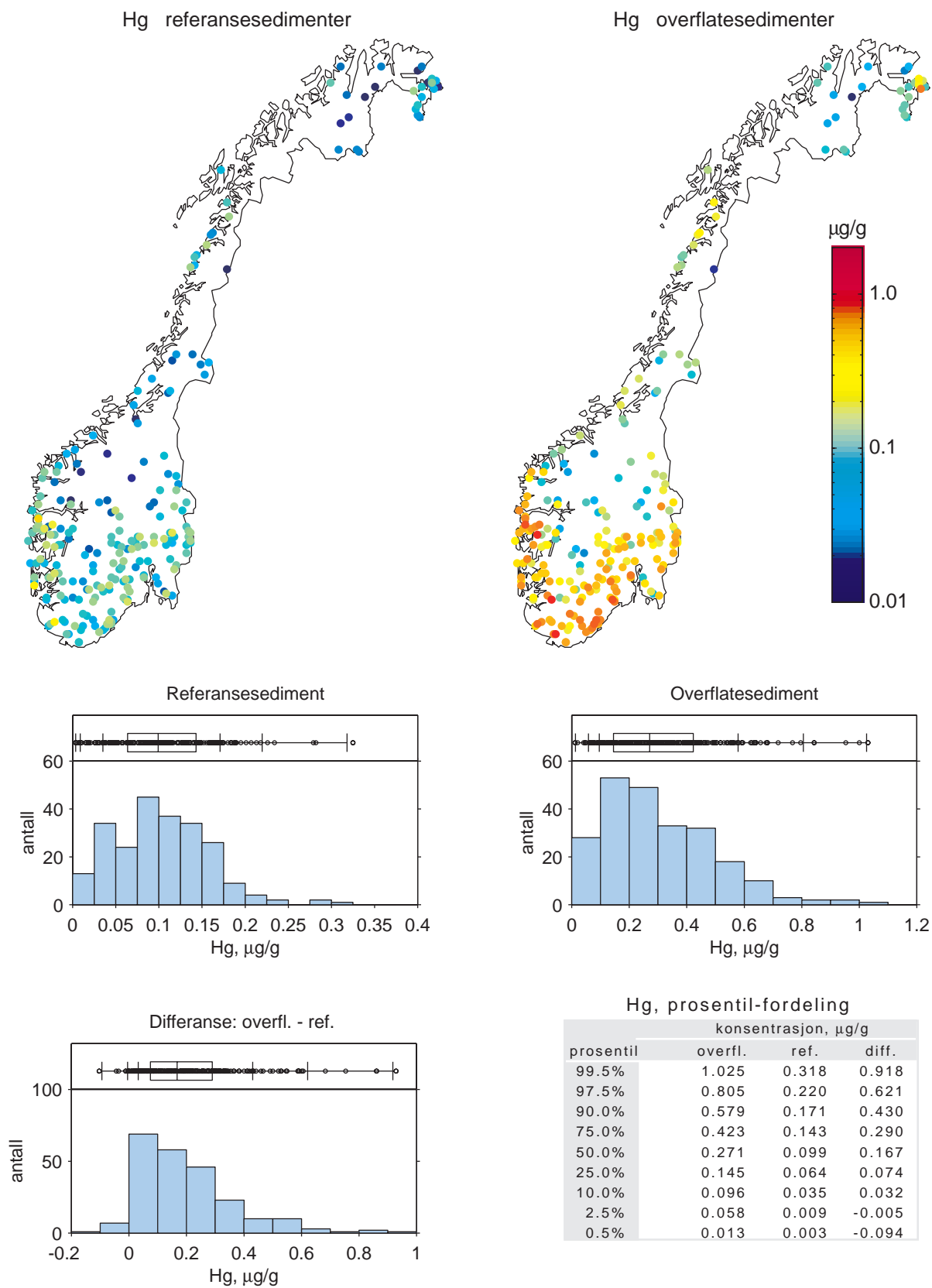
Figur 16. Konsentrasjonene av arsen (As) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



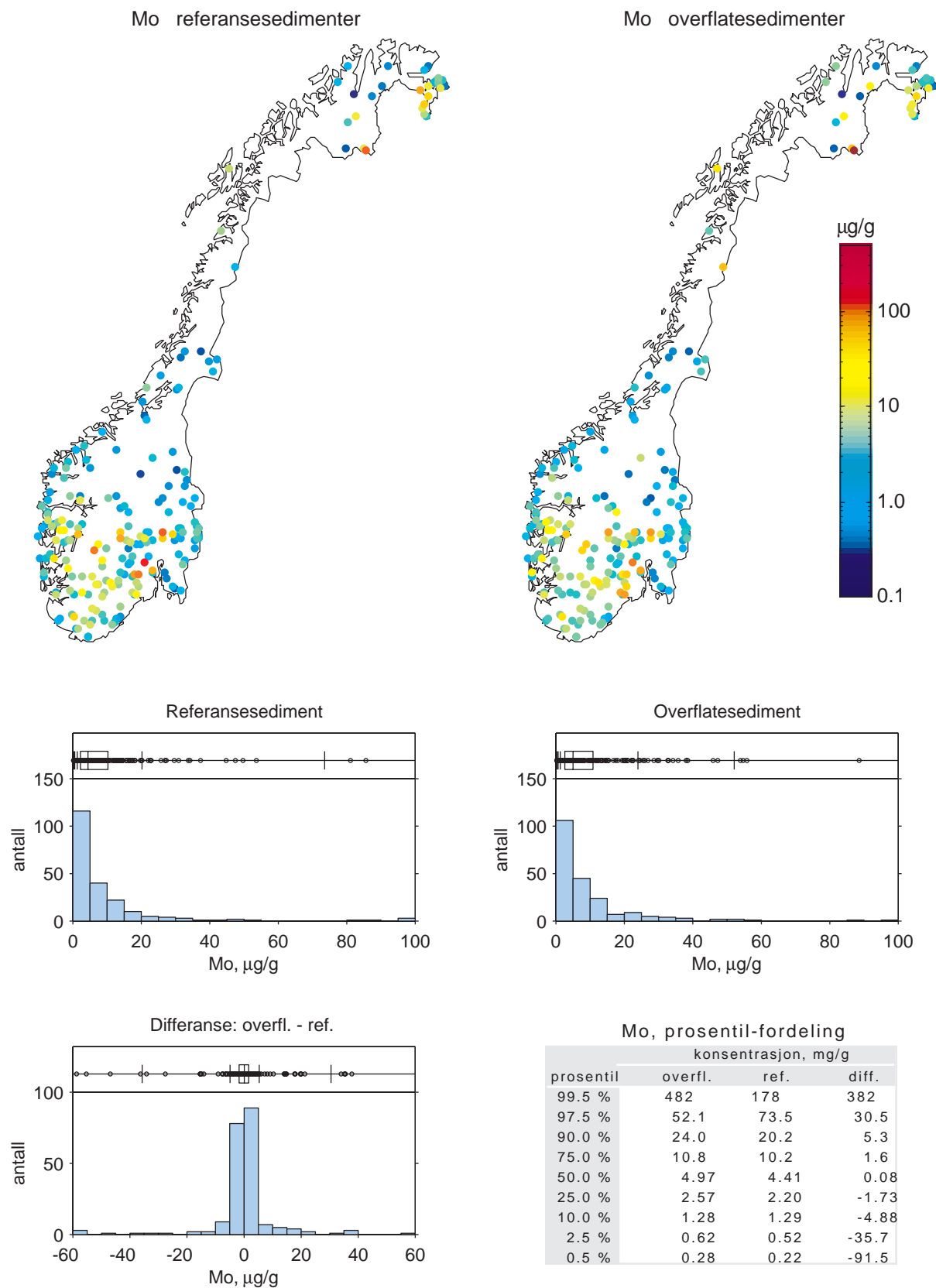
Figur 17. Konsentrasjonene av vismut (Bi) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. $n = 210$. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



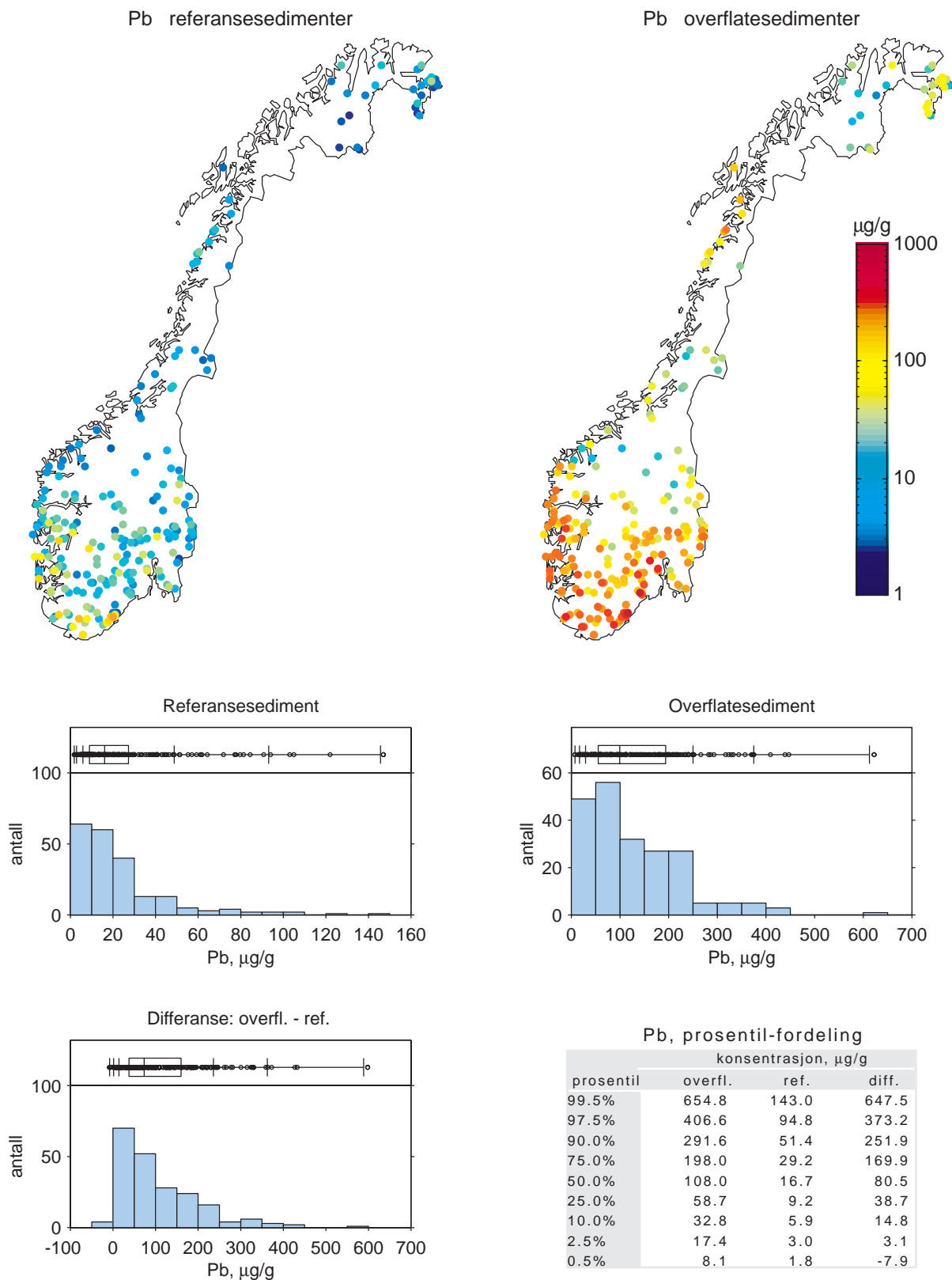
Figur 18. Konsentrasjonene av kadmium (Cd) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. $n = 210$. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



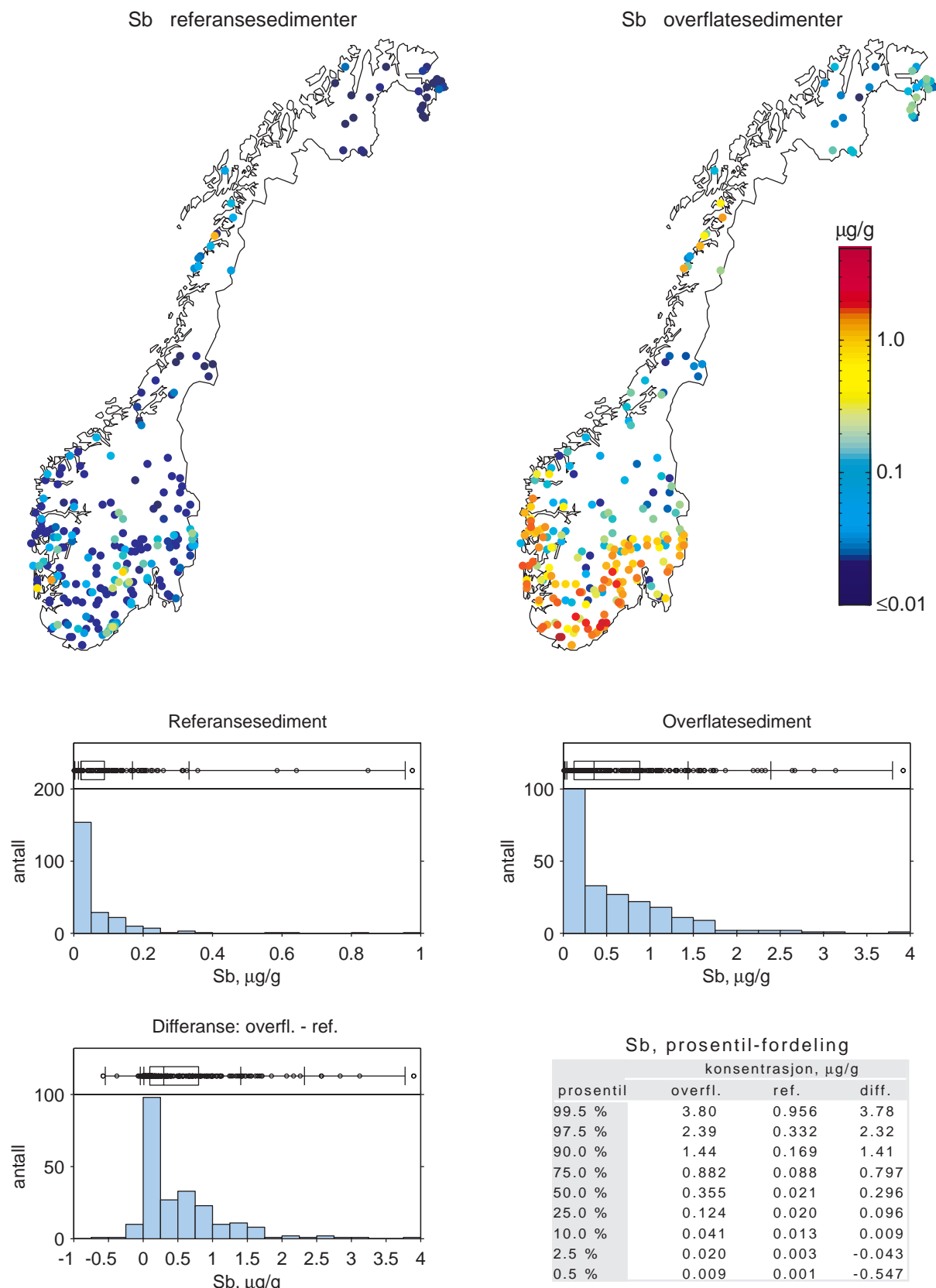
Figur 19. Konsentrasjonene av kvikksølv (Hg) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et boxplot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



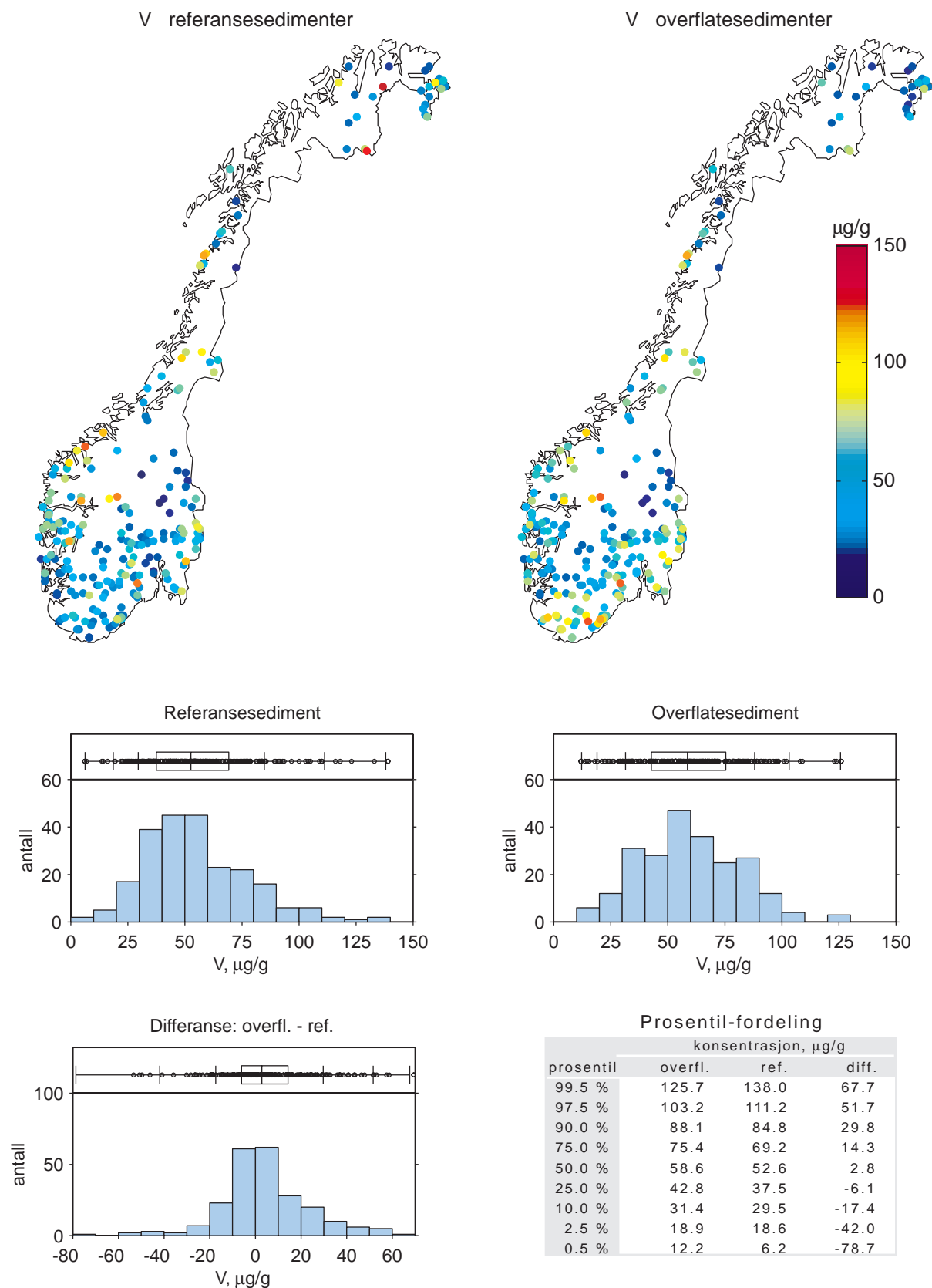
Figur 20. Konsentrasjonene av molybden (Mo) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 210. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale sterkene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



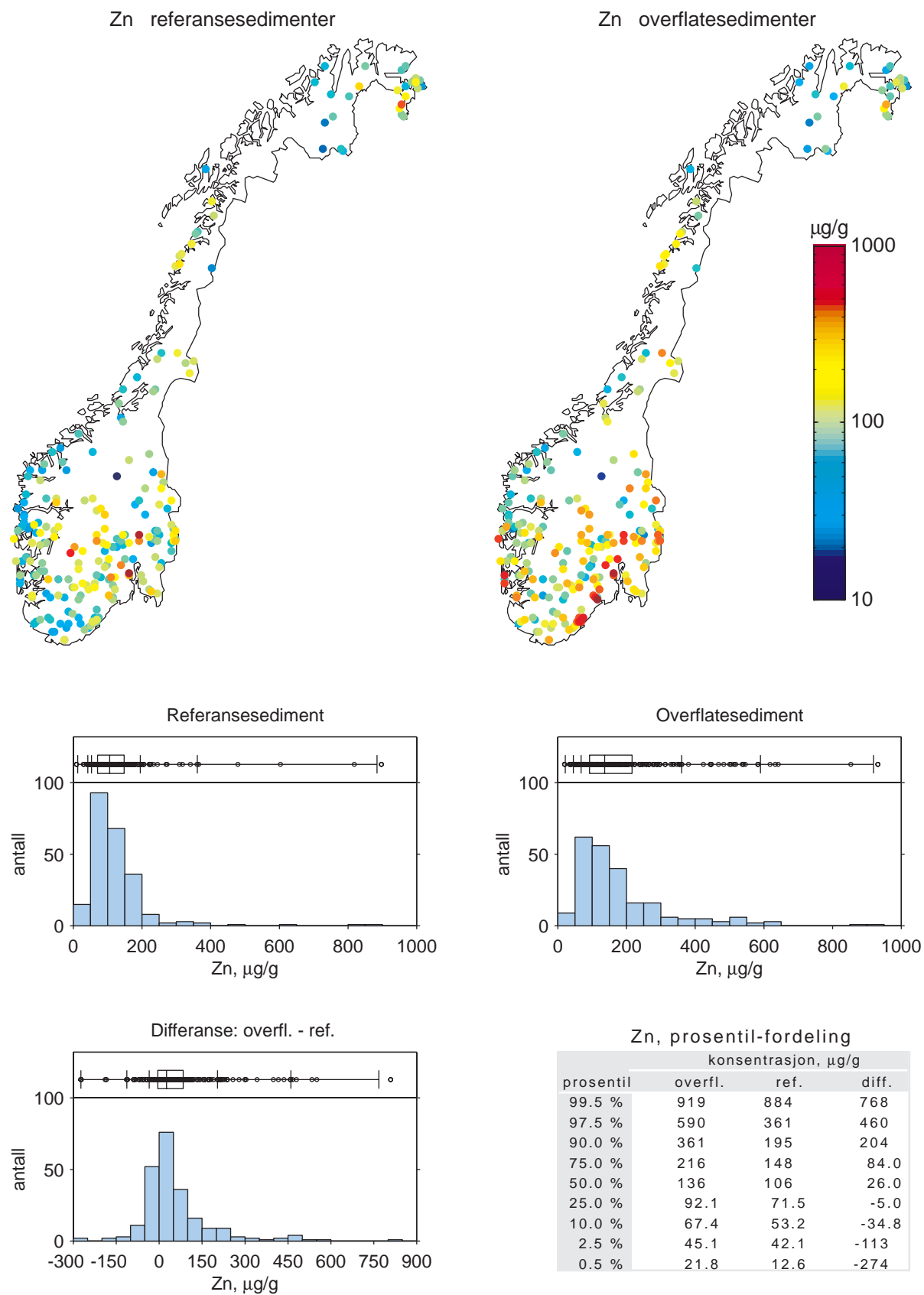
Figur 21. Konsentrasjonene av bly (Pb) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. $n = 231$. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



Figur 22. Konsentrasjonene av antimon (Sb) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. $n = 231$. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



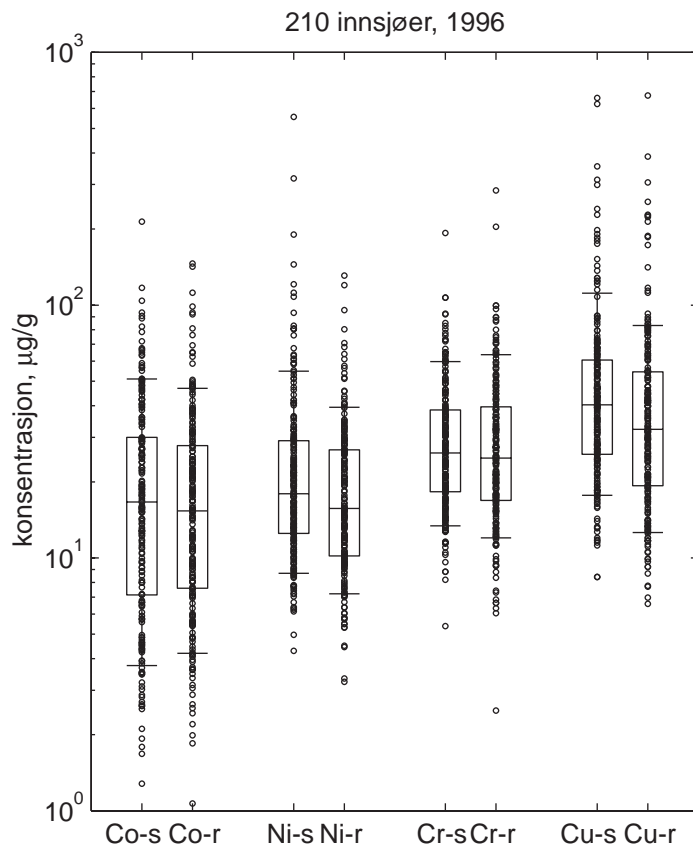
Figur 23. Konsentrasjonene av vanadium (V) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



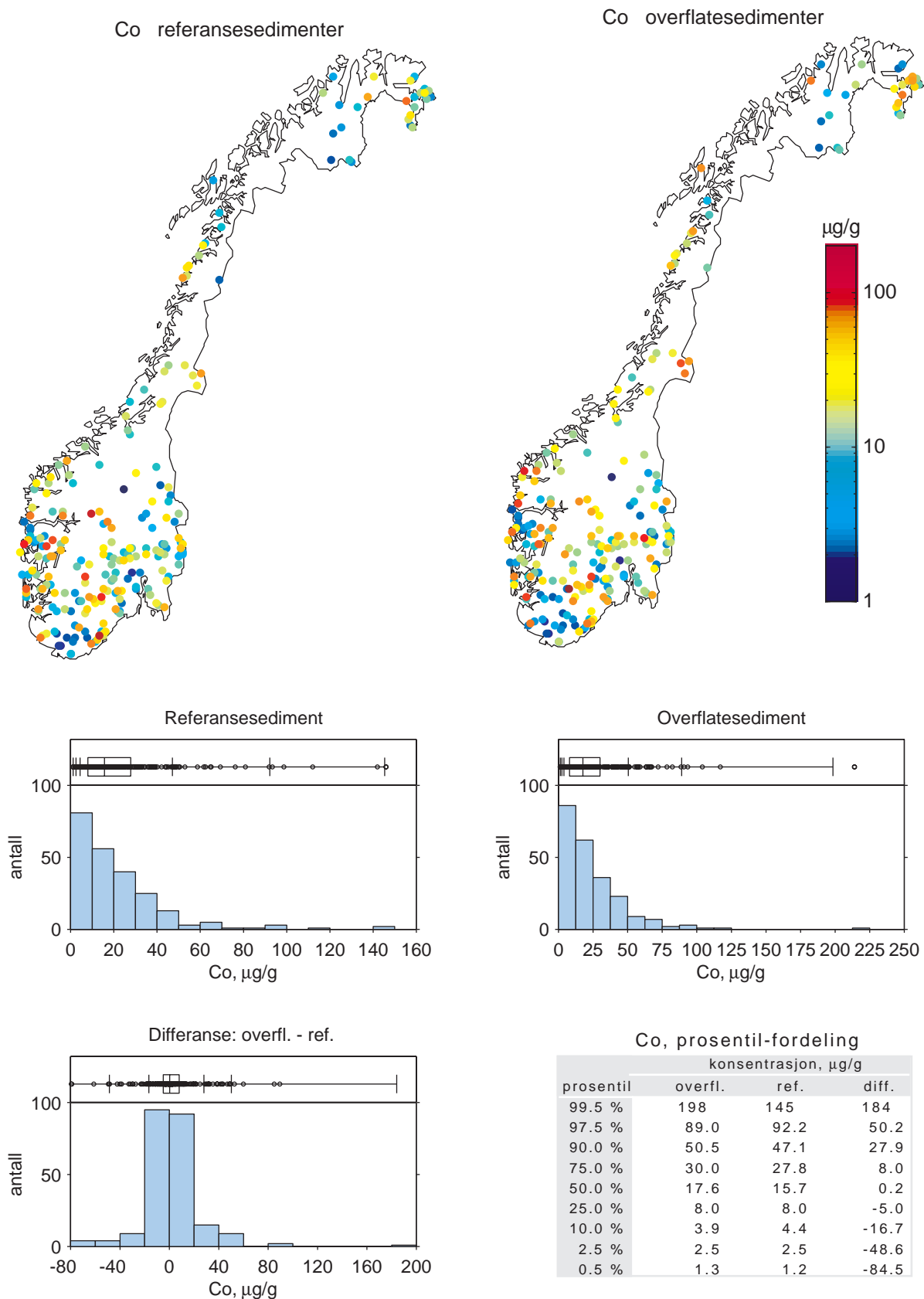
Figur 24. Konsentrasjonene av sink (Zn) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. $n = 231$. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.

4.2 Metaller med atmosfæriske avsetninger dominert av punktutslipp

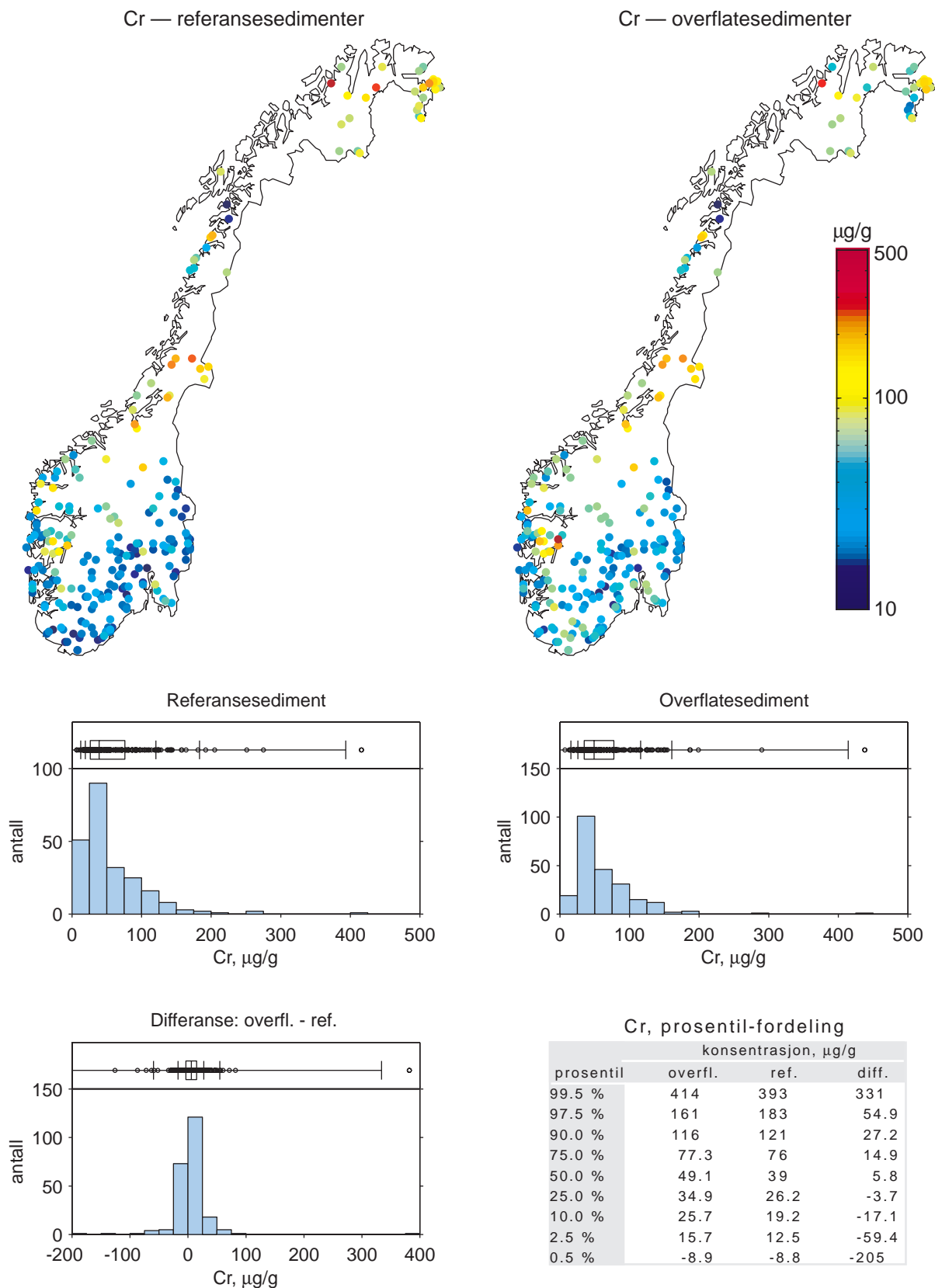
Denne gruppen omfatter Co, Cr, Cu og Ni. Disse metallene hadde svakt høyere konsentrasjoner i overflatesedimentet enn i referansesedimentet (Fig. 25). I det regionale mønsteret ser man dette klart ved forhøyede konsentrasjoner i Øst-Finnmark, spesielt i Jarfjordområdet, som følge av nærhet til de russiske utslippene i Nikkel og Zapoljarni (Fig. 26-29). Cu hadde imidlertid også et generelt påslag i de kystnære områdene mellom Oslo og Bergen, noe som antagelig skyldes avsetninger av langtransporterte forurensninger. Mønsteret for Cr og Ni viste også en slik tendens, men betydelig mindre utpreget.



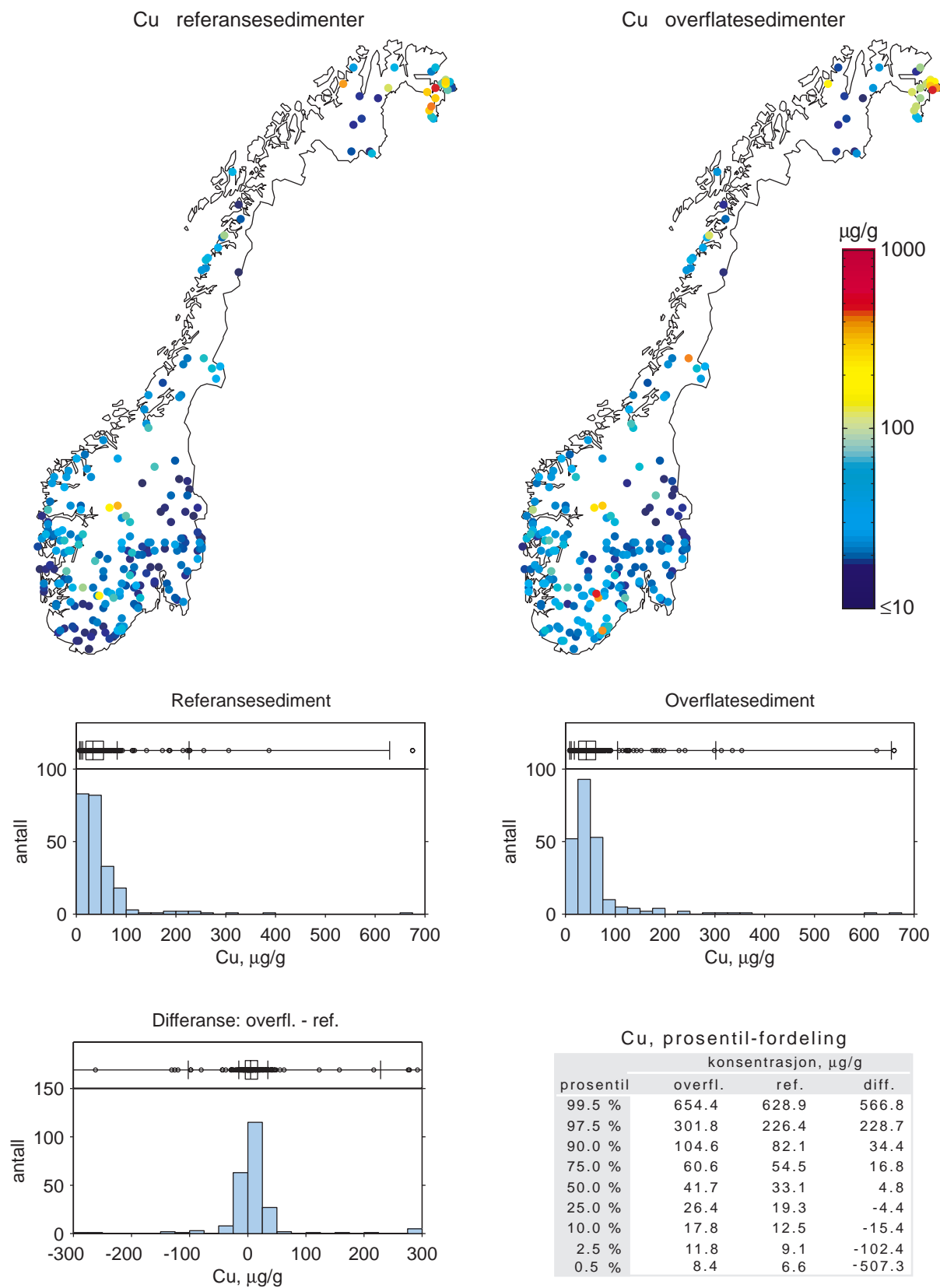
Figur 25. Box-plot av kobolt- (Co), nikkel- (Ni), krom- (Cr) og kobber-konsentrasjonene (Cu) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen. Overflatesedimentene er markert med "-s" og referansesedimentene er markert med "-r". Plottene viser de enkelte observasjonene, samt 10-, 25-, 50-, 75- og 90-prosentilene. n = 210.



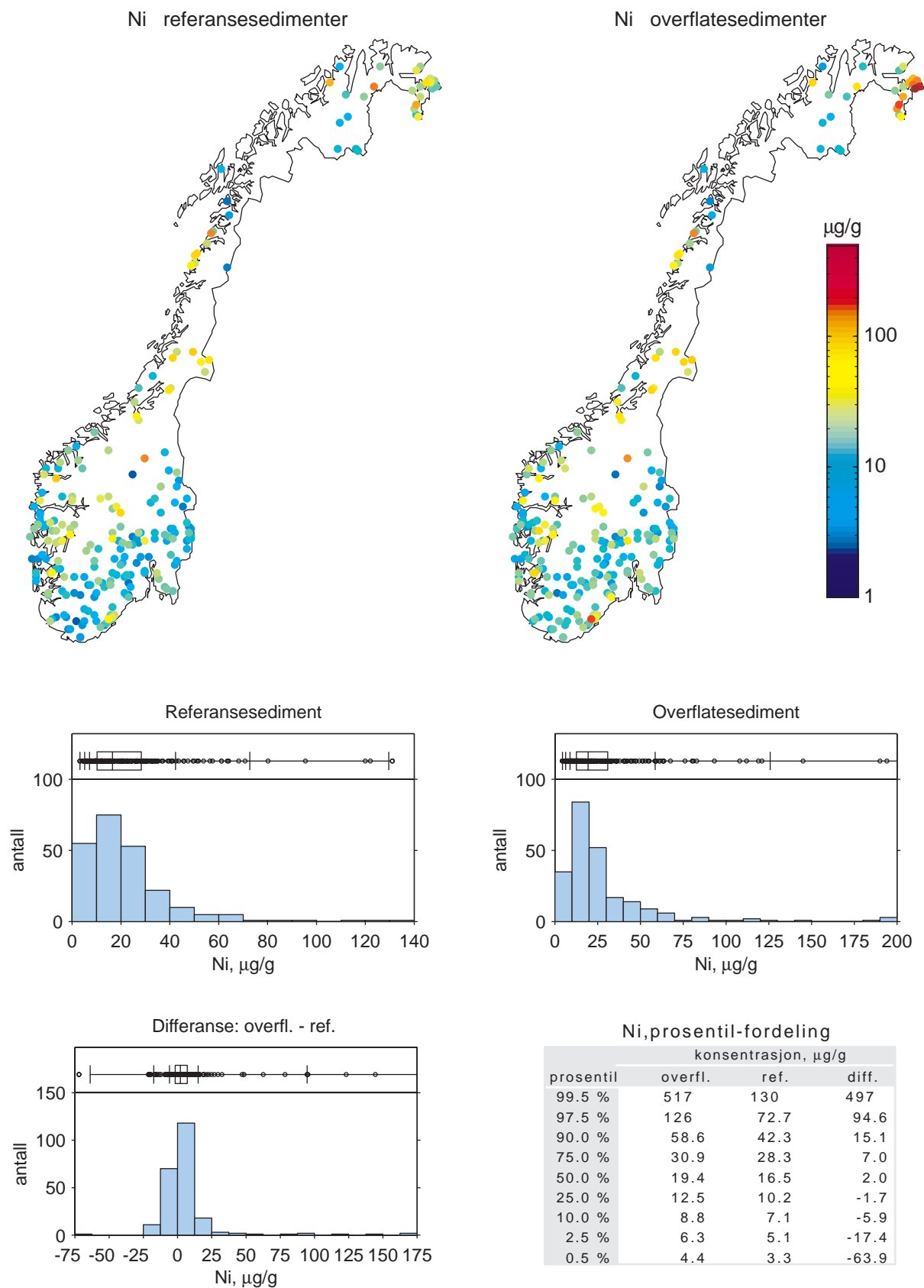
Figur 26. Konsentrasjonene av kobolt (Co) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



Figur 27. Konsentrasjonene av krom (Cr) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



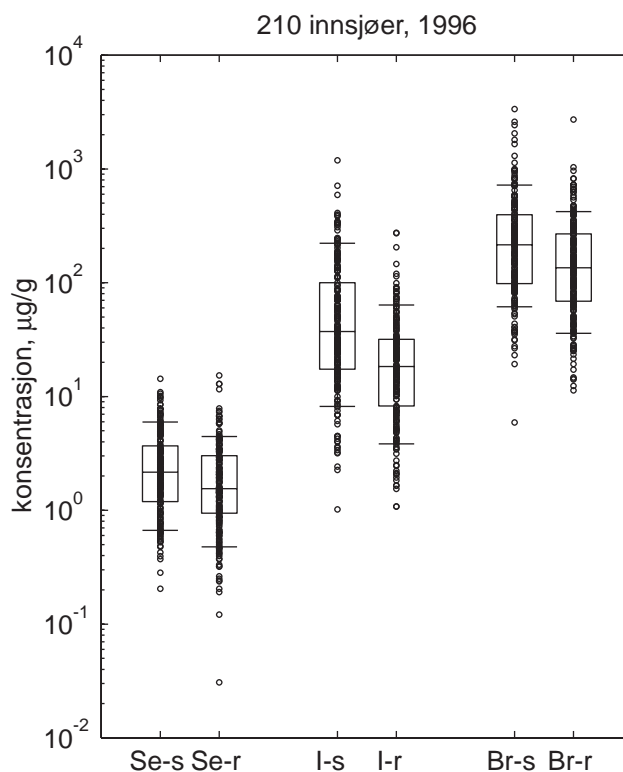
Figur 28. Konsentrasjonene av kobber (Cu) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



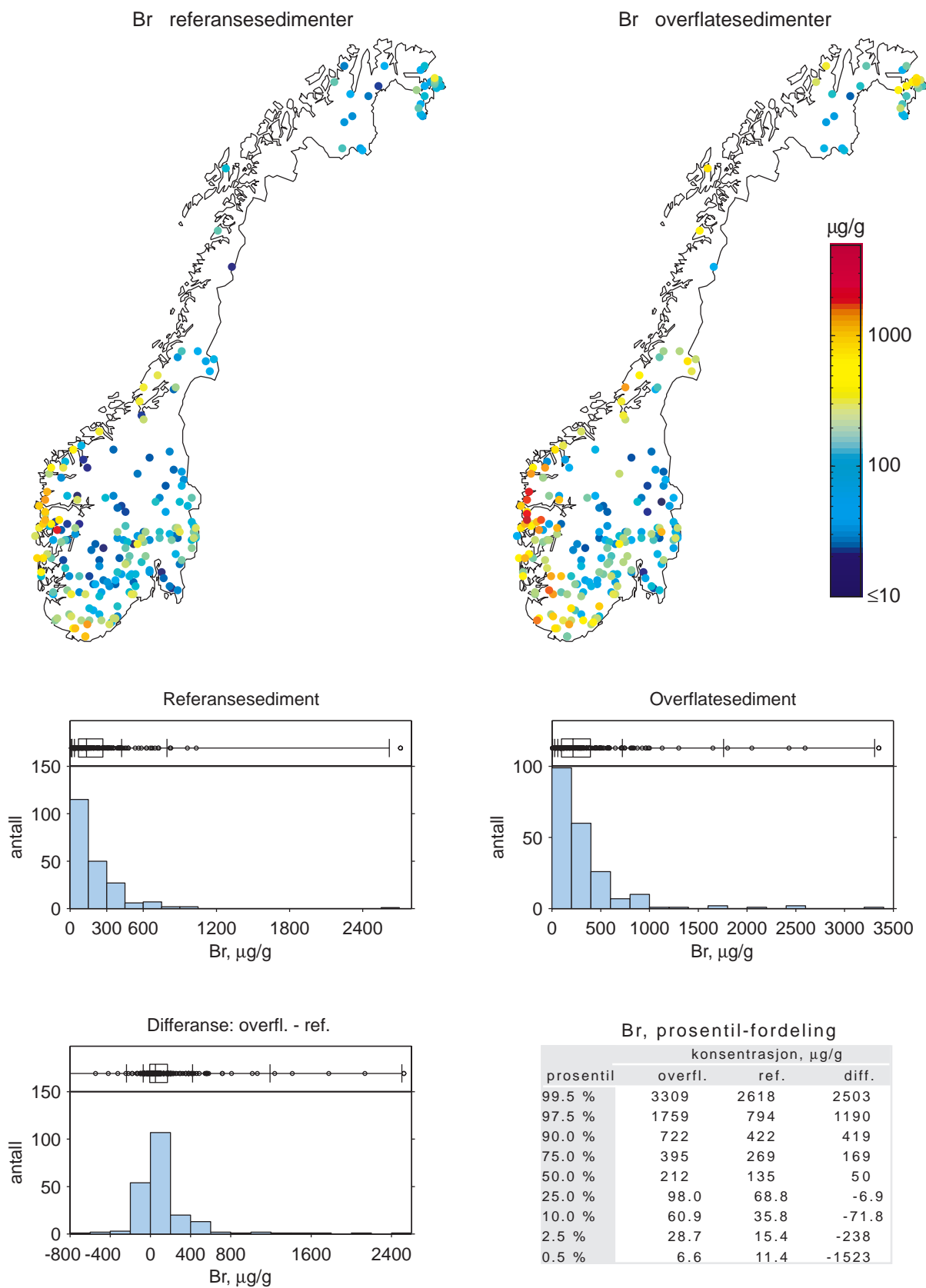
Figur 29. Konsentrasjonene av nikkel (Ni) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. $n = 231$. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.

4.3 Metaller med atmosfæriske avsetninger dominert av naturlig marin påvirkning.

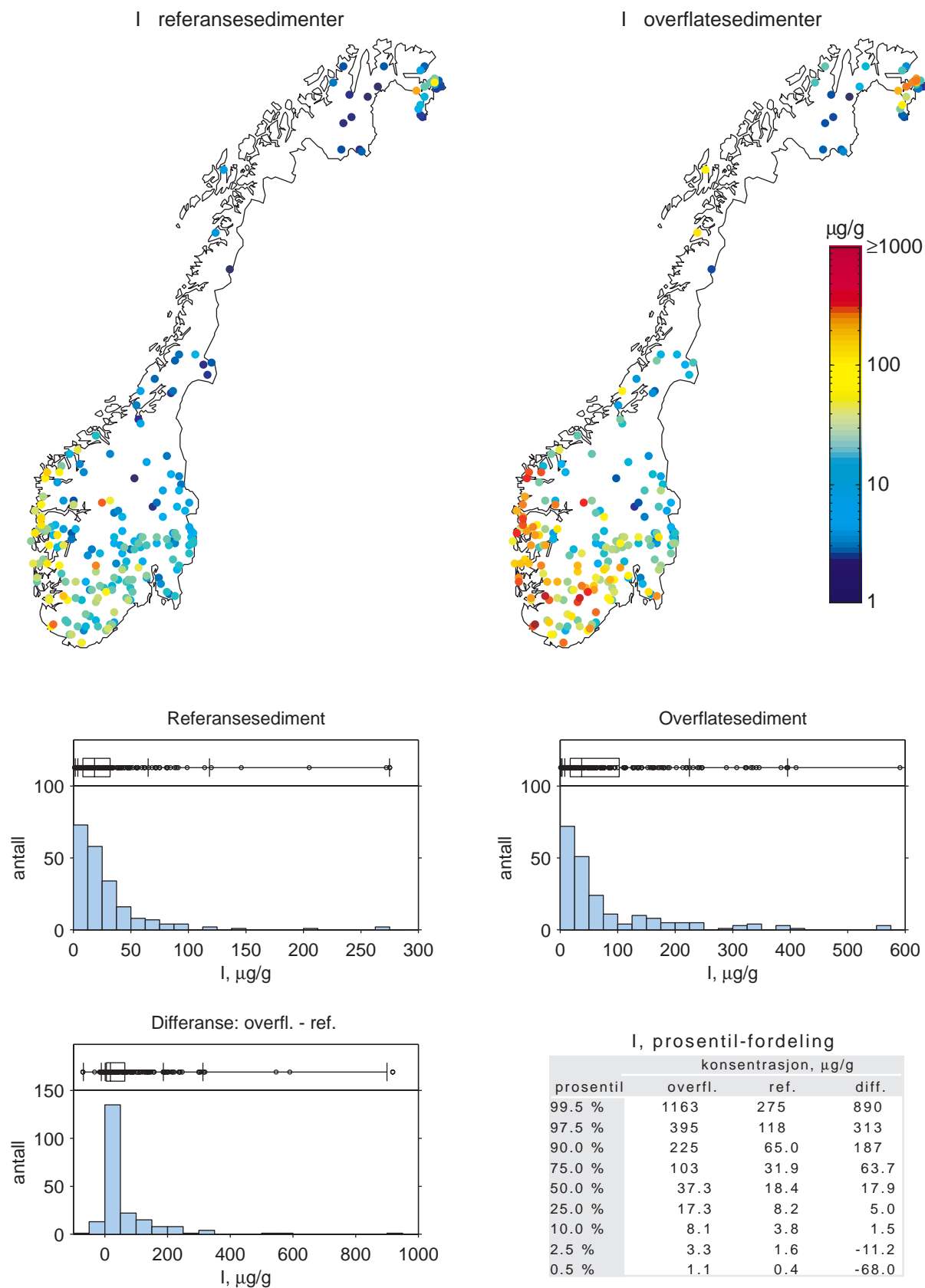
Denne gruppen omfatter Br, I og Se som alle hadde generelt noe høyere konsentrasjoner i overflatesedimentet enn i referansesedimentet (Fig. 30). Det regionale mønsteret viser at disse elementene er anriktet i marine aerosoler. De får derfor et kystnært avsetningsmønster både i referanse- og overflatesedimentet (Fig. 31-33). Konsentrasjonene i overflatesedimentene var også gjennomgående høyere enn i referansene for I og Br langs hele kysten, mens Se var høyere i overflatesedimentet i de kystnære områdene fra Svenskegrensen og opp til Stadlandet.



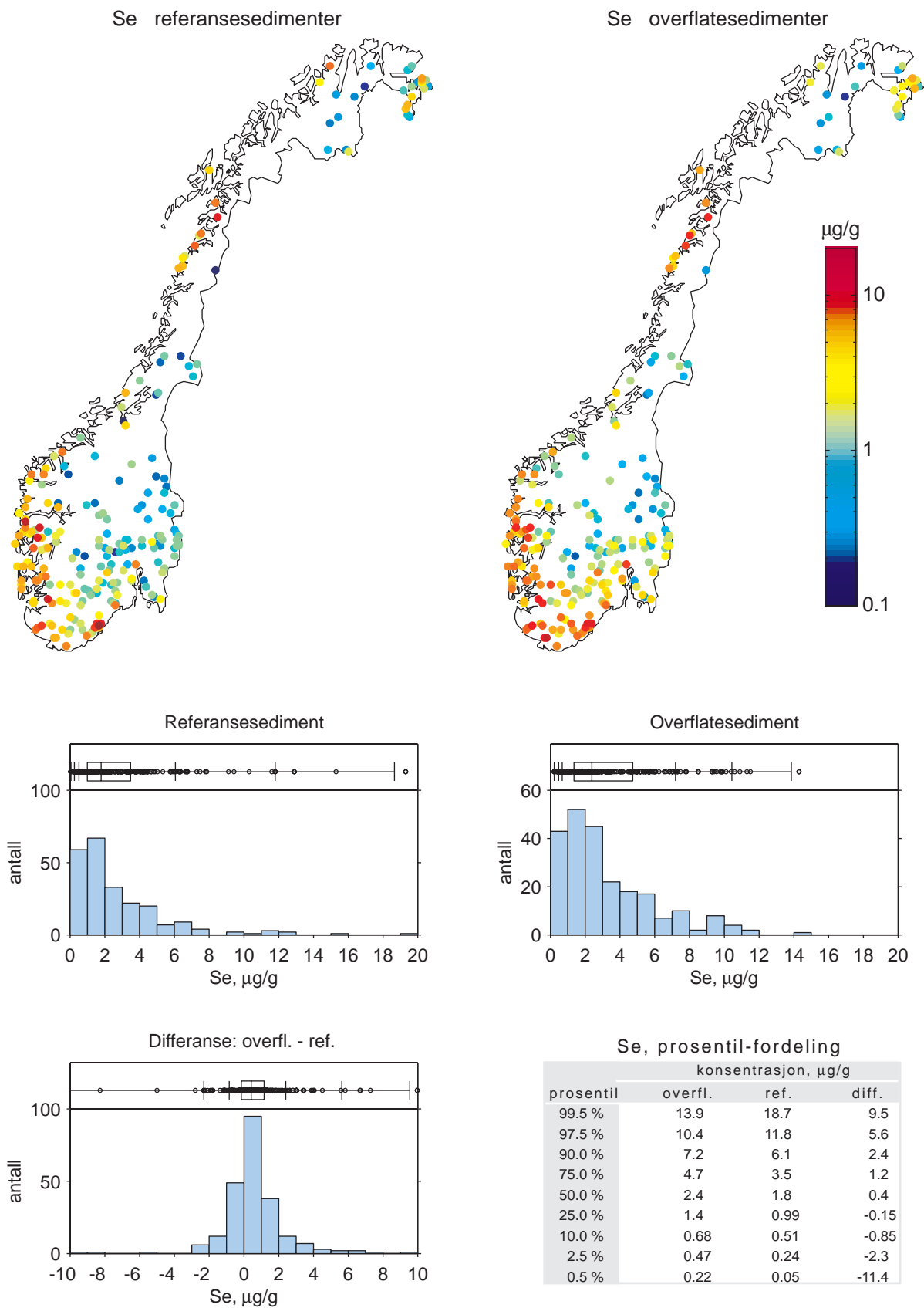
Figur 30. Box-plot av konsentrasjonene av elementer der de atmosfæriske avsetningene er dominert av naturlig marin påvirkning. Plottene viser de enkelte observasjonene, samt 10-, 25-, 50-, 75- og 90-prosentilene. $n = 210$. Overflatesedimentene er markert med "-s" og referansesedimentene er markert med "-r".



Figur 31. Konsentrasjonene av brom (Br) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 210. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



Figur 32. Konsentrasjonene av jod (I) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 210. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.



Figur 33. Konsentrasjonene av selen (Se) i overflate- og referansesedimentene fra 1996-undersøkelsen, samt differansen mellom konsentrasjonene i disse sjiktene. n = 231. Over histogrammene er det tegnet inn et box-plot hvor de vertikale linjene angir prosentilene som er oppgitt i nederste høyre panel.

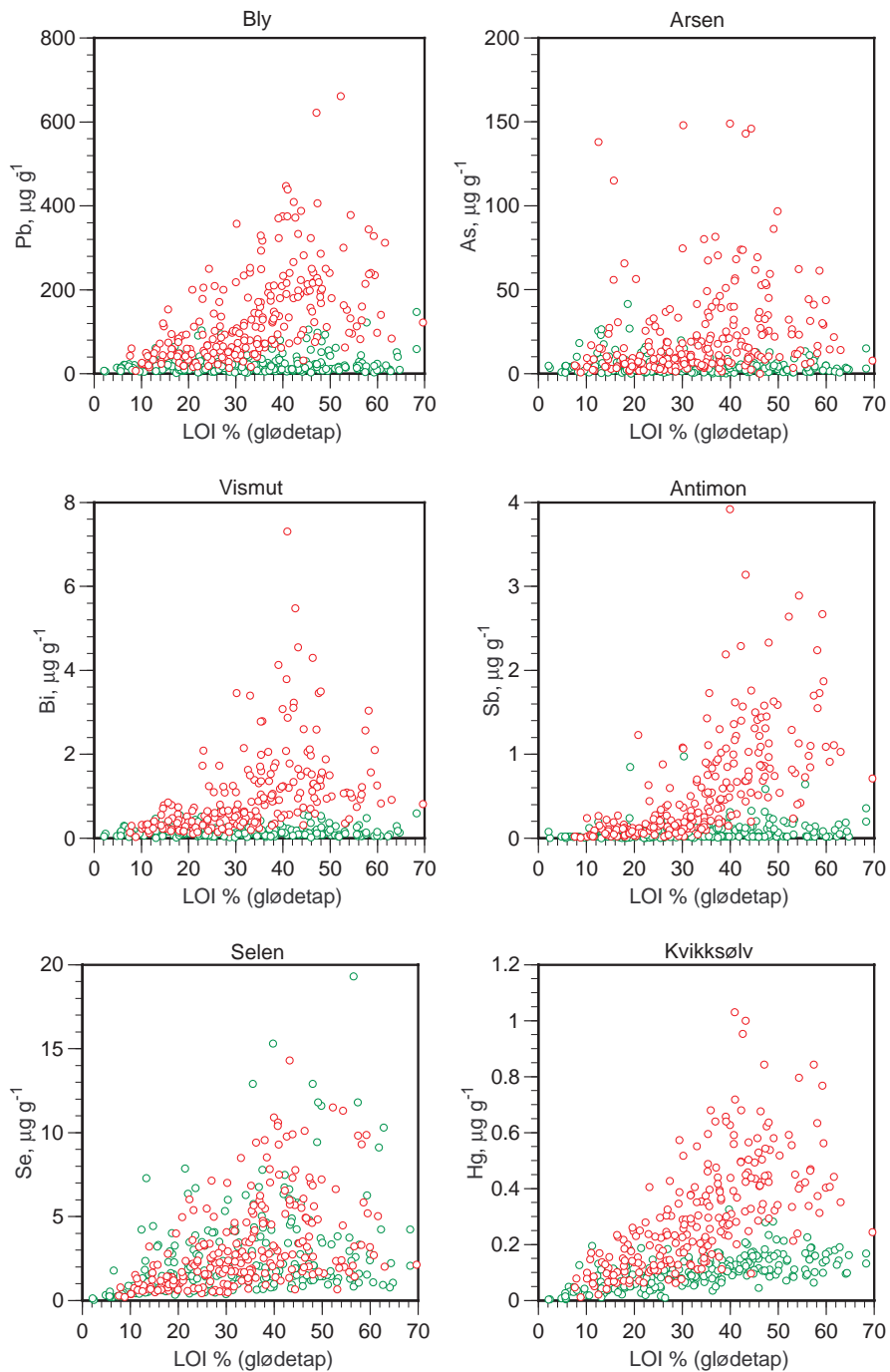
4.4 Metaller med konsentrasjoner dominert av naturlige geologiske kilder

Metaller i denne gruppen er alle hovedelementene (Si, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Ti), samt Sc, Sr, W, Y, Zr, Li, og Cs. Fordelingsmønsteret til disse metallene er i hovedsak bestemt av innholdet i geologien og andelen av finkorna uorganiske partikler (Tabell 1 i vedlegget). Det sistnevnte innebærer også en klar negativ korrelasjon til sedimentes organiske innhold.

5. Assosiasjon mellom metallene og LOI

Flere av elementene (Sb, Pb, Bi, Hg, Se og As) viste en sterk assosiasjon til glødetapet i overflatesedimentet, mens sammenhengen mellom konsentrasjonene i referansesedimentet og glødetapet var tildels betydelig dårligere (Fig. 34). Av disse var det kun Hg og Se som viste noen god sammenheng med glødetapet i referansesedimentet. Kovarians-analyser viste at både stigningsforhold og skjæringspunkt med Y-aksen til de lineære forholdene mellom glødetapet og konsentrasjonene (log-transformert) var forskjellige for alle elementene untatt for Se. For dette elementet kunne det ikke påvises noen statistisk signifikant forskjell ($p > 0.05$) mellom stigningsforholdene til glødetap/konsentrasjon i de to sjiktene, men skjæringspunktet med Y-aksen (justert gjennomsnitt av konsentrasjon) var større i overflatesedimentet enn i referansesedimentet.

Den sterke assosiasjonen mellom elementenes konsentrasjoner og glødetap i overflatesedimentet viser at det må tas hensyn til sedimentets innhold av organisk materiale når en skal bruke konsentrasjonsendringer i sedimentene som en indikasjon på betydningen av atmosfæriske avsetninger.



Figur 34. Sammenhengen mellom konsentrasjonen av antimon (Sb), bly (Pb), vismut (Bi), kvikksølv (Hg), selen (Se), arsen (As) og glødetap (LOI) i overflatesedimenter (røde sirkler) og referansesedimentene (grønne sirkler). $n = 231$, unntatt for vismut hvor $n = 210$.

6. Tidsutviklingen i Pb, Hg og Cd konsentrasjoner i overflatesedimentet fra 1986 til 1996

For å analysere tidsutviklingen av konsentrasjonene av Pb, Hg og Cd i overflatesedimentet fra henholdsvis 1986 til 1996 må en ha oversikt over følgende forhold:

- Er de benyttede analysemetodene for hvert metall ved de to tidsseriene sammenlignbare? Det vil si at parallelanalyser må gi tilnærmet like resultater.
- Har de to tidseriene systematiske forskjeller i viktige kovariater som organisk innhold i sedimentet (LOI)?
- Har det skjedd endring i viktige vannkvalitetsvariabler som pH og TOC?

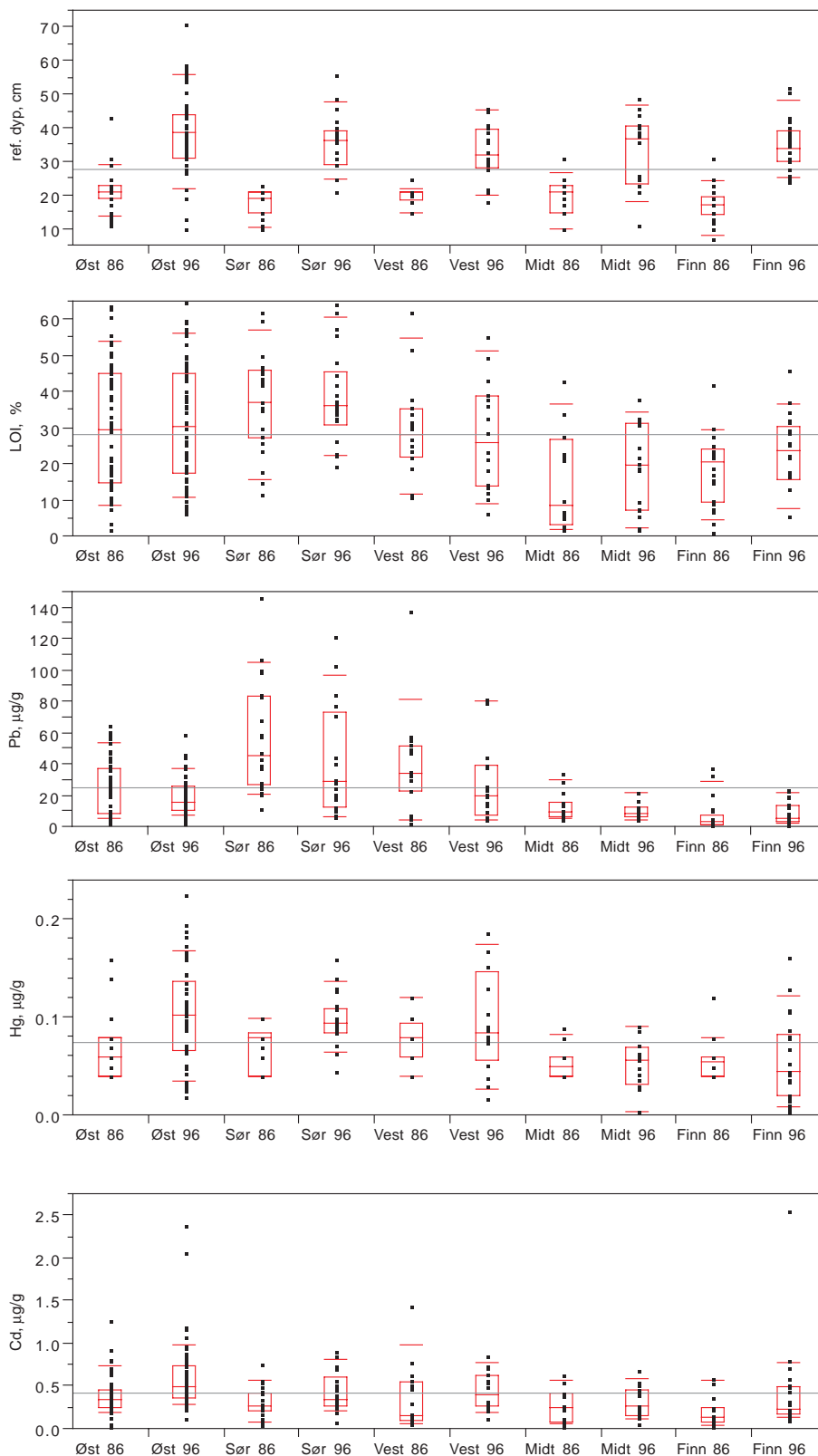
6.1 Ulike analysemetoder, sedimentkvalitet og vannkvalitet – betydning for sammenlikningen

Ved den første undersøkelsen ble Pb, Cd og Ni analysert ved hjelp av grafittovn-AAS, mens i den siste undersøkelsen ble ICP benyttet for Pb og ICP-MS for Ni og Cd. Det har også vært en endring i metode for Hg fra kalddamps-AAS i den første undersøkelsen til atomfluorescens (AFS) i den siste. Oppslutningsteknikkene har vært sammenliknbare ved begge undersøkelsene. Generelt sett har endringene i analysemetoder ført til lavere deteksjongrensers på analysene i den siste undersøkelsen.

Konsentrasjonene i referansesedimentet ved de to tidseriene vil gi oss en indikasjon på om metodene gir tilnærmet samme resultat for de ovennevnte elementene. Det var klare forskjeller mellom medianverdiene fra de to tidseriene for Pb, Hg og Cd (Fig. 35). Dette skyldes ikke forskjeller i viktige kovariater (som LOI), da verdiene var nær de samme i de to undersøkelsene (Fig. 35). Referansesedimentene var imidlertid hentet fra et nær 20 cm dypere lag i den siste undersøkelsen, og var følgelig flere hundre år eldre enn for den første.

Pb-utslippene til atmosfæren startet svært tidlig i Europa (Renberg et al. 1994). Den ulike alderen av referansesedimentene fra de to undersøkelsene kan derfor være årsaken til at verdiene fra den siste undersøkelsen er gjennomgående lavere i Sør-Norge. Disse kildene har imidlertid ikke vært betydelig nok til å påvirke konsentrasjonene i referansesedimentene i regioner som ligger lenger unna kildeområdene, slik som Midt- og Nord-Norge. Verdiene herfra var nær de samme i de to undersøkelsene, til tross for sedimentenes betydelig ulike alder. I en tidligere undersøkelse er det gjort parallellanalyser med AAS- og ICP-teknikker for Pb og resultatene viste svært god overenstemmelse mellom de to metodene (Rognerud et al. 1997). Det har ikke vært deteksjonsproblemer med Pb på AAS. De to tidseriene er derfor sammenliknbare for Pb når det gjelder overflatesedimenter, mens det synes klart at referansesedimentene ikke representerer sanne bakgrunnsverdier i de områdene i Sør-Norge som er mest utsatt for langtransporterte avsetninger.

Hg-verdiene i region Øst og Sør var gjennomgående høyere i de eldre referansesedimentene fra den siste undersøkelsen sammenliknet med den første, mens forskjellene i de andre regionene var små. Det er lite sannsynlig at de reelle konsentrasjonene er høyere i et eldre sedimentsjikt, og forskjellene har derfor trolig metodiske årsaker. I denne sammenheng må det nevnes at mange verdier var mindre enn deteksjongrensen (0,05 µg/g) i den første undersøkelsen, og at usikkerheten ved de laveste verdiene kan ha vært stor. Det er vanskelig å avgjøre om også konsentrasjonene i overflatesedimentene vil være systematisk lavere i de nevnte regioner. Det er derfor ikke aktuelt å diskutere eventuelle konsentrasjonsendringer av Hg i overflatesedimentet ved de to undersøkelsene da slike endringer kan ha metodiske årsaker.



Figur 35. Box-plot av referansesjiktets dyp, samt glødetap (LOI), bly- (Pb), kvikksølv- (Hg), og kadmium-konsentrasjonene (Cd) i referansedimentene i de fem ulike regionene i undersøkelsene fra henholdsvis 1986 og 1996. Plottene viser de enkelte observasjonene, samt 10-, 25-, 50-, 75- og 90-prosentilene. $n = 197$.

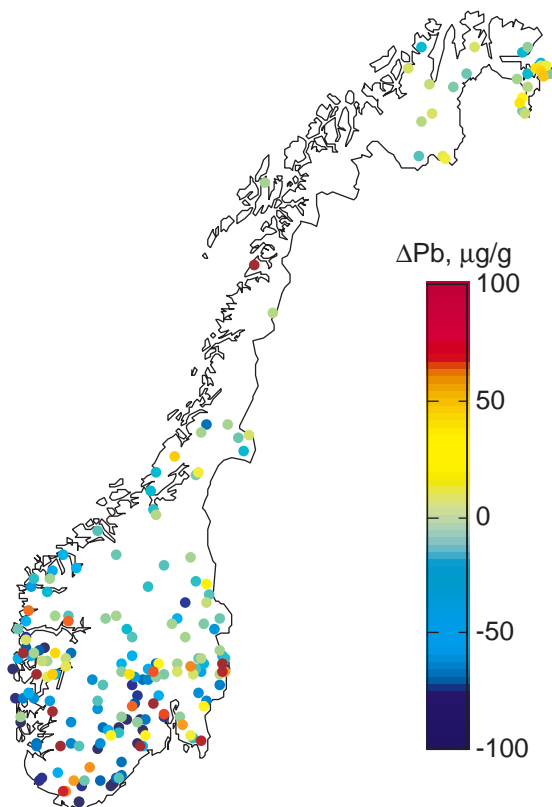
Cd konsentrasjonene i referansesedimentene var systematisk lavere i alle regionene i de yngre sedimentene fra den første undersøkelsen. Trolig har også dette metodiske årsaker, og en direkte sammenlikning mellom de to undersøkelsene er derfor ikke relevant.

6.2 Pb-konsentrasjoner i overflatesedimentet i 1986 og 1996

Det var mange innsjøer som hadde fått reduserte Pb-konsentrasjoner fra 1986 til 1996 (Fig. 36). Disse innsjøene var lokalisert i den delen av landet som mottar mest langtransporterte forurensninger eller der påslaget i Pb-konsentrasjoner fra referansesedimentet har vært størst. Med unntak av en generell svak økning i Øst-Finnmark, var endringene små for resten av landet.

Det er viktig at en legger vekt på de generelle trekkene i Fig. 36 og ikke fokuserer på hver innsjø spesielt. Dette fordi LOI andelen kan være ulik ved de to tidspunktene og det er ikke justert for dette i fremstillingen. Som nevnt ovenfor var det imidlertid ikke LOI-verdier ulike innen regionene ved de to tidseriene (Fig. 35), og følgelig vil de generelle trekkene vise utviklingstrenden. Som tidligere nevnt har innsjøene generelt blitt litt mindre sure, mens TOC innholdet var nær det samme. Dette skulle kun føre til en litt bedre fastleggelse av Pb i sedimentet ved den siste undersøkelsen. Det er derfor klart at nedgangen i Pb-konsentrasjoner i overflatesedimentene i Sør-Norge er betydelig.

Endringer i Pb-konsentrasjon 1986-1996 (0-1 cm)



Figur 36. Endringer i konsentrasjoner av bly (Pb) i overflatesjiktet (0-1 cm) 1986- til 1996-undersøkelsen.

7. Tidsutvikling basert på undersøkelsen i 1996

Konsentrasjonene av As, Hg, Pb, Cd, Zn, V, Cu og Ni ble analysert i sedimentsjiktene 0-0,5 cm og 0,5-1 cm i alle sedimentprøvene fra 1996-undersøkelsen (Fig. 37 og 38). Dette kan gi indikasjoner på hvilken effekt tidsutviklingen i de atmosfæriske avsetningene har hatt for tidsutviklingen i sedimentkonsentrasjonen de siste 10 årene. Med bakgrunn i kunnskapen om sedimentasjonsrater i skogsjøer er det rimelig å anta at det øverste 0,5 cm sjiktet er avsatt i løpet av siste 5-6 år (dvs. 1990-1996), mens de neste 0,5 cm er avsatt fra 6-12 år siden (1984-1990).

På bakgrunn av konsentrasjoner av As, Cd, Zn, og V i landmoser indikeres det at trenden i atmosfæriske avsetninger har vært en reduksjon fra 1985 til 1990, mens ingen endringer av betydning fant sted i fra 1990 til 1995 (Berg og Steinnes 1997). Pb derimot har vist stadig avtak, mens Hg har vært tilnærmet uendret i den aktuelle perioden.

I figur 39 er differansen mellom glødetap (LOI), og konsentrasjonene jern (Fe), bly (Pb), arsen (As), kvikksølv (Hg), kadmium (Cd), kobber (Cu) og sink (Zn) fra sjiktene 0-0,5 cm og 0,5-1,0 cm vist for de fem ulike regionene av Norge. For As har det generelt sett har det vært små endringer mellom konsentrasjonene i de to overflatelagene, med unntak for endel sjøer i region Sør og Vest. Økningen for visse sjøer i region Vest var imidlertid betydelig. Det er derfor en liten, men statistisk signifikant økning i gjennomsnittsverdien fra det eldste til det yngste overflatesjiktet.

For Hg var det ingen signifikant forskjell mellom gjennomsnittsverdiene for de to sjiktene, men visse lokaliteter i Sør-Norge hadde en klar økning i konsentrasjonene fra det eldste til det yngste overflatesjiktet.

For Pb var det en markant reduksjon i konsentrasjonene fra det eldste til det yngste overflatesjiktet: nedgangen var særlig markant for de hardest belastede områdene i Sør-Norge. I landet forøvrig var endringene ubetydelige.

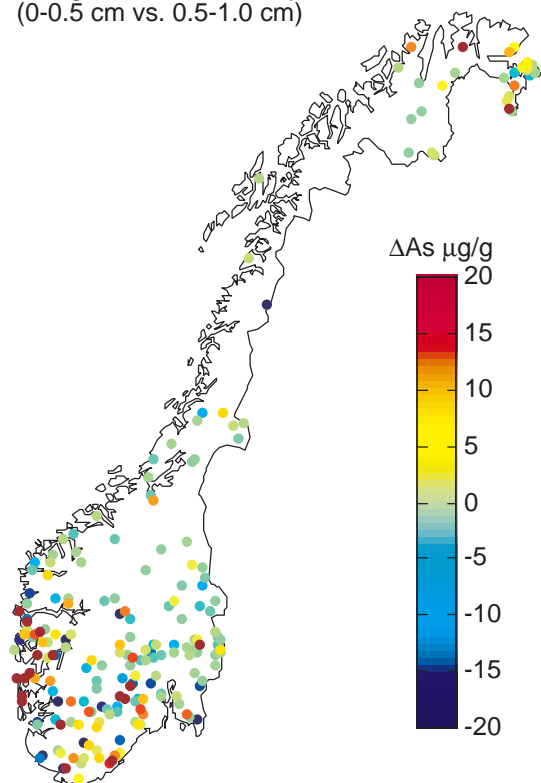
For Cd var mønsteret mye lik det som for Pb, men den relative reduksjonen var noe lavere.

For Zn var det generelt ingen forskjell i konsentrasjonene fra de to sjiktene, men i deler av Telemark og Aust-Agder synes det å ha vært en markert nedgang i konsentrasjonene.

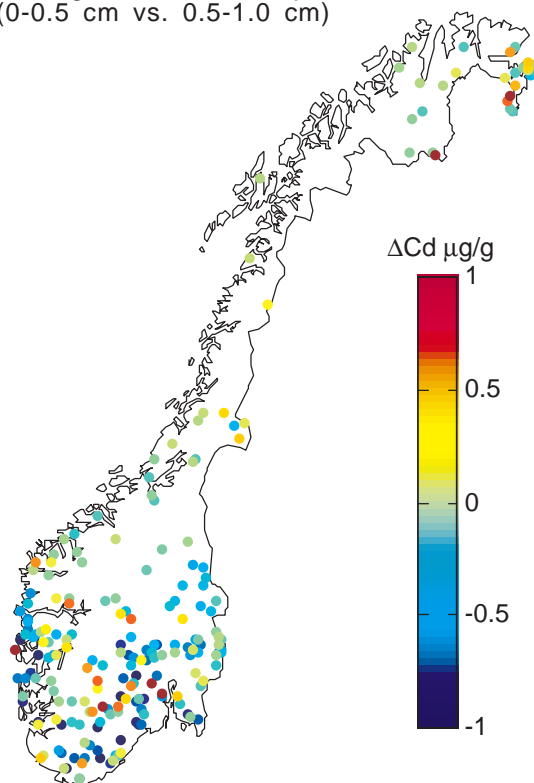
For V var det en svak, men statistisk signifikant økning i gjennomsnittsverdien fra det eldste til det yngste overflatesjiktet. Økningen var størst for regionene Sør og Vest.

For Cu og Ni var det generelt liten forskjell i konsentrasjonen fra de to sjiktene, unntatt for innsjøene fra grenseområdene mot Russland hvor det var en markant økning fra det eldste til det yngste overflatesjiktet. Området øst og nord for Bergen (Sørfjorden/Sognefjorden) syntes også å ha hatt en klar økning i konsentrasjonene.

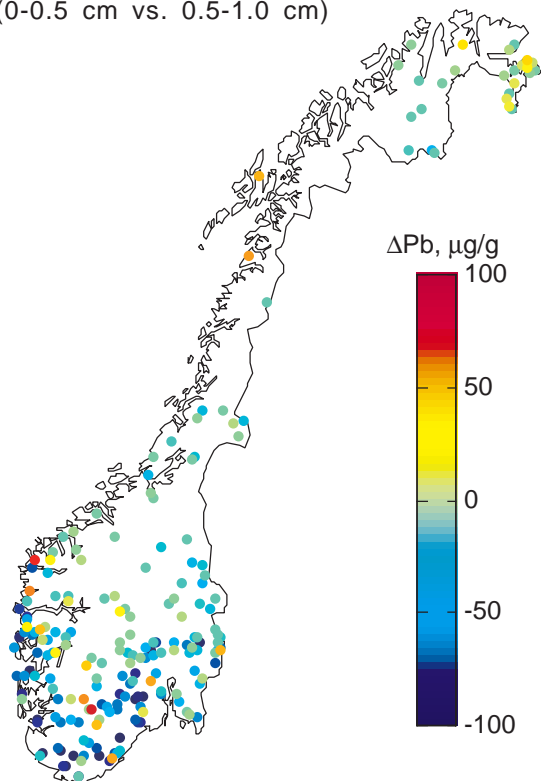
Endringer i As-konsentrasjon
(0-0.5 cm vs. 0.5-1.0 cm)



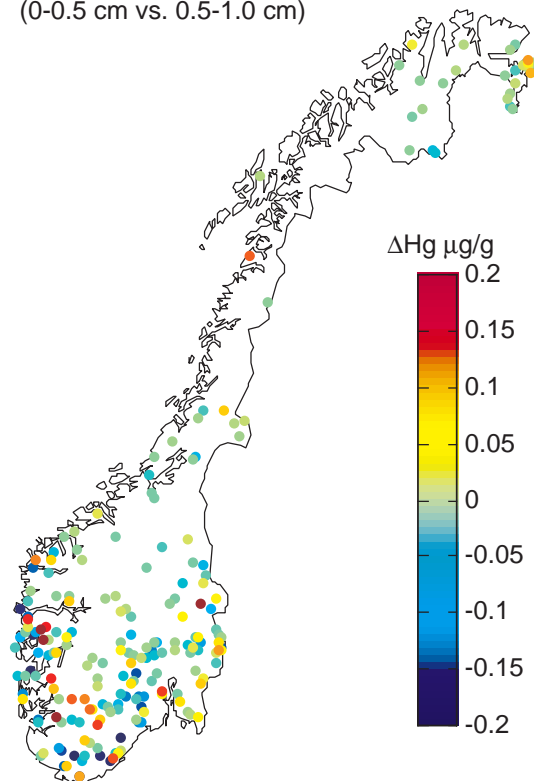
Endringer i Cd-konsentrasjon
(0-0.5 cm vs. 0.5-1.0 cm)



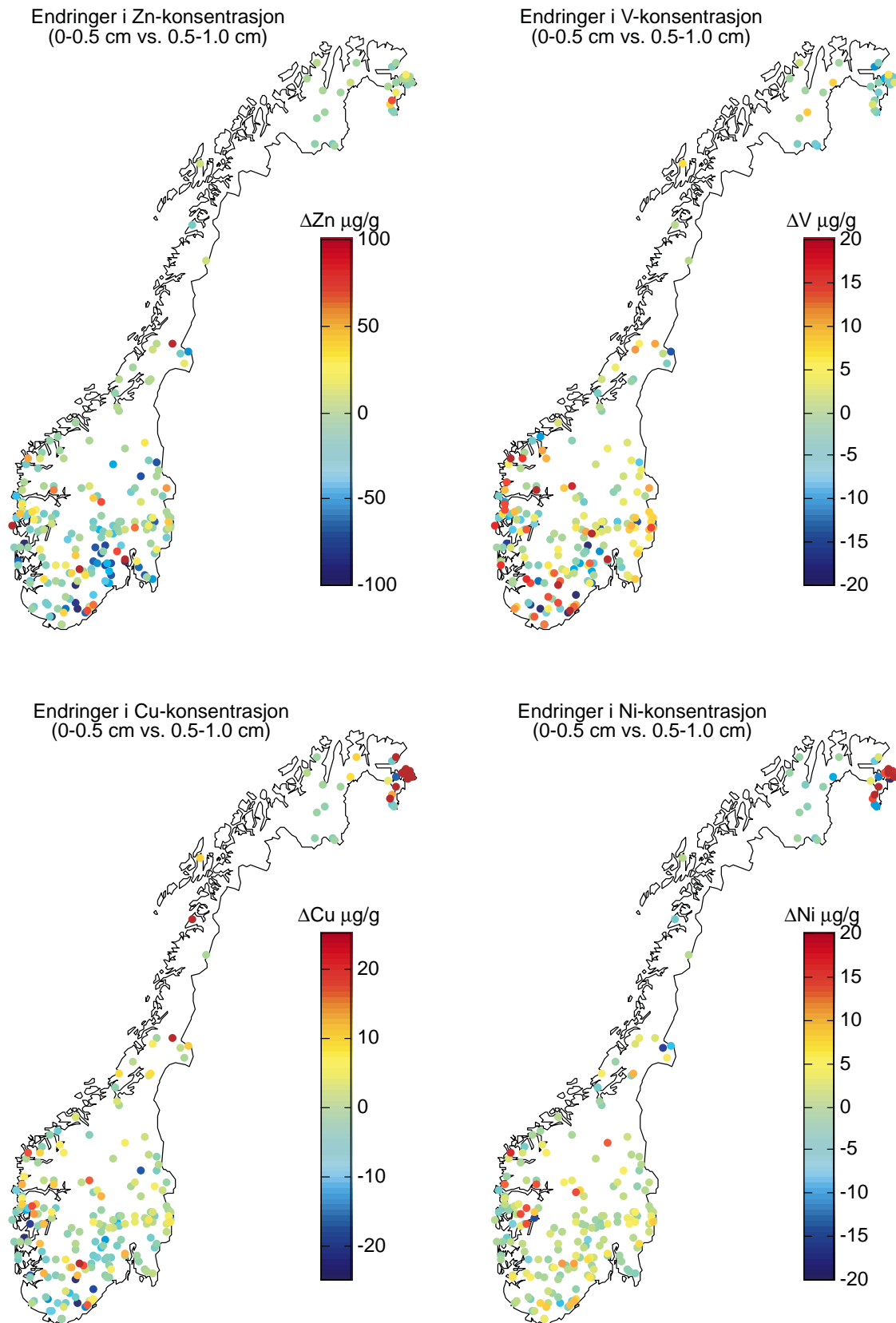
Endringer i bly-konsentrasjon
(0-0.5 cm vs. 0.5-1.0 cm)



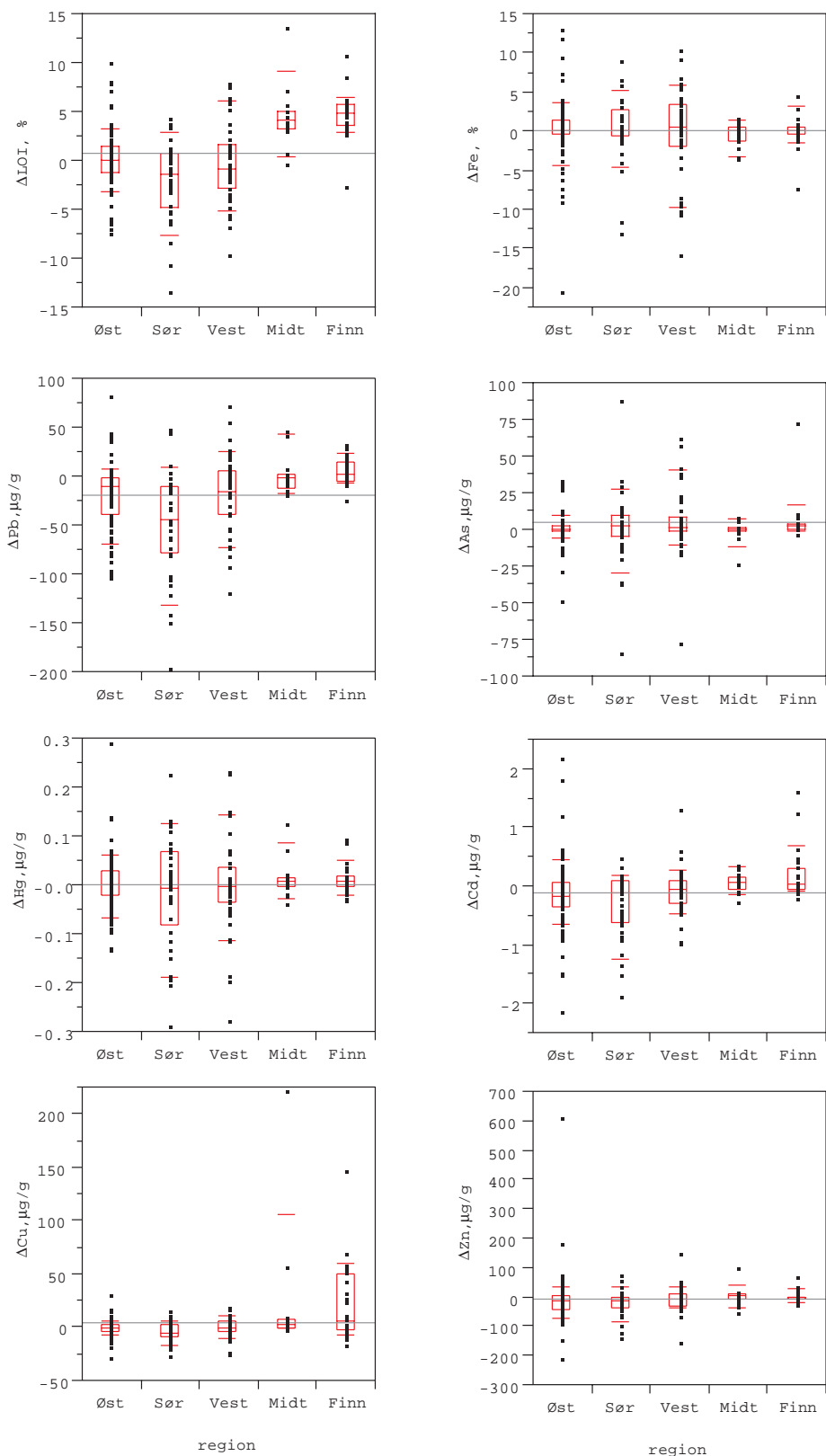
Endringer i Hg-konsentrasjon
(0-0.5 cm vs. 0.5-1.0 cm)



Figur 37. Differansene i konsentrasjonene av arsen (As), kvikksølv (Hg), bly (Pb) og kadmium (Cd) mellom sjiktene 0-0,5 cm og 0,5-1,0 cm fra 1996-undersøkelsen.



Figur 38. Differansene i konsentrasjonene av sink (Zn), vanadium (V), kobber (Cu) og nikkel (Ni) mellom sjiktene 0-0,5 cm og 0,5-1,0 cm fra 1996-undersøkelsen.



Figur 39. Box-plot over differansen mellom glødetap (LOI), og konsentrasjonene jern (Fe), bly (Pb), arsen (As), kvikksølv (Hg), kadmium (Cd), kobber (Cu) og sink (Zn) fra sjiktene 0-0,5 cm og 0,5-1,0 cm i de fem ulike regionene (1996-undersøkelsen). Plottene viser de enkelte observasjonene, samt 10-, 25-, 50-, 75- og 90-prosentilene. n = 210.

8. Metallene i en multivariatanalyse (RDA)

Multivariate statistiske teknikker brukes for å redusere dimensjonaliteten i datasettet, mens en samtidig forsøker å bevare de sammenhenger (korrelasjoner) som er tilstede i de originale datasettet. Resultatet vises i et ordinasjonsdiagram som ofte er mer informativt enn sammenhenger basert på bare 2 variabler av gangen.

Den multivariate analysen ble utført ved hjelp av en redundansanalyse (RDA). Resultatene fra analysen blir vist i form av et ordinasjonsdiagram der metallkonsentrasjonene er de avhengige variablene. Forklaringsvariablene i analysen var sedimentets organiske innhold (LOI), konsentrasjonene av metallene Al, Ti, Si (surrogat-variabler for andelen uorganisk materiale og finfordelte partikler), konsentrasjonene av de redoks sensitive elementene Fe og Mn (kjent som kompleksbindere av metaller), samt innsjøenes klorid konsentrasjon (indikerer påvirkningsgrad av marine aerosoler). Et slikt ordinasjonsdiagram ble utviklet både for overflate- og referanse-sedimentene (Fig. 40). Av den totale mengden forklart varians fordelte henholdsvis 55% og 50% på akse 1 og 22% og 27,5 % på akse 2.

Ordinasjons-diagrammet for referansesedimentet viste at LOI var den variabelen som vektet kraftigst på akse 1, men at også Si, Al og Ti vektet på denne aksene. Akse 1 beskriver derfor variasjonen i de to hovedbestanddelene av sedimentet dvs. organisk materiale (LOI) og uorganisk materiale (Si, Al og Ti). Disse hovedbestanddelene vil naturligvis være negativt korrelert slik som det fremgår i diagrammet (pilene peker i omlag motsatt retning). Fe- og Mn-konsentrasjonen i innsjøvannet var nært korrelert og var de variablene som hadde størst vekt på akse 2. Det bør imidlertid nevnes at Al også var positivt korrelert til Fe og Mn, og vektet delvis på akse 2. Si var ikke korrelert til Al, men negativt korrelert til Fe og Mn.

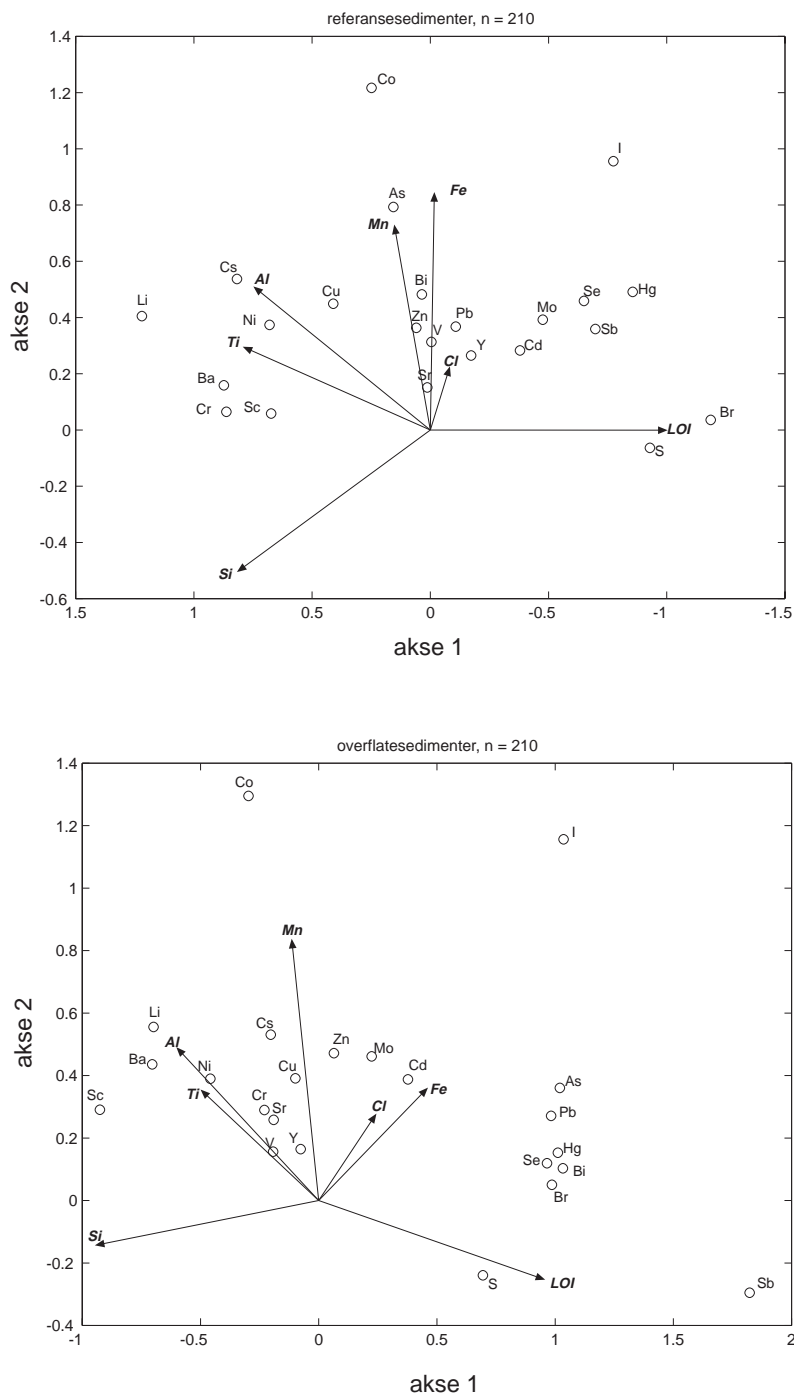
Blant de avhengige variablene kan man identifisere følgende grupperinger:

1. Br og S som var nært assosiert til LOI gradienten
2. Hg, Se, Sb, Mo, Cd og I som var assosiert til både LOI og Fe/Mn-gradienten
3. As og Co som var nært assosiert til Mn/Fe
4. Bi, Zn, Pb, V, Y og Sr som lå nær senteret av plottet, dvs. ikke korrelert til noen av hovedbestanddelene av sedimentet, men svakt til Fe/Mn-gradienten
5. Cu, Cs, Ni, Li var nært assosiert til Al-gradienten, men også svakt assosiert til Fe/Mn-gradienten
6. Ba, Cr og Sc var mest assosiert til Ti-gradienten, men var også de eneste elementene som var svakt positivt assosiert til Si.

Dersom en sammenlikner ordinasjonsdiagrammet for referansesedimentet med tilsvarende diagram for overflatesedimentet (Fig. 40) er det følgende å merke seg :

Blant de avhengige variablene ser en at akse 1 fortsatt er den aksene der LOI og Si/Al har størst loading (negativt korrelert), mens det var Mn som loadet kraftigst på akse 2. Man ser også at Fe og Mn var kun svakt korrelert, noe som er i motsetning til den nære korrelasjonen som ble påvist i referansesedimentet. Blant de avhengige variablene var de viktigste endringene:

1. I overflatesedimentet dannet As, Pb, Hg, Se, Bi og Br en gruppe nært korrelerte elementer som var nært assosiert til LOI gradienten. Av disse hadde As, Pb og Bi endret plassering fra tilnærmet ingen assosiasjon til LOI i referansen til en sterk positiv i overflatesedimentet. Dette kan tolkes som en sterk indikasjon på endring i betydning av kilder. Sb var assosiert til LOI-gradienten – og sterkere enn metallene i den ovennevnte gruppen.
2. Mo og Cd var tilnærmet ikke assosiert til LOI i overflatesedimentet.



Figur 40. Ordinasjonsplot basert på en redundansanalyse mellom de enkelte spormetallene i overflatesedimentene og referansesedimentene (avhengige variabler) og glødetap (LOI), jern (Fe), mangan (Mn), aluminium (Al), silisium (Si) i sedimentene, samt klorid (Cl) i innsjøvannet (uavhengige forklaringsvariabler).

9. Sammenfattende diskusjon

9.1 Antropogene utslipp av metaller til atmosfæren og oppholdstider i atmosfæren

Utslipp av metaller til atmosfæren skyldes i hovedsak høg-temperatur prosesser slik som forbrenning av kull og olje, røsting og smelting av malm, smelteprosesser i jernstøperier, forbrenning av søppel og tørkeoperasjoner i sementfabrikker (Pacyna 1996). Ved slike prosesser opptrer mange metaller i en flyktige fase og de assosieres i avgassene til de minste partikkelene (aerosolene). Dette er også den partikkelfraksjonen renseverkene i industriene har mest problemer med å fjerne (Pacyna 1998).

Sedimentanalyser har vist at de antropogene atmosfæriske avsetningene av de aller fleste metaller var ubetydelig i tiden før den industrielle revolusjon (Norton og Kahl 1992, Engstrom og Swain 1997). Unntak fra dette er Pb som hadde klare antropogene atmosfæriske avsetninger over Sør-Sverige som følge av gresk og romersk metallurgisk industri for ca. 2000 år siden og siden den tyske bergverksindustrien på 1600-1700-tallet (Renberg et al. 1994). Avsetningene økte imidlertid drastisk i forbindelse med den industrielle revolusjon spesielt fra slutten av andre verdenskrig og fram til 1970-tallet (Eisenreich et al. 1986, Norton og Kahl 1992). De siste dekadene har installeringen av mange renseanlegg i europeisk industri ført til en gradvis reduksjon av luftutslippene. I tillegg har kommunismens fall og overgang til markedsøkonomi i Øst-Europa ført til nedlegging av ulønnsom og ofte sterkt forurensende industri. Dette har ført til en reduksjon i de øst-europeiske metallutslippene til luft med 25% i perioden 1990 til 1994 (Pacyna 1996). Forandringene i atmosfæriske avsetninger av metaller er imidlertid mindre enn det endringene i utslippene skulle tilsi fordi det ikke er en linær sammenheng mellom utslipp og avsetninger (Pacyna 1998).

I forhold til de andre metallene er Pb i en spesiell stilling. Årsaken er at Pb-tilsetning i bensin har hatt en dominerende innflytelse på utslippene. Som eksempel utgjorde Pb i bensin 62% av de totale Pb utslippene på global basis i 1989 (Pacyna 1993). Selv om blyfri bensin ikke har blytilsetninger så inneholder bensin likevel vanligvis 10-15 mg Pb/l som en følge av Pb innholdet i råolje (Pacyna 1998). I USA og Canada er bruken av blytilsetning i bensin avvirket, men i Europa var bruken av såkalt blyfri bensin liten i den tidsperioden hvor de undersøkte overflatesedimentene er avsatt (Pacyna et al. 1995). Vegtrafikken fortsatt den største forurensere av bly i vår del av verden.

Når de fine metallholdige partikkelene først er kommet ut i atmosfæren kan de ha en oppholdstid på mange dager og følgelig kunne spres over lange avstander fra kildeområdene (Olendrzynski et al. 1996). Metaller som har slike egenskaper og samtidig har viktig antropogene andeler i atmosfæriske avsetninger over Norge er As, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, V og Zn, men også Se, Cu og Cr har en andel langtransport i avsetningene i de mest belastede områdene (Berg og Steinnes 1995, 1997). Denne gruppen metaller samles under fellesbetegnelsen LRTP-metaller (Long Range Transport Pollutants). Oppholdstiden i atmosfæren kan imidlertid være forskjellig for de enkelte metaller. For eksempel er midlere oppholdstid for As, Cd og Zn i atmosfæren over Europa betydelig kortere enn for Pb (Alcamo et al. 1992), mens oppholdstiden av Hg er betydelig lengre enn for alle de andre elementene (Slemr og Langer 1992).

Metallene fjernes fra atmosfæren via våt og tørravsetninger. Tørravsetningene er generelt viktigst nærmest kilden, mens våtavsetningen øker i betydning med avstanden fra kildene (Pacyna 1989). For landet vårt innebærer dette at avsetningene av LRTP-metallene i hovedsak skjer i sammenheng med nedbør, og det meste vaskes ut med de første regnskyllene eller snøbygene. Derfor har kystområdene de høyeste avsetningene, og størst er de på Sørlandet som er nærmest kildeområdene i Europa (Steinnes et al 1997). Det er likevel klart at i nærheten av industriområder med betydelige luftutslipp,

slik som i deler av Øst-Finnmark (Russiske smelteverk), områdene i nærheten av smelteverksindustrien på Sørlandet, Vestlandet samt i Ranaområdet vil tørravsetningene antagelig være av stor betydning.

9.2 Atmosfæriske avsetninger av metaller i ulike deler av landet

Regionale mønstre for årlige avsatte mengder av metaller fra atmosfæren er dårlig kjent. Dette skyldes at tørr- og våtavsetninger av metaller analyseres ved få målestasjoner, og at det er problemer knyttet til kontaminering og representativitet av slike prøver. Et viktig alternativ har vært konsentrasjonsmålinger i landmoser. Disse undersøkelsene har vært gjennomført hvert femte år siden slutten av 1970-tallet, og har vist regionale forskjeller og utvikling i tid av atmosfæriske avsetninger i ulike deler av landet. (Steinnes et al. 1997). Det er imidlertid også noen problemer knyttet til representativitet med hensyn til atmosfærisk avsetning for enkelte elementer i mosene. Dette gjelder særlig i kystområder på grunn av ionebytting med sjøsalter (Berg et al. 1995), samt i områder med begrenset vegetasjonsdekke (eks. høg fjell og arktiske områder) der bidrag av metaller fra jordstøv kan dominere over lave atmosfæriske forurensninger (Steinnes 1995). Moseundersøkelsene kan dessuten ikke gi svar på betydningen av de atmosfæriske forurensninger av metaller i forhold til de naturgitte (geokjemiske og naturlige atmosfæriske avsetninger). Dette er viktig når forurensningsgraden i økosystemene skal vurderes. Betydningen av atmosfæriske avsetninger i forhold til naturgitte geokjemiske konsentrasjoner er undersøkt i jordprofiler fra ulike deler av landet (Steinnes og Njåstad, 1995, Steinnes et al. 1997). Denne undersøkelsen gir en indikasjon på betydningen av atmosfæriske metallavsetninger i terrestriske økosystemer selv om pre-industrielle konsentrasjoner i det organiske humusjiktet neppe var de samme som konsentrasjonene i den uorganiske mineraljorden (C-horisonten) i dag.

Regionale undersøkelser av metallkonsentrasjoner i innsjøer er utført både i sedimenter og vannfase. Høsten 1995 ble en prøve fra utløpet (eller øvre vannsjikt) av 473 innsjøer samlet inn og siden analysert med hensyn på konsentrasjoner av 52 sporelementer (Skjelkvåle et al. 1996). For de elementene som oversteg deteksjongrensen viste resultatene regionale mønstre som var et produkt av naturlige kilder, forurensninger, forsurening og konsentrasjoner av kompleksdannere (humus, etc) i vannfasen ved et gitt tidspunkt på høsten. Denne undersøkelsen har med andre ord ikke muligheten til å sortere ut det unike bidraget fra de atmosfæriske avsetningene. Dessuten, for de fleste av de viktigste langtransport elementene manglet enten data (Hg, Se og As) eller så var det for mange verdier under grensen for sikre analyser (Bi, V, Cd og Mo).

Betydningen av atmosfæriske metallavsetninger for sedimentets forurensningsgrad er tidligere undersøkt for et utvalg av metaller i Norge (Rognerud og Fjeld 1993, Fjeld et al. 1994) og i norsk/russisk del av arktis (Rognerud et al. 1993, 1998). Den undersøkelsen som rapporteres her omfatter flere metaller og er langt mer detaljert enn de tidligere undersøkelsene. Sedimentundersøkelser har i forhold til andre undersøkelser følgende fordeler:

- Sedimentene er historiske arkiv som i tillegg til betydningen av forurensninger også gir informasjon om naturlige bakgrunnsverdier.
- Konsentrasjonene er mye høyere enn i vann slik at kontamineringsrisikoen er liten og deteksjongrenser sjelden et problem
- Sedimentanalyser gir tidsintegrert informasjon (årlige avsetninger) som ikke er utsatt for de problemer med representativitet som vannanalyser av metaller er beheftet med.

Konsentrasjoner av metaller i sedimentet er imidlertid ikke alltid direkte relatert til belastningen. Følgende forhold kan i tillegg innvirke:

- Utveksling av metaller over grenseflaten vann-sediment

- Nedbørfeltet kan fungere som forurensningskilde lenge etter at forurensningene er avsatt på grunn av binding i humussjiktet.
- Variasjon i sedimentasjonshastighet og bioturbasjon

I denne rapporten vil konsentrasjonsendringer i sedimentet benyttes som en indikator på endringer i atmosfærisk forurensningen av metaller fra tiden før den industrielle revolusjon og frem til i dag. Det trengs derfor først en vurdering av betydningen av prosesser som diffusjon av løste metaller mellom vann og sediment som følge av redoks reaksjoner, forsurening og bioturbasjon for de undersøkte sedimentene.

9.3 Andre forhold enn at mosfæriske avsetninger som kan påvirke sedimentkonsentrasjoner

En utveksling av metaller mellom innsjøens dypvann og sedimentet betinger at det er konsentrasjonsgradienter mellom vann og sedimentets porevann. I undersøkelser fra det kanadiske grunnfjellsområdet ble det observert svært lave konsentrasjoner av sporelementer i sedimentenes porevann (Jackson et al. 1980, Young og Harvey 1992). Forfatterene forklarer dette med at høge andeler av organiske kompleksdannere i sedimentet effektivt reduserer mobiliteten av sporelementene selv i et reduktivt miljø. På bakgrunn av dette synes en diffusjon av sporelementer fra sediment til vann å være lite sannsynlig.

I sure innsjøer derimot er de løste konsentrasjonene av mobile elementer som Cd og Zn mye høyere i hypolimnion enn i porevannet (Tessier et al. 1989). Dette kan føre til en stadig diffusjon ned i sedimentet med etterfølgende felling som metallsulfider (se referanser i Hamilton-Taylor og Davison 1995). I slike tilfeller dannes et konsentrasjonsmaksimum i sedimentet i overgangen mellom oksidativt og reduktivt miljø som altså ikke gjenspeiler betydningen av de atmosfæriske kildene (Carignan og Tessier 1985). Dette betinger imidlertid at fritt sulfid er tilstede i porevannet slik som tilfellet ofte er i estuarier eller sulfatrike innsjøer. I sedimenter fra innsjøer med lave sulfatverdier, slik som ofte er vanlig på grunnfjellsområdene i Kanada og Skandinavia, er imidlertid den løste sulfid konsentrasjonen oftest svært lav eller upåviselig (Jackson et al. 1980). Dette kan skyldes at ved lav sulfidproduksjon i humusrike sedimenter kan konsentrasjonen av sulfid være kontrollert av likevekten med utfelt FeS. Det er imidlertid også vist ved forsøk med radioaktive isotoper at endeproduktet ved sulfatreduksjon kan være organiske S-forbindelser og at disse med tiden vil dominere i sedimentet (Rudd et al. 1986). Sedimenter i den foreliggende undersøkelsen hadde imidlertid generelt ingen lukt av H₂S eller var utpreget svarte som følge av FeS-fellinger (det skal lite FeS til for at sedimentfargen blir svart). Den multivariate analysen av sedimentdatene viste at S var nært assosiert til organisk materiale både i referanse- og overflate-sedimentene, samt at S var svært dårlig korrelert til Fe. Konsentrasjonen av S var også nær den samme i overflate og referansesedimentet (0,3%) – slik tilfelle også var for LOI. Det er derfor naturlig å anta at i de undersøkte sedimenter var S i hovedsak tilstede som organiske S-forbindelser og ikke som metallsulfider. Dette er i overensstemmelse med andre undersøkelser som viser at S i slike typer sedimenter (skogsjøer) domineres av organiske S-forbindelser (Nriagu og Soon 1985, Rudd et al. 1986, Landers og Mitchell 1988)

Det kan foregå en redoks-drevet transport av Fe og Mn over grensesjiktet mellom sediment og vann hvis sedimenteoverflaten i deler av året blir anoksisk. Mange metaller (Cd, Zn, Pb, Co, Cu, Ni etc) undergår ikke selv redoks reaksjoner, men kan indirekte berøres ved at de er assosiert til Fe/Mn oksider som går i løsning i anaerobe miljø. Tidligere ble det antatt (oftest basert på resultater fra eksperimentelle forsøk), at disse sporelementene diffunderer sammen med Fe og Mn opp i sediment og eventuelt ut i hypolimnion hvis sedimentoverflaten ble anoksisk. (se referanser i Förstner og Wittmann 1979). I den seinere tid har undersøkelser av porevannet *in situ* vist at dette ikke skjer i nevneverdig utstrekning i skogsjøer på grunn av raske kompleksdannelser (bl.a til humussyrer) i

sedimentet når oksidene reduseres (Young og Harvey 1992, referanser i Jackson 1997). Det er også vist at under anoksiske forhold på sedimentoverflaten diffunderer Fe ut av sedimentet mens sporelementene effektivt bindes til andre komplekser og er tilnærmet ubevegelige i sedimentet (Shine et al. 1995).

Den multivariate statistiske analysen at særlig Co var nært assosiert til Mn-oksider i overflatesedimentet. Det kan derfor ikke utelukkes at Mn-syklus kan påvirke Co-konsentrasjonene i dette sjiktet. Santschi (1988) fant imidlertid at Co ikke ble løst ut sammen med Mn ved forsurening eller redusert redokspotensiale. Dette viser igjen at når sporelementer først er tilført sedimentet er det kompleksdannere nok til å holde de bundet – selv ved forsurening og anaerobe forhold. De andre elementene var i hovedsak assosiert til organisk materiale eller bundet i sedimentets mineralfraksjon og er neppe påvirket av redoks-reaksjoner. På bakgrunn av dette er det rimelig å anta at for elementer som kun er indirekte påvirket av redoks-reaksjoner, vil konsentrasjonsendringer i sedimentet kunne relateres til historiske endringer i belastninger. Konsentrasjonene av mobile elementene som Cd og Zn kan imidlertid synke i sedimentet ved forsurening da en lavere andel av totalkonsentrasjonen bindes til sedimenterende partikler i surt miljø (Schindler et al. 1980).

Enkelte sporelementer som As, Cr og Se er imidlertid også direkte involvert i redoks-reaksjoner. For As innebærer dette at elementet reduseres til den nøytrale tilstandsformen As(OH)_3 som kan diffundere ut i hypolimnion hvor det igjen kan oksideres og felles sammen med Fe/Mn-oksider. (Freeman et al. 1986). Således vil det kunne skje en anrikning ved sedimentoverflaten av As som ikke nødvendigvis skyldes endringer i belastningen. De statistiske analysene viser imidlertid at As i overflatesedimentet i hovedsak var assosiert til organisk materiale og i mindre grad til Fe. Det er derfor mest sannsynlig at av redoks-prosessene kan ha betydningen for konsentrasjonsprofilen av As i enkelte tilfeller. I sedimentets reduktive miljø forekommer Cr oftest på formen Cr(OH)^{2+} som har stor evne til binde seg til partikler (Rai et al. 1989, Rickard og Bourg 1991). Det er derfor mest sannsynlig at Cr vil kompleksdannes raskt i anaerobt miljø, slik som nevnt for de indirekte redoks-avhengige elementene. De dominerende Se-forbindelsene i oksidative sedimenter fra humuspåvirkede innsjøer er ofte organiske selenider (Masscheleyn et al. 1991). Ved anoksiske forhold og tilgang på sulfid kan det også dannes svært tungt løselige metallselenider (Bjørneberg et al. 1988.), men også elementært Se kan være en vanlig forbindelse (Masscheleyn et al. 1991, Tokunaga et al. 1998). Det er derfor sannsynlig at redoks-reaksjoner i sedimentet ikke vil ha avgjørende betydning for Se konsentrasjonene etter at sedimentasjon har funnet sted.

Den multivariate analysen viste at elementer som Hg, Pb, Sb, Bi og Se hadde stor affinitet til organisk materiale i overflatesedimentet. Det er kjent at Hg-konsentrasjoner i porevann er lave i forhold til totalkonsentrasjonene (Gobeil og Cossa 1993, Louchouart et al. 1993), og at dette antagelig skyldes at Hg er meget sterkt bundet til thiol-S og disulfid/disulfan-S i organisk materiale (Xia et al. 1999). Det er også observert en nær sammenheng mellom Hg og Se i sedimentet. Studier med radioaktive isotoper har vist at selenider har en sterk affinitet til Hg (Jackson et al. 1980). Nye analyseteknikker har vist at Hg ikke bare bindes sterkt til organiske S-forbindelser, men også til organiske selenider bl. på grunn av en tilnærmet lik molekylær konfigurasjon og nær beslektede egenskaper (Xia et al. 1999). Det er også vist at bakteriell produksjon av metyl-Hg ble effektivt redusert ved tilsetning av Se til sedimenter (Bonzongo et al. 1996). Det er mulig at denne svært sterke bindingen mellom Hg og organiske selenider er en av årsakene til dette. Pb, Sb og Bi har også en sterk binding til uløste humussyrer i sedimentene (Lucott et al. 1995, Pilarski et al. 1995, Jackson et al. 1997). For denne gruppen elementer er det svært mange undersøkelser som har vist at konsentrasjonsprofiler i sedimenter gjenspeiler historiske endringer i belastninger (Eisenreich et al. 1986, Norton og Kahl 1992, og referanser i Jackson 1997).

Bioturbasjon kan ha stor betydning for omblanding av sedimentsjikt, spesielt i marine farvann og grunne innsjøer med høy produktivitet (som leirslettesjøer). I skogstjern er derimot betydningen av bioturbasjon liten i sedimenter fra dypereliggende deler, noe som vesentlig skyldes at bestandene av

bunndyr er relativt beskjedne og består av små individer, slik som fjærmygglarver, fåbørstemark og ertemuslinger (Brundin 1949). Resultatene fra en rekke dateringer av sedimenter understøtter denne konklusjonen (se referenser i Jackson 1997)

Som en oppsummering av dette underkapittelet kan det konkluderes med at konsentrasjonsendringene i sedimentene fra denne undersøkelsen generelt skyldes endringer i atmosfæriske avsetninger av de nevnte metallene. Det må imidlertid tas hensyn til at forurning reduserer sedimentasjonen av mobile elementer, og at As-konsentrasjonene i overflatesedimentet kan være noe forhøyet på grunn av redoks-reaksjoner.

9.4 Betydningen av atmosfæriske avsetninger for konsentrasjoner av metaller i sedimentene

Denne undersøkelsen har vist at sedimentene i store deler av Sør-Norge er markert forurenset av Pb, Hg, Cd, Bi, As, Se og Cd, og at disse elementene i hovedsakelig var assosiert til sedimentets organiske fraksjon (LOI) i overflatesedimentet. Dette innebærer at innsjøsedimentenes evne til å reflektere endringer i atmosfæriske metallavsetninger vil avhenge av sedimentets karakter, og spesielt innholdet av organisk materiale (LOI). Andelen LOI varierte betydelig (5-75%) som følge av innsjøspesifikke egenskaper og humusproduksjon i nedbørfeltene. Dersom metall-konsentrasjoner i sedimenter skal benyttes som indikasjoner på regionale trekk i atmosfæriske avsetning er det viktig å vektlegge de generelle trender og ikke feste seg for mye ved resultatene fra enkelte innsjøer.

Den multivariate analysen viste at Pb, Bi og As var assosiert til sedimentets uorganiske fraksjon i de pre-industrielle sedimentene, men til den organiske fraksjonen i overflatesedimentene. Dette er i overensstemmelse med undersøkelser som har vist at utenfor de største kildeområdene er organiske partikler den dominerende komponenten i aerosolene, og at metallforurensningene er assosiert til organiske aerosoler allerede før de avsettes i overflatesedimentene (Talbot et al. 1988, Artaxo et al. 1988). I foreliggende undersøkelse var innholdet av organisk materiale nær det samme i overflatesjiktet som i de flere hundre år gamle referansesedimentene. Dette viser at nedbrytningen av organisk materiale i sedimenter fra skogsjøer er en meget sein prosess. Dette konkluderer da også Mayers og Ishiwatari (1995) med etter en litteraturgjennomgang. Følgelig skyldes ikke ovennevnte endring i assosiasjon til organisk materiale endringer i sedimentets generelle struktur. Der er derimot en klar indikasjon på endringer i betydning av kilder fra geokjemisk dominerte til antropogent. En annen undersøkelse viser også at korrelasjonene en del langtransporterte elementer har til organisk karbon i overflatesedimentet øker med kontamineringsfaktoren (den relative konsentrasjonsøkningen fra pre-industrielle sedimenter til overflatesedimenter) (Rognerud et al. 1997). På bakgrunn av dette, og de ubetydelige diagenetiske prosesser (migrasjon og tilstandsendringer) Pb og Bi er utsatt for i sedimentet, er det rimelig å anta at konsentrasjonsøkningene i sedimentene gjenspeiler betydningen av antropogene atmosfæriske kilder. For As, som tidligere nevnt, kan redoks-prosesser ha bidratt til en noe høyere konsentrasjon i overflatelaget utover det som er forårsaket av de atmosfæriske forurensningene.

Hg og Se var assosiert til LOI også i pre-industrielle sedimenter. Dette skyldes en kombinasjon av lave geokjemiske konsentrasjoner, samt at atmosfæriske avsetninger inneholder en høy naturlig andel dannet ved emmitering av flyktige forbindelser (gassfase) fra havet (Se), fra landområder og fra vulkansk aktivitet (Mosher og Duce 1987, Slemr og Langer 1992). Ved en gass-partikkel binding i organiske aerosoler har disse metallene blitt avsatt over landområdene og de finnes derfor også assosiert til organiske forbindelser i pre-industrielle sedimenter. Denne antagelsen støttes også av undersøkelser som viser at i Skandinavia er Se i humusjiktet assosiert til organisk materiale og at atmosfæriske avsetninger er en viktigere kilde for Se konsentrasjoner i dette sjiktet enn

berggrunnsforvitring (Gustavsson og Johansson 1992). På bakgrunn av dette er det rimelig å anta at Hg og Se i pre-industrielle sedimenter beskriver naturlige bakgrunnskonsentrasjoner, men at disse ikke uten videre beskriver geokjemiske konsentrasjoner. Dette, i tillegg til lav mobilitet i sedimentet viser at konsentrasjonsøkningen fra pre-industrielle sedimenter og opp til nylig avsatte i hovedsak skyldes økninger i antropogene atmosfæriske avsetninger.

Blant de undersøkte metallene hadde Sb de laveste sedimentkonsentrasjonene. Den relative økningen i konsentrasjonene fra pre-industrielle sedimenter og til nylige avsatte sedimenter var imidlertid på størrelse med de som ble målt for Pb. Sb var sterkt assosiert til LOI i både overflate- og referansesedimentet. Den kraftige konsentrasjonsøkningen viser betydningen av avsatte Sb-forurensninger i organiske aerosoler dannet over de største kildeområdene i Europa. De atmosfæriske avsetninger fra naturlige kilder kan ha gitt et betydelig bidrag til sedimentkonsentrasjonene i referansesedimentet, da det geokjemisk dannede bidraget generelt er lavt. Blant de naturlige kildene til atmosfæren er vulkaner, sjøsprøyt, samt flyktige forbindelser dannet av biologiske prosesser på land og i havet. Det er rimelig å anta at disse forbindelsene er assosiert til organiske aerosoler (Nriagu 1989).

Assosiasjonen til LOI var imidlertid svak for Mo, V og Zn. For disse metallene var det kun ubetydelige endringer i konsentrasjoner pre-industrielle sedimenter til de nylige avsatte. Generelt sett var Ni, Cu, Co, Mo, V og Zn assosiert til sedimentets uorganiske fraksjon. Alle disse elementene har imidlertid et lite antropogent langtransportert innslag i avsetningene. Dette er særlig framtrædende på den mest belastede Sørlandskysten, men også rundt definerte punktkilder i Øst-Finnmark (Berg og Steinnes 1995). Selv om konsentrasjonene var noe høyere i de nylig avsatte sedimentene i disse områdene var de naturlig høge og dominert av de geokjemiske kildene.

9.5 Oppsummerende konklusjoner om utvalgte elementer

I tabell 3 og teksten nedenunder er det gitt en summerisk gjennomgang av og kommentarer til de forurensningsmessig sett viktigste sporelementene.

Tabell 3. Oppsummerende konklusjoner om utvalgte elementer. Betydningen av det atmosfæriske bidraget er vurdert ut fra det regionale mønsteret i sedimentdata. Betydningen av naturlige kilder er vurdert ut fra regionale mønster og assosiasjon til referansesedimentenes hovedbestandeler.

Element	Atm. forurensnings kilder	Naturlige kilder	Assosiasjon til sedimentets hovedbestandeler		Forurensede områder
			overflate-sed.	referanse-sed.	
Pb	langtransport, noe lokalt	geokjemisk	organisk	uorganisk (svakt)	Sør-Norge, kyststrøk i Nordland, Sør-Varanger
Hg Sb	langtransport	atm. avsetninger, geokjemisk	organisk	organisk	Sør-Norge, gradvis avttak nordover
Bi	langtransport	geokjemisk	organisk	uorganisk	Sør-Norge
As	langtransport	geokjemisk	organisk	Fe/Mn- oksider	Sør- og Vestlandet
V	langtransport	geokjemisk	uorganisk	uorganisk	kystnære deler av Sør-Norge, liten forurensningsgrad
Cd	langtransport, noe lokalt	geokjemisk	organisk og Fe-oksider	organisk (svakt)	Sør- og Øst-Norge
Zn	langtransport, noe lokalt	geokjemisk	Fe/Mn- oksider	Fe/Mn- oksider	Sør- og Øst-Norge, Karmøy, Arendal
Cu Ni	lokalt	geokjemisk	uorganisk	uorganisk	Sør-Varanger, Arendal
Cr	langtransport	geokjemisk	uorganisk	uorganisk	Sørlandet, liten forurensningsgrad
Mo	langtransport	geokjemisk	Fe/Mn- oksider	organisk	liten forurensningsgrad
Co	lokalt	geokjemisk	Mn-oksider	Mn-oksider	Sør-Varanger
Se I	langtransport, litt lokalt	atm. avsetninger, geokjemisk	organisk	organisk	Sør- og Vestlandet, Sør-Varanger (for I)
Br	lokalt, litt langtransport	atm. avsetninger, geokjemisk	organisk	organisk	Sør-Varanger

Bly

Konsentrasjonsøkningen fra pre-industrielle sedimenter og til nylig avsatte var størst for Pb. Dette skyldes at Pb har de største utslippene til luft i hovedsak på grunn av Pb tilsetning i bensin (Pacyna 1995). Pb i eksos er assosiert til små partikler med lang oppholdstid i atmosfæren som følgelig lett kan spres til fjerntliggende områder (Alcamo et al. 1992). Derfor finner man klare påslag i Pb-konsentrasjonene i sedimenter fra innsjøer over hele landet. Påslaget var betydelig i Sør-Norge (200-600 µg/g), men det avtok gradvis nordover til moderate verdier (10-30 µg/g) i Finnmark (se også Skotvold et al. 1997) Det er imidlertid ikke registrert signifikante forurensninger av Pb i innsjøsedimenter fra de arktiske områdene Svalbard, Bjørnøya og langs kysten av Sibir (Rognerud et al. 1998). Dette er i overensstemmelse med undersøkelser som viser at i arktiske områder er lokale kilder som sjøsprøyt, flyktige forbindelser av biogen opprinnelse og/eller jordpartikler i mange tilfeller hovedkilden til innholdet av sporelementer metallinnholdet i luftbårne partikler, og det er svært vanskelig å identifisere bidraget fra fjerntliggende antropogene kilder (Barrie et al. 1992). Dette

regionale mønsteret viser at antropogene atmosfæriske Pb-avsetninger har forurenset innsjøene betydelig i et ca. 150 km bredt område innover i landet fra Svenskekysten og opp til Stadlandet. Dette mønsteret overenstemmer med at vegtrafikk som er hovedkilden er relativt jevnt spredt over hele Europa (Pacyna 1995). I tillegg til dette kan det spores effekter av lokale utslipp rundt russiske smelteverk i grenseområdene i Sør-Varanger.

I de mest belastede områdene i Sør-Norge var det generelt et klart avtak i konsentrasjonene i de nylig avsatte sedimentene (ca 1990-1996) i forhold til de som er avsatt i perioden 1985-1990. Dette stemmer godt overens med den generelle utslippsreduksjonen som har funnet sted siden slutten av 1970-årene (Pacyna 1995) og de reduksjoner som er målt i landmoser i samme periode (Steinnes et al. 1997). I Midt-Norge og Nord-Norge ble det ikke registrert noe generelt avtak som i Sør-Norge, antagelig på grunn av stor avstand fra de viktigste kildeområdene i Europa. Den raske responsen i sedimentene på reduksjonene i atmosfæriske avsetninger skyldes kort oppholdstid i vannet (Borg 1995), og at antropogent atmosfærisk Pb i hovedsak tilføres via avsetninger på innsjøoverflata. Tilførslene via det terrestre nedbørfeltet anses som mindre betydningsfulle da bly bindes sterkt til humussjiktet i i dette (Dillon og Evans 1982, Borg og Johansson 1989).

Konsentrasjonene av Pb i pre-industrielle sedimenter fra de sydligste mest belastede delene av landet var høyere enn i de øvrige delene. Det samme mønsteret ble også observert ved den første undersøkelsen, men da var referansesedimentene yngre (ca. 200–300 år) og konsentrasjonene høyere. Dette kan indikere at Pb har en meget lang forurenshistorie. Det er vist at Pb-utvinning helt fra Romertiden og den tyske bergverksindustri på 1700-tallet til dagens virksomhet har førte til konsentrasjonsøkninger i syd- og midt-svenske innsjøsedimenter (Renberg et al. 1994). Det er derfor rimelig å anta at også de mest utsatte delen av Norge kan ha mottatt atmosfæriske Pb-forurensninger over et meget langt tidsrom. Følgelig er ikke Pb verdiene i de undersøkte pre-industrielle sedimenter i den sydligste delen av landet representative for geokjemiske bakgrunnsverdier.

Kvikksølv

Økningene i konsentrasjonene av Hg fra pre-industrielle sedimenter til de nylige avsatte var mindre enn for Pb. Påslaget var betydelig i Sør-Norge (0,50-0,90 µg/g), men det avtok gradvis nordover til moderate verdier i Finnmark (0,05-0,15 µg/g). Det er også registrert klare påslag av Hg i innsjøsedimenter fra de arktiske områdene Svalbard, Bjørnøya og langs kysten av Sibir (Rognerud et al. 1998). Et tilsvarende omfattende spredningsmønster av antropogene atmosfæriske Hg-utslipp er også registrert i Nord-Amerika (Jackson 1997). Årsaken er at Hg i atmosfæren opptrer nesten utelukkende som gass – med en estimert oppholdstid i atmosfæren på nærmere ett år (Slemr og Langer 1991). Det regionale mønsteret for konsentrasjonsøkninger i sedimentene var svært likt det som ble funnet for Pb, men det relative avtaket i konsentrasjonene nordover var større som følge av at Pb har en kortere oppholdstid i atmosfæren. Dette er rimelig å anta at det sammenfallede mønsteret skyldes at hovedkildene for begge elementene var relativt jevnt fordelt over Europa (Pacyna 1996).

Konsentrasjonene av Hg i pre-industrielle sedimenter var høyere i områder hvor påslagene var størst og sedimentene inneholdt høyest andel organisk materiale. Konsentrasjonene i nylig avsatte sedimenter var ubetydelig forskjellig fra de som ble avsatt i slutten av 1980 årene. Dette er i overenstemmelse med tidsutviklingen målt i landmoser for samme periode (Steinnes et al. 1997), men stemmer ikke med den nedgangen i atmosfæriske Hg-konsentrasjoner i luft som er registrert på den svenske vestkysten i perioden 1987-1992 (Iverfeldt et al. 1995). Nedbørfeltene står imidlertid for en større andel av årlige Hg-tilførsler til innsjøene enn de direkte avsetningene på innsjøoverflatene (Borg og Johansson 1987). Etter mange årtier med betydelige antropogene Hg-avsetninger i nedbørfeltene er det rimelig å anta at det vil være en forsinket respons i sediment og vann på eventuelle reduksjoner i atmosfæriske avsetninger.

Antimon og vismut

Den relative økningen i konsentrasjonene av Sb og Bi fra pre-industrielle sedimenter til de nylige avsatte var betydelige – og svært lik (median-verdi omkring 6). Disse elementene er nær beslektet (gr. V-elementer i det periodiske system), og de regionale konsentrasjonsmønstrene for nylig avsatte sedimenter var svært likt det som ble funnet for Hg og Pb. Det er derfor rimelig å anta at kildeområdene i Europa var nær de samme og spredningsmønstret i atmosfæren har vært relativt likt. Dette er i overensstemmelse med kartlegging av kilder og de indikasjoner en får gjennom analyser av industriutslipp til luft og forbrenning av fossile brensel (Pacyna et al.1995). Selv om de relative konsentrasjonsøkningene for Sb og Bi var på nivå med de som ble funnet for Pb, så er de geokjemiske konsentrasjonene i de pre-industrielle sedimentene langt lavere for disse enn for Pb. Det er de lave naturgitte konsentrasjonene som gjør det mulig at lave atmosfæriske avsetninger av både Hg, Sb og Bi gir signifikante konsentrasjonsendringer i sedimentene. Basert på medianverdiene var økningen fra pre-industrielle sedimenter til nylig avsatte henholdsvis 0.16, 0,24 og 0.61 µg/g.

Vanadium

Konsentrasjonene av V varierte relativt mye i de pre-industrielle sedimentene, hovedsakelig fordi geokjemien er dominerende kilde. Bergartenens innhold av V er svært variabel. De høyeste verdiene finnes i mafiske og finkorna sedimentære bergarter, mens de laveste verdiene finnes i områder med kalk- og sandstein (Kabata-Pendias og Pendias 1984). Det var mindre økninger i konsentrasjonene i nylig avsatte sedimenter i forhold til de pre-industrielle i kystområdene fra Jæren og østover til grensa til Sverige, samt i de østligste områdene opp mot Trysil. Forbrenning av kull og råolje inneholdende vanadium-porfyriner er i utgangspunktet hovedkilden (Pacyna 1996). Ved raffinering av råolje forblir V i residual-oljen på grunn av lav flyktighet (Mamane og Pirrone 1998). Denne V-anrikede residualoljen benyttes i E-verk (som sjelden har renseverk) og V oksyderes ved forbrenningen og spres assosiert til flygeaske som transporteres over lengre avstander i atmosfæren (Pacyna 1996). I 1995 var de øst-europeiske utslippene til atmosfæren over 10 ganger større enn de vest-europeiske (Nriagu og Pirrone 1998). Det østlige avsetningsmønstret som påslagene i sedimentene indikerer stemmer derfor godt overens med denne geografiske fordelingen av kildeområdene.

Arsen, kadmiium og sink

Pyrrmetallurgiske prosesser i “nonferrous metallindustrien” er hovedkilden til As, Cd og Zn forurensning av atmosfæren (Axenfeldt et al. 1992). Lokale forurensninger av Zn ble påvist i sedimenter fra Arendal- og Karmøy-området. Det var også klare konsentrasjonsøkninger fra pre-industrielle sedimenter til nylige avsatte i store områder av Sør-Norge for alle tre metallene. Mønstrene var imidlertid noe forskjellige. Generelt var det høyere verdier av Cd og Zn i sørøstlig og østlige regionene nordover til Trøndelag, mens verdiene for As var høyere i sør og vestlig deler opp mot Sognefjorden. Mønstret for Zn og Cd er i overensstemmelse med registreringer som viser at det er de samme teknologiske prosessene (hovedsakelig kullbrenning) som fører til utslippene av disse metallene, og at Øst Europa har dominert over de Sentral- og Vest-Europeiske kildene fra 1970-årene og fram til i dag (Olendrzynski et al.1996). Zn og Cd er imidlertid mobile elementer der en lavere andel er bundet til løste organiske syrer og partikler i surt miljø (Bergkvist et al. 1989). Innsjøene på Sør-Vestlandet var generelt surere og det er rimelig å anta dette kan ha ført til en mindre grad av sedimentasjon av de atmosfæriske Zn og Cd avsetningene. Det var ubetydelige forskjeller i Cd-konsentrasjonene i nylige avsatte sedimenter i forhold til de som ble avsatt på slutten av 1980-tallet. I fra 1980-årene og fram til i dag har det vært en svak nedgang i de europeisk utslippene (Olendrzynski et al.1996). Konsentrasjoner i landmoser indikerer også en nedgang i atmosfæriske avsetninger over Sør-Norge (Steinnes et al. 1997). Det er mulig at nedgang i de atmosfæriske avsetningene ikke registreres i sedimentene fordi innsjøene generelt har blitt mindre sure og at dette kan ha ført til en mer effektiv sedimentasjon av disse elementene. Det er også vist at lang tids innvirkning av sur nedbør kan føre til en forsurening av stadig dypere lag i marken med følgende mobilisering av Cd og Zn i nedbørfeltets løsavsetninger (Bergback og Johansson 1996).

As-forbindelser opptrer ofte i form av anionet arsenat. Dette er lite løselige i svakt sure oksidative sedimenter, men betydelig mer løselig i basisk og reduktivt miljø (Hamilton-Taylor og Davison 1995). Zn og Cd derimot er mer løselig i et surt miljø. Dette kan være en medvirkende årsak til at konsentrasjonsmønsteret for As i nylig avsatte sedimenter er ulikt Cd og Zn. Den multivariate analysen viste at As var nært assosiert til de redoks-sensitive elementene Fe og Mn i referansesedimentene og til Fe og LOI i overflatesedimentet. Fe-oksider er ofte nevnt som viktig for As-syklusen i innsjøer. Løsningen av Fe-oksider i et reduktivt miljø er viktig for transporten av As mot sedimentoverflaten (Hamilton-Taylor og Davison 1995). Den svake økningen i As-konsentrasjoner i de nylig avsatte sedimentene i forhold til de noe eldre har antagelig ikke sin årsak i økninger i atmosfæriske avsetninger, men skyldes redoks-reaksjonenes innvirkning på Fe-oksidene.

Kobber, nikkel, krom, kobolt og molybden

Det var generelt ubetydelige forskjeller i konsentrasjonene av Cu, Ni, Cr, Co og Mo mellom pre-industrielle sedimenter og nylige avsatte, med unntak av de aller sydligste kystområdene i landet. Dette skyldes at de antropogene atmosfæriske avsetningene generelt er for lave i forhold til de geokjemiske bidragene. Innsjøene på Jarfjordfjellet i Øst-Finnmark hadde betydelig høyere konsentrasjoner av Co, Cu og Ni i de nylig avsatte sedimentene enn i de pre-industrielle på grunn av smelteverksindustrien på Russisk side. Lokale forurensninger ble også funnet i området omkring Arendal. En kombinasjon av atmosfærisk langtransport og lokale kilder var antagelig årsaken til konsentrasjonsøkningene for Cu, Ni og Cr i det aller sydligste deler av landet. Generelt var konsentrasjonene av Cu, Ni og Cr lavere i områder med prekambriske bergarter, sandsteiner og kvartsitter enn i områder med mafiske bergarter og finkorna sedimentære bergarter. Mønsteret for Mo var atypisk fra de andre, med høyere verdier i Telemark, Rogaland og Agderfylkene der det bl.a. finnes kjente Mo forekomster (Neumann 1985).

Selen, jod og brom

Se, I og Br var en gruppe elementer som hadde et felles variasjonsmønster i de pre-industrielle sedimentene. De høyeste konsentrasjonene ble observert i kystområdene på Vestlandet og langs Nordlandskysten. Her er nedbørsmengdene er høye og pålandsvind er fremherskende vindretning. Lokale forurensninger av Br og I i sedimentene ble også funnet i Kirkenes-området, og en mulig kilde til disse kan være tidligere bruk av sjøvann i virksomheten til smelteverkindustrien. Disse elementene hadde også en sterk assosiasjon til sedimentets organiske fraksjon, som også er høyere langs kysten enn i høgereliggende innlandsstrøk. Det er rimelig å anta at dette mønsteret fremkommer ved at Se, I og Br er naturlig anriktet i aerosoler i atmosfæren over havområdene og at de største avsetninger skjer med de første regnskyllene nær kysten slik som beskrevet av Fuge og Johnson (1986), Mosher og Duce (1987) og Haygarth (1994). Anrikningen i atmosfæren over havområdene skyldes dannelsen av flyktige organiske forbindelser i havet, som eksempelvis dimetylselenid og metylbromid (Kabata Pendias og Pendias 1984, Mosher og Duce 1987). Disse prosessene er positivt korrelert til temperatur, og dette kan være med på å forklare det generelle avtaket i konsentrasjoner fra syd til nord i de pre-industrielle sedimenter (Frankenberger og Karlson 1994). Konsentrasjonene i nylig avsatte sedimenter var også noe høyere enn i de pre-industrielle for Se og Br i Agderfylkene og Rogaland, mens de var klart høyere for I også på Vestlandet. Forbrenning av fossile brensel som kull og olje fører til utslipp av Se og I, og bileksos er en kilde til utslipp av Br (Fuge og Johnson 1986, Pacyna 1995). Det er derfor rimelig at konsentrasjonsmønsteret for Se, I og Br i nylige avsatte sedimenter er relativt likt det som ble funnet for andre elementer (Hg, Pb og Sb) som har fossilt brensel og bileksos som hovedkilder for utslipp til atmosfæren. Tiltross for de antropogene kildene, så viser konsentrasjonsmønsteret i de preindustrielle sedimentene at atmosfæriske avsetninger av marin opprinnelse og andelen organisk materiale er de viktigste forklaringsvariablene for de observerte regionale mønstrene – slik det også er observert i toppsjiktet av jord (Gustafsson og Johansson 1992, Fuge og Johnson 1986, Kabata-Pendias og Pendias 1984)

10. Referanser

- Alcamo, J., Bartnicki, J., og Olendrzynski, K. 1992. Computing heavy metals in Europe's atmosphere. Model development and testing. *Atmos. Environ.* 26A: 3355 – 3369.
- Alloway, B. J. and Ayres, D. C. 1993. *Chemical principles of environmental pollution*. Blackie Academic & professional, London, 291p.
- Artaxo, P., Storms, H., Bruynseels, F., and Grieken, R.J. 1988. Composition and sources of aerosols from the Amazon basin. *J. Geophys. Res.* 93. 1605 – 1615.
- Axenfeldt, F., Munch, J., Pacyna, J. M., Duiser, J. A. and Veldt, C. 1992. Test-Emissionsdatabasis der spurelementen As, Cd, Hg, Pb, Zn und der speziellen Organischen Verbindungen HCH, HCB, PCB, und PAK für modellrechnungen in Europa. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit, Luftreinhaltung, Forschungsbericht 10402588, Dornier GmbH Report, Friedrichshafen, Germany.
- Barrie, L. Macdonald, R., Bidleman, Diamond, M. Gregor, D. Smekin, R., Strachan, W., Alae, M. Backus, S., Bowers, M., Gobeil, C., Halsall, C., Hoff, J., Li, A., Lochkart, L., Mackay, D., Muir, D., Pudykiewicz, J., Reimer, K., Smith, J., Stern, G., Schroeder, W., Wagemann, R., Wania, F., and Yunker, M. 1997. Chapter 2. Sources, Occurrence and Pathways. In: Jensen, J., Adare, K. and Shearer, R. (Eds), *Canadian Arctic Contaminants Assessment Report*, Indian and Northern Affairs Canada, Ottawa 1997.
- Benes, P., and Steinnes, E. 1995. Trace chemistry processes. pp 21-41 in: *Trace elements in natural waters*. B. Salbu and E. Steinnes (eds). CRC Press, London.
- Berg, T., and Steinnes E. 1995. Use of mosses (*Hylocomium splendens*) for estimating trace element deposition. Pp 228-231 in R.-D. Wilken, U. Förstner and A. Knöchel (eds). CEP Consultants, Edinburgh.
- Berg, T. and Steinnes E. 1997. Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environ. Pollut.* 98, (1): 61 - 71.
- Berg, T. and Steinnes E. 1997. Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Sci.tot. Environ.* 208:197-206.
- Berg, T., Røyset, O., and Steinnes, E. 1995. Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: Estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment* 29 (3): 353-360.
- Berg, T., Røyset, O., Steinnes, E., og Vadset, M. 1995. Atmospheric trace element deposition: Principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environ. Pollut.* 88: 67-77
- Bergback, B., og Johansson, K. 1996. *Metaller i stad och land*. Naturvårdsverket, Stockholm. Rapport 4677. 65s.
- Bergkvist, B., Folkesson, L., and Berggren, D. 1989. Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, and Ni in temperate forest ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* 47: 217-286.
- Bjørneberg, A., Håkanson, L., and Lundbergh, K. 1988. A theory of mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural waters. *Environ. Pollut.* 49:53-61.
- Blomqvist, S. 1991. Quantitative sampling of soft-bottom sediments: problems and solutions. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 72: 295-304.
- Bonzongo, J.-C., Heim, K.J. Chen, Y., Lyons, W.B. Warwick, J. J., Miller, G.C. and Lecher, P. J. 1996. Mercury pathways in the Carson River-Lahontan reservoir system, Nevada, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 677-683.
- Borg, H. 1995. Trace elements in lakes, p.177-201. In Salbu B. and E. Steinnes (Ed.). *Trace elements in natural waters*. CRC Press, Inc.
- Borg, H. and K. Johansson. 1989. Metal fluxes to Swedish forest lakes. *Water Air Soil Pollut.* 47: 427-441.

- Brundin, L. 1949. Chironomiden und andere Bodentiere der südschwedischen Urbirgsseen. Inst of Freshwater Res Drottningholm Report no. 30.
- Bølviken, B., Kullerud, G., and Loucks, R. R. 1990. Geochemical and metallogenic provinces: a discussion initiated by results from geochemical mapping across northern Fennoscandia. *J. Geochem. Explor.* 39: 49-90.
- Carignan, R., and Tessier, A. 1985. Zinc depositions in acid lakes: the role of diffusion. *Science* 228: 1524-1526.
- Davenport, P.H., Christopher, T.K., Vardy, S., and Nolan, L. W. 1993. Geochemical mapping in Newfoundland and Labrador: its role in establishing geochemical baseline for measurement of environmental change. *J. Geochem. Explor.* 49: 177-200.
- Dillon, P.J. and R.D. Evans. 1982. Whole lake lead burdens in sediments of lakes in Southern Ontario, Canada. *Hydrobiologia* 91: 121-130.
- Eisenreich, S. J., N.A. Metzger, N.R. Urban and J.A. Robbin. 1986. Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline. *Environ. Sci. Tech.* 20: 171-174.
- Engstrom, D. R., and Swain, E.B. 1997. Recent declines in atmospheric mercury in the upper midwest. *Environ. Sci. technol.* 31: 960-967.
- Fjeld, E., Rognerud, S., and Steinnes, E. 1994. Influence of environmental factors on heavy metal concentration in lake sediments in southern Norway indicated by path analysis. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 51: 1708 - 1720.
- Frankenberger, Jr. W.T. and U. Karlson. 1994. Microbial volatilization of selenium from soil and sediments. p. 369-387. In: W.T. Frankenberger, Jr. and S. Benson (ed.). *Selenium in the environment*. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Freeman, M.C., Aggett, J., and O'Brian G. 1986. Microbial transformations of arsenic in Lake Ohakuri, New Zealand. *Water Res.* 20: 283-284.
- Förstner, U. and G.T.W. Wittmann. 1979. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Verlag, Berlin. 486 p.
- Fuge, R. og C. C. Johnson 1986. The geochemistry of iodine – a review. *Environmental geochemistry and Health.* 8: 31-52
- Gjelle, S. og Sigmond, E.M.O. 1994. Bergartsklassifikasjon og kartfremstilling. *Skrifter* 113. Norges Geologiske undersøkelse.
- Gobeil, C., and Cossa, D. 1993. Mercury in sediments and sediments pore water in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 1794- 1800.
- Gustafsson, J.P. and L. Johansson. 1992. Selenium retention in the organic matter of Swedish forest soils. *J. Soil Sci.* 43 (3) :461-472.
- Hamilton – Taylor, J., and Davison, W. 1995. Redox-driven cycling of trace elements in lakes. In: Lerman A, Imboden DM, Gat JR (eds). *Physics and chemistry of lakes*. Springer, Berlin Heidelberg NewYork. pp 217 - 263.
- Haygarth, P.M. 1994. Global importance and global cycling of selenium. p. 1-27. In: W.T. Frankenberger, Jr. and S. Benson (Eds.). *Selenium in the environment*. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Hindar, A., Henriksen, A., Tørseth, K., and Semb, A. 1994. Acid water and fish death. *Nature* 372: 327-328.
- Henriksen, A., Lien, L., Traaen, T.S., and Sevaldrud, J.H. 1987. 1000 sjøers undersøkelsen. Statelig program for forurensningsovervåkning. Rapp. 282/87.
- Håkanson, L. 1982. Lake bottom dynamics and morphometry-the dynamic ratio. *Water Resour. Res.* 8: 1444-1450.
- Håkanson, L. 1994. A model to predict gross sedimentation in small glacial lakes. *Hydrobiologia* 284: 19-42.
- Håkanson, L. and M. Jansson. 1983. *Principles of lake sedimentology*. Springer Verlag. 316 pp.
- Iverfeldt, Å., J. Munthe, C. Brosset, and J. Pacyna 1995. Long-term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia. *Water, Air, and Soil Pollut.* 80: 227-233.

- Jackson, T.A., Kipphut, G., Hesslein, R.H., and Schindler, D.W. 1980. Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 387-402.
- Jackson, T.A. 1997. Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions-a critical review and evaluation of the published evidence. *Environ. Rev.* 5: 99-120.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. 1984. Trace elements in soil and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida. 315p.
- Landers, D.H., and Mitchell, M.J. 1988. Incorporation of SO_4^{2-} into sediments of three New York lakes. *Hydrobiologia* 160: 85-95.
- Loring, D.H. 1976. The distribution and partition of zinc, copper and lead in the sediments of the Saguenay fjord. *Can. J. Earth Sci.* 13: 960- 971.
- Louchouart, P., Lucotte, M. Mucci, A., and Picket, P. 1993. Geochemistry of mercury in two hydroelectric reservoirs in Quebec, Canada. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 269-281.
- Lucotte, M., Mucci, A., Hillarire-Marcel, C., Picket, P., and Grodin, A. 1995. Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Quebec (Canada). *Water Air Soil Pollut.*: 80: 467-476.
- Mamane, Y., and Pirrone, N. 1998. Vanadium in the atmosphere. *In* Vanadium in the environment, Part 1. Chemistry and biogeochemistry. Edited by J.O. Nriagu. John Wiley & Sons, : pp 37 – 71.
- Masscheyeln, P. H., Delaune, R.D., and Patrick Jr. W.H. 1991. Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *J. Environ. Qual.* 20: 522-527.
- Meyers, P.A., and Ishiwatari, R. 1995. Organic matter accumulation records in lake sediments. *In*: Lerman A, Imboden DM, Gat JR (eds). Physics and chemistry of lakes. Springer, Berlin Heidelberg New York. pp 280 - 328.
- Monitor 1987. Tungmetaller-forekomst och omsetning i naturen. Statens naturvårdsverk. Stockholm. 187s.
- Mosher, B.W. and R.A. Duce. 1987. A global atmospheric selenium budget. *J. Geophys. Res.*, Vol 92, No. D 11: 13289-13298.
- Mudroch, A., and Azcue, J. M. 1995. Manual of aquatic sediments sampling. Lewis publishers. London, Ann Arbor, 219p.
- Neumann, H. 1985. The minerals of Norway. Norwegian. Geol. Survey. Skr. 68, 278 p.
- Norton, S.A. and J.S. Kahl. 1992. Paleolimnological evidence of metal pollution from atmospheric deposition. *In*: Verry, Elon S. and S.J. Vermette, (Eds); 1991 oct.8. Philadelphia, P.A. Gen. Tech. Rep. NC-150. St. Paul, MN: US Dept. of Agricul., Forest Service, North Central Forest Experiment Station. 171 p.
- Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338:47-49
- Nriagu, J.O., and Soon, Y.K. 1985. Distribution of isotopic composition of sulfur in lake sediments of northern Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49: 823-834.
- Nriagu, J. O. and Pirrone, N. 1998. Emissions of vanadium into the atmosphere. *In* Vanadium in the environment, Part 1. Chemistry and biogeochemistry. Edited by J.O. Nriagu. John Wiley & Sons, : pp 25 – 37.
- Oftedahl, O. 1968. Hvordan landet vårt ble til. En oversikt over Norges geologi. Cappelen forlag.
- Olendrzynski, K., Anderberg, S., Bartnicki, J., Pacyna, J.M., and Stigliani, W. 1996. Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zinc in Europe during the period 1955-1987. *Environ. Rev.* 4: 300-320.
- Ottesen, R.T., Bogen, J., Bølviken, B., and Volden T. 1989. Overbank sediment: a representative sample medium for geochemical mapping. *J. Geochem. Explor.* 31: 257-277.
- Pacyna, J. M. 1989. Technological parameters affecting atmospheric emissions of trace elements from major anthropogenic sources; p 15-32, in Control and fate of atmospheric trace metals, J.M. Pacyna and B.Ottar (eds). Kuwer Academic Publishers, Dordrecht.

- Pacyna, J.M. 1993. Proc. First workshop on emissions and modelling of atmospheric transport of persistent organic pollutants and heavy metals, Durham, NC, 6-7 may 1993.
- Pacyna, J.M. 1995. The origin of Arctic air pollutants :Lessons learned and future research. *Sci. tot Environ.* 160/161:39-53.
- Pacyna J.M. 1996. Emission inventories of atmospheric mercury from anthropogenic sources. In: W. Baeyens et al. (eds). *Global and regional mercury cycles: Sources, fluxes and mass balances.* 161-177.
- Pacyna J.M. 1996. Monitoring and assessment of metal contaminants in the air. In: L.W. Chang (ed) *Toxicology of metals.* 9-28.
- Pacyna, J.M. 1998. Source inventories for atmospheric trace metals. In: R.M. Harrison and R. Van Grieken (eds) *Atmospheric particles.* John Wiley & Sons Ltd. 386-423.
- Pacyna, J.M., M. T. Scholtz and Y.-F. Li. 1995. Global budget of trace metal sources. *Environ. Rev.* 3 : 145-159.
- Pilarski, J., Waller, P. and Pickering, W. 1995. Sorption of antimony species by humic acid. *Water, Air and Soil Pollut.* 84: 51-59.
- Rai, D., Eary, L.E. and Zachara J.M. 1989. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.* 86: 15-23.
- Renberg, I., M.W. Persson and O. Emteryd. 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature* 368: 323-326.
- Richard, F.C. and Bourg, A.C.M. 1991. Aqueous chemistry of chromium: a review. *Water Res.* 25: 807-816.
- Rognerud, S., og Fjeld, E. 1990. Landsomfattende undersøkelse av tungmetaller i innsjøsedimenter og kvikksølv i fisk. Statelig program for forurensningsovervåkning. Rapport 426/90, TA 714/1990.
- Rognerud, S., and E. Fjeld. 1993. Regional survey of heavy metals in lake sediments in Norway. *Ambio* 22: 206-212.
- Rognerud, S., S.A. Norton and V. Dauvalter. 1993. Heavy metal pollution in lake sediments in the border areas between Russia and Norway. Norwegian Institute of Water Research, Report 522/93. 18p.
- Rognerud, S., Hongve, D. og Fjeld E. 1997. Naturlige bakgrunnskonsentrasjoner av metaller. NIVA-rapport, L.nr. 3670-97, 20s
- Rognerud, S., Skotvold, T., Fjeld, E., Norton, S.A., and Hobæk A. 1998. Concentrations of trace metals in recent and pre-industrial sediments from Norwegian and Russian Arctic lakes. *Can. J. Aquat. Sci.* 55: 1512-1523.
- Rowan, B.J., Kalff, J. and Rasmussen J. B. 1992. Profundal sediment organic content and physical character do not reflect lake trophic status, but rather reflect inorganic sedimentation and exposure. *Can J Fish Aquat Sci* 49:1431-1438.
- Rudd, J.W., Kelly, C.A., and Furutani, A. 1986. The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 31: 1281-1291.
- Salomons, W, and Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle.* Springer-Verlag, Berlin, 349 p.
- Santschi, P. H. 1988. Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limn. Oceanogr.* 33: 848-866.
- Schindler, D.W., Hesslein R.H., Wagemann, W.R. and Broecker, W.S. 1980. Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from sediments of a freshwater lake. *Can J Fish Aquat Sci* 37:373-377.
- Schindler, D.W., K.A. Kidd, D.C.G. Muir, and W.L. Lockhart. 1995. The effects of ecosystem characteristics on contaminant distribution in northern freshwater lakes. *Sci. Total Environ.* 160/161: 1-17.
- Shine, J.P., Ika, R.V., and Ford, T.E. 1995. Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford harbor marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1781-1788.
- Sigmond, E.M.O., Gustavson, M., og Roberts, D. 1984. Bergrunnskart over Norge, 1.1 mill. NGU.

- SGU 1998. Svensk Grundämnesanalys AB. Prislister 1998. SGU, Umeå Tekniska Universitet.
- Skjelkvåle, B. L., Henriksen, A., Vadset, M., og Røyset, O. 1996. Sporelementer i norske innsjøer- Foreløpig resultat for 473 innsjøer. Norwegian Institute for Water Research, Rep. 3457-96.
- Skjelkvåle B. L., Henriksen A., Faafeng, B., Fjeld, E., Traaen, T., Lien, L., Lydersen, E., og Buan, A.K. 1996. Regional innsjøundersøkelse 1995. Statlig program for forurensningsovervåkning. Rapport 677/96
- Skotvold, T. og Rognerud, S. 1993. Tungmetaller og persistente organiske forbindelser i innsjøsedimenter i Finnmark. Akvaplan-niva rapport 306/01/02. 77 s.
- Skotvold, T., Wartena, E.M.M. and Rognerud, S. 1997. Heavy metals and persistent organic pollutants in sediments and fish from lakes in Northern and Arctic regions of Norway., E. Allen, R.O., Petersen H. M., Rambæk, J. P. and Varskog, P. 1997. Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport. *Sci. Total Environ*: 205. 255 - 266.
- Slemr, F. and E. Langer. 1992. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature* 355: 434-437.
- Steinnes, E. 1995. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Sci. tot. Environ.* 160/161: 243-249.
- Steinnes, E. and Njåstad, O. 1995. Enrichment of metals in the organic surface layer of natural soil: Identification of contributions from different sources. *Analyst* 120:1479-1483.
- Steinnes, E., Allen, R.O., Petersen, H.M., Rambæk, J.P., and Varskog, P. 1997. Evidence of large scale heavy metal contamination of natural surface soil in Norway from long-range transport. *Sci. Total Environ.* 205: 255-266.
- Steinnes, E., Berg, T., Vadset, M. og Røyset, O. 1997. Atmosfærisk nedfall av tungmetaller i Norge. Landsomfattende undersøkelse i 1995. SFT-rapport.
- Stephenson, M., Klaverkamp, J., Motycka, M., Baron, C., and Schwartz, W. 1996. Coring artifacts and contaminant inventories in lake sediment. *J Paleolimnol* 15:99-106.
- Talbot, R. W., Andreae, M. O., Andreae, T. W. and Harriss, R. C. 1988. Regional aerosol chemistry in the Amazon basin during the dry seasons. *J. Geophys. Res.* 93: 1499 – 1508.
- Ter Braak, C.J.F. and I.C. Prentice. 1988. A theory of gradient analysis. *Adv. Ecol. Res.* 18: 271-317.
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B., and Rapin, F. 1989. Partitioning of zinc between the water column and oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53: 1511-1522.
- Thoresen, M.K. 1990. Nasjonalatlas for Norge, Jordarter, M 1:1 mill. NGU og Statens Kartverk.
- Tokunaga, T. K., Sutton, S. R., Bajet, S., Nuessle, P., and McCarthy, G.S. 1998. Selenium diffusion and reduction at the water-sediment boundary: Micro-XANES Spectroscopy of reactive transport. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1092-1098.
- Young, L.B. and Harvey, H.H. 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace elements by surficial lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 1175-1186.
- Xia, K., Skyllberg, U. L., Bleam, W.F., Bloom, P.R., Nater, E.A., and Helmke, P.A. 1999. X-ray adsorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 33: 257-261.
- Wright, R.F., Dale T., Henriksen, A., Hendrey, G.R., Gjessing, E.T., Johannessen, M., Lysholm, C., and Støren, E. 1977. Regional surveys of small norwegian lakes. IR 33/77. SNSF-prosjektet.

Vedlegg A.

Tabell 1. Prosentiler av elementkonsentrasjonene i de enkelte sedimentsjikt. s = syreløselig fraksjon, t = totaloppløsning. ref = referansesedimentet (fra omlag 35-45 cm dyp).

element	m. sediment- fraksjon sjikt	minimum	10%	25%	50% (median)	75%	90%	maksimum
Al % s	0-0.5 cm	0.696	1.351	1.8375	2.415	2.9725	3.42	4.99
Al % s	ref	0.706	1.801	2.405	3.105	3.7875	4.72	6.71
Al % t	0-0.5 cm	1.43	2.485	3.35	4.41	5.73	7.064	9.87
Al % t	ref	1.43	3.102	3.925	5.235	6.6825	8.079	10
Al µg/g s	0-0.5 cm	6960	13510	18375	24150	29725	34200	49900
Al µg/g s	ref	7060	18010	24050	31050	37875	47200	67100
As µg/g s	0-0.5 cm	<0.0225	3.535	6.62	12.75	31.675	61.76	898
As µg/g s	0.5-1 cm	<0.04	3.111	5.9575	10.7	24.825	50.51	462
As µg/g s	ref	<0.0401	0.9285	1.5925	3.285	5.34	11.13	177
Ba µg/g t	0-0.5 cm	80.4	147.2	235.5	361	581.25	838.4	2910
Ba µg/g t	ref	68	136.4	207.75	317	563.75	793.1	1670
Bi µg/g s	0-0.5 cm	0.0322	0.2318	0.3835	0.737	1.345	2.147	7.31
Bi µg/g s	ref	0.0069	0.04821	0.076	0.1195	0.219	0.3618	0.678
Br µg/g s	0-0.5 cm	5.9	60.87	97.975	215.5	395	722.3	3350
Br µg/g s	ref	11.3	35.83	68.75	135	269.25	422	2710
Ca % t	0-0.5 cm	0.0955	0.348	0.514	0.719	0.99525	1.357	20.8
Ca % t	ref	0.0977	0.417	0.5425	0.8075	1.13	1.548	3.18
Ca µg/g s	0-0.5 cm	390	1380	2482.5	3660	5052.5	6836	255000
Ca µg/g s	ref	411	2348	3342.5	4320	5700	8298	29200
Cd µg/g s	0-0.5 cm	0.111	0.2777	0.428	0.862	1.385	2.277	6.3
Cd µg/g s	0.5-1 cm	<0.0102	0.2515	0.4315	0.9165	1.62	2.53	5.96
Cd µg/g s	ref	0.0464	0.1925	0.2895	0.4455	0.656	0.9703	4.41
Co µg/g s	0-0.5 cm	1.28	3.695	7.06	16.65	30.75	51.18	214
Co µg/g s	ref	1.07	4.175	7.5825	15.35	27.8	47.22	146
Cr µg/g s	0-0.5 cm	5.38	13.4	18.275	26.05	38.5	59.89	193
Cr µg/g s	ref	2.49	11.92	16.875	24.85	39.85	63.7	284
Cr µg/g t	0-0.5 cm	<12	27.94	36.1	50.2	78.55	123.2	438
Cr µg/g t	ref	<11.7	19.88	26.675	41.4	78.475	121.9	416
Cs µg/g s	0-0.5 cm	0.166	0.684	1.16	1.775	2.8225	4.198	9.2
Cs µg/g s	ref	0.191	0.5069	0.73175	1.625	2.7	4.218	11.6
Cu µg/g s	0-0.5 cm	8.41	17.7	25.65	40.35	60.975	114.3	660
Cu µg/g s	0.5-1 cm	7.02	18.55	27.1	39.4	63.175	87.31	607
Cu µg/g s	ref	6.59	12.52	19.225	32.25	54.55	83.91	675
Fe % t	0-0.5 cm	1.13	3.394	5	7.48	11.025	17.2	26
Fe % t	ref	0.955	2.22	3.4225	5.355	8.04	10.7	21.8
Fe µg/g s	0-0.5 cm	7390	28210	46950	72850	120250	190900	277000
Fe µg/g s	0.5-1 cm	5800	29690	41350	72050	122250	184200	307000
Fe µg/g s	ref	2780	18580	30850	50800	81825	112700	181000
Hg µg/g s	0-0.5 cm	0.0115	0.09058	0.13875	0.261	0.414	0.5609	1.03
Hg µg/g s	0.5-1 cm	0.0102	0.07481	0.1355	0.247	0.40975	0.5697	0.953
Hg µg/g s	ref	0.0034	0.03443	0.05835	0.09615	0.13225	0.1659	0.325
I µg/g s	0-0.5 cm	1.02	8.075	17.325	37.3	102.5	224.5	1190
I µg/g s	ref	<0.804	3.816	8.1925	18.35	31.85	64.99	275
K % t	0-0.5 cm	0.185	0.3251	0.45025	0.8585	1.415	2.088	3.24

element m. fraksjon	sediment- sjikt	minimum	10%	25%	50% (median)	75%	90%	maksimum
K % t	ref	0.0854	0.1871	0.3185	0.774	1.605	2.239	4.12
Li µg/g s	0-0.5 cm	<0.531	3.28	5.07	7.745	13.625	21.35	36.9
Li µg/g s	ref	0.561	2.45	4.1375	7.95	14.8	22.65	58.4
LOI % t	0-0.5 cm	7.58	15.757	23.8275	33.5	42.7125	49.21	69.63
LOI % t	0.5-1 cm	4.2	14.71	20.4	33.15	42.75	53.25	72.4
LOI % t	ref	2.1	12.532	18.9925	32.76	44.69	55.39	68.3
Mg % t	0-0.5 cm	0.113	0.1633	0.24925	0.4635	0.75	1.217	2.75
Mg % t	ref	0.0536	0.1123	0.1835	0.41	0.78625	1.388	3.11
Mn % t	0-0.5 cm	0.008	0.02651	0.05915	0.182	0.91625	4.445	14.7
Mn % t	ref	0.0067	0.02746	0.045675	0.0854	0.18275	0.5224	9.38
Mn µg/g s	0-0.5 cm	26	153.7	454.75	1805	9017.5	49480	165000
Mn µg/g s	ref	37.8	170.6	356.5	707	1607.5	5039	51800
Mo µg/g s	0-0.5 cm	0.263	1.282	2.5725	4.975	10.825	23.95	505
Mo µg/g s	ref	0.212	1.292	2.195	4.41	10.225	20.19	182
Na % t	0-0.5 cm	0.0972	0.1971	0.3285	0.5935	0.93925	1.367	2.27
Na % t	ref	0.0471	0.1303	0.245	0.59	0.99325	1.479	2.84
Ni µg/g s	0-0.5 cm	4.29	8.652	12.475	17.95	29.175	55.13	555
Ni µg/g s	0.5-1 cm	2.6	8.344	11.1	17.1	26.525	50.86	580
Ni µg/g s	ref	3.24	7.157	10.2	15.7	26.8	39.65	131
P % t	0-0.5 cm	0.0535	0.1181	0.14375	0.179	0.21825	0.274	0.686
P % t	ref	0.0482	0.132	0.1825	0.252	0.3405	0.406	0.838
Pb µg/g s	0-0.5 cm	7.04	28.99	55.1	99.35	193.75	250	622
Pb µg/g s	0.5-1 cm	8.97	34.44	53.7	119	209.25	307.8	692
Pb µg/g s	ref	1.79	5.893	8.915	16.1	27.25	48.73	147
S µg/g s	0-0.5 cm	342	1381	2097.5	3170	4485	5736	26100
S µg/g s	ref	96.8	1223	2067.5	3100	3920	5586	64000
Sb µg/g s	0-0.5 cm	0.007	0.0402	0.1185	0.292	0.84875	1.409	3.92
Sb µg/g s	ref	0.001	0.01	0.020037	0.02075	0.078175	0.1628	16.1
Sc µg/g t	0-0.5 cm	<2.1	<2.75	4.2175	6.96	11.825	17.2	30
Sc µg/g t	ref	<2.4	3.81	5.415	8.175	12.75	21.4	41.8
Se µg/g s	0-0.5 cm	0.204	0.6635	1.1875	2.16	3.7175	5.978	14.3
Se µg/g s	ref	0.0308	0.4681	0.9375	1.55	3.065	4.457	15.3
Si % t	0-0.5 cm	4.58	9.192	12.4	18.2	22.5	25.89	31.9
Si % t	ref	5.93	11.81	14.35	19.8	25.025	27.89	34.3
Sr µg/g s	0-0.5 cm	4.2	10.58	17.375	24.85	33.25	45.98	127
Sr µg/g s	ref	6.52	15.71	19.75	29.1	39.825	63.15	134
Sr µg/g t	0-0.5 cm	16.6	38.34	56.925	88.65	134.25	185.7	759
Sr µg/g t	ref	17.1	37.61	52.5	89.9	145.75	207	668
Ti % t	0-0.5 cm	0.0422	0.09604	0.14775	0.243	0.34825	0.4436	0.644
Ti % t	ref	0.0402	0.08195	0.133	0.235	0.37425	0.4955	0.817
V µg/g s	0-0.5 cm	11.9	30.68	42.775	57.4	73.05	88.08	126
V µg/g s	0.5-1 cm	9.94	29.61	40.65	55.95	72.2	84.56	134
V µg/g s	ref	6.12	29.52	40.025	53	69.825	83.98	139
V µg/g t	0-0.5 cm	<5.73	43.99	58.35	75.45	96.7	120	207
V µg/g t	ref	11.1	38.51	52.8	71.9	96.325	129.6	200
Y µg/g t	0-0.5 cm	7.54	21.52	29.075	39.35	55.7	87.84	309
Y µg/g t	ref	12.6	28.34	40.275	57.1	84.025	157.3	329
Zn µg/g s	0-0.5 cm	19.6	63.13	88.25	131	202.5	333.5	853
Zn µg/g s	0.5-1 cm	39.9	63.57	93.1	141	219.25	330	727
Zn µg/g s	ref	9.45	52.35	70.175	104.5	148.25	197.8	897

Zr µg/g t	0-0.5 cm	17.7	36.15	55.475	95.8	147.25	190.9	366
Zr µg/g t	ref	11.3	24.97	45.4	91.25	160.25	223.7	365