

# OPPTAK AV BARIUM OG STRONTIUM I NATURLIG VEGETASJON I OMRÅDER MED BERGGRUNN AV BIOTITT-KARBONATITT PÅ STJERNØY, ALTA

PLANT UPTAKE OF BARIUM AND STRONTIUM IN AREAS WITH  
BIOTITE-CARBONATITE BEDROCK AT STJERNØY, ALTA, NORWAY

MARIA HESTHOLM HILLERSØY

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP

INSTITUTT FOR PLANTE- OG MILJØVITENSKAP  
MASTEROPPGAVE 60 STP. 2010



## Forord

Denne masteroppgaven ble utført ved Institutt for plante- og miljøvitenskap ved Universitetet for miljø- og biovitenskap, Ås og teller 60 studiepoeng.

Jeg ble introdusert for Stjernøy-prosjektet i 2008 og det har vært utrolig spennende å få være med i hele prosessen fra planlegging av feltarbeid til gjennomføring av dette, prøveopparbeiding og analyse. Prøvematerialet har vært stort, så det har vært krevende å holde seg svømmende i havet av data. Gjennom arbeid med denne oppgaven har jeg fått bruk for svært mange av kursene jeg har tatt i utdannelsen, fag jeg valgte nokså tilfeldig har vist seg å være svært nyttige.

Jeg vil rette en stor takk til mine veiledere førsteamanuensis Elin Gjengedal, førsteamanuensis Marina A. Bleken og førsteamanuensis Michael Heim. Takk for kyndig veiledning og hjelpsomme råd!

Takk til avdelingsingeniør Solfrid Lohne og overingeniør Karl Andreas Jensen for hjelp med gjennomføring av det praktiske laboratoriearbeidet.

Takk til Signe Dahl for hjelp med grafisk utforming av figurer.

En takk rettes også til professor Tore Krogstad og avdelingsingeniør Irene Eriksen Dahl for hjelp og veiledning når det gjaldt analyse av jordprøver.

Arbeidet med oppgaven gav meg mulighet til å delta på «5<sup>th</sup> Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry» i Loen, der jeg presenterte deler av dette arbeidet i en *poster*. Oppholdet var spennende og lærerikt.

Takk til mamma, pappa, mormor og tante Gry for hjelp med barnepass under innspurten på oppgaven.

Takk til Oddbjørn for alt du har tatt hånd om mens jeg har vært opptatt med fullføring av oppgaven, for psykisk støtte og hjelp med korrekturlesing.

Langesund, desember 2010

Maria Hestholm Hillersøy

## Sammendrag

Formålet med dette arbeidet var å undersøke innhold av barium (Ba) og strontium (Sr) i naturlig vegetasjon fra tre ulike prøvetakingsområder på Stjernøy, nordvest for Alta i Finnmark. Karbonatitt fra Stjernøy, en av Norges mest apatitrike bergarter med kalkspat som hovedmineral, har vist seg å ha potensial for utvinning av steinmel brukt som gjødsel eller jordforbedringsmiddel. Karbonatitten inneholder også mye biotitt, litt nefelin og sulfider. Viktige plantenæringsstoff som frigis fra mineralene ved forvitring er fosfor (P), kalium (K), magnesium (Mg), svovel (S) og kalsium (Ca). Bergarten er også rik på mikronæringsstoffer som sink (Zn), mangan (Mn) og jern (Fe). Et mulig problem er generelt forhøyede nivå av Ba og Sr i bergarten (opp mot 1 %). Barium erstatter kalium i krystallstrukturen i biotitt, mens Sr erstatter Ca i kalkspat. Prøvetakingsområde A hadde mye Ba (7,9 g/kg) og Sr (4,1 g/kg) i berggrunnen, område B hadde henholdsvis 0,76 g/kg og 0,67 g/kg og område C hadde henholdsvis 2,8 g/kg og 4,2 g/kg. Jord-, vann- og vegetasjonsprøver ble samlet under feltarbeid i august 2009. Vegetasjonsprøvene ble tørket, delt i respektive plantedeler, oppsluttet med salpetersyre (HNO<sub>3</sub>) i UltraClave (250 °C) og analysert på ICP-MS og ICP-OES. Det ble utført en AL-ekstraksjon for å bestemme mengde lettløselige makronæringsstoffer i jordprøvene. En oppslutning med HNO<sub>3</sub> av knust jordprøve i UltraClave (250 °C) ble også utført. AL-ekstrakt og oppsluttede jordprøver ble analysert på ICP-MS og ICP-OES.

Resultatene av jordprøvene viser at trenden fra berggrunnen opprettholdes når det gjelder innhold av Ba og Sr. Resultatene fra AL-ekstraksjonen viste at andelen lettløselig Ca og Mg var stor i alle områdene, mens andelen fosfat-P var liten eller middels. Andelen lettløselig K var liten eller middels i alle områder, men totalinnhold av K fra jordprøvene tyder på at det er store lagre i jorda. Innhold av makronæringsstoffene K, Mg og Ca i planter fra Stjernøy er like stort eller større sammenliknet med bakgrunnsnivå fra litteratur.

Innhold av Ba i plantene viste seg å variere sterkt, enkelte planter hadde konsentrasjoner opp mot 2000 mg/kg, mens andre hadde så lite som 20 mg/kg. Sammenliknet med litteraturverdier inneholder plantene fra Stjernøy generelt høyere nivå av Ba enn tilsvarende arter fra andre områder.

Lineær regresjon ble benyttet for å finne en modell som best forklarte planteopptak av henholdsvis Ba og Sr. Resultatene viste at opptaket av Ba i plantene i liten grad følger innhold i jorden. Art ble viktigste forklaringsvariabel sammen med Ca-opptak. Opptak av K- og S og plantedel viste seg også å være signifikante og modellen forklarte 68 % av variasjonen i Ba-innhold i planter. Artsvariasjonen var så stor at det antydes en genetisk komponent som er med å styre opptaket. Fuglevikke (*Vicia cracca*) var den arten med høyest innhold av Ba, arten ble svært dominerende når den var inkludert i modell sammen med de andre artene derfor ble den behandlet for seg selv i en egen regresjonsmodell. Innholdet av Ba i

jord, innhold av Ca i planter og plantedel var de viktigste variablene som forklarte 93 % av Ba-innholdet i fuglevikke.

Majoriteten av planteprøvene fra Stjernøy inneholdt mindre enn 500 mg/kg Sr; arten med lavest innhold hadde 9,4 mg/kg, mens arten med høyest hadde 1700 mg/kg. Opptak av Sr viste seg hovedsakelig å følge opptak av Ca, mens de andre forklaringsvariablene som var inkludert i modellen stod for justeringer. Forklaringsvariabelen Ca-innhold i planten klarte alene å forklare 75 % av variasjonen i Sr-opptak. Andre variable som også ble signifikante var forholdstallet mellom Sr og Ca i jord, K-innhold i plante, art og plantedel og gav  $R^2$  lik 84 %.

Berggrunnen på Stjernøy inneholder forhøyede nivå av sjeldne jordartsgrunnstoff (REE). Planteopptak av REE varierte både mellom arter og mellom områder. Område A har høyest innhold av REE i apatitt, deretter følger område C og til sist område B; samme rekkefølge viser konsentrasjonen av REE i jordprøver og flere av planteartene. Selv om det er forskjeller mellom områdene når det gjelder planteopptak, ser ikke opptaket ut til å gjenspeile konsentrasjonsforskjellene i jorda. Forholdstall mellom innhold i planter og jord illustrerer dette godt, da område B som har minst REE i jorda får høyest forholdstall.

Med tanke på fremtidig bruk av steinmel som gjødsel er det et godt tegn at viktige beiteplanter som gress har et lavt opptak av Ba, og at innholdet i plantene er generelt høyere eller like høyt som innholdet av makronæringsstoff rapportert i litteratur. Samtidig er det et mulig problem at fuglevikke som representant for nitrogenfikserende belgvekster har et svært høyt opptak av Ba.

## Abstract

The aim of this work was to examine contents of barium (Ba) and strontium (Sr) in indigenous plants at three different sampling areas at Stjernøy, northwest of Alta, Finnmark, Norway. Carbonatite from Stjernøy, a rock with high content of apatite, with calcite as the main mineral have shown great potential for exploitation as fertilizer or in soil amendment. The carbonatite is also high in biotite, and contain some nepheline and sulphides. Important plant nutrients that are released from these minerals by weathering are phosphorus (P), potassium (K), magnesium (Mg), sulfur (S), and calcium (Ca) as well as some micronutrients; zinc (Zn), manganese (Mn), and iron (Fe). A potential hazard is the elevated levels of Ba and Sr (up to 1 %). Barium replaces K in the mineral lattice of biotite, while Sr replaces Ca in calcite. Sampling area A contained high levels of Ba (7,9 g/kg) and Sr (4,1 g/kg) in bedrock. Sampling area B showed low contents, 0,76 g/kg and 0,67 g/kg respectively, and area C showed medium content of Ba (2,8 g/kg) and high content of Sr (4,2 g/kg). Soil, water and plant samples were collected during fieldwork in August 2009. Plants were dried, divided into respective plant compartments and digested with nitric acid in UltraClave (250 °C) and analyzed on ICP-MS and ICP-OES. An extraction with ammonia lactate (AL) was performed to evaluate the soil's content of plantavailable macronutrients. Crushed soil sample was digested with HNO<sub>3</sub> in UltraClave (250 °C). Extracts of AL and digested soil samples were analyzed on ICP-MS and ICP-OES.

Regarding contents of Ba and Sr, the trend from bedrock is sustained in soil. The extraction with AL showed that the fraction of plant available Ca and Mg was classified as high to very high in all areas. The fraction of plant available phosphate-P was considered low or average. Plantavailable K was low or average in all areas, however, soil contain a large reservoir for this element. Content of the macro nutrients K, Mg, and Ca in plants from Stjernøy are in general equally high or higher compared to background levels reported in literature.

Barium contents in plants showed large variations, some species contained up to 2000 mg/kg while others contained as little as 20 mg/kg. Compared with Ba- and Sr-values in literature, plants from Stjernøy show high contents of Ba and Sr.

Multiple linear regression was applied to explain plant uptake of Ba and Sr. Results show that uptake of Ba is not affected by variations in soil concentrations. Species and Ca were the two most important regressors. Uptake of K and S in addition to plant compartment was other regressors that turned out to be significant. The model explained 68 % of the variation in Ba-content of plants. The variation between species was large and implies a potential genetic component that might control the uptake of Ba in plants. *Vicia cracca* was particularly high in Ba. Due to its dominance when included together with the other species, this species was given its own regression model. Barium content of soil, Ca-content in

plants and plant compartments were the most important regressors and they explained 93 % of the variation of Ba in *V. cracca*.

Considering Sr, the majority of plant species contained less than 500 mg/kg, the lowest measured content was 9,4 mg/kg, while the highest was 1700 mg/kg. Uptake of Sr in plants seemed mainly to follow uptake of Ca, while the other regressors included in the model only account for minor adjustments. The regressor Ca-content in plants explained 75 % of the variation in Sr-uptake alone. Other regressors that became significant were Sr:Ca ratio in soil, K-content of plants, species and plant compartment. Model with all five regressors included explained 84 % of the variation of Sr in plants.

Bedrock at Stjernøy is elevated in Rare Earth Elements (REE). Results show that there are inter-species variations as well as inter-area variations in plant content of REE. The REE concentration in soil, estimated by nitric acid digestion, seems to be a bad predictor for plant uptake. Content of REE in apatite may be a better predictor. The area that contains most REE in apatite is also the area with the highest content of REE in soil and plant samples. There seem to be differences between areas when it comes to uptake of REE in plants, but the differences are less pronounced compared with soil content.

Compared with literature, plant species growing in carbonatitous soil show higher or equally high content of macro nutrients. Considering the potential of rock powder as fertilizer, low uptake of Ba in grazing plants, like grass (*Poaceae*) is a promising result. The present work question if the relatively high uptake of Ba in *V. cracca*, is an isolated case or a characteristic for nitrogen fixating species.

## Innhold

Forord .....	1
Sammendrag .....	2
Abstract .....	4
Ordliste .....	8
1. Innledning .....	9
2. Teori .....	10
2.1 Bruk av steinmel og om forekomsten på Stjernøy .....	10
2.1.1 Historie .....	10
2.1.2 Steinmel kontra konvensjonell gjødsel .....	11
2.1.2 Karbonatitten på Stjernøy .....	12
2.2 Barium og strontium .....	15
2.2.1 Barium .....	15
2.2.2 Strontium .....	19
2.2.3 Lovfestede grenseverdier for Ba og Sr .....	20
2.3 Sjeldne jordartsgrunnstoff (REE) .....	20
2.4 Teori knyttet til analyse av jordprøver .....	22
2.4.1 AL-ekstraksjon .....	22
2.4.2 pH i jord .....	23
2.4.3 Gløding av jordprøver .....	24
2.5 Prøveopparbeidelse og instrumentering .....	25
2.5.1 Oppslutning av prøver i UltraClave® .....	25
2.5.2 Induktivt koblet plasma – massespektrometri (ICP-MS) .....	27
2.5.3 Induktivt koblet plasma – optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES) .....	31
2.5.4 Interferenser i ICP-MS og ICP-OES .....	33
2.5.5 Interferensforsøk .....	36
2.5.6 XRF <i>X-ray Fluorescence spectrometry</i> .....	37
2.6 Multipel lineær regresjon (MLR) .....	37
2.6.1 Introduksjon .....	37
2.6.2 Kvalitative variable .....	38
2.6.3 Antakelser som ligger til grunn for modellen som benyttes: .....	39
3. Eksperimentelt .....	40
3.1 Utstyr, kjemikalier og referansemateriale .....	40

3.2 Feltarbeid .....	40
3.3 Analyse .....	42
3.3.1 Vegetasjonsprøver .....	43
3.3.2 Vannprøver .....	44
3.3.3 Jordprøver .....	44
3.4 Lineær regresjon .....	45
4. Resultat og diskusjon.....	46
4.1 Nøyaktighet og presisjon.....	46
4.1.1 Nøyaktighet.....	46
4.1.2 Presisjon.....	47
4.1.3 Korrelasjon mellom ICP-MS og ICP-OES, bestemmelsesgrenser .....	48
4.2 Resultat av jordanalyser .....	48
4.3 Sammenlikning mellom planter fra Stjernøy og resultater fra litteratur .....	53
4.4 Barium .....	56
4.4.1 Barium i planter fra Stjernøy.....	56
4.4.2 Regresjonsanalyse for å forklare opptak av Ba i planter .....	60
4.4.3 Opptak av Ba i fuglevikke .....	70
4.4.4 Ba i vannprøver fra Stjernøy .....	73
4.5 Strontium .....	74
4.5.1 Opptak av Sr i planter .....	74
4.6 Sjeldne jordartsgrunnstoff i planter .....	79
5. Konklusjon og videre arbeid .....	82
6. Referanser .....	85
VEDLEGG .....	88



## Ordliste

<i>Egners AL-metode:</i>	ekstraksjonsmetode for måling av lettløselige næringsstoffer i jord. Metoden har vært brukt siden 1960. Ekstraksjonsløsningen består av 0,1 M ammoniumlaktat og 0,4 M eddiksyre (Krogstad 1992).
<i>ICP-OES:</i>	Induktivt koplet plasma - optisk emisjonsspektrometri
<i>ICP-MS:</i>	Induktivt koplet plasma - massespektrometri
<i>LD:</i>	Limit of Detection. Deteksjonsgrense. Konsentrasjonen som gir et signal som er signifikant ulikt bakgrunnssignalet, kvalitativ bestemmelse (Miller & Miller 2010). Beregnes som $3 \cdot \sigma_{\text{Blank}}$ .
<i>LQ:</i>	Limit of Quantification. Kvantifiseringsgrense. Laveste verdi der man med sikkerhet kan gi presise, kvantitative resultat (Miller & Miller 2010). Beregnes som $10 \cdot \sigma_{\text{Blank}}$ .
<i>LOAEL:</i>	(Lowest Observed Adverse Effect Level) er den laveste konsentrasjonen (dosen) av et stoff som gir uheldige helsemessige effekter. (Yassi et al. 2001)
<i>LREE:</i>	Light Rare Earth Element. De letteste sjeldne jordartsgrunnstoffene, La til Gd (Hu et al. 2006).
<i>MSF:</i>	<i>Multicomponent Spectral Fitting</i> . Benyttes for å korrigere for vanskelige spektralinterferenser i ICP-OES. Programvaren benytter matematisk modellering for å eliminere bort interfererende signal fra analyttsignalet (Boss & Fredeen 1997).
<i>NOAEL:</i>	(No Observed Adverse Effect Level) er konsentrasjonen et individ kan utsettes for av et gitt stoff uten at det får negative helsemessige konsekvenser (Yassi et al. 2001).
<i>ppm:</i>	parts per million
<i>REE:</i>	Rare Earth Elements, sjeldne jordartsgrunnstoff. Betegnelsen brukes om lantanidene og grunnstoffene Sc og Y (Connelly et al. 2005).
<i>RSD:</i>	Relativt standardavvik
<i>SRM:</i>	Sertifisert referansemateriale, benyttes for å bestemme metodens nøyaktighet.
<i>USEPA:</i>	United States Environmental Protection Agency
<i>XRF:</i>	<i>X-ray Fluorescence Spectrometry</i> . Røntgenteknikk for analyse av faste prøver (Skoog et al. 2007).

## 1. Innledning

Tidligere studier har vist lovende resultater i forhold til å benytte steinmel som gjødsel/ jordforbedringsmiddel i landbruket. Steinmel har evne til å virke på jorda over flere år, og vil dermed resultere i færre gjødslinger. Mindre av næringsstoffene vil bli vasket ut av jorda dersom steinmel benyttes i stedet for lettløselig gjødsel. Det er særlig utvasking av fosfor og nitrogen som er et problem når lettløselig gjødsel benyttes, da det fører til eutrofiering av vassdrag.

For at en bergart skal kunne benyttes som gjødsel er det viktig at den inneholder mineraler som lett frigir næringsstoffer og at den inneholder de næringsstoffene som ønskes tilført jorda.

Undersøkelser har vist at biotitt-karbonatitt fra Stjernøy, nordvest for Alta i Finnmark er spesielt interessant. Bergarten er bredspektret med hensyn på antall næringsstoffer (kalsium (Ca), kalium (K), magnesium (Mg) og fosfor (P) og forvitrer lett slik at næringsstoffene blir tilgjengelige for planter. Selv om denne bergarten er rik på mye som kommer plantene til gode, inneholder den også høye nivå av grunnstoffene barium (Ba) og strontium (Sr). Spesielt barium kan virke toksisk og helseskadelig for dyr og mennesker om det er i en biotilgjengelig form (Llugany et al. 2000; Suwa et al. 2008; WHO 2004). I norske gjødselsforskrifter finnes det imidlertid ingen grenseverdier for barium og strontium (Lovdata 2003; NORSØK 2003).

Formålet med dette arbeidet er å undersøke innholdet av Ba og Sr i planter som har vokst naturlig på karbonatitten på Stjernøy. Under planlegging av feltarbeid på Stjernøy ble tre ulike områder med ulik konsentrasjon av Ba og Sr i berggrunnen valgt ut. Det ble antatt at opptak av de respektive grunnstoff i plantene var hovedsakelig styrt av innhold i jorda, slik at samme art ville ha forskjellig innhold av Ba og Sr ettersom hvilke område den stammet fra.

I hvert område ble det tatt prøver fra to parallelle felt. Feltarbeidet ble utført i august 2009.

Vegetasjons-, jord- og vannprøver ble samlet inn fra hvert felt. Det var ønskelig å samle et så bredt spekter av arter som mulig og få med representanter for busk, urte og gress. Et bredt spekter av arter ville gjøre det mulig å vurdere om det var artsforskjeller når det gjaldt opptak. For å få sammenliknbare data ble det gjort forsøk på å finne de samme artene i alle områdene. Planteprøvene ble tørket, delt i respektive plantedeler (blad, stengel, blomst), malt og deretter dekomponert med  $\text{HNO}_3$  i UltraClave før analyse på ICP-MS og ICP-OES. Planteprøvene ble analysert for bestemmelse av essensielle næringsstoffer slik de er beskrevet av Aasen (1997) og var makronæringsstoffene Ca, K, Mg, P, S og mikronæringsstoffene kobber (Cu), jern (Fe), mangan (Mn) og sink (Zn). Bor (B), molybden (Mo), nikkel (Ni) ble målt, men på grunn av forhold ved instrumentet ble ikke resultatene godkjent. I tillegg til essensielle plantenæringsstoff ble innhold av Ba, Sr og sjeldne jordartsgrunnstoff også bestemt i planteprøvene. Vannprøvene ble syrekonservert før de ble analysert. pH, tørrstoffprosent og glødetap

ble målt på jordprøvene. Det ble også gjort en AL-ekstraksjon og en totaloppslutning av knust jordprøve. Fosfat-P i AL-ekstrakt ble bestemt spektrofotometrisk. Oppsluttede AL-ekstrakt, totaloppsluttede jordprøver og vannprøver ble på samme måte som planteprøvene også analysert på ICP-MS og ICP-OES. Bakgrunnen for at prøvene også ble analysert for sjeldne jordartsgrunnstoff er at analyser av bergarten utført ved NGU viste at bergarten inneholder rundt 7,5 ganger mer sjeldne jordartsgrunnstoff (REE) enn det som er normal bakgrunnskonsentrasjon i Norge (Gautneb 2009b).

## **2. Teori**

### **2.1 Bruk av steinmel og om forekomsten på Stjernøy**

#### **2.1.1 Historie**

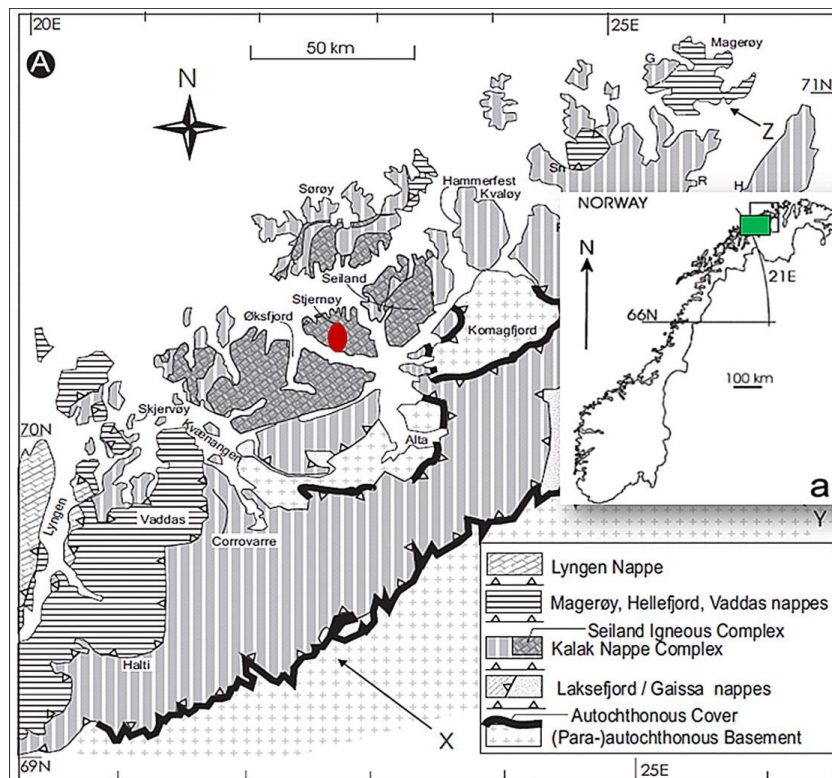
På internasjonal basis har bruk av steinmel vært gjenstand for studier i mer enn 150 år, mens det i Norge er de siste 90 årene et slikt arbeid har pågått (Heim 2001). I Norge startet forsøkene med steinmel fra norske bergarter i forbindelse med at Statens Råstoffkomité startet å utrede «Kalispørsmålet» i 1917. Geokjemiker V. M. Goldschmidt ledet arbeidet og han mente ut fra teoretisk og empirisk kjemi at det ville være glimmer (hovedsakelig biotitt) som ville være den viktigste kilden til kalium for planter under norske klimaforhold (Goldschmidt & Johnson 1922). I denne perioden ble det utført en rekke dyrkningsforsøk der mange ulike mineraler og bergarter ble forsøkt brukt som K-gjødsel i form av steinmel (Retvedt 1938; Solberg 1928). Forsøkene som ble utført var svært grundige, med tanke på geografisk spredning, varighet av feltforsøk (noen opp mot 10 år) og antall typer steinmel som ble undersøkt. Mange forsøk av nyere dato ser ut til å ha valgt steinmateriale nokså tilfeldig, uten å sette spesiell fokus på kjemisk og mineralogisk sammensetning, og dette anses som en stor styrke ved arbeidet Goldschmidt var involvert i. Materialet som skulle benyttes som steinmel ble utvalgt og analysert av Goldschmidt selv, slik at geologiske vurderinger lå til grunn (Heim 2001). De viktigste svarene disse første forsøkene ga var at man fikk bekreftet at biotitt og flogopitt (Mg-biotitt) frigir kalium lettere enn K-feltspat. Muskovitt og leire gav liten effekt. Avlinger oppnådd med biotitt- og flogopittmel var omtrent like store som avlinger gjødslet med lettløselig gjødsel (KCl) (Retvedt 1938). Steinmel har potensial til å virke over flere år, finere fraksjoner virker hurtigere enn grovere fraksjoner, men de grovere fraksjonene virker til gjengjeld lengre. Ettervirkninger kunne sees over flere år og en slik effekt kan redusere behovet for å gjødsle hvert år. Undersøkelsene vurderte ikke om den positive effekten kunne skyldes en strukturforbedring i jorden, da det ble tilsatt flere volumprosent steinmel. Planteanalysene som ble gjort var få, og det er derfor stor usikkerhet knyttet til kaliumopptaket, i tillegg til at virkning av andre næringsstoffer ikke ble tatt med i vurderingen (Heim 2001).

Noen tiår senere blir det satt i gang store dyrkningsforsøk med steinmel. Forsøk med steinmel i ionebytter forsøkte å kvantifisere frigjøringen av ioner som kalium, magnesium og kalsium (Ståhlberg 1959a; Ståhlberg 1959b). Resultatene viste at den mineralrekkefølgen Goldschmidt postulerte i forhold til kalium var rett. Biotitt og flogopitt frigjør opp mot 80 % K. For magnesium var frigjøringen også størst fra biotitt, med mer enn 90 % frigitt. Kalsium på den andre siden ble lettest frigitt fra kalsiumrik plagioklas, 33 %. Flere forsøk utført i laboratorier og i felt bekrefter at mørke mineraler og bergarter frigir kationer lettere enn lyse. Steinmel ser ut til å ha en signifikant langtidseffekt og virkningen på ulike vekster er relativt lik (Heim 2001).

### **2.1.2 Steinmel kontra konvensjonell gjødsel**

En forsøksserie som fant sted på 90-tallet tok for seg å måle kaliumvirkning av flere forskjellige norske typer steinmel. Det ble gjort drivhusforsøk over maksimalt et halvt år, i tillegg til vekstforsøk med gress som gikk over tre år (Bakken et al. 1997a; Bakken et al. 1997b; Bakken et al. 2000). NGU stod for dokumentasjon av mineralogi og geokjemi av de ulike steinmeltypene. I vekstforsøket med gress fikk alle feltene tilsatt K fra forskjellige gjødselkilder samt andre næringsstoffer de to første årene, det tredje året ble det ikke gjødslet med kalium. Resultatene viste at gjødsling med KCl gav høyest avling de to første årene, med henholdsvis 150 kg større avling per hektar første år og over 1000 kg mer per hektar andre år. Tredje året hvor man ikke tilførte jorden noe kalium, så man at avlingen målt i tørrstoff var minst like stor i felt som hadde vært gjødslet med karbonatitt og biotitt-konsentrat som i felt som var gjødslet med KCl (Bakken et al. 2000). I europeiske land der man har brukt lettløselig gjødsel i om lag fem år, inneholder jorden et lager av kalium og fosfor. Overskudd av fosfor i jord vaskes ut og fører til eutrofiering av elver og vassdrag (Berg et al. 1997). Tilførsel av store mengder kalium til jorden har ikke så synlige miljøkonsekvenser som fosfor har, men det kan føre til næringsstoffubalanse i fórplanter. Plantene tar i slike tilfeller opp mer kalium enn de har behov for og hemmer dermed opptak av magnesium og kalsium. Næringsstoffsammensetningen i fórplantene blir feil og kan gi beitekrampe (hypomagnesemi) hos husdyr (Aasen 1997). Lettløselig gjødsel inneholder lite mikronæringsstoffer, så ved høye avlinger og intensivt jordbruk vil man over tid kunne få en utarming av jorden med hensyn på mikronæringsstoffer og vekster som dyrkes vil få lavere innhold av mikronæringsstoffer (Yara 2009). Ved økologisk drift tæres det mye på jordas lagre av kalium og fosfat, selv om det gjødsles godt med husdyrgjødsel (Løes & Øgaard 1997). I slike tilfeller er det mulig å tilføre steinmel for å vedlikeholde jordens innhold av mikro- og makronæringsstoffer over lange perioder (Heim 2010).

## 2.1.2 Karbonatitten på Stjernøy



**Figur 2.1.1** Beliggenhet til Stjernøy, nordvest for Alta i Finnmark. Rød runding viser omtrentlig utbredelse av karbonatitten (Lillebukt alkaline kompleks) (Corfu et al. 2007).

For at en bergart skal være aktuell som utgangspunkt for steinmel, er det viktig at ønskede plantenæringsstoff er lettest mulig tilgjengelige. For å dekke hovednæringsstoffer (unntatt nitrogen (N)) kan en slik bergart inneholde mye biotitt (som avgir K og Mg), apatitt (P), kalsiumfeltspat eller karbonat (Ca) og sulfider (S). Pyroksen eller amfibol (Mg og Ca) og nefelin (K) er også gode kilder til viktige næringsstoffer (Heim 2001). Det finnes ingen bergart som har alle disse mineralene i store mengder, men karbonatitten på Stjernøy (se figur 2.1.1 for beliggenhet til Stjernøy) har lovende utsikter. Den er en av Norges mest apatittrike bergarter, hovedmineralet er kalkspat. I tillegg inneholder den mye biotitt, litt nefelin og sulfider, alle disse er mineraler som forvitrer relativt lett. Det finnes også betydelige mengder mikronæringsstoffer som sink, mangan og jern. Det er lite toksiske og radiogene tungmetaller som kadmium, bly, uran og thorium (Heim 2001). Et mulig problem er generelt forhøyede nivå av barium og strontium, som ligger opp mot 1 % visse steder, se figur 2.1.3. Barium erstatter kalium i krystallstrukturen i biotitt, mens strontium erstatter kalsium i kalkspat (Heim 2010). Begge disse mineralene forvitrer lett og man antar at både Ba og Sr frigjøres i store mengder.

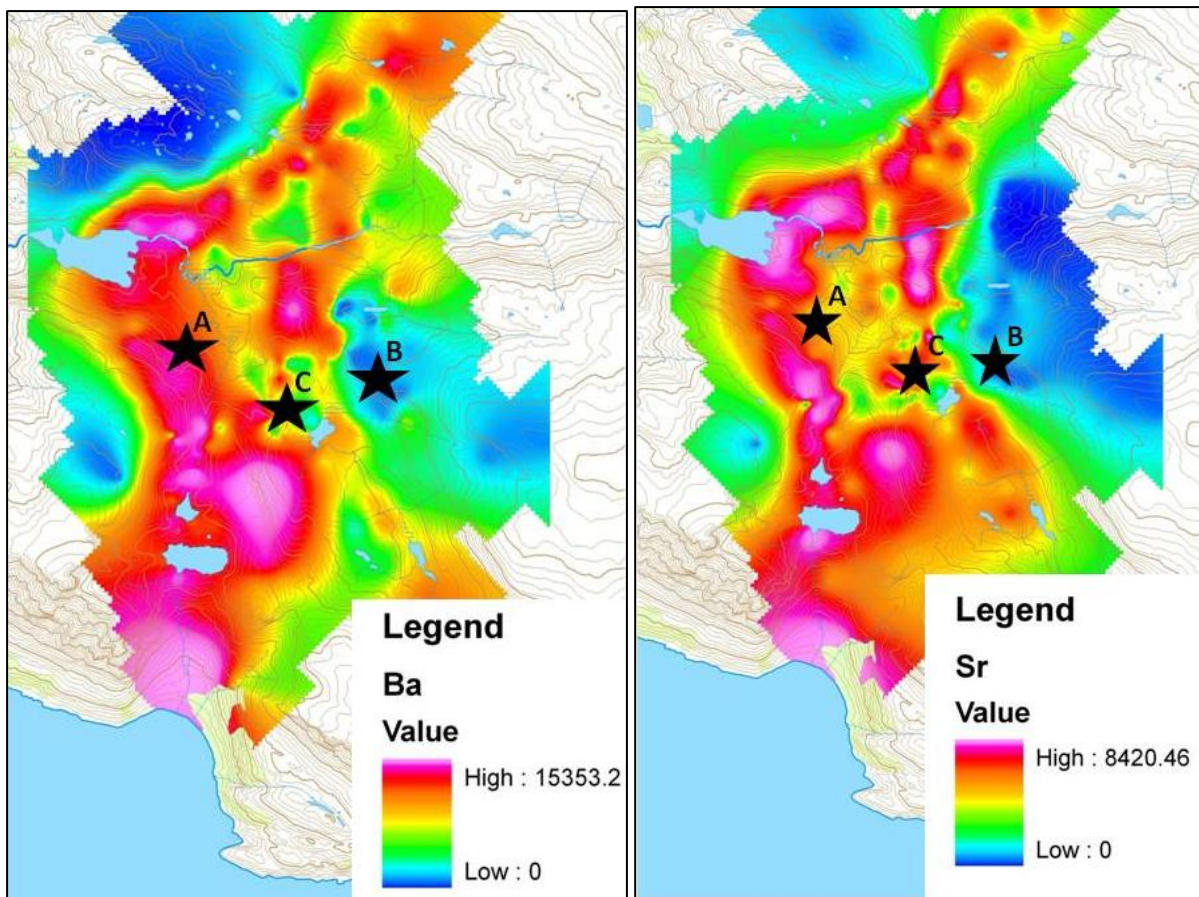
Karbonatitten ble dannet for omtrent 530 millioner år siden ved at magma trengte inn i nærliggende bergarter minst 15 km nede i jordskorpen og størknet (Strand 1981). Bergarten gjennomgikk

metamorfose under den kaledonske fjellkjededannelsen for ca 420 millioner år siden. Generelt kan man si at karbonatitter er magmatiske kalksteiner som består av minst 50 % karbonatmineraler der hver forekomst har en særegen kjemi og mineralogi. På Stjernøy kan man se at den mineralogiske sammensetningen varierer ved en bånding av mørke (biotitt-/ amfibol-rike) og lyse (kalkspatrike) lag som varierer i tykkelse, se figur 2.1.2.



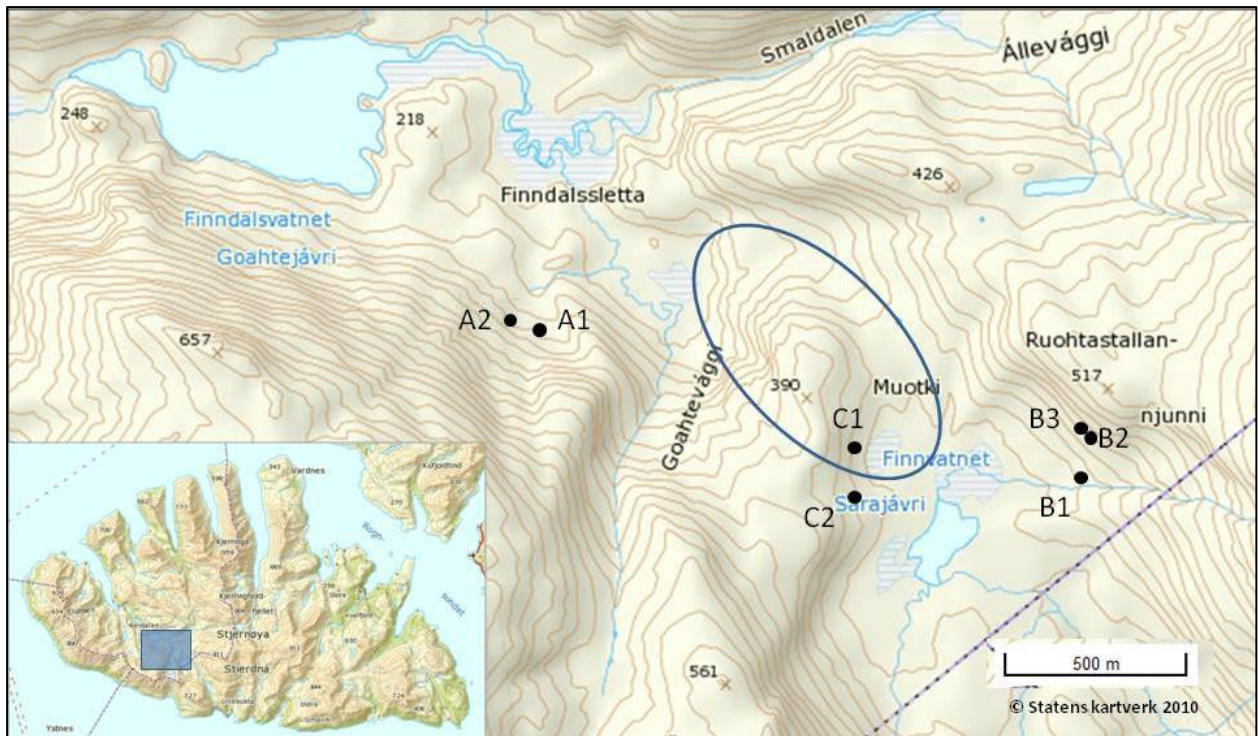
**Figur 2.1.2** Bånding av mørke (biotitt-/amfibolrike) og lyse (kalkspatrike) lag av varierende tykkelse (Foto: Michael Heim).

Karbonatitt er en grovkornet bergart som forvitrer lett. Stjernøy var dekket av is under siste istid, og landskapet er dermed glasialt formet. Likevel er det få isskurte flater igjen i dag, noe som skyldes at bergarten forvitrer lett. Området antas å ha blitt fritt for is for mellom 13 000 og 15 000 år siden, og siden den gang tror man at 15 cm av bergarten er vitret bort. Store forekomster av forvittringsmateriale ligger i bunn av skrånninger og i forsenkninger og gir opphav til et næringsrikt jordsmonn som draperes av svært frodig vegetasjon (Heim 2010).



**Figur 2.1.3** Variasjon av Ba-innhold (til venstre) og Sr-innhold (til høyre) i berggrunn, områdene det ble samlet inn plante- jord og vannprøver fra er markert med stjerner (Gautneb 2009c). Verdier nevnt i fargeforklaring er i ppm.

Siden karbonatittforekomsten på Stjernøy er såpass heterogen med tanke på mineralsammensetning vil ikke hele forekomsten være interessant å utvinne til gjødsel. I figur 2.1.3 er variasjonen i Ba og Sr innhold i bergarten illustrert, stjernene viser beliggenhet til de ulike områdene det ble tatt prøver fra under feltarbeid. Områder med mye fosfor, kalium og kalsium er mest interessante. Innholdet av fosfor er høyest i en sone som strekker seg fra Saravann og nesten 2 km nordvestover, i figur 2.1.4 er dette innenfor den blå rundingen.



**Figur 2.1.4** Beliggenhet til de ulike feltene der det ble samlet inn plante- jord og vannprøver under feltarbeid. Blå runding viser utbredelse av området som er best egnet berggrunsmessig som steinmel.

I dette avgrensede området er det bare den sørlige delen som har høyt kaliuminnhold (25-35 % biotitt), kalkspatinnholdet er derimot ganske høyt, 40-50 %. Området har lave verdier av strontium og barium (Heim 2010). Figur 2.1.4 viser beliggenhet til feltene der det ble samlet inn prøver under feltarbeidet.

## 2.2 Barium og strontium

### 2.2.1 Barium

Barium tilhører gruppen jordalkalimetaller, gruppe 2 i periodesystemet og har ioneradius som likner kalium. I naturen opptrer barium som et divalent kation som reagerer lett med karbonat- eller sulfationer og danner tungtløselige salt (Kabata-Pendias 2010). Ikke alle Ba-forbindelser i jord er biotilgjengelige, det er de løselige Ba-forbindelsene som regnes som giftige for planter, dyr og mennesker (Cipollini & Pickering 1986; Suwa et al. 2008). Ba utgjør 0,04 % av jordskorpen (Nordberg et al. 2007), mens i Norge ligger bakgrunnsnivået litt høyere, 0,06 % (NGU 2010). På Stjernøy inneholder bergarten visse steder opp mot 1 % Ba (NGU 2010).

#### *Opptak og virkning av barium i planter*

Da barium finnes i varierende mengder i berggrunn, vil forvitring av bergarter og mineraler tilføre jorden dette grunnstoffet naturlig. Innhold av Ba i jord varierer fra 10-1500 mg/kg forskjellige steder på kloden (Kabata-Pendias 2010). Det er lite kunnskap tilgjengelig angående effekt av barium på plantenes fysiologiske prosesser (Suwa et al. 2008). En studie undersøkte fytotoksisitet av barium i



soyabønneplante (*Glycine max*) i hydroponiske kulturer med varierende Ba-konsentrasjoner (100, 1000 og 5000  $\mu\text{M}$ ) (Suwa et al. 2008). Resultatene viste at alle tre Ba-konsentrasjonene førte til lukning av stomata samtidig som man så en markant reduksjon av plantevekst og fotosynteseaktivitet.

Rot:blad:stengel-forhold var det samme for Ba-utsatte planter og kontroller, noe som kan tyde på at det var redusert fotosynteseaktivitet som hemmet veksten. Det er naturlig å anta at lukking av stomata fører til nedgang i fotosynteseaktivitet fordi tilgangen på  $\text{CO}_2$  blir dårligere, noe som gir utslag på planteveksten. Videre viste resultatene at opptak av kalium var sterkt hemmet ved alle tre Ba-konsentrasjonene. Denne observasjonen er i overensstemmelse med resultatene oppnådd i et annet forsøk utført av Llugany et. al (2000) som vurderte toksisitet av barium i hagebønne (*Phaseolus vulgaris* L.).  $\text{Ba}^{2+}$  kan blokkere membrankanaler, for eksempel blokkerer ionet svært effektivt  $\text{K}^+$ -kanaler.  $\text{K}^+$ -kanalene er viktige for å oppnå rask transport av  $\text{K}^+$  over membranen og spiller en viktig rolle i kommunikasjonen mellom celler (Llugany et al. 2000; Suwa et al. 2008).

Noen plantearter rapporteres å være akkumulatorer av barium, dette gjelder for eksempel brasiliansk nøttetre (*Bertholletia excelsa*) som kan inneholde mellom 3000 og 4000 mg/kg (Kabata-Pendias 2010; Llugany et al. 2000). Variasjon i opptak mellom arter som har vokst i samme jord kan skyldes forskjeller i rotens potensial for kationbytte. Arter med stort potensial for kationbytte kan akkumulere barium i større grad enn andre arter (Cipollini & Pickering 1986).

Forsøket med hagebønne (Llugany et al. 2000) viste at Ba kunne påvirke Ca-tilførselen til planter. Lave nivå (50  $\mu\text{M}$ ) av Ba førte til økt opptak av Ca, mens toksiske nivå av Ba (500 og 5000  $\mu\text{M}$ ) reduserte innhold av Ca i primær og tredelt blad markant. Innhold av Ca ble likevel aldri så lavt at det ble fare for Ca-mangel for noen av Ba-konsentrasjonene som ble undersøkt (Llugany et al. 2000). Vekstparameteren som viste seg å være mest sensitiv for barium var elongering av sekundærrot. Ved 500  $\mu\text{M}$  barium ble sekundærroten fullstendig inhibert. Plantene viste økt forekomst av barium i røtter, stengel, bladstilk og blader ved alle tre konsentrasjonene. Plantene viste tendens til å akkumulere barium hovedsakelig i primærblad ved de lave konsentrasjonene (50 og 500  $\mu\text{M}$ ). Ved 5000  $\mu\text{M}$  ble det observert høyere konsentrasjon i blad og bladstilk enn i stengler og røtter. Innhold av kalium ble drastisk redusert i blad allerede ved den laveste konsentrasjonen (50  $\mu\text{M}$ ).

Barium har evne til å hindre opptak av sulfat fra rot til overjordiske plantedeler (Llugany et al. 2000). Chaudry et. al (1977) i Kabata-Pendias (2010) hevder at 2000 mg/kg Ba i jord hemmet vekst av bygg (*Hordeum vulgare* L.) og hagebønne (*Phaseolus vulgaris* L.), men det finnes lite data om toksiske konsentrasjoner av Ba i planter (Kabata-Pendias 2010). Toksiske effekter av Ba i planter kan reduseres om jorden tilsettes salter med Ca, Mg eller S fordi det vil fremme dannelse av tungtløselige salter som  $\text{BaSO}_4$  og  $\text{BaCO}_3$  (Kabata-Pendias 2010).

Reimann et. al (2001) undersøkte innhold av forskjellige grunnstoff, deriblant Ba og Sr i blad hos blåbær, krekling og vier. Formålet var å vurdere om forurensing fra nikkelsmelteverket i Monchegorsk på Kolahalvøya i Russland påvirket opptak av forskjellige grunnstoff i planter fra dette området. For å ha et bakgrunnsnivå å sammenlikne dataene fra Monchegorsk med, ble det samlet inn planter fra ni ulike steder i nord-europa. Resultatene er oppgitt i tabell 2.2.1 som median for alle områdene. I et arbeid om mobilitet av metaller i jord og vegetasjon ved forsuring undersøkte Gjengedal (1992) innhold av blant annet Ca, K og Mg i krekling, vier og blåbær samlet fra en alpin lokalitet (Sogndal) i Norge, resultater er gitt i tabell 2.2.1. Martinsen (2008) målte Ba og Sr i blad fra de samme artene samlet fra næringsfattig skoghei i Aust Agder (Risdalsheia). Data som gjengis i tabell 2.2.1 fra Martinsen (2008) er samlet fra referanseområdet ROLF. Innhold av Sr i plantefamilien gress (*Poaceae*) var rapportert i Kabata-Pendias (2010).

Tabell 2.2.1 Gjennomsnitt eller **median** (*range*) av Ba (mg/kg), Ca (g/kg), K (g/kg), Mg (g/kg) og Sr (mg/kg) i arter sammenliknbare de som ble samlet på Stjernøy.

Art/ plantefam.	Plante- del	Lokalitet	Ba	Sr	K	Mg	Ca	Referanse
<i>V. myrtillus</i>	Blad	Sogndal, Norge	-	-	6,6 (2,6-12)	1,7 (1,2-2,4)	6,0 (3,8-8,3)	(Gjengedal 1992)
<i>V. myrtillus</i>	Stengel	Sogndal, Norge	-	-	4,7 (3,0-8,4)	0,75 (0,62-0,95)	4,2 (3,5-5,2)	(Gjengedal 1992)
<i>V. myrtillus</i>	Blad	Risdalsheia, Norge (n=7)	21 (14-41)	2,6 (1,7-4,9)				(Martinsen 2008)
<i>V. myrtillus</i>	Bær	Russland	- (8-60)	-	-	-	-	(Kabata- Pendias 2010)
<i>V. myrtillus</i>	Bær	Tyskland	- (132- 181)	-	-	-	-	(Kabata- Pendias 2010)
<i>V. myrtillus</i>	Blad	N-Europa (n = 51)	<b>43,6 (-)</b>	<b>6,2(-)</b>	<b>8,7(-)</b>	<b>2,3(-)</b>	<b>7,9(-)</b>	(Reimann et al. 2001)
<i>E. nigrum</i>	Blad	Sogndal, Norge	-	-	4,2 (3,0-5,4)	1,3 (0,89-1,7)	5,1 (3,9-6,8)	(Gjengedal 1992)
<i>E. nigrum</i>	Stengel	Sogndal, Norge	-	-	2,7 (1,9-3,8)	0,50 (0,36-0,68)	2,1 (1,7-2,7)	(Gjengedal 1992)
<i>E. nigrum</i>	Blad	Risdalsheia, Norge (n=7)	17 (15-18)	5,2 (3,8-8,0)				(Martinsen 2008)
<i>E. nigrum</i>	Blad	N-Europa (n = 47)	<b>27,7 (-)</b>	<b>8,9(-)</b>	<b>5,1(-)</b>	<b>1,6(-)</b>	<b>6,1(-)</b>	(Reimann et al. 2001)
<i>Salix sp.</i>	Blad	Sogndal, Norge	-	-	13 (9,7-19)	1,7 (1,2-2,6)	6,1 (3,9-8,2)	(Gjengedal 1992)
<i>Salix sp.</i>	Kvist	Sogndal, Norge	-	-	5,0 (3,7-7,1)	0,85 (0,57-0,98)	4,9 (3,6-8,1)	(Gjengedal 1992)
<i>Salix sp.</i>	Blad	Risdalsheia, Norge (n=7)	6,2 (3,9-9,7)	21 (17-31)				(Martinsen 2008)
<i>Salix sp.</i>	Blad	N-Europa (n = 23)	<b>15,1(-)</b>	<b>37,3(-)</b>	<b>17(-)</b>	<b>3,0(-)</b>	<b>11(-)</b>	(Reimann et al. 2001)
<i>Poaceae</i>	*	ukjent	-	24 (6-37)	-	-	-	(Kabata- Pendias 2010)

\* Overjordiske plantedeler

### **Effekt av barium i menneskekroppen**

NOAEL for barium er anslått til 0,51 mg Ba per kg kroppsvekt per dag (WHO 2004), mens LOAEL for barium er estimert til 5,1 mg per kilo kroppsvekt (WHO 2004).

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) har satt en grenseverdi for innhold av barium i drikkevann på 2,0 mg/L (Suwa et al. 2008), mens WHO har foreslått en veiledende verdi på 0,7 mg/L (WHO 2004). Likevel ble det under en epidemiologisk undersøkelse i Illinois i USA konkludert med at det ikke var noen signifikant forskjell på forekomst av hjerte- og karsykdommer mellom to

befolkningsgrupper der den ene hadde 0,1 mg/L Ba og den andre 7,3 mg/L Ba i drikkevannet (WHO 2004). I Norge inneholder drikkevannet i snitt 9 µg/L (WHO 2004). Barium skilles hovedsakelig ut av kroppen via avføring (Pors Nielsen 2004). Løselige Ba-forbindelser er giftige for mennesker fordi Ba<sup>2+</sup> har evne til først å stimulere muskler og deretter paralisere de samme musklene. Eksponering for en toksisk dose Ba kan få dødelig utfall hvis hjerte- og respirasjonsmuskulatur paralyseres (Nordberg et al. 2007).

Det er ingen holdepunkter for at barium er kreftfremkallende, men de lave nivåene av barium til stede i omgivelsene våre kan ha en uønsket effekt på blodtrykk (WHO 2004).

En studie utført av Purdey (2004) mener det er en sammenheng mellom forhøyede verdier av barium i omgivelsene og utvikling av sykdommen multippel sklerose (MS) og andre neurodegenerative sykdommer. Purdey hevder at visse yrkesgrupper er spesielt utsatt for MS, dette gjelder arbeidere innen papirindustri, treforedling, lær-, tekstil-, elektronikk- og metallindustri, trykkerivirksomhet, sveising og jordbruk. Bariumsalter brukes i alle disse industriene. Eksponering for løsemidler samtidig med eksponering for barium øker permeabiliteten over blod-hjerne barrieren, noe som fører til økt opptak av barium i hjernen. 90 % av barium som absorberes i kroppen blir avsatt i bein, resten i mykt vev som hjerne eller hjerte-og karsystemet (Purdey 2004).

### **2.2.2 Strontium**

Grunnstoffet tilhører gruppe to, jordalkaliemetallene, i periodesystemet (WHO 2010) og det danner kun toverdige ion. I Norge ligger bakgrunnsverdien av strontium i berggrunn rundt 0,034 % (NGU 2010). Kabata-Pendias (2010) rapporterer at konsentrasjon av strontium i jord på verdensbasis varierer mellom 130-240 mg/kg. WHO (2010) rapporterer at nivået i Europa er rundt 95 mg/kg i jordas toppsjikt. Forholdet mellom Sr og Ca ser ut til å være relativt stabilt i biosfæren, og kan benyttes for å bestemme om et spesielt miljø inneholder forhøyede nivå av Sr. Hvis forholdstallet mellom Ca og Sr er lavere enn 8, indikerer det mulig toksisitet av Sr (Kabata-Pendias 2010).

#### ***Opptak og virkning av strontium i planter***

Strontium frigis fra berggrunn til jord og vann ved forvitring. Planter tar opp strontium via samme opptaks mekanisme som den for kalsium (Kabata-Pendias 2010; WHO 2010). Høyest konsentrasjon av Sr i matplanter, ifølge WHO (2010), var i grønnsaker med mye blader. Kabata-Pendias (2010) har samlet data fra ulike forskningsarbeid og rapporterer at innhold av Sr i kål kan variere mellom 1,2-150 mg/kg, gulrot kan inneholde mellom 1,5-131 mg/kg og blålusern (*Medicago sativa*) inneholdt mellom 50-1500 mg/kg. Lavest innhold var det i korn som inneholdt rundt 2,0 mg/kg.

Det er vanlig at planter har det samme forholdet mellom Sr og Ca som det er i jorden de vokser i. Strontium er ikke vist å være et essensielt grunnstoff, men i visse planter ser det ut til at Sr kan stimulere vekst (Pors Nielsen 2004). Samspillet mellom Ca og Sr er kompleks, og økt konsentrasjon av Ca i jord kan

både hemme og stimulere opptak av Sr. Distribusjon av Sr i plantene varierer veldig mellom arter. Sr som tas opp via røtter absorberes og translokteres lett til andre deler av planten (Kabata-Pendias 2010). Se tabell 2.2.1 for innhold av Sr i tilsvarende arter som ble samlet på Stjernøy, rapportert i litteratur.

### ***Toksisitet av strontium i menneskekroppen.***

Fordi strontium er så lik kalsium akkumuleres det også i bein hos mennesker (WHO 2010). Ulike forskningsprosjekt har rapportert om daglig inntak av Sr via mat på mellom 1,2-2,3 mg/dag, og man regner med at voksne mennesker får i seg totalt rundt 4 mg/dag (WHO 2010). I områder med forhøyede verdier av strontium i jorden og der man spiser mye lokalt dyrket mat vil inntaket være høyere. 99 % av Sr i menneskekroppen finnes i skjelettet, dette utgjør likevel bare 0,3-0,4 gram. Man regner med at 11-30 % av Sr som kommer inn i kroppen blir tatt opp (WHO 2010).

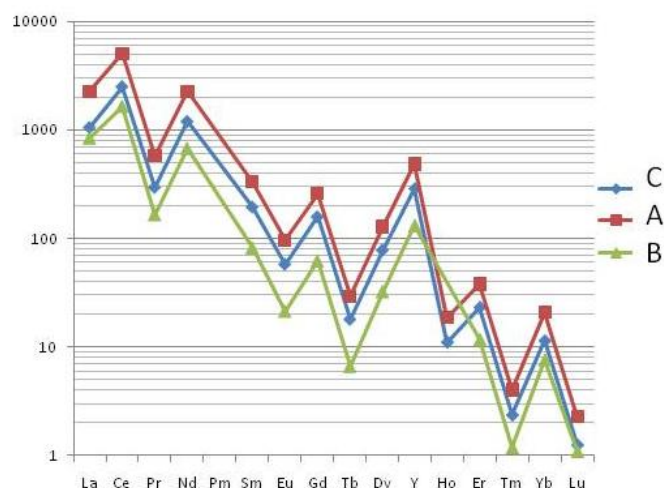
Det finnes lite informasjon om toksisitet av strontium når det gjelder mennesker. I Tyrkia ble det gjort en studie der man foreslo at det var en sammenheng mellom engelsk syke (rakitt) hos barn og forhøyede nivå av Sr i jorden i området der barna bodde (WHO 2010).

### **2.2.3 Lovfestede grenseverdier for Ba og Sr**

Som nevnt under avsnittet om barium finnes det grenseverdier for hvor mye barium drikkevann kan inneholde. Når det gjelder norske gjødsel forskrifter er hverken Ba eller Sr med på listen over tungmetaller med særlige grenseverdier (Lovdata 2003). Debio, det norske kontrollorganet for økologisk landbruk bruker samme grenseverdier for tungmetaller i steinmel som for kompost, men Ba og Sr står heller ikke på denne listen (NORSØK 2003).

## **2.3 Sjeldne jordartsgrunnstoff (REE)**

I karbonatitten på Stjernøy er det spesielt de lette REE (La til Gd) som finnes i høyere konsentrasjon enn det som er gjennomsnittlig innhold i norsk berggrunn, med en faktor rundt 7,5 (NGU, 2010). I jord finnes REE hovedsakelig i mineraler som fluorkarbonater, fosfater, silikater og oksider (Hu et al. 2006). På Stjernøy er hovedsaklig REE anrikt i kalkspat og karbonatitt, men hvordan fordelingen er i mineralene er ikke kjent (Heim 2010), med et unntak. Fra en serie berggrunnsprøver ble mineralet apatitt sortert ut og analysert for sjeldne jordartsgrunnstoff (Gautneb 2009a), resultatene er vist i figur 2.3.1.



**Figur 2.3.1** Innhold av REE i mineralkonsentrat av apatitt fra tre ulike berggrunnsprøver fra Stjernøy.

Se tabell 3.2.1 for hvordan innholdet av REE varierer i berggrunnen mellom de forskjellige områdene det ble tatt prøver fra på Stjernøy.

I Kina er det utstrakt bruk av REE som tilsetning i gjødsel. Hensikten er å øke kvaliteten på jordbruksvekstene og gi økt avling, og dette blir gjort selv om opptaksmekanismene til disse grunnstoffene i planter ikke er kjent. I 2001 var 6,5 millioner hektar av Kinas jordbruksland gjødslet med en eller annen form for REE. Det er ingen informasjon tilgjengelig om langtidsvirkningen av disse stoffene på jordkvalitet eller plantevekst (Hu et al. 2006). Det kan være verdt å bemerke at gjødselblandingene benyttet i Kina ikke er rene REE-løsninger, men kan inneholde andre sporstoffer (for eksempel Mo) som kan være ansvarlig for noen av de positive effektene observert. I tillegg blir N-forbindelser som urea ofte sprayet sammen med REE, i slike tilfeller kan effekten av REE kun tolkes samtidig som man tolker effekten av N-tilførsel (Tyler 2004). Lantanidene er en homogen gruppe grunnstoff og de finnes normalt sammen i flere ulike mineraler i berggrunn, med apatitt som hovedmineral. Det kan derfor være vanskelig å si om det er effekten av enkeltgrunnstoff eller hele gruppen samlet som gir økt tilvekst og produktivitet (Tyler, 2004). I følge Hu et. al (2006) er det stor variasjon mellom ulike arter i hvor mye som tas opp, noen planter akkumulerer REE mens andre ikke gjør det. Generelt kan man si at konsentrasjonen av REE i ulike plantedeler synker i følgende rekkefølge: rot > blad > stilk > frukt, frø, blomst (Hu et al. 2006). Lite av REE som ligger i jorden overføres til plantene. Det ser ut til å være en svak, positiv sammenheng mellom surhet av jord og opptak av REE, men forfatteren hevder at det sjelden er noen god forbindelse mellom opptak i planter og totalkonsentrasjon i jord (Tyler 2004).

## 2.4 Teori knyttet til analyse av jordprøver

### 2.4.1 AL-ekstraksjon

Siden 1960 har det vært vanlig å benytte Egnérs AL-metode i Norge for å måle mengde lettløselige næringsstoffer i jord (Krogstad 1992). Metoden er utviklet for å gi et mål på mengde tilgjengelige hovednæringsstoff i jorda for planter over en kort tidsperiode (for eksempel en vekstsesong). Metoden brukes i hovedsak for å måle plantetilgjengelig fosfor, kalium, magnesium og kalsium (Krogstad 1992). Prinsippet bak denne ekstraksjonsmetoden er at  $\text{NH}_4^+$ -ioner bytter ut kationer fra partikler i jordprøven. Laktat kompleksbinder Fe og Al og fører til at desorpsjonen av disse ionene fra jordpartiklene øker og fosfat løses ut. Ekstraksjonsflaskene ligger på ristebord i nøyaktig 90 minutter, det har da ikke innstilt seg noen likevekt i jord- og væskesystemet etter denne tiden, og det er derfor viktig at tiden holdes for å få sammenliknbare resultater. Det er også viktig at man passer på at prøvene filtreres i samme rekkefølge som de fikk tilsatt ekstraksjonsløsning. På denne måten blir tiden jorden er i kontakt med løsningen tilnærmet lik for alle prøvene, da innholdet av ioner øker ettersom kontakttiden øker. Det er størst økning for fosfor (Krogstad 1992). Samtidig er det viktig å passe på at ristehastigheten. Virkningen her er størst for fosfor, og mengden løste ioner øker med ristehastigheten. Det er vist at 100 frem- og tilbakeristinger per minutt gir tilnærmet samme resultat som den opprinnelige ristemetoden som ble brukt i Norge da metoden var ny (Krogstad 1992).

Ekstraksjonsløsningen består av ammoniumlaktat (0,1 mol/L) og eddiksyre (0,4 mol/L) med pH på 3,75 (Krogstad 1992).

For å vurdere resultatene av AL-ekstraksjonen benyttes et klassifiseringssystem som er gjengitt i tabell 2.4.1 for å vurdere mengden næringsstoff tilgjengelig for planter.

Tabell 2.4.1 Inndeling som benyttes for å vurdere resultatene av AL-ekstraksjon i jord, verdier er angitt i mg /100 g jord (Krogstad 1992).

Klasse	1	2	3	4
	Lite	Middels	Stort	Meget stort
$\text{Ca}_{\text{AL}}$	< 50	51-100	101-200	> 200
$\text{K}_{\text{AL}}$	0-6	7-15	16-30	> 30
$\text{Mg}_{\text{AL}}$	0-2	3-5	6-9	> 9
$\text{P}_{\text{AL}}$	0-2	3-6	7-15	> 15

### **Måling av fosfat-P spektrofotometrisk**

I ekstraktet etter AL-ekstraksjonen vil det være en del organiske syrer som inneholder fosfor, dette regnes ikke som biotilgjengelig. På grunn av det varme plasmaet i ICP-instrumenter vil organiske syrer bli brutt ned i plasmaet og gi 10-15 % høyere konsentrasjon av biotilgjengelig fosfor enn det som egentlig er tilfellet (Krogstad 2010). For å unngå dette og få et mål på det som regnes som biotilgjengelig fosfor kan man måle fosfat-P spektrofotometrisk. Absorbansen måles ved at spektrofotometeret registrerer forskjellen mellom innsendt lys og lys som har kommet gjennom kyvetten med prøven i. Resultatet oppgis i absorbansenheter som kan regnes om til mg/kg ved hjelp av følgende likning:

$$\text{mg P/ kg jord} = \text{måling av P i mg/L} \cdot \frac{(\text{mengde AL-løsn}) \text{ mL}}{1000 \text{ mL/L}} \cdot \frac{1000 \text{ g/kg}}{(\text{innveid jord}) \text{ g}} \cdot \text{fortynning} \quad \text{Likning 2.4.1}$$

(Krogstad 1992)

Mengde AL-løsning i likning 2.4.1 er volumet som ble tilsatt til jordprøven før den ble lagt på ristebordet. Innvekten er hvor mye jord som ble veid inn. Se kapitlet Eksperimentelt for hvor mye dette var.

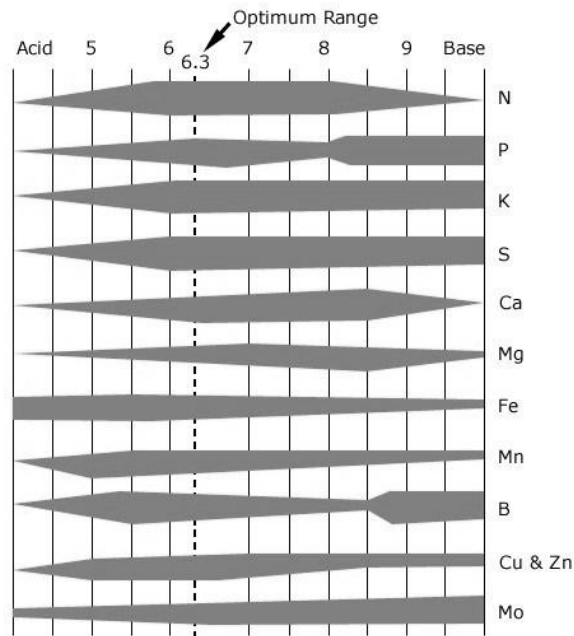
### **2.4.2 pH i jord**

Måling av pH ble gjort ved hjelp av en ioneselektiv kombinasjonselektrode som bestod av en glasselektrode og en referanseelektrode (sølv-sølvklorid). Elektroden måler elektrisk potensial som trengs for å balansere kjemisk potensial over en glassmembran. Glassmembranen absorberer vann der den er i kontakt med væske. Na-ioner diffunderer ut fra den hydratiserte membranen og H<sup>+</sup>-ioner diffunderer fra analyttløsningen og inn i membranen. Elektroden reagerer selektivt på H<sup>+</sup>, da det er det eneste ionet som binder seg til den hydratiserte membranen i særlig grad. H<sup>+</sup> krysser ikke membranen, men hver side av membranen er knyttet til hverandre via transport av Na<sup>+</sup> (Harris 2007).

pH ble målt i jordprøvene før de ble tørket og siktet.

Ulike planter har ulike preferanser for pH i jorda, det samme gjelder næringsstoffene. pH påvirker tilgjengeligheten av disse, og derfor er denne typen måling en av de vanligste analysene på jord i Norge (Krogstad 1992).





**Figur 2.4.1** Ulike næringsstoffers tilgjengelighet i jord ved ulike pH (www.hydroponics.co.nz 2010).

Figur 2.4.1 viser ved hvilke pH i jord forskjellige næringsstoffer er best tilgjengelig for planteopptak. Der linjen er tykkest er næringsstoffene mest tilgjengelige for opptak.

### 2.4.3 Gløding av jordprøver

Glødetap gir et mål for innhold av organisk materiale i jord (Krogstad 1992). Tørket og siktede jordprøver ble veid inn i porselensdigler som deretter ble tørket ved 105 °C over natten. Deretter ble de plassert i glødeovnen ved 550 °C, dette er så høy temperatur at alt organisk forbrenner, men det er ikke høy nok temperatur til å forbrenne den uorganiske delen av prøven (Krogstad 2010). Likninger for å beregne tørrstoffprosent og glødetap:

$$\% \text{ Tørrstoff} = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \cdot 100 \quad \text{Likning 2.4.2}$$

$$\% \text{ Glødetap} = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} \cdot 100 \quad \text{Likning 2.4.3}$$

m1= vekt av digel

m2= vekt av jordprøve før tørking

m3= vekt av digel og jordprøve etter tørking

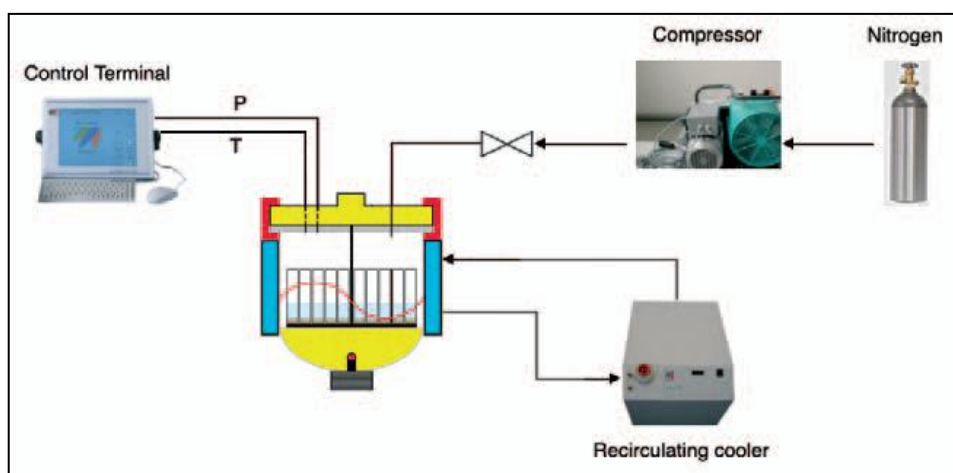
m4= vekt av digel og jordprøve etter gløding

## 2.5 Prøveopparbeidelse og instrumentering

### 2.5.1 Oppslutning av prøver i UltraClave®

For å kunne analysere en prøve på ICP-MS/ ICP-OES må prøvematerialet være løst slik at prøven foreligger i væskeform, uten partikler og organisk materiale, jord eller stein må være løst opp. Dette kan gjøres ved hjelp av UltraClave®, som er en mikrobølgeteknikk. Prøvematerialet som ble oppsluttet ved hjelp av UltraClave i dette arbeidet var en vegetasjons- og jordprøver, samt AL-ekstrakter.

Teknikken går ut på at prøvemateriale veies inn i teflonbeholdere, og vann og konsentrert salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) tilsettes. Beholderne settes i en prøveholder og senkes ned i en *load* i instrumentet, se figur 2.5.1, som inneholder vann, svovelsyre ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) og hydrogenperoksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Det er ingen kontakt mellom væsken inni beholderne og den i *load*, sistnevnte brukes for at alle beholderne skal oppnå lik temperatur. Mikrobølger sørger for at vannmolekyler (som har dipol) roterer ettersom mikrobølgene oscillerer under et vekslende magnetfelt. Mikrobølgene, sammen med ionisk migrasjon, fører til at det dannes mye friksjonsvarme som varmer opp væsken i *load* og varmen overføres deretter til innholdet i teflonbeholderne (Jensen 2009b).



**Figur 2.5.1** Skjematisk fremstilling av de ulike bestanddelene i UltraClave. Prøvene plasseres inne i prøvekommer (gult i figur), der alle beholderne utsettes for samme trykk og temperatur (Milestone 2005).

For å hindre at innholdet i beholderne begynner å koke økes trykket inne i kammeret til 40-50 bar av  $\text{N}_2$ -gass og temperaturen økes trinnvis til 250 °C. Det er ønskelig at det er igjen så lite organisk materiale som mulig, og  $\text{HNO}_3$  fjerner så godt som alt organisk ved denne temperaturen (Jensen 2009b). Ved nedbrytning av organisk materiale dannes det nitrøse gasser ( $\text{NO}_x$ ). For å hindre økt trykk tilsettes  $\text{H}_2\text{O}_2$  til *load* slik at  $\text{NO}_x$  blir oksidert til nitrat. Vann blir mindre polart ved høye temperaturer og kan dermed ikke absorbere mikrobølger, så for å sikre en fortsatt polar væske i *load* under hele programmet benyttes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Et dataprogram styrer instrumentet. På forhånd stilles det inn på hvor lenge

programmet skal være, hvilke temperatur som skal oppnås og hvilke trykk. Se vedlegg 3 for programmene som ble brukt i dekomponeringen av vegetasjons- og jordprøvene.

Syre velges ut fra prøvematerialet som skal analyseres. Salpetersyre er et godt valg når organisk materiale skal brytes ned, fordi den er oksiderende. Den gir få interferenser, og den består av bestanddeler som finnes naturlig i jord, vann og planter.

For å redusere risikoen for forurensning er det ønskelig med så få steg i prøveopparbeidelsen som mulig. Når prøve veies inn, veies det rett inn i teflonbeholdere som settes i UltraClave og når prøvene er ferdig dekomponert skjer fortynningen direkte i 50 mL sentrifugerør; pipette brukes ikke. Bruk av målekolbe hadde gjort fortynningen mer nøyaktig, men risikoen for forurensning blir dermed større og fortynningen rett i det volumgraderte sentrifugerøret er vist å være nøyaktig nok (Jensen 2009b).

### ***Internstandard***

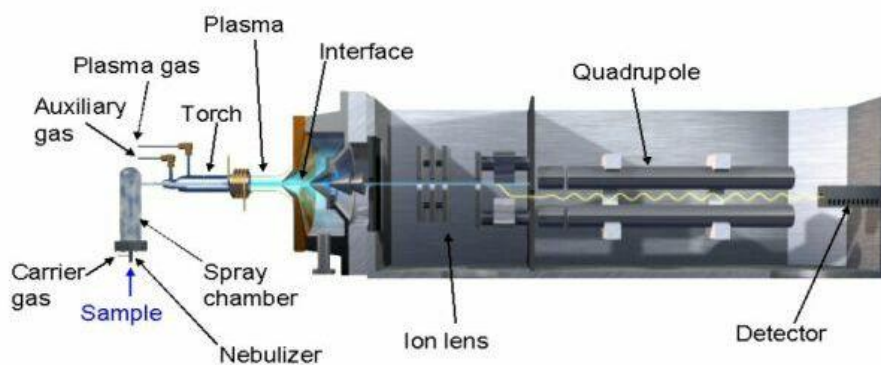
Internstandard tilsettes alle prøver som skal analyseres på ICP-MS, samt blanker og standarder med den funksjonen at den viser om det er noe tap underveis. Det vil hele tiden være likt forhold mellom analytt og internstandard. Internstandard ble tilsatt prøvene etter innveining, men før oppslutning i UltraClave, og på den måten er man sikret mulighet til å korrigere for eventuelle tap som skjer under prøvepreparering i tillegg til under fortynning etter dekomponeringen. Hvis man er uheldig og mister litt prøve under prepareringen, mister man like mye analytt og internstandard, og man kan regne seg tilbake til hvor mye analytt det var i den opprinnelige prøven (Jensen 2009b). Dette gjelder også under fortynning, enten man fortynner for lite eller for mye. Internstandard korrigerer også for fysiske interferenser som oppstår under analyse på ICP-MS. Er viskositeten i prøven for høy, slik at man får dårlig forstøving, vil man få mindre prøve inn i instrumentet og dermed lavere signal. Signalene fra analytt og internstandard blir tilsvarende lave og instrumentet korrigerer fordi det vet hva konsentrasjonen av internstandard skulle vært (Jensen 2009b). Forutsetning for bruk av internstandard er at man benytter en analyseteknikk som måler mange grunnstoff simultant. Ved valg av internstandard er det viktig å velge et grunnstoff som har tilnærmet lik grad av ionisering som analytt og at den er noenlunde lik analytten i masse. Slike hensyn er viktige for at internstandard og analytt skal få så lik behandling som mulig i instrumentet. I tillegg er det viktig å velge en internstandard som ikke finnes i en konsentrasjon av betydning i prøven, slik at signalet ikke blir påvirket. Under analyse av planteprøvene ble In og Tl benyttet som internstandard, In for massene til og med Ba, og Tl for de tyngste massene etter Ba (Jensen 2009b). Jord kan inneholde Tl, samt at Sn har isobar overlapp med In (Jensen 2010). På grunn av disse faktorene ble Rh brukt som internstandard i prøver av jord for alle massene. Når kun en internstandard benyttes på et så stort massespekter er det viktig å følge med om det blir noe drift i internstandard under analysen, noe som spesielt vil påvirke de letteste massene (Jensen 2010).

## 2.5.2 Induktivt koblet plasma – massespektrometri (ICP-MS)

### Generelt

Instrumentet måler forholdet masse over ladning i massespektrometeret, etter at prøven har blitt ionisert i et induktivt koblet plasma. Argon brukes som bæregass og introduserer aerosolen med prøve til plasmaet etter at prøven har blitt forstøvet. I plasmaet fordampes, atomiseres og ioniseres prøven til positivt ladede ioner (Skoog et al. 2007). Fra plasmaet overføres prøven til et ionelinsesystem via en *interface*, se figur 2.5.2. *Interface* er nødvendig fordi det i plasmaet er en temperatur på nærmere 10 000 K og en atmosfærestrykk, mens det i resten av systemet er romtemperatur og lavere trykk enn  $10^{-4}$  torr (Skoog et al. 2007). Etter å ha passert *interface* blir ionestrålen fokusert i et ionelinsesystem. Ionene kommer videre gjennom en kvadropol (massespektrometer), der de blir separert etter masse over ladningsforhold (Skoog et al. 2007). Til slutt når ionene detektoren som sender signal til datamaskinen om hvor mange counts pr second (cps) som blir registrert.

### Instrumentets oppbygning



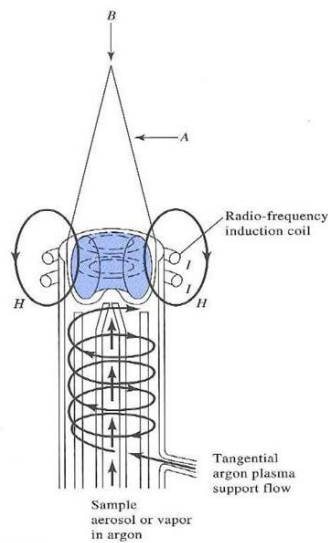
Figur 2.5.2 Sjematisk fremstilling av en ICP-MS (www.chem.agilent.com 2010).

### Prøveintroduksjon

Prøven suges inn i instrumentet ved hjelp av en peristaltisk pumpe, som suger jevnt, slik at væskestrømmen blir tilnærmet pulsfri og konstant. Det er viktig at volumet som suges inn er under kontroll. Dersom et stort volum eller store dråper kommer inn i plasmaet, kan vannets høye fordampningsvarme forårsake temperaturfall, noe som kan slukke plasmaet (Jensen 2009b). Før prøven kommer inn i plasmaet må den forstøves, og i dette arbeidet ble det brukt en konsentrisk forstøver koblet til et syklonisk forstøverkammer. Luftstrømmen inne i forstøverkammeret diskriminerer vekk de store dråpene i aerosolene ( $> 10 \mu\text{m}$ ), så disse treffer veggene i forstøverkammeret og går til avløp. De små dråpene kommer videre inn i *torch* (Skoog et al. 2007).

## Ionisasjonskilde

ICP-MS-instrumentet bruker induktivt koplet argonplasma som ionisasjonskilde. Etter at prøven har blitt forstøvet transporteres den til *torch*.



**Figur 2.5.3** Oppbygning av *torch*, plasma dannes på toppen av *torch* på bildet (Skoog et al. 2007).

*Torch* består av tre konsentriske kvartsrør som Ar-gass strømmer gjennom, se figur 2.5.3 (Skoog et al. 2007). Rundt *torch* ligger en kobberspole, som det settes spenning over. Spenningen resulterer i et magnetfelt som går horisontalt med *torch*. Strømmen snus kontinuerlig slik at et hurtig vekslende magnetfelt oppnås og resulterer i at ladede spesier beveger seg raskt frem og tilbake. Plasma dannes på enden av *torch* og består av delvis ionisert Ar-gass ved 1 atm trykk og 10 000 K. For å starte plasmaet sendes en liten gnist over *torch* som slår løs elektroner fra argonatomer og danner  $\text{Ar}^+$ -ioner. Positivt ladde argonioner kolliderer med nøytrale atomer og fører til at det dannes flere ioner (Jensen 2009b). Den høye temperaturen i plasmaet forårsaker friksjonsvarme. Prøven kommer ut av det indre røret som ligger midt i *torch* sammen med argongass, røret er innstilt til å komme ut midt i plasmaet, se figur 2.5.3 (Skoog et al. 2007). Den høye varmen gjør at prøven fordampes og atomiseres raskt og går videre over på ioneform. De fleste grunnstoff danner enverdige, positive ioner, da første ioniseringspotensial for argon er større enn for de fleste andre grunnstoff og andre ioniseringspotensial er mindre (Jensen 2009b). Noen grunnstoff vil danne toverdige ioner, og dette gjelder for eksempel barium (Skoog et al. 2007). Dette er ikke ønskelig, da denne analyttens signal vil oppfattes som halve massen (se mer om dette under interferenser).

## *Transportsystem for ioner*

Til høyre for *torch* i figur 2.5.2 er det en MS interface. Den består av to nikkelkoner som har dyser som er < 1,0 mm (Skoog et al. 2007). Ioner fra sentrum av plasma suges gjennom den første konen og inn i området mellom konene der det er et trykk på omtrent 1 torr (Skoog et al. 2007). I rommet mellom konene suger en mekanisk pumpe ut nøytrale spesier og mesteparten av argon-gassen (Jensen 2009b). Ionstrålen suges videre inn gjennom neste kone til et ionelinsesystem med trykk på  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  torr (Skoog et al. 2007). To store turbopumper sørger for å opprettholde det lave trykket.

Instrumentet som ble brukt i dette arbeidet hadde en enkel sylindrisk ionelinse. En ionelinse brukes for å trekke ut ioner med positiv ladning og fokusere ionestrålen før den går inn i massespektrometeret. Hvis det er veldig høye konsentrasjoner av ioner er det fare for at tunge ioner ekskluderer små ioner (Jensen 2009b).

En fotostopper sitter fremst i ionelinsen for å forhindre at fotoner når detektoren og skader den. Spenning settes på ionelinsen for å ekstrahere ut bestemte masse over ladningsforhold til enhver tid. Før hver analyse ble instrumentet satt i autolens-modus, det vil si at instrumentet ble stilt inn på optimal linsespenning for hver isotop som var inkludert i metoden. Spenningen vil tilpasse seg massen som skal måles til enhver tid og dette fører til at ionegjennomstrømningen blir større når mange masser skal måles. Høyere masse krever høyere spenning (Jensen 2009b).

Etter ioneoptikken kommer ionestrålen inn i et massespektrometer, der ionene separeres etter masse over ladningsforhold. I instrumentet brukt i dette arbeidet bestod masseseparasjonsenheten av kvadropol massespektrometer.

Kvadropolen består av fire gullbelagte keramiske staver som ligger parallelt og leder strøm. De fire stavene er delt inn i to stavsett, ett med positivt ladede staver og det andre med negativt ladede staver. Over kvadropolen settes et varierende likestrømsfelt og vekselstrømsfelt, og det resulterende elektromagnetiske feltet avgjør hva slags bane ionene vil følge (Skoog et al. 2007). Når disse to stavsettene virker samtidig er det et veldig selektivt filter som bare slipper noen få masser igjennom (Jensen 2009b). Spenningen over kvadropol og ionelinse samkjøres for å sørge for at det er samme masse som ekstraheres samtidig. Ved en bestemt spenning og frekvens vil kun ioner med samme masse over ladningsforhold komme gjennom massespektrometeret. Ioner som har et annet masse over ladningsforhold enn det som til enhver tid stemmer med spenningen og frekvensen over stavsettene vil få påvirket banen sin slik at de treffer stavene og blir til nøytrale molekyler (Skoog et al. 2007).

Hvis oppløsningen på instrumentet skal økes, vil det si at masser som er relativt like vil bli bedre skilt fra hverandre. I praksis er det masseseparasjonen i kvadropolen som blir bedre og færre masser av

tilnærmet lik størrelse vil komme gjennom til enhver tid og transmisjonen blir dermed mindre (Jensen 2009b).

Massene som kommer gjennom kvadropolen treffer en *dual-stage detector*, som består av en analog- og en pulsdetektor. Pulsdetektoren består av 20 dynoder og er satt under veldig lavt trykk (rundt  $10^{-5}$  torr). Når et ion treffer en dynode slås elektroner løs og dras mot neste dynode som er positivt ladet. Her slås enda flere elektroner løs og man får en kraftig forsterking av signalet opp gjennom hele serien med dynoder (Skoog et al. 2007). Etter forsterkingen måles lave konsentrasjoner som *cps* (*counts pr second*). Blir signalintensiteten for høy, klarer ikke denne detektoren å skille signalene fra hverandre og detektoren blir mettet. Da benyttes den øvre, analoge detektoren i stedet, der signalet måles som strøm og regnes deretter om til *cps* (Jensen 2009b). Signalet har altså mulighet til å bli målt to steder i detektoren, derfor navnet *dual-stage detector*. Denne tosidige detektoren gjør at man slipper å fortynne prøver, og grunnstoffer kan bestemmes i området fra ng/L til mg/L i samme analyse (Jensen 2009b).

### «Daily performance» og kalibrering

Før analyse blir instrumentet optimalisert daglig ved at det utføres en «daily performance» der en kjent standard analyseres og man sjekker at resultatene er innenfor gitte grenser (Jensen 2009b). Den optimale linsespenningen blir funnet for fem ulike grunnstoff fra ulike områder i massespekteret (Be, Co, In, Pb og U). Sensitiviteten blir målt for tre grunnstoff med ulik masse (Rh, Mg, Pb) og skal ligge over et visst antall *cps*. Ved masse 220 skal bakgrunnen gi mindre utslag enn 30 *cps*. Det finnes ingen masser ved 220 amu, så derfor er det bakgrunnsstøyen som blir målt her. Barium er det grunnstoffet som lettest danner doble ioner. Dersom  $Ba^{2+}$ -signalet overstiger 3 % av det totale Ba-signalet, regnes temperaturen i plasma å være for høy. Cerium er det grunnstoffet som danner lettest oksider, og en verdi over en gitt grense tyder på for kaldt plasma eller for høy forstøvergass. Detektoren blir også kalibrert daglig, ved at de to ulike detektorene måler på alle massene og sjekker om resultatene korrelerer. Gir disse målingene tall som blir godkjent er instrumentet optimalisert og klart til å analysere prøver (Jensen 2009b).

Kvantitativ bestemmelse blir utført ved bruk av kalibrering mot kjente standardløsninger. En standardkurve lages ved at man først måler en kalibreringsblank og en standard med kjent konsentrasjon av analytter i måleområdet som analyttene i prøven ligger. Det er kun nødvendig å måle på en standard, da instrumentet har et stort lineært område (Jensen 2009b). Kalibreringsstandarden ble kontrollert før hver analyse ved hjelp av SRM 1643e (NIST 2004), som ligger i et annet konsentrasjonsområde enn standarden. Det er et poeng at konsentrasjonen av analytt i standard ikke er for lav, da en liten feil i måling kan påvirke standardkurven forholdsvis mye. Det er større usikkerhet knyttet til målinger i det lave området av måleområdet enn i det høye, fordi signalet er svakere og kan

forveksles med bakgrunnsstøy (Lohne 2010). Det er viktigere å ha et godt signal på standarden enn at den akkurat passer med konsentrasjonen i prøvene.

For å kontrollere mot drift i instrumentet kan standarden måles igjen etter et visst antall prøver. Er dette tilfellet kan en korreksjonslikning lages og benyttes på alle måleresultatene (Jensen 2009b).

### **2.5.3 Induktivt koplet plasma – optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES)**

Prinsippet for prøveinjeksjon, forstøvning og plasmadannelse er det samme som ved ICP-MS, med unntak av noen få detaljer.

Et atom som får tilført energi blir eksitert, det vil si at et elektron hopper ut av grunntilstanden sin og opp i et høyere energinivå. Atomet er ikke stabilt i eksitert tilstand og vil raskt vende tilbake til grunntilstanden ved at energien som ble absorbert emitteres i form av UV- eller synlig lys (fotoner) (Skoog et al. 2007). Optisk emisjonsspektrometri utnytter fenomenet ved at oppvarmede atomer emitterer lys.

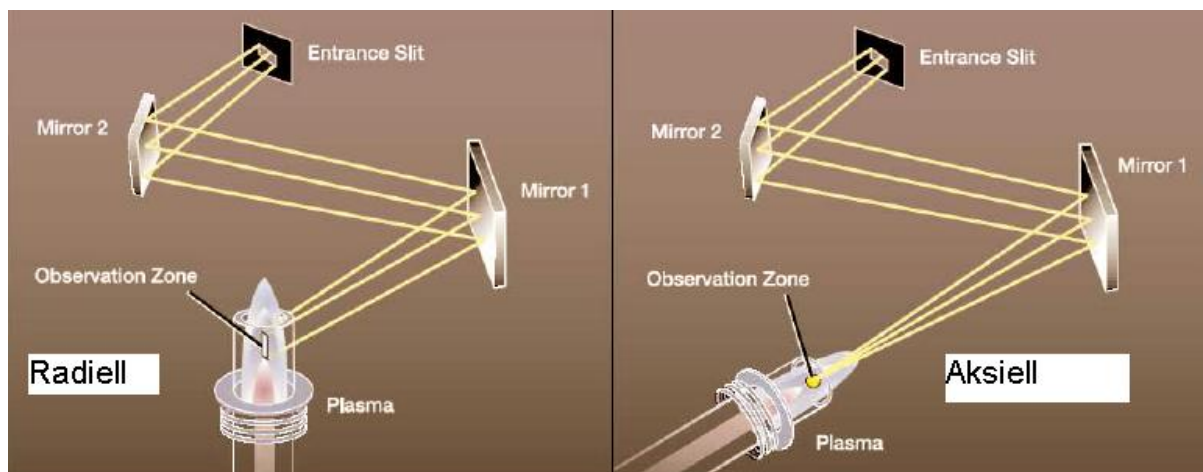
Forstøveren brukt i ICP-OES instrumentet var en *cross-flow* forstøver. Forstøveren lager en fin aerosol ved at argon-gass kommer inn gjennom en dyse som står 90° på dysen der prøven kommer ut. De minste dråpene (< 10 µm) går videre inn i plasmaet, mens de større dråpene går til avløp. Det er viktig at det ikke er partikler i prøven, da disse ville tettet igjen dysen i forstøveren (Lohne 2009).

Emisjon av lys måles i observasjonssonen i plasma, se figur 2.5.4. Observasjonssonen befinner seg 15-20 mm over induksjonsspolen, og temperaturen er her 6000-6500 K (Skoog et al. 2007). Her er plasmaet renet, og det er så varmt at ingen grunnstoff rekombinerer til polyatomære forbindelser og det er veldig lite selvabsorpsjon (Lohne 2009). Selvabsorpsjon er at et annet atom i grunntilstand som befinner seg i plasma absorberer emittert lys fra analytten (PerkinElmer 2008). Emittert lys fra analytt kan dermed bli hindret i å nå detektoren. Dette er særlig et problem med grunnstoff det finnes mye av i prøven.

#### ***Radiell og aksiell avlesning av plasma***

Det er to måter plasma kan avleses på, aksielt eller radielt (Skoog et al. 2007).





**Figur 2.5.4** Plasmaet kan leses av enten radielt eller aksielt (PerkinElmer 2008).

Instrumentet har mulighet til å bytte mellom å måle lys som kommer aksielt ut av plasma eller radielt ved hjelp av et *dual-view* system, som endrer måten plasmaet avleses på ved å bevege et speil. Begge mulighetene har fordeler og ulemper. Radiell avlesning gir størst lineært måleområde og færrest interferenser. Plasmaet er mer stabilt i observasjonssonen som brukes til radiell avlesing og det kan måles på høyere konsentrasjoner av analytt. Aksiell avlesning gir 10 ganger lavere deteksjonsgrense fordi et større areal av plasma avleses. Lysveien går gjennom den kalde delen av plasma og selvabsorpsjon og polyatomære forbindelser kan forekomme. For å løse problemene knyttet til selvabsorpsjon og dannelse av polyatomære forbindelser blir den kaldeste sonen blåst vekk med en luftstrøm (*shear-gas*), slik at det er den varmeste delen av plasma som avleses her også (Lohne 2009). Erfaringsmessig er det noen grunnstoff som bare måles enten aksielt eller radielt, for eksempel strontium (Lohne 2009). Dette grunnstoffet gir for intenst lys om det måles aksielt, derfor måles det bare radielt.

### **Detektor**

Lys som sendes ut fra plasma blir reflektert via flere speil før de treffer detektoren. Instrumentet som ble benyttet i dette arbeidet er utstyrt med en *arraydetector* av typen SCD (*Segmented-array Charge-coupled Devices*) med Echellegitteroptikk (Boss & Fredeen 1997). Detektoren har et todimensjonalt mønster med piksler, som samler fotoner av ulike bølgelengde og omgjør dem til elektroner som blir registrert i form av *cps*. Detektoren leser dermed av alle grunnstoff i bølgelengdeområdet simultant.

Detektoren er satt under et kjølesystem, slik at den holder en stabil temperatur, noe som er viktig for å gi sammenliknbare målinger over tid (Lohne 2009).

Det er forskjell mellom grunnstoffene i hvor mange energinivå de har, noen grunnstoff har derfor mange ulike bølgelengder de kan emittere, mens andre har få. Bølgelengdene kalles linjer, ofte er det kun noen få linjer per grunnstoff som er hensiktsmessig å benytte som analyselinjer (Skoog et al. 2007). Linjer som

gir opphav til spektrale interferenser bør unngås. Lesetiden på detektoren kan justeres, noe som er viktig. Det brukes kort tid for å måle høye konsentrasjoner, mens det brukes lengre tid for å måle lave konsentrasjoner. Ved måling av ukjente prøver kan man sette en minimums- og en maksimumsgrense for hvor lenge detektoren skal måle. Det er viktig med en minimumstid da ulik forstøving kan gi stort standardavvik mellom parallellene og dårlig presisjon dersom detektoren er satt til å måle på kortest mulig tid (Lohne 2009). Instrumentet måler konsentrasjon av prøve som areal under toppen eller topphøyde som *counts pr second (cps)*.

### ***Kalibrering og standardisering***

For å kalibrere detektoren og optikken brukes en Hg-lampe. Denne lampen har emisjon ved bestemte bølgelengder, og dette brukes som referansebølgelengde (Lohne 2009).

Kalibreringsblank og standarder blir analysert først for å lage en standardkurve, men også for å sette bakgrunnskorreksjoner. For å sjekke om bakgrunnskorreksjonene er plassert rett, blir en prøve analysert og resultatene sammenliknes med de foreslåtte bakgrunnskorreksjonene, hvis korreksjonene blir godkjent kan resten av prøvene analyseres.

## **2.5.4 Interferenser i ICP-MS og ICP-OES**

### ***Kjemiske interferenser***

I motsetning til flamme-atomabsorpsjonspektrometri er det så godt som ingen kjemiske interferenser i ICP-teknikker, dette skyldes det varme plasmaet, det er for høy temperatur til at analytten binder seg til interfererende stoff. Interferensene som har størst betydning i disse teknikkene er overlappende masse over ladnings-forhold i ICP-MS og spektralinterferens for ICP-OES. Flere typer interferenser finnes og vil bli diskutert i det følgende avsnittet.

### ***Fysiske interferenser (transporteffekter)***

Ulik syre- og saltkonsentrasjon i prøver og standarder vil gi løsningene ulik viskositet og dermed ulik forstøving og annerledes intensitet, dette kalles transporteffekter. Denne typen interferens finnes både i ICP-MS og ICP-OES, og kan korrigeres for ved å bruke internstandard eller matrikstilpasning.

Matrikstilpasning vil si at man lager forholdene så like som mulig i de ulike løsningene, med hensyn på syrekonsentrasjon, saltinnhold og ionekonsentrasjon (Lohne 2009).

### ***Interferenser i ICP-MS***

Mange av interferensene som man finner i ICP-MS er forutsigbare og det er derfor mulig å lage korreksjoner (Jensen 2009b).

### ***Molekylære interferenser***

Hvis man har høye konsentrasjoner av ioner i prøven kan disse være med å avkjøle plasmaet litt, og man

får kaldere soner i utkanten av plasma. I disse sonene kan man få rekombinering av ioner fra prøve, matriks eller gass. Dette gjelder spesielt for grunnstoff som det finnes mye av i prøven.

Noen eksempler er  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  interfererer med  $^{56}\text{Fe}^+$  og  $^{40}\text{Ar}_2^+$  som interfererer med  $^{80}\text{Se}^+$  (Skoog et al. 2007).

Denne typen interferens forekommer først og fremst for masse over ladningsforhold under 82 amu (Skoog et al. 2007).

Slike interferenser kan det korrigeres for ved at man måler på en interferensløsning med kjente innhold av ioner, for eksempel MoBa-løsning. MoBa-løsning inneholder kun molybden og barium, får man utslag på andre masser enn disse, vet man at det er interferenser og man kan lage en korreksjonsfaktor dersom interferensen er lineær. Se vedlegg 6 for eksempel på korreksjonslikninger og figur som viser lineær sammenheng mellom interferens og analytt. Denne typen interferens kan også unngås ved å måle på en annen isotop. Optimalisering av instrumentet eller bruk av en annen metode for å innføre prøvene i instrumentet kan være andre måter å eliminere denne typen interferenser på (Jensen 2009b).

#### *Isobare interferenser*

Da massespektrometeret kun skiller mellom ulike masse delt på ladningsforhold vil flere ulike isotoper av helt forskjellig grunnstoff kunne oppfattes som det samme, da de har samme masse over ladningsforhold.

Noen eksempler kan være  $^{58}\text{Ni}^+$  med  $^{58}\text{Fe}^+$  og  $^{40}\text{Ar}^+$  med  $^{40}\text{Ca}^+$  (Skoog et al. 2007).

Den letteste måten denne interferensen kan unngås, er å velge en annen isotop å måle på, som ikke har interferenser. Eller den kan korrigeres for ved å måle på en annen isotop av interferenten. Da man vet det naturlige forholdet mellom isotopene til interferenten kan man regne ut hvor mye av analyttsignalet som er interferens. (Skoog et al. 2007).

#### *Dobbeltladede ioner*

Noen grunnstoff danner ioner med dobbeltladning og vil dermed interferere med grunnstoff som har halvparten av massen deres.

Eksempel er som tidligere nevnt  $^{136}\text{Ba}^{2+}$  interfererer med  $^{68}\text{Zn}^+$  (Jensen 2009b).

Det kan korrigeres for denne interferensen på samme måte som for molekylære interferenser, ved å bruke en interferensløsning, for eksempel en MoBa-løsning. Gir instrumentet utslag på  $^{68}\text{Zn}^+$ , er det interferens og korreksjonslikninger kan beregnes for å korrigere dataene. Se vedlegg 6 for eksempel på slike likninger. Interferensen må være lineær for å kunne bli korrigert for.

## *Interferenser i ICP-OES*

### *Spektralinterferens*

Denne typen interferens skyldes at ulike grunnstoff kan ha mer eller mindre overlappende analyselinjer. De emitterer altså lys med lik eller tilnærmet lik bølgelengde. En direkte overlapp av et interfererende stoff vil gi høyere topp, og konsentrasjonen av analytt i prøven vil bli overestimert. Den letteste måten å unngå denne typen interferens er å måle på en annen bølgelengde som ikke har interferenser. Hvis ikke det er mulig kan *inter-element correction* brukes. Det går ut på at en annen linje til det interfererende stoffet måles og det lages en korreksjonsfaktor som trekkes fra analytten. Beklageligvis er ikke denne måten å korrigere på lineær over et stort område, i tillegg vil varierende forhold i plasmaet påvirker intensiteten til de ulike linjene (Lohne 2009).

Hvis noen grunnstoff i prøven finnes i høye konsentrasjoner kan de sende ut et tilnærmet kontinuerlig spekter som gir høy bakgrunnsstøy. For å kompensere for dette kan bakgrunnskorreksjon benyttes (Skoog et al. 2007). Det vil si at på hver side av analyttlinjen blir det satt to merker som viser hvor bunnen er, og instrumentet trekker så en linje mellom punktene og beregner konsentrasjon av analytt ovenfor denne linjen. Da vil ikke analyttsignalet bli forhøyet selv om det er betydelig bakgrunnsstøy. Det kan være vanskelig å sette denne korreksjonen om det finnes linjer som ligger veldig nær linjen til analytten. Hvis linjen settes på toppen til det andre signalet vil resultatet bli en skrå linje og feil bakgrunnskorreksjon. Når man lager metode må man undersøke om det finnes bakgrunnsstøy i standarder og prøver, slik at disse merkene blir satt rett (Lohne 2009).

Hvis matriks inneholder vanskelige spektralinterferenser, slik at ingen av linjene til analytten kan brukes kan programvare som bruker matematisk modellering for å eliminere bort signalene som er interferens benyttes. Dette kalles MSF (*multicomponent spectral fitting*) (Boss & Fredeen 1997). Rene løsninger av analytt, blank og interferens brukes til å lage modellen. Etter at de rene løsningene er målt lages en modell der de ulike interferensene og bakgrunnsstøy fjernes. Dette er svært nyttig om analytten man skal måle ikke har noen linjer uten interferens (Lohne 2009).

Ulike bølgelengder gir ulik spektralinterferens, og det er lite sannsynlig at to ulike bølgelengder får like stor interferens, så derfor er det god grunn til å anta at om to ulike bølgelengder gir samme resultat for samme grunnstoff er dette rett resultat (Lohne 2009).

### *Ionisasjonsinterferens*

Eksiterte atomer og ioner av samme grunnstoff vil sende ut ulike bølgelengder avhengig av hvilken form de foreligger på. Instrumentet kan måle på enten atomlinjer eller ionelinjer, men ikke alle grunnstoff har ionelinjer det er mulig å måle på, for eksempel gjelder dette for kalium. Kalium er et grunnstoff det er lett å ionisere, så nesten all kalium i plasmaet vil foreligge på ioneform (99,9 %) (Lohne 2009). For at

instrumentet skal kunne måle på dette ionet kreves lys fra det ultrafiolette området, men instrumentet klarer ikke måle i dette området. Luft inne i instrumentet vil absorbere UV-strålingen og hindre at den når detektoren.  $K^+$  har derfor ingen gode analyselinjer på ICP-OES og det må måles på kalium på atomær form (Lohne 2009). Høy konsentrasjon av andre ioner i plasmaet vil føre til at mindre av kalium blir ionisert og dermed vil andelen kalium på atomær form øke, og siden denne andelen er så liten kan en liten prosentvis endring føre til stor endring i konsentrasjon kalium målt. Denne interferensen kan unngås om prøven fortynnes, slik at konsentrasjonen av ioner i plasmaet blir mindre. Det kan ikke fortynnes for mye slik at konsentrasjonene blir for lave til å kunne måles. En ionisasjonsbuffer kan tilsettes som inneholder høy konsentrasjon av grunnstoff som ioniserer lettere enn analytt for å hindre varierende ionisering av analytt. Radiell avlesning av plasma vil gi lavere ionisasjonsinterferenser enn aksial avlesning fordi plasmaet er renere der det avleses radielt (Lohne 2009). Grunnstoff som har høy første ioniseringsenergi (for eksempel kalium) vil være veldig følsomme for endringer i temperaturen i plasmaet. Ioniseringsgraden avhenger av temperaturen, og siden nesten all kalium vil foreligge på ioneform vil en liten temperaturendring føre til endring i forholdet mellom atomer og ioner og få stor konsekvens for målingene. Endring fra 0,2 – 0,4 % er en fordobling av antall atomer på atomær form, selv om det ikke er store prosentvise endringen (Lohne 2009).

### 2.5.5 Interferensforsøk

I forkant av metodeutviklingen på ICP-MS ble det utført et interferensforsøk for å avdekke hvilke isotoper Ba interfererte med (Jensen 2009a). Andre grunnstoff ble også undersøkt for å avdekke andre interferenser med andre grunnstoff, men hovedsakelig for å undersøke om noen av de vanligste forekommende grunnstoffene i naturen interfererte med Ba. Følgende grunnstoff foruten Ba ble undersøkt: Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mo, Na, P, S og Zn. Interferensløsninger som inneholdt henholdsvis 1, 5 og 20 mg/L av hvert grunnstoff ble tilberedt og analysert på ICP-MS ved hjelp av en metode med svært mange isotoper i, og det var spesielt mange REE-isotoper inkludert. Tanken bak forsøket var at om man fikk utslag på interferensløsningene på andre isotoper enn den som faktisk var i løsningen ville dette være en interferens. Interferensen kunne bli korrigert for om det var en lineær sammenheng mellom de tre ulike konsentrasjonene og de målte konsentrasjonene av den antatt interfererende isotopen. For ICP-MS-metoden, som ble benyttet under analyse av prøvene i dette arbeidet, ble valg av isotoper gjort med utgangspunkt i resultatene av interferensforsøket. Siden ikke alle grunnstoff har mange isotoper å velge mellom og det er viktig at isotopene som velges utgjør en tilstrekkelig andel av grunnstoffets naturlige forekommende var det ikke alltid mulig å velge en isotop uten interferenser. Det er viktig at isotopen utgjør en stor nok andel av grunnstoffets totale naturlige tilstedeværelse for å forsikre seg om at signalet blir målbart på instrumentet. Tabell 2.5.1 viser hvilke grunnstoff som barium interferer med.

Tabell 2.5.1. Ulike Ba-isotoper/forbindelser som gav interferenser i interferensforsøket (Jensen 2009a), samt R<sup>2</sup>-verdi som viser sammenhengen mellom Ba-innhold og interferens.

Ba-isotop/forbindelse	Interferens	R <sup>2</sup>
<b>130Ba<sup>2+</sup></b>	65Cu+	0,9999
<b>132Ba<sup>2+</sup></b>	66Zn+	0,9999
<b>134Ba<sup>2+</sup></b>	67Zn+	1
<b>136Ba<sup>2+</sup></b>	68Zn+	1
<b>138Ba<sup>2+</sup></b>	69Cu+	0,9997
<b>138BaH</b>	139La+	0,9994
<b>130Ba16O</b>	146Nd+	0,9999
<b>135Ba16O</b>	151Eu+	0,9999
<b>136Ba16O</b>	152Sm+	0,9999
<b>137Ba16O</b>	153Eu+	0,9999
<b>138Ba16OH</b>	155Gd+	0,9999

For å korrigere for disse interferensene ble det under hver analyse benyttet en MoBa-interferensløsning. Valg av isotoper ble gjort med utgangspunkt i resultatene fra interferensforsøket. Utslag man fikk på andre masser enn Mo og Ba i interferensløsningen ble brukt til å lage en korreksjonsfaktor som korrigerer for interferensene. Der det var mulig ble andre isotoper enn de med interferens benyttet. Se vedlegg 4 for hvilke isotoper som var med i ICP-MS metoden.

### 2.5.6 XRF *X-ray Fluorescence spectrometry*

Bergartsprøver fra Stjernøy ble analysert ved NGU (Gautneb 2009b) ved hjelp av XRF. Analysene ble utført på et instrument av typen PANalytical Axios 4 kW x-ray spectrometer (Rh-røntgenrør).

Teknikken bygger på prinsippet at atomer som blir bestrålt med røntgenstråling emitterer karakteristisk fluorescens. Teknikken er rask og kan gi et kvantitativt mål på innhold av grunnstoff i prøver, og teknikken er non-destruktiv (Skoog et al. 2007).

## 2.6 Multipel lineær regresjon (MLR)

### 2.6.1 Introduksjon

Lineær regresjonsmodeller vil benyttes for å prøve å avdekke noen av faktorene som styrer opptaket av Ba og Sr i plantene samlet på Stjernøy. Forklaringsvariable som vil bli benyttet er andre målte grunnstoff i jord- og planteprøver, art og plantedel. Modelleringen vil vise hvilke av forklaringsvariablene som er best forklarer opptaket av henholdsvis Ba og Sr. Statistikkprogrammet R brukes til modelleringen.

En lineær regresjonsmodell har ofte formen:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \dots + \beta_kx_k + \varepsilon \quad \text{Likning 2.6.1}$$

I likning 2.6.1 inneholder modellen k regressorer, også kalt forklaringsvariable. Parametrene  $\beta_j$ ,  $j=0,1,\dots,k$  kalles regresjonskoeffisientene og beskriver hvor stor endring som vil skje i responsen  $y$  dersom  $x_j$  endres med en enhet når alle andre variable holdes konstante (Montgomery et al. 2006).  $\epsilon$  er modellens feilledd, med forventet verdi 0 og konstant varians.  $\epsilon$  kalles også for residual, og sier noe om hvor mye av variasjonen i respons forklaringsvariablene ikke klarer å fange opp.

Andel av variasjon i  $y$  som forklares av  $x$  uttrykkes ofte som  $R^2$ . Når  $R^2$  er i nærheten av 1 er mesteparten av variasjonen i  $y$  forklart ved hjelp av  $x$ .

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} \quad \text{Likning 2.6.2}$$

$R^2$  vil øke dersom man legger til flere variable i modellen, selv om  $R^2$  øker betyr ikke det at modellen med flere variable nødvendigvis er bedre enn den med færre. Det kan være hensiktsmessig å benytte en justert  $R^2$  som bare vil øke ved hvis tilføring av ny uavhengig variabel fører til nedgang i  $MS_{Res}$  (Montgomery et al. 2006).

$$R^2_{Adj} = 1 - \frac{SS_{Res}/(n-p)}{SS_T/(n-1)} \quad \text{Likning 2.6.3}$$

$$\text{der } \frac{SS_{Res}}{n-p} = MS_{Res}$$

### 2.6.2 Kvalitative variable

I visse tilfeller kan det være nyttig å benytte kvalitative variable i tillegg til kvantitative. Kvalitative variable, også kalt kategoriske variable mangler en naturlig skala, de er enten-eller-variable. Plantedel og art er eksempler på kategoriske variable, en observasjon gjelder enten blad, stengel eller blomst. Ved å tillegge slike kvalitative egenskaper en egen variabel per kategori, kan de være med å forklare variasjon i respons i en regresjonsmodell. Kvalitative variable kan kodes som indikatorvariable (også kalt *dummy* variable), det vil si at hver kategori får en egen variabel. For eksempel: et datasett som inneholde tre arter, vil kreve to indikatorvariable, se tabell 2.6.1 for inndeling.

Tabell 2.6.1 Kvalitativ variabel (art) tildelt indikatorvariable

	$x_2$	$x_3$
Hvis observasjon er om art 1	0	0
Hvis observasjon er om art 2	1	0
Hvis observasjon er om art 3	0	1

Regresjonsmodellen blir da slik:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon \quad \text{Likning 2.6.4}$$

Dersom man har en observasjon om art 1 blir modellen:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2(0) + \beta_3(0) + \varepsilon \quad \text{Likning 2.6.5}$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon$$

Har man derimot en observasjon som gjelder art 2 blir modellen:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2(1) + \beta_3(0) + \varepsilon \quad \text{Likning 2.6.6}$$

$$y = (\beta_0 + \beta_2) + \beta_1 x_1 + \varepsilon$$

Regresjonslinjene for de ulike nivåene blir parallelle, men de får forskjellige krysningspunkt av y-aksen.

En av variablene settes som grunnlinje, i tabell 2.6.1 ble art 1 satt som grunnlinje. Alle andre arter blir da sammenliknet i forhold til denne arten.

Generelt vil en kvalitativ variabel med a nivå tildeles a-1 indikatorvariable, der hver variabel har verdi 0 eller 1 (Montgomery et al. 2006).

### 2.6.3 Antakelser som ligger til grunn for modellen som benyttes:

- Forholdet mellom responsen  $y$  (Ba eller Sr) og forklaringsvariablene  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$  skal være lineært, eller tilnærmet lineært.
- $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2 I)$  Residualene ( $\varepsilon$ ) skal være normalfordelt med forventning 0, og residualenes varians skal være lik  $\sigma^2$ , altså konstant. Det skal ikke være noen korrelasjon mellom feilleddene (residualene),  $\text{cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_k) = 0$  der  $i \neq k$ . Da en slik korrelasjon tyder på residualene inneholder mer enn tilfeldig variasjon (støy) (Montgomery et al. 2006).



### 3. Eksperimentelt

#### 3.1 Utstyr, kjemikalier og referansemateriale.

For komplett instrument-, materiale- og utstyrsliste se vedlegg 2.

Tabell 3.1.1 Kvalitet og produsent til de ulike kjemikaliene og gassene som ble brukt i arbeidet

Kjemikalium og gass	Konsentrasjon	Kvalitet	Produsent
Salpetersyre (HNO <sub>3</sub> )	65 % (V/V)	Sub boiled ultrapure	IPM, UMB
Hydrogenperoksid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	30 % (V/V)	Teknisk kvalitet	Merck
Svovelsyre (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	96 % (V/V)	Pro analysi	Merck
Ionebyttet vann			IPM, UMB
Nitrogengass (N <sub>2</sub> )		2,6	Yara
Argongass (Ar)		5,0	Yara
Standard ICP-MS 68A, 68B, 68C			High Purity Standards
Standarder med Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Zn i 1000 mg/L stamløsninger			Spectrapure Standards
Internstandard 4,00 mg/L In, Tl, Rh			Spectrapure Standards
MoBa-interferensløsning, 250 µg/L Mo og Ba			Spectrapure Standards
Bufferløsning pH 4,00 ved 20 °C			Merck
Bufferløsning pH 7,00 ved 20 °C			Merck
Melkesyre (CH <sub>3</sub> -CH(OH)-COOH)	88 %	Teknisk kvalitet	Ukjent
Iseddik (CH <sub>3</sub> COOH)	100 %	Pro analysi	Ukjent
Ammoniakk (NH <sub>3</sub> )	25 %	Pro analysi	Ukjent
L(+)-askorbinsyre (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )		Pro analysi	VWR
Ammoniumheptamolybdat (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> *4 H <sub>2</sub> O		Pro analysi	Merck

Tabell 3.1.2 Sertifiserte referansematerialer brukt i dette arbeidet

Sertifisert referanse materiale	Produsent (referanse)	Brukt til type prøver
Natural water 1643e	(NIST 2004)	Kontroll av kalibreringsstandard, ICP-MS
Bush Branch NCS DC 73348	(CNACIS 2004b)	Planter
Leaves of poplar NCS DC 73350	(CNACIS 2004c)	Planter
Hay Powder IAEA-v10	(IAEA 1985)	Planter
Soil NCS DC 73324	(CNACIS 2004a)	Totaloppslutning jord
Soil NCS DC 73325	(CNACIS 2004a)	Totaloppslutning jord

#### 3.2 Feltarbeid

16.-19.08 2009 ble det utført feltarbeid på Stjernøy. Data fra figur 2.1.3 ble brukt som grunnlag når utvelgelse av områder ble gjort. Figuren viser hvordan innhold av Ba og Sr varierer i karbonatittens utbredelsesområde. Tre ulike områder ble valgt ut med ulikt innhold av barium og strontium i

berggrunnen, se tabell 3.2.1. Område A og C har begge karbonatitt i grunnen, mens område B har pegmatitt. I hvert område ble to ulike felt tilfeldig valgt ut og merket opp, til sammen seks felt. Se tabell 3.2.2 og figur 2.1.4 for utfyllende informasjon om beliggenhet og størrelse på de ulike feltene. I figur 2.1.4 er det merket av et felt B-1 som ikke er nevnt andre steder i dette arbeidet. Berggrunnen til dette feltet er ikke ren pegmatitt, slik det var tenk at feltene i område B skulle være. Data fra felt B-1 er derfor ikke inkludert i dette arbeidet. Fra hvert felt ble det samlet inn vegetasjons-, jord- og vannprøver. Det ble gjort forsøk på å finne så mange som mulig av de samme artene i hvert felt. Plukking av planteprøver ble gjort med forsiktighet, man forsøkte å få med så lite jord som mulig på plantene, samtidig som man ville ha med mest mulig av de overjordiske plantedelene. Røtter ble ikke samlet, da det ville vært svært vanskelig å sortere ut hvilke røtter som hørte til hvilken plante. Artsmangfoldet i området var stort, det samme var plantetettheten. Det er liten variasjon mellom de tre områdenes beliggenhet i forhold til havnivå, se tabell 3.2.2. Plantene ble samlet innen et svært kort tidsrom, og det antas derfor at det ikke er noen plantefysiologiske utviklingsforskjeller mellom områdene som vanskeliggjør sammenlikning av arter fra ulike områder fordi artene i et område befinner seg på et annet utviklingstrinn enn i et annet. Jordprøvene ble tatt ved hjelp av et sylindrisk jordbor med ca 2 cm diameter, se figur 3.2.1, boret ble skrudd ned i jorden til man møtte fjell, maksimalt 25 cm. Det ble tatt 15-20 stikk i hvert område til man hadde omtrent 2 kg. Jorda ble blandet godt i en bøtte og så ble omkring en halv kg jord overført til en zip-pose for lagring. Vannprøvene ble tatt fra små bekker eller utspring i feltene, og ble tatt direkte i 50 mL sentrifugerør som ble kondisjonert før prøven ble tatt.

Tabell 3.2.1 Innhold av Ba, Sr og sum av noen REE (g/ kg) i berggrunnen i de ulike områdene (Gautneb 2009b).

Område	[Ba]	[Sr]	[ $\Sigma$ (Y, Nd, Sm, La, Ce)]*
<b>A</b>	7,9	4,1	0,75
<b>B</b>	0,76	0,67	0,75
<b>C</b>	2,8	4,2	1,3

\* det foreligger foreløpig bare tall for disse REE-grunnstoffene fra analysene av berggrunnsprøvene.

Bergartsprøvene er ikke tatt i akkurat samme felt som de som det ble samlet inn planter fra, men er gjennomsnittsverdier som representerer et større område. Prøvene ble målt ved hjelp av XRF (Gautneb 2009b). Bergartsanalysene var viktige under planlegging av feltarbeidet, for å finne områder med ulikt innhold av Ba og Sr. Under diskusjon av resultater er det jordprøvene som vil bli benyttet i dette arbeidet.

Tabell 3.2.2 Beliggenhet, eksponeringsgrad, høyde over havet og areal til de ulike prøvetakingsfeltene på Stjernøy.

Navn	Ø-koordinat*	N-koordinat*	Lengdegrad	Breddegrad	Eksponering	Høyde over havet (m)	Areal av felt (m <sup>2</sup> )
A-1	558505	7799940	22,5551	70,2988	28-40° mot NNØ	285	ca 140
A-2	558430	7799985	22,5531	70,2992	25-40° mot NNØ	282	ca 150
B-2	559965	7799560	22,5937	70,2950	35-50° mot SV	375	ca 150
B-3	559960	7799595	22,5935	70,2954	35-60° mot SV	390	ca 175
C-1	559345	7799530	22,5773	70,2949	ca 35° mot Ø	345	ca 195
C-2	559340	7799400	22,5770	70,2937	25-30° mot NØ	350	ca 290

\*Ø- og N-koordinater for UTM-sonebelte 34 W.



**Figur 3.2.1** Til venstre: Innsamling av vegetasjonsprøver i bratt skråning. Til høyre: Jordprøvetaking ved hjelp av sylindrisk jordbor.

Til sammen 31 ulike plantearter ble samlet inn under feltarbeidet, mange av disse ble funnet i alle seks felt. Se vedlegg 1 for fullstendig liste over hvilke arter som ble samlet inn og i hvilke områder de ble funnet.

### 3.3 Analyse

I utgangspunktet skulle alle essensielle næringsstoffer (Aasen 1997), Ba, Sr og sjeldne jordartsgrunnstoff bestemmes i vegetasjons-, jord- og vannprøvene. Klor (Cl) ble utelatt, forhold ved instrumentet førte til at resultatene for nikkell (Ni), molybden (Mo) og bor (B) ikke ble godkjent. Se vedlegg 4 og 5 for parametre for ICP-MS og ICP-OES metodene.

### 3.3.1 Vegetasjonsprøver

Vegetasjonsprøvene ble tørket i 48 timer ved 60 °C. Plantene ble møysommelig delt i blad, stengel og blomst etter tørking. Enkelte av artene var små, noe som gjorde delingen vanskelig. I slike tilfeller ble hele planten malt i ett, dette gjaldt spesielt enkelte gressarter som hadde svært små blad eller blader som omkranset stilken tett. I noen tilfeller ble blomst og blad malt sammen og stilk for seg, fordi blomstene var svært små og vanskelig å skille fra bladene i tørr tilstand. For arter som ikke har karakteristisk blomst, ble deres rakler, skjerm eller liknende for enkelhets skyld kategorisert som blomst. Noen av eksemplarene manglet blomst, det var sent på sesongen da plantene ble samlet og noen hadde avblomstret.



**Figur 3.3.1** Tørr planteprøve delt i blad og stengel

Figur 3.3.1 viser planteprøve som er delt i plantedel blad og stengel. Etter deling ble respektive plantedeler malt i en plantekvern og siktet gjennom 2 mm gitter, se fig 3.3.2 for oppsett. Malte prøver ble oppbevart på brune medisinglass med polypropylenlokk eller klare glass med metallokk. De klare glassene hadde betydelig større åpning enn de små medisinglassene, for å forhindre at mye av prøven forsvant ut i luften under kverningen ble det brukt parafilm på toppen, se figur 3.3.2. Mellom hver prøve ble kvernen gjort ren med trykkluft.



**Figur 3.3.2** Oppsett av plantekvern. Tørre plantedeler legges i trakten på toppen og kommer ferdig malt ut i glasset som har parafilm over deler av åpningen.

Arter med seige og kraftige stilker/grener ble først hakket før de ble malt i plantekvernen.

Planteprøvene ble etter maling dekomponert i UltraClave. 0,3 g planteprøve ble tilsatt 5,0 mL HNO<sub>3</sub>, 5,0 mL ionebyttet vann og 250 µL internstandard. For programmet som ble brukt i UltraClave, se figur V3.1 i vedlegg 3.

Etter dekomponeringen ble prøvene fortynnet til 50 ml med ionebyttet vann. Før analyse på ICP-MS og ICP-OES ble de fortynnet ytterligere fem ganger.

For ulike instrumentparametre for ICP-MS og ICP-OES se vedlegg 4 og 5.

### 3.3.2 Vannprøver

Under feltarbeidet ble det tatt vannprøver i alle områdene. Disse ble tatt direkte i 50 mL sentrifugerør, der en forsøkte å få med så lite bunnfall som mulig. Tilbake på laboratoriet ble vannprøvene dekantert over i 15 mL sentrifugerør etter at de hadde stått og sedimentert, for å unngå at prøvene ble konservert med partikler. Deretter ble de konservert med HNO<sub>3</sub>, slik at sluttkonsentrasjonen ble 2 %. Seks blankprøver ble tillaget i 50 mL rør som hadde vært med til Stjernøy, men ikke var brukt. Det ble og laget tre blanker i 15 mL rør. Prøvene ble oppbevart i kjøleskap ved + 4 °C til de ble analysert på ICP-MS og ICP-OES.

### 3.3.3 Jordprøver

Jordprøvene lå lagret i zip-posene de ble samlet i ved +4 °C før forbehandling.

#### *pH i jordprøver*

Måling av pH ble gjort slik det er beskrevet i Krogstad (1992). Fra hver pose ble det tatt ut 10 ml fuktig jord av hver pose med et sylindrisk hulmål på 10 mL. Jordprøven ble tilsatt 25 mL ionebyttet vann og ristet opp. Løsningen stod over natten før pH ble målt.

### ***Tørking og sikting***

Jordprøvene ble tørket ved 40 °C i tre døgn og deretter siktet gjennom 2,00 mm trådsikt i stål (Krogstad 1992).

### ***Gløding***

2-3 g jord ble veid inn i porselensdigler og tørket i tørkeskap (105 °C) over natten for å finne tørrstoffprosent. Deretter ble diglene glødet ved 550 °C i cirka tre timer. Prøvene stod 30 minutter i eksikator før de ble veid (Krogstad 1992).

### ***AL-ekstraksjon***

4 g tørket og siktet jordprøve ble tilsatt 80 ml AL-ekstraksjonsløsning og blandingen ble ristet i nøyaktig 90 minutter ved  $20 \pm 1$  °C. Deretter ble prøvene filtrert umiddelbart. Filteret som ble brukt var papirfilter med porestørrelse på ca 0,8 µm. Ekstraktene ble videre analysert på ICP-OES og ICP-MS, i tillegg ble fosfat-P målt spektrofotometrisk (Krogstad 1992).

### ***Spektrofotometrisk måling av fosfat-P i AL-ekstrakt***

AL-ekstraktene ble fortynnet 10 ganger før de kunne analyseres på spektrofotometeret. Prøvene ble tilsatt 0,4 mL askorbinsyre (5 % W/V) og 0,4 mL molybdatblått, fosfat-P ble målt ved 700 nm. Utført etter Norsk standard NS 4725 (NSF 1984) og Krogstad 1992.

### ***Totalopplutning av jordprøver***

Et par spiseskjeer av tørket og siktet jordprøve ble knust i automatisk agatmorter i et par minutter. Mellom hver prøve ble morteren rengjort med støvsuger.

0,5 gram jord ble veid inn i teflonbeholdere med tre desimalers nøyaktighet, 5,0 mL HNO<sub>3</sub> og 250 µL internstandard ble tilsatt. Prøvene ble dekomponert i UltraClave ved hjelp av programmet vist i figur V3.2 i vedlegg 3. Prøvene ble fortynnet til 50 mL med ionebyttet vann, og deretter fortynnet ytterligere 10 ganger før analyse på ICP-OES og ICP-MS.

## **3.4 Lineær regresjon**

Datasettet som benyttes på modellene er i utgangspunktet et datasett som kun inneholder arter fra alle områder, dette utgjør 16 arter. Redusert antall arter blir brukt for at datasettet skal være mest mulig balansert og ortogonalt. Den beste modellen vil bli testet ved å bli anvendt på et datasett der nesten alle arter (25 stk) er inkludert. Arter det kun fantes en representant av er slettet fra datasettet fordi det er umulig å estimere variansen. Fuglevikke vil bli behandlet i en egen modell da den blir svært dominerende om den inkluderes i modell med de andre artene. Datasett som inneholder arter som finnes i alle områder har  $n = 147$  observasjoner. Datasett med fuglevikke har  $n = 18$  observasjoner, mens datasettet som inneholder alle artene inneholder  $n = 197$  observasjoner.

Art er en av regressorene som benyttes og er kodet som indikatorvariabel, fjelltimotei (*Ph. alpinum*) (art nr 9) er satt som grunnlinje.

Plantedel benyttes som forklaringsvariabel kodet som indikatorvariabel. Blad er satt som grunnlinje, blomst er utelukket fra datasettene, da det var få arter som hadde blomst. Enkelte av artene hadde svært små blad, eller blad som omkranset stengelen tett slik at deling av planten i tørr tilstand ble vanskelig. I slike tilfeller ble hele planten malt i ett, dette gjaldt spesielt gressarter. Artene som er malt i ett er kodet som blad i datasettet. Enkelte urter hadde svært små blomster som var vanskelig å skille fra bladene når plantene var tørket, sammenstillingen blad og blomst har blitt kodet blad i datasettet. Mer korrekt vil være å omtale kategori blad som blad/hele planten.

Hver gang  $R^2$  nevnes i resultat og diskusjon menes  $R^2_{Adj}$ , se likning 2.6.2 og 2.6.3.

Signifikansnivået som benyttes for alle statistiske tester er  $p < 0,05$ .

#### ***Regresjonsanalysen er delt i tre deler:***

*Del 1:* Opptak av Ba i planter. Respons er innhold av Ba i planter (Ba.plante), forklaringsvariable som testes ut vil være innhold av Ba i jord (Ba.jord), innhold av henholdsvis Ca (Ca.plante), K (K.plante) og S (S.plante) i planter, ulike arter og plantedeler kodet som indikatorvariable. Fjelltimotei er satt som grunnlinje for art, mens blad er satt som grunnlinje for plantedel.

*Del 2:* Opptak av Ba i fuglevikke. Respons og forklaringsvariabler blir de samme som for del 1, med unntak av art.

*Del 3:* Opptak av Sr i planter. Blir tilsvarende som for del 1, bare at Sr erstatter Ba.

## **4. Resultat og diskusjon**

### **4.1 Nøyaktighet og presisjon**

#### **4.1.1 Nøyaktighet**

Vedlegg 7 viser tre tabeller der nøyaktigheten i metodene er bestemt av tre sertifiserte referansematerialer (SRM) for planteprøver. Nøyaktigheten er god for grunnstoffene Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, S, Sr og Zn for alle tre referansematerialene. Jern har god nøyaktighet for referansematerialene *Hay Powder v-10* (IAEA 1985) og *Bush Branch* (CNACIS 2004b), men ligger generelt for lavt når det gjelder *Leaves of Poplar* (CNACIS 2004c). Dersom man vurderer nøyaktigheten ved  $2\sigma$  ( $2 \cdot$  standardavviket) fra gjennomsnittsverdien kommer tallene innenfor grensen for god nøyaktighet. Fosfor faller utenfor sertifisert intervall for halvparten av målingene av *Leaves of Poplar* og et par av målingene av *Bush Branch*, men alle resultatene kommer innenfor dersom intervallet økes til  $2\sigma$ .

En slik utvidelse av intervallet vil føre til økning i metodens usikkerhet, men i dette tilfellet anses det som godt nok. Når det gjelder REE er det kun vist resultater for *Bush Branch* og *Leaves of Poplar* i vedlegg 7.3, da de var de eneste referansematerialene benyttet under analyse av planteprøver som hadde sertifiserte intervaller for denne gruppen grunnstoff. Enkelte REE var ikke inkludert i sertifikatene til disse referansematerialene heller, det gjaldt Pr, Ho, Er, Tm og Lu. Grunnstoffene er derfor utelatt fra vedlegg 7.3. Nøyaktigheten er god for Ce, Nd, Sm, Eu, Gd og Tb. Lantan og Yb faller innenfor intervallene ved  $2\sigma$  for *Leaves of Poplar*. Når det gjelder *Bush Branch* er nøyaktigheten god for Yb, mens for La er det noen verdier som ligger for lavt, men disse vil inkluderes i intervallet dersom det økes til  $2\sigma$ .

Når det gjelder målingene av SRM for jordmateriale ligger mange av målingene lavt, data er listet opp i vedlegg 7.4 og 7.5. Lave målinger skyldes sannsynligvis at oppslutningen med  $\text{HNO}_3$  ikke har klart å løse ut alle analyttene i tilstrekkelig grad, se videre diskusjon i delkapittel 4.2. Resultatene for SRM *SOIL* 73324 (CNACIS 2004a) målt på ICP-MS er gode for Ca, Cu (masse 65), Mn og Zn. Magnesium og P har god nøyaktighet ved  $2\sigma$ , mens Ba og Sr kommer innenfor intervallet ved  $3\sigma$ . Kobber (masse 63) og Fe kommer ikke innenfor intervallet selv ved  $3\sigma$ . Det samme referansematerialet har god nøyaktighet for dataene fra ICP-OES for følgende grunnstoff: Cu, Mn, S og Zn. Enkelte grunnstoff kom innenfor dersom intervallet ble økt til  $2\sigma$  eller  $3\sigma$ , dette gjaldt for Ba, Ca, Mg, Sr og P. Fe og K kom ikke innenfor ved  $3\sigma$ . Dataene for REE (se vedlegg 7.5) viser at ingen av grunnstoffene er innenfor intervallet ved et standardavvik, men alle utenom Ho kommer innenfor ved  $2\sigma$  eller  $3\sigma$ , se vedlegg 7.5 for detaljer. SRM *Soil* 73325 (CNACIS 2004a) hadde god nøyaktighet på begge instrumentene for Ba, Cu, Mn, S, Sr og Zn. Ca kom innenfor ved  $2\sigma$ , mens Fe, K, Mg og P ikke kommer innenfor ved  $3\sigma$ . Når det gjelder REE er nøyaktigheten god for Pr, Nd, Sm (149), Tb, Dy, Ho, Er og Yb. Dersom intervallet økes til  $2\sigma$  eller  $3\sigma$  kommer alle unntatt Ce innenfor intervallet.

#### 4.1.2 Presisjon

I vedlegg 8 er det en tabell som viser relativt standardavvik (RSD) for målinger av parallelle prøver av ulike prøvematerialer. Målingene ble gjort for å bestemme metodens repeterbarhet, og det er i hvert tilfelle tatt tre parallelle gjentak med ulike typer planter (gress, urte, busk), ulike plantedeler (blad, stengel, blomst) og jordprøver fra ulike felt. Intrametodisk presisjon antas å være god, da de aller fleste plantenæringsstoffene (inkludert Ba og Sr) har en RSD på mindre enn 5 %. Når det gjelder REE er presisjonen mer varierende for denne gruppen grunnstoff. RSD blir høy når målte verdier ligger rundt LQ, fordi instrumentet i dette måleområdet har problemer med å skille analyttsignal fra bakgrunnsstøy. RSD burde brukes med forsiktighet i slike tilfeller fordi brøken som brukes for å beregne RSD går mot uendelig når gjennomsnittet av parallelle prøver er lite og standardavviket stort. Skjermen til kvann ser ut til å være den plantedelen som er minst homogen, da den gjennomgående har høyere RSD enn de andre plantedelene.



### 4.1.3 Korrelasjon mellom ICP-MS og ICP-OES, bestemmelsesgrenser

I vedlegg 10 er det en tabell som viser deteksjonsgrenser (LD) og kvantifiseringsgrenser (LQ) for metodene på ICP-MS og ICP-OES. Tabellen viser kun de grunnstoffene fra respektive instrument som det presenteres resultater fra. Før statistisk databehandling ble datasettet kontrollert for verdier under LQ, og verdier under grensen ble erstattet med LQ/2. I utgangspunktet skulle det presenteres resultater for alle essensielle plantenæringsstoff, men på grunn av forhold ved instrumentet ble ikke resultatene for B, Ni og Mo godkjent og utelates derfor i resultat og diskusjonen.

Enkelte grunnstoff ble målt både på ICP-OES og ICP-MS, se vedlegg 6.1-3 for hvilket instrument resultatene for hvert enkelt grunnstoff er hentet fra. Vedlegg 9 viser korrelasjonen mellom målingene fra ICP-OES og ICP-MS for grunnstoff som ble målt på begge instrumenter. Korrelasjonen er god; det tyder ikke på noen systematiske feil siden stigningstallet til x er tilnærmet lik 1 og  $R^2$  ligger mellom 98 og 100 %. God korrelasjon mellom resultater bestemt på to instrumenter med ulike måleprinsipp tyder på at korreksjon for interferenser er tilfredsstillende; nøyaktigheten i selve den instrumentelle deteksjonen er god for de aktuelle grunnstoffene.

Ved analyse av jordprøvene ble det kun benyttet en internstandard, Rh, for alle massene. Thallium er et grunnstoff som kan forekomme i jordprøver, og vil kunne gi gale resultater om Tl brukes som interstandard. Indium kan ikke brukes på jord, da Sn interferer med In (Jensen 2010). Det kan være problematisk å bruke kun en internstandard på et så stort massespekter, da drift på de tyngste massene blir vanskelig å korrigere for. Resultatene av målingene av SRM for de ulike REE viser ikke noen klar trend til at internstandarder ikke har klart å korrigere, men resultatene ser ut til å variere for hvert grunnstoff. Trenden er at verdiene generelt ligger lavere enn de sertifiserte intervallene, noe som heller tyder på at opplutningen ikke har vært fullstendig. SRM *SOIL 73325* har generelt bedre nøyaktighet enn *SOIL 73324* når det gjelder REE, noe som kan bety at denne jordtypen har REE lettere tilgjengelig enn *SOIL 73324*.

## 4.2 Resultat av jordanalyser

Tabell 4.2.1 pH, fraksjon av jordprøve mindre enn 2,00 mm, tørrstoffprosent og prosent glødetap ( $\pm$  standardavvik) for jordprøver fra de ulike feltene.

Felt	pH (n=2)	Andel av prøve < 2,00 mm (%)	Tørrstoff (%) (n=4)	Glødetap (%) (n=4)
A-1	6,8	77,8	97,1 $\pm$ 0,095	8,2 $\pm$ 0,63
A-2	7,2	77,1	97,9 $\pm$ 0,13	6,5 $\pm$ 0,62
B-2	4,7	67,2	98,1 $\pm$ 0,18	11,4 $\pm$ 0,83
B-3	4,7	68,9	98,8 $\pm$ 0,35	6 $\pm$ 1,4
C-1	5,6	74,9	97,8 $\pm$ 0,57	7,1 $\pm$ 0,65
C-2	5,9	76,0	97,6 $\pm$ 0,14	7,2 $\pm$ 0,46

Overensstemmelsen mellom parallellene var god for alle data presentert i tabell 4.2.1. pH-verdiene ser ut til å være karakteristiske for hvert prøvetakingsområde, der det er surest i område B. pH er en viktig parameter for å vurdere tilgjengelighet av næringsstoff, da ulike næringsstoff har sin optimale pH der de er mest tilgjengelig for opptak i planter. Område A har høyest pH, og ifølge figur 2.4.1 vil Ca være mer plantetilgjengelig ved denne pH enn i de to andre feltene. Andre grunnstoff som ut fra figur 2.4.1 vil være mer plantetilgjengelige i område A enn B og C er Mg, K, S, P.

Det er standard prosedyre å utføre jordanalyser på fraksjonen av jordprøven som er mindre enn 2,00 mm (Krogstad 1992). Prosentandelen av denne fraksjonen i dette materialet for de ulike feltene er gitt i tabell 4.2.1. For at næringsstoffer skal være lettest mulig tilgjengelig for planter er det viktig med stor andel små partikler, fordi det gir større overflate. Fraksjonen som er mindre enn to millimeter varierer mellom 67 og 77 % i jordprøvene fra Stjernøy, det er dermed ikke store forskjeller mellom områdene når det gjelder partikkelstørrelse i jord.

Innholdet av organisk materiale er størst i felt B-2, som har et glødetap på rundt 10 % (tabell 4.2.1), mens felt B-3 hadde laveste innhold av organisk materiale. Det er dermed dårligere overensstemmelse mellom innhold av organisk materiale i de to feltene i område B enn det er for de to andre områdene.

Tabell 4.2.2 Gjennomsnittlig innhold ( $\pm$  standardavvik) av makronæringsstoffer, Ba og Sr i totaloppluttede jordprøver (TJ) og AL-ekstrakt (AL). Forholdstall mellom Ca og Sr i totaloppluttede jordprøver. Data i henholdsvis g/kg (TJ) og mg/100g (AL).

Prøve-id:	A-1		A-2		B-2		B-3		C-1		C-2	
	TJ (n=4)	AL (n=4)	TJ (n=2)	AL (n=4)	TJ (n=2)	AL (n=4)	TJ (n=2)	AL (n=4)	TJ (n=4)	AL (n=4)	TJ (n=2)	AL (n=4)
	g/kg	mg/100g	g/kg	mg/100g	g/kg	mg/100g	g/kg	mg/100g	g/kg	mg/100g	g/kg	mg/100g
<b>Grunnstoff</b>												
<b>Ba</b>	5,3 $\pm$ 0,50	-	4,5	-	0,57	-	0,49	-	1,8 $\pm$ 0,085	-	1,2	-
<b>Ca</b>	46 $\pm$ 9,2	320 $\pm$ 24	53	1500 $\pm$ 290	68	110 $\pm$ 10	65	80 $\pm$ 15	50 $\pm$ 2,2	270 $\pm$ 41	71	400 $\pm$ 8,7
<b>K</b>	29 $\pm$ 2,6	7,9 $\pm$ 0,76	26	3,3 $\pm$ 0,36	9,6	9 $\pm$ 1,0	8,3	5,5 $\pm$ 0,51	17 $\pm$ 0,91	5,3 $\pm$ 0,39	16	3,6 $\pm$ 0,22
<b>Mg</b>	24 $\pm$ 1,0	12 $\pm$ 0,82	21	18 $\pm$ 1,9	34	17 $\pm$ 1,9	32	13 $\pm$ 3,4	20 $\pm$ 0,38	19 $\pm$ 1,3	22	14 $\pm$ 0,89
<b>P</b>	1,7 $\pm$ 0,33	-	1,9	-	2,6	-	2,1	-	1,4 $\pm$ 0,06	-	2,4	-
<b>Fosfat-P</b>	-	0,34 $\pm$ 0,041	-	0,67 $\pm$ 0,062	-	3,6 $\pm$ 0,17	-	4,2 $\pm$ 0,71	-	1,1 $\pm$ 0,11	-	0,9 $\pm$ 0,13
<b>S</b>	0,23 $\pm$ 0,0081	-	0,26	-	0,45	-	0,23	-	0,19 $\pm$ 0,0046	-	0,24	-
<b>Sr</b>	1,2 $\pm$ 0,18	-	1,3	-	0,47	-	0,42	-	0,92 $\pm$ 0,042	-	1,2	-
<b>Ca/Sr</b>	38	-	41	-	145	-	155	-	54	-	59	-

### **Totaloppluttede jordprøver**

Data for Ba og Sr og makronæringsstoff i jordprøver oppluttet med HNO<sub>3</sub> i lukket dekomponering i UltraClave (makstemp 250 °C) er vist i tabell 4.2.2. Dette er ikke egentlig en totalopplutning, men heller et mål på hvor mye som HNO<sub>3</sub> klarer å løse ut av jordprøvene. I den videre diskusjonen vil total likevel benyttes når det refereres til disse prøvene. Konsentrasjonsforskjellene mellom områdene når det gjelder Ba og Sr i berggrunn ser ut til å opprettholdes i jorda, men innhold i jorda er lavere enn verdiene oppgitt for berggrunnen, se tabell 3.2.1. Forskjellene skyldes at berggrunnsprøvene representerer et større område enn det prøvetakingsområdene i dette arbeidet gjør, i tillegg ble det benyttet en annen analyseteknikk for å måle berggrunnsprøvene, nemlig XRF. XRF er en røntgenteknikk der faste prøver analyseres, og resultatet gir totalkonsentrasjon av analytt i prøven. Innhold av makronæringsstoff varierer mindre mellom områdene enn innholdet av Ba og Sr. Chaudhry (1977) i Kabata-Pendias (2010) antyder at Ba-konsentrasjon i jord på 2000 mg/kg hemmet vekst av bygg og hagebønne. Område A-1, A-2 og C-1 har Ba-konsentrasjoner opp mot eller over denne verdien.

Det er vanskelig å vurdere om Ba-nivået er så høyt at det hemmer vekst på Stjernøy, da området er spesielt frodig i forhold til andre omkringliggende områder, og det er ikke mulig å vurdere om frodigheten ville vært enda større dersom det hadde vært lite eller ikke noe Ba i jorda. De mest frodige områdene er der det er karbonatitt, som også er der Ba er anriket. Ut fra dataene gitt her går det ikke an å si at Ba ikke hemmer vekst, men sannsynligvis er effekten liten, siden området er så frodig og artsmangfoldet er så stort til å være så langt nord.

Kabata-Pendias (2010) hevder at toksiske effekter av Ba i planter kan forhindres om man tilsetter Ca-, Mg- eller S-salter til jorda fordi det vil fremme dannelse av tungtløselige salter som  $BaSO_4$  og  $BaCO_3$ . Det er vanskelig å vurdere en slik effekt i dette arbeidet, da de områdene som har mest Ba, har lavest Ca, Mg og S. Det er for mange parametre som varierer mellom områdene til at det er mulig å forstå effekten av hver enkelt faktor i dette arbeidet.

Kalium er det makronæringsstoffet der innholdet varierer mest mellom områdene, en tredjedel av innholdet i A finnes i B, og dette skyldes at område B ikke har karbonatitt i berggrunnen. Grovfraksjonen (> 2,00 mm) fra område A inneholdt om lag 60 % biotitt, mens for område C var 100 % av grovfraksjonen biotitt. Det var ikke noe biotitt i grovfraksjonen til område B (Heim 2010). Biotitt inneholder like deler K og Mg, tabell 4.2.2 viser dette ved at det er omtrent like mye Mg og K i jord fra område A og C. Næringsstoffet som varierer minst mellom områdene er S, med ett unntak, B-2 inneholder nesten dobbelt så mye S som de andre områdene. Når det gjelder grunnstoffene Ca, Mg og P ser det ut til å være en trend at område B inneholder de høyeste konsentrasjonene, med ett unntak, Ca i felt C-2 er litt høyere enn område B.

### ***Lettløselige plantenæringsstoff***

Innhold av lettløselig K anses som lite i felt A-2, B-2 og C-2 og middels i de tre andre feltene ut fra klassifiseringen som er beskrevet i 2.4.1. Denne klassifiseringen benyttes hovedsakelig på dyrket mark, og innholdet av lettløselig K i jord er ikke lavt til å være fra et naturlig system der det vokser gress og urter (Krogstad 2010). Gress har en tendens til å ha et luksusopptak av K, noe som kan føre til nedgang i fraksjonen av K som er lettest tilgjengelig for planteopptak. Nedgangen fortsetter inntil innholdet når et nivå der det opprettes en likevekt mellom lettløselig fraksjon (K-AL) og det som sitter fastere bundet. Det er stor forskjell på totalinnhold av K og K-AL. I enkelte felt utgjør K-AL mindre enn 1 %, slik at det ligger store reserver i jorda som har potensiale til å opprettholde K-AL.

I områder der det vokser gress betyr det ikke nødvendigvis at jorda er fattig på K selv om det er lave nivå av K-AL (Krogstad 2010).

Innholdet av fosfat-P i AL-ekstrakt, se tabell 4.2.2, anses ut fra klassifiseringen som er gjengitt i tabell 2.4.1 som lite i område A og C og middels i område B. Det er liten forskjell mellom de ulike

prøvetakingsfeltene når det gjelder totalinnhold av P, men for P-AL derimot er det større variasjon. Siden K er lavere i område B enn A og C kan det på sikt føre til et overskudd av P i jorda i område B, siden et lavere planteopptak av K vil gi et lavere opptak av P og dermed større andel som blir igjen i jorda (Heim 2010). Biotitt inneholder like deler Mg og K, men forskjellene mellom disse stoffene i lettløselig fraksjon er stor. Mens K regnes som lite eller middels er innhold av Mg meget stort i alle feltene, og skyldes sannsynligvis at plantene ikke har et like stort behov for Mg som for K og en større fraksjon lettløselig Mg forblir i jorda. Innhold av plantetilgjengelig Ca (Ca-AL) regnes som meget stort i område A og C, mens i område B er det middels til stort. Standardavvikene antyder at det er relativt god overensstemmelse mellom parallellene. Innholdet av Ca-AL i felt A-2 er ekstremt stort sammenliknet med A-1 og resten av områdene og kan skyldes større mengder sterkt forvitret kalkspat i dette feltet sammenliknet med A-1 og område C. Ca-AL i område B blir lav, selv om Ca-total er høy, Ca i område B er for det meste bundet i pyroksen eller amfibol som ikke forvitrer like lett som kalkspat (Heim 2010), noe som kan være årsak til mindre fraksjon lettløselig Ca.

#### ***Forhold mellom Ca og Sr i jord***

Kabata-Pendias (2010) rapporterte at forholdet mellom Sr og Ca var relativt stabilt i biosfæren og kan benyttes for å identifisere forhøyede og potensielt toksiske nivå av Sr i jord. Et forholdstall mellom Ca og Sr mindre enn 8 anses å være toksisk. Tallene i tabell 4.2.2 viser at Sr-verdiene i jord fra Stjernøy er langt fra toksiske.

### 4.3 Sammenlikning mellom planter fra Stjernøy og resultater fra litteratur

Tabell 4.3.1 Gjennomsnittlig innhold og range (gitt i parentes) av Ba, Sr, K, Mg og Ca i arter fra ulike prøvetakingsområder på Stjernøy. Artene er de samme som de som ble presentert i tabell 2.2.1. N er antall prøver.

Art/plantefamilie	Plantedel	Område	Ba (mg/kg)	Sr (mg/kg)	K (g/kg)	Mg (g/kg)	Ca (g/kg)
<i>V. myrtillus</i> (n=1)	Blad	A	78	120	7,6	2,1	5,7
<i>V. myrtillus</i> (n=1)	Stengel	A	130	93	4,0	1,0	3,1
<i>V. myrtillus</i> (n=2)	Blad	B	84 (51-120)	39 (34-43)	7,0 (6,4-7,6)	2,6 (2,2-3,0)	7,6 (6,1-9,1)
<i>V. myrtillus</i> (n=2)	Stengel	B	140 (110-170)	40 (40-41)	3,5 (3,4-3,7)	1,1 (1,1-1,2)	4,5 (3,8-5,2)
<i>V. myrtillus</i> (n=2)	Bær	B	30 (24-36)	14 (13-15)	8,8 (7,7-9,8)	1,3 (1,3-1,3)	2,1 (1,8-2,4)
<i>E. nigrum</i> (n=1)	Blad	B	62	30	5,8	2,4	6,2
<i>E. nigrum</i> (n=1)	Stengel	B	67	29	3,9	1,3	3,5
<i>Salix sp.</i> (n=4)	Blad	A	110 (68-120)	360 (300-390)	13 (12-16)	2,0 (1,5-2,2)	11 (8,3-12)
<i>Salix sp.</i> (n=3)	Kvist	A	140 (120-150)	190 (170-190)	4,5 (3,9-5,7)	1,1 (0,97-1,2)	5,4 (4,3-5,9)
<i>Salix sp.</i> (n=2)	Blad	B	82 (68-96)	240 (190-290)	9,1 (8,0-10)	3,8 (3,6-4,1)	16 (13-18)
<i>Salix sp.</i> (n=2)	Kvist	B	76 (68-84)	100 (82-120)	6,1 (6,1-6,1)	1,4 (1,2-1,6)	5,8 (4,9-6,7)
<i>Salix sp.</i> (n=2)	Blad	C	120 (110-120)	370 (330-410)	12 (11-12)	2,4 (2,0-2,7)	14 (12-17)
<i>Salix sp.</i> (n=2)	Kvist	C	140 (140-150)	170 (170-180)	4,7 (3,5-5,9)	0,88 (0,62-1,1)	6,2 (5,8-6,6)
<i>Poaceae</i> (n=5)	*	A	32 (23-46)	55 (28-85)	14 (9,6-16)	0,62 (0,48-0,78)	1,8 (0,83-2,9)
<i>Poaceae</i> (n=5)	*	B	25 (12-36)	21 (9,4-36)	11 (6,4-16)	0,90 (0,74-1,3)	1,6 (0,65-2,7)
<i>Poaceae</i> (n=5)	*	C	36 (14-67)	39 (16-60)	14 (7,9-16)	0,65 (0,44-0,80)	1,7 (0,61-3,0)

\* overjordiske plantedeler

Fargekoder	[Stjernøy] > [(Reimann et al. 2001), (Martinsen 2008)]	[(Gjengedal 1992; Reimann et al. 2001)] > [Stjernøy]	[Stjernøy] ≥ [(Gjengedal 1992; Reimann et al. 2001)]
	[Stjernøy] ≥ [(Kabata-Pendias 2010)]	[(Gjengedal 1992)] > [Stjernøy]	[Stjernøy] ≥ [(Gjengedal 1992)]
	Overensstemmelse med Gjengedal (1992), ikke med Reimann et. al (2001)		[Stjernøy] ≠ [(Kabata-Pendias 2010)]
	[Reimann et. al (2001)] > [Stjernøy] > [Gjengedal (1992)]		Ikke nevnt i litteratur
	Overensstemmelse med Reimann et. al (2001), ikke med Gjengedal (1992)		

I tabell 4.3.1 er data fra Stjernøy for tilsvarende arter som ble presentert i tabell 2.2.1 vist. Siden ikke alle arter ble funnet i alle felt, varierer n for hver art. Prøven med blåbær (*V. myrtillus*) fra område A hadde ingen bær, noe som forklarer hvorfor denne plantedelen mangler i tabellen. Innhold av Ba i blad og stengel fra blåbær er tilnærmet likt mellom område A og B. Med to unntak inneholder prøvene fra Stjernøy mer Ba og Sr enn de nivåene det rapporteres om i litteratur.

Barium er ikke nevnt blant grunnstoffene som har forhøyede verdier i berggrunn til de ni forskjellige feltene Reimann et. al (2001) samlet planter fra for å bestemme bakgrunnsnivå. Innhold av Ba i jorda fra Risdalsheia var 44 mg/kg (Martinsen 2008). Resultatene i tabell 4.3.1 tyder dermed på at forhøyede nivå av Ba i jorda, fører til et større opptak av Ba i planter, sammenliknet med områder som inneholder lite Ba i jorda. Samtidig viser tabellen at opptaket av Ba i planter fra Stjernøy er relativt upåvirket innenfor en tigers konsentrasjonsvariasjon i jord mellom ulike områder, men artsspesifikke faktorer kan gi litt variasjoner her. Vier (*Salix sp.*) og gress (*Poaceae*) ser ut til å ha et litt lavere opptak i område B enn A og C, mens blåbær er nærmest upåvirket av område den har vokst i.

Kabata-Pendias (2010) nevner blåbær som et eksempel på art som kan inneholde forhøyede nivå av Ba. Konsentrasjonene som det blir referert (se tabell 2.2.1) til i bær ligger mye høyere enn det man fant i prøven fra Stjernøy. Beklageligvis var det ingen bær på prøven som ble samlet fra område A. Det finnes derfor ikke noe sammenlikningsgrunnlag i dataene fra Stjernøy når det gjelder bær, men som tidligere nevnt var det ingen forskjell i opptak av Ba i blad eller stengel mellom område A og B. Det kan bety at det heller ikke vil være forskjell mellom opptak i bær, men det blir bare en antakelse.

Generelt inneholder artene fra Stjernøy som er presentert i tabell 4.3.1 like mye eller mer K, Ca og Mg som artene referert i litteratur. Artene presentert av Gjengedal (1992) hadde vokst i alpine, næringsfattige strøk, og det er derfor ikke rart at mange av artene fra Stjernøy har et høyere innhold av næringsstoffer, da jordsmonnet der er svært næringsrikt. Sammenlikning av innhold av jord fra Stjernøy, tabell 4.2.2, med jorddata fra Sogndal (Gjengedal 1992), data ikke vist, viste at det er omtrent 200 ganger mer Mg og K i jorda på Stjernøy enn i prøvetakingsfeltet i Sogndal. Innholdet av Ca på Stjernøy var omtrent 70 ganger høyere enn i Sogndal.

Krekling (*E. nigrum*) finnes det bare data fra område B, så det er derfor ikke mulig å vurdere om arten er følsom for varierende innhold av Ba og Sr i jorda på Stjernøy. Martinsen (2008) målte innhold i kreklingblad til 17 mg/kg Ba og 5,2 g/kg Sr. Opptaket av Ba i krekling på Stjernøy er om lag tre ganger høyere, men forskjellen mellom Ba i jord er ti ganger mellom område B på Stjernøy og Risdalsheia. Resultatet peker i samme retning som tidligere antydte, at innhold i jord ikke er den viktigste faktoren som styrer opptak av Ba. Martinsen (2008) oppgav ikke innhold av Sr i jord.

Sammenliknet med resultatene fra Reimann et. al (2001) er innholdet av Ba og Sr høyere for plantene

fra Stjernøy, mens K- og Ca-innhold er tilnærmet likt. Mg-innholdet i krekling er høyere i prøven fra Stjernøy enn det som rapporteres av Reimann et. al (2001).

Lokalitet Sogndal (Gjengedal 1992) er i et alpint område, mens de ni lokalitetene der Reimann et. al (2001) samlet inn materiale fra er mer varierende når det gjelder høyde over havet og breddegrad og kan forklare at resultatene avviker en del for enkelte arter når det gjelder bakgrunnsnivå, se lilla, lys grønn og lys rød farge i tabell 4.3.1. Innhold av ulike næringsstoff i planter endres i løpet av vekstsesongen (Gjengedal 1992). Reimann et. al (2001) presiserer ikke når plantene er høstet, noe som kan forklare hvorfor bakgrunnsnivåene er annerledes enn de rapportert av Gjengedal (1992). Dette gjelder spesielt K, da det er den som varierer mest gjennom sesongen. Variasjonen mellom de ulike prøvetakingsområdene på Stjernøy er ikke spesielt stor når det gjelder beliggenhet i forhold til havnivå og plantene ble samlet inn fra alle tre områder i løpet av tre dager. Det antas derfor at det ikke var noen forskjeller hva angår ulike utviklingsstadium eller sesongvariasjoner mellom prøvetakingsområdene slik at det er mulig å gjøre sammenlikninger mellom områder.

Llugany et. al (2000) og Suwa et. al (2008) viste i vekstforsøk at Ba har evne til å hemme opptak av Ca og K. Data i tabell 4.3.1 viser at innhold av Ca og K i artene fra Stjernøy som er presentert tabellen, enten er like høyt eller høyere sammenliknet med bakgrunnsnivå for arten.

Martinsen (2008) hevdet at Sr kan akkumuleres i vier, det er ingen representanter for denne arten som viste seg som akkumulatorer i prøvematerialet fra Stjernøy. Vierblad fra område B fikk høyeste forholdstall lik 0,69. Flere andre arter viste seg å akkumulere Sr, dette gjaldt fuglevikke-blad og -stengel fra område A og B, blad/blomst av rosenrot (*R. rosea*) (blad og blomst var sammenslått til en prøve) fra område B og fjellsmelle (*S. acaulis*) fra område A.

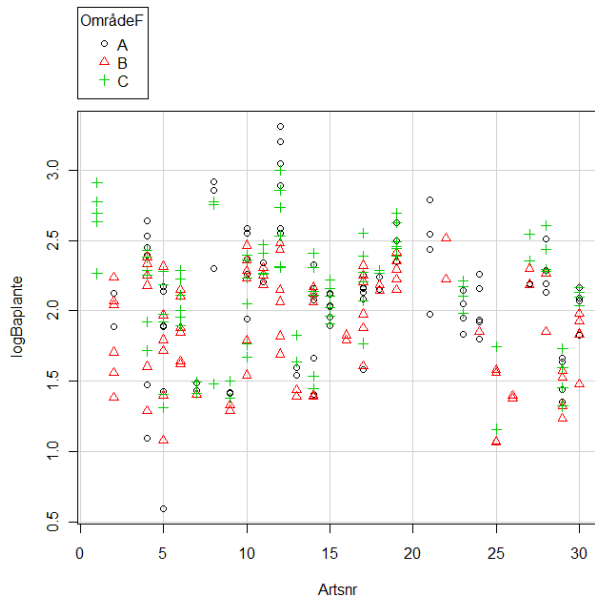
Brasiliansk nøttetre nevnes som akkumulator av Ba (Kabata-Pendias 2010), det nærmeste man kommer Ba-akkumulator på Stjernøy er blad av fuglevikke fra område C, som har forholdstall mellom plante og jord lik 0,83.

Vekstforsøk utført med soyabønneplante (Suwa et al. 2008) viste at opptak av Ba førte til lukning av stomata; planter med Ba i vekstmediet ble mindre av vekst enn kontroller. Det ble antatt at lukning av stomata førte til nedsatt fotosyntese som gav utslag på planteveksten. Det er uvisst om opptak av Ba i planter på Stjernøy fører til stomata-lukning, om det er tilfelle vil det til en viss grad bli kompensert for med lange, lyse netter i vekstsesongen i og med at Stjernøy ligger så langt nord.

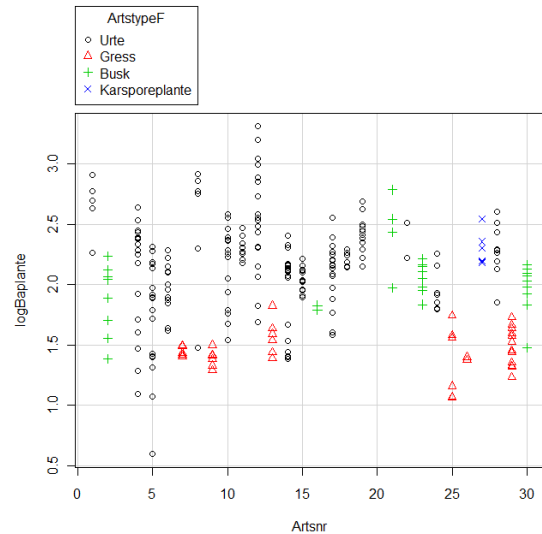


## 4.4 Barium

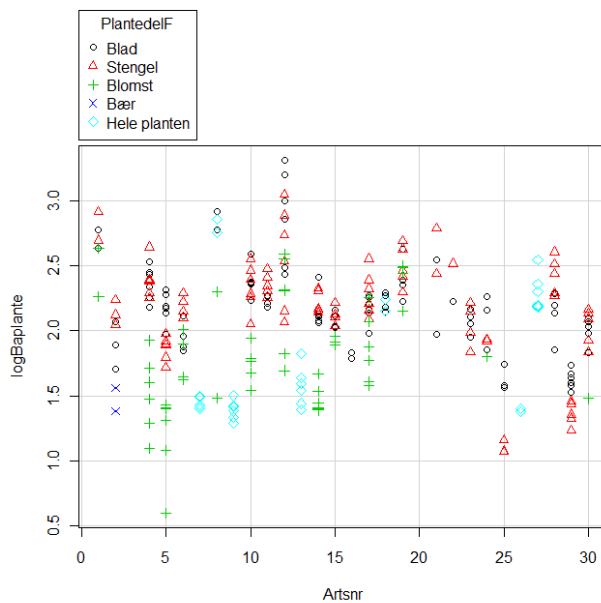
### 4.4.1 Barium i planter fra Stjernøy



**Figur 4.4.1** Innhold av Ba i ulike arter, gruppert etter område, data i mg/kg.



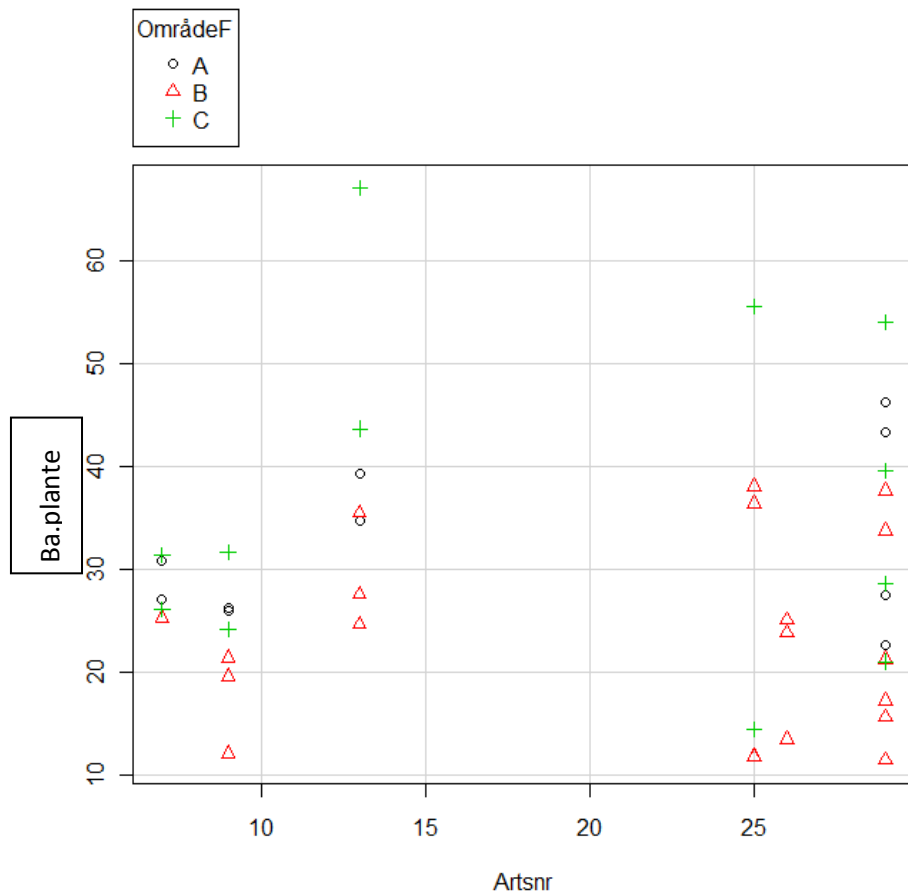
**Figur 4.4.2** Innhold av Ba i ulike arter, gruppert etter artstype, data i mg/kg.



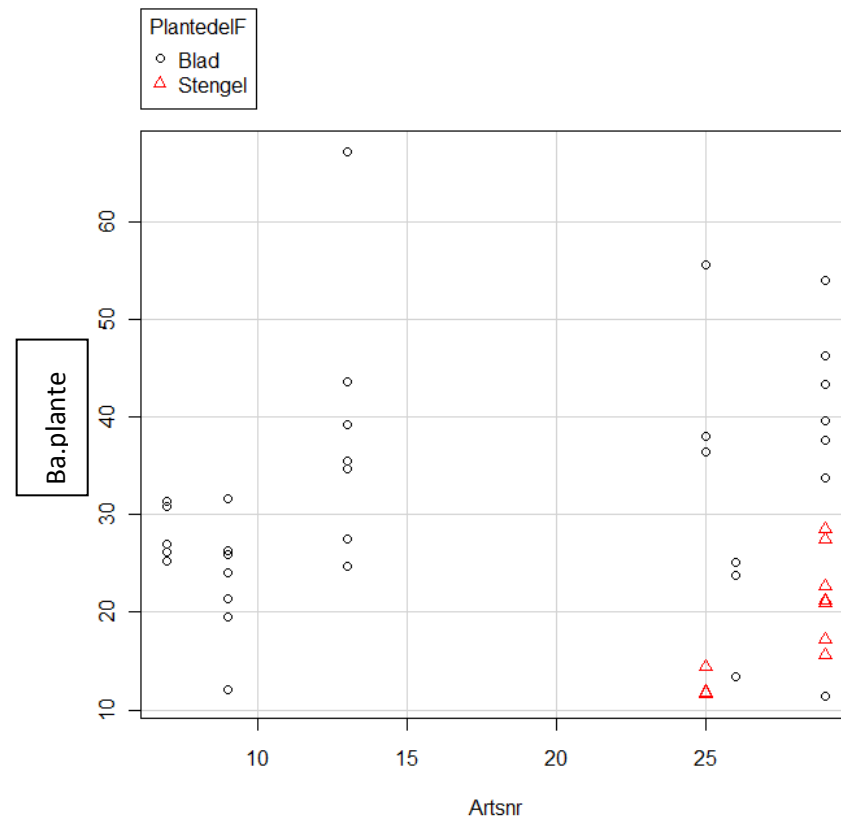
**Figur 4.4.3** Innhold av Ba i ulike arter, gruppert etter plantedel, data i mg/kg.

#### Forklaringsnøkkel til artsnummer:

- 1 Ballblom *Trollius europaeus* L.
- 2 Blåbær *Vaccinium myrtillus* L.
- 4 Engsoleie *Ranunculus acris* L.
- 5 Engsyre *Rumex acetosa* L.
- 6 Fjellmarikåpe *Alchemilla alpina* L.
- 7 Fjellrapp *Poa pratensis* L.
- 8 Fjellsmelle *Silene acaulis* (L.) Jacq.
- 9 Fjelltimotei *Phleum alpinum* L.
- 10 Fjelltistel *Saussurea alpina* (L.) DC.
- 11 Fjelløyetrøst *Euphrasia wettsteinii* Gussarova
- 12 Fuglevikke *Vicia cracca* L.
- 13 Gulaks *Anthoxanthum odoratum* L.
- 14 Gullris *Solidago virgaurea* L.
- 15 Gulsildre *Saxifraga aizoides* L.
- 16 Krekling *Empetrum nigrum* L.
- 17 Kvann *Angelica archangelica* L.
- 18 Løvetann *Taraxacum* sp. F.H.Wigg
- 19 Marikåpe *Alchemilla* sp. L. .
- 21 Reinrose *Dryas octopetala* L.
- 22 Rosenrot *Rhodiola rosea* L.
- 23 Rynkevier *Salix reticulata* L.
- 24 Rød jonsokblom *Silene dioica* (L.) Clairv.
- 25 Skoggrørkvein *Calamagrostis phragmitoides* Hartm.
- 26 Smyle *Avenella flexuosa* (L.) Drejer
- 27 Snelle(slekt) *Equisetum* sp. L.
- 28 Svarttopp *Bartsia alpina* L.
- 29 Sølvbunke *Deschampsia cespitosa* (L.) P.Beauv.
- 30 Vier (slekt) *Salix* sp. L.
- 31 Øyentrøst *Euphrasia* sp. L



Figur 4.4.4a Innhold av Ba (mg/kg) i 6 ulike gressarter, sortert etter område.

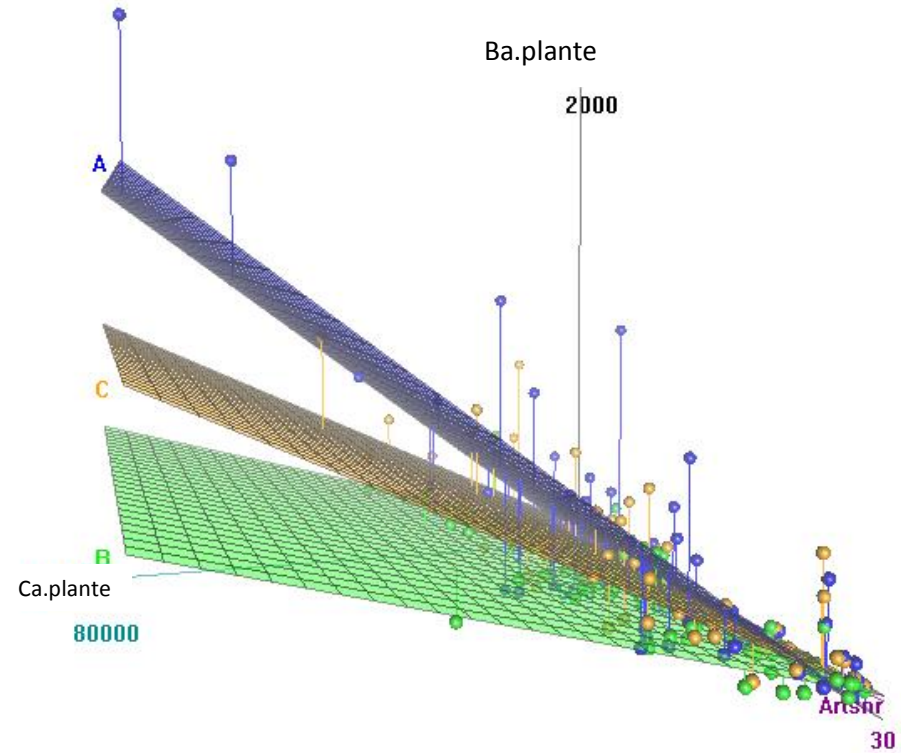
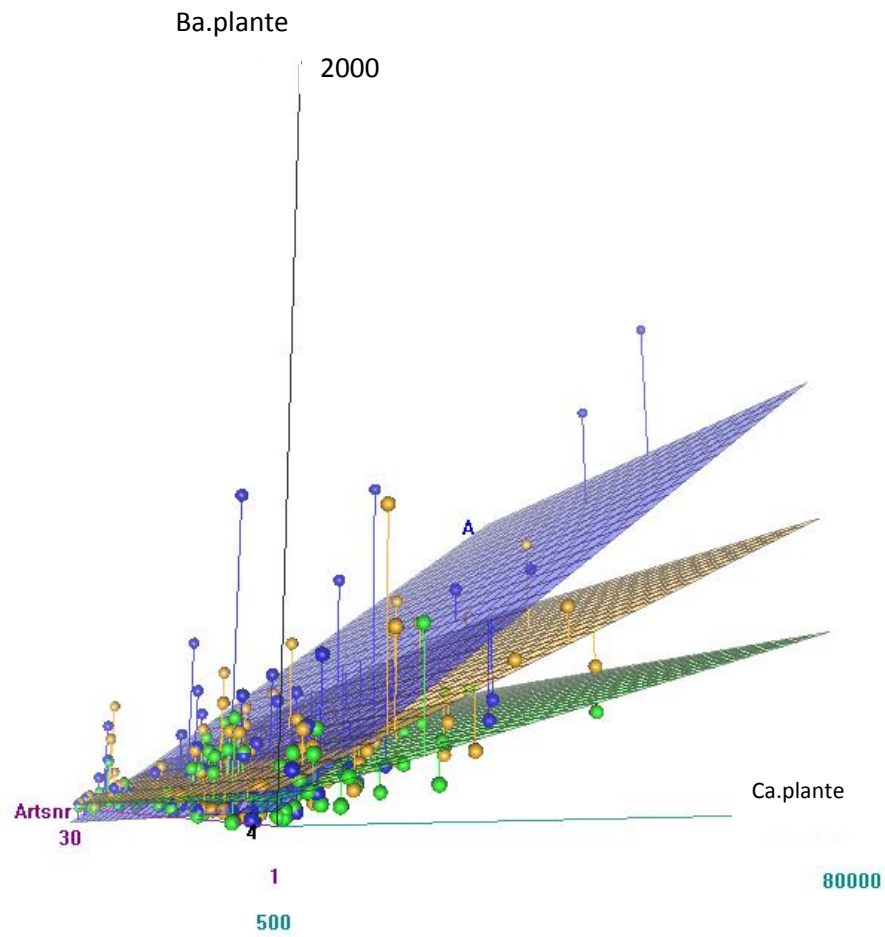


Figur 4.4.4b Innhold av Ba (mg/kg) i plantedelene blad og stengel hos 6 ulike gressarter.

Figur 4.4.1-4.4.3 viser variasjon i Ba-innhold i forhold til prøvetakingsområde, plantedel og plantetype (urte, gras, busk eller karsporeplante). Det varierer mellom arter hvilke område den med høyest Ba-innhold kommer fra, men det ser ut til å være trenden at representanter fra område A ligger høyest. Legg merke til at ikke alle arter ble funnet i alle områder, se vedlegg 1 for utfyllende informasjon. Generelt kan man si at innhold av Ba er høyere i urter enn i andre plantetyper. Gress har lavest innhold av Ba og ser ut til å påvirkes minst av ulike nivå i jorden. Når det gjelder hvilke plantedel som inneholder mest Ba varierer det mellom artene; 14 arter har høyeste innhold i stengel, mens 7 har høyest i blad. Denne sammenlikningen blir ikke helt korrekt, da det ikke finnes representanter fra alle arter og plantedeler fra alle områdene. Det finnes noen arter som ser ut til å påvirkes av at innholdet av Ba i jorden varierer mellom områdene; dette gjelder spesielt art nr 12 fuglevikke (*Vicia cracca*). For denne arten avtar innhold av Ba i rekkefølgen blad > stengel > blomst for alle områdene. Det er svært stor forskjell i opptak i de forskjellige plantedelene bare innenfor område A. Blad inneholder rundt 2000 mg/kg, mens blomst inneholder rundt 400 mg/kg. Forskjellen mellom disse plantedelene er betraktelig mindre for blad og blomst fra område B og C, henholdsvis rundt 1000 mg/kg og 200mg/kg for C og 300 mg/kg og 50 mg/kg for område B.

Med unntak av enkelte arter som har forhøyede verdier i plantene fra område A og C ligger mesteparten av innholdet av Ba under 500 mg/kg. Gress utmerker seg med generelt lavt opptak av Ba, noe som er positivt, da gress er en viktigste plantetype med tanke på mulighet for fremtidig bruk av steinmel i landbruk. Figur 4.4.4a og b viser variasjonen i Ba-innhold for de seks gressartene. Det er en gjennomgående trend for gressartene som har representanter fra alle områdene at plantene med høyest innhold kommer fra område C. Representanter fra område B ligger generelt lavere. Skalaen i figur 4.4.4a og b går mellom 0 og 70 mg/kg, så forskjellene er ikke markante. To av artene, nr 25 skogrørkvein (*Calamagrostis phragmitoides*) og nr 29 sølvbunke (*Deschampsia cespitosa*) ble delt i stengel og blad. Resultatene viser, med ett unntak, at stengel inneholder mindre Ba enn blad, men som tidligere nevnt er forskjellene små. Forskjellen i opptak mellom gress og urter kan skyldes ulike rotsystem. Urter har ofte et kraftigere og dypere rotsystem som tilfører plantene næring fra dypere jordlag (Løes et al. 1998).

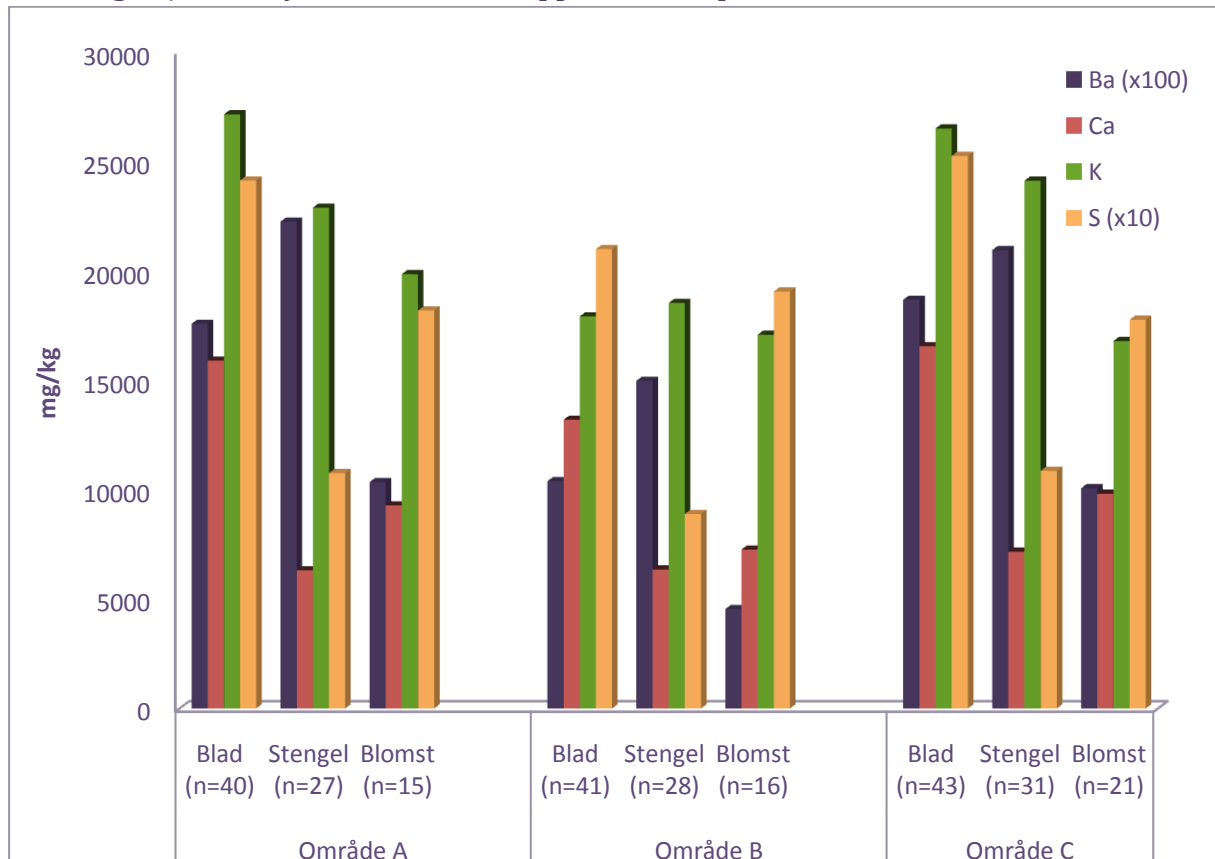
I økologisk landbruk er det viktig å dyrke planter som har evne til å leve i symbiose med nitrogenfikserende bakterier for å tilføre de andre vekstene nok nitrogen. Det er derfor bekymringsfullt at fuglevikke inneholder så mye Ba. Siden det kun er med en representant for nitrogenfikserende planter er det ikke mulig å si noe om resultatene gjelder generelt for denne typen planter, eller om fuglevikke er et spesielt tilfelle.



**Figur 4.4.5** 3D-punktdiagram som viser sammenhengen mellom innhold av Ba, Ca i planter og artsnummer, gruppert etter område. De to bildene er av samme figur, bare vist fra forskjellige sider.

Det ser ut til å være en positiv sammenheng mellom opptak av Ba og Ca. Arter fra område A ser ut til å ta opp mer Ba pr enhet Ca enn henholdsvis arter fra område C og B fordi stigningstallet til flaten i område A ser høyere ut, sannsynligvis fordi det er mer Ba tilgjengelig for opptak i A og C enn i B. Mange punkt passer ikke med sine respektive flater, og ses som enkeltpunkt i figur 4.4.5, dette kan tolkes som at hvilken art det er snakk om er viktig for å avgjøre hvor stort opptaket blir.

#### 4.4.2 Regresjonsanalyse for å forklare opptak av Ba i planter



**Figur 4.4.6** Gjennomsnittlig innhold av Ba, Ca, K og S i ulike plantedeler fra forskjellige områder.

Dataene i figur 4.4.6 er basert på gjennomsnitt av forskjellige plantedeler for alle arter samlet under feltarbeid på Stjernøy. Modellene som presenteres i de følgende avsnittene er laget ut fra et datasett som kun inneholder arter som var representert i alle områdene, og i tillegg er plantedel blomst utelatt. Datasettet er forenklet for å fremstå mer balansert. Den beste modellen med redusert antall arter vil verifiseres mot en modell med tilsvarende forklaringsvariable der alle artene er inkludert.

Figur 4.4.6 viser at innhold av Ba i ulike plantedeler følger samme trend for alle tre områder når det gjelder gjennomsnittlig innhold i ulike plantedeler, høyest i stengel, deretter blad og lavest i blomst. Kalsium og S avtar i rekkefølgen blad> blomst>stengel for alle tre områder. Innhold av K endres ikke mellom plantedeler i område B, men i område A og C avtar konsentrasjonen i plantedelene i

rekkefølgen blad>stengel>blomst. Innholdet av Ba, Ca og K viser tre ulike trender når det gjelder rekkefølgen grunnstoffene avtar i forskjellige plantedeler og gir ingen umiddelbar indikasjon på at Ba følger opptaket til noen av de andre grunnstoffene.

Område A har ti ganger høyere konsentrasjon av Ba i jord enn område B, mens område C har omkring tre ganger lavere konsentrasjon i jorda enn område A, se tabell 4.2.2. Det ser ikke ut til å være noen stor forskjell i gjennomsnittlig innhold av Ba i plantene mellom ulike områder i figur 4.4.6. Det kan se ut til å være en svak tendens til at område B har litt lavere gjennomsnitt enn de to andre områdene, men forskjellen er ikke like stor som man kunne forvente ut fra forskjellene i jord.

### ***Test om jord og plantedel kan forklare opptak av Ba***

```

Modell 4.4.1

Ba.plante = Ba.jord + PlantdelDummy, data = Ba10)

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  1.369e+02  1.458e+01  9.389 < 2e-16 ***
Ba.jord      1.121e-03  4.223e-03  0.265  0.79109
PlantdelDummy 4.357e+01  1.651e+01  2.639  0.00923 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 98.11 on 144 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.04661, Adjusted R-squared:  0.03337
F-statistic:  3.52 on 2 and 144 DF, p-value: 0.03218

Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Ba.jord      1      729      729  0.0757  0.783554
PlantdelDummy  1    67036    67036  6.9637  0.009234 **
Residuals   144   1386210     9626
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

Innhold av Ba i jord blir ikke signifikant ved  $p < 0,05$ . Det som er testet i denne modellen er om opptaket av Ba i planter endres dersom innholdet i jord endres. Plantene tar opp Ba fra jorda fordi Ba finnes i en plantetilgjengelig form, men overgang fra et felt til et annet ser i følge denne modellen ikke ut til å ha en signifikant effekt på planteopptaket.

Plantedel ser ut til å kunne forklare noe av variasjonen i opptak av Ba, men den store kvadratsummen til residualene i forhold til kvadratsummen til plantedel gir en beskjeden  $R^2$  lik 3,2 % og antyder at det er andre faktorer som er viktigere for å forklare opptak.

### ***Test om Ba følger opptak av andre næringsstoffer***

Barium erstatter K i biotitt og er det næringsstoffet mange planter tar opp mest av. Kalsium har liknende kjemiske egenskaper som Ba og er et essensielt makronæringsstoff. Svovel legges til som

mulig forklaringsvariabel fordi Llugany et. al (2000) påpekte at opptak av Ba kunne inhibere opptak av sulfat.

```

Modell 4.4.2
Ba.plante = Ca.plante + K.plante + S.plante,
data = Ba10)

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  79.9071324  16.7261121   4.777 4.35e-06 ***
Ca.plante    0.0068521   0.0013550   5.057 1.28e-06 ***
K.plante     0.0013093   0.0006152   2.128 0.03502 *
S.plante    -0.0181998   0.0068646  -2.651 0.00892 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 85.2 on 143 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.2861, Adjusted R-squared: 0.2711
F-statistic: 19.1 on 3 and 143 DF, p-value: 1.789e-10

Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Ca.plante  1  305396  305396  42.0730 1.340e-09 ***
K.plante   1   59559   59559   8.2051 0.004807 **
S.plante   1   51022   51022   7.0291 0.008924 **
Residuals 143 1037998    7259
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

I modell 4.4.2 blir alle tre forklaringsvariablene signifikante og 27 % av variasjonen i Ba-opptak er forklart. Størrelsen på estimatene er relativt små, fordi opptak av Ca og K er så mye større enn opptak av Ba. Fra modellen kan det se ut som om S er viktigere for modellen enn Ca og K i og med at den har større estimat. Utrekning av Ba-opptak i neste avsnitt vil vise hvor mye Ba hver av disse variablene faktisk står for. Fra kvadratsummene er Ca den variabelen som er viktigst for å forklare opptak av Ba i denne modellen, mens S betyr minst. I følge kvadratsummene forklarer Ca fem ganger mer variasjon enn det K gjør. Andre næringsstoffer enn de som er inkludert i modell 4.4.2 har vært undersøkt i en tilsvarende modell, men ingen ble signifikante.

Det er en negativ sammenheng mellom opptak av Ba og S i planter, som kan skyldes utfelling av bariumsulfat (BaSO<sub>4</sub>) på røtter. En modell som brukte innhold av S i jord som forklaringsvariabel gav ikke signifikant korrelasjon med Ba-opptak, sannsynligvis fordi innhold av S i jord varierer lite mellom områdene. Llugany et. al (2000) hevder at Ba kan inhibere sulfattransport, men det går ikke an å si ut fra modellen hvilke grunnstoff som inhiberer det andre. Den mest nærliggende tolkningen av modellen ut fra måten den er satt opp på er at svovel hemmer opptak av Ba, altså at når en plante tar opp mer S tas mindre Ba opp. Modellen kan ikke si noe om årsakssammenheng, den forteller kun at det er en korrelasjon. Utfelling av BaSO<sub>4</sub> på røttene kan være grunnen til at man får denne korrelasjonen.

### ***Beregning av opptak av Ba for gitte arter ved hjelp av modell 4.4.2***

Modell 4.4.2 benyttes for utregning av forventet innhold Ba:

$$[\text{Ba}] = \beta_0 + \beta_1[\text{Ca}] + \beta_2[\text{K}] + \beta_3[\text{S}] \quad \text{Likning 4.4.1}$$

$$[\text{Ba}] = 80 + 0,0069[\text{Ca}] + 0,0013[\text{K}] + (-0,018)[\text{S}]$$

Setter inn arter med høye og lave innhold av Ca og K fra område A.

Art 30. vier (stengel) Ca=5100 mg/kg, K = 4800 mg/kg, S= 740 mg/kg

$$[\text{Ba}] = 80 + 0,0069 \cdot 5100 + 0,0013 \cdot 4800 - 0,0018 \cdot 740 \quad \text{Likning 4.4.2}$$

$$[\text{Ba}] = 80 + 35,2 + 6,24 - 1,3 = 120 \text{ mg/kg}$$

Art 8 fjellsmelle (blad) Ca=39000 mg/kg, K = 23000 mg/kg, S= 970 mg/kg

$$[\text{Ba}] = 80 + 0,0069 \cdot 39000 + 0,0013 \cdot 23000 - 0,0018 \cdot 970 \quad \text{Likning 4.4.3}$$

$$[\text{Ba}] = 80 + 269 + 29,9 - 1,75 = 381$$

$$\text{Differanse: } 381 - 120 = 261$$

Differansen mellom de artene som ble undersøkt (se likning 4.4.1-4.4.3) over gav en forskjell i Ba-opptak på hele 261 mg/kg. Dette utgjør en stor andel av Ba-konsentrasjonen, da majoriteten av de analyserte planteprøvene har lavere konsentrasjon av Ba enn 500 mg/kg i sine respektive plantedeler. Utregningene viser, som tidligere antydnet, at Ca og K gir større opptak av Ba enn S selv om deres estimat er mindre. Ca fører til størst økning i opptak, og er dermed den viktigste forklaringsvariabelen i modell 4.4.2, kvadratsummene i Anova-tabellen til modell 4.4.2 viser samme resultat. Opptaket av Ba i planter er lite sammenliknet med opptaket av Ca og K, og til en viss grad S.



### Art og plantedel testes ut som mulige forklaringsvariable

Tidligere i dette delkapitlet er det antydnet ved hjelp av figurene 4.4.1-5 at forskjellen i opptak varierer mye mellom arter. Plantedel blir også lagt til modellen, blomst er ikke med i modellen, det er kun blad og stengel.

#### Modell 4.4.3

Ba.plante = Ca.plante + K.plante + S.plante + ArtsnrDummy + PlantdelDummy,  
data = Ba10)

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	1.719e+01	2.629e+01	0.654	0.514332
Ca.plante	5.673e-03	1.627e-03	3.486	0.000674 ***
K.plante	2.051e-03	6.744e-04	3.041	0.002869 **
S.plante	-2.204e-02	8.433e-03	-2.613	0.010047 *
ArtsnrDummy4	1.085e+02	4.195e+01	2.586	0.010826 *
ArtsnrDummy5	-1.460e+01	3.639e+01	-0.401	0.688906
ArtsnrDummy7	-2.426e+00	3.419e+01	-0.071	0.943544
ArtsnrDummy10	6.043e+01	4.247e+01	1.423	0.157251
ArtsnrDummy11	7.673e+01	4.110e+01	1.867	0.064230 .
ArtsnrDummy13	4.001e-01	3.276e+01	0.012	0.990274
ArtsnrDummy14	1.167e+01	3.813e+01	0.306	0.760137
ArtsnrDummy17	6.844e+00	4.520e+01	0.151	0.879883
ArtsnrDummy18	2.318e+00	4.458e+01	0.052	0.958620
ArtsnrDummy19	1.530e+02	4.076e+01	3.753	0.000265 ***
ArtsnrDummy24	-5.205e+01	4.548e+01	-1.145	0.254554
ArtsnrDummy27	1.590e+02	5.691e+01	2.793	0.006027 **
ArtsnrDummy28	1.122e+02	3.733e+01	3.007	0.003185 **
ArtsnrDummy29	-2.657e+01	3.010e+01	-0.882	0.379180
ArtsnrDummy30	2.796e+01	3.513e+01	0.796	0.427690
PlantdelDummy	5.648e+01	1.995e+01	2.832	0.005387 **

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 56.35 on 127 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.7227, Adjusted R-squared: **0.6812**  
F-statistic: 17.42 on 19 and 127 DF, p-value: < 2.2e-16

#### Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Ca.plante	1	305396	305396	96.1895	< 2.2e-16 ***
K.plante	1	59559	59559	18.7590	2.983e-05 ***
S.plante	1	51022	51022	16.0703	0.0001034 ***
ArtsnrDummy	15	609322	40621	12.7944	< 2.2e-16 ***
PlantdelDummy	1	25457	25457	8.0181	0.0053868 **
Residuals	127	403218	3175		

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Ved å inkludere art og plantedel øker  $R^2$  fra rundt 25 % til 68 %. Anova-tabellen viser at art er den viktigste av variablene som ble lagt til, mens plantedel bidrar med en liten justering. Hvilken art det er snakk om har tydeligvis stor betydning for opptaket av Ba. Anova-tabellen viser at alle variablene er signifikante, selv om ikke alle artene er det. Kvadratsummene viser at art er den variabelen som forklarer mest av Ba-opptaket, faktisk dobbelt så mye som Ca.  $SS_{Res}$  har sunket betraktelig, men er fortsatt relativt stor, slik at det er fortsatt en del variasjon i Ba-opptaket som fortsatt ikke er forklart. Krysningspunktet (*intercept*) blir ikke signifikant når art og plantedel legges til i modell 4.4.3, noe som

skyldes stor variasjon siden standardfeilen til estimatet av krysningspunktet er større enn selve estimatet.

For å undersøke om noen av artene hadde sammenliknbart opptak av Ba ble de gruppert etter størrelse på estimat fra modell 4.4.3, se tabell 4.4.1.

Tabell 4.4.1. Kategorisering av arter etter størrelse på estimat fra modell 4.4.3.

Gul ( $\beta^*-10$ )	Blå ( $\beta^*10$ )	Grønn ( $\beta^*100$ )
Engsyre ( <i>R. aetosa</i> ) (art 5)	Fjelltistel ( <i>S. alpina</i> ) (art 10)	Engsoleie ( <i>R. acris</i> ) (art 4)
Fjellrapp ( <i>P. pratensis</i> ) (art 7)	Gullris ( <i>S. virgaurea</i> ) (art 14)	Marikåpe ( <i>Alhemilla sp.</i> ) (art 19)
Gulaks ( <i>A. odoratum</i> ) (art 13)	Fjelløyentrøst ( <i>E. wettsteinii</i> ) (art 11)	Snelle ( <i>Equisetum sp.</i> ) (art 27)
Rød jonsokblom ( <i>S. dioica</i> ) (art 24)	Kvann ( <i>A. arhangelia</i> ) (art 17)	Svarttopp ( <i>B. alpina</i> ) (art 28)
Sølvbunke ( <i>D. esposita</i> ) (art 29)	Løvetann ( <i>Taraxacum sp.</i> ) (art 18)	
	Vier ( <i>Salix sp.</i> ) (art 30)	

Samtlige gressarter faller i kategorien med lavest estimat (gul), disse artene har gjennomsnittlig lavest opptak. Estimaten er negative som betyr at opptaket av Ba er lavere for disse artene enn det er for fjelltimotei. Engsyre og rød jonsokblom er også inkludert i denne kategorien sannsynligvis av samme grunn som de andre gressartene; opptaket av Ba er ikke signifikant forskjellig fra fjelltimotei. De høye p-verdiene er med på å bekrefte denne antakelsen.

I blå kategori er arter med middels store estimat plassert. Grunnen til at disse artene ikke blir signifikante er at variasjonen i opptak innenfor samme art er så stor at estimatet ikke blir signifikant. Grønn kategori består av de minste artene størrelsesmessig i datasettet, kanskje med unntak av svarttopp, og disse artene står for det største opptaket av Ba sammenliknet med sølvbunke. Alle artene i grønn kategori har Ba-opptak som er signifikant forskjellig fra sølvbunke og de store estimatene forteller at dette er gruppen som har høyest opptak av Ba.

Det ble i modell 4.4.1 avgjort at plantedel var en signifikant variabel, i modell 4.4.3 vil en endring fra blad til stengel i gjennomsnitt øke opptaket av Ba med 56 mg/kg. Endringen er ikke spesielt stor, men variabelen bidrar med en justering. Modell der blomst også var inkludert viste ingen signifikant forskjell i opptak mellom blad/hele planten og blomst.

## Test om område gir effekt

### Modell 4.4.4

```
Ba.plante = Ca.plante + K.plante + S.plante + ArtsnrDummy + PlantdelDummy +
BaJordvsCaJord, data = Ba10)
```

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	1.613e+01	2.639e+01	0.611	0.542115
Ca.plante	5.790e-03	1.639e-03	3.532	0.000577 ***
K.plante	1.857e-03	7.309e-04	2.540	0.012292 *
S.plante	-2.253e-02	8.480e-03	-2.657	0.008900 **
ArtsnrDummy4	1.105e+02	4.214e+01	2.623	0.009796 **
ArtsnrDummy5	-1.248e+01	3.659e+01	-0.341	0.733535
ArtsnrDummy7	-3.340e+00	3.428e+01	-0.097	0.922530
ArtsnrDummy10	6.426e+01	4.291e+01	1.497	0.136780
ArtsnrDummy11	8.108e+01	4.166e+01	1.946	0.053829 .
ArtsnrDummy13	3.392e-01	3.282e+01	0.010	0.991770
ArtsnrDummy14	1.342e+01	3.829e+01	0.351	0.726540
ArtsnrDummy17	1.010e+01	4.553e+01	0.222	0.824859
ArtsnrDummy18	7.311e+00	4.525e+01	0.162	0.871883
ArtsnrDummy19	1.536e+02	4.085e+01	3.760	0.000258 ***
ArtsnrDummy24	-4.852e+01	4.585e+01	-1.058	0.292041
ArtsnrDummy27	1.613e+02	5.712e+01	2.824	0.005514 **
ArtsnrDummy28	1.132e+02	3.744e+01	3.025	0.003014 **
ArtsnrDummy29	-2.597e+01	3.018e+01	-0.861	0.391033
ArtsnrDummy30	2.560e+01	3.537e+01	0.724	0.470459
PlantdelDummy	5.614e+01	1.999e+01	2.808	0.005777 **
BaJordvsCaJord	8.579e+01	1.231e+02	0.697	0.487258

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 56.46 on 126 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.7237, **Adjusted R-squared: 0.6799**  
F-statistic: 16.5 on 20 and 126 DF, p-value: < 2.2e-16

### Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Ca.plante	1	305396	305396	95.7998	< 2.2e-16 ***
K.plante	1	59559	59559	18.6830	3.104e-05 ***
S.plante	1	51022	51022	16.0052	0.0001070 ***
ArtsnrDummy	15	609322	40621	12.7426	< 2.2e-16 ***
PlantdelDummy	1	25457	25457	7.9856	0.0054847 **
BaJordvsCaJord	1	1547	1547	0.4854	0.4872581
Residuals	126	401671	3188		

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Forholdet mellom Ba og Ca (BaJordvsCaJord) i jord brukes som indikator for de ulike områdene, men variabelen blir ikke signifikant samme hvor i rekkefølgen av variable den settes inn. Forhold mellom Ba og Ca i jord, og dermed område, anses dermed som ikke viktig for å forklare opptak av Ba i planter fra Stjernøy.

## Verifisering av modell

For å vurdere hvor robuste de ulike forklaringsvariablene er ble det laget en modell med tilsvarende variable som modell 4.4.4 der datasettet inneholder nesten alle arter. Engkvein (*A. cappilaris*), krekling, rosenrot og øyentrøst (*Euphrasia sp.*) var utelatt fordi de kun var representert fra et felt. Fuglevikke blir behandlet for seg selv og er også utelatt.

### Modell 4.4.5

```
Ba.plante = Ca.plante + K.plante + S.plante + ArtsnrDummy +  
PlantdelDummy, data = BaALLE2)
```

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	20.477526	28.152183	0.727	0.468001	
Ca.plante	0.006244	0.001393	4.483	1.36e-05	***
K.plante	0.001993	0.000694	2.871	0.004613	**
S.plante	-0.024976	0.008250	-3.027	0.002856	**
ArtsnrDummy1	358.535640	55.496783	6.460	1.08e-09	***
ArtsnrDummy2	41.599809	38.324699	1.085	0.279274	
ArtsnrDummy4	101.347636	41.283069	2.455	0.015110	*
ArtsnrDummy5	-21.603765	37.351977	-0.578	0.563780	
ArtsnrDummy6	12.035297	37.734200	0.319	0.750161	
ArtsnrDummy7	-3.283744	37.758573	-0.087	0.930801	
ArtsnrDummy8	427.291654	59.154260	7.223	1.68e-11	***
ArtsnrDummy10	52.130882	42.775203	1.219	0.224660	
ArtsnrDummy11	72.516022	41.767960	1.736	0.084368	.
ArtsnrDummy13	-1.044809	36.154080	-0.029	0.976980	
ArtsnrDummy14	2.977313	38.651516	0.077	0.938692	
ArtsnrDummy15	10.022233	46.174829	0.217	0.828433	
ArtsnrDummy17	-1.525110	44.359255	-0.034	0.972614	
ArtsnrDummy18	-2.000662	46.555349	-0.043	0.965773	
ArtsnrDummy19	142.553503	40.338323	3.534	0.000529	***
ArtsnrDummy21	228.801234	44.396705	5.154	7.11e-07	***
ArtsnrDummy23	16.222977	40.820343	0.397	0.691559	
ArtsnrDummy24	-56.447669	48.327265	-1.168	0.244450	
ArtsnrDummy25	-28.193414	37.029703	-0.761	0.447502	
ArtsnrDummy26	-6.011727	50.972262	-0.118	0.906255	
ArtsnrDummy27	163.670656	56.287387	2.908	0.004132	**
ArtsnrDummy28	107.510506	38.054579	2.825	0.005298	**
ArtsnrDummy29	-29.948922	32.432374	-0.923	0.357109	
ArtsnrDummy30	21.322632	35.715945	0.597	0.551307	
PlantdelDummy	63.266157	16.931296	3.737	0.000255	***

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 62.27 on 168 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.8302, **Adjusted R-squared: 0.8019**  
F-statistic: 29.33 on 28 and 168 DF, p-value: < 2.2e-16

### Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)	
Ca.plante	1	1041939	1041939	268.679	< 2.2e-16	***
K.plante	1	56496	56496	14.568	0.0001898	***
S.plante	1	545318	545318	140.618	< 2.2e-16	***
ArtsnrDummy	24	1486717	61947	15.974	< 2.2e-16	***
PlantdelDummy	1	54147	54147	13.963	0.0002553	***
Residuals	168	651505	3878			

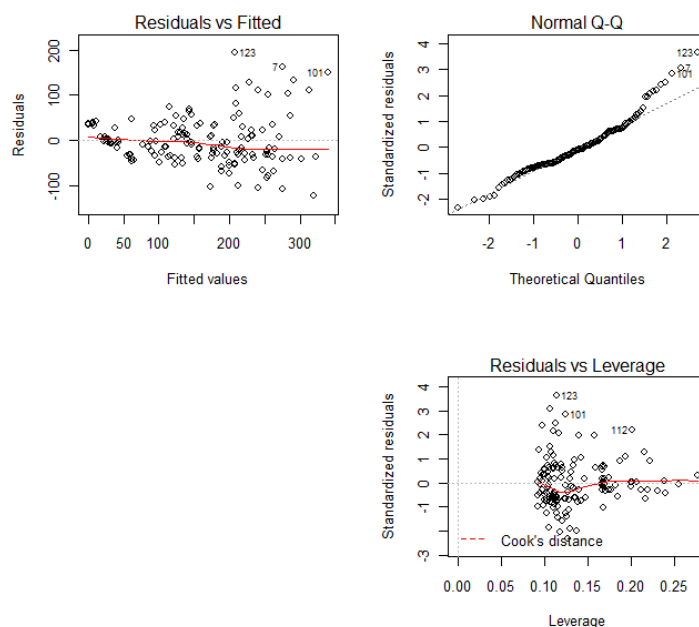
---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Det ble undersøkt om område ble signifikant i modell 4.4.5 også, data er ikke vist, men variabelen ble ikke signifikant.

Modell 4.4.5 har 25 arter inkludert, mens modell 4.4.3 har 16 arter.  $R^2$  øker til 80 % når flere arter inkluderes i modellen. Estimaten til variablene endres derimot en del og rekkefølgen på hvilke variable som betyr mest i forhold til størrelse på kvadratsummene endres. I modell 4.4.3 var Art viktigst, deretter Ca, K, S og Plantedel, i modell 4.4.5 er rekkefølgen endret til Art, Ca, S, Plantedel og K. Artene som var signifikante i modell 4.4.3 er fortsatt det i modell 4.4.5, i tillegg er det et par til som blir signifikante; art 8 fjellsmelle (*S. acaulis*) og art 21 reinrose (*D. octopetala*). Resultatene av måling av fjellsmelle er det knyttet en del usikkerhet til. Planten vokser i små tuer, og det var mye jord og biotittglimmer innimellom stenglene og bladene. Etter møysommelig deling og fjerning av jord virket det fortsatt som om det var jordstøv igjen på plantedelene som ikke lot seg fjerne. Så det er mulig at jordstøv er med i prøven med fjellsmelle, og gir det forholdsvis høye innholdet. Det er veldig interessant at reinrose blir signifikant, siden planten er kjent som kalkindikator i fjellet (Rekdal & Larsson 2005).

### Drøfting av modellantakelser

Antakelsene som ligger til grunn for modellen står i avsnitt 2.6.3. Det er vist at estimaten til variablene endres ettersom sammensetningen av variabler i modellen endres. En slik ubalanse i datasettet kan skyldes avvik fra normalfordeling og innflytelsesrike observasjoner eller at viktige forklaringsvariabler ikke er med i modellen, figur 4.4.7 viser *basic diagnostic plot* for modell 4.4.3.



**Figur 4.4.7** Basic diagnostic plot for modell 4.4.3

*Residuals vs Fitted-plot* viser en liten fortetting av data til venstre, men ellers ser spredningen ut til å være tilfeldig. Avvik fra den rette linjen i Normal-Q-Q-plot i figur 4.4.7 viser at dataene ikke er helt normalfordelt. Plott med Residualer mot *leverage* viser at alle observasjonene har lavere *Cook's*

*distance* enn 1, noe som betyr at det ikke finnes observasjoner som både avviker i x- og y- rom. En av observasjonene antas å ha høy *leverage* ved at den overstiger grenseverdien  $2p/n = 0,255$ . Tre observasjoner har høyere standardisert residual enn 2 og er dermed innflytelsesrike observasjoner. Observasjonene med *leverage* og høye standardiserte residual vil påvirke modellen mer enn andre observasjoner, men de anses ikke som alvorlige nok til å bli slettet. Sletting av avvikende observasjoner som det ikke er noe spesielt med kan være farlig fordi modellen vil tilpasse seg bedre til dataene som er inkludert i modellen, mens formålet med modellen er å si noe generelt om opptak av Ba utover de få artene som er inkludert. Modellen antas å følge antakelsene som ligger til grunn, til tross for noen avvik.

*Basic diagnostic plot* for model 4.4.5 (figur er ikke vist) viste alvorligere uteliggere enn de i figur 4.4.7, residualene var også mer gruppert. Et par observasjoner hadde opp mot 1 i *Cook's distance*.

### ***Tolkning av modell***

Modell 4.4.3 velges som beste modell for å forklare Ba-opptak i planter, da den følger modellantakelsene bedre, og siden det bare er to arter til som blir signifikante når modellen utvides. Opptak av Ba ser ut til å være til dels genetisk betinget i og med at opptaket er så ulikt mellom arter, og ikke særlig påvirket av varierende Ba-konsentrasjon i jorda. Den store variasjonen mellom arter kan skyldes ulikheter i forhold til rotens evne til kationbytte. Arter med stort potensial for kationbytte kan akkumulere Ba i større grad enn andre arter (Cipollini & Pickering 1986). Engsoleie, marikåpe, snelle og svarttopp har signifikant forskjellig opptak i forhold til fjelltimotei. Plantedel har også betydning for opptak av Ba, i modell 4.4.1 ble både blad og stengel signifikante, fordelingen av Ba ser altså ut til å endre seg mellom ulike plantedeler. Innhold i blad/ hele planten er i gjennomsnitt lavere enn i stengel, og tyder på at en del Ba blir avsatt i stengel og en mindre andel av det som tas opp når ut i bladene, men det er ikke kjent hvor i stengel Ba bindes. Opptaket ser ut til å følge med opptak av andre ioner som K og Ca, mens det er en negativ sammenheng mellom opptak av Ba og S.

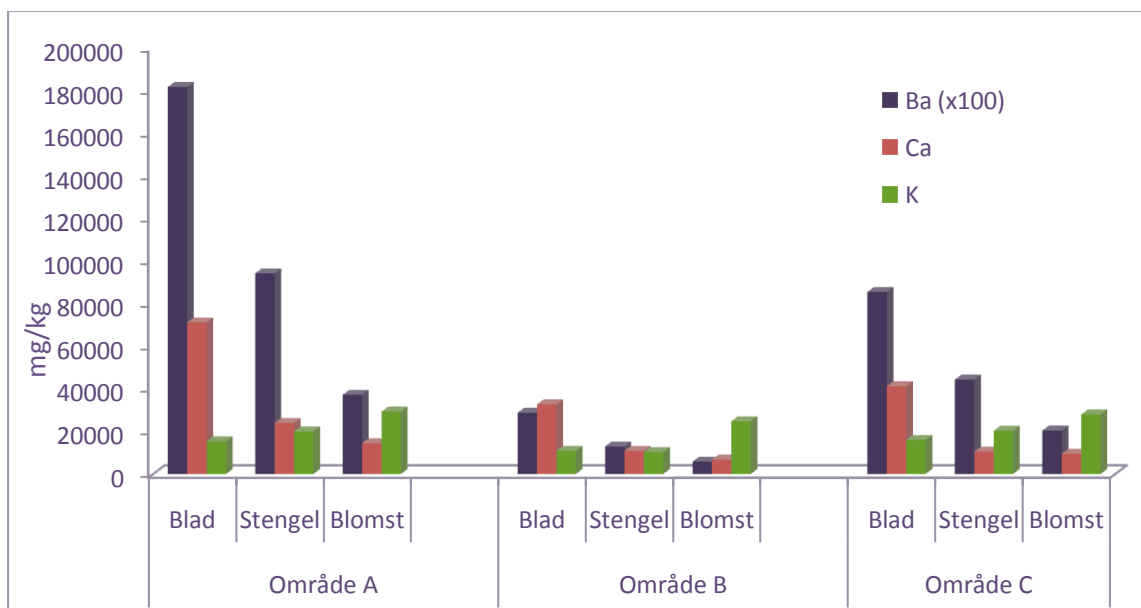
Estimatene til variablene endres dersom modellen endres, og kan tyde på at korrelasjonen modellen finner i datasettet til dels er avhengig av hvilke variable som er inkludert i modellen. Residualenes kvadratsum i modell 4.4.3 er betydelig, og antyder at det finnes faktorer som er viktige for Ba-opptaket som ikke er inkludert i modellen. Modellen anses likevel å forklare en betydelig andel av variasjonen i Ba-opptak med  $R^2$  lik 68 %.

Modell 4.4.3 viser at det er en positiv sammenheng mellom opptak av Ba og Ca i planter og mellom opptak av Ba og K, mens forsøk utført av Suwa et.al (2008) og Llugany et.al (2000) antydte at opptak

av Ba kunne hemme opptak av Ca og K. Å vurdere om Ba hemmer opptak av K i dette arbeidet blir vanskelig, siden Ba erstatter K i mineralstrukturen i biotitt og områdene som har mye Ba har også mye K i jorda, se tabell 4.2.2. K viste seg å være en signifikant forklaringsvariabel for å forklare opptak av Ba, i den forstand at en del Ba følger med opptak av K. Ut fra resultatene vist over ser det ikke ut til at opptak av Ba hemmer verken opptak av K eller Ca. Ca var blant de to viktigste forklaringsvariablene for opptak av Ba.

#### 4.4.3 Opptak av Ba i fuglevikke

Fuglevikke skiller seg veldig ut fra de andre artene når det gjelder opptak av Ba, og vil derfor behandles for seg selv i en egen regresjonsmodell.



**Figur 4.4.8** Innhold (mg/kg) av Ba, Ca og K i fuglevikke (*V. cracca*) fra ulike prøvetakingsområder på Stjernøy. N er 2 for hver plantedel.

I motsetning til de andre artene ser fuglevikke ut til å øke opptaket av Ba dersom det er mer Ba tilgjengelig i jorda, se figur 4.4.8.

En regresjonsmodell som har Ba-innhold i jorda (modell 4.4.7) som eneste forklaringsvariabel viser at denne er signifikant, med  $R^2=42\%$ .

### Test om innhold i jord kan forklare optak av Ba i fuglevikke

#### Modell 4.4.7

```
Ba.plante = Ba.jord, data = Fuglevikke)
```

Coefficients:

```
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) 124.55794  156.63165   0.795  0.43812
Ba.jord      0.19166    0.05241   3.657  0.00213 **
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 421.6 on 16 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.4553,    Adjusted R-squared:  0.4212
F-statistic: 13.37 on 1 and 16 DF,  p-value: 0.002128
```

Ut fra figur 4.4.8 kan det se ut som om det er en sammenheng mellom optak av Ca og Ba. Figuren viser også en mulig negativ sammenheng mellom optak av K og Ba. Begge ionene settes inn i modellen for å se om de kan forklare noe av variasjonen.

### Test om optak av Ba følger optak av andre ioner

#### Modell 4.4.8

```
Ba.plante = Ba.jord + Ca.plante + K.plante, data = Fuglevikke)
```

Coefficients:

```
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -1.029e+02  1.977e+02  -0.521  0.61080
Ba.jord      1.075e-01  3.082e-02   3.487  0.00363 **
Ca.plante    1.910e-02  3.099e-03   6.162  2.47e-05 ***
K.plante     -2.406e-03  8.998e-03  -0.267  0.79311
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 180.1 on 14 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.913,    Adjusted R-squared:  0.8944
F-statistic: 48.99 on 3 and 14 DF,  p-value: 1.137e-07
```

#### Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
Ba.jord	1	2376936	2376936	73.2840	6.171e-07 ***
Ca.plante	1	2387576	2387576	73.6120	6.010e-07 ***
K.plante	1	2318	2318	0.0715	0.7931
Residuals	14	454084	32435		

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Opptak av Ca har en signifikant effekt på opptak av Ba også for fuglevikke, se modell 4.4.8. Selv om estimatet til regresjonskoeffisienten ser forholdsvis lite ut, betyr den likevel mye for opptak av Ba i planten fordi konsentrasjonen av Ca i planten er så mye større enn Ba-innholdet. Forskjellen mellom høyest og lavest innhold av Ca i blad hos fuglevikke er 47 000 mg/kg, som innebærer 900 mg/kg mer Ba i blad fra område A enn B.

Ut fra kvadratsummene, variabelens p-verdi og endringen i  $R^2$  mellom modell 4.4.7 og 4.4.8 er det tydelig at innhold av Ca i planten er viktig for å forklare opptaket av Ba i fuglevikke. Konsentrasjon av K i planten ble ikke signifikant og utelates derfor fra modellen.



Figur 4.4.8 viser at innholdet av Ba synker i rekkefølgen blad>stengel>blomst. Plantedel legges til modellen i form av indikatorvariabler.

### Test om det er forskjell i innhold av Ba mellom ulike plantedeler

```

Modell 4.4.9
Ba.plante = Ba.jord + Ca.plante + PlantedelDummy,      data = Fuglevikke)

Coefficients:
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -4.854e+02  1.829e+02  -2.655  0.0198 *
Ba.jord      6.843e-02  2.679e-02   2.554  0.0240 *
Ca.plante    2.717e-02  4.454e-03   6.101 3.78e-05 ***
PlantedelDummy2 4.223e+02  1.692e+02   2.496  0.0268 *
PlantedelDummy3 2.613e+02  1.885e+02   1.386  0.1890
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 141.6 on 13 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9501, Adjusted R-squared: 0.9347
F-statistic: 61.86 on 4 and 13 DF, p-value: 2.479e-08

Analysis of Variance Table

Response: Ba.plante
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
Ba.jord  1 2376936 2376936 118.576 6.639e-08 ***
Ca.plante 1 2387576 2387576 119.106 6.466e-08 ***
PlantedelDummy 2 195808 97904 4.884 0.02618 *
Residuals 13 260594 20046
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```

Plantedel 2 stengel, blir signifikant og det betyr at stengelen har ca 420 enheter mer Ba i forhold til blad (eller hele planten) enn det som er predikert ved hjelp av variasjon i Ca-innhold alene.

Kvadratsummene i Anova-tabellen viser at «Ba i jord» og «Ca i plante» bidrar mest og forklarer 89 % av variasjonen man ser i plantens innhold av Ba. Plantedel bidrar med en liten justering, og bringer R<sup>2</sup> opp til 93 %.

Med unntak av en innflytelsesrik observasjon var det ingen store avvik fra modellantakelsene for modell 4.4.9. Den innflytelsesrike observasjonen var blad fra område C-1 og hadde standardisert residual opp mot to og *leverage* i nærheten av grensen på 2p/n. Siden dette var en modell med bare 18 observasjoner er det grunn til å tro at dette punktet vil påvirke modellen en god del. Samtidig vil en sletting tilpasse modellen bedre til dataene som er observert, men gjøre modellen dårligere til å predikere nye data. Det er ikke noe spesielt med observasjonen, annet enn at det er dårlig samsvar mellom predikert verdi og observert verdi, og observasjonen beholdes dermed i modellen.

#### 4.4.4 Ba i vannprøver fra Stjernøy

Tabell 4.4.2 Innhold av Ba ( $\mu\text{g/L}$ ) i vannprøver fra ulike prøvetakingsfelt.

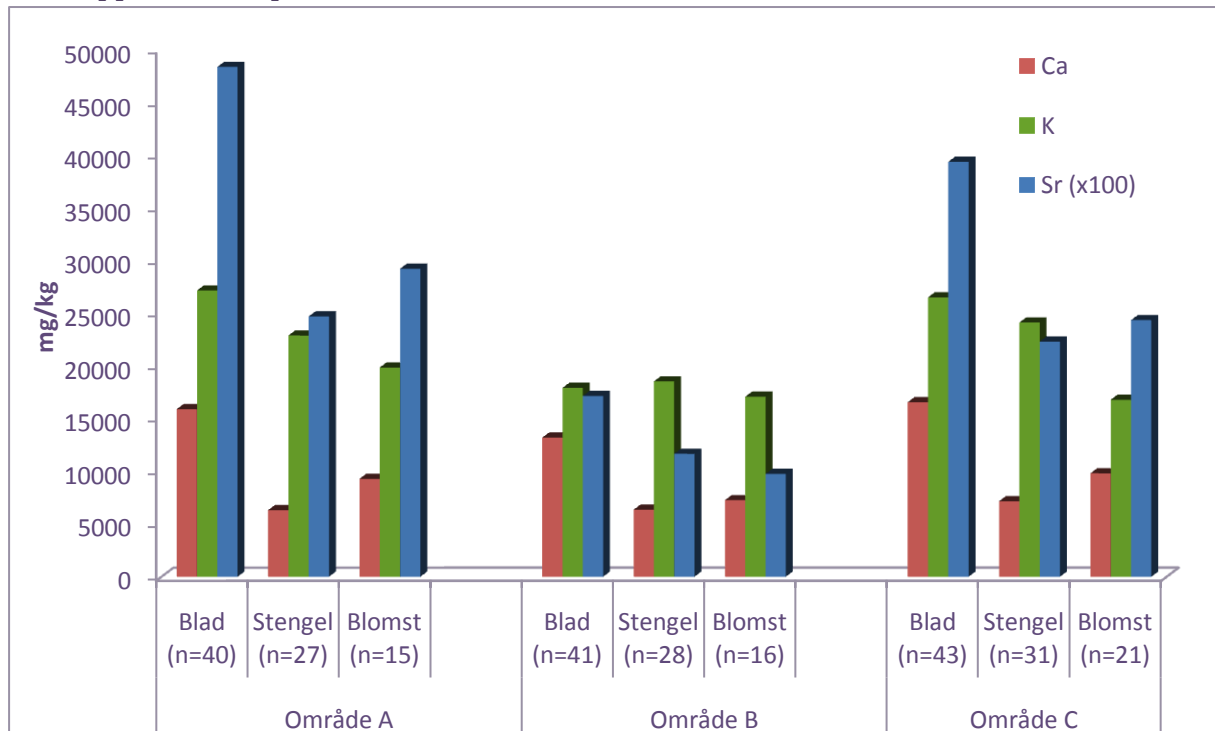
Prøve-id	Ba ( $\mu\text{g/L}$ )
A1 vest	110
A1 øst	99
A2 vest	200
A1 øst	160
B3	57
Bekk Lillebukt (n=2)	47

Vannprøvene fra ulike felt på Stjernøy ser ut til å følge samme trend som berggrunnen når det gjelder hvilke felt som inneholder mest Ba, se tabell 4.2.2 for jorddata og tabell 3.2.1 for innhold i berggrunn. Årsaken til at det ikke er vannprøver fra alle felt er at det ikke fantes bekker/utspring i hvert felt. Prøven fra C1 ble konservert med partikler, og resultatet ble veldig høyt og er derfor utelatt fra tabell 4.4.2.

Det er en markant forskjell på vannprøver fra område A og B. Innholdet av Ba ligger høyere enn det WHO rapporterte som gjennomsnittlig innhold i norsk drikkevann (2004), men innholdet overskrider verken USEPAs sin grenseverdi på 2,0 mg/L (Suwa et al. 2008) eller WHO (2004) sin veiledende verdi på 0,7mg/L.

## 4.5 Strontium

### 4.5.1 Opptak av Sr i planter



**Figur 4.5.1** Gjennomsnittlig innhold (mg/kg) av Ca, K og Sr i ulike plantedeler av alle arter fra alle tre prøvetakingsområder.

Det ser ut til å være forskjell mellom områdene når det gjelder opptak av Sr i planter, se figur 4.5.1, som ser ut til å følge trenden fra berggrunnen der område A og C har høyt innhold av Sr, mens B har lavt. Planten med det laveste innholdet av Sr som ble undersøkt i dette arbeidet var skogrørkveinstengel fra område B. Prøven inneholdt 9,4 mg/kg Sr. Prøven med høyest innhold var fjellsmelle fra område A, den inneholdt 1700 mg/kg, men som tidligere nevnt er det mulig at prøvene med fjellsmelle inneholdt jordstøv som kan gi forhøyede resultater. Gulsildre (*S. aizoides*) fra område A er arten med mest Sr etter fjellsmelle, den inneholder 910 mg/kg Sr i blad. Majoriteten av artene inneholder mindre enn 500 mg/kg Sr i sine respektive plantedeler, data er ikke vist.

Datasettet som er benyttet i den følgende regresjonsanalysen med Sr inneholder arter som ble funnet i alle områder. Fuglevikke er utelatt, da den viste seg å dominere modellen om den var inkludert.

## Test om område har betydning for opptak av Sr

### Modell 4.5.1

```
Sr.plante = SrJordvsCaJord, data = Ba10)

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)   236.92     23.32  10.159 <2e-16 ***
SrJordvsCaJord 1783.08    862.00   2.069  0.0404 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 200.4 on 145 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.02866, Adjusted R-squared: 0.02197
F-statistic: 4.279 on 1 and 145 DF, p-value: 0.04036
```

For å beskrive forskjell mellom områder i forhold til innhold av Sr i jorda benyttes i de følgende regresjonsmodeller forholdstallet mellom Sr og Ca i jord. Modell 4.5.1 viser at forholdet mellom Sr i jorda og opptaket av Sr i planten er statistisk signifikant, men den svært lave  $R^2$  viser at det er andre faktorer som er viktigere for å forklare opptaket.

Fra figur 4.5.1 ser det ut som om Ca og Sr følger samme trend når det gjelder innhold i de ulike plantedelene i område A og C. Innhold av Sr varierer i rekkefølgen blad>blomst>stengel, men forskjellen mellom stengel og blomst er svært små. Når det gjelder område B er rekkefølgen for Sr blad>stengel>blomst, mens for Ca er rekkefølgen den samme som for område A og C. Innhold av K følger rekkefølgen blad>stengel>blomst for A og C mens i område B er det minimal forskjell mellom forskjellige plantedeler. Opptak av Sr ser dermed ut til å følge opptak av Ca.

## Test om Sr følger opptak av andre ioner

### Modell 4.5.2

```
Sr.plante = SrJordvsCaJord + Ca.plante + K.plante,
data = Ba10)

Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept) -5.031e+01  1.743e+01  -2.886 0.004503 **
SrJordvsCaJord 1.471e+03  3.821e+02   3.850 0.000178 ***
Ca.plante     1.882e-02  9.767e-04  19.268 < 2e-16 ***
K.plante      3.140e-03  6.219e-04   5.048 1.34e-06 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
Residual standard error: 88.33 on 143 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.814, Adjusted R-squared: 0.8101
F-statistic: 208.6 on 3 and 143 DF, p-value: < 2.2e-16

Analysis of Variance Table

Response: Sr.plante
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
SrJordvsCaJord  1  171905  171905  22.035 6.208e-06 ***
Ca.plante      1 4510939 4510939 578.216 < 2.2e-16 ***
K.plante       1  198810  198810  25.484 1.336e-06 ***
Residuals     143 1115611    7801
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Modell 4.5.2 viser at Ca er svært viktig for å forklare opptaket av Sr. Modell med Ca som eneste forklaringsvariabel gav  $R^2$  lik 75 %. Estimater til forholdstallet mellom Sr og Ca i jord endres lite når konsentrasjon av Ca og K i planteprøve innlemmes i modellen, noe som tyder på at Sr passivt følger med opptak av hovedsakelig Ca, men også med K. Hvis plantene hadde hatt spesielle opptaksmekanismer for Sr ville ikke forholdstallet mellom Sr og Ca i jord gitt samme effekt i de to modellene 4.5.1 og 4.5.2. Siden modell 4.5.1 ikke forklarte mer enn 2 % av variasjonen i Sr-opptak bidrar ikke forhold mellom Sr og Ca i jord mer til modellen enn en liten justering.

### Test om art og plantedel tilfører modellen viktig informasjon

#### Modell 4.5.3

Sr.plante = SrJordvsCaJord + Ca.plante + K.plante + ArtsnrDummy + PlantdelDummy, data = Ba10)

Coefficients:

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )	
(Intercept)	-1.033e+02	3.484e+01	-2.965	0.003618	**
SrJordvsCaJord	8.985e+02	3.961e+02	2.268	0.025011	*
Ca.plante	1.966e-02	2.085e-03	9.431	2.50e-16	***
K.plante	7.539e-03	9.814e-04	7.682	3.70e-12	***
ArtsnrDummy4	-7.862e+01	5.973e+01	-1.316	0.190440	
ArtsnrDummy5	-1.410e+02	5.214e+01	-2.704	0.007787	**
ArtsnrDummy7	1.206e+01	4.854e+01	0.249	0.804142	
ArtsnrDummy10	-1.763e+02	6.119e+01	-2.881	0.004651	**
ArtsnrDummy11	-1.246e+02	5.757e+01	-2.164	0.032332	*
ArtsnrDummy13	-9.529e+00	4.627e+01	-0.206	0.837188	
ArtsnrDummy14	-1.086e+02	5.443e+01	-1.994	0.048254	*
ArtsnrDummy17	-1.291e+02	6.488e+01	-1.991	0.048682	*
ArtsnrDummy18	-1.936e+02	6.429e+01	-3.012	0.003133	**
ArtsnrDummy19	-2.708e+01	5.775e+01	-0.469	0.639974	
ArtsnrDummy24	-2.403e+02	6.533e+01	-3.678	0.000345	***
ArtsnrDummy27	-2.430e+00	6.571e+01	-0.037	0.970560	
ArtsnrDummy28	-4.415e+01	5.273e+01	-0.837	0.403998	
ArtsnrDummy29	-4.439e+01	4.261e+01	-1.042	0.299493	
ArtsnrDummy30	4.023e+01	4.991e+01	0.806	0.421697	
PlantdelDummy	5.784e+01	2.726e+01	2.122	0.035769	*

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 80.11 on 127 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.8641, **Adjusted R-squared: 0.8438**  
F-statistic: 42.5 on 19 and 127 DF, p-value: < 2.2e-16

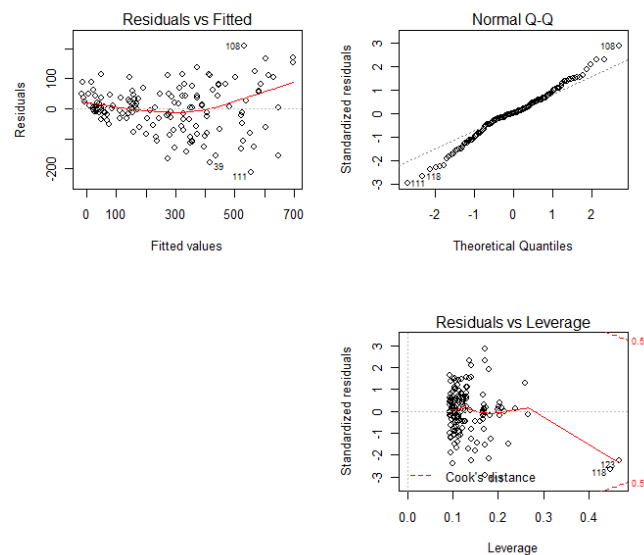
#### Analysis of Variance Table

Response: Sr.plante

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr(>F)
SrJordvsCaJord	1	171905	171905	26.7874	8.630e-07 ***
Ca.plante	1	4510939	4510939	702.9265	< 2.2e-16 ***
K.plante	1	198810	198810	30.9800	1.480e-07 ***
ArtsnrDummy	15	271705	18114	2.8226	0.000802 ***
PlantdelDummy	1	28900	28900	4.5034	0.035769 *
Residuals	127	815006	6417		

---  
Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Modell 4.5.3 viser at opptaket av Sr styres hovedsaklig av opptak av Ca i plantene. Art har nest største kvadratsum, selv om denne variabelen bare forklarer rundt 4 % av Sr-opptaket. Artene engsyre (art 5), fjelltistel (art 10), fjelløyetrøst (art 11), gullris (art 14), kvann (art 17), løvetann (art 18), rød jonsokblom (art 24) og vier (art 30) har et opptak av Sr som er signifikant større enn fjelltimotei sitt opptak av Sr. Innhold av Sr i jord, K-innhold i planten og plantedel bidrar med små justeringer. Denne vurderingen gjøres på bakgrunn av kvadratsummenes utslag i Anova-tabellen i modell 4.5.3. Modellen gir et estimat på gjennomsnittlig økning i opptak av Sr dersom man endrer plantedel fra blad til stengel. I modell 4.5.3 vil en slik endring føre til en økning i opptak av Sr på 58 mg/kg, dersom alle andre variable holdes konstante. Den siste modellen klarer å forklare 84 % av variasjonen blant plantene når det gjelder opptak av Sr.



**Figur 4.5.2** Basic diagnostic plot for modell 4.5.3

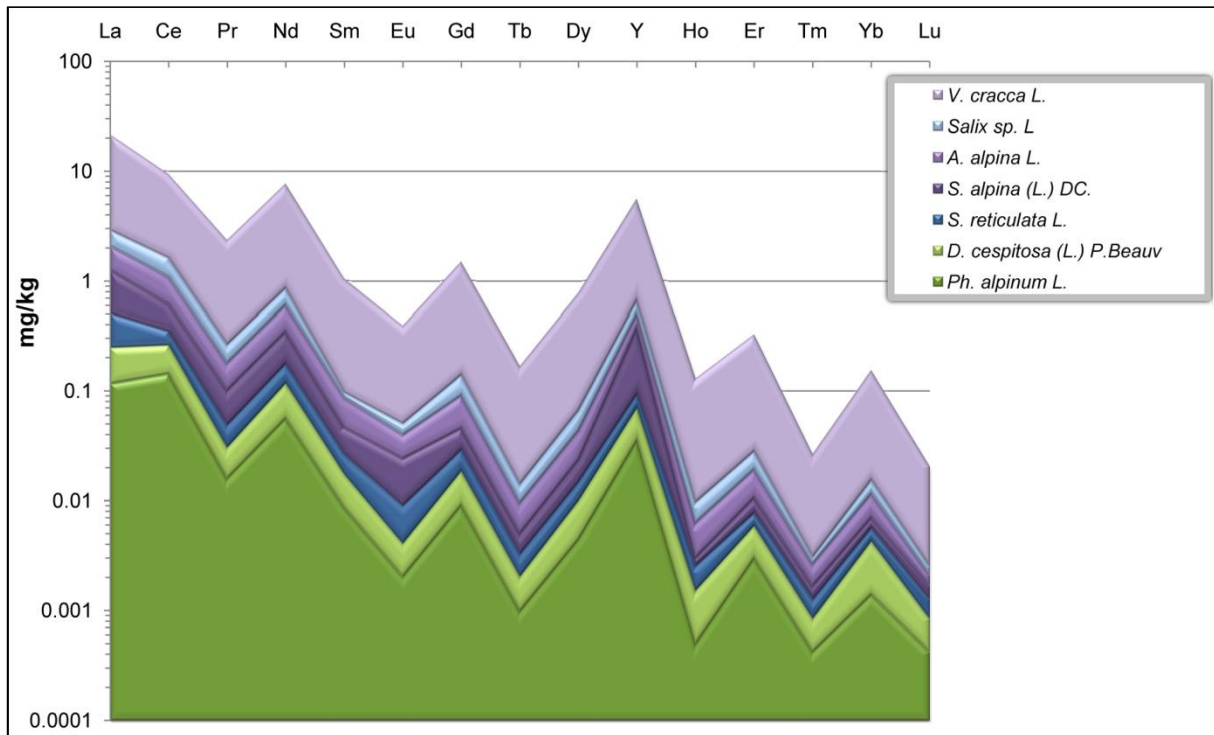
Plott lengst oppe til venstre i figur 4.5.2 viser en liten tendens til at residualene er en funksjon av de predikerte verdiene, noe som kan tyde på at det ligger informasjon i datasettet som burde vært med i modellen eller at variansen ikke er konstant. Dataene er ikke helt normalfordelt i følge *Normal Q-Q plot*. To observasjon overstiger  $2p/n$  og anses derfor for å være *leverage-points*, noen få observasjoner har høye standardiserte residualer, to observasjoner har både høye standardiserte residualer og *leverage*, men med *Cook's distance*  $< 1$  anses de ikke som uteliggere. Modellen antas å være pålitelig, selv om det er noen avvik fra modellantakelsene.

### ***Sammenlikning av modellene som forklarer Ba- og Sr-opptak***

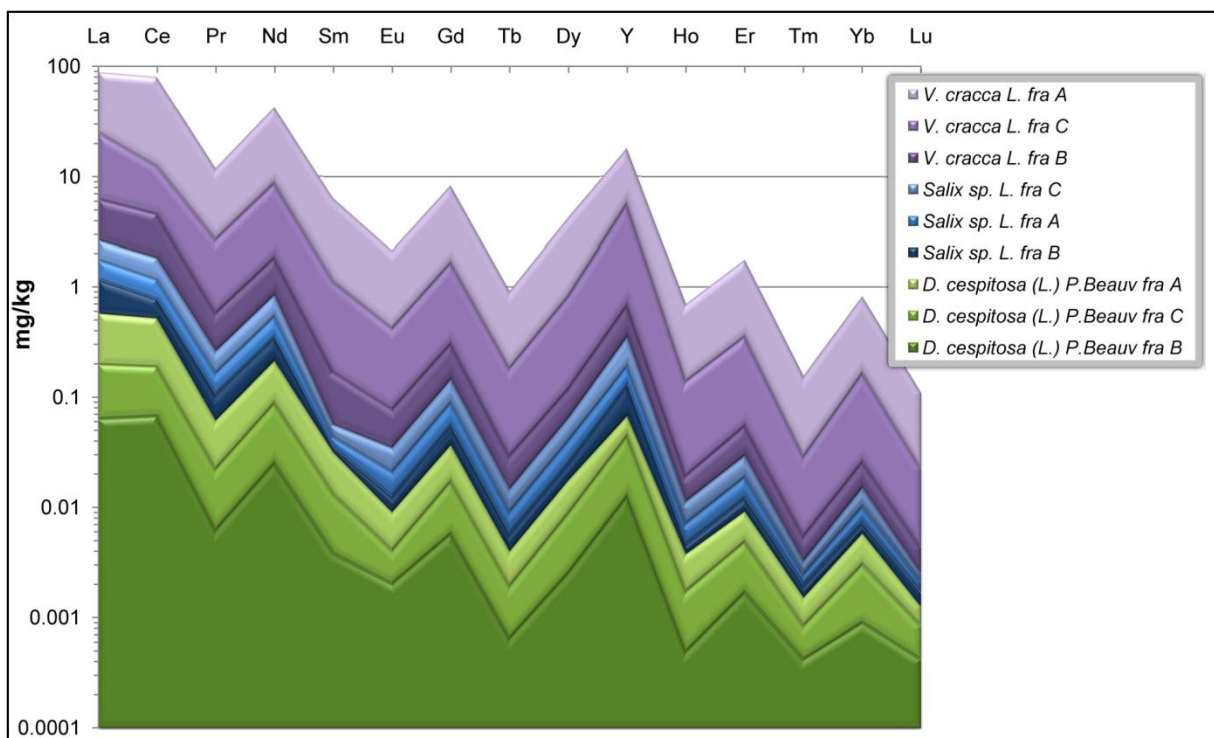
Opptak av Ba og Sr i planter ser ut til å bli styrt av mange av de samme faktorene, bare i ulik grad. Begge grunnstoffene er jordalkalimetall med relativt like kjemiske egenskaper, og det var forventet at opptaket i planter ville være relativt likt. Opptak av Sr ser ut til å følge opptak av Ca mer eller

mindre passivt, selv om noen arter ser ut til å ha et karakteristisk opptak. Forklaringsvariabelen «Ca i plante» forklarer 75 % av variasjonen i Sr-opptak, mens i modellen med Ba forklarer den mindre enn 25 %. Variasjonen mellom arter når det gjelder opptak av Ba er større og art alene forklarer 58 % av Ba-innholdet i planter, mens art bare forklarte 4 % av Sr-innholdet i planter. Cipollini & Pickering (1986) hevdet at arter med stort potensial for kationbytte kan akkumulere Ba i større grad enn andre arter. Det er forskjellige arter som viser et opptak av henholdsvis Ba og Sr som er signifikant forskjellig fra fjelltimotei, og felles for mange av artene som blir signifikante i modellene med Ba og Sr er at de er blant artene med høyest opptak av Ca.

## 4.6 Sjeldne jordartsgrunnstoff i planter



**Figur 4.6.1** Innhold av REE (mg/kg) i blad fra to representanter for plantekategoriene urte, busk og gress. Alle prøver er fra område C på Stjernøy.



**Figur 4.6.2** Innhold (mg/kg) av REE i blad fra urte, lyng og gress fra alle prøvetakingsområdene på Stjernøy.



Innhold av REE ser ut fra figurene 4.6.1 og 4.6.2 til å variere mellom arter og mellom de ulike områdene. Urter ser ut til å inneholde de høyeste konsentrasjonene, mens gress inneholder minst og lyng ligger et sted mellom. Når det gjelder hvilke område som inneholder høyest konsentrasjon, er det A for alle artene i figur 4.6.2. Det samme mønsteret gjelder alle artene, mest i A, deretter C og minst i B. Resultatene er ikke helt som forventet, da man finner høyere innhold av REE i berggrunn i C enn i A, men samme mønster går igjen i resultatene fra totaloppslutningen av jordprøver, se tabell 4.6.1. Tyler (2004) nevnte at det sjelden var en god korrelasjon mellom opptak av REE i planter og totalinnhold i jord, noe som ser ut til å stemme overens med resultatene i dette arbeidet.

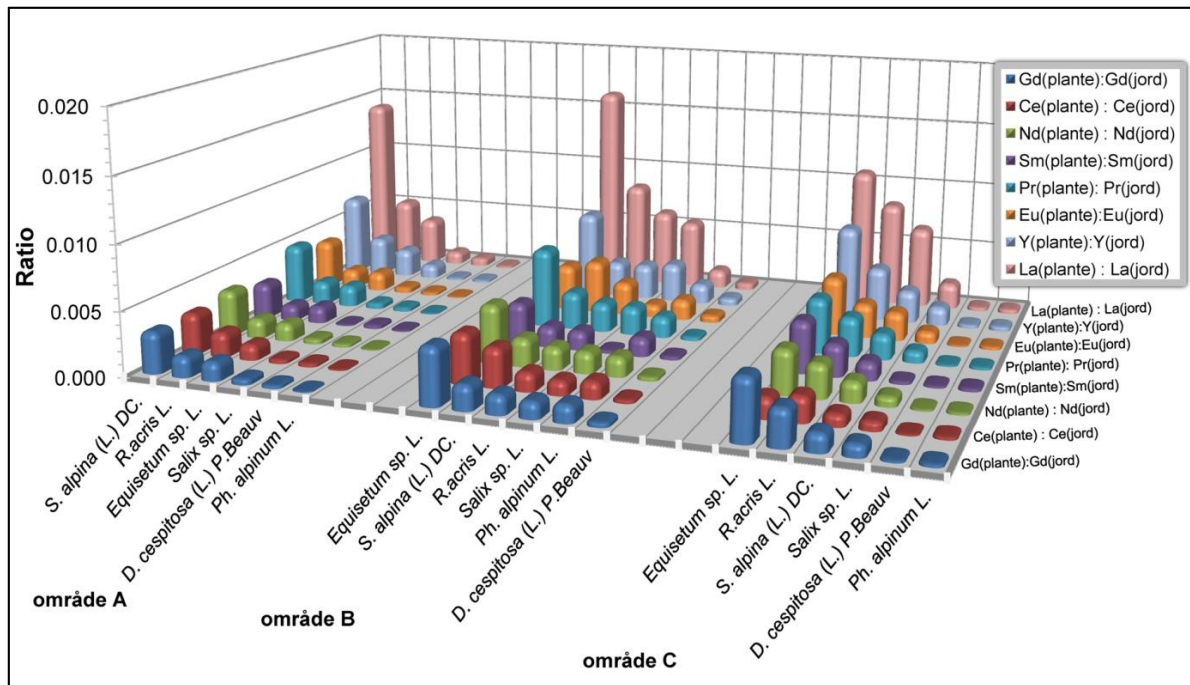
Tabell 4.6.1 Gjennomsnittlig konsentrasjon ( $\pm$  standardavvik) av de lette REE i jordprøver fra forskjellige prøvetakingsfelt; data i mg/kg.

Prøve-id	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm (n=3)	Eu (n=2)	Gd
<b>A-1 (n=4)</b>	110 (3,8)	540 (33)	1000 (70)	110 (7,0)	410 (28)	58 (2,8)	17 (0,94)	67 (3,9)
<b>A-2 (n=2)</b>	120	600	1200	130	480	66	19	75
<b>B-2 (n=2)</b>	21	110	220	20	80	13	3,5	14
<b>B-3 (n=2)</b>	20	110	220	20	80	13	3,4	14
<b>C-1 (n=4)</b>	84 (3,4)	340 (12)	700 (28)	80 (3,2)	300 (13)	40 (2,0)	11 (0,56)	44 (2,4)
<b>C-2 (n=2)</b>	130	500	1000	120	460	60	18	68

I tabell 4.6.1 gis innhold av de lette sjeldne jordartsgrunnstoffene (LREE), Y, La-Gd. Det er stor forskjell mellom område B og de to andre områdene med hensyn til LREE. Tabell 3.2.1 antyder at konsentrasjonen av REE i berggrunnen er tilnærmet lik for område A og B, mens område C inneholder dobbelt så mye. Grunnen til at resultatene fra jordprøvene ikke følger samme trend kan skyldes måten jordprøvene ble oppsluttet på. Det er ikke sikkert at  $\text{HNO}_3$  klarte å løse ut REE fra alle mineralene som fantes i jordprøvene. Figur 2.3.1 viser innhold av REE i mineralet apatitt i berggrunnen i alle tre områdene. Trenden som denne figuren viser er mer i tråd med den som kan sees i jordprøvene, selv om forskjellen mellom område A og C ikke er spesielt stor for enkelte grunnstoff. Stille et.al (2006) undersøkte hvilke mineral REE som var løst i bekkevann hovedsakelig stammet fra. Resultatene viste at REE som var oppløst i vann hovedsakelig stammet fra apatitt og var frigjort under forvitring av mineralet. Det kan se ut som om REE fra apatitt er et viktig mineral for frigjøring av plantetilgjengelige REE.

Jorda i område A på Stjernøy inneholder om lag 80 ganger mer REE enn jorda i Risdalsheia (Martinsen 2008). Data for REE i materialet fra Risdalsheia er ikke vist, men av de lette REE var det målt på grunnstoffene Ce, Pr og Sm i planter og La, Ce, Pr, Sm, Eu og Gd i jord. Krekling fra prøvetakingsområde B inneholder mindre REE enn tall rapportert av Martinsen (2008), selv om område B inneholder om lag 20 ganger mer REE enn Risdalsheia. Blad fra blåbær i område A

inneholder om lag 5 ganger mer REE enn blåbær for Risdalsheia, mens blåbær fra område B inneholder omtrent like mye som planten fra Risdalsheia. Når det gjelder vier spriker resultatene litt for enkelte grunnstoff. Innhold av Ce i vier fra Risdalsheia er høyere enn område A og B fra Stjernøy, mens innhold av Pr og Sm er høyest i område A, deretter følger Risdalsheia mens område B inneholder minst. Innhold av REE i planter øker ikke nødvendigvis selv om jord i et område inneholder 80 ganger mer REE sammenliknet med andre områder.



**Figur 4.6.3** Forholdstall mellom innhold av de letteste REE (Y, La-Gd) i plante og jord fra ulike prøvetakingsområder.

Når vurdering av opptak av REE i planter skal vurderes med utgangspunkt i jorda plantene har vokst i, er det naturlig å anta at opptaket vil være større dersom innholdet i jorda er høyere. Figur 4.6.3 viser en litt uventet trend, område B som har lavest innhold av REE i jorda, får høyest forholdstall. Altså kan det se ut som om opptaket i planter her er høyere. Realiteten ser derimot ut til å være at opptaket i arter fra ulike områder er relativt likt. Utslagsgiveren når man beregner forholdstallene blir innholdet i jorda som er så mye lavere i område B enn A og C slik at forholdstallene blir mye høyere. Det er store artsforskjeller i hvor mye REE som tas opp. Snelle (*Equisetum sp.*) har høyest forholdstall i B og C, mens i A er det fjelltistel (*S. alpina*). Gressartene sølvbunke og fjelltimotei tar opp minst REE i alle områdene. Figur 4.6.3 og sammenlikningene med resultater for tilsvarende arter (Martinsen 2008) tyder på at andre faktorer enn totalkonsentrasjon i jord er viktige for å bestemme planteopptak.

Tabell 4.6.2. Synkende innhold av REE i ulike plantedeler hos ulike urter fra område C.

Art	[REE] i ulike plantedeler
<i>Vicia cracca</i> L.	blad > blomst > stengel
<i>Alchemilla sp.</i> L.	blad > blomst > stengel
<i>Angelica archangelica</i> L.	blad > skjerm = stengel
<i>Silene dioica</i> (L.) Clairv.	blad > blomst = stengel
<i>Trollius europaeus</i> L.	blad > stengel > blomst
<i>Rumex acetosa</i> L.	blad > stengel > frø
<i>Solidago virgaurea</i> L.	blad > stengel > blomst
<i>Saussurea alpina</i> (L.) DC.	blad > stengel > blomst
<i>Alchemilla alpina</i> L.	stengel > blad > blomst

Ifølge Hu et. al (2006) avtar innhold av REE i ulike plantedeler i rekkefølgen blad > stilk > blomst, frø, frukt. Denne rekkefølgen stemmer for enkelte arter, som ballblom (*T. europaeus*), engsyre (*R. acetosa*), gullris (*S. virgaurea*) og fjelltistel (*S. alpina* (L.) DC.), se tabell 4.6.2. Fuglevikke, marikåpe (*Alchemilla sp.*), kvann (*A. archangelica*) og rød jonsokblom (*S. dioica*) har også høyest innhold i blad, men blomst kommer foran blad. Fjellmarikåpe er den eneste arten i tabell 4.6.2 med høyest innhold av REE i stengel. Mellom stengel og blomst/skjerm for kvann og rød jonsokblom er det i praksis ingen konsentrasjonsforskjell, derfor er det satt likhetstegn mellom plantedelene. Fordelingen av REE mellom ulike plantedeler kan på bakgrunn av informasjonen i tabell 4.6.2 se ut til å være mer variert enn beskrevet av Hu et. al (2006). Forfatterne nevner ikke hva slags planter de har undersøkt som følger denne trenden, men resultatene som presenteres her kan tyde på at bildet er mer nyansert.

## 5. Konklusjon og videre arbeid

Innhold av Ba og Sr i jord fra prøvetakingsområdene ser ut til å følge innhold i berggrunnen, prøvetakingsområde A inneholder henholdsvis 5,3 g/kg Ba og 1,2 g/kg Sr i jord, område B henholdsvis 0,57 g/kg og 0,47 g/kg og område C henholdsvis 1,8 g/kg og 1,0 g/kg. Konsentrasjonene i jord er lavere enn konsentrasjonene som ble rapportert i berggrunnen, men prøvene fra berggrunnen var representanter for et større område enn prøvetakingsfeltene og vil derfor ikke stemme helt. Jordprøvene og bergartsprøvene er i tillegg analysert på to forskjellige måter, bergartsprøvene ble analysert ved XRF, mens konsentrasjon i jordprøvene ble bestemt ved bruk av lukket oppslutning med HNO<sub>3</sub> i UltraClave (250 °C).

Innhold av lettløselig Mg og Ca målt ved AL-ekstraksjon regnes som stort eller meget stort i alle tre prøvetakingsområder. Andelen av fosfat-P regnes som liten til middels. Innhold av lettløselig K (K-AL) var lite eller middels i prøvetakingsområdene, det er stort avvik mellom K-AL og total-K, noe som sannsynligvis skyldes at gress, som har evne til å ta opp overskudd av K, har tappet ned den lettløselige fraksjonen til det har oppstått en likevekt mellom

K-AL og K som sitter fastere bundet. Andelen av K-AL utgjør i enkelte prøvetakingsfelt under 1 % av total-K, noe som antyder at plantene har store potensielle reserver i jorden.

Sammenliknet med litteratur inneholder tilsvarende arter fra Stjernøy generelt høyere konsentrasjoner av Ba og Sr, artene som ble sammenliknet var blåbær, krekling, vier og plantefamilien gress (*Poaceae*). Blåbær ble nevnt som en art som kunne inneholde forhøyede Ba-nivå (Kabata-Pendias 2010), data fra Stjernøy tyder ikke på at blåbær er en art som tar opp spesielt store mengder Ba.

Dette arbeidet har avdekket at opptak av Ba er hovedsakelig styrt av art og Ca-opptak, og det antydes derfor en genetisk komponent. Andre signifikante faktorer som spiller inn og påvirker opptaket i planten er K-opptak, S-opptak og Plantedel. Område ble ikke signifikant, og en ti gangers konsentrasjonsforskjell i jord mellom områder påvirket dermed ikke opptaket av Ba. Det ser ut til å være en negativ sammenheng mellom opptak av Ba og S. Regresjonsmodellen som hadde Ba-innhold i planter som respons og Ca-, K- og S-innhold i planter, art og plantedel som forklaringsvariable klarte å forklare 68 % av variasjonen i opptak. Regresjonsanalysen viste at det også er andre faktorer enn de behandlet i dette arbeidet som påvirker opptak av Ba i planter. Et vekstforsøk der man kan dyrke beiteplanter som er viktige i landbruket vil gi mulighet til å undersøke hvilke andre faktorer som er viktige for Ba-opptak. Plantene som vokser på Stjernøy, vokser i nærmest rent steinmel. Steinmel som tilsettes jord som gjødsel vil ikke føre til like høye Ba-konsentrasjoner som de som rapporteres fra Stjernøy. Et vekstforsøk vil også gjøre det mulig å analysere røtter og vil gjøre det mulig å undersøke betydningen av enkeltparametre. Med tanke på fremtidig bruk av steinmel er det et godt tegn at gressarter som er viktige beiteplanter er artene med lavest opptak av Ba.

Ca-opptak viste seg å være den viktigste parameteren for å forklare Sr-opptak i planter. K-opptak, art og plantedel bidro med en liten justering og ble derfor også inkludert i modellen som gav  $R^2$  lik 84 %. Opptak av Sr ser hovedsakelig ut til å følge passivt med opptak av Ca fra jord til planter.

Ba og Sr står i samme gruppe i det periodiske system og har liknende kjemiske egenskaper. Det var derfor forventet at opptak i planter ville være relativt likt, og det er derfor overraskende at opptaket av disse to grunnstoffene er så ulikt.

Fuglevikke ble behandlet for seg selv i en egen regresjonsmodell, da den hadde et svært høyt innhold av Ba. Opptak av Ba i fuglevikke ble i motsetning til de andre artene påvirket mye av innholdet av Ba i jord. Denne variabelen sammen med opptak av Ca viste seg å være de viktigste forklaringsvariablene. Plantedel ble inkludert i modellen for å gi en liten justering. Modellen med de tre nevnte regressorene forklarte 93 % av variasjonen i Ba-opptak.

Planter med nitrogenfikserende knoller på røttene er viktige i økologisk landbruk for å sikre stor nok

tilførsel av N til andre vekster. I plantematerialet fra Stjernøy er det kun en representant for nitrogenfikserende arter. Denne arten er til gjengjeld den arten med høyest innhold av Ba og Sr og det er uvisst om dette er en trend som gjelder belgvekster generelt eller er spesifikk for arten fuglevikke. Vekstforsøk som inkluderer belgvekster vil kunne avgjøre om det er en generell trend eller om fuglevikke er et spesielt tilfelle.

I dette arbeidet er opptak av Ba og Sr i naturlig vegetasjon blitt vurdert, og ingen av plantene som er undersøkt er matplanter for mennesker. For å vurdere om opptak av Ba er i en størrelsesorden som kan få helsemessige konsekvenser må vekstforsøk med matplanter utføres. Analyse av kjøtt fra reinsdyr som har beitet på Stjernøy vil også være interessant for å undersøke om innhold av Ba kan bli så høyt at det kan gi uønskede helsemessige konsekvenser.

Berggrunnen på Stjernøy inneholder også forhøyede nivå av REE. Analyser av jord viste at det var forskjell mellom områder i REE-innhold. Analysene av planteprøvene viser at det er forskjell mellom arter i hvor mye REE som tas opp, og artene ser ut til å være følsomme for konsentrasjon av REE i jorda. Planter fra område A viser et generelt høyere opptak av REE enn planter fra de andre områdene. Forskjellene i opptak mellom områder er ikke spesielt stor og dette gir utslag når man beregner forholdstall mellom plante og jord. Område B som har lavest innhold av REE i jorda får generelt høyere forholdstall. Fordelingen av REE i ulike mineraler er ikke bestemt i berggrunnen på Stjernøy, med ett unntak; apatitt. Det kan se ut som om variasjonen i innhold av REE i apatitt mellom prøvetakingsområdene opprettholdes i jord og planter, og at det dermed er REE i apatitt som er lettest tilgjengelig for planter.

## 6. Referanser

- Aasen, I. (1997). *Mangelsjukdomar og andre ernæringsforstyrningar hos kulturplanter*. Andre utg.: Landbruksforlaget. 95 s.
- Bakken, A. K., Gautneb, H. & Myhr, K. (1997a). Plant available potassium in rocks and mine tailings with biotite, nepheline and K-feldspar as K-bearing minerals. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science*, 47 (3): 129-134.
- Bakken, A. K., Gautneb, H. & Myhr, K. (1997b). The potential of crushed rocks and mine tailings as slow-releasing K fertilizers assessed by intensive cropping with Italian ryegrass in different soil types. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 47 (1): 41-48.
- Bakken, A. K., Gautneb, H., Sveistrup, T. & Myhr, K. (2000). Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56 (1): 53-57.
- Berg, J. G., H. J. Andersen Kongtorp & Schrøder, J. (1997). *Naturforvaltingsboka 1*. Oslo: Landbruksforlaget.
- Boss, C. B. & Fredeen, K. J. (1997). *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2 utg.: Perkin-Elmer Corporation, USA. 125 s.
- Chaudhry, F. M., Wallace, A. & Mueller, R. T. (1977). BARIUM TOXICITY IN PLANTS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 8 (9): 795-797.
- Cipollini, M. L. & Pickering, J. L. (1986). DETERMINATION OF THE PHYTOTOXICITY OF BARIUM IN LEACH-FIELD DISPOSAL OF GAS-WELL BRINES. *Plant and Soil*, 92 (2): 159-169.
- CNACIS. (2004a). *Certificate of Certified Reference Materials. NCS DC 73319 - NCS DC 73326 Soil*: China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing.
- CNACIS. (2004b). *Certificate of Certified Reference Materials. NCS DC 73348 Bush Branches and Leaves*: China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing
- CNACIS. (2004c). *Certificate of Certified Reference Materials. NCS DC 73350 Leaves of poplar*: China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing.
- Connelly, N., T Damhus, Hartshorn, R. & (Ed), A. H. (red.). (2005). *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. Cambridge: RSC.
- Corfu, F., Roberts, R. J., Torsvik, T. H., Ashwal, L. D. & Ramsay, D. M. (2007). Peri-Gondwanan elements in the Caledonian Nappes of Finnmark, Northern Norway: Implications for the paleogeographic framework of the Scandinavian Caledonides. *Am J Sci*, 307 (2): 434-458.
- Gautneb, H. (2009a). *Analyser av mineralkonsentrater fra Stjernøy utført av ACME Analytical Laboratories Ltd.*: Norges geologiske undersøkelse. Upublisert manuskript.
- Gautneb, H. (2009b). *Bergartsanalyser av prøver fra Stjernøy, målt ved hjelp av XRF*: Norges geologiske undersøkelse. Upublisert manuskript.
- Gautneb, H. (2009c). *Utbredelse av Ba og Sr i karbonatitt på Stjernøy*: Norges geologiske undersøkelse. Upublisert manuskript.
- Gjengedal, E. (1992). *Uptake and mobility of Metals in naturally growing plant species in catchments subjected to long-term experimental changes in soil acidification*. Trondheim: University of Trondheim, Faculty of Science, Department of Chemistry.
- Goldschmidt, V. M. & Johnson, E. (1922). Glimmermineralernes betydning som kalikilde for planterne. 89 s.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative Chemical Analysis*. 7 utg. New York: W. H. Freeman and Company.
- Heim, M. (2001). Norsk steinmel til (øko-)landbruk: historikk, status quo, utfordringer og muligheter. I: *Sammendrag fra Nordisk Mineralsymposium "Verdiskaping fra mineral til ferdig produkt", Trondheim 23.-24.april 2001*, s. 16-21: Norges geologiske undersøkelse.
- Heim, M. (2010). *Personlig meddelelse*. Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås.
- Hu, Z. Y., Haneklaus, S., Sparovek, G. & Schnug, E. (2006). Rare earth elements in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37 (9-10): 1381-1420.
- IAEA. (1985). *Certified Reference Material IAEA/V-10 Hay (powder)* International Atomic Energy Agency.

- Jensen, K. A. (2009a). *Interferensforsøk 27. nov*: Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås. Upublisert manuskript.
- Jensen, K. A. (2009b). *Personlig meddelelse*. Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås.
- Jensen, K. A. (2010). *Personlig meddelelse*. Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås.
- Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*. 4 utg. Boca Raton: CRC Press.
- Krogstad, T. (1992). Metoder for jordanalyser, Rapport nr. 6/92: Institutt for jordfag, NLH, Ås. 32 s.
- Krogstad, T. (2010). *Personlig meddelelse*. Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås.
- Lid, J., Lid, D. T. & Alm, T. (2005). *Norsk flora*. Oslo: Samlaget. 1230 s.
- Llugany, M., Poschenrieder, C. & Barcelo, J. (2000). Assessment of barium toxicity in bush beans. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39 (4): 440-444.
- Lohne, S. (2009). *Personlig meddelelse*: Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås.
- Lohne, S. (2010). *Personlig meddelelse*. Universitetet for miljø- og biovitenskap, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Ås.
- Lovdata. (2003). *FOR 2003-07-04 nr 951: Forskrift om gjødselvarer mv. av organisk opphav.*: LMD (Landbruks- og matdepartementet), MD (Miljøverndepartementet) og HOD (Helse- og omsorgsdepartementet). Tilgjengelig fra: <http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20030704-0951.html> (lest 27.08).
- Løes, A. K. & Øgaard, A. F. (1997). Changes in the nutrient content of agricultural soil on conversion to organic farming in relation to farm-level nutrient balances and soil contents of clay and organic matter. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science*, 47 (4): 201-214.
- Løes, A. K., Fritsvold, B. & Schmidt, K. (1998). *Omlegging til økologisk landbruk*. Oslo: Landbruksforlaget. 315 s.
- Martinsen, T. (2008). *Innvirkning av redusert forsuring på sporelementer i jord og planter på Sørlandet*. Trondheim: Norges teknisk-naturvitenskaplige universitet (NTNU). 142 s.
- Milestone. (2005). *UltraCLAVE brochure*. Sorisole: Milestone Microwave Laboratory Systems, Italy. 8 s.
- Miller, J. N. & Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6 utg. Essex: Pearson Education Ltd.
- Montgomery, D. C., Peck, E. A. & Vining, G. G. (2006). *Introduction to Linear Regression Analysis*. 4 utg. Hoboken: Wiley-Interscience. 612 s.
- NGU. (2010). *LITO-prosjektet – Geokjemisk kartlegging av Norges berggrunn*. Trondheim: Norges geologiske undersøkelse. Tilgjengelig fra: <http://www.ngu.no/lito/> (lest 27. august 2010).
- NIST. (2004). *Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1643e. Trace Elements in water.* : National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.
- Nordberg, G. F., B. A. Fowler, M. Nordberg & Friberg, L. T. (red.). (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3 utg. London: Academic Press. 975 s.
- NORSØK. (2003). Kap 11. Steinmjøl. I: *Økologisk Handbok*. Oslo: Gan Forlag AS.
- NSF. (1984). *Vannundersøkelse. Bestemmelse av totalfosfor*. Norsk standard NS 4725: Norges Standardiseringsforbund, Oslo.
- PerkinElmer. (2008). *Dual view ICP the best of both worlds. Technical note*. Tilgjengelig fra: [http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH\\_DualViewICP.pdf](http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH_DualViewICP.pdf) (lest 15.10).
- Pors Nielsen, S. (2004). The biological role of strontium. *Bone*, 35 (3): 583-588.
- Purdey, M. (2004). Chronic barium intoxication disrupts sulphated proteoglycan synthesis: a hypothesis for the origins of multiple sclerosis. *Medical Hypotheses*, 62 (5): 746-754.
- Reimann, C., Koller, F., Kashulina, G., Niskavaara, H. & Englmaier, P. (2001). Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. *Environmental Pollution*, 115 (2): 239-252.

- Rekdal, Y. & Larsson, J. (2005). Veiledning i vegetasjonskartlegging, NIJOS rapport nr. 5/05. Ås: Norsk institutt for jord- og skogkartlegging. 108 s.
- Retvedt, K. (1938). Kalivirkning av glimmer, feltspat og leir. *Meldinger fra Norges Landbrukshøiskole XVIII*: 127-182.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. 6. utg. Belmont: Thomson Higher Education. 1039 s.
- Solberg, P. (1928). Forsøk med glimmer, feltspat og leir som kaliholdig jordforbedringsmiddel. *Meldinger fra Norges Landbrukshøiskole VIII*: 419-482.
- Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M. C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., Pourcelot, L., Matera, V., Aouad, G. & Aubert, D. (2006). The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 70 (13): 3217-3230.
- Strand, T. (1981). *Lillebukt alkaline kompleks: karbonatittens mineralogi og petrokjemi*. Hovedoppgave: UiB. 250 s.
- Ståhlberg, S. (1959a). Studies on the release of bases from minerals and soils. 1. The release of potassium from potassium feldspar and micas at contact with synthetic ion exchangers. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 9.
- Ståhlberg, S. (1959b). Studies on the release of bases from minerals and soils. 2. The release of calcium and magnesium from plagioclase, biotite, augite and hornblende at contact with synthetic ion exchangers. *Acta Agriculturae Scandinavica* 9.
- Suwa, R., Jayachandran, K., Nguyen, N. T., Boulenouar, A., Fujita, K. & Saneoka, H. (2008). Barium toxicity effects in soybean plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55 (3): 397-403.
- Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267 (1-2): 191-206.
- WHO. (2004). *Barium in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/76. Geneva: World Health Organization.
- WHO. (2010). *Strontium and Strontium compounds, Concise International Chemical Assessment Document 77*. Geneva: World Health Organization.
- [www.chem.agilent.com](http://www.chem.agilent.com). (2010). Tilgjengelig fra: <http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/Instruments/atomicspectroscopy/icp-ms/pages/gp455.aspx> (lest 18.11.10).
- [www.hydroponics.co.nz](http://www.hydroponics.co.nz). (2010). *pH chart*: Stocker Horticulture and Hydroponic Supplies Ltd. New Zealand. Tilgjengelig fra: [http://www.hydroponics.co.nz/pH\\_chart.html](http://www.hydroponics.co.nz/pH_chart.html) (lest 10.11.2010).
- Yara. (2009). *Gjødselhåndbok 2009/10*. Oslo: Yara Norge AS. 84 s.
- Yassi, A., Kjellström, T., de Kok, T. & Guidotti, T. L. (2001). *Basic Environmental Health*. New York: Oxford University Press.



## VEDLEGG

**Vedlegg1.** Plantearter samlet på Stjernøy med norsk og latinsk navn, oversikt over hvilke arter som ble samlet fra respektive felt og koder for hvilke deler respektive planter ble delt i. b = blad, s=stengel, l=blomst, æ=bær, r= rot, h=hele plante malt i ett, k=blad og blomst i ett.

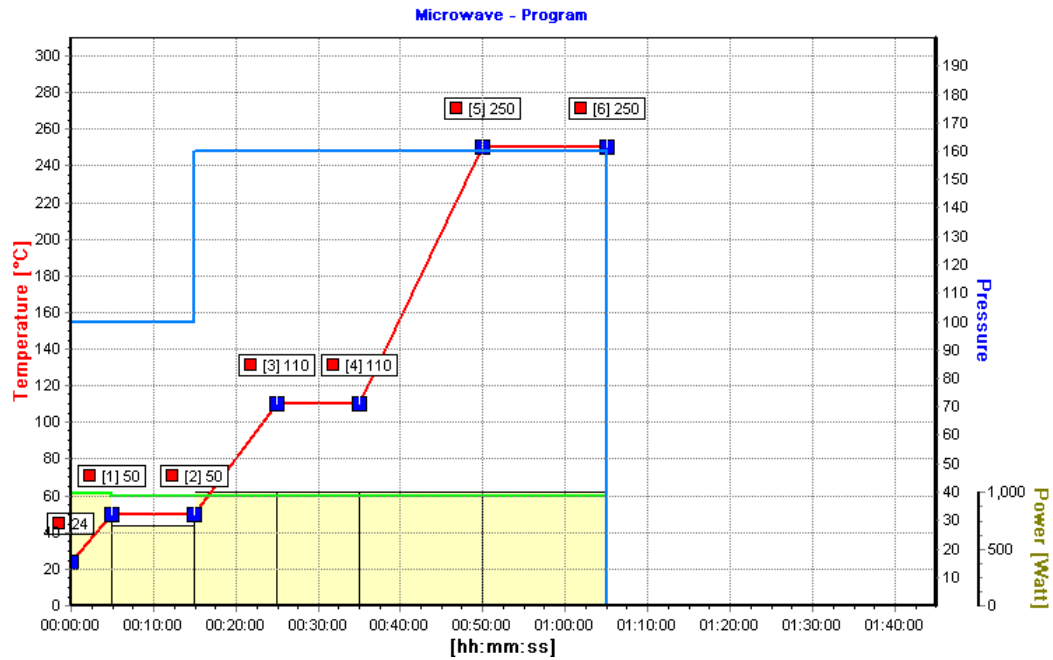
Art/fam	Norsk navn	Latinsk navn (Lid et al. 2005)	Felt						
			A-1	A-2	B-2	B-3	C-1	C-2	
1	Ballblom	<i>Trollius europaeus</i> L.						C-1-1bsl	C-2-1bsl
2	Blåbær	<i>Vaccinium myrtillus</i> L.	A-1-2bs		B-2-2bsæ	B-3-2bsæ			
3	Engkvein	<i>Agrostis capillaris</i> L.			B-2-3h				
4	Engsoleie	<i>Ranunculus acris</i> L.	A-1-4bsl	A-2-4bsl	B-2-4bsl	B-3-4bsl	C-1-4bsl	C-2-4bsl	
5	Engsyre	<i>Rumex acetosa</i> L.	A-1-5bsl	A-2-5bsl	B-2-5bsl	B-3-5bsl	C-1-5bsl	C-2-5bsl	
6	Fjellmarikåpe	<i>Alchemilla alpina</i> L.			B-2-6bsl	B-3-6bsl	C-1-6bsl	C-2-6bsl	
7	Fjellrapp	<i>Poa pratensis</i> L.	A-1-7h	A-2-7h	B-2-7h		C-1-7h	C-2-7h	
8	Fjellsmelle	<i>Silene acaulis</i> (L.) Jacq.	A-1-8bl	A-2-8h			C-1-8h	C-2-8bl	
9	Fjelltimotei	<i>Phleum alpinum</i> L.	A-1-9h	A-2-9h	B-2-9h	B-3-9h	C-1-9h	C-2-9h	
10	Fjelltistel	<i>Saussurea alpina</i> (L.) DC.	A-1-10bsl	A-2-10bs	B-2-10bsl	B-3-10bsl	C-1-10bsl	C-2-10bsl	
11	Fjelløyetrøst	<i>Euphrasia wettsteinii</i> Gussarova	A-1-11ks		B-2-11ks	B-3-11ks	C-1-11ks	C-2-11ks	
12	Fuglevikke	<i>Vicia cracca</i> L.	A-1-12bsl	A-2-12bsl	B-2-12bsl	B-3-12bsl	C-1-12bsl	C-2-12bsl	
13	Gulaks	<i>Anthoxanthum odoratum</i> L.	A-1-13h	A-2-13h	B-2-13h	B-3-13h	C-1-13h	C-2-13h	
14	Gullris	<i>Solidago virgaurea</i> L.	A-1-14bsl		B-2-14bsl	B-3-14bsl	C-1-14bsl	C-2-14bsl	
15	Gulsildre	<i>Saxifraga aizoides</i> L.	A-1-15 bsl	A-2-15bsl			C-1-15bsl	C-2-15bsl	
16	Krekling	<i>Empetrum nigrum</i> L.			B-2-16bs				
17	Kvann	<i>Angelica archangelica</i> L.	A-1-17bsl	A-2-17bsl	B-2-17bsl	B-3-17bsl	C-1-17bsl	C-2-17bsl	
18	Løvetann	<i>Taraxacum</i> sp. F.H.Wigg	A-1-18h	A-2-18h	B-2-18b	B-3-18b	C-1-18b	C-2-18b	
19	Marikåpe	<i>Alchemilla</i> sp. L.	A-1-19bsl		B-2-19bsl	B-3-19bs	C-1-19bsl	C-2-19bsl	
21	Reinrose	<i>Dryas octopetala</i> L.	A-1-21bs	A-2-21bs					
22	Rosenrot	<i>Rhodiola rosea</i> L.			B-2-22ksr				
23	Rynkevier	<i>Salix reticulata</i> L.	A-1-23bs	A-2-23bs			C-1-23bs	C-2-23bs	
24	Rød jonsokblom	<i>Silene dioica</i> (L.) Clairv.	A-1-24bsl	A-2-24bsl	B-2-24bsl	B-3-24bsl	C-1-24bsl	C-2-24bsl	
25	Skogrørkvein	<i>Calamagrostis phragmitoides</i> Hartm.			B-2-25bs	B-3-25bs	C-1-25bs		
26	Smyle	<i>Avenella flexuosa</i> (L.) Drejer			B-2-26h	B-3-26h			
27	Snelle(slekt)	<i>Equisetum</i> sp. L.	A-1-27h	A-2-27h	B-2-27h	B-3-27h	C-1-27h	C-2-27h	
28	Svarttopp	<i>Bartsia alpina</i> L.	A-1-28ks	A-2-28ks		B-3-28ks	C-1-28ks	C-2-28ks	
29	Sølvbunke	<i>Deschampsia cespitosa</i> (L.) P.Beauv.	A-1-29bs	A-2-29bs	B-2-29bs	B-3-29bs	C-1-29bs	C-2-29bs	
30	Vier (slekt)	<i>Salix</i> sp. L.	A-1-30bs	A-2-30bs	B-2-30bs	B-3-30bsl	C-1-30bs	C-2-30bs	
31	Øyentrøst	<i>Euphrasia</i> sp. L.		A-2-31ks					

Art 20 er ikke inkludert, da den kun var representert i felt B-1

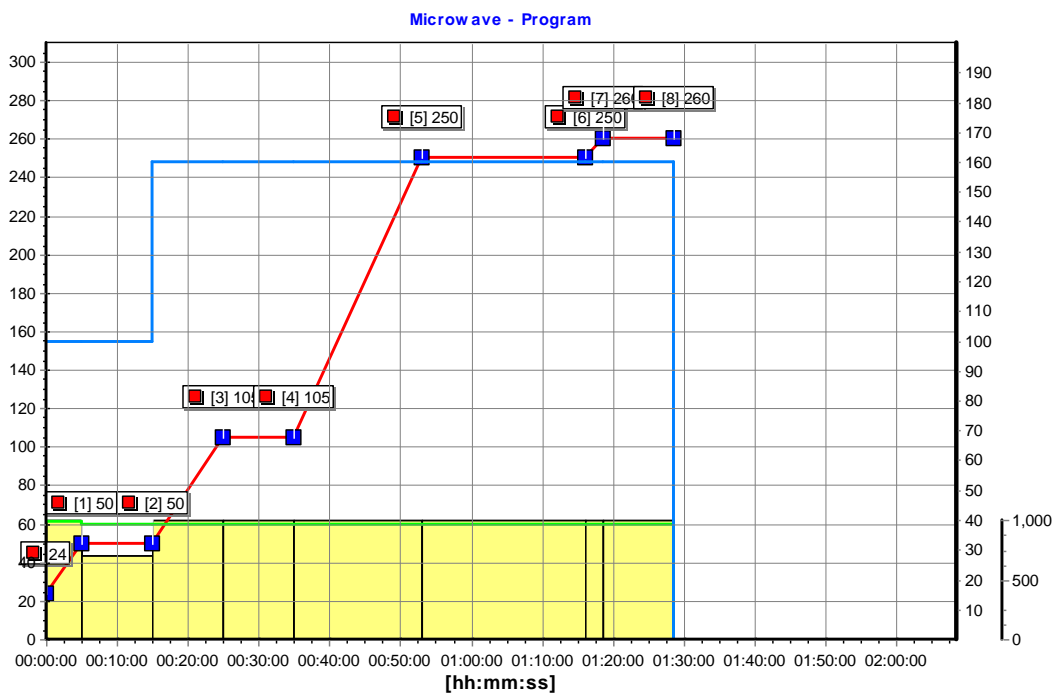
**Vedlegg 2.** Materiale, instrumenter og utstyr benyttet under feltarbeid, prøveopparbeidelse og analyse.

<b>Materiale, instrument og utstyr</b>	<b>Produsent</b>
<b>40-posisjonsbeholdere i teflon med lokk</b>	Milestone
<b>Analysevekt med 3 desimaler</b>	Mettler Toledo
<b>Analysevekt med 4 desimaler</b>	Sartorius
<b>Automatisert agatmorter</b>	Retsch
<b>Prøveveksler AS 90</b>	Perkin Elmer
<b>Prøveveksler AS 93 plus</b>	Perkin Elmer
<b>Beger med lokk, 50 mL, polyetylen</b>	Ukjent
<b>Brune medisinglass med hvite polypropylenlokk</b>	Ukjent
<b>Elektronisk pipette 50-5000 µL</b>	Biohit
<b>Foldefilter papir, Blauband, 110 mm, porestr ca 0,8 µm</b>	Schleicher & Schuell
<b>Glassflasker med skrukork (polypropylen) 100 mL og 50 mL</b>	Duran
<b>Glødeovn Carbolite</b>	Eurotherm
<b>Stein Laboratory Mill</b>	Fred Stein Lab. Inc.
<b>ICP-MS Sciex Elan 6000</b>	Perkin Elmer
<b>ICP-OES Optima 5300 DV</b>	Perkin Elmer
<b>Jordbor, sylindrisk, diameter ca 2 cm</b>	Ukjent
<b>Klare glass med metallokk</b>	Ukjent
<b>Papirposer som planteprøver ble samlet i</b>	Ukjent
<b>Papirposer (myntposer) til oppbevaring av knuste jordprøver</b>	BONC
<b>Pappesker til oppbevaring av tørre jordprøver</b>	Ukjent
<b>Parafilm</b>	Pechiney Plastic Packaging Company, Chicago
<b>pH-meter med kombinasjonselektrode</b>	WTW
<b>Pistill, porselen</b>	Ukjent
<b>Plantekvern med 2 mm gitter</b>	Culatti
<b>Plastposer med zip-lås, polyetylen</b>	VWR
<b>Porselensdigel</b>	Ukjent
<b>Ristemaskin SM 25</b>	Edmund Bühler
<b>Sentrifugerør 15 mL polypropylen</b>	GBO
<b>Sentrifugerør 15 mL polypropylen</b>	Becton Dickinson
<b>Sentrifugerør 50 mL polyetylen</b>	VWR
<b>Stativ til 40-posisjonsbeholdere (karusell)</b>	Milestone
<b>Støvsuger</b>	Nilfisk
<b>Sylindrisk hulmål, 10 mL, stål</b>	Ukjent
<b>Toppvekt med 3 desimaler</b>	Sartorius
<b>Trakt, polyetylen</b>	Ukjent
<b>Trådsikt, 2,00 mm, stål</b>	Retsch
<b>Tørkeskap</b>	Memmert og Binder
<b>UltraClave® 3</b>	Milestone

### Vedlegg 3 Program i UltraClave



Figur V3.1 Skjematisert framstilling av trykk- og temperaturprogrammet som ble brukt i UltraClave ved dekomponering av vegetasjonsprøver (Jensen 2009b; Lohne 2009).



Figur v3.2 Skjematisert framstilling av trykk- og temperaturprogrammet som ble brukt i UltraClave ved dekomponering av jordprøver (Jensen 2009b; Lohne 2009).

**Vedlegg 4** Oversikt over alle grunnstoff og respektive masser målt i metoden (ICP-MS), samt konsentrasjon på kalibreringsstandard og valg av internstandard. Sortert etter masse (amu).

Grunnstoff	Masse (amu)	Analytt kons.	Kalibreringsstandard	Internstd. (planter/jord)
<b>B</b>	10, 11	µg/L	20	In/ Rh
<b>Mg</b>	24	µg/L	5020	In/ Rh
<b>P</b>	31	µg/L	5020	In/ Rh
<b>Ca</b>	43	µg/L	5020	In/ Rh
<b>Fe</b>	54	µg/L	5020	In/ Rh
<b>Mn</b>	55	µg/L	220	In/ Rh
<b>Ni</b>	60, 62	µg/L	20	In/ Rh
<b>Cu</b>	63, 65	µg/L	20	In/ Rh
<b>Zn</b>	66, 68	µg/L	220	In/ Rh
<b>Sr</b>	86, 88	µg/L	20	In/ Rh
<b>Y</b>	89	µg/L	20	In/ Rh
<b>Mo</b>	95	µg/L	20	In/ Rh
<b>Rh</b>	103	µg/L	20	
<b>In</b>	115	µg/L	20	
<b>Ba</b>	137, 138	µg/L	20	In/ Rh
<b>La</b>	139	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Ce</b>	140	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Pr</b>	141	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Nd</b>	143	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Sm</b>	147, 149, 152	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Eu</b>	151, 153	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Gd</b>	158	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Tb</b>	159	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Dy</b>	164	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Ho</b>	165	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Er</b>	166	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Tm</b>	169	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Yb</b>	174	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Lu</b>	175	µg/L	20	Tl/ Rh
<b>Tl</b>	205	µg/L	20	

**Vedlegg 5** Parametre ved ICP-OES-metoden spesifisert for hvert enkelt grunnstoff, sortert alfabetisk.

Gr. stoff	Bølgelengde (nm)	ax/rad	Måle-enhet	Std 1 plante	Std 2 plante	Std 1 jord	Std 2 jord	Målemetode
<b>Ba</b>	233,526	ax/rad	mg/L		1		5	Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Ba</b>	455,407	ax/rad	mg/L		1		5	Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Ca</b>	317,933	rad	mg/L	50		50		Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Cu</b>	327,393	ax/rad	mg/L		1		1	Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Cu</b>	324,752	ax/rad	mg/L		1		1	Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Fe</b>	283,204	rad	mg/L	2,5		100		Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>K</b>	766,490	rad	mg/L	50		50		Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Mg</b>	285,213	rad	mg/L	10		50		Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Mn</b>	257,610	ax/rad	mg/L		1	5		Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>P</b>	213,617	ax/(rad)	mg/L	10		5		MSF
<b>S</b>	181,975	ax	mg/L	10		5		MSF
<b>Sr</b>	407,777	rad	mg/L		1		5	Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Sr</b>	421,555	rad	mg/L		1		5	Peak Area med 2-punkts bakgrunnskorreksjon
<b>Zn</b>	213,857	ax/rad	mg/L	2,5		2,5		MSF

## Vedlegg 6

### Korreksjonslikninger

Her følger noen eksempler på korreksjonslikninger benyttet under bearbeiding av data fra ICP-MS:

Konsentrasjonen instrumentet måler ved masse 68 er alle isotoper med masse over ladnings-forhold lik 68. Dette kan formuleres slik:

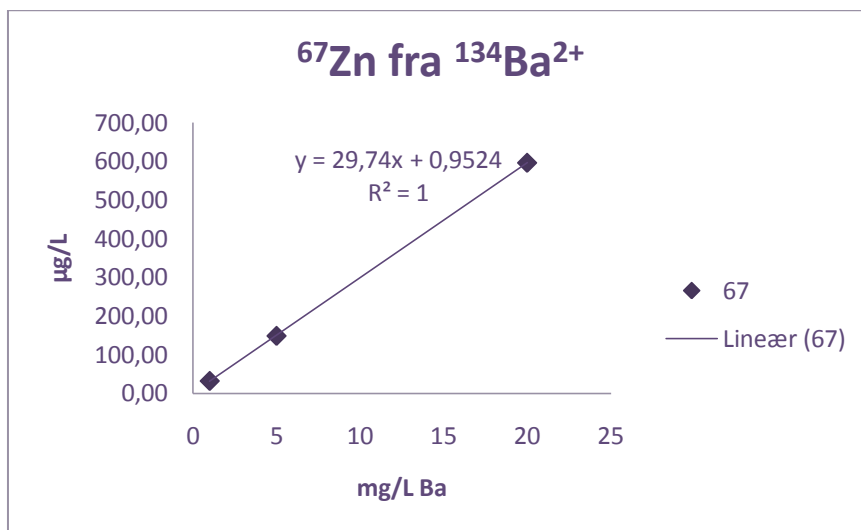
$$[68_{\text{tot}}] = [68_{\text{Zn}^+}] + [138_{\text{Ba}^{2+}}] \quad \text{Likning v6.1}$$

Likning v6.1 kan omformuleres til

$$[68_{\text{Zn}^+}] = [68_{\text{tot}}] - [138_{\text{Ba}^{2+}}]$$

Da det ikke finnes noe Zn i MoBa-interferensløsningen, kan man ved hjelp av disse resultatene lage en korreksjonsfaktor som benyttes for å korrigere alle prøver.

$$[68_{\text{Zn}^+}] = [68_{\text{tot}}]_{\text{MoBa}} - [138_{\text{Ba}^{2+}}] \cdot \frac{[68_{\text{tot}}]_{\text{MoBa}}}{[138_{\text{Ba}^{2+}}]_{\text{MoBa}}} = 0 \quad \text{Likning v6.2}$$



**Figur v6.1** Lineær interferens på Zn fra Ba.

**Vedlegg 7.1** Resultater for analyse av de sertifiserte referansematerialene Leaves of Poplar (CNACIS 2004c) og Bush Branch (CNACIS 2004b). Fargekoden viser om nøyaktigheten er god eller ikke. Referansematerialene er analysert ved to teknikker som bygger på ulike måleprinsipper, ICP-OES og ICP-MS. Alle verdier i mg/kg

	Ba	Ca	Cu 63	Cu 65	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Sr	Zn
	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
<b>Leaves of Poplar</b>												
Sertifisert intervall	26 ± 4	18100 ± 1300	9,3 ± 1,0		274 ± 17	13800 ± 700	6500 ± 500	45 ± 4	1680 ± 60	3500 ± 400	154 ± 9	37 ± 3
Prøve-id:												
31	27	18575	9,0	9,2	258	13871	6357	45	1670	3641	156	38
74	27	17948	8,8	8,9	247	13736	6361	45	1629	3398	154	36
81	26	17821	8,7	8,8	255	14085	6414	46	1677	3066	154	38
121	26	17620	8,9	8,8	247	14182	6398	44	1642	3026	151	36
161	27	17078	9,2	9,2	238	13869	6220	43	1577	3304	149	36
202	28	17702	9,4	9,5	248	13739	6400	44	1625	3343	153	36
242	28	17631	9,2	9,4	246	13819	6410	44	1598	3363	154	37
282	28	17127	9,1	9,3	246	14076	6352	44	1604	3323	151	36
321	28	17881	8,9	8,9	251	13546	6466	46	1647	3398	157	35
401	27	17856	9,1	9,2	247	13506	6373	45	1612	3431	155	35
441	27	17549	8,9	9,1	248	14020	6455	45	1599	3377	156	35
<b>Bush Branch</b>												
Sertifisert intervall	19 ± 3	22200 ± 1300	5,2 ± 0,5		1020 ± 67	8500 ± 500	2870 ± 180	58 ± 6	830 ± 40	3200 ± 300	345 ± 11	20,6 ± 2,2
Prøve-id:												
32	18	22055	5,0	5,0	995	8280	2799	58	831	3283	341	20,2
75	19	22368	4,9	4,9	1006	8308	2852	59	852	3237	344	20,4
82	18	22769	4,7	4,9	985	8099	2853	60	873	2940	351	21,6
122	19	22692	4,9	4,9	992	8946	2953	60	872	2870	347	21,5
162	19	21836	5,0	5,1	953	8539	2816	57	820	3134	330	19,4
201	20	22409	5,1	5,2	987	8690	2903	59	838	3240	339	20,4
241	19	21387	5,0	5,2	951	8241	2792	56	813	3156	331	19,8
281	20	21987	5,1	5,2	991	8303	2825	59	831	3174	335	21,3
322	19	22392	4,9	5,1	1020	8231	2919	61	887	3268	352	18,9
402	19	21928	5,0	5,2	961	8351	2847	59	844	3219	343	17,9
442	19	22026	5,1	5,1	1007	8261	2863	60	846	3208	348	20,0

**Fargeforklaring:**

god for høy for lav

**Vedlegg 7.2.** Resultater for analyse av SRM Hay Powder v-10 (IAEA 1985). Fargekoden viser om nøyaktigheten er god eller ikke. Referansematerialene er analysert ved to teknikker som bygger på ulike måleprinsipper, ICP-OES og ICP-MS. Alle verdier i mg/kg

Ba	Ca	Cu 63	Cu 65	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Sr	Zn
ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES

**Hay Powder v-10**

Sertifisert intervall	6 ± 1,5	21600 ± 650	9,4 ± 0,47		185 ± 7,4	*21000	1360 ± 54	*47	2300 ± 210	N/A	40 ± 3,6	24 ± 2,9
Prøve-id:												
33	5,5	21850	9,45	9,52	180	21522	1348	48	2323	2979	41,3	21,2
76	5,7	21787	8,82	8,88	186	21066	1326	47	2278	2862	40,5	21,3
83	5,2	21079	8,74	8,85	180	21048	1323	47	2336	2541	40,2	22,1
123	4,9	21344	8,99	8,77	177	22492	1365	47	2312	2475	40,8	21,7
163	5,3	21267	9,28	9,23	184	21025	1300	46	2245	2777	40,1	20,8
203	5,4	21374	9,59	9,48	182	21133	1347	47	2325	2864	40,9	21,1
243	5,4	20765	9,09	9,17	180	21185	1326	46	2251	2776	39,8	20,2
283	5,6	21078	8,71	9,09	182	21478	1330	47	2307	2832	40,4	21,1
323	5,4	21583	8,98	9,12	185	21379	1373	49	2378	2861	42,4	21,0
403	5,1	21382	9,17	9,50	181	20685	1329	48	2238	2782	40,8	18,9
443	5,2	20782	9,01	9,09	176	21630	1344	47	2259	2801	41,3	18,4

\*betry indikert verdi

**Fargeforklaring:**

god	for høy	for lav
-----	---------	---------



**Vedlegg 7.3.** Nøyaktighet for bestemmelse av REE i Leaves of Poplar og Bush Branch. Fargekoden viser om nøyaktigheten er god eller ikke. Referansematerialene er analysert ved to teknikker som bygger på ulike måleprinsipper, ICP-OES og ICP-MS. Alle verdier i mg/kg.

La	Ce	Nd	Sm 147	Sm 149	Eu 151	Sm 152	Eu 153	Gd	Tb	Dy	Yb
ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS

**Leaves of Poplar**

Sertifisert intervall	0,26 ± 0,02	0,49 ± 0,07	*0,22	0,038 ± 0,006		0,009 ± 0,003	0,038 ± 0,006	0,009 ± 0,003	* 0,043	N/A	*0,036	0,018 ± 0,004
Prøve-id:												
31	0,22	0,46	0,20	0,036	0,041	0,008	0,034	0,009	0,041	0,0056	0,027	0,011
74	0,23	0,46	0,20	0,039	0,042	0,007	0,041	0,008	0,043	0,0054	0,027	0,011
81	0,22	0,45	0,19	0,035	0,036	0,006	0,033	0,007	0,041	0,0046	0,026	0,010
121	0,25	0,50	0,21	0,039	0,040	0,007	0,042	0,007	0,050	0,0055	0,029	0,011
161	0,23	0,47	0,20	0,034	0,035	0,010	0,038	0,008	0,038	0,0048	0,026	0,011
202	0,23	0,48	0,20	0,037	0,040	0,008	0,041	0,008	0,043	0,0054	0,026	0,012
242	0,23	0,46	0,20	0,037	0,040	0,008	0,040	0,010	0,044	0,0060	0,025	0,0096
282	0,23	0,46	0,21	0,039	0,037	0,008	0,041	0,008	0,040	0,0047	0,027	0,010
321	0,23	0,46	0,20	0,043	0,052	0,014	0,049	0,012	0,048	0,011	0,033	0,019
401	0,22	0,43	0,18	0,032	0,034	0,007	0,034	0,007	0,038	0,0052	0,025	0,010
441	0,23	0,45	0,18	0,034	0,037	0,007	0,034	0,006	0,039	0,0051	0,027	0,011

\*betyr indikert verdi

Forts. vedlegg 7.3

La	Ce	Nd	Sm 147	Sm 149	Eu 151	Sm 152	Eu 153	Gd	Tb	Dy	Yb
ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS

**Bush Branch**

Sertifisert intervall	1,23 ± 0,1	2,4 ± 0,3	*1,1	0,19 ± 0,01		0,037 ± 0,002	0,19 ± 0,01	0,037 ± 0,002	N/A	*0,026	N/A	0,063 ± 0,014
Prøve-id												
32	1,09	2,2	0,9	0,19	0,18	0,033	0,18	0,037	0,20	0,026	0,14	0,060
75	1,33	2,2	1,0	0,20	0,20	0,036	0,19	0,039	0,22	0,028	0,15	0,059
82	1,13	2,2	1,0	0,19	0,19	0,034	0,18	0,035	0,22	0,026	0,14	0,058
122	1,16	2,4	1,0	0,19	0,19	0,036	0,18	0,035	0,22	0,027	0,14	0,060
162	1,10	2,2	0,9	0,18	0,17	0,035	0,18	0,033	0,19	0,025	0,14	0,055
201	1,14	2,3	1,0	0,20	0,19	0,036	0,20	0,037	0,21	0,028	0,14	0,063
241	1,27	2,5	1,1	0,21	0,21	0,038	0,21	0,040	0,24	0,028	0,15	0,055
281	1,14	2,3	1,0	0,19	0,19	0,038	0,18	0,036	0,20	0,026	0,14	0,057
322	1,15	2,3	1,0	0,18	0,19	0,034	0,18	0,037	0,21	0,027	0,14	0,057
402	1,12	2,2	1,0	0,18	0,19	0,033	0,19	0,035	0,22	0,028	0,15	0,062
442	1,15	2,3	1,0	0,19	0,19	0,033	0,19	0,034	0,22	0,027	0,14	0,056

\*betr. indikert verdi

Merk: Hay Powder v-10 hadde ingen sertifiserte verdier for REE. Bush Branch og Leaves of Poplar hadde for enkelte grunnstoff. Grunnstoffene Pr, Ho, Er, Tm og Lu hadde ingen verdier oppgitt i sertifikatet og er ikke inkludert i tabellen.

**Fargeforklaring:**

god	for høy	for lav
-----	---------	---------

**Vedlegg 7.4.** Oversikt over nøyaktighet i metoden for analyse av jord, uttrykt ved hvorvidt målinger av jord-SRM (CNACIS 2004a) ligger innenfor sertifiserte intervall. Data i denne tabellen viser resultater for grunnstoffer som er essensielle plantenæringsstoff, i tillegg til Ba og Sr. Fargekoden viser om nøyaktigheten er god eller ikke. Referansematerialene er analysert ved to teknikker som bygger på ulike måleprinsipper, ICP-OES og ICP-MS. Alle verdier i mg/kg om ikke annet er oppgitt.

	Tekstforklaring	Ba	Ca	Cu 63	Cu 65	Fe	K	Mg	Mn	P	S	Sr	Zn
SRM	Sertifisert intervall	118 ± 14	1600 ± 200	390 ± 14		5,66 % ± 0,09%	14100 ± 500	2050 ± 300	1450 ± 82	303 ± 30	260 ± 43	39 ± 4	96 ± 6
SOIL 73324	ICP-MS	88	1426	509	397	5,36		1502	1451	177		30	92
	innenfor ved 2σ	88		509		5,36		1502		177		30	
	innenfor ved 3σ	88		509		5,36						30	
SOIL 73324	ICP-OES	96	1216	403		5,33	6136	1476	1471	242	278	33	97
	innenfor ved 2σ	96	1216			5,33	6136	1476		242		33	
	innenfor ved 3σ					5,33	6136			242			

SRM	Sertifisert intervall	180 ± 27	1100 ± 150	97 ± 6		13,12 % ± 0,23%	1650 ± 200	1780 ± 113	1780 ± 113	1150 ± 39	250 ± 36	26 ± 4	142 ± 11
SOIL 73325	ICP-MS	172	1147	102	102	10,86		921	1815	690		23	140
	innenfor ved 2σ					10,86		921		690			
	innenfor ved 3σ					10,86		921		690			
SOIL 73325	ICP-OES	174	805	99		10,29	927	814	1691	920	255	23	145
	innenfor ved 2σ		805			10,29	927	814		920			
	innenfor ved 3σ					10,29	927	814		920			

#### Fargeforklaring:

god for høy for lav

**Vedlegg 7.5.** Oversikt over nøyaktighet i metoden for analyse av jord, uttrykt ved hvorvidt målinger av jord-SRM (CNACIS 2004a) ligger innenfor sertifiserte intervall. Data i denne tabellen viser resultater for REE. Fargekoden viser om nøyaktigheten er god eller ikke. Referansematerialene er analysert ved to teknikker som bygger på ulike måleprinsipper, ICP-OES og ICP-MS. Alle verdier i mg/kg.

REE	Tekstforklaring	La	Ce	Pr	Nd	Sm 147	Sm 149	Eu 151	Sm 152	Eu 153	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Sertifisert intervall	30 ± 2	66 ± 6	5,8 ± 0,6	21 ± 2	3,8 ± 0,4		0,66 ± 0,04	3,8 ± 0,4		3,4 ± 0,3	0,61 ± 0,08	3,3 ± 0,3	0,69 ± 0,05	2,2 ± 0,3	0,4 ± 0,06	2,7 ± 0,4	0,42 ± 0,05
SOIL 73324	ICP-MS	25	80	5,0	17	3,3	3,3	0,55	3,2	0,56	3,9	0,49	2,6	0,51	1,6	0,23	1,6	0,23
	innenfor ved 2σ	25	80	5,0	17	3,3	3,3	0,55	3,2	0,56	3,9	0,49	2,6	0,51	1,6	0,23	1,6	0,23
	innenfor ved 3σ	25	80					0,55		0,56			2,6	0,51		0,23	1,6	0,23
	Sertifisert intervall	46 ± 5	98 ± 11	11 ± 1	45 ± 2	10,3 ± 0,4		3,4 ± 0,2	10,3 ± 0,4		9,6 ± 0,9	1,3 ± 0,2	6,6 ± 0,6	1,1 ± 0,2	2,7 ± 0,5	0,42 ± 0,05	2,4 ± 0,4	0,35 ± 0,06
SOIL 73325	ICP-MS	55	134	11	44	9,7	9,9	3,3	9,8	3,3	11,3	1,3	6,1	1,0	2,5	0,29	1,8	0,25
	innenfor ved 2σ	55	134			9,7			9,8		11,3					0,29		0,25
	innenfor ved 3σ		134													0,29		

**Vedlegg 8.** Relativt standardavvik (%) for paralleller (n=3) av ulikt prøvemateriale.

Art	Fuglevikke			Vier	Fjellrapp	Fjelltistel			Kvann			Jord		
Område	C	C	C	A	B	B	B	B	A	A	A	A	B	C
Plantedel	Blad	Stengel	Blomst	Blad	Hele planten	Blad	Stengel	Blomst	Blad	Stengel	Skjerm	Totalopplutning		
Grunnstoff														
Ba	2,3	0,8	2,2	1,2	1,6	0,6	2,0	1,8	1,7	4,8	14	3,1	2,7	5,3
Ca	2,4	2,6	1,2	1,4	3,1	0,8	3,1	2,1	1,9	4,0	15	5,1	3,3	3,0
Cu snitt	0,8	1,3	5,4	3,3	3,1	3,3	0,6	1,4	1,9	5,1	15	4,4	5,1	2,3
Fe	3,6	0,6	5,3	4,8	1,7	32	9,7	0,9	6,1	16	15	1,5	2,9	3,4
K	1,6	0,6	2,4	1,5	0,4	0,4	0,8	1,6	1,5	4,2	15	2,8	4,7	1,7
Mg	1,3	1,6	3,0	1,2	2,8	0,6	1,4	2,6	1,6	9,8	15	3,3	3,1	1,2
Mn	3,8	2,6	8,8	1,8	6,6	1,1	3,0	1,8	1,4	5,8	14	3,4	3,3	2,0
P	2,5	0,5	2,0	0,9	11	1,6	0,6	2,5	1,4	5,3	15	10	3,1	4,6
S	1,0	1,4	0,4	1,1	5,9	0,3	1,0	1,6	0,8	7,2	15	4,3	5,5	3,0
Sr	2,1	2,2	1,1	0,2	3,4	0,5	1,1	1,7	1,4	3,1	14	4,5	2,8	3,6
Zn	2,7	0,4	11	1,7	3,3	1,3	0,6	1,4	0,9	8,5	14	3,3	2,7	2,2
La	2,8	3,7	9,6	8,8	6,3	2,3	1,1	1,5	5,6	3,3	13	7,4	3,9	3,2
Ce	2,6	3,7	1,6	13	8,6	4,7	7,1	2,0	5,1	7,6	11	7,2	4,0	3,5
Pr	4,1	4,2	13	8,5	4,3	6,2	12	9,2	5,1	7,6	14	7,3	4,4	3,7
Nd	4,8	2,8	15	9,9	9,6	4,1	9,3	13	1,3	12	15	7,8	4,5	3,9
Sm snitt	3,8	6,6	14	5,7	12	7,1	5,3	37	7,9	14	12	5,7	5,0	4,2
Eu snitt	3,3	13	13	15	< LQ	9,3	8,7	39	7,4	18	10	6,6	4,7	3,8
Gd	2,8	2,8	17	8,1	22	6,4	20	43	5,9	13	18	6,4	5,8	4,1
Tb	3,5	11	15	8,1	41	6,8	19	< LQ	11	45	19	6,4	5,0	3,8
Dy	3,3	1,9	22	12	36	17	4,9	< LQ	10	54	22	7,2	6,5	4,6
Ho	3,7	6,8	19	18	< LQ	20	45	< LQ	16	< LQ	14	7,1	5,8	4,3
Er	3,3	3,1	23	10	38	33	34	< LQ	7,6	60	19	7,1	5,5	4,6
Tm	9,3	10	17	< LQ	< LQ	< LQ	46	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	6,8	6,5	4,9
Yb	2,5	3,9	8,7	45	< LQ	47	< LQ	< LQ	15	< LQ	38	6,3	8,2	4,7
Lu	4,2	49	23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7,4	7,0	4,7

**Vedlegg 9** Tabell som viser sammenheng mellom ICP-OES resultater og ICP-MS resultater for grunnstoff som ble målt på begge instrument.

Grunnstoff	Lineær sammenheng (formel)	R <sup>2</sup> -verdi (%)
<b>Ba</b>	$y = 1,0819x - 10,11$	99,7
<b>Ca</b>	$y = 1,0105x - 61,239$	99,7
<b>Cu</b>	$y = 1,0263x + 0,3858$	98,1
<b>Fe</b>	$y = 0,983x + 12,454$	99,8
<b>Mg</b>	$y = 0,9915x - 15,87$	99,6
<b>Mn</b>	$y = 1,0234x - 1,32$	99,9
<b>P</b>	$y = 1,017x - 76,489$	99,1
<b>Sr</b>	$y = 1,0634x - 5,8699$	99,7
<b>Zn</b>	$y = 1,0264x + 1,4411$	99,8

**Vedlegg 10** Deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser for grunnstoff fra henholdsvis ICP-OES og ICP-MS, data i mg/kg.

ICP-OES	SD (n=40)	LD	LQ	LQ/2
Ba	0,084	0,25	0,84	0,42
Ca	6,5	20	65	33
Cu	0,085	0,25	0,85	0,42
Fe	0,89	2,7	8,9	4,5
K	9,1	27	91	46
Mg	0,63	1,9	6,3	3,2
Mn	0,12	0,36	1,2	0,60
Na	2,1	6,3	21	10
P	3,2	9,5	32	16
S	7,4	22	74	37
Sr	0,069	0,21	0,69	0,35
Zn	0,52	1,6	5,2	2,6
ICP-MS	SD (n=24)	LD	LQ	LQ/2
<b>Cu (snitt 63 og 65)</b>	0,073	0,22	0,73	0,36
Y	0,00064	0,0019	0,0064	0,0032
La	0,00087	0,0026	0,0087	0,0043
Ce	0,0041	0,012	0,041	0,020
Pr	0,00019	0,00058	0,0019	0,0010
Nd	0,00097	0,0029	0,0097	0,0049
Sm	0,00052	0,0016	0,0052	0,0026
Sm	0,00052	0,0016	0,0052	0,0026
Eu	0,00027	0,00082	0,0027	0,0014
Sm	0,00082	0,0025	0,0082	0,0041
<b>Sm (snitt 147,149 og 152)</b>	0,00044	0,0013	0,0044	0,0022
Eu	0,00057	0,0017	0,0057	0,0028
<b>Eu (snitt 151 og 153)</b>	0,00040	0,0012	0,0040	0,0020
Gd	0,00027	0,00081	0,0027	0,0014
Tb	0,000083	0,00025	0,00083	0,00041
Dy	0,00018	0,00055	0,0018	0,00092
Ho	0,00010	0,00030	0,0010	0,00049
Er	0,00015	0,00046	0,0015	0,00077
Tm	0,000084	0,00025	0,0008	0,00042
Yb	0,00028	0,00083	0,0028	0,0014
Lu	0,000083	0,00025	0,00083	0,00042

**Vedlegg 11** Poster «The Agrogeological Potential of the Stjernøy Apatite-Biotite-Carbonatite as Slow Release Rock Fertilizer depends on the Bioavailability of Barium». Posteren ble presentert på *The 5<sup>th</sup> Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry*, 2010 i Loen.

## Introduction

Crushed whole rock may have potential as slow release fertilizer in extensive agriculture. The rock at Stjernøy, western Finnmark, a silico-carbonatite containing about 30 % biotite, 40 % calcite, and 7.5 % apatite, is agrochemically a lime with 2.6 % K, 1.3 % P and 2.1 % Mg. An obstacle is the possible ecotoxicity of high Ba and Sr in the rock (up to 15 g/kg). Thus the objective of this study was to map the metal content in the anomalous vigorous vegetation growing on the island (Fig. 1)

In China it is widely practiced to apply REEs (Rare Earth Elements) in agriculture. The processes that control the uptake of REEs are not known, however, it is thought that application of REEs lead to an increase in productivity and better quality of agricultural crops. The bedrock at Stjernøy is rich in REEs. May the lush vegetation at Stjernøy be a result of the nutritious carbonatite with an unknown interplay with REE?

## Method

Plant (31 species), water and soil samples from 3 different areas with different content of Ba, Sr, and REE in bedrock (Tab. 1) were collected in August 2009.

0.3 g dried (60 °C) and milled (2 mm) plant sample were acid-digested in a high-pressure microwave autoclave UltraClave® and metal concentrations were determined by ICPOES and ICPMS. Interferences at ICPMS were discovered with an interference-experiment carried out before any plant samples were analyzed. Accuracy was checked using CRM.

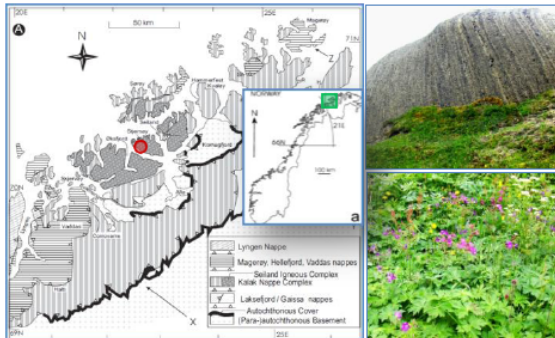


Figure 1. Simplified geological map of western Finnmark (Corfu *et al.* 2007). Red dot is Lillebukt alkaline complex on Stjernøy. Photos show apatite-biotite-carbonatite with regolith covered by dense vegetation.

## Results

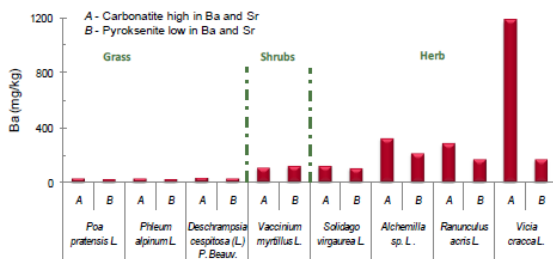


Figure 2. The content of Ba (mg/kg) in plants is low in grasses, intermediate in dwarf shrubs, and highest in herbs. Difference in bedrock chemistry is most evident in the herbs, e.g. *Viola cracca* L. (See Tab. 1)

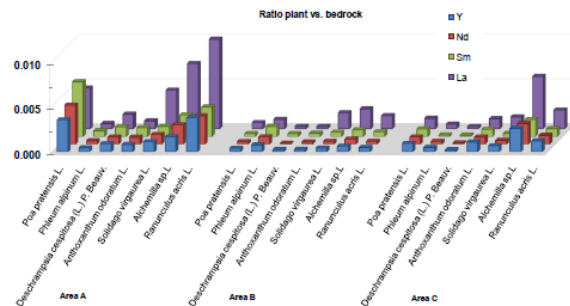


Figure 3. Content of REEs in plants relative to concentration in bedrock. (Analysis of bedrock is conducted at the Norwegian Geological Survey).

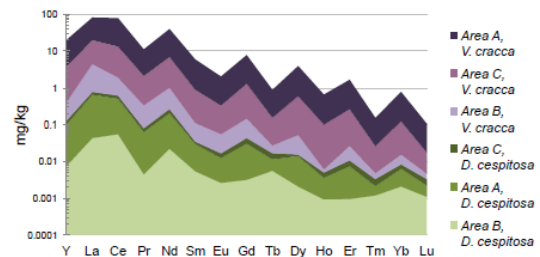


Figure 4. Herbs show an increased uptake (mg/kg) of REEs compared with grass. The uptake of REEs in does not reflect the content of REEs in bedrock (Tab. 1), indicating a complex uptake mechanism.

Area	[Ba]	[Sr]	[REE]
A	High	High	x
B	Low	Low	x
C	Intermediate	High	2x

## Discussion and Conclusion

If the lush vegetation at Stjernøy is a result of the nutritious silico-carbonatite solely, or with an unknown interplay with REE, is still an open question. REEs are a very homogenous group of elements. Usually they are found several together in many different minerals in bedrock and it is therefore difficult to conclude whether it is the effect of single elements or the whole group together that promotes plant growth and productivity (Tyler, 2004). In accordance with Hu *et al.* (2006), a large variability between plant species in uptake was observed, and some plants are accumulators of REEs. Content of REEs in plants does not reflect the total content in bedrock (Fig. 4), however, a correlation between apatite in bedrock and REEs is observed (data not shown). An increased uptake of La compared with Y, Nd, and Sm in herbs (Fig. 3) suggest different uptake mechanisms among REEs.

Uptake of Sr (data not shown) and Ba by grass species is very low, irrespective of bedrock chemistry. Thus application of Stjernøy apatite-biotite-carbonatite to grasses is not expected to cause toxic problems. Herbs, and especially leguminosae (*V. cracca*) have a higher uptake (Fig. 2), thus the potential toxic effects of Ba and Sr should be studied more thoroughly before the rock powder of the Stjernøy apatite-biotite-carbonatite can be recommended as a fertilizer.

## References

Corfu, F., Roberts, R.J., Torsvik, T.H., Ashwal, L.D. and Ramsay, D.M. (2007) *Am. J. of Sci.*, 307, 434 - 458.  
 Hu, Z., S. Haneklaus, G. Spovarek, and E. Schmg. (2006) Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37, 1381-1420.  
 Tyler, G. (2004) Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and Soil* 267, 191-206.



**Vedlegg 12** Artikkel «Noen biogeokjemiske aspekter fra Stjernøy i Finnmark: Biotitt-karbonatitt – en potensiell gjødselbergart». Publisert i Kjemi, nr 6 2010.

Noen biogeokjemiske aspekter fra Stjernøy i Finnmark:

## Biotitt-karbonatitt – en potensiell gjødselbergart

På Stjernøy, nordvest for Alta i Finnmark, finnes en stor forekomst av en svært næringsrik bergart (biotitt-karbonatitt). Bergarten forvitrer lett og kan være et alternativ til kunstgjødsel i form av steinmel som virker på jorda over flere år. Et potensielt problem er de stedvis høye konsentrasjonene av barium fordi det kan virke toksisk for dyr og mennesker. Opptak av Ba i planter fra naturlig vegetasjon på Stjernøy er analysert i dette arbeidet.

Maria Hestholm Hillersøy, Elin Gjengedal,  
Marina Azzaroli Bleken og Michael Heim

Viktige planteneringsstoff som kalium (K), fosfor (P), kalsium (Ca) og magnesium (Mg) finnes i hovedmineralene kalkspat, biotitt og apatitt som utgjør bergarten. Disse forvitrer lett og kationene blir dermed lett tilgjengelige for plantene. Knut Heier, tidligere direktør ved Norges geologiske undersøkelser, var den første til å se muligheten for å utnytte denne ressursen. Han pekte på at bergarten som er høy på  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  og  $\text{P}_2\text{O}_5$  har potensial som gjødsel fordi den gir opphav til et svært næringsrikt jordsmonn, som den fridige vegetasjonen på Stjernøya er bevis på (Heier, 1961) (se figur 2). Det er i ettertid blitt utført flere kartlegginger i dette området med henblikk på fosfat (apatitt) til kunstgjødsel, men haltene er for lave til lønnsom drift med dagens priser.

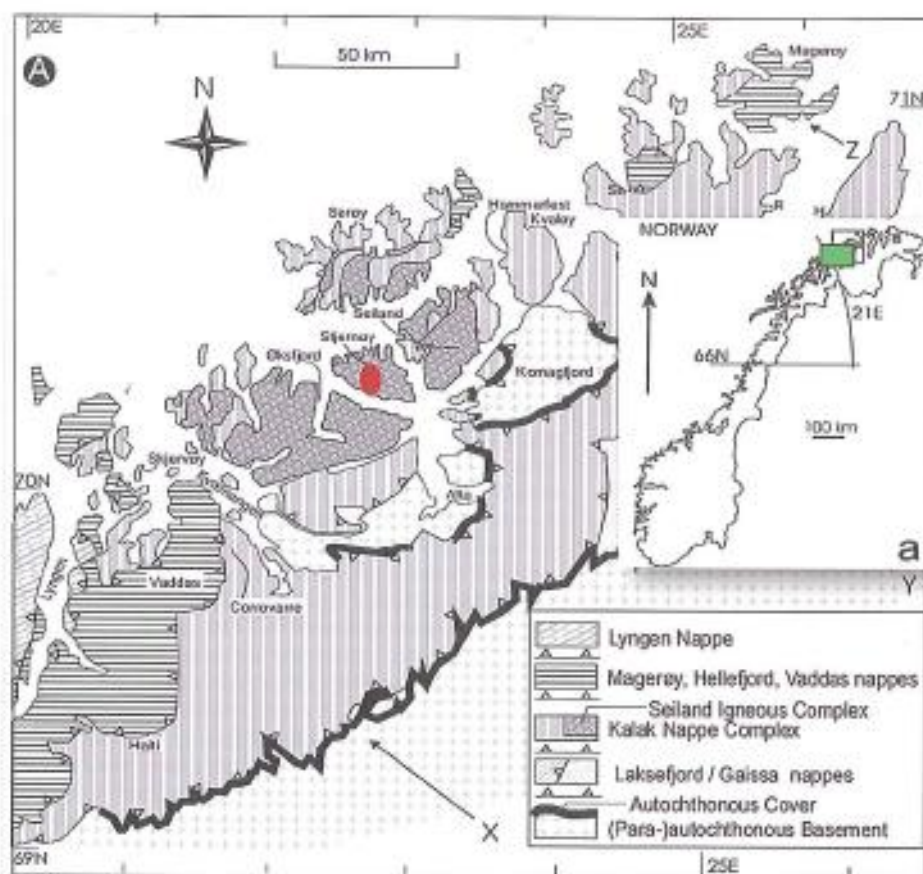
På 90-tallet ble det utført vekstförsök med raigras og bygg der en studerte virkningen av kalium i steinmel fra ulike norske bergarter og mineraler, deriblant karbonatitt fra Stjernøy (Bakken *et al.*, 1997). Resultatene viste at tilførsel av Stjernøy-steinmel var klart best og ga opp til 118 % av avlingen (målt i tørrstoff) dyrket med lettøselig KCl-gjødsel.

Økologisk landbruk er på fremmarsj i Norge og Europa, og det er behov for miljøvennlige, langsomt virkende gjødseltyper utover husdyrgjødsel. Undersøkelser har vist at etter omlegging til økologisk landbruk høres det på jordens lagre av K og P, og på sandjord med lite kationbyttekapasitet kan dette redusere av-

lingen dramatisk selv om det gjødsles rikelig med husdyrgjødsel (Løes *et al.*, 1997). Innenfor konvensjonelt landbruk er utvasking av næringsstoffer fra lettøselig gjødsel i nedbørsrike områder et økonomisk problem og til dels også et problem for naturmiljøet. Tidligere gjødslingsforsök på Ås under ledelse av vår velkjente geokjemiker V.M. Goldschmidt har vist at en enkelt gjødsling med K-rikt steinmel er nok til å opprettholde gjødslingsevnen over flere år, mens tradisjonell gjødsel som KCl kun virker umiddelbart (Retvedt, 1938). Langtidsvirkende steinmel kan derfor være et godt alternativ i kyst-Norge. Sammenlignet med industrigjødsel kreves det lite energi å fremstille steinmel, som mange steder finnes som naturlig avfallsprodukt fra pukkverk og mineralindustri-bedrifter. Siden næringsstoffene i steinmel er mindre konsentrert enn i annen gjødsel vil det dreie seg om store mengder som må anvendes (tonn pr dekar) og utnyttelse av lokale forekomster vil være sentralt.

### Stedvis høye konsentrasjoner av Ba

Problematikken som ønskes belyst her er at det i tillegg til nevnte næringsstoffer som kommer plantene til gode finnes det også stedvis høye konsentrasjoner av barium (Ba) og strontium (Sr) i denne bergarten. Begge grunnstoffene er vanlige sporremetaller i jordskorpen, men kan få uheldige konsekvenser for dyr og mennesker om de inntas i større doser. Dødelig dose for mennesker tilført oralt ligger mellom 3 og 4 g avhengig av løseligheten til bariumsaltet (WHO, 2004). Bariumklorid, bariumbromid, bariumacetat og bariumsulfid er de



Beliggenhet til Stjernøy (Corfu et. al 2007).

saltene som løses lettest, sortert etter minkende løselighet (WHO, 2004). Bariumsulfat brukes som kontrastvæske ved røntgenundersøkelser takket være dets meget lave løselighet.

Strontium akkumuleres i skjelettet hos mennesker; 99 % av alt Sr som finnes i kroppen lagres her. Dette utgjør likevel bare 0,3–0,4 g (WHO, 2010). Lite informasjon er tilgjengelig angående toksisitet for mennesker fra Sr. En tyrkisk studie foreslo at det var en sammenheng mellom Sr og rakitt (engelsk syke) hos barn. Dietten i det undersøkte området bestod i hovedsak av korn fra områder med forhøyede verdier av Sr i jorden (WHO, 2010). I de norske forskriftene for gjødsel er Ba og Sr ikke med på listen over tungmetaller med særlige grenseverdier (Lovdata, 2003). Debio, det norske kontrollorganet for økologisk landbruk bruker samme grenseverdier av tungmetaller for steinmel som for kompost, Ba og Sr står heller ikke på denne listen (NORSØK, 2003).

Konsentrasjonen av Ba kan noen steder på Stjernøy komme opp mot 1 %, noe som er betydelig høyere enn gjennomsnitt for norske bergarter som er på 0,063 % (NGU, 2010). Strontium har en konsentrasjon opp mot 0,75 % i visse områder på Stjernøy, mot gjennomsnittlig bakgrunnsnivå i Norge på 0,034 % (NGU, 2010).

#### Innhold av barium i planter fra Stjernøy

31 arter av gress, urter, busker og karsporeplanter ble samlet inn under feltarbeid på Stjernøy i august 2009. I tillegg ble det også tatt prøver av jord og belkevann, alt fra tre ulike områder med ulik konsentrasjon av Ba, Sr og sjeldne jordartsgrunnstoffer (REE,

Rare Earth Elements) i berggrunnen, se tabell 1. Foreløpig foreligger det bare resultater fra analyser av planteprovne.

Etter tørking ble plantene møysommelig delt i blad, stengel og blomst. Det ble ikke tatt prøve av røtter, men opptak i rot vil bli undersøkt i et planlagt pottforsøk. De delte plantedelene ble kværnet og siktet gjennom 2 mm gitter. 0,3 g plantemateriale ble oppløst i høytrykks mikrobølge autoklav (UltraClave, Milestone) og deretter analysert på ICP-MS (Elan 6000, Perkin Elmer) og ICP-OES (Optima 5300 DV, Perkin Elmer).

Resultatene viser at opptak av Ba i planter er artsavhengig, og generelt har urter høyere konsentrasjon av barium enn gress og karsporeplanter. Fuglevikke (*Vicia Cracca*) har svært høyt innhold av Ba i blad sammenliknet med de andre artene i figur 3. Fuglevikke er den eneste nitrogenfikserende arten som ble funnet. Det kan være et potensielt problem i forhold til bruk av steinmel i økologisk landbruk, som er avhengig av nitrogenfikserende planter for å sikre tilgjengelig nitrogen til alle vekster. Siden det ikke er med flere representanter for nitrogenfikserende arter i dette arbeidet vil videre pottforsøk være viktige for å finne ut om det er generelt for nitrogenfikserende planter å ha et så høyt innhold av Ba, eller om dette er spesielt for fuglevikke. Det er kun vist data for blad i figur 3, da denne plantedelen er den viktigste for beitende dyr. Ifølge WHO (2004) vil NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) for Ba være 0,51 mg Ba per kg kroppsvekt pr dag, mens LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) er 5,1 mg Ba pr kg kroppsvekt pr dag. Det er tvilsomt at grenseverdier som er bestemt for mennesker kan benyttes for beitende dyr, da

de har et helt annet fordøyelsessystem. Videre undersøkelser av for eksempel kjøtt fra dyr (reinsdyr og hare) som har beitet på Stjernøy vil være viktig for å kunne si noe om potensiell menneskelig eksponering for Ba fra denne berggrunnen. I tillegg vil vekstfôresøk med grønnsaker også være nyttig for å se om mengden Ba som blir tatt opp i de spiselige delene kommer opp i så høye nivå at det vil være mulig for mennesker å innta mengder som overskrider NOAEL eller LOAEL nivåene, eventuelt enda høyere ved å spise mat som er gjødslet med steinmel.

Fuglevikke er den eneste arten i figur 3 som følger trenden fra berggrunnen med minkende Ba-konsentrasjon i de respektive prøvetakingsområdene i rekkefølgen A>C>B. Kvann (*Angelica archangelica*) viser relativt konstant konsentrasjon på tvers av områdene. Mørkåpe (*Alchemilla sp.*) har relativt lik konsentrasjon i blader fra område A og B, og høyest i område C. Dette til tross for at det er mer enn ti ganger høyere konsentrasjon av Ba i område A sammenliknet med område B.

Rødkløver fra noen av forsøksfeltene til Bioforsk i Ås, Kvithamar og Værnes har tilnærmet ikke noe Ba i seg, sammenliknet med artene fra Stjernøy. Rødkløver fra Apelsvoll inneholder derimot en del Ba (120 mg/kg), berggrunnen i dette området er karakterisert av alunskifer som kan inneholde en del Ba (NGU, 2010), dog ikke i like store mengder som de høyeste på Stjernøy.

Grunnen til at sølvbunke (*Deschampsia cespitosa*) er delt i blad (figur 4) og stilk er at stilkene på denne arten er veldig harde og nesten ikke spist av dyr, mens stilkene til andre gressarter var omkranset av blader og vanskelig å skille fra stilkene på de tørre prøvene. Snelle (*Egulusetum sp.*) er en karsporeplante og viser samme trend som kvann gjorde, med lavest innhold i område A, høyere i B og markant høyest i C. Gressartene har omtrent ti ganger lavere innhold av Ba enn artene fra figur 3. Variasjonen mellom gressartene er liten, og generelt er innholdet av Ba høyest i område C og lavest i område B. Prøvene fra forsøksfeltene er kategorisert som gress eller halm og ikke ut fra art fordi de egentlig tilhører et annet forskningsprosjekt. Analyseresultatene fra forsøksfeltene er tatt med i denne sammenheng som sammenligningsgrunnlag, da det med unntak av Apelsvoll er lite Ba i grunnen der de er dyrket. På den måten kan de være med å gi en pekepinn på hva som er naturlig bakgrunnsnivå for Ba i gress, noe som er viktig for å kunne vurdere om plantene fra Stjernøy tar opp mer Ba enn hva andre tilsvarende arter gjør andre steder i Norge. Halm fra Apelsvoll og gulaks fra område C på Stjernøy er de artene som har det høyeste innholdet av Ba blant halm og gressartene i figur 4. Dette er et godt tegn med tanke på fremtidig bruk av steinmel fra Stjernøy, selv om det er mer Ba i berggrunnen på Stjernøy enn på Apelsvoll er det flere arter som tar opp mindre Ba enn det som ble målt i halmprøven derfra. Dette kan tyde på at nivået i berggrunnen ikke påvirker gress- og kornarter i opptak av Ba. Det ser ut til å være større variasjon mellom ulike urtearter enn mellom gress i hvor mye Ba som tas opp, og denne variasjonen er kanskje mer betydningsfull enn nivået av Ba i berggrunnen.

### Sjeldne jordartsgrunnstoff (REE)

Sjeldne jordartsgrunnstoff utgjør lantanidene, samt Sc og Y. Karbonatitten på Stjernøy er anrikt på spesielt de lette sjeldne jordartene (La til Gd) med en faktor rundt 7,5 i forhold til snitt for norsk berggrunn (NGU, 2010).

I Kina er det utstrakt bruk av REE som tilsetning i gjødsel. Hensikten er å øke kvaliteten på jordbruksvekstene og gi økt avling, og dette blir gjort selv om opptaksmekanismene til disse grunnstoffene i planter ikke er kjent. Lantanidene er en homogen gruppe grunnstoff og de finnes normalt sammen i flere ulike

mineraler i berggrunn, med apatitt som hovedmineral. Det kan derfor være vanskelig å si om det er effekt av enkeltgrunnstoff eller hele gruppen samlet som gir økt plantevekst og produktivitet (Tyler, 2004). I følge Hu *et al.* (2006) er det stor variasjon mellom ulike arter i hvor mye som tas opp, noen planter akkumulerer REE.

Med få unntak ser man de samme trendene for de forskjellige REE-grunnstoffene; fuglevikke-blad har et høyere innhold enn sølvbunke-blad i alle områder, med høyest innhold i område A. De høyeste konsentrasjonene av REE i sølvbunke er lavere enn de laveste i fuglevikke; her er område C høyest (se figur 5).

Figur 6 viser konsentrasjonen av REE i planter dividert på konsentrasjon av REE i berggrunn i gitt område for å gi et forholdstall. Grunnen til at det bare er disse fem REE-grunnstoffene som er presentert er at det hittil bare er disse som er bestemt i berggrunnsprøvene fra Stjernøy. Ideelt sett burde figur 6 vært basert på tall fra analyse av jordprøvene, men disse er ikke klare foreløpig. Område A og B har omtrent lik totalkonsentrasjon av REE i berggrunnen (tabell 1), og det kan derfor virke rart at det er så stor forskjell i planteopptaket mellom disse områdene (figur 6). Forskjellene kan skyldes det faktum at summen av REE i mineralet apatitt, hovedbærer av REE og plantenes P-kilde, i områdene A, B og C forholder seg som 6:2:3. Målte verdier gjenspeiler grovt sett dette forhold, selv om det også her finnes artsspesifikke variasjoner. For at kalium ikke skulle vaskes ut av plantene ble ikke plantene vasket før tørking og maling. Det kan derfor hende at det sitter litt jordstøv på enkelte plantedeler, noe som kan påvirke analyseresultatene. Hvis forurensning med støv var hovedkilde til REE, ville forholdet mellom konsentrasjonen i de analyserte planter og i berggrunn (se figur 6) være tilnærmet upåvirket av område. Resultatene viste store variasjoner for ulike arter og områder og avviser dermed påstanden om at det er støv og ikke innhold i planten det er målt på.

### Veien videre

Det at gressartene har så lave konsentrasjoner av Ba er et godt tegn med tanke på mulighetene for fremtidig bruk av steinmel fra Stjernøy. Det at den nitrogenfikserende fuglevikken er så høy på Ba teller negativt i den retning, spesielt i forhold til økologisk landbruk hvor belgvekster er sentrale i N-forsyningen. Videre potteforsøk vil være viktig for å finne ut hvilke faktorer som påvirker opptaket av Ba, da innholdet i berggrunnen ikke ser ut til å kunne ta høyde for all variasjon. Dette arbeidet mangler foreløpig resultater fra jord- og vannprøver som ble tatt fra samme områder som plantene. En annen ting som og vil være sentral er å måle innhold av barium i dyr som beiter på Stjernøy for å se om dette er en mulig eksponeringsvei for barium inn i menneskekroppen, da innhold i beiteplanter ikke vil være relevant i så måte da mennesker ikke spiser dem og det ikke finnes data om hva slags nivå som er toksiske for beitende dyr. Et forsøk med grønnsaker kan også være interessant i så måte.

Et potteforsøk er under oppstart for å undersøke gjødslingsverdien av malt biotit-karbonatitt sammenliknet med tilsetning av lett-løselig fosfor, magnesium, kalsium og svovel i tillegg til kalium, som er undersøkt i tidligere arbeid (Bakken *et al.*, 1997).

### Takk til

Norsk Kjemisk Selskap, Faggruppe for Analytisk Kjemi for reistependert jeg fikk til å delta på 5<sup>th</sup> Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry i Loen den 6.-9. juni 2010. En stor takk må også rettes til mine tre dyktige og hjelpsomme veiledere Elin, Michael og Marina for god hjelp og støtte i forbindelse med min MSc-

