

MAREANO Kjemiprogram

Metodebeskrivelse for prøvetaking og analyse av havbunnsedimenter

Siste versjon 21.12.2016

Ansvarlige forfattere: Stepan Boitsov (HI) og Henning Jensen (NGU)

INNLEDNING	2
PRØVETAKING	2
Prøvetakingsutstyr	2
Uttak av prøver fra sedimentkjerner	3
ANALYSER	6
Kornstørrelsesfordeling, organisk karbon, total svovel og metallanalyser	6
Hydrokarboner (THC og PAH), bromerte flammehemmere og klorerte miljøgifter	7
Kjemidatabase	7
KVALITETSSIKRING	8

INNLEDNING

I regi av MAREANO gjennomfører Havforskningsinstituttet (HI) og Norges geologiske undersøkelse (NGU) prøvetaking av havbunnssedimenter, og prøvene analyseres for en rekke fysiske og uorganiske-kjemiske parametere samt for noen av de mest aktuelle typer organiske og uorganiske miljøgifter.

Dette metodedokumentet beskriver de metodene som anvendes i prøvetaking på tokt og i analysene av prøvene i forskjellige laboratorier. Dokumentet er et levende dokument som gir en beskrivelse av de gjeldende metodene per dato. Metodedokumentet gjelder sammen med MAREANOs Kjemidatabase som dokumentasjon for Kjemiprogrammet i MAREANO. Begge filer lagres på www.mareano.no/datanedlasting/kjemidata og oppdateres i januar hvert år.

PRØVETAKING

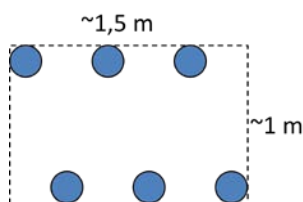
Kartlegging av egnete lokaliteter for prøvetaking på tokt utføres med hjelp av kart fra multi-stråleekkolodd og video, samt informasjon fra grunn seismikk der denne er tilgjengelig. For prøvetaking fokuseres det også på lokaliteter med finkornige sedimenter fordi disse forekommer i stabile sedimentasjonsområder og inneholder de høyeste nivåene av miljøgifter.

Innsamling av prøver til Kjemiprogrammet omfatter to hovedtyper av prøver:

1. **overflateprøver** – enkelt prøver av det øvre sedimentlaget på havbunnen som er i kontakt med vannet
2. **kjerneprøver** – sammenhengende kjerner av sedimenter inntil 50 cm under vannets kontakt med havbunnen

Prøvetakingsutstyr

Multicorer benyttes for kjerneprøvetaking og gir 6 sedimentkjerner av opptil ca. 50 cm lengde (Figur 1). Alternativt kan bokscorer benyttes for prøvetaking (Figur 2), og man får 4 – 6 (noe kortere) kjerner fra bokscoreren. Det er nødvendig med flere kjerner, siden forskjellige analyser krever forskjellig forbehandling av prøvene, og fordi det kreves mye materiale til de forskjellige analysene.

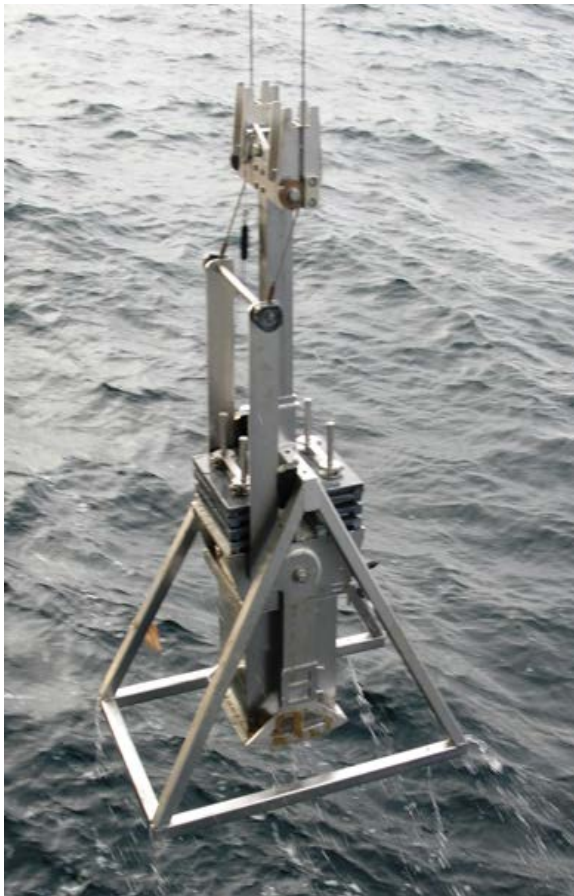


Figur 1. Bildet viser multicorer på dekk etter prøvetaking. Skissen viser dimensjoner og relativ plassering av 6 kjerner.



I 2006 og 2007 var det brukt en multicorer produsert ved NGU med 100 mm indre diameter på rørene. Fra 2008 er en multicorer fra KC-Danmark (MODEL 73.000) anvendt for prøvetaking. Denne multicoreren har rør med 106 mm indre diameter. Figur 1 viser multicoreren på dekk med sedimentkjerner. Multicoreren har i alt 6 rør bestående av transparente PVC glass rør, slik at det er mulig å få 6 sedimentkjerner på en stasjon valgt ut for kjemisk analyse. Som et minimum må det være minst 2 sedimentkjerner for at prøvetakingen på stasjonen kan godkjennes.

Bokscorer (Figur 2) anvendes for prøvetakingen dersom multicorer ikke kan brukes. For å få sedimentkjerner fra bokscorer, brukes det multicorer-rør som presses ned i sedimentene, slik at det tas minimum 2 sedimentkjerner. Disse blir så opparbeidet på samme måte som multicorer sedimentkjerner, som beskrevet i neste avsnitt. Det kan fås opptil 6 kjerner fra en bokscorer.



Figur 2. Bokscorer på vei opp.



Figur 3. Van Veen grabb.

Van Veen grabb (Figur 3) anvendes til innsamling av overflateprøver i noen få tilfeller der det ikke er mulig å bruke annet utstyr.

Uttak av prøver fra sedimentkjerner

Multicoreren har 6 faste rørposisjoner som er merket 1-6. Disse korresponderer med dekkloggens nummer 1-6. Denne identifikasjonen beholdes gjennom logging, prøvemerkning og rapportering. Hvis man er nødt til å bruke bokscorer i stedet, så er prosedyren den samme, men kjernene blir nummerert vilkårlig.

1. Når multicoreren er kommet opp, gjøres det en vurdering av behovet for flere hiv. Vurderingen gjøres av den ansvarlige geolog/kjemiker som er på vakt. Minstekravet for vellykket prøvetaking er 2 fulle prøverør (tilsvarende kjernene 1 og 2 nedenfor), men 6 fulle prøverør er ønskelig der det er mulig å få til. Dette skal man vurdere fra gang til gang. Hvis årsaken for ufullstendig prøvetaking ser ut til å være feil operering av multicoreren (for høy fart, for tidlig stopp osv.) eller andre tekniske feil, kan man forsøke på nytt, men hvis årsaken kan knyttes til mulige farefaktorer som for eksempel havbunnens tilstand (stein/grus eller grov sand), eller dårlig vær, kan det være aktuelt å avslutte prøvetaking med en gang for å unngå mulig skade på utstyret. Man kan gjøre opp til 3 forsøk (hiv) per stasjon. Den ansvarlige for prøvetaking sjekker resultatene av grabb og evt. boxcorer, før multicorer settes ut. Resultatene av prøvetaking med grabb og boxcorer føres i dekkloggen. Resultatene fra prøvetakingen med disse redskap brukes som beslutningsgrunnlag for om multicoreren skal brukes eller ikke. Dersom boxcorer prøven er av bra kvalitet, skal den bli stående på dekk, slik at det kan tas sedimentkjerner fra boxcorer – dette i tilfelle prøvetaking med multicorer er mislykket og stasjonen vurderes som viktig for miljøanalyser.
2. Prøverørene vaskes utvendig mens de er i multicoreren, for å oppnå bra gjennomsyn.
3. Det tas bilde av hvert av multicorerens prøverør fullt med sediment og med vann over sedimentene, og med tommestokk fra bunn av rør og rørposisjonsmerking synlig i bildet
4. Lengder på sedimentkjernene måles og føres i dekkloggen.
5. Prøverør med sedimentkjernene tas ut av multicoreren og håndteres som beskrevet nedenfor. Rekkefølgen av sedimentkjernene er på basis av kvalitet og lengde. Med kvalitet menes det at sedimentkerne ikke har blitt forstyrret under prøvetakingen og har vannsøyle over sedimentene.
 - Kjerne A: lengste kerne velges ut for uorganisk kjemi (TOC, kornstørrelse, metallanalyse), og for eventuell datering ved hjelp av ^{210}Pb og ^{137}Cs , og evt ^{14}C . Denne kjernen slices om bord.
 - Kjerne B: nest-lengste kerne velges ut for organisk kjemi. Slices om bord.
 - Kjerne C: velges ut for XRI og evt. kjernescanning (gamma og magnetisk susceptibilitet). Forsegles og oppbevares hel med vannsøyle opp til overkanten av prøverøret – oppbevaring skjer i NGUs borkjernelager på Løkken. Røntgen stråling (XRI) anvendes for å studere sedimentære strukturer og bioturbasjon. Denne informasjon er viktig når det skal besluttes hvilke sedimentkjerner som skal analyseres.
 - Kjerne D: velges ut for NGU reserve. Slices om bord.
 - Kjerne E: velges ut for lagring (sedimentbank). Forsegles og oppbevares hel (se kjerne C).
 - Kjerne F: velges ut for lagring (sedimentbank). Forsegles og oppbevares hel (se kjerne C).
6. Håndtering av kjernene A og D (slices til uorganiske analyser):
 - a. Kjernen settes opp på sliceren og måles på nytt. Dette er nødvendig siden en del av sedimentet på bunnen kan bli mistet under overføring av kjernen.
 - b. Den målte lengden føres i prøvetakingsskjema sammen med opplysninger om sedimentets konsistens og andre opplysninger.
 - c. Kjernen sveives forsiktig opp til åpningen av sliceren, slik at overflaten ikke er/blir forstyrret. Øverste sedimentlag, 1 cm tykk, skal komme ut i åpningen.
 - d. Overflaten fotograferes med nummer for tokt, stasjon og rør anført på gul lapp
 - e. Kjernen slices i 1,0-cm tykke snitt. Det brukes et plastbrett → ikke metall! Sedimentbeskrivelse gjøres og noteres i dekkloggen under slicingen.
 - f. Prøven skyves direkte i en plastpose med lynlås som lukkes med minst mulig luft i posen.

- g. Posene blir merket med bruk av labelprinter: Toktnummer (MAR2012123, stasjonsnummer (R1234), redskap|redskapnummer|kjernenummer (MC/BX123k4) og fradyp-tildyp in duplo (9-10cm) og med NGU-unik nummerering av samtlige prøver. Merking av prøvene gjøres på vannfast material og vannfast blekk.
 - h. Plastposer med prøvene samles opp i en pappeske merket med toktnummer, stasjonsnummer og redskap|redskapnummer|kjernenummer som så lagres på fryserommet ombord. Der samles alle eskene med prøvene som skal senere tas til NGU. Hvis plass, legges skivene fra to kjerner i hver eske, der kjernene adskilles med et papir mellom posene.
7. Håndtering av kjernene C, E og F (oppbevares hel):
- a. Kjernene forsegles med plastlokk og grå tape, registreres i prøvetakingsskjema og lagres i loddrett stilling på dekk, sikret mot fall og tilgrising, og så kjølig som mulig. Kjernene må ikke sendes på fryserommet da det sannsynligvis kan ødelegge sedimentstrukturer. Det er imidlertid viktig ha full vannsøyle over sedimentene for å unngå forstyrrelser. Tokt, stasjon og rørnummer skrives på lokket. Samme prøvemerkning som beskrevet i pkt. 6g blir brukt for de hele sedimentkjerner.
8. Håndtering av kjerne B (slices til organiske analyser):
- a. Kjernen settes opp på sliceren og måles på nytt. Dette er nødvendig siden en del av sedimentet på bunnen kan mistes under overføring av kjernen.
 - b. Den målte lengden føres i prøvetakingsskjema sammen med opplysninger om sedimentets konsistens og andre opplysninger.
 - c. Kjernen sveises forsiktig opp til åpningen av sliceren, slik at overflaten ikke er forstyrret. Øverste sedimentlag, 1 cm tykk, skal komme ut i åpningen.
 - d. Overflaten fotograferes med nummer for tokt, stasjon og rør anført på gul lapp.
 - e. Kjernen slices i 1,0-cm tykke snitt. Det brukes et metallbrett → ikke plast!
 - f. De snittede prøvene pakkes i aluminium folie hver for seg selv. Det anbefales å pakke prøvene så tett og små som mulig i folien, men ikke gjøre det for flatt, siden prøve kan lett komme ut pga.mye væske, særlig i overflateprøvene. Det er viktig å ikke miste noe av prøven.
 - g. Et klistremerke (etikett) settes på aluminiumfolien som prøven er pakket i, med følgende opplysninger skrevet med blyant (ikke tusj!) på lappen: multicorer-stasjonsnummer, dato, nummeret til kjernen (1, 2,..5,6), nummeret til snittet (0-1 cm, 1-2 cm, osv.)
 - h. Den merkede prøven settes i en liten plastpose. Denne avmerkes ikke.
 - i. De små plastposene med prøver samles så i en større pose, så mye som det er plass til (ca. 10 stykker). På posen skriver man alle de samme opplysningene som på hver enkel prøve, bortsett fra snittnummer.
 - j. Når posen er full, legger man de neste prøvene i en annen pose.
 - k. Plastposer med prøvene samles opp i en avmerket kasse som så lagres på fryserommet. Der samles alle kassene med prøvene som skal senere sendes til HI.
9. Ved ankomst til havn sendes kassene med prøver fra kjerne B til HI og eskene med kjernene A (og D) til NGU i frossen tilstand. Alle helkjerner sendes til NGU uten frysing.
10. Ferdig utfylt prøvetakingsskjema arkiveres på NGU mens kopi sendes HI sammen med tilsvarende skjema fra andre stasjoner umiddelbart etter at toktet er avsluttet.

ANALYSER

Analysene på prøvene av havbunnsedimenter som er tatt ut fordeles mellom HI og NGU som følgende:

- Hydrokarboner (PAH og totalt hydrokarbon innhold - THC), PBDE, og klorerte miljøgifter (PCB og plantevernmidler) analyseres på HI,
- Uorganiske forbindelser (hoved- og sporelementer inkl. tungmetaller og barium) samt sedimentkarakteristikker (kornstørrelse, totalt karbon innhold – TC, totalt organisk karbon innhold – TOC, totalt svovel innhold – TS) analyseres på NGU.
 - Analyse av ^{210}Pb og ^{137}Cs , brukt for datering av sedimentene, bestilles av NGU fra underleverandør (Gamma Dating Center ved Universitetet i København).
 - Analyse av ^{14}C , brukt for datering av sedimentene, bestilles av NGU fra underleverandør (14-CHRONO centre, Queens University i Belfast).

Kornstørrelsesfordeling, organisk karbon, total svovel og metallanalyser

Disse analysene gjennomføres av laboratoriet ved NGU og det brukes akkrediterte metoder. Klargjøring av prøver til analyser omfatter frysetørking. Vanninnholdet blir registrert for hver prøve. Det tas ut prøvemateriale fra det frysetørkede prøvemateriale til kornstørrelsesanalyse, LECO analyse (TOC, TC og TS), syreekstraksjon og etterfølgende elementanalyse med bruk av ICP-AES og CV-AAS.

Det tilsettes to naturlige standarder for hver 30. prøve til prøveserien for samtlige analyser for å gi bedre sammenligningsgrunnlag for analyseresultatene fra år til år.

Tabell 1. Metodene anvendt på NGU for analyser i forbindelse med MAREANO.

Analysemetode	Målte parametere	Ansvarlig for analyser	Instrument	Metodebeskrivelse Akkreditering: ja/nei
Frysetørking	fuktinnhold	NGU	Hetosicc Frysetørrer type CD 53-1	NGU-SD 7.2 - nei
Kornstørrelses-analyse	>2.000 – 0,4 μm > 2.000 μm fremkommet ved gravimetrisk målinger, som ikke er akkreditert	NGU	Coulter LS 200	NGU SD 5.11 ja
LECO	Total karbon (TC), Total organisk karbon (TOC) Total svovel (TS)	NGU	Leco SC 444	NGU SD 2.14 - ja NGU SD 2.15 - ja NGU SD 2.16 – ja
Syre ekstraksjon		NGU	CertoClav Sterilizer GmbH Type:CV-EL 18LGS	ekstraksjon med 7 N HNO_3 i autoklav i samsvar med Norsk Standard - NS 4770. Ja.
ICP-AES	Cr, Cu, Ni, Zn, Li, Pb, Cd, As og 25 hoved- og sporelementer	NGU	ICP-AES type Perkin Elmer Optima 4300 Dual View	Metodeoppsettet er beskrevet i NGU-SD 2.11: ICP-AES -analyse av ekstrakter. Ja.
CV-AAS	Hg	NGU	CETAC M-6000A Hg Analyser.	Metoden er beskrevet i NGU-SD 2.13: Atomabsorpsjonsanalyse (CV-AAS) av Hg i ekstrakter. Ja.
	^{210}Pb datering, ^{137}Cs analyse. ^{14}C datering	Ekstern Ekstern		Nei Nei

Hydrokarboner (THC og PAH), bromerte flammehemmere og klorerte miljøgifter

Disse analysene gjennomføres på HI. Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) analyseres i hele sedimentkjerner mens totalt hydrokarbon innhold (THC) analyseres kun i overflateprøver med akkrediterte metoder. Bromerte flammehemmere av type polybromerte difenyletere (PBDE) samt klorerte miljøgifter (PCB og enkelte plantevernmidler) analyseres kun i et utvalg av overflateprøver.

Prøvene tørkes i luften ved romtemperatur og bestemt mengde tørr sediment, vanligvis 10 g tørrvekt, tas til analyse. Interne standarder tilsettes prøvene for kvantifisering i tilfellet PAH (7 deutererte PAH av forskjellig mol.vekt), PBDE (PBDE-139 og ¹³C-merket PBDE-209) og klorerte miljøgifter (PCB112) mens THC kvantifiseres med ekstern standard (baseolje-HDF 200). Sedimentet ekstraheres med bruk av ASE (accelerated solvent extraction), behandles med kobber for å fjerne svovel og renses opp på silica fastfaseekstraksjon-kolonner. For analyse av PBDE og PCB foregår ekstra opprensing direkte i ASE-cellen med hjelp av alumina. Etter opprensing oppløses ekstraktene i kjent volum løsemiddel og tas til analyse beskrevet i Tabell 2. Etter analysene er ferdige, settes resultatene sammen med resultater fra NGU for å få helhetlig tolkning.

Tabell 2. Metodene anvendt på HI for analyser i forbindelse med MAREANO.

Analysemetode	Målte parametere	Ansvarlig for analyser	Instrument	Metodebeskrivelse
GC-MS	PAH (48 forbindelser)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med Agilent N-5975 massespektrometer (EI-SIM modus)	Akkreditert HI metode O21
GC-FID	Totalt hydrokarbon innhold (THC)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med flamme-ionisasjonsdetektor (FID)	Akkreditert HI metode O22
GC-MS	Bromerte flammehemmere (26 PBDE forbindelser)	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med Agilent N-5973 massespektrometer (NCI-SIM modus)	Ikke akkreditert metode
GC-ECD	PCB (10 forbindelser), HCH (3 isomerer), HCB, TNC, DDT (3 forbindelser), dieldrin	HI	Dionex ASE300; GC HP-6890 med mikro-ECD detektor	Ikke akkreditert metode

Kjemidatabase

Resultater fra alle analyser gjennomført på prøver av havbunnsedimenter samlet inn i regi av MAREANO, pluss på tilsvarende prøver samlet inn av HI i 2003-2004 (før MAREANO startet formelt i 2005), er samlet i **Kjemidatabasen**. Denne databasen består av en nedlastbar Excel-fil som publiseres på www.mareano.no (klikk [her](#)) og oppdateres i januar hvert år.

Kjemidatabasen inneholder et INFO-ark med detaljerte metadata om alle analyser som anvendes i Kjemiprogrammet.

KVALITETSIKRING

De uorganiske analysene ved NGU og de eksterne dateringsanalysene blir gjennomgått av ansvarlig forsker før rapportering av resultatene. For å sikre at dataene er reproduerbare fra år til år brukes det to naturlige standarder (marine sedimenter fra hhv Trondheimsfjorden og Nordkynn) som settes inn i prøveseriene for samtlige typer analyser for å sikre at de målte konsentrasjonene er sammenliknbare for et sett med prøver fra et år til det neste sett med prøver etterfølgende år. De naturlige standardprøvene settes etter 25 prøver.

Dateringsanalysene vurderes opp mot andre uorganisk geokjemiske data og annen tilgjengelig informasjon (video, grunn seismikk, XRI). De kombinerte data og informasjon gjør det mulig å vurdere kvaliteten av dateringsanalysene.

Kvalitetskontroll for de akkrediterte metodene som brukes på HI utføres etter krav gitt av Norsk Akkreditering (NS-EN ISO/IEC-17025). For ikke-akkrediterte metoder følges de samme prinsippene for kvalitetskontroll som gitt for akkrediterte metoder. Dette innebærer følgende:

- Regelmessig deltakelse i sammenlignende laboratorieprøving (SLP) arrangert av Quasimeme 2 ganger per år for PAH, PBDE og klorerte miljøgifter i sedimenter, og av Setoc 2 ganger per år for THC i sedimenter. Resultatene av SLP-øvelsene skal ikke overskride metodens usikkerhet.
- Regelmessige analyser av NIST-sertifisert referansemateriale for utvalgte forbindelser av PAH og klorerte miljøgifter i sediment, med resultatene ført i kontrollkort. Resultatene skal ikke avvike fra sertifisert verdi mer enn metodens måleusikkerhet tilsier.
- Eget internt referansemateriale for kjemilaboratoriet (LRM) – sedimentprøve analysert på nytt for alle rapporterte forbindelser sammen med hver prøveserie eller ved hver ny opparbeiding. Resultatene føres i et kontrollkort og skal over tid ikke avvike fra etablert snittnivå med mer enn 3 standardavvik for hver kjøring.
- Resultatene kontrolleres og eventuelt korrigeres for nivåer i blankprøver som analyseres sammen med prøveseriene.

I tillegg vurderes endelige resultater rapportert fra laboratoriet faglig ift. kjente miljøfaktorer som innhold av totalt organisk karbon, nivåene i andre prøver fra samme sedimentkjerne og/eller andre prøver fra samme geografiske område.