



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2018 30 stp

Fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning

Alunskifer – bergarters svarte får. En redegjørelse for forurensningspotensialet til alunskifer, med særlig fokus på uran

Alum shale – The Black Sheep of Rocks.

An assessment of the potential environmental
pollution from alum shale, with a particular focus on
uranium

Torbjørn Søndena

Lektorutdanning i realfag

Forord

Hva får du om du tar én student, 43 liter kaffe, 15 søvnløse netter og 3 panikkanfall og legger dem sammen? I underkant 50 sider mer eller mindre velformulert masteroppgave. At denne studentens forlovede har holdt ut de siste 5 månedene er intet mindre enn et lite under! Takk, Tonje, for forståelse, støtte, omsorg og nærhet i tiden det har tatt.

Men denne studenten har ikke drukket 43 liter kaffe i ensomhet. Mang en liter har blitt konsumert under det jeg etter hvert begynte å kalle kaffefagprat. Åsmund Kvifte har vært så vennlig og delt av sin kunnskap og vært opphav til mange (mer eller mindre) gode ideer underveis. En stor takk skal rettes til Åsmund for både fagprat og kaffe.

Gjengen på lesesalen skal også ha litt av æren for at undertegnede fremdeles har litt av vettet i behold. Takk, gjengen, for lunch, kaffe, dårlige vitser, klapp på skuldra og ymse fagprat.

Hvorfor alunskifer? En vårdag i 2018 spurte jeg Deborah Oughton om hun hadde noe artig jeg kunne skrive om. Mitt ønske var at det skulle være matnyttig, og gjerne innenfor temaet risikovurdering. Dette ønske bunnet i noe så enkelt som nysgjerrighet og interesse. Det gikk en liten stund før det kom mail fra Marte Holmstrand med forslag til tema; alunskifer. Jeg var solgt.

Takk, Deborah og Marte, for veiledning og støtte de siste månedene. Dere har utfordret meg faglig og til tider stilt spørsmål som virker umulige, men kanskje viktigere – dere har gitt ros underveis når dere mener jeg har fått ting til. Slikt blir det glad og motivert student av! Takk!

Kristofer Larsen og Sverre Koren ved NOAH Langøya skal også ha en stor takk! At dere delte analyseresultat har hatt mye å si for oppgaven. Hva det hadde blitt for en masteroppgave uten tilgang på forsøket deres, vet jeg ikke. Jeg er glad jeg slapp å finne det ut!

Det ville vært en smule flaut og levert en oppgave full av skrivefeil og uklarheter. Om Stevie Wonder tenkte på korrekturlesing da han sang «That's what friends are for», vet jeg ikke, men i livet til en masterstudent er det nettopp det venner er til for! Takk Camilla Haugstad og Sonia Marie Topstad for bemerkninger og rettelser nå i innspurten! Dere er irriterende nøye når dere leser gjennom! Satt ikke så mye pris på det i øyeblikket, men i ettertid ser jeg nytten av arbeidet deres. Tusen takk!

Ås, desember 2018

Sammendrag

Det har lenge vært kjent at alunskifer er en bergart som skaper problemer. Allerede i 1957 var det rapportert om byggetekniske skader som oppstod på grunn av alunskifer som sveller. Et større problem har meldt seg i nyere tid; alunskifer er en syredannende bergart, og som i tillegg til syredannelse lekker ut uran og diverse andre tungmetaller. På grunn av forurensingspotensial knyttet til alunskifer er det satt som krav at oppgravd alunskifer skal deponeres i egnet deponi.

Det deponeres årlig rundt 11 000 tonn alunskifer i Norge. Dette skyldes at alunskifer ligger opp i dagen flere steder i og rundt Oslo, Hedmark, Oppland, Buskerud og Akershus, og fjernes på grunn av byggeaktivitet.

Forurensingspotensialet til alunskifer skyldes et høyt innhold av uran. Deponert alunskifer har en naturlig aktivitet i intervallet 0,5 – 5 Bq/g, som regel rundt 1 Bq/g.

Utlekking av uran er knyttet til syredannelse og redokstrinn til uranspecier. Det blir dannet svovelsyre når sulfider i alunskiferen oksiderer. Syredannelsen eskalerer forvitring og mobiliserer flere tungmetaller som tidligere var bundet i sulfidene. På grunn av oksiderende miljø foreligger uran som seksverdig uranylion, og er meget mobilt.

Tiltak for å motvirke forurensingspotensialet til alunskifer baseres i dag på å stanse innledende oksidasjon av sulfider i alunskiferen. Stanses innledende oksidasjon, stanses utlekking av uran.

Det viser seg imidlertid at uran ikke er problemet alene når det kommer til alunskifer. Tilgang på et utlekkingsforsøk utført hos NOAH Langøya viste at selv om uranutlekking alene er nok til å skade planter og dyr i ferskvann, er problemet langt mer kompleks. Flere tungmetaller som ble målt lekket ut i forsøket, overstiger grenseverdier satt av miljødirektoratet for ferskvann og grenseverdier for drikkevann satt av WHO.

I tillegg kan pH i sigevannet skape problemer for et gitt økosystem, da målt pH i forsøket var lavere enn 3.

Abstract

It has been acknowledged for a long time, that alum shale is a rock that causes trouble. Already in 1957, reports said that the rock caused technical problems, because it started to swell beneath buildings. An even greater problem has occurred later on; alum shale is an acid producing rock, and on top of acid production, uranium and some heavy metals leaks from it. Because of the environmental pollution potential of alum shale, excavated alum shale is required to be deposited in suitable landfills.

Every year in Norway, about 11 000 tonnes of alum shale is deposited in landfills. The reason for this amount, is that Oslo, Akershus, Hedmark, Oppland and Buskerud all have significant levels of sub-surface alum. The alum shale is removed because of construction activity.

The environmental pollution potential of alum shale is caused largely by high concentrations of uranium. Deposited alum shale has an activity of 0,5 – 5 Bq/g, usually around 1 Bq/g.

Leaching of uranium occurs in combination with to acid production and change in the redox state of uranium species. When the sulphides in alum shale oxidises, sulphuric acid is produced. The acid production escalates the weathering and mobilises several heavy metals that were earlier bound with sulphides. Due to oxidising conditions, uranium is transformed to the highly mobile hexavalent uranyl ion.

Measures to counteract the environmental pollution potential of alum shale, are today based on preventing the initial oxidation process of sulphides. If this oxidation process is blocked, leaching of uranium will be reduced.

Analysis of experimental data from NOAH supports the hypothesis that acid and redox changes are accompanied by uranium leaching, but also suggest that leaching of uranium is not the only problem. Even though uranium leaching alone was sufficient to harm both plants and animals in fresh water, the problem is far more complex. Increase in several heavy metals was also seen and at levels that exceed the guideline values proposed by Norwegian Environment Agency for fresh water, and WHO's guidelines for drinking water.

In addition, the measured pH in the leaching water suggestedt that pH can reach levels beneath 3 which could cause harm to a given ecosystem.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	I
Sammendrag	II
Abstract	III
Innholdsfortegnelse	IV
Figurliste	V
Tabelliste.....	VI
Figurer i vedlegg A	VI
1. Innledning	1
2. Teori.....	3
2.1 Alunskifer	3
Bakgrunn.....	3
Kilde til radon	4
2.2 Uran.....	4
Generelt.....	4
Tilgjengelighet	5
Toksitet.....	6
Redokstrinn og mobilitet.....	8
2.3 utfordringer vedrørende alunskifer	9
Syredannende potensial	9
Svellepotensial	10
Selvantenning.....	10
2.4 Dagens løsning.....	10
NOAH Langøya	10
Tiltak for å begrense syredannende reaksjoner.....	11
3. Metode	13
Besøk hos NOAH Langøya	13
4. Resultat og diskusjon	15

4.1 Sammenheng mellom pH og utlekking av metaller.....	15
Bly og uran.....	16
Jern og sulfat	18
Aluminium og kobber	19
Natrium, kalium og kalsium	21
Kobolt, kadmium, mangan, nikkel og magnesium	22
Silisium	25
4.2 Miljøpåvirkning	25
Grenseverdier for uran og avrenning	25
Grenseverdier for andre metaller	26
Radioaktivitet i alunskifer.....	28
5. Konklusjon.....	29
Uran fra avrenning – faktisk et problem?	29
Uran kilde til radioaktiv forurensing?	29
Uranmobilitet og redokstrinn.....	30
Hva andre metaller angår	30
Mulighet for overvåkning	31
Usikkerhet og feilkilder	31
Forslag til videre arbeid	32
6. Kilder	33
Vedlegg A	xxxvii

Figurliste

Figur 2.1 De viktigste langlivede isotopene, U-238, Th-232 og U-235 og deres desintegrasjonsskjeder.	5
Figur 4.1 Endring av pH gjennom kolonneforsøket.	15
Figur 4.2 Endring i urankonsentrasjon etter pH endring.	16
Figur 4.3 Endring i blykonsentrasjon etter pH endring	18

Figur 4.4 Variasjon i sulfatkonsentrasjon gjennom kolonneforsøket.....	18
Figur 4.5 Endring i jernkonsentrasjon etter pH endring	19
Figur 4.6 Endring i aluminiumkonsentrasjon etter pH endring	20
Figur 4.7 Endring i kobberkonsentrasjone etter pH endring	20
Figur 4.8 Variasjon i koboltkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.....	22
Figur 4.9 Variasjon i kadmiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.	23
Figur 4.10 Variasjon i mangankonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.	23
Figur 4.11 Variasjon i nikkelskonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.....	24
Figur 4.12 Variasjon i magnesiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.	24
Figur 4.13 Variasjon i silisiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.....	25
Figur 4.14 Variasjon i kaliumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk..	21
Figur 4.15 Variasjon i natriumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.	21
Figur 4.16 Variasjon i kalsiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk.....	22

Tabelliste

Tabell 2.1 Uranisotoper og og deres forekomst.....	4
Tabell 4.1 Grenseverdier for målte metaller, og sulfat.	27

Figurer i vedlegg A

- Alunskiferkart

1. Innledning

I Norge i dag deponeres det rundt 11 000 tonn alunskifer (og andre syredannende bergarter) per år (NRPA 2016). Det tilsvarer 90% av alt radioaktivt avfall som dannes per år. Den sedimentære bergarten alunskifer kjennetegnes ved at den har et relativt høyt innhold av naturlig forekommende radioaktive stoffer som uran og dens datternuklider, og at den er en syredannende bergart. Alunskifer som graves opp, vil uten dertil egnet behandling ha et stort potensial for radioaktiv forurensing. Derfor regnes alunskifer ofte som radioaktivt avfall når den graves opp, og det er i dag kun deponi med særskilt tillatelse som har tillatelse til å ta imot alunskifer for deponering. Målsetningen for slike deponi er å sikre miljø og mennesker mot skadelig påvirkning fra de deponerte massene over tid. Det er viktig at de fysiske og kjemiske egenskapene ved deponiene er stabile. Fysisk sikkerhet kan sikres gjennom bruk av geologiske eller syntetiske membraner. Som en følge av aldring eller andre uheldige hendelser kan det spesielt for syntetiske membraner forventes skader/hull. Dette kan igjen føre til vanngjennomstrømning som igjen kan føre til utlekking og spredning av tungmetaller og uran.

Det kan legges til rette for at de kjemiske forholdene er slik at særlig uran foreligger på en ikke-mobil form. En hypotese er at ved å holde redokspotensialet lavt, vil mobiliteten til uran være så liten som mulig. Da kan uran holdes på eller reduseres til oksidasjonstrinn 4+, samt at sulfid ikke oksideres til sulfat. I teorien kan det tenkes at alunskiferdeponi vil oppnå kjemisk stabilitet som urørt alunskifer over tid.

Det overordnede målet med oppgaven er å øke forståelsen rundt problematikken knyttet til alunskifer, med særlig fokus på uran og å søke etter å redusere usikkerhet over lang tid knyttet til deponering av denne typen radioaktivt avfall.

.

2. Teori

2.1 Alunskifer

Bakgrunn

Alunskifer er en er en karbonholdig svart leirskifer og er dannet under aerobe forhold, av helt «død» havbunn i kambrium. Dette har igjen skapt grunnlaget for et høyt innhold av sulfider (NGI 2015a). Alunskifer inneholder 10-15 % karbon, i ekstreme tilfeller opp til 40%, og 5-7 % svovel, som er bundet i pyritt og pyrrhotitt (Nakrem & Worsley 2006). I tillegg kan skiferen inneholde en del tungmetaller som vanadium, uran, kadmium, aluminium, krom, kobber og bly (Bryhni 2017; NGI 2015b). Den finnes i Oslofeltet, Akershus, Hedmark, Oppland og Buskerud, samt flere steder i Sverige (Bryhni 2017; NRPA & NGU 2011). Skiferen danner et opptil 50 meter tykt lag som ligger i dagen flere steder i Oslo. Den kjennetegnes ved at om en risser i skiferen med kniv, gir det en svart strek og den sverter på fingrene når man tar på den (Bryhni 2017; Nakrem & Worsley 2006). På grunn av høyt sulfidinnhold kan den også ha en lett eim av råtne egg (Holmstrand 2018).

Innholdet av uran i alunskifer kan variere mellom 60-300 mg/kg (NGI 2015b). I tillegg til variasjon i alunskifer fra forskjellige steder, kan konsentrasjon variere innad i en prøve fordi uran ligger ikke jevnt fordelt i alunskifer, men i ansamlinger (Aleksandersen 2016). En aktivitet på 1 Bq/g tilsvarer en urankonsentrasjon på 80 mg/kg. Tilstandsform av uran i alunskifer kan være ganske kompleks, da det blir påvirket av pH, pE og bindinger til oksygen og silika, samt bindinger til organisk materiale (Cumberland et al. 2016). Derfor er det vanskelig å bestemme hvilke uranspecier som foreligger i alunskifer. NRPA & NGU (2011) omtaler radon i inneluft som et problem ved alunskifer. Figur 2.1 viser også flere datternuklider av uran 238, uran 235 og thorium 232. Disse datternuklidene kan tenkes å være miljøproblematiske, da flere av dem er radiotoksiske og langlivede isotoper som radium-226, pollonium-210 og bly-210. Hverken NGI (2015a/b), NRPA & NGU (2011) eller NRPA (2012) nevner for øvrig stråling og aktivitet fra disse datternuklidene når alunskifer omtales. Det antas at stråling og aktivitet fra andre radionuklider enn radon ikke blir sett på som et utpreget problem fra myndighetenes side. Deponert alunskifer viser en naturlig variasjon i intervallet 0,5 – 5 Bq/g. På grunn av dette høye innholdet av naturlig forekommende radioaktive stoffer, blir da utgravd alunskifer regnet som radioaktivt avfall, og må behandles deretter (NRPA 2012; NRPA 2016).

Kilde til radon

På grunn av naturlig høyt innhold av uran, er alunskifer en viktig kilde til radon – en radioaktiv gass. Radon transporteres via sprekkeflater i skiferen og opp til overflaten. Boliger som er bygget på alunskifer, kan vise særdeles høy radonkonsentrasjon. Radongass er den nest viktigste årsaken til lungekreft i Norge, og det er derfor satt grenser for innhold av radium-226 ((Figur 2.1) for sammenheng mellom radium-226 og radon-222) i tilkjørte masser til bruk under eller rundt byggverk på 0,3 Bq/g. (Nakrem & Worsley 2006; NGI 2015a; NRPA 2012)

2.2 Uran

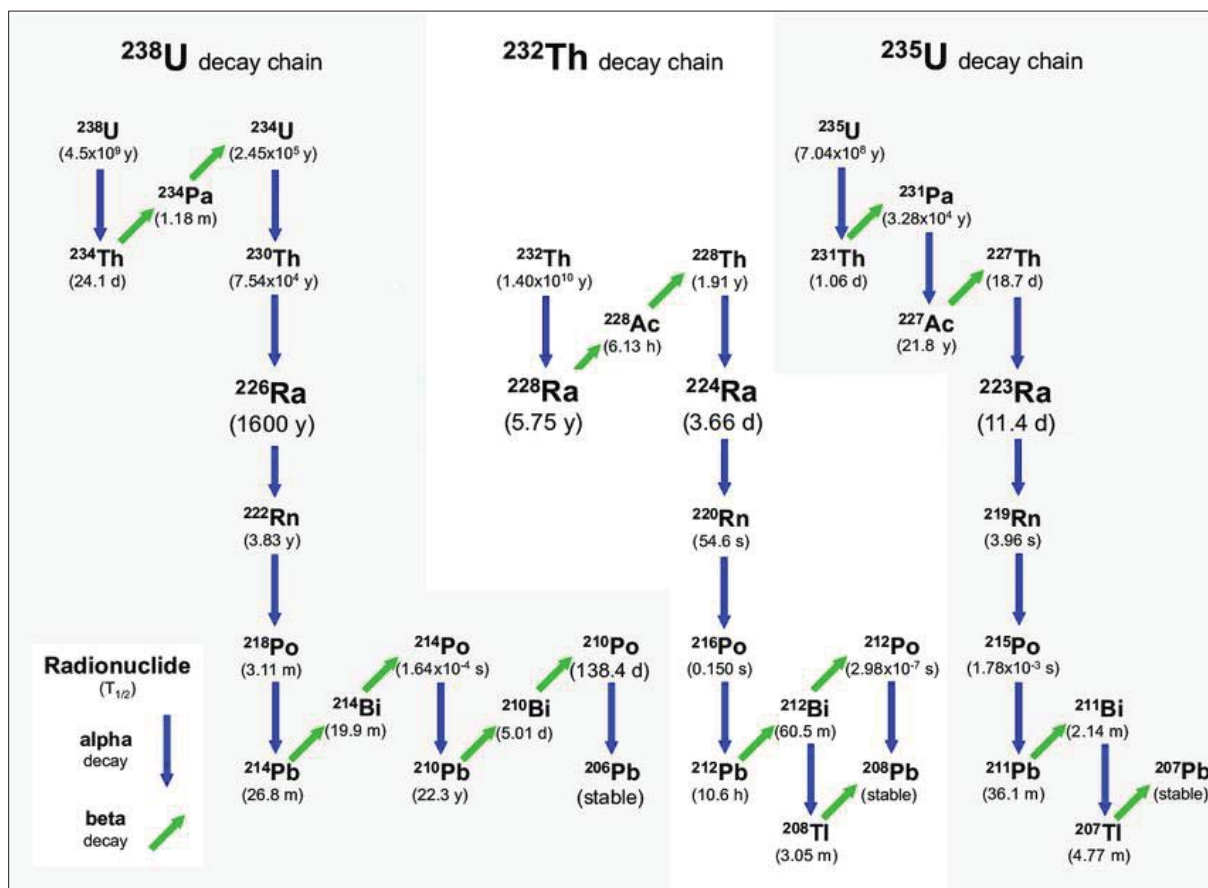
Generelt

Uran er grunnstoff nr 92 og ligger i aktiniderekka. Uran finnes i en naturlig forekomst gjennomsnittlig på 2-4 ppm i jordskorpa, og som aluminium, reagere det med oksygen og danner et beskyttende oksidlag på overflaten. Flere oksidasjonstrinn for uran er kjent, 0, 2+, 3+, 4+, 5+ og 6+. Uran 4+ regnes som relativt stabil, og er ofte assosiert med hydroksider, fosfater og fluorider, mens uran 6+ regnes som mest stabil. Oksidasjonstrinn 4+ og 6+ er mest relevant med tanke på eksponering til mennesker og miljø. (Keith et al. 2015)

Uran er et radioaktivt grunnstoff. Den mest vanlige isotopen, U-238, utgjør 99.27 % av naturlige forekomster, og 235-U utgjør 0,072 %, (Tabell 2.1) (Choppin et al. 2013; Keith et al. 2015). Begge isotopene vil henfalle til stabilt bly via en rekke andre nuklider (Figur 2.1).

Tabell 2.1 Uranisotoper og deres forekomst, fordeling, halveringstid og spesifikk aktivitet. (Alstad 2009; IAEA ; Keith et al. 2015; Kofstad et al. 2018; Leiterer et al. 2010)

Isotop	Forekomst (vektprosent av jordskorpa)	Fordeling (%)	Halveringstid (år)	Spesifikk aktivitet
U ²³⁸	2,4*10 ⁻⁴	99,27	4,468*10 ⁹	12,4 Bq/mg
U ²³⁵	2,4*10 ⁻⁴	0,72	7,038*10 ⁸	80 Bq/mg
U ²³⁴	2,4*10 ⁻⁴	0,0055	2,455*10 ⁵	231000 Bq/mg



Figur 2.1 De viktigste langlivede isotopene, U-238, Th-232 og U-235 og deres desintegrasjonskjeder. Viser også desintegrasjonstype (alfa eller beta) og halveringstid for datternuklider. Modifisert fra (Rodellas 2014)

Tilgjengelighet

Uran finnes i små mengder i jord og vann. Eksponering for mennesker er derfor uunngåelig, dog er eksponering særdeles lav. WHO (2012) skriver at daglig inntak av uran via luft vil være rundt 1 ng, regnet ut fra målinger i Tokyo og New York. Til sammenligning beregner de et inntak på mindre enn 50 ng ved å røyke to pakker sigaretter på en dag. Når det kommer til vann, er det målt urankonsentrasjon i drikkevann ned mot 0,03 $\mu\text{g/liter}$, som minste målte konsentrasjon, i New York og opp over 20 $\mu\text{g/liter}$, som høyeste konsentrasjon, i Norge. Uraninnhold i mat varierer også mye. En studie fra 2009 i Tyskland rapporterte uraninnhold i 116 matvarer og drikker og fant urankonsentrasjoner ned mot 0,6 $\mu\text{g/kg}$ (DM (dry matter)) og >100 $\mu\text{g/kg}$ DM (Anke et al. 2009). Artikkelen konkluderer med en grov tommelfingerregel, at sukker, stivelse og fett-rik mat inneholder lite uran, mens bladrike grønnsaker, te og urter kan inneholde mye uran. Dette kan skyldes forurenset matjord (EFSA

2009), eller uran i gjødsel (Holmstrand 2018). En studie utført i Finland i 2009 (Prat et al. 2009), presiserer at spesiering er viktig, da urankonsentrasjon i seg selv ikke sier noe om farenivå. Flere specier av uran regnes som ikke-toksiske, da de ikke er biotilgjengelige og ikke blir tatt opp i organismen. Selv om de fant urankonsentrasjoner i brønnvann langt over grenseverdi satt av WHO (30 µg/L), konkluderte de med at drikkevannet ikke var toksisk, da uranspeciene som dominerte, $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq) og $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (aq), ikke er biotilgjengelige, og da ikke regnes som toksiske.

Høyeste eksponering for mennesker skjer på grunn av brønnvann med forhøyet innhold av uran eller på grunn av gruvedrift (Keith et al. 2015). Det blir imidlertid bare absorbert 0.6-2% av inntatt uran over tarmveggen hos mennesker (Keith et al. 2015; WHO 2012). Av disse 2% absorbert uran, blir så mye som 66% skilt ut med urin allerede i løpet av de første 24 timene (Prat et al. 2009). Resterende uran blir lagret hovedsakelig i nyrer og skjelett (WHO 2012).

Toksisitet

Til tross for at uran er radioaktivt, regnes det ikke som et carcinogent kjemikalie. (EFSA 2009; Keith et al. 2015). Den toksiske effekten til uran er lignende andre tungmetallers toksisitet. Den mest aktuelle virkningen av uran i kroppen er nefritt (WHO 2012) og tubular nekrose (nyresvikt) (Keith et al. 2015). Det nevnes ikke noe om carcinogen effekt av eventuelle datternuklider av uran. Dette mest sannsynlig fordi det som nevnt kun absorberes opp mot 2% av inntatt uran over tarmveggen, og av de 2% blir så mye som 66% skilt ut i løpet av 24 timer. Toksisk effekt (nefritt, tubular nekrose) som følger av uranforgiftning regnes som reversibel (Sheppard et al. 2005). En gruppe mennesker med uran i drikkevannet ble undersøkt og da de gikk over til annen vannkilde, viste de ingen tegn til skade på nyrer etter kort tid (WHO 2012). Både lavt opptak av uran over tarmvegg, tidlig utskillelse i urin og mulig rask erstatning av vev (WHO 2012), peker mot at det ikke er nødvendig å ta høyde for carcinogen effekt som følger av datternuklider av uran.

Det finnes ikke noen bestemte data på «no effect concentration» for uran. Derfor er det også vanskelig å sette klare retningslinjer for grenseverdier for uran i drikkevann (WHO 2012). På grunn av vitenskapelig usikkerhet settes anbefalt grenseverdi for uran i drikkevann til 30 µg/L. Grenseverdi er beregnet ut i fra et antatt vanninntak på 2 liter per dag (WHO 2011). EFSA (2009) skriver at TDI (tolerable daily intake) for løselig uran er 0,6 µg/kg kroppsvekt/dag, basert på laveste observerte nivå for uheldig effekt (LOAEL). Det er ikke

dokumentert dødsfall hos mennesker som følge av uranforgiftning, og på bakgrunn av manglende data på oral inntatt og inhalert uran som fører til akutt LD50, antas det at akutt LD50 verdier er på flere gram løselig uran (Kathren & Burklin 2008). En mer reell innfallsvinkel vil være å se på PNEC (Predicted No-Effect concentration). I 2005 ble det publisert en samlestudie for kjemisk toksisitet for ikke-human biota og PNEC og LOEC verdier. Det understrekes at studiene kun brukte små dyr (rotte, kanin) og de verdiene som regnes ut er antagelser etter oppskalering fra faktiske verdier. Artikkelen oppsummerer med at for pattedyr er det to PNEC-endepunkt å ta hensyn til: PNEC for nyreskade og PNEC for vekst og utvikling av organismen. PNEC for nyre/renal skade 0,05 mg U/kg/dag for kroppsvekt lik 1 kg, og 0,01 mg U/kg/dag for kroppsvekt lik 1000 kg. PNEC verdier for vekst og utvikling er 0,1 mg U/kg/dag for kroppsvekt lik 1 kg og 0,02 mg U/kg/dag for kroppsvekt lik 1000 kg. Det antas at toksisk effekt, nyreskade, inntreffer ved et inntak på 1,5 mg U/dag for pattedyr på 70 kg (f. eks menneske) og med et inntak på 30 mg U/dag er toksisk effekt nedsatt forplantningsevne og vekst (Sheppard et al. 2005).

Etter gjennomgang av alle tilgjengelige studier i 2005, konkluderer Sheppard et al. med følgende PNEC verdier for diverse økosystemer.

- Planter: 250 mg U/kg tørr jord
- Jordorganismer: 100 mg U/kg tørr jord
- Virvelløse ferskvannsdyr: 0,005 mg U/L
- Sedimenter: 100 mg U/kg tørr masse
- Ferskvannsfisk¹
 - o Veldig bløtt vann ($\text{CaCO}_3 < 10 \text{ mg/L}$): 0,4 mg U/L
 - o Moderat hardt vann ($\text{CaCO}_3, 10 - 100 \text{ mg/L}$): 2,8 mg U/L
 - o Hardt vann ($\text{CaCO}_3 > 100 \text{ mg/L}$): 23 mg U/L
- Ferskvannsplanter: 0,005 mg U/L
- Fugler: mangelfull data – bruker PNEC som for pattedyr

Også andre studier omtaler PNEC for uran. Både (Garnier-Laplace et al. 2001; NationalResearchCouncil 2011; Roth & FitzGerald 2015) omtaler uran i miljøet og PNEC-verdier. Felles for alle er at de refererer til Sheppard et al.

¹ Definisjon av vannets hardhet videre i oppgaven følger definisjon hos Sheppard et al. (2005).

Redokstrinn og mobilitet

Uran kan ha flere redokstrinn, 0, 2+, 3+, 4+, 5+ og 6+ (Keith et al. 2015). Naturlige forekommende uranforbindelser er dominert av 4+ og 6+. Uranforbindelser med oksidasjonstrinn 0 – 3+ er svært lite sannsynlig å finne naturlig, mens uranforbindelser med oksidasjonstrinn 5+ kan finnes naturlig, men da i reduserende vann med nøytral pH. (Cumberland et al. 2016).

Under reduserende forhold er U^{4+} mest stabil, og da som UO_2 (s). Ved oksiderende forhold er U^{6+} mest stabil og finnes som regel som uranylionet UO_2^{2+} (Vitorge et al. 2007). Ved oksidasjonstrinn 6+, kan uran danne komplekser med flere forskjellige ligander og transporteres. Transport av uran skjer som regel i oksiderte vann, som uranylion eller uranylfluorider, fosfat-, eller karbonatkomplekser (Langmuir 1978).

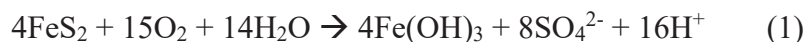
I følge Cumberland et al. (2016) vil det dannes uranylkarbonatkomplekser relativt lett. Om det er tilstrekkelig med karbonat, CO_3^{2-} , til stede, vil karbonatkompleksering utkonkurere kompleksering med andre ioner som fosfat, silikat og sulfat samt organiske forbindelser ved alkaliske forhold. Karbonater kan da øke mobiliteten til uran. Samtidig nevnes det at karbonatmineraler som kalsitt ($CaCO_3$) og dolomitt ($CaMg(CO_3)_2$) kan absorbere uranylkationen, og dermed lede mot immobilisering av uran. I fravær av karbonater, vil derimot fosfater danne komplekser med uranyl. Fosfater kan fange uran, som igjen kan føre til uran i matjord og mat. Sulfater vil ikke danne komplekser med uranyl, med mindre surt miljø. Det blir surt miljø når alunskiferen er reaktiv.

2.3 Utfordringer vedrørende alunskifer

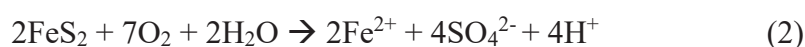
Syredannende potensial

Alunskifere defineres som en syredannende bergart. Årsaken til syredannelse er innholdet av sulfid, som oksiderer ved kontakt med luft og vann (Jeng 1991; NGI 2015a).

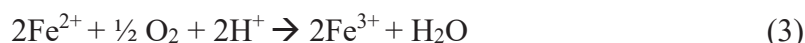
Totalreaksjon, gjengitt av Jeng, (1991):



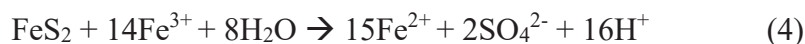
Direkte oksidasjon med oksygen, gjengitt fra NGI (2015a):



Toverdig jern, Fe(II), kan igjen oksideres videre til treverdig jern, Fe(III)



Indirekte oksidasjon med treverdig jern, Fe(III)



Fe(III) vil fungere som den viktigste elektronakseptoren ved pH < 3,5 og den direkte oksidasjonen av pyritt vil avta i stor grad (NGI 2015a).

På grunn av syredannelse vil forvitring av alunskiferen eskalere. Dette fordi syren som dannes under oksidasjon av pyritt vil tære på mineralene i alunskiferen. Under påvirkning av oksygen og vann blir det dannet svovelsyre. Sulfidene i alunskifer holder på forskjellige tungmetaller. De samme tungmetallene bindes til lettløselige sulfater under sure forhold. Derfor vil syredannelse føre til utlekking av tungmetaller som uran og aluminium. Dette omtales som *Acid Rock Drainage* (ARD) (NGI 2015a).

A. S Jeng (1991) konkluderer med at det er sammenheng mellom andel sulfider i alunskifer og syredannelse – jo mer sulfider, jo mer syre produsert.

I tillegg til at syren som dannes eskalerer forvitringen av alunskifer, vil den også kunne etse/løse opp mange bygningsmaterialer, samt legge press på bygningsmaterialer da den sveller (NGI 2015a).

Svellepotensial

På grunn av forvitring av sulfider, blir det dannet sulfatmineraler som fører til volumøkning i alunskiferen, på mellom 20 og 70 %. Denne svellingen kan gi skade i form av trykk mot grunnmur, løfte gulv og knuse vann- og avløpsrør i grunnen (Bastiansen et al. 1957).

Svelletrykket kan bli opp imot 200 tonn/m² (NGI 2015a). Denne svellingen kjennetegner ikke alunskiferen man finner i Sverige. Årsaken til det, er at den norske alunskiferen har et høyere innhold av monoklin pyrrhotitt i motsetning til høyere innhold av heksagonal pyrrhotitt i den svenske alunskiferen (Bastiansen et al. 1957). Bastiansen et al. (1957) mener at overgang fra sulfid til sulfat skjer lettere i monoklin struktur.

Selvantemming

Forvittringsreaksjonene er eksoterme, og om de får utløpe fritt, kan det være fare for selvantemming og brann i deponert alunskifer, noe som kan skje om syredannende bergarter blir deponert uten dertil egnet håndtering. Problemet løses i dag ved oversvømming (NGI 2015b).

2.4 Dagens løsning

NOAH Langøya

NOAH Langøya er et deponi som tar imot farlig avfall. Eksempler på avfall som mottas er kvikksølv, sink, bly, arsén, metallhydroksider og andre reaktive metaller. Behandlingen av avfall resulterer i en gipsmatrix som binder og stabiliserer miljøgifter (NOAH 2018).

Fordi alunskifer klassifiseres som syredannende bergart, har den blitt deponert i deponi for farlig avfall. I 2016 søkte NOAH om tillatelse til å deponere alunskifer i deponi for ordinært avfall. Her beskrives metode for å forhindre forvitring (NOAH 2016). Skissen viser oppbygning av deponicelle med basisk masse i bunn og mellom lag med alunskifer. Rundt hele cellen vil det være tettemasse.

Tiltak for å begrense syredannende reaksjoner

For å oppnå sikker deponering av alunskifer, utarbeidet NGI i 2015 en veileder for deponering av syredannende bergarter. Denne veilederen fokuserer på å hindre oksygentilførsel, da syredannelse starter på grunn av oksidasjon av pyritt (NGI 2015b).

Tiltakene som beskrives er å minimere kontakt med luft og kontrollere kontakt med vann. Mulige løsninger som beskrives er å tildekke deponert masse med vann (våtdeponi), med mektighet > 1 meter vannstand over alunskiferen, for å hindre inntrengning av oksygen. Dette vannet må være stillestående for optimal effekt. Alternativt kan deponerte masser pakkes tett i tørrdeponi. Da stilles det krav permeabilitet på $k \leq 1 \cdot 10^{-9}$ m/s, mektighet > 1 meter for bunn- og sidetetting. Følgende krav som settes også for side- og bunntetting, settes også for våtdeponi. Her trekkes NOAH Langøya frem som et godt eksempel på bruk av tidligere kalksteinsbrudd med særs lav permeabilitet som deponi. Som topptettelag anbefales det masse med permeabilitet $k < 10^{-8}$ m/s, mektighet 0,3 – 0,5 meter.

Deponicellene skal heller ikke stå åpne mer enn tre måneder før tildekking skjer. Det foreslås eksempelvis leire som tettemateriale, da permeabilitet i leire er svært lav.

Det anbefales også å samdeponere syredannende bergarter med alkaliske masser. Dette fordi tungmetaller er mer mobile i sure omgivelser. Bunnaske fra avfallsforbrenning, bioaske fra forbrenning av biologisk materiale og betong blir gitt som eksempler for samdeponering. Kalking er også gitt som eksempel, ved bruk av dolomitt eller kalsitt for å øke pH i deponi.

3. Metode

Oppgavens overordnede mål er å øke forståelsen for problematikken vedrørende alunskifer. Metoden er basert på litteratursøk. Det startet med et dokument fra medveileder med linker for innledende lesning. Deretter har det vært brukt databaser som Elsevier og Researchgate, samt google scholar. Bøker det refereres til er brukt av to årsaker: de står som kilder i leste artikler, eller de er brukt i tidligere fag ved Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet.

En tommelfingerregel har vært at om flere kilder sier det samme eller omtaler samme sak med lignende konklusjon, kan det regnes som sikrere kilder. Det går andre veien også; om flere kilder refererer til samme opphav, kan aktuelle kilde regnes som relativt sikker. Dette viste seg i praksis da det ble funnet en samlestudie som omtalte PNEC-verdier for uran. Først da det ble funnet flere uavhengige kilder som refererte til nettopp den ene samlestudien, ble den betraktet som mindre usikker.

Besøk hos NOAH Langøya

Mandag 29. oktober 2018 besøkte vi (Torbjørn Søndena og Marte Holmstrand) NOAH Langøya. Der fikk vi omvisning i deponiets anlegg etterfulgt av samtale om oppgaven og deres betraktninger om alunskifer og problemer knyttet til den. Her ble vi presentert for kolonneforsøk som ble utført ved NOAH Langøya i perioden 25.6.15 – 29.3.17. I kolonner på 30 til 40 cm høyde ble det lagt alunskifer og ionebyttet vann rant igjennom. Konduktivitet, pH, jern- og sulfatkonsentrasjon ble målt ukentlig, mens andre metaller som Al, Cu, U, Pb, Zn, Si, K, Ca, Co, Mn, Ni, Mg, Cd og Na ble målt noe sjeldnere. Dataene fra dette kolonneforsøket er bakgrunn for grafene som er fremstilt i kap 4.

NOAH Langøya målte selv konduktivitet og pH, mens resterende prøver ble analysert hos ALS².

² På grunn av konfidensialitet er ikke analyserapport lagt ved.

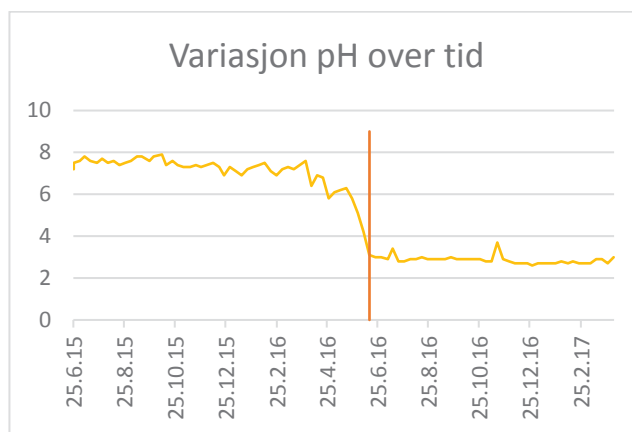
4. Resultat og diskusjon

Målinger fra NOAH viser en reduksjon i pH etter et år og flere metaller lekkes også ut, deriblant jern, aluminium og kobber i tillegg til uran. Følgende seksjon diskuterer sammenheng mellom pH og utlekking, deretter følger diskusjon av mulige miljøpåvirkning.

4.1 Sammenheng mellom pH og utlekking av metaller

I kolonneforsøket utført ved NOAH Langøya, ble det målt pH ukentlig. Målingene viser at pH ligger jevnt i nærmere et år, før den relativt raskt synker over en periode på fire uker, fra en snittverdi på 7,2 til en snittverdi på 2,9 (Figur 4.1). I følge NGI (2015a) kan alunskifer ha en iboende bufferkapasitet, noe målingene av pH bekrefter. Tiden det tar tyder på at skal man gjøre forsøk på utlekking av alunskifer, må det være forsøksoppsett med en lang tidsramme

Det var forventet å se en korrelasjon mellom pH endring og utlekking av flere metaller. For enkelte metaller, som kalium og natrium, som ikke blir mobilisert ved lav pH, var det ikke forventet se en korrelasjon mellom nedgang i pH og utlekking. Målingene utført ved NOAH Langøya bekrefter en slik korrelasjon for noen metaller, mens utlekking av andre metaller ikke viser den samme korrelasjonen.



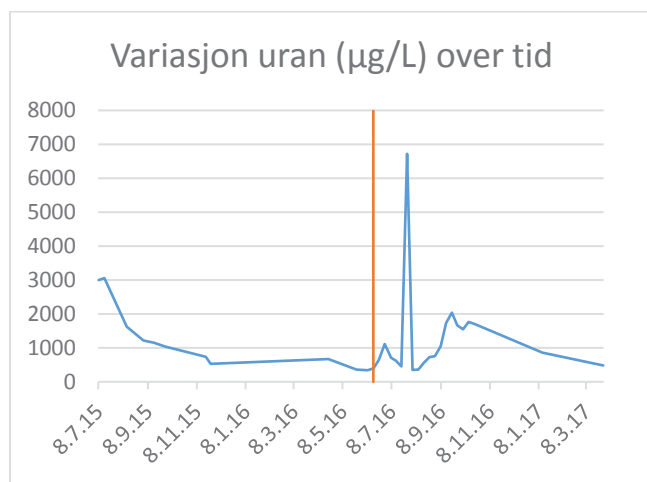
Figur 4.1 Endring av pH gjennom kolonneforsøket. Vertikal linje markerer 15.6.16 da pH synker til 3.

Bly og uran

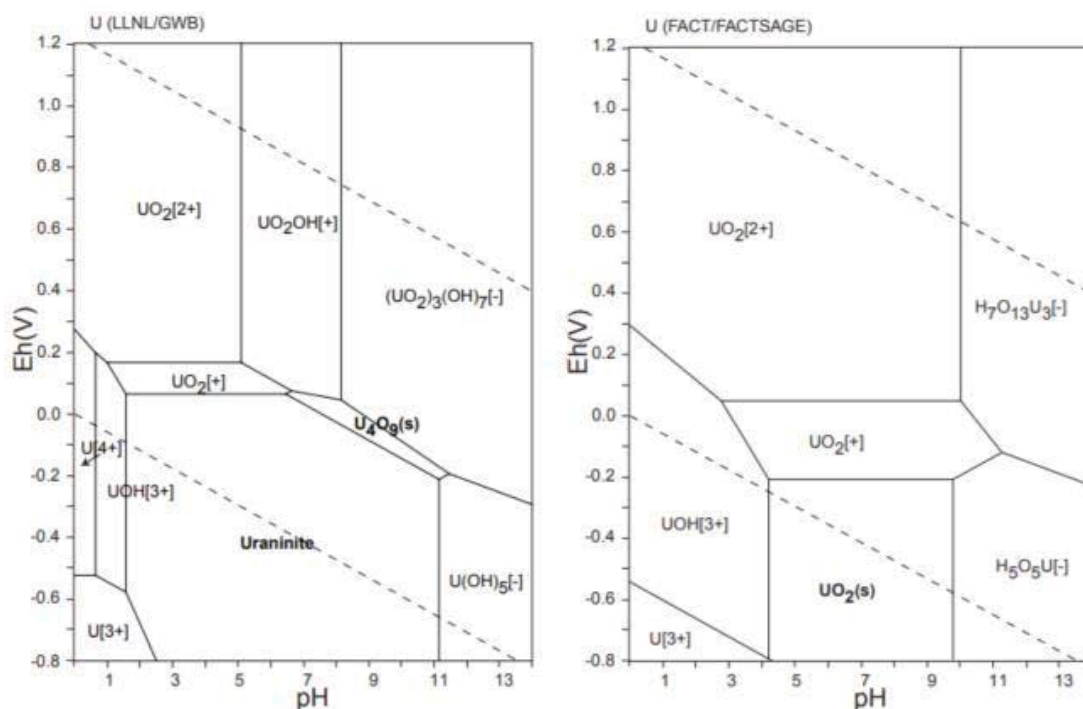
Uran og bly viser noenlunde samme trend i kolonneforsøket, da begge viser tydelige økninger etter pH endring.

Uran vises igjen i målinger allerede fra start (Figur 4.3). Urankonsentrasjonen starter på 3060 $\mu\text{g/L}$, før den går ned mot 529 $\mu\text{g/L}$. En mulig forklaring er at det foregår forvitring av alunskifer ved nøytral pH, noe som er mulig ifølge NGI (2015b). På engelsk omtales det som *Neutral Rock Drainage* (NRD). En mulig årsak til at urankonsentrasjonen synker kan være at det utlekkede uranet kan være lett tilgjengelig for utvasking, enten som små partikler eller kolloider som ikke er bundet opp i mineraler, eventuelt i mineraler hvor krystallstrukturen brytes lett opp.

Tre uker etter pH endring øker urankonsentrasjon i vannet som renner gjennom kolonnene. På grunn av økt mobilisering av uran når miljøet blir surt, kunne forvente en eksponentiell økning i urankonsentrasjon etter pH endring. Det noe overraskende at målingene bare viser en økning i utlekking nærmere seks uker etter pH endring, før en nedgang like etterpå (Figur 4.2).



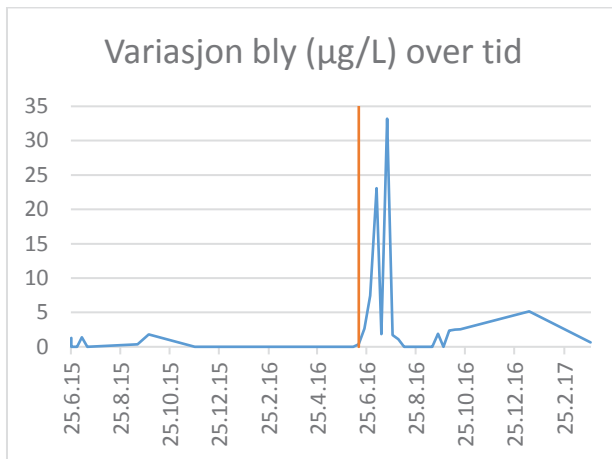
Figur 4.2 Endring i urankonsentrasjon etter pH endring. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.



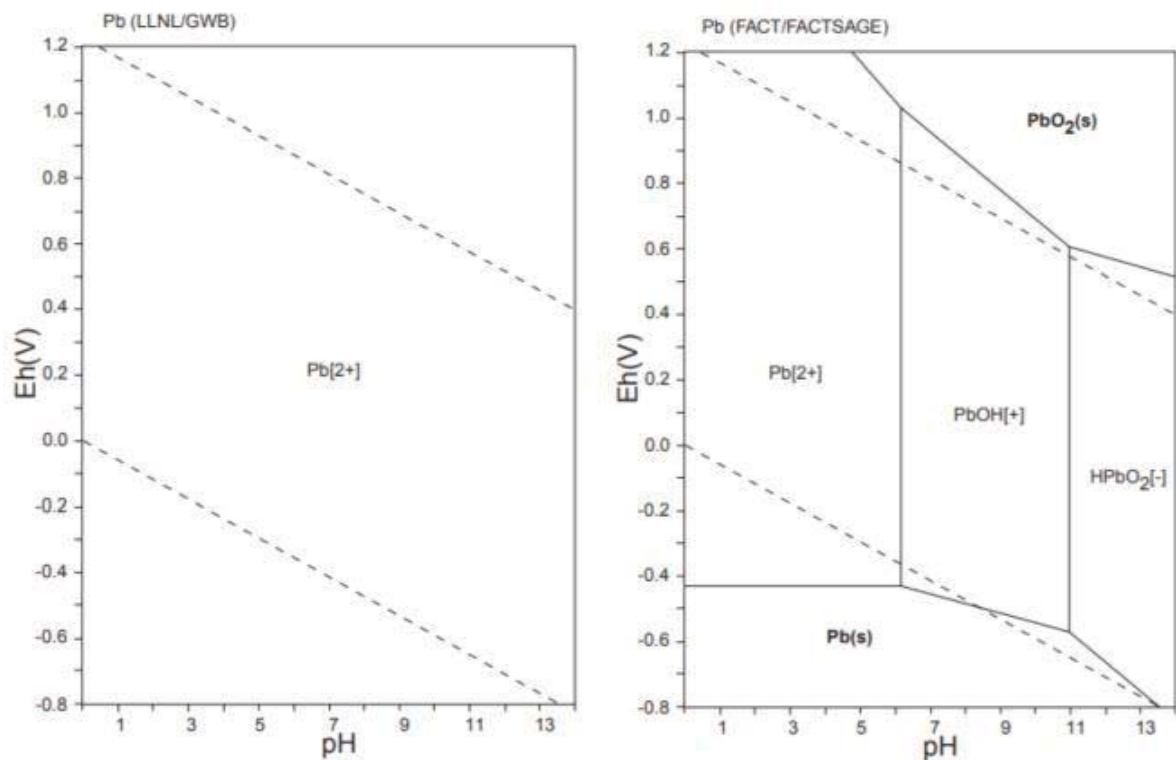
Figur 4.3 Pourbaix-diagram for uran. Forskjeller skyldes forskjellige databaser. Hentet fra (Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open File Report No. 419 2005)

Etter pourbaix-diagram for uran (Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open File Report No. 419 2005), foreligger uran som UO_2 (s) ved pH ca 4 – 10 (noen viser pH 2,5 – 11), pE: < 0, og som vannløselig uranylion UO_2^{2+} ved pH 3, pE > 0,1. Overgang fra uranitt til uranyl ion forklarer en utlekking av uran etter pH endring, men ikke hvorfor utlekking avtar ganske brått. En mulighet er at uran finnes i flere tilstandsformer med forskjellig løselighet (for eksempel karbonater, sulfider, silikater) og det som lekkes ut etter pH reduksjon stammer fra pH sensitive mineraler.

Da uran viser en økning i utlekking 27.7.16, viser bly to liknende økninger 7.7.16 og 20.7.16. Det gjelder da også for bly at en plutselig utlekking skjer etter pH endring. I følge pourbaix-diagram for bly, foreligger bly som fast stoff ved pE < -0,04, pH 1 – 6,5/7,5, men ved pE > -0,4 og pH 3, foreligger bly som $2+$ ioner. Det forklarer en utlekking etter pH endring, men ikke hvorfor utlekking skjer hurtig før konsentrasjonen synker. En mulig forklaring er at bly i alunskifer er lett tilgjengelig for utvasking ved lav pH og «alt kommer på en gang».



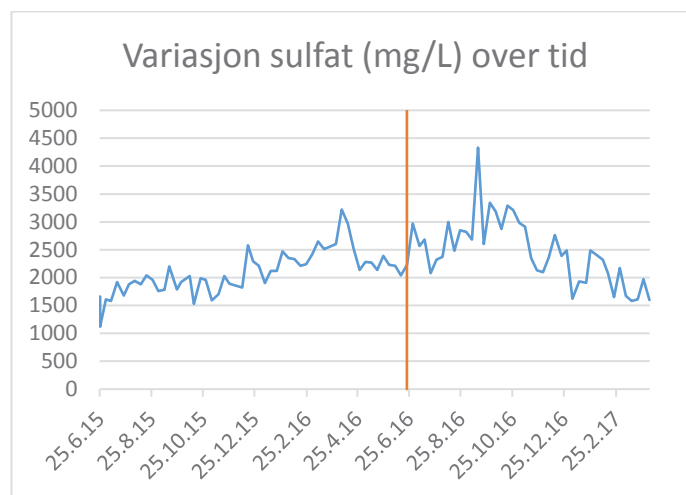
Figur 4.4 Endring i blykonsentrasjon etter pH endring. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.



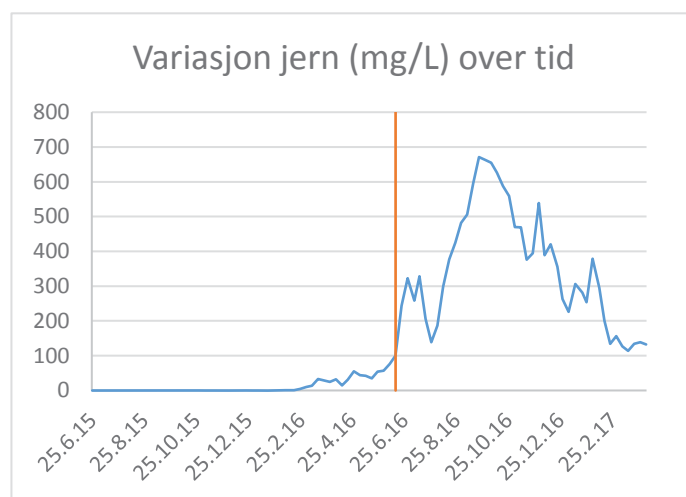
Figur 4.5 pourbaix-diagram for bly. Forskjeller skyldes forskjellige databaser. Hentet fra (Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open File Report No. 419 2005)

Jern og sulfat

Ser man på utviklingen av jernkonsentrasjon over tid, er det en klar korrelasjon med pH-endring. Ved lav pH akselererer forvitringen av alunskifer (NGI 2015b), noe Figur 4.7 tyder på, da jernsulfider løses i et betraktelig høyere tempo og løses ut. Fra ligning 1, var det forventet at sulfat fulgte samme trend som jern, og ville vise en lignende graf som Figur 4.7.



Figur 4.6 Variasjon i sulfatkonsentrasjon gjennom kolonneforsøket. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.

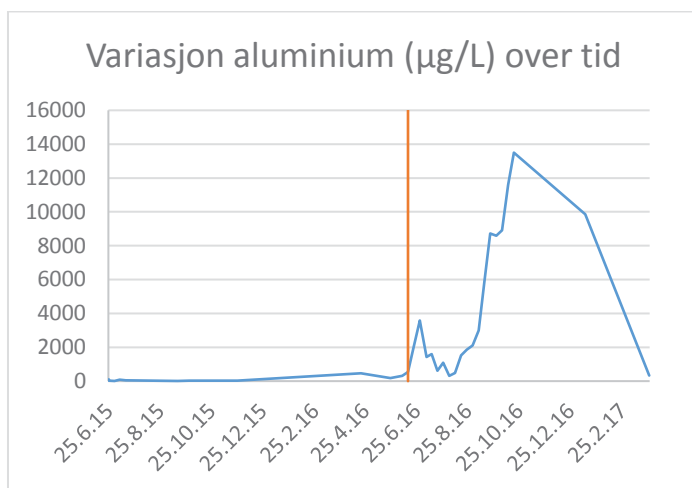


Figur 4.7 Endring i jernkonsentrasjon etter pH endring. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3

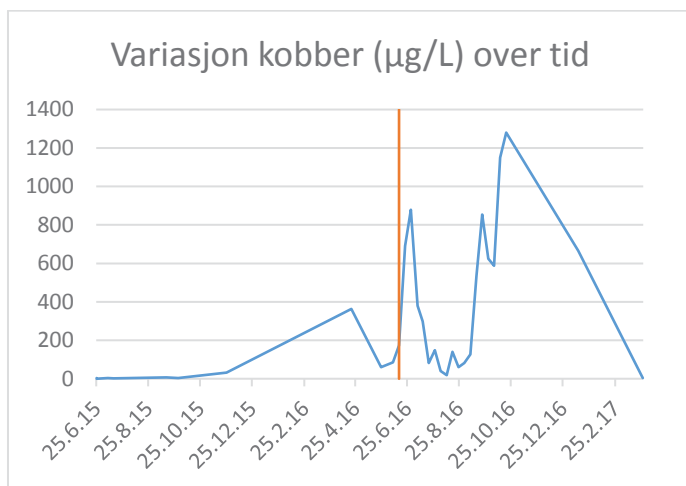
Det viser seg imidlertid at sulfatmålingene bare viser en svak stigende trend gjennom store deler av forsøksperioden. Den endres ikke nevneverdig etter pH endring. Den eneste sammenhengen det er mulig å se er en svak nedgang omtrent samtidig som jernkonsentrasjonen begynner å synke.

Aluminium og kobber

Av andre målte metaller fra kolonneforsøket, er det aluminium og kobber som viser en lignende trend som for jern. Som for jern, øker både aluminium- og kobberkonsentrasjonene etter pH endring. Det viser seg imidlertid at da høyeste jernkonsentrasjon er målt, 21.9.16, er den høyeste målingen for aluminium og kobber målt en måned seinere, 19.10.16.



Figur 4.8 Endring i aluminiumkonsentrasjon etter pH endring. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3



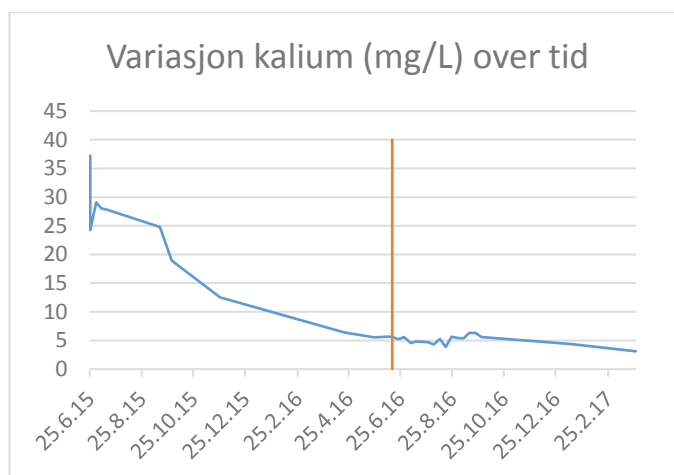
Figur 4.9 Endring i kobberkonsentrasjone etter pH endring. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.

Grafen viser ingen utlekking av aluminium før pH endring. Dette er mest sannsynlig fordi aluminium foreligger som hydroksider og/eller oksider ved pH 7. Ved pH 3, pE -0,2 – 1,0, foreligger aluminium som 3+ ion, og kan lekke ut, da det er vannløselig.

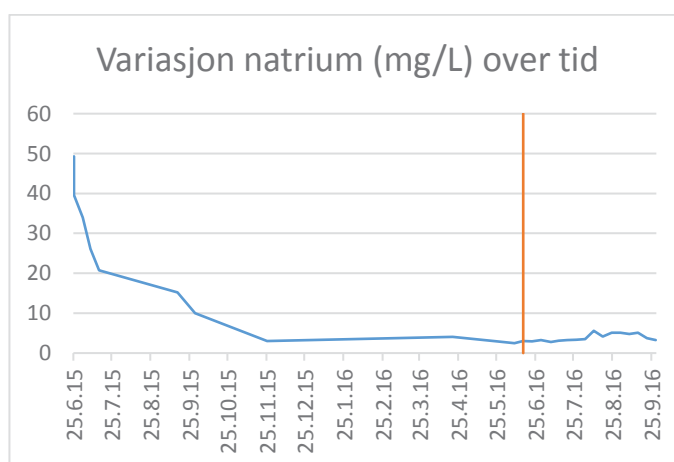
Kobber viser en liten topp 20.4.16. Kobber oppfører seg noe annerledes enn aluminium, da den foreligger som metall i reduktive omgivelser, pH 7. Om omgivelsene blir mer oksiderende, vil kobber ved pE -0,1 foreligge som 1+ ion, og fra pE 0,2, vil det foreligge som 2+ ion, selv ved pH 7 (*Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open File Report No. 419 2005*). Det kan da forklare en økning i kobberkonsentrasjon 20.4.16, at redokspotensialet har økt, og noe lett tilgjengelig kobber har blitt vasket ut. Ved pH 3 foreligger kobber som 2+ ioner ved pE. 0,2 – 1,1, og vil da vaskes ut, da det er vannløselig.

Natrium, kalium og kalsium

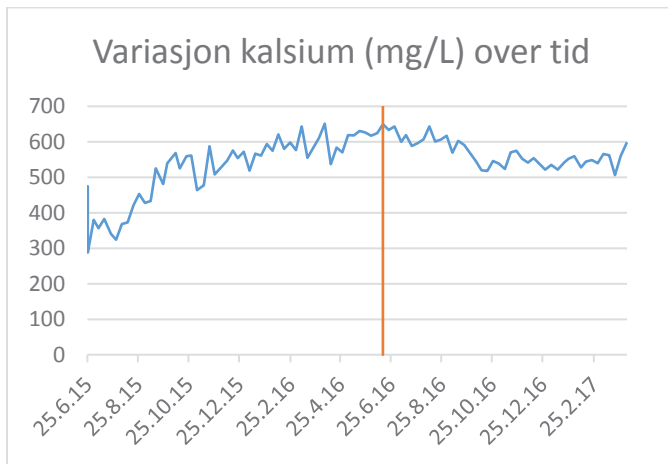
Natrium og kalium viser samme trend gjennom kolonneforsøket. Høye konsentrasjoner i starten, og jevn nedgang ned mot 0-10 mg/L. Ingen av grafene viser særlig tegn til endring ved pH endring. Det er mulig at små partikler og kolloider (leire, salt) vaskes ut ved starten, og da ioner bundet til overflaten. Pourbaix-diagram viser både kalium og natrium som 1+ ioner ved alle pH og pE. Det antas på bakgrunn av grafene og pourbaix-diagram at kalium og natrium blir vasket ut relativt tidlig og uten særlig problem. Kalsiummålingene viser en litt annen trend. I motsetning til kalium og natrium, viser målingene at kalsiumkonsentrasjonen sakte men sikkert øker frem til pH endring. Etter pH endring synker konsentrasjonen noe. Pourbaix-diagram viser kalsium som 2+ ion ved alle pH og pE. Det antas da på bakgrunn av pourbaix-diagram og graf, (Figur 4.12) at kalsium blir vasket ut jevnt og trutt som 2+-ion.



Figur 4.10 Variasjon i kaliumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.



Figur 4.11 Variasjon i natriumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.

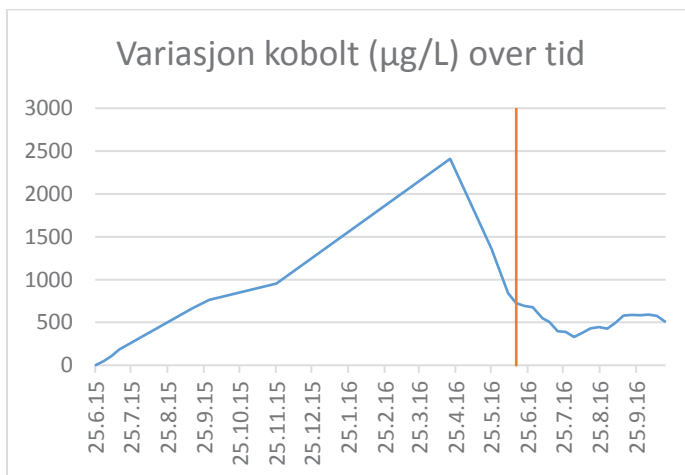


Figur 4.12 Variasjon i kalsiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.

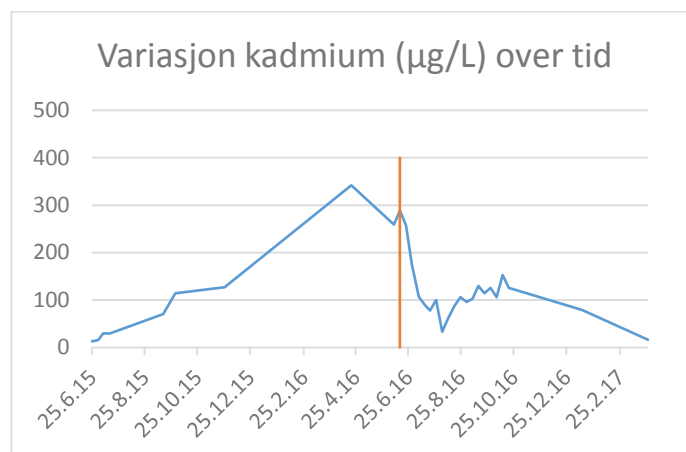
Sheppard et al. (2005) definerer hardt vann som $\text{CaCO}_3 > 100 \text{ mg/L}$. Kalsiummålingene viser langt høyere verdier enn 100 mg/L, og en kan derfor anta at sigevannet vil være ganske hardt. Dette kan påvirke tålegrensen for uran hos ferskvannsfisk.

Kobolt, kadmium, mangan, nikkel og magnesium

Det ble også gjort målinger for blant annet kadmium, kobolt, mangan og nikkel i kolonneforsøket. Disse metallene viser nærmere samme trend gjennom forsøket.

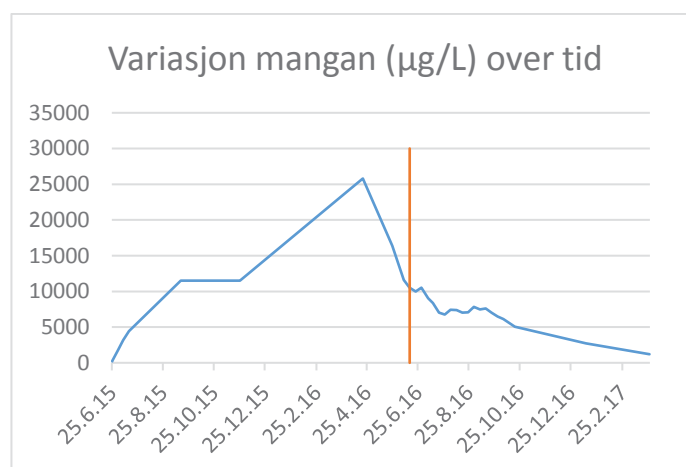


Figur 4.13 Variasjon i koboltkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Høyeste verdi er målt 20.4.16. Vertikal linje markerer pH endring.

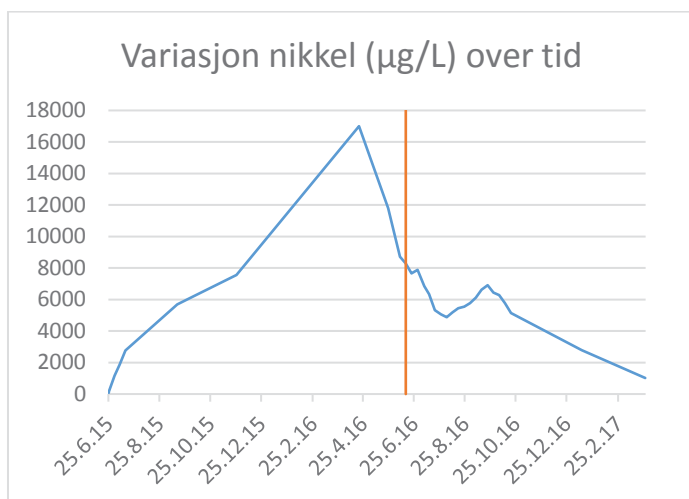


Figur 4.14 Variasjon i kadmiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Høyeste verdi er målt 20.4.16. Vertikal linje markerer pH endring.

Om disse metallene var bundet sammen med jern, bly og uran, kunne en forvente seg at konsentrasjonen av disse metallene ville øke etter pH endring, men det motsatte skjer. Alle metallene viser en økning i konsentrasjon, frem til 20.4.16, før samtlige minker. At alle begynner å vise lavere konsentrasjon to måneder før pH endring, tyder på at variasjonen de viser *ikke* er pH avhengig. Ser man på pourbaix-diagrammer (*Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open File Report No. 419 2005*) for metallene i Figur 4.13 – 4.16, har de til felles at de alle vil foreligge som 2+ ioner ved pH 3, pE 0-1,2. De vil også foreligge som 2+ ioner ved pH 7, pE -0,4 – 0,8. Da pH i forsøket hadde en snittverdi på 7,2 før pH-endring og 2,9 etter pH-endring, antas det at disse ionene er vasket ut fra start av, og nedgang i konsentrasjon viser når tilgjengeligheten av de respektive metallene begynner å avta.

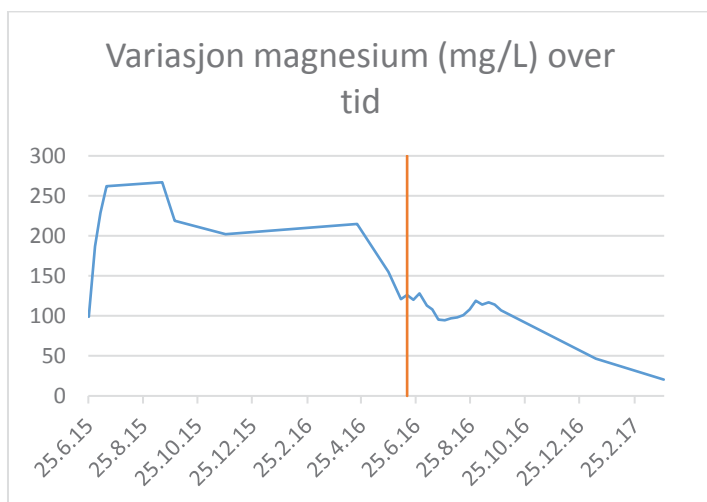


Figur 4.15 Variasjon i mangankonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Høyeste verdi er målt 20.4.16. Vertikal linje markerer pH endring.



Figur 4.16 Variasjon i nikkelkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Høyeste verdi er målt 20.4.16. Vertikal linje markerer pH endring.

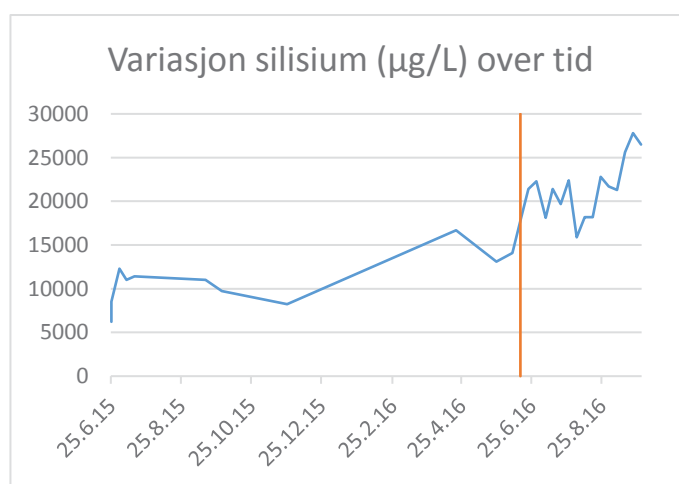
Målinger av magnesium viser en lignende trend. Forskjellen er at mens Figur 4.13 – 4.16 viser en gradvis økning og minking av metallene, viser Figur 4.17 høy konsentrasjon i starten, før den minker saktere over tid. Tilsynelatende er magnesium heller ikke pH avhengig mellom pH ca 7 og 3, da endringen i magnesiumkonsentrasjon ikke blir nevneverdig påvirket av pH endring, og fortsetter å synke. Pourbaix-diagram for magnesium bekrefter dette, da magnesium vil foreligge som $2+$ ioner både ved pH 3 og pH 7.



Figur 4.17 Variasjon i magnesiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøk. Høyeste verdi er målt 20.4.16. Vertikal linje markerer pH endring.

Silisium

I følge Aleksandersen (2016), kan uran i alunskifer også være bundet til silikatene zirkon og titanitt. Begge silikatene er lite løselige (Rayner-Canham & Overton 2010). Om det er zirkon og titanitt som har lekket ut som støv, eller om det er andre silikater er vanskelig å si. Det kan se ut som om silisiumutlekking er pH avhengig, da silisiumkonsentrasjon øker hurtigere rett før og etter pH endring 15.6.16. Om det er på grunn av mer oksidative forhold, at silisiumkonsentrasjon øker jevnt fra 25.11.15 til 20.4.16, er vanskelig å si, da pourbaix-diagram ikke viser endring i silika-specier over pE-skalaen. Ser man på pourbaix-diagram for silisium, viser tre av fem diagram silisium som H_4SiO_4 ved pH 0 – 9,5, pE -0,5 – 1,2. Resterende to diagram viser silisium som SiO_2 ved samme betingelser.



Figur 4.18 Variasjon i silisiumkonsentrasjon gjennom kolonneforsøket. Vertikal linje markerer 15.6.16, da pH synker til 3.

4.2 Miljøpåvirkning

Grenseverdier for uran og avrenning

WHO (2011) anbefaler grenser for uran i drikkevann på 30 µg/L. Samtidig beregner Sheppard et al. (2005) at PNEC for uran er 0,4 mg/L - 23 mg/L (variasjon skyldes hardhet i vannet) for ferskvannsfisk og 0,005 mg/L for virvelløse ferskvannsdyr. Utlekkingsforsøket som ble utført ved NOAH Langøya viser urankonsentrasjon mellom 341 µg/L og 3060 µg/L, med en plutselig økning på 6720 µg/L (Figur 4.2).

NGI (2015b) viser til urankonsentrasjon på 25200 µg/L i vann som har vært i kontakt med forvitret alunskifer. Hva drikkevann angår, overskrider alle rapporterte tall grenseverdien satt av WHO.

For virvelløse ferskvannsdyr, er foreslått PNEC-verdi på 5 µg/L. Utlekkingsforsøk hos NOAH Langøya og NGI (2015b) rapporterer urankonsentrasjoner mellom 60 og 5000 ganger høyere enn PNEC.

Ferskvannsfisk skal ifølge Sheppard et al. (2005) tåle urankonsentrasjoner på 400 – 23000 µg/L, alt etter hvor hardt vannet er. Utlekkingsforsøket fra NOAH Langøya har noen målinger på < 400 µg U/L, men flere målinger > 400 µg/L. For veldig bløtt vann (CaCO_3 < 10 mg/L, PNEC uran 400 µg/L), kan en da anta at urankonsentrasjon overgår foreslåtte PNEC. Dette er også tilfellet for tallene rapportert av NGI (2015b), med en urankonsentrasjon på 25200 µg/L.

For moderat hardt vann (CaCO_3 , 10 – 100 mg/l, PNEC 2800 µg/L), er det kun tre av 32 målinger fra NOAH Langøya som overskrider foreslått PNEC på 2800 µg/L, og en kan ikke si med sikkerhet at avrenning fra alunskifer vil ha negativ effekt på ferskvannsfisk i økosystemet. Det antas at det vil føre til uheldig effekt på økosystemet om en tar med i beregningen målingen fra NGI (2015b) på 25200 µg/L.

Det er kun målingen fra NGI (2015b) som overskrider foreslått PNEC for hardt vann (CaCO_3 > 100 mg/l), som er satt til 23000 µg U/L. Det blir ikke nevnt noe om kontakttid for vann/forvitret alunskifer, eller mengde, men det tyder på at det kan føre til uheldig effekt for fisk i hardt vann med tanke på urankonsentrasjon.

Grenseverdier for andre metaller

Det er utarbeidet grenseverdier for en rekke metaller i ferskvann. WHO (2011) setter grenser for drikkevann på 30 µg/L for uran og 2 mg/L for kobber. For Sulfat, aluminium og jern er det ikke satt grenseverdier fordi det enten ikke er forventet toksisk effekt/uheldig helseeffekt eller fordi det ikke er observert uheldig høye konsentrasjoner i drikkevann. For aluminium er det beregnet PNEC for ferskvann. For langtids eksponering er PNEC beregnet å være 0,05 µg/L og 0,25 µg/L for korttidseksponering (Crane et al. 2007).

I Tabell 4.1 viser kolonne II, III og IV tilstandsklasser for ferskvann satt av miljødirektoratet. Øvre grense for tilstandsklasse II er PNEC. For Tilstandsklasse III, er øvre grense $\text{PNEC}_{\text{akutt}}$, og for tilstandsklasse IV er øvre grense $\text{PNEC}_{\text{akutt}} * \text{AF}$ (AF = sikkerhetsfaktor). NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) viser retningslinjer for konsentrasjoner. Retningslinjene er samlet fra forskjellige etater og organisasjoner.

Tabell 4.1 Grenseverdier for målte metaller, og sulfat. Kolonne II viser verdi for "ingen toksisk effekt" i ferskvann. Kolonne III viser «kroniske effekter ved langtidseksponering» i ferskvann, og kolonne IV viser akutt toksisk effekt ved korttidseksponering i ferskvann. Blå kolonne, WHO, viser grenseverdi for satt for drikkevann. Der det ikke er utarbeidet grenseverdi, er det merket med NG (No guidelines). Gul, grønn og rød kolonne gjengitt av (Miljødirektoratet 2016), blå kolonne er gjengitt fra (WHO 2011). Grå kolonne viser høyest målte verdi i kolonneforsøk. NOAA-kolonne viser retningslinjer for konsentrasjon i ferskvann som vil gi kronisk effekt.

	II God µg/L	III Moderat µg/L	IV Dårlig µg/L	WHO µg/L	NOAA µg/L	Målt
Jern	-	-	-	NG	1000	671 mg/L
Sulfat	-	-	-	NG	-	4330 mg/L
Kobber	7,8	7,8	15,6	2000	9	1280 µg/L
Aluminium	-	-	-	NG	-	13500 µg/L
Kobolt	-	-	-	NG	3	2410 µg/L
Mangan	-	-	-	NG	80	25800 µg/L
Magnesium	-	-	-	NG	-	267 mg/L
Kadmium	Fotnote 1	Fotnote 2	Fotnote 3	3	0,25*	342 µg/L
Sink	11	11	60	NG	120*	21500 µg/L
Silisium	-	-	-	NG	-	27800 µg/L
Nikkel	4	34	67	70	52*	17000 µg/L
Uran	-	-	-	30	0,5	6720 µg/L
Bly	1,2	14	57	10	2,5*	33,2 µg/L
Kalsium	-	-	-	NG	-	651 mg/L
Kalium	-	-	-	NG	-	37,2 mg/L
Natrium	-	-	-	NG	-	49,3 mg/L

- 1) Klasse II Cd verdier avhenger av vannets hardhet: $\leq 0,08$ (< 40 mg CaCO_3/L); $0,08$ ($40 - < 50$ mg CaCO_3/L); $0,09$ ($50 - < 100$ mg CaCO_3/L); $0,15$ ($100 - < 200$ mg CaCO_3/L); $0,25$ (≥ 200 mg CaCO_3/L).
- 2) Klasse III Cd verdier avhenger av vannets hardhet: $\leq 0,45$ (< 40 mg CaCO_3/L); $0,45$ ($40 - < 50$ mg CaCO_3/L); $0,60$ ($50 - < 100$ mg CaCO_3/L); $0,9$ ($100 - < 200$ mg CaCO_3/L); $0,15$ (≥ 200 mg CaCO_3/L).
- 3) Klasse II Cd verdier avhenger av vannets hardhet: $\leq 4,5$ (< 40 mg CaCO_3/L); $4,5$ ($40 - < 50$ mg CaCO_3/L); $6,0$ ($50 - < 100$ mg CaCO_3/L); $9,0$ ($100 - < 200$ mg CaCO_3/L); $15,0$ (≥ 200 mg CaCO_3/L).

*Avhenger av hardhet i vannet. I tabell er antatt kalsiumkonsentrasjon lik 100mg/L (Buchman 2008).

Radioaktivitet i alunskifer

NGI (2015a) skriver at urankonsentrasjon i alunskifer er 60 – 200 mg/kg. Samtidig står det at urankonsentrasjon i alunskifer er 60 – 300 mg/kg i NGI (2015b) og at 1 Bq/g svarer til en urankonsentrasjon på omtrent 80 mg/kg. I NRPA (2016) omtales det en variasjon på 0,5 – 5 Bq/g i alunskifer. Ser man på begge tall, $5 \text{ Bq/g} * 80 \text{ mg/kg}$, får man en urankonsentrasjon på 400 mg/kg. Altså høyere enn hva NGI (2015a/b) melder om. Dette kan forsvares med at uran i alunskifer ikke er jevnt fordelt, men at alunskifer er heterogen og urankonsentrasjon kan variere innad i én enkelt prøve (Aleksandersen 2016). Det skal for så vidt nevnes at normalt sett er spesifikk aktivitet for alunskifer ca 1 Bq/g. Deklarasjoner fra Heggvin Alun AS³ på Hamar viser en gjennomsnittsverdi på 1,26 Bq/g.

Stoffer som har en naturlig høyere radioaktivitet enn 1 Bq/g, regnes som radioaktivt avfall (Lovdata 2010). Med bakgrunn i tallene ovenfor er det hevet over enhver tvil at alunskifer faller innunder kategorien «radioaktivt avfall», og vil med det inneha et forurensingspotensiale. Det bør derfor deponeres med dertil egnede tiltak.

³ På grunn av konfidensialitet er ikke deklarasjonsutskrift lagt ved.

5. Konklusjon

Uran fra avrenning – faktisk et problem?

Det er foreslått en PNEC for uran for ferskvannsplanter på 5 µg U/L (Sheppard et al. 2005). Målinger fra NOAH Langøya viser *laveste* målte konsentrasjon lik 341 µg/L, og NGI (2015b) rapporterer en urankonsentrasjon på 25200 µg/L for vann som har vært i kontakt med forvitret alunskifer. En kan da med stor sikkerhet si at uranutlekking vil ha negative konsekvenser for ferskvannsplanter.

Det samme gjelder for virvelløse ferskvannsdyr, som det også er foreslått en PNEC verdi på 5 µg U/L for.

PNEC for ferskvannsfisk er satt til 400 µg U/L for fisk i bløtt vann, 2800 µg U/L for fisk i moderat hardt vann og 23000 µg U/L i hardt vann. Ser en kun på utlekking av uran, overgår målte verdier PNEC for bløtt vann og for moderat hardt vann, da målte verdier varierer mellom 341 µg/L og 6720 µg/L. Det er kun rapporterte tall fra NGI (2015b) som overgår PNEC for hardt vann med målt verdi lik 25200 µg/L.

Om en tar med i betraktningen utlekking av kalsium, forandres bilde. De målte verdiene av kalsium viser konsentrasjoner mellom 288 mg/L og 651 mg/L, noe som vil gjøre sigevannet i alle høyeste grad hardt.

For å få svar på om dette vil motvirke den toksiske effekten til uran i hensyn til ferskvannsfisk, må en måle i en eventuell dam som samler sigevann fra reaktiv alunskifer.

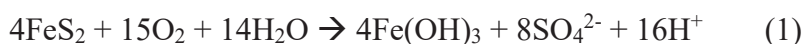
Tallene tyder på at uran alene fra alunskifer er nok til å virke negativt på ferskvannsplanter og virvelløse ferskvannsdyr. Mest sannsynlig også ferskvannsfisk.

Uran kilde til radioaktiv forurensing?

Det kan ikke utelukkes at utlekket uran vil kunne desintegre til andre radionuklider som er radiotoksiske. Isolert sett regnes uran ikke som radiotoksisk, men at toksiske effekt er kjemisk (Keith et al. 2015). Figur 2.1 viser datternuklider av uran. Flere av dem er langlivede.

Uranmobilitet og redokstrinn

For å hindre at uran oksideres til den mobile formen $6+$, baseres dagens tiltak i deponi på å hindre oksygentilførsel (NGI 2015a; NGI 2015b; NOAH 2016) ved tildekking av tettemasser, eller ved oversvømming i basseng. Hovedfokus med disse løsningene virker ikke å være for å redoksstabilisere uran $4+$, men heller å hindre oksidasjon av pyritt for å unngå syredannelse, likning 1, og forvitring av alunskifer fra start av.



Hva andre metaller angår

I kolonneforsøket utført hos NOAH Langøya ble de målt 14 metaller og sulfat. For fem av disse metallene er det utarbeidet grenseverdier for ferskvann og for drikkevann. Målingene for kobber viser verdier over grensene for ferskvann, men ikke for drikkevann. Resterende metaller, Cd, Zn, Ni og Pb viser alle høyere målte verdier enn grenseverdier for både ferskvann og drikkevann. De målte verdiene er for kadmium er mer enn 200 ganger grenseverdien for hardt ferskvann ($\text{PNEC}_{\text{akutt}}$). Sink er målt til nesten 2000 ganger grenseverdi for ferskvann ($\text{PNEC}_{\text{akutt}}$). Nikkel er målt til 500 ganger grenseverdi for ferskvann ($\text{PNEC}_{\text{akutt}}$), og bly er målt til mer enn 2 ganger grenseverdi for ferskvann ($\text{PNEC}_{\text{akutt}}$). Til sammenligning er uran målt til mer enn 200 ganger grenseverdi for drikkevann.

For Al, Co, Mn, Mg, Si, Fe, Ka, Ca og Na er det ikke utarbeidet grenseverdier for verken ferskvann eller drikkevann. Årsaken for flere av dem er at det aldri er observert «konsentrasjoner som er helseskadelig» i drikkevann. Det antas for så vidt at konsentrasjoner på 13500 $\mu\text{g Al/L}$, 671000 $\mu\text{g Fe/L}$, 2410 $\mu\text{g Co/L}$, 25800 $\mu\text{g Mn/L}$ og 27800 $\mu\text{g Si/L}$ kan gi uheldige effekter i et gitt økosystem.

Med andre ord: om ikke forholdene blir giftige nok bare av uranutlekking fra alunskifer, kan en regne med at summen av uran og disse andre metallene vil virke negativt inn på økosystemet.

I tillegg til høye konsentrasjoner av diverse metaller i sigevann, er også pH viktig å ta med i betraktningen. En pH på rundt 3 vil også kunnevirke negativt i et gitt økosystem. Både som stressende for dyr og planter, men det vil også, med stor sannsynlighet, sørge for mobilisering av flere metaller.

Mulighet for overvåkning

Er det mulig å overvåke alunskiferdeponi ved hjelp av pH-måling? Målinger av jern, aluminium, kobber, uran og bly viser at alle endres drastisk *etter* pH endring. I så måte kan en tenke seg at en overvåking av deponi kan være mulig ved hjelp av pH-måling. Det vil imidlertid ikke si noe om andre metaller.

Usikkerhet og feilkilder

Målingene fra NOAH Langøya gir en god antydning på hvor uheldig utlekking fra alunskifer er. Det er endog noe usikkerhet tilknyttet disse målingene.

- Oppsettet for forsøket ble kun muntlig overgitt ved besøk på NOAH Langøya. I følge denne muntlige overrekkelsen ble det satt opp kolonner, 30 – 40 cm høye og det ble pumpet ionebyttet vann gjennom. Det ble ikke sagt noe om diameter på kolonnene oksygentilførsel eller andre parametre som kan ha hatt betydning.
- De fleste målingene er gjort ved hjelp av ICP-teknologi. Det blir ikke sagt noe om specier eller redokstrinn til målte grunnstoff.
- Det er ikke sagt noe om hardhet i vann, men en kan anta ut i fra kalsiummålinger at vannet var hardt.
- Det ble gitt tilgang på en utskrift av målingene. Denne utskriften viser tilsynelatende målinger av kun én parallell. Gjennomsnitt eller standardavvik er ikke oppgitt, så noen videre analyse av resultatene er vanskelig.
- Uran ligger ikke jevnt fordelt i alunskifer, men i ansamlinger. Det sies ingenting om prøveuttak, hverken fra hvor hen de er hentet ut eller hvor mange prøver per volum prøve, eller kjemisk sammensetning av den testede alunskiferen. En vet da ikke om målingene viser alunskifer med mye eller lite uran.
- Filtrering kunne gitt en indikasjon på om det ble vasket ut partikler

På grunn av disse manglene med målingene, kan en ikke bestemt si at dette er tilfelle alle steder alunskifer ligger åpent og i kontakt med sigevann, men heller at disse målingene viser et mulig hendelsesforløp for alunskifer som ligger åpent og reaktivt.

Det ble gjort målinger for flere metaller enn nevnte i kapittel 4. Disse målingene ble ikke tatt med, da det bare er gjort tre målinger over to år og datagrunnlaget regnes for lite til å si noe om trender og avrenning over tid.

Forslag til videre arbeid

Med bakgrunn i avsnitt ovenfor, foreslås det å utføre mer utdypende forsøk med kontroll på nevnte parametre. Det understrekes at da kolonneforsøket fra NOAH Langøya viser at det kan gå et år før pH endres, er det viktig at eventuelle fremtidige forsøk blir planlagt med god tidsramme.

Å gjøre målinger på sigevann i kolonneforsøk vil gi et bilde på hvor uheldig utlekking fra alunskifer kan være, men det anbefales om mulig å gjøre målinger på allerede eksisterende dammer som inneholder sigevann fra alunskifer. Bare da kan en få et samlet helhetsbilde av en faktisk situasjon. Gitte situasjon vil ikke gi en fasit for hvordan det alltid vil være, men gi et bedre grunnlag for forståelse av problematikken vedrørende alunskifer som ikke deponeres.

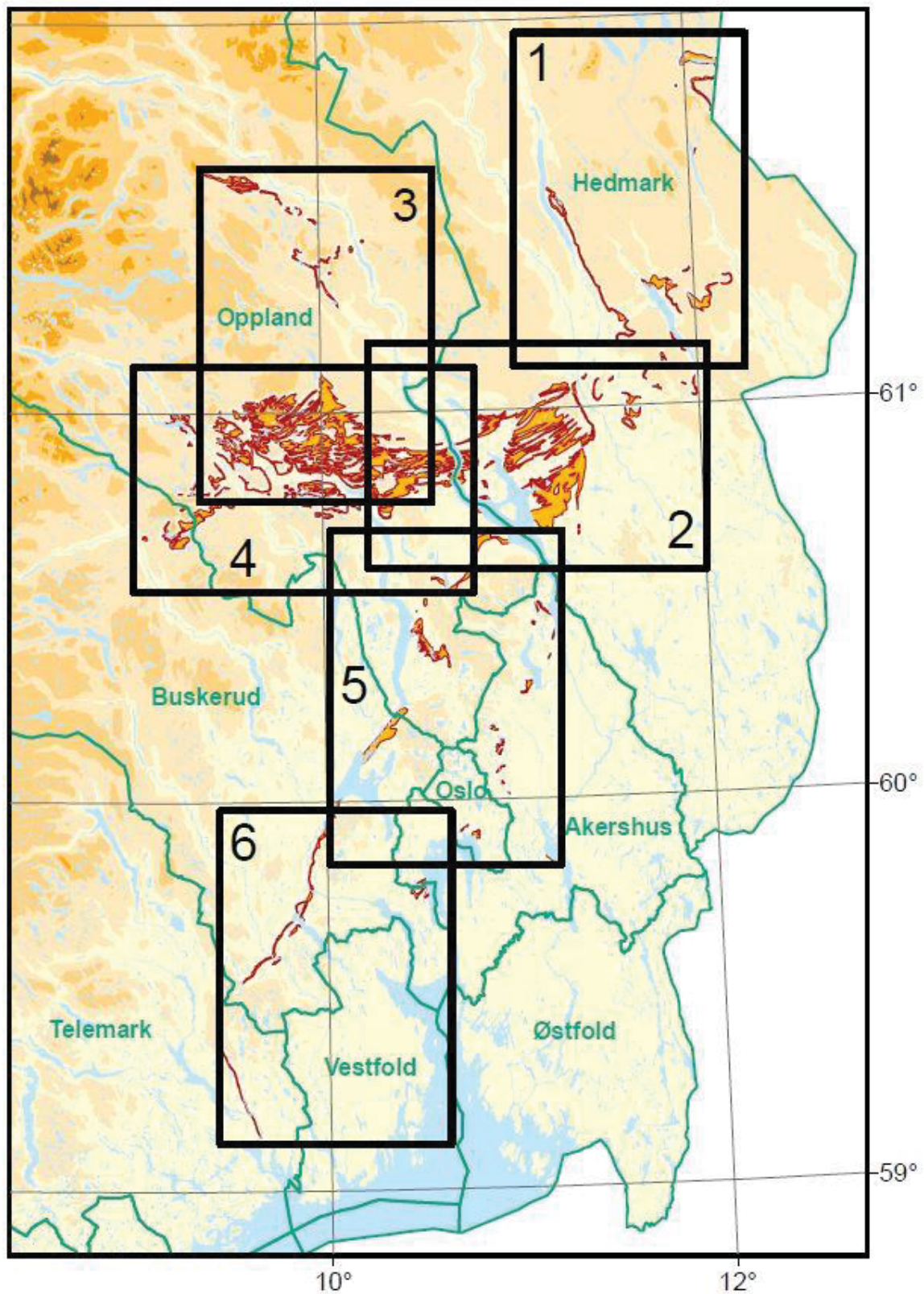
6. Kilder

- Aleksandersen, T. B. (2016). *Uran i alunskifer, prøvetaking og målemetoder. Teknisk dokument nr. 10*. strålevern, S. Østerås.
- Alstad, J. (2009). *Thorium*. Online: Store Norske Leksikon. Tilgjengelig fra: <https://snl.no/thorium> (lest 24.10.2018).
- Anke, M., Seeber, O., Müller, R., Schäfer, U. & Zerull, J. (2009). Uranium transfer in the food chain from soil to plants, animals and man. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 69 (Supplement 2): 75-90.
- Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open File Report No. 419*. (2005). Takeno: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.
- Bastiansen, R., Morum, J. & Rosenquist, I. T. (1957). Bidrag til belsyning av visse bygningstekniske problemer ved Oslo-området alunskifere. *Norges geotekniske institutt*, Publikasjon Nr. 22: 70 s.
- Bryhni, I. (2017). Alunskifer. Tilgjengelig fra: <https://snl.no/alunskifer> (lest 12. september 2018).
- Buchman, M. F. (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables, . Seattle WA: Office of Response and Restoration, National Oceanic and Atmospheric Administration. 34 s.
- Choppin, G., Liljezin, J.-O., Rydberg, J. & Ekberg, C. (2013). *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. 4 utg.: Academic Press.
- Crane, M., Atkinson, C., Comber, S. & Sorokin, N. (2007). Using science to create a better place. Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances: aluminium (inorganic monomeric). Bristol: Environment Agency.
- Cumberland, S. A., Douglas, G., Grice, K. & Moreau, J. W. (2016). Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth-Science Reviews*, 159: 160-185.
- EFSA. (2009). Scientific opinion. Uranium in foodstuffs, in particular mineral water. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA journal* (2009) 1018: 1-59.
- Garnier-Laplace, J., Colle, C. & Morello, M. (2001). *Radionuclide Fact Sheet: Natural Uranium and the environment*. Online: IRSN.
- Holmstrand, M. V. (2018). (27.11.18).
- IAEA. *Depleted Uranium*. Online: IAEA. Tilgjengelig fra: <https://www.iaea.org/topics/spent-fuel-management/depleted-uranium> (lest 25.10.18).
- Jeng, A. S. (1991). Weathering of some norwegian alum shales. 1. Laboratory Simulations to Study Acid Generation and the Release of Sulphate and Metal Cations. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 41: 13-33.
- Kathren, R. L. & Burklin, R. K. (2008). Acute Chemical Toxicity of Uranium. *Health Physics*, 94 (2): 170-179.

- Keith, L. S., Faroon, O. M. & Fowler, B. A. (2015). *Handbook on the toxicology of Metals, Volume II: Specific Metals*. 4 utg., b. II: Academic Press.
- Kofstad, P. K., Bjørnstad, T. & Alstad, J. (2018). *Uran*. Online: Store Norske Leksikon. Tilgjengelig fra: <https://snl.no/uran> (lest 24.10.2018).
- Langmuir, D. (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 547-569.
- Leiterer, A., Berard, P. & Menetrier, F. (2010). Thorium and Health: State of the art. Rapport CEA-R-6251. Frankrike.
- Lovdata. (2010). *Forskrift om gjenvinning og behandling av avfall (avfallsforskriften). Kapittel 16. Radioaktivt Avfall*. Online.
- Miljødirektoratet. (2016). Grenseverdier for klassifisering av vann, sediment og biota. Veileder M-608. Online: Miljødirektoratet. 24 s.
- Nakrem, H. A. & Worsley, D. (2006). *Jordas eldste oldtid; Kambrium, ordovicium, silur - et yrende liv i havet; 542-416 Ma*. Landet blir til; Norges geologi. Trondheim: Norsk geologisk forening. 148-177 s.
- NationalResearchCouncil. (2011). *Uranium Mining in Virginia: Scientific, Technical, Environmental, Human Health and Safety, and Regulatory Aspects of Uranium Mining and Processing in Virginia*. Mining in Virginia. Washington (DC): National Academic Press (US).
- NGI. (2015a). Identifisering og karakterisering av syredannende bergarter. *Veileder for miljødirektoratet M-310 2015*. [Online].
- NGI. (2015b). Miljødirektoratet. Deponering av syredannende bergarter. *Grunnlag for veileder M-385 2015*. [Online].
- NOAH. (2016). Deponering av alunskifer i deponi for ordinært avfall. Søknad om endring av tilatelse NR. TU13-56. Holmestrand.
- NOAH. (2018). *Hva mottas. NOAH er pionérbedrift innen behandling av farlig avfall og forurensende masser*. Online. Tilgjengelig fra: <https://www.noah.no/for-kunder/hva-mottas/> (lest 1.11.2018).
- NRPA & NGU. (2011). *Alunskiferkart for vurdering av hensynssoner for radon i henhold til plan- og bygningsloven*. [Online].
- NRPA. (2012). *Stråleverninfo 7-12. Alunskifer - kilde til radioaktivt avfall og radioaktiv forurensing*. [Online].
- NRPA. (2016). Utredning av behov for kapasitet til behandling og håndtering av radioaktivt avfall fram mot 2035. [Online].
- Prat, O., Vercouter, T., Fichet, P., Perret, P., Kurtio, P. & Salonen, L. (2009). Uranium speciation in drinking water from drilled wells in southern Finland and its potential links to health effects. *Environmental Science and Technology*, 43: 3941-3946.
- Rayner-Canham, G. & Overton, T. (2010). *Descriptive Inorganic Chemistry*. 5 utg. New York: W.H. Freeman and Company.
- Rodellas, V. (2014). *Evaluating Submarine Groundwater Discharge to the Mediterranean Sea by using Radium Isotopes*. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona, Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals.

- Roth, N. & FitzGerald, R. (2015). Human and environmental impact of uranium derived from mineral phosphate fertilizers: Swiss Centre for Applied Human Toxicology (Scaht).
- Sheppard, S. C., Sheppard, M. I., Gallerand, M.-O. & Sanipelli, B. (2005). Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium. *Journal of Environmental Radioactivity*, 79 (1): 55-83.
- Vitorge, P., Phommavanh, V., Siboulet, B., You, D., Vercouter, T., Descosts, M., Marsden, C. J., Beaucaire, C. & Gaudet, J.-P. (2007). Estimating the stabilities of actinide aqueous species. Influence of sulfoxy-anions on uranium(IV) geochemistry and discussion of PA(V) first hydrolysis. *Comptes Rendus Chimie*, 10 (10-11): 978-993.
- WHO. (2011). *Guidelines for Drinking-water Quality*. 4 utg. Online: WHO.
- WHO. (2012). Uranium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Online.

Vedlegg A



Alunskiferkart. Markerte områder viser alunskifer helt oppe i dagen. Rute fem og seks viser områder med alunskifer som er tildekket



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway