

# MOBILITET AV URAN OG ANDRE METALL I BERGARTAR I NY VEGTRASÉ PÅ GRAN, HADELAND

MOBILITY OF URANIUM AND OTHER METALS IN BEDROCK MATERIALS FROM  
GRAN, NORWAY - IMPLICATIONS FOR TUNNEL CONSTRUCTION

HALLDIS FJERMESTAD

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP  
INSTITUTT FOR PLANTE- OG MILJØVITENSKAP  
MASTEROPPGAVE 30 STP. 2013



## **Forord**

Denne masteroppgåva (30 studiepoeng) inngår i eit to-årig masterstudium i Miljø- og naturressurser ved Institutt for plante og miljø (IPM) ved Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB). Labarbeidet er gjort ved isotoplaboratoriet ved IPM. Oppgåva er eit samarbeid med Statens vegvesen.

Først og fremst vil eg takke vegleiarane mine, hovudveglear Lindis Skipperud og medveglearar Sondre Meland, Per Hagelia og Ole-Christian Lind. Tusen takk for alle råd og god rettleiing gjennom skrivinga!

Tusen takk til Karl Andreas Jensen og Solfrid Lohne, som har utført analysar og vore til stor hjelp ved bearbeiding av analysedata.

I tillegg vil eg takke Marit Pedersen for hjelp og rettleiing ved labarbeid på Isotoplaben. Espen Govasmark skal også ha takk for hjelp med XRF-analysar.

Takk til Tari Helmers for godt samarbeid gjennom oppgåveskrivinga.

Til slutt vil eg takke familie og venner som har støtta meg i stressande tider! Ein spesiell takk går til Torstein Fjermestad som har lest korrektur!

Ås, 15. mai 2013

Halldis Fjermestad

## Samandrag

Svartskifer er ein bergart rik på sulfid og spormetall, og kan derfor utgjere ein potensiell miljørisiko dersom den blir utsett for forvitring. I samanheng med utbygging av RV 4, skal det byggast ein tunnel i sulfidhaldige bergartar på Gran, Hadeland, der store mengder svartskifer skal handterast etter utsprenging. I denne oppgåva vart mengde og mobilitet av Ca, Fe, S, Al og spormetalla U, Pb, Th, Cu, Zn, Sn, Ni, As, Mo, Co, Mn, Cd undersøkt i boreprøvar frå ti ulike lokalitetar i den planlagde tunneltraseen på Gran. Eit spesielt fokus vart lagt på mengde og mobilitet av U, som er ei kjelde til radioaktiv stråling i tillegg til å vere ein toksisk komponent. Bergartane undersøkt varierte frå ureine kalksteinar til svarte skifrar.

Sekvensiell ekstraksjon vart brukt for å estimere den potensielle mobiliteten til grunnstoffa. Det kjemiske innhaldet i prøvane vart analysert ved industert kopla plasma massespektrometri (ICP-MS). I tillegg vart mineralogien studert ved røntgendiffraksjon (XRD).

Innhaldet av spormetall var høgst i dei svarte skifrane, der metall som Zn, Cd, U, Mo, As og Pb var forhøgde. Det største innhaldet av S vart også funne i desse skifrane, der den eine prøven hadde eit markert stort syreproduserande potensial i forhold til dei andre. Innhaldet av Ni og Cu var svakt forhøgde, medan Th, Co, Sn hadde låge verdiar i alle prøvane.

Mobiliteten av spormetalla var stor for Cd og Zn. Desse er i stor grad bunde i sulfid/organisk materiale. Fleire av metalla vart løyst ut ved oksidasjonsmiddelet hydrogenperoksid, og indikerer ein assosiasjon til sulfid. Dette gjaldt Co, Ni, Cu, Cd og Zn (til dels også Pb). Ved oksidering av sulfida i materialet vil slike metall bli frigjort frå steinen. Nokre spormetall vart også løyst ut i lett utbyttbare fraksjonar (Mo og Cd) og ved ein reduksjon i pH (Pb, Cd, U, Th og Zn). Arsen og thorium viste ein låg mobilitet i skiferen.

Uran kan bli frigjort frå steinen både ved ionebyttereaksjonar eller ved senking av pH. Det er mogleg at eit reduserande miljø vill kunne føre til auka utlekking av uran frå skifra. Sekvensiell ekstraksjon løyste ut til saman 5-7 mg/kg U i dei pH og redoksavhengige stega. Dette kan vere ein indikasjon på mengda som potensielt kan lekke ut i miljøet i eit lengre perspektiv ved naturleg forvitring.

## Summary

Black shale is a bedrock which often shows a high content of uranium and other heavy metals. It is also often rich in sulfides, and is therefore a potential environmental risk if weathering occurs, causing an acid and metal rich runoff to nearby waters. A tunnel construction in bedrocks containing black shales in Gran, Norway will cause large amounts of this rock to be deposited in the environment, where potential leaching to nearby waters can occur.

In this study the amounts and mobility of metals were assessed in drill samples, consisting of limestones and black shales, from ten different localities at the planned tunnel route in Gran. The elements studied were Ca, Fe, S, Al and the trace metals U, Pb, Th, Cu, Zn, Sn, Ni, As, Mo, Co, Mn and Cd. A special focus was placed on the quantity and mobility of U, which is radioactive source in addition to being a toxic component.

A sequential extraction procedure was performed on the rock samples to estimate the potential mobility of elements. The chemical contents of the samples were analyzed by induced coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and the mineralogy was studied by X-ray diffraction (XRD).

The content of trace metals were highest in the black shales, where Zn, Cd, U, Mo, As and Pb were enriched. A high content of sulfides was also found in these shales. The contents of Ni and Cu were slightly enriched in the shales, while the concentrations of Th, Co and Sn were low in all samples. The lime stones showed in general a low trace metal content.

The sequential extraction procedure showed a high mobility for Cd and Zn, and indicates a high potential for leaching into water during weathering. Several of the metals were mobilized by the oxidizing agent hydrogen peroxide, indicating an association with sulfide in the material. This was seen for Co, Ni, Cu, Cd and Zn (also Pb to some extent). By oxidation of the sulfide material, such metals will be mobilized from the stones. Some elements were also easy exchangeable (Mo and Cd) and sensitive to a reduction in pH (Pb, Cd, U, Th and Zn). Arsenic and thorium showed a low mobility in the shale.

Uranium can be mobilized from the material by ionic exchange or by lowering the pH. The highest leachable fraction was found in the reductible fraction. Based on the leaching in the pH- and red/ox sensitive steps during the sequential extraction procedure of the shales, an estimate of 5 -7 mg / kg U could potential leach into the environment if natural weathering occurs.

# Innhald

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Forord.....                                                                       | I   |
| Samandrag.....                                                                    | II  |
| Summary .....                                                                     | III |
| 1. Introduksjon .....                                                             | 1   |
| 2. Teori.....                                                                     | 3   |
| 2.1 Svartskifer.....                                                              | 3   |
| 2.1.1 Alunskifer.....                                                             | 4   |
| 2.2 Oksidasjon av sulfid .....                                                    | 4   |
| 2.3 Mobilitet av metall .....                                                     | 5   |
| 2.3.1 Frigjering av metall frå det geologiske materialet .....                    | 5   |
| 2.3.2 Overflateadsorpsjon.....                                                    | 6   |
| 2.3.3 Mobilitet av radionuklidar .....                                            | 7   |
| 2.4 Mobilitet og biotilgjengelegheit i vassmiljøet.....                           | 8   |
| 2.5 Sekvensiell ekstraksjon.....                                                  | 10  |
| 3. Prøvemateriale og metode.....                                                  | 11  |
| 3.1 Område.....                                                                   | 11  |
| 3.1.1 Geologien i området.....                                                    | 11  |
| 3.2 Prøvemateriale .....                                                          | 13  |
| 3.3 Utval av prøvar .....                                                         | 13  |
| 3.3.1 Analyse med røntgenfluorescens (XRF) .....                                  | 13  |
| 3.3.2 Statistisk utval ved bruk av prinsipiell komponent analyse .....            | 13  |
| 3.3.3 Prøvepreparering .....                                                      | 15  |
| 3.4 Sekvensiell ekstraksjon.....                                                  | 15  |
| 3.4.1 Måling av pH til prøvematerialet.....                                       | 16  |
| 3.4.2 Ekstraksjonsmiddel.....                                                     | 16  |
| 3.4.3 Utføring av sekvensiell ekstraksjon .....                                   | 18  |
| 3.5 Sekvensiell ekstraksjon – avgrensingar til metoden .....                      | 19  |
| 3.6 Oppslutning/forbehandling til Indusert kopla massespektrometri (ICP-MS) ..... | 19  |
| 3.6.1 Prøvepreparering .....                                                      | 19  |
| 3.6.2 Dekomponering med UltraClave .....                                          | 20  |
| 3.7 Analyse av metall ved ICP-MS .....                                            | 21  |
| 3.8 Mineralogi og kjemiske analysar ved røntgendiffraksjon (XRD) .....            | 21  |
| 4. Resultat og diskusjon.....                                                     | 22  |

|        |                                                                                   |    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1    | Kvalitetskontroll i arbeidet – presisjon og nøyaktigheit til metodane brukt ..... | 22 |
| 4.2    | Mineralogi og stratigrafisk plassering av prøvane .....                           | 22 |
| 4.3    | Kjemisk innhald i prøvane .....                                                   | 24 |
| 4.3.1  | Innhald av kalsium og svovel .....                                                | 24 |
| 4.3.2  | Innhald av spormetall.....                                                        | 25 |
| 4.3.3  | Innhald av uran og thorium.....                                                   | 26 |
| 4.4    | Mobilitet av ulike grunnstoff.....                                                | 28 |
| 4.4.1  | Kalsium .....                                                                     | 28 |
| 4.4.2  | Svovel .....                                                                      | 29 |
| 4.4.3  | Jern .....                                                                        | 30 |
| 4.4.4  | Aluminium .....                                                                   | 31 |
| 4.4.5  | Mangan.....                                                                       | 32 |
| 4.4.6  | Uran.....                                                                         | 33 |
| 4.4.7  | Thorium .....                                                                     | 34 |
| 4.4.8  | Sink .....                                                                        | 35 |
| 4.4.9  | Kadmium .....                                                                     | 35 |
| 4.4.10 | Nikkel.....                                                                       | 36 |
| 4.4.11 | Kobolt .....                                                                      | 37 |
| 4.4.12 | Kopar .....                                                                       | 37 |
| 4.4.13 | Arsen.....                                                                        | 38 |
| 4.4.14 | Molybden .....                                                                    | 39 |
| 4.4.15 | Bly.....                                                                          | 40 |
| 4.5    | Mobilitet av spormetall på to lokalitetar med høge spormetallkonsentrasjonar..... | 40 |
| 4.6    | Hovudtrendar for mobilitet.....                                                   | 42 |
| 4.7    | Risiko for utlekking til vassresipientar.....                                     | 43 |
| 4.8    | Evaluering av metodane brukt .....                                                | 45 |
| 4.8.1  | Sekvensiell ekstraksjon.....                                                      | 45 |
| 4.8.2  | Totalmålingar ved XRF og ICP-MS .....                                             | 46 |
| 5.     | Konklusjon.....                                                                   | 47 |
| 6.     | Litteratur.....                                                                   | 49 |

## 1. Introduksjon

Vegutbygging medfører ulike grader av inngrep i naturen, som igjen kan føre til negative konsekvensar på miljøet i nærleiken. Inngrepet vil ofte føre med seg overflødige massar av stein som må deponerast i nærleiken. I tillegg vil drift og trafikk på vegen skape miljøutfordringar, til dømes ved salting (Amundsen et al. 2008) og avrenning av tunnelvaskevatt til akvatiske miljø (Meland et al. 2010). Innføringa av EU sitt vassrammedirektiv har ført til strengare krav til vasskvalitet, der målet er å oppnå god økologisk og kjemisk vasskvalitet i alle vassførekomstar innan 2021. Statens vegvesen har ansvar for miljøet ved planlegging, bygging og drift av alle europa- og riksvegar (Statens vegvesen 2013a), og har nylig starta opp det fireårige forskings- og utviklingsprogrammet *Nordic Road Water* (NORWAT). Etatsprogrammet har som mål å «frembringe ny kunnskap og metoder slik at Statens vegvesen planlegger, bygger og drifter vegnettet uten å påføre vannmiljøet uakseptabel skade» (Statens vegvesen 2011).

Statens vegvesen skal frå hausten 2013 bygge ut riksveg 4 (RV 4) på Hadeland. Forbi Gran sentrum skal det byggast ein tunnel i bergartar med svartskifer og alunskifer. På grunn av sitt innhald av sulfid, og ofte høge konsentrasjonar av spormetall og radionuklidar, kan inngrep i slike bergartar få miljømessige konsekvensar. Når sulfidminerala blir utsett for oksygen og vatn vil sulfida oksidere og danne svovelsyre ( $H_2SO_4$ ) samstundes som metall knytt til sulfid kjem ut i løysing (Jeng 1991). Dette fører til eit surt avrenningsvatn som vidare kan løyse ut nye metall bunde til skiferen. I følge forureiningsforskrifta (Lovdata 2004) er sulfidhaldig skifer rekna som forureina grunn dersom det blir grave opp som ein del av eit byggeprosjekt: «Grunn som danner syre eller andre stoffer som kan medføre forurensning i kontakt med vann og/eller luft, regnes som forurenset grunn dersom ikke annet blir dokumentert».

Store mengder med skifer skal handterast etter utsprenging av tunnellen. Boreprossar, knusing og transport av alunskiferen til ein deponeringsstad vil auke overflatematerialet av steinen og føre til at eit større overflateområde kan bli utsett for forvitring og oksidasjon. Forhøgde konsentrasjonar av spormetall og radioaktive nuklidar i grunnvatnet eller nærliggjande vass-resipientar kan vere konsekvensane i området rundt deponert alunskifer. Analysar frå ein bekk som drenerer i alunskifer på Gran har vist forhøgde konsentrasjonar av kadmium (Cd), nikkel (Ni) og sink (Zn) (Hagelia 2013a). pH i avrenningsvatn frå deponert alunskifer har tidlegare vore rapportert til å vere ned mot 4 (Aquateam 2008). Avrenningsvatn frå gruvedrift i sulfidrike områder kan kome ned i pH-verdiar under 2 (Pierzynski et al. 2005). Slike låge pH-verdiar vil gje eit giftig miljø for fisk og andre vasslevande organismar. Inngrep i sulfidhaldige massar har ved tidlegare høve ført til i omfattande

skadar på fisk og vassmiljø på grunn av det sure avrenningsvatnet frå deponerte steinmassar (Hindar & Iversen 2006).

På grunn av det potensielt høge innhaldet av radionuklidar i alunskifer, kan steinmaterialet også vise ein naturleg høg radioaktivitet (Skipperud 2012). Dei viktigaste nuklidane er uran (U) og dotternuklidane av uran, som til dømes radium (Ra), radon (Rn) og polonium (Po). På grunn av utsendt alfastråling representerer radium og poloniumisotopar dei mest radiotoksiske nuklidar som finst (Skipperud 2012). Utlekking av edelgassen radon er eit kjent problem knytt til alunskifer, og radonverdiar høgare enn anbefalt tiltaksnivå (200 Bq/m<sup>3</sup>) har blitt målt i fleire bustader på Gran (Jerstad et al. 2005). Radon sine dotterprodukt <sup>210</sup>Pb og <sup>210</sup>Po kan avsetjast på overflater og slik føre til skade på miljøet. Radioaktivt avfall er kategorisert som massar med ein gjennomsnittleg stråledose på over 1 Bq/g (Statens strålevern 2012). Dersom massane overskrider grensa er ein pliktig til å deponere massane på godkjente deponi.

Det er grovt estimert at 100.000 m<sup>3</sup> med alunskifer/svarstskifer vil måtte bli handtert etter utsprenning (Statens vegvesen 2012). For å unngå oksidasjon og forvitring av materialet, er det planlagt å deponere massane i eit myrområde i nærleiken. Dette er meint å utgjere eit naturleg oksygenfattig og kjemisk stabilt miljø som hindrar oksidasjon og vidare utlekking av metall (Statens vegvesen 2012). I arbeidet med å behandle alunskifermassane på ein forsvarleg måte er det viktig å ha kunnskap om forvitringkjemi, syreproduksjon og den potensielle mobiliteten til grunnstoffa i alunskifermassane.

I denne samanhengen vil me forsøke å estimere ureiningsrisikoen ved å undersøke potensialet for at giftige metall kan lekke ut i vassmiljøet etter deponering av steinmassane.

Føljande hypotesar for forsøket er sett fram:

- Alunskifer og svarstskifer på Gran har like høge konsentrasjonar av spormetall og uran som tilsvarande bergartar i Oslo-regionen, og er forhøga i forhold til gjennomsnittlege konsentrasjonar i jordskorpa.
- Potensielt forureinande grunnstoff i skifrane vil kunne lekke ut i miljøet etter deponering.



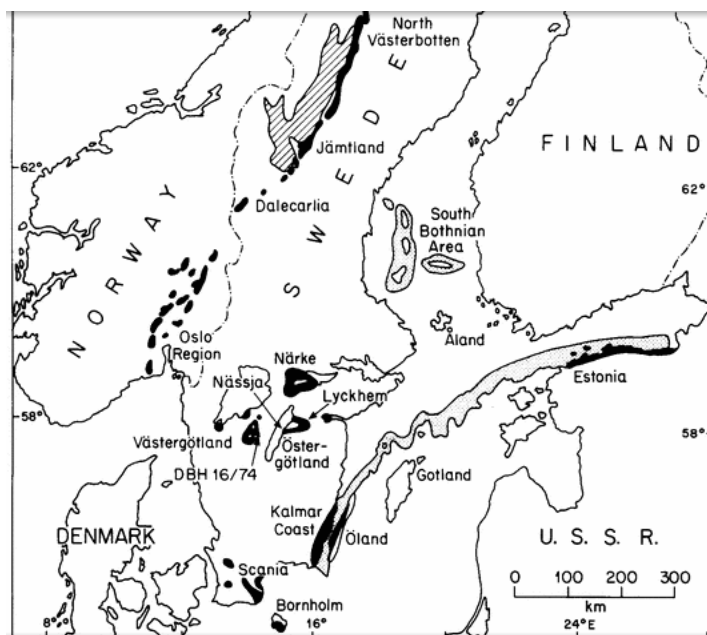
## 2. Teori

### 2.1 Svartskifer

Svartskifer er ei fellesnemning for fleire typar skifer. Generelt er svartskifer ein svart, finkorna klastisk sedimentær bergart (Swanson 1961). Det høge organiske innhaldet er også eit kjenneteikn for skifrane (Swanson 1961). I det baltoskandinaviske området er formasjonar av svartskifer synlege i delar av Norge, Sverige, Estland og i vestre Russland (Lavgren et al. 2009b) (sjå figur 1).

Skiferformasjonane har ofte blitt omtalt som alunskifer, på grunn av den historiske produksjonen av alun ( $KAl(SO_4)_2$ ) der denne typen bergart vart brukt som råmateriale (Lavgren et al. 2009b).

Svartskiferen i desse områda blei danna i Kambrosilur (ca. 500 millionar år sidan) då havnivået steig, og det gamle nedslitne peneplanet frå Prekambrium vart oversvømt. Finkorna sediment blei avsett over store område, og har over lengre tid herda til skifer under påverknad av trykk og temperatur (Nakrem & Worsley 2006). Dei høge konsentrasjonane av ulike tungmetall i svartskifer er forårsaka av forholda i havet då sedimentet vart avsett (Brumsack 2006). Ein intens tilførsel av organisk og uorganisk materiale i eit stagnerande, grunt vassmiljø førte til eit høgt innhald av svovel i sedimentet. Ved anaerobe forhold i sjøen vart svovelforbindelsane reduserte, og spormetalla løyst i vatnet kunne felle ut saman med sulfid-ion ( $S^{2-}$ ) (Falk et al. 2006). Slike tungmetall kan typisk vere Cd, Cu, Pb og Zn (Jeng 1992). Ein forhøgd konsentrasjon av U har av Swanson (1961) blitt forklart ved at reduserte U-forbindelsar har felt ut på organisk materiale og slik akkumulert i sedimentet.



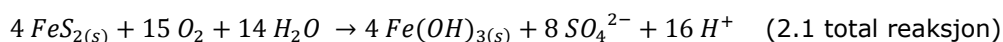
Figur 1: Oversikt over Skandinaviske alunskiferførekomstar (hetnta frå Thickpenny (1987)). Svart indikerer alunskifer.

### 2.1.1 Alunskifer

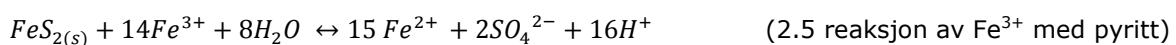
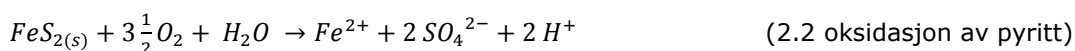
Alunskifer er ein svartskifer med høgt organisk innhald (10-15 % C). Den kan i ekstreme tilfelle ha eit karboninnhald på 40 % (Nakrem & Worsley 2006). Alunskifer kan i dei fleste tilfella skiljast frå anna svartskifer ved at ei svart stripe blir danna når ein skjærer i alunskifer, medan stripa blir kvit i svartskifer (Nakrem & Worsley 2006). I følgje studiar av alunskifer i Sverige (Armands 1972) kan kambrisk alunskifer delast inn i fem ulike fraksjonar: detritus fraksjon (mineral frå oppsmuldra bergmasse), autigen fraksjon (danna på staden), karbonatfraksjon, sulfidfraksjon og organisk fraksjon. Dominerande fraksjonar er leirmineral med finkorna kvarts og feltspat. Skilnaden på svenske skifer frå norske skifer er at dei normalt er brune i fargen og inneheld større mengder flyktig organisk materiale (Bastiansen et al. 1957). Norsk alunskifer har også vist seg å ha svelleigenskapar og som fører til bygg-tekniske vanskar på betong og stål. Bakgrunnen for dette er dei større mengdene reaktivt monoklint pyrrhotitt i skiferen (Bastiansen et al. 1957).

### 2.2 Oksidasjon av sulfid

Alunskifer og ein del andre svartskifer er relativt rike på sulfid. Når desse oksiderer vil metall kome ut i løysing. Denne forvittringsprosessen kan delast inn i to steg (Falk et al. 2006; Jeng 1991): 1. oksygen og vatn oksiderer sulfidminerala, produserer  $H_2SO_4$  og frie metallion. 2. Svovelsyre går til åtak på silikatminerala og kerogen (organisk fraksjon) og frigjer grunnstoffa bunde til desse. Dei primære sulfida som produserer surt avrenningsvatn er svovelkis/pyritt ( $FeS_2$ ) og pyrrhotitt/magnetkis ( $Fe_{1-x}S$ ) (Bastiansen et al. 1957). Den samla reaksjonen (2.1) som er forårsaka av oksidasjon av pyritt syner at 1 mol  $FeS_2$  produserer 4 mol  $H^+$  (Jeng 1991; Pierzynski et al. 2005; van Loon & Duffy 2011):



Denne reaksjonen kan delast inn i fleire delreaksjonar:



Svovel i pyritt blir oksidert ved tilgang på vatn og oksygen (2.2). Reaksjonen produserer toverdige jern saman med sulfat og  $H^+$ . Dersom oksygen er til stades vil jernet produsert i denne reaksjonen oksidere vidare til treverdige jern ( $Fe^{3+}$ ) (2.3). Denne reaksjonen går sakte ved pH-verdiar under 5 (Acid Drainage Technology Initiative 2011), men ved nærvær av den syretolerante bakterien *Thiobacillus ferrooxidans* vil oksidasjonen av pyritt og  $Fe^{2+}$  katalyserast (van Loon & Duffy 2011). Treverdige jern kan reagere med vatn og felle ut til fast jernhydroksid ( $Fe(OH)_3$ ) (2.4), eller fungere som eit oksidasjonsmiddel og reagere vidare med fast pyritt for å produsere toverdige jern (2.5). Begge reaksjonar vil føre til vidare produksjon av syre.  $Fe^{3+}$  er berre stabilt ved  $pH < 4,5$ , og vil felle ut som rust ved høgre pH (Apello & Postma 2005). A.S. Jeng (1991) studerte syreproduksjon frå alunskifer lokalisert i Brummundal og Oslo, og fann at mengde syre produsert hadde sterk samanheng med mengde pyritt til stades i alunskiferen. Også kvaliteten til pyritten og forvittringsgraden var ein viktig faktor som påverka mengde syre produsert.

Graden av pyrittoksidasjon er avhengig av fleire faktorar. Dei viktigaste er reaktivt overflateareal, form av pyrittmineral, oksygenkonsentrasjonar, pH i vassløysing, katalyserande grunnstoff til stades, frekvens av syklusar med fuktigheit og tørke og nærvær av thiobacillusbakteriar (Pierzynski et al. 2005). I norsk alunskifer reknar ein med at små mengder av monoklin pyrrhotitt kan føre til katalytisk oksidasjon av pyritt ved ein elektrokjemisk prosess (Bastiansen et al. 1957). Undersøkingar har også vist at utsendt stråling frå radioaktive førekomstane kan ved dissosiering av  $H_2O$  skape nye oksidasjonsmiddel (t.d.  $H_2O_2$ , OH-radikalar og  $O_2$ ) som kan oksidere sulfid (Lefticariu et al. 2006).

## 2.3 Mobilitet av metall

### 2.3.1 Frigjering av metall frå det geologiske materialet

Grad av frigjering frå fast stoff til løyst fase er avhengig av mineralsamansetning, konsentrasjon, ion i løysing og miljøfaktorar som pH, redokspotensial og temperatur (Jeng 1991). pH-verdien er ein viktig faktor som regulerer forvittringsfarten og utlekkinga av tungmetall (Pierzynski et al. 2005). Syre- og metallkonsentrasjonen i avrenningsvatnet er avhengig av mengde og type av sulfidminerala i tillegg til mengde alkalisk materiale (karbonat) tilgjengeleg i steinmaterialet (Pierzynski et al. 2005). Dersom alkalisk materiale er til stades vil dette ha ein buffringseffekt på den produserte syra ved å forbruke  $H^+$  (Drever 1997):



Kalsiumkarbonat ( $CaCO_3$ ) kan også felle ut metall som hydroksid (Falk et al. 2006). I tillegg har oppløysing av silikatmineral ein buffrande effekt, men dersom tungmetall er knytt til minerala vil

desse samstundes bli løyst ut (Pierzynski et al. 2005). Eit system med dårleg bufferkapasitet vil få ei auka metallutlekking når den produserte syra frå sulfidoksidasjonen går til åtak på nye mineral (Jeng 1991). Falk et al. (2006) fann at låg pH førte til ei auka frigjering av Cd, Ni og Zn frå alunskifer i Sverige. Tilsvarende for norske alunskifrar er rapportert av Jeng (1991b).

Kva metall som blir frigjorte er sterkt knytt til kva mineral dei sit i. Alunskifer har normalt høge konsentrasjonar av metall bunde til sulfid eller organisk materiale (Falk et al. 2006). Desse vil bli mobilisert ved sulfidoksidasjon og oksidasjon av organisk materiale. I kva grad spormetall er knytt til sulfidfraksjonen har blitt undersøkt av Huerta Diaz og Morse (1992). Dei fann at As og Mo i stor grad var knytt til pyritt. Grunnstoffa Co, Cu, Mn og Ni var i moderat grad knytt til pyritt, medan Cr, Pb og Zn til ein viss grad var bunde saman med pyritt.

Tungmetall i skifer er ofte bunde til organiske material (Eklund et al. 1995) kalla kerogen. Kerogen er ei nemning for uløselege organiske material, som inkluderer både humus frå terrestriske kjelder og sediment frå marine kjelder (Armands 1972). Når kerogen blir utsett for oksygen blir dette også lett brote ned slik at bunde grunnstoff kan frigjerast (Eklund et al. 1995). Studiar gjort på alunskifer i Osloregionen viser at fleire grunnstoff, inkludert U, Mo og vanadium (V) viste ein positiv korrelasjon med organisk innhald i alunskiferen (Gautneb & Sæther 2009). Også radioaktivitet viste seg å korrelere positivt med organisk innhald. I norsk alunskifer føreligg karbon som antrasittliknande karbon (Bastiansen et al. 1957), men også som grafitt (Abraham 2008; Hagelia 2011).

### **2.3.2 Overflateadsorpsjon**

Ei auka mengde sulfat (og  $H^+$ ) vil komme i løysing ved oksidasjonen av sulfidmineral. Sulfat har negativ lading og må balanserast av plusslading. Dette er ofte Al, Ca eller Mg som blir bytta ut med  $H^+$  ved ionebytteprosessar. Utvasking av basekationa Ca og Mg fører gradvis til ein reduksjon i basemettingsgraden, slik at Al og  $H^+$  blir dei dominerande kationa. Ei auka utluting av Al og  $H^+$  kan, ved utlekking til vassresipientar, føre til toksisitet for organismar i vassmiljøet (Rosseland et al. 1990).

Kationebytteprosessar kan halde tilbake noko av spormetallet frå vassløysinga. Døme på metall som kan føreligge som kation i vassløysinga er  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  og  $Zn^{2+}$  (Pierzynski et al. 2005). Desse vil konkurrere med andre lett utbyttbare kation om sorpsjonsplassar på negative overflater. Spormetall som har kation-karakter har samtidig ein større tendens til å forme uorganiske og organiske kompleks enn dei mest vanlege utbyttbarekationa som  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , natrium ( $Na^+$ ) og kalium ( $K^+$ ) (Pierzynski et al. 2005).

Grunnstoff som kan binde seg med oksygen og danne negativt ladde ion blir kalla oksyanion. Eksempel på slike ion er arsenat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) og molybdat ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ). Molybdat kan feste seg på positivt ladde Fe- og Al-oksider (Pierzynski et al. 2005).

Nokre overflater, som hydroksid av jern og aluminium, har ei overflatelading som er avhengig av omgjevnadene sin pH (Det vil seie pH til vatnet som kjem i kontakt med steinen). Ved «point of zero charge» ( $\text{pH}_0$ ) er pluss og minuslading balansert. Når pH i vatnet er under  $\text{pH}_0$  vil netto overflatelading vere positiv, medan pH høgare enn  $\text{pH}_0$  gjev negativ overflatelading. For Fe-oksider kan overflata endrast frå positiv til negativ mellom pH 5 og 7. For Kaolinitt er  $\text{pH}_0$  4,6 (Faure 1998). På grunn av desse forholda vil kation få færre adsorpsjonsplassar ved ein reduksjon i pH og dermed bli meir mobile i miljøet.

### 2.3.3 Mobilitet av radionuklidar

#### *Uran og dotterisotopar*

Naturleg uran består av tre naturlege isotopar,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  og  $^{238}\text{U}$  der mesteparten (99,27%) førekjem som  $^{238}\text{U}$  (Choppin et al. 2002). U-isotopane kan ein finne i fleire ulike mineral (minst 60 er kjente) der det vanlegaste er uraninitt (Choppin et al. 2002).

Jordskorpa inneheld gjennomsnittleg 3- 4 delar U per million. Uran-isotopane er ikkje stabile og vil degradere med radioaktiv stråling til dei oppnår stabilitet.  $^{238}\text{U}$  har ei halveringstid på  $4,47 \times 10^9$  år og  $^{235}\text{U}$  ei halveringstid på  $7,04 \times 10^8$  år, medan  $^{234}\text{U}$  er ei kortleva dotter av  $^{238}\text{U}$  (Choppin et al. 2002; Faure 1998). Dei tre isotopane desintegrerer ved alfastråling ( $\alpha$ ), som tilsvarar utsending av ei heliumkjerne. Strålinga har kort rekkevidde, men er den skadelegaste typen av radioaktiv stråling dersom den får verke internt i kroppen.  $^{238}\text{U}$  har 14 radioaktive dotterprodukt med halveringstider frå mikrosekund til tusenvis av år (Pierzynski et al. 2005) før den stabile isotopen  $^{206}\text{Pb}$  blir produsert. På denne vegen har 8  $\alpha$ -desintegrasjonar og 6  $\beta$ -desintegrasjonar skjedd (Choppin et al. 2002). Dei skadelegaste nedbrytingsprodukta er  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$  og  $^{226}\text{Ra}$  (Skipperud et al. 2012).  $^{210}\text{Po}$  er partikkelreaktivt under alkaliske forhold og kan binde seg til fleire grunnstoff (Skipperud et al. 2012). Polonium er også kjent for å aggregere med Fe og Mn. Løselegheita av desse vil difor vere med å bestemme mobiliteten av  $^{210}\text{Po}$ .  $^{226}\text{Ra}$  blir brote ned til gassen radon ( $^{222}\text{Rn}$ ), som diffunderer ut frå minerala og tilfører radioaktivitet til grunnvatn og atmosfæren (Choppin et al. 2002). Ei vidare nedbryting av  $^{222}\text{Rn}$  vil danne radioaktive isotopar av Po, Pb og vismut (Bi) (Jerstad et al. 2005). Desse dotterprodukta kan gi opphav til stråledosar til lungene ved innandring. Radium og Radon er blant dei mest radiotoksiske substansane i miljøet og kan føre til bein- og lungekreft ved relativt låge konsentrasjonar (Choppin et al. 2002).

Uranförekomst i uforandra svartskifer kan bestå av to ulike typar, som detriale fraksjonar opphavleg frå terrestriske område, eller i autigene fraksjonar, danna i eit akvatisk miljø (Algeo & Maynard 2004; Rosing & Frei 2004). Uran i primærmineral førekjem oftast i fireverdige form (Armands 1972). Denne forma er stabil berre i reduserande miljø, ved aukande oksidasjonspotensial vil uran oksiderast til heksavalent uran ( $UO_2^{2+}$ ) og bli lett løyseleg i vatn (Choppin et al. 2002). Ved aukande pH aukar  $UO_2^{2+}$  i stabilitet. I naturleg vatn er  $UO_2^{2+}$  den mest stabile tilstandsforma av uran (Choppin et al. 2002). Løyselegheita av  $U^{4+}$  ion aukar ved lågare pH. Difor kan meir uran haldast i løysing under sure forhold enn under basiske forhold (Choppin et al. 2002). U har vist seg å vere relativt mobilt i miljøet. Det viser mellom anna undersøkingar av uran i alunskifer frå Sverige. Her viste U, ved utlekkingsstestar, ei frigjering som var direkte relatert til det totale innhaldet av uran (Armands 1972). Mikrobiell aktivitet kan også auke utlekkinga av U frå skifermateriale (Kalinowski et al. 2006).

### **Thorium**

Naturleg thorium førekjem som  $^{232}\text{Th}$ , og er den første nukliden i thorium-nedbrytningsserien, som ved nedbryting til endeproduktet medfører 6  $\alpha$ -desintegrasjonar og 4  $\beta$ -desintegrasjonar. Den spesifikke radioaktiviteten er lågare enn for U (Choppin et al. 2002), men Th har sannsynlegvis ein større kjemisk giftigheit enn U (Banks et al. 2000). I mineral førekjem Th som oksid. Thorium er stabilt som  $\text{Th}^{4+}$  og dette er den vanlegaste forma i vassmiljøet (Choppin et al. 2002). Løyselegheita til  $\text{Th}^{4+}$  er låg under dei fleste forhold, og førekjem difor i låge konsentrasjonar i vatn (Banks et al. 2000).

## **2.4 Mobilitet og biotilgjengelegheit i vassmiljøet**

Vatn som er i kontakt med syreproduserande skifrar vil ha ein kjemi som reflekterer forvitningsforholda i skiferen (Endre 2013). Dei ulike metalla i bergartane viser også ulik mobilitet og dette vil påverke korleis metallet bevegar seg i ein grunnvassressurs, til dømes har Co, Cu, Ni og Zn generelt ein større mobilitet enn Pb og Sn (Pierzynski et al. 2005).

Mange av metalla assosiert til alunskifer kan ha ein toksisk effekt på organismar i vassmiljøet. Akvatiske organismar, spesielt dei på toppen av næringskjeda, er mykje meir sensitive for giftige metall enn terrestriske artar (Stumm & Morgan 1996). Den generelle effekten spormetall har på det akvatiske miljøet er redusert diversitet, produktivitet og tettleik av akvatiske organismar (Pierzynski et al. 2005). Vedlegg 4 og 5 gjev ein oversikt over tilstandsklassar av nokre tungmetall og grenseverdiane av desse i forhold til skadeeffekt på organismar i vassmiljøet (Andersen et al. 1997; KLIF 2013).

Biotilgjengelegheita til eit stoff er relatert til moglegheita for å skape ein effekt, positiv eller negativ, på ein organsime (Pierzynski et al. 2005). Den totale metallkonsentrasjonen korresponderer ikkje nødvendigvis til biotilgjengelegheita. Kva tilstandsform metallet førekjem i er viktig (Choppin et al. 2002), og grad av fritt metall i løysing vil ofte vere ein hovudnøkkel for å bedømme biologiske effektar på akvatiske organismar (Stumm & Morgan 1996). Metalloptak i organismar skjer ved to hovudveggar (Luoma 1989): (1) Næringsinntak av metall-opprika sediment og løyste partiklar, og (2) opptak frå vassløysinga. I følgje den biotiske ligand modellen (BLM) tenkjer ein at cella til vassorganismane fungerer som eit ligand som kan kompleksere med metall i løysinga og vidare ta opp metallet gjennom celleveggen (van Loon & Duffy 2011). Slik vil grad av frie ukomplekserte metall i løysing som kan vere med å konkurrere om plassar på cella påverke biotilgjengelegheita til metallet.

Tilstandsforma til eit metall i ei løysing kan endre seg ut i frå tilgjengelegheit av potensielle ligandar (som t.d. karbonat eller organisk materiale) ionestyrke, pH og redoks-forhold (van Loon & Duffy 2011). Kadmium har til dømes ein lågare biotilgjengelegheit dersom mykje karbonat er tilgjengeleg i vatnet (Bjerregaard 2005). Lågmolekylære former av radionuklidar er meir mobile og biotilgjengelege enn dei høgmolekylære formene (t.d. kolloid og partiklar) (Salbu et al. 2004). Aktinoidane (til dømes U og Th) kan danne kompleks med anion som til dømes hydroksid, karbonat, fosfat og humus (Choppin et al. 2002). Dette vil påverke kor mykje av metallet/radionukliden som er løyst i vatnet. Sorpsjon til kolloid og løyst materiale vil auke konsentrasjonen av metalla i vatn, medan utfellingar av hydroksid, fosfat og karbonat vil fjerne metall frå den løyste fasen (Choppin et al. 2002).

Levande organismar i sulfidrike miljø kan bli utsett for kombinasjonen av låg pH, giftig aluminium og giftige tungmetall (Hindar & Iversen 2006). Dersom avrenningsvatnet når elver og innsjøar vil surheita (pH < 5-6) i seg sjølv kunne skape problem for fisk og andre organismar. Spesielt reproduksjonen har vist seg å bli råka (Andersen et al. 1997). I tillegg er surt vatn assosiert med auka konsentrasjonar av uorganisk mobilt aluminium, som er giftig både for fisk og andre vertebratar (Rosseland et al. 1990). Gjellepustande fisk vil spesielt få problem ved at aluminiumet festar seg på gjellene og hindrar osmosereguleringa og den aktive ione-transporten (Rosseland et al. 1990). Tålegrenser for aluminium varierer for ulike artar, for aure går smertegrensa ved ca. 0,1 mg/l (Hindar 2013). Al-konsentrasjonar der sulfidhaldige bergartar har blitt sprengt ut kan typisk vere 10 -100 gongar høgare (Hindar 2013). Eit høgt innhald av kalsium og organisk materiale i vassførekomsten vil redusere skadeeffektane av låg pH og aluminium (Rosseland 2000).

Høge jernkonsentrasjonar kan som tidlegare vist medføre forsuring og danning av skadelege partiklar (reaksjon 2.4 og 2.5). Partiklar danna ved utfelling av  $Fe^{3+}$  varierer i samansetning av ulike forbindelsar av jern, oksygen og hydroksylgrupper. Desse utfellingane vil reagere vidare og kan binde

tungmetall og andre stoff til seg (Hindar & Iversen 2006). Ved sedimentasjon i innsjøar kan det dannast eit giftig botnmiljø. Utfelte jernpartiklar i vassmiljøet kan også sette seg på fiskegjeller og føre til fiskedød på same måte som aluminiumpartiklar (Hindar & Iversen 2006).

## **2.5 Sekvensiell ekstraksjon**

Sekvensiell ekstraksjon er ein utbreidd teknikk brukt til å forstå fordelinga av grunnstoff (fraksjoneringa) i fast materiale (Gleyzes et al. 2002). Ved å bruke kjemikaliar med ein aukande kjemisk styrke kan ein få informasjon om kva for komponentar som kan løysast frå mineralfasane ved ulike prosessar, som t.d. forvitring (Kennedy et al. 1997). Metoden gjev ein indikasjon på bindingsstyrken til metalla assosiert med prøven, og potensialet for mobilisering over tid ved endring i dei kjemiske forholda (Kennedy et al. 1997).

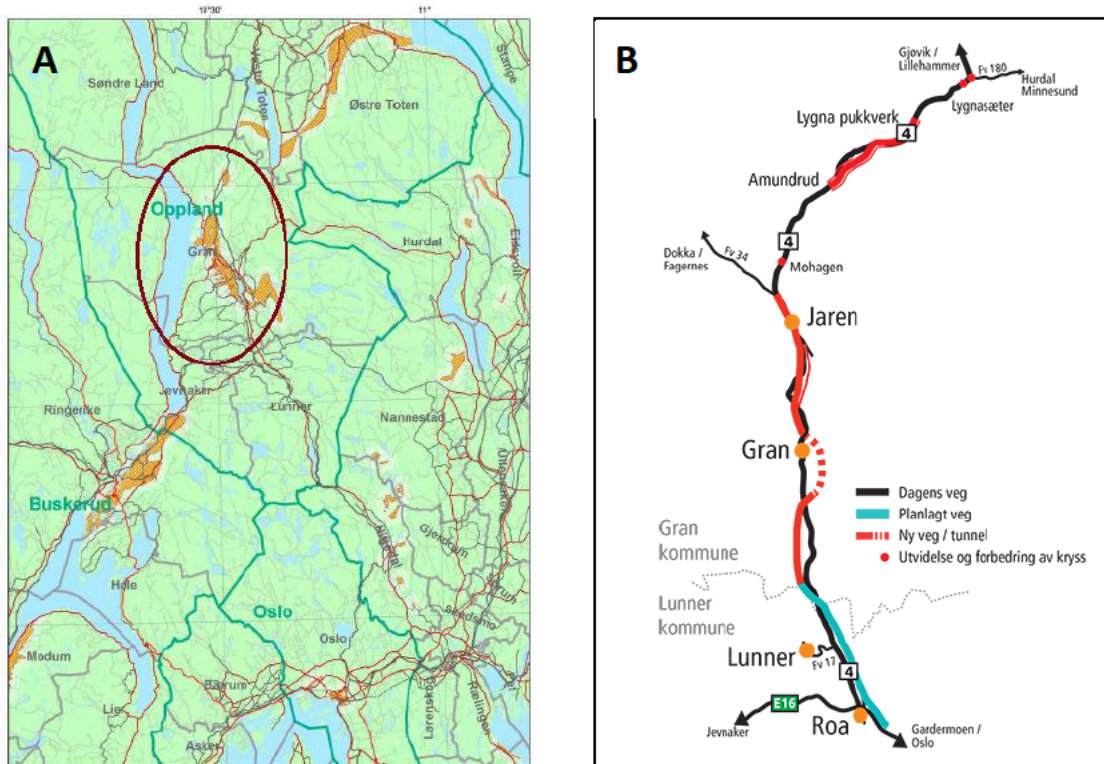
Fleire prosedyrar er utvikla innanfor sekvensiell ekstraksjon. Dei fleste prosedyrane er utvikla etter Tessier et. al (1979) sin metode som opphavleg gjekk ut på å løyse ut metallforureining frå ulike sedimentfasar (Kennedy et al. 1997). Sekvensiell ekstraksjon har tidligare også blitt brukt på svartskifer for å undersøke mobiliteten av sporelement (Lavergren et al. 2009a) og distribusjon av U og Th (Galindo et al. 2007).



### 3. Prøvemateriale og metode

#### 3.1 Område

Gran er lokalisert nord for Oslo i Oppland fylke (figur 2a). RV 4 går frå Gjøvik til Oslo, og er ein av hovudvegane nordover frå Oslo. Figur 2b viser området der utbygginga skal skje. Tunnelen bygd skal gå ved sidan av Gran sentrum som vist i figur 2b.

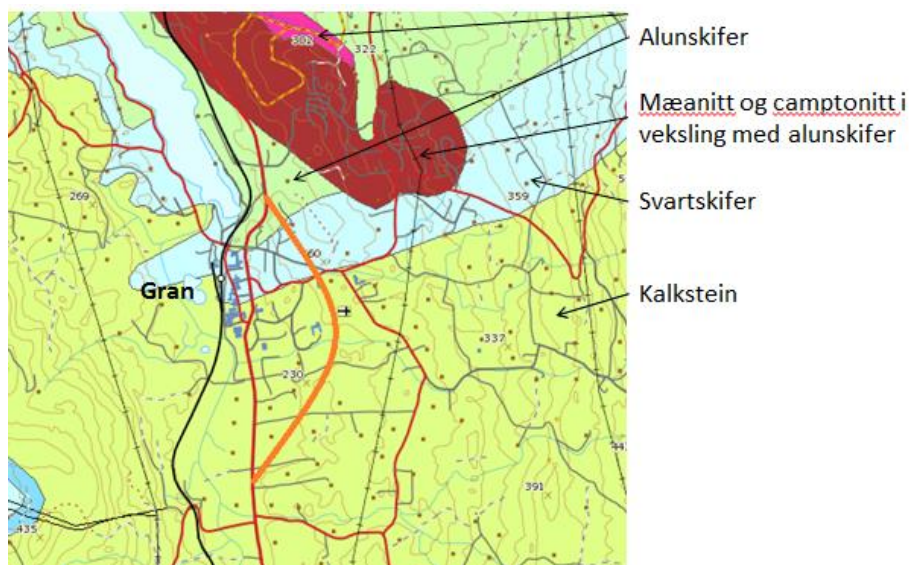


Figur 2. a: Områder nord for Oslo med alunskiferforekomstar (merkt i oransje). Gran ligg i det innringa området (Statens strålevern & NGU 2011). b: Kart over den planlagt utbygde vegstrekninga forbi Gran sentrum (Statens vegvesen 2013b)

#### 3.1.1 Geologien i området

Bergartane på Gran er ein del av Oslo feltet, som er eit geologisk område som strekk seg frå Langesundsfjorden i sør til dei nordlege Mjøstraktene (Nakrem & Worsley 2006). Sedimentære bergartar er utbreidd her. Desse forvitrar lett, og er ei kjelde til den gode landbruksjorda i distriktet (Nakrem & Worsley 2006). Sedimenta i Oslo-regionen kan delast inn i tre hovudgrupper: karbonat, gråskifer og svartskifer (Bjørlykke 1974). Dei ulike lagrekkene av skifrar og kalkstein har forskjellige fysiske og kjemiske eigenskapar, ut i frå korleis avsettingsforholda var og etter kvar kjeldematerialet kom frå (Endre 2013). Den kambrosiluriske lagrekka i Osloregionen har ei total tjuknad på rundt 1000 m med skifer og kalkstein (Bjørlykke 1974). Desse lagrekkene har blitt samanpressa og folda ved den kaledonske fjellkjedefoldinga. Seinare har også store eruptivar skore gjennom laga (Bastiansen et

al. 1957). Geologien på Gran er illustrert i grove trekk i figur 3. Stratigrafien i tunnelområdet er kartlagt av NGI (Endre 2013), og viser at fleire skiferlag og kalksteinar frå seinkambrium til tidlig ordovisisk epoke er representert i tunnelområdet. Alunskiferformasjonen, den eldste i denne lagrekka, er danna i Kambrium. Formasjonen varierer i tjuknad, men er målt til å vere omtrent 80 meter ved Hokksund. Alunskiferformasjonen er kjenneteikna av ein tett laminert struktur med ei varierende samansetning og finfordelte jernsulfid i grunnmassen (figur 4). Sulfida førekjem som spredte terningar eller som eit fint pigment, ofte opprika i konkresjonssoner og i større ballar (Bastiansen et al. 1957).



Figur 3: Geologisk kart over området (NGU 2013) Bergartane er grovt inndelt basert på Hagelia (2013a). Tunnelen er merka som ei oransje kurve.



Figur 4: Forvittra alunskifer. På bildet ser ein oppflakinga som gjer alunskiferen ekstra sårbar for forvitring. Høgda på bildeutsnittet er 5 cm. Dei gule punkta er jernsulfat. Kjelde: NGI (Endre 2013).

## 3.2 Prøvemateriale

50 prøvar frå til saman 10 ulike lokalitetar vart vald ut frå den aktuelle vegtraseen på Gran for vidare analysar. Steinprøvane vart tekne frå den nordlege delen av tunneltraseen, og er ein del av ei større samling borekaks frå 2005 lagra ved Tunnel og betongseksjonen i Vegdirektoratet. Utvalet vart gjort av Per Hagelia og Sondre Meland, begge frå Statens vegvesen. 5 boreprøvar tekne frå 1 til 5 m djup i fjellet vart tekne ut ved kvar lokalitet. Prøvane var heterogene i storleik, og har blitt oppbevart i lukka plastposar sidan innhentinga.

## 3.3 Utval av prøvar

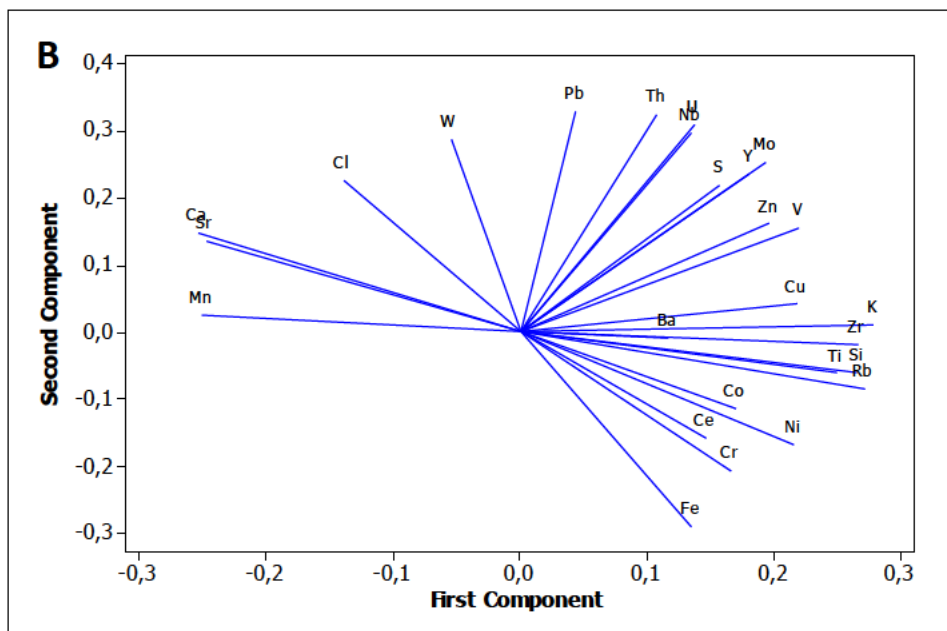
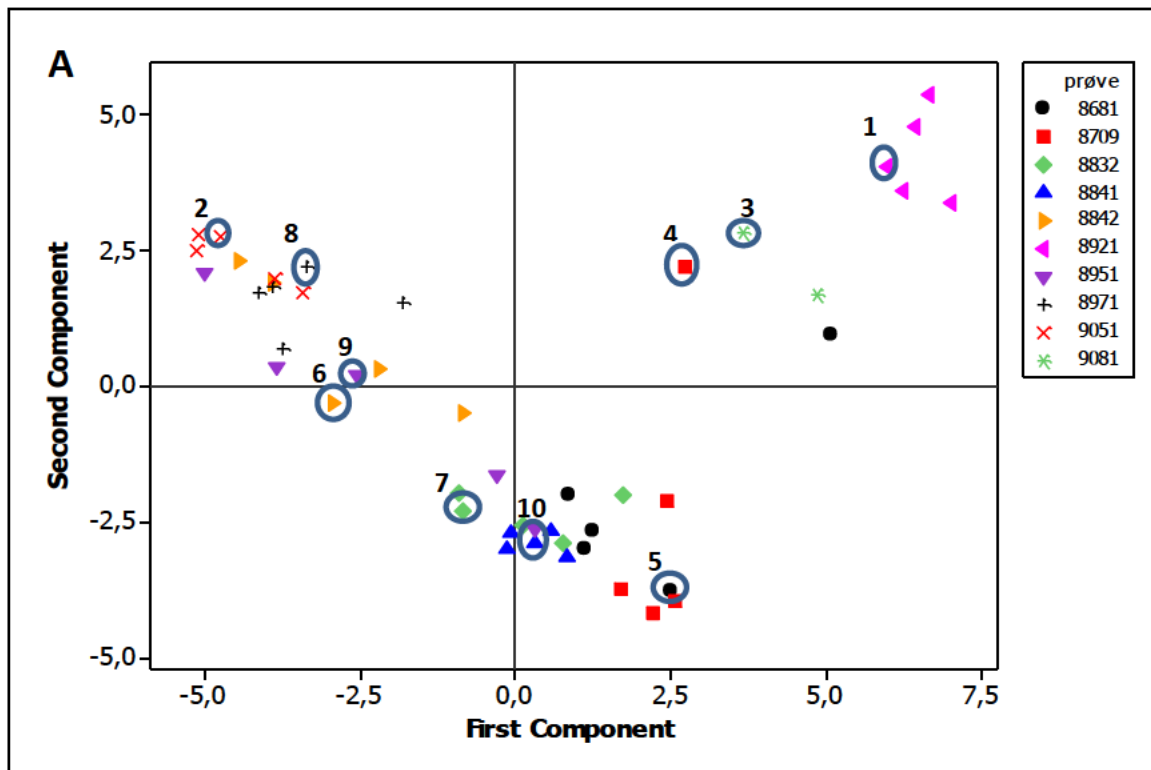
### 3.3.1 Analyse med røntgenfluorescens (XRF)

For å få ei oversikt over den kjemiske samansettinga i prøvane vart ei XRF-skanning gjennomført på dei 50 prøvane. Denne analysen nyttar røntgenstråler for å bestemme innhaldet av ulike grunnstoff i prøvane. Instrumentet *SPECTRO xSORT*, Ametek® vart brukt. Analysen gjev konsentrasjonen av kvart grunnstoff i ppm (deler per million). Skanninga vart gjort direkte på steinen, og fem skanningar vart gjort på kvar enkelt prøve. Tre av prøvane fekk ikkje resultat på XRF, ei «error melding» oppstod. Det er usikkert kva dette skuldast. Alle desse vart tekne frå same lokalitet (9081).

### 3.3.2 Statistisk utval ved bruk av prinsipiell komponent analyse

På bakgrunn av XRF-analysen skulle 10 prøvar takast ut for vidare analyse med sekvensiell ekstraksjon. For å sikre at prøvar så forskjellige frå kvarandre som muleg vart plukka ut, vart den multivariate statistiske metoden *Principal Component Analysis* (PCA) nytta. Metoden koordinerer data i eit ordinasjonsdiagram der prøvar med like målingar (lik kjemisk samansetting) vil ende opp nærme kvarandre, medan ulike prøvar blir separert langt frå kvarandre (Shaw 2003). Prinsippet går ut på å finne ein akse gjennom dataa som best forklarar variansen i datasettet. Denne aksen blir kalla «first component» (PC1). Deretter finn ein den aksen som forklarar variansen nest best og som då blir kalla "second component" (PC2). Sameleis blir gjort for PC3, PC4 osv. Normalt vil variansen vere tilstrekkeleg skildra med dei to første aksane. Metalla tekne med i den statistiske analysen var: Kalsium (Ca), strontium (Sr), kalium (K), rubidium (Rb), barium (Ba), cerium (Ce), U, Th, klor (Cl), S, Pb, silisium (Si), Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, wolfram (W), Mo, Krom (Cr), vanadium (V), niob (Nb), titan (Ti), Yttrium (Y) og zirkonium (Zr). Desse grunnstoffa vart vald fordi hovudvekta av verdiane var over kvantifiseringsgrensa. Dersom nokre av dei utvalte prøvane hadde verdier under deteksjons/kvantifiseringsgrensa vart halvparten av den oppgjevne verdien brukt. Resultata frå analysen viste at variasjonen var større mellom lokalitetane enn innanfor kvar enkelt lokalitet (figur 5a). For å få med variasjonen mellom kvar lokalitet vart éin prøve per lokalitet plukka ut. PCA-metoden gjev kvar prøve ein poengsum med omsyn til kor mykje dataa varierer frå kvarandre. PC1-verdien (stod for 48% av variasjonen i data-materialet) vart brukt til å plukke ut prøvane. Prøven med

gjennomsnittleg PC1-verdi for kvart område vart vald, bortsett frå det området med høgast uran-verdiar (lokalitet 8921). Her vart prøven med høgast uran-innhald plukka ut for å sikre at «worst case scenario» med omsyn på uran var representert i prøvematerialet.



Figur 5 A: Prinsipiell komponent analyse gjort på prøvematerialet (scoreplot). Dei ulike fargane representerer dei ulike lokalitetane frå tunnelområdet. Dei merka prøvane vart plukka ut for vidare analysar. X-aksen representerer 48% av variansen medan Y-aksen representerer 28% av variansen (76% til saman). Stor distanse mellom prøvane tyder stor variasjon mellom prøvane. 5B: Figuren (biplot) viser korleis det kjemiske innhaldet varierer i dei ulike prøvane. Kvart grunnstoff er representert med ei pil. Prøvane i retninga der pila peikar vil ha størst konsentrasjonar av dette grunnstoffet. Jo lengre piler, jo meir av variasjonen forklarar dei.

Figur 5b viser korleis dei ulike metalla korrelerer med kvarandre i dei ulike prøvane. Pilene for kvart metall peikar mot prøvane der dei største verdiane er funne. Dersom vinkelen mellom to piler er liten, vil det seie at grunnstoffa korrelerer positivt med kvarandre, medan ein vinkel på 90° tyder ingen korrelasjon. Piler mot venstre i figuren har negativ korrelasjon med dei andre grunnstoffa i figuren.

### 3.3.3 Prøvepreparering

For å gjere prøvemateriale meir homogent og eigna til å utføre sekvensiell ekstraksjon vart dei 10 utvalde prøvane sikta med ei sikt bestående av 2mm masker. Sekvensiell ekstraksjon er opphavleg utvikla for jord og sedimentprøvar (Tessier et al. 1979) det var difor ønskjeleg å unngå for store steinar i prøven. 2,00 g av det sikta prøvemateriale vart målt ut i sentrifugerøyr. Ei firedesimalvekt vart brukt (Sartorius analytic). Det vart vege ut 3 parallelar av dei ti prøvane. I tillegg vart 3 blankprøvar tekne med. Før bruk vart alle sentrifugerøyra, traktene og begerglasa til bruk i sekvensiell ekstraksjon syrevaska i 10 % salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ).

Det resterande sikta prøvematerialet vart finmalt i ei mortermølle (*RM 200*, Retsch®) i 4 minutt. Det finmalte prøvematerialet vart overført i lukkbare plastbeholdarar og skulle nyttast vidare til totalmålingar ved dekomponering og analyse ved ICP-MS. Nokre av desse prøvane vart, etter totalmålingar, sendt vidare til røntgendiffraksjon (XRD) og skanning elektronmikroskopi (SEM).

### 3.4 Sekvensiell ekstraksjon

Metoden som er nytta i oppgåva er ein metode basert på Tessier & Campell et al. (1979). Denne metoden har igjen blitt modifisert av Oughton et al. (1992) for bruk på isotoplaben, UMB. Metoden går ut på å tilsetje meir eller mindre selektive kjemiske ekstraksjonsmiddel til dei geologiske prøvane og sjå kva grunnstoff som blir frigjorte ved kvar tilsetjing. Metoden vil gje informasjon om grad av mobilitet til dei ulike mineralogiske fraksjonane (sjå tabell 1). Ekstraksjonsmidla brukt er meint å ekstrahere fraksjonar relatert til utbyttable metall, metall hovudsakleg bunde til karbonat, metall frigjorte ved reduserande forhold (metall bunde til Fe- og Mn-oxid) og metall bunde til oksiderbare komponentar, som organisk materiale og sulfid-fraksjonar (Rauret 1998). Dei kjemiske ekstraksjonsmidla tilsett prøven skal representere naturlege fysiske og kjemiske endringar i naturen.

Tabell 1: Sekvensiell ekstraksjonsprosedyre. RT = romtemperatur. 20mL ekstraksjonsmiddel vart tilsett der ikkje anna er spesifisert.

| Steg | Fraksjon                   | Ekstraksjonsmiddel                                     | Ekstraksjonsforhold |            |
|------|----------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------|------------|
|      |                            |                                                        | Kontaktid (h)       | Temperatur |
| 1    | Vass-løyseleg              | H <sub>2</sub> O                                       | 1                   | RT         |
| 2    | Utbyttbart                 | 1M NH <sub>4</sub> Ac - pH 7                           | 2                   | RT         |
| 3    | Bunde til karbonat         | 1M NH <sub>4</sub> Ac - pH 5                           | 2                   | RT         |
| 4    | Bunde til Fe-/Mn oksid     | 0,04M NH <sub>2</sub> OH·HCl i 25% HAc (pH~ 3)         | 6                   | 80°C       |
| 5    | Organisk materiale/ sulfid | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (pH~2) (15 mL)       | 5,5                 | 80°C       |
|      |                            | 3,2M NH <sub>4</sub> Ac i 20 % HNO <sub>3</sub> (5 mL) | 0,5                 | RT         |
| 6    | Restfraksjon               | 7M HNO <sub>3</sub> (65 %)                             | 6                   | 80°C       |

### 3.4.1 Måling av pH til prøvematerialet

pH til prøvematerialet måtte estimerast før den sekvensielle ekstraksjonen kunne starte. Dette var nødvendig for å kunne vite kva pH ammoniumacetatblandinga i steg 2 skulle ha. Dersom pH til prøvematerialet er over 7, skulle pH 7 nyttast i blandinga. Ved pH under 7, skal ammoniumacetatblandinga representere den aktuelle pH-verdien til prøvematerialet. Der mengda prøve var stor nok (7 av 10 prøvar) vart ein del av steinen teken ut for pH måling. Omtrent 2,5 mL prøve vart overført til begerglas og tilsett 10 mL ionefritt vatn. Løysinga stod over natta, og pH vart målt neste dag med eit pH-meter (WTW series pH/ion 735, inoLab). Før målinga vart ei to stegs kalibrering med pH 4 og 7 gjennomført. Standard prosedyre var at 10 mL prøve skulle takast ut, men på grunn av lite prøve vart denne mengda nedjustert til omtrent 2,5 mL. I dei tre prøvane med avgrensa prøvemateriale vart pH målt etter steg 1 i den sekvensielle ekstraksjonen.

PH vart målt til å vere over 7 i alle prøvane. Dette gjorde at ammoniumacetatblandinga i steg 2 i sekvensiell analyse skulle ha pH 7. Resultata frå pH-målinga er gjevne i vedlegg 3.

### 3.4.2 Ekstraksjonsmiddel

Desse ekstraksjonsmidla vart brukt:

#### Steg 1. 20 mL ionefritt vatn

Fraksjonen løyst ut representerer den fraksjonen som er løyseleg i vatn.

#### Steg 2. 20 mL 1M Ammoniumacetat (NH<sub>4</sub>Ac), pH 7.

Dei frigjorte metalla i steg 1 og 2 skal representere svakt bunde grunnstoff, hovudsakleg metall bunde med svake elektrostatiske krefter og metall som enkelt kan bli frigjorte ved ionebytteprosessar (Gleyzes et al. 2002). Slike utbyttbare kation er normalt lett tilgjengelege for

planter og mikroorganismar, og endringar i vatnet sin ionestyrke kan frigjere desse frå det faste materialet (Filgueiras et al. 2002). Acetat er ein kompleksbindar og kan halde dei utløyste metalla i løysing. Noko av karbonatfraksjonen kan også bli løyst ut ved dette steget (Gleyzes et al. 2002).

Steg 3. 20 mL 1M Ammoniumacetat med tilsett eddiksyre ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )(25mL/L), pH 5.

Fraksjonen løyst ut vil representere metall som er sensitiv til endringar i pH (Gleyzes et al. 2002). Signifikante spormetallkonsentrasjonar kan vere bunde til karbonatfraksjonar, og desse vil løysast ut ved ein redusert pH. Løysinga brukt inneheld ei svak syre, velegna til å løyse opp karbonat (Tessier et al. 1979).

Steg 4. 20 mL 0,04 M Hydroksylaminhydroklorid ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) (pH~3) i 25 % (v/v) eddiksyre.

Dette steget skal løyse ut metall bunde til hydroksid av Fe, Mn. Dette blir gjort ved å tilsetje reduksjonsmiddelet hydroksylamin. Dette er det vanlegaste ekstranten brukt til å løyse oksida, sjølv om jernoksid ikkje blir fullstendig løyst (Rauret 1998). Eddiksyra hindrar readsorpsjonsproblem (Gleyzes et al. 2002).

Steg 5 A) 15 mL 30 % Hydrogenperoksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pH 2.

Steg 5 B) 5 mL 3,2 M ammoniumacetat i 20% salpetersyre( $\text{HNO}_3$ ).

Det oksiderande middelet vil øydeleggje organisk materiale og oksidere sulfid til sulfat (Rauret 1998). Grunnstoff knytt til slike fraksjonar vil dermed bli frigjort.

Steg 6. 20 mL 7 M salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) (min. 65%)

I det siste steget blir restfraksjonen i steinen løyst ut ved å tilsetje ei sterk syre til materialet. Dette er hovudsakleg metall knytt til den krystalline strukturen i primærminerala. Denne fraksjonen er ikkje forventa å bli mobilisert ved normale forhold i naturen (Tessier et al. 1979).

Kjemikaljar til kvart steg vart blanda i 1 liters blandekolbar. Til steg 5b vart ei ferdig blanda løysing på laboratoriet brukt. På steg 2 og 3 vart pH justert med buffer og målt med pH-meteret til minst 0,5 einingar nøyaktigheit. På steg 5 vart pH justert til 2 ved dråpevis tilsetjing av 2 M  $\text{HNO}_3$  og målt med pH-papir. Det destillerte vatnet brukt i steg 1 og ved vasking mellom kvart steg, er framstilt ved omvendt osmose, og seinare filtrert ved hjelp av Milli-Q anlegget på UMB. Noko av salpetersyra til steg 6 hadde fordampa før løysinga vart brukt i forsøket, dette gjer at konsentrasjonen sannsynlegvis var noko høgare enn rett etter blandinga.

### 3.4.3 Utføring av sekvensiell ekstraksjon

Dei ulike ekstraksjonsmidla (20 mL) vart tilsett prøvane i sentrifugerøyra slik at forholdet mellom prøve og kjemikalie var 1:10. Desse vart deretter rista opp, og etter ulik kontakttid, separert frå materialet ved sentrifugering. Alle prøvane vart sentrifugert i 15 minutt med 10.000 rotasjonar per minutt. Supernatanten vart deretter pipetert med plastpipette ut og filtrert gjennom eit blått-båndfilter til 20 mL teljelas. Frå steg 3 og utover vart alle prøvane vaska mellom kvart steg med 10 mL ionefritt vatn. Etter sentrifugering og filtrering vart dei på same måte samla opp i teljelas og seinare tilsett til hovudløysinga for analyse. Romtemperatur vart nytta der ikkje anna er spesifisert.

Steg 1. Ekstrahering med MilliQ-vatn, rullebord i 1 time.

Steg 2. Ekstrahering ved ammoniumacetat ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ), pH 7. Rullebord i 2 timar

Steg 3. Ekstrahering med  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , pH 5. Rullebord i 2 timar

Steg 4. Ekstrahering med hydroksylaminhydroklorid ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) (pH 3) og 25% (v/v)eddiksyre ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Vassbad ved  $80^\circ\text{C}$  i 6 timar.

Steg 5. Ekstrahering med hydrogenperoksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pH 2. og 3,2 M  $\text{NH}_4\text{Ac}$  i 20%  $\text{HNO}_3$ . Sandbad ved gradvis oppvarming til  $80^\circ\text{C}$  i til saman 5 timar.

Prøvematerialet vart tilsett 15 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  før det vart overført til 150-250 mL begerglas med ein spatel. Dette vart gjort for å få ein kontrollert reaksjon i prøvane. Reaksjonane skjedde ved ulik tid i dei ulike prøvane, og difor vart prøvane etter kvart som dei fleste hadde reagert satt på sandbad med gradvis oppvarming slik at prøvane fekk temperaturar opp mot  $70^\circ\text{C}$ . (i følgje metoden skulle prøvane stå på vassbad på  $80^\circ\text{C}$ ). Prøvane stod på sandbad i ca 5 timar, og vart rista opp eit par gonger i timen. Etter å ha stått på sandbadet vart prøvane tilsett 5 mL 3,2 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  i 20 % (v/v)  $\text{HNO}_3$  og overført med ein spatel tilbake til sentrifugerøyra. Etter overføringa vart prøvane rista opp og satt på rullebord i 0,5 time før den sentrifugerte supernatanten vart filtrert og samla opp i 20 mL teljelas. Ved overføring frå sentrifugerøyret til begerglaset oppstod det ved fleire høve vanskar med å få med seg alt prøvematerialet. Det vil difor vere større usikkerheit knytt til dette steget.

Dei 8 første prøvane (parallellar av prøve 1, 2 og 3) vart ikkje overført til erlenmeyerkolbar på seg 5, grunna manglande kunnskap om korleis alunskiferen ville reagere med  $\text{H}_2\text{O}_2$ . I desse prøvane skjedde det ein reaksjon der ein del av prøveløysinga brusa over sentrifugerøyra. Også noko av steinmaterialet vart mista her. For å sikre eit meir nøyaktig resultat vart difor fleire parallellar for desse prøvane tekne med i seinare omgangar (prøve 1,  $n=4$ , prøve 2,  $n=5$ , prøve 3,  $n=5$ ).

Steg 6. Ekstrahering med salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ). Vassbad ved  $80^\circ\text{C}$  i 6 timar.



### **3.5 Sekvensiell ekstraksjon – avgrensingar til metoden**

Sekvensiell ekstraksjon bidreg til å forstå i kva mineral dei potensielt skadelege grunnstoffa sit, og er såleis nyttig for å betre forstå den potensielle mobiliteten i steinprøvane på Gran. I naturen vil prosessane gå vesentleg saktare, avhengig av kva forhold som gjeld i miljøet.

Metoden har blitt kritisert ved at ekstraksjonane brukt ikkje har god nok selektivitet, og ved at re-distribusjonar og re-adsorbering skjer gjennom prosedyren (Gleyzes et al. 2002).

Redistribusjon går ut på at sporelement frigjort ved eit kjemisk middel, kan feste seg på andre fasar som enno ikkje er løyst ut. At noko metall-readsorpsjon skjer gjennom ekstraksjonane er vanskeleg å unngå. Tidligere studiar har også påvist vesentlege re-distribusjonar av Cu, Pb og Zn (Kheboian & Bauer 1987). Likevel er re-adsorpsjonen normalt ikkje så stor at det får betydning for tolkinga av resultatata (Gleyzes et al. 2002).

Det kjemiske middelet skal ideelt selektivt løyse ut éin mineralogisk fase (Gleyzes et al. 2002), men dette er generelt vanskeleg å få til. Det sure steget (steg 3), som er meint til å løyse ut karbonat, har mellom anna vist seg å kunne løyse ut sulfid (Kheboian & Bauer 1987) og spormetall bunde til organisk materiale (Rauret 1998). I tillegg kan resterande spormetall som ikkje vart løyst i føregåande steg, som t.d. spesifikk adsorberte spormetall bli løyst ut (Tessier et al. 1979). Det er derfor viktig å tolke resultatata etter kvart steg etter kva kjemisk middel som er brukt, og ikkje etter den ønskelege mineralogiske fraksjonen utløyst.

### **3.6 Oppslutning/forbehandling til Indusert kopla massespektrometri (ICP-MS)**

#### **3.6.1 Prøvepreparering**

Før prøvane kunne analyserast ved ICP-MS måtte prøvane frå steg 2-6 fortynnast. To delar av originalprøven og ein del av vaskesteget vart overført i nye analyserøyr, tilsett internstandard og fortynna til 15 mL opp til 10 mL med ionefritt vatn. For nokre av prøvane tekne frå vaskestega i steg 3-6, hadde noko av prøven fordampa slik at volumet før måling var ukjent (volum < 10 mL) (Dei stod over natta opne for å renne tilstrekkeleg ned i filteret). For å få likt volum på alle prøvane vart desse fylt med milli-q-vatn opp til 10 mL.

100 µl Internstandard (beståande av In, Rh, Te og Tl) vart tilsett i alle prøvane før analysen.

Fortynninga

Steg 1: Prøvane vart tilsett 1 mL konsentrert  $\text{HNO}_3$ . Dette vart rista opp, og stod i fire dagar. Deretter vart 10 mL overført til eit sentrifugerøyr og tilsett 0,1 mL internstandard.

Steg 2: 2 mL prøve vart teken ut, tilsett 0,1 mL internstandard og 0,5 mL  $\text{HNO}_3$ , og fortynna opp til 10 mL (5 x fortynning).

Steg 3: 2 mL prøve teken ut frå 20 mL teljeglase, tilsett 1 mL frå vaskesteget, 0,1 mL fortynna internstandard og 0,5 mL  $\text{HNO}_3$ . (5 x fortynning).

Steg 4: 1 mL prøve, 0,5 mL frå vaskesteget, 0,5 mL  $\text{HNO}_3$  og 0,1 mL fortynna internstandard. Fortynna opp til 10 mL. (10 x fortynning).

Steg 5: Mykje av prøvane hadde fordampa på sandbadet, nokre vart etterfylt med  $\text{H}_2\text{O}_2$  for at dei ikkje skulle dampast tørre på sandbadet. Dette førte til ulikt volum på løysinga ekstrahert på dette steget. På grunn av dette vart prøvane helt oppi eit 50 mL sentrifugerøyr og fortynna med milli-q-vatn opp til 50 mL. 5 mL av dette vart teken ut, tilsett standard og syre, og fortynna opp til 10 mL. (5 x fortynning).

Steg 6: 1 mL prøve, 0,5 mL vaskevatt, 0,1 mL internstandard, fortynna til 10 mL. (10 x fortynning).

### 3.6.2 Dekomponering med UltraClave

For at prøvar skal kunne målast på ICP-MS må dei vere på væskeform og vere homogene. Ein UltraClave dekomponerer prøvar ved ein høg tempertur i eit trykksett kammer.

Ut frå det knuste materialet vart 200 - 300 mg prøve vege ut i posisjonsbeholdarar av teflonrøyr. Det vart vege ut to parallellar av kvar prøve på grunn av at prøvane skulle behandlast med to ulike syrer. For éin prøve vart det vege ut fem parallellar for å representere variasjonen i prøvematerialet. Tre typar referansemateriale vart også vege ut (vedlegg 6). I tillegg vart fem blanke parallellar brukt i analysen.

To forskjellige syrer vart brukt til dekomponeringa,  $\text{HNO}_3$  og HF. Ulike utfellingar kan skje med dei ulike syrene (Ca kan t.d. felle ut med HF).  $\text{HNO}_3$  er sterkt oksiderande og gir få interferensar, medan HF løysar opp silikat og er ein kompleksbindar (Jensen 2012).

Før dekomponering vart prøvane tilsett konsentrert syre. Dei første parallellane vart tilsett 5 mL  $\text{HNO}_3$  og 250  $\mu\text{L}$  Internstandard. Dei andre parallellane vart tilsett 5 mL  $\text{HNO}_3$  og 1 mL HF.

prøvene vart dekomponert på UltraClave (UltraClave 3, Milestone). Prøvene vart senka ned i eit vassbad bestående av vatn, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Før dekomponeringa vart instrumentet trykksett med nitrogengass til 50 bar. Deretter skjedde ei stegvis oppvarming til 260°C.

Etter dekomponering vart alle prøvene overført til 50 mL sentrifugerøyr og fortynna til 50 mL med ionefritt vatn. Prøvene med HF vart fortynna vidare frå desse røyra til nye 15 mL røyr. 1 mL prøve vart overført og 100 µl internstandard og 0,8 mL HNO<sub>3</sub> vart tilsett, før dei vart fortynna til 10 mL med ionefritt vatn.

### **3.7 Analyse av metall ved ICP-MS**

Analysen vart utført av Karl Andreas Jensen ved IPM, UMB. Instrumentet brukt var ein 8800 Triple Quadrupole ICP-MS (Agilent Technologies). Metalla som vart analyserte i prøvene frå sekvensiell ekstraksjon var 238-uran (<sup>238</sup>U), 232-thorium (<sup>232</sup>Th), bly (Pb), sink (Zn), kopar (Cu), nikkel (Ni), kobolt (Co), molybden (Mo), arsen (As), kadmium (Cd), Tinn (Sn) og Mangan (Mn). Kalsium (Ca), svovel (S), Jern (Fe) og aluminium (Al). Alle metall vart målt i dei oppslutta total-prøvene.

### **3.8 Mineralogi og kjemiske analysar ved røntgendiffraksjon (XRD)**

Mineralogien til 6 av prøvene vart undersøkt ved hjelp av XRD-målingar. Prøvene med høgast tungmetall-innhald var plukka ut, saman med prøvar som representerte dei andre stratigrafiske laga. Analysen vart utført av Per Hagelia (Statens vegvesen) og Hans-Jørgen Berg ved Naturhistorisk museum, Universitetet i Oslo. Instrumentet brukt var eit Siemens D 5005 Spectrometer. Utføringa er skildra av Per Hagelia (2013c): Ein spatelsspiss av bergartspulveret blei tatt ut frå topp til botn av kvar pose. Pulvera blei plasserte i små agatmortarar og tilført litt etanol. Alle prøver blei vidare knust for hand i mortarane og sett til side inntil etanolen var fordampa. Ein liten del av kvar prøve blei tatt ut med spatel og montert på eigna prøvehaldarar etter tilsetning av nokre få dråpar etanol og sett til side til etanolen var fordampa. Alle spektra blei kjørt frå 2° til 70° på 2-theta skalaen med 0,050° per sekund, og minerala blei identifiserte ved hjelp av søk i databasen Powder Diffraction Files frå International Center for Diffraction Data.

## 4. Resultat og diskusjon

### 4.1 Kvalitetskontroll i arbeidet – presisjon og nøyaktigheit til metodane brukt

Ved analysar på ICP-MS av totalt metallinnhald i steinprøvane vart sertifiserte referansematerial nytta for å sikre nøyaktigheita til metoden. Referansemateriala var jordbaserte og er oppgjevne i vedlegg 6. Grunnstoffa i referansemateriala vart stort sett funne att nærme eitt standardavvik frå sertifisert verdi. Unntaket var det eine referansematerialet (NIST 2009) som hadde eit stort avvik frå dei sertifiserte verdiane for Al. Fem parallellar av ein enkelt prøve vart nytta for å representere presisjonen i metoden. Grunnstoffa analysert for hadde eit standardavvik på 1-8 %.

Blankprøvane vart brukt til å finne deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser for analyttane. Deteksjonsgrensa (LOD) var kalkulert ut frå 3 x standardavviket til dei blanke prøvane, medan kvantifiseringsgrensa (LOQ) vart kalkulert ut frå 10 x standardavviket til dei blanke prøvane. Fem blankprøvar vart nytta ved totalmålingane, medan minst tre vart nytta ved sekvensiell ekstraksjon.

Presisjonen ved sekvensiell ekstraksjon vart funne ved å nytte 3-5 parallellar, og er oppgitt relativt i figurane for mobilitet. For XRF-analysane vart 5 parallellar brukt. XRF-instrumentet oppgav grunnstoffkonsentrasjonane i ppm, men er i denne oppåva framstilt som mg/kg for enkelheitsskuld.

Konsentrasjonen av kalsium var spesielt høg ved steg 3 og 4 i nokre prøvar. Slike høge konsentrasjonar er vanskeleg for instrumentet å måle, og difor vil usikkerheita vere større for Ca ved desse stega.

### 4.2 Mineralogi og stratigrafisk plassering av prøvane

Bergart og stratigrafisk plassering av prøvane er framstilt i tabell 2. Seks av prøvane (prøve 2, 6, 7, 8, 9 og 10) er ureine kalksteinar frå det stratigrafiske laget 3c. Prøve 1, 3 og 4 er svarte skifrar frå tre forskjellige lag. Prøve 3 er karakterisert som alunskifer, medan prøve 1 og 4 er karakteriserte som svartskifer. Prøve 5 vart klassifisert som mørk skifer-kalkstein, og står i ei mellomstilling mellom kalksteinane og skifera. Denne er frå same stratigrafiske lag som svartskiferen i prøve 4 (etasje 4a). I den tidlegare framstilte PCA-analysen (figur 5ab) er kalksteinane lokalisert på venstre sida i plotet, med høge Ca-verdiar, men med eit lågare tungmetallinnhald. Kalksteinar er kjenneteikna ved eit høgt innhald av CaDei ulike stratigrafiske laga blei danna i rekkjefølgje frå lågast til høgare nummer.

**Tabell 2: Bergart og stratigrafisk plassering av prøvane, med oversikt over undersøkingar utført på delprøvane. X = analysert. Tabellen er modifisert etter Per Hagelia (2013c). Stratigrafisk plassering er etablert av Ingolf Rui/Geokart AS med assistanse av paleontolog Bjørn Funke i eigen rapport i 2005, med unntak av 8921 i lys av Endre (2013). Prøve 9081 er kjemisk sett ikkje svært typisk for alunskifer formasjonen.**

| Prøvenummer | Område i felt, |     | Bergart, stratigrafisk plassering        |
|-------------|----------------|-----|------------------------------------------|
|             | djupn i berg   | XRD |                                          |
| 1           | 8921 4,9-5,9m  | x   | Svartskifer, etasje 3bβ                  |
| 2           | 9051 5,0-6,0m  |     | Urein, karbonhaldig kalkstein, etasje 3c |
| 3           | 9081 9,5-10,5m | x   | Alunskifer, etasje 2-3 a                 |
| 4           | 8709 4,0-5,0m  | x   | Svartskifer, etasje 4a                   |
| 5           | 8681 3,0-4,0m  | x   | Mørk skifer-kalkstein, etasje 4a         |
| 6           | 8842 3,2-4,2m  | x   | Urein kalkstein, etasje 3c               |
| 7           | 8832 6,0-7,0m  |     | Urein, karbonhaldig kalkstein, etasje 3c |
| 8           | 8971 4,7-5,7m  |     | Urein, karbonhaldig kalkstein, etasje 3c |
| 9           | 8951 3,5-4,5m  |     | Urein, karbonhaldig kalkstein, etasje 3c |
| 10          | 8841 7,5-8,5m  | x   | Urein, karbonhaldig kalkstein, etasje 3c |

I tabell 3 er mineralsammansetting for seks av prøvane gitt. Kvarts er det dominerande mineralet i alle prøvane. Av karbonatformer er kalsitt dominerande og er detektert i alle prøvane analysert, bortsett frå i prøve 4 (svartskifer), som har dolomitt som hovudkarbonat. Alunskiferprøven (prøve 3) hadde både kalsitt og dolomitt detektert. I prøve 4 og prøve 6 (urein kalksteinen) vart også ankeritt ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) funne. Av sulfid er pyritt detektert i prøve 1 og 4 (svartskifrar) og i prøve 6 og 10 (ureine kalksteinar), medan markasitt ( $\text{FeS}_2$ ) er det dominerande sulfidet i prøve 3 (alunskifer).

**Tabell 3: Resultat av analyse ved røntgendiffraksjon (XRD semi-kvantitativ) på 6 av dei 10 prøvane. Tabell etter Hagelia (2013c). KSK = Kloritt-serpentin-kloritoid mineral. Fleire detaljar kan finnast på røntgendiffraktogram og datalister i vedlegg 7.**

| Prøvenummer | Prøvenummer i felt (djupn i berg) | Mineral og relative mengder (basert på vurdering av intensitetar, er usikkert) | Bergartstype (detaljar i Tabell 2) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1           | 8921 (4,9-5,9 m)                  | Kvarts>>muskovitt > pyritt ≈ dolomitt ≈KSK ≈kaolin                             | Svartskifer                        |
| 3           | 9081 (9,5-10,5 m)                 | Kvarts>kalsitt>dolomitt >markasitt>muskovitt≈mikroklin                         | Alunskifer                         |
| 4           | 8709 (4-5 m)                      | Kvarts>kalsitt>albitt>ankeritt pyritt>muskovitt ≈KSK≈kaolin                    | Svartskifer                        |
| 5           | 8681 (3,0-4,0)                    | Kvarts >kalsitt>KSK >muskovitt                                                 | Mørk skifer-kalkstein              |
| 6           | 8842 (3,2-4,2 m)                  | kvarts>Kalsitt>ankeritt> muskovitt>pyritt>markasitt                            | Urein kalkstein                    |
| 10          | 8841 (7,5-8,5 m)                  | Kvarts>kalsitt>ankeritt>KSK ≈ muskovitt>anhydritt≈pyritt                       | Urein kalkstein                    |

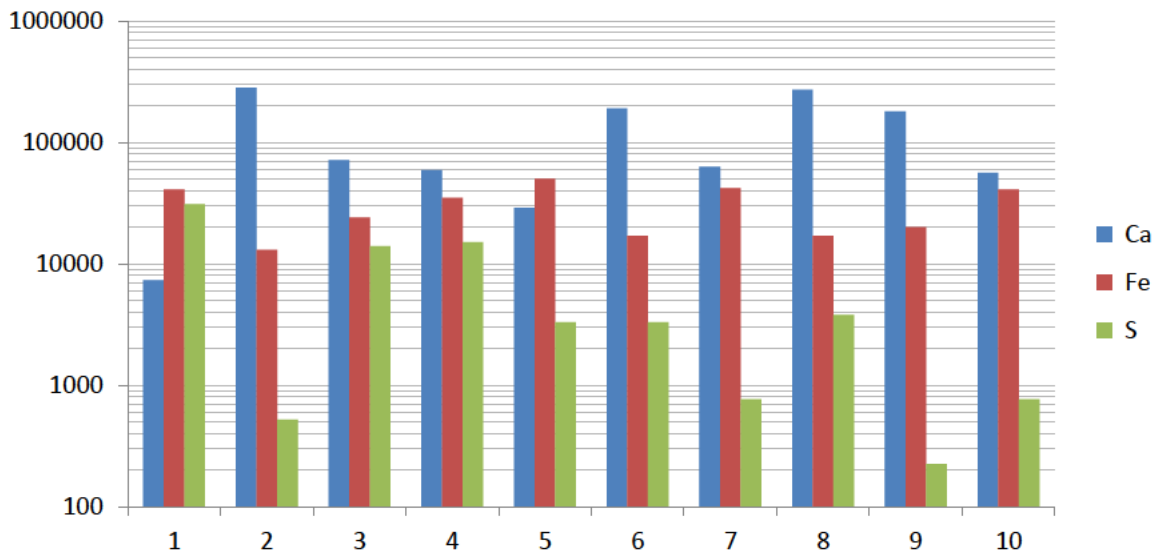
### 4.3 Kjemisk innhald i prøvane

Det kjemiske innhaldet i prøvane varierer stort i dei ulike prøvane. Dette såg ein både ved XRF-målingane (figur 5a og b) og ved analysar av dei ti utvalte prøvane på ICP-MS (figur 6 og 7 og vedlegg 1). XRF-analysen av dei 47 prøvane viste at grunnstoffinnhaldet i nokre steinprøvar varierte merkbart innan same område ved ulik djupn. På grunn av den heterogene naturen til alunskiferen vil metallinnhaldet variere i bergarten (Bjørlykke 1974), men det er også mogleg at ulike stratigrafiske lag kan vere representert innan ein lokalitet. På lokalitet 8709 skil den øvste meteren i borkjerna seg ut med eit større tungmetallinnhald enn resten av boreprøvane. Denne prøven er moglegvis henta frå eit anna stratigrafisk lag. Også første meteren av borkjerna til 8681 viser slike tendensar, og har eit større skiferpreg enn resten av prøvane på lokaliteten.

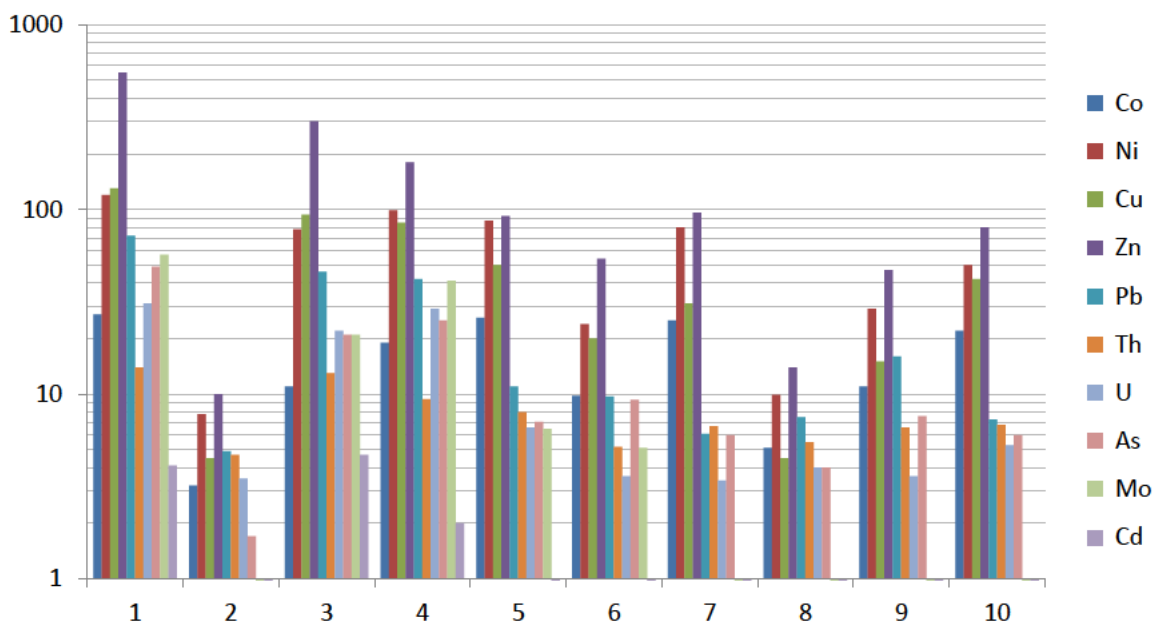
#### 4.3.1 Innhald av kalsium og svovel

Mengde Ca varierte stort i dei ulike prøvane, frå 0,7 til 28 % av massen (figur 6). Høge kalsiumkonsentrasjonar er karakteristisk for dei ureine kalksteinane, men varierte stort (5,6 – 28 %) også i desse steinane. Kalsium førekjem hovudsakleg i karbonat-form (Bjørlykke 1974), og innhaldet av Ca vil difor medverke til høg pH. pH varierte frå 7,4 til 8,9 i dei ni prøvane. (vedlegg 3). Dette syner at steinmaterialet før eventuell sulfid-oksidasjon har ein alkalisk karakter. Prøvane med høgast Ca-innhald hadde over 8 i pH. Den lågaste pH-målinga (7,4) vart teken frå prøven med lågast Ca-innhald, som var ein svartskifer (prøve 1).

Det største svovelinnhaldet er å finne i prøve 1, 3 og 4, som alle er skifrar. Svovel står her for 1,4 – 3,1 % av massen (figur 7). Resten av prøvane har verdiar under 1 %, noko som av Bjørlykke (1974) har definert som lågt. Det gjennomsnittlege S-innhaldet i skifer på verdsbasis er definert til å vere 0,24 % (referansar i Lavgren et al 2009b). Gjennomsnittleg S-verdi for kambrisk skifer i Oslofeltet har av Bjørlykke (1974) blitt fastsett på bakgrunn av 25 prøvar til å vere 2,6 %. Den gjennomsnittlege konsentrasjonen i alunskifer på Öland ligg på tilsvarande verdi (2,7 %) (Lavgren et al. 2009a). Dette passar inn med skifrane i denne undersøkinga. Berre prøve 1-svartskifer (3,1 % S) har ein konsentrasjon av S over desse verdiane. Denne verdien er likevel mindre enn det Bastiansen et al. (1957) reknar som vanlege verdiar for alunskifer i Oslofeltet (5 -7 %).



Figur 6: Innhold av Ca, Fe og S i prøvane (mg/kg). Skalaen er logaritmisk framstilt. Standardavviket er 1 - 6 % på basis av fem parallellar av prøve 5.



Figur 7: Totalt innhold av potensielt forureinande metall (mg/kg). Skalaen er logaritmisk framstilt. Standardavviket er 1 - 8 % på basis av fem parallellar av prøve 5.

#### 4.3.2 Innhold av spormetall

Dei tre svarte skifrane (prøve 1, 3 og 4) skilde seg ut frå dei andre prøvane med forhøgde konsentrasjonar av fleire sporelement. I forhold til gjennomsnittleg innhold i jordskorpa (van Loon & Duffy 2011) hadde desse skifrane forhøgde konsentrasjonar av Cd (opp til 42 gongar), Mo (opp til 38 gongar), As (opp til 32 gongar), U (opp til 12 gongar), Zn (opp til 7 gongar) og Pb (opp til 5 gongar).

Konsentrasjonane av Cu og Ni var svakt forhøgde, medan konsentrasjonane av Ni, Th, Co og Sn omtrent var på same nivå som i jordskorpa. Prøve 1 var prøven med dei aller høgste konsentrasjonane av spormetall. Mn var i størst grad opprika i kalksteinane. Dei ureine kalksteinane og den mørke skiferkalksteinen (prøve 5) viste eit relativt lågt innhald av spormetall i forhold til skifrane.

Konsentrasjonane av Ni og Cu i skifrane (Ni: 78-120 mg/kg, Cu: 85-130mg/kg) er omtrent på same nivå som det Bjørlykke (1974) og Nyland og Teigland (1984) fann i sine skifrar frå kambrosilur. Uran (22-31 mg/kg) og thorium (22-31 mg/kg) er også på same nivå som rapportert av Nyland og Teigland (1984). I forhold til dei tidligare målingane av Zn i Oslo-skifer (Bjørlykke: 86 mg/kg og Nyland & Teigland:114 mg/kg), er Zn-konsentrasjonane på Gran høge (180 – 550 mg/kg). I alunskifer frå Öland er høgare Zn-verdiar målt, med gjennomsnittleg verdi på 297 mg/kg.

Alunskifrar frå Öland (Lavgren et al. 2009a) har ei generell lik tungmetallsamansetning som skifrane på Gran. Nokre metall, som Mo og As viser likevel ein lågare verdi i prøvane frå Gran (Mo: opp til 57mg/kg, As: opp til 49mg/kg) enn i den svenske (Mo:97 mg/kg, As: 121mg/kg). Også U viste lågare verdiar på Gran (22-31 mg/kg) enn på Öland (72 mg/kg). Molybden-verdiane er også lågare på Gran enn i skifer analysert av Nyland og Teigland (1984) (141 mg/kg). Verdiane av Pb er høgare i skifrane på Gran (42-72 mg/kg) enn i svensk skifer (27 mg/kg).

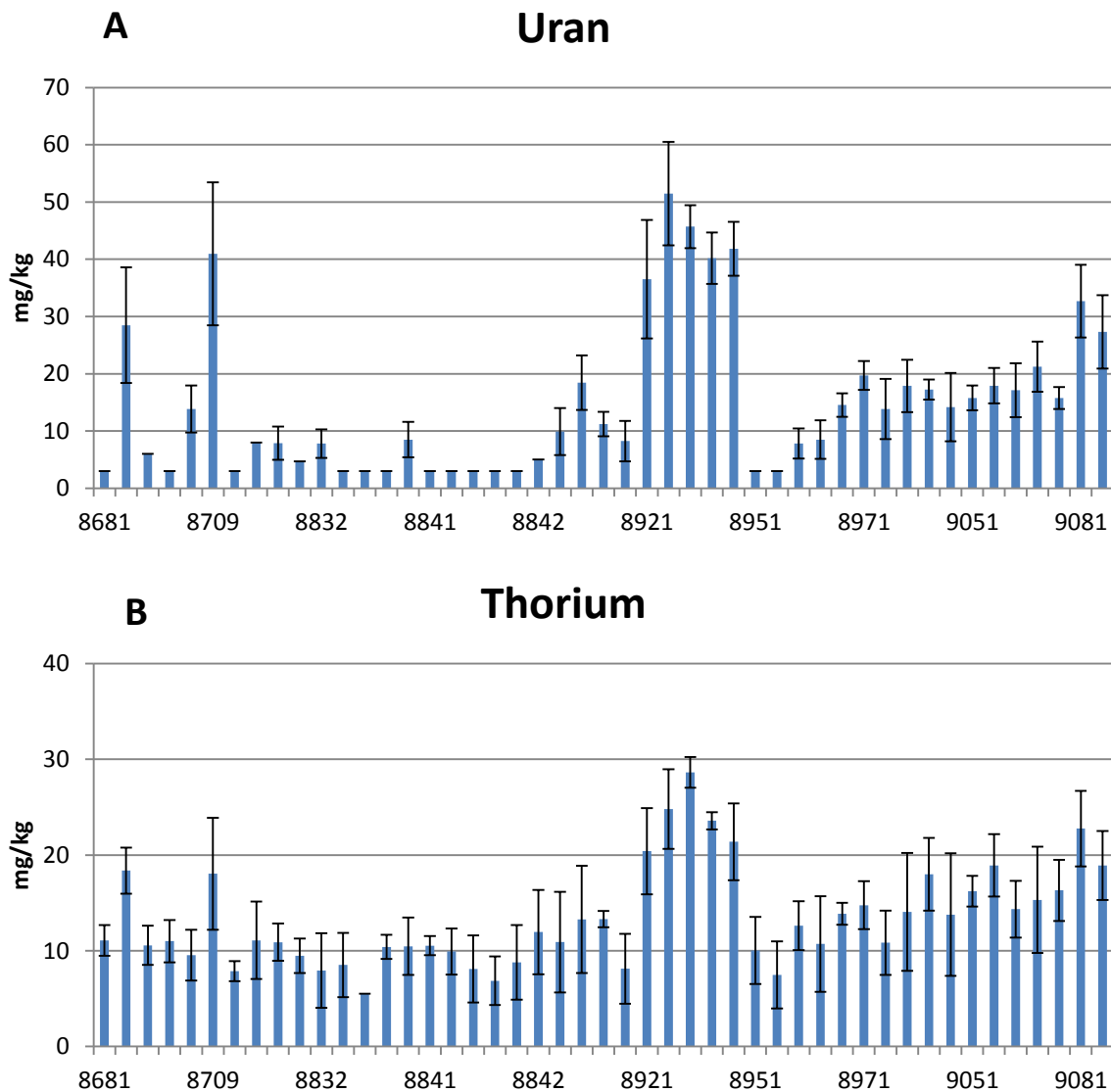
Kalksteinane har eit generelt høgare Mn-innhald enn svartskifrane. Kalksteinane har verdiar frå: 1 - 1,8 g/kg, medan svartskifrane inneheld 0,2 – 0,7 g/kg (sjå vedlegg 1). Kalksteinane i Oslo-området har i følgje Bjørlykke (1974) eit generelt høgare Mn-innhald enn svartskifrane på grunn av at dei vart avsett i eit meir aerobt miljø der løyseleg  $Mn^{2+}$  kunne oksiderast til det mindre løyselege  $Mn^{4+}$  og felle ut som  $MnO_2$ .

#### **4.3.3 Innhald av uran og thorium**

Figur 8 a og b viser korleis uran- og thoriuminnhaldet varierer i prøvane frå Gran. XRF-målingane viste noko høgare verdiar enn i prøvane målt på ICP-MS (vedlegg 1 og 2). Dei høgaste konsentrasjonane vart funne på lokalitet 8921 og 8709 i prøvane som vart definert som svartskifer (1 og 4), og var på respektive 51 og 41 mg/kg. Ved ICP-MS fekk dei same prøvane verdiar på 31 og 29 mg/kg. Dette er på same nivå som gjennomsnittleg skifer rapportert av Nyland og Teigland (1984) på 33mg/kg, men lågt i forhold til svartskifer på Öland (72 mg/kg) (Lavgren et al. 2009a). Alunskifer med konsentrasjonar på 227 mg/kg er dei høgste verdiane funne i desse alunskifrane. Den høgste konsentrasjonen av U funnen av Nyland og Teigland (1984) var på 126 mg/kg. I følgje Swanson (1961) kan skifer som inneheld meir enn 20 mg/kg U kallast «uranberande skifer».



Thoriuminnhaldet (Figur 8B) er meir jamt fordelt på lokalitetane enn det U-innhaldet er, konsentrasjonane er i tillegg noko lågare. Den høgste verdien målt med XRF var 29 mg/kg (i dei ti prøvane tekne med vidare var 25 mg/kg høgste verdi). Verdiane i skifrane, målt på ICP-MS (9-14 mg/kg) ligg på same nivå som rapportert av Nyland og Teigland (1984) med eit gjennomsnitt på 11mg/kg. Dette er på same nivå som det gjennomsnittlege innhaldet i jordskorpa på 12 mg/kg (van Loon & Duffy 2011).



Figur 8 A og B: Innhald av U og Th (ppm) målt ved XRF på geologisk materiale frå 10 ulike område på Gran. For kvart område er fem prøvar frå ulik djupn i berget tekne, bortsett frå lokalitet 9081, som har to prøvar. Kvar måling er eit gjennomsnitt av 5 prøvar. Feilfeltet representerer eitt standardavvik frå gjennomsnittet.

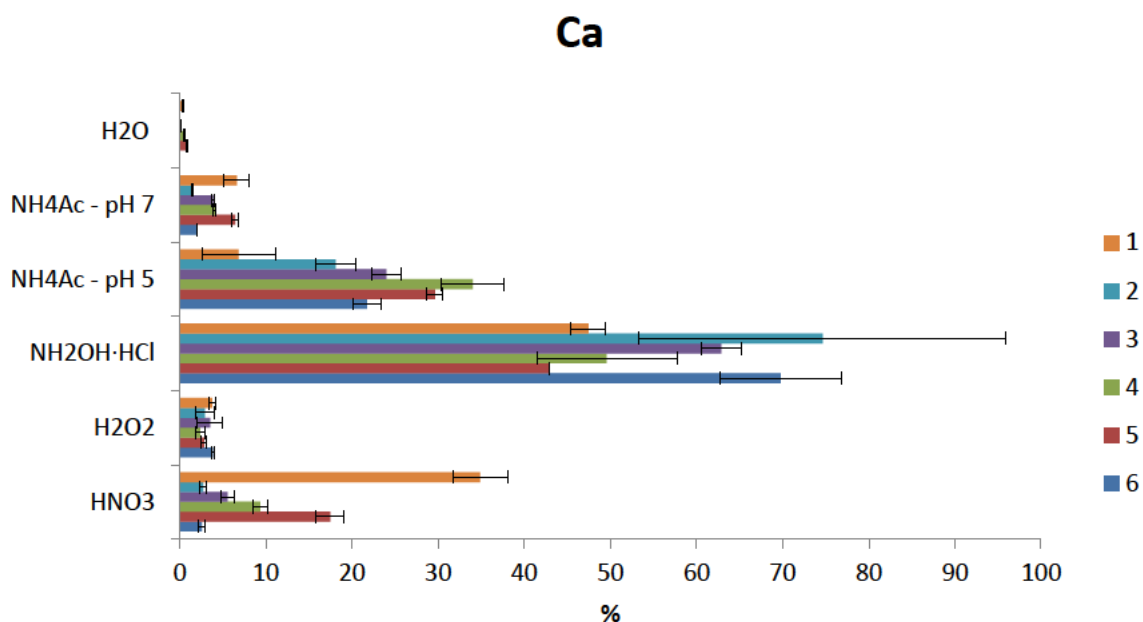
## 4.4 Mobilitet av ulike grunnstoff

I illustrasjonane av mobilitet er berre prøve 1-6 tekne med. Desse representerer alle dei stratigrafiske laga, og alle skifrane med høgt innhald av spormetall (prøve 1, 3 og 4). Prøve 5 står i ei mellomstilling med tanke på innhald av spormetall. Prøve 2 og 6 er ureine kalksteinar frå det same stratigrafiske laget som resten av kalksteinprøvane, og representerer hovudtrekka til denne bergarten. Dei seks prøvane har, med unntak av prøve 2, også fått mineralogien kartlagt, noko som gjer det lettare å tolke mobiliteten i prøvane. På grunn av eit lågt total-innhald og små mengder ekstrahert ved sekvensiell ekstraksjon er mobiliteten for Sn ikkje framstilt i resultatata.

Forvitring av prøvane under lagringstida kan ikkje utelukkast, og vil potensielt påverke resultatata noko, men sidan prøvane har vore tørre mesteparten av tida, er denne forvitringa sannsynlegvis ikkje av stor betydning (Hagelia 2013c).

### 4.4.1 Kalsium

Kalsium viser ein høg mobilitet, der mesteparten blir løyst ut ved dei fire første stega (figur 9).



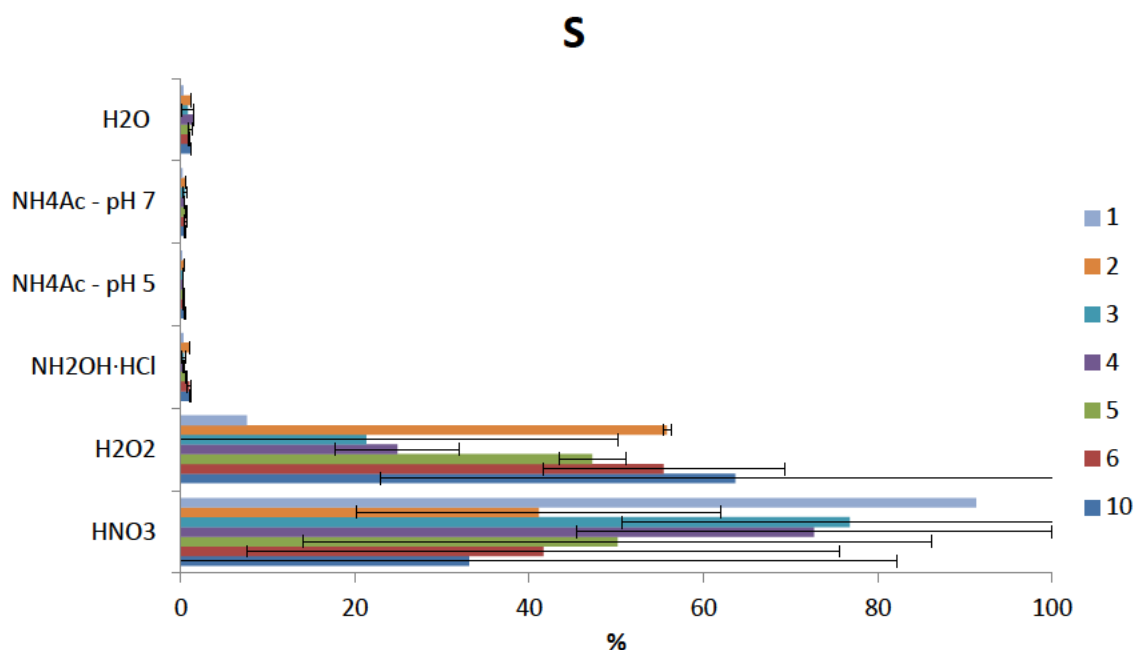
Figur 9: Mobilitet av Ca etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran. Prøve 1,3 og 4 er svarte skifrar. 2 og 6 er kalksteinar, 5 er mørk skiferkalkstein. Merk: Noko større usikkerheit er knytt til steg 3 og 4 p.g.a høge konsentrasjonar utløyst.

Sidan Ca hovudsakleg er til stades i karbonatform var det forventa at mesteparten skulle løysast ut ved pH-senkinga i steg 3. I dette steget vart likevel berre 7 – 34 % løyst ut. Ein større del (opp til 75 %) vart løyst ut ved reduksjonsmiddelet hydroksylamin. Truleg kjem dette av ufullstendig utløysing i steg 3 slik at resterande karbonat blir løyst ut i neste steg. Effektiviteten av utløysinga av karbonat er

avhengig av parameter som; kornstorleik, innhald og type karbonat og storleik på prøven (Gleyzes et al. 2002). Eit grovt prøvemateriale og store mengder karbonat er truleg faktorar som spelar inn her. Ved høge konsentrasjonar (>16 %) av  $\text{CaCO}_3$  har ein tidligare sett at utløysinga av blir ufullstendig (Gleyzes et al. 2002). I følgje Rauret (1998) vil også ulike løysingsprodukt til forskjellige karbonatformer gjere at mobiliseringa av Ca vil bli ufullstendig i steg 3. Dolomitt-karbonat ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) og ankeritt ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ) er tyngre løyseleg enn kalsiumkarbonat, og vil difor trenge lengre tid på å løyse seg opp. Prøve 1 (svartskifer) har ein større del løyst ut i restfraksjonen (ca 30 %), enn resten av prøvane. Prøven har det lågaste Ca-innhaldet, og har dolomitt ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) som dominerande karbonat, noko som kan vere med å forklare at løysingsevna er mindre for denne prøven.

#### 4.4.2 Svovel

Som regel er svovel til stades som sulfid, hovudsakleg som pyritt (Bjørlykke 1974). Difor kan mobiliteten av S fortelje oss korleis sulfida blir løyst (figur 10). Løyselegheita av S i skifer materialet ved bruk av oksidasjonsmiddelet hydrogenperoksid var på 8 – 25 % medan over 70 % vart løyst ut ved  $\text{HNO}_3$  (figur 10). Dette viser at ein større mengde av sulfidet i skiferen (sannsynlegvis pyritt/markasitt) er vanskeleg oksiderbart med  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Figur 10. Mobilitet av S etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

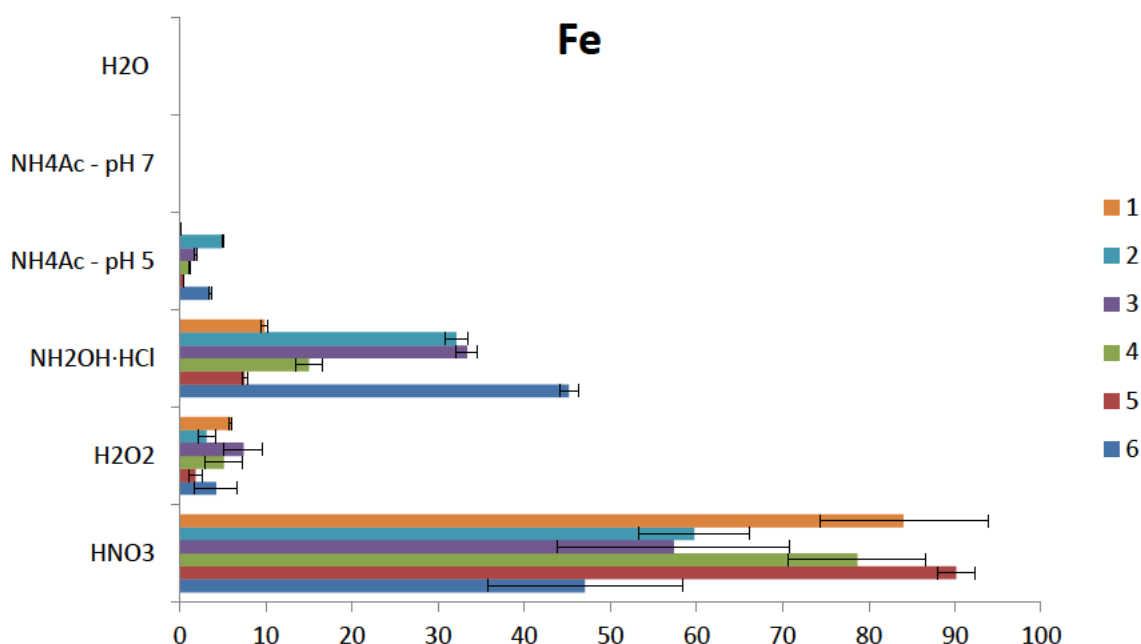
Andelen S løyst ut i oksidasjonssteget er større for dei meir karbonathaldige steinane, med eit vesentleg mindre svovel-innhald. Her blir opp til 55 % løyst ut. På grunn av eit høgt innhald av Ca i

kalksteinane kan det tenkast at ein større del av steinprøven har vorte oppløyst ved karbonatoppløysinga under tidlegare steg, slik at sulfida blir meir tilgjengeleg for oksidasjon. For skifrane er mengda S løyst ut i det oksiderande steget større i prøve 3 og 4 (2,8 - 3,1 g/kg) enn i prøve 1 (2,3 g/kg), som har det markert høgste totale S-innhaldet. At såpass lite S blir løyst ut ved det oksiderande steget kan også forklarast ut frå reaksjonskinetikk. For liten reaksjonstid med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, og at temperaturen ikkje kom opp på optimalt nivå under reaksjonen er viktige faktorar. Forma til pyritt-mineralet spelar også inn, der finkorna mineral har vist seg å oksidere fortare enn grovare mineral (Pugh et al. 1984). Som nemnt i metoden er usikkerheita i steg 5 stor. Dette fører til auka usikkerheit også i steg 6. Heterogent fordelte sulfid kan også bidra til låg presisjon i målingane.

Det er mogleg at innslag av barytt (BaSO<sub>4</sub>), eit tungt løyseleg bariumsulfat, kan medverke til ei mindre løysingsevne av S. Barytt blei ved mineralogiske undersøkingar derimot ikkje detektert. Likevel viste SEM-analysar at Ba og S kan plotte saman i visse tilfelle i prøve 3 (9081 (Hagelia 2013c).

#### 4.4.3 Jern

Jern ser ut til å vere nærmast uløyseleg i vatn (steg 1 og 2) som vist i figur 11.



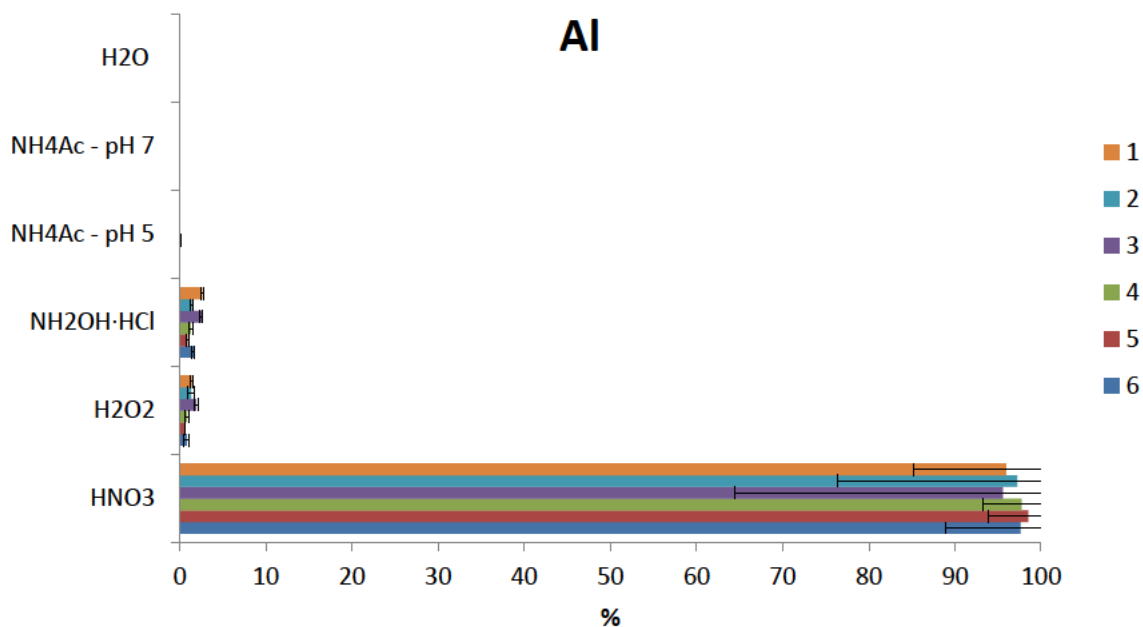
Figur 11: Mobilitet av Fe etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

Ved senking av pH (steg 3) vart noko Fe mobilisert. Ekstraksjon med reduksjonsmiddelet hydroksylamin (steg 4) løyste ut 8 - 45 % av jernet. Dette kan vere i form av Fe-oxid, men også som karbonatet ankeritt (Ca(Fe,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), som er detektert med XRD i prøve 4 (svartskifer) og 6 (urein

kalkstein). Innhald av ankeritt er sannsynlegvis ein grunn til at andelen løyst ut for kalksteinane er større enn for dei andre prøvane i steg 3 og 4. Relativt lite Fe vart løyst i steg 4 for skifrane. Dette kan indikere at lite Fe er knytt til amorfe og lite krystalliserte Fe-oksider (Galindo et al. 2007). Ein må her merke seg at reduksjonsmiddelet i følgje Rauret (1998) ikkje er like effektivt på jernoksid som på oksid av mangan. Noko av jernet (<10 %) vart løyst ut i steg 5 (oksidert av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Denne fraksjonen er sannsynlegvis bunde til sulfid som pyritt eller markasitt. 50 - 90 % av jernet vart løyst ut i den tungt løyselege fraksjonen, og representerer jern bunde til meir resistente mineral. Mobiliteten for jernet ser ut til å vere større for prøvane med minst Fe-innhald (prøve 2, 3 og 6).

#### 4.4.4 Aluminium

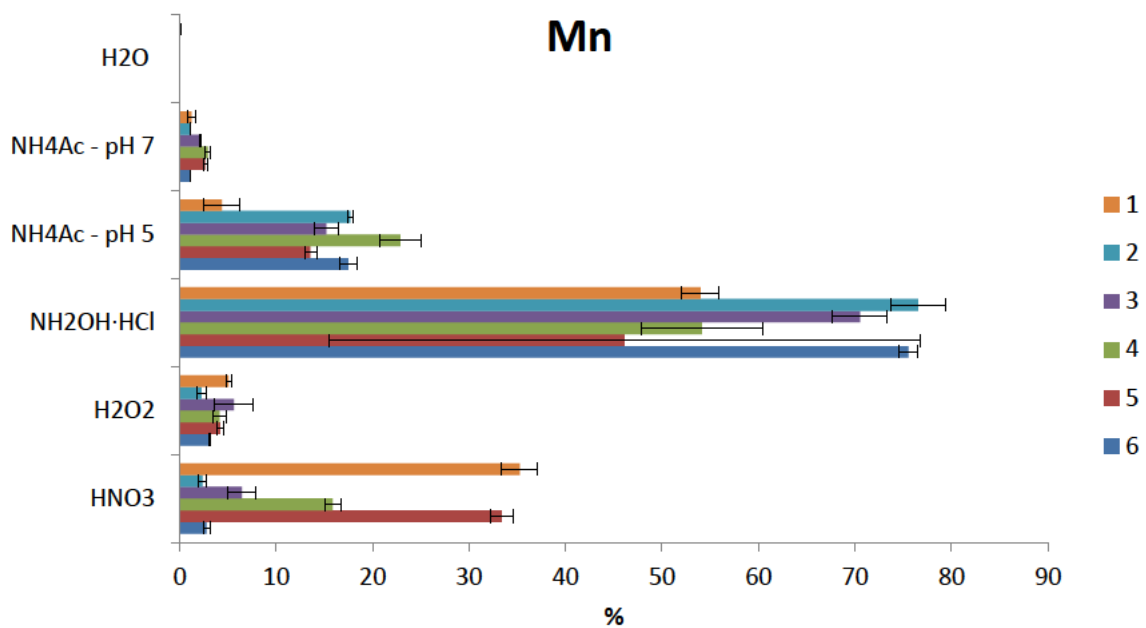
Mobiliteten til aluminium er særst liten som vist i figur 12. Nesten alt vart løyst ut i residualfraksjonen. Dette er forventa, då Al hovudsakleg er bunde i resistente leirmineral som feltspat (Galindo et al. 2007). Aluminium fekk ein markert lågare mengde utlekt ved sekvensiell ekstraksjon, enn ved totale målingar ved ICP-MS. Dette stadfestar at Al hovudsakleg er bunde i immobile fraksjonar.



Figur 12: Mobilitet av Al etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

#### 4.4.5 Mangan

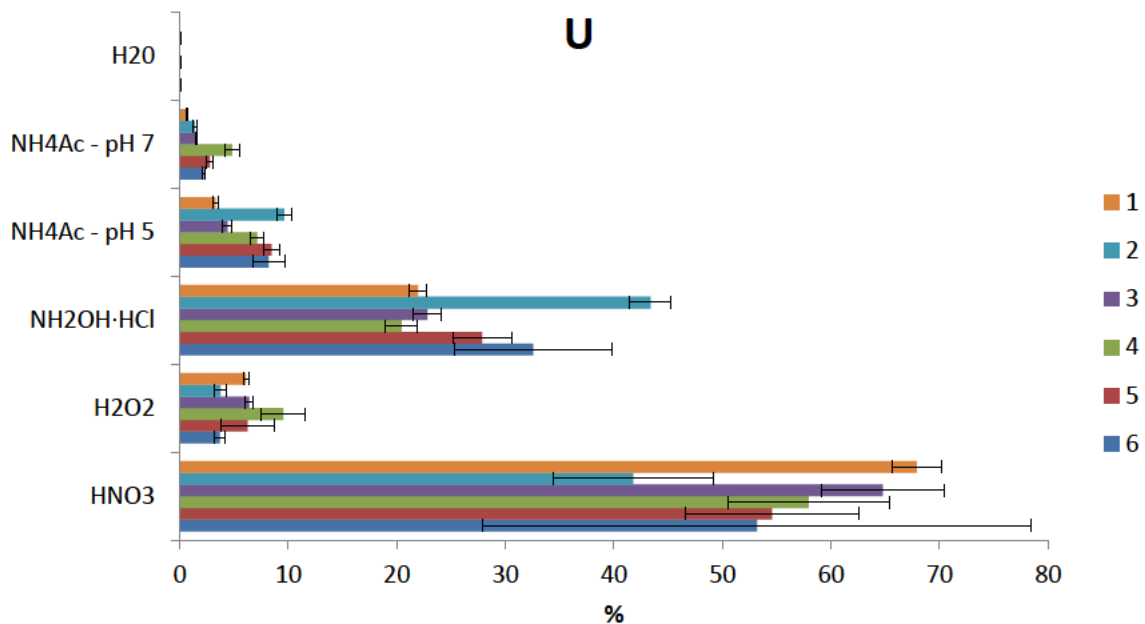
Mobiliteten av Mn er stor i det reduserende steget (figur 13), der opp til 80 % av manganet blir løyst ut. Mangan-oksider er forventet å bli løyst ut her, men også Mn bundet til karbonat kan utgjøre deler av denne fraksjonen. Mangan bundet til karbonat er sannsynligvis representert i fraksjonen mobilisert i steg 3. Små mengder blir også løyst ut ved oksiderende forhold, og indikerer assosiasjon til sulfid/organisk materiale. Noko er også bundet til tungt løyeselege fraksjonar (steg 6).



Figur 13: Mobilitet av Mn etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergarter frå Gran.

#### 4.4.6 Uran

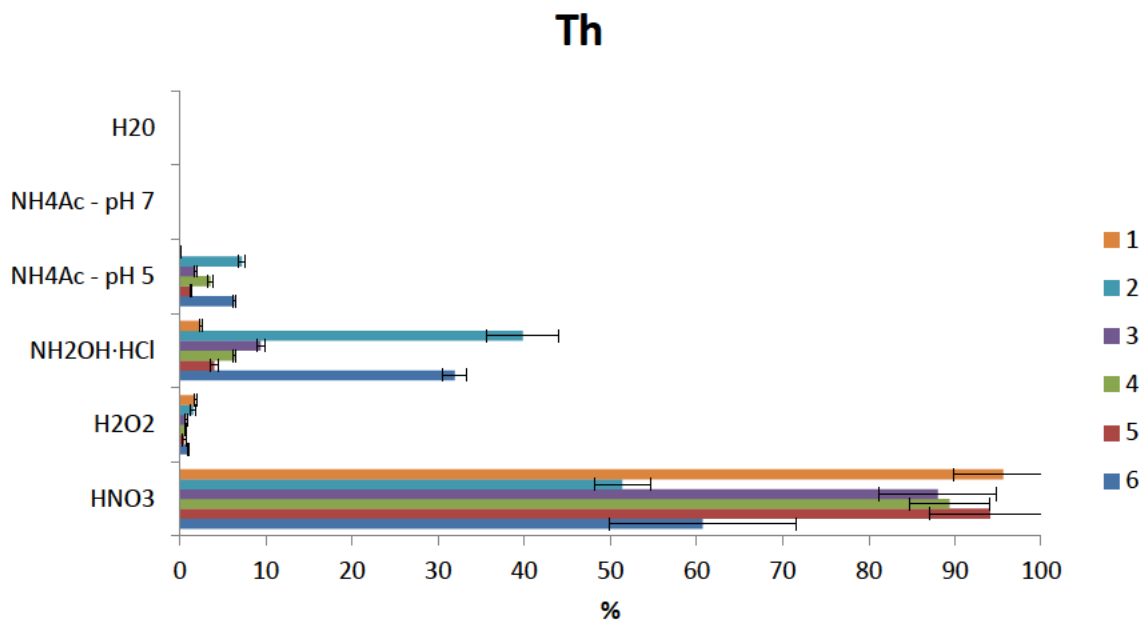
Prøvane med dei høgaste U-konsentrasjonane (1,3 og 4) er alle skifrar, og over 50 % av U-fraksjonen i desse prøvane er forbunde med restfraksjonen (Sjå figur 14). Armands (1972) fann at U i alunskifer var bunde i resistente mineral som zircon og titanitt, som moglegvis også kan vere tilfelle i desse skifra. Noko U blir enkelt løyst ut ved ionebytteprosessar, og mobiliteten aukar ved lågare pH (steg 2 og 3). Ein større del blir løyst ut ved reduserande forhold (opp mot 50 %). Reduserbare fraksjonar der U er bunde kan vere apatitt (Galindo et al. 2007). Opp til 10 % blir frigjort ved oksidasjon med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dette er sannsynlegvis bunde til organisk materiale, då U ikkje er eit kjent sulfiddannande element.



Figur 14: Mobilitet av U etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

#### 4.4.7 Thorium

Th har eit jamt innhald i alle dei ti prøvane (4,7 – 14 mg/kg). Thorium viser ein mindre løysingsevne enn uran, og i skifrane er rundt 90 % bunde til tungt løyseleg fraksjonar. I kalksteinane (representert ved prøve 2 og 6) viser Th ein merkbar større mobilitet ved sure og reduserande forhold enn skifrane. I følge Bjørlykke (1974) er Th konsentrert i mineral som zirkon ( $ZrSiO_4$ ) og monazitt ( $(Ce,La)PO_4$ ).

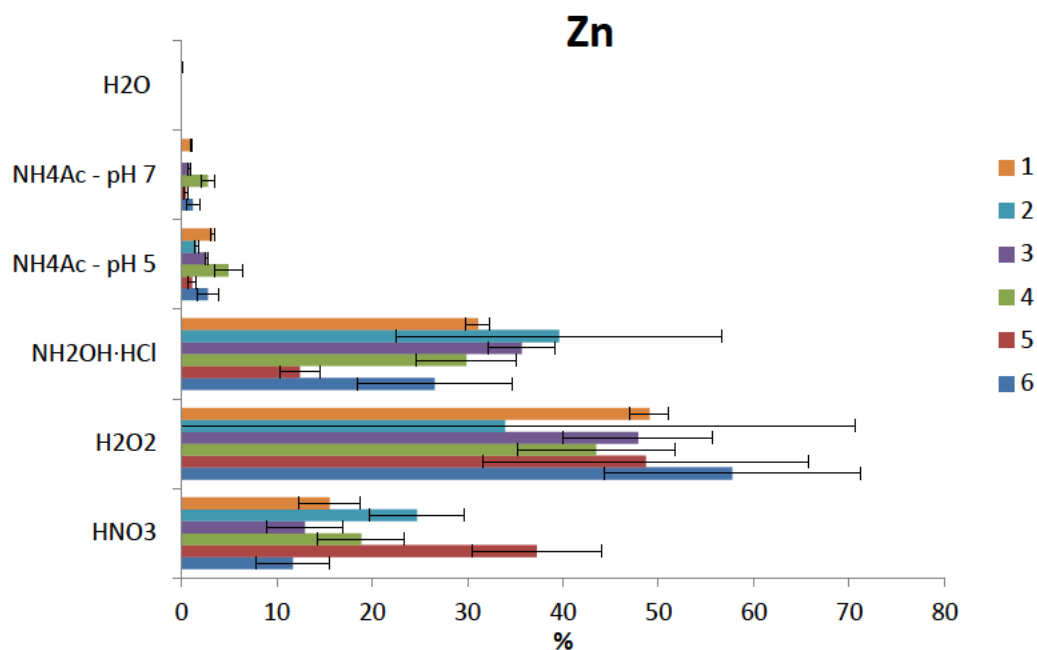


Figur 15: Mobilitet av U etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.



#### 4.4.8 Sink

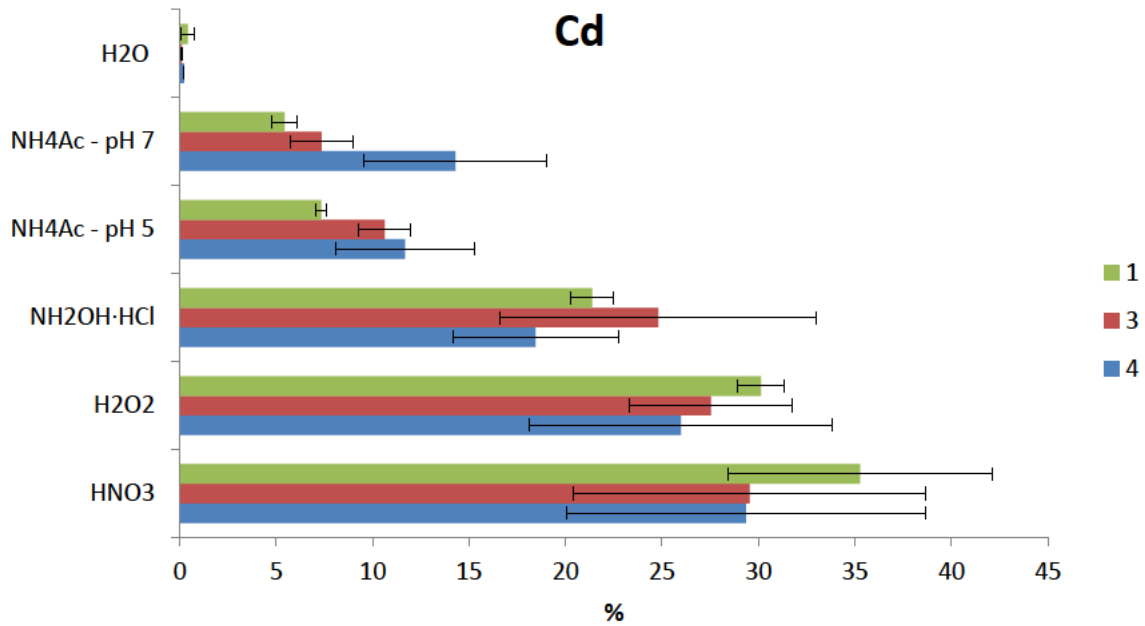
Figur 16 viser korleis Zn vart mobilisert under ekstraksjonen. Zn er truleg assosiert med sulfid, og denne fraksjonen ser ut til å vere lett oksiderbar. Dette viser seg i steg 5 der den største delen av Zn blir løyst ut (rundt halvparten), og indikerer at Zn-sulfid oksiderer lettare enn pyritt (figur 10). Ein stor del vart også løyst ut ved reduksjonsmiddelet hydroksylaminoklorid. reknar også med at noko Zn er knytt til detriale mineral i klastiske fraksjonar der det er bytta ut med Fe i kloritt (Bjørlykke 1974). Sink kan også vere knytt til karbonat, noko som kan vere ein del av fraksjonen løyst ut i steg 3 og 4.



Figur 16: Mobilitet av Al etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

#### 4.4.9 Kadmium

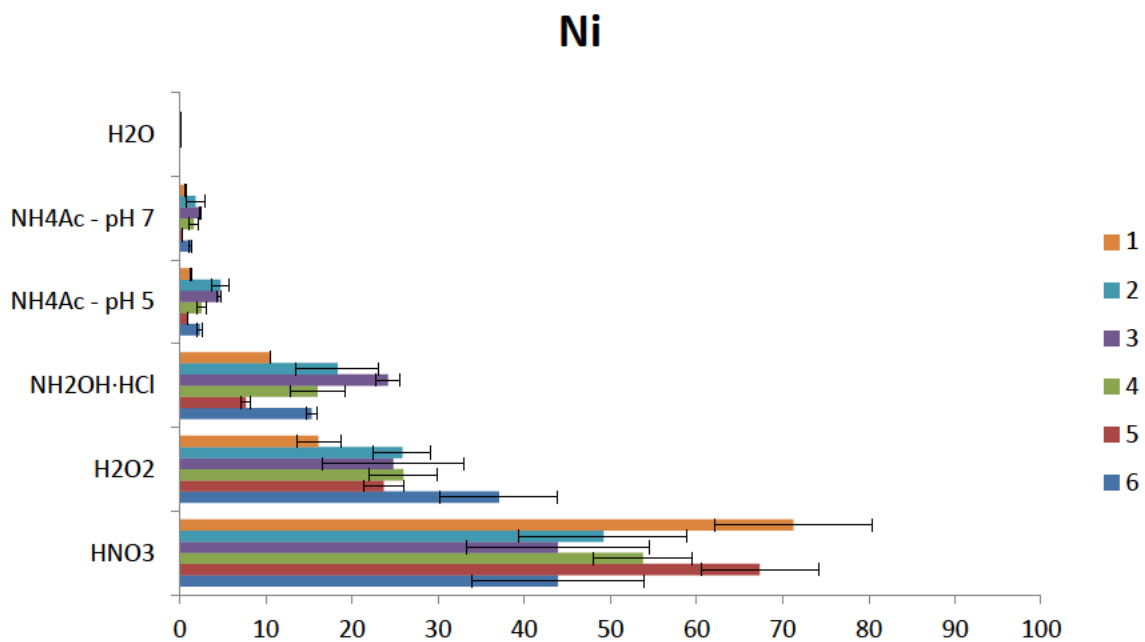
Dei største konsentrasjonane av Cd vart funnen i svartskifrane (prøve 1, 3 og 4), der innhaldet var mellom 2 - 5 mg/kg. I resten av prøvane var konsentrasjonen <0,31 mg/kg og er difor ikkje tekne med i figuren for mobilitet (figur 17). Kadmium viser ein markant høgare mobilitet enn dei andre metalla, opp til 15 % vart frigjort ved ionebytteprosessar og dei mobiliserte mengdene auka for kvart steg. Kadmium vart mobilisert både ved reduserande og oksiderande forhold. Ein vesentleg del, opp til 30 %, vart løyst ut i det oksiderande steget, og er moglegvis assosiert med sulfid, som greenockitt (CdS) (Lavgren et al. 2009a). Mineralet vart ikkje funne ved XRD.



Figur 17: Mobiliteten av Cd etter sekvensiell ekstraksjon på ulike skifrar på Gran.

#### 4.4.10 Nikkel

Nikkel er til stades i silikatfaser, hovudsakleg i kloritt, og i sulfidfaser (Bjørlykke 1974). Figur 18 viser mobiliteten til Ni ved sekvensiell ekstraksjon.

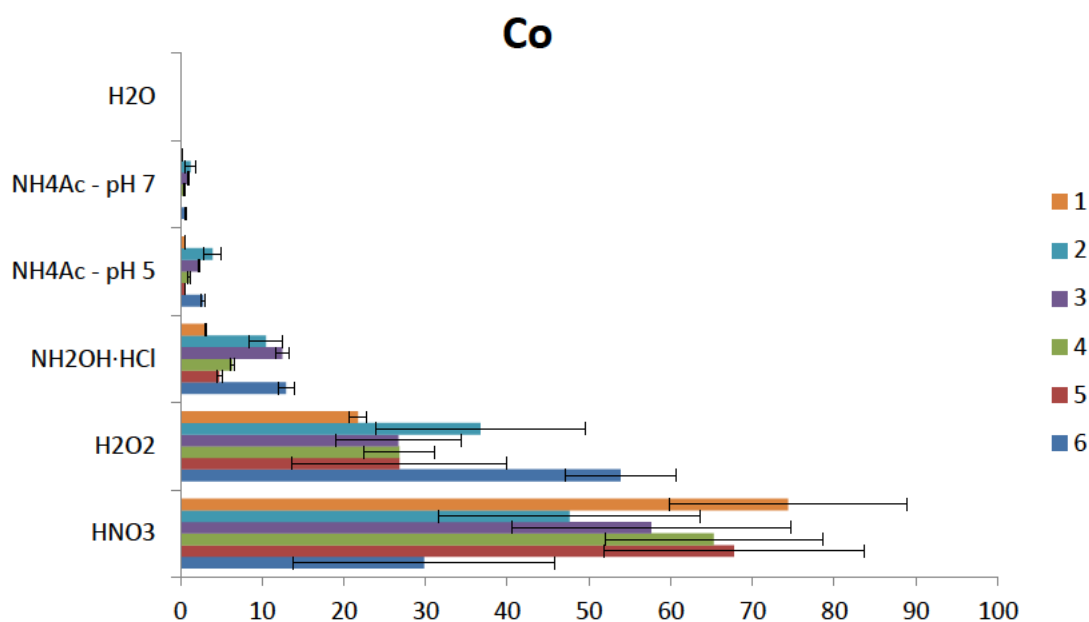


Figur 18 Mobilitet av Ni etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

Mobiliteten er ikkje så stor som for Zn og Cd, men blir på same måte løyst ut i oksiderbar fraksjon (opp til 37 %), noko som indikerer ein sulfidassosiasjon. Også ved reduksjonsmiddelet kom noko Ni i løysing. Det meste var likevel bunde i tungt løyselege fraksjonar (45 – 85 %).

#### 4.4.11 Kobolt

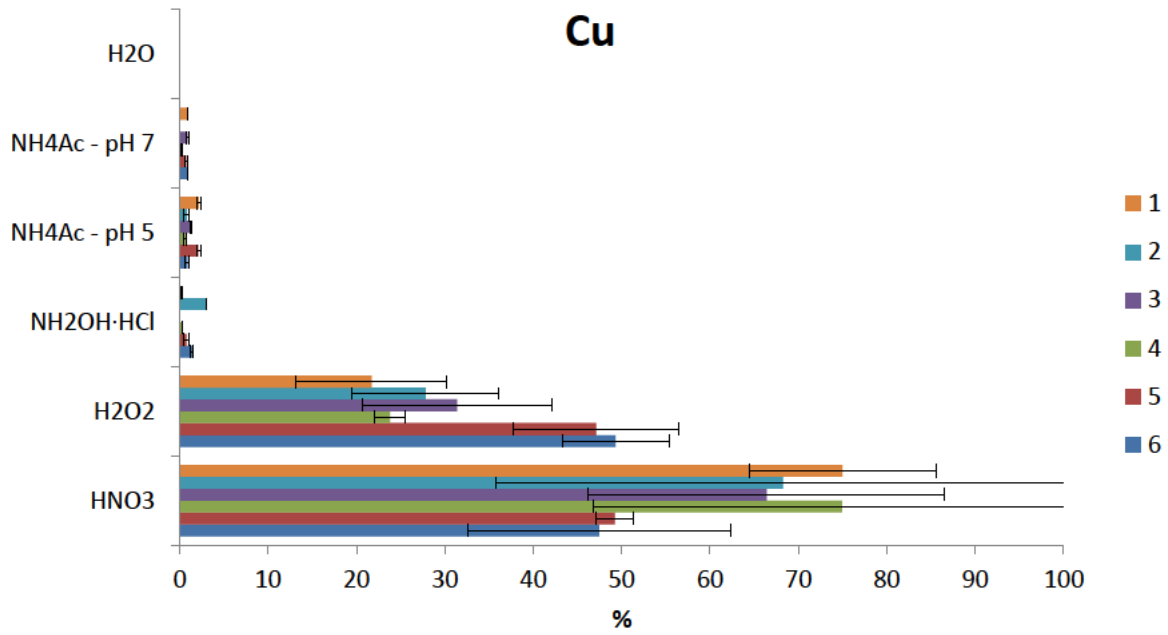
Mobiliteten til Co er framstilt i figur 19, og viser eit liknande utlekkingsmønster som Ni. Over 20 % blir frigjort ved oksidasjon, noko som indikerer ei binding til sulfid.



Figur 19: Mobilitet av Co etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

#### 4.4.12 Kopar

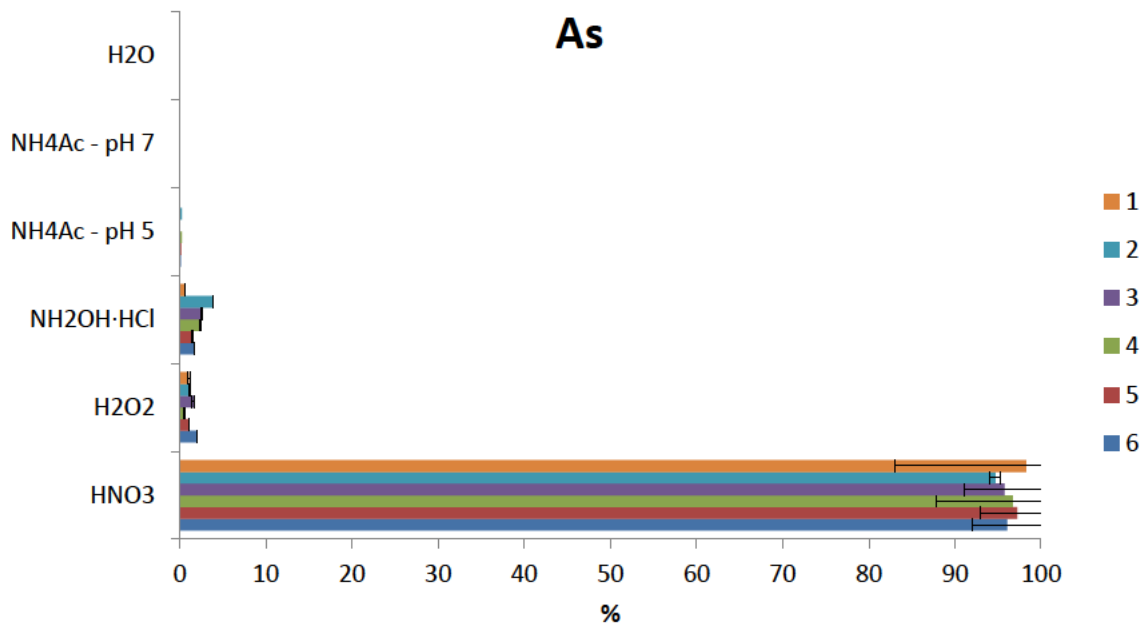
Figur 20 viser at mobiliteten til Cu er knytt til det oksiderande steget, der opp til 50 % av koparen kom i løysing. Resultata er samanfallande med Cu sin nære assosiasjon til sulfid i mineralførekomst (Faure 1998). Bjørlykke (1974) fann ein korrelasjonsfaktor på 0,67 mellom S og Cu i skifer. Cu kan vere knytt til reine sulfid som chalcositt ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) og kovelitt ( $\text{CuS}$ ), eller saman med jernsulfid som Koparkis ( $\text{CuFeS}_2$ ) og bornitt ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) (Faure 1998). 40 – 75 % ser elles ut til å vere knytt til tyngre løyselege fraksjonar. Cu kan også vere bunde til organisk materiale eller adsorbent til leirmineral (Gautneb & Sæther 2009).



Figur 20: Mobilitet av Cu etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergarter frå Gran.

#### 4.4.13 Arsen

As viser særst lite mobilitet i alle prøvane studert (figur 21). Det er difor grunn til å tru at As også vil vere lite mobilt i miljøet på Gran.

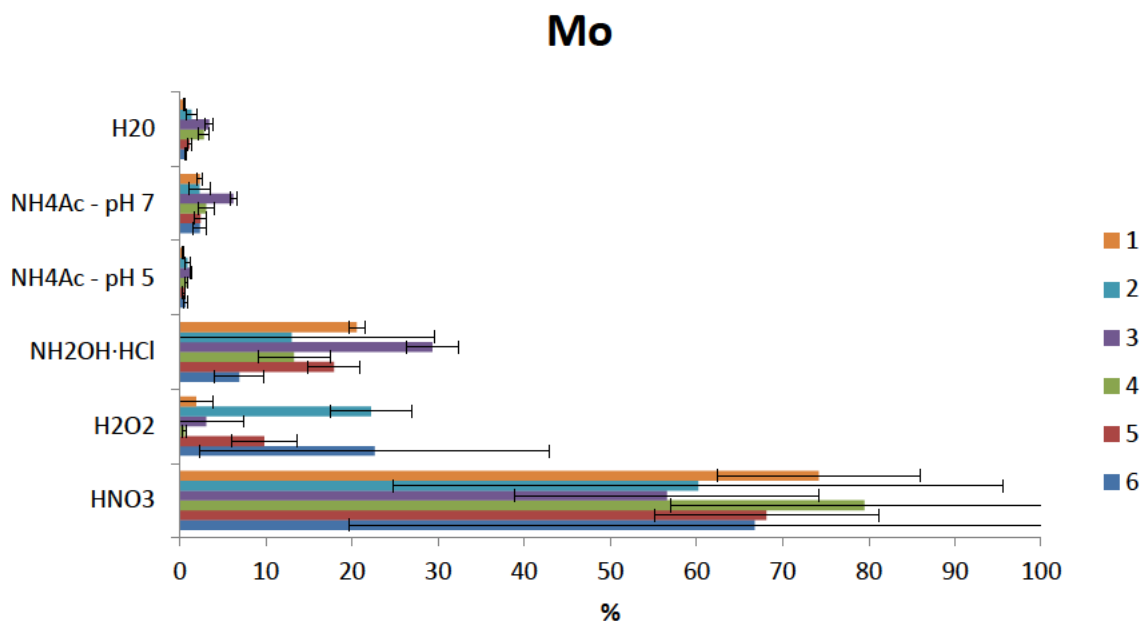


Figur 21: Mobilitet av As etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergarter frå Gran.

Arsen er normalt knytt til sulfid, som arsenopyritt, og delvis til organisk materiale eller leirfraksjonar (Paikaray 2012). Likevel viser As ein veldig liten mobilitet i det oksiderande steget (steg 5). Liknande resultat ved sekvensiell ekstraksjon på svensk skifer har også blitt funne (Lavergren et al. 2009a). Den låge mobiliteten vart her forklart med at As gjennom oksideringa blir bunde som oksid eller til organisk materiale.

#### 4.4.14 Molybden

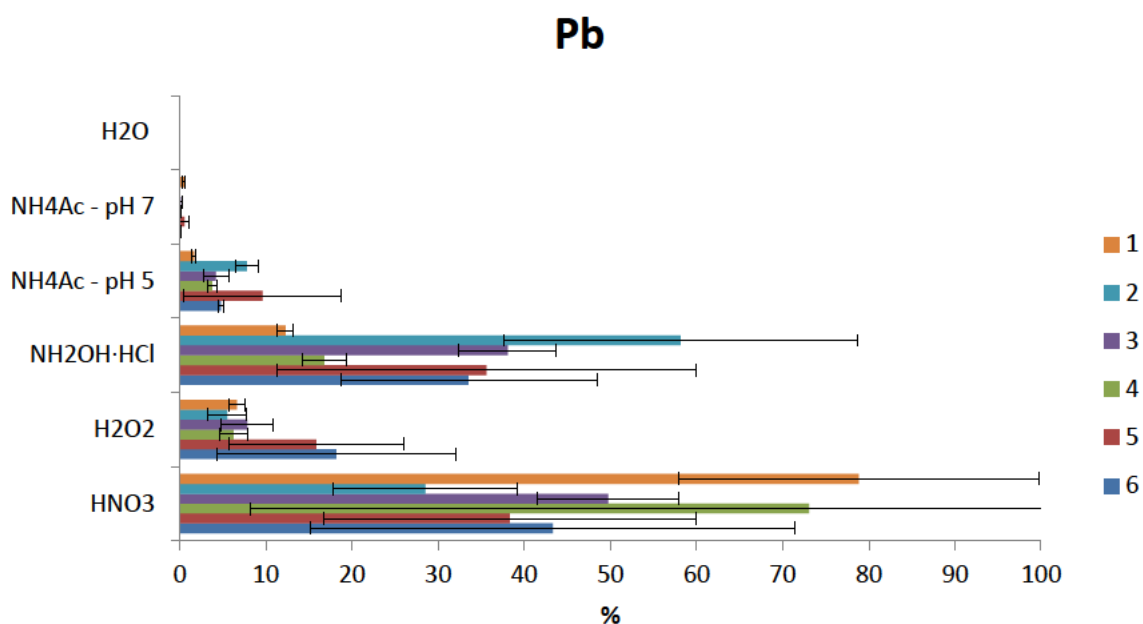
Figur 22 illustrerer utlekkingsmønsteret til Mo ved sekvensiell ekstraksjon. Noko blir løyst ved ionebytteprosessar, og ved endra redoks-forhold. Men mesteparten (60 – 80 %) er bunde til meir stabile mineral. Tidligere analysar av Mo i alunskifer har vist at Mo korrelerer sterkt med organisk karbon og pyritt (Armands 1972; Gautneb & Sæther 2009; Huerta-Diaz & Morse 1992). Likevel blir lite Mo løyst ut ved oksidasjon av sulfid og organisk materiale. Mesteparten ser ut til å vere bunde i lite løyselege fraksjonar. Det er mogleg at noko Mo er bunde til sulfidfraksjonar som er vanskelege å oksidere.



Figur 22: Mobilitet av Mo etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

#### 4.4.15 Bly

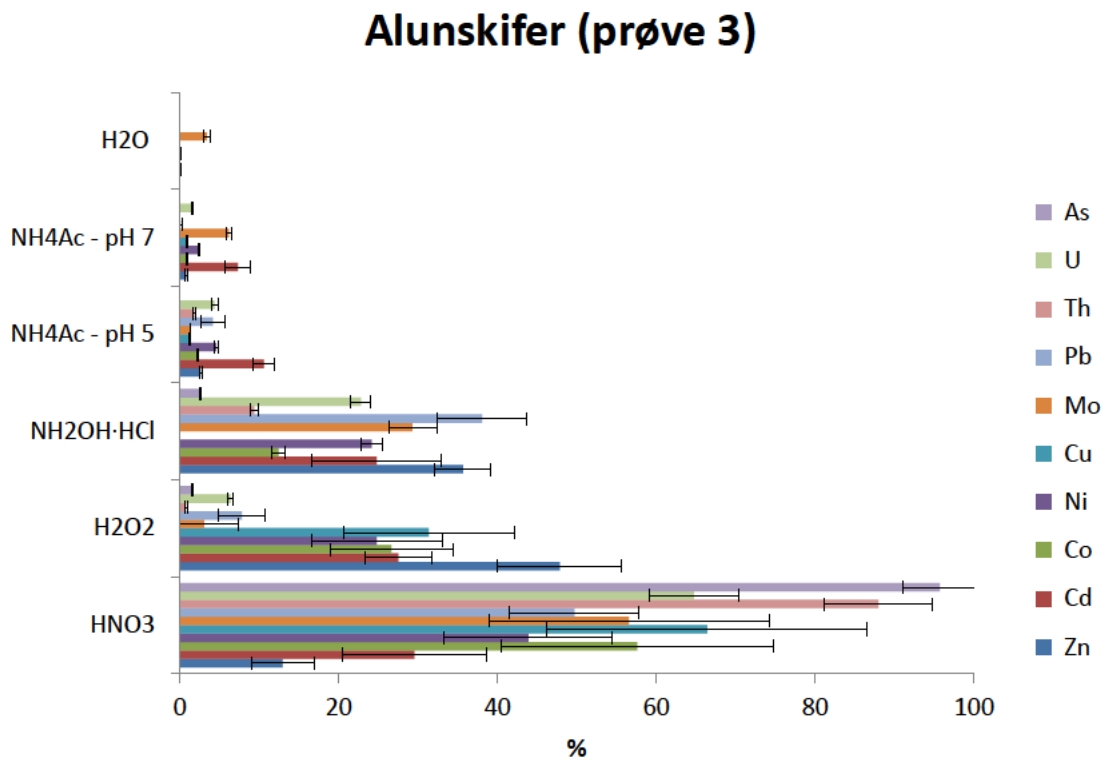
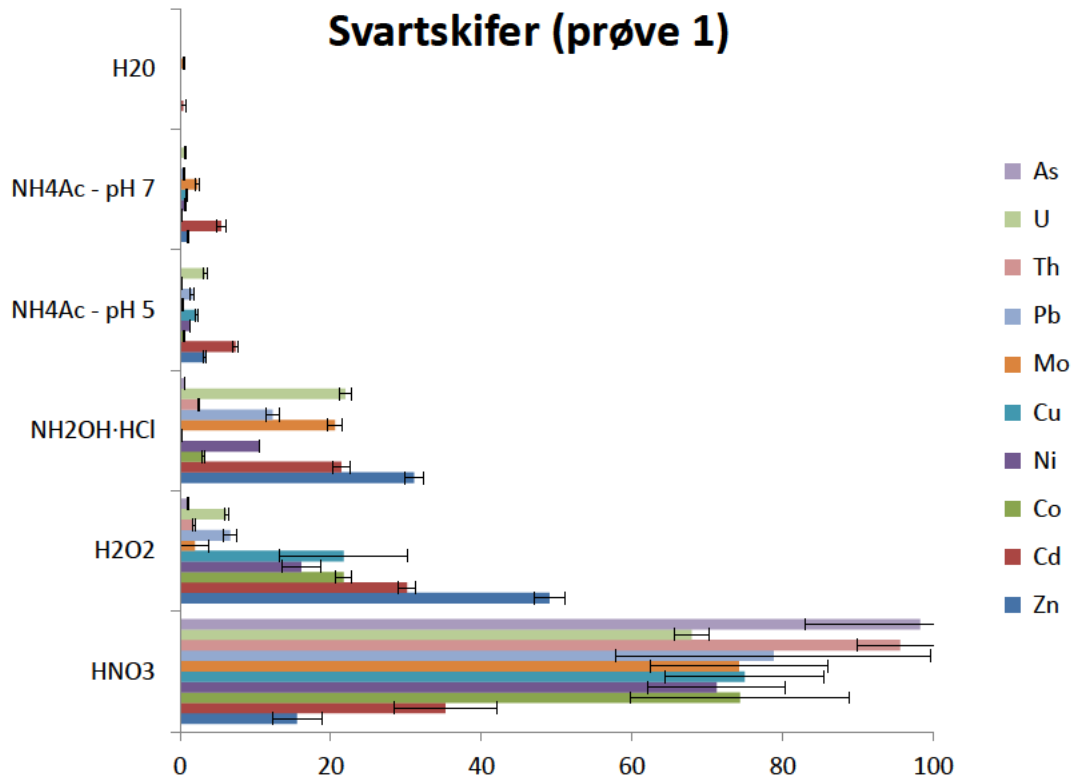
Skifrane, som hadde det høgste innhaldet av Pb, viste også minst mobilitet. Mesteparten av Pb var i desse prøvane knytt til tungt løyselege fraksjonar. Ein del var også knytt til fraksjonar i det reduserande steget og til oksiderbare fraksjonar, truleg bunde til sulfid. Lite Pb blei løyst ut i vatn, men ved ei senking i pH auka mobiliteten til ein viss grad. Ei sterk binding til kerogen, har forklart ei saktare forvitring for Pb enn metall som Cd i svensk alunskifer (Eklund et al. 1995).



Figur 23: Mobilitet av Pb etter sekvensiell ekstraksjon på ulike bergartar frå Gran.

#### 4.5 Mobilitet av spormetall på to lokalitetar med høge spormetallkonsentrasjonar

Mobiliteten til spormetall i to av skiferprøvane er framstilt i figur 24 a og b. Desse prøvane representerer potensielt forureinande bergartar, på grunn av det høge innhaldet av spormetall. Det grove biletet er at Cd og Zn viser ein høg mobilitet, As og Th ein låg mobilitet, medan resten av metalla er i ein mellomposisjon der dei reduserbare og oksiderbare fraksjonane spelar den største rolla for mobiliteten. Metalla i alunskiferen ser ut til å ha ein større mobilitet enn i svartskiferen, men eit høgre totalinnhald i svartskiferen vil truleg vege opp for dette.



Figur 24 A,B: Mobilitet av ulike spormetall etter sekvensiell ekstraksjon på geologisk materiale frå to ulike lokalitetar på Gran, A: Svartskifer B: Alunskifer.

## 4.6 Hovudtrendar for mobilitet

Fleire metall ser ut til å vere knytt til sulfid, og blir frigjort ved oksidasjonsmiddelet  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Slike metall er Cu, Zn, Cd, Co og Ni (til dels også Pb). Ein kan forvente ei mobilisering av desse ved oksidasjon av sulfid. Prøven med høgast innhald av svovel (prøve 1) hadde også dei høgste konsentrasjonane av desse metalla. Samstundes hadde denne prøven også den lågaste mobiliteten av svovel, med 90 % løyst i restfraksjonen. Ved tilsetjing av oksidasjonsmiddelet  $\text{H}_2\text{O}_2$  vart berre 8 - 25 % av sulfida i skiferane løyst ut, medan størsteparten vart løyst ut i restfraksjonen (steg 6). Ved naturlege forhold, og i eit lengre tidsperspektiv kan ein ikkje avskrive at mange av desse sulfida også vil kunne bli oksidert. Sink viste ein større mobilitet enn svovel ved steg 5. Dette kan indikere at Zn-sulfid er lettare å oksidere enn pyritt.

Kalksteinane viser generelt ein høgare mobilitet av spormetall enn det skiferane gjer. Dette kan ha noko med det høge karbonatinnhaldet å gjere, som løyses i store mengder og blottlegg andre mineral.

Kadmium og sink har ein høg mobilitet i forhold til dei andre spormetalla. Spesielt i den oksiderbare og reduserbare fraksjonen er mobiliteten høg. Noko blir også løyst ved ionebytte og ved pH-reduksjon. Innhaldet av Cd og Zn i skiferane er også markert høgt, spesielt i prøve 1 og 3. Ved oksidasjon av sulfid kan ein forvente ei auka utlekking av både Cd og Zn. Tendensen til å danne uorganiske kompleks er også relativt låg for Cd og Zn (Stumm & Morgan 1996), og løysingsevna vil auke ved ein reduksjon i pH.

Mobiliteten til Ni, Co og Cu er også hovudsakleg knytt til den oksiderbare fraksjonen. Mobiliteten ved sekvensiell ekstraksjon for desse grunnstoffa er ikkje like høg som for Zn og Cd. Nikkel er likevel mobilt i miljøet, det dominerer som ionet  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  i vatn med pH 5 – 9 og har ein relativ liten tendens til å forme kompleks (Stumm & Morgan 1996). Også Co viser ein generelt høg mobilitet i akvatiske miljø (Stumm & Morgan 1996), og kan truleg saman med Ni lekke ut i miljøet sjølv om konsentrasjonane i steinen ikkje er spesielt høge. Kopar, har ein mykje større tendens til å danne både uorganiske og organiske kompleks (Stumm & Morgan 1996), noko som gjer at kopar i mindre grad er mobilt i miljøet enn dei to førre metalla.

Uran, molybden, og bly hadde alle ei auka utlekking i det reduserande steget, medan det var mindre mobilitet i det oksiderande steget. U og Mo viste i tillegg mobilitet i dei første stega, noko som tyder på at metalla har fraksjonar som enkelt kan mobiliserast til eit vassmiljø. Dei største fraksjonane for U, Mo og Pb vart løyst ut ved  $\text{HNO}_3$ , og indikerer ei binding til tungt løyselege mineral. Bly har ein sterk tendens til å bli adsorbent på partikkeloverflater, og danne uorganiske kompleks (Stumm & Morgan 1996). Fordi Pb blir fjerna frå løysinga ved å forme tungt løyselege komponentar med sulfat



og karbonat vil Pb, i følge Jeng (1992), ikke være et forureiningsproblem så lenge pH-verdien er over 2.

Utlekkinga av U er i skiferane på 30 - 45 % til saman i dei pH- og redoks avhengige stega. Dette svarar til 5 – 7 mg/kg utlekt U, som potensielt kan lekke ut i miljøet frå desse skifrane i eit lengre tidsrom. Frå litteraturen er U kjent for å vere mobilt i miljøet (Choppin et al. 2002). Ved utlekking av U kan den mobile forma  $UO_2^{+2}$  assosierast med ulike fasar. Uranyl-kationet ( $UO_2^{2+}$ ) formar mobile uranyl-karbonat-kompleks ved pH >6. Den lågaste mobiliteten har U rundt pH 6 der adsorpsjon er høg og mindre uranyl-karbonatformer er i løysing (Vandenhove et al. 2007). Ved sure forhold eksisterer U som eit stabilt uranyl-kation som er mobilt og har ein låg sorpsjon (Vandenhove et al. 2007).

Mobiliteten til Th og As er særst låg. Det meste ser ut til å vere knytt til stabile mineral, lite sensitive til pH-endingar eller endra redoksforhold. På bakgrunn av dette vil desse metalla truleg vere mindre problematiske med tanke på utlekking til vatn.

Al viser også ein låg mobilitet som er forventa med tanke på at det er bunde i strukturelle leirmineral.

Mobiliteten til Fe var låg for skifrane og sterkast relatert til det reduserande steget. Mangan er mobilt og viser eit lik mønster som Ca. Mobiliteten til desse grunnstoffa er sterkt relatert til pH.

#### **4.7 Risiko for utlekking til vassresipientar**

Kvaliteten på avrenningsvatnet frå alunskifermassane er avhengige av innhald av sure (sulfid) og alkaline (karbonat) mineral i steinmateriealet. Bergartar med mykje Ca vil kunne bufre ein større del av syra produsert ved sulfidoksidasjon. Kalksteinane i prøvematerialet har denne eigenskapen, men også noko av skiferen hadde relativt høgt innhald av Ca. I følge Endre (2013) har alle dei stratigrafiske skiferlaga representert i prøvemateriale potensielt- eller sikre syredannande eigenskapar. Prøve 1 hadde det lågaste innhaldet av Ca og samstundes det høgste innhaldet av S og tungmetall. Prøven har over fire gonger så mykje S som Ca. Denne bergartstypen har difor eit stort potensial til å produsere eit surt avrenningsvatn med høge konsentrasjonar av spormetall. Jeng (1992) viste også at alunskifer med lite karbonat førte til høg produksjon av syre på kort tid. Likevel er mobiliteten til sulfida i denne prøven markert mindre ved tilsetjing av hydrogenperoksid enn den er i dei andre prøvane.

Dei andre skifertypene (alunskifer (3) og svartskifer (4)) hadde ein kalsiumkonsentrasjon respektive 5 og 8 gonger høgare enn S-konsentrasjonen. Sannsynlegvis vil karbonatet i desse prøvane bufre mykje av denne syra og gjere at frigjerings av spormetall går saktare enn i den sulfidrike skiferen.

Samstundes vil sulfida truleg vere lettare oksiderbare, som sett ved sekvensiell ekstraksjon. Den naturlege bufferkapasiteten til desse prøvane har blitt stadfesta ved utlekkingsstestar gjennom fire veker av Tari Helmers (2013). Ved tilsetjing av løysingar med pH 4, 6, 7 og 8 til same materiale som prøve 4 (svartskifer) vart løysingane raskt nøytraliserte til pH >8, og stabiliserte seg på denne pH-verdien. Berre ved tilsetjing av ei løysing med pH 2 gjekk nøytraliseringa saktare, og først etter 4 veker nådde løysinga pH 7,5. Prøve 1 viste som venta ein noko lågare bufferkapasitet. Ved tilsetjinga av løysinga med pH 2 til materialet vart ikkje løysinga bufra høgare enn til pH 4. Dei andre pH-løysingane tilsett vart likevel bufra raskt til rundt pH 8. Ved høg pH kan også ei utfelling av mange tungmetall skje ved danning av karbonat eller hydroksid. Slike utfellingar kan ved pH 7 vere:  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{NiHCO}_3^+$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$ ,  $\text{PbHCO}_3^+$  (van Loon & Duffy 2011). Likevel har statiske utlekkingsstestar av Per Hagelia vist at skifer på Gran kan gje frå seg tungmetall trass karbonatinnhaldet (Hagelia 2013a).

Kalksteinane viste i mange tilfelle høgast mobilitet av spormetall. Men sidan innhaldet av dei fleste metalla er vesentleg lågare enn for skifrane, vil dette truleg vere av mindre betydning for miljøet. I tillegg vil store mengder karbonat også kunne bufre syreproduksjon og felle ut eventuelle spormetall løyst frå denne steinen.

Dersom skifermassar med lite karbonat, spesielt dei frå same laget som prøve 1, får tilgang på oksygen kan ein vente at oksidasjon av sulfid kan føre til surt og metallhaldig avrenningsvatn fleire år fram i tid. Ein vil kunne forvente opphøgde konsentrasjonar av dei sulfid-knytte metalla i dette avrenningsvatnet samstundes som nye metall vil løysast ut på grunn av den låge pH-verdien i vatnet.

I ein bekk som drenerer i alunskifer på Gran har ein funne forhøgde konsentrasjonar av Ni, Cd og Zn (Hagelia 2013a). Desse vart respektivt klassifisert som «moderat vasskvalitet» og «dårleg vasskvalitet» i følgje KLIF si klassifisering av miljøkvalitet i ferskvatn (KLIF 2013). Klassifiseringa frå 1997 set konsentrasjonen av metalla i respektive kategoriar: «meget sterk forureina», «sterkt forureina» og «markert forureina» (Andersen et al. 1997). Dataa frå denne bekken bekreftar at desse metalla er mobile i miljøet, og har potensiale for forureining på Gran dersom dei får forvitte frå skiferen. Også ved utlekkingsforsøk på uforvittra alunskifer i Sverige peika desse metalla seg ut med den største mobiliteten der 4 – 17 % vart utlekt etter 36 veker (Falk et al. 2006). Frigjeringsgraden var sterkt relatert til låg pH.

Konsentrasjonen av uran var 91  $\mu\text{g/L}$  på det høgste i same bekk. Dette er 3 gonger så høgt som WHO sine retningslinjer for drikkevatt (WHO 2004), og tyder på at også U er mobilt i miljøet på Gran.

Ved å skape eit anaerobt miljø ved å plassere potensielle skifermassar under grunnvass-nivået, kan ein unngå oksidasjon av sulfid, og påfølgjande produksjon av syre. Dette vil hindre fleire metall i å

kome ut i løysing, både dei sulfidbunde metalla (Cu, Zn, Cd, Co, Pb og Ni) og metall løyst ut på grunn av syre.. I oksygenfattige miljø kan også løyst  $\text{SO}_4^{2-}$  bli redusert og danne sulfid saman med løyste metall, slik at desse blir fjerna frå løysinga (Apello & Postma 2005). Likevel, under sekvensiell ekstraksjon såg ein at visse metall, som U, Cd, Zn, Ni, Mo og Pb vart også løyst ut i varierende mengder i det reduserande steget. Ein kan difor ikkje avskrive at desse metalla kan bli mobilisert ved anaerobe forhold.

Generelt vil mobiliteten og giftverknaden av eit stoff auke ved redusering av pH (Økland & Økland 1995). Syre har vist seg ved fleire høve å korrelere med høge konsentrasjonar av løyst metall. I ei elv i Finland med sulfatrik jord i nedbørsfeltet vart det funne store samanhengar mellom syrekonsentrasjon og metall i giftige former i elva (som frie ion eller som sulfat-kompleks) (Nystrand & Osterholm 2013). Ei senking av pH vil også gjere fleire overflater positive slik at færre kationiske spormetall kan bli haldt tilbake. Til dømes er  $\text{pH}_0$  for leirmineralet kaolinitt 4,6, medan for feltspat er den 3 (Stumm & Morgan 1996). Ei redusering av pH under desse pH-verdiane vil føre til ein lågare retensjon for kation på mineraloverflatene. pH er ein av dei viktigaste faktorane for å kontrollere løysegheita og kompleksdanninga til metall (Gundersen & Steinnes 2003), og slik sett vil eit forsøk på å hindre sulfidoksidasjon vere eit nyttig miljøtiltak å redusere syreproduksjon på Gran.

Eit anna tiltak kan vere å tilføre mengder med karbonathaldig materiale til dei deponerte skifermassane for å kunne nøytralisere syra. Fleire av kalksteinane i dette forsøket kan ha ein positiv effekt ved å deponerast saman med skifersteinen. I dette forsøket såg ein at karbonatmengdene var store og mobile. Ved laboratorieforsøk fann Jeng (1992) at kalking var ein effektiv metode for å immobilisere tungmetall i prøvar av alunskifer frå Oslofeltet. Hagelia har på andre sida funne at dette ikkje stemmer for alle skifervariantar på Gran (Hagelia 2013b).

## **4.8 Evaluering av metodane brukt**

### **4.8.1 Sekvensiell ekstraksjon**

Sekvensiell ekstraksjon har vist seg å vere ein nyttig metode for å undersøke den potensielle mobiliteten i bergartane på Gran.

Presisjonen i sekvensiell ekstraksjon var generelt låg, med gjennomsnittlege standardavvik mellom 11 og 44 % for kvart metall. Standardavvika varierte stort innanfor prøvane. Til dømes hadde Zn i prøve 2 ved ekstraksjon med  $\text{H}_2\text{O}_2$  eit standardavvik på 107 % (Figur 16), medan ekstraksjon av svovel med  $\text{HNO}_3$  i prøve 6 hadde eit standardavvik på 118 % (figur 10). Ein prosedyre som involverer mange ledd bidrar til å auke usikkerheita i metoden, men inhomogene prøvar med ulike

kornstorleikar har sannsynlegvis også bidrege til desse avvika. Undersøkingar av indre strukturar i jordpartiklar frå gamle urangruver i Asia (Lind et al. 2012) viste også store heterogenitetar av U, As og ei rekke forureinande metall.

Prøvematerialet brukt var sikta gjennom 2 mm masker. I forhold til jord og sediment, som metoden er utvikla for, er dette eit grovt materiale, og det er sannsynleg at ikkje alt materialet vil vere tilgjengeleg for alle ekstraksjonsmidla. Utsprengt masse frå tunellområdet vil sannsynlegvis bestå av alt frå fint materiale til store blokker. I forhold til dette materialet er den analyserte massen truleg meir reaktiv. Likevel, i naturen kan forvitring og oppflaking auke overflatearealet, og gjere store overflater tilgjengeleg for oksidasjon over tid.

I dette forsøket såg ein at ekstraksjonen av karbonat og sulfid var ufullstendig i ekstraksjonsstega meint for desse fraksjonane. Karbonatfraksjonen vart i større mengder løyst ut i steg 4 (reducerande steg) på grunn av ufullstendig løysing i steg 3 (Ammoniumacetat - pH 5). Sidan steg 4 også har ein låg pH (pH 3) kan grunnstoff relatert til låg pH, som ikkje vart løyst i steg 3 (pH 5), bli løyst i steg 4, og dermed bli tolka som ein reducerbar fraksjon. Sulfidfraksjonen vart heller ikkje fullstendig løyst i steg 5 (oksiderande steg). Ei lengre reaksjonstid på desse stega kunne sannsynlegvis ha auka fraksjonen utløyst i desse stega.

Sekvensiell ekstraksjon løyser heller ikkje ut alt materialet, ein restfraksjon blei att etter at prosedyren var fullført. Dette er venta, og utgjer tungt løyselege fraksjonar med grunnstoff som Al og Si, men noko U og Th kan også vere bunde her. Etter ekstraheringa på kvart steg vart det også liggande noko restmateriale att på filtera. Dette materialet fekk ein mindre kontakttid med ekstraksjonsløyninga, og vil bidra til å redusere mengda ekstrahert. For nokre grunnstoff vart, trass i slike forhold, ein større total-konsentrasjon målt etter sekvensiell ekstraksjon enn ved totalanalysar. Dette gjaldt i størst grad for Zn, As og Cu. Sink vart i fleire prøvar funne i dobbelt så høge konsentrasjonar etter sekvensiell ekstraksjon enn ved total-målinga. Det er usikkert kva dette skuldast. Eit heterogent prøvemateriale kan delvis forklare funna, men truleg kan det for Cu og Zn også skuldast kontaminering av prøvane, då dette er grunnstoff som ofte bidreg til forureiningar i prøvar (Jensen 2013).

#### **4.8.2 Totalmålingar ved XRF og ICP-MS**

Konsentrasjonar av Al og S var vesentleg lågare ved analysar på XRF enn ved ICP-MS. Fleire grunnstoff kom under kvantifiseringsgrensa ved XRF, og generelt var verdiane noko lågare ved denne analysen enn ved ICP-MS. Unntaket var ved U og Th, som fekk høgere verdiar ved XRF enn ved ICP-MS. 3 prøvar fekk ikkje resultat på XRD. Desse var frå same lokalitet som alunskiferprøven (prøve 3), og er

difor også truleg alunskifer. Dette kan tyde på at instrumentet har vanskar med denne typen skifer. Matriks og morfologi til prøvemateriale kan ha noko å seie for XRF-resultata (Kalnicky & Singhvi 2001).

## 5. Konklusjon

Bergartane undersøkt er ein variasjon av svartskifer og kalkstein og viser ein variabel kjemisk samansetning. I forhold til gjennomsnittleg innhald i jordskorpa har dei svarte skifrane forhøgde konsentrasjonar av Cd, Mo, As, U, Zn og Pb, medan Cu og Ni er svakt forhøgde. Konsentrasjonane av Th, Co og Sn var ikkje forhøgde i bergartane undersøkt.

Dei tre skifervariantane hadde omtrent same nivå av U, Th, Ni og Cu som andre kambrosilurske skifer i Oslofeltet undersøkt av Nyland og Teigland (1984) og Bjørlykke (1974), medan Zn-verdiane var noko høgare i skifrane studert på Gran.

Dei ulike spormetalla varierte i mobilitet ved sekvensiell ekstraksjon på prøvematerialet frå Gran. Kadmium og Sink viste den høgste mobiliteten, og er også til stades i større konsentrasjonar i skiferen. Dersom forvitring av skiferen får skje, er det truleg at desse metalla enkelt vil lekke ut i miljøet. Fleire av spormetalla (Cd, Zn, Ni, Cu og Co) er truleg sterkt knytt til sulfid i materialet, og vil dermed lekke ut i miljøet ved oksidasjon av sulfid. Nokre grunnstoff kan også frigjerast ved sirkulerande vatn (Mo) og ved ionebytte-prosessar (Mo, Cd, U), medan ei senking av pH førte til merkbar utlekking av spormetalla U, Th, Pb, Zn og Cd. Nokre element kan også vere knytt til reduserbare fraksjonar, slik som U, Cd, Zn, Ni, Mo og Pb. Arsen og thorium viste spesielt låg mobilitet i materialet. Utlekking til vatn i store mengder er difor mindre sannsynleg for desse metalla. Thorium var heller ikkje til stades i store mengder i prøvematerialet.

Sulfidinnhaldet var relativt høgt i skifrane. Den eine svartskiferen frå det stratigrafiske laget 3b $\beta$  skilde seg markert ut med det høgste S-innhaldet og eit samstundes lågt Ca-innhald, noko som indikerer ei stor syreproduserande evne. Denne skiferen hadde også det høgste innhaldet av spormetall, noko som gjer at den potensielle risikoen for utlekking av giftige grunnstoff til miljøet er stor.

Dei to andre svartskifrane undersøkt (alunskifer 2-3a og svartskifer 4a) har også høge konsentrasjonar av spormetall, men har samstundes ein større del karbonat i prøvane. Desse skifrane har dermed ein større bufferkapasitet, noko som truleg vil bidra til ei saktare frigjering av tungmetall til miljøet. Bufferkapasiteten har også blitt stadfesta ved utlekkingstestar på materialet.

Ved utløysing av metalla kan kompleksing og tilbakehalding redusere mobiliteten noko. Dette gjeld mellom anna for Pb og Cu, som slik kan haldast tilbake frå løysing sjølv om dei blir frigjorte ved sulfidoksidasjon. Generelt gjeld det at metalla får ein auka mobilitet og toksisitet ved synkande pH.

Dersom skifrane på Gran får forvitre normalt, under ein lengre tidsperiode, er potensialet for utlekking av uran estimert til å vere 5-7 mg/kg basert på den løyste fraksjonen ved sekvensiell ekstraksjon.

Redoks-forholda på deponeringsstaden vil påverke kva metall som kjem ut i løysing. Ved å plassere massane i eit reduserande miljø kan ein hindre oksidasjon av sulfida, og påfølgjande syreproduksjon som akselererer ei frigjering av spormetall. Ved slike forhold kan ein likevel ikkje utelukke at metall som Zn, Cd, U, Mo, Ni og Pb kan bli mobilisert.

Fleire av prøvane i denne undersøkinga var ureine kalksteinar med eit høgt Ca-innhald. Evna til syreproduksjon er låg i desse steinane, i tillegg er spormetallinnhaldet vesentleg lågare enn i skifrane. Deponering av slike steinar vil truleg ikkje utgjere spesielt stor risiko for miljøet. Syrenøytraliseringskapasiteten som ligg i kalksteinen kan moglegvis utnyttast ved deponering av skiferane, slik at effekten av sulfidoksidasjon blir redusert, men fleire undersøkingar trengst for å utgreie dette potensialet.

## 6. Litteratur

- Abraham, A. Y. (2008). *Reactivity of alum and black shale in the Oslo Region*: University of Oslo. 95 s.
- Acid Drainage Technology Initiative. (2011). *Acid Mine Drainage*. Tilgjengelig fra: <http://www.aciddrainage.com/amd.cfm> (lest 22.01.2013).
- Algeo, T. J. & Maynard, J. B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206 (3–4): 289-318.
- Amundsen, C. E., French, H., Haaland, S., Pedersen, P. A., Riise, G. & Roseth, R. (2008). Salt SMART Miljøkonsekvenser ved salting av veger - en litteraturgjennomgang: Bioforsk. 98 s.
- Andersen, J. R., Bratli, J. L., Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., Holtan, H., Krogh, T., Lund, V., Rosland, D., et al. (1997). Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann: Statens forurensingstilsyn. 31 s.
- Apello, C. A. J. & Postma, D. (2005). *Geochemistry, ground water and pollution*. 2 utg.: A.A. Balkema Publishers,.
- Aquateam. (2008). *Konsekvenser av å deponere alunskifer*. Faktaark nr. 4.
- Armands, G. (1972). Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale. I: Hessland, I. (red.) b. XXVII *Stochholms contributions in geology*, s. 1-148. Stockholm: University of Stockholm.
- Banks, D., Frengstad, B., Skrede, A. K., Krog, J. R., Strand, T., Siewers, U. & Lind, B. (2000). *Grunnvann - ikke bare vann*. Gråsteinen. 6: NGU. 30 s.
- Bastiansen, R., Moum, J. & Rosenquist, I. T. (1957). Bidrag til belysning av visse bygningstekniske problemer ved Oslo-området alunskifer. *publikasjon Nr. 22*: Norges geotekniske institutt. 70 s.
- Bjerregaard, P. (2005). *Økotoksikologi*. København: Gyldendal. 259 s.
- Bjørlykke, K. (1974). Depositional History and Geochemical Composition of Lower Palaeozoic Epicontinental Sediments from the Oslo Region. I: Åm, K. (red.). *Bulletin 24*: Norges geologiske undersøkelse Nr. 305. 81 s.
- Brumsack, H.-J. (2006). The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232 (2–4): 344-361.
- Choppin, G., Liljenzin, J. & Rydberg, J. (2002). *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. 3 utg.: Butterworth-Heinemann. 709 s.
- Drever, J. I. (1997). Weathering processes. I: Sæther, O. M. & deCaritat, P. (red.) *Geochemical processes, weathering and groundwater recharge in catchments* s. 3-19: Balkema.
- Eklund, M., Bergbäck, B. & Lohm, U. (1995). Reconstruction of historical cadmium and lead emissions from a Swedish alumworks, 1726–1840. *Science of The Total Environment*, 170 (1–2): 21-30.
- Endre, E. (2013). Tunnel Gran - Jaren; Identifisering og karakterisering av skiferhorisonter i tunneltrasé: NGI. 38 s.
- Falk, H., Lavergren, U. & Bergback, B. (2006). Metal mobility in alum shale from Oland, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 90 (3): 157-165.
- Faure, G. (1998). *Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students*. 2 utg.: Prentice-Hall. 600 s.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I. & Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 823-857.
- Galindo, C., Mougin, L., Fakhi, S., Nourreddine, A., Lamghari, A. & Hannache, H. (2007). Distribution of naturally occurring radionuclides (U, Th) in Timahdit black shale (Morocco). *Journal of Environmental Radioactivity*, 92 (1): 41-54.
- Gautneb, H. & Sæther, O. M. (2009). A compilation of previously published geochemical data on the lower Cambro-Silurian sedimentary sequence, including the alum shales in the Oslo region, 2009.053: NGU.

- Gleyzes, C., Tellier, S. & Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21 (6–7): 451-467.
- Gundersen, P. & Steinnes, E. (2003). Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. *Water Research*, 37 (2): 307-318.
- Hagelia, P. (2011). *Deterioration Mechanisms and Durability of Sprayed Concrete for Rock Support in Tunnels*. PhD. Statens vegvesen: Deft University of Technology. 205 s.
- Hagelia, P. (2013a). *Alunskiferproblematikk på ny Rv. 4 Gran grese - Jaren; Status pr 2012*: Statens vegvesen.
- Hagelia, P. (2013b). *E-post* (10.01.2013).
- Hagelia, P. (2013c). Mineralogisk & kjemisk undersøkning av alunskifer, mørk skifer og kalkstein: Statens vegvesen, Tunnel og betongseksjonen. 14 s.
- Helmers, T. (2013). UMB: IPM. Upublisert manuskript.
- Hindar, A. & Iversen, E. R. (2006). Utsprengning i sulfidholdig berggrunn på Storemyr i Lillesand – effekter på vannmiljø og forslag til tiltak: NIVA. 31 s.
- Hindar, A. (2013). E18 Grimstad-Kristiansand gjennom sulfidholdige bergarter - syreproduksjon og effekter på avrenningsvann. *Vann*, 48 (1): 97-103.
- Huerta-Diaz, M. A. & Morse, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (7): 2681-2702.
- Jeng, A. S. (1991). Weathering of Some Norwegian Alum shales. 1. Laboratory simulations to study acid generation and the release of sulfate and metal Cations (Ca, Mg and K). *Acta Agriculturae Scandinavica*, 41 (1): 13-35.
- Jeng, A. S. (1992). Weathering of Some Norwegian Alum Shales. 2. Laboratory Simulations to study the Influence of Aging, Acidification and Liming on Heavy Metal Release. *Acta Agric. Scand. Section B Soil and Plant Science* (42): 76-87.
- Jensen, K. A. (2012). *Lukket dekomponering med ultraclave, Labøving 6 - del 1, KJM240 IPM, UMB*. 4 s.
- Jensen, K. A. (2013). *personleg kommunikasjon*: IPM, UMB.
- Jerstad, A., Jensen, K. L., Ramberg, G. B., Ruden, L., Ånestad, K. & Strand, T. (2005). Kartlegging av Radon i Gran kommune: Statens strålevern. 16 s.
- Kalinowski, B. E., Johnsson, A., Arlinger, J., Pedersen, K., Odeggrd-Jensen, A. & Edberg, F. (2006). Microbial mobilization of uranium from shale mine waste. *Geomicrobiology Journal*, 23 (3-4): 157-164.
- Kalnicky, D. J. & Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 83 (1–2): 93-122.
- Kennedy, V. H., Sanchez, A. L., Oughton, D. H. & Rowland, A. P. (1997). Use of single and chemical extractants to assess Radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst*, 122: 89R-100R.
- Kheboian, C. & Bauer, C. F. (1987). Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Sâeciation in Model Aquatic Sediments. *Analytical Chemistry*, 59 (10): 1417-1423.
- KLIF. (2013). Utkast til Bakgrunnsdokument for utarbeidelse av miljøkvalitetsstandarder og klassifisering av miljøgifter i vann, sediment og biota: Klima og forurensningsdirektoratet (KLIF). 105 s.
- Lavergren, U., Astrom, M. E., Bergback, B. & Holmstrom, H. (2009a). Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction. *Geochemistry-Exploration Environment Analysis*, 9: 71-79.
- Lavergren, U., Astrom, M. E., Falk, H. & Bergback, B. (2009b). Metal dispersion in groundwater in an area with natural and processed black shale - Nationwide perspective and comparison with acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 24 (3): 359-369.
- Lefticariu, L., Pratt, L. M. & LaVerne, J. A. (2006). Experimental study of radiolytic oxidation of pyrite: Implications for mars-relevant crustal processes. *Lunar and Planetary Science*, XXXVII.



- Lind, O. C., De Nolf, W., Janssens, K. & Salbu, B. (2012). Micro-analytical characterisation of radioactive heterogeneities in samples from Central Asian TENORM sites. *Journal of Environmental Radioactivity*, xxx: 1-8.
- Lovdata. (2004). *Forureiningsforskrifta*. I: Miljøverndepartementet (red.). FOR 2004. Tilgjengelig fra: <http://www.lovdata.no/cgi-wift/ldles?doc=/sf/sf/sf-20040601-0931.html#2-3>.
- Luoma, S. N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace-elements. *Hydrobiologia*, 176: 379-396.
- Meland, S., Borgstrom, R., Heier, L. S., Rosseland, B. O., Lindholm, O. & Salbu, B. (2010). Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream. *Science of the Total Environment*, 408 (19): 4107-4117.
- Nakrem, H. A. & Worsley, D. (2006). Jordas eldste oldtid; Kambrium, ordovicium, silur - et yrende liv i havet; 542-416 Ma. I: Ramberg, I. B., Bryhni, I. & Nøttvedt, A. (red.) *Landet blir til; Norges geologi*, s. 148-177: Norsk geologisk forening.
- NGU. (2013). *Berggrunnskart Norge, Berggrunn N250 med lineamenter*. Tilgjengelig fra: <http://geo.ngu.no/kart/berggrunn/> (lest 16.03.2013).
- NIST. (2009). Standard Reference material 27091a San Joaquin Soil. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology.
- Nyland, B. & Teigland, J. (1984). *Sedimentologisk og geokjemisk undersøkelse av de kambriske og underordoviciske marine sedimenter i Oslofeltet*: Universitetet i Oslo, Geologisk institutt. 196 s.
- Nystrand, M. I. & Osterholm, P. (2013). Metal species in a Boreal river system affected by acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 31: 133-141.
- Oughton, D. H., Salbu, B., Riise, G., Lien, H., Ostby, G. & Noren, A. (1992). Radionuclide Mobility and Bioavailability in Norwegian and Soviet Soils. *Analyst*, 117 (3): 481-486.
- Paikaray, S. (2012). Environmental hazards of arsenic associated with black shales: a review on geochemistry, enrichment and leaching mechanism. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 11 (3): 289-303.
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T. & Vance, G. F. (2005). *Soils and Environmental Quality*. 3 utg.: CRC Press. 569 s.
- Pugh, C. E., Hossner, L. R. & Dixon, J. B. (1984). Oxidation Rate of Iron Sulfides as Affected by Surface-area, Morphology, Oxygen Concentration, and Autotrophic Bacteria. *Soil Science*, 137 (5): 309-314.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46 (3): 449-455.
- Rosing, M. T. & Frei, R. (2004). U-rich Archaean sea-floor sediments from Greenland - indications of > 3700 Ma oxygenic photosynthesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 217 (3-4): 237-244.
- Rosseland, B. O., Eldhuset, T. D. & Staurnes, M. (1990). Environmental effects of aluminium. *Environmental Geochemistry and Health*, 12 (1-2): 17-22.
- Rosseland, B. O. (2000). Forsuring av vassdrag: Effekter og mottiltak. I: Borgstrøm, R. & Hansen, L. P. (red.) *Fisk i ferskvann; et samspill mellom bestander, miljø og forvaltning*, s. 230-246: Landbruksforlaget.
- Salbu, B., Lind, O. C. & Skipperud, L. (2004). Radionuclide speciation and its relevance in environmental impact assessments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74 (1-3): 233-242.
- Shaw, P. J. A. (2003). *Multivariate Statistics for the Environmental Sciences*. London: Hodder Arnold. 233 s.
- Skipperud, L. (2012). Effekter og miljørisiko knyttet til inngrep i områder med sulfidrike mineraler. UMB: IPM.
- Skipperud, L., Jørgensen, A. G., Heier, L. S., Salbu, B. & Rosseland, B. O. (2012). PO-210 and Pb-210 in water and fish from Taboshar uranium mining. *Journal of Environmental Radioactivity*: 1-8.

- Statens strålevern & NGU. (2011). *Alunskiferkart; for vurdering av hensynssoner for radon i henhold til plan og bygningsloven*. Tilgjengelig fra:  
[http://www.ngu.no/upload/Aktuelt/Nyheter%202011/alunskifer\\_jan\\_11\\_web.pdf](http://www.ngu.no/upload/Aktuelt/Nyheter%202011/alunskifer_jan_11_web.pdf).
- Statens strålevern. (2012). *Alunskifer - Kilde til radioaktivt avfall og radioaktiv forurensing 2s*.
- Statens vegvesen. (2011). *NORWAT; Nordic Road Water*. Tilgjengelig fra:  
<http://www.vegvesen.no/Fag/Fokusomrader/Forskning+og+utvikling/NORWAT?lang=nn>  
 (lest 11.04.2013).
- Statens vegvesen. (2012). *Søknad om tillatelse fra Statens strålevern til radioaktiv forurensing og håndtering av radioaktivt avfall. 7 s*.
- Statens vegvesen. (2013a). *Miljø*. Tilgjengelig fra:  
<http://www.vegvesen.no/Fag/Fokusomrader/Miljo+og+omgivelser>.
- Statens vegvesen. (2013b). *Rv. 4 Hadeland*. Tilgjengelig fra:  
<http://www.vegvesen.no/Vegprosjekter/rv4hadeland> (lest 14.02.2013).
- Stumm, W. & Morgan, J. M. (1996). *Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3 utg.: John Wiley & Sons, Inc., 1022 s.
- Swanson, V. E. (1961). *Geology and Geochemistry of Uranium in Marine Black Shales; A Review: GEOLOGICAL SURVEY PROFESSIONAL PAPER. 67-111 s*.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 (7): 844-851.
- Thickpenny, A. (1987). Palaeo-oceanography and Depositional Environment of the Scandinavian Alum Shales: Sedimentological and Geochemical Evidence. *Marine Clastic Sedimentology*: 157-171.
- van Loon, G. W. & Duffy, S. J. (2011). *Environmental Chemistry; a global perspective*. 3 utg.: Oxford university press.
- Vandenhove, H., Van Hees, M., Wouters, K. & Wannijn, J. (2007). Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. *Environmental Pollution*, 145 (2): 587-595.
- WHO. (2004). *Uranium in Drinking-water; Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality: World Health Organization*. 15 s.
- WSC. (2004). *Sertificate of Certified Reference Material NSC DC 73319 - NSC DC 73326 soil*. Beijing, China: China National Analysis Center for Iron and Steel.
- Økland, J. & Økland, K. A. (1995). *Vann og vassdrag; Ressurser og problemer: Vett og viten*. 357 s.

## Vedlegg 1

Totalinnhald av ulike grunnstoff, og totalt utlekka ved sekvensiell ekstraksjon (n= 3-5).

|           |        |                        | Total (ICP-MS) |          |               |           |           |              |           |              |              |              | Total frå Sekv. Ekstraksjon |          |               |           |           |              |           |              |              |              |
|-----------|--------|------------------------|----------------|----------|---------------|-----------|-----------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|----------|---------------|-----------|-----------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
|           |        |                        | 1              | 2        | 3             | 4         | 5         | 6            | 7         | 8            | 9            | 10           | 1                           | 2        | 3             | 4         | 5         | 6            | 7         | 8            | 9            | 10           |
|           | eining | Gj.snitt i jordskorpa* | 8921 4,9-5,9   | 9051 5-6 | 9081 9,5-10,5 | 8709 4-5m | 8681 3-4m | 8842 3,2-4,2 | 8832 6-7m | 8971 4,7-5,7 | 8951 3,5-4,5 | 8841 7,5-8,5 | 8921 4,9-5,9                | 9051 5-6 | 9081 9,5-10,5 | 8709 4-5m | 8681 3-4m | 8842 3,2-4,2 | 8832 6-7m | 8971 4,7-5,7 | 8951 3,5-4,5 | 8841 7,5-8,5 |
| <b>Al</b> | g/kg   | 50                     | 72             | 9,6      | 52            | 50        | 68        | 28           | 63        | 12           | 36           | 67           | 5,2                         | 1,9      | 1,3           | 9,2       | 21        | 1,8          | 18        | 2,1          | 5,7          | 16           |
| <b>S</b>  | g/kg   | 0,3                    | 31             | 0,52     | 14            | 15        | 3,3       | 3,3          | 0,77      | 3,8          | <0,45        | 0,77         | 30                          | 2,2      | 13            | 12        | 3,2       | 2,4          | 1,3       | 2,8          | 0,13         | 0,81         |
| <b>Ca</b> | g/kg   | 36                     | 73             | 280      | 71            | 59        | 29        | 190          | 63        | 270          | 180          | 56           | 7,0                         | 210      | 66            | 69        | 28        | 160          | 66        | 210          | 170          | 58           |
| <b>Mn</b> | g/kg   | 0,95                   | 0,17           | 1,4      | 0,60          | 0,66      | 0,53      | 0,94         | 1,3       | 1,3          | 1,8          | 1,0          | 0,16                        | 1,6      | 0,64          | 0,71      | 0,50      | 1,1          | 1,3       | 1,5          | 2,1          | 1,0          |
| <b>Fe</b> | g/kg   | 50                     | 41             | 13       | 24            | 35        | 50        | 17           | 42        | 17           | 20           | 41           | 35                          | 15       | 21            | 33        | 45        | 14           | 38        | 18           | 19           | 37           |
| <b>Co</b> | mg/kg  | 20                     | 27             | 3,2      | 11            | 19        | 26        | 9,8          | 25        | 5,1          | 11           | 22           | 26                          | 5,0      | 10            | 20        | 31        | 8,2          | 30        | 4,4          | 10           | 19           |
| <b>Ni</b> | mg/kg  | 80                     | 120            | 7,8      | 78            | 99        | 87        | 24           | 80        | 9,9          | 29           | 50           | 100                         | 10       | 63            | 72        | 89        | 18           | 78        | 7,4          | 26           | 50           |
| <b>Cu</b> | mg/kg  | 50                     | 130            | 4,5      | 94            | 85        | 50        | 20           | 31        | 4,5          | 15           | 42           | 140                         | 6,2      | 89            | 87        | 470       | 18           | 100       | 4,3          | 18           | 23           |
| <b>Zn</b> | mg/kg  | 75                     | 550            | 10       | 300           | 180       | 92        | 54           | 96        | 14           | 47           | 80           | 1000                        | 30       | 710           | 260       | 130       | 140          | 200       | 28           | 81           | 110          |
| <b>As</b> | mg/kg  | 1,5                    | 49             | 1,7      | 21            | 25        | 7,1       | 9,3          | 6         | 4            | 7,6          | 6            | 57                          | 2,8      | 21            | 23        | 9,8       | 8,7          | 17        | 3,1          | 6,4          | 2,4          |
| <b>Mo</b> | mg/kg  | 1,5                    | 57             | 0,62     | 21            | 41        | 6,5       | 5,1          | 0,53      | 0,97         | 0,48         | 0,48         | 52                          | 1,2      | 21            | 27        | 3,9       | 3,9          | 0,37      | 0,62         | 0,30         | 0,37         |
| <b>Cd</b> | mg/kg  | 0,11                   | 4,1            | 0,096    | 4,7           | 2         | 0,24      | 0,26         | 0,045     | 0,092        | 0,047        | 0,029        | 3,2                         | 0,12     | 4,6           | 1,3       | 0,16      | 0,31         | 0,023     | 0,13         | 0,047        | 0,018        |
| <b>Sn</b> | mg/kg  | 2,2                    | 3,3            | 0,52     | 2,7           | 2,3       | 2,1       | 1,1          | 1,9       | 0,47         | 1,3          | 2,0          | 0,13                        | 0,030    | 1,4           | 0,17      | 0,11      | 0,069        | 0,086     | 0,11         | 0,073        | 0,081        |
| <b>Pb</b> | mg/kg  | 14                     | 72             | 4,9      | 46            | 42        | 11        | 9,7          | 6,1       | 7,5          | 16           | 7,3          | 62                          | 8,8      | 21            | 27        | 25        | 13           | 16        | 7,5          | 15           | 2,7          |
| <b>Th</b> | mg/kg  | 12                     | 14             | 4,7      | 13            | 9,4       | 8         | 5,2          | 6,7       | 5,5          | 6,6          | 6,8          | 8,1                         | 5,0      | 7,89          | 5,71      | 4,96      | 4,17         | 3,81      | 5,31         | 4,09         | 4,11         |
| <b>U</b>  | mg/kg  | 2,4                    | 31             | 3,5      | 22            | 29        | 6,6       | 3,6          | 3,4       | 4            | 3,6          | 5,3          | 22                          | 2,9      | 14            | 17        | 2,9       | 2,3          | 1,0       | 3,1          | 1,6          | 3,1          |

\*gjennomsnitt i jordskorpa (Van Loon & Duffy 2011)

## Vedlegg 2

Totalinnhold i prøvematerialet målt med XRF (n=5).

| XRF     |        |                  |              |                   |              |              |                  |              |                  |                  |                  |
|---------|--------|------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|------------------|--------------|------------------|------------------|------------------|
|         |        | 1                | 2            | 3                 | 4            | 5            | 6                | 7            | 8                | 9                | 10               |
| element | eining | 8921<br>4,9-5,9m | 9051<br>5-6m | 9081<br>9,5-10,5m | 8709<br>4-5m | 8681<br>3-4m | 8842<br>3,2-4,2m | 8832<br>6-7m | 8971<br>4,7-5,7m | 8951<br>3,5-4,5m | 8841<br>7,5-8,5m |
| Al      | mg/kg  | <1200            | <1400        | <860              | <1000        | <1100        | <1200            | <1200        | <1400            | <1200            | <1200            |
| Si      | mg/kg  | 81000            | 13000        | 57000             | 57000        | 76000        | 27000            | 50000        | 16000            | 40000            | 55000            |
| S       | mg/kg  | 2100             | 880          | 1800              | 3300         | 780          | 810              | 370          | 1800             | 520              | 1100             |
| Ca      | mg/kg  | 4400             | 310000       | 37000             | 33000        | 16000        | 220000           | 110000       | 290000           | 170000           | 54000            |
| Mn      | mg/kg  | 110              | 1500         | 490               | 440          | 430          | 790              | 1300         | 1300             | 1500             | 730              |
| Fe      | mg/kg  | 27000            | 16000        | 18000             | 36000        | 63000        | 19000            | 45000        | 20000            | 23000            | 48000            |
| Co      | mg/kg  | 46               | <34          | 80                | 86           | 85           | <36              | <60          | <84              | <40              | 77               |
| Ni      | mg/kg  | 50               | <18          | 85                | 110          | 90           | 39               | 77           | 24               | 43               | 44               |
| Cu      | mg/kg  | 81               | 8,6          | 80                | 59           | 52           | 22               | 23           | 15               | 20               | 28               |
| Zn      | mg/kg  | 370              | 30           | 202               | 160          | 79           | 78               | <98          | 31               | 51               | 53               |
| As      | mg/kg  | <10              | <5,0         | 7,9               | 13           | <7,6         | 5,2              | <8,4         | <5,0             | <5,0             | <5,0             |
| Mo      | mg/kg  | 56               | 9,6          | 21                | 30           | <5,0         | <5               | <5           | 8,9              | <5,0             | <5,0             |
| Cd      | mg/kg  | <33              | <23          | <12               | <13          | <13          | <13              | <14          | <13              | <20              | <14              |
| Sn      | mg/kg  | <25              | <15          | <23               | <25          | <26          | <20              | <27          | <17              | <24              | <27              |
| Pb      | mg/kg  | 29               | 21           | 22                | 21           | <10          | <6               | <6           | 20               | 21               | <6,0             |
| Th      | mg/kg  | 25               | 19           | 23                | 18           | 11           | 8,1              | <11          | 18               | 11               | 6,9              |
| U       | mg/kg  | 51               | 18           | 33                | 41           | <7,0         | 8,2              | <6           | 17               | <13              | <7,0             |

### Vedlegg 3

#### pH-måling i prøvematerialet

| Prøve | pH  |
|-------|-----|
| 1     | 7,4 |
| 2     | 8,7 |
| 3     | 8,9 |
| 4     | 8,3 |
| 5     | 7,7 |
| 6     | 8,1 |
| 7     | 8,0 |
| 8     | 8,1 |
| 9     | 8,3 |
| 10    | 8,1 |

### Vedlegg 4

#### Klassifisering av økologisk risiko (Andersen et al. 1997).

| Virkninger av miljøgifter (tungmetaller) | Parametre           | Tilstandsklasser          |                         |                          |                        |                             |
|------------------------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|
|                                          |                     | I «Ubetydelig forurenset» | II «Moderat forurenset» | III «Markert forurenset» | IV «Sterkt forurenset» | V «Meget sterkt forurenset» |
| i vann                                   | Kobber, µg Cu/l     | <0,6                      | 0,6 - 1,5               | 1,5 - 3                  | 3 - 6                  | >6                          |
|                                          | Sink, µg Zn/l       | <5                        | 5 - 20                  | 20 - 50                  | 50 - 100               | >100                        |
|                                          | Kadmium, µg Cd/l    | <0,04                     | 0,04 - 0,1              | 0,1 - 0,2                | 0,2 - 0,4              | >0,4                        |
|                                          | Bly, µg Pb/l        | <0,5                      | 0,5 - 1,2               | 1,2 - 2,5                | 2,5 - 5                | >5                          |
|                                          | Nikkel, µg Ni/l     | <0,5                      | 0,5 - 2,5               | 2,5 - 5                  | 5 - 10                 | >10                         |
|                                          | Krom, µg Cr/l       | <0,2                      | 0,2 - 2,5               | 2,5 - 10                 | 10 - 50                | >50                         |
|                                          | Kvikksølv, µg Hg/l  | <0,002                    | 0,002 - 0,005           | 0,005 - 0,01             | 0,01 - 0,02            | >0,02                       |
| i sediment                               | Kobber, mg Cu/kg    | <30                       | 30 - 150                | 150 - 600                | 600 - 1800             | >1800                       |
|                                          | Sink, mg Zn/kg      | <150                      | 150 - 750               | 750 - 3000               | 3000 - 9000            | >9000                       |
|                                          | Kadmium, mg Cd/kg   | <0,5                      | 0,5 - 2,5               | 2,5 - 10                 | 10 - 20                | >20                         |
|                                          | Bly, mg Pb/kg       | <50                       | 50 - 250                | 250 - 1000               | 1000 - 3000            | >3000                       |
|                                          | Nikkel, mg Ni/kg    | <50                       | 50 - 250                | 250 - 1000               | 1000 - 3000            | >3000                       |
|                                          | Arsen, mg As/kg     | <5                        | 5 - 25                  | 25 - 100                 | 100 - 200              | >200                        |
|                                          | Kvikksølv, mg Hg/kg | <0,15                     | 0,15 - 0,6              | 0,6 - 1,5                | 1,5 - 3                | >3                          |
| i fisk                                   | Kvikksølv, mg Hg/kg | <0,2                      | 0,2 - 0,5               | 0,5 - 1                  | 1 - 2                  | >2                          |

**Tabell 6.** viser tilstandsklasser for noen tungmetaller målt i vann, i sediment og i fisk. Sediment er målt som mg stoff /kg sediment (tørrvekt), og kvikksølv i fisk er målt som mg Hg/kg filet (våtvekt).

## Vedlegg 5

Forslag til ny vegleiar for miljøklassifisering av ferskvatn (KLIF 2013). Stoff prioritert av EU er merka med \*. Grenseverdiane er oppgjevne i µg/L.

| Stoff                | Cas nr.                                                        | Klasse I      | Klasse II | Klasse III | Klasse IV         | Klasse V                  |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|---------------|-----------|------------|-------------------|---------------------------|
|                      |                                                                | Bakgrunnsdata | AA-EQS    | MAC-EQS    | Akutt tox uten AF | Omfattende akutt tox eff. |
| <b>Metaller</b>      |                                                                |               |           |            |                   |                           |
| Kadmium hardt vann * | 7440-43-9                                                      | 0,03          | 0,19      | 1,5        | 15                | >15                       |
| Kadmium bløtt vann * | 7440-43-9                                                      | 0,03          | 0,08      | 0,45       | 4,5               | >4,5                      |
| Nikkel *             | 7439-92-1                                                      | 0,5           | 1,7       | 34         | 67                | >67                       |
| Kvikksølv *          | 231-16-7                                                       | 0,001         | 0,05      | 0,07       | 0,7               | >0,7                      |
| Bly *                | 7440-02-0                                                      | 0,05          | 1,3       | 14         | 57                | >57                       |
| Sink                 | 7440-50-8                                                      | 1,5           | 11        | 11         | 60                | >60                       |
| Kobber               | 7440-66-6                                                      | 0,3           | 7,8       | 7,8        | 78                | >78                       |
| Arsen                | 7440-38-2                                                      | 0,15          | 4,8       | 8,5        | 85                | >85                       |
| Krom-tot             | 1333-82-0<br>7775-11-3<br>10588-01-9<br>7789-09-5<br>7778-50-9 | 0,2           | 3,4       | 3,4        | 360               | >360                      |

| I Bakgrunn           | II God                   | III Moderat                                | IV Dårlig                                             | V Svært dårlig               |
|----------------------|--------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|
| Bakgrunnsnivå        | Ingen toksiske effekter  | Kroniske effekter ved langtids eksponering | Akutte toksiske effekter ved korttidseksponering      | Omfattende toksiske effekter |
| Øvre grense bakgrunn | Øvre grense: AA-QS, PNEC | Øvre grense: MAC-QS, PNEC <sub>akutt</sub> | Øvre grense: PNEC <sub>akutt</sub> * AF <sup>1)</sup> |                              |

1) AF: sikkerhetsfaktorer

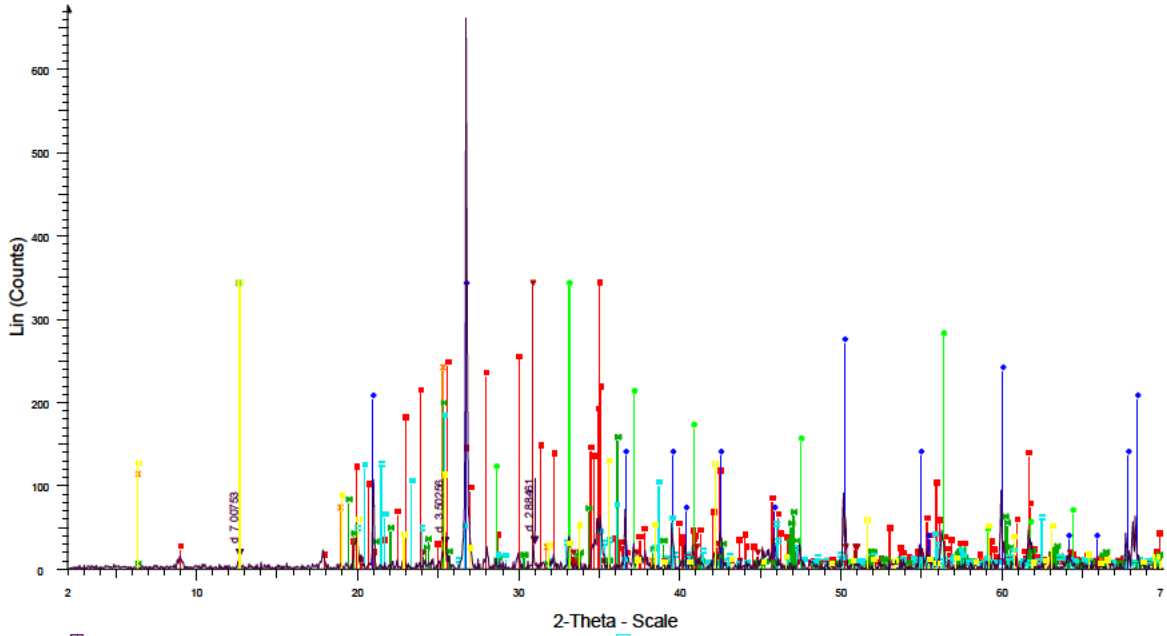
## Vedlegg 6

Sertifiserte referansematerial brukt ved totalanalysar på ICP-MS

| Navn                   | Produsent        |
|------------------------|------------------|
| NCS DC73319 soil       | WSC (WSC 2004)   |
| NCS DC73326 soil       | WSC (WSC 2004)   |
| 2709a San Joaquin soil | NIST (NIST 2009) |

# Vedlegg 7

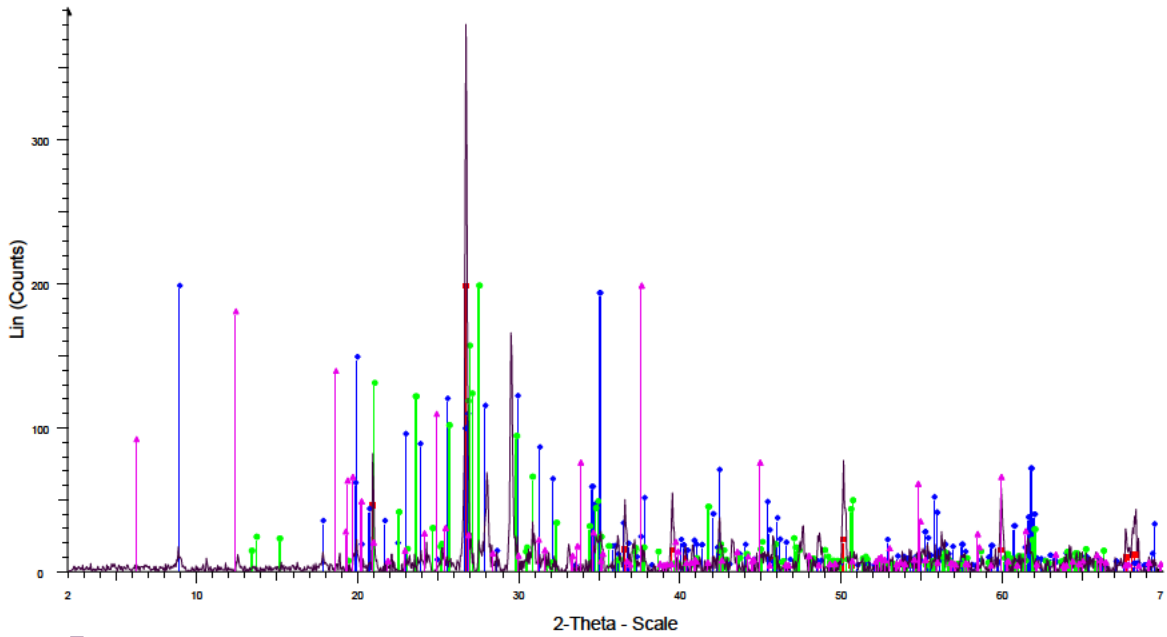
## 8921 4-5 5-9



8921 4-5 5-9 - File 20130408 98920 4-5 5-9RAW.RAW - Type 2Th/Th locked - Start 2.000 ° - End 70.0  
 Operations Background 0.813,1.000 | Import

- 01-072-2300 (N) - Kaolinite 1A -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Triclinic - a 5.14
- 01-072-8169 (I) - Muscovite 2M1, barian -  $(\text{K}_0.55\text{Ba}_0.32\text{Na}_0.13)(\text{Al}_1.97\text{Fe}_0.03)(\text{Si}_2.87\text{Al}_1.13\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- 00-003-0427 (D) - Quartz -  $\text{SiO}_2$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Hexagonal - a 4.90300 - b 4.903
- 01-071-3840 (N) - Pyrite -  $\text{FeS}_2$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Cubic - a 5.40500 - b 5.40500 - c
- 00-034-0517 (D) - Dolomite, ferroan -  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Rhombo.
- 00-052-1044 (I) - Chlorite-serpentine -  $(\text{Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 -
- 01-080-1772 (I) - Amesite-6R2 -  $(\text{Mg}_4.15\text{Al}_1.85)(\text{Si}_2.15\text{Al}_1.85\text{O}_{10})(\text{OH})_8$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1

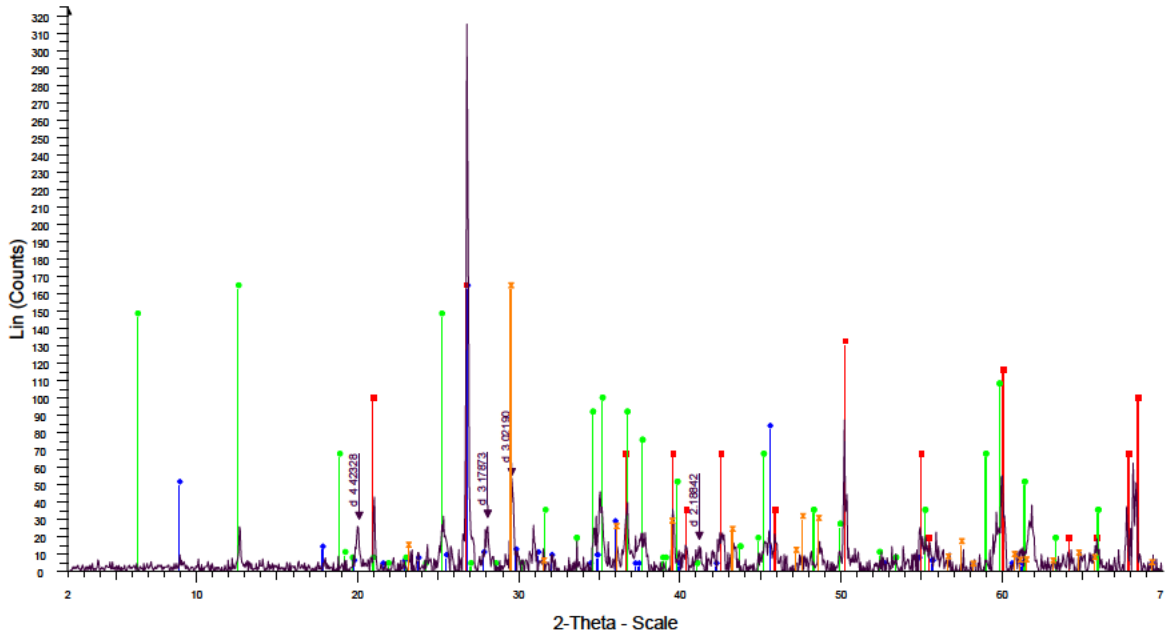
## 8709 4-5



8709 4-5 - File 20130408 8709 4-5.RAW - Type 2Th/Th locked - Start 2.000 ° - End 70.000 ° - Step 0.050 ° - Step time 1. s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 6 s - 2-Theta 2.000 ° - Theta 1.000 ° - Phi 0.00 °  
 Operations Background 0.145,1.000 | Import

- 01-087-2096 (N) - Quartz low, syn -  $\text{SiO}_2$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Hexagonal - a 4.91270 - b 4.91270 - c 5.40450 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 112.961 - I
- 01-089-5401 (N) - Muscovite 2M1 -  $\text{KAi}_2(\text{Si}_3\text{Al})_0.975\text{O}_{10}(\text{OH})_1.72\text{O}_{0.28}$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Monoclinic - a 5.19180 - b 9.01530 - c 20.04568 - alpha 90.000 - beta 95.735 - gamma 90.000 - Ba
- 01-083-1895 (\*) - Microcline -  $\text{K}_0.96\text{Na}_0.04\text{AlSi}_3\text{O}_8$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Triclinic - a 8.58330 - b 12.97530 - c 7.20810 - alpha 90.098 - beta 116.022 - gamma 89.776 - Base-centered - C-1 (2) - 4 - 7
- 01-072-1385 (I) - Clinocllore, chromian 1M1a-4 -  $\text{Mg}_5.1\text{Al}_1.2\text{Si}_3\text{Cr}_7\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Triclinic - a 5.33800 - b 9.24700 - c 14.43500 - alpha 90.000 - beta 97.080 - gamma 90.000 - Base

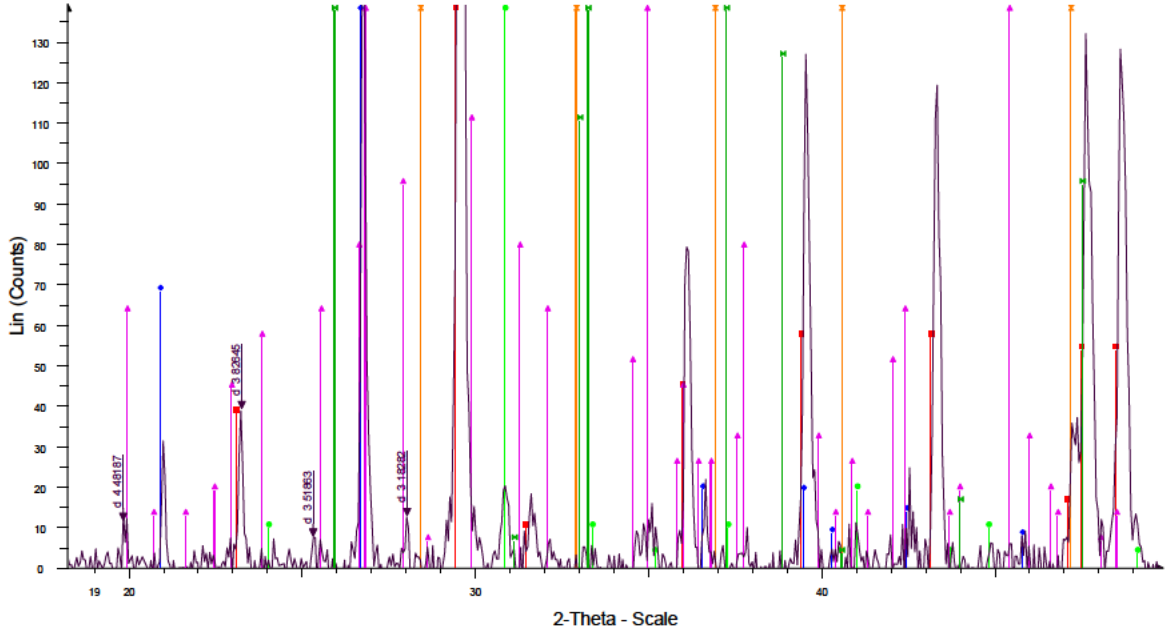
# 8681 3-4



8641 3-4 - File 20130423 8641 3-4.RAW - Type 2Th/Th locked - Start 2.000 ° - End 70.000 ° - Step 0.050 ° - Step time 1. s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 7 s - 2-Theta 2.000 ° - Theta 1.000 ° - Phi 0.00 °  
Operations Background 0.158,1.000 | Import

- 00-046-1409 (I) - Muscovite-2M1, vanadian barian - (K,Ba,Na)0.75(Al,Mg,Cr,V)2(Si,Al,V)4O10(OH,O)2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Monoclinic - a 5.20990 - b 9.07290 - c 20.06390 - alpha 90.000 - beta 95.
- 00-003-0427 (D) - Quartz - SiO2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Hexagonal - a 4.90300 - b 4.90300 - c 5.39300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 112.275 - ITe PDF
- 00-046-1323 (I) - Clinocllore-1M1b - (Mg,Al,Fe)5(Si,Al)4O10(OH)6 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Monoclinic - a 5.34700 - b 9.26300 - c 14.25000 - alpha 90.000 - beta 97.200 - gamma 90.000 - Base-centered
- 01-072-4582 (N) - Calcite - Ca(CO3) - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98030 - b 4.98030 - c 17.01870 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 365.568 - I

# 8842 3-2 4-2

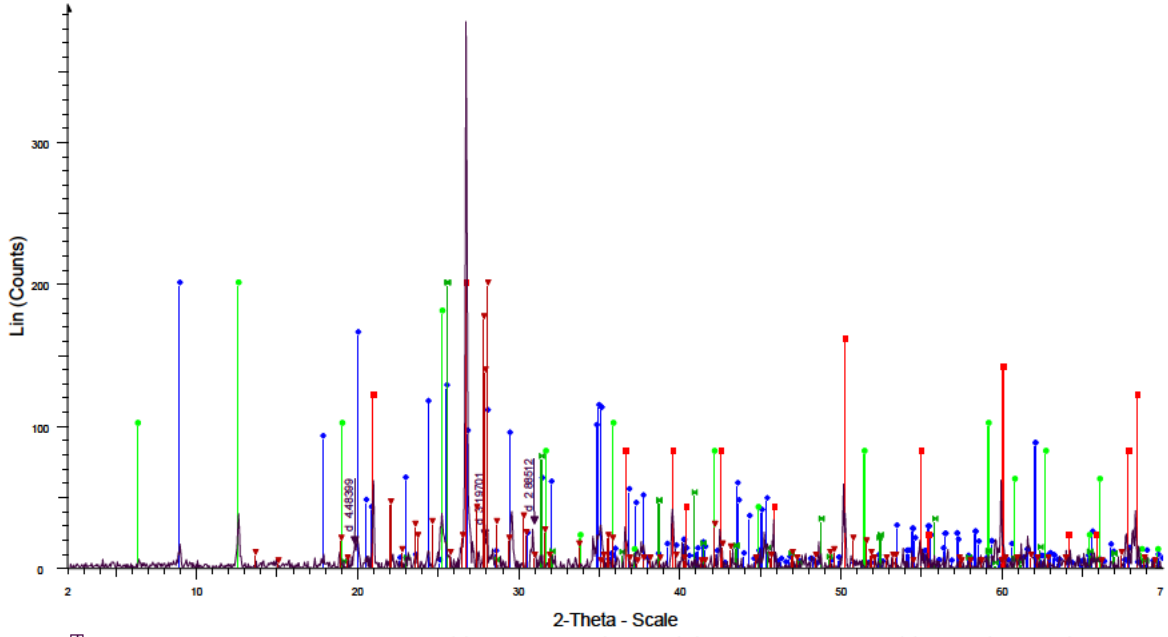


8842 3-2 4-2 - File 20130409 8842 3-2 4-2.RAW - Type 2Th/Th locked - Start 2.000 ° - End 70.000 ° - Step 0.050 ° - Step time 1. s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 4 s - 2-Theta 2.000 ° - Theta 1.000 ° - Phi  
Operations Background 0.977,1.000 | Import

- 00-005-0586 (I) - Calcite, syn - CaCO3 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 367.780
- 00-012-0088 (D) - Ankerite - Ca(Mg0.67Fe0.33+2)(CO3)2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.81900 - b 4.81900 - c 16.10000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3 (
- 01-087-2096 (N) - Quartz low, syn - SiO2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Hexagonal - a 4.91270 - b 4.91270 - c 5.40450 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 112.961 - I
- 00-006-0263 (I) - Muscovite-2M1 - KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Monoclinic - a 5.19000 - b 9.03000 - c 20.05000 - alpha 90.000 - beta 95.770 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c
- 01-079-0617 (C) - Pyrite, syn - FeS2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Cubic - a 5.44100 - b 5.44100 - c 5.44100 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pa-3 (205) - 4 - 161.078 - ITe PDF 2.6 -
- 00-037-0476 (I) - Marcasite - FeS2 - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Orthorhombic - a 4.44300 - b 5.42400 - c 3.38650 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pnmm (58) - 2 - 81.6107 - ITe PD



# 8841 7-5 8-5

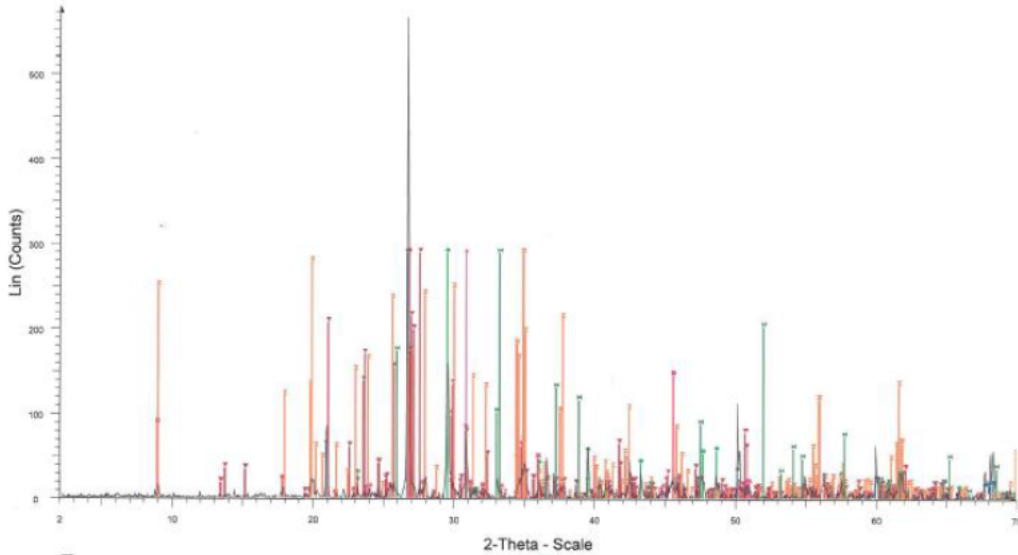


8841 7-5 8-5 - File 20130409 8841 7-5 8-5.RAW - Type 2Th/Th locked - Start 2.000 ° - End 70.000 ° - Step 0.050 ° - Step time 1. s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 6 s - 2-Theta 2.000 ° - Theta 1.000 ° - Phi

Operations Background 0.977,1.000 | Import

- 01-070-1869 (I) - Muscovite-2M2 - K<sub>0.77</sub>Al<sub>1.93</sub>(Al<sub>0.53</sub>Si<sub>3.5</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Monoclinic - a 8.96500 - b 5.17500 - c 20.31000 - alpha 90.000 - beta 100.670 - gamma 90.000 - Base-cen
- 00-003-0427 (D) - Quartz - SiO<sub>2</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Hexagonal - a 4.90300 - b 4.90300 - c 5.39300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 112.275 - Itrc PDF
- 00-012-0243 (D) - Clinocllore - Mg-Fe-Fe-Al-Si-O-OH - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Orthorhombic - a 5.39000 - b 9.35000 - c 14.13000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 4 - 712.103 - Itrc PDF 1
- 01-071-4906 (I) - Anhydrite - Ca(SO<sub>4</sub>) - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Orthorhombic - a 6.24000 - b 6.98000 - c 6.97000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Bbmm (63) - 4 - 303.58
- 00-041-1486 (\*) - Anorthite, ordered - CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Triclinic - a 8.17560 - b 12.67200 - c 14.16270 - alpha 93.172 - beta 115.911 - gamma 91.199 - Primitive - P-1 (2) - 6 - 1338.7

# 9081 9-5 10-5



9081 9-5 10-5 - File 20130409 9081 9-5 10-5.RAW - Type 2Th/Th locked - Start 2.000 ° - End 70.000 ° - Step 0.050 ° - Step time 1. s - Temp. 25 °C (Room) - Time Started 6 s - 2-Theta 2.000 ° - Theta 1.000 ° - Phi

Operations Background 0.813,1.000 | Import

- 01-078-2315 (N) - Quartz - SiO<sub>2</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Hexagonal - a 4.91230 - b 4.912
- 01-089-1304 (N) - Calcite, magnesium, sym - (Mg<sub>0.03</sub>Ca<sub>0.97</sub>)(CO<sub>3</sub>) - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.540
- 00-046-1409 (I) - Muscovite-2M1, vanadian berlan - (K,Ba,Nb)<sub>0.75</sub>AlMg<sub>0.25</sub>(Si<sub>2.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> -
- 00-034-0517 (D) - Dolomite, ferroan - Ca(Mg,Fe)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Rhombo
- 01-076-3628 (\*) - Microcline intermediata - K<sub>0.71</sub>Na<sub>0.29</sub>(Al<sub>0.38</sub>Si<sub>2.62</sub>)O<sub>8</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. -
- 01-070-3665 (\*) - Muscovite-2M1, sym - K<sub>0.69</sub>(Al<sub>1.21</sub>Mg<sub>0.79</sub>Fe<sub>0.04</sub>)Al<sub>0.19</sub>Si<sub>3.81</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>1.2</sub>(F<sub>0.8</sub>) -
- 00-007-0475 (\*) - Marcasite - FeS<sub>2</sub> - Y 50.00 % - d x by 1. - WL 1.5406 - Orthorhombic - a 4.44300 - b