

Til: Primær Sundhed, Ældrepolitik og Jura / Patrick Kofod Holm

Fra: GEUS / PBR og NSC

Kopi til: Journal

Fortroligt: Nej

Dato: 28/10 2015

GEUS-NOTAT nr.: 09-EN-15-10

J.nr. GEUS: 002-00018

Emne: GEUS bidrag til spørgsmål 15 og 16

GEUS er af Statens Institut for Strålebeskyttelse bedt om at bidrag til besvarelsen af spg 15 og 16 af alm. Folketingsspørgsmål. SIS har bedt om at GEUS svar afgives senest onsdag d. 28/10 2015.

Spg. 15 lyder: Kan ministeren bekræfte, at alunskifer med dens indhold af sulfid ved kontakt med ilt fra luft eller vand fører til svovlsyreholdig afstrømning, som opløser uran og tungmetaller, der kan føre til forhøjede koncentrationer af disse stoffer i miljøet?

Spg lyder 16) Der ønskes en detaljeret redegørelse for, hvilke tungmetaller som risikerer at blive opløst og opkoncentreret grundet svovlsyreholdig afstrømning fra iltning af alunskifer?

Besvarelse:

Bidrag til Spg 15:

Alunskiferen er beriget på en lang række spormetaller, som skyldes Alunskiferens aflejringsmiljø, hvor der var meget lidt eller intet ilt til stede på havbunden. Mange af sporstofferne er bundet til det organiske materiale og eller svovlforbindelser. Der er både en stor stratigrafisk og geografisk variation i sporelementberiget i Alunskiferen, især mht. uran (Schovsbo 2002). Derfor er det vigtigt, at der sammenlignes med relevante skifertyper for at vurdere den forventede sammensætning af Alunskiferen i Danmark. De repræsentative værdier for udvalgte sporstoffer fremgår af Tabel 1.

Alunskiferens reducerede svovlholdige mineraler (især Pyrit, FeS₂) vil ved iltning omdannes. Ved denne proces dannes sulfatholdige opløsninger, og ph-værdien vil sænkes, hvis ikke opløsningen neutraliseres af andre reaktioner typiske med karbonatholdige (CaCO₃) mineraler. Som et resultat af omdannelsen af Pyrit vil sporstoffer forventes at blive frigjort. Processen kendes fra mange typer bjergarter, der indeholder reducerede svovlforbindelser. For Alunskiferen er fænomenet kendt og beskrevet fra bl.a. Oslo området i forbindelse med deponering af Alunskifer opgravet som led i tunnelprojekter (Abraham 2007), og fra Sverige i forbindelse med deponering af mineafald og and industrial behandlet Alunskifer i Skåne, på Öland og i syd-centrale Sverige (bl.a. Sjöblom 2014).

Bidrag til Spg 16:

I en nyligt publiceret videnskabelig artikel beskrives et forsøg, der bl.a. har til formål at undersøge frigivelsen af sporstoffer fra sorte skifer til væsker. Studiet er publiceret af en gruppe tyske forskere fra universitet GFZ, Berlin, og blev ledt af Franziska Wilke (Wilke et al. 2015). Studiet viste, at i væsker opblandet med Alunskifer fra Bornholm blev der observeret en forøget koncentration af sporstoffer, så som As, Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, U og Zn. Disse sporstoffer stammede fra opløst Pyrit i Alunskiferen, der var blevet iltet af den ilt tilstede i væsken og prøvekompartimentet. Resultaterne viste også, at især karbonat/Pyrit forholdet i en given skifer er styrende for sporstofkoncentrationen, der vil blive frigjort fra en skifer og til en væske. Her vil et relativt stort karbonat indhold mindske opløsningen af sporstoffer.

Det er derfor forventeligt, at en iltholdig væske, der gennemstrømmer Alunskifer, vil blive beriget med en lang række sporstoffer. Den præcise koncentration vil være svær at vurdere, idet den aktuelle koncentration afhænger af en lang række af faktorer såsom væskens og skiferens iltningegrad, ændringer i ph værdien, tilstedeværelsen af karbonat (ph-buffer), vandgennemstrømningsmængden, samt om der er reaktioner i væsken, som eventuelt vil udfælde sporstofferne i forbindelse med dannelsen af tungt opløselige salte såsom Anhydrit, Baryt m.fl. Det er derfor ikke mulig at forudsige den præcise koncentration af opløste stoffer. Man kan blot se på hvilke sporstoffer, der kan blive frigjorte. Alunskiferens indhold af sporstoffer er vist i tabel 1, hvor værdierne for Kattégat er repræsentative for den type Alunskifer, som forventes udbredt i Danmark. Til sammenligning vil Uran indholdet i en almindelig granit typisk være 4-5 mg/kg.

Element	Enheden	Kattegat			Oslo området			Skåne	Bornholm		
		Mid-del	Maks	Min	Mid-del	Maks	Min	Middel	Mid-del	Maks	Min
Th	mg/kg	12	19	8					13	15	12
Ba	mg/kg				1929	42750	0	2833	2767	9322	443
Cd	mg/kg	8	36	1					26	225	0,6
Co	mg/kg	17	35	10				30	29	35	22
Cu	mg/kg	127	211	54	99	833	10	140	193	256	153
Pb	mg/kg	50	238	17				38	42	139	19
Mo	mg/kg	58	128	9	154	425	15	103	115	260	46
Ni	mg/kg	90	149	39	133	565	35	174	175	400	69
U	mg/kg	35	81	9	37	126	4	59	54	90	26
V	mg/kg	954	2574	277	950	4150	50	1369	946	2200	318
Zn	mg/kg	315	1280	37	102	999	12	163	1293	10975	31

Tabel 1. Oversigt over indholdet af forskellige spormetaller i Alunskiferen. Kattegat (Terne-1 boringen), Oslo området (Gautneb & Sæther 2009), Skåne (Gislövshammar-2 boringen, Buchardt et al. 1997), Bornholm (Billegrav-2 boringen). Værdierne for Terne boringen er repræsentative for den type Alunskifer, som forventes udbredt i Danmark. Til sammenligning vil Uran indholdet i en almindelig granit typisk være 4-5 mg/kg.

Referencer:

Abraham, A.Y., 2007. Reactivity of alum and black shale in the Oslo region, Norway. University of Oslo. Matser thesis in Geoscience. 95 sider.

Buchardt, B., Nielsen, A.T., Schovsbo, N.H., 1997. Alun Skiferen i Skandinavien. Geologisk Tidsskrift 3, 1–30.

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. Geological Survey of Norway, Report no 2009.053, 25 pp.

Schovsbo, N.H., 2002. Uranium enrichment shorewards in black shales: A case study from the Scandinavian Alum Shale. GFF 124, 107–116.

Sjöblom, R., 2014. Long-term developments in residues from the processing of alum shale and possible remedies. WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol 190, 789-790.

Wilke, F.D.H., Vieth-Hillebrand, A., Naumann, R., Erzinger, J., Horsfield, B., 2015. Induced mobility of inorganic and organic solutes from black shales using water extraction: Implications for shale gas exploitation. Applied Geochemistry 63, 158-165.