



Spårämnen i alunskiffer, rödfyrshögar och björkträd vid Andrarums alunbruk, Skåne

Anna Pettersson

2011

Miljövetenskap

Examensarbete för kandidatexamen 15 hp

Lunds universitet

Spårämnen i alunskiffer, rödfyrshögar och björkträd vid Andrarums alunbruk, Skåne



Anna Pettersson
2011

Handledare:

Leif Johansson

Institutionen för geo- och ekosystemvetenskaper, Enheten för geologi
Lunds universitet

Abstract

Handheld XRF-technique has been used to measure the occurrence of potentially toxic trace elements in outcrops of alum shale, heaps of burnt alum shale, and birch trees at Andrarum, southeastern Scania, Sweden. Results showed that both types of shale contain substantial amounts of problematic trace elements, such as As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni and V. Most of these showed higher concentrations in burnt alum shale compared to non-burnt shale. This may partly be explained by natural leaching and weathering of exposed alum shale, and concentration effects during burning of the shale. The high levels of trace elements could be a threat to human health, however, people are only visiting the area sporadically and therefore the risks are considered small. Grazing sheep in the area are likely more vulnerable than humans. XRF-measurements on tree cores turned out to be problematic, since only a few trace elements (Mo, Sr, U, Zn, Zr) were repeatedly detected with the instrument. Of these elements, Mo, U and Zr occur in similar concentrations both within and between tree cores from different substrates, including control area. The concentration of Zn is consistently highest in the center of trees, and thereafter decreases. Sr displays a slight decline.

Innehållsförteckning

1 Inledning	7
2 Bakgrund	7
2.1 Något kort om spårämnen	7
2.2 Alunskiffer	7
2.3 Rödfyr	7
2.4 Andrarums alunbruk	7
2.5 Tidigare undersökningar i Andrarum och andra alunskifferområden	8
2.6 Träd och spårämnesupptag	10
2.7 Spårämnens biotillgänglighet och spridningsvägar	10
2.8 Spårämnen i alunskiffer och rödfyr – potentiella risker för miljö och hälsa	10
3 Metod och material	12
3.1 Provinsamling och -behandling	12
3.2 XRF-instrumentet – funktion, för- och nackdelar, m.m.	14
4 Resultat	14
4.1 Alunskiffer och rödfyr	14
4.2 Träd	16
5 Diskussion	19
5.1 Alunskiffer och rödfyr	19
5.2 Träd	20
6 Slutsatser	21
7 Tack	21
8 Referenser	21

1 Inledning

I över 250 år bröts det alunskiffer vid Andrarums alunbruk i sydöstra Skåne (Christinehofs ekopark 2011). För att utvinna alun brändes skiffern, och det restmaterial som bildades lades i stora högar. Dessa kallas rödfyrshögar och präglar idag landskapet kring det numera nedlagda alunbruket, som ingår i Verkeåns naturreservat (Länsstyrelsen, Skåne 2011). Tidigare undersökningar har visat att både alunskiffer och rödfyr innehåller betydande koncentrationer av ett flertal mindre önskvärda spårämnen, som kan utgöra ett hot mot miljö och hälsa (Envipro 2003; Envipro 2005; Länsstyrelsen, Kalmar 2005c; Lavergren 2005).

Syftet med det här arbetet är att undersöka förekomsten av spårämnen i Andrarums alunskiffer, rödfyrshögar och träd. Alunskiffer och rödfyrsmaterial har undersökts för att bedöma deras potential som förorenare, medan lokala träd har undersökts för att utröna huruvida träden i alunskiffer-/rödfyrsområden uppvisar förhöjda halter av uppmätta ämnen (jämfört med ett kontrollprov från annat underlag).

2 Bakgrund

2.1 Något kort om spårämnen

Då spårämnen utgör ett centralt inslag i den här studien följer först och främst en kort förklaring av begreppet spårämne. Generellt används begreppet för ämnen som förekommer i mycket små koncentrationer (Brady & Weil 2008). Det finns dock flera definitioner, anpassade till olika naturvetenskapliga ämnesområden (Lindh 2010). Då den här studien främst undersöker geologiska material anses den allmänna geologiska definitionen vara lämplig. Denna definierar begreppet spårämne som ett grundämne som förekommer i koncentrationer mindre än 1000 mg/kg (1000 ppm) av ett prov.

2.2 Alunskiffer

Alunskiffer, även kallad svartskiffer, är en mörkgrå till svart sedimentär bergart (Andréasson 2006). I Sverige förekommer den främst i Västergötland, Östergötland, Närke, Öland, Skåne samt i fjällkedjan (Figur 1A; Lavergren 2005). I Skåne kan alunskiffern ha en mäktighet på upp till 100 meter, vilket är mycket mer än på de flesta andra platser i landet (Terfelt et al. 2008). Den svenska alunskiffern bildades i ett relativt lugnt innanhav, för omkring 540 till 480 miljoner år sedan (mellankambrium till tidig ordovicium; Lavergren 2005). Under denna period, liksom lång tid efteråt, var Sverige till största delen täckt av hav. Havets botten var syrefattig, vilket gjorde att nedbrytningen av döda organismer var begränsad (Björk 2003). Därmed ansamlades mycket organiskt material på botten. Alunskifferns svarta färg beror just på ett högt innehåll av organiskt material. Tillförseln av det organiska materialet och de lerpartiklar som har bildat alunskiffern var mycket långsam (nettosedimentationstakten var ca 16

mm/1000 år; Andréasson 2006). Organiskt material utgör tillsammans med silikatmineral och sulfider huvudkomponenterna i alunskiffer (Lavergren 2005). Proportionerna varierar, men silikatmineral utgör vanligtvis 68 till 83 %, sulfider 5 till 20 % och organiskt material 10 till 20 %. De grundämnen som är vanligast i alunskiffer är sådana som ingår i huvudmineralen, främst syre (O), kisel (Si), aluminium (Al), järn (Fe), kalium (K) och magnesium (Mg). Alunskiffer innehåller dessutom ofta förhöjda halter av spårämnen som arsenik (As), kadmium (Cd), molybden (Mo), uran (U) och vanadin (V). Många av dessa ämnen förekommer i sulfidform, vilket är förklaringen till att de förekommer i höga halter, då sulfider är stabila i de syrefattiga förhållanden som rådde när alunskiffern bildades (Länsstyrelsen, Kalmar 2005b).

Brytning av alunskiffer påbörjades i Sverige under 1600-talet, i syfte att utvinna alun (Länsstyrelsen, Kalmar 2005a). Alun är en produkt som kan användas till många ändamål. Det kan bland annat användas som betmedel vid färgning av tyg, vilket gör att färgen lättare fäster på tyget, eller vid ytbehandling av papper för att bläck och färg ska fästa. Alun har dessutom använts inom medicinen, då det har en blodstillande effekt. Eftersom alunskiffer har ett naturligt högt innehåll av organiska föreningar har bergarten även brutits för att användas som bränsle vid bland annat tillverkning av bränd kalk.

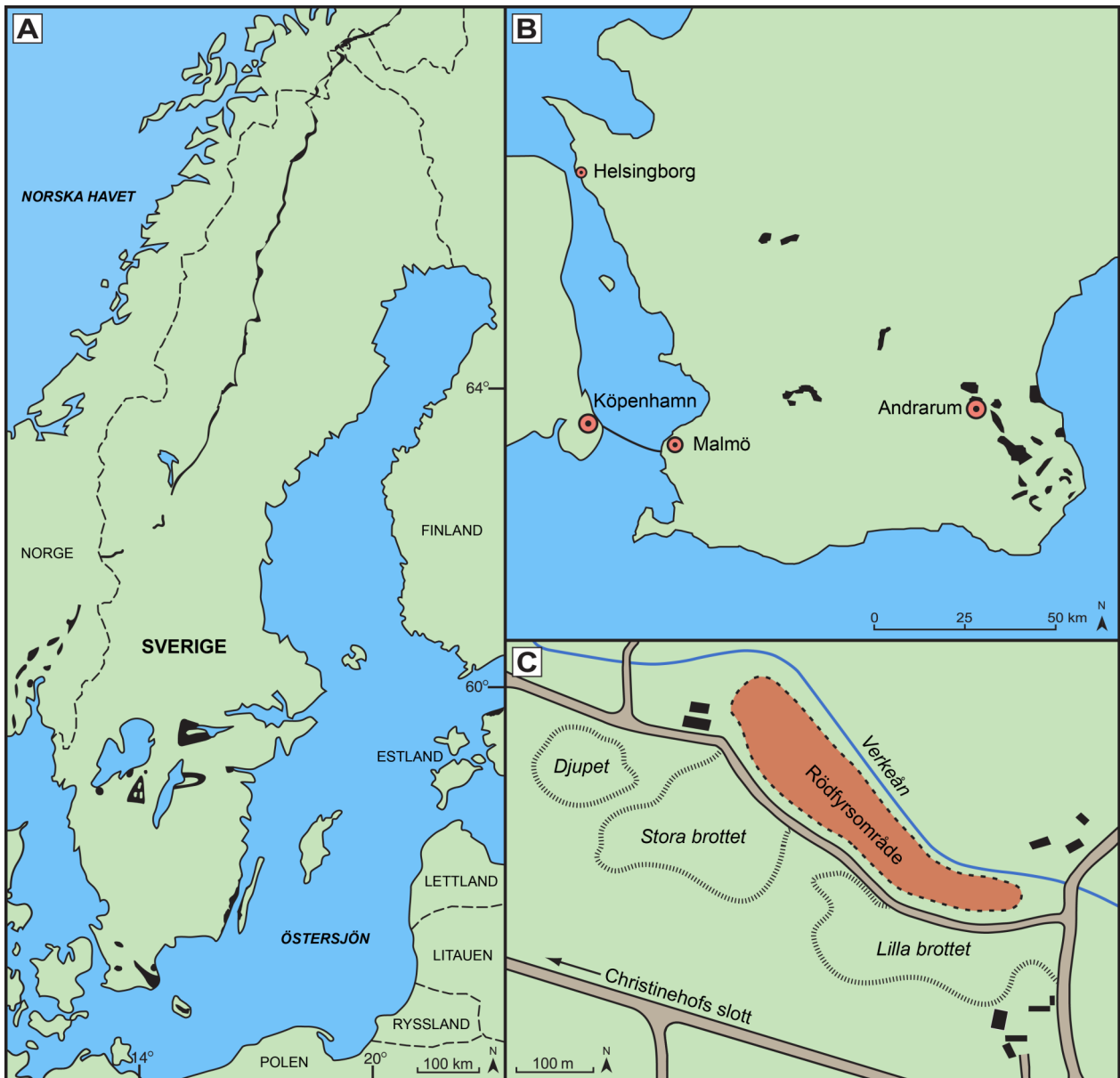
På grund av alunskifferns höga halter av uran, bröts bergarten under 1950- och 60-talen för att användas till framställning av kärnbränsle (Enghag 1999). Idag bryts inte längre uran i Sverige men frågan har på senare år blivit alltmer omdebatterad (se t.ex. SGU 2003).

2.3 Rödfyr

Rödfyr kallas den restprodukt som bildas vid bränning av alunskiffer (Envipro 2005). Rödfyr består i stort sett av alunskiffer där kolet har förbränts (Envipro 2003). Bränning av alunskiffer skedde främst i syfte att använda skiffern till bränsle i samband kalktillverkning, men även vid alunframställning var bränning en del av utvinningsprocessen (Länsstyrelsen, Kalmar 2005b). I anslutning till alunskifferbrott brukar rödfyr ligga i stora slagghögar – så kallade rödfyrshögar. Kornstorleken på materialet i rödfyrshögarna är heterogen; alltifrån lerpartiklar (<0,002 mm) till sten (20-200 mm) finns representerade. Allt rödfyrsmaterial som har bildats har inte hamnat i rödfyrshögarna, utan det har även använts som utfyllnadsmaterial, underlag till tennisbanor och som råvara i till exempel rödfärg, tegel och cement (Länsstyrelsen, Kalmar 2005a; Länsstyrelsen, Kalmar 2005b).

2.4 Andrarums alunbruk

Andrarum är beläget i öst-sydöstra Skåne (Figur 1B, C). År 1637 påbörjades där brytningen av alunskiffer, i syfte att utvinna alun (Christinehofs ekopark 2011). Alunskiffern hackades loss för hand från skifferväggen (Figur 2). För att framställa alun brändes skiffern i



Figur 1. A. Svarta områden visar alunskifferns förekomst i Sverige. B. Andrarums geografiska läge samt förekomsten av alunskiffer som går i dagen i Skåne. C. Lokal karta över Andrarums alunbruk, med de gamla stenbrotten (Djupet, Stora brottet och Lilla brottet) samt rödfyrshögarna markerade. Figurserie modifierad från Ahlberg et al. (2009).

flera månader, varvid de höga temperaturerna (ca 700°C) ledde till bildning av svavelsyra (H_2SO_4) och järnoxider (Falk et al. 2006). Ett alunsalt bildas när svavelsyran reagerar med silikatmineralen i alunskiffern. Detta salt lakades ut med hjälp av vatten och koncentrerades sedan efter avdunstning av vattnet. Det slaggmaterial som bildades av den brända skiffern lastades på hög och bildade de stora rödfyrshögarna vilka än idag präglar landskapet kring Andrarums alunbruk (Fig. 3; Christinehofs ekopark 2011). Produktionen var som störst under 1700-talet, då alunbruket med sina 900 anställda var Skånes största företag. I slutet av 1800-talet uppfanns ett sätt att framställa alun på konstgjord väg. Verksamheten i Andrarum blev därmed allt mindre lönsam och lades därför ner år 1906.

Idag ingår området i Verkeåns naturreservat och utgör ett populärt område för friluftsliv och utflykter

(Länsstyrelsen, Skåne 2011). Rödfyrshögarna och deras omgivning täcks av gräs som betas av får. Björk är det dominerande trädslaget och smultronplantor är ett vanligt inslag på rödfyrshögarna. I anslutning till rödfyrshögarna rinner Verkeån, som mynnar ut i havet.

2.5 Tidigare undersökningar i Andrarum och andra alunskifferområden

På grund av sin naturligt höga halt av toxiska ämnen samt höga vittringsbenägenhet utgör alunskiffer en källa för förorenings-spridning (Lavgren 2005). Studier har bland annat visat att koncentrationen av metaller i ytvatten, sediment och jord är högre i områden med alunskiffer jämfört med områden med annan berggrund (Lee et al. 1998; Loukola-Ruskeeniemi et al. 1998; Peng et al. 2004).



Figur 2. Exponerad alunskiffer vid Stora brottet i Andrarum.

Studier av alunskiffern i Andrarum har främst rört paleontologiska och sedimentologiska aspekter (se t.ex. Eriksson & Terfelt 2007; Terfelt et al. 2008; Ahlberg et al. 2009). Westergård (1944) utförde kemiska analyser på alunskiffern och konstaterade förekomst av vanadin, molybden, nickel (Ni), kobolt (Co) och uran. Senare undersökningar av spårämnesinnehållet i områdets alunskiffer och rödfyrshögar tycks saknas.

Länsstyrelsen i Skåne har gjort en riskklassificering av alunbruket i Andrarum enligt naturvårdsverkets metodik för inventering av förorenade områden (MIFO; Åkesson 2005). Syftet med MIFO är att bedöma behov av eventuella fortsatta undersökningar och åtgärder (Naturvårdsverket 1999). MIFO är indelad i två faser; de orienterande studierna i fas 1 samt de översiktliga undersökningarna i fas 2. Fas 1 grundas främst på litteraturstudier, kartor och intervjuer, medan fas 2 innefattar provtagning av området ifråga. Alunbruket i Andrarum har endast blivit riskbedömt enligt MIFO fas 1 (Åkesson 2005). Alunbruket bedömdes då som tillhörande riskklass 2, vilket innebär att det finns stor risk för negativa effekter på människa och miljö (ingen provtagning ligger till grund för denna bedömning). Provtagning har utförts på andra rödfyrshögar i landet (Envipro 2003; Envipro 2005; Länsstyrelsen, Kalmar 2005c). Vid provtagning på tre rödfyrshögar i Västra Götalands län påträffades det höga halter av arsenik (114-132 mg/kg torrsustans, TS), kadmium (2-3 mg/kg TS), molybden (87-135 mg/kg TS), uran (97-112 mg/kg TS) och vanadin (301-399 mg/kg TS; Envipro 2003). Även koppar (Cu), bly (Pb), nickel och zink (Zn) påträffades, men i relativt låga halter. Provtagning på rödfyrshögar i Degerhamn, Öland, uppvisade liknande totala medelhalter av samma ämnen (As 109 mg/kg TS; Cd 2 mg/kg TS; Mo 123 mg/kg TS; U 85 mg/kg TS; V 487 mg/kg TS; Länsstyrelsen Kalmar, 2005c). Dessutom uppmättes höga halter av barium (Ba; 1210 mg/kg TS). Motsvarande medelkoncentrationer i opåverkad alunskiffer från Degerhamn var högre än ovanstående för arsenik (129 mg/kg TS), kadmium (8,9 mg/kg TS) och vanadin (1520 mg/kg TS), medan den var lägre för barium (664 mg/kg TS), uran (63 mg/kg TS) och molybden (113 mg/kg TS; Lavergren 2005). Resultaten från en



Figur 3. Utsikt över rödfyrsoområdet i Andrarum.

rödfyrshög i Knivinge, Linköpings kommun, liknar ovanstående (medel As 87 mg/kg TS; Cd 2 mg/kg TS; Mo 128 mg/kg TS; U 57 mg/kg TS; V 805 mg/kg TS; Envipro 2005).

I en studie av Falk et al. (2006) undersöktes mobiliteten av spårämnena kadmium, koppar, nickel, zink och arsenik i vittrad, ovittrad samt bränd alunskiffer från Degerhamn. Lakttest visade att andelen lakbara metaller var starkt kopplad till pH-värdet – lägre pH medförde större andel lakbara metaller, särskilt kadmium, nickel och zink. Totalkoncentrationen av metallerna mättes också i de olika materialen. Resultatet visade att koncentrationerna av speciellt kadmium, nickel och zink var betydligt högre i ovittrad alunskiffer än i bränd (rödfyr) och vittrad alunskiffer. Likaså visade en undersökning från Västra Götalands län att koncentrationen av spårämnen generellt sett var något högre, med undantag för arsenik och bly, i alunskiffer än i rödfyr (SGI 2004). Dock ansågs detta vara något osäkert då data som användes för alunskiffern var från 1970-talet. Lavergren et al. (2008) undersökte grundvattenkemin i anslutning till naturlig, bruten och bränd alunskiffer. En slutsats var att grundvattnet vid bruten och bränd alunskiffer innehöll mer metaller än orörd sådan. Liknande undersökningar gjordes av Lann et al. (2002). Lakttest visade då att metalläckage var större i alunskiffer än i rödfyr. Detta antogs bero på att rödfyrsmaterialet blivit utlakat på metaller efter kontakt med luft och nederbörd, medan alunskiffer i berggrunden har varit relativt skyddad före laboratorietesterna. Vid provtagning av grund- och ytvatten i anslutning till rödfyrshögarna visade det sig att vattnet endast var förorenat i rödfyrshögarnas direkta anslutning.

Växter har en förmåga att minska den naturliga vittringen av berg och jord. I en studie utförd av Loukola-Ruskeeniemi et al. (1998) visade det sig att koncentrationen av metaller var som störst i jord i anslutning till alunskiffer som var helt exponerad, och inte täckt av vegetation. Studier har även visat att koncentrationerna av metaller i växter som växer i anslutning till alunskiffer är korrelerad med koncentrationen i jorden (Lee et al. 1998).

2.6 Träd och spårämnesupptag

Växter är främst uppbyggda av väte (H), kol (C) och syre, som vanligen utgör cirka 96 % av växtens torr- vikt (Taiz & Zeiger 2006). Resterande andel av växten består främst av makronäringsämnen eller spårämnen som är essentiella för växten. Spårämnena bor (B), järn, klor (Cl), koppar, mangan (Mn), molybden, nickel och zink är alla nödvändiga för att upprätthålla väx- ters livscykel. Brist på ämnena kan bland annat minska tillväxten, medan överskott kan ha toxiska effekter (Brady & Weil 2008). Växter tar främst upp de spår- ämnen som finns i jonform i marklösningen (Alloway 2005). Förmågan att ta upp spårämnen beror bland annat på koncentrationen av tillgängliga spårämnen i jorden, spårämnenas förmåga att förflytta sig från bulkjord till rotyta, från rotyta till rotinsida samt från rotinsida till växt.

Stammen på träd är till för att upprätthålla kronan samt lagra och transportera vatten, kolhydrater och essentiella spårämnen (Kozłowski & Pallardy 1997). Förutom upptag av essentiella grundämnen kan träd även ta upp icke-essentiella sådana (över hälften av alla naturligt förekommande grundämnen har påträffats i träd). De flesta träd lever i symbios med mykorrhiza, som är en slags förbindelse mellan svampar och växtrötter – trädet levererar främst kolhydrater till mykorrhizan, vilken i sin tur tillgängliggör näringsämnen och vatten till trädet. Mykorrhiza kan även skydda trädet mot vissa oönskade ämnen.

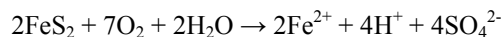
Tidigare studier har visat att träd som växer på metallförorenad mark ofta innehåller förhöjda metall- halter jämfört med övriga träd (Pulford & Watson 2003). Metalltoleransen hos träd tycks vara bättre än hos många andra växter. Träd har därför i vissa fall använts till att avlägsna eller otillgängliggöra förore- ningar från miljön, genom så kallad fyto Remediering. Fyto Remediering fungerar bäst med växter som kan växa på näringsfattig jord samt har djupt rotsystem, snabb tillväxt och hög metalltolerans. Många träd har alla dessa egenskaper. Olika metaller har visat sig bete sig olika i träd – vissa metaller, såsom bly, krom och koppar, tycks vara relativt fast bundna till rötterna, medan andra metaller, såsom kadmium, nickel och zink, lättare förflyttar sig till trädets övre delar (stam, löv och bark).

2.7 Spårämnens biotillgänglighet och spridningsvägar

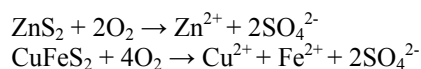
Alla bergarter utgör en del i det biogeokemiska krets- loppet, där biotiska och abiotiska processer transporte- rar ämnen genom berg, mark, sediment, vatten och växter (Selinus 2010b). Vittring av bergarter frigör ämnen till omgivningen och gör att dessa blir tillgäng- liga för växter och andra organismer (Brady & Weil 2008). Biotillgänglighet kan förenklat definieras som ett ämnes potential att interagera med levande organis- mer (Reeder et al. 2006). Det finns ett flertal mer kompli- cerade och detaljerade definitioner, men det råder oenighet om vilken definition som är den korrekta.

Den allmänna definitionen anses vara tillräcklig i den här studien. Den totala mängden av ett ämne i sten, jord eller sediment återspeglar sällan hur mycket av ämnet som är biotillgängligt, eftersom många olika faktorer har inverkan på tillgängligheten (Garret 2005). För att ämnen ska bli biotillgängliga krävs det vanligtvis att ämnena förekommer i löslig form i natu- ren (Reeder et al. 2006). Dock kan även mycket små partiklar tas upp genom transport via till exempel lungans slemhinnor. Den vanligaste spridningsvägen för metaller är som jonform löst i vatten. Mängden metalljoner löst i vatten är starkt pH-beroende, då lös- ligheten för de flesta metaller ökar vid lägre pH (jmf. 2.5; Brady & Weil 2008). Markförhållande är en an- nan faktor som påverkar biotillgängligheten. Till ex- empel har andelen lera och organiskt material inverkan på markens förmåga att binda joner, vilket medför att de blir svårtillgängliga. Växter har en förmåga att till- gängliggöra spårämnen som de behöver genom att försura sina rötters närmaste omgivning (rhizosfären). Detta görs genom utsöndring av organiska syror som frigör mikronäringsämnen/spårämnen till porvattnet i jorden, så att dessa blir tillgängliga för växten.

Alunskiffer är rik på sulfider, vilka endast är stabila i reducerande/syrefria miljöer (Envipro 2003). Me- taller kan frigöras i jonform om sulfiderna kommer i kontakt med luftens syre. Svavelinnehållet oxideras då till sulfat. Pyrit (FeS_2) är det vanligaste sulfidmineralet i alunskiffer. När pyrit kommer i kontakt med syre och vatten sker följande reaktion:



Vid reaktionen bildas tvåvärt järn och svavelsyra. Sva- velsyra har en försurande effekt på sin omgivning samt kan lösa upp och frigöra andra ämnen som är bundna i berg eller sten. Zinkblände (ZnS_2) och kopparkis (CuFeS_2) är exempel på andra sulfidmineral. När dessa oxideras sker följande reaktioner, vilket frigör zink respektive koppar:



Förekomst av mycket kalcium (Ca) kan buffra marken, vilket motverkar den försurande effekten. Effektivite- ten av denna typ av buffring beror på i vilken typ av mineral kalcium finns bundet. Allra bäst buffring sker när kalcium förekommer i kalcit (CaCO_3). Även lermi- neral kan ha en buffrande effekt.

2.8 Spårämnen i alunskiffer och rödfyr – potentiella risker för miljö och hälsa

Vissa ämnen är nödvändiga för att levande organismer ska fungera normalt (Walker et al. 2005). Andra äm- nen fyller ingen funktion hos levande organismer, men kan i höga koncentrationer ha toxiska effekter. Alla

ämnen är dock giftiga i tillräckligt höga doser, så även de essentiella ämnena får toxiska effekter vid för höga koncentrationer. Brist på essentiella ämnen kan ge vissa symtom, medan överskott kan ge andra. Vissa spårämnen är essentiella, men endast i mycket små mängder. Exempel på dessa är jod (I), järn, kisel, kobolt, koppar, krom (Cr), mangan, molybden, nickel, selen (Se), vanadin och zink.

Flera olika faktorer påverkar ett ämnes toxiska effekt (Plumlee et al. 2006). Exponeringsdosen är en faktor; ju högre dos en organism utsätts för, desto större blir den toxiska effekten. En kort tids exponering av ett ämne i höga, ibland dödliga, doser kan orsaka akut förgiftning. Kronisk förgiftning, vilket innebär en lång tids exponering av låga ämnesdoser, är dock den vanligaste förgiftningstypen i samband med naturligt förekommande problemelement. Människor kan exponeras för toxiska ämnen genom inandning, förtäring eller direktkontakt (genom t.ex. hud, ögon eller sår). Exponeringsvägen påverkar ett ämnes toxicitet, då olika exponeringsvägar kan ge upphov till olika effekter. En annan faktor som påverkar ett ämnes toxicitet är ämnets fysiska och kemiska egenskaper. Bland annat har ämnets aggregationsstillstånd och oxidationstal stor betydelse för dess egenskaper (Reeder et al. 2006).

Nedan följer en genomgång av spårämnen som påträffats i alunskiffer och rödfyr. Fokus ligger på deras miljö- och hälsofarlighet.

Arsenik

Arsenik förekommer naturligt i jord och berg i halter på 1-40 mg/kg (Selinus 2010a). I jordskorpan förekommer det i medeltal i 1,5 mg/kg (Enghag 2000). I vissa bergarter, som till exempel svartskiffer och bly-, koppar- sulfid- och guldmalmer, är ämnet betydligt vanligare än i andra (Selinus 2010a). I svartskiffer beror den höga arsenikhalten på hög förekomst av pyrit (Smedley & Kinniburgh 2005). Arsenik kan förekomma med fem olika oxidationstal (III-, I-, 0, III, V; Reeder et al. 2006). De giftigaste arsenikföreningarna är arsenit (As III) och arsenat (As V), vilka är relativt lösliga i vatten. Kroppen kan ta upp arsenat av misstag, då det är mycket likt näringsämnet fosfat (PO_4^{3-} ; Selinus 2010a). I arsenikmineral och i sulfider är As I den vanligaste formen (Reeder et al. 2006). Denna kan dock omvandlas till arsenit och arsenat efter oxidativ vittring. Arsenik kan vid höga halter lösas i grundvattnet och därmed finns det risk att även dricksvatten blir förorenat (detta har orsakat oerhörda hälsoproblem i bland annat Bangladesh och Kina; Smedley & Kinniburgh 2005). Även luftburna arsenikpartiklar kan lokalt utgöra ett hot (Reeder et al. 2006). Arsenik är cancerogent och kan efter långvarig exponering orsaka bland annat tumörer i hud, lunga, urinblåsa samt njure (Selinus 2010a).

Barium

Barium är en metall som endast förekommer i förening med andra ämnen (Enghag 2000; Selinus 2010a). Den främsta förekomsten är i form av mineralet baryt

(BaSO_4 , bariumsulfat), vilket är vanligt i sedimentära bergarter (Selinus 2010a). I genomsnitt förekommer barium i koncentrationer på omkring 500 mg/kg i berg och jord, men i kol och bränsleolja kan ämnet förekomma i koncentrationer upp till 3000 mg/kg (Enghag 2000; WHO 2001b). Barium kan av misstag tas upp i kroppen, eftersom det är mycket likt kalium (Selinus 2010a). Alla bariumpföreningar som är lösliga i vatten är giftiga och kan bland annat orsaka mag- och tarminflammation, högt blodtryck, oregelbunden hjärtverksamhet samt skelettmuskulaturförslamningar (Enghag 2000; WHO 2001b). Baryt är dock mycket svårslösligt i vatten och utgör därför inget betydande hot mot miljö och hälsa (Enghag 2000; WHO 2001b). Vid mycket sura förhållanden kan det i viss mån lösas i vatten och spridas till grundvattnet (WHO 2001b). Lösliga bariumsalter (t.ex. bariumklorid, BaCl_2) är de bariumpföreningar som främst är förknippade med hälsoproblem. Barium (främst BaSO_4) kan även förekomma i luftburna partiklar, vilka människor kan få i sig genom inandning, men hälsoeffekter till följd av detta är ovanligt.

Kadmium

Kadmium har en genomsnittlig koncentration i jordskorpan på 0,11 mg/kg (Enghag 2000). Naturligt förekommer ämnet främst i zinkmalmer (Selinus 2010a). Kadmium har ingen biologisk funktion hos levande organismer, utan främst skadliga effekter (Kirchmann et al. 2010). Kadmium är lättillgängligt för växter, och människor kan därmed få i sig kadmium genom födan, som är den vanligaste upptagningsvägen hos icke-rökande människor (rökning medför kraftig kadmiumexponering). Kadmium ansamlas i njurarna, vilket kan leda till försämrad njurfunktion. Ämnet kan även förväxlas i kroppen med zink och därmed inaktivera vissa zinkberoende enzymmolekyler (Enghag 2000).

Kobolt

Medelhalten av kobolt i jordskorpan är 20 mg/kg (Enghag 1998). Kobolt förekommer ofta tillsammans med nickel i sulfider och arsenider (Selinus 2010a). Ämnet är essentiellt för människor eftersom det ingår i vitamin B12, som är väsentligt för produktionen av röda blodkroppar. Intag över 25 mg/dag räknas dock som giftig dos. Långvarigt intag av höga halter kobolt i löslig form kan orsaka struma, tinnitus och dövhet. Inandning av kobolt kan bland annat leda till irritation i andningsvägar, försämrad lungkapacitet, lunginflammation samt fibros (Reeder et al. 2006). Hudkontakt med kobolt kan dessutom ge eksem.

Koppar

Medelhalten av koppar i jordskorpan är ca 50 mg/kg (Enghag 2000). Koppar förekommer ofta i förening med svavel, vanligen i kopparkis (CuFeS_2), bornit (Cu_5FeS_4), kopparglans (Cu_2S) eller kovellit (CuS ; Selinus 2010a). Koppar är en essentiell metall och har en central roll i många viktiga enzymer och proteiner (Reeder et al. 2006). Intag av för höga halter koppar

kan leda till både akut och kronisk förgiftning (Centeno et al. 2005). Den vanligaste exponeringsvägen är via dricksvatten (Selinus 2010a). Kroniskt intag av förhöjda halter koppar (i t.ex. dricksvatten) kan medföra att ämnet ansamlas i levern (Combs 2005). Detta tros vara orsaken till att många barn i främst Indien har fått skrumplever (s.k. "Indian childhood cirrhosis"; Centeno et al. 2005). Intag av för höga halter koppar kan i allmänhet orsaka illamående (Combs 2005). Inandning av koppardamm kan leda till huvudvärk, yrsel och trötthet (Reeder et al. 2006). Får som betar på kopparförorenad mark är särskilt känsliga och kan få leverskador till följd (Centeno et al. 2005).

Krom

Medelhalten av krom i jordskorpan är ca 100 mg/kg (Enghag 1998). Krom förekommer i många olika oxidationstal (från -II till VI; Reeder et al. 2006). Krom III är den vanligaste naturligt förekommande varianten av krom, såsom i kromit (FeCr_2O_4). Krom III är essentiellt och har bland annat en viktig roll i metabolismen av glukos. Krom VI är däremot cancerframkallande och den överlägset farligaste formen av krom. Krom VI härstammar främst från antropogena verksamheter samt oxidativ vittring och löser sig lätt i vatten. Krom III är däremot mycket svårslösligt. Den vanligaste exponeringsvägen för krom till människa är genom vatten, men även hudkontakt, oavsiktligt intag av jord samt inandning av krompartiklar utgör exponeringsvägar.

Molybden

Molybden förekommer naturligt i mycket låga halter, i genomsnitt endast 1,5 mg/kg, i jordskorpan (Enghag 1998). Trots den låga halten i jordskorpan är ämnet relativt lättillgängligt för biologiska system, på grund av ett molybdatsalt som löser sig i vatten (Selinus 2010a). Till skillnad från nästan alla övriga metaller så ökar lösligheten av molybden vid ökande pH (Jones 2005). Det viktigaste molybdenmineralet är molybdenglans (MoS_2 ; Enghag 2000). Molybden ingår i vissa enzymer och är essentiellt för bakterier, svampar och gröna växter (Selinus 2010a). Hos människor är ämnet främst essentiellt för foster och nyfödda. Molybden och koppar konkurrerar om aktiva säten på biologiskt viktiga molekyler och därmed kan alltför höga halter av molybden orsaka kopparbrist (Walker et al. 2005; Selinus 2010a.). Detta tillstånd kallas molybdenos och är vanligast hos boskap (Jones 2005). Molybdenos är en sannolik förklaring till varför Älvsborgs län (numera Västra Götalands län) drabbades av älgdöd i mitten av 80-talet.

Nickel

Medelhalten av nickel i jordskorpan är 80 mg/kg (Enghag 1998). Naturligt förekommer nickel främst i sulfid- eller vittringsmalmer. Nickelallergi kan uppkomma till följd av långvarig direktkontakt med nickel, då hudens svett kan lösa upp metalliskt nickel. Människor som kommer i kontakt med nickel regel-

bundet i yrket har dessutom ökad risk för cancer i lunga, näsa och bihålor (Selinus 2010a).

Uran

Medelkoncentrationen av uran i jordskorpan är 2,4 mg/kg (Enghag 1999). I Sveriges berggrund är det dock desto vanligare, framförallt i graniter, pegmatiter och alunskiffer (Selinus 2010a; SGU 2011). I alunskiffer är det vanligt att uran förekommer i koncentrationer på 50-400 mg/kg (SGU 2011). I graniter med högt uraninnehåll är koncentrationen lägre än i alunskiffer, omkring 15-40 mg/kg. Uran förekommer i fyra olika oxidationstal (III, IV, V, VI), varav uran IV och VI är de vanligaste (SGU 2003). Uran VI är mycket lösligt i vatten. Intag av lösligt uran medför hälsorisker främst genom dess toxiska effekt på njurar (Selinus 2010a). Uran är radioaktivt och även dess sönderfallsprodukter, radium och radon, utgör hälsorisker.

Vanadin

Vanadin är en metall vars genomsnittliga koncentration i jordskorpan är 160 mg/kg (Enghag 1998). De vanligaste vanadinmineralen är patronit (VS_4), vanadinit ($\text{Pb}_5[\text{Cl}(\text{VO}_4)_3]$) samt vanadinhaltig järnmalm (Selinus 2010a). I Sverige förekommer vanadin främst i vissa järnmalmer och i alunskiffer (Enghag 1998). Vanadinhalten i alunskiffer varierar dock mycket. Begränsad kunskap finns om hur vanadin påverkar människors hälsa och det är oklart huruvida vanadin är en essentiell metall eller inte (Reeder et al. 2006; Selinus 2010a). Ögonirritation har förekommit hos människor som kommer i kontakt med vanadin yrkesmässigt (WHO 2001a). Intag av höga halter av vanadin har dessutom påvisats leda till nedsatt reproduktionskapacitet hos försöksdjur. Även försämrad lungkapacitet har rapporterats hos försöksdjur som inandats vanadin.

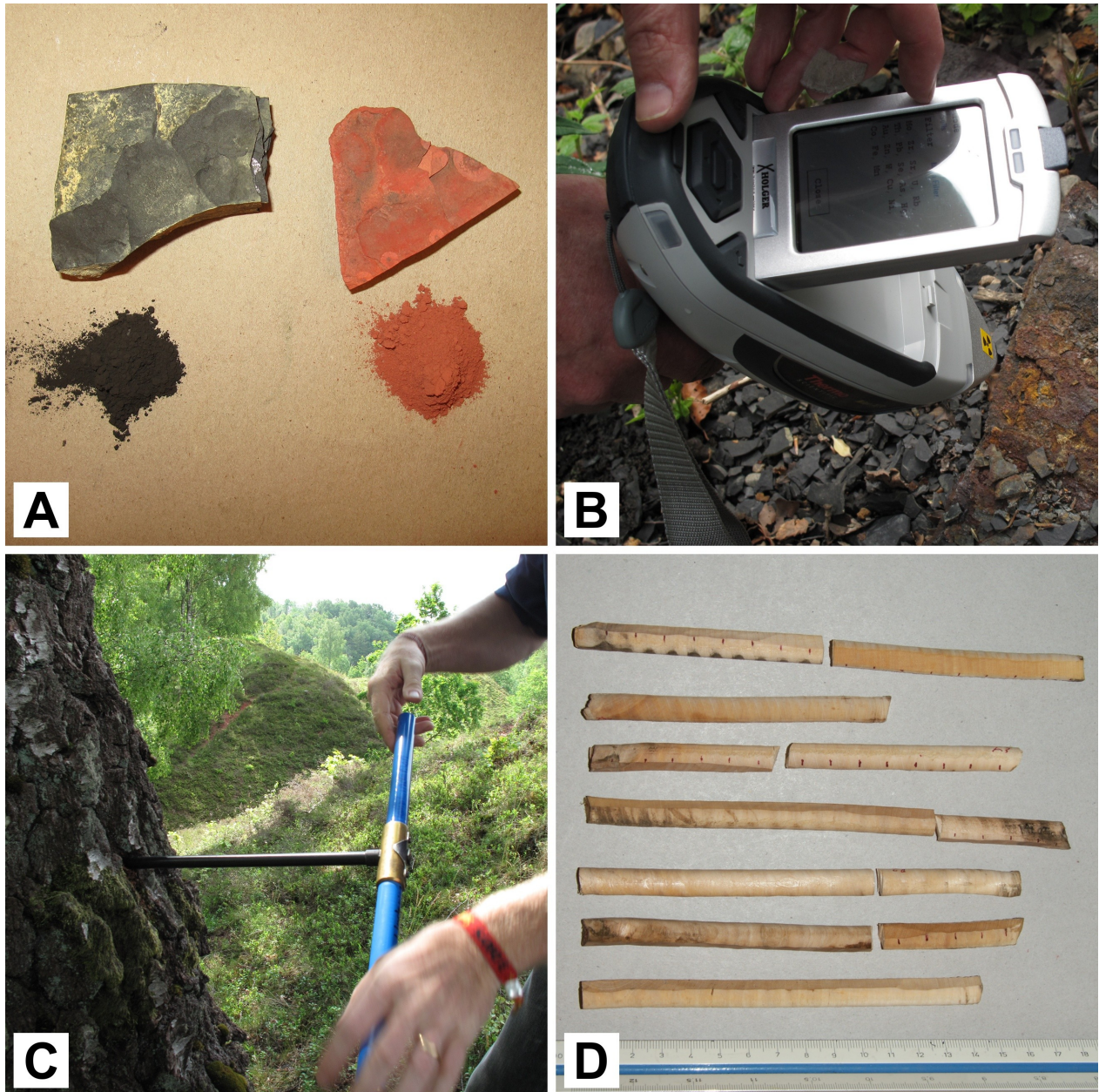
Zink

Medelhalten av zink i jordskorpan är 75 mg/kg (Enghag 1998). I naturen förekommer det främst i form av zinkblände (ZnS), som ofta förekommer med andra sulfidmineral (Selinus 2010a). Övriga zinkmineral är ofta mycket lösliga och därmed instabila. Zink är essentiellt för både växter och djur. För högt intag av zink kan störa metabolismen av koppar och därför medföra kopparbrist (Combs 2005).

3 Metod och material

3.1 Provinsamling och -behandling

Ett fältbesök gjordes i Andrarum, Skåne, där ett flertal stenprover togs från både alunskiffer och rödfyr (Figur 4). Proverna från alunskiffer bröts slumpvis av från skifferväggen vid Stora brottet, medan rödfyrproverna togs från det översta marklagret på rödfyrshögarna. För att få en uppfattning om ämnens biotillgänglighet togs även prover på träd. Dessa prover togs med hjälp av en tillväxtborr (\varnothing 1 cm). Tre prover var-



Figur 4. Material och verktyg som använts i den här studien. **A.** Stenprover (Ø ~5-10 cm) från alunskiffer och rödfyr, samt analyspulver av sådana. **B.** XRF-instrumentet. **C.** Tillväxtborren som användes vid provtagning av träd. **D.** Trädprover.

dera togs på björkar som växte på alunskiffer respektive rödfyrshögar. Några mil väster om Andrarum togs ett kontrollprov på en björk som varken växte på rödfyrsmaterial eller alunskiffer.

Representativa stenprover av alunskiffer (10 st.) och rödfyr (8 st.) valdes ut för provtagning. Stenproverna tvättades av med vanligt kranvatten och torkades i en ugn (ca 50°C). Därefter krossades de till ett finkornigt pulver. Pulvret lades i provkoppar och analyserades kemiskt med hjälp av ett handhållet XRF-instrument (röntgen-fluorescens-spektrofotometer) av modellen Niton XL3t GOLDD (se 3.2 för mer information om XRF-teknik).

En plan yta skars på trädproverna för att underlätta mätningen med XRF-instrumentet. Proverna lufttorkades sedan i två veckor och därefter torkades de i ugn i ytterligare en vecka (först tre dygn i 60°C, därefter

fyra dygn i 90°C). Proverna vägdes före och efter torkningen, för att få en uppfattning om hur mycket vatten som har avgått (den totala viktminskningen var cirka 30 %). På varje trädprov utfördes XRF-analyser med en centimeters mellanrum.

Två olika program, kallade "Soil" och "Mining" i XRF-instrumentets operativsystem, användes vid XRF-analyserna (de olika programmen har sina för- och nackdelar, vilkas detaljer ligger utanför denna studie). Vid mätning på alunskiffer och rödfyr användes en total analysstid på 120 s i "Mining"-programmet och 90 s i "Soil"-programmet. Vid mätning på trädkärnor användes en något längre analysstid; 200 s för "Mining" och 150 s för "Soil". De flesta ämnen är mätbara i båda programmen, men vissa ämnen finns bara med i endera av dem. I de fall där ett ämne mäts i båda programmen användes främst data från "Soil"-

programmet. Detta då programmet anger ämneskoncentrationer i ppm (mg/kg), till skillnad från "Mining" som använder procent (omräkning är möjlig, men ger grova siffror). Gällande alunskiffer och rödfyr utgör dock barium och krom undantag – "Mining"-programmet valdes eftersom det visade mätbara koncentrationer i alla prov medan "Soil"-programmet saknade data i flera. I övrigt tycktes de båda programmen visa liknande koncentrationer vid jämförelse.

"Mining"-programmet genererade inga användbara resultat för trädproverna. Således är alla redovisade ämnen uppmätta med "Soil"-programmet.

3.2 XRF-instrumentet – funktion, för- och nackdelar, m.m.

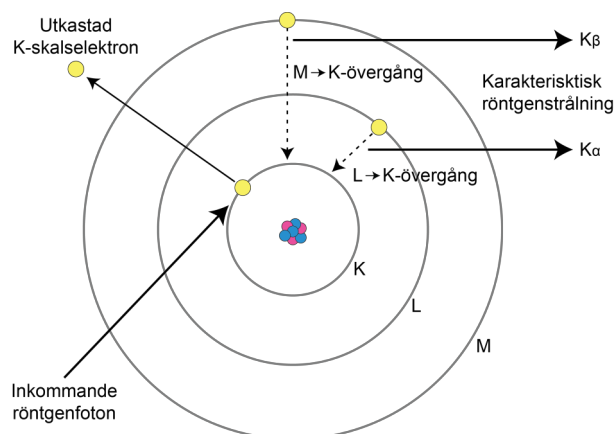
Ett handhållet XRF-instrument är ett bärbart verktyg som kan mäta koncentrationen av de flesta grundämnen i ett prov (Kalnicky & Singhvi 2001). Fördelar med instrumentet är att det är enkelt att använda samt att det kan användas i fält. Instrumentet är dessutom relativt snabbt och billigt jämfört med många andra analysmetoder. Nackdelar är att det har relativt höga detektionsgränser och att det inte kan mäta de lättaste grundämnena. XRF-instrumentet som användes i den här studien (Niton XL3tGOLDD+) kan detektera ämnen från och med magnesium till och med uran, i det periodiska systemet (Thermo Scientific 2011).

Något förenklat kan XRF-analysmetoden beskrivas som följer: När en röntgenstråle sänds ut av XRF-instrumentet och träffar en atom sänds en sekundär röntgenstråle (s.k. fluorescens) ut av den träffade atomen (Figur 5; Kalnicky & Singhvi 2001). Detta sker då XRF-instrumentets röntgenstråle träffar en elektron i atomens inre elektronskal. Elektronen stöts då ut och det bildas ett elektronhål i skalet. Detta tomrum ersätts av en elektron från atomens yttre skal. När denna elektron flyttar sig avges fotoner i röntgenfrekvens, med energi som motsvarar energiskillnaden mellan de två skalerna. XRF-instrumentets detektor kan läsa av denna energi, vilken är specifik för varje grundämne.

Vid analys med XRF-instrument finns det ett antal faktorer som kan påverka analysresultatet (Kalnicky & Singhvi 2001). En faktor är analysstiden, då en längre analysstid ger mer noggranna resultat. En annan faktor är provets fuktighet. Ett mycket fuktigt prov genererar något lägre uppmätta koncentrationer, eftersom provet då späds ut. Detta problem är särskilt påtagligt för lätta ämnen, medan det för tyngre ämnen (t.ex. bly) knappt är märkbart. Överlag bör jord- och sedimentprover torkas om vatteninnehållet överstiger 20 %. Ytterligare en faktor som kan påverka analysresultatet är placering av provet, eftersom röntgenstrålen blir allt svagare med ökande avstånd. Dessutom bör mätning helst ske på plana ytor, med instrumentets detektor parallell mot provytan (för att undvika dämpning av röntgensignalen och åtföljande fel i resultaten). Preparation av prover (t.ex. malning av sten) för att sedan mäta i provkopp ger mer korrekta mätdata än icke-preparerade prover. Dock får detta vägas mot fördelen med att kunna mäta direkt i fält. Att ha i åtanke vid

mätning på förorenad jord, är att penetreringsdjupet i jord är cirka 2 mm. Detta kan vara ett problem, då endast en liten mängd ren jord är tillräckligt för att dölja förorenad jord undertill.

XRF-tekniken används främst för att undersöka sediment, jord eller sten, men går tekniskt sett att använda på de flesta material (Kalnicky & Singhvi 2001). Block et al. (2007) utvärderade ett handhållet XRF-instruments användbarhet vid analys av impregnerat trämaterial. Resultaten visade att mätmetoden har en god noggrannhet jämfört med andra, mer traditionella, laboratorieanalysmetoder, men tenderar att ge något förhöjda mätvärden. Ingen studie tycks tidigare ha utförts i syfte att mäta naturligt ämnesinnehåll i träd med hjälp av ett handhållet XRF-instrument.



Figur 5. Förenklad bild över händelseförloppet när en atom träffas av inkommande röntgenstrålning under XRF-analys (modifierad från Kalnicky & Singhvi 2001).

4 Resultat

4.1 Alunskiffer och rödfyr

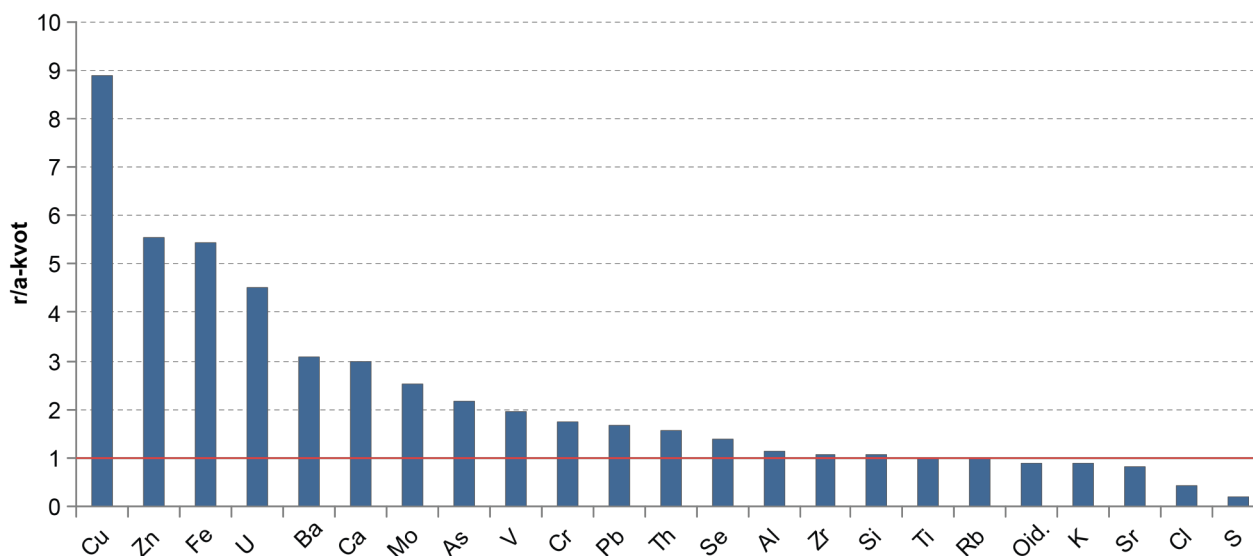
I Tabell 1 visas medelvärde och standardavvikelse för samtliga detekterbara ämnen i prover från Andrarums alunskiffer och rödfyrshögar, samt koncentrationskvoten mellan rödfyr och alunskiffer (härefter kallat r/a-kvot). Skandium (Sc) och cesium (Cs) redovisas inte i tabellen, då de endast var detekterbara i ett rödfyrsprov vardera. De odetekterbara ämnena i alunskiffer och rödfyr var i genomsnitt 54,0 respektive 47,6 %. Den totala andelen spårämnen var 0,17 % i alunskiffer och 0,42 % i rödfyr. I Figur 6 visas r/a-kvoten för samtliga ämnen, från högst till lägst r/a-kvot. En r/a-kvot över 1 indikerar att ämnet förekommer i högre koncentrationer i rödfyr än i alunskiffer, medan en kvot under 1 indikerar motsatta ämnesförhållanden. I de fall ett ämne inte detekterades i samtliga prover baseras medelvärdet endast på de prover där det detekterades.

XRF-analyserna visade att majoriteten av ämnena förekommer i högre halter i rödfyr än i alunskiffer. Undantag är klor och svavel, som förekommer i högre halter i alunskiffer, samt aluminium, kalium, rubidium (Rb), selen, kisel, strontium (Sr), titan (Ti) och zir-

Tabell 1. Medelvärden och standardavvikelser för samtliga detekterbara ämnen i stenprover från Andrarums alunskiffer och rödfyrshögar, samt kvoten mellan rödfyr och alunskiffer (r/a-kvot). i.d. = icke detekterbart.

Ämne	Alunskiffer		Rödfyr		Kvot (r/a-kvot) Rödfyr/alunskiffer
	Medel, 8 prover	Std. av.	Medel, 10 prover	Std. av.	
[vikt% TS]					
Okänt	54	0,9	47,6	2,3	0,9
Si	27,6	0,8	29,3	1,9	1,1
Al	8,6	0,2	9,6	0,7	1,1
K	4,5	1	3,9	0,7	0,9
Fe	1,4	0,4	7,6	2,8	5,4
S	0,8	0,2	0,2 ^a	0,1	0,2
Ti	0,7	0,02	0,7	0,04	1,1
Ca	0,1 ^[4]	0,1	0,3 ^[4]	0,4	3,0
[mg/kg TS]					
As	31	5	67	43	2,2
Ba	304	73	941 ^a	374	3,1
Cl	196 ^[4]	41	86 ^[2]	24	0,4
Co	i.d.	-	375 ^[1]	94	-
Cr	120	14	208	53	1,7
Cu	21 ^[5]	6	187	43	8,9
Mn	i.d.	-	255 ^[3]	151	-
Mo	47	18	118	40	2,5
Ni	i.d.	-	143 ^[1]	71	-
Pb	20	5	33 ^[2]	19	1,7
Rb	194	3	193	16	1,0
Se	5 ^[4]	1	7 ^[8]	3	1,5
Sr	59	20	49	28	0,8
Th	16	3	25	4	1,6
U	30	4	135	87	4,5
V	458	52	890	492	1,9
W	i.d.	-	185	90	-
Zn	15	2	83	30	5,5
Zr	205	3	221	14	1,1

[siffra] = Antalet prover där ämnets koncentration underskrider XRF-instrumentets detektionsgräns.
a = En "outlier" har tagits bort vid beräkning av medelvärdet.



Figur 6. Rödfyr/alunskiffer-kvot (r/a-kvot) för samtliga ämnen som detekterades i både alunskiffer och rödfyr. Ämnen över den röda linjen förekommer i högre koncentrationer i rödfyr än i alunskiffer medan ämnen under linjen förekommer i högre koncentrationer i alunskiffer än i rödfyr.

Tabell 2. Uppmätta koncentrationer av arsenik, barium, kobolt, krom, koppar, molybden, nickel, bly, vanadin och zink i alunskiffer och rödfyr jämfört Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark. Röd färg indikerar koncentrationer som överstiger riktvärdena för mindre känslig markanvändning (MKM), gul färg koncentrationer mellan MKM och känslig markanvändning (KM) och grön färg koncentrationer under KM.

Ämne	Alunskiffer Medel, mg/kg TS	Rödfyr Medel, mg/kg TS	Riktvärden KM mg/kg TS	Riktvärden MKM mg/kg TS
As	31	67	10	25
Ba	304	941	200	300
Co	i.d.	375	15	25
Cr (totalt)	120	208	80	150
Cr VI	-	-	2	10
Cu	21	187	80	200
Mo	47	118	40	100
Ni	i.d.	143	40	120
Pb	20	33	50	300
V	458	890	100	200
Zn	15	83	250	500

konium (Zr), som förekommer i förhållandevis lika halter (r/a 0,8-1,1) i de båda provtyperna. Anledningen till att svavel har minskat beror antagligen på att en stor del omvandlades till svaveldioxid vid bränningen av alunskiffer. De ämnen som har högst r/a-kvot är koppar (8,9), zink (5,5), järn (5,4) och uran (4,5). Kobolt, mangan, nickel och wolfram (W) detekterades endast i rödfyr, men inte i alunskiffer.

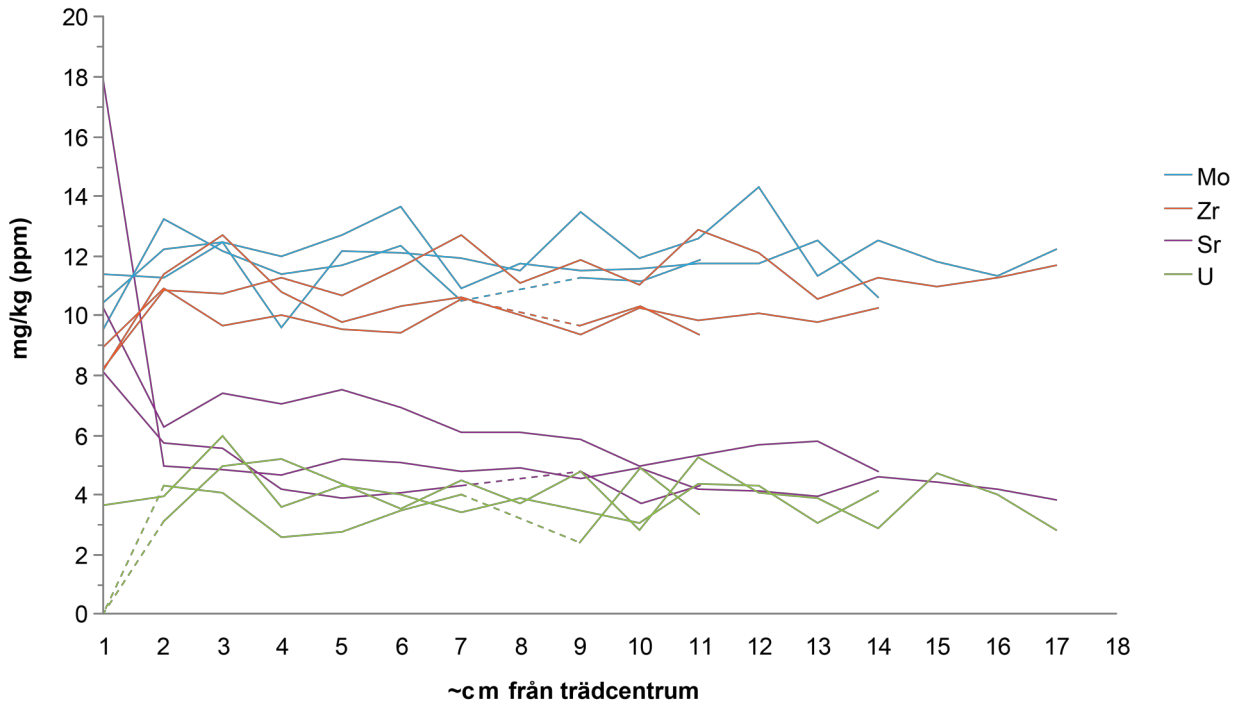
Resultatet visade att de vanligast förekommande ämnena i både alunskiffer och rödfyr är kisel, aluminium, kalium, järn, svavel och titan. Samtliga av dessa, undantaget titan, ingår i huvudmineralen i alunskiffer (Lavergren 2005). Vid jämförelse av de problem-element (As, Cd, U, V, Ba och Mo) som har uppmätts vid övriga rödfyrshögar i landet, tycks Andrarums rödfyr innehålla något lägre halt av arsenik (67 mg/kg jämfört med 87-132 mg/kg). Kadmium var inte detekterbart i Andrarums rödfyr. Medeluranhalten i Andrarum är lika hög (135 mg/kg) som den högsta uppmätta medelkoncentrationen i de tidigare undersökta rödfyrshögarna. Koncentrationen av molybden (118 mg/kg) liknar de som uppmätts i de andra rödfyrshögarna medan vanadin (890 mg/kg) är något högre än den högsta tidigare redovisade koncentrationen. Höga halter av barium (941 mg/kg) påträffades i Andrarum, liksom vid rödfyren i Degerhamn (1282 mg/kg). Ett kraftigt avvikande värde (en "outlier") på 11050 mg/kg togs bort vid beräkningen av medelvärdet i Andrarum (medel inklusive outlier var 1952 mg/kg). Det höga avvikande värdet kan tänkas bero på att detta prov är rikt på mineralet baryt, vilket stöds av att samma prov även har mycket hög halt av svavel (12041 mg/kg jämfört med 611-5410 mg/kg i övriga prover). Vid en jämförelse av Andrarums alunskiffer med skiffer från Degerhamn är samtliga koncentrationer av ovanstående ämnen lägre i Andrarum (As i Andrarum 31 mg/kg, Degerhamn 129 mg/kg; Ba 304 mg/kg, 664 mg/kg; Mo 47 mg/kg, 113 mg/kg; U 30 mg/kg, 63 mg/kg; V 458 mg/kg, 1520 mg/kg). Uranhalten i alunskiffer från Andrarum tycks vara relativt låg jämfört

med vanliga koncentrationer i alunskiffer (jmf. 2.8).

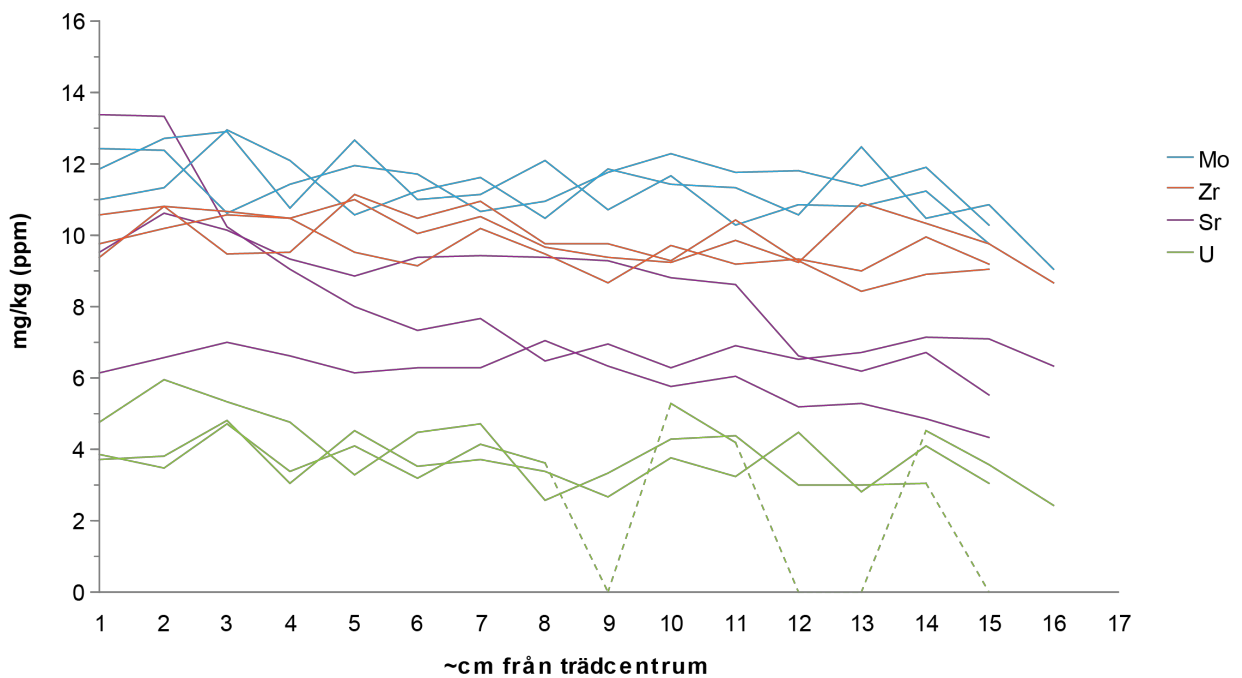
Det är rimligt att anta att alunskiffer och rödfyr som vittrar bildar ett jordtäckte med liknande sammansättning som stenmaterialet. Således kan uppmätta spårämneskoncentrationer jämföras med Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark, för att bedöma huruvida de utgör ett hot mot hälsa och miljö (Naturvårdsverket 2009). Gällande de detekterade ämnena, så finns det riktvärden för arsenik, barium, bly, kobolt, koppar och krom. Det finns både riktvärden för mindre känslig markanvändning (MKM) och känslig markanvändning (KM; Naturvårdsverket 2009). MKM begränsar markanvändningen till industrier, kontor, vägar och dylikt. KM ska däremot inte begränsa markanvändningen – människor ska kunna vistas på marken permanent utan att utsättas för risker. Alunbruket i Andrarum bör i första hand jämföras med riktvärden för KM, då det ligger i ett naturreservat där människor ska kunna vistas obehindrat. Vid en jämförelse av dessa värden överskrids riktvärdena för KM av arsenik, barium, krom, molybden och vanadin i både rödfyr och alunskiffer, samt även kobolt, koppar och nickel i rödfyr (Tabell 2). I majoriteten av fallen där riktvärdet för KM överskrids, överskrids även riktvärdet för MKM, med undantag av krom och molybden i alunskiffer, samt koppar i rödfyr. Naturvårdsverket har delat in många föroreningar i fyra olika farlighetsklasser (låg, måttlig, hög och mycket hög; Naturvårdsverket 1999). Enligt denna indelning har arsenik, bly och krom VI mycket hög farlighet. Kobolt, krom (totalt), koppar, nickel och vanadin har hög farlighet. Zink har måttlig farlighet.

4.2 Träd

De spårämnen som förekom i detekterbara halter vid XRF-analys av trädkärnor var främst molybden, zirkonium, strontium, uran och zink. Även skandium, järn och rubidium detekterades, men endast i ett fåtal mät-punkter. Av dessa ämnen är järn, molybden och zink mikronäringsämnen, som är essentiella för träd



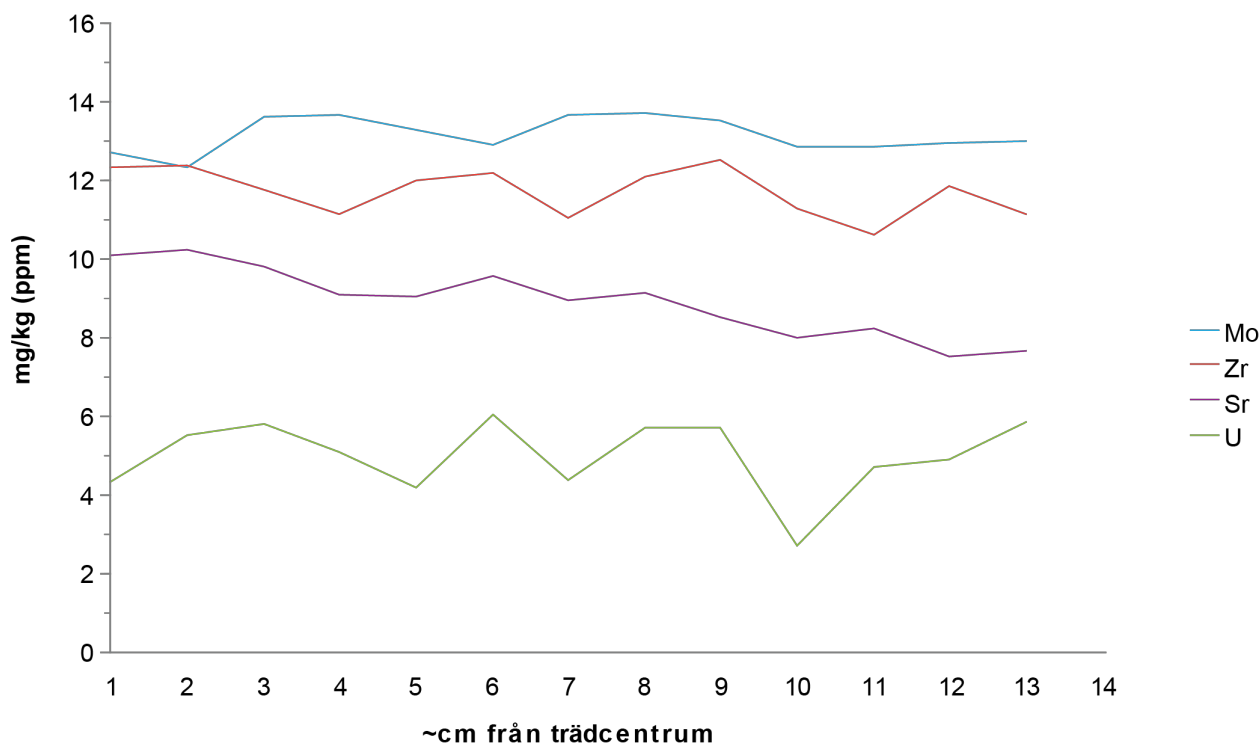
Figur 7. Mätdata för molybden, strontium, zirkonium och uran, från trädcentrum och utåt, i träd som växer på alunskiffer. Streckade linjer indikerar saknade mätvärden; mätvärden under XRF-instrumentets lägsta detektionsgräns anges som 0 mg/kg; misslyckade analyser anges som interpolerade trendlinjer.



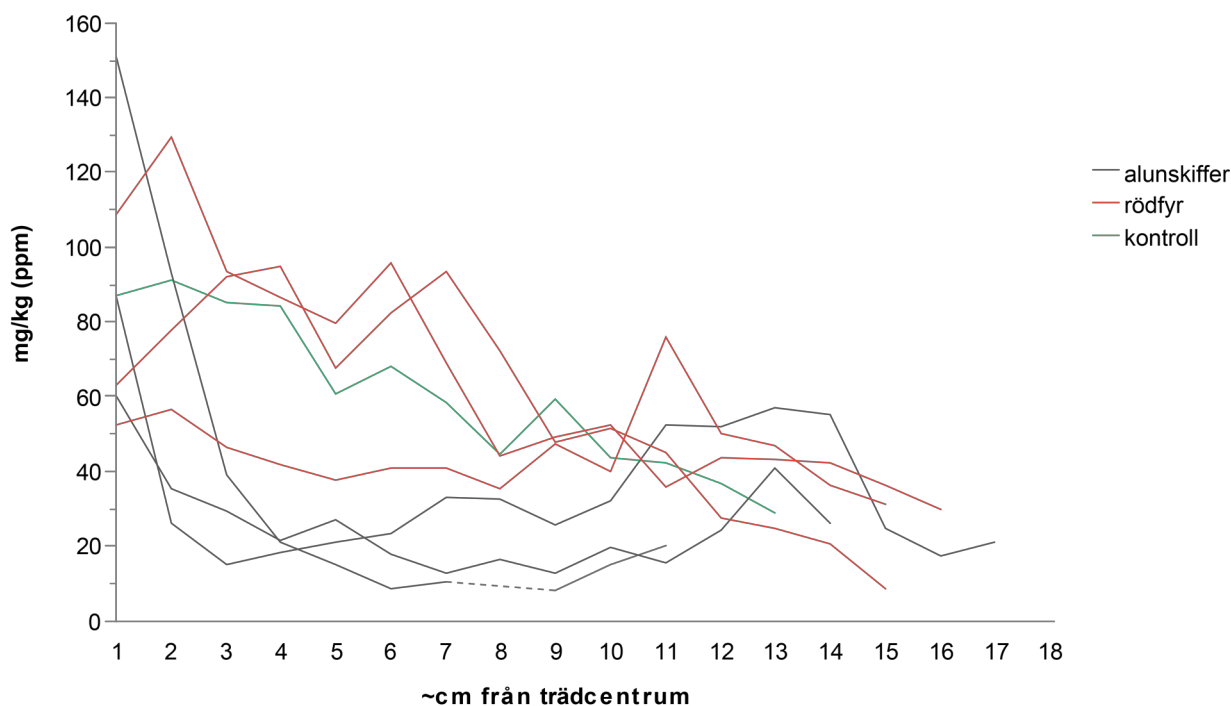
Figur 8. Mätdata för molybden, strontium, zirkonium och uran, från trädcentrum och utåt, i träd som växer på rödfyr. Streckade linjer indikerar mätvärden under XRF-instrumentets lägsta detektionsgräns (anges som 0 mg/kg).

(Kozłowski & Pallardy 1997). Molybden ingår i många enzymer och koncentrationer på <1 mg/kg är tillräckligt för de flesta växter. Medelkoncentrationen av zink i träd är 38 mg/kg (Coder 2010). Zink har många viktiga funktioner, då det bland annat är nödvändigt i enzymer som behövs för en fungerande fotosyntes, för transkription av DNA, för att kombinera aminosyror till proteiner samt för tillväxtreglering.

Molybden, strontium, uran och zirkonium förekommer alla i liknande halter i trädproverna och kan därför visas i samma diagram. Figureerna 7-9 visar koncentrationen av dessa ämnen i träden från kontroll-, alunskiffer- samt rödfyrsmark. X-axlarna visar antalet centimeter från den sida av provet som är närmast trädets centrum. Det är dock endast ett ungefärligt mått, eftersom det är svårt att träffa trädets exakta mitt



Figur 9. Mätdata för molybden, strontium, zirkonium och uran, från trädcentrum och utåt, i ett träd som växer på kontrollmark.



Figur 10. Uppmätta zinkkoncentrationer för varje centimeter från trädens centrum. Grå, röd och grön linje representerar träd som växer på alunskiffer, rödfyr respektive kontrollmark. Streckad linje indikerar saknat mätvärde (misslyckad analys).

vid provtagningen, samt att XRF-instrumentet har en relativt stor mätradi (Ø 8 mm). För bästa möjliga tydlighet har osäkerhetsintervallen för de olika mätpunkterna inte ritats in i diagrammen. I snitt var medelosäkerheten för molybden $\pm 1,28$ mg/kg (min.-max. 1,18-1,46), zirkonium $\pm 1,12$ mg/kg (1,04-1,31), strontium $\pm 0,72$ mg/kg (0,63-0,96) och uran $\pm 1,7$ mg/kg (1,52-2,78). Koncentrationerna av molybden, zirkonium och uran är relativt konstanta genom träd kär-

norna. Viss variation förekommer, men med hänsyn till felmarginalerna är detta av föga betydelse. Överlag tycks strontium ha högst koncentration närmast träd kärnan och därefter minska. Det förekommer inga noterbara koncentrationsskillnader av ämnen mellan träden som växte på alunskiffer respektive rödfyr och inte heller kontrollprovet skiljer sig märkbart.

Zink förekommer i mycket högre koncentrationer än tidigare redovisade ämnen och visas därför i ett

separat diagram (Figur 10; felmarginal $\pm 3,87$ mg/kg, 2,69-5,95). Anmärkningsvärt är att den uppmätta koncentrationen av zink i träden ofta överstiger koncentrationen i marken. Detta är särskilt tydligt för de träd som växer på alunskiffer, då majoriteten av deras uppmätta zinkkoncentrationer överstiger medelkoncentrationen av zink i alunskiffer (15 mg/kg). En tendens tycks vara att zink förekommer i högst koncentrationer nära trädets centrum. Förekomstmonstret för zink tycks dock skilja sig något åt mellan de träd som växer på alunskiffer, gentemot de som växer på rödfyr och kontrollområdet. Zinkkoncentrationen i alunskiffersträden tycks nästan minska exponentiellt från trädets centrum för att därefter åter öka något. Övriga prov tycks i stora drag ha en konstant koncentrationsminskning, med undantag för ett prov. Det bör noteras att detta prov inte var idealt då trädet lutade kraftigt, vilket försvårade provtagningen och resulterade i att trädets centrum inte nåddes. Generellt sett tycks träden som växer på rödfyrs- och kontrollmark ha något högre zinkkoncentration, om den höga koncentrationen i trädets centrum bortses.

Liknande nedåtgående trender för bly och zink i björkträd redovisades i en studie av MacDonald et al. (2011). I studien undersöktes trädringar av lärk- och björkträd gällande koppar-, zink- och blyinnehåll. De undersökta träden växte vid ett gammalt stålverk och studiens syfte var att utröna om metallupptaget i träden avspeglar stålverkets metallutsläpp genom tiden. Då utsläppen från stålverket antas minska med tiden antyder författarna att detta är förklaringen bakom den nedåtgående trenden för zink och bly.

5 Diskussion

5.1 Alunskiffer och rödfyr

I denna studie förekom de flesta metaller i betydligt högre koncentrationer i rödfyr än i alunskiffer. Tidigare studier har främst visat motstående förhållanden. En bidragande orsak till de högre koncentrationerna i rödfyr är sannolikt att bränning av alunskiffer förbränner mycket kol och svavelinnehåll. Detta bidrar till att övriga ämnen i rödfyren blir mer koncentrerade. På grund av den stora skillnaden är det dock troligt att fler orsaker ligger bakom. En annan delförklaring skulle kunna vara att de prover som togs från skifferväggen har blivit utlakade på metaller vid kontakt med luft och väta. Provtagning av opåverkad alunskiffer från djupare lager i berggrunden hade kanske genererat högre koncentrationer. Detta överensstämmer med studien av Falk et al. (2006), där betydligt högre koncentrationer av spårämnen påträffades i ovittrad alunskiffer jämfört med vittrad och bränd. Att Lavergren et al. (2008) hittade högre spårämneskoncentrationer i grundvattnet vid bränd och bruten alunskiffer, jämfört med naturlig, stödjer även ovanstående teori då detta bör innebära att den brända och brutna skiffern läcker mer spårämnen. Även Lann et al. (2002) antog att de höga koncentra-

tionerna av spårämnen efter laktest av opåverkad alunskiffer, jämfört med rödfyr, berodde på att alunskiffern inte har blivit utlakad på spårämnen förrän vid laboratorietester. Samtliga tidigare studier tycks alltså tyda på att vittrad alunskiffer har utlakats på spårämnen, medan ovittrad alunskiffer är relativt opåverkad så länge den inte utsätts för luft och väta. De prover som togs i denna studie har sannolikt blivit påverkade av vittring, då de lär ha kommit i kontakt med både syre och vatten invid skifferväggen. Att den provtagna alunskiffern har blivit utlakad på spårämnen förklarar dock inte de höga r/a-kvoterna i denna studie – rödfyrshögarna borde också ha blivit utlakade på spårämnen, eftersom de ligger helt exponerade i landskapet. Rödfyrshögarna och skifferväggen bör ha utsatts för vittring under ungefär lika lång tid, men om skifferväggen har varit exponerad längre skulle detta kunna bidra till att den är mer utlakad på spårämnen. En annan teori varför rödfyr innehöll högre koncentrationer av spårämnen skulle kunna vara att den är mer motståndskraftig mot vittring. Förekomst av kalcium skulle kunna påverka vittringsgraden, då kalcium kan buffra marken vid den syrabildning (vilken kan lösa upp många spårämnen) som bland annat sker när pyrit kommer i kontakt med syre och vatten (se 2.7). Medelhalten av kalcium i rödfyr var cirka tre gånger högre än i alunskiffer, vilket skulle kunna resultera i lägre vittringsbenägenhet hos rödfyr. Hög koncentration av svavel i alunskiffer gynnar däremot vittring, vilket ytterligare kan öka kontraster i vittringsbenägenhet. Det hade varit av intresse att mäta pH-värdet på båda markerna. Alunskiffersmaterialet är sprödare än rödfyrsmaterialet, vilket också kan tänkas gynna vittring.

Koncentrationen av samtliga uppmätta ämnen i både alunskiffer och rödfyr varierar mycket från prov till prov. Således är det viktigt att mäta på många prover för att erhålla ett pålitligt koncentrationsintervall och medeltal. Att de uppmätta koncentrationerna i den här studien liknar resultat från tidigare studier visar att XRF-instrumentet ger rimliga mätvärden. För att få en ideal jämförelse mellan alunskiffer och rödfyr hade det varit optimalt att först ta prover på opåverkad alunskiffer och sedan bränna materialet i laboratoriemiljö, för att sedan mäta på resterna.

Vid en jämförelse med Naturvårdsverkets riktvärden för KM visade det sig att medelkoncentrationerna i både alunskiffer och rödfyr överskred riktvärdena för arsenik, barium och vanadin. Koncentrationerna av kobolt, krom, molybden och nickel överskred endast riktvärdena för KM i rödfyr. Olika kemiska former av ämnena kan påverka deras kemiska egenskaper och därmed också farlighet för människan. Ett exempel är krom, som främst utgör ett hot vid förekomst av krom VI. I detta fall är det troligast att krom VI inte dominerar då det främst härstammar från antropogena verksamheter, men andra kromvarianter kan omvandlas till krom VI genom oxidativ vittring. Det är dock svårt att veta om detta sker på platsen. Av samtliga uppmätta ämnen är arsenik det som anses ha högst farlighet. Medelkoncentrationen av arsenik var

något lägre än i övriga rödfyrshögar i landet, men de uppmätta koncentrationerna varierade kraftigt. Även arsenik förekommer i olika former med olika giftigheter. I sulfidmineral är den mindre giftiga arsenik -I den vanligaste förekommande formen. Därmed är det troligt att också denna form dominerar i alunskiffern och rödfyren. Dock är det möjligt att arsenik -I omvandlas till de farligare formerna arsenat (As V) och arsenit (As III) genom oxidativ vittring. Barium är ett annat ämne där den kemiska sammansättningen spelar roll. De giftigaste formerna är bariumsalter (t.ex. BaCl₂). I alunskiffer och rödfyr är det sannolikt att barium förekommer i mineralet baryt, vilket inte är vattenlösligt och därmed inte särskilt giftigt. Trots att riktvärdena för barium kraftigt överskreds behöver det inte betyda att ämnet utgör ett särskilt allvarligt hot. I rödfyr förekom kobolt i koncentrationer över 20 gånger riktvärdet för KM, vilket bör ses som mycket allvarligt. Molybden skulle kunna utgöra en risk för de får som betar på marken vid rödfyrshögarna, då det har visat sig att boskap lätt kan drabbas av molybdenos. Bortsett från nickelallergi tycks nickel främst utgöra risker för människor som handskas med ämnet dagligen, såsom i yrket. Nickelförekomsten i Andrarum bör därför inte utgöra något större hot. Gällande vanadin finns det liten kunskap om hur det påverkar människors hälsa och det är därför svårt att veta vilka effekter de höga vanadinhalterna kan ha. Koppar i rödfyr överskred riktvärdet för KM men inte MKM. Eventuellt kan kopparhalterna utgöra ett hot för fåren, då de är särskilt känsliga för kopparförgiftning (se 2.8). Förekomsten av bly och zink i området är troligen harmlös, eftersom de båda underskred riktvärdena för KM. För de ämnen som saknar riktvärden är det svårt att avgöra huruvida de utgör ett hot eller inte.

I övriga rödfyrshögar i landet har kadmium uppmätts i höga halter (2-3 mg/kg). I Andrarum var inte kadmium detekterbart. Detta beror sannolikt på att XRF-instrumentet inte kan mäta så låga halter (detektionsgränsen för kadmium är 8 mg/kg). Då kadmium utgör en risk redan vid 0,5 mg/kg (Naturvårdsverkets riktvärde för KM; Naturvårdsverket 2009) är användning av XRF-instrument en olämplig metod för att mäta kadmium. Mätning av ämnet med annan analysmetod vore därför av intresse.

Då tidigare studier påvisat förekomst av spårämnen från alunskiffer och rödfyr i närliggande grundvatten, kan det således förhålla sig så även i Andrarum. Det skulle kunna utgöra en risk för människor med egenborrade brunnar i området. Privata brunnägare bör således testa sitt vatten, om det inte redan har gjorts. Vid planer på att borra en brunn i området bör föroreningsituationen tas i beaktning före beslut. En annan eventuell risk skulle kunna vara inandning av damm från rödfyren. Speciellt under torra, varma dagar finns det risk att de minsta partiklarna från rödfyren kommer upp i luften och transporteras. Denna risk är dock relativt liten då största delen av området är täckt av vegetation, vilket hindrar dammande. Ytterligare en risk är

intag av jord, framförallt hos barn (som har en välkänd förmåga att stoppa saker i munnen). Dock krävs antagligen intag av mycket stora mängder jord för att det ska utgöra en betydande risk. Byggnation av permanenta bostäder i det undersökta området är inte att rekommendera.

En notering i fält var att rödfyrsområdet betades av får. Fåren vistas på området permanent, till skillnad från människor, och löper därför en högre risk att påverkas av förekomsten av problemämnena. Det finns stor risk att de får i sig problemämnena genom att de betar på gräset som växer på och omkring rödfyrshögarna. Studier för att undersöka fårens eventuella påverkan vore av intresse.

De flesta människor är kanske inte medvetna om de höga halterna av metaller och andra ämnen i området. Detta är inte så konstigt med tanke på att det är ett naturreservat, vilket inte brukar förknippas med förorenade områden. Sannolikt utgör det inget större hot mot människors hälsa att vistas i området i kortare perioder. Fler studier är dock av intresse för att få en tydligare bild hur föroreningsituationen vid Andrarums alunbruk ser ut. Särskilt av intresse är grundvattenprovtagning, då det är svårt att veta i vilken omfattning ämnen lakas ut. Allmänheten bör dock redan nu vara medveten om att området innehåller höga koncentrationer av ämnen som kan medföra hälsorisker. Ett enkelt sätt att informera besökare av området vore att sätta upp informativa, men inte alltför avskräckande, skyltar.

5.2 Träd

Ett problem vid XRF-mätning på träd är att den största delen (ca 96 %) av växter består av kol, syre och väte, vilka inte är mätbara med instrumentet (se 3.2). Vissa spårämnen, såsom molybden, strontium, uran, zink och zirkonium, förekom dock i detekterbara halter i den här studien. Av dessa ämnen är endast molybden och zink essentiella för trädet. Resultatet för molybden, strontium, uran och zirkonium var relativt lika i samtliga prover. Uran är ett problemelement i samband med rödfyr och alunskiffer och upptag av uran i träden tyder på förekomst av biotillgängligt uran. Det tycks dock inte finnas någon skillnad på uraninnehåll i träden som växte på alunskiffer gentemot kontrollmark. Uranhalten i jorden på kontrollmarken är okänd. Det fanns inte heller någon skillnad mellan träd på alunskiffer och rödfyr, trots att urankoncentrationerna i rödfyr var betydligt högre (135 mg/kg jämfört med 30 mg/kg). Förhöjda halter av spårämnen i marken behöver dock inte betyda att det avspeglas i träden. Träden har ibland en förmåga att skydda sig mot för höga koncentrationer av skadliga ämnen, bland annat genom mykorrhiza.

Resultatet för zink skiljer sig från övriga ämnen. Den generella trenden är att ämnet förekommer i högst koncentrationer i trädets mitt och därefter minskar utåt. Den exakta orsaken till detta mönster är svår att utröna. MacDonald et al. (2011) menade att nedåtgående (bly- och) zinktrender kan bero på minskat

utsläpp med tiden. Denna förklaring är dock inte tillfredsställande, eftersom en nedåtgående trend finns i samtliga träd i den här studien, oavsett underlag och trädålder. Då zink är ett essentiellt ämne skulle det kunna tänkas att ämnet är särskilt viktigt hos yngre träd, för att säkerställa dessas etablering och överlevnad. Det kan tänkas att trädets rötter snabbt tar åt sig lättillgängligt zink i sin närhet och att det därmed blir allt svårare att ta upp nytt zink efterhand. Således speglar den nedåtgående trenden förmodligen mest trädets (rötternas) direkta omgivning. Skillnader i upptags-/förekomstmonster mellan träd som växer på alunskiffer respektive rödfyr och kontrollmark skulle kunna bero på skillnader i vittringsbenägenhet, vilket i sin tur medför skillnader i ämnestillgänglighet.

XRF-mätning på träd ger antagligen inte lika säker mätdata som vid mätning på stenmaterialet. Det finns ett flertal faktorer som bidrar till detta. Dels är trädkärnorna inte optimala att mäta på, då de är så smala och tunna. XRF-instrumentets mättradie är nätt och jämt så bred som trädkärnorna, vilket gör att XRF-strålen kan hamna något utanför provet. Trä har dessutom en mycket låg densitet vilket gör att det kan finnas risk att XRF-instrumentets penetreringsdjup är större än provets tjocklek. Det bör även nämnas att det finns risk för att de uppmätta ämneskoncentrationerna är något förhöjda, såsom har visats i en tidigare studie där mätning med XRF-instrument utfördes på träd (se 3.2). Detta bör dock inte påverka den allmänna trenden hos ämnen, eftersom precisionen är god. Då trä innehåller mycket vatten sker en spädningseffekt av mätvärdena, vilket motverkar förhöjda mätvärden. Trädproverna i denna studie torkades visserligen innan mätning, men mycket vatten är antagligen fortfarande bundet i proverna.

Det är högst sannolikt att fler spårämnen förekommer i träden än de som var detekterbara. Övriga spårämnen förekom troligen i alltför låga koncentrationer för att vara detekterbara med XRF-instrumentet. För att undersöka övriga ämnen bör således en mer noggrann mätmetod användas.

6 Slutsatser

Mätning med XRF-instrument påvisade betydande koncentrationer av ett flertal problemämnen i både alunskiffer och rödfyr från Andrarums alunbruk. De flesta av dessa ämnen förekommer i högre koncentrationer i rödfyrshögarna än alunskiffern. Detta beror sannolikt på att det har skett en kraftig, naturlig utlakning i alunskiffer till följd av vittring, samt att en koncentration skett vid alunskifferbränning. Koncentrationerna av vissa problemämnen, såsom arsenik, kobolt, krom och molybden, är ofta så pass höga att de kan utgöra miljö- och hälsorisker.

XRF-instrumentet visade sig vara otillräckligt vid mätning av spårämnesinnehåll i träd, då endast ett fåtal spårämnen (främst Mo, Sr, U, Zn och Zr) förekom i detekterbara halter. Zink uppvisade en tydlig nedåtgående koncentrationstrend, från trädets centrum och

utåt, i samtliga träd. Strontium uppvisade en svag nedåtgående trend, medan övriga detekterbara spårämnen genomgående förekom i relativt lika halter.

7 Tack

Tack till min handledare Leif Johansson för visat engagemang, nyttig vägledning, litteraturhjälp samt utbildning angående XRF-instrumentet. Tack till Hans Linderson för hjälp med provtagning av träden. Tack till Anders Lindskog för inspirationshjälp, hjälp med bildredigeringsprogram samt korrekturläsning. Tack till Per Ahlberg för litteraturhjälp.

8 Referenser

- Ahlberg, P., Axheimer, N., Babcock, L.E., Eriksson, M.E., Schmitz, B. & Terfelt, F., 2009: Cambrian high-resolution biostratigraphy and carbon isotope chemostratigraphy in Scania, Sweden: first record of the SPICE and DICE excursions in Scandinavia. *Lethaia* 42, 2-16.
- Alloway 2005: Bioavailability of elements in soil. I Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (red.): *Essentials of medical geology – impacts of the natural environment on public health*, 347-372. Elsevier.
- Andréasson, P.-G. (red.), 2006: *Geobiosfären – en introduktion*. Studentlitteratur. 604 sidor.
- Björk, L. (red.), 2003: *Vibrerande urtid – en upptäcktsresa genom Skånes årmiljoner*. Corona Förlag. 109 sidor.
- Block, C.N., Shibata, T., Solo-Gabriele, H.M. & Townsend, T.G. 2007: Use of handheld X-ray fluorescence spectrometry units for identification of arsenic in treated wood. *Environmental Pollution* 148, 627-633.
- Brady, N.C. & Weil, R.R. (red.), 2008: *The nature and properties of soils, (fourteenth edition)*. Pearson Education. 975 sidor.
- Christinehofs ekopark, 2011: *Väldokumenterad industrihistoria*. www.christinehof.nu/?page=page46650f124eaf3. Hämtat 110815.
- Centeno, J.A., Mullick, F.G., Ishak, K.G., Franks, T.J. & Burke, A.P., 2005: Environmental pathology. I Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (red.): *Essentials of medical geology: Impacts of the natural environment on public health*, 563-587. Elsevier.
- Coder, K.D., 2010: *Trees Nutrition Series, (Summary Sheet): Zink*. Warnell Outreach Publications. 5 sidor.
- Combs, G.F.Jr., 2005: Geological impacts on Nutrition. I Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (red.): *Essentials of medical geology: Impacts of the natural environment on public health*, 161-178. Elsevier.

- Enghag, P. (red.), 1998: *Jordens grundämnen och ders upptäckt: Några viktiga teknikmetaller*. Industrilitteratur. 248 sidor.
- Enghag, P. (red.), 1999: *Jordens grundämnen och ders upptäckt: Sällsynt – Ädelt – Aktivt – En bok om sällsynta jordartsmetaller, ädelmetaller, ädelgaser och naturligt radioaktiva ämnen*. Industrilitteratur. 301 sidor.
- Enghag, P. (red.), 2000: *Jordens grundämnen och ders upptäckt: Byggstenar för marken och vattnet – luften och livet*. Industrilitteratur. 512 sidor.
- Eriksson, M.E. & Terfelt F., 2007: Anomalous facies and ancient faeces in the latest middle Cambrian of Sweden. *Lethaia* 40, 69–84.
- Envipro Miljöteknik AB, 2003: *Undersökning, risk bedömning och prioritering av rödfyrshögar i Västra Götalands län – Undersökningar gällande Tomten, Rørsberga och Uddagårdens kalkbruk samt riskbedömning och prioritering av övriga rödfyrshögar i Västra Götalands län*. 93 sidor.
- Envipro Miljöteknik AB, 2005: *Geokemiska undersökningar av rödfyr vid Knivinge*, Linköping. 69 sidor.
- Falk, H., Lavergren, U. & Bergbäck, B., 2006: Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration* 90, 157-165.
- Garret, R.G., 2005: Natural distribution and abundance of elements. I Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (red.): *Essentials of medical geology: Impacts of the natural environment on public health*, 17-41. Elsevier.
- Jones, B., 2005: Animals and Medical Geology. I Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (red.): *Essentials of medical geology – Impacts of the natural environment on public health*, 513-526. Elsevier.
- Kalnicky, D.J. & Singhvi, R., 2001: Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83, 93-122.
- Kirchmann, H., Andersson, R. & Eriksson, J., 2010: Spårelement i svensk åkermark och gröda. I Selinus, O. (red.): *Medicinsk geologi*. 229-258. Studentlitteratur.
- Kozłowski, T.T. & Pallardy, S.G., (red.), 1997: *Physiology of woody plants, (second edition)*. Academic Press. 411 sidor.
- Lann, H., Nilsson, M. & Ström, B., 2002: *Metallålder från rödfyrshögar i Hornbergasjöns avrinningsområde, Falköpings kommun*. Länsstyrelsen Västra Götaland. 31 sidor.
- Lavergren, U., 2005. *Black shale as a metal contamination*. Doktorsavhandling. Högskolan i Kalmar, Sverige. 31 sidor.
- Lavergren, U., Åström, M.E., Falk, H. & Bergbäck, B., 2008: Metal dispersion in groundwater in an area with natural and processed black shale – Nationwide perspective and comparison with acid sulfate soils. *Applied Geochemistry* 24, 359-369.
- Lee, J.S., Chon, H.T. & Kyoung-Woong, K., 1998: Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 65, 61-78.
- Lindh, U., 2010: Upptag av spårelement. I Selinus, O. (red.): *Medicinsk geologi*, 115-132. Studentlitteratur.
- Loukola-Ruskeeniemi, K., Uutele, A., Tenhola, M. & Paukola, T., 1998: Environmental impact of metaliferous black shales at Talvivaara in Finland, with indication of lake acidification 9000 years ago. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 395-407.
- Länsstyrelsen i Kalmar län, 2005a: *Projekt Degerhamn: Degerhamn – ett unikt industrilandskap och dess miljö- och hälsorisker*. 11 sidor.
- Länsstyrelsen i Kalmar län, 2005b: *Projekt Degerhamn rapport 2005:03: Inventering av rödfyr och alunskiffer i Degerhamn, Mörbylånga kommun: Undersökning av avfallstyp, ursprung, utbredning, mängd samt pH och buffertkapacitet*. 11 sidor.
- Länsstyrelsen i Kalmar län, 2005c: *Projekt Degerhamn: Sammanfattande huvudstudierapport – Undersökning av rödfyr i Degerhamnsområdet*. 46 sidor.
- Länsstyrelsen i Skåne län, 2011: *Verkeån*, www.lansstyrelsen.se/skane/Sv/djur-och-natur/skyddad-natur/naturreservat/simrishamn/verkean/Pages/_index.aspx. Hämtat 110818.
- MacDonald, H.C., Laroque, C.P., Fleming, D.E.B. & Gherase, M.R., 2011: Dendroanalysis of metal pollution from the Sydney steel plant in Sydney, Nova Scotia. *Dendrochronologia* 29, 9-15.
- Naturvårdsverket, 1999: rapport 4918: *Metodik för inventering av förorenade områden, bedömningsgrunder för miljö kvalitet, vägledning för insamling av underlagsdata*. 150 sidor.
- Naturvårdsverket, 2009: *Rapport 5976: Riktvärden för förorenad mark, Modellbeskrivning och vägledning*. 270 sidor.
- Peng, B., Song, Z., Tu, X., Xiao, F., Wu, F. & Lv, H., 2004: Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in western Hunan, China. *Environmental Geology* 45, 1137-1147.
- Plumlee, G.S., Morman, S.A. & Ziegler, T.L., 2006: The Toxicological Geochemistry of Earth Materials: An overview of processes and the interdisciplinary methods used to understand them. I Sahai, N. & Schoonen, M.A.A. (red.): *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 64: *Medical mineralogy and geochemistry*, 5-57. The Mineralogical Society of America.
- Pulford, I.D. & Watson, C., 2003: Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees – a review. *Environmental International* 29, 529-540.
- Reeder, R.J., Schoonen M.A.A. & Lanzirrotti, A., 2006: Metal speciation and its role in bioaccessibility and bioavailability. I Sahai, N. & Schoonen, M.A.A. (red.): *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 64: *Medical mineralogy and geochemistry*

- try, 59-110. The Mineralogical Society of America.
- Selinus, O. (red.), 2010a: *Medicinsk geologi*. Studentlitteratur. 519 sidor.
- Selinus, O., 2010b: Vår naturliga bakgrund. I Selinus, O. (red.): *Medicinsk Geologi*, 43-57. Studentlitteratur.
- Smedley, P. & Kinniburgh, D.G., 2005: Arsenic in groundwater and the environment. I Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U. & Smedley, P. (red.): *Essentials of medical geology: Impacts of the natural environment on public health*, 263-300. Elsevier.
- SGI (Statens geotekniska institut), 2004: *Mjöbedömning av rödfyr Västra Götalands län, (Uppdaterad version 2004-02-06)*. Länsstyrelsen i Västra Götalands län. 17 sidor.
- SGU (Sveriges Geologiska Undersökning), 2003: *Mineralmarknaden, Tema: Uran*. 66 sidor.
- SGU (Sveriges Geologiska Undersökning), 2011: *Radon, radium och uran i brunnsvatten*, www.sgu.se/sgu/sv/samhalle/grundvatten/brunnar/radon-brunnsvatten.html. Hämtat 110828.
- Taiz, L. & Zeiger, E. (red.), 2006: *Plant physiology, (fourth edition)*. Sinauer Associates. 764 sidor.
- Terfelt, F., Eriksson, M.E., Ahlberg, P. & Babcock, L.E., 2008: Furongian Series (Cambrian) biostratigraphy of Scandinavia – a revision. *Norwegian Journal of Geology* 88, 73-87.
- Thermo Scientific, 2011: *How XRF Works*, www.niton.com/portable-XRF-technology/how-xrf-works.aspx?sflang=en. Hämtat 110818.
- Walker, C.H., Hopkin, S.P., Sibly, R.M., & Peakall, D.B. (red.), 2005: *Essentials of ecotoxicology, (third edition)*. CRC Press. 244 sidor
- Westergård, A.H., 1944: Borrningar genom Skånes alunskiffer 1941-1942. *Sveriges Geologiska Undersökning C 459*. 45 sidor.
- WHO (World Health Organization), 2001a: *Concise international chemical assessment document 29: Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds*. 53 sidor.
- WHO (World Health Organization), 2001b: *Concise international chemical assessment document 33: Barium and barium compounds*. 52 sidor.
- Åkesson, M., 2005: *Inventering av förorenad mark: Gruvor och upplag*. Länsstyrelsen i Skåne län. 11 sidor.