



Närkes högsta berg





Närkes högsta berg - som ryker?





Alunskiffer - avfall eller råvara?

Vittring och lakbarhet inom naturliga pH-intervall



Bert Allard
Människa-Teknik-Miljö, Örebro universitet
Mälardalens högskola, Västerås
Remedy BSAB, Eskilstuna



Alunskiffer – vad är det?

Bottensediment i tidigare marina miljöer

Sammansättning (skiffer från Kambrium, ca 500 milj.år):

Mineral

24-41% illit
18-34% kvarts
3-8% K-fältspat
1-5% klorit
1-5% kalcit
5-17% pyrite
<8% övriga
+
5-20% org. kol

Element

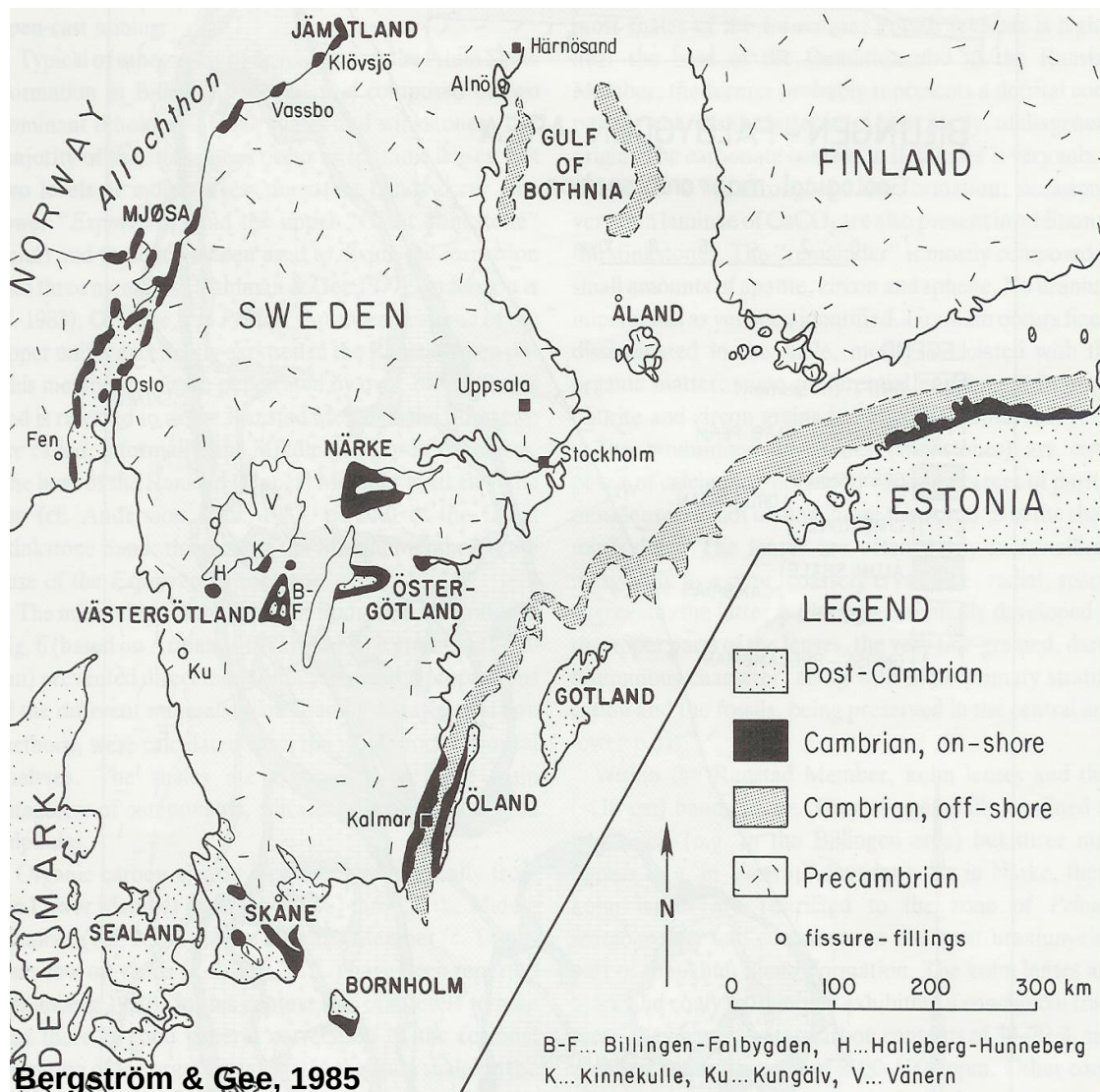
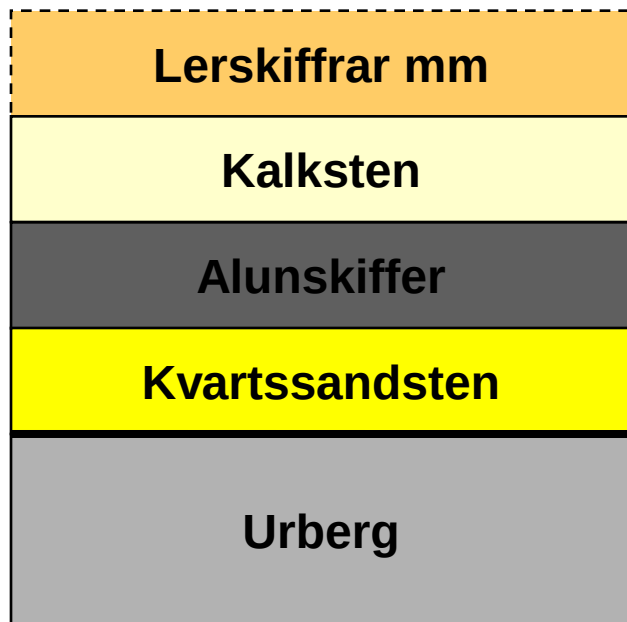
>10%	Si, O, C
10-1%	Al, Fe, S, K
1-0.1%	Ca, Mg, Ti, P, Na
1000-100 ppm	V, Cl, Mo, Ba, Y, U, Ta, Cu, Rb, REE
100-10 ppm	Cr, Ni, Mn, As, Pb, Sr, Ag, Co, Zn, Ga, Th, W
10-1 ppm	Au, PGM m.fl.



Alunskiffer – och var finns den?

Baltoscandium

Lagerföljd (ex)





Alunskifferbrytning

Skifferbrytning I Sverige:

Tidigt 1700-tal	Skåne	Alun
1765-1869	Latorp	Alun
1909-15	Kinnekulle	Olja, (Radium)
1942-45	Skåne	(Vanadin)
1942-66	Kvarntorp	Olja, (Uran)
1965-69	Billingen/Ranstad	Uran

(+ ytterligare ca 10 platser)



Alunskiffer - avfall eller råvara?

Några aktuella frågor kring skiffer som avfall /råvara:

- **Skiffer i deponier från gammal eller ny brytning – metallkälla med påverkan på mark/vatten? (= avfall)**
- **Skiffer i deponier samt från ny brytning – utvinning av metaller (och kolväten)? (= råvara)**
- **Utvinning av skiffergas *in situ* (fracking) (= råvara)**

Alunskifferproblematiken kräver

- **Processförståelse**
- **Funktions- och konsekvensanalys vid olika strategier och teknikval**
- **Ekonomisk analys**
- **Teknikutvecklig och teknikanpassning**



Alunskiffer - avfall eller råvara?

Alunskifferprojekt vid MTM, Örebro univ. (ex)

1. Vittring av skiffer – lakning av metaller (lab)
2. Metallspridning från skifferdeponi – **Kvarntorp**
3. Storskalig neutralisation av lakvatten – **Kvarntorp**





Vittring/lakning

4 skiffersystem:

- Ovittrad ursprunglig skiffer
- Vittrad skiffer, 60 års exponering
- Processad skiffer, lågtemperatur
- Processad skiffer, högtemperatur

OS

WS (stybb)

BPS

RPS (rödfyr)

WS (stybb)



RPS (rödfyr)

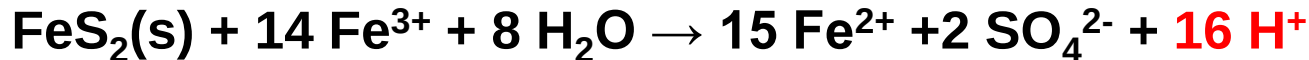
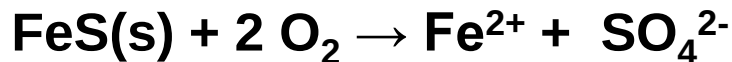
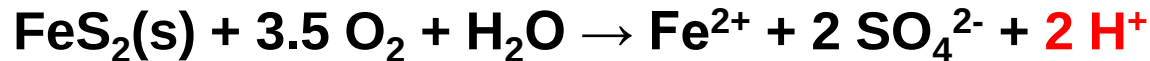




Vittring/lakning

pH-regimer:

pH 2,5-3 Fe-sulfidoxidation + Fe-hydrolyys



pH 4-4,5 Organiska syror (humus, mm)

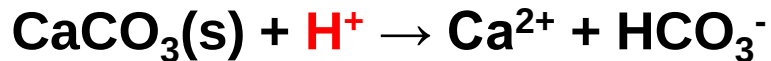




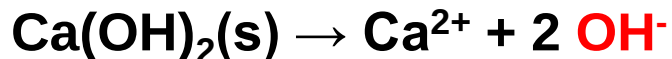
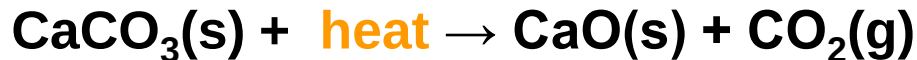
Vittring/lakning

pH-regimer:

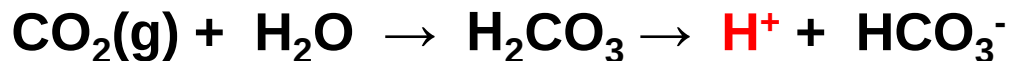
pH 8-8,5 Kalciumkarbonat/vatten



pH 12-12,5 Kalciumoxid/vatten



pH 5,5-6 Koldioxid/vatten





Vittring/lakning

Lakförsök i batch:

4 olika skiffermaterial: : OS, WS, BPS, RPS; <0,5 mm och 0,5-2 mm

5 olika pH: 3; 5,5; 8,5; 12,5 + systemets egna pH (utan reglering)

L/S 1, 20° C, luft

Provtagning efter 1 tim, 5 d, 26 d, 4 mån, 20 mån

Analys av lösning:

Element (ICP-MS), anjoner (jonkromatografi), DOC, UV-Vis, pH, EC

Analys av fast fas:

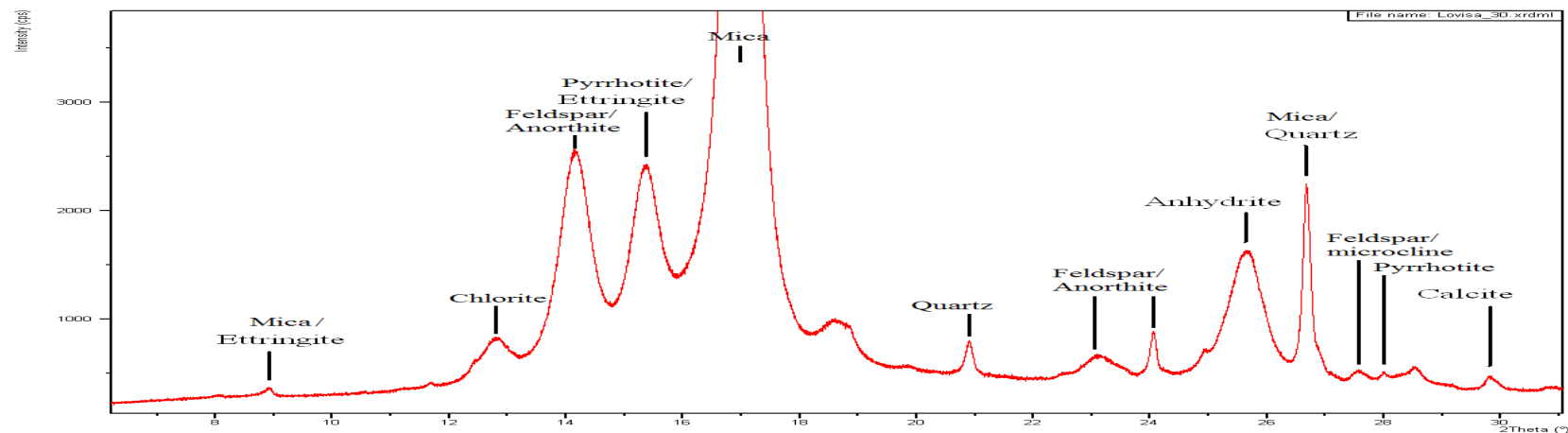
Uppslutning/totalanalys, XRF, XRD



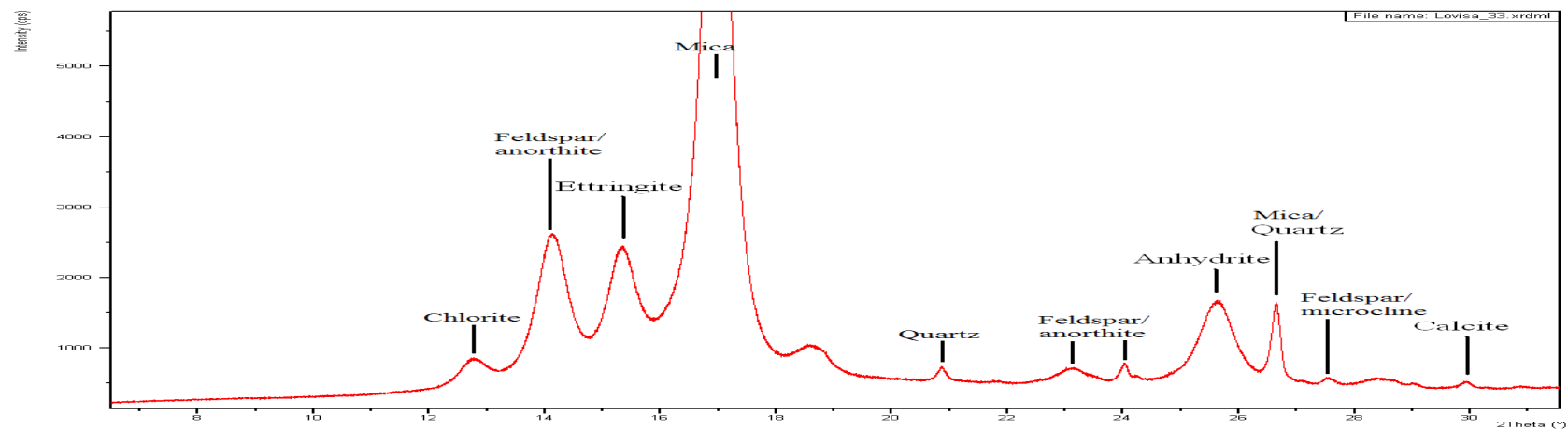
Vittring/lakning

XRD

OS



RPS

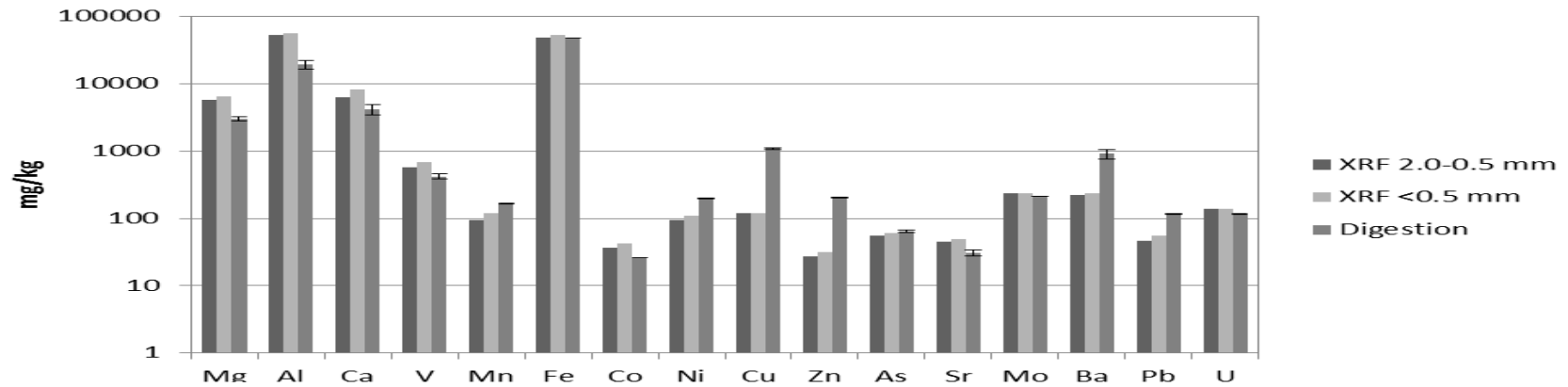




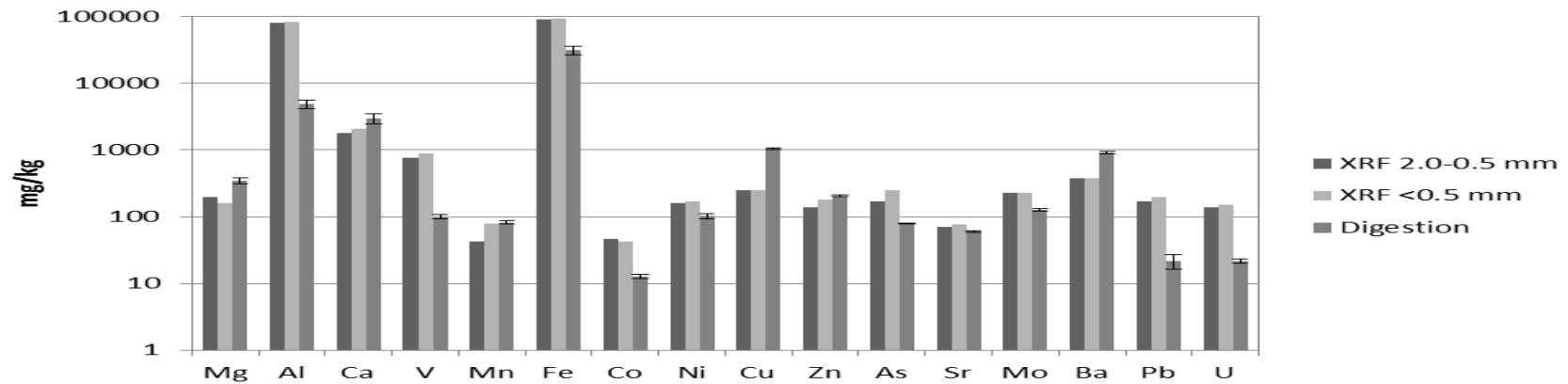
Vittring/lakning

Elementanalys

OS



RPS





Vittring/lakning

Lakning

Procent lakat efter 26 d (>4%)

pH 3

	WS	RPS	BPS	OS
Ca	21	10	32	23
Mg			8	4
V				(0.2)
Mo				(0.4)
U				5
Ni				14
Mn		5	15	(3)
Sr	8		5	6
Co			4	18

pH 12,5

	WS	RPS	BPS	OS
Ca	16			(0.1)
Mg				(<0.1)
V		28	7	(1)
Mo	24	61	4	24
U		(1)		(0.2)
Ni				(0.1)
Mn				(<0.1)
Sr	8			(0.5)
Co				
As		55	4	8



Vittring/lakning

Lakning

Koncentration efter 26 d (L/S=10), Ca: mg/l, övriga ug/l

pH 3

	WS	RPS	BPS	OS
Ca	580	30	100	97
Mg				
V	5.0	12	6.3	70
Mo	10	4.5	0.21	74
U	66	56	18	520
Ni	58	13	750	2600
Mn				
Sr				
Co				
As	3.6	12	1.4	13

pH 12,5

	WS	RPS	BPS	OS
Ca	440	1.1	1.1	0.45
Mg				
V	70	2800	3700	290
Mo	3800	7600	410	5000
U	0.26	20	26	26
Ni	6.5	3.6	21	23
Mn				
Sr				
Co				
As	46	4400	4400	520



Vittring/lakning

Organiskt kol

DOC motsvarar

- 30 mg C/kg för OS
- 100-150 mg C/kg för WS, RPS och BPS

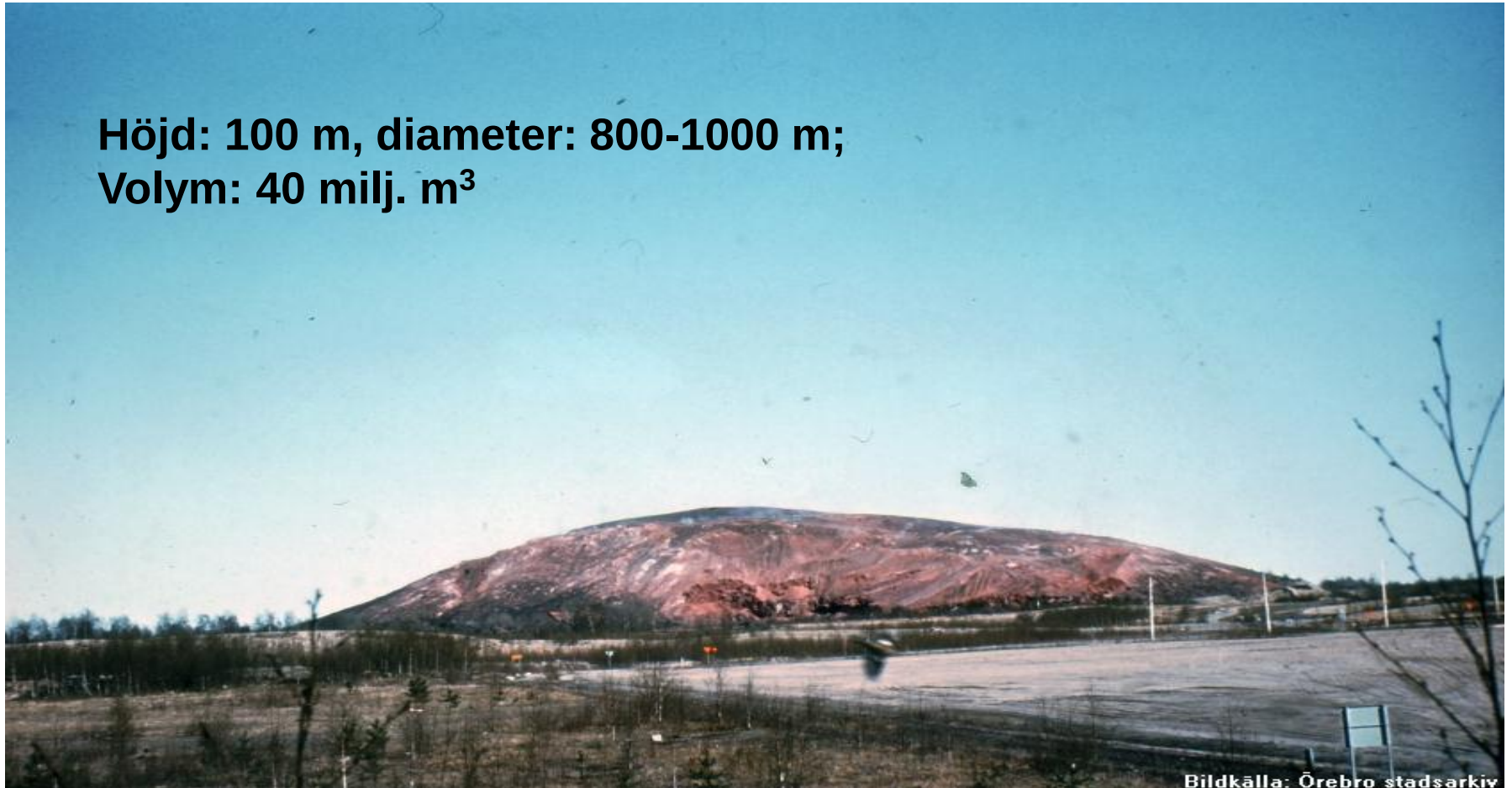
Sekundära kolföreningar av mikrobiellt ursprung?



Metallspridning, Kvarntorp

Kvarntorpshögen, deponi efter oljeutvinning 1942-66

**Höjd: 100 m, diameter: 800-1000 m;
Volym: 40 milj. m³**



Bildkälla: Örebro stadsarkiv



Metallspridning, Kvarntorp

Flygfoto
2013





Metallspridning, Kvarntorp

Grundvattenprov nära deponin, pH mellan 3 och 12





Metallspridning, Kvarntorp

Grundvattenprov nära deponin, pH mellan 3 och 12

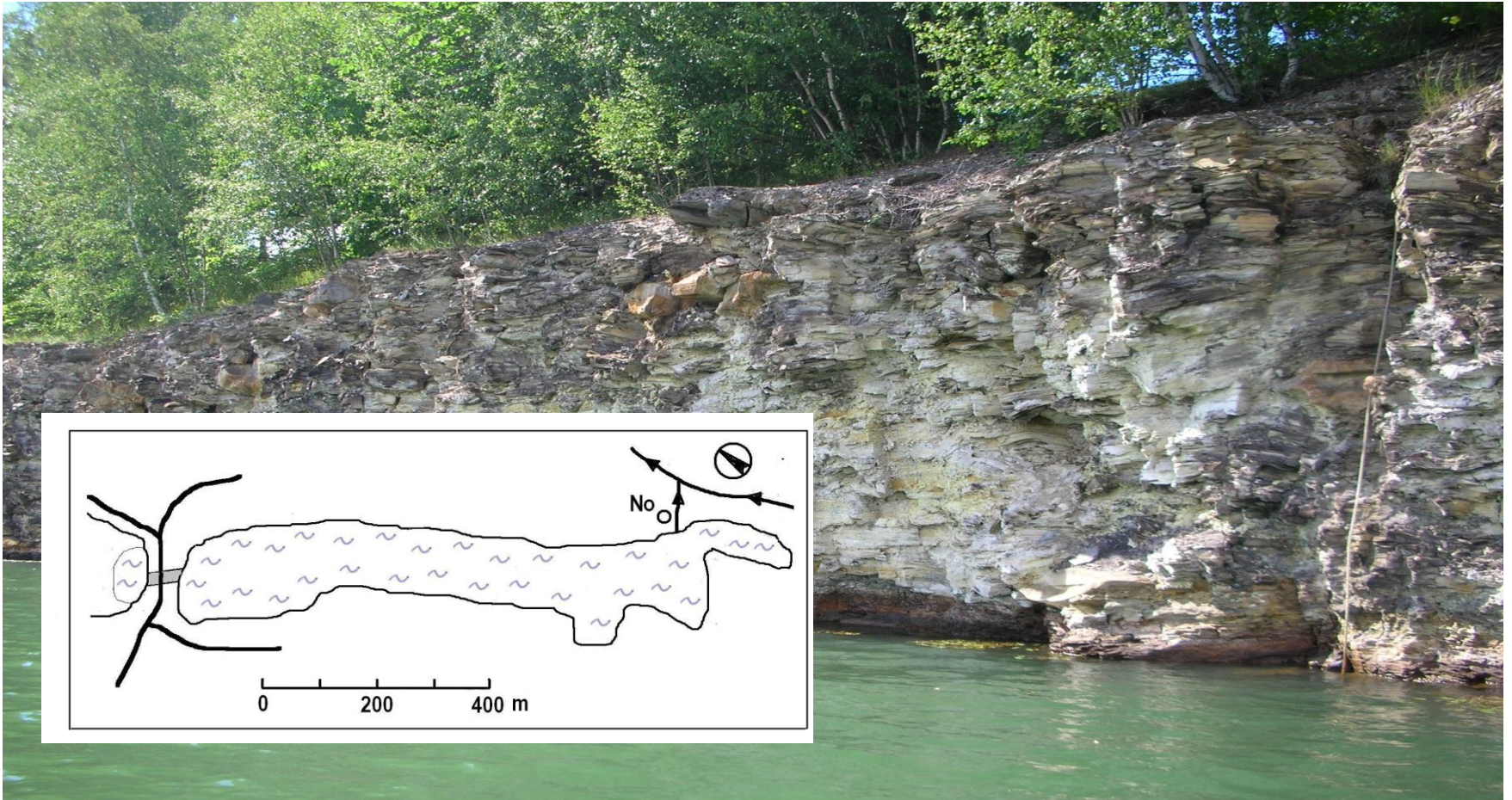
Max,halter, mg/l (exempel)

Al	19.8
Fe	1.1
Ni	3.2
Zn	2,5
Mo	0.9
U	1.8



Neutralisation, Kvarntorp

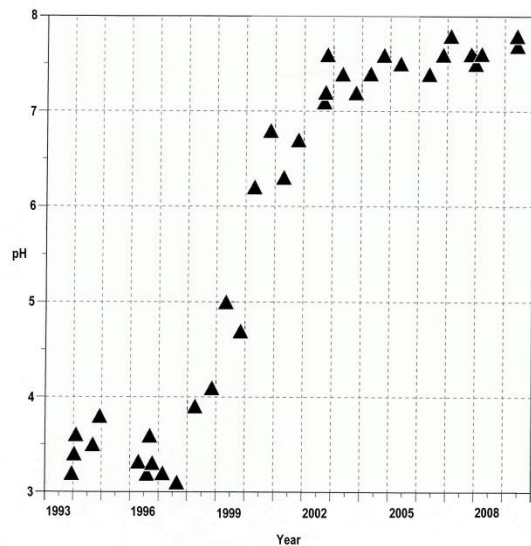
Norrtorpssjön (vattenfylld dagbrott)





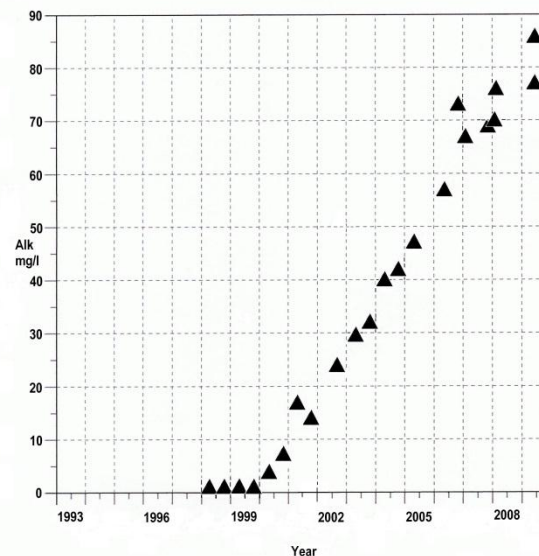
Neutralisation, Kvarntorp

Norrtorpssjön



pH

DOC: 6-10 mg/l (max 17 mg/l)

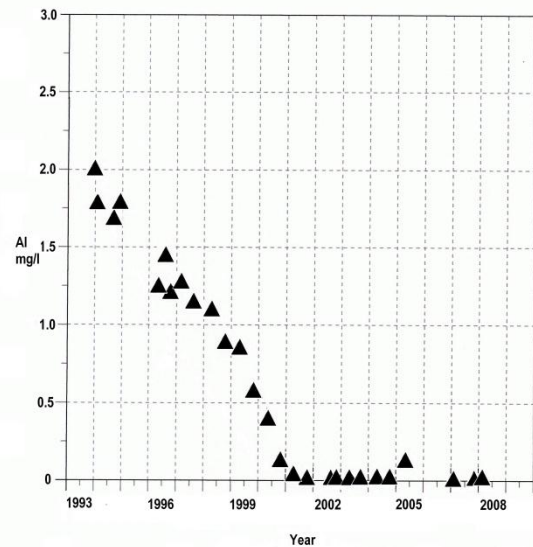


Alkalinitet (karbonat)

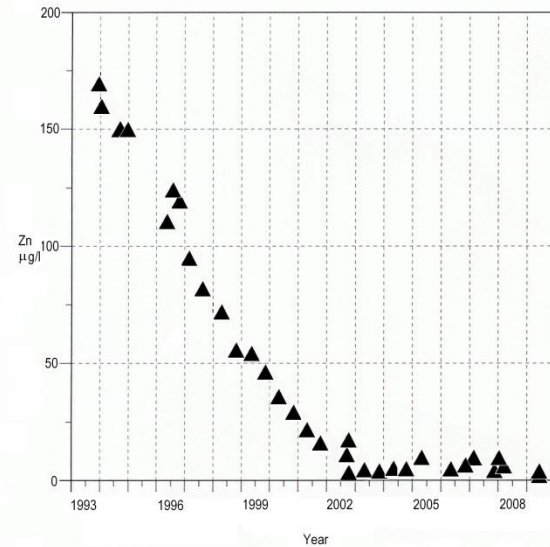


Neutralisation, Kvarntorp

Norrtorpssjön



Al

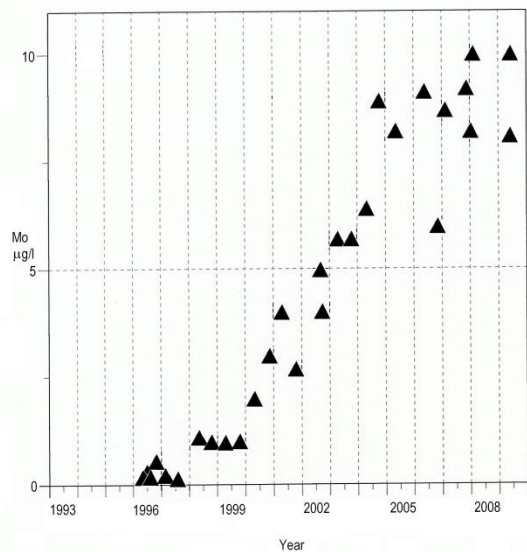


Zn

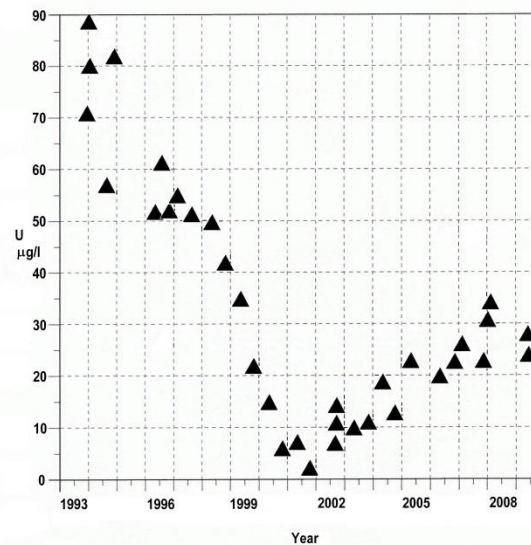


Neutralisation, Kvarntorp

Norrtorpssjön



Mo



U



Neutralisation, Kvarntorp

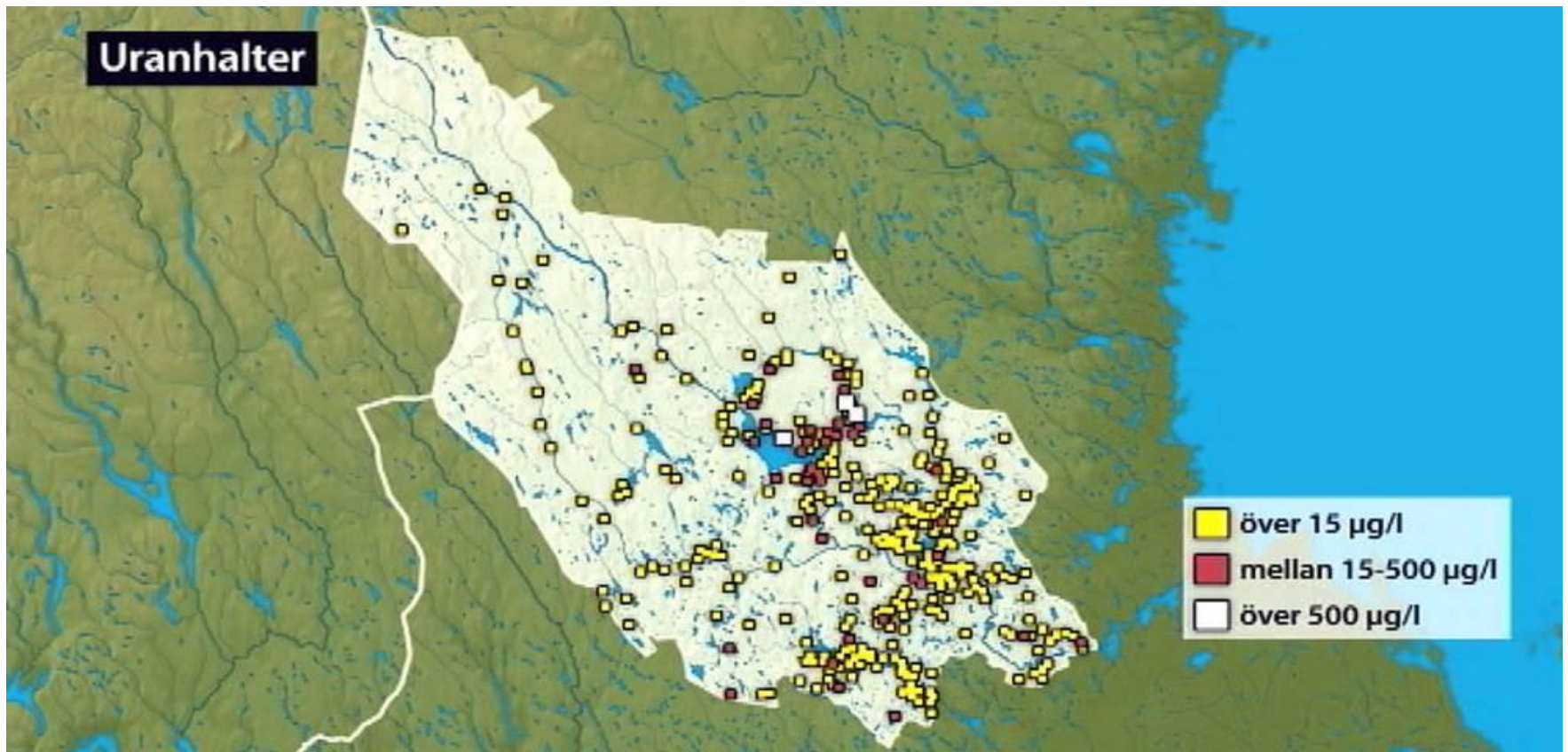
Summering

- Vittringen av skiffern drivs av oxidationen av pyrit och ger lågt pH, hög sulfathalt samt upplösning av kalcit och nedbrytning av fältspater och leror
- Fe och Al frigörs, delvis i partikulär form (dominerande vid $\text{pH} > 5$ till 6)
- Vid lågt pH frigörs katjoniska specier (Fe, Al, samt Cd, Ca, Ni, Pb, U, V, Zn, ...)
- I neutrala pH-området fortskrider vittringen, men Al och Fe utfälls och många katjoniska spårmetaller medfaller (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, V,...)
- I neutrala och alkaliska system erhålls förhöjda halter av Mo, samt V (högt pH) och U (karbonatmiljö)



Siljan

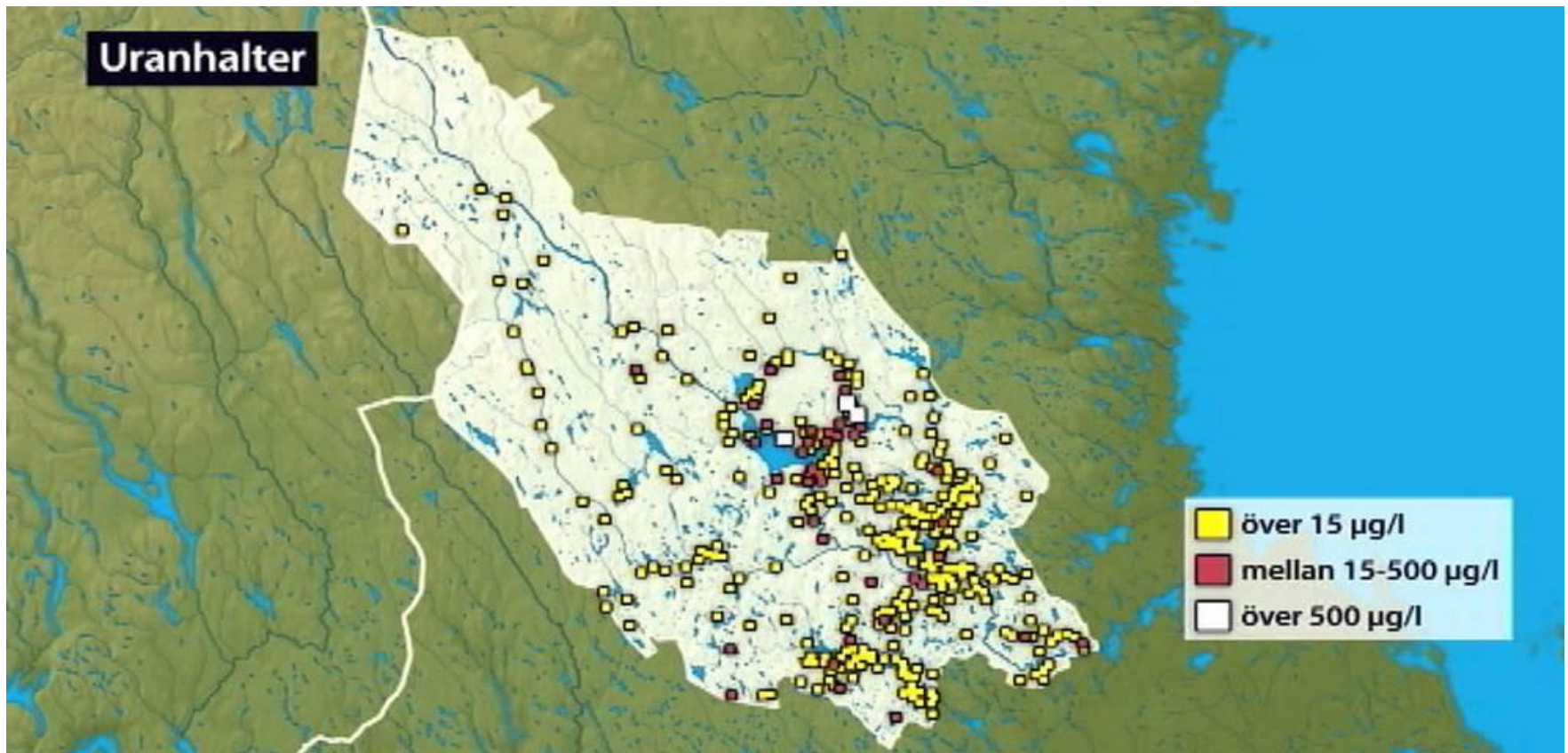
Höga uranhalter I brunnar





Siljan

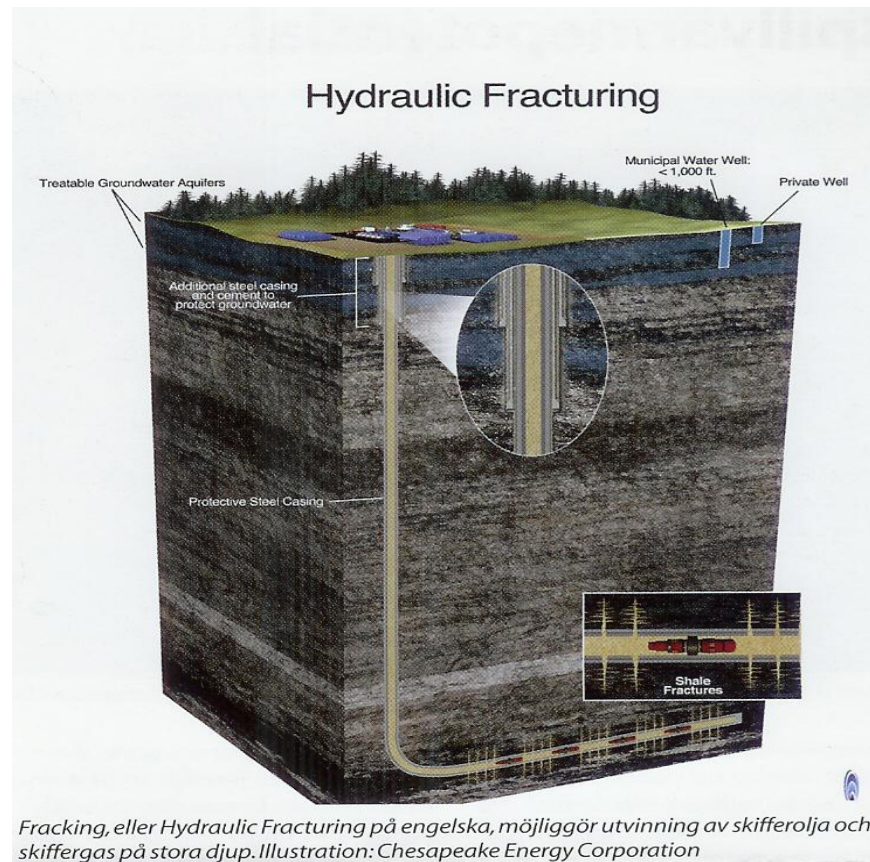
Impaktkrater efter meteoritnedslag för 370 milj. år sedan





Fracking

Gasutvinning genom uppspräckning av skiffer *in situ* – hydraulic fracturing





Summering

Några slutsatser i urval:

- Vittringen av skiffer drivs primärt av oxidationen av Fe-sulfider, följt av hydrolysen av Fe(III), vilket ger ett pH kring 3
- Flera processer kan bestämma pH i intervallet 3-12
- Höga metallhalter kan erhållas i laklösningarna efter vittringen betingade av pH och närvaron av komplexbildare: Katjoniska metallspecier vid låga pH och anjoniska specier vid höga pH
- Utvinning av metaller såsom V och Mo vid högt pH samt U och Ni vid lågt pH kan vara av intresse vid utvecklingen av en teknisk process
- Krossning/spräckning av skiffer frilägger reaktiva ytor vilket leder till förändrad vattenkemi (ytvatten, grundvatten)



Summering

Framtiden?

- **Alunskiffer kommer att brytas och utvalda metaller att utvinnas (V, Mo, REE; U, Ni, PTG, ...) när totalekonomin motiverar detta. Energi för att driva processer kan tas från kolväteinnehållet i skiffern**
- **Gas kommer att utvinnas ur skifferformationer om det är ekonomiskt försvarbart, d v s då skifferhorisonten har tillräcklig mäktighet och kolväteinnehåll. Miljöpåverkan blir anseelig**
- **Efterbehandlingsstrategier väljs så att metaller i laktlösningar utvinns i stället för att fällas ut i reningsprocesser för att sedan deponeras. Drivkraften är vinstmöjligheten när metallpriserna blir tillräckligt höga**
- **Flera forskningsutmaningar återstår, t.ex rörande selektiv avskiljning av specifika metaller med hållbar teknik (kemisk och/eller biologisk process)**



Alunskiffer - avfall eller råvara?



Alunskiffer - avfall eller råvara?

Svar: JA



Tack för uppmärksamheten!

**Bert Allard, Anna Grandin, Stefan Karlsson, Viktor Sjöberg
samt
Mattias Bäckström, Isabell Gärtner, Sara Häller, Lovisa Karlsson,
Lotta Sartz
och
Anja Grawunder, Anahita Pourjabbar, Friedrich Schiller Univ, Jena
Anna Ogar, Jagiellonian Univ, Krakow
(UMBRELLA-collaboration)**