

Syredanningspotensiale i svartskifer og sandstein fra Brøttumformasjonen

Helge Hellevang og Lars-André Erstad



Institutt for Geofag
Matematisk-naturvitenskapelig fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

01/2021

Oppsummering

Totalt 17 prøver av svartskifer og sandstein ble tatt fra kjerne K1 tatt ved Vingnes. Disse prøvene ble analysert for mineralogi, kjemisk sammensetning, og forsøk ble gjort for å avgjøre syredannelsespotensialet til skifrene og nøytraliseringspotensialet til sandstein. Egne analyser ble også sammenlignet med tidligere eksterne analyser. Noen enkle numeriske analyser ble gjort for å se på syredannelsespotensialet for sprengmasser.

I skifre ble svovelinnhold opp til ca. 3,5 vt. % målt kjemisk, mens tynnslipsstudier, XRF og XRD kan tyde på lokalt enda høyere konsentrasjoner. Nesten all svovel sitter som pyritt i små isolerte krystaller, eller som framboidale aggregater. Syredannelsespotensialet til skifrene varierer, men er opp til 74,19 og 88 kg H₂SO₄ per tonn fra respektive NAG (Net Acid Generation) og NAPP (Net Acid Producing Potential)-beregninger.

Sandsteinen i den undersøkte kjernen inneholder en del ankeritt-dolomitt og mindre mengder kalsitt, og albitt og kalifeltspat som kan være syrenøytraliserende. Ankeritt-dolomitt og feltspatene reagerer ikke veldig raskt ved pH rundt nøytrale nivåer, men kolonneforsøk med økt pH tyder på at bergartene har et godt syrenøytraliserende potensiale. Ved lav pH vil også de nevnte mineralene reagere raskt og hindre forsuring til ekstreme nivåer. ANC (Acid Neutralization Capacity) testen indikerer at sandsteinen har en syrenøytraliseringskapasitet (NP) på ca. 45 kg H₂SO₄ per tonn, men en kinetisk test (ABCC – Acid Buffering Characteristic Curve) gjennomført på samme materiale indikerer at det faktiske nøytraliseringspotensialet ligger på ca. 30 kg H₂SO₄/tonn.

Numeriske analyser tyder på at selv for rene skifermasser deponert i veilinjen vil syredannelsespotensialet være av midlertidig karakter, siden bergartene er helt tette og det reaktive materialet bare sitter på utsiden av skiferfragmenter. Numeriske analyser av skifer som legges i Mjøsa viser at hyppig vannutskifting fra Gudbrandsdalslågen medfører neglisjerbar påvirkning av pH i vannet. Grunnet usikkerhet i simuleringene anbefales følgende punkter for videre utredning:

Det anbefales å kjøre kontrollerte laboratorieeksperimenter som verifiserer diffusjonshastighet av oksygen inn i svartskifer, og fluks av sulfat og jern ut av skiferen og endring pH i vannsøylen over svartskiferen.

Innholdsfortegnelse

Oppsummering.....	0
1.1 Bakgrunn	1
1.2 Sur avrenning.....	1
2. Metoder.....	3
2.1 Prøvetaking.....	3
2.2 Mineralogi og kjemisk sammensetning.....	3
2.2.1 CHNS.....	3
2.2.2 XRD	3
2.2.3 Mikroskopi.....	4
2.2.4 SEM.....	4
2.3 Test av syredanningspotensiale	4
2.3.1 Paste pH.....	4
2.3.2 Net Acid Generation (NAG)	4
2.3.3 Acid-Base Accounting (ABA).....	4
2.4 Kolonneeksperiment	6
2.4.1 Vannanalyse	6
3. Resultater	7
3.1 Kjemisk sammensetning og mineralogi.....	7
3.1.1 Geokjemisk sammensetning	7
3.1.3 CHNS.....	9
3.1.4 XRD	10
3.1.5 XRF.....	12
3.1.6 Mikroskopi.....	13
3.1.6.2 Svartskifer.....	15
3.1.7 SEM-undersøkelser.....	16
3.2 Syredanningspotensiale, statiske tester.....	19
3.3 ABCC	21
3.4 Kolonneforsøk	22
3.4.1 Gjennomstrømningskolonner (Kolonne 1-5).....	22
3.4.1 Batch-kolonner (Kolonne 6-9)	25
3.4.2 Hovedelementer.....	25
3.4.2.1 Gjennomstrømningskolonner (Kolonne 1-5).....	25
3.4.3 Sporelementer.....	30
3.4.4 Sporelementer og sur avrenning.....	34
4. Diskusjon	34

4.1 Syredanningspotensiale	34
4.2 Utlekking av metaller	35
4.3 Forskjeller i reaktivitet sprengmasser kontra laboratorieforsøk	36
4.3.1 Hastighet sulfidoksidasjon.....	36
4.3.2 Syredannelsespotensiale lab vs. sprengmasser	37
4.3.3 PHREEQC v3 simulering regnvann reaksjon med svartskifer i sprengmasser	39
4.4 1D diffusjon av oksygen ned i sublakustring (Mjøsa) svartskiferavsetninger – påvirkning på vann- pH	41
5. Konklusjon	43
6. Kilder.....	44
Appendix.....	A

1.1 Bakgrunn

Nye Veier bygger ny E6 mellom Roterud i Gjøvik kommune og Storhove i Lillehammer kommune. Vegprosjektet omfatter 23 km med vei, hvorav 4,4 km er tunnel. Vegstrekningen går gjennom sandstein og skifer fra Brøttumformasjonen (Figur 2).

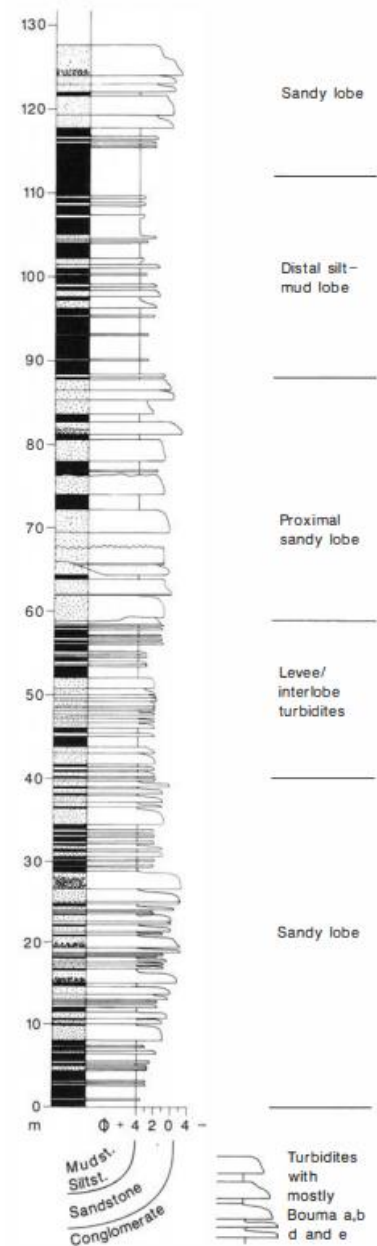
Brøttumformasjonen er ca. 2000-3000 meter tykk og består av vekslende lag med sandstein og svart/grå skifer (Figur 1). Skiferen utgjør ca. 25 % av det totale volumet og varierer i tykkelse fra noen cm til titalls meter. Sedimentene er avsatt i en undervannsvifte, som turbidittavsetninger (Nystuen, 1987).



Figur 2. Geologisk kart over tiltaksområdet. Vingnes er vist ved rød pil.

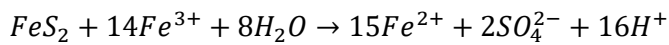
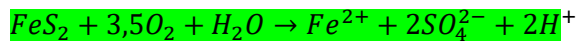
1.2 Sur avrenning

Sur avrenning er et velkjent problem der det drives gruvedrift på sulfidmalmer, men kan også oppstå i områder der det drives bygningsarbeid i svart leirskifer. Svart leirskifer er avsatt under vann under anoksiske (oksygenfattige) forhold. Under anoksiske forhold vil sulfatreduserende bakterier produsere H_2S under nedbryting av organisk materiale, H_2S reagerer med jernoksid som produserer jern(II)sulfid (FeS). Jern(II)sulfid oksideres av H_2S eller polysulfid og feller ut pyritt (FeS_2) (Łukawska-Matuszewska et al., 2019).



Figur 1. Stratigrafisk sekvens fra Brøttumformasjonen ved Lillehammer (Nystuen, 1987).

Når svarte skifere med høyt innhold av sulfider kommer i kontakt med vann og oksygen, vil sulfidene oksidere etter følgende reaksjoner (Heidel and Tichomirowa, 2011, Williamson and Rimstidt, 1994)



Reaksjon nr. 2 produserer mer syre (16H⁺), men er avhengig av veldig spesifikke forhold for å kunne forekomme. Det må være lav pH (< 4) slik at ikke jern felles ut som jernhydroksider, det må være jernoksidierende bakterier tilstede som kan oksidere Fe²⁺ til Fe³⁺ og det må være nok oksygen til at bakteriene kan holde prosessen gående (Nordstrom, 2011, Apello and Postma, 2005).

Hastigheten på oksidasjonen vil derfor avhenge av flere parametere: mengde sulfider tilgjengelig for reaksjoner og deres overflatearealet, tilgangen på oksygen, tilstedeværelse av jern-oksidierende bakterier, urenheter i sulfidkrystallene og type sulfid (Rimstidt and Vaughan, 2003, Lehner et al., 2007, Nordstrom, 2011).

Sur avrenning er et problem da det kan føre til redusert pH i resipienter. Det kan også føre til akselerert forvitring av skiferen, med påfølgende utslipp av tungmetaller.

2. Metoder

2.1 Prøvetaking

Prøvene ble hentet ut av kjerne K1 tatt ved Vingnes. Prøvene ble hentet ut fra hele kjernen for å gi et representativt utvalg av skifer og sandstein. En liste over prøvene, med nummerering er gitt i tabell 1.

Tabell 1. Liste over prøvene som er hentet ut fra kjernen og hvilke metoder som er benyttet på de forskjellige prøvene. Prøve K1-SA, K1-SB, K1-SC, K1-SS, K1-GS1 er ikke analysert ved UiO.

Prøve	Dybde (m)	Beskrivelse*	Kolonne	Batch	SEM	Mikroskop	XRD	NAG	ANC	CHNS	ABCC
#1	90,5	BS		x	x	x					
#2	87,95	S/S					x	x	x	x	
#3	81,8	S			x	x					
#4	83,6	S/S									
#5	75,2	S			x	x					
#6	77,1	BS		x	x	x		x			
#7	72,6	BS			x	x					
#8	65,9	BS	x				x	x	x	x	
#9	59,7	S	x				x	x	x	x	
#10	59,4	GS		x				x			
#11	40,5	S									
#12	39,3	S			x	x					
#13	37,5	S	x				x	x	x	x	
#14	34,6	S									
#15	29,5	S		x	x	x		x			
#16	21,4	S					x	x	x	x	x
#17	0,2	BS	x	x			x	x	x	x	
K1-SA	64,4	BS					x	x	x	x	
K1-SB	66,0	BS					x	x	x	x	
K1-SC	89,8	BS					x	x	x	x	
K1-SS	20,2	S									
K1-GS1	68,9	GS									
C-S4	-	Mix						x	x	x	
C-S5	-	Mix						x	x	x	
C-S6	-	Mix						x	x	x	

*S = Sandstein S/S = Skifer/sandstein BS = Svartskifer GS = Grå skifer

2.2 Mineralogi og kjemisk sammensetning

2.2.1 CHNS

2 x 0,5 gram prøvemateriale per steinprøve ble veid opp i 50 ml sentrifugerør. Ett av rørene ble behandlet med HCl for å fjerne uorganisk karbon. Prøvene ble deretter analysert på en Thermo scientific FlashSmart CHNS/O Analyzer med Multi-Valve Control (MVC), ved Institutt for Geofag, UiO.

2.2.2 XRD

Bulkprøvene ble knust med kjefteknuser og slyngmølle og deretter mikronisert til kornstørrelse < 45 µm. Prøvene ble analysert ved Institutt for Geofag, UiO med et Bruker D8 ADVANCE, med DaVinci design og Lynxeye detektor, med en kobberanode som røntgenkilde. XRD ble kjørt med 40 V spenning og 40 mA.

Faseidentifisering og en semi-kvantitativ analyse ble gjort ved bruk av Diffrac.EVA

2.2.3 Mikroskopi

Representative prøver fra forskjellige intervaller av sandstein og skifer ble valgt og undersøkt med et petrografisk mikroskop ved institutt for geofag, Universitetet i Oslo. Mikroskopet som ble benyttet var et Leica DM4P polarisasjonsmikroskop. Dobbeltpolerte tynnslip med standard tykkelse og uten dekkglass ble også laget ved institutt for geofag.

2.2.4 SEM

SEM og EDS ble gjort ved Institutt for Geofag, UiO. Det ble benyttet en Hitachi SU5000 FE-SEM med sekundær elektrondetektor og spenning på 12 kV. Til EDS ble det benyttet en Dual Bruker Quantax XFlash 30. SEM ble gjort på tynnslip fra utvalgte prøver. Disse tynnslipene representerer prøver av skifer og sandstein i forskjellige deler av kjernen. Målet med SEM-undersøkelsene var å få et bedre overblikk over hvilke mineraler som er syredannende og nøytraliserende, og mengden av disse.

2.3 Test av syredanningspotensiale

Alle testene er gjort i henhold til ARD Test Handbook: Project P387A Prediction & Kinetic Control of Acid Mine Drainage (Smart et al., 2002).

2.3.1 Paste pH

10 gram prøve ble knust til kornstørrelse < 250 µm og tilsatt 20 ml deionisert vann (Milli-Q). Prøven ble ristet i 18 timer før sentrifugering og pH måling.

2.3.2 Net Acid Generation (NAG)

2,5 gram av prøvene ble knust ned til kornstørrelse < 63 µm og tilsatt 250 ml 15 % (v/v) hydrogenperoksid (H₂O₂). Prøvene fikk reagere over natten før resterende H₂O₂ ble fjernet ved oppvarming i 1-2 timer. Væsken ble avkjølt og pH målt (NAG pH). Prøvene ble deretter tilbaketitret med 0,1M NaOH, først til pH 4,5 og deretter pH 7.

2.3.3 Acid-Base Accounting (ABA)

ABA testene er statiske tester som er utviklet for å kunne undersøke balansen mellom syredannende og nøytraliserende potensiale i et bergartsvolum.

2.3.3.1 Maximum Potential Acidity (MPA)

Det maksimale syredannende potensialet er basert på svovelinnholdet i bergarten. Beregningen baserer seg på at alt svovelet i bergarten er pyritt (FeS₂).

Pyrittoksidasjon produserer to mol svovelsyre per mol pyritt (ligning 1.1). Ved omregning utgjør dette 30,6 kg svovelsyre per 1 % pyritt. MPA kan da beregnes:

$$MPA \left(\frac{\text{kg } H_2SO_4}{t} \right) = (Total S \%) * 30,6$$

Beregningen gir et særs konservativt estimat, da svovel kan forekomme som andre typer av sulfid- eller sulfatmineraler eller som organisk svovel. Slike former for svovel kan ha et lavere- eller ikke-eksisterende syredanningspotensiale.

2.3.3.2 Acid Neutralization Capacity (ANC)

Metoden er modifisert fra Sobek (1978) som beskrevet i Smart et al. (2002).

Det nøytraliserende potensialet i bergartsvolumet bestemmes ved å tilsette en kjent mengde saltsyre (HCl) til prøvematerialet. Prøven reageres og tilbaketitreres med NaOH for å bestemme mengden ureagert HCl. Mengden syre konsumert beregnes, og **bufningskapasiteten angis i kg H₂SO₄ per tonn.**

Mengden saltsyre som benyttes i testen bestemmes basert på en «Fizz rating» hvor 0,5 gram prøve tilsettes en til to dråper 8 % HCl. Prøven gis deretter en score fra 1-5 basert på hvor kraftig reaksjonen er. På bakgrunn av denne scoren bestemmes styrke og mengde saltsyre som tilsettes prøven, samt styrken på NaOH som benyttes til tilbaketitrering.

Fem prøver ble valgt ut basert på NAG pH testen, prøvene er listet i tabell 2 sammen med «Fizz rating» og valgt styrke på HCl og NaOH.

Tabell 2. Oversikt over fizz rating og valg av styrke og volum på HCl og NaOH.

Prøve	Fizz rating	M HCl	Vol. HCL (ml)	M NaOH
#2	0 – Ingen reaksjon	0,5	4	0,1
#8	0 – Ingen reaksjon	0,5	4	0,1
#9	1 – Svak reaksjon	0,5	8	0,1
#13	1 – Svak reaksjon	0,5	8	0,1
#16	1 – Svak reaksjon	0,5	8	0,1

Til selve ANC testen ble 2,5 g prøvemateriale veid opp og tilsatt syre som gitt i tabellen over. Hver prøve ble tilsatt 20 ml Milli-Q vann. Det ble også lagd to blankprøver, én for hvert volum av syre. Prøvene ble deretter varmet opp i 1-2 timer, til det ikke lenger forekom noen reaksjon.

Etter nedkjøling til romtemperatur ble prøvene tilsatt Milli-Q vann til et sluttvolum på 125 ml. pH i prøvene ble målt. En pH mellom 0,8 og 1,5 indikerer riktig valg av styrke og volum med syre. Prøvene ble deretter titrert til pH 5,0, tilsatt to dråper 30 % H₂O₂ for å løse opp toverdig jern og titrert videre til pH 7,0.

Syrenøytraliseringskapasiteten regnes ut med følgende formel:

$$ANC \left(\frac{\text{kg H}_2\text{SO}_4}{t} \right) = \frac{Y * M_{HCl}}{wt} * C$$

Hvor:

$$Y = (\text{Vol. HCl} - (\text{Vol. NaOH} * B))$$

$$B = \frac{\text{Vol. HCl i blank}}{\text{Vol. NaOH titrert i blank}}$$

C er en konverteringsfaktor og er lik 49,0 for omregning til kg H₂SO₄/t.

2.3.3.3 Net Acid Producing Potential (NAPP)

Netto syredanningspotensiale (NAPP) bestemmes ved følgende formel:

$$NAPP \left(\frac{kg H_2SO_4}{t} \right) = MPA - ANC$$

Et negativt tall indikerer at materialet har nok buffringskapasitet til å unngå syredannelse, et positivt tall indikerer at materialet er potensielt syredannende.

2.4 Kolonneeksperiment

Eksperimentet ble satt opp med fire gjennomstrømningskolonner, og fire batch-kolonner.

Gjennomstrømningskolonnene ble satt opp med en gjennomstrømningshastighet på ca. 260 ml per døgn, pH i gjennomstrømmende vann ble senket til ca. 4,8 med 10 % HCl. Vann ble samlet opp i 300 ml nalgeneflasker og prøvetatt hver dag den første uken. Pumpen ble slått av hver fredag og prøven fikk stå over helgen før den ble flushet med 300 ml de-ionisert vann (Milli-Q).

Vannet i flaskene ble filtrert med 0,45 µm filter og det ble tatt delprøver til ICP-MS, ionekromatografi, pH, konduktivitet (EC) og alkalinitet.

I batch-forsøkene ble det veid opp 200 g materiale i separasjonstrakter. Prøvematerialet ble tilsatt 200 ml Milli-Q vann (justert til pH 4 med HNO₃) en gang i uken. Vannet ble tappet ut etter to timer og delprøver tatt ut etter filtrering med 0,45 µm filter. Metoden er tilpasset fra Falk et al. (2006).

Tabell 3. Oversikt over kolonneforsøk

Kolonne	Gjennomstrømningskolonner				Batch-kolonner			
	1	2	4	5	6	7	8	9
Prøve	#13	#17	#9/#8	#8	#17/#10	#1	#6	#15
Type:	S	BS	S/BS	BS	BS/S	BS	BS	S
Blandingsforhold	-	-	50/50	-	30/70	-	-	-
pH inn	4,83	4,82	4,82	4,81	4	4	4	4

*S = Sandstein, GS = Grå skifer, BS = Svartskifer

2.4.1 Vannanalyse

Vannprøver ble analysert for 16 hoved- og 12 sporelementer. Hovedelementene Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, NH₄⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ og PO₄³⁻ ble analysert ved bruk av ionekromatografi (Dionex ICS-2000 Ion Chromatography System). Sporelementene Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, Th, U ble analysert med QICP-MS (Bruker Aurora Elite, Cetac ASX-250 autosampler, ESI oneFAST sample introduction system).

pH og alkalinitet ble målt ved bruk av MetrOhm Titrimo 702 SM.

3. Resultater

3.1 Kjemisk sammensetning og mineralogi

3.1.1 Geokjemisk sammensetning

Det er tidligere gjennomført undersøkelser av den kjemiske sammensetningen til bergartene i Brøttumformasjonen (Bjørlykke et al., 2017, Nye Veier, 2019). I tillegg er det gjort analyser av utvalgte prøver fra én kjerne tatt innenfor tiltaksområdet hos kommersielt laboratorium.

Tabell 4 viser samlede resultater fra prøver som er tatt innenfor det aktuelle tiltaksområdet.

Svovelinholdet i prøvene varierer fra 4470 mg/kg til 25900 mg/kg (0,44 – 2,59 %). Innholdet av uorganisk karbon (TIC) og kalsiumoksid (CaO) er generelt lavt og indikerer et lavt innhold av karbonater.

Konsentrasjonene av tungmetaller og uran i prøvene er generelt lave sammenlignet med andre svarte skifere som Alunskifer og Galgebergskifer. Med unntak av bly i prøve K1-6 er det kun arsen (As) og krom (Cr) som overstiger normverdiene satt av NGU (Finne et al., 2011).

Tabell 4. Sammenstilling av kjemiske analyser av prøver innenfor tiltaksområdet. Prøve K1-1 til K1-7 er hentet ut av NGI og analysert hos kommersielt laboratorium. Prøve N3a og N3b er fra Nye Veier (2019) Prøve 140955/LH-5 og 140956/LH-6 er fra Bjørlykke et al. (2017).

	K1-1	K1-2	K1-3	K1-4	K1-5	K1-6	K1-7	N3a	N3b*	140955/LH-5	140956/LH-6	Enhet
Svovel	4470	16200	12300	9770	6370	20000	25900	20300	19500	7500	5800	mg/kg TS
TIC	0,173	0,297	0,042	0,081	0,063	0,051	0,16	< 0,10	0,21	-	-	% TS
TOC	0,422	0,368	0,675	1,08	0,217	0,797	0,756	0,54	0,98	-	-	% TS
Arsen	5,99	9,91	6,67	6,04	4,36	13,9	10,9	10,5	11,9	14	11	mg/kg TS
Barium	1560	1170	1220	1520	813	1170	1220	1270	1070	1130	887	mg/kg TS
Kadmium	0,217	0,0629	0,217	0,078	0,981	0,105	0,288	0,276	0,212	< 10	< 10	mg/kg TS
Kobolt	20,4	20,8	16,9	20,6	14,9	19,7	19	22,0	15,7	20,0	14,0	mg/kg TS
Krom	58,1	52,7	48,5	50,6	51,2	51	44,2	51,1	41,9	97,7	65,9	mg/kg TS
Kobber	48,9	38	42,2	56,9	41,5	47,7	51,1	47,8	42,3	54,5	22,7	mg/kg TS
Kvikksølv	< 0,02	0,0285	0,0333	< 0,02	< 0,03	0,0575	0,0486	0,0637	0,0619	n.a	n.a	mg/kg TS
Molybden	0,665	0,838	0,719	0,538	0,581	1,08	1,25	0,521	0,916	< 3	< 3	mg/kg TS
Nikkel	37,4	42	32,7	39,6	33	35,9	41,1	42,1	35,3	39,0	27,3	mg/kg TS
Bly	19,9	49	24,4	32,4	21,3	66,2	37,5	32,2	27,2	29,9	14,6	mg/kg TS
Vanadium	102	88,8	76,1	88,5	78,6	83,1	84,2	89,5	78,3	99,4	81,9	mg/kg TS
Sink	116	63,5	125	77,8	132	77,7	122	169	119	102	146	mg/kg TS
Thorium	27	19,7	18,9	25,1	16,8	21,8	19,8	22,8	17,1	23,5	12,5	mg/kg TS
Uran	6,8	4,83	4,62	6,13	4,78	5,56	5,31	5,95	4,85	7,5	< 5	mg/kg TS
Fe ₂ O ₃	5,53	6,07	7,09	5,26	7,43	6,64	7,45	8,09	7,23	-	-	% TS
CaO	0,413	0,43	0,833	0,569	0,574	0,395	0,686	0,785	1,10	-	-	% TS

*Prøve LH-5 og LH-6 er analysert med XRF og resultater for TIC, TOC, Fe₂O₃ og CaO er ikke oppgitt. Resultater markert med grønn indikerer prøver som overstiger normverdi (Finne et al., 2011).

3.1.3 CHNS

Resultatene fra CHNS analysene viste seg å ikke være tilfredsstillende for uorganisk karbon. Dette skyldes i stor grad at innholdet av karbon er nært deteksjonsgrensen til instrumentet kombinert med et sannsynlig lavt innhold av uorganisk karbon i prøvene. Dette resulterer i at prøven som er behandlet med HCl viser et like høyt eller noe høyere innhold av karbon enn de ubehandlede prøvene.

Resultatene fra det kommersielle laboratoriet (Tabell 4 og 5) viser at innholdet av organisk karbon ligger mellom 0,2 og 1,14 %. Innholdet av uorganisk karbon ligger mellom 0,05 og 0,3 %.

Prøvene som er analysert hos kommersielt laboratorium viser at 97 – 99 % av det totale svovelet i skiferne fra Brøttumformasjonen er bundet i sulfider (Tabell 5).

Tabell 5. Resultater fra CHNS analyser.

Prøve	C %	OC %	IC %	S %	Sulfate S %	Sulfide S %
#2	0,6	-	-	0,9	-	-
#8	1,4	-	-	3,4	-	-
#9	0,2	-	-	1,03	-	-
#13	0,5	-	-	0,14	-	-
#16	0,6	-	-	0,89	-	-
#17	3,3	-	-	3,1	-	-
K1-SA	0,6	0,49	0,11	1,59	0,04	1,55
K1-SB	1,37	1,14	0,23	3,1	0,04	3,06
K1-SC	1,06	0,91	0,15	2,87	0,04	2,83

*Prøve K1-SA, K1-SB og K1-SC er analysert hos kommersielt laboratorium

3.1.4 XRD

Resultater fra XRD-analysene er gitt i Tabell 6 og Tabell 7. Resultatene i Tabell 6 er fra analyser gjort ved kommersielt laboratorium, analysene i Tabell 7 er gjort ved UiO.

Resultatene viser at skiferen i hovedsak består av kvarts, feltspat og sjiktsilikater (muskovitt og kloritt), samt mellom 3 – 15 % pyritt. Sandsteinen består i hovedsak av kvarts og feltspat med noe ankeritt og sjiktsilikater.

Tabell 6. XRD analyse av prøver sendt inn til analyse av NGI.

Mineral or mineral group	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
	K1-SA (64.4m)	K1-SB (66.0m)	K1-SC (89.8m)	K1-SS (20.2m)	K1-GS1 (68.9m)
Mass %					
Pyrite	6	15	13	1	3
Clay mineral	2	1	1	< 1	1
Kaolinite	3	1	2	0	2
Illite	1	2	2	< 1	< 1
Chlorite	14	4	7	1	7
Annite - biotite - phlogopite	7	10	10	1	2
Muscovite	24	23	30	1	5
Plagioclase	17	14	13	29	27
K-feldspar	0	0	0	10	16
K-feldspar and/or rutile	4	5	3	0	0
Quartz	22	24	19	53	37
Dolomite - ankerite	0	0	0	4	0
Siderite type carbonate	0	1	1	0	0

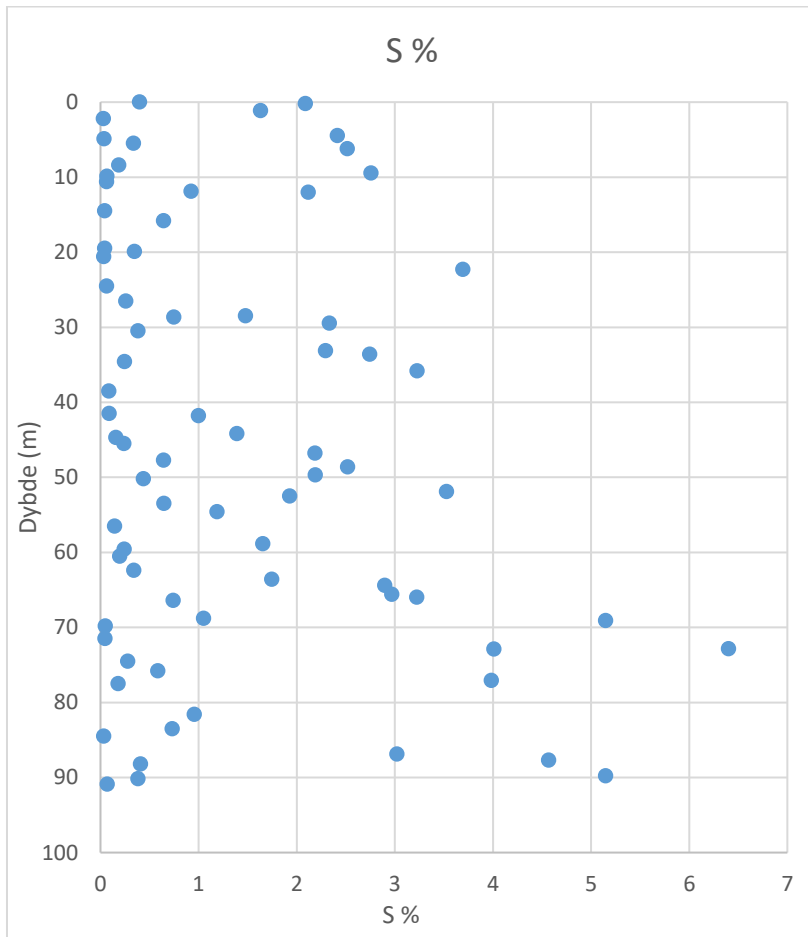
Tabell 7. Mineralinnhold i prøver analysert med XRD ved Institutt for Geofag, Universitetet i Oslo.

Mineral/mineralgruppe	#2	#8	#9	#13	#16	#17
	87,95 m	65,9 m	59,7 m	37,5 m	21,4 m	0,2 m
	Vekt %					
Kvarts	32,9	46,0	80,9	47,8	81,5	28,1
Muskovit	27,5	13,8	-	-	-	7,6
Albitt	26,7	12,9	11,1	30,2	8,8	20,8
Pyritt	3,3	14,1	-	0,7	-	6,7
Klinoklor	9,7	11,7	-	-	-	3,9
Rutil	-	1,6	-	-	-	-
Kloritt	-	-	4,8	-	-	-
Ankeritt	-	-	3,3	2,2	3,1	-
Sanidin	-	-	-	3,8	-	-
Mikroklin	-	-	-	6,7	6,5	-
Glimmer	-	-	-	8,6	-	-
Illitt	-	-	-	-	-	33,0

3.1.5 XRF

Det er gjennomført XRF målinger langs hele kjerne med håndholdt XRF. Det er ikke lagt særlig vekt på disse resultatene i denne rapporten, men Figur 3 viser et plot av svovelkonsentrasjon mot dybde.

Figuren antyder at svovelkonsentrasjonene er økende med dybde og at de maksimale svovelkonsentrasjonene ligger opp mot 6,5 %.



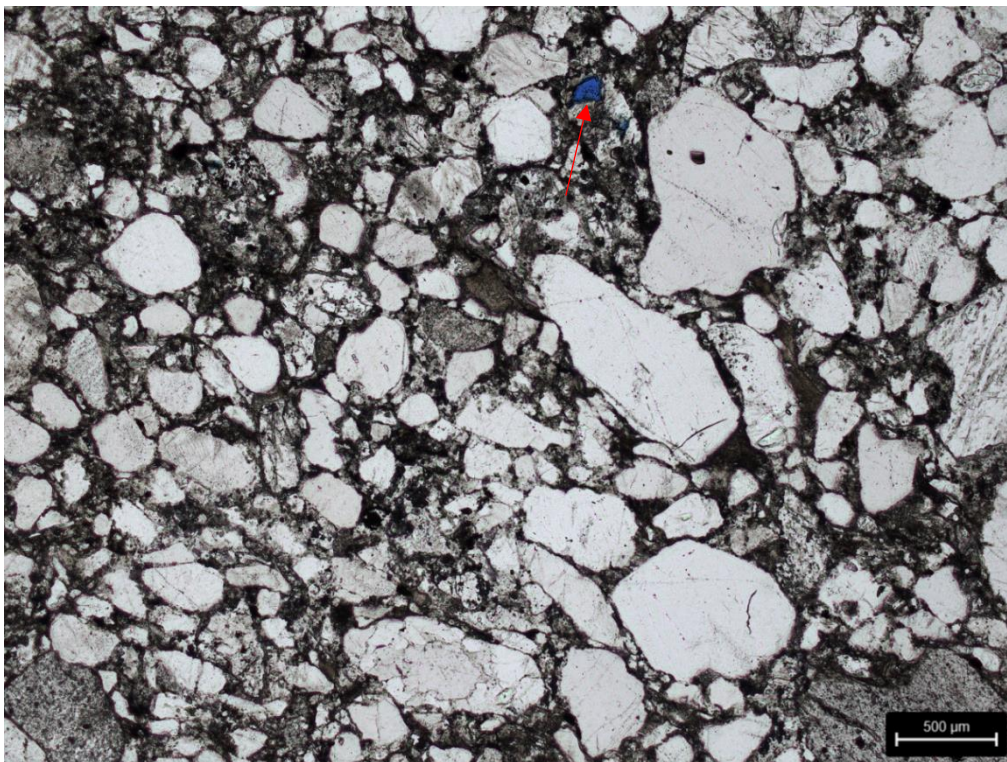
Figur 3. Plot av svovelkonsentrasjon mot dybde.

3.1.6 Mikroskopi

3.1.6.1 Sandstein

Porøsitet

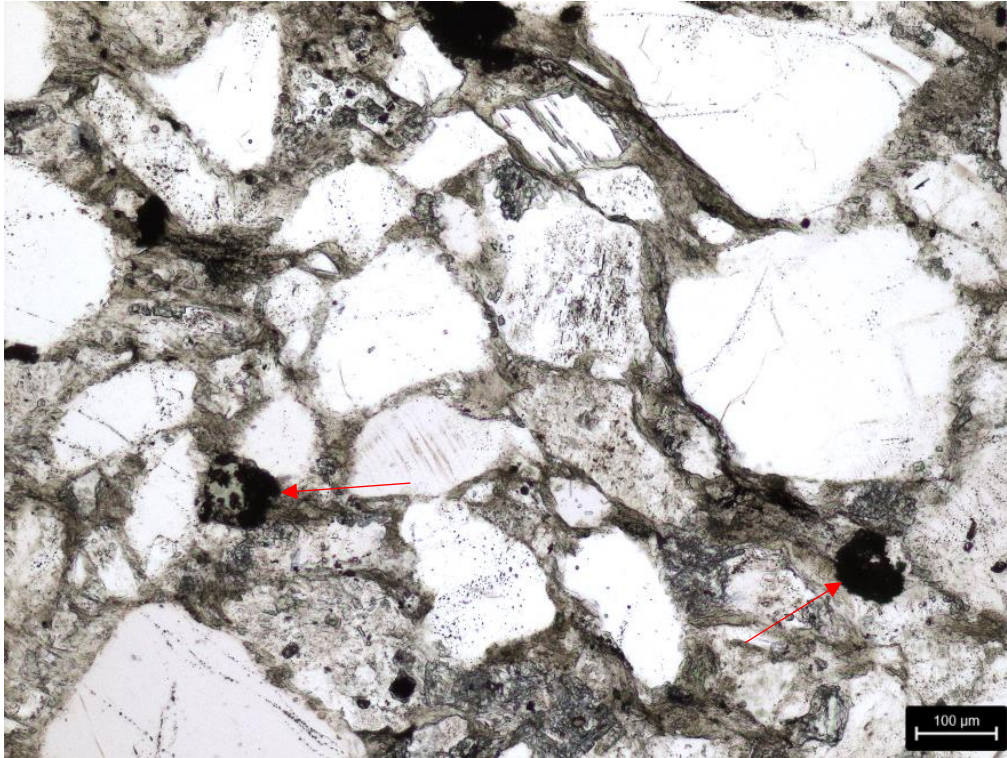
For å kunne beregne andel av mineraler i en bergart som er reaktiv er det nødvendig å beregne total porøsitet og hvor mye av porerommet som er tilgjengelig for reaktivt vann, dvs. at porer ikke er isolert. Man kan få et rimelig anslag på totalporøsitet ved å gjøre en punkttelling, men dette var ikke nødvendig da porøsiteten i prøven ligger langt under 1% og er nærmest helt fraværende i mesteparten av prøvematerialet. Figur 4 illustrerer en enkelt pore (markert med blå farge) i et sandsteinsintervall (prøve 3). Det er godt mulig at denne isolerte poren er et resultat av plukking under bearbeiding av slip, og vi kan godt si at det ikke er noe porøsitet i sandsteinen. Det vil også si at reaktivt vann umulig kan trenge inn i bergarten, og bare overflaten til bergartsfragmenter vil være reaktivt. Vi undersøkte også andre sandsteinsintervaller (prøver 5, 12) og det samme var tilfelle der. Vi konkluderer derfor med at det ikke vil være en direkte kobling mellom total mengde sulfider i bergarten, og reaksjonspotensiale.



Figur 4. Porøsitet i sandstein illustrert med blå epoxy.

Mengde og distribusjon av sulfidmineraler

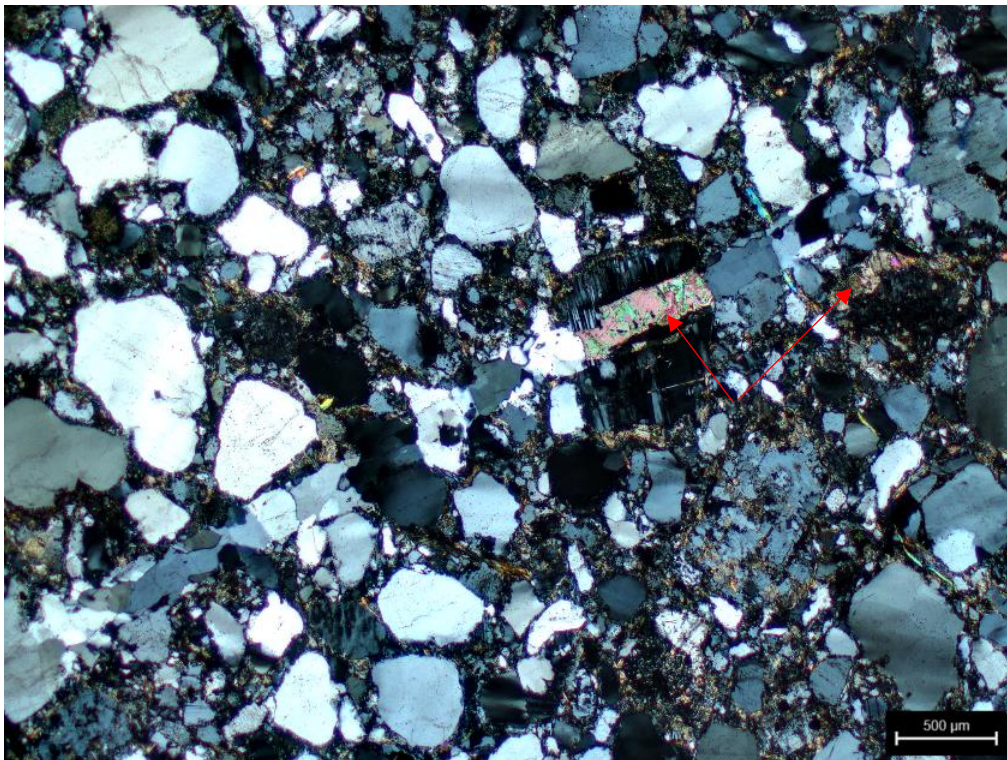
I tynnslip er alle opake mineraler identifisert som sulfidmineraler. Dette vil være et verste-fall scenario siden de opake mineralene også kan bestå an en del oksider. Sulfidmineraler er mest konsentrert i kontaktområder mellom skifer og sandstein, men sulfider finnes jevnt over spredt i sandsteinen. Det kan være opp til maks et par prosent sulfider i sandsteinen.



Figur 5. Opake mineral faser i sandstein (prøve 3), i dette studiet antatt å være sulfidmineraler.

Buffrende faser

Tynnslipbilder antyder at karbonat finnes både i porerom og i sprekker i sandstein (Figur 6). Det er vanskelig å kvantifisere karbonatsement siden den er finfordelt sammen med bl.a. porefyllende kloritt.



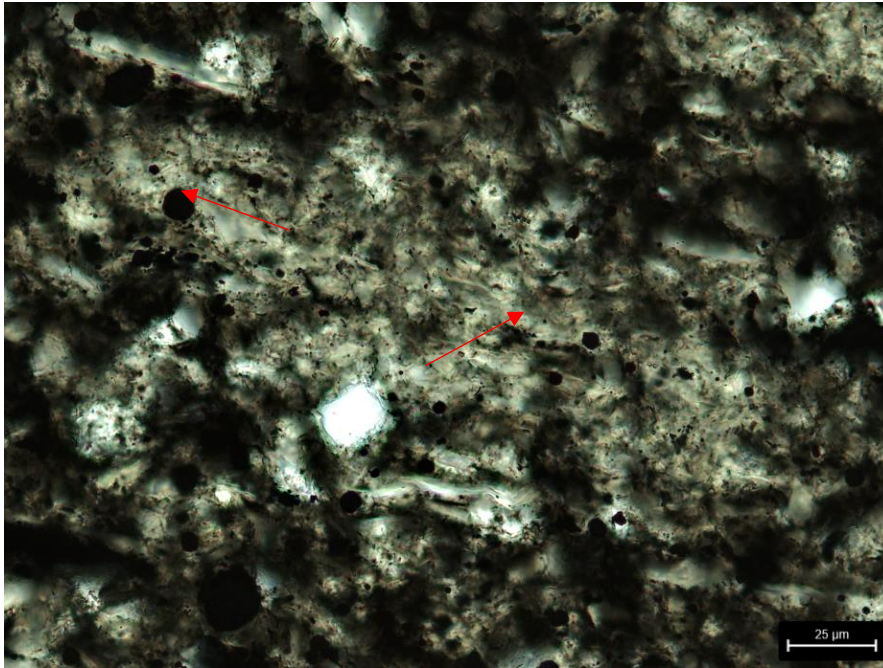
Figur 6. Karbonat i sprekker og porerom.

3.1.6.2 Svartskifer

Skiferen består av en fin matriks med bl.a. kloritt og sulfidmineraler, og med noen grovere korn av feltspat og kvarts. Noen skiferprøver Skiferen er som sandsteinen helt tett, dvs. uten porøsitet. Det er heller ikke indikasjoner på vesentlig porøsitet og mulighet for strømming i sprekker (Figur 7).

Svartskiferen graderer i kornstørrelse fra svært finkornet og over i en siltig skifer, og med enkelte skarpe sjikt av blanding mellom dårlig sortert silt eller finkornet sandstein og skifer (Figur 8).

Opake mineralfaser antatt å være sulfidmineraler er spredt rundt som enkeltkrystaller eller i aggregater, med størrelser på enkeltkrystaller fra antar vi sub-mikron til noen titalls mikrometer (Figur 7).



Figur 7. Skifer, prøve 15.

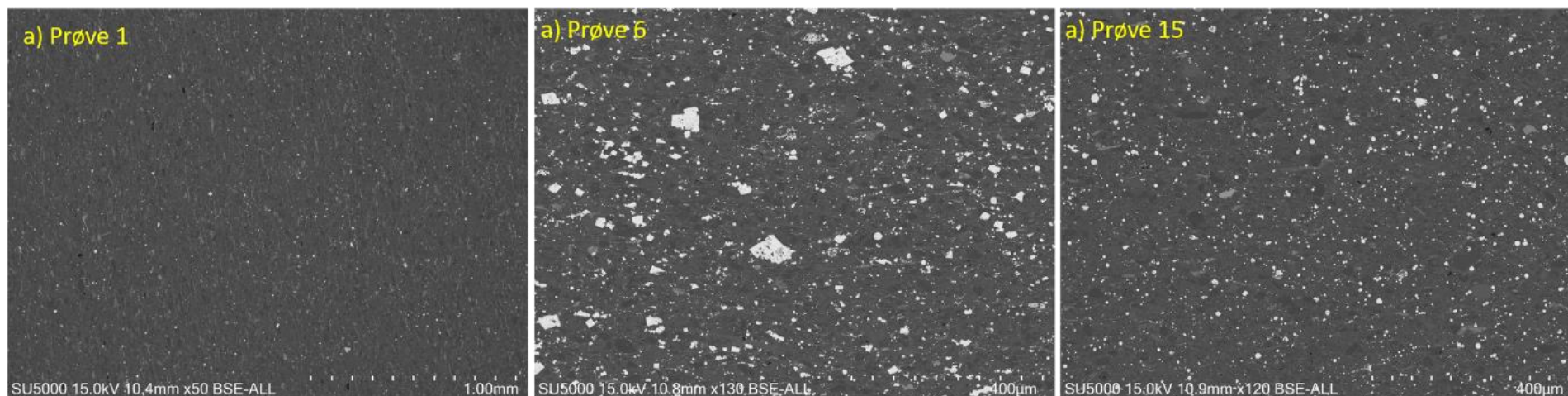


Figur 8. Sjikt av silt/fin sandstein i svartskifer

3.1.7 SEM-undersøkelser

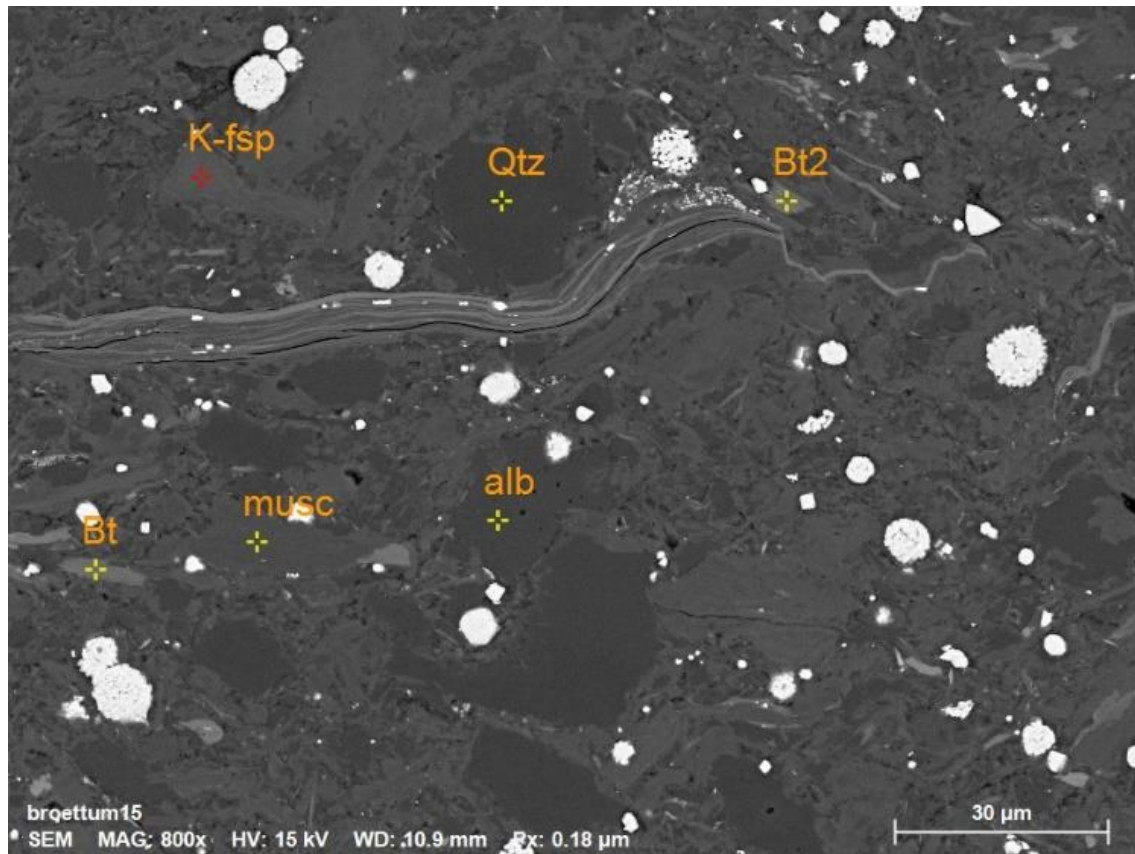
Syredannende mineraler i svartskifer

Syredannende mineraler i svartskifer er nesten utelukkende pyritt, med svært små mengder andre sulfider. Sulfidmengden varierte fra ganske lite (<1-2%) i prøve 1, til over 5% i prøve 6 (Figur 9). Vi har ikke gjort et kvantitativt estimat av sulfid i prøve 6, men den økningen vi ser i svovel nedover i kjernen ser ut til å være gjeldende, og mengde svovel kan stemme godt med målingene fra XRF.



Figur 9. SEM-bilde av svartskifer prøve 1, 6 og 15. De lyse områdene er for det aller meste pyritt.

Et representativt bilde av hvordan pyritt opptrer i svartskifer er gitt i Figur 10. Individuelle pyrittkrystaller varierte stort i størrelse, fra et stort antall <10 mikrometer store krystaller, til store krystaller spesielt observert i prøve 6 (Figur 9). Mye av pyritten opptrer i framboidale aggregater, som tyder på at de er dannet *in situ* i overgangen sjøvann/sediment og at pyritten (svovel) i liten grad har blitt mobilisert av senere tektonisk/termal aktivitet.



Figur 10. Prøve 15. Pyritt vist som lyse mineraler i bilde.

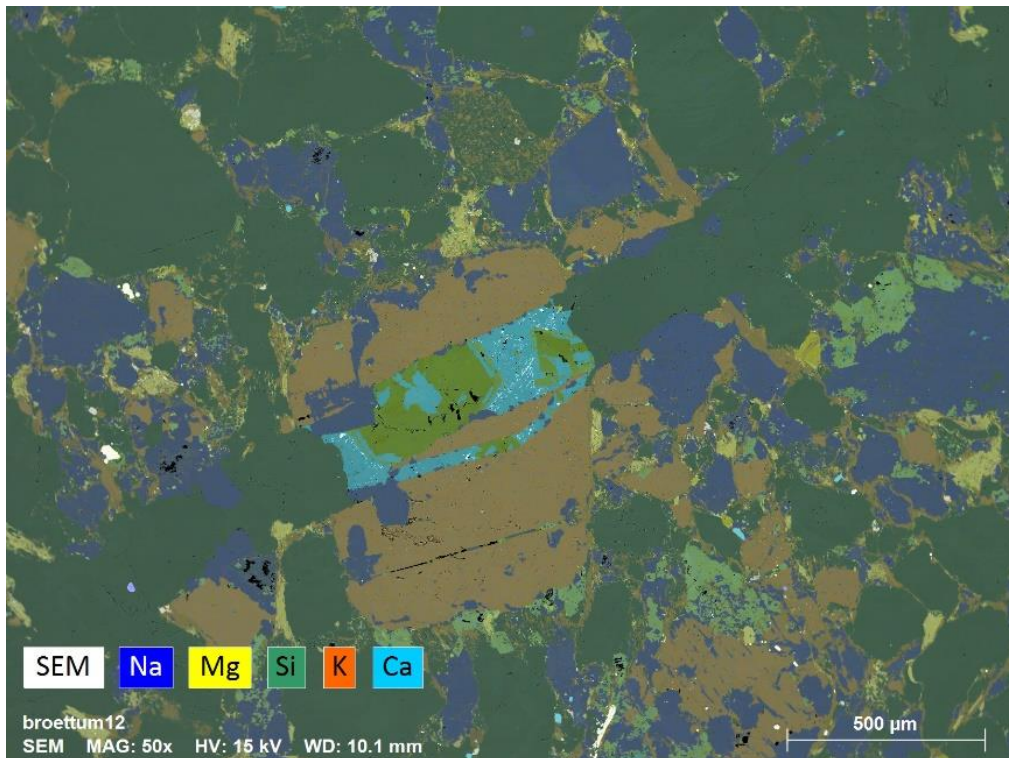
Sammensetning av sandstein og syrenøytraliseringspotensial

De petrografiske undersøkelsene viste at det var karbonat og feltspat i prøvene, men ikke spesifikt hvilke type karbonater, og mengde albitt kan være vanskelig uten en mer detaljert undersøkelse for å skille kvarts fra feltspat. SEM-EDS kan gi en direkte pekepinn på mengde og type karbonater og feltspat.

Figur 11 viser et representativt bilde av sandstein fra prøve 12. Den mineralfylte sprekken som går fra nedre venstre hjørne til øvre høyre hjørne, er den samme som vist i Figur 6. Fargene i Figur 11 viser de forskjellige mineralfasene. Det mørkegrønne (militærgrønne) mineralet er kvarts som dominerer sandsteinen, og som også fyller mesteparten av sprekken. Feltspat er vist som oransje-brunt (K-feltspat) og mørkeblå (albitt). Vi ser flere steder at albitt har vokst som sekundærmineral både i matriks mellom kvartskorn og i sprekken.

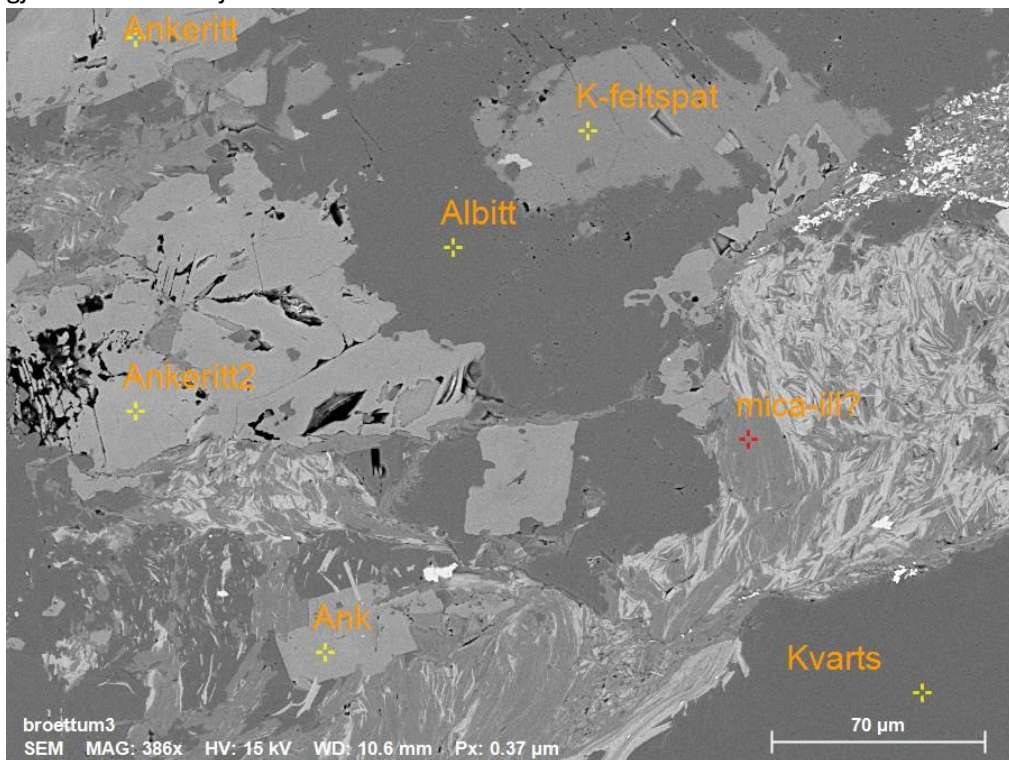
Karbonatmineraler er vist som lyseblå og med forskjellige grønne toner (bortsett fra den militærgrønne kvartsen). Karbonatene domineres av jernrik dolomitt – ankeritt som er vist i en grønn-lysegrønn farge. Ankeritt-dolomitt er tilsynelatende spredd utover i sandsteinen, mens det er helt fraværende i svartskiferen.

Den lyseblå fasen i sprekken er kalsitt. Denne er ganske lokal og sterkt underordnet i mengde i forhold til dolomitt-ankeritt.



Figur 11. SEM-EDS mikrograf av sandstein (prøve 12). Fargene viser til spesifikke mineralfaser: blå og grønn-toner (bortsett fra de "militærgrønne" kornene): karbonatmineraler; brun-oransje er K-feltspat, militærgrønne korn er kvarts, mørkeblå korn er albitt, og gule kort er for det meste kloritt-illitt-muskovitt.

Leirmineraler er dominert av muskovitt, biotitt og kloritt. I en del tilfeller er det en ganske flytende overgang i EDS-kjemien til disse mineralene, og dette kommer trolig av at leirmineralene er delvis reagerte og omvandlet, og at to faser forekommer tett sammen (Figur 12). EDS vil da gi et gjennomsnitt av kjemien til de to mineralene.



Figur 12. Leifaser (muskovitt-illitt-kloritt) i sandsteinsprøve nr. 3 og karbonat, kvarts, og albitt.

3.2 Syredanningspotensiale, statiske tester

Det er gjennomført totalt fem tester for å kunne gjøre en vurdering av det syredannende potensialet i bergartene fra Brøttumformasjonen. Resultatene er gitt i Tabell 8.

Fire av testene er såkalt statiske og én er kinetisk. Paste-pH testen gir en idé om mengden lettløselige salter som fins i bergarten (Smart et al., 2002) og hva som kan forventes av syredannelse umiddelbart etter bergarten utsettes for oksygenrikt vann. Av totalt 10 prøver, så var det kun én prøve hvor det ble observert redusert pH (prøve #17). I resterende prøver var observert pH > 8.

I NAG testen, så tilsettes prøven hydrogenperoksid, hydrogenperoksid oksiderer sulfid- og karbonatmineraler, samt evt. organiske faser som finnes i bergarten. Etter oksidasjon måles pH og løsningen tilbaketitreres med NaOH for å beregne mengden syre som er dannet. En NAG pH under 4,5 indikerer at prøven er syredannende. Samtlige svartskiferprøver hadde pH under 4,5 og den totale mengden syre som er dannet ligger mellom 11,52 og 74,19 kg svovelsyre (H_2SO_4) ekvivalenter per tonn materiale. Alle sandsteinprøver, med unntak av prøve #15 hadde NAG pH over 10.

ANC testen indikerer at sandsteinen har en syrenøytraliseringskapasitet på ca. 47 kg H_2SO_4 per tonn.

Resultatene fra NAPP-beregningen viser at netto syredanningspotensialet i skifrene ligger mellom 10 og 88 kg H_2SO_4 /t. Netto nøytraliseringspotensiale i sandsteinen ligger mellom 14 og 43 kg H_2SO_4 /t.

Prøve C-S4, C-S5 og C-S6 er blandingsprøver som er analysert av kommersielt laboratorium og består av forskjellige blandingsforhold mellom skifer og sandstein. ABA-testene viser at prøvene har et netto syredanningspotensiale mellom 8 og 22 kg H_2SO_4 /t, men NAG-testen indikerer at prøvene ikke er syredannende (ingen syreproduksjon og pH mellom 6,7 -8,4).

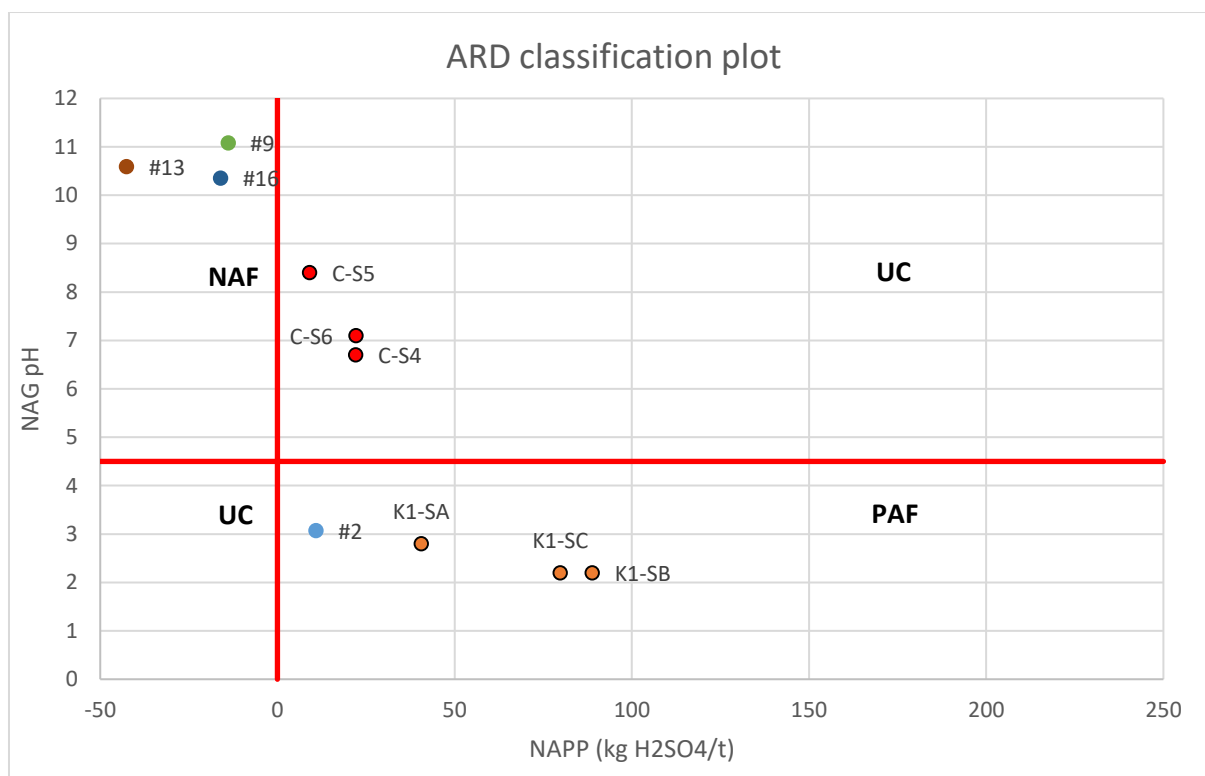
Samtlige prøver er plottet i et NAG/NAPP diagram (Figur 13) for å kunne bestemme i hvilken grad de kan være syredannende. Prøve #13, #9 og #16 havner alle i nøytraliserende sone da NAG-PH er høy og netto syredanningspotensiale er negativt. Prøve #2, samt de tre prøvene av svartskifer som er analysert eksternt (K1-SA, K1-SB og K1-SC) er alle klassifisert som syredannende.

De tre blandingsprøvene (C-S4, C-S5 og C-S6) havner alle i usikker sone.

Tabell 8. Oversikt over resultater fra statiske syredanningstester

Nummer	Dybde (m)	Beskrivelse	S %	Paste pH	MPA (kg H ₂ SO ₄ /t)	ANC (kg H ₂ SO ₄ /t)	NAPP (kg H ₂ SO ₄ /t)	NAG pH	NAG 4,5 (kg H ₂ SO ₄ /t)	Nag 7,0 (kg H ₂ SO ₄ /t)	Klassifisering*
1	90,5	Svartskifer	-	8,86	-	-	-	-	-	-	-
2	87,95	Skifer/sandstein	0,9	9,24	27,5	16,84	10,8	3,07	6,45	11,52	PAF-LC
6	77,1	Svartskifer	-	8,3	-	-	-	2,19	49,86	57,58	PAF
8	65,9	Svartskifer	3,45	8,21	105,6	-	-	2,08	62,72	74,19	PAF
9	59,7	Sandstein	1,03	9,34	31,5	45,44	-13,9	11,08	0	0	NAF
10	59,4	Grå skifer	-	9,03	-	-	-	10,6	-	-	NAF
13	37,5	Sandstein	0,14	9,34	4,3	43,18	-38,9	10,59	0	0	NAF
15	29,5	Sandstein	-	8,72	-	-	-	2,65	19,40	26,66	PAF
16	21,4	Sandstein	0,89	9,36	27,2	47,01	-19,8	10,35	0	0	NAF
17	0,2	Svartskifer	3,13	4,3	95,8	-	-	-	-	-	PAF
K1-SA	64,4	Ukjent	1,55	-	47,4	6,9	40,6	2,8	9,6	13,9	PAF
K1-SB	66,0	Ukjent	3,06	-	93,6	4,9	88,7	2,2	46,5	53,9	PAF
K1-SC	89,8	Ukjent	1,06	-	86,6	6,9	79,7	2,2	40,6	49,6	PAF
C-S4		Blanding	1,39	-	41,6	19,6	22,1	6,7	<0,01	0,2	UC
C-S5		Blanding	0,91	-	26,6	17,6	9,0	8,4	<0,01	<0,01	UC
C-S6		Blanding	1,04	-	30,9	8,8	22,1	7,1	<0,01	<0,01	UC

*PAF = Potensielt syredannende NAF = Ikke syredannende PAF-LC = Potensielt syredannende, lav kapasitet UC = Usikker



Figur 13. Plot av syredanningspotensiale i utvalgte prøver. I diagrammet er pH målt etter NAG test plottet mot beregnet syredanningspotensiale (NAPP).

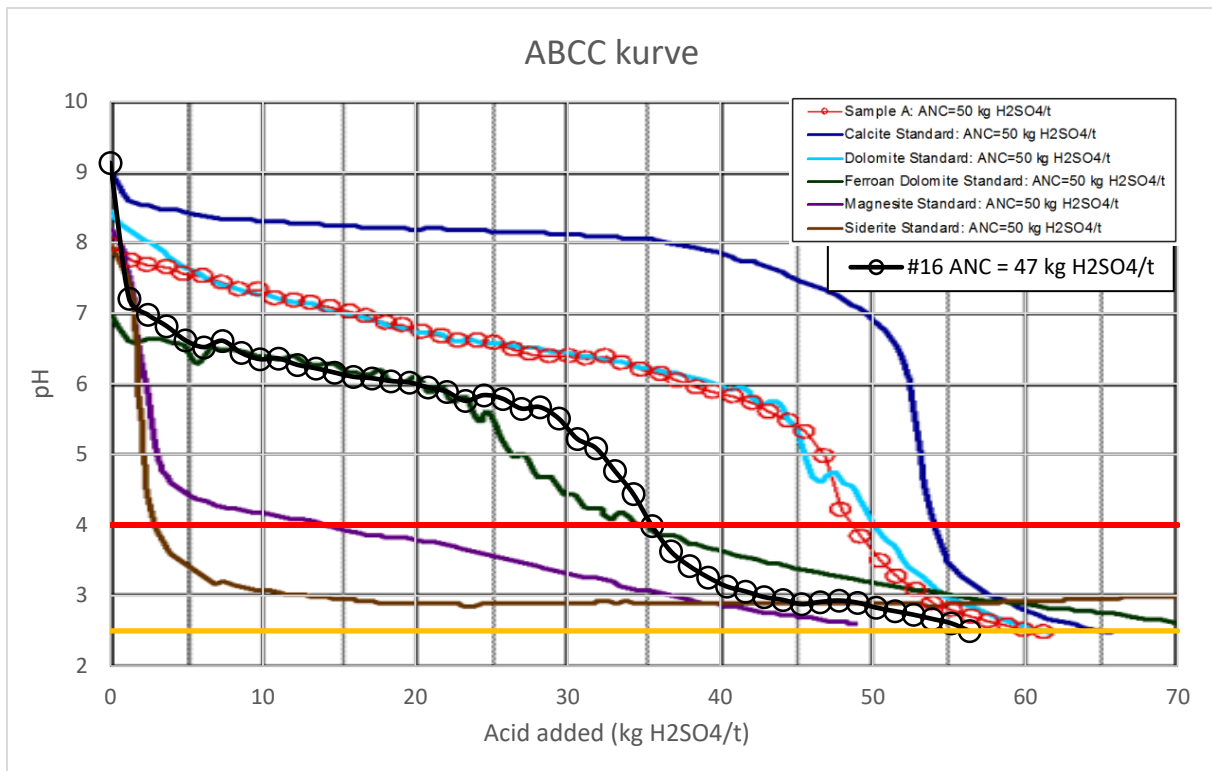
3.3 ABCC

ABCC kurven sier noe om reaktiviteten til de nøytraliserende mineralene i bergarten.

Grunnet tidsmangel ble kun én bergart testet med denne metoden, sandsteinsprøve #16 som viser det høyeste nøytraliserende potensialet i ANC-testen (Tabell 8). Figur 14 viser resultatet fra ABCC testen plottet mot referansekurver for kalsitt (CaCO_3), dolomitt ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), jernholdig dolomitt ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$), magnesitt (MgCO_3) og sideritt (FeCO_3).

Alle referanseprøvene har en målt syrenøytraliseringskapasitet på 50 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$, men som kurvene viser så er det faktiske syrenøytraliseringspotensialet noe mindre grunnet forskjeller i reaksjonstid (Stewart et al., 2006)

Resultatene fra testen viser at ABCC kurven for prøven følger kurven til jernholdig dolomitt, som stemmer godt med resultatene fra XRD og SEM (ankeritt ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2$) er påvist i XRD/SEM, men er ikke vanlig i naturen. Ankeritt/Fe-dolomitt dannes i en blandbarhetsserie og kan derfor være vanskelig å skille. Kurven viser at pH holder seg rundt/over 6 frem til det er tilsatt HCl tilsvarende ca. 25 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$ og faller under 4 etter ca. 35 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$. pH = 2,5 nås etter det er tilsatt ca. 56 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}$.



Figur 14. ABCC kurve for prøve #16 plottet sammen med referansekurver for karbonater (modifisert fra Stewart et al. (2006)).

3.4 Kolonneforsøk

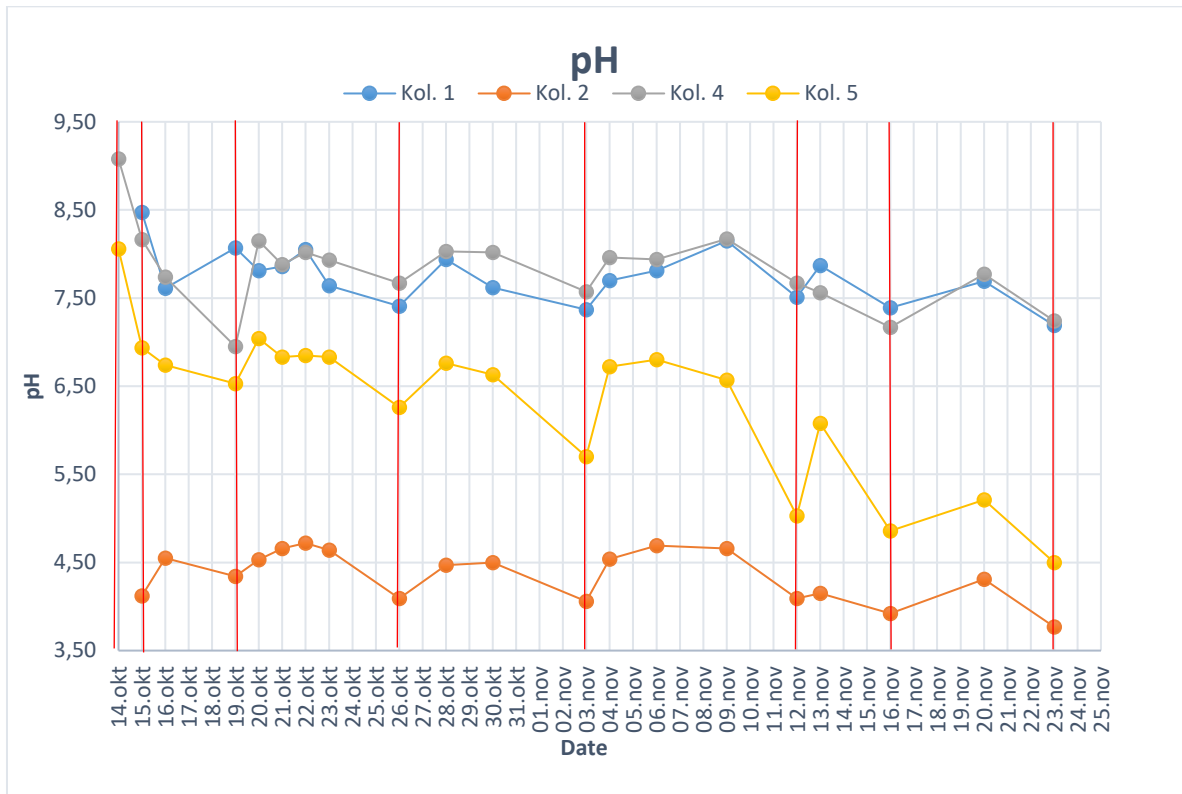
3.4.1 Gjennomstrømningskolonner (Kolonne 1-5)

Gjennomstrømningskolonnene ble kjørt fra 15.10 til 23.11. pH i vannet ble forhåndsjustert til ca. 4,8 for å øke hastigheten på mineralreaksjonene. Kolonnene hadde en gjennomstrømningshastighet på ca. 260 ml per døgn. Pumpene ble skrudd av hver fredag, og kolonnene fikk stå fuktige over helga før de ble flushet med 300 ml deionisert vann. Ved å la kolonnene stå, økes kontakttiden mellom vann og mineraler, dette vises tydelig ved en reduksjon i pH i alle flush-prøvene (markert med rød strek på Figur 15).

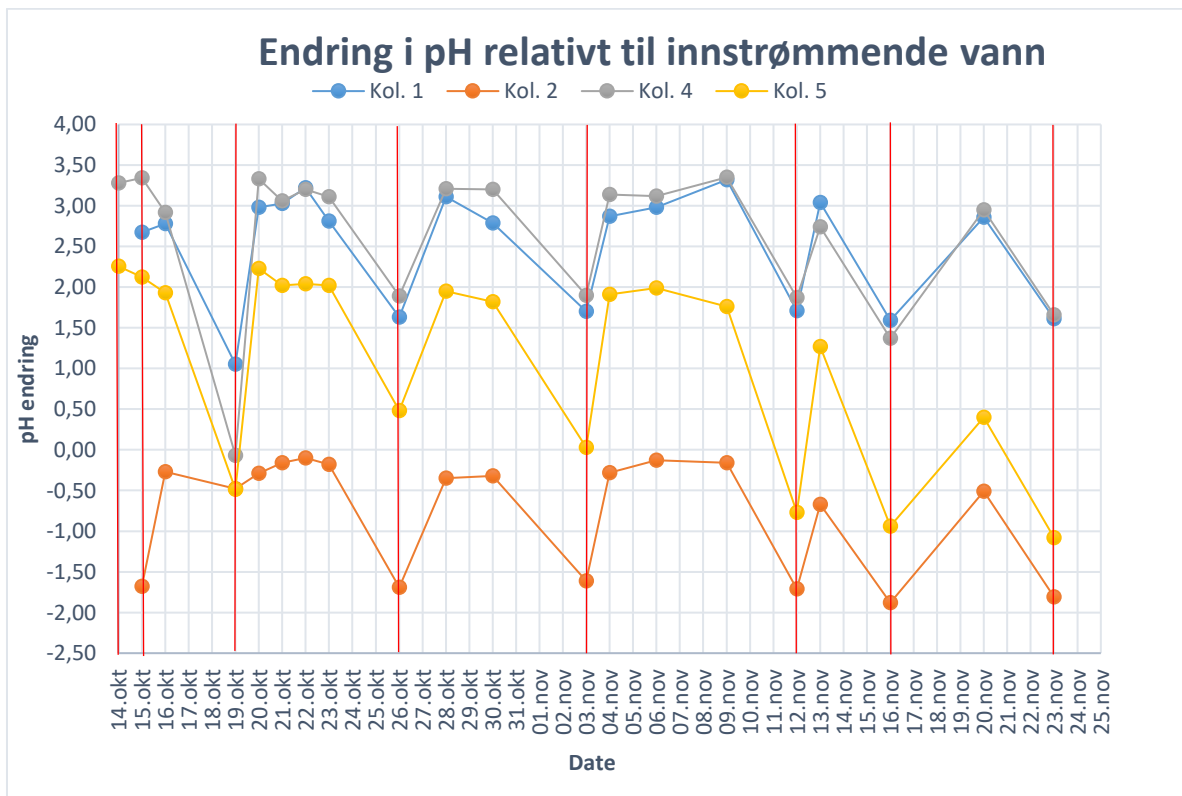
Kolonne nr. 1 som inneholdt ren sandstein har hatt en pH som ligger jevnt rundt 7,5. Kolonne nr. 2 som inneholdt forvitret svartskifer (prøve #17) viste en lav pH fra dag én. Kolonne 4 inneholdt en 50/50 blanding av sandstein og svartskifer. pH i denne kolonnen har ligget jevnt mellom 7,5 og 8, men de siste dagene viser den en svakt nedadgående trend. Kolonne 5 inneholdt en «frisk» svartskifer og viser en nedadgående trend gjennom hele forsøket.

Figur 16 viser endring i utlekkingsvannet relativt til vannet som går inn i kolonnene. Det er tydelig at kolonnene med sandstein og sandstein/skifer (1 og 4) har en økning i pH på mellom 0 og 3 relativt til det innstrømmende vannet (pH 4,8 – 5,8). Endringene er minst prøvene fra flushingene, når reaksjonstiden har vært lengere. I kolonne 5 er det en gradvis nedadgående trend i pH økning mellom hver flushing, og i de siste tre flushingene er pH endringen negativ. Kolonne 2 har kun en negativ endring i pH som øker med kontakttid.

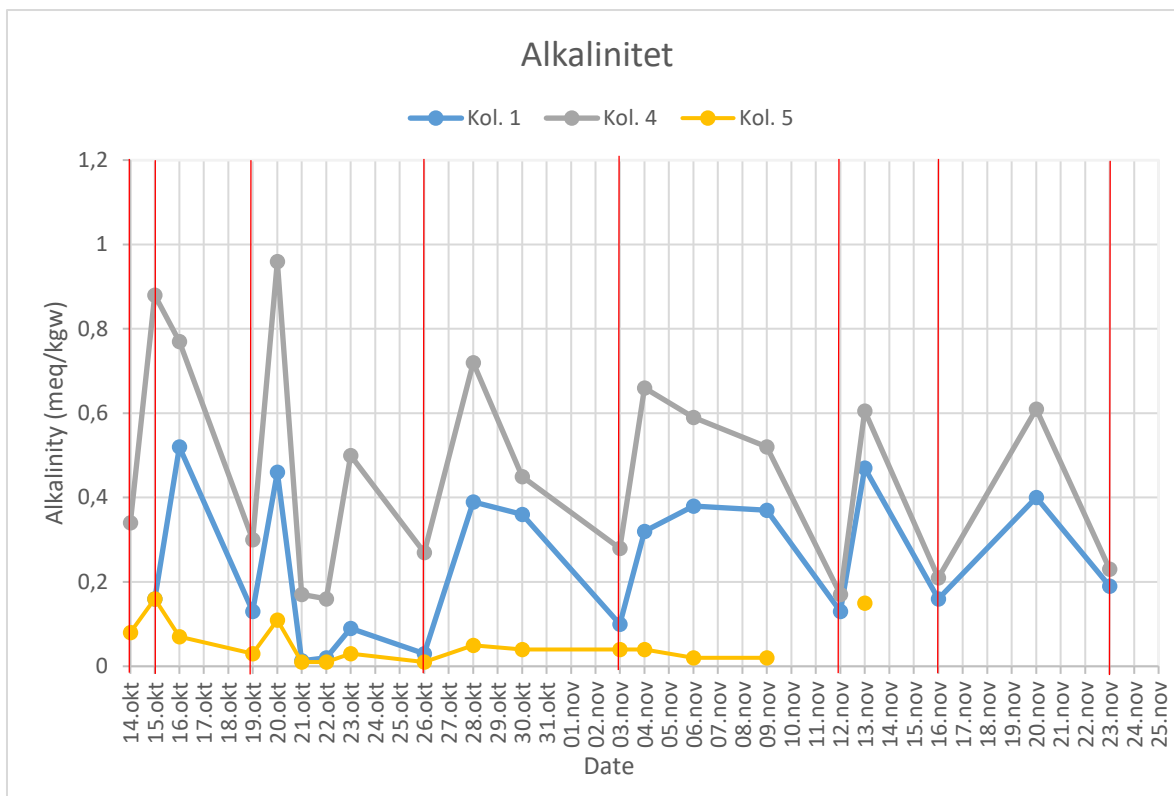
Alkalinitet var ikke mulig å måle i vannprøvene fra kolonne 2 grunnet lav pH (< 4,5). I kolonne 5 var alkaliniteten noe avtagende sammen med pH. I kolonne 1 og 4 var alkaliniteten jevn gjennom hele forsøket, men viser en tydelig nedgang med hver flushing.



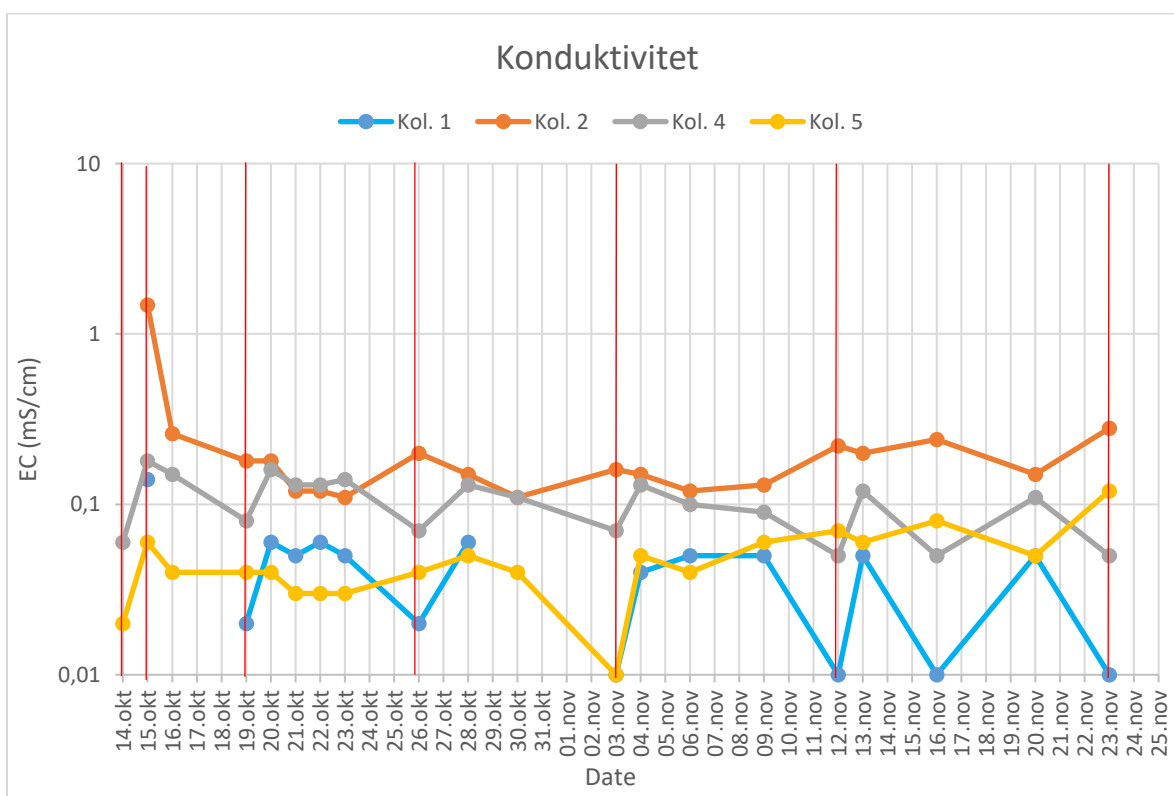
Figur 15. Utvikling i pH i det prøvetatte vannet fra hver kolonne. Rød linje markerer hver flushing.



Figur 16. Endring i pH i utlekkingsvann relativt til innstrømmende vann i kolonne 1-5.



Figur 17. Utvikling i alkalinitet i vannprøvene fra Kolonne 1-5.



Figur 18. Utvikling i konduktivitet i vannprøvene fra kolonne 1-5. Noter logaritmisk skala på y-aksen.

3.4.1 Batch-kolonner (Kolonne 6-9)

Kolonne 6-9 ble bare prøvetatt tre ganger grunnet én uke mellomrom mellom hver prøvetaking, resultatene vil derfor ikke representere utviklingen i skiferen over lengere tid.

Resultatene for pH, alkalinitet og konduktivitet er gitt i Tabell 9. Tidsserien er for kort til å trekke noen konklusjoner, men det er verdt å notere at kolonne 6 som inneholder sandstein og forvitret svartskifer også har lavest pH.

Tabell 9. pH, EC og alkalinitet i kolonne 6, 7, 8 og 9.

	Dato	pH	EC (mS/cm)	Alk (meq/kgw)
Kol. 6	10.nov	5,22	0,69	-
	17.nov	6,54	0,51	0,04
	24.nov	6,4	0,36	0,02
Kol. 7	10.nov	9,70	0,12	0,68
	17.nov	9,22	0,1	0,31
	24.nov	7,58	0,07	0,2
Kol. 8	10.nov	8,31	0,46	0,69
	17.nov	7,37	0,45	0,1
	24.nov	6,86	0,35	0,02
Kol. 9	10.nov	8,96	0,13	0,58
	17.nov	8,82	0,1	0,19
	24.nov	7,81	0,08	0,16

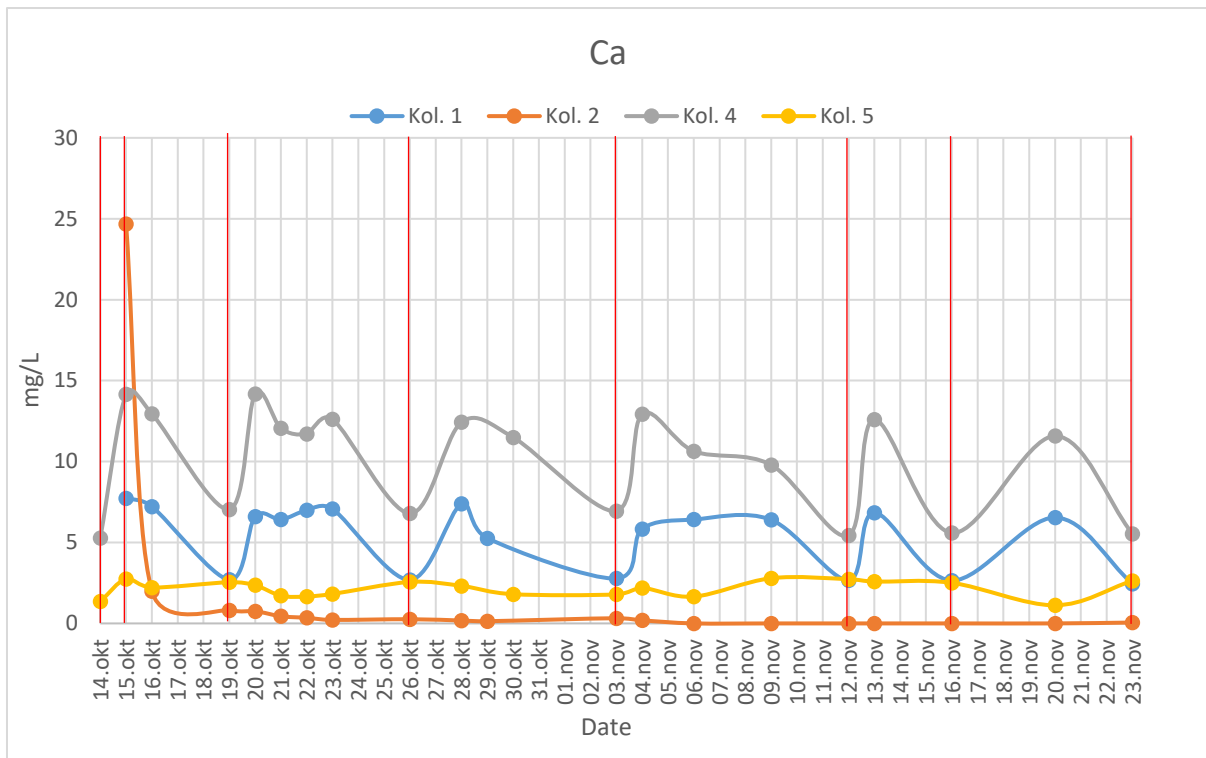
3.4.2 Hovedelementer

3.4.2.1 Gjennomstrømningskolonner (Kolonne 1-5)

Kalsium

Kalsiumkonsentrasjonene er jevnt over lave i alle prøvene gjennom hele forsøket (Figur 19). Konsentrasjonene i kolonnene som inneholder sandstein og sandstein/skifer blanding (kolonne 1 og 4) synker i prøvene fra flushing (markert med røde linjer), men stiger gradvis når pumpene slås på igjen.

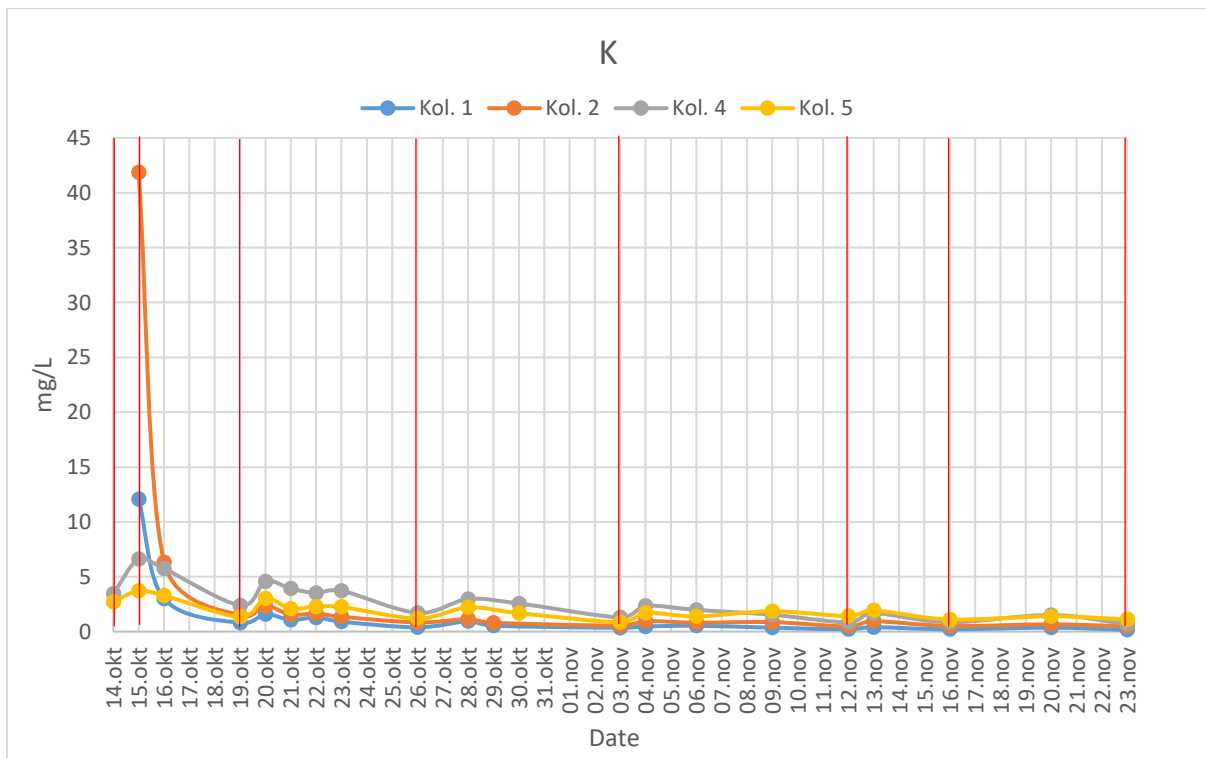
Konsentrasjonen i kolonnen med forvitret svartskifer (kolonne 2) er høy ved første flushing, men er deretter jevnt over lavt resten av perioden. I kolonne 5 som inneholder «frisk» svartskifer er konsentrasjonen lav gjennom hele eksperimentet.



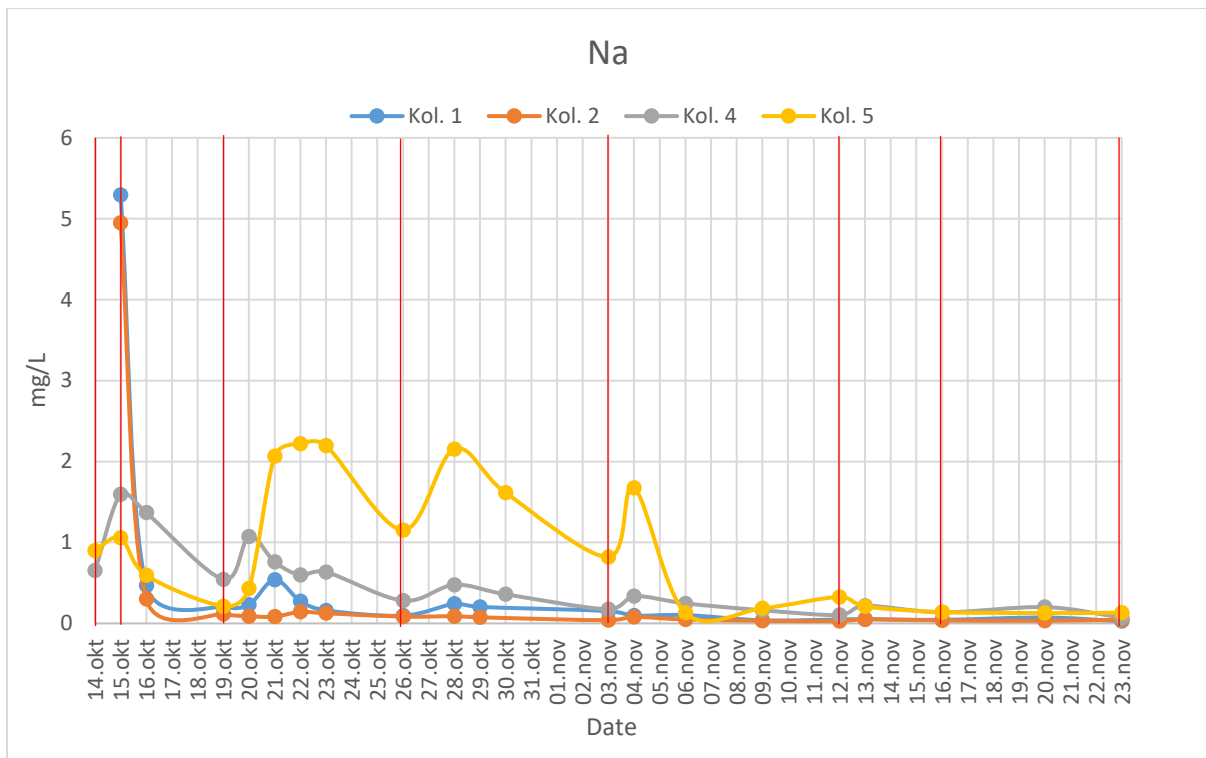
Figur 19. Utvikling i kalsiumkonsentrasjonene i vannprøvene fra kolonne 1-5.

Natrium, kalium og magnesium

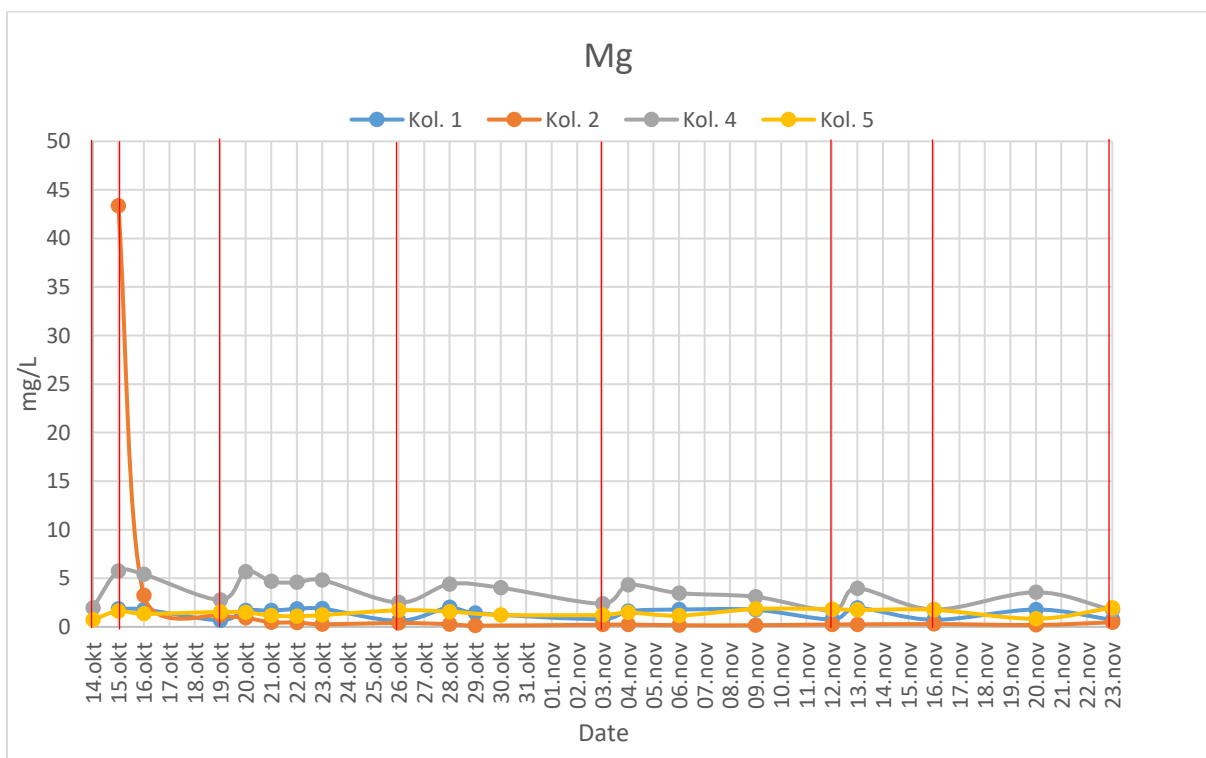
Konsentrasjonene av disse elementene er jevnt over lave gjennom hele eksperimentet (Figur 20 – 18). I kolonne 2 er konsentrasjonene høye ved første flushing, noe som indikerer at disse elementene sannsynligvis har vært bundet i lettløselige salter. Natrium øker i kolonne 5 i starten av forsøket (Figur 21).



Figur 20. Utvikling i kaliumkonsentrasjonene i vannprøvene fra kolonne 1-5.



Figur 21. Utvikling i natriumkonsentrasjonene i vannprøvene fra kolonne 1-5.



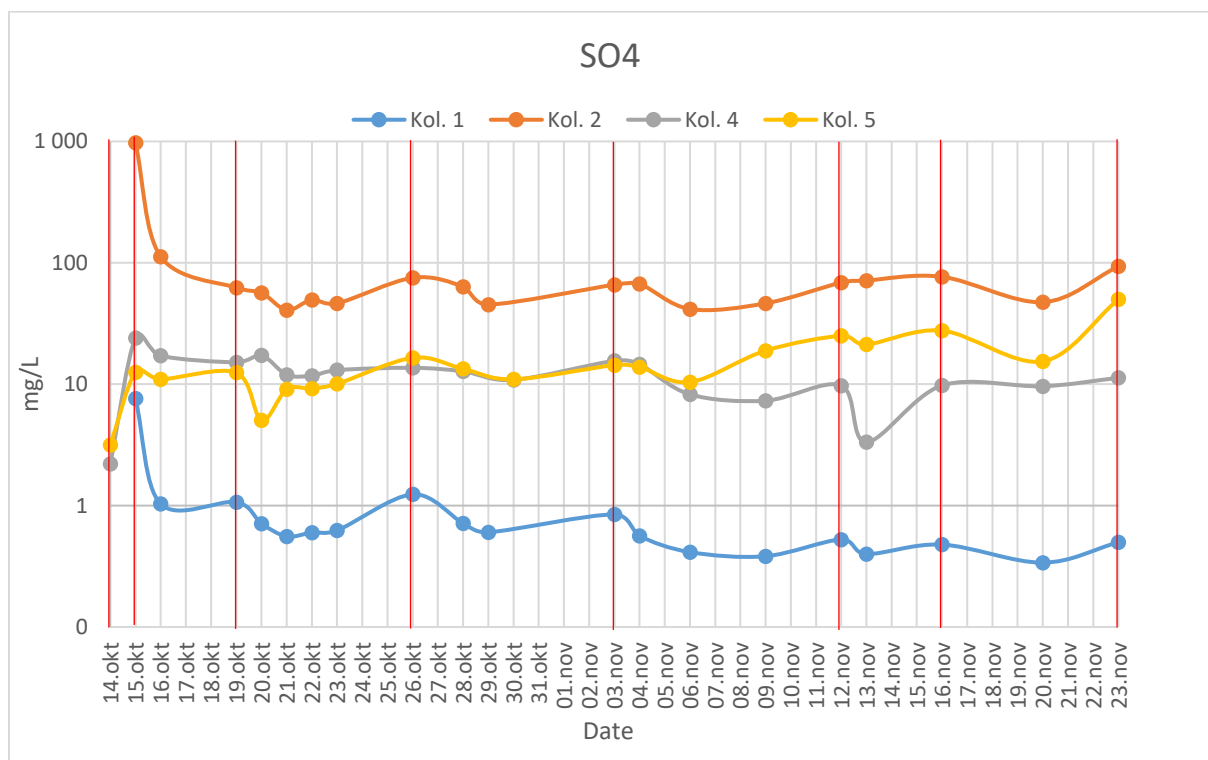
Figur 22. Utvikling i magnesiumkonsentrasjonene i vannprøvene fra kolonne 1-5.

Sulfat

Alle anioner med unntak av sulfat var lik bakgrunnsnivåer.

Utviklingen i sulfatkonsentrasjoner i kolonne 1, 2, 4 og 5 er vist i Figur 23. Sulfatkonsentrasjonen i sandsteinskolonnen er lavt (< 1 mg/L) og nedadgående gjennom forsøket i sandsteinskolonnen (kolonne 1). For blandingskolonnen (kolonne 4) ligger den jevnt på ca. 10 mg/L. Den forvitrede skiferen har høy konsentrasjon av sulfat ved første flushing (ca. 1000 mg/L) som tyder på lettløselige sulfatsalter. Konsentrasjonen avtar til mellom 40 og 80 mg/L gjennom forsøket, men viser en tydelig økning med økt reaksjonstid (høyere konsentrasjoner ved flushing).

Kolonne 5 som inneholder «frisk» skifer viser en økning fra 3 mg/L til 50 mg/L gjennom forsøket, som tyder på en økt oksidasjon av sulfider.



Figur 23. Utvikling i sulfatkonsentrasjonen i vannprøvene fra Kolonne 1 – 5. Noter logaritmisk skala på y-aksen.

3.4.2.2 Batch-kolonner (Kolonne 6-9)

Kolonne 6-9 ble bare prøvetatt tre ganger grunnet én uke mellomrom mellom hver prøvetaking, resultatene vil derfor ikke representere utviklingen i skiferen over lengere tid.

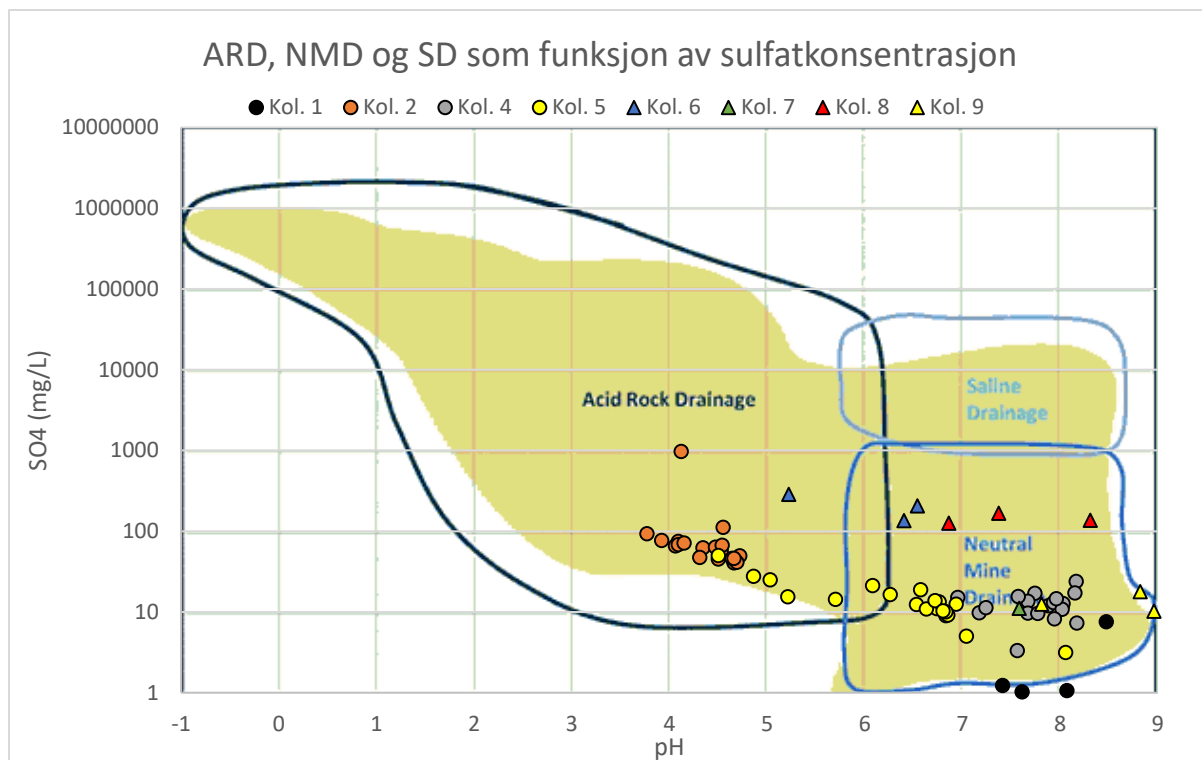
Resultatene fra analyser av sporelementer er gitt i Tabell 10.

Konsentrasjonene av sulfat er høyest i kolonne 6 og 8. Svartskiferne i disse kolonnene har også det høyeste svovelinnholdet (Tabell 5). Disse kolonnene har også høyest innhold av kalsium og magnesium som kan tyde på oppløsning av ankeritt, men kan også stamme fra ionebytteprosesser.

Tabell 10. Konsentrasjon av sporelementer i kolonne 6, 7, 8 og 9.

	SO4 (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
Kol. 6					
10.nov	287,81	3,21	7,80	21,93	61,26
17.nov	206,27	0,86	2,05	17,52	52,69
24.nov	136,17	0,43	1,49	12,81	33,62
Kol. 7					
10.nov	3,39	19,32	2,07	0,71	1,53
17.nov	12,03	13,79	1,70	0,84	1,28
24.nov	11,14	9,03	1,59	0,96	1,45
Kol. 8					
10.nov	137,18	37,23	9,59	10,72	14,80
17.nov	166,94	17,61	7,30	17,19	23,71
24.nov	126,13	7,03	6,41	14,09	19,64
Kol. 9					
10.nov	10,26	7,32	5,72	1,63	7,05
17.nov	17,97	2,38	3,31	2,00	7,87
24.nov	12,51	2,15	2,63	1,78	6,27

I Figur 24 er sulfatkonsentrasjoner og pH i alle vannprøvene plottet i et Ficklin diagram. Bakgrunnen i diagrammet angir hvilken type avrenningsregime konsentrasjonene representerer (Plumlee et al., 1999). Diagrammet er delt inn i sur avrenning (Acid rock drainage), nøytral avrenning (neutral rock drainage) og salt avrenning (saline drainage). Det kommer tydelig frem fra diagrammet at prøvene fra kolonne 2 kan klassifiseres som sur avrenning. Prøvene fra kolonne 5 starter som nøytral avrenning, men beveger seg inn i surt regime gjennom forsøket. Én prøve fra kolonne 6 ligger også innenfor det syredannende regimet. Prøvene fra kolonne 1 og 4 ligger innenfor det nøytrale avrenningsregimet.



Figur 24. Figuren viser konsentrasjon av sulfat plottet mot pH i prøvene fra kolonneforsøk 1-5. Figuren angir om vannkvaliteten tilsvarer sur avrenning (ARD), nøytral avrenning/salt avrenning (NMD, SD). Bakgrunnen til figuren er hentet fra INAP (2014) og er tilpasset fra Plumlee et al. (1999).

3.4.3 Sporelementer

3.4.3.1 Kolonne 1-5

Aluminium, kobber, sink, strontium og barium

Al, Cu, Zn, Sr og Ba er påvist i vannprøver fra alle kolonner. Min, maks og mediankonsentrasjonene er gitt i Tabell 11, samt den totale mengden som har lekket ut under forsøket. Konsentrasjonene av kobber og sink er høyest i vannprøvene fra kolonnene med ren svartskifer (kolonne 2 og 5).

Aluminiumkonsentrasjonene var høyest i kolonne 2 (median = 2164 µg/L), omtrent likt i kolonne 1 og 4 (median = 159 µg/L) og økende i kolonne 5 (median = 34,89 µg/L).

Strontiumkonsentrasjonene er høyest i kolonne 4 og 5, og kun påvist i 8 av 20 prøver i kolonne 2.

Bariumkonsentrasjonene er generelt lave, og er kun påvist i de første seks til ni prøvene i hver kolonne.

Tabellen viser at standardavviket er høyt for en del av resultatene, dette skyldes uteliggere særlig assosiert med høye konsentrasjoner ved første flushing. Grunnet skjevhet i dataene er det derfor benyttet median i stedet for gjennomsnitt.

Tabell 11. Konsentrasjoner av Al, Cu, Zn, Sr og Ba i vannprøver fra Kolonne 1, 2,4 og 5.

	Min (µg/L)	Max (µg/L)	Median (µg/L)	Total (mg)	SD	n
Aluminium						
Kol 1	86,74	345,54	159,48	0,66	71,10	13
Kol 2	573,28	85621,73	2164,74	26,29	19081,77	18
Kol 4	106,51	416,81	158,95	0,84	70,82	18
Kol 5	10,39	3848,96	34,89	1,58	1050,78	12
Kobber						
Kol 1	2,51	107,67	84,36	0,15	41,00	10
Kol 2	2578,14	31580,41	3716,70	27,92	6437,58	18
Kol 4	1,25	167,51	18,20	0,10	47,98	10
Kol 5	5,48	433,66	42,87	0,36	114,06	14
Sink						
Kol 1	12,54	129,21	49,21	0,34	3,57	17
Kol 2	4920,75	24428,17	9266,51	56,56	5026,81	18
Kol 4	21,02	160,28	118,25	0,52	44,38	16
Kol 5	38,97	7235,75	683,10	9,58	1822,59	19
Strontium						
Kol 1	26,01	188,17	61,56	0,38	42,60	16
Kol 2	4,48	246,28	8,37	0,06	78,46	8
Kol 4	140,19	1019,60	423,97	2,86	266,56	19
Kol 5	115,87	439,21	291,30	1,87	81,98	19
Barium						
Kol 1	4,18	16,77	5,68	0,01	4,30	6
Kol 2	14,12	97,47	19,33	0,06	27,31	8
Kol 4	4,66	18,22	13,68	0,03	4,98	9
Kol 5	4,96	9,36	6,09	0,02	1,54	8

Jern, kobolt, nikkel og uran

Jern, kobolt, nikkel og uran er kun påvist i enkelte kolonner, eller i enkelte prøver fra en kolonne.

Krom er kun påvist i noen få prøver i hver kolonne og viser i liten mobilitet.

Jern er kun påvist i kolonne 2 og 5, hvor det opptrer i relativt høye konsentrasjoner (460 – 57719 µg/L). Den totale utlekkede massen er på hhv. 55,15 og 38,22 mg. Det samme gjelder nikkel som er påvist i 18 prøver fra kolonne 2 og 7 prøver fra kolonne 5, med en samlet utlekket masse på 1,4 mg.

Kobolt er kun påvist i kolonne 2, samt én prøver fra kolonne 5. Mediankonsentrasjonen er på 59 µg/L.

Uran er påvist i vannprøver fra alle kolonner, men kun kolonne 2 har vist jevn utlekking av uran gjennom hele eksperimentet (median = 3,97 µg/L, n =16).

Tabell 12. Konsentrasjon av Cr, Fe, Co, Ni og U i vannprøver fra kolonne 1, 2, 4 og 5

	Min (µg/L)	Max (µg/L)	Median (µg/L)	Total (mg)	SD	n
Krom						
Kol 1	4,70	4,70	4,70	0,003	-	1
Kol 2	2,01	20,75	11,10	0,010	9,00	4
Kol 4	2,68	2,68	2,68	0,001	-	1
Kol 5	49,97	49,97	49,97	0,014	-	1
Jern						
Kol 1	-	-	-	-	-	0
Kol 2	5918,79	57719,47	8163,39	55,15	11442,99	18
Kol 4	-	-	-	-	-	0
Kol 5	460,4668	129085,2	1366,992	38,22	55437,46	4
Kobolt						
Kol 1	-	-	-	-	-	0
Kol 2	34,57	992,53	58,97	0,33	258,89	12
Kol 4	-	-	-	-	-	0
Kol 5	2,88	2,88	2,88	0,001	-	1
Nikkel						
Kol 1	-	-	-	-	-	0
Kol 2	66,51	3475,54	123,29	1,23	768,08	18
Kol 4	-	-	-	-	-	0
Kol 5	15,29	144,98	78,90	0,18	37,72	7
Uran						
Kol 1	2,34	2,34	2,34	0,0005	-	1
Kol 2	0,68	37,47	3,97	0,0142	8,68	16
Kol 4	0,47	0,83	0,67	0,0015	0,16	5
Kol 5	1,00	2,78	1,40	0,0015	0,76	3

3.4.3.2 Kolonne 6 – 9

Kolonne 6-9 ble bare prøvetatt tre ganger grunnet én uke mellomrom mellom hver prøvetaking, resultatene vil derfor ikke representere utviklingen i skiferen over lengere tid.

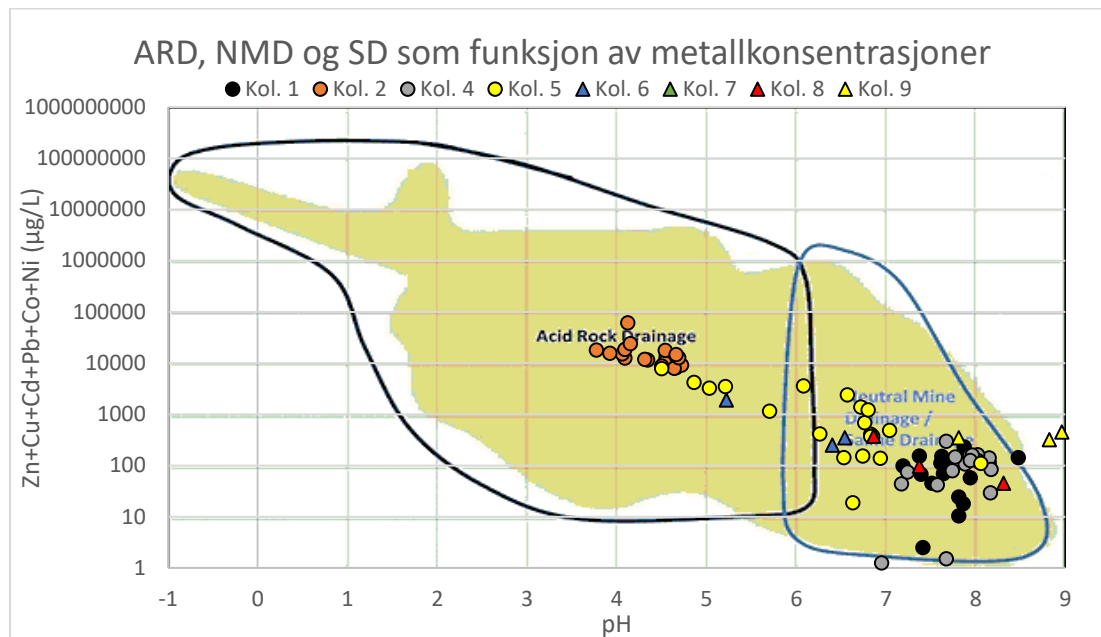
Av sporelementer var det kun Al, Sr og U som ble påvist i alle kolonnene (Tabell 13). Aluminiumkonsentrasjonene er høyest i kolonne 6 som inneholder en blanding av sandstein og samme skifer som kolonne 2, strontium og urankonsentrasjonene ligger noe lavere enn det som er observert i kolonne 1-5. Resterende sporelementer (Zn, Cr, Ni, V, Co, Cu, Ba, Fe, Mo) er kun påvist i noen av kolonnene. Av samtlige kolonner så er det kolonne 6 som har påvist flest og høyest konsentrasjoner av metaller

Tabell 13. Konsentrasjoner av sporelementer i vannprøver fra kolonne 6, 7, 8 og 9

	Min (µg/L)	Max (µg/L)	Median (µg/L)	Total (mg)	SD	n
Aluminium						
Kol. 6	156,95	1037,24	597,10	0,20	440,14	2
Kol. 7	183,65	450,00	297,59	0,15	112,09	3
Kol. 8	110,14	110,14	110,14	0,02	-	1
Kol. 9	147,48	362,71	244,23	0,12	89,20	3
Strontium						
Kol. 6	480,66	1192,67	776,48	0,39	302,88	3
Kol. 7	127,14	217,57	185,97	0,16	41,64	3
Kol. 8	1245,28	1685,52	1497,35	0,79	185,32	3
Kol. 9	161,51	232,64	198,54	0,10	29,11	3
Uran						
Kol. 6	4,37	4,37	4,37	0,00072	-	1
Kol. 7	0,39	0,54	0,47	0,00017	0,08	2
Kol. 8	1,05	1,05	1,05	0,00016	-	1
Kol. 9	0,38	0,38	0,38	7,1E-05	-	1
Sink						
Kol. 6	94,12	454,97	223,09	0,11	164,31	3
Kol. 7	44,47	61,27	52,87	0,02	8,40	2
Kol. 9	32,38	366,84	170,20	0,09	142,74	3
Krom						
Kol. 6	4,21	4,21	4,21	0,0007	-	1
Kol. 7	14,54	14,54	14,54	0,0026	-	1
Kol. 8	1,91	1,91	1,91	0,0003	-	1
Nikkel						
Kol. 6	103,48	727,46	329,37	0,16	282,34	3
Kol. 8	45,01	372,53	171,47	0,10	143,74	3
Vanadium						
Kol. 7	1,59	2,15	1,87	0,0006	0,28	2
Kobolt						
Kol. 6	53,26	256,18	126,82	0,06	91,76	3
Kobber						
Kol. 6	468,57	468,57	468,57	0,08	0	1
Barium						
Kol. 6	89,41	89,41	89,41	0,01	0	1
Jern						
Kol. 6	2557,446	2557,446	2557,446	0,421979	0	1
Molybden						
Kol. 8	106,54	106,54	106,54	0,02	0	1

3.4.4 Sporelementer og sur avrenning

Summen av utvalgte sporelementer (Zn+Cu+Cd+Pb+Co+Ni) er plottet mot pH for alle vannprøver (Figur 25). Figuren viser at prøvene fra kolonne 2, de siste prøvene fra kolonne 5 og én prøve fra kolonne 6 ligger innenfor det syredannende regimet.



Figur 25. Figuren viser et Ficklin-plot med konsentrasjoner av utvalgte metaller plottet mot pH i prøvene fra kolonneforsøk 1-5. Figuren angir om vannkvaliteten tilsvarende sur avrenning (ARD), nøytral avrenning/salt avrenning (NMD, SD). Bakgrunnen til figuren er hentet fra INAP (2014) og er tilpasset fra Plumlee et al. (1999).

4. Diskusjon

4.1 Syredanningspotensiale

De våtkjemiske testene viser at alle de svarte skiferne som er testet fra Brøttumformasjonen har et syredanningspotensiale, men at det er et nøytraliseringspotensiale i sandsteinene.

Det målte maksimum syredanningspotensialet i skiferne ligger mellom 11 og 105 kg H₂SO₄/t, men netto syredanningspotensiale er lavere og ligger mellom 10 og 88,7 kg H₂SO₄/t.

I sandsteinen er det målt et maksimums nøytraliseringspotensiale (ANC) mellom 45,44 og 47,01 kg H₂SO₄/t og et netto nøytraliseringspotensiale mellom 13,9 og 38,9 kg H₂SO₄/t. Det store avviket skyldes hovedsakelig pyritt som også finnes i sandsteinen. Sandsteinen inneholder en del karbonat for det meste som ankeritt-dolomitt. Ankeritt har et lavere nøytraliseringspotensial enn f.eks. kalsitt da reaksjonene går saktere. Dette er indikert i ABCC testen, som viser at pH faller brått etter det er tilsatt HCl tilsvarende 30 kg H₂SO₄/tonn. Silikatmineraler som feltspat vil også kunne bidra med et nøytraliseringspotensial, men disse mineralene vil reagere sakte sammenlignet med sulfidene i skiferen (Sherlock et al., 1995).

Det er viktig å påpeke at de statiske testene som er gjennomført representerer et «worst case scenario» og sier ikke noe om den kinetiske hastighetene på sulfidoksidasjonen, eller hvor raskt de syredannende reaksjonene foregår sammenlignet med de nøytraliserende reaksjonene. Testene gjøres på finknust materiale som vil eksponere en større mengde sulfider for oksidasjon enn ved de større kornstørrelsene som kan forventes i sprengsteinsmateriale.

4.2 Utlekking av metaller

De kjemiske analysene med (Tabell 4) viser at innholdet av tungmetaller i skiferne fra Brøttumformasjonen er lavt sammenlignet med andre svarte skifere fra Norge.

Kolonneesperimentene viser at det er et potensiale for mobilisering av metaller, både ved sur og nøytral pH.

Ved pH over 4,5 er det hovedsakelig aluminium, sink og kobber som vil kunne utgjøre et problem og utlekkingsforsøkene viser en forventet månedlig utlekking av aluminium på 2,5 – 12 g/tonn, kobber 0,3 – 2,7 g/tonn og sink 1,5 – 73 g/tonn.

Tabell 14. Beregnede utslipp fra uforvitret svartskifer ved nøytrale pH-verdier

	Utlekking fra uforvitret skifer (g/tonn)	GJ. Snitt konsentrasjon i skifer (g/tonn)
Aluminium	12	92451
Jern	292	45433
Nikkel	1,4	37,4
Kobber	2,8	46,6
Sink	73,2	102

Ved sure forhold (pH < 4,5) så vil også jern, kobolt, nikkel og bly også kunne lekke ut av svartskiferen. Beregnede mengder per måned er gitt i Tabell 15. Det er verdt å notere at mengden nikkel, kobber og sink som er beregnet overstiger konsentrasjonene som er påvist i bergarten (Tabell 4) og den totale utlekkingen vil derfor forventes å være mye mindre. Tallene er basert på kolonne 2, som inneholder forvitret svartskifer. Denne skiferen vil kunne inneholde større mengder svovel og tungmetaller bundet som sulfatsalter. Slike sulfater er lettløselige og vil gi en rask reduksjon i pH og en rask utvasking av tungmetaller.

Tabell 15. Beregnede utslipp fra forvitret svartskifer ved sur pH.

	Utlekking fra forvitret skifer (g/tonn)	GJ. Snitt konsentrasjon i skifer (g/tonn)
Aluminium	1250	92451
Jern	2618	45433
Kobolt	15	18,9
Nikkel	58	37,4
Kobber	1325	46,6
Sink	2685	102
Bly	2,62	35,8

Utslipp av andre metaller anses å være neglisjerbart.

Det er viktig å påpeke at dette kun er enkle beregninger basert på total mengde grunnstoff målt i vannprøvene og mengde steinmateriale i kolonnene.

Kolonnene inneholder i hovedsak materiale fra finfraksjonen (< 2 mm) og vil derfor ha en større overflate og høyere reaktivitet enn det som kan forventes for sprengstein.

4.3 Forskjeller i reaktivitet sprengmasser kontra laboratorieforsøk

4.3.1 Hastighet sulfidoksidasjon

For å beregne hastighet på oksidasjon av sulfider kan vi bruke informasjon fra kolonneforsøkene vi har gjort på rene skifer. Hastigheten på oksidasjon får vi fra konsentrasjon av et element som blir frigjort ved oksidasjonen, og tid og vannvolum mellom to prøver:

$$k = \frac{V \Delta C}{S \Delta t}$$

Hvor k er hastighetskonstant normalt oppgitt i $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, V er volum (L) prøve, S er overflate mineralkorn (m^2), ΔC er endring i konsentrasjon av et element fra innstrømmende løsning til prøve, og Δt er tidsrom for gjennomstrømming av volumet V .

Vi må velge et element som kan brukes som indikasjon på sulfid-oksidasjon, og fra laboratorieforsøkene kan vi anta at alt sulfat som kommer ut fra prøven er fra sulfidoksidasjon. Dette vil være et verste-fall scenario siden en del sulfat kan stamme fra andre kilder, noe som var indikert spesielt i begynnelsen av eksperimentene.

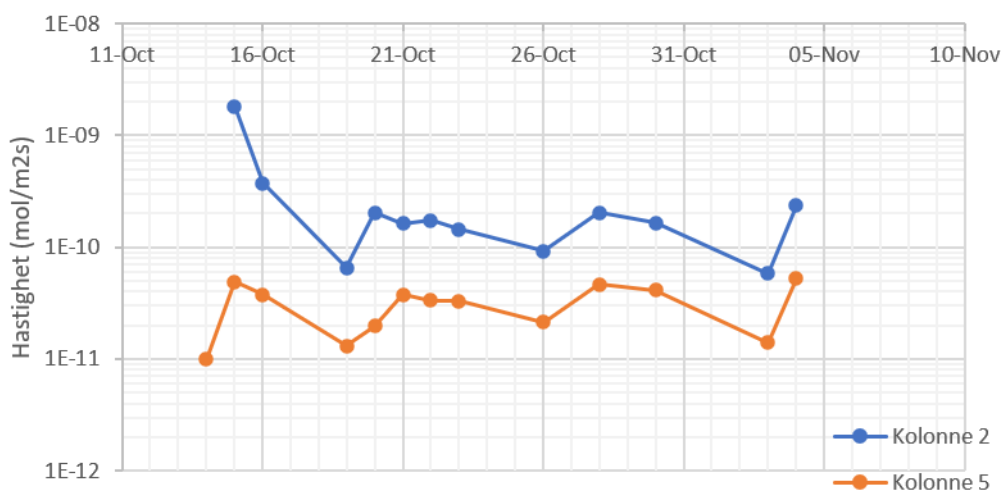
Overflate S kan beregnes geometrisk fra den kjente partikkelstørrelsesdistribusjonen i eksperimentene. I slike tilfeller er det normalt å beregne overflater ut fra en antakelse av at alle korn er perfekt sfæriske. Siden vi mistet en del av den fineste fraksjonen i begynnelsen har vi antatt at av finfraksjon ($>63\mu\text{m}$) har vi 50 % tilbake som reaktivt materiale.

Tabell 16 gir en oversikt over beregnede hastigheter og data brukt til beregningen for kolonne 2. Vi kan legge merke til at dataene forandrer seg lite over tid, og at beregnede hastigheter for de prøvene som har stått 3-4 døgn og har blitt flushet med vann er lavere enn de døgn-baserte (24 timer) hastighetene.

Tabell 16. Hastighet sulfidoksidasjon beregnet fra kolonneforsøk 2 (ren skifer, prøve #17)

S = 9,6 m ² /g (se egne beregninger)					
Prøve #	Tid (timer)	dC	V	Hastighet (mg/m ² .s)	Hastighet (mol/m ² .s)
1	24	978,40	149	0,0001758	1,83E-09
2	24	112,62	264	3,585E-05	3,73E-10
3	72	62,4	250	6,269E-06	6,53E-11
4	24	56,72	284	1,942E-05	2,02E-10
5	24	47,07	274	1,555E-05	1,62E-10
6	24	49,34	279	1,66E-05	1,73E-10
7	24	45,25	255	1,391E-05	1,45E-10
8	72	73,59	299	8,843E-06	9,21E-11
9	48	61,91	525	1,959E-05	2,04E-10
10	48	43,75	600	1,582E-05	1,65E-10
11	96	63,67	289	5,546E-06	5,77E-11
12	24	65,23	289	2,273E-05	2,37E-10

Figur 26 viser en sammenligning av hastigheter for kolonneforsøk 2 og 5, begge med rene skiferprøver. Beregnede data tyder på at overflatenormalisert hastighet på sulfidoksidasjon i kolonne 2 er om lag 5 ganger raskere enn i kolonne 5.

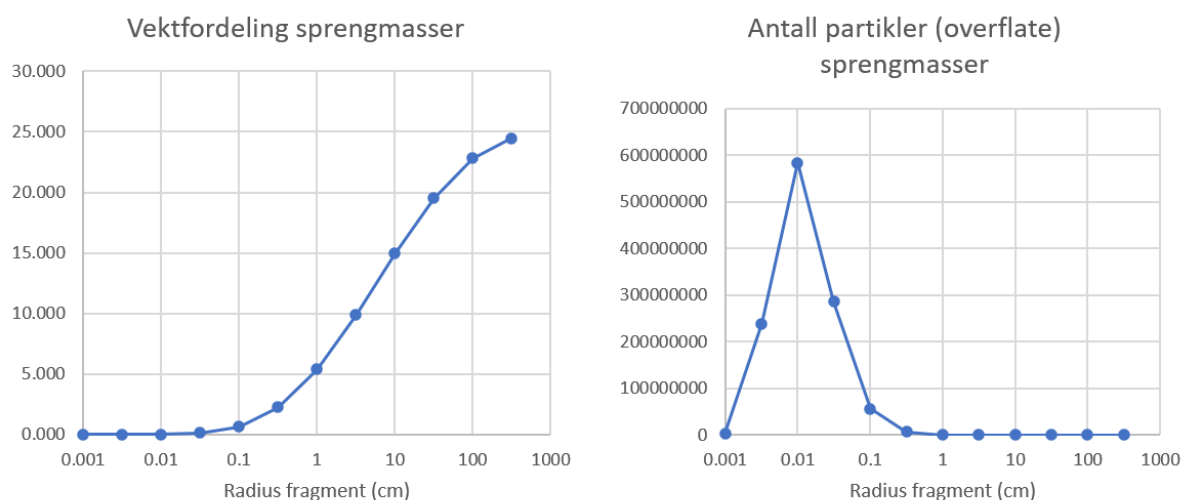


Figur 26. Hastigheter sulfidoksidasjon kolonne 2 og 5.

4.3.2 Syredannelsespotensiale lab vs. sprengmasser

Vi har ikke klart å skaffe data på partikkelstørrelser for sprengmasser. Vi baserer oss derfor på en antagelse om at massene i vekt er dominert av større bergartsfragmenter (blokker), mens antall bergartsfragmenter viser en lognormal fordeling. Det siste begrunnes ut fra at de aller minste partiklene vil vaskes ut, mens det blir færre og færre bergartsfragmenter med økende størrelse.

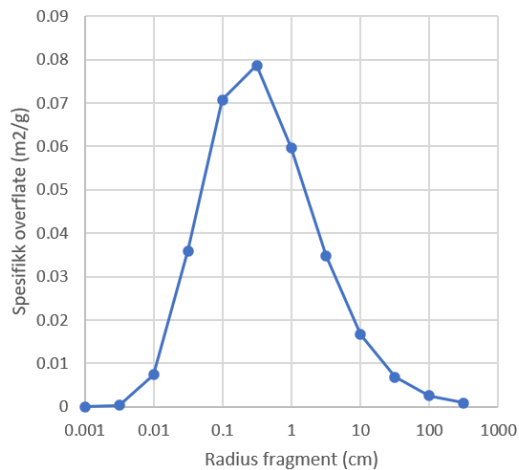
Hvis vi bruker en lognormalfordeling med $\mu = 2$ og $\sigma = 0,3$ får vi en vektfordeling av masser (y-aksen for venstre figur viser % av total) og mengde (antall) partikler som vist i Figur 27). Vi ser at masse av de små partiklene utgjør lite av totalen, mens de vil dominere stort i antall partikler og også i reaktiv overflate.



Figur 27. Foreslått fordeling av masser og antall partikler for sprengmasser, beregnet ut fra ligningen for en lognormalfordeling med $\mu = 2$ og $\sigma = 0.3$.

Med masse-partikkel distribusjonen vist i Figur 27 kan vi beregne overflate til sprengmassen, med samme utgangspunkt som tidligere; at alle partikler er perfekt sfæriske. Hvis vi gjør dette, får vi

spesifikk overflate (m^2/g) for hver partikkelstørrelse (Figur 28), og vi kan beregne den totale spesifikke overflaten til sprengmassen. Hvis vi gjør dette med de forutsetningene vi her har brukt, og med en fraksjon skifer på 10 % i sprengmassene, får vi at den spesifikke overflaten til skiferfraksjonen blir $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$. Totaloverflaten til f.eks 10 tonn skifer i sprengmasse blir da 3142394 ($3,14$ millioner) m^2 , et betydelig areal selv om det spesifikke arealet er mye lavere enn for laboratorieforsøket.



Figur 28. Spesifikk overflate (m^2/g) for forskjellige størrelsesfraksjoner fragmenter i sprengstein.

Hvis vi bruker den beregnede totaloverflaten til sprengmassene og antar at den spesifikke hastigheten til en reaksjon i f.eks en veiskjæring er den samme som i laboratorieforsøkene, vil vi få et stort syredannelsespotensiale, selv med ganske lave fraksjoner skifer i sprengmasser.

Vi kan vise dette med et enkelt eksempel. Totalpotensialet for oppløst sulfid i 100 tonn sprengstein (10% skifer) vil være: $3,14 \times 10^6 \text{ m}^2 * 10^{-10} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} * 3,16 \times 10^7 \text{ s}/\text{år} = 9922 \text{ mol}$ svovel oksidert/år. Hvis disse 100 tonnene med sprengstein er spredt ut over et 50 m^2 areal (med egenvekt masse inkludert porøsitet på $2 \text{ tonn}/\text{m}^3$), for eksempel i et volum gitt ved $25 \times 2 \times 1 \text{ m}^3$, og årsnedbøren er $1200 \text{ mm}/\text{år}$, vil dette bety at massen reagerer med $1,2 * 50 * 1000 = 60000$ liter vann, og svovelkonsentrasjonen i vannet vil da kunne bli $9922 \text{ mol} * 96 \text{ g}/\text{mol} = 952512 \text{ gram}/60000 \text{ liter} = 15,9 \text{ gram}/\text{L} = 15900 \text{ ppm}$.

Det er noen åpenbare forskjeller på laboratorieforsøk og naturlig stein. For det første vil hastigheter til sulfid-oksidering være sterkt knyttet til oksygennivå i reaksjonsvann. I laboratorieforsøk vil det være rikelig tilgang på oksygenrikt vann, og reaksjonen er mange ordener raskere enn hvis oksygen er en begrensende reaktant i naturen, noe det normalt vil være i slike systemer.

For å gå videre med slike beregninger er det derfor nødvendig med numeriske beregninger hvor vi kan strømme oksygenrikt regnvann gjennom en kolonne på f.eks én meter, som i eksempelet her. Dette kan gjøres med programmet PHREEQC, og et eksempel på modellering er vist videre i rapporten.

4.3.3 PHREEQC v3 simulering regnvann reaksjon med svartskifer i sprengmasser

Vi satt opp en reaktiv transportsimulering av sprengmasse av ren svartskifer, for å se på hvordan regnvann som er begrenset til å bare reagere med overflaten på bergartsfragment vil reagere og konsumere oksygen og senke pH. Egenskapene til modellen er gitt i Tabell 17.

Tabell 17. PHREEQC simulering, sprengmasse ren svartskifer

Egenskap	Verdi
Litologi	Ren svartskifer
Porøsitet	30 %
Mengde reaktivt sulfid (pyritt)	2,5 %
Reaktiv overflate	I henhold til beregninger for sprengmasser over
Tykkelse deponi	1 meter
Årsinfiltrasjon	1000 mm
Infiltrerende løsning	Regnvann i likevekt med atmosfæren

Vi regner med at sprengmassene har en kornstørrelsesfordeling og dermed reaktiv overflate som angitt i Figur 27. Vi bruker en porøsitet på 30 % og mengde sulfid som pyritt på 2,5 %. Med en tykkelse på 1 meter for et deponi vil 1000 mm regnvann som infiltrerer i et slikt system ha en hastighet på 3,3 meter/år, og litt i overkant av tre porevolum vil migrere gjennom bergarten hvert år.

Vi har satt opp en enkel ligning for pyrittoksidasjon som tar hensyn til oksygenivå:

$$R = k'S_0 \left(\frac{m}{m_0} \right) a_{O_2}^{0.67}$$

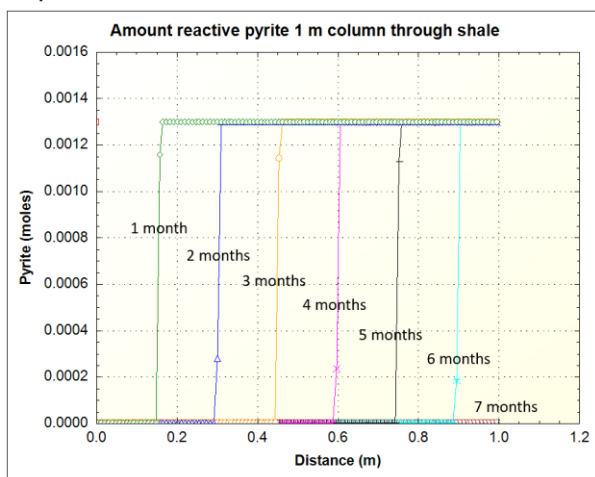
Hvor $k' = k/10^{-4}$, S_0 er overflate pyritt, m og m_0 er mol pyritt ved en gitt tid og initiell mol pyritt, og a_{O_2} er aktivitet til oksygen i vannet. Hastighetskonstant k fikk vi fra laboratorieforskningene.

Simuleringer viser at den begrensede mengden pyritt som sitter på overflaten til sprengmasser ganske raskt løses opp, og den resterende overflaten, som vi regner som ikke-reaktiv vil da stå igjen. Figur 29a viser hvordan overflate-pyritt løses opp måned for måned gjennom svartskiferen. Etter 7 måneder er all overflate-pyritt løst opp.

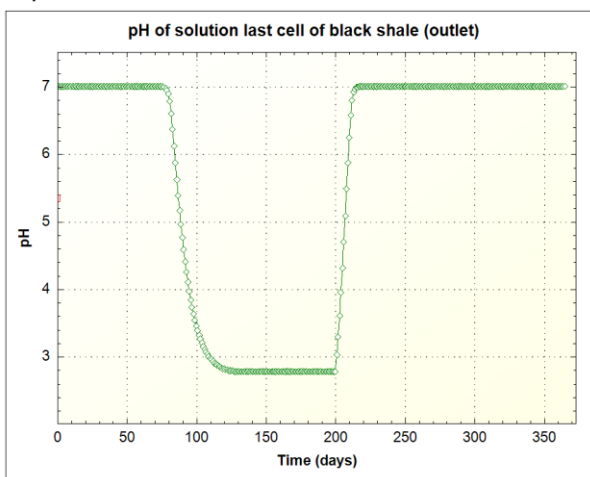
Endring i pH som kommer ut av skiferen er avhengig av mengde pyritt som oksideres. Figur 29b viser pH til vannet som kommer ut av skiferen (siste celle i simuleringen). I begynnelsen migrerer vannet som var originalt i skiferen ut, og denne var beregnet til å ha lite oksygen og dermed dannes ikke syre fra denne delen. Etter ca. 100 dager når regnvannet utgangen av skiferen og pH dropper til ca. 2,9. pH blir på dette nivået frem til all pyritt er løst opp etter ca. 7 måneder, og etter det går pH tilbake til normalnivå. Syredannelsen i dette systemet er dermed en ganske kortvarig hendelse som er over etter ca. 100 dager.

Vi testet også å legge til reaktivt feltspat og karbonat på overflaten, og vi gjorde et sensitivitetsstudie på hastighetskonstanten til pyritt, men konklusjonen ble i stor grad den samme. pH dropper til ca. 2,9 og forsuringen har en varighet på 100 dager. Det som avgjør lengden på perioden med forsuringen vil være (1) mengde regnvann som infiltrerer per år; (2) mengde reaktivt pyritt, dvs. pyritt som sitter på overflaten; og (3) tykkelsen på skiferpakken. Mer regnvann vil korte ned perioden, mens mer pyritt og tykkere skiferpakke vil forlenge perioden.

a)

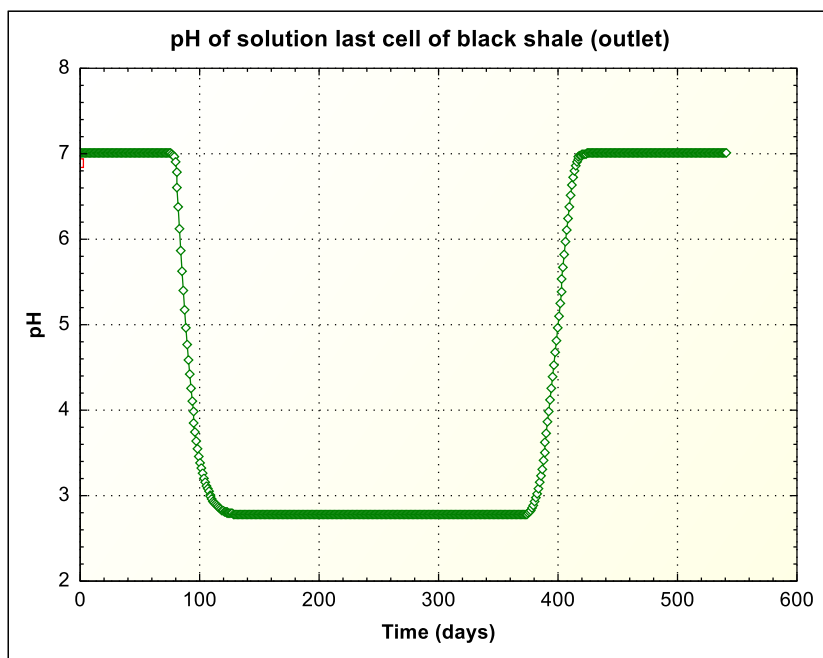


b)



Figur 29. Simulering av svartskifer som reagerer med regnvann. A) Mengde pyritt i kolonnen ved forskjellige simuleringstidspunkt; b) Endring i pH i vannet som kommer ut av kolonnen som en funksjon av tid.

Vi kan se dette ved å kjøre samme simulering med antatt mengde sulfid på 7,5 %, som vil være langt høyere enn noe av det som ble målt i dette studiet, men som kan samsvare med tidligere XRF-målinger. Resultatet av en slik reaksjon er vist i Figur 30. Simuleringen viser at lengde på sydedannelsen øker proporsjonalt med mengde pyritt i bergarten, og med 7,5% pyritt vil en bergartskolonne på 1 meter som reagerer med 1000 mm infiltrerende sjøvann ha en syredannelsesperiode på nesten 300 dager.



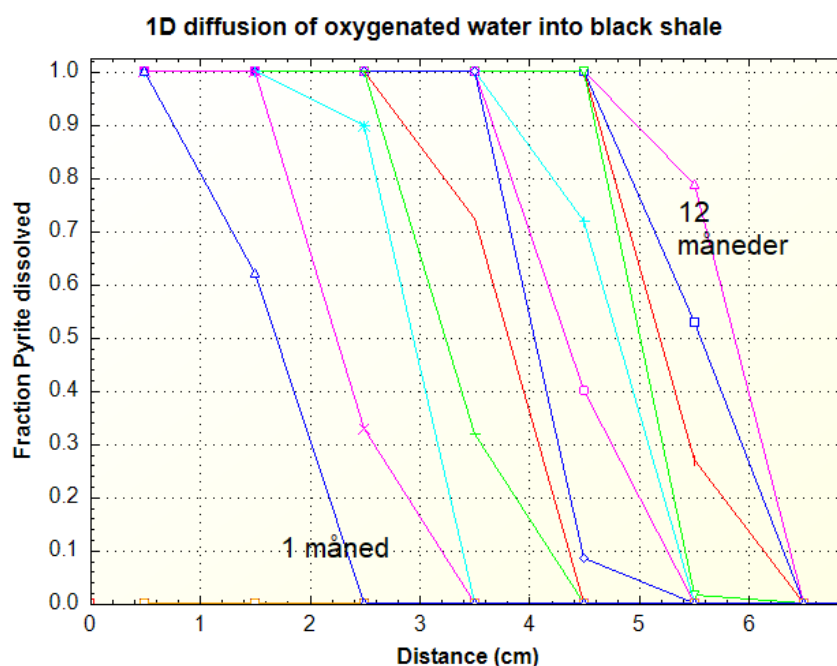
Figur 30. Endring pH ut fra svartskifer som reagerer med regnvann. Mengde pyritt 7.5% (tre ganger mer enn base-case simuleringen).

4.4 1D diffusjon av oksygen ned i sublakustrin (Mjøsa) svartskiferavsetninger – påvirkning på vann-pH

Målet med simuleringene var å se hvor mye en sub-lakustrin avsetning av svartskifer kan påvirke pH i innsjøer, som Mjøsa. PHREEQC har ikke en enkel måte å beregne disse fluksene på siden vandynamikken over avsetningen ikke blir tatt hensyn til. Rene diffusjonsberegninger krever også lukkede grensebetingelser, og vi får ikke flukser ut av systemet. Det er likevel mulig å gjøre noen tilnærminger og få noen «verste fall» resultater. Vi antar da at det er fri tilgang med oksygen fra vannmassene over, og at øverste sjikt i avsetningen alltid har full tilgang på oksygen. Vi antar videre at all H⁺ produsert ved pyritt-oksidasjon diffunderer opp i vannmassene over.

I modellen er en 1D-kolonne definert hvor transport av ioner bare foregår ved diffusjon. I kolonnen er første (øverste) celle definert med full oksygenmetning tilsvarende vann i likevekt med atmosfæren (0,21 bar O₂ trykk). Kolonnen er delt opp i 30 like celler hver på 1 cm. Hver celle har 1 liter porevann i likevekt med ren svartskifer med 2 % reaktiv pyritt som bare sitter på overflaten. Overflate og reaktivitet er den samme som tidligere brukt i 1D adveksjons-simuleringene i et land-deponi med infiltrasjon av regn.

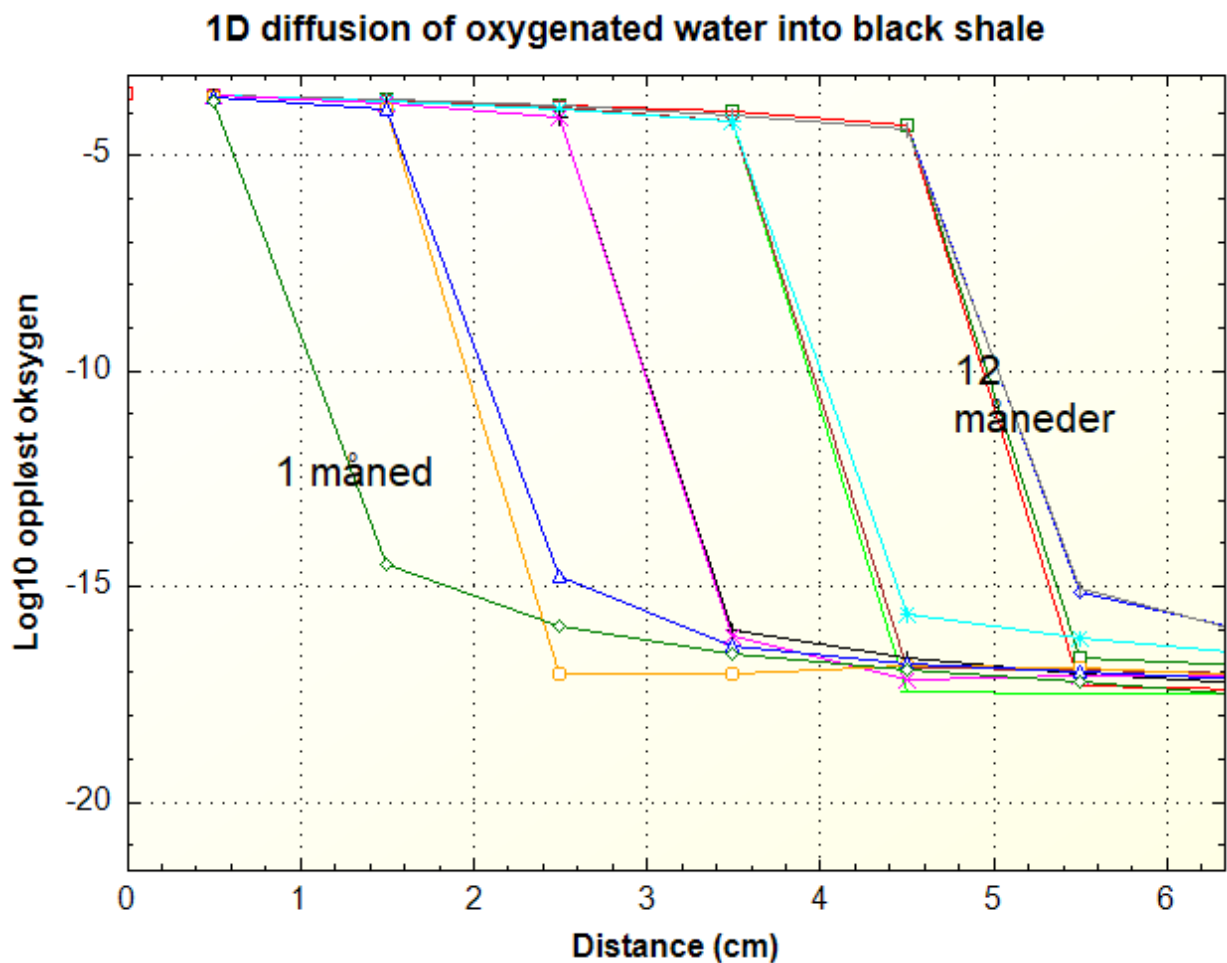
Flukser ut av systemet og pH-endringer beregnes ut fra antagelsen om at all sulfat og jern som frigis fra pyrittoksidasjon frigis til vannsøylen over. Denne vannsøylen har vi antatt har kjemi fra målinger fra Mjøsa, som angitt i Tabell 18.



Figur 31. Oppløsning av pyritt på kornoverflater som følge av diffusjon av oksygen fra overflaten. Figuren viser fraksjon pyritt som har blitt oppløst i en 1D kolonne, hvor distanse 0 tilsvarer sedimentoverflate.

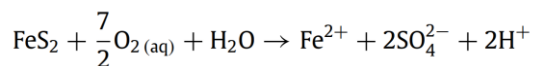
Simuleringer viser at dybden oksygen penetrerer ned i svartskiferen avhenger av mengde reaktiv pyritt, og mengde oksygen i vannet. Ved betingelsene beskrevet over oppløses all reaktiv pyritt ned

til en dybde på 4-5 cm (Figur 31). Oksygenivået synker raskt ned på så lave nivåer at pyritt er stabilt, og oksygenivå-fronten følger oppløsningsfronten til pyritt (Figur 32).



Figur 32. Oksygenfront

Oksidasjon av én mol pyritt fører til produksjon av to mol H⁺:



I simuleringen brukte vi i hver celle 0,0013 mol reaktiv pyritt per liter vann, og all pyritt løste seg opp i de 5 første cellene, og ~80 % i celle 6. Til sammen løste dermed 7,5 mmol pyritt seg opp, og vi fikk dannet 15 mmol H⁺. Hvis vi antar at all produsert sulfat og jern og H⁺ diffundererte opp i vannet kan vi beregne pH-forandring ved å løse opp samme mengde i et vannvolum over sedimentet. Hvis vi blander dette med en vannsøyle på 1 meter over sedimentet (1000 liter), får vi en reduksjon i pH fra 7,28 til 5,66, og dette er helt uten utskifting av vannet. I en slik reaksjon forbrukes ca. 85 % av oksygenet. Det er mer realistisk med utskifting av vannet, og med mindre endring i pH. Hvis vi har en full utskifting av vannmassene hver dag vil pH-endring bli minimal, fra 7,28 til 7,27.

Tabell 18. Vannkjemi i Mjøsa.

pH	7,28
Alkalinitet	14 mg/L
Ca	5,06 mg/L
Mg	0,74 mg/L
K	0,65 mg/L
Na	1,16 mg/L
O2 (løst)	10,33 mg/L

Anbefaling for videre arbeid

1. Det anbefales å kjøre kontrollerte laboratorieeksperimenter som verifiserer diffusjonshastighet av oksygen inn i svartskifer, og fluks av sulfat og jern, og endring pH, i in vannsøyle over svartskiferen.

5. Konklusjon

De statiske testene av syredanningspotensiale og nøytraliseringspotensiale viser at skiferen fra Brøttumformasjonen er potensielt syredannende, med et maksimalt og netto syredanningspotensiale på henholdsvis 27,5 – 105 og 10,8 - 88 kg H₂SO₄ per tonn. Sandsteinen i formasjonen inneholder pyritt, men har et netto nøytraliserende potensiale mellom 14 og 39 kg H₂SO₄ per tonn. Nøytraliseringspotensialet i sandsteinen er noe usikkert grunnet en tregere reaksjon for ankeritt-dolomitt og silikater enn for kalsitt og ABCC kurven for sandsteinen med høyest NP (47 kg H₂SO₄/t) viser at reell NP for denne ligger rundt 30 kg H₂SO₄/t. Statiske tester er gjennomført på finknust materiale (< 63 µm), det kan derfor forventes et noe lavere syredannings- og nøytraliseringspotensiale i grovere materiale fra sprengstein.

Fra simuleringene kan vi konkludere med at i tette bergarter som svartskiferen vil syredannelsespotensialet være av midlertidig karakter, og i stor grad styrt av hvor mye vann som strømmer gjennom den knuste bergarten, og mektigheten av selve sprengmassene eller deponi. Ved deponering på innsjøbunn med hyppig utskiftning av vannet over, vil pH-endring være svært liten. Hastighet på reaksjoner i slike deponi er kontrollert av oksygendiffusjon ned i deponi, som er en langsom prosess.

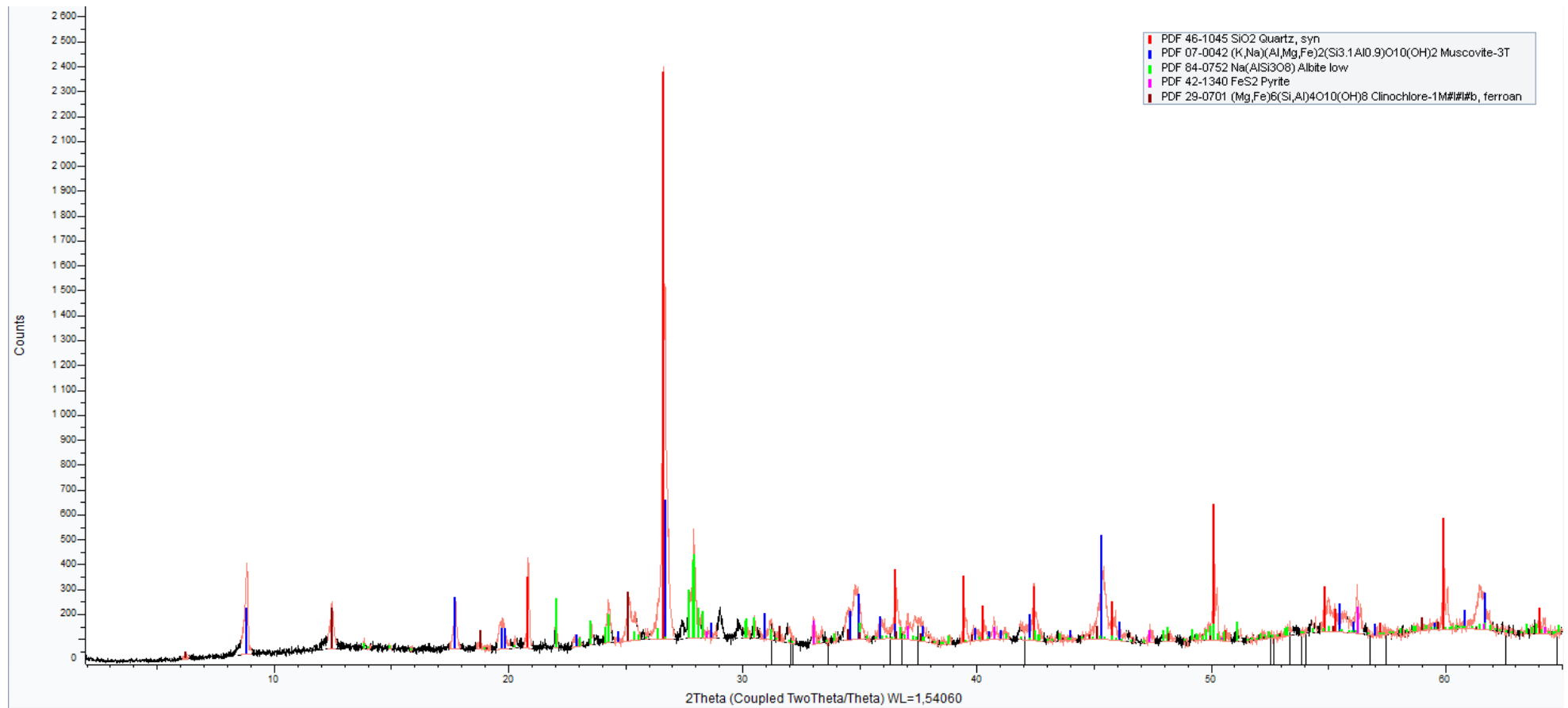
6. Kilder

- APELLO, C. & POSTMA, D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2-nd edition. Leiden, London, New York, Philadelphia, Singapore. Balkema Publishers.
- BJØRLYKKE, A., SCHÖNENBERGER, J., LAURITSEN, T. & OLESEN, O. 2017. Kjemiske analyser av mørke skifre fra Brøttumformasjonen i Lillehammerområdet.
- FALK, H., LAVERGREN, U. & BERGBÄCK, B. 2006. Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 90, 157-165.
- FINNE, T., OTTESEN, R., ANDERSSON, M. & EGGEN, O. 2011. Områder i Norge med naturlig høyt bakgrunnsnivå (over normverdi)-betydning for disponering av masser.
- HEIDEL, C. & TICHOMIROVA, M. 2011. The isotopic composition of sulfate from anaerobic and low oxygen pyrite oxidation experiments with ferric iron—New insights into oxidation mechanisms. *Chemical Geology*, 281, 305-316.
- INAP 2014. *Global Acid Rock Drainage Guide - Chapter 2: The Acid Rock Drainage Process*. The International Network for Acid Prevention.
- LEHNER, S., SAVAGE, K., CIOBANU, M. & CLIFFEL, D. E. 2007. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: An electrochemical study of synthetic pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 2491-2509.
- ŁUKAWSKA-MATUSZEWSKA, K., GRACA, B., BROCLAWIK, O. & ZALEWSKA, T. 2019. The impact of declining oxygen conditions on pyrite accumulation in shelf sediments (Baltic Sea). *Biogeochemistry*, 142, 209-230.
- NORDSTROM, D. K. 2011. Sulfide mineral oxidation. *Encyclopedia of Geobiology; Reitner, J., Thiel, V., Eds*, 856-858.
- NYE VEIER 2019. E6 Moelv-Otta: Brøttumformasjonen, kjemiske analyser av skifer og vann.
- NYSTUEN, J. P. 1987. Synthesis of the tectonic and sedimentological evolution of the late Proterozoic-early Cambrian Hedmark Basin, the Caledonian Thrust Belt, southern Norway. *Norsk geologisk tidsskrift*, 67, 395-418.
- PLUMLEE, G. S., SMITH, K., MONTOUR, M., FICKLIN, W. & MOSIER, E. 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. *The environmental geochemistry of mineral deposits, Reviews in Economic Geology*, 6, 373-432.
- RIMSTIDT, J. D. & VAUGHAN, D. J. 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 67, 873-880.
- SHERLOCK, E., LAWRENCE, R. & POULIN, R. 1995. On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, 43-54.
- SMART, R., SKINNER, W., LEVAY, G., GERSON, A., THOMAS, J., SOBIERAJ, H., SCHUMANN, R., WEISENER, C., WEBER, P. & MILLER, S. 2002. ARD test handbook: project P387A, prediction and kinetic control of acid mine drainage. *AMIRA, International Ltd, Ian Wark Research Institute, Melbourne, Australia*.
- SOBEK, A. A. 1978. *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils*, Industrial Environmental Research Laboratory, Office of Research and
- STEWART, W. A., MILLER, S. D. & SMART, R. 2006. *Advances in acid rock drainage (ARD) characterisation of mine wastes*. Asmr.
- WILLIAMSON, M. A. & RIMSTIDT, J. D. 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5443-5454.

Appendix

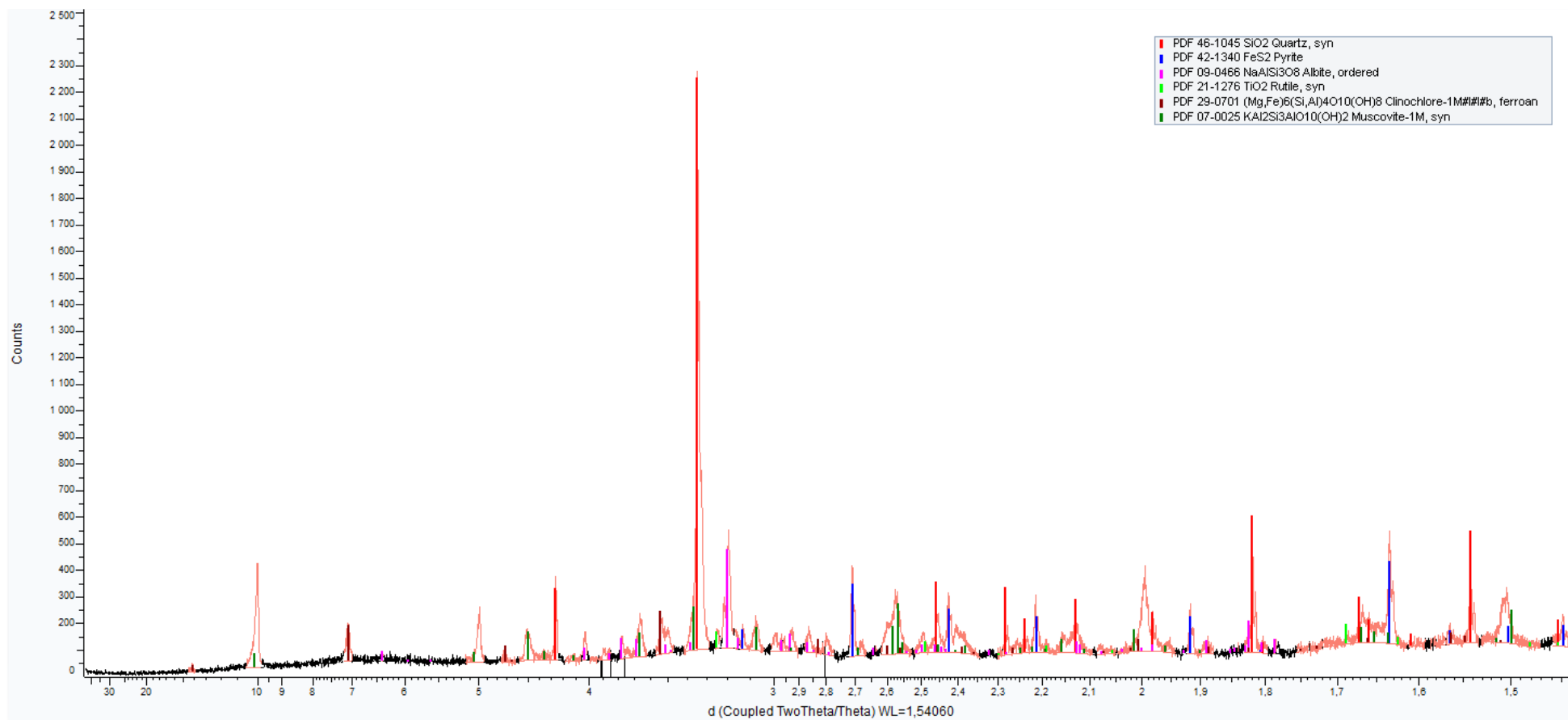
XRD

Prøve #2

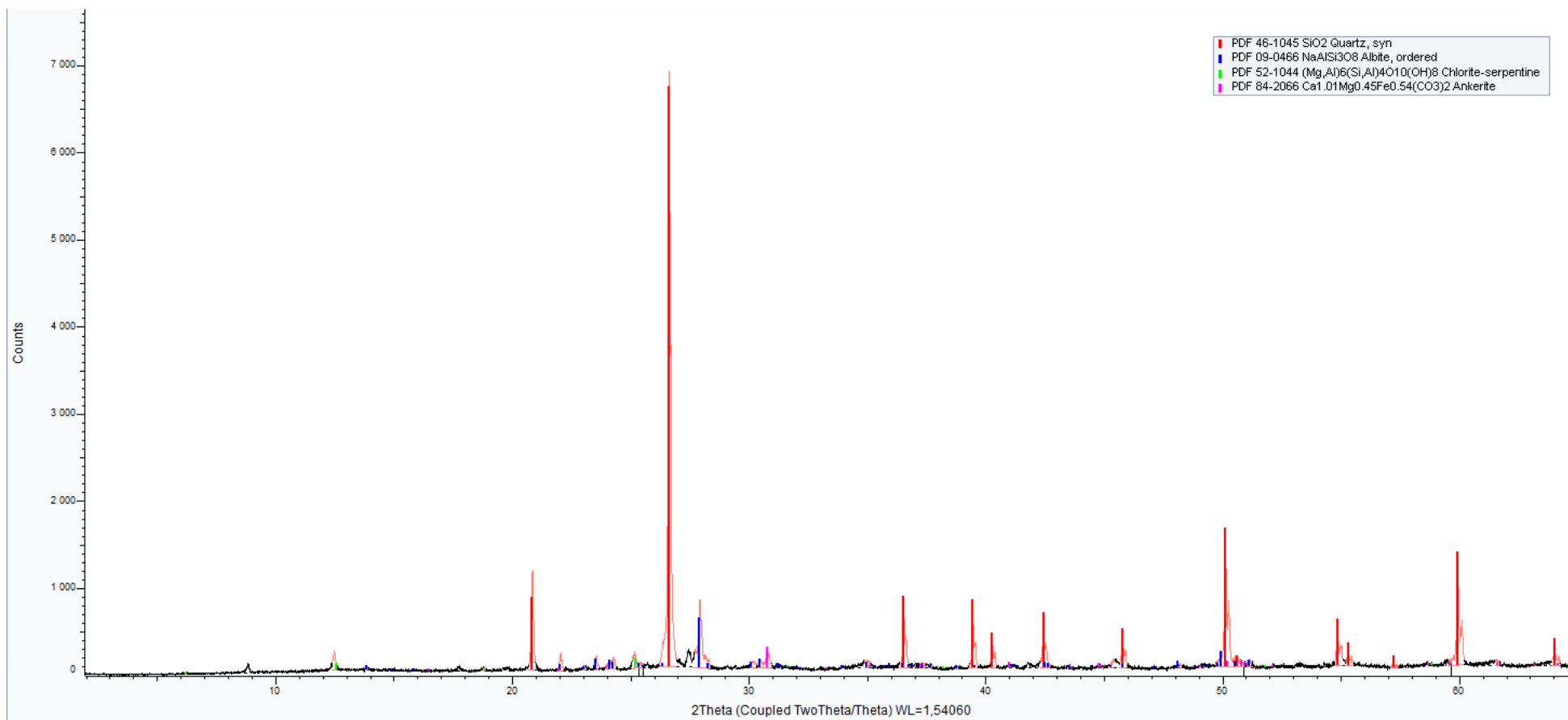


A

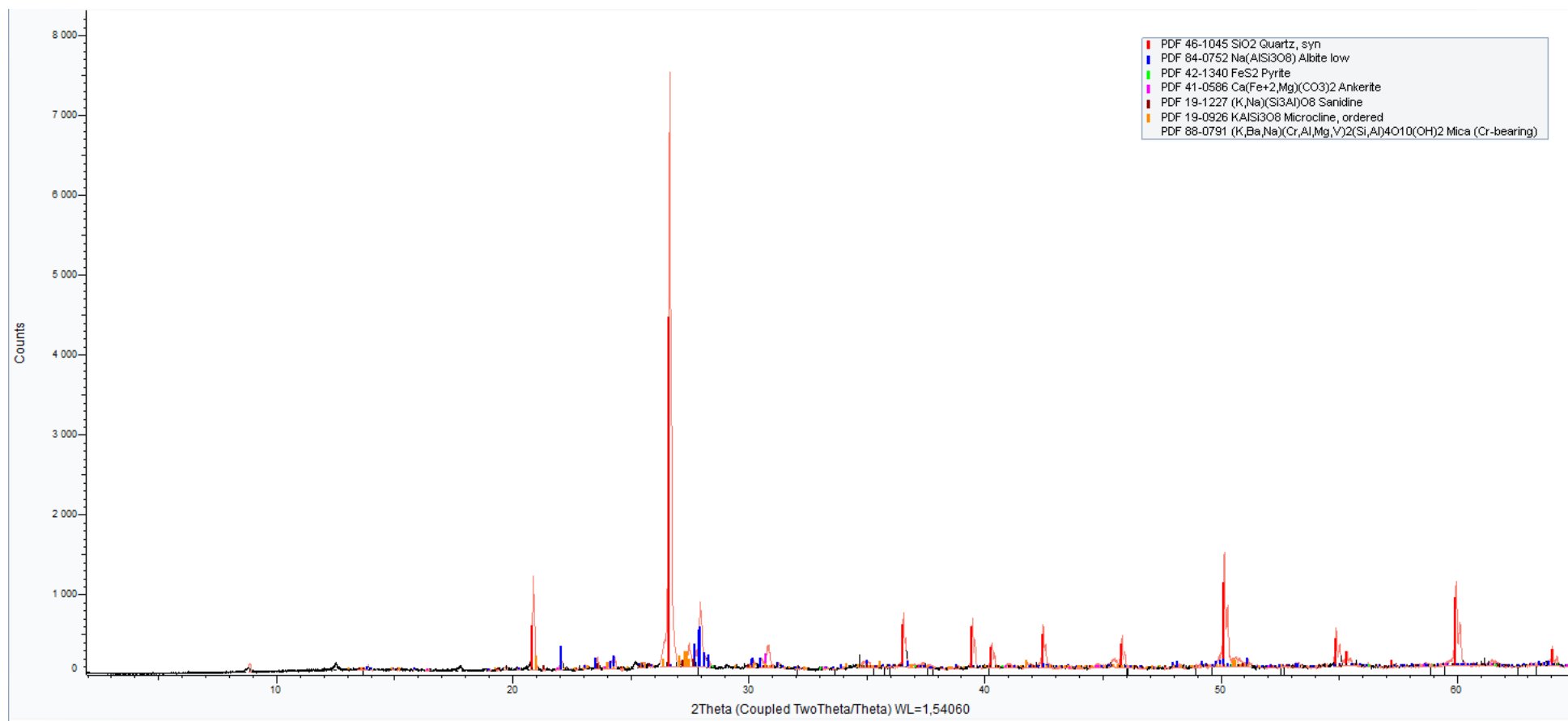
Prøve #8



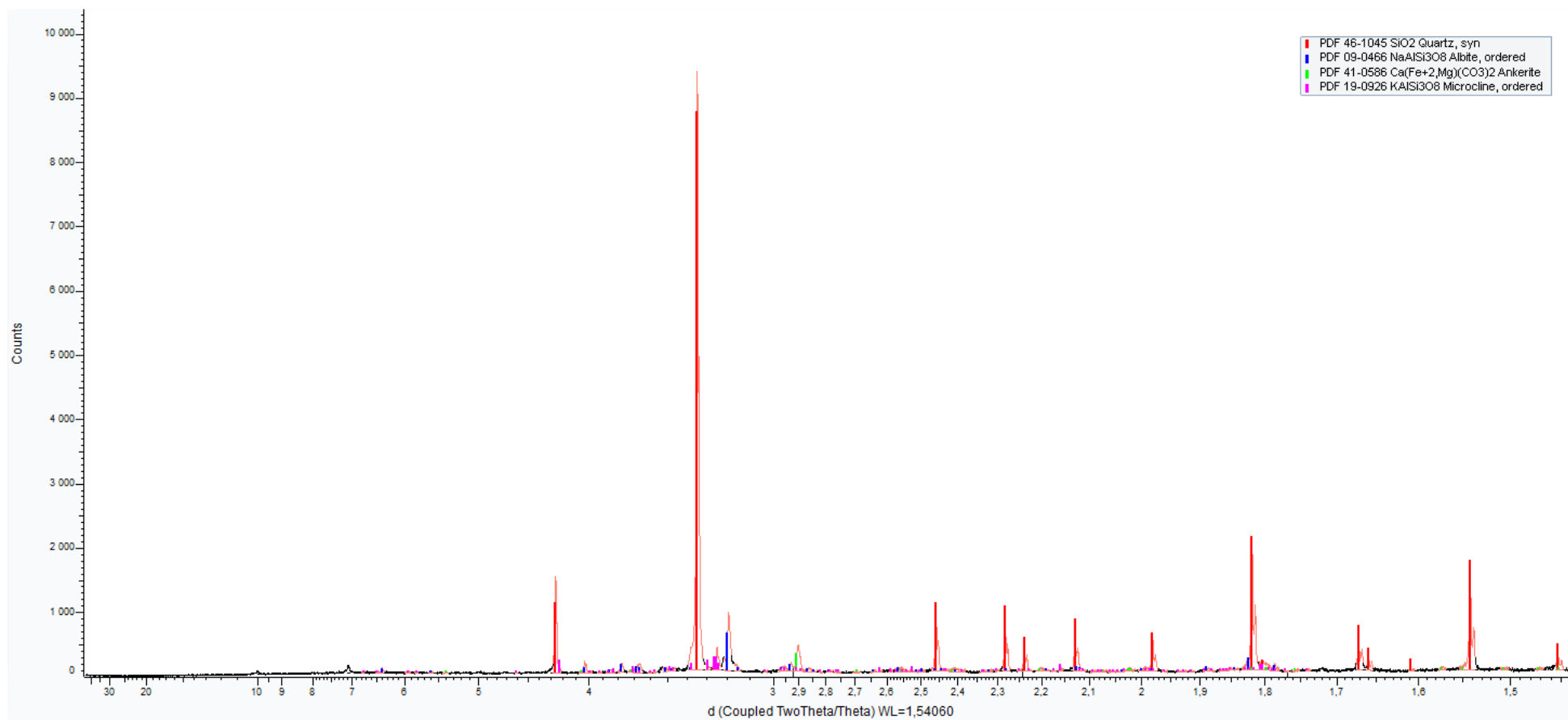
Prøve #9



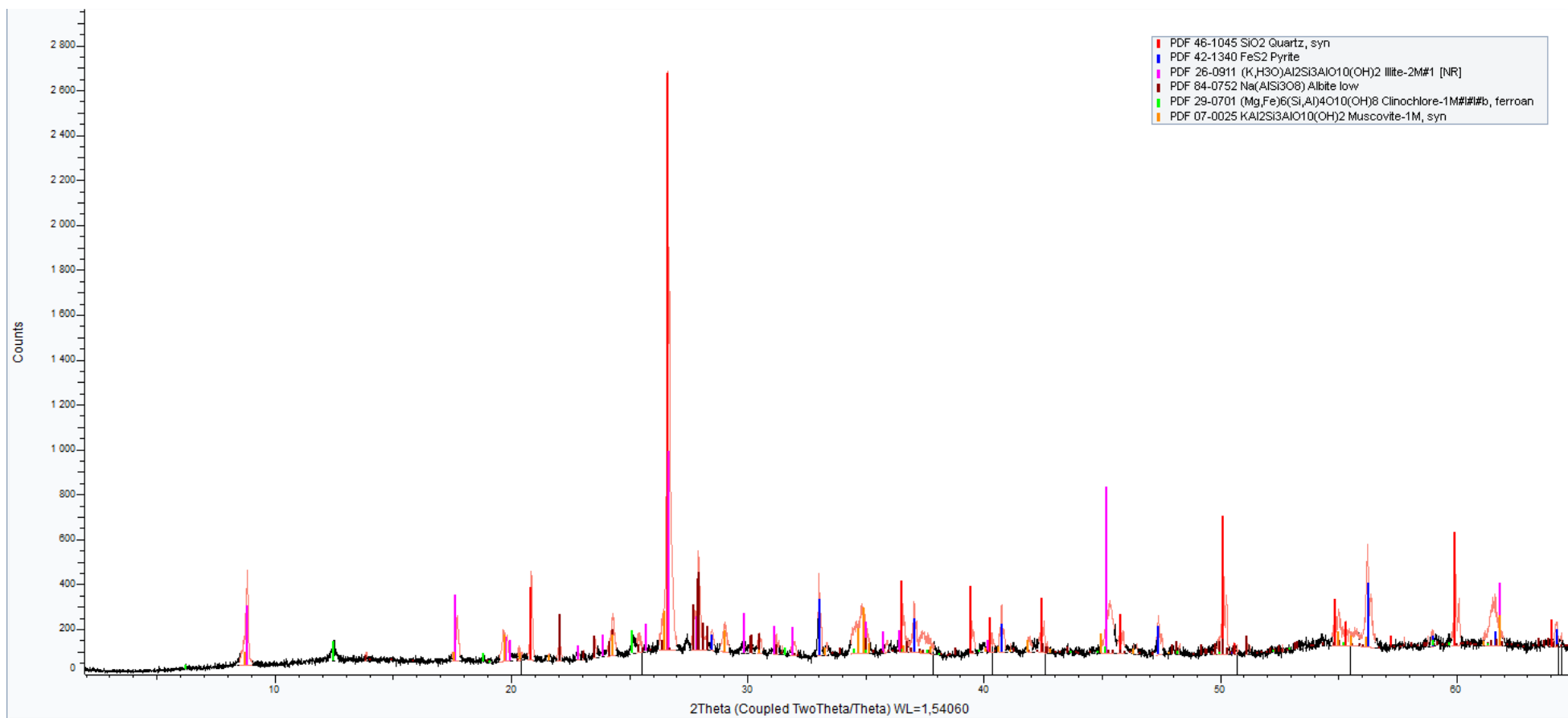
Prøve #13



Prøve #16



Prøve #16



PHREEQC v3 input-file for regnvann-reaksjon med svartskifer (Figur 4)

Input 1: dC/dt for kolonne

#SIMULATED BLOWN MATERIAL OF BLACK SHALE IN A 1M COLUMN REACTING WITH 1000MM RAIN/YEAR.
#dC/dt graph

#####

#Mass pyrite/Liter vann (30% porøsitet)

#Volume rock = 1/phi - 1 = 2.33L

#Mass rock = 2.33L*2700g/L = 6291g

#Volume pyrite = 2.33L*0.025 = 0.058L

#Mass pyrite total = 0.058L*5000g/L = 290g/119.98g/mol = 2.417 mol

#Surface area black shale = 0.3m²/g*6291g = 1887 m²/L porewater

#Surface area pyrite = 0.025*1887m² = 47.2m²

#Assuming 0.002 cm radius pyrite aggregates sitting on the surface

=> Volume per aggregate = (4/3)*pi*0.002³ = 3.35x10⁻⁸cm³

=> Mass per aggregate = 3.34x10⁻⁸cm³ * 5.0g/cm³ = 1.68x10⁻⁷g

=> Surface area per aggregates = 4*pi*0.002² = 0.00005m²

=> Number of aggregates = 47.2/0.00005 = 944000

=> Total mass surface aggregates = 944000*1.68x10⁻⁷ = 0.159g/119.98g/mol = 0.0013 mol

#TRANSPORT model:

#

simulating 1 year of infiltration of 1000 mm precipitation

Porosity 30%

#

infiltration rate 3.3m/year = 0.009m/day

#

Number of PV/year through a 1 meter column = 3.3

#

SOLUTION 0

-pH 7

O(0) 1 O2(g) 0.67

SOLUTION 1-111

-pH 7

O(0) 1 O2(g) -20

RATES

#####

#Pyrite - data from laboratory experiments COL 2 and 5 (average value)

#####

Pyrite

-start

10 k = 1e-8 #BAse case 1e-6

```

11 S0 = 1887*0.025
40 rate = k*S0*(m/m0)*ACT("O2")^0.67
60 moles = rate*TIME
200 SAVE moles
-end

```

Lith_alb

```

-start
10 reacS = (m/m0)*1.44#263.02*0.01*m
13 n = 0.457
15 logkH = -10.16
16 Ea = 65000
17 R = 8.3145
20 logkHT = logkH - (Ea/ (2.303*R) )*(1/Tk - 1/298.15)
21 kHT = 10^logkHT
22 k_p = (act("H+") ^n) *kHT/100
23 if SR("Albite") > 1 then expTerm = 1/((Tk^3)* (LOG(SR("Albite")))^2)
24 k_n = 1
25 gamma_n = 5e10
26 lamda = 1
30 if SR("Albite") <= 1 then moles = reacS*kHT*(act("H+")^n)*(1 - SR("Albite"))*time
40 if SR("Albite") > 1 then moles = (-reacS*lamda*k_p*(SR("Albite") - 1)^2 - k_n*exp(-
gamma_n*expTerm))*time
100 save moles
-end

```

Calcite

```

-start
10 reacS = 115.86*0.1*m
13 n = 0.94
15 logkH = -5.5
16 Ea = 48000
17 R = 8.3145
20 logkHT = logkH - (Ea/ (2.303*R) )*(1/Tk - 1/298.15)
21 kHT = 10^logkHT
22 k_p = (act("H+") ^n) *kHT/100
23 if SR("Calcite") > 1 then expTerm = 1/((Tk^3)* (LOG(SR("Calcite")))^2)
24 k_n = 1
25 gamma_n = 1e10
26 lamda = 1
30 if SR("Calcite") <= 1 then moles = reacS*kHT*(act("H+")^n)*(1 - SR("Calcite"))*time
40 if SR("Calcite") > 1 then moles = (-reacS*lamda*k_p*(SR("Calcite") - 1)^2 - k_n*exp(-
gamma_n*expTerm))*time
100 save moles
-end

```

KINETICS 1-111

Pyrite

```

-tol 1e-8
-m0 0.0013 #Estimated above
-m 0.0013

```

Lith_alb

```

-formula NaAlSi3O8
-m0 0.01

```

```

Calcite
    -m0 0.01

TRANSPORT
    -cells 111
    -shifts 365 #simulating 3 PVs (1 year of infiltration)
    -lengths 0.009
    -time_step 1 day
    -punch_frequency
    -punch_cells 111

USER_GRAPH
    -chart_title "pH of solution last cell of black shale (outlet)"
    -axis_titles "Time (days)" "pH"
    -plot_concentration_vs t
    -connect_simulations false
    -start
        10 GRAPH_X SIM_TIME/(3600*24)
        20 GRAPH_Y -LA("H+")
    -end

```

Input 2: dC/dx for kolonne

#SIMULATED BLOWN MATERIAL OF BLACK SHALE IN A 1M COLUMN REACTING WITH 1000MM RAIN/YEAR.
#dC/dX graph

#####

#Mass pyrite/Liter vann (30% porøsitet)

#Volume rock = $1/\phi - 1 = 2.33L$
#Mass rock = $2.33L * 2700g/L = 6291g$
#Volume pyrite = $2.33L * 0.025 = 0.058L$
#Mass pyrite total = $0.058L * 5000g/L = 290g / 119.98g/mol = 2.417 mol$

#Surface area black shale = $0.3m^2/g * 6291g = 1887 m^2/L$ porewater

#Surface area pyrite = $0.025 * 1887m^2 = 47.2m^2$
#Assuming 0.002 cm radius pyrite aggregates sitting on the surface
=> Volume per aggregate = $(4/3) * \pi * 0.002^3 = 3.35 \times 10^{-8} cm^3$
=> Mass per aggregate = $3.34 \times 10^{-8} cm^3 * 5.0g/cm^3 = 1.68 \times 10^{-7} g$
=> Surface area per aggregates = $4 * \pi * 0.002^2 = 0.00005m^2$
=> Number of aggregates = $47.2 / 0.00005 = 944000$
=> Total mass surface aggregates = $944000 * 1.68 \times 10^{-7} = 0.159g / 119.98g/mol = 0.0013 mol$

#TRANSPORT model:

simulating 1 year of infiltration of 1000 mm precipitation
Porosity 30%

infiltration rate $3.3m/year = 0.009m/day$

```

#
# Number of PV/year through a 1 meter column = 3.3
#

SOLUTION 0
  -pH 7
  O(0) 1 O2(g) 0.67

SOLUTION 1-111
  -pH 7
  O(0) 1 O2(g) -20

RATES

#####
#Pyrite - data from laboratory experiments COL 2 and 5 (average value)
#####

Pyrite
  -start
  10 k = 1e-6
  11 S0 = 1887*0.025
  40 rate = k*S0*(m/m0)*ACT("O2")^0.67
  60 moles = rate*TIME
  200 SAVE moles
  -end

KINETICS 1-111
  Pyrite
    -tol 1e-8
  -m0 0.0013 #estimated above
  -m 0.0013

TRANSPORT
  -cells 111
  -shifts 365 #simulating 3 PVs (1 year of infiltration)
  -lengths 0.009
  -time_step 1 day
  -punch_frequency 30
  -punch_cells 1-111

USER_GRAPH
  -chart_title "Amount reactive pyrite 1 m column through shale"
  -axis_titles "Distance (m)" "Pyrite (moles)"
  -plot_concentration_vs x
  -connect_simulations false
  -start
    10 GRAPH_X DIST
    20 GRAPH_Y KIN("Pyrite")
  -end

```