



Muokatun vermikuliitin käyttö puhdistusmenetelmänä metallipitoisessa kaivosvalumavedessä

Soili Mattila, Taina Laiho, Marja-Liisa Räisänen, Lauri Solismaa



GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS • GEOLOGISKA FORSKNINGSCENTRALEN • GEOLOGICAL SURVEY OF FINLAND

PL / PB / P.O. Box 96
FI-02151 Espoo, Finland
Tel. +358 20 550 11
Fax +358 20 550 12

PL / PB / P.O. Box 1237
FI-70211 Kuopio, Finland
Tel. +358 20 550 11
Fax +358 20 550 13

PL / PB / P.O. Box 97
FI-67101 Kokkola, Finland
Tel. +358 20 550 11
Fax +358 20 550 5209

PL / PB / P.O. Box 77
FI-96101 Rovaniemi, Finland
Tel. +358 20 550 11
Fax +358 20 550 14

Y-tunnus / FO-nummer / Business ID: 0244680-7 • www.gtk.fi

22.10.2012

GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS

KUVAILULEHTI

Päivämäärä / Dnro 22.10.2012

Tekijät Soili Mattila, Taina Laiho, Marja-Liisa Räisänen, Lauri So- lismaa		Raportin laji arkistoraportti	
		Toimeksiantaja GTK, Turun yliopisto	
Raportin nimi Muokatus vermikuliitin käyttö passiivisena puhdistusmenetelmänä metallipitoisessa kaivosvalumavedessä			
Tiivistelmä GeoTrap on hitaasti kuumennettu vermikuliitti, joka soveltuu ammoniumin absorbointiin jätevesistä. Vermikuliitin väliker- roksessa on yleensä magnesiumioneja, jotka voidaan korvata esimerkiksi ammoniumioneilla. Tässä tutkimuksessa selvitetään GeoTrapin ominaisuuksia metallipitoisten kaivosvalumavesien hoitamisessa. Tutkimuskoh- teena ovat Kaavin kunnassa sijaitsevasta Luikonlahden rikastushiekka-altaasta suotavat lievästi happamat ja metallipitoiset vedet. Projektin aikana tutkittiin sekä vesi-, että kiinteitä näytteitä. Vesinäytteitä otettiin rikastushiekka-altaan suotovedestä ja suotokohteen alapuolisesta pintavedestä. Lopputuloksena selvisi, että GeoTrap-käsittely poisti tehokkaasti metalleja vedestä vertailunäytteisiin verrattuna. GeoTrap- käsittelyn aikana veden pH, alkaliteetti ja epäorgaanisen hiilen määrä kasvoivat. Nämä ovat metalleja saostaneet ja suodatuk- sen kautta poistaneet mekanismit. Toisaalta myös metallien sitoutumisesta GeoTrapiin saatiin näyttöä.			
Asiasanat (kohde, menetelmät jne.): Vermikuliitti, GeoTrap, savimineraalit, suotovesi, jätevesi, hapan kaivosvalumavesi, metallit, rikastushiekka, ympäristömineralogia, ympäristönhoito, Luikonlahti, Kaavi			
Maantieteellinen alue (maa, lääni, kunta, kylä, esiintymä): Pohjois-Savo, Kaavi, Luikonlahti, Luikonlahden rikastushiekka-allas			
Karttalehdet 4311 04 a			
Muut tiedot Pro Gradu -työ, Soili Mattila: Muokatus vermikuliitin käyttäytyminen reaktiivisessa suotovedessä, Turun Yliopisto 2012.			
Arkistosarjan nimi		Arkistotunnus 71/2012	
Kokonaissivumäärä 32	Kieli Suomi	Hinta	Julkisuus
Yksikkö ja vastuualue Itä-Suomen yksikkö 402		Hanketunnus 224100	
Allekirjoitus/nimen selvennys 		Allekirjoitus/nimen selvennys 	



Sisällysluettelo

Kuvailulehti

1	JOHDANTO	1
1.1	Tutkimuksen tavoite	2
1.2	Tutkimuksen teko	2
2	TAUSTAA	3
2.1	Luikonlahden rikastushiekka-altaan jätevedet	3
2.2	Happaman kaivosvalumaveden hoidosta	5
2.3	Muokattu vermikuliitti (GeoTrap)	6
3	TUTKIMUSMENETELMÄT	9
4	MERKITTÄVIMMÄT TULOKSET	11
4.1	Vesinäytteet	11
4.1.1	Epäorgaaninen ja orgaaninen hiili	11
4.1.2	Alkaliteetti, pH ja hapetus-pelkistyspotentiaali	12
4.1.3	Metallien saostumiskemia	16
4.2	Kiinteät näytteet	22
4.3	Virhetarkastelu	27
5	JOHTOPÄÄTÖKSET	28
6	LÄHDELUETTELO	30

22.10.2012

1 JOHDANTO

Vermikuliitti on savimineraali, jota voidaan hyödyntää ympäristönhoidossa. Sen avulla voidaan poistaa mm. metalleja, typpeä ja öljyä vedestä. Vermikuliitin monikäyttöisyys perustuu sen hyvään kationinvaihtokapasiteettiin ja sen tapaan reagoida lämpöön. Vermikuliitin välikerroksessa sijaitseva kationi, yleensä magnesium, korvautuu helposti toisella kationilla esim. ammoniumionilla. Korvautuva kationi voi olla myös muu metalli, jolloin vermikuliittia voidaan mahdollisesti hyödyntää myös kaivosten metallipitoisten jätevesien puhdistuksessa.

Vermikuliittia on tutkittu eri tavoilla käsiteltynä erilaisten jätevesien puhdistuksessa. Tutkimuksissa käytetty vermikuliitti, sen muokkaustekniikka ja määrä, liuoksen pH ja pitoisuudet, vaikutusaika ja lämpötila ovat asioita, jotka vaikuttavat puhdistustulokseen. Aiheesta tehdyt aiemmat tutkimukset osoittavat, että vermikuliitin avulla voidaan poistaa metalleja jätevesistä (Badawy et al. 2010, Viera dos Santos ja Masini 2007, Malandrino et al. 2006, Peng et al. 2006).

GeoTrap on hitaasti kuumennettu vermikuliitti, joka soveltuu ammoniumtyypen absorpointiin jätevesistä. GeoTrapia ei ole aikaisemmin tutkittu metallien poistajana. Mikäli GeoTrap osoittautuu käytännön tutkimuksissa hyväksi metallien poistajaksi, on mahdollista rakentaa siitä patoja ja suodattimia kaivosten jätevesiä puhdistamaan. Lopputuloksista voidaan myös tehdä päätelmiä GeoTrapin lannoitekäytön turvallisuudesta. Metalleja absorboiva aines ei välttämättä sovellu lannoitekäyttöön.

Hapan kaivosvalumavesi syntyy, kun sulfidimineraalit hapettuvat joutuessaan tekemisiin ilman, hapen ja sadeveden kanssa. Hapettuminen saa aikaan happamia, metallipitoisia valumavesiä, jotka aiheuttavat muutoksia maaperän sekä pohja- ja pintaveden laatuun. Muutokset voivat aiheuttaa terveyshaittoja ihmisille ja muille eliöille. Hapan kaivosvalumavesi on maailmanlaajuinen kaivosympäristön haittavaikutus, johon etsitään jatkuvasti uusia kustannustehokkaita ratkaisuja. Uusien hoitomenetelmien kehittäminen näille ongelmallisille vesille on ajankohtaista ja tärkeää.



22.10.2012

1.1 Tutkimuksen tavoite

Tässä tutkimuksessa selvitetään voidaanko GeoTrapia hyödyntää rikastushiekka-altaista suotautuvien metallipitoisten vesien hoidossa. Tutkimuskohteeksi on valittu Luikonlahden rikastushiekan jätealtaan valumavesialue. Luikonlahden suotovesiä on tutkittu paljon, mutta niiden puhdistamista savimineraalien avulla ei ole aiemmin tutkittu.

Luikonlahden rikastushiekka-altaan metallipitoisten suotovesien pH on vaihdellut vuodenaikojen ja veden määrän mukaan (Heikkinen 2009). Suotovesien laatu parantui huomattavasti vuoden 2003 jälkeen, jolloin rikastushiekka-altaan päällä olevaa magnesiittikerrosta paksunnettiin (Räisänen 2009). Tämän seurauksena suotoveden pH nousi ja metallien määrä laski. Myös alueelle rakennetut kosteikot ovat vähentäneet vesistöihin pääsevien haitallisten aineiden määrää (Räisänen 2009). Luikonlahden vedet ovat silti yhä metallipitoisia ja lievästi happamia.

1.2 Tutkimuksen teko

Tutkimuksessa analysoitiin Luikonlahden suoto- ja pintavesinäytteitä ennen GeoTrap käsittelyä ja uudestaan vuorokauden kestäneen käsittelyn jälkeen. Samanaikaisesti tutkittiin vertailunäytteitä, joihin ei lisätty GeoTrapia, mutta joita käsiteltiin muuten samoin kuin GeoTrapilla käsiteltäviä näytteitä. Käsittelyn jälkeen kiinteät GeoTrap-näytteet huuhdeltiin UHQ (ultra high quality) -vedellä. Myös huuhteluvesi analysoitiin, jotta GeoTrapin pintaan löyhästi tarttuneiden aineiden määrä saatiin selville. Käsittelyn läpikäyneiden, huuhdeltujen GeoTrap-savien koostumusmuutokset tutkittiin erikseen. Lisäksi tutkimuskohteen suoto- ja pintaveteen jätettiin GeoTrap-sarjoja, joista otettiin osanäytteet viikon välein kolmen viikon ajan analysoitavaksi.

Tätä tutkimusta on rahoittanut Maa- ja vesitekniikan tuki ry ja K.H. Renlundin säätiö. Työ tehtiin yhteistyössä Turun yliopiston Fysiikan ja tähtitieteen laitoksen kanssa.



22.10.2012

2 TAUSTAA

2.1 Luikonlahden rikastushiekka-altaan jätevedet

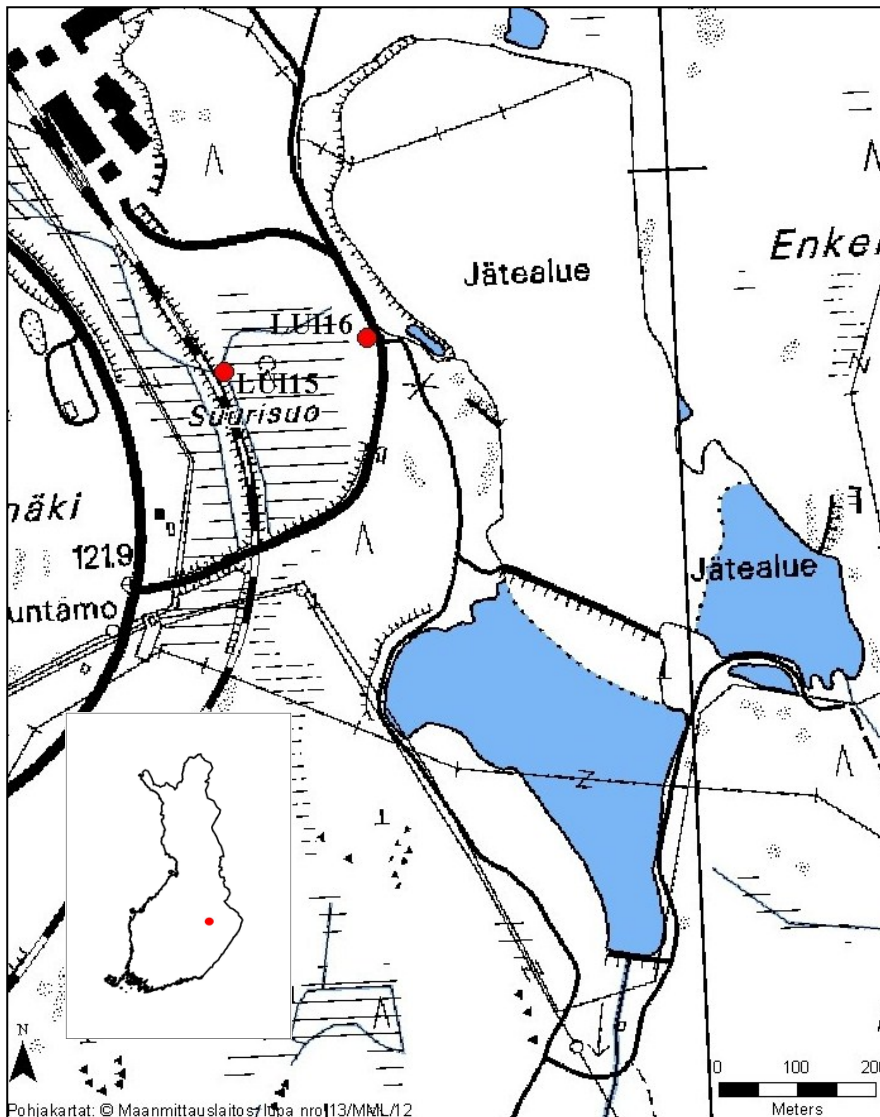
Luikonlahden rikastushiekka-allas sijaitsee Kaavin kunnassa Itä-Suomessa (kuva 1). Kylylahti Copper Oy:n YVA selvityksen (2011) mukaan rikastushiekka-allas rakennettiin vuonna 1968 loppusijoituspaikaksi Luikonlahden Cu-Zn-Co-Ni sulfidimalmin rikastusprosessissa syntyneelle rikastushiekalle. Metallimalmin louhinta ja rikastus loppui vuonna 1983. Vuonna 1979 aloitettiin kupariesiintymän rikastamisen ohella talkinrikastus, joka jatkui aina vuoteen 2006 asti. Talkkimalmi tuotiin Polvijärvellä sijainneista kaivoksista. Talkin louhinnasta ylijäänyt magnesiittirikas rikastushiekka sijoitettiin Luikonlahden rikastushiekka-altaaseen. Nykyään Polvijärven Kylylahdelta louhitaan kupari-kobolttimalmia, joka rikastetaan Luikonlahdella. Kaivospiirin toimintaa koskevat voimassa olevat luvat ja velvoitteet siirtyivät Kylylahti Copper Oy:lle vuonna 2010.

Rikastushiekka-allas on vanhan Petkellammen paikalla. Alue on noin 27 hehtaarin kokoinen ja koostuu kahdentyypisistä jätteistä. Kiisurikas jäte aikaisemmasta louhustoiminnasta on alimmaisena, ja sen päällä on talkkilouhoksesta peräisin oleva magnesiittirikas kerros (Räisänen 2005).

Luikonlahden rikastushiekka on hyvin sulfidipitoista ja sisältää useita eri metalleja. Suotovedet muistuttavat Heikkinen et al. (2008) mukaan tyypillisiä happamia kaivosvalumavesiä, joissa on kohonneita sinkki-, nikkeli-, kupari- ja kobolttipitoisuuksia. Nordstromin (2011) mukaan happaman kaivosveden pH on 0-5 ja lähes neutraalin kaivosveden pH 6-8. Tämän tutkimuksen tekohetkellä Luikonlahden vesien pH oli noin 6 (kuvan 1 näytepisteissä). Tämän perusteella Luikonlahden vedet ovat näytteenottohetkellä, metallipitoisuudestaan huolimatta, lähes neutraaleja.

Heikkinen et al. (2008) tutkivat Hituran ja Luikonlahden rikastehiekka-alueiden ympäristöä arvioidakseen rikastehiekka-alden patojen läpi suotavia vesiä kontrolloivia tekijöitä. Luikonlahdelta kerättiin useita vesinäytteitä neljän vuoden ajan, jotta voitiin seurata vuosittaista vaihtelua ja vuodenaikojen välistä vaihtelua vesien laadussa.

22.10.2012



Kuva 1. Luikonlahden rikastushiekka-allas ja näytteenottopisteet LUI15 ja LUI16.

Heikkinen et al. (2008) tarkkailivat kolmea Luikonlahden rikastushiekka-altaan keskeisintä suotovesikohdetta, joita nimitetään yläsuotokohteeksi, alasuotokohteeksi ja saostusaltaan suotokohteeksi. Yläsuotovesi oli hapan (pH <4,3) sisältäen runsaasti metalleja (Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Al). Alasuotovesi oli vähemmän hapanta (keskiarvo pH 4,6) ja sisälsi runsaasti sinkkiä. Saostusaltaan läheltä tuleva suotovesi todettiin neutraaliksi (pH 6,7) ja nikkeliä sisältäväksi. Metallien erilainen jakautuminen suotovesissä johtuu rikastushiekkan koostumuksesta, rapautumisasteesta ja metallien liikkuvuudesta pH:n vaikutuksesta. Ennen kunnostustoimenpiteitä, vuonna 2003, yläsuotoveden pH oli 3, mikä indikoi



GTK

22.10.2012

jätehiekkan sulfidimineraalien hapettumista (Heikkinen et al. 2008). Vuonna 2006 magnesiittihiekkakerroksen korotuksen jälkeen, suotoveden pH kohosi kuuteen (Heikkinen et al. 2008), mikä oli seurausta peittorakenteen hapon muodostusta hidastavasta vaikutuksesta.

Räisäsen (2009) mukaan kesällä 2007 rakennettiin rikastushiekka-altaan läheiselle Suurisuolle neljä kosteikkolampea. Suotovesi johdettiin kosteikolle avoimen kalkkikiviojan kautta. Syyskuussa 2008 raudan määrä väheni 96 % alasuotokohteessa. Rikin määrä väheni 30 % ja Mn, Ni, Zn ja Co vähenemisen määrä vaihteli 12 ja 27 % välillä.

2.2 Happaman kaivosvalumaveden hoidosta

Walton-Dayn (2003) mukaan aktiivisilla ja passiivisilla hoitomenetelmillä muutetaan jotain niistä kemiallisista reaktioista, jotka aiheuttavat happaman kaivosvalumaveden. Younger et al. (2002) mukaan aktiivisissa kaivosvalumavesien puhdistusmenetelmissä veden laadun parantamiseen tarvitaan ulkopuolista energiaa tai (bio)geokemiallisia reagensseja. Reagenssit ovat yleensä emäksisiä liuoksia tai kiinteitä, orgaanisia polymeerejä. Esimerkkinä aktiivisista puhdistusmenetelmistä ovat hapetus, käsittely emäksisellä aineella ja sulfidisointi eli sulfaatin muuttaminen sulfidiksi pelkistämällä. Younger et al. (2002) mukaan passiiviset puhdistusmenetelmät perustuvat luonnollisiin veden puhdistumisprosesseihin, missä kemialliset ja biologiset reaktiot saavat aikaan metallien saostumisen hydroksideiksi, oksideiksi, sulfaateiksi ja sulfideiksi. Passiivisissa menetelmissä käytetään vain luonnostaan käytettävissä olevia energialähteitä, kuten painovoimaa, mikrobien metabolista energiaa ja fotosynteesiä. GeoTrapia ei käsitellä kemikaaleilla sorption lisäämiseksi, joten se voidaan katsoa passiiviseksi hoitomenetelmäksi.

Aubèn (2004) mukaan happaman kaivosveden neutralisointi kalkilla perustuu siihen, että metallit muuttuvat kiinteään muotoon emäksisissä olosuhteissa. Metallit saostuvat, kun pH muutetaan tyypilliseen asetusrvoon 9,5. Kohonneen pH:n seurauksena muodostuu hydroksidi-ioneja, jotka yhdistyvät liuenneen metallin kanssa muodostaen saostumaa. Se pH, jossa useimmat metallit absorboituvat rauta- ja alumiinihydroksideihin on yleensä matalampi kuin pH, jossa metallit saostuvat omiksi hydroksideikseen. Aubèn (2004) jatkaa, että kalkituksen yhteydessä muodostuu usein kipsiä. Kipsin saostumista esiintyy, jos hapan

22.10.2012

kaivosvalumavesi on sulfaattipitoista ja siihen lisätään kalkkia. Toinen kalkituksen yhteydessä syntyvä yleinen oheistuote on kalsiumkarbonaatti (kalsiitti). Reaktion tarvitsema epäorgaaninen hiili voi tulla joko happamasta kaivosvalumavedestä tai ilman hiilidioksidista, joka liukenee ilmastuksen aikana veteen. Hiilidioksidi muuttuu bikarbonaatiksi ja tämän seurauksena osittain karbonaatiksi veden pH:n noustessa.

Adsorptio ja ioninvaihto ovat hyödyllisiä kaivosvalumavesistä kulkeutuneiden haitallisten aineiden poistamisessa (Webster et al. 1998). Adsorption ja ioninvaihdon avulla voidaan myös tehdä metalleista liikkumattomia sekä passiivisissa että aktiivisissa hoitomenetelmissä. Walton-Dayn (2003) mukaan adsorptioon ja ioninvaihdon vaikutus on kuitenkin pieni verrattuna muihin menetelmiin. Walton-Day (2003) jatkaa, että ioninvaihdolla ei pystytä poistamaan merkittäviä metallimääriä. Lisäksi ioninvaihto on käänteinen prosessi, jolloin ennalta arvaamattomassa luonnontilamuutoksessa, kuten veden happamuuden noustessa voimakkaasti, ioninvaihdossa kiinnittyneet metallit voivat vapautua. Walton-Day arvelee, että vesipitoiset rautaoksidit ja orgaaninen aines ovat todennäköisesti tärkeimpiä adsorptio-alustoja passiivisissa ja aktiivisissa hoitomenetelmissä.

2.3 Muokattu vermikuliitti (GeoTrap)

Turun yliopistossa on kehitetty vermikuliitista GeoTrap-niminen materiaali ammoniumin talteenottamiseksi ympäristöstä. Materiaali ei ole vielä myynnissä, vaan sen ominaisuuksia tutkitaan vielä. GeoTrap-aiheisia julkaisuja ei ole, joten kaikki tässä kappaleessa esitetyt GeoTrapiin liittyvät tiedot ovat Eklund et al. (2011) patenttiselostuksesta.

GeoTrap on hitaasti kuumennettu vermikuliitti. Se on kehitetty aiempia vastaavia kokeiluja tehokkaammaksi ammoniumionien absorboijaksi. Vermikuliitin välikerros on yleensä magnesiumionien varaama, mutta magnesium voidaan korvata kaliumilla, natriumilla, rubidiumilla, kalsiumilla, bariumilla tai ammoniumioneilla. Kuumennuksen aikana vesi poistuu portaittain ja vermikuliitti käy läpi viisi erillistä rakenteellista muutosta. Kolmen ensimmäisen vaiheen aikana hilasta vapautuu vettä. Toinen ja kolmas vaihe tapahtuvat lämpötiloissa 190–280 °C ja 300–440 °C. Kahden viimeisen vaiheen seurauksena OH vapautuu ja vermikuliitti muuttuu ensin talkiksi ja sitten enstatiitiksi. GeoTrap



22.10.2012

valmistetaan lämpötilassa, jossa vermikuliitin kolmas dehydraatioaste alkaa. Kolmannen dehydraatioasteen määrittäminen voidaan tehdä esimerkiksi termogravimetrisellä analyysillä. Lämpötila, jossa kolmas rakenteellinen muutos tapahtuu voi vaihdella eri vermikuliittien välillä. Lämpötilan on oltava matalampi kuin neljännen dehydraatioasteen alkamislämpötila.

Kuumennettaessa vermikuliittia kolmanteen dehydraatioasteeseen asti, sen välikerros kutistuu tasoja vastaan kohtisuoran hilaparametrin kutistuessa kokoon 9,9–10 Å. Näin syntynyt GeoTrap voidaan hydratoida entiselleen vesiliuoksessa, jolloin tiivistetty välikerros laajenee ennalleen. Tällöin tasoja vastaan kohtisuora hilaparametri kasvaa lähelle kokoa 14,4 Å. Laajenemisen aikana välikerroksen leveys ohittaa ammoniumille sopivimman välikerrokseen, jolloin vermikuliitin tasoja vastaan kohtisuora hilaparametri on 11,24 Å.

GeoTrap voidaan valmistaa synteettisestä tai luonnollisesta vermikuliitista. GeoTrapin materiaalina on suosittu magnesiumrikkaita vermikuliitteja. Vermikuliitin ammoniuminsitomiskyky vähenee, jos kaliumpitoisuus nousee liian korkeaksi (4-5 painoprosenttia). Valmistuksessa ei käytetä kemikaaleja ja jauhaminen ei ole välttämätöntä. Suodattimessa GeoTrapin lisänä voi käyttää hiekkaa tai jotain muuta sopivaa ei-reaktiivista materiaalia.

GeoTrapia voidaan käyttää teollisuusalueiden tai jätteenpolttolaitosten kaasujen ja höyryjen puhdistukseen. Tuote sopii myös suojamateriaaliksi riskialttiissa tuotannossa, kuten ammoniakkia ja ammoniumkloridia tuottavissa tehtaissa. GeoTrapia voidaan hyödyntää myös ammoniumin sitomiseen kissanhiekasta tai kuivakäymälästä. GeoTrapin avulla voidaan poistaa ammoniumia lannoitettujen peltojen ja metsien kontaminoimista vesistä, sekä liikaa ammoniumia sisältävistä jätevesistä ja pohjavesistä. Ammoniumkyllästettyä GeoTrapia voidaan käyttää lannoitteena useissa kohteissa.



22.10.2012

3 TUTKIMUSMENETELMÄT

Luikonlahden rikastushiekka-altaan läntisestä suotoveden purkauskohdasta (LUI16) ja kosteikon läpi kulkeneesta pintavedestä noin 100 m etäisyydeltä (LUI15) otettiin vesinäytteet, joista tutkittiin suoto- ja pintaveden pitoisuudet (kuva 1). Molemmista kohdista otettiin myös vesinäytteet, joihin lisättiin GeoTrapia ja joita sekoitettiin huoneenlämmössä vuorokauden ajan. Lisäksi tarvittiin vertailunäytteet, jotka pidettiin GeoTrap-käsiteltävien näytteiden kanssa samoissa olosuhteissa, jotta voitiin seurata miten reaktiivista suotovesi on ilman GeoTrapia. Maastosta otettujen vesinäytteiden lisäksi tutkittiin GeoTrapin huuhtelussa käytetty UHQ-vesi (ultra high quality).

Vesinäytteet analysoi Labtium Oy Espoossa. Vesinäytteitä säilytettiin jääkaappiolosuhteissa lukuun ottamatta sekoitus- ja käsittelyaika. Kaikki edellä mainitut kokeet tehtiin kolmena kerranteena (A, B ja C), jolloin vesinäytteitä tuli yhteensä 24 kpl. Näytteiden nimissä lyhenne G tarkoittaa GeoTrap-käsiteltyä näytettä ja lyhenne V tarkoittaa vertailunäytettä. GAH, GBH ja GCH ovat GeoTrapin huuhteluvesinäytteitä.

Kokeissa käytetyt kuusi kiinteää GeoTrap-erää huuhdeltiin, kuivattiin ja yhdistettiin kahdeksi näytteeksi. Näin saatiin näytteet LUI16K ja LUI15K. Kiinteät näytteet analysoi kanadalainen Activation Laboratories Ltd. Kaksi näytesarjaa jätettiin veteen näytteenottokohtiin LUI16 ja LUI15. Näistä haettiin GeoTrap-näytteitä viikon välein kolmen viikon ajan, jolloin saatiin kuusi kiinteää näytettä LUI16S1, S2, S3 ja LUI15S1, S2 ja S3. Kuten muutkin kiinteät näytteet, myös nämä sarjanäytteet toimitettiin analysoitaviksi Activation Laboratories Ltd:lle. Kaikkien kiinteiden näytteiden ja suodattimiin kerääntyneiden sakkujen alkuainepitoisuudet on mitattu myös röntgenfotoelektronispektrometrillä (XPS) Turun yliopistossa. Esitetyt hiilipitoisuudet on mitattu XPS-menetelmällä. Vesinäytteiden ja kiinteiden näytteiden nimet ja käsittelyt on lueteltu taulukoissa 1 ja 2.

22.10.2012

Taulukko 1. Näytesteiden LUI16(suotokohta) ja LUI15(pintavesi) vesinäytteiden nimien selvennys.

Näyte	Käsittely
LUI16A, B ja C	-
LUI16VA, VB ja VC	24h sekoitus (vertailu)
LUI16GA, GB, GC	24h sekoitus (mukana GeoTrapia)
LUI16GAH, GBH ja GCH	GeoTrapin huuhteluvesi
LUI15A, B ja C	-
LUI15VA, VB ja VC	24h sekoitus (vertailu)
LUI15GA, GB JA GC	24h sekoitus (mukana GeoTrapia)
LUI15GAH, GBH JA GCH	GeoTrapin huuhteluvesi

Taulukko 2. Näytesteiden LUI16(suotokohta) ja LUI15(pintavesi) kiinteiden näytteiden nimien selvennys.

Näyte	Käsittely
LUI16K	Huuhdeltu ja kuivattu GeoTrap. LUI16GA, GB ja GC teossa käytetty GeoTrap yhdistetty yhdeksi näytteeksi.
LUI16S1, S2 ja S3	GeoTrap-näytteet jätetty Luikonlahdelle suotoveteen ja haettu viikon kuluttua(S1), 2 viikon kuluttua(S2) ja 3 viikon kuluttua(S3)
LUI15K	Huuhdeltu ja kuivattu GeoTrap. LUI15GA, GB ja GC teossa käytetty GeoTrap yhdistetty yhdeksi näytteeksi.
LUI15S1, S2 ja S3	GeoTrap-näytteet jätetty Luikonlahdelle pintaveteen ja haettu viikon kuluttua(S1), 2 viikon kuluttua(S2) ja 3 viikon kuluttua(S3)

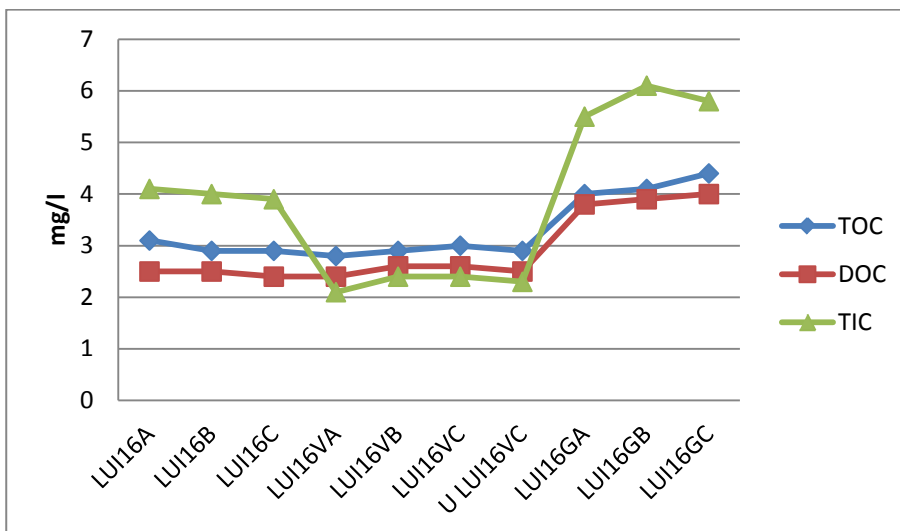
22.10.2012

4 MERKITTÄVIMMÄT TULOKSET

4.1 Vesinäytteet

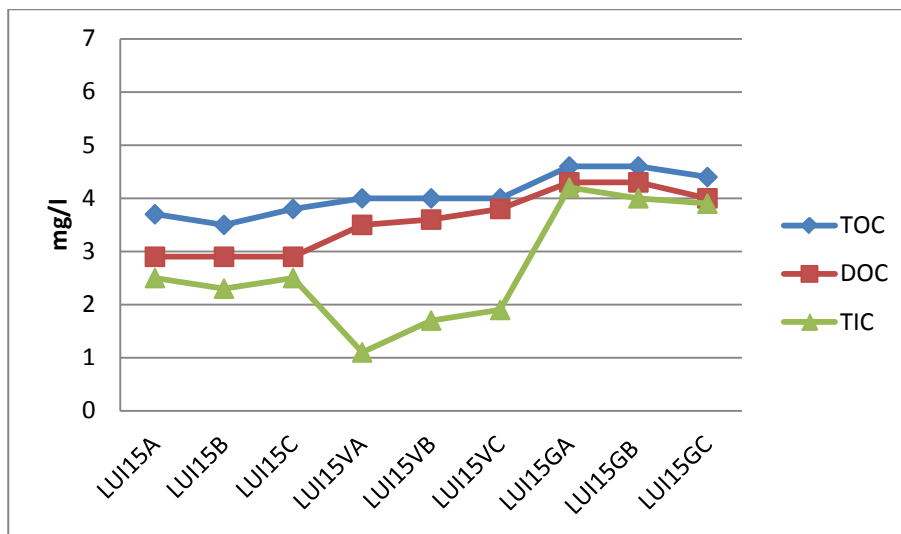
4.1.1 Epäorgaaninen ja orgaaninen hiili

DOC (dissolved organic carbon), TOC (total organic carbon) ja TIC (total inorganic carbon) määrät suotovedessä näkyvät kuvassa 2. Pintaveden TOC, DOC ja TIC tulokset on esitetty kuvassa 3. Kuvista nähdään, että molemmissa näytteenottoaikoissa sekä DOC, TOC että TIC määrät ovat lisääntyneet GeoTrap-käsittelyn jälkeen.



Kuva 2. Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen määrä suotovedessä mg/l. Käsittelemättömät suotovesinäytteet (LUI16A, LUI16B ja LUI16C), vertailunäytteet (LUI16VA, LUI16VB, LUI16VC ja ULUI16VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI16GA, LUI16GB, LUI16GC).

22.10.2012



Kuva 3. Orgaanisen ja epäorgaanisen hiilen määrä pintavedessä mg/l. Käsittelemättömät pintavesinäytteet (LUI15A, LUI15B ja LUI15C), vertailunäytteet (LUI15VA, LUI15VB ja LUI15VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI15GA, LUI15GB, LUI15GC).

GeoTrap sisältää mm. hiiltä ja kalsiumia (taulukko 3 ja 4). On mahdollista, että GeoTrapissa olevaa hiiltä on vapautunut vesinäytteisiin. GeoTrap-käsittelyn aiheuttamaa orgaanisen hiilen määrän nousua voi selittää joko GeoTrapin seassa olleella orgaanisella aineella tai esim. suodatuksen yhteydessä tapahtuneella kontaminaatiolla. Pintavedessä on enemmän orgaanista hiiltä kuin suotovedessä, koska pintaveteen on sekoittunut humusaineita kosteikolta.

4.1.2 Alkaliteetti, pH ja hapetus-pelkistyspotentiaali

Alkaliteetti kuvaa veden kykyä vastustaa pH:n muutoksia. pH kuvaa happamuutta aiheuttavien vetyionien määrää vedessä. pH luku on vetyioni-konsentraation logaritmin vastaluku, jolloin vesi on sitä happamampaa, mitä pienempi pH luku on ja mitä suurempi vetyionien tehollinen konsentraatio liuoksessa on. Hapetus-pelkistyspotentiaali kuvaa hapettuvien ja pelkistyvien yhdisteiden kokonaismäärää vedessä.

Luikonlahden vesien alkaliteetti on noussut GeoTrap-käsittelyssä. Nousu lienee seurausta joko GeoTrapin luovuttamasta magnesiumista tai hiilestä, jonka vapautumisen seurauksena on saattanut muodostua hiilidioksidia. Hiilidioksidi ja sitä seuranneet reaktiot voivat olla syy siihen, miksi GeoTrap-käsitellyt

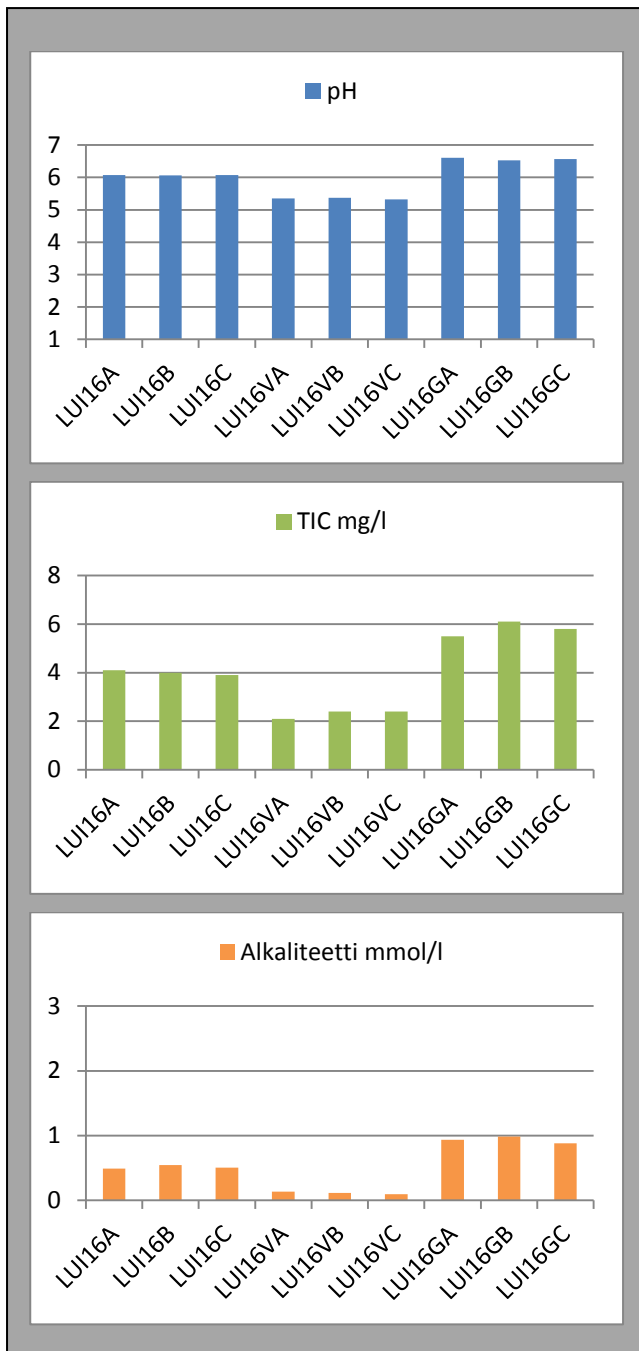
22.10.2012

vesinäytteet ja vertailuvesinäytteet ovat puskurointikyvyltään erilaisia, vaikka niitä on käsitelty samalla tavalla.

Särkän (1996) mukaan hiilidioksidi (CO_2) liukenee veteen tuottaen hiilihappoa (H_2CO_3), joka hajoaa edelleen vetykarbonaatiksi (HCO_3^-) ja karbonaatti-ioneiksi (CO_3^{2-}). Lahermo et al. (1996) mukaan veteen liuennut hiilihappo liuottaa karbonaattimineraaleista veteen lisää vetykarbonaattia. Veden alkaliteetti on sitä suurempi, mitä enemmän vedessä on vetykarbonaattia. Vetykarbonaatin hiili on epäorgaanista hiiltä. Alkaliteetti ilmaisee siis myös veden epäorgaanisen hiilen määrää. Kuvasta 4 nähdään, että suotovesinäytteissä alkaliteetti ja pH näyttävät seuraavan epäorgaanisen hiilen määrää. Ilman GeoTrap käsittelyä suotovesi alkaa reagoida hapen kanssa, jolloin pH, epäorgaanisen hiilen määrä ja alkaliteetti laskevat.

Lahermo et al. (1996) mukaan emäskationien (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ja K^+) runsaus ilmaisee, että maa-vesiysteemi on puskurikykyinen eli kestää hyvin happoja pH:n laskematta. Vetyionit voivat korvata mineraalien emäskationeja ioninvaihdossa, jolloin emäskationeja vapautuu liuokseen ja liuoksen pH nousee. GeoTrap-käsiteltyjen vesinäytteiden kalsiumin ja kaliumin määrä näyttää laskeneen ja natriumin määrä on pysynyt samana, joten alkaliteetin kohoaminen voisi liittyä GeoTrapin vapauttamaan magnesiumiin. Magnesiumin pitoisuuden kohoamisen voi havaita kaikissa GeoTrap-käsitellyissä vesinäytteissä (kuva 14).

22.10.2012

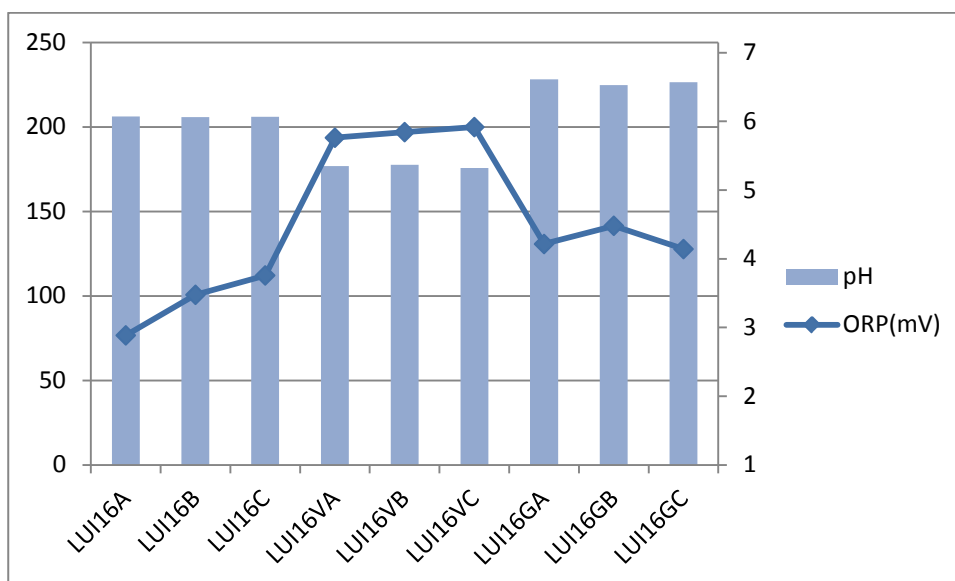


Kuva 4. pH, epäorgaaninen hiili ja alkaliteetti käyttäytyvät samansuuntaisesti suotovesinäytteissä. Ilman GeoTrap käsittelyä suotovesi alkaa reagoida hapen kanssa, jolloin pH, epäorgaanisen hiilen määrä ja alkaliteetti laskevat. Käsittelemättömät suotovesinäytteet (LUI16A, LUI16B ja LUI16C), vertailunäytteet (LUI16VA, LUI16VB ja LUI16VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI16GA, LUI16GB, LUI16GC).



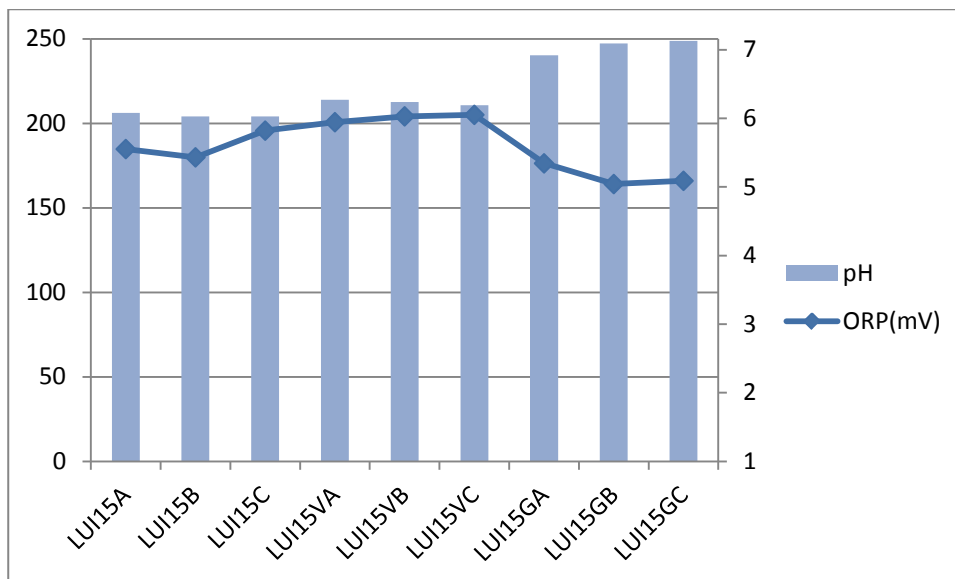
22.10.2012

Kuvissa 5 ja 6 on esitetty YSI professional plus laitteella mitatut pH- ja hapetus-pelkistyspotentiaalilukemat (ORP) suotovesi- ja pintavesinäytteille. Vertailunäytteissä LUI16(V) ORP on noussut pH:n laskiessa. GeoTrap-käsittelyn jälkeen pH on noussut, mutta ORP on laskenut. Pintavesinäytteissä ORP pysyy korkealla kaikissa näytteissä, mutta LUI15(G) näytteissä pH on muita näytteitä korkeampi ja ORP hiukan matalampi. Sekä suoto- että pintavedessä on käynyt siis niin, että GeoTrap-käsittelyn jälkeen veden hapetus-pelkistyspotentiaali on laskenut ja pH on neutralisoitunut vertailunäytteisiin nähden. Langmuirin (1997) mukaan hapetus-pelkistyspotentiaali vaikuttaa useassa hapetusmuodossa esiintyvien metallien, kuten raudan, liikkuvuuteen. Vesinäytteiden neutralisoituminen voikin johtua GeoTrapista irronneen magnesiumin lisäksi myös raudan hapettumisen määrästä. Metallien hapettuminen yleensä vapauttaa protoneja ja siten lisää veden happamuutta. Tämä on yleinen syy happamalle kaivosvalumavedelle. Pelkistyminen taas kuluttaa protoneja jolloin pH nousee.



Kuva 5. Suotovesinäytteiden pH ja hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP). Käsittelemättömät suotovesinäytteet (LUI16A, LUI16B ja LUI16C), vertailunäytteet (LUI16VA, LUI16VB ja LUI16VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI16GA, LUI16GB, LUI16GC).

22.10.2012



Kuva 6. Pintavesinäytteiden pH ja hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP). Käsittelemättömät pintavesinäytteet (LUI15A, LUI15B ja LUI15C), vertailunäytteet (LUI15VA, LUI15VB ja LUI15VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI15GA, LUI15GB, LUI15GC).

4.1.3 Metallien saostumiskemiaa

Blowes et al. (2003) mukaan sulfidimineraalien hapettuminen vapauttaa H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+} ja metalli-ioneja rikastehiekan huokosveteen. Metallien määrä riippuu rikastehiekan mineralogiasta, sulfidimineraalien hapettumisen määrästä ja metallien poistumisesta saostumalla sekundäärisiksi mineraaleiksi. Nordstromin (2011) mukaan kaivosvalumavesien metallipitoisuuden vaikuttavat rapautuvan lähtömateriaalin metallipitoisuus ja rapautumisherkkyys sekä rapautumisen jälkeinen sorptio ja saostuminen. Happamat kaivosvedet eivät ole täysin elottomia, vaan niissä elää monenlaisia mikro-organismeja. Happamissa vesissä elävät bakteerit ovat riippuvaisia raudan hapettumisreaktiosta, ja ne voivat nopeuttaa sulfidien hapettumista (Blowes et. al 2003).

Carlson ja Loukola-Ruskeeniemi (1998) havaitsivat tutkimuksessaan, että Itä-Suomen kohteissa (Talvi-vaara, Hammaslahti ja Vuonos) happamista kaivosvalumavesistä ja luonnontilaisten malmiesiintymien

22.10.2012

ympäristöjen vesistä saostuu rautaoksideja, joihin sitoutuu metalleja. Rautasaostumia tutkittaessa löydettiin kolme oksidimineraalia. Veden pH:n ollessa yli 5 löydettiin ferrihydriittiä ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ja schwertmanniittiä ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) pH:n ollessa 3-4. Götiittiä ($\text{FeO}(\text{OH})$) löydettiin koko pH alueelta. Ferrihydriitti ja schwertmanniitti ovat huonosti kiteytyneitä, ja tämän vuoksi absorboivat paremmin metalleja. Happaman suotoveden purkauspaikalla muodostuu punaisenruskeaa rautasaostumaa veden sisältämän raudan joutuessa tekemisiin hapen kanssa (Younger et al. 2002). Kuvassa 7 nähdään hapettumisreaktion tuottamaa rautasaostumaa Luikonlahdella, suotoveden purkauspaikalla.



Kuva 7. Rautasaostumaa ja Siilinjärveltä tuotuja kalkkikiviä Luikonlahdella suotoveden purkauspaikalla.

Veden neutralisoituminen vaikuttaa metallien saostumiseen. Walton-Dayn (2003) mukaan liukoisessa muodossa olevien metallien pitoisuus laskee happaman veden pH:n noustessa. Neutralisoitumisen yhteydessä saostuvat metallit adsorboituvat mm. rautarikkaisiin sakkoihin ja sekundaarisiin mineraaleihin. Jäljelle jäänyt vesi sisältää liukoisessa muodossa säilyneet metallit ja puskurointireaktiossa syntyneet aineet.

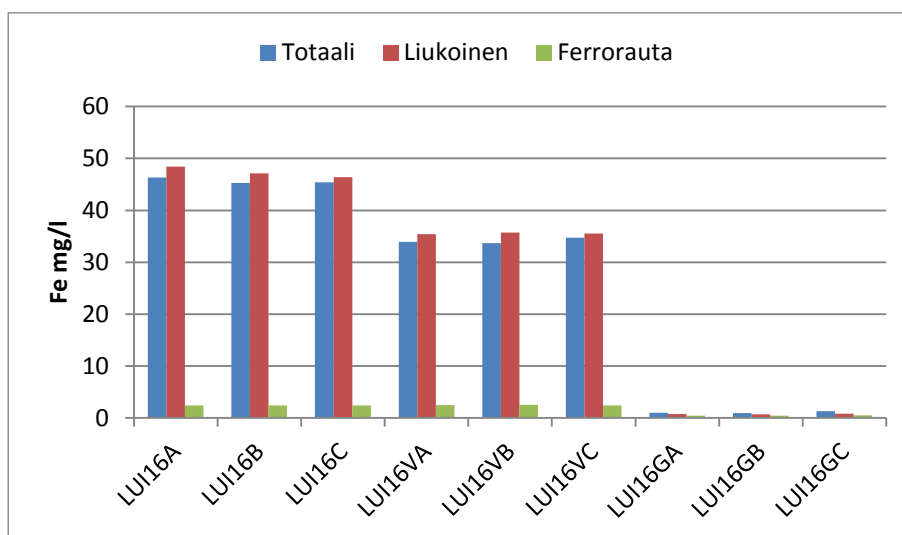
Tarkasteltaessa suoto- ja pintavesien metallipitoisuuksia huomataan, että ne ovat pH ja ORP tuloksista riippuvaisia. Aiemmin todettiin, että GeoTrapista veteen vapautunut epäorgaaninen hiili ja magnesium ovat vaikuttaneet veden neutralisoitumiseen. Lisäksi todettiin, että ORP luku on muuttunut GeoTrap-käsittelyssä pienemmäksi. Tämä viittaa siihen, että liuos on pelkistynyt ja pelkistymisen seurauksena

22.10.2012

liuos on neutralisoitunut.

Kuvissa 8-13 on tarkasteltu pinta- ja suotovesien metallipitoisuuksien vaihtelua. Kokonaispitoisuudet on ilmoitettu *totaali* ja liukoiset pitoisuudet *liukoinen* nimellä. Kiinteässä muodossa olevat aineet ovat poistuneet vertailu- ja GeoTrap-näytteistä suodatuksen yhteydessä, mikäli ne eivät ole muuttuneet kokeen aikana liukoiseen muotoon tai sitoutuneet GeoTrapiin.

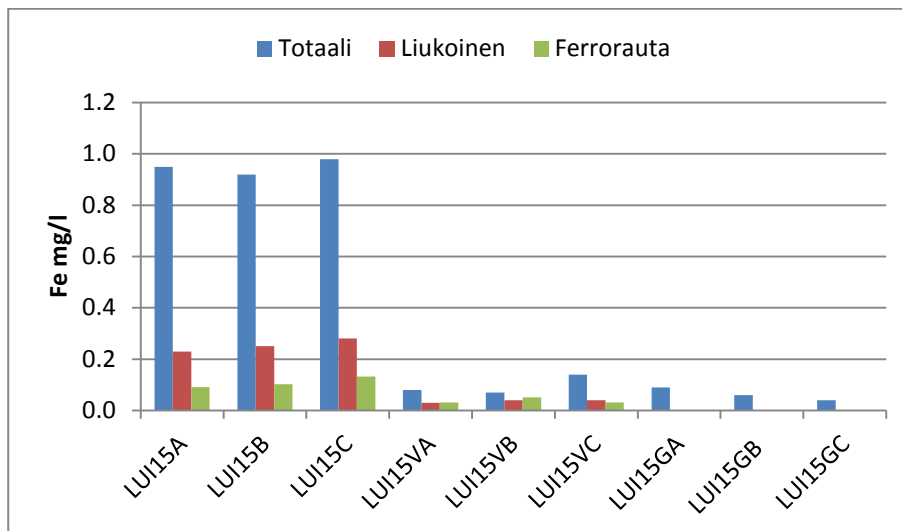
Käsittlemättömien suotovesinäytteiden (LUI16A, B ja C) rauta on lähes kokonaan liukoisessa muodossa esiintyvää ferrirautaa (Fe^{3+}) (kuva 8). Suotoveden rautapitoisuus on laskenut hiukan vertailunäytteissä pH:n ollessa noin 5 ja poistunut miltei kokonaan GeoTrap-käsittelyn jälkeen pH:n ollessa lähes neutraali. Happamissa ja elottomissa olosuhteissa rauta pysyy liukoisessa ferromuodossa (Fe^{2+}). Ferrirauta muuttuu hapettuaan ferriraudaksi, joka voi saostua hydroksidiksi (Blowes et al 2003). Raudan hapettumisen määrä riippuu ferriraudan määrästä, liuenneesta hapesta ja liuoksen pH:sta. Hapettuminen ferriraudaksi on tapahtunut välittömästi veden purkaututtua suotokohdasta ja jouduttua ilman kanssa kosketuksiin. Ferriraudan voidaan olettaa saostuneen ja poistuneen suodatuksen yhteydessä. Osa raudasta on sitoutunut GeoTrapiin (kuva 17). Tätä käsitellään tarkemmin kiinteiden näytteiden tulosten tarkastelussa.



Kuva 8. Rautapitoisuus suotovesinäytteissä. Käsittlemättömät suotovesinäytteet (LUI16A, LUI16B ja LUI16C), vertailunäytteet (LUI16VA, LUI16VB ja LUI16VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI16GA, LUI16GB, LUI16GC).

22.10.2012

Pintavesinäytteissä on rautaa huomattavasti vähemmän kuin suotovesinäytteissä, koska rauta on saostunut matkalla LUI16 pisteestä kosteikon läpi LUI15 pisteeseen. Pintavesinäytteiden sisältämä rauta on lähtökohtaisesti suurimmaksi osaksi kiinteässä muodossa (kuva 9). Tämän vuoksi se on poistunut melkein kokonaan sekä vertailunäytteiden, että GeoTrap-käsiteltyjen näytteiden suodatuksessa.

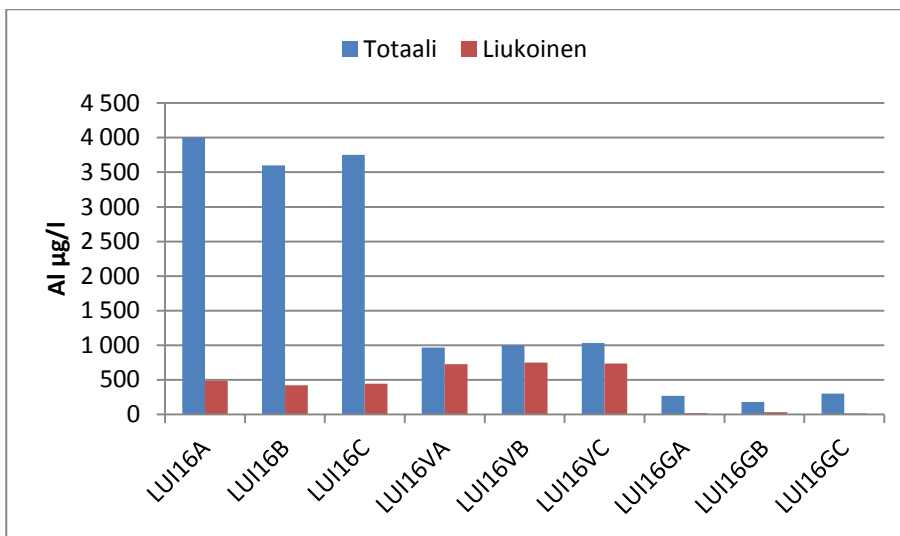


Kuva 9. Rautapitoisuus pintavesinäytteissä. Käsittelemättömät pintavesinäytteet (LUI15A, LUI15B ja LUI15C), vertailunäytteet (LUI15VA, LUI15VB ja LUI15VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI15GA, LUI15GB, LUI15GC).

Alumiini voi yhdistyä orgaanisten ja epäorgaanisten ionien kanssa ja yhdistymisen tuloksena esiintyä useassa eri muodossa kaivosvalumavesissä. Liuennut alumiini esiintyy vain yhdessä Al^{3+} hapetustilassa (Langmuir 1997). Bigham ja Nordstromin (2000) mukaan alumiini saostuu raudan tavoin hydroksideiksi, happihydroksideiksi ja happihydrosulfaateiksi veden pH:n noustessa happamasta lähelle neutraalia. Alumiinisaostumat ovat väriltään valkoisia, mutta niiden väri voi peittyä rautayhdisteiden läsnä ollessa. Valkoista saostumaa ei kokeiden yhteydessä havaittu.

Alumiini näyttää muuttuneen osittain liukoiseksi vertailukäsitellyissä suotovesinäytteissä LUI16V (kuva 10), joiden pH on noin 5,3 (kuva 5). Kiinteisiin GeoTrap-näytteisiin ei mittausten mukaan ole sitoutunut alumiinia, joten alumiinin jyrkkä lasku on seurausta alumiinin saostumisesta. Suodatuksen yhteydessä saostumat ovat poistuneet vesinäytteistä.

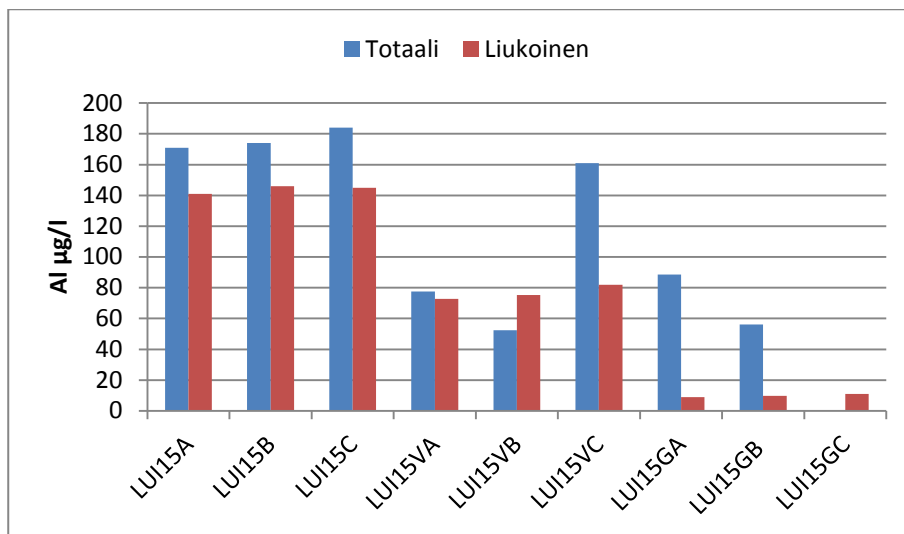
22.10.2012



Kuva 10. Alumiinipitoisuus suotovesinäytteissä. Käsittelemättömät suotovesinäytteet (LUI16A, LUI16B ja LUI16C), vertailunäytteet (LUI16VA, LUI16VB ja LUI16VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI16GA, LUI16GB, LUI16GC).

Pintavesinäytteissä alumiini on enimmäkseen liukoisessa muodossa (kuva 11). Liukoisen alumiinin pitoisuus on vähentynyt vertailunäytteessä ja hiukan enemmän GeoTrap-käsittelyn jälkeen. Kokonaispitoisuus vaihtelee voimakkaasti ja etenkin LUI15VC näytteen pitoisuudessa näyttää olevan virheellisyyttä. LUI15VB näytteen kokonaispitoisuus on pienempi kuin liukoisten aineiden pitoisuus, joka on virheellinen tulos. Mittaukset tehneen Labtium Oy:n mukaan pitoisuuserot eivät ole merkittäviä kun huomioidaan normaalit mittausten kokonaispövävarmuudet.

22.10.2012



Kuva 11. Alumiinin pitoisuus pintavesinäytteissä. Käsittelemättömät pintavesinäytteet (LUI15A, LUI15B ja LUI15C), vertailunäytteet (LUI15VA, LUI15VB ja LUI15VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI15GA, LUI15GB, LUI15GC).

Benjamin ja Leckien (1981) mukaan hienorakeiset sekundaariset rautamineraalit ovat hyvä adsorbtiopinta metalleille. Raudan saostuessa myös muita metalleja saostuu samaan aikaan. Adsorboitumisen ja samanaikaisen saostumisen seurauksena rautasakka voi sisältää huomattavia metallipitoisuuksia. Sinkkivälkkeen rapautumisen seurauksena vapautuneet sinkki-ionit eivät esiinny vapaina ioneina (Zn^{2+}) liuoksessa, vaan muodostavat sinkki komplekseja esim. hydroksidien, sufaattien ja karbonaattien kanssa (Younger et al. 2002). Sinkin liukoisuus on suurin pH:n ollessa alle 5 (Rose et al. 1979). Sinkki adsorboituu helposti mineraaleihin, orgaanisiin yhdisteisiin ja useimpiin maalajeihin (Kabata-Bendias ja Bendias 1992). Benjamin ja Leckien (1981) mukaan sinkki adsorboituu voimakkaasti hydroksidien, etenkin rauta- ja mangaanioksidien pinnalle. Sinkin adsorptio rautaoksidiin nousee pH:ssa 0-5.

Sinkin määrä näyttää vesitulosten perusteella laskeneen jyrkästi GeoTrap-käsittelyn jälkeen sekä suotovesi- että pintavesinäytteissä (kuvat 12 ja 13). Vertailunäytteiden pitoisuudet ovat pysyneet käsittelemättömien näytteiden kanssa hyvin samanlaisina.

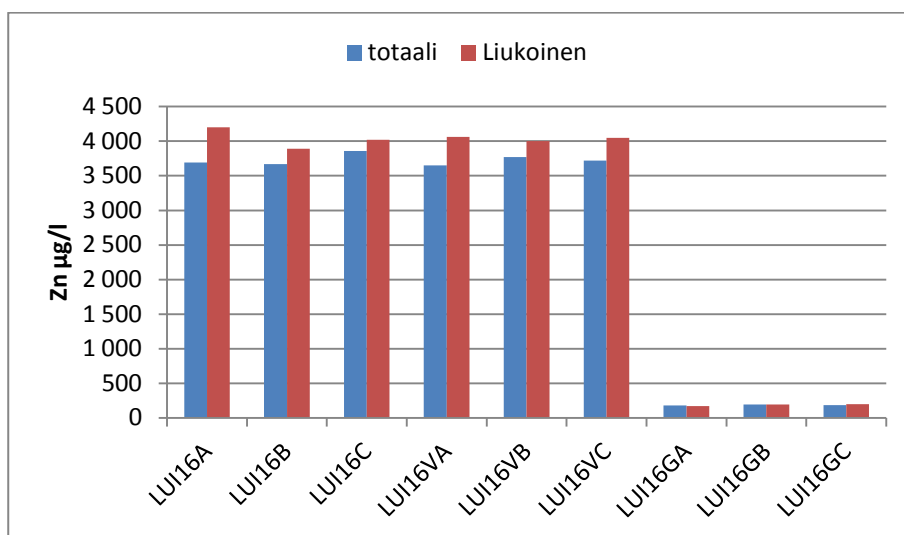
Käsittelemättömissä suotovesinäytteissä (LUI16A, B ja C) pH on alle 6 ja nousee lähelle neutraalia

22.10.2012

GeoTrap-käsittelyn jälkeen (kuva 5). Pintaveden pH nousi jopa yli 7:ään GeoTrap-käsittelyssä, lähtökohtaisen pH:n ollessa noin 6 (kuva 14). Walton-Dayn (2003) mukaan liukoisessa muodossa olevien metallien pitoisuus laskee happaman veden pH:n noustessa. Toisin sanoen metallit saostuvat tai adsorboituvat rauta-alumiinihydroksidisakkaan.

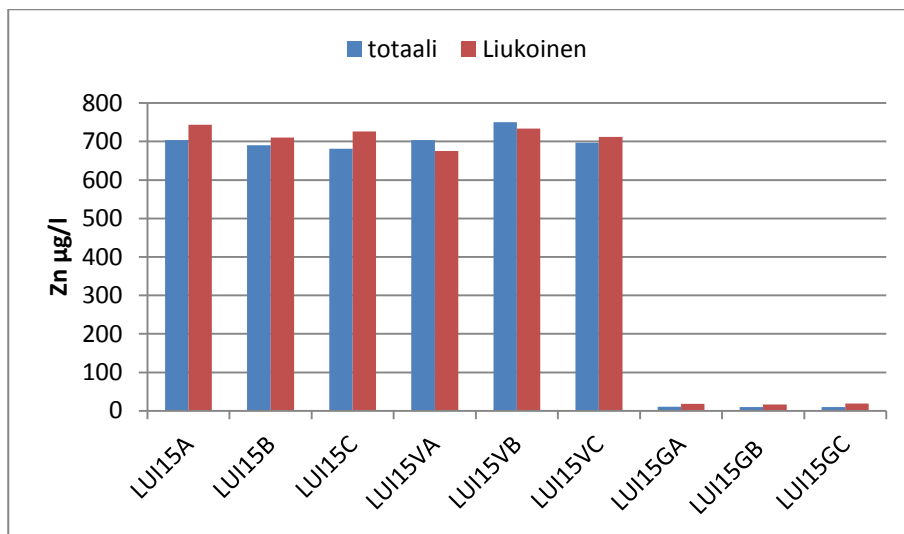
Sinkkiä on voinut saostua tai adsorboitua rauta-alumiinisakkaan pH:n noustessa. Walton-Dayn (2003) mukaan pH, jossa useimmat metallit adsorboituvat rauta- ja alumiini hydroksideihin on yleensä matalampi kuin pH, jossa metallit saostuvat omiksi hydroksideikseen. Sakka on jäänyt paperisuodattimeen ja näin sinkkiä on poistunut neutraalimmasta liuoksesta. Tulosten mukaan sinkkiä on sitoutunut kiinteisiin suotovesikäsitelyihin näytteisiin (LUI16K) näytteisiin ja kaikkiin yli viikon ajan vedessä olleisiin sarjanäytteisiin (kuva 18). Yhden vuorokauden pituisen ajan pintavesikäsitelyyn kiinteään näytteeseen LUI15K ei sitoutunut sinkkiä.

Muista metalleista Cd, Ni, Co, Cu ja Mn käyttäytyivät vesinäytteiden perusteella sinkin kanssa samoin. Näiden metallien pitoisuus laski GeoTrap-käsittelyssä, mutta ei juurikaan tai ei lainkaan vertailunäytteissä.



Kuva 12. Sinkin pitoisuudet suotovesinäytteissä. Käsittelemättömät suotovesinäytteet (LUI16A, LUI16B ja LUI16C), vertailunäytteet (LUI16VA, LUI16VB ja LUI16VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI16GA, LUI16GB, LUI16GC).

22.10.2012



Kuva 13. Sinkin pitoisuudet pintavesinäytteissä. Käsittelemättömät pintavesinäytteet (LUI15A, LUI15B ja LUI15C), vertailunäytteet (LUI15VA, LUI15VB ja LUI15VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (LUI15GA, LUI15GB, LUI15GC).

4.2 Kiinteät näytteet

Deer et al. (1971) mukaan vermikuliitin välikerroksen kationit voivat kationinvaihtoreaktiossa korvautua magnesiumilla, kaliumilla, natriumilla, rubidiumilla, kalsiumilla, bariumilla, cesiumilla, litiumilla, vedylä tai ammoniumilla. Kalsiumin määrä on noussut kaikissa suotovesi- ja pintavesikäsitellyissä GeoTrap-näytteissä (taulukot 3 ja 4). Tietoa vahvistaa se, että GeoTrap-käsiteltyjen vesinäytteiden Ca pitoisuus on hiukan laskenut (kuva 15). Myös K ja Rb pitoisuudet ovat laskeneet, kun taas Mg (kuva 14) ja Ba pitoisuudet ovat nousseet vesinäytteissä. Tästä voidaan päätellä, että GeoTrapin sisältämä Mg ja Ba ovat korvautuneet osittain kalsiumilla, rubidiumilla ja kaliumilla.

Huuhtelunäytteissä bariumin pitoisuudet olivat suurin piirtein samat kuin GeoTrap-käsitellyissä näytteissä. Bariumia on siis irronnut GeoTrapista vielä huuhtelussa. Bariumia, alumiinia, kromia ja kuparia lukuun ottamatta huuhteluvesinäytteiden alkuainepitoisuudet verrattuna GeoTrap-käsiteltyjen vesinäytteiden pitoisuuksiin olivat pieniä.

22.10.2012

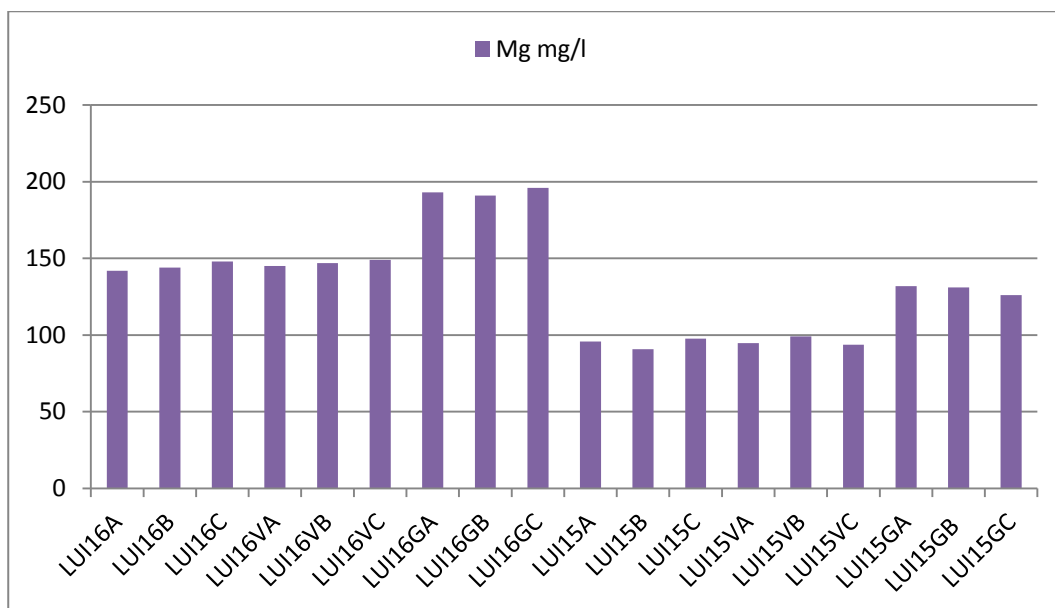
Taulukko 3. Käsittelemättömän ja suotovesikäsitellyn GeoTrapin alkuainepitoisuuksia. Tunnus K tarkoittaa yhden vuorokauden mittaista laboratorioskäsitelyä ja näytteet S ovat olleet luonnossa 1, 2 tai 3 viikkoa.

Alkuaine	GeoTrap	LUI16S1	LUI16S2	LUI16S3	LUI16K
FeO %	< 0.1	0,6	0,5	0,5	1,2
SiO ₂ %	38	34,53	35,52	34,22	33,73
Al ₂ O ₃ %	12,77	11,77	12,33	11,4	11,01
CaO %	1,41	1,57	1,57	1,55	1,63
C %	8,4	6,35	5,78	7,81	6,46
MgO %	28,17	25,6	24,6	24,92	24,98
Co ppm	46	43	53	50	44
Ni ppm	650	590	640	610	590
Zn ppm	70	120	220	240	100
Rb ppm	3	4	4	3	3
Ba ppm	223	195	221	216	222
Th ppm	0,14	0,38	0,18	0,17	0,18
U ppm	0,05	0,16	0,17	0,21	0,1

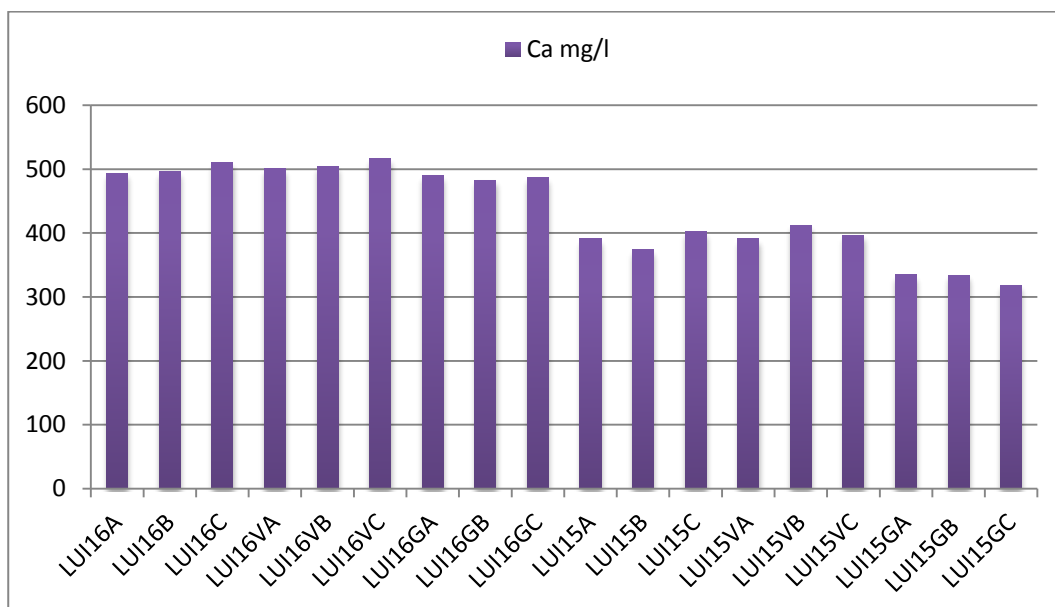
Taulukko 4. Käsittelemättömän ja pintavesikäsitellyn GeoTrapin alkuainepitoisuuksia. Tunnus K tarkoittaa yhden vuorokauden mittaista laboratorioskäsitelyä ja näytteet S ovat olleet luonnossa 1, 2 tai 3 viikkoa.

Alkuaine	GeoTrap	LUI15S1	LUI15S2	LUI15S3	LUI15K
FeO %	< 0.1	0,8	0,4	< 0.1	0,3
SiO ₂ %	38	34,22	34,94	34,35	35,04
Al ₂ O ₃ %	12,77	11,55	12,02	11,82	11,59
CaO %	1,41	1,69	1,75	1,79	1,59
C %	8,4	6,03	6,37	6,94	5,9
MgO %	28,17	25,47	24,35	25,3	25,91
Co ppm	46	48	57	52	44
Ni ppm	650	630	680	640	610
Zn ppm	70	140	200	180	70
Rb ppm	3	4	5	4	3
Ba ppm	223	190	194	191	208
Th ppm	0,14	0,21	0,98	0,26	0,21
U ppm	0,05	0,08	0,12	0,13	0,05

22.10.2012

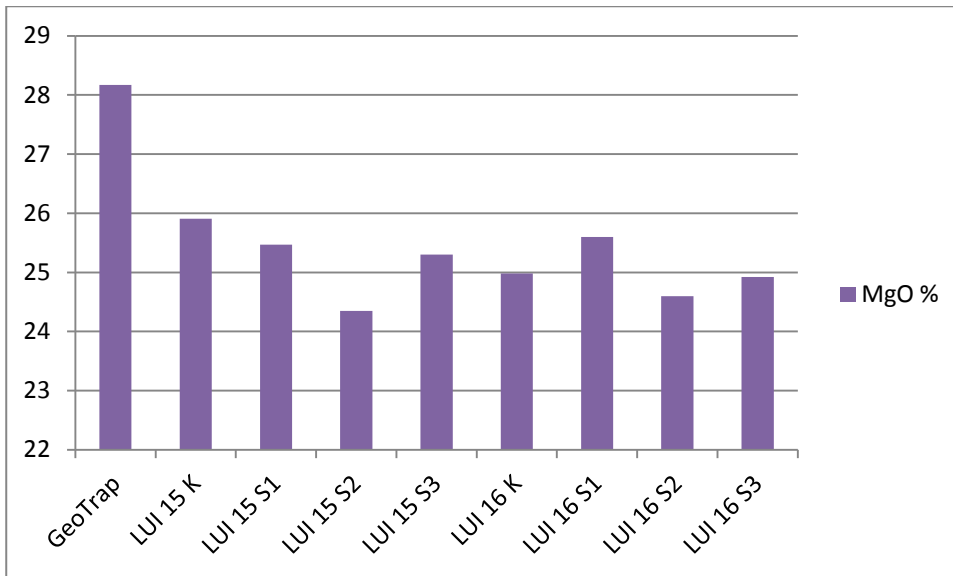


Kuva 14. Vesinäytteiden magnesiumipitoisuus kasvoi kaikissa GeoTrap-käsitellyissä näytteissä. Suotovesinäytteitä on merkitty numerolla 16 ja pintavesinäytteitä numerolla 15. Käsittelemättömät vesinäytteet (A, B ja C), vertailunäytteet (VA, VB ja VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (GA, GB, GC)

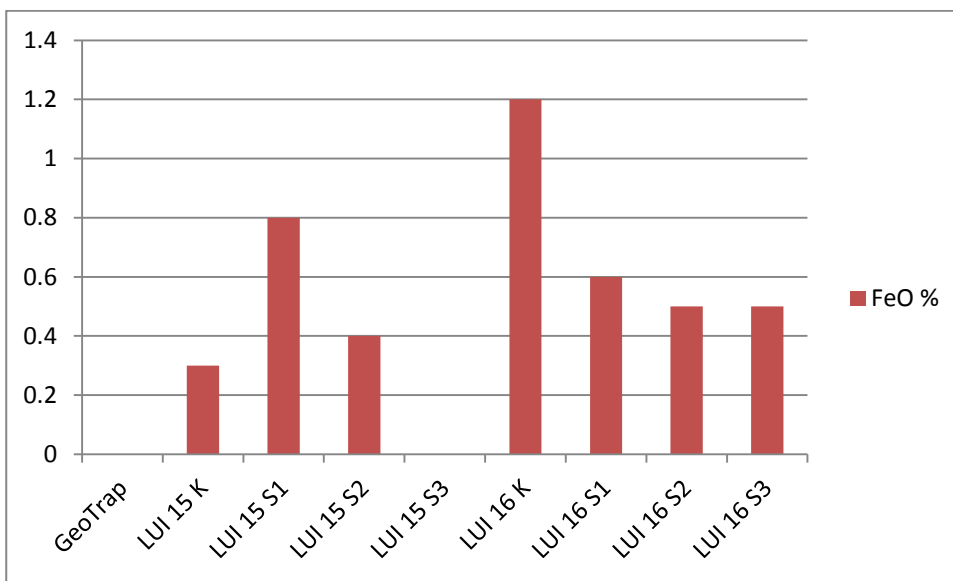


kuva 15. Vesinäytteiden kalsiumpitoisuus näyttää hieman laskeneen GeoTrap-käsitellyissä. Suotovesinäytteitä on merkitty numerolla 16 ja pintavesinäytteitä numerolla 15. Käsittelemättömät vesinäytteet (A, B ja C), vertailunäytteet (VA, VB ja VC) sekä GeoTrap käsitellyt näytteet (GA, GB, GC).

22.10.2012



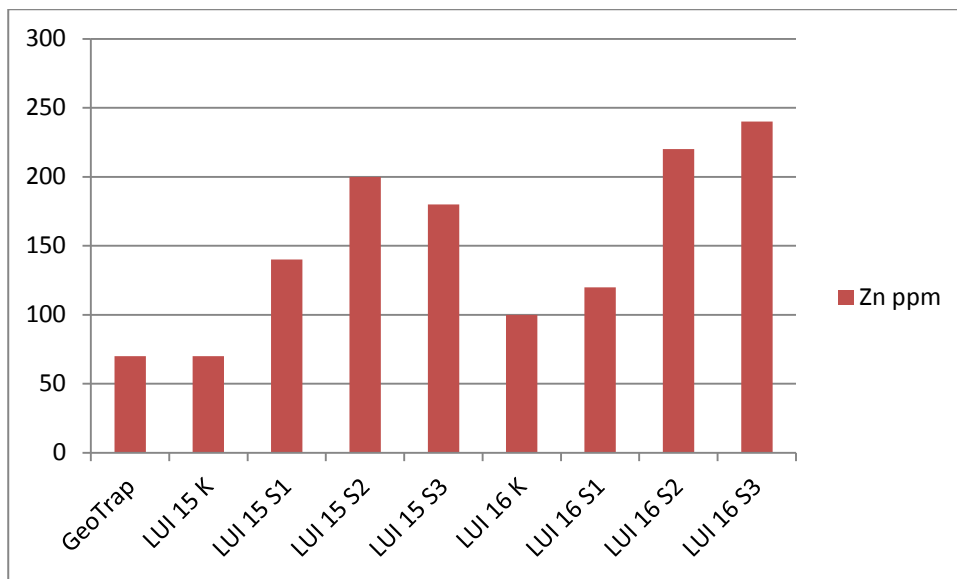
Kuva 16. Mg pitoisuus laski kaikissa kiinteissä näytteissä. Tunnus K tarkoittaa yhden vuorokauden mittaista laboriokäsittelyä ja näytteet S ovat olleet luonnossa 1, 2 tai 3 viikkoa)



Kuva 17. Rautapitoisuus nousi kiinteissä näytteissä lukuun ottamatta LUI15S3 näytettä. Tunnus K tarkoittaa yhden vuorokauden mittaista laboriokäsittelyä ja näytteet S ovat olleet luonnossa 1, 2 tai 3 viikkoa)



22.10.2012



Kuva 18. Zn pitoisuus nousi kiinteissä näytteissä, lukuun ottamatta LUI15K näytteitä. Tunnus K tarkoittaa yhden vuorokauden mittaista laboratoriokäsittelyä ja näytteet S ovat olleet luonnossa 1, 2 tai 3 viikkoa)

Rautaa kiinnittyi kaikkiin kiinteisiin näytteisiin lukuun ottamatta kolmen viikon ajan pintavedessä ollutta LUI15S3 näytettä (kuva 17). Muita metalleja kiinnittyi lähinnä näytesarjoihin. Näissä näytteissä on nähtävissä erityisesti sinkin pidättyminen GeoTrapiin (kuva 18). Suotovedessä olleissa näytteissä, LUI16, sinkkiä on imeytynyt sitä enemmän, mitä kauemmin vermikuliittia on pidetty vedessä. Pintavedessä pidetyissä näytteissä, LUI15, sinkin määrä onkin lähtenyt laskemaan kolmannella viikolla.

Huomionarvoista on myös LUI16K suotovedessä olleiden kiinteiden näytteiden 30ppm korkeampi sinkkipitoisuus, kuin puhtaassa GeoTrap näytteessä. On vaikea sanoa onko sinkki kiinnittynyt GeoTrapin pinnalle vai sitoutunut mineraalihilaan kationinvaihdon seurauksena. Näytteiden huuhtelulla on pyritty irrottamaan löyhästi GeoTrapin pinnalle kiinnittyneet aineet. Vaikuttaa siltä, että sinkkiä ja rautaa on sitoutunut GeoTrapin mineraalihilaan.

22.10.2012

4.3 Virhetarkastelu

Vesinäytteissä joidenkin alkuaineiden kohdalla kokonaispitoisuus on liukoista pitoisuutta pienempi. Pitoisuuserot eivät ole merkittäviä kun huomioidaan normaalit ICP-OES ja ICP-MS mittausten kokonaisepävarmuudet (V. Karttunen, kirjallinen tiedonanto, 2.1.2012).

Alumiinin kokonaispitoisuudet näytteissä LUI15GCH ja LUI15VC poikkesivat merkittävästi muista. Syynä tähän voi olla kontaminaatio suodatusvaiheessa, jolloin suodattimen yli on päässyt hitunen metallisakkaa. Näytteenoton yhteydessä huomattiin LUI15 näytteenottopisteen vedessä pieniä hiukkasia, joita on voinut jäädä kokonaispitoisuutta mittaaviin vesinäytteisiin. Tämä saattaa selittää sen, miksi liukoisten aineiden pitoisuudet näyttävät loogisemmilta kuin kokonaispitoisuudet. Liukoisten aineiden pitoisuus mitattiin 0,45 µm erikoissuodattimella suodatetusta näytteestä. 0,2 µm erikoissuodattimella suodatustulos olisi ollut alumiinin kohdalla parempi, koska alumiinia voi esiintyä vedessä kooltaan alle 0,45 µm kolloideina. Tämä saattaa vääristää liukoisen alumiinipitoisuuden tuloksia.

Kromin kokonaispitoisuudet näytteissä LUI16B, LUI16VC ja LUI15GCH poikkeavat selvästi muiden vesinäytteiden kokonaiskromipitoisuuksista. Ositetun näytteen ottaminen kokonaispitoisuutta mittaavasta näytteestä on haastavaa tämäntyyppisistä vesistä, joissa on paljon painavaa sakkaa (V. Karttunen, kirjallinen tiedonanto, 2.1.2012). Näytteen osittamisen vaikeus voi kontaminaation lisäksi selittää pitoisuuksien vaihtelua.

22.10.2012

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

GeoTrap-käsitellyistä liuoksista poistui huomattavan paljon metalleja. GeoTrap saostaa metalleja pH:n noston seurauksena, mutta myös ioninvaihdolla ja adsorptiolla GeoTrapin pintaan. Metallipitoisuuden lasku GeoTrap-käsitellyissä vesinäytteissä voi johtua GeoTrapin veteen lisäämisen seurauksena veteen vapautuneesta epäorgaanisesta hiilestä ja magnesiumista. Näiden vaikutuksesta veden pH on noussut, jolloin metallit ovat saostuneet vertailunäytteitä tehokkaammin. Saostuneet metallit ovat suurimmaksi osaksi jääneet vesinäytteiden käsittelyn yhteydessä paperisuodattimeen. Kiinteiden näytteiden analyysit viittaavat siihen, että ainakin rautaa ja sinkkiä sitoutuu GeoTrapiin. Siltä osin kun metallien poistumisen syy on ioninvaihto tai adsorptio GeoTrapin pintaan, on selvittämättä kuinka pysyvästä sidoksesta on kysymys.

Sinkin kokonaispitoisuus laski GeoTrap-käsitelyssä keskimäärin 99 % suotovesinäytteissä ja 95 % pintavesinäytteissä. Koboltin kokonaispitoisuus laski 90 % pintavesinäytteissä ja 82 % suotovesinäytteissä. Nikkelin pitoisuudet laskivat n. 80 % molempien näytepisteiden GeoTrap-käsitellyissä vesinäytteissä. Raudan ja alumiinin pitoisuudet laskivat voimakkaasti, jopa 100 %, mutta koska Fe ja Al määrät laskivat myös vertailunäytteissä, ei voida sanoa, että lasku olisi johtunut ainoastaan GeoTrapin vaikutuksesta.

Kiinteiden näytteiden sinkki- ja rautapitoisuudet kohosivat selvästi. Sinkkipitoisuus nousi suotovesikäsitellyissä LUI16K näytteissä 30 % ja pitkään näytteenottoaikalla pidetyissä LUI16 sarjanäytteissä sinkkipitoisuus jopa yli kolminkertaistui. Pintavesikäsiteltyjen LUI15K näytteiden sinkkipitoisuus pysyi normaalina, mutta sarjanäytteiden sinkkipitoisuus nousi parhaimmillaan lähes kolminkertaiseksi. Raudan pitoisuus käsittelemättömässä GeoTrapissa on alle määritysrajan. LUI16K näytteen raudan määräksi mitattiin 1,2 %. Raudan määrä nousi myös muissa kiinteissä näytteissä paitsi LUI15S3 näytteessä.

Syy siihen miksi sinkkiä ja rautaa kiinnittyi GeoTrapiin enemmän kuin muita metalleja voi olla se, että Luikonlahden suotovesi ja pintavesi sisältävät eniten juuri näitä kahta metallia. Käytännön kokeet

22.10.2012

vahvemmissa metalliliuoksissa lienevät kuitenkin tarpeen, että voidaan todeta myös muiden metallien kiinnittymisominaisuudet. Tämä on tärkeää etenkin GeoTrapin tulevaa lannoitekäyttöä ajatellen.

Tulosten perusteella GeoTrap voisi olla hyödyksi ennalta arvaamattomien tilanteiden korjauksessa esim. rikastushiekka-altaan padon sortuessa tai veden happamoituessa äkillisesti. Myös GeoTrap-patojen rakentaminen suotoveteen voisi olla mahdollista. Tätä varten tarvitaan kuitenkin vielä paljon tutkimuksia.

Mikäli aihetta tutkitaan lisää, kannattaa GeoTrapin ja veden erotus tehdä jollain muulla tavalla. Mikäli suodatus tehdään kuten tässä tutkimuksessa, on syytä analysoida myös suodattimeen jääneet sakat tai pitää pH, happi ja lämpötilaolosuhteet sellaisina, ettei saostumista pääse tapahtumaan. Mietittäessä GeoTrapin hyötykäyttöä kaivosympäristön hoidossa, on syytä miettiä löytyisikö kotimainen ja käsittelemätön savimineraali, jolla on vastaavia ominaisuuksia GeoTrapin kanssa.

22.10.2012

6 LÄHDELUETTELO

Aubè, B. 2004: The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents. <http://www.infomine.com/publications/docs/Aube.pdf>. 21 s.

Badaway, N., El-Bayaa, A., AlKhalik, E.2010. Vermiculite as an exchanger of Copper(II) and Cr(III) ions, kinetic studies. *Ionics* 16: 733–739.

Benjamin M., Leckie, O. 1981. Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous Iron Oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 79(1):209–221.

Bigham, J., Nordstrom, K. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews in mineralogy & geochemistry*. 40:351–403.

Blowes, D. Ptacek, C. Jurjovec, J.2003. Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. s 95–116. Teoksessa: Jambor, J., Blowes D., Richie, A. 2003. Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series Volume 31, Vancouver, British Columbia.

Carlson, L., Loukola-Ruskeeniemi, K. 1998. Raskasmetallien pidättyminen rautasaostumiin malmiesiintymien ja kaivosten ympäristössä: esitutkimus Itä-Suomessa. *Vuoriteollisuus* 56(3): 37–41.

Deer, W., Howie, R., Zussman, J. 1971. Rock forming minerals. William Clowes & sons limited. London. 270 s.

Eklund, O., Toropainen, V., Shebanov, A., Åkerback, N., Engblåm, S. 2011. United States Patent. Patent no: US7927039B2. Method for improving vermiculite's intake of ammonium ions, absorption material, its uses and method of removing ammonium from environment

22.10.2012

Heikkinen P., Räisänen M.L., Johnson R. 2008. Geochemical Characterisation of Seepage and Drainage water Quality from Two Sulphide Mine Tailings Impoundments: Acid Mine Drainage versus Neutral Mine Drainage. *Mine Water Environ* (2009) 28:30–49.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. Trace elements in soils and plants. (1992) Boca Raton, Florida. CRC Press. 365 s.

Kylylahti Copper Oy. 2011. Luikonlahden rikastamon rikastuskapasiteetin lisääminen. Ympäristövaikutusten arviointiohjelma. 62 s.

Lahermo, P., Väänänen, T., Tarvainen, T., Salminen, R. 1996. SUOMEN geokemian atlas. Osa 3: Ympäristögeokemia - purovedet ja -sedimentit/Environmental geochemistry - stream waters and sediments. Forssan kirjapaino. 149 s.

Langmuir, D. 1997. Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice–Hall, inc. USA. 600 s.

Malandrino M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Menasti E. 2006. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*. 299(2):537–546.

Nordstrom, K. 2011. Mine waters: Acid to Circumneutral. *Elements*. 7(6):393–398

Peng, T., Zhang, B., Liu, F. 2006. Adsorption of Ammonium and Heavy Metal Ions on Industrial Vermiculite from the Yuli Mine in Xinjiang, China. *Acta geologica sinica*. 80 (2): 212–218.

Rose, A., Hawkes, H., Webb, J. (1979). *Geochemistry in mineral exploration*. London : Academic Press. 657 s.



22.10.2012

Räisänen, ML. 2005. A sustainable use of magnesite tailings as a cover for acid generating wastes - a case study of an old copper mine. Teoksessa: Securing the future. International conference on mining and the environment metals and energy recovery. Proceedings, Skellefteå, Sweden. MITU, SweMin, 2005. (2): 8265–836

Räisänen, ML. 2009. Capability of natural and constructed wetlands to mitigate acidic leakage from closed mine waste facilities-cases in eastern Finland. Conference Proceedings Securing the future, Mining, metals and society in a sustainable society and 8th ICARD International Conference on acid rock drainage Skellefteå, Sweden June 22–June 26. 10 s.

Särkkä, J. 1996. Järvet ja ympäristö. Gaudeamus. 157 s.

Vieira dos Santos, A. Masini, J., 2006. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. Applied Clay Science. 37(1-2):167–174.

Walton-Day, K. 2003. Passive and active treatment of mine drainage s. 335-358. Teoksessa: Jambor, J., Blowes D., Richie, A. 2003. Environmental aspects of mine wastes. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series Volume 31, Vancouver, British Columbia.

Webster, J., Swedlund, P., Webster K. 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxy sulfate. Environmental Science & Technology. (32)10: 1361–1368

Webster, J., Swedlund, P. ja Webster K. 1998: Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron (III) oxyhydroxy sulfate. Environmental Science & Technology (32)10: 1361–1368

Younger, P., Banwart, S., Heidin, Robert. 2002. Mine water; Hydrology, Pollution, Remedation. Kluwer Academic Publishers. Great Britain. 442 s.

