

Sekundäärisiä sulfaattisaostumia Kumpuselän-Kurkiselän harjussa Kiimingissä

VESA PEURANIEMI JA TIINA ESKOLA

Sulfaattiryhmän mineraalien perusrakenneosa on sulfaattianioni SO_4^{2-} yhdistyneenä johonkin metallikaationiin. Osa ryhmän mineraaleista on synnyltään primäärisiä, kuten baryytti, BaSO_4 , jota esiintyy usein hydrotermisissä metallipitoisissa juonissa harmemineraalina. Maailmanlaajuisesti runsain sulfaattimineraali on evaporiittisedimenteissä esiintyvä kipsi, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kipsiä muodostuu myös hap-pamien sulfaattipitoisten vesien reagoidessa kalkkikiven kanssa. Sitä esiintyy lisäksi malmien hapettumisvyöhykkeissä.

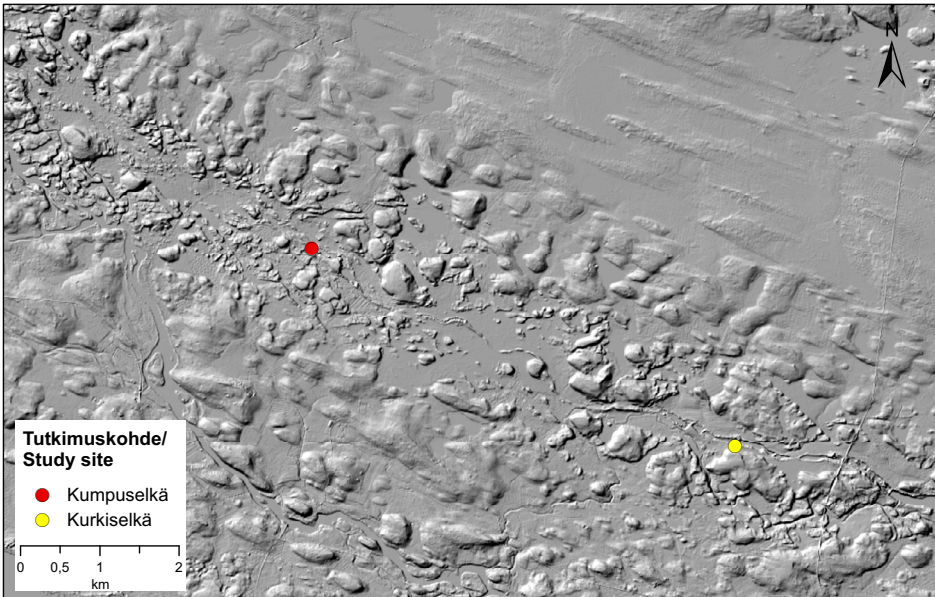
Suurin osa sulfaattimineraaleista on sekundäärisiä eli primäärimineraalien, lähinnä sulfidien rapautumisen ja rapautumistuotteiden uudelleensaostumisen ja kiteytymisen kautta syntyneitä. Larocque *et al.* (1995) ovat kuvanneet sekundääristen sulfaattien esiintymistä kaivosten jätekasosissa. Suomesta on kuvattu varsin vähän sekundäärisiä sulfaattimineraaleja, lähinnä rautasulfaatti jarosiittia, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, rikkikiisuesiintymien ja mustaliuskeiden rapautumiskuoresta (Hytönen 1999).

Tässä tutkitut sekundäärisiä sulfaattimineraaleja sisältävät saostumat löydettiin Kiimingin Kumpuselkä-Kurkiselkä harjujaksosta, 20 km Oulun kaupungin pohjoispuolella. Harjujakso on länsiluoteesta itäkaakkoon

suuntautunut kapea selänne, keskellä monimuotoista Honkasen kumpumoreenialuetta (kuva 1). Molemmat tutkimuspaikat ovat vanhoja maanottoalueita.

Kumpuselkä

Harjujakson luoteispäässä, Kumpuselässä, maa-aineksen oton yhteydessä esiin tullutta kvartsi-karbonaattijuonistoon liittyvää Au-Cu-Zn-Pb-Bi -mineralisaatiota tutkittiin Pohjois-Pohjanmaan Malmiprojektin (PoPo-Ma-projekti) toimesta vuosina 1996–2000 (Alapieti *et al.* 2000). Maanoton ja kallion louhinnan jälkeen on syntynyt useita happamia pohjavesilammikoita (pH = 3,2–3,5), joissa metalli- ja sulfaattipitoisuudet ovat poikkeuksellisen korkeita. Myöhemmin useana kesänä havaittiin montun pohjalla olevan sora- ja osin moreenikerroksen päällä valkoista tai vaalean harmaata, hienojakoista saostumaa (Eskola ja Peuraniemi 2008), paikoin lumivalkoisena laajana peitteenä (kuva 2). Lähemmin tarkasteltuna saostumaa esiintyi vain maan pintaosassa pienten kivien reunoilla, erillisinä raeryhminä muiden mineraalirakeiden väleissä sekä maahan pudonneiden oksankappaleiden ympärillä (kuva 3a ja b). Näytteiden mineralogista koostumusta tutkittiin myöhemmin tarkemmin röntgendiffraktion (XRD), pyyhkäisyelektro-



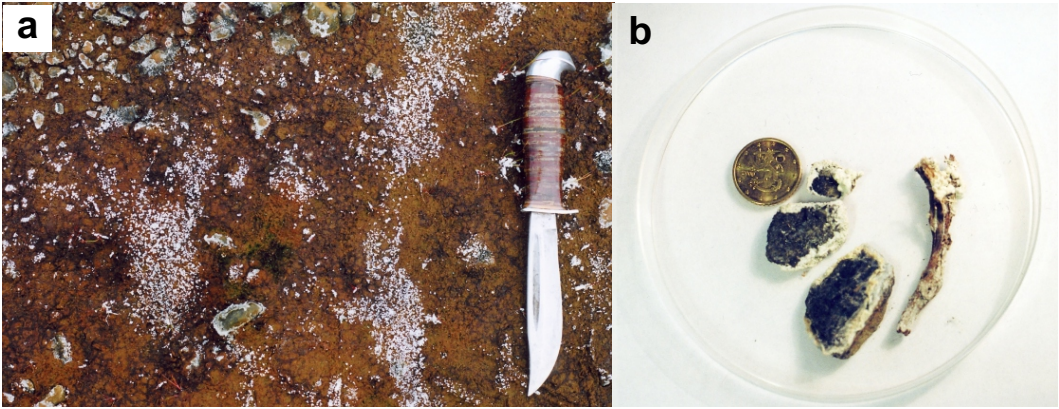
Kuva 1. Tutkimuskohteiden sijainti alueen rinnevarjostuskuvalla. Kapea Kumpuselkä-Kurkiselkä harjujakso erottuu keskellä laajaa ja monimuotoista Honkasen kumpumoreenialuetta. Sen koillispuolella on kapea drumliinivyöhyke. Jäätikön liike suuntautui länsiluoteesta itäkaakkoon. Lähde: Maanmittauslaitoksen aineistoa, rinnevarjostus, vinovalovarjoste 8m.

Figure 1. Study sites on an oblique hill-shade map. Narrow Kumpuselkä-Kurkiselkä esker can be seen in the inner part of the vast Honkanen hummocky moraine area. Drumlin belt can be seen northeast of it. Ice movement WNW-ESE. Source: National Land Survey of Finland, Hillshade, Shaded relief 8m.



Kuva 2. Valkoisia saostumaläikkiä Kumpuselän montun pohjalla.

Figure 2. White precipitates on the ground in the Kumpuselkä pit.



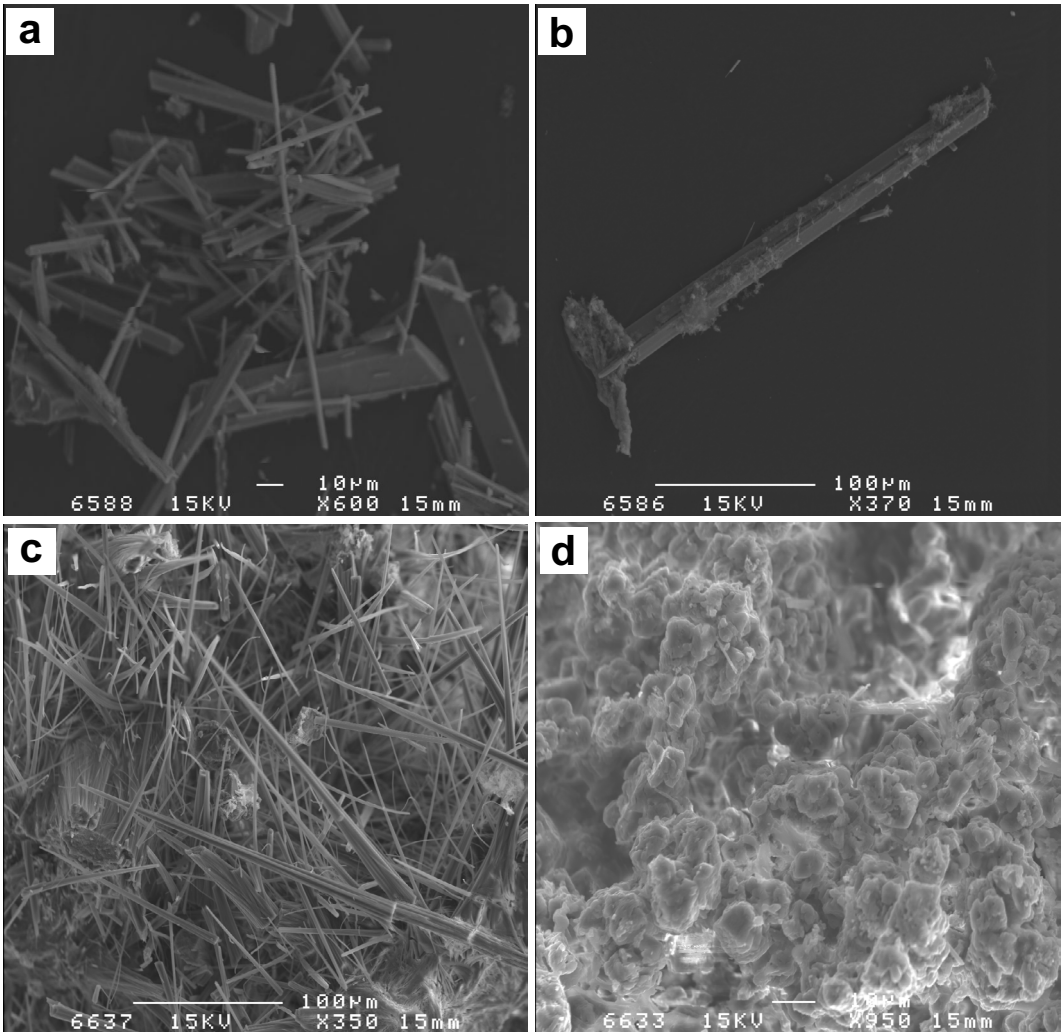
Kuva 3. a) Lähikuva saostumasta, Kumpuselkä, puukon pituus 22 cm. b) Saostumaa pienten kivien reunoilla ja oksankappaleessa. Stereomikroskooppikuva, mittakaavana olevan kolikon halkaisija 22,3 mm.

Figure 3. a) Detailed picture of a precipitate at Kumpuselkä, length of the knife 22 cm. b) Precipitate surrounding small pebbles and twig, diameter of the coin 22.3 mm.

nimikroskopian (SEM) ja energiadiispersiivisen röntgenspektroskopian (EDS) avulla.

Joissakin näytteissä kidejärjestelmältään monokliininen kipsi on yleisin mineraalifaasi. SEM-kuvissa kipsikiteet näkyvät kapeiden prismojen kasaamina (kuva 4a). Jotkin yksittäiset kipsikiteet ovat huomattavan pitkiä (kuva 4b). Kipsiä on Suomesta aiemmin löydetty rapautuneiden sulfidimalmien ja malmilohkareiden halkeamista ja onteloista (Hytönen 1999). Valtaosin tutkitut näytteet sisältävät useampia mineraalifaaseja, mikä näkyy runsaina piikkeinä XRD-kuvaajissa (kuva 5). Vallitsevia mineraaleja ovat kaksi Mg-sulfaattia, monokliiniset pickeringiitti, $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, ja heksahydriitti, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. SEM-kuvissa pickeringiitti näkyy neulasmaisina kiteinä (kuva 4c). Aikaisemmat havainnot pickeringiitistä Suomessa ovat harvinaisia. Sitä on kuvattu Joroisten Lahnalahden sulfidipitoisen kiillegneissin raontäytteestä (Hytönen 1999). Heksahydriitin esiintyminen näytteissä tulee myös selvästi esiin XRD-kuvaajien useina diffraktiopiikkeinä (kuva 5). Rautasulfaatti jaroitiin mahdollinen läsnäolo perustuu vain yhteen diffraktiopiikkiin (merkitty kirjaimella J kuvassa 5).

Näytteistä tunnistettiin lisäksi Mg-sulfaattimineraali kieseriittiä, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, joka on kidejärjestelmältään myös monokliininen. Sen esiintyminen todennettiin XRD-kuvaajien muutamien piikkien manuaalisesta d-arvojen tulkinnasta (kuva 5, kieseriitin diffraktiopiikit merkitty kirjaimella K). Nämä piikit jäivät automaattiselta tunnistusohjelmalta tunnistamatta. Sekä heksahydriitin että kieseriitin esiintyminen tuli esiin myös saostumien EDS-analyysien Mg- ja S-pitoisuuksien eroina (heksahydriitin Mg-pitoisuus = 10,64 p.%, S-pitoisuus = 14,04 p.%; kieseriitin Mg-pitoisuus = 17,56 p.%, S-pitoisuus = 23,17 p.%). Heksahydriitti ja kieseriitti näkyvät SEM-kuvissa samankaltaisina hiutalemaisina tai levymäisinä kasaamina (kuva 4d). Ulkoasultaan niitä ei voi kuvissa erottaa toisistaan, vaan tähän tarvitaan EDS-analyyseja. Merkille pantavaa olivat kieseriitin muutaman painoprosentin Cu-, Zn- ja Ni-pitoisuudet. Enimmillään Cu-pitoisuus oli jopa 18 p.%. Kuitenkaan varsinaisia Cu-sulfaattimineraaleja (brokantiitti, kalkantiitti) ei XRD- ja EDS-tulosten analysoinnissa tullut esiin. Heksahydriittiä ja kieseriittiä ei ole aikaisemmin kuvattu Suomesta (Hytönen 1999).



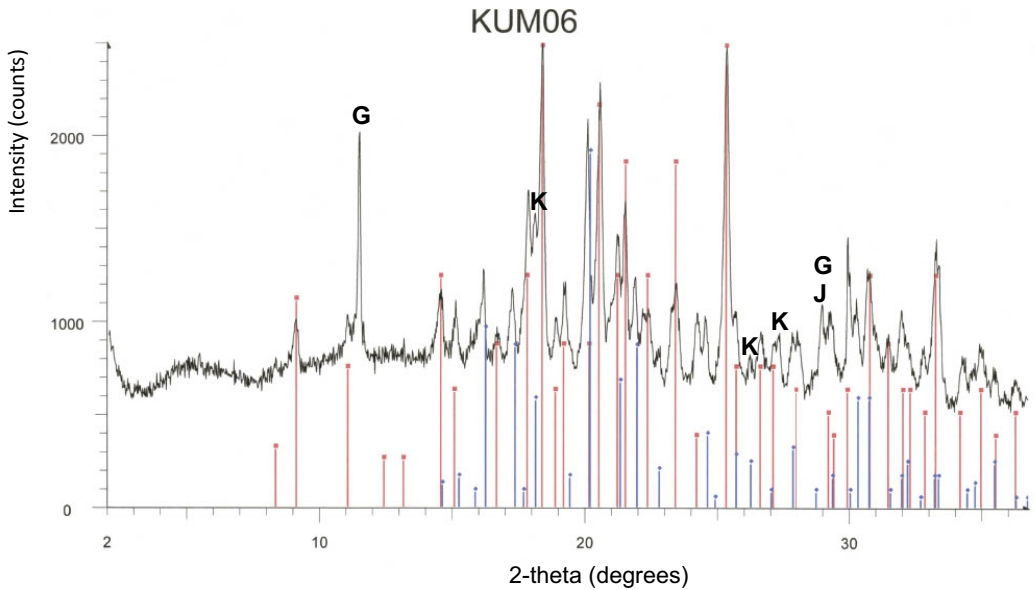
Kuva 4. Kumpuselkä, SEM-kuvia: a) kipsikidekasa, b) pitkä kipsikide, c) neulasmaisia pickeringiittikiteitä, d) levymäisiä heksahydriitti- ja kieseriittikiteitä.

Figure 4. Kumpuselkä, SEM images: a) gypsum laths, b) elongated gypsum crystal, c) pickeringite needles, d) flakes of heksahydrite and kieseriite.

Makroskooppisesti saostumat ovat ulkoasultaan ja väriltään samankaltaisia riippumatta esiintymistavasta. Näin ollen näytteiden valinta XRD- ja SEM-analyysiin oli tietyllä tavalla ”hakuammunta”. Voi siis hyvin olla, että sekundäärisiä sulfaattimineraaleja löytyisi muitakin jos näytteitä otettaisiin ja analysoitaisiin paljon enemmän. Tähän viittasivat myös muutamien EDS-analyysien korkeammat Mg-pitoisuudet.

Kurkiselkä

Kurkiselässä vuosikymmeniä jatkunut maa-aineksen otto on jättänyt jälkeensä useita happamia pohjavesilammikoita (pH = 3–4), joissa sulfaatti- ja metallipitoisuudet ovat korkeita. Jäljellä on myös joitakin monttujen reunalle läjitettyä hiekka- ja sorakasoja (kuva 6). Näissä kasoissa havaittiin paikoin linssimäisinä osueina samannäköisiä valkoisia saos-



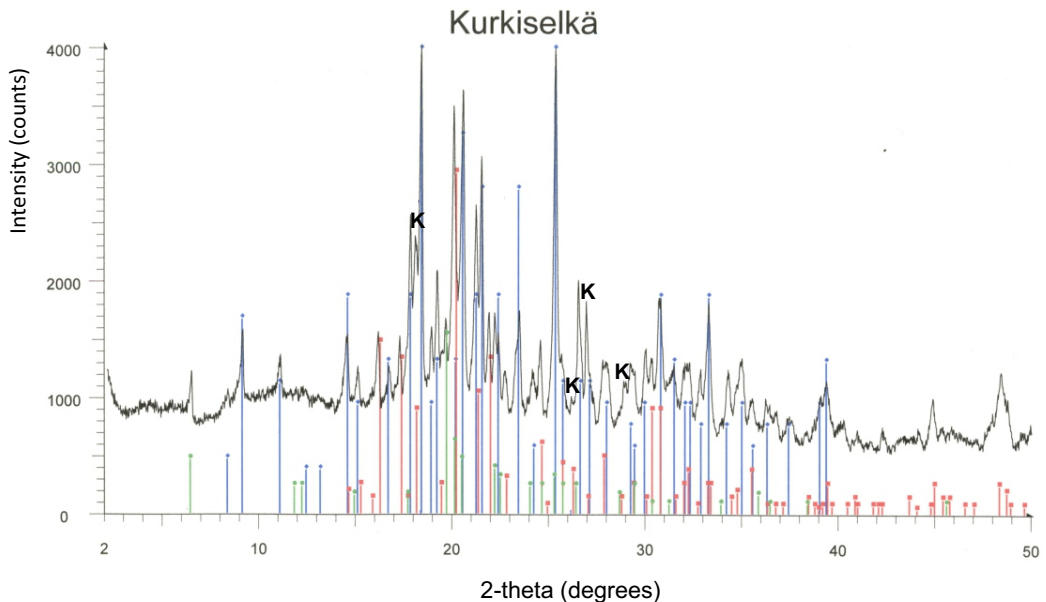
Kuva 5. Pickeringiitti- ja heksahydriitirikkaan saostumanäytteen (KUM06) XRD-diagrammi, Kumpuselkä. Pickeringiitin referenssipeakit punaisella ja heksahydriitin sinisellä. K = kieseriitin piikit, G = kipsin piikit, J = mahdollinen jarosiitin piikki näytteessä. X-akselilla säteilyn sirontakulma 2θ -asteikolla, Y-akselilla säteilyn intensiteetti.

Figure 5. XRD diagram of the pickeringite- and hexahydrite-rich sample (KUM06), Kumpuselkä. Reference peaks of pickeringite in red and of hexahydrite in blue. K = peaks of kieseriite, G = peaks of gypsum, and J = possible peak of jarosite in the sample.



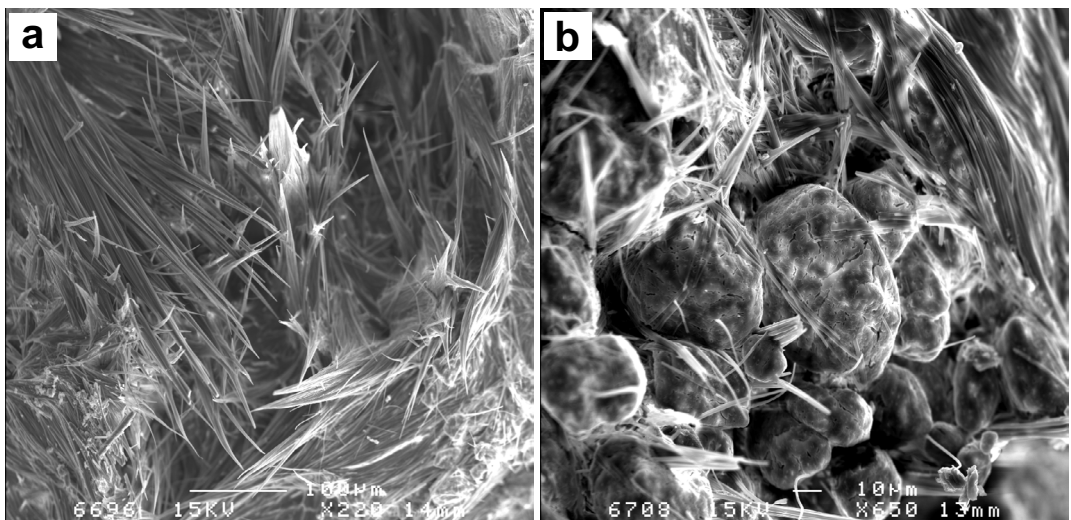
Kuva 6. Maa-aineskasa, Kurkiselkä. Pikkukuva: valkoisia saostumia maa-aineksessa.

Figure 6. Pile of sand and gravel at Kurkiselkä. Inset: white precipitates in sand and gravel.



Kuva 7. Kurkiselän saostuman tyypillinen XRD-kuvaaja. Pickeringiitin referenssiipiikit sinisellä, heksahydriitin punaisella ja serisiitin vihreällä. K = kieseriitin piikit näytteessä.

Figure 7. Typical XRD diagram of the Kurkiselkä precipitate. Reference peaks of pickeringite in blue, of hexahydrite in red, and of sericite in green. K = peaks of kieserite in the sample.



Kuva 8. a) Neulasmaisia pickeringiittikiteitä, b) levymäisiä heksahydriitti- ja kieseriittikiteitä. Kurkiselkä, SEM-kuva.

Figure 8. a) Pickeringite needles, b) flakes of hexahydrite and kieserite. Kurkiselkä, SEM image.

tumia kuin Kumpuselässäkin (kuva 6). Niiden koostumusta tutkittiin myös vastaavilla menetelmillä. Näytteiden XRD-kuvaajat ovat

varsin ”piikkikäitä” (kuva 7). Pickeringiitin ja heksahydriitin piikit ovat selkeästi tunnistettavissa. Sen sijaan kieseriitti jäi Kurkiselänkin

näytteissä havaitsematta automaattiselta tunnistusohjelmalta, mutta muutamien piikkien d-arvojen laskenta osoitti sitäkin sisältyvän näytteisiin (kirjain K kuvan 7 diffraktiokuvajasssa). Myös SEM-kuvissa pickeringiittineulasen (kuva 8a) näkyvät hyvin, samoin heksahydriitti- ja kieseriittikiteet (kuva 8b). Lisäksi näytteissä on jonkin verran serisiittiä.

Päätelmiä

Kumpuselän sulfaattisaostumat koostuvat kipsistä, pickeringiitistä, heksahydriitistä ja kieseriitistä.

Kumpuselässä saostumien synty on yhteydessä harjun alta löydettyyn mineralisaatioon. Siellä monimetallijuonien rapautuminen ja sulfaatti- ja metallipitoisen pohjaveden kapillaarinen nousu kuivina aikoina on saostanut sekundäärisiä sulfaattimineraaleja montun pohjan maaperään. Syksyn sadekausien aikana saostumat liukenevat veteen, kunnes taas seuraavan kesän kuivana aikana saostumia alkaa kiteytyä uudelleen.

Kurkiselässä havaitut sulfaattisaostumat ovat koostumukseltaan samankaltaisia kuin Kumpuselässäkin ja näin ne voivat olla myös malminetsinnällinen viite. Analogisesti voitaisiin päätellä, että Kurkiselän havaintopaikan lähettyvillä saostumien lähtömateriaalina voi olla samantyyppinen mineralisoituma kuin Kumpuselässäkin.

FT VESA PEURANIEMI

Notaarintie 6B22

90650 Oulu

vesa.peuraniemi@professori.fi

FM TIINA ESKOLA

Oulu Mining School

Oulun yliopisto

tiina.eskola@oulu.fi

VP on emeritusprofessori ja Helsingin yliopiston dosentti.

TE on tohtorikoulutettava.

Summary

Secondary sulphate precipitates were found in two old gravel pits of the Kumpuselkä-Kurkiselkä esker, Kiiminki, northern Finland. There are very acidic and metal-rich groundwater ponds at both sites (referred to as Kumpuselkä and Kurkiselkä). The mineralogical and chemical compositions of the precipitates were studied with X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

White precipitates in the Kumpuselkä site occur on the bottom of the gravel pit as separate grain clusters between sand grains, as thin rims surrounding small pebbles and encrusting tree twigs fallen onto the ground. Precipitates are composed of various sulphate minerals: gypsum which occurs as elongated and narrow laths or prisms, pickeringite which occurs as needles, and hexahydrite and kieserite which occur as flakes. The origin of the sulphate minerals at Kumpuselkä is related to multimetal-bearing quartz-carbonate veins in bedrock beneath the esker. Weathering of the veins has liberated sulphur and metals, and during dry summers via capillary rise of groundwater, secondary sulphates have precipitated on the bottom of the pit.

White precipitates occur as small pockets in the old sand and gravel pile at the Kurkiselkä site. They are composed of pickeringite, hexahydrite and kieserite. Sulphate precipitates can be considered as indicators in ore exploration. It could be concluded that the source of these secondary sulphate minerals in Kurkiselkä site is an unknown Kumpuselkä-type mineralization.

Lähdeluettelo

- Alapieti, T., Gehör, S., Heikura, P., Kärki, A. ja Peuraniemi, V., 2000. Pohjois-Pohjanmaan malmi-projekti 1996-2000. Loppuraportti, Kauppa- ja teollisuusministeriö, 103 s.
- Eskola, T. ja Peuraniemi, V., 2008. Secondary sulphate precipitates in the gravel pit at Kumpuselkä esker, northern Finland. *Mineralogical Magazine* 72: 415–417.
- Hytönen, K., 1999. Suomen mineraalit. Geologian tutkimuskeskus. Erillisjulkaisu, 399 s.
- Larocque, A.C., Chapin, C.E., Laughling, A.W. ja Hickmott, D.D., 1995. Metal-residence sites in mine tailings in the Magdalena District, New Mexico, USA. Teoksessa: Pasava, J., Kribek, B. ja Zak, K. (toim.), *Mineral deposits: from their origin to their environmental impacts. Proceedings of the Third Biennial SGA Meeting, Prague, Czech Republic, 28–31 August 1995*, A.A. Balkema, Rotterdam, 661–664.

Fennoskandian ikiroutasoiden kohtalo tulevaisuudessa ja siihen liittyvät ilmakehän takaisinkytkennät

MINNA VÄLIRANTA, BRITTA SANNEL JA TEEMU JUSELIOUS

Viimeisen jääkauden jälkeen kaikki pohjoiset suot ovat toimineet tehokaina hiilen (C) nieluina (mm. Yu *et al.* 2010, Loisel *et al.* 2013). Ne peittävät alleen valtavia alueita: uusin arvio on noin 3,7 miljoonaa neliökilometriä, joka vastaa lähes kymmentä Itämeren pinta-alaa. Soiden varastoiman hiilen määrä on 415 ± 150 Pg C (Hugelius *et al.* 2014). Yksi petagramma, Pg, on yhtä kuin 10^{15} grammaa.

Puolet näistä soista sijaitsee ikirouta-alueella. Ikiroutaa alkoi muodostua soihin myöhäisholoseenin aikana, kun auringon säteilytaso ja sen myötä vuoden keskilämpötilat lähtivät globaalisti laskemaan (Treat ja Jones 2018). Tämän kehityksen seurauksena aiemmin soi-

hin sitoutunut hiili jäi loukkuun jäätyvään turpeeseen. Lämpenevän ilmaston myötä nämä pitkään globaalista hiilenkierrosta ulkopuolella olleet hiilen varastot voivat vapautua takaisin kiertoon.

Arvioiden mukaan ikiroudan sulaminen vapauttaa seuraavien vuosien aikana ilmaan 25–60 % siitä vanhasta hiilestä, joka on aiemmin varastoitunut jään sisään (O'Donnell *et al.* 2012, Jones *et al.* 2017). Viime vuosikymmenien aikana ikiroutasoiden sulaminen on kiihtynyt varsinkin ikiroutavyöhykkeen eteläosissa. Pohjoisen Fennoskandian, Kanadan koillisosien sekä Alaskan eteläosien lämpötilojen nousu sekä talvisadannan kasvu 1950-luvulta lähtien on kutistanut ikirouta-