

Edistyneiden raskasmineraalitutkimusmenetelmien ja raskasmineraalien geokemian käyttösovellutukset malminetsinnässä

ATTE TAIVALKOSKI, JUKKA-PEKKA RANTA JA PERTTI SARALA

Moreenin geokemiallisia sekä raskasmineraalitutkimuksia on käytetty vuosikymmeniä menestyksekkäästi malminetsinnässä aiemmin jäätikön peittämällä alueilla, esimerkiksi Suomessa ja Kanadassa (Peuraniemi 1982; Hirvas & Nenonen 1990; Aario & Peuraniemi 1992). Virallisesti mineraali on raskasmineraali, kun sen on tiheys ylittää $2,85 \text{ g/cm}^3$, mutta yleisesti näihin lasketaan kaikki yli $3,3 \text{ g/cm}^3$ rakeet (Taivalkoski ym. 2015). Raskasmineraalitutkimuksissa pyritään tunnistamaan niin sanottuja indikaattorimineraaleja eli mineraaleja, jotka viittaavat tiettyyn malmityyppiin. Esimerkiksi timanttien etsinnässä yleisiä indikaattorimineraaleja ovat kromiitti, pikroilmeniitti ja pyrooppigranaatti (Tyni & Papunen 2018), ja kullan etsinnässä erilaiset sulfidimineraalit, rutiili ja scheeliitti sekä luonnollisesti itse metallinen kulta korkean tiheydensä vuoksi (Lehtonen ym. 2015).

Tyypillisten indikaattorimineraalitutkimusten lisäksi edistyneiden mineraaligeokemiallisten analyysimenetelmien ansiosta malminetsinnässä voidaan käyttää myös mineraaleja, jotka eivät yleisyytensä vuoksi suoraan sovi indikaattorimineraaleiksi, mutta joiden hivenalkuaine- tai isotooppikoostumus voi vaihdella geologisen ympäristön mukaan. Rikkikiisu (FeS_2) on yksi yleisimmistä mineraaleista malminmuodostusprosesseissa, ja voi sisällyttää itseensä laajan skaalan erilaisia hivenalkuaineita riippuen sen synty-ympäristöstä. Sulfidimineraalien heikkous on niiden huono kulutuskestävyys mekaanisessa liikkeessä, jonka vuoksi ne saattavat helposti rapautua pois moreenista. Useat tutkimukset ovat kui-

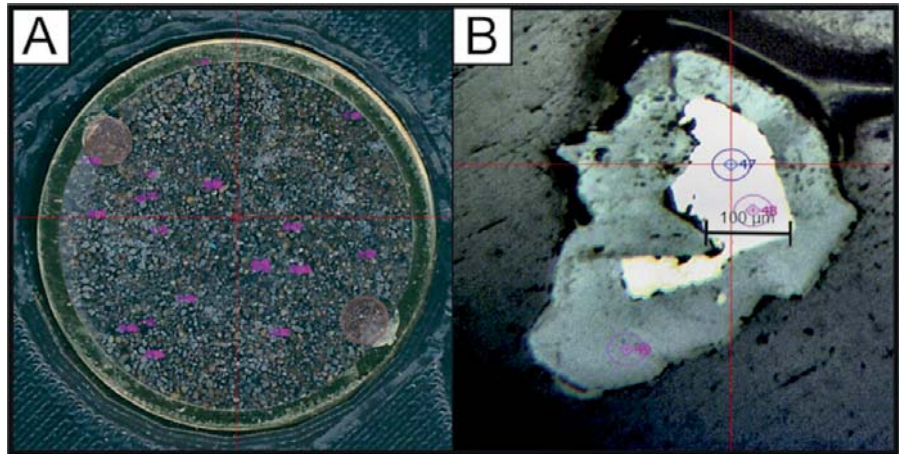
tenkin raportoineet hyvin säilyneitä sulfideja myös moreenin pintaosista (Sarala ym. 1998; Sarala 2005; Peuraniemi & Eskola 2013).

Edistyneet analyysimenetelmät, kuten laserablaatio-induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (LA-ICP-MS, *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*) sekä elektronimikroanalyyttori (EPMA, *electron probe microanalyzer*) ja kenttä-emissio-pyyhkäisyelektronimikroskoopi (FE-SEM, *field emission scanning electron microscope*) analyysitekniikoinen – yleensä energiadisersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria (EDS, *energy dispersive X-ray spectrometry*) ja/tai aallonpituusdisersiivinen röntgenfluoresenssispektrometria (WDS, *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) – ovat kehittyneet paljon viimeisten vuosikymmenien aikana, analyysitarkkuuden ollen jopa ppb-tasolla. LA-ICP-MS-tekniikalla voidaan hivenaineiden lisäksi analysoida useiden alkuaineiden isotooppikoostumuksia (esimerkiksi rikki, S). Näiden analyysimenetelmien etuna on, että ne mahdollistavat analyysit yksittäisten mineraalien sisältä (*in-situ*; kuva 1A) muutamman kymmenen mikrometrin alueelta, jolloin yhdestä rakeesta voidaan analysoida useampi piste ja näin ollen saada tietoa esimerkiksi mahdollisesta mineraalin vyöhykkeellisyydestä. LA-ICP-MS-tekniikkaa ovat käyttäneet menestyksekkäästi mineraaliraeanalytiikan tutkimuksissa esimerkiksi Dupuis ja Beaudoin (2011), Dare ym. (2014), Duran ym. (2015, 2019) ja George ym. (2017).

Mineraalien hivenalkuaine- ja isotooppi-tutkimusten yhdistäminen mahdollistaa mal-

Kuva 1. Rikkikiisurakeiden analysointia sormenjälkitutkimuksessa (*fingerprinting*). Rikkikiisurakkeiden LA-ICP-MS-analysointikuvassa (A), ja epoksiin kiinnitettyjen rikkikiisurakeiden (violetit pisteet) FE-SEM:llä tehdystä automaattisesta kuvasta (B).

Figure 1. Pyrite grain fingerprinting analysis. Located pyrite grain in image of LA-ICP-MS device (A) and identified pyrite grains from epoxy mount (purple spots) with automated FE-SEM application (B).



minmuodostuksen fysikaalis-kemiallisten olosuhteiden selvittämisen. Analyysiaineiston edistyneen monimuuttuja-analyysin (esim. pääkomponenttianalyysi) avulla tietyn tyyppisen malmiesiintymän mineraalien ominaispiirteet voidaan selvittää (esim. Raič ym. 2022). Kun nämä tiedetään, voidaan raskasmineraalien hivenalkuaine- ja isotooppi-koostumuksia verrata eri malmiesiintymien tyyppiin ja erottaa raskasmineraalien joukosta mahdolliset malmiesiintymään viittaavat mineraalirakeet. Tätä menetelmää kutsutaan mineraalien ”sormenjälkitutkimukseksi” (*fingerprinting*). Sormenjälkitutkimus perustuu siihen, että jokaisella mineraalilla on tietyntyyppiset, muuttuvissa kiteytymisolosuhteissa syntyvät geokemialliset ominaisuudet. Hivenalkuainekoostumusten vaihtelu yleisissä malmimineraaleissa (sulfidit, oksidit) tai yleisesti eri malmityyppisiin liittyvissä silikaateissa (esimerkiksi turmaliini) toimivat hyvinä sormenjälkitutkimuksen välineinä ja mineraaliesiintymien indikaattoreina.

Sopivien mineraalien löytäminen

Sormenjälkitutkimuksen suurena haasteena on sopivien mineraalirakeiden tunnistaminen hivenaine- ja isotooppitutkimuksiin raskasmineraalikonsentraattien valtavasta määrästä eri rakeita. Nykypäivän edistyneillä analyysilait-

teistoilla, kuten esimerkiksi SEM-pohjaisilla, automatisoiduilla mineraalien tunnistamismenetelmillä (esim. FE-SEM) yhdessä EDS-/WDS-spektroskopian (*energy-dispersive X-ray spectroscopy/wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) kanssa, voidaan nopeasti ja kustannustehokkaasti tunnistaa raskasmineraalifraktion eri faasit (kuva 1B) (esim. Lehtonen ym. 2015). FE-SEM:n avulla saatu yksittäisen rakeen paikkatieto integroituna LA-ICP-MS-analysointikuvassa mahdollistaa yksilöidyn rakeen nopean paikantamisen hivenaine- ja isotooppi-analysointia varten (kuva 1B).

Malminetsinnän uusia tuulia

Oulun yliopisto on mukana EIT RawMaterialsin rahoittamassa MinExTarget-projektissa, jossa muun muassa kehitetään edistyneitä moreenin raskasmineraalianalyysimenetelmiä ja sormenjälkitutkimusta. Projektin tavoitteena on löytää uusia työkaluja alkuvaiheen malminetsintään sekä tehdä siihen liittyvästä näytteenotosta ja rikastamisesta mahdollisimman tehokasta ja halpaa malminetsinnän tarpeisiin. Projektin kuuluu myös tärkeänä osana uusien ammattilaisten (maisterien, väitöskirja- ja post doc -tutkijoiden) kouluttaminen yllä mainittuihin uusiin menetelmiin ja niiden sovelluksiin. Lisätietoa projektista löytyy osoitteesta <http://projects.gtk.fi/minextarget>.

FM ATTE TAIVALKOSKI
(atte.taivalkoski@oulu.fi)

FT JUKKA-PEKKA RANTA
(jukka-pekka.ranta@oulu.fi)

PROF. PERTTI SARALA
(pertti.sarala@oulu.fi)

Kaivannaisalan yksikkö, Oulun yliopisto

Atte Taivalkoski on geologian väitöskirjatutkija Oulun yliopiston kaivannaisalan yksikössä. Väitöskirjaa rahoittaa MinExTarget-projekti, joka toimii EIT RawMaterialsin alaisuudessa.

Jukka-Pekka Ranta on yliopistonlehtori Oulun yliopiston kaivannaisalan yksikössä.

Pertti Sarala on sovelletun geokemian professori Oulun yliopiston kaivannaisalan yksikössä.

Summary

Application of advanced trace element and isotope fingerprinting analysis methods of sulphidic heavy mineral grains in mineral exploration

Geochemical and indicator mineral research methods are commonly used in mineral exploration in glaciated terrains such as Finland and Canada. Pyrite (FeS₂) is one of the most common sulphides in various mineral deposits found from the glacial till. Pyrite grains are resistant to weathering and can survive glacial transport. The trace element composition of pyrite is known to vary in different geological and ore-forming processes, thus making it a potential mineral for fingerprinting. Advanced analytical techniques such as FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) combined with EDS/WDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy/wavelength dispersive X-ray spectroscopy) and LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) are effective tools for cost-effi-

cient and quick methods for heavy mineral grain advanced analysis. These methods allow detailed trace element and isotopic analyses from the heavy mineral grains with a spatial resolution of tens of microns.

The University of Oulu is a part of the EIT RawMaterials and provides funding to the MinExTarget project launched in 2020. The project focuses on advanced analysing methods (LA-ICP-MS & FE-SEM) of heavy mineral grain fingerprinting capabilities. Furthermore, the project's main goals are developing effective indicator mineral concentration procedures and fingerprinting techniques using various minerals in tills, which can be used in the greenfield exploration stages. More information on the project can be found on the website (<http://projects.gtk.fi/minextarget>).

Lähdeluettelo

- Aario, R. & Peuraniemi, V., 1992. Glacial dispersal of till constituents in morainic landforms of different types. Teoksessa: Aario, R. & Heikkinen, O. (toim.), Proceedings of the Third International Drumlin Symposium. *Geomorphology* 6, 9–25.
- Dare, S. A. S., Barnes, S. J., Beaudoin, G., Méric, J., Boutroy, E. & Potvin Doucet, C., 2014. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita* 49, 785–796.
<https://doi.org/10.1007/s00126-014-0529-0>
- Dupuis, C. & Beaudoin, G., 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita* 46, 319–335.
<https://doi.org/10.1007/s00126-011-0334-y>
- Duran, C. J., Barnes, S. J. & Corkery, J. T., 2015. Chalcophile and platinum-group element distribution in pyrites from the sulfide-rich pods of the Lac des Iles Pd deposits, Western Ontario, Canada: Implications for post-cumulus re-equilibration of the ore and the use of pyrite compositions in exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 158, 223–242.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.08.002>
- Duran, C. J., Dubé-Loubert, H., Pagé, P., Barnes, S. J., Roy, M., ym., 2019. Applications of trace element chemistry of pyrite and chalcopyrite in glacial sediments to mineral exploration targeting: Example from the Churchill Province, northern Quebec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*

- 196, 105–130.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.006>
- George, L. L., Cook, N. J., Crowe, B. B. P. & Ciobanu, C. L., 2017. Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, 50–88.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.021>
- Hirvas, H. & Nenonen, K., 1990. Field methods for glacial indicator tracing. Teoksessa: Kujansuu, R. & Saarnisto, M. (toim.), *Glacial Indicator Tracing*. A. A. Balkema, Rotterdam, 217–248.
- Lehtonen, M. L., Lahaye, Y., O'Brien, H., Lukkari, S., Marmo, J. S. & Sarala, P., 2015. Novel technologies for indicator mineral-based exploration. Teoksessa: Sarala, P. (toim.), *Novel technologies for greenfield exploration*. Geologian tutkimuskeskus, Special Paper 57, 23–62.
- Peuraniemi, V., 1982. Geochemistry of till and mode of occurrence of metals in some moraine types in Finland. *Geologian tutkimuskeskus, Bulletin 322*, 75 s.
- Peuraniemi, V. & Eskola, T., 2013. Glacial dispersal and mode of occurrence of metals in till and esker gravel at Kumpuselkä, northern Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 13*, 195–203.
<https://doi.org/10.1144/geochem2012-156>
- Raič, S., Molnár, F., Cook, N., O'Brien, H. & Lahaye, Y., 2022. Application of litho-geochemical and pyrite trace element data for the determination of vectors to ore in the Raja Au–Co prospect, northern Finland. *Solid Earth 13*, 271–299.
<https://doi.org/10.5194/se-13-271-2022>
- Sarala, P., 2005. Till geochemistry in the ribbed moraine area of Peräpohjola, Finland. *Applied Geochemistry 20*, 1714–1736.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.018>
- Sarala, P., Peuraniemi, V. & Aario, R., 1998. Glacial geology and till geochemistry in ore exploration studies in the Tervola area, southern Finnish Lapland. *Bulletin of the Geological Society of Finland 70*, 19–41.
- Taivalkoski, A., Sarala, P. & Hulkki, H., 2015. Gold exploration using heavy minerals in till and weathered bedrock in Petäjäselkä, northern Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 15*, 205–221.
<https://doi.org/10.1144/geochem2014-288>
- Tyni A. & Papunen, H., 2018. Vähän lisää raskasmineraalitutkimuksista. *Geologi 70 (3)*, 52–56.

Osittaisuuttomenetelmät maaperän metallien esiintymismuodon tutkimisessa

VESA PEURANIEMI JA TIINA ESKOLA

Geokemiallisissa tutkimuksissa otettujen maaperänäytteiden metallipitoisuudet analysoidaan useimmiten pelkästään totaalipitoisuuksina eli määritetään metallien kokonaismäärä näytteissä riippumatta niiden esiintymismuodosta tai -tavasta (*mode of occurrence of metals*). Tämä voidaan tehdä esimerkiksi röntgenfluoresenssispektroskopiolla (*X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) tai instrumentaalisella neutroniaktiivointianalysillä (*instrumental neutron activation analysis*, INAA). Myös näytteiden liuottaminen vahvalla happoseoksella, kuten typpihappo-perkloorihappo-fluorivetyhapposuolahapposeoksella ja liuoksen analysointi (esim. GFAAS tai ICP-MS/-AES) lähentelee totaalianalyysejä. Klassisessa geokemiallisen

malminetsinnän oppikirjassaan Rose ym. (1979) käyttävät termiä ”near-total” tällaisesta vahvoihin happoseoksiin perustuvasta analyysistä.

Metallien sitoutumista maaperänäytteiden eri faaseihin voidaan tarkemmin tutkia kemiallisten osittaisuuttotekniikoiden avulla (*partial extraction, partial dissolution*). Sekä malminetsinnässä että ympäristögeokemiallisissa tutkimuksissa osittaisuuttomenetelmiä käyttämällä selvitetään metallien esiintymistapa, ennen kaikkea anomaalisissa eli normaalin taustapitoisuuden ylittävissä näytteissä. Näissä menetelmissä näytteestä uutetaan analysoitavaan liuokseen vain tietty osa näytteen sisältämistä metalleista. Osittaisuutolla