

- Alakangas, L. & Lehtonen, M., 2021c. The importance of adequate waste rock characterization: A case study of unsuccessful drainage quality prediction. International Mine Water Association Conference, 12–16. 7.2021, konferenssiabstrakti.
- Karlsson, T., Räisänen, M. L., Lehtonen, M. & Alakangas, L., 2018a. Comparison of static and mineralogical ARD prediction methods in the Nordic environment. *Environmental Monitoring and Assessment* 190, 719.
<https://doi.org/10.1007/s10661-018-7096-2>
- Karlsson, T., Räisänen, M. L., Myöhänen, T., Alakangas, L., Lehtonen, M. & Kauppila, P. M., 2021b. Hydrogen peroxide ammonium citrate extraction: Mineral decomposition and preliminary waste rock characterization. *Minerals* 11, 706.
<https://doi.org/10.3390/min11070706>
- Lapakko, K., 2002. Metal mine rock and waste characterization tools: An overview. MMSD Briefing, Working Paper 67, 30 s.
- Muniruzzaman, M., Karlsson, T., Ahmadi, N., Kauppila, P. M., Kauppila, T. & Rolle, M., 2021. Weathering of unsaturated waste rocks from Kevitsa and Hitura mines: Pilot-scale lysimeter experiments and reactive transport modelling. *Applied Geochemistry* 130, 104984.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104984>
- Parbhakar-Fox, A. & Lottermoser, B. G., 2015. A critical review of acid rock drainage prediction methods and practices. *Minerals Engineering* 82, 107–124.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.015>
- Singer, P. C. & Stumm, W., 1970. Acid mine drainage-rate determining step. *Science* 167, 1121–1123.
<https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Smart, R., Skinner, W. M., Levay, G., Gerson, A. R., Thomas, J. E., Sobieraj, H., Schumann, R., Weisener, C. G., Weber, P. A., Miller, S. D. & Stewart, W. A., 2002. ARD Test Handbook: Project P387A, A Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage. AMIRA international Ltd, Melbourne, 42 s.
- Vna 214/2007. Valtioneuvoston asetus maaperän piilautuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista 214/2007. Annettu 1.3.2007. Finlex, Suomen sähköinen säädöskokoelma.
<http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2007/20070214>
- Vna 190/2013. Valtioneuvoston asetus kaivannaisjätteistä 190/2013. Annettu 14.3.2013. Finlex, Suomen sähköinen säädöskokoelma.
<http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2013/20130190>
- Vna 331/2013. Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 331/2013. Annettu 2.5.2013. Finlex, Suomen sähköinen säädöskokoelma.
<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2013/20130331>

Geokemian analytiikkaa kiertotalouden tukena

JOHANNA TEPSELL

Tarve erilaisten primääri- ja sekundäärimateriaalien karakterisoinnille kasvaa jatkuvasti. Lisääntynyt raaka-aineiden tarve ja kiertotalousratkaisut vaativat tuekseen yhä moninaisempia, tarkoitukseen soveltuvia karakterisointimenetelmiä. Primäärimateriaalien – kuten geologisten raaka-aineiden – karakterisoinnissa käytettävät tutkimusmenetelmät ja tekniikat ovat vakiintuneita ja tutkimustulosten laatu voidaan rutiininomaisesti varmistaa ominaisuuksiltaan tunnettuja näytteitä eli standardeja hyödyntäen. Kiertotalouden mukanaan tuomien vaihtoehtoisten materiaalien ja tuotteiden karakterisointiin ei kuitenkaan ole vielä ehtinyt muodostua vakiintuneita metodeja eikä laadunvalvontaan vaadittavia standardeja

ole tarjolla. Materiaalin ominaisuuksien kokonaisvaltainen tunteminen on kuitenkin tärkeää mietittäessä uusia käyttötarkoituksia esimerkiksi aiemmin jätteenä pidetyille sivuvirroille taikka sekundäärimateriaaleille. Katava raaka-aineiden tuntemus parantaa näiden mahdollisimman tehokasta talteenottoa, hyödyntämistä ja kierrätystä sekä edistää kestävä kehitystä. On siis varmistettava, että näissä tutkimuksissa käytettävät menetit ja tuotettava data ovat toistettavia ja luotettavia.

Geokemialliset analyysit luovat vankan perustan materiaalien ominaisuuksien tuntemiselle edistään raaka-aineiden potentiaalinen arviointia ja turvallista käyttöä. Se ei kuitenkaan yksinään riitä karakterisoimaan uusia materiaa-

leja riittävällä tarkkuudella. Perinteisten työkalujen yhdistäminen uusiin analyysitapoihin takaa materiaalin kattavan karakterisoinnin, mutta miten varmistetaan tulosten toistettavuus ja tarkkuus, kun käytössä ei ole ennalta määritettyä analyysiprotokollaa eikä standardeja laadunvarmistuksen tueksi?

Kattava karakterisointi mineraaleista kierrätysjakeisiin

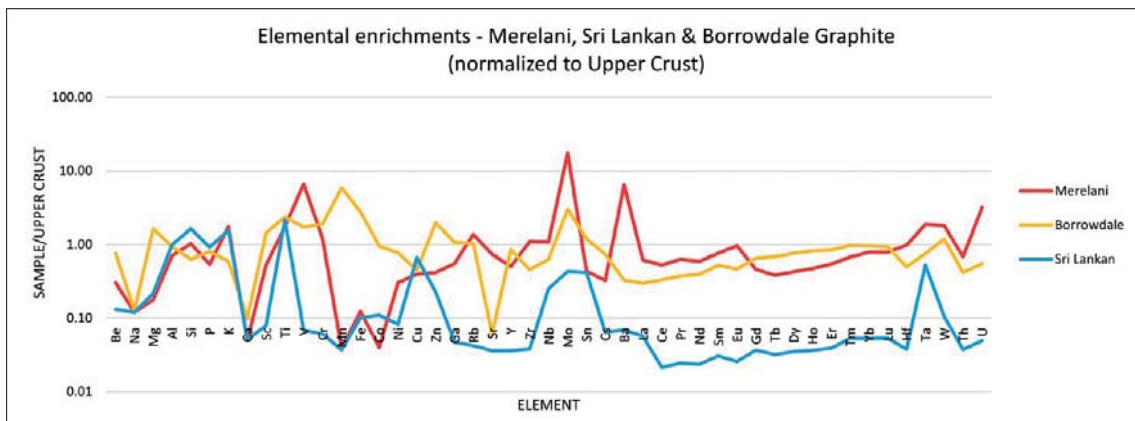
Perinteisesti raaka-aineiden – kuten mineraali- esiintymien – karakterisointi on pohjautunut geokemialliseen analytiikkaan. Vihreä siirtymä ja kestävä kehitys edellyttävät materiaalien tehokasta käyttöä, mikä on johtanut vanhojen toimintatapojen uudelleenarviointiin. Laaja-alainen selvitys materiaalien täydestä potentiaalista on noussut lähtökohdaksi jo niiden käyttöä suunniteltaessa. Myös tulevaisuuden materiaalitarpeet otetaan entistä tarkemmin huomioon. Geokemiallinen analyysi tarjoaa hyvän lähtökohdan materiaalien karakterisoinnille, mutta kattava tuntemus näytteen mineralogisista ja teksturaalisista ominaisuuksista on välttämätöntä materiaalin täyden raaka-ainepotentiaalin arvioimiseksi ja hyödyntämiseksi. Perinteisiä metodeja on myös hyvä arvioida uudelleen ja kehittää niitä tarpeen vaatiessa. Huolellinen näytekäsittely ja sopivan menetelmän valinta, sekä analyysitulosten validointi ja ristiintarkastaminen esimerkiksi kemiallisen koostumuksen ja kvantitatiivisen mineralogian välillä takaa aineiston sisäisen ja ulkoisen tarkkuuden myös uudessa käyttöympäristössä.

X-ray Mineral Services Finland Oy (XMSF) on kehittänyt META-analyysikonseptin, joka kattaa primääri- ja sekundäärimateriaalien laaja-alaisen karakterisoinnin vastaten uusiin analyysihaasteisiin. META-analyysissä näytteen mineralogia, kemiallinen koostumus ja tekstuuri analysoidaan kattavasti käyttämällä XRD (röntgendiffraktio)-, IR (infra-punaspektroskopia)-, SEM-EDS + AMICS

(automaattinen mineralogia)-, ICP-MS/-OES (induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria/optinen emissiospektrometria)-, XRF (röntgenfluoresenssispektroskopia)-, LIBS (laser-indusoitu plasmaspektroskopia)- ja EMPA (elektronimikroanalyyttori)-tekniikoita. Käytettävä menetelmäkokonaisuus optimoidaan raaka-ainekohtaisesti kattamaan parhaiten soveltuvat laboratoriomenetelmät (META1) ja tarvittaessa kenttäkäyttöön soveltuvat kannettavat laitteet (META2). Kerätty aineisto analysoidaan monipuolisesti esimerkiksi tekoälyä hyödyntävällä Spotfire-ohjelmistolla (<https://www.tibco.com/products/tibco-spotfire>), jonka avulla voidaan yhdistää ja tulkita moniulotteisesti kemialliset, mineralogiset ja teksturaaliset tutkimustulokset. Tulokset kootaan materiaaliatlakseksi, joka perusteellisesti kuvaa uuden raaka-aineen ominaisuudet ja materiaalin tutkimukseen optimoidut analyysimetodit. Tässä artikkelissa esitellään XMSF:n META-konseptin soveltuvuutta kolmen erilaisen akkuteollisuuden kannalta tärkeän raaka-aineen karakterisointiin.

Litium

Litium (Li) on yksi keskeisistä akkujen raaka-aineista, ja se onkin kasvavan tarpeen vuoksi luokiteltu kriittiseksi raaka-aineeksi Euroopan unionin näkökulmasta. Yksi tärkeimmistä litiumia sisältävistä mineraaleista on spodumeeni ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), mutta litiumia esiintyy myös monissa muissa vähemmän tunnetuissa mineraaleissa kuten sekundäärisessä litioforiitissa ($(\text{Al,Li})(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})\text{O}_2(\text{OH})_2$). Litiumia ei ole käytännössä aiemmin kierrätetty sen heikon kannattavuuden vuoksi, mutta materiaalin rajallisuudesta ja kasvavasta kysynnästä johtuen kierrätykseen on panostettava tulevaisuudessa entistä tehokkaammin. Myös uusien esiintymien löytäminen ja hyödyntäminen on tärkeää tulevaisuuden litiumtarpeen täyttämiseksi. Litiumin analysointi on ollut perinteisesti haastavaa, eikä esimerkiksi XRF-analyyttori sellaisenaan sovellu analyysiin alkuaineen



Kuva 1. Grafiittiesiintymien geokemiallinen karakterisointi: x-akselilla ovat ICP-MS- ja ICP-OES-menetelmillä analysoidut alkuaineet kevyimmästä raskaimpaan ja y-akselilla alkuaineen suhteellinen pitoisuus normalisoituna yläkuoren koostumuksen mukaan. Tulokset edustavat malmiesiintymien keskiarvokoostumuksia.

Figure 1. Geochemical characterisation of graphite ore deposits: elements analysed with ICP-MS and ICP-OES methods on the x-axis with relative elemental concentrations normalized to Upper Crust on the y-axis. Data is representing average compositions of the graphite ore deposits.

keveyden vuoksi: uusia tutkimusmenetelmiä tarvitaan, jotta litiumia voidaan tulevaisuudessa hyödyntää tehokkaammin. XMSF on tutkinut erityisesti kannettavien XRF-, FTIR- ja LIBS-laitteiden hyödyntämistä spodumeeni-pegmatiittien ja epätyypillisten sekundaaristen litioforiittimalmien tutkimuksessa sekä kehittänyt uusia etsintä- ja karakterisointimenetelmiä kenttäkäyttöön. Litiumin määrän epäsuora mallintaminen indikaattorimineeraalien ja/tai seuralaisalkuaineiden avulla on tuottanut lupaavia tuloksia ja mahdollistanut litiumin semikvantitatiivisen määrittämisen kenttäolosuhteissa XRF-analysointilaitteilla. Kannettavilla analyysilaitteilla saatujen tulosten laadun takaamiseksi menetelmät on kalibroitu perinteisiä laboratoriomenetelmiä (META 1) apuna käyttäen. Kaikkea työtä ei kuitenkaan voida tehdä yksinomaan kentällä, vaan myös laboratoriossa tehtävät analyysit ovat välttämättömiä. Esimerkiksi röntgendiffraktiolla (XRD) voidaan mitata kvantitatiivisesti spodumeenin α -, β - ja γ -faaseja, joiden määräsuhteiden tuntemus on tärkeää malmin rikastusprosessissa.

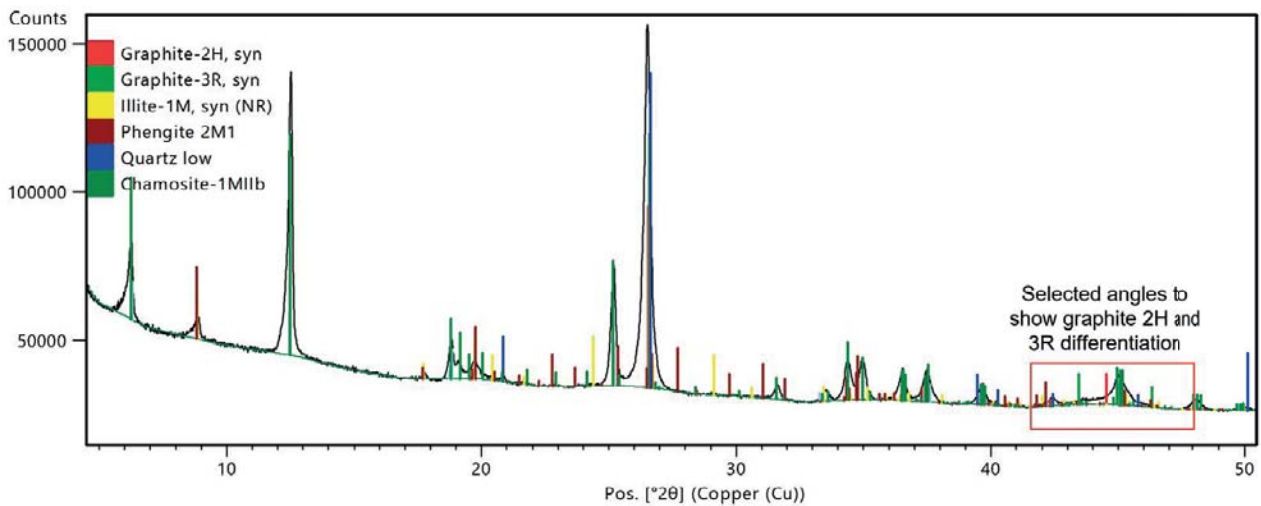
Grafiitti

Grafiitti on alkuaineena esiintyvän hiilen yleisin ilmenemismuoto ja litiumin tapaan tärkeä

akkukomponentti. Akkulaatuiselle grafiitille on tärkeää sen puhtaus, mutta nykypäivänä myös alkuperään on alettu kiinnittämään ennistä enemmän huomiota. ICP-MS/-OES- ja XRF-menetelmät sopivat erinomaisesti grafiitin epäpuhtauksien selvittämiseen (kuva 1). Kerätty aineisto on osoittanut potentiaalia myös työkaluna grafiitin alkuperän määrittämisessä. Kemiallisen datan laadun varmistamiseksi näytteet on lisäksi analysoitu röntgendiffraktiolla (kuva 2), ja tulokset ristiintarkastettu massatasapainolaskujen avulla. XRD-analyysi mahdollistaa myös grafiitin heksagonisen (2H) ja trigonisen (3R) muodon erottamisen ja kvantifoinnin.

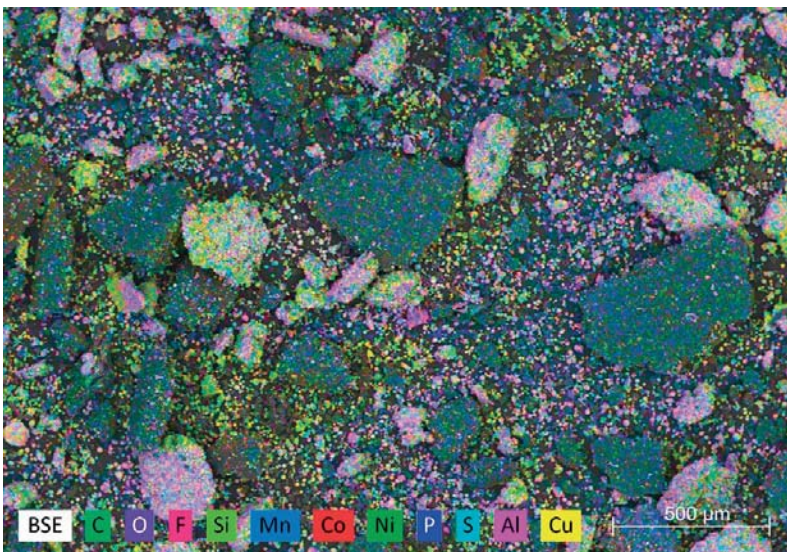
Musta massa

Musta massa on käytettyjen akkujen kierrätysprosessissa syntyvä uusioraaka-aine, joka sisältää akun arvokkaimmat metallit hienojakoisessa murskeessa. Mustasta massasta tuotetaan esimerkiksi hydrometallurgisten prosessien avulla kierrätysraaka-aineita teollisuuden käyttötarkoituksiin, kuten uusien akkujen tuotantoon. Mustan massan karakterisointi eri prosessivaiheissa auttaa kasvattamaan materiaalituntemusta ja tietämystä sen käyttäytymisestä kierrätyksen aikana, mikä edesauttaa metallien talteenottoa ja uudelleen-



Kuva 2. Grafiittiesiintymän kvantitatiivinen röntgendiffraktioanalyysi. Diffraktogrammin x-akselilla on esitetty saapuvan ja diffraktoidun säteen välinen kulma (2θ) ja y-akselilla on säteilyn intensiteetti. Tunnistettujen faasien referenssiipiikit on merkitty diffraktiokuvaan värikoodein: grafiitti (*graphite*), illiitti (*illite*), fengiitti (*phengite*), kvartsi (*quartz*) ja chamosiitti (*chamosite*). Punaisella suorakulmiolla merkittyä aluetta käytetään erottamaan ja kvantifioimaan näytteessä esiintyvä heksagoninen (2H) ja trigoninen (3R) grafiitti.

Figure 2. Quantitative XRD analysis of graphite deposit. Diffractogram plots the angle between the incident and diffracted X-ray beam (2θ) on the x-axis and the intensity of the x-ray on the y-axis. The reference peaks of the identified phases are marked with colour codes. Red rectangle highlights selected angles used to differentiate and quantify hexagonal (2H) and rhombohedral (3R) graphite in the sample.



Kuva 3. Musta massa -näytteen keskiarvokoostumus ja partikkelijakauma (SEM-EDS + AMICS). Taustalla pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) aikaansaatu takaisin sironneiden elektronien muodostama kuva eli BSE-kuva. Eri väriset pisteet kuvastavat näytteessä esiintyviä alkuaineita ja niiden jakaumaa.

Figure 3. Average composition and particle distribution of a black mass sample (SEM-EDS + AMICS). Back scattered electron (BSE) image acquired using a scanning electron microscope (SEM) on the background. Colour coded elemental maps showing the distribution of elements across the analysed area.

käyttöä. Mustaa massaa voidaan tutkia geologisten näytteiden tapaan ICP-MS/-OES-, XRF-, XRD- ja SEM-EDS-menetelmillä sen kemiallisen koostumuksen ja faasien karakterisoimiseksi. Ionikromatografiaa käytetään apuna muun muassa fluorin määrittämisessä, kun taas automaattisen mineraaliluokittelun työkalut tuovat tutkimuksiin lisäarvoa antamalla tietoa massan tekstuurista ja partikkelien liberaatiosta eli vapausasteesta. Aineisto toimii tärkeänä osana mustan massan koostumuksen,

jalostuksen ja tulevaisuuden käyttömahdollisuuksien määrittäystä. Näytemateriaalina tutkimuksissa on toiminut muun muassa kuvassa 3 esitetty musta massa -näyte (Type 1), jonka SEM-EDS (+AMICS) -tulokset antavat hyvän kuvan eri alkuaineiden jakautumisesta näytteessä. Laajemmin tulokset osoittavat, että mustan massan kemiallinen karakterisointi on mahdollista tehdä myös kannettavalla XRF-analysaattorilla.

FM JOHANNA TEPSELL
(johannatepsell@xrayminerals.fi)

X-ray Mineral Services Finland Oy
Innopoli 1, Tekniikantie 12, 02150 Espoo

Kirjoittaja työskentelee vanhempana tutkijana (geo)materiaalien analyysipalveluiden ja geologisen konsultoinnin parissa edustaen X-ray Mineral Services Finland Oy:tä.



The graphic features the X-ray Mineral Services Finland Oy logo at the top left, which consists of a blue circle with a white arrow pointing up and to the right, and the text 'X-RAY MINERAL SERVICES FINLAND' to its right. Below the logo is a blue banner with the text 'Laatu Nopeus Luotettavuus' in white. To the right of the banner is an image of an EV charging station. Below the banner is a list of services: 'kemialliset analyysit', 'mineraloginen tutkimus', 'materiaalien karakterisointi', and 'konsultointi'. Below the list are contact details: '+358 41 3131 646' and 'info@xrayminerals.fi'. At the bottom left is the website 'www.xrayminerals.fi' with a globe icon. At the bottom right is the text 'X-ray Mineral Services Finland Oy a member of the Hafren Scientific Group of Companies'.

Summary

Geochemistry in support of the circular economy

The need for the characterization of various primary and secondary raw materials is increasing on the side of the energy transition and the need for sustainability. These future challenges have provoked a re-evaluation of mineral extraction and recycling methods. Traditionally, ore characterization has focused on chemical assay and the extraction of a single commodity. Sustainable mineral extraction and use of secondary raw material, however, requires a comprehensive characterization of the material to assess its full potential. X-ray Mineral Services Finland Oy is pioneering a new analytical concept META based on the comprehensive characterization of the mineralogy, elemental composition, and textural attributes using multidisciplinary techniques such as XRD, IR, AMICS, ICP, XRF, LIBS, EMPA which all are integrated in a digital analytics platform to provide cross validational data on new raw materials. This article introduces the application of the META workflows for comprehensive characterization of lithium deposits, graphite deposits and black mass.

Geokemialliset analyysit Helsingin yliopistossa: HelLabsin nykyiset ja tulevaisuuden toiminnot

TOM JILBERT, CHRISTOPH BEIER, JUHANI VIRKANEN, KATIE DOIG JA VILLE J. VIRTANEN

Helsingin yliopiston HelLabs-laboratorioissa suoritetaan laaja valikoima geokemiallista rutiinianalytiikkaa. HelLabsin portfolioon kuuluu sekä standardimenetelmiä että sisäisesti kehitettyjä tekniikoita kiinteän maa-aineksen

ja ympäristöön liittyvien näytteiden geokemialliseen analysointiin. Kokonaisuudessaan analytiikka kattaa koko jaksollisen järjestelmän ppm-tason tarkkuudella – riippuen mitaustekniikasta, standardisoinnista ja mitatta-