

— 30 μm —

**Kiveen hakattu kertomus
muinaisista pohjavesistä
– rakomineraalit
paleopohjavesien
viiteaineistona**

Eurajoen Olkiluodossa, Suomen länsirannikolla on käynnissä ura-uurtava hanke. Noin 450 metrin syvyydelle kiteiseen kallioperään on rakenteilla tilat, joita suunnitellaan käytettäväksi ydinjätteen loppusijoitukseen (esim. Posiva 2013). Loppusijoituksen suunnittelussa mahdolliset pitkän aikavälin muutokset kallioperän olosuhteissa on pystytävä ottamaan huomioon riittävällä tarkkuudella. Tutkimukset potentiaalisissa kohteissa (Olkiluodon lisäksi esim. Romuvaara ja Hästholmen Suomessa, Laxemar-Simpevarpin ja Forsmarkin alueet Ruotsissa) ovat monitieteellisiä, pitkäkestoisia ja niissä ovat erityisen tärkeällä sijalla erilaiset geotieteelliset tutkimukset.

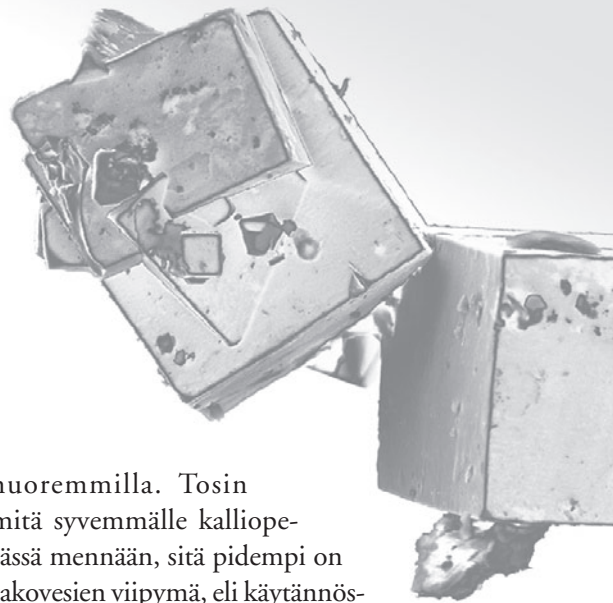
Tärkeään osaan nousevat etenkin ne prosessit, jotka voivat vuorovaikuttaa loppusijoituksessa käytettyjen materiaalien kanssa (ks. www.posiva.fi/loppusijoitus). Koska syvä kallioperä on Suomessa veden kyllästävä, kiven rakojen ja huokostilojen vedet tulevat lopulta olemaan kosketuksissa loppusijoitusmateriaalien kanssa. Tämän vuoksi on oleellista selvittää kallion rakovesien kemiallisen koostumuksen mahdollista luonnollista vaihtelua.

Kallioperän syvien pohjavesien luonnollisen tilan selvittäminen on haasteellista. Näissä tutkimuksissa jos missään ohjaksiin asettuu ”havainnoitsija-efekti”. Ei ole mahdollista ottaa vesinäytettä syvältä kallioperästä häiritsemättä sen luonnollista tilaa, koska kallion kairaus ja vesinäytteiden pumppaus vaikuttavat väistämättä rakovesiin. Tutkimusaineiston kokoaminen ja tulkitseminen vaatii siis erityistä suunnittelua ja tarkkaavaisuutta (esim. Pitkänen *et al.* 2004). Toisaalta suoralla näytteenotolla voidaan tutkia vain niitä rakovesiä, jotka ovat säilyneet kallioperässä – rakovesien hidaskiertäminen johtaa siihen että vanhemmat rakovedet sekoittuvat ja lopulta korvautuvat

nuoremmilla. Tosin mitä syvemmälle kallioperässä mennään, sitä pidempi on rakovesien viipymä, eli käytännössä sitä vanhempia nämä vedet ovat.

Esimerkiksi Outokummun syväreiän korkeasuolaisten vesien arvioidaan olevan miljoonien vuosien ikäisiä; niiden viipymä voi olla jopa 50 Ma (Kietäväinen *et al.* 2014)! Myös Olkiluodossa syvimpien, suolaisten vesien viipymän arvioidaan olevan useita miljoonia vuosia (esim. Posiva 2013, Gascoyne 2014). Lähempänä maan pintaa, missä rakotihveys ja rakojen johtavuus ovat yleensä suurempia, myös niissä kiertävä vesi on nuorempaa perua. Olkiluodossa tämän verrattain aktiivisen kierron alue kallioperässä koostuu ylimmästä n. 300 metristä, jossa rakovedet ovat suuremmalta osin peräisin viimeisen jääkauden jälkeisistä suotautumisista (esim. Posiva 2013). Miten sitten saadaan tietoa kallioperän rakovesien kehityksestä, jos tällä luonnollisella arkistolla on taipumus vesien kierron mukana pyyhkiä pois?

Yksi tapa tutkia kalliopohjavesien koostumuksen luonnollista vaihtelua, on tehdä se kiertoteitse. Sekundääristen mineraalien käytöllä fluidien koostumuksen ja evoluution tarkastelussa on pitkät perinteet. Sekundäärisiä mineraaleja on käytetty muun muassa selvittäessä malmipotentiallisesti merkittävien mineralisaatioiden syntyä. Toinen erityinen tutkimuskohdetyyppi on noussut esiin selvittäessä ydinjätteen loppusijoitukseen harkit-



tujen kohteiden geologista kehitystä (esim. Bath *et al.* 2000). Näissä tutkimuksissa on nostettu esiin erityisesti kallioperän rakojen sekundäärinen kalsiitin merkitys, koska tämä mineraali on yleinen niin korkean lämpötilan hydrotermisissä systeemeissä kuin matalan lämpötilan ympäristöissäkin (esim. Tullborg *et al.* 2008).

Muutama sana stabiileista isotoopeista

Kalsiitin kemiallista ja stabiilien isotooppien koostumusta voidaan käyttää tutkittaessa kalsiitin synnyttäneiden fluidien koostumusta ja alkuperää. Kalsiitin, kuten muidenkin mineraalien, stabiilien isotooppien suhteiden vaihtelut perustuvat isotooppien fraktioitumiseen erilaisissa fysikaalis-kemiallisissa prosesseissa. Erityisesti keveiden alkuaineiden (vety, hiili, happi, typpi, rikki, jne.) stabiilit isotoopit muodostavat perustan näille tutkimuksille (esim. Hoefs 2009). Kalsiitista, kemialliselta kaavaltaan CaCO_3 , löytyy kaksi näistä alkuaineista: happi ja hiili. Molemmista tapauksissa lähtöaineen, eli veden hapen ja veteen liunneen hiilen, isotooppikoostumus tallentuu kiteytyvään sekundääriseen kalsiittiin. Näistä hapen isotooppikoostumus kalsiitissa on herkkä myös kiteytymislämpötilan vaihtelulle, toisin kuin hiilen isotooppikoostumus, joka alhaisissakin lämpötiloissa yleensä (mutta ei aina) vastaa melko hyvin alkuperäisen veteen liunneen hiilen isotooppikoostumusta. Mittaamalla näitä isotooppikoostumusten vaihteluita kalsiitissa voidaan siis selvittää muinaisen veden ja siihen liunneena olleen hiilen alkuperää. Toinen paljon käytetty mineraaliryhmä isotooppigeokemiallisissa tutkimuksissa on sulfidit, joiden rikki-isotooppikoostumus niin ikään kuvastaa veteen liunneen rikin alkuperää ja rikin kiertoa vaikuttaneita prosesseja. Määrittämällä stabiilien isotooppisuuh-

teiden vaihteluita rakomineraaleissa voidaan siis tehdä päätelmiä tutkimuskohteen rakovesien geokemiallisesta kehityksestä.

Rakomineraalitutkimusten paljastuksia

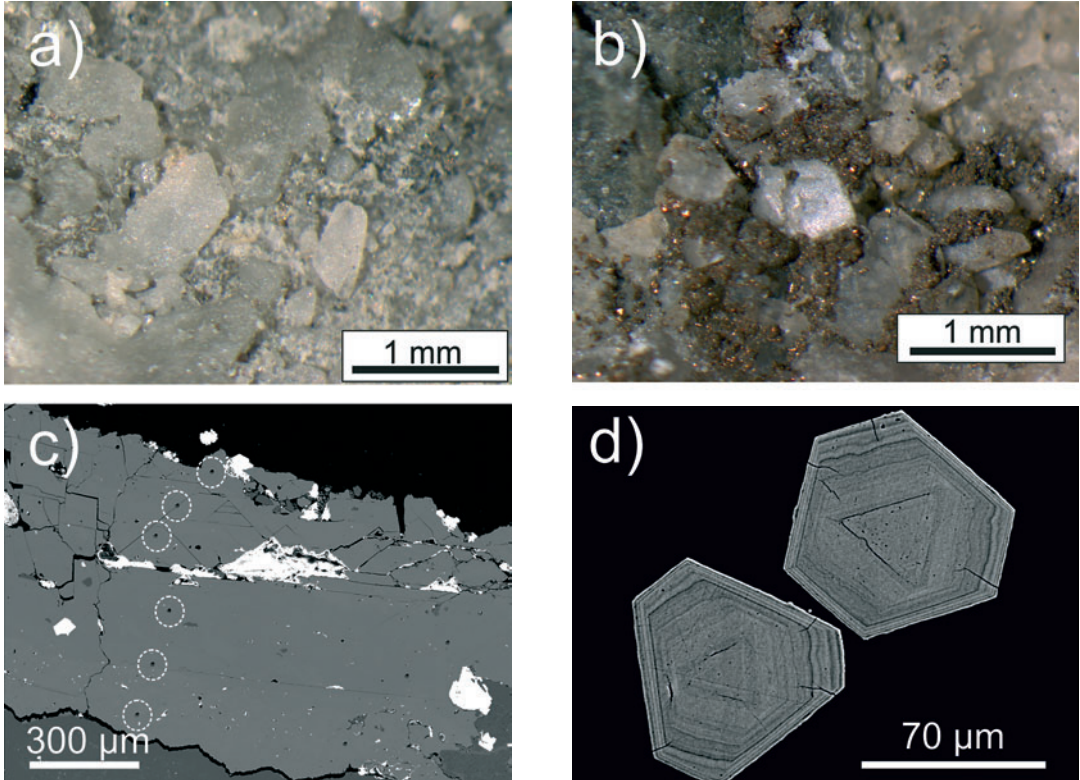
Ydinjätteen loppusijoitukseen liittyvät rakomineraalitutkimukset lukuisissa kohteissa Euroopassa, Pohjois-Amerikassa ja Japanissa osoittavat kuinka nämä mineralisaatiot ovat yhdistettävissä toisaalta laajalti vaikuttaneisiin alueellisiin geologisiin prosesseihin, toisaalta paikallisiin tapahtumiin (esim. Bottomley ja Veizer 1992, Iwatsuki *et al.* 2002, Drake ja Tullborg 2009, Sandström ja Tullborg 2009, Sahlstedt *et al.* 2015). Vaikka hydrotermiset, usein hyvin vanhat mineralisaatiot dominoivat raontäytteissä, ei ole ollenkaan tavatonta, että myöhäisempi meteoristen vesien kierto kallioperässä on tallentunut rakomineraaliarkistoon.

Matalan lämpötilan olosuhteet ovat erityisen tärkeitä selvitettäessä kohdealueiden kehitystä, koska vastaavanlaisen ympäristön voidaan olettaa vallitsevan kohteella loppusijoituksen jälkeen. Meteoristen vesien kierto kallioperässä on usein todennettavissa sekundäärinen kalsiitin isotooppikoostumuksessa, erityisesti raoissa, jotka ovat avoimia ja vettä johtavia (esim. Tullborg 1989, Sahlstedt *et al.* 2010). Pintavesilähteen alkuperä voidaan päätellä myös tarkemmin tutkimalla kalsiittien isotooppikoostumusta. Tämä perustuu siihen että eri vesilähteillä on usein myös erilainen isotooppikoostumus, joka tallentuu niistä mahdollisesti kiteytyviin mineraaleihin. Esimerkiksi rannikkoalueilla tai paikoilla jotka ovat joskus olleet merivesien peitossa, tavataan kallion raoissa sekundäärisiä myöhäisiä kalsiittikiteymiä, joiden isotooppikoostumus viittaa meri- tai murtovesialkuperään (esim. Iwatsuki *et al.* 2002). Näin voidaan siis osaltaan selvittää sitä, millä syvyydellä asti nähdään merk-

kejä tietyn vesityypin tunkeutumisesta kallioperään; seikka, jolla on hyvinkin paljon merkitystä tutkittaessa syvän kallioperän luonnollisten olosuhteiden vaihteluita.

Nuorimmat sekundääriset mineralisaatiot havaitaan rakopinnoilla usein pieninä, oma-

muotoisina kiteinä (kuva 1). Niiden yksityiskohtainen isotooppikoostumuksen analysointi sekundääri-ioni massaspektrometrillä (SIMS, analyysikohdan läpimitta on vain noin 10 µm) on paljastanut mielenkiintoisia piirteitä geokemiallisista olosuhteista ja niiden muutoksista



Kuva 1. Raontäyhteitä Olkiluodon kairausmateriaalista. a) Omamuotoisia kalsiittikiteitä rakopinalla. b) Omamuotoisten kalsiittikiteiden päälle on kiteytynyt pieniä omamuotoisia pyriittikiteitä, jotka muodostavat pinnalle rykelmiä. c) Takaisinsironta elektronimikroskooppikuva (BSE) kuvan (b) raontäyhteestä, jossa paksuhkon kalsiittitäyteen pinnalle on kiteytynyt omamuotoista kalsiittia ja pyriittikiteitä. Raontäyhteessä oleviin huokosiin ja murroksiin on jäänyt jonkin verran SIMS-analyseissä käytettyä kultapinnoitteen jäännöstä, joka näkyy kuvassa valkoisena. Pinnalla valkoisena näkyvät kiteet ovat sen sijaan pyriittia. Katkoviiva osoittaa SIMS-analyysien paikkoja; keskellä ympyrää on SIMS-analyysin aikana kovertunut pieni kuoppa. d) Takaisinsironta elektronimikroskooppikuva kahdesta pyriittikiteestä, jotka ovat pikattu kuvan (b) näytteestä. Huomaa voimakas vyöhykkeellisyys.

Figure 1. Fracture fillings from the Olkiluoto drill core material. a) Euhedral calcite crystals on a fracture surface. b) Euhedral calcite crystals covered by tiny euhedral pyrite crystals in small clusters. c) Back-scattered electron (BSE) image of the fracture filling presented in (b) showing a continuous layer of fracture calcite covered by euhedral calcite and pyrite crystals. The white material filling the porous areas in the middle of the image are the remains of the gold coating used in SIMS analyses. White crystals in the filling are pyrite. Dashed off areas indicate some of the locations of the SIMS analysis spots. d) BSE image of two pyrite crystals from sample shown in (b). Note the strong zonation.

kallioperässä. Erityisesti rikin ja hiilen kierto on linkittynyt biogeeniseen toimintaan, joskus yllättävälläkin tavalla, mikä on havaittu analysoimalla kalsiitin ja pyriitin isotooppi-koostumusten vaihteluita pienissä myöhäisissä kiteymissä (esim. Sahlstedt *et al.* 2013, Drake *et al.* 2015). Metaanin anaerobinen hapettuminen sulfaatin pelkistyksen yhteydessä mikrobien katalysoimana on prosessi, jonka on jo pitkään tunnettu vaikuttavan mariinissa ympäristössä. Uusissa tutkimuksissa on havaittu, että samankaltainen metaanin hapetusprosessi yhdistettynä sulfaatin pelkistykseen on mahdollinen myös kallioperän rakovyöhykkeissä (Drake *et al.* 2015). Myös Olkiluodossa on havaittu merkkejä vastaavasta prosessista, joskin hyvin paikallisesti (Sahlstedt *et al.* 2015). Näillä tuloksilla on myös globaalia merkitystä arvioitaessa tämän tärkeän kasvihuonekaasun kiertoa maapallolla.

Tutkimusten merkityksestä

Rakomineraalitutkimuksilla on kerätty arvokasta tietoa paikallisista olosuhteista suunnitellulla loppusijoituskohteella. Tulokset ovat toimineet jatkona alueiden yleisen geologisen kehityksen selvityksessä ja toisaalta selvittäneet myös myöhäisempien kallion rakovesien kehitystä. Olkiluodossa havainnot kertovat ylempään (noin 0–300 m) kallioperän melko dynaamisesta kehityksestä ja vaihtelevista geokemiallisista olosuhteista, joihin on liittynyt biogeenista aktiivisuutta (Sahlstedt *et al.* 2015). Esimerkiksi rikki-isotooppi arvojen suuri vaihtelu viittasi sulfaatinpelkistäjäbakteerien toimintaan kallioperässä (kuva 2) ja toisaalta osoitti, että rikin kierto kallion rakoverkostossa on ollut monimutkainen prosessi (Sahlstedt *et al.* 2013).

On kuitenkin pidettävä mielessä, että rakomineraaliarkisto ei koskaan ole täydellinen kattaus myöhäisistä geologisista tapahtumis-

ta; voidaan jopa ajatella, että mineraalien kiteytyminen rakovesistä on poikkeuksellinen tapahtuma, merkkiorisontti, joka osoittaa häiriintyneen geokemiallisen ympäristön. Parhaimmillaan rakomineraaleja voidaan kuitenkin käyttää tilkitsemään sitä aukkoa tiedoisamme, joka jää kallioperän stabiloitumisen ja nykytilan väliin, aikaan jona geologiset prosessit jättivät huomattavasti hienopiirteisempää todistusaineistoa jälkeensä.

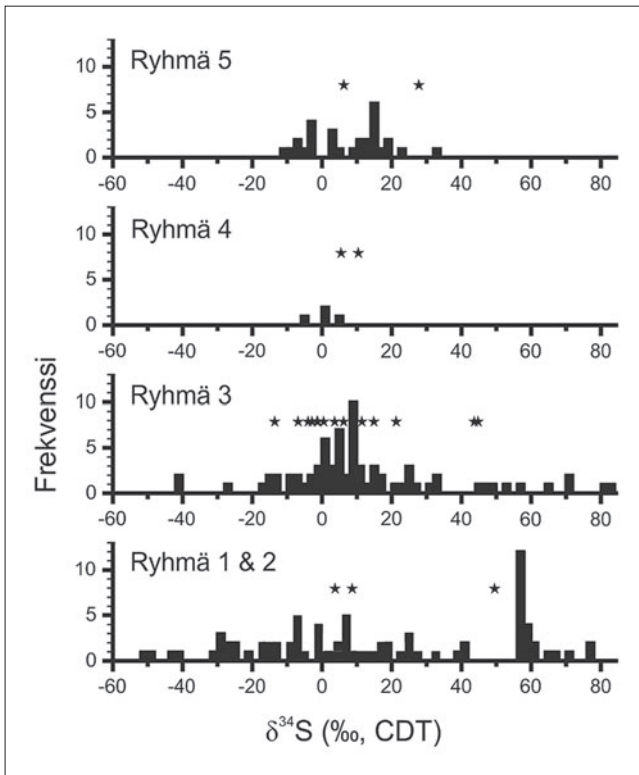
Laajemmin tarkasteltuna loppusijoituspaikkatutkimukset tarjoavat kiehtovan mahdollisuuden tutkia syvää ympäristöä. Toisaalta saadaan tarkkaa tietoa muun muassa paikakokohtaisesta geologisesta, hydrogeologisesta ja geokemiallisesta kehityksestä, toisaalta kerätään tietoa, joka valottaa syvän ympäristön olosuhteita yleisesti. Suomalaisista tutkimuskohteista, kuten Olkiluodosta, saatu tieto valottaa mm. kiteisen kallioperän rakoverkostoihin rajoittuneen ympäristön kehitystä. Näillä tuloksilla on merkitystä, kun halutaan selvittää vaikkapa kilpialueiden kehitystä, kuoren syvien fluidien yhteyttä pintaympäristöön tai biogeenisiä prosesseja ääriolosuhteissa.

ELINA SAHLSTEDT

Geotieteiden ja maantieteen laitos
PL 64, 00014 Helsingin yliopisto
elina.sahlstedt@helsinki.fi

Summary

Disposal of nuclear waste in Finland is planned to be conducted by isolating the waste to a geological depository, currently under construction at the Olkiluoto island in SW Finland. The conditions in the bedrock and possible changes to the deep environment of the site must therefore be taken into account in planning the safe disposal of nuclear waste. One facet of the investigations strives to



Kuva 2. Rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu Olkiluodon raontäytteissä, missä isotooppikoostumus on annettu δ -arvoina. Histogrammit osoittavat SIMS-analysejä ja tähdet osoittavat perinteisellä isotooppianalytiikalla (IRMS) saadut tulokset. Raontäytteet on jaettu ryhmiin, joista ryhmät 3–5 liittyvät hydrotermiseen aktiivisuuteen Olkiluodossa ja ryhmät 1–2 edustavat myöhäisempiä, matalan lämpötilan raontäytteitä. Suurin vaihtelu isotooppikoostumuksessa liittyy myöhäisiin raontäytteisiin ja on tulkittu bakteerien katalysoiman sulfaatinpelkistykseen aiheuttamaksi. Myös ryhmän 3 raontäytteiden rikki-isotooppikoostumuksen vaihtelu on huomattava ja siten viittaa mahdolliseen sulfaatinpelkistäjien toimintaan (muokattu Sahlstedt et al. 2013 mukaan).

Figure 2. Variation in the sulfur isotope composition of fracture fillings, where the isotope composition is given as δ values. Histograms indicate SIMS analyses and the stars the results obtained from conventional (IRMS) isotope ratio measurements ("bulk" data). The fillings have been divided into five groups. Groups 3–5 represent hydrothermal circulation at Olkiluoto, and Groups 1–2 represent the late-stage, low temperature fillings. Highest variation in the $\delta^{34}\text{S}$ values was associated with the low temperature fillings, and was interpreted to have been caused by bacterial sulfate reduction (BSR). Also Group 3 fillings have significant sulfur isotopic variation and suggest that BSR was active in the system (modified after Sahlstedt et al. 2013).

reconstruct the geochemical evolution of the deep groundwaters at the site. This is a challenging task, because the groundwaters are constantly, albeit relatively slowly, being replaced by younger waters infiltrating into the bedrock, eventually leaving little to no traces of the paleogroundwaters behind. Additionally, groundwater samples taken from the bedrock represent more or less disturbed system due to, for example, the drilling and pumping activities that are necessary in order to obtain them.

An indirect method of investigating paleogroundwaters uses fracture filling minerals as proxies, because they preserve a partial record of the fluid evolution on a given site. These investigations have concentrated on calcite due to its abundance in fracture fillings, and because it precipitates in both high and low temperatures, and thus has the potential to preserve information also on the low temperature environment. Furthermore, analysis of the stable O and C isotope compositions of calcite adds another tool in the analysis of paleofluid conditions. C and O isotope ratios preserve information on the sources of the fluids and the processes which took place in the environment where the calcite precipitated.

According to multiple studies conducted over different locations in Europe, North-America and Asia, fluid evolution in a specific location has often been complex,

and hydrothermal fillings tend to dominate in the fracture fillings. Evidence for a more recent meteoric water circulation can, however, typically be found in many locations. Isotopic composition of calcite in open water conducting fractures often reflects the circulation of meteoric waters. Occasionally, the specific source of the waters may be interpreted based on the stable isotope data. Detailed analyses of the stable isotope composition of the late-stage fillings have shown the complex evolution of the study sites and indicated that biogenic processes are important facets of the geochemical evolution of the deep environment. At Olkiluoto, the detailed analysis of the variation in stable isotope composition of calcite (C and O isotopes) and sulfide (S isotopes) has indicated variations in the geochemical conditions especially in the upper 300 m of bedrock, including variations in the redox environment. In situ S-isotope analyses indicate complex sulfur cycling in the bedrock fractures of Olkiluoto. Overall, fracture mineral investigations provide important information on the site specific evolution, and have also increased our knowledge of the deep environment as a whole.

Kirjallisuus

- Bath, A., Milodowski, A., Ruotsalainen, P., Tullborg, E.-L., Cortés Ruiz, A. ja Aranyosy, J.-F., 2000. Evidence from mineralogy and geochemistry for the evolution of groundwater systems during the Quaternary for use in radioactive waste repository safety assessment (EQUIP project). Final report, EUR 19613 EN, European Commission, Nuclear Science and Technology, Brussels, 157 s.
- Bottomley, D.J. ja Veizer, J., 1992. The nature of groundwater flow in fractured rock: Evidence from the isotopic and chemical evolution of recrystallized fracture calcites from the Canadian Precambrian Shield. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:369–388.
- Gascoyne, M., 2014. Chlorine isotopes and their application to groundwater dating at Olkiluoto. Posiva Working Report 2014-38, Posiva Oy, Olkiluoto, 17 s. <http://www.posiva.fi/tietopankki>
- Hoefs, J., 2009. Stable isotope geochemistry, 6th edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 285 s.
- Iwatsuki, T., Satake, H., Metcalfe, H., Yoshida, H. ja Hama, K., 2002. Isotopic and morphological features of fracture calcite from granitic rocks of the Tono area, Japan: a promising palaeohydrogeological tool. *Applied Geochemistry* 17:1241–1257.
- Kietäväinen, R., Ahonen, L., Kukkonen, L.T., Niedermann, S. ja Wiersberg, T., 2014. Nobel gas residence times of saline waters within crystalline bedrock, Outokumpu Deep Drill Hole, Finland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 145:159–174.
- Pitkänen, P., Partamies, S. ja Luukkonen A., 2004. Hydrogeochemical Interpretation of Baseline Groundwater Conditions at the Olkiluoto Site. Posiva Report 2003-07, 159 s. <http://www.posiva.fi/tietopankki>
- Posiva, 2013. Olkiluoto Site Description 2011, Posiva Report 2011-02, Posiva Oy, Olkiluoto, 1101 s. <http://www.posiva.fi/tietopankki>
- Sahlstedt, E., Karhu, J.A. ja Pitkänen, P., 2010. Indications for the past redox environments in deep groundwaters from the isotopic composition of carbon and oxygen in fracture calcite, Olkiluoto, SW Finland. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 46:370–391.
- Sahlstedt, E., Karhu, J.A., Pitkänen, P. ja Whitehouse, M., 2013. Implications of sulfur isotope fractionation in fracture-filling sulfides in crystalline bedrock, Olkiluoto, Finland. *Applied Geochemistry* 32:52–69.
- Sahlstedt, E., 2015. Stable isotope composition of mineral proxies as a record of fluid evolution in fractured bedrock, the Olkiluoto site, Finland. Academic dissertation, Department of Geosciences and Geography A35, Unigrafia, Helsinki, 42 s.
- Tullborg, E.-L., 1989. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in fracture calcite used for interpretation of recent meteoric water circulation. Teoksessa: Milne D.L. (toim.), *Water-Rock Interaction*, Balkema 6:695–698.
- Tullborg, E.-L., Drake, H. ja Sandström, B., 2008. Palaeohydrogeology: A methodology based on fracture mineral studies. *Applied Geochemistry* 23:1881–1897.