

# Kopsan rikastushiekan pitkäaikaiskäyttämisen arviointi lysimetrikokeilla

KaiHaMe-projektin loppuseminaari 18.4.2018

Anna Tornivaara  
GTK



**kemira**  Endominex



Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus

**BOLIDEN**  
Kevitsa

*Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma*

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020



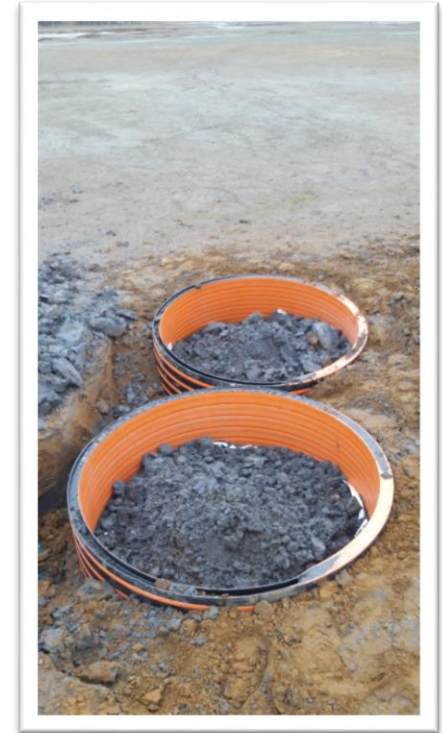
Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

# Pitkääaikaiskäyttämisen tutkiminen lysimetrikokeilla

- Rikastushiekan suotoveden kemian selvittäminen
- Haitta-aineet ovat sitoutuneet eri tavoin
  - Toiset sidokset ovat heikompia kun toiset (kemiallinen/fysikaalinen)
  - Mineraalien rapautumisjärjestys
  - Rapautumiseen vaikuttavat monet tekijä (pH, ORP, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)
- Laboratorioanalyysit ovat usein nopeita ja kestoaltaan lyhyitä
  - Mm. eri vahvuisia liuotuksia heikkouutoista happamiin uuttoihin ja sarjauuttoihin (lähes totaaliuutosta vesiuuttoihin), biosaatavuus
  - Esim. ravisteluilla / veden nopealla virtauksella yritetään nopeuttaa prosessia, jotta se vastaisi pidempää ajanjaksoa
  - Kineettiset, pitkäaikaiset testit, joita ei standardoitu (paitsi HCT)

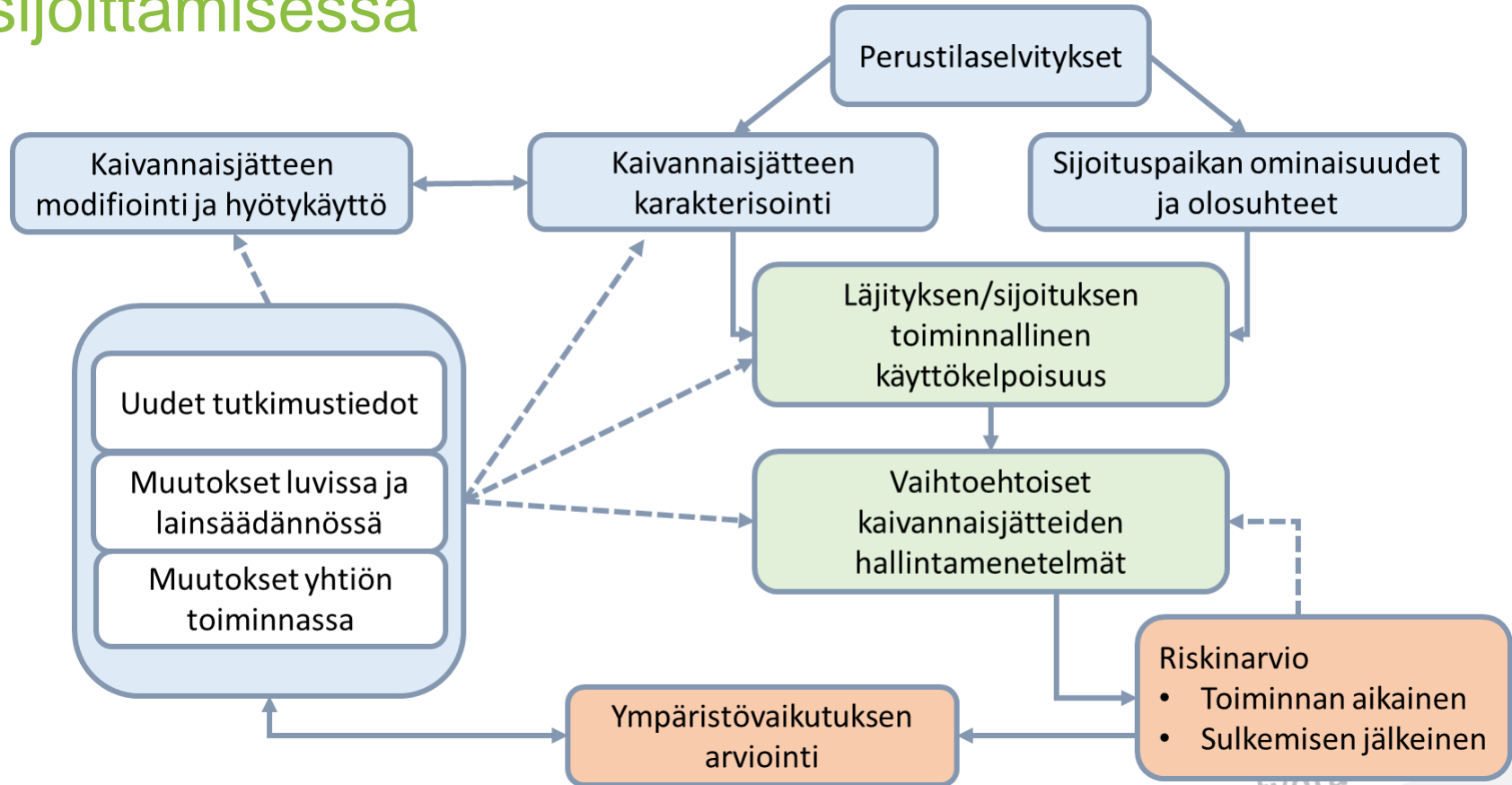
# Pitkäaikaiskäyttötymisen tutkiminen lysimetrikokeilla

- Varsinaisilla kenttäkokeilla saadaan kiinni luonnolliset sääolosuhteet ja vuodenaikaisvaihtelut
  - Lysimetrit, koekasat yms.
  - Pitkäkestoinen, vaatii louhintaa (ja prosessointia)
    - Tarpeeksi materiaalia
  - Routiminen, jäätymisrakoilut
  - Esim. Lämpötilan lasku vähentää liukoisuutta



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Ympäristövaikutusten huomioiminen jätteiden sijoittamisessa



Mukailtu: EC 2009 ja Kauppila et al. 2011.  
Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt,  
Suomen ympäristö 21

# Tutkittava materiaali

- Kopsan lajiteltu malmi
  - As-rikas rikastushiekka
    - Tuotettiin alkuperäisellä Belvedere Mining Oy:n suunnittelemalla rikastusprosessilla
  - As-köyhä rikastushiekka
    - Modifioitiin rikastusprosessia siten, että saatiin vähennettyä arseenin ja rikin pitoisuuksia
  - Rikastuskokeet ja rikastus suoritettiin Mintecin koerikastuslaboratoriossa Outokummussa



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Arseeni (As)

- Arseenia on metalloidi, jota pidetään karsinogeenisena
  - Kohonneet pitoisuudet erityisen myrkyllisiä vesieliöstölle
- Kultamalmeille tyypillistä kohonnut arseenipitoisuus
- PIMA-asetuksen kynnysarvo 5 mg/kg (Vna 214/2007)
- Taustapitoisuus 0,1-25 mg/kg, As-provinssit
- Arseenin terveysperusteinen enimmäisarvo talousvedelle on 10 µg/l (STM 1352/2015)
- Arseenin liukoisuus kasvaa pääasiallisesti olosuhteiden muuttuessa pelkistäväksi eli redox-potentiaalin laskiessa
  - Hapettavissa olosuhteissa arseeni liukenee viiden arvoisena (As+5), niin pelkistävässä kolmen (As+3)
- Arseenikiisuus on keskikastia sulfidien hapettumisherkkyudessa
- Arseenin liukeneminen hyvin monitahoista

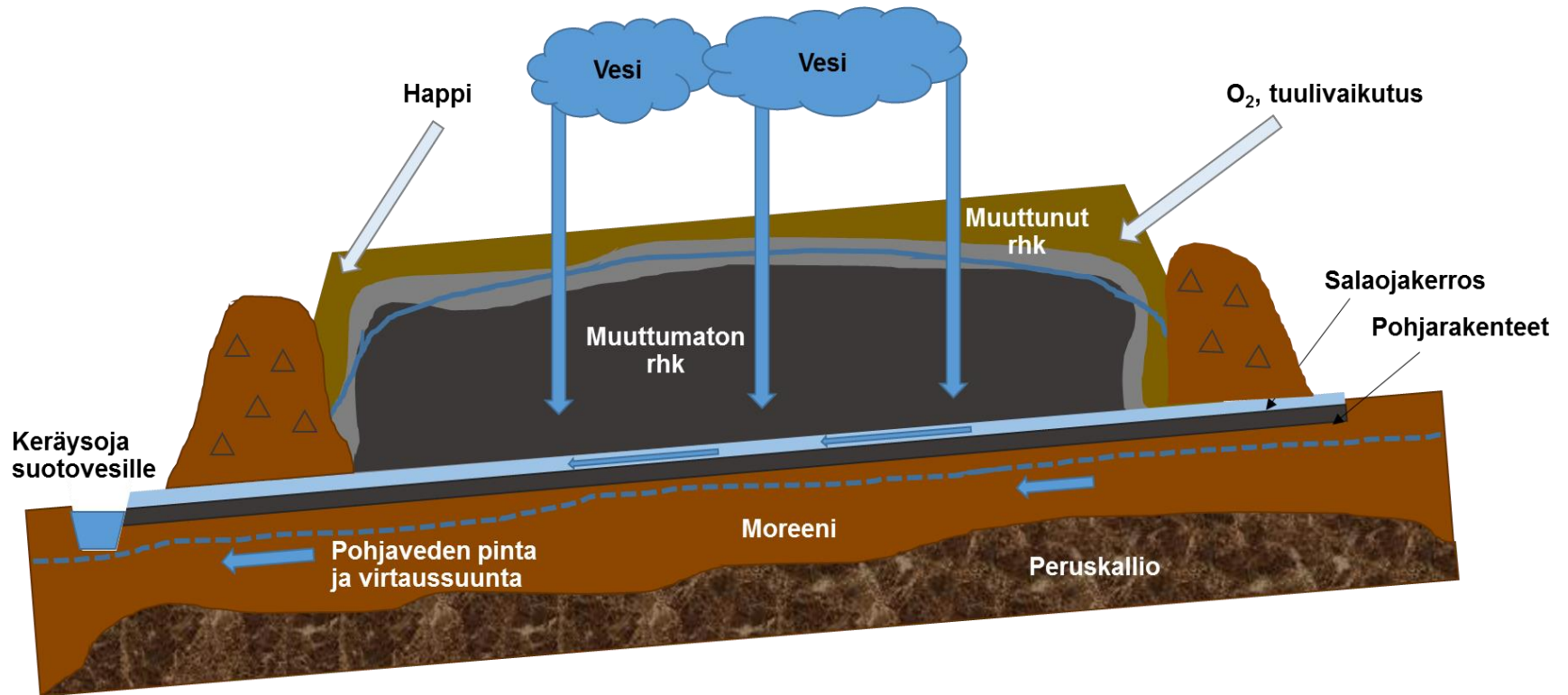
# Rikki (S)

- Sulfidien hapettuminen voimakkaasti yhteydessä happamien valumavesien syntyyn
  - Happamat olosuhteet lisäävät monen haitta-aineen liukoisuutta
- Esim. rikkikiisu hajoaa veden ja hapen vaikutuksesta;
  - $\text{FeS}_2 (\text{s}) + 7/2\text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + 2\text{H}^+ (\text{aq})$
  - Muodostunut ferrorauta liukenee veteen ja hapettuu edelleen ferriraudaksi
  - Alhaisessa pH:ssa (<4,5) ferrirauta reagoi pyriitin kanssa ja hapettuminen on n. 10 kertaa nopeampaa
  - Myös bakteerit kiihdyttävät prosessia
  - Korkeissa pH:ssa  $\text{Fe}^{3+}$  muodostaa Fe-hydroksidia veden ja hapen kanssa

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

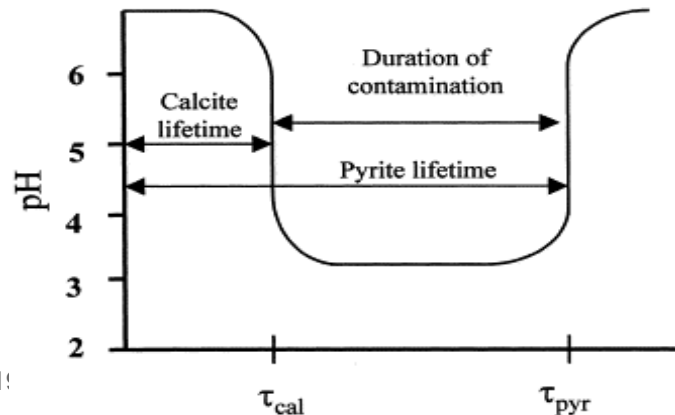


# Rikastushiekka-altaan rakenne etc.



## pH:n lasku – AMD

Lähde: Banwart & Malmström 2001



kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020





# Rikastushiekka-altaan sulkeminen - peittoratkaisu

- Sulfidirapautumisen estäminen
    - Vesi-happivuorovaikutus
  - Peittomateriaalia tarvitaan paljon
    - Alueet usein laajoja
    - Kerroksen toimivuuteen kiinnitetään entistä enemmän huomiota
  - Materiaalivaihtoehtoja:
    - Moreeni
    - Synteettiset materiaalit
    - Bentoniittimatot
    - Biopohjaiset
    - Eri sivuvirrat jätejakeet
- **Rikastushiekan modifiointi**



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Lysimetrit

- Kolme lysimetriä:
  1. As-rikas rikastushiekka
  2. As-köyhä rikastushiekka
  3. Yksi sadevedelle
    - Kontaminaatio, tausta



- Tuore rikastushiekka
- Heinäkuu 2016
- Viimeiset näytteet marraskuussa 2017

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Rikastushiekköjen karakterisointi

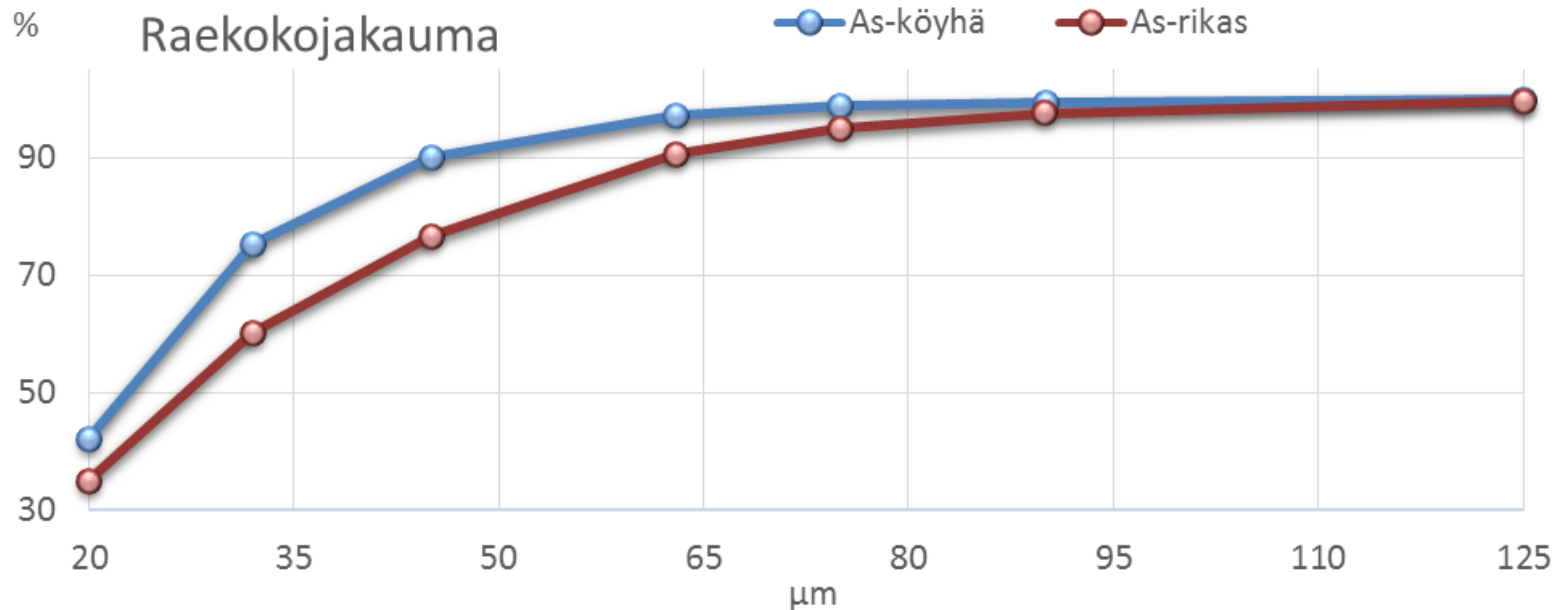
- Karakterisoinnista myös lainsäädännössä (Vna 190/2013)
- Mineralogiset analyysit mm.:
  - Modaalimineralogia, assosiaatio ja liberaatio sekä raekoot (MLA)
  - Myös tarkempia mineraalien koostumus selvityksiä (EPMA)
- Geokemialliset analyysit mm:
  - Totaalit (XRF, 4-happouutto)
  - Kuningasvesi- ja heikkouutot
  - pH
  - Kok. ja karb. Hiili
  - Sulfidinen rikki
  - staattiset testit: ABA- ja NAG-testit (hapontuotto ja AMD)
  - Liukoisuustesti (CEN/TS 14405)
- Prosessiveden analysointi

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020



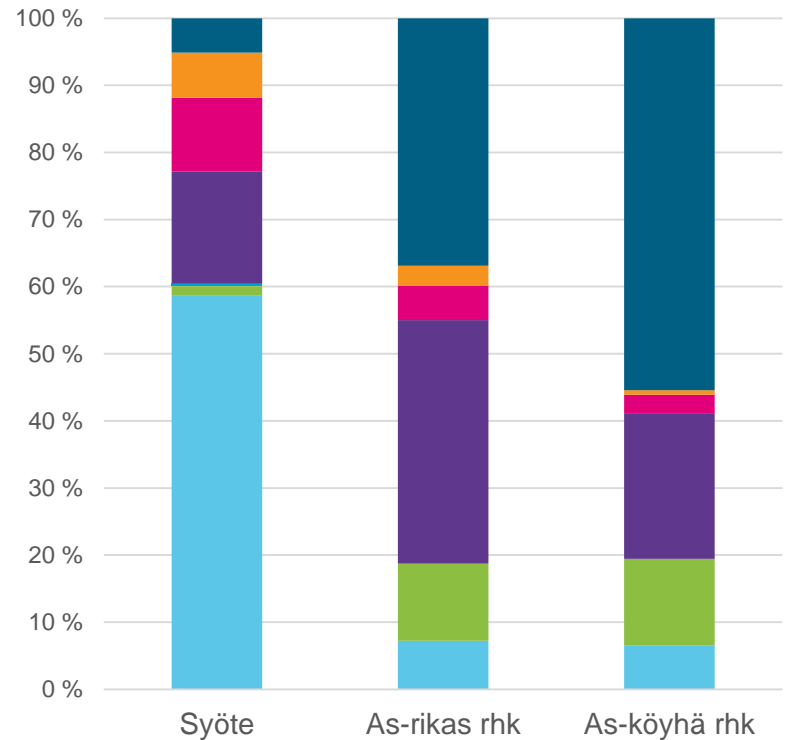
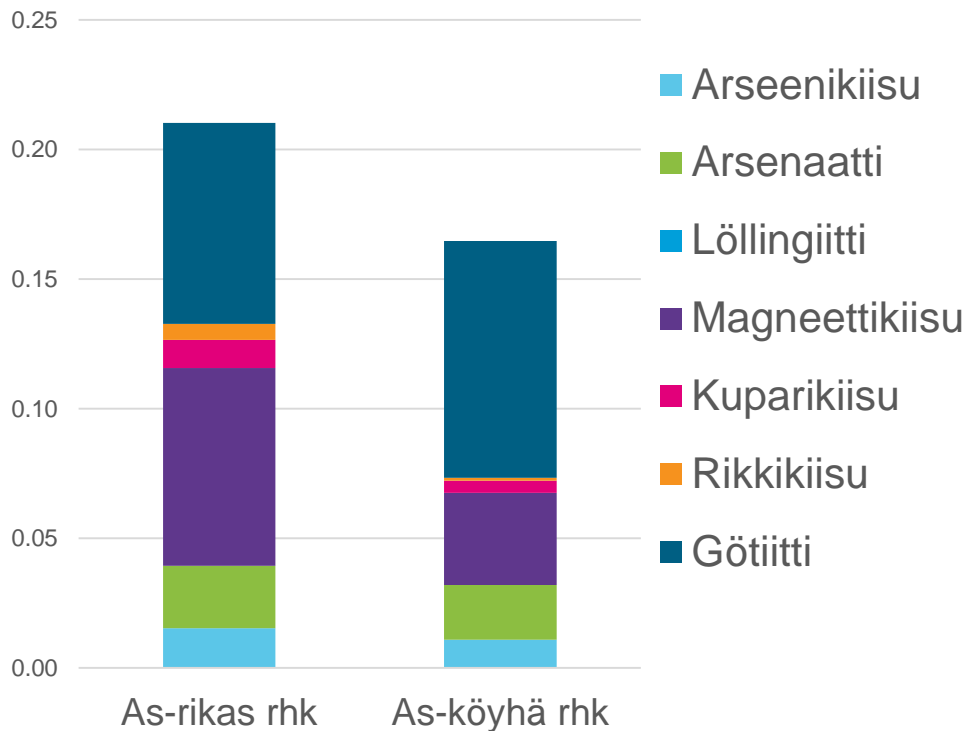
# Rikastushiekkojen raekokojakauma



- Arsenaatti- ja arseenikiisurakeet huomattavasti pienemmät As-rikkaalla rhk:lla
  - Pidempi rikastusaika
  - Rakeet alle 35 µm

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Rikastushiekkujen As-mineraalit etc.

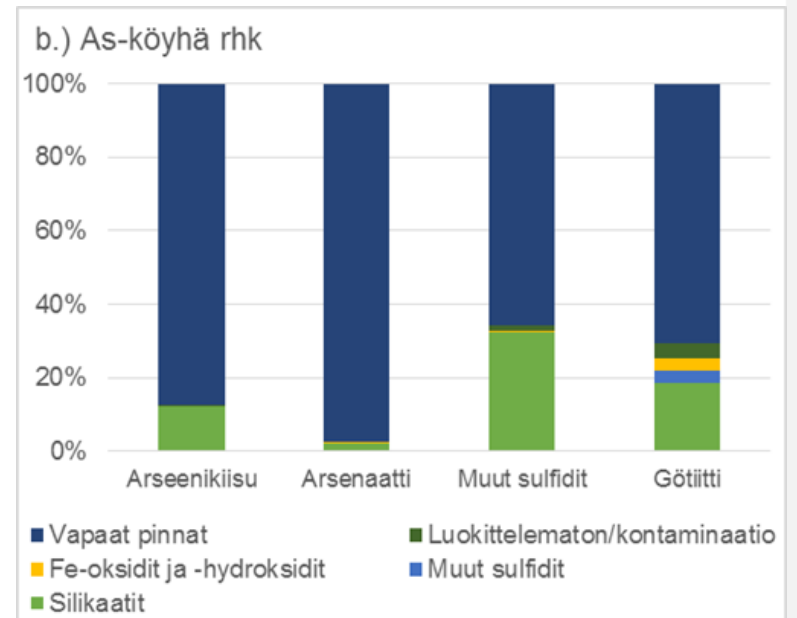
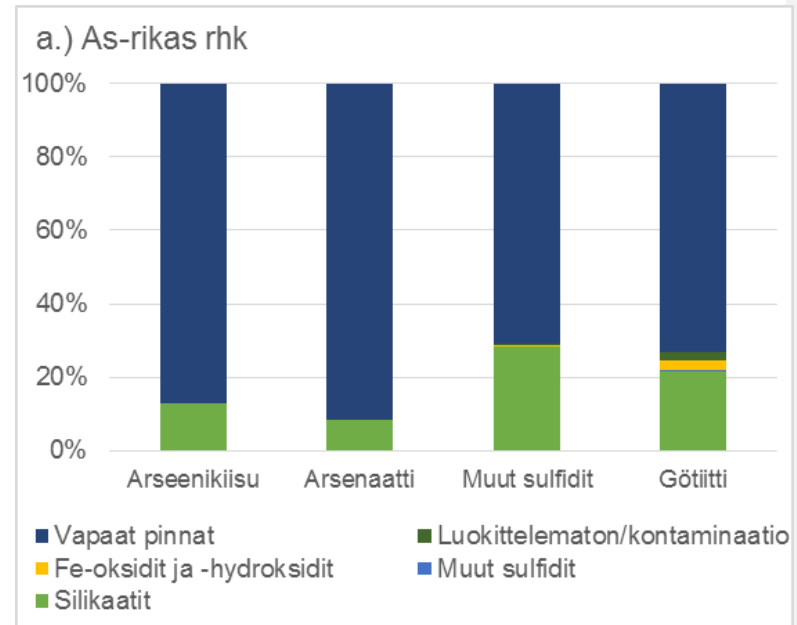


- As-mineraalit esiintyvät lähinnä hienoimmassa fraktiossa

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# As-mineraalit

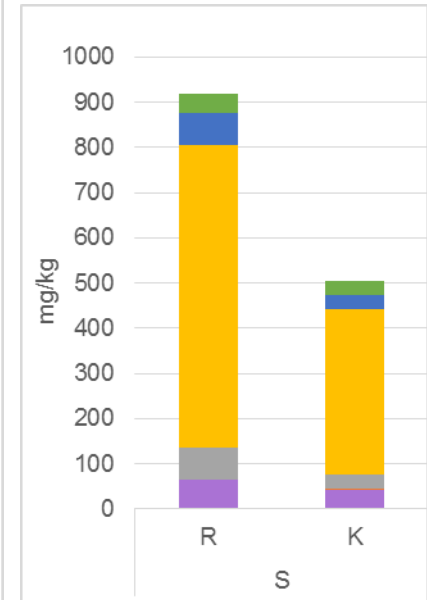
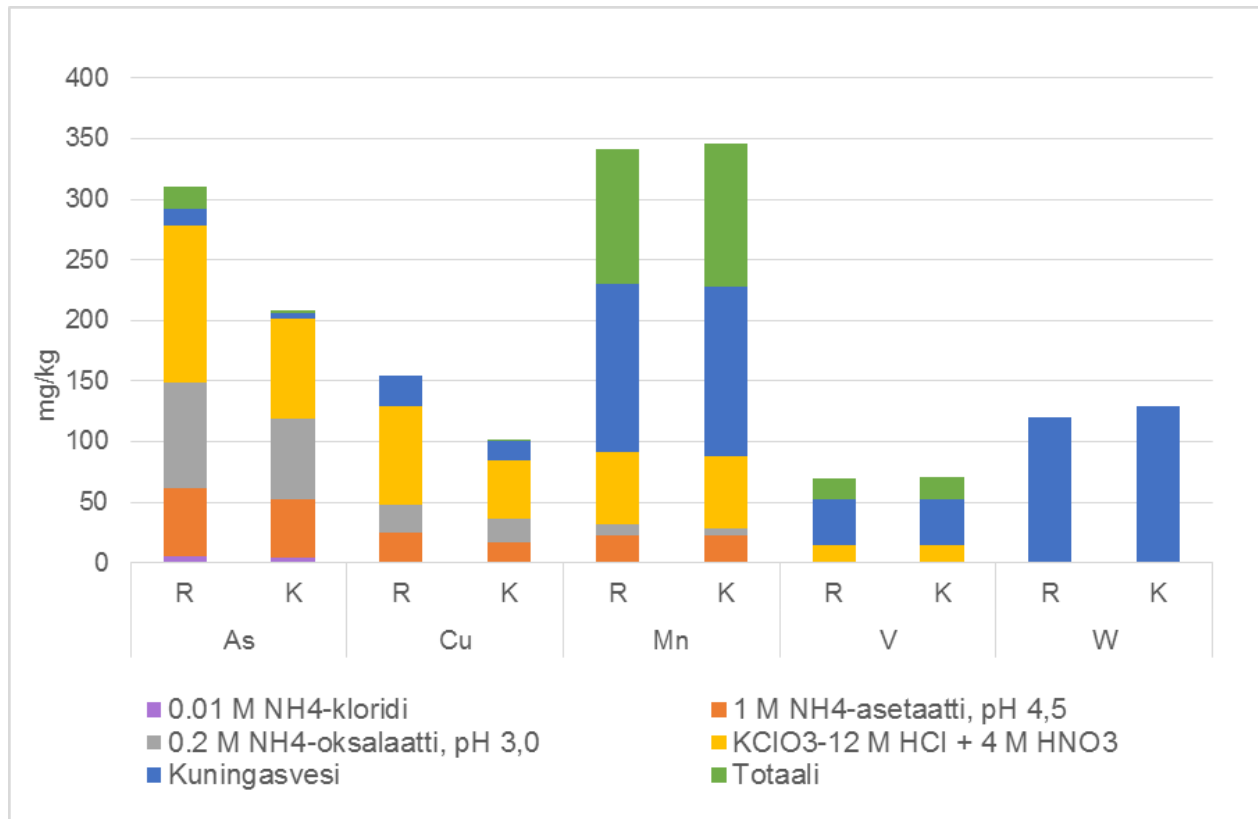
- As-mineraalit esiintyvät lähinnä hienoimmassa fraktiossa
- As-mineraalit muodostavat sekarakeita (assosiaatio) lähinnä silikaattien kanssa
  - Suurin ero arsenaatista kiinnittymisestä silikaatteihin:
    - As-köyhä rhk: 2 paino%
    - As-rikas rhk: 8 paino%
- Arseenikiisun vapausasteissa (liberaatio) oli n. 9 p.-% ero
  - As-köyhä rhk: 93 paino%
  - As-rikas rhk: 82 paino%



# Rikastushiekan pitoisuusraja-arvojen ylitykset

<b>Kuningasvesiuutto</b>	<b>mg/kg</b>										
PIMA-arvot (214/2007)	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sb</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>	<b>S</b>
Kynnysarvo	5	1	20	100	100	50	60	2	100	200	1000
Alempi ohjearvo	50	10	100	200	150	100	200	10	150	250	
Ylempi ohjearvo	100	20	250	300	200	150	750	50	250	400	
As-köyhä	206	0,1	1,6	25	101	8.3	3,6	1,3	52	26	473
As-rikas	292	0,1	2.2	30	154	15.8	4,2	1,6	52	28	876
<b>NAG-testi</b>											
As-köyhä	37	<0,01	<0,05	2.7	<0,3	<0,3	<0,05	4,7	2.5	2.1	433
As-rikas	51	<0,01	<0,05	1.6	<0,3	<0,3	<0,05	4,4	2.2	1	799
<b>Liukoisuustesti CEN/TS 14405 (kumulatiivinen pitoisuus L/S 10 kuiva-aineessa)</b>											
As-köyhä	24	<0,04	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,07	<0,05	<0,6	40
As-rikas	26	<0,04	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0.09	<0,05	<0,6	68
<b>Eri kaatopaikkatyyppien raja-arvot, L/S 10 l/kg (Vna 331/2013)</b>											
Inerttijäte	0,5	0,04		0,5	2	0,4	0,5	0,06		4	
Tavanomainen jäte	2	1		10	50	10	10	0,7		50	
Vaarallinen jäte	25	5		70	100	40	50	5		200	

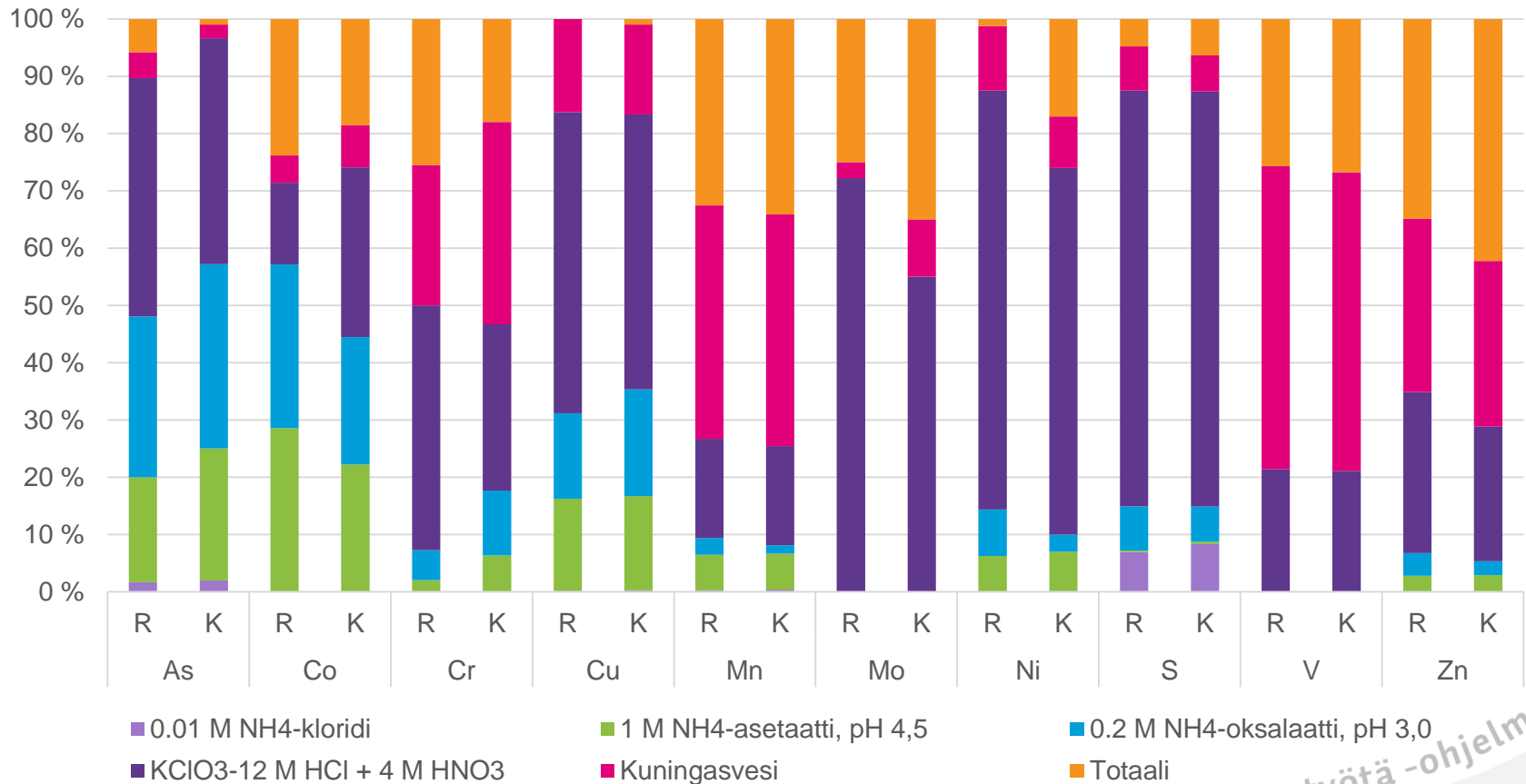
# Rikastushiekan koostumus



	pH	ORPmV	EC	S %	AP	NP	NPP	NPR	NAG-pH
As-köyhä	9,05	77	11,4	0,04	1,4	10,5	9,1	7,6	8,6
As-rikas	8,5	41	11,8	0,09	2,7	9,1	6,4	3,4	8,6



# Jakautuminen eri uuttofraktioihin – valitut alkuaineet



- As, Co, Cr, Mo, Ni, Zn

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

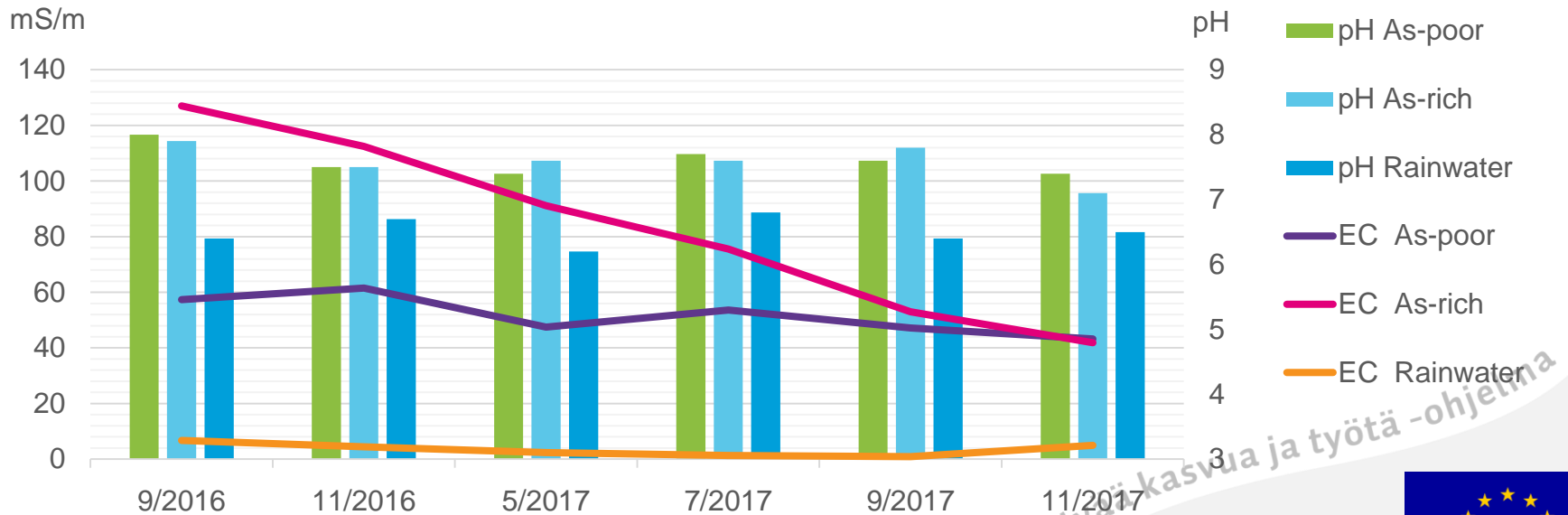
# Lysimetrien suotovesianalyysit

- Näytteenoton yhteydessä analysoitiin YSI Professional kenttämittalaitteella pH, EC, T, O %, O mg/l, ORP (sekä alkaliniteetti titraamalla)
- Ja laboratoriossa (Labtium Oy):

Laboratorioanalyysit	Laboratoriokoodi ja menetelmäkuvaus	Suodatus	Kestävöinti
Liuenneet alkuaineet	139PM / ICP-OES (SFS-EN ISO 11885) + ICP-MS (SFS-EN ISO 17294-2)	0,45 µm CA-S FP30	0,5 ml suprapurtyppihappoa
Alkuaineiden kokonaispitoisuus	150PM / Märkäpoltettu näyte (SFS-EN ISO 15587-2) ICP-OES + ICP-MS		0,5 ml suprapurtyppihappoa
Ferrorauta (Fe <sup>2+</sup> )	095C / Spektrofotometrinen määrittäminen	0,45 µm PVDF GD/XP	4,0 ml suolahappoa
Liennut orgaaninen hiili (DOC)	142L / Pyrolyyttisesti IR detektoinnilla (SFS EN 1484)	0,45 µm PVDF GD/XP	1,0 ml fosforihappoa
Orgaaninen hiili (TOC)	142L / Pyrolyyttisesti IR detektoinnilla (SFS EN 1484)		1,0 ml fosforihappoa
pH ja sähkönjohtavuus (EC)	143I / Potentometrinen määrittäminen (pH: SFS 3021)(EC: SFS-EN 27888)		
Alkaliteetti	143T / Titraus (SFS-EN ISO 9963-1)		
Anionit	143R / Ionikromatografinen määrittäminen (SFS-EN ISO 10304-1)		
Kiintoaine	142G / Suodatus (lasikuitu), kuivaus, gravimetrinen määrittäminen (SFS-EN 872)		
Fosfaattifosfori	143C / Spektrofotometrinen määrittäminen (SFS-EN ISO 6878)		

# Suotovesien keskiarvopitoisuudet + pH/EC-käyrät

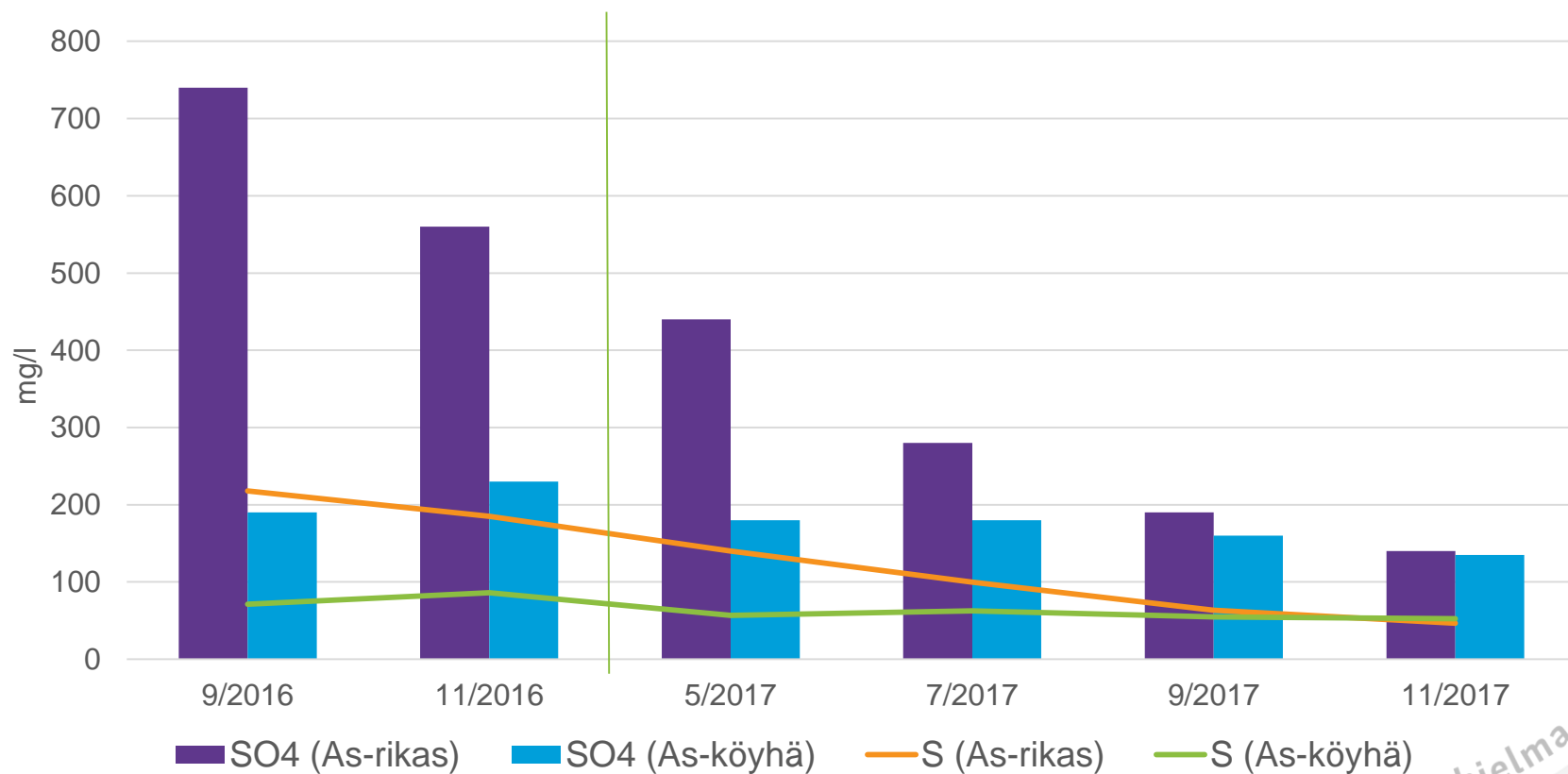
	pH	SJK (EC)	Redox	Alkal.	Happi	Happi	PO <sub>4</sub> -P	Kiintoaine
		ms/m	ORPmV	mmol/l	DO %	DO mg/l	mg/l	mg/l
As-köyhä	7,7 (7,4–8,0)	50 (43–61)	77 (-20–241)	1,1	102	11,5	0,3	2,8
As-rikas	7,7 (7,1–8,8)	87 (42–128)	119 (-12–260)	1,3	94	11,1	0,2	<2
Sadevesi	7,1 (6,2–8,1)	3 (1-4,5)	143 (50–213)	0,2	97	11	0	24



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

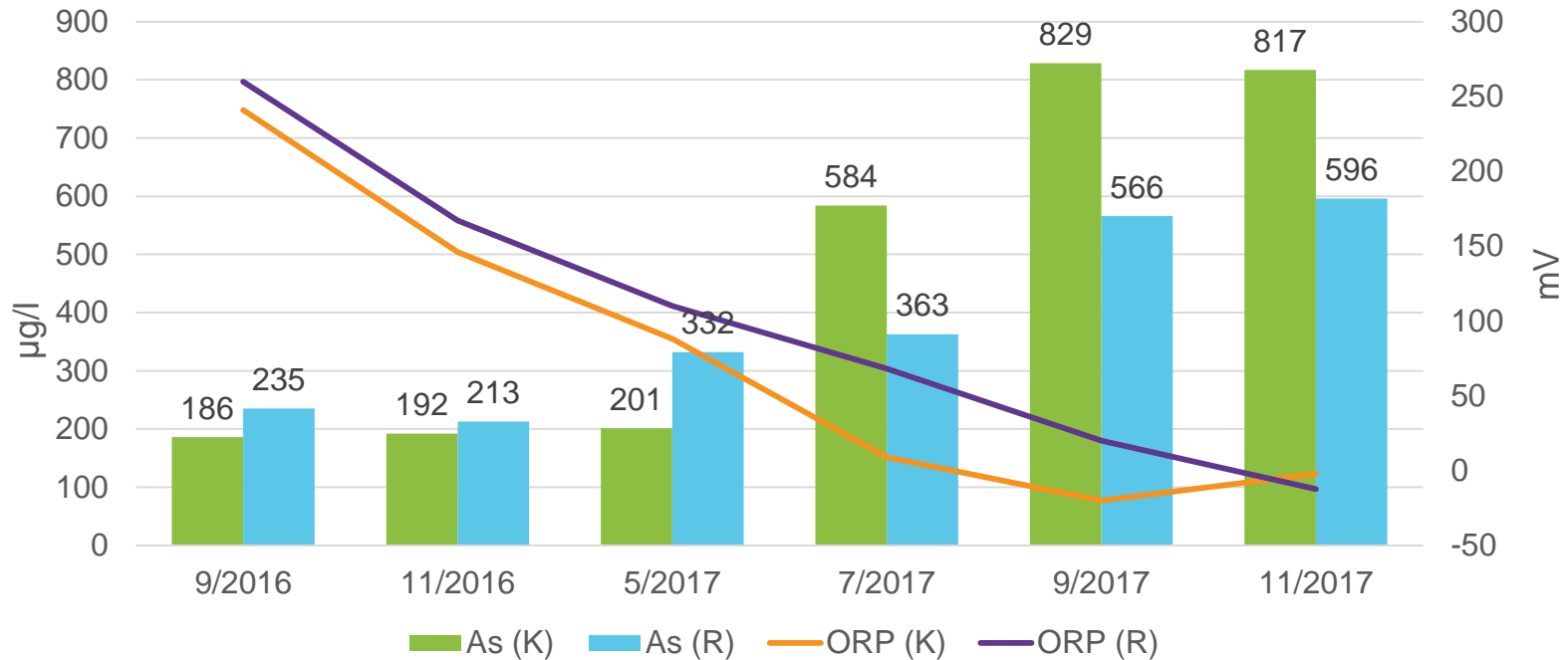


# Sulfaatti- (SO<sub>4</sub>) ja rikki- (S) pitoisuudet suotovesissä



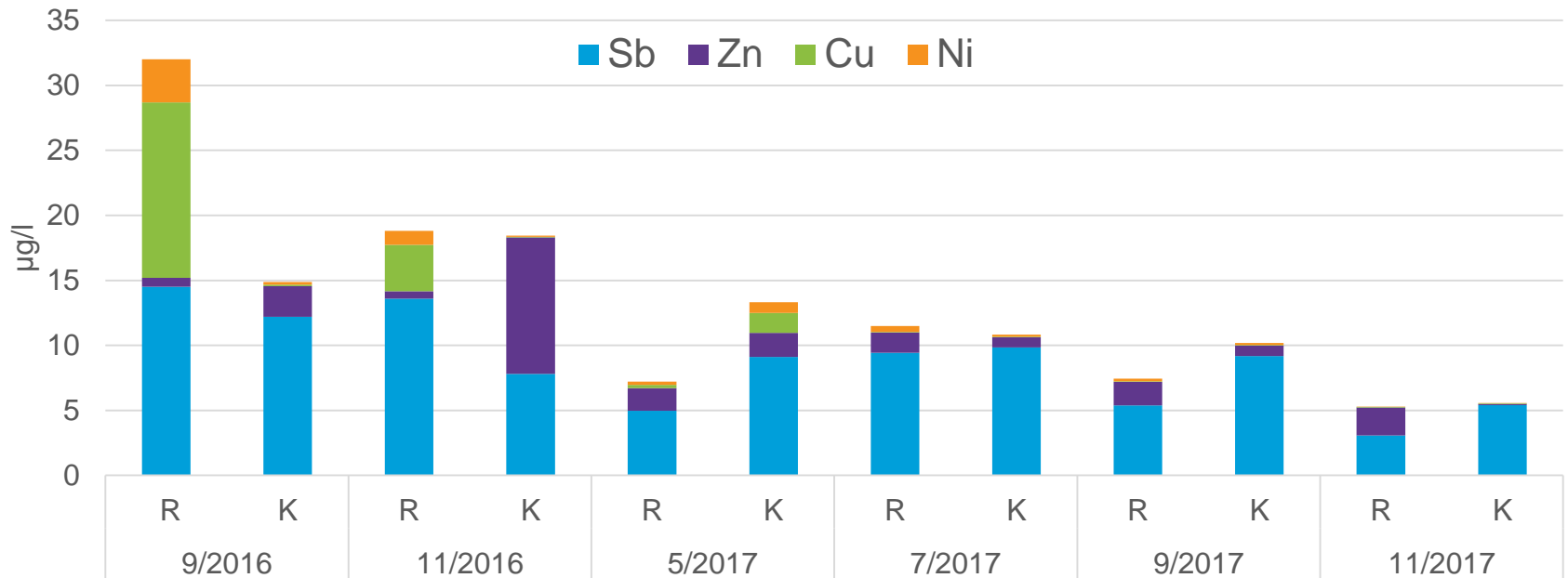
Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Redox-potentiaali ja arseenin liukoisuus



- Lysimetrien suotovedet:
  - R: As-rikas rikastushiekka
  - K: As-köyhä rikastushiekka

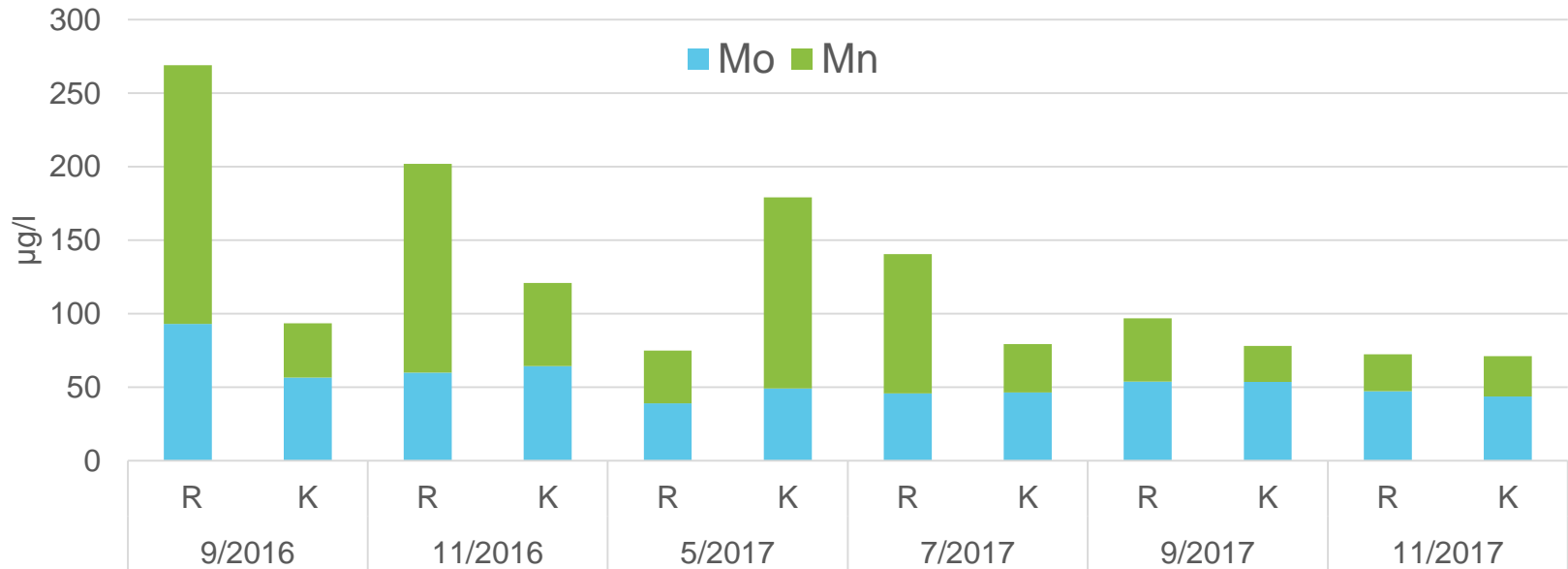
# Kuparin, nikkelin, antimonin ja sinkin liukoisuus



- Lysimetrien suotovedet:
  - R: As-rikas rikastushiekka
  - K: As-köyhä rikastushiekka

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

# Mangaanin ja molybdeenin liukoiset pitoisuudet



- Lysimetrien suotovedet:
  - R: As-rikas rikastushiekka
  - K: As-köyhä rikastushiekka

# Prosessiveden kemia sekä I ja II ”jakson” keskiarvot – ”first flush” vs. pitkäaikaisvaikutus

		As-rikas rhk / suotovesi			As-rikas rhk / suotovesi		
		Prosessiv.	I jakso	II jakso	Prosessiv.	I jakso	II jakso
As	µg/l	775	260	508	174	193	743
Co		0,03	0,2	0	0,02	0,1	0
Cr		1,8	<0,2	<0,2	<0,1	<0,2	<0,2
Cu		<0,5	6	0	<0,5	0,6	0
Mn		1,4	118	54	4	74	28
Mo		55	43	42	21	38	36
Ni		<0,5	2	0,2	0,6	0,4	0,1
P		4	355	530	2	214	482
Sb		<2	11	6	<2	10	8
U		0,02	8	0,4	0,3	2	0,4
V		4	0,2	0,2	1	0,2	0,1
Zn		<1	1	2	<1	5	0,5
Al		337	18	23	77	17	23
Ca		mg/l	114	158	64	75	62
K	40		46	25	38	26	23
Mg	1		22	9,3	2	9	7
Na	18		36	18	14	19	17
S	344		181	70	269	71	57





# Johtopäätökset - pitkäaikaiskäyttäytyminen

- Lähtötilanne:
  - As-pitoisuus tippui 1/3 osan ja haitta-ainepitoisuus väheni
    - Liukoisuustestin tulokset arseenia ja antimonia lukuun ottamatta olivat alhaiset
  - Prosessiveden haitta-ainekuorma pieneni
  - Suotovesien haitta-ainepitoisuudet laskivat lysimetrikokeissa selvästi vuodessa, kuitenkin:
- pH ei juuri muuttunut ja sähkönjohtavuus laski
- Redox-arvo: pelkistyvät olosuhteet
- Vajaan vuoden testiajanjakson jälkeen As-pitoisuus kääntyy jyrkkään nousuun As-köyhän rikastushiekkaa sisältävän lysimetrin suotovesissä ohittaen As-rikkaan lysimetrin suotovesipitoisuuden

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma



# Johtopäätökset - pitkäaikaikäyttäytyminen

- Syynä?:
  - Laskeva redox-arvo
  - Pienempi raekoko ja veden pidempi viipymä
  - Rikkonaisemmat pinnat jauhatuksesta johtuen, enemmän löysiä sidoksia
  - Erot mineraalien liberaatiossa ja assosiaatiossa
- Ei sovellu peittomateriaaliksi
- Jos menetelmää modifioidaan vielä pidemmällä ja arseenin määrä saadaan selvästi laskemaan?!

# Johtopäätökset - modifiointi

- Rikastushiekan haitta-ainepitoisuutta pystytään vähentämään modifioimalla rikastusprosessia
  - Miten pitkälle joudutaan menemään tulosten saavuttamiseksi
    - Jauhatusaika/energia, käytetyt kemikaalit, raekoon pieneneminen/reaktiopinta-alan kasvu
- Onko tarvittava satsaus lopulta paras ratkaisu?
  - Ympäristön kannalta
  - Entä taloudellisesti (aika, muuttuvat energiakustannukset)
  - Pysyykö menetelmä mukana mineralogisissa muutoksissa
    - Esiintymän mineralogian vaikutus syötteen ajalliseen vaihtelevuuteen

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma



**Kiitos!**

[anna.tornivaara@gtk.fi](mailto:anna.tornivaara@gtk.fi)

*Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma*