

Kaivannaisjätteiden hallintamenetelmät (KaiHaME)

Mineralogiset tutkimusmenetelmät materiaalien
ekotehokkaassa hyödyntämisessä ja
kaivannaisjätteiden karakterisoinnissa
Mineraaliliberaatioanalyysi (MLA)

Matti Kurhila
28.11.2017

 Endominer



Elinkeino-, liikenne- ja
ympäristökeskus

Kemira

BOLIDEN
Kevitsa

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

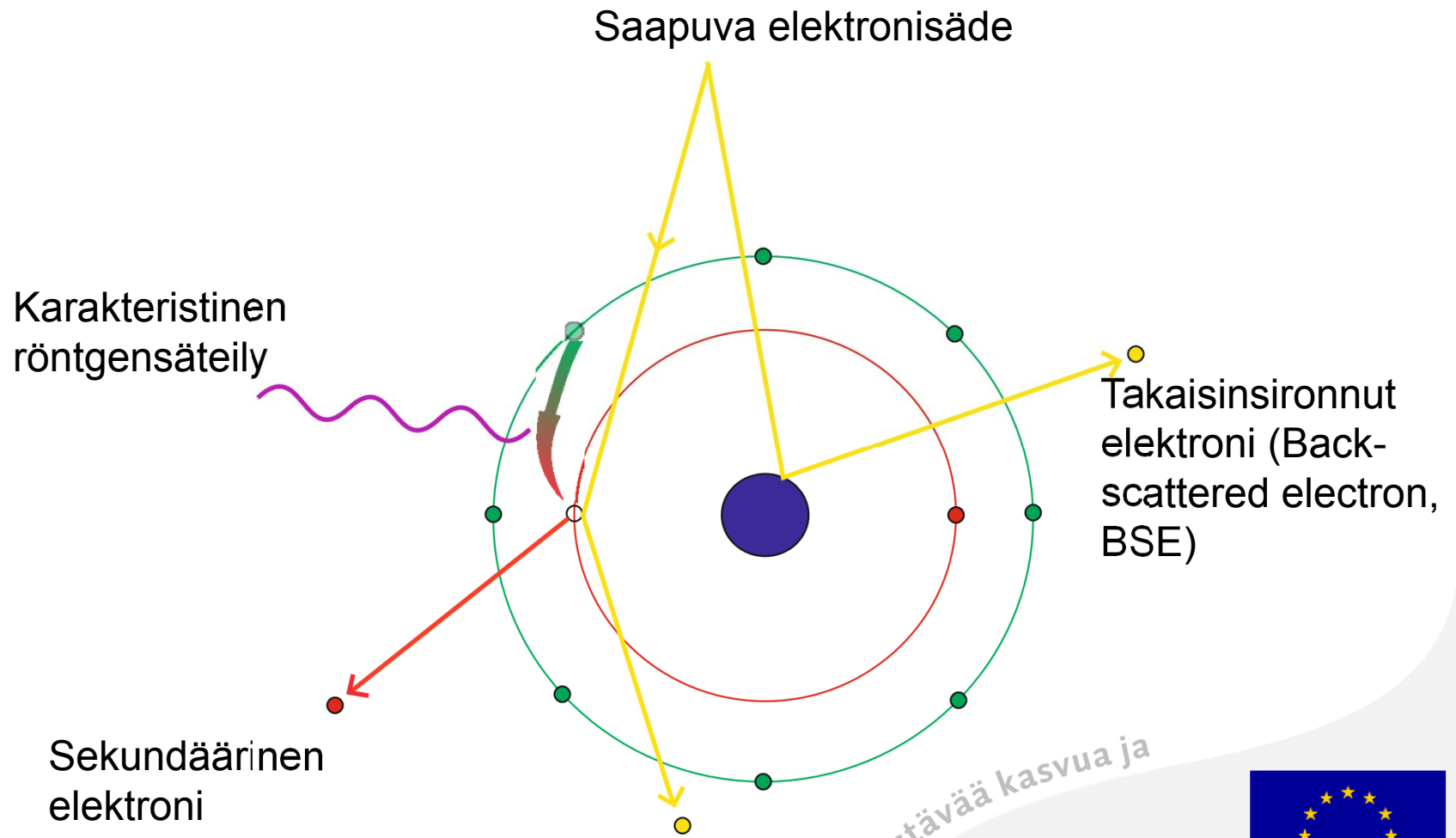


Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

MLA -menetelmän perusteet

- MLA:lla (Mineral Liberation Analyzer) tarkoitetaan tietokoneohjelmistoa, jolla voidaan ohjata pyyhkäisyelektronimikroskooppia sekä kerätä ja analysoida näytteestä saatua tietoa

Pyyhkäisy-elektronimikroskoopin toimintaperiaate



...tävää kasvua ja

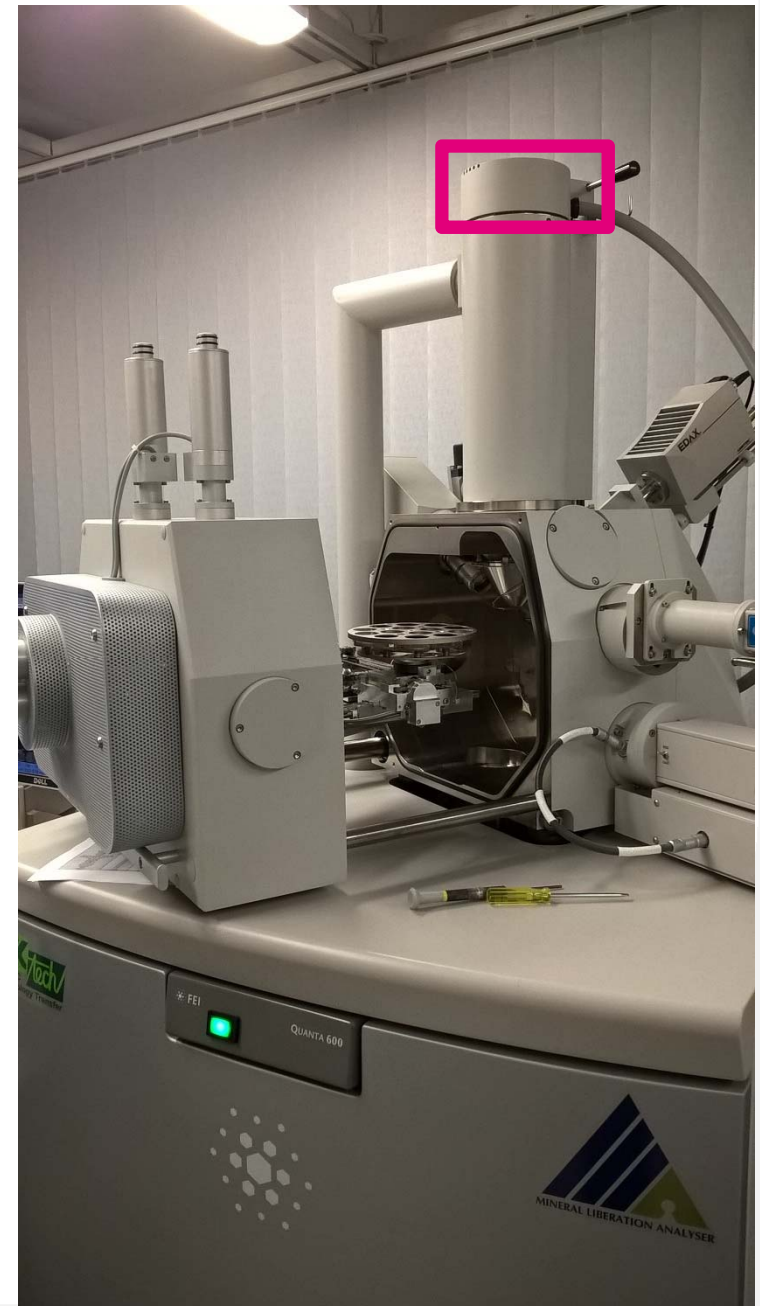
Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



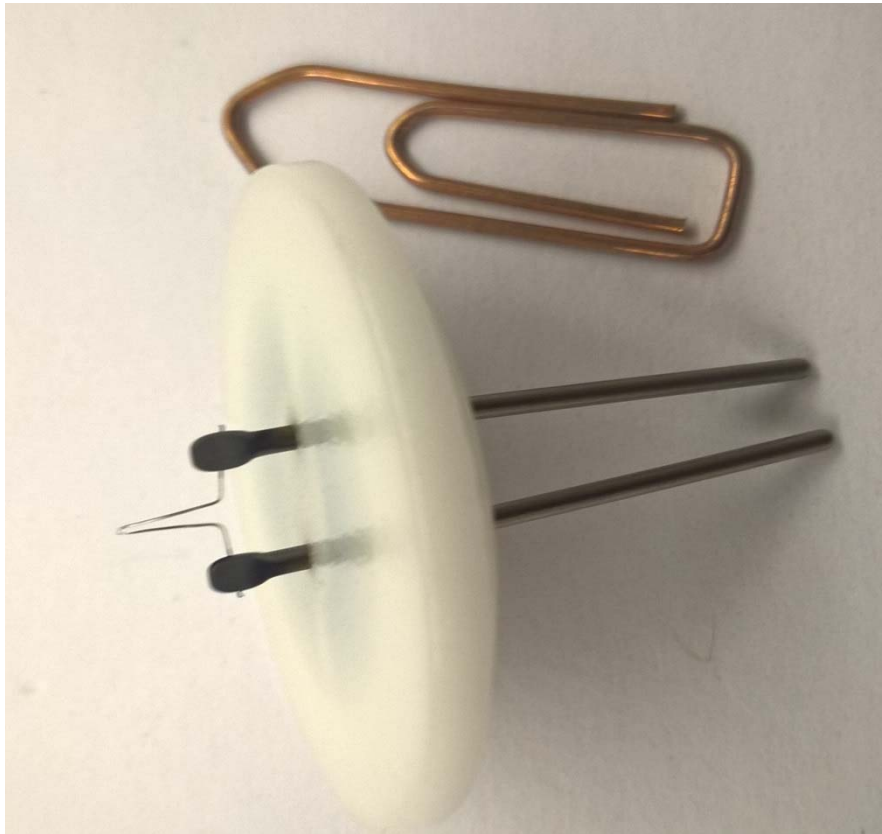
Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

MLA -menetelmän perusteet

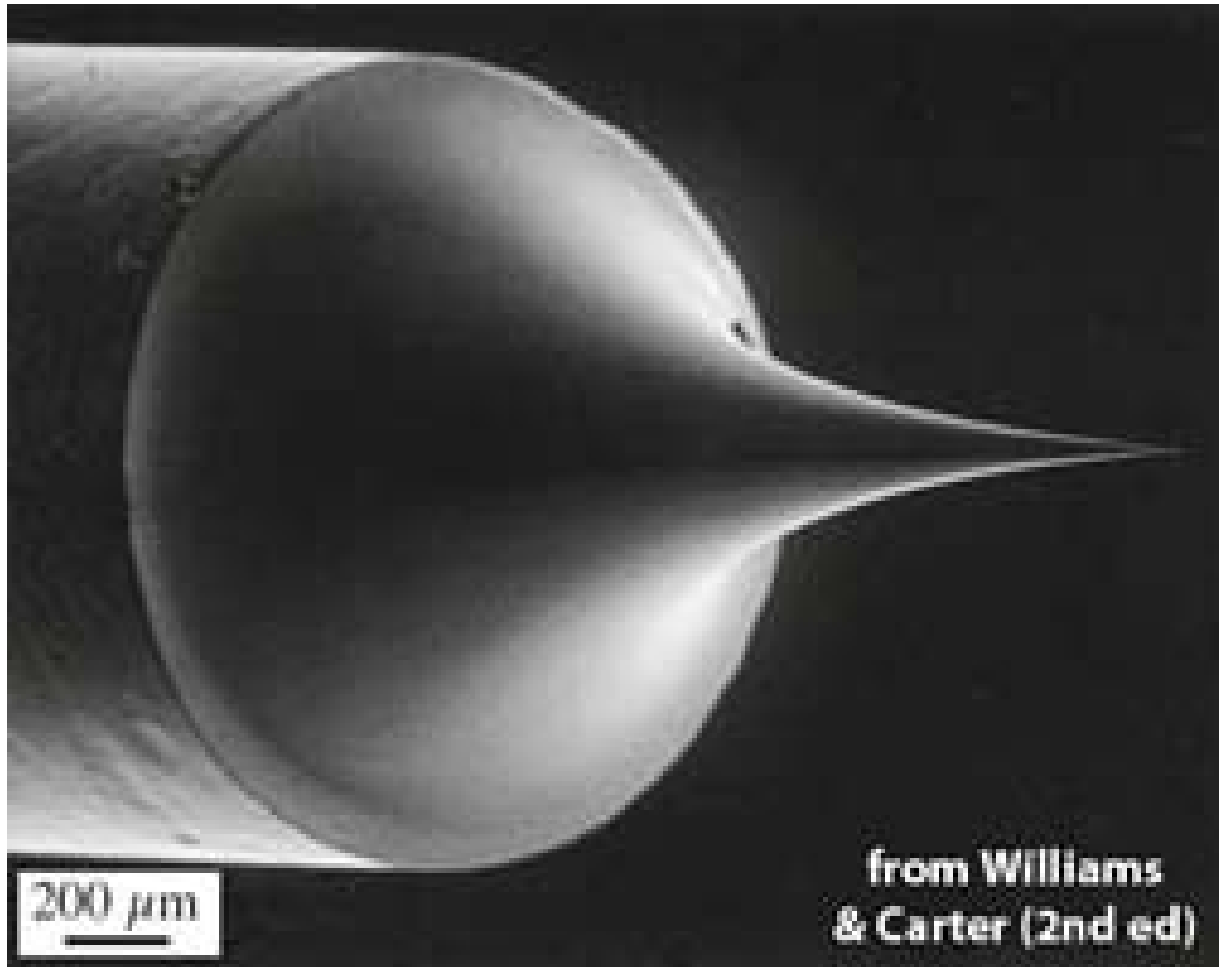
- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotykki



W-filamentti



Kenttäemissiotykin kärki

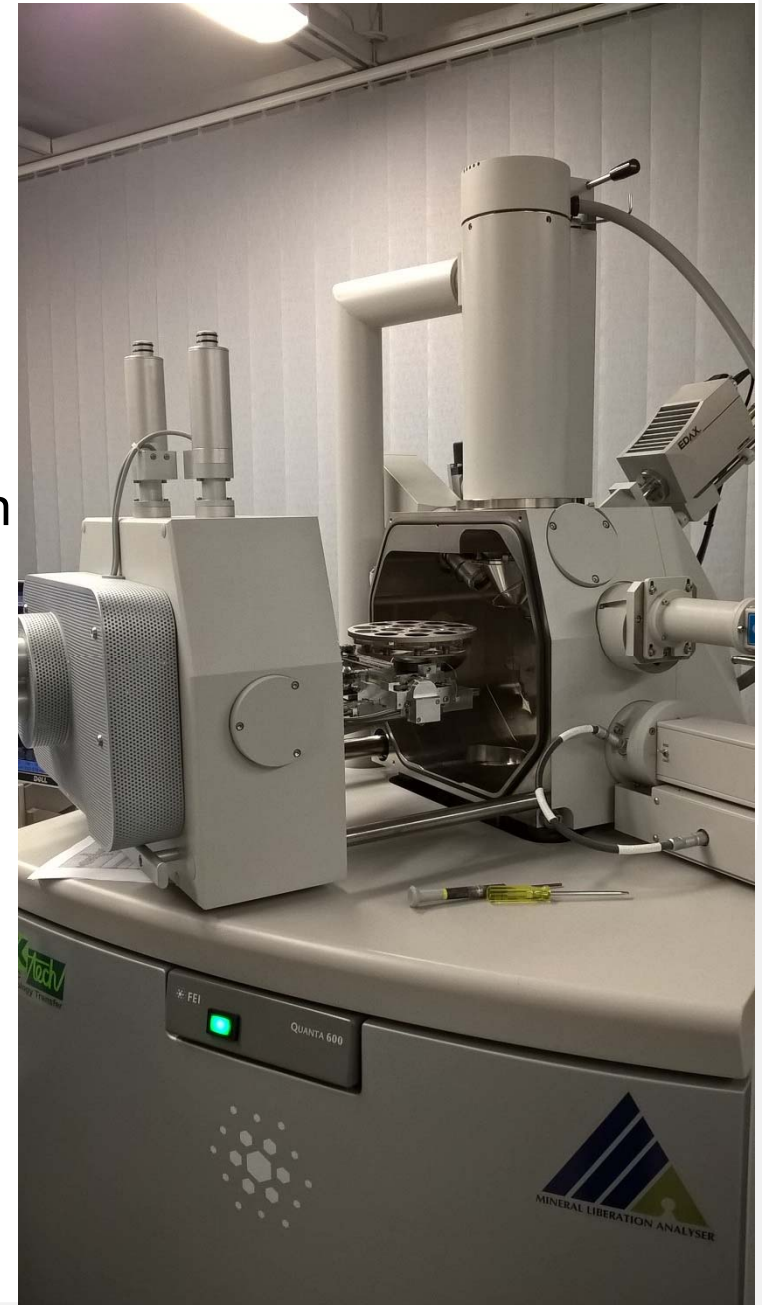


Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



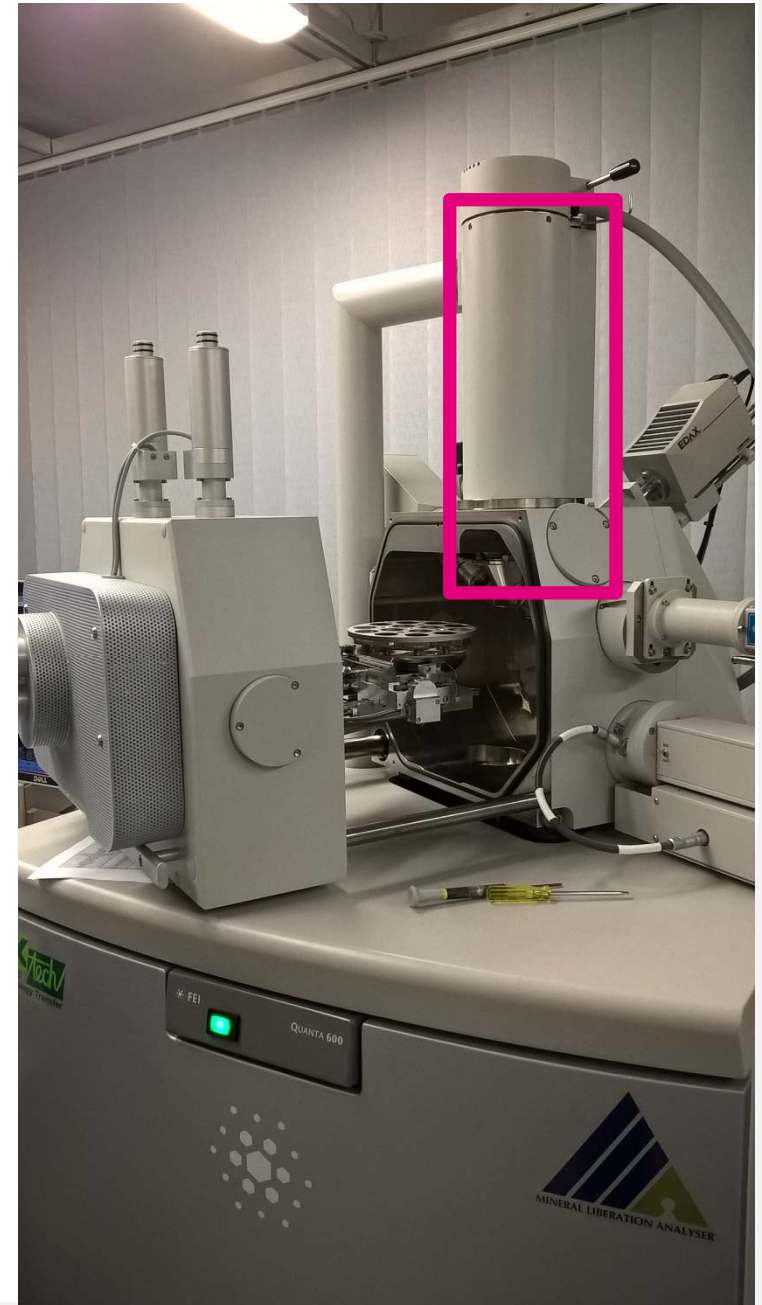
MLA -menetelmän perusteet

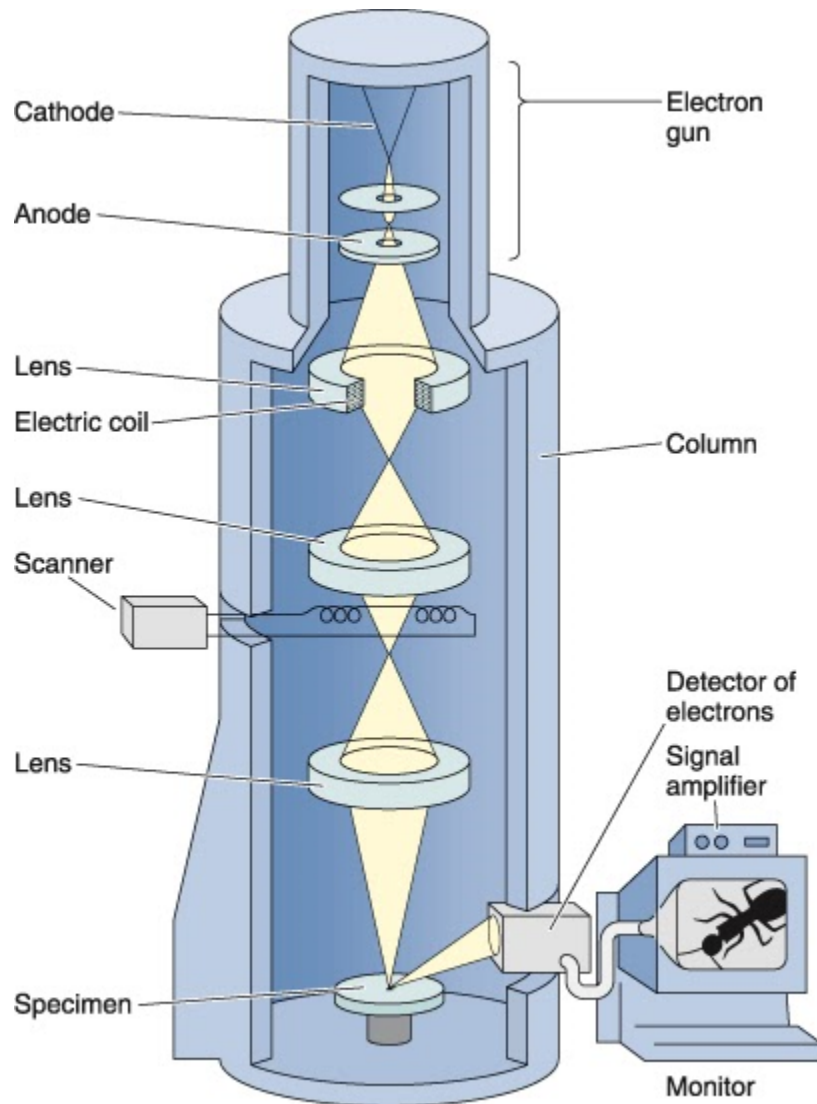
- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotykki
 - Kenttäemissiotykillä saadaan paljon kapeampi ja tiheämpi elektroni-suihku, jolloin kuva on kirkkaampi ja terävämpi
 - Lähteestä irrotetut elektronit kiihdytetään korkeajännitteellä



MLA -menetelmän perusteet

- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotykki
 - Elektronioptiikka





Copyright ©2006 by The McGraw-Hill Companies, Inc.
All rights reserved.

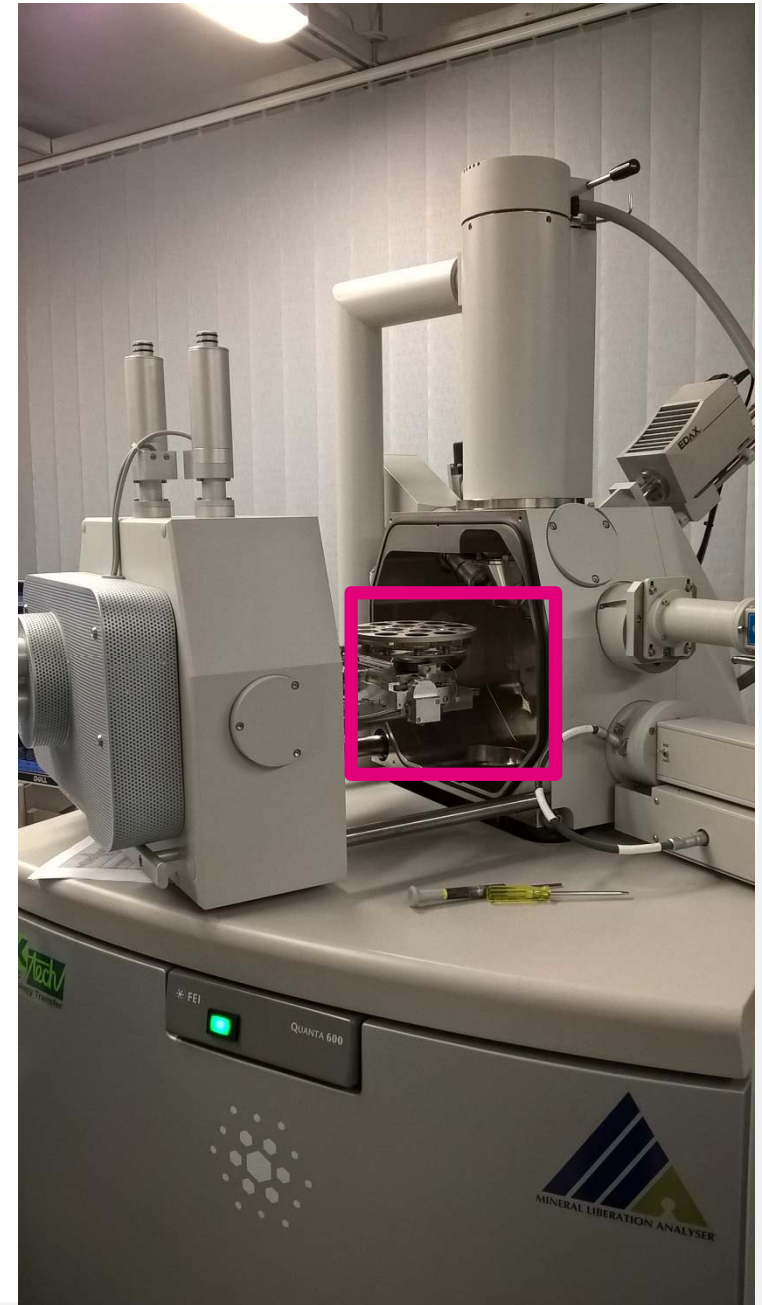
<http://dehistology.blogspot.fi/2011/06/electron-microscopy.html>

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



MLA -menetelmän perusteet

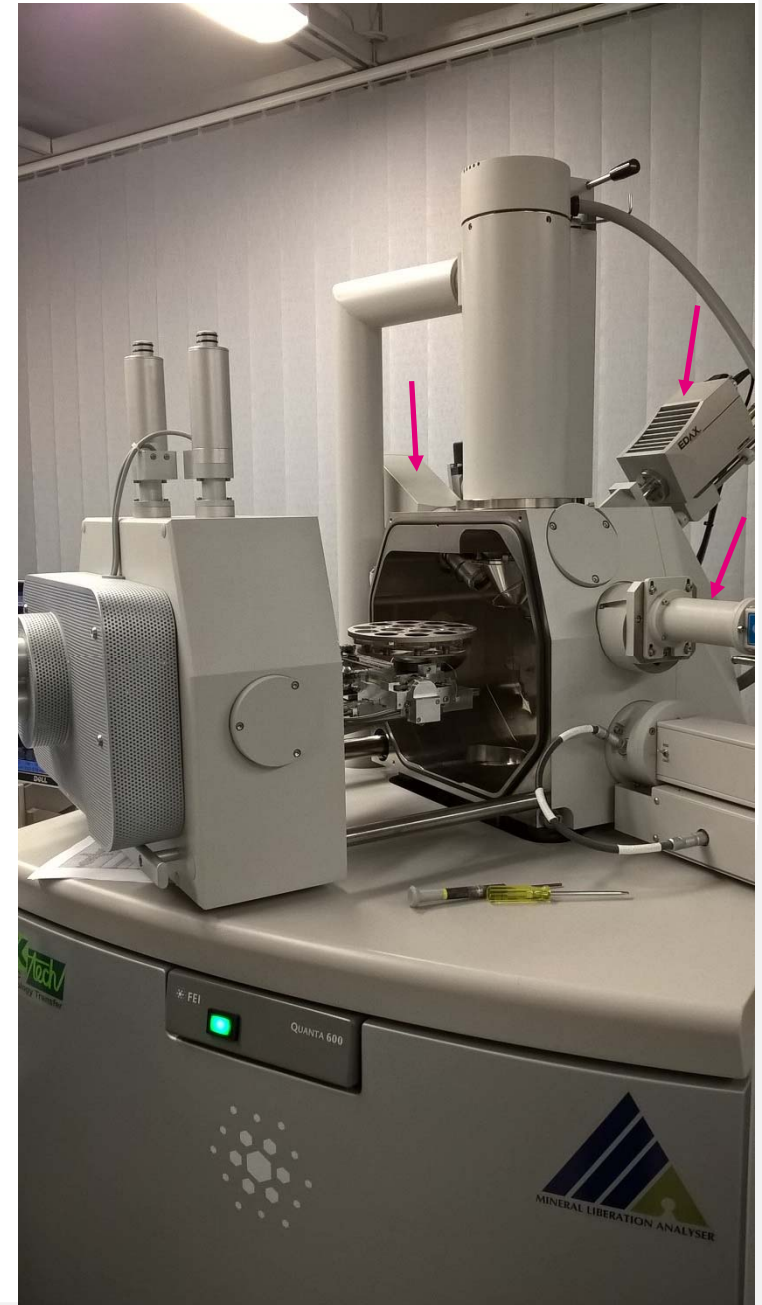
- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotykki
 - Elektronioptiikka
 - Näytekammio





MLA -menetelmän perusteet

- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotykki
 - Elektronioptiikka
 - Näytekammio
 - Analysaattorit
 - BSE
 - SE
 - EDS
 - Auger
 - CL
 -
 -



MLA -menetelmän perusteet

- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotytkki
 - Elektronioptiikka
 - Näytekammio
 - Analysaattorit
 - BSE
 - SE
 - EDS
 - Auger
 - CL
 -
 -



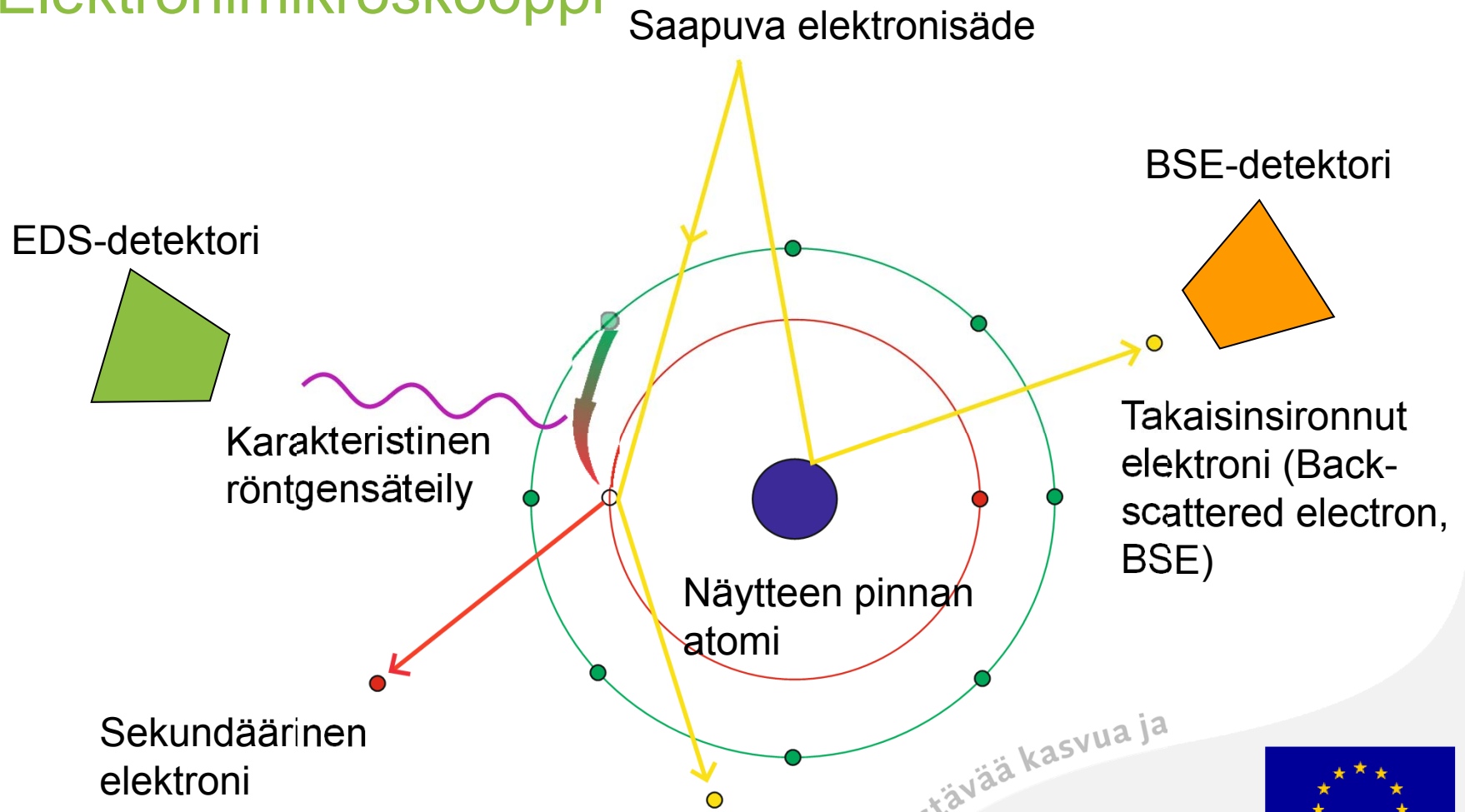
Analysaattorit

- BSE (Back-scattered electron) – puolijohde- tai tuikeilmaisain
- EDS (Energy dispersive x-ray spectroscopy) – Litium-pii-ilmaisain tai nykyään yleensä pii-kertymäilmaisain (SDD, Silicon drift detector)

SDD-ilmaisimen toimintaperiaate



MLA -menetelmän perusteet - Elektronimikroskooppi



-tävää kasvua ja

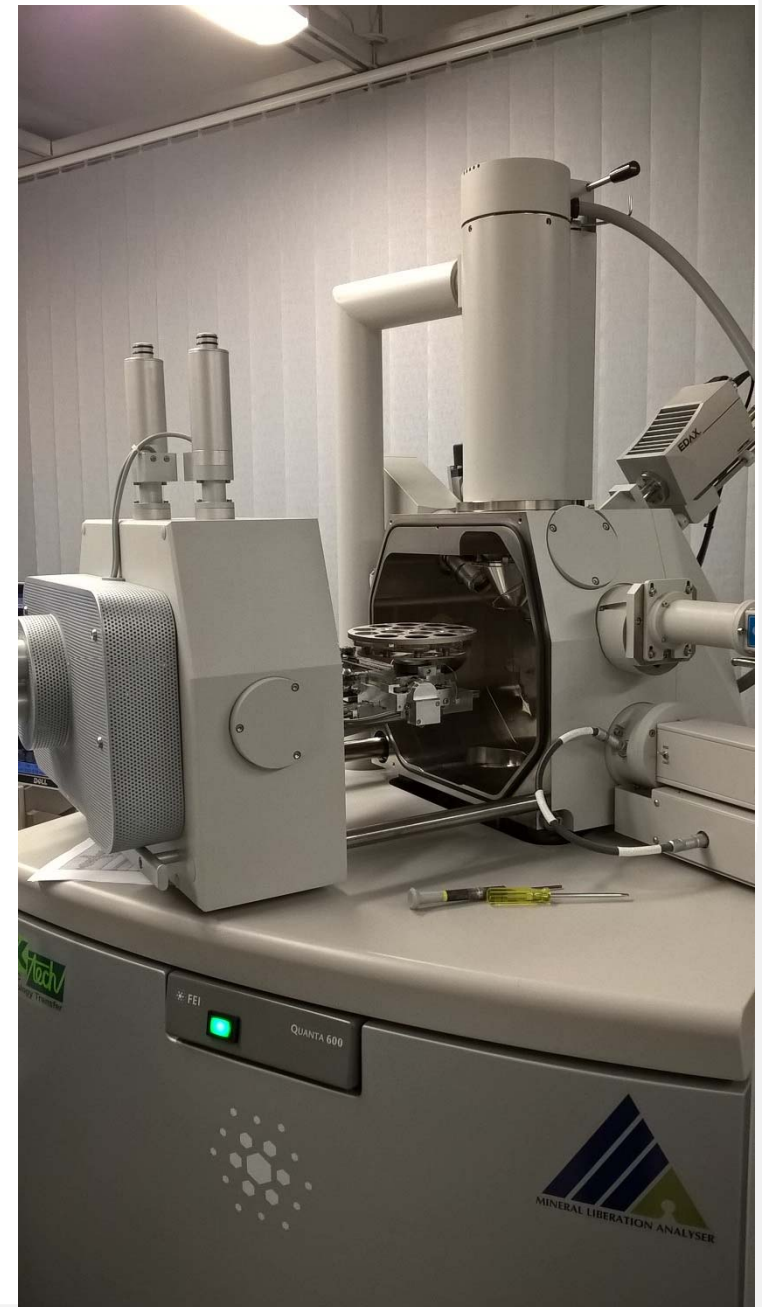
Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

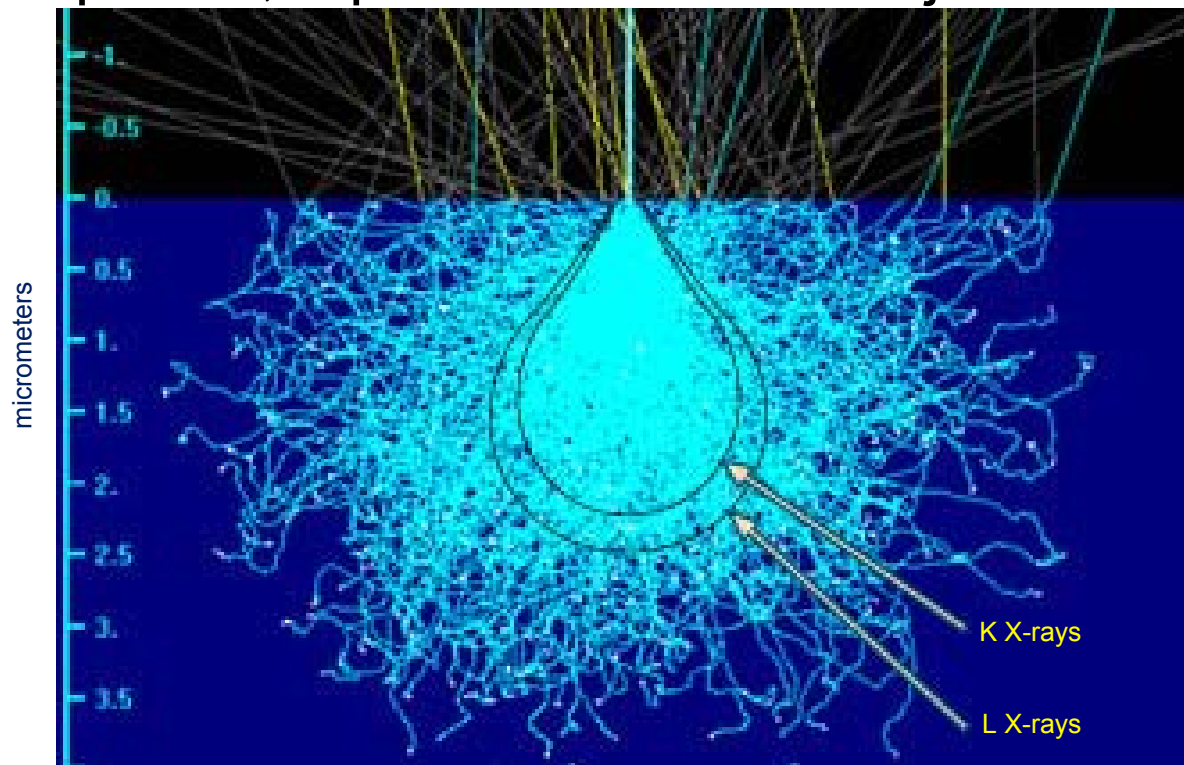
MLA -menetelmän perusteet

- Elektronimikroskoopin osat
 - Elektronilähde, joko filamentti tai kenttäemissiotykki
 - Elektronioptiikka
 - Näytekammio
 - Analysaattorit
 - BSE
 - SE
 - EDS
 - Auger
 - CL
- Koko systeemi vakuumissa!



Elektronisäteen vaikutusalue

- Vaikka näytteeseen saapuva elektronisuihku saadaankin kapeaksi, tapahtuu reaktioita laajemmalla alueella



Oxford Instruments

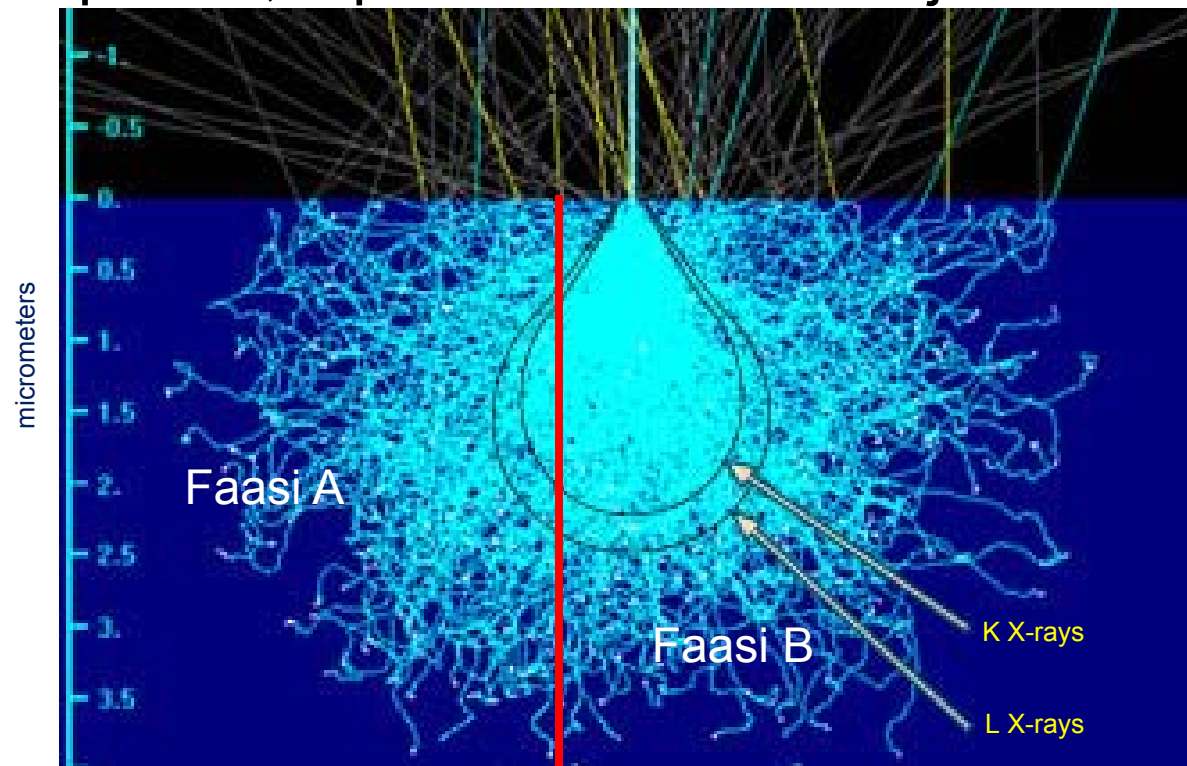
Vaikutusalue piissä
20 kV:n kiihdytys-
jännitteellä

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Elektronisäteen vaikutusalue

- Vaikka näytteeseen saapuva elektronisuihku saadaankin kapeaksi, tapahtuu reaktioita laajemmalla alueella



Oxford Instruments

- Tämä on syytä muistaa lähellä raerajoja!

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



SEM-EDS - EDUT

- Mahdollisuus analysoida ja kuvata hienofraktioita jopa muutaman mikronin raekokoon saakka sekä yksittäisiä pikattuja rakeita. Kuvaus ei perustu valoon vaan elektronisäteilyyn, jonka aallonpituus on paljon pienempi
- Kaikkien mineraalifaasien samanaikainen observointi; mineraalikirjastojen rakentaminen tarpeen mukaan
- Nopea, kattava ja tilastollisesti luotettava kuva modaalimineralogiasta (mahdollisuus analysoida useita kymmeniä tuhansia mineraalirakeita per näyte)

SEM-EDS - RAJOITTEET

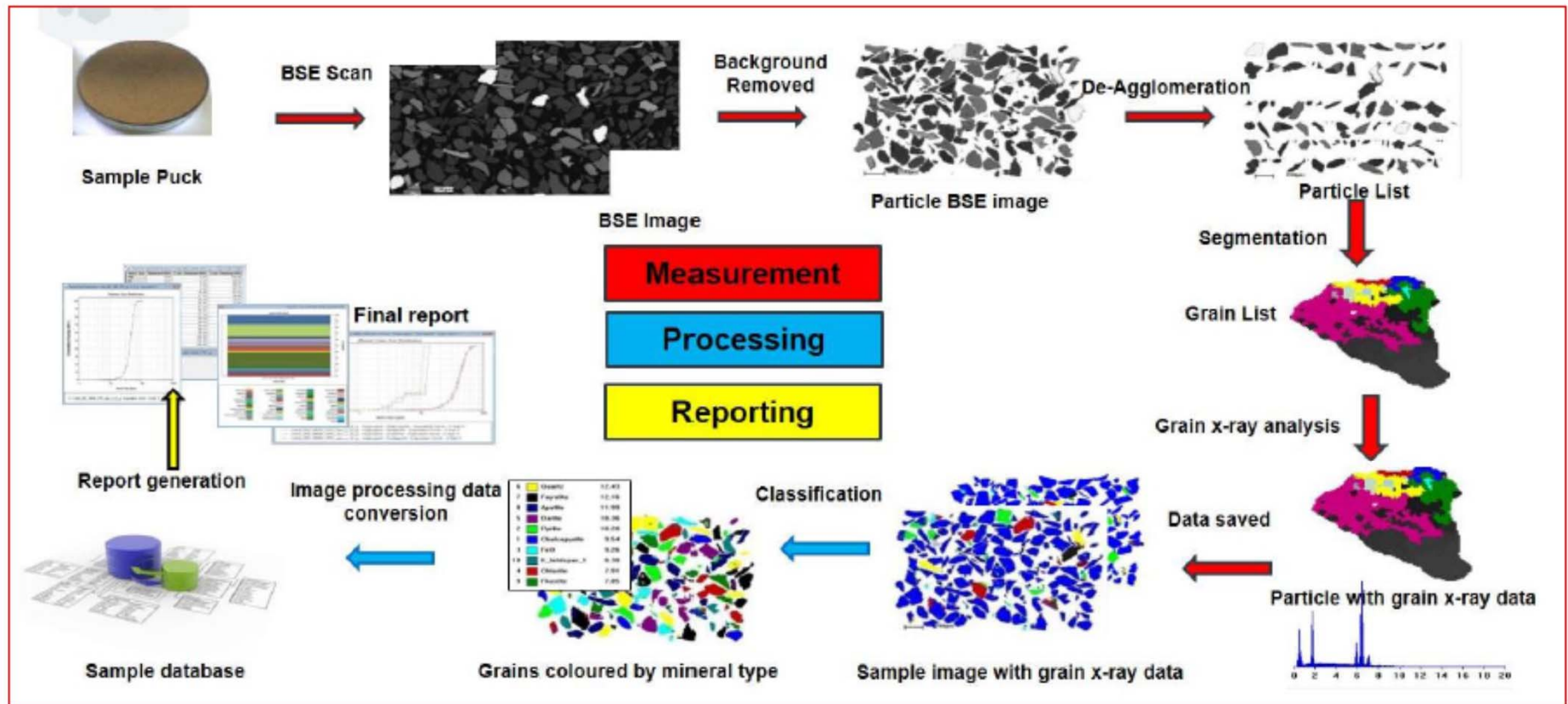
- Toimintaperiaatteesta johtuen H ja He ei voida analysoida (ei ulompia elektronikuoria, joten elektronin siirtymää ei voi tapahtua)
- Li, Be: detektorin Be-ikkuna suodattaa pois
- B: röntgensäteilyn energia on liian pieni energiadiispersiiviselle EDS-analysointorille
- Näytteen pinnan täytyy olla sähköä johtava, yleensä päällystettävä hiilellä, ei voi erottaa näytteen C:stä
➡ Kevyitä alkuaineita sisältävien mineraalien tunnistus epävarmaa (esim. vesipitoisuutta ei voi mitata)
- Näytepreparointi ja analytiikka kallista (useita satoja euroja per näyte)

MLA -menetelmän perusteet

- Lyhenne MLA tulee sanoista Mineral Liberation Analyzer
- Alkuaan FEI-nimisen yhtiön tuotemerkki, nykyään ThermoFisherin omistuksessa
- Hieman vastaavia ohjelmistoja on muillakin valmistajilla
 - Oxford Instruments – AZtec-INCA
 - Bruker – AMICS
 - ThermoFisher – QEMScan
 - Carl Zeiss – Mineralogic

MLA-analytiikka

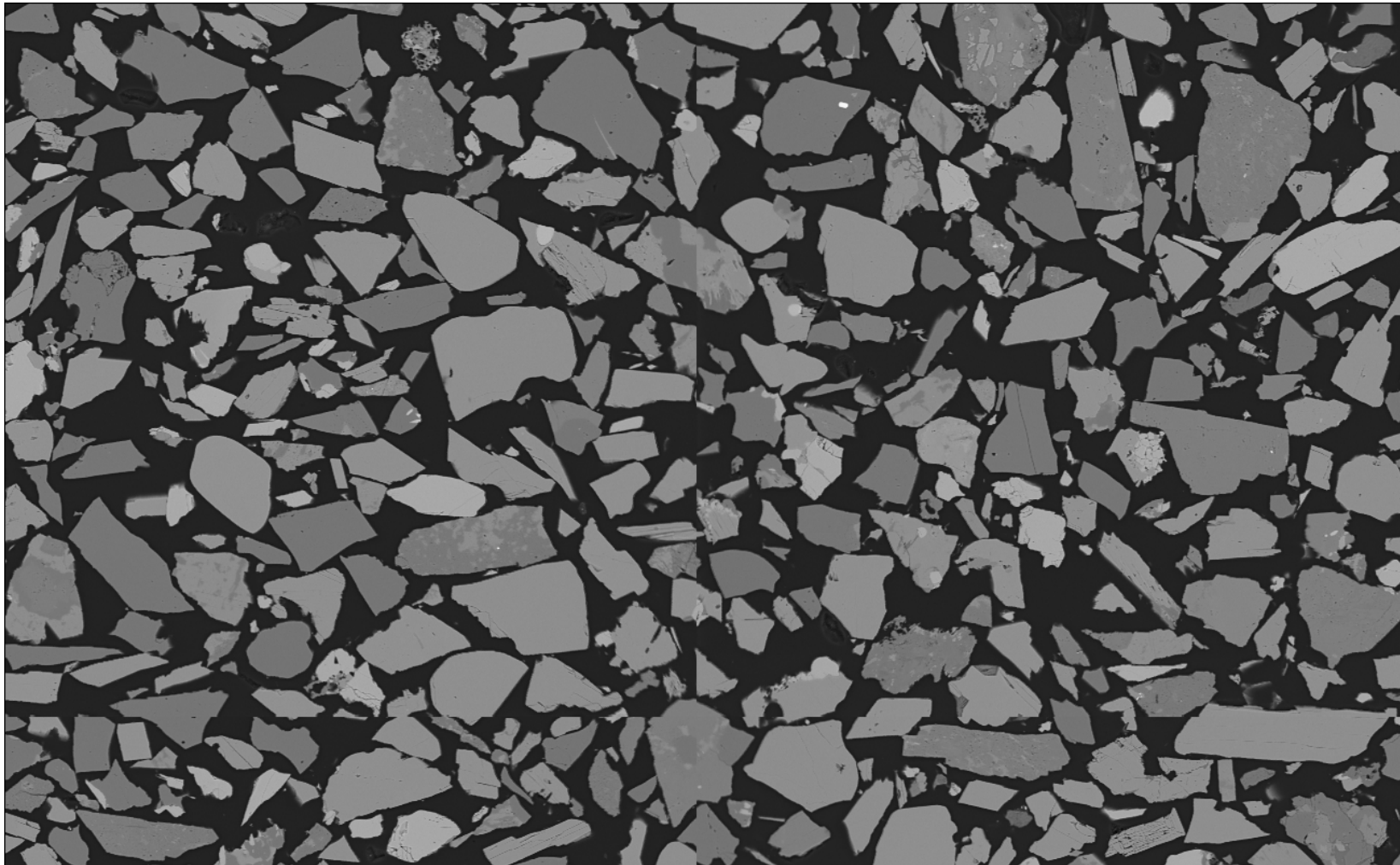
Automated Mineralogy



MLA-analytiikka

- Takaisinsironneiden elektronien muodostama kuva
- Taustan (=mustana näkyvä alue) poisto, jolloin yksittäiset rakeet erottuvat harmaan eri sävyissä
- Rakeiden harmaasävyerojen rekisteröinti
- Lisäksi deagglomeraatio, eli erillisten rakeiden tunnistaminen vs. todelliset sekarakeet

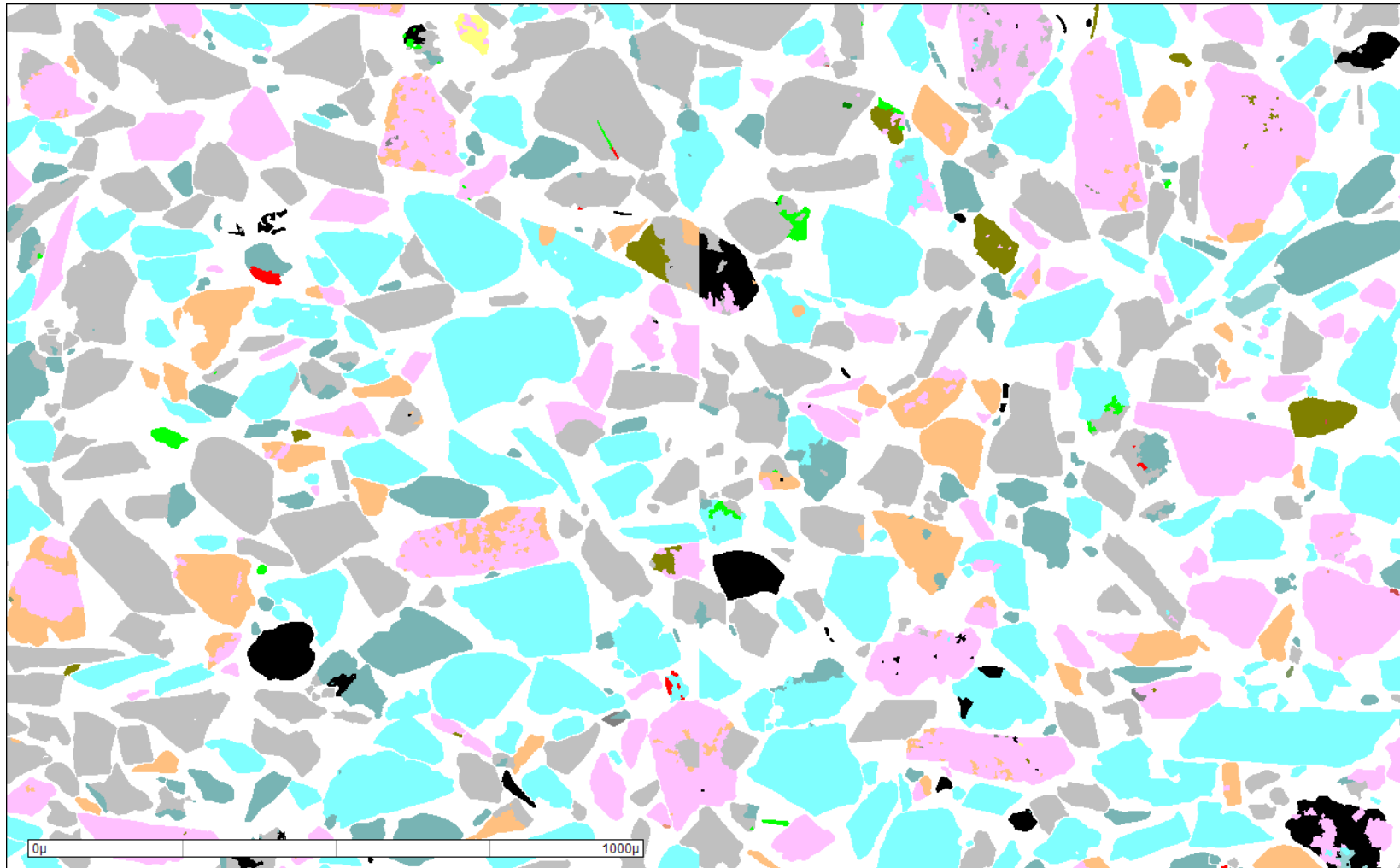
Takaisinsironneiden elektronien kuva



EU:lta
2014–2020



Prosessoitu väärävärakuva



EU:lta
2014–2020

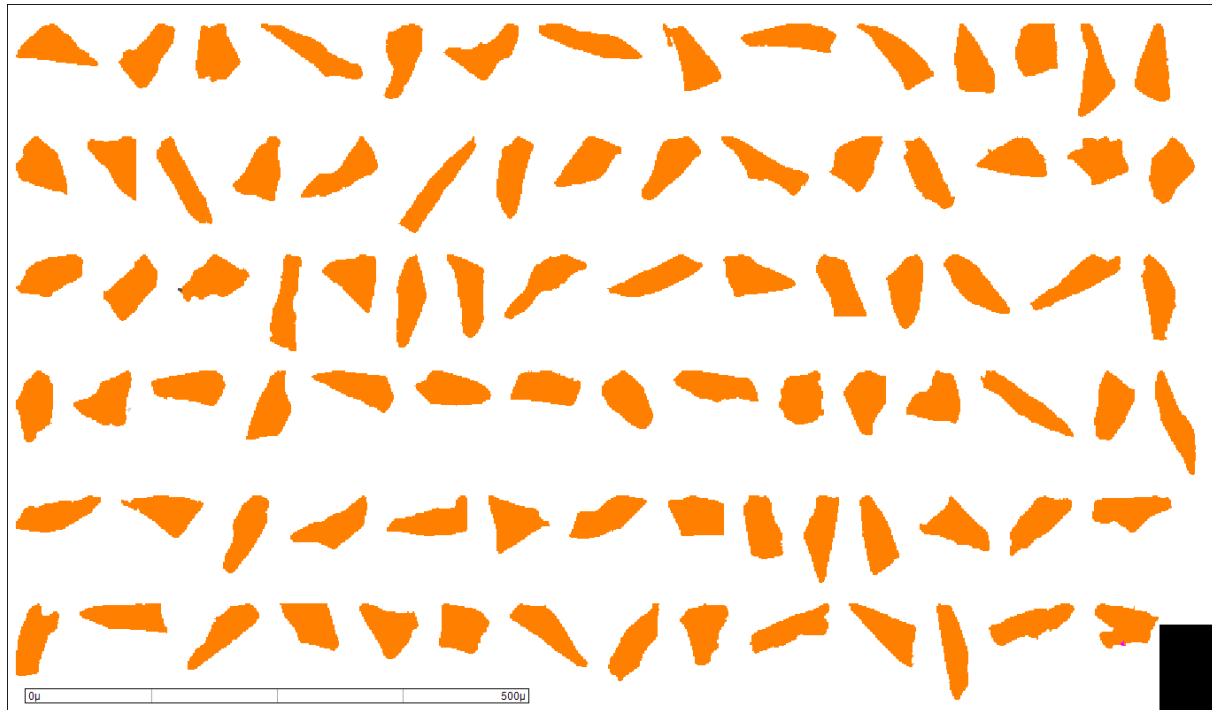


MLA-analytiikka

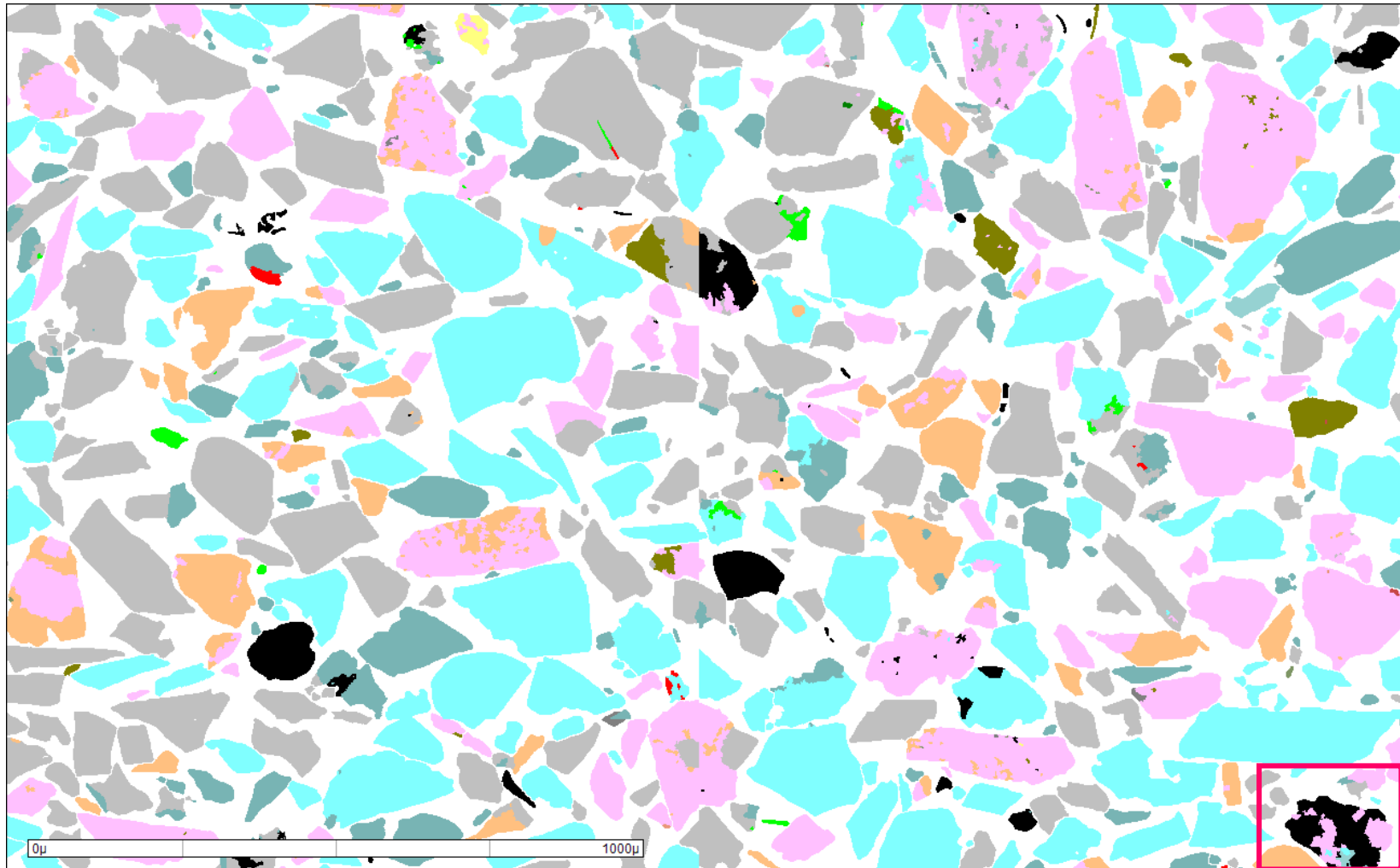
- Jokaisen rakeen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet tallennetaan numeerisena tietona. Näin saadaan mm.
 - Raekoot mineraaleittain
 - Mineraalien määräsuhteet
 - Rakeiden muoto
 - Materiaalin pakkaustiheys (=taustan osuus kuvassa)
 - Sekarakeiden osuus ja koostumus
 - Mineraalien sulkeutuneisuus vs. vapaan pinnan osuus

MLA-analytiikka

- Kun data on tallennettu, voidaan esim. tarkastella minkä tahansa yksittäisen mineraalin rakeita:



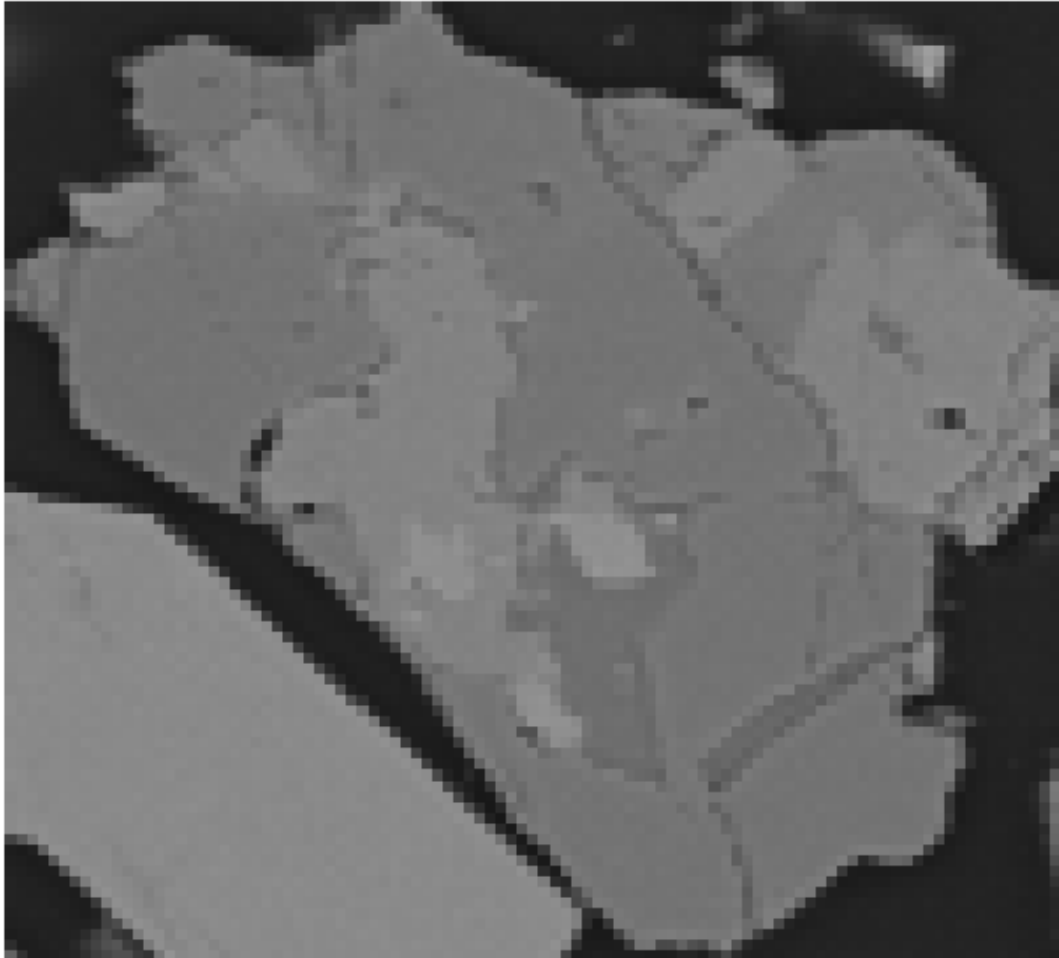
MLA-analytiikka



EU:lta
2014–2020

European unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

MLA-analytiikka



Harmaasävyalueet
tunnistetaan auto-
maattisesti

0μ

200μ

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Particle: 15095 - XBSE_STD



0μ 100μ

Properties

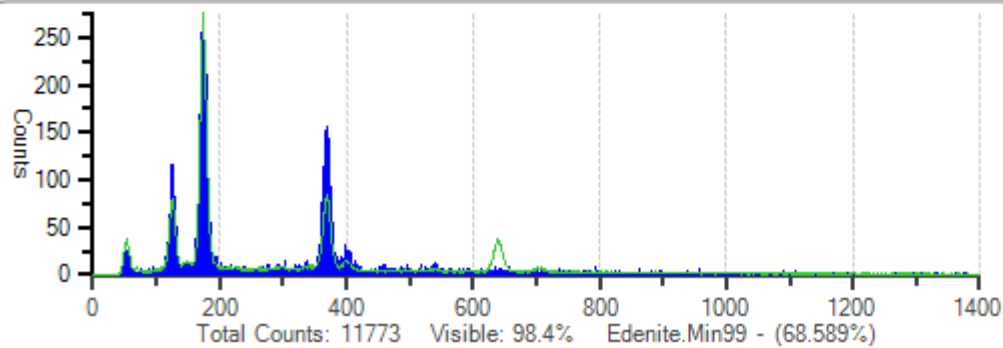
Property	Value
ID	45
X Location	47152.813
Y Location	-33791.583
Width (μm)	176.042
Height (μm)	158.438
Area (μm ²)	16868.221
Area (pixels)	5443

Phase number: 0

	Phase	Pixels	BSE
	1	3696	115
	2	56	130
	3	85	130
	4	28	132
	5	1	0
	6	625	130
	7	6	143
	8	556	130
	9	4	138
	10	1	0
	11	1	0
	12	4	139
	13	1	0
	14	15	133
	15	1	0
	16	43	144

Shape Factors Properties

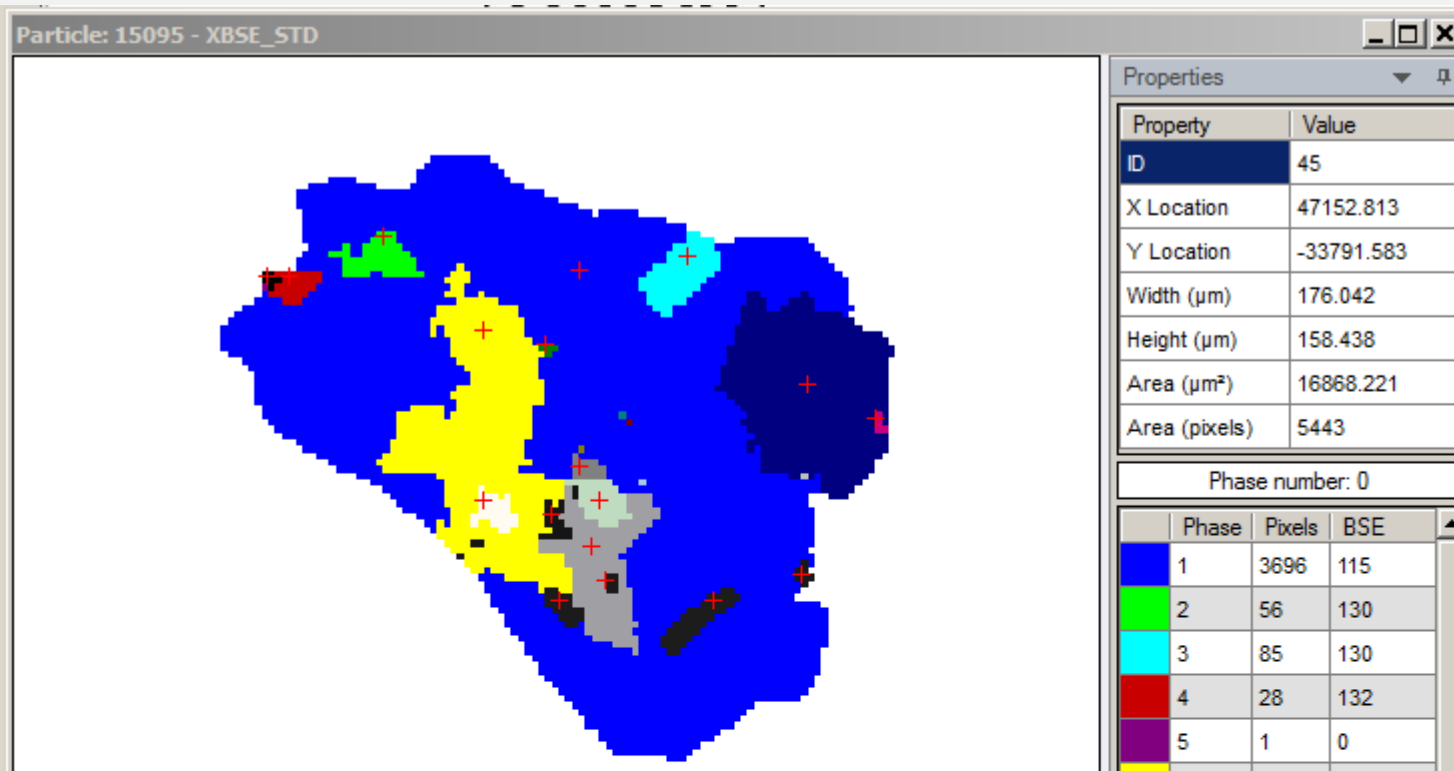
X-ray Spectrum



BSE Spectrum



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrähesto



- Jokaisesta erisävyisestä alueesta kerätään röntgenspektri (+ -merkit)
- Alueen koolle määritetään alaraja, liian pieniä ei kannata mitata sillä tuloksena sekaspektrejä (vaikutusalue muutama μm)
- Kerätyjä spektrejä verrataan referenssitietokantoihin, minkä perusteella mineraalit tunnistetaan

MLA-mittauksen tuloksena saadaan mm.:

- Modaalimineralogia (=mineraalien määrasuhteet)
- Alkuainejakauma eri mineraalien kesken
- Laskennallinen alkuainekoostumus
- Raekokojakauma ja rakeiden muodot
- Mineraalien liberaatiot (=mineraalin ”vapautuneisuus” eli missä määrin mineraali esiintyy omina rakeinaan vs. sekarakeina tai sulkeumina muiden mineraalien kanssa)
- Mineraaliassosiaatiot (=minkä mineraalien kanssa tietty mineraali muodostaa sekarakeita)
- Lukittuneisuus (mineral locking) ja vapaan pinnan osuus
- Teoreettiset saannot
- Ym..

MLA-mittauksen tuloksena saadaan mm.:

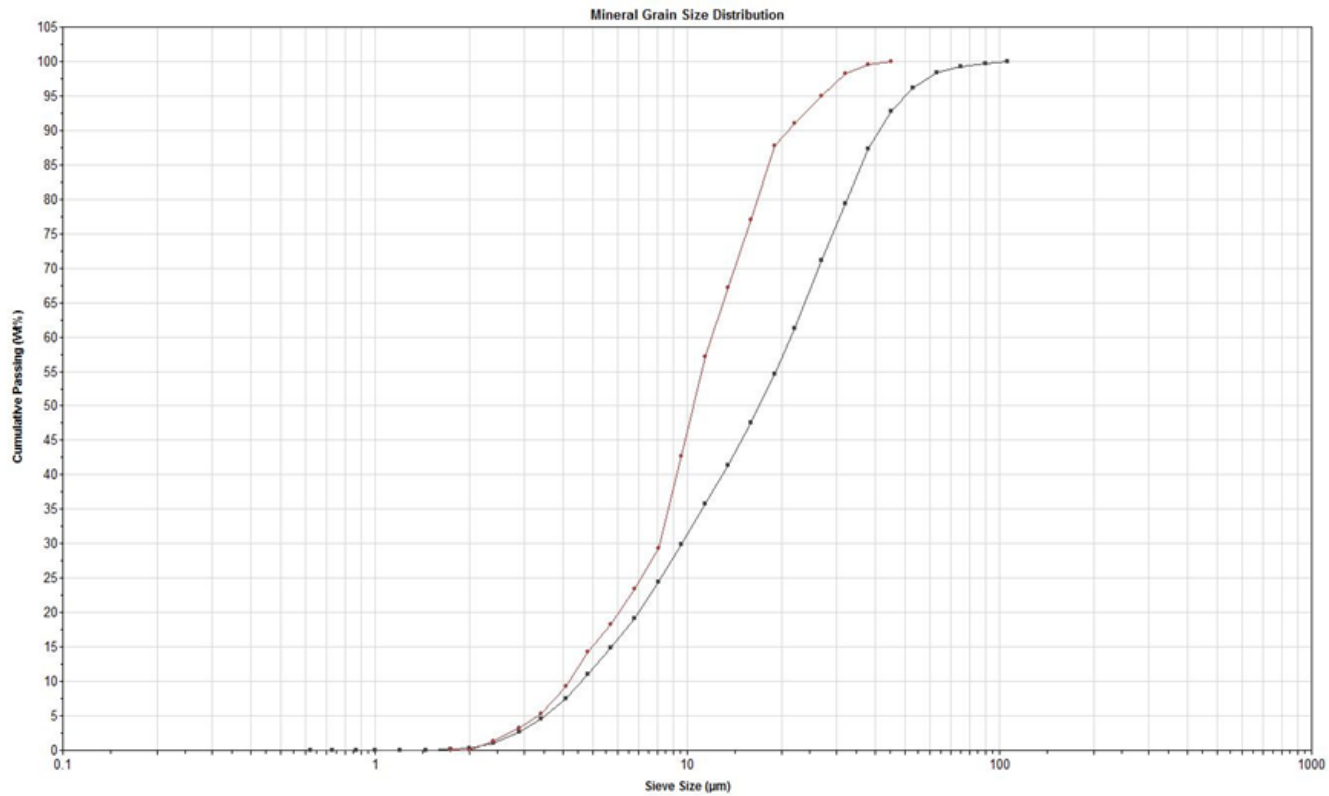
Particle ID	Density	Wt%	Area%	Area	Area (pixels)	Perimeter	Max Span	Length (MB)	Breadth (MB)
1	3.10	0.01	0.00	79.48	285.00	38.87	14.60	13.30	7.84
2	2.69	0.01	0.01	178.49	640.00	56.46	21.53	21.12	11.62
3	2.63	0.00	0.00	18.06	68.00	25.11	10.56	10.56	2.64

Particle ID	Angularity	Enclosed Length	Form Factor	Quartz (Wt%)	Plagioclase	K_feldspar (Biotite (Wt%)	Muscovite (Chlorite (Wt	Ti
1	39.96	39.96	0.11	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	
2	29.34	29.34	0.09	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Particle ID	Al (Wt%)	As (Wt%)	Ca (Wt%)	Cl (Wt%)	Cr (Wt%)	F (Wt%)	Fe (Wt%)	H (Wt%)	K (Wt%)	I
1	6.22	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	6.44	0.40	9.01	
2	9.96	0.00	7.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6	9.96	0.00	7.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8	10.22	0.00	7.08	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.34	
9	5.21	0.00	8.45	0.00	0.00	0.42	6.49	0.29	0.65	
13	9.96	0.00	7.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
20	13.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	0.30	6.57	
22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
25	9.96	0.00	7.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
27	6.22	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	6.44	0.40	9.01	
28	6.22	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	6.44	0.40	9.01	
29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	62.33	0.00	0.00	
34	0.00	0.00	39.37	2.32	0.00	1.24	0.00	0.06	0.00	
36	8.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	25.91	1.25	0.00	
38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
40	6.22	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	6.44	0.40	9.01	
45	9.96	0.00	7.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

MLA-mittauksen tuloksena saadaan mm.:

Useimmat em. suureista suoraan graafisessa muodossa:



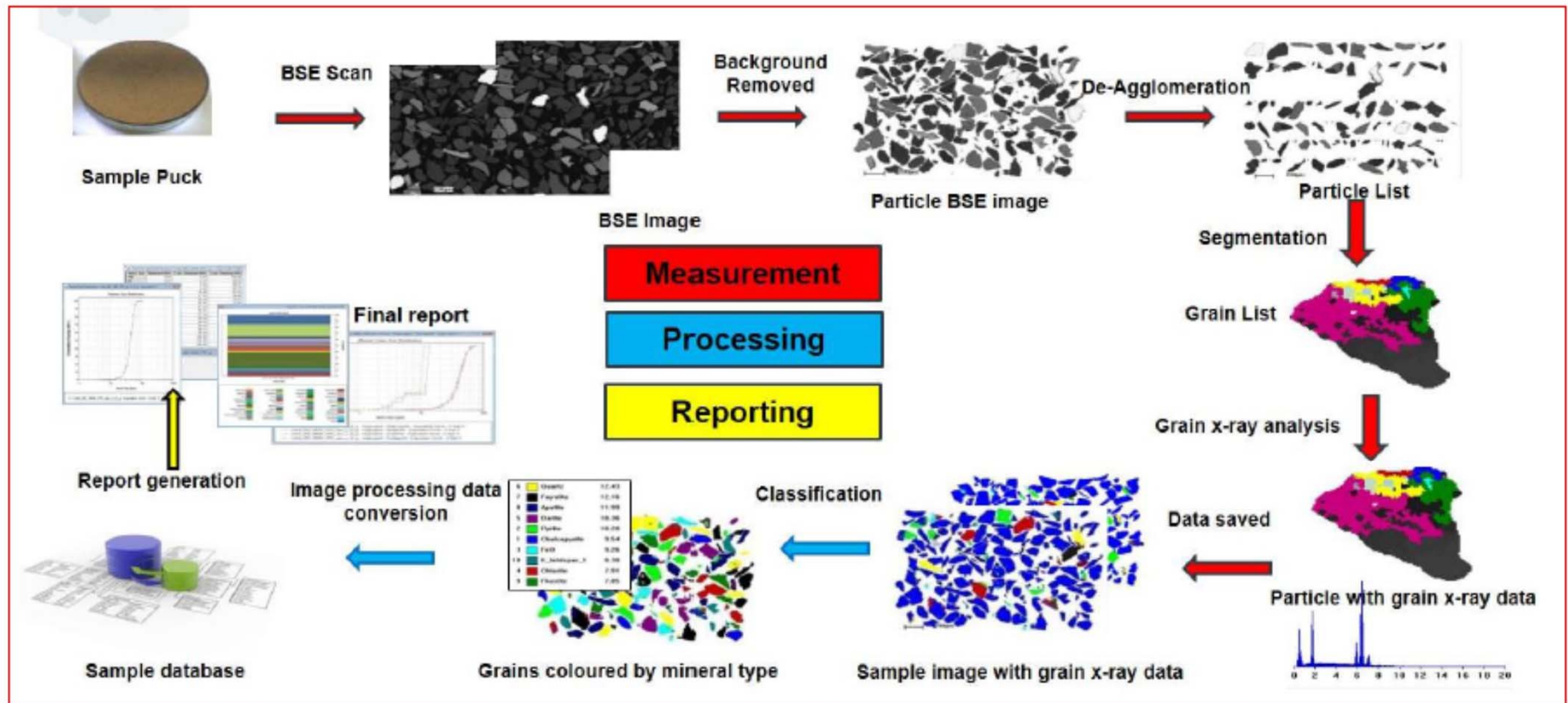
—●— Kopsa_lajiteltu_syöte_Laskennallinen bulkki - Mineral groups - Arsenopyrite - Equivalent Circle - 4 Sqrt 2
—●— Kopsa_lajiteltu_syöte_Laskennallinen bulkki - Mineral groups - Arsenate - Equivalent Circle - 4 Sqrt 2

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



MLA-analytiikka

Automated Mineralogy



Miksi mineralogiaa?

- Viime kädessä kaikki kiinteän kaivosjätteen ominaisuudet palautuvat mineralogiaan
 - Kemialliset (alkuainekoostumus, reaktiivisuus, jne)
 - Fysikaaliset (tiheys, raekoko, lujuus, jne)
- Kaivosjätteiden tapauksessa MLA:lla voidaan karakterisoida materiaalia, ennustaa sen ominaisuuksia ja mm. tarkastella eri jätteenkäsittelymenetelmien toimivuutta

Näytemateriaalit



Näyttemateriaalit



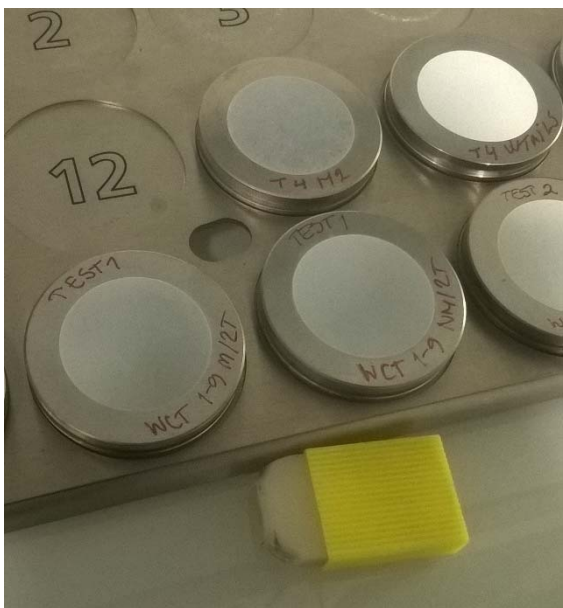
Käsittämätön jäte tai erilaiset rikasteet



Pintahie



Kiillotettu ohuthie



XRD-pulverinäyte

Näytemateriaalit

- Koska MLA-mittaukseen (ja muihinkin mineralogisiin analyysilaitteisiin) käytettävät näytteet ovat melko pieniä kooltaan, erityistä huomiota tulisi kiinnittää näytteen edustavuuteen. Suuremmat näytteet voidaan jakaa näytejakajilla keskenään samanlaisiin pieniin osanäytteisiin.

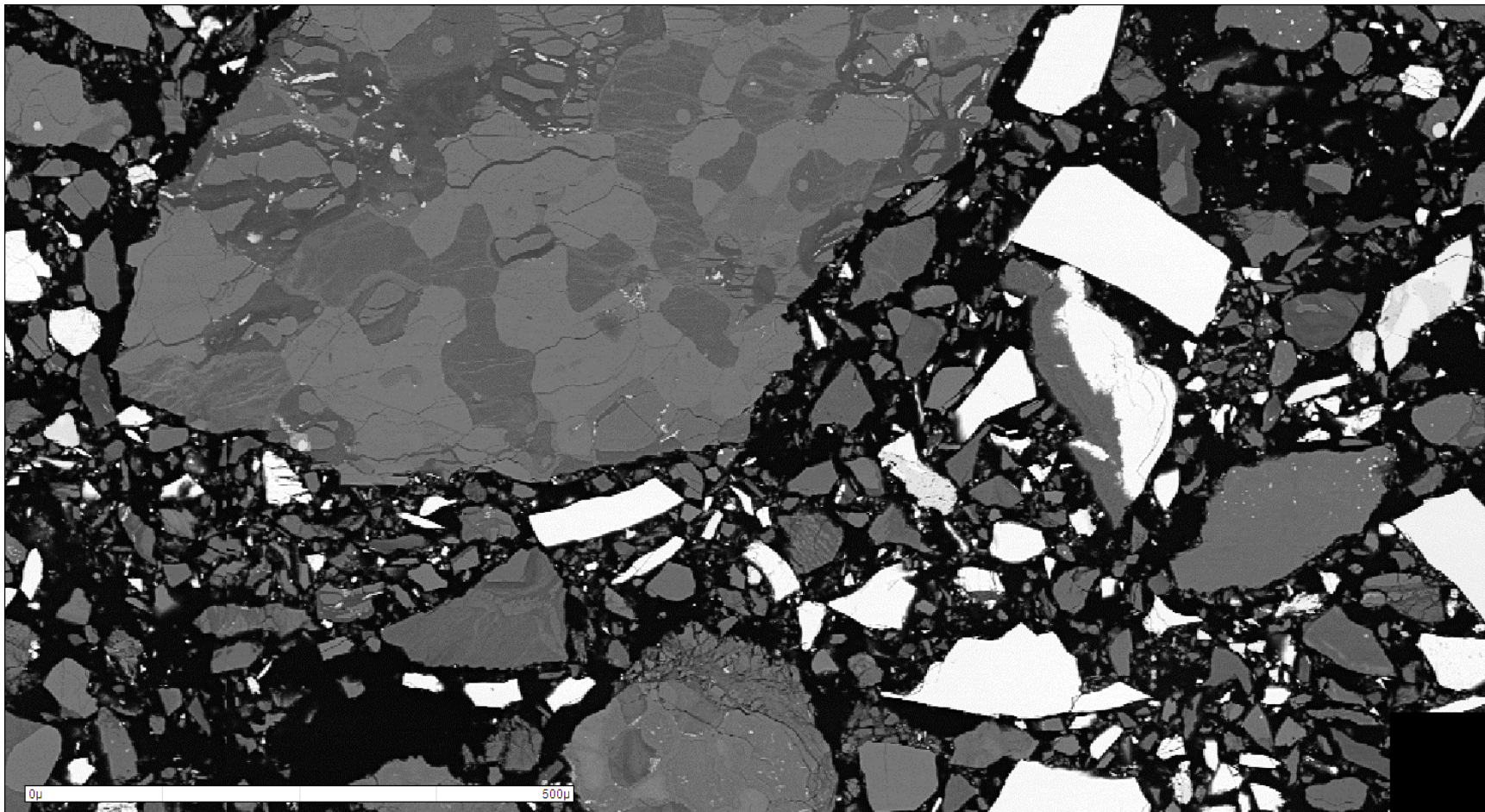


Näytemateriaalit

- MLA -mittaukset onnistuvat sitä paremmin, mitä tasarakeisempi näyte on. Suuret raekokoerot aiheuttavat ongelmia sopivan suurennoksen löytämisessä BSE-kuvia otettaessa. Käytännössä näytteet olisi hyvä seuloa useampiin osanäytteisiin, joista jokaisesta valmistetaan oma hie.

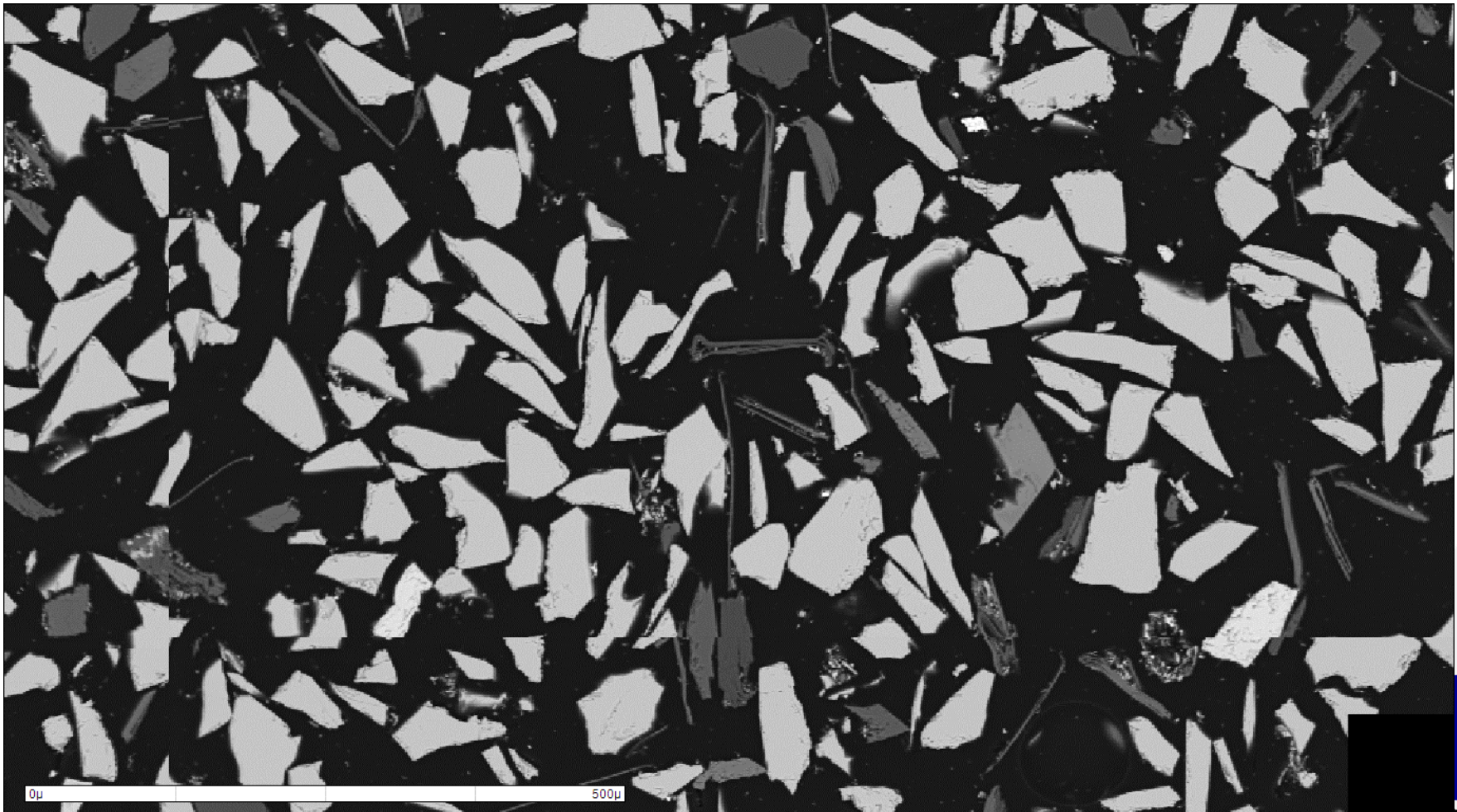
Näyttemateriaalit

Suuri raekokovaihtelu - ei optimaalista MLA-tulosta



Näyttemateriaalit

Seulottu osanäyte- hyvä MLA -tulos



Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus

- Arkeinen orogeeninen kultaesiintymä Suomussalmen vihreäkivivyöhykkeellä
- Rikastushiekkaa käsiteltiin polyakryyliamidihdisteellä arseenin talteenoton tehostamiseksi
- MLA:lla tutkittiin kemikaalikäsittelyn vaikutusta As-mineraalien pitoisuuksiin rikastushiekassa vertaamalla sitä käsittelemättömään rikastushiekkaan

Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus

- Samankokoiset näytteet käsittelystä ja käsittelemättömästä rikastushiekasta
- Kumpikin näyte jaettiin kolmeen osanäytteeseen
- Osanäytteistä valmistettiin viipalepintahieet, jotta hieen valmistamisen yhteydessä mahdollisesti tapahtuvan lajittumisen vaikutus saatiin minimoitua
- Hieiden valmistuksessa käytettiin etanolia veden sijasta, jotta mahdolliset vesiliukoiset mineraalit säilyisivät

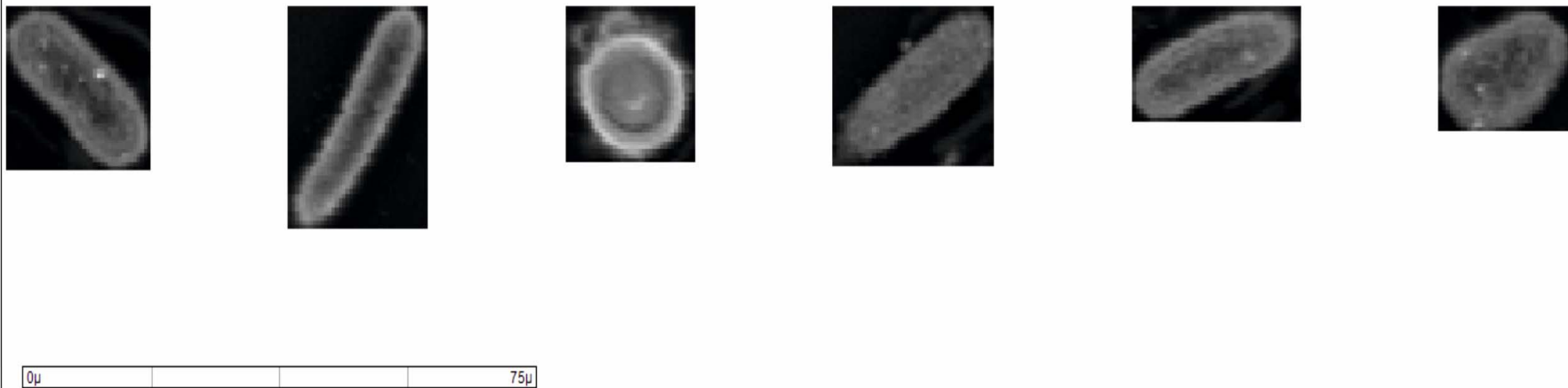
Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus

Modaalimineralogia

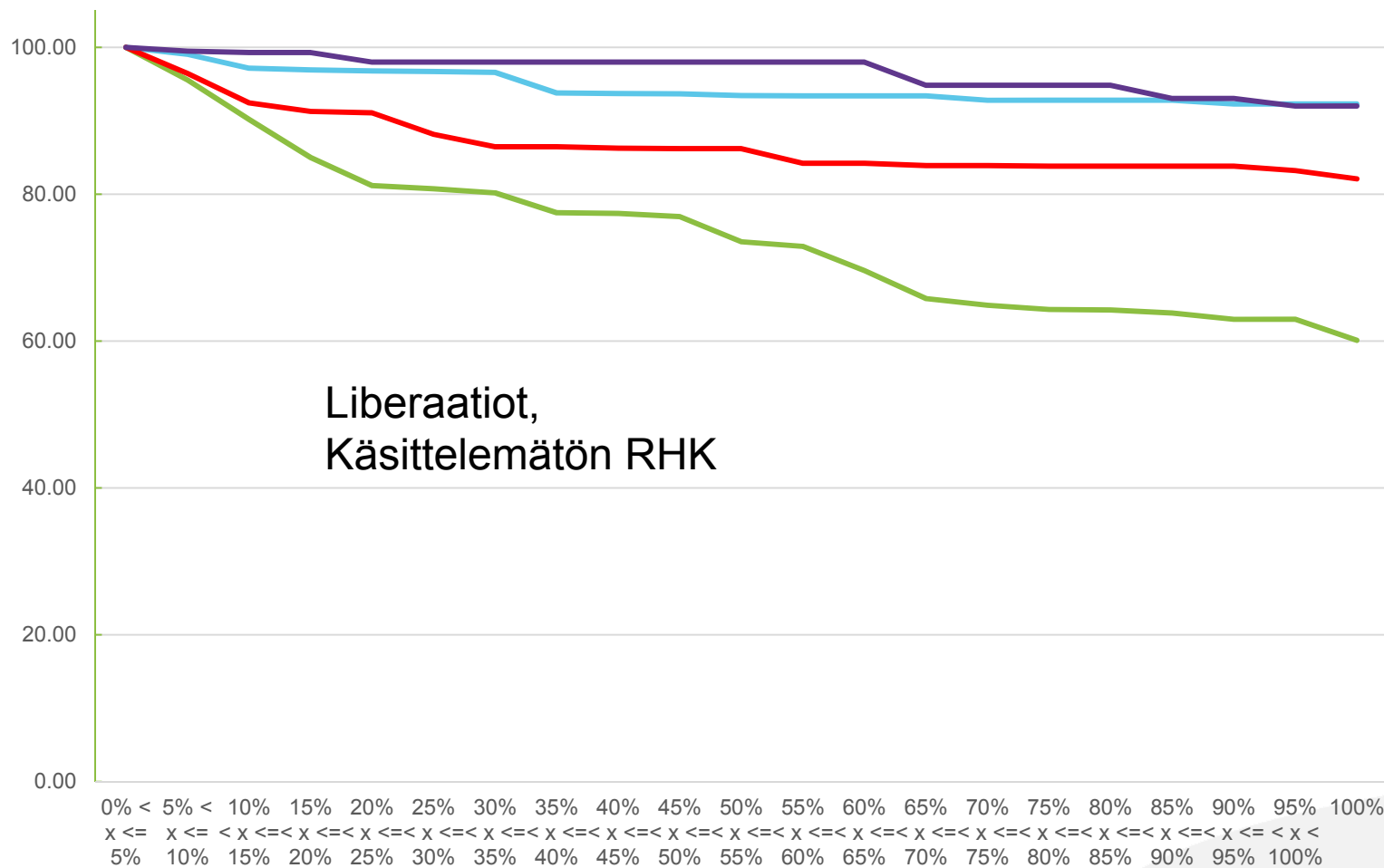
Mineral	Unmodified Wt%	Modified Wt%	Mineral	Unmodified Wt%	Modified Wt%
Quartz	45.57	45.46	Clay	0.65	0.56
Plagioclase	33.9	34.91	Apatite	0.36	0.25
K_feldspar	0.69	0.48	Pyrrhotite	0.15	0.2
Biotite	6.83	6.52	Pyrite	0.01	0.17
Muscovite	1.68	1.58	Arsenopyrite	0.29	0.34
Chlorite	4.81	4.17	Rutile	0.47	0.4
Titanite	1.04	1.23	Ilmenite	0.04	0.06
Epidote	0.83	1.03	Magnetite	0.12	0.1
Zircon	0.03	0.03	Chromite	0.03	0.05
Allanite	0.12	0.13	Goethite	0.32	0.28
Edenite	0.07	0.04	Arsenoflorencite?	0.05	0.05
Berthierine	0.09	0.08	Fe silicate-sulfide mix	1.49	1.5
Ekatite?	0	0.02	Unknown	0.11	0.07
Scorodite	0.23	0.25	<i>Total</i>	100	100
Mosandrite	0.01	0.01	<i>Total particles</i>	56774	53746

Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus

- Fe-silikaatti-sulfidi –sekafaasissa on suurin osa rikistä, ja osa arseenista
- Koostumus ei vastaa mitään luonnossa esiintyvää mineraalia



Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus



Liberaatiot,
Käsittelemätön RHK

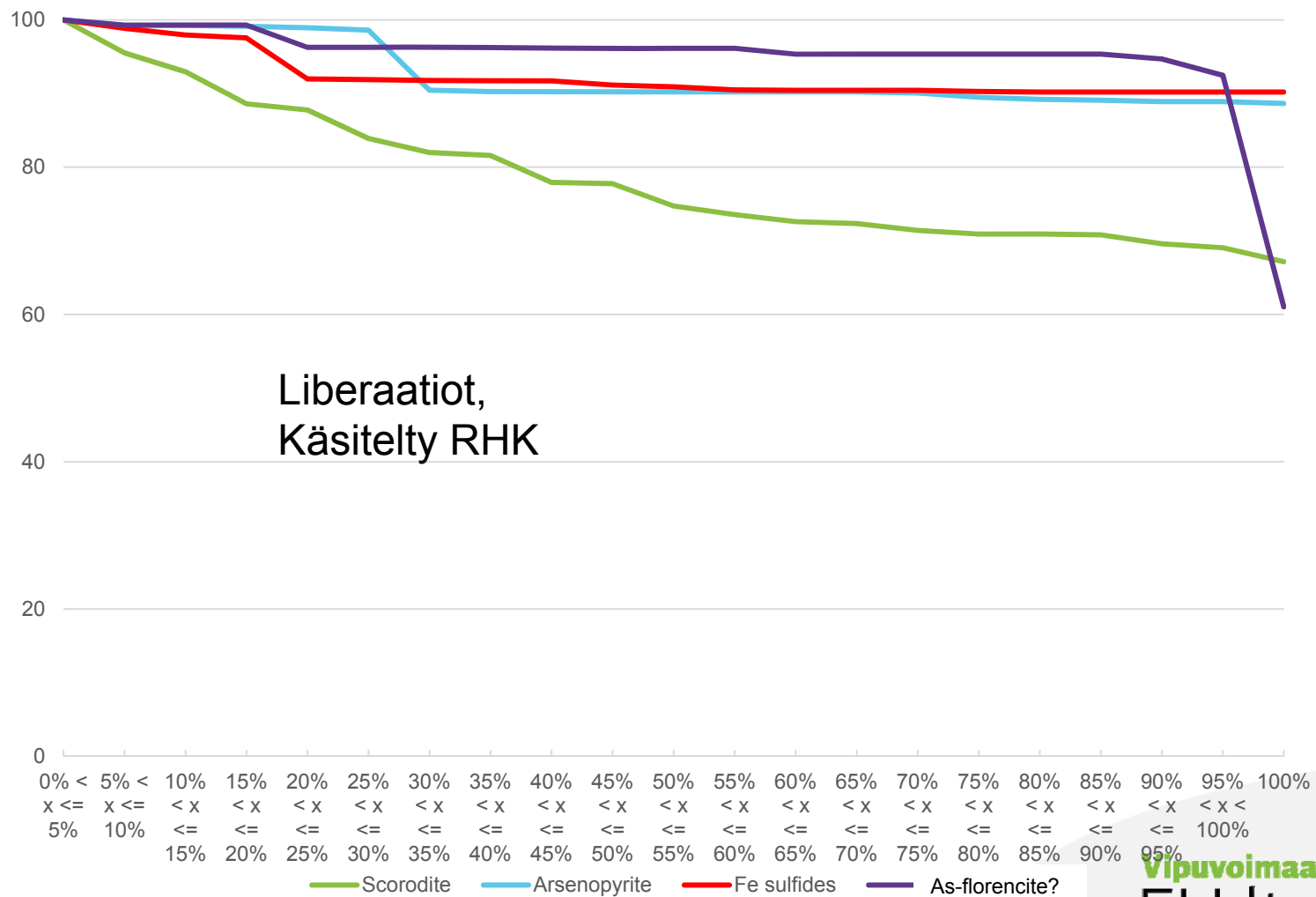
— Scorodite — Arsenopyrite — Fe sulfides — As-florencite?

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus



Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus - Mineraaliassosiaatiot

Käsitlemätön RHK

Mineral	Silicates	Apatite	Gypsum	Pyrrhotite	Pyrite	Arsenopyrite	Sphalerite	Scorodite	monazite-arsenate mix	Oxides	Fe silicate-sulfide mix	Unknown	Free Surface
Pyrrhotite	8.49	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	1.76	0.12	89.48
Pyrite	18.12	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.63	0.00	74.56
Arsenopyrite	2.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.13	0.04	96.89
Sphalerite	8.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.84	0.00	39.14	0.00	0.00	47.66
Scorodite	11.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.08	4.79	1.86	0.25	81.22
As-florencite?	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.00	0.43	1.04	0.28	97.26
Fe silicate-sulfide mix	5.51	0.01	0.00	0.19	0.04	0.02	0.00	0.42	0.05	2.50	0.00	0.18	91.07

Käsitelty RHK

Mineral	Silicates	Apatite	Gypsum	Pyrrhotite	Pyrite	Arsenopyrite	Sphalerite	Scorodite	monazite-arsenate mix	Oxides	Fe silicate-sulfide mix	Unknown	Free Surface
Pyrrhotite	11.43	0.00	0.00	0.00	0.07	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	0.11	87.75
Pyrite	3.29	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.58
Arsenopyrite	3.63	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.46	0.31	0.05	95.42
Sphalerite	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.11	0.00	3.76	0.00	0.00	82.12
Scorodite	11.68	0.05	0.00	0.00	0.00	0.08	0.30	0.00	0.00	2.89	1.14	0.30	83.56
As-florencite?	1.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	1.79	0.00	95.40
Fe silicate-sulfide mix	4.55	0.03	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.27	0.05	3.54	0.00	0.03	91.43

Esimerkki: Kuikka 2 –rikastushiekan tutkimus

- Pääasiallinen As-mineraali näytteissä on arseenikiisu, joka on myös näistä parhaiten liberoitunut
- As myös oksidi- ja hydroksidimineraaleissa, mahdollisesti sekundäärisiä (arseenikiisun hapettuessa syntyneitä)
- Polykaryyliamidikäsitteily ei sanottavasti vaikuttanut As:n käyttäytymiseen



KIITOS!

- Kiitos myös: Neea Heino, Sonja Lavikko, Antti Taskinen