



Kaivannaisjätteiden pitkäaikaiskäyttämisen arviointi

Kaivannaisjätteiden hallintamenetelmät (KaiHaMe)

Teemu Karlsson

05.12.2017



 **Endomines**

Kemira



Centre for Economic Development,
Transport and the Environment

BOLIDEN

Kevitsa

Programme for Sustainable Growth and Jobs

Leverage from
the EU
2014–2020



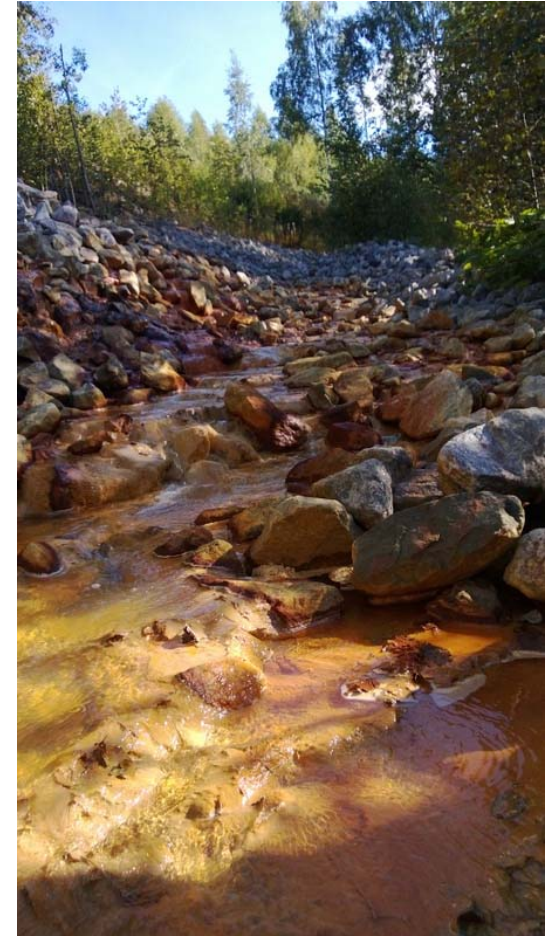
European Union
European Regional
Development Fund

Esityksen sisältö

- Kaivannaisjätteen karakterisointi
- Hapontuottopotentiaalin arviointi
- Haitta-aineiden liukoisuuden arviointi erilaisten uuttojen avulla
- Kineettiset testit
- Analogioiden hyödyntäminen

Johdanto

- Suurin kaivannaisjätteiden hallintaan liittyvä ongelma on huonolaatuisten suotovesien muodostuminen, joka johtuu erityisesti sulfidien hapettumisesta
- Suotovesien laatua tulisi arvioida jo kaivoksen suunnitteluvaiheessa
 - Jätteiden ympäristövaikutukset
 - Jätteiden ja suotovesien hallinnan suunnittelu
- Kaivannaisjätteiden pitkäaikaiskäyttämistä ja suotovesien laatua voidaan ennustaa monella eri menetelmällä
- Tämän esityksen tavoitteena on esitellä ja arvioida joitakin käytettävissä olevia karakterisointimenetelmiä
- Tutkimuksissa on hyödynnetty sivukivi- ja suotovesinäytteitä useilta suomalaisilta kaivannaisjätealueilta
- Tutkimukset ja esitys ovat osa EAKR-rahoitteista KaiHaMe-projektia



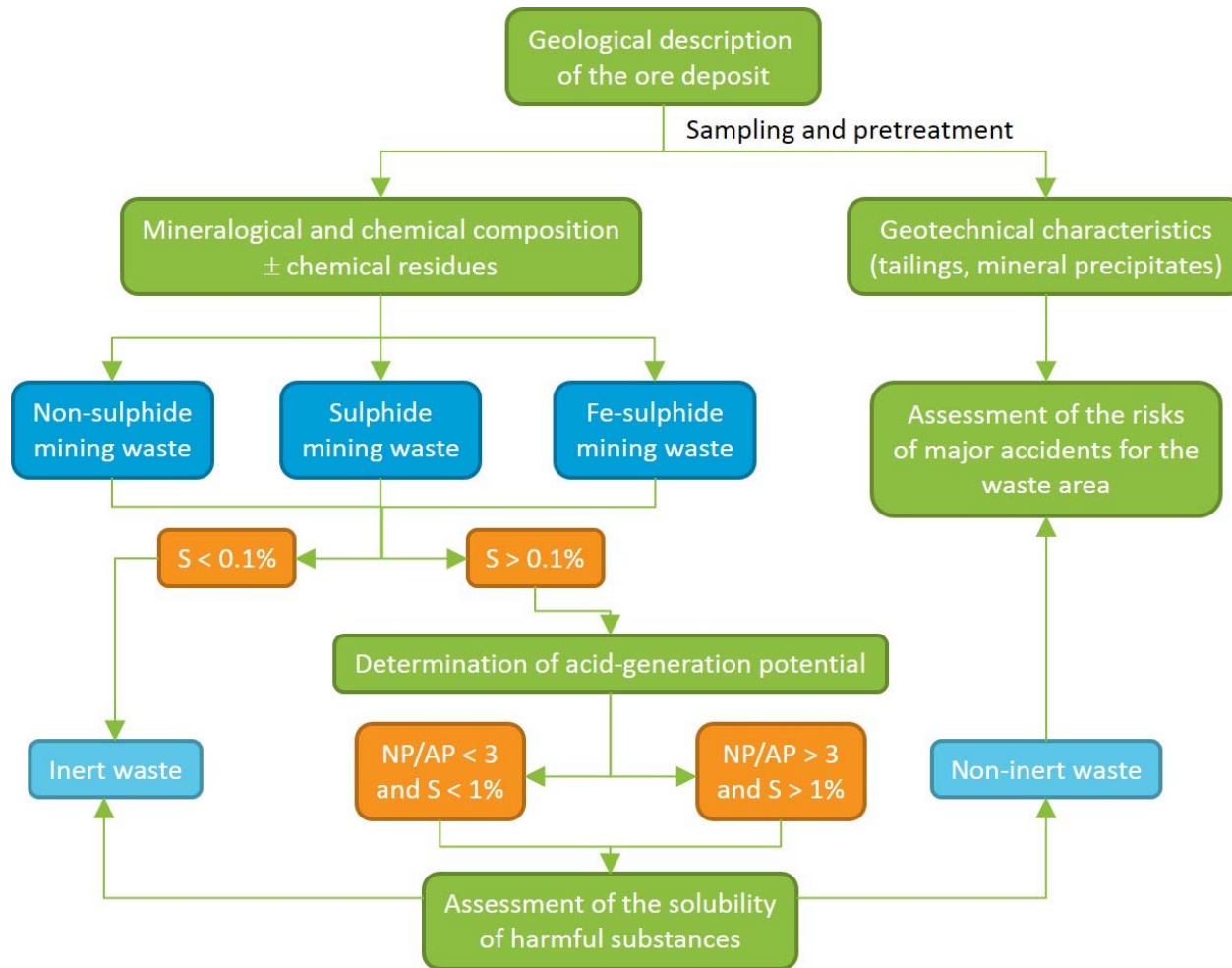
Karakterisointia koskeva lainsäädäntö

- Kaivannaisjätteen karakterisointi määritelty Valtioneuvoston asetuksessa kaivannaisjätteistä (190/2013), joka pohjautuu EU-direktiiviin 2009/360/EC
- Sisältää esimerkiksi:
 - Tarvittavat taustatiedot
 - Hyödynnettävän esiintymän geologiset tiedot
 - Jätteen laji ja sen suunniteltu hyödyntäminen tai loppukäsittely
 - Jätteen geotekninen käyttäytyminen
 - Jätteen geokemialliset ominaisuudet ja käyttäytyminen
 - ”metallien, oksianionien ja suolojen ajan myötä tapahtuvan huuhtoutumisen selvittäminen liukoisuuden pH-vaikutustestillä, läpivirtaustestillä, aikariippuvaista liukoisuutta arvioivalla testillä ja/tai muulla soveltuvalla testillä”
 - ”sulfidia sisältäville jätteille, staattiset ja kineettiset testit ajan myötä tapahtuvan happaman suotoveden muodostumisen ja metallien huuhtoutumisen määrittelemiseksi.”
 - Ei määritetä tarkkoja menetelmiä!
- Inertin jätteen määrittely
 - $S < 0,1 \%$ tai $S \leq 1 \%$ ja $NPR > 3$ (ABA testillä SFS-EN15875), PIMA-alkuainepitoisuudet, jne.
- Lisätietoja:
 - <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130190>
 - <http://wiki.gtk.fi/web/mine-closedure/wiki/-/wiki/Wiki/Legislation+regarding+characterisation+of+mining+waste>

Leverage from
the EU
2014–2020



Kaivannaisjätteiden karakterisointi



Ref: Kauppila et al. 2013: Best environmental practices in metal ore mining

Leverage from
the EU
2014–2020



Kaivannaisjätteiden karakterisointi

- Kaivannaisjätteiden pitkäaikaiskäyttämisen arviointiin on kehitetty useita laboratorio- ja kenttämenetelmiä
 - Staattiset hapontuottotestit: lyhytkestoisia laboratoriotestejä, käytetään usein alustaviin arvioihin ja materiaalin seulontaan
 - Geokemialliset analyysit: lyhytkestoisia laboratoriotestejä, käytetään usein alustaviin arvioihin ja materiaalin seulontaan
 - Kineettiset testit: pidempikestoisia testejä, joiden avulla voidaan myös selvittää suotoveden laadun muuttumista suhteessa aikaan. Kineettiset testit ovat usein kalliimpia, vaativat aikaa ja suunnittelua sekä enemmän tilaa.
- Lyhyempien laboratoriotestien tuloksia voidaan käyttää hyödyksi valittaessa sopivia näytteitä kineettiseen testaukseen
- Testien tuloksia voidaan hyödyntää myös erilaisissa mallinnustyökaluissa (esim. PHREEQC)



Suotoveden laadun ennustaminen ja testitulosten skaalattavuus todelliseen ympäristöön

- Suotoveden laadun arviointi ja tulosten ekstrapolointi kenttämittakaavaan on haastavaa johtuen mm.
 - Näytteen ja näytteenoton edustavuus; laboratoriotesteissä näytekoko on yleensä muutamasta grammasta muutamaan kiloon; näytteen pitäisi edustaa kymmeniä tai miljoonia tonneja jätemateriaalia, ja näytteiden tulisi edustaa kaikkia sivukivityyppejä
 - Raekoko; oikeat sivukivet vs. jauhettu/murskattu näyte
 - Mineraalien esiintyminen; esim. oikeassa sivukivessä sulfidit voivat olla kvartsin sisällä ja jauhetussa näytteessä vapautuneina
 - Mineraalien hapettumisprosessit ovat monimutkaisia ja hitaita

Leverage from
the EU
2014–2020



Suotoveden laadun ennustaminen ja testitulosten skaalattavuus todelliseen ympäristöön

- Esimerkiksi laboratoriotason kineettiset testit usein yliarvioivat valuman pitoisuuksia verrattuna oikeaan jätekasaan
 - Mineraalien rapautuminen voi olla laboratoriossa jopa 1000-kertaista kuin kentällä
 - Johtuu usein fysikaalisista eroista, kuten 1) veden ja kiven vuorovaikutus eli kontakti, 2) kaasujen liikkuminen ja happipitoisuus, 3) reaktiivisten mineraalien raekoko ja esiintyminen, 4) lämpötila
 - Kiviaineksen ja veden määrän suhde (L:S) vaihtelee
 - Oikeissa kasoissa L:S on yleensä pieni (eli vettä on vähän suhteessa kivimassaan), luokkaa 0,1-1
 - Laboratoriokolonnitesteissä L:S voi olla esimerkiksi 8:1
- Jokainen kaivannaisjätealue on erilainen ja skaalaus on tehtävä tapauskohtaisesti. Skaalauskerroimien määrittäminen vaatii kohdealueen hydrogeologisten ja geokemiallisten systeemien ymmärrystä.

Testien skaalattavuuteen liittyviä haasteita

Scale parameter	Laboratory conditions	Example field conditions	Scaling challenges
Particle size	Small	Large	Oxidation and dissolution rates of minerals are higher in laboratory due to smaller grains size, leading to overestimation of sulphide oxidation and acidity buffering processes
Geochemical system	Open	Open to closed	Open systems discharge acidity, closed systems store acidity, differences in drainage quality
Oxygen consumption measurement	Based on sulphate release	Based on in situ measurement	Sulphate release may not provide accurate prediction of oxygen consumption
Sample mass	kg's	Mt	Mass heterogeneity in waste rock piles not accounted in laboratory scale
Air flow / Oxygen supply	Diffusion dominated, unrestricted	Advection dominated, potentially restricted	Unlimited oxygen supply in laboratory tests, field conditions may vary but usually lower
Temperature	Room temperature	Varies	Field temperatures can be significantly higher or lower, affecting geochemical reaction rates
Liquid : solid ratio	> 1:1 per year	< 0.1:1 per year	Laboratory leachates more diluted, enhanced flushing prevents development of acidic micro-environments, field reactions may be limited by water supply.

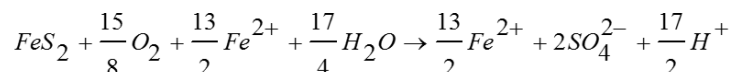
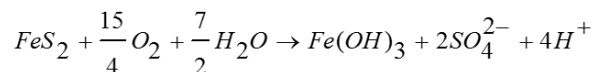
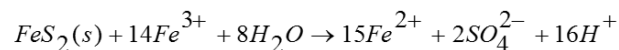
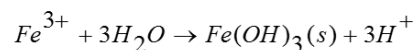
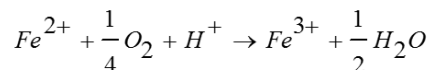
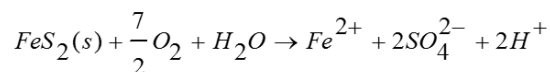
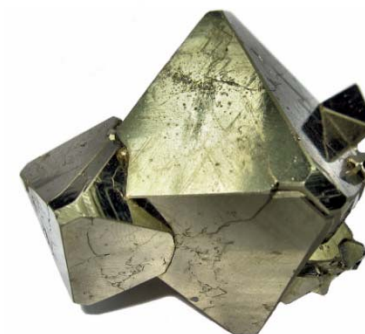
Muniruzzaman et al. 2017

Leverage from
the EU
2014–2020



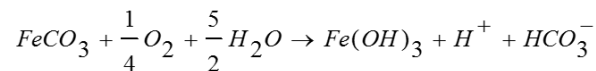
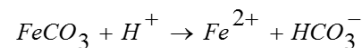
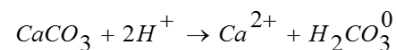
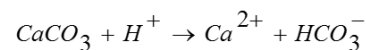
Hapontuoton arviointi

- Suotoveden happamuus riippuu jätteen hapon tuottavien ja hapon neutralisoivien mineraalien suhteesta
 - Sulfidimineraalit, erityisesti rautasulfidit: rikkikiisu ja magneettikiisu, ovat hapon tuottavia mineraaleja
 - Karbonaatit ovat tehokkaimpia hapon neutralisoivia mineraaleja



Pyrite

Carbonates



Hapontuoton arviointi: ABA-testit

PMK1

- ABA: Acid-Base Accounting
- ABA-testiin sisältyy rikin / sulfidisen rikin määrän analysointi hapontuottopotentiaalin arvioimiseksi (AP, ISO15178), sekä neutralisointipotentiaalin (NP) määrittäminen hapolla titraamalla (SFS-EN 15878)
- Alunperin kehitetty hiilikaivosten sivukivien hapontuoton arviointiin
- Nykyisin monta eri menetelmää käytössä, Euroopassa suositeltu menetelmä EN 15875, joka on muunnos alkuperäisestä ABA-testistä
- AP lasketaan yleensä kertomalla S-pitoisuus 31,25:llä, mutta joissakin tapauksissa, varsinkin jos suotoveden pH on suunnilleen neutraali, on perusteltua käyttää kerrointa 62,5 (Dold 2017)
 - Kerroin 31,25 olettaa että yksi mooli kalsiittia neutraloi yhden moolin rikkiä; kun pH on neutraali, kalsiitti esiintyy yleensä bikarbonaattimuodossa, jolloin yhden rikkimoolin neutralisoimiseen tarvitaan kaksi moolia kalsiittia
- $NPR < 1$ tai $NPP < -20$: happoa tuottava
- $NPR = 1-3$ tai $NNP -20 \dots +20$: epävarmuusalue
- $NPR > 3$ tai $NNP > 20$: happoa tuottamaton

Leverage from
the EU
2014–2020



Slide 11

PMK1

PMK; 27.11.2017

Hapontuoton arviointi: NAG-testi

- NAG: Net Acid Generation
- Perustuu näytteen hapettamiseen vetyperoksidilla, jolloin haponmuodostus- ja neutralisointireaktiot tapahtuvat samanaikaisesti
- Eri versioita; single addition NAG test, sequential NAG test, kinetic NAG test
- Ohje ja lisätietoja: AMIRA-opas (2002)

NAGpH	NAG (kg H ₂ SO ₄ /t)	Acid Production Potential
4.5	0	Non-acid forming (NAF)
< 4.5	5	Potentially acid forming - lower capacity (PAF-LC)
< 4.5	> 5	Potentially acid forming (PAF)

Hapontuoton arviointi

- Yleisesti käytettyihin staattisiin hapontuottotesteihin (ABA ja NAG) liittyy mineralogisia epävarmuustekijöitä, esimerkiksi:
 - Hapontuottopotentialia voidaan yliarvioida, jos näyte sisältää muita rikkiä sisältäviä mineraaleja kuin reaktiivisia sulfideja (mm. baryytti)
 - Hapontuottopotentialia voidaan aliarvioida, jos näyte sisältää runsaasti herkästi liukenevia rautasulfaatteja tai sideriittiä
 - Neutralointipotentiaali voidaan aliarvioida, jos silikaattimineraalien rapautumista ei oteta huomioon



Hapontuottopotentiaalin mineraloginen määrittäminen

- AP ja NP voidaan myös laskea mineralogian avulla (Lawrence & Scheske 1997, Dold 2017) hyödyntäen mineraalien suhteellisia rapautumislukuja (Sverdrup 1990)
- Mineraalimäärät SEM:n avulla
- Ks. tarkemmin: <http://wiki.gtk.fi/web/mine-closedure/wiki/-/wiki/Wiki/Mineralogical+calculation+of+AP+and+NP>

Mineral class	Typical minerals	Relative reactivity ¹⁾			
		Average mineral class content			
		100 %	30 %	3%	0.3 %
Carbonates	calcite, dolomite, magnesite, aragonite, brucite	1	1	1	1
Fast weathering	anorthite, olivine, garnet, diopside, wollastonite, jadeite, nepheline, leucite, spodumene	0.6	0.67	0.3	0.1
Intermediate weathering	enstatite, augite, hornblende, tremolite, actinolite, biotite, chlorite, serpentine, talc, epidote, zoisite, hedenbergite, glaucophane, anthophyllite, phlogopite ²⁾ , anthophyllite ³⁾ plagioclase (Ab100-Ab30), kaolinite, vermiculite,	0.4	0.2	0.03	0.01
Slow weathering	montmorillonite, gibbsite	0.02	0.013	0.002	-
Very slow weathering	K-feldspar, muscovite	0.01	0.007	0.001	-
"Inert"	quartz, rutile, zircon	0.004	0.0007	-	-

¹⁾ In soil, at pH 5

²⁾ Phlogopite added to Intermediate weathering class based on Schweda and Kalinowski (1994)

³⁾ Anthophyllite added to Intermediate weathering class based on Chen and Brantley (1998) and Rozalen et al. (2014)

Table: after Sverdrup (1990)

Leverage from
the EU
2014–2020



Hapontuottopotentiaalin mineraloginen määrittäminen; esimerkkilasku

Mineral	% total mass	Mineral	wt%S	wt%	wt%S	minAP (31.25)	minAP (62.5)
Plagioclase	35.0	Pyrrhotite	37.67	0.50	0.19	2.94 ¹⁾	5.89
Quartz	25.0	Pyrite	53.30	0.30	0.16	5.00 ²⁾	9.99
Biotite	20.0	Total minAP				7.94	15.88
Mg-Hornblende	6.0		wt%C	wt%	wt%C	minNP	
K-feldspar	6.0	Calcite	12.00	0.20	0.02	2.12 ³⁾	
Fe-Hornblende	4.0	Biotite		20.00		61.94 ⁴⁾	
Serpentine	3.0	Mg-Hornblende		6.00		4.90 ⁵⁾	
Pyrrhotite	0.5	Fe-Hornblende		4.00		2.83 ⁶⁾	
Pyrite	0.3	Serpentine		3.00		6.69 ⁷⁾	
Calcite	0.2	Total minNP				78.48	
Tot.	100.0						
					NNP	70.54	62.60
					NPR	9.88	4.94

¹⁾ 0.19 (wt.%S)*31.25/2

²⁾ 0.16 (wt.%S)*31.25

³⁾ 0.02 (wt.%C)*88.3

⁴⁾ 20 (wt.%)/100*1000 kg/t * 100.09 (g/mol)/216.55 (g/mol) * 0.67

⁵⁾ 6 (wt.%)/100*1000 kg/t * 100.09 (g/mol)/821.16 (g/mol) * 0.67

⁶⁾ 4 (wt.%)/100*1000 kg/t * 100.09 (g/mol)/947.32 (g/mol) * 0.67

⁷⁾ 3 (wt.%)/100*1000 kg/t * 100.09 (g/mol)/300.77 (g/mol) * 0.67

Leverage from
the EU
2014–2020



Eri staattisten ARD testien vertailua

Mine site	S %	NNP		NPR		NNP		NPR		NAG pH	Drainage
		NP-AP	NP/AP	minNP- minAP	minNP/minAP	NP-AP	NP/AP	minNP-minAP	minNP/minAP		
Pampalo	0.10	68.4	22.9	62.0	282.9	65.3	11.4	61.8	141.4	9.2	6.7
Siilinjärvi old	0.07	256.8	118.4	306.3	5106.0	254.6	59.2	306.2	2553.0	10.8	6.5
Siilinjärvi new	0.17	107.7	21.3	61.8	15.1	102.4	10.6	57.4	7.6	10.5	7.0
Horsmanaho old	1.41	-2.4	0.9	147.0	8.3	-46.4	0.5	126.9	4.2	7.5	7.3
Horsmanaho new	2.27	-24.6	0.7	133.9	4.9	-95.6	0.3	99.2	2.4	3.8	7.7
Kylylahti	4.32	-72.8	0.5	-120.6	0.2	-207.8	0.2	-270.9	0.1	9.0	2.9
Hitura 2014	3.35	-66.4	0.4	-42.6	0.4	-171.1	0.2	-109.9	0.2	2.6	3.5
Hammaslahti	1.61	-36.9	0.3	0.4	1.1	-87.2	0.1	-5.9	0.5	3.0	3.9
Hitura 2016	2.47	-72.6	0.1	-12.8	0.5	-149.8	0.0	-39.3	0.3	2.6	4.0
Särkiniemi	1.69	-39.6	0.2	2.7	1.2	-92.4	0.1	-14.2	0.6	2.7	3.3
Hällinmäki	0.37	-1.9	0.8	18.6	12.0	-13.4	0.4	16.9	6.0	4.1	6.7
Laiva	0.10	6.8	3.1	8.6	145.0	3.6	1.6	8.6	72.5	7.5	7.0
Kevitsa	0.31	48.1	6.0	170.7	132.3	38.6	3.0	170.7	66.4	9.1	7.4

Non-acid generating
Potentially acid generating
Uncertainty zone; slightly non-acid generating
Uncertainty zone; slightly acid generating
Uncertainty zone

Huom! Oliko näyte edustava?
Miten jätealueen ikä vaikuttaa?

Leverage from
the EU
2014–2020



TP2 tuloksia: hapontuottopotentiaalin arvioinnista

Mine site	S	NNP		NPR		NNP		NPR		NAG pH	Drainage
	%	NP-AP	NP/AP	minNP- minAP	minNP/minAP	NP-AP	NP/AP	minNP-minAP	minNP/minAP		
Pampalo	0.10	68.4	22.9	62.0	282.9	65.3	11.4	61.8	141.4	9.2	6.7
Siilinjärvi old	0.07	256.8	118.4	306.3	5106.0	254.6	59.2	306.2	2553.0	10.8	6.5
Siilinjärvi new	0.17	107.7	21.3	61.8	15.1	102.4	10.6	57.4	7.6	10.5	7.0
Horsmanaho old	1.41	-2.4	0.9	147.0	8.3	-46.4	0.5	126.9	4.2	7.5	7.3
Horsmanaho new	2.27	-24.6	0.7	133.9	4.9	-95.6	0.3	99.2	2.4	3.8	7.7
Kylylahti	4.32	-72.8	0.5	-120.6	0.2	-207.8	0.2	-270.9	0.1	9.0	2.9
Hitura 2014	3.35	-66.4	0.4	-42.6	0.4	-171.1	0.2	-109.9	0.2	2.6	3.5
Hammaslahti	1.61	-36.9	0.3	0.4	1.1	-87.2	0.1	-5.9	0.5	3.0	3.9
Hitura 2016	2.47	-72.6	0.1	-12.8	0.5	-149.8	0.0	-39.3	0.3	2.6	4.0
Särkiniemi	1.69	-39.6	0.2	2.7	1.2	-92.4	0.1	-14.2	0.6	2.7	3.3
Hällinmäki	0.37	-1.9	0.8	18.6	12.0	-13.4	0.4	16.9	6.0	4.1	6.7
Laiva	0.10	6.8	3.1	8.6	145.0	3.6	1.6	8.6	72.5	7.5	7.0
Kevitsa	0.31	48.1	6.0	170.7	132.3	38.6	3.0	170.7	66.4	9.1	7.4

Non-acid generating

Potentially acid generating

Uncertainty zone; slightly non-acid generating

Uncertainty zone; slightly acid generating

Uncertainty zone

Disclaimer: Does the waste rock sample and drainage water sample represent the whole pile? Age of pile!

Leverage from
the EU
2014–2020



Geokemialliset menetelmät ja haitta-aineiden liikkuvuuden arviointi

- Geokemiallisen karakterisoinnin tavoitteena on:
 - Määritellä alkuaineiden kokonaispitoisuudet
 - Tunnistaa potentiaaliset haitta-aineet
 - Arvioida haitta-aineiden liukenemistä
- Haitallisia aineita ovat esimerkiksi
 - Metallit (esim. Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Ni, Zn, V)
 - Metalloidit (As, Sb)
 - Suolat (sulfaatti)
 - Ravinteet (N, P)
 - Orgaaniset yhdisteet
- Haitta-aineiden liukoisuus vaihtelee suuresti haitta-aineesta ja jätetyypistä riippuen

Esimerkkejä geokemiallisista menetelmistä

Chemical extractions		
XRF	Total element concentration	
Aqua Regia	Leaching of sulphide fraction	ISO11466, Doležal et al. 1968, Heikkinen & Räsänen 2009
Ammonium citrate	Leaching of Ni-sulphides	
Ammonium oxalate	Leaching of Fe(III)oxyhydroxides, Fe(III)oxides	Räsänen et al. 1992b, Dold 2003, Heikkinen & Räsänen 2008
Ammonium acetate	Leaching of exchangeable and carbonate fractions	Gatehouse et al. 1977, Sondag 1981, Dold 2003, Heikkinen & Räsänen 2008
Ammonium chloride	Leaching of physically adsorbed, easily leachable, bioavailable fractions	Heikkinen & Räsänen 2008
Leaching tests		
Two-stage batch leaching test	Leaching of water-soluble fraction	SFS-EN 12457-3
Column leaching test	Leaching of water-soluble fraction	CEN/TS 14405:2004

Perusasetelma: näyte uutetaan halutulla menetelmällä ja nestemäinen uutosto analysoidaan esim. ICP-OES tai ICP-MS:llä.

Leverage from
the EU
2014–2020



Kuningasvesiuutto (*Aqua Regia*)

- Yksi yleisimmistä Suomessa käytetyistä uuttomenetelmistä
- 1:3 HNO₃ ja HCl
- Hieman vastaava kuin vahva typpihappouutto
- Kuningasvesi liuottaa hyvin mm. sulfideja, kiilteitä ja savimineraaleja, eli uuttoliuoksen pitoisuudet kuvaavat erityisesti näissä mineraaleissa esiintyviä alkuaineita
- Käytetään esimerkiksi PIMA-alkuainepitoisuuksia määriteltäessä

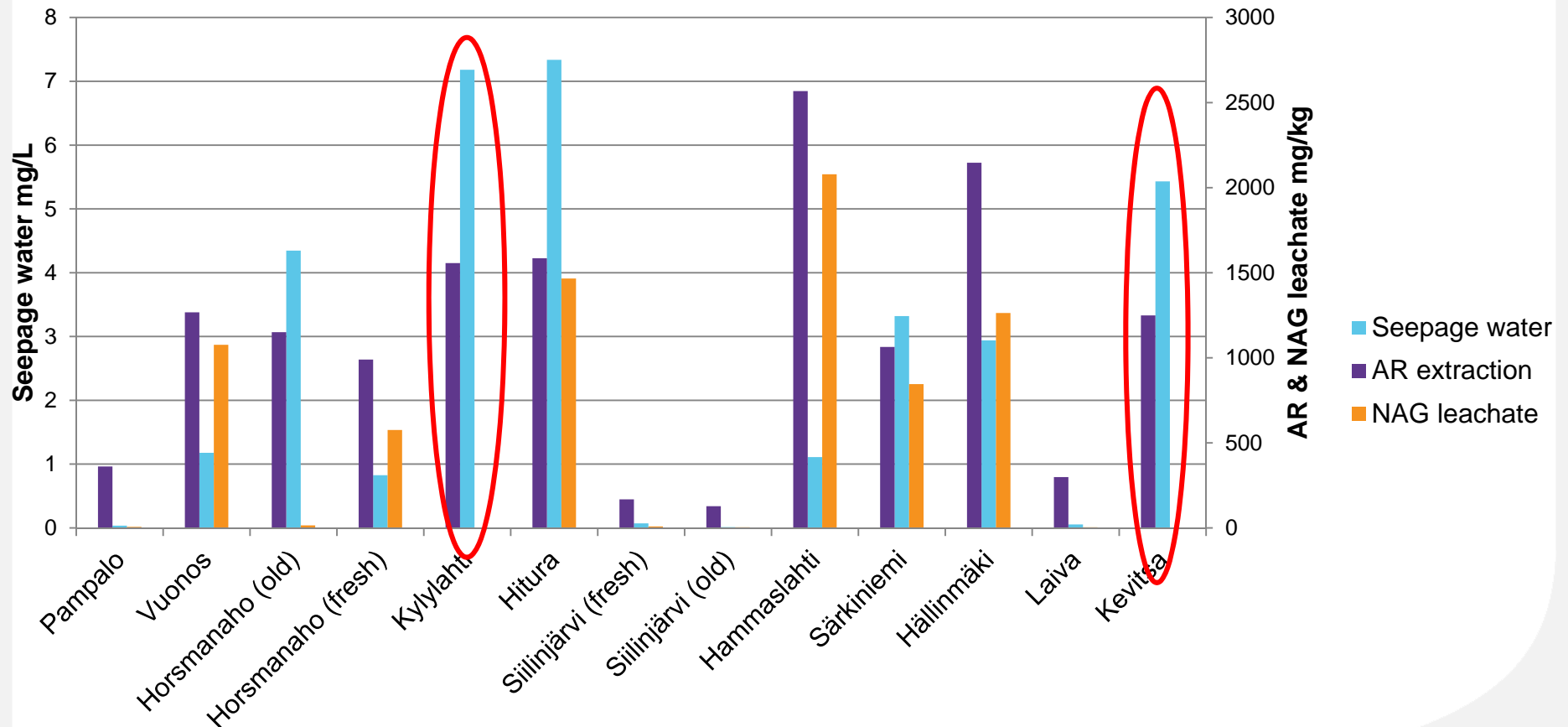
	Sb	As	Hg	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	V
PIMA kynnysarvo	2	5	0,5	1	20	100	100	60	50	200	100
PIMA alempi ohjearvo	10	50	2	10	100	200	150	200	100	250	150
PIMA ylempi ohjearvo	50	100	5	20	250	300	200	750	150	400	250

NAG-testin uuttoliuos

- NAG-testissä näytteen hapontuottoa arvioidaan vetyperoksidin avulla
- Analysoimalla NAG-testin liuos voidaan arvioida myös mahdollisesti liukenevia haitta-aineita
- Metodi ei ole yleisessä käytössä, ja vaatii vielä kehittämistä
- Ongelmana esimerkiksi haitta-aineiden saostuminen, jos NAG-testin pH on korkea

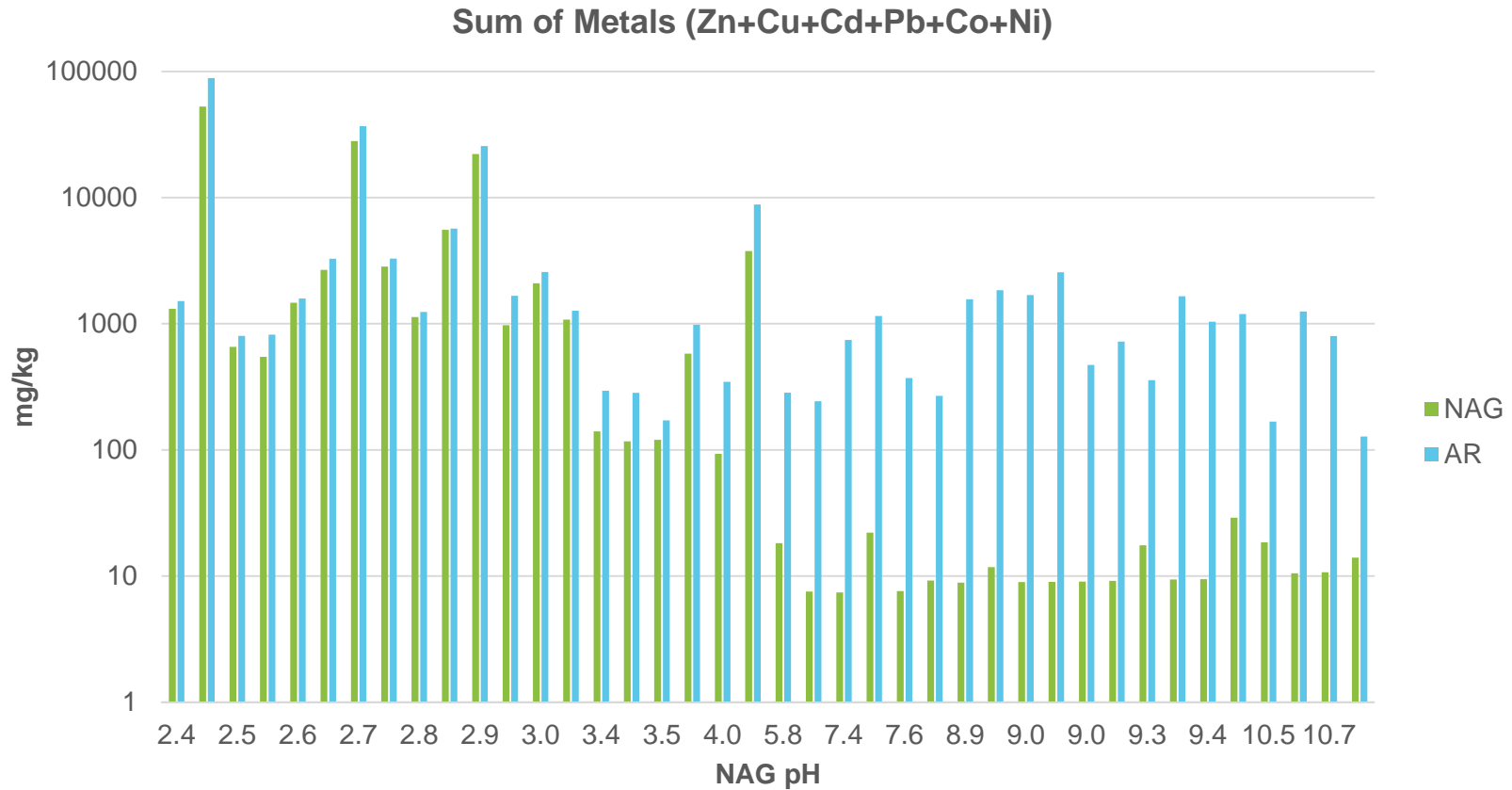
Kuningasvesiuuton, NAG-testin liuoksen ja oikean suotoveden vertailua

Sum of Metals (Zn+Cu+Cd+Pb+Co+Ni)



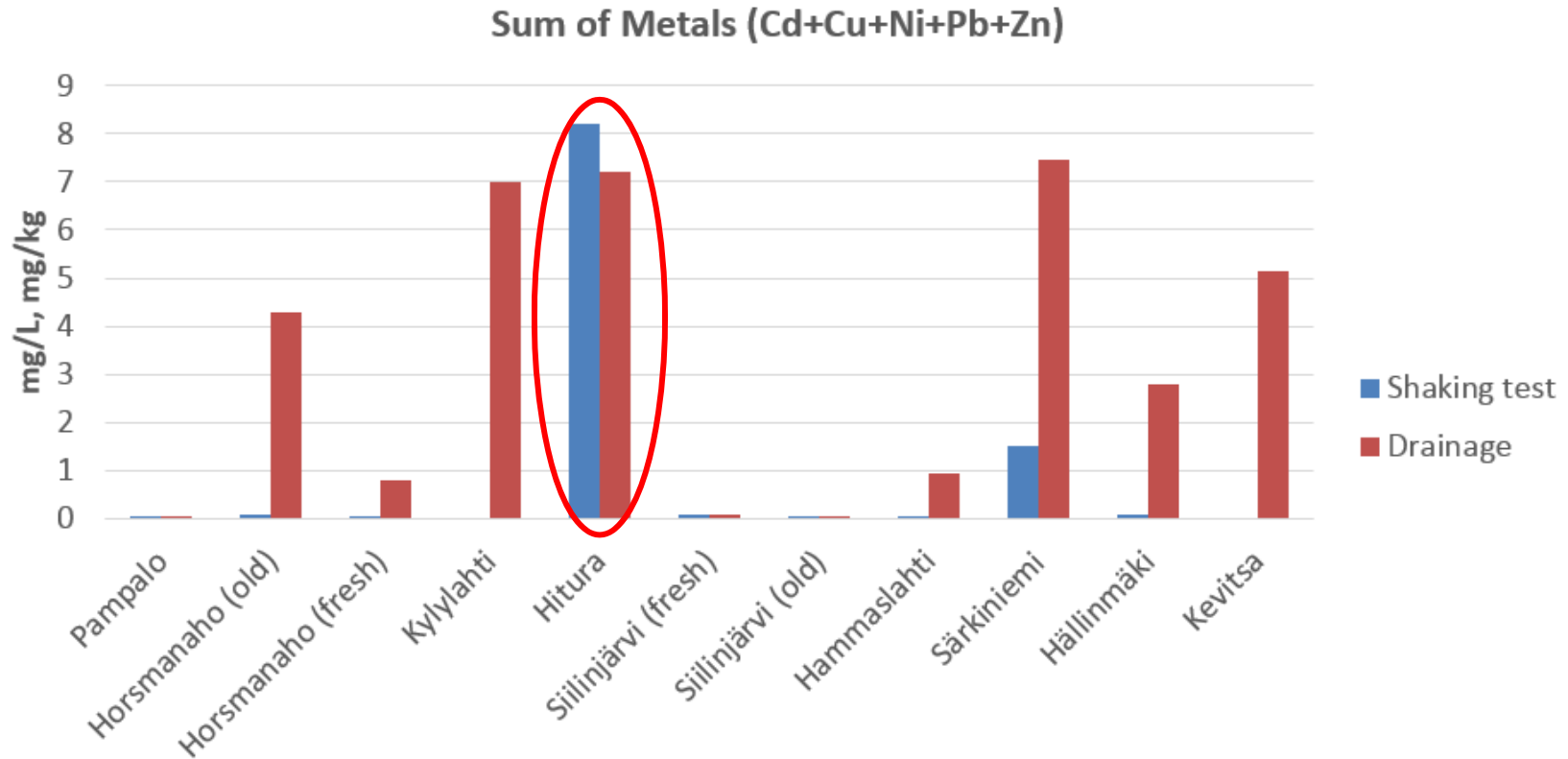
- Kuningasvesiuutto ennustaa hyvin suotovedessä koholla olevia haitta-aineita
- NAG-testin liuos ei joissakin tapauksissa toimi

Kuningasvesiuuton ja NAG-testin liuoksen tarkempi tarkastelu



Metallipitoisuudet putoavat, kun NAG-testin liuoksen pH kasvaa!

Ravistelutesti SFS-EN 12457-3



Ravistelutesti ei toimi tuoreelle kiviainekselle (vesi liian heikko liuotin), toimii OK jos aines rapautunutta

Heikommatt uutot

- Ammoniumoksaalaatti
 - 0.2M NH₄-oksaalaatti, pH 3.0
 - Liuottaa Fe(III)hydroksidit ja Fe(III)oksidit, eli pitoisuudet kertovat rautasaostumiin sitoutuneista haitta-aineista
- Ammoniumasettaatti
 - 1M NH₄-asettaatti, pH 4,5
 - Adsorboidut kationit ja anionit, karbonaatit
- Ammoniumkloridi
 - 0.01M NH₄Cl
 - Helposti liukenevat alkuaineet, biosaatavat alkuaineet
- Vesi
 - Vesiliukoiset alkuaineet

Sitraattiuutto

- Suhteellisen vähän tutkittu uutto, jonka oletetaan liuottavan erityisesti Ni-sulfideja
- On käytetty esimerkiksi Kevitsan kaivoksella sivukivien karakterisoimiseen
- Näytteeseen lisätään samaan aikaan sekä ammoniumsitraattiliuosta että 30 % vetyperoksidia ja ravistellaan 2 tuntia
- Menetelmä vaatii vielä kehitystä ja validointia

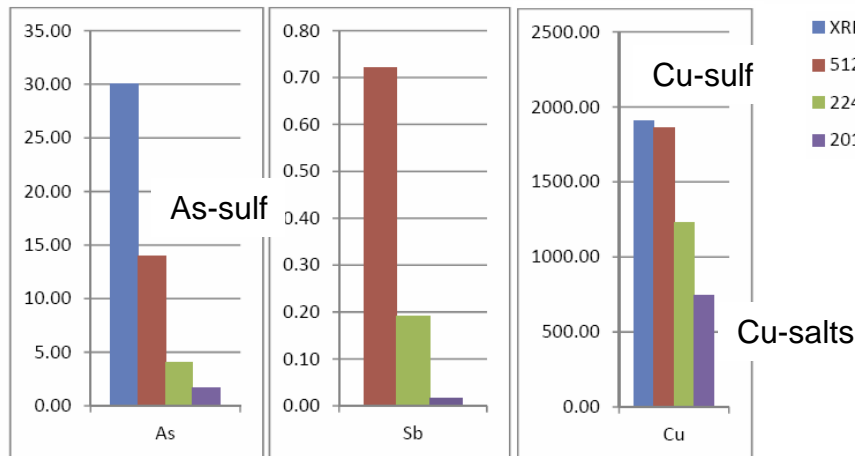
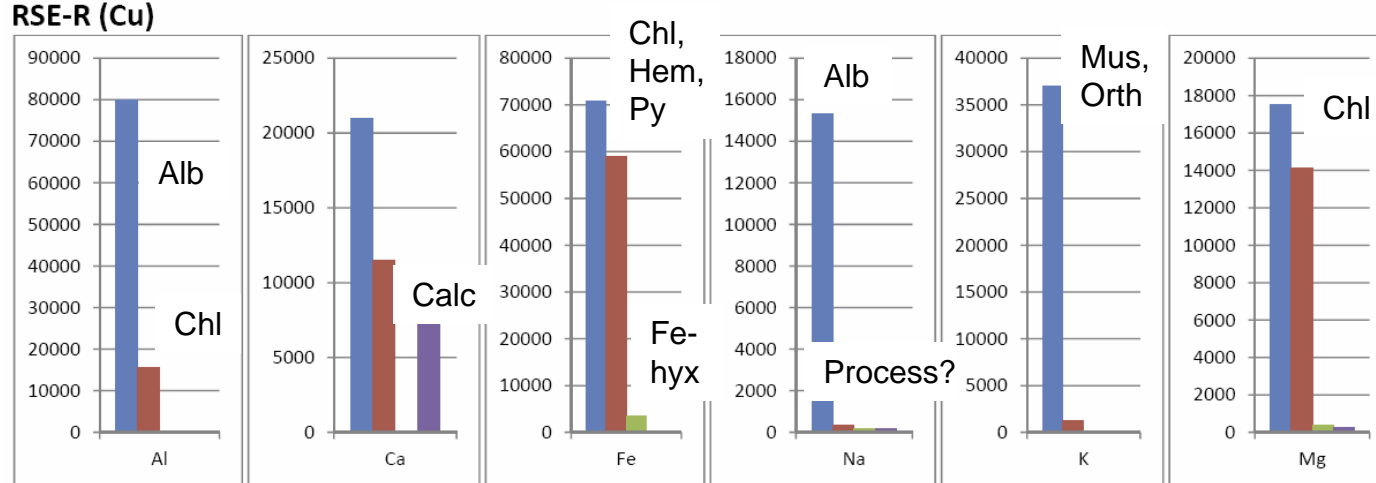
Sitraattiutuo

Näyte 1			Näyte 2		
	Ennen	Jälkeen		Ennen	Jälkeen
Mineraali	% total mass	% total mass	Mineraali	% total mass	% total mass
100_Quartz	46.5	38.6	109_Diopside	32.4	45.3
106_Biotite	11.0	17.6	214_Serpentine	17.8	11.1
311_Magnesite	10.2	5.3	112_Actinolite	12.2	5.9
102_Plagioclase	6.7	6.5	117_Tremolite	10.5	12.2
117_Tremolite	6.3	9.4	116_Mg-Hornblende	9.5	7.4
216_Talc	5.2	6.5	113_Anthophyllite	4.8	5.2
501_Pyrrhotite	3.7	1.0	213_Olivine	3.3	3.6
202_Dolomite	3.0	0.5	118_Chlorite	2.2	2.7
103_K-feldspar	1.5	0.8	106_Biotite	1.7	2.0
101_Albite	1.5	1.9	115_Fe-Hornblende	1.1	0.6
118_Chlorite	0.9	2.7	114_Mg-cummingtonite_Enstatite	1.0	1.1
500_Pyrite	0.6	0.2	501_Pyrrhotite	0.6	0.5
510_Pentlandite	0.6	0.0	102_Plagioclase	0.5	0.6
108_Phlogopite	0.5	2.6	503_Chalcopyrite	0.5	0.0
107_Muscovite	0.3	1.2	510_Pentlandite	0.1	0.0

	Näyte 1		Näyte 2	
	AR	Amm.C.	AR	Amm.C.
As	95.4	66.4	0.7	0.26
Al	19150	285	8440	393
Cu	92	88	2920	2720
Fe	57100	3900	61200	7030
Mg	46300	2460	59000	4050
Ni	665	560	2170	2020
S	22300	5500	13900	5480

Sitraattiutuo näyttäisi liuottavan hyvin erityisesti Ni ja Cu sulfideja

Alkuaineiden liukoisuus; uuttomenetelmien vertailua



Mineral	%	Chemical Formula
Orthoclase	33,3	$KAlSi_3O_8$
Quartz	31,3	SiO_2
Albite	23,8	$NaAlSi_3O_8$ or $Na_{1.0-0.9}Ca_{0.0-0.1}Al_{1.0-1.1}Si_{3.0-2.9}O_8$
Magnetite	3,0	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$
Calcite	2,8	$CaCO_3$
Chlorite	2,4	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$
Hematite	1,4	Fe_2O_3
Moscovite	1,2	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$
Chalcocite	0,5	Cu_2S
Pyrite	0,4	FeS_2

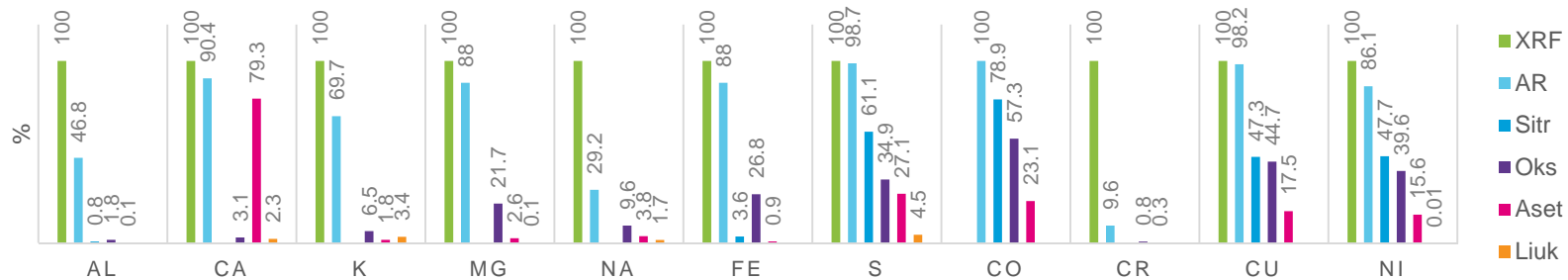
XRF: total concentrations, 512 (aqua regia): sulphides etc, 224 (Amm. Oxalate): poorly crystalline Fe-oxides, 201 (Amm. Acetate): carbonates, ionexchangeable fraction including chemically adsorbed phases and surface complexes.

Leverage from
the EU
2014–2020

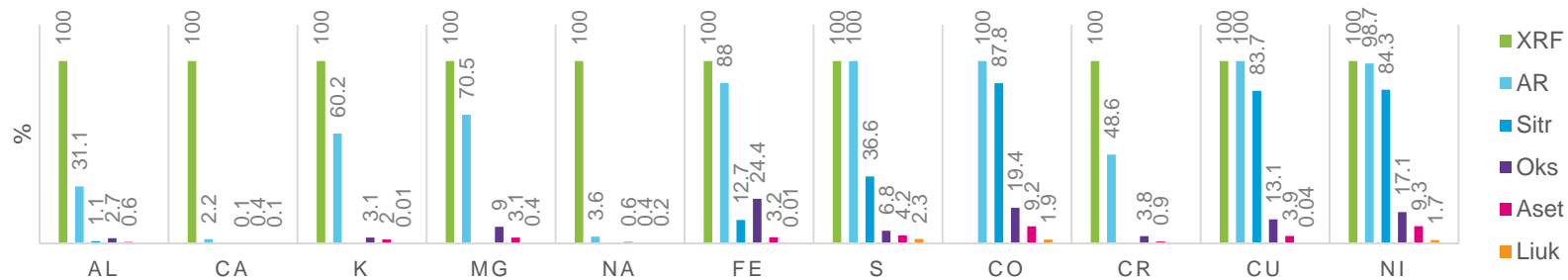


Alkuaineiden liukoisuus; uuttomenetelmien vertailua

SERPENTINIITTI (LY1)



KIILLEGNEISSI-KASA (LY2)



Kineettiset testit

- Kineettisissä testeissä näyteaineksen annetaan hapettua ja jätteen käyttäytymistä seurataan pidemmän aikaa
 - Hapontuotto ja haitta-aineiden liukoisuus verrattuna aikaan
 - Mineraalien hapettuminen ja liukeneminen
- Eri mittakaavan testejä; laboratorion kolonni- tai kosteuskammiotesteistä satojen metrien testikasoihin
- Suosituin, parhaiten pitkäaikaikäyttäytymistä kuvaava laborioriotesti: kosteuskammiotesti
- Laborioriotason testeissä näytteen hapettumista yleensä nopeutetaan verrattuna kenttäolosuhteisiin
- Tuloksia hyödynnetään usein mallinnuksessa
- Suuren mittakaavan testit ovat kalliita, aikaa vieviä ja uniikkeja (ei standardeja, vaativat aina tarkkaa suunnittelua)
- Ks. MEND (2012), INAP (2009)

Kineettiset testit; lysimetrit

- Lysimetritestissä (tai kenttäkolonnitestissä) näyteaines asetetaan ulos avonaiseen astiaan
- Suotovesi kerätään, ja sen laatu ja määrä mitataan
- Testissä tarkastellaan haitta-aineiden liukoisuutta ja haponmuodostusta pidemmällä aikavälillä
- Testin kesto yleensä muutama vuosi
- Käytetään myös veden liikkeiden seurantaan (vedenjohtavuus, haihdunta)

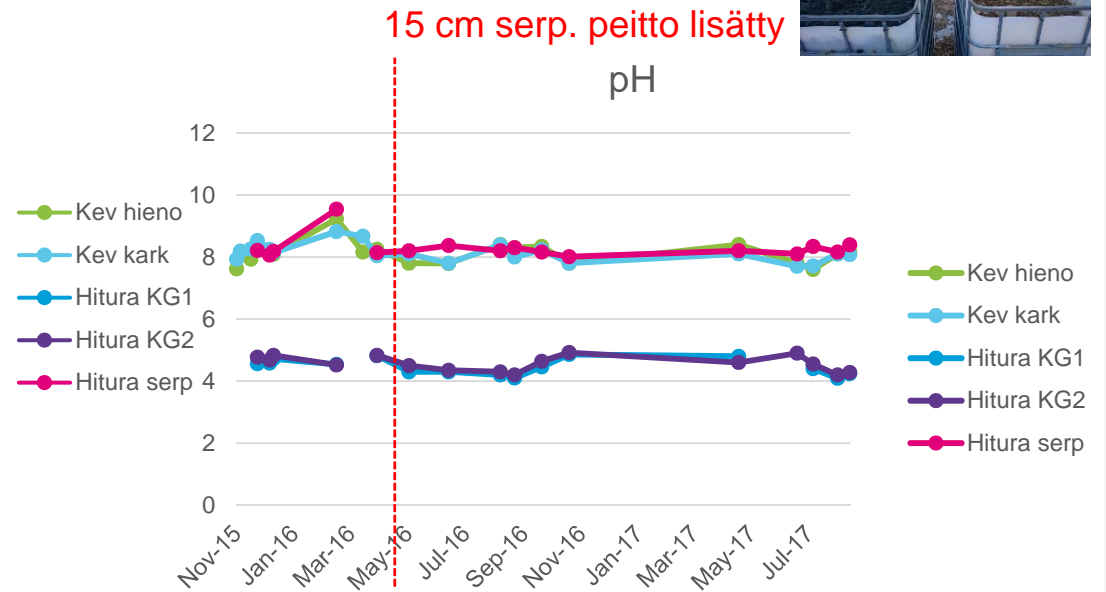
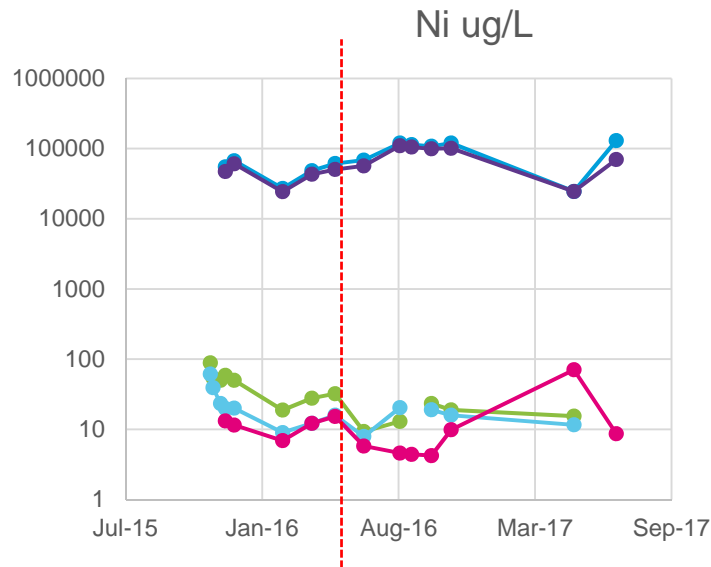
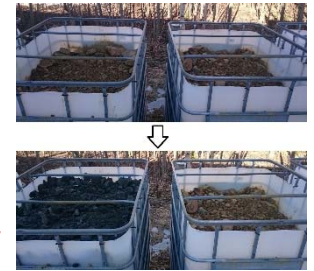


Esimerkki lysimetritutkimuksesta

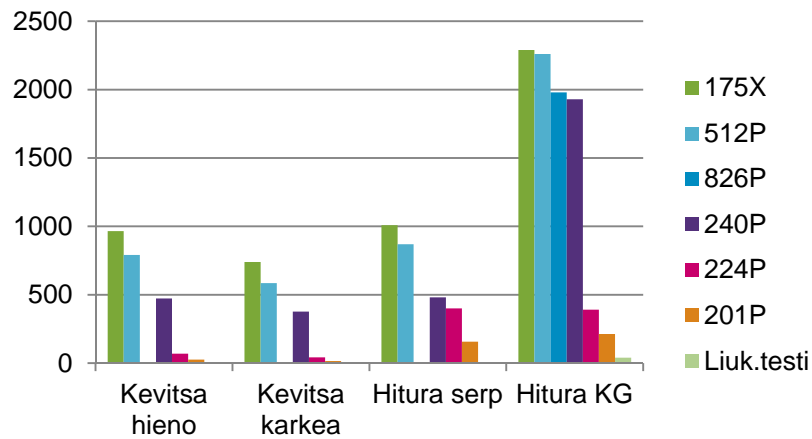
- Hituran kiillegneissikasa
 - Haitta-aineiden mobilisoituminen sulkemistöiden yhteydessä?
 - Serpentiiniittikasan aineksen käyttö kiillegneissikasan peittämisessä?
- Kevitsan parempilaatuinen sivukivi
 - Haitta-aineiden liukoisuus?
 - Voisiko parempilaatuista ($S < 0,3 \%$) sivukiveä hyötykäyttää myös kaivosalueen ulkopuolella?



Esimerkki lysimetritutkimuksesta



Ni mg/kg



	S %	NAGpH pH	NPR
Kevitsa fine	0.29	10.55	7.35
Kevitsa coarse	0.21	10.70	8.64
Hitura serp.	0.14	9.70	28.5
Hitura MS	2.28	2.65	0.22

Esimerkki lysimetritutkimuksesta

- Kahden vuoden mittaisen lysimetritestin tuloksia
 - Hituran kiillegneissikasan hapettuneesta aineksesta mobilisoituu huomattava määrä haitta-aineita (erityisesti Ni), kasan häiritsemistä esimerkiksi pintaa muokkaamalla ei suositella
 - Hituran serpentiniitillä ei ollut seurantajakson aikana vaikutusta kiillegneissin suotoveden laatuun
 - Kevitsan parempilaatuisesta sivukivestä ei juurikaan ole liuennut haitta-aineita, mutta onko testiä jatkettu tarpeeksi kauan?



Vastaavan jätteen käyttäytymisen hyödyntäminen

- Kaivannaisjätteen käyttäytymisen arvioinnissa voidaan hyödyntää tietoja vastaavanlaista materiaalia sisältävien jätealueiden käyttäytymisestä ("analogiat")
- Arviointia vaikeuttaa esiintymien ja jätealueiden yksilöllisyys (geologia, koko, ilmasto, jne.)
- Kattavia, helposti saatavia tietoja ei ole keskitetysti saatavilla
- GTK:n kaivoksen sulkemisen wikisivustolle kerätään aineistoja sivukivien ja rikastushiekkojen, sekä niihin liittyvien suotovesien ominaisuuksista (työ kesken)

Vastaavan jätteen käyttäytymisen hyödyntäminen; GTK:n aineistot

- Mukana laajasti eri tyyppisiä esiintymiä
- 13 sivukivialuetta
 - Pampalo, Vuonos, Horsmanaho (vanha ja uudempi kasa), Kylylahti, Hitura, Siilinjärvi (vanha ja uudempi kasa), Hammaslahti, Särkiniemi, Hällinmäki, Laiva, Kevitsa
- 7 rikastushiekka-alueita
 - Vuonos, Hitura, Siilinjärvi, Hammaslahti, Laiva, Kevitsa, Pyhäsalmi
- Mukana mm. kaivannaisjätteiden mineralogia, kokonais- ja uuttopitoisuuksia, rikkipitoisuus ja hapontuottopotentialin arviointi, suotovesien laajat analyysit

Horsmanaho waste rock

Location: Polvijärvi, North Karelia

Commodity: Talc, Ni

Deposit type: Outokumpu-type deposit where coarse-grained amphibole (-pyroxene) gabbro is encountered among serpentinite.

Waste facility active: 1984-2004, 2004 -

Composition: Consists of serpentinite (50 %), un-pure soapstone (talc-carbonate rock, 20 %), quartz rock and black schist (25%), and chlorite- and mica schists (5 %). Environmental impacts are mostly due to sulphide minerals (Fe, Ni, As and Zn) half of which are iron sulphides.

Environmental effects: Metal containing drainage, mostly leaching from the sulphide rocks. Metals include Ni (1 - 6 mg/l), S and As (0.001 – 0.08 mg/l), antimony 0.001 – 0.01 mg/l) and chrome (<0.003 mg/l). Nitrate levels are also elevated due to remnants from blasting agents.



	As	Co	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Mg	Cr	V
	(mg/kg)										
Black schist	5	45	251	62	399	28	<20	35	25	185	179
Mica schist	<5	14	21	4.1	45	<5	<20	66	430	160	112
Chlorite schist	<5	63	54	<1	725	<5	<20	192	457	1150	199
Serpentinite	24	-	5.8	24	2247	11	76.8	68	666	3324	32
Un-pure soapstone	111	87	17	-	1750	-	0.7	45.1	1046	2120	28
Quartz rock	71	-	-	3.6	1135	6	10.2	37.5	54	1402	51

	Ca	Fe	Mg	S	Si	Al	As	Co	Mn	Ni	Zn
	(mg/l)					(µg/l)					
Drainage towards west (September 1999)	412	0.4	417	776	5.9	110	12	270	1780	9100	409

Reference: Räsänen 2004, Räsänen et al. 2016, Closure –project

Leverage from
the EU
2014–2020



Yhteenveto; hapontuoton arviointi

- ABA ja NAG testit
 - Saattavat olla hieman pessimistisiä; eivät aina huomioi silikaattien neutraloimispotentiaalia, tai yliarvioivat sulfidien hapontuottopotentiaalin
- Hapontuoton arviointi mineralogian perusteella
 - Mineralogiset ominaisuudet, kuten sulfidien tyypit ja neutraloimispotentiaalia lisäävät silikaatit voidaan ottaa paremmin huomioon
 - Tulokset näyttävät melko realistisilta
 - Jos tarpeeksi mineralogista dataa on olemassa, muita staattisia hapontuottotestejä ei ehkä tarvita (tosin ehkä rinnalla olisi hyvä tehdä)

Yhteenveto; haitta-aineiden liukoisuus

- Kuningasvesiuutto
 - Toimii hyvin arvioitaessa suotovedessä potentiaalisesti esiintyviä haitta-aineita
- Erilaisilla heikkouutoilla voidaan selvittää, missä faaseissa haitta-aineet esiintyvät ja niiden liukoisuutta, otettava huomioon aineksen rapautuneisuus!
- NAG testin liuksen analysointi
 - Samantapaisia tuloksia kuin kuningasvesiuutolla, mutta ei toimi, jos liuksen pH on yli 3,5-4. Menetelmä vaatii vielä kehitystä
- Sitraattiuutto
 - Liuottaa hyvin erityisesti Cu ja Ni sulfideja, menetelmä vaatii vielä kehittämistä ja validointia
- Ravistelutesti
 - Ei toimi tuoreelle sivukivelle (vesi liian heikko liuotin), indikoi suodon laatua, jos näyte on hyvin hapettunut ja/tai sisältää vesiliukoisia haitta-aineita
- Kineettiset testit vaativat aikaa ja suunnittelua
- Analogiat hyödyllisiä

Kiitos!

teemu.karlsson@gtk.fi

<http://projects.gtk.fi/KaiHaMe>



Lisätietoja kaivannaisjätteen karakterisoinnista GTK:n wikisivustolla:
mineclosure.gtk.fi

Sverdrup, H.U. 1990. The Kinetics of Base Cation Release Due to Chemical Weathering. Lund University Press, Lund.

Lawrence, R.W. & Scheske, M. 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. Environmental Geology, 32, pp. 100-104.

Dold, B. 2017. Acid rock drainage prediction: A critical review- Journal of Geochemical Exploration 172, pp. 120-132.

MEND 2012. Cold Regions Cover Systems Design Technical Guidance Document. MEND Report 1.61.5c.

INAP 2009. The GARDGuide. The Global Acid Rock Drainage Guide. The International Network for Acid Prevention (INAP). <http://www.gardguide.com/>

Leverage from
the EU
2014–2020

