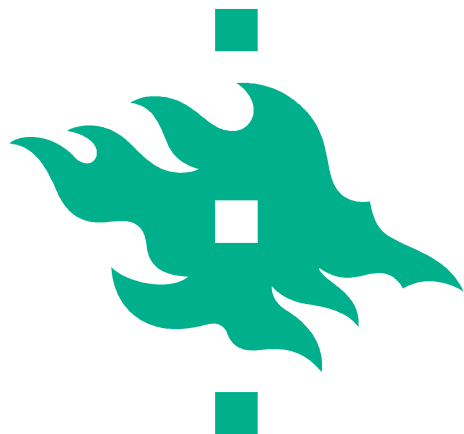
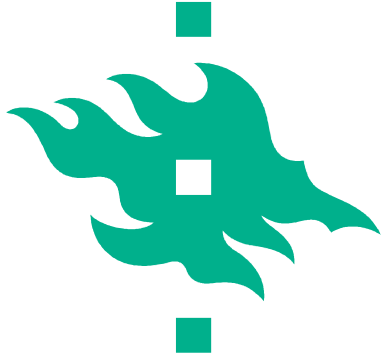




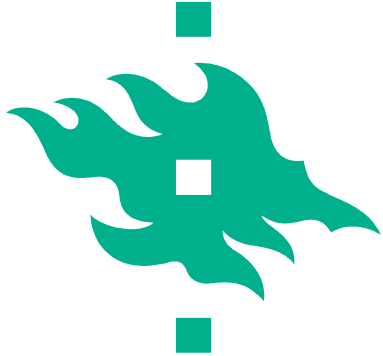
Siilinjärven kaivoksen rikastushiekan hyödyntäminen pilaantuneen maaperän kunnostamisessa

Salla Venäläinen
Helsingin yliopisto
Maatalous-metsätieteellinen
tiedekunta
Elintarvike- ja ympäristötieteiden
laitos



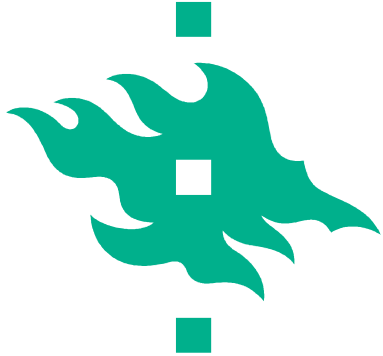
Sisältö

- Lyijy (Pb) ympäristöongelmana Suomessa
- Mitä on rikastushiekka?
- Yara Suomi Oy:n Siilinjärven apatiittikaivos
- Tutkimuksen tavoitteet
- Pari esimerkkiä: Taustat ja koeasetelmat
- Tuloksia
- Johtopäätöksiä



Lyijy (Pb) ympäristöongelmana Suomessa

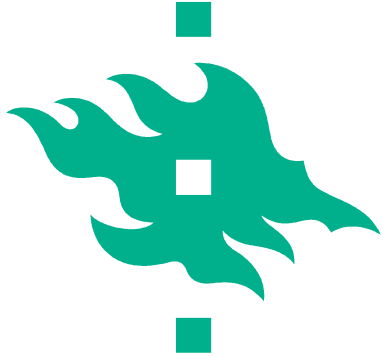
- Käyttö polttoaineessa lopetettiin 1994
 - Edelleen korkeita pitoisuuksia teiden varsilla
- Edelleen käytössä luodeissa ja hauleissa
 - Kielletty vesilintujen metsästyksessä
 - Sallittu muunlaisessa metsästyksessä
 - Sallittu ampumaradoilla



Lyijy (Pb) ympäristöongelmana Suomessa

- Ammunta suosittu harrastus Suomessa
 - Arviolta 2000–2600 ampumarataa, joista n. 60 % edelleen aktiivisessa käytössä
- Ampumaradat usein voimakkaasti saastuneita
 - Vuosittainen Pb-luovutus n. 530 t

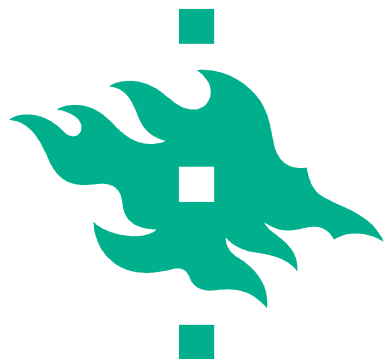




Mitä on rikastushiekka?

- Rikastushiekalla (engl. tailings) tarkoitetaan malmimineraalin rikastamisen yhteydessä muodostuvaa jätettä
- Rikastusprosessissa malmi erotellaan alkuperäisestä mineraaliaineksesta mekaanisesti ja kemiallisesti
 - Rikastushiekka koostuu kivimurskasta ja prosessikemikaaleista
 - Talteen jätteenä kasataan



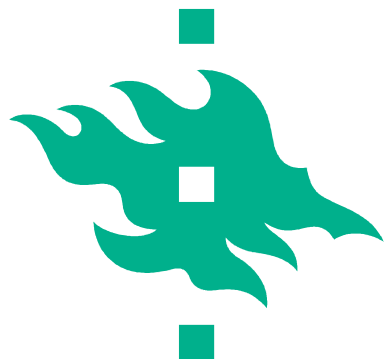


Yara Suomi Oy:n Siilinjärven apatiittikaivos

- Länsi-Euroopan ainoa fosfaattikaivos ja Suomen suurin avolouhos
- Vuosittainen fosfaattituotanto n. 850 000 t
- Rikastushiekkaa vuosittain n. 150 000 t
 - 70 000 t jalostetaan edelleen maanparannusaineeksi
 - 80 000 t läjitetään jätteenä



Kuva: Kemira Chemicals Oy, 1997



Siilinjärven rikastushiekka

- Mineraalien seos:
 - Flogopiitti (75 %)
 - Karbonaattimineraalit (16 %)
 - Muut mineraalit, esim. apatiitti (3 %)
 - Monipuoliset mineralogiset ja kemialliset ominaisuudet
- Hyödyntäminen pilaantuneen maaperäkunnostamisessa haitta-aineita pidättä materiaalina?!



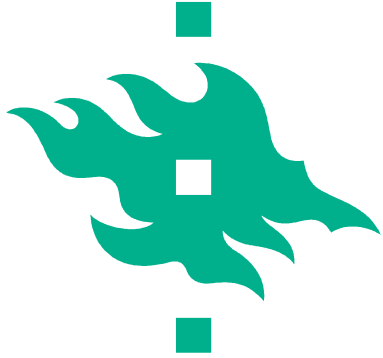
Flogopiitti



Kalsiitti



Apatiitti



Siilinjärven rikastushiekan mineraalikoostumus

- **Flogopiitti**

- Alumiini- ja rautapitoinen silikaattimineraali

- Rapautuminen tuottaa Al- ja Fe-
(oksi)hydroksideja

- Pb:n pidätyspintaa

- **Karbonaattimineraalit**

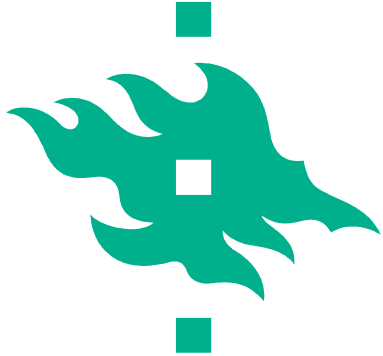
- Pääasiassa kalsiittia (CaCO_3)

- Pb:n pidätyspintaa + serussiitin (PbCO_3)
muodostus

- **Apatiitti**

- Pieniä jäämiä rikastusprosessista

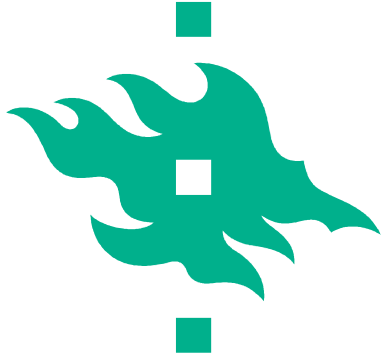
- Pb:n pidätyspintaa + niukkaliukoisten
yhdisteiden (esim. pyromorfiitit) mudostus



Tutkimuksen tavoitteet

- **Selvittää:**
 - Rikastushiekan kykyä pidättää Pb:ä
 - Pidätysprosesseihin vaikuttavia tekijöitä
 - Rikastushiekan vaikutusta saastuneen ampumaratamaan Pb:n esiintymismuotoon ja jakautumiseen maan eri pidättävien pintojen välillä

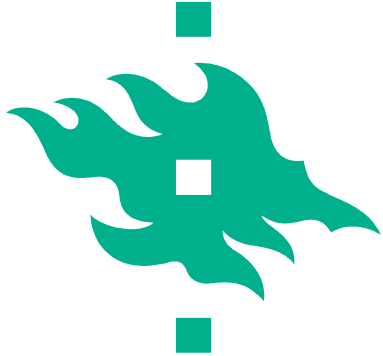
→ Rikastushiekan
hyödyntämismahdollisuudet
saastuneiden alueiden
kunnostamisessa?



Koejärjestelyjen taustaa

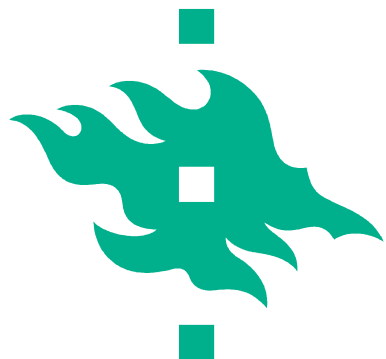
- Potentiaalisesti biosaatava Pb vaihtuvassa tai vesiuuttoisessa muodossa
 - Ekologisesti toksimmat spesiektet Pb^{2+} ja PbOH^+
 - Sitoutuminen orgaaniseen ainekseen lisää liukoisuutta ja vähentää ekotoksisuutta
- Saastuneilla alueilla pyrittävä vähentämään haitallisimpien pesiesteren esiintymistä

→ Koejärjetelyllä pyrittiin selvittämään rikastushiekan vaikutusta ampumaratamaan Pb:n esiintymismuotoon ja jakautumiseen maan eri pidättävien pintojen välillä



Koejärjestelyt I: Astiakokeen perustaminen

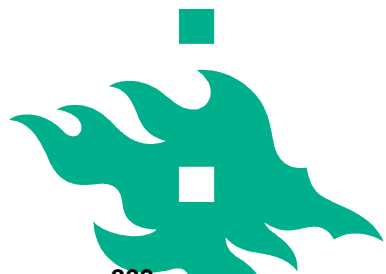
- Astiakoe laboratoriossa ampumaratamaalla, josta silmin havaittavat haulit poistettu
- Lisättiin maahan
 - Käsittelemätöntä rikastushiekkaa (B), pH 9.1–9.4
 - Keinotekoisesti rapautettua (happokäsiteltyä) rikastushiekkaa (Al- ja Fe-oksidiin muodostus) (BHA), pH 3.6–4.0
- Kokofraktiot:
 - Seulomaton materiaali
 - $\varnothing > 0.2 \text{ mm}$
 - $\varnothing < 0.2 \text{ mm}$
- Näytteenotto 9, 10, 14 ja 21 kk inkuboinnin jälkeen



Koejärjestelyt II: Pb:n fraktiointi

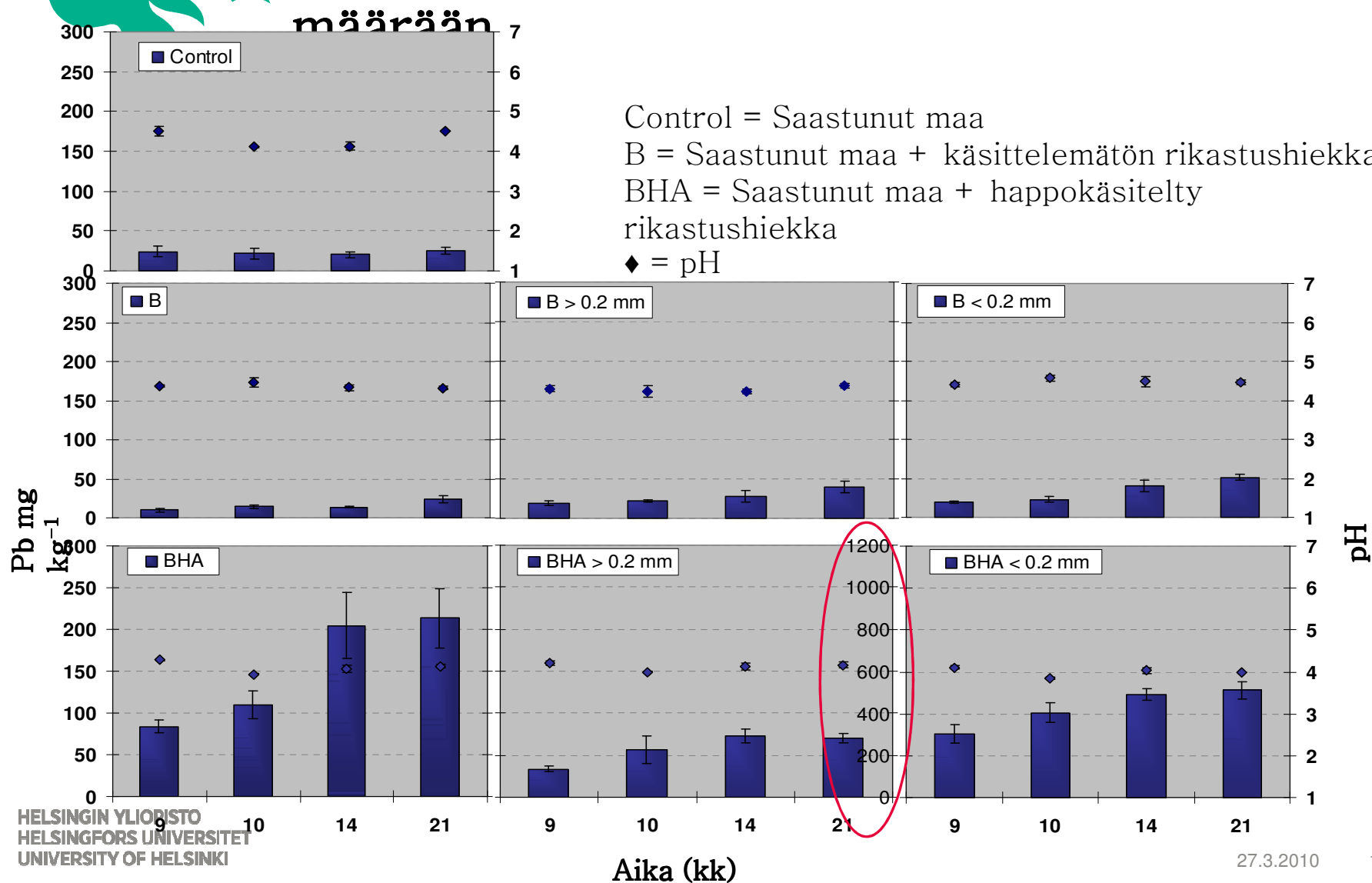
- Pb:n fraktiointi peräkkäisillä uutoilla:
 - Vesiuuttoinen Pb
 - mQ-H₂O
 - Vaihtuva Pb
 - 1 M NH₄NO₃
- Orgaaniseen ainekseen pidähtynyt Pb
 - 0,5 M NaOH
- Amorfisiin oksideihin pidähtynyt Pb
 - Hapan ammoniumoksaatti
- Utteista mitattiin Pb ICP-MS:lla ja pH

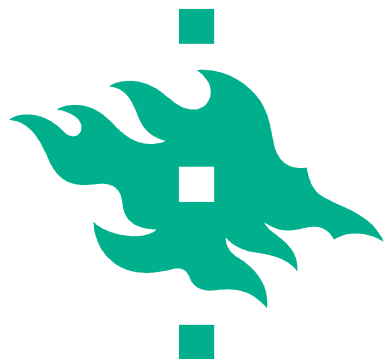
Potentiaalisesti
biosaatava Pb



Tulokset I:

Rikastushiekan vaikutus vesiuuttoisen Pb:n

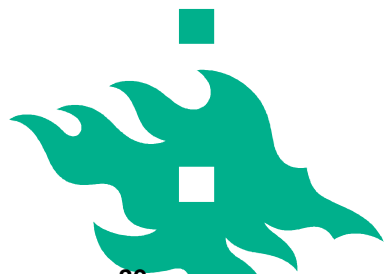




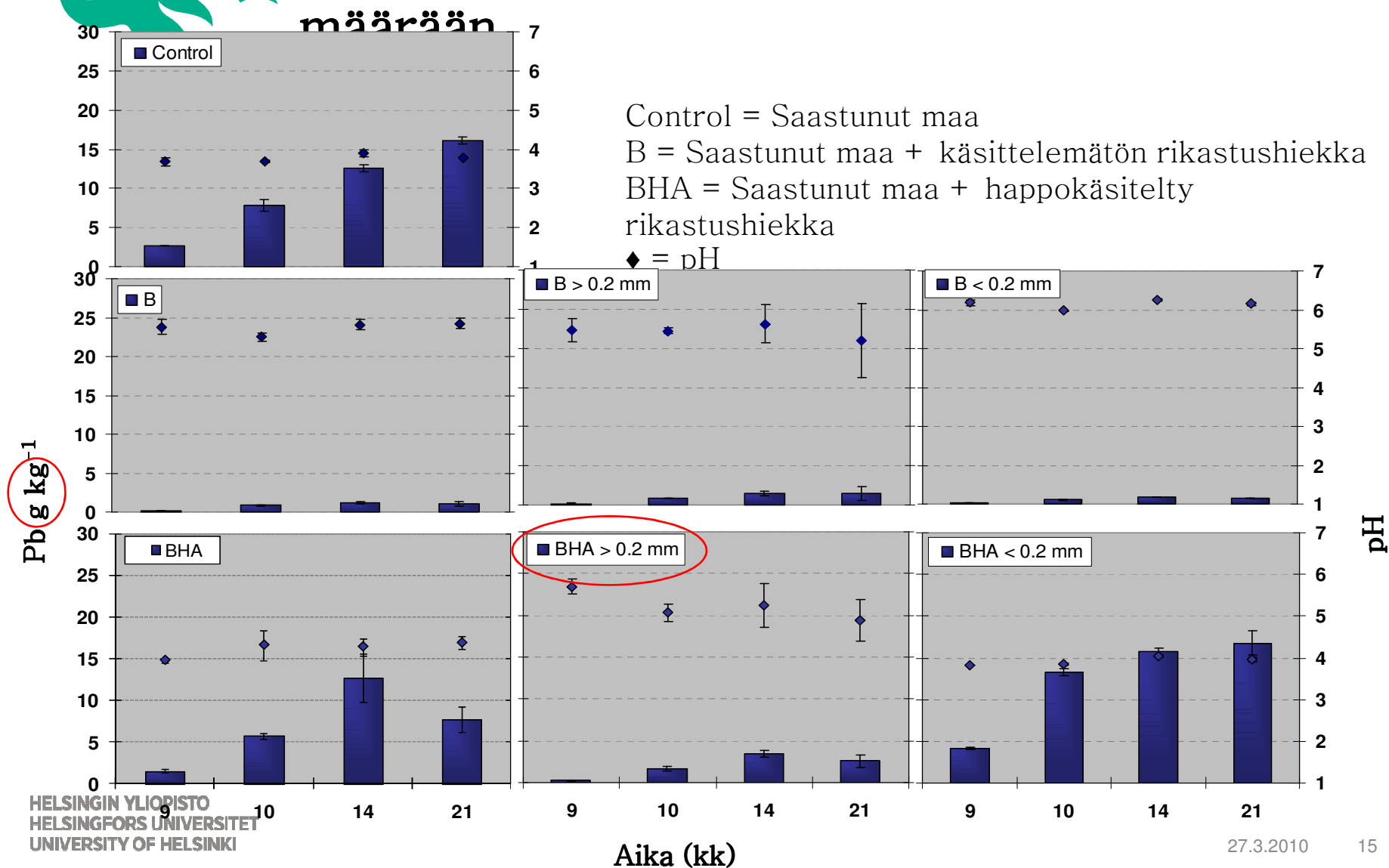
Tulokset I:

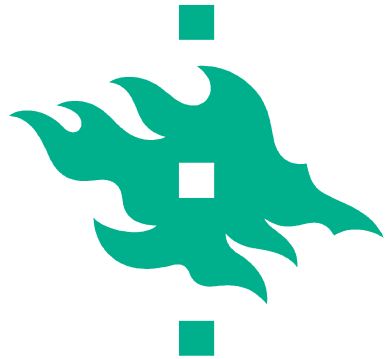
Rikastushiekan vaikutus vesiuuttoisen Pb:n määrään

- Kontrollimaassa ei muutoksia ajan kuluessa
- Käsittelemätön, seulomaton rikastushiekka (B)
 - Vähensi maan vesiliukoisen Pb:n määrää (↓)
 - Rikastushiekka pidätti Pb:ä
- Käsittelemättön, seulottu rikastushiekka ($B > 0,2 \text{ mm}$, $B < 0,2 \text{ mm}$)
 - Ei vaikutusta maan vesiliukoisen Pb:n määrään (± 0)
- Happokäsitelty rikastushiekka (BHA)
 - Lisäsi ajan kuluessa maan vesiliukoisen Pb:n määrää huomattavasti kokofraktiosta riippumatta (↑)
 - Pb:n lisääntynyt liukoisuus pH:n laskiessa?



Tulokset II: Rikastushiekan vaikutus vaihtuvan Pb:n



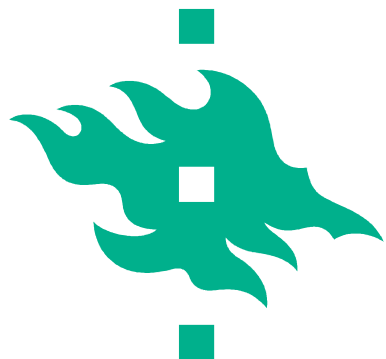


Tulokset II:

Rikastushiekan vaikutus vaihtuvan Pb:n

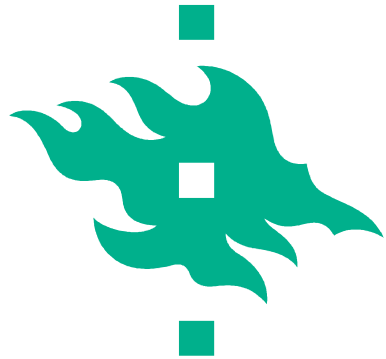
määrään

- **Kontrollimaassa** lisääntyi läpi koko kokeen
 - Pb:n jatkuva liukeneminen hauleista
- **Happokäsitelty**, hienojakoinen rikastushiekka (BHA < 0,2 mm)
 - Lisäsi maan vaihtuvan Pb:n määrää (↑)
- **Muut rikastushiekkakäsittelyt**
 - Vähensivät vaihtuvan Pb:n määrää maassa (↓)
- Huomattavia eroja happokäsitellyn rikastushiekan eri **kokofraktioiden** vaikutusten välillä
 - Suuret partikkelit vähensivät vaihtuvaa Pb:ä tehokkaimmin
 - Rikastushiekan eri pidättävät komponentit jakautuneet vaihtelevasti eri kokofraktioihin
- Mitä enemmän vaihtuvaa Pb:ä, sitä alempi pH
 - Kationinvaihtoreaktiot maan orgaanisen aineksen kanssa



Koejärjestelyt III: Pb:n

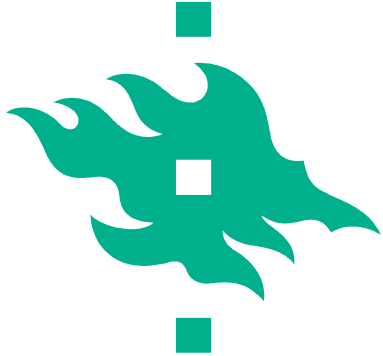
- **esiintymismuodot**
 - Vesiliukkoisen Pb:n fraktiointi erilaisin suodatuksin:
 - **Kokonais-Pb**
 - Suodatus paperisuodattimen läpi 12–25- μm
 - **Vesiliukoinen Pb**
 - Suodatus membraanisuodattimen läpi 0,2 μm
 - **Kationinen ("paha") Pb**
 - Kationivaihtohartsit: Kationit pidättyvät
 - **Neutraali ja anioninen ("ei-niin-paha") Pb**
 - Kationivaihtohartsit: Anionit ja neutraalit yhdisteet läpäisevät hartsin
 - **Orgaaninen Pb ("ei-niin-paha") Pb**
 - Kationivaihtohartsit: Orgaaniset kationiset Pb-yhdisteet pidättyvät
 - Pb- ja DOC-mittaus ennen ja jälkeen kationinvaihdon
 - Pb-spesiekit mittaustulosten erotuksina



Tulokset III:

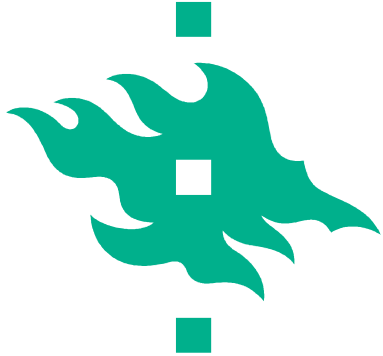
Rikastushiekan vaikutus vesiliukoisen Pb:n spesiaatioon

- Kationivaihtohartsit pidätti huomattavan osan maan vesiliukoisesta Pb:stä kaikilla rikastushiekkakäsittelyillä
 - Suurin osa maan vesiliukoisesta Pb:tä oli kationisessa muodossa
 - Ei-kationisen Pb:n ("ei-niin-paha-Pb") osuus maan vesiliukoisesta kokonais-Pb:stä:
 - Maa (Control): **5 %**
 - Maa + käsittelemätön rikastushiekka (B): **9–12 %**
 - Maa + happokäsitelty rikastushiekka (BHA): **1–4 %**
- **Käsittelemätön rikastushiekka lisäsi vähemmän toksisen Pb:n määrää toxisemman kustannuksella**



Johtopäätöksiä

- **Käsittelemätön rikastushiekka (B)**
 - Vähentää
 - Biosaatavan Pb:n määrää tehokkaimmin
 - Pb:n toksisuutta maassa
 - Sopii hyödynnettäväksi saastuneen maan kunnostuksessa
 - Materiaalin seulomisesta eri kokofraktioihin ei luultavasti hyötyä
- **Happokäsitelty rikastushiekka (BHA)**
 - Lisää
 - Pb:n liukoisuutta alentamalla maan pH:ta
 - Pb:n toksisuutta maassa
 - Voi aiheuttaa myös alumiinin huuhtoutumista
 - Ei luultavimmin soveltu käytettäväksi kunnostusmateriaalina



Kiitokset

- MUTKU ry
- K.H. Renlundin säätiö
- Helsingin yliopiston tiedesäätiö
- Maa- ja vesitekniikan tuki ry
- Maj & Tor Nesslingin säätiö