



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

Maisterintutkielma

GEOTIETEIDEN JA MAANTIETEEN OSASTO
GEOLOGIAN JA GEOFYSIIKAN MAISTERIOHJELMA

**TERÄSKUONIEN GEOKEMIA, MINERALOGIA JA FRAKTIOANALYYSI JA
NIIDEN MERKITYS KUONIEN TALOUDELLISESSA HYÖDYNTÄMISESSÄ**

Mikko Hanski
Helmikuu 2025

HELSINGIN YLIOPISTO
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Laitos/Institution– Department Geotieteiden ja maantieteen osasto	
Tekijä/Författare – Author Mikko Petteri Hanski			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Teräskuonien geokemia, mineralogia ja fraktioanalyysi ja niiden merkitys kuonien taloudellisessa hyödyntämisessä			
Oppiaine / Läroämne – Subject Petrologia ja taloudellinen geologia			
Työn laji/Arbetets art – Level Maisterintutkielma		Aika/Datum – Month and year 02/2025	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 217
Tiivistelmä/Referat – Abstract Henkilökohtaisesti haluan osallistua kestävän kehityksen ratkaisuihin. Teräskuonan potentiaali klinkkerinä ja sen raaka-aineena tarjoaa merkittävän mahdollisuuden vähentää sementtiteollisuuden CO ₂ -päästöjä, mikä on olennaista kestävän kehityksen tavoitteiden saavuttamiseksi. Tämän vuoksi maisterintutkielmani tavoitteena oli tuottaa uutta tietoa teräskuonan kierrättämisen optimoimiseksi. Tässä maisterintutkielmassa tutkittiin eri kuonien kemiallista, mineralogista ja kiderakenteellista koostumusta sekä niiden vaikutusta raekokojakaumaan. Työssä selvitettiin jäähdytysnopeuden ja kemiallisen koostumuksen vaikutusta kuonan mineralogisiin muutoksiin. Tutkielmassa kehitettiin uusi menetelmä, fraktioanalyysi, teräskuonan optimaalisen hyödyntämisen mahdollistamiseksi. Se yhdistää petrografiset havainnot, elektronimikroskopian ja elektronimikroanalyyysin tulokset röntgenfluoresenssi- ja röntgendiffraktiofraktioanalyysiin. Tämä antaa kattavan kuvan näytteiden mineraalikoostumuksesta ja sen muutoksista raekokojakaumassa. Tässä työssä tutkittiin kolmea erilaista kuonaa: Van Der Biltin masuunikuonaa, Tata Steelin teräskuonaa ja Koverharin teräskuonaa. Fraktioanalyyysin perusteella jokaisesta kuonasta voitiin erottaa toisistaan koostumukseltaan erilaisia fraktioita. Tulosten perusteella kuonien mineralogia on riippuvainen niiden kemiallisesta koostumuksesta ja jäähdytyskäsitteystä. Kuonien mineralogiassa on paikallista määräsuhteiden vaihtelua, ja eri mineraaliseurueiden rakenteelliset ominaisuudet vaikuttavat niiden raekokojakaumaan. Kuonien raekokojakauma on usein kaksihuippuinen, jossa karkeammat fraktiot sisältävät kuonamassan keskusta edustavia lujempia kiteisiä mineraaleja, kuten larniittia tai hematiittia. Hienommat fraktiot sisältävät puolestaan kuonamassan reuna-alueiden hauraita amorfisia mineraaleja, kuten kalsiumferriittiä, hedenbergiittiä tai meliliittiä, sekä pölyfraktion rapautumismineraaleja. Mineraalien erilaiset fysikaaliset ominaisuudet, kuten hauraus ja lämpölaajenemiskerroin, vaikuttavat tähän jakautumiseen. Esimerkiksi hauraammat mineraalit rikastuvat usein hienompaan jakeeseen, joka soveltuu klinkkerin raaka-aineeksi, kun taas lujemmat mineraalit ovat tyypillisempiä karkeammassa jakeessa, mitkä soveltuvat klinkkerimineraaleiksi. Tällä on suuri merkitys kuonan hyödyntämisen kannalta, sillä raekokofraktioiden ominaisuudet vaikuttavat niiden hyödyntämismahdollisuuksiin. Tästä syystä jokainen kierrätysprosessi on räätälöitävä kuonan ominaisuuksien mukaan. Tutkielman keskeisiä tuloksia olivat, että larniittipolymorfien muodostumista ohjaavat jäähtymisnopeus ja fosforipitoisuus, ja γ -larnitin rikastuminen pölyfraktioissa johtuu γ -larniittiryhmien hajoamisesta paisumisen seurauksena. Magnesiiferriitin magneettiset ominaisuudet vaihtelevat kuonanäytteittäin sen mikrostruktuurin ja jäähdytysnopeuden vaikutuksesta, rajoittaen yksinkertaisten magneettisten erottelutekniikoiden soveltuvuutta hyödyntämiseen. Teräspisaroiden koko ja jakauma kuonan mineraaliseurueissa määräytyvät sulan eri alueiden vaihtelevan ionirakenteen ja viskositeetin perusteella. Yhteenvetona voidaan todeta, että tutkimuksessa kehitetty fraktioanalyysimenetelmä ei ainoastaan mahdollista kuonien ominaisuuksien tarkkaa määrittämistä, vaan se myös tarjoaa pohjan teollisuusmittakaavan prosessien suunnittelulle ja optimaaliselle hyödyntämiselle.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Teräskuona, masuunikuona, raekokojakauma, mineraalikoostumus, kemiallinen koostumus, fraktioanalyysi, larniitti, aliitti, meliliitti, hedenbergiitti, magnesiiferriitti, RO-faasi, kromi, magneettinen separointi, klinkkeri, klinkkerinkorvike, sementtiteollisuus			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited HELDA-Helsingin yliopiston avoin julkaisuarkisto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information 107 Kuvaa, ja 77 Taulukkoa.			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Science		Laitos/Institution – Department The Department of Geosciences and Geography	
Tekijä/Författare – Author Mikko Petteri Hanski			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Geochemistry, mineralogy and fraction analysis of steel slags and their significance in the economic utilization of slags			
Oppiaine /Läroämne – Subject Petrology and economic geology			
Työn laji/Arbetets art – Level Master's thesis		Aika/Datum – Month and year 02/2025	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 217
Tiivistelmä/Referat – Abstract Personally, I want to contribute to sustainable development solutions. The potential of steel slag as clinker and its raw material offers a significant opportunity to reduce CO ₂ emissions in the cement industry, which is essential for achieving sustainable development goals. Therefore, the aim of my master's thesis was to produce new information to optimize the recycling of steel slag. This master's thesis studied the chemical, mineralogical, and crystallographic composition of various slags and their effect on particle size distribution. The study investigated the effect of cooling rate and chemical composition on mineralogical changes in the slag. A novel method, fraction analysis, was developed in the thesis to enable optimal utilization of steel slag. It combines petrographic observations, electron microscopy, and electron microanalysis results with X-ray fluorescence and X-ray diffraction fraction analyses. This provides a comprehensive picture of the mineral composition of the samples and its changes in the particle size distribution. In this work, three different slags were studied: Van Der Bilt's blast furnace slag, Tata Steel's steel slag, and Koverhar's steel slag. Based on the fraction analysis, different fractions with different compositions could be separated from each slag. The results show that the mineralogy of the slags depends on their chemical composition and cooling treatment. The mineralogy of the slags exhibits spatial variations in proportions, and the structural properties of different mineral assemblages affect their particle size distribution. The particle size distribution of the slags is often bimodal, with coarser fractions containing stronger crystalline minerals, such as larnite or hematite, representing the center of the slag mass. The finer fractions, on the other hand, contain brittle amorphous minerals from the marginal regions of the slag mass, such as calcium ferrite, hedenbergite, or melilite, as well as weathering minerals from the dust fraction. The different physical properties of minerals, such as brittleness and thermal expansion coefficient, affect this distribution. For example, more brittle minerals often enrich in the finer fraction, which is suitable as a raw material for clinker, while stronger minerals are more typical in the coarser fraction, which are suitable as clinker minerals. This is of great importance for the utilization of the slag, as the properties of the particle size fractions affect their utilization possibilities. For this reason, each recycling process must be tailored to the properties of the slag. The key results of the thesis were that the formation of larnite polymorphs is controlled by cooling rate and phosphorus content, and the enrichment of γ -larnite in dust fractions is due to the fragmentation of γ -larnite clusters caused by expansion. The magnetic properties of magnesioferrite vary between slag samples due to the effect of its microstructure and cooling rate, limiting the applicability of simple magnetic separation techniques for utilization. The size and distribution of steel droplets in the mineral assemblages of the slag are determined by the varying ionic structure and viscosity of different regions of the melt. In summary, the fraction analysis method developed in the study not only enables accurate determination of the properties of the slags but also provides a basis for the design of industrial-scale processes and optimal utilization.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Steel slag, blast furnace slag, particle size distribution, mineralogical composition, chemical composition, fraction analysis, larnite, alite, melilite, hedenbergite, magnesioferrite, chromium, magnetic separation, clinker, cement industry			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited HELDA- Digital repository of the University of Helsinki			
Muuta tietoa – Övriga uppgifter – Additional information 107 Figures ja 77 Tables			

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto	3
2. BF- ja BOF-kuonien valmistusprosessit	9
2.1. Raudanvalmistusprosessi.....	9
2.2. Teräksenvalmistusprosessi	10
2.3. Yleistä kuonista	11
2.3.1. Kuonan kemiallinen koostumus.....	11
2.3.2. Sulan kuonan rakenne ja reaktiot.....	12
2.3.3. Jäähdytyskäsittely.....	14
2.4. Masuunikuonien mineralogia	15
2.5. Teräskuonien mineralogia	18
2.5.1. Kalsiumortosilikaatit	19
2.5.2. Teräskuonan tilavuuden epästabiilisuus	20
2.5.3. Jäähdytyskäsittelyn vaikutus mineralogiaan.....	22
2.5.4. Emäksisyyden vaikutus teräskuonan mineralogiaan.....	24
2.6. Portland-sementti ja yhdistelmäsementit teräs- ja masuunikuonasta	25
2.6.1. Sementtiset mineraalit ja niiden hydrataatio.....	25
2.6.2. Klinkkerin valmistus.....	26
2.6.3. Portland-sementti.....	28
2.6.4. Teräskuonan käyttö sementin korvikkeena yhdistelmäsementeissä	29
2.6.5. Masuunikuonan käyttö sementin korvikkeena yhdistelmäsementeissä	30
2.6.6. Kuonakomponentista valmistettavat yhdistelmäsementit.....	31
2.6.7. Kromi kuonissa ja klinkkerissä	33
3. Aineisto ja tutkimusmenetelmät	35
3.1. Kuonat	35
3.2. Tutkimusmenetelmät	36
3.2.1. Flowchart ja näytteiden valmistus	36
3.2.2. Näytteiden valmistus röntgenfluoresenssi- (XRF) ja röntgendiffraktiotutkimuksiin (XRD)	37
3.2.3. Epoksinappien ja ohuthieden valmistus petrografiseen tarkasteluun, sekä FESEM ja EPMA mittauksiin.....	38
3.3. Kuonanäytteiden kemiallinen koostumus.....	39
3.3.1. XRF.....	39
3.3.2. EPMA	40
3.4. Petrografia	41
3.4.1. Malmimikroskopia.....	41
3.4.2. FE-SEM.....	41

3.5. Röntgendiffraktio.....	42
4. Tulokset.....	43
4.1. Tata steel-teräskuonan yleinen kuvaus.....	43
4.1.1. Näytteen makrorakenne.....	46
4.2. Petrografia	46
4.2.1. Metallinen rauta.....	47
4.3. Mineraaliseurueet	48
4.3.1. Säikähtänyt kalsiumferriittiperusmassaseurue	48
4.3.2. Porfyysiset kalsiumferriittiperusmassaseurueet.....	51
4.3.3. Kahden sukupolven larniittiseurue.....	58
4.3.4. α' -larniitti ja keskinopeudella jäähtynyt kalsiumsilikaattiperusmassa.....	60
4.3.5. Granulaarinen magnesioferriitti ja β -larniittiseurue.....	63
4.3.6. Magnesioferriitti ja hitaasti jäähtynyt β -larniittiseurue	64
4.4. Mineraalit.....	67
4.4.1. Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla.	69
4.5. Kvantitatiivinen mineraalikemia	71
4.5.1. Kalsiumsilikaatit	72
4.5.2. Oksidit	74
5. Koverhar-teräskuonan yleinen kuvaus.....	76
5.0.1. Näytteen makrorakenne	79
5.1. Petrografia	79
5.1.1. Metallinen rauta.....	80
5.2. Mineraaliseurueet	82
5.2.1. Amorfinen hedenbergiittiseurue.....	82
5.2.2. Åkermaniitti-Gehlenittiseurue.....	85
5.2.3. Granulaarinen β -larniittiseurue.....	88
5.2.4. Porfyyrinen α' -larniittiseurue	91
5.2.5. Dendriittinen γ -larniittiseurue	95
5.2.6. Kalsiumferriittiperusmassa	96
5.2.7. Muuttunut kalsiumfaasinen perusmassa	97
5.3. Mineraalit.....	99
5.3.1. Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla	100
5.4. Kvantitatiivinen mineraalikemia	104
5.4.1. Metallinen rauta.....	104
5.4.2. Larniitin polymorfit ja lasinen kalsiumsilikaattiperusmassa.....	104
5.4.3. Hedenbergiitti ja åkermaniitti-gehleniitti - amorfiset silikaattiperusmassat	105
5.4.4. Kalsiumferriitit ja RO-spinellit	107

6. Van der bilt-masuunikuonan yleinen kuvaus	108
6.0.1. Näytteen makrorakenne	110
6.1. Petrografia	110
6.2. Mineraaliseurueet	111
6.2.1. Meliliittiseurue	111
6.2.2. Kalsiliitti ja Alumiinisilikaattiseurue	113
6.2.3. Hedenbergiitti	114
6.2.4. Sulkeumamineraaliseurueet, Spinelli-, asimowiitti- ja fayaliittiseurue	116
6.2.5. Hematiittiseurue	119
6.3. Mineraalit.....	121
6.3.1. Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla	122
7. Tulosten tarkastelu	125
7.1. Van Der Bilt-kuonan tulosten tarkastelu	125
7.1.1. Mineralogiset ja kemialliset muutokset raekoon muukaan.....	126
7.2. Tata Steel-näytteen tulosten tarkastelu	128
7.2.1. Muodostumisteoria.....	129
7.2.2. Srebrodolskiitin koostumus kiteellisen ja lasisen raekokofraktion jäljittäjänä	132
7.2.3. Kalsiumortosilikaattien esiintyminen.....	134
7.3. Koverhar-näytteen tulosten tarkastelu	135
7.3.1. Teoria muodostumisesta.....	136
7.3.2. Mineralogiset ja kristallografiset muutokset raekoon pienentyessä.....	138
7.4. Teräskuonien yleiset yhtäläisyydet ja eroavaisuudet	141
7.4.1. Siirtymäfraktio kiteellisen ja amorfisen jakeen erottajana	141
7.4.2. Larniittiseurueet.....	146
7.4.3. β -larniittiperusmassaseurueiden magnesioferritin magneettisuus	148
7.4.4. Pölyfraktioiden eroavaisuudet	151
7.4.5. Metallisen raudan esiintyminen	154
7.5. Kuonien taloudellinen hyödyntäminen.....	156
7.5.1. Van Der Bilt	157
7.5.2. Tata Steel.....	158
7.5.3. Koverhar	160
8. Johtopäätökset.....	161
9. Kiitokset	166
10. Lähteet	167
11. Liitteet	171
Liite 1: Tata Steel-näyte.....	171

Liite 1a: Mikroskooppikuvat	171
Liite 1b: Fe-SEM-kuvat ja mittauspisteet.....	176
Liite 2: Koverhar-näyte.....	190
Liite 2a: Mikroskooppikuvat	190
Liite 2b: Fe-SEM-kuvat ja mittauspisteet.....	192
Liite 3: Van Der Bilt-näyte	200
Liite 3a: Mikroskooppikuvat	200
Liite 3b: Fe-SEM-kuvat ja mittauspisteet.....	201
Liite 4: EPMA Fe ²⁺	208
Liite 5: EPMA Fe ³⁺	209
Liite 6: XRF hivenalkuainepitoisuudet.....	211
Liite 6a: Tata Steel-näytteen hivenalkuainekoostumus	211
Liite 6b: Koverhar-näytteen hivenalkuainekoostumus.....	211
Liite 6c: Van Der Bilt-näytteen hivenalkuainekoostumus	212

1. JOHDANTO

Tämän maisteritutkielman tavoitteena on tarjota uutta tietoa teräskuonan kierrättämisen optimoimiseksi. Tutkimuksen tulokset voivat auttaa kehittämään uusia ja tehokkaampia menetelmiä kuonan hyödyntämiseen hiilidioksidipäästöttömänä klinkkerinä, ja -raaka-aineena, mikä vähentää CO₂-päästöjä ja tukee kiertotaloutta. Teräskuonan kierrättämisen optimointi on keskeinen osa kiertotaloutta, joka tarjoaa konkreettisia ratkaisuja kestävä kehityksen haasteisiin. Kestävä kehitys on jatkuvasti ohjattu yhteiskunnallinen muutos, joka tapahtuu globaalisti, alueellisesti ja paikallisesti. Sen tavoitteena on turvata nykyisten ja tulevien sukupolvien tarpeet (Tieteen termipankki, 2024a). Kestävä kehityksen keskeisiä ulottuvuuksia ovat taloudellinen, ympäristöllinen ja sosiaalinen kestävyys, jotka edellyttävät resurssien hillittyä käyttöä. Taloudellinen kestävyys edistää vihreitä teknologioita ja kestävä taloutta, kun taas ympäristön kestävyys pyrkii turvaamaan puhtaan ympäristön ja luonnon monimuotoisuuden (Li et al. 2015). Kestävä kehityksen näkökulmasta yksi mahdollisuus on yhdistää uusi teknologia yrittämisen kanssa kiertotaloudeksi. Tällöin esimerkiksi teollisuusjäte prosessoidaan resurssiksi, josta yritys tekee liikevaihtoa (Li et al. 2015). Tämän kautta voidaan vähentää tuotannon ympäristövaikutuksia, mikä on erityisen tärkeää, kun otetaan huomioon, että yhteiskunnan taloudellisen kasvun ja teknologisen kehityksen myötä tehokas resurssien käyttö, uudelleenkäyttö ja materiaalien kierrätys ovat välttämättömiä kestävä kehitykselle ja luonnonvarojen suojelulle (Li et al. 2015, Carvalho et al. 2017). Tällä hetkellä teollisuus tuottaa huomattavan määrän erilaisia jätetuotteita, joista osa voidaan hyödyntää uudelleen (Carvalho et al. 2017).

Rakennusteollisuus on maailmanlaajuisesti yksi eniten luonnonvaroja käyttävistä sektoreista. Se kuluttaa jopa 32 % maapallon luonnonvaroista, ja on täten vastuussa myös noin 25 % maapallolla tuotetusta kiinteästä jätteestä (Martins et al. 2021). Ratkaisuja kestäväan rakentamiseen on pohdittu maailmanlaajuisesti jo 1990-luvulta. Yhä kehittyneemmillä pohjapiirroksilla ja niiden huolellisemmalla toteutuksella sekä uusilla teknisillä ratkaisulla on saavutettu yhä energia- ja materiaalitehokkaampaa rakentamista. Suomen rakennusteollisuuden nykyinen kanta on, että ”teollisuuden tehtävänä on kehittää

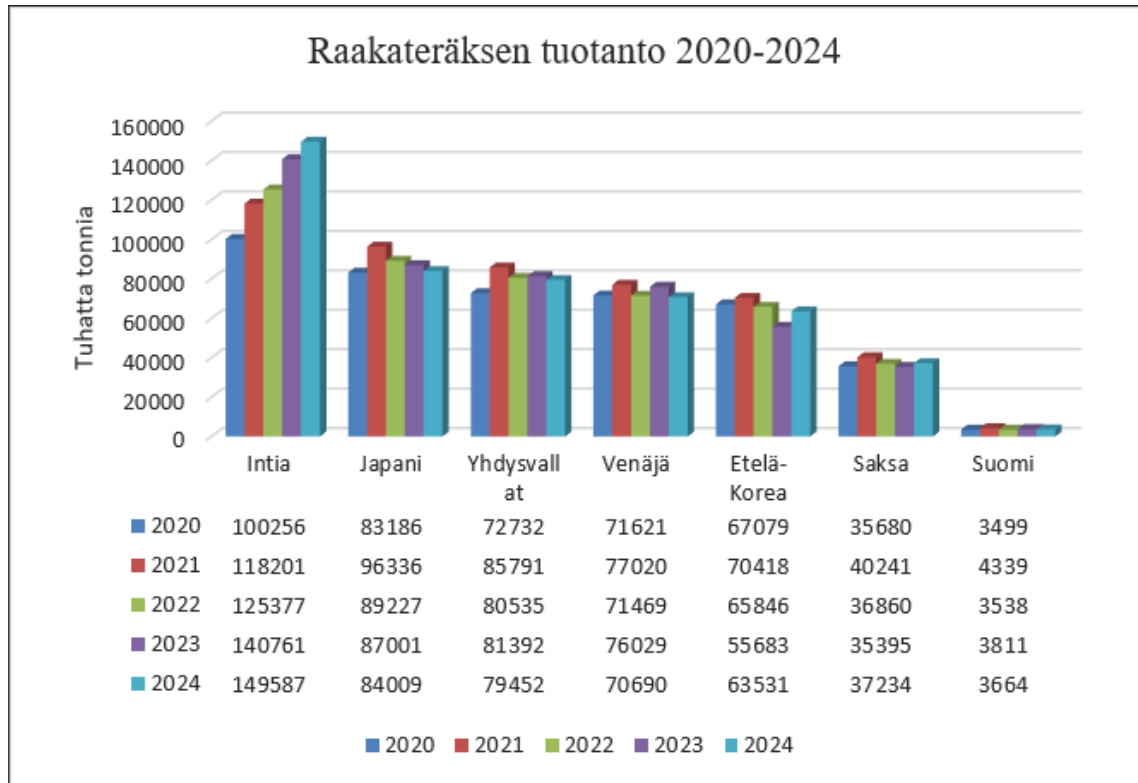
parhaat ja kustannustehokkaimmat ratkaisut vaatimusten täyttämiseksi” eli täyttää EU:n asettamat energiankulutuksen ja kasvihuonekaasupäästöjen vähentämistavoitteet (Rakennusteollisuus 2022).

Teräksentuotanto on pohjimmiltaan energia- ja päästöintensiivinen prosessi, jolla on pitkäaikainen historia 1700- ja 1800-lukujen vaihteen teollisen vallankumouksesta asti (International Energy Agency, lyh. IEA 2020). Prosessin kehitystä ovat ajaneet teknologiset kehitykset, joilla prosessista on tehty edullisempaa ja tehokkaampaa (IEA 2020). Terästeollisuus on IEA (2020) mukaan vastuussa 7 % koko maailman stationäärisistä eli paikallaan olevista, esimerkiksi tehtaiden hiilidioksidipäästöistä (Magsort Oy 2021).

Teräksen tuotannon hinnan määrääviä tekijöitä ovat raaka-aineiden eli rautamalmin ja romuraudan sekä energian hinta, jotka yleisesti muodostavat 60–80 % tuotantokustannuksista (IEA 2020). Lisäksi terästehtaan valitsemalla tuotantoreitillä on merkitystä, joista seuraavaksi mainitaan kolme yleisintä. Ensimmäinen on primäärinen ja hiilipohjainen tuotantoreitti, josta kaikki tämän tutkimuksen näytteet ovat peräisin. Kyseessä on energiaintensiivisin BF-BOF-tuotantoreitiltä (engl. blast furnace and basic oxygen furnace route), joka kuluttaa energiaa IEA (2020):n mukaan noin 15 GJ tonnia terästä kohden. Toisesta primäärisestä tuotantoreitistä, jossa hyödynnetään suorapelkistettyä rautaa valokaariuunissa, käytetään lyhennettä DRI-EAF (engl. direct reduced iron-electric arc furnace). Se on ensimmäistä reittiä tehokkaampi, mutta kuluttaa energiaa noin 18–30 GJ tonnia terästä kohden ja on maakaasupohjainen (IEA 2020). Kolmannes on sekundaarituotantoreitin romurautapohjainen valokaariuuni, EAF (engl. electric arc furnace), jossa romurauta muutetaan raakateräkseksi, joka kuluttaa energiaa noin 2 GJ tonnia terästä kohden. Näillä kolmella tuotantoreitillä tuotetaan 95 % maailman raakateräksestä, josta BF-BOF-tuotantoreitti tuottaa 70 % maailmanlaajuisesta tuotannosta, ja 90 % primäärituotannosta (IEA 2020).

Terästeollisuus tuotti vuonna 2024 World Steel Associationin (2025) mukaan raakaterästä 1 881 miljoonaa tonnia, josta Kiinasta tuotettiin noin puolet. Kuvassa 1 on kuvattu muut merkittävät raakateräksen tuottajat vuosilta 2020–2024. Suomen

raakaterästuotanto vaihtelee 3,5–4,3 miljoonan tonnin välillä (World Steel Association 2025). Terästeollisuuden alueellisen jakautumisen määrääviä tekijöitä ovat edellä mainittu teräksentuotannon hinta, sisä- ja lähimarkkinat, infrastruktuuri ja maan poliittiset linjaukset, kuten ympäristö- ja teollisuuslinjaukset (IEA 2020).



Kuva 1. Raakateräksen tuotanto sitä eniten tuottavissa maissa vuosina 2020–20224, joista Kiina on jätetty pois visuaalisista syistä, ja Suomi on esitetty vain referenssinä. Kuva on piirretty Maailman teräsjärjestön datan perusteella World Steel Association (2025).

Teräksentuotannossa tulee aina sivutuotteita, kuten hiilidioksidipäästöjä, jätevesiä, pölyä, liejua ja metallurgista kuonaa. Kuonat jaotellaan rauta- ja teräskuoniksi niiden tuotantoprosessin alkuperän mukaan. Rautakuonalla viitataan BF-kuonaan. Teräskuona voidaan luokitella ruostumattomaksi tai hiiliteräskuonaksi valmistetun terästyypin mukaan. Tuotantoreitin mukaan teräskuona voidaan taas luokitella BOF-, EAF- tai LF-kuonaksi (engl. ladle refining).

Kun edellä mainitulla BF-BOF-tuotantoreitillä tuotetaan tonni raakaterästä, muodostuu BF-vaiheessa noin 0,275 tonnia BF-masuunikuonaa ja BOF-vaiheessa 0,125 tonnia konvertterikuonaa eli teräskuonaa (IEA 2020). Nämä kemiallisesti aktiiviset BF-BOF-kuonakasat ovat ongelmallisia, koska niitä tulee sivutuotteena suuria määriä (Das et al. 2007). Lisäksi kuonakasat sisältävät raskasmetalleja, kuten vanadiinia (V), kromia (Cr

(VI), nikkeliä (Ni), arseenia (As), kadmiumia (Cd), elohopeaa (Hg) ja molybdeenia (Mo), jotka voivat pilata maaperän ja pohjavesivarannot, kun ne liukenevat niiden isäntämineraaleista (Das et al. 2007, Herbelin et al. 2020).

Tämä voi aiheuttaa ekologisia ja taloudellisia ongelmia. Kuonakasoja ei siis voi hävittää luontoon, vaan ne on hävitettävä muilla keinoin tai ne pitää varastoida, joka lisää kokonaiskustannuksia. Onneksi kuonat ovat fyysisiltä ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan sopivia laajaan rakennustekniikan käyttöön, jolloin niiden hyödyntäminen on mahdollista. Tämä maisteritutkielma tehdään yhteistyössä Magsort Oy:lle. Magsort Oy on suomalainen kiertotalouteen erikoistunut yritys. Heidän systeemillään ruostumaton tai hiiliteräskuona sekä polttolaitosten pohjatuhka (engl. incinerator bottom ash, IBA) voidaan kierrättää täysin, ja tämän kautta tuottaa asiakkailleen taloudellisia- ja ympäristöhyötyjä eli ratkaista teräskuonan varastointiongelmat.

Rakennusteollisuus on ollut yksi kuonaa hyödyntäneistä teollisuuden aloista. Kuonaa on käytetty perinteisesti asfaltin täyteaineena vuosikymmeniä, koska kuona on kovaa ja kulutuksen kestävää sen sisältämän raudan vuoksi. Etuna on nähty esimerkiksi ympäristön säilyttäminen, jolloin runkoainesta rakennusprojekteihin ei ole tarvinnut kaivaa luonnon hiekka- tai sora muodostumista, koska olemassa on ollut käytännöllinen vaihtoehto.

Teräskuonan käyttö rakennusteollisuudessa on kuitenkin hukkakäyttöä siksi, että teräskuonan sisältämä teräsrae jää kierrättämättä. Teräskuona sisältää teräsraetta 30–60 %. Mikäli teräskuona kierrättämisen sijasta käytetään esimerkiksi asfaltin valmistukseen, tuhlaaan Magsort Oy:n (2021) mukaan potentiaalinen 2 hiilidioksiditonin päästösäästö tonnia terästä kohden. Lisäksi teräksen hinta Magsortin mukaan oli 500 USD/tn vuonna 2021, niin perinteisellä käytötavalla haaskataan rahaa ja hiilidioksidipäästöjä. Teräskuonien kierrätysmahdollisuuksiin tutustutaan tarkemmin maisteritutkielman taustaosiossa.

Teräskuonan teräsrakeen kierrättämisen lisäksi voidaan prosessoida muu kuona kierrätettäväksi. Riippuen siitä millä jäähdytysprosessilla BF-kuona on jäähdytetty, se

voidaan kierrättää joko raaka-aineksena sementintuotantoon tai rakennusainekseksi esimerkiksi perinteiseen asfaltin täyttöön. BOF-kuona sen sijaan sisältää sementtisiä faaseja, jotka voidaan prosessoida ja kierrättää sementinkorvikkeeksi.

Sementtiteollisuus on pitkään etsinyt luonnollisille resursseille vaihtoehtoisia materiaaleja, sillä kestävä kehitys on luonut kysyntää hiilineutraaleille tuotteille ilmastonmuutosta vastaan. Sementtiteollisuus on IEA (2018) mukaan vastuussa 7 % koko maailman stationäärisistä hiilidioksidipäästöistä. Sementinvalmistuksen hiilidioksidipäästöjä voi muun muassa vähentää käyttämällä vaihtoehtoisia sidosmateriaaleja kuten teräskuonaa, joilla osittain korvataan klinkkeriä.

Klinkkerin valmistus aiheuttaa eniten päästöjä sementtiteollisuudessa. Yli puolet hiilidioksidipäästöistä tulee kemiallisesta reaktiosta nimeltä kalsinointi, jolla sementtiklinkkeriä (3CaOSiO_2) valmistetaan, eli pelkistetään kalkkikiven karbonaattia. Toinen puolisko hiilidioksidipäästöistä tulee klinkkerin valmistukseen käytettävistä polttoaineista (IEA 2018).

Laajamittaisia tutkimuksia teräskuonan piirteistä ja käytöstä sementin ja betonin materiaalina on tehty viimeisen 20 vuoden aikana (Martins et al. 2021). Tutkimuksissa on selvitetty teräskuonan analysointiin tarpeelliset menetelmät ja teräskuonan piirteet kuten, kemiallinen ja mineraloginen koostumus sekä fysikaaliset ja tekniset ominaisuudet, mutta petrologista tietoa on vähän. Kuonien sementtisiin ominaisuuksiin tutustutaan tarkemmin maisteritutkielman taustaosiossa ja petrologiaan tulokset osiossa.

Teräskuonan sementtiset ominaisuudet mahdollistavat symbioottisen suhteen teräs- ja sementtiteollisuuden välille, jossa terästeollisuus voi tehostaa materiaalin toimitusta sementtiteollisuudelle, jolloin kuona saadaan kiertotalouteen ja vähennetään sen aiheuttamia ongelmia sekä teollisuuspäästöjä. IEA (2018) mukaan sementtiteollisuus yrittää saavuttaa nettonolla päästöt skenaarion, jossa se keskittyy klinkkerin ja sementin välisen suhteen vähentämiseen ja innovatiivisen teknologian käyttöönottoon, vuoteen 2050 mennessä.

Teräskuonien kiertotaloudessa on yksi rajoittava tekijä. Teräskuonan saatavilla oleva määrä on rajattu BF-BOF teräksen kokonaistuotantoon. IEA (2020) mukaan kuonaa tuotettiin vuonna 2019 noin 550 Mt suhteessa yli 4 000 Mt sementin tuotantoon, joten vuosittain tuotettavan kuonan määrä on huomattavasti alhaisempi perinteiseen sementtiin verrattuna. Lisäksi IEA (2020) ennustaa vuosittaisen kuonatuotannon laskevan vain 370 Mt:in vuoteen 2050 mennessä. Perinteistä sementtiteollisuutta, jossa käytetään sementtiklinkkeriä ei siten voi kokonaan korvata BF-BOF kuoniin pohjautuvalla sementillä, vaan sen integroinnilla pystytään huomattavasti vähentämään sementintuotannon päästöintensiteettiä.

Tämän maisteritutkielman tavoitteena on analysoida petrologisesti, kemiallisesti, ja mineralogisesti Magsort OY:n tarjoamat kolme kuonanäytettä, jotka ovat kaikki hiiliterästyyppejä.

1. Koverhar terästehtaan 8 vuotta vanha konvertteriteräskuona, jota varastoidaan Hangossa.
2. Intian Tata Steel terästehtaan tuoretta konvertteriteräskuona.
3. Yhdysvaltalaisen Van Der Bilt terästehtaan 1800-luvulta asti kasattu vanha BF kuona.

Yksityiskohtaisemmin tässä maisteritutkimuksessa etsitään vastauksia seuraaviin tutkimuskysymyksiin:

1. Mitkä ovat isoimpien raekokofraktioiden kemialliset ja mineralogiset koostumukset, ja miten ne eroavat pölyfraktion kemiallisesta ja mineralogisesta koostumuksesta. Tietoa sovelletaan teräskuonan prosessointiin.
2. Selvittää kuonan mineraalisen koostumuksen ja rakenteen muutoksia eri raekokojakaumissa. Tavoitteena on ymmärtää, miten kuona jakautuu eri raekokofraktioihin ja miksi. Tuloksia voidaan hyödyntää kuonan käsittelyn ja kierrätyksen optimoinnissa.
3. Selvittää, miten jäähdytysnopeus ja kemiallinen koostumus vaikuttavat kuonan hienofraktion mineralogisiin muutoksiin
4. Selvittää puhtaan metallin ja rautafaasien esiintymisen.

5. Selvittää kalsiuminfaasien, ja etenkin kalsiumsilikaattien esiintyminen näytteissä, vapaana, kiderakenteisena ja amorfisena faasina, jotta voidaan määrittää klinkkerimineraalit.
6. Selvittää kromin esiintyminen kuonissa, jotta voidaan räätälöidä yksityiskohtainen ratkaisu kromipitoisuuden laskemiseksi klinkkeriuuniin päätyvälle raaka-ainekselle.

Vastaamalla näihin tutkimuskysymyksiin pyritään hyödyntämään kuonia tehokkaammin taloudellisesti. Pyritään myös määrittämään, mitkä jakeet soveltuvat hiilidioksidipäästötömmiksi klinkkerimineraaleiksi, jolloin vähennetään hiilidioksidipäästöjä välttämällä päästöintensiivistä klinkkerinvalmistusprosessia. Lisäksi pyritään tunnistamaan potentiaalisesti soveltuvat jakeet klinkkerin raaka-aineeksi, jolloin säästetään neitseellisiä raaka-aineita. Tavoitteena on myös kierrättää teräskuonien sisältämää metallista rautaa, mikä vähentää uuden teräksen valmistuksen tarvetta ja siten myös hiilidioksidipäästöjä.

2. BF- JA BOF-KUONIEN VALMISTUSPROSESSIT

2.1. Raudanvalmistusprosessi

Rauta on yhteiskuntien tarvitsemia keskeisimpiä resursseja, jota yleisimmin saadaan rautamalmeista, jotka koostuvat pääasiassa magnetiitista (Fe_3O_4) ja hematitista (Fe_2O_3). Masuunia käytetään raudanvalmistusprosesseissa, jossa happi irrotetaan raudasta pelkistämällä. Masuuni panostetaan eli siihen lisätään raaka-aineita kuten, esikäsiteltyä rautamalmirikastetta, joka voi olla joko sintrattu tai pelleteoitu, hiiltä, koksia ja juoksutetta sekä kuonanmuodostaja-ainetta eli kalkkikiveä tai dolomiittia. Raudanvalmistusprosessissa rautamalmirikaste pelkistetään sulaksi metalliksi hiilellä, koksilla ja maakaasulla, johon samalla hiili sitoutuu (Geerdes et al. 2015). Raudan pelkistyminen etenee masuunissa vaiheittain lämpötilan noustessa. Geerdes et al. (2015) mukaan rautaoksidit pelkistyvät masuunissa seuraavasti lämpötilaa mukailleen; 500–600

°C:ssa hematitiitti (Fe_2O_3) pelkistyy magnetiitiksi (Fe_2O_4), 600–800 °C:ssa magnetiitti pelkistyy wustiitiksi (FeO), 800–1 150 °C:ssa pelkistyy wustiitti ($\text{FeO}_{1/2}$), joka pelkistyy yli 1 150 °C:ssa raudaksi (Fe).

Kalsiumsilikaattinen ja viskoosinen masuunikuona muodostuu, kun rautamalmirikasteen happamat ja epäpuhtaat komponentit kuten piidioksidi (SiO_2), fosforipentoksidi (P_2O_5), kalsiumsulfidi (CaS), magnesiumoksidi (MgO) ja alumiinioksidi (Al_2O_3) reagoivat hajoavan kalkkikiven (CaCO_3 , joka saattaa sisältää epäpuhtauksia) kanssa (Martins et al. 2021). Lisäksi masuunikuona sisältää ylijäävän hiilen ja kaksin. Masuunikuona ja sula metalli ovat eroteltavissa, johtuen niiden tiheyseroista, jolloin sula metalli kerätään talteen alemmasta tulohanasta, ja masuunikuona ylemmästä tulohanasta (Yildirim et al. 2011, Geerdes et al. 2015).

2.2. Teräksenvalmistusprosessi

Teräkseksi kutsutaan rautaseoksia, joiden hiilipitoisuus on alle 1,7 %. Teräksenvalmistuksen raaka-aineita ovat sula raakarauta, kierrätysteräs, jäähdytysmateriaalit, kuonanmuodostajat, happi ja inertit eli ei-reagoivat kaasut. Teräksenvalmistuksessa käytetään happikonverttertia, jossa tavoitteena on hiilenpoisto raakaraudasta eli mellotus. Yildirim et al. (2011) esittivät teräksenvalmistuksen kuusi vaihetta seuraavasti. Ensimmäiseksi happikonvertteriin lisätään kokonaispanostuksesta 25–30 % kierrätysterästä, joka toimii jäähdytysmateriaalina ja pitää lämpötilan 1 600–1 650°C:ssa, mikä mahdollistaa kemialliset reaktiot (Yildirim et al. 2011). Toisessa vaiheessa masuunissa tuotettu sula rauta panostetaan konvertteriin, jota on 70–75 % kokonaispanostuksesta (Yildirim et al. 2011). Kolmatta vaihetta kutsutaan happipuhallukseksi, jolla on useampi toteutustapa. Yleisesti konvertteriin lasketaan päältäpuhalluslansseja, joilla puhalletaan ylääänennopeuksilla 99 % puhdasta happea metalliseokseen noin 25 minuutin ajan, jolloin hiili palaa eksotermisesti nostattaen lämpötilaa ja sulattaen kierrätysmetallin (Yildirim et al. 2011). Vaiheen aikana loput epäpuhtaudet poistetaan metallisulasta lisäämällä liukenevia kuonanmuodostajia eli kalkkia (CaO) tai dolomiittia ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Neljäs vaihe on näytteenotto, jolla

määritetään, tarvitseeko kolmas vaihde vielä toistaa, vai onko haluttu koostumus saavutettu. Viimeiseksi teräs ja kuona otetaan talteen.

2.3. Yleistä kuonista

Metallurgisissa prosesseissa muodostettavalla kuonalla on useita merkittäviä tehtäviä tehden siitä välttämättömän valmistettavan metallin laadun kannalta. Kuona toimii metallisen sulan ja ilman happifaasien erottimena. Näin kuona estää sulan metallin hapettumisen ja toimii samalla lämpöeristeenä vähentäen lämpöhävikkiä ja täten säästää energiakuluissa.

Kuona muodostuu sulatetun metallin yläpuolelle luoden rajapinnan, jonka kautta kuonan ja sulan metallin alkuaineiden migraatio käy. Näin kuona edesauttaa haluttujen alkuaineiden päätymistä metallifaasiin ja epäpuhtauksien päätymistä poiskerättävään kuonaan (Martins et al. 2021). Muodostuvan kuonakerroksen tärkeimpiä tehtäviä on poistaa sulasta metallista epäpuhtaudet, kuten silikaatit, fosfori ja rikki sekä muut epäpuhtaudet (Martins et al. 2021).

Kuonien kemiallinen ja mineraloginen koostumus vaihtelee huomattavasti. Tämä johtuu erilaisista raaka-aineista, tuotantoprosesseista ja jäähdytysmenetelmistä, jotka kaikki vaikuttavat kuonan ominaisuuksiin (Piatak et al. 2015, Martins et al. 2021). Kuonan kemialliseen koostumukseen vaikuttavat panostusmateriaalien epäpuhtaudet, prosessin oksidiset reaktiotuotteet, kuonanmuodostajat, kuonanmuokkaajat, liuenneet tulenkestävät materiaalit BF-BOF vuorauksista ja edellisten prosessivaiheiden muodostamat kuonajäänteet (Piatak et al. 2015, Martins et al. 2021).

2.3.1. Kuonan kemiallinen koostumus

Teräskuonat ovat yleensä CaO-FeO-SiO-oksidisulia. Silikaattikuonaksi luokitellaan kuona, jonka SiO₂-pitoisuus on 7–12 %. Silikaattikuona rakentuu ortosilikaatti-ioneista

(SiO_4^{4-}). Ortosilikaatti-ionit muodostavat tyypillisesti kuonan verkkorakenteen. Kuonan CaO-pitoisuus on tyypillisesti noin 35 %, mikä johtuu teräksenvalmistuksessa tarvittun kalkin tai dolomiitin runsaasta määrästä (Piatak et al. 2021).

Piatak et al. (2021) mukaan eri tehtailla tuotetun kuonan pääyhdistekoostumukset, kuten kalsiumoksidin ja piidioksidin pitoisuudet vaihtelevat huomattavasti eri prosessien välillä (Taulukko 1). Tämä johtuu erilaisista raaka-aineista, prosessiparametreista ja kuonan muodostumismekanismeista (Piatak et al. 2021).

Taulukko 1. Eri kuonatyypin pääyhdisteiden keskimääräinen koostumus Piatak et al. (2021) mukaan.

Kuonatyypin	CaO %	FeO _{total} %	SiO ₂ %	MgO %	MnO %	Al ₂ O ₃ %
Modernit masuunikuona	36,9	22,1	34,2	8,2	0,8	12,5
Vanhat masuunikuonat	12,1	89,0	33,2	6,2	0,7	7,7
Teräskuonat	44,2	24,0	12,0	7,5	3,9	3,6

Teräksenvalmistuksen kolmannen vaiheen aikana hapettunutta rautaa ei saada sidottua sulaan teräkseen. Täten se ilmenee kuonan korkeassa rautapitoisuudessa, joka voi olla, jopa 38 painoprosenttia (Yildirim et al. 2011). Muita raaka-aineista riippuvaisia kemiallisia komponentteja ovat muun muassa alumiinioksidi, rautaoksidi, magnesiumoksidi, mangaanidioksidi ja vapaata kalkkia eli kalsiumoksidia. Näiden yhdisteiden osuudet voivat vaihdella merkittävästi, mutta tyypillisesti alumiinioksidia on 0,5–4 %, magnesiumoksidia 0,4–14 % ja vapaata kalkkia jopa 12 %. Lisäksi kuonassa voi olla pienempiä määriä titaanidioksidia, vanadiini(V)oksidia ja fosforipentoksidia (Zhu et al. 2013).

2.3.2. Sulan kuonan rakenne ja reaktiot

Shidar S. (2002) mukaan (sulien) kuonien termofysikaaliset ominaisuudet, kuten tiheys, mineraalien kiteytymislämpötilat, viskositeetti, lämmön- ja sähkönjohtavuus, entalpia ja lämpökapasiteetti, liittyvät kuonan polymerisaatioasteeseen, ja polymeeriyksiköiden lähijärjestykseen (short range order) sekä niiden kokoon ja muotoon (Alamäki ja Härkki 1993, Kondratiev et al. 2002, Shidar S. 2002).

Kuonan kemialliset komponentit toimivat Lewisin happo ja emäkset teorian periaatteella. Esimerkkejä kuonan kemiallisista reaktioista on annettu Taulukossa 2. Happamat kuonakomponentit sitovat happi-ioneita itseensä kuonaan liuetessaan, eli vastaanottavat elektroneja. Esimerkiksi piidioksidi sitoo itseensä happi-ionin ja muodostaa silikaatti-ionin, joka luo verkkorakennetta kovalenttisista metallihappisidoksista (Alamäki ja Härkki 1993, Kondratiev et al. 2002, Shidar S. 2002). Päinvastoin emäksiset kuonakomponentit vapauttavat happi-ioninsa kuonaan liuetessaan, jossa liukenevat kationit luovuttavat elektroninsa. Esimerkiksi rautaoksidin happi-ionin vapautuessa, muodostuu rautaioni, joka voi rikkoa tai muokata verkkorakenteita (Alamäki ja Härkki 1993, Kondratiev et al. 2002, Shidar S. 2002).

Taulukko 2. Esimerkkejä kuonan kemiallisista reaktioista (Kondratiev et al. 2002 ja Shidar S. 2002).

Komponenttiluokka	Aine	Reaktio	Tuote
Happamat komponentit			
	Piidioksidi	$\text{SiO}_2 + 2(\text{O}^{2-}) \rightarrow (\text{SiO}_4^{4-})$,	Silikaatti-ioni
	Fosforipentoksidi	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3(\text{O}^{2-}) \rightarrow 2(\text{PO}_4^{3-})$	Fosfaatti-ioni
	Vanadiini(V)oksidi	$\text{V}_2\text{O}_5 + 3(\text{O}^{2-}) \rightarrow 2(\text{VO}_4^{3-})$	Vanadiaatti-ioni
Emäksiset komponentit			
	Rautaoksidi	$\text{FeO} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}) + (\text{O}^{2-})$	Rautaioni
	Kalsiumoksidi	$\text{CaO} \rightarrow (\text{Ca}^{2+}) + (\text{O}^{2-})$	Kalsiumioni
	Magnesiumoksidi	$\text{MgO} \rightarrow (\text{Mg}^{2+}) + (\text{O}^{2-})$	Magnesiumioni
	Mangaanioksidi	$\text{MnO} \rightarrow (\text{Mn}^{2+}) + (\text{O}^{2-})$	Mangaani-ioni

Lisäksi kuonassa voi olla amfoteerisia oksideja, kuten alumiinioksidia (Al_2O_3) ja titaanidioksidia (TiO_2), jotka voivat toimia joko happamasti tai emäksisesti riippuen onko kuonan koostumukseltaan emäksistä vai hapanta (Kondratiev et al. 2002). Myös saman alkuaineen eri hapetusasteilla voi olla merkittäviä eroja. Esimerkiksi rauta-(II) -oksidi (FeO) on emäksinen, mutta rauta-(III) -oksidi (Fe_2O_3) on hapan (Kondratiev et al. 2002).

Kuonan polymerisaatioasteeseen määrää emäksisten komponenttien (SiO_2/MeO (metallioksidi)) suhde. Metallikationit rikkovat verkottuneiden ortosilikaatti-ionien happisilloja (Si-O-Si), joten niiden määrän kasvaessa ortosilikaattien muodostama

rengasmaisen verkkorakenne alkaa hajota ketjurakenteiksi, jolloin happianionien (O^{2-}) ja yksittäisten polymeeriyksiköiden määrä kasvaa (Shidar S. 2002).

Li et al. (2022) mukaan konvertterissa olevan sulan kuonan kaikki alkuaineet ovat termodynaamisesti erittäin epästabiileja niiden oksidien suhteen, kun ne altistuvat kolmannessa vaiheessa hapelle noin 1 600 °C:ssa. Hiilen, piin, mangaanin, fosforin ja raudan nopea hapettuminen johtaa vastaavasti hiilimonoksidin tai hiilidioksidin, piidioksidin, mangaanimono-oksidiin, fosforipentoksidin sekä rauta-(II)oksidin tai rauta (III)oksidin muodostumiseen. Ensin sulan päälle muodostuu hapan rauta-(II) oksidin ja piidioksidin muodostama binäärinen kuona. Kun prosessiin lisätään kalsiumoksidia, kuonan alkalisuus kasvaa ja se muuttuu emäksisemmäksi systeemiksi. Emäksinen kuona sisältää rauta-(II) oksidia, piidioksidia, kalsiumoksidia, mangaanimono-oksidia, alumiinioksidia, magnesiumoksidia ja fosforipentoksidia (Zhu et al. 2013, Li et al. 2022). Tämä emäksinen kuona jakaa puolimetallit, erityisesti fosforin kuonan ja metallisulan välille. Happipuhalluksen aikana emäksinen kuona emulgoituu suurella määrällä kuplilla ja metallipisaroilla, joiden reaktiot hallitsevat alkuainemigraatiota kuonan ja metallisulan välillä eli mitkä alkuaineet päätyvät metalliin (Li et al. 2022).

2.3.3. Jäähdytyskäsittely

Useimmat kuonatuotantoerät tarvitsevat jatkokäsittelyä, jotta niitä voidaan tuotteistaa. Ennen kuonan jähmettymistä voidaan vielä muuttaa kemiallista koostumusta lisäaineilla tai sekoituksella, jolloin kuona jähmettyy homogeenisempaan. Jäähdytyskäsittely on merkittävä prosessi kuonan tuotteistamisessa, jossa eri käsittelymenetelmät vaikuttavat eri tavoin kuonan geoteknisiin ominaisuuksiin. Ominaisuudet vaikuttavat kuonan hyödyntämiseen rakennusteknisesti, ja ympäristökelpoisuuteen. Jäähdytyskäsittelyprosesseja on erilaisia, mikä johtaa vaihtelevaan teräskuonan mineralogiaan, erityisesti kidekokoon ja luonteeseen, morfologiaan, hydrataatio-ominaisuuksiin ja liukoisuusominaisuuksiin (Tossavainen et al. 2006, Gautier et al. 2013). Jäähdytysnopeudet voidaan luokitella säikäytykseen, ja keskinopeaan jäähdytykseen sekä hitaaseen jäähtymiseen (Gautier et al. 2013).

Granuloinnissa sula kuona pisaroidaan mekaanisesti ja pisarat säikäytetään joko märkä- tai kuivagranuloinnilla, joissa tavoitellaan lasirakennetta (Shi 2004, Tossavainen et al. 2006). Märkägranulointi käyttää voimakasta vesisuihkua, jolla säikäytetään pisarat lasimaisiksi. Kuivagranulointi mahdollistaa lämmöntalteenoton, mutta lasirakenteen luominen on haastavaa. Kuivagranuloinnissa käytetään (paine)ilmaa (Shi 2004, Tossavainen et al. 2006).

Pelletoinnissa sula kuona kaadetaan pyörivään rumpuun, joka viskoo kuonapisaroita jäähdyttävään vesisuihkuun (Piatak et al. 2015). Rumpunopeutta säätämällä kuonapisaran koko muuttuu, ja tuotteistetaan kuonasta joko hitaammalla nopeudella betonin runkoainesta tai nopeammalla pienempiä lasimaisia kuonarakeita sementin raaka-aineeksi (Piatak et al. 2015).

Ilmajäähdytyksessä kuona kaadetaan jäähtymään, jossa sen annetaan jäähtyä hitaasti ~ 72 tuntia (Gautier et al. 2013). Kuonasta tulee heterogeeninen, jossa ulko- ja sisävyöhykkeillä on eroja. Jäähdytysnopeudet voidaan luokitella säikäytykseen, ja keskinopeaan jäähdytykseen sekä hitaaseen jäähtymiseen, joihin palataan kuonien mineralogia osioissa (Gautier et al. 2013).

2.4. Masuunikuonien mineralogia

Mineraali on luonnollinen, kiinteä, epäorgaaninen yhdiste, jonka atomit ovat järjestäytyneet säännölliseen, toistuvaan rakenteeseen eli kiderakenteeseen (Tieteen termipankki 2024b). Sen kemiallinen koostumus on tyypillisesti määritelty, joten sille voidaan määrittää kemiallinen kaava. Kemiallinen koostumus voi sisältää rajoitettua vaihtelua. Mineraalit ovat syntyneet geologisten prosessien vaikutuksesta, rajaa laboratoriossa, teollisuudessa tai biologissa prosesseissa syntyneet kiteiset yhdisteet tiukan määritelmän ulkopuolelle (Tieteen termipankki 2024b).

Vaikka mineraali-termi ei täysin vastaa metallurgisissa prosesseissa syntyvien kuonafaasien vaihtelevaa koostumusta ja kiderakennetta, sitä käytetään tässä tutkielmassa kuvaamaan kuonassa esiintyviä kiteytyneitä yhdisteitä. Tämä valinta perustuu tarkkuuteen, käytännöllisyyteen ja selkeyteen. Vaikka kuonat eivät täysin täytä kaikkia mineraalin määritelmän kriteerejä, ne koostuvat tunnistettavista kiinteistä aineista, joilla on ominaisia kemiallisia koostumuksia ja kiderakenteita. Mineraali-termi kuvaa tätä ominaisuutta paremmin kuin yleisempi faasi-termi. Faasi tarkoittaa aineen homogeenista osaa, jolla on yhtenäinen fysikaalinen ja kemiallinen koostumus (Tieteen termipankki 2024c). Tutkielmassa käytetään mineralogisia menetelmiä kuonan analysointiin, joten mineraalitermi yhdistää tutkimusmenetelmät luontevammin. Faasi-termi on laajempi käsite, joka voi viitata eri asioihin eri yhteyksissä, kuten kiinteään, nestemäiseen tai kaasumaiseen olomuotoon, tai eri kiderakenteisiin. Tämä voi aiheuttaa epäselvyyttä, kun halutaan tarkoittaa tiettyä kiinteää ainetta kuonassa. Yhteenvetona voidaan todeta, että vaikka termi 'mineraali' ei ole täysin virheetön kuvattaessa kuonaa, se on tässä yhteydessä käytännöllisin ja selkein tapa viitata kuonassa esiintyviin kiteisiin yhdisteisiin. Kun puhutaan kuonan eri osista, jotka eroavat toisistaan koostumuksen tai rakenteen perusteella, mineraalitermi on tarkempi kuin yleinen faasitermi.

Masuunikuonat jaetaan ennen 1900-luvun vanhoihin ja moderneihin masuunikuoniin. Tutkimuksessa hyödynnetään Nadine M. Piatakin et al. (2014, 2019) kattavaa aineistoa, joka perustuu yli 40 masuunikuonatutkimuksiin. Näiden tutkimusten perusteella masuunikuonien päämineraaleiksi on tunnistettu kalsium-, magnesium- ja alumiinisilikaatit, rauta- ja kalsiumoksidit, karbonaatit (kalsiitti, dolomiitti, vateriitti) sekä kvartsin eri muunnokset ja amorfinen lasi (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO).

On huomattava, että lasi ei ole mineraali, sillä se ei ole säännöllisesti järjestäytynyt kiteinen aine. Tutkimuksissa lasi on kuitenkin usein luokiteltu mineraalien joukkoon sen fysikaalisten ominaisuuksien vuoksi. Tässä tutkimuksessa lasi määritellään amorfiseksi aineeksi, jonka koostumus vaihtelee. Modernin masuunikuonan tyypilliset mineraalit ja niiden kemialliset kaavat on annettu Taulukossa 3 (Piatak et al. 2015, 2019).

Taulukko 3. Modernin masuunikuonan tyypilliset mineraalit ja niiden kemialliset kaavat (Piatak et al. 2015, 2019).

Mineraali/mineraaliryhmä	Kemiallinen kaava
Oliviiniryhmä	$(Ca, Fe, Mg, Mn)_2SiO_4$
Merwiniitti	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$
Meliliittiryhmä (kiinteäseos)	$Ca_2Al_2SiO_7 - Ca_2MgSi_2O_7$ (gehleniitti – åkermaniitti)
Alumiinipitoinen pyrokseeniryhmä	augiitti-diopsidi: $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al)_2O_6$
Brownmilleriitti-srebrodolskiitti (kiinteäseos)	$Ca_2(Al, Fe)_2O_5 - Ca_2Fe^{3+}_2O_5$
Mono-oksidit	Fe & Ca
Spinelliryhmä	$MgFe_2O_4 - Fe_3O_4$ (magnesioferriitti – magnetiitti)
Karbonaatit	Kalsiitti ($CaCO_3$), Dolomiitti ($CaMg(CO_3)_2$), Vateriitti ($CaCO_3$)

Aiemmin mainittu jäähdytyskäsittely vaikuttaa masuunikuonan mineralogiaan. Ilmajäähdytetty masuunikuona koostuu suurimmaksi osaksi meliliittiryhmän mineraaleista. Pienempänä osuutena esiintyy pyrokseeniryhmän mineraaleja kuten, augiitti – diopsidi $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$, spinelliryhmän magnesioferriittiä ja magnetiittia, kalsiittia ja lasia (Piatak et al. 2015, 2019). Lasin koostumus sisältää enemmän yhteensopimattomia alkuaineita johtuen fraktioivasta kiteytymisestä, jossa hitaasti kiteytyvät omamuotoiset päämineraalit sitovat itseensä yleisimpiä sulan yhdisteitä kuten, SiO_2 , CaO , Al_2O_3 ja MgO (Piatak et al. 2015, 2019).

Granuloitu masuunikuona voi koostua jopa 90 prosenttisesti lasista, ja sisältää aksessorisina määrinä (< 5 %) muita mineraaleja kuten, kalsiittia, mulliittia ($Al_6Si_2O_{13}$) ja spineliryhmän mineraaleja. Lasi muistuttaa säikäytyksen takia sulan kuonan alkuperäiskoostumusta, ja sisältää siksi runsaasti kalsiumia (Piatak et al. 2015, 2019). Lasi kiteytyy Avramov et al. (2005) mukaan noin 750 °C:ssa, ja kriittisenä tekijänä on kuonan happamuus eli SiO_2 - ja Al_2O_3 -pitoisuus eli verkostonmuodostajien määrä (Durinck et al. 2008). Jäähtymisnopeuden pitää olla 0,1–5 °C s⁻¹ lasin muodostamiseen riippuen sen happamuudesta, jolloin emäksisemmät kuonat tarvitsevat Heulens (2007) mukaan korkeat jäähtymisnopeudet (Durinck et al. 2008).

Vanhojen masuunikuonien mineralogia eroaa moderneista masuunikuonista. Keskeisimmät erot johtuvat rapautumisesta ja muiden tehdasmateriaalian aiheuttamasta kontaminaatiosta. Eri sukupolvien BF-tuotantoreittien masuunikuonakasat saattavat olla myös sekoittuneita keskenään (Piatak et al. 2019). Piatak et al. (2015) kokosivat eri

masuunikuonatutkimuksista katsauksen, jossa kuvataan kertojen määrä, jolloin eri mineraalit tunnistettiin vanhoista masuunikuonista. Katsauksen mukaan yleisimpänä mineraalina esiintyvät oliviiniryhmän mineraalit, ja seuraavaksi yleisimpänä spinelliryhmän mineraalit. Muita mineraaleja ovat metallinen rauta, (Ca, Fe, Mg, Mn) O, maasälvät ja pyrokseenit, kvartsi, karbonaatit ja lasi. Vanhojen masuunikuonien katsauksesta puuttuu pseudowollastoniitti (CaSiO_3), bredigiitti ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) ja merwiniitti, joita esiintyy moderneissa masuunikuonissa. Toisaalta niissä esiintyy mineraaleja kuten, apatiitti ja andradiitti, joita moderneissa masuunikuonissa ei esiinny (Piatak et al. 2015). Lisäksi vanhoista masuunikuonissa esiintyvää hematitiittiä (Fe_2O_3) pidetään rapautumistuotteena (Piatak et al. 2019).

2.5. Teräskuonien mineralogia

Yleisimmin raportoidut päämineraalit teräskuonissa ovat trikalsiumsilikaatti, dikalsiumsilikaatti, brownmilleriitti, srebrodolskiitti, RO-faasi, magnesioferriitti, oliviini, vapaa kalkki ja -periklaasi (Taulukko 4). Teräskuona voi myös sisältää esimerkiksi meliittiä. teräskuonan mineraalit voidaan jakaa kemiallisesti ympäristön kanssa reagoiviin eli aktiiveihin ja ei-reagoiviin inertteihin mineraaleihin.

Taulukko 4. Teräskuonan mineraalit. Reaktiivisuus kuvaa mineraalin taipumusta osallistua kemiallisiin reaktioihin ympäristön kanssa, kuten hapen ja veden kontaktissa (Shi 2004).

Mineraali	Kemiallinen kaava	Lyhenne	Reaktiivisuus
Trikalsiumsilikaatti/Alitiitti/Rankiniitti	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	Aktiivinen
Dikalsiumsilikaatti/Beliitti/Larniitti	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$(\alpha, \alpha', \beta, \gamma) - \text{C}_2\text{S}$	Aktiivinen
Brownmilleriitti/Celiitti	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$	C_4AF	Aktiivinen
Srebrodolskiitti/Ferriitti	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_2F	Aktiivinen
Kalkki	CaO	f-CaO	Aktiivinen
Periklaasi	MgO	f-MgO	Aktiivinen
Oliiviini	$2\text{MgO}\cdot 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$		Inertti
Merwiniitti	$3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$		Inertti
Magnesioferriitti	$\text{Mg}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_4$		Inertti
Magnetiitti	Fe_3O_4		Inertti
Wustiitti	FeO		Inertti

2.5.1. Kalsiumortosilikaatit

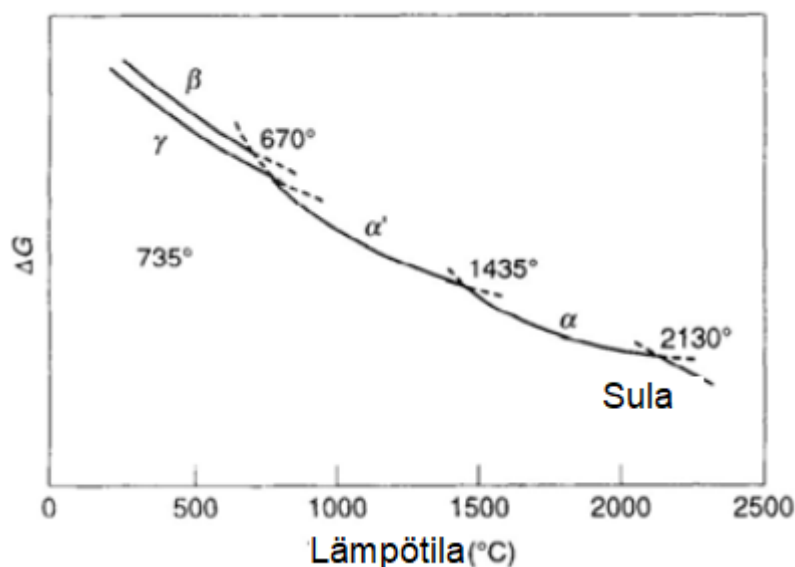
Kalsiumortosilikaatit trikalsiumsilikaatti ja dikalsiumsilikaatti ovat keskeisimpiä teräskuonan mineraaleja. Niiden kemiallinen koostumus ja tekstuuri vaikuttavat merkittävästi kuonan ominaisuuksiin, erityisesti sen soveltuvuuteen sementin raaka-aineena. Tässä tutkielmassa trikalsiumsilikkaattia kutsutaan aliitiksi ja dikalsiumsilikaattia larniitiksi. Kalsiumortosilikaatit ovat stoikiometrialtaan monimuotoisia, joten niillä on useita polymorfeja eli mineraali voi esiintyä useampana eri kidemuotona samalla kemiallisella koostumuksella. Nämä erilaiset kidemuodot eroavat toisistaan atomijärjestyksen suhteen, mikä vaikuttaa niiden fysikaalisiin ominaisuuksiin.

Esimerkiksi aliitilla on seitsemän eri polymorfia ja larniitilla on kuusi. Rhomboedrinen aliitti (R-C₃S) on ainoa termodynaamisesti stabiili aliitin polymorfi, joka kiteytyy 2 070 °C:ssa, mutta epästabiloituu 1 250 °C:ssa, hajoten α/β-larniitiksi ja vapaaksi kalkiksi (Gautier et al. 2013). Larniitti vaihtaa stoikiometriaansa lämpötilan mukaan, milloin sen kiderakenteessa SiO₄ -tetraedri kääntyy ja Ca²⁺-ioni liikkuu, jotta se voi pysyä metastabiilina polymorfina tietyllä lämpötilavälillä (Ghosh et al. 1979).

Kalsiumsilikaattien stabiloitumiseen voidaan vaikuttaa muuttamalla fosforipitoisuutta ja jäähtymisnopeutta. Stabiloituminen aiheutuu fosforin [PO₄]³⁻ yksikköjen liittymisestä larniitin kiderakenteeseen, jossa ne korvaavat [SiO₄]⁴⁻ ryhmiä (Duée et al. 2015). Kiderakenteen varauksen tasapainon ylläpitämiseksi syntyy kalsiumin puutteita. Tämä korvaaminen johtaa β- ja α-larniittien stabilisoitumiseen (Duée et al. 2015). Nopea jäähtyminen estää aliitin hajoamisen ja larniittien polymorfi muutokset (Tossavainen et al. 2006, Gautier et al. 2013, Jiang et al. 2017).

Kuva 2 näyttää larniitin polymorfimuutoksia vapaan energian ja lämpötilan mukaan. Karkearakeinen α-larniitti kiteytyy ensimmäisenä 2130 °C:ssa ja on stabiili 1 435°C:een asti, jolloin se muuttuu ”alphaprime” α'-larniitiksi, jolla on korkean asteen (1 160–1 435

°C) α'_H -larniitti ja matalan asteen (675–1 160 °C) α'_L -larniitti-polymorfi. α' -larniitti muuttuu 630 °C:ssa β -larniitiksi, joka alkaa hajoamaan hienorakeiseksi γ -larniitiksi noin 500 °C:ssa (Ghosh et al. 1979, Herfort ja Macphee 2019).



Kuva 2. Larniitin polymorfimuutokset Gibbsin vapaan energian ja lämpötilan mukaan. Kuva esittää dikalsiumsilikaatin (C2S) eri polymorfien (β , γ , α' , α) stabiilisuusalueet eri lämpötiloissa. Polymorfia tarkoittaa ilmiötä, jossa samalla kemiallisella yhdisteellä voi olla useita erilaisia kiderakenteita. Mukaillen Herfort ja Macphee (2019).

Eri kalsiumortosilikaattien polymorfien hydrataationopeudet ja lujuuden kehittyminen eroavat toisistaan. Nopeampi hydrataatio johtaa nopeampaan lujuuden kehittymiseen. Siksi teräskuonan kalsiumortosilikaattien polymorfien tuntemus on tärkeää, kun arvioidaan kuonan soveltuvuutta sementin raaka-aineeksi. Hydrataationopeudeltaan nopein on α' -larniitti, jota hitaampi polymorfi on β -larniitti, ja hitain on γ -larniitti (Ghosh et al. 1979, Cuesta et al. 2021). Lisäksi muita muuttujia polymorfien hydrataationopeuteen ovat raekoon lajittuneisuus, epäpuhtaudet ja morfologiset piirteet sekä hydrataatioprosessin olosuhteet (Herfort ja Macphee 2019, Cuesta et al. 2021).

2.5.2. Teräskuonan tilavuuden epästabiilisuus

Teräskuona sisältää useita mineraaleja, jotka voivat reagoida veden kanssa aiheuttaen kuonan tilavuuden kasvua. Tätä ilmiötä kutsutaan paisumiseksi. Paisuminen johtuu pääasiassa vapaan kalkin (CaO) ja vapaan periklaasin (MgO) muuttumisesta muiksi,

tilavuudeltaan suuremmiksi mineraaleiksi. Lisäksi paisumista aiheutuu β -larniitti-polymorfin hajoamisesta hienorakeiseksi γ -polymorfiksi (Kim et al. 1992, Martins et al. 2021). Hajoamisen aiheuttaa lämpötilan muutos, jolloin larniitti-polymorfin kiderakenne ja tiheys sopeutuvat uudelle lämpötilalle tasapainoisempaan kiderakenteeseen. Kyseistä kiderakennemuutosta kutsutaan ”pölyyntymiseksi”. Pölyntyminen aiheuttaa noin 12 % paisumisen, joka murtaa teräskuonarakeen, ja hienorakeinen γ -larniitti reagoi ilman ja veden kanssa muuttuen kalsiitiksi (Kim et al. 1992, Herbelin et al. 2020).

Chen et al. (2021) tutkimuksen mukaan RO-faasi voidaan luokitella kahteen eri tyyppiin riippuen magnesiumoksidin (MgO) ja rautaoksidin (FeO) sekä mangaanioksidin (MnO) suhteesta. Tätä suhdetta kutsutaan K_m :ksi ($K_m = \text{MgO} / (\text{FeO} + \text{MnO})$). Jos $K_m > 1$, niin RO-faasi on pääosin magnesiumoksidia sisältävä periklaasi-kiinteäseos, joka voi aiheuttaa laajenemista (Chen et al. 2021). Toisaalta, jos $K_m < 1$, niin RO-faasi on pääosin rautaoksidia ja mangaanioksidia sisältävä wustiitti-kiinteäseos, joka on vähemmän reaktiivinen eikä aiheuta yhtä suurta laajenemisriskiä (Chen et al. 2021).

Vapaa kalkki esiintyy joko reagoimattomana ylijäämäkalkkina tai saostuneena kalkkina (Aimoto et al. 2015). Konvertterin lämpövuorauksen suojaamiseen käytetään dolomiittia, koska se sisältää refraktorisista magnesiumia. Dolomiitin käytöstä syntyy vapaata periklaasia ja reagoimatonta ylijäämäkalkkia. Reagoimaton ylijäämäkalkki esiintyy tyyppillisenä pyöreinä massoina, jotka ovat kiteytyneet sulista kalkkipisaroista (Aimoto et al. 2015, Martins et al. 2021). Saostunut vapaa kalkki esiintyy hajoamistuotteina rautaoksidipohjaisten mineraalien kuten dikalsiumferriitin ja RO-faasin raerajoilla sekä mikrosulkeumina hajoavassa aliitissa (Martins et al. 2021).

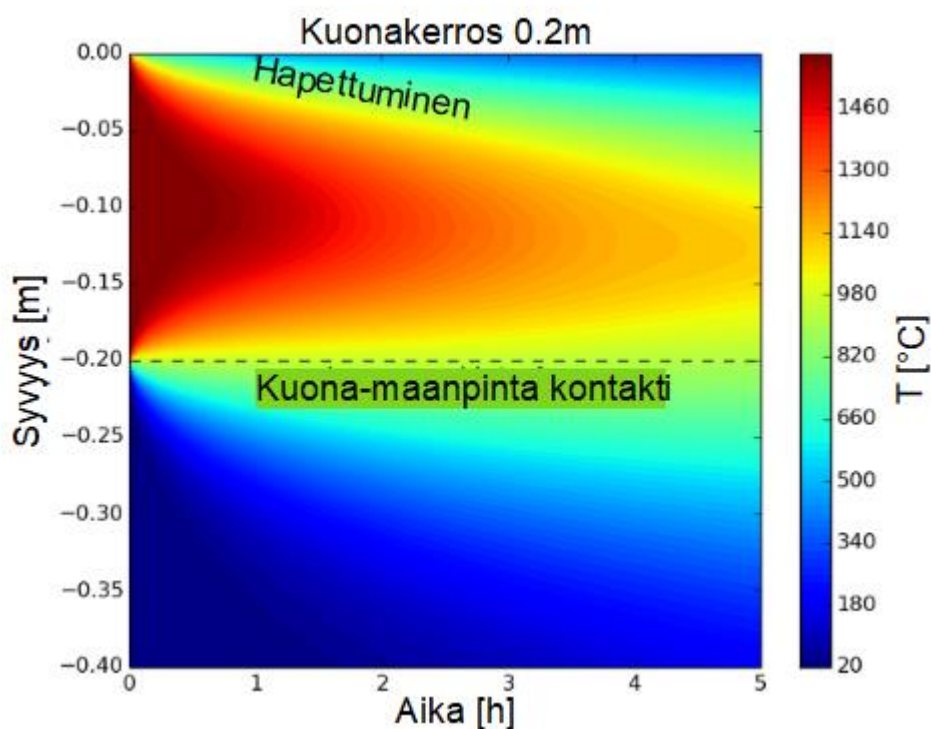
Kun vapaa kalkki on kontaktissa veteen se hydratoituu nopeasti portlandiitiksi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), joka on kaksi kertaa tilavampi kuin kalkki (Aimoto et al. 2015). Periklaasi sen sijaan hydratoituu hitaasti usean vuoden kuluessa brusiitiksi ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Lisäksi metallinen rauta (Fe) voi paisua hapettumisen seurauksesta, jos se joutuu kontaktiin veden kanssa emäksisissä olosuhteissa, jonka jälkeen Fe^{2+} ja Fe^{3+} valenssit hapettuvat, aiheuttaen jopa 300 % tilavuuden kasvun alkuperäiseen muotoonsa verrattuna (Martins et al. 2021). Paisuminen voi aiheuttaa merkittäviä ongelmia, jos teräskuonaa käytetään

rakennusmateriaalina. Se voi johtaa rakenteiden halkeiluun ja jopa rakenteiden romahtamiseen. Siksi teräskuonan käyttöä on rajoitettu ja sen minimisäilytysaikaa ennen käyttöä on säännöstelty yhdeksäksi kuukaudeksi (Magsort 2021).

2.5.3. Jäähdytyskäsittelyn vaikutus mineralogiaan

Teräskuonan jäähdytysnopeutta säätelemällä voidaan vaikuttaa merkittävästi sen mineraalikoostumukseen ja siten myös sen ominaisuuksiin. Näitä jäähtymisnopeuteen korreloituja ominaisuuksia voidaan hyödyntää suunnittelemalla kuonalle soveltuvia loppukäyttöjä.

Teräskuonat eroavat masuunikuonista alhaisempien SiO_2 - ja Al_2O_3 -pitoisuuksien perusteella, täten ne ovat emäksisempiä, eli niissä on enemmän verkkorakenteen rikkojia. Ne pitää siis jäähdyttää nopeasti lasin muodostamiseksi. Kuitenkin teräskuonissa kiderakenteiset mineraalit ovat arvokkaampia kuin lasi, joten jälkikäsitelyssä harvoin tavoitellaan lasirakennetta (Tossavainen et al. 2006, Durinck et al. 2008).



Kuva 3. Teräskuonan lämpötilaprofiilin muuttuminen ajan funktiona ilmajähdytyksessä, mukailten Kärnä et al. (2020).

Kuvasta 3 voidaan havaita tuoreen kuonan lämpötilaprofiilin kehittyminen ajan funktiona ilmajähdytyksessä. Keskeisiä havaintoja ovat pohjakontaktin ja yläkontaktin jäähtyvän huomattavasti nopeammin kuin hitaasti jäähtyvän keskuksen. Alakontaktissa lämpö johtuu maahan, ja jäähtyminen on hitaampaa, sekä hapettuminen on vähäisempää kuin ilmaan kontaktissa olevan yläosan. Gautier et al. (2013) tutkivat jäähtymisnopeuden vaikutusta teräskuonassa ilmeneviin tekstuureihin ja mineraalikoostumuksiin, joista he esittivät seuraavat havainnot (Gautier et al. 2013).

Säikäytetty teräskuona ($-5^{\circ}\text{C s}^{-1}$) koostuu pääasiassa kalsiumsilikaateista (noin 56 p.%), joihin kuuluvat aliitti ja larniitti, sekä brownmilleriitti-srebrodolskiitti-kiinteäseossarjasta ja spinelleistä (noin 44 p.% yhteensä) (Tossavainen et al. 2006, Gautier et al. 2010). Säikäyttämisestä eli alijähdyttämisestä seuraa alhainen kiteytyminen, joka ilmenee mineraalitekiteiden hienorakeisuutena, jossa pääasiassa dendriittiset kiteet ovat $3\text{--}10\ \mu\text{m}$ ja kalsiumsilikaatit ovat suurempia noin $20\text{--}80\ \mu\text{m}$ (Gautier et al. 2010). Säikäyttämällä myös kontrolloidaan kalsiumsilikaattien stabilisuutta. Säikäytyksellä minimoidaan vapaan (saostuneen) kalkin määrää estämällä aliitin ja kalsiumferriittien hajoaminen

(Tossavainen et al. 2006, Gautier et al. 2013). β -larniitti stabiloidaan säikäytyksellä. Korkean asteen α' -larniitti vois myös säilyä säikäytyksellä, jos sen kiderakenteeseen sitoutuu Fe^{3+} ioneita (Durinck et al. 2008, Jiang et al. 2017).

Keskinopeudella (24–48 tuntia) jäähdytetty teräskuona koostuu mineralogialtaan β -larniitista (40 p.%), brownmilleriitti-srebrodolskiitti-kiinteäseossarjasta (44 p.%), RO:sta ja vapaasta kalkista sekä periklaasista (16 p.%) (Tossavainen et al. 2006, Gautier et al. 2013). Kiteet ovat keskikokoisia eli 60–150 μm ja heterogeenisiä (Gautier et al. 2010). Aliitti on harvinainen, koska päinvastoin keskinopeudella kiteytyessä korkea fosforipitoisuus sekä hidastaa aliitin muodostumista, että edistää sen hajoamista larniitiksi ja kalkiksi (Tossavainen et al. 2006, Zhu et al. 2012, Gautier et al. 2013). Sen takia keskinopeudella kiteytyvän kuonan vapaa kalkkipitoisuus on suurin jäähdytysnopeuksista. Lisäksi γ -larniittia muodostuu (Gautier et al. 2013).

Hitaasti jäähdytetyn (72 tuntia) teräskuonan mineralogia koostuu karkeista β -larniiteista (62 p.%) ja brownmilleriitti-srebrodolskiitti-kiinteäseossarjasta (30 p.%), sekä periklaasista (8 p.%) (Gautier et al. 2013). Kiteet ovat suuria eli 180–250 μm ja homogeenisiä (Gautier et al. 2010). Vapaan kalkin määrä p.% on alhainen, johtuen kalsiumin sitoutumisesta silikaatteihin ja rautaoksideihin, kuitenkin periklaasin määrä on muihin jäähdytysnopeuksiin korkeampi. β -larniitin fosforipitoisuus voi olla jopa > 5 p%, mikä selittää stabiilisuuden. Lisäksi esiintyy γ -larniittia (Gautier et al. 2013).

2.5.4. Emäksisyyden vaikutus teräskuonan mineralogiaan

Teräskuonan aktiiviset mineraalit mahdollistavat sen sementtiset ominaisuudet (Shi 2004, Zhu et al. 2012). Teräskuonan aktiivisuus on suoraan verrannollinen sen emäksisyyteen $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ eli happamien oksidien suhde emäksisiin oksideihin, jonka koostumus heijastuu ennustettavasti teräskuonan mineraaliseurueisiin ja täten hydrauliseen reaktiivisuuteen. Tämä on esitetty Taulukossa 5.

Taulukko 5. Emäkisyys, hydraulinen reaktiivisuus ja mineraaliseurue (Shi 2004, Zhu et al. 2013).

Emäkisyys = CaO/(SiO ₂ +P ₂ O ₅)	Hydraulinen reaktiivisuus	Mineraaliseurue
0,9–1,4	Alhainen	Oliviini, RO ja merwiniitti
1,4–1,6	Alhainen	Merwiniitti, C ₂ S, RO
1,6–2,7	Keskiluokkainen	C ₂ S, C ₂ F, RO
>2,7	Korkea	C ₃ S, C ₂ S, C ₄ AF, C ₂ F ja RO

2.6. Portland-sementti ja yhdistelmäsementit teräs- ja masuunikuonasta

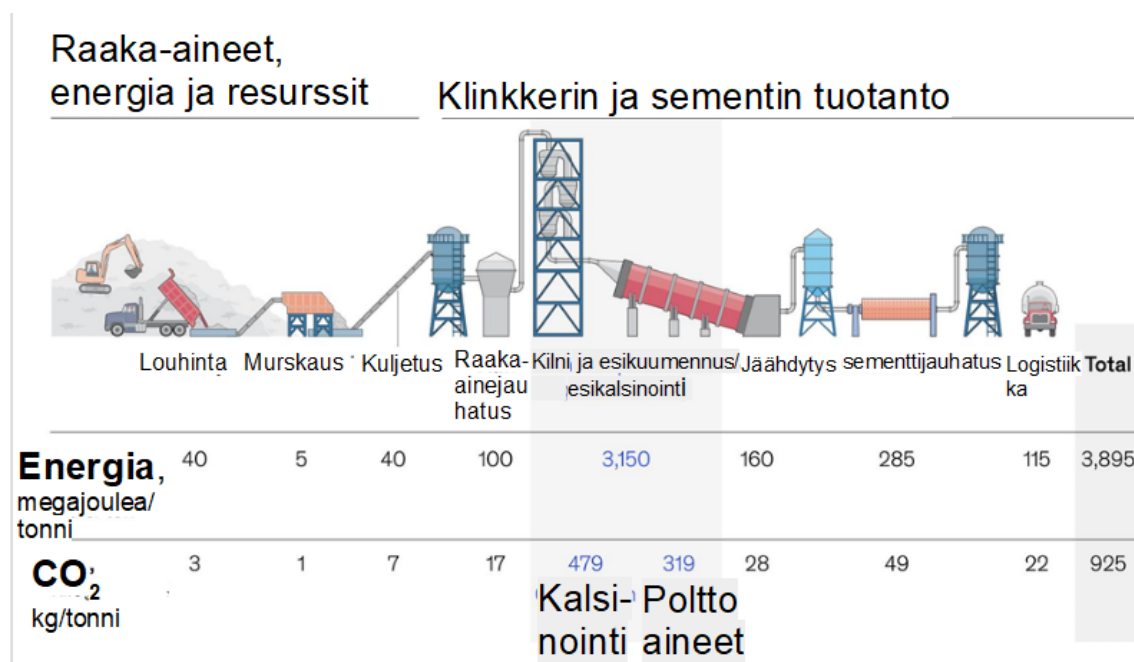
2.6.1. Sementtiset mineraalit ja niiden hydrataatio

Sementtiset materiaalit ovat merkittävimpiä betoniseoksen ainesosista. Sementtinen materiaali jaetaan kahteen kategoriaan: hydrauliseen sementtiin ja täydentäviin sementtimateriaaleihin (engl. supplementary cementitious materials, SCM). Hydrauliset sementit kovettuvat, kun ne reagoivat kemiallisesti veden kanssa. Hydrataatio on eksoterminen reaktio, jossa sementtipasta kovettuu ja sitoo runkoaineksen kappaleita yhteen (Tieteen termipankki 2024d).

Pozzolaanit ovat silikaattisia ja alumiinisiilikaattisia mineraaleja tai teollisuuden sivutuotteita, jotka sisältävät runsaasti reaktiivista silikaa ja alumiinia. Veden läsnä ollessa ne reagoivat sementin vapautuman kalsiumhydroksidin (Ca (OH)₂) kanssa muodostaen kalsiumsilikaattihydraatteja (C-S-H) ja kalsiumalumiinaattihydraatteja (C-A-H), jotka täyttävät betonin huokosia ja parantavat sen mikrorakennetta (Muhmood et al. 2009). Materiaali, jonka puristuslujuus on vähintään 4 MPa, eli se kestää pystysuuntaisen puristusvoiman, määritellään Turkkilaisen TS 25 (2008) standardin mukaan pozzolaaniksi (TS 25 2008, Muhmood et al. 2009).

2.6.2. Klinkkerin valmistus

Portland-sementin pääraaka-aineen eli klinkkerin tuotanto käsittää sarjan vaihteita, joissa raaka-aineet muutetaan kovaksi ja muhkuraiseksi materiaaliksi halutulla kemiallisella koostumuksella.



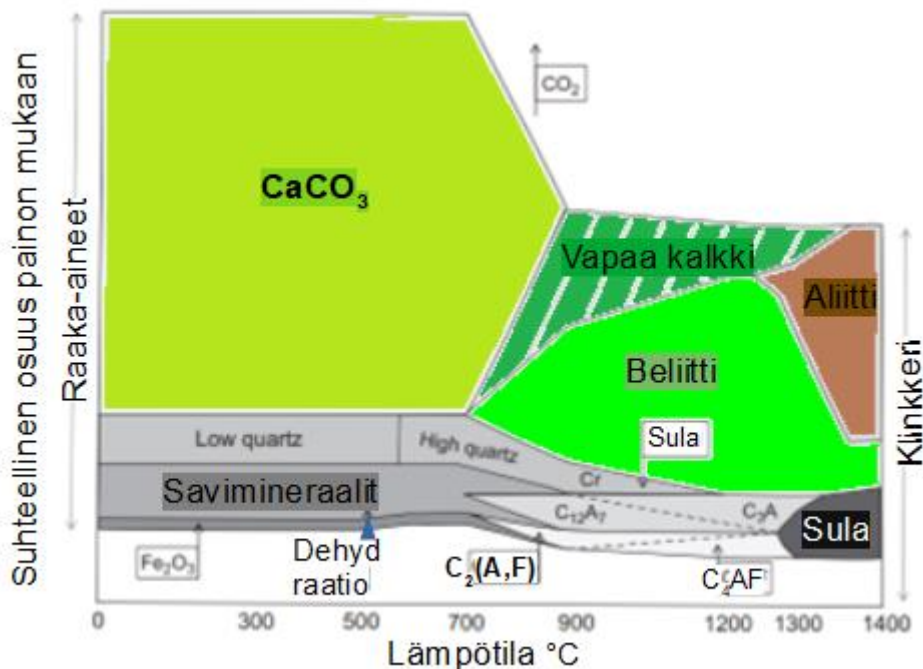
Kuva 4. Kuvassa esitetään sementinvalmistusprosessi ja sen energiankulutus sekä hiilidioksidipäästöt eri vaiheissa. Prosessin vaiheet ovat louhinta, murskaus, kuljetus, raaka-ainejauhatus, esikuumennus, jäähdytys, sementtijauhatus ja logistiikka. Kilni ja esikuumennus/esikalsinointi -vaiheessa kuluu eniten energiaa (3150 megajoulea/tonni) ja syntyy eniten CO₂-päästöjä (479 kg/tonni). Mukailten Magsort (2021).

Klinkkerin tuotannon ensimmäinen vaihe on valmistaa homogeeninen seos kalkkikivestä (CaCO₃), savimineraaleista (koostuvat lähinnä SiO₂, Al₂O₃ ja Fe₂O₃ yhdisteistä) ja rautamalmista (koostuvat SiO₂ ja Fe₂O₃) (Monshi ja Asgarani 1999) (Kuva 4). Toisessa vaiheessa raaka-aineet murskataan ja jauhetaan hienoksi homogeeniseksi seokseksi. Näin varmistetaan komponenttien tasainen jakaantuminen ja helpotetaan seuraavia kemiallisia reaktioita (Strother 2019). Kolmanneksi homogenisoitu seos syötetään esikuumennukseen, jossa sitä kuumennetaan vähitellen noin 800–900 °C:ssa. Esikuumennuksen on tarkoitus poistaa kosteutta ja aloittaa ensimmäiset mineraalireaktiot. Neljänneksi esikuumennettu seos syötetään pitkään ja pyörivään klinkkeriuuniin, jossa se läpikäy kemiallisia reaktioita korkeassa lämpötilavälillä 800–>1

300°C:ssa muodostaen eri mineraaleja, mitä kutsutaan klinkkeröinniksi. Klinkkeriuunin sisälämpötila nousee tyypillisesti 1 400–1 500 °C:een (Strother 2019).

Pääreaktio kalsinoinnissa kalkkikivi hajoaa kalsiumoksidiksi (CaO) ja hiilidioksidiksi (CO₂). Esimerkiksi kun tuhat kiloa kalkkikiveä kalsinoidaan, tuotetaan 560,3 kg vapaata kalkkia ja 439,7 kg hiilidioksidia. Kuvasta 4 nähdään kalsinoinnin tuottavan noin puolet klinkkerivalmistuksen hiilidioksidipäästöistä sekä esikuumennuksen ja kalsinoinnin käyttävän yhteensä noin 80 % kokonaisenergiasta. Energiaa perinteisesti saadaan polttamalla hienoa kivihiiltä.

Kalsinoinnissa tuotettu kalsiumoksidi reagoi muiden aineiden kanssa muodostaen erilaisia mineraaleja eri lämpötiloissa (Kuva 5) (Strother 2019). Nämä mineraalit, kuten aliitti, beliitti (eli larniitti), trikalsiumalumiinaatti ja tetrakalsium alumiiniferriitti, antavat sementille sen tärkeät ominaisuudet, kuten kovettumisnopeuden ja lujuuden (Strother 2019).



Kuva 5. Raaka-aineen mineraalien suhteelliset osuudet painon mukaan ja klinkkerin muodostuminen lämpötilan funktiona, mukaillen Strother (2019).

2.6.3. Portland-sementti

Portland-sementti on yleisin ja perinteisin sementtityyppi. Se valmistetaan klinkkeristä, jonka sisältämät kalsiumsilikaatit ja -alumninaatit hydratoituvat veden kanssa kovettuen lujaksi sideaineeksi. (Beaudoin ja Odler 2019). Portland-sementissä on useita etuja, kuten vahvuus ja kestävyys betonivaluissa sekä sitä on helppo muokata eri käyttötarkoituksiin lisättävillä seosaineilla. Portland-sementin haittapuolina voidaan mainita suhteellisen korkea energiankulutus klinkkerin valmistuksessa (Kuva 4). Eksoterminen hydrataatioprosessi käynnistyy itsestään, kun sideaineeseen lisätään vettä. Hydrataation etenemiseen ja sen kinetiikkaan eli reaktion etenemisnopeuteen vaikuttavat useat tekijät (Beaudoin ja Odler 2019).

Eri mineraalit hydratoituvat eri nopeuksilla, mikä johtuu niiden erilaisista kiderakenteista ja kemiallisesta koostumuksesta. Esimerkiksi aliitti hydratoituu nopeammin kuin larniitti, koska sen avoimemman kiderakenteen vuoksi ioneiden on helpompi vuorovaikuttaa veden ja muiden reagenssien kanssa. Vieraiden ionien läsnäolo sementtifaasissa voi myös vaikuttaa hydrataatioon (Beaudoin ja Odler 2019). Jotkut ionit, kuten sulfaatti-ionit, voivat hidastaa aliitin hydratoitumista, kun taas toiset ionit, kuten kloridi-ionit, voivat nopeuttaa hydrataatiota (Beaudoin ja Odler 2019).

Hienojakoisuuden vaikutus hydrataatioon on merkittävä. Hienojakoisempi sementti hydratoituu nopeammin kuin karkeajakoisempi, koska sillä on suurempi ominaispinta-ala. Tämä tarkoittaa, että suurempi määrä sementtipartikkeleiden pinnasta on kontaktissa veden kanssa, vaikuttaen reaktionopeuteen (Beaudoin ja Odler 2019). Klinkkerimineraalien mikrorakenne vaikuttaa merkittävästi lujuuteen. Suuret ja säännöllisen muotoiset kiteet ovat ihanteellisia lujuuden kannalta. (Beaudoin ja Odler 2019).

Vesi-sementtisuhde (V/S) on yksi tärkeimmistä tekijöistä, jotka vaikuttavat betonin ominaisuuksiin. Vesi-sementtisuhde määritellään veden ja sementin painosuhteena (Beaudoin ja Odler 2019). Yleistäen voi todeta, että korkeampi vesi-sementtisuhde lisää betonin juoksevuutta ja huokoisuutta sekä alentaa lujuutta (Beaudoin ja Odler 2019).

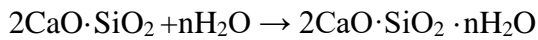
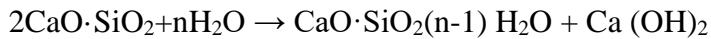
Kovetuslämpötila vaikuttaa myös hydrataatioon. Korkeampi lämpötila nopeuttaa hydrataatiota, kun taas alhaisempi lämpötila hidastaa sitä. Tämä johtuu siitä, että lämpötila vaikuttaa reaktiokumppanien diffuusion ja aktivointienergiaan (Beaudoin ja Odler 2019). Korkeammissa lämpötiloissa molekyylit liikkuvat nopeammin ja reagoivat siten todennäköisemmin toistensa kanssa (Beaudoin ja Odler 2019).

Lisäaineita voidaan lisätä sementtiin hydrataation nopeuden ja betonin ominaisuuksien muuttamiseksi. Kemialliset lisäaineet, kuten vedeneristeet ja ilmansalpaajat, voivat vaikuttaa hydrataatiokinetiikkaan ja betonin vesitiivyyteen (Beaudoin ja Odler 2019). Hienojauhetut materiaalit, kuten masuunikuonakuona ja lentotuhka, voivat parantaa betonin lujuutta ja kestävyyttä (Harrisson 2019).

2.6.4. Teräskuonan käyttö sementin korvikkeena yhdistelmäsementeissä

Ympäristö- ja taloudellisten tekijöiden vuoksi tutkitaan ja kehitetään jatkuvasti vaihtoehtoisia raaka-aineita Portland-sementin valmistukseen. Zhu et al. (2013) tutkivat teräskuonan sementtisiä ominaisuuksia, ja heidän mukaansa teräskuonan korkeampi muodostumislämpötila verrattuna sementtiklinkkeriin tekee kuonaan muodostuvista kalsiumsilikaateista suuria ja tiiviitä rakeita, jotka myös hydratoituvat hitaammin. Klinkkerin valmistuksessa syntyvät kalsiumsilikaattirakeet ovat keskimäärin 20–30 µm pienempiä kuin teräskuonan valmistuksessa keskinopeudella syntyvät kalsiumsilikaatit (Gautier et al. 2010, Harrisson 2019).

Teräskuonan sisältämien kalsiumsilikaattien määrä vaikuttaa merkittävästi teräskuonajauheen aktiivisuuteen, mitkä yhdessä muodostavat yli 50 p.% teräskuonan mineralogisesta koostumuksesta. Mitä enemmän niitä on, sitä korkeampi kuonan aktiivisuus on. Teräskuonajauheen aktiivisuus nousee sen emäksisyyden kasvaessa. Teräskuonalla on sementin kaltainen hydrataatioprosessi, joka etenee Zhu et al. (2013) mukaan seuraavasti:



Lujuus muodostuu kalsiumsilikaattihydraatin (CSH, engl. Calcium silicate hydrate $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(n-1)$) kovettumisesta, mitä kuvataan yleisesti geelinä eikä kiteisenä materiaalina (Harrisson 2019). Brownmilleriitti (C_4AF) hydratoituu veden kontaktissa ensiksi metastabiiliksi Ca-(Al,Fe)-H sidosgeeliksi, joka lopulta muuttuu hydrogranaatiksi $\text{C}_3(\text{Al,Fe})\text{H}_6$ (Ectors et al. 2013). Hydrataatioprosessi voidaan jakaa eri vaiheisiin, kuten alku-, kiihtymis- ja hidastumisvaiheisiin (Han et al. 2015). Hydrataatiota voidaan tehostaa mekaanisesti (lisäämällä reaktio pinta-alaa), lämpötilan muuttamisella ja kemiallisesti. Esimerkiksi lisäämällä NaOH:ta, joka rikkoo kuonan amorfisia faaseja, mikä edistää mineraalien liukenemistä. (Han et al. 2015, Martins et al. 2020).

Zhu et al. (2013) tutkimuksessa osoitettiin, että jauhatusprosessissa teräskuonajauheen hilan energia vähenee nopeasti, mikä johtaa deformaatioiden kuten, hilavirheiden, dislokaatioiden ja uudelleenkiteytymiseen. Tämän seurauksena pinnalle muodostuu amorfinen rakenne, joka on epäjärjestyksellisyysden takia reaktiivisempi kuin rakeen pinta. Jauhatuksen seurauksena teräskuonan hiukkaset muuttuvat pienemmiksi ja niiden sisäinen rakenne muuttuu, tehden niistä reaktiivisempia. Nämä muutokset johtavat mineraalin ja veden välisen kosketuspinta-alan kasvuun, mineraalin ja veden välisen vuorovaikutuksen paranemiseen sekä mineraalien välisten sidosten vähenemiseen. Tämä helpottaa CSH-geelin muodostumista ja nopeuttaa hydrataatiota (Zhu et al. 2013).

2.6.5. Masuunikuonan käyttö sementin korvikkeena yhdistelmäsementeissä

Masuunikuonaa käytetään yleisimmin Portland-sementissä latenttisenä hydraulisenä sideaineena sen pozzolaanisten ominaisuuksien takia. Latentin hydraulinen tarkoittaa, että pelkästään veden lisääminen kuonaan ei riitä muodostamaan hydratoituneita kalsiumsilikaatteja (Harrisson 2019). Kuonan aktivoimiseksi riittää veden alkaliniteetin nosto, jolloin kuona liukenee veteen ja saostuu uudelleen hydratoituneiksi faaseiksi (Harrisson 2019).

Masuunikuonan reaktiivisuus riippuu Harrisson (2019) mukaan kahdesta päätekijästä, kemiallisesta koostumuksesta ja lasipitoisuudesta. Kemiallinen koostumus tai emäksisyys luokitellaan pääoksidien, kuten CaO/SiO_2 tai $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$, suhteiden perusteella, jossa korkeampi alumiinipitoisuus voi johtaa korkeampaan lujuuteen. Yleisesti ottaen korkeammat suhdearvot lasipitoisuudelle suhteutettuna katsotaan reaktiivisemmiksi, koska eri oksidit ovat silloin epäjärjestyksessä, jolloin sementistä vapautunut kalkki voi yhdistyä oksidien kanssa ja muodostaa CSH-geeliä (Harrisson 2019).

Masuunikuonaa voidaan käyttää tietyissä olosuhteissa ilman Portland-sementtiä. Tämä on mahdollista, jos kuonan kemiallinen koostumus täyttää seuraavat ehdot. Ensimmäiseksi, kuonan tulee sisältää riittävästi kalsiumoksidia (CaO), magnesiumoksidia (MgO) ja piidioksidia (SiO_2) (Harrisson 2019). Näiden kolmen yhteenlaskettu määrä kuonan kokonaismassasta tulee olla vähintään kaksi kolmasosaa. Toiseksi suurin osa kuonan massasta (noin kaksi kolmasosaa) tulee olla amorfisessa eli rakenteeltaan epäsäännöllisessä muodossa. Tämä tarkoittaa, että aineen hiukkaset eivät ole järjestäytyneet säännölliseen kiteiseen rakenteeseen (Harrisson 2019). Kolmanneksi kalsiumoksidin ja magnesiumoksidin yhteenlaskettu määrä suhteessa piidioksidiin tulee olla suurempi kuin yksi. Tämä tarkoittaa, että kuonassa on enemmän emäksisiä aineita (CaO ja MgO) kuin happamaa piidioksidia (Harrisson 2019). Kuitenkin masuunikuonan kokonaiskoostumus aiheuttaa yleensä joitakin ongelmia, joihin paras ratkaisu on yhdistää se Portland-sementtiklinkkerin kanssa.

2.6.6. *Kuonakomponentista valmistettavat yhdistelmäsementit*

Teräskuonasta voidaan valmistaa erilaisia yhdistelmäsementtejä, joiden ominaisuudet ovat toisistaan hieman eroavia. Seuraavaksi tarkastellaan Shin (2004) kuvaamaa neljää yhdistelmäsementtityyppiä.

Portland-teräskuonamasuunikuonakuonayhdistelmäsementti (PSSBFC) sisältää teräskuonaa, masuunikuonaa, Portland-klinkkeriä ja kipsiä. Sen etuja Portland-sementtiin verrattuna ovat esimerkiksi pienempi energiankulutus valmistuksessa, korkeampi kulutuskestävyys,

pienempi lämmönkehitys kovettumisen aikana, parempi pitkäaikaislujuus, ja parantunut sulfaattiresistanssi. PSSBFC:n haittapuolina ovat sen hitaampi kovettumisaika ja alhaisempi alkulujuus verrattuna perinteiseen Portland-sementtiin. Kemiallisia katalyyseja voidaan kuitenkin käyttää kovettumisajan lyhentämiseksi ja parantamaan alkulujuutta (Shi 2004).

Portland-teräskuona-lentotuhka-yhdistelmäsementti (PSSFAC) sisältää Portland-klinkkerin lisäksi teräskuonaa, lentotuhkaa ja kipsiä. PSSFAC:n alkulujuus on hieman alhaisempi kuin Portland-sementillä, mutta se voi saavuttaa vastaavan tai jopa korkeamman lujuuden myöhemmissä vaiheissa, erityisesti kun käytetään korkean alumiinioksidipitoisuutta sisältävää sementtiä kiihdyttimenä. PSSFAC:n muita etuja ovat esimerkiksi parempi korroosionkestävyys ja pienempi kuivumiskutistuminen, joka vähentää halkeilua (Shi 2004).

Alkaliaktivoitu teräskuona-masuunikuonakuonayhdistelmäsementissä masuunikuona yhdistetään teräskuonan kanssa emäksisessä liuoksessa, jolla poistetaan paisumista aiheuttavat vapaa kalkki ja -periklaasi. Lujuutta on mahdollisuus parantaa korvaamalla masuunikuonan osuutta jopa 50 %:lla teräskuonalla. Tämän tyyppinen yhdistelmäsementti voi tarjota tiheämmän rakenteen, pienemmän kuivumiskadon ja paremman kulutuskestävyyden verrattuna puhtaaseen alkaliaktivoituun manuunikuonasementtiin (Shi 2004).

Senkkauskuona (ladle slag) itsessään sisältää vain heikkoja sementtisiä ominaisuuksia. Kuitenkin sen yhdistäminen masuunikuonan (BFS) ja kemiallisen alkaliaktivaattorin sekoitukseen johtaa lujuuden kehitykseen, kun seoksen annetaan kovettua huoneenlämpötilassa. Johtuen β - ja γ -larniittien sementtisten ominaisuuksien paranemisesta. Lujuuskehitys aiheutuu senkkauskuona rakeiden hienorakeisuuden kanssa, eli hienojakoisempi senkkauskuona tuottaa lujempaa alkaliaktivoitua sideainetta eikä sen mineralogia edistä lujuuden kehittymistä. Täten kyseisen yhdistelmäsementin lujuus on heikompi kuin perinteisen Portland-sementin.

2.6.7. Kromi kuonissa ja klinkkerissä

Teräskuonan kromin (Cr) voi olla merkittävä ympäristö- ja terveysongelma, joka vaikeuttaa teräskuonan hyödyntämistä rakennusmateriaalina. Teräskuonassa esiintyvä kromi on pääosin kahdessa muodossa: Cr-(II) ja Cr-(III). Nämä muodot ovat suhteellisen harmittomia, mutta hapettuessaan ne voivat muodostua myrkylliseksi Cr-(VI):ksi.

Yksi merkittävä haaste kromin suhteen liittyy klinkkerin valmistukseen. Klinkkeriuunissa vallitsevat hapettavat olosuhteet mahdollistavat teräskuonassa olevien Cr-(II) ja Cr-(III) hapettumisen myrkylliseen Cr-(VI)-muotoon. Tämän seurauksena klinkkeristä, joka on sementin pääraaka-aine, voi tulla terveys- ja ympäristöriski, jos raaka-aineena käytetään kromipitoista teräskuonaa.

On kuitenkin tärkeää huomata, ettei kromi itsessään ole ongelma, jos sitä esiintyy hivenalkuaineina Cr-(II) ja Cr-(III) muodossa sementtisissä mineraaleissa. Teräskuonasta voidaan erottaa valmiita sementtimineraaleja, joita voidaan käyttää suoraan sementin valmistuksessa. Tässä prosessissa klinkkeröintiä ei tarvita, koska sementtiset mineraalit ovat jo käytännössä valmista klinkkeriä ja suoraan käyttökelpoisia sementtiin. Täten klinkkeriä ei tarvitse valmistaa teräskuonasta, jolloin myös vältetään kromin hapettuminen myrkylliseen Cr-(VI) muotoon.

Tehokkaiden ratkaisujen kehittäminen kromin poistamiseksi ja kuonan hyödyntämisen turvallisuuden parantamiseksi on olennaista kestävän kehityksen kannalta. Euroopan parlamentin direktiivi 2003/53/EC määrittää kromi VI:n rajoituksen sementissä ja sementtivalmisteissa seuraavasti:

- (1) ”Sementtiä ja sementtiä sisältäviä valmisteita ei saa käyttää tai saattaa markkinoille, jos ne sisältävät hydratisoituineina enemmän kuin 2 ppm (0,0002 painoprosenttia) liukoista kuusiarvoista kromia (Cr-(VI)) suhteessa sementin kokonaiskuivapainoon”.

(2) ”Jos käytetään pelkistäviä aineita, on pakkaukseen merkittävä selkeästi ja pysyvästi pakkauspäivämäärä, varastointiolosuhteet ja varastointiaika, jotka ovat tarpeen pelkistävän aineen toiminnan säilyttämiseksi ja liukoisen kuusiarvoisen kromin (Cr-(VI)) pitoisuuden pitämiseksi asetuksen sallimissa rajoissa. Tämä merkintävaatimus ei rajoita muiden vaarallisten aineiden ja valmisteiden luokitusta, pakkaamista ja merkintää koskevien yhteisösäännösten soveltamista”.

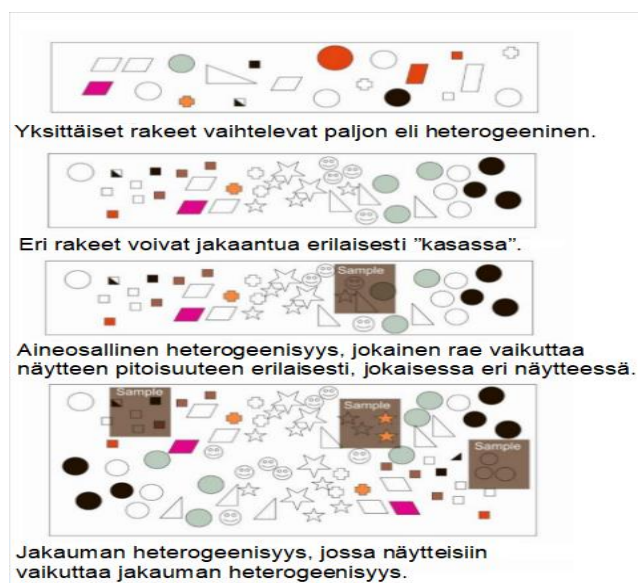
He et al. (2023) tutkivat klinkkerinäytteiden Cr-(VI) pitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä. Näytteet valmistettiin teräskuonista, joiden kromipitoisuus ja määrä vaihtelivat. Tutkimuksessa tarkasteltiin kalsinointilämpötilan (950–1 450 °C), teräskuonan määrän ja teräskuonan kokonaiskromipitoisuuden vaikutuksia. Lisäksi selvitettiin kromin reaktioita klinkkerissä kalsinoinnin aikana (He et al. 2023).

He et al. (2023) tulokset osoittivat Cr-(VI):n muodostuminen kasvavan kalsinointilämpötilan noustessa 1 250 °C:een asti, jolloin Cr-(VI) -pitoisuus saavuttaa huippunsa 43–79 %. Korkeammissa kalsinointilämpötiloissa Cr-(VI) n määrä laskee 18–42 %:iin 1 450 °C:ssa. Cr (VI) muodostuu pääasiassa kolmiarvoisen kromin Cr-(III) hapettumisesta klinkkerin kiinteän faasin kalsinointivaiheessa (He et al. 2023). Lisäksi klinkkerinäytteen Cr-(VI) pitoisuus on suoraan verrannollinen käytetyn raaka-aineen kromipitoisuuteen ja esiintyy pääasiassa veteen liukenemattomana kalsiumkromaattina (CaCrO₄). Klinkkerissä kromi sitoutuu pääasiassa kolmialumiinattiin ja tetrakaliumaluminoferritiin, mutta sitä on myös silikaattimineraaleissa. He et al. (2023) tutkimustulokset avustavat valvomaan ja hallitsemaan teräskuonalla valmistetun klinkkerin ja siitä tehdyn sementin Cr-(VI) pitoisuutta (He et al. 2023).

3. AINEISTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT

3.1. Kuonat

Teräskuona on heterogeeninen materiaali tarkoittaen, että sen kemiallinen- ja mineraloginen sekä kristallografinen koostumus voi yhden näytteen sisällä vaihdella. Tämän lisäksi heterogeenisuus itsessään voi olla monenlaista (Kuva 6). Edustavan näytteenottaminen on välttämätöntä, jotta analyysitulokset vastaavat kuonan todellista keskimääräistä koostumusta. Huono näytteenotto voi johtaa harhaanjohtaviin tuloksiin ja epätarkkoihin arvioihin kuonan ominaisuuksista, koska se on luonteeltaan samankaltainen sekoittunut ja rakeinen materiaali kuten haastavaksi todetut maalajit (Gerlach ja Nocerino 2003).



Kuva 6. havainnollistaa, että heterogeenisuus voi esiintyä näytteissä monella eri tavalla. Se voi liittyä yksittäisten rakeiden ominaisuuksiin, aineiden jakautumiseen näytteessä tai näytteiden väliseen vaihteluun. Heterogeenisuuden ymmärtäminen on tärkeää, koska se voi vaikuttaa esimerkiksi analyysien tuloksiin ja materiaalien ominaisuuksiin. Mukailleen Gerlach ja Nocerino (2003).

Tämä tutkimus tarkastelee kolmea teräskuonanäytettä: Tata Steel, Koverhar ja Van Der Bilt. Näytteet edustavat erilaisia tyyppisiä ja alkuperäisiä, ja niiden ominaisuuksien vertailu voi tarjota arvokasta tietoa teräskuonan ominaisuuksista ja käyttökohteista.

Tata Steel-teräskuonanäyte on tuoretta alle vuoden vanhaa konvertteriteräskuonaa Intian Tata Steel-terästehtaalta. Teräs on valmistettu hiilireseptillä ja jäädytetty säikäyttämällä vesiruiskeella. Näytteen merkittävin ominaisuus on korkea vapaan kalkin pitoisuus.

Koverhar-teräskuonanäyte on peräisin Raahen SSAB tehtaalta ja on arvioitu noin 8 vuotta vanhaksi. Teräs on myös valmistettu hiilireseptillä ja hitaasti jäädytetty. Näyte on seulottu kerran tai useammin, jolloin metallirakeita on poimittu.

Van Der Bilt-masuunikuonanäyte on vanhaa konvertteriteräskuonaa, jota on kerätty Yhdysvaltalaisen Van Der terästehtaan 1800-luvulta asti olevasta kasasta. Näytteen ominaispiirteisiin kuuluu pitkäaikainen varastointi ja mahdollinen sekoittuminen muiden teräskuonatyyppeiden kanssa.

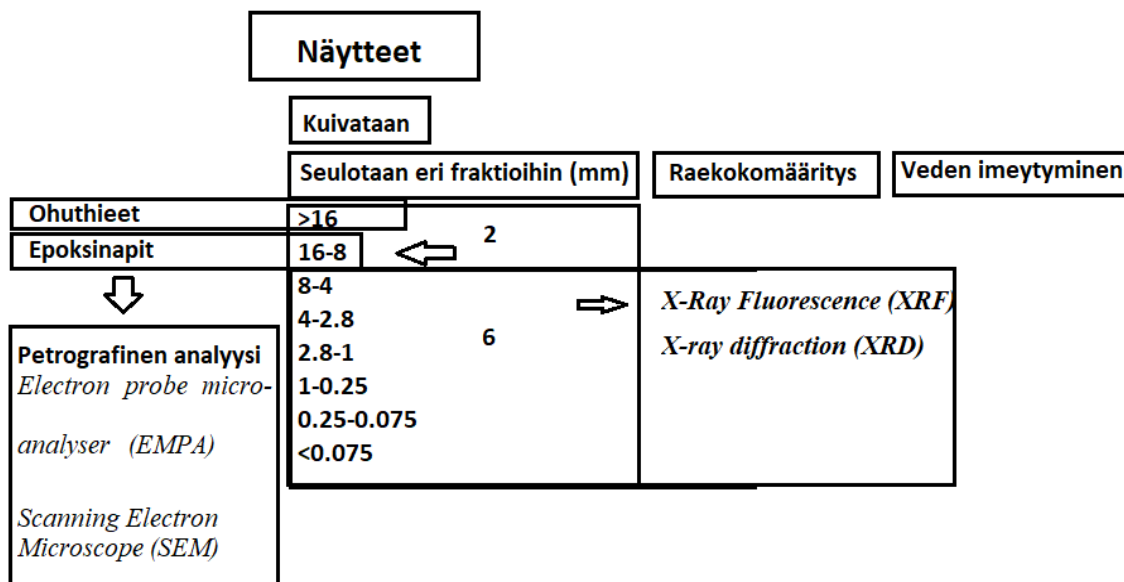
Nämä kolme teräskuonanäytettä eroavat toisistaan useilla tavoilla, mukaan lukien alkuperä, tyyppi, ikä, jäädytysmenetelmä ja käsittely. Tata Steel-näyte on tuorein ja siinä on korkea vapaan kalkin pitoisuus, kun taas Koverhar-näyte on vanhempi ja seulottu. Van Der Bilt-näyte on vanhin ja sekoittunut todennäköisesti muiden teräskuonatyyppeiden kanssa.

3.2. Tutkimusmenetelmät

3.2.1. Flowchart ja näytteiden valmistus

Kuvassa 7 on esitetty tutkimuksen fraktioanalyysin prosessikaavio. Näytteet seulottiin eri raekokojakeisiin, koska seulonta on hyödyllinen menetelmä raekokojakauman karakterisoinnissa. Eri fraktioiden analyysi auttaa selvittämään, ovatko analyytiset tulokset riippuvaisia raekoosta. Eri fraktioille tehtiin erilaisia analyyskejä: röntgendiffraktiota (XRD) niiden mineralogisen koostumuksen selvittämiseksi ja röntgenfluoresenssia (XRF) alkuainejakauman määrittämiseksi. Karkeammista jakeista valmistettiin ohuthieitä ja epoksinappeja petrografista tutkimusta ja mineraalikemiallista

mittausta varten, kuten kenttäemissio-skannuselektronimikroskopiaa (FE-SEM) ja elektronimikroanalyyttä (EPMA) kvantitatiivista analyysiä varten.



Kuva 7. Fraktioanalyysin prosessikaavio. Prosessi alkaa näytteiden kuivaamisesta ja seulonnasta eri raekokoluokkiin. Seulonnan jälkeen määritetään raekokomääritys ja veden imeytyminen. Karkeammista jakeista valmistetaan ohuthieet ja epoksinäytteet petrografista analyysiä varten. Hienojakoisemmat jakeet analysoidaan röntgenfluoresenssilla (XRF) ja röntgendiffraktiolla (XRD). Näytteiden mineraalit tunnistetaan FE-SEM:illä ja mineraalien kvantitatiivinen koostumus määritetään EPMA:lla.

3.2.2. Näytteiden valmistus röntgenfluoresenssi- (XRF) ja röntgendiffraktiotutkimuksiin (XRD)

Näytteiden valmistelu tehtiin laboratorioteknikoiden ohjeiden mukaan. Puolet näytteistä (1–1,8 kg) kuivaseulottiin seuraaviin jakeisiin (mm): > 16, 16–8, 8–4, 4–2,8, 2,8–1, 1–0,25, 0,25–0,075 ja < 0,075. Tata Steel-näyte oli ensimmäinen seulottava näyte. Seulasarjasta puuttui silloin 1 mm seula, jolloin 2,8–0,25 mm fraktiovälistä tuli vahva heterogeeninen sekoitus. Fraktioiden tasarakeistamiseksi, 1 mm seula lisättiin seulasarjaan Koverhar- ja Van Der Bilt-kuonanäytteitä seulottaessa. Näytteet kuivattiin uunissa 105 °C:ssa 8 tunnin ajan. Uunikuivauksen ei odotettu aiheuttavan mineralogisia muutoksia. Näytteet punnittiin ennen uunissa kuivumista ja sen jälkeen.

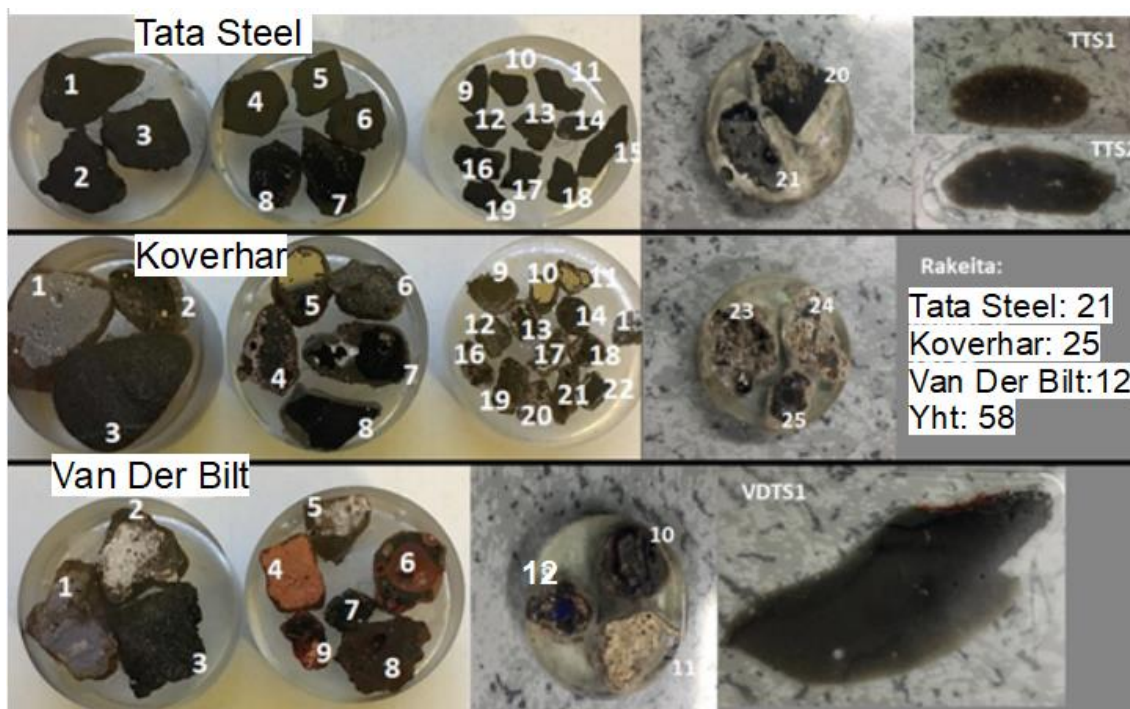
Seuraavaksi näytteet eroteltiin edellä mainittuihin jakeisiin seulontakoneella 30 minuutissa. Eri seulajakeet kaadettiin paperilta alumiinisiin säiliöihin, punnittiin ja säilytettiin eri raekokofraktioita vastaavissa muovipusseissa. Painot kirjattiin ylös, jonka jälkeen suoritettiin raekoon määrittely raekoon jakauman, läpäisevyysprosentti, vedenimeytymisen ja jakautumisen suhteen.

Seuraavaksi fraktiot 8–4, 4–2,8, 2,8–1, 1–0,25, 0,25–0,075 ja < 0,075 jauhettiin röntgenfluoresenssi- (XRF) ja röntgendifraktiomenetelmää (XRD) varten. Näytteen jauhatusta tehtiin itsenäisesti, kuitenkin aluksi avustettuna. Jauhatusta tapahtui volframkarbidikammiossa. Kammio jaetaan kolmeen osaan, ensimmäiseksi jauhatuspallot, jotka vievät tilavuudesta 1/3 osan, lisäksi kammioon mahtuu kerrallaan enintään 30 g näytejauhetta eli 1/3 osa kammioista ja viimeinen kolmasosa jätetään tyhjäksi mahdollistaakseen jauhatuksen. Näytteen sementtisen luonteen takia käytettiin yhteensä 3 jauhatuspalloa ja denaturoitua etanolia. Jauhatuskoneeseen asetettiin kaksi volframkarbidikammiota, ja pyörimisnopeudeksi ja ajaksi asetettiin 350 rpm ja 15 minuuttia. Kammiot pestiin aina jauhatusten välillä juoksevalla vedellä ja tislattulla vedellä harjaamalla ja kuivattiin sitten paineilmalla. Lopuksi pestyihiin kammioihin lisättiin 3–4 lusikallista kvartssia ja jauhettiin 5 minuuttia 300 rpm:llä ja pestiin uudelleen edellä mainitulla tavalla. Tämän jälkeen kammiot ovat valmiita seuraavan näytteen jauhatukseen. Yksi sykli kestää noin 40 minuuttia, jos se on valmisteltu oikein.

3.2.3. Epoksinappien ja ohuthieden valmistus petrografiseen tarkasteluun, sekä FESEM ja EPMA mittauksiin

Näytteiden yksityiskohtainen petrografinen tarkastelu tehtiin Helsingin yliopistossa itsevalmistetuista epoksinapeista, joita oli yksitoista, ja kolmesta ohuthieestä. Epoksinapit sisälsivät yhteensä 58 rautaa (Kuva 8). Kustakin näytteestä tehtiin ensiksi yhden pilottinapin. Myöhemmin epoksinappeja tehtiin edustamaan tiettyjä raekokovälejä kuten 16–8 mm (3 rautaa per), 8–4 mm (7–8 rautaa per) ja 4–2,8 mm (10–13 rautaa per). Huomiona, että epoksinappi toimii pienemmillekin raekokoväleille ja tutkimuksen epoksinappeja ei kyllästetty eli epoksiseosta ei laimennettu vedellä. Lisäksi Tata Steel-

näytteestä tehtiin 2 ohuthiettä (avustavasti itsevalmistettu) suuremmista rakeista vertailuksi epoksinappeihin, ja Van Der Bilt-näytteestä yksi itsevalmistettu ohuthie.



Kuva 8. Sijaintinimetyt Tata Steel, Koverhar ja Van Der Bilt petrografiset epoksinappi- ja ohuthienäytteet, joista tutkittiin magneettisuus, petrologia ja mineraalikemia.

3.3. Kuonanäytteiden kemiallinen koostumus

3.3.1. XRF

XRF-analyysiä varten valmistettiin puristettuja pellettejä sekoitetusta 3 g vahasta ja 12 g hienoksi jauhetusta homogeenisesta näytteestä. Sekoitettu jauhe puristettiin sitten puristimella 15-20 paineessa. Tuloksena olevaa pellettä analysoitiin semi-kvantitatiivisesti Helsingin yliopiston laboratoriossa, Kumpulassa, Panalytical Axios Max WD-XRF-laitteella käyttäen Omnian standarditonta ohjelmistoa.

3.3.2. EPMA

Kvantitatiiviset analyysit tehtiin Geologian tutkimuskeskuksessa (GTK) Michallik Radoslaw toimesta CAMECA (SX100) -elektronimikroanalysaattorilla (EMPA) käyttäen WDS (wavelength-dispersive) -tekniikkaa. Kiihdytysjännite ja säteen virta olivat 20 kV ja 20 nA, vastaavasti. Käytettiin sekä fokusoitua että defokusoitua sädettä, halkaisijaltaan 5 µm. Metallifaasit analysoitiin 10 µm:n defokusoituvalla säteellä. Analyysitulokset on korjattu PAP on-line -korjausohjelmalla (Pouchou ja Pichoir 1986). Standardeina käytettiin luonnonvaraisia ja synteettisiä mineraaleja ja metalleja. Suhteellinen tarkkuus määritettiin mittaamalla standardit tuntemattomina, ja se on parempi kuin 2 % pääalkuaineille ja parempi kuin 3 % hivenaineille.

Mittausten yhteydessä huomioitiin kromin (Cr) ja vanadiinin (V) spektraalinen päällekkäisyys, joka johtuu näiden alkuaineiden emissioviivojen läheisyydestä. Tästä syystä niiden pitoisuudet on tulkittu kriittisesti ja niiden tarkkuus voi olla heikompi kuin muiden alkuaineiden pitoisuuksien. Spektraalinen päällekkäisyys koskee myös FE-SEM metodia, missä se on yleisempi ongelma EDS-mittauksissa kuin WDS-tekniikassa, jossa spektraalinen resoluutio on suurempi (Llovet et al. 2021). Taulukoissa esitetyt kromi- ja vanadiinipitoisuudet on ilmoitettu raakadatan, joille ei ole suoritettu lisäkorjauksia. Konkreettisesti tämä päällekkäisyys tarkoittaa korkeamman kromi- tai vanadiinipitoisuuden olevan tarkka, ja alhaisemman kromi- tai vanadiinipitoisuuden olevan epätarkka. Esimerkiksi, jos mineraalilla on korkea vanadiinipitoisuus ja se sisältää vähemmän kromia, niin kromipitoisuus on epätarkka, ja mineraali ei mahdollisesti edes sisällä kromia (Michallik Radoslaw 2022). Ääritapauksessa, jossa mineraalilla on sekä korkea kromi-, että vanadiinipitoisuus tulkitaan tulos epätarkkana. Tuloksia tulkittaessa on tämä päällekkäisyys otettava huomioon. Tutkimuksessa tulokset on tehty korkeamman pitoisuuden mukaan, ja alhaisempi pitoisuus on tulkittu päällekkäisyytenä eikä sitä ole huomioitu tulkinnoissa.

Analyysitulosten alhainen totaalisumma voi johtua useista tekijöistä. EPMA-analyysillä ei välttämättä pystytä mittaamaan kaikkia kevyitä alkuaineita, vaikka niitä saattaisi esiintyä näytteessä. Esimerkiksi booria (B) voidaan havaita EDS-analyysissä, muttei

välttämättä EPMA-analyysissä. Lisäksi mineraalien koostumuksen vaihtelu voi vaikuttaa analyysiin. Heterogeenisissa mineraaleissa eri alueiden kemiallinen koostumus voi vaihdella, mikä johtaa epätarkkaan keskiarvoon koko mineraalista. Myös näytteen huono kiillotus tai huokoisuus voi vaikuttaa mittaustuloksiin. Huonosti kiillotettu pinta tai huokoinen rakenne voi estää elektronisäteen täydellisen interaktion analyysialueen kanssa, mikä johtaa virheelliseen analyysiin. Liian pienet ($< 5 \mu\text{m}$) tai heterogeeniset rakeet eivät välttämättä sovi EPMA-analyysiin. Lisäksi ympäröivien mineraalien sekundääri fluoresenssi voi vääristää analyysisignaalia, etenkin pienissä mineraaleissa. Analyysissä ilmoitettu happipitoisuus on usein laskettu stoikiometrian perusteella, olettaen tietyn hapetustilan esimerkiksi raudalle (Fe). On tärkeää huomioida, että kun raudan hapetustila on eri (esim. Fe-(II) vs. Fe-(III)), se vaikuttaa laskettuun happipitoisuuteen. Metallisen raudan alhainen kokonaismäärä analyysissä voi johtua jostakin mittaamattomasta alkuaineesta, kuten piistä (Si), alumiinista (Al) tai jopa hapestä (O).

3.4. Petrografia

3.4.1. Malmimikroskopia

Näytteiden yksityiskohtainen petrografinen tarkastelu tehtiin Helsingin yliopistossa Olympus BX53M- heijastavanvalonmikroskopilla.

3.4.2. FE-SEM

Elektronimikroskooppinen kuvaus on tehty GTK:n SEM-laboratoriossa, Espoossa, käyttäen kenttäemission skannaavaa elektronimikroskooppia (FE-SEM), mallilla JEOL JSM-7100F Schottky, joka on varustettu Oxford Instrumentsin EDS-spektrometrillä X-Max 80 mm² (SDD). FE-SEM-kuvantaminen ja EDS-analyysit tehtiin hiilipäällysteisestä epoksikiehkosta korkeassa tyhjiössä. Mittausolosuhteet olivat: kiihdytysjännite 20 kV ja

”probe current 1 nA. Näytteitä analysoitiin Aztec-ohjelmistolla. EDS-analyysin laatu on puolikvantitatiivinen, ja tulokset on normalisoitu sataan prosenttiin. Faasien tunnistus perustuu numeeriseen alkeiskoostumukseen. Tarkkaa faasien tunnistamista ei aina voida tehdä EDS-datan perusteella. Erityisesti hiiltä (C), hydroksyyliiryhmiä (OH-) tai vesimolekyylejä (H₂O), berylliumia (Be) tai kevyempiä alkuaineita sisältäviä faaseja/mineraaleja on vaikea tunnistaa varmasti. Lisäksi kromi- ja vanadiinipitoisuuksissa huomioidaan spektraalinen päällekkäisyys.

3.5. Röntgendiffraktio

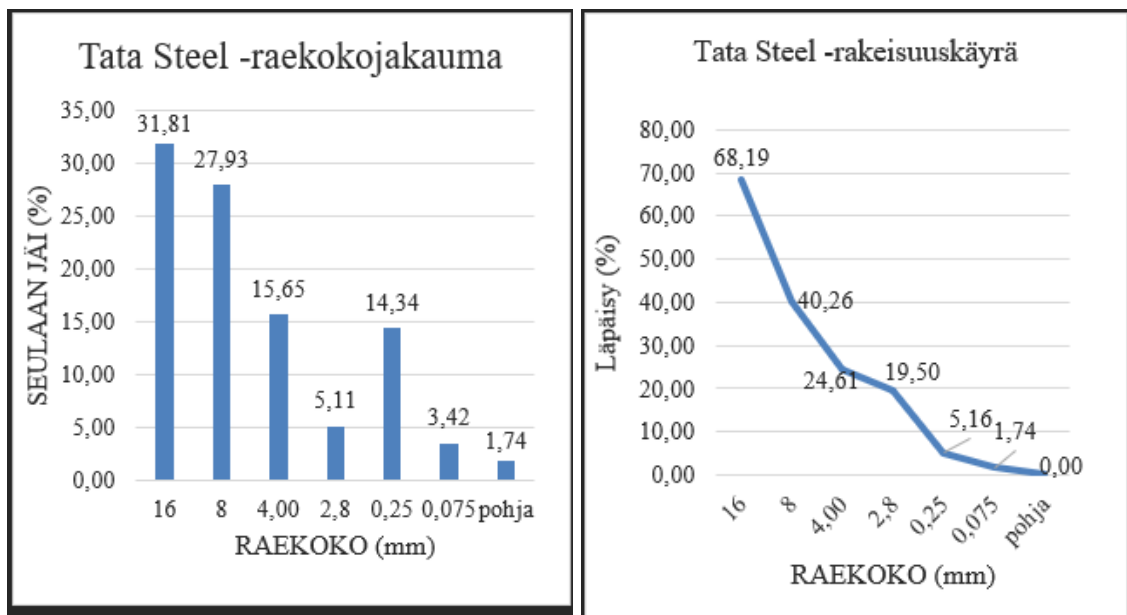
XRD-näytteet valmistettiin homogenisoidusta jauheesta. Alumiininen muotti täytettiin jauheella, josta seuraa jauheen partikkelien olevan satunnaisesti suuntautuneita. Mineraloginen analyysi tehtiin Helsingin yliopiston laboratoriossa, Kumpulassa, käyttäen XRD-laitemallia Malvern Panalytical X’pert3 Powder -jauhediffraktometria, käyttäen Co K α -säteilyä (40 kV, 40 mA) ja mittaamalla 5–75 asteen 2-theta-kulmavälillä X asteen 2-theta-askelkoolla.

Highscore Plus -ohjelmistoa PDF4+-mineraalitiedonkannan kanssa käytettiin mineraalien tunnistamiseen. ”Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla” kappaleiden Highscore plus -ohjelmiston tulosten kuvaselitteissä kerrotaan kyseisen näytteen tiedot seuraavasti, yhdisteen nimi → yleinen nimi → kemiallinen kaava → kidejärjestelmä → kideryhmä (eli samankaltainen kemiallinen- tai kiderakenne) → score [%]. ”Score” on todennäköisyys, että näyte on yhteensopiva PDF4 ”mineraalikortin” kanssa. Vaikka score olisi korkea, se ei takaa tunnistetun mineraalin esiintymistä näytteessä.

4.TULOKSET

4.1.TATA STEEL-TERÄSKUONAN YLEINEN KUVAUS

Tata Steel-teräskuona on rakeista materiaalia, jonka raekokojakauma on esitetty Kuvassa 9. Raekokojakauma kuvaa yksittäisten hiukkasten kokojakaumaa tietyssä materiaalissa ja kumulatiivinen rakeisuuskäyrä on esitetty Kuvassa 10, joka näyttää, kuinka paljon materiaalista on pienempää kuin tietty raekoko. Tata Steel-teräskuona on raekooltaan bimodaalinen: valtaosa materiaalista on karkea- (> 2.8 mm) tai hienofraktiota ($< 0,25$ mm). Raekokojakaumien bimodalisuus johtuu äkillisestä laskusta 8–4 mm fraktiosta 4–2,8 mm fraktioon, minkä jälkeen 2,8–0,25 mm fraktioissa havaitaan merkittävä nousu. 4–2,8 mm fraktio on siten siirtymäfraktio. Rakeisuuskäyrän D50-arvo osuu 16–8 mm fraktioon, joten geoteknisesti luokiteltuna näyte on keskisora.



Kuva 9. Tata Steel-näytteen raekokojakauma esitetty histogrammina. Kuona on luonteeltaan bimodaalinen, jossa on karkea-, hieno- ja pölyfraktio.

Kuva 10. Tata Steel-näytteen kumulatiivinen rakeisuuskäyrä

Tata Steel-näytteen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 6. Analyysisumma on noin 90 %, mikä osoittaa näytteen sisältävän myös kevyitä alkuaineita. Hivenalkuainekoostumus on annettu Liite 6a:ssa.

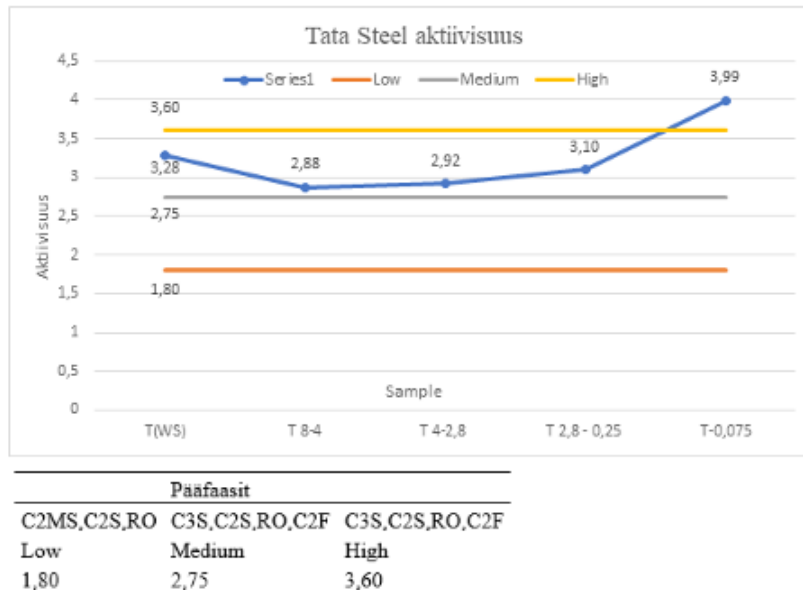
Taulukko 6. Tata Steel-näytteen kokonaiskoostumus (T(W.S)) ja raekokofraktioiden kemiallinen koostumus painoprosentteina XRF-analyysin mukaan.

Sample name (mm)	Sum of conc. %	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	S	Cl	V	Cr
		(ppm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)
T(W.S)	90,65		4,79	1,76	11,23	1,31	41,14	1,60	3,99	23,67			0,76	0,29
T 8-4	88,86	441,7	4,34	1,53	11,99	1,21	37,97	1,33	4,12	25,42		134,1	0,57	0,19
T 4-2,8	90,40	328,6	4,52	1,83	12,07	1,27	38,97	1,39	4,24	24,83		205,7	0,62	0,37
T 2,8-0,25	85,35	406,3	4,1	2,01	11,02	1,05	37,37	1,25	4,15	23,33	0,10	289,7	0,57	0,23
T-0,075	86,95	579,3	3,74	2,25	10,28	0,93	44,77	1,04	3,66	19,18	0,23	363,4	0,50	0,16

Raekokofraktioilla on toisistaan poikkeava kemiallinen koostumus. Useasti yhdistekoostumukset oskilloivat eli aluksi niiden koostumukset kasvavat, ja saavuttavat huippunsa 4–2,8 mm fraktiossa, mutta laskevat useasti nimenomaan siirtymäfraktiossa pitoisuudeltaan alhaisemmaksi kuin lähtötilanteesta (8–4 mm fraktiosta). Yhdistepitoisuudet vaihtelevat raekokofraktioiden pienentyessä (8–4 mm – < 0,075 mm) seuraavasti;

- CaO % vaihtelee, mutta saavuttaa huippupitoisuuden pohjafraktiossa
- FeO % laskee.
- SiO₂ % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta romahtaa hienossa fraktiossa.
- MgO % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, jonka jälkeen se laskee tasaisesti.
- MnO % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta romahtaa hienossa fraktiossa.
- Al₂O₃ % kasvaa.
- TiO₂ % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, jonka jälkeen se laskee tasaisesti.
- P₂O₅ % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta laskee hienofraktiossa
- V % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta laskee hienofraktiossa
- Cr % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta romahtaa hienossa fraktiossa.
- Na₂O ppm laskee aluksi, mutta kasvaa siirtymäfraktiosta hienoon fraktioon.
- Cl ppm kasvaa.
- S % kasvaa.
-

Zhu et al. (2013) mukaan teräskuonan aktiivisuus nousee sen emäksisyyden noustessa. Aktiivisuus on linkitetty teräskuonan sementtisiin ominaisuuksiin, kuten hydraulisuuteen, ja sen mineralogiaan. Aktiivisuuden voi laskea $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ suhteesta, joka on laskettu erikseen jokaiselle mitatulle raekokofraktiolla Kuvassa 11, jolloin voidaan seurata aktiivisuuden kehitystä raekokofraktiota laskettaessa.



Kuva 11. Tata Steel-näytteen raekokofraktioiden aktiivisuus jatkuvuus, eli $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ suhde, jonka pohjalta voidaan ennustaa raekokofraktion päämineraalit. Tata Steel-näytteen aktiivisuus asettuu suurimmaksi osaksi medium-high arvoalueelle, joten mineraalit C3S, C2S, RO, C2F todennäköisesti esiintyvät näytteissä.

Aktiivisuus vaihtelee välillä 2,8–3,99. Karkean fraktion 8–4 mm ja 4–2,8 mm aktiivisuus on 2,88–2,92 eli yli keskipitoisuuden 2,75, joten voidaan olettaa sementtisten mineraalien eli aliitin, larniitin ja kalsiumferriitin esiintyvän ainakin näissä raekokofraktioissa. Hienofraktion (-0,075 mm) korkeampi Ca-pitoisuus ja pienempi SiO-pitoisuus aiheuttaa sen korkean aktiivisuuden vaikuttaen kokonäytteen aktiivisuuteen. Erikoisuutena pohjafraktion aktiivisuus on 3,99, joka ylittää Zhu et al. (2013) mukaan korkeapitoisuusrajan 3,6. Tämä johtuu runsaasti kalsiumia sisältävistä sekundaarimineraaleista, kuten portlandiitista, eikä sementtisten mineraalien esiintymisestä.

4.1.1. Näytteen makrorakenne

Tata Steel-näytteen rakeilla on peittävä vaalea rapautumisväri. Raekokojakauma on kuitenkin pinnalta nähtävissä. Suuremmissa, yli 16 mm:n rakeissa havaittiin selvästi erilaisia tekstuureja, porfyyrisia (suuret kiteet hienojakoisessa massassa), vesikulaarisia (huokoiset) ja afaniittisia (hienorakeiset) rakenteita. Myös näytteen hiottu ja kiillotettu poikkileikkaus paljasti samankaltaiset tekstuurit. Metallinen rauta, ja jäännöskalkki, erottuvat paljaalla silmällä. Näytteen rakeet ovat muodoltaan hyvin vaihtelevia, kuten suorakulmaisia, pyramidin muotoisia ja osittain pyöreitä, mutta teräväkulmaiset rakeet olivat yleisimpiä.

4.2. Petrografia

Teräskuona on kiinteää ainetta, joten sitä voidaan kivilajien tapaan kuvata petrografisesti. Yleisesti kivilajien kuvaus ja systemaattinen luokittelu perustuen niiden mineraalikoostumukseen, tekstuuriin ja rakenteeseen. Kuonan mineraalikoostumuksen määrää kuonan kemia ja jäähtymisnopeus, kuten magmakivienkin. Jäähtymisnopeus ja -menetelmä määrittävät teräskuonan mineraalien kiteytymisasteen joko kiteiseksi eli alkuaineet ovat järjestäytyneet säännölliseen muotoon, jolloin kiderajat ja -pinta erottuvat selvästi, tai amorfiseen muotoon, jolloin alkuaineet ovat asettuneet epäsäännölliseen muotoon, jolloin kiderajat tai -pinta eivät erotu. Kummallakin muodolla on toisistaan eroavat tekstuurit eli ulkoasut.

Tata Steel-näytteessä on kaksi pääasiassa oksidisesta kalsiumferriitistä ja kalsiumsilikaatista koostuvaa erillistä perusmassaa, jotka eroavat toisistaan mineraalien ja kiderakenteen osalta. Näyte on geologisesti parhaiten verrattaessa vulkaaniseen kiveen, jossa esiintyy samankaltaisia jäähtymisnopeuden määrittämiä porfyyrisia- ja spinifex tekstuureja ja mineraalien hienorakeisuutta. Näytteen aliitti- ja α -larniittihajarakeiden koko on vaihteleva ja tekstuuriltaan rakeiset mineraalit, kuten magnesioferriitti ja β -larniitti ovat usein tasarakeisia. β -larniittia havaittiin ulkomuodoltaan ehjänä, halkeilevana ja aliitin muuttumistuotteena.

Kalsiumferriittinen perusmassa (KFP) on rakenteeltaan amorfinen. Toisin sanoen sen atomit eivät ole järjestäytyneet säännölliseen kiderakenteeseen kuten kiteisissä kivissä. Tämä on seurausta nopeasta jäähtymisnopeudesta, jonka hidastuminen muuttaa KFP:n tekstuuria. KFP:ssa srebrodolskiitti muodostaa paljon RO-faasia sisältävän perusmassan, jossa esiintyy hajarakeina aliittia- ja α -larniittia, sekä epäpuhtauksina dendriittistä kalsiumsilikaattia. KFP:ssä havaittiin porfyyristä, virtaus- ja helmitekstuuria sekä sirpaleita.

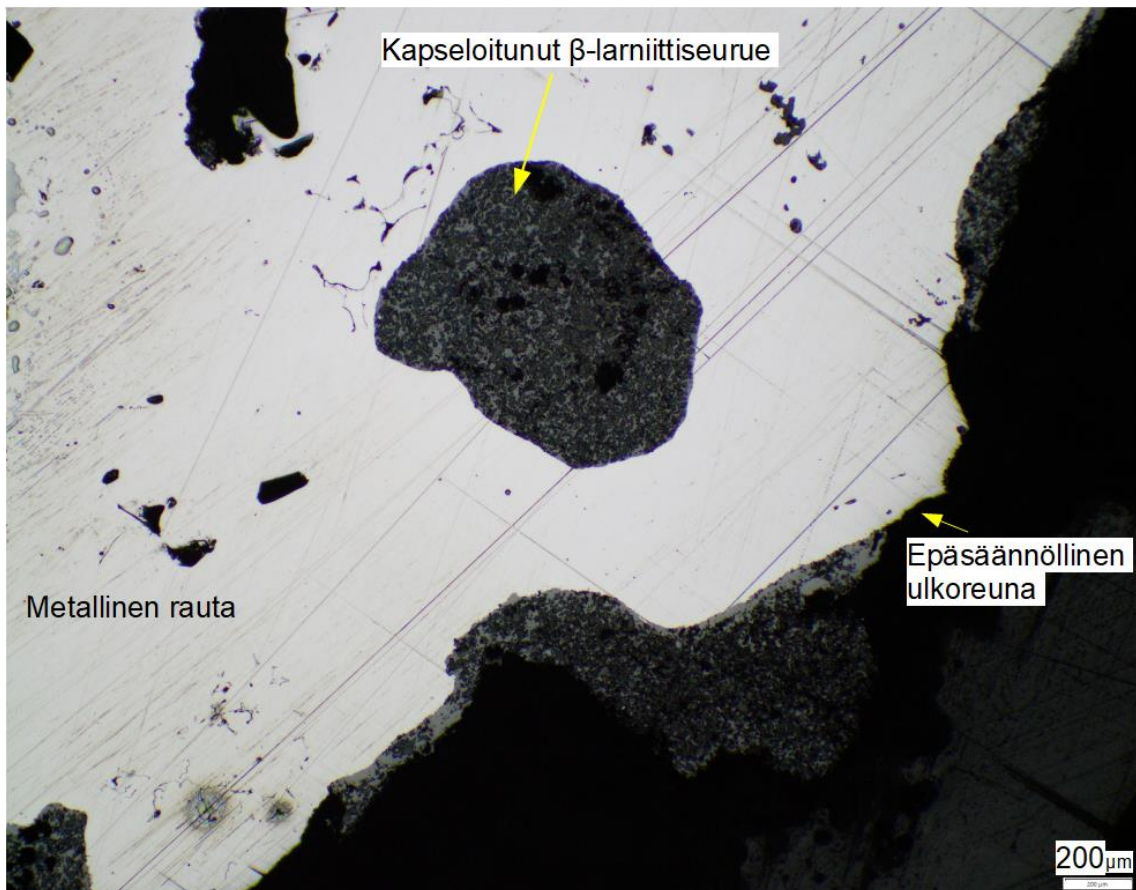
Kalsiumsilikaattiperusmassa (KSP) on rakenteeltaan kiteinen. Tämä on seurausta hitaammasta jäähtymisnopeudesta, jossa kiteiden kasvulle merkittävä korkea lämpötila kestää kauemmin. KSP koostuu pääasiassa β -larniitista. Tähän perusmassaan on asettunut magnesiumferriittejä. Näiden kahden päämineraalin välisiin tiloihin on muodostunut pieniä määriä srebrodolskiittia ja vapaata kalkkia. KSP:ssä esiintyy myös pieniä määriä α -larniittia, mutta aliittia ei ole havaittu. KSP:n tekstuuri on joko ofiittinen tai subofiittinen. Ofiittisessa tekstuurissa β -larniitti sulkee kokonaan sisäänsä magnesioferriittejä, kun taas subofiittisessä tekstuurissa vain osittain.

4.2.1. Metallinen rauta

Metallista rautaa havaittiin esiintyvän sekoittumattomana hajarakeena vain muutamassa näytteessä pieninä hienorakeisina < 1 mm omamuotoisena palloina molempiin perusmassatyyppeihin asettuneena. Hitaasti jäähtyneessä KSP:ssa metallinen rauta esiintyi osittain omamuotoisena ja hematitikerroksella (Näyte Tata 3, Kuva 24.). Sen sijaan porfyyrisessä KFP:ssa metallinen rauta löytyi rakeen reunoilla esiintyvistä kalsiitista koostuvasta rapautumiskerroksesta (Näyte Tata 13, Kuva 17 b)

Tata Steel-näytteessä metallinen rauta löydettiin kerran myös yli yhden millimetrin rakeena. Sen kiderajat ovat epäsäännöllisiä ja jotka sisältävät useita kooltaan ja muodoltaan vaihtelevia rakkuloita (Kuva 12). Karkearakeisen metallisen raudan rakkuloissa metallinen rauta kasvoi dendriittisesti sisäänpäin. Suurien metallisten rautarakeiden sisältämät rakkulat myös kapseloivat KSP-mineraaliseurueita sisälleen.

Rakeen sisä- ja ulkoreunoilla esiintyy paikoin hematittikerroksia, jonka päällä on paikoin β -larniitti-mineraaliseurueita tai sekundaarisia mineraaleja.



Kuva 12. Karkea metallinen rauta, joka sulkee sisäänsä β -larniittia. Tata 21 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm).

4.3. Mineraaliseurueet

4.3.1. Säikähtänyt kalsiumferriittiperusmassaseurue

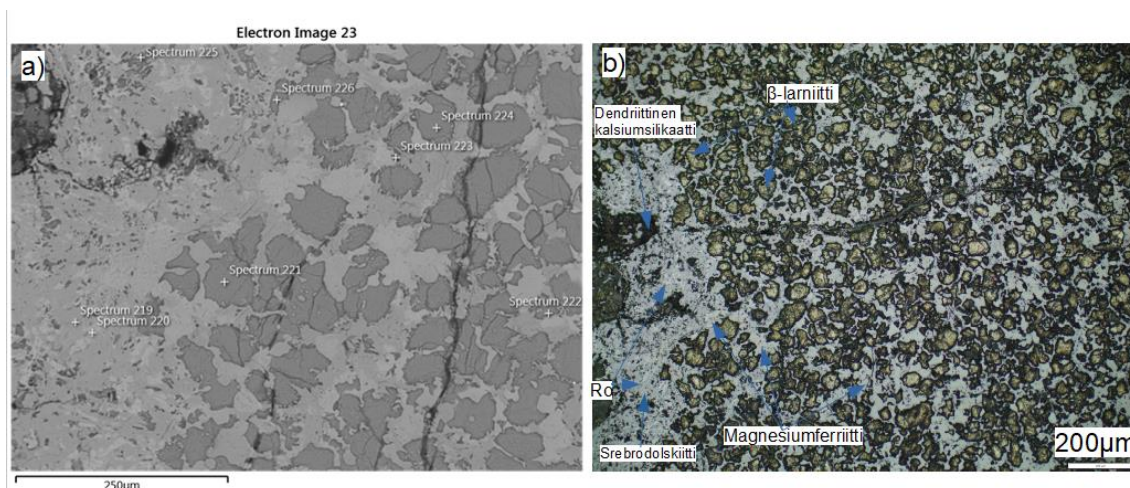
KFP-perusmassa koostuu amorfisesta ja välitiloja täyttävästä srebrodolskiitista, sekä dendriittisestä ja vierasmuotoisen RO-faasin sekoituksesta. RO-faasi on $\text{CaO}^{2+} - \text{FeO}^{2+} - \text{MnO}^{2+} - \text{MgO}^{2+}$ komponenttien muodostama divalentti kiinteäseossarja. Srebrodolskiitti eli kalsiumferriitti koostuu $\text{Ca} - \text{Fe}^{3+} - \text{O}$ komponenteista, ja on myös kiinteäseossarja. Sekä BSE- että optisista kuvista voidaan erottaa KFP:sta rautapitoisempi (noin Fe 50 p.%) vaaleampi RO-faasi, ja tummempi srebrodolskiitti, joka sisältää enemmän kalsiumia

(noin 30 p.:%a kalsiumia). KFP:ssa vallitseva murtumatyyppi on transgranulaarinen murtuma eli murtumat etenevät kiteiden läpi, eivätkä kiderajoja pitkin. Metallisessa raudassa ei havaittu murtumia.

Säikähtänyt β - ja dendriittinen-kalsiumsilikaatti sekä kalsiumferriittiperusmassaseurue (Kuva 13) koostuu β -larniitista (30–90 μm), dendriitti-kalsiumsilikaatista (8–14 μm), RO-faasi (5–15 μm), magnesioferriitti (15–36 μm), srebrodolskiitti mineraaleista. Mineraaliseurue kehittyy jäähtymisnopeuden ja kalsiumsilikaattisen sulan määrän mukaan, mikä on esitetty Kuvassa 14. Nopeinten jäähtyneessä kalsiumsilikaattiköyhässä (noin <5 %) mineraaliseurueessa RO-faasi ja srebrodolskiitti ovat vallitsevia (yli 95 % mineraalikoostumuksesta). Näytteen Tata 9 mineraaliseurue on myös heikosti magneettinen epoksinapin poikkileikkauksesta mitattuna, ja spinellin raudan korvautumissuhde ($\text{Fe} / \text{Mg} + \text{Mn}$) on 1,12.

KFP:ssa epäpuhtauksina on kalsiittia ja dendriittistä kalsiumsilikaattia. Ne esiintyvät sekä tasaisesti että ryhmittyminä. Kun sula kalsiumsilikaatti alijäähtyy, se ei kineettisten syiden vuoksi tyypillisesti ehdi muodostaa β -larniittikidemuotoaan. Sen sijaan se muodostaa spinifex-tekstuuria muistuttavia piirteitä. KFP:ssä havaitut dendriitit ja luurankomaiset kalsiumsilikaatit ovat tyypillisiä esimerkkejä tällaisesta nopean jäähtymisen seurauksesta. Dendriittinen-kalsiumsilikaatti ja RO-faasi muodostavat virtaustekstuuriryhmittymiä, jossa vierasmuotoinen RO-faasi ympäröi osittain tai kokonaan dendriittistä-kalsiumsilikaattia.

KFP:ssa β -larniitti esiintyy tasarakeisina ryhmittyminä osittain omamuotoisena ja omamuotoisena. Osa larniittikiteistä ovat poikiliittisiä ja sisältävät magnesioferriittisulkeumia. Poikiliittinen tekstuuri paljastaa, että sulkeumana oleva mineraali muodostui ensin, koska se on jäänyt toisen mineraalin sisään. Sulkeumat selittävät mineraalikemiallisissa analyysipisteissä epäpuhtauksia. KFP:n vallitseva tekstuuri on virtaustekstuuri. Kiteytymisjärjestys omamuotoisuuden ja sulkeumasuhteiden perusteella on magnesioferriitti \rightarrow dendriitti-kalsiumsilikaatti & RO-faasi \rightarrow β -larniitti \rightarrow srebrodolskiitti.



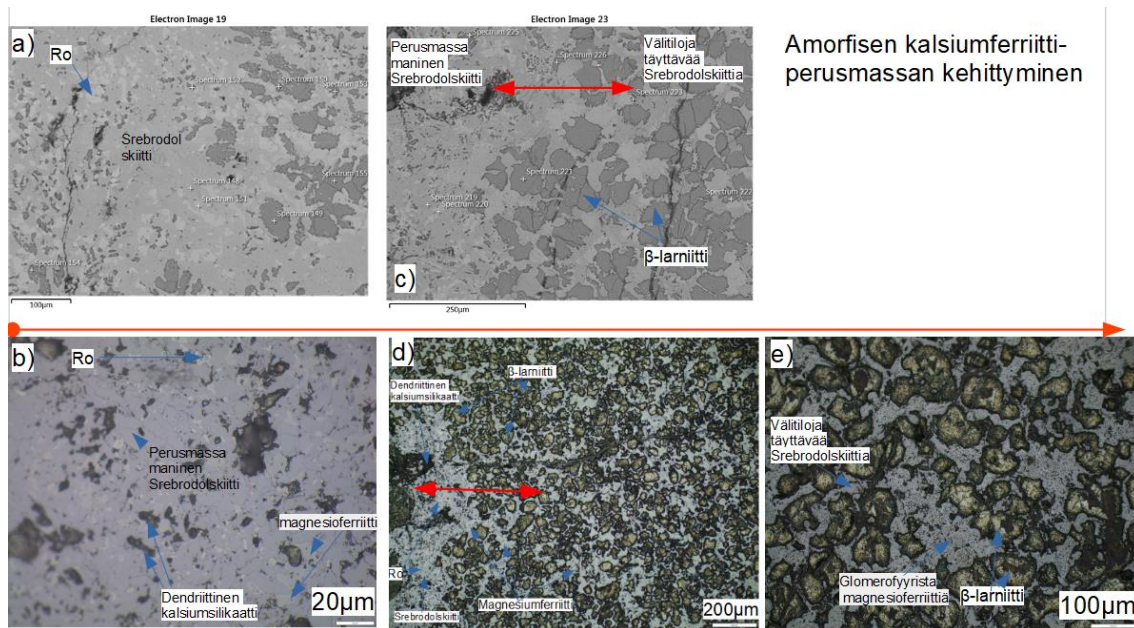
Kuva 13. Säikähtänyt β - ja Dendriitti-kalsiumsilikaatti ja kalsiumferriittiperusmassaseurue. FE-SEM kuva a) (electron image 23) näytteestä Tata 9. Kuva b) näyttää rakeen Tata 9 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 219–226 löytyvät Taulukosta 7.

Taulukko 7. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosentteina näytteestä Tata 9 (Kuva 13).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Total
Srebrodolskiitti	Spectrum 219	33,87	0,42	4,98	0,68			30,32	4,29	1,28	0,96	23,18	100
RO	Spectrum 220	29,59	3,95					2,72			13,36	50,38	100
β -larniitti	Spectrum 221	38,6		0,28	13,88	1,68		44,15	0,35	0,46		0,6	100
β -larniitti	Spectrum 222	40,69		0,4	13,3	1,59		41,76	0,53	0,63		1,09	100
Dendriitti-kalsiumsilikaatti	Spectrum 223	42,67	0,21	1,22	8,45	1,33	0,5	39,58	1,28	1,49		3,24	100
β -larniitti	Spectrum 224	37,94			14,58	1,68		45,25				0,55	100
Dendriitti-kalsiumsilikaatti	Spectrum 225	40,6		1,49	8,36	1	0,4	36,37	1,02	1,76	0,36	8,64	100
β -larniitti	Spectrum 226	38,29		0,31	13,69	1,6		43,74	0,56	0,65		1,16	100

Jäähtymisnopeuden hidastuessa ja Ca-Si komponenttien lisääntyessä. KFP:n mineraaliseurue kehittyy seuraavanlaisesti (Kuva 14).

1. Dendriittinen kalsiumsilikaatti ja kalsiittiepuhtaudet vähenevät.
2. RO-faasista kehittyy omamuotoinen ja tasarakeinen magnesiumferriitti.
3. Srebrodolskiitin määrä vähenee, jolloin se esiintyy intersertiaalisena mineraalien välitiloissa eikä perusmassana.
4. Kalsiumsilikaatti sulasta kehittyy osittain- ja omamuotoinen β -larniitti dendriitti-kalsiumsilikaatin sijasta. β -larniitin määräsuhte KFP:ssä kasvaa, kunnes saavutetaan mineraalikemiallisesti ”granulaarinen β -larniittiseurue”, jonka perusmassa koostuu kalsiumsilikaateista.



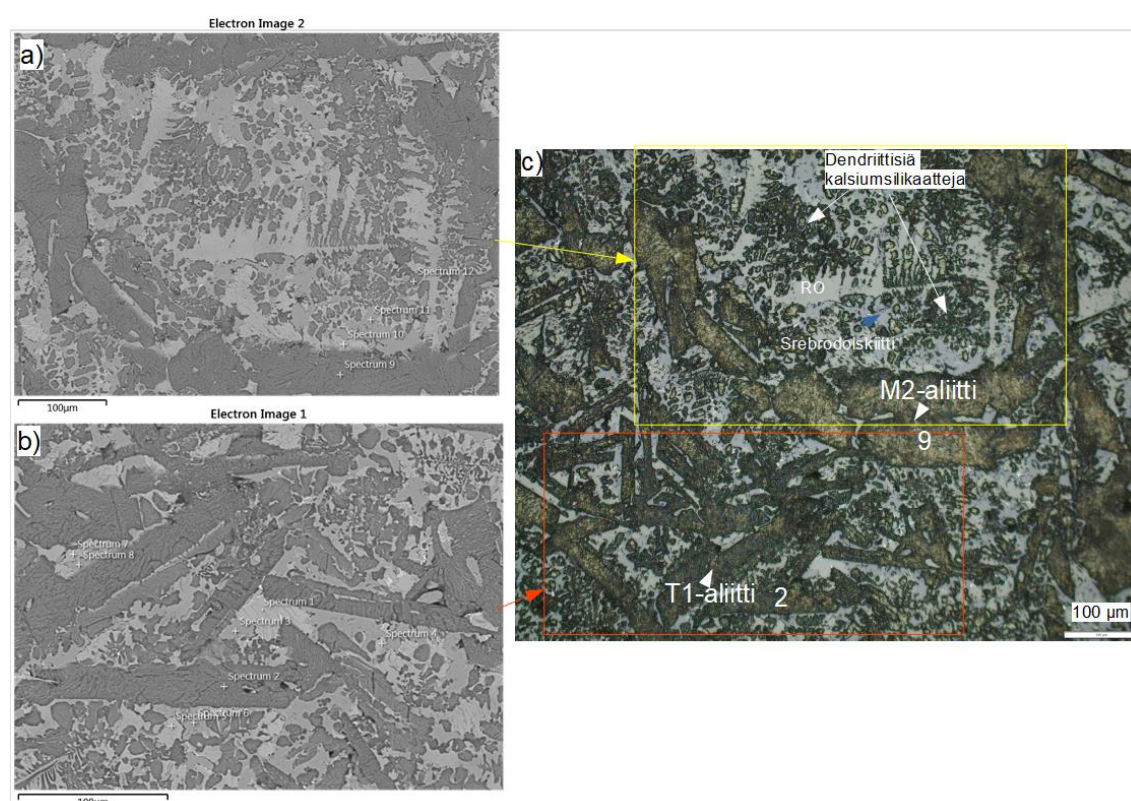
Amorfisen kalsiumferriitti-perusmassan kehittyminen

Kuva 14. Säikähtäneen β - ja dendriitti-kalsiumsilikaatti ja kalsiumferriittiperusmassaseurueen kehitys jäähtymisnopeuden hidastuessa ja Ca-Si komponenttien lisääntyessä on havainnoinut kuvissa **a-e**. Kuvat a-b) kuvaavat alkutilannetta, josta RO, epäpuhtaudet ja srebrodolskiitti sekä kalsiumsilikaatti alkavat kehittyä. Kuvissa c-d) havainnoidaan, miten epäpuhtauksien, kuten dendriittisen kalsiumsilikaatin ja kalsiitin, määrä vähenee kiteytymisprosessin edetessä kohti vaihetta e. Kuvan c-d) oikealla puolella RO-faasi on kehittynyt tasaiseksi ja itsenäiseksi magnesioferriitiksi. Srebrodolskiitin määrä on vähentynyt, ja se esiintyy muiden mineraalien välissä eikä enää muodosta omaa perusmassaa. Kuvien c-d) oikealla puoliskolla kalsiumsilikaatti sulasta kiteytyy hitaammassa jäähtymisnopeudessa β -larniittia eikä dendriittistä kalsiumsilikaattia, kuten kuvien vasemmalla puolella. Lopulta kuvassa e) havaitaan mineraalikoostumukseltaan tasaisempi, granulaarinen β -larniittiseurue.

4.3.2. Porfyriset kalsiumferriittiperusmassaseurueet

Porfyrisella KFP:lla tarkoitetaan sellaista kehitysasteeltaan riippumatonta KFP:ssaa, jossa on suurempina hajarakeina joko aliittia, α' -larniittia tai molempia. Porfyriittisessa tekstuuurissa suuret hajarakeet ovat asettuneena KFP:aan, johtuen hajarakeiden kiteytymistä ennen perusmassan säikähtämistä. Porfyriittiset KFP:t koostuvat omamuotoisista kalsiumsilikaattihajarakeista (aliitti, α' -larniitti tai molemmat), spinellimineraaleista (RO tai magnesioferriitti tai molemmat), kalsiumsilikaatista (dendriittinen kalsiumsilikaatti tai β -larniitti tai molemmat) sekä vierasmuotoisesta ja välitiloja täyttävästä srebrodolskiitista. Srebrodolskiitin määrä vähenee kehittyneemmissä KFP:ssa. Porfyriittisiin KFP:hin kuuluvat mineraalikoostumukseltaan ehjä- ja muuttunut aliittiseurue ja ferriittinen α' -larniittiseurue, sekä aliitti ja α' -larniittiseurue, joissa tavataan eri tekstuureja.

Säikähtänyt ehjä aliitti-mineraaliseurue (Kuva 15) koostuu aliitista (150–745 µm), RO:sta, magnesioferriitistä, β-larniitista (75–96 µm), dendriitti-kalsiumsilikaatista (< 15 µm), kalkista ja srebrodolskiitista. Mineraliseurue on tekstuuriltaan porfyrynen ja koostuu aliitin M2- ja T1-polymorfihajarakeista ja KFP:sta, jossa on paikoin β-larniittia. Virtaustekstuuri on vallitseva, ja KFP täyttää suurempien hajarakeiden kuten aliitin ja β-larniitin välitiloja. Perusmassassa esiintyy myös helmitekstuuria, jossa mineraalit muodostavat pyöreitä tai soikeita alueita (Liite 1a, Kuva 78) ja sirpaleita (Liite 1b, Kuva 84). Sirpaleet koostuvat myös muista mineraliseurueista.



Kuva 15. FE-SEM kuvat a-b) (electron image) 2 ja 1 rakeesta Tata2, sijainneista a ja b (Tata2a-b). Kuva c) näyttää rakeen Tata2a-b optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 1–12 löytyvät Taulukosta 8.

Taulukko 8. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosentteina rakeesta Tata 2 a-b (Kuva 15).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
RO	Spectrum 1	26,54	4,37				11,26			0,81	5,11	51,91	100
T1-Aliitti	Spectrum 2	38,29	0,23	0,27	13,36	0,85	42,35				0,51	4,13	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 3	30,09	0,31	2,4	0,8		31,25	3,89	1,98	0,25	0,75	28,28	100
RO	Spectrum 4	23,58	4,61				5,12				9,6	57,1	100
RO	Spectrum 5	23,22	5,95				5,4			0,64	7,8	56,98	100

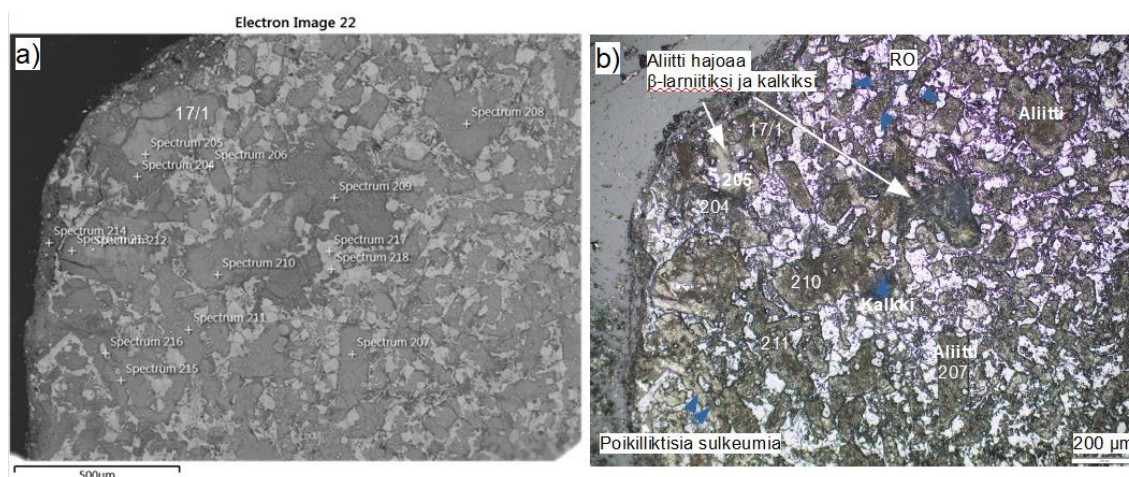
Srebrodolskiitti	Spectrum 6	30,14	0,4	2,44	0,82	31,24	3,47	2,21	0,55	28,72	100	
RO	Spectrum 7	24,6	8,2			4,63			0,53	7,5	54,55	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 8	30,74	0,29	2,81	1,74	0,27	33,98	2,56	2,61	0,45	24,55	100
M2-Aliitti	Spectrum 9	40,32			12,1	142,87				0,55	3,17	100
RO	Spectrum 10	25,91	6,68			9,12			0,67	4,85	52,78	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 11	29,84		2,36	0,65	31,31	4,05	2,04	0,59	29,17	100	
dendriittinen- kalsiumsilikaatti	Spectrum 12	35,05		0,21	13,07	2,41	46,6	0,44	0,66	1,55	100	

Näytteissä T12 ja T14 havaittiin aliitin muuttumista. Hitaassa jäähtymisessä epästabiili aliitti hajoaa stabiilimmiksi mineraaleiksi, α' - tai β -larniitiksi ja kalkiksi. Säikähtäneet aliittiseurueet (Tata 2, 12 ja 14) eivät ole magneettisia. Niiden spinellimineraalien raudan korvautumissuhde (Fe / Mg + Mn) vaihtelee 3,8 & 1,7–2,8 & 1,5.

Osa aliiteista on poikilliktisia eli ne sisältävät magnesioferriitti- ja srebrodolskiittisulkeumia. Aliitti (76–568 μm) on omamuotoinen ja dendriittinen, ja se esiintyy pylvämäisenä tai neliömäisenä ruskeana mineraalina. Aliitin muuttumistuotteet, β -larniitti ja kalkki, ovat vallitsevasti heterogeenisiä ja vierasmuotoisia. Heterogeenisellä mineraalilla tarkoitetaan sen ominaisuuksien vaihtelevan eri kohdissa kiteessä.

Kalkki on heijastavassa valossa sinertävän tummanruskea tai opaakki. β -larniitti on heijastavassa valossa harmaasti vihertävä tai kaksivärinen (harmaa ja vaalea). BSE-kuvassa muuttumisreaktio on havaittavissa: kalkki on tummin, aliitti vaaleampi ja β -larniitti vaalein (Kuva 16, vasen Fe-SEM kuva, Spectrum 17/1., 205, 204).

Kiteytymisjärjestys omamuotoisuuden ja sulkeumasuhteiden perusteella on magnesioferriitti \rightarrow aliitti \rightarrow dendriittinen kalsiumsilikaatti \rightarrow RO & srebrodolskiitti, jonka jälkeen aliitti hajoaa β -larniitiksi ja kalkiksi (Kuva 16).



Kuva 16. Säikähtänyt aliittiseurue, ja aliitin muuttuminen Spectrum 17/1., 205, 204 β -larniitiksi ja kalkiksi. FE-SEM kuva a) (electron image 22) on rakeesta Tata 14. Kuva b) näyttää rakeen Tata 14 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 204–218 löytyvät Taulukosta 9.

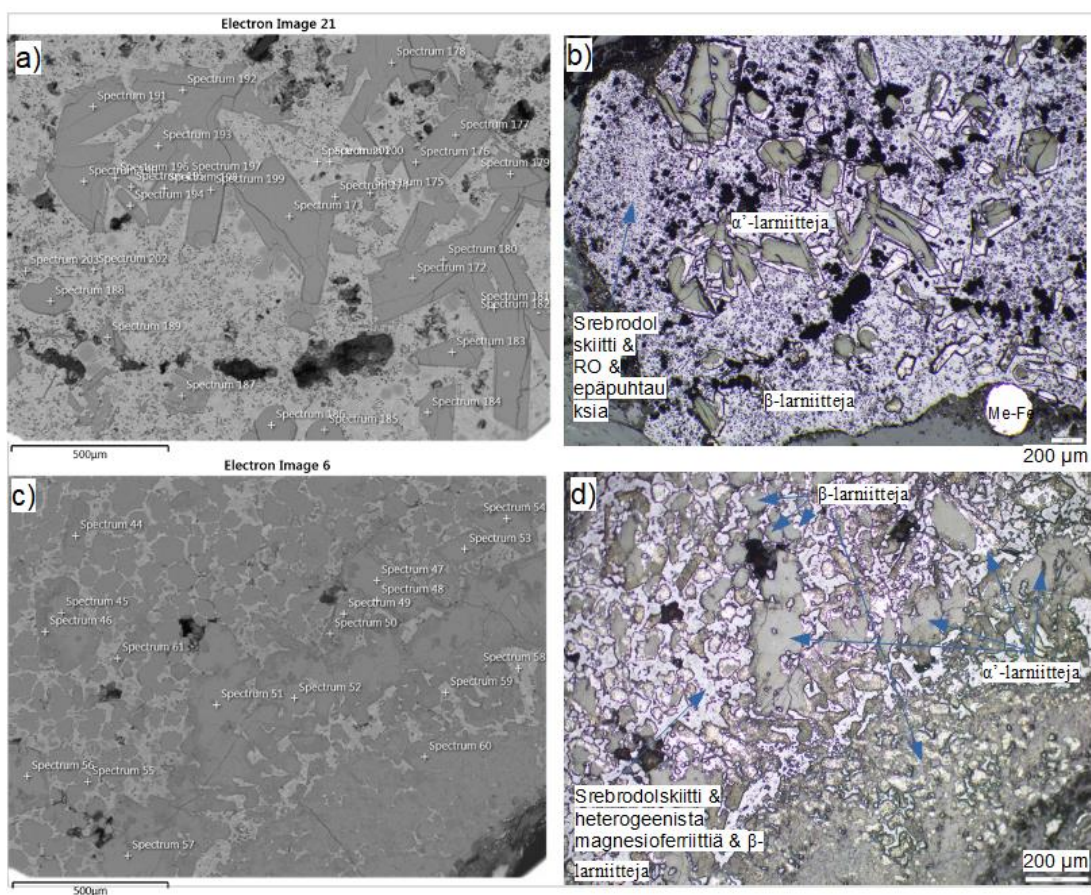
Taulukko 9. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosentteina rakeesta Tata 14 (Kuva 16).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Muuttuva Aliitti	17/1.														
Kalkki	Spectrum 204	43,61			0,41				55,98						100
Muuttunut β -larniitti	Spectrum 205	35,42		0,4	11,13	0,75			49,27		0,23		0,92	1,88	100
Ehjä Aliitti	Spectrum 206	32,17	0,26	0,29	10,64	0,76			51,3				1,47	3,11	100
Ehjä Aliitti	Spectrum 207	35,82	0,48	0,24	11,79	0,62			46,26				1,48	3,31	100
Ehjä Aliitti	Spectrum 208	38,73	0,76		11,49	0,76			44,72				1,13	2,4	100
Kalkki	Spectrum 209	29,63			0,19				70,18						100
Muuttuva Aliitti	Spectrum 210	41,59	1,68	0,41	10,81	0,64			36,17				1,77	6,92	100
Ehjä Aliitti	Spectrum 211	44,56	0,48	0,28	11,75	0,65			38,99				0,91	2,38	100
β -larniitti	Spectrum 212	38,61		0,31	10,72	0,79			46,89				0,76	1,92	100
Muuttuva Aliitti	Spectrum 213	41	1,03	0,58	12,26	1,54			33,82	0,5	0,36		2,28	6,62	100
Muuttuva β -larniitti	Spectrum 214	47,77	0,47	0,2	13,78		0,17	0,22	35,1		0,58		0,58	1,12	100
Aliitti	Spectrum 215	43,99	0,66	0,25	10,93	0,5		0,12	39,43				1,21	2,92	100
Srebrodolskiitti sulkeuma	Spectrum 216	33,81	0,49	4,33	1,3				31,11	5,76	2,08		0,91	20,19	100
RO	Spectrum 217	28,43	18,47						1,36			0,34	9,14	42,26	100
RO	Spectrum 218	26,11	19,37						0,78			0,49	8,9	44,34	100

Ferriittinen α' -larniittiseurue (Kuva 17) koostuu α' - (120–744 μm) ja β -larniittihajarakeista (76–200 μm), dendriittisestä-kalsiumsilikaatista (< 10 μm), RO-faasista, magnesioferriitistä (27–62 μm) ja srebrodolskiitista. Perusmassa on piirteiltään sama kuin edellä mainitulla säikähtäneellä KFP:lla.

Kuva 17 c-d osoittaa, että mineraaliseurue kehittyy samankaltaisesti kuin säikähtänyt β -larniitti ja dendriittinen-kalsiumsilikaatti sekä KFP, kun jäähtymisnopeus hidastuu, Ca-Si-komponenttien määrä kasvaa, magnesioferriitti yleistyy ja dendriittinen-kalsiumsilikaatti vähenee.

α' -larniitti on heterogeeninen mineraali, jolla on eri koostumuksellinen reunus. Vyöhykkeellisyys johtuu epätäydellisistä reaktiosuhteista kiteen ja sulan välillä. α' -larniitti on muodoltaan nelikulmainen ja omamuotoinen, ja se esiintyy sekä yksittäisenä että kerroksellisesti tai klusteriryhmittyneenä muiden α' -larniittien kanssa (Kuvat 20 ja 21). Kiteytymisjärjestys on magnesioferriitti \rightarrow α' -larniitti \rightarrow β -larniitti \rightarrow dendriittinen kalsiumsilikaatti \rightarrow RO ja srebrodolskiitti.



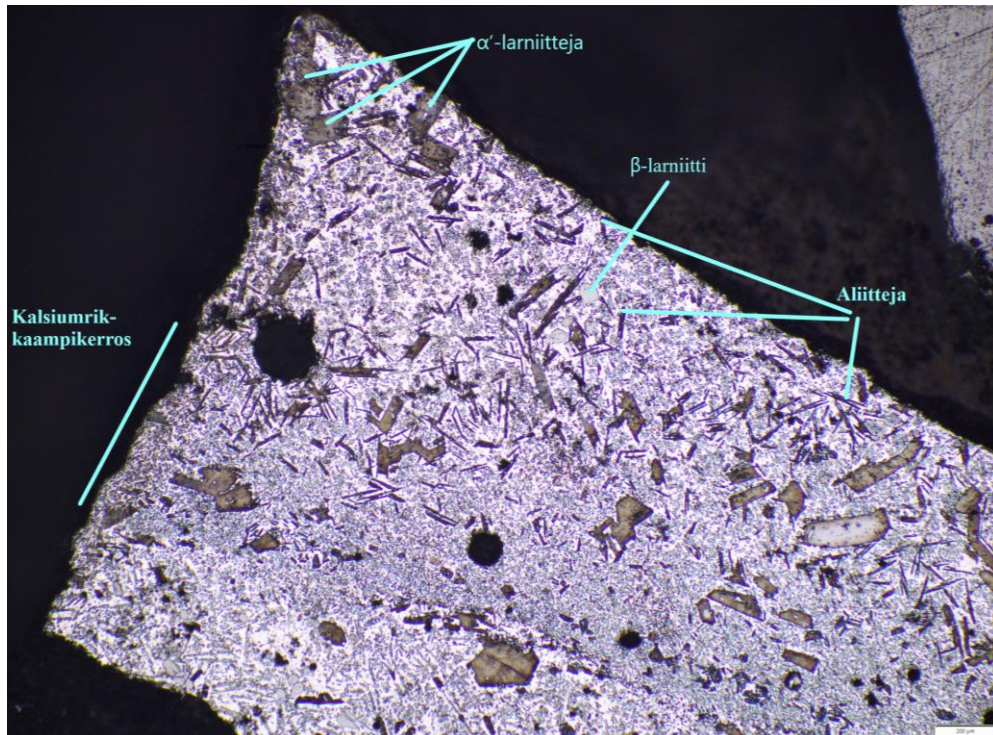
Kuva 17. α' -larniitti ja säikähtänyt kalsiumferriittiperusmassaseurue. FE-SEM kuva a-b) (electron image 21) on näytteestä Tata 13. Kuva b) näyttää rakeen Tata 13 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 172–203 löytyvät Taulukosta 10. Kuvissa c-d) on kehittyneempi α' -larniitti ja säikähtänyt kalsiumferriittiperusmassaseurue, jossa magnesioferriitti on huomattavasti yleistynyt ja epäpuhtaudet ovat vähentyneet. Lisäksi α' -larniitti on kerrostunut. Paikoin esiintyy myös β -larniittia, joka on tiiviisti keskittynyt (Taulukko 10, Spectrum 60). FE-SEM kuva c) (Electron image 6) on näytteestä Tata 1, joka on esitetty myös optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm) kuvassa d). Kuvassa merkityt mineraalien spektrit 44–60 löytyvät Taulukosta 10.

Taulukko 10. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosentteina näytteistä Tata 13 (a) ja Tata 1 (c) (Kuva 17).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Kuva a)													
α' -larniitti	Spectrum 172	37,71	0,6		11,4	0,5	46,93				0,8	2,06	100
α' -larniitti	Spectrum 173	36,92	0,59	0,18	11,13	0,63	47,41				0,86	2,29	100
—	Spectrum 174	45,5	2,05		1,28		34,61				5,29	11,27	100
α' -larniitti	Spectrum 175–184	37,6	0,28	0,18	11,09	0,62	46,68				0,68	2,86	100
β -larniitti	Spectrum 185	38,69			13,32	2,39	44,67					0,92	100
β -larniitti	Spectrum 186	37,92	0,19	0,26	13,47	2,15	44,63		0,53			0,86	100
Magnesioferriitti	Spectrum 187	28,75	29,8				2,15			0,99	7,75	30,56	100
β -larniitti	Spectrum 188	38,84		0,17	13,59	2,16	44,28					0,97	100
α' -larniitti	Spectrum 189–199	39,17	0,34	0,28	10,71	0,58	45,44				0,9	2,57	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 200	31,5	0,28	1,13	0,53		30,14	2,31	0,8	0,62	0,66	32,04	100
RO	Spectrum 201	26,98	4,1				13,03				8,42	47,47	100
Dendriitti-kalsiumsilikaatti	Spectrum 202	36,7		0,56	7,67	2,04	38,65	0,72	1,09			12,56	100
Dendriitti-kalsiumsilikaatti	Spectrum 203	41,4	0,25	0,23	11,49	2,18	40,68	0,4	0,66		0,3	2,42	100
Kuva c)													
α' -larniitti	Spectrum 44	42,18	0,17	0,26	13,57	1,33	41,14	0,31	0,32			0,71	100
α' -larniitti keskus	Spectrum 45,47	37,2	0,67	0,23	11,01	0,67	47,21				1,19	1,82	100
α' -larniitti reuna	Spectrum 46,48	37,82	0,78	0,24	12,4	0,68	43,65	0,29			1,06	3,07	100
α' -larniitti	Spectrum 49–52, ja 54,56,57,61	37,93	0,37	0,27	10,49	0,65	46,45	0,33	0,18		1,07	2,27	100
β -larniitti	Spectrum 53	37,73	0,55	0,24	10,77	0,76	46,53	0,27			1,09	2,05	100
α' -larniitti	Spectrum 54	37,24	0,68	0,25	10,94	0,61	47,13				1,08	2,07	100
β -larniitti	Spectrum 55	36,59		0,22	14,09	1,59	46,26				0,27	0,98	100
RO + Srebrodolskiitti	Spectrum 58	23,37	1,55	1,32	0,73	0,19	24,88	1,16	0,87		4,78	41,13	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 59	30,61	0,54	3,07	1,01		31,69	5,37	2,34	0,43	0,77	24,17	100
β -larniitti	Spectrum 60	38,1	0,21	0,35	9,31	0,87	47,58	0,39	0,23		0,92	2,04	100

Aliitti- ja α' -larniittiseurue sisältää useita eri mineraaleja, kuten aliittia, α -larniittia, β -larniittia, dendriittistä kalsiumsilikaattia, ro:ta, srebrodolskiittia ja magnesioferriittiä. Aliitti ja α' -larniitti ovat usein hieno- ja keskikokoisia hajarakeina, jotka sisältävät muita mineraaleja sisällään, mutta esiintyvät myös suurempina hajarakeina. Perusmassa on samaa aiemmin kuvattua KFP:ta, ja siinä on havaittavissa virtaustekstuureja.

Kuva 18 esittää β -larniitin määräsuhteen tiheytyvän oksidiseen KFP:aan kerrosmaisesti, jota näyttää kontrolloivan virtaustekstuuri, jossa on tasarakeinen Ca-Si rikkaampi kerros. Kalsiumsilikaattirikkaamman kerroksen todennäköisesti kerrostaa anistrooppinen (eri suuruinen/voimainen) sulan virtaus.



Kuva 18. Aliitti ja α' - β -larniitti hajarakeet sekä kalsiumferriittiperusmassaseurue.

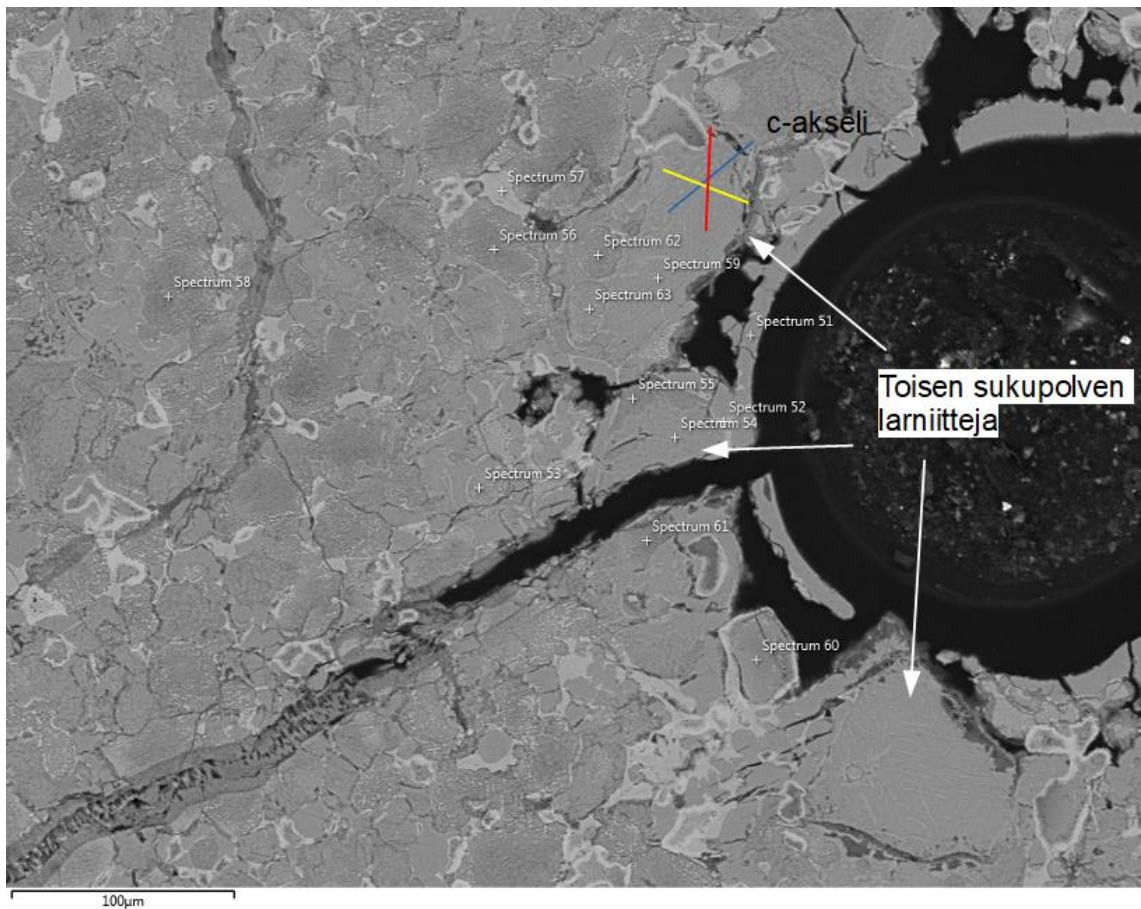
4.3.3. Kahden sukupolven larniittiseurue

Kahden sukupolven tasarakeinen larniittiseurue koostuu larniitista (46–156 μm), magnesioferriitistä (30–40 μm), shulaminiitista ja dolomiitista (Kuva 19). Se esiintyy paikallisena esiintymänä hitaasti jäähtyneessä β -larniittiseurueessa ja on heikosti magneettinen. Mineraaliseurueessa esiintyy kaksi eri sukupolven larniittia. Ensimmäisen sukupolven β -larniitti on tekstuuriltaan tasarakeinen ja granulaarinen sekä homogeeninen. Se kiteytyy aliitin jälkeen kalsiumsilikaattijäännösslusta. Sille on ominaista korkea fosforipitoisuus.

Toisen sukupolven larniitti muodostuu lämpötilan laskiessa 1 250 °C:een, jolloin epästabiili aliitti hajoaa. Sen fosforipitoisuus on alhainen, koska aliitin kyky sitoa fosforia on rajallinen (Bodéan et al. 2021). Lämpötilaolosuhteet määräävät, muodostuuko β - vai α' -larniittia. Näytteen toisen sukupolven larniitti on kidemuodoltaan pylväsmäinen, joten se on α' -larniittia. Se on tekstuuriltaan heterogeeninen ja sisältää kalkkisuotamia.

Kalkkisuotamat esiintyvät kolmessa suunnassa: c-kideakselin suuntaisesti ja ristikkäisesti (Kuva 19). Kuvan 20 fosforipitoisuuskartta osoittaa, että toisen sukupolven larniittiseurueella on alhainen fosforipitoisuus verrattuna ensimmäisen sukupolven β -larniittiseurueeseen.

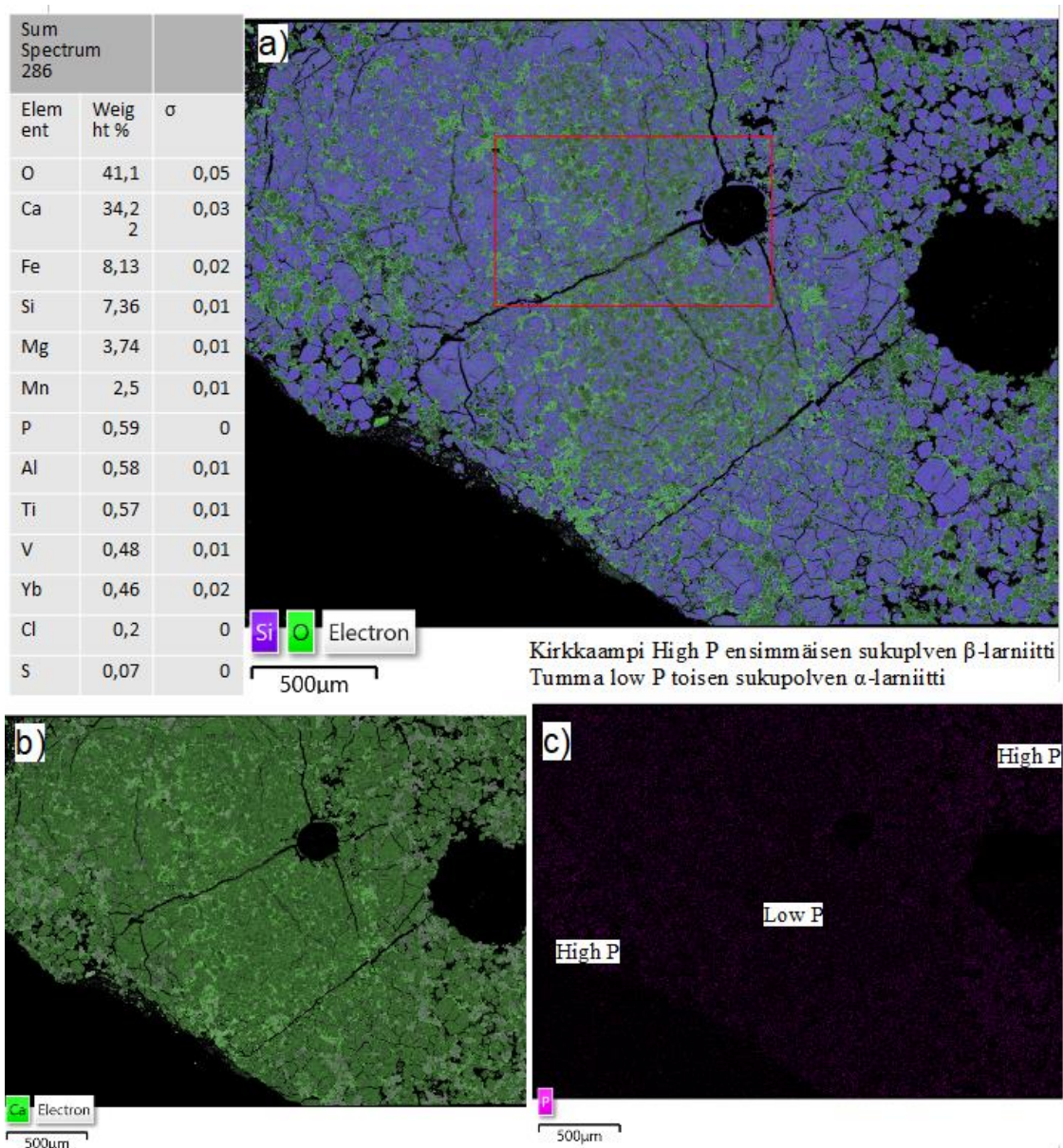
Magnesioferriitti esiintyy osittain omamuotoisena ja heterogeenisenä, ja sillä on Mg- ja Mn-ydin sekä ferriittireunus. Sen Fe/Mg+Mn-suhde on alhainen (0,3) johtuen alhaisesta rautapitoisuudesta (15 %). Shulaminiitti eli kalsiumferriitti esiintyy vierasmuotoisena välitilojen täyteenä, erityisesti β -larniitin ja dolomiitin kontaktikohdissa.



Kuva 19. FE-SEM kuva rakeesta Tata 6. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 51–63 löytyvät Taulukosta 11. Toisen sukupolven larniittiseurueen α' -larniitteja, jossa kalkkisuotamat esiintyvät järjestelmällisesti kolmessa suunnassa, ensiksi c-kideakselin suuntaisesti ja toiseksi ristikkäisesti, jossa akselien 2 ja 3 suotamat leikkaavat toisiaan

Taulukko 11. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosenteina näytteestä Tata 6 (Kuva 19).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Total
1- β -larniitti	Spectrum 51	36,89		0,6	12,09	2,09		45,12	1,11	1,29			0,81		100
Shulaminiitti	Spectrum 52	33,1	0,53	2,87	1,44	0,18	0,17	31,55	12,09	1,93	1,26	0,85	13,28	0,74	100
Ylijäämä-dolomiitti	Spectrum 53	39,33	3,06					43,51				5,65	8,46		100
2- α' -larniitti	Spectrum 54	37,99			10,8	0,66		47,69	0,38			0,93	1,54		100
2- α' -larniitti	Spectrum 55	39,51	0,76	0,41	12,13	0,78		41,03	0,38	0,3		1,3	3,4		100
Ylijäämä-dolomiitti	Spectrum 56	39,02	2,96					46,09				6,08	5,84		100
Shulaminiitti	Spectrum 57	32,45	0,49	2,56	1,31			33,17	12,77	2,45	1,36	0,94	11,93	0,56	100
Ylijäämä-dolomiitti	Spectrum 58	42,56	1,54					45,04				5,42	5,44		100
2- α' -larniitti	Spectrum 59	37,43	0,35	0,34	10,51	0,72		46,12	0,3			1,07	3,16		100
Magnesioferritti	Spectrum 60	30,8	35,27					1,02			0,33	7,05	25,53		100
Ylijäämä-dolomiitti	Spectrum 61	39,99	1,67					46,43				6,21	5,7		100
Ylijäämä-dolomiitti	Spectrum 62	37,56	1,65					47,98				6,43	6,38		100
Ylijäämä-dolomiitti	Spectrum 63	36,89	1,66					47,6				6,43	7,43		100



Kuva 20. Kuva a) erottaa hyvin kirkaan vihreän shulaminiitin ja tumman ylijäämä dolomiitin sekä magnesioferriitin violetista larniittiperusmassasta. Punaisella merkitty alue kohdistaa Fe-Sem ja heijastavanvalonmikroskoopin tutkimusalueen laajemmasta kemiakartasta. Kuvassa b) Ca-pitoisuus eroaa eri mineraalien välillä. Kuvasta c) ilmenee toisen sukupolven larniitin esiintyvän paikallisesti ensimmäisen sukupolven β -larniittiperusmassassa.

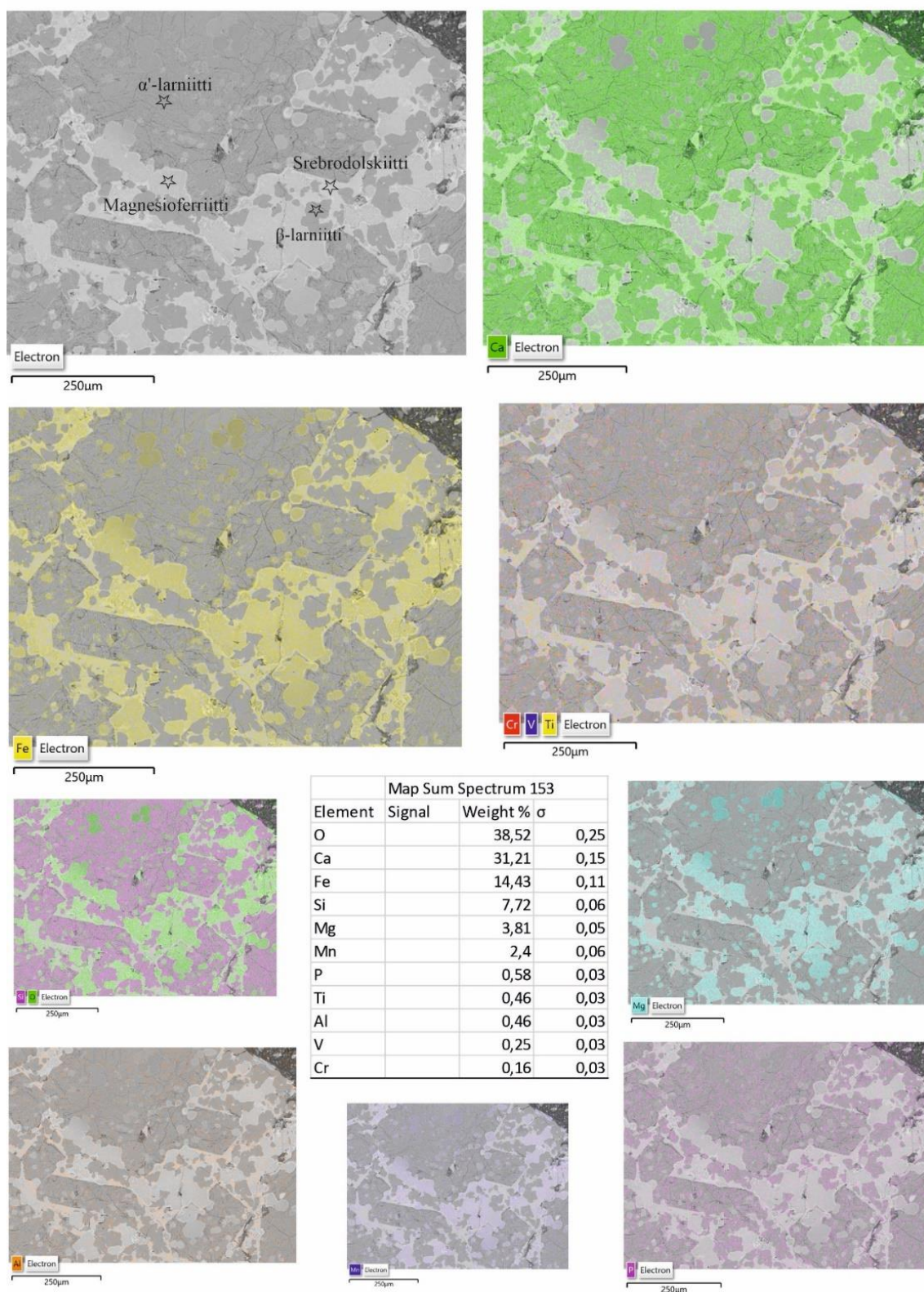
4.3.4. α' -larniitti ja keskinopeudella jäähtynyt kalsiumsilikaattiperusmassa

α' -larniitti ja keskinopeudella jäähtynyt kalsiumsilikaattiperusmassaseurue (KSP) koostuu α' -larniitista, β -larniitista, magnesioferriitistä, srebrodolskiitti-shulaminiitti-kiinteäseos-sarjan mineraaleista ja saostuneesta kalkista (Kuva 21). Mineraaliseurue ei ole magneettinen.

KSP koostuu subofiittista β -larniittia, joka vallitsevasti sulkee sisäänsä vain osittain magnesioferriittejä. Tasarakeinen magnesioferriitti esiintyy glomerofyyrisinä aggregaateina, eli yksittäiset magnesioferriitti ”subaggrekaatit” ovat klusteroituneet yhdeksi mineraali-aggrekaateiksi vajotessaan painovoiman vaikutuksesta. Klusterointiprosessissa vähintään kaksi törmäävää samaa mineraalia yhdistyvät keskenään, jos ne osuvat toisiinsa kristallografisen jatkuvuuden täyttämisen ehdoin. Magnesioferriitin raudan korvautumissuhde eli $(\text{Fe} / \text{Mg} + \text{Mn})$ vaihtelee 1,1–1,7.

Poikillikkinen α' -larniitti sisältää useita magnesiumpitoisempia magnesiumferriittejä kuin perusmassassa esiintyvät vaaleammat magnesiumferriitit. Huomioitavana tekstuurina ovat α' -larniittidomainit, jotka ovat havaittavissa vain näytteessä Tata 7, jossa α' -larniitti esiintyy kerroksellisissa tasoissa. Kalkki on muodostunut keskinopeassa jäähtymisessä, jolloin kaikki kalsium ei ole ehtinyt sitoutua kalsiumsilikaatteihin tai kalsiumferriitteihin. Kalkki on usein esiintynyt muiden mineraalien välissä vierasmuotoisena, ja sen korkea mangaani- ja rautapitoisuus johtuu pienistä RO-sulkeumista. Kalkin esiintymisestä seuraa havaittava srebrodolskiitti-shulaminiitin määrän lasku muihin KSP-seurueisiin verrattuna. Havaittavat srebrodolskiitti-shulaminiitti esiintyvät välitiloja täyttävänä sekä α' -larniitin raerajalla ja sulkeumana, että glomerofyyrisen magnesioferriitin välitiloissa vierasmuotoisena.

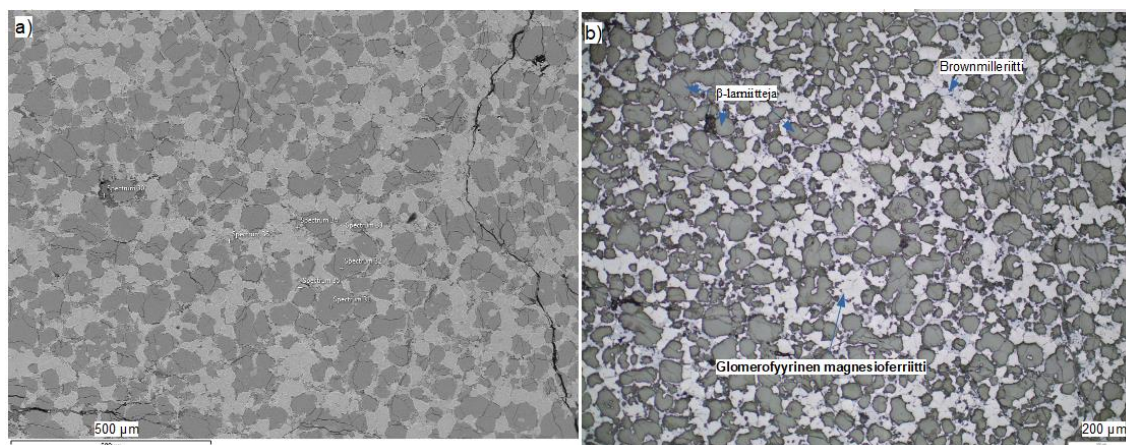
Kiteytymisjärjestys omamuotoisuuden ja sulkeumasuhteiden perusteella on magnesioferriitti \rightarrow α' -larniitti \rightarrow β -larniitti \rightarrow srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti \rightarrow kalkki.



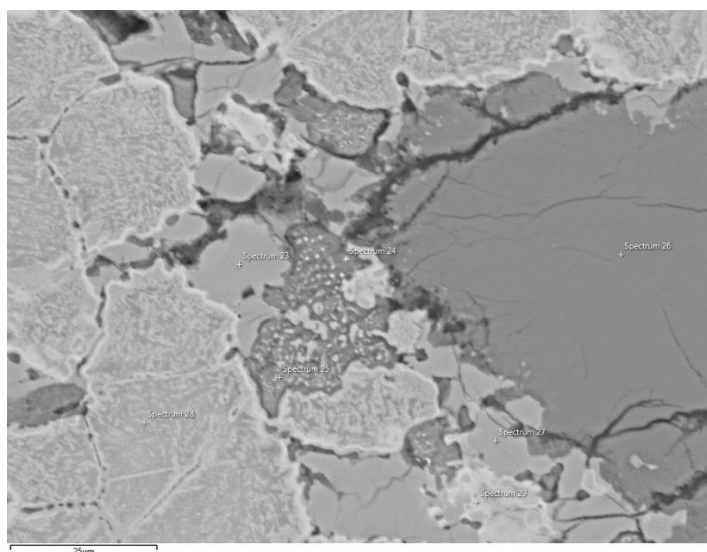
Kuva 21. BSE-alkuainejakaumakartta näyttävästä Tata 7, ja mineraaliseurueesta "α'-larniitti ja hitaasti jäähtynyt kalsiumsilikaattiperusmassaseurue". Ca esiintyy korkeapitoisena α'- ja β-larniitissa, mutta myös srebrodolskiitissa. Fe esiintyy magnesioferriitissä ja srebrodolskiitissa. Magnesioferriitin koostumus vaihtelee. Sulkeumana olevilla magnesioferriiteillä on korkeampi Mg pitoisuus, mutta alhaisempi Fe ja Mn pitoisuus kuin perusmassassa sijoittuvilla magnesioferriiteillä. Cr ja V eivät ole keskittyneitä tiettyihin mineraaleihin kemiakartan perusteella, kuitenkin Ti ja Al sitoutuvat srebrodolskiittiin. P sitoutuu α'- ja β-larniitteihin.

4.3.5. Granulaarinen magnesioferriitti ja β -larniittiseurue

Granulaarinen magnesioferriitti ja β -larniittiseurue koostuu β -larniitista, magnesioferriitistä, srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti-kiinteäseosarjasta ja saostuneesta kalkista. Mineraaliseurue on tekstuurltaan granulaarinen, jonka muodostavat tasarakeiset β -larniitti (32–97 μm) ja glomerofyyrinen magnesioferriitti (yksittäinen magnesioferriitti 30–40 μm) (Kuva 22). β -larniitin kiderajat ovat selvästi nähtävissä ja ovat suurimmaksi osaksi omamuotoisia ja osittain omamuotoisia, antaen granulaarisen ulkonäön verrattaessa keskinopeudella jäähtyneeseen subofiittiseen β -larniittiin. β -larniitin ja magnesioferriitin välitiloja täyttävät heterogeeninen kalkki, sekä srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti (Kuva 23). Kiteytymisjärjestys omamuotoisuuden ja sulkeumasuhteiden perusteella on magnesioferriitti \rightarrow β -larniitti \rightarrow srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti \rightarrow kalkki. Granulaarinen β -larniittiseurue on vahvasti magneettinen ja magnesiumferriitin raudan korvautumissuhde eli $(\text{Fe} / \text{Mg} + \text{Mn})$ on noin 2,5.



Kuva 22. Granulaarinen magnesioferriitti ja β -larniittiseurue. Kuva a) näyttää FE-SEM (500 μm) kuvan näytteestä Tata 5. Kuva b) näyttää rakeen Tata 5 heijastuvassa valossa (200 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 30–36 löytyvät taulukosta 12.



Kuva 23. Välitiloja täyttävä ja heterogeeninen kalkki (Taulukko 11, Spectrum 24 ja 25) granulaarisessa magnesioferriitti ja β -larniittiseurueessa. FE-SEM-kuva näytteestä Tata 5. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 23–29 löytyvät taulukosta 12.

Taulukko 12. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä Tata 5 (Kuva 22 ja Kuva 23).

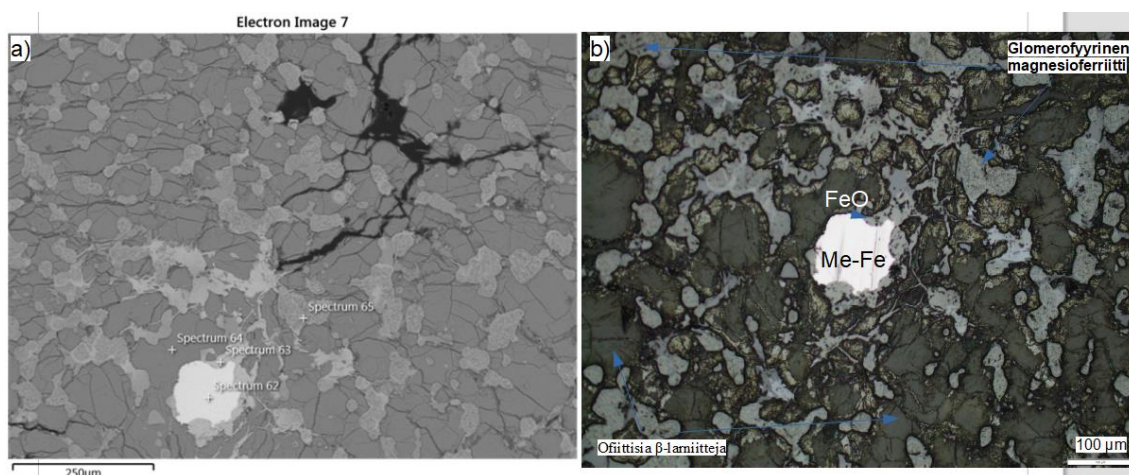
Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Brownmilleriitti	Spectrum 23	31,1	0,41	5,32	0,54			31,81	2,26	1,67		0,71	26,2	100
RO ja Kalkki	Spectrum 24	33,15	5,09		0,16			24,84				7,98	28,78	100
Kalkki	Spectrum 25	35,22	0,88					47,64				4,73	11,53	100
β -larniitti	Spectrum 26	37,58		0,2	14,15	1,65		45,29		0,38			0,74	100
Brownmilleriitti	Spectrum 27	31,94	0,53	4,53	0,71			31,61	3,21	1,41		0,8	25,27	100
Magnesiofettiitti	Spectrum 28	27,53	10,65					3,28			0,42	9,21	48,92	100
RO	Spectrum 29	28,39	3,2					1,33				9,14	57,93	100
Kalkki	Spectrum 30	41,42			0,26			57,84					0,48	100
β -larniitti	Spectrum 31	36,56		0,2	14,38	1,52		46,19		0,45			0,7	100
β -larniitti	Spectrum 32	38,22	0,38	0,27	13,79	1,83		43,96		0,47			1,07	100
Magnesiofettiitti	Spectrum 33	26,64	9,8					2,33				9,54	51,68	100
Kalkki	Spectrum 34	34,98	1,06		0,21			47,05				5,36	11,34	100
Brownmilleriitti	Spectrum 35	30,06	0,4	4,19	0,87			30,93	2,01	1,35		1,09	29,1	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 36	35,91		2,91	3,19	0,35	0,16	32,55	0,66	1,13			23,14	100

4.3.6. Magnesioferriitti ja hitaasti jäähtynyt β -larniittiseurue

Hitaasti jäähtynyt magnesioferriitti ja β -larniittiseurue koostuu β -larniitista, magnesioferriitistä, ja srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti-kiinteäseosarjasta (Kuva 24). Verrattaessa granulaariseen magnesioferriitti ja β -larniittiseurueeseen, β -

larniitti esiintyy karkearakeisempana (usein yli 100 μm) ja ofiittisena, sulkien täysin magnesioferriitti-aggregaatteja sisälleen. β -larniitti on myös ulkoasultaan halkeileva, toisin kuin muissa β -larniittiseurueissa.

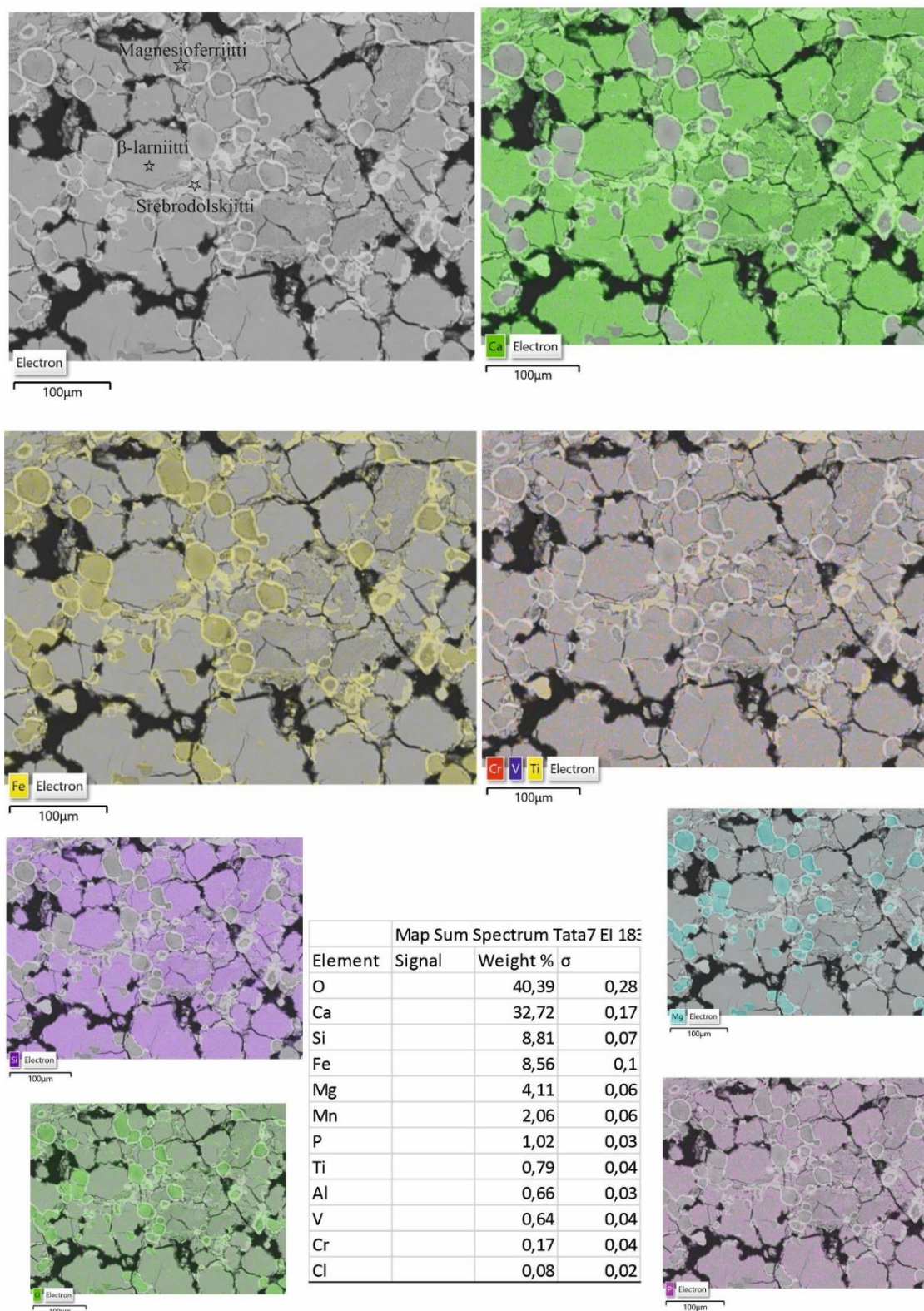
Hitaasti jäähtyneen β -larniittiseurueen magnesioferriitin koostumus ja ulkomuoto vaihtelevat. Esimerkiksi Tata 3 näytteessä magnesioferriitti esiintyy heterogeenisenä, magnesiumferriitin raudan korvautumissuhde eli $(\text{Fe} / \text{Mg} + \text{Mn})$ on 1,4 mineraaliseurueesta vahvasti magneettisen. Vertauksena näyte Tata 8 sisältää homogeenista magnesioferriittiä, joka on ei-magneettisen (Liite 1a, Kuva 78 ja Liite 1b, Kuva 89).



Kuva 24. Magnesioferriitti ja hitaasti jäähtynyt β -larniittiseurue. FE-SEM (250 μm) kuva a) rakeesta Tata 3. Kuva b) näyttää rakeen Tata 3 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 62–65 löytyvät Taulukosta 13.

Taulukko 13. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosenteina näytteestä Tata 3 (Kuva 24).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Total
Metallinen - Fe	Spectrum 62										100	100
FeO	Spectrum 63	24,43	1,54				0,51			0,91	72,62	100
β -larniitti	Spectrum 64	37,18		0,37	13,29	1,49	45,5	0,76	0,77		0,64	100
Magnesioferriitti	Spectrum 65	28,26	18,68				0,69			11,15	41,21	100



Kuva 25. BSE-alkuainejakaumakartta näytteestä Tata 4, ja mineraaliseurueesta ”Hitaasti jäähtynyt magnesioferriitti ja β -larniittiseurue”. Ca esiintyy larniitissa ja srebrodolskiitissa sekä magnesioferriitin kehällä. Ca pitoisuus vaihtelee β -larniittien välillä. Fe esiintyy srebrodolskiitissa ja magnesioferriitissä. Cr ja V eivät ole keskittyneitä tiettyihin mineraaleihin kemiakartan perusteella, kuitenkin Ti keskittyy srebrodolskiittiin. Mg esiintyy magnesioferriitissä. P esiintyy β -larniitissa.

4.4. Mineraalit

Tata Steelin-näytteistä tunnistettiin sekä XRD:llä, että energiadisersiivisellä spektroskopiolla (EDS) seuraavat mineraalit; sekoittumaton metallinen rauta, kalsiumsilikaatit, oksidit sekä mono-oksidi- ja toissijaiset rapautuneet mineraalit. Kalsiumsilikaatteihin kuuluvat aliitti ja larniitin kaksi polymorfia: α' - ja β -larniitti. Oksideihin kuuluvat spinelli-ryhmän magnesioferriitti ja Ro-faasi sekä yleisesti perusmassa muodostava srebrodolskiitti. Srebrodolskiitti $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al})\text{O}_5$ on kiinteäseos sarja, jossa sen alumiinirikkaampi päätejäsen on nimeltään brownmilleriitti. Lisäksi tavataan brownmilleriitin titaanipitoista päätejäsentä shulaminiittia $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$. RO ($\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{O}$) esiintyy srebrodolskiitin yhteydessä alijäähtyneissä rakeissa. Vapaa kalkki esiintyy saostuneena raerajoilla, ja osittain reagoineena ylijäämä-hajarakeena. Toissijaisia rapautumismineraaleja, kuten portlandiittia (hydratoitunut vapaa kalkki) ja kalsiittia (karbonoitunut vapaa kalkki, CaCO_3), esiintyy rakeiden reunoilla. Kaikki tunnistetut mineraalit on jaettu luokittain taulukoihin 14–17, joissa kerrotaan niiden kemiallinen kaava, kidejärjestelmä, tekstuuri, raekoko, ja esiintyminen.

Taulukko 14. Kalsiumsilikaatit.

Mineraali ja tunnistusmenetelmä, X = XRD, E = EDS	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Tekstuuri O = omamuo- toinen S = osittain omamuo toinen V = Vieras muotoinen	Raekoko μm	Esiintyminen Kalsiumferriittiperusmassa (KFP) Kalsiumsilikaattiperusmassa (KSP)
Aliitti (X, E)	Ca_3SiO_5	Rombinen monokliininen	tai Poikillikkinen hajarae	150–745 μm	KFP
α' -larniitti (X, E)	Ca_2SiO_4	Rombinen	Poikillikkinen hajarae	80–1045 μm	KFP & KSP
β -larniitti (X, E)	Ca_2SiO_4	Monokliininen	Rakeinen, subofiittinen ja ofiittinen	15–200 μm	KFP & KSP
Dendriittinen-kalsiumsilikaatti (E)	Ca_2SiO_4		Dendriittinen	$\approx 10 \mu\text{m}$	KFP

Taulukko 15. Kalsiumferriitit.

Mineraali ja tunnistusmenetelmä	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Tekstuuri	Raekoko	Esiintyminen
Srebrodolskiitti (X, E)	$\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5 - \text{Ca}_2 \text{Fe}_{1.885} \text{Al}_{0.115} \text{O}_5$	Rombinen	V lasi		KFP & KSP
Brownmilleriitti (X)	$\text{Ca}_2 \text{FeAlO}_5$	Rombinen	V lasi		KFP & KSP
Shulami-niitti (X, E)	$\text{Ca}_3 \text{TiFe}^{+3} \text{AlO}_8$	Rombinen	V lasi		KFP & KSP

Taulukko 16. Spinellit.

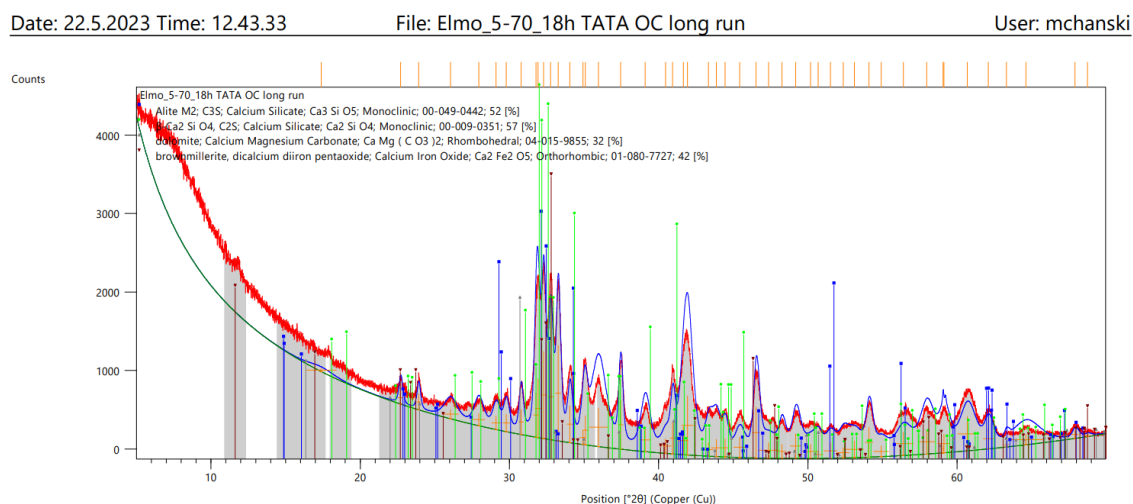
Mineraalin nimi ja tunnistusmenetelmä	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Tekstuuri	Raekoko	Esiintyminen
Magnesiumferriitti (X)	MgFe_2O_4	Kuutiollinen	Glomerofyyrinen spinelli	10–75 μm	KFP & KSP
RO-faasi (E)	$(\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{O})$		Rakeinen ja vierasmuotoinen säikähtäneissä KFP		KFP

Taulukko 17. Sekundaariset rapautumismineraalit ja oksidit.

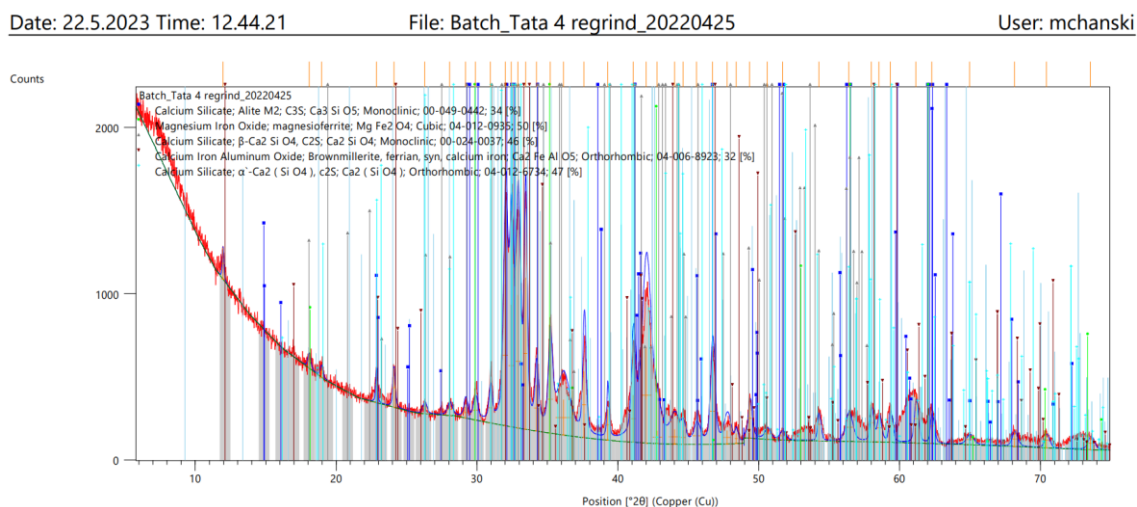
Mineraalin nimi ja tunnistusmenetelmä	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Tekstuuri	Raekoko	Esiintyminen
Kalsiitti (X, E)	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Rombinen	V	< 0,25 mm	KFP & KSP ja raerajoilla
Portlandiitti (X)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Heksagoninen	-	< 0,25 mm	KFP & KSP ja raerajoilla
Kalkki (E)	CaO				KFP & KSP
Periklaasi (E)	MgO	Kuutiollinen	Pitkittäinen heterogeenisistä kuutioista kasaantunut kappale	Kuutiot 200–350 μm , ja pitkittäinen kappale 1633 μm	KFP
Metallinen rauta (E)	Fe	Kuutiollinen	Sekoittumaton pallomainen pisara tai suurempana vierasmuotoinen.	30–340 μm	KFP & KSP ja yksittäisenä rakeena

4.4.1. Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla.

Tata Steel-näytteen fraktioiden mineraloginen koostumus määritettiin XRD-analyysillä ja highscoreplus-ohjelmistolla (Kuvat 26–31). Taulukko 18 esittää näytteen mineralogisen koostumuksen muutoksia rakeon pienentyessä. Kaikissa fraktioissa havaittiin aliittia, β -larniittia, magnesioferriittiä ja srebrodolskiitti (Fe) –brownmilleriitti (Al) –shulaminiitti (Ti) –sarjaa. α' -larniittia havaittiin vain 8–0,25 mm:n raekokojakaumassa, kun taas kalsiittia ja portlandiittia esiintyi ainoastaan alle 0,25 mm:n fraktiossa. M2-aliittia ei havaittu alle 4 mm:n rakeissa.



Kuva 26. Tata Steel-näytteen mineraloginen kokonaiskoostumus.

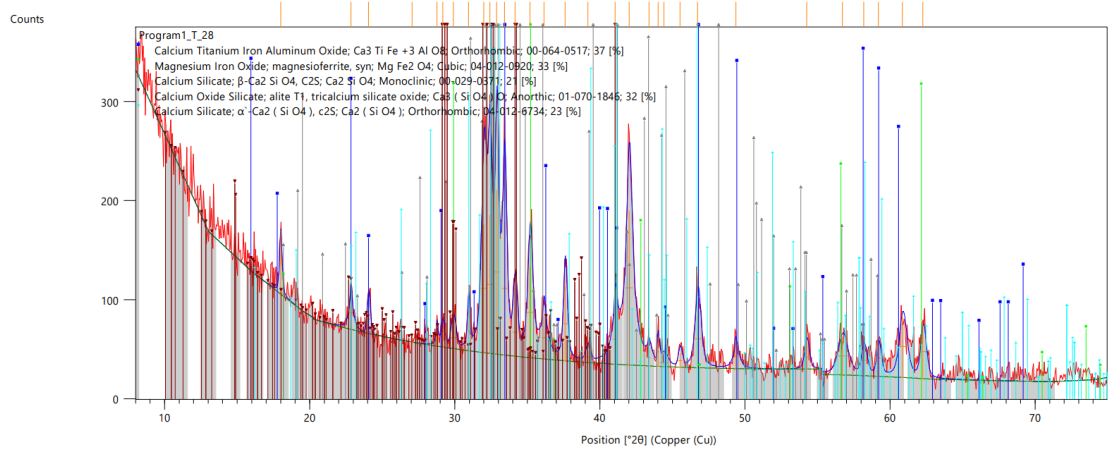


Kuva 27. Tata Steel-näytteen raekokofraktion 8–4 mm mineraloginen koostumus.

Date: 22.5.2023 Time: 12.44.53

File: Program1_T_28

User: mchanski

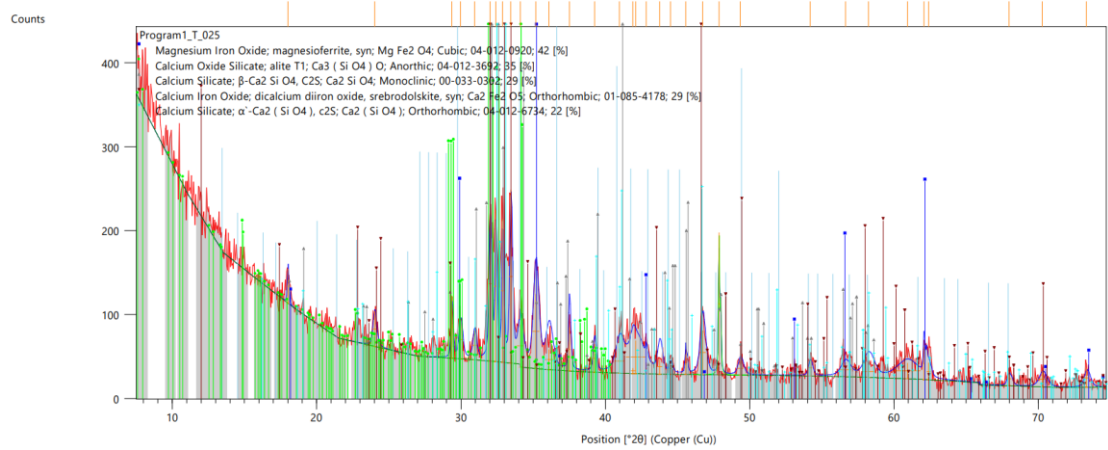


Kuva 28. Tata Steel-näytteen raekokofraktion 4–2,8 mm mineraloginen koostumus.

Date: 22.5.2023 Time: 12.45.29

File: Program1_T_025

User: mchanski

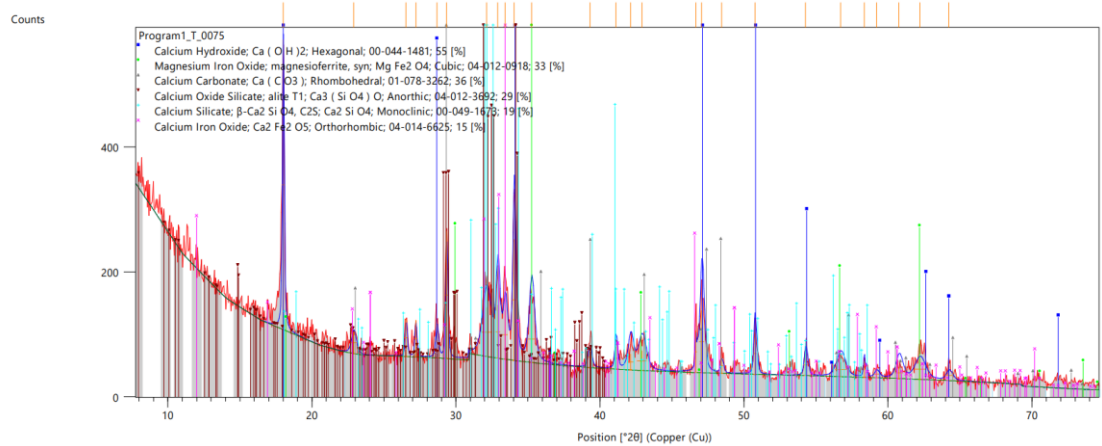


Kuva 29. Tata Steel-näytteen raekokofraktion 2,8–0,25 mm mineraloginen koostumus.

Date: 22.5.2023 Time: 12.46.01

File: Program1_T_0075

User: mchanski

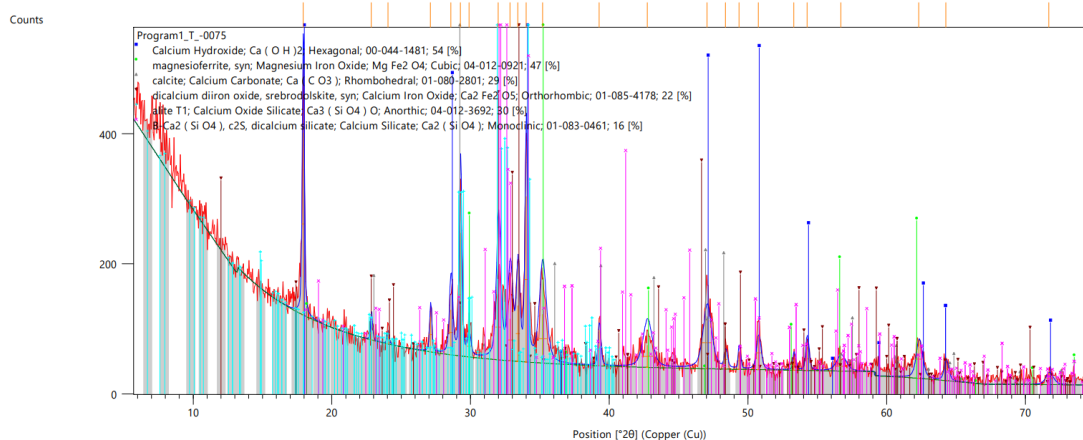


Kuva 30. Tata Steel-näytteen raekokofraktion 0,25–0,075 mm mineraloginen koostumus.

Date: 22.5.2023 Time: 12.46.32

File: Program1_T_-0075

User: mchanski



Kuva 31. Tata Steel-näytteen pohjafraction <0,075 mm mineraloginen koostumus.

Taulukko 18. Tata Steel-näytteen mineralogisen koostumuksen muutokset raekoon pienentyessä XRD tuloksiin pohjautuen.

Mineraali	Kokonäyte (WS)	8–4 mm	4–2,8 mm	2,8–0,25 mm	0,25–0,075 mm	< 0,075 mm
Aliitti-M2, 1 050 °C	x	x				
Aliitti-T1, 600 °C			x	x	x	x
α'-larniitti		x	x	x		
β -larniitti	x	x	x	x	x	x
Srebrodolskiitti-sarja	x Fe	x Al	x Ti	x Fe	x Fe	x Fe
Magnesioferriitti		x	x	x	x	x
Kalsiitti					x	x
Portlandiitti					x	x
Dolomiitti	x					

4.5. Kvantitatiivinen mineraalikemia

Mineraalikemiassa käytettiin EPMA:a määrittämään tarkasti päämineraalien kemiallinen koostumus. Raudan hapetusastetta kaikissa mineraalifaaseissa ei tiedetä, joten Liite 4 sisältää analyysipisteet laskettuina divalentille raudalle ja Liite 5 trivalentille raudalle.

4.5.1. Kalsiumsilikaatit

Näytteissä havaittiin aliitin muuttuvan β -larniitiksi ja kalkiksi, joten näytteestä T14 otettiin kolme analyysipistettä. Ensiksi mitattiin muuttuneen aliitin koostumus (Kuva 16, spectrum 17/1.), ja sen muuttumistuotteen eli β -larniitin koostumus (Kuva 16, Spectrum 205), jonka jälkeen analysoitiin muuttumaton ehjä aliitti (Kuva 16, Spectrum 206) vertaukseksi. Aliittien kvantitatiivinen alkuainekoostumus on annettu taulukossa 19, ja β -larniitin eri ulkomuotojen taulukossa 20.

Taulukko 19. Ehjän ja muuttuvan aliitin sekä muuttuneen β -larniitin kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosenteina.

Spectrum merkki	Mineraali (EPMA index)	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe ³⁺	Mn	V	O	Total
Spectrum 205	Aliitista muuttunut β -larniitti ^{16/1.}	0,13	10,92	0,31	0,74	49,36	0,02	0,22	1,77	1,01	0,19	34,76	99,43
17/1.	Muuttuva aliitti ^{17/1}	0,65	11,51	0,37	0,76	41,73	0,04	0,25	2,25	1,3	0,1	33,09	92,06
Spectrum 206	Ehjä aliitti 18 / 1	0,45	10,92	0,33	0,73	44,82	0,02	0,21	3,46	1,08	0,15	33,89	96,05

Aliitin koostumuksen määrittäminen on haastavaa sen heterogeenisuuden vuoksi. Taulukon 19 alhainen summapitoisuus viittaa siihen, että saatu data ei ole täysin luotettava. Yleisesti hyväksytään, että summapitoisuuden tulisi olla $\pm 2\%$ 100 %:sta.

Ehjä-muuttuva-aliitti sisältää 45–42 p.% kalsiumia, 11 p.% piitä, 34–33 p.% happea, 3,5–2,2 p.% rautaa, 1–1,3 p.% mangaania. Aliitit sisältävät pieniä määriä Mg, Al, P, Ti, ja V hivenalkuaineina (< 1 p.%) Hivenalkuaineista Mg-pitoisuus on todennäköisesti magnesioferriittisulkeumasta seurannutta ionimigraatiota, kuten myös Al- ja Ti-pitoisuudet olisivat peräisin srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti-sarjan sulkeumista, joita havaittiin EDS-pistemittauksilla ”aliittiseurue” kappaleessa. Ehjän aliitin alkalisuus eli CaO/SiO₂+P₂O₅ suhde on 3.84, ja muuttuneen aliitin alkalisuus on 3.4.

β -larniitti havaittiin esiintyvän ulkomuodoltaan ehjänä (Tata 8, 5/1.), halkeilevana (Tata 4, 6/1.) ja aliitin muuttumistuotteena (Tata 14, spectrum 205). Lisäksi β -larniitilla havaittiin suotaumia, tehden siitä heterogeenisen. Mitattujen β -larniitin eri ulkomuotojen kvantitatiivinen alkuainekoostumus on annettu taulukossa 20.

Taulukko 20. β -larniitin eri ulkomuotojen kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosentteina.

Indeksi merkki	β -larniitin ulkomuoto	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe	Mn	V	O	Total	
5 / 1.	Ehjä	0	13,78	0,14	1,48	44,94	0,04	0,33	0,49	0,07	0,86	36,57	98,71	
6 / 1.	Halkeileva	0,43	10,42	1,29	1,18	41,38	0,14	1,43	4,75	0,27	1,54	35,21	98,05	
16 / 1.	Aliitin muuttumistuote	0,13	10,92	0,31	0,74	49,36	0,02	0,22	1,77	1,01	0,19	34,76	99,43	
49 / 1.	Kalkki-mikrosuotaumia	0,32	11,04	0,29	0,67	48,68	0,01	0,25	2,08	1,12	0,11	34,79	99,36	
50 / 1.	Kalkki-mikrosuotailevan, heterogeenisen β -larniitin	ja	1,49	9,48	1,05	0,75	39,75	0,1	1,18	5,29	1,38	0,39	33,25	94,13

Ulkomuodoltaan vaihtelevassa β -larniitissa koostumus myös vaihtelee; kalsiumin osuus on 41–49 p.%, piin 10,4–13,7 p.% ja hapen 34,7–36,6 p.%. Aliitista muuttuneella ja CaO-mikrosuotailevalla β -larniitilla on korkein kalsiumpitoisuus (n. 49 p.%), mutta alhaisemmat fosforipitoisuudet. Ehjällä β -larniitilla on korkeimmat pii-, happi- ja fosforipitoisuudet, mutta alhaisin rautapitoisuus. Halkeilevalla β -larniitilla on korkein rauta ja alumiini-, sekä siirtymämetallipitoisuus (Cr-, Ti- V-), joka liittyy srebrodolskiitti-brownmilleriitti-shulaminiitti-sarjan mikrosulkeumiin.

Ehjällä β -larniitin ulkomuodolla alkalisuus on 2,9, joka on alempi verrattuna halkeilevaan β -larniittiin, jonka alkalisuus on 3,5. β -larniitin korkeimmat alkalisuudet laskettiin aliitin muuttumistuotteelta 4.2 ja CaO-mikrosuotaumalta 4.2, joka heterogeenisena laskee 3.9 alkalisuuteen. Magmakivien mineraaleissa suotaumat ovat seurausta jäähtymisen aikaisesta tasapainottumisesta, joten larniitilla kyseessä voisi olla kalsiumpitoisuuden kontrolli.

α' -larniitilla havaittiin kemiallisesta vyöhykkeellisyyttä sen kiteen keskuksella ja reunalla, joten hajarakeen keskus ja reuna analysoitiin erikseen, joiden kvantitatiivinen alkuainekoostumusero on annettu taulukossa 21. α' -larniitti esiintyi molemmissa perusmassoissa, joten molemmista mineraaliseurueista otettiin analyysipisteet selvittämään eroavatko ne mineraalikemialtaan. Lisäksi otettiin ylimääräinen analyysipiste pienemmältä α' -larniitti-hajarakeelta kalsiumferriittiperusmassassa selvittääkseen, ovatko suuret ja pienet α' -larniittihajarakeet eri mineraalikemialtaan.

Taulukko 21. α' -larniitin kidekeskuksen ja kidereunan kvantitatiivinen alkuainekoostumusero, ja ympäröivän perusmassan vaikutus α' -larniitin kvantitatiiviseen alkuainekoostumukseen (painoprosenteina).

Indeksi	Perus- massa ja piirre	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe ³⁺	Mn	V	O	Total
1 / 1	KS Hajara- keen keskus	& 0,01	13,96	0,12	1,56	45,52	0,02	0,18	0,74	0,04	0,27	36,8	99,23
2 / 1	KS Hajara- keen reuna	& 0,58	10,01	0,45	0,78	47,34	0,01	0,37	4,06	1,09	0,21	34,51	99,4
14 / 1	RO & Iso Hajarae	0,59	11,32	0,12	0,63	48,14	0,01	0,11	2,36	0,95	0,13	34,87	99,24
15 / 1	RO Pieni hajarae	& 0,33	11,11	0,16	0,69	48,15	0,02	0,13	2,74	0,78	0,12	34,7	98,94

α' -larniitti sisältää 46–48 p.% kalsiumia, 10–14 p.% piitä, ja 35–37 p.% happea, sekä hivenalkuaineita (< 1 p.%) kuten, Mg, Al, Ti, V ja Cr. α' -larniitin keskus on P- ja Si-pitoisempi kuin reunus, joka on keskusta Fe ja Mg sekä Mn-pitoisempi, aiheuttaa optisesti havaittavan kemiallisen vyöhykkeisyyden varsinkin BSE-kuvissa. α' -larniitti hajarakeiden koko on mineraalikemiasta riippumaton.

α' -larniitin mineraalikemiaan vaikuttaa ympäröivä perusmassa. Vaikka alkuaineiden Al, Cr, Ti ja V pitoisuudet ovat samankaltaiset eri perusmassoissa, on havaittu, että kalsiumsilikaattisessa perusmassassa sijaitseva α' -larniitti on piitä ja fosforia rikkaampi verrattuna kalsiumferriittiperusmassassa sijaitsevaan α' -larniittiin, joka puolestaan on kalsiumia, magnesiumia, mangaania ja rautaa rikkaampi. Näin ollen kalsiumferriittiperusmassassa kiteytynyt α' -larniitti on itse asiassa alkalisempi 4 verrattaessa kalsiumsilikaattiperusmassassa kiteytyneeseen α' -larniittiin, jonka alkalisuus on 2,9.

4.5.2. Oksidit

Srebrodolskiitin ja RO-faasin kvantitatiivinen alkuainekoostumus on annettu taulukossa 22. Srebrodolskiitti esiintyi jokaisessa mineraaliseurueessa, kuitenkin vaihtelevalla Fe, Al- ja Ti-pitoisuudella (EDS). EPMA-analyysipisteet mitattiin säikähtäneestä

ferritiiperusmassasta (Tata 9), ja hitaasti jäähtyneistä β -larniittiseurueista Tata 4 (Liite 1b, Kuva 86) & Tata 8 (Liite 1b, Kuva 89), jotta voidaan selvittää mahdollinen jäähtymisnopeuden aiheuttama mineraalikemiallinen ero. Lisäksi näytteestä Tata 9, mitattiin RO-faasin mineraalikemia.

Taulukko 22. Srebrodolskiitin ja RO-faasin kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosenteina.

Indeksi	Mineraali ja spectrum	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe ³⁺	Mn	V	O	Total
3 / 1	Tata8-4_AR8_Ca-Fe-oxide	0,79	1,04	4,36	0,08	30,86	1,23	6,75	18,43	1,15	2,37	32,45	99,5
8 / 1	Tata8-4_AR4_Ca-Fe-Al-oxide	0,65	3,86	3,87	0,4	32,27	0,46	3,16	14,49	1,07	0,87	30,93	92,03
10 / 1	Tata2.8_AR9_Ca-Fe-oxide_219	0,29	0,37	4,79	0,04	30,79	0,11	3,22	25,28	0,76	1,68	31,3	98,63
12 / 1	Tata2.8_AR9_RO_220	3,58	0	0,02	0	2,26	0,01	0,07	48,82	14,96	0,04	28,69	98,46

Srebrodolskiitin keskimääräinen koostumus on 31 p.% kalsiumia, 18–25 p.% kolmenarvoisesta rautaa, 3–7 p.% titaania, 4–5 p.% alumiinia, ja 31–32 p.% happea. Kalsiumsilikaattiperusmassan srebrodolskiitti on siirtymämetallipitoisempi (V ja Ti), ja sisältää enemmän piitä kuin kalsiumferritiiperusmassan srebrodolskiitti, kuitenkin kalsiumferritiiperusmassan srebrodolskiitti on rautapitoisempi. Srebrodolskiitin Mg, Al, P, Mn- pitoisuudet eivät vaihtelee merkittävästi kahden eri perusmassan välillä.

Koska Al³⁺ ja Ti³⁺ kationit korvaavat Srebrodolskiitin trivalenttia rautaa, käytetään Waligora et al. (2009) mukaan CaO/(Fe₂O₃+Al₂O₃+TiO₂) suhdetta. Kalsiumsilikaattiperusmassan srebrodolskiitin CaO/ (Fe₂O₃+ Al₂O₃+TiO₂) suhde on 1,04, ja kalsiumferritiiperusmassan srebrodolskiitin CaO/ (Fe₂O₃+ Al₂O₃+TiO₂) suhde on 0,92. RO-faasi koostuu 49 p.% raudasta, 15 p.% mangaanista, ja 29 p.% hapesta, sekä pienistä määristä magnesiumia (4 p.%) ja kalsiumia (2 p.%).

Viimeinen EPMA:lla mitattu mineraali oli magnesiumferritiitti, joka esiintyy yleensä heterogeenisenä, mutta myös homogeenisenä. Heterogeenisuus on havaittavissa sekä BSE-kuvasta että optisesti heijastavassa valossa. Homo- ja heterogeenisen magnesiumferritiitin kvantitatiiviset alkuainekoostumukset on annettu taulukossa 23.

Taulukko 23. Homo- ja heterogeenisen magnesiumferritiitin kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosenteina.

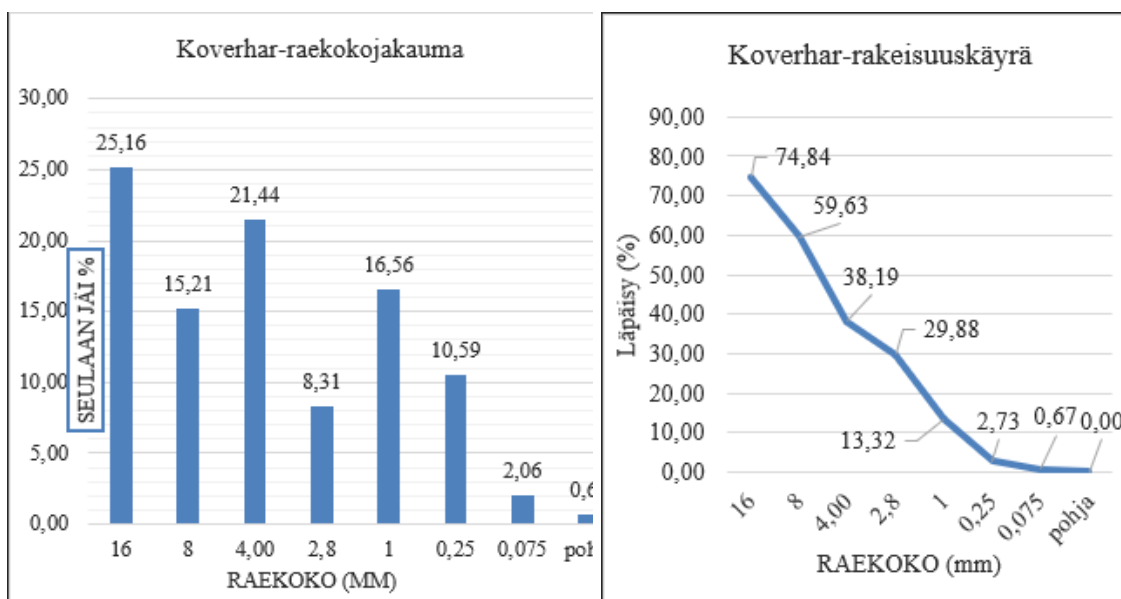
Indeksi	Magnesiumferritiitti	Mg	Si	Al	Ca	Cr	Ti	Fe ²⁺	Mn	V	O	Total
4 / 1	Homogeeninen,	14,66	0	0,03	2,72	0,47	0,01	44,91	11,34	0,06	27,18	101,37

	vaalea ydin												
7 / 1	Heterogeeninen, tumma ydin	24,09	0,02	0	1,59	0,76	0,02	32,31	10,61	0,04	29,25	98,69	

Magnesioferriitti koostuu 15–24 p.% magnesiumista, 32–45 p.% kahdenarvoisesta raudasta, 11 p.% mangaanista ja 27–29 p.% hapestä. Magnesioferriitti sisältää pienen määrän Cr (0,5–0,8 p.%) ja Ca (1,6–2,7 p.%). Magnesioferriitin tummat kohdat eli ytimet sisältävät enemmän magnesiumia BSE-kuvissa, ja vaaleiden magnesioferriittien olevan rautapitoisempia. Homogeenisen magnesiumferriitin raudan korvautumissuhde eli (Fe / Mg + Mn) on 1,72 ja heterogeenisen magnesiumferriitin korvautumissuhde on 0,93.

5.KOVERHAR-TERÄSKUONAN YLEINEN KUVAUS

Koverhar-näytteen raekokojakauma on esitetty kuvassa 32., ja kumulatiivinen rakeisuuskäyrä on esitetty kuvassa 33. Koverhar-näytteen raekokojakauman vinosuuntainen histogrammi osoittaa bimodaalisen jakauman 4–2,8 mm:n fraktion kohdalla, joka toimii siirtymäfraktiona. Raekokojakauman perusteella suurin osa näytteestä on keskisora (6–20 mm). Lisäksi hienoa ainesta eli alle 0,25 mm on 2,7 %. Rakeisuuskäyrän D50-arvo osuu 4–8 mm fraktioon, joten geoteknisesti luokiteltuna näyte on keskisora.



Kuva 32. Koverhar-näytteen raekokojakauma esitetty histogrammina. Kuona on raekokojakaumaltaan vinosuuntainen eli karkea painotteinen, jossa yhä hienompaa materiaalia on jatkuvasti vähemmän, kahta fraktioväliä lukuun ottamatta.

Kuva 33. Koverhar-näytteen kumulatiivinen rakeisuuskäyrä.

Koverhar-näytteen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 24. Analyysisumma on noin 84 %, mikä osoittaa näytteen sisältävän myös kevyitä alkuaineita. Hivenalkuainekoostumus on annettu Liite 6b:ssa.

Taulukko 24. Koverhar-näytteen kokonaiskoostumus (H(WS)) ja raekokofraktioiden kemiallinen koostumus painoprosentteina XRF-analyysin mukaan.

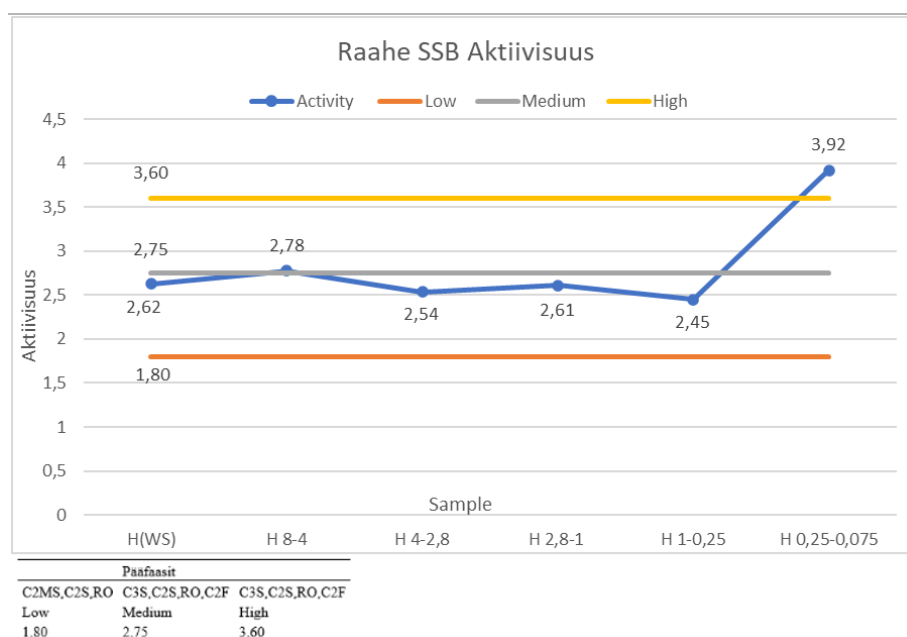
Sample name	Sum of conc. %	Na ₂ O (ppm)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	FeO (%)	F (%)	S (%)	Cl (ppm)	V (%)	Cr (%)
H(WS)	88,3		3,57	2,36	14,48	0,42	0,11	39,09	0,41	2,84	23,44		0,413			
H 8-4	85,35	753,2	2,85	2,03	12,67	0,35	0,11	36,16	0,91	3,36	24,82	0,58	0,3	442,2	0,78	0,17
H 4-2,8	85,93		3,33	2,09	12,55	0,36	0,12	32,75	0,83	2,69	29,22	0,47	0,28	295	0,72	0,2
GEO_KOVERHAR 2,8-1	85,28		4,22	2,3	12,86	0,36	0,16	34,46	0,82	2,57	25,49	0,57	0,33	255,7	0,71	0,17
GEO_KOVERHAR 1-0,25	81,64		4,32	2,47	14,41	0,29	0,3	36,02	0,75	2,15	18,93	0,54	0,3	293,6	0,62	0,18
GEO_KOVERHAR 0,25-0,075	83,3		5,43	1,98	10,75	0,3	0,1	43,31	0,71	1,89	16,95	0,57	0,31	339,8	0,65	0,17

Yhdistepitoisuudet vaihtelevat raekokofraktiota 8–4 mm laskemalla raekokofraktioon 0,25–0,075 mm seuraavasti;

- CaO % laskee aluksi, mutta kasvaa hienommissa fraktiossa.

- FeO % saavuttaa huippunsa 4–2,8 mm fraktiossa, ja laskee hienommassa fraktiossa
- SiO₂ % saavuttaa huippunsa 1–0,25 mm fraktiossa, mutta pitoisuus romahtaa 0,25–0,075 mm fraktiossa.
- MgO % kasvaa.
- MnO % laskee.
- Al₂O₃ % kasvaa 1–0,25 mm fraktioon saakka, kunnes palaa alkupitoisuuteensa 0,25–0,075 mm fraktiossa.
- TiO₂ % laskee.
- P₂O₅ % laskee.
- V % laskee.
- Cr % saavuttaa huippunsa 4–2,8 mm fraktiossa, mutta palaa alkupitoisuuteensa 0,25–0,075 mm fraktiossa.
- F % laskee aluksi, mutta palaa alkupitoisuuteensa 0,25–0,075 mm fraktiossa.
- S % ei kasva huomattavasti alkutilanteesta.
- K₂O saavuttaa huippunsa 1–0,25 mm fraktiossa, mutta romahtaa takaisin alkupitoisuuteen 0,25–0,075 mm fraktiossa.
- Cl ppm laskee aluksi, mutta kasvaa hienommassa fraktiossa

Koverhar-näytteen aktiivisuus (Kuva 34) asettuu alhainen-keskitaso arvoalueelle, joten mineraalit, kuten C₂MS, C₂S, ja RO, todennäköisesti esiintyvät näytteissä. Jälleen hienon fraktion (0,25–0,075 mm) korkeampi kalsiumpitoisuus ja alhaisempi piipitoisuus aiheuttaa sen korkean aktiivisuuden vaikuttaen kokonäytteen aktiivisuuteen.



Kuva 34. Koverhar-näytteen raekokofraktioiden aktiivisuuden jatkuvuus, eli $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ suhde, jonka pohjalta voidaan ennustaa raekokofraktion päämineraalit.

5.0.1. Näytteen makrorakenne

Epoksinappeja tehdessä nähdään rakeista poikkileikkaus hiomisen ja kiillotuksen jälkeen. Suurin osa paljastui 25 näyterakeen otannasta metalliseksi raudaksi ja kalsiumsilikaateiksi. Koverhar-näytteen rakeet ovat joko seriaattisia aggregaatteja eli rakeet ovat sementoituneet sideaineella yhteen tai kiinteitä pallomaisia tai kulmikkaita rakeita. Rakeilla on ruosteinen tai vaalea kalsiittipeitepinta, joka on rapautunut 8 vuoden aikana. Rakeiden kalsiittipeite tekee pinnallisen mineraalien tarkastelun haastavaa. Metallisen raudan voi tunnistaa sen ominaispainosta kädessä pidettäessä.

5.1. Petrografia

Koverhar-teräskuonan kiteiset mineraalit ovat raekooltaan alle 1 mm, lukuun ottamatta metallista rautaa. Vain α' -larniitti-hajarakeet voivat olla yli 1 mm, mutta näytteissä ne olivat karkeimmillaan 940 μm .

Koverhar-teräskuonassa amorfiset kalsiumsilikaattiperusmassat ovat yleisiä. Ne eroavat kemialtaan toisistaan ja muodostavat hedenbergiittiseurueen, åkermaniitti-gehleniittiseurueen ja amorfisen kalsiumferriittiperusmassan. Hedenbergiittiseurueella ja åkermaniitti-gehleniittiseurueella on selvästi erottuvia piirteitä, mutta niillä on myös yhteisiä piirteitä, kuten rakkulamainen tekstuuri ja rauta-mikrodendriitit. Molemmat esiintyvät sekä homogeenisina että heterogeenisina perusmassoina

Koverhar-teräskuonassa esiintyy kaikki kolme larniitin polymorfia (α' , β ja γ). α' - ja β -larniitin yhteydessä esiintyy säikähtänyttä amorfista kalsiumsilikaattia, joka esiintyy sekä välitilaa täyttävänä että heterogeenisenä perusmassana. Välitilaa täyttävä perusmassa sisältää orientoituneita kalsiumferriittejä ja spinellejä.

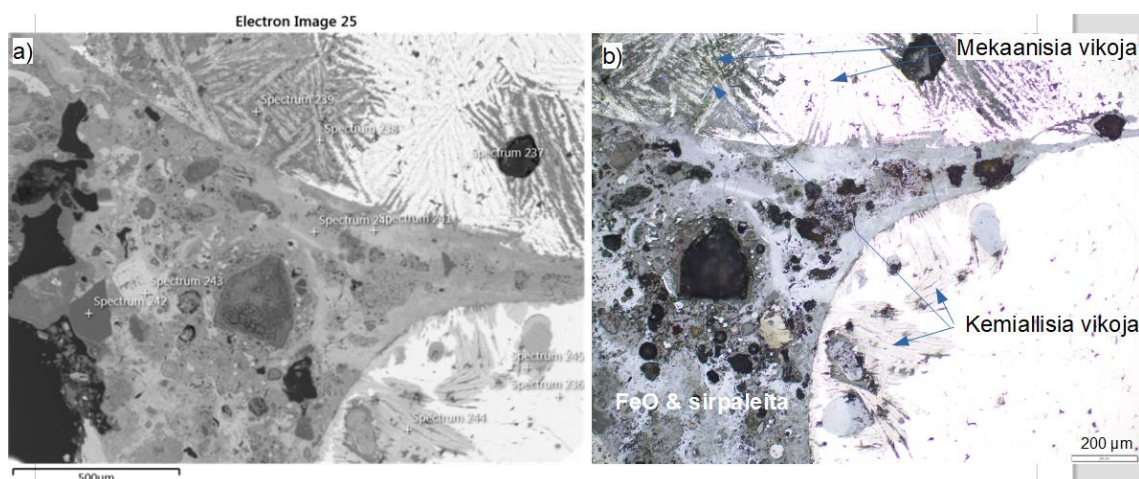
Kaikki larniitin polymorfit esiintyvät tekstuuriltaan eroavissa mineraaliseurueissa. α' -larniittia tavataan hajarakeina, β -larniitti granulaarisena ja γ -larniitti dendriittisenä.

Srebrodolskiitti-sarja esiintyy välitilaa täyttävänä β - ja γ -larniittiseurueissa, mutta α' -larniittiseurueessa osittain omamuotoisena.

5.1.1. Metallinen rauta

Metallinen rauta esiintyy pääasiassa amorfisissa hedenbergiittiseurueessa ja larniittiseurueissa sekä mikropirotteena ja dendriittinä (5–20 μm) åkermaniittigehleniittiseurueessa. Dendriittistä metallista rautaa esiintyy myös porfyurisessa α' -larniittiseurueessa (7–53 μm). Karkeimmillaan metallinen rauta on 5,8–7,2 mm halkaisijaltaan. Yleisesti metallinen rauta esiintyy alle 1 mm:n (200–800 μm) hajarakeina kaikissa mineraaliseurueissa, lukuun ottamatta granulaarista β -larniittiseuruetta ja alumiinisilikaattiseuruetta (Liite 2b, Kuva 94). Alle 1 mm:n metallisella raudalla on usein protohematiittikerros.

Karkeilla metallisen raudan rakeilla on mekaanisia ja kemiallisia vikoja. Näytteissä H5 ja H6 metallisella raudalla esiintyy tähtihalkeamia. Näytteen H5 (Kuva 35) metallisessa raudassa korostuu neulasmainen tekstuuri, jossa neulaset ovat satunnaisesti suuntautuneet ja paikoin kemiallisesti muuttuneet. Kemiallisten vikojen kehittyminen metallisella raudalla ilmenee analyysipisteistä Spectrum 237 \rightarrow 238 \rightarrow 239 tai Spectrum 244 ja 245. EDS-analyysin perusteella metallisen raudan vikakohdissa kalsium- ja piipitoisuudet kasvavat ja puolestaan rauta- ja happipitoisuudet vähenevät (Taulukko 25).

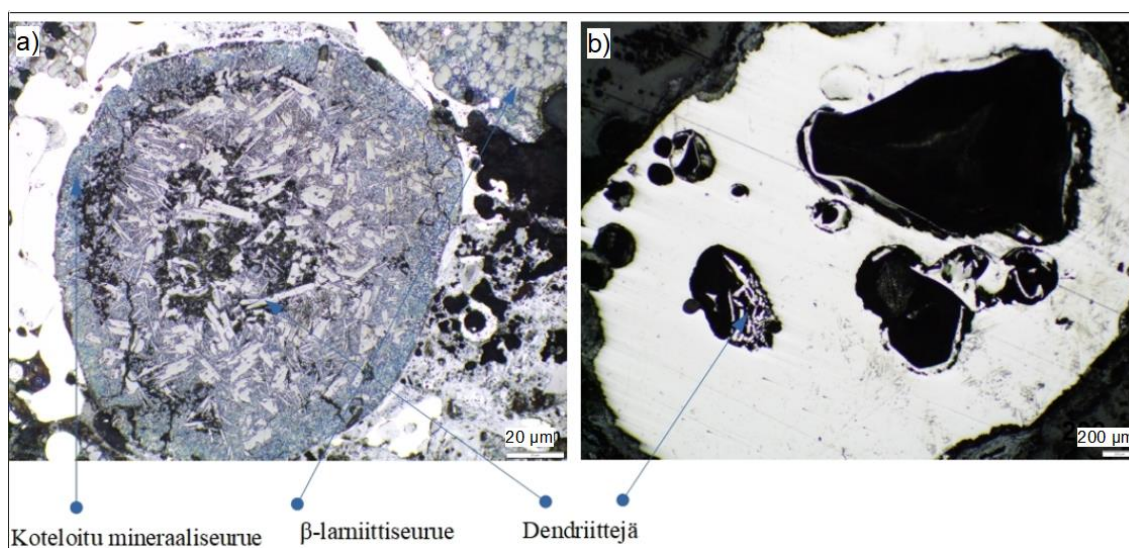


Kuva 35. FE-SEM kuva a) (electron image 25) näytteestä H5. Kuva b) näyttää rakeen H5 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 236–245 löytyvät Taulukosta 25.

Taulukko 25. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä H5 (Kuva 35).

Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Si	K	Ca	Mn	Fe	Total
Metallinen Fe	Spectrum 236			1,94			0,77	97,29	100
Metallinen Fe	Spectrum 237			1,49			0,81	97,71	100
FeO	Spectrum 238	26,57		3,17	0,19	2,1	0,62	67,34	100
FeO	Spectrum 239	32,48		8,79	0,48	4,9	0,59	52,76	100
FeO	Spectrum 240	39,96		1,57		2,74		55,73	100
FeO	Spectrum 241	33,08		1,7		2,89	0,77	61,56	100
Kvartsi	Spectrum 242	51,63		48,37					100
FeO	Spectrum 243	21,34					0,66	78	100
FeO	Spectrum 244	9,9	0,58	2,86	0,85		0,93	84,87	100
FeO	Spectrum 245	20,76		2,1	0,28	1,85	1,1	73,91	100

Karkearakeisessa metallisessa raudassa voi olla kookkaitakin rakkuloita, jotka voivat olla tyhjiä tai täyttyneitä mineraaliseurueilla (Kuva 36). Rakkulat voivat sisältää myös dendriittistä metallista rautaa.



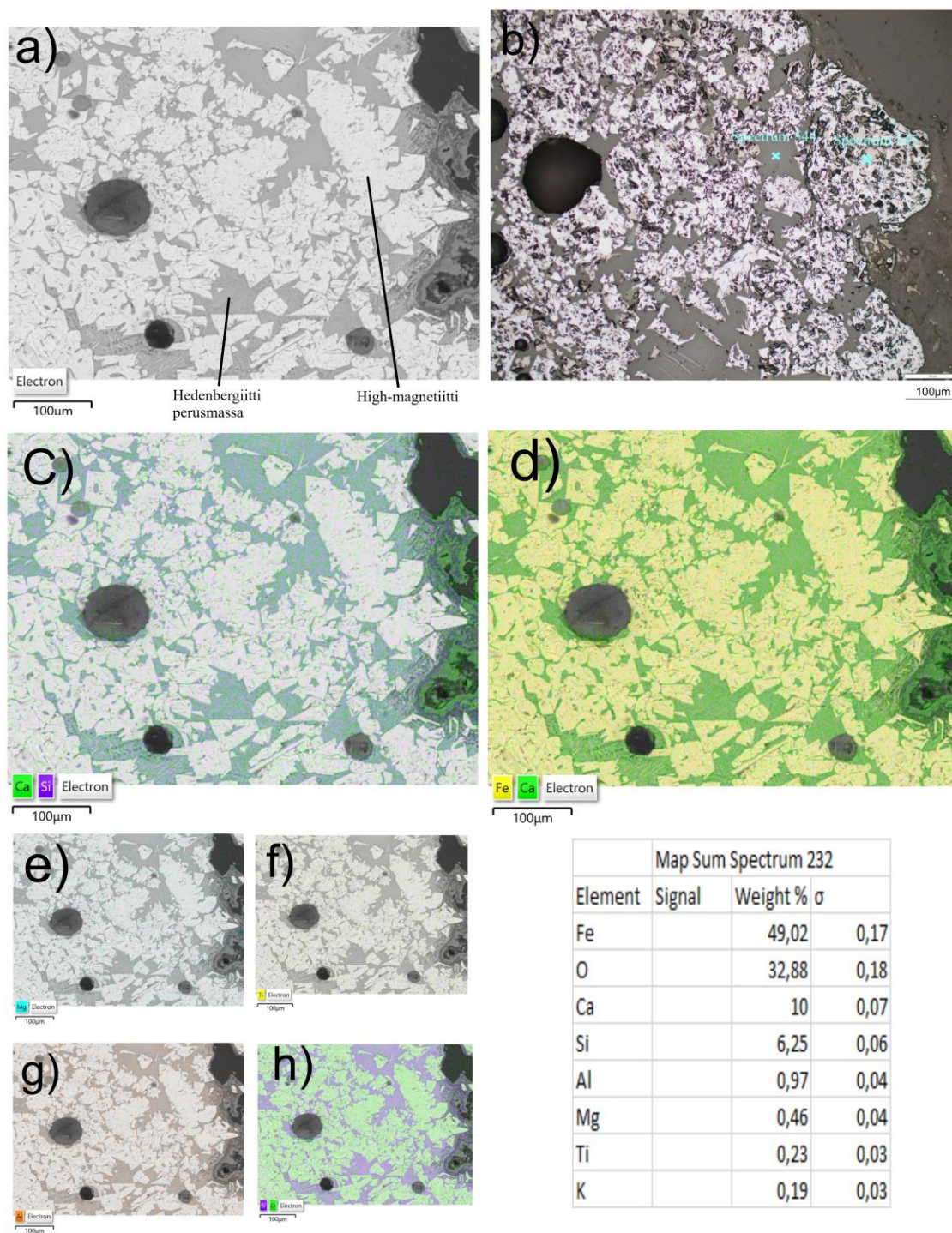
Kuva 36. Metallisen raudan rakkulat. Kuva a) on näytteestä H23, jossa rakkula on koteloinut mineraaliseurueen. Oikea kuva on näytteestä H25, joka näyttää suuret tyhjätkä rakkulat, ja pienemmän rakkulan, jossa esiintyy dendriittistä metallista rautaa.

5.2. Mineraaliseuruet

5.2.1. Amorfinen hedenbergiittiseurue

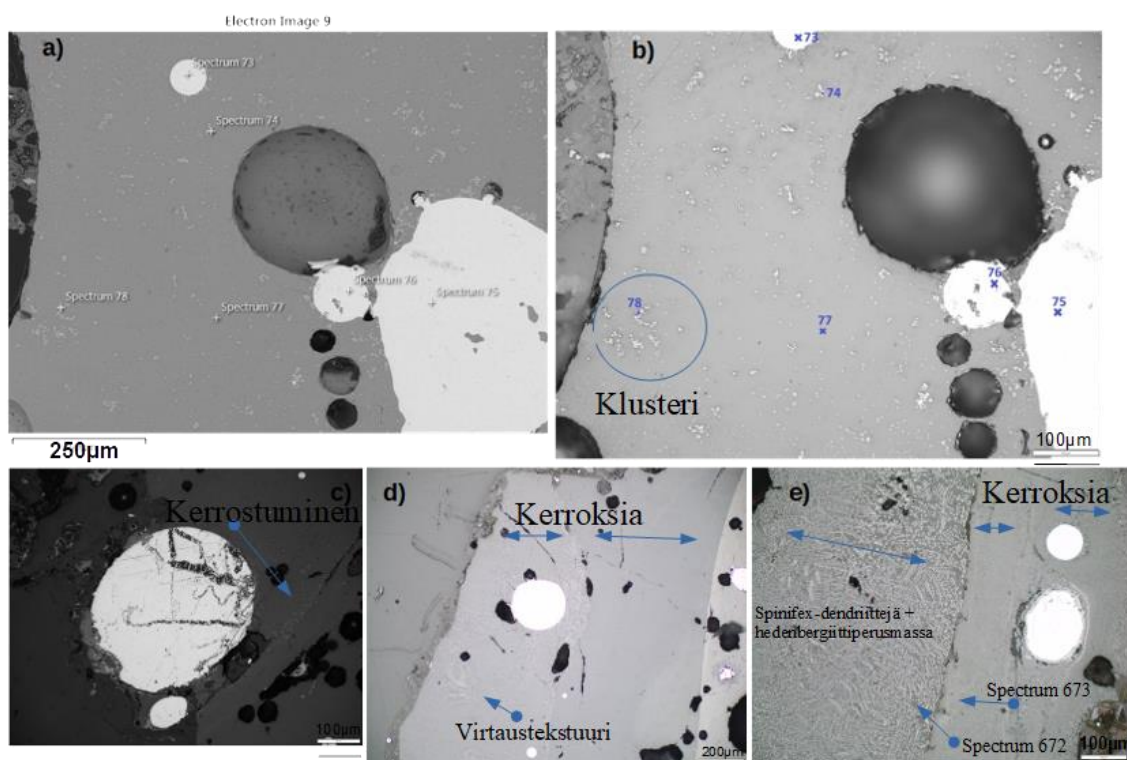
Amorfinen hedenbergiittiseurue eli CaFeMnSiO-CaFeSiO -kiinteäseossarja muodostaa mangaanittoman (Kuva 37) tai mangaanipitoisen perusmassan. Mangaaniton hedenbergiitti on homogeenista ja sisältää hajarakeina kuutiollista magnetiitti high:ta ($\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4$). Kaikki hedenbergiittiseuruet olivat magneettisia.

Mangaanipitoinen hedenbergiittiseurue koostuu heterogeenisestä lasista, pisaramaisista ja spinifex-tekstuurisista mikrodendriiteistä, ja metallisesta raudasta. Mikrodendriitit esiintyvät virtaus-, kerrostumis- ja klusteritekstuurein (Kuva 38 b-e). Ne ovat koostumukseltaan CaFeMnO-FeMnO tai $\text{FeMn (Cr, V, Ti, Al) O}$ ja raekooltaan 5–12 μm . Suurimmat pallomaiset FeO -dendriitit voivat olla 24–52 μm . Metallinen rauta on homogeenistä ja muodoltaan pyöreä (24–820 μm) tai epäsäännöllinen. Sillä voi olla protohematiittikerros, ja mekaanisia tai kemiallisia vikoja. Lisäksi sekä sen ympärille on paikoin kerääntynyt mikrodendriittijä.



Kuva 37. BSE-alkuainejakaumakartta näytteestä H12 ja bimodaalisesta ja mangaanittomasta hedenbergiittiseurueesta. FE-SEM kuva (a) ja kuva (b) näyttää rakeen optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm), johon on merkitty spectrumit 544 ja 545, joista on otettu kvantitatiiviset analyysit. Kuvat (c) ja (h) erottavat oksidi- ja silikaattimineraalit toisistaan. Mineraalseurue koostuu 49 % raudasta. Ca esiintyy hedenbergiittiperusmassa (d). Fe esiintyy high-magneetiitissä ja hedenbergiittiperusmassa (d). Mg (e) ja Ti (f) esiintyvät hedenbergiittiseurueessa epäpuhtauksina eivätkä konsentroidu tiettyyn mineraaliin, kuitenkin Al (g) esiintyy hedenbergiittiperusmassassa 1,6 %.

Vallitseva tekstuuri on teräväkontaktinen kerroksellisuus. Kerrokset ovat 90–660 μm paksuja. Kerroksellisuus näyttää eri jäähdytyskertojen kuonakoostumukset kronologisesti mikrodendriittien kerrostumistekstuurin avulla. Spinifex-rakenteella esiintyvät dendriitit ovat noin 14–62 μm pitkiä.



Kuva 38. Mangaanipitoinen hedenbergiitiseurie. FE-SEM kuva a) (electron image 9) näytteestä H2. Kuva b) näyttää rakeen H2 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 73–78, kvantitatiiviset arvot löytyvät Taulukosta 26. Kuvat c-e) näyttävät Koverhar-näytteen hedenbergiitin eri tekstuureja, kuten kerrostumisen, kerrokset, virtaus- ja spinifex-tekstuurin. Kuvat d) ja e) on otettu näytteestä H19 heijastavassa valossa (200 & 100 μm) (Liite 2b, Kuva 99, Taulukko 67).

Taulukko 26. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosentteina näytteestä H2 (Kuva 38).

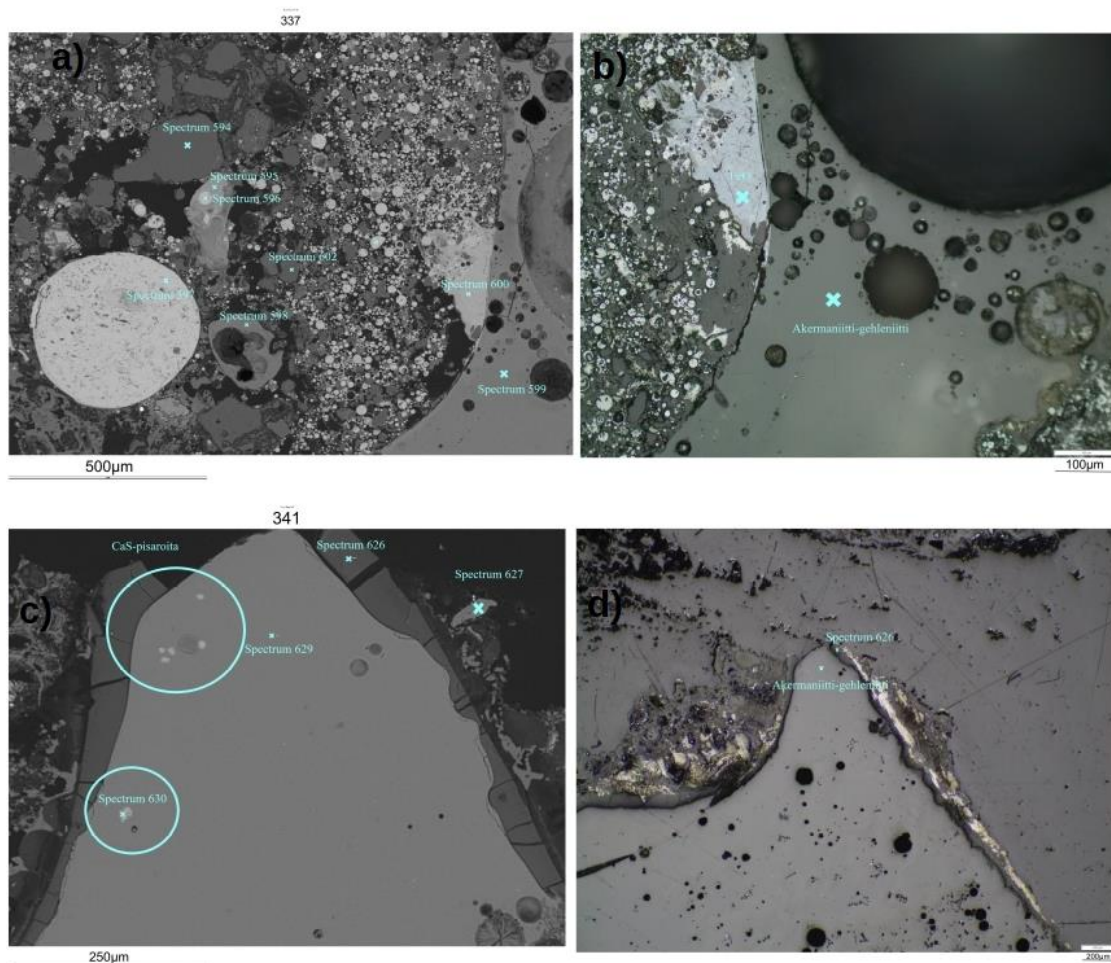
Mineraalin	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Metallinen Fe	Spectrum 73												100	100
FeVCrMnO	Spectrum 74	21,03	0,78	1,12	0,73			1,35	1,99	21,29	18,92	15,32	17,47	100
Metallinen Fe	Spectrum 75												100	100
Metallinen Fe	Spectrum 76												100	100
Hedenbergiitti	Spectrum 77	33,2	0,55	0,91	15,01	0,44	0,38	22,26	1,1	1,58	0,29	11,84	12,45	100
Hedenbergiitti	Spectrum 78	33,13	0,68	1,11	12,17	0,36	0,25	16,2	1,25	5,76	3,5	12,35	13,22	100

5.2.2. Åkermaniitti-Gehlenittiseurue

Amorfista ja vesikulaarista Åkermaniitti-gehleniittiseuruetta havaittiin näytteissä H14, H22 (Kuva 39) ja H1 ja H6 (Kuva 40). Magnesiumpitoinen åkermaniitti ja alumiinipitoinen gehleniitti muodostavat kiinteäseossarjan ja kuuluvat meliliittiryhmään. Näytteet voidaan tulkita meliliitti kiinteäseossarjaksi perustuen niiden hivenalkuainekoostumuksista, jotka Piatak et al. (2021) mukaan sisältävät useasti Na, Fe, K, Mn, S, ja Ti. Kuvassa 40 havaitaan kemiallista heterogeenisuutta, jossa magnesiumpitoinen åkermaniitti erottuu CaAl,MgSiO-perusmassasta. Ääripäiden erottuminen on tyypillistä kiinteäseossarjoille. Mineraaliseuruetta ei havaittu magneettisena.

Åkermaniitti-gehleniitti on huokosmaista ja homo- tai heterogeenista lasia riippuen jäähtymisnopeudesta. Huokokset ovat pyöreitä ja halkaisijaltaan noin 80–500 µm. Pienissä huokosissa havaittiin sekundaarimineraaleja, kuten CaAlS. Suuret huokokset voivat sisältää muiden mineraaliseurueiden sirpaleita, kuten CaFeO:ta, FeO:ta ja kvartsia.

Homogeeninen åkermaniitti-gehleniitti on vesikulaarista ja amorfista perusmassaa. Kuvassa 39 c-d sillä havaittiin kuorikerros, jossa oli alhaisempi kalsiumpitoisuus, mutta korkeampi magnesiumpitoisuus verrattuna sen Ca (Al,Mg)SiO-perusmassaan (Spectrum 626). Homogeeninen åkermaniitti-gehleniitti sisältää paikoin oldhamiitti-pisaroita (CaS) (Spectrum 630), joissa on sulkeumana rauta-mikropisaroita (Kuva 39 c)



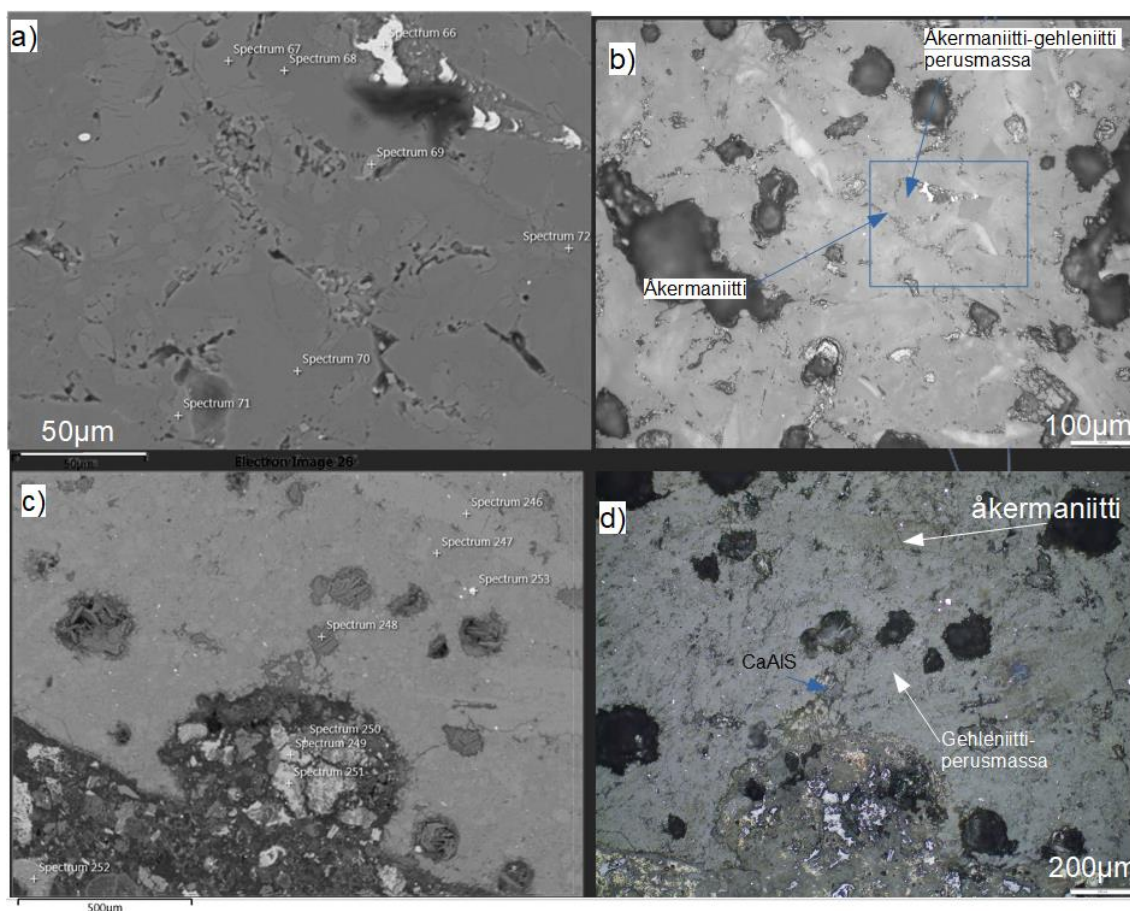
Kuva 39. Homogeeninen Åkermaniitti-Gehleniittiseurue. FE-SEM kuva **a)** (electron image 337) näytteestä H14. Oikea kuva **b)** näyttää rakeen H14 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvassa **a-b)** merkittyjen mineraalien spektrit 594–602 löytyvät Taulukosta 27. FE-SEM kuva **c)** (electron image 341) ja heijastavan valon kuva **d)** ovat näytteestä H22, jossa erikoispiirteinä esiintyy Mg-rikkaampi kuorikerros ja CaS pisaroita, joissa on metallista rautaa mikropisaroina. Kuvassa **c-d)** merkittyjen mineraalien spektrit 626–629 löytyvät Taulukosta 27.

Taulukko 27. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteestä painoprosenteina H14 ja H22 (Kuva 39).

Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Mo	Sb	Total
Kvartsi	Spectrum 594	50,24				49,76											100
FeO	Spectrum 595	37,69			0,65	2,96				5,39		0,25		53,06			100
FeO	Spectrum 596	21,6				0,28				0,3				77,81			100
FeO	Spectrum 597	24,22												75,78			100
Åkermaniitti-gehleniitti	Spectrum 598	38,15	0,32	5,84	5,17	17,47		1,03		30,65	0,7		0,37	0,31			100
Åkermaniitti-gehleniitti	Spectrum 599	39,28	0,39	6,88	4,65	17,97		1,12	0,54	27,81	0,7		0,67				100
FeO	Spectrum 600	33,53						0,41		0,96				65,1			100
Kvartsi	Spectrum 602	49,79				49,66								0,55			100
Åkermaniitti-gehleniitti	Spectrum 626	52,25		16,91	6,81	14,63		0,73		4,73	2,35	1,3		0,29			100
Åkermaniitti-gehleniitti	Spectrum 627	38,22		9,83	7,41	15,78				25,98	0,72				0,5	1,56	100
Åkermaniitti-gehleniitti	Spectrum 629	37,65	0,34	8,7	6,36	14,96		2,28	0,4	28,32		1					100
Oldhamiitti	Spectrum 630							44,08		55,92							100

Heterogeenisessä åkermaniitti-gehleniittiseurueessa magnesiumipitoinen åkermaniitti erottuu Ca (Al,Mg)SiO-perusmassasta (Kuva 40 a, spectrum 67 ja kuva 40 c, spectrum 246). Åkermaniitti esiintyy oma- ja osittain omamuotoisena kulmikkaana tai pallomaisena kiteenä. Karkeat åkermaniittikiteet ovat kulmikkaita, kun taas pienemmät kiteet ovat pallomaisia.

Heterogeeninen åkermaniitti-gehleniitti-perusmassa sisältää vierasmuotoisia Fe-FeO-ryhmiä, jotka usein ovat puolikuumaisen muotoisia dendriittejä, ja pisaramaisia Fe-mikrodendriittejä. Perusmassassa on paikoin kemiallista vaihtelua, jossa esiintyy kulmikkaita tummia alueita, jotka ovat kalsiumpitoisempia ja vaaleita pitkittäisiä 'pilviä' ja suotaumia (Kuva 44 a-b). Kiteytymisjärjestys on Fe-FeO-mikrodendriitit → åkermaniitti → gehleniitti.



Kuva 40. Heterogeeninen åkermaniitti-gehleniittiseurue. FE-SEM kuva **a)** (electron image 8) näytteestä H2. Kuva **b)** näyttää rakeen H2 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvissa **a-b)** merkittyjen mineraalien spektrit 66–72 löytyvät taulukosta 28. FE-SEM kuva **c)** (electron image 26) näytteestä H6. Kuva **d)** näyttää rakeen H6 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa. Kuvissa **c-d)** merkittyjen mineraalien spektrit 246–253 löytyvät Taulukosta 28.

Taulukko 28. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosentteina näytteistä H2 ja H6 (Kuva 40).

Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Metallinen Fe	Spectrum 66					0,21				0,99					98,8	100
Äkermaniitti	Spectrum 67	37,59		7,05		17,21				38,15						100
Äkermaniitti- gehleniitti	Spectrum 68	40,04	1	4,55	7,78	17,09			0,32	28,53	0,26			0,43		100
Perovskiitti	Spectrum 69	35,69	0,56	0,61	0,65	5,29			0,35	31,14	25,46			0,26		100
Äkermaniitti- gehleniitti	Spectrum 70	38,02	0,75	4,72	6,89	16,73		2,06	0,24	30,19				0,4		100
Äkermaniitti	Spectrum 71	37,46		7,29		17,14				38,11						100
Äkermaniitti	Spectrum 72	37,21	0,23	7,3		17,09				38,17						100
Äkermaniitti	Spectrum 246	38,85		3,53	0,67	15,99				40,97						100
Äkermaniitti- gehleniitti	Spectrum 247	40,93		5,22	18,73	7,77				26,65	0,7					100
CaAIS	Spectrum 248	53,65			10,79	0,71		5,73		29,12						100
RO	Spectrum 249	29,16		10,57						6,67				3,61	49,99	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 250	47,98			0,4	14,13	0,33	0,87		33,33		0,65		0,43	1,65	100
Shulaminiitti	Spectrum 251	31,73		2,22	1,52	0,59				23,08	3,11	2,41	0,7	1,68	32,95	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 252	36,35				12,48				47,31		1,28		1,05	1,53	100
CaFeAlO	Spectrum 253	15,48		4,31	9,62	4,58		0,83		15,03	2,1				48,05	100

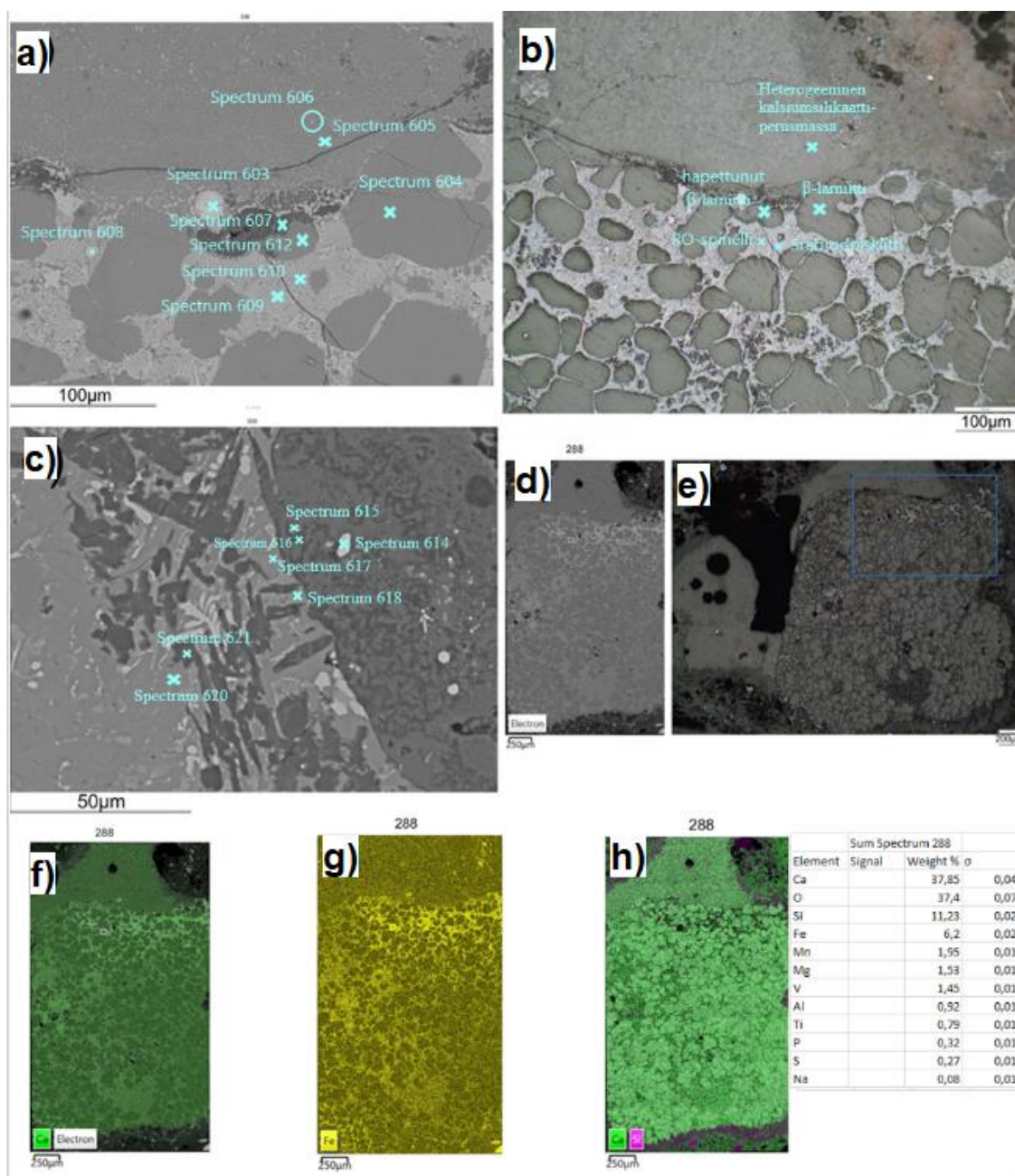
5.2.3. Granulaarinen β -larniittiseurue

Granulaarinen β -larniittiseurue koostuu β -larniitista, RO-faasista, srebrodolskiitti-brownmilleriitti-kiinteäseosarjasta ja kalkista. Kiteytymisjärjestys on magnesioferriitti \rightarrow β -larniitti \rightarrow srebrodolskiitti-brownmilleriitti. Mineraaliseuruetta ei havaittu magneettisena.

Mineraaliseurue havaittiin näytteissä H8 (Liite 2a, Kuva 92 ja Liite 2b, Kuva 95) ja H18 (raekokofraktiot 8–4 mm ja 4–2,8 mm). Se on tekstuuriltaan tasarakeinen ja granulaarinen, ja β -larniitin kiderajat ovat selvästi nähtävissä ja ovat vallitsevasti

omamuotoisia antaen granulaarisen ulkonäön. Näytteessä H8 β -larniitin kiderajat ovat piikkikäitä ja esiintyy pitkittäisiä β -larniitteja (70–178 μm). RO-spinelin tai Jacobsiitin (FeMnMgO) muoto ja raekoko vaihtelee (7–55 μm). Magnesioferriitti on näytteessä H8 homogeeninen ja pallomainen (7–55 μm), ja puolestaan heterogeeninen ja kuutiomainen (11–35 μm) näytteessä H18. β -larniitin ja RO-faasin välitiloja täyttää srebrodolskiitti-brownmilleriitti, joka näytteessä H18 sisältää paikoin FeO-mikropisaroita ja rautapitoisempia RO-faaseja (Kuva 41 a).

Näytteessä H18 havaittiin heterogeeninen ja amorfinen kalsiumsilikaattimineraaliseurue, joka erottuu granulaarisesta β -larniittiseurueesta terävällä kontaktilla (Kuva 41 c). Kontakti ei aiheuta muutoksia jo kiteytyneessä β -larniitissa. Kontaktissa on koostumuseroja ja mikrodendriittistä RO-faasia. Tummat alueet ovat piipitoisempia ja kalsiumista köyhempiä. Amorfinen kalsiumsilikaattimineraaliseurue (Kuva 41 a-b) koostuu kalsiumsilikaatista ja pisaramaisista RO- ja FeO-mikrodendriiteistä.



Kuva 41. BSE-alkuainejakaumakartta näytteestä H18 ja granulaarisesta β -larniittiseurueesta. FE-SEM kuva **a)** on näytteestä H18. Kuva **b)** näyttää rakeen H18 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). FE-SEM kuva **c)** on granulaarisen β -larniittiseurueen ja amorfisen sekä heterogeenisen kalsiumsilikaattimineraaliseurueen kontaktikohdasta. Kuvissa **a ja c** merkittyjen mineraalien spektrit 603–621 löytyvät taulukosta 29. Kuvat **d), f), g)** ja **h)** ovat FE-SEM:illä luotuja kemiakarttoja näytteestä H18. Kuva **e)** näyttää kokorakeen H18 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm).

Taulukko 29. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä H18. (Kuva 41).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Total
FeMnO	Spectrum 603	24,7							1,26				4,97	67,97	1,1	100
β -larniitti	Spectrum 604	35,6	0,44	0,25	14,65	0,69			46,72		0,73		0,41	0,52		100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 605	35,22	2,11	1,23	13,96				41,15	1,08	1		1,78	2,47		100

Dendriittinen RO	Spectrum 606	36,68	2,94	0,41	8,84	0,22	0,51		32,45	1,31	4,39	5,16	6,58	0,5	100
β -larniitti	Spectrum 607	45,81	0,33	0,4	14,49	0,69	1,05	0,32	34,83		0,64	0,34	1,11		100
Jacobsiitti	Spectrum 608	23,66	4,8	0,91					4,09	0,3		0,74	7	58,51	100
RO	Spectrum 609	30,25	3,77	0,76	3,55				13,81		1,34	0,36	5,34	40,82	100
Srebrodolskiitti	Spectrum 610	31,97		1,41	4,84				35,79	0,52	0,98		1,11	23,39	100
β -larniitti	Spectrum 612	34,91	0,59	0,44	14,54	0,53			46,06	0,46	1		0,38	1,09	100
FeO	Spectrum 614	31,22			0,47				3,15					65,16	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 615	49,85	2,33	0,24	5,14		0,37		37,02				0,37	4,68	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 616	49,03	8,84	0,71	17,07		0,24		22,38				1,18	0,55	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 617	35,98		0,4	14,45				47,1		1,21		0,49	0,37	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 618	37,98	0,62	0,48	13,42				40,48	3,56	2,32		0,64	0,51	100
Jacobsiitti	Spectrum 619	23,31	12,33						1,21		2,02		28,08	33,05	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 620	34,83	2,17	0,24	16,06				43,71		0,43		1,67	0,89	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 621	49,14	2,15	0,38	21,4				18,87	1,5	1,79		2,86	1,91	100

5.2.4. Porfyrynen α' -larniittiseurue

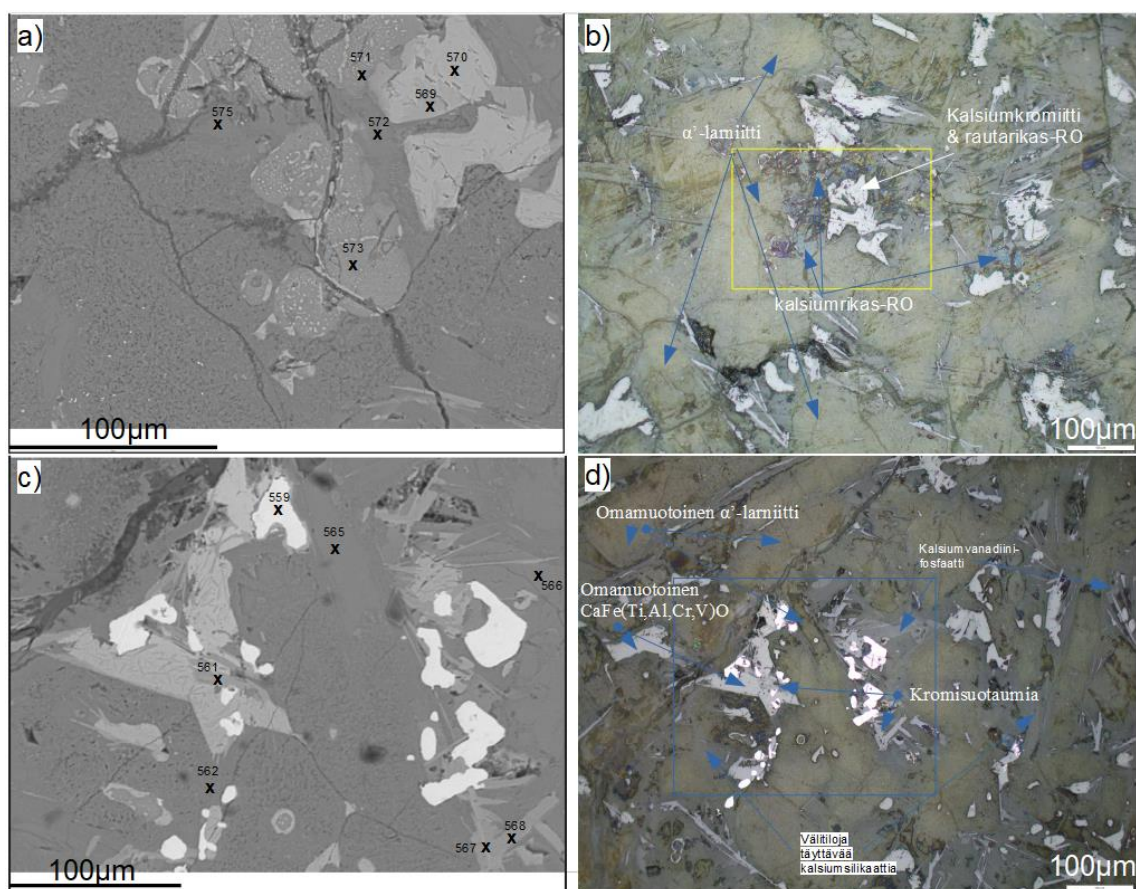
Porfyrynen α' -larniittiseurue koostuu α' -larniitista, amorfisesta kalsiumsilikaatista, kalsiumferriiteistä (CaFe (Ti,Al,Cr,V)O), RO-faasista ja metallisesta raudasta. Mineraaliseurue havaittiin näytteissä H9, H13, H16 ja H17 (Liite 2a, Kuva 93 ja Liite 2b, Kuva 98). Näyte H17 oli heikosti magneettinen, kun taas muut näytteet eivät olleet magneettisia. Sekä lasimainen kalsiumsilikaatti että α' -larniitti muuttuvat paikoin. Muuttumista, jossa kalsiumsilikaattien happipitoisuus nousee kalsiumpitoisuuden kustannuksella, esiintyy inter- ja transgranulaarisina rakotäyteinä sekä alueellisesti. α' -larniitti esiintyy omamuotoisina hajarakeina (115–940 μm), joissa on paikoin RO-faaseja sulkeumana (Kuva 42 ja 43). Amorfista kalsiumsilikaattia on tunkeutunut α' -larniitin kiderajojen sisään. Tätä kutsutaan resorptioksi eli magmaattiseksi korroosioksi, jossa epästabiili hajarakeide osittain liukenee stabiiliin sulafaasiin. Resorptio johtuu muuttuneista olosuhteista, kuten lämpötilan muutoksesta.

Amorfinen kalsiumsilikaatti esiintyy seurueen välitiloja täyttävänä perusmassana. Se sisältää sulkeumina RO-mikropisaroita, pallomaisia RO-dendriittejä (15–136 μm), jacobsitti-oksiedeja, yleisesti heterogeenisiä kalsiumferriittifaaseja, CaVPO-suotaumia ja

metallisen raudan dendriittejä (7–53 μm). Nämä sulkeumat ovat orientoituneet amorfisessa kalsiumsilikaatissa (Kuva 43).

RO-faasi esiintyy sekä heterogeenisina ja kalsiumrikkaina että homogeenisempina rautarikkaampina muotoina (Kuva 42 a-b). Kalsiumriikkaampi RO-faasi on pallomainen ja sillä on usein rautapitoinen kuori ja RO-mikropiroitetta. Rautarikkaat RO-dendriitit esiintyvät riveittäin ja ryhmittyminä (Kuva 43). Rivittäytyneiden RO-dendriittien päälle on useasti kiteytynyt kalsiumferriittiä (shulaminiittia). Ryhmittyneet RO-dendriitit ovat hienorakeisia. Kalsiumferriitit ($\text{CaFe}(\text{Ti,Al,Cr,V})\text{O}$) esiintyvät myös osittain omamuotoisina subofiittisina ortorombisina neulasina (24–166 μm). Ortorombiset kalsiumferriitit sisältävät Fe- ja RO-sulkeumia ja ovat paikoin heterogeenisiä. Heterogeenisissä kalsiumferriiteissä on ytimessä neulasmainen suotauma, joka on siirtymämetallirikastuma (Cr, Ti ja V) (Kuva 42 d). Kuvassa 42 c näkyy kalsiumvanadiinifosfaatin suotautuminen CaFeMnO :sta.

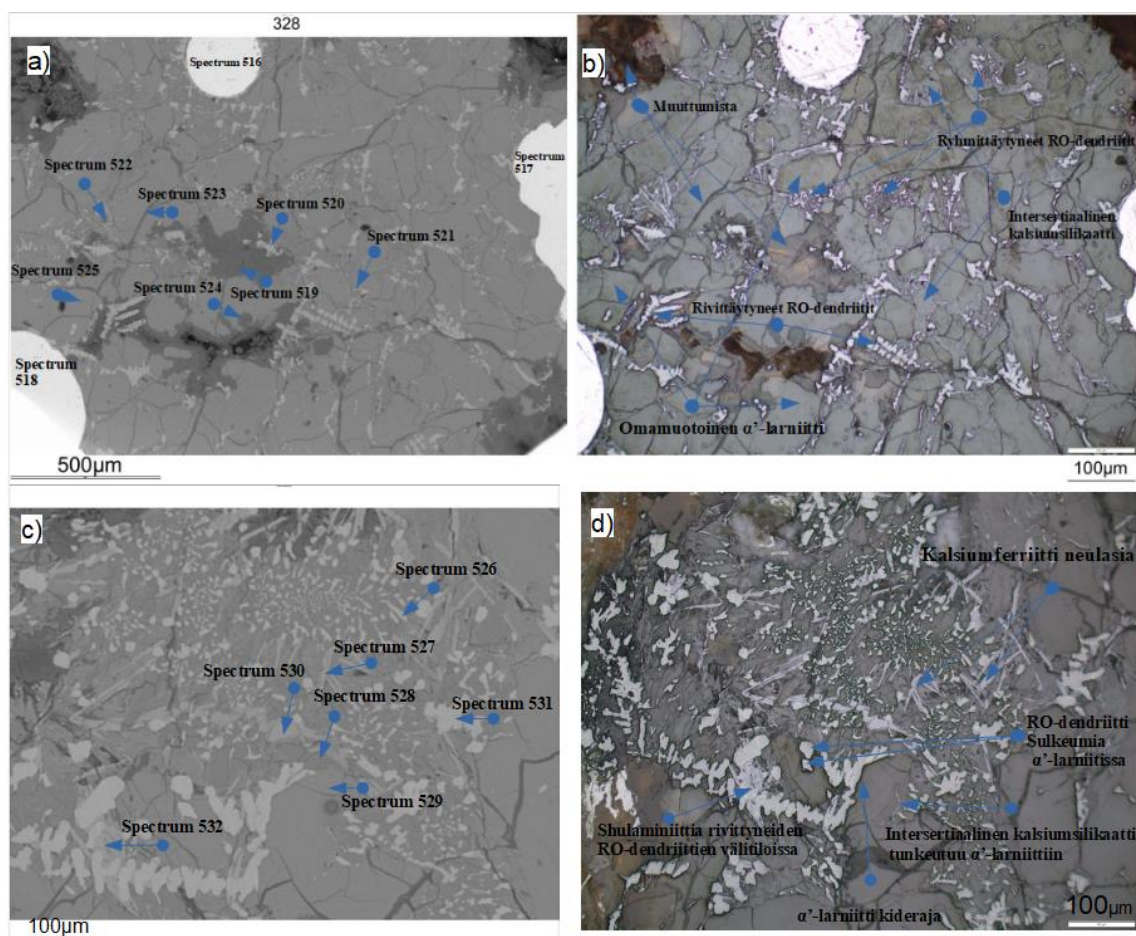
Kiteytymisjärjestys on kaksivaiheinen. Ensimmäiseksi kiteytyy metallisen raudan dendriitit $\rightarrow \alpha'$ -larniitti \rightarrow RO-dendriitit ja kalsiumferriitit. Toisessa vaiheessa RO-mikropisarot orientoituvat. Niiden päälle kiteytyvät kalsiumferriitit, mitä seuraa amorfisen kalsiumsilikaatin säikähtäminen.



Kuva 42. Porfyyrinen α' -larniittiseurie. FE-SEM kuva **a)** (electron image 334) näytteestä H9. Oikea kuva **b)** näyttää rakeen H9 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvien **a-b)** erikoispiirteitä ovat kalsiumrikas RO-dendriitti ja kromia sisältävä heterogeeninen kalsiumferriitti. Kuvissa **a-b)** merkittyjen mineraalien spektrit 569–575 löytyvät Taulukosta 30. FE-SEM kuva **c)** (electron image 333) näytteestä H9. Kuva **d)** näyttää rakeen H9 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvien **c-d)** erityispiirteitä ovat mm. kromisuotaumat, kalsiumvanadiinifosfaattisuotauma, omamuotoinen kalsiumferriitti ja omamuotoiset α' -larniitit sekä porfyyrinen kalsiumsilikaatti. Kuvissa **c-d)** merkittyjen mineraalien spektrit 559–567 löytyvät Taulukosta 30.

Taulukko 30. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä H9 (Kuva 42).

Mineraali	Spectrum Label	O	F	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Sb	Total
Kalsiumkromiitti	Spectrum 569	28,79			0,44			29,35		0,66	9,31	1,51	29,95			100
RO	Spectrum 570	22,37		8,13				3,21			0,6	19,97	45,72			100
RO	Spectrum 571	33,27				0,23		52,07				7,42	7,01			100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 572	35,42			0,52	10,72		50,13		0,34		0,96	1,92			100
RO	Spectrum 573	30,51		0,54				47,12				9,81	10,05	1,97		100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 575	34,26			0,39	11,39		50,83				0,82	2,31			100
Metallinen Fe	Spectrum 559	0,99						0,4					98,61			100
Kalsiumkromiitti	Spectrum 561	27,69		0,54	2,86	0,5		32,05	4,46	1,77	4,78	1,09	24,26			100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 562	35,44			0,32	10,55		50,59		0,62		0,74	1,74			100
α' -larniitti	Spectrum 565	34,27			0,28	11,33	0,22	51,65				0,7	1,55			100
Kalsiumvanadiinifosfaatti	Spectrum 566	26,04	3,31			1,22	7,74	42,13		17,36				0,04	2,16	100
Kalsiumkromiitti	Spectrum 567	30,17			1	0,58		30,31	3,23	1,95	17,6		15,16			100
Shulaminiitti	Spectrum 568	27,7			1,85	0,94		38,08	8,72	2,97	4,57	0,53	14,65			100



Kuva 43. α' -larniittiseurueen porfyryinen kalsiumsilikaatti. FE-SEM kuva **a)** (electron image 328) on näytteestä H13. Oikea kuva **b)** näyttää rakeen H13 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvat **b ja d)** keskittyvät porfyryiseen kalsiumsilikaatin eri tekstuuri-aihteisiin. Kuvassa a-b) havaitaan RO-dendriittien järjestäytymistä, jossa karkeammat RO-dendriitit suosivat rivittäytymistä, kun taas hienorakeisemmat RO-dendriitit ryhmittymistä. Kuvien **a-b)** merkittyjen mineraalien spektrit 516–525 löytyvät Taulukosta 31. FE-SEM kuva **c)** (electron image 329) näytteestä H9. Kuva **d)** näyttää rakeen H13 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa. Kuvien **c-d)** erityispiirteitä ovat rivittyneiden RO-dendriittien välitiloihin kiteytyneet shulaminiitit, nopeasti kiteytyneet neulasmaiset kalsiumferriitit, ja porfyryisen kalsiumsilikaatin tunkeutuminen omamuotoisen α' -larniittikiteen sisään eli resorptio. Kuvissa **c-d)** merkittyjen mineraalien spektrit 526–532 löytyvät Taulukosta 31.

Taulukko 31. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosentteina näytteestä H13 (Kuva 43).

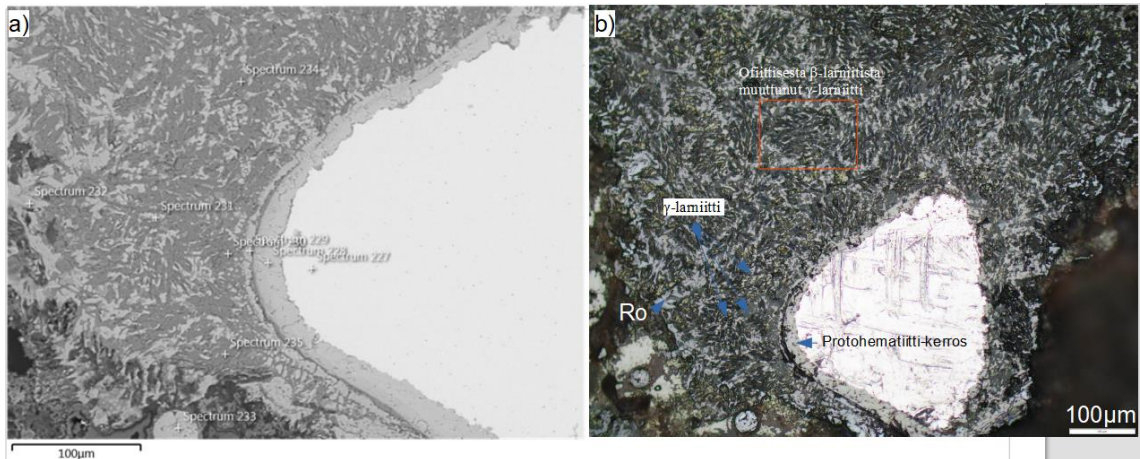
Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Metallinen Fe	Spectrum 516								0,21					99,79	100
Metallinen Fe	Spectrum 517													100	100
Metallinen Fe	Spectrum 518	1,55												98,45	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 519	47,81		0,31	12,85	0,39			33,26		0,63		1,4	3,36	100
RO	Spectrum 520	26,75	11,63						3,14			3	13,89	41,6	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 521	34,53		0,42	13,62	0,5			49,37		0,83			0,73	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 522	35,95		0,92	10,17				48,61	0,48	0,38		0,99	2,5	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 523	35,13			11,56				50,25				1,08	1,98	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 524	46,04			12,03		0,57	0,18	36,69		0,44		1,42	2,63	100

α' -larniitti	Spectrum 525	35,34	0,22	0,27	11,22		49,84		1,15	1,96	100		
RO	Spectrum 526	36,03	6,1		4,02		12,96	0,36	1,27	8,49	30,76	100	
Shulaminiitti	Spectrum 527	33,17	0,41	3,2	1,03	0,16	34,78	5,78	1,54	1,1	0,66	18,17	100
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 528	35,5		0,31	14,99	0,39	47,85	0,52			0,44	100	
α' -larniitti	Spectrum 529	34,74		0,31	11,41		50,56			0,89	2,08	100	
Shulaminiitti	Spectrum 530	28,96		2,44	0,94		37,36	8,97	2,29	4,6	0,45	14,01	100
RO	Spectrum 531	24,74	11,01				4,97		3,25	13,65	42,38	100	
Shulaminiitti	Spectrum 532	29,53	0,66	4,14	0,53		33,44	5,3	1,36	2,34	1,08	21,62	100

5.2.5. Dendriittinen γ -larniittiseurue

Dendriittinen γ -larniittiseurue koostuu γ -larniitti, kalsiumferriitti, ja FeO mineraaleista. Mineraaliseurue havaittiin vain näytteessä H4 (Kuva 44). Mineraaliseuruetta ei havaittu magneettisena. Tekstuuriltaan mineraaliseurue on dendriittinen. Dendriittisiä mineraaleja ovat γ -larniitti (6–16 μm) ja RO (7–33 μm). Alun perin perusmassa on koostunut karkearakeisista ja ofiittisista β -larniiteista, jotka ovat kooltaan olleet 40–212 μm . Myöhemmin β -larniitit ovat käyneet läpi polymorfimuutoksen ortorombiseksi γ -larniitiksi. Siitä syystä dendriittiset γ -larniitit esiintyvät näytteessä ryhmittyminä.

Edellä mainittujen γ -larniitti ryhmittymien ympärillä esiintyy heterogeenista ja dendriittistä kalsiumferriittiä, jossa vaaleampi mineraali on rautapitoisempaa ja tummempi mineraali kalsiumpitoisempaa. Mineraaliseurueessa esiintyy paikoin karkeita metallisen raudan hajarakeita, joilla on paikoin noin 20 μm paksu FeO kuori. Lisäksi raerajojen läheisyydessä esiintyy muutama heterogeeninen ja pallomainen FeO-faasi (Spectrum 233).



Kuva 44. FE-SEM kuva a) h4aa näytteestä H4. Kuva b) näyttää rakeen H4 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 227–235 löytyvät Taulukosta 32.

Taulukko 32. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosenteina näytteestä H4 (Kuva 44).

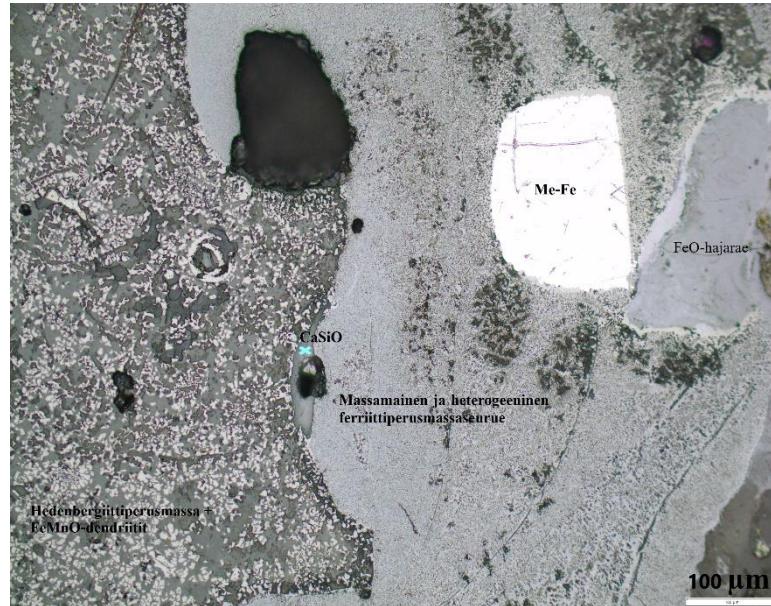
Mineraalin nimi	Spectrum Label	O	F	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Total
Metallinen Fe	Spectrum 227											100	100
protohematiitti	Spectrum 228	25,79										74,21	100
Kalsiumferriitti	Spectrum 229	27,51				0,62		8,14		0,37		63,36	100
γ-lamiitti	Spectrum 230	31,19	10,64			14,1		40,64		0,95		2,5	100
RO	Spectrum 231	24,98		2,28		0,24		2,15			1,19	69,16	100
RO	Spectrum 232	29,26		4,25	0,35			3,5	0,19	0,21	2,14	60,1	100
FeO	Spectrum 233	28,69						1,02				70,29	100
γ-lamiitti	Spectrum 234	33,36				16,13	0,29	48,57		1,02		0,64	100
γ-lamiitti	Spectrum 235	30,48	8,81		0,18	14,06	0,29	43,6		1,56		1,01	100

5.2.6. Kalsiumferriittiperusmassa

Kalsiumferriittiperusmassaa havaittiin ainoastaan raekokofraktiossa 4–2,8 mm näytteessä H20 (kuva 45). Seurue on heterogeeninen ja koostuu srebrodolskiitti-perusmassasta ja hienorakeisesta RO-piroteesta sekä kalsiumsilikaattiepäpuhtauksista (Liite 2b, Kuva 100, Taulukko 68). Kalsiumferriittiperusmassassa on useita kerroksia. Seurue on alijäähtynyt nopeasti.

Seurueeseen on asettunut myös metallinen rauta, jolla on FeO-kerros, ja suurempi FeO-hajarae, jota ympäröi rautapitoisempi kerros. Kalsiumferriittiperusmassa on kontaktissa hedenbergiittiseurueen kanssa epäsäännöllisellä ja terävällä kontaktirajalla.

Kalsiumferriittiperusmassan magneettisuutta on vaikea arvioida, koska näytteessä on myös magneettista hedenbergiittiä ja metallista rautaa.



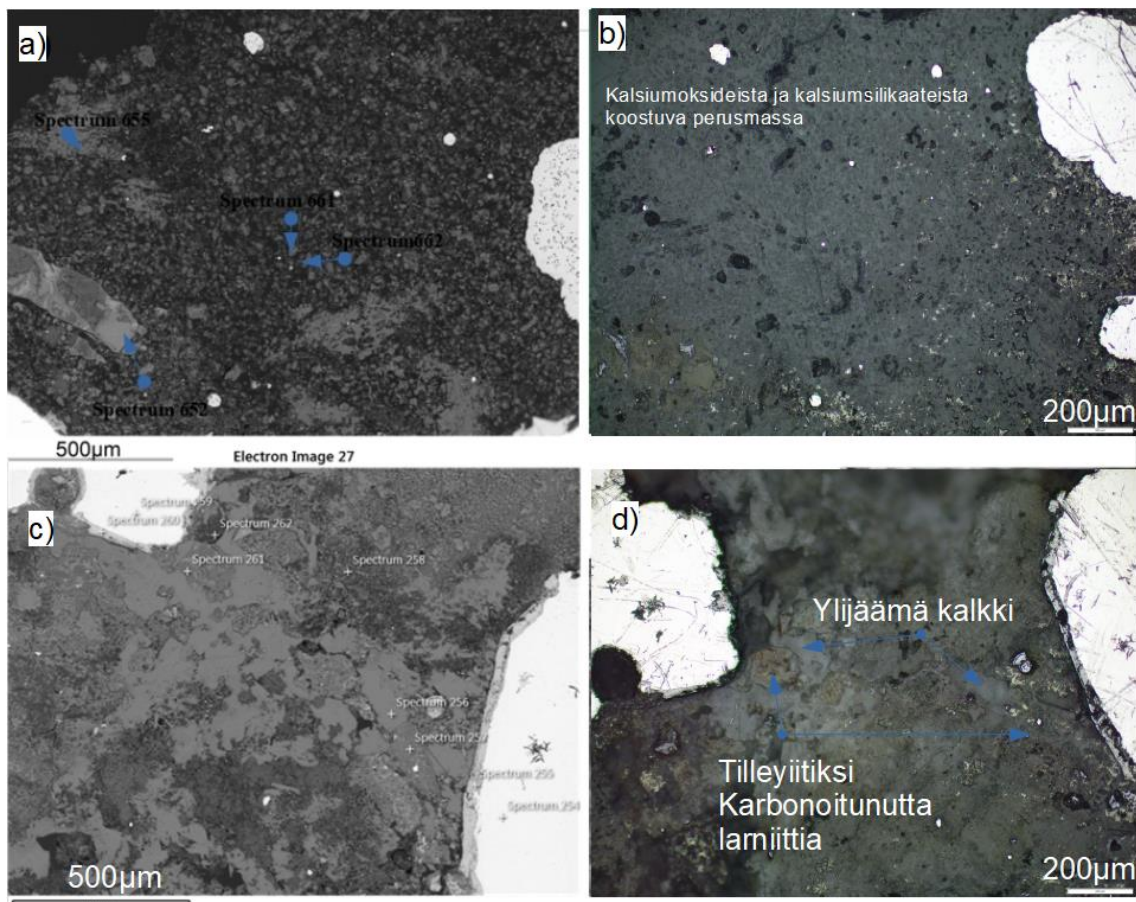
Kuva 45. Kalsiumferriittiperusmassaseurue. Kuva näyttää rakeen H20 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm).

5.2.7. Muuttunut kalsiumfaasinen perusmassa

Mineraaliseuruetta havaittiin raekokofraktiossa 8–4 mm ja 4–2,8 mm näytteissä H7 ja H15 (Kuva 46). Seurue oli magneettinen metallisen raudan vuoksi. Muuttuneita kalsiumsilikaatti- ja kalkkifaaseja oli vaikea todentaa, koska Br ja B jätettiin rekisteröimättä EDS-analyyseissä, ja FE-SEM-analyysi ei pysty analysoimaan kevyitä alkuaineita. XRD-analyysissä havaittiin kuitenkin kalsiittia ja tilleyiittiä, joten faasiarviointi perustuu löyhästi tunnistettavan faasin anioniluokkaan. Oksidien oletetaan olevan joko ylijäämäkalkkia tai kalsiittia ja silikaattien tilleyiittiä.

Kalsiumoksidit ovat vierasmuotoisia. Näytettä H7 paljaalla silmällä tarkasteltaessa havaittiin, että Spectrum 561 on väriltään vaalea kalsiumfaasi, joka on todennäköisesti ylijäämäkalkkia. Ylijäämäkalkkia ympäröi kalsiumsilikaattifaaseja (Kuva 46 c-d, Spectrum 257 ja 258), joilla näyttää olevan jäänteitä kidemuodoista, joten ne voisivat olla tilleyiitiksi karbonoitunutta larniittiä.

Näyte H15 on tekstuuriltaan porfyyrinen ja sisältää vierasmuotoisia ja heterogeenisiä kalsiumfaaseja (Kuva 46 a-b) Spectrum 655) ja eri kokoisia metallisen raudan hajarakeita. Hajarakeet ovat asettuneena hienorakeiseen heterogeeniseen perusmassaan, jossa on vallitsevasti pallomaisia kalsiumoksidi- (Spectrum 661) ja kalsiumsilikaattifaaseja (Spectrum 662). Paljaalle silmälle näyte vaikuttaa ruskealta, ja heterogeeninen perusmassa on todennäköisesti karbonaattifaaseja (kalsiitti ja tilleyiitti).



Kuva 46. FE-SEM kuva a) (electron image 344) näytteestä H15. Kuva b) näyttää näytteen H15 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvat a-b näyttävät kalsiumfaasisen perusmassan, jossa on metallisen raudan hajarakeita. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 652–662 löytyvät Taulukosta 33. FE-SEM kuva c) (electron image 344) näytteestä H7. Kuva c) näyttää näytteen H7 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvat a-b näyttävät kalsiumfaasisperusmassan raeluokan metallisen raudan kanssa. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 254–261 löytyvät Taulukosta 33.

Taulukko 33. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteistä H7 ja H15 (Kuva 46).

Mineraalin nimi	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Sb	Total
Kalsiumsilikaatti	Spectrum 652	34,2			10,83				50,94	0,57	0,52	0,86	2,08		100
Kalsiitti	Spectrum 655	39,16			0,19				58,05					2,6	100
Kalsiitti	Spectrum 659	33,63							64,06					2,3	100
Tilleyiitti	Spectrum 661	52,08	0,33	0,23	2,78		0,27	0,19	44,12						100

-	Spectrum 662	51,52	8,67	3,14	8,1	0,89	1,4	21,96	1,04	3,28	100	
Metallinen Fe	Spectrum 254				0,36					99,64	100	
protohemaatti	Spectrum 255	26,4						0,25		73,34	100	
Kalsiitti	Spectrum 256	45,53						54,47			100	
Tilleyiitti	Spectrum 257	51,87	1,07	0,68	13,04	0,72	0,23	32,03	0,35		100	
Tilleyiitti	Spectrum 258	50,48		0,54	11,57	0,89	0,33	35,22		0,96	100	
Metallinen Fe	Spectrum 259				0,28					99,72	100	
protohemaatti	Spectrum 260	20,44							0,57	78,98	100	
Tilleyiitti	Spectrum 261	51,16			12,32	0,6		33,39		1,23	1,3	100
Kalsiitti	Spectrum 262	63,63	0,4	1,12	1,36	1,69		30,2		1,59	100	

5.3. Mineraalit

Koverhar-näytteistä tunnistettiin XRD:llä ja EDS:llä useita mineraaleja, jotka on esitetty Taulukoissa 34–36. Näytteissä esiintyi kaikkia kolmea larniitin polymorfia (α' , β ja γ) sekä kalsiumsilikaattiperusmassoja, kuten hedenbergiittiä ja åkermaniitti-gehleniittiä (Taulukko 34). Kalsiumferriiteistä tunnistettiin mm. srebrodolskiitti-brownmilleriittiä ja shulaminiittia. Nämä mineraalit esiintyivät vierasmuotoisina ja osittain omamuotoisina neulasmaisina homo- tai heterogeenisina kiteinä (Taulukko 35). Spinelli-ryhmästä näytteissä esiintyi magnesioferriittiä ja RO-faasia sekä jacobiittiä (Taulukko 36). Taulukot sisältävät myös tiedot mineraalien kemiallisesta kaavasta, kidejärjestelmästä, tekstuurista, raekoosta ja esiintymisestä kuonassa.

Taulukko 34. Larniitin polymorfit ja kalsiumsilikaattiperusmassat

Mineraali ja tunnistusmenetelmä, X = XRD, E = EDS	Kemiallinen	Kidejärjestelmä	Tekstuuri	Rae koko (μm)	Esiintyminen
α' -larniitti (X, E)	Ca_2SiO_4	Rombinen	Poikillikkinen hajarae	115–940 μm	Porfyryinen α' -larniittiseurue
β -larniitti (X, E)	Ca_2SiO_4	Monokliininen	Rakeinen & pitkittäinen	14–134 μm	Granulaarinen β -larniittiseurue
γ -larniitti (X, E)	Ca_2SiO_4	Rombinen	Dendriittinen	6–16 μm	Dendriittinen γ -larniittiseurue
Hedenbergiitti (X, E)	$\text{Ca Fe}(\text{Si}_2\text{O}_6) - \text{Ca Mg}_{0,17} \text{Mn}_{0,16} \text{Fe}_{0,67} \text{Si}_2 \text{O}_6$	Monokliininen	Perusmassa	-	Amorfinen hedenbergiittiseurue
Åkermaniitti-Gehleniitti (X, E)	$\text{Ca}_2 \text{Mg}_{0,35} \text{Al}_{1,3} \text{Si}_{1,35} \text{O}_7$	Tetragoninen	Perusmassa	-	Åkermaniitti-Gehlenittiseurue
Merwiniitti (X)	$\text{Ca}_3 \text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	Monokliininen	-	-	-

Taulukko 35. Kalsiumferriitit

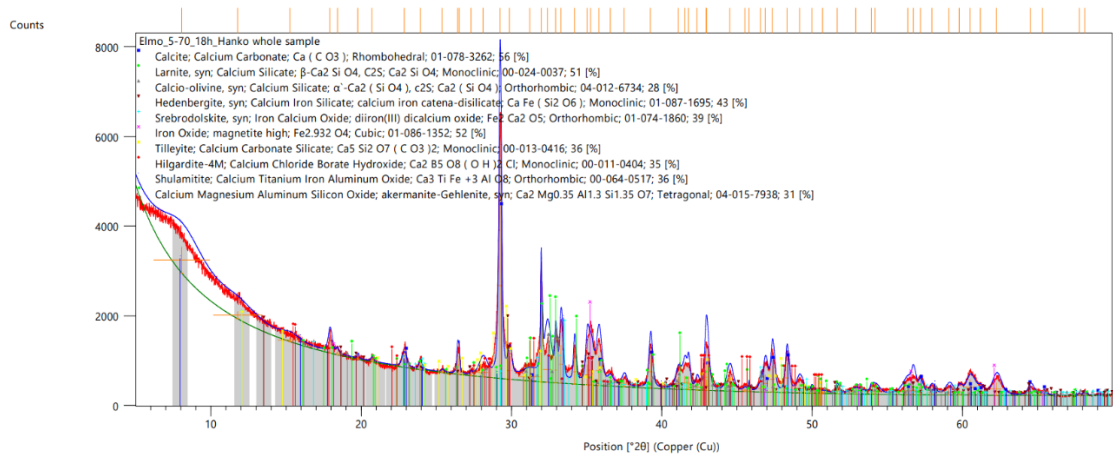
Mineraali tunnistumenetelmä	ja	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Tekstuuri	Raeko ko	Esiintyminen
Srebrodolskiitti- Browmilleriitti (X, E)	(X)	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - Ca ₂ Fe _{1.885} Al _{0.115} O ₅	Rombinen	Vierasmuotoi- en ja perusmassa	-	Larniittiseurueissa
Shulaminiitti (X, E)		Ca ₃ Ti Fe ⁺³ Al O ₈	Rombinen	O ja S	-	Larniittiseurueissa
Kalsiumkromiitti (E)		CaFeCrO	-	Neulamainen suotauma	24–166 µm	Larniittiseurueissa suotautuneena CaFeO tai RO
Kalsiumkromititaniitti (E)		CaFeCrTiO	-	Neulamainen suotauma	24–166 µm	Larniittiseurueissa
- (E)		CaFeVO	-	Suotauma	24–166 µm	Larniittiseurueissa
- (E)		CaFeMnO	-	Perusmassa		Amorfinen hedenbergiittiseurue

Taulukko 36. Spinellit

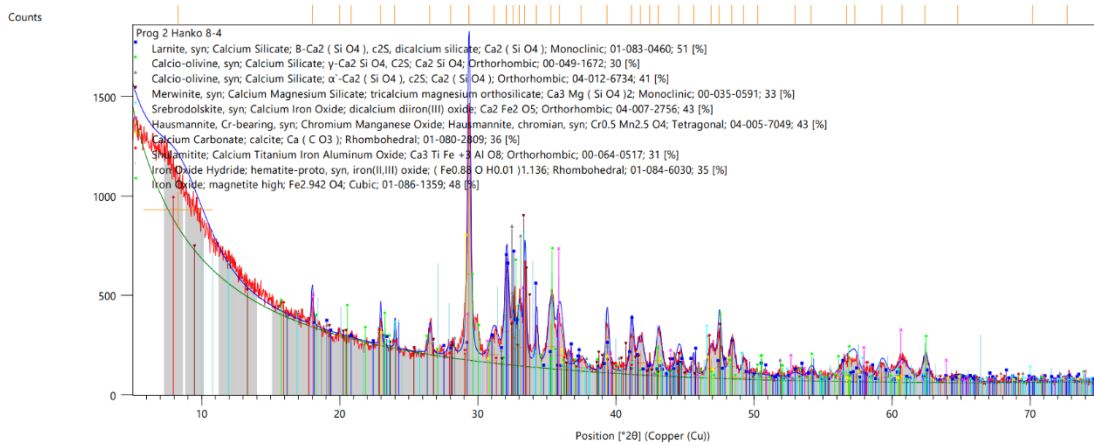
Mineraali tunnistumenetelmä	ja	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Tekstuuri	Raekoko	Esiintyminen
Magnesioferriitti (X)		Mg Fe ₂ O ₄	Kuutiollinen	Rakeinen	7–55 µm	Larniittiseurueissa
RO (E)		(Ca ²⁺ Fe ²⁺ Mn ²⁺ Mg ²⁺ O)		Dendriitti	15–136 µm	Larniittiseurueissa
High-magnetiitti (X, E)		Fe _{2.942} O ₄	Kuutiollinen	O Hajarae		Amorfinen hedenbergiittiseurue
Protohematiitti (X, E)		(Fe _{0.88} O H _{0.01}) _{1.136}	Rombinen	V, Kerroksena metallisen raudan ympäriillä	20–30 µm paksuin en kerros	Metallinen rauta
-		FeVCrMnO				
Perovskite (E)		CaTiO ₃	Rombinen	S		Heterogeeninen åkermaniitti-gehleniitti
Jacobiitti (E)		FeMnMgO	-	-		Larniittiseurueissa
-		FeTiO	-	-		-
Zirkoni (E)		ZrSiO				

5.3.1. Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla

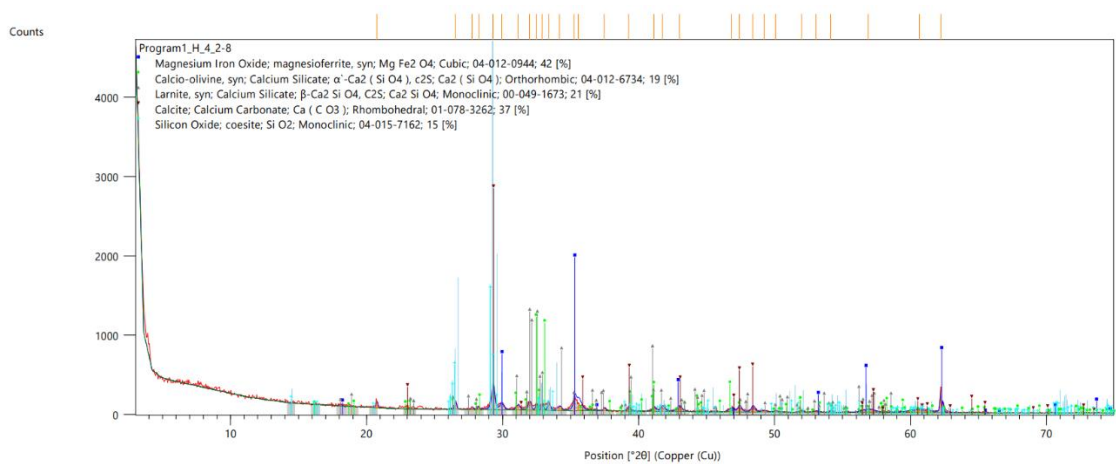
Koverhar-näytteen fraktioiden mineraloginen koostumus on annettu Kuvissa 47–53 highscoreplus-ohjelmiston mineraalitunnistuksen mukaan.



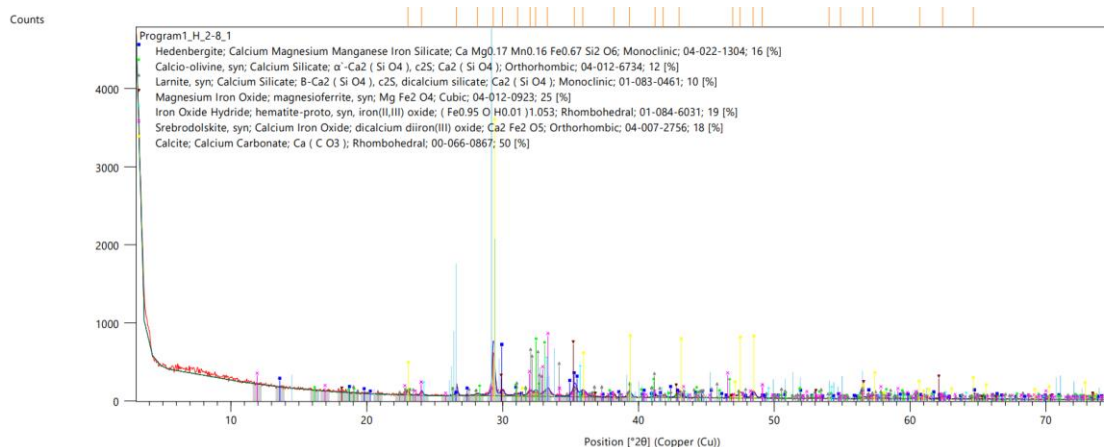
Kuva 47. Koverhar-näytteen mineraloginen kokonaiskoostumus.



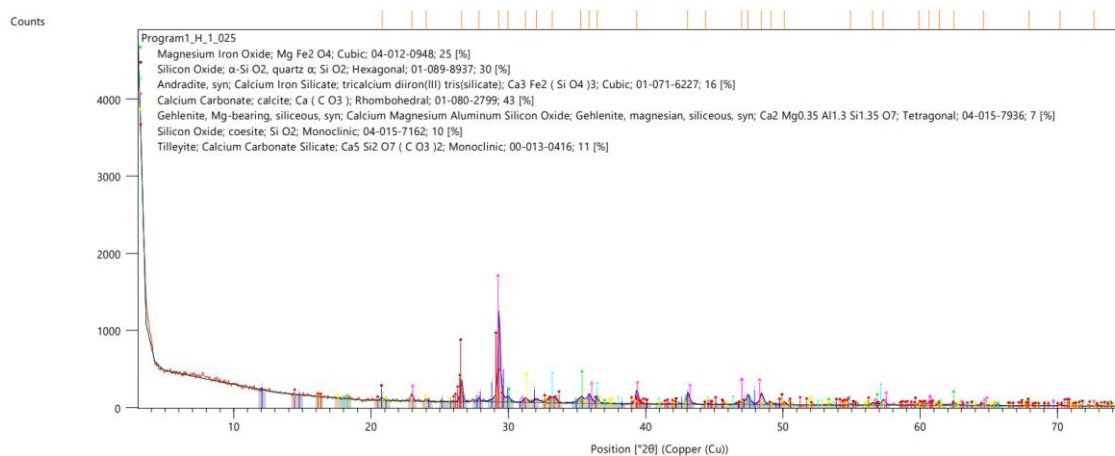
Kuva 48. Koverhar-näytteen raekokofraktio 8–4 mm.



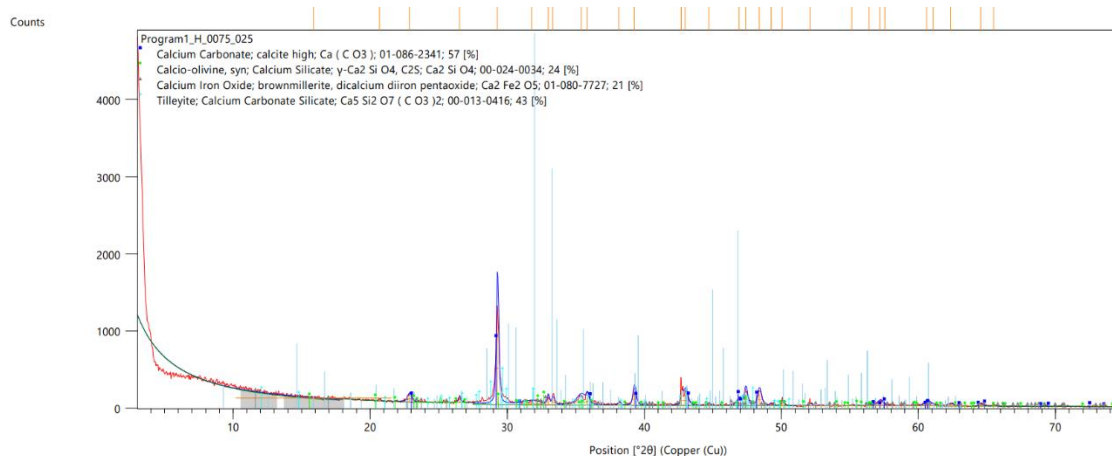
Kuva 49. Koverhar-näytteen raekokofraktio 4–2,8 mm.



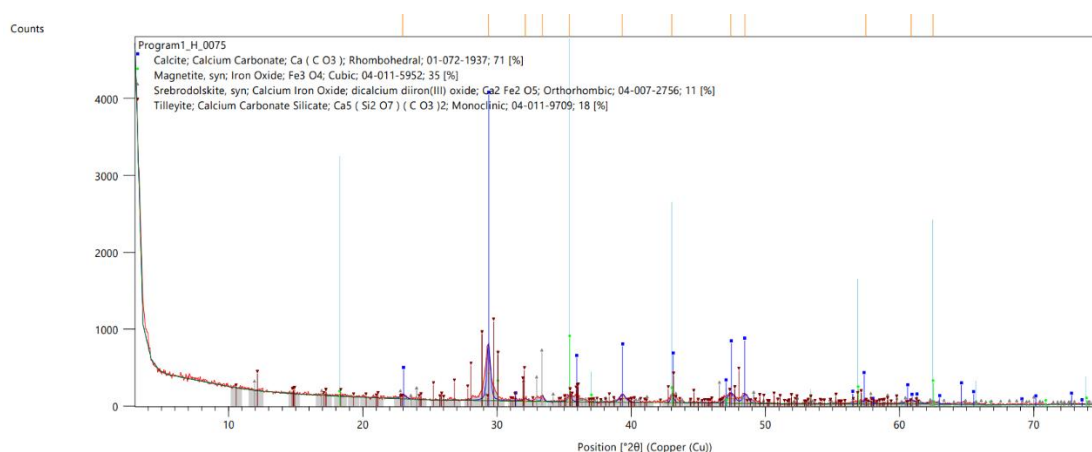
Kuva 50. Koverhar-näytteen raekokofraktio 2,8–1 mm.



Kuva 51. Koverhar-näytteen raekokofraktio 1–0,25 mm.



Kuva 52. Koverhar-näytteen raekokofraktio 0,25–0,075 mm.



Kuva 53. Koverhar-näytteen pohjaraekokofraktio < 0,075 mm.

Taulukko 37 esittää näytteen mineralogisen koostumuksen jatkuvuuden pienentyvän raekoon mukaan XRD tuloksiin (Kuvat 47–53) pohjautuen. Larniitin polymorfit α' ja β esiintyvät 8–1 mm välillä. Amorfiset silikaattiperusmassat esiintyvät 2,8–0,25 mm välillä. γ -larniitti esiintyy kalsiitin ja tilleyiitin kanssa hienofraktiossa (1 mm – 0,075 mm), ja se havaitaan kerran karkeafraktiossa. Kalsiittia havaitaan jokaisessa raekokofraktiossa, mutta 1 mm – pohja välillä tavataan tilleyiittiä toisena rapautumistuotteena.

Taulukko 37. Koverhar-näytteen mineraloginen koostumus laskevan raekoon mukaan XRD tuloksiin pohjautuen.

Mineraali	Kokonäyte (WS)	8–4 mm	4–2,8 mm	2,8–1 mm	1–0,25 mm	0,25–0,075 mm	0,075 mm - pohja
α' -larniitti	x	x	x	x			
β -larniitti	x	x	x	x			
γ -larniitti		x			x	x	
Merwiniitti		x					
åkermaniitti-Gehleniitti	x				x		
Andradiitti					x		
Hedenbergiitti	x			x			
Srebrodolskiitti-sarja	x (Fe ja Ti)	x (Fe ja Ti)		x (Fe)		x (Al)	x (Fe)
High-magnetiitti	x	x					x
Proto-hematiitti		x		x			
Magnesioferriitti			x	x	x		
Hausmanniitti		x					
Kalsiitti	x	x	x	x	x	x	x
Tilleyiitti	x				x	x	x
Hilgardiitti-4M	x						
Kvartsi			x		x		

5.4. Kvantitatiivinen mineraalikemia

Mineraalikemiassa käytettiin EPMA:a määrittämään tarkasti päämineraalien kemiallinen koostumus. Raudan hapetusastetta kaikissa mineraalifaaseissa ei tiedetä, joten liitteistä (Liite 4 ja Liite 5) löytyvät analyysipisteet laskettuina Fe^{2+} ja Fe^{3+} :lle. Analysoitavien mineraalien heterogeenisuus ja pieni koko sekä epätietoisuus Br ja B pitoisuudesta vaikeuttivat mittauksia, joten lopuksi saatiin 6 epäluotettavaa tulosta. Yleisesti, kun total-arvo on $\pm 2\%$ 100 %:sta, on tulos luotettava.

5.4.1. Metallinen rauta

Näytteestä H9e otettiin analyysipiste puhtaasta dendriittisestä metallisesta raudasta kohdasta Spectrum 599 (Kuva 42 c). Näytteestä H5 (Kuva 35) otettiin analyysipiste karkearakeisesta metallisesta raudasta, jossa ilmeni mekaanisia ja kemiallisia vikoja, kohdasta Spectrum 237, jossa on neulasmainen tekstuuri. Taulukon 38 metallisen raudan kvantitatiivisissä arvoissa happea ei lasketa kokonaistulokseen.

Taulukko 38. Metallisen raudan kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosenteina.

Raekoko	Analyysipiste, Rae, Kuva, Spectrum	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe	Mn	V	O	S	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Pd	Au	Total
Dendriittinen metallinen Fe	35 / 1, H9e, Spectrum 599		0	0	0	0,49	0,01	0	99,48	0,02	0,06	28,75									128,82
Karkearakeinen metallinen Fe	47 / 1, H5, Spectrum 237						0,01	0,02	93,95	0,96	0,1	27,28	0	0	0,01	0	0	0	0,01	0,01	122,37

Dendriittinen metallinen rauta sisälsi alle prosentin epäpuhtauksia. Karkearakeisen metallisen raudan kokonaistulos jäi 95,07 p.%, lisäksi se sisälsi 0,96 p.% mangaania, ja epäpuhtauksina V, Cr, Ti, Ni, Pd ja Au.

5.4.2. Larniitin polymorfit ja lasinen kalsiumsilikaattiperusmassa

Näytteestä H9 otettiin analyysipisteet omamuotoisesta α' -larniitti kiteestä (Kuva 42 c, Spectrum 565) ja amorfisesta sekä porfyirisesta kalsiumsilikaatista (Kuva 45 c, Spectrum 562). Näytteistä H8 (Liite 2b, Kuva 95, Taulukko 63) ja H18 otettiin analyysipisteet omamuotoisista β -larniiteista (Kuva 41a, Spectrum 604). Lisäksi H18 näytteestä otettiin

analyysipiste sen heterogeenisesta ja lasisesta kalsiumsilikaatista (Kuva 41a, Spectrum 605). Viimeiseksi otettiin analyysipiste dendriittisestä γ -larniitista näytteestä H4 (Kuva 44). Analyysipisteiden tulokset on annettu taulukossa 39.

Taulukko 39. Larniitti polymorfien, ja amorfisen sekä heterogeenisen kalsiumsilikaattiperusmassan kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosentteina.

Raekokofraktio, Rae (AR), Analyysipiste(mineraali+Spectrum)	Index	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe ³⁺	Mn	V	O	Total
Koverhar2.8_AR9e_ α' -Ca-silicate_565	34 / 1.	0	11,63	0,21	0,25	49,77	0,01	0,12	1,56	0,71	0,23	34,7	99,19
Koverhar2.8_AR9e_intersertial_Ca-silicate_562	33 / 1.	0,04	10,75	0,44	0,25	47,98	0,03	0,31	1,78	0,8	0,73	33,71	96,82
Koverhar8.4_AR8_ β -Larnite_265	23 / 1.	0,05	14,94	0,07	0,59	45,25	0,04	0,35	0,8	0,12	0,85	36,97	100,01
Koverhar2.8_AR18b_ β -Ca-silicate 604	38 / 1.	0,32	14,86	0,22	0,31	44,51	0,02	0,39	0,4	0,28	0,62	36,34	98,3
Koverhar2.8_AR18b_Heterogenous	39 / 1.	2,43	13,3	1,75	0,13	37,44	0,08	0,89	2,15	1,92	1,1	36,05	97,24
Glass Ca-silicate 605													
Koverhar8.4_AR4 Dendritic γ -Ca-silicate	48 / 1.	0,12	12,61	0,37	0,21	43,47	0,06	0,57	2,09	0,01	2,71	34,99	97,22

Tutkittujen näytteiden perusteella eri kalsiumsilikaattityypeillä on selkeät eroavaisuudet koostumuksessaan. α' -larniitti koostuu pääosin 49,8 p.% kalsiumista, 11,6 p.% pii:stä ja 34,7 p.% hapesta, ja sillä on korkea alkalisuus 4,2. Se sisältää pieniä määriä rautaa ja muita hivenaineita. Välitiloja täyttävän kalsiumsilikaatin koostumus muistuttaa α' -larniittia, mutta sisältää hieman enemmän V, Ti ja Al, ja sen alkalisuus on 4,36 eli hieman korkeampi kuin α' -larniitilla. β -larniitti koostuu pääosin 44,5–45,2 p.% kalsiumista, 14,9 p.% piistä ja 36 p.% hapesta. Alkalisuus on 2,8 eli huomattavasti alhaisempi kuin α' -larniitilla. Heterogeeninen ja amorfinen kalsiumsilikaatin koostumus poikkeaa merkittävästi muista tutkituista mineraaleista. Se sisältää vähemmän kalsiumia ja enemmän magnesiumia, alumiinia, rautaa, mangaania ja vanadiumia. γ -larniitti sisältää merkittävän määrän vanadiumia, joka näyttää verkonmuodostajakomponenttina korvaavan piitä. Sen alkalisuus on 3,4 eli hieman alhaisempi kuin α' -larniitilla, mutta korkeampi kuin β -larniitilla.

5.4.3. Hedenbergiitti ja äkermaniitti-gehleniitti - amorfiset silikaattiperusmassat

Amorfisten silikaattiperusmassojen kvantitatiivinen alkuainekoostumus on annettu Taulukossa 40. Aluksi otettiin analyysipiste näytteen H12a (Kuva 37b) amorfisesta ja mangaanittomasta hedenbergiittiperusmassasta (Spectrum 544) ja sen FeO hajarakeista (Spectrum 545). Mangaanipitoisesta hedenbergiitistä otettiin 4 analyysipistettä näytteistä

H11 (Liite 2b, Kuva 97, Taulukko 65, Spectrum 590), H19b (Kuva 38e, Spectrum 672 ja 673) (Liite 2b, Kuva 99, Taulukko 67) ja H20 (Liite 2b, Kuva 100, Taulukko 67, Spectrum 717). Näin voidaan verrata mangaanitonta ja mangaanipitoista hedenbergiittiä, sekä mangaanipitoisen hedenbergiitin kerrosten koostumusvaihtelua korreloituna kerroksen tummuussävyyn.

Heterogeenisestä åkermaniitti-gehlenittiseurueesta otettiin 2 analyysinäytettä näytteen H6 åkermaniitti-gehlenittiperusmassasta sekä perusmassasta erottuvasta åkermaniitista (Kuva 40 c, Spectrum 246 ja 247). Homogeenisestä åkermaniitti-gehlenittiseurueesta otettiin testianalyysi rikin takia, ja validoitu analyysipiste näytteestä H14 (Kuva 39 a, Spectrum 599).

Taulukko 40. Amorfisten silikaattiperusmassojen kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosenteina.

Raekokofraktio, Rae (AR) Analyysipiste(faasi+Spectrum)	Index	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe ³⁺	Mn	V	O	S	Total
Hedenbergiitit														
Koverhar2.8_AR12a_Ca-Fe-silicate_544	26 / 1.	0,48	15,22	1,64	0,12	24,38	0	0,06	18,11	0,32	0,19	37,01		97,53
Koverhar2.8_AR12a_Fe-oxide_545	27 / 1.	0,15	0,03	0,08	0	0,04	0	0	71,28	0,06	0,08	30,9		102,61
Koverhar2.8_AR11_Ca-Fe-Mn-silicate_590	37 / 1.	0,66	14,68	0,04	0,32	25,73	0,01	0,28	14,85	8,02	0,39	36,98		101,96
Koverhar2.8_AR19b_Ca-Fe-silicate_672	44 / 1.	0,52	6,71	0,8	0,24	12,35	0,2	0,91	42,08 (Fe2+)	7,54	1,49	29,59		102,42
Koverhar2.8_AR19b_Ca-Fe-silicate_673	45 / 1.	0,53	8,05	0,69	0,35	16,62	0,24	0,73	33,57 (Fe2+)	6,25	1,35	29,89		98,28
Koverhar2.8_AR20_Ca-Fe-Mn-silicate_717	42 / 1.	0,26	15,37	0,33	0,74	37,79	0,05	0,44	4,21	2,06	1,31	37,36		99,93
Åkermaniitti-gehleniitti														
Koverhar8.4_AR6_Åkermaniittii_246	19 / 1.	3,43	16,19	0,28	0,07	41,48	0	0,22	0,03	0,13	0,03	37,81		99,67
Koverhar8.4_AR6_Gehleniitti_247	20 / 1.	0,71	8,24	19,99	0,02	29,02	0,01	1,47	0,04	0,09	0,1	40,33		100,02
Koverhar2.8_AR14_Ca-Mg-Al-Silicate_599	31 / 1.	6,97	18,35	4,72	0,02	26,34	0,01	0,63	0,09 (Fe2+)	0,63	0,02	41,94	1,06	100,77

Mangaaniton hedenbergiittiperusmassan koostuu 24,4 p.% kalsiumista, 18,1 p.% kolmenarvoisesta raudasta, 15,2 p.% piistä, 37 p.% hapestä, ja 1,6 p.% alumiinista. Hivenalkuaineina esiintyy magnesiumia, fosforia, mangaania ja vanadiumia. Mangaanittoman hedenbergiittiseurueen high-magnetiittihajarakeet koostuvat 71,3 p.% kolmenarvoisesta raudasta ja 31 p.% hapestä, ja sisältävät alle 0,1 p.% Si, Al, Ca, Mn ja V. Mangaanittoman hedenbergiittiperusmassa alkalisuus on 1,58.

Mangaanipitoisen hedenbergiittiperusmassan koostumus vaihtelee huomattavasti. Jotkut näytteet ovat kalsium- ja piipitoisia, kun taas toiset ovat rauta- ja mangaanipitoisia. Hivenalkuaineiden osalta mangaanipitoisissa näytteissä on enemmän titaania ja

vanadiumia, mutta vähemmän alumiinia verrattuna mangaanittomiin näytteisiin. Alkalisuus vaihtelee 1,58–2,34 välillä.

Homogeeninen åkermaniitti-gehleniitti koostuu 26,3 p.% kalsiumista, 7 p.% magnesiumista, 4,7 p.% alumiinista, 18,4 p.% piistä, 42 p.% hapestä ja 1 p.% rikistä sekä sisältää hivenalkuaineina Ti ja Mn ja epäpuhtauksina P, Cr, ja V. Heterogeeninen åkermaniitti-gehleniittiperusmassan gehleniitti (247) koostuu 29 p.% kalsiumista, 20 p.% alumiinista, 8,2 p.% piistä, 40,3 p.% hapestä ja 1,4 p.% titaanista, jossa alumiini näyttää korvaavan piitä verkonmuodostajakomponenttina. Åkermaniitti koostuu 41,5 p.% kalsiumista, 3,4 p.% magnesiumista, 16,2 p.% piistä ja 37,8 p.% hapestä. Heterogeeninen åkermaniitti-gehleniittiseurue sisältää hivenalkuaineina toisen kemiallisen päätejäsenen piirrealkuainetta (Al, Mg), ja epäpuhtauksina P, Fe³⁺, Mn ja V. Merkittävin ero näiden kahden åkermaniitti-gehleniitin välillä on rikin esiintyminen homogeenisessa näytteessä, jota voidaan käyttää indikaattoriainekseen åkermaniitti-gehleniitin määrän tulkinnessa.

5.4.4. Kalsiumferriitit ja RO-spinellit

Kalsiumferriittien ja spineleiden kvantitatiivinen alkuainekoostumus on annettu Taulukossa 41. Molemmista granulaarisen β -larniittiseurueen välitiloja täyttävästä kalsiumferriiteistä otettiin analyysipisteet H8 (Liite 2b, Kuva95, Taulukko 63) ja H18 (Kuva 41a, Spectrum 610). Lisäksi otettiin analyysipiste näytteen H20 säikähtäneestä kalsiumferriittiperusmassasta (Kuva 45, Spectrum 719). Seuraavaksi otettiin analyysipisteet kiteellisistä kalsiumferriiteistä. Granulaarisen β -larniittiseurueen spinelleistä otettiin analyysipisteet näytteistä H8 (Liite 2b, Taulukko 63, Spectrum 263), ja H18 (Kuva 41a, Spectrum 609). Lisäksi näytteestä H17 otettiin kaksi analyysipistettä, jossa (Liite 2b, Kuva 98, Taulukko 66, Spectrum 643) FeMnO:sta suotautuu kalsiumvanadiinifosfaatti (Spectrum 642). Porfyyrisen α' -larniittiseurueen osittain omamuotoisista kalsiumferriiteistä otettiin analyysipisteet näytteistä H9 (Kuva 42 c, Spectrum 561 ja 568).

Taulukko 41. Kalsiumferriittien ja spineleiden kvantitatiivinen alkuainekoostumus painoprosenteina.

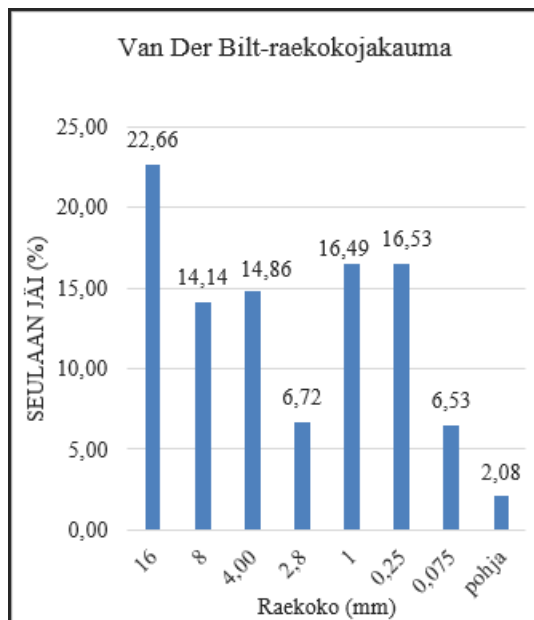
Raekokofraktio, Rae, Analyysipiste(faasi+Spectrum)	Indeksi	Mg	Si	Al	P	Ca	Cr	Ti	Fe ²⁺	Mn	V	O	Total	
Intersertiaaliset kalsiumferriitit														
Koverhar8.4_AR8_Ca-Fe-oxide	21 / 1.	0,3	1,02	0,57	0,05	30,15	0,65	3,53		30,61	1,56	1,34	30,87	100,66
Koverhar2.8_AR18b_CA-Fe-oxide 610	40 / 1.	0	3,51	1,66	0,13	32,9	0,05	0,46		26,27	1,35	1,01	31,27	98,61
Koverhar2.8_AR20_Ca-Fe-oxide 719	43 / 1.	1,59	3,97	0,38	0,22	25,8	0,1	0,49		33,77	2,67	0,64	32,45	102,07
RO-spinellit														
Koverhar8.4_AR8_Ca-Fe-oxide spinel_263	22 / 1.	7,13	0,01	0	0	0,85	0,37	0,01	52,42 (Fe2+)	14,97	0,14		24,66	100,56
Koverhar2.8_AR18b_RO Spinel 609	41 / 1.	2,97	4,26	0,71	0,22	15,6	0,3	0,22		37,63	4,65	1,31	32,39	100,26
Osittain omamuotoiset kalsiumferriitit														
Koverhar2.8_AR9e_Ca-Fe-Cr-oxide_561	32 / 1.	0,48	0,35	2,81	0,04	29,95	3,97	3,5		24,54	1,18	2,9	31,65	101,39
Koverhar2.8_AR9_568	24 / 1.	0,26	0,93	1,68	0,13	36,43	0	0		13,72	0,42	3,86	25,27	82,69
Koverhar2.8_AR17a_Ca-Fe-Mn-oxide_643	29 / 1.	6,78	0,01	0	0	0,94	0,07	0,01	44,72 (Fe2+)	21,75	0,03		24,05	98,37
Koverhar2.8_AR17a_Ca-V-phosphate_642	28 / 1.	0,01	0,62	0	6,09	36,2	0,49	0		0,5	0,05	18,72	32,24	94,92

Srebrodolskiitissa on vaihteluja kalsiumin, kolmenarvoisen raudan ja muiden alkuaineiden pitoisuuksissa eri näytteissä. Granulaarisen β -larniittiseurueen kalsiumferriitti esiintyy shulaminiittina (H18) ja srebrodolskiittina (H8), joiden $\text{CaO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ suhde vaihtelee 0,86–1,15 välillä larniittiseurueissa. Näytteen K20 massiivinen ja heterogeeninen kalsiumferriitti on koostumukseltaan srebrodolskiittia. Srebrodolskiitti sisältää usein pieniä määriä muita alkuaineita, kuten Mn ja V sekä todennäköisesti epäpuhtauksina Si ja P. Kalsiumkromiitti suotautuu osittain omamuotoisesta kalsiumferriitistä ja sisältää merkittäviä määriä kalsiumia, rautaa, kromia ja titaania. RO-faasin koostumus vaihtelee näytteiden välillä, mutta sisältää yleensä merkittäviä määriä rautaa, mangaania ja magnesiumia. Spinellimineraali jacobsiitti sisältää pääasiassa rautaa ja mangaania. Kalsiumvanadiinifosfaatti suotautuu FeMnO :sta ja sisältää merkittäviä määriä kalsiumia, vanadiinia ja fosforia.

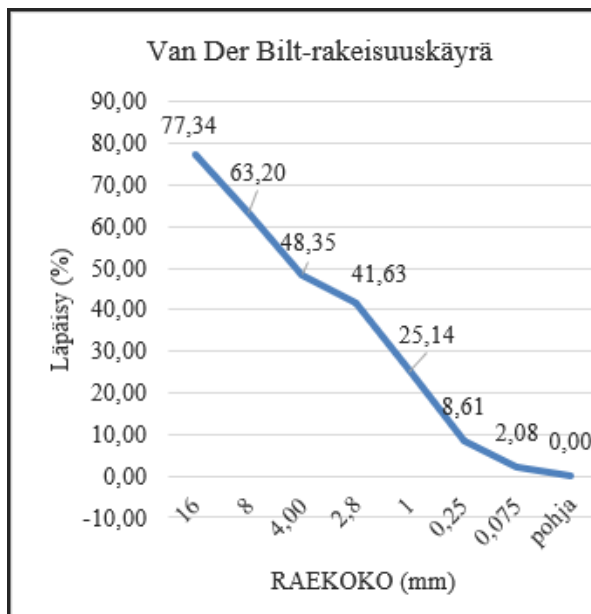
6. VAN DER BILT-MASUUNIKUONAN YLEINEN KUVAUS

Van Der Bilt-näytteen raekokojakauma on esitetty kuvassa 54., ja kumulatiivinen rakeisuuskäyrä on esitetty kuvassa 55. Van Der Bilt-näytteen raekokojakauman voi tulkita bimodaalisena histogrammina, jossa 4–2,8 mm siirtymäfraktio erottaa karkean- ja hienon fraktion. Raekokojakauman perusteella suurin osa näytteestä on keskisora (6–20

mm). Lisäksi hienoa ainesta eli alle 0,25 mm on 8,5 %. Rakeisuuskäyrän D50-arvo osuu 8–4 mm fraktioon, jolloin Van Der Bilt-näyte geoteknisesti luokitellaan keskisoraksi.



Kuva 54. Van Der Bilt-näytteen bimodaalinen raekokojakauma.



Kuva 55. Van Der Bilt-näytteen kumulatiivinen rakeisuuskäyrä.

Van Der Bilt-näytteen kemiallinen koostumus on annettu Taulukossa 42. Näytteen hivenalkuainekoostumus on annettu Liite 6 c:ssa.

Taulukko 42. Van Der Bilt-näytteen kokonaiskoostumus (VD(WS)) ja raekokofraktioiden kemiallinen koostumus painoprosenteina XRF-analyysin mukaan.

Sample name (mm)	Sum of conc. %	Result type	Na ₂ O (ppm)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	FeO (%)	S (%)	Cl (ppm)	Cr (%)
VD (WS)	94,05	Concentration		2,38	10,12	29,86	0,30	0,83	18,20	0,48	1,58	28,73	1,31		
VD 4-2,8	94,31	Concentration		1,94	7,44	26,17	0,43	0,50	11,66	0,43	2,33	42,35	0,57	245,20	0,14
VD 2,8-1	88,15	Concentration		2,05	8,63	27,15	0,27	0,64	15,27	0,53	1,89	30,39	0,83	180,40	
VD 1-0,25	83,34	Concentration			9,01	31,04	0,18	0,73	15,52	0,47	1,15	23,88	0,85	261,10	
VD 0,25-0,075	84,71	Concentration		1,87	9,63	28,94	0,16	0,82	16,28	0,50	1,05	23,85	1,08	413,90	
VD -0,075	88,77	Concentration	0,31	2,04	11,37	30,09	0,08	0,96	19,34	0,58	1,15	21,26	1,21		

Yhdistepitoisuudet vaihtelevat raekokofraktion pienentyessä (4–2,8 mm – < 0,075 mm) seuraavasti;

- CaO % kasvaa.

- FeO % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta romahtaa noin 12 p.% 2,8–1 mm fraktiossa, jonka jälkeen pitoisuus jatkaa laskuaan.
- SiO₂ % kasvaa, ja saavuttaa huippunsa 1–0,25 mm fraktiossa.
- Al₂O₃ % kasvaa.
- MgO % pysyy tasaisena, vaikka puuttuukin 1–0,25 mm fraktiosta.
- MnO % on korkeimmillaan 4–2,8 mm fraktiossa, mutta romahtaa 1–0,25 mm fraktioon asti, jonka jälkeen pitoisuus pysyy tasaisena
- S % kasvaa.
- K₂O kasvaa.
- TiO₂ % kasvaa
- P₂O₅ % laskee.
- Cl ppm kasvaa.

6.0.1. Näytteen makrorakenne

Raekokojakaumaltaan rakeet ovat joko lasia, tai seriaattisia aggregaatteja. Vesikulaarisuus on yleinen rakeiden tekstuuri. Rakeet ovat eri värisiä, joista yleisin on ruosteen väri, lisäksi vaaleita, ruskeita ja mustia rakeita esiintyy. Lasiset rakeet ovat muodoltaan pallomaisia, pylväsmäisiä ja kulmikkaita.

6.1. Petrografia

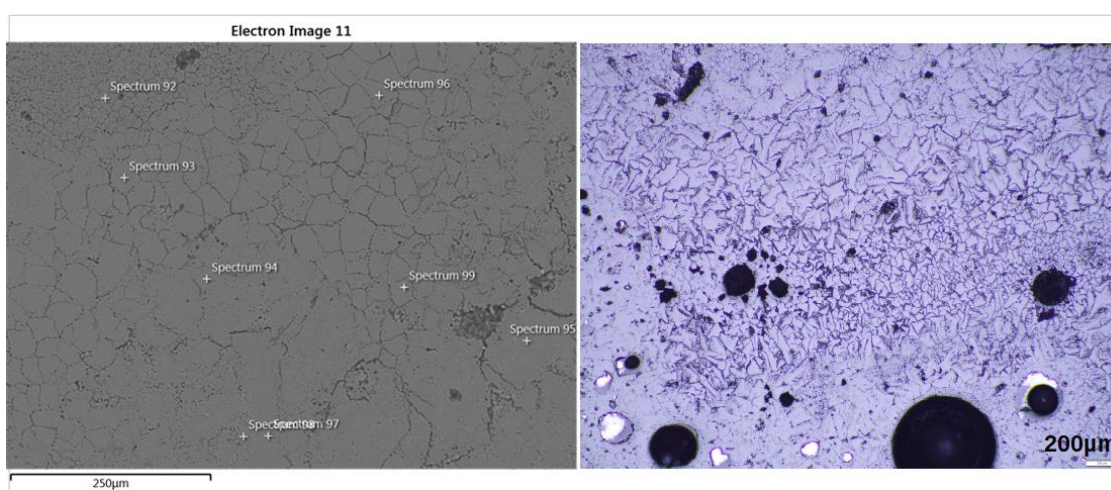
Karkea hematiitti esiintyy näytteessä pääasiallisena kiteisenä mineraaliseurueena. Näytteessä on havaittavissa erilaisia, toisiinsa liittyviä sulkeumamineraaliseurueita, jotka eivät esiinny itsenäisinä. Näihin kuuluvat esimerkiksi fayaliitti-, spinelli- ja asimowiittiseurueet, joiden perusmassasta on löydetty magnetiittia ja magnesioferriittia.

Näytteen amorfisista silikaattiperusmassoista on tunnistettu kolme päätyyppiä: monomineraalinen meliliitti eli seurue koostuu vain meliliitistä, hedenbergiitti ja monomineraalinen alumiinisilikaatti. Meliliitti esiintyy näytteessä kolmessa eri koostumuksessa, åkermaniittina ja gehleniittinä sekä ferroåkermaniittina. Hedenbergiitti vastaa piirteiltään Koverhar-tyyppinen. Alumiinisilikaattiseurueen koostumus vaihtelee näytteessä kalsiitiin, mulliitin ja ferroalumiinisilikaatin välillä.

6.2. Mineraaliseurueet

6.2.1. Meliittiseurue

Meliitti-kiinteäseossarjaa havaittiin näytteissä VD 1, VD 2 f (Liite 3b, Kuva 102 Taulukko 69), VD 5 (Liite 3b, Kuva 102, Taulukko 70) ja VD 8 (Liite 3a, Kuva 101). Näytteen VD 1 meliitti on koostumukseltaan åkermaniitti-gehleniittiä. Tekstuurltaan rae VD 1 (Kuva 56) on vesikulaarinen ja massamainen. Meliitti esiintyy pääosin amorfisena perusmassana, mutta rakeesta löytyy myös kiteisiä alueita, jotka sisältävät hienorakeisia (20–40 µm) ja omamuotoisia (100–230 µm) åkermaniitti-gehleniittikiteitä. Kiteiden ulkoiset kidemuodot muistuttavat tetragonista kidejärjestelmää, mikä on yhdenmukaista XRD-tulosten kanssa. Näytteen VD 2 f meliitti on koostumukseltaan gehleniittiä ja esiintyy vierasmuotoisena.

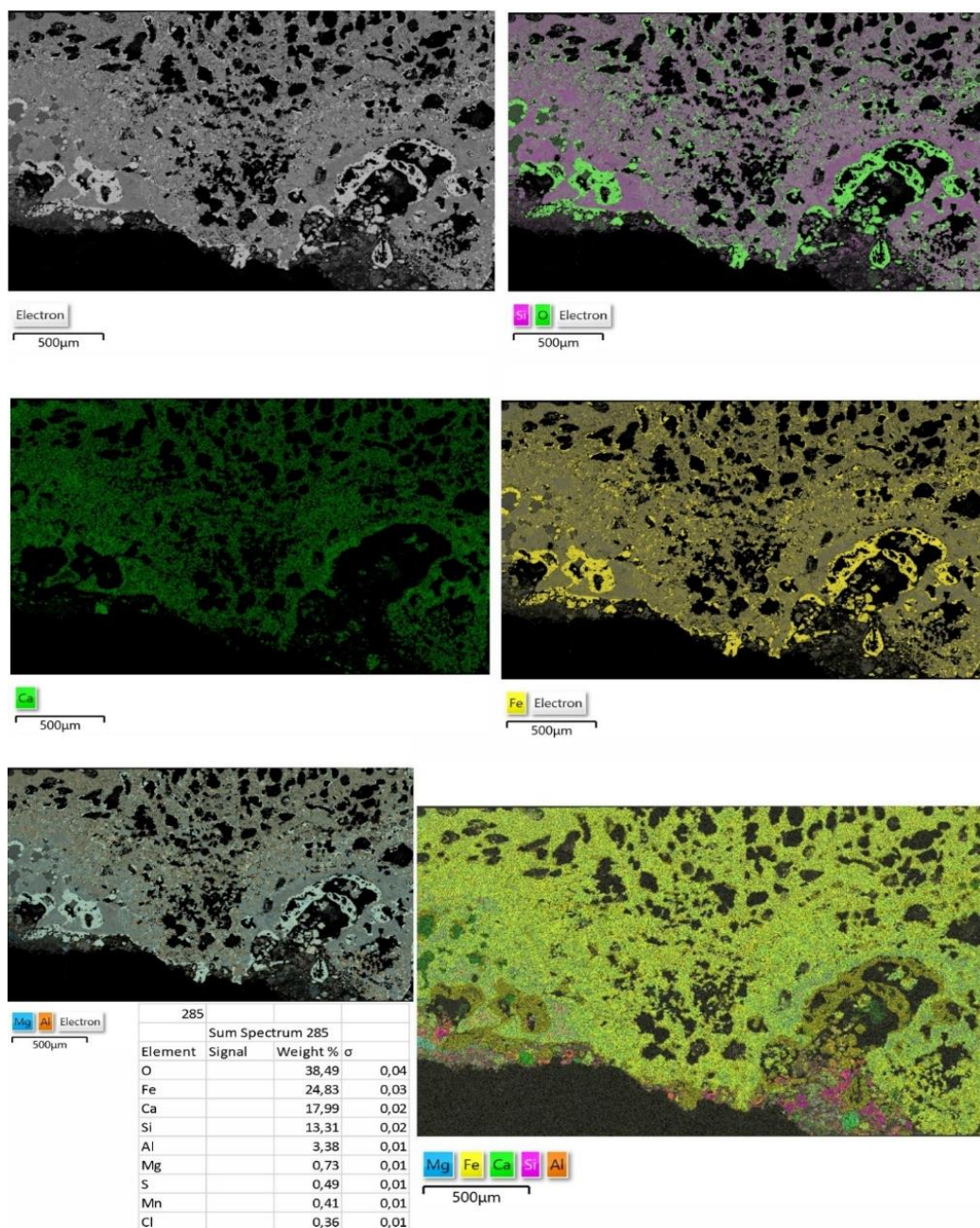


Kuva 56. Åkermaniitti-gehleniittiseurue. Vasen FE-SEM kuva (elctron image 11) näytteestä VD 1. Oikea kuva näyttää näytteen VD 1 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 µm), jossa erikoispiirteinä åkermaniitti-gehleniitti esiintyy kolmella eri kiteytymisvaiheen tekstuureilla, amorfisena lasina ja hienorakeisena 20–40 µm, sekä niin kehittyneenä, että kidemuodot näkyvä 100–230 µm. Åkermaniitti-gehleniitin kvantitatiivinen koostumus löytyy Taulukosta 43.

Taulukko 43. EPMA kvantitatiivinen pisteanalyysin alkuainekoostumus painoprosentteina näytteestä VD 1, Kuva 56, Spectrum 94.

Näyte_Faasi_Analyysipiste	Indeksi	Mg	Si	Al	P	Ca	Ti	Fe	Mn	O	S	Total
VD16_AR1_Ca-Mg-sAl-silicate 94	46 / 1.	4,13	17,03	6,04	0,02	29,73	0,15	0,15	0,83	40,24	0,46	98,79

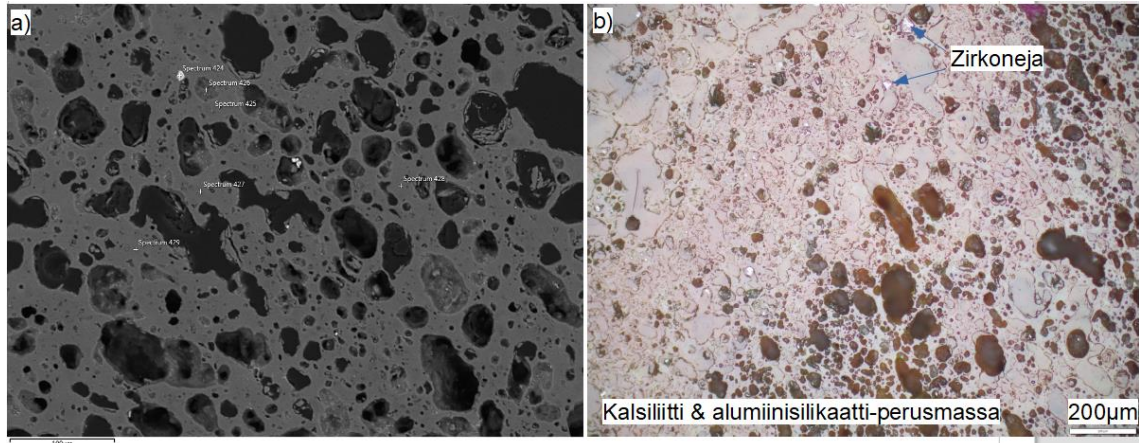
Amorfinen ferroåkermaniitti eli rautapäätejäseneninen meliliitti esiintyy näytteessä VD 8 Kuvassa 57 amorfinen ferroåkermaniittiseurue esiintyy vesikulaarisena ja heterogeenisenä. Se koostuu perusmassasta ja magnetiitti-mikrodendriiteistä. Rakeessa esiintyy myös CaS-pisaroita ja kvartssia. Perusmassan koostumus vaihtelee EDS-analyysien perusteella rautapitoisen ja raudattoman päätejäsenen välillä, jossa rautaa korvaa kalsium ja pii.



Kuva 57. BSE-alkuainejakaumakartta näytteestä VD 8, ja mineraaliseurueesta ferroåkermaniitti. Perusmassa on rakeen keskeltä rautapitoisempi, mikä korvautuu kalsiumilla ja piillä reunoille siirtyessä. Reunat ovat kemiallisesti rapautuneita.

6.2.2. Kalsiliitti ja Alumiinisilikaattiseurue

Kalsiliitti ($\text{K Al (Si O}_4\text{)}$) esiintyy näytteessä VD 4 (Kuva 58). Kalsiliitti on tekstuuriltaan vesikulaarista lasia, jossa on erittäin vähän zirkonia (spectrum 424) ja FeTiO mikropisaroita (Spectrum 426).

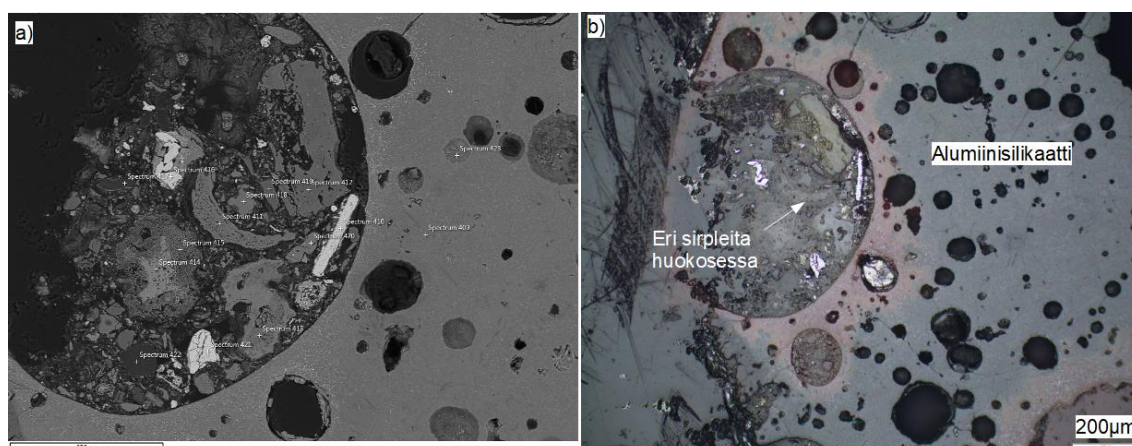


Kuva 58. Kalsiliittiseurue. FE-SEM kuva a) näytteestä VD 4. Kuva b) näyttää rakeen VD 4 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 µm). BSE-kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 424–429 löytyvät taulukosta 44.

Taulukko 44. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä VD 4 (Kuva 58).

Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Zr	Total
Zirkoni	Spectrum 424	33,48				14,87				51,65	100
Kvartsi	Spectrum 425	52,28			1,15	45,57	1				100
Kalsiliitti & ilmeniitti	Spectrum 426	17,7		0,52	15,78	35,09	6,11	8,63	16,17		100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 427	49,38	0,23	0,2	15,42	32,01	1,29	0,61	0,85		100
Kalsiliitti	Spectrum 428	50,14	0,46		8,42	36,26	4,01	0,44	0,28		100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 429	49,47	0,31	0,21	14,93	31,32	2,59	0,78	0,41		100

Raekokofraktiossa 8–4 mm näytteet VD 6 ja VD 9 (Liite 3a, Kuva 101) ovat amorfisia ja koostuvat yksinomaan alumiinisilikaatista. Niiden tekstuuri on vesikulaarinen, ja pallomaisten rakkuloiden läheisyydessä esiintyy usein rautapitoisia mikropisaroita (Kuva 59). Joissakin rakkuloissa on useita sekundaarisia mineraaleja.



Kuva 59. Alumiinisilikaattiseurue. Vasen FE-SEM kuva näytteestä VD 6. Oikea kuva näyttää rakeen VD 6 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 µm). BSE-kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 409–423 löytyvät Taulukosta 45.

Taulukko 45. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalysit painoprosenteina näytteestä VD 6 (Kuva 59).

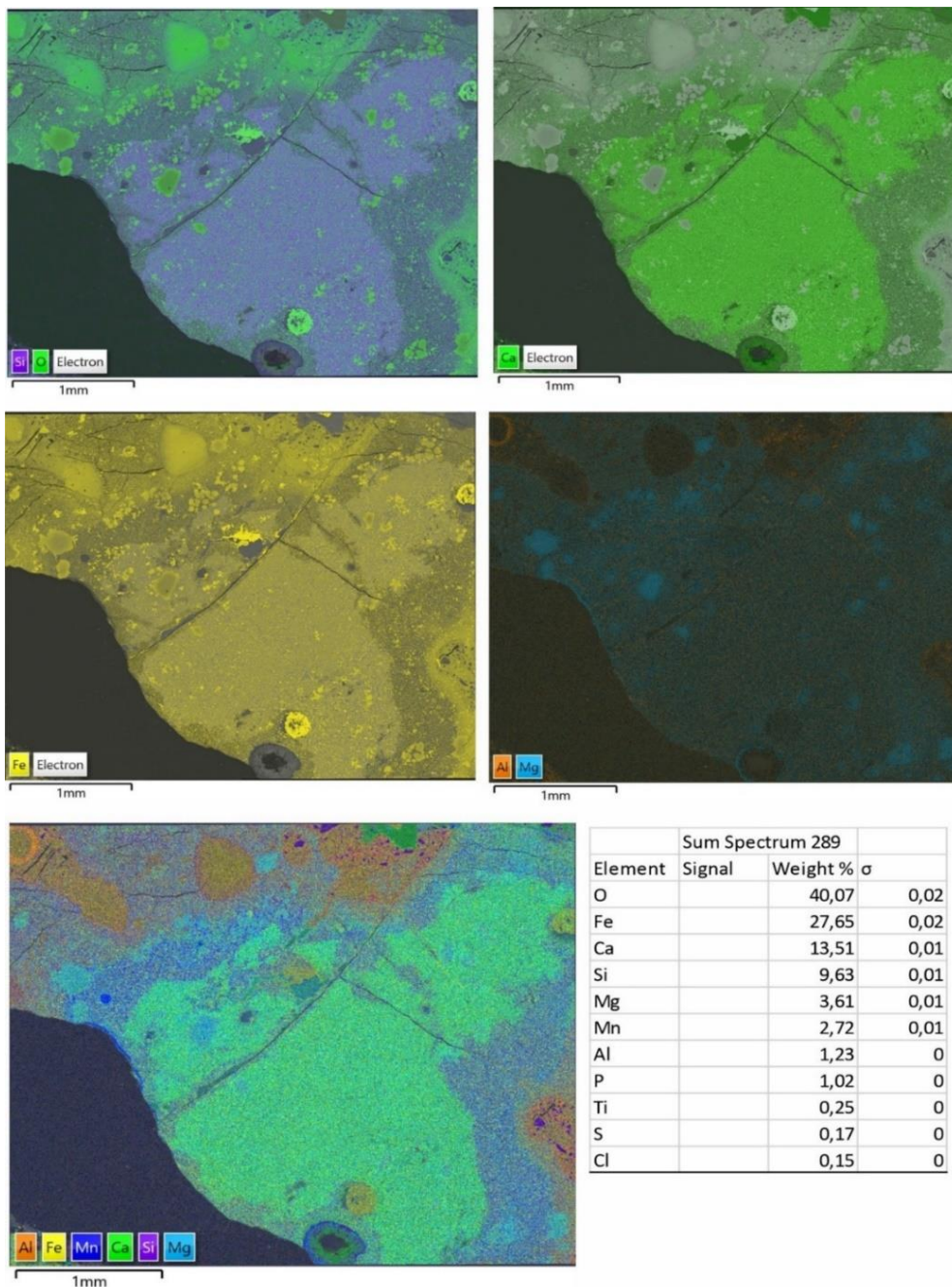
Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Total
Alumiinisilikaatti	Spectrum 409	48,43	0,22	0,25	12,51	27,08	0,18				5,09	1,02			5,23	100
Magneetiitti	Spectrum 410	29,08													70,92	100
Kalkki	Spectrum 411	52,19			0,23	0,62		0,63			46,34					100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 412	48,82		0,25	16,11	32,72				0,13		0,8			1,18	100
Diopsidi	Spectrum 413	46,36		14,51	2,5	22,36					13,95				0,33	100
Gehleniitti	Spectrum 414	40,45		0,54	6,52	19,03					31,81			0,43	1,22	100
Äkermaniitti-gehleniitti	Spectrum 415	47,88		2,86	11,09	16,46			0,18		18,85	0,37		0,78	1,53	100
Magneetiitti	Spectrum 416	29,39				0,81					0,27				69,53	100
Diopsidi	Spectrum 417	43,99		12,66	7,92	28,35			0,6	1,31	2,78			2	0,4	100
Kalkki	Spectrum 418	52,22						0,36			47,42					100
Kvartsi	Spectrum 419	52,13				47,87										100
Kalkki	Spectrum 420	49,44						1,34			48,7				0,52	100
Magneetiitti	Spectrum 421	28,87									0,26	0,28			70,59	100
Augiitti	Spectrum 422	51,52		0,94	6,56	22,26			1,61		14,72	0,38		1,48	0,54	100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 423	49,35		0,74	12,04	24,34				0,25	2,42	0,79			10,08	100

6.2.3. Hedenbergiitti

Amorfinen FeCaSi-seurue esiintyy raekokofraktiossa 8–4 mm näytteessä VD 7 (Kuva 60). Koostumukseltaan se on lähellä hedenbergiittiä, ja tekstuurillisesti näyte VD 7 sisältää myös Fe-dendriittejä, sekä koostumukseltaan erottuvia kerroksia, jonka kaltaisia havaittiin aiemmin Koverhar-näytteessä. Tässä näytteessä koostumusvaihtelu havaitaan

kuitenkin vyöhykkeisyytenä. XRD-tuloksissa havaittu hedenbergiitti voi siis viitata tähän amorfiseen perusmassaan.

Kuvassa 60 näkyy hedenbergiitin alueellinen koostumusvaihtelu. Hedenbergiitti muuttuu kalsiumsilikaattisesta keskuksesta reunoille siirryttäessä rautaoksidimaisemmaksi, johon Mn ja Mg ovat enemmän sitoutuneita. VD 7 -näytteestä otettiin myös viivamittauksia (Liite 3b, Kuvat 105 ja 106).

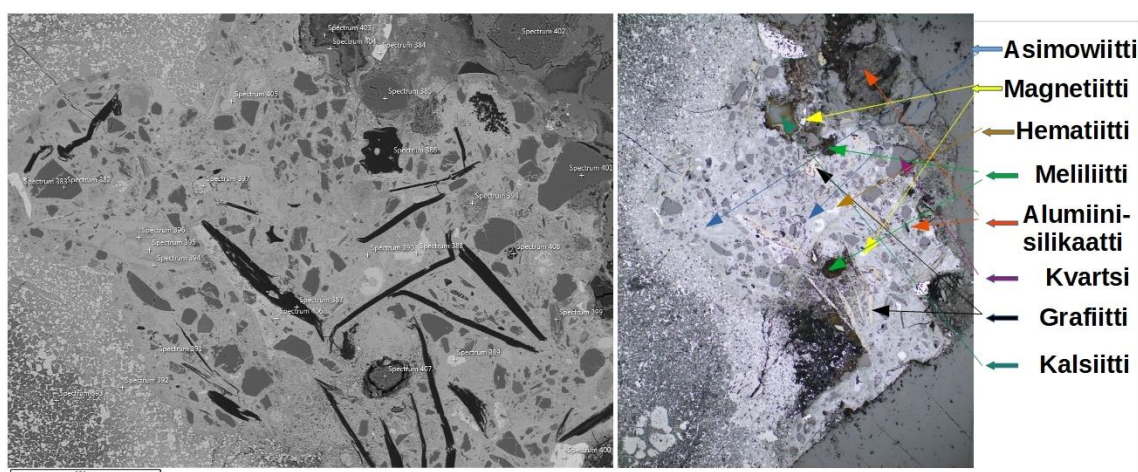


Kuva 60. BSE-alkuainejakaumakartta näytteestä VD 7, ja mineraaliseurueesta hedenbergiitti. Hedenbergiitin sisäosa sisältää kalsiumsilikaatteja ja reunat sisäosaa enemmän rautaoksiedeja, joihin Mn ja Mg ovat enemmän sitoutuneita.

6.2.4. Sulkeumamineraaliseurueet, Spinelli-, asimowiitti- ja fayaliittiseurue

Näytteessä havaittiin erilaisia, toisiin mineraaliseurueisiin liittyviä mineraaliseurueita, jotka esiintyvät isäntämineraaliseurueessa sulkeumina. Sulkeumamineraaliseurueita ei havaittu esiintyvän itsenäisinä. Näihin kuuluvat esimerkiksi asimowiitti-, spinelli- ja fayaliittiseurueet.

Asimowiittiseurue esiintyy raekokofraktiossa 8–4 mm näytteessä VD 7, jossa se erottuu amorfisesta hedenbergiittiseurueesta terävällä kontaktilla (Kuva 61). Rautasilikaatti asimowiitin pääkomponenttien koostumus vaihtelee (Si noin 5 p.%, O alle 3 p.%, Fe noin 12 p.%). Asimowiittiseurue sisältää paljon eri monomineraalisirpaleita, kuten kvartssia (33–188 μm), grafiittia (164–360 μm), ja magnetiitti/hematiitti-dendriittejä 2–33 μm), alumiinisilikaatteja, sekä kromipitoista oliiviinia (Spectrum 385).



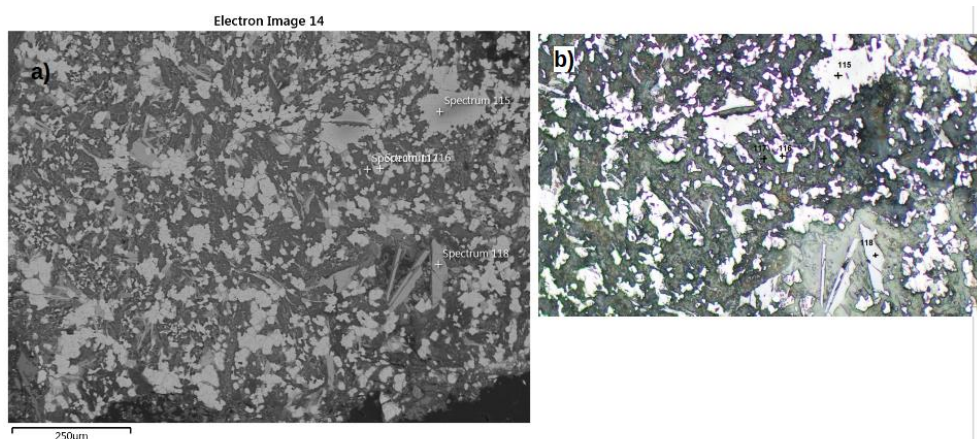
Kuva 61. FE-SEM kuva a) näytteestä VD 7. Kuva b) näyttää rakeen VD 4 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa. BSE-kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 382–404 löytyvät Taulukosta 46. Asimowiittiseurue (sininen), erottuu selvästi amorfisesta hedenbergiittiseurueesta (harmaa) terävän kontaktin ansiosta. Asimowiittiseurue sisältää runsaasti erilaisia monomineraalisirpaleita, kuten kvartssia, grafiittia ja magnetiitti/hematiitti-dendriittejä sekä alumiinisilikaatteja ja kromipitoista oliiviinia (Spectrum 385).

Taulukko 46. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit painoprosenteina näytteestä VD 7 (Kuva 61). Liite 3b, taulukko 71 sisältää kaikki pisteanalyysit.

Mineraali	Spectrum Label	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Kvartsi	Spectrum 382		51,26				48,03									0,7		100
Magnetiitti	Spectrum 383,384		22,41				0,22									77,37		100
Oliiviini	Spectrum 385		50,29		24,74	1,45	20,06							1,62		1,37	0,46	100
Grafiitti	Spectrum 386	95,36	2,65			0,19	0,34		0,53			0,09				0,84		100
Hematiitti	Spectrum 387		52,42													47,58		100

Asimoviitti	Spectrum 390	39,78	1,18	1,8	9,09	0,22		0,29		47,65	100		
Magnesioferriitti	Spectrum 392	29	7,85	0,38	2,34	0,37		0,26		5,59	54,22	100	
Asimoviitti/hematiitti	Spectrum 397	34,3			6,47	0,2		0,24	0,63		58,16	100	
Ferroökermaniitti	Spectrum 398	40,62	4,96	8,64	12,43			0,77	0,3	1,12	0,36	30,8	100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 399	43,19	1,53		16,08	18,69		4,3				16,22	100
Kalsiitti	Spectrum 404	56,53	0,33	0,25	1,82		1,05			39,11		0,9	100

Spinelliseurueet esiintyvät ryhmittymänä hematiitissa (Liite 3a, Kuva 101) ja "sulkeumina" näytteessä VD 2 (Kuva 62). EDS-analyysien perusteella suurimmat (100–150 µm) spinellihajarakeet ovat magnesioferriittejä, joilla on korkeimmat Mg- ja Mn-pitoisuudet ja sisältävät kromia. Pienemmät spinellidendriitit (9–30 µm) ovat myös magnesioferriittejä, jotka sisältävät kromia, mutta enemmän rautaa kuin Mg ja Mn:ia. Lisäksi tavataan srebrodolskiittia muistuttavaa mineraalia. Nämä mineraalit ovat asettuneena diopsidia muistuttavaan perusmassaan.

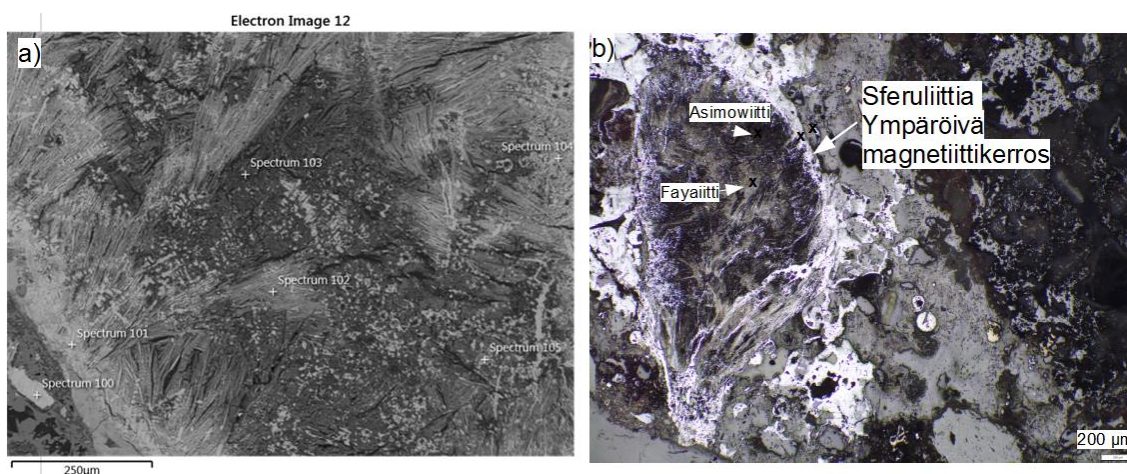


Kuva 62. Spinelliseurueet. Vasen FE-SEM kuva näytteestä VD2, sijainnista c. Oikea kuva näyttää rakeen VD 2 c optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 115–118 löytyvät Taulukosta 47.

Taulukko 47. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä VD 2 c (Kuva 62).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Magnesioferriitti	Spectrum 115	28,02	28,79						0,57			0,54	4,77	37,31		100
Magnesioferriitti	Spectrum 116	22,97	9,31						1,21			0,6	9,76	56,15		100
Diopsidi	Spectrum 117	46,61	9,84	1,18	24,12	3,3	0,36	0,24	11,54					2,81		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 118	40,78		4,38	4,85				3,76	2,17	0,3		0,51	42,81	0,43	100

Kuvassa 63 näkyy VD 2 -näytteen raekokofraktiossa > 16 mm esiintyvä sferuliittinen fayaliittiseurue. Sferuliittinen tekstuuri muodostuu lasimaisesta perusmassasta (fayaliitti, Spectrum 103), jossa on säteittäisesti kasvaneita, kuituisia tai neulasmaisia asimowiittikiteitä (Spectrum 102). Nämä "viuhkat" ovat 200–600 µm pitkiä ja niiden väliin on kiteytynyt fayaliittia. Lisäksi perusmassassa on havaittavissa magnetiitti-mikrodendriittejä. Koko sferuliittia ympäröi ohut magnetiittikerros (Spectrum 101) ja sen sferoidin halkaisija on 2,2 mm. Sferuliitin tekstuuri poikkeaa hieman klassisesta sferuliitin määritelmästä (Neuendorf et al. 2005), jossa sferuliitit koostuvat tyypillisesti yhdestä mineraalista, joka kasvaa säteittäisesti keskipisteestä, ja tekstuuri on tyypillinen vulkaanisille kiville (Neuendorf et al. 2005). Van Der Bilt-tapauksessa kaksi mineraalia, asimowiitti ja fayaliitti, ovat kiteytyneet vuorotellen muodostaen sferuliittisen tekstuurin.



Kuva 63. Sferuliittinen fayaliittiseurue. FE-SEM kuva a) näytteestä VD 2, sijainnista e. Kuva b) näyttää rakeen VD 2e optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 µm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 100–105 löytyvät Taulukosta 48.

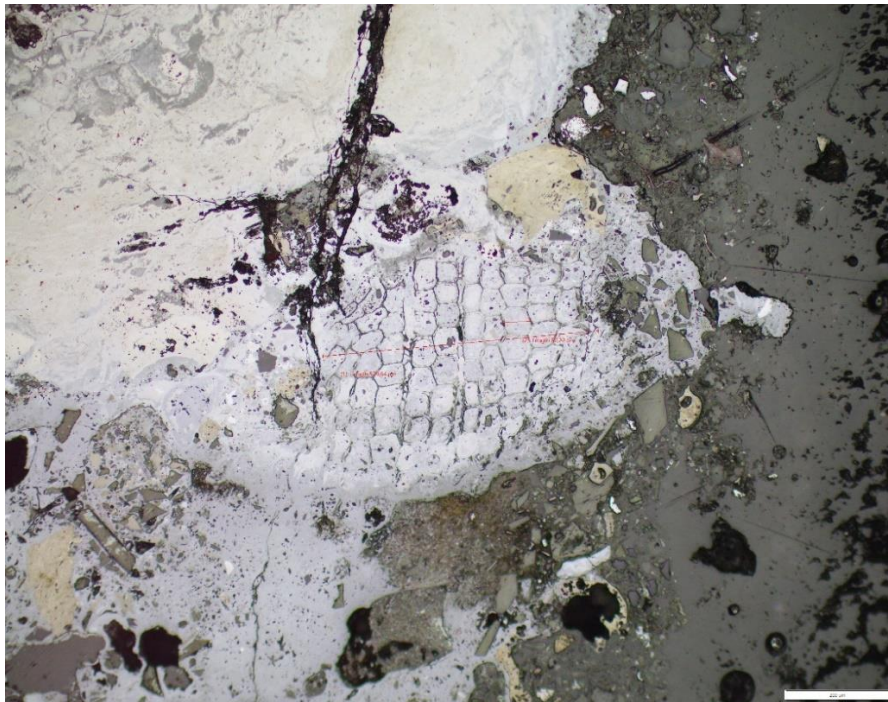
Taulukko 48. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä VD 2 e (Kuva 63).

Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Magnesiiferriitti	Spectrum 100	25,1		8,03		0,18					1,39				8,09	57,2
Magnetiitti	Spectrum 101	26,77				2,14	0,18	0,38			0,5					70,02
Asimowiitti	Spectrum 102	32,75				7,39	0,31	0,77	0,26	0,44	1,22	0,22				56,64
Fayaliitti	Spectrum 103	41,81		1,47	0,64	23,75			1,28	2,29	2,21				0,64	25,92
Magnetiitti	Spectrum 104	27,96				4,71		0,69		0,23	0,9					65,51
Magnetiitti	Spectrum 105	31,4				5,04					1,97					61,59

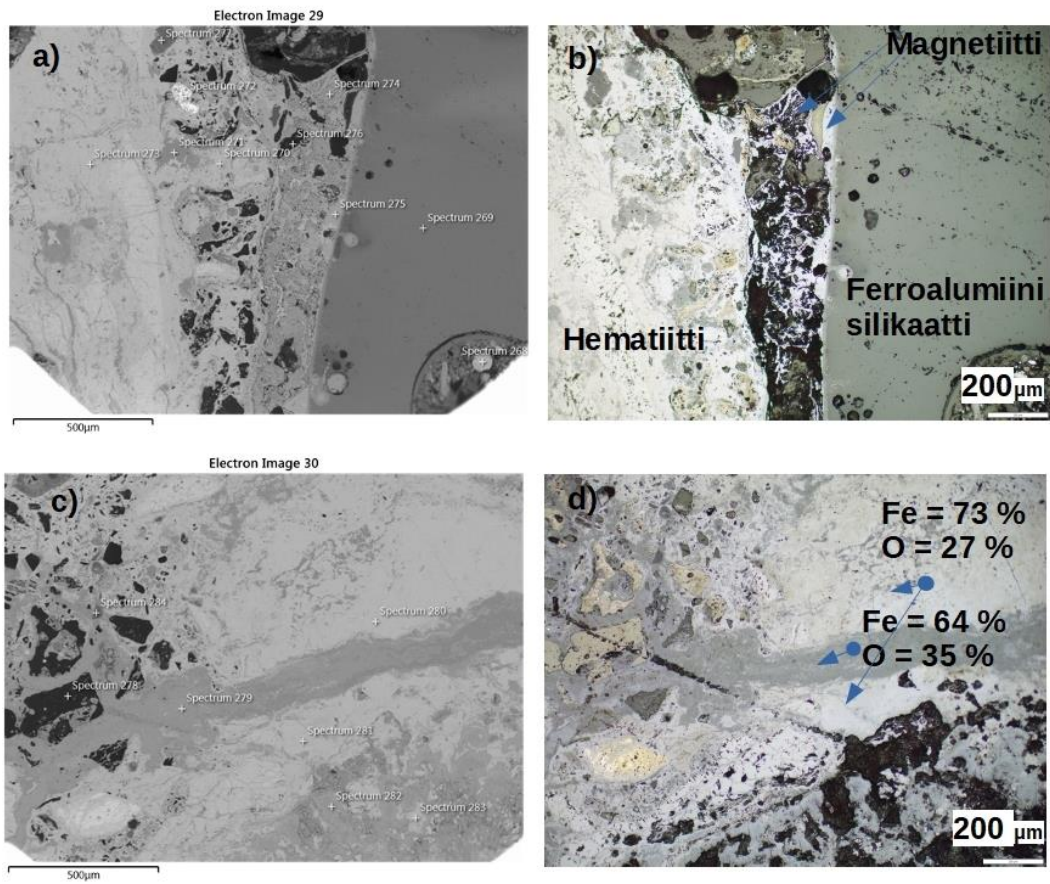
6.2.5. Hematiittiseurue

Hematiittiseurue esiintyy raekokofraktiossa >16 mm näytteessä VD 10 (Kuva 65). Hematiittiseurueeseen assosioituu metallinen rauta ja spinelliseurueita (Liite 3b, Kuva 101). Hematiittia esiintyy myös pyöreinä tai epäsäännöllisen muotoisina rakeina, joiden koko vaihtelee. Hematiittirakeissa on havaittavissa korroosiota eli raudan ruostumista. Korroosio ilmenee rakeissa alueellisena vaihteluna rauta- ja happipitoisuuksissa. EDS-analyysipisteiden mukaan rautapitoisuus vaihtelee 59–80,5 p.% ja happipitoisuus 17–40,6 p.% välillä. Hematiitti sisältää useita sirpaleita, joista useimmat ovat alumiinisilikaatteja ja alumiinisilikaattisulfideita. Nämä sirpaleet sisältävät vaihtelevasti kaliumia, kalsiumia ja titaania. Raareunoilla esiintyy kvartsia ja FeO-faaseja.

Näytteessä VD 10 havaittiin hematiittirakeessa puurakenne, joka on seurausta korvautumisreaktiosta (Kuva 64). Puurakenteelle on ominaista solumainen ulkonäkö, jossa soluja ja solujenvälitiloja täyttävät faasit vaihtelevat. Tämäntyyppinen tekstuuri esiintyy klassisesti pyriitillä ja kuparihohteella (Craig 2001).



Kuva 64. Hematiittiseurueen puurakenne-tekstuuri näytteessä VD 11. Koko rakenteen pituus on 530 μm , ja yksittäisen solun leveys on 50 μm . Mittakaavajana on 200 μm .



Kuva 65. Hematiittiseurue. FE-SEM kuva **a)** (electron image 29) näytteestä VD 10. Oikea kuva **b)** näyttää rakeen VD 10 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 µm). Kuvassa **a-b)** merkittyjen mineraalien spektrit 594–602 löytyvät Taulukosta 49. FE-SEM kuva **c)** (electron image 30) ja heijastavan valon kuva **d)** ovat näytteestä VD 10, sijainnista b, jossa erikoispiirteinä esiintyy rakeensisäinen korroosio. Kuvassa **a)** merkittyjen mineraalien spektrit 268–277 löytyvät Taulukosta 49.

Taulukko 49. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit painoprosenteina näytteestä VD 10 (Kuva 65).

Mineraali	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sn	Sb	Ba	Pb	Total
Magneitiitti	Spectrum 268	22,94										77,06							100
Ferroalumiini silikaatti	Spectrum 269	43,6	0,5	0,52	12,78	22,99		1,39	3,22	0,72		14,27							100
Hematiitti	Spectrum 270	27,34				0,57						72,09							100
Hematiitti	Spectrum 271	40,67										59,33							100
Ferolyijy oksidi	Spectrum 272	28,49		0,5	0,43	0,5					0,38	30,8	2,9	0,5	3,59	6,66		25,18	100
Hematiitti	Spectrum 273	26,52										73,48							100
Magneitiitti	Spectrum 274	17,47				0,21			0,26		1,56	80,51							100
Magneitiitti	Spectrum 275	35,4				0,74					0,8	63,06							100
-	Spectrum 276	74,89					14,26					10,86							100
Kalsiitti	Spectrum 277	44,45	0,47		10,07	30,2		13,54				0,8					0,45		100

6.3. Mineraalit

Van Der Bilt-näytteistä tunnistettiin XRD:llä ja EDS:llä useita mineraaleja, jotka on esitetty taulukossa 50. Näytteissä esiintyi amorfisia kalsiumsilikaatteja, kuten hedenbergiittiä ja meliliittiä, sekä eri alumiinisisilikaatteja. Lisäksi näytteissä havaittiin ferrosilikaatteja, kuten fayaliittiä ja asimowiittiä, sekä oksideja, kuten magnesioferriittiä ja hematiittiä. Muita tunnistettuja mineraaleja olivat mm. kvartsi, kalsiitti ja grafiitti. Taulukko 50 sisältää myös mineraalien kemialliset kaavat, kidejärjestelmät, tekstuurit, raekoot ja esiintymistiedot.

Taulukko 50. Van Der Bilt-näytteessä havaitut mineraalit luokiteltuna.

Mineraalin nimi ja tunnistusmenetelmä, X = XRD, E = EDS	Kemiallinen kaava	Kidejärjestelmä	Teksturi	Raekoko μm	Esiintyminen
Amorfiset kalsiumsilikaatit					
Hedenbergiitti (X)	$\text{Ca Fe Si}_2 \text{O}_6$	Monokliininen	(V lasi)	-	Hedenbergiittiseurue
Gehleniitti (X, E)	$\text{Ca}_2 \text{Al}_2 \text{Si O}_7$	Tetragoninen	V lasi	-	Meliliittiseurue
Åkermaniitti (X)	$\text{Ca}_2 \text{Mg}_{0,54} \text{Al}_{0,92} \text{Si}_{1,54} \text{O}_7$	Tetragoninen	V lasi	-	Meliliittiseurue
Ferroåkermaniitti (E)	$\text{Ca}_2 \text{FeSi}_2 \text{O}_7$	Tetragoninen;	V lasi	-	Meliliittiseurue
Augiitti (E)	$((\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2 \text{O}_6)$	Monokliininen	sirpale	μm	Rakkula
Diopside (X, E)	$\text{CaMgSi}_2 \text{O}_6$	Monokliininen	V lasi + sirpale	μm	Spinelliseurueen perusmassa
Wollastoniitti-2M (X)	Ca Si O_3	-	-	-	
Alumiinisilikaatit					
Alumiinisilikaatti (E)	AlSiO	-	V lasi	-	Alumiinisilikaattiperusmassa
Kalsiitti (X, E)	$\text{K Al (Si O}_4)$	Heksagoninen	V lasi	-	Kalsiittiperusmassa
Ferroalumiinisilikaatti (E)	FeAlSiO	-	V lasi	-	Alumiinisilikaattiperusmassa
Ferrosilikaatit					
Fayaliitti (X, E)	$\text{Fe}_2 \text{Si O}_4$	Rombinen	V	-	Fayaliittiseurue
Asimowiitti (X, E)	$\text{Fe}_{2,45} \text{Si}_{0,55} \text{O}_4$	Rombinen c	V	> 50 ja 200-600 μm	Fayaliittiseurue ja asimowiittiseurue
Oksidit					
Magnesioferriitti (X, E)	$\text{Mg Fe}_2 \text{O}_4$	Kuutiollinen	O	2,5–30 ja 100–150 μm	Spinelliseurue
Magnetiitti (X, E)	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$	Kuutiollinen	O	μm	Hematiittiseurue
Hematiitti (X, E)	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	Rombinen	V lasi + S	164–360 μm	Hematiittiseurue
Srebrodolskiitti (E)	$\text{Ca}_2 \text{Fe Al O}_5$	Rombinen	S	100–144 μm	Spinelliseurue
Muut					

Kvartsi (Coesitti) (X, E)	Si O ₂	Monokliininen	sirpale	30–186 µm	Yleinen rakkulasirpale
Kalsiitti (X, E)	Ca (C O ₃)	Rombinen	V	-	-
Grafiitti (X, E)	C	Heksagoninen	S	µm	Hienofraktiossa ja asimowiittiseurueessa
Cacoxeniitti (X)	Fe ³⁺ ₂₄ Al (PO ₄) ₁₇ O ₆ (OH) ₁₂ ·17(H ₂ O)	Heksagoninen	-	-	-

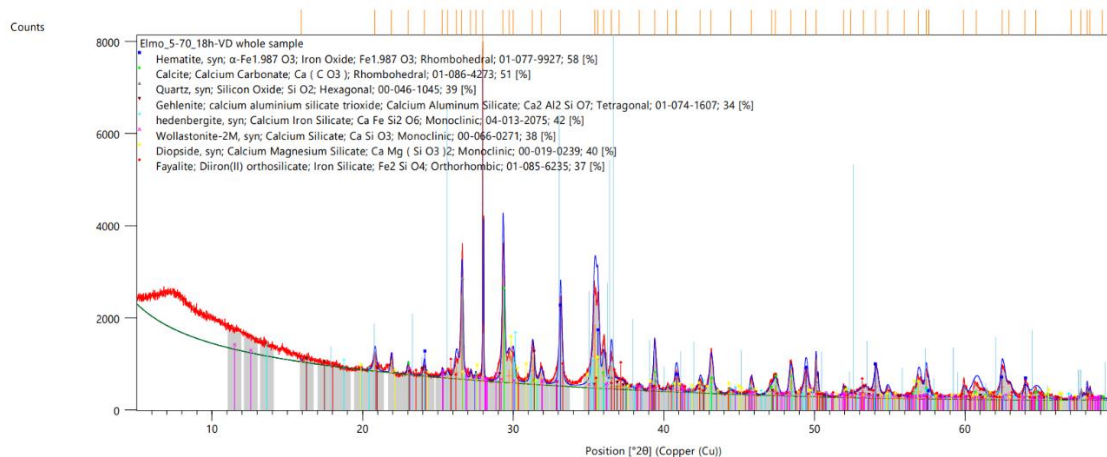
6.3.1. Raekokofraktioiden mineralogisen koostumuksen seuranta XRD:en avulla

Van Der Bilt-näytteen fraktioiden mineraloginen koostumus on annettu Kuvissa 66–72 highscoreplus-ohjelmiston mineraalitunnistuksen mukaan. Taulukko 51 esittää näytteen mineralogisen koostumuksen muutoksia raekoon pienentyessä.

Date: 22.5.2023 Time: 14.25.44

File: Elmo_5-70_18h-VD whole sample

User: mchanski

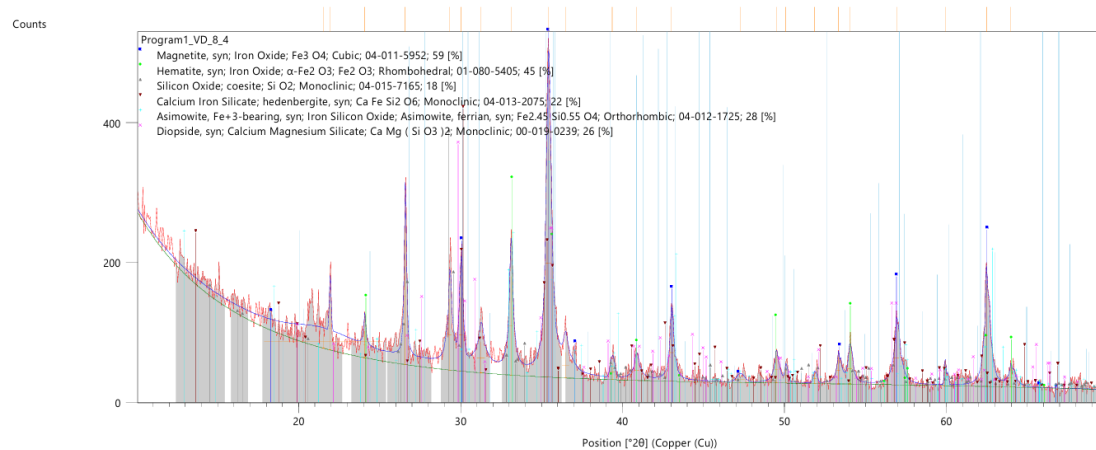


Kuva 66. Van Der Bilt-näytteen mineraloginen kokonaiskoostumus.

Date: 19.9.2023 Time: 11.03.25

File: Program1_VD_8_4

User: mchanski

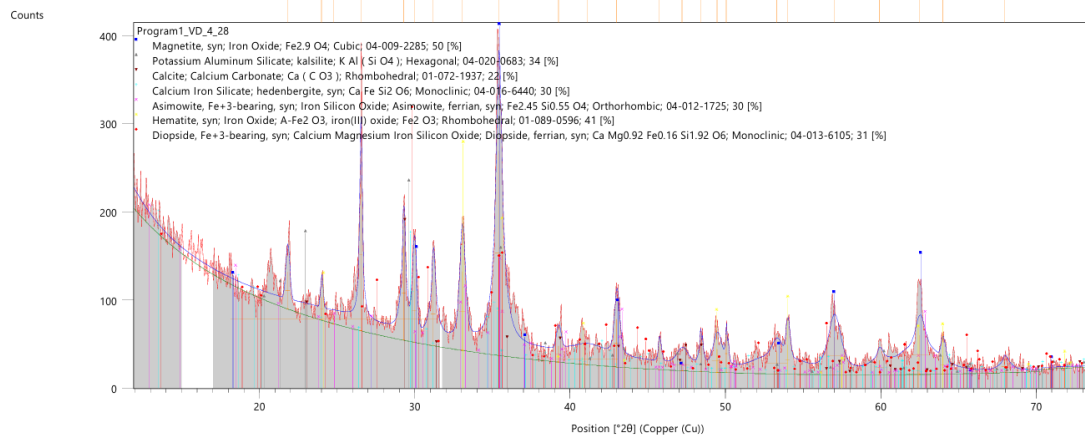


Kuva 67. Van Der Bilt-näytteen raekokofraktio 8–4 mm.

Date: 19.9.2023 Time: 11.04.20

File: Program1_VD_4_28

User: mchanski

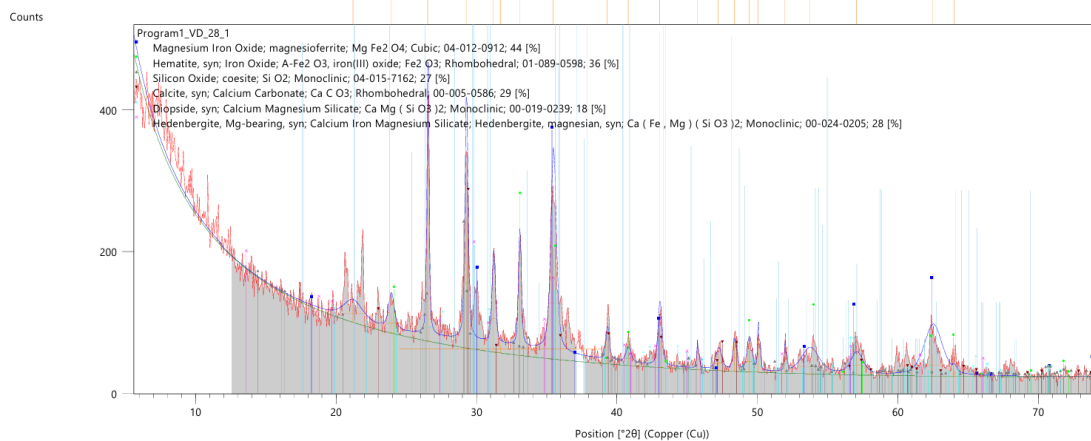


Kuva 68. Van Der Bilt-näytteen raekokofraktio 4–2,8 mm.

Date: 19.9.2023 Time: 11.04.43

File: Program1_VD_28_1

User: mchanski

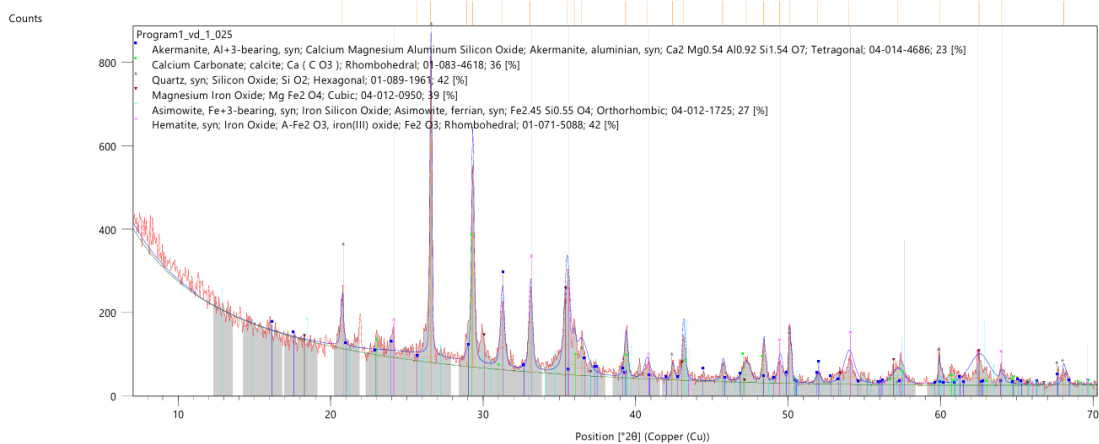


Kuva 69. Van Der Bilt-näytteen raekokofraktio 2,8–1.

Date: 19.9.2023 Time: 11.05.09

File: Program1_vd_1_025

User: mchanski

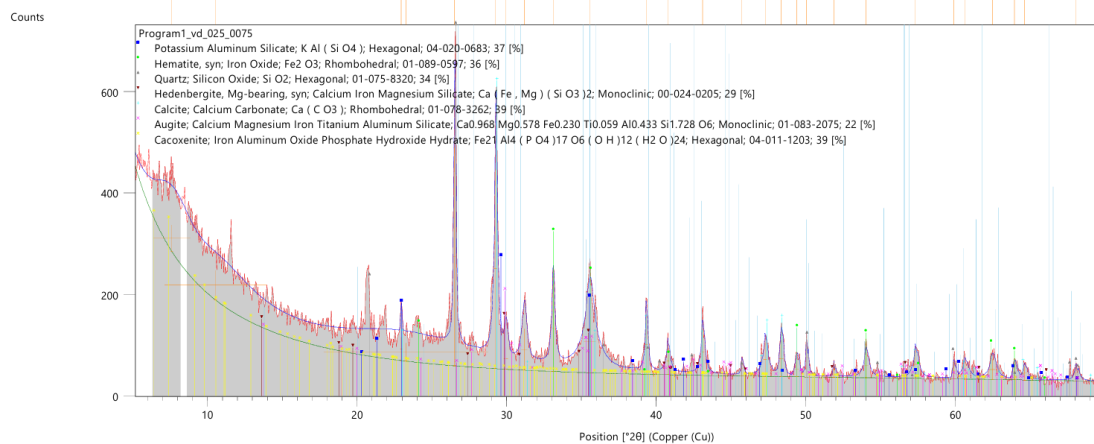


Kuva 70. Van Der Bilt-näytteen raekokofraktio 1–0,25 mm.

Date: 19.9.2023 Time: 11.05.59

File: Program1_vd_025_0075

User: mchanski

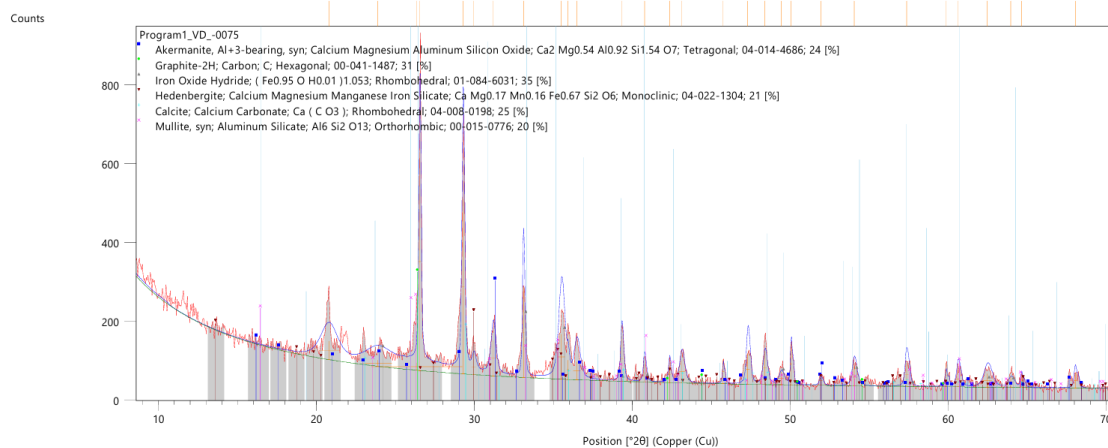


Kuva 71. Van Der Bilt-näytteen raekokofraktio 0,25–0,075 mm.

Date: 19.9.2023 Time: 11.06.18

File: Program1_VD_-0075

User: mchanski



Kuva 72. Van Der Bilt-näytteen pohjaraekokofraktio < 0,075 mm.

Taulukko 51. Van Der Bilt-näytteen mineraloginen koostumus laskevan raekoon mukaan XRD tuloksiin pohjautuen.

Mineraali	Kokonäyte (WS)	8–4 m	4–2,8 mm	2,8–1 mm	1–0,25 mm	0,25– 0,075 mm	0,075 mm -pohja
Hedenbergiitti	x	x	x			x	x
Gehleriitti	x						
Åkermaniitti					x		x
Magnesioferriitti				x	x		
Hematiitti	x	x	x	x		x	x
Magnetiitti		x	x				
Asimowiitti		x			x		
Wollastoniitti- 2M	x						
Fayaliitti	x						
Mulliitti							x

Diopsidi	x	x				
Kalsiitti			x			x
Kvartsi,	x	x		x	x	x
Calcium Manganese Aluminum Silicon Oxide Hydroxide Cacoxeniitti			x			
Grafiitti						x
Kalsiitti	x		x	x	x	x

7. TULOSTEN TARKASTELU

7.1. Van Der Bilt-kuonan tulosten tarkastelu

Van Der Bilt-näytteen karakterisointi osoitti, että sen kemiallinen ja mineraloginen koostumus poikkeaa merkittävästi tyypillisestä teräskuonasta. Merkittävin ero on sementtisten mineraalien, kuten larniitin, puuttuminen. Tämä viittaa siihen, ettei kyseessä ole teräskuona. Myös näytteen pääyhdisteiden ($\text{SiO}_2 > \text{FeO} > \text{CaO}$) suhde poikkeaa tyypillisestä teräskuonasta, jossa CaO on dominoivin komponentti (Piatak et al. 2021). Näyte on alumiini- ja piipitoisuudeltaan liian korkea teräskuonaksi, mutta sen rautapitoisuus muistuttaa teräskuonan koostumusta (Piatak et al. 2015, 2021).

Tyypillinen larniittiseurue puuttuu, koska kuona ei kemiallisesti täytä larniittiseurueiden muodostumiseen vaadittavaa alkalisuutta. Van Der Bilt-näytteessä esiintyy kuitenkin pieniä määriä magnesioferriittiä karkean hematiitin ja perusmassaisen diopsidin yhteydessä. Näitä mineraaleja tavataan myös teräskuonissa (Piatak et al. 2015). Kromin havaittiin sitoutuneena oliviiniin ja magnesioferriittiin.

Van Der Bilt-näyte karakterisoitiin vertaamalla sen kemiallista ja mineralogista koostumusta Piatak et al. (2015) kirjallisuuskatsauksessa lueteltuihin eri kuonisiin. Vertailun perusteella Van Der Bilt-näyte on mineralogisen ja kemiallisen koostumuksensa perusteella 1900-luvun vanhaa masuunikuonaa, joka sisältää kontaminaationa ei-ferriittisen kuparikuonan mineraaleja.

Sekä 1900-luvun vanhalla masuunikuonalla että kuparikuonalla esiintyy Piatak et al. (2015) mukaan yhteisiä mineraaleja, kuten kvartssia, oliviini-ryhmän mineraaleja, meliiliti-kiinteäseossarjaa, pyrokseeneja, amorfista faasia ja spinelliryhmän mineraalifaaseja. Kuonissa esiintyy kuitenkin myös indikaattorimineraaleja, jotka erottavat ferriittisen 1900-luvun vanhan masuunikuonan ei-ferriittisestä kuparikuonasta. Van Der Bilt-näytteestä löydettiin ferriittiselle 1900-luvun vanhalle masuunikuonalle määrittävät indikaattorimineraalit, kuten metallinen rauta ja kalsiitti, joita ei esiinny ei-ferriittisessä kuparikuonassa (Piatak et al. 2015). Diopsideja voi pitää kiistanalaisena indikaattorimineraalina, sillä sitä esiintyy huomattavasti useammin 1900-luvun vanhassa masuunikuonassa kuin ei-ferriittisessä kuparikuonassa (Piatak et al. 2015). Van Der Bilt-näytteessä havaittiin kuitenkin enemmän ei-ferriittiselle kuparikuonalle tyypillisiä indikaattorimineraaleja, kuten fayaliittia ja sen polymorfia asimowiittia, alumiinisilikaattia sekä pieniä määriä kuparisulfidia ja puolimetallisia yhdisteitä (Piatak et al. 2015). Tämä viittaa siihen, että Van Der Bilt-näyte voi olla kontaminoitunut ei-ferriittisellä kuparikuonalla.

Van Der Bilt-näytteen korkea rautapitoisuus johtuu 1900-luvun epäsuotuisista kuonanmuodostamistekniikasta, panostus- ja juoksuteraaka-aineista. Lisäksi kuonan alkalisuus on yleisesti alle 1 (Piatak et al. 2021). Näytteen hivenalkuainekoostumus muistuttaa enemmän tyypillistä 1900-luvun vanhaa masuunikuonaa, koska ei-ferriittinen kuparikuona on Cu-, Pb- ja Zn-rikkaampaa kuin 1900-luvun vanha masuunikuona (Piatak et al. 2015).

Indikaattorimineraalien, rauta- ja kalsiumpitoisuuksien sekä hivenalkuainekoostumuksen perusteella Van Der Bilt on kuonatyypiltään 1900-luvun vanhaa masuunikuonaa.

7.1.1. Mineralogiset ja kemialliset muutokset raekoon muukaan

Van Der Bilt-näyte voidaan jakaa karkeisiin hematiitti-, amorfisiin silikaatti- ja pölyjakeisiin. Karkeassa hematiittijakeessa (8–2,8 mm) hematiitti esiintyy karkeana perusmassana, johon on paikoin asettuneena magnetiittiryhmittymiä. Siirtymäfraktion

(4–2,8 mm) korkea rautapitoisuus (42,35 p.%) ja hematiitin ja magnetiitin esiintyminen tukevat raekokovälin koostuvan pääasiassa hematiitista. Vaikka 8–4 mm:n fraktiosta puuttuu kemiallinen data, niin mineraloginen analyysi viittaa siihen, että mineraalikoostumus on samankaltainen kuin 4–2,8 mm:n fraktiossa.

Näytteessä VD2 esiintyy kromipitoisia magnesioferriittejä spinelliseurueissa, jotka ovat sijoittuneet amorfiseen diopsidi-perusmassaan. XRD-analyysi vahvistaa diopsidin esiintymisen 8–1 mm:n raekokovälillä. Kromipitoiset magnesioferriitit keskittyvät pääasiassa 2,8–0,25 mm:n raekokovälillä, mikä korreloi hyvin XRF-analyysin osoittaman korkean kromipitoisuuden kanssa tässä fraktiossa. Hienommissa raekokoissa kromipitoisuus laskee huomattavasti, mikä viittaa siihen, että kromipitoisia mineraaleja sisältävät spinelliseurueet ovat keskittyneet suurempiin raekokoihin.

Van Der Bilt-näytteessä merkittävimmät mineralogiset muutokset tapahtuvat siirtymäfraktion jälkeisellä 2,8–1 mm:n raekokovälillä, jossa havaitaan kaksi merkittävää muutosta mineraalikoostumuksessa. Raudan määrä vähenee samanaikaisesti, kun kalsiumin, piin ja alumiinin määrä kasvaa. Tämä muutos johtuu karkean hematiittiperusmassan korvautumisesta hedenbergiitillä ja alumiinisilikaattiseurueilla. Toinen muutos on kalsiitin lisääntyminen pienimmissä fraktioissa (alle 1 mm). Kalsiitin esiintymistä rakeiden heikkona sideaineena tukee se, että näytteessä havaittiin makroskooppisesti seriaattisia ja sementoituneita raeklustereita.

Van Der Bilt-näyte on luonteeltaan heterogeeninen. Heterogeenisuudesta johtuvia poikkeamia havaitaan 1–0,25 mm:n fraktiossa, jossa XRD- ja XRF-analyysitulokset eivät korreloi keskenään. Analysoimalla kaikki fraktiot, voidaan vähentää heterogeenisuudesta johtuvia poikkeamia. Esimerkiksi MgO-pitoisuuden voidaan todeta olevan stabiili noin 2 painoprosentissa, ja hedenbergiitin ja hematiitin esiintyvän koko tutkitussa raekokojakaumassa. Lisäksi amorfisia perusmassoja indikoiva piipitoisuus kasvaa lineaarisesti siirtymäfraktiosta alkaen. Näytteen mineralogisessa koostumuksessa tapahtuvat muutokset ovat anomaliafraktiossa diopsidin häviäminen ja meliilitin (åkermaniitin) ilmaantuminen.

Pölyjäte (alle 0,25 mm) on kemialliselta koostumukseltaan samankaltainen kuin 1–0,25 mm:n fraktio, eroten siitä kuitenkin mineralogisesti. Spinellit ja asimowiitti häviävät. Amorfiset alumiinisilikaattiseurueet ilmestyvät XRD-analyyseissa. Raekokovälin 0,075 mm – pohja alkuainepitoisuudet, kuten pii, alumiini, kalsium, kalium ja rikki, kasvavat huomattavasti. Kalsiumin ja rikin pitoisuuden kasvu liittyy meliilitin määrän kasvuun. Pölyfraktiossa aiemmin stabiilina ollut rautapitoisuus (1–0,075 mm) laskee noin 2,6 prosenttiyksikköä. Lasku johtuu hedenbergiitin määrän laskusta ja kiteellisen ja hienorakeisen hematiitin korvautumisesta rautaoksidihydridillä.

Alle 1 mm:n fraktiot ovat mineralogisesti suhteellisen samankaltaisia, eikä niiden kemiallinen koostumus muutu merkittävästi. Täten raekokoväliä < 1 mm kutsutaan amorfiseksi silikaattijakeeksi, joka koostuu pääosin hedenbergiitistä, meliilitistä ja alumiinisilikaateista. Jakeessa on myös kvartseja, kalsiittia ja hienorakeista hematiittia sekä spinelliryhmän mineraaleja.

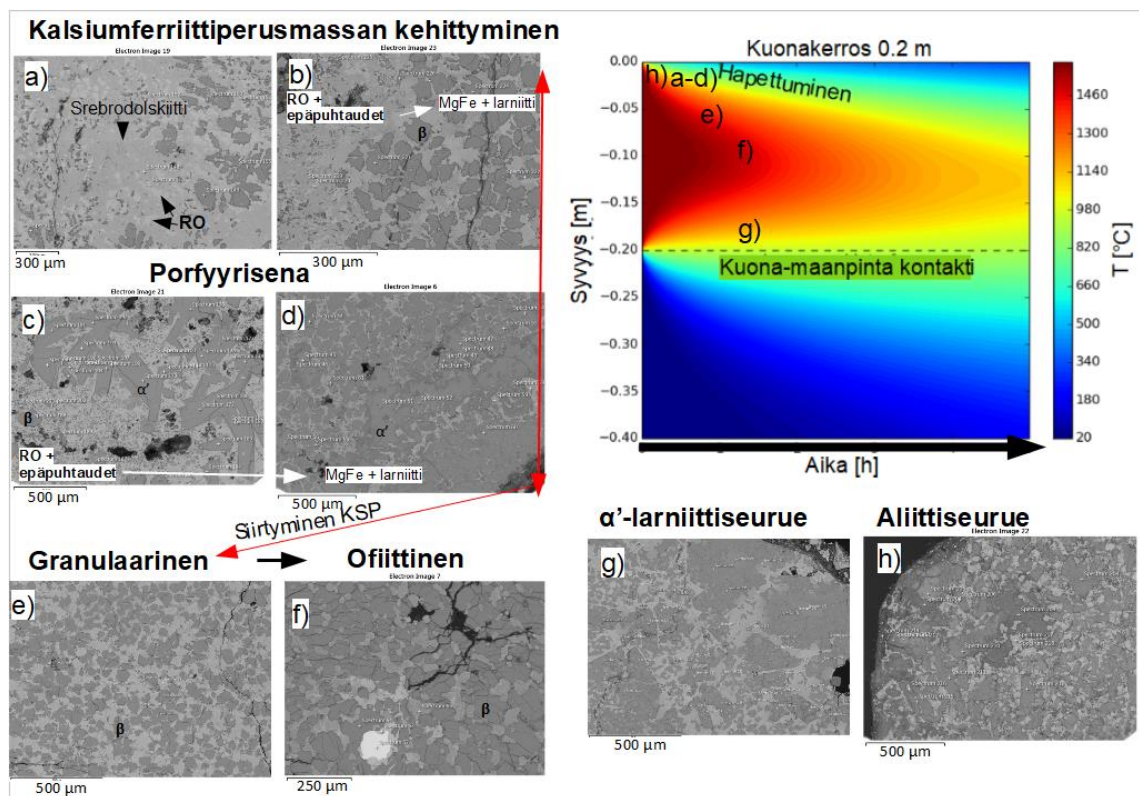
7.2. Tata Steel-näytteen tulosten tarkastelu

Tata Steel-teräskuonasta saatujen tulosten luotettavuutta on parhaita verrata Kaja et al. (2021) tutkimukseen, jossa he ovat analysoineet saman tuottajan eli Tata Steel (Alankomaat) teräskuonaa. Kaja et al. (2021) analysoima teräskuona ei eroa tässä tutkimuksessa havaituista primäärimineraaleista, mutta niiden polymorfiluettelo puuttuu. Kalsium- ja piipitoisuudet ovat vastaavia, mutta rautapitoisuus on korkeampi. Lisäksi muut alkuainepitoisuudet ovat titaania lukuun ottamatta korkeammat (< 2 p.%).

Näytteen petrografiset havainnot mineraaliseurueiden ulkoasusta ovat hyvin identtisiä Gautier et al. (2013) tutkimuksen kanssa. Heidän tutkimuksensa amorfinen (säikähtänyt) ja kiteellinen perusmassa (hitaasti jäähtynyt) ovat piirteiltään vastaavia, mitä Tata Steel-näytteessä havaittiin (Gautier et al. 2013). Näytteen petrografisesti havaitut kristallografiset ja kemialliset ilmiöt, kuten kiteytymisjärjestys, larniitin polymorfimuutos, ja aliitin hajoaminen, ovat yhtäläisiä kirjallisuuden kanssa (Waligora et al. 2009, Gautier et al. 2013, Jiang et al. 2017).

7.2.1. Muodostumisteoria

Tata Steel-teräskuonan muodostumisessa on kolme pääpiirrettä, jäähtymisreunuksien muodostuminen, kalsiumsilikaattimassan asettuminen ja muuttumisreaktiot. Jäähtymisprofiili (Kuva 73) havainnollistaa näitä piirteitä ja kuvaa eri mineraaliseuruiden esiintymistä äskettäin kaadetussa ja jäähtyneessä Tata Steel-teräskuonassa. Kärnä et al. (2020) mallintamaa kuonakerroksen lämpötilaprofiilia ajan funktiona on hyödynnetty Kuvassa 73, millä voidaan kuvata mineraaliseurueiden paikallista esiintymistä eri olosuhteissa.



Kuva 73. Kuva esittää Tata Steel-näytteen jäähtymisprofiilin ja eri mineraaliseurueiden esiintymisen lämpötilan ja ajan funktiona, hyödyntäen Kärnä et al. (2020) tutkimuksen mallia ilmajähdytetystä kuonasta (Huom. Tata Steel-näyte on säikäytetty vesisuihkulla, joten kuva on kuvaileva eikä tarkka). Mineraaliseurueet on merkitty eri kirjaimilla: **a-d)** edustavat kalsiumferriittiperusmassan kehitystä, kunnes perusmassa vaihtuu kalsiumsilikaatiksi, jonka kehitystä edustavat **e)** ja **f)**. Lisäksi kuvassa esitetään mahdolliset alueet **g)** ja **h)**, missä α' -larniitti ja aliitti paikallisesti säilyvät. Kuva havainnollistaa, miten eri mineraaliseurueet muodostuvat jäähtymisprosessin eri vaiheissa. Paikalliset olosuhteet, kuten lämpötila, jäähtymisnopeus ja kuonan koostumus vaikuttavat mineraaliseurueiden muodostumiseen.

Kalsiumsilikaatteja sisältävä amorfinen kalsiumferriittiperusmassa (KFP) on petrografisten havaintojen perusteella kaadettavan sulan teräskuonalastin kuorta, joka on hapettunut ja säikähtänyt eli alijäähtynyt, ja täten kiteytynyt ensimmäiseksi. KFP:ssa

esiintyy häiriintymättömän kiteytyneen kuonamassan jäähtymisreunoilla eli päällä ja pohjakontaktissa. Tulkintaa alijäähtymisestä tukee esimerkiksi näytteestä havaitut amorfisen KFP:n virtaustekstuuri, jossa pitkittäiset aliitti-hajarakeet ovat suuntautuneet satunnaisesti, ja koostumukseltaan hienorakeisten kalsiumsilikaattien dendriittiset kidemuodot, sekä helmitekstuuri. Jäähtymisnopeuden hidastuessa ja Ca-Si-komponenttien lisääntyessä KFP:n mineraaliseurueessa dendriittinen kalsiumsilikaatti ja kalsiittiepäpuhtaudet vähenevät, ja muodostavat larniittia (Kuva 73 a-d). RO-faasista kehittyy omamuotoinen ja tasarakeinen magnesioferriitti (Kuva 73 a-b). Srebrodolskiitin määrä vähenee, ja se esiintyy intersertiaalisena mineraalien välitiloissa eikä enää perusmassana. Larniitin määräsuhte KFP:ssa kasvaa, kunnes saavutetaan granulaarinen β -larniittiseurue (Kuva 73 e).

Toisessa vaiheessa tapahtuu kalsiumsilikaattiperusmassan (KSP) asettuminen jäähtymisreunuksien päälle, missä vallitsee hitaamman jäähtymisen olosuhteet. Petrografisia todisteita tästä ovat esimerkiksi magnesioferriitin glomerofyyrisyys, β -larniitin tasarakeisuus ja omamuotoisuuden korrelointi sen raekokoon, jossa hienorakeiset β -larniitit ovat granulaarisia (32–97 μm) ja karkeammat ovat ofiittisia (45–180 μm). Näin ollen β -larniitin raekoko kasvaa ja tekstuuri muuttuu jäähtymisnopeuden hidastuessa jäähtymisreunoilta kuonamassan keskipisteeseen asti (Kuva 73 a-f).

Granulaarisessa tai hitaasti jäähtyneessä β -larniittiseurueessa α' -larniittia tai edes selviä jäänteitä sen ortorombisesta kidemuodosta ei havaittu. Näytteessä Tata 7 havaittiin kerroksellisuuden kontrolloivan α -larniitin esiintymistä (Liite 1a, Kuva 78). Kärnä et al. (2020) mukailusta lämpöprofiilikuvassa erottuvat eri lämpötilakenttiä, jotka vaihtuvat luonteeltaan kerroksellisesti. Tämä lämpökenttien kerroksellisuus voisi olla selittävä tekijä α' -larniitin esiintymiseen KSP:ssa, jossa jäähtymisolosuhteet edesauttavat α' -larniitin polymorfimuodon säilyttämisessä. Kvantitatiivisessa mineraalikemiassa mitattiin kalsiumsilikaattiperusmassassa sijaitsevalla α' -larniitilla alhainen Fe^{3+} -pitoisuus, joka Jiang et al. (2017) mukaan auttaa säilyttämään α' -larniitin polymorfimuodon nopean jäähtymisen lisäksi. Täten α -larniitti esiintyy vain keskinopeudella jäähtyneessä KSP:ssa lähellä kuonan reuna-alueita, ja kuonakerroksen keskukseen päin kaikki α' -larniitti on muuttunut β -larniitiksi lämpötilan laskiessa.

Tata Steel-näytteestä löydettiin aliitin hajoamisen eri vaiheita, joista voidaan rakentaa kokonaiskuva. Aliittia muodostuu kalsiumsilikaattisulasta korkeissa lämpötiloissa. Ehjää aliittia löydettiin säikähtyneestä KFP:sta näytteestä Tata 2, jossa nopea jäätyminen on stabiloinut sen. KFP:ssa aliitti esiintyi myös hajoavana näytteissä Tata 12 ja 14. Merkittävin ero näiden näytteiden välillä oli KFP:n kehittyneisyysaste, jota tarkastellaan magnesioferriitin määrällä RO-faasiin verrattuna ja epäpuhtauksien määränä. Lisäksi näytteet ylittävät 0,5 p.% P_2O_5 -pitoisuusrajan, joka edesauttaa aliitin hajoamista jäähtymisen jälkeen (Gautier et al. 2013). Täten kehittyneemmissä KFP:ssa aliitin hajoaminen on todennäköisempää jäähtymisnopeuden laskun seurauksena.

Tata Steel-näyte tallensi hyvin aliitin hajoamismekanismin näytteistä Tata 6 ja 14, jotka ylittävät P_2O_5 -pitoisuusrajan. Toisen sukupolven larniitin nähtiin Tata 6 näytteessä säilyttävän aliitin rombisen tai monokliinisen kidemuodon. Aikaisemman kidemuodon säilyminen toisen sukupolven larniitissa on myös havaittavissa Duée et al. (2015) ja Waligora et al. (2009) tutkimuksissa. Tata 6 näytteessä havaittiin hajoamisen alkavan mineraalin kideakseleilta. Hajoaminen jättää havaittavan mikrosuotauma- tai kehittyneemmän alueellisen muuttumisen tekstuuriin. Waligora et al. (2009) raportoi β -larniitin CaO-mikrosuotauman koostuvan TEM-EDS-analyysin mukaan CaO:sta (73–89,6 p.%) ja SiO:sta (0,49–8,86 p.%). Kehittyneempi alueellinen muuttumisen on nähtävissä Tata 14 KFP näytteessä. Jos kuona ei ole täysin kiteytynyt, niin aliitin hajoamisesta syntyvä kalkki sitoutuu kalsiumsilikaatteihin ja kalsiumferriittiin (Gautier et al. 2013).

Petrografisten havaintojen perusteella kiteytymisjärjestystä määrittäviä kemiallisia komponentteja ovat Fe^{2+} , Si, ja Fe^{3+} . Ensimmäiseksi kiteytyvät spinellit jäähtymisnopeuden mukaan, joko RO-faasiksi (amorfinen KFP) tai magnesioferriitiksi (kiteellinen KSP). Kirjallisuuden mukaan spinellien kiteytyminen on simuloitu 1 600 °C:n (Piatak et al. 2021) ja empiirisesti 1 300 °C:n (Gautier et al. 2013) välille. Spinellit muodostuvat kirjallisuuden mukaan emäksistä Fe^{2+} , johon sitoutuu suurin osa muista emäksisistä divalenttikomponenteista, kuten Mg^{2+} , Mn^{2+} , ja Cr^{2+} , jotka osittain korvaavat Fe^{2+} , niiden samankokoisten ionisäteiden ansiosta kiinteän olomuodon diffuusiolla (Jiang et al. 2017). Kuitenkin erikoisuutena poikkeaa vain virtaustekstuuriomainen aliitti (Kuva

15), jossa RO-faasi suurimmaksi osaksi myötäilee M2- ja T1-aliittien kiderajoja eli aliitti on kiteytynyt ennen RO-faasia. Poikkeaman voi selittää kyseisten aliittien olevan alkuperäisesti 2 070 °C:ssa kiteytyvää R-aliittia, joka myöhemmin lämpötilan laskiessa vaihtaa polymorfimuotoansa XRD-analyysissä havaittuihin M2- ja T1-polymorfeihin.

Seuraavaksi kiteytyivät eri happamat verkostonmuodostajakomponentit. Toiseksi kiteytyivät kalsiumortosilikaatit, aliitti 2 070 °C:ssa ja α' -larniitti 1 435 °C:ssa, joiden ortosilikaattirakenteeseen sitoutuu piin lisäksi fosfori, ja osa kalsiumista ja vanadiinista. Kalsiumortosilikaatit muodostuvat eri tavalla amorfisessa- ja kalsiumsilikaattiperusmassassa, johtuen jäähtymisreunuksien ja kuonakeskuksen eroavista lämpötilakenttä ja koostumus olosuhteista.

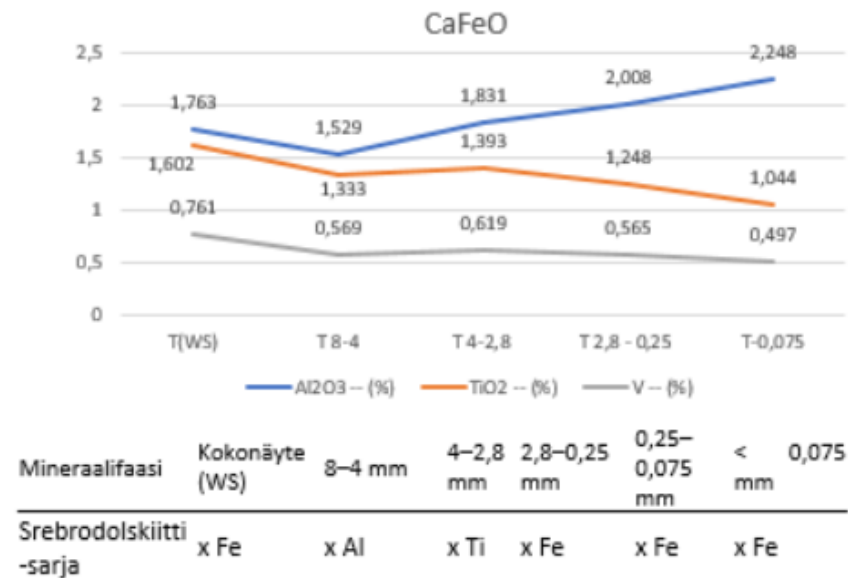
Viimeiseksi kiteytyy Gautier et al. (2013) mukaan noin 1 100 °C:ssa vierasmuotoinen srebrodolskiitti-sarja, joka rakentuu happamasta verkostonmuodostajakomponentista Fe^{3+} :sta, johon sitoutuu ylimääräinen kalsium, joka ei mahtunut kalsiumortosilikaattirakenteisiin, ja hajoamisreaktioiden tuottama vapaa kalkki, sekä sopimattomat alkuaineet, kuten Al^{3+} , Ti, ja loput V:sta, jotka eivät sopineet aiempien mineraalien kiderakenteeseen.

7.2.2. Srebrodolskiitin koostumus kiteellisen ja lasisen raekokofraktion jäljittäjänä

Tata Steel-teräskuonassa srebrodolskiitti esiintyy kahdessa eri muodossa, kalsiumferriittiperusmassassa (KFP) amorfisena perusmassana ja kalsiumsilikaattiperusmassassa (KSP) välitiloja täyttävänä vierasmuotoisena mineraalina. KSP:ssä muodostunut srebrodolskiitti sisältää enemmän alumiinia, titaania ja vanadiinia, verrattuna KFP:ssä esiintyvään. Tämä johtuu siitä, että KSP:ssä srebrodolskiitti on kiteytynyt myöhemmin, jolloin se on kerännyt itseensä alkuaineita korvaamaan pääasiassa rauta-(III), joita ei ole käytetty aikaisemmin muodostuneiden mineraalien rakentamiseen. Täten KSP:ssä srebrodolskiitti esiintyy brownmilleriitti- ja shulaminiitti-päätejäseninä. Lasille tyypillistä on sen kemiallisen koostumuksen

muistuttavan alkuperäistä sulan koostumusta. Tämä pätee todennäköisesti myös Tata Steel-näytteen amorfiseen KFP:aan, joka ominaisesti sisältää vähän titaania ja vanadiinia.

XRF-analyysi paljasti, että näiden alkuaineiden määrä vaihtelee eri kokoisten fraktioiden välillä. Esimerkiksi hienommissa fraktioissa alumiinia on enemmän ja titaania sekä vanadiinia vähemmän (Kuva 74). Näiden siirtymämetallien todettiin sitoutuneen vain merkittävässä määrin srebrodolskiitin kiinteäseossarjaan. Larniitin silikaatti-ionia korvaavaa vanadiinia lukuun ottamatta, niiden pitoisuudet ilmenevät muissa faaseissa vain epäpuhtauksina (< 0,5 p.%) mikrosulkeumien takia. Täten titaani- ja vanadiinipitoisuuksien lasku voi olla seurausta KSP:ssa esiintyvien brownmilleriitti- ja shulaminiitti-päätejäsenien määrän laskuna eli toisin sanoen KSP:n määrä laskee ja KFP nousee.



Kuva 74. Siirtymäfraktion XRF- ja XRD- tulosten korrelointi.

XRD-analyysin tulokset osoittavat, että 8–2,8 mm:n kokoluokan fraktioissa srebrodolskiitti esiintyy brownmilleriitti- ja shulaminiitti-päätejäseninä, mikä tukee petrografisia ja mineraalikemiallisia havaintoja KSP:n viimeiseksi kiteytyneestä srebrodolskiitista. Sen sijaan alle 2,8 mm:n kokoluokan fraktioissa vallitsee normaali rautapitoisempi srebrodolskiitti, joka on tyypillinen amorfisen perusmassan muodostaja (Kuva 74).

Kun yhdistetään siirtymämetallien XRF-tulokset ja kiteytymisnopeuden määrittämät srebrodolskiitin koostumuserot sekä XRD-tulokset päätejäsenistä, saadaan arvokasta tietoa mineralogisista ja rakenteellisista muutoksista suhteessa raekokoon. Tarkoittaen, että 8–2,8 mm fraktiot voidaan karakterisoida pääasiassa β -larniittiseurueiksi ja alle 2,8 mm fraktiot pääasiassa amorfisiksi kalsiumferriittiperusmassoiksi srebrodolskiitin ominaisuuksien perusteella.

7.2.3. Kalsiumortosilikaattien esiintyminen

Hajarakeista aliitti esiintyy kokonäytteessä, ja aliitin vallitseva polymorfi vaihtuu M2 \rightarrow T1 raekokofraktiossa 4–2,8 mm, sekä α' -larniitti esiintyy 8–0,25 mm raekokovälillä, joka muodostaa 34 % koko kuonan massasta. Kiteytymislämpötilan mukaan KFP:ssa esiintyvän aliitin M2-polymorfit ovat karkearakeisia hajarakeita ja sisältävät vähemmän epäpuhtauksia kuin dendriittiset T1-polymorfit (Kuva 15, spectrum 9 vs 2). M2-aliitti havaittiin vain virtaustekstuurisessa KFP:ssa, ja lisäksi kyseessä on 1 050 °C:n polymorfi, mikä tarkoittaisi M2-aliitin olevan sidottu esiintymään aivan jäähtymisreunan päällysosissa.

Kiteellinen β -larniitti esiintyy kokonäytteessä, kuitenkin todistettavasti runsaiten 8–2,8 mm raekokofraktiovälillä, joka muodostaa 20 % koko kuonan massasta. Teoriaa puoltavat **ensinnäkin** vierasmuotoisen srebrodolskiitin päätejäsenten brownmilleriitin ja shulaminiitin esiintyminen 8–2,8 mm raekokofraktiovälillä, jotka todettiin esiintyvän hitaasti jäähtyneissä β -larniittiseurueissa, jossa sopimattomat alkuaineet konsentroituvat. **Toiseksi** teoriaa puoltaa samanlaisesti korreloivien SiO₂ ja P₂O₅ huippupitoisuudet 8–2,8 mm raekokofraktiovälillä, koska fosfori sitoutuu vain silikaatteihin. **Kolmannes** puoltava teoria on magnesioferriitin painovoimainen fraktiointi KSP:seen. Seurattaessa Mg ja Mn korrelointia XRF-analyysistä, todetaan dolomiitin hieman erottavan muuten yhdensuuntaista trendiä kokonäytteen kemiassa, muuten Mg ja Mn korrelointi on korkeimmillaan 4–2,8 fraktiossa, jossa myös kromi, joka ainoastaan sitoutuu magnesioferriittiin ja RO-faasin saavuttaa huippunsa. On todennäköistä, että pölyjäte (alle 0,25 mm) sisältää rapautumismineraalien, kuten portlandiitin ja kalsiitin, lisäksi myös

mineraaliseurueista vapautuneita kalsiumortosilikaatteja. α' -larniittia ei todennäköisesti esiinny suuren raekokonsa vuoksi.

7.3. Koverhar-näytteen tulosten tarkastelu

Koverhar-näyte on monimutkaisempi näyte kuin Tata Steel-näyte. Huomioitavaa on, että näyte on enemmän kuin kerran jo lajiteltu, ja siitä on metallista rautaa eroteltu pois. Kolme eri mineraalia edustaa jäähtymisreunuksen perusmassaa. Hedenbergiitin mineraalikemia ja sen sisältämien FeO-dendriittien tekstuuri vaihtelee merkittävästi kerroksittain (kerroksien paksuus on 87–657 μm). Kerroksellisuus ei kuitenkaan anna stratigrafista selkeyttä hedenbergiitin suhteesta meliliittiin tai srebrodolskiittiin eli kiteytymisjärjestykseen, koska hedenbergiitin kemiallista vaihtumista pehmeällä kontaktilla meliliittiin tai srebrodolskiittiin ei havaittu. Sen sijaan havaittiin srebrodolskiitin ja hedenbergiitin välinen teräväkontakti.

Koverhar-näytteessä ilmenevät valokaariuunikuonalle tyypilliset piirteet ovat toinen monimutkaistava tekijä. Martins et al. (2020) mukaan yleisiä valokaariuunikuonan mineraalifaaseja ovat wüstitti (FeO), gehleniitti ($\text{Ca}_2\text{AlSiO}_7$), kirschsteiniitti (CaFeSiO_4), larniitti (C_2S), kromiitti (CrFeO_4), ja magnetiitti (Fe_3O_4), joista Koverhar-näytteessä havaittiin gehleniitti, larniitti ja magnetiitti. Lisäksi näytteessä havaittiin samoja valokaariuunikuonan tekstuureita, joita esimerkiksi Herbelin et al. (2020) ja Tossavainen et al. (2006) havaitsivat omissa valokaariuunikuonissaan. Herbelin et al. (2020) valokaariuunikuonan brownmilleriitin tekstuuri muistuttaa Koverhar-näytteen porfyyrisen α' -larniittiseurueen brownmilleriittiä. Sillä molemmissa näytteissä brownmilleriitti ilmenee neulasmaisena lamellina, jossa on paikoin kiteen ytimessä kromisuotaumia. Tossavainen et al. (2006) uudelleen sulattivat niukkaseostetun teräksen valokaarikuonaa, jonka he jäähdyttivät keskinopeasti. Tulos muistuttaa petrografisesti Koverhar-näytteen mangaanitonta hedenbergiittiä (Näyte 12, Kuva 37), jonka perusmassassa on kuutiomaisia spinellifaaseja.

Koverhar-näytteen tulosten luotettavuutta on parhaita verrata Piatak et al. (2021) kirjallisuuskatsaukseen, jossa he ovat koonneet yhteen eri teräskuonien kemiallisia koostumuksia. Kemialliselta koostumukseltaan Koverhar-näyte ei ylitä raportoituja teräskuonan alkuaineiden maksimiarvoja tai alita minimiarvoja. Pääkomponenteista Fe- ja Si-pitoisuudet vastaavat raportoituja teräskuonien keskiarvoja, ja kalsiumpitoisuus on keskiarvoa noin 10 p.% alhaisempi.

Piatak et al. (2021) kirjallisuuskatsaukseen on myös koottu yhteen teräskuonien primäärimineraalien ylellisyys, jota voi käyttää arvioimaan Koverhar-näytteen mineralogian luotettavuutta. XRD-analyysissä, muttei EDS-tunnistetuista faaseista Piatak et al. (2021) mukaan andradiitti on harvinainen (< 5 kertaa havaittu), merwiniitti on tyypillinen (noin 10 kertaa havaittu). XRD ja EDS-tunnistetuista Koverharen primäärifaaseista hedenbergiitti on harvinainen ja meliliitti on yleinen (noin 20 kertaa havaittu). Koverharen β -larniittiseurueet ovat Tata Steel-tyyppisiä, ja γ -larniittiseurueen piirteet vastaavat Shi (2004) antamaa kuvausta.

7.3.1. Teoria muodostumisesta

Koverhar-näytteen jäähtymisreunuksen mineralogiassa havaittiin useita amorfisia perusmassaseurueita, kuten hedenbergiitti-, meliliitti-, kalsiumsilikaatti- ja kalsiumsilikaatteja sisältämätön heterogeeninen srebrodolskiittiseurue. Näiden amorfisten perusmassojen terävät kontaktit viittaavat siihen, että teräksenvalmistusprosessissa on todennäköisesti käytetty useita kemiallisesti erilaisia panostuksia, mikä selittäisi erilaisten amorfisten perusmassojen esiintymisen. Kang et al. (2020) mukaan meliliitti kiteytyy ensimmäiseksi alhaisen alkalisuuden kuonissa. Tämä vastaa petrografisia havaintoja, joissa meliliitti esiintyy amorfisena ja jäähtymisnopeuden mukaan joko homo- tai heterogeenisenä. Koverharin alkalisuus on keskitasoa tai matalaa. Lee ja Min (2018) ovat osoittaneet, että silikaattikuonan ionirakenne muuttuu alkalisuuden mukaan. Näin ollen Koverharin sula kuona on aluksi muistuttanut sorosilikaattista meliliitti-ionirakennetta. Meliliitti on sitonut kiteytyessään kalsiumin lisäksi piitä, alumiinia ja magnesiumia, mikä on fraktioinut kuonan piitä ja muuttanut

jäljellä olevan kuonasulan alkalisuutta. Tämän seurauksena sulan rakenne on siirtynyt ortosilikaattiseen dikalsiumsilikaatti-ionirakenteeseen, ja kiteytyminen on jatkanut Tata Steel-tyyppisenä prosessina.

Kaikki larniitin polymorfit esiintyvät tekstuurltaan eroavissa mineraaliseurueissa, mikä johtuu niiden stabiilisuudesta eri lämpötiloissa. Esimerkiksi α' -larniittia tavataan hajarakeina nopeasti jäähtyneissä kuonissa. β -larniitille muodostuu keskinopealla jäähtymisellä granulaarinen tekstuuri (näytteet H8 ja H18) ja hitaalla jäähtymisellä karkearakeinen ja ofiittinen tekstuuri, joka hajoaa rosoiseksi γ -larniitiksi (näyte H4) hitaammin jäähtyneissä kuonissa.

Koverhar-näytteiden rakeissa H9, H13, H16 ja H17 havaittiin Tata Steel-näytteestä poikkeavaa α' -larniitin esiintymistä. α' -larniittia ympäröi välitiloja täyttävä kalsiumsilikaatti, johon on asettunut spinellejä ja kalsiumferriittejä. Tämän poikkeavan välitiloja täyttävän kalsiumsilikaatin muodostuminen viittaa kaksivaiheiseen jäähtymisprosessiin: ensin hidas jäähtyminen, jota seuraa äkillinen säikähtäminen.

Teoriassa hitaan jäähtymisen mahdollistaa eristävän kerroksen muodostuminen, joka Koverhar-näytteessä todennäköisesti koostuu amorfisesta perusmassasta. Tämä eristävä kerros rajoittaa lämpösäteilyä, pitäen sulan kuonan lämpötilan pitkään korkeana, mahdollistaen karkearakeisten α -larniittikiteiden kasvun, joiden raekoko oli jopa 940 μm . Lisäksi eristävä kerros rajoittaa merkittävästi sulan kontaktia ilmakehän kanssa, mikä tarkoittaa niukkoja hapettavuusolosuhteita. Tämä näkyy alhaisessa srebrodolskiitin määrässä, jolloin se ei täytä α' -larniittien välitiloja, kuten Tata Steel-näytteessä havaittiin. Warchulski et al. (2016) raportoivat samankaltaisesta ilmiöstä historiallisissa ilmajäähdytetyissä Zn-kuonissa, joissa pegmatiittisia (karkearakeisia) mineraalialueita muodostui rakkulakerroksen estäessä nopean jäähtymisen. Tämä rakenne on verrattavissa luonnolliseen magmaintruusioon, jossa esiintyy pegmaattisia rakenteita (Warchulski et al. 2016).

Äkillisessä säikähtämisessä eristävä kerros todennäköisesti murtuu, mikä muuttaa jäähtymisnopeutta. Tällöin α' -larniittien ympärillä oleva välitiloja täyttävä kalsiumsilikaattisula kiteytyy. Samanaikaisesti kiteytymisprosessissa RO-dendriitit ryhmittyvät riveiksi ja parviksi, joiden välitiloissa esiintyy paikoittain neulasmaista srebrodolskiittia. Kvantitatiivisessa mineraalikemiassa välitiloja täyttävällä kalsiumsilikaatilla mitattiin 3,18 p.% totaalisummavaje. Tämä viittaa siihen, että jokin kevyt alkuaine tai juoksuteaine on saattanut vaikuttaa sen muodostumiseen. Suurella osalla α' -larniittien kiderajoilla havaitaan jälkiä liukenemisestä. Tämä voisi johtua esimerkiksi fluidien vaikutuksesta, jolloin kidefaasit ja sulafaasi tasapainottuisivat. Säikähtäminen on todennäköisesti tapahtunut 630–100 °C:n välillä. Srebrodolskiitti on viimeisin kiteytynyt mineraali (Gautier et al. 2013), ja β -larniittia, joka kiteytyy 630 °C:ssa, ei esiinny. Toisaalta näytteessä H16 esiintyy β -larniittia, mutta α -larniitti on vallitseva mineraali. α -larniitti on asettunut kerroksellisesti Tata Steel-tyyppisesti, mikä viittaa sen suuntautumiseen lämpötilaprofiilin lämpökenttien mukaan.

7.3.2. Mineralogiset ja kristallografiset muutokset raekoon pienentyessä

Tulosten perusteella Koverharin raekokojakauman voi jakaa kolmeen eri mineralogiseen ja kristallografiseen pääjakeeseen; karkeafraktion (8–1 mm) larniittijakeeseen (46,3 % kuonasta), ja siirtymäfraktion jälkeiseen (2,8–0,25 mm) amorfiseen jakeeseen (35,5 % kuonasta), sekä kalsiumrikkaaseen hienojakeeseen (1-pohja) (13,3 % kuonasta). Pääjakeiden mineraloginen koostumus muuttuu asteittain jakeiden raekokorajoilla.

Kiteelliset α' - ja β -larniittiseurueet esiintyvät raekokovälillä 8–1 mm. Havaintoa tukee aktiivisuusmalli ja XRD-analyysi sekä kalsiumsilikaatteihin sidottu $\text{SiO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5$ suhde pysyy samana 8–1 mm raekokofraktiovälillä, kunnes vallitsevan primäärimineraalin muutos erottaa ne. Kvantitatiivisesta mineraalikemiasta mitattujen fosforipitoisuuksien perusteella α' -larniitti sisältää 0,25 p.% fosforia, β -larniitti 0,3–0,6 p.% ja γ -larniitti 0,21 p.%. Nämä arvot ovat vastaavanlaisia kuin XRF-analyysillä 8–1 mm:n raekokoväliltä mitatut P_2O_5 -pitoisuudet (0,35–0,36 p.%).

Toisin kuin Tata Steel-näytteessä, Koverhar-näytteessä fosforipitoisuuden vaikuttavat myös hedenbergiitin ($P_2O_5 = 0,1-0,74$ p.%) ja kalsiumvanadiinifosfaatin ($P_2O_5 = 6,09$ p.%) esiintyminen. Vaikka kalsiumvanadiinifosfaatti on fosforipitoista, sen vähäinen esiintyminen mikrosuotautamana rajoittaa sen vaikutusta kokonaisfosforipitoisuuteen. Siten raekokojakauman larniittiseurueiden SiO_2/P_2O_5 -suhteen vaihtelua selittää pääasiassa hedenbergiitin vaihteleva fosforikoostumus, erityisesti 2,8–1 mm:n raekokovälillä.

Tata Steel-näytteestä tehty päätelmä, jossa XRD-tuloksissa havaittu srebrodolskiitin päätejäsen vihjaa hyvin kyseisen fraktion mineralogiaan ja rakenteellisiin ominaisuuksiin ei näytä olevan sovellettavissa Koverhar-näytteessä. Tämä johtuu siitä, että Koverhar-näytteessä srebrodolskiitti esiintyy kolmena eri kristallografisena muotona, mikä tekee sen mineralogiasta monipuolisemman. Tämä hankaloittaa fraktion mineralogian ja rakenteellisten ominaisuuksien tulkintaa. Srebrodolskiitti esiintyy perusmassana, vierasmuotoisena, jossa toistuvat Tata Steel-näytteessä havaitut vierasmuotoiselle srebrodolskiitille tyypilliset kemiallisesti korkeammat Ti- ja V-pitoisuudet ja täysin kiteellisenä osittain omamuotoisena mineraalina. XRD-tulosten perusteella kokonaisnäyte ja 8–4 mm fraktio sisältävät enemmän kiteisiä larniittiseurueita ja vierasmuotoista shulaminiittia, kun taas 2,8–1 mm raekokofraktiossa havaitaan näytteen H2O tyyppistä srebrodolskiitti-kalsiumferriittiperusmassaa. Tämä vastaa Tata Steel-näytteessä havaittua kiteellisvaltaisen ja lasivaltaisen raekokofraktion erottumista, mutta osittain omamuotoisen kiteisen srebrodolskiitin esiintyminen lisää tulkinnan epävarmuutta.

Alkalisuusmalli laskee huomattavasti 8–4 mm fraktiossa 2,78:sta 2,54:een fraktiossa 4–2,8 mm. Alkalisuuden lasku on summa kolmesta tekijästä. Ensinnäkin kalsiumpitoisuuden laskusta ($36,1 \rightarrow 32,7$ p.%), joka ei vaikuta johtuvan larniittiseurueiden vähenemisestä, koska SiO_2/P_2O_5 suhde pysyy tasaisena. Toiseksi FeO p.% saavuttaa huippunsa (29,2 p.%) 4–2,8 mm fraktiossa, mikä on noin 4 p.% korkeampi kuin rinnakkaisten raekokofraktioiden FeO-pitoisuus. Korkea FeO-pitoisuus todennäköisesti, johtuu larniittiseurueiden kapseloimista hajarae- ja raeluokan metallisen

raudan faaseista. Kolmanneksi 4–2,8 mm fraktion XRD-analyysissä havaittiin kvartssia, joka ei kuitenkaan aiheuttanut havaittavaa muutosta näytteen SiO₂-pitoisuudessa.

Alkalisuusmalli lasku on yksiselitteisempi siirtymäfraktion jälkeisellä raekokovälillä 2,8–0,25 mm, jolloin larniittiseurueet alkavat korvautua amorfisilla kalsiumsilikaateilla eli hedenbergiitillä ja melililiitillä (åkermaniitti-gehleniitti). Larniittiseurueiden korvautuminen amorfisilla kalsiumsilikaateilla on havaittavissa kemiallisesti ja mineralogisesti. Aktiivisuusmallin Ca/Si suhde laskee, koska amorfiset kalsiumsilikaattiperusmassat yleistyvät, joiden alkalisuus on alhaisempi kuin larniittiseurueiden ($\alpha' = 4,36$ ja $\beta = 2,8$), joista hedenbergiitin alkalisuus on 1,58–2,34 ja meliliitiin 1,4–2,2. Täten alkalisuudeltaan alhaisemmat amorfiset kalsiumsilikaattiperusmassat laimentavat kokonaisalkalisuus-suhdetta raekokovälillä 2,8–0,25 mm.

Hedenbergiitti on yleinen koko näytteessä, mutta erityisesti 2,8–1 mm välillä, missä se havaittiin XRD-analyysissä. Meliliitti on vallitseva mineraali 1–0,25 mm:n raekokovälillä. Tätä tukevat alhaisin alkalisuusarvo, XRD, korkeimmat Mg- ja Al-pitoisuudet, sekä huomattava Si-piikki, joka saattaa osittain johtua havaitusta kvartsisista. Lisäksi rikkipitoisuus nousee, mikä esiintyy tavallisimmin epäpuhtautena juuri meliliittiseurueessa (Piatak et al. 2021).

Koverhar-näytteen alkalisuusmallin yhtäkkinen alkalisuushuippu (3,92) raekokovälillä 0,25–0,075 mm indikoi pölyfraktiota, mikä johtuu korkean Ca p.% ja alhaisen konsentraatiosumman perusteella runsaasta kalsiitista, jota myös havaittiin XRD-analyysissä. XRD-analyysin mukaan pölyfraktion päämineraalit esiintyvät samalla raekokovälillä (1–0,25 mm) kuin meliliitti.

Kalsiumrikas hienojae (1 mm - pohja) koostuu XRD-analyysin mukaan meliliitistä, srebrodolskiitista ja magnesioferriitistä sekä pölyfraktion rapautumismineraaleista, kuten γ -larniitista, kalsiitista, ja tilleyiitistä. Larniittiseurueen mineraaleja on FeO- ja SiO₂-koostumuksen perusteella määrällisesti vähemmän kuin karkeafraction larniittiseurueissa, tosin Mg-pitoisuus saavuttaa huippunsa 0,25–0,075 mm

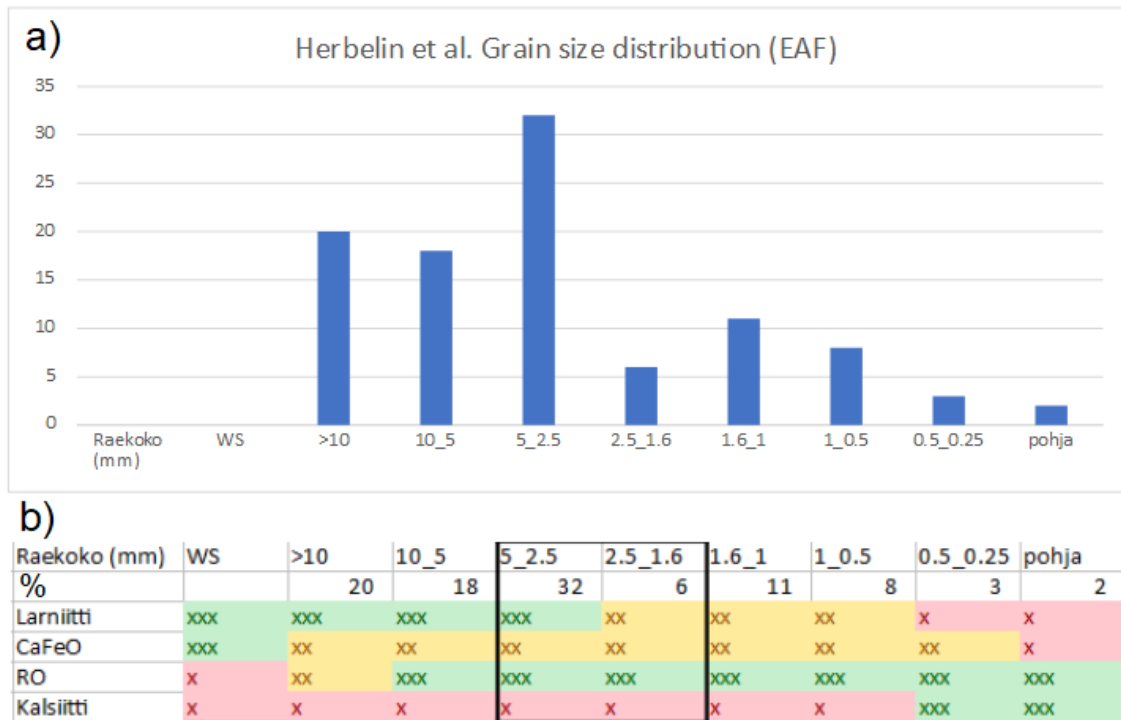
raekokofraktiossa, mikä viittaisi magnesioferriitin vapautumiseen mineraaliseurueista rapautumisen seurauksesta. Sitä ei kuitenkaan havaittu XRD-analyysissä, vaan sen sijaan havaittiin high-magnetiitti, joka menee Highscoreplus tunnistuksessa päällekkäin magnesioferriitin kanssa. Kalsiumrikkaaseen pölyfraktioon perehdytään tarkemmin ”pölyfraktion eroavaisuudet” kappaleessa.

7.4. Teräskuonien yleiset yhtäläisyydet ja eroavaisuudet

7.4.1. Siirtymäfraktio kiteellisen ja amorfisen jakeen erottajana

Makroskooppinen tarkastelu on välttämätön vaihe kuonien karakterisoinnissa, koska on välttämätöntä tietää kuonarakeiden tyyppi. Tarkasteltaessa näytteiden raekokojakaumia ilman makroskooppista tarkastelua voitaisiin todeta +16 mm raekokofraktion olevan runsain raekokofraktio kaikissa kolmessa näytteessä. Kuitenkin tämä on vain tosi Tata Steel-näytteellä, jossa rakeet ovat tyypiltänsä kiinteitä. Päinvastoin Koverhar- ja Van Der Bilt-näytteiden kuonarakeet ovat osaksi tyypiltään seriaattisia, jolloin niiden karkeafraktiot ovat itseasiassa epäkelvollisia, koska ne edustavat hauraita monen eri mineraaliseuruerakeen aggregaatteja, joten kiinteitä +16 mm rakeita ei ole.

Analyysi Tata Steelin, Koverharin ja Van der biltin sekä Herbelin et al. (2020) (Kuva 75 a) raekokojakaumista osoittaa, että bimodalisuus ei ole sattumaa. Se toistuu kaikissa näytteissä yleisesti 4–2,8 mm:n fraktiossa, joka on johdonmukaisesti nimetty siirtymäfraktioksi. Tämä havainto viittaa siihen, että bimodalisuudella ja siirtymäfraktiolla on todennäköisesti jokin yhteys tai selitys, joka on yhteinen kaikille tutkituille näytteille.



Kuva 75. a) Herbelin et al. (2020) valokaariuunikuonan raekokojakauma. b) Herbelin et al. (2020) valokaariuunin mineraloginen pitoisuus suhteessa raekokoon. Rajatussa alueessa primäärimineraali muuttuu siirtymäfraktion jälkeen eli larniitin määrä vähenee. Vihreä = paljon, Keltainen = esiintyy, punainen = vähän.

Datan perusteella Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden siirtymäfraktiossa havaittiin mineralogisia ja kristallografisia muutoksia. Molemmassa näytteissä larniittiseurueiden havaittiin esiintyvän runsaiten 8–2,8 mm:n raekokovälillä. Tämä havainto perustuu XRF-analyysin SiO₂- ja P₂O₅-koostumuksien lineaariseen trendiin, XRD-analyysiin ja larniittien EDS-mittauksiin, missä verrataan larniittien fosforipitoisuutta raekokofraktion fosforikoostumukseen.

Srebrodolskiitti esiintyi Tata Steel-näytteessä raekokovälillä 8–2,8 mm vierasmuotoisena, titaani- ja alumiinipäätejäsenenä, jotka indikoivat kiteellisiä larniittiseurueita. Koverhar-näytteen XRD-analyysissä havaittiin merwiniittiä 8–4 mm raekokofraktiossa, jota ei kuitenkaan havaittu petrografisesti tai EDS-analyysissä. Muuten raekokoväli 8–2,8 mm karakterisoidaan XRD-analyysin ja SiO₂- ja P₂O₅-koostumuksien lineaarisen trendin perusteella larniittijakeeksi. Herbelin et al. (2020) raportoi XRD-analyysissään larniitin määrän vähenemisen 5–2,5 mm raekokofraktiosta 2,5–1,6 mm fraktioon (Kuva 75 b). Larniitin määrän väheneminen tapahtuu täsmällisesti Herbelin et al. (2020) raekokojakauman siirtymäfraktion kohdalla. Tosin kyseessä on

valokaariuunikuona, mutta mineralogia jokseenkin vastaa teräskuonan mineralogialla (Herbelin et al. 2020). Täten voidaan todeta teräskuonan karkearakeisen jakeen koostuvan suurimmaksi osaksi kiteellisistä larniittiseurueista, jotka edustavat kuonamassan keskusta.

Siirtymäfraktiosta seuraavassa hienommassa fraktiossa havaitaan aineksen määrällisesti merkittävä nousu, joka molemmissa näytteissä johtuu primäärimineraalin esiintymismuodon vaihtumisesta kiteellisestä larniittijakeesta amorfiseen jakeeseen. Amorfinen jae määritellään primäärimineraalien tekstuuriin mukaan Tata Steel- ja Koverhar-näytteillä raekokofraktiovälille 2,8–0,25 mm. Amorfinen jae edustaa kuonamassan yläosan- ja pohjan jäähtymisreunusta, joka koostuu molemmissa näytteissä suurimmaksi osaksi amorfisista perusmassoista, jotka näytteiden välillä eroavat mineralogialtaan.

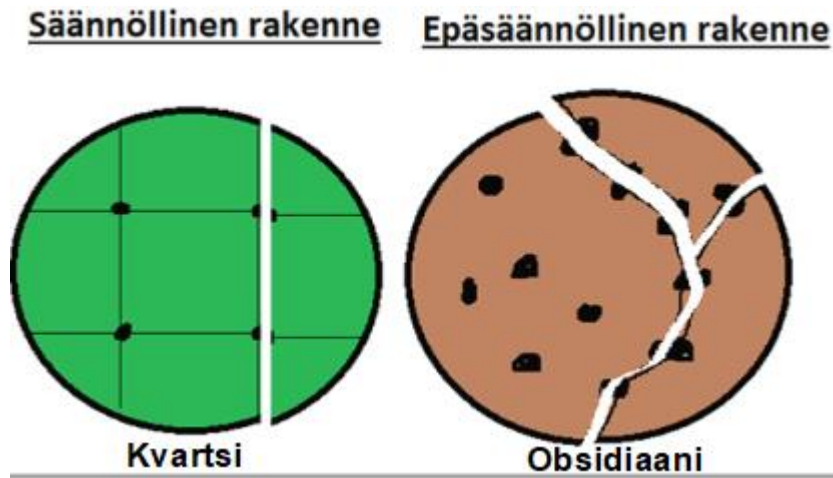
Tata Steel-näytteen amorfisen perusmassan todettiin petrografisesti muodostavan rautapäätteen srebrodolskiitti, joka havaitaan XRD-analyysissä siirtymäfraktion jälkeen raekokofraktioissa 2,8–0,075 mm. Vastaavasti Koverhar-näytteen amorfisen perusmassan todettiin petrografisesti muodostuvan hedenbergiitistä, meliitistä ja srebrodolskiitistä, jotka havaitaan XRD-analyysissä siirtymäfraktion jälkeen raekokofraktioissa 2,8–0,25 mm eli amorfisessa jakeessa. Petrografisesti todettiin Tata Steel-näytteen kalsiumferriittiperusmassan sisältävän vähemmän β -larniittia, jota tukee SiO_2 - ja P_2O_5 -koostumuksien lineaarisen trendin lasku amorfisessa jakeessa. Koverhar-näytteen larniitti määrän lasku oli kemiallisesti vaikeammin todistettavista, johtuen hedenbergiitin ja β -larniitin mineraalikemian päällekkäisyyksistä (SiO_2 - ja P_2O_5).

Pölyjake alkaa 0,25–0,075 mm välillä aina pohjafraktioon, mikä näkyy selvästi raekokojakauman alhaisimmissa läpäisymäärissä. Herbelin et al. (2020) näytteessä pölyfraktio alkoi 0,5–0,25 mm välillä, jolloin kalsiitin määrä kasvoi merkittävästi. Näytteiden pölyfraktioissa esiintyy eri rapautumismineraaleja, kuten γ -larniittia, portlandiittia, kalsiittia ja tilleyiittia, riippuen kuonan kemiasta, iästä ja jäähtymiskäsittelystä. Koverhar-näytteessä hienofraktion mineralogia laajenee amorfisen jakeen raekokofraktioon 1–0,25 mm, jolloin vaihtuminen havaitaan XRD-analyysissä.

Havaintojen perusteella eri jäädytysmenetelmän teräskuonat näyttävät murtuvan laajuttavasti kuonan esiintymismuodon eli kiteellisen tai amorfisen muodon perusteella karkeaan larniittijakeeseen ja hienoon amorfiseen jakeeseen. Havainto on myös määrällisesti (kg) looginen, jos Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden rakeista jälleenrakennettaisiin alkuperäiset kuonakasat niistä kerätyn raekokojakaumien mukaan. Määräsuhteellisesti kiteellistä keskusmassaa on oltava enemmän kuin amorfista jäähtymisreunusta. Tata Steel-näytteessä karkean fraktion eli keskusmassan osuus kuonasta olisi 80 %, kun taas amorfisen osuus olisi noin 14 % ja pölyjakeen osuus noin 5 %. Koverhar-näytteessä karkean fraktion eli keskusmassan osuus kuonasta olisi 70 %, kun taas amorfisen osuus olisi noin 27 % ja pölyjakeen osuus noin 2,73 %. Tosin Rietvelt-analyysi eri mineraalien määräsuhteista annetussa fraktiossa täydentäisi teoriaa.

Tästä ilmiöstä voi tehdä seuraavan tutkimuskysymyksen jatkotutkimukseen. Mikä aiheuttaa kiteellisen ja amorfisen jakeen jakautumisen kuonien raekokojakaumassa? Tämän ilmiön taustalla olevia mekanismeja voitaisiin tutkia kuonan ominaisuuksien, kuten haurauden ja lämpölaajenemiskertoimen näkökulmasta.

Hauraus on materiaalin ominaisuus, mikä kuvaa sen taipumusta murtumiseen ilman merkittävää muodonmuutosta. Kiteelliset materiaalit ovat yleensä sitkeämpiä säännöllisen kiderakenteensa ansiosta. Niiden murtumat etenevät usein pitkin tiettyjä tasoja. Amorfisissa materiaaleissa atomit ovat puolestaan epäsäännöllisessä järjestyksessä, mikä tekee niistä hauraampia. Murtumat ovat usein kaottisempia ja voivat haarautua, luoden teräviä ja kulmikkaita kappaleita, jotka ovat yleensä myös hienojakoisia (Kuva 76).



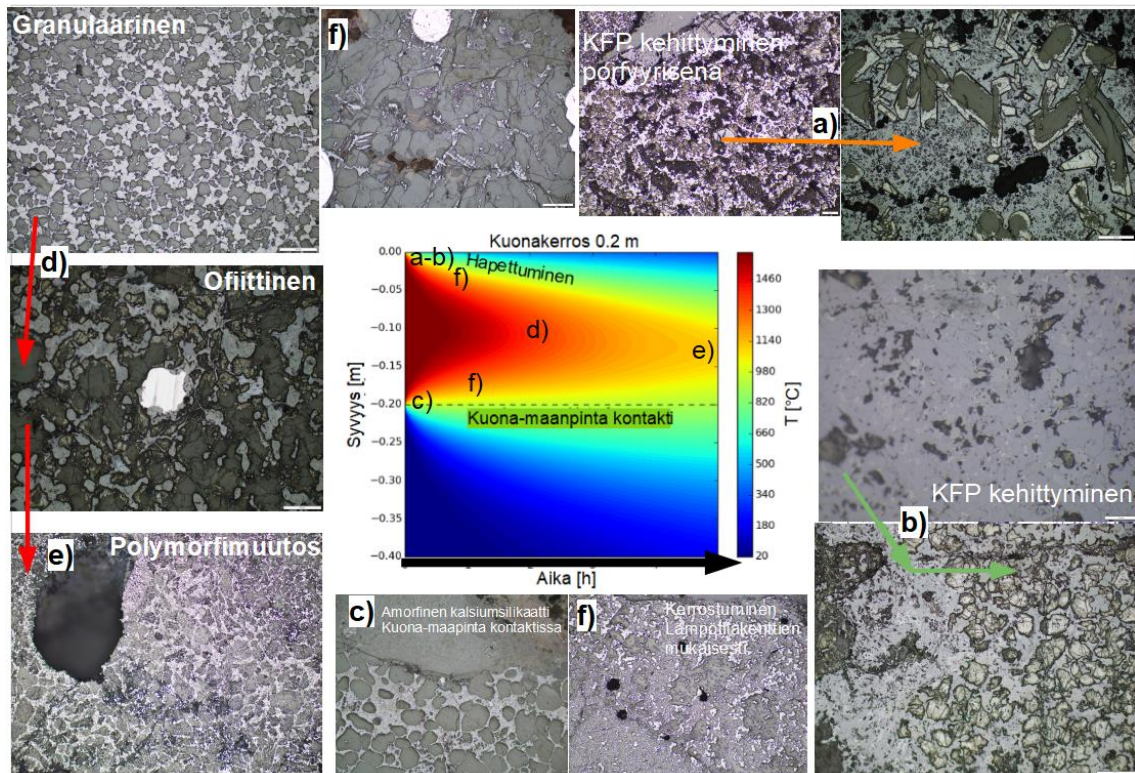
Kuva 76. Murtumat haurodeltaan eroavissa materiaaleissa, kuten kvartsi ja obsidiaani. Tyypillisesti kiteellisessä materiaalissa yksi murtumataso heikkousvyöhykkeen mukaan. Amorfisessa rakeessa taas atomijärjestys on epäsäännöllinen, jolloin murtumat ovat luonteeltaan kaaottisempia.

Lämpötilan muutokset voivat aiheuttaa lämpöstressiä, jotka voivat johtaa murtumiin erityisesti, jos materiaali on altistettu toistuville lämpötilamuutoksille. Eri materiaalien lämpölaajenemiskertoimet eroavat, mikä määrittää, kuinka paljon materiaali laajenee tai supistuu.

Kuonien histogrammeissa yleisesti toistuva bimodaalinen jakauma (kiteellinen jae ja amorfinen jae) voisi selittyä seuraavalla mekanismilla. Tuoreen kuonan jäähtyessä kiinteäksi sille muodostuu amorfinen kuori, joka on mineralogialtaan srebrodolskiitti, hedenbergiitti tai meliiliitti. Kuonan keskus jäähtyy hitaammin, jolloin kalsiumsilikaatille kehittyy kiteellinen rakenne eli larniitti muodostuu. Jäähtymisen aiheuttama lämpötilaero luo jännityksiä kiinteälle kuonamassalle, mikä johtaa kuonamassan hajoamiseen lämpöstressistä, mikä joillakin jäähtymismenetelmillä on intensiivisempi. Kuonamassan mineraaliseurueet murenevät eri tavalla, jossa sitkeä kiteellinen larniitti murenee karkearakeiseksi ja amorfiset mineraaliseurueet murenevät hienorakeisemmiksi niiden haurauden takia. Jos amorfinen reuna on mineralogialtaan silikaattinen, se ilmenee $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -suhteen nousuna amorfisessa jakeessa. Puolestaan mineralogialtaan oksidinen reuna ilmenee $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -suhteen laskuna amorfisessa jakeessa. Jatkotutkimuksissa voisi selvittää miten eri kuonan mineraaliseurueiden hauraus ja lämpölaajenemiskerroin vaikuttavat kuonien bimodaaliseen jakautumiseen.

7.4.2. Larniittiseurueet

β -larniittiseurueet koostuvat kiteytymisjärjestyksessä spinelleistä, β -larniitista, srebrodolskiitti-sarjasta ja vapaasta kalkista. Kuvassa 77 on kuvattu kalsiumsilikaattisulasta kiteytyvän α' - ja β -larniitin tekstuuri- ja raekokotie jäähtymisnopeuden mukaan Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden perusteella.



Kuva 77. Kuvat a–f havainnollistavat kalsiumsilikaattisulasta kiteytyvän α' - ja β -larniitin tekstuuri- ja raekokomuutoksia jäähtymisnopeuden funktiona, hyödyntäen Kärnä et al. (2020) tutkimuksen mallinnusta. Kuvat a) ja b) esittävät kalsiumferriittiperusmassan muodostumista kuonamassan reuna-alueelle, jossa hapettuminen on runsasta, ja kuinka se kehittyy granulaarisemmaksi jäähtymisnopeuden hidastuessa. Kuva c) esittää amorfisen kalsiumsilikaatin muodostumisen, kun se alijäähtyy kuona-maapinta kontaktissa. Kuvat d) ja e) esittävät kuinka asennutun kalsiumsilikaattisula kehittyi kuonan keskukseen päin, ja mikäli jäähtymisnopeus on liian hidasta, niin seuraa polymorfimuutos. Kuva f) esittää, missä paikallisesti α' -larniitti voi säilyä, ja kuinka lämpötilakentät vaikuttavat sen suuntautumiseen.

Aliitin esiintyminen on todennäköistä, jos kuonan alkalisuus on yli 2,75. Tämä tarkoittaa aliitin esiintyvän vain nopeasti jäähtyneessä kalsiumferriittiperusmassassa (KFP), jos jäähtymisnopeus on hitaampi, niin aliitti muuttuu 1 250 °C:ssa toisen sukupolven α' - tai β -larniitiksi riippuen kiteytymishetken lämpötilasta (Kuva 77 a). Kuonan alijäähtyessä KFP eli srebrodolskiitti sisältää dendriittistä kalsiumsilikaattia, RO-faasia ja paikoin ortokalsiumsilikaatti hajarakeita, mutta jäähtymisnopeuden hidastuessa havaitaan näille faaseille kehittyvän kidemuodot, dendriittinen kalsiumsilikaatti → β -larniitti ja RO-faasi

→ magnesioferriitti, tällöin tekstuuri kehittyy amorfisesta granulaariseksi (77 b). Kalsiumsilikaattisula voi myös alijäähtyä pohjakontaktissa amorfiseksi perusmassaksi (77 c). Alle 2,75 alkalisten teräskuonien kuori voi koostua myös meliliitistä. Kuonan keskustassa β -larniitti muodostaa ofiittisia ja subofiittisia rakenteita, kun taas reunoilla tekstuuri on granulaarisempi. β -larniitin määrä vähenee siirryttäessä kuonan keskustasta reunoille, kun taas srebrodolskiitin määrä kasvaa (Kuva 77 d). α' -larniitti esiintyy kalsiumsilikaattiperusmassa vain keskinopeudella jäähtyneenä, ja Fe^{3+} auttaa kiderakenteen stabiloinnissa (Kuva 77 f). Hitaammissa jäähtymisnopeuksissa α' -larniitti muuttuu 630 °C:ssa β -larniitiksi, joka alkaa ensiksi rakoilemaan ja lopulta hajoaa hienorakeiseksi γ -larniitiksi noin 500 °C:ssa, jos jäähtymisnopeus on liian hidasta (Kuva 77 e).

Kun verrataan Koverhar- ja Tata Steel-näytteiden larniittiseurueiden mineraalikemiaa, huomataan, että samojen mineraalien alkuainepitoisuuksissa on huomattavia eroja. Fraktioituminen on erityisesti vaikuttanut srebrodolskiitin ja spinellin koostumukseen. Vaikka käytettävien raaka-aineiden määrittämällä kuonakoostumuseroilla on myös merkitystä, näytteiden väliset erot selittyvät pääasiassa sillä, että Koverhar-näytteen kiteytymishistoria on monimutkaisempi, jossa ennen larniittiseurueita muodostuneet amorfiset perusmassat ovat sitoneet itseensä eli fraktioineet osan systeemissä saatavilla olevista Mg- ja Al-komponenteista. Esimerkiksi magnesiumin ja alumiinin jakautuminen mineraalien välillä vaihtelee merkittävästi näytteiden välillä, vaikka näytteiden kokonaiskoostumus onkin suhteellisen samankaltainen. Fraktiointi ilmiön ymmärtäminen auttaa tulkitsemaan kemiallisen ja mineralogisen aineiston korrelaatiota.

Alkalisuus vaikuttaa larniitin tekstuuriin ja mineraalikoostumukseen. Korkea alkalisuus voi johtaa kahden eri sukupolven larniittien esiintymiseen. Täten, jos teräskuonan alkalisuus osuu aliittivöhykkeelle, voi β -larniitti esiintyä mineraalikemialtaan kahtena eri varianttina kalsiumsilikaattiperusmassassa: homogeenisenä ja heterogeenisenä. Kuitenkin näiden varianttien suhteesta β -larniitin kokonaismäärästä ei voida tehdä johtopäätöksiä.

Larniitin polymorfismin vaikuttavat jäähtymisnopeus ja fosforipitoisuus (Gautier et al. 2013). Kummassakin teräskuonassa havaittiin α' -larniittia, joka on säilynyt Koverhar-näytteessä äkillisen jäähtymisen eikä fosforipitoisuuden takia. Tata Steel-näytteessä α -larniitti esiintyy molemmissa perusmassoissa, josta KFP:ssa se on muuttunut aliittia, joka on stabiloitunut nopean jäähtymisen ansiosta. Sen sijaan kalsiumsilikaattiperusmassassa α' -larniitin on stabiloinut fosforipitoisuus. Nopeasti jäähdytetyssä Tata Steel-teräskuonassa β -larniitti ei ole ehtinyt muuttua γ -larniitiksi, mutta se on aloittanut halkeilun. Verrattavissa hitaasti jäähdytetyssä ja alhaisen fosforipitoisuuden Koverhar-kuonassa tämä polymorfimuutos on tapahtunut. Ilmiöön palataan ”Hienofraktion eroavaisuudet” kappaleessa.

Gautier et al. (2013) mukaan β -larniitin puhtaus kasvaa jäähtymisnopeuden lisääntyessä eli hitaasti jäähtyneet karkeat β -larniitit ovat yleensä homogeenisia, koska ne kiteytyvät lähempänä tasapaino-olosuhteita (Engström et al. 2011). Näytteistä yleisempi, tekstuuriltaan homogeeninen β -larniitti sisältää usein spinelli- ja srebrodolskiitti-mikrosulkeumia. Sulkeumat aiheuttavat epäpuhtauksia mineraalikemiassa, kuten magnesiumia, mangaania, titaania ja alumiinia, kuitenkin merkittäviä kromikontaminaatioita larniiteissa ei havaittu.

7.4.3. β -larniittiperusmassaseurueiden magnesioferriitin magneettisuus

Tata Steel-näytteissä havaittiin yhteys magneettisen magnesioferriitin ja larniittiseurueiden välillä, päinvastaisesti yhteyttä ei havaittu Koverhar-näytteessä. Ilmiötä on tarpeellista tarkastella. Havaintojen perusteella voidaan kehittää malleja magnesioferriitin magneettisten ominaisuuksien ennustamiseksi kuonan jäähtymisnopeuden ja koostumuksen perusteella. Tuloksilla voi olla merkittäviäkin implikaatioita valikoivaan β -larniittien talteenottoon magneettisilla menetelmillä.

Ferromagneettinen magnetiitti ja ferrimagneettinen magnesioferriitti ovat spinellirakenteisista mineraaleja, jossa niiden atomit ovat järjestäytyneet tiiviiseen, kuutiomaiseen kidejärjestykseen. Spinellikiderakenteessa on erityisesti kaksi erilaista

happiatomien ympäröimää rautaionin sijaintia, tetraedrinen A-kohta, johon sijoittautuu 8 Fe^{3+} -ionia ja oktaedrinen B-kohta, johon sijoittautuu 8 Fe^{2+} -ionia sekä 8 Fe^{3+} -ionia (Hook ja Hall 2013). Ferrimagnetismissä nämä erilaiset rautaionien sijainnit kidejärjestelmässä johtavat rautaionien magneettisten momenttien osoittavan eri suuntiin, momentteja kuvataan nuolilla. Momentit eivät aina täysin kumoa toisiaan, johtaen kokonaisvaikutukseltaan positiiviseen magneettiseen momenttiin, tehden mineraalista magneettisen (Hook ja Hall 2013). Magnesioferriitissä on muita metalleja, kuten magnesiumia ja mangaania, jotka korvaavat Fe^{2+} -ioneita oktaedrisessä B-kohdassa.

Magnesioferriitin magnesiumpitoisuus riippuu jäähtymisnopeudesta eli ajasta, jolloin kiinteän tilan diffuusio on mahdollista, milloin Fe^{2+} korvautuu Mg^{2+} (Jiang et al. 2017). Lisäksi Koverhar-näytteessä todettiin hedenbergiitin ja meliliitin fraktioivan Mg^{2+} komponentteja, mikä vaikuttaa niiden saatavuuteen sulassa. Redox-olosuhteet vaikuttavat esiintyykö mangaani kahden arvoisena vai kolmenarvoisena, ja mikä rooli sillä on magneettisten ominaisuuksien kehittyessä, vaatii lisätutkimuksia.

Granulaarinen ja hitaasti jäähtyneet β -larniittiseurueet (Tata 3, 4 ja 5) osoittivat vahvaa magneettisuutta. Tämä magneettisuus liitetään heterogeeniseen magnesioferriittiin, jolla on Mg & Mn ydin ja ferriittireuna, joiden Fe/Mg+Mn-suhde vaihteli 1–4. Magnesioferriitti esiintyi näissä näytteissä glomerofyyrisenä tekstuurina. Granulaarisissa kalsiumferriittiperusmassoissa (KFP) (Tata 9–11) havaittiin heikosta vahvaan magneettisuutta. Näissä näytteissä magnesioferriitti on homogeenista eli ilman ferriittireunaa, ja häilyvää eli Mg-pitoisuus vaihtelee BSE-kuvissa, esiintyen osittain glomerofyyrisenä ja yksittäisinä kiteinä. Fe/Mg+Mn-suhde mitattiin vain Tata 9:sta ja on 1,1. Toisen sukupolven larniittiseurueessa (Tata 6) havaittiin heikkoa magneettisuutta, joka liittyi vierasmuotoiseen ja rautaköyhempään magnesioferriittiin.

Tata Steel-näytteen epämagneettisiin mineraaliseurueisiin kuuluvat useimmat säikähtäneet kalsiumsilikaattifaaseja sisältävät KFP:t, lukuun ottamatta granulaarisia- ja vahvasti magneettista, lähes hajarakeetonta KFP:ta (Tata 16), joka koostuu 70 % srebrodolskiitistä, ja 20 % vierasmuotoisesta RO-piroitteesta sekä 10 % dendriittikalsiumsilikaatista. Säikähtänyt ja porfyrynen α' -larniitti ja heterogeeninen KFP esiintyy

sekä heikosti magneettisena (Tata 19), että ei-magneettisena (Tata 1 & 13). Tata 19a:n BSE-kuvan perusteella rautapitoisempi ydin selittää magneettisuuden.

Ydinongelmana ilmenee β -larniittiseurueiden magneettisten ominaisuuksien vaihtelu, kun keskinopeasti- ja hitaasti jäähtyneissä β -larniittiseurueissa Tata Steel-näytteissä 7 & 8, ja Koverhar-näytteissä 8 & 18 magnesioferriitti esiintyy epämagneettisena. Miksi joissain näissä tietyissä mineraaliseurueissa esiintyvissä magnesioferriiteissä ei ilmene magneettisia ominaisuuksia, vaikka niiden kemiallinen koostumus ja jäähdtyshistoria viittaisivat suotuisaan magneettisuuteen?

Ilmiöstä voidaan tehdä seuraavat keskeiset havainnot. Kemiallisen koostumuksen eli Fe/Mg+Mn-suhteen ja magneettisuuden välillä ei ole yksiselitteistä korrelaatiota, sillä sekä magneettisia että epämagneettisia magnesiumferriittejä esiintyy samalla koostumusvälillä (0,3–4,1).

Magneettisuuden voimakkuus on myös magneettisten magnesioferriittien määrään sidottu. Heterogeeninen mikrostrukturi korreloi magneettisuuden kanssa, erityisesti Mg-ytimen ja Fe-reunan välinen teräväkontakti esiintyy vahvasti magneettisilla magnesioferriiteillä, kun taas häilyväkontaktiset magnesioferriitit ovat heikosti magneettisia tai epämagneettisi. Epäpuhtaudet, kuten kvantitatiivisessa analyysissä epämagneettisessa ja homogeenisessä havaitut (Ca, Al) voivat sotkea spinellin kuutiorakennetta ja täten vaikuttaa magneettisiin ominaisuuksiin. Esimerkiksi magneettinen heterogeeninen magnesioferriitti sisältää vähemmän kalsiumia epäpuhtautena kuin homogeeninen. Hitaampi jäähdtyys edistää magneettisten momenttien kehittymistä, koska kiderakenne täydellistyy, mikä havaitaan keskinopeasti jäähtyneillä granulaarisilla- ja hitaasti jäähtyneillä β -larniittiseurueilla, mutta poikkeuksia tästä säännöstä havaitaan Tata Steel- ja Koverhar-näytteissä.

Yksinkertaisimmillaan magneettisuus näyttää olevan korreloitu magnesioferriitin mikrostrukturiin, jota säätelee jäähtymisnopeus. Magnesioferriitin kehittyessä RO-faasista, se erottuu homogeenisesta rakenteesta heterogeeniseen Mg- ja Mn-ytimeen ja Fe-rikkaaseen reunaan. Tämä heterogeenisuus voi johtaa siihen, että rautaionien ja niitä

korvaavien magnesium- ja mangaani-ionien magneettiset momentit järjestyvät tietyllä tavalla spinellirakenteessa, mikä puolestaan aiheuttaa ferrimagnetismin. Tämän ilmiön tarkempi mekanismi vaatii kuitenkin lisätutkimusta.

7.4.4. Pölyfraktioiden eroavaisuudet

Tata Steel-teräskuona on nopeasti jäädytetty käyttäen vesisuihketta, joka murtaa teräskuonan pieniksi rakeiksi johtuen lämpötilaeroista. Koverhar-teräskuona on puolestaan annettu jäähtyä hitaasti. Vertaamalla Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden mineralogiala, saadaan hyvä käsitys, kuinka aika ja jäähtymiskäsittely vaikuttavat teräskuonan pölyfraktion mineralologiaan.

Tata Steel-näyte luokitellaan ”High lime”- teräskuonaksi. Hienorakeisena f-CaO reagoi ilmankosteuden kanssa ja hydratoituu (Belhadj et al. 2011). Tosin Tata Steelin tapauksessa vapaa kalkki hydratoitui suihkutetun veden kanssa portlandiitiksi ($\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$), joka näkyy vielä pölyfraktioiden XRD-analyseissa (Taulukko 18). Kuitenkin Belhadj et al. (2011) mukaan portlandiitti reagoi ajan mukaan ympäristössä olevan hiilidioksidin kanssa muodostuen kalsiitiksi (CaCO_3), joka on nähtävissä Tata Steel-XRD-analyysissä, jossa portlandiitti on jo osittain muuttunut kalsiitiksi.

Portlandiitin täysi muuttuminen kalsiitiksi näkyy selvemmin vanhemmassa Koverhar-teräskuonan mineralogiassa, jossa makroskooppisesti tarkasteltaessa teräskuonarakeiden pinnalle on muodostunut kalsiittipeite. Kalsiitti esiintyy jokaisessa raekokofraktiossa XRD-analyysin mukaan. XRF-analyysin perusteella kalsiittia on eniten pölyfraktiossa, johtuen korkeasta kalsiumpitoisuudesta.

Koverhar-näytteessä havaittiin tilleyiittiä, joka on todennäköisesti muodostunut meliitiin karbonatoitumisreaktion seurauksena. Molemmat mineraalit ovat sorosilikaatteja, ja tilleyiitin esiintyminen liittyy usein meliitiin esiintymiseen. Tätä hypoteesia ei kuitenkaan ole vahvistettu kirjallisuudessa. Pullin et al. (2019) mukaan gehleniitti

rapautuu reagoidessaan hiilihapon kanssa seuraavasti: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SiO}_2(\text{s})$.

Seuraavaksi tarkastellaan jäähtymisnopeuden vaikutusta pölyfraktion mineralogiaan. Selvin ero Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden välillä on Tata Steel-pölyfraktion mineralogiassa γ -larniitin puuttuminen. Todetaan nopean jäähtytyksen vesisuihkeen avulla estäneen β -larniitin hajoamisen γ -polymorfiksi, joka on yhtä mieltä kirjallisuuden kanssa. Shi C. (2004) kertoo $\beta \rightarrow \gamma$ -polymorfimuutoksen olevan estettävissä, jos korkea lämpötilainen teräskuona jäähdytetään nopeasti vesisuihkeella.

Päinvastoin Koverhar-näytteessä, jonka on annettu jäähtyä hitaasti, esiintyy γ -larniittia. Merkittävä kysymys kuitenkin kuuluu, miksi γ -larniitti esiintyy Koverharen pölyfraktiossa. Onko kyse ensinnäkin β -larniitin hajoamisesta γ -larniitiksi kiteytymisen jälkeen ajan vaikutuksesta. Toiseksi voi pohtia tapahtuuko polymorfimuutos vain pieni pinta-alaisilla kalsiumsilikaattirakeilla, joilla on suurempi reaktiopinta-ala, kun taas suuremmat rakeet muistuttavat puolestaan enemmän Tata tyyppisiä β -larniittiseurueita. Kolmanneksi onko kyse vain γ -larniitin fraktioinnista pölyfraktioon, jonka polymorfimuutos aiheuttaa.

Kirjallisuudesta ei löytynyt lähteitä, jotka puoltaisivat teoriaa, että β -larniitti hajoaisi γ -larniitiksi kiteytymisen jälkeen ajan vaikutuksesta (Dundrinc et al. 2008, Shi C. 2004, Tossavainen et al. 2006, Gautier et al. 2013).

Yang et al. (2009) tutkimuksessa he kokeilivat eri tapoja estää teräskuonan hajoamisen larniitin polymorfimuutoksen seurauksena. Yang et al. (2009) saivat selville, että rakeiden koko (1180-850 μm vs. < 425 μm) ei vaikuta niiden fyysisiin ominaisuuksiin merkittävästi, joten vaikka pienemmät rakeet jäähtyvät ilmagranuloidessa nopeammin kuin suuremmat rakeet, niin nopea jäähtyminen estää larniitin polymorfimuutoksen. Täten voidaan todeta, etteivät γ -larniitit esiinny pölyfraktiossa, koska ne olivat pienempinä rakeina suurempi reaktiopinta-alaisia muihin karkearakeisempiin larniittiseurueisiin verrattuna.

Näytteessä H4 havaittu γ -larniitti auttaa ymmärtämään sen esiintymistä pölyfraktiossa. Näytteestä H4 mitatut 40–200 μm β -larniitit, jotka Gautier et al. (2013) mukaan luokitellaan raekoon perusteella hitaasti jäähtyneisiin mineraalifaaseihin (180–250 μm) hajoavat useiksi raekooltaan 6–16 μm γ -larniiteiksi, jotka geoteknisesti luokitellaan keskisiltiksi (0,006–0,02 mm). Täten havainto on yhtä mieltä kirjallisuuden kanssa, esimerkiksi Shi C. (2004) kertoo γ -larniitin esiintyvän ilmajähdytetyissä teräskuonissa nimenomaan pölynä. Kuitenkin γ -larniitin esiintyminen pölynä 1–0,25 mm raekokofraktiossa seulonnan jälkeen on epätodellista. Sen sijaan esiintyminen todennäköisesti johtuu H4 näytteen perusteella useista fragmentoituineista γ -larniittiryhmittymistä eikä yksittäisistä γ -larniiteista, kuten todettiin pölyfraktioissa. Huomiona Gautier et al. (2013) mukaan 50–150 μm luokitellaan keskinopeudella kiteytyneiksi mineraalifaaseiksi, ja näytteiden H8 ja H18 β -larniitit olivat raekooltaan 70–170 μm , joissa ei havaittu polymorfimuutoksen aiheuttamaa hajoamista, vaan kidepintojen rosoisuutta.

Kirjallisuuden mukaan fosfori stabiloi β -larniittia, joka estää polymorfimuutoksen (Gautier et al. 2013). Verrattaessa Koverharen alhaisen fosforipitoisuuden β -larniittia Tata Steel:in P-keskipitoiseen β -larniittiin, huomataan Si-(IV) korvautuvan P-(V):lla, kuten Bodéman et al. (2010) tutkimuksessaan totesivat. Kvantitatiivisesti analysoidun γ -larniitin fosforipitoisuus on 0,21 p.%, eli alhaisempi kuin näytteiden H8 ($\text{P}_2\text{O}_5 = 0,6$ p.%) ja H18 ($\text{P}_2\text{O}_5 = 0,3$ p.%) β -larniittien fosforipitoisuus, kuten myös kirjallisuuslähteen Gautier et al. (2013) tutkimuksen hitaasti jäähtyneen kalsiumsilikaatin ($\text{P}_2\text{O}_5 = 5,2$ ja 2,4 p.%) ja keskinopeasti ($\text{P}_2\text{O}_5 = 6,3$ ja 2,7 p.%) jäähtyneen kalsiumsilikaatin, joissa hajoamista ei havaittu petrografisesti ja XRD-analyysissä. Yang et al. (2009) mukaan yli 0,3 p.% fosforipitoisuus teräskuonassa estää γ -larniitin muodostumisen, mikä on ristiriidassa Koverhar-näytteen kanssa, jonka kokonäytteen P_2O_5 -pitoisuus on 0,41 p.%, ja γ -larniittia kuitenkin esiintyy.

7.4.5. Metallisen raudan esiintyminen

Yhteenvedonäytteen teräsrakeet voidaan jakaa neljään kokoluokkaan, niillä ilmenevien piirteiden mukaan seuraavasti; mikrodendriitteihin (< 10 µm), dendriitteihin (10-50 µm), hajarakeisiin (50 µm – 1 mm), ja raeluokkaan (+ 1 mm). Mineraaliseurueet eroavat viskositeetiltaan, mikä ilmenee eri mineraaliseurueiden kapseloivan eri metallisen raudan raeluokkia. Koverhar-näytteen kvantitatiivisesta mineraalikemiasta havaittiin kapseloituneen dendriittiluokan metallisen raudan olevan 99,9 p.% puhdasta, vaikka oletusarviona oli sen osittainen ruostuminen kahdeksan vuoden aikana. Tulosten perusteella kapseloitumisen estää dendriittiluokan metallisen raudan ruostumista, puolestaan hajaraeluokalla esiintyi useasti 30 µm paksu proto-hematiittikerros.

Metallinen rauta on sekoittumaton faasi, joka ei muodosta yhdisteitä ympäröivän silikaattisulan kanssa, kuitenkin metallisen rauta voi kapseloida pieniä sulapisaraita tai kaasufaasia sen sulkeumiksi ennen kiteytymistään. Seurauksena raeluokan teräsrakeet sisältävät paikoin nopeasti jäähtyneitä hienorakeisia mineraaliseuruesulkeumia ja rakkuloita. Rakkuloissa havaittiin myös paikoin dendriittistä metallista rautaa, jossa sula metallinen rauta olisi ikään kuin kurottautunut ulos teräksestä kohti rakkulaa. Piirteet havaittiin Tata Steel- ja Koverhar-näytteen raeluokan metallisella raudalla.

Miksi Tata Steel- ja Koverhar-teräskuonissa havaittiin eri raeluokissa esiintyvää metallista rautaa, johtuu metallisen rautasulan roiskumisesta. Roiskumisen aiheuttaa yläääninopeudella puhallettu happi puhalluslansseista, jonka jälkeen kaasukuplat kuljettavat metallisen raudan pisarat kuonafaasiin (Jalkanen 2006). Sen jälkeen eri ”Stokes law eli vetovoiman” muuttujat määrittävät jäävätkö metallisen raudan pisarat kuonafaasiin vai vajoavatko ne konvertterin pohjalle.

Hiukkasten laskeutumisenopeutta nesteessä kuvaava Stokeksen laki eli $V = 2R^2 (d_e - d_i) g / 9\eta$ muodostuu muuttujista, jossa V = sedimentaationopeus; R = kiteiden säde; d_i = kiteiden tiheys; d_e = sulan tiheys g = painovoiman kiihtyvyyys, η = sulan viskositeetti, joista kiteiden säde on merkittävä muuttuja, koska eri metallisen raudan pisaroiden tiheys on sama. Siten säteeltään suuremmat pisarat laskeutuvat nopeammin

kuin pienemmät pisarat. Piatak et al. (2021) mukaan viskositeetti vaikuttaa, miten eri partikkelikoot laskeutuvat painovoiman vaikutuksesta konvertterin pohjalle, josta sula teräs on tarkoitus poistaa. teräskuonan viskositeettiin vaikuttaa sen verkonmuodostaja komponenttien kuten, piin ja alumiinin määrä, vallitseva tasapainotilassa oleva primäärimineraali, sekä sulan kuonan kiteytymisaste (Geerdes et al. 2015, Lee ja Min 2018, Piatak et al. 2021).

Kaikki laskeutuvat metallisen raudan pisarat eivät saavuta konvertterin pohjaa, jolloin ne kapseloituvat ympäröivään kiteytyvään sulaan. Kapseloituminen on havaittavissa Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden keski- ja hitaasti jäähtyneissä larniittiseurueissa, joissa on yksittäisiä dendriitti- ja hajaraeluokan metallisen raudan pisaroita. Geerdes et al. (2015) mukaan kiteytymisaste lisää viskositeettia, joten α' -larniitin kiteytyessä jo 2 130 °C:ssa lisää kuonan viskositeettia, joten metallinen rauta myöhemmin havaitaan kiteellisissä α' - ja β -larniittiseurueissa kapseloituneena. Hwang (2006) tutkimuksesta selvisi metallisen raudan esiintyvän yleisimmin karkeissa rakeissa, mikä Tata Steel- ja Koverhar-näytteissä tarkoittaisi metallisen raudan löytyvän raeluokkana tai kapseloituneena larniittiseurueisiin.

Metallinen rauta esiintyy huomattavasti erilaisesti Tata Steel- ja Koverhar-näytteiden amorfisissa seurueissa. Tata Steel-näytteessä dendriitti- ja hajaraeluokan metallinen rauta sijaitsee kalsiumferriittiperusmassan raerajoilla, eikä sitä havaittu kapseloituneena oksidiseen kalsiumferriittiperusmassaan, joka voi johtua alhaisesta näytemäärästä. Raerajoilla esiintyminen johtuu metallisen raudan sekoittumattomuudesta sulan kuonan kanssa. Lisäksi on mielenkiintoista, aiheuttaako metallinen rauta heikkousvyöhykkeen amorfisessa kalsiumferriittiperusmassassa, joka murtuessaan jakaa rakeen intergranulaarisesti suhteessa metalliseen rautaan.

Koverhar-näytteen silikaattisissa amorfisissa seurueissa metallinen rauta havaittiin yleisesti mikrodendriitteinä, johtuen todennäköisesti eri teknologiasta. Teoriassa havainto olisi selitettävissä kumpuamisprosessilla. Edellä mainittu Stoikin laki eli vetovoima toimii tässä tapauksessa päinvastoin, jossa säteeltään pienemmät sekoittumattomat metallisen raudan pisarat nousevat ylöspäin konvertterissa helpommin

kuin suurempi säteiset pisarat. Lisäksi primäärimineraalilla näyttää olevan vaikutusta, koska mikrodendriittiset metallisen raudan pisarat eivät ole yleisiä ortosilikaattirakenteisissa larniittiseurueissa. Sen sijaan metallisen raudan pisaroita havaitaan kapseloituna ionirakenteeltaan monimutkaisemmissa soro- ja inosilikaatti perusmassoissa eli hedenbergiitissä ja meliliitissä, jotka lisäksi koostumukseltaan sisältävät enemmän verkonmuodostaja (Si ja Al) komponentteja. Johtopäätöksenä tuntematon konvertteriteknikka aiheuttaa nosteen, jolloin pienisäteiset metallisen raudan pisarat alkavat kohota viskositeetiltaan alhaisemman ortosilikaattisulan läpi, kunnes ne saavuttavat viskositeetiltaan korkeammat primäärimineraalit hedenbergiitin ja meliliitin, johon ne asettuvat. Koverhar- ja Van Der Bilt-näytteiden meliliitissä ja varsinkin hedenbergiitissä havaittiin useasti mikrodendriittiluokkaa.

Täten mineraaliseurueet ovat viskositeetiltaan eroavia, mikä ilmenee eri mineraaliseurueiden kapseloivan eri metallisen raudan raeluokkia. Korkean viskositeetin hedenbergiitti ja meliliitti kapseloivat mikro- ja dendriittikokoluokkaa yleisemmin, ja alhaisemman viskositeetin larniittiseurueet ja amorfina kalsiumferriittiperusmassa kapseloivat hajaraeluokan metallista rautaa, johtaen mineraaliseuruiden metallisen raudan jakaumaeroihin.

7.5. Kuonien taloudellinen hyödyntäminen

Tutkimuksessa kehitetty uusi menetelmä mahdollistaa teräskuonan tehokkaan hyödyntämisen. Menetelmä perustuu raekokojakauman ominaisuuksien tarkkaan määrittämiseen eli karakterisoimiseen ja eri fraktioiden mineralogian tuntemukseen. Tämän avulla voidaan määrittää sopivat raekokofraktiot suoraan klinkkerimineraaleiksi ja klinkkeriraaka-aineeksi.

7.5.1. Van Der Bilt

Van Der Bilt-masuunikuonasta voidaan ottaa talteen rautafaasit ja amorfiset kalsium- sekä alumiinisilikaattiperusmassat, jotka voidaan hyödyntää klinkkerin raaka-aineena tai latenttisenä hydraulisenä sideaineena yhdistelmäsementissä.

Van Der Bilt-masuunikuonassa rautafaasit esiintyvät vahvasti magneettisessa karkeassa hematiittiseuruessa ja heikosti magneettisessa fayaliittiseuruessa sekä epämagneettisessa spinelliseuruessa. Täten karkea hematiittiseurue on kiinnostavin rautafaasi talteenotettavaksi magneettisella menetelmällä, sen runsaan rautamäärän takia. Karkeaa hematiittiseuruetta on eniten karkeassa fraktiossa (8–2,8 mm) Magneettinen separointi koko raekokojakauman läpi on suositeltavaa, sillä inerttien hematiitin ja fayaliittiseurueen poisto lisää masuunikuonan reaktiivisuutta. Tämä parantaa klinkkerin raaka-aineena käytettävän masuunikuonan laatua ja mahdollistaa sen hyödyntämisen myös yhdistelmäsementin valmistuksessa.

Harrison (2019) mukaan masuunikuonan reaktiivisuus riippuu sen kemiallisesta koostumuksesta ja lasipitoisuudesta. Näiden parametrien perusteella voidaan arvioida, soveltuuko VDB-masuunikuona suoraan sementtikäyttöön. Ensimmäinen on $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}$ komponenttien summa kokonaismassasta, jonka pitää olla $2/3$. Toinen kriteeri on masuunikuonan emäksisyys, joka luokitellaan pääoksidien, $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$, suhteiden perusteella, jonka pitää olla >1 . Masuunikuonan piipitoisuus on yleisesti liian korkea täyttäkseen emäksisyyskriteerin. Kemialliset kriteerit on laskettu taulukkoon 52 jokaisesta fraktiosta ilman magneettista separointia.

Taulukko 52. Fraktioiden kemialliset koostumukset ja niiden vertailu kemiallisiin kriteereihin.

Näyte	$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}$	$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$
VD (WS)	50,40 p.%	0,69
VD 4-2,8	39,80 p.%	0,52
VD 2,8-1	44,50 p.%	0,64
VD 1-0,25	46,60 p.%	0,5
VD 0,25-0,075	47,10 p.%	0,63
VD -0,075	51,50 p.%	0,71

Kolmas kriteeri liittyy masuunikuonan lasipitoisuuteen eli kuinka suuri osa masuunikuonan mineralogiasta esiintyy amorfisella kiderakenteella. Petrografisesti havaittiin näytteen koostuvan suurimmaksi osaksi amorfisista alumiini- ja kalsiumsilikaattiperusmassoista, jotka karakterisoidun raekokojakauman mukaan yleistyvät lineaarisesti 2,8 mm fraktion jälkeen pohjautuen XRF-tuloksiin korreloituna XRD-analyysiin. VDB-näytteen lasipitoisuuden kokonaisuutta voidaan kasvattaa kiteellisten karkean hematitiin ja fayaliittiseurueen magneettisella separoinnilla.

Tuloksien pohjalta kriteereistä täytetään vain 1, joten VDB-masuunikuona ei itsessään ole kemialliselta koostumukseltaan tarpeeksi reaktiivinen (Taulukko 52) soveltuakseen suoraan sementtikäyttöön, mutta sen potentiaali sideaineena on suuri.

7.5.2. *Tata Steel*

Tata Steel-näytteessä esiintyvä aliitti ei ole laadultaan suoraan klinkkerimineraaliksi kelpoinen. Epäkelpoisuuteen johtavat ensinnäkin liian korkea fosforipitoisuus (0,76 %). Fosforipitoisuusraja, jonka ylittäessä klinkkerille aiheutuu negatiivisia vaikutuksia, on > 0,5 %. Toiseksi XRD-analyysissä aliitin polymorfit M2 ja T2 eivät ole suotuisia, vaan normaalissa Portland-klinkerissä yleisesti käytetty M1 aliitti on halutuin polymorfi.

Puolestaan α' -larniitit esiintyvät pienissä määrissä kummassakin perusmassassa 4–0,075 mm, jolloin ne ovat toissijaisia. Tärkeintä olisi saada talteen β -larniittia, jota on runsaiten, ja jolla on tekstuurillisesti suotuisat ominaisuudet kuten, hienorakeisuus, omamuotoisuus ja selvät kiderajat, ja jota voidaan käyttää suoraan klinkkerimineraaliksi. α' -larniitteja esiintyy vain vähän.

Tata Steel-näytteen yksinkertainen mineralogia ja sen magneettiset ominaisuudet mahdollistavat β -larniitin talteenoton kahdella menetelmällä. Ensinnäkin puolet β -larniittiseurueista ovat magneettisia, mikä johtuu niiden sisältämästä heterogeenisestä magnesiumferriitistä. Toisaalta useimmat muut kalsiumferriittiperusmassaseurueet ovat

epämagneettisia, joten magneettisesti talteen otettu teräskuona koostuisi pääasiassa β -larniittiseurueista.

β -larniittiseurueet koostuvat paljousjärjestyksessä β -larniitista, välillä kromia sisältävästä magnesioferriitistä ja srebrodolskiitti-sarjasta, ja alhaisesta määrästä vapaa kalkkia, joka esiintyy kiderajojen välissä. Täten kaksivaiheisella magneettisella separoinnilla voidaan ensiksi kerätä talteen raekokofraktiosta riippumatta magneettiset granulaarinen- ja hitaasti jäähtynyt β -larniittiseuruerakeet sekä metallinen rauta.

Toisessa vaiheessa magneettisesti separoidut β -larniittiseuruerakeet murskataan talteenoton jälkeen. Tällöin päämääränä on vapauttaa magnesioferriitti ja metallinen rauta mineraaliseurueesta, jolloin ne voidaan erottaa magneetilla. Jäljelle jää β -larniittirunas ja matalapitoisesta srebrodolskiitti-sarjasta koostuva murskeseos, jossa on hyvin vähän vapaata-kalkkia. Epämagneettinen teräskuona voitaisiin hyödyntää klinkkeriraaka-aineeksi sen sopivan kemiallisen koostumuksen ansiosta, kuitenkin se vaatisi vielä jatkotoimena kromimineraalien eli magnesioferriitin ja RO-faasin erottamisen teräskuonasta.

β -larniittiseurueissa esiintyvät shulaminiitti ja brownmilleriitti. SiO_2 ja P_2O_5 huippupitoisuudet havaittiin 8–2,8 mm:n raekokofraktiossa, mikä tukee oletamaa β -larniittipitoisuuden keskittymisestä tähän fraktiossa. β -larniittiseurueiden huippu $\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Cr}$ pitoisuudet havaitaan 4–2,8 fraktiossa, johtuen magnesioferriitin glomerofyyrisestä tekstuurista.

Karakterisoidun raekokojakauman mukaan Tata Steelin karkeafraktio 8–2,8 mm tulisi suoraan hyödyntää klinkkerimineraaliksi, koska β -larniittipitoisuus on korkein tällä välillä. Korkeinta β -larniittipitoisuutta tukevat aiemmin mainitut kolme päähavaintoa. Ensimmäiseksi β -larniittiseurueissa esiintyvät shulaminiitti ja brownmilleriitti havaitaan tällä välillä. Toiseksi SiO_2 ja P_2O_5 huippupitoisuudet havaittiin 8–2,8 mm:n raekokofraktiossa, mikä tukee oletamaa β -larniittipitoisuuden keskittymisestä tähän fraktiossa. Kolmanneksi johtuen magnesioferriitin painovoimafraktioinnista β -larniittiseurueisiin, havaitaan huippu $\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Cr}$ pitoisuudet 4–2,8 fraktiossa.

Karakterisoidun raekokojakauman mukaan Tata Steelin amorfinen jae 2,8–0,25 mm ja pölyjake 0,25 mm – pohja soveltuvat raaka-aineeksi klinkkeriuuniin muodostamaan klinkkerimineraaleja. Amorfisessa jakeessa kalsiumferriittiperusmassaseurueet yleistyvät β -larniittiseurueiden kustannuksella. Kalsiumferriittiperusmassoista on hankalampi erottaa sementtisiä mineraaleja, koska ne esiintyvät kovemmassa perusmassassa. Zhao et al. (2016) tutkimuksessa samankaltaisen kalsiumferriitin Vickers kovuus on 335, kalsiumsilikaatti = 187 ja RO-faasi = 289 (Zhao et al. 2016). Amorfinen- ja hienojake soveltuvat raaka-aineeksi klinkkeriuuniin niiden sopivan kemiallisen koostumuksen vuoksi. Toisaalta fraktiot sisältävät kromia yli 2 ppm. Täten fraktioita ei ilman kromimineraalien poistoa voi hyödyntää klinkkerin raaka-aineena. Muuten klinkkeriuunin hapettavissa olosuhteissa muodostuu ympäristölle myrkyllisiä Cr^{6+} -pitoisia mineraalifaaseja.

7.5.3. Koverhar

Koverhar-näytteestä voidaan talteen ottaa α' - ja β -larniitit suoraan karkeasta fraktiosta 8–1 mm klinkkerimineraaleiksi ja kalsiumrikas hienojake 1 mm - pohja hyödyntää klinkkeriraaka-aineeksi. Lisäksi magneettisesti voidaan erottaa metallista rautaa useassa fraktioissa. Koverhar-näytteessä havaittiin neljää eri metallisen raudan kokoluokkaa, joista > 1 mm rakeet eivät välttämättä tarvitse murskausta, kuten pienemmät kokoluokat, jotka ovat kapseloituneena mineraaliseurueisiin, jolloin ne täytyy vapauttaa murskaamalla. Näytteessä ei havaittu aliittia, ja γ -larniitti ei ole kelpoinen klinkkerimineraaliksi.

Karakterisoidun raekokojakauman mukaan α' - ja β -larniitit esiintyvät stabiilisti raekokovälillä 8–1 mm. Muut mineraalit, kuten γ -larniitti, merwiniitti, hedenbergiitti ja kalsiumkarbonaatit, voivat laimentaa karkeafraktion α' - ja β -larniittipitoisuutta näytteen heterogeenisen luonteen takia. Hedenbergiitti havaittiin aina magneettisena, täten sen voi magneettisella menetelmällä poistaa karkeasta fraktiosta raeluokan metallisen raudan kanssa, jonka havaittiin esiintyvän asettuneena kalsium- kalsiumsilikaattikarbonaatteihin. Täten nostetaan α' - ja β -larniittipitoisuutta, jotka ovat vielä potentiaalisesti erotettavissa

raekokoeron perusteella, koska α' -larniitti esiintyy 115–940 μm :n kokoluokassa ja β -larniitti 14–134 μm :n kokoluokassa.

Karakterisoidun raekokojakauman mukaan kalsiumrikas hienojae ($< 1 \text{ mm}$) voidaan potentiaalisesti soveltaa sementin raaka-aineeksi sen kemiallisen koostumuksen takia. Etenkin korkea kalsiumpitoisuus, johtuen rapautumismineraaleista γ -larniitista, kalsiitista ja tilleyiitistä, ja piipitoisuus, johtuen amorfisesta meliliitistä 1–0,25 mm fraktiossa tekevät hienojakeesta kiinnostavan. Larniittiseurueiden korvautuminen meliliitillä näkyy XRF-analyysissä piipitoisuuden nousuna ja kalsiumsilikaatteihin sitoutuvan fosforin laskuna.

Kalsiumrikkaan hienojakeen suoraa hyödyntämistä raaka-aineeksi rajoittaa XRF-analyysin perusteella kromipitoisuus, joka vaihtelee 1700–1800 ppm alle 1 mm fraktioissa. Hienojakeen kromipitoisuus on todennäköistä seurausta α' - ja β -larniittiseurueiden rapautumisesta, jossa hienojakeeseen vapautuvat hienorakeiset ja epämagneettiset kromipitoiset RO, magnesiumferriitti ja kalsiumkromiitti-mineraalit. Täten hienojakeen hyödyntäminen vaatii räätälöidyn ratkaisun kromipitoisuuden laskemiseksi.

8. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksessa kehitettiin uusi fraktioanalyysimenetelmä, joka yhdistää petrografiset havainnot, elektronimikroskopian ja elektronimikroanalyysin tulokset röntgenfluoresenssi- ja röntgendiffraktiofraktioanalyysiin. Fraktioanalyysi antaa kattavan kuvan näytteiden mineraalikoostumuksesta ja sen vaihtelusta raekokojakauman mukaan. Tämä mahdollistaa kuonan ominaisuuksien tarkan määrittämisen ja optimaalisen hyödyntämisen. Menetelmän avulla jokaisesta kuonasta voitiin erottaa erilaisia fraktioita, joilla on erilaiset ominaisuudet ja hyödyntämismahdollisuudet. Kuonan ominaisuudet vaihtelevat näytteittäin, joten kierrätysmenetelmät eivät ole

yhdenmukaisia. Fraktioanalyysi on tehokas menetelmä, jonka avulla kierrätysprosessi voidaan räätälöidä kuonan ominaisuuksien mukaan.

Tutkimuksessa tarkasteltiin kolmen erilaisen kuonan mineralogista koostumusta ja niiden vaikutusta hyödyntämismahdollisuuksiin. Tulokset osoittivat, että kuonien mineralogia on vahvasti riippuvainen niiden kemiallisesta koostumuksesta ja jäähtymisnopeudesta sekä -käsittelystä. Jokaisesta kuonasta tunnistettiin erilaisia mineraaliseurueita, joilla on omat tekstuurinsa ja esiintymispaikkansa kuonassa.

Van Der Bilt-masuunikuona sisältää useita mineraaleja, joista tärkeimmät ovat hematiitti, hedenbergiitti, meliliittiryhmän mineraalit ja alumiinisilikaatti. Näytteessä on kaksi pääasiallista raekokojakaumaa: karkea hematiittijae (8–2,8 mm), joka koostuu pääasiassa hematiitista, ja amorfinen silikaattijae (alle 1 mm), jossa on runsaasti hedenbergiittiä, meliliittiä ja alumiinisilikaatteja. Merkittävät mineraalikoostumuksen muutokset alkavat 2,8–1 mm fraktiossa, jolloin karkea hematiitti alkaa vähitellen korvautumaan amorfisilla silikaateilla.

Masuunikuonan taloudelliseen käyttöön suositellaan magneettista separointia koko raekokojakauman läpi, jotta reaktiivisuutta parannetaan poistamalla inertit mineraalit, ja samalla otetaan talteen rautafaasit. Näytteen kemiallinen koostumus ei täytä suoraan sementtikäyttöön asetettuja kriteerejä, mutta sen potentiaali sideaineena on suuri. Kromipitoisten magnesioferriittien ja oliviinin poistoon tarvitaan kuitenkin räätälöity ratkaisu.

Tata Steel -teräskuona sisältää useita mineraaleja, joista tärkeimmät ovat aliitti, larniitti, magnesioferriitti ja srebrodolskiitti. Näytteessä on kaksi pääasiallista tekstuuriltaan ja mineraalikoostumukseltaan vaihteleva perusmassaa: kalsiumferriittiperusmassa, joka edustaa nopeasti jäähtynyttä kuorta, ja kalsiumsilikaattiperusmassa, joka edustaa hitaammin jäähtynyttä keskusta. Näytteessä on kaksi pääasiallista raekokojakaumaa: larniittijae (8–2,8 mm), joka koostuu pääasiassa larniitista, ja amorfinen jae (2,8–0,25 mm), joka koostuu pääasiassa kalsiumferriittiperusmassan mineraaleista. Alle 0,25 mm fraktio on pölyjake, joka sisältää rapautumistuotteita.

Tata Steel-teräskuonan taloudelliseen hyödyntämiseen suositellaan kaksivaiheista magneettista separointia. Aluksi talteen otetaan magneettiset β -larniittiseuruerakeet (granulaarinen- ja hitaasti jäähtynyt seurue). Toisessa vaiheessa magneettisesti separoidut β -larniittiseuruerakeet murskataan talteenoton jälkeen. Tällöin päämääränä on vapauttaa magnesioferriitti ja metallinen rauta mineraaliseurueista, jolloin ne voidaan erottaa magneetilla. Jäljelle jää runsaasti β -larniittia sisältävä ja matalapitoisesta srebrodolskiittisarjasta koostuva murskeseos, jossa on hyvin vähän vapaata-kalkkia. Fraktioanalyysin mukaan larniittijae tulisi hyödyntää klinkkerimineraaleiksi, ja amorfisen- ja pölyjake soveltuvat raaka-aineeksi klinkkeriuuniin muodostamaan klinkkerimineraaleja. Kromipitoisuuden laskuun täytyy räätälöidä ratkaisu, jossa magnesioferriitti ja RO-faasi poistetaan murskeesta.

Koverhar-teräskuona sisältää pääasiassa larniittia, hedenbergiittiä ja meliliittiä sekä kalsiumferriittiperusmassaa. Larniitin eri muodot esiintyvät eri tekstuurisissa mineraaliseurueissa ja amorfiset kalsiumsilikaattiperusmassat ovat yleisiä. Näytteessä on kaksi pääasiallista raekokojakaumaa: larniittijake (8–1 mm), joka koostuu pääasiassa α' - ja β -larniitista, ja hienojake (< 1 mm), jossa larniitti esiintyy γ -muodossa yhdessä amorfisten perusmassojen ja rapautumistuotteiden kanssa. Merkittävät mineraalikoostumuksen muutokset alkavat 2,8–1 mm fraktiossa, jolloin α' - ja β -larniitti alkavat esiintyä γ -muodossa ja vähitellen korvautua amorfisilla perusmassoilla.

Fraktioanalyysin mukaan larniittijake tulisi hyödyntää hiilidioksidipäästöttömiksi klinkkerimineraaleiksi, ja hienojake soveltuu raaka-aineeksi klinkkeriuuniin muodostamaan klinkkerimineraaleja sen korkean kalsiumpitoisuuden takia. α' - ja β -larniittiseurueiden rapautumisesta seuraavaan kromipitoisuuden laskuun täytyy räätälöidä ratkaisu, jossa magnesioferriitti, RO-faasi ja kalsiumferriitit poistetaan hienojakeen murskeesta. Koverhar-teräskuonan taloudelliseen hyödyntämiseen suositellaan mineraalien erottelua raekoon ja magneettisten ominaisuuksien perusteella. Esimerkiksi larniittijakeen larniittipitoisuutta saa nostettua magneettisesti erottamalla jakeesta metallinen rauta ja hedenbergiitti. Lisäksi α' -, ja β -larniitit ovat vielä potentiaalisesti erotettavissa niiden raekokoeron perusteella.

Kuonan raekokojakauma on usein bimodaalinen, eli siinä on kaksi huippua, yksi karkeammalle kiteiselle larniittijakeelle ja toinen hienommalle amorfiselle jakeelle. Sekä Tata Steel- että Koverhar-näytteissä havaittiin runsaiten larniittiseurueita karkeammassa raekokoissa (8–2,8 mm). Nämä larniittiseurueet edustavat kuonamassan kiteellistä keskusta. Siirtymäfraktiossa tapahtuu siirtymä kiteisestä larniittijakeesta amorfiseen jakeeseen, joka edustaa kuonamassan reuna-alueiden mineralogiaa. Tämä amorfinen jae koostuu yhdestä tai useammasta amorfisen perusmassan mineraaleista, kuten oksidisesta srebrodolskiitista, joka havaitaan raekokojakauman koostumuksessa $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -suhteen laskuna, tai silikaattisesta hedenbergiitistä ja meliliitistä, joka havaitaan piipitoisuuden kasvuna ja $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -suhteen erkaantumisenä. Pienimmissä fraktioissa (alle 0,25 mm) esiintyy erilaisia jäähtymiskäsittelystä riippuvaisia muuttumis- ja rapautumismineraaleja, kuten γ -larniittia, portlandiittia, kalsiittia ja tilleyiittiä. Kuonan bimodaalinen raekokojakauma johtuu todennäköisesti lämpöjännitysten aiheuttamasta murtumisesta, jossa atomirakenteeltaan eroavat kiteelliset ja amorfiset mineraaliseurueet murtuvat eri tavoin, johtuen niiden eri mineraalien hauraus- ja lämpölaajenemisominaisuuksista. Tulokset korostavat kuonan rakenteen monimutkaisuutta ja sen, että kuonan raekokojakauma ei ole homogeeninen. Tämä on tärkeää huomioida kuonan hyödyntämisessä, sillä eri fraktioilla on erilaiset ominaisuudet ja täten ne soveltuvat eri hyödykkeiksi. Esimerkiksi karkeampi kiteinen jae voi soveltua paremmin suoraan klinkkerimineraaliksi ja hienojakoisempi amorfisen- ja pölyjake soveltuvat klinkkerin raaka-aineeksi, kunhan kromipitoisuuden laskuun räätälöidään ratkaisu.

Tutkimuksessa on selvitetty larniitin muodostumista ja ominaisuuksia eri teräskuonissa. Larniitti esiintyy usein kuonissa ja sen muodostuminen riippuu monista tekijöistä, kuten kuonan kemiallisesta koostumuksesta ja jäähtymisnopeudesta. Aliitti muodostuu nopeasti jäähtyvässä kuonassa, mutta muuttuu hitaammassa jäähtymisessä larniitiksi. Larniitin polymorfi (α' , β tai γ) riippuu jäähtymisnopeudesta ja kuonan kemiallisesta koostumuksesta, erityisesti fosforipitoisuudesta. Larniittiseurueiden tekstuuri ja β -larniitin määrä vaihtelevat paikallisesti kuonan eri osissa. Esimerkiksi kuonan keskustassa β -larniitti muodostaa ofiittista perusmassaa, kun taas reunoilla tekstuuri on granulaarisempi, jotka ovat keskusta köyhempiä β -larniitista. Eri konvertterikuonien larniittiseurueiden kemiallinen koostumus voi vaihdella merkittävästi, mikä johtuu muun

muassa erilaisista raaka-aineista ja eri kiteytymishistorioista, jossa esimerkiksi kuorenmuodostajamineraalit fraktioivat larniittiseurueille tyypillisiä alkuaineita.

Teräskuonan jäähtymisnopeus ja kemiallinen koostumus vaikuttavat merkittävästi sen pölyfraktioiden mineralogiaan. Nopeasti vesisuihkulla jäähdytetty Tata Steel-teräskuona säilytti paremmin alkuperäiset mineraalit, kuten β -larniitin, verrattuna hitaasti jäähdytettyyn Koverhar-kuonaan, jossa havaittiin myös γ -larniittia. Tämä tulos on linjassa aikaisempien tutkimusten kanssa, jotka osoittavat, että nopea jäähdytys estää β -larniitin muuttumisen γ -polymorfiksi. Fosforin havaittiin stabiloivan β -larniittia ja estävän sen muuttumisen γ -larniitiksi. Koverhar-kuonassa, jossa fosforipitoisuus oli alhaisempi, havaittiin enemmän γ -larniittia. Mekanismi, jolla γ -larniitti päätyy pölyfraktioihin, tapahtuu paisumisesta aiheutuvasta γ -larniittiryhmittymien fragmentoitumisesta. Tata Steel-teräskuonan pölyjakeessa havaittiin vapaan kalkin hydratoitumista portlandiitiksi ja sen muuttumista kalsiitiksi ajan myötä. Koverhar-kuonassa kaikki vapaa kalkki oli jo pääasiassa muodostunut kalsiitiksi. Lisäksi Koverhar-kuonassa havaittiin tilleyiittiä, joka johtuu todennäköisesti meliliitin karbonatoitumisesta.

Havaintojen perusteella magnesioferriitin magneettiset ominaisuudet kuonissa ovat monimutkaisia ja vaihtelevat merkittävästi, vaikka niiden kemiallinen koostumus eli raudan korvaamissuhde olisi samankaltainen. Tämä vaikuttaa kuonan rikastamiseen eri hyödykkeisiin, kuten Tata Steel -näytteen tuloksissa on havaittu. Magneettisuuden vaihteluun vaikuttavat muun muassa magnesioferriitin heterogeeninen mikrorakenne, mahdolliset epäpuhtaudet sekä jäähtymisnopeus. Ilmiön tarkempi mekanismi edellyttää lisätutkimuksia, kuten eri analyysimenetelmien käyttöä ja simulointia eri muodostumisolosuhteista. Tämä on olennaista, jotta kuonien teollista hyödyntämistä voidaan optimoida kiertotalouden periaatteiden mukaisesti.

Teräsrakeiden koko ja jakautuma mineraaliseurueissa riippuvat konvertterissa muodostuvan kuonan koostumuseroista, jossa syntyy ionirakenteeltaan ja kiteytymisasteeltaan eli viskositeettiltaan eroavia alueita. Alueiden viskositeetti ja metallisen rautapisaran säde määrittää sen roiskumis- ja laskeutumiskäyttäytymisen

konvertterissa. Tämän seurauksena eri mineraaliseurueisiin syntyy eri teräsrakekokoja ja raekokojakaumia.

Yhteenvedona voidaan todeta, että tutkimus tarjoaa arvokasta tietoa teräskuonien ominaisuuksista ja niiden määrittämiseen sekä mahdollisuuksista niiden hyödyntämiseen. Tutkimuksessa kehitetty fraktioanalyysimenetelmä mahdollistaa kuonien ominaisuuksien tarkan määrittämisen, mikä mahdollistaa niiden optimaalisen ja räätälöidyn hyödyntämisen, potentiaalisesti merkittävästi vähentäen hiilidioksidipäästöjä. Tutkimus osoittaa, että teräskuonien hyödyntäminen edellyttää räätälöityjä ratkaisuja, sillä niiden mineraalikoostumus ja rakenne vaihtelevat merkittävästi. Fraktioanalyysi tarjoaa perustan näiden räätälöityjen kierrätysprosessien kehittämiseksi teollisuusmittakaavassa. Ilmastonmuutoksen hillinnän kannalta ratkaisevaa on siirtyminen kiertotalouteen, jota tämä tutkimus tukee edistämällä teollisuuden kestävämpää toimintaa ja vähentämällä neitseellisten raaka-aineiden tarvetta.

9. KIITOKSET

Ensinnäkin haluaisin esittää syvimmän kiitokseni ohjaajilleni Petri Peltoselle ja Elina Lehtoselle heidän merkittävästä panoksestaan ja tuesta tutkielman kaikissa vaiheissa. Lisäksi haluan kiittää Magsort Oy:stä Sami Liponkoskea ja Iva Tsenovaa antamastanne arvokkaasta avusta tutkielmani toteuttamisessa. Teidän neuvonanne ja asiantuntemuksenne olivat korvaamattomia. Haluan myös kiittää Sonja Silvennoista seulonnan ohjauksesta, Nikolaos Karampelasta ohuthieden valmistuksen opettamisesta, Katie Doigia epoksinappien valmistuksen opettamisesta ja XRF- sekä XRD-analyysien ohjauksesta, Sari Lukkaria (GTK) FE-SEM ohjauksesta, ja Michallik Radoslawia (GTK) EPMA-analyyseistä. Lopuksi haluan kiittää isääni ja äitiäni sekä ystäviäni kaikesta tsempeistä, mikä antoi voimaa tämän elämän merkkipaalun saavuttamiseksi.

10. LÄHTEET

- Aimoto, M., Kanehashi, K., Fujioka, Y. 2015. Analytical Technologies for Steel Slag. Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 109, 16–22. UDC 669. 184. 28: 543. 4 / 5.
- Alamäki P. ja Härkki J. 1993. Kuonat teräksenvalmistuksessa, Osa 1: Teoria. Department of Process Engineering. University of Oulu. Report 146, 77 s. ISBN 951-42 3982-2.
- Beaudoin, J. ja Odler, I. 2019. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement: Teoksessa: Hewlett, P. C. ja Liska, M. (toim.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 157–250. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00005-8>.
- Belhadj E., Diliberto C., Lecomte A. 2012. Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, 34 (1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.08.012>.
- Bodenan, F., Gautier, M. N. R., Poirier, J., Piantone, P. G. F. I. M., Chaurand, P., Rose, J. 2010. Phosphorus speciation in dicalcium silicate polymorphs of basic oxygen furnace (BOF) slag – Preliminary results. *Déchets Sciences et Techniques*, 57 (13), 5. DOI: 10.4267/dechets-sciences-techniques.3142.
- Carvalho, S. Z., Vernilli, F., Almeida, B., Demarco, M., Silva, S.N. 2017. The recycling effect of BOF slag in the portland cement properties. *Resources, conservation and recycling*, 127, 216–220. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.021>.
- Chen, Z., Li, R., Zheng, X., Liu, J. 2021. Carbon sequestration of steel slag and carbonation for activating RO phase. *Cement and concrete research*, 139, 106271-. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106271.
- Craig, J. 2001. Ore-mineral textures and the tales they tell. *Canadian Mineralogist*, 39, 937–956. 10.2113/gscanmin.39.4.937.
- Cuesta, A., Ayuela, A., Aranda, M. A. G. 2021. Belite cement and their activation. *Cement and Concrete Research*, 140, 106319. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106319.
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P.S.R., Misra, V.N. 2007. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 50 (1), 40–57. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.008>.
- Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). *Official Journal of the European Union*, L 178/24, 17.7.2003.
- Duée, C. Bourgel, C., Véron, E., Allix, M., Fayon, F., Bodéan, F., Poirier, J. 2015. Phosphorus speciation in dicalcium silicate phases: Application to the basic oxygen furnace (BOF) slag. *Cement and concrete research*, 73, 207–214. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.03.012.
- Durinck, D. Engström, F., Arnout, S., Heulens, J., Jones, P., T., Björkman, B., Blanpain, B., Wollants, P. 2008. Hot stage processing of metallurgical slags. *Resources, conservation and recycling*, 52 (10), 1121–1131. DOI: 10.1016/j.resconrec.2008.07.001.
- Ectors, D., Neubauer, J., Goetz-Neunhoeffler, F. 2013. The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow calorimetry. *Cement and concrete research*, 54, 61–68. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.08.011.
- Engstrom, F., Pontikes, Y., Geysen, D., Jones, P., Björkman, B., Blanpain, B. 2011. Review: Hot Stage Engineering to Improve Slag Valorisation Options. *Proc 12nd Int Slag Valorisation Symp.* 231–251.
- Gautier, M., Poirier, J., Franceschini, G., Bodéan, F. 2010. Influence of the cooling conditions on the nature and the size of the mineral phase in a Basic Oxygen Furnace (BOF) slag. *Déchets Sciences et Techniques*, 57 (6), 8. DOI: 10.4267/dechets-sciences-techniques.3105.

- Gautier, M., Poirier, J., Bodéan, F., Franceschini, G., Véron, E. 2013. Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: Laboratory characteristics and prediction calculations. *International journal of mineral processing*, 123, 94–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.002>.
- Geerdes, M., Chaigneau, R., Kurunov, I. 2015. *Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction (Third Edition, 2015)*. 1st edition. IOS Press, Amsterdam, Incorporated. 228. ISBN: 1614994986.
- Gerlach, R. W. and Nocerino, J. M. 2003. Guidance for obtaining representative analytical laboratory subsamples from particulate laboratory samples. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 134. EPA/600/R-03/027 (NTIS PB2004-101514).
- Ghosh, S. N., Rao, P. B., Paul, A. K. (1979). The chemistry of dicalcium silicate mineral. *Journal of Materials Science*, 14 (7), 1554–1566. <https://doi.org/10.1007/BF00569274>.
- Han, F., Zhang, Z., Wang, D., Yan, P. 2015. Hydration heat evolution and kinetics of blended cement containing steel slag at different temperatures. *Thermochimica Acta*, 605, 43–51. DOI: 10.1016/j.tca.2015.02.018.
- Harrisson, A.M. 2019. Constitution and Specification of Portland Cement. Teoksessa: Hewlett, P. C. ja Liska, M. (toim.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 87–155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00004-6>.
- Hook, J. R., ja Hall, H. E. 2013. *Solid state physics*. 2nd ed. Wiley-Blackwell. 241–242. ISBN: 0471928054.
- He, C., Yan, B., Li, F. 2023. Reactions of Chromium during the Calcination of Cement Clinker Produced Using Steel Slag. *Journal of Wuhan University of Technology. Materials science edition*, 38 (4), 834–841. DOI: 10.1007/s11595-023-2766-5.
- Herbelin, M. Bascou, J., Lavastre, V., Guillaume, D., Benbakkar, M., Peuble, S., Baron, J-P. 2020. Steel Slag Characterisation—Benefit of Coupling Chemical, Mineralogical and Magnetic Techniques. *Minerals (Basel)*, 10 (8), 705-. DOI: 10.3390/min10080705.
- Herfort, D. ja Macphee, D., E. 2019. Components in Portland Cement Clinker and Their Phase Relationships. Teoksessa: Hewlett, P. C. ja Liska, M. (toim.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 57–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00003-4>.
- Hwang, J. Y. 2006. Verification of Steelmaking Slags Iron Content, Final Technical Progress Report. United States. Institute of Materials Processing Michigan Technological University, 74. DE-FC36-01ID14046.
- International Energy Agency (IEA). 2018. *Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry*. IEA, Paris. Sivulla vierailtu 20.12.2022. <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>.
- International Energy Agency (IEA). 2020. *Iron and Steel Technology Roadmap*. IEA, Paris. Sivulla vierailtu 20.12.2022. <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>.
- Jalkanen, H. 2006. Experiences in physicochemical modelling of oxygen converter process (BOF). In *2006 TMS Fall Extraction & Processing Meeting: Sohn Int'l Symposium*, San Diego, California, 2, 541–554.
- Jiang, L. Bao, Y., Yang, Q., Chen, Y., Liu, G., Han, F., Wei, J., Engström, F., Deng, J. 2017. Formation of Spinel Phases in Oxidized BOF Slag under Different Cooling Conditions. *Steel research international*, 88 (11), 12. DOI: 10.1002/srin.201700066.
- Kang, Y. Liu, C., Zhang, Y., Xing, H. 2020. Influence of Crystallization Behavior of Gas Quenching Blast Furnace Slag on the Preparation of Amorphous Slag Beads. *Crystals (Basel)*, 10 (1), 30. DOI: 10.3390/cryst10010030.
- Kaja, A. M. Melzer, S., Brouwers, H.J.H., Yu, Q. 2021. On the optimization of BOF slag hydration kinetics. *Cement & concrete composites*, 124, 104262. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104262.

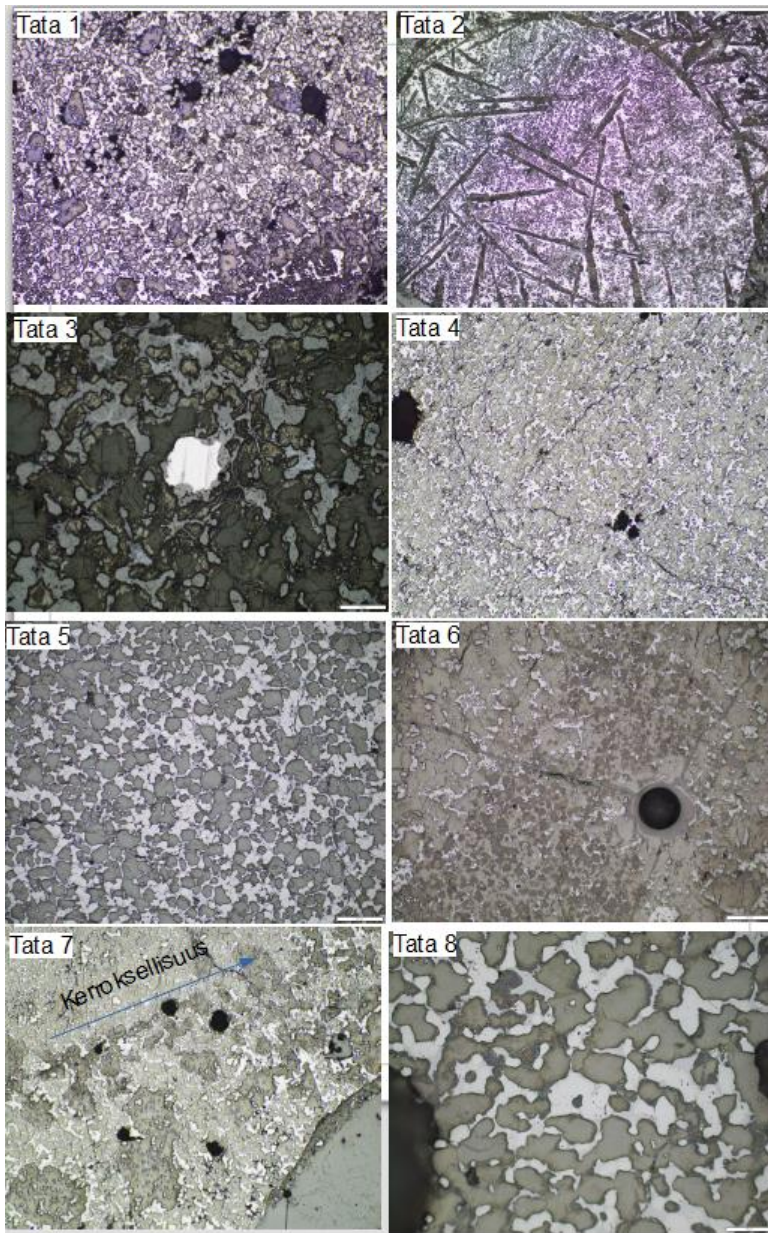
- Kondratiev, A., Jak, E., Hayes, P. C. 2002. Predicting Slag Viscosities in Metallurgical Systems. *JOM* (1989), 54 (11), 41–45. DOI: 10.1007/BF02709749.
- Kim Y.J., Nettleship I., Kriven, W.M. 1992. Phase transformations in dicalcium silicate. II. Temstudies of crystallography, microstructure and mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (9), 2407–2419. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05593. x.
- Kärnä, A. Visuri, V-V., Heikkinen, E-P., Sulasalmi, P., Torvinen, P., Koskinen, J., Fabritius, T. 2020. Numerical Modeling of Argon-Oxygen Decarburization Slag Cooling. *Steel research international*, 91 (11), 7. DOI: 10.1002/srin.202000054.
- Lee, S. ja Min, D. J. 2018. Viscous Behavior of FeO-Bearing Slag Melts Considering Structure of Slag. *Steel research international*, 89 (8), 6. DOI: 10.1002/srin.201800055.
- Llovet, X., Moy, A., Pinard, P., Fournelle, J. 2021. Reprint of: Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering. *Progress in Materials Science*, 120, 100818. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2021.100818.
- Li, J., Pan, S-Y., Kim, H., Linn, J. H., Chiang, P-C. 2015. Building green supply chains in eco-industrial parks towards a green economy: Barriers and strategies. *Journal of environmental management*, 162, 158–170. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.07.030.
- Li, Z., Li, J., Spooner, S., Seetharaman, S. 2022. Basic Oxygen Steelmaking Slag: Formation, Reaction, and Energy and Material Recovery. *Steel research international*, 93 (3), 16. DOI: 10.1002/srin.202100167.
- Magsort Oy. 2021. Technical presentation.
- Martins, A. C. P. Franco de Carvalho, J. M., Costa, L. C. B., Andrade, H. D., de Melo, T. V., Ribeiro, J. C. L., Pedroti, L. G., Peixoto, R. A. F. 2021. Steel slags in cement-based composites: An ultimate review on characterization, applications and performance. *Construction & building materials*, 291, 123265. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123265.
- Monshi, A., Asgarani, M. K. 1999. Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone. *Cement and concrete research*, 29 (9), 1373–1377. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00028-9.
- Muhmood, L., Vitta, S., Venkateswaran, D. 2009. Cementitious and pozzolanic behavior of electric arc furnace steel slags. *Cement and concrete research*, 39 (2), 102–109. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.11.002.
- Neuendorf, K., K., E., Mehl, Jr., J., P., Jackson, J., A. (toim.) 2005. Glossary of Geology. 5. painos. American Geological Institute, Alexandria, 800. ISBN: 0922152764, 9780922152766
- Piatak, N. M., Ettler, V., Hoppe, D. 2021. CHAPTER 3. Geochemistry and Mineralogy of Slags. Teoksessa: Piatak, N., M. ja Ettler, V. (toim.) *Metallurgical Slags: Environmental Geochemistry and Resource Potential (Chemistry in the Environment, Volume 2)* 1st Edition. Royal Society of Chemistry, 59–124. DOI: 10.1039/9781839164576-00059.
- Piatak, N. M., Parsons, M. B., Seal, R. R. 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied geochemistry*, 57, 236–266. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>.
- Piatak, N. M., Seal, R.R., Hoppe, D. A., Green, C. J., Buszka, P. M. 2019. Geochemical Characterization of Iron and Steel Slag and Its Potential to Remove Phosphate and Neutralize Acid. *Minerals (Basel)*, 9 (8), 468–. DOI: 10.3390/min9080468.
- Pouchou, J.L. ja Pichoir, F. 1986. Basic expression of “PAP” computation for quantitative EPMA. Teoksessa: Brown, J.D. & Packwood, R.H. (eds.) *11 the international Congress on X - ray Optics and Microanalysis (ICXOM)*, London, 249–253.
- Pullin, H., Bray, A. W., Burke, I. T., Muir, D. D., Sapsford, D. J., Mayes, W. M., Renforth, P. 2019. Atmospheric Carbon Capture Performance of Legacy Iron and Steel Waste. *Environmental science & technology*, 53 (16), 9502–9511. DOI: 10.1021/acs.est.9b01265.

- Rakennusteollisuus 2022. Tietoa alasta. Sivulla vierailtu 20.12.2022.
<https://www.rakennusteollisuus.fi/Tietoa-alasta/Ilmasto-ymparisto-ja-energia/>
- Shi, C. 2004. Steel Slag-Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. *Journal of materials in civil engineering*, 16 (3), 230–236. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:3(230).
- Strother, P. del. 2019. *Manufacture of Portland Cement*. Teoksessa: Hewlett, P. C. ja Liska, M. (toim.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 31–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00002-2>.
- Sridhar, S. 2002. Estimation Models for Molten Slag and Alloy Viscosities. *JOM* (1989), 54 (11), 46–50. DOI: 10.1007/BF02709750.
- Tieteen termipankki 2024a. Kestävä kehitys. Sivulla vierailtu 10.12.2024.
<https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/kest%C3%A4v%C3%A4%20kehitys>.
- Tieteen termipankki 2024b. Mineraali. Sivulla vierailtu 10.12.2024.
<https://tieteentermipankki.fi/wiki/Geologia:mineraali>.
- Tieteen termipankki 2024c. Faasi. Sivulla vierailtu 10.12.2024.
<https://tieteentermipankki.fi/wiki/Nimitys:faasi>.
- Tieteen termipankki 2024d. Sementtipasta. Sivulla vierailtu 10.12.2024. *Geologia:sementtipasta – Tieteen termipankki*.
- Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Lidstrom Larsson, M., Bjorkman, B. 2007. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste management (Elmsford)*, 27 (10), 1335–1344. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.08.002.
- TS 25. 2008. Natural pozzolan (Trass) for use in cement and concrete -Definitions, requirements and conformity criteria. Turkish Standard Institution, TSE, Ankara, Turkey.
- Waligora, J., Bulteel, D., Degrugilliers, P., Damidot, D., Potdevin, J.L., Measson, M. 2010. Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach. *Materials characterization*, 61 (1), 39–48. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.10.004.
- Warchulski, R. Gawęda, A., Janeczek, J., Kądziołka-Gawęł, M. 2016. Mineralogy and origin of coarse-grained segregations in the pyrometallurgical Zn-Pb slags from Katowice-Wełnowiec (Poland). *Mineralogy and petrology*, 110 (5), 681–692. DOI: 10.1007/s00710-016-0439-1.
- Worldsteel association. 2025. Total production of crude steel. Sivulla vierailtu 13.2.2025.
https://worldsteel.org/data/annual-production-steel-data/?ind=P1_crude_steel_total_pub/CHN/IND.
- Yang, Q., Engstrom, F., Björkman, B., Adolfsson, D. 2009. Modification study of a steel slag to prevent the slag disintegration after metal recovery and to enhance slag utilisation. 8th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts–MOLTEN 2009. 10.
- Yildirim, I. Z. and Monica P. 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in civil engineering*, 2011 (2011), 1–13. DOI: 10.1155/2011/463638.
- Zhao, J. Wang, D., Yan, P., Li, W. 2016. Comparison of Grinding Characteristics of Converter Steel Slag with and without Pretreatment and Grinding Aids. *Applied sciences*, 6 (11), 237–237. DOI: 10.3390/app6110237.
- Zhu, G. Hao, Y., Xia, C., Zhang, Y., Hu, T., Sun, S. 2013. Study on cementitious properties of steel slag. *Journal of mining and metallurgy. Section B, Metallurgy*, 49 (2), 217–224. DOI: 10.2298/JMMB120810006Z.

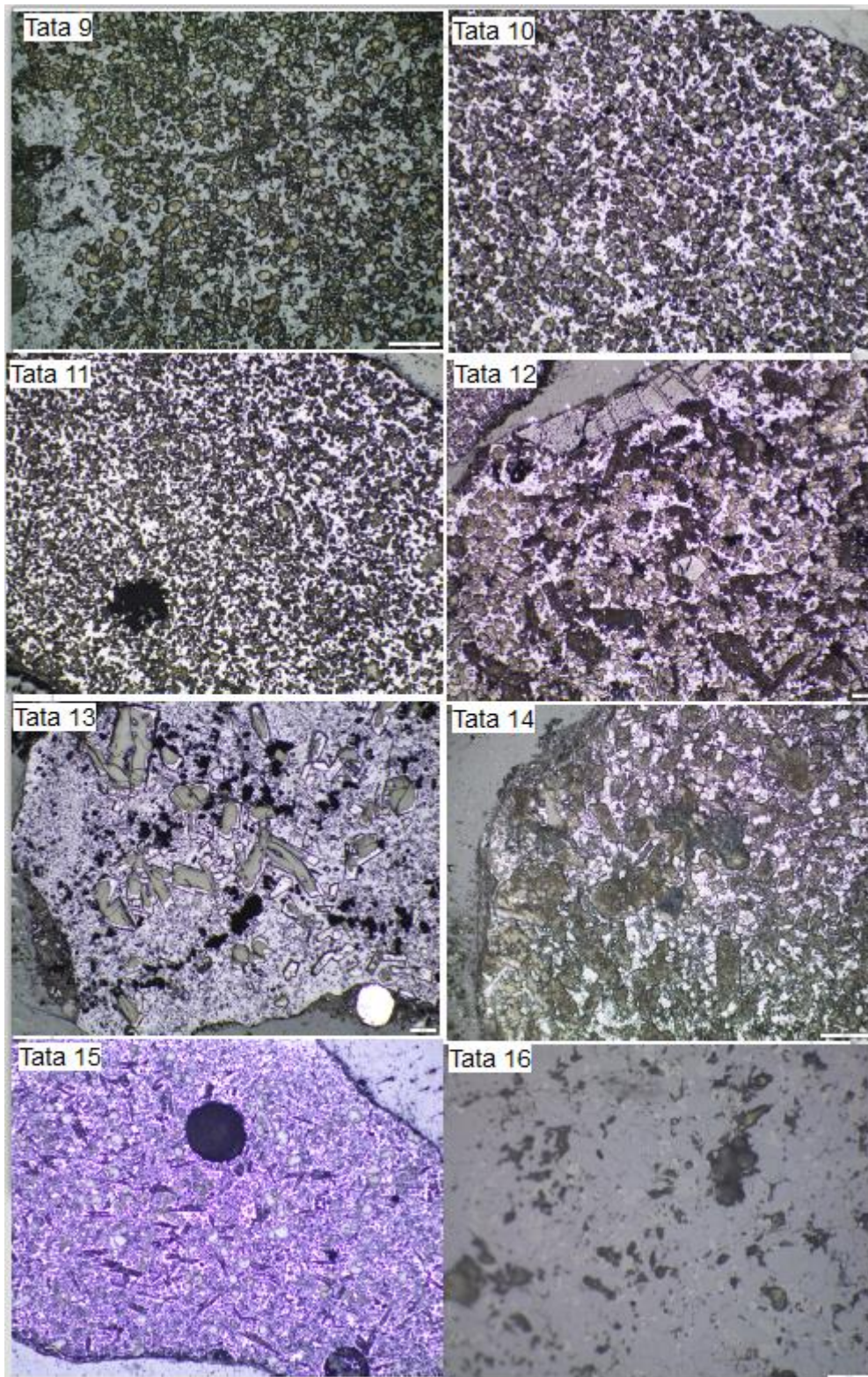
11. LIITTEET

LIITE 1: TATA STEEL-NÄYTE

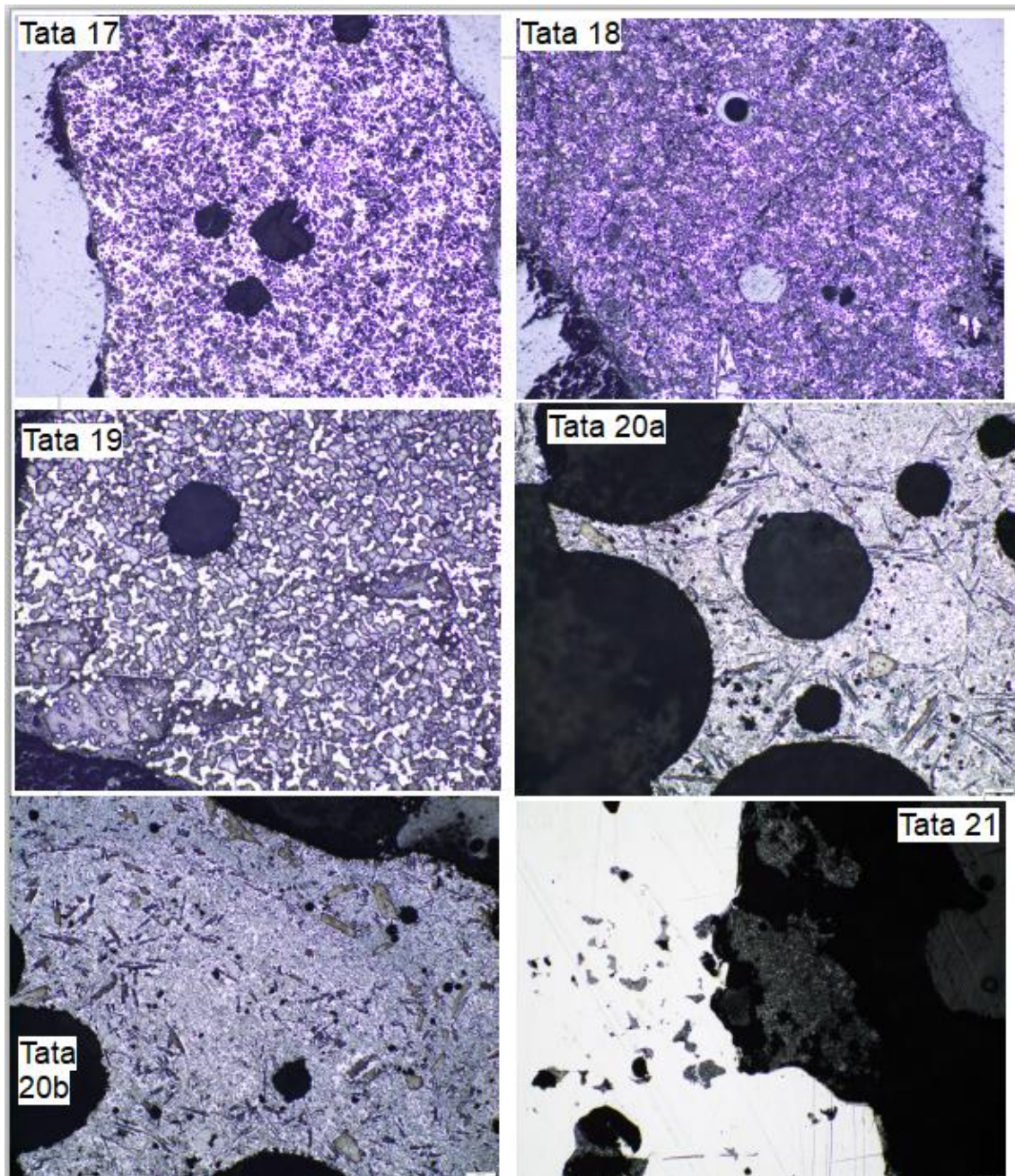
Liite 1a: Mikroskooppikuvat



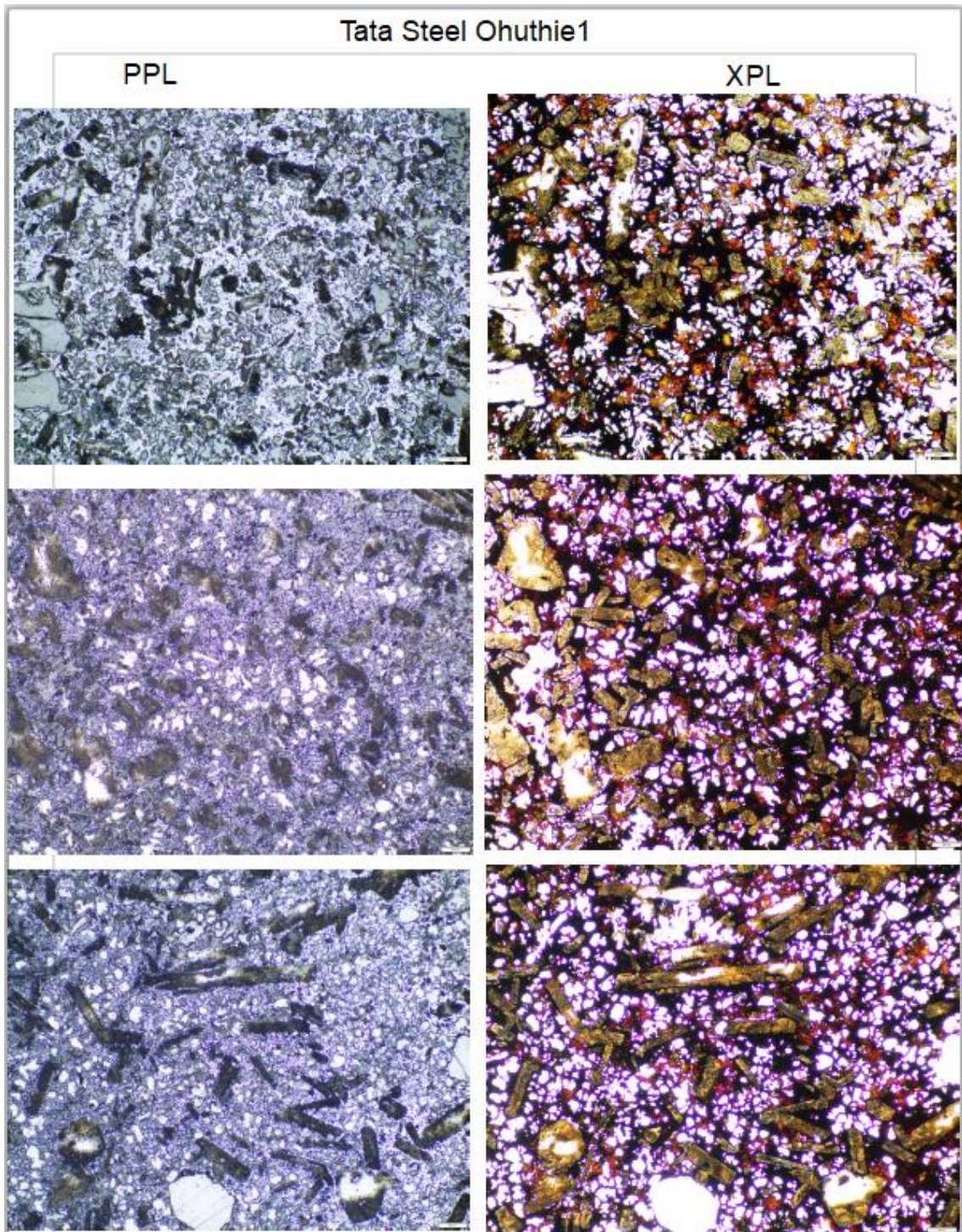
Kuva 78. Tata Steel heijastavan valon kuvat näytteistä: Tata 1, Tata 2 (helmitekstuuri), Tata 3, Tata 4, Tata 5, Tata 6, Tata 7, Tata 8.



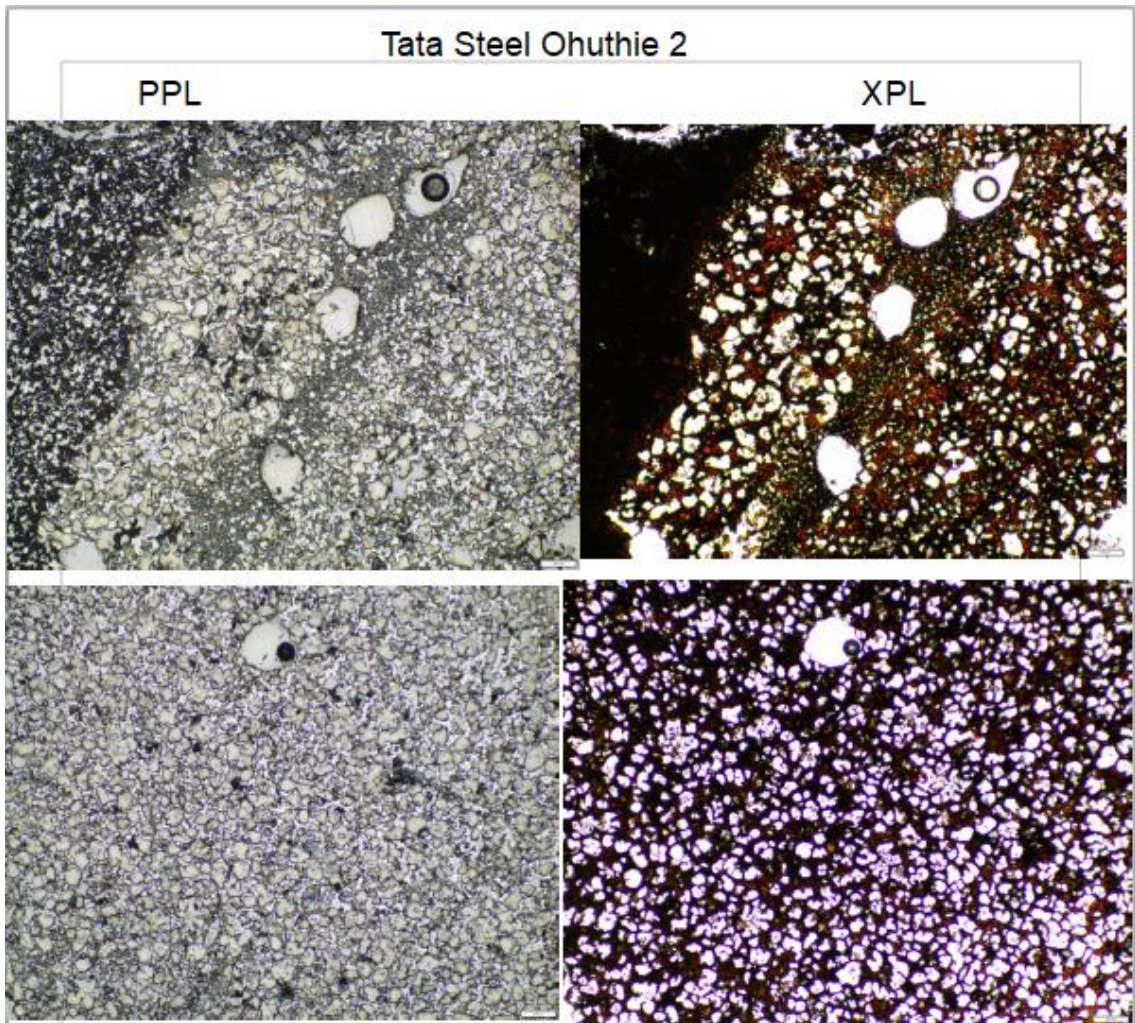
Kuva 79. Heijastavan valon kuvat Tata Steel-näytteistä: Tata 9, Tata 10, Tata 11, Tata 12, Tata 13, Tata 14, Tata15, Tata 16.



Kuva 80. Heijastavan valon kuvat Tata Steel-näytteistä: Tata 17, Tata 18, Tata 19, Tata 20a, Tata 20b, Tata 21.

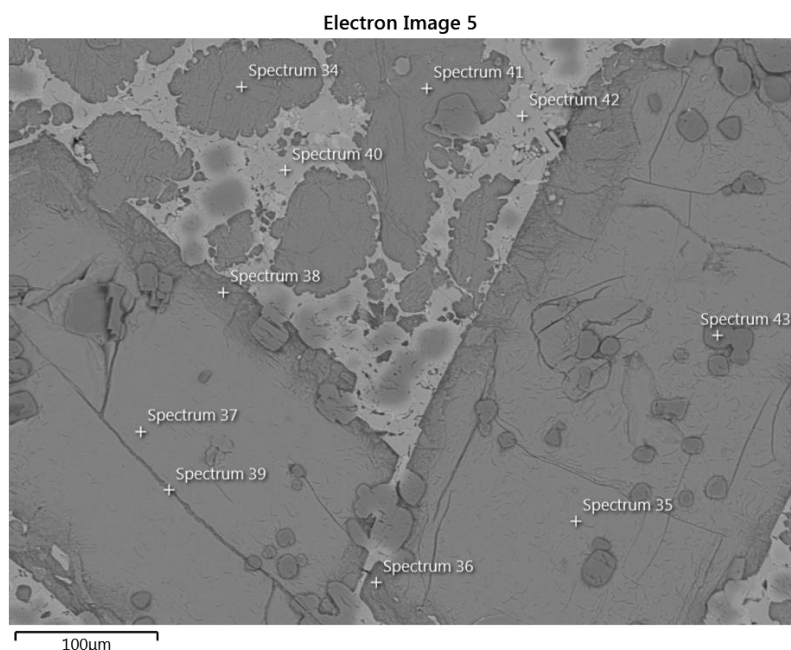


Kuva 81. Polarisaattorimikroskooppikuvat



Kuva 82. Polarisattorimikroskooppikuvat

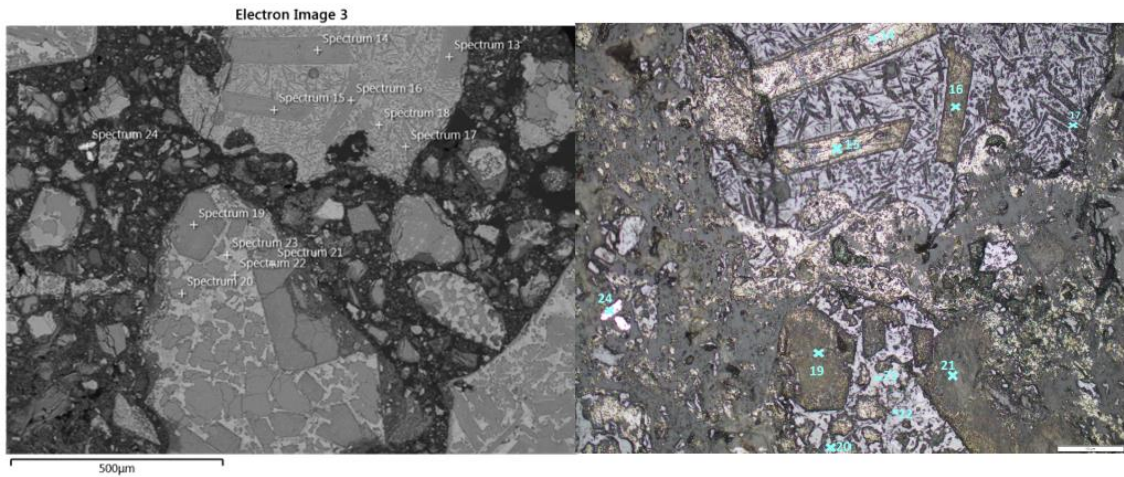
Liite 1b: Fe-SEM-kuvat ja mittauspisteet



Kuva 83. FE-SEM (100 μm) kuvan näytteestä Tata 1a. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 34–43 löytyvät taulukosta 53.

Taulukko 53. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä Tata 1a (Kuva 83).

Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 42	30,62	0,64	2,23	1,08			31,68	4,71	1,62	1		26,42		100
Spectrum 40	32,59	0,44	1,84	2,3	0,38		33,26	4,36	1,57	0,31	1,21	21,74		100
Spectrum 36	37,34	0,5	0,37	11,98	0,57		45,29				0,97	2,99		100
Spectrum 38	36,95	0,61	0,35	11,17	0,79		45,62	0,4			0,98	3,13		100
Spectrum 34	38,14		0,27	13,97	1,46		44,74		0,51			0,91		100
Spectrum 37	36,49	0,59	0,25	10,84	0,61		48,14				1,17	1,92		100
Spectrum 35	37,64	0,67	0,23	10,75	0,53		47,28				1,16	1,75		100
Spectrum 39	44,65	1,04	0,2	10,14	0,7		39,81				1,33	2,12		100
Spectrum 41	38,52	0,25		14,14	1,55		44,45		0,42			0,66		100
Spectrum 43	31,53	39,43					1,61			0,55	7,39	19,5		100

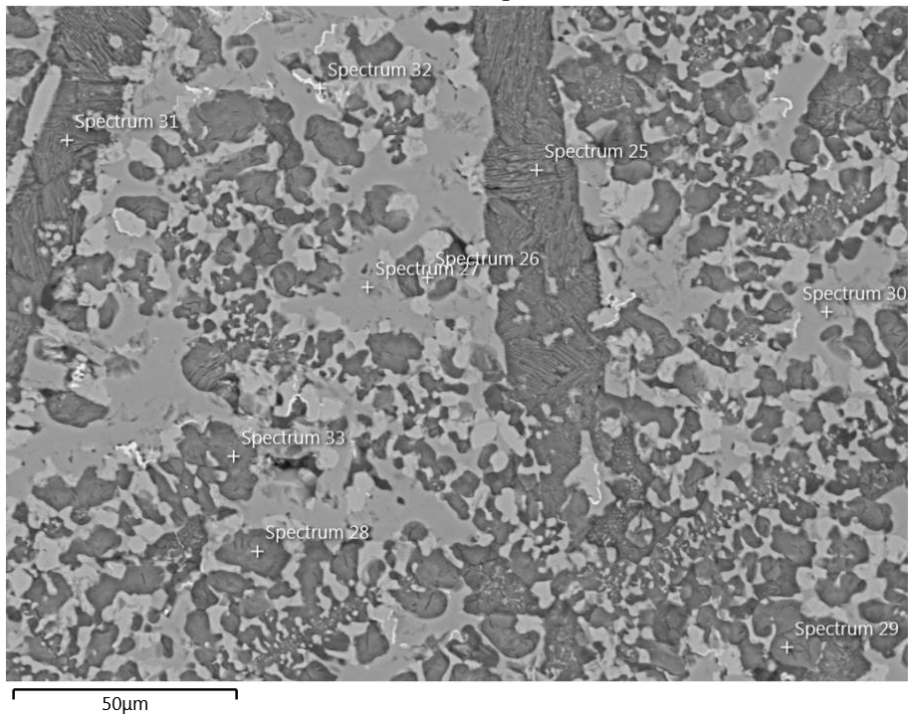


Kuva 84. Säikähtäneen aliittiseurueen eri mineraaliseurueen sirpaleita. FE-SEM kuva a) electron image 3 rakeesta Tata2, sijainnista c (Tata2c). Kuva b) näyttää rakeen Tata2c optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 13–24 löytyvät taulukosta 54.

Taulukko 54. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit rakeesta Tata 2 c (Kuva 84).

Mineraali-faasi	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
α'-larniitti	Spectrum 13–16	37,19	0,22	0,19	12,82	0,75		46,48				0,53	1,82		100
Aliitti	Spectrum 17	30,14	0,63		10,98	0,8	0,16	49,79				1,55	5,94		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 18	34,11	0,25	1,47	1,68			31,72	0,64	0,94		0,74	28,45		100
α'-larniitti	Spectrum 19	41,73	0,85	0,28	12,58	0,51		38,21				1,14	4,31	0,38	100
β-larniitti	Spectrum 20	39,48		0,22	13,58	1,27		43,65	0,38	0,51			0,92		100
α'-larniitti	Spectrum 21	36,09	0,45	0,35	11,56	0,62		44,56				1	5,37		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 22	46,2	0,69		5,44	0,56	0,28	30,36	0,69	0,45		1,21	14,12		100
RO	Spectrum 23	35,22	2,62	0,62	2,89	0,32		25,84	0,51	0,67	0,27	3,74	27,29		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 24	31,69	0,39	2,15	1,35			31,64	3,95	1,74	0,48	0,56	26,06		100

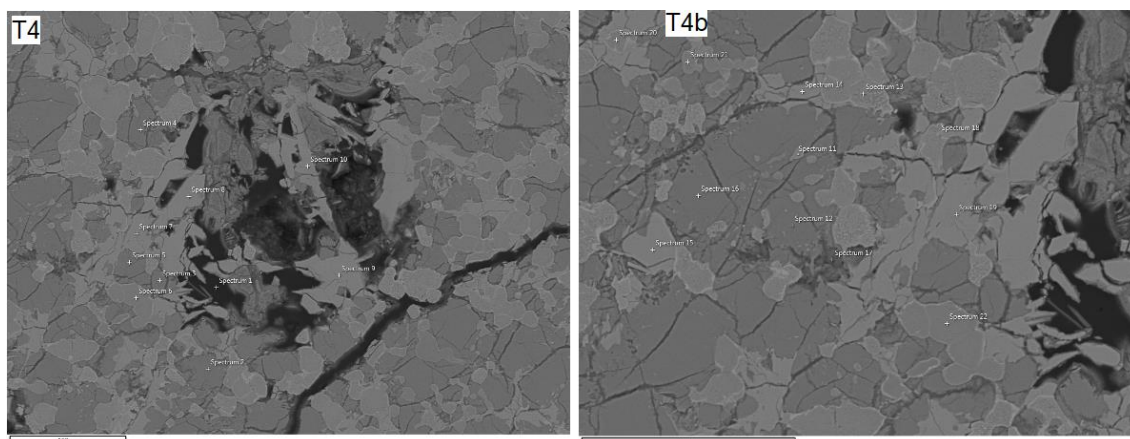
Electron Image 4



Kuva 85. FE-SEM (50 μm) kuvan näytteestä Tata 2d. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 26–33 löytyvät taulukosta 55.

Taulukko 55. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä Tata 2d (Kuva 85).

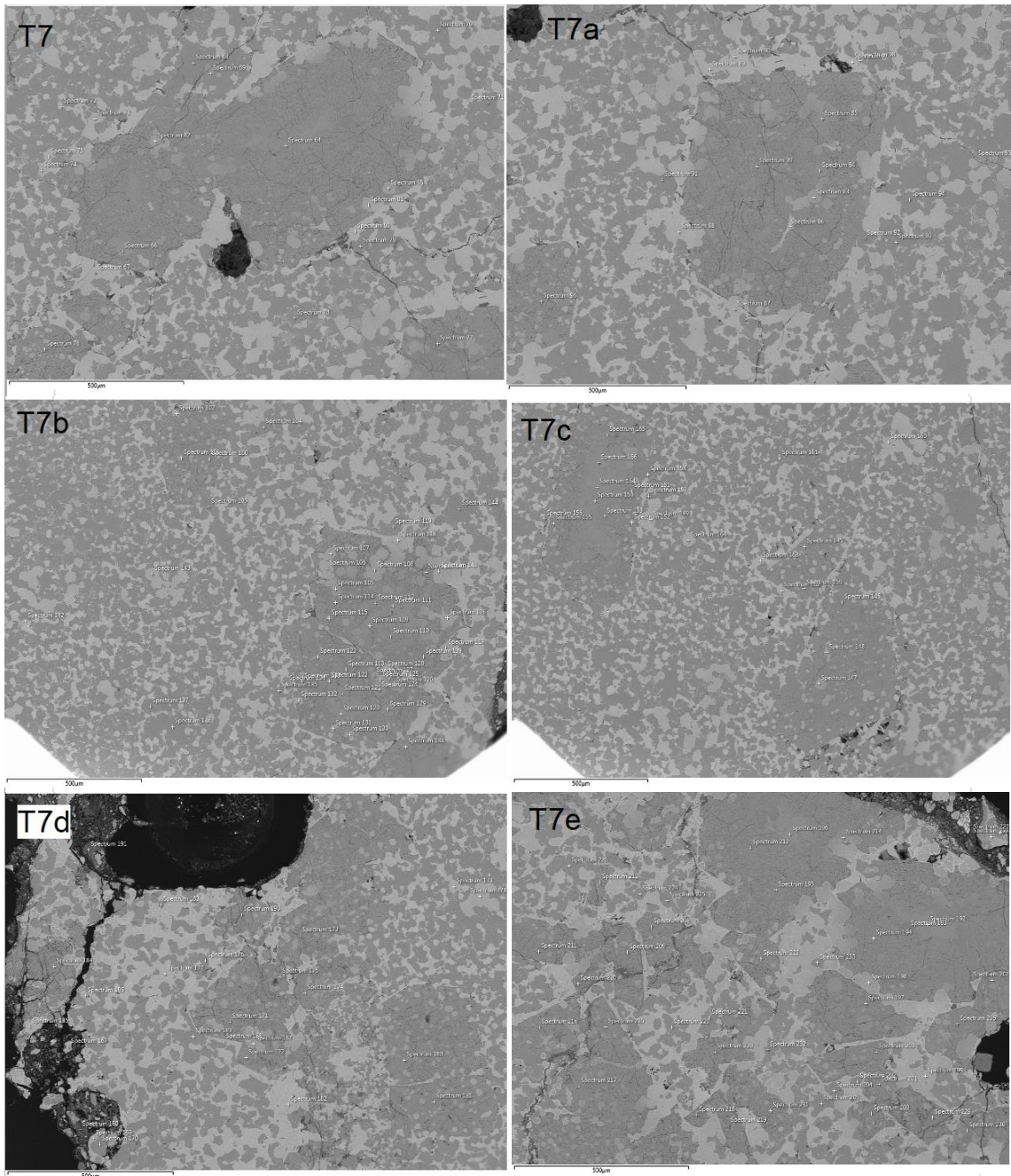
Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 32	38,24	0,45	2,53	2,06	0,24		27,95	2,39	1,44		0,43	24,29		100
Spectrum 27	30,44	0,46	1,77	1,21			31,35	6,86	2,2	0,84	0,53	24,33		100
Spectrum 33	38,81	4,01	0,77	2,19	0,39		17,66	0,84	0,76	0,66	2,59	31,34		100
Spectrum 30	29,8	2,85	0,4	5,33	0,84		31,92	0,71	0,52	0,47	2,56	24,6		100
Spectrum 31	25,12	0,6	0,32	9,1	1,89	0,32	48,82	1,1	1,69		0,98	10,05		100
Spectrum 25	40,57	0,29	0,24	11,33	0,99		40,75				0,61	5,23		100
Spectrum 28	38,21		0,24	12,78	1,86		44,53	0,34	0,44			1,6		100
Spectrum 29	33,39		0,17	13,77	1,93		48,54		0,63			1,56		100
Spectrum 26	23,99	6,11					4,69			0,33	7,51	57,38		100



Kuva 86. FE-SEM (100 µm) kuvat näytteestä Tata 4 ja kohteesta Tata 4b. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 1–22 löytyvät taulukosta 56.

Taulukko 56. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä Tata 4 ja sijainnista Tata 4a (Kuva 86).

Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Tota l	Project Path
Spectrum 1								100						100	T4
Spectrum 2	37,0		0,3	13,8	1,5			45,3	0,4	0,5			0,79	100	T4
Spectrum 3	5		7	3	8			4	7	7				100	T4
Spectrum 4	37,2		0,6	12,3	1,4			44,5	1,1	1,2			1,4	100	T4
Spectrum 5	37,5		7	6	5			45,5	6	7				100	T4
Spectrum 6	4		0,2	14,3	1,6			5					0,67	100	T4
Spectrum 7	37,0		0,7	12,3	1,4			44,7	1,1	1,2				100	T4
Spectrum 8	1		2	9	7			9	3	9			1,21	100	T4
Spectrum 9	28,5	24,3									0,9	10,5	33,3	100	T4
Spectrum 10	6	7						2,24			5	2	6	100	T4
Spectrum 11	32,4		5,3					31,6	5,2	0,6			20,7	100	T4
Spectrum 12	4	1,05	9	0,61				8	5	4	1	1,22	1	100	T4
Spectrum 13	33,4		5,7					31,8	4,6	0,7			21,0	100	T4
Spectrum 14	1	0,82	5	0,51				5	1	3		1,28	5	100	T4
Spectrum 15	32,7		6,6					31,9	3,7	0,9	0,2		21,3	100	T4
Spectrum 16	3	0,69	5	0,59				3	6	2	4	1,16	4	100	T4
Spectrum 17	33,1		5,0					31,5	5,8	0,6	1,1		19,7	100	T4
Spectrum 18	6	1,02	4	0,61				7	8	8	1	1,2	3	100	T4
Spectrum 19	32,3	21,1									0,4	10,1	32,9	100	T4b
Spectrum 20	3	1		0,34				2,63			7	5	7	100	T4b
Spectrum 21	37,0		0,1	14,3				46,1						100	T4b
Spectrum 22	6		9	9	1,6			6					0,6	100	T4b
Spectrum 23	30,3	17,1									0,4		34,2	100	T4b
Spectrum 24	3	6						8,04			1	9,82	5	100	T4b
Spectrum 25	32,4		4,7					31,8	6,0	0,4	1,7		19,3	100	T4b
Spectrum 26	8	1,08	3	0,78				7	8	5	4	1,39	8	100	T4b
Spectrum 27	32,3		6,1					31,7	4,6	0,7	0,3		21,4	100	T4b
Spectrum 28	3	0,88	3	0,51				2	7	6	4	1,23	4	100	T4b
Spectrum 29	38,5		0,1	13,9	1,6			44,6	0,2	0,2				100	T4b
Spectrum 30	5		8	3	2			2	9	8			0,53	100	T4b
Spectrum 31	40,4		2,0	12,8	0,4	0,2	0,1	40,5		0,6				100	T4b
Spectrum 32	7	0,2	8	7	2	6	5	4		8			2,34	100	T4b
Spectrum 33	28,2		0,2									12,9	46,9	100	T4b
Spectrum 34	8	8,67	7					2,88				8	2	100	T4b
Spectrum 35	32,0							32,0	4,3	0,7	0,2		22,1	100	T4b
Spectrum 36	2	0,72	6,2	0,46				9	2	6	3	1,07	4	100	T4b
Spectrum 37	29,8	22,4										11,4	34,9	100	T4b
Spectrum 38	9	1						1,27				6	6	100	T4b
Spectrum 39	30,9	23,6									0,4	10,0	32,8	100	T4b
Spectrum 40	2	6						2,05			6	6	4	100	T4b
Spectrum 41	29,2	25,2										10,5	32,6	100	T4b
Spectrum 42	3	9						1,51			0,7	9	8	100	T4b



Kuva 87. FE-SEM kuvat näytteestä Tata 7, ja sen eri kohteista. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 64–235 löytyvät taulukosta 57.

Taulukko 57. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä Tata 7, ja sen eri kohteista. (Kuva 87).

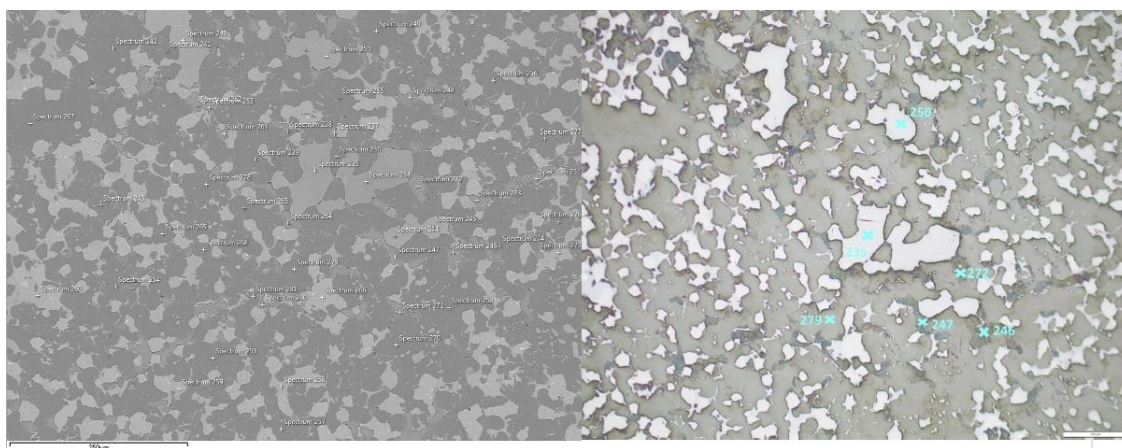
Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Br	Nb	Mo	Total	Project Path
Spectrum 64	36,98		0,21	0,23	10,63	0,59				48,65				1,09	1,63				100	T7
Spectrum 65	28,01		23,03							1,87			0,38	7,29	39,42				100	T7
Spectrum 66	28,03		27,86							0,61			0,36	6,89	36,24				100	T7
Spectrum 67	26,22		16,84							2,34			0,35	8,35	45,89				100	T7
Spectrum 68	37,35				14,34	1,53				45,41		0,3			0,75	0,33			100	T7
Spectrum 69	28,45		28,7							0,81			0,38	6,47	35,18				100	T7

Spectrum 70	38,03		0,29	13,76	1,69		45	0,45		0,78		100	T7		
Spectrum 71	37,1		0,2	14,27	1,6		45,9			0,93		100	T7		
Spectrum 72	27,03	14,41					4,33		0,3	8,02	45,91	100	T7		
Spectrum 73	27,19	18,61					2,04		0,31	7,91	43,94	100	T7		
Spectrum 74	25,26	19,18					1,15		0,32	8,45	45,64	100	T7		
Spectrum 75	27,84	16,51					4,2		0,36	7,29	43,8	100	T7		
Spectrum 76	36,74		0,2	9,65	0,53		49,94			0,95	1,99	100	T7		
Spectrum 77	36,09			11,16	0,73		49,48			0,77	1,28	0,49	100	T7	
Spectrum 78	31	7,29	0,36	7,23	1,5		27,96	0,32	1,18	3,28	19,89	100	T7		
Spectrum 79	36,05	0,74	0,22	13	1,49		41,04	0,31	0,35	0,84	5,97	100	T7		
Spectrum 80	30,88	0,6	2,47	0,71			30,71	4,73	0,79	0,32	1,01	27,79	100	T7	
Spectrum 81	27,06	20,49					1,85		0,4	7,76	42,44	100	T7		
Spectrum 82	27,76	23,39					1,76		0,38	7,32	39,39	100	T7		
Spectrum 83	27,81	25,51					1,02		0,42	7,74	37,49	100	T7a		
Spectrum 84	28,63	30,47					0,58		0,34	7,03	32,95	100	T7a		
Spectrum 85	28,92	29,66					1,39		0,41	7,24	32,36	100	T7a		
Spectrum 86	30,97	0,74	3,08	0,52			31,12	4,35	1,16	1,14	26,92	100	T7a		
Spectrum 87	25,97	18,74					0,61		0,24	8,62	45,84	100	T7a		
Spectrum 88	26,13	18,5		0,16			0,86			8,35	46	100	T7a		
Spectrum 89	25,65	18,62					0,74			8,98	46,02	100	T7a		
Spectrum 90	25,86	18,02					0,59		0,26	8,81	46,45	100	T7a		
Spectrum 91	37,02			14,47	1,53		46,06				0,93	100	T7a		
Spectrum 92	37,98		0,18	13,27	1,79		44,71	0,45	0,56		1,07	100	T7a		
Spectrum 93	36,77		0,56	12,68	1,72		45,11	0,48	1,32		1,36	100	T7a		
Spectrum 94	37,72		0,16	14,07	1,7		45,09		0,39		0,87	100	T7a		
Spectrum 95	25,94	0,82		0,15			56,3			5,94	10,85	100	T7a		
Spectrum 96	38,56	0,22	0,37	11,04	0,63		46,12			0,69	2,37	100	T7a		
Spectrum 97	24,69	13,1					3,58			9,6	49,03	100	T7a		
Spectrum 98	30,96	0,66	2,12	0,96			31,09	5,81	0,74	0,58	0,96	25,69	0,42	100	T7a
Spectrum 99	36,23			11,71	0,6		49,23			0,77	0,98	0,49	100	T7a	
Spectrum 100	35,75		0,51	11,13	0,72		50,05			0,48	1,37	100	T7b		
Spectrum 101	26,91	21,77					1,03		0,31	8,85	41,12	100	T7b		
Spectrum 102	25,24	17,02					1,09			9,22	47,43	100	T7b		
Spectrum 103	37,79		0,15	14,13	1,56		45,55				0,81	100	T7b		
Spectrum 104	37,4		0,23	13,88	1,59		45,45	0,53			0,93	100	T7b		
Spectrum 105	28,69	26,66					1,77		0,42	5,85	36,61	100	T7b		
Spectrum 106	26,53	22,17					0,64		0,36	8,57	41,73	100	T7b		
Spectrum 107	27,95	22,32					2,71		0,55	6,98	39,49	100	T7b		
Spectrum 108	27,33	25,01					0,25		0,32	8,52	38,56	100	T7b		
Spectrum 109	37,31		0,33	11,7	0,72		48,45			0,61	0,87	100	T7b		
Spectrum 110	29,47	33,02					0,57		0,29	6,91	29,73	100	T7b		
Spectrum 111	36,74		0,29	10,93	0,7		49,38			0,53	1,44	100	T7b		
Spectrum 112	29,09	31,07					1,19		0,29	7,43	30,93	100	T7b		
Spectrum 113	38,08	0,32	0,25	11,24	0,59		46,58			0,89	2,04	100	T7b		

Spectrum 114	38,54	0,21	0,33	10,54	0,69	46,88	0,29	0,76	1,76	100	T7b		
Spectrum 115	26,08	19,41				1,92		7,98	44,61	100	T7b		
Spectrum 116	26,84	22,3				0,55		8,48	41,84	100	T7b		
Spectrum 117	26,62	21,39				1,1	0,22	7,8	42,88	100	T7b		
Spectrum 118	26,36	20,17				0,62	0,31	8,57	43,98	100	T7b		
Spectrum 119	36,31		0,42	12,46	1,65	0,84	43,94	0,5	0,65	3,23	100	T7b	
Spectrum 120	37,15		0,35	10,88	0,7		49		1,91	100	T7b		
Spectrum 121	36,27		0,26	10,87	0,72		49,68	0,62	1,57	100	T7b		
Spectrum 122	37,82		0,3	10,65	0,61		47,89	0,36	0,88	1,11	0,38	100	T7b
Spectrum 123	27,22	23,64				1,5	0,24	8,4	39	100	T7b		
Spectrum 124	28,78	29,69				1,85	0,45	6,21	33,01	100	T7b		
Spectrum 125	27,09	24,91				1,65	0,4	7,99	37,96	100	T7b		
Spectrum 126	28,75	28,07				1,1	0,36	6,72	35	100	T7b		
Spectrum 127	28,02	25,92				1,83	0,49	7,26	36,48	100	T7b		
Spectrum 128	28,45	20,49				3,26	0,45	7,91	39,44	100	T7b		
Spectrum 129	29,03	30,68				0,96	0,38	6,41	32,53	100	T7b		
Spectrum 130	27,02	21,85				1,3	0,4	8,43	41	100	T7b		
Spectrum 131	27,74	21,35				1,94	0,45	7,2	41,33	100	T7b		
Spectrum 132	26,55	18,73				2,04	0,25	8,57	43,87	100	T7b		
Spectrum 133	36,08	0,46	0,36	10,7	0,88	48,15		0,81	2,55	100	T7b		
Spectrum 134	35,34		0,43	13,25	1,94	46,19	0,44	1,09	1,31	100	T7b		
Spectrum 135	37,57	0,33		13,75	1,49	45,02	0,49	0,96	0,39	100	T7b		
Spectrum 136	37,65		0,18	14,22	1,56	45,49	0,32	0,58		100	T7b		
Spectrum 137	38,4		0,29	13,22	1,56	44,66	0,39	0,48	1	100	T7b		
Spectrum 138	36,89		0,48	10,6	0,74	45,85	0,5	0,23	0,77	3,96	100	T7b	
Spectrum 139	37,64			12,07	0,9	46,63	0,36	0,22	0,41	1,05	0,73	100	T7b
Spectrum 140	27,68	22,45				0,61	0,26	7,52	41,48	100	T7b		
Spectrum 141	37,72		0,45	13,44	0,95	46,28	0,52	0,64		100	T7b		
Spectrum 142	29,78	10,34		0,21	1,26	9,54	0,25	6,27	42,35	100	T7b		
Spectrum 143	26,53	19,39				1,53	0,34	8,04	44,16	100	T7b		
Spectrum 144	37,61			14,49	1,62	45,29	0,28	0,72		100	T7b		
Spectrum 145	36,78	0,2	0,58	9,49	0,75	44,53	0,65	0,22	0,92	5,89	100	T7c	
Spectrum 146	37,24			14,44	1,56	45,58	0,24	0,62	0,32	100	T7c		
Spectrum 147	27,13	23,67				1,39	0,37	8,32	39,11	100	T7c		
Spectrum 148	26,22	18,78				1,52	0,42	8,36	44,71	100	T7c		
Spectrum 149	26,41	18,37				1,51	0,32	7,87	45,52	100	T7c		
Spectrum 150	31,38	27,46		0,8		6,56	0,3	7,09	26,41	100	T7c		
Spectrum 151	37,68	0,46	0,42	10,87	0,81	45,81	0,41	0,22	0,92	2,41	100	T7c	
Spectrum 152	26,66	19,06				1,61	0,31	8,89	43,48	100	T7c		
Spectrum 153	37,49		0,17	14,37	1,63	45,33	0,31	0,71		100	T7c		
Spectrum 154	37,26		0,31	11,1	0,59	48,38		0,76	1,61	100	T7c		
Spectrum 155	37,94		0,54	10,43	0,79	46,84		0,67	2,79	100	T7c		
Spectrum 156	37,2		0,47	12,47	1,88	44,32	0,78	1,12	1,75	100	T7c		
Spectrum 157	36,77			13,32	1,67	44,98	0,57	0,72	1,3	0,68	100	T7c	

Spectrum 158	37,51		0,23	13,93	1,68			45,04		0,58		1,02			100	T7c
Spectrum 159	35,44		0,41	0,59	10,42	0,68		43,96	0,65	0,3		0,86	6,68		100	T7c
Spectrum 160	27,46		15,67					3,99		0,27	7,46	45,15			100	T7c
Spectrum 161	38,09		0,52	12,86	1,45			43,89	0,7	0,66		1,84			100	T7c
Spectrum 162	31,22		0,72	2,15	0,91			30,93	5,36	0,69	0,53	0,92	26,57		100	T7c
Spectrum 163	25,86		14,91					3,32				8,19	47,72		100	T7c
Spectrum 164	26,16		16,98					2,64		0,34	8	45,88			100	T7c
Spectrum 165	37,42		0,47	0,4	10,71	0,73		46,82				1,02	2,44		100	T7c
Spectrum 166	37,07		0,32	10,98	0,67			48,5				0,66	1,81		100	T7c
Spectrum 167	31,71		0,66	2,74	0,51			28,58	2,93	0,95	0,5	1,42	30		100	T7d
Spectrum 168	53,34		2,25	3,21	6,73		0,29	31,1					3,08		100	T7d
Spectrum 169	31,78		1,22	2,11	2,4	0,24		24,98	1,79	1,09		3,84	30,55		100	T7d
Spectrum 170	37,25		0,32	0,19	14,15	1,88		45,45					0,77		100	T7d
Spectrum 171	35,71		0,29	0,45	10,92	0,76		49,2	0,34			0,87	1,46		100	T7d
Spectrum 172	37,09		0,38	9,81	0,72			45,37				0,7	5,92		100	T7d
Spectrum 173	35,07				11,74	0,69		50,17				0,66	0,87	0,8	100	T7d
Spectrum 174	37,14		0,32	11,39	0,6			49,02				0,78	0,75		100	T7d
Spectrum 175	35,08		0,59	0,29	10,25	0,58		45,82				1,45	5,94		100	T7d
Spectrum 176	36,98		0,38	12,85	2,03			44,68	0,64	0,93			1,51		100	T7d
Spectrum 177	28,38		10,74					8,13		0,46	6,73	45,56			100	T7d
Spectrum 178	27,1		19,06					1,95		0,4	7,77	43,72			100	T7d
Spectrum 179	25,17		17,37					1,05				9,11	47,29		100	T7d
Spectrum 180	38,63		1,68	0,3	10,79	0,61		43,75				1,1	3,13		100	T7d
Spectrum 181	38,72		0,37	11,37	0,64			46,85	0,3			0,53	1,22		100	T7d
Spectrum 182	28,9		1,21					25,63				1,85	42,4		100	T7d
Spectrum 183	36,39		0,41	12,44	1,97			44,77	0,82	1,05			2,16		100	T7d
Spectrum 184	35,94		0,4	12,21	0,87			47,02	0,33	0,25		0,58	2,4		100	T7d
Spectrum 185	30,74		2,78	0,61				31,35	1,88	1,1		0,76	30,78		100	T7d
Spectrum 186	26,29		17,61					2,4				11,12	42,57		100	T7d
Spectrum 187	27,31		23,03					0,46		0,3	8,36	40,55			100	T7d
Spectrum 188	31,32		0,64	2,26	0,83			30,94	5	0,8	0,6	0,8	26,8		100	T7d
Spectrum 189	37,06		0,37	13,04	1,95			45,01	0,67	0,9			1,02		100	T7d
Spectrum 190	37,57		0,3	11,85	0,71			47,71	0,32			0,44	1,09		100	T7d
Spectrum 191	52,29	0,41	0,25	0,76	9,47	1	0,3	0,35	30,41	0,48	0,55		1,2	2,51	100	T7d
Spectrum 192	36,75				10,86	0,6		49,35				0,54	1,35	0,55	100	T7e
Spectrum 193	29,42		35,39					0,96		0,41	6,93	26,89			100	T7e
Spectrum 194	34,87		0,46	0,33	11,4	0,57		48,07				0,81	3,49		100	T7e
Spectrum 195	38,94		0,25	11,5	0,7			46,73				0,71	1,17		100	T7e
Spectrum 196	35,93				11,4	0,62		50,27				0,79	0,98		100	T7e
Spectrum 197	36,22				10,91	0,62		49,76				0,94	1,01	0,53	100	T7e
Spectrum 198	27,42		23,52					0,59		0,25	8,26	39,97			100	T7e
Spectrum 199	27,62		18,79					2,7		0,32	8,23	42,33			100	T7e
Spectrum 200	36,02		0,81	0,35	12,27	0,9		45,88				0,4	3,36		100	T7e
Spectrum 201	37,27				12,04	0,7		47,78				0,78	0,81	0,62	100	T7e

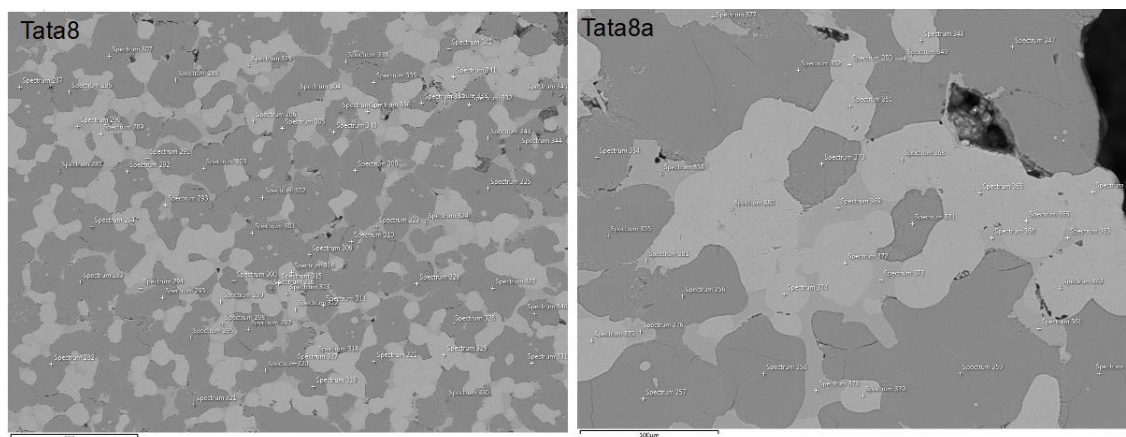
Spectrum 202	36,96		0,47	13,11	1,69		44,71	0,63	0,82		1,6		100	T7e
Spectrum 203	40,1		0,94	0,32	10,31	0,56	45,23			0,97	1,56		100	T7e
Spectrum 204	36,89			0,38	13,43	1,75	45,52		0,67		1,36		100	T7e
Spectrum 205	37,24			0,24	14,2	1,7	45,58				1,04		100	T7e
Spectrum 206	36,9			0,3	10,81	0,62	49,68			0,85	0,84		100	T7e
Spectrum 207	42,12			0,3	10,91	0,67	43,94			0,65	1,4		100	T7e
Spectrum 208	38,04			0,32	11,35	0,68	48,13			0,7	0,79		100	T7e
Spectrum 209	39,11				12,39	0,65	46,14			0,44	0,78	0,48	100	T7e
Spectrum 210	38,37				11,4	0,74	46,74			0,91	1,08	0,76	100	T7e
Spectrum 211	38,06		0,24	0,27	11,01	0,57	47,46			0,99	1,4		100	T7e
Spectrum 212	35,83				0,45	11,8	0,79	48,7			0,54	1,88	100	T7e
Spectrum 213	37,2		0,62	0,3	10,26	0,46	40,06			0,58	10,53		100	T7e
Spectrum 214	28,87		28,31				1,62		0,34	6,27	34,59		100	T7e
Spectrum 215	38,76			0,29	11,47	0,65	47,23			0,64	0,96		100	T7e
Spectrum 216	37,99		0,29	0,24	10,88	0,62	47,23			0,8	1,96		100	T7e
Spectrum 217	37,96			0,44	11,25	0,79	47,74			0,7	1,12		100	T7e
Spectrum 218	39,92			0,27	9,4	0,55	47,66			1,04	1,16		100	T7e
Spectrum 219	39,2	0,23	0,18	0,32	11,6	1	45,83			0,54	1,11		100	T7e
Spectrum 220	36,23				11,21	0,65	48,69			0,8	1,73	0,69	100	T7e
Spectrum 221	37,02			0,44	12,51	1,94	45,1	0,74	1,01		1,25		100	T7e
Spectrum 222	37,51			0,31	13,27	1,66	45,44	0,4	0,45		0,96		100	T7e
Spectrum 223	37,05			0,54	12,07	2,03	44,46	0,87	1,28		1,7		100	T7e
Spectrum 224	36,48			0,41	12,2	2,24	0,31	44,49		1,69	2,18		100	T7e
Spectrum 225	37,13			0,47	13,02	1,66	44,53	0,82	0,96		1,4		100	T7e
Spectrum 226	37,85			0,65	12,27	1,68	44,65	0,38	1,08		1,44		100	T7e
Spectrum 227	38,52			0,22	13,6	1,56	44,21	0,36	0,39		1,15		100	T7e
Spectrum 228	27,34		22,15				1,59		0,53	11,25	37,14		100	T7e
Spectrum 229	37,38			0,31	12,7	0,79	47,44			0,5	0,88		100	T7e
Spectrum 230	38,33			0,31	10,87	0,63	47,52	0,36		0,85	1,12		100	T7e
Spectrum 231	41,53		1,02	0,26	9,92	0,51	43,7			1,19	1,88		100	T7e
Spectrum 232	37,36			0,35	13,32	1,61	45,04	0,53	0,49		1,29		100	T7e
Spectrum 233	37,31			0,15	14,28	1,43	45,26		0,33		1,25		100	T7e



Kuva 88. Heterogeenisen kalkin esiintyminen keskinopeudella jäähtyneessä kalsiumsilikaattiperusmassassa. Vasen FE-SEM kuva on näytteestä Tata7, sijainnista f. Oikea kuva näyttää rakeen Tata7f heijastavassa valossa (100 µm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit löytyvät taulukkoliitteestä 58.

Taulukko 58. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä Tata 7, sijainnista f (Kuva 88).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Br	Total
Magnesioferriitti	Spectrum 235	27,48	23,13				1,07			0,36	7,54	40,41		100
RO+Kalkki	Spectrum 246	30,43	0,67		0,2		54,28				4,94	9,12	0,37	100
RO+Kalkki	Spectrum 247	28,68	0,69				54,62				5,48	10,53		100
Magnesioferriitti	Spectrum 250	26,55	20,16				1,58				8,46	43,25		100
RO+Kalkki	Spectrum 272	34,11	0,54		0,16		51,52				5,23	8,44		100
β-larniitti	Spectrum 279	37,84		0,3	13,76	1,68	44,71	0,42	0,47			0,81		100



Kuva 89. FE-SEM kuvat näytteestä Tata 8 ja lähikuvasta Tata 8a. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 282–381 löytyvät taulukosta 59.

Taulukko 59. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä Tata 8 ja lähikuvasta Tata 8a (Kuva 89).

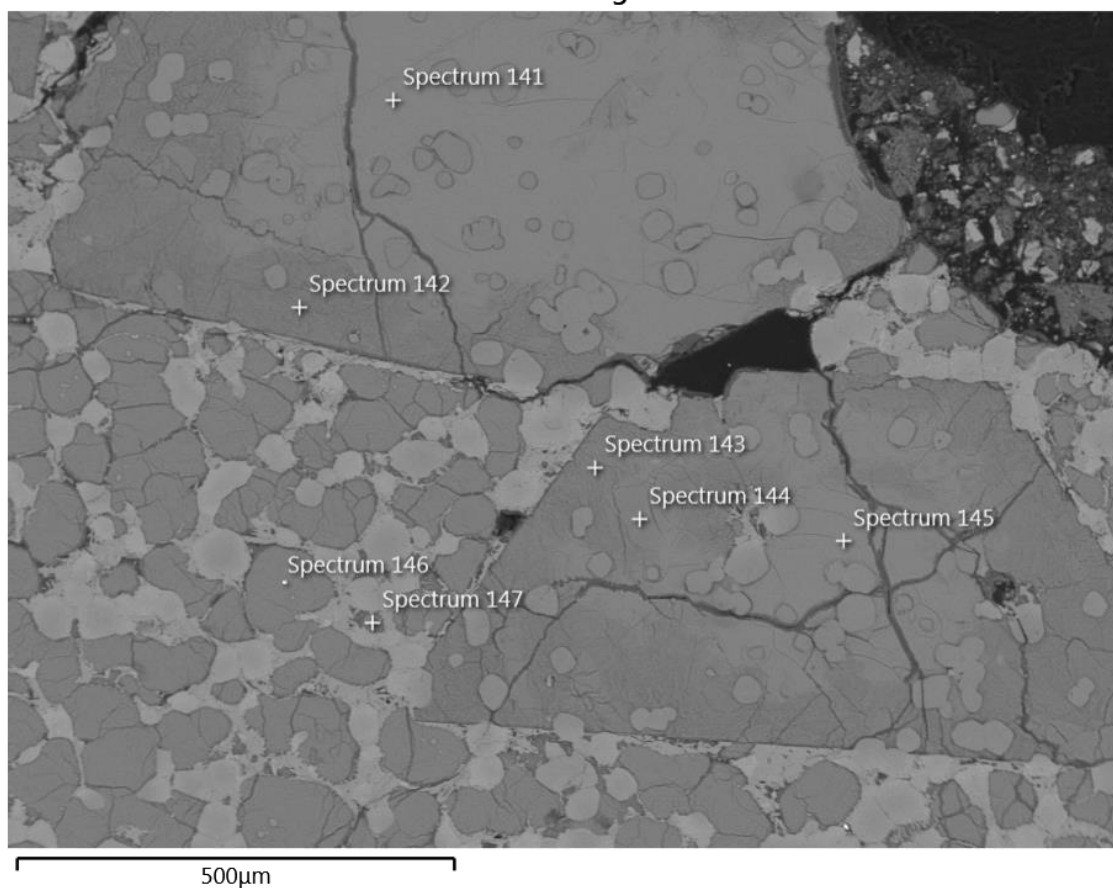
Spectrum Label	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Total	Project Path
Spectrum 282		37,3			0,18	14,16	1,52		45,48		0,86			0,49			100	T8
Spectrum 283		37,7				14,19	1,42		45,02	0,33	0,86			0,47			100	T8
Spectrum 284		37,37				14,26	1,52		45,45	0,33	0,71			0,36			100	T8
Spectrum 285		37,45				14,37	1,59		45,37		0,79			0,44			100	T8
Spectrum 286		37,19				14,44	1,44		45,65		0,77			0,5			100	T8

Spectrum 287	37,12		14,49	1,55	45,59		0,8		0,45			100	T8
Spectrum 288	38,05		0,18	14,25	1,58	44,86		0,71		0,38		100	T8
Spectrum 289	27,85	12,36			8,32			0,96	8,74	41,78		100	T8
Spectrum 290	31,8	0,43	2,58	1,4	31,3	14,6	2,78	1,95	0,59	11,8	0,76	100	T8
Spectrum 291	32,47	0,36	1,86	1,13	30,52	17,81	2,93	2,04	0,57	9,12	1,19	100	T8
Spectrum 292	37,78			14,13	1,39	44,81	0,37	0,9		0,63		100	T8
Spectrum 293	32,95	0,34	1,66	1,09	30,53	18,25	2,95	2,18	0,42	8,19	1,44	100	T8
Spectrum 294	29,88	0,63	7,1	0,78	33,29	3,22	1,74	0,36	1,02	21,98		100	T8
Spectrum 295	36,95		0,26	14,16	1,49	45,61		0,95		0,58		100	T8
Spectrum 296	37,42			13,89	1,53	45,51	0,39	0,86		0,39		100	T8
Spectrum 297	35,88		0,48	12,63	1,1	0,34	45,2	1,18	1,95		1,25	100	T8
Spectrum 298	25,59	16,98			0,85			0,6	11,83	44,14		100	T8
Spectrum 299	25,43	16,04			1,31			0,59	11,95	44,69		100	T8
Spectrum 300	37,78		0,27	14,29	1,65	44,66	0,3	0,6		0,45		100	T8
Spectrum 301	37,82		0,18	14,12	1,55	44,93	0,35	0,79		0,26		100	T8
Spectrum 302	37,69			14,07	1,65	45,46		0,73		0,4		100	T8
Spectrum 303	37,28			14,17	1,51	45,79		0,87		0,38		100	T8
Spectrum 304	37,84		0,18	14,28	1,54	44,83		0,75		0,59		100	T8
Spectrum 305	37,15		0,28	14,27	1,63	45,18	0,35	0,62		0,52		100	T8
Spectrum 306	25,83	16,39			1,68			0,49	11,65	43,97		100	T8
Spectrum 307	38,24		0,19	13,84	1,47	44,39	0,44	0,93		0,5		100	T8
Spectrum 308	36,6			14,4	1,61	46,1	0,3	0,59		0,39		100	T8
Spectrum 309	38,14		0,15	14,05	1,46	44,44	0,43	0,8		0,53		100	T8
Spectrum 310	37,14		0,3	13,77	1,45	45,26	0,51	0,95		0,61		100	T8
Spectrum 311	37,42		0,2	14,24	1,54	45,4		0,71		0,47		100	T8
Spectrum 312	24,47	14,92			1,88			0,53	11,92	46,27		100	T8
Spectrum 313	24,84	15,82			1,72			0,47	11,78	45,38		100	T8
Spectrum 314	25,41	15,88			1,39			0,57	12,13	44,62		100	T8
Spectrum 315	31,26	0,71	6,7	0,83	32,4	3,42	1,83	0,35	0,93	21,57		100	T8
Spectrum 316	37,03		0,42	12,56	1,1	44,03	1,28	2,55		1,03		100	T8
Spectrum 317	38,52		0,21	13,89	1,44	44,27	0,27	0,86		0,54		100	T8
Spectrum 318	24,42	16,81			1,28			0,49	11,95	45,05		100	T8
Spectrum 319	37,44			14,3	1,65	45,46		0,69		0,45		100	T8
Spectrum 320	37,71		0,2	13,92	1,38	44,98	0,46	0,9		0,46		100	T8
Spectrum 321	35,22		0,7	12,55	1,11	45,29	1,01	2,75		1,37		100	T8
Spectrum 322	37,13			14,56	1,55	45,59		0,67		0,5		100	T8
Spectrum 323	32,47	0,42	2,24	1,17	30,98	16,27	2,83	2,03	0,61	9,95	1,03	100	T8
Spectrum 324	32,41	0,33	1,98	1,27	31,08	17,06	2,64	2	0,62	9,52	1,09	100	T8
Spectrum 325	37,59			14,35	1,61	45,38		0,63		0,44		100	T8
Spectrum 326	37,5			14,42	1,57	45,79		0,72				100	T8
Spectrum 327	37,33		0,16	14,4	1,57	45,33		0,82		0,4		100	T8
Spectrum 328	37,02		0,33	13,75	1,39	44,99	0,55	1,01		0,66	0,29	100	T8
Spectrum 329	25,52	13	0,3		6,24			0,97	9,86	44,12		100	T8
Spectrum 330	37,27			14,04	1,38	45,51	0,44	0,89		0,46		100	T8

Spectrum 331	37,98		14,11	1,32	45,24		0,92		0,42			100	T8	
Spectrum 332	37,84		0,3	13,57	1,34	44,54	0,56	1,2		0,65		100	T8	
Spectrum 333	31,2	0,46	7,31	0,44		32,6	2,36	2,34	0,45	0,76	22,08	100	T8	
Spectrum 334	37,18		0,32	13,48	1,18	44,66	0,68	1,39			1,12	100	T8	
Spectrum 335	38,44		0,15	14,16	1,66	44,74		0,55			0,28	100	T8	
Spectrum 336	25,33	16,33		0,17		0,97			0,46	11,88	44,86	100	T8	
Spectrum 337	37,29			13,67	1,37	44,9	0,47	0,98		0,24	1,08	100	T8	
Spectrum 338	37,43		0,24	13,75	1,46	45,04	0,53	1,07			0,49	100	T8	
Spectrum 339	25,27	15,73				1,49			0,69	11,71	45,1	100	T8	
Spectrum 340	37,22		0,4	12,8	1,23	44,36	1,29	1,86			0,84	100	T8	
Spectrum 341	25,22	16,42				0,89			0,54	11,97	44,95	100	T8	
Spectrum 342	36,99		0,28	13,72	1,23	45,09	0,68	1,13			0,87	100	T8	
Spectrum 343	37,42			14,22	1,55	45,59		0,76			0,46	100	T8	
Spectrum 344	37,86	0,35	0,23	13,7	1,58	44,35	0,35	0,74			0,84	100	T8	
Spectrum 345	36,42		0,57	12,85	1,43	45,27	0,97	1,63			0,86	100	T8	
Spectrum 346	37,67			14,37	1,63	45,2		0,6			0,53	100	T8	
Spectrum 347	37,3			14,05	1,57	45,56	0,37	0,73			0,42	100	T8a	
Spectrum 348	25,38	16,4				1,07			0,4	12,07	44,69	100	T8a	
Spectrum 349	29,75	0,57	6,5	0,67		33,13	3,6	1,91	0,65	0,98	22,24	100	T8a	
Spectrum 350	25,35	15,64				1,45			0,5	11,64	45,42	100	T8a	
Spectrum 351	25,73	16,17				0,8			0,44	12,03	44,82	100	T8a	
Spectrum 352	37,88			13,45	1,41	44,59	0,74	1,31			0,62	100	T8a	
Spectrum 353	31,1	0,53	6,83	0,55		32,28	3,02	1,91	0,37	0,78	22,62	100	T8a	
Spectrum 354	37,1		0,37	13,37	1,31	44,65	0,93	1,5			0,76	100	T8a	
Spectrum 355	37,86			14,32	1,27	44,81	0,45	0,77			0,52	100	T8a	
Spectrum 356	37,6		0,2	13,99	1,47	45,14	0,36	0,77			0,46	100	T8a	
Spectrum 357	36,87			14,28	1,44	45,77	0,38	0,81			0,44	100	T8a	
Spectrum 358	37,41			14,28	1,34	45,57		0,9			0,5	100	T8a	
Spectrum 359	36,85		0,2	14,05	1,54	45,72	0,43	0,92			0,29	100	T8a	
Spectrum 360	38,27			14,18	1,5	44,72	0,31	0,78			0,25	100	T8a	
Spectrum 361	30,39	0,54	6,7	0,57		33,25	3,35	1,89	0,32	0,91	22,08	100	T8a	
Spectrum 362	28,44	14,75				8,36		0,32	0,86	8,16	39,1	100	T8a	
Spectrum 363	30,9	0,58	6,93	0,73		32,42	2,56	2	0,64	1,15	22,09	100	T8a	
Spectrum 364	30,73	0,5	4,74	0,96		32,16	6,41	2,51	1,29	0,98	19,72	100	T8a	
Spectrum 365	17,44	25,07	11,65			1,15			0,41	9,35	34,94	100	T8a	
Spectrum 366	25,78	17,12				0,76			0,6	12,13	43,62	100	T8a	
Spectrum 367	26,36	16,41				0,68			0,6	11,91	44,05	100	T8a	
Spectrum 368	25,31	17,11				0,58			0,48	12,23	44,29	100	T8a	
Spectrum 369	29,49	0,25	2,97	1,78	0,23	34,52	10,46	4,1	1,33	0,54	14,33	100	T8a	
Spectrum 370	36,88		0,16	14,05	1,44	45,42	0,49	1,04			0,52	100	T8a	
Spectrum 371	38,37			13,22	1,45	44,31	0,72	1,3			0,63	100	T8a	
Spectrum 372	24,82	17,83				0,97			0,54	11,77	44,08	100	T8a	
Spectrum 373	31,64	0,48	2,43	1,34		31,36	15,01	2,96	1,86	0,57	11,65	0,69	100	T8a
Spectrum 374	25,09	16,47				1,23			0,51	12,07	44,63	100	T8a	

Spectrum 375	25,5	16,23			0,94		0,48	12,21	44,64					100	T8a
Spectrum 376	32,6	0,39	2,01	1,25	31,04	16,79	2,84	1,99	0,44	9,78		0,87		100	T8a
Spectrum 377	30,15	0,42	7,75	0,57	33,6	1,58	2,26	0,25	0,65	22,77				100	T8a
Spectrum 378	32,95	0,28	1,69	1,15	30,46	18,25	2,93	1,91	0,41	8,58		1,39		100	T8a
Spectrum 379	25,35	15,95		0,17	1,59			0,47	11,85	44,61				100	T8a
Spectrum 380	25,09	15,54			1,15			0,6	12,2	45,41				100	T8a
Spectrum 381	31,49	0,38	7,17	0,52	32,37	1,02	2,7	0,37	0,73	23,24				100	T8a

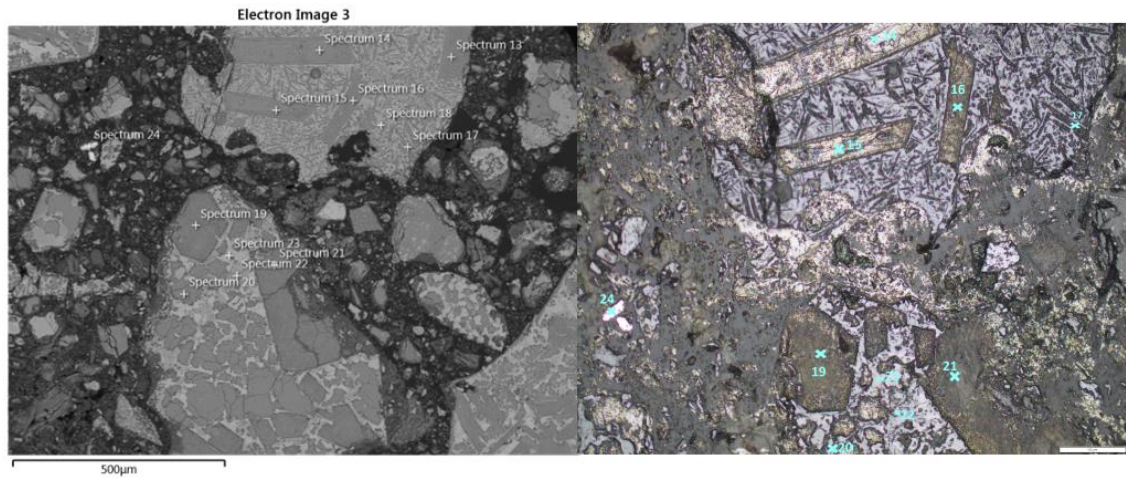
Electron Image 18



Kuva 90. FE-SEM (500 μm) kuvan näytteestä Tata 19a. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 141–147 löytyvät taulukosta 60.

Taulukko 60. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteestä Tata 19a (Kuva 90).

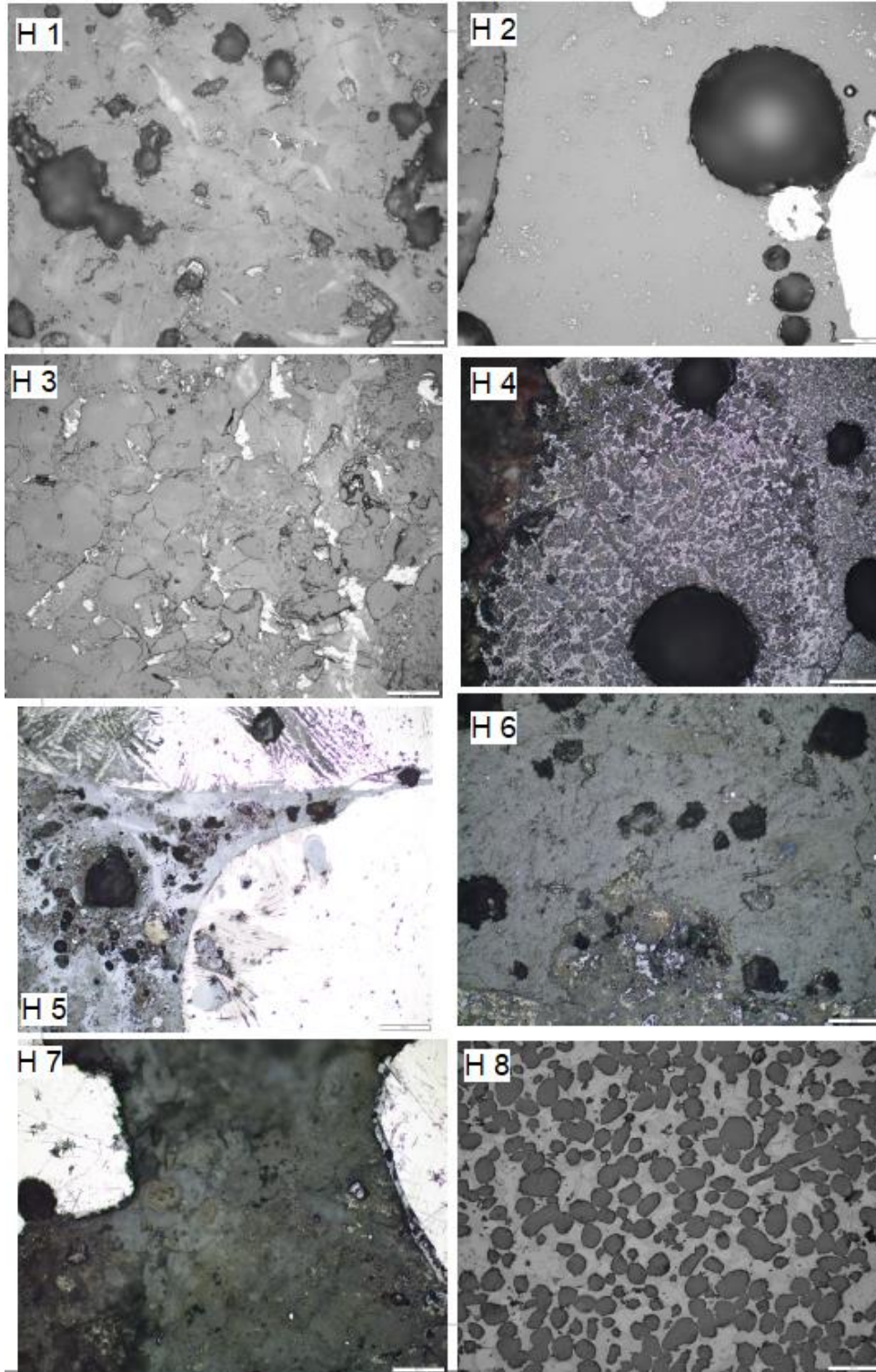
Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 141	38,68		0,45	0,39	10,36	0,59			45,76	0,27	0,19		1,12	2,18	100
Spectrum 142	38,76		0,56	0,45	11,57	0,74			43,57	0,4	0,22		0,94	2,78	100
Spectrum 143	37,62		0,24	0,47	11,34	0,69			46,17	0,52			0,99	1,97	100
Spectrum 144	38,3			0,3	13,65	1,29			44,45	0,6	0,72			0,7	100
Spectrum 145	38,7		0,35	0,44	10,56	0,65			45,68	0,36			1,04	2,22	100
Spectrum 146	37,73			0,47	13,37	1,67			44,55	0,69	0,65			0,86	100
Spectrum 147	40,03	0,26		0,48	12,55	1,72			42,37	0,7	0,77			1,14	100



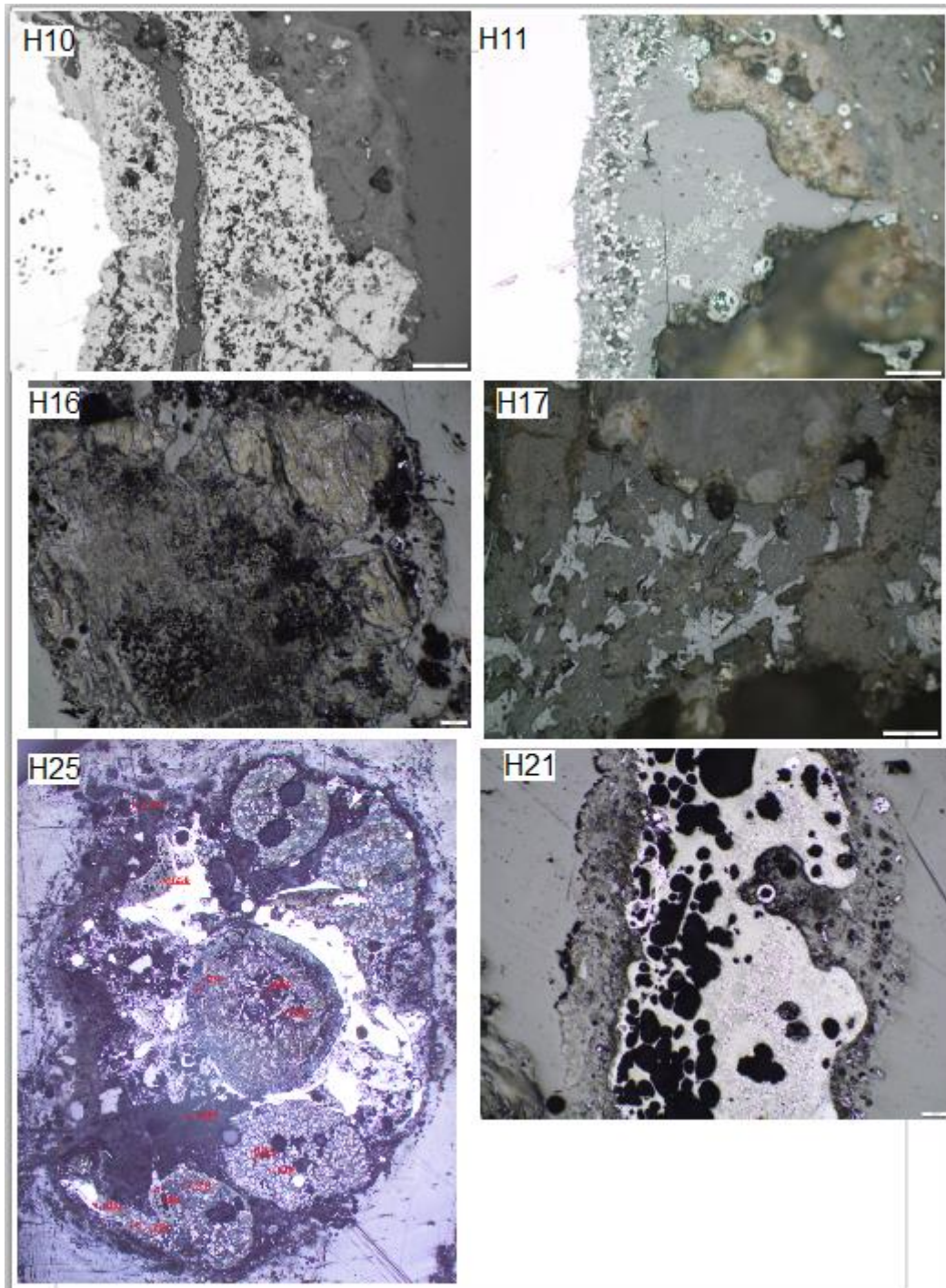
Kuva 91. Säikähtäneen aliittiseurueen eri mineraaliseurueen sirpaleita. **Sirpaleet** ovat asettuneet, joko juoksutteen tai kalsiitin kanssa rakkulatäytteiksi (Kuva 19). Sirpaleiden reunoilla on useasti ilmakuplan jäänteitä, jotka tekevät sirpaleiden muodosta hammasrattaisia ja kulmikkaita. FE-SEM kuva a) electron image 3 rakeesta Tata2, sijainnista c (Tata2c). Kuva b) näyttää rakeen Tata2c optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 µm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 13–24 löytyvät taulukosta 60.

Taulukko 61. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit rakeesta Tata 2 c (Kuva 90).

Mineraali-faasi	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Mo	Total
α' -larniitti	Spectrum 13–16	37,19	0,22	0,19	12,82	0,75		46,48				0,53	1,82		100
Aliitti	Spectrum 17	30,14	0,63		10,98	0,8	0,16	49,79				1,55	5,94		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 18	34,11	0,25	1,47	1,68			31,72	0,64	0,94		0,74	28,45		100
α' -larniitti	Spectrum 19	41,73	0,85	0,28	12,58	0,51		38,21				1,14	4,31	0,38	100
β -larniitti	Spectrum 20	39,48		0,22	13,58	1,27		43,65	0,38	0,51			0,92		100
α' -larniitti	Spectrum 21	36,09	0,45	0,35	11,56	0,62		44,56				1	5,37		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 22	46,2	0,69		5,44	0,56	0,28	30,36	0,69	0,45		1,21	14,12		100
RO	Spectrum 23	35,22	2,62	0,62	2,89	0,32		25,84	0,51	0,67	0,27	3,74	27,29		100
Srebrodolskiitti	Spectrum 24	31,69	0,39	2,15	1,35			31,64	3,95	1,74	0,48	0,56	26,06		100

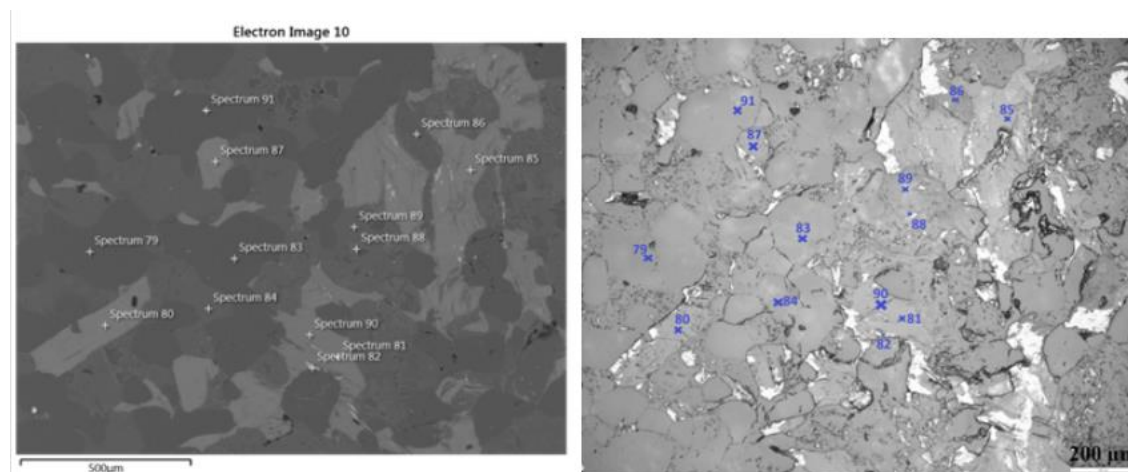
LIITE 2: KOVERHAR-NÄYTE**Liite 2a: Mikroskooppikuvat**

Kuva 92. Heijastavan valon kuvat Koverhar-näytteistä: H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8.



Kuva 93. Heijastavan valon kuvat Koverhar-näytteistä: H10, H11, H16, H17, H21 ja H25

Liite 2b: Fe-SEM-kuvat ja mittauspisteet

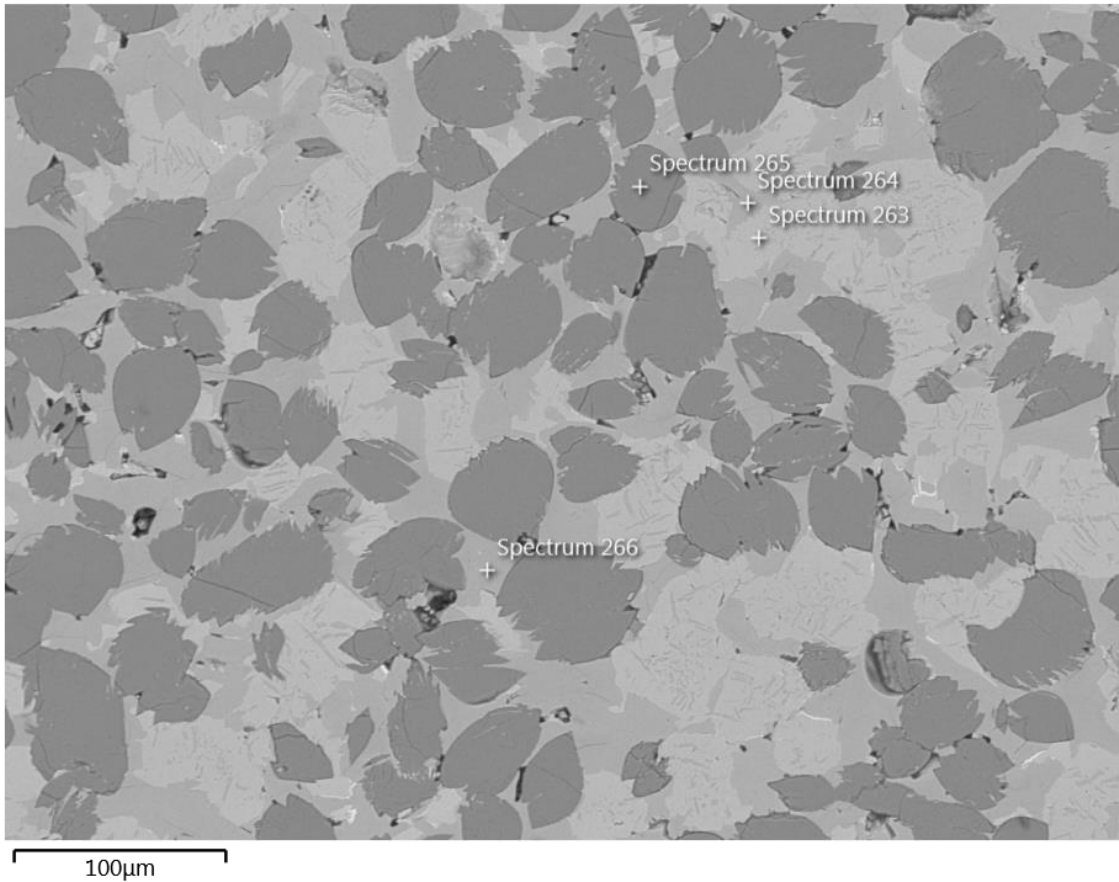


Kuva 94. Alumiinisilikaattiseurue (Koverhar kontaminatio). Mineraaliseuruetta havaittiin vain raekokofraktiossa >16 mm näytteessä H3. Mineraaliseurue koostuu rakeellisesta kvartsista + sub- ja anhedraalisesta FeKAlSiO:sta + subhedraalisesta FeTiO + subhedraalisesta MgFeAlSiO + subhedraalisesta Ca (Na)AlSiO:sta + KAlSiO sulkeumista ja anhedraalisesta FeAlSiO faaseista. Aksessorisena mineraalina esiintyy zirconi, joten kyseinen mineraaliseurue on kontaminaatio. Vasen FE-SEM kuva (electron image 23) näytteestä H3. Oikea kuva näyttää rakeen H3 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (100 μm). Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 79–91 löytyvät taulukosta 62.

Taulukko 62. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteestä H3 (Kuva 94).

Mineraalin nimi	Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Total
Kvartsi	Spectrum 79	50,38				49,62						100
FeKAlSiO	Spectrum 80	37,33		3,25	9,98	16,5	8,43		1,89		22,62	100
FeAlSiO	Spectrum 81	41,67		5,05	12,36	11,69					29,23	100
FeTiO	Spectrum 82	28,21				0,49			38,57	1,78	30,23	100
Kvartsi	Spectrum 83	50,13				49,87						100
Ca (Na)AlSiO	Spectrum 84	45,04	4,57		15,2	27,82		7,37				100
FeKAlSiO	Spectrum 85	42,81		3,9	10,6	16,5	5,52		1,35		19,31	100
MgFeAlSiO	Spectrum 86	47,96		7,21	13,56	21,37	3,48				5,71	100
FeKAlSiO	Spectrum 87	39,25		3,53	9,85	16,14	7,65		1,85		21,13	100
KAlSiO	Spectrum 88	43,87			10	31,04	15,1					100
Ca (Na)AlSiO	Spectrum 89	45,7	4,41		15,26	27,18		7,45				100
FeAlSiO	Spectrum 90	40,93		5,15	12,3	11,78					29,83	100
Kvartsi	Spectrum 91	48,42				32,13						100

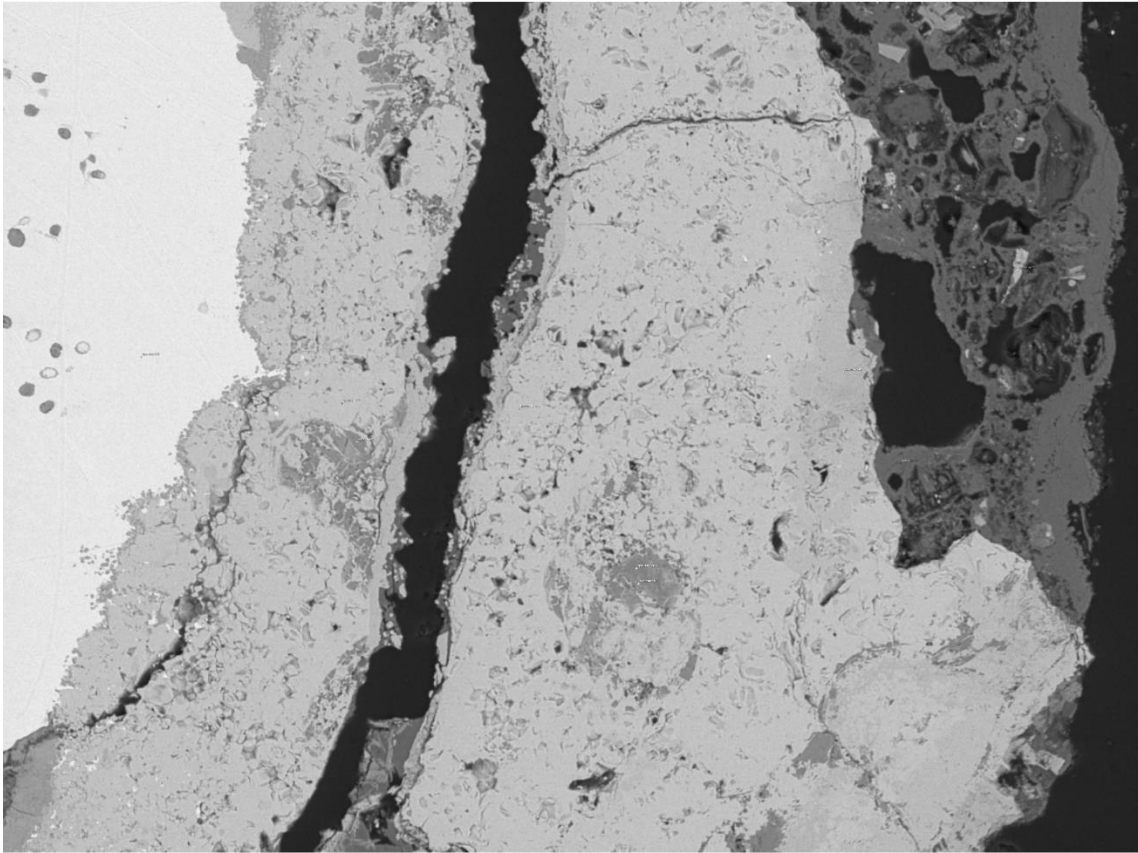
Electron Image 28



Kuva 95. FE-SEM (100 μm) kuvan näytteestä H8. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 263–266 löytyvät taulukosta 63.

Taulukko 63. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä H8 (Kuva 95).

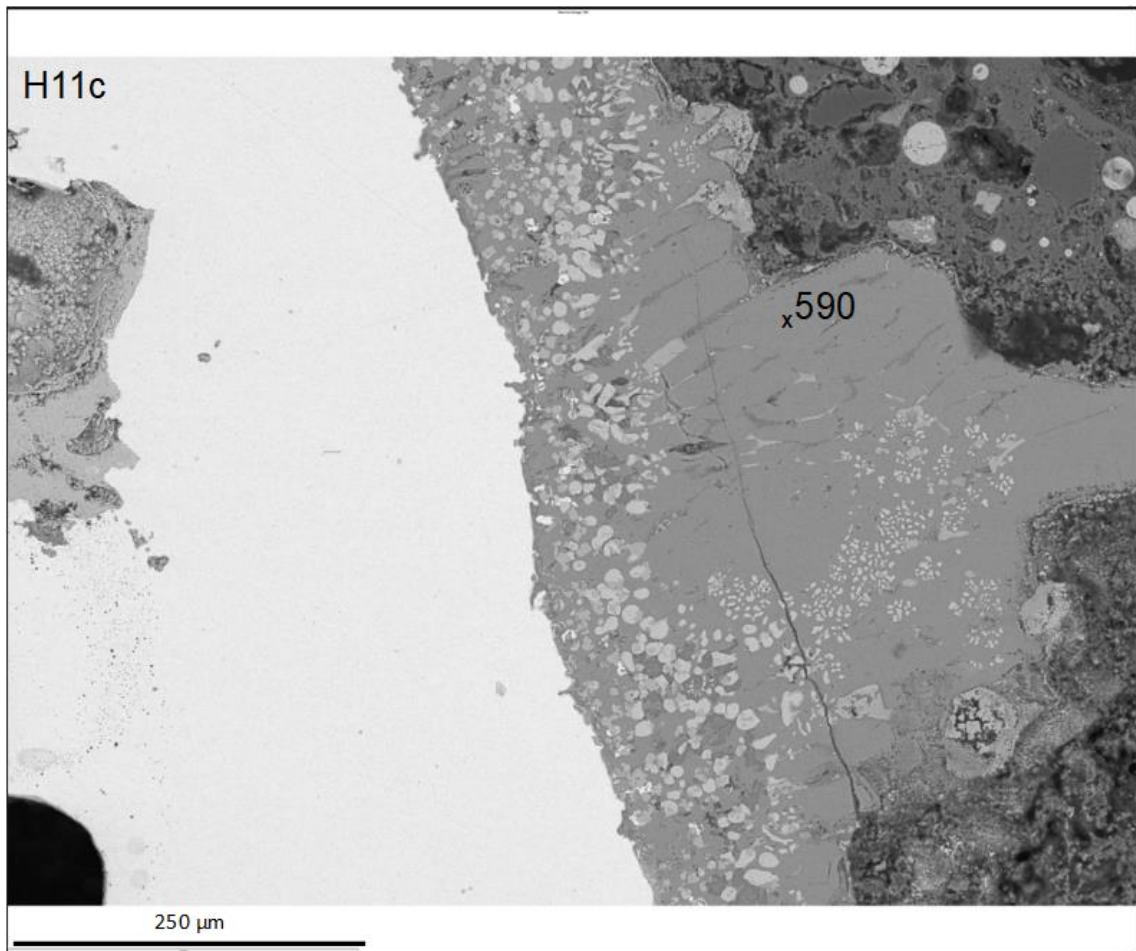
Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 263	28,75	3,18				19,62		0,21	1,73	5,39	41,11	100
Spectrum 264	31,55	0,44	0,64	0,95		29,9	4,24	1,08	1,05	1,52	28,64	100
Spectrum 265	38,05			14,82	0,47	44,7	0,42	0,78			0,76	100
Spectrum 266	30,81		0,86	0,69		30,52	1,64	1,49		1,14	32,85	100



Kuva 96. FE-SEM-kuva näytteestä H10. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 576–584 löytyvät taulukosta 64.

Taulukko 64. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä H10 (Kuva 96).

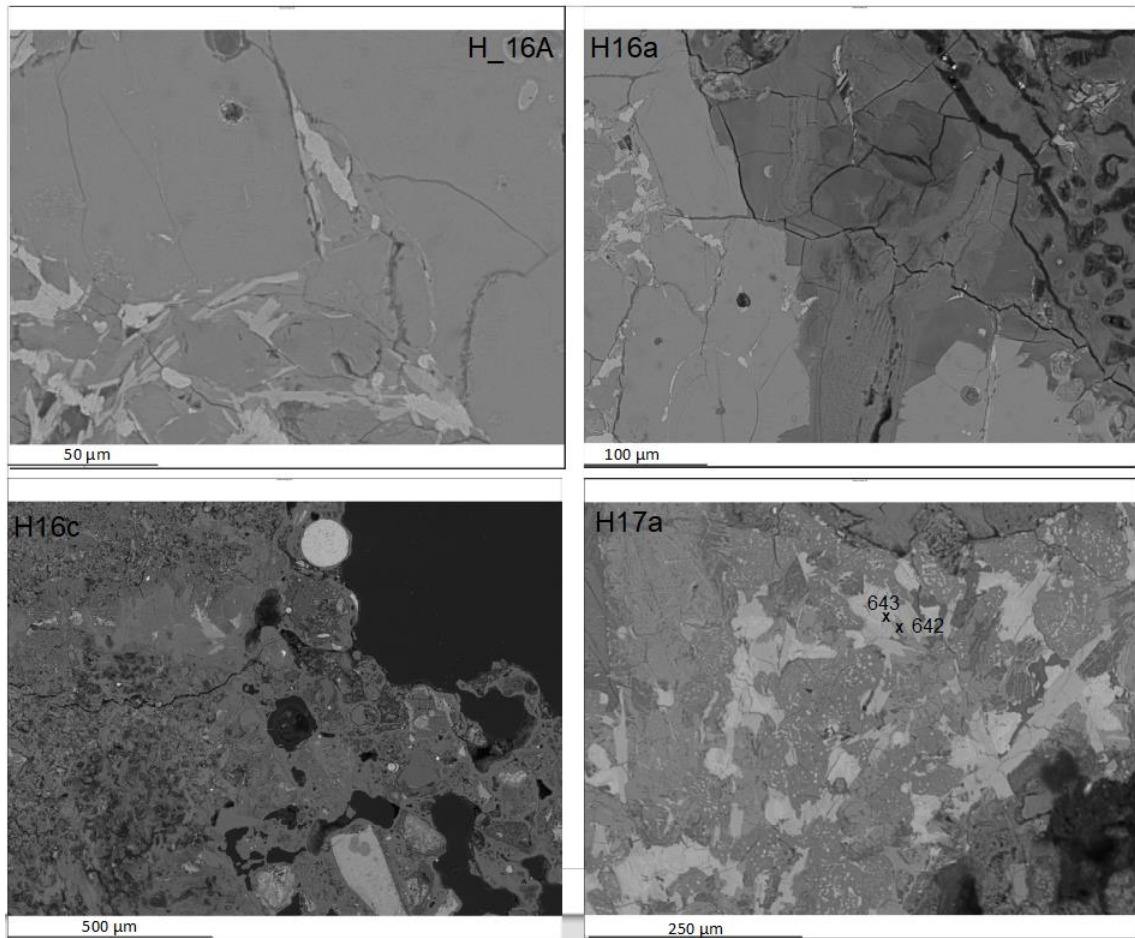
Spectrum Label	O	F	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 576														100	100
Spectrum 577	20,03								0,28					79,69	100
Spectrum 578	25,1			1,06	6,91				42,04	18,69				6,2	100
Spectrum 579	20,54								0,34					79,13	100
Spectrum 580	33,77		0,45	11,56					46,83				0,47	6,93	100
Spectrum 581	24,4	10,53	0,31	9,06					35,61					20,09	100
Spectrum 582	28					0,41			1,66					69,93	100
Spectrum 583	54,41					0,17	0,17		44,75					0,5	100
Spectrum 584	28,76			1,37					2,78					67,08	100



Kuva 97. FE-SEM (250 μm) kuva näytteestä H11 c. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 584–593 löytyvät taulukosta 65.

Taulukko 65. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteestä H11 c (Kuva 97).

Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ba	Total
Spectrum 584	28,76				1,37					2,78					67,08		100
Spectrum 585	24,27														75,73		100
Spectrum 586															100		100
Spectrum 587										0,4					99,6		100
Spectrum 588	19,4									0,56		0,62	11,96	67,46			100
Spectrum 589	36,51	1,17		9,73	12,11		0,78		7,49	16,52	2,63	0,32		2,2	9,42	1,13	100
Spectrum 590	31,93		0,7		15,14	0,26				27,28				8,43	16,25		100
Spectrum 591	19,44			5,17						0,7	9,65	12,29	7,73	45,02			100
Spectrum 592	24,43									0,47			0,83	74,27			100
Spectrum 593	22,42			8,68						0,89	9,16	7,86	7,34	43,64			100

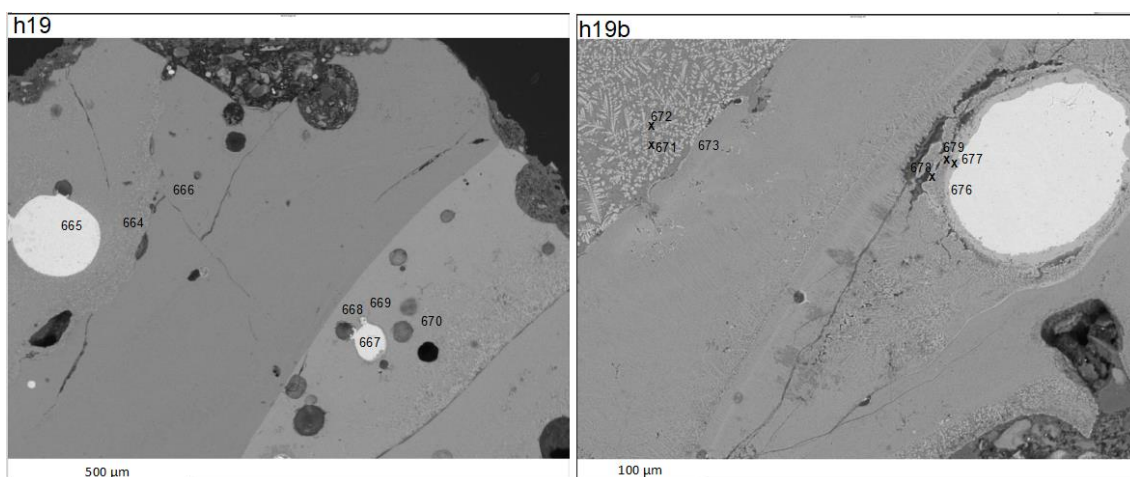


Kuva 98. FE-SEM-kuvat näytteistä H16 ja H17. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 694–648 löytyvät taulukosta 66.

Taulukko 66. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteistä H16 & H17 (Kuva 98).

Spectrum Label	O	F	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Sb	Total	Project Path
Spectrum 694	35,09		0,21		11,31	0,18			47,79				1,29	1,82	2,31	100	H16A	
Spectrum 695	34,64		0,37		11,88				49,7				1,36	2,05		100	H16A	
Spectrum 696	35,71			0,23	14,73	0,57			47,16		0,97			0,63		100	H16A	
Spectrum 697	27,08	8,42		0,49	7,41	1,13	0,71		44,87	0,55	6,01		0,57	2,75		100	H16A	
Spectrum 698	36,48			0,28	14,28	0,55			46,78		1,24			0,38		100	H16A	
Spectrum 699	36,82				14,78	0,49			46,49		0,72			0,71		100	H16A	
Spectrum 700	31,92			0,69	7,71	0,4			50,74	1,28	3,35		0,52	3,39		100	H16A	
Spectrum 701	33,28			0,36	11,31	0,21			52,28				0,9	1,66		100	H16A	
Spectrum 702	27,3	7,37		0,77	8,85	0,56			49,68		3,72		0,45	1,29		100	H16A	
Spectrum 703	34,64		0,48		11,57				48,96				1,25	3,11		100	H16A	
Spectrum 704	30,92		0,49	4,2	1,03				33,31	4,28	1,92		1,1	22,74		100	H16A	
Spectrum 705	35,95		0,4		11,79				47,97				1,45	2,45		100	H16A	
Spectrum 680	48,32				13,49		0,84	0,46	32,02		0,39		2,59	1,88		100	H16a	
Spectrum 681	42,72			0,2	15,81		0,43	0,23	38,29						2,31	100	H16a	
Spectrum 682	46,07				15,47		0,45	0,2	37,81							100	H16a	

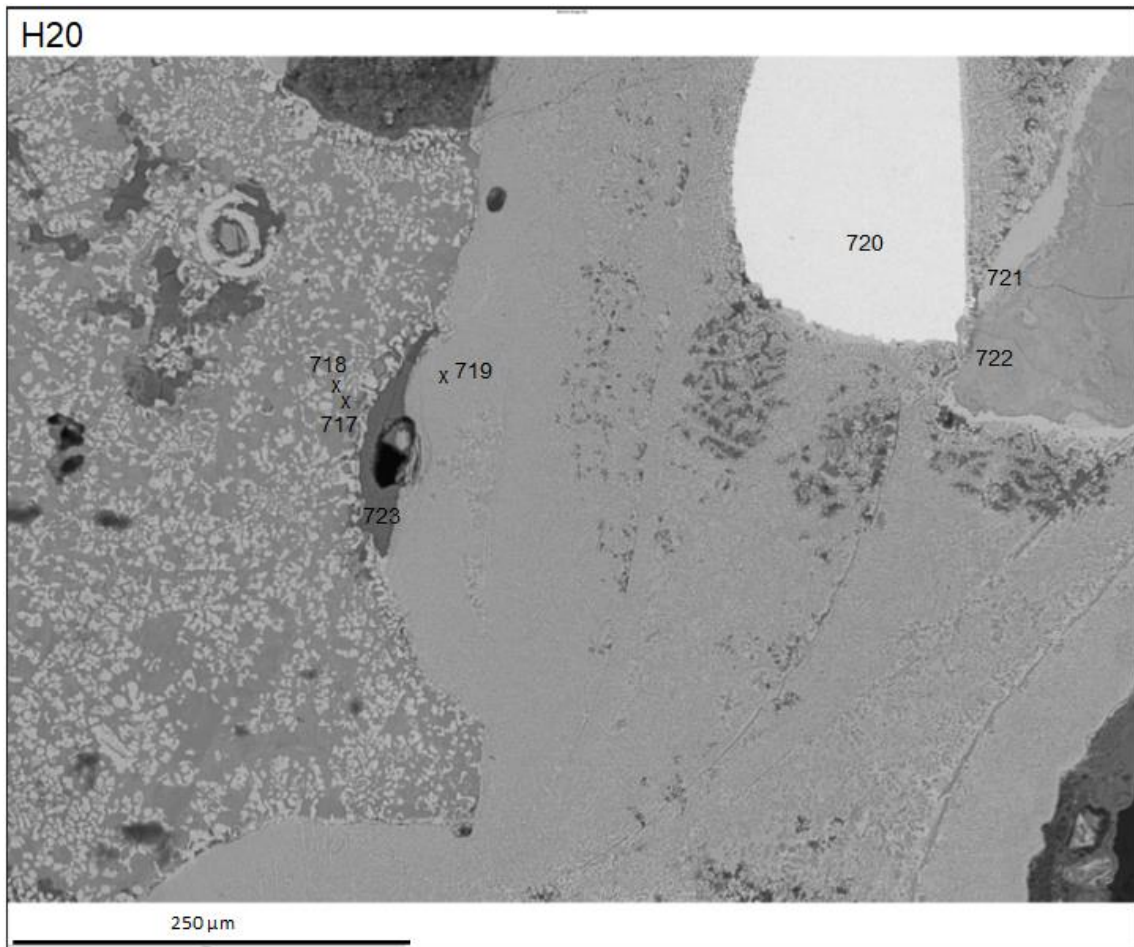
Spectrum 683	34,98	0,48	0,22	11,62				49,47		1,24	1,99		100	H16a
Spectrum 684	47,87			12,47	0,86	0,38	30,58	0,46		2,4	2,98	2,01	100	H16a
Spectrum 685	45,4			13,89	0,82	0,43	35,72			1,37	2,36		100	H16a
Spectrum 686	28,07	9,23		0,3			7,74			14,99	39,67		100	H16a
Spectrum 687	39,92	0,69					51,44			3,29	1,77	2,89	100	H16a
Spectrum 688	41,76			0,3			57,95						100	H16a
Spectrum 689	39,98						60,02						100	H16a
Spectrum 690	34,72		0,46	14,22	0,43		48,47	1,1			0,6		100	H16a
Spectrum 691	34,19		0,35	11,27			50,76			1,12	2,31		100	H16a
Spectrum 692	33,59	0,42	3,42	2,51	0,21	0,3	36,27	3,35	2,77	1	16,15		100	H16a
Spectrum 693	27,18	5,6					7,17		0,68	14,21	45,16		100	H16a
Spectrum 694	35,09	0,21		11,31	0,18		47,79			1,29	1,82	2,31	100	H16a
Spectrum 706	31,41	1,15	0,67	4,77	0,21		35,66	0,86	1,26	2,75	21,25		100	H16c
Spectrum 707	25,03										74,97		100	H16c
Spectrum 708	33,38		0,29	11,25	0,2		49,26	0,32		0,98	1,99	2,34	100	H16c
Spectrum 709	49,02		0,28	13,02		0,69	31,66			1,7	3,64		100	H16c
Spectrum 710	46,53	0,43	0,26	12,99	0,23	0,48	0,25	32,98	0,43	2,08	3,34		100	H16c
Spectrum 711	43,77			0,2			56,03						100	H16c
Spectrum 712	46,96			14,67		0,42	0,32	37,16			0,47		100	H16c
Spectrum 713	48,23			0,56			41,43			7,85	1,93		100	H16c
Spectrum 714	51,85	0,3		0,19			47,66						100	H16c
Spectrum 715	57,79			16,08		0,72	23,22			1,24	0,95		100	H16c
Spectrum 716	46,88			14,61		0,59	0,22	35,92		0,61	1,16		100	H16c
Spectrum 638	38,18			10,63	0,23		48,06	0,24		0,69	1,98		100	H17a
Spectrum 639	21,69	6,68					0,91			24,01	46,71		100	H17a
Spectrum 640	29,12	0,3	2,33	0,44			33,06	5,98	1,86	1,5	0,81	24,61	100	H17a
Spectrum 641	43,28	0,56	0,25	4,96		0,59	24,44		0,5	11,11	14,31		100	H17a
Spectrum 642	28,18			0,73	7,06		43,32	20,13			0,58		100	H17a
Spectrum 643	29,31	2,45					19,15	0,26		9,85	37,98	1,01	100	H17a
Spectrum 644	36,47		0,33	14,68	0,29		47,03	0,7			0,49		100	H17a
Spectrum 645	28,06	0,33	2,59	0,34			32,17	5,04	1,75	1,05	0,75	27,92	100	H17a
Spectrum 646	45,13	0,63		2,45		0,32	32,98	0,39		7,6	10,51		100	H17a
Spectrum 647	26,72		1,05	0,33	3,69		37,19	1,49	6,79	0,53	22,21		100	H17a
Spectrum 648	41,76						58,24						100	H17a



Kuva 99. FE-SEM kuvat näytteestä H19 ja kohdasta H19b. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 664–679 löytyvät taulukosta 67.

Taulukko 67. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä H19 (Kuva 99).

Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total	Project Path
Spectrum 664	27,95	0,56	0,73	7,25		10,8	1,62	1,15	0,82	11,95	37,16	100	H19
Spectrum 665											100	100	H19
Spectrum 666	32,06	0,63		13,79	0,23	28,23	1,48	2,21		10,23	11,13	100	H19
Spectrum 667											100	100	H19
Spectrum 668	28,58	0,46	0,66	7,94	0,44	18,66	0,86	1,43		5,96	35,02	100	H19
Spectrum 669	28,17	0,51	0,78	7,98	0,39	17,21	0,78	1,54		6,76	35,87	100	H19
Spectrum 670	25,1	0,63	0,67	6,34	0,32	11,77	0,7	1,56	0,61	7,43	44,86	100	H19
Spectrum 671	28,12	0,53	0,54	3,12		7,53	1,07	1,48	0,5	7,5	49,6	100	H19b
Spectrum 672	35,21	0,33	0,92	13,38	0,63	32,81	0,75	1,69		5,21	9,07	100	H19b
Spectrum 673	30,21	0,5	0,73	8,63	0,49	21,35	0,85	1,48		6,04	29,72	100	H19b
Spectrum 674	30,04	0,43	0,76	8,21	0,34	22,32	0,9	1,12	0,32	5,57	29,98	100	H19b
Spectrum 675	29,03	0,46	0,94	8,59	0,35	21,15	1,02	1,53		5,66	31,26	100	H19b
Spectrum 676	1,2										98,8	100	H19b
Spectrum 677	24,88					0,16					74,96	100	H19b
Spectrum 678	28,43	0,4	0,24	4,47		9,45	0,65	1,05		6,11	49,21	100	H19b
Spectrum 679	25,2	0,34	0,9	7,93	0,26	10,71	0,46	0,74		2,05	51,41	100	H19b



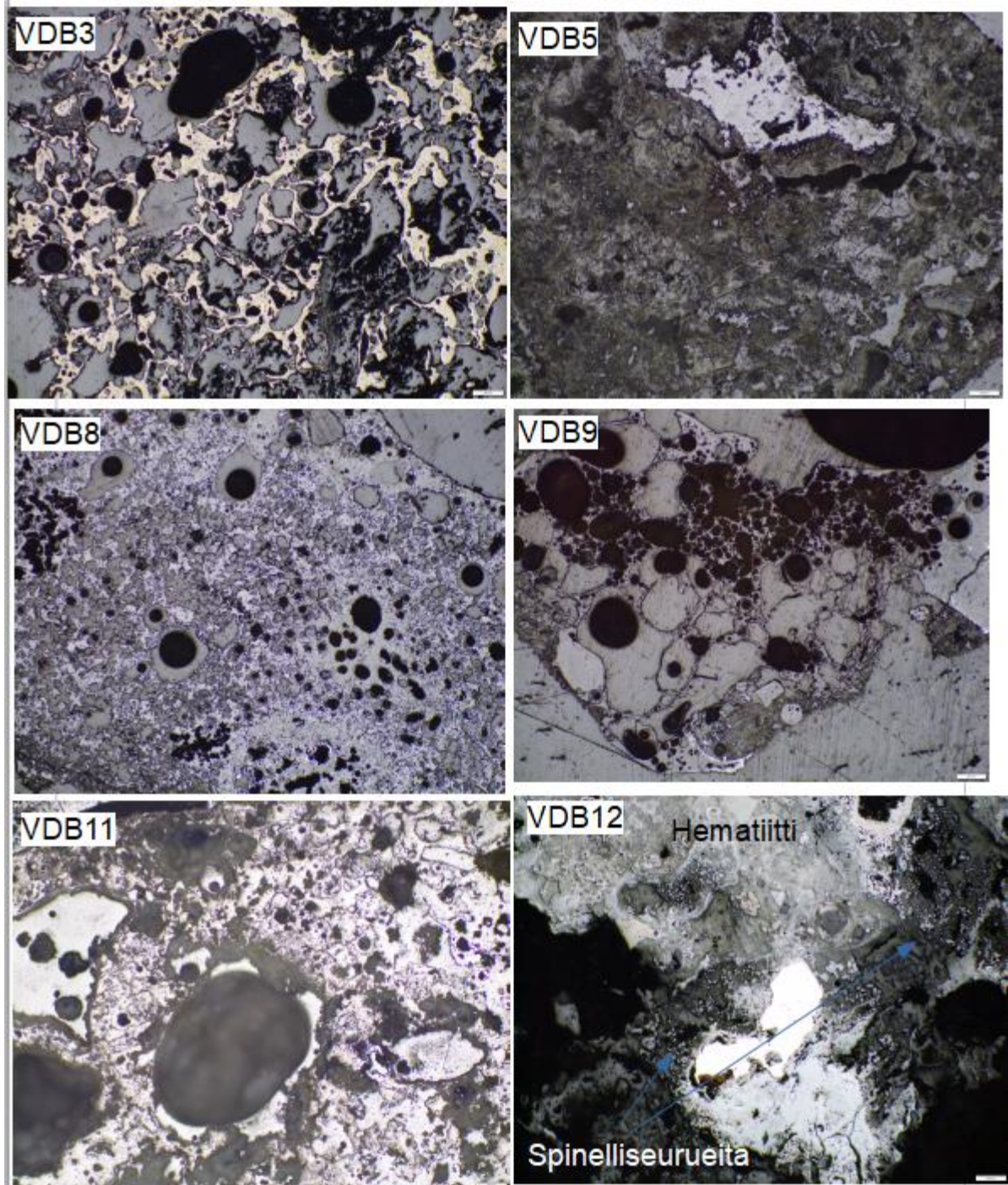
Kuva 100. FE-SEM (250 μm) kuva näytteestä H20. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 717–723 löytyvät taulukosta 68.

Taulukko 68. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalysit näytteestä H20 (Kuva 100).

Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 717	33,76	1,56		15,27	0,35				31,87		0,62		7,55	9,01	100
Spectrum 718	22,99	1,05	0,67	0,37					1,23	1,21	1,84	1,56	8,52	60,54	100
Spectrum 719	30,23	1,27	0,46	3,55					28,59	0,84	0,9		1,72	32,43	100
Spectrum 720														100	100
Spectrum 721	26,36					0,3			0,33					73	100
Spectrum 722	34,9			0,55					1,5					63,04	100
Spectrum 723	51,89			8,76		0,19			37,83		0,57			0,76	100

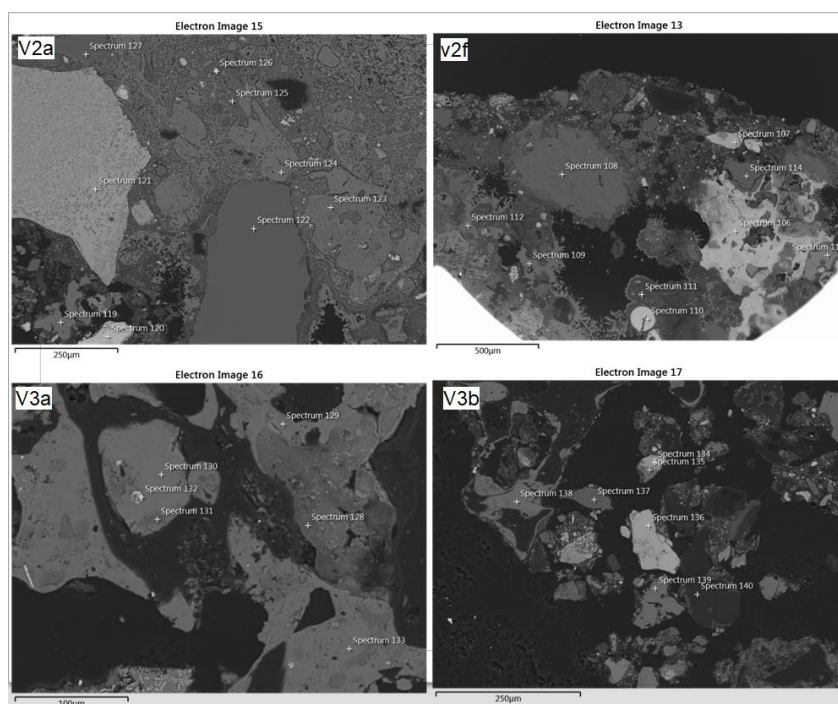
LIITE 3: VAN DER BILT-NÄYTE

Liite 3a: Mikroskooppikuvat



Kuva 101. Näytteet: Vd 3, Vd 5, Vd 8, Vd 9, Vd 11 ja Vd 12 (Spinelliseurue).

Liite 3b: Fe-SEM-kuvat ja mittauspisteet

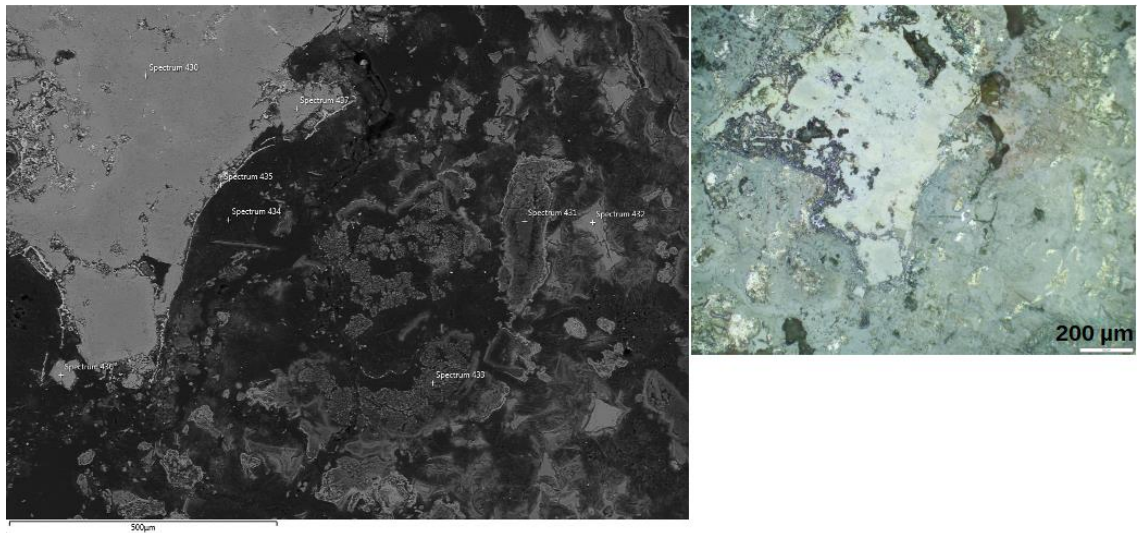


Kuva 102. FE-SEM kuvat näytteistä Vd 2 ja Vd 3, kohteista Vd2a, Vd2f, Vd3a ja Vd3b. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 119–140 löytyvät taulukosta 69.

Taulukko 69. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteistä Vd2a, Vd2f, Vd3a ja Vd3b (Kuva 102).

Spectrum Label	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Mo	Total	Project Path
Spectrum 119	52,33			0,39	1,45	0,37			45,46					100	V2a
Spectrum 120	25,07											74,93		100	V2a
Spectrum 121	33,88			1,2	19,39	0,2			0,42	0,81	22,41	21,69		100	V2a
Spectrum 122	51,32				48,68									100	V2a
Spectrum 123	51,9			1,46	3,48	0,42		0,42	42,32					100	V2a
Spectrum 124	54,2				0,64	0,25			44,91					100	V2a
Spectrum 125	46,57		0,28	4,92	32,73	0,24		1,19	13,65			0,42		100	V2a
Spectrum 126	27,75				0,25				0,7			71,31		100	V2a
Spectrum 127	51,2				48,8									100	V2a
Spectrum 128	55,34		0,51		2,78	0,83		0,38	39			1,17		100	V2a
Spectrum 129	51,78				0,18	1,85			46,2					100	V2a
Spectrum 130	53,48		0,21			1,41			44,9					100	V2a
Spectrum 131	52,42			0,62	44,67			0,15	1,7	0,16		0,28		100	V2a
Spectrum 132	30,87			0,66	1,24				1,96			65,27		100	V2a
Spectrum 133	53,59					1,53			44,88					100	V2a
Spectrum 106	29,74			0,9	1,68	0,76			1,57			65,34		100	V2f
Spectrum 107	27,25				0,61				0,32			71,81		100	V2f
Spectrum 108	49,41	0,19	0,13	6	42,11			1,42		0,26		0,49		100	V2f

Spectrum 109	46,38				0,81	0,4		52,41					100	V2f	
Spectrum 110	26,34				0,27			0,33		73,06			100	V2f	
Spectrum 111	47,37	0,48	0,34	1,46				49,94		0,41			100	V2f	
Spectrum 112	52,29							47,71					100	V2f	
Spectrum 113	39,35	0,25	1,41	5,81	17,1	1,55		0,5	33,72	0,32			100	V2f	
Spectrum 114	48,78			0,34	50			0,18	0,18	0,18		0,34	100	V2f	
Spectrum 128	55,34	0,51		2,78	0,83			0,38	39			1,17	100	V3a	
Spectrum 129	51,78			0,18	1,85				46,2				100	V3a	
Spectrum 130	53,48	0,21			1,41				44,9				100	V3a	
Spectrum 131	52,42			0,62	44,67			0,15	1,7	0,16		0,28	100	V3a	
Spectrum 132	30,87			0,66	1,24				1,96			65,27	100	V3a	
Spectrum 133	53,59				1,53				44,88				100	V3a	
Spectrum 134	39,24			2,63	4,01				0,8			52,58	0,74	100	V3b
Spectrum 135	45,7	1,17	20,88	12,71				0,34	1,48			17,72		100	V3b
Spectrum 136	36,32			2,17	4,54	0,36			0,69			55,92		100	V3b
Spectrum 137	51,24				48,76									100	V3b
Spectrum 138	54,59	0,24			1,75				43,42					100	V3b
Spectrum 139	52,62				1,52				45,86					100	V3b
Spectrum 140	51,68			6,65	33,77		2,41	0,43	5,07					100	V3b

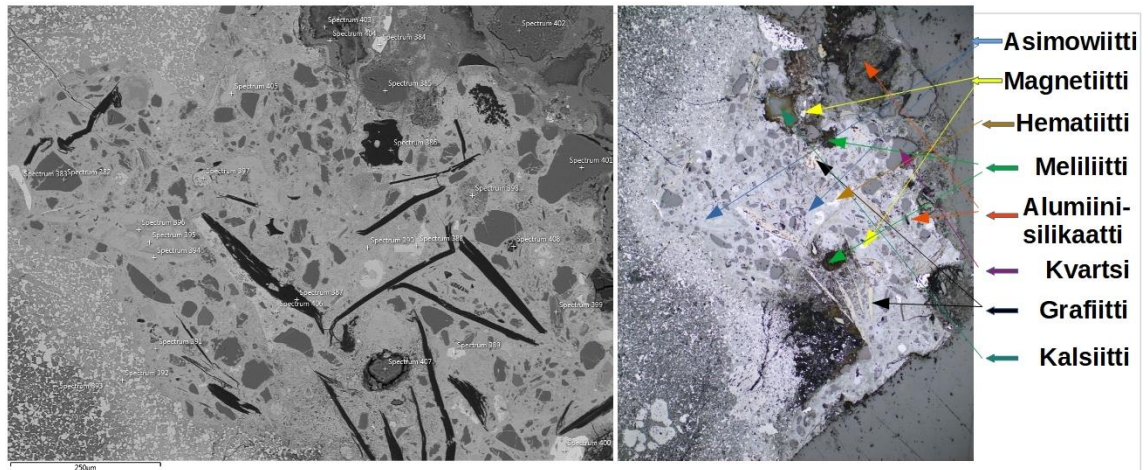


Kuva 103. Vasen FE-SEM kuva näytteestä VD 5, jossa erikoispiirteenä ferroåkermaniitin kemiallinen vaihtelu keskuksen ja reunan välillä. Oikea kuva näyttää rakeen VD 5 optisella mikroskoopilla heijastavassa valossa (200 μm). BSE-kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 227–235 löytyvät taulukosta 70.

Taulukko 70. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyysit näytteestä VD 5 (Kuva 103).

Mineraali	Spectrum Label	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Total
Ferroåkermaniitti	Spectrum 430	40,74	1,96	4,55	18	0,22			14,93	0,53	0,71	18,37	100
Sulfidoitunut kalsiumsilikaatti	Spectrum 431	53,09		1,09	18,74	1,21	0,57		23,63			1,67	100
Ferroåkermaniitti	Spectrum 432	41,26	0,69	6,39	18,43	1,16		0,61	30,73	0,29	0,43		100

Kalsiumsilikaatti	Spectrum 433	51,33	0,39	0,61	10,19	0,37	0,75	36,36		100		
-	Spectrum 434	40,53		3,18	9,59	4,45	12,44	29,81		100		
Magnetiitti	Spectrum 435	21,36	0,32	2,25	1,09			1,57	1,29	1,4	70,74	100
Ferroåkermaniitti	Spectrum 436	39,62	1,44	4,08	16,53			26,33		0,52	11,47	100
Ferroåkermaniitti	Spectrum 437	39,16	2,28	6,15	17,46			25,48		9,48	100	

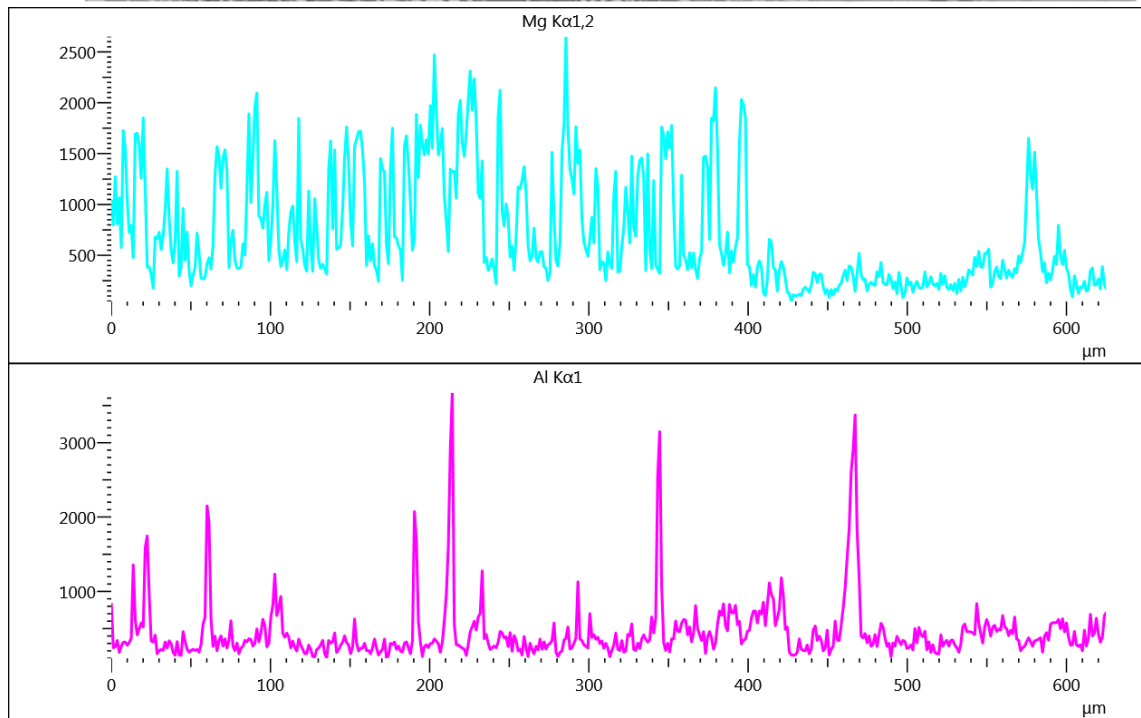
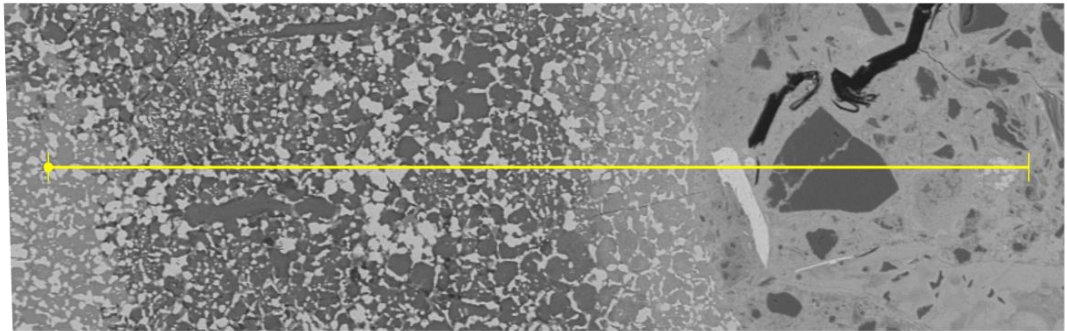


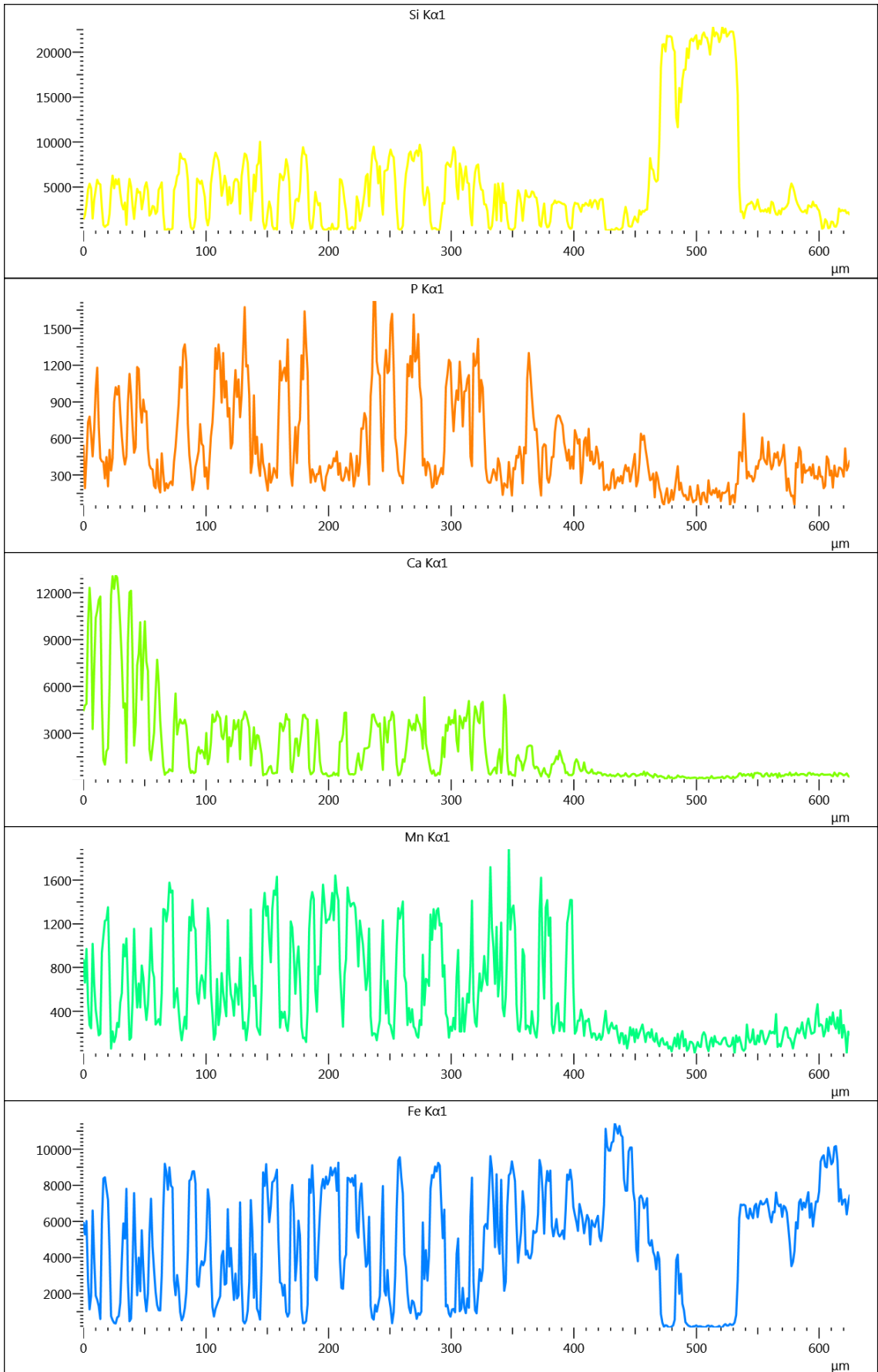
Kuva 104. FE-SEM (250 µm) kuva näytteestä vd7. Kuvassa merkittyjen mineraalien spektrit 382–407 löytyvät taulukosta 71.

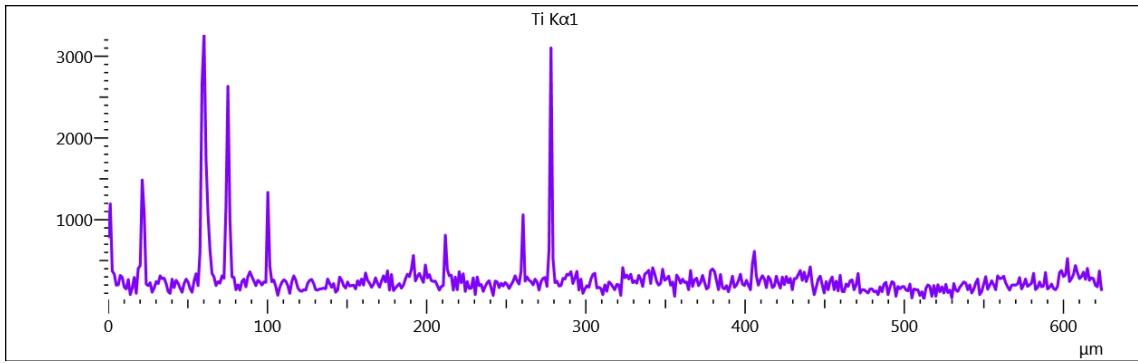
Taulukko 71. FE-SEM semikvantitatiiviset pisteanalyytit näytteestä VD 7 (Kuva 104).

Mineraali	Spectrum Label	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
Kvartsi	Spectrum 382		51,26				48,03									0,7		100
Magnetiitti	Spectrum 383,384		22,41				0,22									77,37		100
Magnetiitti	Spectrum 384		22,63		1,6							0,29			1,92	73,56		100
Oliiviini	Spectrum 385		50,29		24,74	1,45	20,06							1,62		1,37	0,46	100
Grafiitti	Spectrum 386	95,36	2,65			0,19	0,34		0,53			0,09				0,84		100
Hematiitti	Spectrum 387		52,42													47,58		100
Hematiitti	Spectrum 388		31,94				2,83					0,19				65,04		100
Magnetiitti	Spectrum 389		27,83				0,51									71,66		100
Asimowiitti	Spectrum 390		39,78		1,18	1,8	9,09	0,22			0,29					47,65		100
Asimowiitti	Spectrum 391		39,57		0,68	1,26	8,56	0,64								49,29		100
Magnesiiferriitti	Spectrum 392		29		7,85	0,38	2,34	0,37				0,26			5,59	54,22		100
-	Spectrum 393		42,68		5,37		20,25	3,89	0,2			13,52	0,35		2,14	11,61		100
Asimowiitti	Spectrum 394		39,06			0,84	6,94	0,41				0,15	0,28			52,32		100
Asimowiitti	Spectrum 395		38,34				4,48	1,21								55,97		100
Asimowiitti	Spectrum 396		41,06		3,04	0,83	10,14	0,19				0,27	0,64			43,83		100
Asimowiitti/hematiitti	Spectrum 397		34,3				6,47	0,2			0,24	0,63				58,16		100
Ferroåkermaniitti	Spectrum 398		40,62		4,96	8,64	12,43				0,77	0,3	1,12		0,36	30,8		100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 399		43,19	1,53		16,08	18,69				4,3					16,22		100

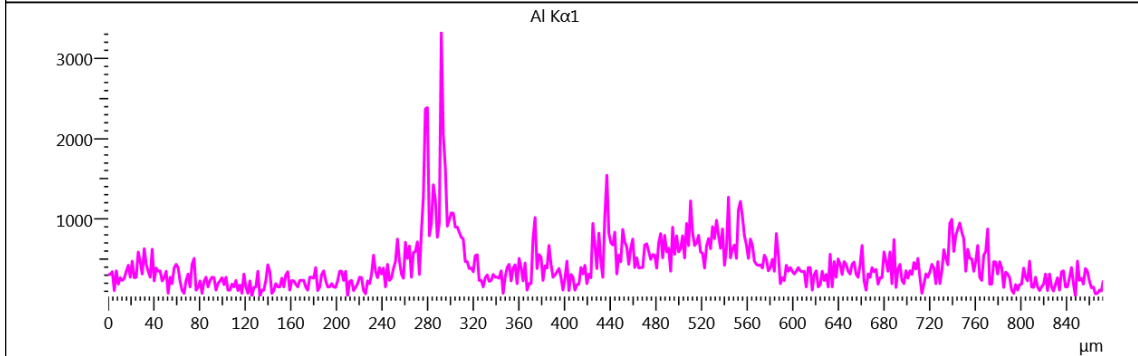
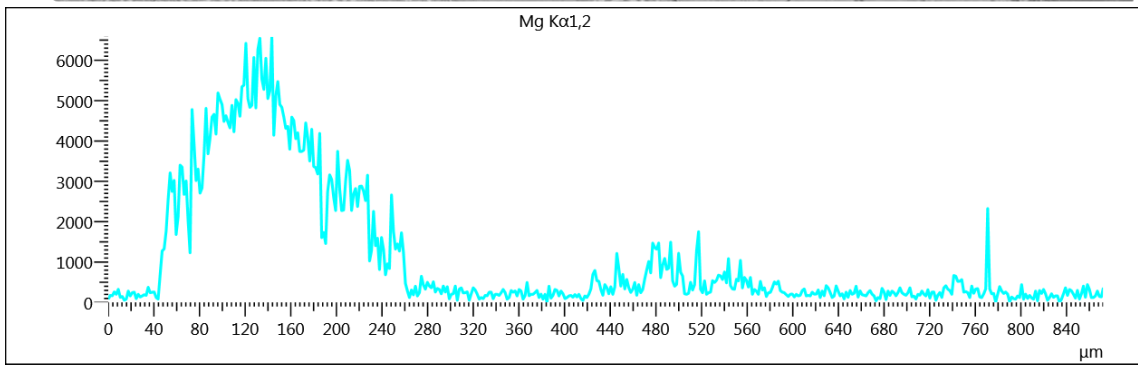
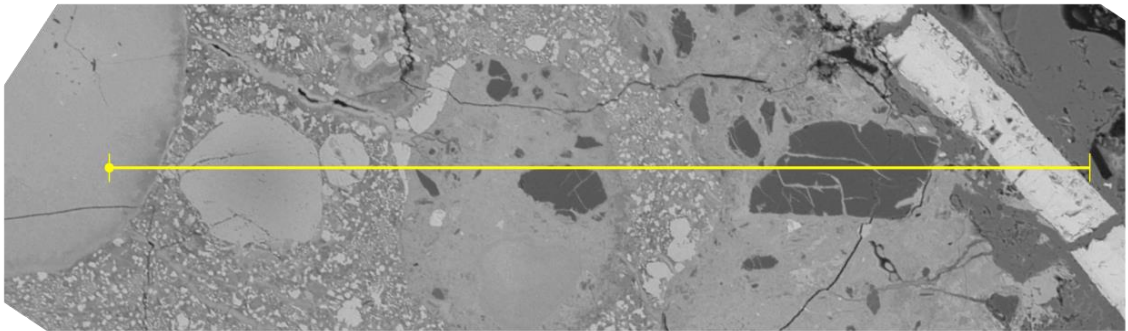
Magneetiitti	Spectrum 400	26,1								0,55	73,34	100
Kvartsi	Spectrum 401	51,66		48,34								100
Alumiinisilikaatti	Spectrum 402	56,2	0,56	10,68	29,96			1,04	0,48	0,3	0,78	100
-	Spectrum 403	43,19	0,39	5,01	42,75	0,25	0,23	1,79	3,9		2,5	100
Kalsiitti	Spectrum 404	56,53	0,33	0,25	1,82	1,05			39,11		0,9	100
Asimoviitti	Spectrum 405	37,81	0,58	0,87	7,4	0,24		0,14	0,63	0,35	51,99	100
Asimoviitti	Spectrum 406	38,67		1,14	7,46	0,25			0,17		52,32	100
Ferroökemaniitti	Spectrum 407	38,73	7,55	3,81	29,17			0,48	1,73		18,52	100

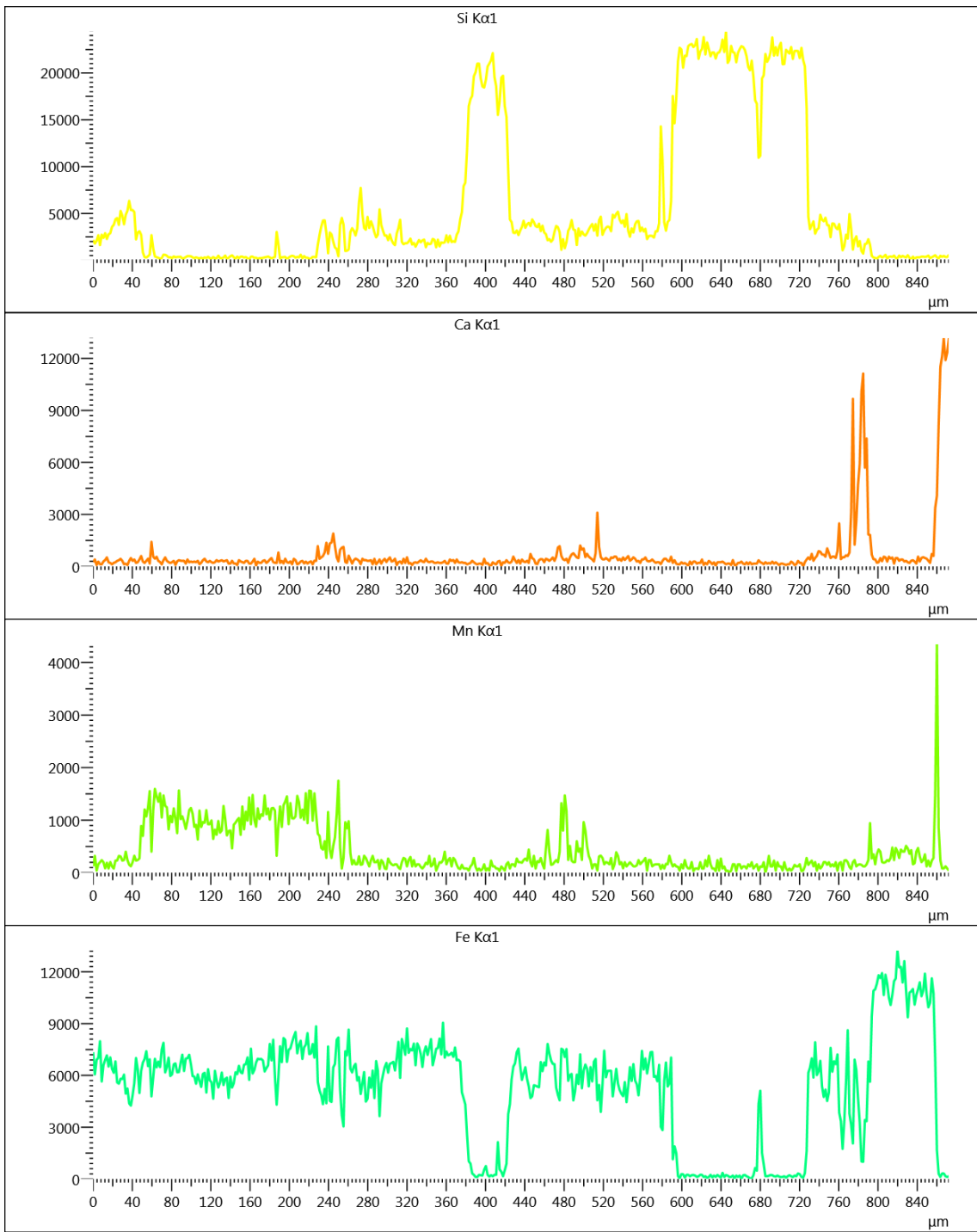






Kuva 105. Viivamittaus 1 näytteestä VD7





Kuva 106. Viivamittaus 2 näytteestä VD7.

Tata2.8_AR14_allite_206	18 / 1.	0,45	10,9 2	0,33	0,7 3	44,8 2	0,0 2	0,2 1	3,46	1,08	0,15	33,8 9	96,05
Hanko8.4_AR6_246	19 / 1.	3,43	16,1 9	0,28	0,0 7	41,4 8	0	0,2 2	0,03	0,13	0,03	37,8 1	99,67
Hanko8.4_AR6_247	20 / 1.	0,71	8,24	19,9 9	0,0 2	29,0 2	0,0 1	1,4 7	0,04	0,09	0,1	40,3 3	100,0 2
Hanko8.4_AR8_Ca-Fe-oxide	21 / 1.	0,3	1,02	0,57	0,0 5	30,1 5	0,6 5	3,5 3	30,6 1	1,56	1,34	30,8 7	100,6 6
Hanko8.4_AR8_Ca-Fe-oxide spinel_263	22 / 1.	7,03	0,01	0	0	0,86	0,3 7	0,0 1	52,6 9	15,1 2	0,14	32,2 7	108,5 1
Hanko8.4_AR8_b-Larnite_265	23 / 1.	0,05	14,9 4	0,07	0,5 9	45,2 5	0,0 4	0,3 5	0,8	0,12	0,85	36,9 7	100,0 1
Hanko2.8_AR9_568	24 / 1.	0,26	0,93	1,68	0,1 3	36,4 3	0	0	13,7 2	0,42	3,86	25,2 7	82,69
Hanko2.8_AR9_568	25 / 1.	0,14	0,81	1,79	0,1	36,4 4	0	0	13,7 4	0,42	2,8	24,6 3	80,87
Hanko2.8_AR12a_Ca-Fe-silicate_544	26 / 1.	0,48	15,2 2	1,64	0,1 2	24,3 8	0	0,0 6	18,1 1	0,32	0,19	37,0 1	97,53
Hanko2.8_AR12a_Fe-oxide_545	27 / 1.	0,15	0,03	0,08	0	0,04	0	0	71,2 8	0,06	0,08	30,9	102,6 1
Hanko2.8_AR17a_Ca-V-phosphate_642	28 / 1.	0,01	0,62	0	6,0 9	36,2	0,4 9	0	0,5	0,05	18,7 2	32,3 1	95
Hanko2.8_AR17a_Ca-Fe-Mn-oxide_643	29 / 1.	6,7	0,01	0	0	0,95	0,0 7	0,0 1	44,9 9	21,9 3	0,03	30,5 8	105,2 7
Hanko2.8_AR14_test_needs sulfur	30 / 1.	6,81	18,5	4,8	0,0 2	26,2 1	0	0,6 4	0,34	0,64	0,03	41,1	99,1
Hanko2.8_AR14_Ca-Mg-Al-Silicate_599	31 / 1.	6,97	18,3 5	4,72	0,0 2	26,3 4	0,0 1	0,6 3	0,09	0,63	0,02	41,9 5	100,7 9
Hanko2.8_AR9e_Ca-Fe-Cr-oxide_561	32 / 1.	0,48	0,35	2,81	0,0 4	29,9 5	3,9 7	3,5	24,5 4	1,18	2,9	31,6 5	101,3 9
Hanko2.8_AR9e_Ca-silicate_562	33 / 1.	0,04	10,7 5	0,44	0,2 5	47,9 8	0,0 3	0,3 1	1,78	0,8	0,73	33,7 1	96,82
Hanko2.8_AR9e_Ca-silicate_565	34 / 1.	0	11,6 3	0,21	0,2 5	49,7 7	0,0 1	0,1 2	1,56	0,71	0,23	34,7	99,19
Hanko2.8_AR9e_Fe_metalli 559	35 / 1.	0	0	0	0	0,5	0,0 1	0	99,4 8	0,02	0,06	43	143,0 8
Hanko2.8_AR11_Fe-V-Ti-Mn-oxide_591	36 / 1.	0,17	0,01	4,06	0	0,65	0,4	7,5 6	38,8 1	7,11	12,0 3	33,6 4	104,4 3
Hanko2.8_AR11_Ca-Fe-Mn-silicate_590	37 / 1.	0,66	14,6 8	0,04	0,3 2	25,7 3	0,0 1	0,2 8	14,8 5	8,02	0,39	36,9 8	101,9 6
Hanko2.8_AR18b_Ca-silicate_604	38 / 1.	0,32	14,8 6	0,22	0,3 1	44,5 1	0,0 2	0,3 9	0,4	0,28	0,62	36,3 4	98,3
Hanko2.8_AR18b_Glass Ca-silicate_605	39 / 1.	2,43	13,3	1,75	0,1 3	37,4 4	0,0 8	0,8 9	2,15	1,92	1,1	36,0 5	97,24
Hanko2.8_AR18b_CA-Fe-oxide_610	40 / 1.	0	3,51	1,66	0,1 3	32,9	0,0 5	0,4 6	26,2 7	1,35	1,01	31,2 7	98,61
Hanko2.8_AR18b_RO Spinel_609	41 / 1.	2,97	4,26	0,71	0,2 2	15,6	0,3	0,2 2	37,6 3	4,65	1,31	32,3 9	100,2 6
Hanko2.8_AR20_Ca-Fe-Mn-silicate_717	42 / 1.	0,26	15,3 7	0,33	0,7 4	37,7 9	0,0 5	0,4 4	4,21	2,06	1,31	37,3 6	99,93
Hanko2.8_AR20_Ca-Fe-oxide_719	43 / 1.	1,59	3,97	0,38	0,2 2	25,8	0,1	0,4 9	33,7 7	2,67	0,64	32,4 5	102,0 7
Hanko2.8_AR19b_Ca-Fe-silicate_672	44 / 1.	0,52	6,68	0,79	0,2 4	12,4 1	0,2	0,9 1	42,1 8	7,59	1,5	35,6 6	108,6 8
Hanko2.8_AR19b_Ca-Fe-silicate_673	45 / 1.	0,53	8,02	0,69	0,3 5	16,6 8	0,2 4	0,7 3	33,6 3	6,27	1,36	34,7 3	103,2 4
VD16_AR1_Ca-Mg-sAl-silicate_94	46 / 1.	4,13	17,0 3	6,04	0,0 2	29,7 3	0	0,1 5	0,15	0,83	0	40,2 6	0,4 6
Hanko8.4_AR5_Fe metallic_237	47 / 1.						0,0 1	0,0 2	93,9 7	0,98	0,11	40,7 5	0 0 0,0 0 0 0 0,0 0,0 135,8 8
Hanko8.4_AR4 Dendritic Ca-silicate	48 / 1.	0,12	12,6 1	0,37	0,2 1	43,4 7	0,0 6	0,5 7	2,09	0,01	2,71	34,9 9	97,22
Tata8-4_AR6 b Larnite_59	49 / 1.	0,32	11,0 4	0,29	0,6 7	48,6 8	0,0 1	0,2 5	2,08	1,12	0,11	34,7 9	99,36
Tata8-4_AR6 b Larnite_55 rim	50 / 1.	1,49	9,48	1,05	0,7 5	39,7 5	0,1	1,1 8	5,29	1,38	0,39	33,2 5	94,13

