



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Kemian tekniikan korkeakoulu
Master's Programme in Chemical, Biochemical and Materials
Engineering

Lassi Klemettinen

KOKEELLINEN HIVENAINEPITOISUUKSIEN MÄÄRITYS KUPARI-KUONA
TASAPAINOISTA LASERABLAATIOMENETELMÄLLÄ

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 12.01.2017.

Valvoja

Professori Pekka Taskinen

Ohjaaja

Diplomi-insinööri Katri Avarmaa

Tekijä Lassi Klemettinen

Työn nimi Kokeellinen hivenainepitoisuuksien määrittäminen kupari-kuona tasapainoista laserablaatiomenetelmällä

Laitos Kemian tekniikan ja metallurgian laitos

Professuuri Metallurgia

Professuurikoodi MT-37

Työn valvoja Pekka Taskinen

Työn ohjaaja / Työn tarkastaja Katri Avarmaa

Päivämäärä 12.01.2017

Sivumäärä 162+49

Kieli suomi

Tiivistelmä

Sekundääriset kuparin lähteet, kuten sähkö- ja elektroniikkaromu (lyhenne SER, engl. WEEE), ovat nousseet tärkeään rooliin kuparin tuotannossa. WEEE-romun määrä kasvaa jatkuvasti sähkö- ja elektroniikkalaitteiden käyttöiän lyhentyessä ja elintason noustessa. Erilaisten säädösten ja kiertotalouteen pyrkimisen myötä tämän romun käsittelyyn on kiinnitettävä erityistä huomiota, jotta sen sisältämät metallit ja muut aineet saadaan talteen mahdollisimman tehokkaasti. Tämä on haastavaa, sillä WEEE-romussa on kymmeniä eri metalleja vaihtelevina pitoisuuksina. Yhtenä varteenotettava prosessointireittinä ovat pyrometallurgiset prosessit, joissa kupari toimii perusmetallina ja muut (hivenaine)metallit jakautuvat sulatuksen aikana kuparin, kuonan ja kaasufaasin välille metallien ominaisuuksista riippuvassa suhteessa.

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia lyijyn, molybdeenin, reniumin ja iridiumin jakautumista sekundäärisessä kuparin sulatusprosessissa sekä pohtia erityisesti LA-ICP-MS-menetelmän etuja ja haasteita näiden metallien faasikohtaisten pitoisuuksien määrittämisessä. Koemenetelmän päävaiheina olivat tasapainotus, nopea sammutus ja suora faasikoostumusanalyysi EPMA- ja LA-ICP-MS-menetelmillä. Kokeet suoritettiin 1300 °C lämpötilassa 16 tunnin tasapainotusajalla, hapen osapainealueella 10^{-10} – 10^{-5} atm. Metallien jakaumia tutkittiin kuparin, $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ kuonien sekä osittain myös spinellien välillä. Kuonien alumiinioksidi liukeni kokonaisuudessaan kokeissa käytetyistä reagoivista alumiinioksidiupokkaista, jotka muodostivat systeemiin alumiini-rautaspinellikyllästyksen. Haluttu hapen osapaine muodostettiin CO-CO₂-kaasuseoksella.

Työssä tutkituista metalleista vain iridiumin pitoisuus ylitti EPMA:n määrittämissä kuparifaasissa. Tätä faasia ei voitu analysoida laserilla soveltuvan ulkoisen standardin puutteen vuoksi. Kuonapitoisuudet määritettiin luotettavasti kaikille tutkituille metalleille, ja laseranalyysisignaaleista voitiin todeta metallien liukenevan kuonaan hyvin homogeenisesti. Spinellipitoisuuksista saatiin laseranalyysillä alustavia tuloksia, joiden mukaan liukoisuus spinelleihin on mahdollisesti heterogeenisempää. Määritettyjen faasikohtaisten pitoisuuksien perusteella iridiumin jakaumakerroin kuparin ja kuonan välillä on noin $10^{6.2}$ hapen osapainealueella 10^{-10} – 10^{-6} atm. Tällä alueella jakaumakerroimen arvo ei näytä juurikaan riippuvan hapen osapaineesta, mikä viittaa iridiumin liukenemiseen metallina. 10^{-5} atm hapen osapaineessa kuonaliukoisuus kasvaa huomattavasti, jolloin jakaumakerroimen arvo laskee. Tällöin iridium vaikuttaa liukenevan kuonaan oksidimuodossa Ir_2O_3 . Lyijy jakautuu selkeästi kuonaan hapen osapaineen noustessa yli 10^{-7} atm, kun taas molybdeeni jakautuu voimakkaasti kuonaan kaikilla tutkituilla hapen osapaineilla. Reniumin pitoisuus kuonassa on hyvin matala kaikilla hapen osapaineilla, ja suurin osa siitä vaikuttaa höyrystyvän kaasufaasiin. Reniumia havaittiin kuitenkin kuparifaasin sekaan pelkistävämmissä olosuhteissa muodostuneissa erkaumissa, jotka sisältävät myös iridiumia ja molybdeenia. Jakaumakerroimen todellisesta arvosta tai liukoisuusmuodosta ei voida lyijyn, molybdeenin ja reniumin osalta sanoa mitään varmaa kuparipitoisuuksien puuttuessa. Tulosten perusteella voidaan varmasti sanoa, että jakaumakerroin kuparin ja kuonan välillä on lyijylle $< 10^5$ ($p\text{O}_2$ 10^{-10} atm) ja < 0.35 ($p\text{O}_2$ 10^{-5} atm), molybdeenille < 0.062 ja reniumille $< 10^{4.3}$ koko tutkitulla hapen osapainealueella. Iridium- ja reniumipitoisuudet kuonan sekaan muodostuneissa kiinteissä spinelleissä vaikuttivat olevan moninkertaiset näiden metallien kuonapitoisuuksiin verrattuna.

Avainsanat sekundäärinen kupari, kuona, molybdeeni, iridium, lyijy, renium, jakautuminen, EPMA, LA-ICP-MS

Author Lassi Klemettinen

Title of thesis Experimental determination of trace element concentrations in copper-slag equilibria with laser ablation technique

Department Department of Chemical and Metallurgical Engineering

Professorship Metallurgy

Code of professorship MT-37

Thesis supervisor Pekka Taskinen

Thesis advisor / Thesis examiner Katri Avarmaa

Date 12.01.2017

Number of pages 162+49

Language finnish

Abstract

Secondary copper sources, such as WEEE, have become increasingly important in the overall production of copper. The amount of WEEE is rapidly increasing due to the decrease in lifetime of electronic appliances and increase in living standards. Proper processing of this waste for efficient recovery of metals and other substances is key in reaching a true circular economy. The composition of WEEE is extremely heterogeneous, containing dozens of different metals, which makes it difficult to find the most suitable processing route for maximum overall efficiency. One potential route is smelting, where copper acts as the base metal and trace elements distribute between copper, slag and gas phases in ratios that depend on the properties of these elements.

The aim of this work was to investigate the distribution of lead, molybdenum, iridium and rhenium during secondary copper smelting and to present the advantages and challenges of LA-ICP-MS technique in determining the concentrations of these trace elements in different phases of the system. The experimental method consisted of equilibration, fast quenching, and direct phase composition analysis with EPMA and LA-ICP-MS. Experiments were carried out at 1300 °C with an equilibration time of 16 hours and oxygen partial pressures varying from 10^{-10} atm to 10^{-5} atm. Distributions between copper, $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ slags, and spinel were investigated. All of the alumina in the system was dissolved from reactive alumina crucibles, which ensured iron-alumina spinel saturation to the system. Desired oxygen partial pressures were achieved by using a mixture of CO and CO₂ gases.

Of the four trace metals investigated, only iridium concentration in copper phase was reliably determined by EPMA. Copper phase could not be analysed using LA-ICP-MS, since a suitable external standard does not yet exist. Slag concentrations were reliably determined for all metals, and based on the laser signals, the investigated metals were quite homogeneously dissolved into the slag phase. Preliminary results for spinel concentrations were obtained using LA-ICP-MS, and they indicate possibly a more heterogeneous dissolution into the spinel phase. Based on the results, the distribution coefficient of iridium between copper and slag is approximately $10^{6.2}$ in oxygen partial pressure range 10^{-10} to 10^{-6} atm, where the value is relatively independent of $p\text{O}_2$, which indicates dissolution as a metallic species. At $p\text{O}_2$ 10^{-5} atm, iridium concentration in slag increases quite rapidly, which lowers the distribution coefficient value. Dissolution into slag as Ir_2O_3 is suggested in oxidizing conditions. Lead is strongly distributed into the slag phase when $p\text{O}_2$ rises above 10^{-7} atm, whereas molybdenum strongly favours the slag phase in the whole $p\text{O}_2$ range investigated. Rhenium concentration in slag is very low in the whole $p\text{O}_2$ range, and most of it appears to volatilize into the gas phase. However, significant rhenium concentrations were detected in precipitates, which formed in the copper phase in reducing conditions. These precipitates contained also iridium and molybdenum. The true values of distribution coefficients and the form of dissolution could not be determined for lead, molybdenum and rhenium, as their concentrations in copper phase were not determined. Based on the results obtained, it can only be concluded that the distribution coefficient between copper and slag for lead is $< 10^5$ at $p\text{O}_2$ 10^{-10} atm and < 0.35 at $p\text{O}_2$ 10^{-5} atm, for molybdenum < 0.062 and for rhenium $< 10^{4.3}$ in the whole $p\text{O}_2$ range investigated. Iridium and rhenium concentrations in the solid spinels surrounded by slag seemed to be considerably higher than concentrations in the slags.

Keywords secondary copper, slag, molybdenum, iridium, lead, rhenium, distribution, EPMA, LA-ICP-MS

Alkusanat

Tämä diplomityö on osa Cleen/CLIC Innovation Oy:n ARVI (Material Value Chains, Materiaalien arvovirrat) -tutkimusohjelmaa. Työ tehtiin Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulun Materiaalitekniikan laitoksen metallurgisen termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmässä, ajanjaksolla 6.6.2016 - 11.1.2017. Työn valvojana toimi professori Pekka Taskinen ja työn ohjasi diplomi-insinööri Katri Avarmaa.

Keväällä 2015 ystäväni lähestyi minua tekstiviestillä kertoen, että termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmässä saattaisi olla tutkimusapulaisen paikka avoinna. Niinpä menin paperit kourassa tapaamaan professori Taskista, ja pari viikkoa myöhemmin aloitin työni ryhmässä. Pääasiallisena vastuualueenani oli SEM-EDS-analyyysien suorittaminen. Hieman yli vuoden aikana opin paljon tutkimuksen tekemisestä ja siihen liittyvistä haasteista sekä tutustuin mahtaviin ihmisiin ja heidän mielenkiintoisiin tutkimusaiheisiinsa. Sain osallistua monenlaisiin projekteihin ja vähitellen työnkuvani laajeni myös muunlaisiin materiaalien karakterisointiin liittyviin tehtäviin. Haluan kiittää professori Taskista tästä tärkeästä mahdollisuudesta, olen oppinut enemmän kuin olisin uskonutkaan. Kiitos myös diplomityöpaikasta, tämä työ on todella haastanut minut sekä kokonaisvaltaisesti lisännyt ymmärrystäni ja kiinnostustani niin sekundääristä kuparin prosessointia, karakterisointimenetelmiä, kuin myös yleisesti kokeellista tutkimusta kohtaan.

Kiitokset kuuluvat myös Vuorimieskillalle, erityisesti Raadille 2014, ja tietenkin Metallikerhon hallitukselle 2015-2016, jossa sain kunnian toimia puheenjohtajana. Opiskelijaelämä on tuonut unohtumattomia kokemuksia ja ollut ikimuistoista aikaa, jota varmasti vanhempana muistelen lämmöllä ja kaiholla. Suuret kiitokset termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmän jäsenille, muun muassa Josephille, Dmitrylle sekä Simonille. Erityiskiitos työni ohjaajalle Kaisulle, joka väsymättä jaksoi opastaa minua eteenpäin ja tarjota arvokkaita neuvoja matkan varrella. Ilman niitä tämän työn sekä oman ymmärrykseni taso olisi jäänyt huomattavasti matalammaksi. Näytteiden koostumuksen analysointiin liittyen kiitokset Geologian Tutkimuskeskuksen Lassille, Mialle ja Hugh'lle. Lopuksi haluan kiittää vanhempiani, sisartani, muita läheisiäni sekä ystäviäni pyyteettömästä tuesta läpi elämäni.

Lassi Klemettinen

Espoossa 12.01.2017

"If we knew what it was we were doing,

it would not be called research, would it?"

- Albert Einstein

Sisällysluettelo

Symbolilista	1
Johdanto	5
Kirjallisuusosuus	10
1. Sekundäärikuparin sulatusteknologiat	10
1.1. Prosessointi primäärisulatoilla	11
1.2. Prosessointi sekundäärisulatoilla	12
1.3. Sekundäärisulattojen uunityyppejä	16
1.3.1. TSL (Isasmelt / Ausmelt)	16
1.3.2. TBRC (Kaldo)	18
1.4. Tutkittavat metallit sekundäärikuparin sulatuksessa	19
2. Termodynamiikka, tasapainot ja jakaumat	21
2.1. Jakaumakertoimen termodynaaminen tausta	22
2.2. Kuonien ominaisuudet ja kuparihäviöt kuoniin	25
2.3. Tutkittavien metallien ominaisuudet ja jakautuminen	31
2.3.1. Lyijy	31
2.3.2. Molybdeeni	33
2.3.3. Iridium	37
2.3.4. Rений	39
2.3.5. Aktiivisuudet	41
3. Analyysilaitteistot	43
3.1. EPMA	43
3.1.1. Laitteisto	44
3.1.2. Elektronien ja näytteen väliset vuorovaikutukset	50
3.1.3. ZAF-matriisikorjaus	51
3.1.4. Syvyys-jakaumafunktio matriisikorjaus	53
3.2. LA-ICP-MS	54
3.2.1. Yleistä	54
3.2.2. Laserablaatio	57
3.2.3. Induktiivisesti kytketty plasma	58
3.2.4. Massaspektrometri	60
3.2.5. Haasteita	62
3.2.6. Kalibrointi	67

3.2.7.	Datan käsittely	69
	Kokeellinen osuus	70
4.	Tasapainotusmenetelmä ja koelaitteisto	70
4.1.	Menetelmän kuvaus	70
4.2.	Koelaitteisto	71
4.3.	Kaasuatmosfääri	73
5.	Koejärjestelyt ja kokeiden toteutus	74
5.1.	Upokas	74
5.2.	Reagenssimateriaalit	75
5.3.	Tarkasteltavan systeemin vapausasteet	77
5.4.	Esivalmistelut	78
5.4.1.	Lämpötilaprofiili uunissa	78
5.4.2.	Tasapainotusajan määrittäminen	79
5.5.	Kokeet	81
5.6.	Näytteenvalmistus ja analyysilaitteiden parametrit	81
5.6.1.	Näytteenvalmistus	81
5.6.2.	SEM-EDS	83
5.6.3.	EPMA	84
5.6.4.	LA-ICP-MS	86
6.	Koetulokset	94
6.1.	Mikrorakenne	94
6.2.	Sulien kuonien koostumus	96
6.3.	Metallien käyttäytyminen ja jakautuminen	99
6.3.1.	Kuparifaasin analysointi laserilla	100
6.3.2.	Sulan kuonafaasin analysointi laserilla	104
6.3.3.	Kuparifaasin pääkomponenttien pitoisuudet ja kuparin jakautuminen	107
6.3.4.	Lyijyn jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin	111
6.3.5.	Molybdeenin jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin	113
6.3.6.	Iridiumin jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin	116
6.3.7.	Reniumin jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin	119
6.4.	Spinellit	121
6.4.1.	Spinellien matriisin koostumus	122
6.4.2.	Hivenaineiden pitoisuudet spinelleissä	127
6.5.	Tulosten tarkastelu	132

7. Yhteenveto	139
8. Jatkotutkimusehdotukset	141
Lähteet	145
Liite 1. Sähkölaitteiden luokittelutaulukko	163
Liite 2. Kupari-hivenaine tasapainopiirrokset	164
Liite 3. Näytteiden mikrorakennekuvat	166
Liite 4. EPMA-analyysitulokset kuparifaasista	178
Liite 5. EPMA-analyysitulokset kuonafaasista	184
Liite 6. EPMA-analyysitulokset spinellifaasista	189
Liite 7. LA-ICP-MS-analyysitulokset kuonafaasista	193
Liite 8. LA-ICP-MS-analyysitulokset spinellifaasista	199
Liite 9. EPMA keskiarvot ja keskihajonnat	200
Liite 10. LA-ICP-MS keskiarvot ja keskihajonnat	207
Liite 11. Jakaumakertoimet	210

Symbolilista

a	- aktiivisuus
C	- systeemin komponenttien lukumäärä
f	- fugasiteetti
F	- vapausasteiden määrä
$\Delta_f G_0$	- Gibbsin standardimuodostumisenergia
K	- tasapainovakio
$L_M^{m/s}$	- metallin M jakaumakerroin kivi- ja kuonafaasin välillä
$L_M^{s/Cu}$	- metallin M jakaumakerroin kuona- ja kuparifaasin välillä
$L_M^{m/Cu}$	- metallin M jakaumakerroin kivi- ja kuparifaasin välillä
$\%M$ tai $m\%$	- metallin M massaprosentti
M_M	- metallin M moolimassa
M	- metalli
MO	- metallioksidi
n_T	- monokationikomponenttien kokonaismoolimäärä <i>per</i> 100g
N	- atomiosuus
p	- osapaine
P	- systeemin faasien lukumäärä
R	- yleinen kaasuvakio ($8,31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
T	- lämpötila
Δx	- pitoisuuden (m-%) keskihajonta kuparifaasissa
\bar{x}	- pitoisuuden (m-%) keskiarvo kuparifaasissa
Δy	- pitoisuuden (m-%) keskihajonta kuonafaasissa
\bar{y}	- pitoisuuden (m-%) keskiarvo kuonafaasissa
(g)	- kaasufaasi
(l)	- nestefaasi
(s)	- kiinteä faasi

γ	- aktiivisuuskerroin
γ^0	- aktiivisuuskerroin äärettömän laimeassa liuoksessa (rajoittava aktiivisuuskerroin)
(MO) tai ()	- liuennut kuonaan
[M] tai []	- liuennut metalliin (metalliseen kupariin)

Analyysilaitteistot

b_s, c_s	- elektronikuorikohtaisia vakioita ionisaatiotodennäköisyydelle
c	- valon nopeus tyhjiössä (299 792 458 m/s)
C	- alkuaineen pitoisuus (m-%)
cps_{nij}	- alkuaineen i isotoopin j keskimääräinen signaalin määrä (tausta vähennettynä) analyysissa n
d	- (röntgensäteitä heijastavien) kidetasojen välinen etäisyys
E	- energia
h	- Planckin vakio ($6.62607 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$)
I	- intensiteetti
k	- k -arvo, alkuainekohtainen vakio
n	- heijastuksen kertaluku (positiivinen kokonaisluku)
n_s	- elektronien määrä elektronikuorella
$pitoisuus_{ni}$	- alkuaineen i pitoisuus (m-%) analyysissa n
Q	- poikkipinta-ala (todennäköisyys) sironnalle tai ionisaatiolle
R	- tarkennusympyrän säde
R_m	- syvyys, jossa syvyys-jakaumafunktio saa maksimiarvon
R_x	- röntgensäteiden syntymisen maksimisyvyys
$runsaus_j$	- isotoopin j runsaus luonnossa
$saanto_{ni}$	- alkuaineen i keskimääräinen signaalin määrä <i>per</i> ppmw analyysissa n
$saanto_{ns}$	- sisäisen standardialkuaineen s keskimääräinen signaalin määrä <i>per</i> ppmw analyysissa n
U	- ylijännite

Z	- atomin järjestysluku
λ	- (röntgensäteilyn) aallonpituus
ϕ_e	- sirontakulma
$\phi(\rho z)$	- syvyys-jakaumafunktio
θ	- Braggin kulma
$\Delta M/M$	- resoluutio

Lyhenteet

amu	- atomic mass unit; atomimassayksikkö
ArF	- argonfluoridi (lasertyyppi)
BSE	- Backscattered electron; takaisinsironnut elektroni
EDS	- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; Energiadisersiivinen röntgenspektroskopia
EPMA	- Electron Probe Micro-Analysis; Elektronisäde-mikroanalyysi
ESA	- electrostatic sector; sähköstaattinen sektori
GTK	- Geologian Tutkimuskeskus
ICP-AES	- Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry; Induktiivisesti kytketty plasma – atomiemissiospektrometria
ICP-SFMS	- Inductively Coupled Plasma – Sector Field Mass Spectrometry; Induktiivisesti kytketty plasma – sektorikenttämassaspektrometria
ICSG	- International Copper Study Group
INAA	- Instrumental Neutron Activation Analysis
LA-ICP-MS	- Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry; Laserablaatio - induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometria
LSM	- Layered Synthetic Microstructure; Kerroksittainen synteettinen mikrorakenne
MDL	- Minimum Detection Limit; määrittäjäraja
MSA	- magnetic sector; magneettinen sektori
Nd:YAG	- Neodyymi-dopattu yttrium-alumiinigranaattikide (lasertyyppi)

PAP	- Pouchou and Pichoir - matriisinkorjausmalli
PCB	- polykloorattu bifenyylä
PM, PGM	- platinaryhmän metalli
ppbw	- miljardisosa (m-%)
ppmw	- miljoonasosa (m-%)
SDD	- Silicon Drift Detector; pii-ajautumadetektori (EDS:n yhteydessä)
SE	- Secondary electron; sekundäärinen elektroni
SEM	- Scanning Electron Microscope; Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SER	- Sähkö- ja elektroniikkaromu (<i>engl. WEEE</i>)
TBRC	- Top-Blown Rotary Converter
TSL	- Top Submerged Lance
USGS	- United States Geological Survey
UV	- ultravioletti
WDS	- Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy; Aallonpituusdispersiivinen röntgenspektroskopia
WEEE	- Waste electrical and electronic equipment
ZAF	- atomiluku-absorptio-fluoresenssikorjaus

Johdanto

Elektroniset laitteet, kuten tietokoneet, tabletit ja älypuhelimet, ovat suuressa roolissa nyky-yhteiskunnassa ja tulevat maailmanlaajuisesti yhä yleisemmiksi elintason kohotessa. Laitteiden käyttöikä on kuitenkin lyhyt johtuen muun muassa teknologian nopeasta kehityksestä, mikä johtaa laitteiden ja niiden osien päätymiseen jätteeksi. Tähän jättekategoriaan viitataan lyhenteellä WEEE (*waste electrical and electronic equipment; suomeksi sähkö- ja elektroniikkaromu, SER*). [1]

WEEE-romu on muodostumassa suureksi ongelmaksi sen nopeasti kasvavan määrän vuoksi. Maailmanlaajuiset määrät on koottu taulukkoon 1 [2], josta käy ilmi romun kasvava kokonaismäärä sekä kasvava trendi yhden ihmisen tuottaman jätteen määrässä. WEEE:n määrän kasvu on jo vuosia ollut noin kolme kertaa nopeampaa kuin minkään muun kotitalousjättekategorian [3]. Halvin tapa käsitellä WEEE-romua on ollut viedä se kaatopaikalle lähelle keräyspistettä, mutta monien maiden hallitukset, kansainväliset sopimukset sekä kansainvälisten yhteisöjen jätteen käsittely- ja määrittelyperiaatteet [4] rajoittavat nykyään tätä käytäntöä. Tällaiset rajoitukset ovat tärkeitä pyrkiessämme kohti kierrätysyhteiskuntaa ja kiertotaloutta. Yksi esimerkki kaatopaikalle läjittämisen vaikutuksista on vaarallisten aineiden, kuten useiden raskasmetallien, liukeneminen ympäristöön [5, 6]. Kaatopaikkaläjityksen seurauksena myöskään romun sisältämiä arvokkaita aineita, kuten metalleja ja erityisesti platinaryhmän metalleja, ei saada talteen.

Taulukko 1. WEEE:n kokonaismäärä maailmassa sekä sen tuotantomäärä ihmistä kohden. Luvut vuodesta 2015 eteenpäin (kursivoitu) ovat ennusteita. [2, muokattu]

Vuosi	WEEE:n määrä maailmassa (Mt)	Ihmisten lukumäärä (miljardia)	WEEE:n määrä (kg/ihminen)
2010	33.8	6.8	5.0
2011	35.8	6.9	5.2
2012	37.8	6.9	5.4
2013	39.8	7.0	5.7
2014	41.8	7.1	5.9
<i>2015</i>	<i>43.8</i>	<i>7.2</i>	<i>6.1</i>
<i>2016</i>	<i>45.7</i>	<i>7.3</i>	<i>6.3</i>
<i>2017</i>	<i>47.8</i>	<i>7.4</i>	<i>6.5</i>
<i>2018</i>	<i>49.8</i>	<i>7.4</i>	<i>6.7</i>

WEEE:n määritelmässä (EU-direktiivi 2002/96/EC) [7] sähkö- ja elektroniikkalaitteella tarkoitetaan:

”- - mainittuihin luokkiin kuuluvaa laitetta, joka toimiakseen asianmukaisesti tarvitsee sähkövirtaa tai sähkömagneettista kenttää tai joka on tarkoitettu tällaisen virran tai kentän synnyttämiseen, siirtämiseen tai mittaamiseen ja joka on suunniteltu käytettäväksi enintään 1000 voltin vaihtojännitteellä tai enintään 1500 voltin tasajännitteellä” (direktiivin luokat ovat liitteessä 1)

ja sähkö- ja elektroniikkalaiteromulla (SER, WEEE) tarkoitetaan:

”sähkö- ja elektroniikkalaitteita, jotka ovat - - jätettä, mukaan lukien kaikki komponentit, osakoonpanot ja kuluvat materiaalit, jotka ovat osa tuotetta silloin, kun se poistetaan käytöstä”

WEEE-romuun eivät siis kuulu suuret teollisuuslaitteet (nimellisjänniterajoite), mutta kaikki muut sähkölaitteet suurista kylmälaitteista matkapuhelimiin luetaan kuuluvaksi tähän kategoriin. Tällaista jätettä syntyy eniten suurissa kaupungeissa, joten jätteen käsittelyn tulisi myös tapahtua kaupunkien läheisyydessä korkeiden kuljetuskustannusten välttämiseksi. [1]

Taulukossa 2 jaotellaan WEEE:n määriä tarkemmin alueittain (vuonna 2010, [5]). Taulukosta nähdään, että Yhdysvalloissa kotimainen talteenotto on prosentuaalisesti hyvin pientä, ja suuri osa romusta viedään muihin maihin. Vientimaissakaan romua ei välttämättä käsitellä asianmukaisesti, vaan se läjitetään esimerkiksi kaatopaikalle. Yleisesti romun potentiaalista jää suuri osa hyödyntämättä.

Taulukko 2. Maailman eri alueiden vuosittainen WEEE:n kotitaloustuotanto sekä romun käsittelytavat. Luvut ovat vuodelta 2010. [5, muokattu]

Maa/alue	Vuosittainen kotitaloustuotanto	Kaatopaikalle, varastoon tai polttoon	Kotimainen talteenotto	Vuosittainen vienti	Vuosittainen tuonti
Yhdysvallat	8.4	5.7	0.42	2.3	—
EU-25	8.9	1.4	5.9	1.6	—
Japani	4	0.6	2.8	0.59	—
Kiina	5.7	4.1	4.2	—	2.6
Intia	0.66	0.95	0.68	—	0.97
Länsi-Afrikka	0.07	0.47	0.21	—	0.61

Luvut miljoonia tonneja.

WEEE:n koostumus on hyvin heterogeeninen, sisältäen ei-metallisia materiaaleja, kuten muoveja, kumia, puuta, keraameja ja lasia, sekä hyvin monia eri metalleja vaihtelevina pitoisuuksina [1]. Yleisesti WEEE:n on arvioitu sisältävän 65-70 m-% metalleja, 19-21 m-% muoveja sekä 5 m-% lasia [8, 9]. Metallit ja niiden pitoisuudet vaihtelevat suuresti riippuen lähteestä sekä tarkasteltavasta ajanjaksosta. WEEE:stä löytyvät värimetallit voidaan jakaa arvokkaiisiin (esimerkiksi kupari, kulta, hopea, platina) ja vaarallisiin (esimerkiksi lyijy, kadmium, elohopea) [10]. Metallipitoisuuksien vaihtelusta riippumatta yleisinä havaintoina voidaan kuitenkin todeta [9, 11, 12]:

- ”ruskeat tuotteet” eli kevyt kulutuselektroniikka sisältää paljon arvometalleja
- ”valkoiset tuotteet” eli jääkaapit, uunit ja tiskikoneet sisältävät edellistä paljon vähemmän arvometalleja suhteessa kokonaisvolyymiin
- kaupalliset tieto- ja teletekniset laitteet sisältävät prosentuaalisesti enemmän arvometalleja kuin kumpikaan edellä mainituista kategorioista
- vanhemmat laitteet sisältävät enemmän arvometalleja kuin uudet, mutta niissä on vastaavasti myös enemmän vaarallisia metalleja

Ainoa tapa vaikuttaa merkittävästi WEEE:hen liittyvään kestävyysongelmaan on luoda tehokas kierrätys- ja talteenottojärjestelmä tälle romulle. WEEE:n sisältämien metallien kierrätys vähentää primääriraaka-aineen tarvetta ja täten säästää niukkoja luonnonvaroja. Lisäksi köyhien primääristen arvometallimalmien louhiminen vaatii suuria maa-alueita, tuottaa suuria määriä jätevesiä ja rikkidioksidia, kuluttaa paljon energiaa sekä aiheuttaa mittavat hiilidioksidipäästöt. WEEE:n asianmukainen uudelleenprosessointi ja kierrätys minimoisivat luonnolle ja ihmisille aiheutuvat haittavaikutukset, kun luontoon ei päätyisi vaarallisia aineita romunkaato- ja kierrätyspaikoilta ja toisaalta metallien uudelleenprosessoinnilla pystytään vähentämään huomattavasti energiankulutusta sekä päästöjä. WEEE sisältää myös useita harvinaisia ja arvokkaita metalleja, joiden talteen saanti on tärkeää resurssitehokkuuden ja kestäväen tulevaisuuden kannalta. Näiden metallien pitoisuudet WEEE:ssä ovat usein merkittävästi korkeampia kuin primäärimalmeissa tai rikasteissa. [1]

WEEE:stä ei siis nykyään kannata puhua romuna, vaan arvokkaana sekundäärisenä raaka-aineena. Tämä raaka-aine voidaan hyödyntää hydro- ja/tai pyrometallurgisissa prosesseissa, jolloin metalleista saadaan suuri osa talteen ja uudelleenkäyttöön. Tämän työn kannalta olennaisia prosesseja ovat pyrometallurgiset sulatusmenetelmät, joissa sekundäärisiä kuparin lähteitä, kuten WEEE:tä, voidaan sulattaa sellaisenaan tai primääriraaka-aineen seassa.

Tässä diplomityössä tutkitaan neljän hivenainemetallin (lyijy, molybdeeni, iridium ja renium) jakautumista metallisen kuparin ja kuonan välillä sekundäärisen kuparisulatuksen prosessointiolosuhteissa. Tutkimus toteutetaan kahdessa osassa. Ensimmäisenä on kirjallisuusosa, jossa selvitetään kuparin ja tutkittavien metallien termodynamiikkaa, tasapainoja ja metallien jakautumista metallisen kuparin ja kuonan välillä sekä esitellään käytetyt analyysimenetelmät. Kirjallisuusselvityksen jälkeisessä kokeellisessa osassa tutkitaan mainittujen neljän metallin jakautumista metallisen kuparin ja alumiini-rautaspinellikyllästeisen rautasilikaattikuonan välillä yhdessä lämpötilassa hapen osapaineen funktiona, kahdella eri kuonan koostumuksella.

Koemenetelmänä toimi tasapainotus - nopea sammutus - suora faasikoostumusanalyysi (EPMA- ja LA-ICP-MS laitteistoilla), jota on sovellettu jakaumien tutkimukseen vasta vähän aikaa. [13] Menetelmällä on mahdollista saada hyvin tarkkaa tietoa hivenaineiden jakautumisesta tutkittavien faasien välillä, ja se mahdollistaa faasikohtaiset koostumusmittaukset kiinteistä näytteistä. Kuonat (lähtökoostumuksiltaan $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ja $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{Fe/SiO}_2 = 1.3$) valmistettiin synteettisistä lähtöaineista. Kutakin tarkasteltavaa metallia lisättiin systeemiin 1 m-% kupariseoksen massasta; iridium, renium ja lyijy lisättiin kupariseoksen joukkoon metalleina, ja molybdeeni lisättiin kuonaseokseen MoO_2 :na. Reagoivien alumiinioksidiupokkaiden käyttö varmisti systeemiin spinellikyllästyksen ja mahdollisti sekundäärikuparin sulatuksen prosessiolosuhteiden simuloimisen, sillä alumiinioksidin läsnäolo kuonassa on yksi merkittävimmistä eroista primääri- ja sekundäärisulatuksen välillä. Kokeet suoritettiin yhdessä lämpötilassa (1300°C) kahdella eri kuonan koostumuksella ja tavoiteltu hapen osapaine ($10^{-10} \leq p\text{O}_2 \leq 10^{-5} \text{ atm}$) muodostettiin CO-CO_2 kaasuseoksella. Kaikkia kokeita tehtiin kaksi kappaletta, ja kumpikin koesarja käsitti 12 koetta. Alustavat faasianalysit suoritettiin SEM-EDS laitteistolla ja tarkemmat analyysit EPMA-mittauksilla. Kuten Katri Avarmaa ansiokkaan diplomityönsä [13] jatkotutkimusehdotuksissa totesi, EPMA-mittausten määrittämisrajat eivät välttämättä riitä hivenaineiden pitoisuuksien määrittämiseen kuonissa. Ehdotuksena oli käyttää kuonien analysointiin LA-ICP-MS laitteistoa, jonka määrittämisrajat ovat parhaimmillaan useita kertaluokkia alhaisemmat. Niinpä tässä työssä kuonat analysoitiin myös kyseisellä laitteistolla mahdollisimman tarkkojen tulosten saamiseksi.

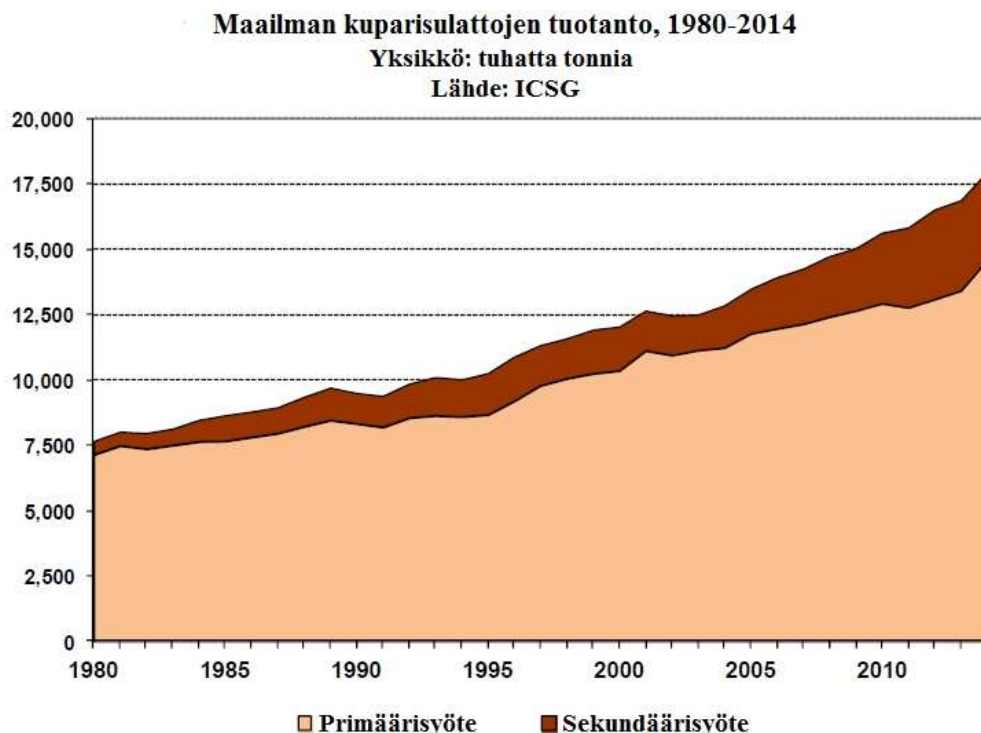
Tämän diplomityön kappaleessa 1 esitellään sekundäärisessä kuparin prosessoinnissa käytettyjä pyrometallurgisia teknologioita. Kappaleessa 2 perehdytään kirjallisuudesta löytyviin tutkittavien metallien jakaumiin, jakaumakertoimen termodynaamiseen taustaan sekä alumiinioksidin vaikutukseen rautasilikaattikuonien ominaisuuksiin. Kappale 3 esittelee työssä käytetyt EPMA-

ja LA-ICP-MS –analyysilaitteistot sekä niiden sovelluskohteita ja haasteita. Kappale 4 aloittaa kokeellisen osuuden ja siinä kerrotaan tasapainotusmenetelmästä ja koelaitteistosta. Kappaleessa 5 paneudutaan koejärjestelyihin ja kokeiden toteutuksen yksityiskohtiin sekä analyysilaitteiston asetuksiin. Kappaleessa 6 esitellään ja tarkastellaan kokeiden tuloksia, ja koko työn sisältö tiivistetään kappaleessa 7. Työn aikana heränneitä jatkotutkimusaiheita ehdotetaan kappaleessa 8.

Kirjallisuusosuus

1. Sekundäärikuparin sulatusteknologiat

Kuvassa 1 esitetään maailman kuparisulattojen yhteenlaskettu kuparintuotanto, joka vuonna 2014 oli noin 18 miljoonaa tonnia [14]. Kuvasta nähdään, että sekundäärikuparin osuus syötteissä on kasvanut melko nopeasti varsinkin viimeisen kymmenen vuoden aikana.



Kuva 1. Maailman kuparisulattojen tuotanto ja sen jakautuminen primääri- ja sekundäärituotantoon. Yhteenlaskettu tuotantomäärä vuonna 2014 oli noin 18 miljoonaa tonnia. [14, muokattu]

Kuparipitoisen romun prosessointireitti määritellään romun koostumuksen, sijainnin, seosaineiden sekä valtioiden lakien ja säännösten perusteella. WEEE-romussa seosaineilla on suuri merkitys, sillä arvokkaat aineet halutaan talteen mahdollisimman hyvällä saannolla kannattavuuden parantamiseksi, ja haitalliset aineet halutaan talteen ympäristön suojelemiseksi ja lisäkustannusten välttämiseksi. [15] Arvokkaiden tai haitallisten metallien mahdollisimman tehokas talteen saanti edellyttää käytännössä integroituja prosessilaitoksia, joissa yhdistetään pyro-,

hydro- ja sähkömetallurgisia prosessivaiheita. Tässä kappaleessa esitellään pyrometallurgisia sekundäärikuparin sulatukseen soveltuvia menetelmiä ja niiden erityispiirteitä, eikä niinkään kokonaisia prosessilaitoksia eri osa-alueineen.

Kuparin tuottaminen sekundäärisistä raaka-aineista on huomattavasti ympäristöystävällisempää kuin primäärituotanto. Sulatuksen, konvertoinnin, raffinoinnin ja kuljetuksen huomioon ottaen sekundäärisen kuparintuotannon vaatima energia voi olla sähkönsalalta vain noin kymmenesosa ja fossiilisten polttoaineiden osalta noin puolet primäärituotannon (sisältäen edellä mainittujen prosessivaiheiden lisäksi louhimisen ja rikastuksen) energiantarpeesta. [16, 17]

1.1. Prosessointi primäärisulatoilla

Sekundääristä kuparisyötettä voidaan lisätä kolmeen primäärisen kuparintuotannon prosessivaiheeseen: kuparirikasteen sulatukseen, konvertointiin (yleisin) tai anodiuniin. Sekundäärikuparisyötteessä ei yleensä ole rikkiä, joten tämä syöte on energian nettokuluttaja. Tämän vuoksi sekundäärisen kuparin lisääminen on melko vähäistä sellaisiin sulatusuuneihin, jotka muutenkin tarvitsevat toimiakseen ulkoista polttoainetta. Liekkisulatusuuniin lisäämisen kannalta ongelmana on romun saattaminen tarpeeksi pieneen partikkelikokoon. Mahdollisimman hienojakoista elektroniikkaromua saatetaan kuitenkin lisätä pienissä määrin liekkisulatusuuneihin joutuessa romun muovipitoisuudesta, sillä muovilla on lämpöarvoa sulatuksessa. Muovin jaksoittainen palaminen aiheuttaa savu- ja hiukkaspäästöjä, joiden kerääminen on tärkeää. Suljettu liekkisulatusuuni tarjoaa tähän paremman mahdollisuuden kuin esimerkiksi Peirce-Smith tyyppinen konvertteri. [15] Kupariromun syöttäminen toisen tyyppisiin sulatusuuneihin on yksinkertaisempaa, ja esimerkiksi Mitsubishi- ja Noranda-prosesseja on muokattu soveltumaan syötteille, joissa on mukana sekundäärikuparia. [18, 19] Mitsubishi-prosessissa suhteellisen hienojakoinen romu sekoitetaan rikasteeseen, ja puhalletaan sulatusprosessiin pyörivien lanssien kautta. Suurempi kokoinen romu voidaan syöttää sulatus- ja konvertointiuneihin päällä ja sivuilla sijaitsevien laskuaukkojen kautta. Mitsubishi-prosessin konvertointi on erittäin eksotermistä, mikä sallii suurtenkin romumäärien sulattamisen konvertointiunissa.

Toisin kuin sulatusuuneissa, konverttereissa romu on yleisestikin hyödyllistä (ei vain Mitsubishi-prosessissa), koska se kuluttaa konvertoinnin tuottamaa ylimääräistä lämpöä. Riippuen kivipro-

sentista, happirikastuksesta ja romun koostumuksesta, sekundäärisen syötteen osuus konvertteripanoksesta voi olla jopa yli 35 %. Primäärikonverttereihin tarvitaan yleensä korkeampilaa-
tuista romua, mutta myös vähemmän kuparia sisältävää romua voidaan käyttää, mikäli muovin
osuus ei ole liian suuri. [20]

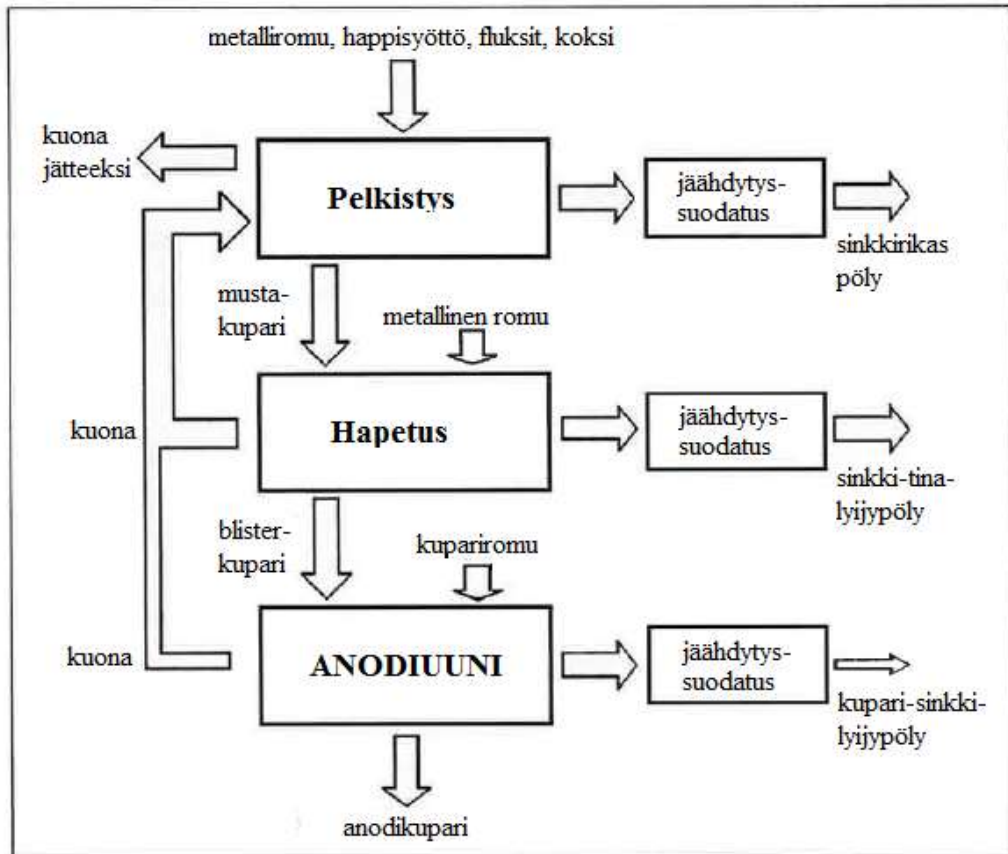
Romua voidaan lisätä myös anodiuniin, mutta tämä romu koostuu tyypillisesti suoraan kierrä-
tettävistä romuanodeista. Anodiunit on suunniteltu käsittelemään sulaa raakakuparia (*engl.
blister copper*), joten romun sulattaminen uunissa saattaa olla hidasta [21]. Uudentyyppiset
suunnitteluratkaisut voivat kuitenkin tehdä myös anodiuneista romun käsittelyyn paremmin
soveltuvia [22].

1.2. Prosessointi sekundäärisulatoilla

Kupariromua voidaan käsitellä myös sekundäärikuparin sulatoilla, joiden prosessit on suunnit-
teltu erityisesti sekundäärisyötteen käsittelyyn. Jokainen sekundäärisulatto on erilainen, mutta
niiden prosessit voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan: metallisulatot ja mustakupari (*engl.
black copper*) sulatot. Metallisulatot sijaitsevat pääosin Kiinassa ja ne pystyvät käsittelemään
tehokkaasti vain korkeamman metallipitoisuuden omaavia romuja [21, 23]. Suurin osa maailman
sekundäärisulatoista käyttää mustakupariprosessia, jossa voidaan käsitellä myös metallipitoi-
suudeltaan alhaisempia romujakeita. [15] Alhaisemman metallipitoisuuden jakeita käsittelevien
sekundäärisulattojen prosesseja on esitelty lyhyesti taulukossa 3 [24, 25] ja mustakupariproses-
sin yksinkertaistettu prosessikaavio on esitetty kuvassa 2 [1].

Taulukko 3. Sekundäärikuparin prosessointimenetelmiä ja niiden ominaispiirteitä. [24, 25] TSL = Top Submerged Lance, PM = Platinaryhmän metallit.

Prosessi	Talteen otettavat metallit	Prosessin kuvaus
Umicore, Belgia	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb, Te	<i>Kuparilinja:</i> Isasmelt sulatus → raakakupari → raffinointi → Cu + PM-pitoinen jäännös <i>Lyijylinja:</i> lyijymasuuni → raakalyijy + speissi (Ni, As) → raffinointi → Pb, Sn, Sb, Bi + PM-pitoinen jäännös <i>PM talteenotto:</i> Jäännökset kupari- ja lyijylinjoilta → kupellointi → PM raffinointi → PM:t + In, Se, Te
Umicoren testit	Au, Ag, Pd, Pt, Se, Ir, Ru, Rh, Cu, Ni, Pb, In, Bi, Sn, As, Sb, Te	E-romun muovin energia- ja pelkistyskapasiteetin testaus sulatuksen aikana
Boliden Rönnskär, Ruotsi	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	<i>Kuparilinja:</i> Sulatus (Kaldo-uunissa) → sinkkipöly (klinkkeröintiin ja Oddan sinkkisulatolle) + mustakupari → konvertointi → Cu raffinointi → Cu + PM-jäännös → PM raffinointi (PM:t + Se) <i>Lyijylinja:</i> Kaldo-uuni → PM-fraktio (syötetään Cu-konvertointiin) + Pb-fraktio → Pb raffinointi
Rönnskärin sulattojen testit	Cu ja PM:t	PC-romun syöttö sinkin höyrystysprosessiin, muovin käyttö pelkistimenä. PM:t jakautuvat kupariin ja ne otetaan talteen myöhemmässä vaiheessa
Noranda, Canada	Cu, Au, Ag, Pd, Pt, Se, Te, Ni	E-romun ja kuparirikasteen sulatus → konvertointi → anodien valu → raffinointi → Cu + PM:t → PM raffinointi → PM:t + Se, Te
Outotec, Suomi	Zn, Cu, Au, Ag, In, Pb, Cd, Ge	Ausmelt TSL uuni, e-romun sulattaminen kupari/lyijy/sinkkiprosessissa.
Dowa Mining, Japani	Cu, Au, Ag	TSL kuparinsulatus lyijy/sinkkisulatus- ja raffinointiprosessien yhteydessä
LS-Nikko, Korea	Au, Ag, PM:t	TSL sulatus → raffinointi
Aurubis, Saksa	Cu, Pb, Zn, Sn, PM:t	<i>Kayser-kierrätysprosessi:</i> Sulatus TSL-uunissa → mustakupari + ZnO lentopöly → konvertointi (+Sn-Pb kiertouuni) → kuparianodit + SnSb-seos → Cu raffinointi → Cu + PM-pitoinen anodilieju → PM raffinointi



Kuva 2. Mustakuparisulatuksen yksinkertaistettu prosessikaavio [1, muokattu].

Mustakupariprosessiin voidaan syöttää lähes kaikenlaista kupariromua (alakappaleessa 1.3.1. esiteltävän Isasmelt-uunin syötteen kuparipitoisuus voi tyypillisesti vaihdella 1-80 % välillä [16]). Elektroniikkaromussa olevat (arvokkaat ja haitalliset) epäpuhtaudet ovat hyvin erilaisia kuin primääririkasteissa, mikä johtaa erilaisiin prosessointiolosuhteisiin epäpuhtauksien talteen saamiseen ja kaasujen käsittelyn optimoimiseksi. Tärkeä ero on myös alhaisemman kuparipitoisuuden romujakeiden sisältämät alumiini ja alumiinioksidi, jotka vaikuttavat muodostuvan kuonan ominaisuuksiin (kappale 2.2). [26]

Mustakupariprosessissa käytettävät uunityypit ovat erittäin joustavia, joten ne voidaan optimoida erilaisille raaka-aineille. Yleisesti ottaen raaka-aineiden metallit eivät ole läsnä pelkästään puhtaina metalleina, vaan myös oksidoituneina. Lämpöä ja hiilimonoksidia johdetaan uuneihin polttamalla esimerkiksi koksia tai maakaasua, mikä johtaa yhtälön (1) mukaiseen reaktioon:



Muodostuneen hiilimonoksidin avulla syötteessä olevat oksidit saadaan pelkistettyä metalleiksi (tai matalampiarvoisiksi oksideiksi) esimerkiksi yhtälöiden (2) ja (3) mukaisesti:



Myös romun sisältämä metallinen rauta voi pelkistää (helposti pelkistyviä) oksideja, kuten Cu_2O , yhtälön (4) mukaisesti:



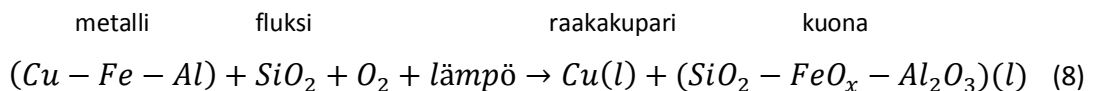
Sekundäärisessä kuparin prosessoinnissa käytettävät pelkistysuunit tai -prosessit tuottavat kolmenlaisia reaktiotuotteita:

- Sulaa mustakuparia, joka sisältää noin 80 % kuparia. Metallin muut pääkomponentit ovat (syötteen koostumuksesta riippuen) rauta, tina, lyijy, sinkki ja nikkeli.
- Sulaa kuonaa, jonka pääkomponentit ovat FeO , SiO_2 ja Al_2O_3 (sekä CaO ja Cu_2O).
- Poistokaasuja, joiden pääkomponentit ovat CO , CO_2 , N_2 ja H_2O sekä metalli- ja metallioksidihöyryt. [15]

Mustakuparin konvertointi eli hapetus voidaan suorittaa joko samassa uunissa kuin pelkistys tai vaihtoehtoisesti esimerkiksi Peirce-Smith-tyyppisessä konvertterissa. Hapetusvaiheen tarkoituksena on tuottaa raakakuparia (95-97 % Cu) hapettamalla helposti oksidoituvat metallit, kuten rauta, lyijy, sinkki ja tina kuonafaasiin. Samalla hapettuu myös jonkin verran kuparia ja nikkeliä. [15] Reaktioita kuvaavat esimerkiksi yhtälöt (5-7):



Hapetusvaiheen aikainen kokonaisreaktio pääkomponenttien osalta on esitetty reaktioyhtälössä (8). Mustakuparin konvertointi ei tuota juurikaan lämpöä (toisin kuin kuparikiven konvertointi), joten prosessi- ja reaktiolämpö on tuotava polttamalla ulkopuolista polttoainetta. Aiemmin mainittu kuparin osittainen hapettuminen kuonaan tapahtuu reaktion (9) mukaisesti.





Hapetusvaiheen jälkeiset reaktiotuotteet ovat:

- a) Raakakupari, joka sisältää noin 95-97 % kuparia.
- b) Sula kuona, jonka pääkomponentit ovat FeO_x , SiO_2 ja Al_2O_3 sekä 10-30 % Cu_2O (+ muita oksideja, riippuen syötteen koostumuksesta).
- c) Poistokaasut, joista kerätään talteen muun muassa lyijy ja tina.

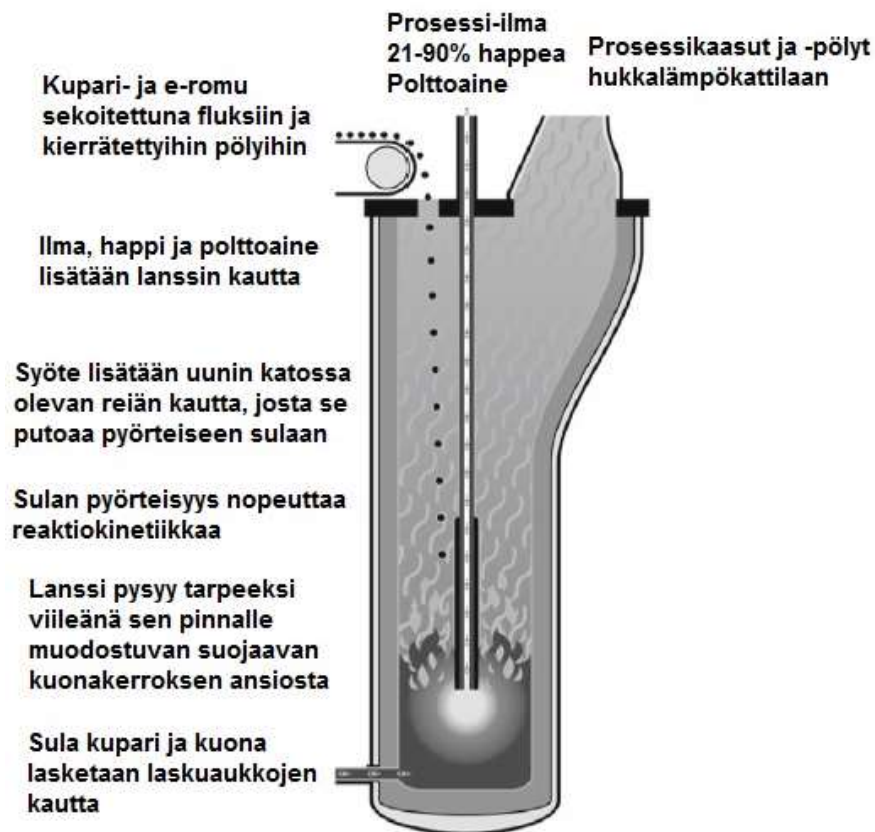
Jos sekundäärinen syöte omaa korkean kuparipitoisuuden ja sisältää hyvin vähän oksidisia materiaaleja, hapetus voidaan suorittaa myös ennen pelkistystä. Näiden kahden vaiheen jälkeen saadaan kuitenkin vasta mustakuparia, joten raakakuparin tuottamiseksi tarvitaan vielä toinen hapetusvaihe. [1] Raakakupari syötetään anodiuniin, jossa tapahtuu viimeinen, tarkasti kontrolloitu hapetusvaihe ennen anodivalua. Valetut anodit puhdistetaan elektrolyytisesti eli rafinoidaan. Raffinoinnissa syntyvästä anodiliejusta otetaan talteen arvometallit, kuten kulta, hopea ja PGM:t. Kuona kierrätetään takaisin aiempiin prosessivaiheisiin kuparin talteen saamiseksi. [15]

1.3. Sekundäärisulattojen uunityyppejä

Kuten on aiemmin mainittu, jokainen sekundäärisulatto on erilainen. Kuparin sulatukseen käytetään muutamia peruseriaatteiltaan erilaisia uuneja, joista ehkä tärkeimmät ovat TSL (*engl. Top Submerged Lance*) ja TBRC (*engl. Top Blown Rotary Converter*) – tekniikat, jotka esitellään alla hieman tarkemmin.

1.3.1. TSL (Isasmelt / Ausmelt)

1970-luvun alussa alettiin kehittää teknologiaa, jolla voitaisiin syöttää hiiltä tinakuoniin uunin ylhäältä tulevan lanssin avulla. Tavoitteena oli parantaa pelkistyskinetiikkaa. Kehitystyö johti moniin pyrometallurgisiin prosesseihin sopivaan tekniikkaan, mukaan lukien sulfidirikasteiden sekä sekundääristen lähteiden sulattamiseen ja konvertointiin. Tänä päivänä teknologiaa käytetään muun muassa kuparin valmistuksessa, ja se tunnetaan yleisesti TSL-tekniikkana. Uunin kaaviokuva prosessia selventävine teksteineen on esitetty kuvassa 3 [16].



Kuva 3. TSL-uunin (Isasmelt) kaaviokuva [16, muokattu].

TSL-tekniikkaan perustuvia sulatusuuneja markkinoidaan nimillä Isasmelt ja Ausmelt, ja molemmat ovat peruseriaatteiltaan hyvin samanlaisia. Tekniikka perustuu stationääriseen pystyuuniin, johon happi, ilma ja polttoaine syötetään yläpuolisen lanssin avulla. Lanssin kärki ylettyy sulan pinnan alapuolelle, mikä mahdollistaa sulan tehokkaan sekoituksen ja nopean reaktiokinetiikan. Kuonaroiskeet muodostavat lanssin pinnalle suojaavan kerroksen, joka pidentää lanssin käyttöikä. Uuni on kokonaisuudessaan hyvin suljettu, jottei prosessissa syntyviä kaasuja pääse vapautumaan kontrolloimattomasti. [16] Uunin pystysuora asento mahdollistaa suhteellisen pienen lattiapinta-alan käytön (tyypillinen uunin korkeus on noin 12 m ja halkaisija noin 3.5 m). Uunin sisäseinät on päällystetty kromi-magnesiittivuorauksella. [27]

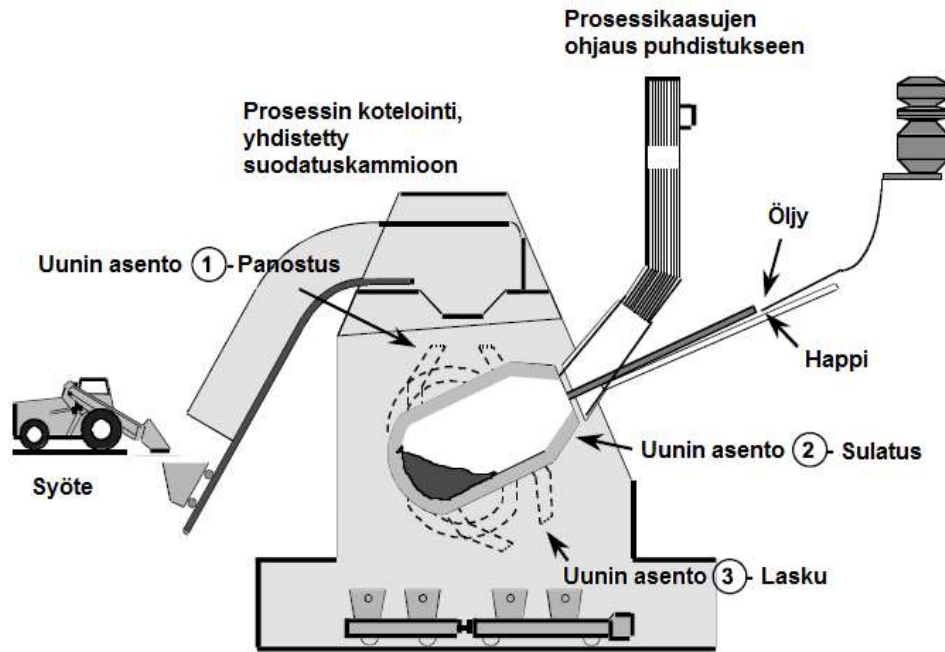
WEEE:stä ja muusta kupariromusta koostuva syöte tuodaan uuniin sen katossa olevasta aukosta, ja romun sulaminen tapahtuu sulassa kuonafaasissa. Pääasialliset kemialliset reaktiot ja syötemateriaalin harme-metallien (*engl. gangue metals*, esimerkiksi alumiini) oksidoituminen tapahtuvat kuonafaasissa. Sulatuksessa tapahtuva hapensiirtoprosessi saadaan aikaan raudan kont-

rolloidulla oksidoitumisella kuonaan (FeO) ja sitä seuraavalla vähäisellä magnetiitin (Fe₃O₄) muodostumisella. Mahdollisimman vähäinen magnetiitin muodostuminen on toivottavaa kuonan ominaisuuksien kannalta, mutta toisaalta magnetiitti myös suojaa vuorausmateriaaleja kulumiselta. Magnetiitin määrä vaihtelee prosessivaiheen (hapen osapaineen) mukaan. Lanssilla puhalletun ilmaseoksen happi reagoi syötteen metallisen raudan, alumiinin ja mahdollisen lisätyn polttoaineen kanssa tuottaen reaktiolämmön, joka tarvitaan metallioksidien (kuona), metallisen (musta)kuparin ja poistokaasujen muodostumiseen. Korkea lämpötila ja voimakas sulan sekoitus mahdollistavat tarpeeksi nopeat reaktioajat, ja sulan yläpuolisella alueella tapahtuu syötteen orgaanisen materiaalin lähes täydellinen palaminen. TSL-uuneissa esimerkiksi polykloorattujen bifenyyliden (PCB) päästöt ovat hyvin alhaiset. [16] Arvometallit (kuten kulta, hopea ja PGM:t) jakautuvat erittäin voimakkaasti metalliseen kuparifaasiin [28].

TSL-prosessien etuna on sulatusolosuhteiden joustavuus: syötteen metallien ja niiden määrien vaihdelta voidaan esimerkiksi hapen osapainetta muuttamalla aikaansaada haluttujen metallien selektiivinen oksidoituminen kuonaan. Prosessissa voidaan käsitellä hyvin erilaisen kuparipitoisuuden omaavia syötteitä, ja pelkistys- sekä hapetusvaiheet voidaan suorittaa samassa uunissa.

1.3.2. TBRC (Kaldo)

Kaldo-prosessin ensimmäinen kaupallinen sovelluskohde oli teräksen valmistus korkean fosforipitoisuuden omaavasta rautamalmista (vuonna 1957). Nopeasti prosessia alettiin kuitenkin soveltaa myös nikkelin sekä kuparin (ja myöhemmin myös lyijyn) valmistukseen. Kaldo-uunia (jota kutsutaan värimetallipuolella usein TBRC-uuniksi) voidaan käyttää primääririkasteen tai sekundaarisen kuparin sulattamiseen. Samassa uunissa on mahdollista suorittaa sekä sulatus- että konvertointivaiheet (pelkistys ja hapetus). Uuni on tuettu moottorikäyttöisillä tukirullilla, joiden avulla uunia voidaan myös pyörittää 0-40 kierrosta minuutissa. Pyörimisnopeutta vaihdellaan prosessivaiheen mukaan: panostamisvaiheessa nopeus on hidas ja ennen laskua nopeampi. Korkea pyörimisnopeus parantaa prosessin reaktioiden nopeutta ja tehokkuutta, mutta samalla kasvattaa vuorausmateriaalien kulumisnopeutta. Uunia voidaan kallistaa 360° prosessivaiheesta (panostus, sulatus/konvertointi, lasku) riippuen. [29] Kaaviokuva Kaldo-uunista on esitetty kuvassa 4 [30].



Kuva 4. Kaldo-uunin kaaviokuva [30, muokattu].

Liikuteltava ja tiivis huuva peittää uunin avoimen osan sulatus- ja konvertointiprosessien aikana. Tämän huuvan sisällä sijaitsee prosessilanssi, ja huuva myös ohjaa prosessikaasut puhdistukseen. Lanssin syöttämän ilman, hapen ja polttoaineen (öljyn) suhdetta vaihtelemalla lanssi voi toimia joko polttoaineen syöttäjänä tai (hapen) puhaltajana, ja näin kontrolloida uunin atmosfääriä. [29]

Romun (esimerkiksi piirilevyt ja kaapeliromu) sisältämällä muoveilla on korkea lämpöarvo, joten niiden palaminen tuottaa suurimman osan prosessin tarvitsemasta lämmöstä. Syötteen sisältämät helposti oksidoituvat hivenainemetallit jakautuvat sulaan kuonaan, ja arvometallit (kuten kulta, hopea ja PGM:t) päätyvät kuparirikkaaseen (tai vaihtoehtoisesti lyijyrikkaaseen) faasiin. Helposti haihtuvat metallit päätyvät suurelta osin prosessikaasuihin, joiden käsittely on myös tärkeä osa kokonaisvaltaisessa hivenaineiden talteen saannin maksimoinnissa. [30]

1.4. Tutkittavat metallit sekundäärikuparin sulatuksessa

Sekundäärinen kuparisulatuksen raaka-aineet, kuten WEEE-romu, voivat sisältää jopa 40 eri jaksollisen järjestelmän alkuainetta. [1] Näiden aineiden pitoisuudet sekä taloudellinen arvo vaihtelevat huomattavasti. Arvokkaista hivenaineista on jonkin verran tutkittu kullan ja hopean sekä

eri platinaryhmän metallien (PGM: platina, palladium, rhodium, iridium, osmium ja rutenium), erityisesti platinan ja palladiumin, jakaumakäyttäytymistä [13, 31-34]. Myös romun sisältämien haitallisten metallien, kuten lyijyn, käyttäytymistä on tutkittu jonkin verran [34-37]. Metalliromun ja muun sekundäärisen raaka-aineen osuuden kasvaessa kokonaiskuparintuotannosta myös muiden (hivenaine)metallien jakaumatutkimukset ovat muodostumassa erityisen tärkeiksi taloudellisen hyödyn ja esimerkiksi loppusijoitettavan kuonan koostumuksen tuntemuksen parantamiseksi. Euroopan komissio julkaisi vuonna 2010 harvinaisten ja monien sovellusten kannalta kriittisten raaka-aineiden luettelon [38], jonka pohjalta on laadittu havainnollistava kuva 5 [39]. Kuten kuvasta näkyy, tässä työssä tutkittava iridium on kriittisten metallien joukossa (merkitty tummanharmaalla) ja kuuluu myös edellä mainittuihin platinaryhmän metalleihin. Molybdeeni, renium ja lyijy on merkitty vaaleanharmaalla, mikä tarkoittaa niiden olevan geokemiallisesti harvinaisia. Vuonna 2014 julkaistussa, päivitettyssä kriittisten raaka-aineiden raportissa [40] myös molybdeeni on jo erittäin lähellä kriittisen raaka-aineen määritelmän rajaa.

Lyijyä lukuun ottamatta näiden metallien jakaumia ei kuitenkaan juuri ole tätä ennen tutkittu, vaikka niitä on läsnä sekundäärisissä syötteissä. Yleisesti ottaen myös enemmän tutkittujen metallien tutkimusolosuhteet ovat simuloineet primäärin kuparivalmistuksen olosuhteita, eivätkä niinkään sekundääriprosessointia. Hiljattain julkaistun katsauksen [34] mukaan sekundääriin prosessiolosuhteisiin keskittynyt tutkimusaktiivisuus on ollut erittäin vähäistä.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1H																	2He
3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
55Cs	56Ba	57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
Lantanoidit		58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu		

Kuva 5. Kriittiset (tummanharmaa) ja geokemiallisesti harvinaiset (vaaleanharmaa) metallit jaksollisessa järjestelmässä. [39] Kuva on laadittu Euroopan komission vuonna 2010 julkaiseman luettelon [38] pohjalta. Kaikki tässä työssä tutkittavat hivenainemetallit ovat joko kriittisiä tai geokemiallisesti harvinaisia.

Kuvassa 6 [41] listataan tässä työssä tutkittujen metallien sovelluskohteita. Listassa on mukana myös metalleja, joita on aiemmin tutkittu tai tutkitaan parhaillaan Aallon Materiaaliteknikan laitoksen termodynamiikan tutkimusryhmässä. Listasta havaitaan esimerkiksi metallien kriittisyys elektroniikan ja lääketieteen sovelluksissa sekä katalyyteissä.

Sovelluskohteet	Metalli															
	Vismutti	Koboltti	Gallium	Germanium	Kulta	Indium	Iridium	Lyijy	Palladium	Platina	Molybdeeni	Renium	Seleen	Rodium	Hopea	Telluri
Apteekkituotteet																
Lääketiede / hammaslääketiede																
Superseokset																
Magneetit																
Kovat seokset																
Muut seokset																
Metallurgiset ^a																
Lasi, keraamit, pigmentit ^b																
Aurinkosähköjärjestelmät																
Paristot / akut																
Polttokennot																
Katalyytit																
Ydinvoima																
Juotosmetallit																
Elektroniikka																
Optoelektroniikka																
Voitehuaineet																

^a Lisäaineet esim. sulatuksessa ja pinnoituksessa ^b Sisältää indium-tinaoksidi (ITO) kerrokset lasilla

Kuva 6. Arvokkaiden ja harvinaisten metallien käyttökohteita. [41, muokattu] Lista sisältää myös metalleja, joita on aiemmin tutkittu tai tutkitaan Aalto-yliopiston Materiaaliteknikan laitoksen termodynamiikan tutkimusryhmän toimesta. Molybdeenin ominaisuudet on lisätty lähteestä [42], iridiumin lähteestä [43] ja lyijyn lähteestä [44].

2. Termodynamiikka, tasapainot ja jakaumat

Tutkittavien hivenainemetallien talteen saantien maksimoimiseksi on tärkeää tuntea metallien ja niiden oksidien termodynamiikkaa ja siten jakautumiset kuparin ja kuonan välillä. Tässä kapaleessa tarkastellaan jakautumisen termodynamiikkaa erityisesti sekundääristen kuparisulattojen prosessien näkökulmasta (rikkivapaassa systeemissä).

2.1. Jakaumakertoimen termodynaaminen tausta

Metallien jakautumiseen sulatusprosessin aikana vaikuttavat kuonan koostumuksen lisäksi hapen osapaine sekä prosessilämpötila. Pääkomponenttioksidit määrittelevät myös kuonan happamuuden tai emäksisyyden. Kuparisulatuksessa yleisimmin käytetyt fluksit ovat piidioksidi, joka on hapan, sekä kalsiumoksidi, joka puolestaan on emäksinen. Alumiinioksidi on luonteeltaan amfoteerinen eli sillä voi tilanteesta riippuen olla happamia tai emäksisiä ominaisuuksia. Heo *et al.* [36] raportoivat alumiinioksidin käyttäytyvän emäksisenä komponenttina alle 4 m-% pitoisuuksilla ja happamana tätä suuremmilla pitoisuuksilla ($\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ kuona, $\text{Fe}/\text{SiO}_2 = 1.3$, $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 10^{-10}\text{ atm}$).

Kuparin sulatuksen rautasilikaattikuonat ovat siis happamia ja kalsiumferriittikuonat ovat emäksisiä. Rautapitoiset kalsiumsilikaattikuonat (*engl. ferrous calcium silicate, FCS*) sisältävät sekä piidioksidia että kalsiumoksidia, joten happamuus tai emäksisyys riippuu fluksien osuuksista. Näiden kuonien ominaisuudet ovat kompromissi rautasilikaatti- ja kalsiumferriittikuonien välillä [45]. Yleisesti ottaen happamat kuonat vetävät puoleensa emäksisiä oksideja ja emäksiset kuonat happamia oksideja. [1]

Hivenainemetallin jakautumista metalli- ja kuonafaasin välillä voidaan kuvata yhtälön (10) avulla:



Yhtälön (10) tasapainovakio K saadaan systeemin komponenttien aktiivisuuksien sekä hapen osapaineen avulla yhtälön (11) mukaisesti:

$$K = \frac{a_{\text{MO}_v}}{a_M \cdot p\text{O}_2^{v/2}} \quad (11)$$

Aktiivisuudet puolestaan voidaan ilmaista aineiden faasipitoisuuksien (mooliosuutena ja painoprosentteina) ja aktiivisuuskertoimien avulla yhtälöiden (12) ja (13) mukaisesti:

$$a_{\text{MO}} = \gamma_{\text{MO}} N_{\text{MO}} = \gamma_{\text{MO}} \frac{n_M}{n_T} = \gamma_{\text{MO}} \frac{\%M}{M_M n_T} = \frac{\gamma_{\text{MO}} \%M}{M_M n_T} \quad (12)$$

$$a_M = \gamma_M N_M = \gamma_M \frac{n_M}{n_T} = \gamma_M \frac{\%M}{M_M n_T} = \frac{\gamma_M \%M}{M_M n_T} \quad (13)$$

Yhtälöt (12) ja (13) pitävät paikkansa, mikäli metallioksidi käsitellään monokationimuodossa. Si-
joittamalla nämä yhtälöön (11) saadaan:

$$K = \frac{[n_T](\gamma_{MO_v})(\%M)}{(n_T)[\gamma_M][\%M]pO_2^{v/2}} \quad (14)$$

Metallin M jakaumakerroin kuparin ja kuonan välillä, $L_M^{Cu/s}$ määritellään yhtälön (15) mukaisesti:

$$L_M^{Cu/s} = \frac{[\%M]}{(\%M)} = \frac{[n_T](\gamma_{MO_v})}{K(n_T)[\gamma_M]pO_2^{v/2}} \quad (15)$$

Jos tunnetaan metallin M jakaumakerroimet kuona- ja kivifaasin ($L_M^{s/m}$) sekä kivi- ja kuparifaasin ($L_M^{m/Cu}$) välillä, voidaan jakaumakerroin kuonan ja kuparin välillä määrittää myös nämä yhdistä-
mällä:

$$L_M^{s/Cu} = L_M^{s/m} \cdot L_M^{m/Cu} \quad (16)$$

Yhtälöiden (10-15) symbolien merkitykset:

$\%M$: metallin M massaprosentti
M_M	: metallin M moolimassa
N_M	: metallin M atomiosuus
()	: kuonafaasin arvo
[]	: metallifaasin arvo
n_T	: monokationikomponenttien kokonaismoolimäärä 100 g:ssa jokaista faasia
γ	: aktiivisuuskerroin
pO_2	: hapen osapaine

Kuten yhtälöstä (15) havaitaan, jakaumakerroin riippuu tasapainovakion K arvosta. K:n arvo puo-
lestaan riippuu lämpötilasta, ja se lasketaan oksidinmuodostusreaktion standardi Gibbsin ener-
gian muutoksesta yhtälön (17) mukaan:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G_{MO_v}^0}{RT}\right)} \quad (17)$$

Metallioksidin aktiivisuuskertoimen kuonassa on kaikkien kuonassa olevien aineiden keskinäisen vuorovaikutuksen funktio ja riippuu täten kuonan koostumuksesta. Kuten aiemmin mainittiin, emäksiset kuonat vetävät puoleensa happamia oksideja. Tämä on yleinen tapa sanoa, että happamien metallioksidien aktiivisuuskertoimet ovat pieniä emäksisissä kuonissa. Sama toimii myös toisin päin. [1] Aktiivisuuskertoimia kuonassa on kuitenkin erittäin vaikeaa löytää kirjallisuudesta, varsinkin tässä työssä tutkittavien metallien oksideille.

Metallin aktiivisuuskertoimen kuparissa riippuu kuparin ja tutkittavan metallin vuorovaikutuksesta (ja myös mahdollisista vuorovaikutuksista muiden läsnä olevien hivenainemetallien kanssa). Aktiivisuuskertoimen γ_M voidaan olettaa vakioksi kun metallin M pitoisuus on hyvin pieni, jolloin siitä muodostuu ns. rajoittava aktiivisuuskertoimen γ_M^0 (aktiivisuuskertoimen äärettömän laimeassa liuoksessa). Intermetallisia yhdisteitä kuparin kanssa muodostavilla metalleilla rajoittavan aktiivisuuskertoimen arvo on hyvin pieni, kun taas liukoisuusaukon tai hyvin pienen liukoisuuden omaavilla metalleilla (kuten lyijy ja molybdeeni) tämä arvo on suurempi kuin yksi. [1]

Yhtälössä (10) esitetyn symbolin v arvo voidaan määrittää, kun piirretään $\log L_M^{Cu/s}$ arvoja $\log pO_2$ funktiona. Tekniikka on ensimmäisen kerran kuvattu lähteessä [46]. Kuvaajaan sovitetun suoran kulmakertoimen antaa arvon $-v/2$ yhtälön (18) mukaisesti:

$$\log L_M^{Cu/s} = -\frac{v}{2} \log pO_2 + \log A \quad (18)$$

Saadusta arvosta voidaan määrittää kuonaan liuenneen hivenainemetallin hapetusaste. Jos kulmakertoimen arvo on esimerkiksi -0.25, metallioksidi on kuonassa muotoa $MO_{0.5}$ eli metallin hapetusaste on M^+ . Jos kulmakertoimen arvo pysyy kuonan koostumuksesta riippumatta samana, metallin hapetusaste riippuu pelkästään hapen osapaineesta. Tällöin, riippuen metallin oksidien happamuudesta tai emäksisyydestä, vakion A (yhtälö (18)) arvo voi vaihdella kuonan koostumuksen mukaan (katso esimerkiksi selventävä kuva 10). [1]

Taulukossa 4 listataan joitakin tutkittavien metallien oksidoitumisreaktioita ja niiden standardimuodostumisenergioita (lämpötilan funktiona tai vakiolämpötilassa 1300 °C). Useat arvot on laskettu HSC Chemistry (versio 6.1) ohjelmalla, koska muita kirjallisuuslähteitä ei löytynyt. Reaktio tapahtuu spontaanisti, kun standardimuodostumisenergian arvo on negatiivinen. Tällaisia reaktioita löytyy kaikilta muilta metalleilta paitsi iridiumilta. Iridiumin oksidoituminen (eli kuonautuminen) voidaan siis näiden arvojen perusteella nähdä hyvin epätodennäköisenä. Taulukon arvojen sovellettavuus sellaisenaan liukenemisreaktioiden tarkasteluun on kyseenalainen, koska

arvot on voitu saada esimerkiksi ekstrapoloimalla matalammista lämpötiloista, jolloin korkeamman lämpötilan käyttäytymisestä ei ole kokeellista tietoa. HSC-ohjelmiston tietokannassa kaikille taulukon 4 oksideille ei ole määritetty sulamis- tai höyrystymispistettä, joten oksidien stabiilisuuteen 1300 °C:ssa (ja 1 atm kokonaispaineessa) ei ole otettu kantaa.

Taulukko 4. Työn kannalta relevanttien metallien oksidoitumisreaktioita, oksidien standardimuodostumisenergioita sekä reaktioiden tasapainovakiot.

Reaktio	$\Delta_r G^0 / \text{Jmol}^{-1}$	K (1300 °C)	Lähde
$Pb(l) + 0.5O_2(g) = PbO(l)$	$-196355 + 84.52T$		[47]
$Pb(l) + 0.5O_2(g) = PbO(l)$	$-195100 + 77.70T$	426.6 (T = 1250 °C)	[48]
$Pb + 0.5O_2(g) = PbO$	-73863	283.6	[HSC]
$Pb + O_2(g) = PbO_2$	17166	0.269	[HSC]
$Pb(l) = Pb(g)$	$182000 - 90.08T$		[49]
$Ir + O_2(g) = IrO_2$	34058	0.0740	[HSC]
$2Ir + 1.5O_2(g) = Ir_2O_3$	97938	$5.595 \cdot 10^{-4}$	[HSC]
$Mo + O_2(g) = MoO_2$	-310348	$2.021 \cdot 10^{10}$	[HSC]
$Mo + 1.5O_2(g) = MoO_3$	-384521	$5.870 \cdot 10^{12}$	[HSC]
$Re + O_2(g) = ReO_2$	-154661	$1.367 \cdot 10^5$	[HSC]
$Re + 1.5O_2(g) = ReO_3$	-182097	$1.114 \cdot 10^6$	[HSC]
$Re + 2O_2(g) = ReO_4$	-200204	$4.447 \cdot 10^6$	[HSC]
$2Re + 1.5O_2(g) = Re_2O_3$	29918	0.1015	[HSC]

2.2. Kuonien ominaisuudet ja kuparihäviöt kuoniin

Primäärisessä ja sekundäärisessä kuparinsulatuksessa kuparin (ja siihen liuenneiden hivenainemetallien) talteen saannin tehokkuus riippuu suuresti kuparihäviöistä kuonaan. Prosessien tehokkuutta parannettaessa näiden häviöiden alkuperä ja ominaispiirteet on syytä tuntea mahdollisimman hyvin. [50] Tässä alakappaleessa keskitytään alumiinioksidin (ja sivuten myös muiden oksidien) lisäyksen tuomiin muutoksiin rautasilikaattityyppisten kuonien ominaisuuksissa ja

täten kuparihäviöissä. 'Puhtaiden' rautasilikaattikuonien ominaisuuksia ja kupariliukoisuutta yleisesti on käsitelty esimerkiksi lähteissä [13, 51, 52].

Kuparihäviöt kuonaan voivat olla mekaanisia (kuparipisarot ovat joutuneet kuonaan, eivätkä ne pysty tai ehdi laskeutua takaisin kuparifaasiin) tai kemiallisia (kuonaliukoisuus, sekundäärikuparin sulatuksessa lähinnä oksidimuodossa). Mekaanisten häviöiden suuruuteen vaikuttavat kuonan tiheys (kuva 7 a), pintajännitys (kuva 7 b), viskositeetti (kuva 8 a) sekä kiinteät faasit kuonassa. [53] Näiden ominaisuuksien vaikutusta ovat tutkineet esimerkiksi Mostaghel *et al.* [53-56] Heidän tuloksiaan on esitetty edellä mainituissa kuvissa 7 ja 8, joiden kuonien koostumukset on esitetty taulukossa 5. [56] Koelämpötilassa sulan (kuona) ja kiinteän (esimerkiksi spinelli) faasin koostumusta ei ole analysoitu erikseen (kuten ei missään paria vuotta vanhemmissa julkaisuissa), joten kuonien koostumukset eivät ole suoraan verrannollisia tämän työn kuoniin.

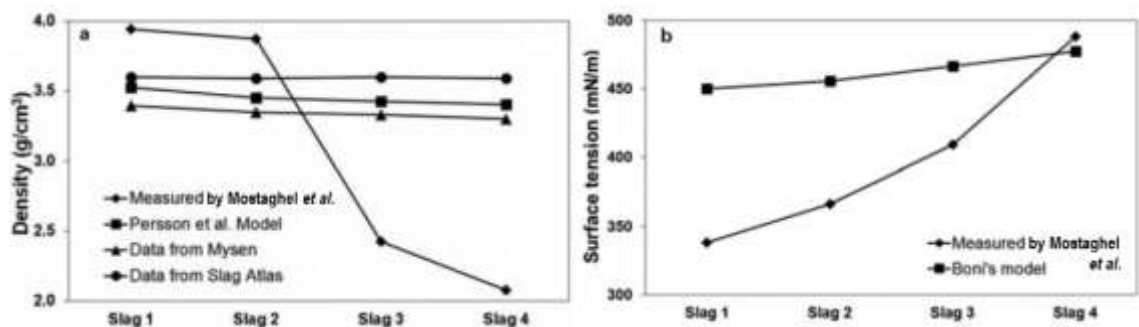
Taulukko 5. Kuvien 7 ja 8 kuonien koostumukset painoprosentteina. [56, muokattu] Kuonat on jauhettu, jonka jälkeen koostumusanalyysit on tehty ICP-AES ja ICP-SFMS-menetelmillä. Spinellien (tai muiden kuonan sekaan muodostuneiden kiinteiden faasien) vaikutusta sulan koostumukseen ei siis ole otettu huomioon. *Laskettu pitoisuus

Oksidi	Kuona 1	Kuona 2	Kuona 3	Kuona 4
FeO*	49.75	47.05	45.34	43.31
SiO ₂	36.29	35.03	32.63	30.44
Al ₂ O ₃	3.98	8.38	12.72	17.46
Fe ₂ O ₃ *	2.91	2.75	2.65	2.53
ZnO	1.97	1.83	1.68	1.68
CaO	1.68	1.60	1.48	1.38
MgO	1.15	1.09	0.96	0.82
Cu ₂ O	0.78	0.84	1.17	1.08
Muut oksidit (K ₂ O, MnO, Na ₂ O, Cr ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , TiO ₂) yhteensä	1.49	1.43	1.37	1.3
NBO/T	2.27	1.84	1.55	1.26
Laskettu likviduslämpötila (FactSage 6.2, °C)	1170	1167	1250	1348

Al³⁺ kationi toimii rautasilikaattikuonissa verkonmuodostajana muodostaen AlO₄⁵⁻ tetraedrejä, jotka kasvattavat systeemin moolitilavuutta. Tämä johtuu siitä, että tetraedrisesti suuntautuneet kompleksit voivat linkittyä toisiinsa muodostaen polyanionisia rakenteita, joiden esiintymisen seurauksena moolitilavuus kasvaa ja vastaavasti tiheys pienenee. [57] Kuvassa 7 a) esitettyjen mitattujen ja mallinnettujen tiheyksien eroa Mostaghel selittää sillä, että kuonissa 3 ja 4 on todennäköisesti ollut koelämpötilassa (1100 °C) läsnä runsaasti kiinteitä partikkeleita, jotka

koostuvat ainakin osittain pienen pitoisuuden oksideista (joita on eritelty taulukon 5 kohdassa muut oksidit) ja joita mallinnetut arvot eivät ota huomioon. Kiinteät partikkelit saattavat myös muuttaa tiheyden mittaamiseen käytetyn pisaran (*sessile drop* – mittaustekniikka) muotoa ja kosketuskulmaa, ja täten vaikuttaa mitattujen tiheyksien arvoihin. Kuonien likviduslämpötilat nousevat alumiinioksidin pitoisuuden kasvaessa (kuva 8 b), mikä tarkoittaa myös kiinteiden partikkeleiden osuuden kasvamista koelämpötilassa. [53]

Mostaghel havaitsi väitöskirjassaan [53] kuonan pintajännityksen nousevan alumiinioksidin pitoisuuden kasvaessa (kuva 7 b). Tämän on esitetty johtuvan siitä, että alumiinioksidi lyhentää kuonan Si-O-sidoksia, mikä puolestaan johtaa pintajännityksen kasvuun [58]. Kuvasta nähtävät erot mittausten ja Bonin mallin välillä ovat todennäköisesti seurausta siitä, että Bonin malli ei ota huomioon pieninä pitoisuuksina kuonassa olevia pinta-aktiivisia komponentteja (esimerkiksi Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O ja P_2O_5 ; taulukko 5), jotka laskevat todellista pintajännitystä. [53] Pinta-aktiivisten komponenttien kokonaisuus kuonasta laskee hieman alumiinioksidipitoisuuden kasvaessa, millä saattaa myös olla vaikutusta pintajännityksen kasvuun. [59]

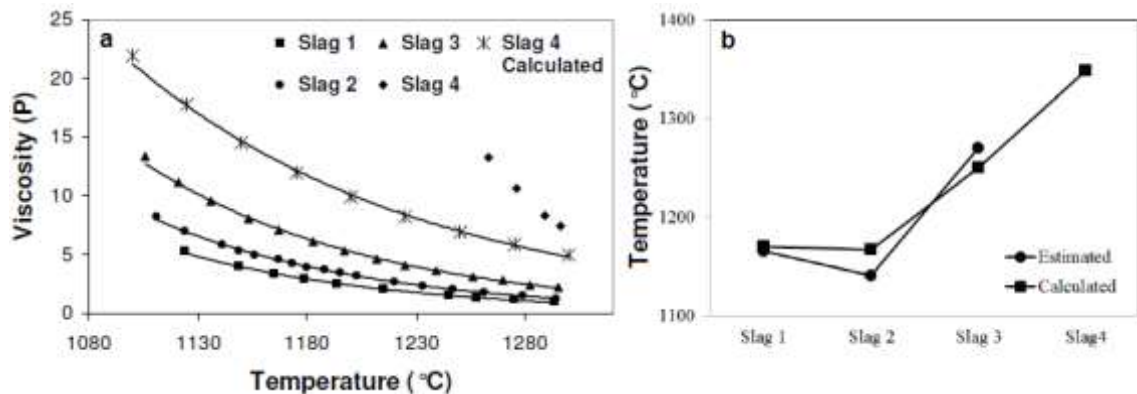


Kuva 7. Rautasilikaattikuonien tiheys ja pintajännitys alumiinioksidin funktiona (alumiinioksidin määrä kasvaa 3.98 m-%:sta kuonassa 1 17.46 m-%:iin kuonassa 4). [56] Tämän työn kuonat sijoittuvat alumiinioksidin pitoisuuden suhteen hyvin lähelle kuonaa 4.

Mostaghel havaitsi myös väitöskirjatutkimuksessaan alumiinioksidilisäyksen kasvattavan kuonan viskositeettia (tärkein mekaanisiin häviöihin vaikuttava parametri), mikä voi johtaa mekaanisten kuparihäviöiden lisääntymiseen. Viskositeettiin liittyy taulukossa 5 oleva NBO/T (*engl. non-bridging oxygen per tetrahedrally coordinated atom*) – luku, joka kuvaa kuonan polymeroitumisastetta. Pienempi luku tarkoittaa suurempaa polymeroitumisastetta, ja kuten taulukosta huomataan, alumiinioksidin lisäys kasvattaa polymerisaatiota. Tämä puolestaan johtaa korkeampaan kuonan viskositeettiin. Kuvasta 8 a) havaitaan viskositeetin nousu alumiinioksidipitoisuuden funktiona, sekä toisaalta myös viskositeetin lasku lämpötilan funktiona. [53]

Sano *et al.* [60] ovat tutkineet teollisen liekkisulatusuunin (Saganosekin sulatto, Japani) kuonan koostumuksen vaikutusta kuparihäviöihin. Heidän tutkimuksessaan alumiinioksidipitoisuuden kasvaminen korreloi myös magnetiitin (Fe_3O_4) pitoisuuden kasvun kanssa. Magnetiitti voi muodostaa kiinteän faasin kuonan sekaan, jolloin kuonan viskositeetti nousee. Viskositeetin nousun sekä kuparipisaroiden magnetiittifaasiin tarttumisen myötä mekaaniset kuparihäviöt kuonaan kasvoivat.

Kuvassa 8 b) esitetään kuonien likviduslämpötiloja, joiden havaitaan laskevan alumiinioksidipitoisuuden kasvaessa niin kauan, kun kiinteän primäärifaasin koostumus pysyy fajaliitin alueella (kuvien 7 ja 8 kuona 2). Likviduslämpötila lähtee voimakkaaseen nousuun, kun primäärifaasi muuttuu fajaliitista hersyniitiksi (kuonat 3 ja 4). Zhao *et al.* [61] tutkivat myös likviduslämpötiloja (tasapainossa raudan kanssa), ja huomasivat lämpötilan laskevan pitoisuusalueella 0-6 m-% Al_2O_3 , mikä on sopusoinnussa edellä mainittujen Mostaghelin tulosten ja niiden selityksen kanssa. Samankaltaisen trendin havaitsivat myös Kongoli ja Yazawa [62].



Kuva 8. Kuonien viskositeetit ja likviduslämpötilat. Kuvassa 8a kuonan 4 viskositeetti (merkitty tähtikuvioilla) on laskettu Thermoslag 1.5 ohjelmistolla. Kuvassa 8b lasketut likviduslämpötilat on saatu FactSage 6.2 ohjelmistolla, ja arvioidut lämpötilat on saatu käyttämällä viskoosin virtauksen aktivaatioenergioiden toista derivaattaa. [53]

Esimerkkinä mainituista kiinteistä faaseista mekaanisten kuparihäviöiden aiheuttajana ovat alumiini-rautaspinellit, joihin metallisia kuparipisaroita voi tarttua. Kuparipisaroiden tartumisesta kiinteisiin faaseihin on tehty joitakin tutkimuksia [50, 60, 63, 64], mutta tarttumisen mekanismeista ei ole esitetty kovinkaan paljon pohdintoja. De Wilde *et al.* (2016) [50] tutkivat kupari-kuona, kupari-spinelli ja spinelli-kuona vuorovaikutuksia systeemissä, joka koostui puhtaasta kuparista, synteettisestä $\text{PbO-CaO-SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-ZnO}$ kuonasta ja MgAl_2O_4 spinellipartikke-

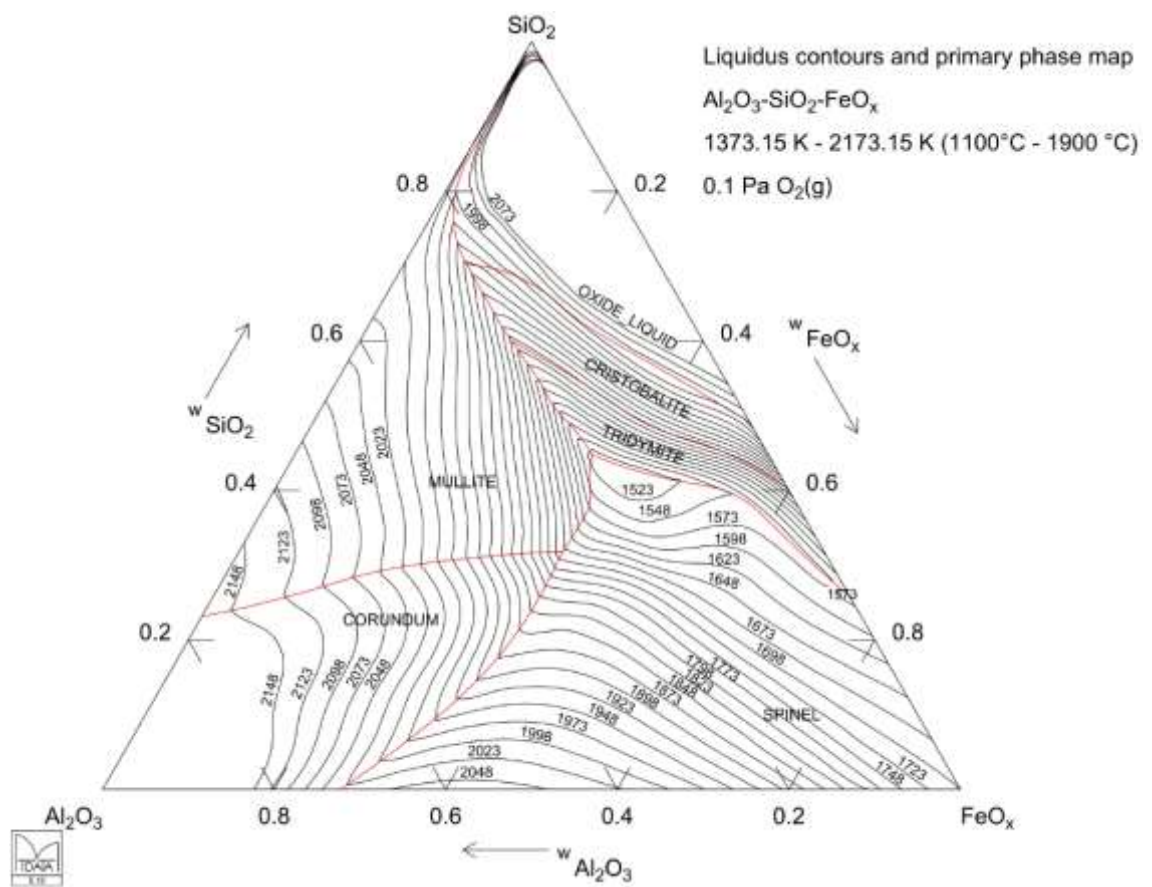
leista ($T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = \sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$). Tutkimuksessaan he esittivät metallisten kuparipartikkeleiden tarttumiselle spinellifaasiin mekanismin, jonka mukaan kuparioksidi pelkistyy pieniksi metallisiksi kuparipartikkeleiksi johtuen lokaalisti pienemmästä hapen osapaineesta kuonassa, mikä pienentää kuparin kuonaliukoisuutta. Samanaikaisesti kuonassa olevat spinellejä muodostavat komponentit (kuten Al_2O_3 ja FeO) voivat muodostaa spinellipartikkeleita. Spinellifaasin muodostumisen on raportoitu olevan hyvin nopeaa [65, 66], joten kuparipartikkelin ympärille voi saman tien muodostua lisää spinellejä, mikä johtaa kuparipartikkelin ”loukkuuntumiseen”. Tämän tutkimuksen kokeiden hidaskäynnin (500 $^\circ\text{C}/\text{min}$) ja lyhyt tasapainotusaika (8 minuuttia varsinaisessa koelämpötilassa 1250 $^\circ\text{C}$) aiheuttavat kuitenkin sen, että esitettyihin mekanismeihin on syytä suhtautua varauksella, ainakin jos niitä ajatellaan sovellettaviksi tasapainotilan ilmiöiden selittämiseen.

Alumiinioksidin vaikutusta kuparin kemialliseen kuonaliukoisuuteen on tutkittu jonkin verran. Tärkeimmät liukoisuuteen vaikuttavat parametrit ovat lämpötila, hapen osapaine, liukenevan aineen aktiivisuus, sekä kuonan koostumus [50]. Altman (1978) tutki kokeellisesti kuparin liukoisuutta rautasilikaattikuoniin, ja havaitsi että silikakyllästeisillä kuonilla alumiinioksidi ei vaikuttanut merkittävästi kuparin kuonaliukoisuuteen 7.5 m-% pitoisuuteen asti ($T \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-10} - 10^{-5.5} \text{ atm}$), mutta 8.8 m-% CaO-lisäys laski kuparin liukoisuutta [67]. Altman myös vertaili tuloksiaan Nagamori *et al.* raportoimiin [47], ja esitti vertailun pohjalta alumiinioksidin (5.8 - 11.1 m-%) mahdollisesti laskevan liukoisuutta hieman fajaliittityyppisissä kuonissa, jotka eivät ole silikakyllästyksessä. Elliot *et al.* (1978) tutkivat ilmiötä maksimissaan 8.1 m-% alumiinioksidipitoisuudella ($p_{\text{O}_2} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$, $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$), ja mainitsivat alumiinioksidin laskevan kuparin kuonaliukoisuutta hieman. [51] Kim ja Sohn (1998) tutkivat kalsiumoksidin, magnesiumoksidin ja alumiinioksidin vaikutusta kuparin kuonaliukoisuuteen, kuonan ferri/ferroraudan suhteeseen ja tiettyjen hivenaineiden käyttäytymiseen. He havaitsivat, että mainittujen oksidien lisäys laskee kuparin liukoisuutta pienenevässä järjestyksessä CaO, MgO, Al_2O_3 . Järjestys vastaa näiden oksidien emäksisyyttä (CaO on emäksisin). Lisättyjen oksidien kationit voivat myös vallata Cu^+ :n potentiaalisia paikkoja, laskien näin kuparin liukoisuutta. Tämä mekanismi on tehokkain sellaisilla kationeilla, joiden säde on lähellä kuparikationin sädettä ($\text{Cu}^+ 0.96 \text{ \AA}$; $\text{Ca}^{2+} 0.99 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} 0.65 \text{ \AA}$ ja $\text{Al}^{3+} 0.5 \text{ \AA}$). [37, 53]

Kuvassa 9 esitetään MTDatalla mallinnettu likvidus- ja primäärifaasidiagrammi $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ternäärisysteemille lämpötila-alueella 1100 $^\circ\text{C}$ - 1900 $^\circ\text{C}$ hapen osapaineella 0.1 Pa ($9.87 \cdot 10^{-7}$

atm). [68] Diagrammista havaitaan, että tämän työn koelämpötilassa (1573 K eli 1300 °C) ja kuonan koostumusalueella primäärisenä kyllästysfaasina on spinelli- tai mulliittifaasi. Korundi (kiteinen Al_2O_3) voisi toimia primäärifaasina vasta korkeammassa lämpötilassa ja korkeammilla alumiinioksidipitoisuuksilla. Tällaisia olosuhteita ei kuitenkaan saavuteta teollisissa kuparinsulatusprosesseissa. Diagrammin olosuhteissa kuonan eutektinen piste on lämpötilassa 1228 °C alumiinioksidin massaosuuden ollessa 0.168 ja piidioksidin 0.442.

Diagrammi kuvaa melko hyvin työssä tutkittavaa kuonasytemiä, muttei kuitenkaan ota huomioon kuparia, jonka liukoisuus kuonaan varsinkin korkeammassa hapen osapaineissa on huomattava. Täten se myös vaikuttaa tasapainoihin merkittävästi.



Kuva 9. FeO_x - SiO_2 - Al_2O_3 kuonan likidukset ja primäärifaasit lämpötila-alueella 1100 °C - 1900 °C hapen osapaineessa $9.87 \cdot 10^{-7}$ atm. [68]

2.3. Tutkittavien metallien ominaisuudet ja jakautuminen

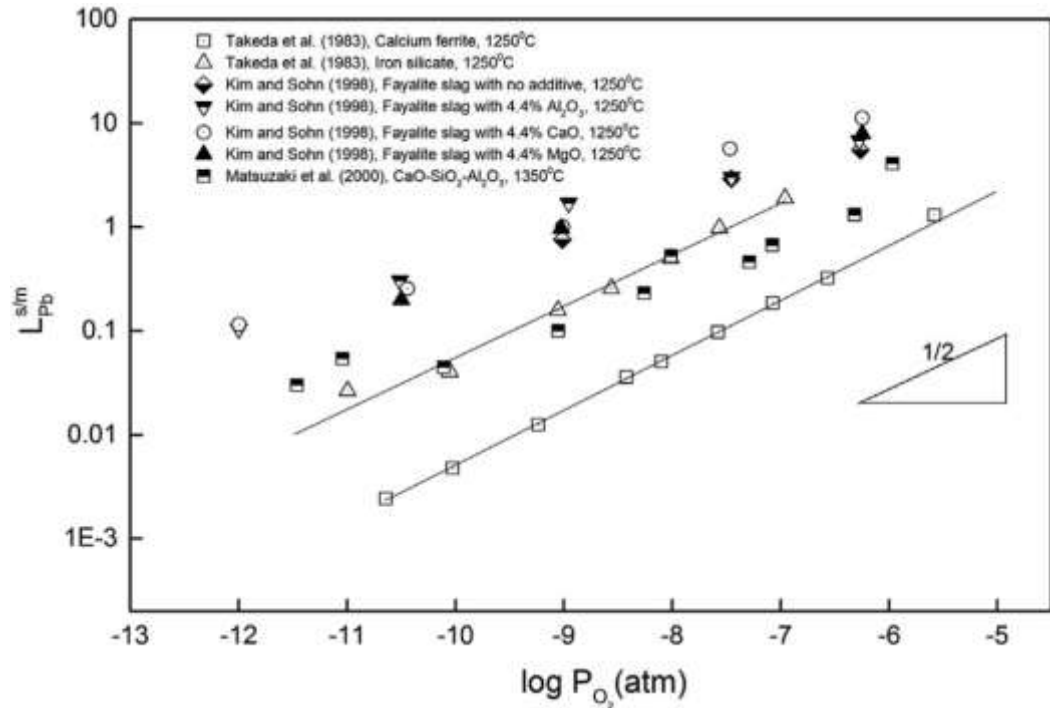
Lyijyä lukuun ottamatta tämän työn hivenainemetallien käyttäytymistä (sekundäärinen) kuparin pyrometallurgisen prosessoinnin olosuhteissa on tutkittu hyvin vähän tai ei laisinkaan. Tässä kappaleessa esitellään metallien tuotantomääriä, sovelluskohteita ja kirjallisuudesta löytyvää jakaumatutkimusta, myös geologisen kirjallisuuden puolelta. M-Cu-tasapainopiirroksiset (M = Pb, Mo, Ir, Re) on esitetty liitteessä 2.

2.3.1. Lyijy

Suurin osa maailmassa tuotetusta lyijystä (kokonaistuotanto oli yli 10.5 miljoonaa tonnia vuonna 2012 [69]) käytetään akkujen ja paristojen valmistukseen. Lyijy on kuitenkin erittäin tärkeä metalli myös muussa elektroniikkateollisuudessa, jossa sen pääkäyttökohde on (tinan kanssa seostettuna) juotosmetallina. Juotosmetallin avulla elektroniset komponentit kiinnitetään piirilevyihin. On jopa sanottu, että koko elektroniikkainfrastruktuuri on suunniteltu lyijyn fysikaalisten ominaisuuksien ja sulamispisteen ympärille. Tällainen lausunto kuvaa lyijyn kriittisyyttä, ja auttaa myös ymmärtämään korvaavien juotosaineiden löytämisen vaikeutta. [70] Korvaajien löytämiselle on kuitenkin tarve, sillä esimerkiksi Euroopan Unioni on asettanut direktiivejä, joilla rajoitetaan lyijyn käyttöä elektroniikassa [71]. Erinäisten projektien seurauksena lyijyn korvaajiksi on ehdotettu muun muassa erilaisia tinaan perustuvia seoksia (*engl. triple tin-based alloys*), kuten Sn-Bi-In, Sn-Bi-Zn, Sn-In-Ag, Sn-Sb-Zn ja Sn-Sb-Ag. Näiden materiaalien käyttöön liittyen on kuitenkin (vielä) paljon luotettavuus-, muokattavuus-, hinta- ja reaktiivisuusongelmia. [72-75] Kaikkiin elektroniikan sovelluksiin sopivaa lyijyn korvaavaa materiaalia ei ole toistaiseksi löydetty.

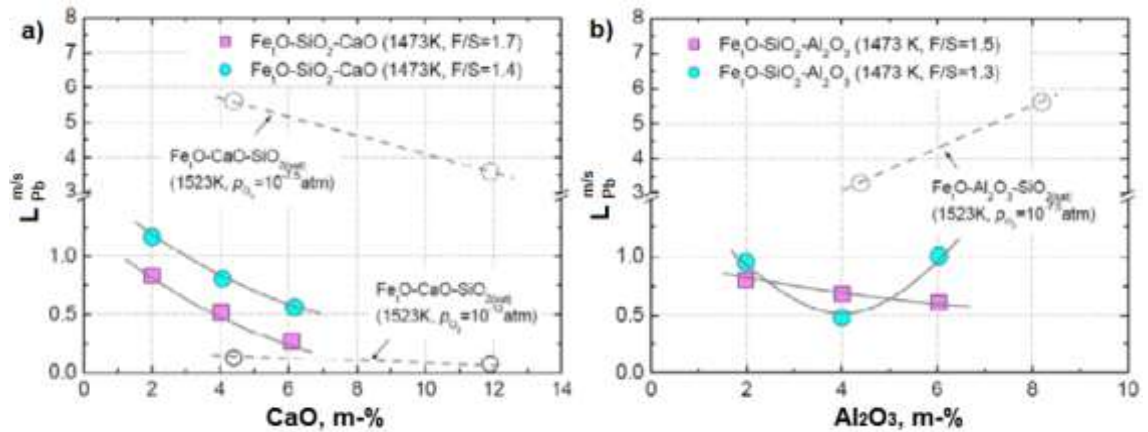
Lyijyn kupari-kuonatasapainokäyttäytymisestä on saatavilla jonkin verran julkaistua tutkimusdataa metallurgisen kirjallisuuden puolelta. Shuva *et al.* keräsivät katsauksessaan [34] hyvin yhteen tämän työn kannalta olennaisia lyijyn jakautumista käsitteleviä tutkimuksia. Näiden tutkimusten tulosten pohjalta piirretty kuvaaja on esitetty kuvassa 10. Tutkimuksissa käytetyt hapen osapaineet ($10^{-12} \leq p_{O_2} < 10^{-5}$ atm) ovat tässä työssä tutkittujen hapen osapaineiden alueella ja lämpötila on lähes sama (1250 °C vs. 1300 °C). Kuvasta voidaan havaita jakaumakertoimen ($L^{s/m}$) arvon nousevan selkeästi (kuonaan liunneen lyijyn osuus kasvaa) hapen osapaineen kasvaessa. Kim ja Sohn raportoivat [37], että 4.4 % Al₂O₃ tai CaO-lisäys fajaliittikuonaan ei merkittävästi muuta

jakaumakerroimen arvoa. Lyijyn hapetusaste näyttää olevan kaikissa tutkituissa kuonissa sama eli Pb^{2+} , koska tulospisteisiin sovitetun suoran kulmakerroin on lähes sama (yhtälö (18)), mutta kuonien happamuudet vaihtelevat selvästi (eri vakion arvo yhtälössä (18)).



Kuva 10. Lyijyn jakaumakerroin erilaisten kuonien ja metallisen kuparin välillä hapen osapaineen funktiona. [34]

Heo *et al.* [36] tutkivat lyijyn jakautumista kupari- ja rautasilikaattikuonafaasin välillä kuonan alumiini- ja kalsiumoksidipitoisuuden funktiona, kahdella eri Fe/SiO₂-suhteella. Koelämpötila oli 1200 °C ja hapen osapaine 10^{-10} atm. Tutkimuksen tulokset on esitetty kuvissa 11 a) ja b). Kuviin on piirretty myös tuloksia lähteestä [37], jossa koelämpötila oli 1250 °C ja hapen osapaineet $10^{-7.5}$ atm (kuvan a ylempi katkoviiva ja kuvan b katkoviiva) sekä 10^{-12} atm (kuvan a alempi katkoviiva). Huomaa käännteiset y-akselin asteikot kuvien 10 ja 11 välillä.



Kuva 11. a) Lyijyn jakaumakerroin metallisen kuparin ja kalsiumoksidia sisältävän rautasilikaattikuonan välillä kalsiumoksidipitoisuuden funktiona. b) Lyijyn jakaumakerroin metallisen kuparin ja alumiinioksidia sisältävän rautasilikaattikuonan välillä alumiinioksidipitoisuuden funktiona. Turkoosit ja pinkit pisteet ovat tutkimuksesta [36], koelämpötila on 1200 °C ja hapen osapaine 10^{-10} atm. Katkoviivoin merkityt suorat ovat lähteestä [37], koelämpötila on 1250 °C ja hapen osapaineet $10^{-7.5}$ atm ja 10^{-12} atm.

Shuva *et al.* jaottelivat katsauksessaan [34] yleisimmät sekundäärisessä kuparinsulatuksessa läsnä olevat alkuaineet kolmeen luokkaan: stabiileimmat, helposti höyrystyvät sekä helposti oksidoituvat aineet. Lyijy kuuluu näistä keskimmäiseen ryhmään, joten on oletettavaa, että suuri osa lyijystä höyrystyy kaasufaasiin sulatuksen lämpötiloissa.

2.3.2. Molybdeeni

Molybdeenia esiintyy monenlaisissa mineraaleissa, mutta niistä ainoastaan molybdeniitti (MoS₂) soveltuu korkealaatuisen molybdeenin (ja sen yhdisteiden) teolliseen tuotantoon. Molybdeniitti voi olla malmiesiintymän ainoa mineraali, mutta useimmiten sitä esiintyy kuitenkin muiden metallien, pääasiassa kuparin, sulfidimineraalien yhteydessä. Vuonna 2015 molybdeenin tuotantomäärä oli noin 230 miljoonaa kiloa. Molybdeenia käytetään hyvin monenlaisissa sovelluksissa myrkyttömyytensä sekä kemiallisen monipuolisuutensa vuoksi. Sen pääkäyttökohde on ruostumattomien terästen ja koneenrakennusterästen seosaineena, mikä muodostaa yli 60 % primääriseen molybdeenin käytöstä. [76] Molybdeenille on kuitenkin hyvin laaja skaala muitakin sovelluskohteita metallina ja erilaisina yhdisteinä. Tämän työn kannalta tärkein sovellusalue

on elektroniikka, jonka sovelluksia esitetään taulukossa 6 [77]. Lehner (1998) [78] raportoi Boliden Rönnskärin sulaton käsittelemän piirilevyromun tyyppillisen koostumuksen sisältävän 0.003 % molybdeenia.

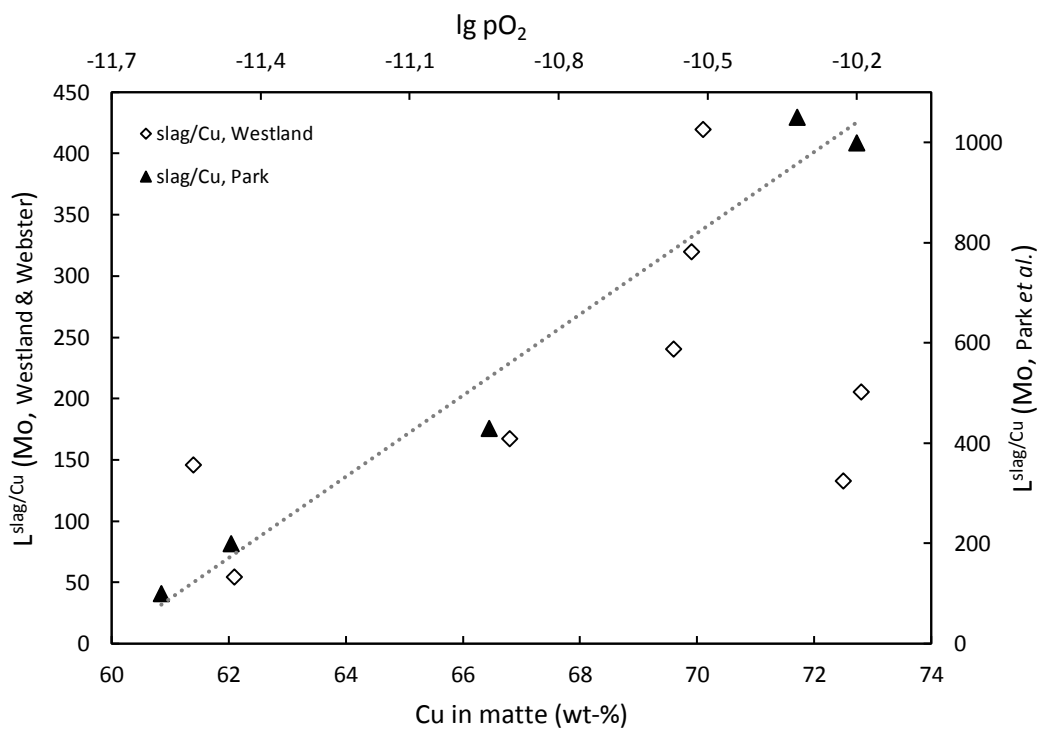
Taulukko 6. Molybdeenin ja sen yhdisteiden sovelluskohteita elektroniikassa. [77, muokattu]

Sovellus	Molybdeeni tuote	Kemialliset ominaisuudet	Fysikaaliset ominaisuudet	Vaihtoehtoiset materiaalit
Perinteiset sovellukset				
Tehopuolijohdet	Mo puolijohde pohjalevy	Kontrolloitu etsautuvuus	Sopiva lämpölaajenemiskerroin	AlSiC
Monikerroksisten keraamilevyjen valmistus	Mo lasidiodi		Lämmön- ja sähkönjohtavuus	
	Hienojakoiset jauheet		Jauheen sintrausominaisuudet sopivat yhteen alumiinioksidisubstraatin kanssa	Lasi-keraamilevyt, joissa käytetään vaihtoehtoisia mustekoostumuksia
	Levymaskit piirisovelluksiin		Lujuus ja jäykkyys	
Laitevalmistus	Ioni-istutusosat	Korroosioresistanssi lisäainekemikaaleja vastaan	Levyjen tasaisuuden kontrollointi	
			Eroosioresistanssi metallijauhemusteita vastaan	
Markkinan tila: vakaa. Molybdeenijauheen tarve: noin 400 t/vuosi				
Uudet sovellukset				
Radiotaajuus-, serveri- ja prosessorisirut	Cu-Mo-Cu	-	Sopiva lämpölaajenemiskerroin	Cu
	MoCu			Al
IGBT bipolaaritransistorit hybridiautoille	Cu-MoCu-Cu		Lämmön- ja sähkönjohtavuus	AlSiC
				AlN
				Muut
Markkinan tila: nopeasti kasvava. Molybdeenijauheen tarve: > 350 t/vuosi				

Westland ja Webster (1990) [79] tutkivat molybdeenin jakautumista silikakyllästeisen rautasiliikaattikuonan ja kuparikiven sekä kuparikiven ja metallisen kuparin välillä kuona-kivi-kuparisysteemissä. Kokeet suoritettiin 1300 °C lämpötilassa inertissä argon atmosfäärissä. Tutkimuksen tuloksista yhtälön (16) avulla lasketut molybdeenin jakaumakertoimet kuonan ja kuparin välillä on esitetty kuvassa 12 systeemissä olevan kuparikiven kuparipitoisuuden funktiona (primääriset akselit). Kiven kupariprosenttia muutettiin ilmeisesti lähtöaineena käytetyn kiven koostumusta muuttamalla. Tuloksista havaitaan molybdeenin suosivan selkeästi kuonafaasia, mutta tulokset

eivät muodosta selkeää trendiä kivi-prosentin funktiona. Westlandin ja Websterin mukaan osasyynä tähän ovat kuparifaasin alhaiset molybdeenipitoisuudet ja pitoisuuksien suuret hajonnat, jotka aiheuttavat hajontaa myös jakaumakertoimen arvoihin.

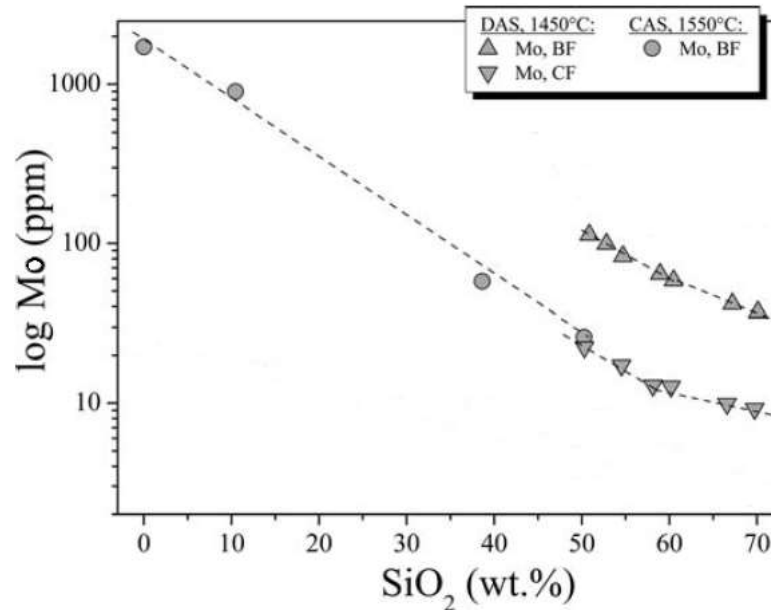
Myös Park *et al.* [80] havaitsivat tutkimuksessaan ($T = 1300\text{ °C}$, $10^{-11.6} < pO_2 < 10^{-10.2}$, kuona-kivi-kuparisysteemi) molybdeenin suosivan voimakkaasti kuonafaasia. Tämän tutkimuksen tulokset löytyvät myös kuvasta 12 hapen osapaineen funktiona (sekundääriset akselit). Heidän tuloksistaan on havaittavissa jakaumakertoimen arvon selkeä nouseva trendi hapen osapaineen kasvaessa.



Kuva 12. Molybdeenin jakaumakerroin kuonan ja kuparin välillä Westlandin ja Websterin tutkimuksen [79] mukaan (primääriset akselit, kiven kuparipitoisuuden funktiona) ja Park *et al.* tutkimuksen [80] mukaan (sekundääriset akselit, hapen osapaineen funktiona). Tarkastelun kohteena oli molemmissa tutkimuksissa kuona-kivi-kuparisysteemi. Westlandin ja Websterin kokeet suoritettiin 1300 °C lämpötilassa argon atmosfäärissä. Park *et al.* suorittivat kokeensa 1300 °C lämpötilassa, ja hapen osapaine vaihteli noin $10^{-11.6}$ atm ja $10^{-10.2}$ atm välillä. Trendikäyrä on lineaarinen sovitus Park *et al.* raportoiimiin tuloksiin.

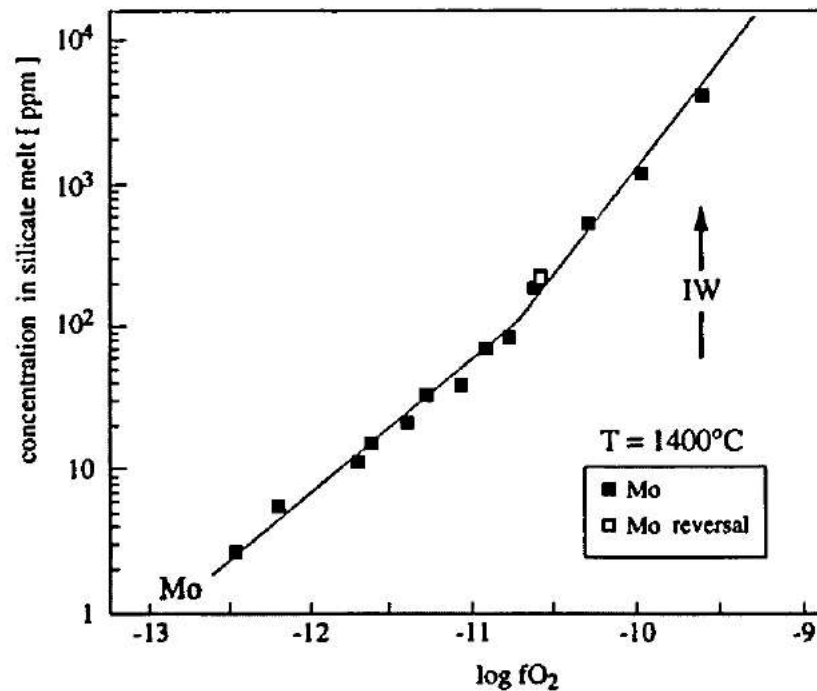
Geologisen kirjallisuuden puolella Borisov ja Danyushevsky [81] tutkivat palladiumin, platinan ja rodiumin liukoisuutta silikaattisulaan piidioksidin pitoisuuden funktiona. Tutkimuksessaan he havaitsivat osassa näytteistä olevan molybdeenikontaminaation. Kontaminaation seurauksena havaittu molybdeenin kuonaliukoisuus piidioksidipitoisuuden funktiona on esitetty kuvassa 13.

DAS-kuona oli valmistettu anortiitti-diopsidi eutektisen koostumuksen omaavasta haplobasalttisesta sulasta, johon oli lisätty 6-70 m-% piidioksidia. CAS-kuona puolestaan valmistettiin sulattamalla CaCO_3 ja Al_2O_3 ja lisäämällä saatuun seokseen 10-40 m-% piidioksidia. Kokeet suoritettiin ilmassa, kahdessa eri lämpötilassa (1450 °C ja 1550 °C). Kuvaajasta havaitaan molybdeenin liukoisuuden laskevan voimakkaasti piidioksidipitoisuuden kasvaessa. Piidioksidipitoisuuden ylittäessä noin 55 m-% molybdeenin hapetusaste vaikuttaa muuttuvan alhaisemmaksi.



Kuva 13. Piidioksidipitoisuuden vaikutus molybdeenin (kontaminaatio) liukoisuuteen silikaattisulaan. Lyhenteet BF ja CF viittaavat kokeissa käytettyihin kahteen eri uuniin. [81, muokattu]

Holzheid *et al.* [82] tutkivat myös molybdeenin liukoisuutta anortiitti-diopsidi eutektisen koostumuksen omaavaan silikaattisulaan, hapen fugasiteettivälillä $10^{-12.6} < f_{\text{O}_2} < 10^{-8.6}$ lämpötilassa 1400 °C. Hapen fugasiteetti vastaa hapen osapainetta, mutta se on korjattu ottamaan huomioon kaasun epäideaalisuus [83]. Tässä diplomityössä fugasiteettia käsitellään hapen osapainetta vastaavana suureena. Holzheid *et al.* raportoimat liukoisuudet on esitetty kuvassa 14, ja niistä havaitaan molybdeenin hapetusasteen muuttuvan hapen fugasiteetin ollessa noin $10^{-10.7}$ atm. Tätä pelkistävämmissä olosuhteissa hapetusaste on +4 (liukeneminen sulaan tapahtuu oksidina MoO_2), ja hapettavammassa +6 (liukeneminen oksidina MoO_3). Tutkimuksessa havaittiin myös liukoisuuden pienenevän lämpötilan kasvaessa. Tutkitussa silikaattisulassa ei ollut yhtään raudan oksideja, joiden läsnäolo tämän tutkimuksen kuonissa saattaa vaikuttaa molybdeenin esiintymismuotoon huomattavasti.

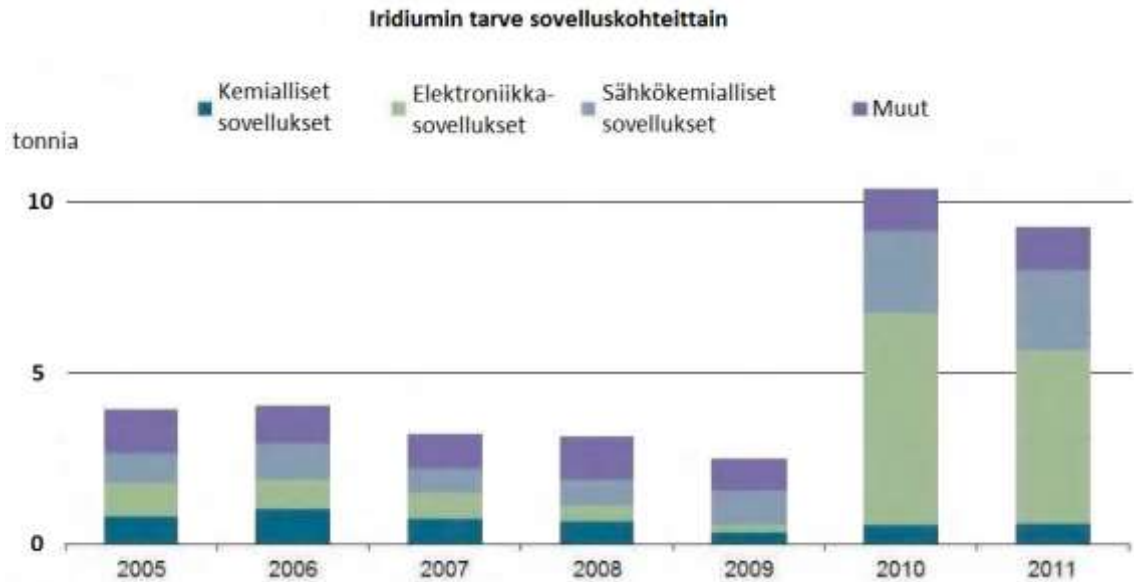


Kuva 14. Molybdeenin liukoisuus silikaattisulaan (anortiitti-diopsidi eutektinen koostumus; 50.9 m-% SiO₂, 24.9 % CaO, 10.4 % MgO, 13.8 % Al₂O₃) hapen fugasiteetin funktiona. Tutkimuksen mukaan liukoisuus myös pienenee lämpötilan kasvaessa, joten 1300 °C:ssa pitoisuudet ovat hieman suurempia. [82]
IW-nuolen sijainti fugasiteettiakselilla vastaa rauta-wustiitti redoxrajaa.

2.3.3. Iridium

Iridium on yksi maankuoren harvinaisimmista alkuaineista, ja sen keskimääräinen pitoisuus on vain $4 \cdot 10^{-4}$ ppm. Esimerkiksi platinan ja kullan pitoisuudet ovat yhden kertaluokan korkeammat. Iridiumia tuotetaan kaupallisesti kuparin ja nikkelin louhinnan ja prosessoinnin sivutuotteena. Sitä käytetään muun muassa HDD-kovalevyjen lukupäissä, MRAM-muisteissa, platinaseosten lujuuttamisessa, korkealämpötilalaitteissa sekä sähköisissä kontakteissa. [84, 85] Iridiumista tehtyjä upokkaita käytetään LED-valojen valmistukseen liittyvässä erilliskiteiden kasvatuksessa [86]. Korvaajia iridiumin käytölle HDD-lukupäissä ja MRAM-muisteissa etsitään muun muassa HAR-FIR-projektissa [87] iridiumin suhteellisen korkean hinnan 19.15 €/g (vrt. palladium 18.13 €/g) [88, 28.10.2016] ja harvinaisuuden vuoksi, mutta vaikka korvaajia löytyisikin, on iridiumia läsnä elektroniikkaromussa vielä vuosien ajan.

Kuvassa 15 [85] esitetään iridiumin käyttömääriä erilaisissa sovelluskohteissa. Luvut kuvaavat globaalia iridiumin käyttöä eli määrät ovat hyvin pienet (alle 10 tonnia vuonna 2011, lasketut noin 6.1 tonniin vuonna 2014 [86]). Suurin osa iridiumista käytetään elektroniikkasovelluksissa.



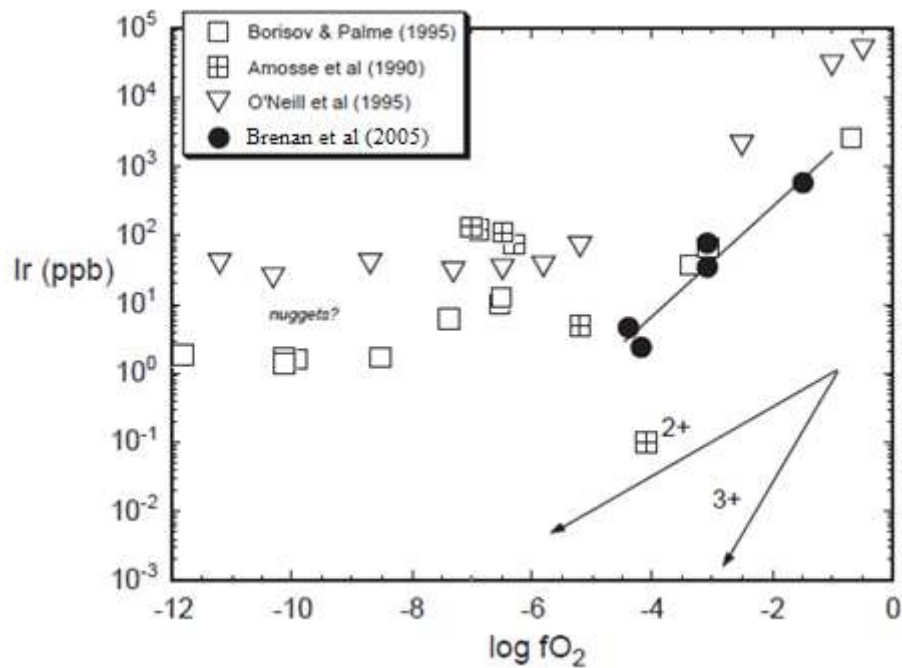
Kuva 15. Iridiumin tarve sovelluskohteittain. Vuonna 2010 elektroniikkasovellusten osuus kasvoi huomattavasti. [85, muokattu]

Iridiumin jakaumakerrointa metallisen kuparin (tai kuparikiven) ja kuonien välillä ei ole tutkittu. Muiden platinaryhmän metallien jakautumiskäyttäytymistä on kuitenkin tutkittu jonkin verran, ja nämä metallit suosivat erittäin vahvasti kuparifaasia. [13, 31-34].

Geologisen kirjallisuuden puolella Fleet *et al.* [89] tutkivat iridiumin jakautumista rauta-nikkeli-sulfidikiven ja basalttisen sulan välillä. Heidän tutkimuksessaan iridiumin jakaumakerroin sulfidikiven ja basaltin välillä vaihteli suuresti riippuen valitusta basaltin raekokofraktiosta (eri fraktioiden tarkoituksena oli testata samojen tutkijoiden aiemmin raportoimaa erkaumaefektiä, *engl. nugget effect* [90]). Tutkimuksessa jakaumakertoimen $L_{Ir}^{m/s}$ arvo oli pienimmillään noin 2000.

Brenan *et al.* [91] tutkivat iridiumin, osmiumin ja kullin liukoisuutta oliviini- ja silikaattisuliin sekä metallien jakautumista sulien välillä ($T = \sim 1350 \text{ }^\circ\text{C}$). Tutkimuksessa raportoidut iridiumliukoisuudet silikaattisulan on esitetty kuvassa 16 hapen fugasiteetin funktiona, ja kuvaan on piirretty myös kolmen muun tutkimuksen [92-94] tulospisteet. Lukuun ottamatta Amosse *et al.* tuloksia [93], sulilla oli anortiitti-diopsidi eutektinen (rautavapaa) koostumus. Amosse *et al.* raportoimat

pitoisuudet noudattavat täysin päinvastaista trendiä muihin kuvan tutkimuksiin verrattuna. Brennan *et al.* mukaan selitys tälle on epäselvä, eikä poikkeavuus selity esimerkiksi raudan läsnäololla. Kulmakerrointen perusteella iridium liukenee silikaattisulaan hapetusasteella Ir^{2+} tai Ir^{3+} (vastaavat oksidit IrO ja Ir_2O_3). Borisov ja Palme [92] laskivat liukoisuustutkimuksessaan (kuvan 16 avonaiset neliöt) iridiumille rautarikkaan metallin ja silikaatin välisen jakaumakertoimen, jonka arvo lämpötilassa $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ja hapen fugasiteetilla $10^{-9.7}\text{ atm}$ oli suuruusluokkaa 10^{12} . Kokeissa käytettiin metallina $\text{Ir}_{10}\text{Pt}_{90}$ -seosta.



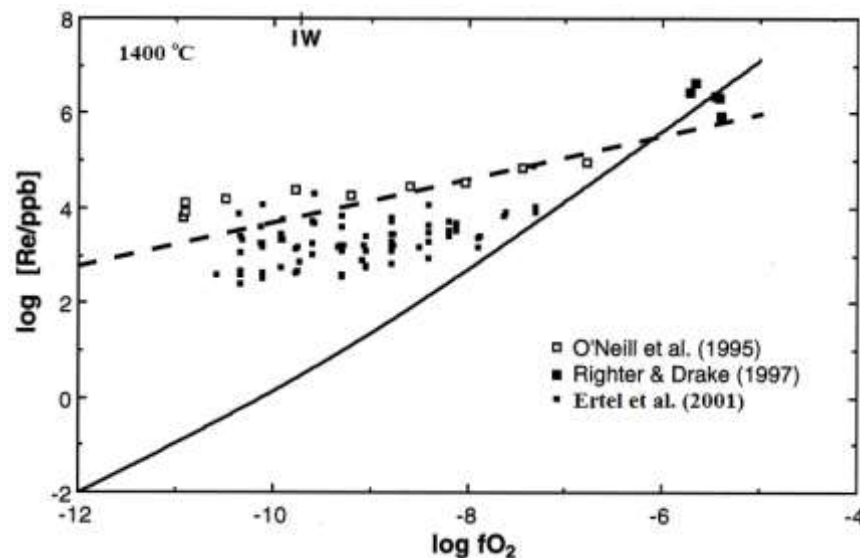
Kuva 16. Iridiumin liukoisuus silikaattisuliin. [91] Pelkistävässä olosuhteissa pitoisuus pysyy melko vakiona mahdollisesti pienten iridiumerkaumien (*engl. nuggets*) muodostumisen takia.

2.3.4. Renium

Reniumin määrä maankuoressa on melko vähäinen, pitoisuutena keskimääräisesti noin 0.7-1 ppb. Reniumin pitoisuus molybdeniitti (MoS_2) rikasteissa on kuitenkin paljon suurempi, jopa yli 1000 ppm. Suurin osa maailman reniumista tuotetaankin pasuttamalla näitä kuparin sivutuotteena saatavia molybdeniittirikasteita. Arvioitu kokonaistuotantomäärä maailmassa vuonna 2008 oli hieman alle 60 t kg. [95]

Suurin reniumin käyttökohde on turbiinien lavat esimerkiksi lentokoneiden suihkumoottoreissa (reniumia lisätään lapojen nikkeli-pohjaisiin seoksiin, jotta moottorien toimintalämpötilaa voidaan nostaa ja näin parantaa hyötysuhdetta). Reniumia käytetään jonkin verran myös katalyyttinä petrokemian teollisuudessa. [95] Reniumia ja sen yhdisteitä voidaan käyttää myös sähkökontakteissa, lämpötilan vaihteluihin reagoivissa puolijohderesistoreissa (eli termistoreissa), pienissä rakettimoottoreissa sekä korkean lämpötilan termopareissa (Re-W-seoksina). [96]

Reniumin jakautumiskäyttäytymistä kuparin prosessoinnin olosuhteissa ei ole tutkittu kokeellisesti, ja geologisen kirjallisuuden puolellakin dataa on hyvin rajoitetusti. Kuvassa 17 on esitetty kolmessa tutkimuksessa [94, 97, 98] raportoidut reniumin liukoisuudet silikaattisulaan hapen fugasiteetin funktiona ($T = 1400\text{ °C}$). Kuvaajasta nähdään liukoisuuden kasvavan voimakkaasti hapettavampiin olosuhteisiin siirryttäessä (jatkuva viiva). Ertel *et al.* [97] laskivat tutkimukseensa reniumille jakautumiskertoimen rautarikkaan metallin ja silikaattisulan välillä ($T = 1400\text{ °C}$, $fO_2 = 10^{-9.7}\text{ atm}$, $\gamma_{Re} = 1$), ja saivat arvoksi $5 \cdot 10^{10}$. He raportoivat reniumin hapetusasteen silikaattisulassa olevan +4 tai +6, vastaten oksideja ReO_2 ja ReO_3 . O'Neill *et al.* [94] arvioivat jakaumakertoimen arvoksi rautarikkaan metallin ja silikaattisulan välillä ($T=1400\text{ °C}$, $fO_2 = 10^{-10.7}\text{ atm}$) $> 10^5$. Heidän liukoisuustuloksensa on esitetty kuvassa 17 avonaisilla neliöillä, ja liukoisuudet saattavat olla liian korkeita matalilla hapen fugasiteeteilla pienten reniumerkaumien muodostumisen vuoksi.



Kuva 17. Reniumin liukoisuus silikaattisulaan hapen fugasiteetin funktiona. [97, muokattu] Pienemmät mustat neliöt sekä avonaiset neliöt ovat tuloksia INAA-analysistä (*engl. instrumental neutron activation analysis*), ja Ertel *et al.* ajattelivat näiden tulosten olevan liian korkeita sulaan muodostuneiden pienten reniumerkaumien vuoksi. Jatkuva viiva kuvaa Ertel *et al.* saamia liukoisuustuloksia erkaumien huomioon ottamisen jälkeen (LA-ICP-MS-analysit ajan funktiona, sulkeumista aiheutuneet piikit signaalista poistettuna).

Nakajima *et al.* arvioivat katsauksessaan [99] reniumin jakautumiskäyttäytymistä kaasu-, kuona- ja kuparifaasien välillä kuparin konvertoinnin olosuhteissa lämpötilassa 1227 °C ja hapen osapaineella 10^{-6} atm. Heidän mukaansa renium jakautuu näissä olosuhteissa melko tasaisesti kuparin ja kuonan välille, ja jakautuminen kaasufaasiin on epätodennäköistä. Toisten lähteiden [41, 97] mukaan renium kuitenkin höyrystyy helposti kaasufaasiin varsinkin hapettavammissa olosuhteissa ($p_{O_2} > 10^{-7}$ atm), jolloin merkittävän osan reniumista voidaan olettaa päätyvän kaasufaasiin juuri esimerkiksi kuparin konvertoinnin olosuhteissa.

2.3.5. Aktiivisuudet

Tasapainossa olevassa systeemissä aineen aktiivisuus kupari- ja kuonafaasissa on yhtä suuri, kun standarditila on sama. Tämä voidaan esittää yksinkertaisesti yhtälöllä (19):

$$[a_M] = (a_M) \quad (19)$$

Kun aktiivisuudet ovat samat, jakautuminen faasien välillä riippuu pääasiassa aktiivisuuskertoimien suhteesta eri faaseissa. Aktiivisuuskertoimien avulla otetaan huomioon seosten poikkeavuudet ideaalisesta käytöksestä. Kaasujen yhteydessä epäideaalinen käytös (korkeissa kokonaispaineissa) voidaan huomioida kertomalla osapaineet fugasiteettikertoimella [83]. Tunnettaessa kaikki tarvittavat muuttujien arvot, aktiivisuuskertoimia voidaan selvittää myös laskennallisesti käyttämällä jakaumakertoimen yhtälöä (15).

Keskeisimmät standarditilat pyrometallurgisten tarkastelujen kannalta ovat Raoultin ja Henryn aktiivisuudet. Liuoksia tarkasteltaessa liuottimen voidaan olettaa noudattavan Raoultin lakia, ja pienenä pitoisuutena liunneen aineen puolestaan Henryn lakia, jolloin aktiivisuus määritellään äärettömän laimean liuoksen suhteen. Tämän työn hivenainepitoisuudet (1 m-% kuparin määrästä) ovat niin pieniä, että niiden voidaan olettaa käyttäytyvän Henryn lain mukaisesti. Tällöin aktiivisuuskerroin lähestyy vakioarvoa, kun aineen pitoisuus lähestyy nollaa (eli aktiivisuuskerroin muuttuu rajoittavaksi aktiivisuuskertoimeksi γ^0).

Taulukossa 7 esitetään kirjallisuudesta löytyviä, tässä työssä tutkittavien hivenainemetallien rajoittavia aktiivisuuskertoimia metallisessa kuparissa sekä puhtaiden metallien höyrynpaineet 1300 °C:ssa. Lyijyä lukuun ottamatta arvoja on saatavilla hyvin rajoitetusti. Cu-M (M = Pb, Mo, Ir, Re) tasapainopiirroksia esitetään liitteessä 2.

Molybdeenin, iridiumin ja reniumin oksidien aktiivisuuskertoimia kuonissa on erittäin hankalaa löytää kirjallisuudesta. Nagamori *et al.* [47] määrittivät PbO:n aktiivisuuskertoimeksi FeO-FeO_{1.5}-SiO₂-AlO_{1.5}-CuO_{0.5}-PbO-systeemin kuvaamassa kuonassa 0.07 ± 0.01, ja heidän mukaansa arvo on hieman suurempi alumiinioksidivapaissa kuonissa. Takeda *et al.* [48] raportoivat PbO:n aktiivisuuskertoimeksi rautasilikaattikuonassa 0.4.

Taulukko 7. Tutkittujen metallien aktiivisuuskertoimia metallisessa kuparissa ja puhtaiden metallien höyrynpaineet 1300 °C:ssa.

Metalli	Aktiivisuuskerroin γ_M^0	Höyrynpaine p_M^0 (atm)	Lähteet
Pb	5.7 (T = 1200 °C); 5.271; 4.3; 3.5; 4.8	0.05 atm 0.019 atm (T = 1200 °C)	[34, 48, 100, 101, 102, 103]
Ir	4.189 (T = 2527 °C, Ir nesteenä) (kiinteä 1300 °C:ssa)	~10 ⁻¹⁴ atm	[104, 105]
Re	Ei dataa. Lähteessä [99] oletettu 1 (kiinteä 1300 °C:ssa)	~10 ⁻¹⁸ atm	[99, 105]
Mo	107 (T = 1250 °C) (kiinteä 1300 °C:ssa)	~10 ⁻¹⁴ atm	[105, 106]

Lyijyn höyrynpaine on erittäin korkea, joten on todennäköistä, että osa lyijystä haihtuu kaasufaasiin tasapainotuksen aikana. Iridiumin korkea aktiivisuuskerroin kuparissa johtuu suurelta osin hyvin korkeasta lämpötilasta (2527 °C). Aktiivisuuskertoimelle ei löytynyt kirjallisuudesta arvoa alhaisemmissa lämpötiloissa. 1300 °C:ssa arvo on todennäköisesti huomattavasti alhaisempi, ainakin jos ajatellaan iridiumin käyttäytyvän muiden platinaryhmän metallien tavoin ($\gamma_{Pd}^0 = 0.003 - 0.06$, $\gamma_{Pt}^0 = 0.008 - 0.03$ [13]). Cu-Ir-tasapainopiirroksista nähdään iridiumliukoisuuden kupariin olevan 1300 °C:ssa lähemmäs 20 m-%, mikä viittaa myös alhaiseen aktiivisuuskertoimen arvoon.

Molybdeenin huomattavan korkea aktiivisuuskerroin viittaa molybdeenin hyvin pieneen kupariliukoisuuteen eli molybdeeni esiintyy kuparissa todennäköisesti erillisenä faasina. Hyvin vähäinen kupariliukoisuus 1300 °C lämpötilassa havaitaan myös Cu-Mo-tasapainopiirroksista. Kuvan 12 jakaumakertoimen arvojen perusteella molybdeeni jakautuu voimakkaasti kuonaan.

3. Analyysilaitteistot

Kokeellisessa tutkimuksessa luotettavalla näytteiden karakterisoinnilla on suuri merkitys. Hivenaineiden jakautumista tutkittaessa on selvää, että karakterisointi- ja analyysimenetelmien valinnassa on kiinnitettävä erityistä huomiota myös määritysrajoihin, koska pitoisuudet voivat olla hyvin pieniä. Tässä työssä metallisen kuparin koostumus määritettiin EPMA-analyysimenetelmällä ja kuonien hivenainepitoisuudet LA-ICP-MS-laitteistolla sen ylivertaisen määritystarkkuuden vuoksi. Tässä kappaleessa esitellään näiden menetelmien toimintaperiaatteet, edut ja haasteet. Työn analyyseissa käytetyt laitteistoparametrit esitellään yksityiskohtaisemmin kokeellisen osuuden kappaleessa 5.6.

3.1. EPMA

EPMA (*Electron Probe Micro-Analysis*) on menetelmä, jolla voidaan kemiallisesti analysoida pieniä alueita kiinteistä näytteistä. Analysointi perustuu alueella syntyviin röntgensäteisiin, jotka saadaan aikaiseksi keskitetyllä elektronisuihkulla. Röntgenspektri koostuu alkuaineille ominaisista piikeistä, joten laadullinen analyysituloks on helposti saavutettavissa vertailemalla piikkien sijaintia alkuaineiden piikkien sijaintiin (aallonpituuteen tai fotonien energioihin). Aallonpituuden ja fotonin energian suhde voidaan ilmaista yhtälöllä (20):

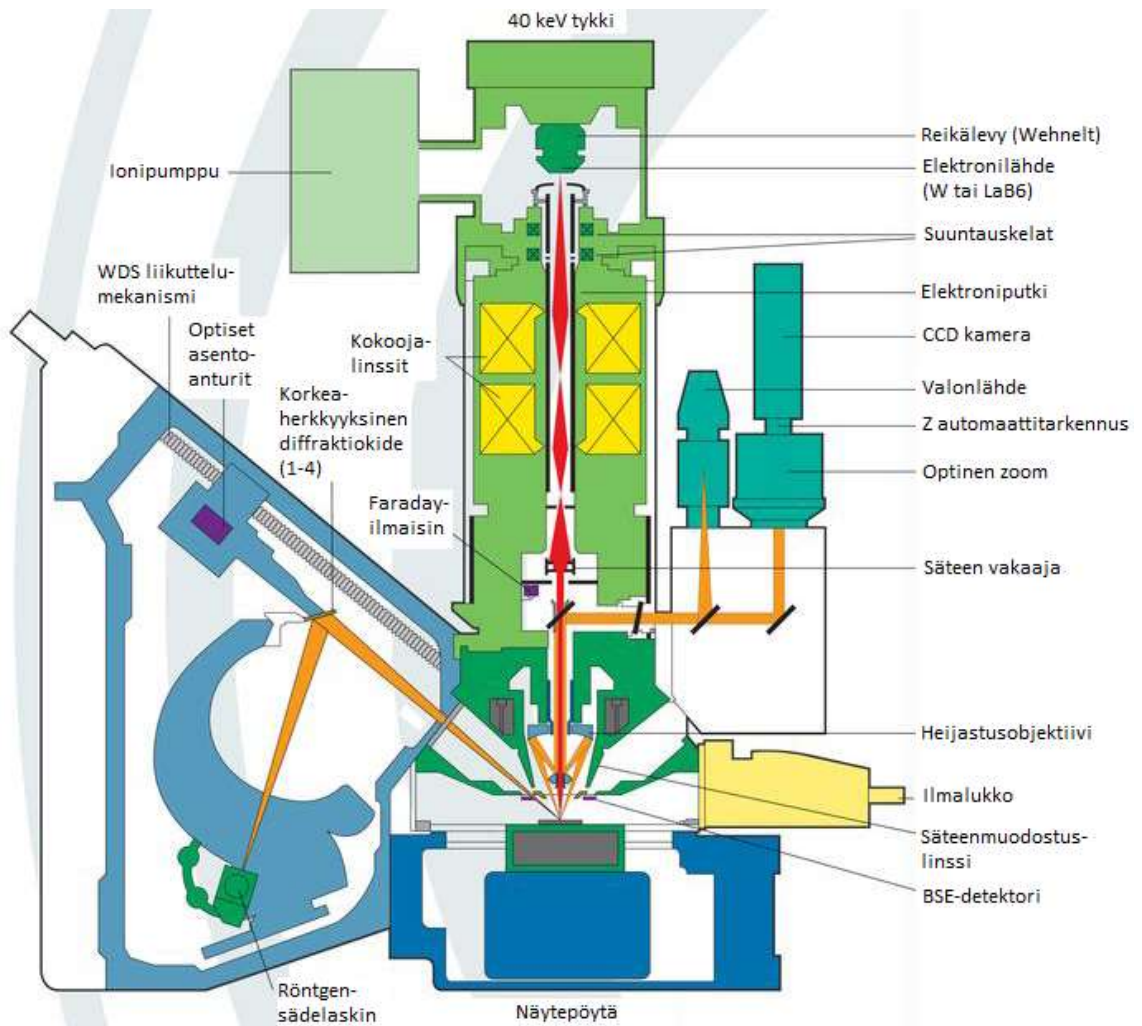
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.398}{\lambda} \quad (20)$$

jossa E on energia (keV), λ on röntgensäteilyn aallonpituus (Å), h on Planckin vakio ja c on valon nopeus tyhjiössä [107].

Alkuaineiden pitoisuudet analysoidulla alueella saadaan selville vertailemalla spektrin piikkien intensiteettiä standardinäytteiden (jotka ovat puhtaita alkuaineita tai tunnetun koostumuksen omaavia yhdisteitä) piikkien intensiteetteihin. [108] Laitteistolla voidaan saavuttaa $\pm 1\%$ (suhteellinen) tarkkuus sekä parhaimmillaan < 30 ppm määritysrajat [13, 108]. Kolmiulotteinen resoluutio (*engl. spatial resolution*) rajoittuu normaalikäytössä vähintään noin yhteen mikrometriin johtuen säteen leviämisestä näytteessä. Eri alkuaineiden pitoisuudet näytteessä voidaan tarvittaessa esittää linjaprofiileina tai 2D-karttoina. [108] Näytteenvalmistuksessa tärkeää on tasainen ja sähköä johtava näytteen pinta.

3.1.1. Laitteisto

EPMA-laitteistolla on paljon yhteistä pyyhkäiselektronimikroskoopin (SEM) kanssa. Molemmissa on elektronitykki, jonka "alkupäässä" on elektronilähde (katodi). Linssisysteemien avulla elektronisuihku voidaan kohdistaa ja tarkentaa näytteen pinnalle. Poikkeutuskelojen ja erilaisten detektorien avulla voidaan muodostaa pyyhkäisykuvia näytteen pinnasta. EPMA-laitteistossa on myös optinen mikroskooppi näytteen pinnan havainnointia varten. Näytteen alkuaikoinen muoto voidaan selvittää laadullisesti ja määrällisesti röntgenspektrometrien avulla (energiadispersiivinen EDS ja aallonpituusdispersiivinen WDS). [108] Kuvassa 18 esitetään kaaviopiirros laitteistosta [109].

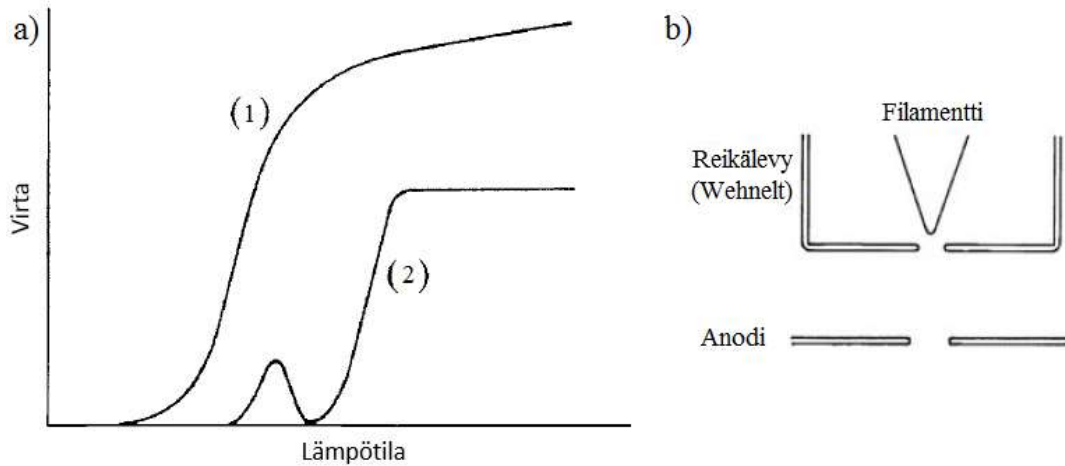


Kuva 18. Kaaviokuva työssä käytetystä Cameca SX 100 EPMA-laitteistosta. [109, muokattu]

Elektronilähde pidetään tyypillisesti 10-30 kV:n negatiivisessa potentiaalissa suhteessa anodiin, ja tämän potentiaalieron avulla elektronit kiihdytetään näytettä kohti. Lähde on tyypillisesti volframi- tai lantaaniheksaboridifilamentti, mutta uusimmissa laitteissa käytetään myös kenttäemissiolähteitä [108]. Tämän työn EPMA-analyysit on suoritettu Cameca SX 100 – mikrosondilla, jossa elektronilähteenä on volframifilamentti.

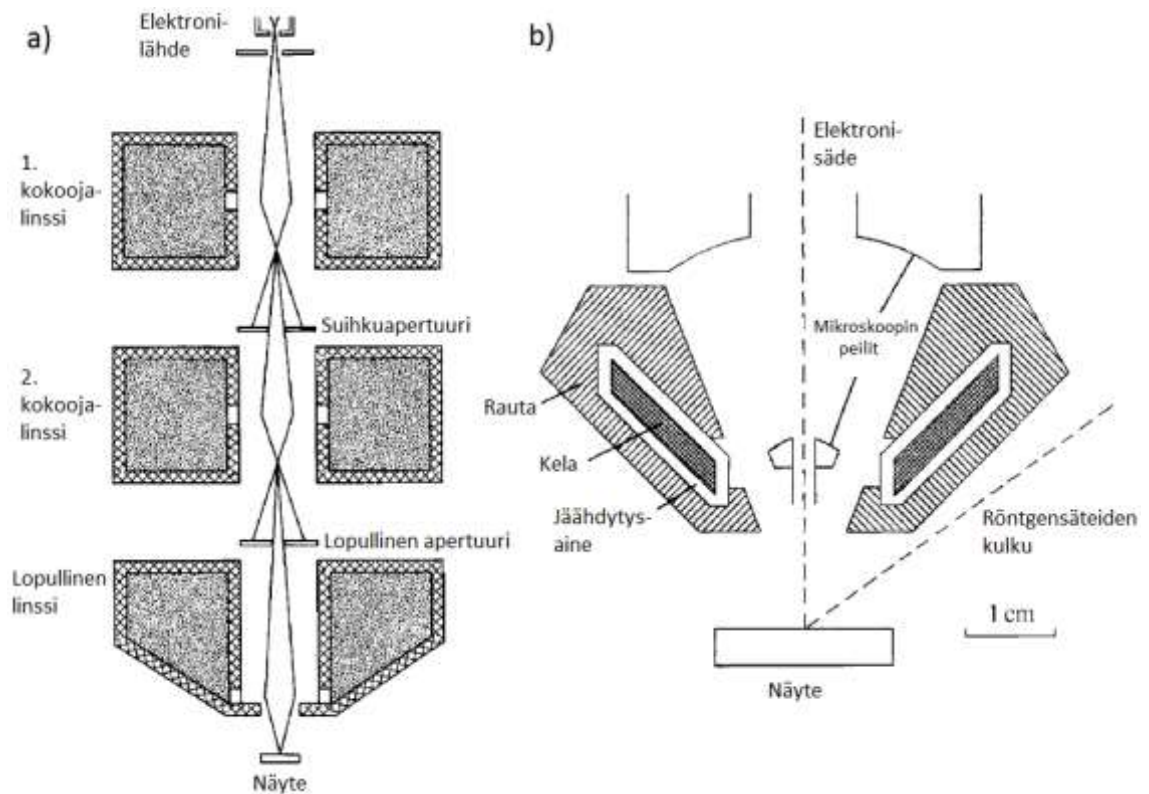
Volframifilamentti on halkaisijaltaan noin 0.1 mm ja se on taivutettu hiusneulan muotoon. Filamentti lämmitetään sähköisesti noin 2450 °C lämpötilaan, jotta elektronit saavat tarpeeksi lämpöenergiaa ylittääkseen pinnan potentiaalivallin. Filamentin kärjen lähellä oleva reikälevy pidetään negatiivisessa potentiaalissa suhteessa filamenttiin, jotta elektroneja irtoaisi vain kärjen lähetyviltä. Muodostunut elektronisuihku ohjataan anodin läpi suuntauskeloille. [108] Filamentin konfiguraatio löytyy kuvasta 19 b).

Kuvassa 19 a) esitetään filamentin lämpötilan ja emissiovirran suhde elektronitykiltä lähtiessä (1) ja elektronisuihkun saavuttaessa näytteen pinnan (2). Toiminnan kannalta optimaalisin piste on hieman 2-käyrän ”polven” yläpuolella virran saturaatioalueella, koska silloin näytteelle tuleva virta on suurimmillaan ja hyvin stabiili, jolloin elektronisuihkun läpimitta on pieni ja virta ei muutu pienten lämpötilavaihteluiden seurauksena. Jos laitetta operoidaan liian pienellä virralla (2-käyrä on nouseva), elektronisuihkun muodostavat filamentin kärjestä lähtevien elektronien lisäksi myös filamentin sivuilta irtoavat elektronit, jolloin suihkun läpimitta kasvaa tarpeettomasti. Jos virta säädetään liian suureksi, filamentin käyttöikä lyhenee (volframia haihtuu nopeammin) ilman minkäänlaista lisähyötyä. Saturaatiolämpötilaa voidaan tarvittaessa laskea kasvattamalla filamentin kärjen ja reikälevyn välistä etäisyyttä, jolloin filamentin käyttöikä pitenee. Tällöin myös maksimivirta pienenee, millä ei kuitenkaan usein ole suurtakaan merkitystä. [108]



Kuva 19. a) Filamentin lämpötilan ja emissiovirran suhde elektronitykiltä lähtiessä (1) ja näytteen pinnalla (2). b) Filamentin konfiguraatio. Filamentin kärjen ja reikälevyn välistä etäisyyttä kasvattamalla voidaan laskea käyrän a2) saturaatiolämpötilaa, ja täten nostaa filamentin käyttöikä. [108]

Volframifilamentilta lähtiessä elektronisäteen halkaisija on noin 50 μm , mutta näytteen pinnalle osuessaan säteen halkaisija on huomattavasti pienempi. Kapea säde saadaan aikaiseksi magneettisten elektronilinsien avulla (kuva 20 a). Linssit koostuvat ytimestä, jossa kuparikelan läpi johdetaan tasavirtaa, sekä rautakuoresta. Ytimen läpi johdetun virran aiheuttama sähkömagneettinen kenttä rajoittuu rautakuoreen muualla paitsi aukkojen (kuvassa 20 a) valkoiset alueet keskellä linssijä) kohdalla, missä kentän voimakkuus on suuri pienellä alueella. Tämän kentän kanssa vuorovaikuttaessaan elektronien liikerata taipuu kohti pystyakselia, ja taipumisen voimakkuutta voidaan kontrolloida ytimen virran voimakkuutta säätämällä. Säteen riittävä tarkennus vaatii useita linssijä, volframifilamenttitykeillä tyypillisesti kolmea. Linssien välissä on aper-
tuureja, jotka leikkaavat säteen reunaosat pois. Kahta ensimmäistä linssiä kutsutaan kokooja-linssiksi, ja pyyhkäisyelektronimikroskoopeissa kolmas linssi on neulansilmätyyppinen. EPMA-laitteistossa viimeisen linssin rakenne on kuitenkin hieman erilainen, koska optiselle mikroskoopille ja viidelle WDS-detektorille (sekä muille mahdollisille detektoreille) meneville signaaleille on oltava riittävästi tilaa, eikä mahdollisimman kapea elektronisäde ole pääasiallinen tavoite. Kuvassa 20 b) esitetään EPMA-laitteistolle (lähde: JEOL) tyypillinen kolmannen linssin rakenne: kompaktin kokoinen, suuren virranvoimakkuuden kestävä ydin/kela antaa tilaa muille komponenteille sekä näytteestä tuleville elektroneille ja röntgensäteille. [108]



Kuva 20. a) Kolmen linssin säteenmuodostuspylväs. b) Lähikuva viimeisen linssin rakenteesta EPMA-laitteistossa: nestejäähdytteinen miniatyyrilinssi tarjoaa tilan optisen mikroskoopin osille ja mahdollistaa röntgensäteiden esteettömän kulun aallonpituusdispersiivisille spektrometreille. [108]

Näytteen koostumuksen laadulliseen ja määrälliseen analysointiin käytetään EDS ja WDS – röntgenspektrometrejä. Useimmat valmistajat käyttävät nykyään SDD (*Silicon Drift Detector*) – detektoreita EDS-laitteistoissa röntgensäteiden havaitsemiseen. Nämä detektorit eivät vaadi nestetyyppijäähdytystä (kuten vanhemmat Si(Li)-detektorit), vaan Peltier-tyyppinen jäähdytys riittää saavuttamaan ja ylläpitämään vaaditun -20°C toimintalämpötilan. Detektorissa on kuusi osaa: röntgensäteiden tulokulmaa rajoittava kollimaattori, elektronien pysäytin, detektorin päässä oleva ikkuna, sensori joka muuttaa röntgensäteiden energian sähkövaraukseksi, varausta vahvistava kanavatransistori sekä jäähdytysjärjestelmä. [110] EDS tallentaa kaikki näytteestä emittoituvat röntgensäteet samanaikaisesti niiden energiasta riippumatta, jolloin lopputuloksena on intensiteetti vs. röntgensäteiden fotonin energia – spektri. Spektristä nähdään kaikkien analysoitavien alkuaineiden karakteristiset piikit kerralla. Menetelmän etuina ovat muun muassa suuri informaatioisaanto lyhyessä ajassa sekä helppokäyttöisyys. Heikkouksina ovat keho piikkien erottelukyky (noin 100–200 eV) ja korkeat määritysrajat ($> 0.2 \text{ m-\%}$).

Kun halutaan analysoida näytteen koostumusta paremmalla erottelukyvyllä ja alhaisemmillä määritysrajoilla, käytetään WDS-menetelmää. WDS koostuu kahdesta osasta: analysointiki- teestä ja verrannollisuuslaskurista, joista jälkimmäinen toimii röntgensädedetektorina. Analy- sointikide, joita WDS-systeemissä on useita (katso taulukko 8), heijastaa halutun aallonpituuden omaavat röntgensäteet detektorille perustuen yhtälössä (21) esitettävään Braggin lakiin:

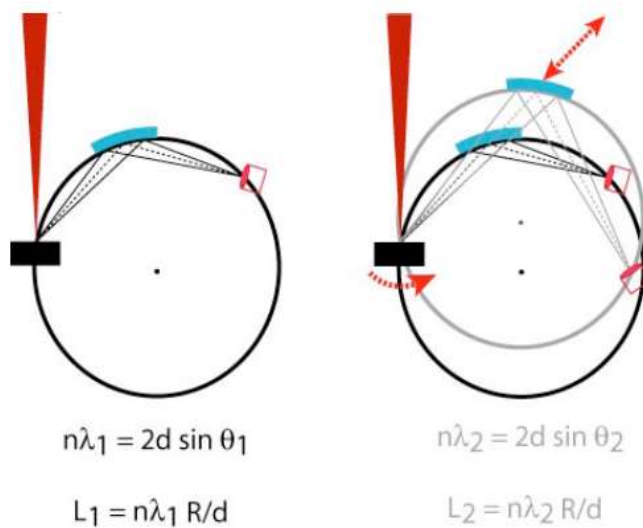
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (21)$$

jossa n on heijastuksen kertalukua kuvaava positiivinen kokonaisluku, λ on säteen aallonpituus, d on kidetasojen välinen etäisyys ja θ on Braggin kulma (säteen tulo- ja heijastuskulma Braggin diffraktioehdon täytyessä). Röntgensäteet, joiden kiteessä kulkema matka on aallonpituuden monikerta n , vahvistuvat konstruktiivisen interferenssin myötä. Eri kidetasoilta heijastuneet sä- teet muodostavat suhteellisen kapean intensiteettijakauman karakteristisen piikin ympärille. [108, 111]

Röntgensäteiden lähde (näytteen alue, josta säteet emittoituvat), analysointikide sekä detektori sijaitsevat Rowlandin kehäksi kutsutun tarkennusympyrän kehällä. Säteiden aallonpituus λ liittyy näytteen ja kiteen väliseen etäisyyteen L yhtälön (22) kautta:

$$L = n\lambda \frac{R}{d} \quad (22)$$

jossa R on tarkennusympyrän säde. Eri aallonpituuksien heijastamiseksi kidettä ja detektoria lii- kutellaan Rowlandin kehällä kuvan 21 mukaisesti. [111]



Kuva 21. Eri aallonpituuksien heijastamiseksi vaadittava analysointikiteen ja detektorin liike Rowlandin kehällä. [111]

Taulukossa 8 [112] listataan joitakin tyypillisiä WDS:n analysointikiteitä ja niiden ominaisuuksia. LIF, PET ja TAP -kiteillä voidaan analysoida luotettavasti raskaampia alkuaineita. Kuten taulukosta 8 havaitaan, näillä kiteillä analysoitavien aallonpituuksien alueet menevät osittain päällekkäin. Käytettävän kiteen valinta riippuu tällöin siitä, halutaanko paras mahdollinen resoluutio vai suurin intensiteetti. Kiteiden valinnasta (ja muista parametreista WDS-analyysin optimoinnissa) voi lukea tarkemmin lähteestä [113]. LSM-materiaalit (*engl. layered synthetic microstructure*) ovat eräänlaisia pseudokiteitä, jotka koostuvat eri alkuaineiden tai yhdisteiden ohuista, synteettisesti PVD-menetelmällä valmistetuista kerroksista. Tehollinen kidetasojen etäisyys d määräytyy kerrosten paksuuden mukaan. Tällaisilla materiaaleilla on mahdollista heijastaa erittäin pitkän aallonpituuden omaavia röntgensäteitä eli toisin sanoen ne mahdollistavat kevyiden alkuaineiden analysoinnin. [112]

Taulukko 8. Esimerkkejä tyypillisistä analysointikiteistä WDS laitteistossa [112, muokattu]. Näiden lisäksi käytössä on myös muita kiteitä, varsinkin erilaisia synteettisiä monikerrosmateriaaleja.

Kiteen nimitys	Kiteen tyyppi	2d etäisyys, Å	Analysointialue, Å	Analysointialue, eV	Analysoitavat alkuaineet, Ke
LIF(220)	Lithium Fluoride	2.8473	0.8087 - 2.6306	15,330 - 4,712	V to Y
LIF(200)	Lithium Fluoride	4.0267	1.1436 - 3.7202	10,841 - 3,332	Ca to Ge
PET	Pentaerythritol	8.74	2.4827 - 8.0765	4,994 - 1,535	Si to Ti
TAP	Thallium acid phthalate	25.75	7.3130 - 23.79	1,695 - 521.2	O to Si
LSM-060	W-Si	-61	-17 - -56	-729 - -221	C to F
LSM-080	Ni-C	-78	-22 - -72	-564 - -172	B to O
LSM-200	Mo-B ₂ C	-204	-58 - -190	-214 - -65	Be and B

Tyypillisesti käytössä oleva röntgendetektor on kaasuverrannollisuuslaskuri, joka koostuu kaasulla (P-10: 90% Ar, 10% CH₄) huuhdeltavasta putkesta ja putken keskellä olevasta ohuesta volframilangasta, joka pidetään 1-3 kV:n potentiaalissa. Röntgenfotoni saapuu putkeen ohuen ikkunan läpi ja absorboituu kaasuatomiin. Atomi ionisoituu vapauttaen elektronin, joka puolestaan ionisoi muita kaasuatomeja synnyttäen ketjureaktion, joka jatkuu, kunnes elektronien energia ei enää riitä ionisoimaan P-10 kaasun atomeja. Volframilanka kerää varaukset (elektronit) ja synnyttää jännitepulssin, joka vahvistetaan ja rekisteröidään. [111]

3.1.2. Elektronien ja näytteen väliset vuorovaikutukset

Kun kohdistettu elektronisuihku osuu näytteen pinnalle, näytteen atomit aiheuttavat elektronien siroamisen. Siroaminen voi olla joko elastista (kimmoisaa) tai epäelastista (kimmotonta). Elastisessa sironnassa elektronin energia on yhtä suuri ennen sirontaa ja sen jälkeen, ja sirontakulma on suuri. Epäelastisessa sironnassa elektroni menettää energiaansa ja sirontakulma on huomattavasti pienempi kuin elastisessa sironnassa. Todennäköisyys Q (joka ilmaistaan poikkipinta-alana) elastiselle sironnalle (ϕ_e :tä suuremmalla sirontakulmalla) voidaan laskea yhtälöllä (23):

$$Q(> \phi_e) = 1.62 * 10^{-20} (Z^2/E^2) \cot^2(\phi_e/2) \quad (23)$$

jossa Z on atomin järjestysluku ja E on tuloelektronin energia (keV). Elastinen sironta synnyttää muun muassa takaisinsironneet elektronit (kun sirontojen yhteenlaskettu sirontakulma on yli 90°). [111]

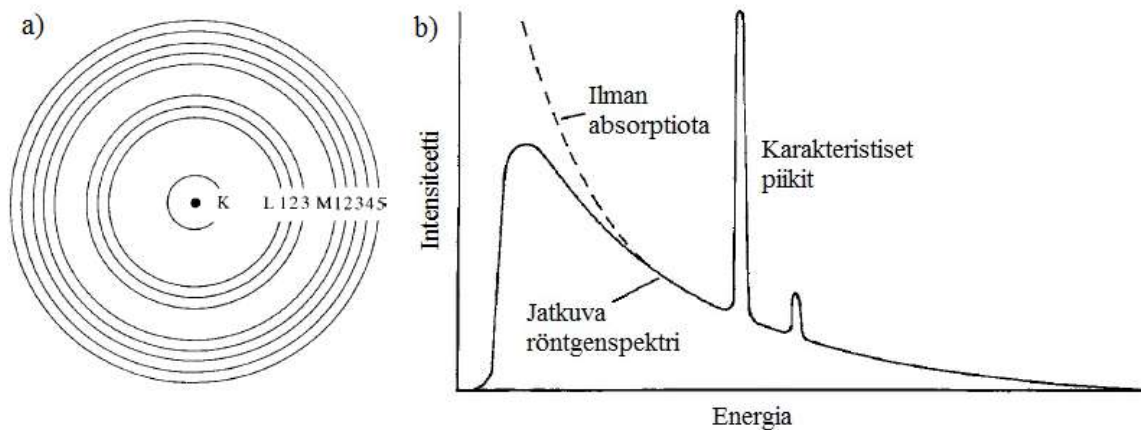
Röntgenanalyysin kannalta tärkeämpää on kuitenkin epäelastinen sironta, joka synnyttää sekundäriset elektronit, Auger-elektronit, karakteristiset röntgensäteet sekä jatkuvan röntgenspektrin. Jatkuva röntgenspektri syntyy, kun elektronisäteen elektroni (tuloelektroni) vuorovaikuttaa näytteen atomin uloimpien kuorten elektronien kanssa. Tuloelektronin nopeus laskee ulkokuorten elektronien synnyttämässä Coulombisessa kentässä eli elektroni menettää energiaansa. Tämä energia muodostaa röntgenfotonin, jonka energia voi olla osa tuloelektronin energiasta tai jopa yhtä suuri kuin sen energia. Nämä fotonit muodostavat siis jatkuvan röntgenspektrin nollasta elektronisäteen energian maksimiarvoon (tyypillisesti noin 15 keV) asti. Spektrin maksimienergia tunnetaan Duane-Huntin rajana. [111]

Tuloelektroni voi epäelastisen säteilyn seurauksena ionisoida atomin myös irrottamalla tiukasti sitoutuneen sisemmän kuoren elektronin, jos tuloelektronin energia ylittää kuoren kriittisen viritysongian E_c (tunnetaan myös röntgenabsorptiorajan energiana). Tällöin tuloelektronin energia pienenee E_c :n verran, ja karakteristinen röntgenfotoni muodostuu atomin viritystilän purkautuessa (ulomman kuoren elektroni ottaa irronneen elektronin paikan sisemmällä kuorella). Muodostunut röntgenfotoni voi emittoitua atomista tai se voi absorboitua sisäisesti irrottaen ulomman kuoren elektronin, jota kutsutaan Auger-elektroniksi. Emittoituneiden fotonien osuus kasvaa järjestysluvun kasvaessa ja samalla Auger-elektronien osuus pienenee. Poikkipinta-ala (eli todennäköisyys) sisemmän kuoren ionisaatiolle voidaan ilmaista yhtälöllä (24):

$$Q = 6.51 \cdot 10^{-20} [(n_s b_s) / (U E_c^2)] \ln(c_s U) \quad (24)$$

jossa n_s on elektronien määrä kyseisellä kuorella, b_s ja c_s ovat elektronikuorikohtaisia vakioita, E_c on kuoren kriittinen viritysendergia (keV), ja U on ylijännite (E/E_c ; E on elektronisäteen energia). [111] Näytteessä pieninä pitoisuuksina olevien alkuaineiden karakterististen piikkien havaitsemista rajoittaa jatkuva röntgenspektri, jonka alle osa piikeistä voi jäädä. [108]

Kuvassa 22 a) esitetään atomin sisimmät elektronikuoret, joiden välisistä elektronien siirtymistä syntyvät röntgensäteet. Kuvassa 22 b) on epäelastisen sironnan seurauksena näytteestä emittoituneiden röntgensäteiden muodostama röntgenspektri, josta voidaan erottaa jatkuva spektri sekä alkuaineille karakteristiset piikit. [108]



Kuva 22. a) atomin sisimmät elektronikuoret: karakteristinen röntgensäteily syntyy elektronien siirtymisestä näiden kuorien välillä. b) röntgenspektri, jossa näkyy karakteristiset piikit sekä jatkuva spektri. Jatkuvan spektrin intensiteetti putoaa matalilla energioilla johtuen säteiden absorboitumisesta detektorilla tai itse näytteessä. Katkoviiva kuvaa jatkuvan spektrin muotoa ilman absorptiota. [108]

3.1.3. ZAF-matriisikorjaus

Primäärisesti syntyneiden röntgensäteiden intensiteetit ovat likimain verrannollisia säteitä emittoivien alkuaineiden massaosuuksiin, mikä voidaan ilmaista yhtälöllä (25):

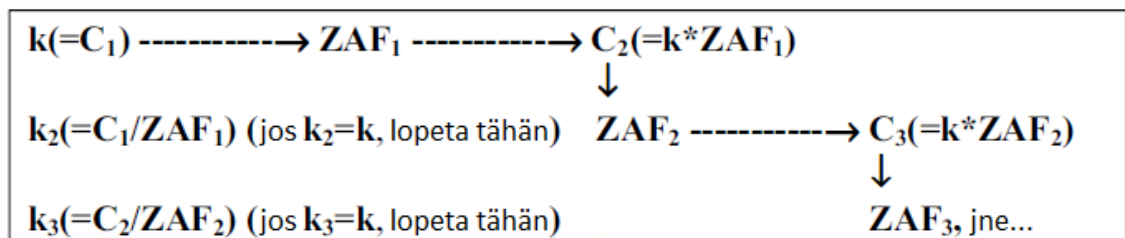
$$C_i / C_{(i)} = I_i / I_{(i)} = k_i \quad (25)$$

jossa C_i ja $C_{(i)}$ ovat alkuaineen i pitoisuudet (m-%) analysoitavassa näytteessä ja standardissa, I_i ja $I_{(i)}$ ovat primäärisesti syntyneiden röntgensäteiden intensiteetit analysoitavassa näytteessä ja standardissa, ja k_i on alkuainekohtainen vakio, jota kutsutaan k-arvoksi. [111]

Primääriset röntgensäteet voivat kuitenkin absorboitua tai ne voivat synnyttää sekundäärisiä röntgensäteitä fluoresenssin kautta. Osa primäärielektroneista siroaa myös takaisin, jolloin sisäkuorilla tapahtuvien ionisaatioiden määrä on todellisuudessa oletettua arvoa pienempi. Näistä syistä johtuen mitattuihin röntgenintensiteetteihin on sovellettava korjauskerrointa. Korjauskerroin muodostuu atomilukukorjauksesta Z, absorptiokorjauksesta A ja fluoresenssikorjauksesta F. Kokonaiskerroimen lyhenne on ZAF ja sitä kutsutaan matriisikorjaukseksi. [111] Mitatuille röntgenintensiteeteille yhtälö (25) muuttuu siis yhtälöksi (26):

$$C_i/C_{(i)} = [ZAF]_i I_i/I_{(i)} = [ZAF]_i k_i \quad (26)$$

Z, A ja F-korjaukset kullekin alkuaineelle ovat matriisista riippuvaisia eli ne riippuvat muiden aineiden pitoisuuksista vuorovaikutustilavuudessa. Näitä pitoisuuksia ei tunneta ennen itse analyysin suorittamista, joten myös ZAF-arvo on tuntematon. Korjauskertoimen arvo selvitetään iteratiivisesti, mitattua k-arvoa ensimmäisenä arviona käyttämällä seuraavan kaavion mukaisesti [111]:



Atomilukukorjauksen tarve johtuu elektronien takaisinsironnasta sekä elektronien hidastumisesta näytteessä, joista molemmat riippuvat näytteen (vuorovaikutustilavuuden) keskimääräisestä atomiluvusta. Tätä korjausta tarvitaan aina, kun näytteen ja standardin keskimääräiset atomiluvut poikkeavat toisistaan. Standardin valitseminen siten, että sen koostumus olisi mahdollisimman lähellä analysoitavaa näytettä on suotavaa, jotta atomilukukorjauksen tarve olisi mahdollisimman pieni. [111]

Absorptiokorjausta tarvitaan, sillä kuten aiemmin mainittu, röntgensäteet voivat absorboitua näytteeseen eikä niitä tällöin voida havaita spektrometriiden detektoreilla. Absorptiokorjaus on

massa-absorptiokertoimien, lähtökulman ja kiihdytysjännitteen funktio. Pienempi kiihdytysjännite ja suurempi lähtökulma pienentävät röntgensäteiden kulkemaa matkaa näytteessä, jolloin absorptiokorjauksen tarve vähenee. [111]

Fluoresenssikorjausta käytetään, jotta sekundääristen röntgensäteiden syntyminen voidaan ottaa huomioon. Korjausta tarvitaan, mikäli syntyneitä primäärisiä röntgensäteitä absorboituu näytteen atomeihin ja absorboituneen säteen energia on suurempi kuin absorboivan kuoren kriittinen viritysendergia (jolloin primäärisäde synnyttää sekundäärisen röntgensäteen). Tarkemmat matemaattiset ilmaisut eri korjauskertoimille on tarkistettavissa esimerkiksi lähteestä [111].

3.1.4. Syvyys-jakaumafunktio matriisikorjaus

Fluoresenssikorjaukseen (F) liittyvät algoritmit on määritelty melko yksikäsitteisesti akateemista yhteisöä tyydyttävällä tavalla, mutta atomiluku- ja absorptiokorjausalgoritmeihin (Z ja A) liittyy erimielisyyksiä parhaasta määrittelytavasta. Niinpä jälkimmäisten laskemiseksi on kehitetty myös erilaisia röntgensäteiden syvyys-jakaumafunktioiden määrittämiseen perustuvia menetelmiä [114]. Nämä on yhdistettävä fluoresenssikorjausalgoritmeihin, jotta saavutetaan täysi ZAF-matriisinkorjausmenetelmä.

Syvyys-jakaumafunktiota $\phi(\rho z)$ voi ajatella histogrammina, joka kuvaa röntgensäteiden syntymistä dz :n paksuisessa osassa näytettä. Histogrammi normalisoidaan ulkoisen, saman paksuisen näytekappaleen tuottamalla röntgensäteiden määrällä. Syvyys-jakaumafunktioihin perustuvat matriisikorjausmenetelmät käyttävät laskettuja tai mitattuja $\phi(\rho z)$ -kuvaajia määrittämään atomiluku- ja absorptiokorjauskertoimet yhdellä yhtälöllä (27):

$$Z_i A_i = \frac{\int_0^\infty \phi_i(\rho z) \exp^{-\chi_i \rho z} d(\rho z)}{\int_0^\infty \phi_i^*(\rho z) \exp^{-\chi_i^* \rho z} d(\rho z)} \quad (27)$$

jossa *-merkinnät viittaavat analysoidavan näytteen arvoihin, ja $\phi(\rho z)$ on mallinnettu kokeellisesti [115] tai puolikokeellisesti parametrien $\phi(0)$, R_m , R_x ja $\phi(\rho z)$ jakaumafunktion integraalin avulla. Parametri $\phi(0)$ on $\phi(\rho z)$:n arvo ρz :n ollessa 0, R_m on syvyys, jossa $\phi(\rho z)$ saa maksimiarvonsa ja R_x on röntgensäteiden syntymisen maksimisyyvyys. Pouchou ja Pichoir olivat ensimmäisiä, jotka käyttivät puolikokeellisessa menetelmässä yhtälöllä (28) esitettyä määrättyä integraalia [114]:

$$FI = \int_0^{\infty} \phi_i(\rho z) d(\rho z) \quad (28)$$

Koska $\phi(\rho z)$ on normalisoitu näytteen ulkopuolisen yksikkökerroksen (paksuudeltaan dz) tuottamaan intensiteettiin, määrätty integraali voidaan laskea mallinnusprosessista riippumatta käyttämällä jatkuvan vaimennuksen approksimaatiota. Tämä oivallus vähensi huomattavasti $\phi(\rho z)$ -funktion kuvaamiseen käytettävän approksimaation monikäsitteisyyttä. Tarkempi kuvaus mallista löytyy esimerkiksi lähteestä [114].

Pouchoun ja Pichoirin kehittämää mallia kutsutaan PAP-matriisikorjausmalliksi, ja yksi syy sen laajamittaiseen suosioon (edellä mainitun määrätyn integraalin käytön lisäksi) on, että laitevalmistaja Cameca liitti mallin osaksi standardiohjelmistoaan pian mallin keksimisen jälkeen. [114] PAP-matriisikorjausta käytetään myös tämän työn EPMA-analyysilaitteistossa.

PAP-malli ei ole ainoa syvyys-jakaumafunktioiden arvojen määrittämiseen perustuva matriisikorjausmenetelmä. Muihin menetelmiin voi perehtyä lähteestä [114]. Huomion arvoinen on esimerkiksi Pouchoun ja Pichoirin kehittämä XPP-malli [116], joka on käytössä Oxford Instrumentin AZtec-ohjelmistoissa [117].

3.2. LA-ICP-MS

3.2.1. Yleistä

Laserablaatio - induktiivisesti kytketty plasma - massaspektrometria (*LA-ICP-MS; Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) on kehittynyt, mikrotuhoava analysointimenetelmä matriisi- ja hivenaineiden sekä isotooppisuhteiden tutkimiseen lähinnä kiinteistä näytteistä. Mikrotuhoava tarkoittaa, että näytteen pinnalta irrotetaan materiaalia laserin avulla suhteellisen pieneltä alalta (noin 40 - 160 μm halkaisijaltaan), mutta loppunäyte säilyy koskemattomana. Kuvassa 23 esitetään laserin aikaansaamia kuoppia rautasilikaattikuonassa [118]. Kuten kuvasta nähdään, laserin vaikutus on melko paikallista eikä koko näyte tuhoudu prosessissa. Laserin ja kuonamatriisin välisestä vuorovaikutuksesta kerrotaan tarkemmin kappaleessa 6.3.2.

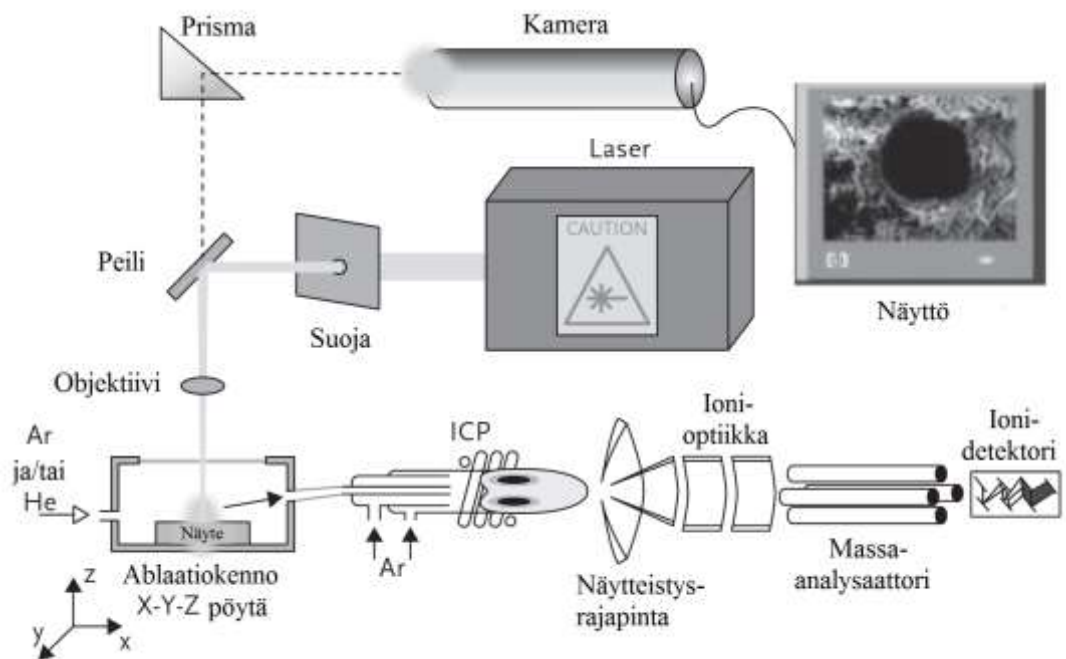


Kuva 23. Pyyhkäiselektronimikroskoopin sekundäärielektronikuva laserkuopista rautasilikaattikuonassa. Pienemmät kuopat ovat syntyneet 40 μm laserspotista, suuremmat 155 μm spotista. [118]

Ensimmäinen kaupallinen ICP-MS-laitteisto asennettiin vuonna 1984, ja laserablaation (LA) käytöstä tämän laitteiston yhteydessä raportoitiin ensimmäisen kerran jo vuonna 1985 [119]. LA-ICP-MS laitteiston optimoimiseksi on tehty paljon tutkimusta, ja tekniikka onkin otettu melko laajamittaiseen käyttöön monella alalla, mukaan lukien materiaalitekniikka [120, 121], lääketiede [122, 123] ja rikostekniset analyysit [124, 125]. Suurin sovellusala laitteistolle on kuitenkin geologia [126, 127], missä sitä käytetään esimerkiksi mineraalien koostumuksen (matriisit sekä harvinaiset maametallit), fluidisulkeumien (malmien muodostumisprosessit) [128] sekä isotooppisuhteiden määrittämiseen.

Laitteiston yleiskokoonpano on esitetty kuvassa 24 [129], eikä se ole peruseriaatteiltaan juuriakaan muuttunut viimeisen kolmenkymmenen vuoden aikana. Näyte laitetaan ilmatiiviiseen ablaatiokammioon, jota huuhdellaan kuljetuskaasuna käytettävällä argonilla tai heliumilla. Lasersäde tarkennetaan näytteen pinnalle, minkä jälkeen näytettä ammutaan lyhyillä laserpulsseilla. Mikäli laserin energia on tarpeeksi suuri, näyttemateriaalia irtoaa ja siirtyy kuljetuskaasun

mukana ICP:n plasmalle. ICP toimii erillisenä virityslähteenä, joka höyrystää, atomisoi ja lopulta ionisoi laserilta tulleet partikkelit. Ionit poistuvat plasmalta ja ne ohjataan massaspektrometrille, jossa ne erotellaan massa-varaussuhteen mukaan ja havaitaan ionidetektorilla. [130] Taulukossa 9 [131] esitetään lyhyesti laitteiston tärkeimmät osat ja niiden funktiot.



Kuva 24. Kaaviokuva LA-ICP-MS laitteistosta [129, muokattu].

Taulukko 9. LA-ICP-MS laitteiston osat ja niiden funktiot [131, muokattu].

Systeemin osa	Funktiot
Laserablaatio (LA)	Laser: tarkennus, homogenisointi, lasersäteen ohjaus, tehon säätö ja kontrollointi, näytteen kuvantaminen Näytekammio, tietokoneohjattu liikkuva näytepöytä Näytemateriaalin kuljetusputkisto
Induktiivisesti kytketty plasma (ICP)	Ionilähde
Massaspektrometri (MS)	Tyhjiösystemi Rajapinta- ja ionilinsit Analysaattori (quadrupoli, sektori, lentoaika tms.) Detektori (muunnin) Datankeräyslaitteisto ja -ohjelmisto

3.2.2. Laserablaatio

LA-ICP-MS-laitteiston ensimmäinen osa on laserablaatio (LA), joka vastaa näytteen syöttämisestä analyysilaitteistolle. Sen tärkein osa on tarpeeksi tehokas laser, joka ohjataan näytteen pintaan erilaisten peilien ja prismojen avulla ja tarkennetaan linssisysteemillä. Näyte sijaitsee ilmatiiviissä kammiossa, josta ablatoitunut näytemateriaali (aerosoli) kuljetetaan ICP:lle argonin tai heliumin avulla. Kuljetukseen käytetään yleensä ulkomitaltaan neljännestuuman putkea/letkua. Hyvin monenlaiset näytekammiorakenteet on todettu perusperiaatteiltaan toimiviksi, vaikka joissakin rakenteissa on korkeampi kuljetustehokkuus sekä lyhempi näytteen poishuuhdeltuaika. Havainto lähes kaikenlaisten kammiorakenteiden toimivuudesta on vähentänyt pakottavaa tarvetta kammiosuunnittelun sekä perustavanlaatuisen, laserilla aikaansaatuun aerosolien kuljetuksen fluididynamiikan tutkimukseen ja kehitykseen. On kuitenkin tärkeää, että näytekammiorakenne sallii mahdollisimman korkean kuljetustehokkuuden. Lähestyttäessä 100 % tehokkuutta kammiossa ja kuljetusputkistossa tapahtuvan alkuainefraktioinnin määrä vähenee huomattavasti, mikä johtaa todenmukaisempiin analyysisignaaleihin. [131]

Mitä tahansa laser - optiikkakonfiguraatiota voidaan käyttää LA-analyysiin, kunhan kokoonpanolla voidaan tuottaa tarpeeksi energiaa näytteen ablatoimiseksi. Taulukossa 10 [131] listataan yleisimmin käytettyjä lasertyyppisiä.

Taulukko 10. Yhteenveto laserablaatioissa yleisimmin käytetyistä nanosekuntilasertyyppistä. [131, muokattu]

Nd:YAG Kiinteän tilan laserit	1064 nm	Perusaallonpituus. Käytetään kokonaisanalyysiin (bulk analysis).
	266 nm	Hyvä kompromissi helppokäyttöisyyden, kestävyys ja hinnan suhteen. Soveltuu useille näytetyypeille.
	213 nm	Vielä parempi kompromissi kuin 266 nm laser, mutta on kalliimpi ja vaatii enemmän huoltoa. Soveltuu vielä useammalle näytetyypille kuin 266 nm laser.
	193 nm	Saadaan aikaisiksi OPO (Optical Parametric Oscillator) optiikalla. Kiinteän tilan laserin edut, mutta monimutkaisempi optinen rakenne. Tällä aallonpituudella on laajin soveltuvuusalue.
ArF Excimer Kaasulaser	193 nm	Korkeampi hinta, mutta aallonpituudella on laajin sovellusalue. Ei tarvitse taajuuden moninkertaistavia kiteitä, jotka vaatisivat huoltoa ja kalibrointia.

Kriittisiä parametreja näytteen analysoinnissa ovat laserin energiatiheys (säteilyvoimakkuus J/cm^2) sekä pulssin pituus. Nykyään hyvin yleisesti käytössä on Nd:YAG (*Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet*) laser, jonka perusaallonpituus on 1064 nm, mutta aallonpituutta voidaan pienentää taajuuden moninkertaistavilla kiteillä. Aallonpituuden pienentäminen on tarpeen, kun analysoitava näyte ei absorboi merkittävästi valoa 1064 nm aallonpituudella. Absorbointi on olennaista, jotta laserin energia siirtyy mahdollisimman tehokkaasti näytteeseen ja ablatoi sen kontrolloidusti, eikä mene suoraan näytteen läpi. Tähän liittyvä näytteen suure on läpinäkyvyys, jolla tarkoitetaan juuri absorptiota kyseisellä aallonpituusalueella. [131]

Kun halutaan analysoida hyvin paljon erilaisia materiaaleja samalla laserlaitteistolla, 1064 nm laser ei ole paras vaihtoehto, koska useat materiaalit ovat melko läpinäkyviä tällä aallonpituudella. Kuten mainittu, aallonpituutta voidaan pienentää taajuuden moninkertaistavilla kiteillä, mutta tämä monimutkaistaa optista rakennetta. Niinpä hyvin yleisesti, kuten myös tässä työssä, käytössä on ArF Excimer -lasereita, joiden tuottama perusaallonpituus on 193 nm, eli ”ylimääräisiä” kiteitä ei tarvita. [131] Paljon kehitystä on tapahtunut myös femtosekuntilasereiden (fs-LA) saralla [132-136]. Näiden lasereiden pulssin pituus on vain muutamia satoja femtosekunteja eli noin 10 000 kertaa lyhyempi kuin taulukossa 10 mainittujen nanosekuntilasereiden. Tämä tarkoittaa, että laserpulsin ja näytteen välinen vaikutusaika on niin lyhyt, ettei näyte ehdi huomattavasti lämmetä, saati sulaa. Ablatio on tällöin nopeampaa ja muodostuneen aerosolin partikkelit ovat pienempiä sekä partikkelikokojakauma tasaisempi.

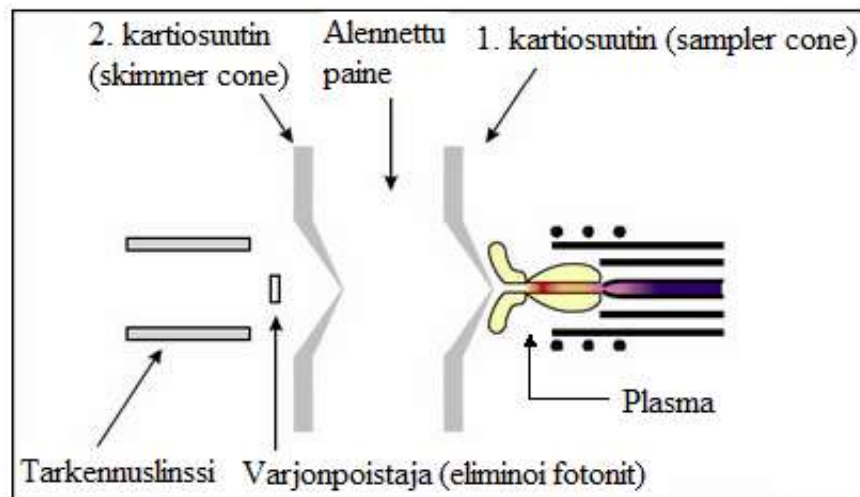
3.2.3. Induktiivisesti kytketty plasma

LA-ICP-MS-laitteiston toinen osa, induktiivisesti kytketty plasma (ICP), vastaa näytteen saattamisesta oikeaan muotoon (ioneiksi) analysointia varten. ICP on erinomainen ionilähde, sillä suurimmalla osalla jaksollisen järjestelmän alkuaineista yli 99 % atomeista kytetään ionisoimaan. ICP-MS-laitteiston yksi tärkeimmistä toiminnoista on ionien kerääminen tyhjiöön, jossa tarpeeksi alhaisessa paineessa saavutetaan erinomainen resoluutio eri massa-varaussuhteella oleville ioneille. [131] ICP toimii normaalissa ilmanpaineessa, noin 5000 - 6000 K lämpötilassa [137]. Plasman synnyttämiseen käytetään useimmiten argonia, koska se vaatii vähemmän lämmitysenergiaa kuin kaksiatomiset kaasut eli plasman aikaansaaminen on helpompaa. Argonin ionisaatioenergia (15.76 eV) on yksi jaksollisen järjestelmän suurimmista, joten se kykenee ionisoimaan lähes kaikkien muiden alkuaineiden atomit [138]. Argon on myös kemiallisesti melko inertti

kaasu, mikä vähentää taipumusta muodostaa molekyyli-ioneja analysoitavan näytteen ionien kanssa (muttei kuitenkaan kokonaan eliminoi niiden muodostumista, mistä seuraa interferenssiä, ks. kappale 3.2.5.).

Kaikki kaupalliset ICP-laitteet ovat hyvin samankaltaisia, ja ICP-plasmasoihtujen fyysiset mitat ovat lähes identtisiä. Yleisesti käytetty soihturakenne on yksiosainen ja valmistettu sulatetusta kvartsista perinteisiä tarkkuuslasinpuhallustekniikoita käyttäen. Soihtu voi myös olla osissa pu-
rettava, mikä mahdollistaa vahingoittuneen osan vaihtamisen ilman kokonaisvaltaisempaa kor-
jausta. [131]

Induktiivisesti kytketty plasma toimii normaalissa ilmanpaineessa, mutta ennen massaspektro-
metria painetta lasketaan vähintään kolmessa eri sektorissa. Tämä välialue on esitetty kuvassa
25 [139]. ICP:n tuottamat ionit imetään ensimmäisen kartiosuuttimen (*engl. sampler cone*, hal-
kaisijaltaan noin 1 mm) läpi paisunta-alueelle, jolloin paine laskee noin tuhannesosaan. Ionien
kuljettua toisen kartiosuuttimen (*engl. skimmer cone*, halkaisija noin 0.4 mm) läpi, paine on las-
kenut vielä edellisestä noin kymmenestuhannesosaan. Tämä alue on erotettu massaspektro-
metrin analysaattori- ja detektorialueesta hieman suuremman suuttimen avulla, joka laskee pai-
neen vielä sadasosaan edellisen alueen paineesta. Analysaattori- ja detektorialueella on oltava
hyvin alhainen paine, jotta ei-toivottuja ionien törmäyksiä ja reaktioita tapahtuu mahdollisim-
man vähän ja analyysi on mahdollisimman tarkka sekä luotettava. [131]



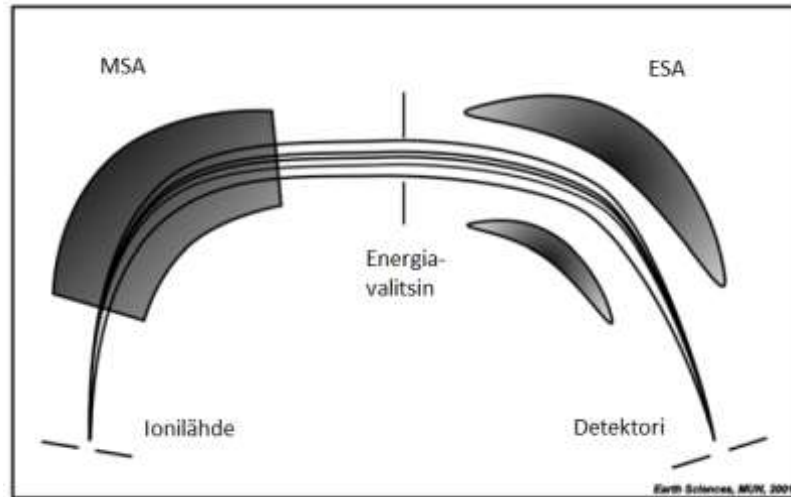
Kuva 25. ICP:n ja massaspektrometrin välialue, jossa painetta lasketaan 1. ja 2. kartiosuuttimen avulla. [139, muokattu]

3.2.4. Massaspektrometri

LA-ICP-MS-laitteiston viimeinen osa on massaspektrometri (MS), joka on itse asiassa hieman harhaanjohtava nimitys, koska MS ei mittaa massaa vaan erottaa toisistaan eri massa-varaus-suhteen omaavia ioneja. Ionit eivät kykene liikkumaan pitkiä matkoja normaalissa ilmanpaineessa (keskimääräinen vapaa matka on noin 0.1 μm), joten kuvassa 25 esitetty ICP:n ja MS:n välinen paineenlaskualue on erittäin tärkeä laitteiston toiminnan kannalta. [131] MS:n analyysaattorialueella paine on niin alhainen (alle 1 mPa [139]), että ionit pystyvät keskimäärin kulkemaan yli metrin ennen vuorovaikutusta toisen hiukkasen (varauksellisen tai neutraalin) kanssa. [131]

MS:n analysaattorilla ionit erotellaan toisistaan massa-varaussuhteen perusteella. Kaupallisesti saatavilla olevien ICP-MS-laitteistojen analysaattorit voivat olla kolmea eri tyyppiä: nelinapa (*engl. quadrupole*), lentoaika (*engl. time of flight, TOF*) tai sektorikenttä (*engl. sector field, SF*), joista viimeinen jaetaan vielä yksikeräin (SC) ja monikeräin (MC) analysaattoreihin. Tässä työssä käytetään yksikeräinanalyysointilaitteistolla varustettua massaspektrometriä. [131]

Yksikeräinsektorikenttäanalyysointilaitteiston toiminta perustuu ionien kaarevaan liikerataan niiden kulkiessa magneettikentän läpi. Joko magneettikenttää tai ionien kiihdytysjännitettä muuttamalla voidaan valita ne ionit, jotka kulloinkin osuvat detektorille. Magneettikenttää muutetaan säätämällä virtaa sähkömagneetin avulla, jolloin käyttäjä voi valita tietyn massa-varaussuhteen omaavien ionien saapumisen detektorille. Pienemmän massa-varaussuhteen omaavien ionien lentorata kaareutuu enemmän, ja ionit osuvat tyhjiölaitteiston tai lentoputken sisäseinään. Suuremman massa-varaussuhteen ionien lentorata puolestaan kaareutuu vähemmän, jolloin ne osuvat lentoputken ulkoseinään. Kun halutaan päästä korkeaan resoluutioon (katso kappale 3.2.5), magneettisektorin (*engl. magnetic sector, MSA*) jälkeen spektrometrissä on sähköstaattinen sektori (*engl. electrostatic sector, ESA*), joka eliminoi liian suuren tai pienen energian omaavat ionit. Konfiguraatiota kutsutaan kaksoistarkentavaksi analysaattoriksi, ja sen kaavio-piirros on esitetty kuvassa 26. [131] ESA voi sijaita myös ennen MSA-osiota, riippuen laitteiston kokoonpanosta.



Kuva 26. Kaaviopiirros yksikeräinsektorikenttälaitteiston kaksoistarkentavasta analysaattorista, jossa magneettisektorin (MSA) jälkeen tulee energiavalitsimella varustettu sähköstaattinen sektori (ESA). [131, muokattu]

Yksikeräinsektorikenttäanalysaattorien etuina ovat matala taustasignaali (ionit kulkevat kaarevaa liikerataa pitkin, kun taas fotonien ja neutronien liikerata pysyy suorana, jolloin ne eivät päädy analysaattorille eivätkä siten näy taustasignaalisissa), melko korkea herkkyys ja mahdollisuus joidenkin interferenssien erottelamiseen korkearesoluutioanalyysin avulla. Haittoina voidaan mainita korkeahko hankintahinta (verrattuna esimerkiksi nelinapa-analysaattoriin) sekä hidas magneettikentän säätönopeus. [131] Kiihdytysjännitteen muuttaminen on nopeaa, mutta sitä voi tyypillisesti soveltaa vain 100 % - 130 % alueella magneetille valitusta massasta, ja se on myös tunnettu syy massojen erottelukyvyn muutoksille analyysin aikana. Tässä työssä käytetty Nu Instruments Attom ICP-MS-laitteisto on varustettu FastScan -ionioptiikalla, joka mahdollistaa ionisäteen poikkeuttamisen jopa +40 % valitusta magneetin massasta muuttamatta kiihdytysjännitettä. Spektriä kerätessään laitteiston magneetti pyyhkäisee ylös ja alas (*engl. up and down scans*) noin 3 Hz taajuudella, ja datan keräys tapahtuu molempiin suuntiin pyyhkäisyjen aikana, mikä mahdollistaa korkeamman analyysisignaalin intensiteetin. [140, 141]

3.2.5. Haasteita

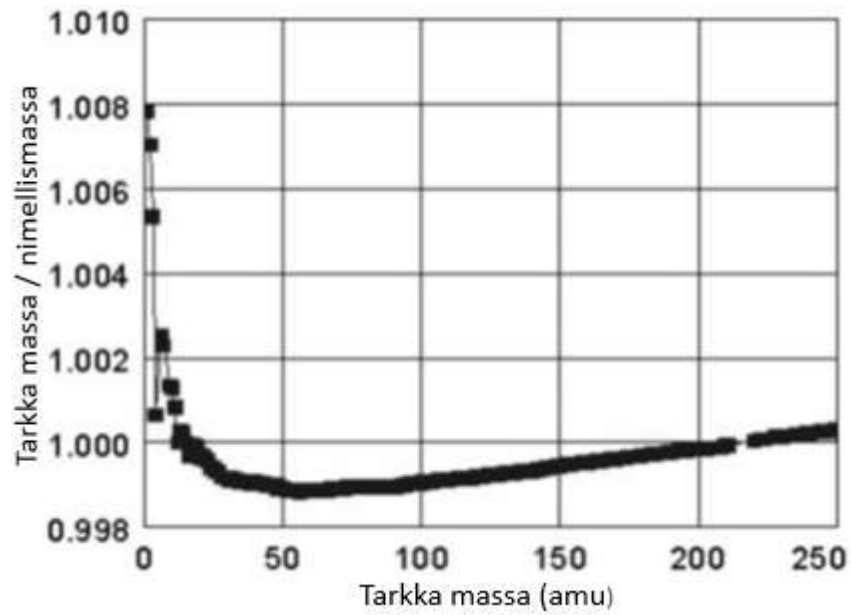
LA-ICP-MS-analyysiteknikka on kehittynyt huomattavasti kolmessakymmenessä vuodessa, mutta joitakin ongelmia ei ole pystytty vieläkkään kokonaan eliminoimaan. Kenties suurimpia haasteita ovat moniatomisten (tai joidenkin yksiatomisten) ionien aiheuttamat interferenssit (ongelmana ovat myös argonin muodostamat ionit, vaikka aikaisemmin mainittiinkin argonin olevan melko inertti kaasu). Toinen tärkeä haaste on alkuainefraktiointi eli massaspektristä havaittavan koostumuksen poikkeaminen todellisesta analysoitavan näytteen koostumuksesta [142].

Taulukossa 11 [143] esitetään esimerkkejä interferenssin aiheuttajista tiettyjen alkuaineiden eri isotoopeille. Interferenssi määritellään tässä lähteeksi, joka lisää analysoitavan aineen signaalin intensiteettiä, ja aiheuttaa näin keinotekoisesti aineelle korkeamman pitoisuuden [131]. Kuten taulukosta näkyy, tietyille isotoopeille on monia mahdollisia interferoivia yksi- tai moniatomisia ioneja, joiden esiintyminen on otettava huomioon analysoitavia isotooppeja valittaessa. Ioneja muodostavat alkuaineet voivat olla peräisin näytteen matriisista, mahdollisista näytteenvalmistuskemikaaleista, plasmakaasusta tai jopa ICP:lle kulkeutuneista ilmakehän kaasuista [144]. Nämä lukuisat lähteet tekevät useiden interferenssiä aiheuttavien ionien muodostumisen eliminoimisen käytännössä mahdottomaksi. Esimerkiksi rodiumin luotettava analysointi jonkin verran kuparia sisältävistä kuonista on erittäin vaikeaa $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ interferenssin vuoksi.

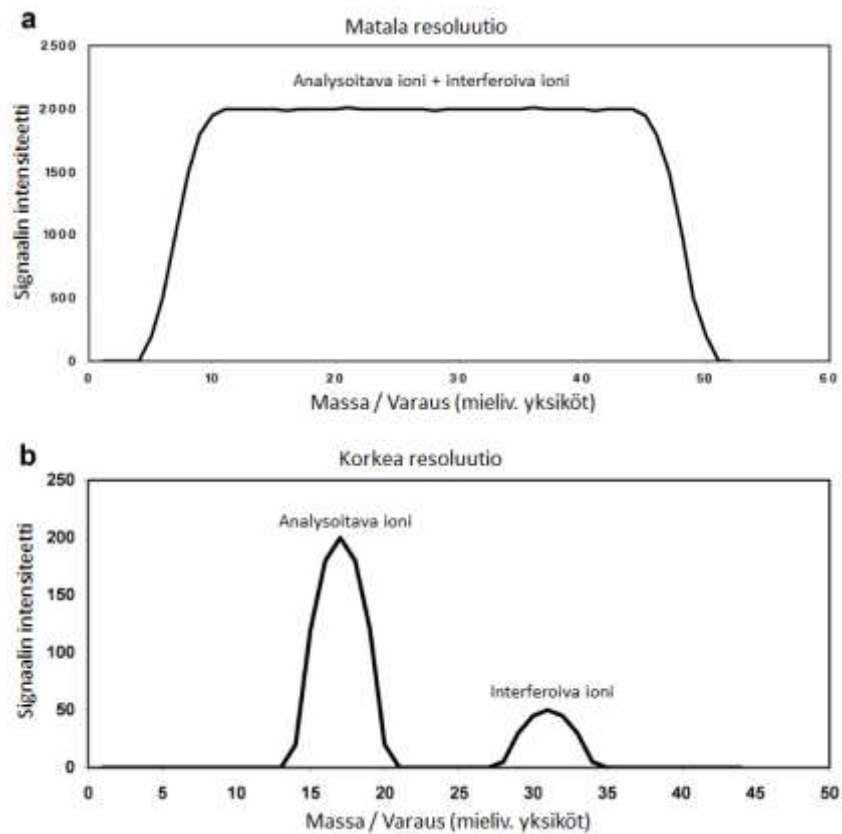
Taulukko 11. Esimerkkejä mahdollisista interferenssin aiheuttajista eri alkuaineiden isotoopeille. [143, muokattu]. Lyijy on lisätty taulukkoon lähteestä [144]. Tässä työssä tutkittavat hivenaineet on merkitty punaisilla suorakulmioilla.

Alkuaine	Isotooppi	Mahdollisia interferenssin aiheuttajia
Be	9	$^{18}\text{O}^{2+}$
B	10	$^{20}\text{Ne}^{2+}$
B	11	$^{10}\text{BH}^+$, $^{22}\text{Ne}^{2+}$
Ge	72	$^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$, $^{52}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$, $^{144}\text{Nd}^{2+}$, $^{144}\text{Sm}^{2+}$
Ge	74	$^{74}\text{Se}^+$, $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^+$, $^{148}\text{Sm}^{2+}$, $^{148}\text{Nd}^{2+}$, $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$, $^{58}\text{Fe}^{16}\text{O}^+$
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{150}\text{Sm}^{2+}$, $^{151}\text{Eu}^{2+}$, $^{150}\text{Nd}^{2+}$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$
Mo	95	$^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{59}\text{Co}^{36}\text{Ar}^+$, $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$, $^{190}\text{Pt}^+$
Mo	98	$^{58}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{82}\text{Kr}^{16}\text{O}^+$, $^{82}\text{Se}^{16}\text{O}^+$, $^{196}\text{Pt}^{2+}$
Rh	103	$^{206}\text{Pb}^{2+}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{89}\text{Y}^+$, $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$, $^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}^+$
Pd	105	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$, $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$, $^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$
Pd	106	$^{106}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$
Pd	108	$^{108}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
Ag	107	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{67}\text{Zn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{89}\text{Y}^{18}\text{O}^+$
Ag	109	$^{91}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{69}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^+$, $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^+$
Cd	111	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}^+$, $^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^+$
Cd	114	$^{114}\text{Sn}^+$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{74}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$, $^{74}\text{Ge}^{40}\text{Ar}^+$
In	115	$^{115}\text{Sn}^+$, $^{97}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$, $^{75}\text{As}^{40}\text{Ar}^+$
Sn	118	$^{78}\text{Se}^{40}\text{Ar}^+$, $^{235}\text{U}^{2+}$, $^{102}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, $^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
Sb	121	$^{81}\text{Br}^{40}\text{Ar}^+$, $^{85}\text{Rb}^{36}\text{Ar}^+$, $^{105}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, $^{103}\text{Rh}^{18}\text{O}^+$
Sb	123	$^{123}\text{Te}^+$, $^{107}\text{Ag}^{16}\text{O}^+$, $^{83}\text{Kr}^{40}\text{Ar}^+$
W	182	$^{142}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{142}\text{Ce}^{40}\text{Ar}^+$, $^{166}\text{Er}^{16}\text{O}^+$, $^{164}\text{Dy}^{18}\text{O}^+$
Re	185	$^{169}\text{Tm}^{16}\text{O}^+$, $^{167}\text{Er}^{18}\text{O}^+$, $^{145}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+$
Re	187	$^{187}\text{Os}^+$, $^{171}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$, $^{169}\text{Tm}^{18}\text{O}^+$, $^{147}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$
Ir	191	$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$, $^{173}\text{Yb}^{18}\text{O}^+$, $^{151}\text{Eu}^{40}\text{Ar}^+$
Ir	193	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{175}\text{Lu}^{18}\text{O}^+$, $^{153}\text{Eu}^{40}\text{Ar}^+$
Pt	194	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{154}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$
Pt	195	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$
Pt	196	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{180}\text{W}^{16}\text{O}^+$, $^{196}\text{Hg}^+$, $^{156}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$
Au	197	$^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$, $^{179}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{157}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$
Tl	205	$^{189}\text{Os}^{16}\text{O}^+$, $^{187}\text{Re}^{18}\text{O}^+$, $^{165}\text{Ho}^{40}\text{Ar}^+$
Pb	206	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
Pb	207	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
Pb	208	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
Bi	209	$^{193}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$, $^{191}\text{Ir}^{18}\text{O}^+$, $^{169}\text{Tm}^{40}\text{Ar}^+$
Th	232	$^{192}\text{Os}^{40}\text{Ar}^+$, $^{192}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+$
U	238	$^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+$, $^{198}\text{Hg}^{40}\text{Ar}^+$

Kuvassa 27 esitetään atomien massavaje (tai massaylijäämä) tarkan massan funktiona. X-akselilla on tarkka massa, ja y-akselilla tarkka massa jaettuna protonien ja neutronien yhteenlasketulla määrällä eli nimellismassalla. ^{12}C -atomia kevyempien atomien yleisimmillä isotoopeilla on massaylijäämää ja ^{12}C -atomia raskaammilla puolestaan massavajetta (noin 210 amu:n saakka). Suurin massavaje ja siten stabiilein ydin löytyy kuvaajan minimikohdasta, läheltä ^{56}Fe isotooppia. Moniatomisilla ioneilla, jotka koostuvat alkuaineista, joilla on pienempi massavaje kuin raudalla (suurempi arvo y-akselilla) mutta sama nimellismassa, on rautaa suurempi tarkka massa (x-akseli). Käytettäessä korkearesoluutioista massaspektrometriaa ($\Delta M/M > 8000$) on mahdollista erottaa jotkin tällaiset interferenssiä aiheuttavat moniatomiset ionit. [131] Resoluutio eli $\Delta M/M$ -merkintä tarkoittaa käytännössä analysoitavan piikin korkeuden suhdetta leveyteen. Mitä pienempi $\Delta M/M$ -arvo, sitä leveämpi piikki suhteessa korkeuteen eli huonompi massan erottelukyky. Esimerkiksi $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ pystytään erottamaan ^{56}Fe :stä noin 2550 resoluutiolla [145] (^{56}Fe :n tarkka massa on 55.9349 amu ja $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$:n tarkka massa on 55.9573 amu). Korkearesoluutiotaan spektrometria ei kuitenkaan pysty erottamaan kaikkia interferoivia ioneja, esimerkiksi $^{53}\text{Cr}^{40}\text{Ar}$ -ionia ei voida erottaa ^{93}Nb :stä, koska niiden tarkat massat ovat hyvin lähellä toisiaan. Erotukseen tarvittava resoluutio on yli 25 000, johon ei ole mahdollista päästä nykyisillä laitteilla. Korkean resoluution käytön haittana on alentunut herkkyys eli varsinaisen signaalin ja taustasignaalin ero. Herkkyys voi matalalla resoluutiolla ($\Delta M/M = 300$) olla jopa 200-kertainen verrattuna korkeaan resoluutioon. Monissa sovelluksissa voidaan käyttää keskitason resoluutiota, joka on luonnollisesti kompromissi interferenssien erottelukyvyn ja herkkyyden välillä. [131] Resoluution vaikutus piikkien leveyteen ja signaalin intensiteettiin on esitetty kuvissa 28 a) ja b) [146].



Kuva 27. Atomien massavaje (tai massaylijäämä) tarkan massan funktiona. [131, muokattu]



Kuva 28. Resoluution vaikutus analysoitavan piikin leveyteen ja signaalin intensiteettiin. Kuva edustaa tilannetta, jolloin interferoiva ioni voidaan erottaa analysoitavasta ionista nykyisten laitteiden resoluutiokapasiteetilla. [146, muokattu]

Alkuainefraktiointi voidaan jakaa kolmeen luokkaan: laserin aiheuttama, kammion rakenteen tai kuljetusputkiston aiheuttama (ei muodostu ongelmaksi, jos kammio ja putkisto on suunniteltu oikein) sekä ICP:n aiheuttama fraktiointi. Laserin aiheuttama fraktiointi johtuu tavasta, jolla laserpulssin energia siirtyy näytteeseen. Osa energiasta kuluu kemiallisten sidosten katkaisemiseen ja aerosolin muodostamiseen, mutta osa vain lämmittää näytettä [147], mikä edesauttaa helposti haihtuvien aineiden höyrystymistä. Kun partikkelit kondensoituvat aerosolissa, niihin voi rikastua helposti haihtuvia aineita, jolloin nämä ovat yliedustettuina lopullisessa massaspekt-rissä. [148]

Näytteen lämpeneminen voi vaikuttaa myös ICP:llä tapahtuvan fraktioinnin määrään. Laserin lämmittäessä näytettä ablaatiokuopan reunoille ja pohjalle alkaa muodostua sulaa. Sulaa voi ir-rota näytteen pinnalta, ja jähmettyessään sula muodostaa suuria, pyöreitä partikkeleita. [149] Nämä kulkeutuvat ICP:lle, jossa yli 150 nm kokoiset partikkelit höyrystyvät vain osittain ennen siirtymistä massaspektrometrille [150]. Osittain höyrystyvistä partikkelista helposti haihtuvia ai-neita höyrystyy ja ionisoituu enemmän kuin korkean sulamispisteen omaavia aineita, mikä ai-heuttaa jälleen vääristymää massaspekttriin. Kun nämä osittain höyrystyneet ja ionisoituneet partikkelit sijaitsevat jossain muualla kuin massaspektrometrille vievän näytteistysaukon (*engl. extraction orifice*) ”akselilla”, epästoikiometrinen ionipilvi partikkelin ympärillä ei tule tasaisesti analysoitua, ja analyysin tarkkuus kärsii ICP:n aiheuttaman fraktioinnin vuoksi. Suurten partik-keleiden sijaitseminen näytteistysaukon akselilla aiheuttaa myös ongelmia. [151] Osittainen höyrystyminen ja ionisoituminen juuri ennen massaspekt-rille siirtymistä aiheuttaa spektriin kor-keita piikkejä, koska koko ionipilvi tulee analysoitua yhtäaikaaisesti eikä ioni kerrallaan. [148]

Alkuainefraktioinnin minimoimiseksi on tehty monenlaisia toimenpiteitä. Keskimääräistä partik-keleikokoa on saatu pienennettyä käyttämällä UV-lasereita (aallonpituus 193 nm). Lyhemmillä aallonpituuksilla (korkeammilla fotonien energioilla) energian siirtyminen näytteeseen on te-hokkaampaa, mikä pienentää aerosolin partikkeleita. Helium on yleisesti korvannut argonin kul-jetuskaasuna, koska heliumin korkeampi lämmönjohtavuus johtaa paremmin lämpöä pois ablaa-tiokuopan luota [152]. Tämä vähentää sulan muodostumista ja irtoamista, parantaen tulosten luotettavuutta [153]. Helium myös edesauttaa näytemateriaalin höyrystymistä ICP:llä.

Laserpulssin pituus on yksi tärkeä tekijä alkuainefraktioinnissa. Femtosekuntilaserlaitteistot ovat tulleet edullisemmiksi ja varmatoimisemmiksi, joten ne alkavat myös yleistyä laboratorioissa. Fs-lasereissa pulssin ja näytteen välinen vaikutusaika on niin lyhyt, että näyte ei ehdi lämpenemään

eli edellä mainittuja, lämpenemisestä johtuvia ongelmia ei esiinny. Partikkeleiden muodostumisprosessi fs-lasereilla on lähes näytematriisista riippumatta sellainen, että partikkelit saadaan kokonaan höyrystettyä ja ionisoitua ICP:llä, toisin kuin ns-lasereilla, joilla fraktioinnin määrä ja laatu vaihtelevat näytetyypin mukaan [154].

3.2.6. Kalibrointi

Eri materiaalien erilaiset optiset ja mekaaniset ominaisuudet vaikuttavat materiaalin ja lasersäteen väliseen reaktioon. Kuten on aiemmin mainittu, erilaiset materiaalit ablatoituvat eri tavalla eri aallonpituuksilla johtuen juuri erilaisista materiaalien sisäisistä ominaisuuksista. Tätä ominaisuutta kutsutaan matriisiefektiksi. Tästä voisi vetää johtopäätöksen, että mahdollisimman hyvin matriisitäsmättyjen standardien olemassaolo olisi edellytys tarkoille ja luotettaville analyyseille. Käytännössä matriisiefektit ovat kuitenkin osoittautuneet pienemmiksi ja merkityksettömämmiksi kuin joskus pelättiin, ja LA-ICP-MS-laitteiston kalibrointi on usein suhteellisen yksinkertaista ja suoraviivaista [155].

Laitteiston kalibroinnissa on kolme osaa: ICP-MS:n (muuttuvan) massavasteen kalibrointi, analysoitavan näytteen ja kalibroitistandardin välisen erilaisen ablaatiosaannon korjaus, sekä laseranalyysille ominaisten epästoikiometristen ilmiöiden korjaus. Massavasteen kalibrointi suoritetaan yleensä standardireferenssimateriaalin (SRM) analysoinnilla. Tämä analyysi on toistettava säännöllisesti (esimerkiksi aina siirryttäessä uuteen näytteeseen), jotta ICP-MS:n muuttuva massavaste voidaan ottaa huomioon. Analysoitavan näytteen signaalia (taustasäteily poistettuna) verrataan standardimateriaalin signaaliin, ja korjausalgoritmeja käyttämällä ablaatiosaannon (aineen kulkeutuminen ablaatiokammioista ICP:lle) erot standardin ja näytteen välillä saadaan huomioitua. Suurempi merkitys ablaatiosaannon korjauksessa on kuitenkin sisäisen standardin käytöllä. Sisäinen standardi korjaa pääasiassa eroja ablatoituneen, ICP:lle kulkeutuneen ja ionisoidun materiaalin massojen välillä. Nämä erot johtuvat pääasiassa materiaalien erilaisesta ablaatiokäyttäytymisestä, mutta myös mahdollisesti eri olosuhteista analyysien välillä (eri spottikoko yms.). [155] Ablaatiosaanto voi vaihdella huomattavasti eri materiaalien välillä, vaikka olosuhteet olisivat samat [156]. Näin ollen korjauksen tarve voi olla erittäin suuri, asettaen haasteita algoritmeille. Yleisesti ottaen materiaalien ablaatiokäyttäytymistä saadaan homogenisoitua käyttämällä pienemmän aallonpituuden (esimerkiksi ArF) lasereita tai mahdollisesti fs-lasereita.

LA-ICP-MS laitteiston kalibrointiin on esitetty kuusi erilaista strategiaa:

- 1) Ulkoinen kalibrointi käyttäen kiinteää referenssimateriaalia
- 2) Ulkoinen kalibrointi kiinteän referenssimateriaalin avulla, käyttäen myös sisäistä standardia
- 3) Ulkoinen kalibrointi aspiroitujen liuosten avulla, käyttäen myös sisäistä standardia
- 4) Ulkoinen kalibrointi nestemäisen referenssimateriaalin avulla, käyttäen myös sisäistä standardia
- 5) Ulkoinen kalibrointi käyttäen mitattujen konsentraatioiden normalisointia 100 %:iin
- 6) Isotooppilaimennuskalibrointi

Strategiaa 1 voidaan käytännössä käyttää ainoastaan alustaviin koostumustutkimuksiin, ja se vaatii erittäin hyvin (fysikaalisesti ja kemiallisesti) matriisitäsmätyn standardimateriaalin. Strategioiden 3-6 käytöstä on raportoitu esimerkiksi lähteissä [157-161]. Yleisimmin hivenaineiden analysoinnissa, kuten myös tässä työssä, käytetään strategiaa 2. Sisäinen standardi mahdollistaa referenssistandardin ja näytteen välisen ablaatioosaannon eron korjauksen. Standardina toimii yleensä alkuaine, jonka pitoisuus näytteessä sekä referenssistandardissa on tunnettu, esimerkiksi kalsium tai pii. Referenssistandardille tämä pitoisuus on raportoitu kirjallisuudessa, ja tutkittavalle näytteelle pitoisuus voidaan määrittää esimerkiksi EPMA-analyysillä. Sisäisen standardin käyttäminen mahdollistaa ulkoisen kalibroinnin standardilla, jota ei ole matriisitäsmätty. Yleisimmin ulkoisina standardeina käytetyt NIST SRM 610/611 ja 612/613 lasit ovat juuri tällaisia materiaaleja, joiden matriisi ei vastaa luonnosta löytyvien geologisten (tai välttämättä edes synteettisesti tuotettujen) materiaalien matriisin koostumusta ja rakennetta. Sisäiseksi standardiksi ei voi valita mitä tahansa ainetta, vaan aineen pitää olla homogeenisesti jakautunut (ainakin ablaatiotilavuudessa) ja läsnä tarpeeksi suurina pitoisuuksina sekä ulkoisessa standardissa sekä analysoitavassa näytteessä (muttei kuitenkaan niin suurina, ettei MS:n detektorilla kykene käsittelemään signaalia). [155]

Kalibroinnissa voidaan käyttää apuna myös sekundäärisiä standardeja. Tällaisia ovat esimerkiksi USGS:n (*United States Geological Survey*) valmistamat basalttilasit BCR-2G ja BHVO-2G. Nämä sisältävät niin vähän joitakin tärkeitä alkuaineita, etteivät ne sovellu pääasiallisiksi kalibrointistandardeiksi. Niistä on kuitenkin suurta hyötyä sekundäärisinä standardeina, jotka analysoidaan "tuntemattomina" analyysilaadun tarkkailemiseksi. [155]

3.2.7. Datan käsittely

LA-ICP-MS on dynaaminen analyysitekniikka eli ablaatiopinta voi kuopan syventyessä edetä erilaisten, kemiallista heterogeenisyyttä aiheuttavien lähteiden läpi. Tällaisia lähteitä ovat esimerkiksi pintakontaminaatio, sulkeumat, murtumat sekä mineraalirajat. Dynaamisuus on ennen kaikkea tekniikan vahvuus, koska se antaa arvokasta tietoa aineiden jakautumisesta sekä näytteen rakenteesta. [155] Se aiheuttaa kuitenkin myös tarpeen huolelliselle datan käsittelylle esimerkiksi tilanteessa, jossa halutaan määrittää aineen kemiallinen liukoisuus, mutta ainetta esiintyy myös sulkeumina matriisissa. Datan käsittelyvaiheessa sulkeumista aiheutuneet piikit signaalissa voidaan jättää huomiotta, ja näin saada haluttua ilmiötä kuvaavia tuloksia.

Datan käsittelyyn on olemassa monia ohjelmia, joista yksi käyttökelpoisimmista hivenaineiden määrittämiseen on GLITTER (*lyhenne sanoista GEMOC Laser ICP-MS Total Trace Element Reduction*). Se tarjoaa reaaliaikaisen datan käsittelymahdollisuuden, jolloin käyttäjä näkee jo analyysin aikana mahdolliset signaalin poikkeavuudet ja voi muuttaa analyysiolosuhteita tarvittaessa. GLITTERissä on omat työtilansa hivenainepitoisuuksien ja isotooppisuhteiden määrittämiseen. Ohjelmiston etuihin kuuluvat muun muassa yhteensopivuus monen ICP-MS-alustan kanssa, ulkoisten ja sisäisten standardien käyttö tarkkojen, luotettavien ja ablaatiosaantokorjattujen tulosten saamiseksi, sekä määritys- ja virherajojen laskeminen jokaisen analyysin kaikille isotoopeille erikseen. [162]

Kokeellinen osuus

4. Tasapainotusmenetelmä ja koelaitteisto

4.1. Menetelmän kuvaus

Tässä diplomityössä tutkittiin neljän metallin (lyijy, molybdeeni, iridium ja renium) jakautumista kuparin ja spinellikyllästeisen sulan rautasilikaattikuonan välillä. Tarkoituksena oli simuloida sekundäärisen kuparinsulatuksen olosuhteita laboratoriomittakaavassa. Kokeet suoritettiin vakio- pO_2 -lämpötilassa 1300 °C kuudella eri hapen osapaineella $10^{-10} \leq \text{pO}_2 \leq 10^{-5}\text{ atm}$ ja kahdella eri kuonan koostumuksella ($\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ja $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$). Alumiinioksidi ei ollut kuonien reagenssimateriaalina, vaan sitä liukeni kokeissa käytetyistä upokkaista samalla muodostaen systeemin alumiini-rautaspinellikyllästyksen. Molempia kuonia käyttäen tehtiin kaksi 12 näytettä sisältävää koesarjaa.

Käytetyn koemenetelmän päävaiheet olivat tasapainotus, nopea sammutus ja suora faasikoostumusanalyysi. Menetelmää on hyödynnetty tämän tyyppisten systeemien tarkasteluun vasta muutamia vuosia [13]. Kupari-hivenainemetallit-kuona-systeemin tasapainotus suoritettiin korkeassa lämpötilassa ja haluttu hapen osapaine muodostettiin CO-CO_2 -kaasuseoksella. Kaasukomponentit pääsivät vapaasti tasapainottumaan avonaisessa alumiinioksidipokkaassa olleiden sulien (ja kiinteän spinellifaasin) kanssa.

Tasapainotuksen jälkeen suoritettiin näytteen nopea sammutus jääveteen. Tarkoituksena oli säilyttää korkealämpötilafaasit jäähtyneessä näytteessä ja mahdollistaa näiden faasikoostumusten analysointi huoneenlämpötilassa. Sammutuksen aikana nestemäinen kuona muuttui lasimaiseksi ja kuonan seassa (sekä kuona-upokas rajapinnalla) olleet kiinteät spinellialueet jähmettyivät paikalleen. Sammutuksen jälkeen upokkaat sahattiin puoliksi, ja puolikkaista valmistettiin metallografisia menetelmiä käyttäen hieet. Näytteiden mikrorakenne ja faasien homogeenisuus tarkastettiin SEM-EDS-menetelmällä. Kaikkien faasien varsinaiset mikroanalyysit suoritettiin EPMA-menetelmällä, jonka määrittämisrajat eivät kuitenkaan riittäneet kaikkien hivenainemetallien faasikohtaisten pitoisuuksien tarkkaan määrittämiseen. Kuonat sekä kuonan seassa olevat spinellit analysoitiin myös LA-ICP-MS-menetelmällä, joka mahdollistaa useita kertaluokkia alhaisemmat määrittämisrajat sekä aineiden liukoisuuksien homogeenisuuden tarkastelun lasersigna-

lien avulla. Kuparia ei voitu analysoida tällä menetelmällä johtuen faasin erilaisesta ablaatiokäyt-
täytymisestä ja soveltuvan ulkoisen standardimateriaalin puutteesta. Jakaumakertoimien laske-
misessa hyödynnettiin sekä EPMA- että LA-ICP-MS-tuloksia.

4.2. Koelaitteisto

Valokuva käytetystä uunista, lämpötilanmittauslaitteistosta ja massavirtasäätimistä on esitetty
kuvassa 29. Kokeet suoritettiin Nabertherm RHTV 120-150/18 vertikaalisessa putkiuunissa, jossa
oli MoSi₂ lämpöelementit ja Al₂O₃-uuniputki. Uunin lämpötilansäädin oli Naberthermin malli
P310. Lämpötilan mittaus suoritettiin S-tyyppin Pt / 90%Pt-10%Rh –termoparilla, jonka tarkkuus
oli ± 2 °C Termopari oli yhdistettynä Keithley-lämpötilanmittausjärjestelmään. Termoelementti
sijoitettiin noin kaksi senttimetriä ylemmäs kuin näyte, jotta elementin pää ei missään tapauk-
sessa joutuisi kosketuksiin näytteen kanssa ja täten häiritsisi kaasuatmosfäärin muodostumista
tai kontaminoituisi näyttemateriaalista. Todellinen koelämpötila oli näin ollen noin kaksi astetta
korkeampi kuin mitattu lämpötila (uunin lämpötilaprofiili on esitetty kuvassa 33).

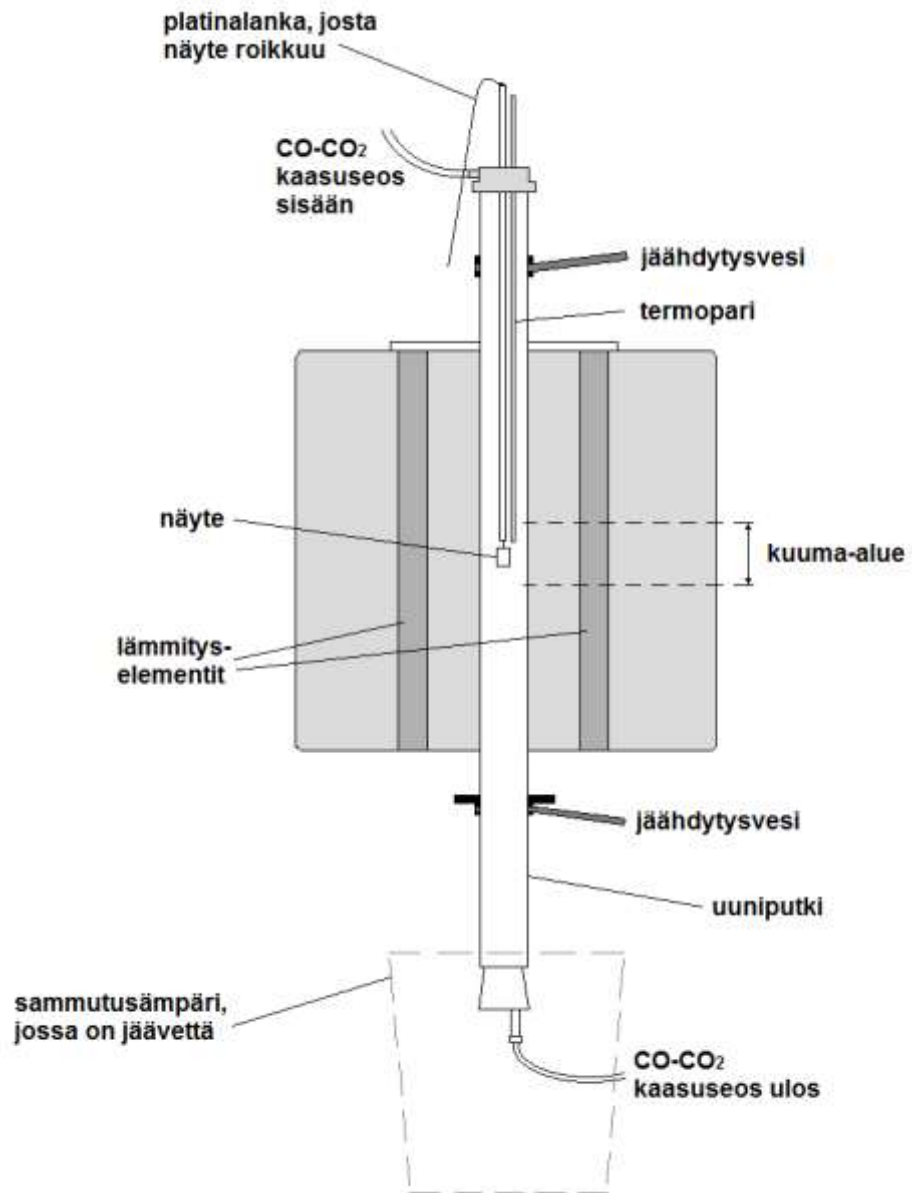
Koejärjestelyssä käytettiin kolmea kaasua: N₂, CO ja CO₂. Kaasuatmosfääri muodostettiin CO-
CO₂-seoksella, ja tyypeä käytettiin uuniputken huuhteluun jokaisen kokeen jälkeen. Kaikki kaa-
sut virtasivat termisten massavirtasäätimien kautta (Aalborg DFC26, virtaustarkkuus täydellä
skaalalla ± 1 %). Kaasujen virtausnopeudet säädettiin tietokoneohjelman kautta (DFC Control
Terminal 2.05). Kaasuseos syötettiin uuniputken yläosasta, ja kaasujen poisto tapahtui uuniput-
ken alaosasta. Poistojärjestelmään kuuluivat kuplapullot, happisensori sekä ilmastoinnin poisto-
piste. Kuplapulloilla voitiin silmämääräisesti seurata kaasujen virtausta ja havaita mahdollisia
vuotoja. Rapidox 2100ZF happisensorilla (Cambridge Sensotec, UK) mitattiin hapen pitoisuutta
poistokaasuissa eli samassa koeatmosfäärissä.



Kuva 29. Valokuva koeuunista, lämpötilanmittauslaitteistosta ja massavirtasäätimistä.

Kuvassa 30 on kaaviopiirros uunista. Koeuunin uuniputken yläpäässä oli kiristettävä messinkinen uunipää, jossa oli paikat termoelementille sekä keraamiselle alumiinioksidiputkelle. Tämän putken läpi pujotettiin platinalanka, josta näyte roikkui tasapainotuksen aikana. Uuniputken alapää oli kokeiden aikana suljettu muovisella tulpalla, jonka läpi meni ohutseinäinen teräsputki kaasuseoksen poistoa varten. Uuniputkea jäähdytettiin vedellä molemmista päistä.

Näytteiden sammutukseen käytetty jäävesiämpäri on kuvassa 30 esitetty harmailla katkoviivoilla. Halutun atmosfäärin (hapen osapaine) säilyminen uuniputken alapäässä olevan tulpan avaamisen jälkeen pyrittiin varmistamaan siten, että ämpärissä olevan veden pinta peitti uuniputken alareunan. Täten ympäröivän huoneilman kaasut eivät päässeet virtaamaan uuniputkeen sinä lyhyenä aikana, kun tulppa oli auki mutta näytettä ei vielä ollut sammutettu.



Kuva 30. Kokeissa käytetyn uunin kaaviopiirros selventävine teksteineen.

4.3. Kaasuatmosfääri

Haluttu hapen osapaine muodostettiin CO ja CO₂-kaasuilla. Systeemiin oli liitetty myös typen (N₂) syöttö, mutta typpeä käytettiin vain kokeiden jälkeisenä uuniputken huuhtelukaasuna. Kaikki kaasut olivat Aga:n (Linde Group) valmistamia, ja niiden puhtausasteet olivat: CO 3.7, CO₂ 5.3 ja N₂ 4.5.

Tavoitellun hapen osapaineen saavuttamiseksi CO ja CO₂-kaasuilla käytettiin tasapainoyhtälöä (29):



jonka tasapainovakio K voidaan määrittää yhtälöllä (30):

$$K = \frac{pCO_2}{pCO \cdot pO_2^{0.5}} \quad (30)$$

Kaasujen suhteet laskettiin käyttämällä tasapainovakion arvoa 71985.23 [HSC] ja tavoitellun hapen osapaineen $pO_2^{0.5}$ arvoa. [163] Taulukossa 12 esitetään lasketut kaasujen suhteet ja virtausmäärät, suhteita vastaavat hapen osapaineet sekä kokeiden numerot. Kaikkien kokeiden lämpötila oli vakio, 1300 °C. Kaasujen kokonaisvirtausmäärä oli aina 300 ml/min (NPT). Kaasujen suhteita muuttamalla saavutettiin hapen osapaineet $10^{-10} - 10^{-5}$ atm. Tällä vaihteluvälillä voidaan simuloida eri prosessivaiheita sekundääriseen kuparinsulatuksen aikana.

Taulukko 12. Tavoitellut hapen osapaineet ja kaasuvirtaukset 1300 °C:ssa.

Koe ID	log pO ₂ atm	CO ₂ ml/min	CO ml/min	CO ₂ /CO
T5, L16, L19, L22	-10	125.6	174.4	0.72
L1, L15, L18, L21	-9	208.5	91.5	2.28
L2, L14, L17, L20	-8	263.4	36.6	7.20
T4, L7, L10, L13	-7	287.4	12.6	22.81
L3, L6, L9, L12	-6	295.9	4.1	72.17
L4, L5, L8, L11	-5	298.7	1.3	229.77

5. Koejärjestelyt ja kokeiden toteutus

5.1. Upokas

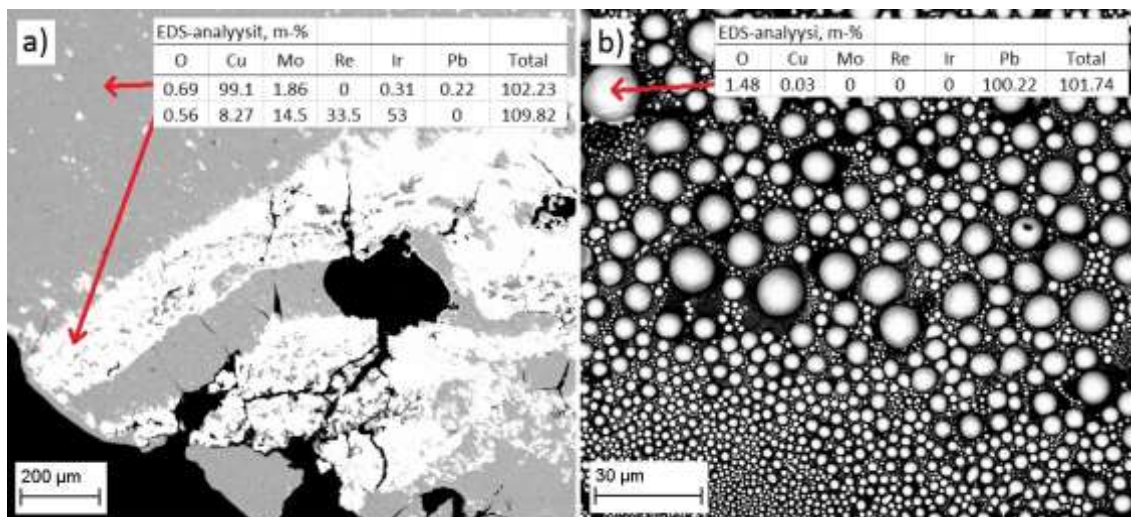
Kokeissa käytettyihin kahteen eri kuonaan saatiin Al-Fe spinellikyllästys käyttämällä reagoivia alumiinioksidipokkaita (Frialit Degussit AL23, > 99.5 % Al₂O₃: korkeus 15 mm, sisähalkaisija 8 mm, tilavuus 0.7 ml, Friatec AG, Saksa). Alumiinioksidipokas ja sen ympärille rakennettu platinankakori on esitetty kuvassa 31.



Kuva 31. Kokeissa käytetty reagoiva alumiinioksidiupokas ja platinalangasta rakennettu kori.

5.2. Reagenssimateriaalit

Alkuperäinen tarkoitus oli valmistaa kupariseos (9.6 g kuparia, 0.1 g kutakin tutkittavaa metallia) ampullissa 1200 °C:ssa, 110 tunnin tasapainotusajalla. Tasapainotus suoritettiin käännettävässä uunissa, jotta metallien sekoittumista voitaisiin parantaa. Sammutus suoritettiin jäävesiämpäriin, jonka pohjalle oli asetettu tiili. Tiilen käytöllä pyrittiin varmistamaan ampullin rikkoutuminen sammutuksen yhteydessä jäähtymisnopeuden maksimoimiseksi. Lopputuloksena havaittiin, etteivät renium, molybdeeni ja iridium olleet jakautuneet kupariin homogeenisesti, vaan jääneet valtaosin seokseen suurina sulkeumina. Valtaosa lyijystä puolestaan höyrystyi ampullin sisäseinämien pintaan. SEM-kuvat kupariseoksesta sekä höyrystyneestä lyijykerroksesta on esitetty kuvissa 32 a) ja b). Yksi syy seoksen heterogeenisyyteen saattoi olla sammutus, jonka aikana ampulli ei yrityksestä huolimatta rikkoutunut, joten jäähtymisnopeus ei ollut suurin mahdollinen. Tämän arveltiin kuitenkin olemaan riittämätön syy selittämään heterogeenisyyden laajuus, joten kupariseos päätettiin valmistaa pulvereista.



Kuva 32. SEM-kuvat a) ampullissa valmistetusta kupariseoksesta, b) ampullin sisäseinämien pintaan höyrystyneestä lyijykerroksesta. EDS-analyysit havainnollistavat alueiden koostumusta.

Lopulliset kuona- ja kupariseokset valmistettiin synteettisesti pulverimaisista lähtöaineista, poikkeuksena granulien muodossa ollut piidioksidi, joka kuitenkin jauhettiin morttelissa pienempään raekokoon ennen sekoittamista muiden kuonaseoksen reagenssien kanssa. Taulukossa 13 esitetään kuonaseoksen ja taulukossa 14 kupariseoksen reagenssimateriaalien valmistajatiedot. Tutkittavista metalleista renium, iridium ja lyijy lisättiin kupariseokseen metalleina, ja molybdeeni lisättiin kuonaseokseen oksidina (MoO_2). Molybdeenin oksidimuotoon päädyttiin ampullikokeen tulosten sekä Cu-Mo tasapainopiirroksen (liite 2) tarkastelun jälkeen. Valinnan tavoitteena oli varmistaa mahdollisimman homogeeninen liukeneminen. Jokaista metallia lisättiin seokseen 1 % kuparin massasta.

Kuonaseoksien rauta-piidioksidisuhde (Fe/SiO_2) oli molemmissa seoksissa 1.3. Kalsiumoksidia sisältävän kuonaseoksen CaO-pitoisuus oli ennen tasapainotusta 4.7 m-%. Tasapainotuskokeiden suorittamisen jälkeen systeemissä esiintyvä alumiinioksidi on kokonaan peräisin kokeissa käytetyistä reagoivista upokkaista.

Taulukko 13. Kuonaseoksen reagenssimateriaalit.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)	Muoto
Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar	99.99	pulveri
SiO ₂	Umicore	99.99	0.2-0.7 mm granuli
CaO	Alfa Aesar	99.9	pulveri
MoO ₂	Alfa Aesar	99	pulveri

Taulukko 14. Kupariseoksen reagenssimateriaalit.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)	Muoto
Cu	Alfa Aesar	99.9	pulveri, -170+270 mesh
Ir	Alfa Aesar	99.9	pulveri, -325 mesh
Re	Alfa Aesar	99.99	pulveri, -325 mesh
Pb	Alfa Aesar	99.95	pulveri, -100 mesh

Siirrettäessä seoksia vaa'alta upokkaaseen, pieniä määriä saattoi joissain tapauksissa pudota upokkaan ohi tai jäädä upokkaan reunalle. Näytteiden koostumus kuitenkin analysoitiin kokeiden jälkeen, eikä alkuperäisten seosten massojen pienillä muutoksilla ole merkitystä lopputuloksiin.

5.3. Tarkasteltavan systeemin vapausasteet

Koesysteemin vapausasteet voidaan määrittää Gibbsin faasisäännön mukaan. Tällöin systeemin tilan kuvaaminen on mahdollista pienemmällä muuttujamäärällä kuin mitä Cu-Fe-Si-Al-(Ca)-O-systeemin kuvaaminen todellisuudessa edellyttäisi. Gibbsin faasisäännön yksinkertaisin muoto esitetään yhtälössä (31):

$$F = C - P + 2 \quad (31)$$

jossa F on vapausasteiden määrä, C on systeemin komponenttien lukumäärä ja P on faasien lukumäärä.

Tarkasteltavassa systeemissä on viisi (tai kuusi) komponenttia (Cu, Fe, SiO₂, Al₂O₃ ja O (sekä CaO)) ja neljä faasia (kupari, kuona, spinelli ja kaasuu). Kaasukomponenteista hiili oletetaan inertiksi, ja yksinkertaistuksen vuoksi hivenainemetallit on jätetty kokonaan tarkastelun ulkopuo-

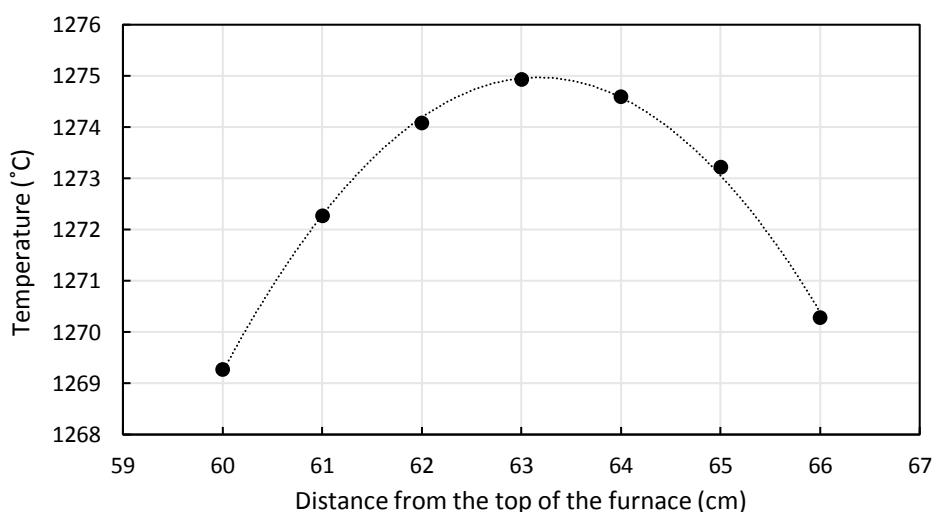
lelle. Systeemin komponenttien ja faasien lukumäärien perusteella saadaan yhtälöllä (31) laskettuna vapausasteiden määräksi kolme. Koelämpötilan ja kokonaispaineen ollessa vakiot (1300 °C ja 1 atm) vapausasteiden määrä vähenee yhteen. Systeemin tasapaino saadaan siis määritettyä, kun tunnetaan hapen osapaine.

Tällainen tarkastelu ei kuitenkaan täysin vastaa todellisuutta tehtyjen yksinkertaistusten (esimerkiksi hivenainemetallien jättäminen pois tarkastelusta) vuoksi. Yksi lisäkomponentti eli tässä tapauksessa hivenaine tuo systeemiin yhden vapausasteen lisää, jolloin tasapainon määrittämiseen tarvitaan hivenaineen pitoisuus systeemin faaseissa.

5.4. Esivalmistelut

5.4.1. Lämpötilaprofiili uunissa

Uuniin oli juuri ennen kokeiden aloitusta vaihdettu uuniputki, ja vaihdon yhteydessä määritettiin myös uunin lämpötilaprofiili. Mitattu profiili esitetään kuvassa 33, ja kuvasta voidaan havaita kuumimman kohdan olevan 63 cm päässä uuniputken yläosasta. Näyteputken alapää asetettiin 61.5 cm kohdalle, jolloin upokas sijoittui noin 63-64 cm korkeudelle. Myös termoelementti sijoitettiin 61,5 cm korkeudelle, jottei elementin pää missään tapauksessa päätyisi upokkaan sisään (ja näin kontaminoituisi) kokeen aikana. Todellinen koelämpötila oli näin arviolta kaksi astetta korkeampi kuin termoelementin mittaama arvo.



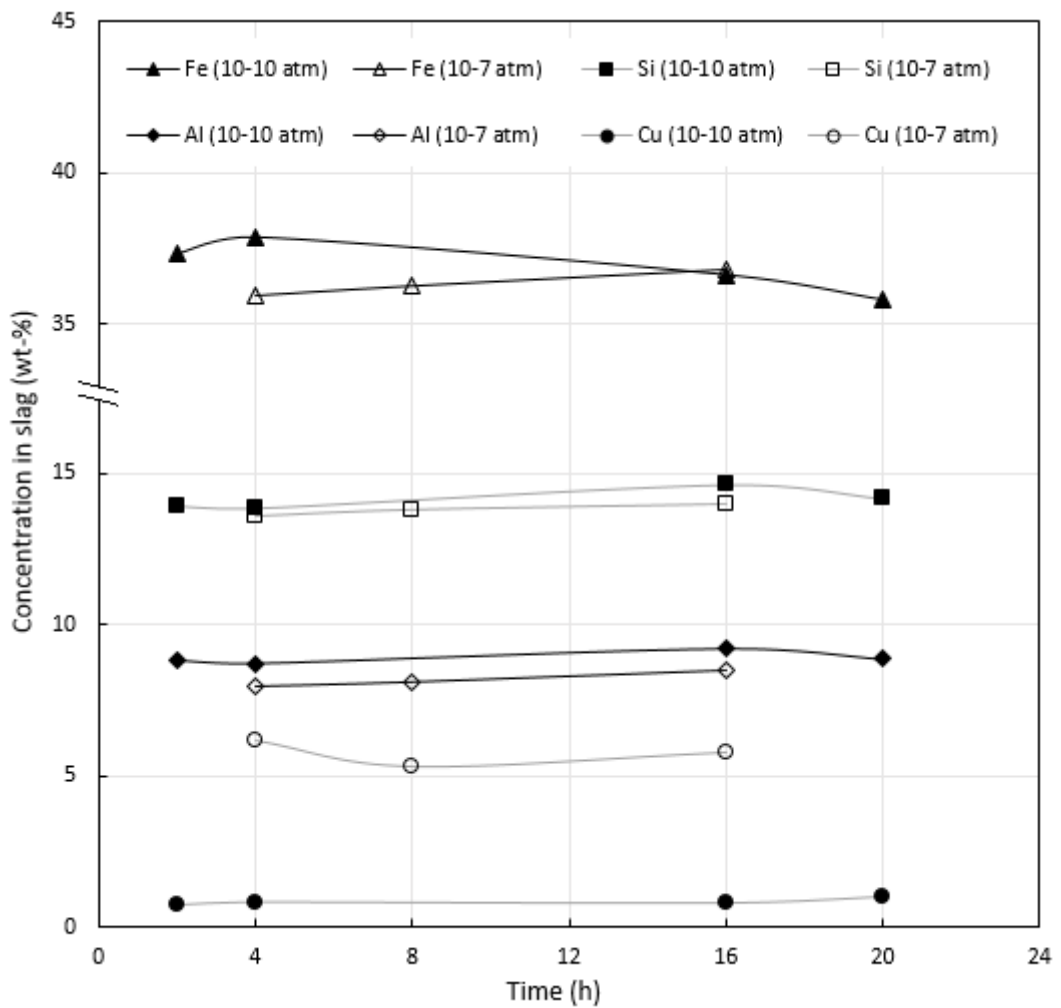
Kuva 33. Uunin kuumen alueen lämpötilaprofiili. Trendiviiva on toisen asteen polynomisovitus. Jokainen piste edustaa 15 mittauspisteen keskiarvoa. Uunin säätäjän oma lämpömittari näytti lukemaa 1300 °C.

5.4.2. Tasapainotusajan määrittäminen

Tutkittavan systeemin tasapainotusaika määritettiin yhteensä 7 esikokeella (2, 4, 8, 16 ja 20 tuntia). Tasapainotuslämpötila oli 1300°C ja kokeet suoritettiin kahdessa hapen osapaineessa (10^{-10} atm ja 10^{-7} atm) kalsiumoksidivapaalla kuonalla. EDS-analyyysien tulokset kuonafaasin pääkomponenttien pitoisuuksista on esitetty taulukossa 15 ja näiden pohjalta piirretty tasapainotusajakuvaaja löytyy kuvasta 34.

Taulukko 15. EDS-analyyysitulokset kuonafaasin pääkomponenttien pitoisuuksista tasapainotusaikakoikeissa.

pO₂ (atm)	Aika (h)	Näyte ID	Al (m-%)	Si (m-%)	Fe (m-%)	Cu (m-%)
10^{-7}	4	T3	7.9 ± 0.1	13.6 ± 0.2	36.0 ± 1.1	6.2 ± 0.7
10^{-7}	8	T6	8.1 ± 0.3	13.8 ± 0.2	36.3 ± 0.5	5.3 ± 0.5
10^{-7}	16	T4	8.5 ± 0.2	14.0 ± 0.2	36.8 ± 1.1	5.8 ± 0.4
10^{-10}	2	T1	8.8 ± 0.2	13.9 ± 0.2	37.3 ± 0.6	0.7 ± 0.3
10^{-10}	4	T2	8.7 ± 0.2	13.8 ± 0.3	37.9 ± 0.8	0.8 ± 0.3
10^{-10}	16	T5	9.2 ± 0.1	14.6 ± 0.3	36.6 ± 0.5	0.8 ± 0.2
10^{-10}	20	T7	8.9 ± 0.2	14.2 ± 0.1	35.8 ± 1.0	1.0 ± 0.2



Kuva 34. Tasapainotusaikakuvaaja kuonan pääkomponenttien pitoisuuksista ajan funktiona, kahdessa eri hapenpaineessa. Kuvaaja on piirretty taulukon 15 EDS-tulosten pohjalta ilman virherajoja.

10^{-10} atm hapen osapaineessa tehdyn 20 tunnin kokeen kuonan pääkomponenttien pitoisuudet näyttävät alumiinin ja piin osalta liikkuvan hieman kohti 10^{-7} atm, 16 tunnin kokeen pitoisuuksia. Myös kuparipitoisuus kasvoi arvosta 0.8 m-% arvoon 1.0 m-%. Yksi mahdollinen syy pitoisuuksien muutokseen on, että todellinen hapen osapaine saattoi poiketa lasketusta arvosta. Myös happisensori näytti hieman korkeampaa hapen pitoisuutta. Sensoriin ei kuitenkaan tässä työssä voinut täysin luottaa, sillä lukemat eivät eri kokeiden samoilla kaasuvirtauksilla (taulukko 12) aina vastanneet toisiaan. Joka tapauksessa pitoisuuksien muutoksen 16 tunnin jälkeen ei uskottu johtuvan siitä, että systeemi ei olisi vielä saavuttanut tasapainotilaa. Siksi tasapainotusajaksi varsinaisissa kokeissa valittiin 16 tuntia.

5.5. Kokeet

Kokeiden suorittaminen aloitettiin punnitsemalla esivalmistettuja kuona- ja kupariseoksia paperille kumpaakin 0.25 g. Täten kupari/kuona-suhteeksi muodostui 1/1, ja reagenssien yhteispaino oli 0.5 g. Seokset kaadettiin alumiinioksidiupokkaaseen siten, että kupariseos jäi upokkaan pohjalle ja kuona sen päälle. Seos täytti kokonaisuudessaan noin 60 % upokkaan tilavuudesta.

Tasapainotusuunin läpi vedettiin platinalanka, josta upokas asetettiin roikkumaan siten, että se jäi uuniputken kylmään osaan (uuniputken osa jäähdytysvesikierron alapuolella, kuva 30). Uunin pohjatulppa laitettiin kiinni, ja CO-CO₂ kaasuvirtaus kytkettiin päälle. Atmosfäärin stabiloiduttua noin 30 minuutin ajan upokas nostettiin platinalangasta vetämällä uunin kuuma-alueelle, jolloin varsinainen koe alkoi. Koeajaksi valikoitui 16 tuntia tasapainotusaikakokeiden perusteella. Mahdollisia (hiilimonoksidi)vuotoja tutkittiin kokeiden aikana käsikäyttöisellä kaasuhälyttimellä (BW Gasalertmicro 5, Honeywell).

Tasapainotuksen jälkeen näytteet sammutettiin jääveeteen. Sammutus tapahtui nykäisemällä platinalangan yläpäädystä, jolloin lankaan tehty silmukka aukesi tai lanka meni poikki pudottaen näytteen jäävesiastiaan. Sammutuksen jälkeen uuniputkea huuhdeltiin typpikaasulla noin 10 minuutin ajan.

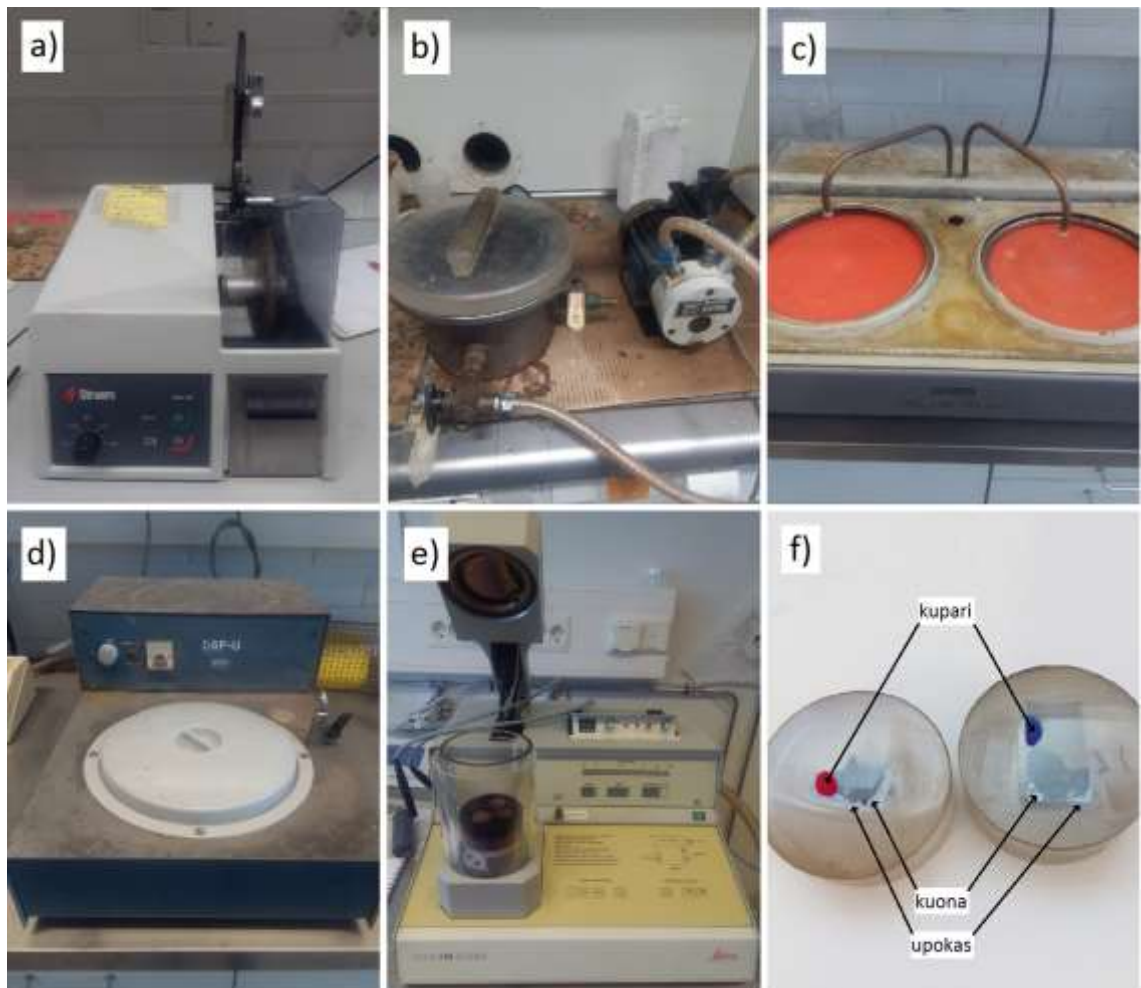
5.6. Näytteenvalmistus ja analyysilaitteiden parametrit

5.6.1. Näytteenvalmistus

Työssä käytetyt tarkemmat analyysimenetelmät (EPMA ja LA-ICP-MS) eivät asettaneet näytteenvalmistukselle erityisvaatimuksia, joten näytteet voitiin valmistella ”normaalilla” metallurgisella hieenvalmistusmenetelmällä. Näytteenvalmistukseen käytettyjä laitteita ja kaksi valmista hiettä on esitetty kuvissa 35 a) - f).

Upokkaat sahattiin puoliksi Struersin timanttileikkurilla, minkä jälkeen puolikas upokas valettiin epoksiin. Valos asetettiin tyhjiöpumppuun, jotta epoksi tunkeutuisi mahdollisimman hyvin näytteen koloihin ja huokosissa olevat kaasut poistuisivat kuplina valoksen pinnalle. Epoksin koveuttua näytteet hiottiin Struersin hiomalaitteilla ja kiillotettiin Struers DAP-U-timanttikiillotuslai-

kalla 1 μm :n asti käyttäen Struers DP Spray P -timanttisuihkeita. Analysoinnissa käytetyistä näytealustoista (näytteiden kiinnitystavasta) johtuen hionnassa ja kiillotuksessa tärkeää oli epoksinapin reunojen kohtisuoruus napin pintaa vasten. Kiillotuksen jälkeen näytteiden pinnalle höyrytettiin ohut hiilikalvo Leica EM SCD050 -hiilihöyrytimellä riittävän sähkönjohtavuuden varmistamiseksi. Näytteenvalmistusprosessi on kuvattu tarkemmin esimerkiksi lähteissä [164, 165].



Kuva 35. Näytteenvalmistuslaitteet. a) timanttileikkuri upokkaiden sahaamiseen, b) tyhjiöpumppulaitteisto, c) hiomalaite, d) timanttkiillotuskone, e) hiilihöyrytimin, f) kaksi valmista hiettä.

5.6.2. SEM-EDS

Ensimmäinen vaihe näytteiden karakterisoinnissa oli SEM-EDS-analyysi. Analyysit suoritettiin diplomityön tekijän toimesta Zeiss LEO 1450 W-filamentti-SEM:illä (Carl Zeiss AG, Saksa), johon oli liitetty Oxford Instrumentsin X-Max 50 mm² EDS-analysaattori (kuva 36). SEM-EDS-laitteiston käytön tarkoituksena oli varmistaa halutun mikrorakenteen saavuttaminen tasapainotuksessa (haluttujen faasien muodostuminen ja riittävä koko, sammutusnopeuden riittävyys) sekä tarkistaa muodostuneiden faasien koostumuksen homogeenisuus.



Kuva 36. Zeiss LEO 1450 SEM sekä Oxford Instruments X-Max 50 mm² EDS, jolla tarkastettiin alustavasti näytteiden koostumus ja faasien homogeenisuus.

Taulukossa 16 esitellään käytetyt SEM-EDS laitteiston analyysiparametrit. Kuona- ja kuparifaasin koostumusta tarkasteltiin alueanalyysillä, jotta faasien koostumuksesta saataisiin todennukainen kuva. Yhden pisteen tai alueen analysointiin käytetty aika valittiin siten, että röntgenspekttrin pääpiikeille saatiin vähintään 10 000 pulssia (*engl. counts*) EDS-detektorilla.

Taulukko 16. SEM-EDS analyysiparametrit.

Parametri	Arvo
SEM	
kiihdytysjännite	15 kV
spottikoko	~ 470
elektronisuihkun emissiovirta (katodilta lähtiessä)	80 μ A
EDS	
standardit	
- happi	K-piikit, oliiviini
- alumiini	K-piikit, albiitti
- pii	K-piikit, kvartsi
- rauta	K-piikit, hematiitti
- kupari	K-piikit, kupari
- molybdeeni	L-piikit, molybdeeni
- renium	M-piikit, renium
- iridium	M-piikit, iridium
- lyijy	M-piikit, lyijy
analyysiaika / spektri (+ kuollut aika)	40 s (+ 20-30 %)

5.6.3. EPMA

EPMA-analyysit tilattiin Geologian Tutkimuskeskuksesta (GTK) Otaniemestä, ja analyysija suorittivat Lassi Pakkanen sekä Mia Tiljander. Laitteistona toimi Cameca SX 100 -mikrosondi (Cameca, Ranska) varustettuna viidellä aallonpituusdispersiivisellä spektrometrillä (WDS). Laitteisto on esitetty kuvassa 37.

Analyysissä käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 17. Metallinen kupari ja kuona analysoitiin samoilla asetuksilla (säteen halkaisija ja virran voimakkuus), mutta spinellifaasin analyysissä säteen halkaisijaa pienennettiin faasin pienestä pinta-alasta johtuen. Korkeammilla hapen osapaineilla (pO_2 10^{-7} – 10^{-5} atm) muodostuneita kuonan seassa olevia spinellejä olisi niiden koon puolesta voitu analysoida myös suuremmalla spotilla (ks. taulukko 19), mutta EPMA-analyysissä spottikoko ei vaikuta määritysrajoihin tai analyysitarkkuuteen läheskään yhtä voimakkaasti kuin LA-ICP-MS-analyysissä.



Kuva 37. Cameca SX-100 EPMA-laitteisto, johon on kytketty viisi WDS-analysaattoria.

Taulukko 17. EPMA-laitteiston analyysiparametrit.

Parametri	Arvo
Kiihdytysjännite	20 kV
Spottikoko ja säteen virta	
- kuonafaasi	50 μm tai 100 μm , 40 nA
- kuparifaasi	50 μm tai 100 μm , 40 nA
- spinellifaasi	1 μm , 20 nA tai 40 nA
Standardipiikit ja -aineet	
- happi	Kuparifaasi: $K\alpha$, hematitiitti. Kuona- ja spinellifaasit: $K\alpha$, Al_2O_3
- alumiini	$K\alpha$, Al_2O_3
- pii	$K\alpha$, kvartsi
- rikki	$K\alpha$, PbS
- rauta	$K\alpha$, hematitiitti
- kupari	$K\alpha$, kupari
- molybdeeni	$L\alpha$, molybdeeni
- renium	$L\alpha$, renium
- iridium	$L\alpha$, iridium
- lyijy	$L\alpha$, PbS
- kalsium	$K\alpha$, diopsidi
Piikin / taustan analysointiajat	
- Mo, Re, Ir, Pb	60 / 30 s (Tarkistusanalyseissa reniumille 240 / 120 s)
- O, Al, Si, S, Fe, Cu, Ca	10 / 5 s
Analysointikiteet (2d etäisyys)	
- Si, Al	TAP (25.745 \AA)
- Fe, Cu, Re, Ir, Pb	LIF (4.0267 \AA)
- O	PC0 (45 \AA)
- S, Mo, Ca	PET (8.75 \AA)

Taulukossa 18 esitetään EPMA-analyysien faasikohtaiset määrittärajat analysoiduille alkuaineille. Tulokset saatiin kolmessa osassa, joista kaikilla oli hieman erilaiset määrittärajat, koska ne lasketaan kussakin mittaussarjassa erikseen. Taulukossa olevat arvot ovat näytteiden L8 - L22 (15 näytettä 24:stä) pitoisuuksille ilmoitetut määrittärajat.

Taulukko 18. EPMA-analyysien faasikohtaiset määrittärajat analysoiduille alkuaineille. n.d. = ei määritetty.

Alkuaine	Määrittärajaja kuparissa (ppmw)	Määrittärajaja kuonassa (ppmw)	Määrittärajaja spinellissä (ppmw)	Määrittärajaja kuparifaasin sulkeumissa (ppmw)
happi	1265	1728	1382	2914
alumiini		243	275	
pii		324	229	
rikki	224	168	129	340
rauta	219	281	258	361
kupari	450	361	345	504
molybdeeni	314	210	199	459
renium	570	388	381	623
iridium	670	448	447	705
lyijy	n.d.	892	875	n.d.
kalsium		113	109	

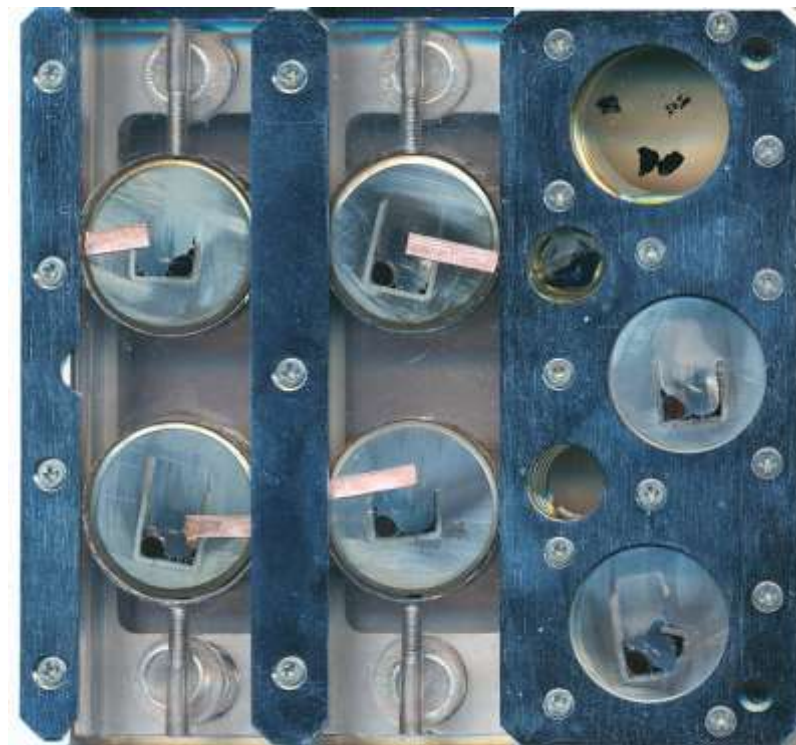
5.6.4. LA-ICP-MS

Laserablaatioanalyysit suoritettiin Geologian Tutkimuskeskuksessa. Diplomityön tekijä operoi laitetta Hugh O'Brienin valvonnassa. Käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 38. Laserablaatiolaitteistona toimi Photon Machines Analyte G2 193 nm ArF Excimer (Teledyne CETAC Technologies, USA) ja plasma-massaspektrometrinä käytettiin Nu AttoM SC-ICP-MS (Nu Instruments Ltd, UK) -laitteistoa.



Kuva 38. Laserlaitteisto. Vasemmalla laser, oikealla ICP-MS.

LA-ICP-MS laitteiston näytealustan rakenteesta johtuen näytteiden reunojen tulee olla mahdollisimman kohtisuorassa näytteen pintaa vastaan, jotta analysoitava pinta saadaan asetettua alustaan vaakasuoraan. Näytealusta ja näytteiden kiinnitystapa on esitetty kuvassa 39.



Kuva 39. Laseranalyseissa käytetty näytealusta. Ylhäältä oikealta löytyvät referenssit BHVO-2G ja BCR-2G, näiden alapuolella pienessä napissa on ulkoinen standardi NIST 612 sekä referenssistandardi NIST 610. Muut kuusi näytettä ovat tämän tutkimuksen kokeita, jotka on valettu epoksiin ja kiillotettu.

Analyyseissa käytettyjä parametreja on esitetty taulukossa 19. Spottikoko spinelleissä määrätty spinellifaasin koon mukaan. Kuonan analysoinnissa käytettiin suurempaa spottia, koska faasin koko ei ollut ongelma. Laseranalyysissa spottikoolla on suuri merkitys alkuainekohtaisiin määrittämissä rajoihin (taulukko 21) sekä analyysitarkkuuteen varsinkin hivenaineiden osalta, koska suuremmalla spotilla kokonaissignaalin määrä on suurempi, jolloin pitoisuuksien määrittäminen on luotettavampaa [166]. Analysoituissa isotoopeissa on mukana myös aineita, joita ei esiinny tämän työn kokeissa. Esimerkiksi rodium ja palladium otettiin mukaan, jotta voitaisiin tutkia näiden alkuaineiden interferenssejä kuparin kanssa [167] (mikä ei kuitenkaan kuulu tämän työn aiheisiin). Useampien isotooppien analysointi tarkoittaa käytännössä sitä, että magneetti viettää vähemmän aikaa analysoiden yksittäisen isotoopin massan kohdalla olevaa piikkiä. Tällä ei kuitenkaan GTK:n laserspesialisti Hugh O'Brienin mukaan ole suurta vaikutusta esimerkiksi isotooppikohtaisiin määrittämissä rajoihin.

Taulukko 19. Laseranalyysin parametrit. Esiablaatiota käytettiin poistamaan useimpien näytteiden pinnalla ollut hiilipinnoite sekä mahdollinen lika.

Parametri	Arvo kuonassa	Arvo spinelleissä
Spottikoko	65 μm	35 μm
Energia (fluence)	2.5 J/cm ² (30% of 5.0 mJ)	2.08 J/cm ² (25% of 5.0 mJ)
Resoluutio ($\Delta M/M$)	300	300
Taajuus, counts määrä	10 Hz, 400 pulssia (+ 5 pulssia esiablaatiolle)	10Hz, 300 pulssia (+ 5 pulssia esiablaatiolle)
Standardit - ulkoinen päästandardi - tuntemattomina analysoidut referenssit - sisäinen standardi (oksidimuoto)	NIST 612 SRM NIST 610, BHVO-2G, BCR-2G pii (SiO ₂), vertailun vuoksi myös kalsium (CaO)	GSD-1G GSE-1G rauta (FeO)
Analysoidut isotoopit (sisäinen standardi korostettu)	²⁹ Si, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁹² Mo, ⁹⁵ Mo, ⁹⁶ Mo, ⁹⁸ Mo, ¹⁰³ Rh, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁶ Pd, ¹⁰⁸ Pd, ¹¹⁰ Pd, ¹⁰⁷ Ag, ¹⁰⁹ Ag, ¹⁸⁵ Re, ¹⁸⁷ Re, ¹⁹¹ Ir, ¹⁹³ Ir, ¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁶ Pt, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁸ Pb	²⁹ Si, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁵⁷ Fe, ⁶⁵ Cu, ⁹² Mo, ⁹⁵ Mo, ⁹⁶ Mo, ⁹⁸ Mo, ¹⁸⁵ Re, ¹⁸⁷ Re, ¹⁹¹ Ir, ¹⁹³ Ir, ²⁰⁸ Pb

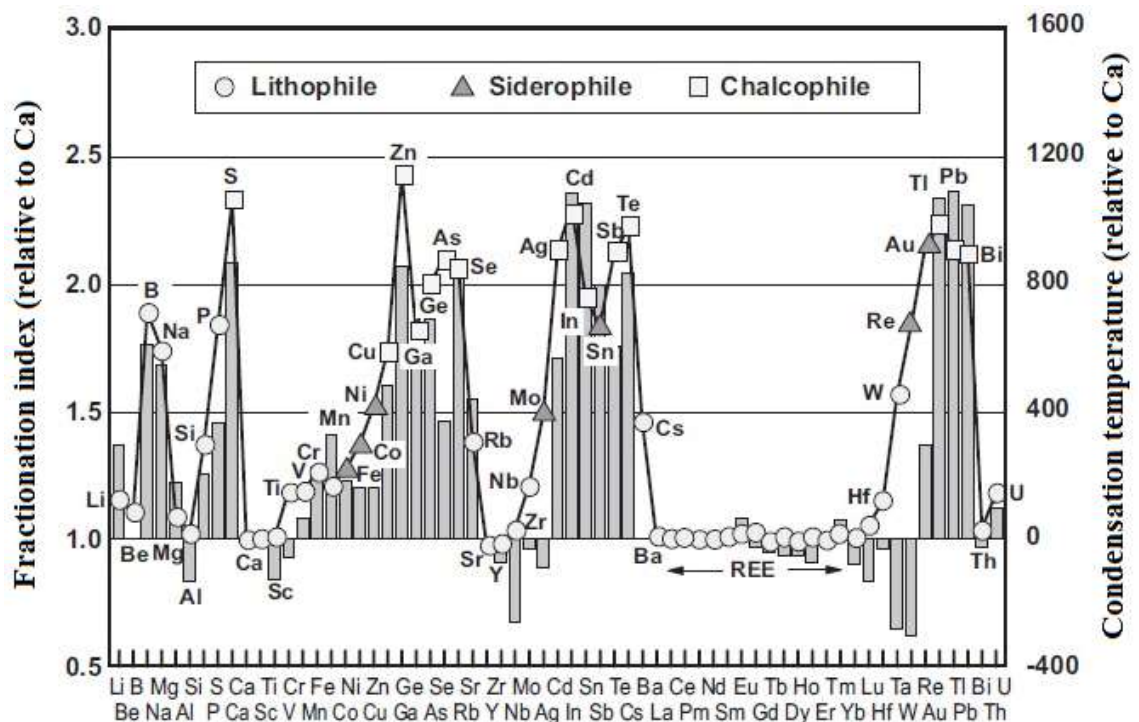
Sisäisen standardialkuaineen valinnan tueksi voidaan tarkastella kuvaa 40 [155]. Kuvassa esitetään eri alkuaineiden fraktiointi-indeksijä suhteessa kalsiumiin. Fraktiointi-indeksi määritellään mittauksen jälkimmäisen puoliskon aikana saadun signaalin suhteeksi ensimmäisen puoliskon signaaliin, normalisoituna sisäiseen standardialkuaineeseen [168] (kuvan 40 tapauksessa kalsiumiin). Yleisenä trendinä voidaan sanoa, että kivilajeihin sitoutuvilla (*engl. lithophiles*), rautaan sitoutuvilla (*engl. siderophiles*) ja kalkogeeneihin sitoutuvilla (*engl. chalcophiles*) alkuaineilla on keskenään samankaltaiset fraktiointi-indeksit. Niinpä ideaalitulanteessa näihin ryhmiin kuuluvien aineiden pitoisuuksia määritettäessä myös sisäisen standardin tulisi kuulua kyseiseen ryhmään. Tällöin voidaan olettaa saatavan tarkkoja tuloksia riippumatta siitä, ovatko ulkoisen standardin ja analysoitavien näytteiden matriisit täsmälleen samankaltaisia vai eivät. Jos määritettävän alkuaineen fraktiointi-indeksi poikkeaa suuresti sisäisen standardin indeksistä, tulokset ovat epäluotettavampia, ellei fraktiointi ole samanlaista ulkoisessa standardissa ja analysoitavissa näytteissä. Tähän päästään yleensä vain huolellisella matriisitäsmäyksellä. [155]

Geologisissa tutkimuksissa yleisimmin käytetty sisäinen standardi on kalsium. Kuvasta 40 voidaan havaita, että kalsium soveltuukin erittäin hyvin maa-alkalimetallien, harvinaisten maametallien sekä aktinoidien pitoisuuksien määrittämiseen. [155] Tässä työssä määritettävät hivenainemetallit ovat kuitenkin rautaan (Mo, Re, Ir) tai kalkogeeneihin (Pb) sitoutuvia, ja näiden metallien fraktiointi-indeksit ovat suurempia kuin kalsiumin.

Tässä työssä tutkittujen näytteiden kuonamatriisin pääkomponentit ovat rauta, pii, alumiini ja happi. Toisessa kuonassa on läsnä myös kalsiumia. Raudan käyttö sisäisenä standardina on ongelmallista silloin kun halutaan käyttää ulkoisena standardina NIST 610/612 materiaaleja, sillä niissä ei ole juurikaan rautaa. Näiden standardimateriaalien käyttö on kuitenkin perusteltua, sillä niiden hivenainepitoisuudet ovat luotettavimmin määritettyjä, ja alkuaineiden jakautuminen niissä on yleisesti hyvin homogeenista [155]. Alumiinin käytöstä ongelmallista tekee sen esiintyminen luonnossa vain yhtenä isotooppina. Tämä tarkoittaa, että signaalin määrä on valtava, jolloin spottikokoa ja energiaa on pienennettävä alumiinin signaalin analysointiin soveltuviksi, mikä taas pienentää hivenaineiden signaaleja ja nostaa määrittämisrajoja. Mikäli tuloksia halutaan luotettavasti vertailla keskenään, on sisäisen standardin luonnollisesti oltava sama kaikille analysoitaville näytteille, joten kalsiumia ei voitu käyttää. Hapen käyttö ei tullut kysymykseen sen olomuodon ja keveyden vuoksi.

Jäljelle jää siis vain pii. Piin käytön hyvä puoli on ²⁹Si-isotoopin esiintyvyys luonnossa (4.68 % [169]) eli signaalin määrä on huomattavasti alhaisempi kuin esimerkiksi alumiinilla, vaikka piin

pitoisuus on korkeampi). Piin fraktiointi-indeksin arvo on myös lähempänä työn hivenaineiden indeksien arvoja, ja piin pitoisuus on melko sama NIST 612 -standardissa sekä työn näytteiden kuonissa (taulukko 20). Huonona puolena voidaan pitää piin kivilajeihin sitoutuvaa luonnetta, mikä pätee toisaalta kaikille muillekin vaihtoehdoille rautaa lukuun ottamatta. Sisäisenä standardina kuonien analysoinnissa käytettiin siis piitä. Kolmelle $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ kuonan näytteelle käytettiin myös kalsiumia, ja tulosten vertailu on esitetty kappaleessa 6.5. Spinellianalyysissä sisäisenä standardina käytettiin rautaa, koska spinellit eivät sisältäneet juurikaan piitä. Raudan käyttö johti myös ulkoisen standardimateriaalin vaihtamiseen (taulukko 19).



Kuva 40. Alkuaineiden fraktiointi-indeksejä (suhteessa kalsiumiin). [155] Iridiumia ei ole kuvassa, mutta se kuuluu myös rautaan sitoutuviin aineisiin [170]. Alkuaineiden symbolien muodot perustuvat Goldmanin luokitukseen, jonka mukaan aineet voidaan jakaa kivilajeihin sitoutuviksi (*engl. lithophile*), rautaan sitoutuviksi (*engl. siderophile*) ja kalkogeenieihin eli happiryhmän alkuaineisiin sitoutuviksi (*engl. chalcophile*). Oikeanpuoleisella y-akselilla on alkuaineiden kondensoitumislämpötilat suhteessa kalsiumiin (kuvan harmaat palkit), joilla ei ole merkitystä tässä tarkastelussa.

Tutkittujen hivenaineiden pitoisuudet määritettiin mahdollisimman monen isotoopin avulla niille alkuaineille, joilla esiintyy luonnossa useampi kuin yksi isotooppi. Tällä pyrittiin varmistamaan ainakin yhden interferenssivapaan isotoopin sisällyttäminen jokaisen alkuaineen analyysiin. Interferenssitaulukkoa (taulukko 11), kattavampia interferenssilaskureita sekä signaali-

määriä tarkastelemalla päädyttiin hylkäämään molybdeenilta isotoopit ^{92}Mo ja ^{96}Mo . Näillä isotoopeilla esiintyy interferenssiä zirkoniumin kanssa, mikä muodostuu ongelmaksi NIST 612 standardin sisältämän zirkoniumin vuoksi. Standardin zirkonium kasvattaa keinotekoisesti näiden molybdeeni-isotooppien signaalia, jolloin GLITTER-datankäsittelyohjelmisto tulkitsee koko signaalin virheellisesti molybdeenin signaaliksi. Tämä johtaa siihen, että työn näytteitä analysoidessa näiden isotooppien signaalin perusteella laskettu pitoisuus on pienempi kuin todellinen pitoisuus. ^{95}Mo ja ^{98}Mo isotoopeilla ei pitäisi olla merkittäviä interferenssejä, mitä tukee myös näiden avulla määritettyjen molybdeenipitoisuuksien samankaltaisuus (liitteet 7, 8 ja 10). Interferenssiongelmat vähenevät atomin järjestysluvun kasvaessa (vaikka niitä taulukossa 11 esitetään myös korkean järjestysluvun omaavien atomien isotoopeille), ja iridiumilla sekä reniumilla ei tässä työssä havaittu interferenssiongelmia. Koetulokset-kappaleessa (kappale 6) esitetyt pitoisuudet on siis laskettu seuraavien isotooppien avulla määritettyjen pitoisuuksien (ppmw) keskiarvoina: molybdeeni ^{95}Mo ja ^{98}Mo , renium ^{185}Re ja ^{187}Re , iridium ^{191}Ir ja ^{193}Ir . Lyijypitoisuus määritettiin vain yhdellä isotoopilla ^{208}Pb , jonka pitäisi olla edellä esitetyn mukaisesti vapaa interferensseistä.

Datan käsittelyyn käytetty GLITTER-ohjelmisto laskee analyysi- ja isotooppikohtaiset määrittämissärajat (99 % luottamusvälillä) Poisson counting statistics-menetelmällä yhtälön (32) [171] mukaisesti:

$$MDL = 2.3 \cdot \sqrt{2B} \quad (32)$$

jossa B on signaalin määrä (total counts) taustasäteilyssä.

Alkuaineiden pitoisuudet ohjelmisto laskee yhtälön (33) [171] avulla:

$$pitoisuus_{ni} = \left(\frac{cps_{nij}}{runsaus_j} \right) / saanto_{ni} \quad (33)$$

jossa:

$pitoisuus_{ni}$: alkuaineen i pitoisuus analyysissä n

cps_{nij} : alkuaineen i isotoopin j keskimääräinen signaalin määrä (tausta vähennettynä) analyysissä n

$runsaus_j$: isotoopin j runsaus luonnossa (*engl. natural abundance*)

$saanto_{ni}$: alkuaineen i keskimääräinen signaalin määrä per ppmw analyysissä n.

$saanto_{ni}$ määritellään yhtälön (34) [171] avulla:

$$saanto_{ni} = saanto_{ns} \cdot Int\left(\frac{saanto_{ni}}{saanto_{ns}}\right)^{std} \quad (34)$$

jossa:

$saanto_{ns}$: sisäisen standardialkuaineen s keskimääräinen signaalin määrä per ppmw analyysissa n

$Int\left(\frac{saanto_{ni}}{saanto_{ns}}\right)^{std}$: alkuaineen i saannon suhde sisäisen standardin s saantoon analyysissa n, interpoloituuna ulkoisten standardien analyysien välille

Taulukossa 20 vertaillaan alkuaineiden pitoisuuksia ulkoisten päästandardien (NIST 612 SRM ja GSD-1G) ja analysoitavien näytteiden välillä. Sisäisenä standardina käytetty alkuaine on korostettu ja ilmoitettu oksidimuotona, koska arvo syötetään GLITTER-ohjelmistoon tässä muodossa.

Taulukko 20. Sisäisinä standardeina käytettyjen alkuaineiden (oksidimuotojen) sekä työssä tutkittujen hivenaineiden pitoisuudet ulkoisissa päästandardeissa sekä analysoiduissa näytteissä. Taulukossa on ilmoitettu myös näytteiden pitoisuudet prosentteina verrattuna standardin pitoisuuteen. Tulosten luotettavuus saattaa kärsiä, mikäli näytteiden alkuainepitoisuudet ovat tuhansia prosentteja korkeammat kuin standardissa (tutkituista alkuaineista suurin huolen aihe on molybdeeni).

	Pitoisuus standardissa [172, 173]	Pitoisuus analysoituissa näytteissä (määritetty laserilla)	Pitoisuus näytteissä % standardin pitoisuudesta
<i>Kuonassa</i>	NIST 612 SRM		
SiO₂	72.1 ± 0.6 (m-%)	21.2 - 31.5 (EPMA)	29.4 – 43.7 %
CaO	11.9 ± 0.1 (m-%)	2.41 – 3.29 (EPMA)	20.3 – 27.6 %
Mo	37.4 ± 1.5 (ppmw)	5065 - 8296	13 540 - 22 180 %
Re	6.63 ± 0.61 (ppmw)	0.011 - 5.9	0.17 – 89 %
Ir	0.0045 (ppmw)	0.0011 - 0.040	24 - 889 %
Pb	38.57 ± 0.2 (ppmw)	0.013 - 5494	0.03 – 14 240 %
<i>Kuonaspinelleissä</i>	GSD-1G		
“FeO”	13.3 ± 0.1 (m-%)	54.4 – 69.4 (EPMA)	409 – 522 %
Mo	39 ± 3 (ppmw)	19.55 – 255.2	50.1 – 654 %
Re	43 ± 2 (ppmw)	0.068 – 0.42	0.16 – 0.98 %
Ir	12 (ppmw)	0.039 – 1.93	0.32 – 16.1 %
Pb	50 ± 2 (ppmw)	0.072 – 41.6	0.14 – 83.2 %

Taulukossa 21 esitetään laseranalyysin määrittämisrajat eri isotoopeille kuonassa sekä spinelleissä. GLITTER-ohjelmisto määrittää rajat erikseen jokaiselle pisteelle yhtälön (32) perusteella. Taulukon arvot on laskettu kuuden näytteen keskiarvoina. Keskihajontojen suuruuksista saa käsityksen määrittämisrajojen vaihtelusta näytteiden välillä. Rajoihin vaikuttaa esimerkiksi kyseisen alkuaineen ablaatiokäyttäytyminen, ja kerätyn datan perusteella myös alkuaineen pitoisuus näytteessä. Eri määrittämisrajat saman alkuaineen eri isotooppien välillä selittyvät näiden isotooppien suhteellisen osuuden määrällä. Jos tietyn isotoopin osuus on suurempi, myös signaalin määrä on korkeampi, jolloin määrittämisraja puolestaan laskee (esimerkiksi iridiumille isotooppien runsaudet luonnossa ovat: ¹⁹¹Ir 37.3 % ja ¹⁹³Ir 62.7 % [174]). Kappaleessa 6 esitettyjen kuvaajien pitoisuudet on laskettu keskiarvoina vain niistä analyysipisteistä, joissa pitoisuus on yli (analyysipistekohtaisen) määrittämisrajan.

Taulukko 21. Laseranalyysin määrittämisrajat. GLITTER-ohjelmisto määrittää rajat erikseen jokaiselle pisteelle, mutta tässä taulukossa esitetään näiden rajojen keskiarvot (laskettuna kuudelle näytteelle kuonassa sekä spinelleissä). Yksittäinen piste on siis voitu määrittää luotettavasti myös näitä rajoja alhaisemmilla pitoisuuksilla. Keskihajontojen suuruudesta saa kuvan määrittämisrajojen vaihtelusta näytteiden välillä. MDL = Minimum Detection Limit.

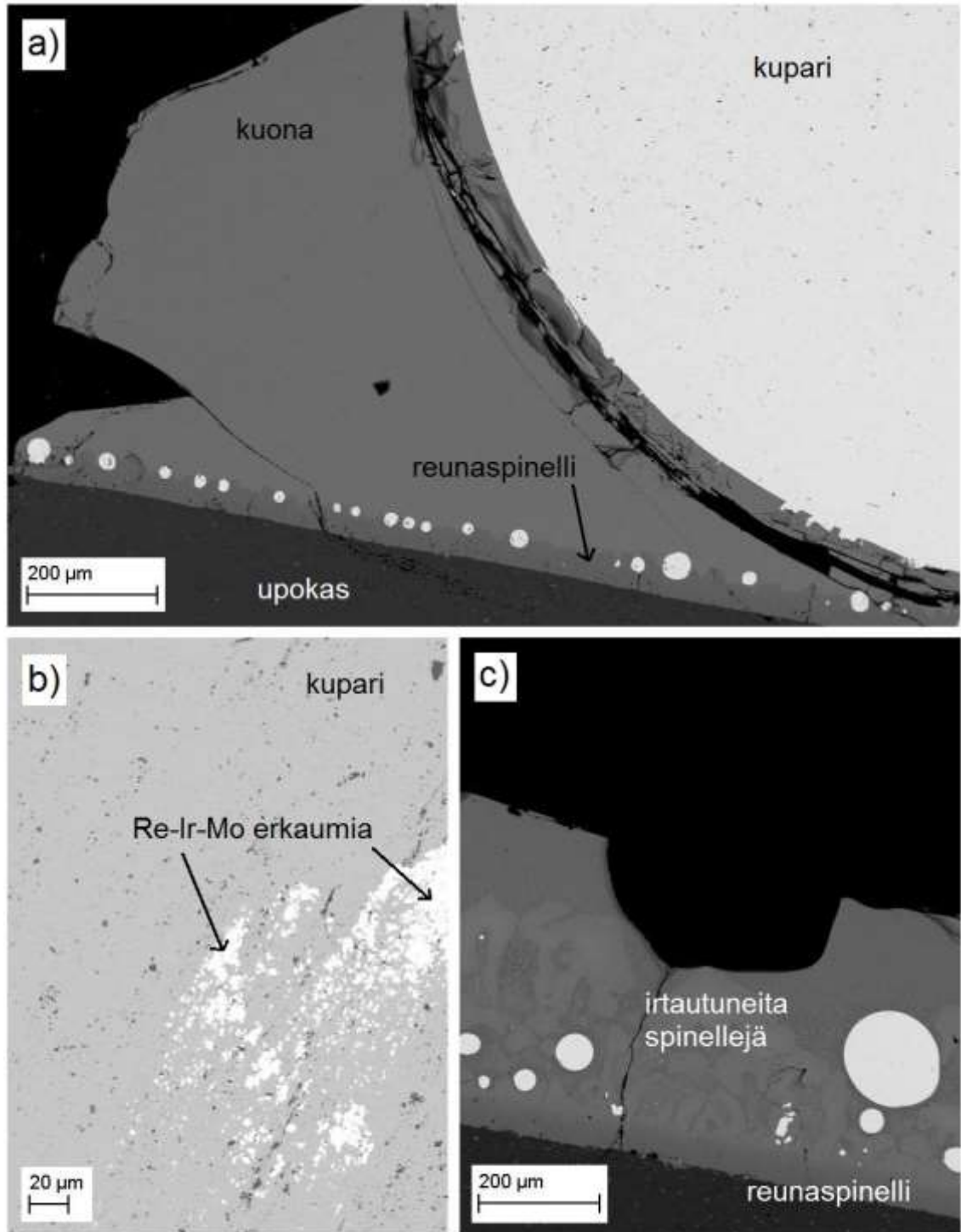
Isotooppi	Kuonassa		Spinelleissä		Yksikkö
	MDL keskiarvo	MDL keskihajonta	MDL keskiarvo	MDL keskihajonta	
Si29	8.18	3.11	47.98	7.50	ppmw
Ca43	25.58	18.16	121.73	32.38	
Ca44	5.94	4.21	28.64	6.89	
Fe57	-	-	11.40	2.65	
Cu65	-	-	1.74	0.55	
Mo92	46.54	47.61	181.60	83.04	ppbw
Mo95	78.92	62.58	395.27	145.91	
Mo96	86.61	67.04	396.37	137.76	
Mo98	43.08	32.71	212.30	72.59	
Re185	1.87	0.98	90.67	26.36	
Re187	1.16	0.74	58.83	13.73	
Ir191	4.30	3.04	30.82	13.22	
Ir193	2.88	1.98	16.33	4.33	
Pb208	8.59	7.16	22.29	7.19	

6. Koetulokset

Tämän kappaleen alussa tarkastellaan näytteiden mikrorakennetta sekä joitakin kupari- ja kuonafaasien laseranalyysiin liittyviä haasteita. Näiden jälkeen esitellään ja vertaillaan EPMA- ja laseranalyysimenetelmillä saatuja alkuaineiden pitoisuuksia kupari-, kuona- ja spinellifaaseissa sekä esitetään pitoisuuksien perusteella määritellyt jakaumat hivenaineille. Kuvat jokaisen näytteen mikrorakenteesta löytyy liitteestä 3, analyysipistekohtaiset normalisoimattomat EPMA-tulokset liitteistä 4-6, ja LA-ICP-MS -tulokset liitteistä 7-8. Näytekohtaiset pitoisuuksien keskiarvot eri faaseissa on esitetty liitteissä 9-10 ja määritetyt jakaumakertoimet hajontoineen liitteessä 11.

6.1. Mikrorakenne

Kaikista näytteistä otettiin SEM-BSE-kuvat, joiden avulla voitiin tarkastella nopeassa jäähdytyksessä muodostuneita faaseja ja faasien homogeenisuutta. Mikrorakennekuvat jokaisesta näytteestä on liitteessä 3. Kuvassa 41 esitetään yleiskuva näytteen rakenteesta (a), kuparifaasissa esiintyneitä, pääasiassa reniumia, iridiumia sekä molybdeenia sisältäneitä erkaumia (b) ja reu-naspinellistä irtautuneita, kuonan seassa olevia spinellejä (c).



Kuva 41. SEM-BSE kuvia näytteiden mikrorakenteesta, läsnä olevat faasit on merkattu kuviin. a) yleiskuva näytteestä L19 ($pO_2 = 10^{-10}$ atm), b) Re-Ir-Mo erkaumia kuparissa (näyte T5, $pO_2 = 10^{-10}$ atm), c) reunaspinelli ja siitä irtautuneita kuonaspinellejä näytteessä L10 ($pO_2 = 10^{-7}$ atm).

Kuvista 41 a) ja c) on selkeästi erotettavissa halutut faasit. Matalammissa hapen osapaineissa (10^{-10} - 10^{-8} atm) reagoivan alumiinioksidiupokkaan aikaansaama spinellikyllästys näkyi kuonan ja

upokkaan rajapinnalle muodostuneena reunaspinellifaasina. Korkeammissa hapen osapaineissa spinellifaasia esiintyi myös kuonan seassa. Mikrorakennetta tarkasteltaessa näyttää siltä, että kuonaspinellit ovat erkautuneet reunaspinellifaasista tasapainotuksen edetessä.

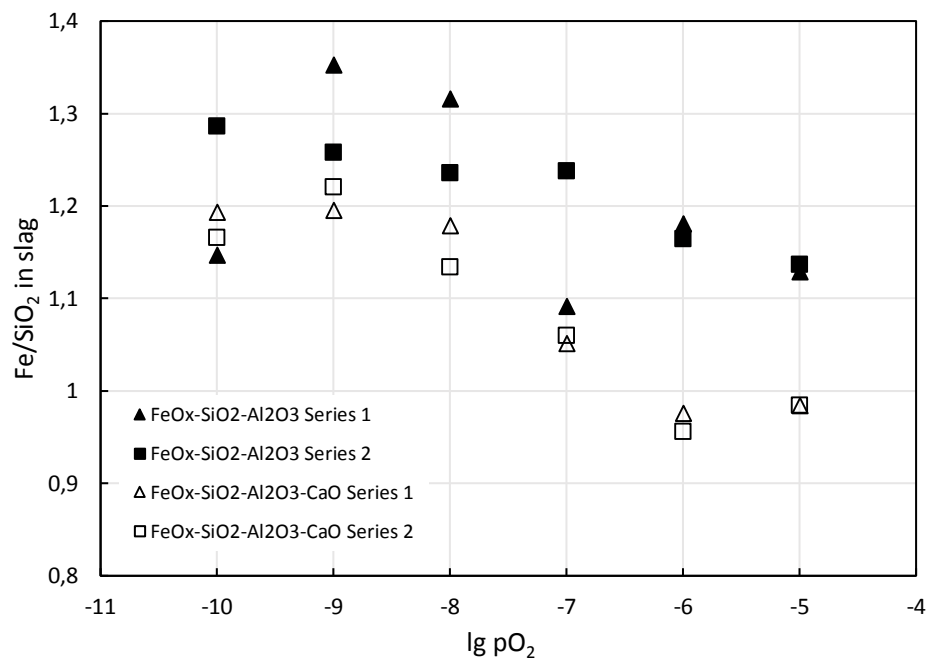
Pääfaaseista kirkkain (eli tihein) on kuparifaasi, joka vaikuttaa melko homogeeniselta. Tummat, SEM-kuvissa lähes mustat alueet useimpien näytteiden kuparissa ovat pii-rikkaampia ”koloja”, joiden ei katsota kuuluvan varsinaiseen kuparimatriisiin. Nämä ovat kuitenkin kooltaan niin pieniä, että suurella säteen halkaisijalla analysoitaessa vaikutus tuloksiin on hyvin pieni. Kuvan 41 a) koe on suoritettu tutkimuksen pelkistävimmässä olosuhteissa, jolloin kuparin kanssa tasapainossa olevan kuonafaasin kuparipitoisuus on hyvin alhainen (alle 1 m-%). Alhaisilla kuparipitoisuuksilla kuona oli hyvin homogeenista. Kuvan 41 c) kokeen hapen osapaine oli korkeampi, ja kuonassa alkoi erottua kuparierkaumia. Näiden erkaumien määrä ja koko kasvoivat hapettavampiin olosuhteisiin siirryttäessä, tehden kuonasta hyvin heterogeenisen näköistä. Kuparierkaumat kuitenkin kuuluvat kuonafaasiin eli ne ovat erkautuneet sammutuksessa, joten faasi analysoitiin alueanalyysillä (välttämättä kuitenkin suurimpia erkaumia, joita voi havaita esimerkiksi kuvan 41 a) reunaspinellin läheisyydessä).

Muutamia kuparifaasiin syntyneitä erkaumia analysoitiin näytteestä T5 ($p_{O_2} = 10^{-10}$ atm). Tulosten (liite 4) perusteella osa erkaumista oli iridium-rikkaita ja osa renium-rikkaita. Varsinkin iridium-riikkaat erkaumat sisälsivät myös huomattavan määrän molybdeenia. Erkaumia esiintyi hapen osapaineilla 10^{-10} ja 10^{-9} atm, osassa näytteistä myös 10^{-8} atm osapaineella. Niitä havaittiin melko satunnaisesti kuparifaasin keskellä sekä reunoilla.

6.2. Sulien kuonien koostumus

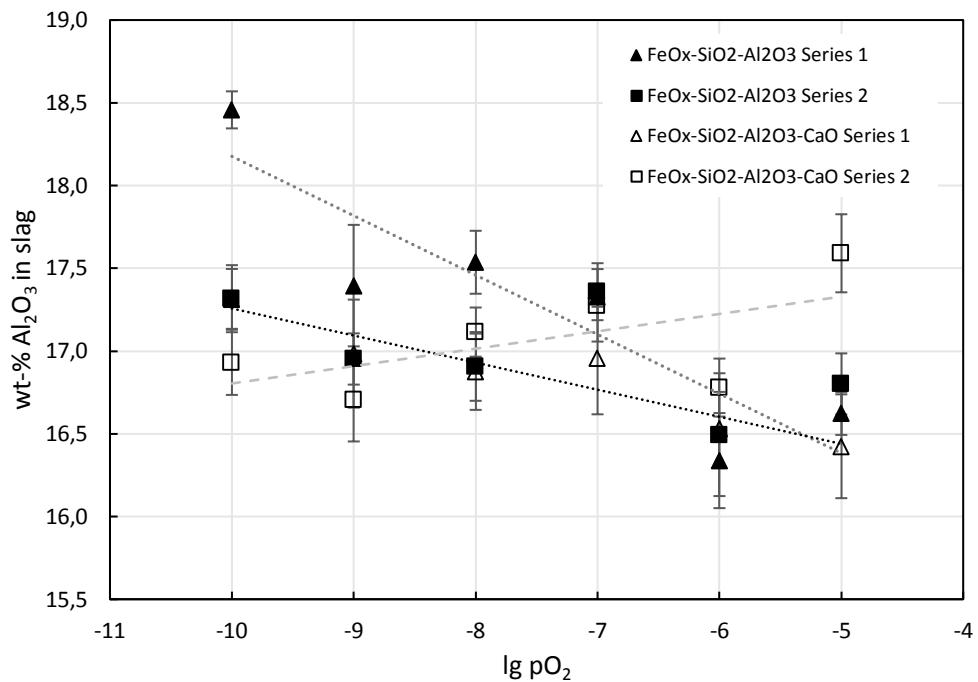
Kuonaseosten reagenssimateriaaleissa raudan ja silikan suhde oli 1.3. Kuvassa 42 esitetään suhde tasapainotuksen jälkeen. $FeO_x-SiO_2-Al_2O_3$ -kuonan sarjojen arvojen välillä on melko suuria vaihteluita, mutta $FeO_x-SiO_2-Al_2O_3-CaO$ -kuonan arvot ovat hyvin samanlaisia koesarjojen välillä.

Liikuttaessa korkeampiin hapen osapaineisiin sekä raudan että silikan pitoisuudet sulissa kuonissa laskevat. Tämän voidaan nähdä johtuvan kuparin kasvavasta kuonaliukoisuudesta, mikä lisää kuonan kokonaistilavuutta. Raudan pitoisuus laskee suhteessa enemmän kuin silikan, mikä näkyy kuvassa 42 suhteen pienenemisenä. Syy tähän on spinellien rautapitoisuuden kasvu korkeammissa hapen osapaineissa, jolloin osa sulan kuonan raudasta päätyy kiinteään spinellifaasiin.



Kuva 42. Rauta-silikasuhde sulissa kuonissa tasapainotuksen jälkeen. Reagenssimateriaaleissa suhde oli 1.3.

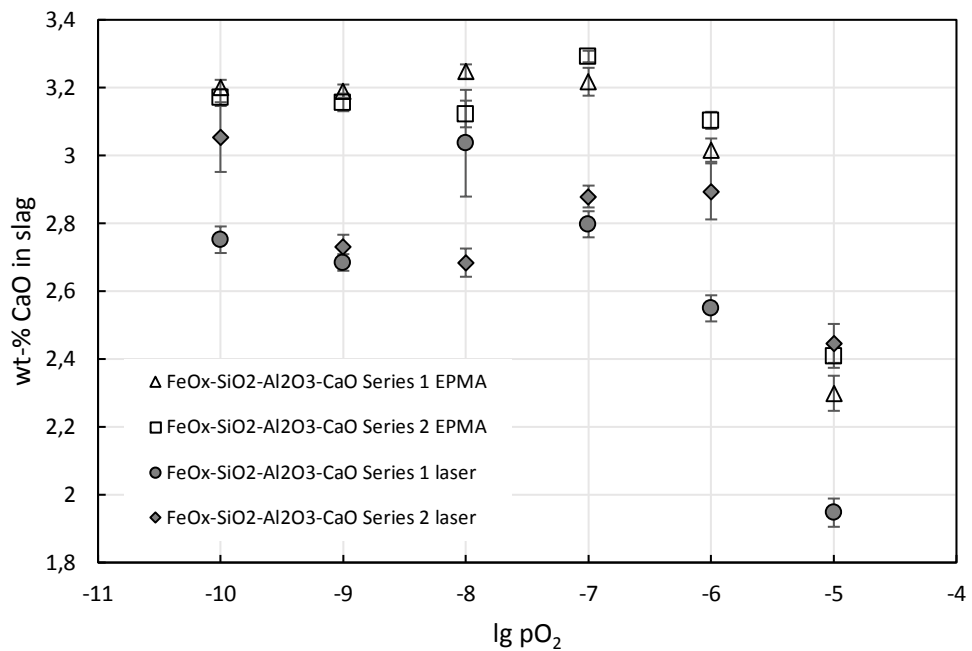
Kuvassa 43 esitetään alumiinioksidin pitoisuus sulissa kuonissa tasapainotuksen jälkeen. Pitoisuuksissa on havaittavissa lievä laskeva trendi hapen osapaineen kasvaessa lukuun ottamatta FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-CaO-kuonan 2. koesarjaa. Alumiinioksidia ei lisätty kuoniin lähtöaineena, vaan se on liuennut kokonaisuudessaan kokeissa käytetyistä upokkaista. Pitoisuudet ovat silti vain hieman alhaisemmat kuin vastaavissa olosuhteissa suoritetuissa kokeissa, joissa kuonan reagenssimateriaalit sisälsivät 20 m-% alumiinioksidia (jolloin pitoisuus oli tasapainotuksen jälkeen 17.5 - 19.8 m-%) [163].



Kuva 43. EPMA:lla määritetyistä alumiinipitoisuuksista lasketut alumiinioksidipitoisuudet sulissa kuonissa. Pitoisuuksissa on havaittavissa lievä laskeva trendi lukuun ottamatta kalsiumoksidia sisältävän kuonan 2. koesarjaa (vaaleanharmaa trendisuora).

Kuvassa 44 esitetään kalsiumoksidipitoisuus $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -kuonassa. Alkuperäinen pitoisuus reagenssimateriaaleissa oli 4,7 m-%, mutta tasapainotuksen jälkeen maksimipitoisuus on noin 3,3 m-%. Alkutilannetta alhaisempi pitoisuus johtuu alumiinioksidin liukenemisestä kuonan kokeissa käytetyistä upokkaista. Kuten kuvasta 43 nähdään, alumiinioksidin pitoisuus sulassa kuonassa on noin 17 m-% eli kuonan tilavuus on kasvanut merkittävästi. Lopputilanteessa sama määrä kalsiumoksidia on siis liuenneena suurempaan kuonatilavuuteen. Hapettavammissa olosuhteissa tapahtuvan kalsiumoksidin pitoisuuden alenemisen voidaan nähdä johtuvan kuparin kasvavasta kuonaliukoisuudesta, mikä myös osaltaan kasvattaa kuonan kokonaistilavuutta.

LA-ICP-MS-analyysillä määritetyt kalsiumpitoisuudet olivat lähes kaikissa näytteissä alhaisemmat kuin EPMA:lla määritetyt pitoisuudet. Syy tähän ei ole selvillä. Kalsiumin (tai kalsiumoksidin) pitoisuudet ulkoisessa standardissa ja tutkittavissa näytteissä ($\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ kuona) ovat tarpeeksi lähellä toisiaan, ^{43}Ca -isotoopin runsaus luonnossa on vain 0,135 % [175] eli signaalin määrä ei ole liian suuri MS:n detektorin käsiteltäväksi suurellakaan laserspotin koolla, eikä ^{43}Ca -isotoopilla pitäisi olla ainakaan ongelmia aiheuttavia isobaarisia interferenssejä. Kalsiumia käytetään myös rutiininomaisesti sisäisenä standardina geologisten näytteiden analysoinnissa [143, 155].



Kuva 44. EPMA:lla ja laserilla määritetyistä FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-CaO-kuonan kalsiumpitoisuuksista lasketut kalsiumoksidipitoisuudet. Lasertulokset on laskettu käyttäen ⁴³Ca-isotoopin avulla määritettyjä pitoisuuksia.

6.3. Metallien käyttäytyminen ja jakautuminen

Jakaumakertoimet kupari- ja kuonafaasien välillä määritettiin kappaleessa 2.1. esitetyn yhtälön (15) mukaan:

$$L_M^{Cu/s} = \frac{[\%M]}{(\%M)} \quad (15)$$

Jakaumakertoimet kupari- ja spinellifaasin sekä kuona- ja spinellifaasin välillä määritettiin vastaavasti. Kuparipitoisuudet kaikissa faaseissa (kupari, kuona ja spinelli) otettiin EPMA-tuloksista, kuten myös hivenainemetallien pitoisuudet kuparifaasissa. Jakaumakertoimien määrittämisessä käytetyt hivenaineiden kuonapitoisuudet otettiin laseranalyysituloksista, jolloin pitoisuuksien keskiarvot laskettiin vain määrittämissä ylittäneitä pisteitä käyttäen. Tämän laskutavan seurauksena iridiumin ja reniumin pitoisuudet sulissa kuonissa saattavat joidenkin näytteiden kohdalla olla hieman todellista suurempia. Laserilla määritettyjen spinellipitoisuuksien keskiarvoja laskettaessa sama ongelma esiintyi joissakin analyyseissä myös lyijyn kohdalla.

Pitoisuuksien hajontoina käytettiin kaikissa tapauksissa näytekohtaisille tulospisteille laskettuja keskihajontoja (vaikka laseranalyysin datankäsittelyohjelmisto määrittää myös jokaisen analyysin jokaiselle isotoopille erikseen 1σ hajonnan). Jakaumakertoimien hajonnat (liite 11) määritettiin yhtälön (34) [176] perusteella:

$$\Delta L = \left(\left| \frac{\Delta x}{\bar{x}} \right| + \left| \frac{\Delta y}{\bar{y}} \right| \right) \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \quad (34)$$

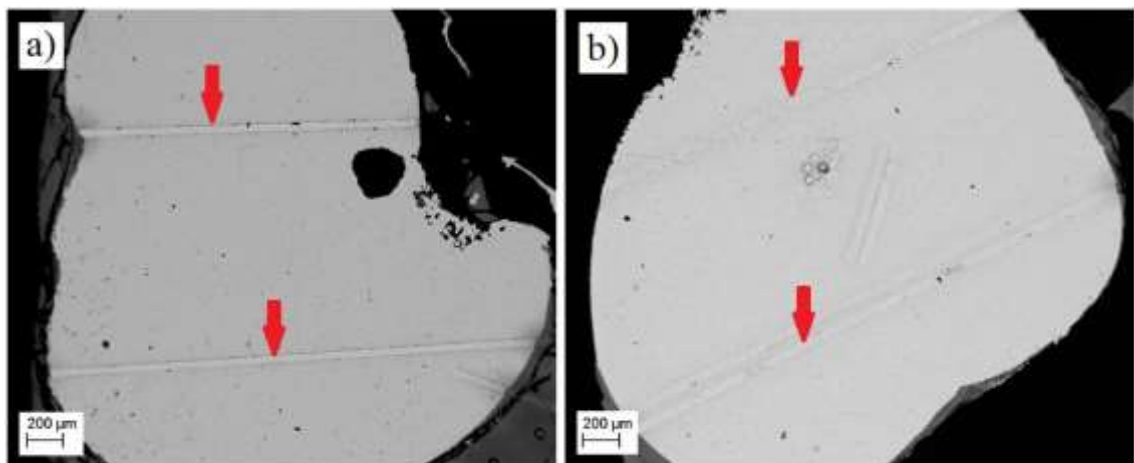
jossa Δx on pitoisuuden (m-% tai ppmw) keskihajonta kuparifaasissa, \bar{x} on pitoisuuden keskiarvo kuparifaasissa, Δy on pitoisuuden keskihajonta kuonafaasissa ja \bar{y} on pitoisuuden keskiarvo kuonafaasissa. Vastaavaa yhtälöä käytettiin myös määrittettäessä keskihajontoja jakaumakertoimille kupari- ja spinellifaasin sekä kuona- ja spinellifaasin välillä.

6.3.1. Kuparifaasin analysointi laserilla

Kuparifaasin analysoinnista LA-ICP-MS-laitteistolla ei ole olemassa julkaistua dataa. Tämän diplomityön kokeilujen perusteella faasin analysoinnin vaikeus liittyy suurelta osin standardimateriaalien ja kuparin erilaiseen ablaatiokäyttäytymiseen. Sellaiset laserin asetukset (esimerkiksi taulukko 19), jotka tuottavat materiaalin hallitun ablatoitumisen standardimateriaalissa, johtavat suurelta osin kuparifaasin sulamiseen. Tämä tapahtuu siksi, että suuri osa laserin energiasta jää näytteeseen sulattaen sen, eikä mene materiaalin irrottamiseen kiinteässä tilassa (mikä olisi toivottavaa). Toinen ongelma on parhaiten karakterisoitujen näytemateriaalien (esimerkiksi NIST 610 ja 612 SRM) hyvin alhainen kuparipitoisuus, joten näitä materiaaleja ei voida käyttää ulkoisina standardeina. Kolmas ongelma on faasin koostuminen lähes kokonaan (noin 98 m-%) kuparista, mikä johtaa siihen, että sisäisenä standardina on pakko käyttää kuparia. Spottikoko ja muut asetukset joudutaan optimoimaan kuparisignaaliille, joka on moninkertaisesti suurempi kuin hivenaineiden signaalit. Optimaalista olisi, jos kuparifaasiin saataisiin lisättyä jotakin muuta alkuainetta sen verran, että sitä voitaisiin käyttää sisäisenä standardina. Tällainen aine voisi olla esimerkiksi nikkeli, joka liukenee kupariin kaikissa tutkimuksen olosuhteissa. Jakaumakertoimen $L_{Ni}^{Cu/s}$ arvo on tutkitulla hapen osapainealueella pienimmillään noin 0.4 ($pO_2 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$) [177], joten lisäyksen tulisi olla mahdollisesti 2-4 m-% välillä alkuperäisestä kuparin määrästä. Tällä varmistettaisiin kuparifaasin tarpeeksi suuri nikkelpitoisuus sisäisenä standardina käyttämisen kannalta myös hapettavammassa olosuhteissa. Neljäs ongelma analyysitulosten luotettavuuden kannalta on Mo-Re-Ir-erkaumien (kuva 41 b) muodostuminen pelkistävässä olosuhteissa. EPMA-

analyysissä näitä voidaan välttää helpommin, koska analysoitavat röntgensäteet muodostuvat hyvin lähellä näytteen pintaa eli jos hieen pinnalla ei näy erkaumia, ei niitä myöskään todennäköisesti ole röntgensäteiden muodostumisalueella. Laserilla tilanne on toinen, eikä ablaatiopin-
nan edetessä mahdollisesti vastaan tulevia erkaumia voida ennakoida. Niiden vaikutus tuloksiin voidaan kuitenkin minimoida huolellisella datankäsittelyllä, jolloin signaalista voidaan ottaa vain haluttu osa mukaan alkuaineiden pitoisuuksien (kemiallisen liukoisuuden) määrittämiseen.

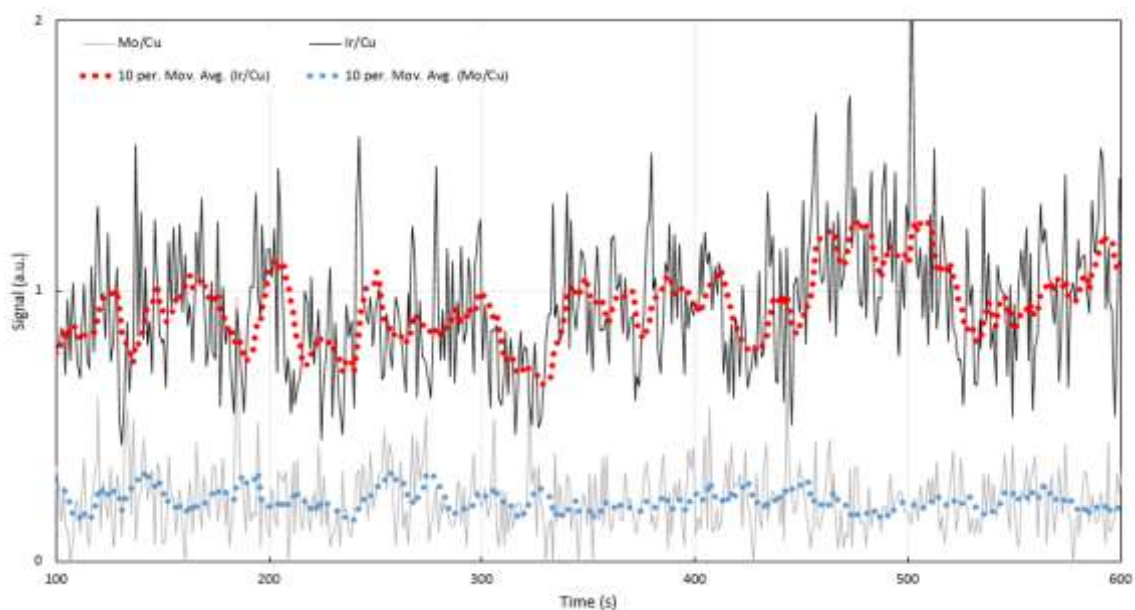
Yksi vaihtoehto kuparifaasin analysoimiseksi on käyttää jotakin tämän työn näytettä ulkoisena standardina muiden näytteiden analysoinnille (ja kuparia sisäisenä standardina). Jotta tämä voisi onnistua edes teoreettisesti, on hivenaineiden oltava mahdollisimman homogeenisesti jakautuneita metallifaasiin. Jakautumisen homogeenisuutta tutkittiin keräämällä signaalia kuparifaasin lävitse ylettyviltä laserlinjoilta, joiden sijainti on esitetty SEM-kuvissa 45 a) ja b).



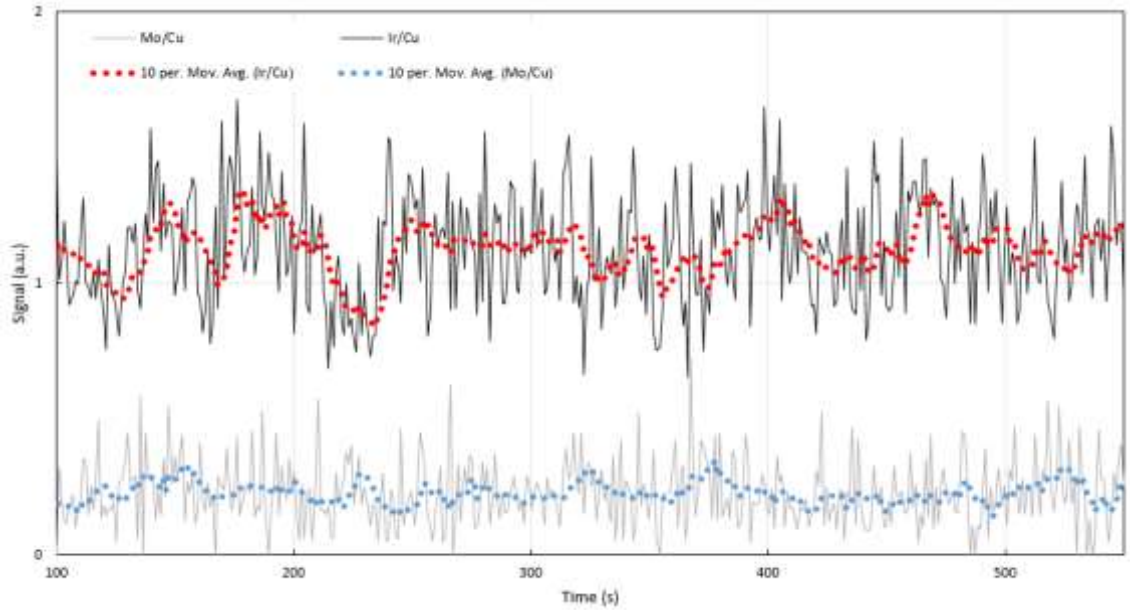
Kuva 45. SEM-BSE kuvat kuparifaasin poikki kulkevista LA-ICP-MS-analyysilinjoista. Tarkoituksena oli tarkastella faasin homogeenisuutta, koska hivenaineiden tasainen jakautuminen faasin sisällä on edellytys ulkoisena standardina käyttämiselle. a) näyte L8 (10^{-5} atm), b) näyte L10 (10^{-7} atm).

Kuvissa 46 ja 47 on esitetty näiden laserlinjojen tuloksena saadut signaalit iridiumille ja molybdeenille. Signaalit on normalisoitu kuparin signaaliin, jolloin on mahdollista tarkastella hivenaineiden jakautumista suhteessa kupariin (jonka oletetaan todellisuudessa olevan tasaisesti jakautunut matriisiin eli mahdollinen vaihtelu kuparin signaalissa johtuu laitteistosta tai poikkeamista ablaatiokäyttäytymisessä). Signaalien päälle on piirretty liikkuvat keskiarvot, jolloin voidaan helpommin tarkastella suurempia poikkeamia signaalissa eli havaita mahdollinen heterogeenisuus alkuaineen jakautumisessa. Kuvien 46 (näyte L10, pO_2 10^{-7} atm) ja 47 (näyte L8, pO_2

10^{-5} atm) signaaleja vertailemalla havaitaan, että molybdeenin osalta jakautuminen on melko homogeenista molemmissa näytteissä, mutta iridiumin osalta jakautuminen on homogeenisinta kaikkein hapettavimmissa olosuhteissa. Tulevaisuudessa tästä näytteestä on luultavasti mahdollista tehdä ulkoinen standardi muille näytteille. Homogeenisuutta voidaan iridiumin osalta vielä mahdollisesti lisätä tekemällä uusi koe, jossa vähennetään lisätyn iridiumin pitoisuutta (iridium jakautuu erittäin voimakkaasti kuparifaasiin, kappale 6.3.6.). Standardin valmistamiseen ei paneuduta tässä työssä.

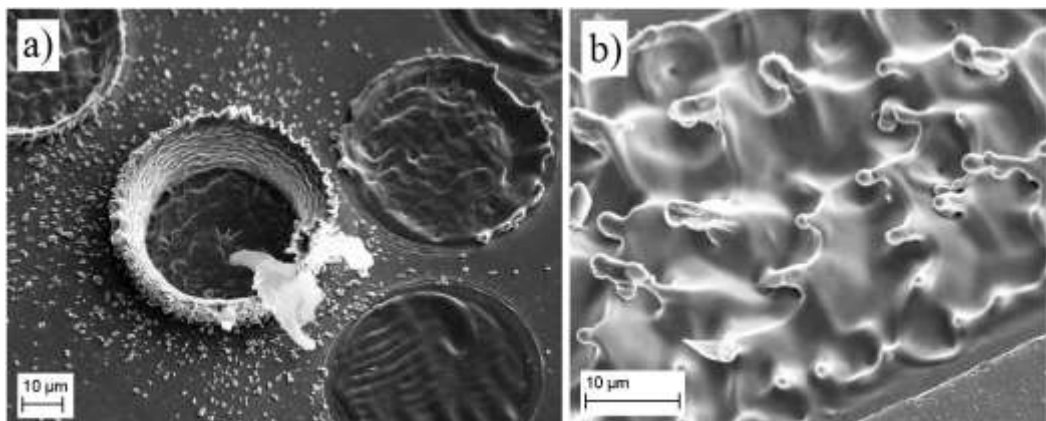


Kuva 46. Molybdeenin ja iridiumin lasersignaalit kuparifaasista normalisoituna kuparin signaaliin näytteessä L10 (pO_2 10^{-7} atm). Molybdeeni näyttää olevan melko homogeenisesti jakautunut, mutta iridiumin pitoisuus vaihtelee hieman alueittain. Tämä on ongelmallista ulkoisena standardina käyttämisen kannalta.



Kuva 47. Molybdeenin ja iridiumin lasersignaalit kuparifaasista näytteessä L8 (pO_2 10^{-5} atm) normalisoi-
tuna kuparin signaaliin. Iridium näyttäisi olevan jakautunut hieman homogeenisemmin kuin näytteessä
L10 (edellinen kuva).

Kuvista 48 a) ja b) voidaan tarkastella visuaalisesti kuparifaasin ablaatiokäyttäytymistä. Molem-
mista kuvista havaitaan kuparin sulaminen laserin energian vaikutuksesta. Sulamisen aiheutta-
mia ongelmia ja haasteita on tarkasteltu lyhyesti LA-ICP-MS-menetelmän esittelyn yhteydessä
(kappale 3.2). Kuten on aiemmin mainittu, sulaminen johtuu faasin erilaisesta ablaatiokäyttäy-
tymisestä verrattuna NIST 610 ja 612 standardimateriaalien sekä kuonafaasin käyttäytymiseen
(laserin parametrit oli optimoitu näiden analysointiin). Ablaatiokäyttäytymisen erilaisuus johtuu
faasin erilaisesta absorptiivisuudesta, heijastavuudesta sekä lämmönjohtavuudesta [178].

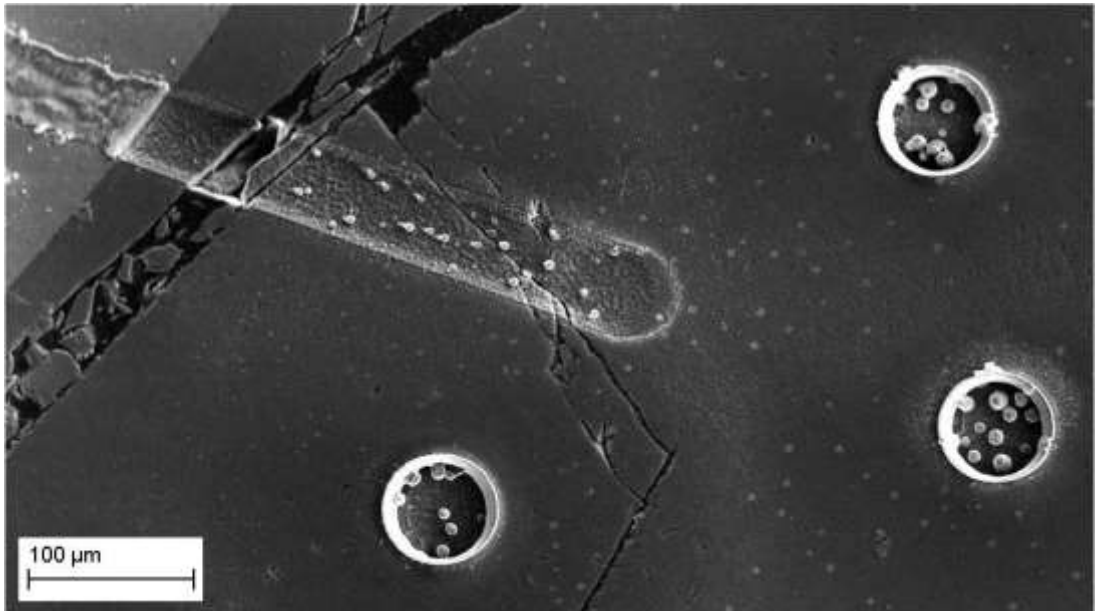


Kuva 48. Lähikuvia laserkuopista kuparifaasissa sekä laserlinjan jäljestä kuparifaasissa näytteessä L10
(pO_2 10^{-7} atm). Kuvista on selkeästi havaittavissa kuparin sulaminen, joka aiheuttaa ongelmia analysoin-
nissa.

6.3.2. Sulan kuonafaasin analysointi laserilla

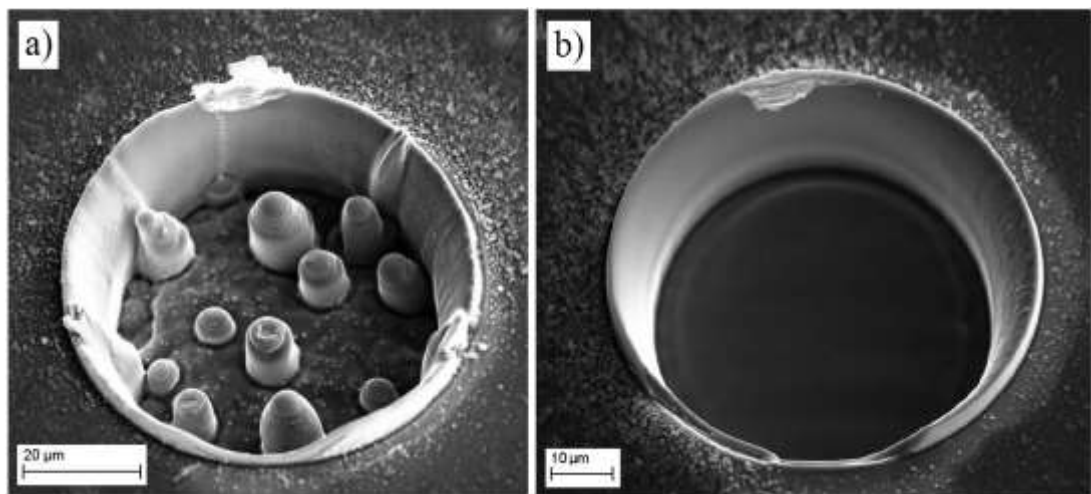
Kuvassa 49 esitetään kuvan 45 a) toisen laserlinjan leikkaus kuparifaasista kuonafaasin puolelle sekä ablaatiokuoppia kuonafaasissa. Linjan jäljestä nähdään selkeästi erot kupari- ja kuonafaasien ominaisuuksissa, sillä kuonafaasissa olevan linjan pohjalla ei ole selkeitä jälkiä sulamisesta.

Kuonassa olevat vaaleamman harmaat pisteet ovat kuparierkaumia. Tarkasteltaessa laserlinjassa sekä ablaatiokuopan pohjalla olevia pieniä pylväitä voidaan havaita pylväiden muodostuvan juuri kuparierkaumien kohdalle. Täten siis myös kuonan seassa oleva (metallinen) kupari käyttäytyy laserin energian vaikutuksesta samalla tavalla kuin kuparifaasi eli sulaa. Sulan alueen päälle kertyy ainetta, joka ei irtoa kuopasta halutulla tavalla, jolloin pylväät voivat kasvaa melko korkeiksikin. Alustavien EDS-analysien perusteella pylväät sisältävät noin 8-15 m-% rautaa ja 75-85 m-% kuparia, kun sulan kuonan kuparipitoisuus on noin 22.5 m-%. Ei ole varmuutta, kerääntyykö pylväisiin hivenaineita. On hyvin mahdollista, että tietyillä hivenaineilla on suurempi taipumus kerääntyä näihin pylväisiin kuin toisilla aineilla. Tällöin tapahtuu alkuainefraktiointia eli ICP:lle kulkeutuva näyteaerosoli ei edusta todellista näytteen koostumusta. Pylväiden koostumuksen tarkka ja luotettava analysointi on kuitenkin hankalaa pylväiden koon ja muodon vuoksi.



Kuva 49. Kuparifaasin homogeenisuuden tarkastelemiseksi ajetun laserlinjan leikkaus kuonafaasiin näytteessä L8 ($pO_2 10^{-5}$ atm). Kuonafaasin kuparirikkaat pylväät linjan ja kuoppien pohjalla vaikuttavat muodostuvan kuparierkaumien kohdalle.

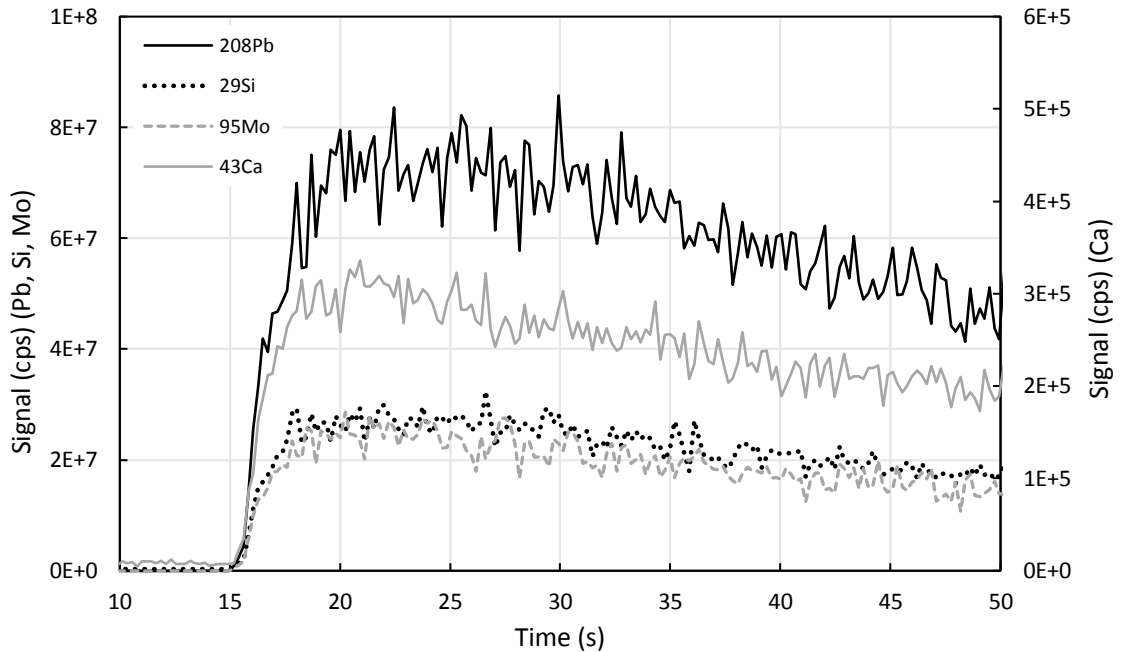
Kuvissa 50 a) ja b) esitetään lähikuvat ablaatiokuopista kuonassa. Kuvassa 50 a) kuonan kuparipitoisuus on 22.5 m-%, mikä on riittävän korkea kuparierkaumien muodostumiseen sammutuksen yhteydessä. Tällä kuparipitoisuudella ablaatiokuopan pohjalla on selkeästi havaittavissa edellä mainittuja pylväitä. Kuvan 50 b) kuonassa kuparipitoisuus on vain 5.5 m-%, jolloin kupari pysyy myös sammutuksen yhteydessä homogeenisesti kuonaan liuenneena (kupari(I)oksidina). Kuparia ei siis esiinny erkaumina, jolloin myöskään pylväitä ei muodostu. Kun halutaan varmistaa mahdollisimman vähäinen alkuainefraktiointi eikä pylväiden tarkka hivenainekoostumus ole tiedossa, kuvan 50 b) tyyppisen matalakuparisen kuonan voidaan todeta antavan todennäköisesti luotettavimmat tulokset.



Kuva 50. Lähikuvat laserkuopista kuonassa. a) näyte L8 (pO_2 10^{-5} atm, 22.5 m-% kuparia kuonassa), b) näyte L10 (pO_2 10^{-7} atm, 5.5 m-% kuparia kuonassa). On mahdollista, että kuvan a) pylväät aiheuttavat alkuainefraktiointia, mikäli esimerkiksi raskaammat/korkeamman sulamispisteen omaavat aineet kerääntyvät helpommin pylväisiin.

Tarkasteltaessa faasien homogeenisuutta voidaan jossain määrin turvautua EPMA-tuloksiin. Näiden perusteella ainakin kupari- ja kuonafaasit vaikuttavat melko homogeenisilta. Luotettavampaa tietoa homogeenisuudesta antavat kuitenkin laseranalyysien signaalit. Kuparifaasin homogeenisuutta tutkittiin signaalien avulla kuvien 46 ja 47 yhteydessä, ja näytteen L8 ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) kuonafaasin alkuaineiden yhden pisteen laseranalyysisignaalit on esitetty kuvissa 51 ja 52. Kuvassa 51 on näytteen kuonafaasissa korkeampina (eli järkevästi massaprosentteina ilmaistavina) pitoisuuksina olevien alkuaineiden (lyijy, molybdeeni, kalsium sekä pii) signaalit. Niistä huomataan, ettei suuria poikkeamia esiinny. Myöskään yksittäisiä korkeita piikkejä, jotka kertoisivat

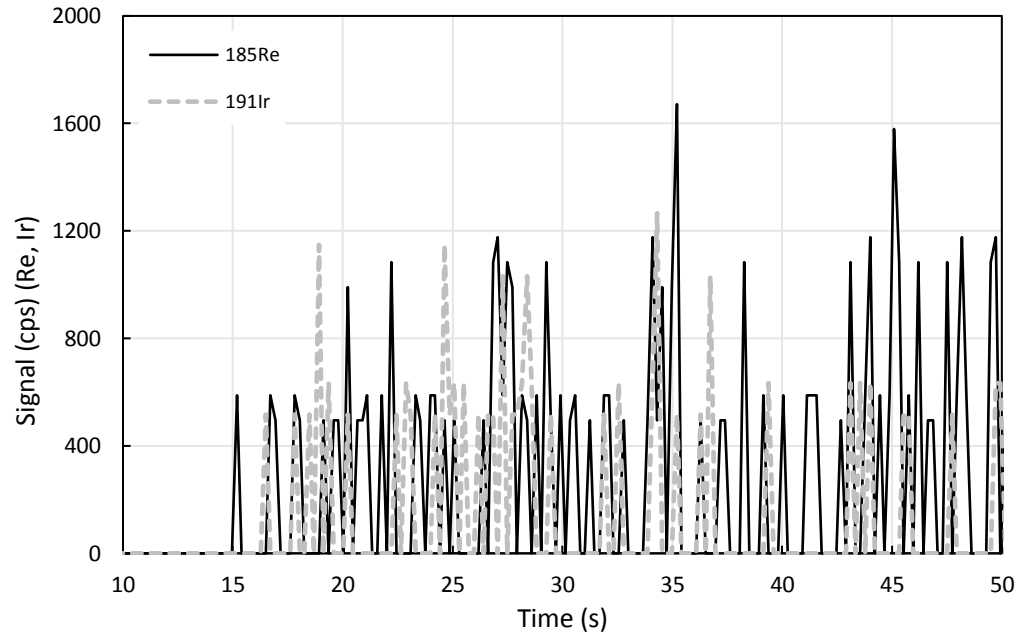
sulkeumien/erkaumien läsnäolosta, ei havaita. Signaalien perusteella voidaan sanoa piin, kalsiumin, lyijyn sekä molybdeenin olevan homogeenisesti jakautuneita ainakin tämän kyseisen analyysin ablaatiotilavuuteen ja todennäköisesti koko sulaan kuonafaasiin.



Kuva 51. LA-ICP-MS analyysisignaalit kuonafaasissa, näyte L8 ($pO_2 10^{-5}$ atm). Signaalien perusteella voidaan sanoa kuonafaasin olevan kyseisten aineiden osalta hyvin homogeeninen (ainakin ablaatiotilavuudessa). Signaaleja vastaavat pitoisuudet ovat: Pb 0.47 m-%, Si 10.43 m-%, Mo 0.57 m-%, Ca 1.41 m-%. Signaalien määrä ei kasva pitoisuusjärjestyksessä johtuen analysoitujen isotooppien eri runsaudesta luonnossa. Kalsiumsignaalien määrä on oikeanpuoleisella y-akselilla. Taustan analysointi loppuu noin 15 sekunnin kohdalla.

Kuvassa 52 esitetään iridiumin ja reniumin signaalit kuvan 50 a) tapauksessa. Signaali vaikuttaa huomattavasti kohinaisemmalta, mutta y-akselin yksikkö on myös aivan eri suuruusluokkaa kuin kuvassa 51. Molempien aineiden pitoisuudet kyseisessä pisteessä mitataan kymmenissä miljardisosissa (ppbw), ja näin alhaisilla pitoisuuksilla signaalien määrä on hyvin vähäinen. Mikäli näistä metalleista muodostuneita pieniäkin sulkeumia olisi matriisissa läsnä, ne näkyisivät jopa kerta-luokkia korkeampina piikkeinä analyysisignaalin. Myös iridiumin ja reniumin voidaan siis todeta olevan hyvin homogeenisesti jakautuneina kyseisessä ablaatiotilavuudessa, ja siten kuonassa.

LA-ICP-MS-menetelmällä saatava signaali ajan funktiona tarjoaa siis faasin koostumuksesta paljon tietoa, jota ei ole mahdollista saada röntgen- tai liuosanalyysimenetelmillä. Signaalien analysoinnin perusteella on huomattu esimerkiksi kullin ja palladiumin taipumus muodostaa sulkeumia $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-BaO}$ -kuonissa [179].

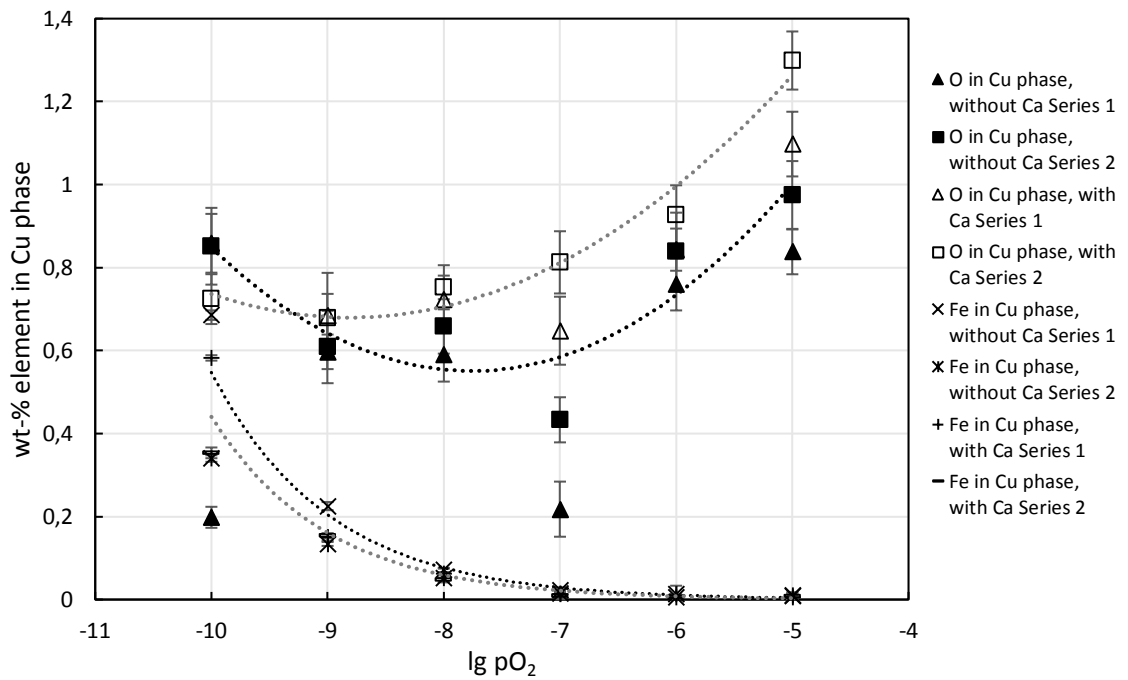


Kuva 52. Alle 1 ppmw pitoisuuden omaavien hivenaineiden Re ja Ir LA-ICP-MS-signaalit näytteen L8 (pO_2 10^{-5} atm) kuonassa. Signaalit eivät näytä aivan yhtä tasaisilta kuin edellisessä kuvassa, mutta aineiden voidaan silti sanoa olevan homogeenisesti jakautuneita (signaalin kokonaismäärä on hyvin pieni). Jos matriisissa olisi jommankumman metallin muodostamia sulkeumia, ne näkyisivät huomattavasti korkeampina piikkeinä signaalissa. Signaaleja vastaavat pitoisuudet ovat: Re 27 ppbw, Ir 29 ppbw. Taustan analysointi loppuu noin 15 sekunnin kohdalla.

6.3.3. Kuparifaasin pääkomponenttien pitoisuudet ja kuparin jakautuminen

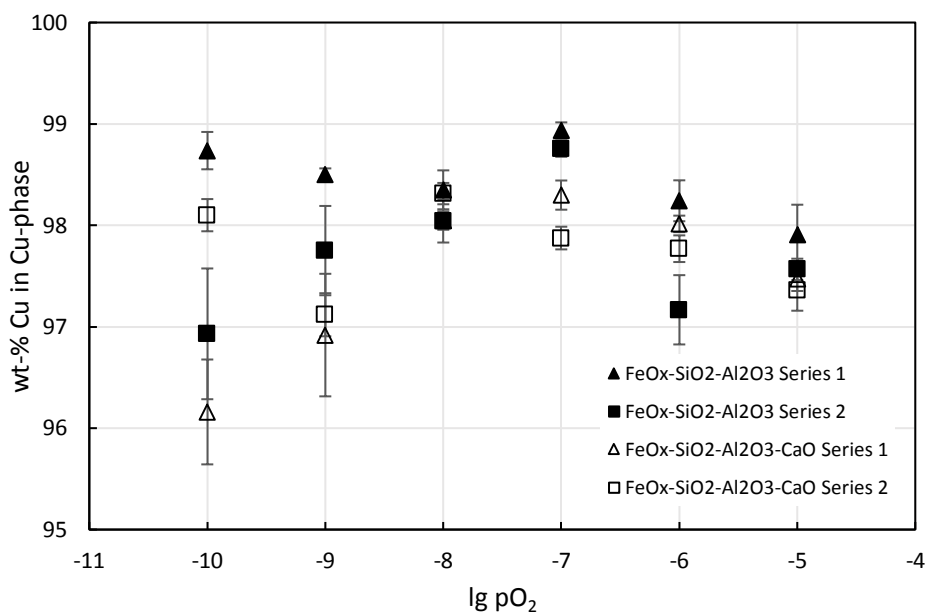
Kuvassa 53 esitetään hapen ja raudan pitoisuudet kuparifaasissa. Happipitoisuus muodostaa nousevan trendin hapen osapaineen kasvaessa. Todellisuudessa trendi on vielä selkeämpi, sillä hapen pitoisuus pelkistävimmissä olosuhteissa on alhaisempi kuin kuvan arvot. Ero johtuu todennäköisesti kuparifaasin pintaan ennen analysointia muodostuneesta ohuesta oksidikerroksestä, ja toisaalta osasyynä voi olla myös EPMA-menetelmän epäluotettavuus hapen määrittämisessä.

Ongelmia määrittämisessä aiheuttavat muun muassa hapen pieni ionisaatiotodennäköisyys, matalaenergiaisten röntgensäteiden korkea absorboitavuus ja raskaampien alkuaineiden röntgenpiikkien aiheuttamat spektrilliset interferenssit [180]. Hapen analysointiin käytetty hematiitistandardi ei myöskään välttämättä ole optimaalinen vaihtoehto kuparifaasin happipitoisuuden määrittämiseen. Kuvasta havaitaan raudan liukenevan kuparifaasiin merkittävästi vain pelkistävimmässä olosuhteissa.



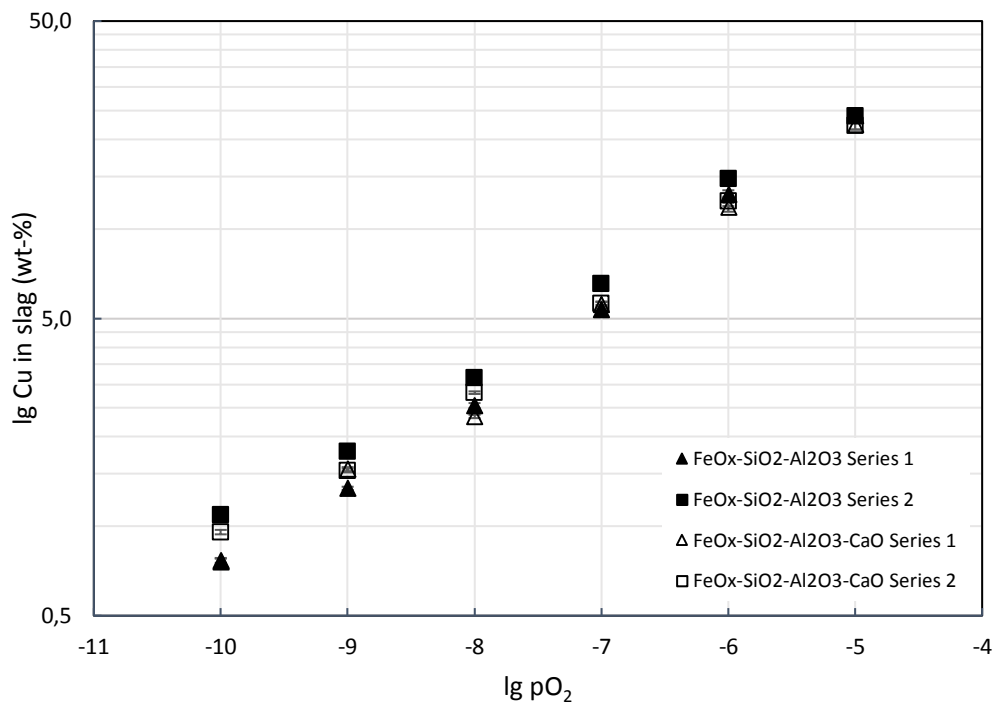
Kuva 53. Hapen ja raudan pitoisuudet kuparifaasissa. Happipitoisuuden tulisi olla matalampi pelkistävissä olosuhteissa. Syynä korkeampaan pitoisuuteen on todennäköisesti kuparin pinnan hapettuminen näytteiden ollessa kosketuksissa huoneilman kanssa (sekä osaltaan myös hapen määrittämisen epäluotettavuus EPMA:lla).

Kuvaan 54 on piirretty kuparipitoisuus kuparifaasissa. Pitoisuus pysyy suhteellisen vakiona koko tutkitulla hapen osapainealueella. Eri kuonien välillä ei ole havaittavissa systemaattisia eroja.



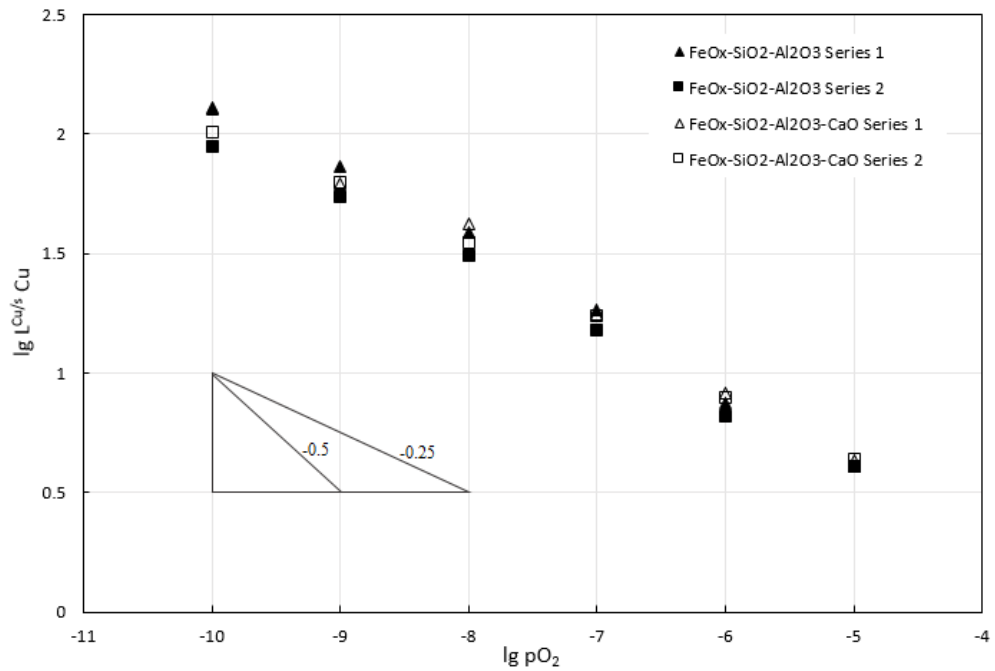
Kuva 54. Kuparipitoisuus kuparifaasissa. Pitoisuus pysyy suhteellisen vakiona koko tutkitulla hapen osapainealueella.

Kuparipitoisuus sulissa kuonissa on esitetty kuvassa 55. Pitoisuuden havaitaan noudattavan melko hyvin lineaarisesti nousevaa trendiä logaritmisella asteikolla. Kalsiumoksidilisäyksellä ei näytä olevan juurikaan vaikutusta kuparin liukoisuuteen, mutta korkeimmilla hapen osapaineilla kalsiumoksidia sisältävän kuonan kuparipitoisuus on hieman alhaisempi (tämä nähdään selkeämmin liitteen 9 keskiarvoista). Ero olisi luultavasti suurempi, jos kalsiumoksidia olisi lisätty enemmän. Liitteessä 3 olevista mikrorakennekuvista havaitaan, että hapen osapaineilla 10^{-6} ja 10^{-5} atm kaikki kupari ei ole sammutetussa kuonassa kemiallisesti liuenneena, vaan kuonan sekaan on muodostunut eri kokoisia kuparierkaumia. Kuten on aiemmin mainittu, nämä erkaumat ovat todennäköisesti syntyneet vasta sammutusvaiheessa, mikä voidaan päätellä esimerkiksi erkaumien epätasaisesta jakautumisesta kuonafaasiin. Nopeammin jäähtyneillä alueilla kuona on homogeenisempaa. Erkaumat siis kuuluvat kuonafaasiin, ja suuren analyysialueen (50 tai 100 μm) seurauksena niiden vaikutus kuonan kuparipitoisuuteen on huomioitu EPMA-analyyseissa. Kaikkein suurimpia kuparierkaumia on kuitenkin vältetty analyyseissa.



Kuva 55. Kuparin pitoisuus sulissa kuonissa spinellikyllästyksessä. Hajonnat ovat pienempiä kuin symbolien koko.

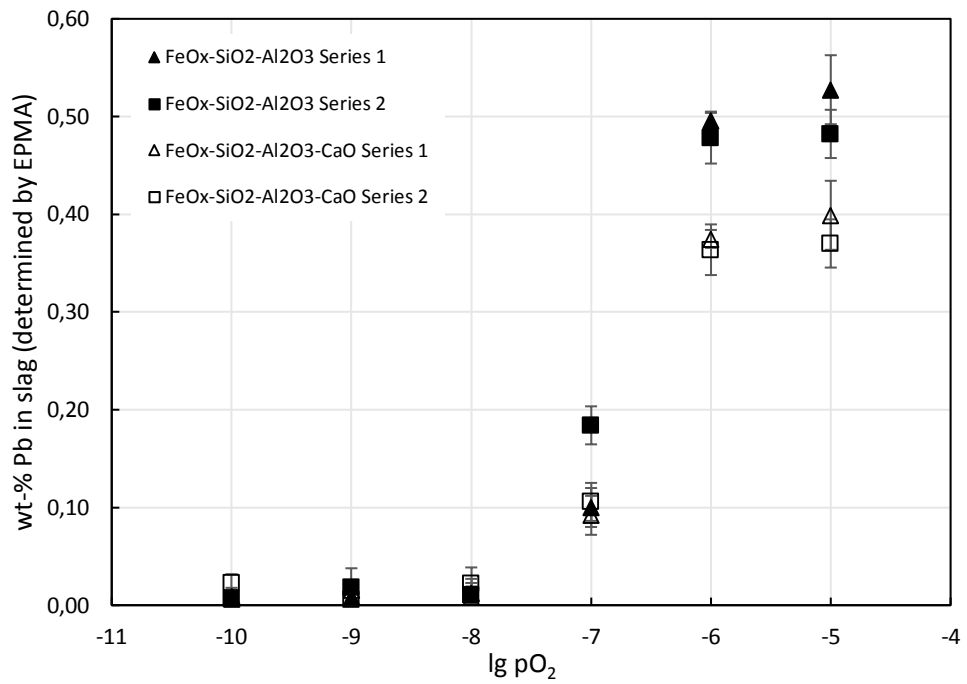
Kuparin jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasin välillä on esitetty kuvassa 56. Pisteisiin sovitetun suoran kulmakerroin on noin -0.29. Kuparin liukenemista $\text{CuO}_{0.5}$:na vastaa kulmakerroin -0.25. Jos suora sovitetään vain $10^{-10} - 10^{-8}$ atm hapen osapaineilla saatuihin arvoihin, kulmakerroin on noin -0.24. Vastaava sovitus kolmen korkeimman hapen osapaineen arvoihin antaa kulmakertoimeksi noin -0.30.



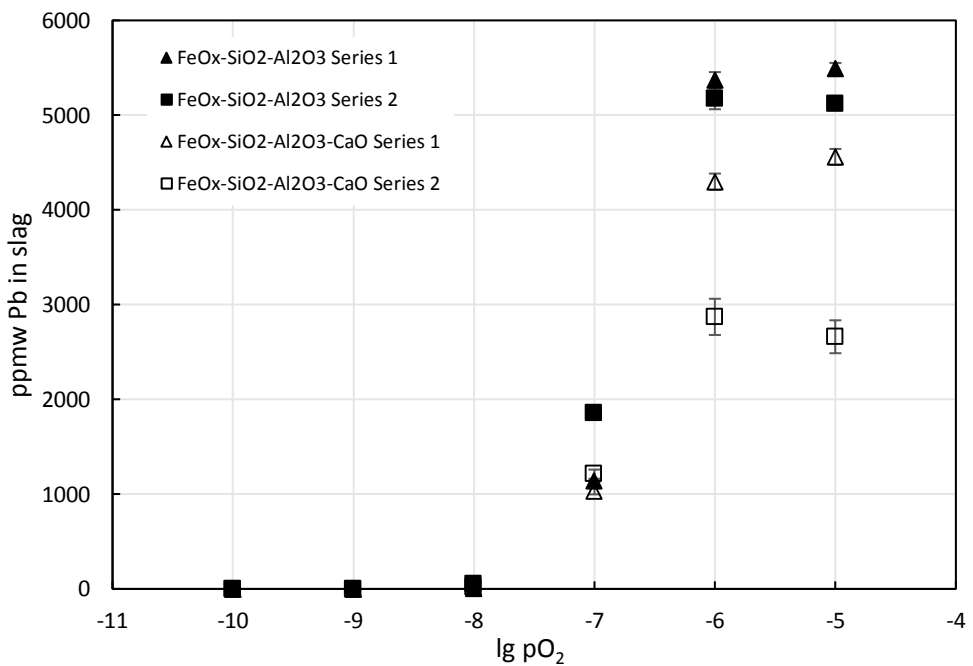
Kuva 56. Kuparin jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasien välillä.

6.3.4. Lyijyn jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin

Kuvissa 57 ja 58 esitetään lyijypitoisuus sulissa kuonissa EPMA- ja LA-ICP-MS-menetelmillä määritettynä. Pitoisuudet kasvavat voimakkaasti hapen osapaineen noustessa yli 10^{-7} atm, ja kalsiumoksidilisäys pienentää kuonaliukoisuutta hapettavissa olosuhteissa. Tämä oli odotettua, sillä lyijyoksidi (PbO) on emäksinen [181], jolloin sen kuonaliukoisuus pienenee kuonan happamuuden laskiessa. Eri analyysimenetelmillä määritetyt pitoisuudet vastaavat erittäin hyvin toisiaan, lukuun ottamatta laserilla määritettyjen pitoisuuksien suurempaa hajontaa kalsiumoksidia sisältävien kuonien koesarjojen välillä hapettavammissa olosuhteissa. Syy tähän hajontaan on epäselvä.

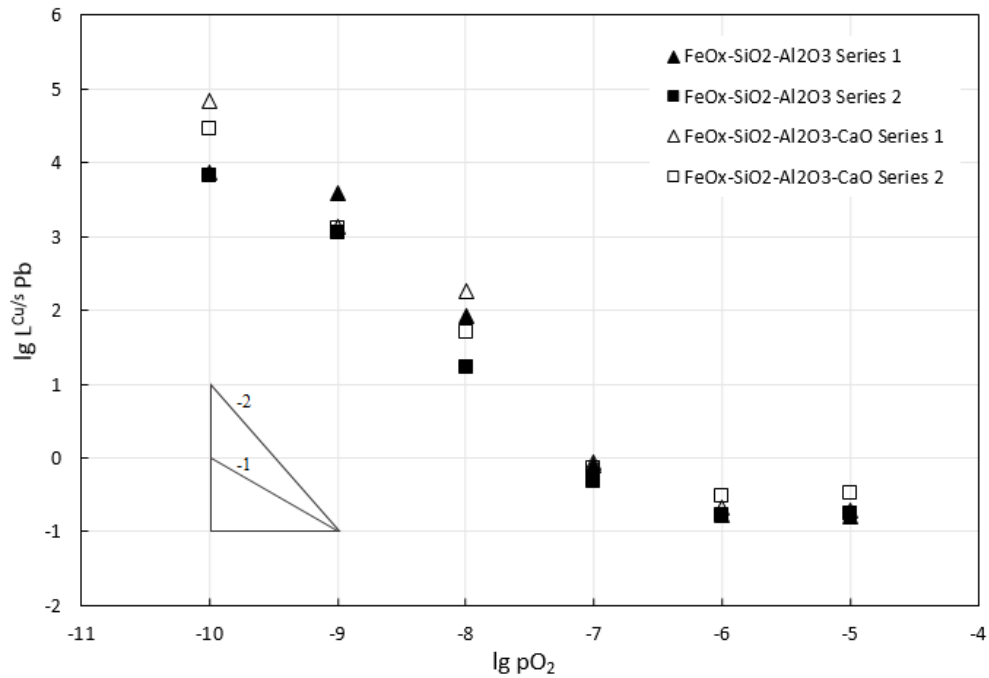


Kuva 57. EPMA:lla määritetyt sulien kuonien lyijypitoisuudet. Kuonaliukoisuus kasvaa selkeästi hapettavampiin olosuhteisiin siirryttäessä, ja näissä olosuhteissa kalsiumoksidilisäys pienentää liukoisuutta.



Kuva 58. LA-ICP-MS-menetelmällä määritetyt lyijypitoisuudet sulissa kuonissa. Kalsiumoksidia sisältävän kuonan koesarjojen pitoisuuksien välillä on jostakin syystä melko suuri hajonta korkeammilla hapen osapaineilla ($\geq 10^{-6}$ atm).

Lyijyn jakaumakerroin kuparin ja sulien kuonien välillä esitetään kuvassa 59. Todellisuudessa jakaumakerroin on huomattavasti pienempi, sillä kuvan 59 arvot on laskettu käyttäen kuparifaasin lyijypitoisuutena kuonafaasin määritysrajaa 892 ppmw (lyijyä ei pystytty määrittämään kuparista missään näytteessä, joten lyijylle ei ole määritysrajaa kuparifaasissa). Mahdollisesta trendistä kuparifaasin lyijypitoisuudessa ei myöskään ole tietoa, joten jakaumakerroimen kulmakertoimen arvosta, ja täten lyijyn liukenemismuodosta, ei voida tulosten perusteella sanoa mitään.

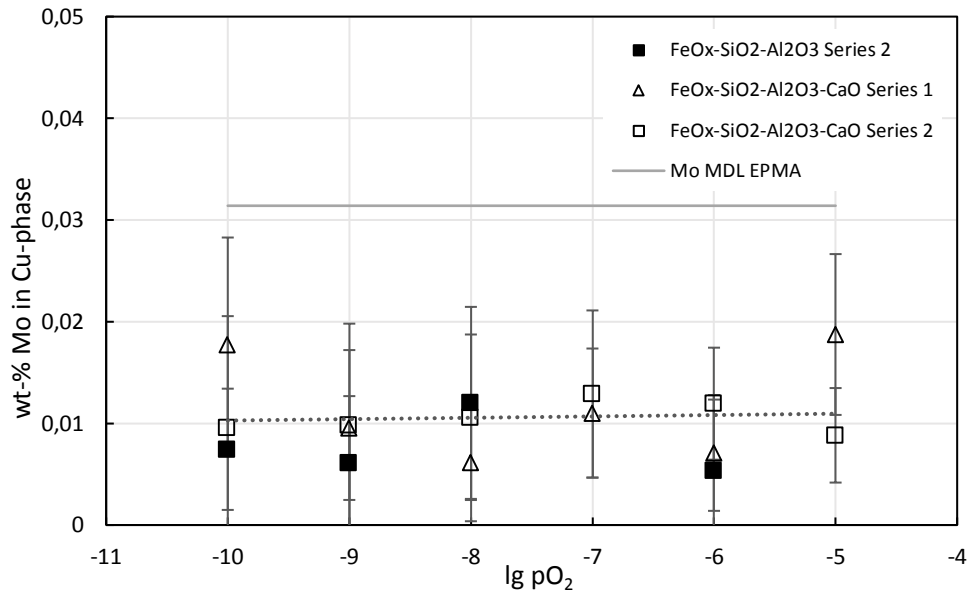


Kuva 59. Lyijyn jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasin välillä. Lyijypitoisuus kuparissa on laskettu kuonan määritysrajalla (892 ppmw) kaikissa hapen osapaineissa molemmilla kuonilla, joten todellinen jakaumakerroin on huomattavasti alhaisempi. Myöskään trendin kulmakertoimen oikeellisuudesta ei voida sanoa mitään. Sulien kuonien lyijypitoisuudet on otettu laseranalyyseista.

6.3.5. Molybdeenin jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin

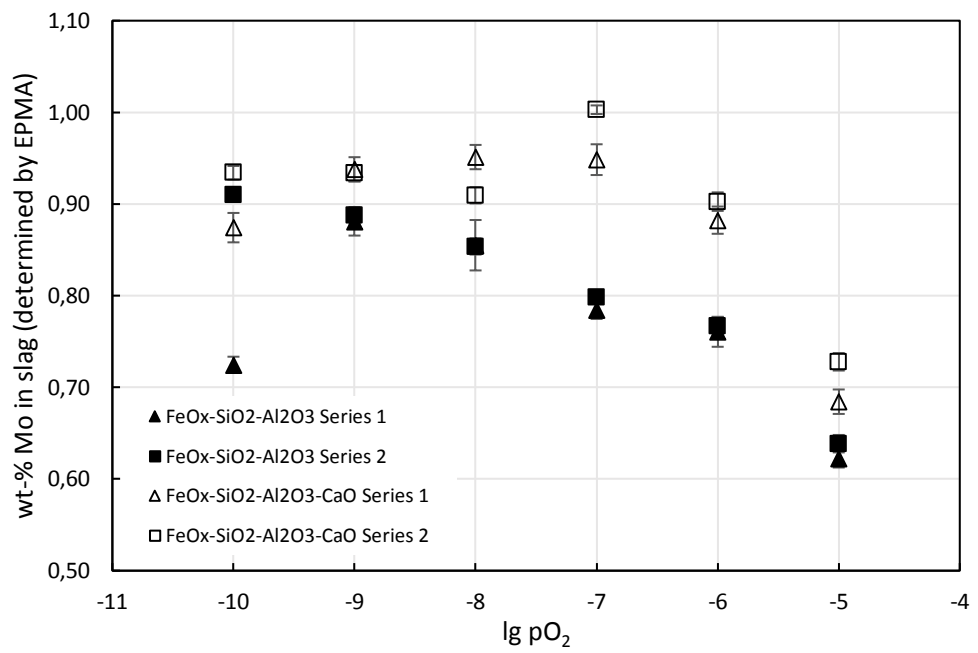
Kuvaan 60 on piirretty molybdeenin pitoisuudet kuparifaasissa EPMA:lla määritettynä (vain yhden analyysin pitoisuusarvo yhdestä näytteestä ylitti määritysrajan 314 ppmw, ja tarkalleen ottaen kaikkia muita arvoja tulisi käsitellä 0-tuloksina). Näytekohtaiset pitoisuuksien keskiarvot ovat kaikissa tapauksissa huomattavasti alle määritysrajan, joten niiden perusteella ei voida

määrittää molybdeenin todellista pitoisuutta kuparissa eikä niitä voida käyttää jakaumakertoimien määrittämiseen. Kuvan 60 arvojen perusteella pitoisuus kuparissa pysyy lähes vakiona hapen osapaineen muuttuessa, mutta todellisuudessa tilanne saattaa olla toisenlainen.

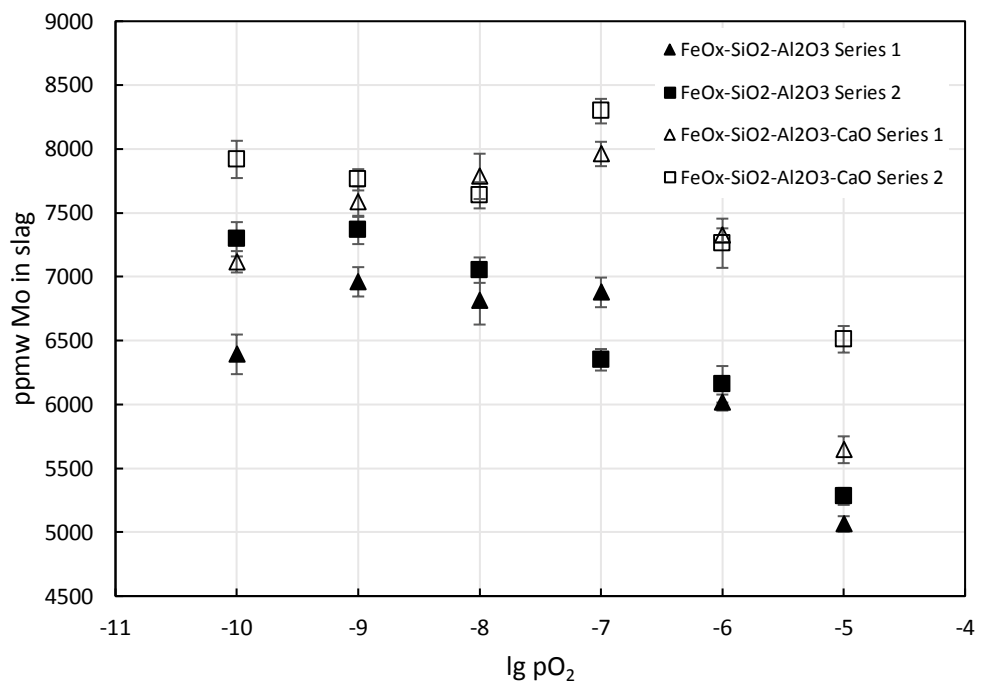


Kuva 60. Molybdeenin pitoisuus kuparifaasissa (EPMA). Trendisuora on sovitettu FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-CaO-kuonan 2. koesarjan pisteisiin. Molybdeenia ei havaittu läheskään kaikissa analyysipisteissä, ja havaitut pitoisuudetkin olivat huomattavasti alle määrittäysrajan. Vain yksi pitoisuusarvo yhdestä näytteestä ylitti määrittäysrajan.

Kuvissa 61 ja 62 esitetään molybdeenin pitoisuudet kuonissa EPMA:lla ja laserilla määritettyinä. Tulokset ovat hyvin samankaltaiset, mutta EPMA:n arvot ovat noin 0.15 m-% korkeammat lähes kaikissa hapen osapaineissa. Molybdeenin kuonaliukoisuus vaikuttaa kasvavan kalsiumoksidilisäyksen seurauksena, ja pitoisuudet molemmassa kuonissa laskevat hapen osapaineen kasvaessa. Kuonaliukoisuuden kasvu kalsiumoksidilisäyksen seurauksena eli kuonan happamuuden laskiessa viittaa siihen, että molybdeeni on kuonassa happamana oksidina. On myös mahdollista, että molybdeeni esiintyy kuonissa anionisena oksidikompleksina.

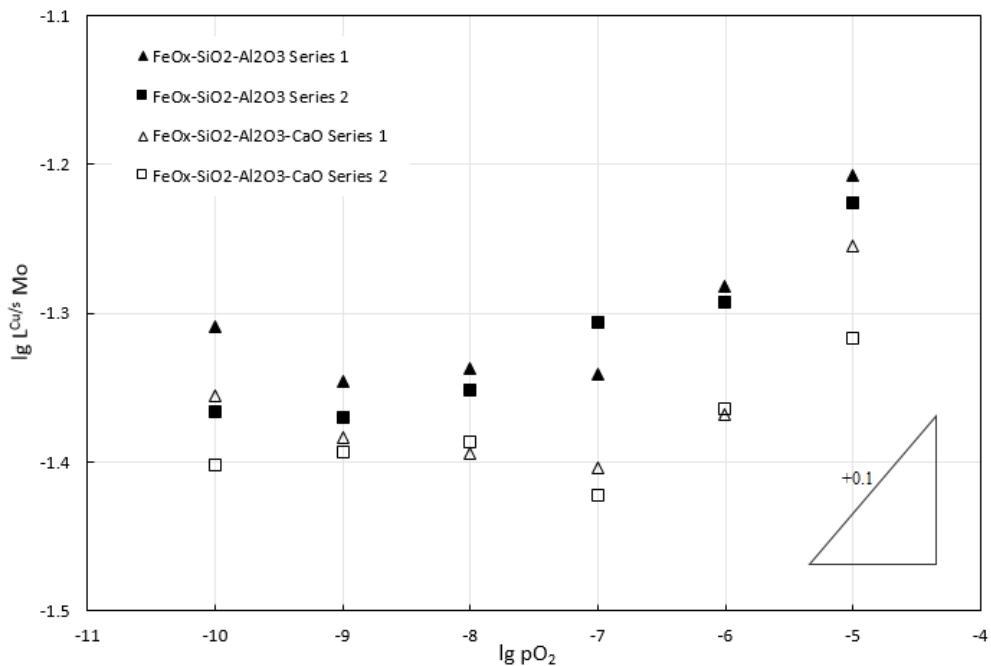


Kuva 61. EPMA:lla määritetyt molybdeenin kuonapitoisuudet. Kalsiumoksidi vaikuttaa kasvattavan molybdeenin kuonaliukoisuutta. Liukoisuuden trendi on päinvastainen kuin lyijyllä.



Kuva 62. LA-ICP-MS-analyysillä määritetyt molybdeenin kuonapitoisuudet. Pitoisuudet ovat systemaattisesti alhaisemmat kuin EPMA:lla määritetyt.

Kuvassa 63 on molybdeenin jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasien välillä. Tilanne on samanlainen kuin lyijyllä eli kuparifaasin pitoisuudet on otettu määrittäysrajasta (kuparifaasille 314 ppmw). Jakaumakerroimen arvot ovat siis todellisuudessa pienempiä, eikä liukoisuusmuodosta voida sanoa mitään. Kuvan 63 arvojen perusteella voidaan määrittää hapen osapainealueelle $10^{-7} - 10^{-5}$ atm kulmakerroin, joka on noin 0.066. Tämä ei kuitenkaan vastaa mitään tunnettua molybdeenin oksidimuotoa, jolloin voidaan päätellä kuparifaasin pitoisuuden muuttuvan todellisuudessa hapen osapaineen muuttuessa. Sovitetun suoran kulmakertoimen tulisi myös todellisuudessa olla negatiivinen, jos molybdeeni liukenee oksidimuodossa.

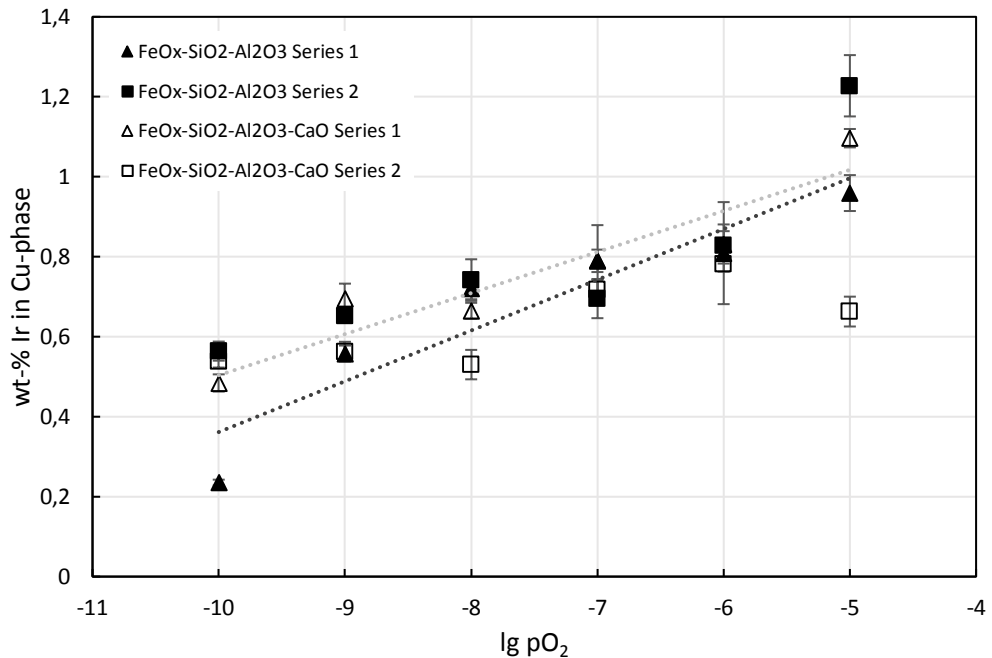


Kuva 63. Molybdeenin jakaumakerroin kuparin ja kuonien välillä. Kuonapitoisuudet on otettu laseranalyseista. Molybdeenin pitoisuus kuparissa on laskettu määrittäysrajan (314 ppmw) perusteella. Todellinen jakaumakerroin on siis pienempi, eikä trendin kulmakertoimestakaan voida sanoa mitään varmaa.

6.3.6. Iridiumin jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin

Iridiumin pitoisuus kuparifaasissa esitetään kuvassa 64. Sen pitoisuus kasvaa hapen osapaineen funktiona. Osa iridiumista jäi pelkistävimmässä olosuhteissa omaksi faasikseen kuparimatriisiin (Ir-Re-Mo-erkaumat, kuva 41 b). Näiden erkaumien voidaan ajatella koostuvan ainakin osittain iridiumin muodostamista hyvin stabiileista intermetallisista yhdisteistä, esimerkiksi Ir₃[Mo,Re], jotka stabiiliutensa vuoksi erkautuvat kuparifaasista. Kupari-iridium-tasapainopiirroksen (liite 2)

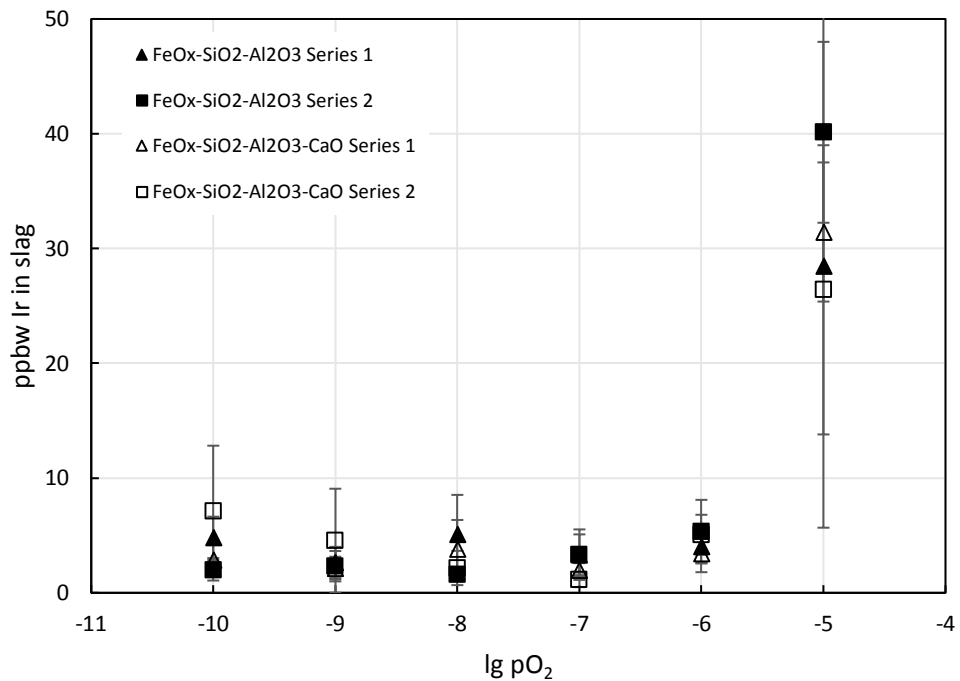
perusteella iridiumin kupariliukoisuus puhtaana metallina on niin suuri, että se ei selitä erkaumien olemassaoloa. Iridiumin kuparipitoisuuksissa ei havaita selkeitä eroja käytettyjen kuonien välillä.



Kuva 64. Iridiumpitoisuus kuparifaasissa. Trendisuorat on sovitettu molempien kuonien 1. koesarjoihin.

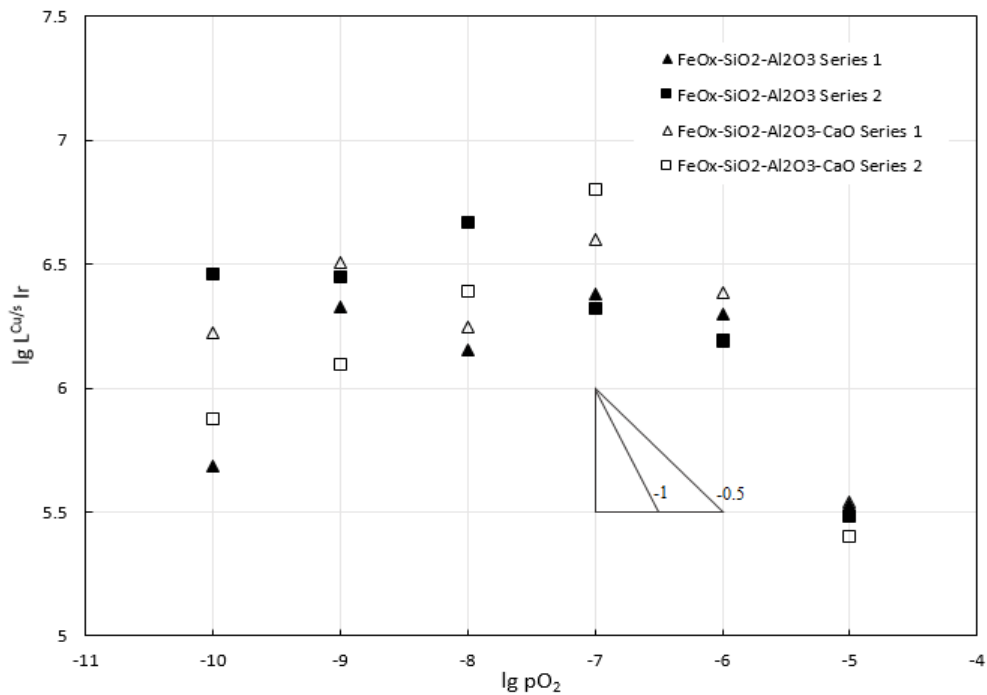
Laseranalyysillä määritetyt iridiumin kuonapitoisuudet esitetään kuvassa 65. Pitoisuudet pysyvät lähes vakiona 10^{-6} atm hapen osapaineeseen saakka, jonka jälkeen iridiumin kuonaliukoisuus kasvaa huomattavasti. Keskiarvoja laskettaessa toisen isotoopin (^{191}Ir tai ^{193}Ir) antamista pitoisuusarvoista yksi jätettiin tarkastelun ulkopuolelle neljästä näytteestä (katso kuvateksti) johtuen suuresta poikkeamasta muihin arvoihin verrattuna. Analyysisignaalien perusteella poikkeamat eivät aiheutuneet erkaumista.

Vaikka pitoisuuksien hajonnat vaikuttavat suurilta, on syytä huomata y-akselin asteikko: pitoisuudet ovat 10^{-5} atm hapen osapainetta lukuun ottamatta huomattavasti alle 10 ppbw eli lähes tyvät LA-ICP-MS-analyysitekniikan määrittämissä rajoissa. Muilla menetelmillä ei ole mahdollista määrittää luotettavasti näin alhaisia pitoisuuksia kiinteistä näytteistä faasikohtaisesti.



Kuva 65. Laserilla määritetyt iridiumin pitoisuudet kuonissa. Yksi isotooppipiste jätettiin pois keskiarvoista näytteissä L10 ($pO_2 \cdot 10^{-7}$ atm), L12 ($pO_2 \cdot 10^{-6}$ atm), L13 ($pO_2 \cdot 10^{-7}$ atm) ja L18 ($pO_2 \cdot 10^{-9}$ atm).

Kuvassa 66 esitetään iridiumin jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasien välillä. Hapen osapainealueella $10^{-10} - 10^{-7}$ atm iridiumin voidaan päätellä liukenevan kuonaan metallina, sillä jakaumakerroimen trendi on lähes vaakasuora. Kuonien välillä ei ole havaittavissa systemaattista eroa. Korkeammissa hapen osapaineissa jakaumakerroimiin sovitettun suoran kulmakerroin on noin -0.77, mikä viittaa liukenemismuodon muuttumiseen metallista oksidimuotoon Ir_2O_3 (monokationimuodossa ilmaistuna $IrO_{1.5}$). Jakaumakerroimen hajonnat esitetään tulosten tarkastelu-kappaleen kuvassa 82 sekä liitteessä 11.

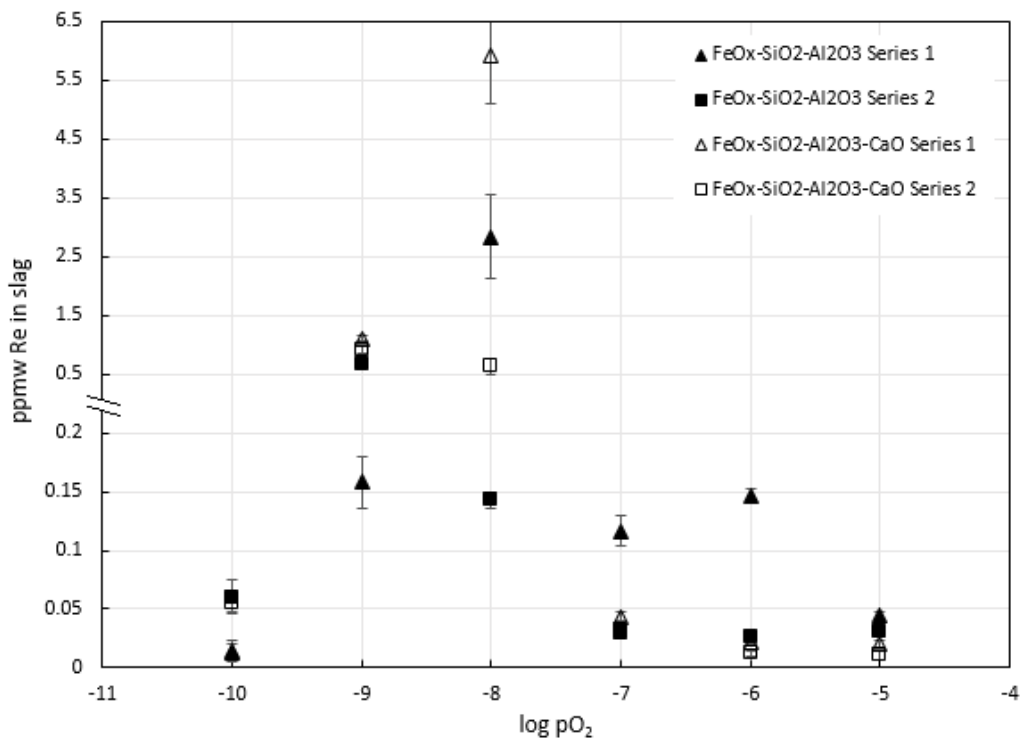


Kuva 66. Iridiumin jakaumakerroin kuparin ja kuonien välillä. Iridium vaikuttaa liukenevan kuonaan pelkistävämmissä olosuhteissa metallina, ja hapettavimmissa olosuhteissa oksidimuodossa Ir₂O₃.

6.3.7. Reniumin jakautuminen kupari- ja kuonafaaseihin

Lähes kaikkien näytteiden kuparifaasissa havaittiin reniumia EPMA:n määrittämissä rajojen ylittävänä pitoisuuksina. Näytteiden L1-L7 kuonissa havaittiin myös melko korkeat reniumipitoisuudet (0.2-0.35 m-%), mitkä olivat ristiriidassa laseranalyysitulosten kanssa (kuva 67). Ristiriidasta johtuen näytteet lähetettiin tarkistusanalyysiin, jonka tuloksissa (esitetty liitteissä 4 ja 5) reniumia ei ylittäen havaittu yhdenkään näytteen kupari- tai kuonafaasissa määrittämissä rajojen (kupari 172 ppmw ja kuona 139 ppmw) puitteissa. Alkuperäisten tulosten virheellisyyteen johti todennäköisesti analysoidun reniumipiikin (Lα1, 8.653) sijainti melko lähellä suurehkoa kuparipiikkiä (Kβ1, 8.905 keV). GTK:lla oli mitattu reniumipiikin tausta vain piikin toiselta puolelta kuparipiikistä johtuen. Kuparipiikki aiheuttaa taustaan kuitenkin lisäsignaalia vielä reniumin kohdalla, joten taustan mittaaminen vain toiselta puolelta tällaisessa tilanteessa saattaa aiheuttaa valheellisen suuren reniumin pitoisuusarvon. Tarkistusanalyysissä tausta mitattiin läheltä reniumipiikkiä molemmilta puolilta (kuparissa ± 115 eV ja kuonassa ± 125 eV), ja mittausaikaa pidennettiin nelinkertaiseksi. Näillä parametreilla reniumin pitoisuudet jäivät alle määrittämissä rajojen.

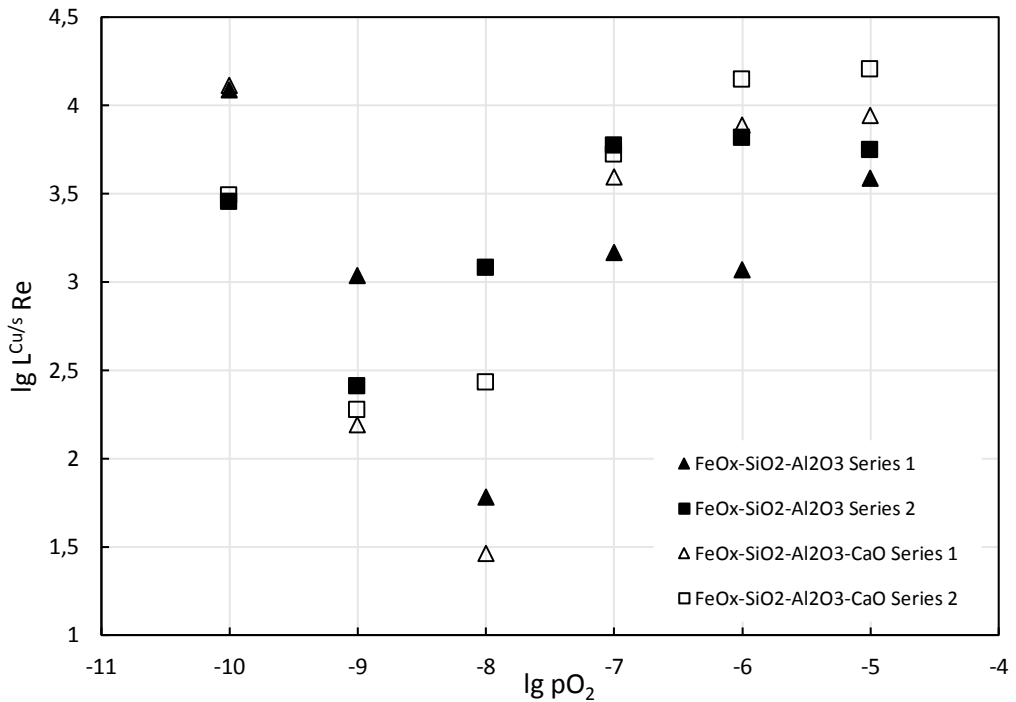
Kuvassa 67 esitetään LA-ICP-MS-menetelmällä määritetyt reniumpitoisuudet kuonissa. Arvot ovat pääasiassa alle 0.2 ppmw, ja kuonien välillä ei havaita systemaattisia eroja. Hapen osapaineilla 10^{-9} ja 10^{-8} atm pitoisuudet kasvavat huomattavasti, ja kalsiumoksidia sisältävän kuonan 1. koesarjan pitoisuus nousi 10^{-8} atm hapen osapaineella 5.9 ppmw asti. Poikkeavat arvot sijaitsevat hapen osapainealueen keskivaiheilla, mikä saa epäilemään ongelmia kyseisten kokeiden tasapainotuksessa. Koetekniisiin ongelmiin viittaa myös pitoisuuden suuri hajonta koesarjojen välillä. Nämä kokeet on toistettava, jotta voidaan varmistua pitoisuuksien oikeellisuudesta.



Kuva 67. Laserilla määritetyt reniumin pitoisuudet sulissa kuonissa. Näytteen T5 (pO_2 10^{-10} atm) analyysituloksissa yhden pisteen Re-arvot olivat molemmilla isotoopeilla huomattavasti muiden pisteiden arvoja korkeammat, joten ne jätettiin keskiarvojen laskemisen ulkopuolelle. Hapen osapaineilla 10^{-9} ja 10^{-8} atm suoritettavat kokeet on toistettava, jotta voidaan varmistaa korkeampien pitoisuuksien oikeellisuus.

Kuvassa 68 esitetään reniumin jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasien välillä hapen osapaineen funktiona. Kuparipitoisuutena on käytetty faasin määritysrajaa 172 ppmw kaikilla hapen osapaineilla eli todellisuudessa arvot ovat huomattavasti alhaisemmat. Suuremmat poikkeamat 10^{-9} ja 10^{-8} atm hapen osapaineilla aiheutuvat edellisestä kuvasta havaittavista korkeammista kuonapitoisuuksista. Tulosten perusteella reniumin käyttäytymisestä voidaan varmasti sanoa vain, että jakaumakerroin on $< 10^{4.3}$ ja suurin osa reniumista haihtuu kaasufaasiin koko tutkittu hapen osapainealueella. Pelkistävimmässä olosuhteissa reniumia on läsnä kuparifaasiin

muodostuneissa erkaumissa, mutta erkaumien hävitessä hapen osapaineen kasvaessa reniumin pitoisuus kuparissa ei kuitenkaan noudata iridiumin kaltaista, kasvavan liukoisuuden trendiä ainakaan määrittäjärajien puitteissa. Renium reagoi mahdollisesti kaasuatmosfäärin kanssa suoraan metallifaasista, ja haihtuu oksidina tai metallina.



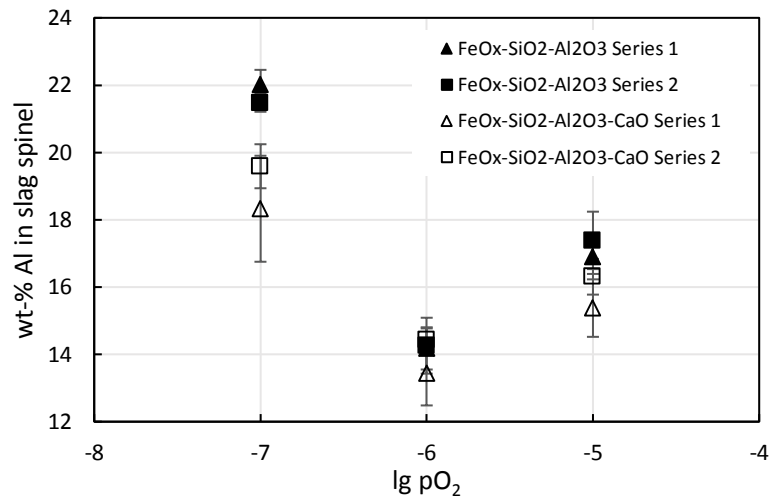
Kuva 68. Reniumin jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasien välillä. Kuparipitoisuus on otettu EPMA-analyysien määrittäjärajasta (172 ppmw). Alhaisemmat arvot 10^{-9} ja 10^{-8} atm hapen osapaineissa johtuvat korkeammista kuonapitoisuuksista (katso edellinen kuva ja kuvateksti).

6.4. Spinellit

Jokaisessa suoritetussa kokeessa kuonan ja upokkaan rajapinnalle muodostui kiinteä reunaspinnellifaasi. Lisäksi kuonan seassa olevia spinellejä havaittiin molemmilla kuonilla hapen osapainealueella 10^{-7} - 10^{-5} atm, vaikkakin niiden muodostumisen havaittiin alkavan jo 10^{-8} atm hapen osapaineessa. Spinellifaasien kokoa ja sijaintia kuonan seassa voi tarkastella kuvista 41 a) ja c) sekä liitteen 3 mikrorakennekuvista.

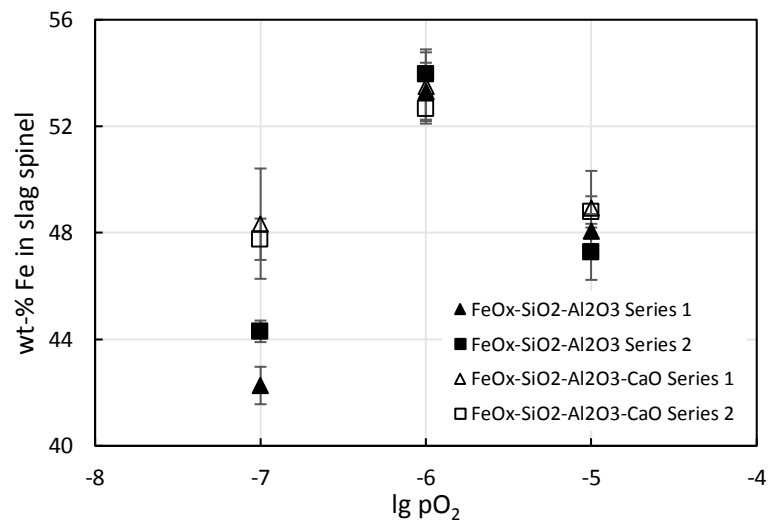
6.4.1. Spinellien matriisin koostumus

Kuvassa 69 esitetään kuonan seassa olevien spinellien alumiinipitoisuus. Pitoisuus ei laske suoraan korkeampaan hapen osapaineeseen siirryttäessä, vaan saavuttaa minimin 10^{-6} atm kohdalla. Pitoisuudet ovat keskimäärin hieman alhaisemmat kalsiumoksidia sisältävällä kuonalla.



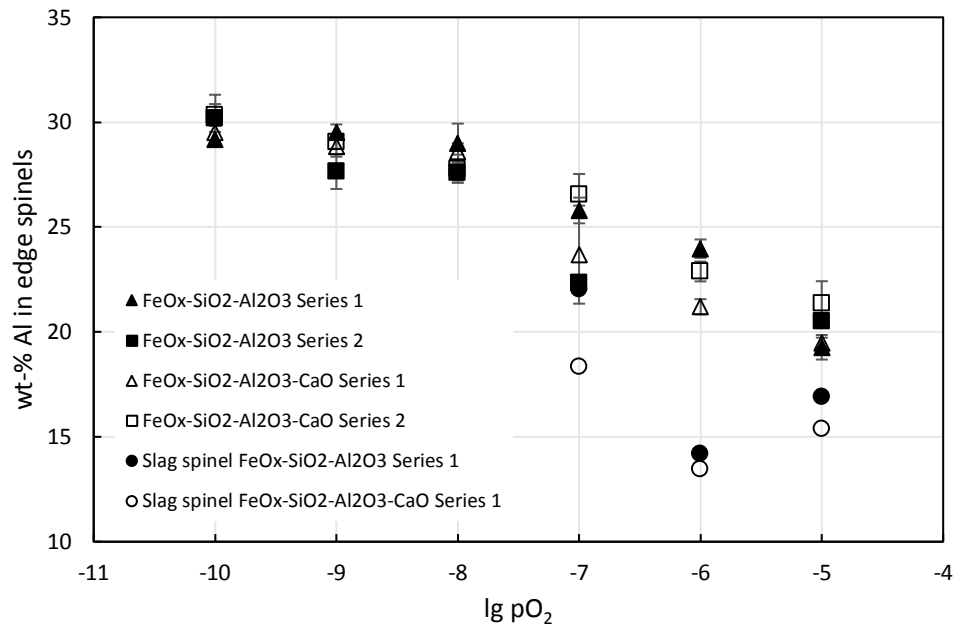
Kuva 69. Alumiinipitoisuus kuonan seassa olevissa spinelleissä.

Kuvassa 70 näkyy raudan pitoisuus kuonan seassa olevissa spinelleissä. Pitoisuus vaihtelee kuvan 69 peilikuvana x-akselin suhteen eli rautapitoisuus nousee alumiinipitoisuuden laskiessa.



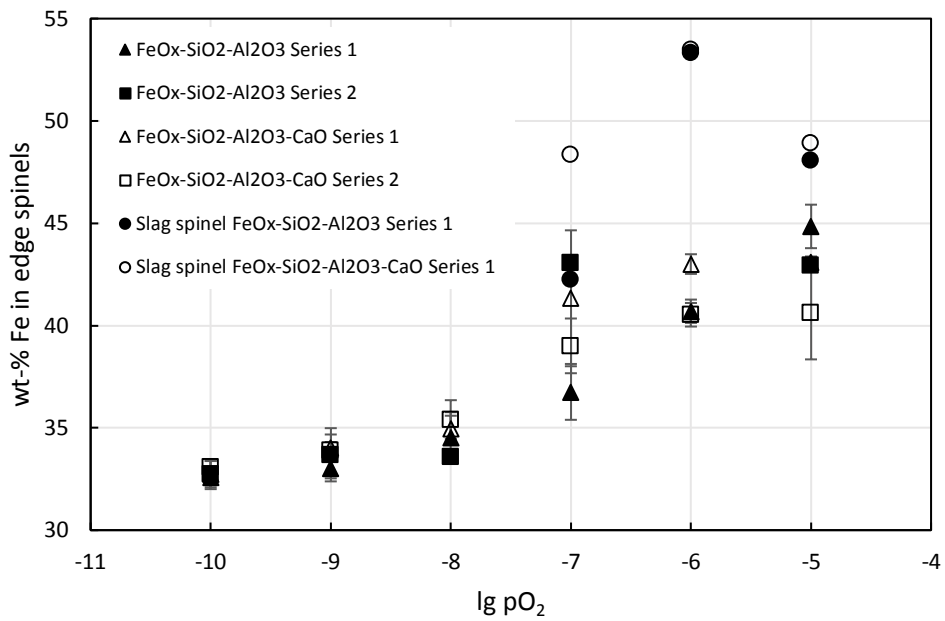
Kuva 70. Rautapitoisuus kuonan seassa olevissa spinelleissä.

Kuvassa 71 esitetään alumiinin pitoisuus kuonan ja upokkaan rajapinnalle muodostuneissa reunaspinelleissä. Pitoisuus näyttää laskevan lähes lineaarisesti. Kuvaan on piirretty vertailun helpottamiseksi myös osa kuonaspinellien vastaavista pitoisuuksista. Alumiinipitoisuus on korkeampi lähellä upokasta, mikä on loogista, koska kaikki kuonassa ja spinelleissä oleva alumiini on liuennut upokkaista. Kuonien välillä ei havaita systemaattisia eroja.



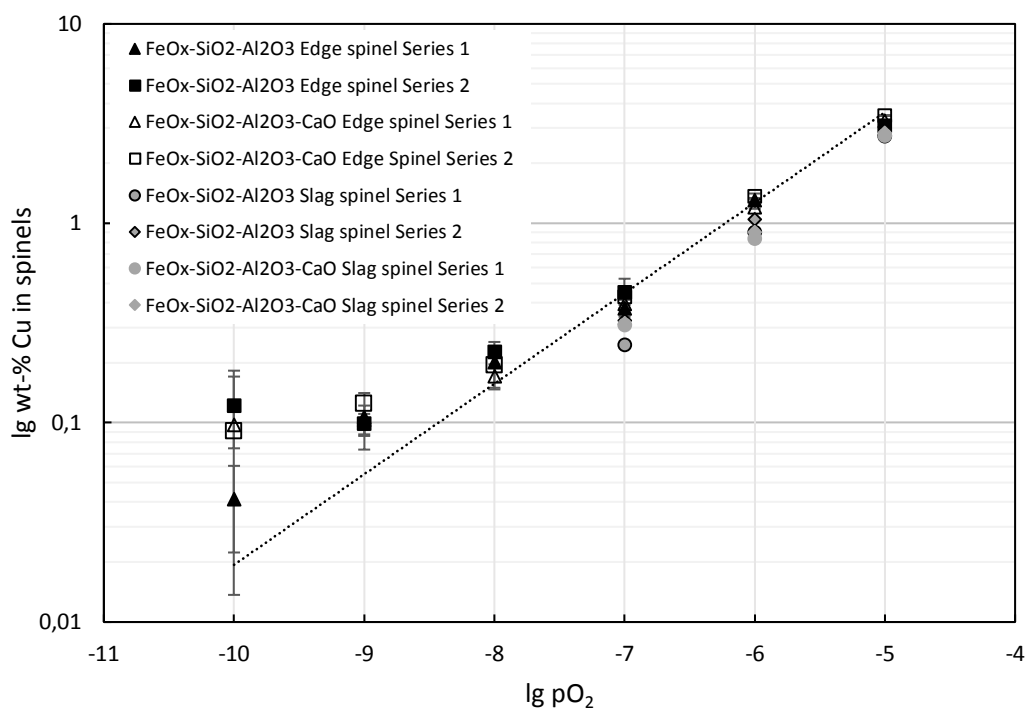
Kuva 71. Alumiinin pitoisuus reunaspinelleissä. Kuvaan on piirretty vertailun helpottamiseksi myös molemmilla kuonilla tasapainotettujen 1. koesarjojen kuonaspinellien alumiinipitoisuudet.

Kuvaan 72 on piirretty raudan pitoisuudet reunaspinelleissä sekä molempien kuonien ensimmäisten koesarjojen kuonaspinelleissä. Rautapitoisuus reunaspinelleissä kasvaa hapen osapaineen kasvaessa, ja kuonien välillä ei ole havaittavissa systemaattisia eroja.



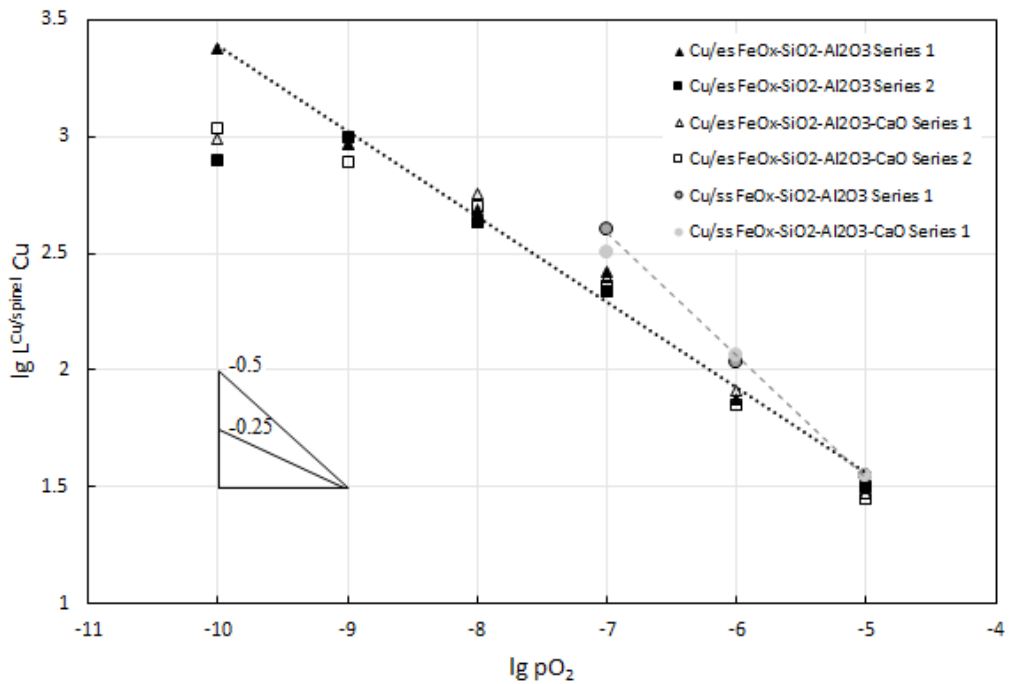
Kuva 72. Rautapitoisuus reunaspinelleissä. Kuvaan on piirretty myös molempien kuonien 1. koesarjojen kuonaspinellien rautapitoisuudet vertailun helpottamiseksi.

EPMA:lla määritetyt reuna- ja kuonaspinellien kuparipitoisuudet esitetään kuvassa 73. Kuonan seassa olevien spinellien kuparipitoisuus on hieman (0.1 - 0.2 m-%) alhaisempi kuin reunaspinellien. FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-CaO-kuonan reunaspinellien kuparipitoisuus vaikuttaa kasvavan korkeimmalla hapen osapaineella hieman (0.3 – 0.4 m-%) suuremmaksi kuin FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-kuonan. Hajontojen kasvu sekä pitoisuuksien poikkeaminen sovitetusta trendistä pelkistävämmissä olosuhteissa johtuvat ainakin osittain spinellien kuparipitoisuuden laskemisesta lähelle EPMA:n määrittäysrajaa.



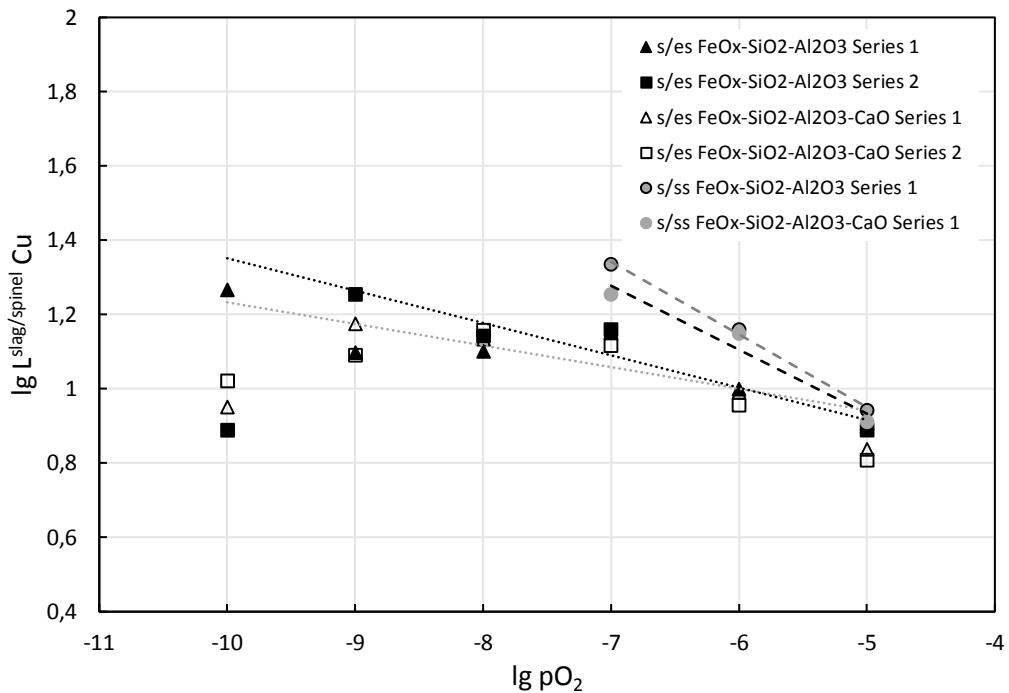
Kuva 73. EPMA:lla määritetyt kuparipitoisuudet kiinteissä spinelleissä. Trendisuora on sovitus $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ -kuonan arvoihin $10^{-7} - 10^{-5}$ atm hapen osapaineilla. Pelkistävämmissä olosuhteissa pitoisuuksien huomattava poikkeama trendistä ja suuri hajonta johtuvat ainakin osittain kuparipitoisuuden laskeamisesta lähelle EPMA:n määrittärajaa.

Kuparin jakaumakerroin kupari- ja spinellifaasien välillä esitetään kuvassa 74. Eroavaisuudet pelkistävimmässä olosuhteissa voidaan selittää ainakin osittain spinellifaasin kuparipitoisuuksien putoamisella lähelle EPMA:n määrittärajaa. Muuten jakaumakerroin näyttää laskevan lähes lineaarisesti valitulla asteikolla, sovitettuna suoralla kulmakertoimen ollessa noin -0.5 (kupari-kuonaspinelli) tai -0.36 (kupari-reunaspinelli) eli hieman negatiivisempi kuin kuparin ja kuonan välisen jakamakertoimen vastaava.



Kuva 74. Kuparin jakaumakerroin kupari- ja spinellifaasien välille. es=reunaspinelli, ss=kuonaspinelli.

Kuvassa 75 on kuparin jakaumakerroin kuonien ja reuna- sekä kuonaspinellien välillä. Kuparipitoisuuden havaitaan olevan kuonassa keskimäärin hieman yli 10-kertainen spinellien pitoisuuteen verrattuna. Alun perin oletuksena oli, että kuparin liukenemismuoto on sama (kupari(I)oksidi) molemmissa faaseissa (reunaspinelli ja sula kuona). Kuvan 74 arvoihin sovitettujen suorien kulmakertoimien perusteella kupari vaikuttaa kuitenkin liukenevan spinelleihin ennemminkin hapetusasteella +2 eli kupari(II)oksidina. Tätä tukevat myös kuonan ja spinellien välisten jakaumakerrointen laskevat trendit kuvassa 75.



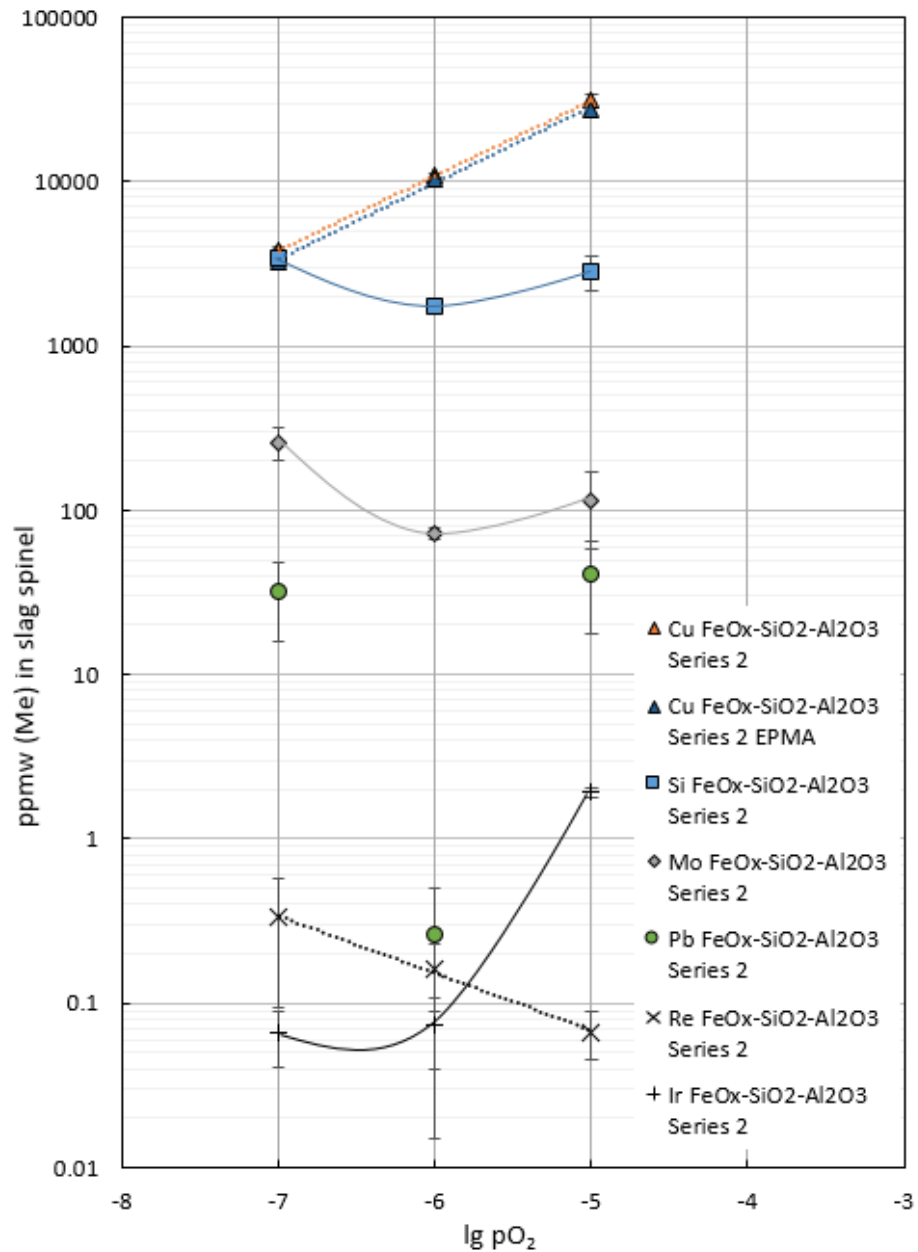
Kuva 75. Kuparin jakaumakerroin kuonien ja spinellien välillä. es=reunaspinelli, ss=kuonaspinelli. Alhaisimmat arvot 10^{-10} atm hapen osapaineella on jätetty trendisuorien sovituksen ulkopuolelle.

6.4.2. Hivenaineiden pitoisuudet spinelleissä

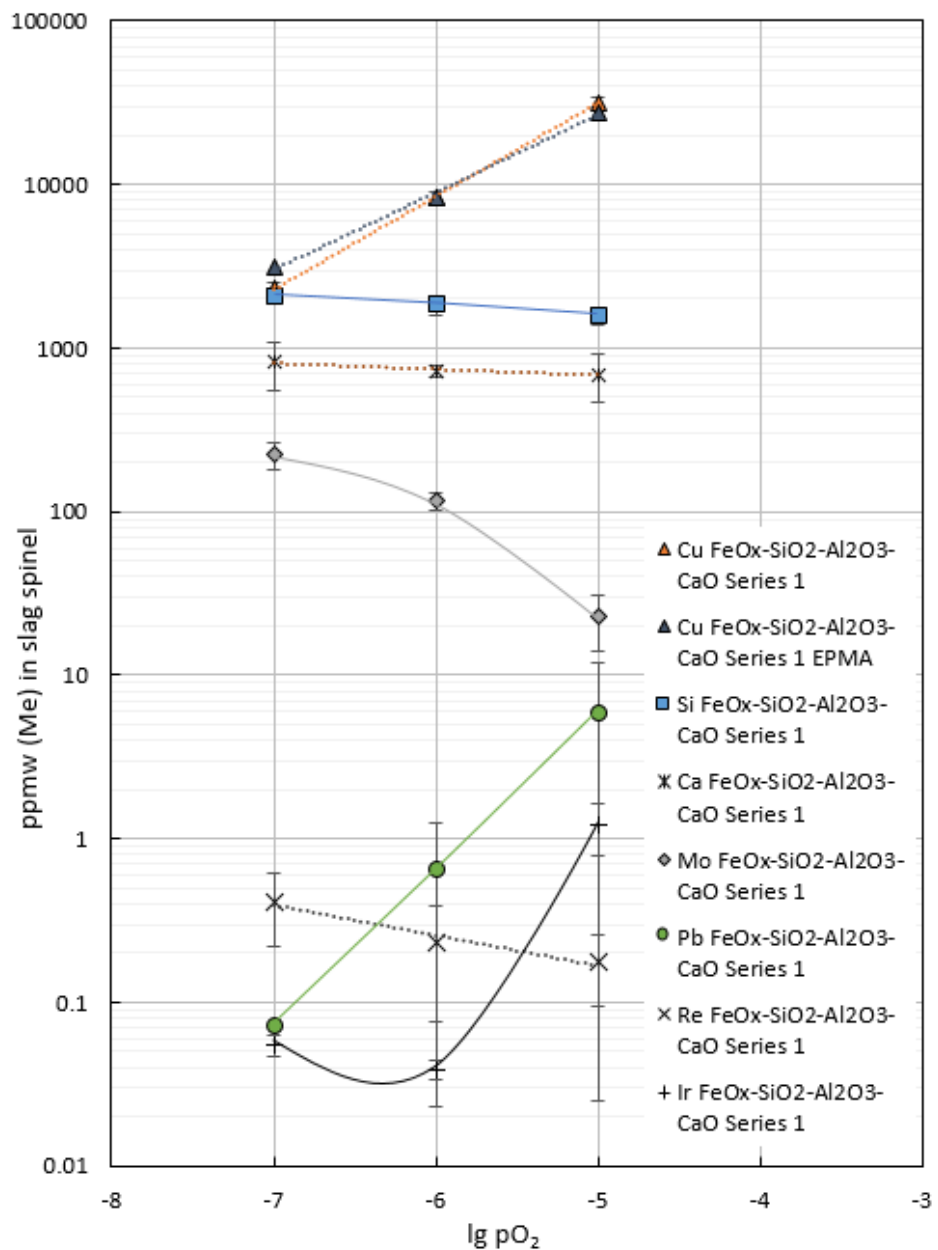
Kuvissa 76 ja 77 esitetään kuonan seassa olevien spinellien hivenainepitoisuudet LA-ICP-MS-analyysillä määritettyinä. Pitoisuudet analysoitiin molemmissa kuonasysteemeissä vain yhdestä koesarjasta (kuva 76: FeO_x-SiO₂-Al₂O₃ sarja 2, kuva 77: FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-CaO sarja 1). Kuviiin on merkitty myös EPMA:lla määritetyt kuparipitoisuudet, jotka osuvat melko hyvin yhteen laserilla määritettyjen kuparipitoisuuksien kanssa. Tämä antaa ainakin jonkinlaisen indikaation tulosten oikeellisuudesta ja luotettavuudesta.

Kuten kuvista nähdään, hajonnat ovat melko suuria joidenkin alkuaineiden kohdalla. Spinellejä analysoitiin vain viisi/näyte, ja yhtä lukuun ottamatta kaikkien näytteiden analyyseistä jätettiin yhden tai kahden analyysin tulokset keskiarvojen laskemisen ulkopuolelle. Tämä johtui näiden pisteiden selkeästi virheellisistä piipitoisuuksista (jolloin myös muiden alkuaineiden pitoisuudet olivat kyseenalaisia: analyysipistekohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8). Näytekohtaiset keskiarvot on siis laskettu 3-5 analyysin perusteella, mikä on melko vähän tilastollisen luotettavuuden näkökulmasta. Spinellien analysointiin jouduttiin myös käyttämään pienempää laserspottia,

jolloin määrittärajat kasvoivat huomattavasti (vrt. taulukko 21). Tämä johti siihen, että osassa näytteistä joitakin alkuaineita (Ir, Re, Pb) havaittiin hyvin harvassa pisteessä yli määrittärajän. Spottikoon (35 μm) pitäisi kuitenkin olla tarpeeksi suuri antamaan suhteellisen luotettavia tuloksia määrittärajän ylittäneissä tapauksissa.



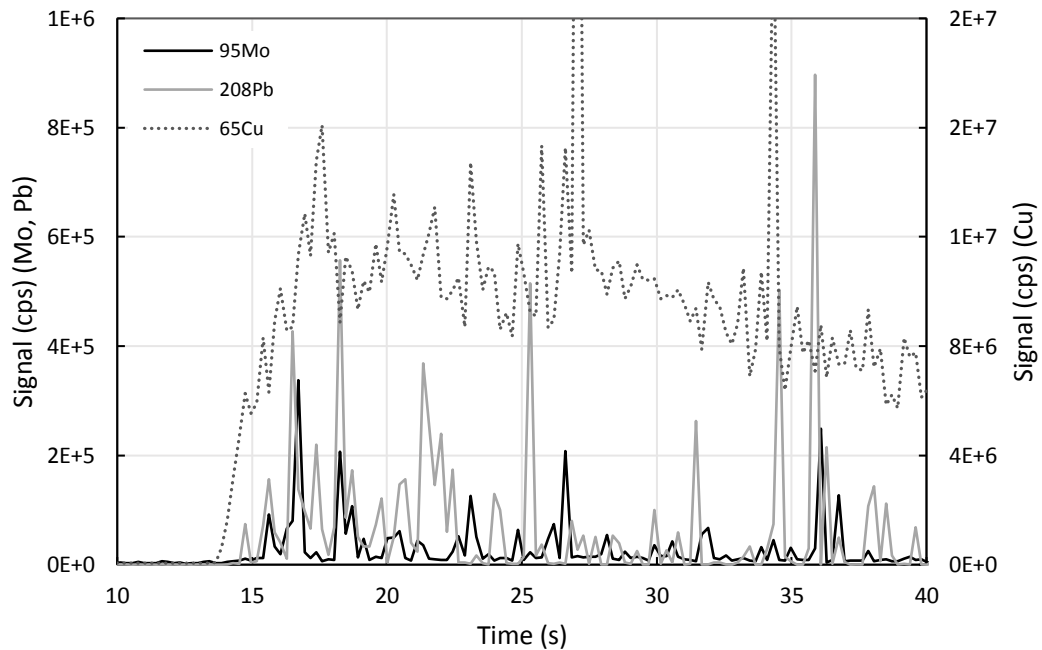
Kuva 76. FeO_x-SiO₂-Al₂O₃ kuonan (koesarja 2) kuonaspinellien hivenainekoostumus. Mukana ovat myös kuparipitoisuudet laserilta sekä EPMA:lta. Kuparipitoisuudet osuvat hyvin yhteen, mikä antaa indikaation tulosten luotettavuudesta. Laserilla määritetyt arvot edustavat 3-4 analyysipisteen keskiarvoa/näyte. Mo, Re ja Ir on määritetty samalla tavalla kuin kuonissakin eli kahden isotoopin tulosten keskiarvona määrittärajän ylittäneistä arvoista. Lyijylle ei ole piirretty trendiä.



Kuva 77. FeO_x-SiO₂-Al₂O₃-CaO kuonan (koesarja 1) kuonaspinellien hivenainekoostumus. Mukana ovat myös laserilla ja EPMA:lla määritetyt kuparipitoisuudet, jotka osuvat melko hyvin yhteen. Lasertulokset edustavat 4-5 analysipisteen keskiarvoa/näyte.

Edellä mainitut syyt aiheuttivat tuloksiin tilastollista ja menetelmästä riippuvaa hajontaa. Hajontaa voi syntyä myös spinellien epähomogeenisuudesta. Mikrorakennekuvien perusteella näyttää siltä, että kuonaspinellit ovat irronneet reunaspinellifaasista tasapainotuksen aikana. Ei tiedetä missä vaiheessa tasapainotusta tämä on tapahtunut, joten ei voida olla myöskään varmoja onko spinelleillä ollut riittävästi aikaa homogenisoitua. Toisaalta ei ole täyttä varmuutta, onko kuonan seassa olevien spinellien syntymekanismi edes ollut esitetyn kaltainen.

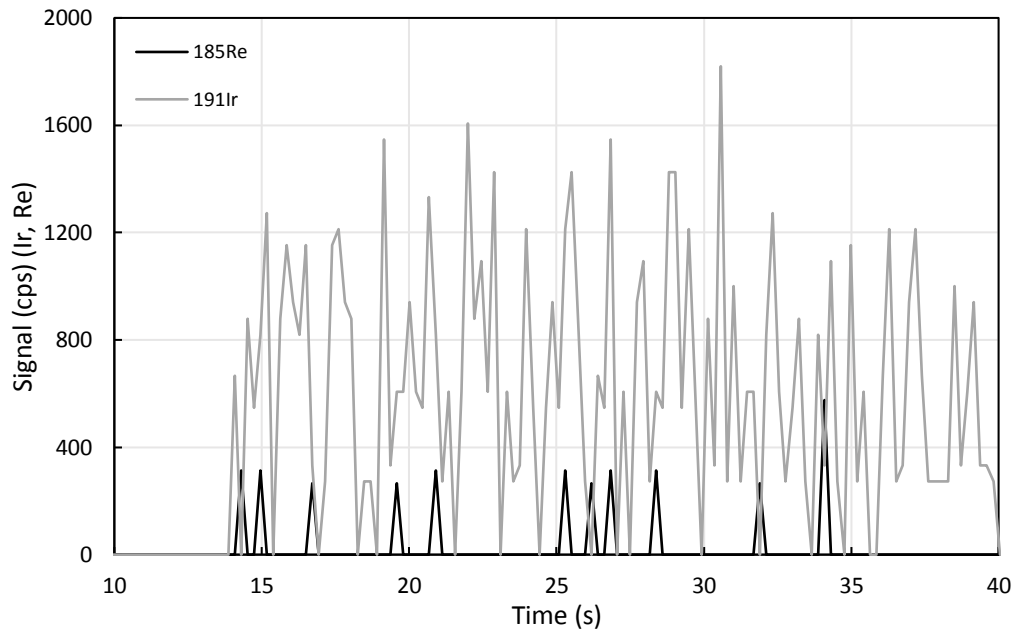
Kuvissa 78 ja 79 esitetään kuonan sekaan muodostuneiden spinellien alkuaineiden laseranalyysisignaalit näytteen L5 ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) yhdestä analyysipisteestä. Korkeamman pitoisuuden metallien signaalit nähdään kuvassa 78. Verrattaessa kuvan 51 vastaaviin signaaleihin sulassa kuonafaaissa havaitaan spinellisignaaleissa olevan paljon enemmän piikkejä. Tämä johtuu signaalin määrän tippumisesta pitoisuuden ja laserspotin koon pienentyessä, sekä osittain mahdollisesti myös spinellifaasin epähomogeenisuudesta. Kuitenkin, jos faasi olisi hyvin epähomogeeninen, poikkeamat signaalissa olisivat todennäköisesti "leveämpiä". Kuparisignaalin muoto ilman yksittäisiä piikkejä vastaa melko hyvin kuvan 51 signaalia. Yksittäiset piikit signaalissa voivat johtua myös suuremman partikkelin osumisesta massaspektrometrin detektoriin. Molybdeenin ja lyijyn signaaleissa havaitaan jatkuvan "perusosan" puuttuminen, mikä johtuu ainakin osittain alhaisemmista pitoisuuksista.



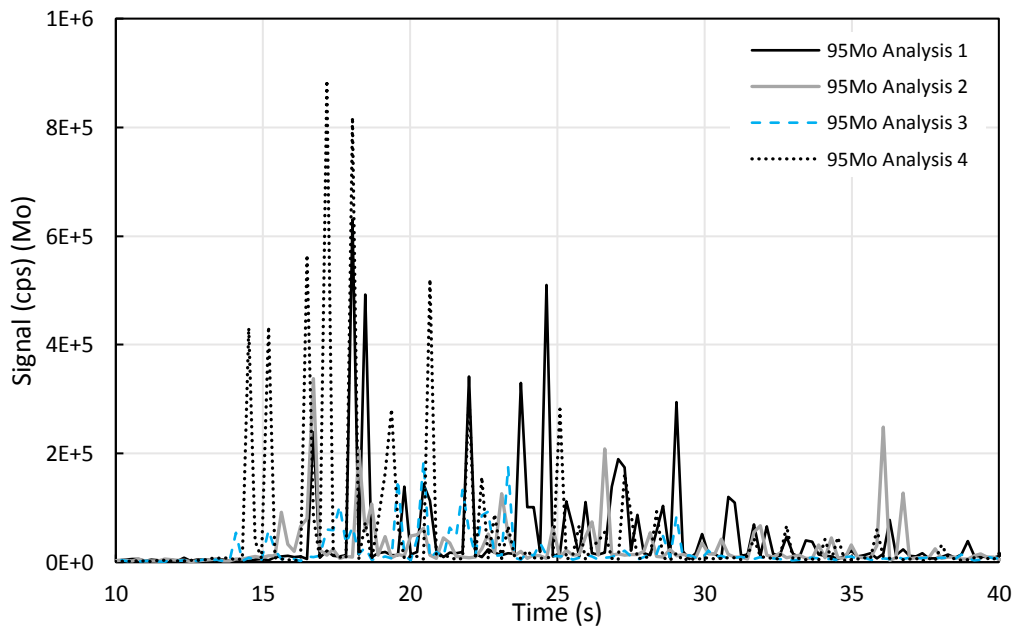
Kuva 78. Kuparin (oikea y-akseli), molybdeenin sekä lyijyn (vasen y-akseli) lasersignaalit näytteen L5 ($pO_2 = 10^{-5}$ atm) kuonaspinellistä. Signaaleissa havaitaan enemmän piikkejä kuin kuonafaaasin signaaleissa, jotka on esitetty kuvassa 51. Tämä johtuu osaltaan signaalin määrän tippumisesta (pienemmät pitoisuudet sekä pienempi analyysitilavuus), ja osittain mahdollisesti spinellifaasin epähomogeenisuudesta. Signaaleja vastaavat pitoisuudet ovat: Cu 2.71 m-%, Mo 74.11 ppmw ja Pb 28.4 ppmw.

Iridiumin ja reniumin lasersignaalit esitetään kuvassa 79. Signaalin perusteella spinellissä on selkeästi iridiumia, mutta reniumin signaalin määrä on erittäin alhainen. Verrattaessa kuvaan 52 havaitaan, että reniumsignaalin määrä spinellissä on huomattavasti alhaisempi kuin kuonassa, vaikka pitoisuus on noin kolminkertainen kuonapitoisuuteen verrattuna. Tämä havainnollistaa

hyvin laserspotin koon (ja täten analyysitilavuuden) merkitystä signaalin määrään, millä taas on vaikutusta määrittäysrajoihin sekä tulosten luotettavuuteen.



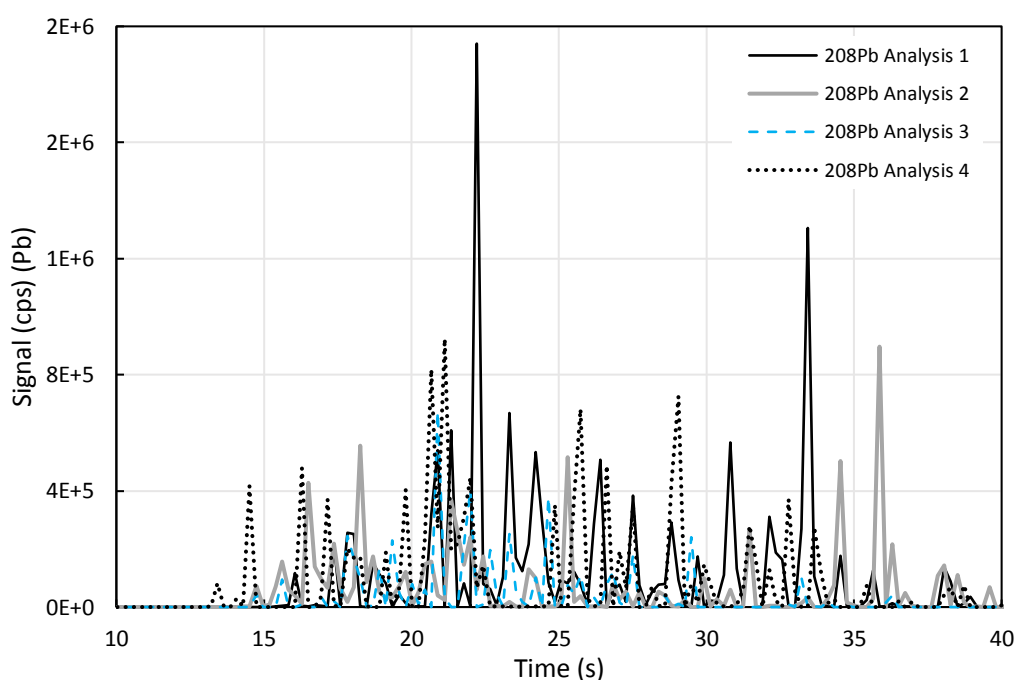
Kuva 79. Iridiumin ja reniumin lasersignaali näytteen L5 ($pO_2 10^{-5}$ atm) kuonaspinelistä. Reniumin signaali on hyvin alhainen, mutta silti GLITTER-ohjelmiston mukaan yli kyseisen analyysin isotooppikohtaisen määrittäysrajan. Signaaleja vastaavat pitoisuudet ovat: Re 0.089 ppmw ja Ir 1.74 ppmw.



Kuva 80. Molybdeenin lasersignaali näytteen L5 ($pO_2 10^{-5}$ atm) spinellipitoisuuksien keskiarvojen laskeamiseen käytetyissä neljässä analysispisteessä. Signaaleja vastaavat pitoisuudet ovat 120.4, 74.1, 54.3 ja 143.4 ppmw.

Kuvassa 80 vertaillaan molybdeenin laseranalyysisignaalia näytteen L5 ($pO_2 10^{-5}$ atm) eri analyysipisteiden (toisin sanoen eri yksittäisten kuonaspinellien) välillä. Signaalin määrä eli molybdeenin pitoisuus vaihtelee saman näytteen spinellien sisällä melko paljon analyysipisteestä riippuen.

Lyijyn laseranalyysisignaaleja näytteen L5 ($pO_2 10^{-5}$ atm) yksittäisten spinellien välillä vertaillaan kuvassa 81. Myös lyijyn signaali vaihtelee jonkin verran analyysien välillä. Molybdeenin ja lyijyn pitoisuudet seuraavat melko hyvin toisiaan (molempien metallien alhaisemmat pitoisuudet ovat samoissa spinelleissä).



Kuva 81. Lyijyn lasersignaali näytteen L5 ($pO_2 10^{-5}$ atm) spinellipitoisuuksien keskiarvojen laskemiseen käytetyissä analyysipisteissä. Signaaleja vastaavat pitoisuudet ovat 44.1, 28.4, 14.9 ja 77.9 ppmw.

6.5. Tulosten tarkastelu

Lyijyn jakaumakertoimen määrittämiseen käytettiin kuparifaasin pitoisuuden osalta (kaikissa hapen osapaineissa samaa) määrittärajaa, sillä lyijyä ei EPMA:lla havaittu yhdenkään näytteen kuparifaasissa. Jakaumakertoimen arvot ovat siis huomattavasti korkeampia kuin kirjallisuusviitteissä [34, 36, 37]. Tämän työn tulosten perusteella jakaumakerroin kuparin ja kuonan välillä on $< 10^5$ hapen osapaineella 10^{-10} atm ja < 0.35 osapaineella 10^{-5} atm. Myöskään arvoihin sovitetun

suoran kulmakerroin (noin -1.5 hapen osapainealueella 10^{-10} – 10^{-7} atm) ei vastaa kirjallisuusosuudessa esitettyä arvoa (-)0.5. Tästä voidaan päätellä, että lyijyn pitoisuus kuparifaasissa ei todellisuudessa pysy vakiona, vaan kasvaa hapen osapaineen noustessa. Kirjallisuudessa esitettyä liukenemismuotoa PbO voidaan pitää suhteellisen luotettavana, sillä siihen on päästy useassa eri tutkimuksessa [34, 36, 37].

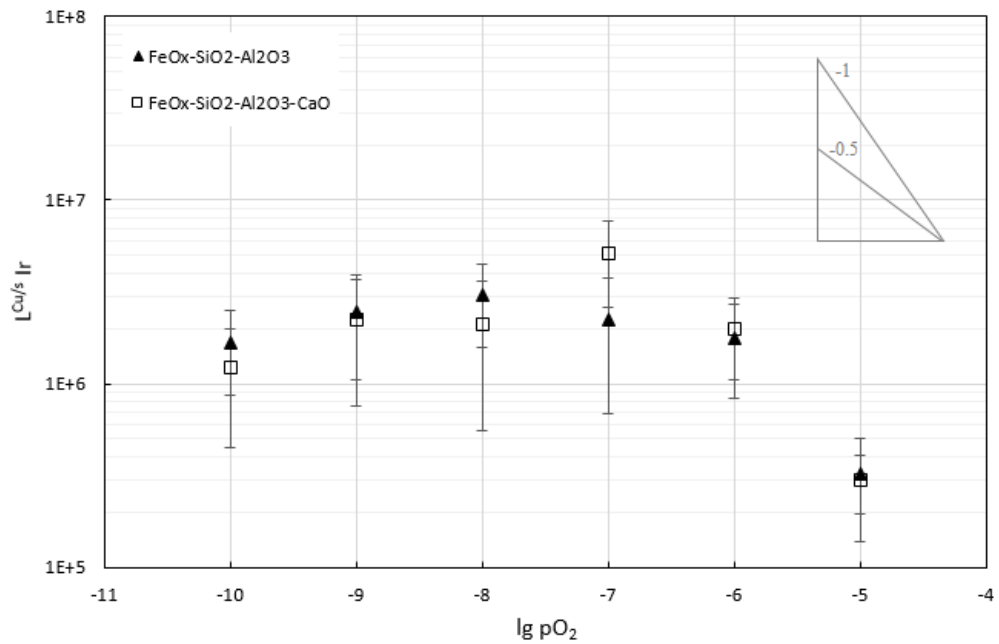
Lyijyn pitoisuus kuparissa on siis kaikilla hapen osapaineilla alle määritysrajan 0.09 m-%, ja pitoisuus oletettavasti kasvaa hapettavampiin olosuhteisiin siirryttäessä. Hapen osapaineella 10^{-10} atm kuparin, kuonan ja spinellien yhteenlaskettu lyijypitoisuus on alle 0.1 m-% ja osapaineen ollessa 10^{-5} atm pitoisuus on korkeintaan 0.55 m-%. On kuitenkin muistettava, että kuonan tilavuus/massa kasvaa melko paljon alumiinioksidiliukoisuuden seurauksena, ja korkeimmissa hapen osapaineissa tilavuutta kasvattaa myös kuparin liukeneminen. Näin ollen 0.55 m-% pitoisuus, joka muodostuu valtaosin kuonapitoisuudesta, saattaa todellisuudessa olla hyvin lähellä alkuperäistä 1 m-% kuparin määrästä kattanutta hivenainelisäystä.

Edellisten lukujen pohjalta voidaan sanoa, että lyijy haihtuu kaasufaasiin huomattavasti voimakkaammin pelkistävämmissä olosuhteissa. Haihtuminen tapahtuu mahdollisesti metallina suoraan kuparifaasista. Ampullissa (inertti argon atmosfääri, hyvin matala hapen osapaine) suoritettu kupariseoksen valmistusyritys (kappale 5.2) tukee tätä oletusta, sillä lyijy haihtui kupariseoksesta ampullin sisäseinämiin puhtaana metallina. Toinen mahdollisuus on, että lyijyn kuonapitoisuuden ollessa alhainen (matalissa hapen osapaineissa) lyijy reagoi suoraan kuparifaasista koeatmosfäärin vähäisen hapen kanssa ja haihtui oksidina. Korkeammilla hapen osapaineilla lyijy taas jakautui huomattavasti voimakkaammin kuonaan, josta sen taipumus haihtua oksidina oli pienempi. Lyijyn huomattavan korkea höyrynpaine (taulukko 7) kuitenkin tukee metallina haihtumista.

Kuparifaasin määritysrajaa (314 ppmw) käytettiin myös määritettäessä molybdeenin jakaumakertoimia. Tällä tavoin määritetty jakaumakertoimen arvo pysyi vakiona pelkistävämmissä olosuhteissa, ja hapen osapainealueella 10^{-7} – 10^{-5} atm arvoihin sovitetun suoran kulmakertoimeksi saatiin noin 0.066, millä ei kuitenkaan todennäköisesti ole mitään tekemistä todellisen kulmakertoimen kanssa. Park *et al.* [80] raportoimien tulosten (kuona-kivi-kuparisysteemi) perusteella kulmakerroin olisi noin -1, jolloin molybdeeni liukenisi oksidimuodossa MoO₂. Tämän työn tulosten perusteella voidaan varmasti sanoa, että molybdeenin jakaumakerroin kuparin ja kuonan välillä on < 0.062 koko tutkitulla hapen osapainealueella.

EPMA-menetelmällä määritetyt molybdeenipitoisuudet kuonissa olivat koko tarkastellulla hapen osapainealueella noin 0.15 m-% suuremmat kuin LA-ICP-MS-menetelmällä määritetyt pitoisuudet. Vaikka keskiarvojen laskemiseen käytetyt molybdeenin isotoopit pyrittiin valitsemaan siten, että niillä ei esiintyisi merkittäviä interferenssejä, taulukosta 11 havaitaan valittujen isotooppienkin kärsivän mahdollisista interferensseistä. Interferoivia ioneja muodostavia metalleja ei ole läsnä työn näytteissä, mutta kuona-analyysien ulkoisena standardina käytetyssä NIST 612 SRM-materiaalissa on. Täten on mahdollista, että standardi aiheuttaa hieman interferenssiä molybdeenin analyysisignaaliin, mikä johtaa todellista pienempiin arvoihin varsinaisissa näytteissä. Tällaiset mahdolliset interferenssit ovat kuitenkin vähäisempiä valituilla ^{95}Mo ja ^{98}Mo -isotoopeilla kuin tarkastelun ulkopuolelle jätetyillä ^{92}Mo ja ^{96}Mo -isotoopeilla, joiden antamia pitoisuuksia alentaa huomattavasti kappaleessa 5.6.4. mainittu zirkonium-interferenssi ulkoisessa standardissa.

Tutkituista hivenainemetalleista iridium oli ainoa, jolle voitiin määrittää jakaumakerroin kuparin ja kuonien välillä molemmista faaseista mitattuihin pitoisuusarvoihin perustuen. Koesarjojen keskiarvojen perusteella lasketut jakaumakertoimet kuparin ja molempien sulien kuonien välillä esitetään hajontoineen kuvassa 82. Jakaumakertoimen arvon havaitaan pysyvän melko vakiona hapen osapainealueella $10^{-10} - 10^{-6}$ atm, mikä viittaa iridiumin liukenemiseen metallina. Tutkimuksen hapettavimmissa olosuhteissa iridiumin kuonapitoisuus kasvaa huomattavasti, jolloin jakaumakertoimen arvoihin ($p_{\text{O}_2} 10^{-6} - 10^{-5}$ atm) sovitetun suoran kulmakerroin on noin -0.77. Tämä viittaa liukenemismuodon muuttumiseen metallisesta oksidimuotoon Ir_2O_3 (tai monokationimuodossa ilmaistuna $\text{IrO}_{1.5}$). Liukeneminen tässä oksidimuodossa vastaa hyvin Brenan *et al.* [91] raportoimia tuloksia kyseisellä hapen osapainealueella. Tässä työssä eri kuonilla tasapainotettujen kokeiden jakaumakertoimen arvoissa ei havaittu systemaattisia eroja.



Kuva 82. Iridiumin jakaumakerroin kuparin ja kuonien välillä hajontoineen. Arvot on laskettu koesarjojen keskiarvoina, sarjakohtaiset jakaumakertoimen arvot on esitetty kuvassa 66.

Borisov ja Palme [92] tutkivat iridiumin liukenemistä silikaattisulaan käyttäen metallina Ir₁₀Pt₉₀-seosta. Erinäisten yhtälöiden ja oletusten avulla he laskivat tuloksensa vastaamaan puhtaan iridiumin liukoisuuksia, jonka jälkeen he määrittivät iridiumille jakaumakertoimia rautarikkaan metallin ja silikaattisulan välillä päätyen arvoihin $\sim 10^{12}$ ($T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{\text{O}_2} = 10^{-9.7} \text{ atm}$). Nämä ovat useita kertaluokkia korkeammat kuin tässä työssä määritetyt arvot, tosin tulosten vertailukelpoisuus on huono johtuen eri matriisimetallista (rauta vs. kupari). Myös käytetty menetelmä vaikutti kokonaisuudessaan epämääräiseltä. Borisov ja Palme käyttivät jakaumakertoimia laskeissaan iridiumin aktiivisuuskertoimenä raudassa arvoa 0.01 lähteestä [100]. Kappaleen 2.3.5. pohdintojen perusteella iridiumin aktiivisuuskerroin kuparissa 1300 °C:ssa saattaa olla samaa suuruusluokkaa, vaikka tälle lämpötilalle ei löytynyt varsinaista aktiivisuuskertoimen arvoa kirjallisuudesta.

Reniumin jakaumakerroin kuparin ja kuonan välillä määritettiin samalla tavalla kuin lyijyn ja molybdeenin jakaumakertoimet, sillä myös reniumin pitoisuus kuparissa oli kaikilla tutkituilla hapen osapaineilla alle määritysrajan (tarkistusanalyysissä 172 ppmw). Tulosten perusteella jakaumakertoimen arvo on koko tutkitulla hapen osapainealueella $< 10^{4.3}$. 10^{-9} ja 10^{-8} atm hapen osapaineilla jakaumakertoimen arvo laskee huomattavasti johtuen korkeammista kuonapitoisuuksista. Näille pitoisuuksille ei kuitenkaan vaikuta olevan reniumin ominaisuuksiin liittyvää syytä, vaan

ne johtuvat todennäköisesti ongelmista tasapainotuskokeissa ja reniumin haihtumisesta. Laserablaatioanalyysin signaalien tarkastelun perusteella korkeammat pitoisuudet eivät johdu reniumerkaumien muodostumisesta. Kokeet on syytä toistaa, jotta voidaan varmistua pitoisuuksien oikeellisuudesta.

Reniumin pitoisuudet sulissa kuonissa (pääasiassa alle 100 ppbw) olivat samaa suuruusluokkaa kuin Ertel *et al.* [97] raportoimat pitoisuudet hapen fugasiteettialueella 10^{-9} - 10^{-8} atm. Ertel *et al.* tuloksissa havaittiin kuitenkin selkeä nouseva trendi hapen osapaineen/fugasiteetin kasvaessa, mutta tämän työn pitoisuudet eivät noudattaneet kasvavaa trendiä. Osasyynä tähän saattaa olla reniumin voimakas haihtuminen kaasufaasiin, sillä sen yhteenlaskettu pitoisuus kuparissa, kuonassa ja spinelleissä oli kaikilla tutkituilla hapen osapaineilla alle 180 ppmw.

Työn pelkistävämmissä olosuhteissa (p_{O_2} 10^{-10} - 10^{-8} atm) huomattiin kuparifaasissa esiintyvän tiheämpiä erkaumia. Näitä havaittiin faasin reunoilla sekä myös keskellä faasia. Erkaumat sisälsivät pääasiassa iridiumia, reniumia ja molybdeenia. Hapen osapaineen kasvaessa erkaumat häviävät, ja iridiumin pitoisuus kuparissa kasvaa. Erkaumien tilavuuden osuutta kuparifaasin tilavuudesta on vaikea arvioida, mutta vaikuttaa siltä, että iridium ei haihdu merkittävässä määrin kaasufaasiin missään tutkimuksen olosuhteissa. Renium taas ei näytä juurikaan liukenevan kuparifaasiin hapen osapaineen kasvaessa ja erkaumien kadotessa, vaan se haihtuu voimakkaasti kaasufaasiin. Molybdeenin kuonaliukoisuuden trendistä poikkeavia, matalampia arvoja 10^{-10} atm hapen osapaineella voidaan mahdollisesti selittää molybdeenin löytymisellä erkaumista. Erittäin korkean rajoittavan aktiivisuuskertoimen arvon (taulukko 7) ja hyvin alhaisen kupariliukoisuuden (liite 2) vuoksi oli odotettua, että molybdeeni esiintyy kuparissa erillisessä faasissa. Paljon molybdeenia sisältävissä erkaumissa vaikutti olevan myös runsaasti iridiumia (liite 4). Platinaryhmän metalleilla, kuten iridiumilla, on taipumus muodostaa erittäin stabiileja $[PGM]_3M_1$ -muotoisia intermetallisia yhdisteitä [182], joten on mahdollista, että erkaumat koostuvat ainakin osittain esimerkiksi Ir_3Mo (ja Ir_3Re) -yhdisteistä.

Vaikka geologisten tutkimusten ja tämän työn tulosten väliltä löytyi joitakin yhtäläisyyksiä, lähinnä iridiumin mahdollinen liukoisuusmuoto korkeimmilla hapen osapaineilla ja reniumin pitoisuus sulassa kuonassa matalammilla hapen osapaineilla, on vertailua geologisten tutkimusten tuloksiin suoritettava varauksella. Tutkituilla sulilla on usein rautavapaa koostumus, kaasuatmosfäärit sekä lämpötilat saattavat olla erilaisia ja koemenetelmä on usein epäluotettavampi suuresta näytteen koosta ja hitaammasta sammutuksesta johtuen. Myöskään pitoisuuksien määrittämiseen käytettyjä liuosanalyysimenetelmiä ei voida pitää yhtä luotettavina kuin tämän työn LA-

ICP-MS-analyysitekniikkaa, eikä liuosanalyysillä saada määritettyä faasikohtaisia pitoisuuksia sulan sekaan mahdollisesti muodostuvista kiinteistä faaseista. Näistä ongelmista tai eroavaisuuksista huolimatta geologisesta kirjallisuudesta voidaan saada joitakin viitteitä tutkittujen metallien käyttäytymisestä myös kuparinsulatuksen olosuhteissa. Esimerkiksi metallien liukoisuudet silikaattisuliin laskevat järjestyksessä $Mo > Re > Ir$, mikä vastaa myös tämän työn kuonaliukoisuustuloksia.

Taulukossa 22 esitetään laseranalyysitulosten vertailua kolmelle näytteelle kahden eri sisäisen standardin välillä. Pitoisuuksien nousu kalsiumia käytettäessä oli odotettavissa kuvan 44 perusteella, sillä laserilla määritetyt kalsium(oksidi)pitoisuudet ovat alhaisemmat kuin EPMA:lla määritetyt. Näin ollen kalsiumin pitoisuuden nousu samalla signaalilla määrällä nostaa myös kaikkien muiden analysoitujen alkuaineiden pitoisuuksia. Ero tulosten välillä näyttää kasvavan korkeampaan hapen osapaineeseen päin liikuttaessa. Tämä trendi selittyy myös kuvan 44 arvoja tarkastelemalla: hapen osapaineessa 10^{-10} atm CaO-pitoisuudet eroavat melko vähän EPMA:n ja laserin välillä, kun taas kahdessa muussa hapen osapaineessa ero on huomattavampi.

Taulukko 22. Eri alkuaineiden pitoisuuksien (ppmw) vertailu käytettäessä LA-ICP-MS-analyysin sisäisenä standardina piitä tai kalsiumia (joiden pitoisuudet on määritetty EPMA:lla).

ID (pO ₂)	Standardi	Si	Ca	Mo	Re	Ir	Pb
L19 (-10)	Si stnd	141119.9	21831.99	7918.11	0.05539	0.00713	0.03119
	Ca stnd	146657.7	22656.02	8227.15	0.05767	0.00731	0.03194
	% (Ca/Si)	103.9	103.8	103.9	104.1	102.5	102.4
L18 (-9)	Si stnd	136118.3	19526.8	7758.74	0.9110	0.00454	0.69288
	Ca stnd	157238.6	22563.1	8968.27	1.0528	0.00515	0.80225
	% (Ca/Si)	115.5	115.5	115.6	115.6	113.4	115.8
L17 (-8)	Si stnd	139670.9	19186.3	7637.62	0.63369	0.00216	17.4625
	Ca stnd	162813.5	22313.0	8896.94	0.73906	0.00256	20.3388
	% (Ca/Si)	116.6	116.3	116.5	116.6	118.2	116.5

Sisäisen standardialkuaineen valintaan liittyviä asioita käsiteltiin kappaleessa 5.6.4. Kalsiumia ei oltaisi voitu käyttää kaikkien kokeiden sisäisenä standardina, sillä vain toinen kuonista sisälsi kalsiumia. Kalsiumin fraktiointi-indeksi on myös kauempana lyijyn, molybdeenin, reniumin ja iridiumin indekseistä kuin piin. Tämän perusteella voidaan todeta, että piin antamat tulokset ovat todennäköisesti lähempänä todellisia pitoisuuksia.

Kuvissa 76 ja 77 esitetyt sulan kuonan sekaan muodostuneiden spinellien hivenainepitoisuudet on laskettu niin harvasta analyysipisteestä, ettei kupari-spinelli tai sula kuona-spinelli -jakauma-kertoimien määrittäminen näiden tulosten pohjalta ole järkevää. Taulukossa 23 vertaillaan kuitenkin metallien pitoisuuksia spinelleissä ja sulissa kuonissa. Tämän työn tulosten perusteella vaikuttaa, että renium ja iridium jakautuvat spinelleihin huomattavasti voimakkaammin kuin sulaan kuonafaasiin. Tulosten luotettavuuden varmistamiseksi tarvitaan kuitenkin enemmän analyysijä spinelleistä. Laseranalyysien tulokset riippuvat melko paljon sisäisen standardialkuaineen (taulukko 22) ja myös ulkoisen standardin valinnasta. Kuona- ja spinellianalyysissä kumpikaan edellä mainituista ei ole sama, mikä tekee pitoisuuksien vertailun luotettavuuden arvioinnista hankalaa. Sama haaste on edessä kuparifaasin tulosten kanssa, kun analysointiin soveltuva standardi saadaan valmistettua.

Taulukko 23. Hivenainemetallien pitoisuuksien (ppmw) vertailua kuonan seassa olevien spinellien ja sulien kuonien välillä.

			pO ₂ 10 ⁻⁷ atm	pO ₂ 10 ⁻⁶ atm	pO ₂ 10 ⁻⁵ atm
FeO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ koesarja 2	Mo	spinellissä	257.9	72.1	113.5
		kuonassa	6349.8	6157.9	5280.4
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>4.06 %</i>	<i>1.17 %</i>	<i>2.15 %</i>
	Re	spinellissä	0.331	0.160	0.067
		kuonassa	0.029	0.026	0.031
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>1147 %</i>	<i>612 %</i>	<i>218 %</i>
	Ir	spinellissä	0.065	0.074	1.914
		kuonassa	0.003	0.005	0.040
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>1973 %</i>	<i>1391 %</i>	<i>4769 %</i>
	Pb	spinellissä	32.14	0.26	41.32
		kuonassa	1857.0	5171.4	5120.4
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>1.73 %</i>	<i>0.01 %</i>	<i>0.81 %</i>
FeO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO koesarja 1	Mo	spinellissä	221.1	115.3	22.6
		kuonassa	7960.8	7325.1	5645.7
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>2.78 %</i>	<i>1.57 %</i>	<i>0.40 %</i>
	Re	spinellissä	0.415	0.232	0.176
		kuonassa	0.044	0.022	0.020
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>949 %</i>	<i>1044 %</i>	<i>898 %</i>
	Ir	spinellissä	0.055	0.039	1.206
		kuonassa	0.002	0.003	0.031
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>2748 %</i>	<i>1135 %</i>	<i>3836 %</i>
	Pb	spinellissä	0.07	0.64	5.96
		kuonassa	1035.2	4297.4	4559.2
		<i>spinelli/kuona</i>	<i>0.01 %</i>	<i>0.01 %</i>	<i>0.13 %</i>

7. Yhteenveto

Tässä diplomityössä tutkittiin lyijyn, molybdeenin, iridiumin ja reniumin jakautumista sekundäärisen kuparin pyrometallurgisen prosessoinnin olosuhteissa hapen osapaineen funktiona. Tarkasteltavat faasit olivat metallinen kupari, spinellikyllästeinen rautasilikaattikuona (myös noin 5 m-% kalsiumoksidilisäyksellä) sekä alumiini-rautaspinelli. Käytetyn koemenetelmän päävaiheet olivat tasapainotus, nopea sammutus sekä suora faasikoostumusanalyysi EPMA- ja LA-ICP-MS-menetelmillä. Kaikille kokeille tehtiin myös toistokokeet, ja molemmat sarjat käsittivät 12 koetta. Haluttu hapen osapaine muodostettiin CO-CO₂-kaasuseoksella kaasujen suhdetta muuttamalla. Kokonaiskaasuvirtaus oli aina 300 ml/min (NTP).

Kirjallisuusosuudessa käytiin läpi sekundäärikuparin prosessointireittejä, jakaumakertoimen termodynaamista taustaa ja alumiinioksidin (sekä sivuten kalsiumoksidin) vaikutusta rautasilikaattityyppisten kuonien ominaisuuksiin lähinnä kuparihäviöiden näkökulmasta. Alumiinioksidilisäys saattaa lisätä mekaanisia kuparihäviöitä kuonan viskositeetin ja kiinteiden partikkelien osuuden kasvaessa, mutta toisaalta kirjallisuuslähteiden perusteella kuparin kemiallinen kuonaliukoisuus vaikuttaa alenevan hieman.

Tutkittavien metallien jakautumiskäyttäytymistä kuparin prosessoinnin olosuhteissa käsitteleviä kirjallisuuslähteitä etsittäessä kävi selväksi, että tutkimuksen määrä on hyvin vähäinen lyijyä lukuun ottamatta. Molybdeenin jakautumista on tutkittu hieman kuona-kivi-kuparisysteemissä, mutta iridiumin ja reniumin käyttäytymisestä kuparin prosessoinnin olosuhteissa ei löytynyt koellista tutkimusta. Geologisen kirjallisuuden puolelta löytyi kuitenkin lähteitä, joissa on tutkittu molybdeenin, iridiumin ja reniumin liukoisuuksia lähinnä silikaattisuliin. Vertailua näiden tutkimusten tulosten kanssa on syytä suorittaa varauksella, sillä koetekniikka, lämpötila ja sulan koostumus saattavat olla hyvin erilaisia kuparin prosessointiolosuhteisiin liittyvään tutkimukseen verrattuna. Tulosten vertailukelpoisuutta heikentää myös käytettyjen analyysimenetelmien erilaisuus. Geologisissa tutkimuksissa pitoisuudet on yleensä määritetty liuosanalyysien, jolloin kuona ja metalli on fyysisesti erotettava toisistaan. Tällaisessa menetelmässä pienikin epätarkkuus erotusvaiheessa voi muuttaa tuloksia huomattavasti, eikä esimerkiksi sulassa olevien kiinteiden faasien pitoisuuksia voida analysoida erikseen. Edellä mainituista seikoista huolimatta tämän työn tuloksista löydettiin joitakin yhtäläisyyksiä geologisten tutkimusten kanssa.

Kirjallisuuslähteiden perusteella lyijy jakautuu enemmän kuparifaasiin pelkistävimmissä olosuhteissa tasapainossa rautasilikaattikuonan kanssa ja jakaumakerroin saavuttaa arvon 1 hapen

osapainealueella $10^{-8.5} - 10^{-7.5}$ atm. Tätä hapettavammissa olosuhteissa suurin osa lyijystä päätyy kuonaan. Kuonaan jakautuvan lyijyn osuus pienenee kuonan emäksisyyden lisääntyessä, sillä lyijy liukenee todennäköisesti emäksisenä oksidina PbO.

Molybdeeni jakautuu voimakkaasti kuonafaasiin hapen osapainealueella $10^{-11.6} - 10^{-10.2}$ atm ja kuonaan jakautuva osuus kasvaa hapen osapaineen funktiona. Kyseinen alue, alle 10^{-10} atm, ei kuitenkaan kuulu tässä työssä tutkittuun hapen osapainealueeseen. Geologisen kirjallisuuden perusteella molybdeenin pitoisuus silikaattisulassa nousee hapen fugasiteetin kasvaessa, ja molybdeenin liukoisuusmuodoksi ehdotetaan oksidimuotoja MoO₂ tai MoO₃. Myös iridiumin ja reniumin sulapitoisuudet nousevat hapen fugasiteetin kasvaessa, ja ehdotetut liukoisuusmuodot ovat iridiumille IrO₂ tai Ir₂O₃ ja reniumille ReO₂ tai ReO₃.

Tutkituista hivenainemetalleista jakaumakerroin kupari- ja kuonafaasin välillä pystyttiin määrittämään ainoastaan iridiumille, koska muiden metallien pitoisuudet kuparissa olivat alle EPMA:n määrittämissä raja-arvoissa. Kuparifaasin ablaatiokäyttäytyminen eroaa suuresti kuona- ja spinellifaasin käyttäytymisestä laserablaatioanalyysin aikana, joten luotettavien analyysitulosten saamiseksi ulkoisena standardina tulisi käyttää esimerkiksi metallista kuparia pienin hivenainelisyksin. Tällaista standardia ei toistaiseksi ole olemassa, joten kuparifaasia ei voitu analysoida LA-ICP-MS-menetelmällä. Kuonapitoisuudet kaikille tutkituille metalleille kyettiin määrittämään luotettavasti laserablaatioanalyysillä. Myös kuonan sekaan korkeammilla hapen osapaineilla muodostuneiden spinellien koostumusta analysoitiin laserilla, mutta tilastollisen luotettavuuden parantamiseksi ja esimerkiksi kuona-spinelli-jakaumakertoimien määrittämiseksi spinelleistä tarvitaan enemmän näytekohtaisia analyysipisteitä. Vaikuttaa kuitenkin, että iridium- ja reniumpitoisuudet spinelleissä ovat huomattavasti korkeampia kuin sulissa kuonissa.

Tämän tutkimuksen tulosten perusteella iridiumin jakaumakerroin kuparin ja sulan kuonan välillä on noin $10^{6.2}$, ja arvo pysyy lähes vakiona hapen osapainealueella $10^{-10} - 10^{-6}$ atm. 10^{-5} atm osapaineella iridiumin kuonapitoisuus kasvaa huomattavasti, jolloin liukoisuusmuodon ehdotetaan muuttuvan metallisesta oksidimuotoon Ir₂O₃. Lyijylle, molybdeenille ja reniumille pystyttiin tulosten perusteella määrittämään vain jakaumakertoimien maksimiarvot. Lyijyn jakaumakertoimen arvo on $< 10^5$ ($p_{O_2} 10^{-10}$ atm) ja < 0.35 ($p_{O_2} 10^{-5}$ atm), molybdeenin < 0.062 ja reniumin $< 10^{4.3}$ koko tükittulla hapen osapainealueella. Näiden metallien liukoisuusmuotoihin ei otettu kantaa.

Molybdeenin kuonapitoisuus laskee hapen osapaineen kasvaessa, mikä on ristiriidassa geologisten tutkimusten kanssa. Reniumin kuonapitoisuus vaikuttaa pysyvän melko vakiona kaikilla tutkituilla hapen osapaineilla, mikä ei myöskään vastaa geologisessa kirjallisuudessa esitettyjä tuloksia. On kuitenkin muistettava geologisten tutkimusten eri olosuhteet. Joskus näissä tutkimuksissa liukoisuuksia silikaattisuliin tutkitaan myös käytännössä tutkittavan metallin saturaatioissa (metallin alkupitoisuus on huomattavasti korkeampi kuin 1 m-% tai esimerkiksi upokas on valmistettu tutkittavasta metallista) eli tulokset edustavat joissakin tapauksissa lähinnä sulaliukoisuuden maksimiarvoa kyseisellä hapen fugasiteetilla. Tämän tutkimuksen kuonaliukoisuudet on saavutettu tasapainossa kupari- ja kaasufaasien kanssa.

Molybdeeni ja iridium eivät jakaudu tutkimuksen olosuhteissa kaasufaasiin, mutta lyijy vaikuttaa höyrystyvän kaasuihin pelkistävämmissä olosuhteissa ja renium koko tutkitulla hapen osapainevälillä. Reniumin yhteenlaskettu pitoisuus kuparissa, sulassa kuonassa ja spinelleissä on alle 180 ppmw kaikilla hapen osapaineilla. Pelkistävämmissä olosuhteissa kuparifaasin seassa esiintyneissä erkaumissa havaittiin kuitenkin merkittäviä reniumpitoisuuksia. Erkaumat sisältävät myös iridiumia ja molybdeenia. Iridiumilla on muiden platinaryhmän metallien tavoin taipumus muodostaa [PGM]₃M₁-tyyppisiä hyvin stabiileja intermetallisia yhdisteitä, joten erkaumien arvellaan koostuvan ainakin osittain Ir₃[Mo,Re]-yhdisteistä.

Tämä diplomityö jatkaa metallurgisen termodynamiikan ja mallinnuksen tutkimusryhmässä suoritettua kokeellista tutkimusta alkuaineiden jakaumista sekundäärinen kuparinsulatuksen olosuhteissa Katri Avarmaan sekä Simon Yliahon kokeiden kanssa. Saavutettujen tulosten perusteella voidaan jo melko kattavasti havainnoida hivenainemetallien käyttäytymistä sekundäärinen kuparinsulatuksen (simuloiduissa) prosessiolosuhteissa.

8. Jatkotutkimusehdotukset

Lyijyn, molybdeenin ja reniumin (sekä myös muiden kuonaan jakautuvien tai voimakkaasti haihtuvien metallien) jakaumakertoimien määrittäminen edellyttää kuparifaasin analysointiin sopivan standardin valmistamista. Tässä keskeisenä vaatimuksena on hivenaineiden mahdollisimman homogeeninen jakautuminen standardimateriaalissa. Kuten kuvista 32 ja 41 b) havaitaan, ainaakaan yhden massaprosentin hivenainelisäyksillä tähän ei päästä pelkistävimmässä olosuhteissa, sillä kuparifaasiin muodostuu Ir-Re-Mo-erkaumia. Kuvan 47 perusteella korkeimmassa hapen osapaineessa jopa iridiumin jakautuminen on kuitenkin verrattain homogeenista alkuperäisen

pitoisuuden ollessa 1 m-% kuparin määrästä. Tasaista jakautumista voidaan vielä edistää suorittamalla uusi tasapainotuskoe, jossa iridiumlisäys on vain puolet alkuperäisestä, ja valmistamalla ulkoinen standardi tämän kokeen kuparifaasista. Myös nikkelin lisääminen systeemiin ja sen käyttäminen sisäisenä standardialkuaineena on pohtimisen arvoista.

Standardin valmistaminen on mahdollista Geologian Tutkimuskeskuksen laitteistolla. Valmistuksen päävaiheet ovat (kokeen tasapainotus ja sammutus, hieenvalmistus), edustavan näytteen otto kuparifaasista, näytteen tarkka punnitseminen, näytteen liuotus ja liuoksen pitoisuuksien määrittäminen vertailemalla standardiliuosten pitoisuuteen (*solution nebulization-ICP-MS*). Näiden vaiheiden jälkeen kyseistä kuparifaasia, tarkemmin sanottuna upokkaan puoliksi sahaamisessa syntyneitä toista puoliskoja (koska toinen puolisko on enemmän tai vähemmän tuhoutunut edustavan näytteen oton yhteydessä), voidaan käyttää ulkoisena standardina muiden näytteiden analysoinnissa. Tällä standardilla voidaan kuitenkin analysoida vain tässä työssä esiintyviä hivenaineita, jos tasapainotuskokeeseen ei lisätä muita hivenaineita. Muiden aineiden lisäys vaikeuttaisi kuitenkin entisestään homogeenisen faasin muodostumista.

Tämän työn laseranalyysien aikana, kuten myös muiden termodynamiikan tutkimusryhmän jäsenten tutkimien metallien analyysien yhteydessä, on opittu paljon uutta laseranalyysin interferensseistä ja interferenssi-ilmiön laajuudesta. Läheskään kaikki ongelmat eivät kuitenkaan ole vielä tiedossa, saati ratkaistuina. Jotta saavutetaan täysi varmuus pitoisuuksien oikeellisuudesta, lisätutkimus interferensseistä on välttämätöntä. Geologisen kirjallisuuden puolella interferenssejä on jo tutkittu melko paljon tiettyjen alkuaineiden isotooppien osalta, mutta synteettisten näytteiden matriisit eroavat huomattavasti geologisten näytteiden matriiseista, joten tilannekohtaista tutkimusta on tehtävä. Sellaisten alkuaineiden osalta, jotka pystytään määrittämään myös EPMA:n määrittämissä rajoissa, laserin antamia pitoisuuksia voidaan vertailla EPMA:n pitoisuuksiin, ja näin saada viitteitä pitoisuuksien luotettavuudesta. Tämä vertailu ei kuitenkaan aina johda oikeisiin johtopäätöksiin, sillä kuten tämän työn renium-analyyseista huomattiin, myös EPMA on menetelmänä altis virheellisille tuloksille.

Tämän työn tulosten perusteella renium vaikuttaa haihtuvan kaasufaasiin voimakkaasti kaikilla hapen osapaineilla, erityisesti hapettavammassa olosuhteissa (pelkistävimmissä olosuhteissa reniumia löytyy kuparifaasiin muodostuneista erkaumista). Lyijy taas vaikuttaa haihtuvan kaasufaasiin suuremmissa määrin pelkistävässä olosuhteissa. Haihtumisen määrälliseksi varmistamiseksi poistokaasujen renium- ja lyijypitoisuudet tulisi analysoida, mutta käytännössä tämä

on varmasti hankalaa. Kaasun poistoputkistoon ei muodostunut mitään kiinteää faasia josta pitoisuuksia voitaisiin analysoida, vaan analyysit olisi suoritettava kaasusta.

Reniumin kuonapitoisuuksissa havaittiin poikkeamia 10^{-9} ja 10^{-8} atm hapen osapaineilla suoriteissa kokeissa. Poikkeamat olivat tutkitun osapainealueen keskivaiheilla, minkä vuoksi niiden voidaan epäillä johtuvan ongelmista tasapainotuksessa eikä esimerkiksi reniumin liukoisuusmuodon vaihtumisesta. Lasersignaalien perusteella yllättävän suuret pitoisuudet eivät myöskään johtuneet erkaumista tai muusta heterogeenisestä jakautumisesta kuonaan. Kokeet on toistettava ja uudelleenanalysoitava, jotta saadaan varmuus pitoisuuksien todenmukaisuudesta. Uusia kokeita on suoritettava myös korkeammilla hapen osapaineilla, jotta kuonan sekaan muodostuneiden spinellien hivenainepitoisuuksia saadaan analysoitua useammasta kohdasta *per* näyte. Näin voidaan tarkastella spinellifaasin mahdollista heterogeenisuutta ja saadaan myös tuloksiin tilastollista luotettavuutta.

Alakappaleessa 6.3.2. esitetään sulan kuonafaasin laseranalyysikuoppien pohjalle korkealla kuonan kuparipitoisuudella muodostuneita pylväitä, joissa on alustavien EDS-analyysien perusteella huomattavasti korkeampi kuparipitoisuus kuin kuonamatriisissa. Myös näiden pylväiden hivenainekoostumus saattaa hyvinkin poiketa kuonan vastaavasta koostumuksesta, ja näin aiheuttaa tuloksiin fraktiointia. Vastaavien pylväiden tarkkaa koostumusta ei ole analysoitu, joten hivenainneiden taipumuksesta rikastua niihin ei ole tietoa. Pylväiden tarkka koostumus tulisi siis analysoida, vaikkakin soveltuvan menetelmän löytäminen saattaa olla hankalaa pylväiden muodosta ja pienestä koosta johtuen.

Jakaumien lämpötilariippuvuuteen ei ole otettu kantaa tässä työssä, sillä kokeet suoritettiin vakio-*lämpötilassa*. Kirjallisuuskatsauksessakaan riippuvuutta ei juurikaan käsitelty, johtuen suurelta osin tämän työn hivenainemetalleihin keskittyvän tutkimuksen vähäisyydestä. Lähes olemattoman tutkimusaktiivisuuden vuoksi (pois lukien lyijy) olisi varmasti mielekästä laajentaa näiden metallien jakaumien kokeellista tutkimusta kattamaan myös muita lämpötiloja ja mahdollisesti myös erilaisia kuonan koostumuksia. Kun tavoitteena on jakaumakerrointen määrittäminen, ei uusia kokeita esimerkiksi eri lämpötiloissa kuitenkaan kannata suorittaa ennen kuin kuparifaasin pitoisuuksien luotettavaan analysointiin liittyvät haasteet on ratkaistu.

Työn yhtenä tavoitteena oli vertailla hivenainemetallien käyttäytymistä kahdella eri kuonalla tasapainotetuissa näytteissä. Kirjallisuuskatsauksen mukaan kalsiumoksidin tulisi emäksisenä oksidina vaikuttaa kuonaliukoisuuksiin ja täten jakaumakerrotimeihin. Tässä työssä havaitut vaikutukset rajoittuivat pääasiassa lyijyn kuonaliukoisuuden pienenemiseen hapettavissa olosuhteissa ja

molybdeenin kuonaliukoisuuden kasvamiseen koko tutkitulla hapen osapainealueella kalsiumoksidilisäyksen seurauksena. Vaikutus metallien käyttäytymiseen olisi tullut varmasti paremmin esille, mikäli kalsiumoksidilisäys olisi ollut suurempi, esimerkiksi 10 m-% (tässä työssä lisäys oli 4.7 m-%).

Joissakin artikkeleissa [47, 183] esitetään lähinnä teoreettisiin tarkasteluihin ja laskelmiin perustuen, että useiden hivenaineiden systeemissä hivenaineet eivät vaikuttaisi toistensa käyttäytymiseen. Shuva *et al.* kuitenkin muistuttivat katsauksessaan [34] metallien välisten vuorovaikutusten huomioon ottamisesta monen hivenaineen systeemeissä, varsinkin teollisten prosessien metallien jakaumia tarkasteltaessa. Hivenaineiden välistä vuorovaikutusta on tutkittu kokeellisesti Johnson *et al.* [184, 185] toimesta hivenaineilla As, Sb, Bi, Se ja Te, jolloin havaittiin vismutin ja seleenin kuonaliukoisuuksien olevan alhaisempia monen hivenaineen systeemissä. Tämän työn hivenaineiden vaikutuksia toistensa käyttäytymiseen voisi tutkia tekemällä kokeita yhden hivenaineen systeemeillä ja vertailemalla saatuja tuloksia tämän työn tuloksiin. Tällaisten kokeiden suorittaminen ei kuitenkaan välttämättä ole realistista johtuen kokeiden suuresta määrästä ja niiden koostumuksen analysoinnin kalleudesta.

Lähteet

- [1] A. Anindya. *Minor Elements Distribution during the Smelting of WEEE with Copper Scrap*. Väitöskirja. School of Civil, Environmental & Chemical Engineering, RMIT University, 2012.
- [2] C.P. Baldé & F. Wang & R. Kuehr & J. Huisman *The global e-waste monitor – 2014*. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015.
- [3] R. Widmer & H. Oswald-Krapf & D. Sinha-Khetriwal & M. Schnellmann & H. Boni. *Global perspectives on e-waste*. Environmental Impact Assessment Review, 2005. Vol. 25:5. S. 436-458.
- [4] Euroopan Komission direktiivi 2008/98/EC (Waste Framework Directive) <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/> (avattu 21.10.2016)
- [5] B.C.J. Zoeteman & H.R. Krikke & J. Venselaar. *Handling WEEE waste flows: on the effectiveness of producer responsibility in a globalizing world*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010. Vol. 47. S. 415–436.
- [6] J. Puckett & L. Byster & S. Westervelt & R. Gutierrez & S. Davis & A. Hussain & M. Dutta. *Exporting Harm: The High-Tech Trashing of Asia*. The Basel Action Network and Silicon Valley Toxics Coalition, 2002. <http://archive.ban.org/E-waste/technotrashfinalcomp.pdf> (avattu 17.6.2016)
- [7] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) - Joint declaration of the European Parliament, the Council and the Commission relating to Article 9. Official Journal L 037, 13/02/2003 S. 24–39. Suomeksi: http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:ac89e64f-a4a5-4c13-8d96-1fd1d6bcaa49.0006.02/DOC_1&format=PDF (avattu 17.6.2016)
- [8] EMPA, 2009. E-Waste Guide. <http://ewasteguide.info/node/4074> (avattu 20.6.2016)
- [9] B.R. Babu & A.K. Parande & C.A. Basha. *Electrical and electronic waste: A global environmental problem*. Waste Management and Research, 2007. Vol. 25:4. S. 307-318.
- [10] S. Wilkinson & N. Duffy & M. Crowe & K. Nolan. *Waste from Electrical & Electronic Equipment*. Environmental Protection Agency, Ireland, 2001.

- [11] C. Hagelüken & T.V. Kerckhoven. *Coping with Challenges in WEEE – Recycling by Using State-of-Art Smelting & Refining Processes*. Esitetty viidennessä International Electronics Recycling -kongressissa 2006.
- [12] J. Brusselaers & F.E. Mark & L. Tange. *Using Metal-Rich WEEE Plastics as Feedstock / Fuel Substitute for an Integrated Metals Smelter*. Plastics Europe, 2006.
- [13] K. Avarmaa. *Jalometallien jakautuminen kuparikiven ja kuonan välillä*. Diplomityö, 123+21 s. Aalto-yliopisto, 2014. Saatavilla: <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/12684>
- [14] International Copper Study Group (ICSG): *The World Copper Factbook, 2015*. Saatavilla: <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/viewdownload/170/2092> (ladattu 15.6.2016)
- [15] M.E. Schlesinger & M.J. King & K.C. Sole & W.G. Davenport. Extractive Metallurgy of Copper, fifth edition, 2011. Chapter 19: *Chemical Metallurgy of Copper Recycling*. S. 389-396. ISBN: 978-0-08-096789-9
- [16] G.R.F.A. Flores & S. Nikolic & P.J. Mackey. *ISASMELT™ for the Recycling of E-Scrap and Copper in the U.S. Case Study Example of a New Compact Recycling Plant*. JOM, 2014. Vol. 66:5.
- [17] M.E. Henstock. *The Recycling of Non-Ferrous Metals*. International Council on Metals and the Environment (ICME) (Ottawa, ON: ICME, 1996). S. 111–133.
- [18] K. Huitu. *Using of secondary raw materials in copper processing*. Helsinki University of Technology publications in materials science and metallurgy, TTK-MK-152, 2003. S. 43-51.
- [19] R.L. Reid. *High-tech low-grade recycling*. Scrap, 1999. Vol. 56:3. S. 76-80.
- [20] E. Oshima & T. Igarashi & N. Hasegawa & H. Kumada. *Recent operation for treatment of secondary materials at Mitsubishi process*. In J. A. Asteljoki & R. L. Stephens (Eds.), *Sulfide smelting '98* (pp. 597-606). Warrendale, PA: TMS, 1998.
- [21] M. Potesser & H. Antrekowitsch & B. Hollets. *The elliptical anode furnace - a metallurgical comparison - part one*. In A. E. M. Warner & C. J. Newman & A. Vahed & D. B. George & P. J. Mackey & A. Warczok (Eds.), *Copper 2007, Vol. III Book 1: The Carlos Díaz symposium on pyrometallurgy*. S. 667-680. Montreal: CIM.

- [22] A. Deneys & A. Enriquez. *Scrap melting in the anode furnace and the development of coherent jet technology in copper refining*. In J. Kapusta & T. Warner (Eds.), *International Peirce-Smith converting centennial*. S. 321-338. Warrendale, PA: TMS, 2009.
- [23] C. Risopatron. *Copper scrap recycling project*. International Copper Study Group, 2007.
- [24] A. Khaliq & M.A. Rhamdhani & G. Brooks & S. Masood. *Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective*. Resources, 2014. Vol. 3. S. 152-179.
- [25] WEEE Recycling. Chapter 5: B. Ebin & M.I. Isik. *Pyrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE*. S. 107-137. E-kirjan ISBN: 978-0-12-803364-7
- [26] J. Wood & S. Creedy & R. Matuszewicz & M. Reuter. *Secondary copper processing using Outotec Ausmelt TSL technology*. Proceedings of MetPlant, 2011. S. 460-467.
- [27] Ausmelt/Isasmelt Matte Smelting: Part One. Total Materia database, 2011.
<http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=KTN&NM=266> (avattu 11.11.2016)
- [28] Isasmelt™. High productivity clean smelting: Proven, cost-effective top-submerged lance smelting. Glencore Isasmelt brochure, 2015. 12 s. S. 6-7. Saatavilla: http://www.glencoretechnology.com/EN/Publications/Publications/Isasmelt%20Brochure_en.pdf (ladattu 5.1.2017)
- [29] C.H. Pitt & M.E. Wadsworth. *An assessment of energy requirements in proven and new copper processes*. Final report prepared for the United States Department of Energy, Division of Industrial Energy Conservation, 1980. 362 s. Report number: DOE/CS/40132-T1
- [30] F.E. Mark & T. Lehner. *Plastics Recovery from Waste Electrical & Electronic Equipment in Non-Ferrous Metal Processes*. Brussels: Association of Plastics Manufacturers in Europe, 2000. 23 s. Saatavilla: http://depa.fquim.unam.mx/ipm/introd_ing_metymat/mat_apoyo/bal_macro_energia/plastic_recycling.pdf
- [31] K. Avarmaa & H. O'Brien & H. Johto & P. Taskinen. *Equilibrium distribution of precious metals between slag and copper matte at 1250-1350 °C*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2015. Vol. 1. S. 216-228.

- [32] H.M. Henao & K. Yamaguchi & S. Ueda. *Distribution of precious metals between copper metal and iron silicate slag at 1573 K*. In: TMS Fall Extraction & Processing: Sohn International Symposium, San Diego, USA, 2006. S. 723-729.
- [33] K. Yamaguchi. *Distribution ratios of platinum and palladium between iron oxide slags and molten copper*. Proceedings of Copper 2013, Chile. S. 775-784.
- [34] M.A.H Shuva & M.A. Rhamdhani & G.A. Brooks & S. Masood & M.A. Reuter. *Thermodynamics data of valuable elements relevant to e-waste processing through primary and secondary copper production – a review*. Journal of Cleaner Production, 2016. Vol. 313. S. 795-809.
- [35] R. Kaur & D. Swinbourne & C. Nexhip. *Nickel, lead and antimony distributions between ferrous calcium silicate slag and copper at 1300 °C*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2009. Vol. 118. S. 65-72.
- [36] J.H. Heo & S.-S. Park & J.H. Park. *Effect of slag composition on the distribution behavior of Pb between $Fe_tO-SiO_2-(CaO, Al_2O_3)$ slag and molten copper*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012. Vol. 43. S. 1098-1105.
- [37] H.G. Kim & H.Y. Sohn. *Effects of CaO, Al₂O₃, and MgO Additions on the Copper Solubility, Ferric/Ferrous Ratio, and Minor-Element Behavior of Iron-Silicate Slags*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998. Vol. 29B. S. 583-590.
- [38] Euroopan Komissio. *Critical raw materials for the EU*. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials, 2010. Saatavilla: <http://www.euromines.org/files/what-we-do/sustainable-development-issues/2010-report-critical-raw-materials-eu.pdf> (ladattu 14.7.2016)
- [39] P.A. Wäger. *Scarce metals - Applications, supply risks and need for action*. Notizie di Politeia, 2011. S. 57-66.
- [40] Euroopan Komissio. *Report on critical raw materials for the EU*. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials, 2014. Saatavilla: http://www.catalysiscluster.eu/wp/wp-content/uploads/2015/05/2014_Critical-raw-materials-for-the-EU-2014.pdf (ladattu 14.11.2016)
- [41] C. Hagelüken & C.E.M. Meskers. *Complex Life Cycles of Precious and Special Metals*. in T. Graedel & E. van der Voet (editors): Linkages of Sustainability, The MIT Press, Cambridge, MA, 2010.

- [42] J.A. Shields. *Applications of Molybdenum Metal and Its Alloys*. IMOA, 2013. 44 s. http://www.imoa.info/download_files/molybdenum/Applications_Mo_Metal.pdf (ladattu 15.7.2016)
- [43] C. Hagelüken. *Recycling the Platinum Group Metals: A European Perspective*. Platinum Metals Review, 2012. Vol. 56:1. S. 29-35.
- [44] Asian Metal Pedia: Uses of Lead. <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/application.shtml> (avattu 17.10.2016)
- [45] M.E. Schlesinger & M.J. King & K.C. Sole & W.G. Davenport. *Extractive Metallurgy of Copper*, fifth edition, 2011. Chapter 5: *Matte Smelting Fundamentals*. S. 73-88. ISBN: 978-0-08-096789-9
- [46] A. Yazawa. *Slag-metal and slag-matte equilibria and their process implications*. 2nd International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes: Proceedings, 1984. S. 701-720.
- [47] M. Nagamori & P.J. Mackey & P. Tarassoff. *Copper solubility in FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ slag and distribution equilibria of Pb, Bi, Sb and As between slag and metallic copper*. Metallurgical Transactions B, 1975. Vol. 6:2. S. 295-301.
- [48] Y. Takeda & S. Ishiwata & A. Yazawa. *Distribution Equilibria of Minor Elements between Liquid Copper and Calcium Ferrite Slag*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1983. Vol. 24:7. S. 518-528.
- [49] S. Seetharaman (editor). *Treatise on Process Metallurgy. Volume 3: Industrial Processes*. Chapter 2.1: *Copper Production*. Elsevier, 2014. S. 534-624. ISBN: 978-0-08-096988-6
- [50] E. De Wilde & I. Bellemans & M. Kampforts & M. Guo & B. Blanpain & N. Moelans & K. Verbeken. *Investigation of High Temperature Slag/Copper/Spinel Interactions*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016. Vol. 47. S. 1-14.
- [51] B.J. Elliot. *The effect of slag composition on copper losses to silica-saturated iron silicate slags*. Master's Thesis, 1977. Faculty of Engineering, University of Witwatersrand, Johannesburg.
- [52] L. Paulina. *Distribution of bismuth between copper and FCS slags*. Väitöskirja, School of Civil & Chemical Engineering, RMIT, 2012. 170 s.

- [53] S. Mostaghel. *Influence of alumina on the zinc slag fuming processes. An experimental study on physical properties and leaching behaviour of the generated fayalite-type slag*. Väitös-kirja, 2012. Luleå teknillinen yliopisto, mineraalien ja metallien tutkimuslaboratorio. 64 s. (+ artikkelit)
- [54] S. Mostaghel & T. Matsushita & C. Samuelsson & B. Björkman & S. Seetharaman. *Influence of alumina on physical properties of an industrial zinc-copper smelting slag. Part 3 – melting behaviour*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2013. Vol. 122:1. S. 56-62.
- [55] S. Mostaghel & T. Matsushita & C. Samuelsson & B. Björkman & S. Seetharaman. *Influence of alumina on physical properties of an industrial zinc-copper smelting slag. Part 1 – viscosity*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2013. Vol. 122:1. S. 42-48.
- [56] S. Mostaghel & T. Matsushita & C. Samuelsson & B. Björkman & S. Seetharaman. *Influence of alumina on physical properties of an industrial zinc-copper smelting slag. Part 2 – apparent density, surface tension and effective thermal diffusivity*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2013. Vol. 122:1. S. 49-55.
- [57] P. Vadasz & M. Havlik. *Density and surface tension of slag melts of the system Fe_2O_3 - FeO - CaO - SiO_2* . Ceramics-Silikaty, 1995. Vol. 39:3. S. 92-98.
- [58] J.W. Nowak & J.P. Hurley & J.A. Bieber. *The cause of surface tension increase with temperature in multicomponent aluminosilicates derived from coal-ash slags*. Journal of Materials Science, 1995. Vol. 30. S. 361-364.
- [59] B.J. Keene. *Slag Atlas; Surface tension of slag systems*. Second edition, 1995. Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, Germany. ISBN: 3-514-00457-9
- [60] H. Sano & K. Nishikawa & J.H. Hong & Y. Sasaki. *Considerations for the influence of slag composition on the copper loss in slag*. 10 s. Artikkelit esitetty Copper 2016 – konferenssissa Japanissa.
- [61] B. Zhao & E. Jak & P.C. Hayes. *The Effect of Al_2O_3 on Liquidus Temperatures of Fayalite Slags*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1999. Vol. 30B. S. 597-605.
- [62] F. Kongoli & A. Yazawa. *Liquidus surface of FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 - CaO -slag containing Al_2O_3 , MgO , and Cu_2O at intermediate oxygen partial pressures*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001. Vol. 32B. S. 583-592.

- [63] S.W. Ip & J.M. Toguri. *Entrainment behavior of copper and copper matte in copper smelting operations*. Metallurgical Transactions B, 1992. Vol. 23:3. S. 303-311.
- [64] L. Andrews. *Base metal losses to furnace slag during processing of platinum-bearing concentrates*. Master's Thesis. Faculty of Engineering, Built Environment and Information Technology, University of Pretoria, 2008. 145+60 s.
- [65] S.A. Nightingale & B.J. Monaghan. *Kinetics of spinel formation and growth during dissolution of MgO in CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2008. Vol. 39:5. S. 643-648.
- [66] L. Scheunis & M. Campforts & P.T. Jones & B. Blanpain & A. Malfliet. *The influence of slag compositional changes on the chemical degradation of magnesia-chromite refractories exposed to PbO-based non-ferrous slag saturated in spinel*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. Vol. 35:1. S. 347-55.
- [67] R. Altman. *Influence of Al₂O₃ and CaO on solubility of copper in silica-saturated iron silicate slag*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 1978. Vol. 87. S. c23-c28.
- [68] J. Gisby & P. Taskinen & J. Pihlasalo & Z. Li & M. Tyrer & J. Pearce & K. Avarmaa & P. Björklund & H. Davies & M. Korpi & S. Martin & L. Pesonen & J. Robinson. *MTData and the prediction of phase equilibria in oxide systems: thirty years of industrial collaboration*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016.
- [69] Lyijyn tuotantomäärät vuosittain: International Lead association. <http://www.ila-lead.org/lead-facts/lead-production--statistics> (avattu 28.12.2016)
- [70] H. Black. *Getting the Lead Out of Electronics*. Environmental Health Perspectives, 2005. Vol. 113:10. S. A682-685.
- [71] EU Direktiivi 2011/65/EU tiettyjen vaarallisten aineiden käytön rajoittamisesta sähkö- ja elektroniikkalaitteissa. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32011L0065> (avattu 7.11.2016)
- [72] V.L. Lanin. *Ultrasonic soldering in electronics*. Ultrasonics Sonochemistry, 2001. Vol. 8:4. S. 379-385.

- [73] S.G. Shina. *Green Electronics Design and Manufacturing: Implementing Lead-Free and RoHS-Compliant Global Products*. Reliability of Green Electronic Systems, Chapter (McGraw-Hill Professional, 2008)
- [74] W. Wang & A. Choubey & M.H. Azarian & M. Pecht. *An Assessment of Immersion Silver Surface Finish for Lead-Free Electronics*. Journal of Electronic Materials, 2009. Vol. 38:6. S. 815-827.
- [75] T. Shibutani & J. Wu & Q. Yu & M. Pecht. *Key reliability concerns with lead-free connectors*. Microelectronics Reliability, 2008. Vol. 48:10. S. 1613-1627.
- [76] International Molybdenum Association. Molybdeenin esiintyminen, louhinta, tuotanto ja pääkäyttökohteet. <http://www.imoa.info/index.php> (avattu 15.7.2016)
- [77] H. Walser & J.A. Shields. *Traditional and Emerging Applications of Molybdenum Metal and Its Alloys*. http://www.imoa.info/download_files/molyreview/IMOA_Newsletter/IMOA_Newsletter_2007_07.pdf (ladattu 15.7.2016)
- [78] T. Lehner. *Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Rönnskär Smelter*. Proceedings of the 1998 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, 1998. S. 42-47.
- [79] A.D. Westland & A.H. Webster. *Distribution of Molybdenum Between Slag, Copper Matte and Copper Metal at 1300°C*. Canadian Metallurgical Quarterly, 1990. Vol. 29:3. S. 217-225.
- [80] M. Park & S. Nakazawa & A. Yazawa. *Distribution Behavior of Molybdenum, Tin and Other Elements in Copper Smelting Systems*. Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, 1982. Vol. 38:1. S. 21-28.
- [81] A. Borisov & L. Danyushevsky. *The effect of silica contents on Pd, Pt and Rh solubilities in silicate melts: An experimental study*. European Journal of Mineralogy, 2011. Vol. 23 S. 355-367.
- [82] A. Holzheid & A. Borisov & H. Palme. *The effect of oxygen fugacity and temperature on solubilities of nickel, cobalt and molybdenum in silicate melts*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. Vol. 58:8. S. 1975-1981.
- [83] Encyclopedia of Astrobiology: *Oxygen Fugacity*. Springer, 2011. S. 1196. Online ISBN: 978-3-642-11274-4

- [84] HARFIR-Project Presentation to meeting of Critical Raw Materials Innovation Network, Brussels, February 10th 2015. http://www.harfir.eu/wp-content/uploads/2015/02/HARFIR_Presentation_to_CRM_InnoNet_by_AH_10-Feb-15.pdf (ladattu 19.7.2016)
- [85] A. Hirohata & G. Vallejo-Fernandez & K. O'Grady & G. Reiss & U. Nowak & L. Szunyogh & K. Takanashi & K. Ono. *Heusler alloys in magnetic recording*. Magnetics Technology International, 2014. S. 82-86.
- [86] United States Geological Survey. 2014 Minerals Yearbook: *Platinum Group Metals*. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/myb1-2014-plati.pdf> (avattu 15.11.2016)
- [87] Heusler Alloy Replacement for Iridium (HARFIR) projektin kotisivut. <http://www.harfir.eu/> (avattu 19.7.2016)
- [88] Iridiumin ja palladiumin hinnat. <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/> (hinnat katsottu 28.10.2016)
- [89] M.E Fleet & J.H. Crocket & W.E. Stone. *Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt*. Geochimica & Cosmochimica Acta, 1996. Vol. 60:13. S. 2397-2412.
- [90] M.E. Fleet & J.H. Crocket & W.E. Stone. *Partitioning of palladium, iridium, and platinum between sulfide liquid and basalt melt: Effects of melt composition, concentration, and oxygen fugacity*. Geochimica & Cosmochimica Acta, 1991. Vol. 55. S. 2545-2554.
- [91] J.M. Brenan & W.F. McDonough & R. Ash. *An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt*. Earth and Planetary Science Letters, 2005. Vol. 237. S. 855-872
- [92] A. Borisov & H. Palme. *The solubility of iridium in silicate melts: New data from experiments with Ir₁₀Pt₉₀ alloys*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995. Vol. 59:3. S. 481-485.
- [93] J. Amosse & M. Allibert & W. Fischer & M. Piboule. *Experimental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts - implications for the differentiation of platinum group elements during magmatic processes*. Chemical Geology, 1990. Vol. 81. S. 45-53.

- [94] H. St. C. O'Neill & D.B. Dingwell & A. Borisov & B. Spettel & H. Palme. *Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history*. Chemical Geology, 1995. Vol. 120. S. 255–273.
- [95] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2010. Millensifer, T. A. *Rhenium and Rhenium Compounds*. S. 1–22. Online ISBN: 9780471238966
- [96] AZo Materials: Rhenium. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1491> (avattu 3.11.2016)
- [97] W. Ertel & H. St. C. O'Neill & P.J. Sylvester & D. B. Dingwell & B. Spettel. *The solubility of rhenium in silicate melts: Implications for the geochemical properties of rhenium at high temperatures*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001. Vol. 65:13. S. 2161-2170.
- [98] K. Righter & M.J. Drake. *Metal-silicate equilibrium in a homogeneously accreting earth: new results for Re*. Earth and Planetary Science Letters, 1997. Vol. 146. S. 541-553
- [99] K. Nakajima. *Thermodynamic Analysis for the Controllability of Elements in the Recycling Process of Metals*. Environmental Science & Technology, 2011. Vol. 45. S. 4929-4936.
- [100] R. Hultgren & P.D. Desai & D.T. Hawkins & M. Gleiser & K.K. Kelley. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Society of Metals. USA, 1973. 1435 s.
- [101] J. Bode & J. Gerlach & F. Pawlek. *Measurement of the activities of antimony, arsenic, lead, and bismuth in liquid copper*. Erzmetall, 1971. Vol. 24. S. 480–485.
- [102] R.H. Eric & M. Timucin. *Phase relations and thermodynamics in the copper-lead-sulphur system*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1989. Vol. 89:5. S. 141-146.
- [103] A. Yazawa & T. Azakami. *Thermodynamics of removing impurities during copper smelting*. Canadian Metallurgical Quarterly, 1969. Vol. 8:3. S. 257-261.
- [104] P. Franke & D. Neuschütz. Thermodynamic Properties of Inorganic Materials. Part 5: Binary Systems. *Supplement 1. Copper-Iridium*. Springer, 2007. S. 1-3. E-kirjan ISBN: 978-3-540-45280-5

- [105] Alkuaineiden höyrynpaineiden määrittäminen välillä 10^{-15} - 10^{-3} atm. <http://mmrc.caltech.edu/PVD/manuals/Metals%20Vapor%20pressure.pdf>. Perustuu artikkeliin: C. B. Alcock & V. P. Itkin & M. K. Horrigan. *Vapour Pressure Equations for the Metallic Elements: 298-2500K*. Canadian Metallurgical Quarterly, 1984. Vol. 23:3. S. 309-313.
- [106] X. Lu & K. Nakajima & H. Sakanakura & K. Matsubae & H. Bai & T. Nagasaka. *Thermodynamic estimation of minor element distribution between immiscible liquids in Fe-Cu-based metal phase generated in melting treatment of municipal solid wastes*. Waste Management, 2012. Vol. 32. S. 1148-1155.
- [107] ASM Handbook vol 10. Materials Characterization. D.E. Leyden. *X-Ray Spectrometry*. ASM International, 1998 (elektroninen versio, viides painos). 1310 s. ISBN 0-87170-007-7
- [108] S.J.B. Reed. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, 2005. 232 s. E-kirjan ISBN: 978-0-511-12542-3
- [109] Kuva Cameca SX 100-laitteistosta. Camparis Analytical Center, University of Paris. http://camparis.ecceterra.fr/?page_id=190 (avattu 7.7.2016)
- [110] SDD - detektorin rakenne ja toimintaperiaatteet. http://www.uni-export.com.pl/files/Akcesoria_analityczne/SDD_Explained.pdf (ladattu 13.7.2016)
- [111] N. Chatterjee. *Electron Microprobe Analysis by Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry on the JEOL JXA-733 Superprobe*. Kurssimoniste, 2012. Massachusetts Institute of Technology. Department of Earth, Atmospheric & Planetary Sciences.
- [112] Wavelength Dispersive X-Ray Microanalysis Explained. Oxford Instruments, 2002. Saatavilla: https://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/OI_AppNote_WDS_Explained.pdf
- [113] S.J.B. Reed. *Optimization of Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry Analysis Conditions*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2002. Vol. 107:6. S. 497-502.
- [114] Yu. G. Lavrent'ev & V.N. Korolyuk & L.V. Usova. *Second Generation of Correction Methods in Electron Probe X-ray Microanalysis: Approximation Models for Emission Depth Distribution Functions*. Journal of Analytical Chemistry, 2004. Vol. 59:7. S. 600-616.

- [115] R.H. Packwood & J.D. Brown. *A Gaussian expression to describe $\phi(\rho z)$ curves for quantitative electron probe microanalysis*. X-Ray Spectrometry, 1981. Vol. 10:3. S. 138-146.
- [116] K.F.J Heinrich & D.E. Newbury (editors). *Electron Probe Quantitation*. Springer US, 1991. S. 31-75: J-L. Pouchou & F. Pichoir. *Quantitative Analysis of Homogeneous or Stratified Microvolumes Applying the Model "PAP"*. Print ISBN: 978-1-4899-2619-7
- [117] AZtecEnergy – In Depth. Application Note, Oxford Instruments. Saatavilla: <https://www.oxford-instruments.com/OxfordInstruments/media/nanoanalysis/brochures%20and%20thumbs/EDS%20App%20notes/EDS101.pdf>
- [118] K. Avarmaan kuparikivi-rautasilikaattikuonanäyte, diplomityön kirjoittaja suoritti analyysit sekä otti SEM-kuvan.
- [119] A.L. Gray. *Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry*. Analyst, 1985. Vol. 110. S. 551-556.
- [120] A. Michalska & M. Wojciechowski & E. Bulska & K. Maksymiuk. *Experimental study on stability of different solid contact arrangements of ion-selective electrodes*. Talanta, 2010. Vol. 82. S. 151-157.
- [121] J.S. Lee & H.B. Lim. *Laser ablation ICP-MS to determine Cu on a Si wafer prepared by ion sputtering*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. Vol. 26. S. 1534-1538.
- [122] I. Konz & B. Fernandez & M.L. Fernandez & R. Pereiro & A. Sanz-Medel. *Absolute Quantification of Human Serum Transferrin by Species-Specific Isotope Dilution Laser Ablation ICP-MS*. Analytical Chemistry, 2011. Vol. 83. S. 5353-5360.
- [123] Z. Qin & J.A. Caruso & B. Lai & A. Matusch & J.S. Becker. *Trace Metal imaging with high spatial resolution: Applications in biomedicine*. Metallomics, 2011. Vol. 3. S. 28-37.
- [124] M.I. Szyrkowska & K. Czernski & T. Paryjczak & A. Parczewski. *Ablative analysis of black and colored toners using LA-ICP-TOF-MS for the forensic discrimination of photocopy and printer toners*. Surface and Interface Analysis, 2010. Vol. 42. S. 429-437.
- [125] P. Weis & M. Duecking & P. Watzke & S. Menges & S. Becker. *Establishing a match criterion in forensic comparison analysis of float glass using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. Vol. 26. S. 1273-1284.

- [126] L.A. Solari & A. Gomez-Tuena & J.P. Bernal & O. Perez-Arvizu & M. Tanner. *U-Pb geochronology with an integrated LA-ICP-MS microanalytical workstation: achievements in precision and accuracy*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2010. Vol. 33. S. 309-317.
- [127] R. Arevalo, Jr. & W.F. McDonough & P.M. Piccoli. *In situ determination of first-row transition metal, Ga and Ge abundances in geological materials via medium resolution LA-ICP-MS*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011. Vol. 35. S. 253-273.
- [128] C.A. Heinrich & T. Pettke & W.E. Halter & M. Aigner-Torres & A. Audetat & D. Günther & B. Hattendorf & D. Bleiner & M. Guillong & I. Horn. *Quantitative Multi-element Analysis of Minerals, Fluid and Melt Inclusions by Laser-ablation Inductively-coupled-plasma Mass-spectrometry*. Geochimica & Cosmochimica Acta, 2003. Vol. 67:18. S. 3473-3497.
- [129] Ghent University: kaaviokuva LA-ICP-MS laitteistosta. http://www.analchem.ugent.be/ams_onderzoek_solid/ (avattu 8.6.2016)
- [130] D. Günther & B. Hattendorf. *Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Trends in Analytical Chemistry, 2005. Vol. 24:3. P. 255-265.
- [131] P. Sylvester (Editor). Laser Ablation–ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. Chapter 1: H. Longerich. *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS); an Introduction*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Volume 40, 2008. S. 1-18. ISBN 9-0-921294-49-8
- [132] J. Gonzales & S.H. Dundas & C.Y. Liu & X.L. Mao & R.E. Russo. *UV-femtosecond and nano-second laser ablation–ICP–MS: Internal and external repeatability*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. Vol. 21. S. 778-784.
- [133] F. Poitrasson & R. Freydier & X. Mao & S.S. Mao & R.E. Russo. *Femtosecond laser ablation ICP MS analysis of trace elements in solids*. Geochimica & Cosmochimica Acta, 2005. Vol. 69. A54.
- [134] J. Koch & M. Wälle & J. Pisonero & D. Günther. *Performance characteristics of ultra violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at 265 and 200 nm*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. Vol. 21. S. 932-940.

- [135] Q.Z. Bian & C.C. Garcia & J. Koch & K. Niemax. *Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminum and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. Vol. 21. S. 187-191.
- [136] Z. Li & Z. Hu & Y. Liu & S. Gao & M. Li & K. Zong & H. Chen & S. Hu. *Accurate determination of elements in silicate glass by nanosecond and femtosecond laser ablation ICP-MS at high spatial resolution*. Chemical Geology, 2015. Vol. 400. S. 11-23.
- [137] R.S. Houk & J.J. Thompson. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Mass Spectrometry Reviews, 1988. Vol. 7. S. 425-461.
- [138] H. Niu & R.S. Houk. *Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry*. Spectrochimica Acta, 1996. Part B 51. S. 779-815.
- [139] USGS:n geofysiikan ja -kemian keskus, johdanto ICP-MS - laitteistoon <http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html> (avattu 14.6.2016)
- [140] Nu Instruments Attom –laitteiston esite. <http://nu-ins.com/wp-content/uploads/2016/02/Attom-ES-Brochure.pdf> (avattu 12.7.2016)
- [141] Geologian Tutkimuskeskuksen LA-ICP-MS spesialisti Hugh O’Brienin haastattelu 27.6.2016.
- [142] R. Hergenröder. *A model of non-congruent laser ablation as a source of fractionation effects in LA-ICP-MS*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. Vol. 21. S. 505-516.
- [143] Z. Hu & Y. Liu & M. Li & S. Gao & L. Zhao. *Results for Rarely Determined Elements in MPI-DING, USGS and NIST SRM Glasses Using Laser Ablation ICP-MS*. Geostandards and Geoanalytical Research, 2009. Vol. 33:3. P. 319-335.
- [144] T. W. May & R. H. Wiedmeyer. *A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS*. Atomic Spectroscopy, 1998. Vol. 19:5. S. 150-155.
- [145] A. Montaser (Editor). *Inductively Coupled Plasma mass spectrometry*. John Wiley & Sons, 1998. 964 s. ISBN-13: 978-0471186205
- [146] F. Vanhaecke & L. Moens. *Overcoming spectral overlap in isotopic analysis via single- and multi-collector ICP–mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. Vol. 378. S. 232-240.

- [147] J. González & S.H. Dundas & C. Liu & X. Mao & R.E. Russo. *UV-femtosecond and nanosecond laser ablation-ICP-MS: internal and external repeatability*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. Vol. 21. S. 778-784.
- [148] T. Witte. *Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Examinations of the origins of polyatomic ions and advances in the sampling of particulates*. Doctoral Thesis, 2011. Iowa State University.
- [149] J. Koch & A. von Bohlen & R. Hergenröder & K. Niemax. *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. Vol. 19. S. 267-272.
- [150] H.-R. Kuhn & M. Guillong & D. Güenther. *Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. Vol. 378. S. 1069-1074.
- [151] D.C. Perdian & S.J. Bajic & D.P. Baldwin & R.S. Houk. *Time-resolved studies of particle effects in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry. Part 1. Investigation of nanosecond and femtosecond pulse width lasers and devices for particle size selection*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. Vol. 23. S. 325-335.
- [152] A.B. Murphy. *Transport Coefficients of Helium and Argon-Helium Plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1997. Vol. 25. S. 809-814.
- [153] Z. Wang & B. Hattendorf & D. Günther. *Analyte Response in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2006. Vol. 17. S. 641-651.
- [154] M. Gaboardi & M. Humayun. *Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. Vol. 24. S. 1188-1197.
- [155] P. Sylvester (Editor). *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Chapter 11: S. E. Jackson. *Calibration Strategies for Elemental Analysis by LA-ICP-MS*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Volume 40, 2008. S. 169-188. ISBN 9-0-921294-49-8

- [156] P. Sylvester (Editor). Laser Ablation–ICP–Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications. Jackson, S.E. *The application of Nd:YAG lasers in LA–ICP–MS*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Volume 29, 2001. S. 29-45.
- [157] S. Chenery & J.M. Cook. *Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe–inductively coupled plasma mass spectrometry – preliminary study*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1993. Vol. 8. S. 299-303.
- [158] A. Moissette & T.J. Shepherd & S.R. Chenery. *Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996. Vol. 11. S. 177-185.
- [159] L. Halicz & D. Günther. *Quantitative analysis of silicates using LA–ICP–MS with liquid calibration*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. Vol. 19. S. 1539-1545.
- [160] J.E. Reid & I. Horn & H.P. Longerich & L. Forsythe & G.A. Jenner. *Determination of Zr and Hf in a flux-free fusion of whole rock samples using laser ablation inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA–ICP–MS) with isotope dilution calibration*. Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 1999. Vol. 23. S. 149-155.
- [161] B. Fernández & F. Claverie & C. Pécheyran & O.F.X. Donard. *Solid-spiking isotope dilution laser ablation ICP–MS for the direct and simultaneous determination of trace elements in soils and sediments*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008. Vol. 23. S. 367-377.
- [162] Sylvester, P. (Editor). Laser Ablation–ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues. Appendix A2: W.L. Griffin & W.J. Powell & N.J. Pearson & S.Y. O’Reilly. *GLITTER: Data Reduction Software for Laser Ablation ICP-MS*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series Volume 40, 2008. S. 308-311. ISBN 9-0-921294-49-8
- [163] K. Avarmaa & H. O’Brien & P. Taskinen. *Equilibria of gold and silver between molten copper and FeO_x-SiO₂-Al₂O₃ slag in WEEE smelting at 1300 °C*. In proceedings of Molten 2016. S. 193-202.
- [164] S. Mitra (editor). Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Volume 162. Chapter 9: S. M. Mukhopadhyay. *Sample preparation for microscopic and spectroscopic characterization of solid surfaces and films*. Wiley & Sons, 2003. S. 377-411. ISBN (paperiversio): 9780471328452

- [165] O. Perttala. *Kuonan muodostaman autogeenivuorauksen reaktiot uunin seinällä*. Diplomityö, 100+138 s. Aalto-yliopisto, 2014. S. 27-32. Saatavilla: <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/15059> (avattu 21.6.2016)
- [166] C. D’Oriano & S. Da Pelo & F. Podda & R. Cioni. *Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS): setting operating conditions and instrumental performance*. *Periodico di Mineralogia*, 2008. Vol. 77:3. S. 65-74.
- [167] M. Motelica-Heino & S. Rauch & G.M. Morrison & O.F.X. Donard. *Determination of palladium, platinum and rhodium concentrations in urban road sediments by laser ablation-ICP-MS*. *Analytica Chimica Acta*, 2001. Vol. 436. S. 233-244.
- [168] B.J. Fryer & S.E. Jackson & H.P. Longerich. *The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences*. *Canadian Mineralogist*, 1995. Vol. 33. S. 303-312.
- [169] Piin isotooppien runsaudet luonnossa. <https://www.webelements.com/silicon/isotopes.html> (avattu 21.12.2016)
- [170] R.J. Walker. *Siderophile element constraints on the origin of the Moon*. *Philosophical Transactions A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2014. Vol. 372. 20130258.
- [171] Glitter-ohjelmiston käyttöohjekirja. Saatavilla: http://www3.nd.edu/~asimonet/ENGV60500/Glitter_V4.4_manual.pdf. 69-70. (Ladattu 11.12.2016)
- [172] GeoRem Preferred Values for NIST 612 SRM. http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp (avattu 2.12.2016) Perustuvat artikkeliin: K.P. Jochum & U. Weis & B. Stoll & D. Kuzmin & Q. Yang & I. Raczek & D.E. Jacob & A. Stracke & K. Birbaum & D.A. Frick & D. Günther & J. Enzweiler. *Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines*. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011. Vol. 35:4. S. 397-429.
- [173] GeoRem Preferred Values for GSD-1G. http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp (avattu 2.12.2016) Perustuvat eri lähteisiin, jotka löytyvät kyseiseltä sivulta.
- [174] Iridiumin isotooppien runsaudet luonnossa. <https://www.webelements.com/iridium/isotopes.html> (avattu 11.12.2016)

- [175] Kalsiumin isotooppien runsaudet luonnessa. <https://www.webelements.com/calcium/isotopes.html> (avattu 21.12.2016)
- [176] D. Strengell & K. Avarmaa & H. Johto & P. Taskinen. *Distribution Equilibria and Slag Chemistry of DON Smelting*. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016. Vol. 55:2. S. 234-242.
- [177] D. Sukhomlinov & P. Taskinen. *Distribution of Ni, Co, Ag, Au, Pt and Pd between Copper Metal and Silica Saturated Iron Silicate Slag*. Artikkelivalmisteilla konferenssiin EMC 2017.
- [178] A. Limbeck & P. Galler & M. Bonta & G. Bauer & W. Nischkauer & F. Vanhaecke. *Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015. Vol. 407. S. 6593-6617.
- [179] P. Taskinen & K. Avarmaa & H. O'Brien & M. Valkama & L. Klemettinen & E. Niemi. *Properties of Na₂O-SiO₂ slags in Doré smelting*. Käsikirjoitus valmisteilla.
- [180] W.P. Nash. *Analysis of oxygen with the electron microprobe: Applications to hydrated glass and minerals*. American Mineralogist, 1992. Vol. 77. S. 453-457.
- [181] C. Acuña & A. Yazawa. *Behaviours of Arsenic, Antimony and Lead in Phase Equilibria among Copper, Matte and Calcium or Barium Ferrite Slag*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1987. Vol. 28:6. S. 498-506.
- [182] I.R. McGill. *Intermetallic Compounds of the Platinum Group Metals – Selected Materials and Their Properties*. Platinum Metals Review, 1977. Vol. 21:3. S. 85-89.
- [183] M.D. Johnston & S. Jahanshahi & L. Zhang & F.J. Lincoln. *Effect of Slag Basicity on Phase Equilibria and Selenium and Tellurium Distribution in Magnesia-Saturated Calcium Iron Silicate Slags*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010. Vol. 41B. S. 625-635.
- [184] E.A. Johnson & P.E. Sanker & L.L. Oden & J.B. See. *Copper Losses and the Distribution of Impurity Elements Between Matte and Silica-Saturated Iron Silicate Slags at 1250 °C*. Bureau of Mines Report of Investigations 8655, 1982. 18 s.
- [185] E.A. Johnson & L.L. Oden & P.E. Sanker & R.L. Fulton. *Minor-Element Interactions in Copper Matte Smelting*. Bureau of Mines Report of Investigations 8874, 1984. 9 s.

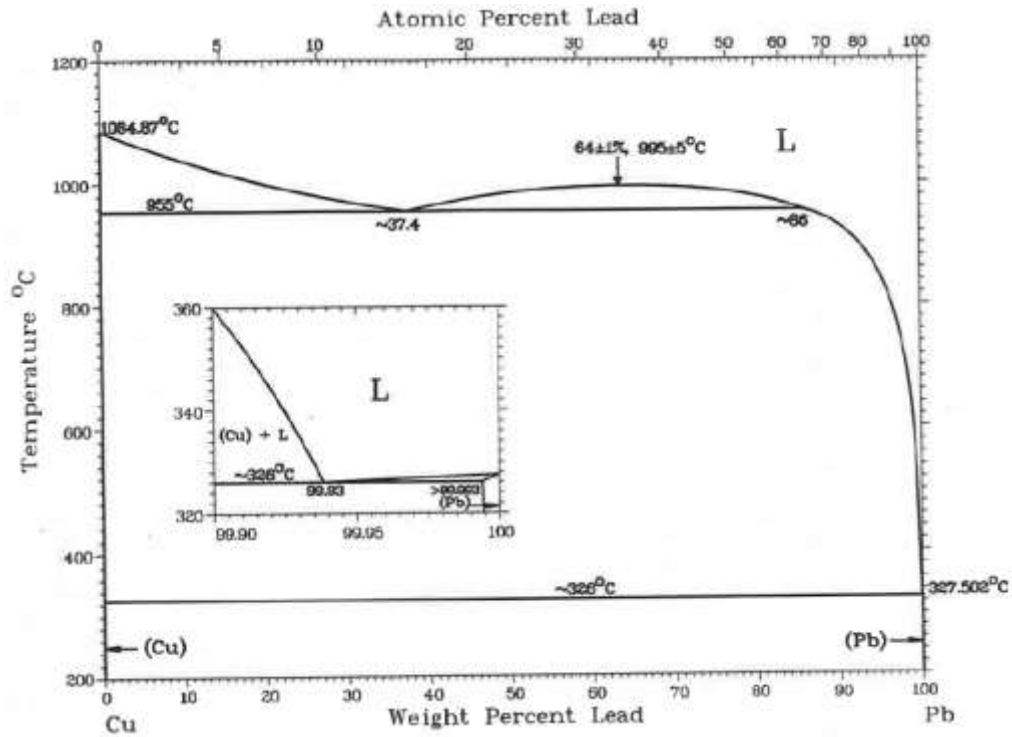
Liite 1. Sähkölaitteiden luokittelutaulukko

EU-direktiivin 2002/96/EC [7] mukainen sähkölaitteiden luokittelutaulukko. Noin 95 % WEEE:stä koostuu kategorioiden 1-4 tuotteista [3].

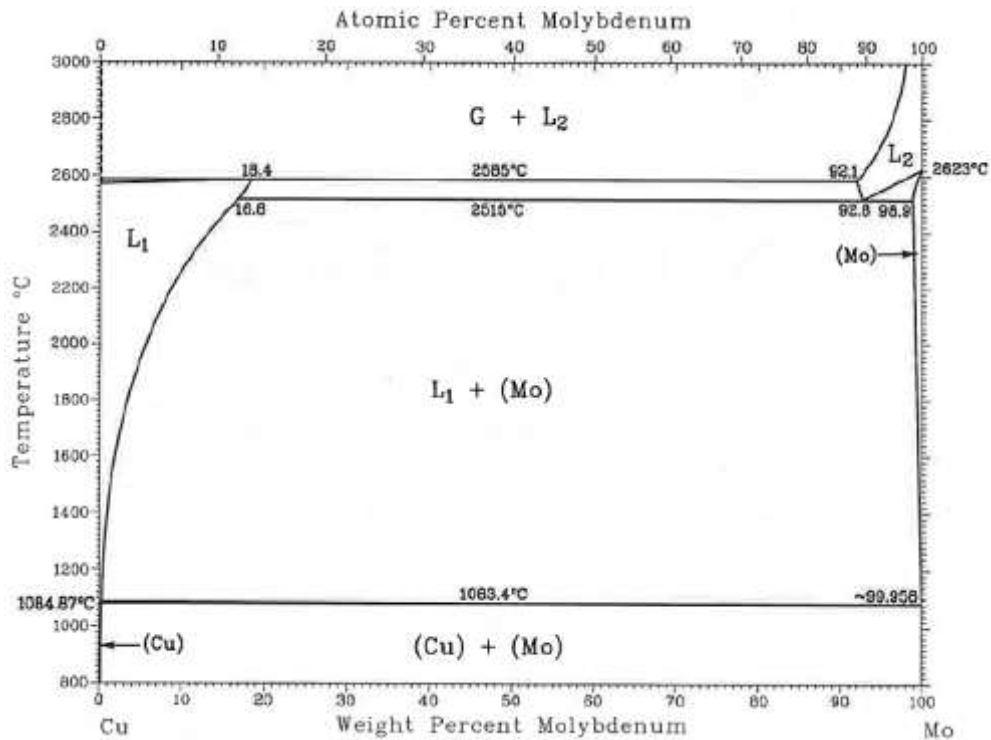
Direktiivin 2002/96/EC soveltamisalaan kuuluvat sähkö- ja elektroniikkalaitteiden luokat

1. Suuret kodinkoneet
2. Pienet kodinkoneet
3. Tieto- ja teletekniset laitteet
4. Kuluttajaelektroniikka
5. Valaistuslaitteet
6. Sähkö- ja elektroniikkatyökalut (lukuun ottamatta suuria, kiinteitä teollisuustyökaluja)
7. Lelut, vapaa-ajan- ja urheiluvälineet
8. Lääkinnälliset laitteet (lukuun ottamatta siirteitä ja infektoituvia tuotteita)
9. Tarkkailu- ja valvontalaitteet
10. Automaatit

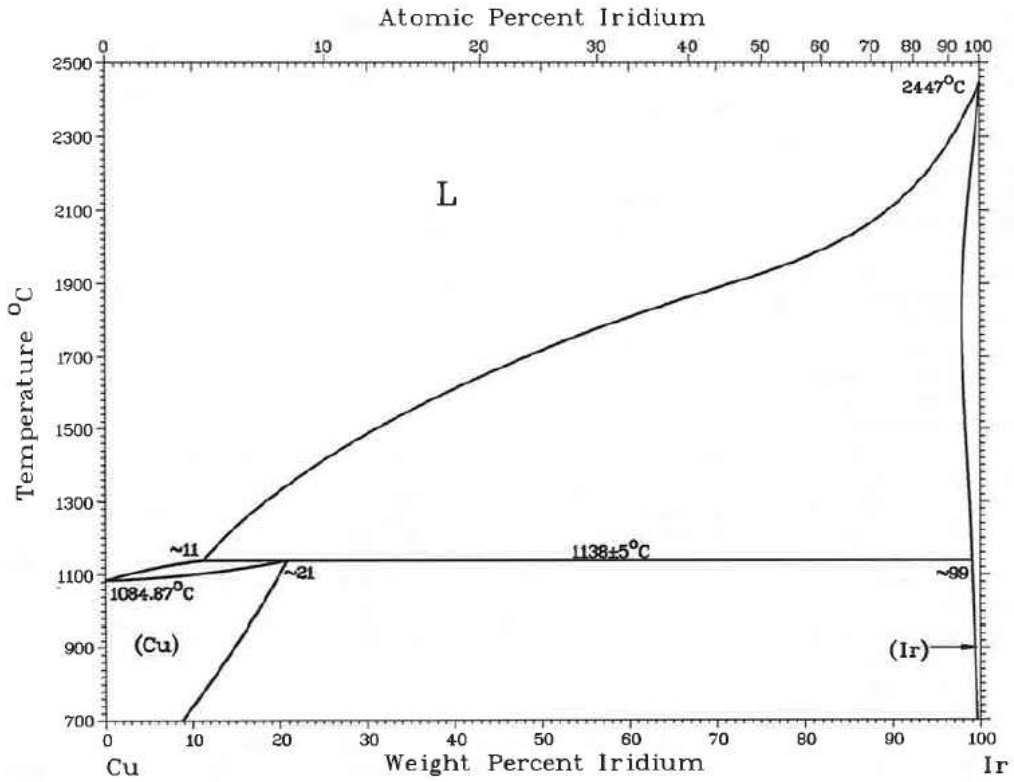
Liite 2. Kupari-hivenaine tasapainopiirrokset



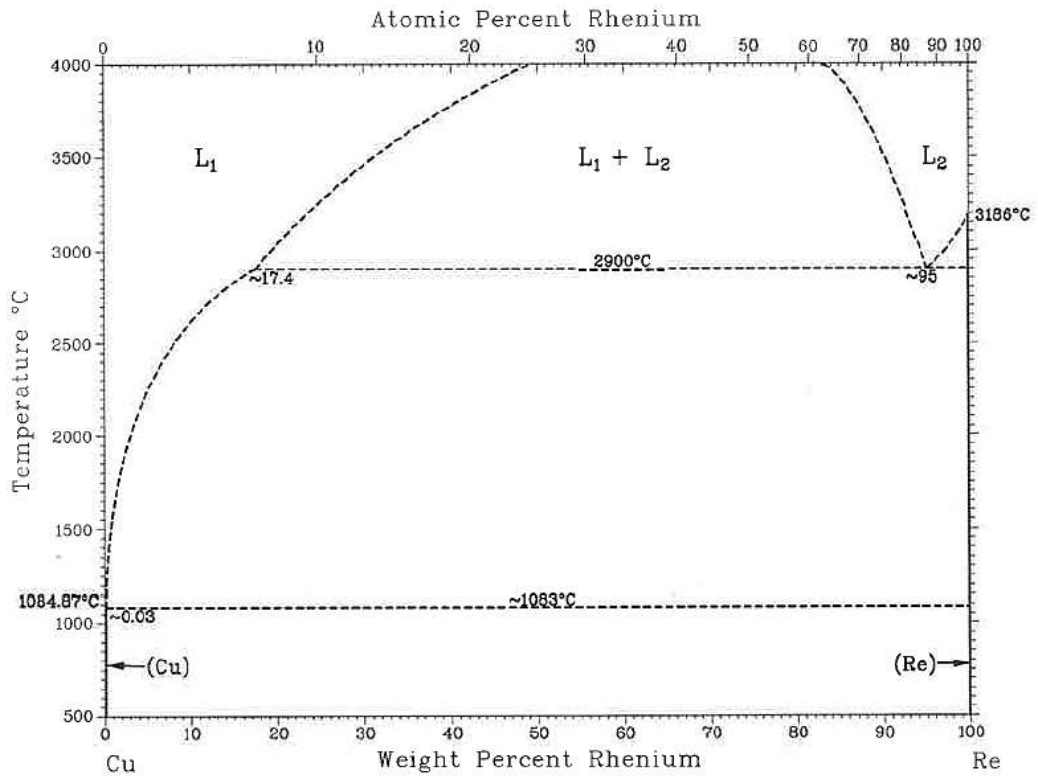
Kupari-lyijy tasapainopiirros. [100]



Kupari-molybdeeni tasapainopiirros. [100]

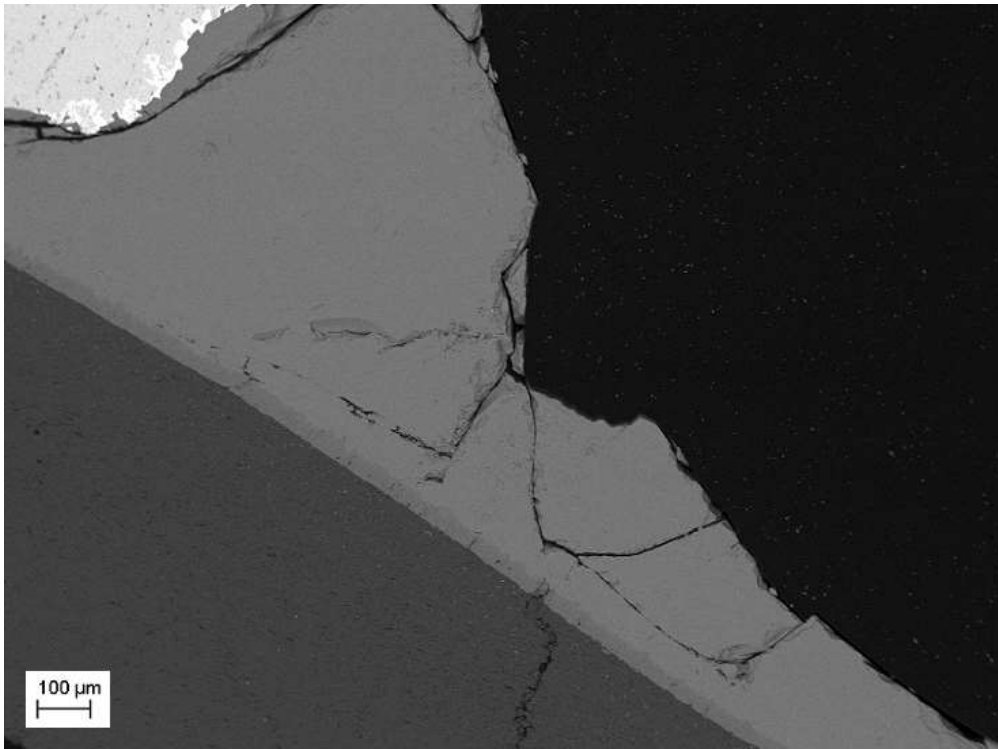


Kupari-iridium tasapainopiirros. [100]

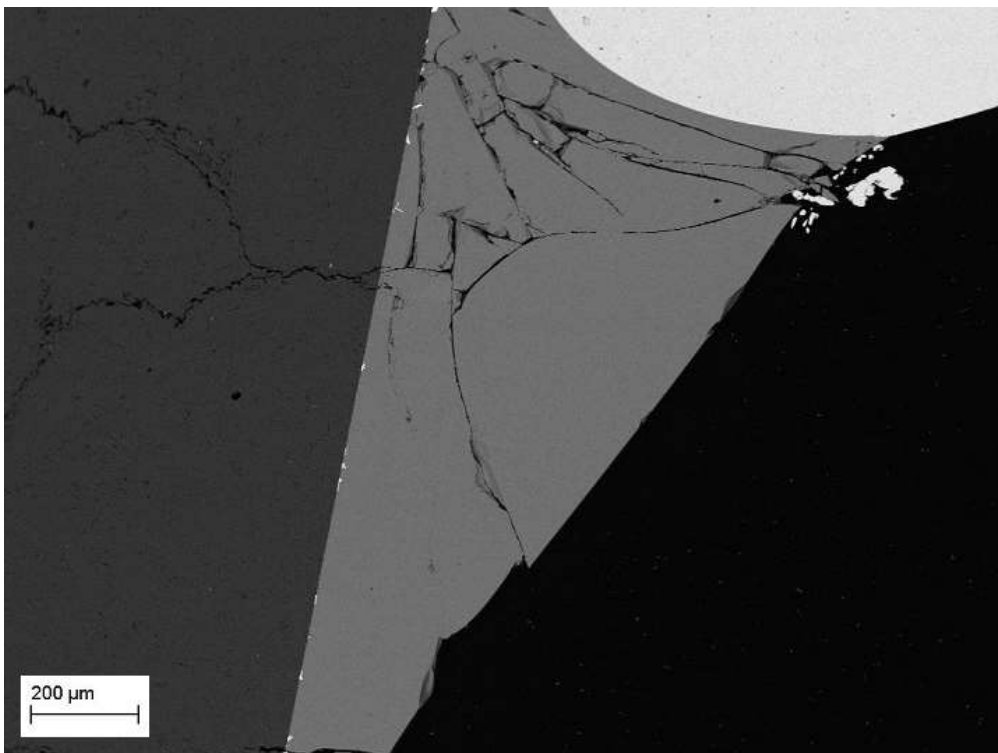


Kupari-renium tasapainopiirros. [100]

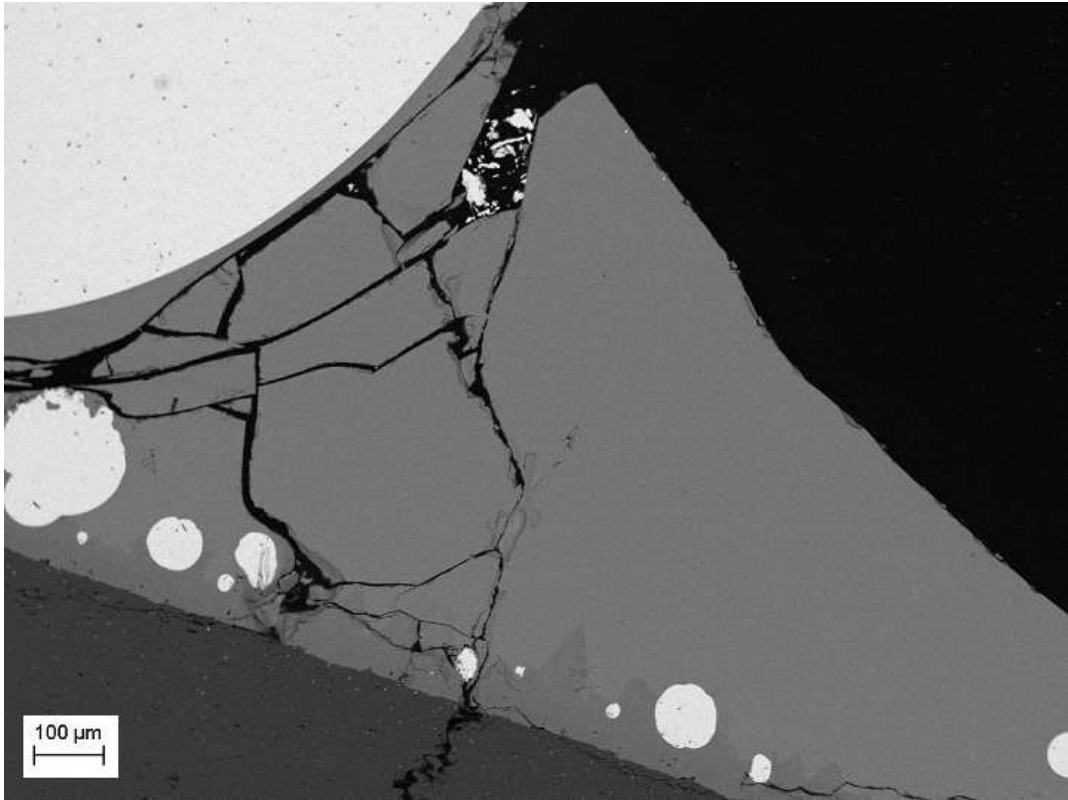
Liite 3. Näytteiden mikrorakennekuvat



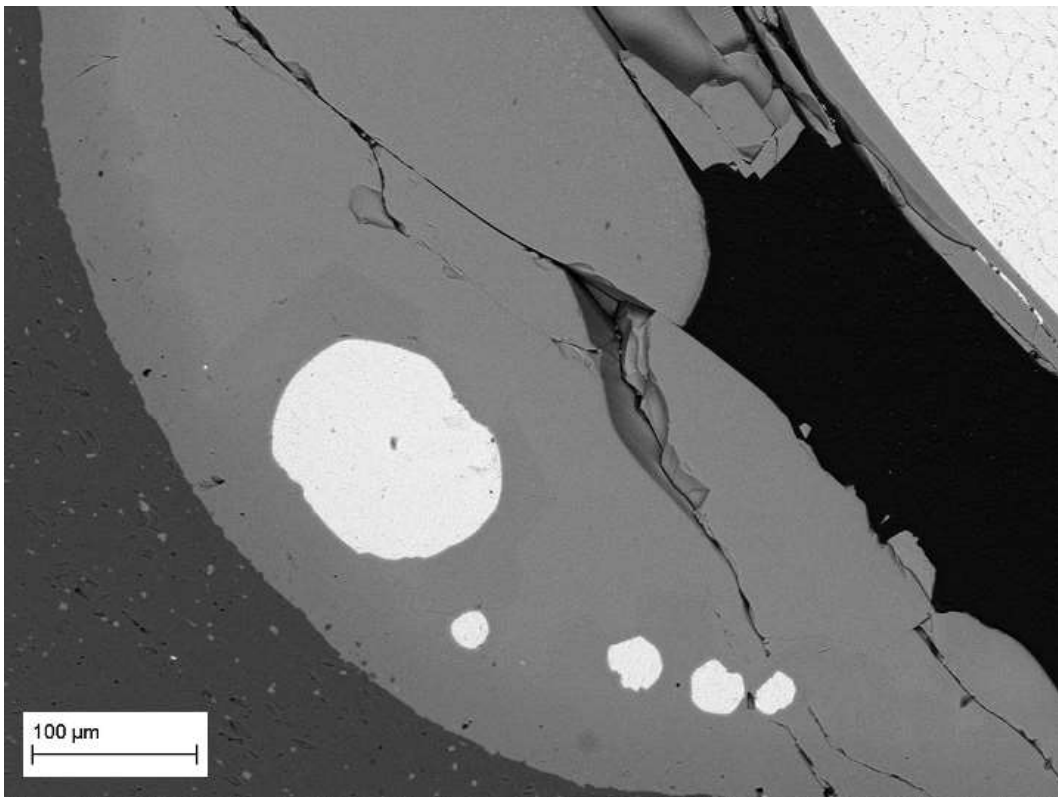
T5 (pO_2 10^{-10} atm)



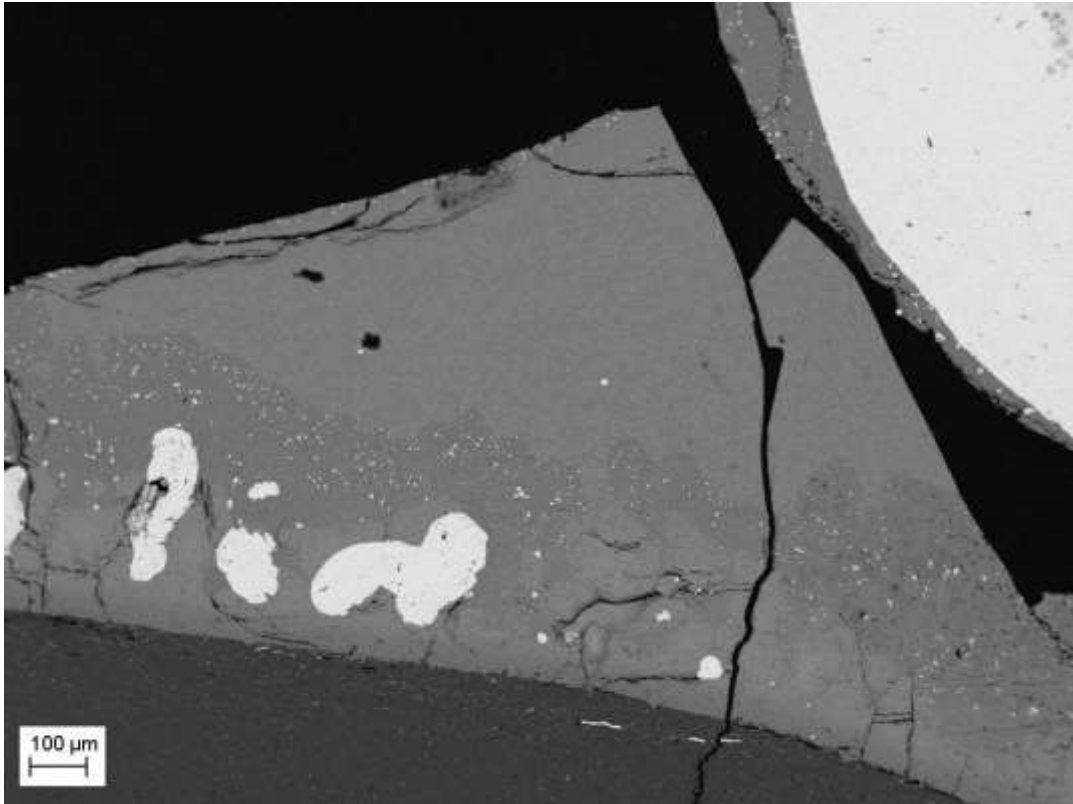
L1 (pO_2 10^{-9} atm)



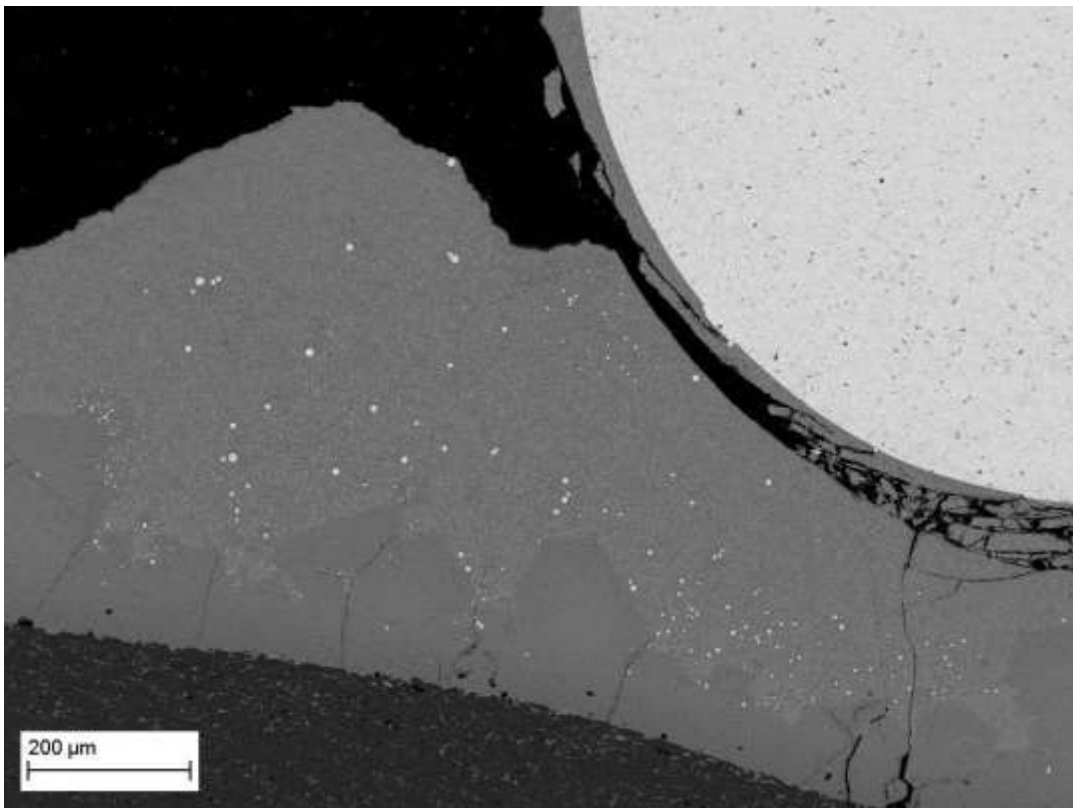
L2 ($p\text{O}_2 10^{-8}$ atm)



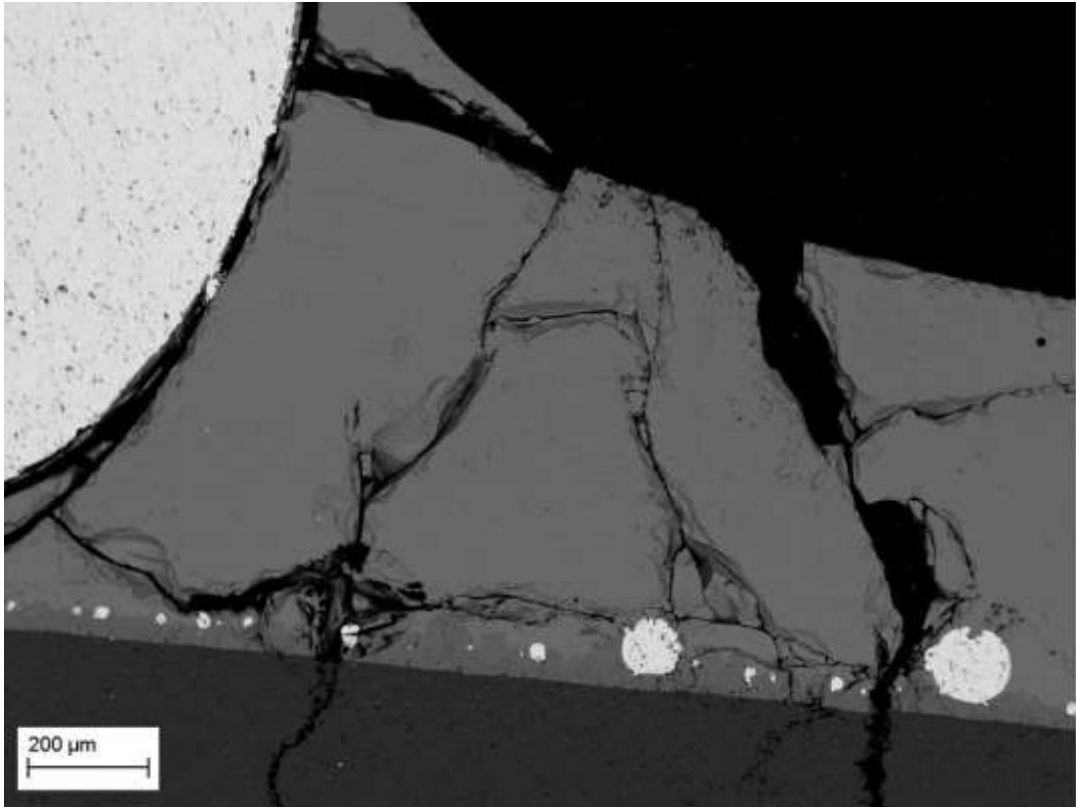
T4 ($p\text{O}_2 10^{-7}$ atm)



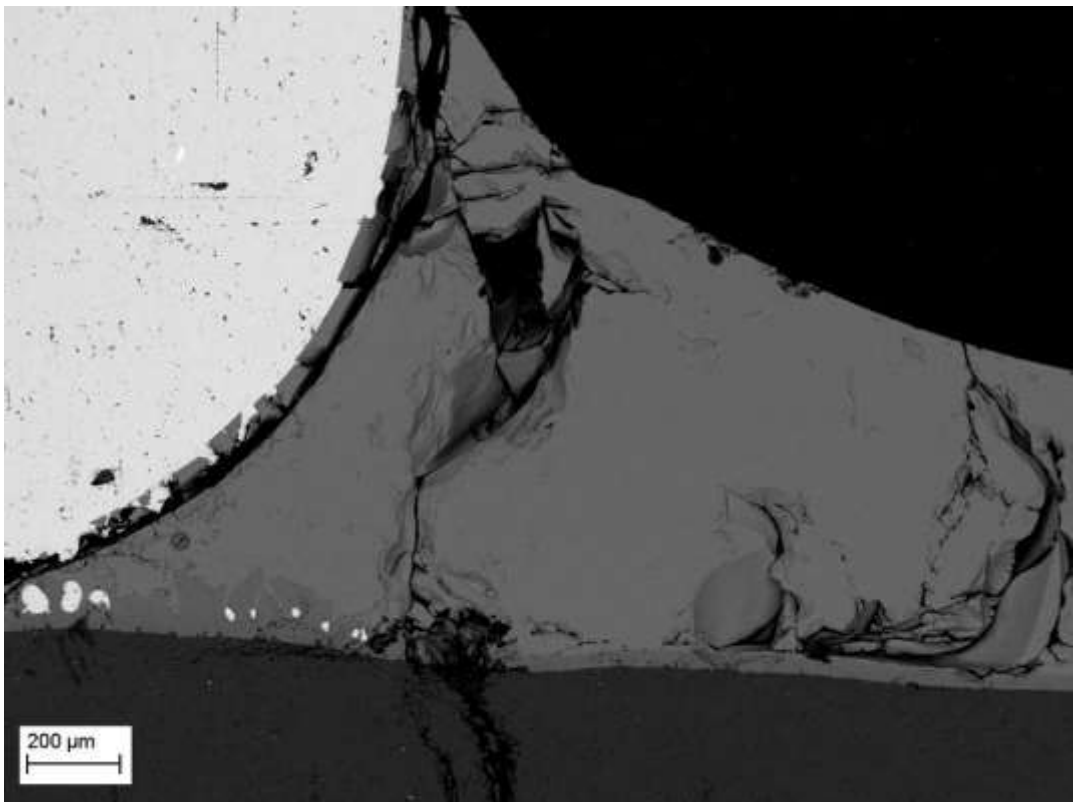
L3 ($pO_2 10^{-6}$ atm)



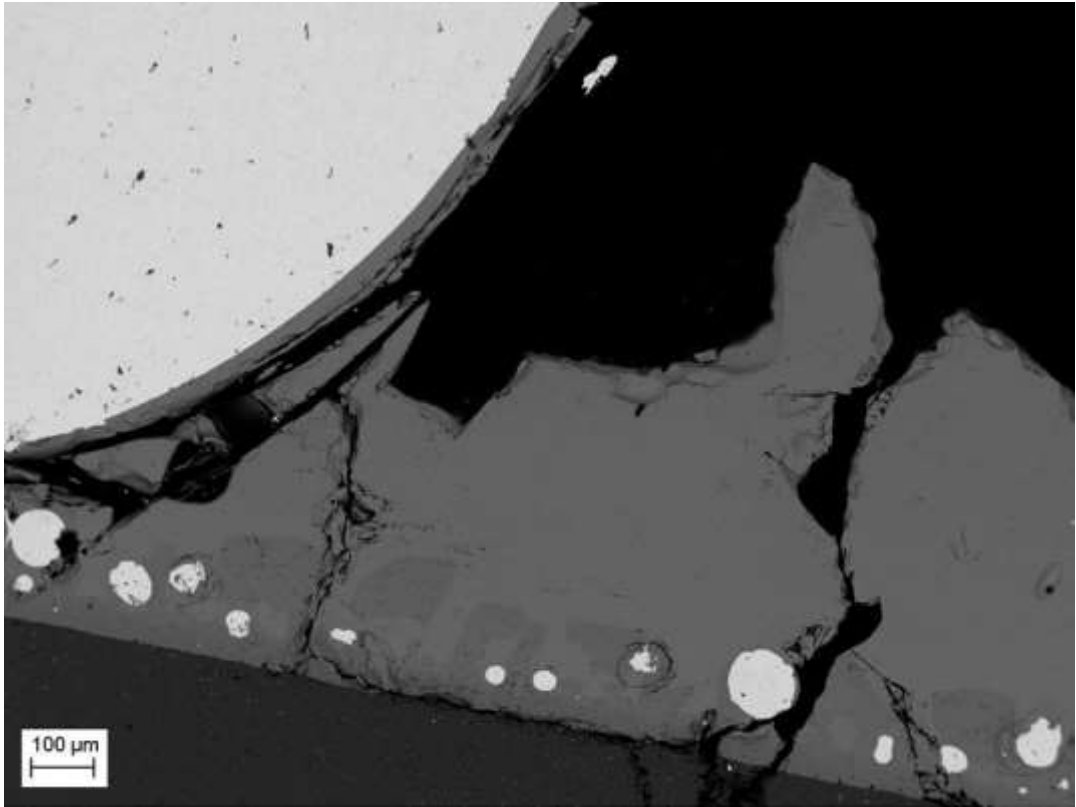
L4 ($pO_2 10^{-5}$ atm)



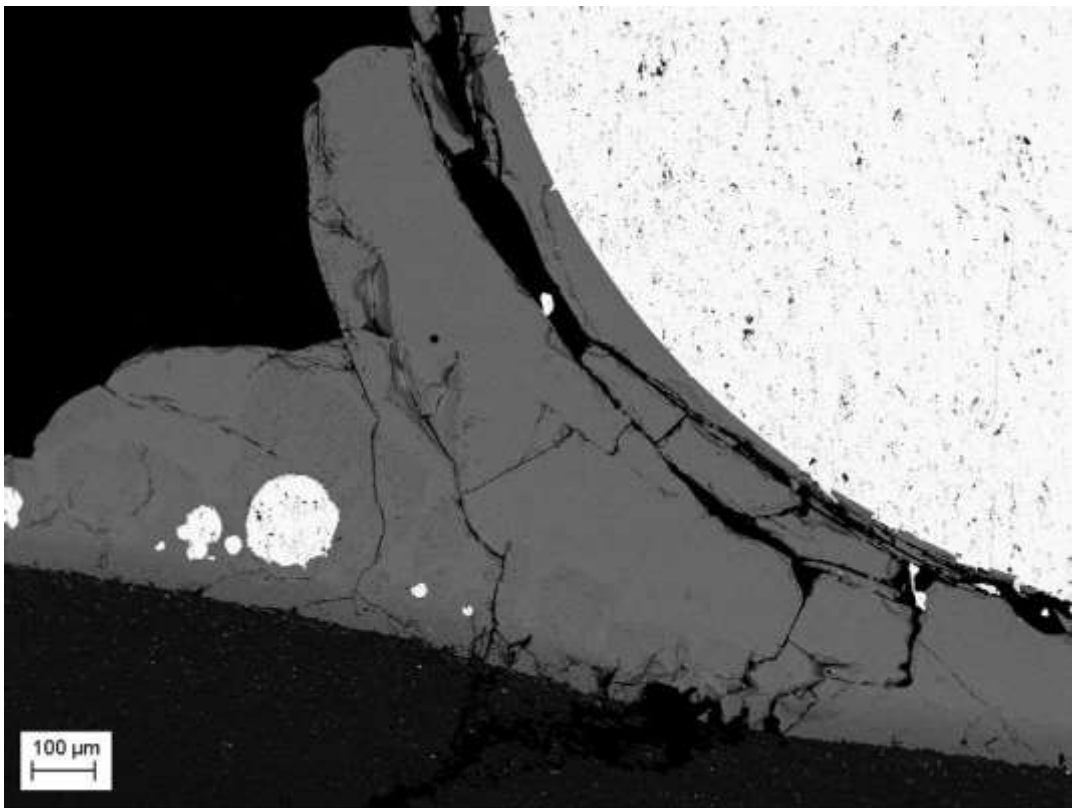
L22 (pO_2 10^{-10} atm)



L21 (pO_2 10^{-9} atm)



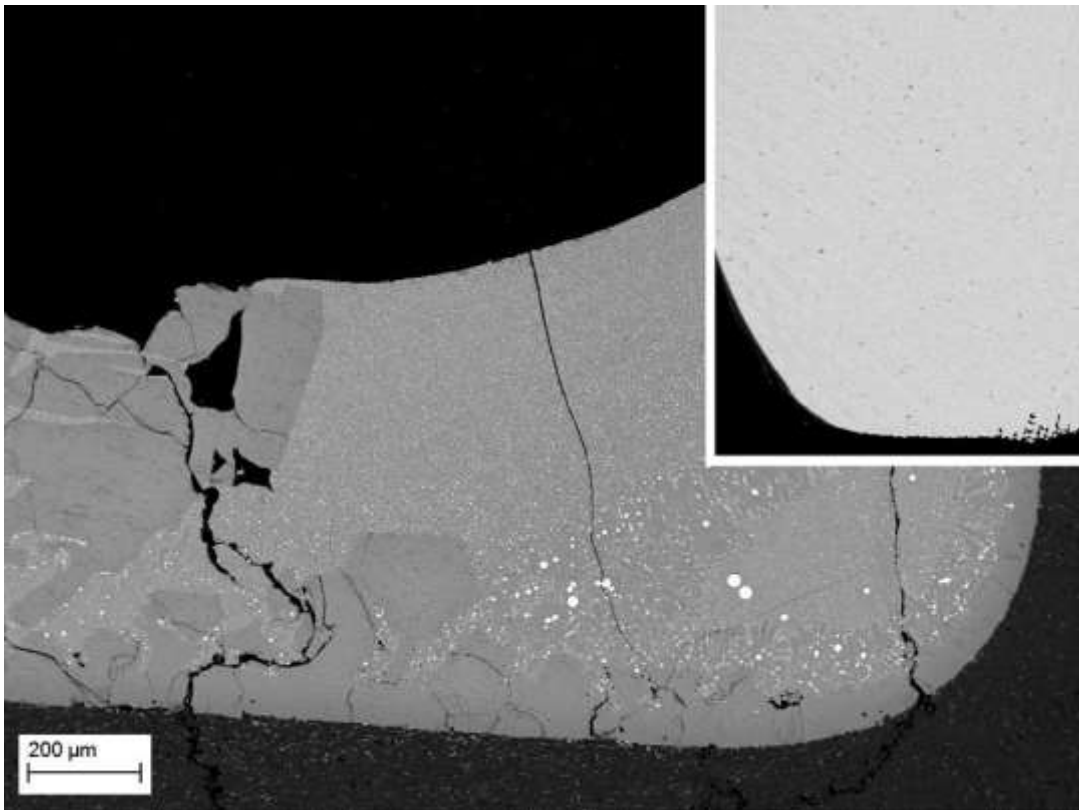
L20 ($pO_2 10^{-8}$ atm).



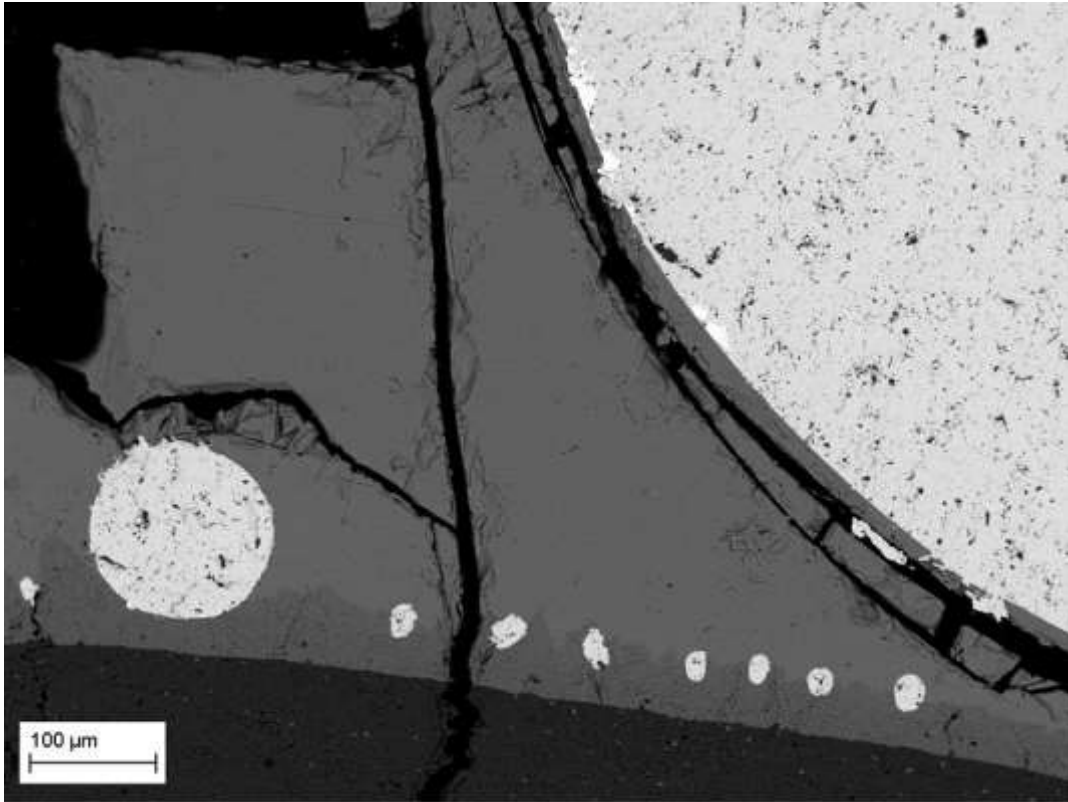
L7 ($pO_2 10^{-7}$ atm)



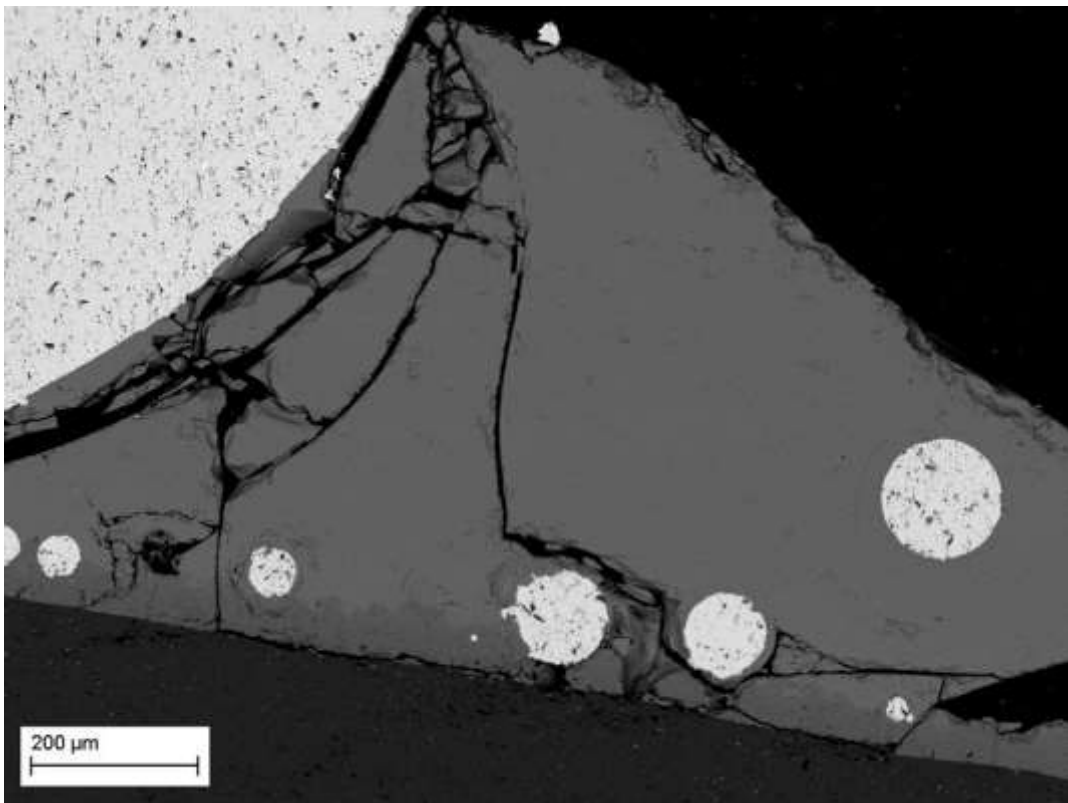
L6 ($pO_2 10^{-6}$ atm)



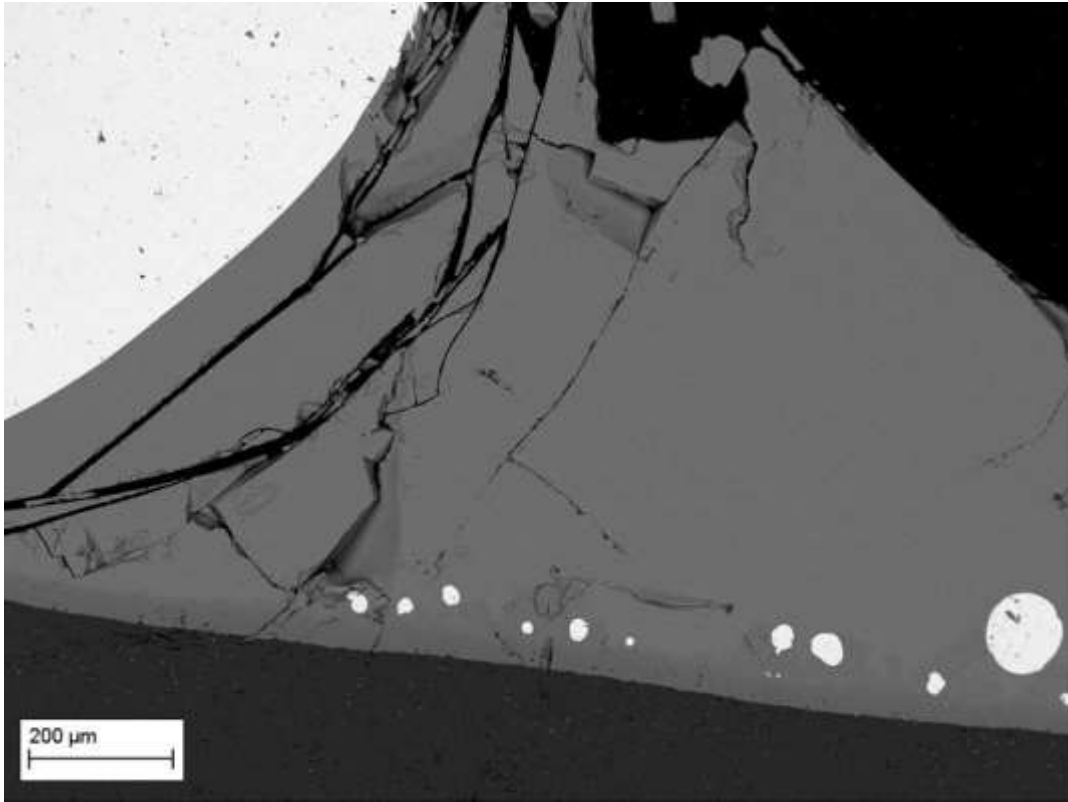
L5 ($pO_2 10^{-5}$ atm)



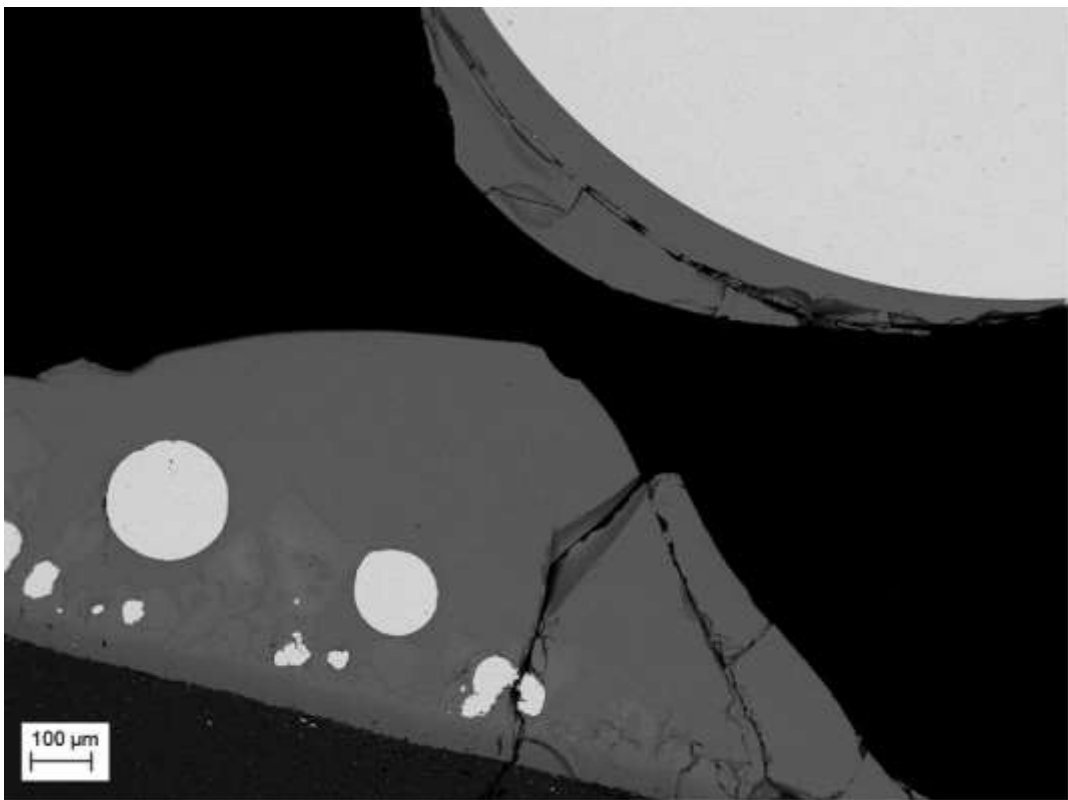
L16 (pO_2 10^{-10} atm)



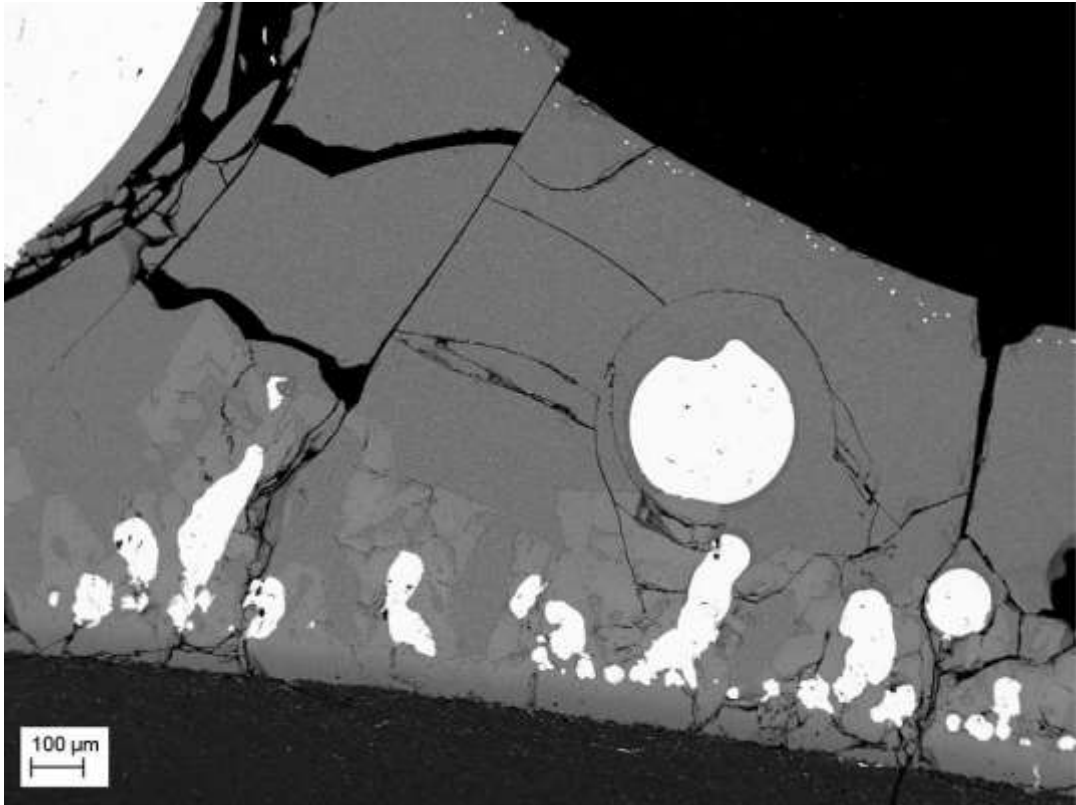
L15 (pO_2 10^{-9} atm)



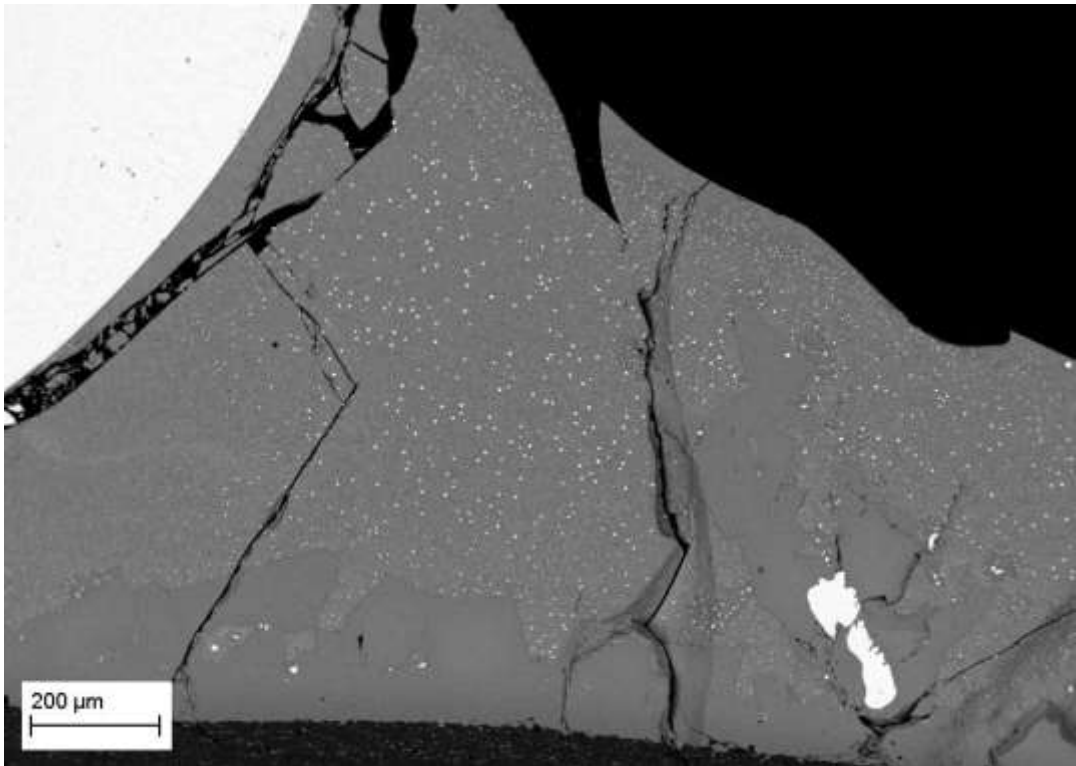
L14 ($pO_2 10^{-8}$ atm)



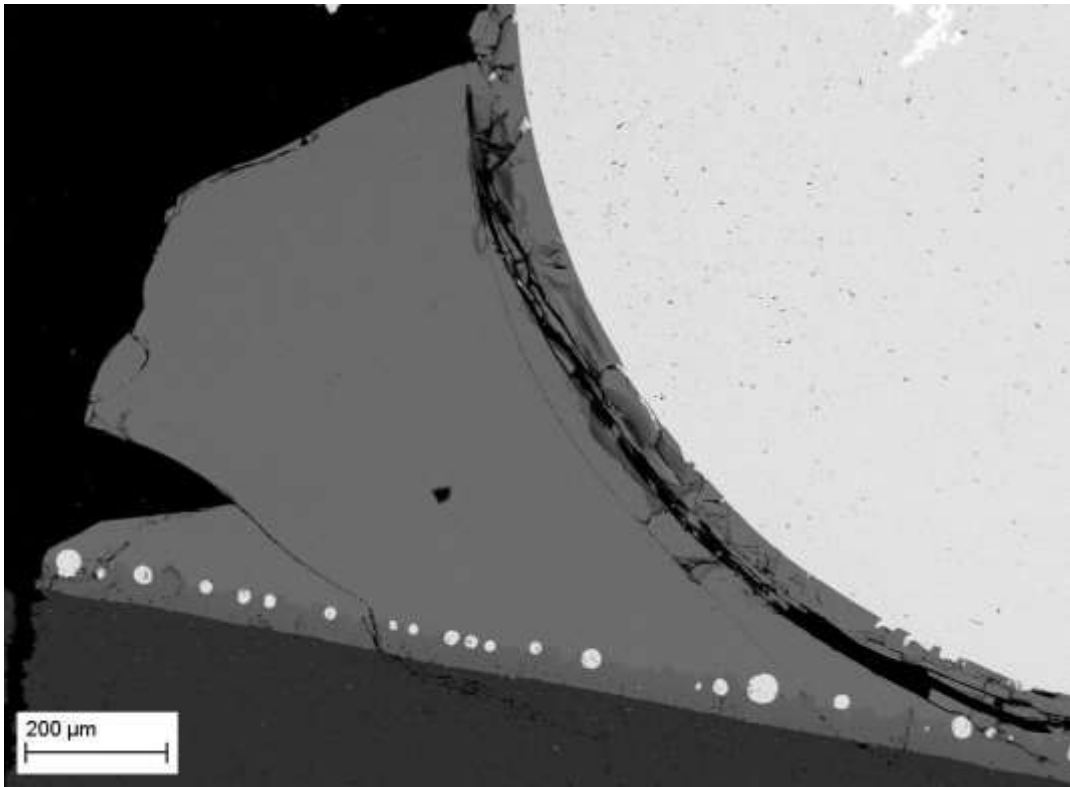
L10 ($pO_2 10^{-7}$ atm)



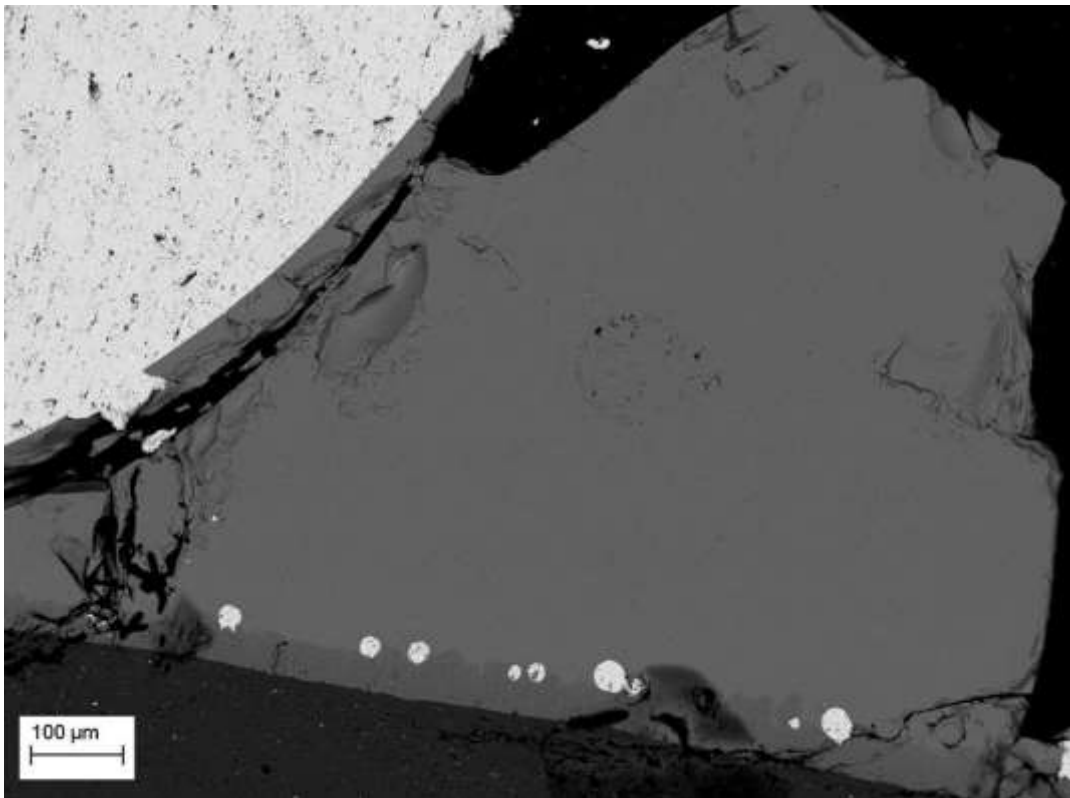
L9 ($p_{O_2} 10^{-6}$ atm)



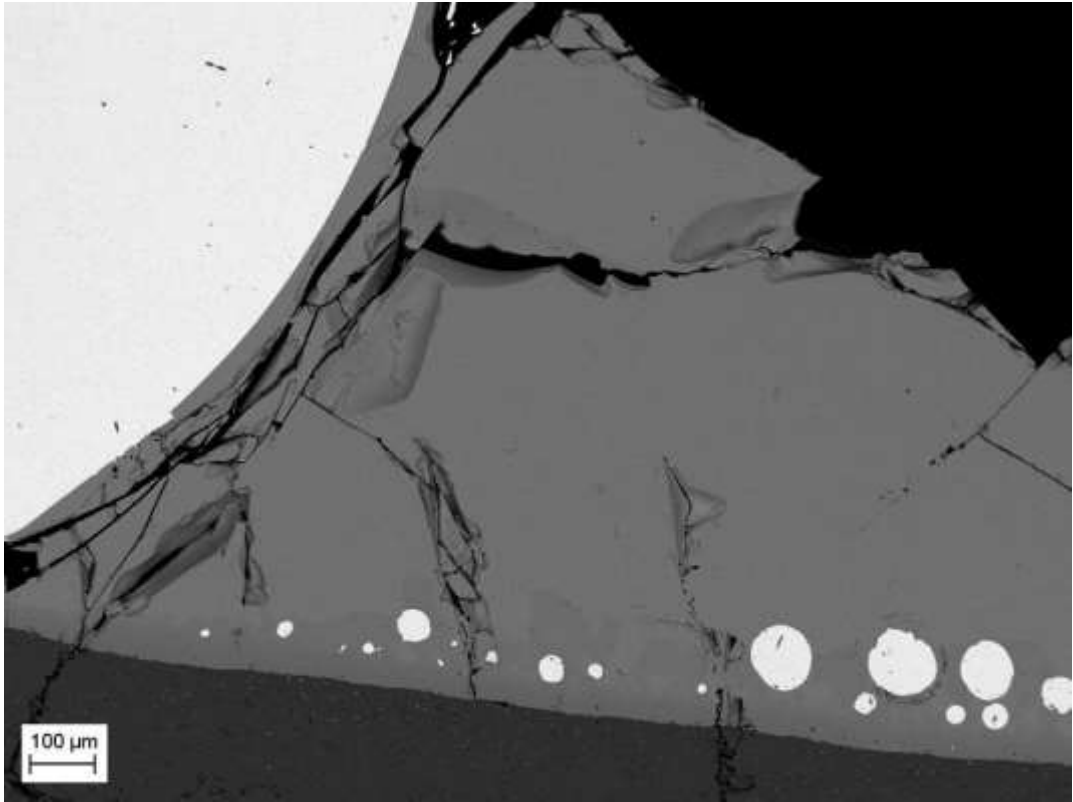
L8 ($p_{O_2} 10^{-5}$ atm)



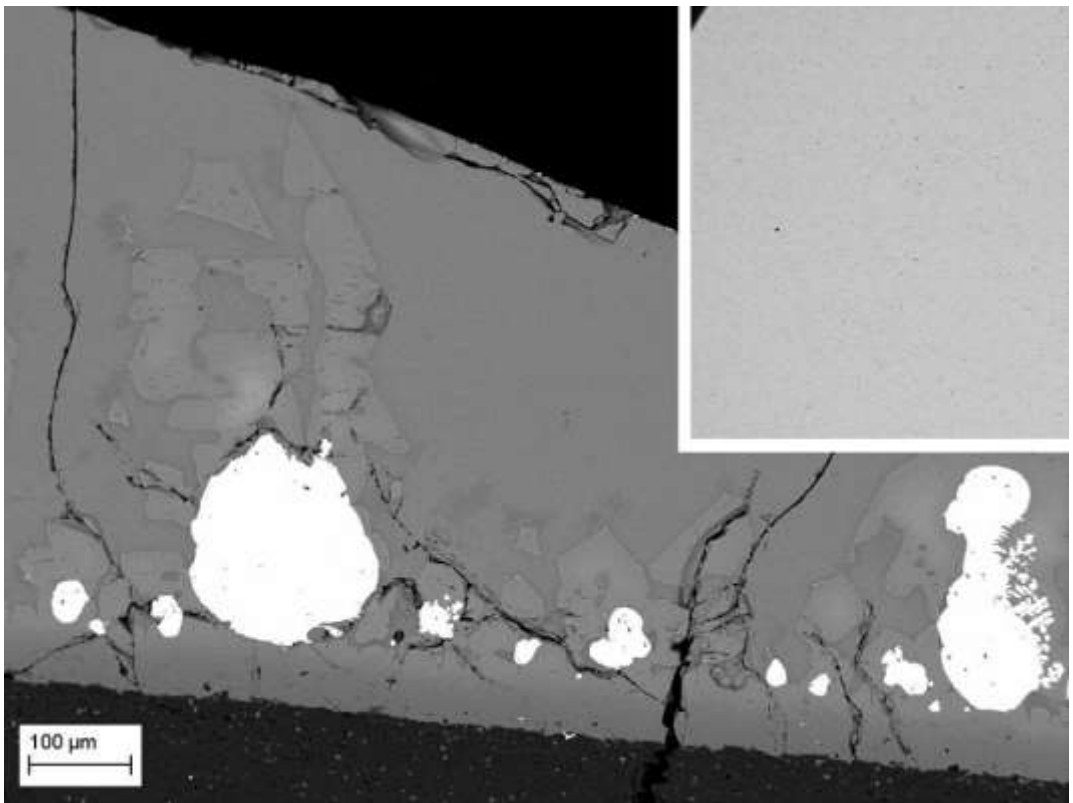
L19 (pO_2 10^{-10} atm)



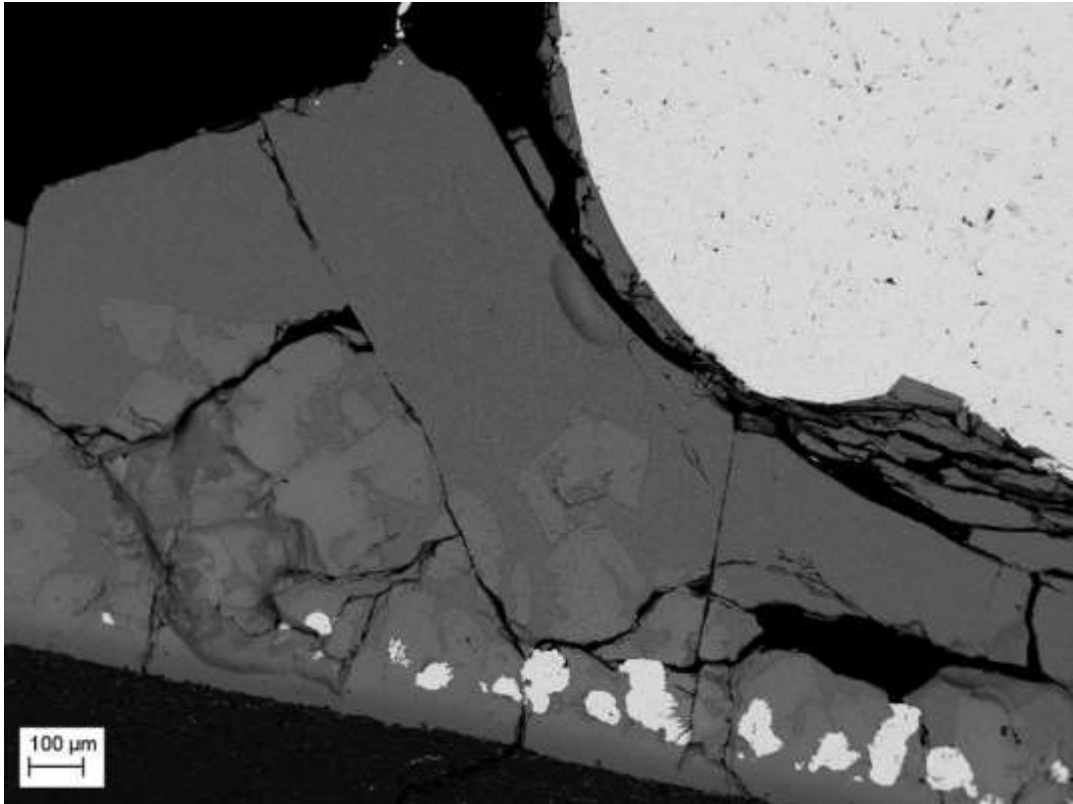
L18 (pO_2 10^{-9} atm)



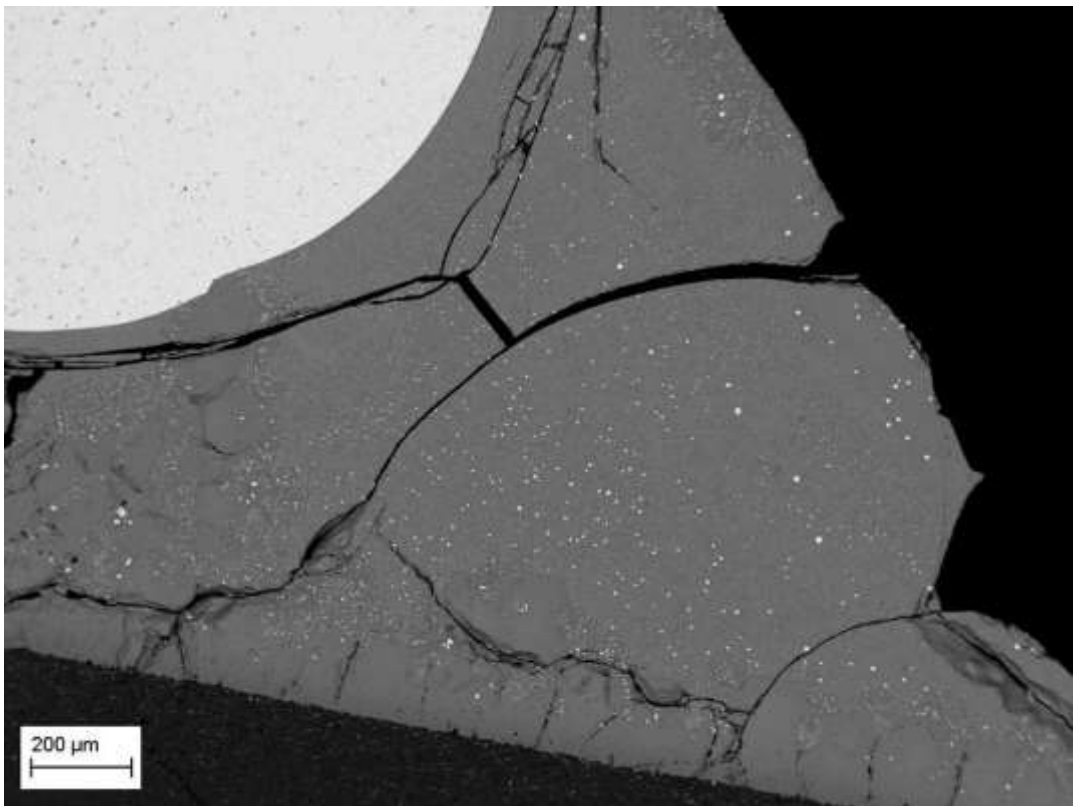
L17 ($p\text{O}_2$ 10^{-8} atm)



L13 ($p\text{O}_2$ 10^{-7} atm)



L12 ($pO_2 10^{-6}$ atm)



L11 ($pO_2 10^{-5}$ atm)

Liite 4. EPMA-analyysitulokset kuparifaasista

Kuparifaasin normalisoimattomat EPMA-analyysitulokset (m-%). Ainoa kaikissa näytteissä havaittu hivenainemetalli oli iridium. Useimmissa näytteissä havaitut reniumpitoisuudet ovat virheellisiä, tarkistusanalyysin tulokset reniumin osalta esitetään tämän liitteen lopussa.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 1											
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Total
T5_Cu_1	0.16	0.01	0.00	0.01	0.68	98.39	0.00	0.00	0.23	0.00	99.48
T5_Cu_2	0.21	0.02	0.01	0.01	0.67	98.53	0.00	0.00	0.24	0.00	99.69
T5_Cu_3	0.22	0.02	0.06	0.00	0.68	97.95	0.00	0.00	0.23	0.00	99.16
T5_Cu_4	0.20	0.00	0.00	0.00	0.68	98.65	0.00	0.00	0.23	0.00	99.76
T5_Cu_5	0.19	0.02	0.46	0.00	0.69	97.99	0.00	0.00	0.24	0.00	99.59
T5_Cu_6	0.16	0.04	0.01	0.00	0.68	98.31	0.00	0.00	0.25	0.00	99.46
T5_Cu_7	0.24	0.01	0.35	0.00	0.71	98.35	0.00	0.00	0.23	0.00	99.90
T5_Cu_8	0.20	0.02	0.07	0.00	0.68	98.44	0.00	0.00	0.23	0.00	99.64
L1_Cu_1	0.54	0.03	0.05	0.01	0.24	98.38	0.00	0.00	0.53	0.00	99.79
L1_Cu_2	0.55	0.04	0.05	0.01	0.23	98.48	0.00	0.00	0.54	0.00	99.90
L1_Cu_3	0.64	0.02	0.05	0.02	0.22	98.53	0.00	0.00	0.58	0.00	100.07
L1_Cu_4	0.64	0.03	0.04	0.00	0.22	98.11	0.00	0.00	0.54	0.00	99.58
L1_Cu_5	0.65	0.03	0.06	0.02	0.21	98.91	0.00	0.00	0.56	0.00	100.44
L1_Cu_6	0.56	0.05	0.08	0.01	0.22	98.78	0.00	0.00	0.56	0.00	100.26
L1_Cu_7	0.59	0.02	0.15	0.03	0.22	98.19	0.00	0.00	0.59	0.00	99.78
L1_Cu_8	0.62	0.01	0.12	0.01	0.23	98.50	0.00	0.00	0.56	0.00	100.05
L2_Cu_1	0.64	0.04	0.09	0.08	0.07	97.91	0.00	0.00	0.72	0.00	99.54
L2_Cu_2	0.62	0.03	0.08	0.06	0.07	98.16	0.00	0.00	0.70	0.00	99.73
L2_Cu_3	0.73	0.04	0.12	0.08	0.07	98.34	0.00	0.00	0.73	0.00	100.11
L2_Cu_4	0.56	0.04	0.68	0.06	0.07	97.72	0.00	0.00	0.69	0.00	99.82
L2_Cu_5	0.56	0.03	0.06	0.09	0.08	97.78	0.00	0.00	0.70	0.00	99.30
L2_Cu_6	0.55	0.03	0.07	0.06	0.07	98.44	0.00	0.00	0.69	0.00	99.92
L2_Cu_7	0.54	0.03	0.15	0.07	0.07	98.38	0.00	0.00	0.76	0.00	100.00
L2_Cu_8	0.52	0.03	0.05	0.06	0.07	98.48	0.00	0.00	0.77	0.00	99.98
T4_Cu_1	0.26	0.04	0.01	0.00	0.02	97.57	0.00	0.00	0.75	0.00	98.65
T4_Cu_2	0.29	0.00	0.00	0.00	0.03	98.58	0.00	0.00	0.67	0.00	99.57
T4_Cu_3	0.29	0.03	0.00	0.00	0.03	97.93	0.00	0.00	0.77	0.00	99.06
T4_Cu_4	0.20	0.03	0.00	0.01	0.01	98.23	0.00	0.00	0.64	0.00	99.12
T4_Cu_5	0.25	0.00	0.01	0.00	0.03	97.60	0.00	0.00	0.85	0.00	98.74
T4_Cu_6	0.12	0.02	0.00	0.00	0.01	97.45	0.00	0.00	0.88	0.00	98.49
T4_Cu_7	0.11	0.02	0.02	0.00	0.02	97.78	0.00	0.00	0.88	0.00	98.83
T4_Cu_8	0.20	0.04	0.00	0.00	0.01	98.08	0.00	0.00	0.81	0.00	99.15
L3_Cu_1	0.90	0.03	1.47	0.05	0.00	97.40	0.00	0.00	0.80	0.00	100.64
L3_Cu_2	0.74	0.02	1.21	0.03	0.00	97.76	0.00	0.00	0.75	0.00	100.52
L3_Cu_3	0.77	0.02	0.15	0.02	0.00	98.31	0.00	0.00	0.64	0.00	99.92
L3_Cu_4	0.75	0.02	0.03	0.01	0.00	98.60	0.00	0.00	0.74	0.00	100.15
L3_Cu_5	0.73	0.02	0.12	0.02	0.00	98.48	0.00	0.00	0.98	0.00	100.35
L3_Cu_6	0.80	0.02	0.07	0.02	0.02	98.59	0.00	0.00	0.69	0.00	100.21
L3_Cu_7	0.69	0.03	0.02	0.00	0.01	98.47	0.00	0.00	1.04	0.00	100.26
L3_Cu_8	0.70	0.02	0.09	0.02	0.00	98.61	0.00	0.00	0.86	0.00	100.30

L4 Cu_1	0.94	0.01	0.37	0.21	0.00	98.49	0.00	0.00	1.02	0.00	101.06
L4 Cu_2	0.92	0.03	0.49	0.25	0.00	98.47	0.01	0.00	0.97	0.00	101.14
L4 Cu_3	0.78	0.01	0.24	0.10	0.01	98.54	0.00	0.00	0.93	0.00	100.62
L4 Cu_4	0.82	0.00	0.11	0.05	0.01	98.86	0.00	0.00	0.87	0.00	100.74
L4 Cu_5	0.80	0.01	0.07	0.04	0.01	98.55	0.00	0.00	1.00	0.00	100.49
L4 Cu_6	0.87	0.02	0.01	0.04	0.00	98.45	0.00	0.00	0.96	0.00	100.34
L4 Cu_7	0.80	0.03	0.04	0.03	0.01	98.91	0.00	0.00	1.01	0.00	100.84
L4 Cu_8	0.83	0.03	0.03	0.05	0.02	99.04	0.00	0.00	0.95	0.00	100.96
FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 2											
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Total
L22 Cu_1	0.84	0.12	0.77	0.02	0.35	96.20	0.01	0.13	0.55	0.00	99.00
L22 Cu_2	0.91	0.10	2.53	0.01	0.34	95.09	0.01	0.13	0.55	0.00	99.67
L22 Cu_3	0.96	0.15	1.41	0.00	0.35	96.02	0.02	0.14	0.51	0.00	99.56
L22 Cu_4	0.84	0.05	0.71	0.01	0.34	96.89	0.01	0.14	0.60	0.00	99.59
L22 Cu_5	0.83	0.09	0.60	0.00	0.32	96.95	0.00	0.14	0.56	0.00	99.49
L22 Cu_6	0.84	0.04	0.98	0.00	0.34	96.70	0.00	0.12	0.56	0.00	99.58
L22 Cu_7	0.92	0.04	0.57	0.01	0.34	97.02	0.00	0.12	0.59	0.00	99.61
L22 Cu_8	0.63	0.10	1.00	0.02	0.33	96.33	0.00	0.14	0.56	0.00	99.13
L21 Cu_1	0.55	0.03	0.35	0.00	0.13	97.20	0.00	0.13	0.67	0.00	99.06
L21 Cu_2	0.64	0.04	0.47	0.01	0.13	97.24	0.00	0.14	0.64	0.00	99.30
L21 Cu_3	0.49	0.06	0.44	0.01	0.13	97.47	0.00	0.15	0.63	0.00	99.38
L21 Cu_4	0.54	0.03	0.37	0.00	0.13	97.67	0.02	0.16	0.67	0.00	99.59
L21 Cu_5	0.69	0.00	0.45	0.01	0.14	97.43	0.00	0.13	0.64	0.00	99.48
L21 Cu_6	0.58	0.00	1.01	0.00	0.13	97.44	0.01	0.13	0.64	0.00	99.94
L21 Cu_7	0.58	0.05	0.73	0.02	0.13	97.43	0.01	0.13	0.66	0.00	99.74
L21 Cu_8	0.78	0.08	1.50	0.01	0.14	96.25	0.00	0.12	0.63	0.00	99.52
L20 Cu_1	0.54	0.00	0.27	0.07	0.05	97.29	0.02	0.15	0.84	0.00	99.24
L20 Cu_2	0.74	0.03	0.55	0.08	0.06	97.11	0.02	0.13	0.76	0.00	99.48
L20 Cu_3	0.70	0.03	0.28	0.05	0.07	97.51	0.00	0.11	0.79	0.00	99.54
L20 Cu_4	0.69	0.03	0.31	0.08	0.05	97.44	0.01	0.13	0.69	0.00	99.43
L20 Cu_5	0.57	0.02	0.26	0.03	0.03	97.57	0.03	0.13	0.73	0.00	99.36
L20 Cu_6	0.71	0.03	0.33	0.09	0.04	97.39	0.01	0.13	0.72	0.00	99.45
L20 Cu_7	0.65	0.06	0.12	0.03	0.05	97.79	0.00	0.12	0.71	0.00	99.54
L20 Cu_8	0.63	0.02	0.06	0.03	0.06	97.88	0.01	0.14	0.67	0.00	99.52
L7 Cu_1	0.47	0.03	0.00	0.00	0.02	97.09	0.00	0.06	0.68	0.00	98.36
L7 Cu_2	0.38	0.02	0.00	0.00	0.00	97.69	0.00	0.05	0.57	0.00	98.72
L7 Cu_3	0.51	0.03	0.01	0.00	0.01	97.55	0.00	0.07	0.67	0.00	98.85
L7 Cu_4	0.43	0.01	0.01	0.00	0.03	97.93	0.00	0.05	0.74	0.00	99.19
L7 Cu_5	0.35	0.02	0.00	0.00	0.02	96.87	0.00	0.11	0.73	0.00	98.10
L7 Cu_6	0.36	0.04	0.00	0.01	0.01	97.26	0.00	0.08	0.70	0.00	98.47
L7 Cu_7	0.42	0.03	0.00	0.00	0.01	97.38	0.00	0.08	0.69	0.00	98.60
L7 Cu_8	0.49	0.00	0.00	0.00	0.01	97.45	0.00	0.08	0.70	0.00	98.73
L6 Cu_1	0.86	0.03	1.35	0.45	0.00	97.39	0.00	0.00	0.84	0.00	100.92
L6 Cu_2	0.79	0.01	0.64	0.39	0.00	97.43	0.01	0.00	0.84	0.00	100.11
L6 Cu_3	0.95	0.06	0.29	0.43	0.03	97.61	0.00	0.00	0.89	0.00	100.25
L6 Cu_4	0.93	0.05	0.68	0.46	0.01	97.51	0.01	0.00	0.79	0.00	100.43
L6 Cu_5	0.97	0.08	0.80	0.45	0.00	97.28	0.00	0.00	0.81	0.00	100.39
L6 Cu_6	0.77	0.03	0.51	0.37	0.00	97.72	0.00	0.00	0.85	0.00	100.24
L6 Cu_7	0.80	0.03	0.98	0.39	0.00	97.67	0.02	0.00	0.77	0.00	100.67
L6 Cu_8	0.68	0.03	0.62	0.12	0.06	97.94	0.00	0.00	0.85	0.00	100.30

L5 Cu_1	0.90	0.03	0.06	0.08	0.01	97.84	0.00	0.00	1.34	0.00	100.25
L5 Cu_2	0.96	0.01	0.09	0.08	0.00	97.84	0.00	0.00	1.23	0.00	100.21
L5 Cu_3	0.87	0.03	0.08	0.13	0.02	97.54	0.00	0.00	1.34	0.00	100.01
L5 Cu_4	0.98	0.03	0.00	0.10	0.01	97.76	0.00	0.00	1.26	0.00	100.14
L5 Cu_5	0.95	0.05	0.04	0.09	0.00	98.03	0.00	0.00	1.13	0.00	100.28
L5 Cu_6	1.07	0.04	0.03	0.11	0.00	98.07	0.00	0.00	1.22	0.00	100.54
L5 Cu_7	1.14	0.05	0.03	0.19	0.02	97.75	0.00	0.00	1.18	0.00	100.36
L5 Cu_8	0.96	0.02	0.05	0.38	0.02	97.21	0.00	0.00	1.14	0.00	99.77

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 1												
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca	Total
L16 Cu_1	0.81	0.05	2.77	0.10	0.59	95.20	0.01	0.14	0.44	0.00	0.01	100.12
L16 Cu_2	0.86	0.06	1.15	0.18	0.59	97.03	0.03	0.15	0.51	0.00	0.00	100.56
L16 Cu_3	0.74	0.02	0.91	0.15	0.58	96.79	0.00	0.13	0.48	0.00	0.00	99.80
L16 Cu_4	0.85	0.04	1.61	0.19	0.58	96.41	0.02	0.12	0.51	0.00	0.00	100.33
L16 Cu_5	1.00	0.13	1.25	0.21	0.58	96.54	0.01	0.12	0.47	0.00	0.00	100.30
L16 Cu_6	0.84	0.07	1.60	0.19	0.59	96.31	0.02	0.11	0.51	0.00	0.00	100.25
L16 Cu_7	0.85	0.09	1.26	0.15	0.58	96.53	0.02	0.11	0.48	0.00	0.01	100.08
L16 Cu_8	0.94	0.09	1.85	0.08	0.57	96.15	0.03	0.12	0.48	0.00	0.00	100.31
L15 Cu_1	0.64	0.04	0.75	0.01	0.13	97.22	0.00	0.12	0.74	0.00	0.00	99.65
L15 Cu_2	0.58	0.05	0.91	0.01	0.15	96.80	0.00	0.12	0.71	0.00	0.01	99.34
L15 Cu_3	0.68	0.05	1.07	0.03	0.15	96.59	0.00	0.11	0.74	0.00	0.01	99.44
L15 Cu_4	0.64	0.03	1.42	0.02	0.14	96.49	0.02	0.14	0.71	0.00	0.00	99.63
L15 Cu_5	0.63	0.00	1.19	0.03	0.16	96.90	0.02	0.12	0.66	0.00	0.00	99.71
L15 Cu_6	0.94	0.08	1.91	0.10	0.16	96.00	0.01	0.12	0.65	0.00	0.00	99.96
L15 Cu_7	0.63	0.05	1.02	0.02	0.15	96.80	0.02	0.09	0.68	0.00	0.00	99.48
L15 Cu_8	0.72	0.06	2.45	0.02	0.15	95.91	0.00	0.12	0.64	0.00	0.00	100.08
L14 Cu_1	0.59	0.04	0.35	0.01	0.09	97.52	0.01	0.11	0.66	0.00	0.00	99.38
L14 Cu_2	0.77	0.02	0.26	0.06	0.06	97.76	0.01	0.10	0.68	0.00	0.00	99.73
L14 Cu_3	0.73	0.00	0.25	0.02	0.05	97.98	0.00	0.13	0.68	0.00	0.00	99.84
L14 Cu_4	0.72	0.03	0.33	0.02	0.06	97.90	0.01	0.12	0.66	0.00	0.00	99.85
L14 Cu_5	0.72	0.03	0.35	0.04	0.07	97.74	0.00	0.08	0.63	0.00	0.00	99.66
L14 Cu_6	0.69	0.03	0.38	0.02	0.06	98.00	0.01	0.13	0.66	0.00	0.00	99.98
L14 Cu_7	0.80	0.03	0.46	0.03	0.06	97.74	0.00	0.12	0.65	0.00	0.01	99.90
L14 Cu_8	0.75	0.03	0.21	0.00	0.05	97.97	0.00	0.13	0.70	0.00	0.01	99.85
L10 Cu_1	0.61	0.07	0.06	0.01	0.01	97.56	0.01	0.10	0.74	0.00	0.01	99.18
L10 Cu_2	0.53	0.02	0.00	0.00	0.01	97.44	0.01	0.14	0.76	0.00	0.00	98.92
L10 Cu_3	0.56	0.16	0.09	0.00	0.00	97.67	0.02	0.12	0.82	0.00	0.00	99.44
L10 Cu_4	0.75	0.01	0.00	0.00	0.02	97.72	0.01	0.11	0.80	0.00	0.00	99.44
L10 Cu_5	0.67	0.22	0.07	0.01	0.01	97.89	0.00	0.12	0.82	0.00	0.00	99.80
L10 Cu_6	0.64	0.03	0.01	0.01	0.02	98.07	0.00	0.11	0.80	0.00	0.00	99.70
L10 Cu_7	0.79	0.02	0.11	0.00	0.02	97.90	0.02	0.15	0.79	0.00	0.00	99.79
L10 Cu_8	0.61	0.01	0.01	0.00	0.02	97.94	0.01	0.13	0.75	0.00	0.00	99.47
L9 Cu_1	0.85	0.02	0.10	0.03	0.00	97.05	0.00	0.15	0.82	0.00	0.01	99.03
L9 Cu_2	0.88	0.04	0.06	0.06	0.00	97.40	0.01	0.13	0.90	0.00	0.00	99.49
L9 Cu_3	0.77	0.01	0.12	0.06	0.00	97.16	0.02	0.14	0.87	0.00	0.01	99.16
L9 Cu_4	0.92	0.02	0.06	0.12	0.01	96.96	0.00	0.12	0.74	0.00	0.01	98.94
L9 Cu_5	0.83	0.03	0.17	0.09	0.00	97.06	0.00	0.14	0.80	0.00	0.00	99.11
L9 Cu_6	0.84	0.04	0.04	0.05	0.01	97.21	0.00	0.14	0.78	0.00	0.00	99.10
L9 Cu_7	0.83	0.03	0.07	0.06	0.01	97.11	0.01	0.09	0.83	0.00	0.00	99.05
L9 Cu_8	0.75	0.03	0.01	0.03	0.01	97.40	0.01	0.11	0.86	0.00	0.00	99.22

L8 Cu_1	0.99	0.02	0.02	0.09	0.00	96.05	0.01	0.09	1.07	0.00	0.00	98.35
L8 Cu_2	1.04	0.01	0.04	0.13	0.02	96.26	0.02	0.12	1.09	0.00	0.01	98.73
L8 Cu_3	1.11	0.01	0.05	0.11	0.00	96.36	0.02	0.12	1.07	0.00	0.00	98.84
L8 Cu_4	0.98	0.00	0.01	0.14	0.00	96.31	0.03	0.12	1.05	0.00	0.01	98.65
L8 Cu_5	1.15	0.01	0.01	0.21	0.00	96.14	0.03	0.13	1.10	0.00	0.01	98.78
L8 Cu_6	1.13	0.03	0.01	0.17	0.00	96.44	0.02	0.14	1.12	0.00	0.00	99.07
L8 Cu_7	1.22	0.04	0.00	0.15	0.01	95.93	0.01	0.13	1.05	0.00	0.00	98.55
L8 Cu_8	1.05	0.02	0.01	0.14	0.01	96.54	0.01	0.13	1.10	0.00	0.00	99.02
FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 2												
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca	Total
L19 Cu_1	0.70	0.00	0.21	0.22	0.38	97.06	0.03	0.14	0.55	0.00	0.00	99.28
L19 Cu_2	0.75	0.02	0.09	0.04	0.35	97.55	0.00	0.13	0.53	0.00	0.00	99.46
L19 Cu_3	0.78	0.00	0.02	0.02	0.36	98.40	0.00	0.15	0.52	0.00	0.00	100.26
L19 Cu_4	0.71	0.04	0.04	0.09	0.36	98.70	0.03	0.10	0.57	0.00	0.00	100.65
L19 Cu_5	0.65	0.03	0.02	0.04	0.34	97.98	0.01	0.13	0.52	0.00	0.00	99.72
L19 Cu_6	0.84	0.01	0.00	0.14	0.35	97.63	0.01	0.12	0.53	0.00	0.00	99.64
L19 Cu_7	0.67	0.02	0.01	0.08	0.33	98.09	0.00	0.11	0.53	0.00	0.00	99.84
L19 Cu_8	0.67	0.02	0.01	0.02	0.35	97.87	0.01	0.12	0.54	0.00	0.00	99.60
L18 Cu_1	0.66	0.03	1.87	0.00	0.16	96.82	0.01	0.09	0.58	0.00	0.00	100.21
L18 Cu_2	0.59	0.05	1.19	0.00	0.15	97.65	0.01	0.13	0.62	0.00	0.01	100.41
L18 Cu_3	0.66	0.05	1.29	0.00	0.16	97.32	0.01	0.12	0.54	0.00	0.01	100.17
L18 Cu_4	0.68	0.04	1.40	0.00	0.15	97.35	0.00	0.11	0.54	0.00	0.00	100.28
L18 Cu_5	0.81	0.05	1.09	0.00	0.17	97.53	0.00	0.12	0.56	0.00	0.01	100.33
L18 Cu_6	0.69	0.03	1.32	0.01	0.15	96.91	0.03	0.12	0.58	0.00	0.01	99.85
L18 Cu_7	0.71	0.05	1.02	0.00	0.15	97.76	0.01	0.10	0.57	0.00	0.01	100.38
L18 Cu_8	0.64	0.05	1.30	0.02	0.15	97.74	0.00	0.13	0.55	0.00	0.00	100.58
L17 Cu_1	0.68	0.02	0.06	0.01	0.05	98.02	0.01	0.13	0.54	0.00	0.00	99.52
L17 Cu_2	0.74	0.04	0.08	0.18	0.05	98.20	0.02	0.12	0.56	0.00	0.01	100.01
L17 Cu_3	0.85	0.02	0.11	0.13	0.04	97.86	0.01	0.11	0.56	0.00	0.00	99.70
L17 Cu_4	0.73	0.02	0.08	0.08	0.04	98.33	0.00	0.15	0.56	0.00	0.00	99.99
L17 Cu_5	0.69	0.04	0.14	0.07	0.04	98.45	0.00	0.13	0.48	0.00	0.00	100.06
L17 Cu_6	0.75	0.03	0.08	0.12	0.05	98.43	0.00	0.15	0.46	0.00	0.01	100.07
L17 Cu_7	0.81	0.04	0.06	0.10	0.05	98.07	0.02	0.16	0.53	0.00	0.00	99.83
L17 Cu_8	0.76	0.00	0.04	0.13	0.05	98.41	0.02	0.12	0.55	0.00	0.00	100.09
L13 Cu_1	0.71	0.01	0.21	0.11	0.01	96.81	0.03	0.12	0.70	0.00	0.00	98.71
L13 Cu_2	0.86	0.02	0.33	0.07	0.01	97.02	0.02	0.13	0.72	0.00	0.00	99.17
L13 Cu_3	0.95	0.02	0.28	0.06	0.03	97.15	0.00	0.16	0.66	0.00	0.00	99.31
L13 Cu_4	0.85	0.01	0.25	0.24	0.01	96.70	0.01	0.13	0.72	0.00	0.00	98.93
L13 Cu_5	0.76	0.02	0.26	0.09	0.00	97.29	0.01	0.14	0.71	0.00	0.00	99.28
L13 Cu_6	0.72	0.04	0.31	0.09	0.00	96.77	0.02	0.12	0.72	0.00	0.00	98.80
L13 Cu_7	0.80	0.01	0.38	0.10	0.01	97.06	0.01	0.15	0.75	0.00	0.00	99.28
L13 Cu_8	0.80	0.05	0.42	0.08	0.00	96.92	0.01	0.11	0.72	0.00	0.00	99.10
L12 Cu_1	0.90	0.00	0.35	0.04	0.00	97.21	0.00	0.13	0.75	0.00	0.01	99.38
L12 Cu_2	0.90	0.03	0.29	0.01	0.01	97.33	0.01	0.11	0.79	0.00	0.01	99.49
L12 Cu_3	0.88	0.00	0.52	0.04	0.01	96.92	0.01	0.14	0.80	0.00	0.01	99.32
L12 Cu_4	1.09	0.03	0.22	0.07	0.00	96.95	0.01	0.12	0.80	0.00	0.00	99.30
L12 Cu_5	0.84	0.03	0.17	0.04	0.00	97.40	0.01	0.13	0.75	0.00	0.01	99.38
L12 Cu_6	0.95	0.02	0.17	0.07	0.00	97.34	0.01	0.12	0.76	0.00	0.01	99.46
L12 Cu_7	0.92	0.00	0.26	0.08	0.01	97.17	0.02	0.15	0.79	0.00	0.00	99.40
L12 Cu_8	0.89	0.04	0.38	0.07	0.01	97.49	0.01	0.14	0.79	0.00	0.01	99.82

L11_Cu_1	1.26	0.04	0.45	0.17	0.00	96.48	0.01	0.13	0.69	0.00	0.00	99.25
L11_Cu_2	1.32	0.03	0.22	0.12	0.01	96.79	0.02	0.13	0.70	0.00	0.00	99.33
L11_Cu_3	1.42	0.23	0.54	0.11	0.00	97.07	0.01	0.08	0.64	0.00	0.00	100.10
L11_Cu_4	1.26	0.04	0.33	0.07	0.02	96.38	0.01	0.13	0.67	0.00	0.01	98.90
L11_Cu_5	1.35	0.02	0.18	0.07	0.00	97.13	0.00	0.10	0.61	0.00	0.00	99.46
L11_Cu_6	1.31	0.03	0.27	0.07	0.02	96.86	0.01	0.14	0.66	0.00	0.00	99.38
L11_Cu_7	1.26	0.00	0.41	0.11	0.01	97.31	0.00	0.10	0.61	0.00	0.00	99.80
L11_Cu_8	1.17	0.04	0.53	0.19	0.00	97.07	0.01	0.15	0.71	0.00	0.00	99.86

EPMA-tulokset kuparifaasin erkaumista näytteessä T5 ($pO_2 10^{-10}$ atm).

Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Total
T5 erkauma_1	0.62	0.00	0.08	0.07	1.15	4.57	6.14	57.85	29.12	0.00	99.60
T5 erkauma_2	1.06	0.00	0.10	0.12	1.21	4.83	6.20	56.54	28.81	0.00	98.87
T5 erkauma_3	0.20	0.00	0.07	0.11	1.44	4.68	7.39	52.91	33.11	0.00	99.92
T5 erkauma_4	0.21	0.01	0.01	0.41	2.20	6.31	26.66	0.60	63.34	0.00	99.74
T5 erkauma_5	0.24	0.00	0.01	0.38	2.30	6.48	26.63	0.66	62.73	0.00	99.42

Kuparifaasin tarkistusanalyysien tulokset reniumin osalta. Vain yksi analyysi ylitti määrittäysrajan 172 ppmw (oranssi korostus).

Näyte ID	Re
L1_Cu_1	0.0000
L1_Cu_2	0.0045
L1_Cu_3	0.0000
L1_Cu_4	0.0103
L1_Cu_5	0.0000
L1_Cu_6	0.0003
L1_Cu_7	0.0000
L1_Cu_8	0.0000
L2_Cu_1	0.0000
L2_Cu_2	0.0033
L2_Cu_3	0.0000
L2_Cu_4	0.0000
L2_Cu_5	0.0000
L2_Cu_6	0.0000
L2_Cu_7	0.0000
L2_Cu_8	0.0000
L3_Cu_1	0.0000
L3_Cu_2	0.0000
L3_Cu_3	0.0000
L3_Cu_4	0.0048
L3_Cu_5	0.0000
L3_Cu_6	0.0000
L3_Cu_7	0.0000
L3_Cu_8	0.0000

Näyte ID	Re
L4_Cu_1	0.0000
L4_Cu_2	0.0000
L4_Cu_3	0.0000
L4_Cu_4	0.0051
L4_Cu_5	0.0000
L4_Cu_6	0.0062
L4_Cu_7	0.0000
L4_Cu_8	0.0000
L5_Cu_1	0.0000
L5_Cu_2	0.0000
L5_Cu_3	0.0000
L5_Cu_4	0.0077
L5_Cu_5	0.0000
L5_Cu_6	0.0000
L5_Cu_7	0.0000
L5_Cu_8	0.0000
L6_Cu_1	0.0000
L6_Cu_2	0.0000
L6_Cu_3	0.0000
L6_Cu_4	0.0000
L6_Cu_5	0.0238
L6_Cu_6	0.0000
L6_Cu_7	0.0000
L6_Cu_8	0.0000

Näyte ID	Re
L7_Cu_1	0.0037
L7_Cu_2	0.0000
L7_Cu_3	0.0063
L7_Cu_4	0.0000
L7_Cu_5	0.0000
L7_Cu_6	0.0063
L7_Cu_7	0.0009
L7_Cu_8	0.0008
L8_Cu_1	0.0000
L8_Cu_2	0.0000
L8_Cu_3	0.0007
L8_Cu_4	0.0000
L8_Cu_5	0.0008
L8_Cu_6	0.0020
L8_Cu_7	0.0000
L8_Cu_8	0.0000
L9_Cu_1	0.0000
L9_Cu_2	0.0000
L9_Cu_3	0.0002
L9_Cu_4	0.0000
L9_Cu_5	0.0000
L9_Cu_6	0.0000
L9_Cu_7	0.0000
L9_Cu_8	0.0000

Näyte ID	Re
L10_Cu_1	0.0021
L10_Cu_2	0.0000
L10_Cu_3	0.0000
L10_Cu_4	0.0000
L10_Cu_5	0.0000
L10_Cu_6	0.0000
L10_Cu_7	0.0000
L10_Cu_8	0.0000
L11_Cu_1	0.0000
L11_Cu_2	0.0048
L11_Cu_3	0.0027
L11_Cu_4	0.0000
L11_Cu_5	0.0010
L11_Cu_6	0.0000
L11_Cu_7	0.0000
L11_Cu_8	0.0000
L12_Cu_1	0.0000
L12_Cu_2	0.0000
L12_Cu_3	0.0000
L12_Cu_4	0.0000
L12_Cu_5	0.0000
L12_Cu_6	0.0000
L12_Cu_7	0.0000
L12_Cu_8	0.0010
L13_Cu_1	0.0016
L13_Cu_2	0.0000
L13_Cu_3	0.0050
L13_Cu_4	0.0000
L13_Cu_5	0.0000
L13_Cu_6	0.0000
L13_Cu_7	0.0000
L13_Cu_8	0.0000

Näyte ID	Re
L14_Cu_1	0.0000
L14_Cu_2	0.0000
L14_Cu_3	0.0022
L14_Cu_4	0.0000
L14_Cu_5	0.0000
L14_Cu_6	0.0000
L14_Cu_7	0.0000
L14_Cu_8	0.0018
L15_Cu_1	0.0000
L15_Cu_2	0.0000
L15_Cu_3	0.0000
L15_Cu_4	0.0000
L15_Cu_5	0.0000
L15_Cu_6	0.0027
L15_Cu_7	0.0015
L15_Cu_8	0.0000
L16_Cu_1	0.0000
L16_Cu_2	0.0000
L16_Cu_3	0.0000
L16_Cu_4	0.0000
L16_Cu_5	0.0019
L16_Cu_6	0.0025
L16_Cu_7	0.0000
L16_Cu_8	0.0000
L17_Cu_1	0.0000
L17_Cu_2	0.0000
L17_Cu_3	0.0000
L17_Cu_4	0.0000
L17_Cu_5	0.0000
L17_Cu_6	0.0000
L17_Cu_7	0.0000
L17_Cu_8	0.0000

Näyte ID	Re
L18_Cu_1	0.0000
L18_Cu_2	0.0106
L18_Cu_3	0.0000
L18_Cu_4	0.0000
L18_Cu_5	0.0000
L18_Cu_6	0.0000
L18_Cu_7	0.0000
L18_Cu_8	0.0000
L19_Cu_1	0.0000
L19_Cu_2	0.0000
L19_Cu_3	0.0000
L19_Cu_4	0.0027
L19_Cu_5	0.0000
L19_Cu_6	0.0000
L19_Cu_7	0.0000
L19_Cu_8	0.0000
L20_Cu_1	0.0000
L20_Cu_2	0.0000
L20_Cu_3	0.0000
L20_Cu_4	0.0000
L20_Cu_5	0.0020
L20_Cu_6	0.0000
L20_Cu_7	0.0017
L20_Cu_8	0.0006
L21_Cu_1	0.0000
L21_Cu_2	0.0004
L21_Cu_3	0.0000
L21_Cu_4	0.0000
L21_Cu_5	0.0091
L21_Cu_6	0.0000
L21_Cu_7	0.0000
L21_Cu_8	0.0000
L22_Cu_1	0.0000
L22_Cu_2	0.0042
L22_Cu_3	0.0000
L22_Cu_4	0.0000
L22_Cu_5	0.0044
L22_Cu_6	0.0000
L22_Cu_7	0.0015
L22_Cu_8	0.0000

Liite 5. EPMA-analyysitulokset kuonafaasista

Normalisoimattomat EPMA-analyysitulokset (m-%) kuonafaasista.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 1											
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Total
T5_slag_1	37.79	9.65	14.62	0.01	36.14	0.76	0.71	0.01	0.00	0.00	99.67
T5_slag_2	37.65	9.71	14.52	0.00	35.60	0.74	0.72	0.00	0.00	0.00	98.93
T5_slag_3	37.68	9.77	14.46	0.01	35.94	0.78	0.73	0.00	0.01	0.02	99.40
T5_slag_4	37.43	9.69	14.66	0.01	35.44	0.75	0.73	0.02	0.00	0.00	98.72
T5_slag_5	37.22	9.68	14.60	0.01	36.08	0.78	0.71	0.00	0.00	0.02	99.10
T5_slag_6	36.96	9.62	14.62	0.00	35.87	0.75	0.71	0.00	0.00	0.00	98.54
T5_slag_7	37.37	9.59	14.66	0.02	36.03	0.76	0.73	0.02	0.00	0.01	99.18
T5_slag_8	37.28	9.70	14.67	0.02	35.62	0.77	0.71	0.02	0.00	0.00	98.80
L1_slag_1	37.35	9.10	12.82	0.01	37.03	1.30	0.88	0.13	0.01	0.01	98.63
L1_slag_2	36.68	9.15	12.88	0.01	37.00	1.29	0.87	0.17	0.00	0.03	98.08
L1_slag_3	36.89	8.87	12.74	0.00	37.25	1.31	0.86	0.19	0.00	0.00	98.11
L1_slag_4	37.01	8.57	12.11	0.02	37.51	1.33	0.86	0.17	0.00	0.02	97.59
L1_slag_5	36.01	9.17	13.26	0.01	37.37	1.31	0.84	0.20	0.00	0.00	98.17
L1_slag_6	36.08	9.24	13.15	0.01	36.98	1.33	0.86	0.21	0.00	0.00	97.86
L1_slag_7	36.37	9.11	13.15	0.02	37.25	1.32	0.85	0.20	0.01	0.02	98.30
L1_slag_8	35.92	9.00	12.74	0.01	37.39	1.32	0.89	0.18	0.00	0.00	97.45
L2_slag_1	36.42	9.03	13.12	0.01	36.42	2.48	0.82	0.21	0.00	0.01	98.52
L2_slag_2	36.18	9.15	13.18	0.02	36.46	2.48	0.86	0.20	0.00	0.02	98.54
L2_slag_3	35.77	9.22	13.31	0.02	36.15	2.49	0.83	0.20	0.00	0.02	98.00
L2_slag_4	36.08	9.22	12.93	0.02	36.19	2.49	0.80	0.20	0.01	0.00	97.94
L2_slag_5	36.26	9.26	13.55	0.02	36.28	2.44	0.85	0.21	0.00	0.00	98.87
L2_slag_6	36.03	9.09	13.33	0.02	36.34	2.51	0.81	0.19	0.00	0.00	98.34
L2_slag_7	35.48	8.84	12.18	0.02	36.52	2.53	0.87	0.22	0.00	0.02	96.68
L2_slag_8	35.86	8.90	11.73	0.02	36.49	2.53	0.86	0.18	0.00	0.02	96.59
T4_slag_1	36.48	9.09	14.19	0.00	33.43	5.34	0.76	0.00	0.00	0.05	99.36
T4_slag_2	36.78	9.08	14.21	0.01	33.15	5.35	0.78	0.00	0.02	0.10	99.48
T4_slag_3	36.44	9.13	14.25	0.02	33.45	5.28	0.79	0.00	0.00	0.10	99.47
T4_slag_4	36.64	9.09	14.30	0.01	33.18	5.38	0.79	0.03	0.00	0.11	99.53
T4_slag_5	36.19	9.13	14.24	0.01	33.41	5.34	0.79	0.00	0.00	0.11	99.23
T4_slag_6	36.41	9.17	14.31	0.00	33.42	5.26	0.78	0.00	0.00	0.09	99.45
T4_slag_7	36.68	9.19	14.34	0.01	33.48	5.33	0.78	0.01	0.00	0.11	99.93
T4_slag_8	36.62	9.10	14.29	0.02	33.15	5.30	0.77	0.00	0.00	0.13	99.37
L3_slag_1	34.10	8.38	11.68	0.01	30.27	12.15	0.75	0.18	0.00	0.49	98.00
L3_slag_2	33.62	8.59	11.81	0.01	29.66	12.78	0.75	0.19	0.02	0.49	97.93
L3_slag_3	33.58	8.39	11.64	0.01	29.87	12.94	0.76	0.16	0.00	0.49	97.84
L3_slag_4	33.58	8.17	11.40	0.02	29.73	13.49	0.73	0.17	0.03	0.49	97.81
L3_slag_5	33.29	8.32	11.31	0.01	29.91	12.91	0.74	0.18	0.00	0.47	97.14
L3_slag_6	33.27	8.60	11.75	0.02	29.75	13.03	0.77	0.17	0.01	0.47	97.82
L3_slag_7	33.60	8.67	12.23	0.01	29.57	12.72	0.74	0.19	0.00	0.49	98.21
L3_slag_8	33.87	8.63	12.57	0.02	29.74	12.59	0.72	0.18	0.00	0.50	98.83

L4 slag_1	31.05	8.76	9.86	0.01	23.62	24.59	0.61	0.34	0.00	0.48	99.33
L4 slag_2	31.22	8.75	9.85	0.00	23.89	23.77	0.62	0.33	0.00	0.57	98.99
L4 slag_3	31.43	8.72	10.17	0.00	23.87	23.52	0.62	0.34	0.03	0.51	99.21
L4 slag_4	31.33	8.66	9.81	0.01	23.86	23.71	0.62	0.30	0.00	0.53	98.82
L4 slag_5	31.35	8.82	9.63	0.00	24.00	23.59	0.63	0.31	0.00	0.54	98.86
L4 slag_6	31.46	8.60	9.83	0.01	23.87	23.67	0.63	0.33	0.01	0.55	98.97
L4 slag_7	30.98	8.62	9.61	0.01	23.59	24.63	0.61	0.28	0.02	0.46	98.81
L4 slag_8	31.58	8.76	10.05	0.02	23.74	23.61	0.60	0.31	0.01	0.55	99.22
FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 2											
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Total
L22 slag_1	38.61	9.13	13.38	0.02	37.06	1.08	0.91	0.00	0.00	0.00	100.20
L22 slag_2	38.21	8.98	13.37	0.01	37.01	1.08	0.89	0.01	0.00	0.00	99.58
L22 slag_3	38.28	9.18	13.60	0.02	37.03	1.09	0.92	0.00	0.00	0.00	100.15
L22 slag_4	37.68	9.05	13.38	0.01	36.89	1.11	0.90	0.00	0.00	0.00	99.04
L22 slag_5	37.50	9.05	13.55	0.01	37.06	1.09	0.90	0.02	0.01	0.00	99.20
L22 slag_6	37.73	9.05	13.30	0.01	36.87	1.07	0.91	0.00	0.00	0.02	98.98
L22 slag_7	37.45	9.34	13.51	0.01	36.79	1.09	0.91	0.00	0.00	0.03	99.16
L22 slag_8	36.91	9.00	13.29	0.00	36.79	1.07	0.90	0.00	0.00	0.01	97.99
L21 slag_1	38.80	9.01	13.49	0.02	36.08	1.78	0.88	0.00	0.00	0.00	100.08
L21 slag_2	38.65	8.90	13.76	0.01	36.03	1.76	0.88	0.00	0.00	0.00	99.99
L21 slag_3	38.60	8.87	13.27	0.02	36.30	1.78	0.90	0.00	0.00	0.04	99.78
L21 slag_4	38.09	9.05	13.63	0.01	36.36	1.74	0.87	0.00	0.00	0.00	99.77
L21 slag_5	38.26	8.83	13.45	0.02	36.27	1.77	0.89	0.01	0.00	0.02	99.53
L21 slag_6	37.95	9.06	13.48	0.00	36.39	1.77	0.88	0.01	0.01	0.04	99.60
L21 slag_7	38.17	9.02	13.46	0.02	36.46	1.81	0.89	0.01	0.00	0.05	99.90
L21 slag_8	38.04	8.88	13.37	0.01	36.60	1.82	0.89	0.00	0.00	0.00	99.61
L20 slag_1	37.19	8.97	13.40	0.01	35.54	3.11	0.86	0.00	0.00	0.02	99.13
L20 slag_2	37.22	8.80	13.37	0.02	35.51	3.03	0.84	0.01	0.00	0.01	98.84
L20 slag_3	37.58	8.95	13.44	0.01	35.71	3.07	0.86	0.00	0.01	0.01	99.68
L20 slag_4	37.38	8.99	13.46	0.02	35.73	3.13	0.85	0.00	0.00	0.00	99.58
L20 slag_5	37.66	8.82	13.47	0.01	35.68	3.18	0.86	0.00	0.00	0.00	99.72
L20 slag_6	37.74	8.72	13.54	0.02	35.67	3.15	0.84	0.01	0.02	0.00	99.73
L20 slag_7	37.01	9.06	13.67	0.00	35.62	3.18	0.84	0.00	0.00	0.00	99.43
L20 slag_8	37.29	8.87	13.49	0.02	35.59	3.20	0.85	0.01	0.00	0.05	99.41
L7 slag_1	35.55	9.05	12.74	0.01	33.08	6.32	0.78	0.13	0.00	0.18	97.83
L7 slag_2	35.52	9.12	12.69	0.00	33.01	6.35	0.77	0.12	0.00	0.18	97.77
L7 slag_3	35.53	8.87	12.51	0.02	33.29	6.36	0.78	0.13	0.01	0.17	97.67
L7 slag_4	35.76	9.00	12.41	0.02	33.14	6.41	0.78	0.13	0.00	0.22	97.87
L7 slag_5	36.27	8.87	12.27	0.01	33.28	6.44	0.78	0.13	0.00	0.20	98.24
L7 slag_6	35.80	8.94	12.43	0.02	33.10	6.40	0.78	0.13	0.00	0.17	97.77
L7 slag_7	36.14	9.07	12.45	0.02	33.15	6.45	0.79	0.11	0.02	0.17	98.38
L7 slag_8	36.06	9.08	12.57	0.02	33.05	6.44	0.78	0.12	0.00	0.16	98.28
L6 slag_1	32.60	8.76	11.74	0.02	28.76	14.71	0.74	0.08	0.00	0.44	97.84
L6 slag_2	32.97	8.73	11.86	0.00	29.22	13.70	0.74	0.12	0.01	0.43	97.78
L6 slag_3	32.78	8.76	11.99	0.02	28.90	13.93	0.75	0.11	0.00	0.50	97.74
L6 slag_4	32.16	8.61	12.11	0.01	28.95	14.36	0.74	0.08	0.02	0.44	97.49
L6 slag_5	32.15	8.43	11.94	0.01	29.25	14.51	0.75	0.08	0.00	0.48	97.61
L6 slag_6	32.67	8.19	10.81	0.00	29.43	14.30	0.76	0.08	0.00	0.49	96.74
L6 slag_7	32.38	8.30	11.48	0.01	29.14	14.58	0.75	0.10	0.01	0.48	97.23
L6 slag_8	32.29	8.29	11.57	0.01	29.25	14.54	0.75	0.08	0.01	0.47	97.25

L5 slag_1	31.75	8.84	9.78	0.01	24.05	23.82	0.62	0.04	0.00	0.53	99.45
L5 slag_2	31.99	8.83	10.03	0.01	24.09	23.41	0.62	0.04	0.00	0.47	99.50
L5 slag_3	31.63	8.78	9.84	0.01	23.93	23.95	0.64	0.06	0.00	0.46	99.31
L5 slag_4	31.69	9.01	10.03	0.00	23.84	23.96	0.63	0.04	0.00	0.48	99.68
L5 slag_5	31.41	8.86	9.81	0.02	24.05	23.80	0.65	0.05	0.01	0.49	99.15
L5 slag_6	31.32	8.85	9.54	0.01	23.54	24.36	0.64	0.04	0.00	0.50	98.79
L5 slag_7	32.09	8.86	9.91	0.00	24.19	23.22	0.63	0.04	0.00	0.45	99.39
L5 slag_8	31.88	8.60	9.92	0.00	24.17	23.39	0.64	0.07	0.00	0.47	99.13

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 1												
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca	Total
L16 slag_1	37.88	9.00	13.60	0.02	34.89	0.74	0.84	0.03	0.00	0.00	2.27	99.28
L16 slag_2	37.65	9.30	13.77	0.01	34.90	0.73	0.85	0.01	0.00	0.00	2.26	99.48
L16 slag_3	37.96	9.03	13.89	0.02	34.78	0.76	0.87	0.01	0.01	0.01	2.25	99.60
L16 slag_4	37.65	9.20	13.52	0.01	34.89	0.75	0.87	0.00	0.00	0.00	2.26	99.16
L16 slag_5	37.59	9.02	13.61	0.02	35.13	0.80	0.89	0.02	0.01	0.00	2.31	99.39
L16 slag_6	37.80	9.20	13.79	0.02	35.31	0.76	0.87	0.00	0.03	0.02	2.29	100.09
L16 slag_7	37.50	9.10	13.83	0.02	35.17	0.76	0.88	0.01	0.00	0.02	2.28	99.57
L16 slag_8	37.40	9.06	13.68	0.01	35.11	0.73	0.88	0.00	0.00	0.02	2.28	99.18
L15 slag_1	37.50	9.11	13.82	0.01	34.73	1.59	0.92	0.01	0.00	0.02	2.29	100.01
L15 slag_2	37.11	9.34	13.71	0.01	34.78	1.60	0.94	0.00	0.01	0.00	2.29	99.79
L15 slag_3	37.41	8.89	13.60	0.02	35.47	1.55	0.96	0.00	0.00	0.01	2.28	100.18
L15 slag_4	37.52	8.86	13.64	0.01	35.16	1.55	0.92	0.00	0.00	0.03	2.27	99.98
L15 slag_5	37.19	8.89	13.67	0.02	35.40	1.52	0.95	0.00	0.00	0.00	2.26	99.89
L15 slag_6	37.26	8.87	13.86	0.02	35.09	1.55	0.93	0.00	0.00	0.04	2.26	99.87
L15 slag_7	37.13	9.10	13.70	0.01	35.20	1.55	0.93	0.01	0.01	0.00	2.30	99.94
L15 slag_8	36.88	8.80	13.88	0.01	35.35	1.53	0.95	0.02	0.00	0.02	2.28	99.71
L14 slag_1	36.36	8.88	13.71	0.01	34.70	2.32	0.95	0.01	0.01	0.00	2.31	99.26
L14 slag_2	36.71	8.64	13.77	0.01	34.62	2.27	0.95	0.03	0.00	0.00	2.31	99.30
L14 slag_3	36.53	8.85	13.56	0.01	34.88	2.32	0.95	0.01	0.01	0.01	2.30	99.42
L14 slag_4	35.78	8.87	13.59	0.01	34.84	2.31	0.96	0.00	0.01	0.02	2.31	98.71
L14 slag_5	36.09	8.71	13.72	0.01	34.33	2.31	0.94	0.00	0.03	0.04	2.31	98.50
L14 slag_6	35.83	9.08	14.02	0.01	34.73	2.31	0.93	0.01	0.00	0.00	2.28	99.20
L14 slag_7	36.79	8.87	13.59	0.02	34.36	2.38	0.94	0.00	0.00	0.00	2.30	99.25
L14 slag_8	36.69	8.94	13.87	0.01	34.57	2.34	0.92	0.00	0.00	0.00	2.30	99.66
L10 slag_1	36.89	8.87	13.50	0.01	31.15	5.59	0.94	0.00	0.01	0.11	2.32	99.40
L10 slag_2	36.87	8.73	13.87	0.01	31.40	5.57	0.93	0.00	0.00	0.09	2.28	99.75
L10 slag_3	36.65	9.03	14.47	0.02	30.83	5.57	0.95	0.02	0.00	0.14	2.26	99.94
L10 slag_4	36.50	8.79	13.74	0.01	31.42	5.60	0.95	0.00	0.00	0.10	2.28	99.39
L10 slag_5	36.42	8.90	13.82	0.01	31.22	5.48	0.94	0.00	0.00	0.06	2.28	99.16
L10 slag_6	35.73	8.64	13.22	0.02	31.26	5.72	0.96	0.02	0.00	0.08	2.30	97.94
L10 slag_7	35.59	9.29	14.21	0.00	31.45	5.44	0.94	0.00	0.00	0.08	2.30	99.31
L10 slag_8	36.32	9.08	14.34	0.02	31.39	5.46	0.92	0.00	0.00	0.07	2.26	99.86
L9 slag_1	36.16	8.89	13.02	0.00	27.23	11.36	0.90	0.00	0.00	0.37	2.13	100.06
L9 slag_2	36.12	8.76	13.11	0.02	27.10	11.44	0.87	0.00	0.02	0.38	2.14	99.95
L9 slag_3	35.59	8.84	12.95	0.01	27.00	11.37	0.89	0.02	0.00	0.35	2.16	99.18
L9 slag_4	35.68	8.73	13.08	0.01	27.27	11.54	0.89	0.00	0.00	0.38	2.17	99.76
L9 slag_5	36.09	8.54	12.76	0.04	26.87	12.15	0.89	0.00	0.00	0.37	2.14	99.86
L9 slag_6	35.44	8.70	12.72	0.01	26.84	12.49	0.85	0.00	0.00	0.40	2.13	99.59
L9 slag_7	35.89	8.58	12.91	0.02	26.91	12.11	0.86	0.00	0.00	0.35	2.13	99.77
L9 slag_8	35.78	8.75	12.83	0.02	26.75	11.87	0.89	0.00	0.01	0.39	2.19	99.47

L8 slag_1	32.71	8.42	9.95	0.02	21.96	23.54	0.66	0.01	0.00	0.37	1.56	99.20
L8 slag_2	33.50	8.74	10.52	0.02	22.22	22.28	0.69	0.00	0.01	0.42	1.66	100.05
L8 slag_3	33.21	8.86	10.59	0.01	22.50	21.96	0.71	0.01	0.00	0.44	1.70	99.99
L8 slag_4	33.34	8.50	10.23	0.01	21.64	22.44	0.68	0.00	0.00	0.38	1.63	98.85
L8 slag_5	34.09	8.78	10.51	0.01	21.15	22.63	0.67	0.01	0.00	0.40	1.65	99.88
L8 slag_6	33.47	8.57	10.43	0.04	21.62	22.60	0.68	0.00	0.01	0.40	1.63	99.45
L8 slag_7	34.37	8.92	10.70	0.01	22.25	20.43	0.68	0.00	0.01	0.38	1.67	99.42
L8 slag_8	33.32	8.45	10.16	0.03	21.66	23.35	0.68	0.02	0.00	0.37	1.61	99.65
FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 2												
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca	Total
L19 slag_1	36.81	9.02	13.69	0.02	34.84	0.93	0.92	0.00	0.00	0.00	2.24	98.48
L19 slag_2	36.90	9.21	13.86	0.03	34.96	0.94	0.91	0.00	0.00	0.04	2.27	99.12
L19 slag_3	37.20	9.07	13.93	0.03	34.74	0.93	0.91	0.00	0.00	0.07	2.25	99.12
L19 slag_4	37.00	9.25	13.81	0.01	34.88	0.93	0.92	0.00	0.00	0.02	2.23	99.06
L19 slag_5	36.89	9.28	13.75	0.00	34.96	0.94	0.92	0.00	0.02	0.04	2.23	99.04
L19 slag_6	36.74	9.11	14.05	0.02	34.64	0.98	0.91	0.02	0.01	0.00	2.24	98.71
L19 slag_7	35.81	9.42	14.60	0.01	34.57	0.96	0.95	0.00	0.00	0.00	2.20	98.53
L19 slag_8	36.61	9.23	13.83	0.01	34.64	0.94	0.94	0.01	0.00	0.01	2.25	98.49
L18 slag_1	37.38	8.94	13.48	0.01	35.35	1.56	0.94	0.00	0.00	0.01	2.25	99.92
L18 slag_2	37.54	8.83	13.56	0.02	35.01	1.57	0.92	0.00	0.00	0.00	2.21	99.65
L18 slag_3	36.87	8.89	13.58	0.01	35.33	1.50	0.92	0.02	0.00	0.00	2.24	99.35
L18 slag_4	36.97	8.59	13.41	0.02	35.33	1.52	0.93	0.00	0.00	0.00	2.25	99.02
L18 slag_5	36.51	8.79	13.54	0.02	35.38	1.51	0.94	0.02	0.00	0.01	2.24	98.95
L18 slag_6	36.59	8.68	13.51	0.02	35.09	1.52	0.92	0.00	0.00	0.02	2.26	98.61
L18 slag_7	36.54	8.85	13.41	0.02	35.39	1.53	0.92	0.00	0.00	0.01	2.23	98.89
L18 slag_8	37.02	8.93	13.55	0.01	35.30	1.51	0.93	0.00	0.01	0.00	2.24	99.49
L17 slag_1	36.30	9.19	13.61	0.02	34.08	2.83	0.91	0.00	0.00	0.05	2.21	99.20
L17 slag_2	36.14	8.98	13.88	0.01	33.90	2.79	0.92	0.00	0.00	0.02	2.22	98.86
L17 slag_3	35.55	9.08	13.71	0.01	33.99	2.77	0.91	0.01	0.00	0.00	2.26	98.28
L17 slag_4	36.77	8.98	14.22	0.01	33.26	2.76	0.91	0.00	0.00	0.00	2.19	99.11
L17 slag_5	36.98	9.20	14.02	0.01	33.36	2.79	0.88	0.00	0.01	0.03	2.19	99.47
L17 slag_6	36.88	9.04	14.11	0.02	33.29	2.74	0.91	0.00	0.00	0.00	2.20	99.19
L17 slag_7	37.49	9.20	13.64	0.00	33.39	2.82	0.87	0.01	0.02	0.03	2.22	99.70
L17 slag_8	37.44	8.85	13.56	0.02	33.55	2.82	0.90	0.00	0.00	0.04	2.20	99.38
L13 slag_1	35.29	8.90	13.94	0.02	31.60	5.60	0.97	0.00	0.00	0.06	2.34	98.72
L13 slag_2	35.31	9.01	13.89	0.02	31.49	5.47	0.97	0.01	0.00	0.11	2.32	98.59
L13 slag_3	35.21	8.89	13.78	0.01	31.53	5.58	0.99	0.00	0.01	0.17	2.32	98.50
L13 slag_4	35.59	9.01	13.73	0.01	31.45	5.48	1.00	0.00	0.00	0.07	2.31	98.67
L13 slag_5	35.17	8.76	13.99	0.01	31.56	5.56	0.99	0.00	0.00	0.12	2.34	98.50
L13 slag_6	35.37	9.00	13.85	0.01	31.42	5.42	0.98	0.00	0.00	0.12	2.30	98.47
L13 slag_7	34.50	8.83	14.08	0.02	31.44	5.52	0.99	0.00	0.02	0.09	2.31	97.79
L13 slag_8	35.09	8.89	13.76	0.02	31.24	5.56	0.99	0.01	0.00	0.10	2.30	97.94
L12 slag_1	35.64	9.07	13.22	0.02	26.59	11.55	0.91	0.00	0.01	0.34	2.24	99.62
L12 slag_2	34.90	8.82	12.96	0.02	26.48	12.61	0.89	0.00	0.00	0.39	2.19	99.26
L12 slag_3	34.95	8.83	12.99	0.02	26.56	12.33	0.90	0.02	0.01	0.37	2.18	99.16
L12 slag_4	35.25	8.65	12.83	0.02	26.70	12.23	0.90	0.00	0.00	0.35	2.20	99.14
L12 slag_5	35.20	8.75	12.72	0.02	26.17	13.07	0.87	0.00	0.00	0.35	2.19	99.34
L12 slag_6	35.46	8.65	12.89	0.03	26.46	12.60	0.90	0.01	0.00	0.37	2.20	99.56
L12 slag_7	35.37	8.88	13.11	0.03	26.77	11.91	0.90	0.01	0.01	0.34	2.20	99.52
L12 slag_8	35.26	8.64	13.14	0.01	26.68	12.13	0.89	0.00	0.00	0.37	2.23	99.36

L11_slag_1	32.98	8.83	10.55	0.02	21.80	23.02	0.72	0.00	0.01	0.37	1.67	99.98
L11_slag_2	33.15	8.86	10.65	0.01	22.31	21.68	0.72	0.00	0.00	0.36	1.72	99.46
L11_slag_3	33.02	9.12	10.60	0.01	22.42	21.69	0.73	0.00	0.01	0.39	1.72	99.70
L11_slag_4	33.43	8.90	10.58	0.02	22.74	20.94	0.74	0.00	0.01	0.37	1.75	99.47
L11_slag_5	32.28	9.03	10.72	0.02	22.14	22.94	0.72	0.00	0.00	0.36	1.74	99.95
L11_slag_7	32.52	8.93	10.45	0.01	22.07	22.42	0.72	0.00	0.01	0.36	1.70	99.20
L11_slag_8	32.41	8.79	10.40	0.02	22.27	22.70	0.73	0.00	0.01	0.36	1.71	99.40

Kuonan reniumpitoisuudet (m-%) uudelleenanalysoituina näytteistä L1-L7. Pitoisuus on kaikissa näytteissä alle määrittysrajan (139 ppmw), pois lukien yksittäisten, oranssilla korostettujen analysipisteiden arvot.

Näyte ID	Re
L1_slag_1	0.0050
L1_slag_2	0.0131
L1_slag_3	0.0000
L1_slag_4	0.0000
L1_slag_5	0.0000
L1_slag_6	0.0059
L1_slag_7	0.0000
L1_slag_8	0.0200
L2_slag_1	0.0000
L2_slag_2	0.0164
L2_slag_3	0.0033
L2_slag_4	0.0000
L2_slag_5	0.0000
L2_slag_6	0.0031
L2_slag_7	0.0061
L2_slag_8	0.0000
L3_slag_1	0.0056
L3_slag_2	0.0000
L3_slag_3	0.0000
L3_slag_4	0.0000
L3_slag_5	0.0000
L3_slag_6	0.0000
L3_slag_7	0.0000
L3_slag_8	0.0000
L4_slag_1	0.0000
L4_slag_2	0.0000
L4_slag_3	0.0000
L4_slag_4	0.0113
L4_slag_5	0.0000
L4_slag_6	0.0162
L4_slag_7	0.0176
L4_slag_8	0.0000

Näyte ID	Re
L5_slag_1	0.0000
L5_slag_2	0.0000
L5_slag_3	0.0000
L5_slag_4	0.0000
L5_slag_5	0.0090
L5_slag_6	0.0055
L5_slag_7	0.0116
L5_slag_8	0.0000
L6_slag_1	0.0000
L6_slag_2	0.0000
L6_slag_3	0.0073
L6_slag_4	0.0044
L6_slag_5	0.0000
L6_slag_6	0.0000
L6_slag_7	0.0000
L6_slag_8	0.0058
L7_slag_1	0.0135
L7_slag_2	0.0054
L7_slag_3	0.0128
L7_slag_4	0.0000
L7_slag_5	0.0000
L7_slag_6	0.0135
L7_slag_7	0.0000
L7_slag_8	0.0000

Liite 6. EPMA-analysitulokset spinellifaasista

Normalisoimattomat EPMA-tulokset (m-%) spinelleistä. Kuonan seassa olevien spinellien analysit on korostettu vihreällä.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 1											
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Total
T5_spin_1	38.06	28.91	0.01	0.00	32.29	0.05	0.09	0.01	0.02	0.00	99.44
T5_spin_2	38.00	28.85	0.01	0.00	32.17	0.03	0.20	0.00	0.00	0.02	99.27
T5_spin_3	37.81	28.85	0.01	0.00	32.65	0.03	0.11	0.01	0.01	0.00	99.48
T5_spin_4	37.96	28.89	0.01	0.00	32.28	0.03	0.30	0.01	0.00	0.03	99.51
T5_spin_5	37.48	28.42	0.01	0.00	32.99	0.03	0.46	0.00	0.00	0.00	99.40
T5_spin_6	37.55	29.33	0.01	0.00	32.59	0.05	0.49	0.00	0.00	0.00	100.02
T5_spin_7	37.50	29.61	0.02	0.00	32.20	0.08	0.04	0.00	0.00	0.00	99.45
T5_spin_8	37.70	29.55	0.00	0.00	32.34	0.02	0.05	0.00	0.02	0.02	99.70
L1_spin_1	36.64	30.22	0.06	0.00	32.50	0.11	0.03	0.16	0.00	0.04	99.75
L1_spin_2	37.08	29.51	0.04	0.00	33.64	0.10	0.06	0.18	0.00	0.04	100.66
L1_spin_3	36.31	29.28	0.06	0.00	33.90	0.09	0.08	0.16	0.00	0.05	99.92
L1_spin_4	36.51	29.55	0.04	0.00	33.52	0.19	0.03	0.18	0.00	0.04	100.07
L1_spin_5	37.93	29.10	0.02	0.00	32.80	0.08	0.02	0.19	0.00	0.00	100.14
L1_spin_6	37.40	29.41	0.04	0.01	32.10	0.09	0.02	0.18	0.00	0.00	99.24
L1_spin_7	37.38	28.99	0.03	0.00	32.41	0.09	0.01	0.18	0.03	0.06	99.18
L1_spin_8	36.26	29.42	0.05	0.00	32.63	0.11	0.03	0.16	0.01	0.00	98.68
L2_spin_1	36.68	28.54	0.06	0.00	35.06	0.18	0.03	0.21	0.00	0.08	100.85
L2_spin_2	35.21	27.13	0.03	0.01	37.81	0.12	0.05	0.16	0.00	0.04	100.58
L2_spin_3	37.09	29.21	0.02	0.01	33.91	0.24	0.01	0.23	0.00	0.02	100.75
L2_spin_4	36.69	29.47	0.01	0.00	34.41	0.32	0.02	0.15	0.02	0.02	101.09
L2_spin_5	36.27	29.34	0.03	0.01	34.34	0.21	0.02	0.18	0.01	0.01	100.41
L2_spin_6	37.17	29.78	0.02	0.00	33.79	0.18	0.02	0.17	0.03	0.00	101.17
L2_spin_7	35.48	30.34	0.03	0.00	34.17	0.19	0.03	0.16	0.00	0.00	100.40
L2_spin_8	35.29	29.77	0.03	0.00	34.62	0.17	0.02	0.16	0.00	0.00	100.07
T4_spin_1	34.96	21.43	0.02	0.00	43.09	0.19	0.01	0.00	0.01	0.00	99.72
T4_spin_2	35.68	21.70	0.06	0.01	41.82	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	99.47
T4_spin_3	34.99	22.15	0.02	0.00	42.40	0.23	0.01	0.00	0.00	0.02	99.82
T4_spin_4	37.60	26.46	0.09	0.00	34.82	0.42	0.00	0.01	0.01	0.00	99.42
T4_spin_5	36.99	25.52	0.04	0.02	36.78	0.34	0.00	0.01	0.00	0.00	99.71
T4_spin_6	36.06	25.15	0.03	0.00	38.35	0.36	0.01	0.01	0.00	0.00	99.97
T4_spin_7	35.55	22.66	0.02	0.00	40.89	0.40	0.02	0.00	0.00	0.01	99.54
T4_spin_8	35.15	21.72	0.03	0.00	42.27	0.22	0.00	0.01	0.00	0.00	99.41
L3_spin_1	31.86	14.81	0.03	0.00	51.86	0.98	0.01	0.17	0.00	0.00	99.72
L3_spin_2	31.31	14.56	0.03	0.00	52.55	0.96	0.04	0.16	0.02	0.04	99.67
L3_spin_3	31.09	13.94	0.01	0.00	53.40	0.86	0.01	0.15	0.00	0.00	99.46
L3_spin_4	30.58	13.11	0.06	0.02	54.37	0.80	0.02	0.16	0.00	0.00	99.12
L3_spin_5	34.08	23.39	0.01	0.01	40.97	1.31	0.02	0.15	0.00	0.00	99.94
L3_spin_6	33.96	24.37	0.01	0.00	40.04	1.31	0.00	0.13	0.01	0.00	99.84
L3_spin_7	33.80	24.34	0.01	0.00	40.14	1.35	0.01	0.15	0.01	0.00	99.80
L3_spin_8	33.15	23.49	0.02	0.00	41.16	1.26	0.01	0.12	0.00	0.00	99.22

L5 spin_1	32.35	17.32	0.02	0.00	47.07	2.79	0.02	0.04	0.01	0.00	99.62
L5 spin_2	31.76	16.00	0.02	0.00	49.20	2.64	0.00	0.04	0.03	0.00	99.69
L5 spin_3	32.44	17.53	0.02	0.00	47.10	2.82	0.01	0.05	0.00	0.02	99.99
L5 spin_4	31.89	16.90	0.01	0.00	48.17	2.71	0.01	0.04	0.00	0.01	99.75
L5 spin_5	32.01	17.66	0.02	0.00	46.90	2.81	0.00	0.04	0.01	0.02	99.47
L5 spin_6	32.33	18.04	0.00	0.00	46.66	2.75	0.01	0.04	0.01	0.00	99.85
L5 spin_7	32.18	16.75	0.01	0.00	47.81	2.69	0.00	0.04	0.00	0.00	99.48
L5 spin_8	31.95	17.24	0.01	0.01	47.68	2.75	0.00	0.05	0.00	0.00	99.68
L5 s.prof_1	33.37	20.50	0.01	0.00	42.93	3.08	0.00	0.03	0.00	0.04	99.96
L5 s.prof_2	33.30	18.37	0.02	0.00	45.62	3.10	0.00	0.05	0.00	0.02	100.48
L5 s.prof_3	32.68	16.15	0.02	0.00	49.08	2.70	0.00	0.07	0.00	0.01	100.71
L5 s.prof_4	32.44	16.70	0.01	0.01	47.99	2.65	0.02	0.05	0.01	0.04	99.91
L5 s.prof_5	32.44	16.76	0.02	0.00	48.26	2.66	0.00	0.07	0.03	0.00	100.22
L5 s.prof_6	32.78	17.95	0.00	0.00	46.49	2.78	0.01	0.04	0.01	0.00	100.05
L5 s.prof_7	31.99	18.50	0.01	0.00	46.71	2.76	0.00	0.05	0.00	0.00	100.02

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 1												
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca	Total
L16 spin_1	37.73	29.43	0.02	0.00	31.80	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	99.07
L16 spin_2	37.62	29.89	0.03	0.00	31.90	0.06	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	99.55
L16 spin_3	37.35	29.14	0.22	0.00	31.84	0.06	0.04	0.02	0.00	0.03	0.01	98.72
L16 spin_4	37.85	29.82	0.04	0.00	31.62	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	99.40
L16 spin_5	37.13	28.00	0.04	0.00	33.33	0.15	0.37	0.00	0.01	0.00	0.01	99.04
L16 spin_6	36.57	29.33	0.03	0.00	32.80	0.07	0.30	0.00	0.00	0.02	0.01	99.13
L16 spin_7	36.82	29.12	0.03	0.00	33.03	0.30	0.34	0.00	0.01	0.04	0.00	99.70
L16 spin_8	35.73	29.41	0.08	0.00	33.46	0.04	0.13	0.00	0.00	0.03	0.02	98.89
L15 spin_1	36.35	28.97	0.05	0.00	33.58	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	99.10
L15 spin_2	36.30	27.91	0.02	0.00	34.70	0.07	0.03	0.01	0.00	0.05	0.01	99.10
L15 spin_3	37.11	28.59	0.03	0.01	33.48	0.10	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	99.36
L15 spin_4	35.82	28.84	0.02	0.00	34.32	0.12	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	99.17
L15 spin_5	36.78	27.83	0.07	0.00	34.67	0.11	0.03	0.02	0.00	0.02	0.01	99.53
L15 spin_6	36.88	28.92	0.02	0.00	33.32	0.09	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	99.25
L15 spin_7	37.16	28.65	0.03	0.01	32.95	0.11	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	98.93
L15 spin_8	36.89	29.28	0.02	0.00	32.97	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	99.28
L14 spin_1	37.23	28.30	0.04	0.01	33.61	0.18	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00	99.42
L14 spin_2	37.04	28.09	0.02	0.00	34.87	0.16	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	100.20
L14 spin_3	36.62	28.17	0.02	0.00	34.41	0.20	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	99.45
L14 spin_4	35.56	28.70	0.01	0.00	35.53	0.14	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	99.96
L14 spin_5	36.24	29.65	0.02	0.00	34.57	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	100.66
L14 spin_6	35.48	28.46	0.17	0.00	35.50	0.20	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	99.89
L14 spin_7	35.07	28.58	0.04	0.01	35.24	0.19	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	99.16
L14 spin_8	35.55	28.24	0.02	0.00	35.23	0.14	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	99.20

L10 spin_1	34.19	19.72	0.04	0.00	46.11	0.34	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	100.45
L10 spin_2	35.51	24.44	0.03	0.01	40.02	0.40	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	100.43
L10 spin_3	33.70	19.60	0.05	0.00	46.21	0.39	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	100.00
L10 spin_4	32.51	16.03	0.04	0.00	50.76	0.29	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	99.69
L10 spin_5	32.23	16.67	0.06	0.00	50.14	0.29	0.05	0.00	0.01	0.01	0.01	99.46
L10 spin_6	31.47	19.35	0.03	0.00	47.73	0.24	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	98.88
L10 spin_7	33.29	20.28	0.04	0.00	45.77	0.36	0.02	0.00	0.00	0.06	0.02	99.83
L10 spin_8	33.20	21.23	0.03	0.00	44.77	0.36	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	99.64
L10 s.prof_1	35.47	27.10	0.02	0.00	36.46	0.51	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	99.57
L10 s.prof_2	33.68	21.79	0.03	0.01	43.75	0.32	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	99.59
L10 s.prof_3	33.43	20.24	0.04	0.00	45.61	0.35	0.02	0.00	0.00	0.04	0.02	99.74
L10 s.prof_4	33.29	19.68	0.04	0.01	46.59	0.32	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	99.95
L10 s.prof_5	33.07	19.30	0.05	0.00	46.46	0.34	0.02	0.00	0.00	0.07	0.02	99.33
L9 spin_1	34.16	21.08	0.02	0.00	43.49	1.17	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	99.94
L9 spin_2	34.58	20.77	0.03	0.00	43.39	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	100.00
L9 spin_3	34.56	21.74	0.02	0.00	42.26	1.23	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	99.84
L9 spin_4	34.81	21.15	0.02	0.00	42.76	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.97
L9 spin_5	32.72	14.63	0.05	0.01	51.75	0.88	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	100.08
L9 spin_6	31.74	12.38	0.05	0.01	54.81	0.79	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	99.83
L9 spin_7	31.61	12.56	0.06	0.01	54.65	0.79	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	99.71
L9 spin_8	32.15	14.09	0.05	0.00	52.32	0.89	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	99.53
L8 spin_1	33.99	19.53	0.01	0.00	42.77	3.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.53
L8 spin_2	34.15	19.48	0.02	0.00	43.01	3.26	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	99.94
L8 spin_3	34.04	19.09	0.02	0.00	43.56	3.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.99
L8 spin_4	33.98	19.63	0.01	0.00	42.55	3.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.49
L8 spin_5	33.52	15.91	0.04	0.00	48.15	2.78	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	100.42
L8 spin_6	33.48	16.60	0.01	0.01	47.37	2.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	100.39
L8 spin_7	32.31	14.63	0.02	0.00	50.19	2.67	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	99.83
L8 spin_8	32.48	14.47	0.03	0.00	50.35	2.71	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	100.05
FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 2												
Näyte ID	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca	Total
L19 spin_1	36.28	30.45	0.02	0.01	32.74	0.08	0.06	0.01	0.00	0.01	0.01	99.67
L19 spin_2	35.52	31.26	0.03	0.01	32.51	0.11	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	99.48
L19 spin_3	35.81	29.94	0.02	0.00	33.53	0.16	0.10	0.01	0.00	0.04	0.01	99.63
L19 spin_4	36.25	30.82	0.02	0.00	32.71	0.14	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	99.99
L19 spin_5	36.51	29.74	0.04	0.01	32.98	0.06	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02	99.39
L19 spin_6	36.65	29.78	0.01	0.00	33.38	0.05	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	99.93
L19 spin_7	36.69	30.16	0.02	0.00	32.96	0.06	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	99.95
L19 spin_8	36.01	29.40	0.03	0.00	32.47	0.06	0.04	0.00	0.00	0.02	0.01	98.03
L18 spin_1	37.44	29.46	0.02	0.00	32.97	0.15	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	100.07
L18 spin_2	36.25	29.09	0.03	0.00	33.44	0.16	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	99.00
L18 spin_3	36.76	28.37	0.26	0.00	33.96	0.13	0.03	0.00	0.02	0.00	0.04	99.56
L18 spin_4	36.71	28.70	0.03	0.00	34.17	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	99.72
L18 spin_5	36.81	29.02	0.05	0.00	33.65	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	99.66
L18 spin_6	36.62	28.62	0.18	0.00	33.84	0.20	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	99.50
L18 spin_7	36.31	29.10	0.02	0.00	34.29	0.07	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	99.83
L18 spin_8	36.25	29.24	0.02	0.00	33.77	0.09	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	99.40

L17 spin_1	35.65	28.52	0.03	0.01	34.34	0.21	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	98.81
L17 spin_2	35.75	27.73	0.01	0.00	35.44	0.18	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	99.16
L17 spin_3	35.81	27.56	0.07	0.00	36.51	0.17	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	100.14
L17 spin_4	36.46	26.59	0.03	0.00	37.48	0.21	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	100.82
L17 spin_5	35.89	28.17	0.02	0.00	35.45	0.21	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	99.81
L17 spin_6	37.08	28.02	0.11	0.00	34.24	0.22	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	99.72
L17 spin_7	37.49	27.71	0.05	0.00	34.74	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	100.18
L17 spin_8	37.84	27.67	0.04	0.00	34.77	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	100.52
L13 spin_1	33.45	25.12	0.04	0.00	40.79	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.82
L13 spin_2	32.50	20.21	0.05	0.00	46.98	0.31	0.02	0.00	0.02	0.04	0.01	100.13
L13 spin_3	32.36	20.45	0.01	0.00	46.76	0.28	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	99.91
L13 spin_4	32.07	18.73	0.05	0.00	48.94	0.39	0.04	0.00	0.02	0.01	0.02	100.28
L13 spin_5	33.69	26.97	0.02	0.00	38.11	0.43	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	99.23
L13 spin_6	32.18	19.18	0.02	0.01	48.13	0.29	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01	99.87
L13 spin_7	34.34	27.24	0.03	0.00	37.66	0.44	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	99.75
L13 spin_8	31.78	19.25	0.05	0.01	47.68	0.28	0.02	0.00	0.02	0.06	0.00	99.16
L12 spin_1	34.89	22.76	0.02	0.00	40.74	1.32	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	99.77
L12 spin_2	35.28	23.12	0.02	0.00	39.71	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.50
L12 spin_3	34.90	23.21	0.01	0.00	39.82	1.42	0.01	0.02	0.00	0.03	0.01	99.42
L12 spin_4	35.14	22.14	0.03	0.00	41.31	1.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.98
L12 spin_5	31.94	14.70	0.04	0.00	51.46	0.96	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	99.14
L12 spin_6	31.75	13.79	0.04	0.00	52.90	0.86	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	99.41
L12 spin_7	31.72	14.37	0.04	0.00	52.40	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.46
L12 spin_8	31.53	14.52	0.04	0.00	52.74	0.89	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	99.77
L11 spin_1	34.32	21.28	0.03	0.00	40.01	3.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.08
L11 spin_2	34.42	20.91	0.01	0.00	40.28	3.38	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	99.07
L11 spin_3	34.71	21.57	0.07	0.01	39.44	3.52	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	99.38
L11 spin_4	35.49	22.85	0.02	0.01	37.62	3.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.78
L11 spin_5	31.31	15.93	0.01	0.00	48.11	2.77	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	98.15
L11 spin_6	31.61	16.57	0.03	0.00	47.39	2.78	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	98.44
L11 s.prof_1	32.15	19.43	0.03	0.00	44.23	3.13	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	99.00
L11 s.prof_2	31.22	16.42	0.11	0.00	48.00	2.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	98.58
L11 s.prof_3	31.78	15.87	0.03	0.01	49.05	2.83	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	99.62
L11 s.prof_4	31.78	16.35	0.03	0.00	48.33	2.83	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	99.35
L11 s.prof_5	31.72	16.95	0.02	0.01	47.54	2.99	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	99.26
L11 spin_7	32.44	15.96	0.01	0.01	48.72	2.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.95
L11 spin_8	31.96	15.29	0.04	0.00	49.85	2.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.87

Liite 7. LA-ICP-MS-analyysitulokset kuonafaasista

LA-ICP-MS analyysitulokset kuonafaasista (ppmw). Analyysiprotokolla (2 x ulkoinen standardi, 2 x referenssistandardi, 1 x 2. referenssi, 1 x 3. referenssi, näyte, 2 x ulkoinen standardi, 2 x referenssistandardi, 1 x 2. referenssi, 1 x 3. referenssi) on näytetty vain ensimmäisen näytteen tulosten yhteydessä. Keskiarvot on laskettu vain määrittämissä ylittävistä arvoista. Molybdeenin keskiarvot on laskettu ⁹⁵Mo ja ⁹⁸Mo isotooppien arvoja käyttäen (kahdella muulla isotoopilla on interferenssi zirkoniumin kanssa, mikä aiheuttaa standardiin keinotekoisesti suuremman signaalin pienentäen puolestaan näytteiden Mo-pitoisuuksia näillä isotoopeilla laskettuna). Oranssilla korostetut arvot Re- ja Ir-tuloksissa on jätetty keskiarvojen laskemisen ulkopuolelle.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 1										
Näyte ID	Si29	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
612	336851.25	37.65	38.23	38.47	39.07	6.84	6.84	0.0039	0.0045	39.53
612	336851.22	37.23	38.38	38.59	39.01	6.85	6.89	0.0045	0.0045	39.62
610	328329.31	445.19	432	409.14	441.68	49.84	50.13	0.026	0.0159	460.3
610	328329.41	445.48	430.95	438.58	441.89	49.67	49.32	0.025	0.0145	455.51
BHVO-2G	230447.59	59.86	3.81	17.52	3.78	0.00234	<0.00084	0.0039	0.0074	1.682
BCR-2G	254287	210.51	255.17	246	251.24	0.00661	0.00443	0.0041	0.0172	10.49
T5_1	147477.11	3773.6	6426.64	5964.24	6565.4	0.014	0.00625	<0.00	0.0046	0.1298
T5_2	147477.11	3772.61	6317.46	5903.92	6402.21	0.0344	0.0378	<0.00	0.0025	0.1253
T5_3	147477.09	3884.98	6344.98	5766.16	6435.58	0.00804	0.00897	0.0064	<0.00198	0.1534
T5_4	147477.09	3685.22	6198.05	5674.55	6234.89	0.01215	0.00817	0.0045	<0.0019	0.1646
T5_5	147477.11	3893.81	6556.04	5860.28	6356.63	0.0054	0.00831	<0.0049	0.0066	0.0757
T5_6	147477.11	3936.69	6645.65	6041.18	6445.93	0.0111	0.01038	0.007	<0.0046	0.0867
T5_7	147477.11	4029.33	6431.16	5884.71	6633.22	1.54	1.534	<0.0078	<0.0067	0.1033
T5_8	147477.11	3680.62	6177.17	5597.77	6108.79	0.01376	0.0166	0.0022	<0.00209	0.1489
612	336851.28	37.89	37.27	37.91	37.08	6.49	6.52	0.0042	0.0019	38.17
612	336851.28	37.79	37.94	37.86	37.98	6.62	6.64	0.0032	0.0057	37.96
610	328329.38	403.25	434.35	434.57	394.68	49.97	49.3	0.0196	0.017	452.48
610	328329.38	395.98	434.9	430.71	390.69	49.29	48.9	0.024	0.0147	444.79
BHVO-2G	230447.59	60.97	3.92	16.95	3.88	<0.00144	0.00153	0.0083	0.0074	1.614
BCR-2G	254286.98	217.08	253.6	248.5	253.81	0.00693	0.00777	0.0071	0.0043	10.65
L1_1	131210.27	3993.49	6707.57	6229.92	6837.1	0.1374	0.1355	0.0015	0.002	0.27
L1_2	131210.27	4224.62	6914.54	6386.32	7024.59	0.1387	0.1345	<0.0035	0.0016	0.266
L1_3	131210.27	4189.88	7011.94	6401.04	7075.84	0.1649	0.1649	0.0036	0.0027	0.1949
L1_4	131210.27	4269.76	7098.57	6473.94	7061.75	0.1228	0.1259	0.0016	<0.0029	0.256
L1_5	131210.27	4217.97	7130.1	6454.62	7013.98	0.1811	0.1773	<0.0041	<0.00194	0.2144
L1_6	131210.27	4145.53	6871.65	6259.92	6934.67	0.1572	0.1655	<0.00	<0.0022	0.2289
L1_7	131210.25	4099.43	7068.32	6351.2	6912.64	0.1922	0.1844	<0.0037	<0.0026	0.2328
L1_8	131210.27	4069.95	6873.95	6345.19	6823.92	0.1808	0.1684	<0.0041	0.0055	0.1963
L2_1	131911.42	3938.06	6920.01	6207.32	6695.62	2.404	2.45	<0.0058	<0.0060	9.05
L2_2	131911.41	3951.33	6774.41	6233.57	6680.04	2.255	2.203	<0.0063	<0.0073	8.91
L2_3	131911.42	3941.65	7154.94	6172.1	6821.41	2.126	2.206	0.0092	<0.0062	8.86
L2_4	131911.42	4083.97	7025.86	6183.9	6765.94	2.433	2.544	<0.0092	<0.0080	9.21
L2_5	131911.42	4035.27	6691.97	6151.39	6784.22	2.456	2.385	0.0076	<0.0052	9.34
L2_6	131911.42	4123.2	7104.45	6555.65	7105.4	2.92	2.8	<0.009	<0.0039	10.18
L2_7	131911.41	3800.47	6495.07	5905.71	6561.37	4.06	3.99	<0.0032	0.00283	14.48
L2_8	131911.41	3847.46	6660.65	6082.08	6821.25	4.05	4	<0.00	0.00067	14.57

T4_1	143457.11	3981.96	6736.09	6135.21	6646.75	0.1151	0.1081	0.0062	0.0082	1140.95
T4_2	143457.11	4060.08	6900.05	6243.48	6854.63	0.1222	0.111	0.00105	<0.00116	1124.55
T4_3	143457.11	4147.18	6993.01	6320.92	7093.54	0.1431	0.1513	0.00247	<0.00174	1130.9
T4_4	143457.11	4043.52	6848.93	6239.1	6771.52	0.1119	0.1151	0.00116	<0.0018	1151.31
T4_5	143457.11	4067.68	6922.06	6216.92	6744.06	0.1057	0.1073	0.00102	0.0052	1129.69
T4_6	143457.11	4136.73	6992.68	6320.4	6977.88	0.1058	0.1128	0.0035	0.0029	1149.9
T4_7	143457.11	4081.23	6807.73	6130.53	6871.78	0.1221	0.1097	0.0026	<0.00122	1136.23
T4_8	143457.11	4116.19	7019.19	6355.11	6857.67	0.1119	0.1125	0.00226	<0.00142	1139.63
L3_1	120459.15	3459.97	6000.86	5389.42	5890.75	0.1564	0.1506	0.0055	<0.00152	5356.34
L3_2	120459.16	3498.03	5948.97	5434.89	5926.16	0.1463	0.1491	<0.0026	0.0038	5345.86
L3_3	120459.15	3517.83	6025.41	5459.57	6039.55	0.1545	0.145	0.0034	0.0022	5387.95
L3_4	120459.15	3516.21	5906.75	5378.73	5990.67	0.137	0.1437	0.0078	0.0041	5564.88
L3_5	120459.16	3555.1	6058.27	5481.8	6060.06	0.1419	0.1374	<0.0030	0.0047	5362.66
L3_6	120459.16	3509.26	6074.23	5421.73	6106.23	0.1508	0.1463	0.0025	<0.00192	5342.4
L3_7	120459.16	3509.75	6064.65	5494.56	6042.12	0.1466	0.1544	0.0034	0.0043	5365.72
L3_8	120459.15	3594.92	6046.7	5556.87	6058.02	0.1401	0.1377	0.003	0.0039	5247
L4_1	99517.87	3007.94	5049.63	4624.51	5074.71	0.0437	0.0439	0.029	0.11	5477.96
L4_2	99517.87	3013.07	5080.02	4553.4	5095.97	0.0451	0.0385	0.026	0.021	5493.81
L4_3	99517.88	3052.34	5098.23	4619.31	5160.49	0.0489	0.0428	0.031	0.01	5606.32
L4_4	99517.87	3021.74	5076.85	4605.97	5131.89	0.0426	0.0447	0.039	0.018	5436.36
L4_5	99517.88	3065.34	5124.36	4652.99	5079.62	0.0421	0.046	0.022	0.012	5540.92
L4_6	99517.87	2995.24	5033.34	4559.38	5011.06	0.0509	0.0433	0.033	0.012	5491.87
L4_7	99517.87	2999.46	5080.58	4530.73	5071.63	0.0446	0.0428	0.033	0.015	5501.83
L4_8	99517.87	3031.36	4953.8	4589.23	4918.52	0.0402	0.0487	0.032	0.013	5410.26
FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 2										
Näyte ID	Si29	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
L22_1	135230.22	4237.05	7169.5	6486.71	7165.71	0.068	0.067	<0.0020	<0.0025	0.1041
L22_2	135230.22	4450.87	7419.52	6739.61	7459.63	0.052	0.0464	0.0017	0.0038	0.1121
L22_3	135230.22	4276.57	7137.34	6532.01	7222.98	0.0604	0.0542	<0.0031	0.0009	0.1042
L22_4	135230.22	4400	7325.62	6724.52	7480.9	0.0519	0.0577	0.0014	<0.00134	0.1028
L22_5	135230.22	4384.76	7252.77	6649.1	7347.12	0.0735	0.0723	<0.0019	0.0014	0.1497
L22_6	135230.22	4364.71	7369.22	6746.89	7360.08	0.0377	0.0322	0.0018	0.003	0.1264
L22_7	135230.22	4389.69	7460.16	6672.54	7369.65	0.0603	0.0576	0.0017	<0.0025	0.1772
L22_8	135230.2	4259.99	7027.87	6381.2	7123	0.0814	0.0899	<0.0033	<0.00	0.197
L21_1	135230.23	4427.53	7292.1	6713.8	7332.52	0.636	0.662	<0.0049	0.0047	0.639
L21_2	135230.22	4567.97	7658.63	6816.62	7480.14	0.653	0.681	<0.00	<0.0041	0.741
L21_3	135230.23	4333.07	7238.43	6672.47	7241.93	0.752	0.755	<0.0030	<0.0042	0.676
L21_4	135230.23	4430.86	7252.7	6776.89	7367.49	0.691	0.689	<0.0031	<0.007	0.795
L21_5	135230.22	4447.73	7219.45	6696.98	7309.81	0.599	0.633	0.0017	<0.0029	0.792
L21_6	135230.22	4465.27	7410.18	6886.31	7382.75	0.545	0.51	<0.0037	<0.007	0.824
L21_7	135230.22	4463.93	7343.68	6727.01	7449.63	0.72	0.709	0.0028	0.0012	0.845
L21_8	135230.22	4434.03	7413.94	6701.59	7467.23	0.758	0.74	0.0012	<0.0023	0.885

L20_1	135604.19	4191.25	6998.17	6488.62	6968.17	0.1439	0.1354	0.00127	0.0013	46.21
L20_2	135604.19	4243.68	7063.98	6462.52	7102.13	0.1279	0.1386	<0.0018	0.0016	44.47
L20_3	135604.19	4412.71	7211.6	6654.32	7249.9	0.1552	0.1358	0.0024	0.0021	46.41
L20_4	135604.19	4188.87	7035.08	6319.38	7017.48	0.1489	0.1382	0.00062	<0.00	55.74
L20_5	135604.19	4243.38	7056.46	6526.98	7090.73	0.1482	0.1415	0.00109	<0.0021	55.58
L20_6	135604.17	4303.99	7191.11	6457.3	7074.89	0.1458	0.1503	0.0019	<0.00206	54.86
L20_7	135604.19	4143.03	6959.03	6443.96	7004.33	0.1512	0.1392	<0.0018	<0.00185	54.9
L20_8	135604.19	4180.2	6920.18	6337.18	6878.69	0.1463	0.1415	<0.0036	0.002	54.18
L7_1	127704.44	3655.1	6198.91	5741.96	6266.85	0.0347	0.0345	<0.0035	0.0015	1875.53
L7_2	127704.44	3766.22	6327.29	5724.67	6340.4	0.0298	0.0301	<0.0017	<0.00170	1877.83
L7_3	127704.44	3763.37	6256.17	5757.64	6367.77	0.0317	0.0263	0.0014	<0.0024	1806.66
L7_4	127704.45	3807.86	6343.05	5835.6	6369.61	0.0219	0.026	<0.00216	<0.00148	1816.02
L7_5	127704.45	3824.04	6424.41	5923.8	6419.08	0.0302	0.0297	0.0032	<0.00172	1835.13
L7_6	127704.44	3732.25	6268.61	5805.11	6376.11	0.028	0.0269	<0.00	0.0024	1890.07
L7_7	127704.43	3765.19	6287.9	5796.39	6367.73	0.0275	0.0294	<0.0021	0.0036	1888.98
L7_8	127704.44	3836.29	6414.26	5914.06	6568.06	0.0244	0.0303	0.007	0.0041	1865.39
L6_1	119944.97	3358.46	5817.35	5183.41	5797.07	0.0253	0.02017	0.0032	0.00223	4962.8
L6_2	119944.96	3591.85	6217.18	5577.99	6245.94	0.0254	0.0263	0.0081	0.0101	5100.99
L6_3	119944.96	3641.97	6281.81	5798.5	6073.72	0.0262	0.0284	0.005	0.0061	5114.86
L6_4	119944.97	3574.87	6227.05	5682.61	6184.06	0.0247	0.0255	0.009	0.0086	5171.2
L6_5	119944.98	3550.82	6215.72	5564.55	6127.77	0.0276	0.03	0.0017	0.00258	5320.23
L6_6	119944.98	3590.42	6205.09	5624.23	6220.16	0.0286	0.0283	0.0059	<0.0025	5304.98
L6_7	119944.97	3612.02	6159.14	5647.39	6310.41	0.0274	0.0231	<0.0024	0.00352	5224.93
L6_8	119944.96	3589.55	6222.19	5588.31	6221.34	0.0262	0.0248	0.0067	0.00187	5171.12
L5_1	99330.89	3064.42	5261.2	4819.66	5223.49	0.0278	0.0274	0.028	0.045	5139.81
L5_2	99330.89	2992.38	5168.65	4705.78	5205.66	0.0234	0.0313	0.038	0.052	5101.13
L5_3	99330.88	3073.37	5260.83	4785.42	5376.07	0.0368	0.0329	0.034	0.043	5248.84
L5_4	99330.88	3034.37	5176.94	4788.77	5239.73	0.0334	0.039	0.035	0.046	5116.54
L5_5	99330.88	3132.95	5359.64	4911.42	5357.28	0.0313	0.0312	0.034	0.055	5147.52
L5_6	99330.89	3047.81	5298.35	4829.36	5237.55	0.0305	0.0269	0.031	0.047	5042.5
L5_7	99330.88	3092.36	5367.83	4842.67	5329.73	0.0278	0.0294	0.036	0.04	5058.23
L5_8	99330.89	3120.97	5294.17	4698.29	5329.97	0.0256	0.0376	0.03	0.048	5108.94

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 1											
Näyte ID	Si29	Ca43	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
L16_1	137894.7	19427.82	4304.77	7097.82	6453.46	6953.69	0.0132	0.01116	0.0008	0.00061	0.0172
L16_2	137894.7	19577.54	4363.44	7082.09	6568.37	7119.81	0.01319	0.01173	0.0049	0.0032	0.0137
L16_3	137894.7	19308.69	4368.9	7181.33	6527.17	7059.99	0.01088	0.01276	0.0023	<0.0026	0.0158
L16_4	137894.6	19646.77	4472.53	7231.3	6740.74	7161.79	<0.00177	0.00846	<0.0020	0.0041	0.0073
L16_5	137894.6	19552.92	4282.77	7025.98	6479.48	6962.05	0.00724	0.0052	<0.00189	0.0012	0.0111
L16_6	137894.6	20135.82	4410.85	7181.16	6728.69	7099.91	0.00552	0.00511	0.0045	<0.0015	0.0068
L16_7	137894.6	20108.6	4441.46	7228.11	6618.48	7194.84	0.022	0.0258	<0.0032	0.0044	0.0041
L16_8	137894.6	19593.96	4374.88	7191.52	6568.71	7100.3	0.0196	0.0259	0.0029	0.0029	0.0273

L15_1	137520.7	19081.14	4604.88	7453.69	6836.66	7432.8	1.13	1.111	0.00058	<0.0014	0.922
L15_2	137520.7	19428.56	4659.5	7433.13	6841.23	7454.45	1.136	1.126	0.0025	<0.00113	0.335
L15_3	137520.7	19351.46	4701	7464.35	6933.9	7516.86	1.105	1.097	<0.00122	<0.00102	0.766
L15_4	137520.7	19393.2	4682.53	7632.1	7054.4	7777.51	1.126	1.15	<0.0017	0.0019	0.67
L15_5	137520.7	19177.26	4714.04	7744.22	7029.24	7737.66	1.013	1.022	0.0033	<0.00104	0.719
L15_6	137520.7	19175.31	4652.78	7566.15	6831.5	7555.02	1.19	1.165	0.0019	<0.00188	0.532
L15_7	137520.7	18956.55	4762.61	7749.16	7125.21	7652.68	1.069	1.08	0.0036	0.0013	0.657
L15_8	137520.7	18957.03	4668.7	7564.32	7080.18	7670.99	1.013	1.05	<0.00145	<0.0017	0.637
L14_1	138502.3	19797.65	4699.12	7425.83	6983.7	7534.42	7.3	7.23	0.0033	<0.00125	5.22
L14_2	138502.3	20649.09	4751.54	7660.38	7051.21	7611.77	6.55	6.73	0.0017	<0.0025	5.47
L14_3	138502.3	20609.13	4751.34	7673.18	7149.48	7718.81	6.63	6.77	0.00185	0.0023	5.19
L14_4	138502.3	21940.91	4955.09	7978.92	7342.67	7700.17	4.78	4.88	0.0042	<0.0034	5.21
L14_5	138502.3	22284.25	4946.71	8119.48	7372.43	7848.29	5.1	5.2	<0.0041	<0.0042	4.42
L14_6	138502.3	22975.78	4994.2	7978.81	7327.96	7984.19	5.17	5.29	<0.0040	0.0102	4.57
L14_7	138502.3	22327.71	4894.32	7865.44	7263.45	7836.57	5.82	6.02	<0.0035	<0.0041	4.48
L14_8	138502.3	23036.43	4814.48	7804.42	7316.21	7826.76	5.59	5.6	0.0036	0.0032	4.92
L10_1	139951.3	20523.68	4757.33	8021.35	7294.17	8029.82	0.04	0.0415	<0.0016	0.068	1074.57
L10_2	139951.3	20017.48	4837.26	7984.09	7420.23	7900.54	0.0393	0.0408	0.00151	0.0028	1024.91
L10_3	139951.3	20320.26	4795.36	7913.29	7271.47	7696.97	0.0449	0.044	<0.0026	0.0022	994.33
L10_4	139951.3	19723.3	4750.91	8045.17	7303.18	8032.08	0.0383	0.0389	<0.00181	<0.00128	969.99
L10_5	139951.3	19661.18	4732.95	7858.4	7116.79	7852.48	0.0512	0.0443	<0.0027	0.0016	1085.79
L10_6	139951.3	19917.01	4737.35	8002.42	7329.08	7992.95	0.0533	0.0474	<0.0018	<0.0015	1063.67
L10_7	139951.3	19957.86	4732.32	8000.44	7407.6	8110.83	0.0395	0.0462	0.0027	0.0011	1024.01
L10_8	139951.3	19836.2	4753.33	7975.71	7265.36	7956.13	0.0424	0.0477	0.0021	<0.00	1044
L9_1	129621	18086.14	4322.51	7254.69	6640.91	7346.49	0.0217	0.0226	<0.0053	<0.0035	4277.7
L9_2	129621	18065.5	4372.22	7377.31	6714.12	7399.36	0.0231	0.0224	0.0054	<0.0017	4239.27
L9_3	129621	18031.78	4356.95	7249.5	6723.36	7265.27	0.0199	0.0234	0.0035	0.0041	4178.3
L9_4	129621	17717.9	4349.4	7267.11	6758.34	7345.34	0.0257	0.0233	<0.0032	0.0018	4187.04
L9_5	129621	18519.45	4308.19	7302.66	6635.87	7391.66	0.0207	0.0218	<0.0032	0.0018	4412.63
L9_6	129621	18368.04	4347.6	7336.38	6737.81	7375.9	0.0256	0.0196	0.0058	0.0019	4361.28
L9_7	129621	18570.93	4382.73	7239.41	6680.42	7376.6	0.0198	0.0201	0.005	0.0015	4319.06
L9_8	129621	18424	4397.42	7309.71	6707.87	7364.68	0.0228	0.0223	<0.0035	0.14	4403.68
L8_1	104332.5	13238.77	3452.42	5543.63	5088.61	5538.91	0.01452	0.0176	0.024	0.048	4465.81
L8_2	104332.5	13659.4	3498.27	5626.28	5195.94	5673.64	0.0181	0.01481	0.027	0.03	4553.65
L8_3	104332.5	14056.31	3476.52	5705.03	5280.03	5804.69	0.0265	0.0246	0.029	0.038	4712.84
L8_4	104332.5	14030.41	3473.48	5548.57	5200.53	5351.74	0.0213	0.0226	0.024	0.036	4601.29
L8_5	104332.5	13936.76	3518.39	5724.26	5194.37	5659.79	0.0238	0.0206	0.03	0.038	4643.2
L8_6	104332.5	14129.23	3510.95	5720.24	5217.35	5662.51	0.0165	0.0243	0.028	0.029	4479.29
L8_7	104332.5	14181.96	3534.77	5730.06	5264.8	5734.22	0.0144	0.01703	0.029	0.036	4556.08
L8_8	104332.5	14105.62	3573.94	5628.5	5249.27	5679.89	0.0166	0.0196	0.027	0.03	4461.57

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 2											
Näyte ID	Si29	Ca43	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
L19_1	141119.9	21270.82	4656.59	7799.63	7167.03	7660.03	0.0747	0.063	0.0026	0.0027	<0.0087
L19_2	141119.9	21089.84	4791.07	7876.91	7135.94	8050.18	0.06	0.0637	<0.0042	<0.0024	0.015
L19_3	141119.9	21003.85	4688.93	7786.79	7154.32	7836.25	0.051	0.0522	<0.0048	0.0019	0.0169
L19_4	141119.9	21289.18	4806.82	7984.91	7088.03	7930.54	0.046	0.0503	<0.006	0.02	0.0286
L19_5	141119.9	22023.95	4636.49	7803.39	7227.97	7940.7	0.0653	0.0564	<0.008	<0.0033	0.0447
L19_6	141119.9	22340.61	4796.2	7951.14	7187.85	7905.66	0.0463	0.0534	0.011	0.0039	0.0332
L19_7	141119.9	22481.16	4755.67	7815.6	7244.39	7905.31	0.0425	0.0583	0.012	<0.0035	0.032
L19_8	141119.9	23156.53	4878.27	8189.64	7507.94	8253.08	0.0521	0.0511	0.0049	0.0052	0.0479
L18_1	136118.3	19431.02	4619.47	7706.45	7041.68	7704.8	0.957	0.944	0.0011	0.0014	0.56
L18_2	136118.3	19224.67	4652.54	7931.75	7121.99	7848.45	0.948	0.958	0.029	0.018	0.583
L18_3	136118.3	20012	4568.85	7690.74	6870.65	7636.23	0.876	0.906	0.0012	0.0022	0.587
L18_4	136118.3	19728.58	4575.05	7786.44	6982.68	7710.69	0.771	0.773	0.008	0.0062	0.656
L18_5	136118.3	19563.76	4618.84	7722.71	7090.19	7791.33	0.86	0.853	0.005	<0.0014	0.634
L18_6	136118.3	19340.07	4577.41	7655.4	6961.94	7700.89	0.856	0.851	0.0012	0.0015	0.793
L18_7	136118.3	19641.18	4639.4	7915.31	7105.74	7739.3	1.042	1.025	0.005	0.0065	0.885
L18_8	136118.3	19272.95	4622.37	7803.79	6974.71	7795.57	0.962	0.994	<0.0031	0.0017	0.845
L17_1	139670.9	18661.09	4522.5	7561.33	6929.9	7576.2	0.801	0.798	0.0024	0.005	16.74
L17_2	139670.9	18866.05	4521.64	7576.63	6957.17	7589.26	0.658	0.669	0.0044	0.0032	15.7
L17_3	139670.9	19436.56	4591.6	7665.83	7026.85	7471.04	0.883	0.875	<0.0029	<0.00165	17.76
L17_4	139670.9	19380.07	4669.46	7843.45	7236.17	7826.98	0.572	0.564	<0.00	0.0011	17.86
L17_5	139670.9	19210.76	4598.58	7592.42	7044.57	7693.34	0.493	0.515	0.00072	<0.0024	17.76
L17_6	139670.9	19377.61	4591.75	7752.25	6996.48	7733.78	0.542	0.546	0.0016	0.00055	17.29
L17_7	139670.9	18984.13	4486.01	7572.4	6821.48	7539.41	0.579	0.559	0.00077	0.0019	18.23
L17_8	139670.9	19574.4	4597.32	7639.7	6863.27	7567.83	0.547	0.538	<0.0029	<0.0033	18.36
L13_1	141073.3	20124.08	5176.58	8269.87	7753.96	8319.09	0.0283	0.0221	<0.00090	0.047	1225.34
L13_2	141073.3	20651.69	5225.85	8426.24	7827.42	8475.25	0.0302	0.0299	0.00042	0.0021	1201.67
L13_3	141073.3	20446.44	5121.36	8224.21	7603.75	8337.1	0.0347	0.0362	<0.00148	<0.00	1258.21
L13_4	141073.3	20876.95	5144.56	8239.86	7788.48	8358.56	0.0339	0.033	0.00037	0.00033	1238.69
L13_5	141073.3	20853.85	5193.77	8422.12	7598.3	8291.53	0.0378	0.0373	0.00116	0.0018	1231.93
L13_6	141073.3	20667.58	5124.52	8366.23	7681.27	8309.79	0.0378	0.0404	<0.00098	0.00076	1258.69
L13_7	141073.3	20429.97	5058.59	8221.87	7595.18	8142.73	0.0284	0.0298	0.00133	0.00103	1167.46
L13_8	141073.3	20584.68	5041.35	8169.13	7523.16	8164.09	0.0314	0.0311	0.00198	<0.00096	1107.88
L12_1	130696.1	20019.82	4314.17	7108.31	6772.89	7156.45	0.00908	0.01551	0.0031	0.0072	2956.26
L12_2	130696.1	20252.43	4602.55	7235.81	6702.58	7342.58	0.0154	0.01275	0.0034	0.0048	2932.17
L12_3	130696.1	20598.69	4560.75	7231.13	6757.5	7388.87	0.012	0.01294	0.0029	0.0071	2865.69
L12_4	130696.1	22055.33	4899.65	7639	6871.55	7716.57	0.0097	0.0079	<0.0041	<0.0051	2497.27
L12_5	130696.1	21056.43	4550.33	7323.44	6626.77	7385.39	0.0153	0.00923	<0.0046	0.0056	2739.55
L12_6	130696.1	20593.27	4378.01	7103.59	6582.09	7047.3	0.0113	0.01075	0.0031	0.008	2785.47
L12_7	130696.1	20337.45	4499.55	7075.81	6763.84	7262.3	0.0152	0.01122	0.0049	0.0056	3183.61
L12_8	130696.1	20586.99	4492.3	7074.4	6501.13	7101.5	0.0156	0.01206	<0.0029	0.13	3008.47

L11_1	106155.5	17187.81	3937.39	6456.7	5929.01	6551.03	<0.0044	0.0116	0.023	0.026	2917.82
L11_2	106155.5	16681.66	3895.05	6443.4	5907.35	6424.96	0.0146	0.0124	0.025	0.032	2746.62
L11_3	106155.5	17743.14	4119.45	6610.17	6073.29	6774.58	0.0114	0.0057	0.044	0.059	2521.46
L11_4	106155.5	17301.59	3903.5	6492.95	5697.9	6405.19	0.0055	0.0095	<0.014	0.04	2482.48
L11_5	106155.5	17621.48	4034.69	6445.58	6099.98	6668.51	0.0144	0.0158	0.029	0.022	2945.53
L11_6	106155.5	17597.44	3998.7	6516.85	5842.01	6584.35	<0.0041	0.0073	0.013	0.015	2569.67
L11_7	106155.5	17568.84	3974.09	6520.4	6004.31	6488.44	<0.0049	0.00598	0.013	0.016	2599.67
L11_8	106155.5	18172.35	3939.07	6412.79	5830.04	6366.89	0.0139	<0.0043	0.014	0.025	2506.55

Liite 8. LA-ICP-MS-analyysitulokset spinellifaasista

LA-ICP-MS analyysitulokset kuonaspinelleistä (ppmw). Analyysiprotokolla (2 x referenssi, 2 x standardi, näyte, 2 x referenssi, 2 x standardi) on näytetty vain näytteen L7 kohdalla. Keskiarvojen laskemisesta hyödyt analyysit on korostettu. Keskiarvot on laskettu vain analyyseista, joissa tulos on yli määrittärajän (ei <x arvoista). Spinelleihin rikastunut kalsium $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -kuonassa on todennäköisesti peräisin upokasmaterialista.

FeO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Sarja 2											
Näyte ID	Si29	Ca43	Fe57	Cu65	Mo95	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
GSE-1G	239348.2	51322.7	98718.47	400.16	368.72	375.86	615.03	617.56	51.87	52.28	381.95
GSE-1G	236101.7	50201.8	98718.47	397.53	363.56	374.88	612.5	611.75	28.52	28.3	379.42
GSD-1G	248093.4	51464.1	103380.9	42.74	38.13	38.87	42.57	42.95	12.03	12.01	49.46
GSD-1G	244793.9	50510.2	103380.9	43.43	37.94	37.54	42.78	41.56	12.04	11.86	49.01
L7	1909.4	1267.62	442989.4	3127.31	102.21	106.04	<0.138	0.233	<0.0189	0.061	1.434
L7	3356.25	816.65	442989.4	3806.3	239.81	277.24	0.146	0.265	0.06	<0.0139	25.32
L7	2840.14	987.77	442989.4	3670.22	194.76	187.44	<0.111	0.06	0.068	0.0239	16.38
L7	6088.75	723.62	442989.4	4535.42	515.64	562.15	0.331	0.152	<0.048	<0.0237	71.87
L7	4135.44	1090.61	442989.5	3882.62	293.13	354.92	0.461	0.722	0.075	0.1	54.73
GSE-1G	240688.5	51199.7	98718.48	395.86	372.22	379.24	652.38	651.72	50.14	50.7	391.76
GSE-1G	236302.9	52542.4	98718.49	399.69	376.78	377.62	624.84	629.81	31.1	34.3	384.02
GSD-1G	245628.2	51476.7	103380.9	41.5	38.99	39.82	42.98	42.97	11.78	11.93	50.62
GSD-1G	247718.1	51136.9	103380.9	41.44	39.69	38.38	42.38	43.01	11.44	11.82	49.79
L6	1742.79	850.46	539609.4	11106	80.25	79.32	<0.072	<0.062	<0.0246	0.0287	0.124
L6	2550.43	652.68	539609.4	12240	116.53	115.9	<0.110	<0.064	0.076	0.06	46.46
L6	1680.85	846.84	539609.4	10961.6	71.28	73.16	<0.083	<0.076	0.042	<0.0103	0.117
L6	1688.69	911.14	539609.4	10413.9	72.14	75.35	0.261	0.109	0.102	0.085	0.049
L6	1815.45	549.53	539609.4	10969.7	62.51	62.94	0.11	<0.047	0.127	0.06	0.753
L5	3806.53	489.89	472838.2	30448.9	120.44	198.83	<0.073	0.045	2.06	1.95	44.1
L5	2401.33	994.74	472838.2	27140.5	74.11	58.59	0.089	<0.073	1.74	1.78	28.4
L5	1652.15	494.71	472838.2	28363.6	20.76	21	<0.113	<0.093	1.98	2.03	0.127
L5	2045.97	999.72	472838.2	30206.1	54.34	67.91	<0.112	<0.067	2.09	1.96	14.85
L5	3179.16	832.12	472838.2	35755.1	143.39	190.55	<0.132	<0.071	1.82	1.91	77.92
FeO _x -SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO Sarja 1											
Näyte ID	Si29	Ca43	Fe57	Cu65	Mo95	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
L10	2243.45	491.98	483332.1	1962.41	168.02	184.19	0.195	0.198	<0.031	<0.0152	<0.024
L10	2092.42	1016.21	483332	2432.59	200.69	203.3	0.386	0.332	0.063	<0.0200	0.072
L10	1984.66	1144.77	483332.1	2404.9	279.4	291.17	0.7	0.699	<0.041	<0.025	<0.042
L10	2036.63	617.22	483332.1	2373.8	219.4	222.27	0.537	0.273	<0.075	0.047	<0.039
L10	6393.84	617.41	483332.1	2345.2	829.48	732.68	1.82	1.58	<0.034	0.064	98.78
L9	1749.48	627.96	534945.4	7826.61	130.59	131.99	0.386	0.389	<0.029	0.0337	0.153
L9	11642.53	1467.61	534945.4	16404.7	701.55	696.32	<0.076	<0.058	<0.030	0.0358	419.68
L9	1613.54	713.09	534945.4	7618.9	118.43	115.22	0.082	0.069	<0.042	<0.0165	2.178
L9	1745.06	758.16	534945.4	9266.06	93.55	93.02	<0.089	<0.062	<0.039	<0.0208	0.048
L9	2284.51	791.63	534945.4	8507.2	120.35	119.46	<0.081	<0.063	0.044	<0.0156	0.194
L8	1787.8	1040.61	489317.3	33914.3	15.64	44.76	<0.070	0.256	0.86	0.76	14.01
L8	1424.4	712.84	489317.3	31414.7	19.54	20.59	<0.083	0.095	0.73	0.74	0.108
L8	1401.25	797.64	489317.3	32289.5	14.41	16.28	<0.110	<0.073	1.27	1.39	0.0939
L8	1854.74	552.46	489317.3	33464.8	31.57	19.73	<0.071	<0.044	1.25	1.26	15.44
L8	1464.81	353.89	489317.3	27984.7	21.94	21.36	<0.126	<0.056	2.01	1.79	0.124

Liite 9. EPMA keskiarvot ja keskihajonnat

Kuparifaasin keskiarvot ja keskihajonnat (m-%). Keltaisella korostetut arvot ovat alle määrittäysrajan (merkitty vain tutkittuihin hivenaineisiin, rikkiin ja rautaan).

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuparipitoisuuksien keskiarvot										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T5 (-10)	0.198	0.020	0.121	0.003	0.685	98.737	0.000	0.000	0.235	0.000
L1 (-9)	0.597	0.030	0.074	0.015	0.225	98.501	0.000	0.002	0.558	0.000
L2 (-8)	0.590	0.032	0.164	0.071	0.071	98.350	0.000	0.000	0.721	0.000
T4 (-7)	0.218	0.023	0.005	0.001	0.022	98.940	0.000	0.000	0.791	0.000
L3 (-6)	0.759	0.021	0.143	0.020	0.005	98.242	0.000	0.001	0.809	0.000
L4 (-5)	0.839	0.018	0.168	0.095	0.009	97.911	0.002	0.001	0.959	0.000
L22 (-10)	0.851	0.085	1.076	0.009	0.340	96.930	0.007	0.001	0.564	0.000
L21 (-9)	0.609	0.035	0.667	0.008	0.134	97.751	0.006	0.001	0.653	0.000
L20 (-8)	0.658	0.027	0.274	0.058	0.053	98.043	0.012	0.001	0.742	0.000
L7 (-7)	0.433	0.023	0.003	0.002	0.015	98.757	0.000	0.002	0.695	0.000
L6 (-6)	0.839	0.039	0.729	0.380	0.013	97.167	0.005	0.003	0.828	0.000
L5 (-5)	0.974	0.032	0.046	0.145	0.010	97.566	0.000	0.001	1.228	0.000

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuparipitoisuuksien keskihajonnat										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T5 (-10)	0.025	0.011	0.170	-	0.011	0.184	-	-	0.007	-
L1 (-9)	0.042	0.011	0.036	-	0.010	0.060	-	-	0.020	-
L2 (-8)	0.065	0.006	0.198	0.012	0.005	0.192	-	-	0.027	-
T4 (-7)	0.066	0.013	0.006	-	0.008	0.075	-	-	0.088	-
L3 (-6)	0.063	0.006	0.132	-	-	0.202	-	-	0.128	-
L4 (-5)	0.055	0.010	0.164	0.079	-	0.293	-	-	0.045	-
L22 (-10)	0.093	0.038	0.609	-	0.008	0.645	-	-	0.024	-
L21 (-9)	0.087	0.025	0.379	-	0.005	0.440	-	-	0.015	-
L20 (-8)	0.066	0.015	0.138	0.025	0.011	0.212	-	-	0.052	-
L7 (-7)	0.054	0.013	0.004	-	-	0.081	-	-	0.049	-
L6 (-6)	0.093	0.019	0.296	0.102	-	0.342	-	-	0.036	-
L5 (-5)	0.082	0.014	0.026	0.096	-	0.106	-	-	0.077	-

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuparipitoisuuksien keskiarvot											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L16 (-10)	0.859	0.066	1.549	0.156	0.582	96.160	0.018	0.001	0.484	0.000	0.003
L15 (-9)	0.684	0.045	1.345	0.030	0.150	96.918	0.010	0.001	0.695	0.000	0.004
L14 (-8)	0.723	0.027	0.323	0.026	0.063	98.048	0.006	0.001	0.665	0.000	0.003
L10 (-7)	0.648	0.067	0.043	0.005	0.013	98.298	0.011	0.000	0.790	0.000	0.002
L9 (-6)	0.843	0.026	0.079	0.061	0.006	98.015	0.007	0.000	0.832	0.000	0.003
L8 (-5)	1.098	0.019	0.019	0.143	0.005	97.474	0.019	0.000	1.096	0.000	0.003
L19 (-10)	0.724	0.017	0.049	0.079	0.354	98.100	0.010	0.000	0.538	0.000	0.003
L18 (-9)	0.678	0.045	1.307	0.004	0.154	97.119	0.010	0.001	0.563	0.000	0.005
L17 (-8)	0.753	0.024	0.081	0.105	0.047	98.313	0.011	0.000	0.530	0.000	0.003
L13 (-7)	0.813	0.022	0.306	0.108	0.009	97.875	0.013	0.001	0.718	0.000	0.002
L12 (-6)	0.927	0.018	0.297	0.052	0.005	97.770	0.012	0.000	0.783	0.000	0.006
L11 (-5)	1.299	0.053	0.368	0.114	0.008	97.362	0.009	0.001	0.663	0.000	0.003

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuparipitoisuuksien keskihajonnat											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L16 (-10)	0.071	0.032	0.539	0.041	0.007	0.517	-	-	0.021	-	-
L15 (-9)	0.103	0.021	0.535	0.026	0.009	0.604	-	-	0.038	-	-
L14 (-8)	0.057	0.011	0.077	0.018	0.011	0.091	-	-	0.020	-	-
L10 (-7)	0.082	0.073	0.042	-	-	0.144	-	-	0.028	-	-
L9 (-6)	0.051	0.009	0.047	0.028	-	0.081	-	-	0.049	-	-
L8 (-5)	0.078	0.013	0.016	0.035	-	0.122	-	-	0.023	-	-
L19 (-10)	0.060	0.013	0.066	0.065	0.013	0.159	-	-	0.015	-	-
L18 (-9)	0.058	0.010	0.241	-	0.006	0.212	-	-	0.024	-	-
L17 (-8)	0.053	0.011	0.029	0.048	0.006	0.105	-	-	0.037	-	-
L13 (-7)	0.075	0.013	0.064	0.053	-	0.112	-	-	0.024	-	-
L12 (-6)	0.071	0.014	0.111	0.021	-	0.131	-	-	0.020	-	-
L11 (-5)	0.070	0.068	0.128	0.044	-	0.204	-	-	0.037	-	-

Kuonafaasin keskiarvot ja keskihajonnat (m-%). Keltaisella korostetut pitoisuudet ovat alle määritysrajan.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonapitoisuuksien keskiarvot										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T5 (-10)	37.784	9.768	14.742	0.010	36.187	0.767	0.725	0.008	0.002	0.006
L1 (-9)	37.276	9.206	13.116	0.011	37.972	1.341	0.880	0.006	0.002	0.009
L2 (-8)	36.769	9.281	13.185	0.019	37.126	2.546	0.855	0.004	0.001	0.012
T4 (-7)	36.722	9.171	14.342	0.011	33.510	5.351	0.785	0.006	0.002	0.100
L3 (-6)	34.318	8.647	12.043	0.015	30.438	13.094	0.760	0.001	0.009	0.496
L4 (-5)	31.608	8.798	9.947	0.008	24.039	24.122	0.622	0.006	0.009	0.527
L22 (-10)	38.069	9.165	13.518	0.012	37.204	1.093	0.910	0.003	0.001	0.007
L21 (-9)	38.403	8.972	13.518	0.014	36.390	1.781	0.888	0.004	0.002	0.018
L20 (-8)	37.594	8.948	13.555	0.014	35.833	3.151	0.854	0.005	0.004	0.010
L7 (-7)	36.568	9.187	12.767	0.014	33.822	6.528	0.798	0.006	0.005	0.184
L6 (-6)	33.348	8.730	11.991	0.010	29.872	14.704	0.767	0.002	0.006	0.478
L5 (-5)	31.944	8.892	9.928	0.009	24.151	23.907	0.639	0.003	0.002	0.482

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonapitoisuuksien keskihajonnat										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T5 (-10)	0.181	0.059	0.100	-	0.180	0.015	0.009	-	-	-
L1 (-9)	0.454	0.194	0.328	-	0.288	0.017	0.015	-	-	-
L2 (-8)	0.185	0.101	0.504	-	0.385	0.049	0.028	-	-	-
T4 (-7)	0.147	0.032	0.038	-	0.140	0.037	0.010	-	-	0.020
L3 (-6)	0.204	0.152	0.348	-	0.272	0.392	0.016	-	-	0.009
L4 (-5)	0.191	0.069	0.167	-	0.152	0.429	0.010	-	-	0.035
L22 (-10)	0.285	0.107	0.101	-	0.178	0.013	0.007	-	-	-
L21 (-9)	0.249	0.082	0.131	-	0.224	0.026	0.009	-	-	-
L20 (-8)	0.181	0.110	0.080	-	0.050	0.051	0.009	-	-	-
L7 (-7)	0.198	0.091	0.163	-	0.129	0.032	0.005	-	-	0.019
L6 (-6)	0.290	0.196	0.361	-	0.299	0.348	0.010	-	-	0.026
L5 (-5)	0.213	0.098	0.129	-	0.183	0.382	0.010	-	-	0.025

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonapitoisuuksien keskiarvot											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L16 (-10)	37.880	9.164	13.784	0.015	35.210	0.759	0.874	0.010	0.007	0.009	2.288
L15 (-9)	37.279	8.989	13.748	0.013	35.175	1.556	0.938	0.005	0.002	0.016	2.280
L14 (-8)	36.655	8.931	13.846	0.012	34.921	2.340	0.951	0.008	0.007	0.009	2.321
L10 (-7)	36.612	8.975	13.988	0.013	31.475	5.590	0.948	0.005	0.002	0.092	2.300
L9 (-6)	35.948	8.749	12.963	0.016	27.077	11.828	0.882	0.003	0.004	0.375	2.156
L8 (-5)	33.648	8.693	10.430	0.018	21.973	22.502	0.684	0.005	0.004	0.399	1.643
L19 (-10)	37.185	9.310	14.107	0.016	35.194	0.956	0.934	0.005	0.004	0.023	2.267
L18 (-9)	37.212	8.880	13.608	0.015	35.543	1.540	0.933	0.005	0.001	0.006	2.256
L17 (-8)	37.008	9.143	13.964	0.012	33.890	2.813	0.909	0.003	0.003	0.022	2.232
L13 (-7)	35.763	9.058	14.104	0.014	31.978	5.614	1.003	0.003	0.005	0.106	2.353
L12 (-6)	35.476	8.842	13.065	0.020	26.719	12.382	0.903	0.006	0.005	0.364	2.218
L11 (-5)	32.960	8.961	10.606	0.016	22.343	22.288	0.728	0.001	0.006	0.370	1.721

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonapitoisuuksien keskihajonnat											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L16 (-10)	0.171	0.096	0.100	-	0.150	0.019	0.016	-	-	-	0.016
L15 (-9)	0.170	0.173	0.110	-	0.250	0.024	0.013	-	-	-	0.014
L14 (-8)	0.308	0.122	0.145	-	0.202	0.030	0.013	-	-	-	0.015
L10 (-7)	0.368	0.180	0.340	-	0.289	0.110	0.017	-	-	0.022	0.029
L9 (-6)	0.187	0.117	0.128	-	0.158	0.404	0.015	-	-	0.017	0.025
L8 (-5)	0.472	0.166	0.217	-	0.401	0.913	0.013	-	-	0.023	0.037
L19 (-10)	0.335	0.125	0.288	-	0.109	0.016	0.017	-	-	-	0.018
L18 (-9)	0.237	0.093	0.068	-	0.202	0.022	0.008	-	-	-	0.019
L17 (-8)	0.492	0.116	0.247	-	0.416	0.028	0.018	-	-	-	0.028
L13 (-7)	0.214	0.079	0.137	-	0.086	0.062	0.011	-	-	0.031	0.012
L12 (-6)	0.187	0.134	0.151	-	0.183	0.449	0.011	-	-	0.016	0.018
L11 (-5)	0.411	0.104	0.089	-	0.301	0.702	0.009	-	-	0.009	0.024

Reunaspinellien keskiarvot ja keskihajonnat (m-%). Keltaiset arvot ovat alle määrittärajojen, oranssien todellinen pitoisuus on alhaisempi (tarkistusanalyysija ei tehty spinelleille). Näytteestä L6 ei analysoitu yhtään reunaspinellipistettä. Näytteestä L5 analysoitiin vain yksi reunaspinellipiste, joten keskihajonnat ovat nollia.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen reunaspinellipitoisuuksien keskiarvot										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T5 (-10)	37.936	29.187	0.010	0.000	32.589	0.042	0.219	0.003	0.006	0.009
L1 (-9)	37.048	29.524	0.041	0.001	33.035	0.107	0.035	0.175	0.005	0.028
L2 (-8)	35.993	29.005	0.029	0.005	34.537	0.202	0.025	0.176	0.007	0.021
T4 (-7)	37.000	25.791	0.051	0.007	36.758	0.376	0.002	0.012	0.003	0.000
L3 (-6)	33.848	23.970	0.014	0.005	40.699	1.312	0.009	0.140	0.004	0.000
L4 (-5)	32.584	19.268	0.010	0.003	44.844	2.981	0.009	0.283	0.018	0.000
L22 (-10)	36.816	30.170	0.045	0.003	32.737	0.122	0.083	0.004	0.003	0.014
L21 (-9)	38.465	27.645	0.047	0.002	33.685	0.099	0.030	0.009	0.007	0.009
L20 (-8)	38.569	27.591	0.012	0.001	33.573	0.227	0.004	0.009	0.008	0.006
L7 (-7)	33.976	22.355	0.034	0.004	43.052	0.451	0.017	0.078	0.005	0.027
L6 (-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L5 (-5)	33.383	20.506	0.005	0.000	42.954	3.083	0.000	0.033	0.000	0.036

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen reunaspinellipitoisuuksien keskihajonnat										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T5 (-10)	0.263	0.354	0.005	-	0.263	0.019	0.169	-	-	-
L1 (-9)	0.566	0.369	0.012	-	0.504	0.034	0.022	-	-	-
L2 (-8)	0.653	0.927	0.015	-	1.229	0.052	0.012	-	-	-
T4 (-7)	0.718	0.612	0.026	-	1.365	0.037	-	-	-	-
L3 (-6)	0.267	0.440	0.002	-	0.570	0.027	-	-	-	-
L4 (-5)	0.429	0.585	0.008	-	1.063	0.067	-	-	-	-
L22 (-10)	1.077	1.139	0.032	-	0.641	0.048	0.054	-	-	-
L21 (-9)	0.998	0.829	0.043	-	1.300	0.012	0.017	-	-	-
L20 (-8)	0.396	0.377	0.003	-	0.185	0.006	-	-	-	-
L7 (-7)	0.209	0.149	0.005	-	0.259	0.076	-	-	-	-
L6 (-6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L5 (-5)	0.000	0.000	0.000	-	0.000	0.000	-	-	-	-

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen reunaspinellipitoisuuksien keskiarvot											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L16 (-10)	37.403	29.507	0.062	0.001	32.740	0.098	0.158	0.003	0.003	0.018	0.009
L15 (-9)	36.951	28.851	0.031	0.002	34.016	0.104	0.023	0.006	0.002	0.008	0.005
L14 (-8)	36.191	28.596	0.042	0.003	34.962	0.172	0.010	0.002	0.002	0.011	0.009
L10 (-7)	34.528	23.685	0.028	0.003	41.331	0.395	0.011	0.001	0.005	0.006	0.006
L9 (-6)	34.550	21.199	0.024	0.002	43.004	1.206	0.002	0.000	0.001	0.002	0.010
L8 (-5)	34.130	19.486	0.015	0.000	43.083	3.273	0.003	0.003	0.000	0.000	0.008
L19 (-10)	36.395	30.342	0.023	0.003	33.075	0.091	0.040	0.006	0.003	0.012	0.010
L18 (-9)	36.793	29.068	0.077	0.001	33.898	0.125	0.020	0.002	0.004	0.001	0.012
L17 (-8)	36.533	27.779	0.044	0.002	35.408	0.195	0.010	0.002	0.002	0.018	0.008
L13 (-7)	33.964	26.550	0.031	0.000	39.007	0.429	0.003	0.001	0.000	0.009	0.005
L12 (-6)	35.167	22.883	0.022	0.002	40.526	1.368	0.002	0.013	0.000	0.011	0.005
L11 (-5)	34.469	21.362	0.033	0.005	40.620	3.471	0.000	0.006	0.000	0.025	0.008

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen reunaspinellipitoisuuksien keskihajonnat											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L16 (-10)	0.650	0.528	0.065	-	0.733	0.084	0.146	-	-	-	-
L15 (-9)	0.431	0.497	0.017	-	0.660	0.018	0.009	-	-	-	-
L14 (-8)	0.730	0.394	0.049	-	0.631	0.025	-	-	-	-	-
L10 (-7)	0.981	2.337	0.007	-	3.322	0.071	-	-	-	-	-
L9 (-6)	0.233	0.364	0.003	-	0.480	0.024	-	-	-	-	-
L8 (-5)	0.048	0.242	0.005	-	0.293	0.035	-	-	-	-	-
L19 (-10)	0.371	0.520	0.007	-	0.319	0.040	0.027	-	-	-	-
L18 (-9)	0.304	0.332	0.085	-	0.409	0.042	0.005	-	-	-	0.010
L17 (-8)	0.703	0.673	0.028	-	0.944	0.017	-	-	-	-	-
L13 (-7)	0.376	0.979	0.011	-	1.338	0.015	-	-	-	-	-
L12 (-6)	0.181	0.473	0.008	-	0.575	0.039	-	-	-	-	-
L11 (-5)	1.047	1.057	0.021	-	2.274	0.202	-	-	-	-	-

Kuonaspinellipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat (m-%). Keltaisella korostetut pitoisuudet ovat alle määrittysrajan, ja oranssit Re-pitoisuudet ovat todellisuudessa alhaisemmat (alle määrittysrajan).

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonaspinellipitoisuuksien keskiarvot										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T4 (-7)	35.412	22.024	0.029	0.002	42.265	0.247	0.010	0.002	0.001	0.007
L3 (-6)	31.367	14.178	0.036	0.005	53.316	0.905	0.019	0.158	0.005	0.010
L4 (-5)	32.002	16.898	0.011	0.001	48.073	2.746	0.003	0.253	0.007	0.007
L7 (-7)	33.731	21.475	0.033	0.003	44.299	0.326	0.017	0.095	0.007	0.014
L6 (-6)	30.601	14.258	0.029	0.001	53.962	1.047	0.013	0.069	0.013	0.008
L5 (-5)	32.487	17.387	0.010	0.003	47.285	2.758	0.005	0.049	0.007	0.008

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonaspinellipitoisuuksien keskihajonnat										
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
T4 (-7)	0.335	0.431	0.015	-	0.704	0.076	-	-	-	-
L3 (-6)	0.395	0.627	0.018	-	1.070	0.071	-	-	-	-
L4 (-5)	0.109	0.508	0.008	-	0.633	0.102	-	-	-	-
L7 (-7)	0.166	0.266	0.009	-	0.405	0.015	-	-	-	-
L6 (-6)	0.324	0.831	0.013	-	0.815	0.029	-	-	-	-
L5 (-5)	0.318	0.853	0.006	-	1.053	0.130	-	-	-	-

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonaspinellipitoisuuksien keskiarvot											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L10 (-7)	32.916	18.328	0.046	0.001	48.344	0.310	0.033	0.004	0.004	0.004	0.009
L9 (-6)	32.122	13.443	0.051	0.005	53.493	0.839	0.010	0.000	0.003	0.025	0.009
L8 (-5)	32.890	15.375	0.026	0.002	48.933	2.761	0.001	0.005	0.000	0.003	0.004
L13 (-7)	32.218	19.591	0.037	0.004	47.758	0.313	0.028	0.006	0.013	0.023	0.010
L12 (-6)	31.914	14.424	0.039	0.002	52.669	0.908	0.004	0.009	0.005	0.019	0.007
L11 (-5)	31.998	16.306	0.035	0.004	48.784	2.846	0.004	0.004	0.006	0.007	0.005

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Normalisoitujen kuonaspinellipitoisuuksien keskihajonnat											
ID (pO2)	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Ca
L10 (-7)	0.825	1.575	0.010	-	2.072	0.049	0.009	-	-	-	-
L9 (-6)	0.403	0.960	0.007	-	1.394	0.048	-	-	-	-	-
L8 (-5)	0.479	0.854	0.011	-	1.392	0.081	-	-	-	-	-
L13 (-7)	0.185	0.654	0.018	-	0.776	0.042	0.008	-	-	-	-
L12 (-6)	0.217	0.348	0.002	-	0.477	0.039	-	-	-	-	-
L11 (-5)	0.209	0.531	0.030	-	0.587	0.073	-	-	-	-	-

Liite 10. LA-ICP-MS keskiarvot ja keskihajonnat

LA-ICP-MS kuonapitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat (ppmw). ²⁹Si:lle ei ole hajontoja, koska sitä käytettiin sisäisenä standardina. Kappaleen 6.3. kuvaajissa käytetyt pitoisuudet on laskettu molybdeenille ⁹⁵Mo ja ⁹⁸Mo isotooppien keskiarvoista, reniumille ¹⁸⁵Re ja ¹⁸⁷Re isotooppien keskiarvoista, ja iridiumille ¹⁹¹Ir ja ¹⁹³Ir isotooppien keskiarvoista.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Kuonapitoisuuksien keskiarvot										
ID (pO2)	Si29	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
T5 (-10)	147477.1	3832.1	6387.1	5836.6	6397.8	0.0141	0.0138	0.0050	0.0046	0.123
L1 (-9)	131210.3	4151.3	6959.6	6362.8	6960.6	0.1594	0.1571	0.0022	0.0030	0.232
L2 (-8)	131911.4	3965.2	6853.4	6186.5	6779.4	2.8380	2.8223	0.0084	0.0018	10.575
T4 (-7)	143457.1	4079.3	6902.5	6245.2	6852.2	0.1172	0.1160	0.0025	0.0054	1137.90
L3 (-6)	120459.2	3520.1	6015.7	5452.2	6014.2	0.1467	0.1455	0.0043	0.0038	5371.60
L4 (-5)	99517.9	3023.3	5062.1	4591.9	5068.0	0.0448	0.0438	0.0306	0.0264	5494.92
L22 (-10)	135230.2	4345.5	7270.3	6616.6	7316.1	0.0607	0.0597	0.0017	0.0023	0.134
L21 (-9)	135230.2	4446.3	7353.6	6749.0	7378.9	0.6693	0.6724	0.0019	0.0030	0.775
L20 (-8)	135604.2	4238.4	7054.5	6461.3	7048.3	0.1459	0.1401	0.0015	0.0018	51.544
L7 (-7)	127704.4	3768.8	6315.1	5812.4	6384.5	0.0285	0.0292	0.0039	0.0029	1856.95
L6 (-6)	119945.0	3563.7	6168.2	5583.4	6147.6	0.0264	0.0258	0.0057	0.0050	5171.39
L5 (-5)	99330.9	3069.8	5273.5	4797.7	5287.4	0.0296	0.0320	0.0333	0.0470	5120.44

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Kuonapitoisuuksien keskihajonnat										
ID (pO2)	Si29	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
T5 (-10)	-	116.1	152.2	138.7	157.7	0.0088	0.0103	0.0019	0.0017	0.030
L1 (-9)	-	86.3	134.0	80.2	91.8	0.0232	0.0205	0.0010	0.0015	0.028
L2 (-8)	-	104.0	219.7	169.6	147.7	0.7343	0.7001	0.0008	0.0011	2.313
T4 (-7)	-	50.7	93.5	78.7	129.8	0.0114	0.0136	0.0016	0.0022	8.90
L3 (-6)	-	37.4	56.2	55.1	68.4	0.0064	0.0056	0.0018	0.0008	82.92
L4 (-5)	-	23.4	48.4	38.8	70.0	0.0033	0.0027	0.0048	0.0318	56.42
L22 (-10)	-	72.3	140.6	126.2	123.5	0.0129	0.0162	0.0002	0.0012	0.034
L21 (-9)	-	60.2	134.7	67.8	78.2	0.0703	0.0717	0.0007	0.0018	0.079
L20 (-8)	-	80.5	96.3	98.9	102.5	0.0076	0.0044	0.0006	0.0003	4.582
L7 (-7)	-	54.1	73.0	70.0	80.3	0.0038	0.0026	0.0023	0.0010	30.93
L6 (-6)	-	81.4	136.2	166.7	148.7	0.0012	0.0030	0.0024	0.0031	108.70
L5 (-5)	-	43.1	68.9	66.1	63.1	0.0040	0.0041	0.0031	0.0045	59.22

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Kuonapitoisuuksien keskiarvot											
ID (pO2)	Si29	Ca43	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
L16 (-10)	137894.6	19669.0	4377.5	7152.4	6585.6	7081.5	0.0131	0.0133	0.0031	0.0027	0.013
L15 (-9)	137520.7	19190.1	4680.8	7575.9	6966.5	7599.7	1.0978	1.1001	0.0024	0.0016	0.655
L14 (-8)	138502.3	21702.6	4850.9	7813.3	7225.9	7757.6	5.8675	5.9650	0.0029	0.0052	4.935
L10 (-7)	139951.3	19994.6	4762.1	7975.1	7301.0	7946.5	0.0436	0.0439	0.0021	0.0151	1035.16
L9 (-6)	129621.0	18223.0	4354.6	7292.1	6699.8	7358.2	0.0224	0.0219	0.0049	0.0252	4297.37
L8 (-5)	104332.5	13917.3	3504.8	5653.3	5211.4	5638.2	0.0190	0.0201	0.0273	0.0356	4559.22
L19 (-10)	141119.9	21832.0	4751.3	7901.0	7214.2	7935.2	0.0547	0.0561	0.0076	0.0067	0.031
L18 (-9)	136118.3	19526.8	4609.2	7776.6	7018.7	7740.9	0.9090	0.9130	0.0072	0.0054	0.693
L17 (-8)	139670.9	19186.3	4572.4	7650.5	6984.5	7624.7	0.6344	0.6330	0.0020	0.0024	17.463
L13 (-7)	141073.3	20579.4	5135.8	8292.4	7671.4	8299.8	0.0328	0.0325	0.0011	0.0088	1211.23
L12 (-6)	130696.1	20687.6	4537.2	7223.9	6697.3	7300.1	0.0129	0.0115	0.0035	0.0240	2871.06
L11 (-5)	106155.5	17484.3	3975.2	6487.4	5923.0	6533.0	0.0120	0.0098	0.0230	0.0294	2661.23

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Kuonapitoisuuksien keskihajonnat											
ID (pO2)	Si29	Ca43	Mo92	Mo95	Mo96	Mo98	Re185	Re187	Ir191	Ir193	Pb208
L16 (-10)	-	280.0	60.0	69.9	99.0	81.0	0.0056	0.0077	0.0015	0.0014	0.007
L15 (-9)	-	175.1	43.8	117.0	112.7	120.6	0.0582	0.0454	0.0011	0.0003	0.160
L14 (-8)	-	1124.7	104.0	207.5	137.0	135.3	0.8244	0.8053	0.0010	0.0035	0.373
L10 (-7)	-	274.7	34.1	57.0	88.4	120.8	0.0054	0.0030	0.0005	0.0264	37.33
L9 (-6)	-	275.1	27.8	45.1	41.3	39.4	0.0022	0.0013	0.0009	0.0514	86.06
L8 (-5)	-	297.9	36.2	72.8	55.6	128.9	0.0042	0.0033	0.0021	0.0058	84.49
L19 (-10)	-	734.6	78.2	129.2	120.4	158.7	0.0103	0.0049	0.0040	0.0067	0.012
L18 (-9)	-	247.6	29.5	96.2	80.8	63.1	0.0788	0.0784	0.0092	0.0056	0.120
L17 (-8)	-	297.3	54.8	94.1	119.3	109.1	0.1291	0.1264	0.0014	0.0016	0.821
L13 (-7)	-	230.3	59.6	92.4	101.7	99.5	0.0036	0.0053	0.0006	0.0171	48.13
L12 (-6)	-	590.7	163.9	178.4	112.3	198.7	0.0026	0.0022	0.0007	0.0433	191.03
L11 (-5)	-	410.0	70.0	58.4	125.8	131.0	0.0034	0.0035	0.0104	0.0135	173.76

Kuonaspinellipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat (ppmw). Pisteessä, jossa lyijylle ei ole ilmoitettu hajontaa, on määrittäysrajan ylittänyt vain yksi mittaus. Raudalla ei ole hajontaa, koska sen pitoisuutta on käytetty sisäisenä standardina.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 2: Kuonaspinellipitoisuuksien keskiarvot								
ID (pO2)	Si	Ca	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
L7 (-7)	3443.9	965.01	442989	3786.4	257.88	0.331	0.065	32.143
L6 (-6)	1731.9	789.49	539609	10862.8	72.12	0.160	0.074	0.261
L5 (-5)	2858.2	829.12	472838	30887.7	113.52	0.067	1.914	41.318
FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 1: Kuonaspinellipitoisuuksien keskiarvot								
L10 (-7)	2089.3	817.55	483332	2293.4	221.06	0.415	0.055	0.072
L9 (-6)	1848.1	722.71	534945	8304.7	115.33	0.232	0.039	0.643
L8 (-5)	1586.6	691.49	489317	31813.6	22.58	0.176	1.206	5.955

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarja 2: Kuonaspinellipitoisuuksien keskihajonnat								
ID (pO2)	Si	Ca	Fe	Cu	Mo	Re	Ir	Pb
L7 (-7)	532.4	113.0	-	87.8	58.18	0.237	0.025	16.383
L6 (-6)	53.8	140.9	-	265.4	6.19	0.071	0.034	0.286
L5 (-5)	683.9	207.1	-	3098.0	55.12	0.022	0.119	23.531
FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarja 1: Kuonaspinellipitoisuuksien keskihajonnat								
L10 (-7)	96.8	270.5	-	192.2	40.66	0.194	0.008	-
L9 (-6)	257.8	61.4	-	645.0	13.85	0.156	0.005	0.888
L8 (-5)	193.8	231.0	-	2106.4	8.66	0.081	0.423	7.175

Liite 11. Jakaumakertoimet

Jakaumakertoimet ja niiden hajonnat. Arvot on määritetty EPMA:lla määritetyistä kuparifaasin pitoisuuksista sekä LA-ICP-MS:llä määritetyistä kuonafaasin pitoisuuksista. Kuparipitoisuus kaikista faaseista on määritetty EPMA:lla. Keltaisella korostetut arvot on laskettu kuparifaasin määritysrajoja käyttäen eli jakaumakertoimien todelliset arvot ovat huomattavasti alhaisempia.

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Jakaumakertoimet									
ID (pO2)	L Cu/kuona					L Cu/spinelli		L kuona/spinelli	
	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)
T5 (-10)	128.7	<0.05	<12330	487075	<7225	2377.1	-	18.5	-
L1 (-9)	73.5	<0.05	<1087	2111446	<3838	920.1	-	12.5	-
L2 (-8)	38.6	<0.05	<61	1419729	<84.3	487.2	-	12.6	-
T4 (-7)	18.5	<0.05	<1475	2381240	<0.78	262.8	400.2	14.2	21.6
L3 (-6)	7.5	<0.05	<1177	1997438	<0.17	74.9	108.5	10.0	14.5
L4 (-5)	4.1	<0.06	<3883	336557	<0.16	32.8	35.7	8.1	8.8
L22 (-10)	88.7	<0.04	<2859	2873503	<6647	792.4	-	8.9	-
L21 (-9)	54.9	<0.04	<256	2812769	<1151	987.1	-	18.0	-
L20 (-8)	31.1	<0.04	<1203	4673950	<17.3	432.7	-	13.9	-
L7 (-7)	15.1	<0.05	<5964	2097850	<0.48	218.9	302.6	14.5	20.0
L6 (-6)	6.6	<0.05	<6584	1553066	<0.17	-	92.8	-	14.0
L5 (-5)	4.1	<0.06	<5590	305928	<0.17	31.6	35.4	7.8	8.7

FeOx-SiO2-Al2O3 Sarjat 1 ja 2: Jakaumakertoimien hajonnat									
ID (pO2)	L Cu/kuona					L Cu/spinelli		L kuona/spinelli	
	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)
T5 (-10)	2.7	-	-	197149	-	1103.7	-	8.9	-
L1 (-9)	1.0	-	-	1162619	-	290.9	-	4.1	-
L2 (-8)	0.8	-	-	1020577	-	126.9	-	3.5	-
T4 (-7)	0.1	-	-	1840973	-	25.8	124.0	1.5	6.8
L3 (-6)	0.2	-	-	1019963	-	1.7	8.8	0.5	1.6
L4 (-5)	0.1	-	-	285298	-	0.8	1.4	0.3	0.5
L22 (-10)	1.6	-	-	1429251	-	316.0	-	3.6	-
L21 (-9)	1.0	-	-	1673092	-	120.6	-	2.4	-
L20 (-8)	0.6	-	-	1898066	-	12.0	-	0.6	-
L7 (-7)	0.1	-	-	1272268	-	37.0	14.33	2.5	1.0
L6 (-6)	0.2	-	-	876328	-	-	2.92	-	0.7
L5 (-5)	0.1	-	-	79195	-	-	1.71	-	0.5

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Jakaumakertoimet									
ID (pO2)	L Cu/kuona					L Cu/spinelli		L kuona/spinelli	
	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)
L16 (-10)	126.7	<0.04	<13047	1674725	<69080	981.0	-	7.7	-
L15 (-9)	62.3	<0.04	<156	3226069	<1362	933.6	-	15.0	-
L14 (-8)	41.9	<0.04	<29	1753015	<180.7	571.7	-	13.6	-
L10 (-7)	17.6	<0.04	<3933	3945619	<0.86	248.8	316.8	14.1	18.0
L9 (-6)	8.3	<0.04	<7756	2430584	<0.21	81.3	116.8	9.8	14.1
L8 (-5)	4.3	<0.06	<8796	348763	<0.20	29.8	35.3	6.9	8.2
L19 (-10)	102.7	<0.04	<3105	754065	<28602	1082.0	-	10.5	-
L18 (-9)	63.1	<0.04	<189	1240646	<1287	779.1	-	12.4	-
L17 (-8)	34.9	<0.04	<271	2449861	<51.1	504.2	-	14.4	-
L13 (-7)	17.4	<0.04	<5269	6362145	<0.74	228.1	313.1	13.1	18.0
L12 (-6)	7.9	<0.04	<14045	1545332	<0.31	71.4	107.7	9.0	13.6
L11 (-5)	4.4	<0.05	<16114	251056	<0.34	28.0	34.2	6.4	7.8

FeOx-SiO2-Al2O3-CaO Sarjat 1 ja 2: Jakaumakertoimien hajonnat									
ID (pO2)	L Cu/kuona					L Cu/spinelli		L kuona/spinelli	
	Cu	Mo	Re	Ir	Pb	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)	Cu (reunasp)	Cu (kuonasp)
L16 (-10)	3.9	-	-	916065	-	849.3	-	6.9	-
L15 (-9)	1.3	-	-	1657418	-	167.9	-	2.8	-
L14 (-8)	0.6	-	-	1232540	-	82.8	-	2.1	-
L10 (-7)	0.4	-	-	1292102	-	45.1	50.9	2.8	3.2
L9 (-6)	0.3	-	-	1297791	-	1.7	6.8	0.5	1.3
L8 (-5)	0.2	-	-	74575	-	0.4	1.1	0.4	0.6
L19 (-10)	1.9	-	-	622173	-	475.6	-	4.8	-
L18 (-9)	1.1	-	-	1292069	-	263.7	-	4.3	-
L17 (-8)	0.4	-	-	1861491	-	45.1	-	1.4	-
L13 (-7)	0.2	-	-	3789775	-	8.1	42.1	0.6	2.6
L12 (-6)	0.3	-	-	569046	-	2.1	4.8	0.6	1.1
L11 (-5)	0.1	-	-	133970	-	1.7	0.9	0.6	0.4