

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

**Hydrometallurgisen menetelmän kehittäminen harvinaisten
maametallien liuotukseen allaniittirikasteesta**

Pro gradu -tutkielma
11.11.2020
Roivainen Tuomas



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman kirjallisessa osiossa on käsitelty harvinaisia maametalleja (REE) sekä niiden varantoja ja tuotantoa maailmalla. Tutkielmassa käydään myös läpi harvinaisten maametallien jalostusta mineraaleista tuotteiksi, missä aihe rajataan tutkielman kokeellisen osan kannalta olennaisimpiin asioihin. Lisäksi kerrotaan kokeellisessa osassa käytettävistä analyysimenetelmistä sekä analyysitulosten tilastollisesta käsittelystä.

Tutkielman kokeellisessa osassa pyrittiin kehittämään hydrometallurginen menetelmä harvinaisten maametallien liuottamiseksi allaniittirikasteesta. Työssä optimoitiin rikkihappopohjainen liuotus, jolla harvinaiset maametallit onnistuttiin liuottamaan allaniittirikasteesta valtaosaltaan. Optimoinnissa säädettiin rikkihapon konsentraatiota, liuotusaikaa sekä liuotuslämpötilaa. Parhaimmiksi liuotusparametreiksi laboratoriomittakaavassa osoittautui kaksi molaarinen rikkihappo ($2 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$), neljän tunnin liuotusaika sekä liuotus huoneenlämpötilassa. Työssä luotiin myös mittausmetodi induktiivisesti kytketylle plasma-optiselle emissiospektrometrille (ICP-OES), jolla työn näyteliuokset pystyttiin mittaamaan.

Lisäksi työssä ennakoivasti tutkittiin, olisiko laserin aiheuttama fluoresenssi (LIF) käyttökelpoinen menetelmä liuotussakkojen REE-pitoisuuksien nopeaan analysointiin. Tulosten perusteella LIF vaikuttaa potentiaaliselta menetelmältä liuotussakkojen REE-pitoisuuksien nopeaksi semikvantitatiiviseksi analyysimenetelmäksi.

Esipuhe

Tämän Pro gradu -tutkielman kokeellinen osa on tehty vuoden 2020 ensimmäisellä vuosipuolikkaalla Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen uusiutuvien luonnonvarojen ja elinympäristön kemian vahvuusalueella. Tutkielmassa on ollut yhteistyössä myös mukana sekä Oulun yliopisto että kaivosyrittäjä Otanmäki Mine Oy. Kirjallinen osa on kirjoitettu loppuvuoden 2019 ja vuoden 2020 aikana. Tutkielman on ohjannut Jyväskylän yliopiston lehtori Rose Matilainen sekä Oulun yliopiston yhteyshenkilönä oli tohtorikoulutettava Kimmo Kärenlampi.

Tutkielman aineistona on käytetty internetistä löytyviä tieteellisiä julkaisuja ja kirjallisuutta, joita etsittiin internetin tietokannoista käyttäen apuna pääasiassa Scopus- ja Google Scholar -palveluita. Lisäksi aineistona on käytetty yksittäisiä kirjoja, joita Jyväskylän yliopiston kirjasto tarjoaa, sekä yksityiskohtaisempaa menetelmäkirjallisuutta.

Pro gradu -tutkielman kirjoittamisen maratonille lähtemiseen tarvitaan kohtuullisesti itsetuntoa. Toisinaan se on horjunut, mutta aina olen saanut sen takaisin. Usein ainoa mitä on tarvittu, on ollut ajatus, muutama kannustava sana tai ideoita kehittävä keskustelu minua tukeneilta ohjaajilta, ystäviltä tai opiskelijakollegoilta. Suurkiitos Rose Matilaiselle, joka on lukenut tutkielman kokonaisuudessaan ja antanut mallikasta ohjausta sekä monia arvokkaita kommentteja. Kimmo Kärenlampi sekä Otanmäki Mine Oy:n toimitusjohtaja Jouko Jylänki ansaitsevat kaiken arvostukseni keskusteluista, ideoista ja materiaalituesta. Kiitos Anu Kantola myötäelämisestä, syvällisistä keskusteluista ja ajatusmaailmallisista kohtaamisista. Ilman sinua kirjoitusprosessi olisi ollut paljon ikävämpi ja stressaavampi. Lopuksi kiitos kuuluu myös muille läheisille ja ystäville, jotka ovat tukeneet ja kannustaneet minua positiivisilla kommentteillaan tutkielman aikana.

Jyväskylässä 11.11.2020

Tuomas Roivainen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Lyhenteet	ix
KIRJALLINEN OSA	1
1 Johdanto	1
2 Harvinaiset maametallit	2
2.1 Alkuainekohtaista tietoa.....	3
2.1.1 Skandium.....	3
2.1.2 Yttrium.....	4
2.1.3 Lantaani.....	4
2.1.4 Cerium.....	5
2.1.5 Praseodyymi.....	5
2.1.6 Neodyymi.....	6
2.1.7 Prometium.....	6
2.1.8 Samarium.....	7
2.1.9 Europium.....	8
2.1.10 Gadolinium.....	8
2.1.11 Terbium.....	9
2.1.12 Dysprosium.....	9
2.2.13 Holmium.....	10
2.2.14 Erbium.....	10
2.2.15 Tulium.....	11
2.2.16 Ytterbium.....	11
2.2.17 Lutetium.....	12
2.2 Raaka-aineet.....	12
2.2.1 Mineraalit.....	12
2.2.1.1 Bastnäsiitti.....	14
2.2.1.2 Monatsiitti.....	15
2.2.1.3 Ksenotiimi.....	15

2.2.1.4 Allaniitti.....	16
2.2.2 Muut lähteet.....	17
2.3 REE:n varannot, tuotanto ja markkinat.....	18
2.3.1 Varannot.....	19
2.3.2 Tuotanto.....	20
2.3.2.1 REE-kaivokset ja niiden taloudellisista edellytyksistä.....	20
2.3.2.2 Tuotanto maailmanlaajuisesti.....	21
2.3.2.3 Tuotannon negatiiviset seuraukset.....	23
2.3.3 Markkinat.....	23
2.3.3.1 Kiinan viennistä.....	23
2.3.3.2 REE:ien hinnat.....	24
3 Mineraaleista tuotteiksi.....	26
3.1 Mineraalista mineraalirikasteeksi.....	26
3.1.1 Mineraalin louhinta ja murskaus.....	26
3.1.2 Erotusmenetelmät ja rikastus.....	26
3.2 Mineraalirikasteesta kemikaalirikasteeksi ja tuotteiksi.....	28
3.2.1 Mineraalirikasteiden liuotus eli kiinteä-nesteuutto.....	28
3.2.1.1 Rikkihappoliuotus.....	29
3.2.1.2 Rikkihappopaisto eli 2-osainen liuotus väkevän rikkihapon avulla.....	30
3.2.2 REE-liuoksen puhdistus.....	32
3.2.2.1 Neste-nesteuutto.....	32
3.2.2.2 Epäpuhtauksien saostus.....	32
3.2.3 REE:ien saostus tuotteiksi.....	33
4 REE-varannot Suomessa.....	33
4.1 Otanmäen REE-varannot.....	34
4.1.1 Katajakankaan varanto.....	35
4.1.2 Kontioahon varanto.....	35
5 Analyysimenetelmistä.....	36
5.1 ICP-OES.....	36
5.1.1 ICP-OES:n taustalla olevaa teoriaa.....	36
5.1.2 ICP-OES-laitteiston rakenteesta ja toiminnasta.....	38
5.1.2.1 Plasma ja virittyminen.....	39
5.1.2.2 Näytteenotto ja -syöttöjärjestelmä.....	42
5.1.2.3 Spektrometri ja spektrit.....	44

5.1.2.4 Mittaaminen ICP-OES-laitteella.....	46
5.1.3 Analyysitulokset ja niiden luotettavuus.....	47
5.1.3.1 Virheet ja tulosten pätevyys.....	47
5.1.3.2 Tulosten ja satunnaisvirheen laskeminen.....	48
5.2 LIF.....	49
KOKEELLINEN OSA.....	51
6 Tutkimusprojekti.....	51
6.1 Laitteet ja reagenssit.....	51
6.2 Näytteet.....	53
6.3 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen.....	55
6.3.1 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen mikroaaltohajotuksella.....	55
6.3.2 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen kuningasvesiliuotuksella.....	55
6.4 Liuotuskokeet.....	56
6.4.1 Yksivaiheinen liuotus.....	56
6.4.2 Kaksivaiheinen liuotus.....	57
6.5 Näytteiden analysointi.....	57
6.5.1 ICP-OES.....	57
6.5.1.1 Laitteisto ja mittausparametrit.....	58
6.5.2 Kiinteiden näytteiden analysointi LIF:llä.....	59
6.6 Analyysitulokset ja niiden tulkinta.....	60
6.6.1 ICP-OES.....	60
6.6.1.1 Allaniittirikasteen kokonaispitoisuudet.....	60
6.6.1.2 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen kuningasvesiliuotuksella.....	61
6.6.1.3 Rikkihapon konsentraation vaikutus liuotustehokkuuteen.....	62
6.6.1.4 Lämpötilan vaikutus liuotustehokkuuteen.....	63
6.6.1.5 Liuotusajan vaikutus liuotustehokkuuteen.....	64
6.6.1.6 Kaksivaiheinen liuotus.....	64
6.6.1.7 Saantokokeet.....	65
6.6.1.8 Optimaalisimmat liuotusparametrit ja menetelmän saannot REE:lle.....	66
6.6.1.9 Kymmenkertainen mittakaava.....	67
6.6.1.10 Liuotusliuosten U/Th-tasot.....	67
6.6.2 LIF.....	68
6.6.2.1 LIF-kuvat ja RBG-analyysi.....	68

6.6.2.2 Väriosuuksien korrelointi REE-pitoisuuksiin.....	69
7 Yhteenvedo	71
8 Kirjallisuusluettelo	73

LIITTEET

Lyhenteet

CCD	Varauskytketty piirikkenno (Charge Coupled Device)
EU	Euroopan unioni
FESEM-EDS	Kenttäemissiopyyhkäisymikroskooppi-energiadispersiivisella röntgenspektroskopiolla (Field Emission Scanning Electron Microscope - Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
HREE	Raskaat harvinaiset maametallit (Heavy Rare Earth Elements)
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)
IUPAC	Kansainvälinen puhtaan ja sovelletun kemian liitto (International Union of Pure and Applied Chemistry)
LIF	Laserin aiheuttama fluoresenssi (Laser-induced fluorescence)
LOD	Toteamisraja (Limit of Detection)
LOQ	Määrittäysraja (Limit of Quantitation)
LREE	Kevyet harvinaiset maametallit (Light Rare Earth Elements)
MREE	Keskivälin harvinaiset maametallit (Middle Rare Earth Elements)
ppm	part per million (1 ppm = 0,0001 % = mg/kg)
REE	Harvinaiset maametallit (Rare Earth Elements)
REM	Harvinaisten maametallien mineraalit (Rare Earth Minerals)
REO	Harvinaisen maametallin oksidi (Rare Earth Oxide)
RF	Radiotaajuus (Radio Frequency Signal)
RGB	Punavihersini (Red Green Blue)

KIRJALLINEN OSA

1 Johdanto

Harvinaisilla maametalleilla (REE; rare earth elements) tarkoitetaan alkuaineiden joukkoa, jotka ovat kemiallisesti samankaltaisia keskenään. Yleisimmin tähän joukkoon liitetään lantanoidit, eli alkuaineet lantaanista lutetiumiin, sekä yttrium ja skandium muista alkuaineista.¹ Nimestään huolimatta harvinaiset maametallit eivät ole kovin harvinaisia maankuoressa, sillä kaikki REE-metallit prometiumia lukuun ottamatta ovat yleisempiä kuin esimerkiksi hopea ja elohopea. Yleisin harvinaisista maametalleista on cerium, jonka pitoisuus maankuoressa on eräiden arvioiden mukaan 60–67 ppm (part per million), mikä on jopa korkeampi kuin kuparin pitoisuus (55 ppm). Ongelma ei siis olekaan harvinaisten maametallien absoluuttinen pitoisuus maankuoressa vaan se, että niitä löytyy vähän kaikkialta sen sijaan, että ne olisivat keskittyneet taloudellisesti hyödynnettävissä oleviin malmivarantoihin.^{2,3}

Harvinaisten maametallien alkuaineita löydettiin ensimmäisen kerran 1788, kun Ruotsin Ytterbyssä löydettiin mineraali, joka sisälsi ceriumia, lantaania ja yttriumia rautamalmissa. Vajaan parinsadan vuoden ajan harvinaisia maametalleja käytettiin kuitenkin harvoissa käyttökohteissa, lähinnä kaasuvaippalyhdyissä ja tulikivissä. Vasta 1900-luvun alkupuolella niitä tutkittiin enemmän ydinsotakilpailun vuoksi. Harvinaisten maametallien tuotanto ja kulutus olivat vähäistä aina 1960-lukuun saakka, minkä jälkeen niiden käyttö pikkuhiljaa yleistyi tietotekniikan innovaatioiden kiihtymisen ja teollisen käytön lisääntymisen myötä.⁴ Nykypäivänä harvinaisia maametalleja käytetään laajasti muun muassa metallurgiassa, elektroniikassa, ydinteknologiassa, auto- ja hiukkaskatalysaattoreissa sekä armeijan puolustusjärjestelmissä. Erityisesti ne ovat välttämättömiä puhtaan energian ratkaisuissa, kuten tuulivoimaloissa, sähköajoneuvoissa ja energiatehokkuudessa.^{1,4,5}

Euroopan unioni (EU) on asettanut harvinaiset maametallit kriittisten raaka-aineiden listalle. Kriittiset raaka-aineet ovat raaka-aineita, joilla on suuri merkitys EU:n teollisuudelle ja taloudelle, ja joiden saatavuuteen liittyy suuri riski. Euroopassa ei ole toistaiseksi toiminnassa olevaa REE-kaivosta, mutta muutamia kaivos Hankkeita on aloitettu.^{6,7} Tutkimus uusien REE-lähteiden saamiseksi on kuitenkin siis tarpeen, mihin myös tämä tutkielma kokeellisineen osineen vastaa pieneltä osaltaan.

2 Harvinaiset maametallit

Harvinaisiin maametalleihin, eli REE-metalleihin, kuuluvat 15 lantanoidia, yttrium sekä skandium. Lantanoideilla tarkoitetaan alkuainesarjaa, joiden järjestysluku on 57–71 eli se sisältää alkuaineet lantaanista (La) lutetiumiin (Lu). Skandiumin järjestysluku on 21 ja yttriumin 39. Kaikki REE:t kuuluvat jaksollisen järjestelmän kolmanteen ryhmään. Harvinaiset maametallit ovat keskenään samankaltaisia kemiallisilta ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan. REE:t ovat hapetusasteiltaan kolmenarvoisia, paitsi Ce^{4+} ja Eu^{2+} joissakin olosuhteissa, sekä niillä on samanlainen ionisäde. Tämä mahdollistaa sen, että REE:t voivat korvata toinen toisiaan mineraalien kidehilassa, minkä vuoksi REE:t esiintyvät samojen mineraalien sisällä. Tämä korvautuvuus on myös syy sille, miksi REE:t ovat levittäytyneet vähän kaikkialle pieninä pitoisuuksina maankuoressa.^{1,8}

Harvinaiset maametallit voidaan jaotella kevyisiin harvinaisiin maametalleihin (LREE; light rare earth elements) ja raskaisiin harvinaisiin maametalleihin (HREE; heavy rare earth elements). Jaottelu näiden kahden jaon välillä on melko mielivaltainen, koska eri lähteissä jaottelussa on eroja. IUPAC:n (Kansainvälinen puhtaan ja sovelletun kemian liitto; International Union of Pure and Applied Chemistry) jaottelussa lantanoidit lantaanista europiumiin kuuluvat LREE:hen, ja HREE:hen kuuluvat vuorostaan lantanoidit gadoliniumista lutetiumiin sekä yttrium että skandium. Teollisuudessa usein jaottelu menee niin, että LREE:hen kuuluvat skandium sekä lantanoidit lantaanista europiumiin, ja HREE:hen yttrium sekä lantanoidit gadoliniumista lutetiumiin. Jotkut yritykset luokittelevat tosin myös sekä samariumin että europiumin raskaisiin harvinaisiin maametalleihin. Euroopan komission EURARE-hankkeessa LREE:hen kuuluvat vain lantanoidit lantaanista samariumiin, ja HREE:hen lantanoidit europiumista lutetiumiin sekä yttrium. Tällöin skandium ei kuulu kumpaakaan ryhmään, koska skandiumin ionisäde on merkittävästi pienempi kuin muilla sekä, kun sitä saadaan myös nikkelin ja alumiinin tuotannon sivutuotteena. Lisäksi, erityisesti Kiinassa, jaottelu voidaan tehdä myös kolmeen jakoon, jolloin LREE:n ja HREE:n välissä ovat keskivälin harvinaiset maametallit (MREE; middle rare earth elements). MREE:hen voi kuulua, jälleen lähteistä riippuen, lantanoidit joko samariumista gadoliniumiin tai samariumista holmiumiin. Kuvassa 1 on koottu vielä eri lähteiden mukaisia jaotteluja.⁷⁻⁹

Alkuaine	Kemiallinen merkki	EURARE	IUPAC	Teollisuus		China MLR*		China State Council White Paper
				I	II	I	II	
Skandium	Sc		HREE					HREE
Lantaani	La	LREE	LREE	LREE	LREE	LREE	LREE	LREE
Cerium	Ce							
Praseodyymi	Pr							
Neodyymi	Nd							
Prometium	Pm							
Samarium	Sm	HREE	HREE	HREE	HREE	HREE	HREE	HREE
Europium	Eu							
Gadolinium	Gd							
Terbium	Tb							
Dysprosium	Dy							
Holmium	Ho							
Erbium	Er							
Tulium	Tm							
Ytterbium	Yb							
Lutetium	Lu							
Yttrium	Y							

* MLR=Ministry of Land Resources

Kuva 1. Harvinaisten maametallien jaotteluita HREE:n, MREE:n ja LREE:n kesken.⁷⁻⁹

2.1 Alkuainekohtaista tietoa

2.1.1 Skandium

Skandium on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 21 ja atomipaino 44,955908 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä skandium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 4. Skandiumin löysi alun perin Lars Frederick Nilson vuonna 1876 tutkiessaan Skandinaviasta löydettyjä eukseniitti ja gadoliniitti mineraaleja. Skandiumin kemiallinen merkki on Sc, joka tulee Skandinavian latinankielisestä termistä *Scandia*. Ulkonäöltään skandium on hopeanvalkoista metallia, joka muodostaa itselleen kellertävän tai vaaleanpunaisen pinnan altistuessaan ilmalle. Metallina se on suhteellisen pehmeää ja muistuttaa muita harvinaisia maametalleja. Luonnossa skandiumia esiintyy vain isotooppina ⁴⁵Sc.^{10,11}

Skandiumia ei sisällytetä useissa lähteissä harvinaiseksi maametalliksi, koska skandiumin ionisäde poikkeaa muiden REE-alkuaineiden ionisäteestä ollen huomattavasti pienempi. Lisäksi sitä saadaan paljon myös nikkeli- ja alumiinituotannon sivutuotteena. Skandiumin ionisäde on 0,745 nm, kun muilla REE-alkuaineilla säde on välillä 0,98–1,16 nm. Skandiumia käytetään muun muassa ilma- ja avaruusalusten rakenteissa, erikoismetalliseoksissa, keramiikassa, lasereissa ja neutronigeneraattorissa.^{1,7,12,13} Erikoismetalliseoksissa skandiumin lisäys nostaa seoksen kovuutta, lujuutta ja lämmönkestävyyttä. Erityisesti ilma- ja avaruusalusten rakenteisiin skandium on hyvä materiaalivaihtoehto, sillä se on vain

hivenen painavampaa kuin alumiini, mutta skandiumilla on selvästi korkeampi sulamispiste (Al 660 °C, Sc 1541 °C).¹⁴

2.1.2 Yttrium

Yttrium on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 39 ja atomipaino 88,9058 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä yttrium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 5. Yttrium löydettiin ensimmäisen kerran vuonna 1794 Johann Gadolinin toimesta. Yttriumin nimi juontuu ”Ytterby”-kylästä, jonka läheisyydestä olevasta louhoksesta Gadolin löysi yttriumpitoisen gadoliniittimineraalin. Yttriumin kemiallinen merkki on Y, ja yttrium on hopeanhoitoista metallia. Puhtaana metallina se on herkkä reagoimaan ilman kanssa, koska se hajoaa hitaasti ilmassa ja lopulta palaa muodostaen yttrium(III)oksidia, Y_2O_3 .^{10,15}

Yttriumia esiintyy useimmissa REE-mineraaleissa, ja luonnossa kaikki yttrium on isotooppina ^{89}Y . Myös kuukivet sisältävät yttriumia. Yttriumia käytetään muun muassa elektroniikassa, lasereissa, katalyyttinä ja koruteollisuudessa. Esimerkiksi televisioruutujen loisteaineena yttrium tuottaa punaista väriä.^{1,15}

2.1.3 Lantaani

Lantaani on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 57 ja atomipaino 138,90547 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä lantaani sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Carl Gustav Mosander tunnisti lantaanin ensimmäisen kerran vuonna 1839 epäpuhtaassa ceriumnitraatissa, jonka uutoksesta johdettiin lantaanioksidia. Lantaanin kemiallinen merkki on La, ja nimen alkuperä juontuu kreikankielisestä sanasta *lanthanein*, joka tarkoittaa piilossa makaamista. Ulkonäöltään lantaani on hopeanvalkoista metallia, jota on helppo muovata, muokata ja jopa leikata veitsellä sen pehmeiden vuoksi. Lantaani on yksi reagoivimmista REE-metalleista.^{10,16}

Luonnossa lantaani esiintyy valtaosin (99,9 %) isotooppina ^{139}La ja pienissä määrin (0,01 %) isotooppina ^{138}La . Lantaanin käyttökohteita ovat muun muassa vihreät loisteaineet ja tietyt laserkiteet. Lantaania käytetään myös paljon leijukatalyyttisessä krakkauksessa, erityisesti matalan oktaanipitoisuuden polttoaineiden valmistukseen raakaöljystä. Lisäksi sytyttimien tulikivessä on yleensä pieni osa lantaania. Tulevaisuudessa lantaanin käyttö voi myös lisääntyä, koska lantaanipitoista metalliseosta käytetään vetyakuissa.^{1,16}

2.1.4 Cerium

Cerium on raudanharmaa kiiltävä metalli, joka on helposti muovautuva. Cerium hapettuu herkästi huoneenlämpötilassa, erityisesti kosteassa ilmassa, ja se onkin toiseksi reaktiivisin alkuaine harvinaisten maametallien joukossa. Puhtaana cerium voi syttyä palamaan, jos sen pintaa naarmutetaan. Ceriumin järjestysluku on 58, atomipaino 140,116 u ja kemiallinen merkki Ce. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä cerium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Ceriumin löysivät vuonna 1803 tutkijapari Wilhelm von Hisinger ja Jöns Jacob Berzelius. Samoihin aikoihin myös Martin Klaproth löysi ceriumin itsenäisesti. Ceriumin nimi tulee Ceres-asteroidista, joka löydettiin pari vuotta ennen cerium-alkuainetta.^{10,17}

Cerium on yleisin REE-metalli ja sen pitoisuus maankuoressa on 60–67 ppm. Luonnossa cerium esiintyy neljänä isotooppina, jotka on koottu esiintymisprosenttiosuukseen taulukkoon 1. Ceriumin käyttökohteita ovat esimerkiksi metallurgiset ja ydinvoiman sovellukset sekä katalysaattorina toimiminen öljynjalostuksessa. Ceriumia käytetään paljon myös lasiteollisuudessa komponenttina, värinpoistoaineena sekä kiillotusaineena.^{1,17}

Taulukko 1. Ceriumin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuukseen¹⁷

Isotooppi	¹³⁶ Ce	¹³⁸ Ce	¹⁴⁰ Ce	¹⁴² Ce
Esiintymisosuus (%)	0,19	0,25	88,45	11,11

2.1.5 Praseodyymi

Praseodyymi on hopeinen, pehmeä sekä helposti muovautuva metalleihin kuuluva alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Pr. Praseodyymin järjestysluku on 59 ja atomipaino 140,90766 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä praseodyymi sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Praseodyymi löydettiin ensimmäisen kerran vuonna 1885 Carl Auer von Welsbachin toimesta. Auer von Welsbach tutki didyymiseosta, josta hän onnistui erottamaan kahta fraktiota; praseodyymia ja neodyymia. Näistä kahdesta fraktiosta saatiin erivärisiä suoloja, mistä juontuu myös praseodyymin nimi. Praseodyymi tulee vihreää kaksosta tarkoittavista kreikankielisistä sanoista *prasios didymos*.^{10,18}

Luonnossa praseodyymi esiintyy pelkästään isotooppina ^{141}Pr ja praseodyymin yleisyys maankuorella on noin 9,2 ppm. Praseodyymia käytetään erilaisissa metalliseoksissa, studiovalaistuksen lampuissa sekä lasien että emalien värjäyksessä. Esimerkiksi praseodyymi yhdessä magnesiumin kanssa muodostaa hyvin lujan lejeeringin, jota käytetään lentokoneen moottoreissa. Praseodyymia löytyy myös osasta kestoplaneettien metalliseoksista. Värjäyksessä praseodyymi tuottaa voimakkaan ja epätavallisen puhtaan keltaisen värin.^{18,19} Lääketieteen puolella praseodyymia käytetään tukeaineena tietokonekerroksuvauksessa.¹

2.1.6 Neodyymi

Neodyymi on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 60 ja atomipaino 144,2423 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä neodyymi sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6, ja neodyymin kemiallinen merkki on Nd. Neodyymin löysi alun perin Carl Auer von Welsbach Itävallassa vuonna 1885 erottaessaan didymistä neodyymia ja praseodyymia. Neodyymin nimen alkuperä tulee kreikkalaisista sanoista *neos didymos*, joka tarkoittaa suomennettuna uutta kaksosta. Neodyymi on hopeankiiltainen kirkas metalli, jossa on myös kellertävää sävyä. Neodyymi on hyvin reaktiivinen, ja se hajoaa nopeasti ilmassa muodostaen samalla oksidin.^{10,20}

Neodyymia löytyy useista REE-mineraaleista, esimerkiksi monasiittihiekasta sekä bastnasiitista. Luonnossa neodyymia esiintyy seitsemänä eri isotooppina, jotka on koottu esiintymisprosenttiosuuksineen taulukkoon 2. Neodyymia käytetään muun muassa hitsauslasien värjäykseen, lasereihin, tähtitieteessä spektriviivojen kalibrointiin sekä erittäin voimakkaisiin kestoplaneetteihin.²⁰ Neodyymimagneetteja käytetään esimerkiksi autoteollisuuden käynnistysmoottoreissa sekä jarrujärjestelmissä, monipuolisesti elektroniikassa sekä joissakin lääketieteen sovelluksissa.¹

Taulukko 2. Neodyymin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuuksineen²⁰

Isotooppi	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
Esiintymisosuus (%)	27,2	12,2	23,8	8,3	17,2	5,7	5,6

2.1.7 Prometium

Prometium on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 61 ja kemiallinen merkki Pm. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä prometium sijoittuu ryhmään 3 ja

jaksoon 6. Prometium on ainoa harvinainen maametalli, jota ei ole löydetty luotettavasti maankuoresta. Pääsyyinä tähän on se, että prometiumin kaikki isotoopit ovat radioaktiivisia ja pitkäikäisimmänkin isotoopin, ^{145}Pm , puoliintumisaika on vain 17,7 vuotta. Prometium tunnistettiin luotettavasti ensimmäisen kerran vuonna 1945, kun tutkijat J. A. Marinsky, Lawrence Glendenin ja D. Coryell tutkivat ydinreaktorista saatuja jäännöksiä ioninvaihtokromatografialla. Ennen vuotta 1945 useampi taho tosin väitti löytäneensä prometiumia, mutta kaikkien todisteet olivat perusteettomia ja epäluotettavia. Prometiumin nimi juontuu kreikkalaisen mytologian hahmosta *Prometheus*, joka tarinoissa varasti tulen jumalilta.²¹

Metallisen prometiumin ominaisuuksista on vielä hyvin vähän tietoa saatavissa. Prometiumyhdisteitä on kuitenkin valmistettu yli 30 erilaista. Esimerkiksi prometiumsuolat luminoivat pimeässä vaaleansinistä tai vihertävää hehkua johtuen niiden korkeasta radioaktiivisuudesta. Prometiumia käytetään esimerkiksi säteilyn lähteenä paksuusmittareissa.²¹

2.1.8 Samarium

Samarium on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 62 ja atomipaino 150,362 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä samarium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Samariumin eristi ensimmäisenä ranskalainen Paul Emile Lecoq de Boisbaudran vuonna 1879 samarskiitti-mineraalista, mistä juontuu myös samariumin nimi sekä sen kemiallinen merkki Sm. Ulkonäöltään samarium on hopeankiiltoista metallia, joka on suhteellisen vakaata ilmassa. Se syttyy kuitenkin herkästi palamaan, jos sen lämpötila nousee 150 °C:eseen.^{10,22}

Luonnossa samariumia esiintyy seitsemänä isotooppina, jotka on koottu esiintymisprosenttiosuuksineen taulukkoon 3. Samariumia käytetään muun muassa samarium-kobolttikestomagneeteissa, katalyyttinä etanolin dehydrauksessa ja paljon elektroniikassa, kuten kuulokkeissa.^{1,22}

Taulukko 3. Samariumin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuuksineen²²

Isotooppi	^{144}Sm	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm
Esiintymisosuus (%)	3,1	15,0	11,2	13,8	7,4	26,8	22,8

2.1.9 Europium

Europium on hopeanvalkoinen metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 63 ja atomipaino 151,9641 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä europium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Europium on kohtuullisen taipuisa ja pehmeä metalli, joka hapettuu hyvin herkästi reagoidessaan ilman kanssa. Ilmassa se syttyy palamaan, kun lämpötila on noin 150–180 celsiusastetta. Europium reagoi voimakkaasti myös veden kanssa, minkä reaktio muistuttaa kalsiumin vastaavaa reaktiota. Europium onkin reaktiivisin harvinaisista maametalleista. Europiumin löytämisen kunnia annetaan yleensä ranskalaiselle Eugene Demarcaylle, joka eristi europiumin epäpuhtautena samariumista vuonna 1901 ja antoi tälle eristetylle alkuaineelle Eurooppa-sanasta johdetun nimen europium. Europiumin kemiallinen merkki on Eu.^{10,23}

Europium esiintyy luonnossa kahtena isotooppina, ¹⁵¹Eu ja ¹⁵³Eu, joiden esiintymisosuudet ovat 47,81 % ja 52,19 %. Europiumin käyttökohteita ovat muun muassa metalliseokset, lasermateriaalit sekä sen käyttö yhdessä yttriumvanadiinin kanssa punaisena loisteaineena esimerkiksi televisioissa. Europiumia käytetään myös ydinteknologian valvontasovelluksissa, koska europiumin isotoopit ovat hyviä neutronien absorboijia.²³ Lisäksi europiumin luminesenssi-ilmiötä käytetään hyväksi sekä lääketieteellisissä että biokemiallisissa sovelluksissa.¹

2.1.10 Gadolinium

Ferromagneettinen gadolinium on hopeanvalkoinen ja taottavissa oleva metalli, jolla on pinnassaan metallinen kiilto. Gadolinium on suhteellisen vakaata kuivassa ilmassa, mutta kosteissa olosuhteissa se tahmaantuu ja hapettuu tällöin herkemmin. Gadolinium reagoi veden kanssa myös hitaasti muodostaen gadoliniumhydroksidia ja vetykaasua. Gadoliniumin kemiallinen merkki on Gd, ja se on nimetty suomalaisen kemistin ja mineralogin Johan Gadolinin mukaan. Gadoliniumin löysi kuitenkin alkujaan Jean de Marignac havaittuaan Sveitsissä vuonna 1880 gadoliniumista johtuvia spektroskooppisia viivoja didyymi- ja gadoliniittinäytteistä. Gadolinium sijoittuu alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 3 ja jaksoon 6. Gadoliniumin järjestysluku on 64 ja atomipaino 157,253 u.^{10,24}

Gadolinium pitoisuus maankuoressa on 5-6 ppm, ja se esiintyy luonnossa seitsemänä isotooppina, jotka on koottu esiintymisprosenttiosuuksineen taulukkoon 4. Gadoliniumia käytetään esimerkiksi CD-levyissä, suprajohdesovellutuksissa ja

loisteaineena väritelevisiopotkissa. Gadoliniumilla on myös lääketieteellistä käyttöä, kun sitä käytetään laskimonsisäisenä varjoaineena magneettikuvauksessa.^{1,24}

Taulukko 4. Gadoliniumin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuuksineen²⁴

Isotooppi	¹⁵² Gd	¹⁵⁴ Gd	¹⁵⁵ Gd	¹⁵⁶ Gd	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁸ Gd	¹⁶⁰ Gd
Esiintymisosuus (%)	0,2	2,18	14,8	20,5	15,6	24,8	21,9

2.1.11 Terbium

Terbium on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 65 ja atomipaino 158,92535 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä terbium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Terbiumin kemiallinen merkki on Tb. Terbiumin havaitsi alun perin ruotsalainen Carl Gustav Mosander vuonna 1843 tutkiessaan yttriumoksidissa, Y₂O₃, esiintyneitä epäpuhtauksia. Terbium-nimi tulee Mosanderin käyttämästä sanasta *terbia*, millä hän nimitti yhtä gadoliniittimineraalista eroteltua materiaalijaetta. Terbium on alkuaineena hopeanharmaata metallia, jota voidaan helposti muovata ja muokata sen pehmeiden vuoksi. Terbium on suhteellisen reagoimaton ilman kanssa. Luonnossa terbiumia esiintyy vain isotooppina ¹⁵⁹Tb.^{10,25} Terbium virittyy tehokkaasti röntgenkuvauksessa, minkä johdosta sitä käytetään röntgenkuvauksen loisteaineena. Terbiumia käytetään myös muissa yhteyksissä loisteaineena, ja muita käyttökohteita terbiumille on esimerkiksi magneto-optiset tallennusvälineet.¹

2.1.12 Dysprosium

Dysprosium on hopeankiiltainen metalli, jonka järjestysluku on 66 ja atomipaino 162,5001 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä dysprosium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6, ja sen kemiallinen merkki on Dy. Dysprosium on sen verran pehmeää metallia, että sitä voidaan leikata veitsellä sekä koneistaa ilman kipinää, kunhan ylikuumenemista vältetään. Dysprosiumin löysi Paul Emile Lecoq de Boisbaudran Ranskassa vuonna 1886 erbiiumoksidin epäpuhtautena. Tämän alkuaineen nimen alkuperä juontuu kreikkalaisesta sanasta *dysprositos*, joka tarkoittaa suomennettuna ”vaikea saada”.^{10,26}

Dysprosiumia esiintyy luonnossa seitsemänä isotooppina ja sen pitoisuus maankuoressa on noin 6,2 ppm. Taulukossa 5 on esitetty dysprosiumin luonnosta löytyvät isotoopit. Dysprosiumia sisältävien seosten erityisiä käyttökohteita ovat ydinaseiden

hallintasovellukset, lasermateriaalit sekä infrapunasäteilyn lähteet.²⁶ Lisäksi dysprosium on välttämätön lisäaine NdFeB-magneettien tuotannossa.¹

Taulukko 5. Dysprosiumin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuuksineen²⁶

Isotooppi	¹⁵⁶ Dy	¹⁵⁸ Dy	¹⁶⁰ Dy	¹⁶¹ Dy	¹⁶² Dy	¹⁶³ Dy	¹⁶⁴ Dy
Esiintymisosuus (%)	0,1	0,1	2,3	18,9	25,5	24,9	28,2

2.1.13 Holmium

Holmium on metalleihin kuuluva hopeanvalkoinen alkuaine, jonka järjestysluku on 67 ja atomipaino 164,93033 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä holmium (Ho) sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Holmiumia on maankuoressa noin 1,2 ppm ja kaikki holmium esiintyy luonnossa isotooppina ¹⁶⁵Ho. Holmium on suhteellisen pehmeä ja taottavissa oleva metalli, jolla on epätavalliset magneettiset ominaisuudet. Sitä käytetäänkin hyväksi erilaisissa magneettisissa sovelluksissa. Toinen holmiumin merkittävä käyttökohderyhmä on erilaiset laserit. Holmiumin havaitsi mittauksissaan ensimmäisenä J.L. Soret ja Delafontaine Sveitsissä vuonna 1878, mutta ruotsalainen Per Theodor Cleve löysi ensimmäisenä holmiumoksidia erbiiumoksidin epäpuhtautena. Holmiumin nimi tulee Tukholman latinankielisestä sanasta *Holmia*, joka oli Cleven kotikaupunki.^{1,10,27}

2.1.14 Erbium

Erbium on hopeankiiltainen, pehmeä ja muovautuva metalleihin kuuluva alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Er. Erbium on kohtuullisen vakaa ilmassa, eikä se hapetu niin helposti kuin moni muu harvinainen maametalli. Erbiumin järjestysluku on 68 ja atomipaino 167,259 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä erbium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Carl Gustav Mosander löysi erbiumin 1800-luvulla Ruotsissa. Erbiumin nimi on johdettu ”Ytterby”-kylännimen loppuosasta, koska Ytterbyn läheisyydessä sijaitsee louhos, jonka mineraalista Mosander löysi erbiumin.^{10,28}

Erbiumia on maankuoressa noin 3 ppm ja luonnossa sitä esiintyy kuutena isotooppina, jotka on koottu esiintymisprosenttiosuuksineen taulukkoon 6. Erbiumia käytetään paljon metallurgisiin tarkoituksiin. Esimerkiksi vanadiinin lisätty erbium alentaa metalliseoksen kovuutta ja tällöin sen työstettävyys parantuu. Erbiumia käytetään myös erilaisten lasien väriaineena, koska erbiumoksidi tuottaa vaaleanpunaisen värin. Muita

käyttökohteita ovat muun muassa ydinteollisuuden sovellukset sekä valokuvauksessa käytettävät suotimet.²⁸

Taulukko 6. Erbiumin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuuksineen²⁸

Isotooppi	¹⁶² Er	¹⁶⁴ Er	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁷ Er	¹⁶⁸ Er	¹⁷⁰ Er
Esiintymisosuus (%)	0,1	1,6	33,6	22,9	26,8	14,9

2.1.15 Tulium

Tulium (Tm) on metalleihin kuuluva hopeanharmaa alkuaine, jonka järjestysluku on 69 ja atomipaino 168,93422 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä tulium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Ulkoisilta ominaisuuksiltaan tulium on pehmeää ja helposti muovailtavissa. Per Theodore Cleve löysi tuliumin yhtä aikaa holmiumin kanssa tutkiessaan erbiiumoksidin epäpuhtauksia. Tuliumin nimi juontuu muinaisroomalaisesta nimestä *Thule*, joka tarkoittaa myyttistä pohjoista maata.^{10,29}

Tulium on harvinaisin harvinaisista maametalleista ja sen pitoisuus maankuoressa on vain noin 0,45 ppm. Kaikki luonnon tulium esiintyy isotooppina ¹⁶⁹Tm. Harvinaisuudesta johtuen tuliumilla on muita REE-metalleja vähemmän käyttökohteita. Yksittäisiä käyttökohteita ovat kuitenkin sovellutukset röntgenlaitteiden säteilylähteenä sekä joidenkin mikroaaltolaitteiden ferriittikomponenteissa.^{1,29}

2.1.16 Ytterbium

Hopeanhohtoinen, pehmeä ja kohtuullisen sitkeä ytterbium on metalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysluku on 70 ja atomipaino 173,0545 u. Ytterbiumin kemiallinen merkki on Yb ja se sijoittuu alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ryhmään 3 ja jaksoon 6. Ytterbium löydettiin vuonna 1878, kun Jean de Marignac eristi epäpuhtaasta ytterbiumoksidia. Myöhemmin ranskalainen kemisti Urbain erotti epäpuhtaasta ytterbiumoksidista kaksi alkuainetta, jotka tunnetaan nykyisin ytterbiumina ja lutetiumina. Ytterbiumin nimi on johdettu parin muun harvinaisen maametallin tapaan ruotsalaisesta Ytterby-kylästä.^{10,30}

Luonnossa ytterbiumia esiintyy seitsemänä isotooppina, jotka on koottu esiintymisprosenttiosuuksineen taulukkoon 7. Maankuoressa ytterbiumin pitoisuus on noin 2,8 ppm. Ytterbiumia käytetään esimerkiksi lasereissa sekä sähköttömissä

kannettavissa röntgenlaitteissa. Lisäksi ytterbiumilla voidaan parantaa metalliseosten lujuutta ja muita mekaanisia ominaisuuksia.³⁰ Ytterbiumin ominaisuutta lisätä sähkövastustaan suuren rasituksen alaisena käytetään hyväksi myös seismologisissa mittareissa.¹

Taulukko 7. Ytterbiumin luonnolliset isotoopit esiintymisprosenttiosuuksineen³⁰

Isotooppi	¹⁶⁸ Yb	¹⁷⁰ Yb	¹⁷¹ Yb	¹⁷² Yb	¹⁷³ Yb	¹⁷⁴ Yb	¹⁷⁶ Yb
Esiintymisosuus (%)	0,1	3,0	14,3	21,8	16,1	31,8	12,8

2.1.17 Lutetium

Metallinen lutetium (Lu) on hopeanvalkoinen alkuaine, jonka järjestysluku on 71 ja atomipaino 174,9668 u. Alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä lutetium sijoittuu ryhmään 3 ja jaksoon 6. Lutetiumin löytäjä on ranskalainen Georges Urbain, joka erotti Marignacin epäpuhtaasta ytterbiumoksidista ytterbiumia ja lutetiumia vuonna 1907. Samoihin aikoihin myös Carl Auer von Welsbach löysi itsenäisesti ytterbiumia ja lutetiumia, joita hän nimitti aldebaraniumiksi ja cassiopeiumiksi. Lutetiumin nimi tulee kreikankielisestä sanasta *Lutetia*, joka tarkoittaa Urbainin kotikaupunkia Pariisia.^{10,31}

Lutetium on toiseksi harvinaisin REE-metalleista, kun sen pitoisuus maankuoressa on noin 0,56 ppm. Luonnossa olevasta lutetiumista 97,41 % on isotooppia ¹⁷⁵Lu ja 2,59 % isotooppia ¹⁷⁶Lu. Lutetium on kallein harvinaisista maametalleista, koska sitä on vain pieniä määriä mineraaleissa muiden REE-metallien kanssa ja sitä on erittäin vaikea erottaa muista harvinaisista maametalleista. Kalliin hinnan vuoksi lutetiumin käyttö on vähäistä, mutta sitä voidaan käyttää metalliseoksissa ja erityisesti katalyyttinä esimerkiksi krakkauksessa, alkyloinnissa tai polymeroinnissa.³¹

2.2 Raaka-aineet

2.2.1 Mineraalit

Harvinaisten maametallien mineraalit (REM; rare earth minerals) ovat mineralogisesti ja kemiallisesti monimutkaisia, ja hyvin usein myös radioaktiivisia. Tällä hetkellä tunnetaan yli 200 REM-lajia, jotka voidaan luokitella useisiin eri mineraaliluokkiin. Taulukossa 8 esitetään mineraaliluokkakajakoja, mihin on poimittu osa REM-lajeista, joilla

on joko kaupallista merkitystä tai mahdollisesti potentiaalia kaupalliseen merkitykseen. Taulukossa on myös mineraalien keskimääräiset harvinaisten maametallien pitoisuudet, jotka ilmoitetaan yleensä harvinaisen maametallin oksidina (REO; rare earth oxide), sekä myös torium- ja uraanipitoisuudet, jos nämä ovat tiedossa.^{32,33}

Taulukko 8. Kaupallisesti potentiaalisia REE-mineraaleja (muokattu viitteestä 32)

Mineraali	Kaava	REO %	ThO ₂ %	UO ₂ %
<i>Karbonaatit</i>				
Ankyliitti	Sr(REE)(CO ₃) ₂ (OH)·(H ₂ O)	46–53	0–0,4	0,1
Bastnäsiitti	(REE)CO ₃ F	70–74	0–0,7	–
Parisiitti	Ca(REE) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	59	0–0,5	0–0,3
<i>Oksidit ja hydroksidit</i>				
Eukseniitti	(REE,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti) ₂ (O,OH) ₆			
Fergusoniitti	YNbO ₄	42–52	0–0,9	1–2,5
Lopariitti	(REE,Na,Ca)(Ti,Nb)O ₃	32–34	0,8	–
Samarskiitti	(REE,Fe,Mn,Ca,U,Th,Zr)(Nb,Ta) ₂ (O,OH) ₆			
<i>Fosfaatit</i>				
Florensiitti	(REE)Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	18–32	1,4	–
Monatsiitti	(REE)PO ₄	35–71	0–20	0–16
Ksenotiimi	YPO ₄	52–57	0,4	0–5
<i>Silikaatit</i>				
Allaniitti	Ca(REE,Ca)Al ₂ (Fe ²⁺ ,Fe ³⁺)(Si ₃ O ₁₁)O(OH)	3–51	0–5	0–3
Gadoliniitti	Y ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	51–55	0–0,9	–
Tshevkiniitti	(Ca,Ce,Th) ₄ (Fe ²⁺ ,Mg) ₂ (Ti,Fe ³⁺) ₃ Si ₄ O ₂₂	40–45	0,7–0,8	–
Zirkoni	(Zr,REE)SiO ₄	0–10,5	0–2	0–5

Yksittäisessä mineraalissa REE-pitoisuutta hallitsee yleensä joko LREE tai HREE. Mineraaleja, joissa LREE hallitsee, ovat esimerkiksi bastnäsiitti, monatsiitti, allaniitti, lopariitti sekä ankyliitti. HREE-osuuksiin painottuvia mineraaleja ovat vuorostaan muun muassa gadoliniitti, ksenotiimi, samarskiitti ja eukseniitti. Useat maailman REE-varannoista sisältävät kuitenkin kahta tai useampaa REM:a, mikä nostaa varantojen hyödyntämiskustannuksia. Tämän vuoksi REE-varannot, joissa harvinaiset maametallit ovat keskittyneet lähinnä yhteen mineraalilajiin, saavat kilpailuetua muihin verrattuna. Nykyhetkeen mennessä maailman REE-kaivokset ovatkin rakentuneet valtaosin yhden

mineraalilajin malmivarantoihin, ja tällä hetkellä kaivokset tuottavat pääasiassa bastnäsiitti-, monatsiitti- ja ksenotiimimalmeja. Esimerkiksi Kiinan Bayan Obo sekä Yhdysvaltojen Mountain Pass tuottavat lähinnä bastnäsiittimalmia. Australian potentiaalisimmat kaivosvarannot sisältävät vuorostaan pääasiassa monatsiittia ja joitain ksenotiimejä. Myös Kiinassa ja Malesiassa on joitakin ksenotiimivarantoja.^{9,32}

2.2.1.1 Bastnäsiitti

Bastnäsiitti on fluorikarbonaattimineraali [(REE)CO₃F], joka sisältää paljon harvinaisia maametalleja oksideina. REO-pitoisuus bastnäsiitissä on noin 70 %, mistä valtaosa on ceriumia, lantania, praseodyymiä ja neodyymiä. Bastnäsiitin REO:sta vain noin 2,25 % on muita harvinaisia maametalleja kuin edellä mainittuja neljää pääkomponenttia. Bastnäsiitti on nykyisin harvinaisten maametallien pääasiallinen mineraalilähde, koska sekä maailman suurin REE-kaivos (Kiinan Bayan Obo) että Yhdysvaltojen suurin REE-kaivos (Mountain Pass) tuottavat bastnäsiittimalmia. Taulukossa 9 on esitetty näiden kahden kaivoksen bastnäsiitin keskimääräinen REE-koostumus. Bayan Obon osuus koko maailman REE-tuotannosta oli vuonna 2005 peräti 45 %, vaikka bastnäsiitti on vain Bayan Obossa rautamalmituotannon sivujätemineraali.³⁴ Bastnäsiitin asemaa pääasiallisena REO-lähteenä auttaa myös se, että bastnäsiitissä on radioaktiivisista aineista vain hyvin vähän toriumia, jolloin sen käsittely ei kohtaa radioaktiivisten aineiden käsittelyn ongelmia.³⁵

Taulukko 9. Mountain Passin ja Bayan Obon bastnäsiitin keskimääräinen koostumus (%)³⁴

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Muut REE:t
Mountain Pass, Yhdysvallat	33,8	49,6	4,1	11,2	0,9	0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	jokaista < 0,1
Bayan Obo, Kiina	23,0	50,0	6,2	18,5	0,8	0,2	0,7	0,1	0,1	jokaista < 0,1

Bastnäsiittia esiintyy tyypillisesti pegmatiitti-, karbonaatti- ja hydrotermisissä malmiesiintymissä. Bastnäsiittivarantoja löytyy ympäri maailmaa, joista tärkeimmät ovat jo aiemmin mainitut Bayan Obo Kiinassa ja Mountain Pass Yhdysvalloissa. Kanadan yhdessä lupaavimmassa REE-varannossa, Nechalachossa, bastnäsiitti on myös yksi mineraaleista.³⁶ Muita varantoja löytyy muun muassa Pakistanista, Turkista ja Afrikan maista. Myös Ruotsin historiallisessa Riddarhyttanin Bastnäs-kaivoksessa bastnäsiitti oli yksi mineraaleista, ja bastnäsiitti onkin saanut nimensä kyseisen kaivoksen mukaan.

2.2.1.2 Monatsiitti

Monatsiitti on fosfaattimineraali, jonka REO-pitoisuus on noin 70 %. Monatsiitin yleiskaavaksi esitetään usein (REE)PO₄, mutta sen yksityiskohtaisempi kaava³⁷ on [(LREE,Th,U,Ca)(P,Si)O₄]. Monatsiitti sisältää bastnäsiitin tapaan eniten ceriumia, lantaania, praseodyymia sekä neodyymia, ja näiden neljän osuus kokonais-REO:sta on 84–95 %. Taulukossa 10 on esitetty esimerkiksi Green Cove Springin (Florida, Yhdysvallat) monatsiittihiekan REE-pitoisuudet. Merkittävin haitallinen epäpuhtaus monatsiitissa on torium, koska se tekee siitä radioaktiivisen. Monatsiitin toriumin vaihteluväli on 4–12 %. Monatsiitti sisältää myös uraania, mutta sen määrä on huomattavasti toriumia pienempi. Monatsiitin korkea radioaktiivisuus on usein taloudellinen haaste sen kannattavalle talteenotolle, koska radioaktiivisen mineraalin louhiminen ja käsittely on kallista johtuen radioaktiivisen jätteen/sivuvirran syntymisestä. Radioaktiivinen jäte vaatii erityisiä hävitysmenetelmiä, jotta siitä ei aiheutuisi terveydellisiä ongelmia tai ympäristöhaittoja.^{32,34}

Monatsiittia löytyy useista REE-varannoista ympäri maailmaa. Esimerkiksi Australian potentiaalisimmat kaivosvarannot sisältävät pääasiassa monatsiittia ja myös Bayan Obossa on pieni osa REM:sta monatsiittia. Tärkeimpiä monatsiittivarantoja ovat kuitenkin hiekkaesiintymät, koska valmiin hiekan käsittely on taloudellisesti edullista. Monatsiittihiekkoja löytyy muun muassa Intiasta, Brasiliasta, Etelä-Afrikasta, Malesiasta, Venäjältä sekä Yhdysvalloista. Yhdysvaltojen monatsiittihiekka-alueita löytyy esimerkiksi Floridan, Pohjois-Carolinan, Idahon ja Wyomingin osavaltioista.^{34,38}

Taulukko 10. Green Cove Springin monatsiittihiekan keskimääräinen koostumus (%)³⁴

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Muut REE:t
Green Cove Spring	17,5	43,7	5,0	17,5	4,9	0,2	6,0	0,3	0,9	2,5	jokaista ≤ 0,1

2.2.1.3 Ksenotiimi

Ksenotiimi on yttriumfosfaattimineraali, jonka suurpiirteinen yleiskaava on YPO₄. Kaavaksi voidaan kirjoittaa myös [(Y,HREE,U,Th)(P,Si)O₄], mikä kertoo tarkemmin ksenotiimin koostumuksesta. Ksenotiimin REE-pitoisuudet ovat painottuneet siis raskaisiin harvinaisiin maametalleihin. Tämän vuoksi ksenotiimi on tärkeä REE-mineraali, vaikka sitä esiintyy harvinaisemmin kuin LREE-painotteisia bastnäsiittia tai monatsiittia. Ksenotiimissa voi olla myös merkittävä määrä uraania verrattuna toriumin

määrään. Taulukossa 11 on esitetty vielä *Lehat Malaysia*-varannon ksenotiimin keskimääräinen REE-koostumus.^{34,37}

Taulukko 11. Lehat Malaysian ksenotiimin keskimääräinen koostumus (%)³⁴

Alkuaine	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Pitoisuus (%)	1,2	3,1	0,5	1,6	1,1	< 0,1	3,5	0,9	8,3
Alkuaine	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y			
Pitoisuus (%)	2,0	6,4	1,1	6,8	1,0	61,0			

Ksenotiimia on sivumineraalina useissa kivilajeissa, kuten graniiteissa ja pegmatiiteissa. Lisäksi se on yleinen mineraali silikaattisissa sedimenttikivissä.³⁹ Ksenotiimia esiintyy usein monatsiitin rinnalla samoissa varannoissa, missä sen pitoisuus on 0,5–5,0 % monatsiitin pitoisuuksista. Tämän vuoksi ksenotiimia otetaankin talteen usein monatsiittiprosessoinnin sivutuotteena. Ksenotiimia louhitaan esimerkiksi osassa Brasilian, Australian, Intian, Etelä-Afrikan ja Malesian kaivoksissa.^{13,34}

2.2.1.4 Allaniitti

Allaniitti on silikaattimineraali, joka kuuluu tarkemmin luokiteltuna sorosilikaattien epidoottiryhmään. Epidoottiryhmän mineraalien perusrakenne sisältää yksittäisiä SiO_4 -tetraedreja sekä kahden tetraedrin yhteisen kulman kautta sitoutuneita Si_2O_7 -ryhmiä. Perusrakenteen sisälle jää kahdenlaisia A-alueita ja kolmenlaisia M-alueita. Epidoottiryhmän yleinen kaava on tällöin $\text{A}_1\text{A}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3[\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7/\text{O}/\text{OH}]$, missä M-alueet ovat oktaedrisessa koordinaatiossa ja A-alueet suuremmissa koordinaatioissa. Kaava voidaan myös lyhentää $\text{A}_1\text{A}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3[\text{Si}_3\text{O}_{11}/\text{O}/\text{OH}]$. A-alueilla pääalkuaineita ovat Ca, Sr, Pb, Mn, Th, REE tai U ja M-alueilla Al, Fe, Mn, Mg, Cr tai V. Allaniitissa A-alueilla on pääasiallisesti kalsiumia sekä REE:tä ja M-alueilla alumiinia sekä rautaa. Taulukossa 12 on esitetty vielä ihanteelliset kaavat sekä epidootille että REE-rikaille epidoottiryhmän mineraaleille. REE-rikkaissa epidoteissa REE:tä on aina mineraalin rakenteessa useampia painoprosentteja.^{40,41}

Allaniitti on yleinen sivumineraali useissa kivilajeissa, kuten esimerkiksi graniitissa, granodioriitissa ja monzoniitissä. Allaniittia esiintyy myös liuskeissa, gneisseissä, amfiboliiteissa sekä happamissa vulkaanisissa kivissä. Lisäksi allaniittia voi olla pieniä määriä raskaissa mineraalihiekoissa, kuten Idahon monatsiitti-hiekkaesiintymässä.

Allaniitin REE-pitoisuutta hallitsevat kevyet harvinaiset maametallit, mutta kuten kaikki muutkin REM:t myös allaniitti sisältää aina vähäsen kaikkia REE:tä. Harvinaisista maametalista allaniitti sisältää yleensä eniten lantaania, ceriumia ja neodyymia, joita voi olla kutakin useita painoprosentteja. Allaniitti onkin yhdessä monatsiitin kanssa tärkeimpiä LREE:n isäntämineraaleja maankuoressa. Radioaktiivisista alkuaineista allaniitti voi sisältää toriumia kohtuullisen paljon, usein jopa 2–3 painoprosenttia. Myös uraania esiintyy allaniitissa, mutta tyypillisesti pienemmissä pitoisuuksissa kuin toriumia.^{41,42}

Allaniittia on louhittu Queenslandissa Mary Kathleenin uraaniesiintymän yhteydessä vuosina 1956–1982, missä sen malmista otettiin talteen 10 000 tonnia uraania ja 200 000 tonnia REO:a. Myös muualla on taloudellisesti potentiaalisia alueita, joissa voisi olla mahdollisuuksia louhia allaniittia REE:n talteenottamiseksi.⁴¹ Esimerkiksi Kanadan Foxtrot-esiintymässä, missä allaniitti on yksi tärkeä REE-kantaja, on tutkittu REE:n talteenottoa.⁴³

Taulukko 12. Ihanteelliset kaavat epidootille ja REE-rikkaille epidootiryhmän mineraaleille⁴¹

	A(1)	A(2)	M(1)	M(2)	M(3)	T	O(4)	
Epidootti	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Allaniitti	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Ferriallaniitti	Ca ²⁺	REE ³⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Oksiallaniitti	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Si ₃ O ₁₁	O	O
Dollasiitti	Ca ²⁺	REE ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Si ₃ O ₁₁	F	OH
Khristoviitti	Ca ²⁺	REE ³⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Si ₃ O ₁₁	F	OH
Androsiitti	Mn ²⁺	REE ³⁺	Mn ³⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH
Dissakisiitti	Ca ²⁺	REE ³⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Si ₃ O ₁₁	O	OH

2.2.2 Muut lähteet

Harvinaisten maametallien kysyntä nousee jatkuvasti, koska REE:t ovat välttämättömässä asemassa puhtaan energian ratkaisuisissa. Lisäksi harvinaiset maametallit ovat paljon käytettyjä elektroniikassa, joiden määrä kasvaa koko ajan maailman kehittyessä ja siirryttäessä yhä enemmän mobiilimaailmaan. Kuitenkin vain pieni osa maailman REM-varannoista on tällä hetkellä taloudellisesti ja kustannustehokkaasti hyödynnettävissä. Tämän vuoksi monet maat on pakotettu kehittämään uusia kierrätystekniikoita ja -lähteitä riittävien REE luonnonvarojen

säilyttämiseksi. Tutkimusta aiheen parissa onkin tehty paljon, mutta tutkimustulosten siirtäminen laboratoriomittakaavasta käytäntöön on ollut vähäistä. Syitä tähän on pääasiassa romun tehoton keräys, teknologiset ongelmat ja kierrätyksen kannustimien puute. Ja tässä yhteydessä romulla tarkoitetaan erilaisten tuotantoprosessien sivu- tai jätevirtoja, kaatopaikkojen materiaalia sekä käytöstä poistuneita kulutus- ja/tai teollisuustavaroita.^{13,44,45}

Harvinaisten maametallien kierrätyksessä painopiste on REE:n kolmessa pääsovelluksessa, jotka ovat kestopagneetit, lamppujen loisteaineet sekä akut, koska nämä edustavat yli 80 % REE-tuoteryhmien markkinasta. Näistä kolmesta pääsovelluksesta kierrätyspyrkimykset ja lisätutkimukset olisi hyvä keskittää erityisesti kahdelle ensimmäiselle tuoteryhmälle, koska REE:tä sisältävien akkujen kierrätykselle on jo olemassa useita tekniikoita. Muita mahdollisia REE-kierrätysmateriaaleja olisivat muun muassa katalyytit, kiillotusaineet, optiset lasit sekä teollisuusjätteet, kuten fosforigipsi ja punainen muta.^{44,46}

Harvinaisten maametallien kierrättämisellä edesautettaisiin myös paria muuta ongelmanratkaisua kuin pelkästään REE:n tehokkaan käytön ja saannin varmistamista. Ensinnä kierrätys auttaisi niin kutsuttuun tasapaino-ongelmaan, joka liittyy REM:n louhinnasta saatavien eri harvinaisten maametallien epätasaiseen jakautumiseen. Tasapaino-ongelmasta puhutaan esimerkiksi siis silloin, kun LREE painotteista REM:a louhitaan ensisijaisesti neodyymin vuoksi. Tällöin neodyymiä on yleensä REM:ssa suhteellisesti vähemmän kuin lantaania tai ceriumia, jolloin markkinoille tuotetaan ylimäärin lantaania/ceriumia. Kierrättämällä neodyymiä lantaanin/ceriumin ylimäärää saataisiin laskettua, kun tällöin uutta REM:a ei pitäisi louhia niin paljoa. Toiseksi kierrätys auttaisi myös REM-louhinnasta syntyviin ympäristöongelmiin, kun kierrätettävästä materiaalista ei tulisi esimerkiksi enää uudelleen radioaktiivista tai raskasmetallista jätettä käsiteltäväksi.^{44,45}

2.3 REE:n varannot, tuotanto ja markkinat

Kaupallisia REE-tuotteita valmistettiin ensimmäisen kerran 1880-luvulla Ruotsissa ja Norjassa. Pian myös Brasilia, Intia sekä Yhdysvallat liittyivät REE-tuotteiden valmistajiin, mutta aina 1960-luvulle saakka REE-tuotteilla ei päässyt kiinni suuriin tuottoihin. Vasta 60-luvun puolivälissä REE:ien kysyntä lähti nopeaan kasvuun ensimmäisten väritelevisioiden tullessa pikkuhiljaa markkinoille. Tällöin harvinaisten

maametallien markkinat alkoivat kiinnostaa enemmän sekä Yhdysvaltoja että Kiinaa, mikä lisäsi REE:n varantojen ja talteenoton tutkimista.¹²

2.3.1 Varannot

Harvinaiset maametallit ovat levittäytyneet ympäri maapalloa, ja maailman REE-varantojen kokonaismäärän on arvioitu olevan noin 120 miljoonatonnia. REE-varantoja löytyy muun muassa Kiinalta, Yhdysvalloilta, Australialta ja Venäjältä. Kiinan varantojen osuus kokonaismäärästä on noin 34 %, joka tekee varantojen määräksi 44 miljoonatonnia. Yhdysvalloilla varantoja on 1,4 miljoonatonnia, Australialla 3,3 miljoonatonnia ja Venäjällä 12 miljoonatonnia. Muita maita, joilla on merkittäviä REE-varantoja, ovat muun muassa Intia, Brasilia ja Kanada.^{5,47} Euroopassa suurimmat varannot löytyvät Grönlannista ja Ruotsista. Muita pienempiä varantoja löytyy esimerkiksi Norjasta, Turkista ja Saksasta, mutta myös Suomesta löytyy muutama pieni varanto.^{3,7} Taulukossa 13 on esitetty vielä maailman REE-varantojen jakautumista.

Taulukko 13. Maailman REE-varannot tonneina⁴⁷

Yhdysvallat	1 400 000
Australia	3 300 000
Brasilia	22 000 000
Kanada	830 000
Kiina	44 000 000
Grönlanti (Tanska)	1 500 000
Intia	6 900 000
Venäjä	12 000 000
Etelä-Afrikka	790 000
Tansania	890 000
Vietnam	22 000 000
Muut maat	310 000
Maailman varannot yhteensä	120 000 000

Kiinan ensimmäinen REE-varanto löydettiin Bayan Obosta jo vuonna 1927, mutta REE-rikasteiden tuotanto aloitettiin siellä kuitenkin vasta 1957. Tämän jälkeen nykypäivään mennessä Kiinasta on löydetty REE-varantoja kahdenkymmenen yhden Kiinan provinssin tai itsehallintoalueen alueilta. Kiinan suurimmat REE-varannot ovat

Bayan Obo ja Maoniuping, jotka molemmat koostuvat pääosin bastnäsiittimineraalista, jolloin niiden tuotanto painottuu kevyisiin harvinaisiin maametalleihin. Kiinan Kaakkois-provinsseissa löytyy useita varantoja, joiden varantotyyppinä on ioni-adsorptiosavi. Näitä varantoja arvostetaan paljon korkean HREE-pitoisuuden vuoksi. Ioni-adsorptiovarantoja ovat muun muassa Jiangxin, Fujianin, Guangdongin ja Weishanin varannot.^{7,48,49}

Yhdysvaltojen suurin varanto on Mountain Pass Kalifornian San Bernardino Countyssa, missä päämineraalina on bastnäsiitti. Mountain Pass on myös Yhdysvaltojen ainoa varanto, missä on tuotantoa käynnissä tällä hetkellä. Mountain Passin tuotanto alkoi 1952, ja kaivos ehdittiin sulkea jo kertaalleen vuonna 2002 alhaisten REE-hintojen sekä ympäristölupien liittyvien kysymysten vuoksi. Mountain Passin varanto otettiin kuitenkin uudelleen käyttöön 2012 ensin kolmen vuoden ajaksi, minkä jälkeen se suljettiin jälleen kolmeksi vuodeksi ennen kuin avattiin kolmannen kerran vuoden 2018 alkupuolella. Yhdysvaltojen muita REE-varantoja, missä on meneillään myös tutkimushankkeita, ovat esimerkiksi Bokan Mountain Alaskassa, Diamond Creek Idahossa, Thor Mine Nevadassa sekä Bear Lodge Wyomingissa.^{47,48}

Australialla on paljon monatsiittivarantoja, mutta niitä ei ole otettu tuotantoon, koska on haluttu välttää radioaktiivisen jätteen syntymistä ja niistä aiheutuvia ongelmia. Australiassa kuitenkin tuotetaan REO:a Lynas Corporation -yhtiön toimesta, joka on toiminut vuodesta 2011 Mount Weldin karbonaattivarannossa. Lisäksi viime vuosina myös Nolans Boren sekä Dubbo Zirconian REE-varannoissa on ollut tuotannonkäynnistysprojekteja.⁴⁸

Muista maista Venäjän merkittävin varanto on Lovozero, missä päämineraali on lopariitti. Intiassa suurimmat varannot ovat monatsiittiin keskittyvät Manavalakurichi ja Chavara. Brasilian Buena Norté on yksi tärkeimmistä ja toiminnassa olevista varannoista Etelä-Amerikassa, ja Kanadassa vuorostaan potentiaalisimpia varantoja ovat Nechalachon fergusoniiittivaranto sekä Hoidas Laken allaniitti- ja apatiittipitoinen varanto.^{5,7,48}

2.3.2 Tuotanto

2.3.2.1 REE-kaivokset ja niiden taloudellisista edellytyksistä

REE-kaivoksen taloudellisen kannattavuuden määräävät kolme kriteeriä, jotka ovat REM:n tonnimäärä varannossa, REM:n laatu sekä REM:n puhdistamisen ja

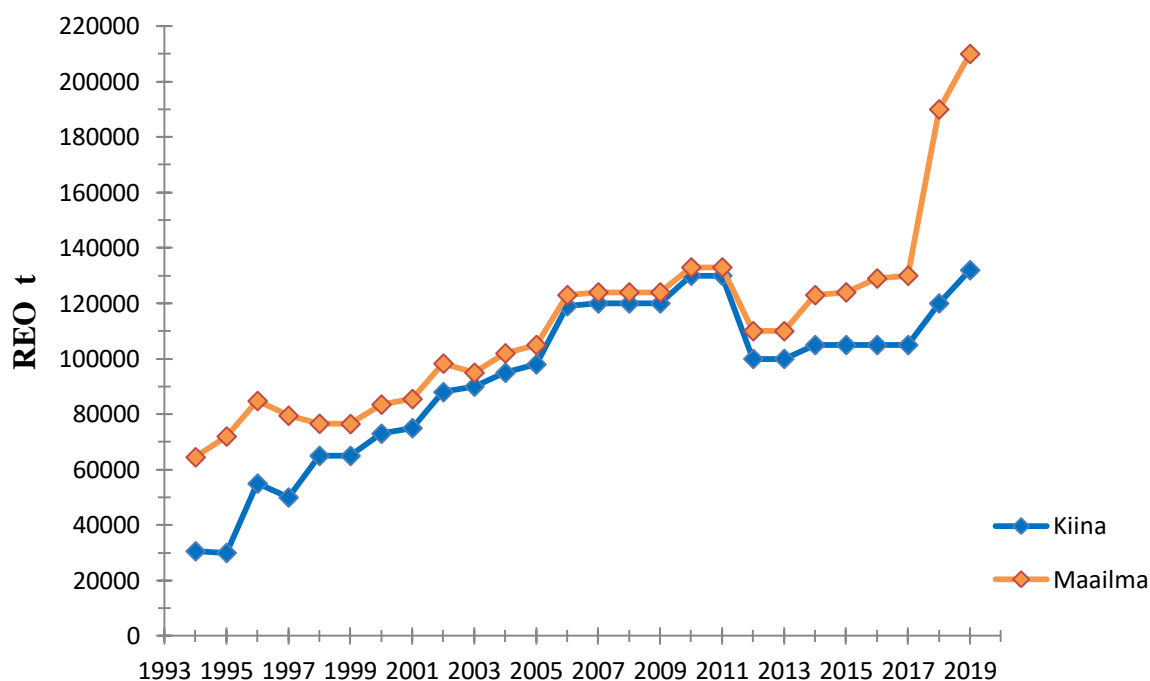
jalostamisen kokonaiskustannukset. On arvioitu, että REE-kaivos voi olla taloudellisesti kannattava, jos matalalaatuista (REO-pitoisuus < 5 %) ja mineralogialtaan tuttua REM:a on suuret varannot tai jos on kohtuulliset varannot korkealaatuista REM:a. Puhdistamisen ja jalostuksen kokonaiskustannuksissa merkittävä tekijä on radioaktiivisen toriumin käsittely- ja varastointikustannukset, koska lähes kaikissa maailman REE-varantojen malmeissa on ainakin jonkin verran toriumia.⁵ Lisäksi hiekka- ja savivarannot ovat edullisempia hyödynnettäviä kuin louhittavat mineraalivarannot, koska tällöin säästetään louhimisen ja murskauksen kustannuksissa.

Maailman tämän hetken REE-kaivokset ovat keskittyneet neljän varantotyyppiluokan ympärille; bastnäsiitin, monatsiitin, ksenotiimin ja ioni-absorptiosaven. Jos varanto ei kuulu näihin neljään tyyppiin, niin varannon mahdollisessa hyödyntämisessä tarvitaan enemmän mineraalien metallurgista testausta että malmin prosessoimisen tutkimusta.⁵

2.3.2.2 Tuotanto maailmanlaajuisesti

Harvinaisten maametallien kysyntä on noussut jatkuvasti REE:n käyttökohteiden määrän lisääntyessä, jolloin myös REE-tuotanto on kasvanut voimakkaasti viime vuosikymmenien aikana. Valtioista Kiina on hallinnut REE-tuotantoa 90-luvun alkupuolelta alkaen, jolloin se lisäsi omaa tuotantoaan muun maailman vähentäessä sitä. Esimerkiksi vuonna 1994 maailman kokonaistuotanto oli 64500 tonnia REO:a, mistä Kiinan osuus oli 30 600 tonnia eli noin 48 %. Vuosituhannen vaihtuessa Kiina oli kasvattanut tuotantoaan 73000 tonniin, jolloin se hallitsi tuotantolukuja jo 82 % osuudellaan koko maailman tuotannon ollessa 89 000 tonnia. Kiinan mahti REE-tuotannossa kasvoi edelleen tästäkin, kun vuonna 2006 Kiinan tuotanto oli 120000 tonnia, jolloin sen osuus maailman 123000 tonnista oli jo 98 %.^{49,50} Tämän jälkeen tuotantotilanne pysyi samankaltaisena aina vuoteen 2011 saakka, jolloin Kiinan hallitus asetti uusia standardeja REE:ien tuotantoon ja vientiin. Uusien standardien myötä tuotanto Kiinassa tippui noin neljänneksen. Kiina perusteli uusia standardejaan puhtaasti ympäristönsuojelun näkökannalta, eikä lainkaan taloudellisten vipuvaikutusten vuoksi. Tuotantoleikkaukset aiheuttivat kuitenkin suuria hinnankorotuksia REE-tuotteille.⁴⁸⁻⁵¹ Samoihin aikoihin muu maailma heräsi siihen, että Kiinan yksinhallinta REE:ien ympärillä ei voi jatkua enää samankaltaisena. Tällöin todettiin, että Kiinan yksinhallinnan vuoksi REE:ien saatavuus on riskialttiin tuonnin varassa, johon voivat vaikuttaa liiaksi poliittiset jännitteet, taloudelliset riskit sekä muut globaalit tapahtumat. Tämän seurauksena muun muassa EU:ssa, Yhdysvalloissa, Kanadassa sekä Australiassa aloitettiin uusia tutkimushankkeita ja tuotantoprojekteja REE:ien

ympärillä.⁵⁻⁷ Kuitenkin vasta parin viime vuoden aikana Kiina on pikkuhiljaa menettämässä REE:ien tuotannon yksinhallintaansa, vaikka edelleen vuonna 2019 Kiinalla oli noin 60 % osuus maailmantuotannosta. Kuvassa 2 on vielä esitetty Kiinan ja maailman REE-tuotannon kehitystä sekä taulukossa 14 on tarkemmin jaoteltu REE-tuotannon jakautumista eri maille viime vuosien ajalta.



Kuva 2. Kiinan sekä maailman REE-tuotannon kehitys 1994–2019.⁵⁰

Taulukko 14. Maailman REE-tuotanto tonneina REO-ekvivalenttina ilmoitettuna^{47,52}

	2016	2017	2018	2019
Yhdysvallat	–	–	18 000	26 000
Australia	15 000	20 000	21 000	21 000
Brasilia	2 200	2 000	1 100	1 000
Burma (Myanmar)	–	–	19 000	22 000
Kiina (laillisesti tuotettu)	105 000	105 000	120 000	132 000
Intia	1 500	1 500	2 900	2 900
Venäjä	2 800	3 000	2 700	2 700
Thaimaa	1 600	1 600	1 000	1 800
Vietnam	220	100	920	900
Muut maat	680	300	3 380	2 700
Yhteensä (pyöristetty)	129 000	133 000	190 000	213 000

Vaikka Kiinan tuotanto on kasvanut viime vuosikymmeninä moninkertaiseksi, niin siitä huolimatta kiinalaiset toimijat ovat ilmoittaneet kamppailevansa taloudellisen kannattavuuden kanssa. Taloudellisuutta painaa alaspäin sekä Kiinan eri provinssien että yritysten välinen keskinäinen kilpailu, mikä on johtanut korkeisiin tuotantotasoihin matalilla liikevoitoilla. Kova kilpailutilanne on myös aiheuttanut Kiinan kansalliselle hallinnolle huolia, esimerkiksi mineraalivarantojen riittävyyden tai ympäristön suojelemisen kysymyksissä. Kiinan hallitus onkin tämän myötä asettanut harvinaisten maametallien oman maan tuottamiselle tuotantokiintiöitä. Näitä tuotantokiintiöitä on kuitenkin jatkuvasti rikottu kaivosyhtiöiden puolelta. Esimerkiksi on arvioitu, että vuonna 2016 Kiinassa tuotettiin 31500 tonnia laitonta REO:ta laillisen tuotantokiintiön (105000 t REO) päälle.^{7,49}

2.3.2.3 Tuotannon negatiiviset seuraukset

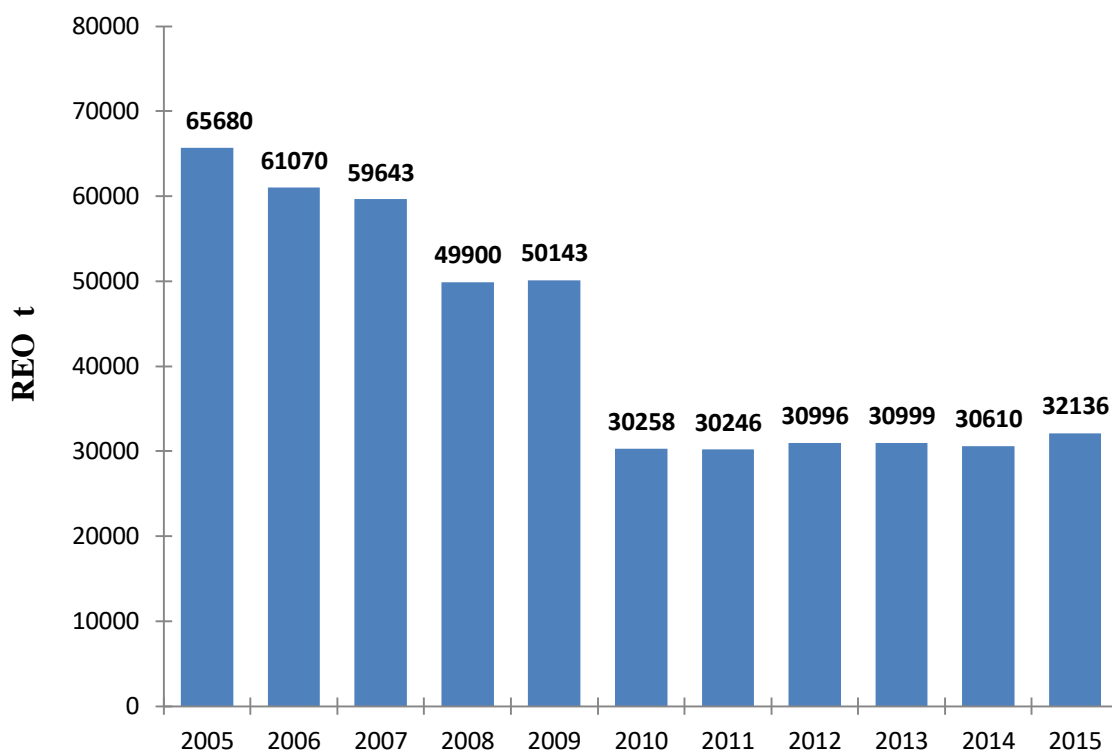
Harvinaisten maametallien louhimisella ja jalostamisella voi olla vakavia ja välittömiä negatiivisia vaikutuksia ympäristölle ja ihmisten terveydelle. Yksi suurimmista huolenaiheista on radioaktiivisen jätteen synty, joka muiden epäpuhtauksien, kuten pölyn ja raskasmetallien, kanssa voi aiheuttaa vakavia ympäristöhaittoja. On arvioitu, että yhden tonnin REE:n tuotannossa syntyisi 2000 tonnia haitallista jätettä sekä sen lisäksi 1000 tonnia saastunutta jätevettä. Jätteen syntymisen lisäksi REE:n tuotanto voi aiheuttaa kaivoksen alueen maaperän eroosiota, biodiversiteetin heikkenemistä sekä ilman, veden ja maaperän saastumista.⁴⁵

2.3.3 Markkinat

2.3.3.1 Kiinan viennistä

Kiinan hallitessa REE:ien tuotantoa se on samalla myös viennin markkinajohtaja. Kiinan suurimmat vientimaat ovat Japani, Yhdysvallat ja Ranska. Kiina säätelee tuotannon ohella myös REE:ien viennin määrää, mikä on huolettanut muita maita, koska sääntely on tiukentunut 2000-luvun aikana. Sääntelyä toteutettiin ensin vientikiintiöiden avulla, mitkä laskivat tasaisesti aina vuoteen 2010 saakka, jolloin vientikiintiötä pudotettiin entisestään lähes puoleen, noin 30000 tonniin. Vientikiintiöiden pienentymisen taustalla on Kiinan oman kotimaan kysynnän kasvu. Vuoden 2010 jälkeen Kiinan vientikiintiö pysyi samankaltaisena vuoteen 2015 saakka, jolloin vientikiintiöt korvattiin erilaisilla vientilisensseillä ja luonnonvaraveroilla. Vientikiintiöiden ohella Kiinan hallitus on kannustanut viemään myös mieluummin

jalostettuja REE-tuotteita kuin tuotantoketjun alkupään raaka-aineita.^{48,49,51} Kuvassa 3 on esitetty Kiinan kokonaisvientikiintiön kehitys vuosilta 2005–2015.



Kuva 3. Kiinan vientikiintiön kehitys 2005–2015.⁵³

Kiinan vientikiintiöiden vaihtelulla on ollut myös vaikutusta REE:ien hintoihin. Kun Kiina laski kiintiötään 2010, se nosti harvinaisten maametallien hintoja. Vastavuoroisesti, kun vientikiintiöt poistettiin vuoden 2015 aikana, REE:ien hinnat laskivat.⁵⁴

2.3.3.2 REE:ien hinnat

Harvinaisten maametallien hintojen jatkuva seuraaminen voi olla työlästä ja vaikeaa, koska harvinaisilla maametalleilla ei käydä julkista kauppaa. Hintaseurantaa tekee kuitenkin useat hintaseuranta- ja analytikkoyritykset, mutta heidän tuoreet tietonsa ovat saatavilla vain maksua vastaan. Hintaseurantaa vaikeuttaa myös se, että harvinaisia maametalleja myydään niin puhtaina metalleina kuin myös oksideina. Lisäksi myynissä on myös erilaisia seostiivisteitä, joissa eri REE:ien jakaumat vaihtelevat, jolloin myös niiden hinnat vaihtelevat hyvin paljon.⁵⁴ Taulukossa 15 on esitetty viime vuosien joitakin REE-hintoja, mutta niitä kannattaa tarkastella hieman varauksella, koska taulukkoon kootut hinnat ovat eri tahojen arvioita/oletuksia asiasta.

Taulukko 15. REE-tuotteiden hintoja viime vuosilta

Tuote	Puhtausaste	Argus ⁵⁵ (2017)		SMM ⁵⁶ (2019)		MineralPrices ⁵⁷ (2020)	
		Yksikkö	Hinta	Yksikkö	Hinta	Yksikkö	Hinta
La	≥ 99,0 %	\$/kg	6,16	¥/t	35500	¥/t	34000
La ₂ O ₃	≥ 99,5 %	\$/t	2416,00	¥/t	12450	¥/t	11750
Ce	≥ 99,0 %	\$/kg	6,30	¥/t	34500	¥/t	32500
CeO ₂	≥ 99,5 %	\$/t	2416,71	¥/t	12450	¥/t	11500
Pr	≥ 99,0 %	\$/kg	95,88	¥/t	690000	¥/t	645000
Pr ₂ O ₃	≥ 99,0 %	\$/t	85083,11	¥/t	355000	¥/t	320000
Nd	≥ 99,0 %	\$/kg	87,06	¥/t	337500	¥/t	372500
Nd ₂ O ₃	≥ 99,0 %	\$/t	66348,00	¥/t	267500	¥/t	292500
Sm	≥ 99,0 %	\$/kg	14,75	–	–	\$/kg	1,86
Sm ₂ O ₃	≥ 99,5 %	\$/kg	1,92	¥/t	12500	¥/t	12500
Eu ₂ O ₃	≥ 99,5 %	\$/kg	89,00	¥/kg	260	¥/kg	210
Gd	≥ 99,0 %	\$/kg	44,00	–	–	\$/kg	211,8
Gd ₂ O ₃	≥ 99,5 %	\$/t	43006,52	¥/t	145000	¥/t	169500
Tb	≥ 99,0 %	\$/kg	760,97	¥/kg	4055	¥/kg	5200
Tb ₄ O ₇	≥ 99,9 %	\$/kg	594,33	¥/kg	3155	¥/kg	4125
Dy	≥ 99,0 %	\$/kg	282,47	¥/kg	1795	¥/kg	2325
Dy ₂ O ₃	≥ 99,5 %	\$/kg	211,27	¥/kg	1485	¥/kg	1825
Er	≥ 99,9 %	–	–	–	–	\$/kg	26,43
Er ₂ O ₃	≥ 99,5 %	–	–	¥/t	149500	¥/t	157500
Y	≥ 99,9 %	\$/kg	34,75	¥/kg	225	¥/kg	235
Y ₂ O ₃	≥ 99,9 %	\$/t	3392,83	¥/t	19000	¥/t	20000
Sc	≥ 99,9 %	–	–	–	–	\$/kg	3458
Sc ₂ O ₃	≥ 99,9 %	–	–	–	–	\$/kg	46,44
Ferro-Dy	Dy 80 %	\$/kg	215,42	¥/t	1485000	–	–
Didyymi (Pr+Nd)	≥ 98,5 %	\$/kg	91,59	¥/t	340000	–	–
Akkumetalli-seos	≥ 99,0 %	–	–	¥/t	145000	¥/t	145000

Valuuttamuunnokset 19.5.2020 kursseilla: 1,00 \$ = 7,10 ¥ ; 1,00 \$ = 0,91 €

3 Mineraaleista tuotteiksi

3.1 Mineraalista mineraalirikasteeksi

3.1.1 Mineraalin louhinta ja murskaus

Mineraalirikasteen valmistaminen aloitetaan kiviaineksen louhimisella, missä mineraalilohkare irrotetaan peruskalliosta. Usein irrottaminen tehdään räjäyttämällä, esimerkiksi dynamiitin avulla. Louhittu kiviaines murskataan ja pyritään rikastamaan sellaisiksi fraktioiksi, joissa halutun mineraalin osuus sivumineraaleista on mahdollisimman suuri. Mekaanisessa murskauksessa kiviaines hienonnetaan puristusta ja/tai iskuälyä käyttäen pienemmiksi mineraalirakeiksi. Murskauksessa voidaan käyttää leuka-, kara-, kartio- tai iskumurskaimia. Leuka- ja karamurskaimia käytetään karkeamman murskeen tekemiseen, ja kartio- sekä iskumurskaimia yleensä pienemmän raekoon murskeen valmistamiseen.^{1,58} Murskaukseen käytettäviä työvälineitä ei käsitellä kuitenkaan tämän enempää tämän tutkielman laajuudessa.

3.1.2 Erotusmenetelmät ja rikastus

REM:ien erotteluun kiviainesmurskasta tai mineraalihiliekkaseoksesta on yleisesti käytetty neljää erotusmenetelmää, jotka ovat painovoimaerotus, magneettierotus, sähköstaattinen erottelu sekä vaahdotus. Teollisissa prosesseissa hyödynnetään hyvin usein useampaa erotusmenetelmää rakentaen monimutkaisiakin erotussarjamenetelmiä.³⁴ Esimerkiksi Egyptissä monatsiitin rikastamisessa käytetään painovoimaisen, magneettisen ja sähköstaattisen erotustekniikan yhdistelmää, jossa on yhteensä 14 erillistä vaihetta.⁵⁹

Painovoimainen erottaminen on tehokas ja laajalti käytetty rikastustekniikka yleisesti koko kaivosteollisuudessa. Se perustuu eri partikkelien koko- ja tiheyseroihin. Painovoimainen erottelu toimii usein hyvin REM:ien erottelussa, koska REM:illa on suurehkot ominaispainot ja kun REM:ien sivumineraalit ovat usein huomattavasti kevyempiä. Painovoimaerotus ei kuitenkaan toimi tehokkaasti erittäin hienojakoisille partikkeleille, mikä voi johtaa helposti REM-häviöihin. Painovoimaerotusta käytetään monissa REM:ien rikastusprosesseissa ympäri maailmaa, ja esimerkiksi Bayan Obossa painovoimaerotuksella erotetaan bastnäsiitti ja monatsiitti pois rautapitoisesta pohjaineraalista.³⁴

Magneettierotus on yleinen tekniikka REM:ien rikastamisessa, millä usein poistetaan materiaalista erittäin magneettisia sivumineraaleja. Muun muassa monatsiittihiekasta voidaan poistaa magnetiittia magneettierotuksella tai vaihtoehtoisesti bastnäsiitista rautapitoisia sivumineraaleja. Magneettierotuksella voidaan kuitenkin myös konsentroida voimakkaasti paramagneettisia REM:a, joita ovat esimerkiksi monatsiitti ja erityisesti ksenotiimi. Ksenotiimi voidaankin eristää magneettisen erotuksen avulla, mutta se ei ole aina edullisin vaihtoehto.³⁴

Sähköstaattisessa erotuksessa hyödynnetään mineraalien erilaisia sähkönjohtavuuseroja, joiden avulla erottuminen saadaan aikaan. Sähköstaattinen erotus on usein spesifinen erotusvaihe, jota käytetään vain silloin, kun muut tekniikat eivät ole riittävät. Esimerkiksi sähköstaattista erotusta käytetään ilmeniitin poistamiseen ksenotiimista, koska ilmeniitti on sähkönjohtava ja kun taas ksenotiimi ei ole sitä. Painovoimainen tai magneettinen erotus ei toimi ilmeniitin poistamiseen ksenotiimista, koska niillä on samankaltaiset ominaispainot sekä magneettiset ominaisuudet. Sähköstaattinen erotus olisi myös tehokas rikastuskeino monissa muissa tapauksissa, mutta sen käyttöä vähentää korkeat kustannukset. Suurin kustannuserä tulee rikastettavan materiaalin kuivaamisessa, koska kaikissa sähköstaattisuuteen perustuvissa erotusprosesseissa materiaalin täytyy olla täysin kuivaa.³⁴

Vaahdotus on yleisesti käytetty erotusmenetelmä harvinaisten maametallien hyödyntämisessä, ja erityisesti vaahdotusta on tutkittu paljon bastnäsiitin ja monatsiitin rikastuksen yhteydessä. Vaahdotuksessa mineraalilietteeseen synnytetään ilmakuplia, jotka kiinnittyvät haluttuihin mineraaleihin kokoojareagenssien kautta. Lopulta ilmakuplat nousevat lietteen pintaan rikastevaahdoksi, mikä voidaan poistaa erilleen lietteestä. Kokoojareagenssien lisäksi vaahdotuksessa käytetään hyväksi säännöstelyreagensseja, jotka rajoittavat kokoojareagenssien vaikutuksen haluttuihin mineraaleihin. Bastnäsiitin vaahdotuksessa kokoojareagensseina voidaan käyttää muun muassa hydoksaami-, rasva- tai dikarboksyylihappojen johdannaisia, ja säännöstelyreagensseina vuorostaan esimerkiksi natriumsilikaattia, lignosulfonaattia tai natriumkarbonaattia. Monatsiitin vaahdotuksessa kokoojareagenssit ovat usein samoja kuin bastnäsiitin tapauksessa johtuen näiden kahden mineraalin samankaltaisesta REE-jakaumasta, mutta säännöstelyreagensseissa on sitten enemmän eroa. Monatsiitin vaahdotuksen säännöstelyreagensseina on käytetty esimerkiksi natriumsulfidia, natriumoksaattia, natriumsilikaattia ja tärkkelysjohdannaisia.^{34,35} Myös muiden REM:ien vaahdotusta on tutkittu jonkin verran. Esimerkiksi Jordensin *et al.*⁶⁰

tutkimuksen mukaan allaniitin vaahdotus kvartsista onnistuu sopivissa olosuhteissa käyttämällä kokoojareagenssina dodekyyliamiinia. Samaisen tutkimuksen tuloksissa on merkille pantavaa, että allaniitin vaahdotus ei näyttäisi onnistuvan hydroksaamihappojohdannaisen kanssa. Tämä on yllättävää, koska yleisesti hydroksaamihapot ovat toimineet hyvin vaahdotettaessa erilaisia REE-mineraaleja.⁶⁰

3.2 Mineraalirikasteesta kemikaalirikasteeksi ja tuotteiksi

Hydrometallurgialla tarkoitetaan metallien valmistustapaa, missä käytetään hyödyksi vesikemiaa. Hydrometallurgiassa metalliraaka-aineita käsitellään happamalla tai emäksisillä liuoksilla, minkä tavoitteena on saada kiinnostavat metallit ensin liukenemaan raaka-aineesta ja myöhemmin saostumaan liuoksesta ulos mahdollisimman selektiivisesti. Metalliraaka-aineet voivat olla joko primäärisiä (esimerkiksi mineraaleja tai mineraalirikasteita) tai sekundäärisiä (esimerkiksi kierrätysmateriaalia). Harvinaisten maametallien hydrometallurgisissa käsittelyissä käytetyimmät menetelmät ovat erilaiset uutot, ioninvaihtomenetelmät sekä saostukset.¹³

3.2.1 Mineraalirikasteiden liuotus eli kiinteä-nesteuutto

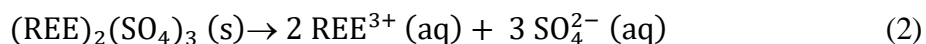
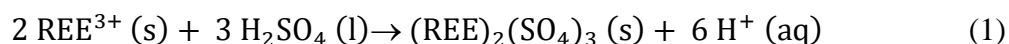
Kiinteä-nesteuutossa kiinteitä raaka-aineita uutetaan happamalla tai emäksisillä liuoksilla tavoitteena saada halutut metallit liukenemaan. Happamina uutoliuoksina käytetään yleisesti mineraalihappoja, missä metallit liuotetaan happojen suoloina eli sulfaatteina, klorideina tai nitraatteina.¹³ Harvinaisten maametallien liuotuksessa mineraalihapot toimivat hyvin, koska kaikki REE:t liukenevat suhteellisen helposti laimeisiin mineraalihappoihin vapauttaen samalla vetyä. REE:t liukenevat myös yleisimpiin orgaanisiin happoihin, mutta niissä liukenemisreaktio on huomattavasti hitaampi kuin mineraalihappojen kanssa.¹ Emäksisenä uutoliuoksena voidaan käyttää vuorostaan joissain tapauksissa natriumhydroksidia (NaOH), jota käytetään muun muassa monatsiitin liuotuksessa.¹³

Joissain tapauksissa kiinteä-nesteuutto harvinaisille maametalleille voidaan suorittaa myös suolaliuosten avulla. Esimerkiksi ioni-adsorboituneiden savien tapauksessa liuottimena on tunnetusti käytetty natriumkloridi- ja ammoniumsulfaattiliuoksia, joiden etuna on huomattavan nopea liukenemisprosessi. Madagaskarissa on myös kokeiltu käyttää liuottimena suoraan merivettä, millä saatiin tutkimusten jatkuessa kuitenkin jo 40 % saanto harvinaisille maametalleille.^{13,61}

Kiinteä-nesteuutossa liuotustehokkuutta voidaan yrittää parantaa säätelämällä liuotusparametreja. Liuotusparametreja ovat muun muassa lämpötila, liuotusaika, liuottimien väkevyys, liuotettavan materiaalin partikkelikoko sekä liuottimen ja liuotettavan raaka-aineen välinen neste/kiinteä-suhde. Lisäksi ulkoisella sekoittamisella voi olla positiivinen vaikutus liuotustehokkuuteen. Liuotusparametrien valinnoilla voidaan vaikuttaa myös epäpuhtauksien liukenemisosuuteen. Tapauskohtaisesti tutkimuksen arvoista voisi olla myös vaihteittaiset uutot, joissa pyrittäisiin ensin poistamaan raaka-aineesta epäpuhtauksia tai yksittäisiä mielenkiintoisia alkuaineita ennen varsinaisten metallifraktioiden uuttamista.

3.2.1.1 Rikkihappoliuotus

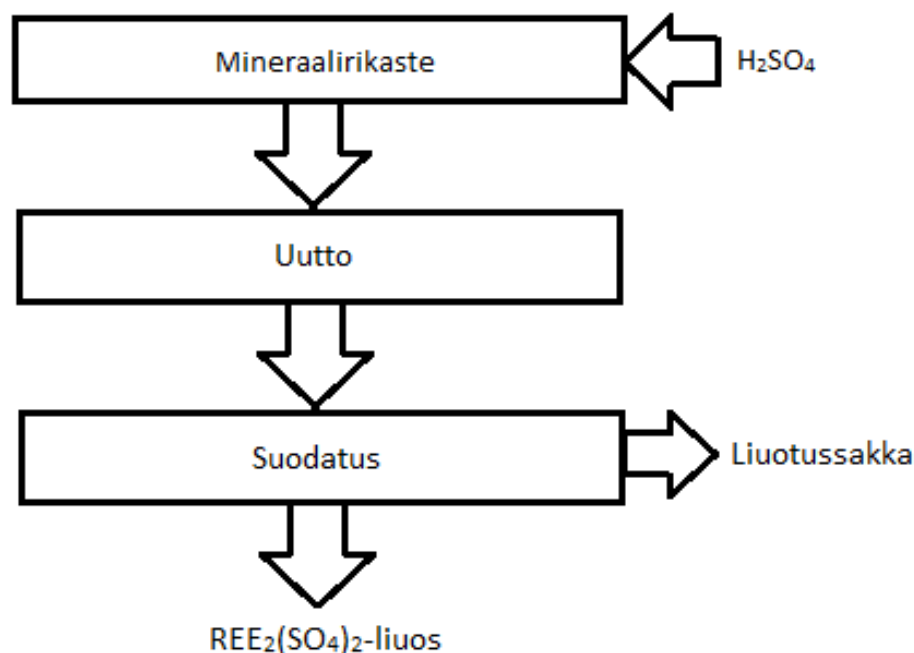
Rikkihappoliuotuksessa halutut metallit pyritään liuottamaan irti mineraalin rakenteesta sulfaatteina. Kaikki epäorgaaniset sulfaatit ovat vesiliukoisia lukuun ottamatta strontium-, barium-, lyijy- ja kalsiumsulfaatteja, jotka ovat niukkaliukoisia. Suorittamalla siis kiinteä-nesteuutto laimealla rikkihapolla REM:lle harvinaisille maametalleille tapahtuu reaktioyhtälöt 1 ja 2. Harvinaisten maametallien tapauksessa on kuitenkin huomionarvoista, että REE:t muodostavat yleisesti¹ kaksoissuoloja. Siksi onkin mahdollista, että liuotusprosessissa syntyisi myös kaksoissulfaatteja, jotka pahimmassa tapauksessa voivat alkaa saostumaan takaisin. Harvinaisten maametallien tunnettuja kaksoissulfaatteja ovat¹ muun muassa $[(\text{REE})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$ ja $[(\text{REE})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}]$. Kuvassa 4 on esitetty vielä yksinkertainen kaaviokuva REM-rikasteen rikkihappoliuotukselle.



REE-sulfaatit ovat melko hyvin liukenevia, mutta niiden liukoisuus vähenee lämpötilan noustessa. Tällöin usein matalat lämpötilat ovat parempia liuotukseen kuin korkeammat lämpötilat.¹ Erilaisten REM:ien kiinteä-nesteuutossa täytyy ottaa kuitenkin huomioon myös mineraalirakenteen hajoamiseen vaadittava energia, minkä vuoksi osa REM:sta saattaa vaatia korkeitakin lämpötiloja ennen kuin REE:t liukenevat mineraalien rakenteesta. Kokonaisprosessina REM:ien ja rikkihapon välisistä reaktioiden termodynamiikasta on hyvin vähän tutkimustietoa, jolloin ennakkoon parasta uuttolämpötilaa on vaikea arvata. Joidenkin mineraalien kohdalla termodynamiikkaa on

kuitenkin hieman tutkittu, ja esimerkiksi monatsiitin reaktio rikkihapon kanssa on eksotermisen prosessi.^{62,63}

On myös havainnointu, että liian korkea rikkihappopitoisuus vähentää REE-sulfaattien liukenemista.^{62,64} Esimerkiksi Perämäki⁶⁴ väitöskirjatutkimuksessaan huomasi, että liuotettaessa harvinaisia maametalleja lentotuhkasta optimaalisin rikkihappopitoisuus on 0,4 M. Liuotussaantojen heikkenemisen syynä rikkihappopitoisuuden noustessa voisi olla mahdollisesti se, että REE:t alkavat saostua takaisin kaksoissulfaatteina.

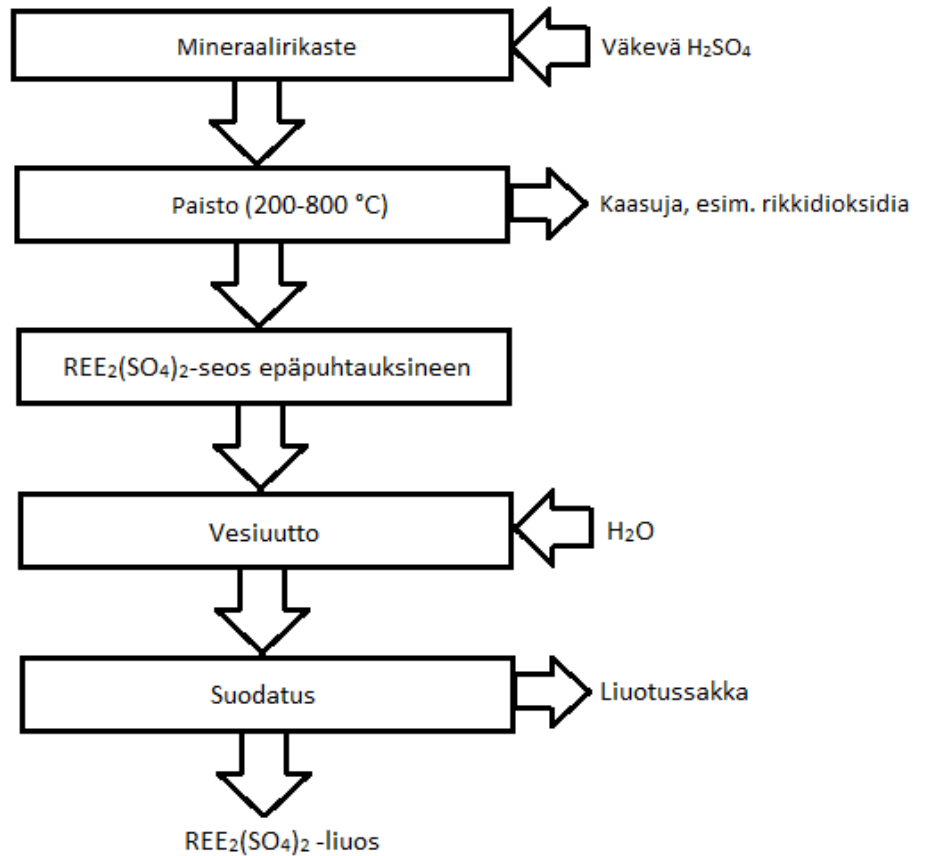


Kuva 4. Kaaviokuva rikkihappoliuotuksesta.

3.2.1.2 Rikkihappopaisto eli 2-osainen liuotus väkevän rikkihapon avulla

Mineraalirikasteiden liuotus rikkihapolla voidaan toteuttaa vaihtoehtoisesti myös 2-osaisena liuotuksena. Tällöin 2-osaisen liuotuksen ensimmäisessä vaiheessa mineraalirikastetta paistetaan väkevän rikkihapon kanssa korotetussa lämpötilassa (200–800 °C), jolloin liukoisia REE-sulfaatteja muodostuu. Paiston jälkeen saatu seos uutetaan vedellä, jolloin muodostuneet sulfaatit liukenevat uuttoliuokseen. Kuvassa 5 on esitetty vielä rikkihappopaiston kulku kaaviokuvana. Jos paistovaiheessa seokseen on kuitenkin jäänyt ylimääräistä reagoimatonta rikkihappoa, niin se lisää tällöin uuttoliuoksen sulfaattipitoisuutta, mikä voi vähentää REE-sulfaattien liukoisuutta uuttoliuokseen. Yleisesti uskotaankin, että 2-osaisessa liuotuksessa paistossa

käytettävän rikkihapon ja liuotettavan mineraalin neste/kiinteä-suhde on määrittävä tekijä lopullisessa liuotussaannossa.⁶²



Kuva 5. Kaaviokuva rikkihappopaistosta.

2-osaisen liuotuksen paistovaiheessa pyritään edesauttamaan mineraalirakenteen hajoamista, mikä voi mahdollistaa liukoisten REE-sulfaattien paremman muodostumisen. Happopaiston aikana jotkut mineraalit eivät kuitenkaan välttämättä hajoa lainkaan, jolloin 2-osainen liuotus ei toimi halutun kaltaisesti. Esimerkiksi on tutkittu, että fergusoniidille 2-osainen liuotus ei toimi. Yleisesti myös paistovaiheen optimaalisimmat parametrit (lämpötila, aika, neste/kiinteä-suhde) vaihtelevat hyvin paljon eri mineraalien välillä. Lisäksi saman mineraalin eri louhintapaikoilla voi olla yllättävänkin suuri vaikutus parhaimpiin parametreihin.⁶²

2-osaisen liuotuksen etu suoraliuotukseen verrattuna voi olla osalle REM:sta epäpuhtauksien pienempi liukenemisosuus. Esimerkiksi Mountain Passin bastnäsiittirikasteen liuotuksessa kokeiltiin ensin suoraliuotusta laimeilla mineraalihapoilla, mutta suoraliuotusmenetelmä hylättiin epäpuhtauksien liiallisen

liukenemisen johdosta. 2-osainen liuotus voi olla kokeilun arvoinen vaihtoehto myös silloin, jos suoraliuotus on liian tehotonta.⁶²

3.2.2 REE-liuoksen puhdistus

Harvinaisten maametallien kaupallinen arvo riippuu niiden puhtaudesta ja laadusta.¹³ Koska REE-saostuksessa saostuu aina mukana myös epäpuhtauksia, on REE-liuos saatava mahdollisimman puhtaaksi ennen saostusprosessia. REE-liuoksen puhdistukseen on olemassa muutamia eri tekniikoita, joita ovat muun muassa neste-nesteutto, ioninvaihtomenetelmät, epäpuhtauksien saostaminen sekä erilaiset sieppaukset granuloiden ja hartsin avulla. Tämän opinnäytetyön laajuudessa ei kuitenkaan perehdytä näihin kovin tarkasti, vaan pelkästään esitellään lyhyesti ja valikoivasti sekä neste-nesteutto että epäpuhtauksien pois saostaminen.

3.2.2.1 Neste-nesteutto

REE-liuoksessa olevia metalleja voidaan erotella käyttäen erilaisia tekniikoita. Yksi tärkeimmistä tekniikoista on neste-nesteutto, jossa käytetään kahta toisiinsa liukenematonta nestettä siten, että uutettavat alkuaineet pyritään saamaan vain toiseen uutossa käytettävään nestefaasiin. Yleensä neste-nesteutossa toinen liuos on vesifaasi ja toinen joku orgaaninen liuosfaasi. REE-liuosten nesteuttoon on kehitelty useita kaupallisia uuttoliuoksia, joita ovat kauppanimiltään esimerkiksi D2EHPA, Cyanex 272 ja TBP. D2EHPA (Di-2-etyyliheksyylifosforihappo) on laajimmin tutkittu uuttoaiteollisuudessa, ja sillä voidaan erottaa REE:t nitraatti-, kloridi- ja sulfaattiliuoksista. Cyanex 272 (Di-2,4,4,-trimetyylipentyylifosfiinihappo) on uuttoliuos, jota käytetään yleisimmin kerosiiniliuotettuna REE:n erotteluun erilaisista näytetaustoista. Tributyylifosfaattia eli TBP:tä käytetään vuorostaan REE:n erottamiseen pelkästään nitraattipohjaisista liuoksista.¹³

3.2.2.2 Epäpuhtauksien saostus

REE-liuoksessa olevia epäpuhtauksia voidaan saostaa pois, ennen kuin lähdetään eristämään harvinaisia maametalleja. Tyypillisiä epäpuhtausalkuaineita ovat rauta, mangaani, alumiini, fosfori sekä radioaktiiviset alkuaineet torium ja uraani. Epäpuhtauksien saostukseen on tutkittu useita erilaisia vaihtoehtoja. Esimerkiksi da Silva *et al.* tutkimuksissaan⁶⁵ testasivat kuutta erilaista saostusta, käyttäen saostusreagensseina esimerkiksi kalsiumkarbonaattia (CaCO₃), kalsiumhydroksidia (Ca[OH]₂) tai natriumhydroksidia (NaOH). Heillä parhaimmaksi saostukseksi

osoittautui kaksivaiheinen saostus, jossa ensin REE-liuoksen pH neutraloidaan kalsiumkarbonaatilla arvoon 3,5 ja tämän jälkeen neutralointia jatketaan kalsiumhydroksidilla pH:n arvoon 5,0. Edellä mainitulla saostuksella onnistuttiin poistamaan REE-liuoksesta 98 % sen sisältämästä uraanista sekä kaikki rauta, fosfori, alumiini ja torium ilman merkittävän suurta REE-häviötä.⁶⁵

3.2.3 REE:ien saostus tuotteiksi

Mahdollisimman puhtaista REE-liuoksista harvinaiset maametallit voidaan saostaa ulos ryhmänä. Yleisin reagenssi saostukseen on oksaalihappo ($C_2H_2O_4$), millä REE:t saostetaan oksalaatteina. Reaktioyhtälö 3 kuvaa tätä tapahtumaa.⁶⁶ Oksalaattisaostuksesta saatava sakka voidaan paistaa/kalsinoida korkeassa lämpötilassa (~ 900 °C), jolloin REE:t saadaan oksideiksi. Paistoaajaksi riittää puolitoista tuntia.⁶⁷



Muita vaihtoehtoisia saostuksia on myös tutkittu. Jos rikkihappoliuotuksesta saatavaan liuokseen lisätään natriumsulfaattia, niin Abreun ja Moraisin tutkimuksen⁶⁸ mukaan REE:t saostuvat kaksoissulfaatteina. Kaksoissulfaateista REE:t voidaan muuttaa hydroksideiksi ($REE(OH)_3$) reagoimalla saatua sakkaa NaOH-liuoksen kanssa 70 °C:ssa, jolloin saadaan puhdas kiteinen $REE(OH)_3$ -faasi.⁶⁸

4 REE-varannot Suomessa

Kaivannaisala on Suomen taloudelle merkittävä tekijä jo nyt ja yhä enemmässä määrin tulevaisuudessa. Kaivostoiminnan on ennakoitu kasvavan ja Suomen pyrkimyksenä on kasvattaa metallijalosteiden viennin määrää. Primäärisistä raaka-aineista tuotettujen metallijalosteiden tarve säilyy globaalisti korkealla vielä pitkään, jolloin on tarpeen kehittää ja luoda uusia globaaleja liiketoimintoja Suomeen. Varsinkin harvinaisille maametalleille on saatavuustarvetta EU:n sisällä, jolloin primääristen REE-lähteiden löytämiselle ja hyödyntämiselle olisi tarjolla lupaavalta vaikuttavaa markkinarakoa. Suomessa REE-potentiaalisia primäärilähteitä ovat Soklin karbonatiitti-alueet, Korsnäsän ja Panjavaaran karbonatiittijuonet, Iivaaran alkalikivet sekä Otanmäen alueen alkaligneissit.^{3,69} Tässä luvussa tarkastellaan hieman tarkemmin vain Otanmäen alueen REE-varantoja, koska tutkielman kokeellisessa osassa tutkitaan Otanmäen alueelta tuotettua REE-rikastetta.

4.1 Otanmäen REE-varannot

Maantieteellisesti lähes keskellä Suomea sijaitsee Otanmäki, minkä alueelta tunnetaan taloudellisesti lupaavia Nb–Zr–REE-mineralisaatioita. Tärkeimmät mineralisaatiot kuuluvat Kontioahon ja Katajakankaan varantoihin, jotka kumpikin sijaitsevat muutaman kilometrin päässä Otanmäen kylästä luoteeseen, noin kilometrin päästä toisistaan. Geologisesti sekä Kontioahon että Katajakankaan mineralisoituneita vyöhykkeitä isännöi gneissirakenteinen montsograniitti. Montsograniitti on hienorakenteinen syväkivi, jonka päämineraaleja ovat kvartsi, kalimaasälpä sekä plagioklaasi ja yleisimpiä sivumineraaleja siinä ovat vuorostaan biotiitti ja magnetiitti. Montsograniitti toimii lähimpänä ”sivukivenä” Nb–Zr–REE-mineralisaatioille. Näissä mineralisaatioissa harvinaiset maametallit ovat keskittyneet lähinnä allaniittiin, zirkoniin, titaniittiin sekä Nb–REE–Th–U-oksidiin kuten pyroklooriin. Kontioahon ja Katajakankaan mineralisaatioiden lisäksi Otanmäen lähialueelta on potentiaalista löytää myös muita mineralisaatioita, koska alueelta on löydetty jäätikön kuljettamia Nb–Zr–REE-mineralisoituneita siirtolohkareita, joiden isäntäkalliota ei ole onnistuttu paikantamaan.^{70,71} Kuvassa 6 on vielä osoitettu Otanmäen sijainti Suomen kartalla.



Kuva 6. Otanmäen alueen sijainti Suomen kartalla.

4.1.1 Katajakankaan varanto

Katajakankaan Nb–Zr–REE-mineralisaatio löydettiin vuonna 1982 osana Geologian tutkimuskeskuksen uraanitutkimusta. Tämän jälkeen mineralisaatiota tutkittiin Rautaruukki Oy:n toimesta, jolla oli kaivostoimintaa 70–80-luvulla Otanmäen Fe–Ti–V -kaivoksella.⁷² Katajakankaan varannon muodostavat kvartsirikkaat mineraalisuonet, joissa mineraaleina on muun muassa allaniittia, albiittia, zirkonia sekä niobioksideja. Nämä mineraalisuonet esiintyvät joko yksittäisinä suonina tai muutaman suonen rinnakkaisena ryhmänä. On arvioitu, että yhden suonen keskimääräinen paksuus on noin puoli metriä ja suonien paksuuden vaihteluväli vuorostaan 0,1–1,4 m. Katajakankaan mineraalisuonet leikkaavat timanttiporaustietojen perusteella montsograniitin, joka on varannon pääasiallinen sivukivi, jyrkästi laskien 30°-kulmassa maan sisään kaakkois–lounas-suunnassa. Suonien pituudeksi on arvioitu noin 800 metriä.^{70,71}

Katajakankaan malmivarannoksi on arvioitu 0,46 miljoonaa tonnia malmia, missä malmin kokonais-REO pitoisuus olisi 2,7 %.⁷⁰ Tästä 2,7 % osuudesta yttriumoksidia (Y₂O₃) on noin 0,3 %. REE:n lisäksi Katajakankaan varannossa on arvioitu olevan niobioksidia (Nb₂O₅) 0,76 % sekä zirkoniumoksidia (ZrO₂) 0,7–1,5 %. Toriumin pitoisuudeksi on esitetty 0,1–0,2 %.^{70,72}

4.1.2 Kontioahon varanto

Kontioahon Nb–Zr–REE-mineralisaatio löydettiin samoihin aikoihin Katajakankaan mineralisaation kanssa osana Geologian tutkimuskeskuksen ja kaivosyhtiö Rautaruukki Oy:n kiviaineksen etsintäohjelmia. Kontioahon varannon muodostaa 30–50 metrin paksuinen levymäinen patja, jonka keskipaikkeilla kulkee korkearikasteisempi vyöhyke. Korkearikasteisemmän vyöhykkeen paksuus rajoittuu noin kahteentoista metriin. Kontioahon varannon mineraaleja ovat muun muassa kvartsi, kalimaasälpä, zirkoni, fluoriitti, allaniitti sekä niobioksidit. Varannon mineraalipatja laskee 20°-kulmassa lounaissuunnassa maan sisään, ja se jatkuu timanttiporaustietojen mukaan ainakin 185 metrin syvyyteen, jolloin sen pituus on vähintään 540 metriä.^{70,71}

Kontioahon malmivarannoksi on arvioitu 4,0–7,69 miljoonaa tonnia malmia, missä malmin kokonais-REO pitoisuus olisi vaihteluvälillä 0,4–0,7 %. Lisäksi Kontioahon varannossa on arvioitu olevan niobioksidia vaihteluvälillä 0,12–0,135 %.^{70,72} Zirkoniumoksidin määräksi on esitetty 2,8 %.⁷⁰

5 Analyysimenetelmistä

5.1 ICP-OES

Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria (ICP-OES; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) on laajasti käytetty menetelmä alkuaineanalytiikassa, mikä on ollut kaupallisesti saatavana jo vuodesta 1974 ja mikä lähti sen jälkeen voimakkaaseen kehitykseen. Tänä päivänä ICP-OES on yksi suosituimmista alkuaineanalyysitekniikoista monipuolisuutensa ansiosta. ICP-OES:n monipuolisuuden takana ovat sen monet edut, joita ovat esimerkiksi samanaikainen useiden alkuaineiden tunnistus, laaja dynaaminen toiminta-alue sekä kyky mitata jaksollisen järjestelmän alkuaineet litiumista (järjestysluku 3) uraaniin (järjestysluku 92) lukuun ottamatta jalokaasuja, typpeä, happea ja hiiltä. ICP-OES:lla voidaan tehdä alkuainemääryksiä laajalla pitoisuusalueella (0,001-1000 mg/l) ja aallonpituusalueella (160–800 nm) erityyppisistä näytematriiseista. Näytematriisit voivat olla erilaisia vesinäytteitä tai liuosmuotoon hajotettuja orgaanisia ja/tai geologisia näytteitä. Orgaaniset näytteet voivat olla esimerkiksi kasvi- tai kudospäätteitä, ja geologiset näytteet vuorostaan erilaisia maaperä-, malmi- tai metallinäytteitä.^{73–75}

Tehtäessä alkuaineanalyysija ICP-OES:lla näyteliuos sumutetaan induktiivisesti kytkettyyn argonplasmaan, missä näyteliuoksessa olleet alkuaineiden atomit atomisoidaan sekä ionisoidaan ja viritetään termisesti emittoimaan valoa sähkömagneettisen säteilyn muodossa. Näin syntynyt valo voidaan havaita ja kvantifioida optisella emissiospektrometrilla, joka mittaa atomien emittoimaa säteilyä alkuainekohtaisilla aallonpituuksilla. Kvantitatiivinen tieto saadaan vertaamalla mitatun emissiosäteilyn intensiteettiä saman alkuaineen tunnettupitoisten standardiliuosten antamiin intensiteettiarvoihin.⁷⁴

5.1.1 ICP-OES:n taustalla olevaa teoriaa

Sähkömagneettisen säteilyn suhde atomin ja ionin energiatilojen kanssa on kaikkien atomispektroskopiamenetelmien teoreettinen lähtökohta. Kuvassa 7 on esitetty elektronien siirtymisiin tilalta toisille perustuvaa sähkömagneettisen säteilyn absorptio- ja emissioperiaatetta. Kun atomi tai ioni on perustilassa, sen elektronien energia on minimissään. Atomin absorboidessa itseensä riittävästi energiaa, syntyy elektronin siirtymä atomin alemmasta energiatilasta korkeammille energiatiloille. Kun elektroni päätyy jollekin viritystilalle, niin tällöin atomin sanotaan virityneen. Viritystila

kuitenkin purkautuu hyvin nopeasti, jolloin elektroni palaa alemmalle energiatilalle emittoimalla energiatilojen erotusenergian säteilykvanttina.⁷⁶ Siirtymisiin liittyvän energian määrä lasketaan erotuksena kaavalla⁷⁶ 4

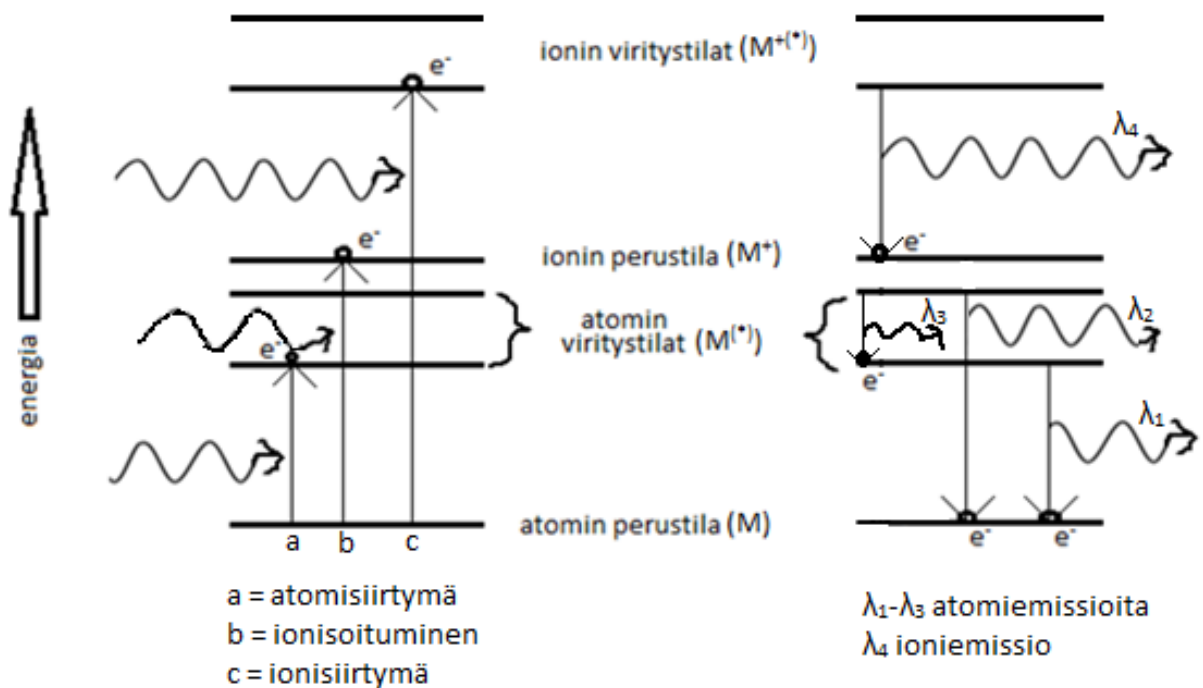
$$\Delta E = E_{\text{exc.}} - E_{\text{grd.}}, \quad (4)$$

jossa $E_{\text{exc.}}$ on viritystilan energia ja $E_{\text{grd.}}$ on perustilan tai viritystilaa alemman energiatilan energia. Tästä saadaan johdettua emissiosäteilyn aallonpituus kaavalla⁷⁶ 5

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (5)$$

jossa h on Planckin vakio, c valon nopeus ja λ aallonpituus. Sijoittamalla vakiot sekä ilmoittamalla energia elektronivolteina (eV) ja aallonpituus nanometreinä (nm) saadaan kaava 6

$$\lambda = \frac{1239,84}{\Delta E}. \quad (6)$$



Kuva 7. Energiatasodiagrammi elektronin siirtymästä eri tilojen välillä, mistä syntyy emissiospektriviivoja (λ_x).

Kuten kuvasta 7 voidaan huomata, vaihtoehtoja atomin elektronin mahdollisiin siirtymiin on useita. Atomisiirtymiin ($M \rightarrow M^{(*)}$) vaadittava energia saadaan taulukoiduista atomien virityspotentiaaleista, ja ionisiirtymiin (yhtälö 7) vaadittava

energia summaamalla yhteen ionisaatiopotentiaali (E_1) ja virityspotentiaali (E_2).⁷⁵ Taulukossa 16 on esitetty esimerkinomaisesti joitakin atomi- ja ioniviivojen siirtymiä.

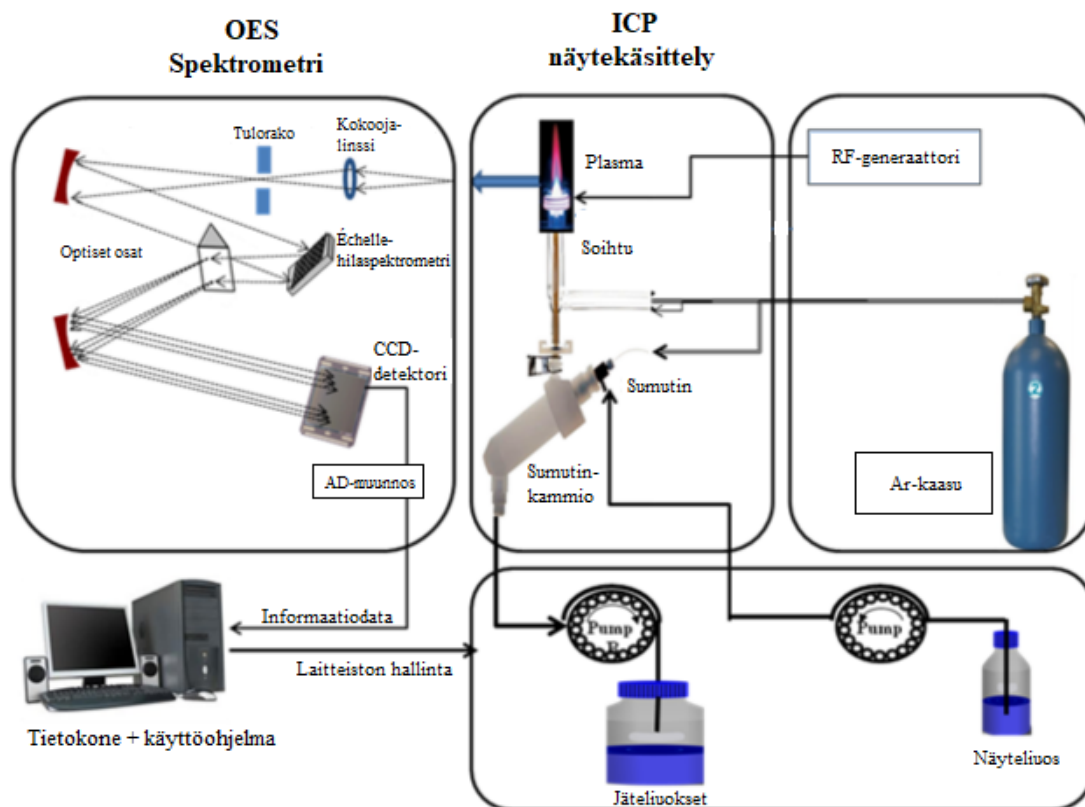


Taulukko 16. Atomi- ja ioniviivojen siirtymiä⁷⁵

Atomiviiva				
Alkuaine	Virityspotentiaali (eV)		Aallonpituus (nm)	
S	6,85		180,73	
Zn	5,79		213,86	
Cu	3,81		324,75	
Ca	2,93		422,67	
Na	2,10		589,59	
K	1,61		769,90	
Ioniviiva				
Alkuaine	1. Ion.potentiaali (eV)	Virityspotentiaali (eV)	Kokonaisenergia (eV)	Aallonpituus (nm)
Mo	7,34	6,13	13,47	202,03
Cu	7,72	8,23	15,95	224,70
Mn	7,43	4,81	12,24	257,61
Zr	6,95	3,81	10,76	339,20
Ba	5,21	2,72	7,93	455,43

5.1.2 ICP-OES-laitteiston rakenteesta ja toiminnasta

ICP-OES-laitteiston pääpiirteittäinen rakenne on esitetty kuvassa 8. Siihen kuuluvat siis kaasun syöttöjärjestelmä, näytteenotto ja –syöttöjärjestelmä, plasmapolttin, spektrometri ja apulaitteita, kuten tietokone ohjelmistoinen sekä laitteiston jäähdytysjärjestelmiä. Tässä alaluvussa tarkastellaan valikoivasti laitteistoa ja sen käyttöä paneutumatta kuitenkin kovin tarkasti teknisiin yksityiskohtiin tai eri komponenttien mahdollisiin erilaisiin vaihtoehtoihin.



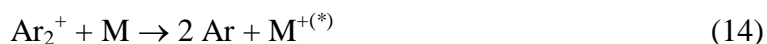
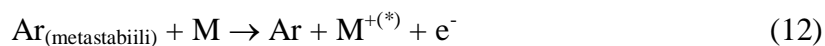
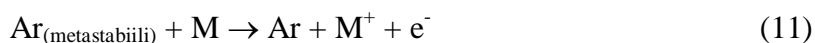
Kuva 8. ICP-OES-laitteisto. Kuva muokattu lähteestä.⁷⁶

5.1.2.1 Plasma ja virittyminen

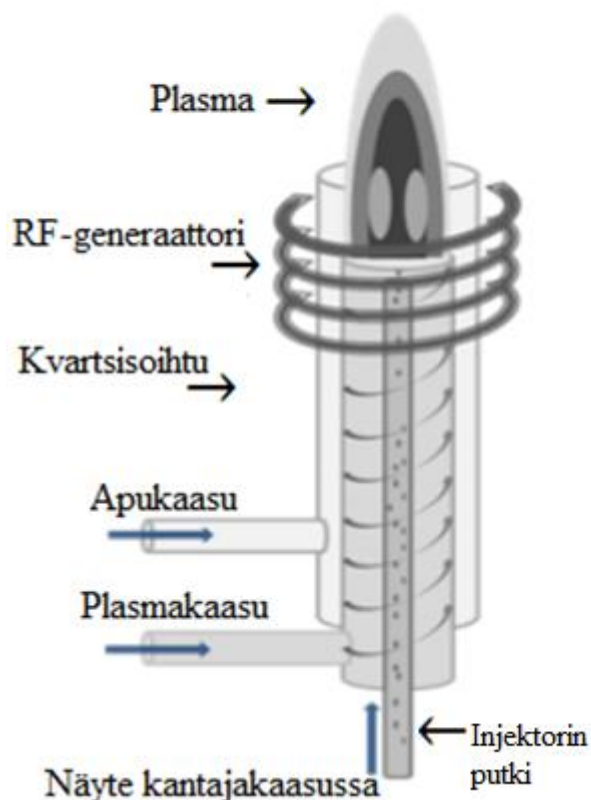
Induktiivisesti kytkettyä plasmaa käytetään näytteen virittämiseen, jolloin saadaan alaluvun 5.1.1 teorian mukaisesti emissiosäteilyä analysoitavaksi. Plasma voi olla mitä tahansa kaasua, joka sisältää sekä positiivisia ioneja että vapaita elektroneja. Atomiemissiospektrometriassa plasmalta vaaditaan myös riittävää kykyä atomisoida, ionisoida ja virittää suurin osa alkuaineista. Plasma tuotetaan kvartsisoihdussa, jonka kaaviokuva on esitetty kuvassa 9, käyttäen yleensä argonkaasua, mutta toki myös muita kaasuja, kuten heliumia, happea tai jopa ilmaa voitaisiin käyttää. Argonin valintaa puoltaa sen yleisyys ilmakehässä ja siten sen edullisuus, sekä argonin riittävä viritysendergia (15,68 eV), joka pystyy virittämään alkuaineita useimmille viritystiloilleen. Lisäksi argonin inerttisyys on huomattava etu, esimerkiksi happeen verrattuna.⁷⁶ Argonplasman muodostuksessa argonkaasuun annetaan kipinäsytytys samanaikaisesti, kun radiotaajuusgeneraattori (RF-generaattori; Radio Frequency Signal Generator) syöttää energiaa ja ”siemenelektroneja” kokonaissysteemiin. Tällöin argon reagoi reaktioyhtälön 8 mukaisesti ja muodostaa plasman.^{76,77}



Näytettä syötettäessä plasmaan näytteen alkuaineet reagoivat sekä plasman varautuneiden hiukkasten että itsessään argonin kanssa. Plasmassa tapahtuu monenlaisia reaktioita, kuten ionisaatioita, termistä viritystä, viritystä törmäysten kautta, varauksensiirto-ionisaatioita sekä penning-ionisaatioita. Reaktioyhtälöissä 9–14 on esitetty osa plasmassa tapahtuvista reaktioista. Kuten aiemmin jo mainittiin, plasmassa syntyneet viritystilat purkautuvat nopeasti, jolloin syntyy spektrometrillä mitattavaa emissiosäteilyä.⁷⁶

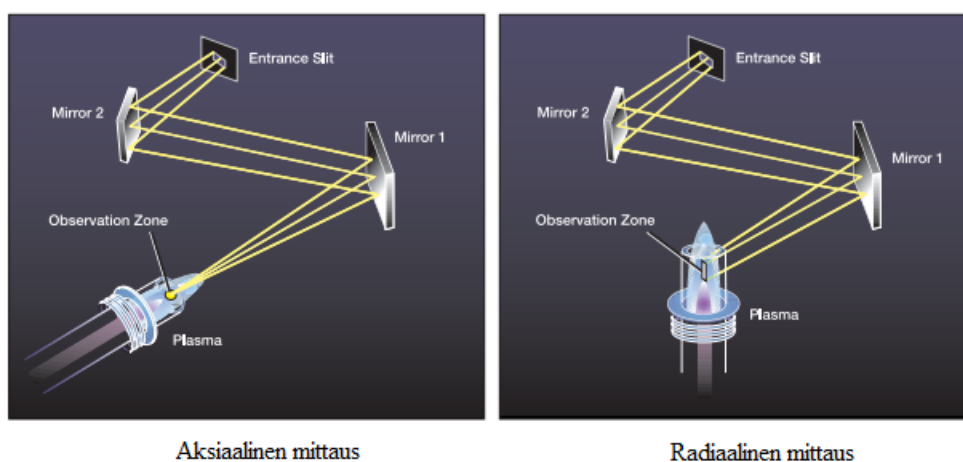


Induktiivisesti kytketty plasma

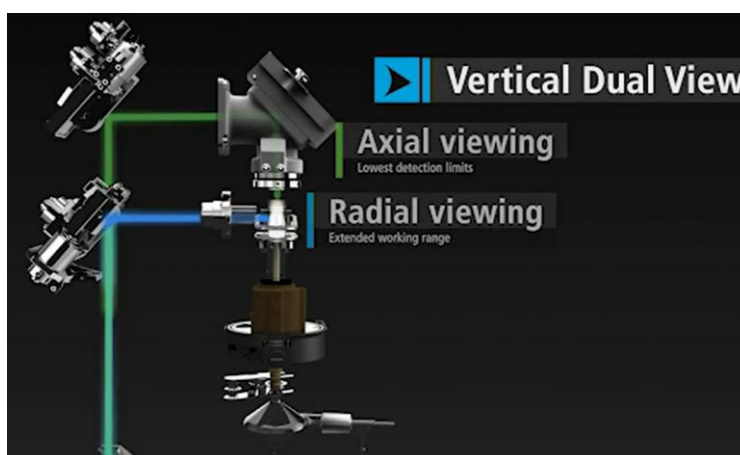


Kuva 9. Kaaviokuva ICP-soihdusta. Muokattu lähteestä.⁷⁶

Plasmasta tulevaa emissiosäteilyä voidaan tarkastella kahdella tavalla, joko aksiaalisesti plasman päästä injektoriputken mukaisesti tai radiaalisesti plasman sivusta. Kummallakin vaihtoehdolla on etunsa ja haittansa. Aksiaalisella mittauksella ”näyteannos” maksimoidaan, jolloin havaitsemisrajat voivat olla jopa kymmenen kertaa matalammat radiaaliseen mittaukseen verrattuna. Vastapainona kuitenkin spektrit voivat sisältää enemmän häiriöitä tai ”vakavampia” häiriöitä kuin radiaalisessa mittauksessa. Radiaalisen mittauksen etuna voidaan vuorostaan määrittää suurempia pitoisuuksia. Lisäksi radiaalisessa mittauksessa pystytään valitsemaan säteilyn havainnointikohta, jolloin mittaus voidaan suorittaa virittymisen kannalta parhaimmalla kohdalla. Vanhemmissa laitteissa mittaussuunta määräytyy usein sen mukaan, onko plasmasoihtu asennettu vaakaa- vai pystysuoraan, koska aksiaalinen mittaus on käytössä ainoastaan vaakaplasmoissa. Kuvassa 10 on esitetty mittaussuuntien kaaviokuvat. Nykyaikaisissa malleissa kuitenkin, kuten kuvan 11 tapauksessa, plasmaa voidaan katsoa kahdesta suunnasta, jolloin mittaussuunta voidaan itse valita mittaustavassa.^{76–79}



Kuva 10. Plasman aksiaalinen ja radiaalinen mittaus. Muokattu lähteestä.⁷⁸



Kuva 11. PerkinElmerin Avio™ 500 ICP-OES-laitteiston kaaviokuva plasman mittaussuunnasta. Muokattu lähteestä.⁸⁰

5.1.2.2 Näytteenotto ja -syöttöjärjestelmä

Näytteenotto ja -syöttöjärjestelmän tehtävänä on kuljettaa näyte näyteputkesta plasmaan mahdollisimman tasalaatuisena ja kontaminoitumattomana niin, että näytteesyöttö ei vaikuta plasman stabiilisuuteen tai aiheuta emissiospektreihin vaihtelevan suuruista virhettä. Järjestelmän keskeisimmät osat ovat peristalttinen pumppu, sumutin, sumutinkammio ja injektori. Peristalttinen pumppu koostuu yksinkertaistettuna joustavasta letkusta sekä pyörivästä roottorista. Pumpussa joustava letku asennetaan pyörivän roottorin ulkokehän koteloon. Roottorin pyöriessä letkua puristetaan jaksottaisesti, mikä pakottaa pumpattavan nesteen liikkumaan letkun läpi. Koska näyte on pitkään kosketuksessa letkun sisäpinnan kanssa, ICP-mittauksessa on tärkeää tarkastella aika ajoin pumpun letkujen puhtautta ja kuntoa. Likaantuneet, kovettuneet ja/tai liiksi venyneet letkut ovat aina tarpeen vaihtaa, jotta näyte kontaminoituisi mahdollisimman vähäisesti ja jotta näyte kulkeutuisi tasaisella virtauksella sumuttimeen.^{76,77}

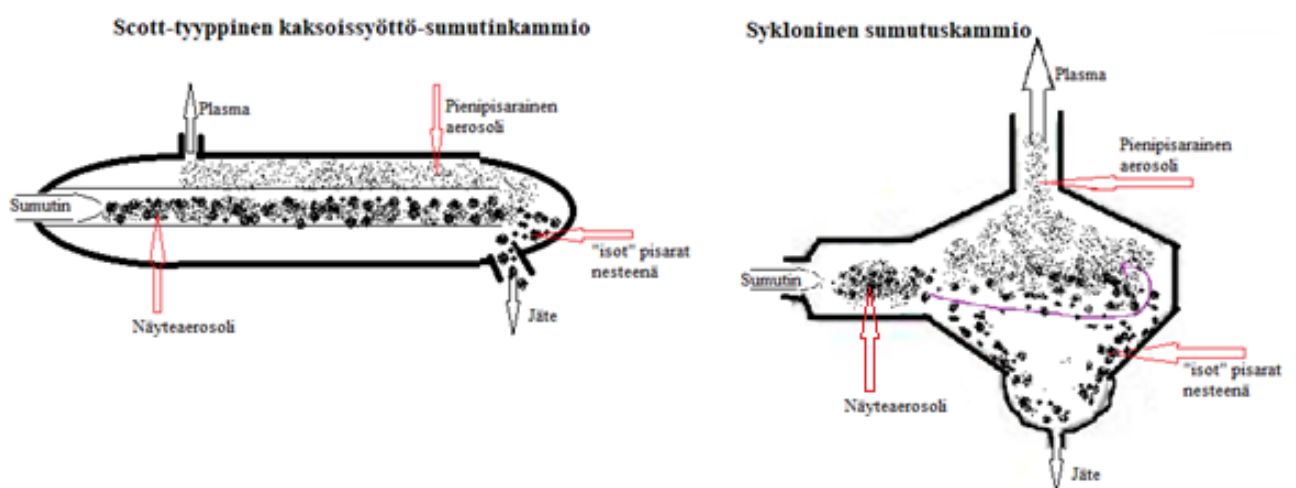
Peristalttisella pumpulla näyte pumpataan sumuttimeen. Sumuttimen tehtävänä on muodostaa nestemäisestä näytteestä sumu, jonka kantajakaasu pystyy kuljettamaan plasmaan saakka näyteaerosoloina. ICP-OES:ssa yleisimmät sumuttimet voidaan jakaa kahteen tyyppiin; pneumaattisiin sumuttimiin ja ultraäänisumuttimiin. Pneumaattiset sumuttimet jakaantuvat edelleen alaluokkiin, joita ovat muun muassa konsentroivat sumuttimet (esim. Meinhard), kartiosumuttimet (esim. GemCone) ja ristivirtaussumuttimet (esim. GemTip). Kaikissa näissä päätoimintaperiaate on, että muodostetaan kaasuvirtaus, johon neste imetään paine-eron/imun avulla pisaroina.^{76,77}

Tässä tutkielmassa ei kuitenkaan tarkastella tarkemmin eri vaihtoehtojen teknistä toteutusta tai niiden etuja/haittoja. Kuvassa 12 on esitetty vielä muutamia pneumaattisia sumuttimia. Ultraäänisumuttimissa vuorostaan nestenäyte hajotetaan hyvin pieniksi pisaroiksi ultraäänisyökäksen avulla, minkä jälkeen hajotuskammion läpi virtaava kantajakaasu kuljettaa syntyneet pisarat eteenpäin laitteistossa.⁷⁶



Kuva 12. ICP-sumuttimia. Muokattu lähteestä.⁸¹

Sumuttimessa muodostuvassa aerosolissa on monen kokoista näytepisaraa, aina hyvin pienistä pisaroista jopa 200 μm kokoisiin pisaroihin. Ihanteellisessa tilanteessa kuitenkin plasmaan johdettava näyteaerosoli on homogeenista ja pienipisaraista, jotta näytteensyöttö aiheuttaisi mahdollisimman vähän virhettä analyysituloksiin tai häiriötä plasman toimintaan.⁷⁶ Tämän vuoksi sumuttimen jälkeen käytetään sumutinkammiota, jonka päätehtävänä on karsia liian isot näytepisarat näyteaerosolista pois. Optimaalisimmassa tilanteessa plasmaan pääsisi vain alle 10 μm kokoiset pisarat, jotta plasman stabiilius pysyisi riittävän hyvänä. Sumutinkammion toinen tehtävä on myös tasata näytevirta plasmaan, kun esimerkiksi peristalttinen pumppu pumppaa näytettä pyörivällä roottorilla jaksoittain. Sumutinkammioita on olemassa monenlaisia, niin sumutinkammion rakenteen kuin myös materiaalin suhteen. Yleisimmät rakennetyypit ovat sykloninen sumutuskammio sekä Scott-tyyppin kaksoissyöttökammio. Syklonisessa sumutuskammiossa näyteaerosoli pyörii kaksoiskartiomaisen kammion ympäri, jolloin pienet näytepisarat nousevat kantajakaasun mukana ylöspäin, kun taas isommat näytepisarat valuvat seiniä pitkin alas keskipakoisvoiman erottamana. Scott-tyyppin kammiossa näyteaerosoli kulkee putken läpi, kunnes pyöristetyssä päädyssä kantajakaasu pienine näytepisaroinen muuttaa virtaussuuntaa ylöspäin. Näyteaerosolin isommat näytepisarat vuorostaan iskeytyvät kammion pätyyn ja valuvat seinää pitkin jäteaukkoon.^{76,77} Kuvassa 13 on esitetty vielä näiden kahden sumutuskammion toimintaperiaate havaintokuvana.



Kuva 13. Havaintokuva sumutuskammioiden toiminnasta.

Materiaalin suhteen yleisin raaka-aine sumutuskammiolle on kvartsilasi. Jos kuitenkin näyteliuos on lasia syövyttävä, niin silloin käytetään korroosionkestäviä materiaaleja,

kuten esimerkiksi tetrafluorieteeniä (TFE) tai perfluorialkoksia (PFA). Lisäksi myös ryton eli polyfenyyliisulfidi kestää materiaalina erinomaisesti. Näyteliuos on lasia syövyttävä esimerkiksi silloin, kun se sisältää fluorivetyhappoa.^{76,79}

Sumutinkammiosta näyteaerosoli ohjataan injektoriin, jonka tehtävänä on kuljettaa näyteaerosoli plasmaan. Injektori on normaalisti 6-10 cm pitkä putki, jonka sisähalkaisija on tavallisesti 0,8-2,5 mm. Injektori valmistetaan tyypillisesti kvartsista, mutta muita injektorin mahdollisia materiaaleja ovat myös esimerkiksi alumina eli alumiinioksidi (Al_2O_3) ja grafiitti. Injektori likaantuu pikkuhiljaa käytössä, ja sen puhdistukseen voidaan käyttää erikoistyyökaluja sekä soveliaita happopesuja.⁷⁶ Kuvassa 14 on esitetty vielä pari vaihtoehtoa PerkinElmerin AvioTM 500 ICP-OES-laitteiston injektoriksi.



Kuva 14. ICP-injektoreita. Kuva muokattu lähteestä.⁸²

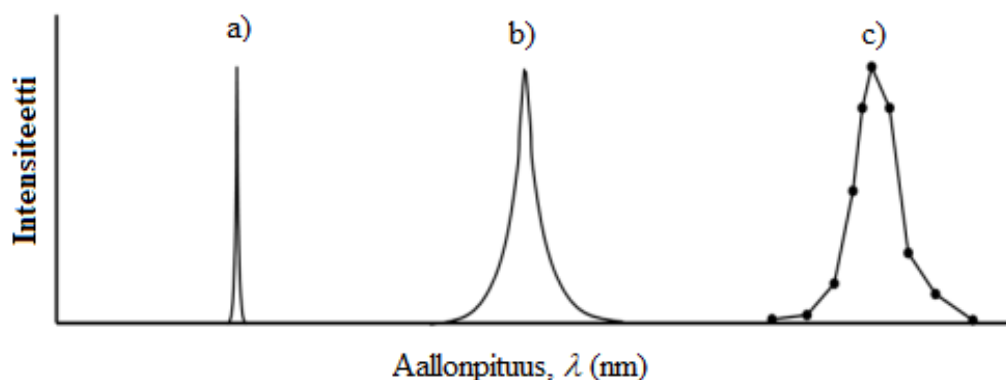
5.1.2.3 Spektrometri ja spektrit

Kuten aiemmin on tullut jo esille, plasmassa viritettyjen elektronien palatessa alemmille energiatiloille syntyy spektrometrilla mitattavaa emissiosäteilyä. Koska jokaisen alkuaineen elektroneilla on vain tietyt ”henkilökohtaiset” energiatilat mahdollisia,

edustaa kutakin alkuainetta yksikäsitteinen joukko mahdollisia emissiospektriviivoja. Tämä mahdollistaa alkuaineiden kvalitatiivisen analyysin ICP-OES:lla.

Plasmasta mitattavan emissiosäteilyn aallonpituudet erotetaan toisistaan optisten osien ja hilojen avulla, jonka jälkeen erotetut aallonpituudet ohjataan ilmaisimelle eli detektorille. Nykyaikaisissa ICP-OES:ssa detektorina käytetään lähinnä varauskytkettyä piirikennoa eli CCD-detektoria (CCD; Charge Coupled Device). CCD-detektorissa pikselit muuntavat emissiosäteilyn fotonit sähkövarauksiksi, joita lukemalla saadaan muodostettua intensiteettilukema kullekin aallonpituudelle. Detektorilta saatu data johdetaan lopulta tietokoneelle, jossa näytteiden spektriviivaprofiilien emissiosignaali-intensiteettejä verrataan standardoituihin kalibrointiarvoihin. Tällä tavoin voidaan laskea näytteen eri alkuaineiden pitoisuudet eli suorittaa kvantitatiivinen analyysi.^{76,77} Tämän tutkielman laajuudessa ei käsitellä tämän enempää spektrometrin eri osia, vaan niistä voi halutessaan lukea tarkemmin Zachariadiksen⁷⁶ kirjan luvusta kolme.

Spektrometrilla havaittavat spektriviivat pitäisi olla teoriassa hyvin kapeita (fyysinen leveys < 1 pm), mutta käytännössä viivat havaitaan hieman laajenneina (kuvasa 15 havainnollistetaan spektriviivaprofiilien ulkonäköä mittausdatassa). Viivojen laajenemisen taustalla on aina useita ilmiöitä. Esimerkiksi Doppler-ilmiö sekä näytteen eri alkuaineiden atomien/ionien väliset tahattomat vuorovaikutukset (törmäykset yms.) aiheuttavat viivojen levenemistä. Taustalla on myös aina luonnollisesti kvanttimekaniikan perusperiaate, Heisenbergin epätarkkuusperiaate, jonka mukaan spektriviivan energiaa ja siten taajuutta on mahdotonta mitata täysin tarkasti. Tämä näkyy siis myös aallonpituuden epävarmuutena.⁷⁶ Lisäksi eri alkuaineiden spektriviivat voivat pahimmillaan mennä myös osittain tai kokonaan toistensa päälle.

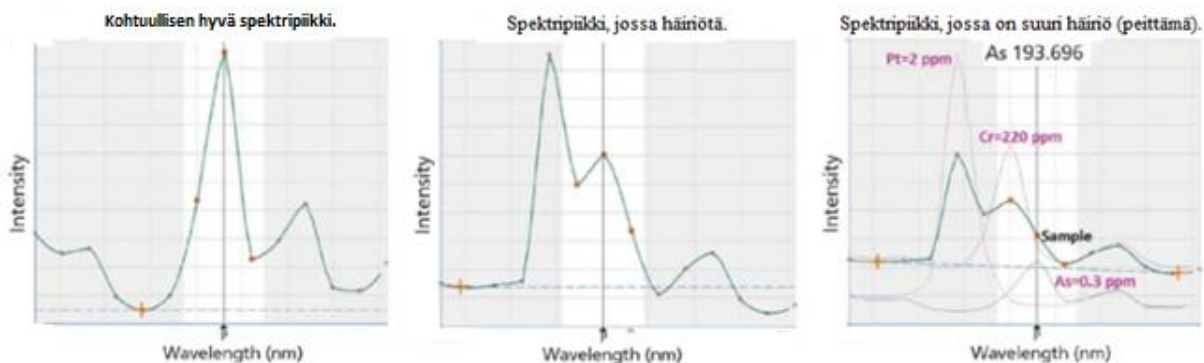


Kuva 15. a) Spektriviivat ovat teoriassa hyvin kapeita b) Käytännössä viivat levenevät erilaisten ilmiöiden vuoksi c) ”Mitattu” spektriviiva pistemäärityksellä. Muokattu lähteestä.⁷⁶

5.1.2.4 Mittaaminen ICP-OES-laitteella

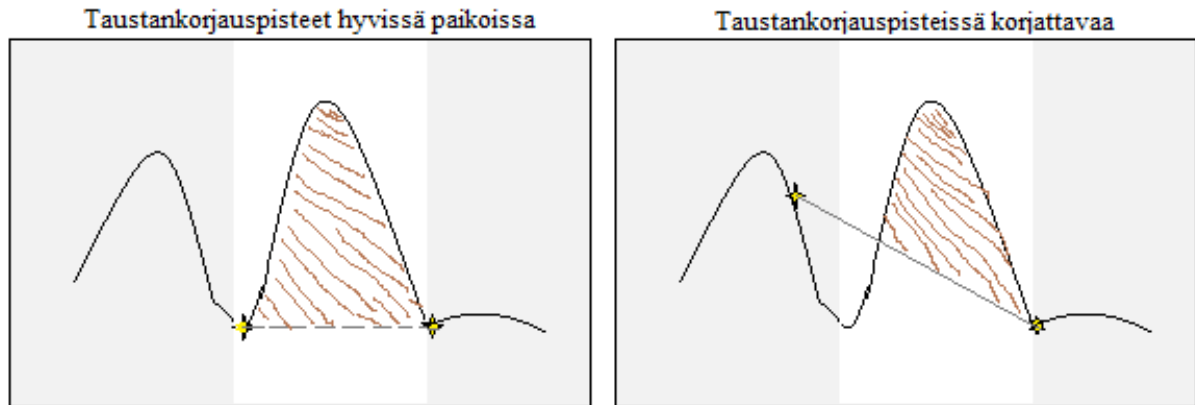
Mittausprosessi ICP-OES:lla aloitetaan mittausmetodin luomisella, jolla halutut alkuainepitoisuudet pystytään mittaamaan. Mittausmetodiin valitaan mitattavat alkuaineet sekä käytettävät mittausaallonpituudet. Jokaiselle alkuaineelle kannattaa valita, ainakin metodin kehitysvaiheessa, 2-3 mittausaallonpituutta, joista myöhemmin ”huonosti” toimivat ja häiriöiset aallonpituudet voidaan poistaa. Useimmat ICP-OES-hallintaohjelmistot esittävät aallonpituudet ensisijaisuusjärjestyksessä, missä sijoittelu tehdään intensiteettien, taustojen sekä mahdollisten yleisten häiriöiden perusteella. Alkuainekohtaisten tietojen lisäksi metodiin valitaan viritysolosuhteet, plasman mittaussuunta, mittausajat ja -toistojen lukumäärä sekä mittausten välissä tehtävien pesujen kesto. Viritysolosuhteilla tarkoitetaan plasman tehon, plasmakaasun virtauksen sekä sumutinkaasun virtauksen säätämistä. Viritysolosuhteiden muutoksella voidaan vaikuttaa esimerkiksi sekä mitattavien että mittausta häiritsevien alkuaineiden intensiteettilukemiin.^{77,79,83}

Kun metodi on luotu, voidaan sillä aloittaa näytesarjojen mittaaminen. Mittauksien jälkeen spektrit on kuitenkin hyvä tarkastella mahdollisten häiriöiden vuoksi. Spektrien ulkonäön avulla voi päätellä, häiritseekö joku matriisin alkuaine kenties mitattavan alkuaineen spektriä. Tarkastelussa kannattaa verrata myös näytteen spektriä puhtaaseen standardipiikkiin, jotta voi varmistua, että tarkasteltava piikki edustaa oikeasti haluttua alkuainetta.^{79,83} Kuvassa 16 on esimerkkinä muutama spektri, joissa on ”eriateisia” häiriöitä.



Kuva 16. Esimerkkispektrejä. Kuva muokattu lähteestä.⁸³

Spektrien tarkastelun aikana voi samalla tarkistaa, että taustankorjauspisteet ovat sopivissa paikoissa. Taustankorjauspisteet määrittelevät spektriin perustason, jolla on suora yhteys tulosten luotettavuuteen. Jos perustason viiva olisi kalteva, niin se heikentäisi tulosten tarkkuutta.^{79,83} Kuvassa 17 on havainnollistettu taustankorjauspisteiden vaikutusta tuloksiin.



Kuva 17. Havaintokuva taustankorjauspisteiden merkityksestä.

5.1.3 Analyysitulokset ja niiden luotettavuus

5.1.3.1 Virheet ja tulosten pätevyys

Kaikkiin analyyseihin ja oikeastaan myös jokaiseen analyysin eri vaiheeseen liittyy epävarmuutta ja virheitä. Virheet voidaan jakaa kolmeen tyyppiin, joita ovat karkeat, satunnaiset ja systemaattiset virheet. Karkeat virheet on yleensä helppo huomata, ja ne johtuvat esimerkiksi erilaisista epäonnistuneista tapahtumista tai inhimillisistä vahingoista. Tällaisia tilanteita voisi olla vaikka analyysilaitteen epätoiminta, näytteen kontaminoituminen tai laskuvirhe tulokäsittelyssä. Satunnaisvirhettä sen sijaan esiintyy kaikissa mittauksissa ja se voidaan määritellä tekemällä näytteistä rinnakkaismäärittäyksiä, joissa tulokset jakautuvat tasaisesti keskiarvon ympärille. Systemaattinen virhe on vuorostaan jollakin tavalla säännönmukainen mittausvirhe, joka aiheutuu joko tuntemattomasta tai tiedetystä syystä. Systemaattinen virhe ei saa kuitenkaan riippua mittauskertojen määrästä. Virheen hallinta on aina tärkeä osa analyttistä menetelmää ja se pitää ottaa huomioon menetelmiä kehitettäessä.⁸⁴

Tämän opinnäytetyön kokeellisessa osassa lasketaan REE:n liuotussaantoja kehitetylle hydrometallurgiselle menetelmälle. Jotta liuotussaanto voidaan laskea, täytyy tietää lähtömateriaalin oikea arvo eli materiaalin REE:n kokonaispitoisuus. Tässä työssä

oikeaa arvoa edustaa oikeaksi sovittu arvo, joka määritetään kokeellisen osan alaluvussa 6.6.1.1 *Allaniittirikasteen kokonaispitoisuudet*. Yleisesti sitten vuorostaan analyysitulosten oikeellisuutta voidaan arvioida saantokokeiden avulla. Saantokokeissa näytteisiin lisätään tiedetty määrä standardiaineita ja mitataan ne normaalien näytteiden joukossa. Standardilisäysnäytteiden ja normaalien näytteiden pitoisuusero pitäisi olla mahdollisimman sama kuin lisätty standardiainepitoisuus.⁸⁴

Tulosten luotettavuuden kannalta mittalaitteen herkkyys on tärkeää, varsinkin silloin kun analysoidaan pieniä pitoisuuksia. Mittalaitteen herkkyyttä voidaan arvioida määrällisesti käyttämällä toteamisrajaa (LOD; Limit of Detection) ja määritysrajaa (LOQ; Limit of Quantitation). Toteamisraja on pitoisuus, joka eroaa nolla näytteen arvosta merkittävästi. Määritysraja on vuorostaan pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä.⁸⁴ LOD:n ja LOQ:n laskemiseen on useita tapoja, ja tässä opinnäytetyössä ne lasketaan standardiliuosten korrelaatio-suoran parametreista kaavoilla 15 ja 16:

$$\text{LOD} = \frac{(3 \cdot a_b)}{b} \quad (15)$$

$$\text{LOQ} = \frac{(10 \cdot a_b)}{b} \quad (16)$$

missä a_b on korrelaatio-suoran leikkauspisteen virhe ja b korrelaatio-suoran kulmakerroin.⁸⁵

5.1.3.2 Tulosten ja satunnaisvirheen laskeminen

Määrityksissä, joissa analyysilaitte antaa mittaustuloksen, yksittäinen näytteen mittaustulos saadaan kaavalla 17

$$x_i = y_i \cdot f, \quad (17)$$

missä x_i on yksittäinen näytteen mittaustulos, y_i on analyysilaitteen antama mittaustulos ja f laimennus- ja/tai massaosuuskerroin. Osassa analyysilaitteissa tietokone voi laskea tämän myös valmiiksi, jos sille syötetään liuostilavuudet ja punnitut näytemassat. Kaikissa määrityksissä lopullinen mittaustulos saadaan rinnakkaisten otosten keskiarvona, joka lasketaan kaavalla 18

$$x = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}, \quad (18)$$

missä x on keskiarvo eli lopullinen mittaustulos, x_i yksittäisen näytteen mittaustulos ja n näytemäärä. Mittaustuloksen virheraja ilmoitetaan luottamusrajan 95 % tasolla, joka lasketaan kaavalla 19

$$\mu = x \pm t \cdot \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right), \quad (19)$$

missä μ on luottamusraja, x keskiarvo, n näytemäärä, s keskihajonta ja t :n arvo saadaan taulukosta 17. Luottamusrajan laskemisessa tarvittava keskihajonta s lasketaan vuorostaan kaavalla 20

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - x)^2}{n-1}}. \quad (20)$$

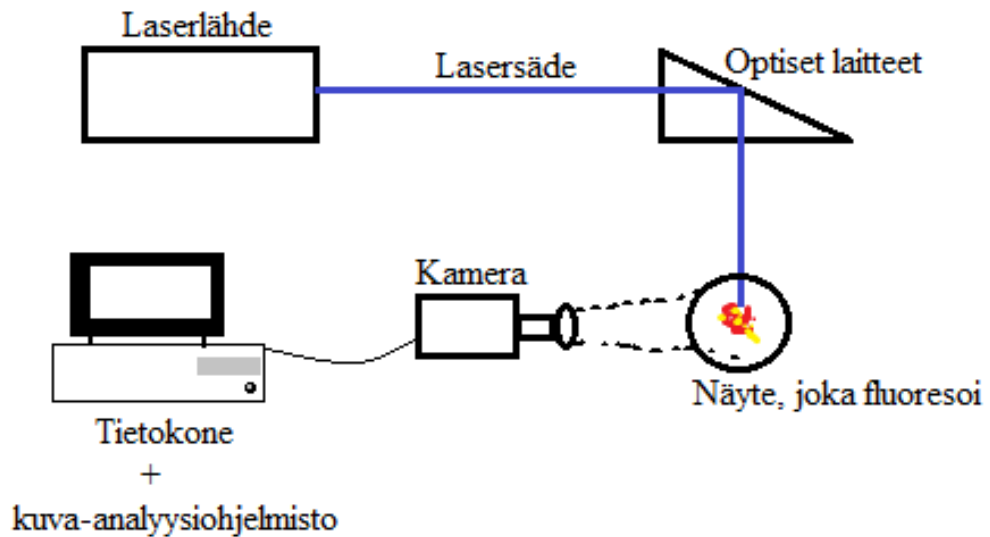
Taulukko 17. t :n arvo 95 % ja 99 % luottamustasoilla⁸⁶

Vapausaste ($n - 1$)	t :n arvo 95 % luottamustasolla	t :n arvo 99 % luottamustasolla
1	12,71	63,66
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36

5.2 LIF

Laserin aiheuttama fluoresenssi (LIF; Laser-induced fluorescence) on diagnostinen tekniikka, missä näytteen alkuaineita ja molekyyliä viritetään korkeammille energiatasolle kohtalaisen voimakkaan lasersäteen avulla. Viritystilan purkautumisesta seuraa näkyvän valon säteilyä, jonka aallonpituus on suurempi kuin laserilla, koska osa laserin energiasta kuluu esimerkiksi lämpöön tai näytteen molekyylien vibraatioihin ja rotaatioihin. Näytteestä fluoresoivaa näkyvää valoa voidaan kuvata kameralla, jonka kuvaa analysoimalla saadaan sekä kvalitatiivista että parhaimmassa tapauksessa myös kvantitatiivista tietoa näytteen alkuaineista/alkuaineryhmistä. Kuvasta voidaan saada kvantitatiivista tietoa, jos löydetään yhtälö fluoresoivien värien osuuksien ja tutkittavan näytteen alkuainemäärien välille.^{87,88} Kuvan värien osuudet voi analysoida useimmilla kuvankäsittelyohjelmilla tekemällä punavihersini-analyysin (RGB; Red Green Blue). Analyysissa lasketaan RGB-värimallin mukaiset väriosuudet, joista kuva koostuu. RGB-värimallilla tarkoitetaan väritilaa, jossa kuvan eri värejä muodostetaan sekoittamalla keskenään punaisen, vihreän ja sinisen väristä valoa. Kuvassa 18 on

havainnollistettu vielä LIF:n toimintaperiaatetta yksinkertaisella kaaviokuvalla koejärjestelyistä.



Kuva 18. LIF:n yksinkertaistettu kaaviokuva.

Harvinaisten maametallien havainnointi mineraalinäytteistä helpokäyttöisillä tekniikoilla, kuten LIF:llä, on ollut viime vuosina paljon tutkimuksen alla. On pystytty osoittamaan, että REE:t pystytään havaitsemaan nopeasti geologisista mineraalinäytteistä LIF:n avulla. Esimerkiksi Seidel *et al.*⁸⁹ tutkimuksissaan saivat laserin aallonpituudella 325 nm selkeät emissiospektrit LIF:llä, mitkä osoittivat REE:n läsnäolon. REE:n hyvä emissio LIF:llä on seurausta muun muassa laservirityksestä johtuvien elektronien sisäisistä siirtymisistä 4f-elektronikuorella. Lisäksi oletettavasti suurenergisillä lasereilla eli pienemmillä aallonpituuksilla saadaan aktivoitua enemmän erilaisia tilasiirtymiä mineraalitekissä. REM:ien muista alkuaineista erityisesti Fe^{3+} ja Mn^{2+} -ionien läsnäolo voi aiheuttaa LIF:ssä havaittavia emissioita. Alkuainekoostumuksen lisäksi fluoresenssisignaaliin vaikuttaa tutkittavan näytteen pinnan karheus, optinen tiheys sekä raekokojakauma.⁸⁹

KOKEELLINEN OSA

6 Tutkimusprojekti

Tutkielman kokeellisessa osassa tutkittiin harvinaisten maametallien liuottamista allaniittirikasteesta. Työssä käytetty rikaste on peräisin Otanmäestä, Kainuusta, mistä tunnetaan kaksi olemassa olevaa REE-mineralisaatiota. Työssä pyrittiin kehittämään tehokas ja taloudellinen rikkihappoliuotukseen perustuva liuotusmenetelmä harvinaisten maametallien erottamiseksi allaniittirikasteesta. Työn näyteliuosten REE-pitoisuudet analysoitiin ICP-OES-menetelmällä ja kiinteitä näytteitä karakterisoitiin LIF-menetelmällä.

Työn tarkoituksena oli tutkia uusia menetelmiä tuottaa harvinaisia maametalleja allaniittirikasteista laboratoriomittakaavan liuotuskokeiden kautta. Mikäli liuotusprosessi osoittautuisi laboratorioskokeissa toimivaksi ja tehokkaaksi taloudelliset tekijät huomioon ottaen, se synnyttäisi uutta mielenkiintoa Otanmäen REE-esiintymiä kohtaan.

6.1 Laitteet ja reagenssit

Taulukossa 18 on esitetty käytetyt laitteet sekä taulukoissa 19 ja 20 käytettyjen reagenssien tiedot. Tutkimuksissa käytetty ultrapuhdas vesi, jonka resistiivisyys oli 18,2 M Ω -cm, valmistettiin Elgan PURELAB Ultra -laitteella koko työn ajan.

Taulukko 18. Käytetyt laitteet merkkeineen ja valmistajineen

Laite & malli	Valmistaja
Mikroaaltohajotusuuni Mars6	CEM
Optical Emission Spectrometer Avio TM 500	PerkinElmer
Autosampler S10	PerkinElmer
LIF-laser Optex 248 nm	Lambda Physik
Kamera SP-560UZ	Olympus
Vaaka AS 220/C/2	Radwag
Lämpöuuni Temperature Processor TP10	Naber Industrieofenbau
Lämpökaappi MB6	WTB Binder
PURELAB Ultra	Elga

Taulukko 19. Käytetyt reagenssit sekä niiden puhtaudet ja valmistajat

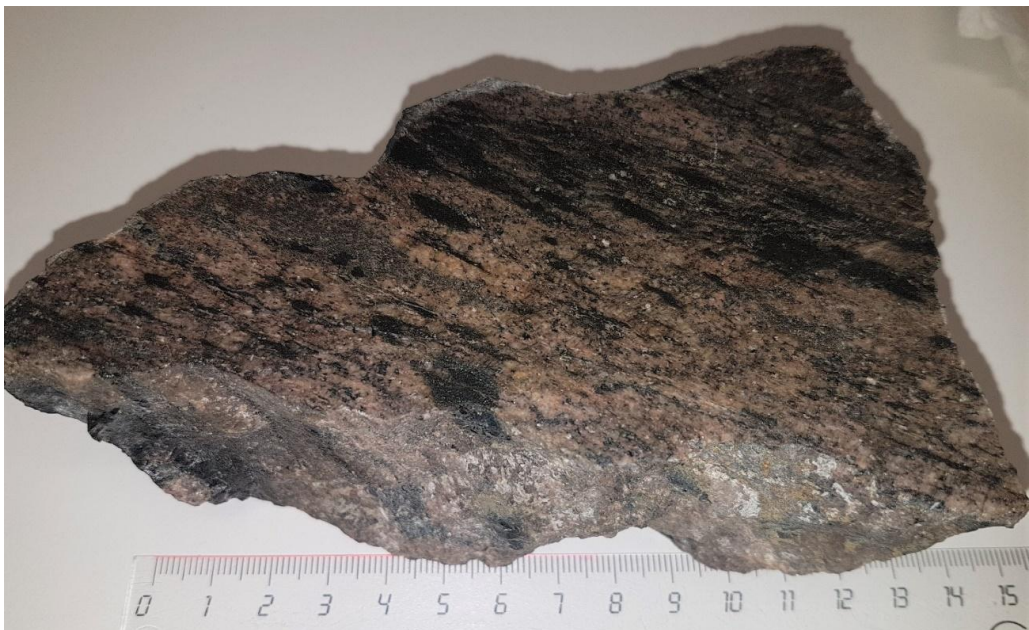
Reagenssi	Puhtausaste	Valmistaja
HNO ₃ ≥ 65 %	p.a.	Honeywell Fluka™
HCl ≥ 37 %	p.a.	Honeywell Fluka™
H ₂ SO ₄ 95–97 %	p.a.	Sigma-Aldrich
HF 40 %	p.a.	EMSURE®
Lanthanium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Cerium standard 1000 mg/l	-	PerkinElmer Pure
Praseodymium standard 1000 mg/l	-	PerkinElmer Pure
Neodymium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Samarium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Europium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Gadolinium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Terbium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Dysprosium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Holmium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Erbium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Thulium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Ytterbium standard 1000 mg/l	-	PerkinElmer Pure
Lutetium standard 1000 µg/ml	-	PerkinElmer Pure
Yttrium standard 1000 mg/l	-	PerkinElmer Pure
Scandium standard 1000 mg/l	-	PerkinElmer Pure

Taulukko 20. PerkinElmerin toimittamat multialkuainestandardit

Multialkuainestandardit, <i>c</i> (mg/l)	Alkuaineet
Multi-element standard 2, 10 mg/l, PurePlus	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th
Multi-element standard 3, 10 mg/l, PurePlus	Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn
Multi-element standard 4, 10 mg/l, PurePlus	Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te
Multi-element standard 5, 10 mg/l, PurePlus	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr

6.2 Näytteet

Tutkimusmateriaalina käytettävä allaniittirikastenäyte on tuotettu Otanmäen alueen Kontioaho REE-mineralisaatiosta. Näytteen on tuottanut Kimmo Kärenlampi Oulun yliopistolta. Näyte on tuotettu kuvan 19 mukaisesta kivilohkareesta ja taulukossa 21 on esitetty alkuperäisen kivi­näytteen FESEM–EDS (kenttäemissiopyyhkäisymikroskooppi-energiadi­persiivisellä röntgenspektroskopiolla) skannausten perusteella määritetty mineraloginen koostumus. Kivi­näyte on ensin pienetty lekalla pilkkoen käm­men­kokoisiksi paloiksi. Syntyneet kivi­palat murskattiin kromiteräsleuoilla varustetulla leukamurskaimella <5 mm partikkelikokoon. Murskeesta kerättiin käsin erilleen suurimmat allaniittirakeet ja jäljelle jäänyt osa seulottiin 500 µm seulalla. Alle 500 µm fraktio, jossa oli hienoksi murskaantunutta allaniittia, eroteltiin vahvamagneettierottimella, jolloin paramagneettinen allaniitti saatiin eroteltua hyödyttömistä mineraaleista. Erottimella tuotettu allaniittirikaste yhdistettiin aiemmin kerättyihin isompiin allaniittirakeisiin, ja tämä fraktio murskattiin mangaaniteräskartiolla varustetulla kartiomurskaimella alle 2 mm partikkelikokoon. Näin saadun lopullisen rikasteen allaniittipitoisuus on noin 60 %, ja taulukossa 22 on esitetty rikasteelle tehdyn seula-analyysin tulos. Epäpuhtautena rikasteessa on kvartssia, kalimaasälpää, albiittia, zirkonia ja magnetiittia sekä pieniä määriä muita mineraaleja. Rikasteen puhtaus vastaa sitä, mitä voitaisiin tuottaa myös isommassa mittakaavassa. Kuvassa 20 on vielä työssä käytettävää allaniittirikastetta.



Kuva 19. Edustava näytepala kivistä, josta allaniittirikaste on tuotettu. Kiiltävän musta ja raitoina esiintyvä mineraali on allaniittia. Kuvaaja: Liisa Repo – Oulun yliopisto.

Taulukko 21. FESEM–EDS: Kivinäytteen mineraloginen koostumus. Liisa Repo – Oulun yliopisto

Mineraali	Kalimaasälpä	Allaniitti	Kvartsi	Albiitti	Zirkoni	Titaniitti
Massa%	45,84	12,34	10,73	9,62	7,83	4,93
Mineraali	Kalsiitti	Magnetiitti	Amfiboli	Apatiitti	Muut mineraalit	
Massa%	4,67	2,17	0,73	0,49	0,65	

Taulukko 22. Seula-analyysin tulos allaniittirikasteelle. Kimmo Kärenlampi – Oulun yliopisto

Päivämäärä: 1.7.2020		Punnitus (g): 17,904	
Seulonta-aika: 60 min		Amplitudi: 4	
Seula-aukko (μm)	Seulalle jäänyt (g)	Seulalle jäänyt (%)	Seulan läpäissyt (%)
2000	0,000	0,00	100,00
500	0,918	5,19	94,81
250	5,855	38,30	61,70
125	7,636	81,48	18,52
63	2,559	95,95	4,05
32	0,549	99,06	0,94
Pohja	0,167	100,00	0,00
Summa	17,684	-	-
Tappio (g):	0,220	Tappio (%):	1,24

Keskimääräinen partikkelikoko: noin 200 μm (ks. liite 1)



Kuva 20. Allaniittirikastetta.

6.3 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen

Tutkimuksen aluksi näyte pyrittiin liuottamaan täydellisesti, jotta saataisiin selville näytteen sisältämät harvinaisten maametallien kokonaispitoisuudet. Kokonaispitoisuuksien selvittyä voitaisiin arvioida liuotuskokeiden liuotustehokkuutta.

6.3.1 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen mikroaaltohajotuksella

Mikroaaltohajotusta varten punnittiin allaniittirikastenäytettä noin 0,5 g ”Xpress Plus” – hajotusastiaan. Hajotusliuoksena käytettiin 10 ml kuningasvettä + 0,5 ml fluorivetyhappoa. Mikroaaltohajotuksessa käytettiin taulukossa 23 kuvattua ohjelmaa. Hajotuksen jälkeen näytteisiin lisättiin 5 ml kylläistä boorihappoa (H_3BO_3) ja ajettiin ”HF neutral”-ohjelma. Tämän jälkeen näytteet siirrettiin suodattaen 100 ml:n mittapulloon, joka täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Suodatuksessa käytettiin Whatman nro 41 – suodatinpaperia. Suodatussakkojen annettiin kuivua vetokaapissa yön yli, minkä jälkeen sakat punnittiin ja otettiin talteen näytepurkkeihin myöhempiä tutkimuksia varten.

Taulukko 23. Mikroaaltohajotuksen ohjelma

Vaihe	Aika (min)	Lämpötila (°C)	Teho (W)
Lämpötilan nosto	20	200	850
Lämpötilan pito	20	200	600–1000
Lämpötilan jäädytys	autom.	30	-

6.3.2 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen kuningasvesiliuotuksella

Kokonaispitoisuuksia yritettiin määrittää myös pelkällä huoneenlämmössä tapahtuvalla liuotuksella, jotta kokonaispitoisuudet voitaisiin selvittää tarvittaessa ilman mikroaaltohajotuslaitteistoa. Aluksi liuotusastiaan punnittiin tarkka määrä näytettä (~0,5 g), johon lisättiin 10 ml kuningasvettä. Näytteen annettiin liueta 24h ajan, jonka jälkeen näyte suodatettiin 100 ml:n mittapulloon Whatman nro 41 –suodatinpaperilla. Mittapullo täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Jäljelle jäänyt sakka kuivattiin, punnittiin ja otettiin talteen näytepurkkiin jatkotutkimuksia varten.

6.4 Liuotuskokeet

6.4.1 Yksivaiheinen liuotus

Yksivaiheisessa liuotuksessa muuttuvina mittaussparametreina olivat lämpötila, aika sekä rikkihapon konsentraatio. Lämpötiloina testattiin huoneenlämpötilaa, jäävesihaudetta sekä 50 °C:n vesihaudetta. Liuotusaika vaihteli puolesta tunnista viiteen tuntiin. Rikkihapon molaarisuus oli vaihteluvälillä 0,4–3 mol/dm³.

Huoneenlämpötilassa tehtävissä liuotuksissa 100 ml erlenmeyerpulloon punnittiin tarkasti noin 1 g allaniittirikastetta. Pulloon lisättiin 20 ml rikkihappoa, jonka konsentraatio vaihteli kerrasta riippuen. Pulloa sekoitettiin varovasti heiluttamalla, minkä jälkeen sen annettiin seistä vetokaapissa liuotusajan mukaisen ajanjakson. Liuotuksen jälkeen liuos suodatettiin 100 ml:n mittapulloon käyttäen Whatman nro 41 –suodatinpaperia. Suodatuksen jälkeen mittapullo täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhtaalla vedellä. Mittapullostä näyte siirrettiin muoviseen säilytyspulloon odottamaan mittauksia. Suodatukselta jäänyt suodatinpaperi sakkoineen siirrettiin suppilosta vetokaapissa olevalle kellolasille kuivumaan vajaan vuorokauden ajaksi. Kun sakka oli kuivunut, se punnittiin liuotussaannon laskemiseksi. Punnituksen jälkeen sakka otettiin talteen näytepurkkiin jatkotutkimuksia varten. Jokaisesta mittaussparametriyhdistelmästä tehtiin kolme rinnakkaista näyteliuosta. Lisäksi tutkimuksen lopuksi testattiin liuotuksen onnistumista kymmenkertaisella mittakaavalla, missä 500 ml erlenmeyerpulloon punnittiin tarkasti noin 10 g rikastetta. Pulloon lisättiin 200 ml rikkihappoa, jonka molaarisuus oli 2 mol/dm³, ja rikasteen annettiin liueta kolmen tunnin ajan huoneenlämmössä. Liuotuksen jälkeen liuos suodatettiin 500 ml:n mittapulloon toimien muuten samoin kuin pienemmässäkin mittakaavassa.

Jäävesihauteessa tehtävissä liuotuksissa proseduuri oli muuten samanlainen kuin huoneenlämpötilan liuotuksissa, mutta liuotuksen ajan erlenmeyerpullon annettiin seistä hyvin peiteltyinä jäävesimurskassa vetokaapin pöytätasoon sijaan.

50 °C:n vesihauteessa tehtävissä liuotuksissa isoon koeputkeen punnittiin tarkasti noin 1 g allaniittirikastetta. Koeputkeen lisättiin 20 ml rikkihappoa, jonka molaarisuus oli 2 mol/dm³. Koeputki siirrettiin koeputkitelineessä vesihauteeseen, jonka lämpötilaa seurattiin kahden lämpömittarin avulla. Vesihauteen lämpötila oli liuotuksen ajan 50 ± 3 °C. Liuotusajan päätyttyä koeputken annettiin jäähtyä huoneenlämmössä, minkä jälkeen liuos suodatettiin 100 ml:n mittapulloon käyttäen Whatman nro 41 –suodatinpaperia.

Suodatuksen jälkeen mittapullo täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhdalla vedellä. Mittapullostä näyte siirrettiin muoviseen säilytyspulloon odottamaan mittauksia. Liuotuksessa jäänyt sakka jämähti valtaosaltaan kiinni koeputken seinämiin, minkä vuoksi sitä ei saatu otettua talteen. Kuvassa 21 on esitetty vielä liuotusta lämpimässä vesihautteessa.



Kuva 21. Allaniittirikasteen liuotusta 50 °C:n vesihautteessa.

6.4.2 Kaksivaiheinen liuotus

Kaksivaiheisessa liuotuksessa taarattuun upokkaaseen punnittiin tarkasti noin 1 g allaniittirikastetta ja lisättiin joukkoon 1 ml väkevää rikkihappoa. Upokas siirrettiin ohjelmoitavaan muhveliuuniin, jonka lämpötila oli nostettu valmiiksi 200 °C:een. Upokasta rikasteineen paistettiin uunissa 120 minuutin ajan, jonka jälkeen se jäädytettiin eksikaattorissa. Jäähtyneeseen upokkaaseen lisättiin 20 ml ultrapuhdasta vettä ja annettiin paistuneen rikasteen liueta kahden tunnin ajan. Liuos suodatettiin 100 ml:n mittapulloon Whatman nro 41 – suodatinpaperilla ja mittapullo täytettiin mittatilavuuteen ultrapuhdalla vedellä. Liuos siirrettiin mittapullostä muoviseen säilytyspulloon. Suodatuksessa jääneen sakan annettiin kuivua vetokaapissa vajaan vuorokauden ajan, jonka jälkeen se punnittiin ja otettiin talteen näytepurkkiin.

6.5 Näytteiden analysointi

6.5.1 ICP-OES

Tutkimuksen ensimmäisellä mittauskerralla käytettiin semikvantitatiivista analyysiä alkuainepitoisuustasojen määrittämiseksi näyteliuoksissa. Semikvantitatiivisessa

analyysissä käytettiin kaksipistekalibrointia, joka suoritettiin nollaliuoksen ja multistandardien avulla (10 mg/l). Multistandardit sisälsivät harvinaiset maametallit ja myös joukon muita alkuaineita, mitkä ovat esitettyinä taulukossa 20. Semikvantitatiivisen analyysin tulosten perusteella varsinaisissa mittauksissa Sc, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu mitattiin laimentamattomista näyteliuoksista ja Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm ja Gd mitattiin vuorostaan 3/100-laimennetuista liuoksista.

6.5.1.1 Laitteisto ja mittausparametrit

Näytteiden analysoimisessa käytettiin Perkin Elmer Avio™ 500 ICP-OES –laitteistoa, johon oli kytketty näytteenottimeksi Perkin Elmer Autosampler S10. Sumutinkammioina käytettiin kvartsilasista syklonista sumutinkammiota rikkihappotaustaisille näyteliuoksille ja tetrafluorietyleenistä (TFE) valmistettua syklonista fluorivetyhaponkestävää Tracey-sumutinkammiota kuningasvesi- ja fluorivetyhappotaustaisille näyteliuoksille. Sumuttimena käytettiin GemCone-sumutinta ja mittausohjelmalla oli Syngistixin ohjelmaversio 3.0. Mittausparametreina käytettiin taulukon 24 arvoja. Mittauksissa käytettiin nelipistekalibrointia, missä yksi piste oli nollaliuos ja kolme pistettä kalibrointiliuoksia. Kalibrointiliuoksien pitoisuudet olivat 0,1 mg/l, 1,0 mg/l ja 10,0 mg/l. Taulukossa 25 on esitetty mitatut alkuaineet ja niiden mittausaallonpitoisuudet, kalibroinnin korrelaatiokertoimet sekä toteamis- ja määrittämissrajat. Jokaiselle alkuaineelle valittiin tutkimuksen alussa kaksi mittausaallonpituutta, joista analyysitulosten laskemiseen ja tarkasteluun valittiin yksi aallonpituus. Valinta tehtiin sen perusteella, kumpi aallonpituuksista oli häiriöttömämpi ja/tai korkea intensiteettisempi. Tuloksissa käytetty aallonpituus on alleviivattuna taulukossa. Taulukossa olevat korrelaatiot sekä toteamis- ja määrittämissrajat on laskettu ensimmäisen varsinaisen mittauskerran kalibrointitiedoista, ja niiden laskemiseen on käytetty alleviivatun aallonpituuden tietoja.

Taulukko 24. ICP-OES-laitteen mittausparametrit

Plasman teho	1500 W
Kaasuvirtaus plasmaan	8 l/min
Apukaasuvirtaus	0,2 l/min
Sumuttimen kaasuvirtaus	0,70 l/min
Näytteensyöttönopeus	1,50 ml/min
Mittaussuunta	Aksiaalinen

Taulukko 25. Mitatut alkuaineet sekä niiden mittausaallonpituudet että kalibrointitiedot

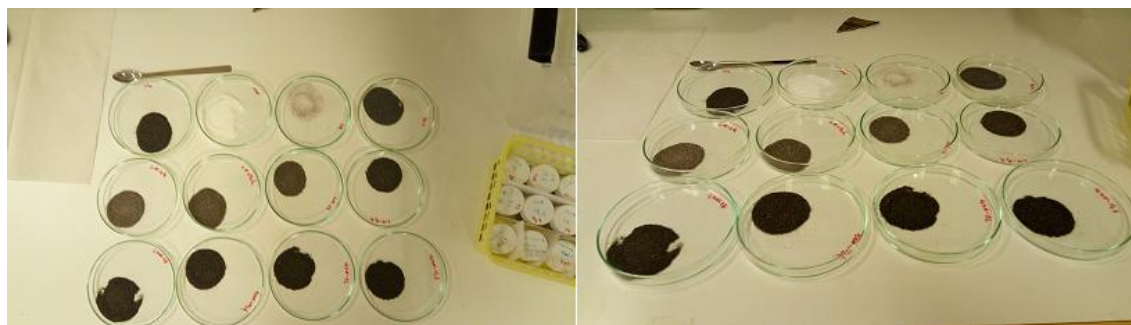
Alkuaine	Aallonpituus (nm)	Korrelaatiokerroin	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)
Skandium	<u>361,383</u> ; 357,253	0,999999500	0,007539785	0,025132615
Yttrium	<u>371,029</u> ; 324,227	0,999974531	0,053798446	0,179328154
Lantaani	408,672; <u>379,478</u>	0,999995461	0,022710058	0,075700194
Cerium	<u>413,764</u> ; 418,660	0,999996670	0,019452478	0,064841592
Praseodyymi	<u>390,844</u> ; 414,311	0,999998507	0,013026214	0,043420712
Neodyymi	<u>406,109</u> ; 401,225	0,999991693	0,030723777	0,102412591
Samarium	<u>359,260</u> ; 442,434	0,999998440	0,013314652	0,044382174
Europium	<u>381,967</u> ; 412,970	0,999999917	0,003079034	0,010263447
Gadolinium	342,247; <u>336,223</u>	0,999997355	0,017336066	0,057786886
Terbium	<u>350,917</u> ; 384,873	0,999998239	0,014145467	0,047151557
Dysprosium	<u>353,170</u> ; 394,468	0,999998093	0,014722166	0,049073886
Holmium	<u>345,600</u> ; 339,898	0,999996487	0,019980155	0,066600518
Erbium	337,271; <u>349,910</u>	0,999998151	0,014496228	0,048320761
Tulium	<u>313,126</u> ; 346,220	0,999998372	0,013602145	0,045340484
Ytterbium	<u>328,937</u> ; 369,419	0,999997417	0,017131204	0,057104013
Lutetium	261,542; <u>291,139</u>	0,999996739	0,019249388	0,064164628
Torium	<u>283,730</u> ; 401,913	0,999848310	0,058483902	0,194946340
Uraani	385,958; <u>367,007</u>	0,999617519	0,092878051	0,309593505

6.5.2 Kiinteiden näytteiden analysointi LIF:llä

Analysoinnissa kiinteät näytteet aseteltiin petrimaljoille ohueksi tasaiseksi kerrokseksi, kuvan 22 tapaisesti. Petrimalja vietiin mittauspisteelle, missä kiinteään näytteeseen johdettiin laservaloa pimeässä. Tästä tapahtumasta otettiin valokuva Olympuksen SP-560UZ-kameralla. Laservalon lähteenä toimi Lambda Physikin Optex-laser ja taulukossa 26 on esitetty sekä laserin että kameran mittausparametrit. Otetuille valokuville tehtiin RBG-analyysi GIMP-kuvankäsittelyohjelmalla.

Taulukko 26. LIF-laitteen mittausparametrit

Aallonpituus	248 nm
Toistotaajuus	30 Hz
Kameran valotusaika	2 s



Kuva 22. Näytteitä aseteltuna petrialjoille LIF-mittausta varten.

6.6 Analyysitulokset ja niiden tulkinta

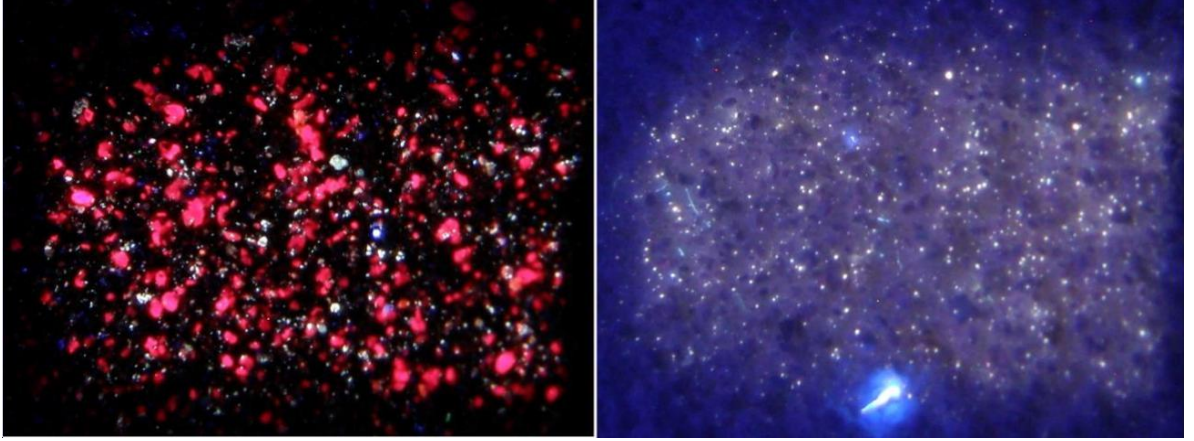
6.6.1 ICP-OES

6.6.1.1 Allaniittirikasteen kokonaispitoisuudet

Kokonaispitoisuudet määritettiin hajottamalla rikastenäyte mikroaaltoavusteisella hajotuksella. Näyte ei hajonnut kokonaan, kun kuuden rinnakkaisen näytteen liuotussaantoprosentti^(liite 2) oli 74 ± 4 %. LIF-analyysin perusteella rikasteesta kuitenkin liukeni kaikki tarvittava ja mielenkiintoinen osa. LIF-analyysista on kerrottu tarkemmin alaluvussa 6.6.2, mutta kuvassa 23 on nähtävillä jo sekä rikasteen että mikroaaltohajotussakan LIF-kuvat. Hajotuksesta saatavat liuokset analysoitiin ICP-OES:lla ja taulukkoon 27 on laskettu rikasteen REE-pitoisuudet. Tulosten oikeellisuus tarkistettiin saantokokeiden avulla ja analyysi oli kunnossa, kun saantokokeiden tulos oli 99 ± 4 %.

Taulukko 27. Allaniittirikasteen REE-pitoisuudet

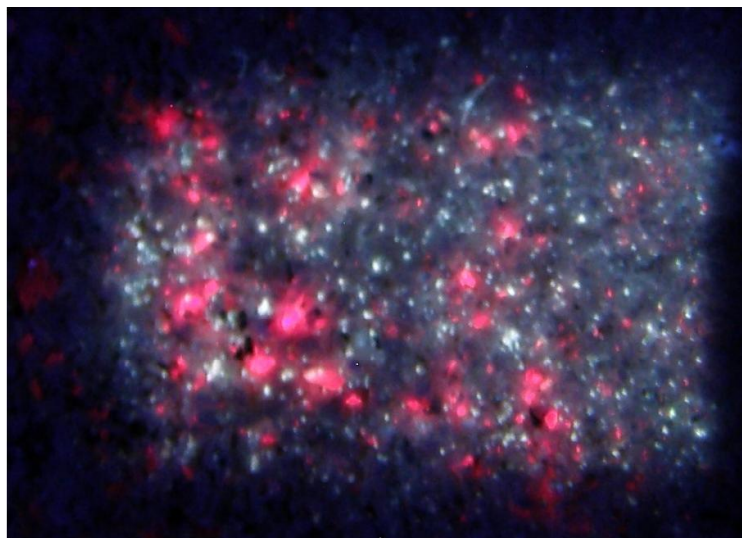
	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Y (ppm)	Sc (ppm)
Näyte 1	15849,3	33299,0	7951,8	11398,9	1970,3	156,4	1361,2	45,8
Näyte 2	13645,3	28957,3	7026,4	10155,0	1778,8	143,9	1157,3	40,5
Näyte 3	13406,7	28641,2	6815,9	10157,1	1756,6	140,9	1114,3	38,8
Näyte 4	14054,1	29696,6	7148,0	10354,8	1794,9	145,1	1127,2	41,2
Näyte 5	15650,8	32573,3	7148,3	11259,2	1971,1	152,1	1295,0	44,7
Näyte 6	16798,1	34808,4	7576,7	11812,5	2035,7	161,4	1410,1	47,9
Keskiarvo	14900,7	31329,3	7277,9	10856,2	1884,6	150,0	1244,2	43,2
Keskihajonta	1384,7	2570,9	413,2	721,6	121,1	8,0	128,0	3,5
Luottamusraja	15000 ± 3000	31000 ± 4000	7300 ± 700	10900 ± 1100	1900 ± 200	150 ± 12	1200 ± 200	43 ± 6
	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
Näyte 1	836,9	219,7	511,3	54,2	159,8	130,2	87,5	16,5
Näyte 2	766,6	204,2	474,3	51,1	151,2	151,1	81,9	15,9
Näyte 3	778,2	198,0	459,0	48,8	144,4	136,5	77,8	14,6
Näyte 4	773,7	205,1	468,4	49,1	147,6	125,6	77,1	16,3
Näyte 5	828,6	216,8	498,7	52,4	159,1	127,7	84,2	18,2
Näyte 6	868,3	228,1	524,7	54,0	162,0	120,4	87,4	16,5
Keskiarvo	808,7	212,0	489,4	51,6	154,0	131,9	82,7	16,3
Keskihajonta	41,6	11,4	26,1	2,3	7,3	10,8	4,5	1,2
Luottamusraja	810 ± 70	210 ± 20	490 ± 40	52 ± 4	154 ± 11	130 ± 20	83 ± 7	16 ± 2



Kuva 23. Allaniittirikasteen (vasen) ja mikroaaltohajotussakan (oikea) LIF-kuvat.

6.6.1.2 Kokonaispitoisuuksien määrittäminen kuningasvesiliuotuksella

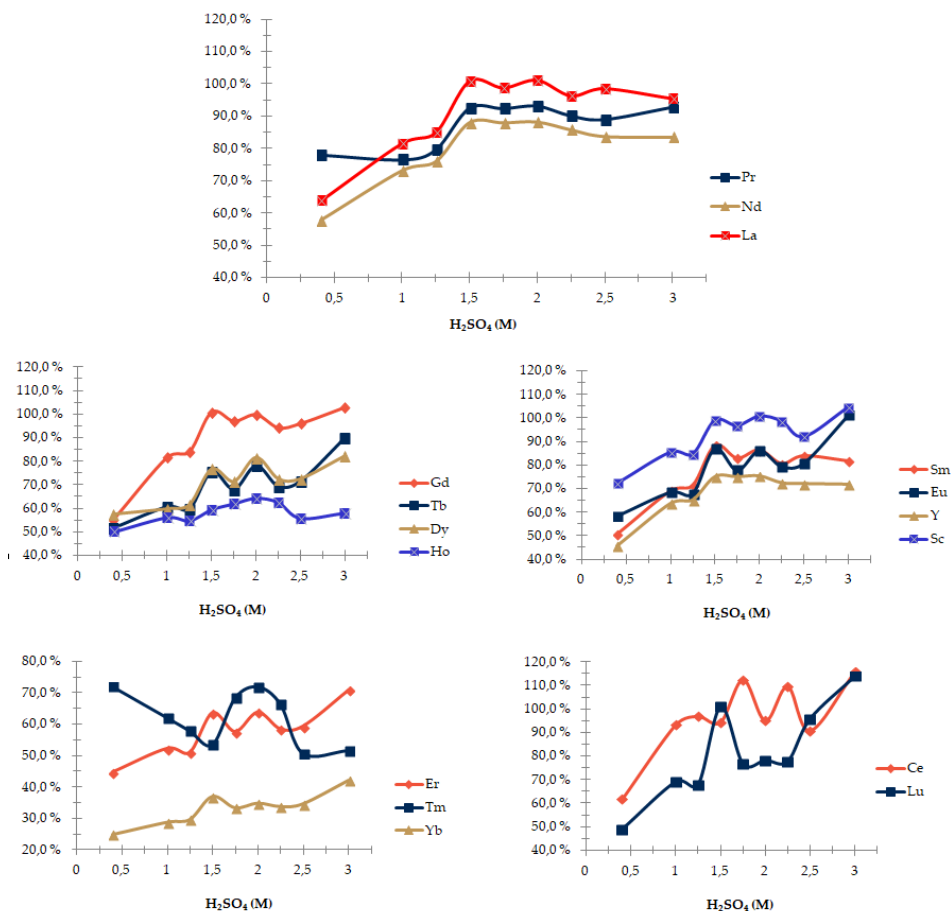
Kokonaispitoisuuksia yritettiin analysoida myös 24h kuningasvesiliuotuksella, jotta nähtäisiin, pystytäänkö kokonaispitoisuudet määrittämään ilman mikroaaltohajotusuunia. Kuningasvesiliuotus ei toiminut, koska rikaste ei liennut riittävästi. Liuotussaantoprosentti^(liite 2) kuningasvesiliuotuksella jäi 55 ± 8 %, kun mikroaaltohajotuksessa vastaava arvo oli 74 ± 4 %. Kuvasta 24 voidaan myös nähdä, että liuotussakkaan jäi kiinni vielä mielenkiinnon kohteena olevia liuotettavia alkuaineita, jotka fluoresoivat LIF:ssä. Lisäksi kuningasvesiliuotuksesta saatavien liuosten analysointi ICP-OES:llä oli häiriöllisempää kuin mikroaaltohajotusliuosten. Tuloksena voidaan siis sanoa, että kokonaispitoisuuksien määrittäminen ei onnistu pelkällä huoneenlämmössä tapahtuvalla kuningasvesiliuotuksella.



Kuva 24. Kuningasvesiliuotussakan LIF-kuva.

6.6.1.3 Rikkihapon konsentraation vaikutus liuotustehokkuuteen

Liuotusreagenssina käytetyn rikkihapon konsentraatio optimoitiin välillä 0,4–3,0 mol/dm³, kun liuotusaika pidettiin kahdessa tunnissa ja lämpötila huoneenlämmössä. Harvinaisten maametallien liukeneminen on keskimääräistä, kun käytetään 0,4 mol/dm³ rikkihappoa, mutta liukenemisosuus kasvaa tasaisesti rikkihapon pitoisuuden noustessa 1,5 mol/dm³. Tämän jälkeen liukenemisprosenttien käyttäytyminen ei ole yhtenäistä eri REE:ien välillä, mikä voidaan havaita kuvan 25 kuvaajista. Keskimääräisesti kuitenkin näyttäisi siltä, että suurimmat REE:ien liukenemisprosentit saavutetaan rikkihappopitoisuudella 2,0 mol/dm³. Pitoisuuden tästä kasvaessa liukenemisprosentit alkavat jopa laskea tasaisen hitaasti, mikä saattaa johtua REE:ien takaisinsaostumisen alkamisena kaksoissulfaatteina. Tulosten tarkastelua ja johtopäätösten tekoa selkeyttää se, jos tarkastelussa antaa pääpainon kuvan 25 ylimmäiselle kuvaajalle, jossa on esitettyinä kolme (Pr, Nd, La) rikasteen tärkeimmistä metalleista pitoisuustason ja markkinahinnan perusteella. Pienempipitoisten metallien, kuten lutetiumin ja europiumin, ei niin johdonmukaisia kuvaajia voi selittää esimerkiksi se, että niissä rikasteen mahdollinen lievä heterogeenisuus tulee herkemmin näkyville.



Kuva 25. Harvinaisten maametallien liuotussaantoprosentit rikkihapon konsentraation (0,4–3,0 mol/dm³) funktiona.

6.6.1.4 Lämpötilan vaikutus liuotustehokkuuteen

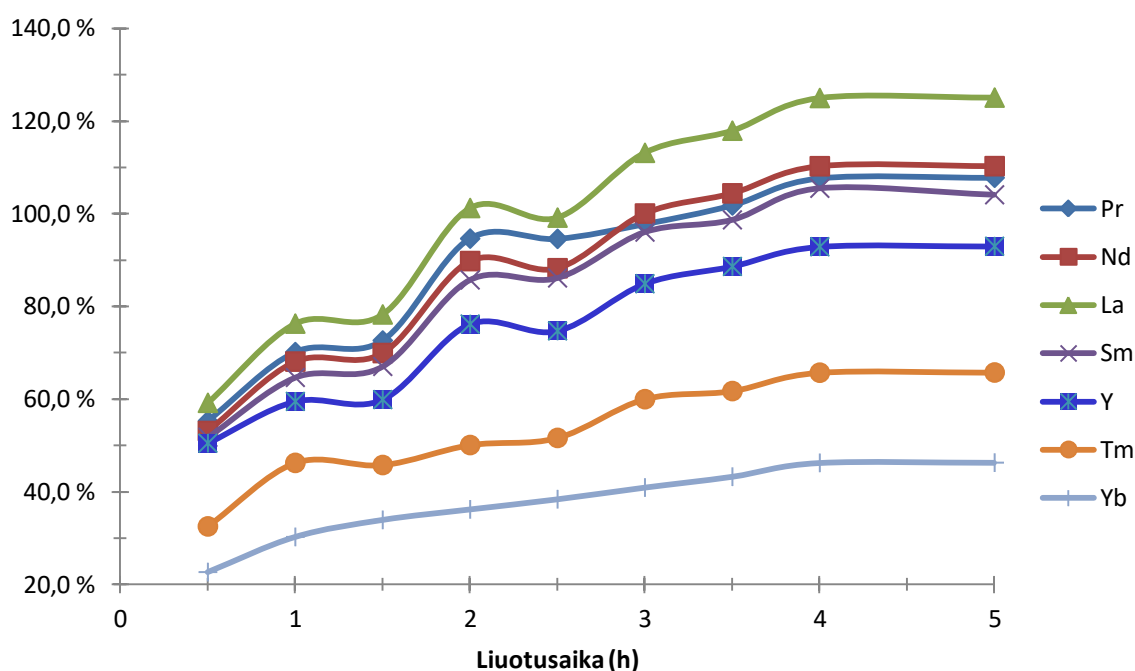
Lämpötilan vaikutusta liuotustehokkuuteen testattiin kolmella parametrilla; liuotuksella huoneenlämpötilassa, jäävesihauteessa ja 50 °C:n vesihauteessa. Huoneenlämpötila oli tulosten perusteella paras olosuhde, koska liuotussaannot olivat huomattavasti heikommät kummassakin vaihtoehtoisessa lämpötilassa, kuten taulukosta 28 voidaan havaita. Lämpötilan noustessa liuotussaannon heikkenemisen syynä on hyvin todennäköisesti ja järjennukaisesti se, että REE-sulfaattien liukoisuus on käänteinen suhteessa lämpötilaan. Lisäksi REE:t alkavat selkeästi saostumaan takaisin, todennäköisesti kaksoissulfaatteina, mikä on hyvin havaittavissa siitä, että kahden tunnin liuotuksen saantoprosentit ovat heikommät kuin tunnin liuotuksen. Vaikka REE-sulfaatit liukenevat teoriassa paremmin kylmissä olosuhteissa, niin jäävesihauteessa tapahtuvan heikomman liuotussaannon selittää se, että matala lämpötila hidastaa liikaa liukenemisreaktiota. Tällöin tasapainon saavuttamiseen tarvittaisiin tulosten perusteella selkeästi liian pitkä aika. Kun huoneenlämpötilan liuotussaantoprosentit ovat vielä riittävän hyvät, niin jatkotutkimuksena ei ole tarvetta tutkia tarkemmin pienemmällä muutoksilla lämpötilan vaikutusta liukoisuuteen, koska huoneenlämpötila on myös kustannuksiltaan paras vaihtoehto.

Taulukko 28. Harvinaisten maametallien liuotussaantoprosentit eri lämpötiloissa

	Ce 413.764	Pr 390.844	Nd 406.109	Sm 359.260	Gd 336.223	Y 371.029	La 379.478	Sc 361.383
~ 22 °C, 2 h, 2M H ₂ SO ₄	95,1 %	93,0 %	88,3 %	86,4 %	99,8 %	75,4 %	101,0 %	100,6 %
Jäävesihaude, 2 h, 2M H ₂ SO ₄	27,8 %	29,0 %	26,5 %	27,3 %	34,3 %	28,2 %	29,3 %	34,0 %
Jäävesihaude, 1 h, 2M H ₂ SO ₄	21,8 %	22,5 %	20,9 %	22,0 %	28,4 %	23,1 %	22,9 %	26,0 %
50 °C, 2 h, 2M H ₂ SO ₄	20,4 %	20,8 %	19,0 %	20,0 %	26,5 %	20,0 %	22,2 %	23,4 %
50 °C, 1 h, 2M H ₂ SO ₄	36,6 %	38,1 %	33,8 %	34,3 %	42,6 %	32,9 %	39,4 %	41,3 %
	Eu 381.967	Tb 350.917	Dy 353.170	Ho 345.600	Er 349.910	Tm 313.126	Yb 328.937	Lu 291.139
~ 22 °C, 2h, 2M H ₂ SO ₄	86,2 %	78,2 %	81,7 %	64,1 %	63,9 %	71,9 %	34,9 %	78,2 %
Jäävesihaude, 2 h, 2M H ₂ SO ₄	26,5 %	23,1 %	24,6 %	5,5 %	21,7 %	25,2 %	13,0 %	38,0 %
Jäävesihaude, 1 h, 2M H ₂ SO ₄	20,7 %	18,1 %	19,3 %	5,2 %	17,6 %	19,4 %	10,5 %	32,5 %
50 °C, 2 h, 2M H ₂ SO ₄	19,9 %	17,5 %	18,6 %	4,2 %	15,4 %	17,8 %	9,8 %	26,0 %
50 °C, 1 h, 2M H ₂ SO ₄	35,4 %	31,2 %	32,5 %	5,6 %	26,9 %	28,6 %	16,2 %	44,1 %

6.6.1.5 Liuotusajan vaikutus liuotustehokkuuteen

Liuotusajan tehokkuus optimoitiin välillä 0,5–5 h, kun rikkihapon konsentraatio pidettiin arvossa 2 mol/dm^3 ja lämpötila huoneenlämmössä. Harvinaisten maametallien liukeneminen on keskinkertaista puolen tunnin liuotusajalla, mutta liukenemisosuus kasvaa tasaisesti liuotusajan lisääntyessä. Kuvan 26 kuvaajasta voidaan nähdä, että liukenemistehokkuuden maksimi saavutetaan neljän tunnin kohdalla, minkä jälkeen liuotusajan pidentämisellä ei ole merkittävää vaikutusta liuotussaantoihin. Tällöin liuotuskokeissa käytettävän mittakaavan tapauksessa optimi liuotusaika on neljä tuntia.



Kuva 26. Harvinaisten maametallien liuotussaantoprosentit liuotusajan (0,5–5,0 h) funktiona.

6.6.1.6 Kaksivaiheinen liuotus

Liuotuskokeissa testattiin myös kaksiosaista rikkihappopaistoa, jota on tutkittu eri mineraaleille paljon maailmalla. Taulukossa 29 on vertailtu rikkihappopaiston ja normaalin huoneenlämmössä tapahtuvan liuotuksen saantoprosentteja. Taulukon tuloksista voidaan huomata, että rikkihappopaistossa liuotussaannot jäävät noin neljäsosaan verrattuna normaaliin liuotukseen. Rikkihappopaisto ei siis toimi hyvin käytetylle allaniittirikasteelle. Tällöin rikkihappopaiston tutkimista Kontioahon allaniittirikasteelle ei kannata jatkaa tarkemmin, ainakaan liuotustehokkuuden kannalta.

Taulukko 29. Harvinaisten maametallien liuotussaantoprosentit rikkihappopaistossa

	Ce 413.764	Pr 390.844	Nd 406.109	Sm 359.260	Gd 336.223	Y 371.029	La 379.478	Sc 361.383
Rikkihappo- paisto	21,2 %	21,7 %	19,5 %	19,7 %	26,3 %	23,8 %	22,5 %	26,4 %
~ 22 °C, 2 h	95,1 %	93,0 %	88,3 %	86,4 %	99,8 %	75,4 %	101,0 %	100,6 %
	Eu 381.967	Tb 350.917	Dy 353.170	Ho 345.600	Er 349.910	Tm 313.126	Yb 328.937	Lu 291.139
Rikkihappo- paisto	19,9 %	17,3 %	19,7 %	4,1 %	18,2 %	39,2 %	14,9 %	22,6 %
~ 22 °C, 2 h	86,2 %	78,2 %	81,7 %	64,1 %	63,9 %	71,9 %	34,9 %	78,2 %

6.6.1.7 Saantokokeet

Saantokokeet suoritettiin osalle näytteistä, jotka oli liuotettu huoneenlämmössä kaksi molaarisella rikkihapolla. Saantokokeisiin valittiin muutamalla eri liuotusajalla liuotettua liuosta, jotta nähtäisiin, vaikuttavatko liuoksessa olevat erilaiset epäpuhtausmäärät ja REE-tasot saantokoeosentteihin. Saantokokeissa liuoksiin tehtiin 1 mg/l lisäys. Taulukossa 30 on esitetty saantokokeiden tulokset. Tuloksista nähdään, että saantokoeosentit ovat yhteneväisiä eri liuotusajoilla, jolloin erilaiset pitoisuustasot eivät vaikuta analyysitulosten täsmällisyyteen. Tulosten tarkkuus on myös kohtuullisen hyvä, vaikka osalle alkuaineista (esim. Ce, Sm, Gd, La) tulokset vääristyvät hieman yläkanttiin.

Taulukko 30. Saantokokeiden tulokset

	Ce 413.764	Pr 390.844	Nd 406.109	Sm 359.260	Gd 336.223	Y 371.029	La 379.478	Sc 361.383
2M1h	115,5 %	101,1 %	106,5 %	112,3 %	109,6 %	105,0 %	110,8 %	106,9 %
2M2h	106,9 %	94,4 %	104,3 %	110,6 %	107,8 %	103,9 %	107,5 %	102,6 %
2M3h	125,2 %	108,3 %	109,6 %	112,1 %	109,2 %	105,4 %	115,6 %	112,2 %
2M4h	116,5 %	108,1 %	107,2 %	113,3 %	109,9 %	104,3 %	110,3 %	108,2 %
	Eu 381.967	Tb 350.917	Dy 353.170	Ho 345.600	Er 349.910	Tm 313.126	Yb 328.937	Lu 291.139
2M1h	105,6 %	101,8 %	96,8 %	99,9 %	101,4 %	101,8 %	106,2 %	101,6 %
2M2h	101,2 %	97,1 %	100,0 %	96,3 %	97,1 %	97,2 %	102,0 %	97,2 %
2M3h	111,2 %	107,6 %	105,7 %	104,5 %	106,7 %	105,8 %	111,5 %	106,0 %
2M4h	106,2 %	100,6 %	92,2 %	100,7 %	100,8 %	101,7 %	107,1 %	102,1 %

6.6.1.8 Optimaalisimmat liuotusparametrit ja menetelmän saannot REE:lle

Laboratoriomittakaavan parhaimmiksi liuotusparametreiksi osoittautui liuotus huoneenlämpötilassa kaksi molaarisella rikkihapolla neljän tunnin liuotusajalla. Taulukossa 31 on esitetty edellä mainituilla parametreilla saadut liuotussaantoprosentit harvinaisille maametalleille. Lisäksi taulukossa 32 on vertailtu liuotussaantoprosentteja saantokokeiden tuloksiin, mikä selittää yli sadan menevät saantoprosentit osassa harvinaisissa maametalleissa. Tulosten perusteella rikasteesta saadaan liuotettua kehitetyllä hydrometallurgisella menetelmällä käytännössä kaikki cerium, praseodyymi, neodyymi, gadolinium, lantaani, skandium, europium, dysprosium ja lutetium. Lisäksi sekä samarium että terbium saadaan liukenemaan lähes kokonaan. Yttriumista, holmiumista, erbiumista ja tuliumista saadaan liukenemaan noin kolme neljäsosaa, sekä ytterbiumista noin puolet. Kun otetaan huomioon rikasteen REE-pitoisuudet, niin käytännössä rikasteesta saadaan liukenemaan kaikki tarvittava.

Taulukko 31. REE-saannot optimaalisimmalla liuotuksella (~ 22 °C, 2M H₂SO₄, 4h)

	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	La	Sc
	413.764	390.844	406.109	359.260	336.223	371.029	379.478	361.383
Näyte 1	133,4 %	109,3 %	104,0 %	97,0 %	112,1 %	86,8 %	117,5 %	129,5 %
Näyte 2	130,2 %	106,7 %	101,7 %	96,3 %	110,7 %	84,7 %	114,6 %	131,5 %
Näyte 3	134,3 %	110,0 %	104,7 %	97,9 %	113,0 %	86,6 %	118,3 %	126,9 %
Keskiarvo	132,6 %	108,7 %	103,4 %	97,1 %	111,9 %	86,0 %	116,8 %	129,3 %
Keskihajonta	2,2 %	1,7 %	1,6 %	0,8 %	1,2 %	1,2 %	1,9 %	2,3 %
Luottamusraja	133 ± 6 %	109 ± 5 %	103 ± 4 %	97 ± 2 %	112 ± 3 %	86 ± 3 %	117 ± 5 %	129 ± 6 %
	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	381.967	350.917	353.170	345.600	349.910	313.126	328.937	291.139
Näyte 1	104,3 %	90,6 %	95,3 %	80,1 %	75,8 %	86,1 %	44,1 %	99,0 %
Näyte 2	105,6 %	92,3 %	97,2 %	81,5 %	77,4 %	86,9 %	45,1 %	101,9 %
Näyte 3	101,8 %	88,8 %	93,2 %	78,1 %	73,8 %	78,8 %	42,9 %	97,0 %
Keskiarvo	103,9 %	90,6 %	95,2 %	79,9 %	75,7 %	84,0 %	44,0 %	99,3 %
Keskihajonta	1,9 %	1,7 %	2,0 %	1,7 %	1,8 %	4,5 %	1,1 %	2,5 %
Luottamusraja	104 ± 5 %	91 ± 5 %	95 ± 5 %	80 ± 5 %	76 ± 5 %	84 ± 12 %	44 ± 3 %	99 ± 7 %

Taulukko 32. Liuotussaantoprosenttien vertailu saantokokeiden tuloksiin

	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Y	La	Sc
	413.764	390.844	406.109	359.260	336.223	371.029	379.478	361.383
Liuotussaanto 2M4h	132,6 %	108,7 %	103,4 %	97,1 %	111,9 %	86,0 %	116,8 %	129,3 %
Saantokoe 2M4h	116,5 %	108,1 %	107,2 %	113,3 %	109,9 %	104,3 %	110,3 %	108,2 %
	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	381.967	350.917	353.170	345.600	349.910	313.126	328.937	291.139
Liuotussaanto 2M4h	103,9 %	90,6 %	95,2 %	79,9 %	75,7 %	84,0 %	44,0 %	99,3 %
Saantokoe 2M4h	106,2 %	100,6 %	92,2 %	100,7 %	100,8 %	101,7 %	107,1 %	102,1 %

6.6.1.9 Kymmenkertainen mittakaava

Varsinaisten liuotuskokeiden jälkeen testattiin vielä liuotuksen onnistumista kymmenkertaisella mittakaavalla, ja taulukossa 33 on vertailtu eri mittakaavojen analyysituloksia. Tuloksista voidaan huomata, että isommassa mittakaavassa kolmen tunnin liuotusaika on jo riittävä, millä päästään pienemmän mittakaavan optimaalisen neljän tunnin liuotusajan tuloksiin. Tämä antaa positiivisia viitteitä siitä, että kehitetty hydrometallurginen menetelmä on siirrettävissä myös isompaan mittakaavaan. Jatkotutkimuksena voisi testata enemmän isompia mittakaavoja sekä tutkia, kuinka pieneksi liuotusaika pystytään optimoimaan.

Taulukko 33. Harvinaisten maametallien liuotussaantoprosentit 10x-mittakaavassa

	Ce 413.764	Pr 390.844	Nd 406.109	Sm 359.260	Gd 336.223	Y 371.029	La 379.478	Sc 361.383
10x 3h	146,6 %	112,9 %	110,0 %	106,2 %	131,9 %	94,2 %	129,5 %	121,0 %
1x 3h	131,5 %	97,7 %	100,0 %	96,0 %	121,5 %	84,9 %	113,1 %	109,3 %
1x 4h	145,3 %	107,6 %	110,2 %	105,5 %	132,9 %	92,9 %	125,0 %	121,5 %
	Eu 381.967	Tb 350.917	Dy 353.170	Ho 345.600	Er 349.910	Tm 313.126	Yb 328.937	Lu 291.139
10x 3h	118,0 %	103,0 %	98,8 %	71,7 %	84,2 %	54,4 %	49,4 %	137,9 %
1x 3h	101,2 %	83,4 %	87,5 %	66,4 %	71,7 %	60,0 %	40,9 %	113,6 %
1x 4h	112,3 %	94,0 %	98,9 %	73,8 %	80,4 %	65,7 %	46,2 %	126,3 %

6.6.1.10 Liuotusliuosten U/Th-tasot

Tutkimuksen lopuksi osasta näyteliuoksista mitattiin myös sekä uraanin että toriumin pitoisuustasoja, jotka on esitetty taulukossa 34. Tuloksista voidaan huomata, että toriumin ja uraanin liukenemiskäyttäytyminen on samankaltainen kuin harvinaisilla maametalleilla. Eli sekä pitempi liuotusaika että kaksi molaarinen rikkihappo liuottaa niitä parhaiten. Tuloksista voidaan myös päätellä, että kehitetty hydrometallurginen menetelmä liuottaa näitä radioaktiivisia alkuaineita merkittävästi. Tämä pitää ottaa huomioon, kun tutkimusta Otanmäen REE-esiintymien ja niiden hyödyntämisen parissa jatketaan.

Taulukko 34. Liuosten U/Th-tasot

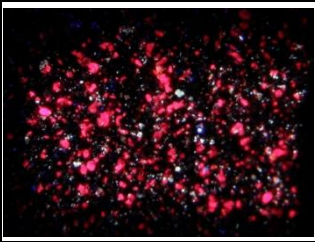
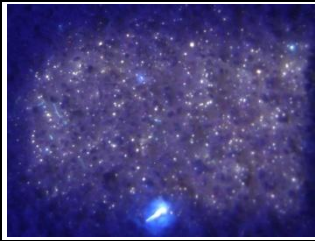
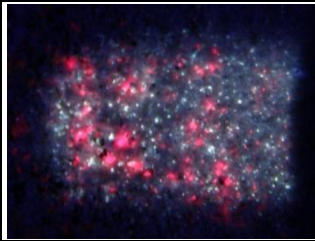
Liuotusparametrit	Liuosten pitoisuudet (mg/l)	
	Th	U
2M H ₂ SO ₄ , 1h, ~ 22 °C	19,017	8,552
2M H ₂ SO ₄ , 2h, ~ 22 °C	23,713	10,612
2M H ₂ SO ₄ , 3h, ~ 22 °C	26,137	11,793
1M H ₂ SO ₄ , 2h, ~ 22 °C	19,149	8,622
1,5M H ₂ SO ₄ , 2h, ~ 22 °C	21,984	9,782
2M H ₂ SO ₄ , 2h, ~ 22 °C	23,713	10,612
2,5M H ₂ SO ₄ , 2h, ~ 22 °C	20,545	9,098

6.6.2 LIF

6.6.2.1 LIF-kuvat ja RBG-analyysi

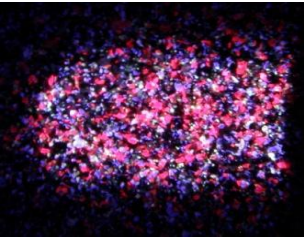
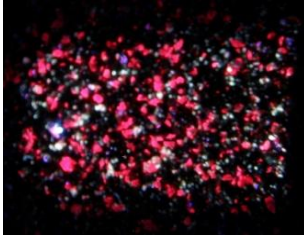
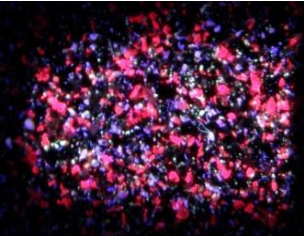
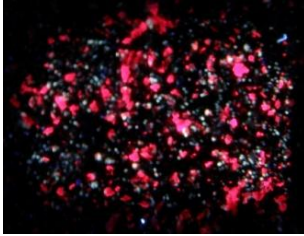
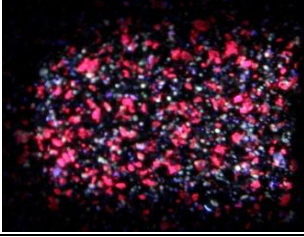
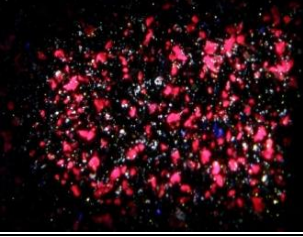
LIF:llä analysoitiin osa liuotussakoista, minkä päätarkoituksena oli varmistaa, että rikasteesta saatiin liukenemaan kaikki REE:t kokonaispitoisuusmäärittämisessä. Taulukossa 35 on esitetty kokonaispitoisuusmäärittämiin liittyvien kiinteiden näytteiden LIF-kuvat ja kuville tehtyjen RBG-analyysien tulokset. Tuloksista voidaan nähdä, että rikasteesta saatiin liukenemaan kaikki REE:t mikroaaltoavusteisella liuotuksella. Kuningasvesiliuotuksella rikasteeseen jäi vuorostaan hieman fluoresoivia alkuaineita, jotka ovat oletettavasti harvinaisia maametalleja.

Taulukko 35. Kokonaispitoisuusmäärittämissakkojen LIF-tulokset

	LIF-kuva	RBG: Red %	RBG: Blue %	RBG: Green %
Allaniittirikaste		17,2 %	21,1 %	24,7 %
Mikroaalto-hajotussakka		0,0 %	0,0 %	0,0 %
Kuningasvesi-liuotussakka		0,1 %	0,02 %	0,2 %

Lisäksi tarkoituksena oli ennakoivasti tutkia, olisiko LIF käyttökelpoinen menetelmä liuotussakkojen REE-pitoisuuksien nopeaan analysointiin. Taulukossa 36 on esitetty tähän tarkoitukseen valittujen liuotussakkojen LIF-kuvat ja kuville tehtyjen RBG-analyysien tulokset.

Taulukko 36. Liuotussakkojen LIF-tulokset

Sakka	LIF-kuva	RBG	Sakka	LIF-kuva	RBG
2M H ₂ SO ₄ 2 h ~ 22 °C		Red: 6,0 % Blue: 4,8 % Green: 9,6 %	0,4M H ₂ SO ₄ 2 h ~ 22 °C		Red: 18,9 % Blue: 21,9 % Green: 22,5 %
2M H ₂ SO ₄ 1½ h ~ 22 °C		Red: 6,6 % Blue: 6,5 % Green: 10,6 %	0,4M H ₂ SO ₄ 1½ h ~ 22 °C		Red: 21,4 % Blue: 26,1 % Green: 26,2 %
2M H ₂ SO ₄ ½ h ~ 22 °C		Red: 14,2 % Blue: 13,9 % Green: 16,8 %	0,4M H ₂ SO ₄ ½ h ~ 22 °C		Red: 22,3 % Blue: 30,4 % Green: 29,7 %

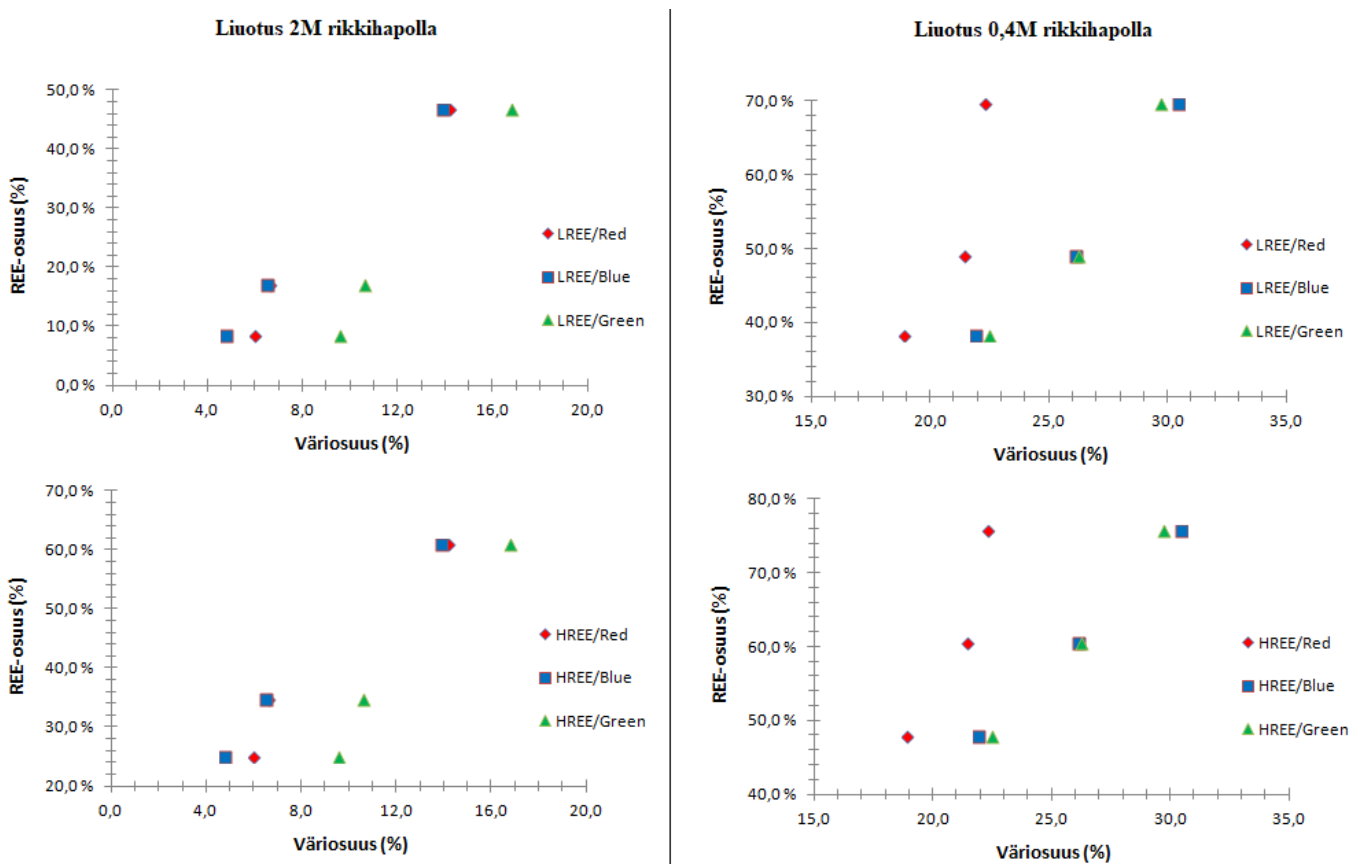
6.6.2.2 Väriosuuksien korrelointi REE-pitoisuuksiin

Korrelointikuvaajia varten liuotussakoille laskettiin keskiarvoiset LREE ja HREE määrät ICP-OES -tulosten avulla, mitkä on esitetty taulukossa 37. Laskemisessa käytettiin IUPAC:n jaottelua eli LREE:hen kuuluivat lantaani, cerium, praseodyymi, neodyymi, samarium sekä europium ja HREE:hen sitten kaikki muut harvinaiset maametallit. Liuotussakan REE-osuus saatiin, kun sadasta prosentista vähennettiin liuotussaanto.

Taulukko 37. Liuotussakkojen REE-osuudet ja LIF-kuvien väriosuudet

Sakka	Red %	Blue %	Green %	LREE keskiarvo	HREE keskiarvo
2M2h	6,0	4,8	9,6	8,3 %	25,1 %
2M1½h	6,6	6,5	10,6	16,9 %	34,9 %
2M½h	14,2	13,9	16,8	46,6 %	61,0 %
0,4M2h	18,9	21,9	22,5	38,3 %	47,8 %
0,4M1½h	21,4	26,1	26,2	49,0 %	60,5 %
0,4M½h	22,3	30,4	29,7	69,5 %	75,6 %

Taulukon 37 tiedoista piirrettiin Excel-ohjelmalla väri- ja REE-osuuksien väliset kuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 27. Lisäksi Excelillä laskettiin osuuksien väliset korrelaatiokertoimet, mitkä on koottu taulukkoon 38. Kuvaajien ja korrelaatiokertoimien perusteella voidaan sanoa, että LIF vaikuttaa potentiaaliselta menetelmältä liuotussakkojen REE-pitoisuuksien nopeaksi semikvantitatiiviseksi analyysimenetelmäksi, kun rikasteen liuotus suoritetaan kaksi molaarisella rikkihapolla. Tällöin sininen ja vihreä väri korreloi kohtuullisen hyvin REE-osuuksien kanssa, kun korrelaatiokerroin on keskiarvona noin 0,99. Punaisella värillä korrelaatio on hieman heikompi, mikä olikin odotettavaa, koska mineraalien epäpuhtaudet, kuten rauta ja mangaani, häiritsevät tyypillisesti punaista väriä. Jos liuotus suoritetaan 0,4 molaarisella rikkihapolla, niin tällöin korrelaatiokertoimet ovat hieman heikommalla keskiarvon jäädessä noin 0,98 sinisen ja vihreän värin osalta. Tähän selityksenä voisi olla 0,4 molaarisen rikkihapon heikompi liuotusteho (liuotussaannot^{liite3} vain 14–27 %, kun kaksi molaarisella rikkihapolla ne ovat 24–42 %), jolloin se ei liuota rikasteesta valtaosaa häiritseviä aineita pois.



Kuva 27. Liuotussakkojen REE-osuuksien ja LIF-kuvien väriosoituksien väliset kuvaajat.

Taulukko 38. Väriosuuksien korrelointi REE-pitoisuuksiin

Liutus 2M H ₂ SO ₄		Liutus 0,4M H ₂ SO ₄	
Kuvaaja	Korrelaatiokerroin	Kuvaaja	Korrelaatiokerroin
LREE/Red	0,977541048	LREE/Red	0,813433010
LREE/Blue	0,998439416	LREE/Blue	0,969839272
LREE/Green	0,992352036	LREE/Green	0,961543720
HREE/Red	0,960800256	HREE/Red	0,903913693
HREE/Blue	0,992207387	HREE/Blue	0,998144636
HREE/Green	0,981499137	HREE/Green	0,995661416

7 Yhteenveto

Harvinaiset maametallit ovat joukko metalleja, joita käytetään useissa nykypäivän sovelluksissa, kuten elektroniikassa, ydinteknologioissa sekä lääketieteen ratkaisuisa. Erityisesti REE:t ovat tärkeässä osassa päästöttömän tulevaisuuden kehittämisessä, koska ne ovat välttämättömiä puhtaan energian ratkaisuisa, kuten sähköajoneuvoissa ja tuulivoimaloissa. Harvinaisten maametallien saatavuudessa on kuitenkin riski, minkä myötä Euroopan unioni on asettanut ne kriittisten raaka-aineiden listalle. Riski johtuu Kiinan vahvasta asemasta REE-tuotannon ympärillä, jolloin REE:ien saatavuuteen voi vaikuttaa liiaksi poliittiset jännitteet, taloudelliset riskit sekä muut globaalit tapahtumat. Tämän myötä tutkimus uusien REE-lähteiden saamiseksi on tarpeen, erityisesti Euroopan sisällä.

Tässä tutkielmassa kehitettiin hydrometallurginen menetelmä harvinaisten maametallien liuottamiseksi allaniittirikasteesta, joka oli tuotettu Otanmäen alueen Kontioaho REE-mineralisaatiosta. Tutkimuksen aluksi rikasteesta pyrittiin määrittämään harvinaisten maametallien kokonaispitoisuudet, missä onnistuttiin hyvin mikroaltoaavusteisen hajotuksen avulla. Hajotusliuoksina käytettiin 10 ml kuningasvettä ja 0,5 ml fluorivetyhappoa, millä rikaste saatiin liuotettua 74 ± 4 % liuotussaannolla. LIF-analyysin perusteella rikasteesta saatiin kuitenkin liuotettua kaikki harvinaiset maametallit. Allaniittirikaste sisälsi huomattavan pitoisuuden harvinaisia maametalleja, yhteensä noin 70 000 mg/kg. Pitoisuudet painottuivat kevyisiin harvinaisiin maametalleihin, kun LREE:n osuus kokonaispitoisuudesta oli noin 95 %.

Kokonaispitoisuuksien selvittyä työssä kehitettiin rikkihappopohjainen liuotusmenetelmä harvinaisten maametallien talteen ottamiseksi allaniittirikasteesta. Menetelmän kehityksessä optimoitiin käytettävän rikkihapon konsentraatio, liuotuslämpötila sekä liuotusaika. Parhaimmaksi happoväkevyydeksi osoittautui 2 mol/dm^3 rikkihappo. Liuotuslämpötiloista parhaimmaksi osoittautui huoneenlämpötila, mikä oli optimaalisin tulos ajatellen menetelmän siirtämistä teolliseen mittakaavaan myöhemmin. Työssä testattiin myös kaksiosaista rikkihappopaistoa, mutta se ei toiminut hyvin työssä käytettävälle allaniittirikasteelle. Liuotusajoista riittäväksi ajaksi osoittautui neljä tuntia liuotuskokeissa käytetyllä mittakaavalla. Huomionarvoista on kuitenkin, että kun menetelmää testattiin kymmenkertaisella mittakaavalla vain kolmen tunnin liuotusajalla rajallisen ajan vuoksi, niin sillä päästiin pienemmän mittakaavan neljän tunnin liuotussaantoihin. Jatkotutkimuksena voisikin testata, kuinka pieneksi liuotusaika pystytään optimoimaan kymmenkertaisella mittakaavalla ja miten liuotusaika käyttäytyy, kun menetelmän mittakaavaa suurennetaan edelleen.

Kehitetyllä liuotusmenetelmällä onnistuttiin liuottamaan kaikki harvinaiset maametallit riittävän tehokkaasti pois allaniittirikasteesta. Tämä antaa hyvät lähtökohdat jatkotutkimuksille, joissa lähdetään keskittymään liuotusliuosten epäpuhtauksien poistoon ja harvinaisten maametallien saostamiseen liuotusliuoksista.

Lisäksi tutkielmassa testattiin, olisiko LIF käyttökelpoinen menetelmä liuotussakkojen REE-pitoisuuksien nopeaan analysointiin. Työn havaintojen perusteella LIF vaikuttaa potentiaaliselta menetelmältä liuotussakkojen REE-pitoisuuksien nopeaksi semikvantitatiiviseksi analyysimenetelmäksi. Jatkotutkimusta asian parissa kuitenkin tarvitaan, ennen kuin voidaan vetää vahvempia johtopäätöksiä asiasta.

8 Kirjallisuusluettelo

1. C.K. Gupta ja N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2005.
2. S. Massari ja M. Ruberti, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resour. Policy*, **2013**, 38, 36–43.
3. O. Sarapää, T. Ahtola, T. Al-Ani, N. Kärkkäinen, S. Lahti, H. Laxström, S. Lahti, M. Lehtonen, A. Torppa ja P. Turunen, *Hi-tech metallien globaalit varannot, tuotanto ja käyttö sekä Suomen potentiaali*, Geologian tutkimuskeskus, Rovaniemi, 2010, ss. 47–104.
4. J. Klinger, A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age, *Extr Ind Soc*, **2015**, 2, 572–580.
5. U.S. DEPARTMENT OF ENERGY – Critical Materials Strategy, https://www.energy.gov/sites/prod/files/piprod/documents/cms_dec_17_full_web.pdf, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (2.12.2019).
6. Critical raw materials, https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en, European Commission (2.12.2019).
7. GEUS ja D’Appolonia, *European REE market survey – Task 1.1.2*, EURARE, E. Machacek & P. Kalvig, 2017.
8. S. Castor ja J. Hedrick, Rare Earth Elements, Kirjassa: J. Kogel (toim.), N. Trivedi (toim.), J. Barker (toim.) ja S. Krukowski (toim.), *Industrial Minerals & Rocks*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, 2006, ss. 769–792.
9. N. Haque, A. Hughes, S. Lim ja C. Vernon, Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact, *Resources*, **2014**, 3, 614–635.
10. J. Meija, T. Coplen, M. Berglund, W. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N. Holden, J. Irrgeher, R. Loss, T. Walczyk ja T. Prohaska, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2016**, 88(3), 265–291.
11. Scandium, <https://www.webelements.com/scandium/>, WebElements (19.12.2019).

12. B. Zhou, Z. Li, Y. Zhao, C. Zhang ja Y. Wei, Rare Earth Elements supply vs. clean energy technologies: new problems to be solve, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi: MRM*, **2016**, 4, 29–44.
13. M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J.R Kumar, K. Yoo ja J.Y. Lee, Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, **2016**, 165, 2–26.
14. Z. Ahmad, The properties and application of scandium-reinforced aluminum. *JOM*, **2003**, 55, 35–39.
15. Yttrium, <https://www.webelements.com/yttrium/>, WebElements (26.12.2019).
16. Lanthanum, <https://www.webelements.com/lanthanum/>, WebElements (27.12.2019).
17. Cerium, <https://www.webelements.com/cerium/>, WebElements (28.12.2019).
18. Praseodymium, <https://www.webelements.com/praseodymium/>, WebElements (30.12.2019).
19. Praseodymium, <https://www.rsc.org/periodic-table/element/59/praseodymium>, Royal Society of Chemistry (30.12.2019).
20. Neodymium, <https://www.webelements.com/neodymium/>, WebElements (15.1.2020).
21. Promethium, <https://www.webelements.com/promethium/>, WebElements (20.1.2020).
22. Samarium, <https://www.webelements.com/samarium/>, WebElements (24.1.2020).
23. Europium, <https://www.webelements.com/europium/>, WebElements (31.1.2020).
24. Gadolinium, <https://www.webelements.com/gadolinium/>, WebElements (7.2.2020).
25. Terbium, <https://www.webelements.com/terbium/>, WebElements (23.3.2020).
26. Dysprosium, <https://www.webelements.com/dysprosium/>, WebElements (9.3.2020).
27. Holmium, <https://www.webelements.com/holmium/>, WebElements (24.3.2020).
28. Erbium, <https://www.webelements.com/erbium/>, WebElements (25.3.2020).
29. Thulium, <https://www.webelements.com/thulium/>, WebElements (25.3.2020).

30. Ytterbium, <https://www.webelements.com/ytterbium/>, WebElements (27.3.2020).
31. Lutetium, <https://www.webelements.com/lutetium/>, WebElements (28.3.2020).
32. K. Long, B. Van Gosen, N. Foley ja D. Cordier, The Principal Rare Earth Elements Deposit of the United States: A Summary of Domestic Deposit and a Global Perspective, Kirjassa: R. Sinding-Larsen (toim.) ja F.W. Wellmer (toim.), *Non-Renewable Resource Issues*, International Year of Planet Earth, Springer, New York, 2012, ss. 131–155.
33. Y. Kanazawa ja M. Kamitani, Rare earth minerals and resources in the world, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408–412, 1339–1343.
34. A. Jordens, Y. P. Cheng ja K. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Miner. Eng.*, **2013**, 41, 97–114.
35. J. Ren, S. Song, A. Lopez-Valdivieso ja S. Lu, Selective flotation of bastnaesite from monazite in rare earth concentrates using potassium alum as depressant, *Int. J. Miner. Process.*, **2000**, 59, 237–245.
36. A. Jordens, C. Marion, O. Kuzmina, ja K. Waters, Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite, *Miner. Eng.*, **2014**, 66–68, 119–129.
37. C. Hetherington, D. Harlov ja B. Budzyń, Experimental metasomatism of monazite and xenotime: mineral stability, REE mobility and fluid composition, *Miner. Petrol.*, **2010**, 99, 165–184.
38. K. Shaw, *A process for separating thorium compounds from monazite sands*, Retrospective Theses and Dissertations, 12740, väitöskirja, Iowa State College, Chemical and Biological Engineering, Ames, Yhdysvallat, 1953.
39. N. Kositcin, N. McNaughton, B. Griffin, I. Fletcher, D. Groves ja B. Rasmussen, Textural and geochemical discrimination between xenotime of different origin in the Archaean Witwatersrand Basin, South Africa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, 67, 709–731.
40. G. Franz ja A. Liebscher, Physical and Chemical Properties of the Epidote Minerals – An Introduction –, *Rev. Mineral. Geochem.*, **2004**, 56, 1–82.

41. R. Gieré ja S. Sorensen, Allanite and Other REE-Rich Epidote-Group Minerals, *Rev. Mineral. Geochem.*, **2004**, *56*, 431–493.
42. J. Herrmann, Allanite: thorium and light rare earth element carrier in subducted crust, *Chem. Geol.*, **2002**, *192*, 289–306.
43. Search Minerals, The search minerals direct extraction process for rare earth element recovery, *TMS Meeting*, Nashville, Tennessee, 2016.
44. K. Binnemans, P. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton ja M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, *51*, 1–22.
45. T. Dutta, K.-H. Kim, M. Uchimiya, E. Kwon, B.-H. Jeon, A. Deep ja S.-T. Yun, Global demand for rare earth resources and strategies for green mining, *Environ. Res.*, **2016**, *150*, 182–190.
46. European Parliament; European Rare Earths Competency Network, *Strengthening the European rare earths supply-chain; Challenges and policy options*, **2015**, Ref. Ares(2015)2544417.
47. J. Gambogi, *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020 – Rare Earths*, USGS, 2020.
48. B. Van Gosen, P. Verplanck, R. Seal II, K. Long ja J. Gambogi, Rare-Earth Elements, Kirjassa: K. Schulz (toim.), J. DeYoung (toim.), Jr. (toim.), R. Seal II (toim.) ja D. Bradley (toim.), *Critical Mineral Resources of the United States–Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2017, ss. 1–24.
49. Pui-Kwan Tse, *China's Rare-Earth Industry*, USGS, 2011.
50. Mineral Commodity Summaries, <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>, National Minerals Information Center, USGS, (8.5.2020).
51. N. Mancheri, B. Sprecher, G. Bailey, J. Ge ja A. Tukker, Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience, *Resour Conserv Recycl*, **2019**, *142*, 101–112.
52. J. Gambogi, *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2018 – Rare Earths*, USGS, 2018.

53. US Geological Survey: MOFCOM China, *China's rare earth element export quotas from 2005 to 2015 (in metric tons REO)*, Statista, 2019.
54. G. Williams, Rare Earth Elements Prices 101, *INN*, **2019**, <https://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/rare-earth-investing/rare-earth-metals-prices/> (8.11.2020).
55. Argus Media; Argus consulting services, *Argus Rare Earths Monthly Outlook*, **2017**, Issue 17–9.
56. SMM Shanghai Metals Market, *China Rare Earth Quarterly Q1 2019*, **2019**, 1–22.
57. Rare Earth Metals, <https://mineralprices.com/rare-earth-metals/>, MineralPrices.com (19.5.2020).
58. B. Wills ja J. Finch, *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2015, ss. 123–132.
59. M. Moustafa ja N. Abdelfattah, Physical and Chemical Beneficiation of the Egyptian Beach Monazite, *Resour. Geol.*, **2010**, 60, 288–299.
60. A. Jordens, C. Marion, O. Kuzmina ja K. Waters, Physicochemical aspects of allanite flotation, *J. Rare Earth*, **2014**, 32, 476–486.
61. G. Moldoveanu ja V. Papangelakis, Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate, *Hydrometallurgy*, **2013**, 131–132, 158–166.
62. J. Demol, E. Ho, K. Soldenhoff ja G. Senanayake, The sulfuric acid bake and leach route for processing of rare earth ores and concentrates: A review, *Hydrometallurgy*, **2019**, 188, 123–139.
63. W. Jamrack, *RARE METAL EXTRACTION by Chemical Engineering Techniques*, Pergamon Press, New York, 1963.
64. S. Perämäki, Method development for determination and recovery of rare earth elements from industrial fly ash, Research Report No. 178, väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, kemian laitos, Jyväskylä, Suomi, 2014.

65. R. da Silva, C. de Morais, L. Teixeira ja É. de Oliveira, Selective removal of impurities from rare earth sulphuric liquor using different reagents, *Miner. Eng.*, **2018**, *127*, 238–246.
66. R. Chi ja Z. Xu, A Solution Chemistry Approach to the Study of Rare Earth Element Precipitation by Oxalic Acid, *Metall. Mater. Trans. B*, **1999**, *30B*, 189–195.
67. R. Chi, G. Zhu, Z. Zhou ja Z. Xu, A Novel Process for Recovering Rare Earth from Weathered Black Earth, *Metall. Mater. Trans. B*, **2000**, *31B*, 191–196.
68. R. Abreu ja C. Morais, Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide, *Miner. Eng.*, **2010**, *23*, 536–540.
69. Työ- ja elinkeinoministeriö; R. Lahtinen, T. Haapalehto, E. Jernström, A. Vartiainen, J. Vesanto ja S. Vuori, Suomen kaivannaisalan tutkimusstrategia, *Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja*, **2015**, Konserni 27/2015.
70. I. Lahti, H. Salmirinne, K. Kärenlampi ja J. Jylänki, *Geophysical surveys and modelling of Nb–Zr–REE deposits and Fe–Ti–V ore-bearing gabbros in the Otanmäki area, central Finland*, Geologian tutkimuskeskus, GTK Open File Work Report 75/2018, 2018.
71. K. Kärenlampi, A. Kontinen, E. Hanski, H. Huhma, Y. Lahaye, J. Krause ja T. Heinig, Age and origin of the Nb-Zr-REE mineralization in the Paleoproterozoic A1-type granitoids at Otanmäki, central Finland, *Bull. Geol. Soc. Finl.*, **2020**, *92*, 39–71.
72. O. Sarapää, L. Lauri, T. Ahtola, T. Al-Ani, S. Grönholm, N. Kärkkäinen, P. Lintinen, A. Torppa ja P. Turunen, *Discovery potential of hi-tech metals and critical minerals in Finland*, Geological Survey of Finland, Report of Investigation 219, Espoo, Suomi, 2015, ss. 30–31.
73. J. Olesik, Elemental Analysis Using – An Evaluation and Assessment of Remaining Problems, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 12–16.
74. Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), <http://www.eag.com/inductively-coupled-plasma-icp-oes/>, EAG Laboratories | A Eurofins Company (24.8.2020).

75. R. Matilainen, KEMS3240 Analyyttisten menetelmien syventävä kurssi – kurssimateriaali, Jyväskylän yliopisto. Jyväskylä, lukukausi 2018–2019.
76. G. Zachariadis, *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry : a model multi-elemental technique for modern analytical laboratory*, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, New York, 2012 ss. 3–78.
77. J. Nölte, *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, Wiley, Weinheim, Saksa, 2003.
78. PerkinElmer Inc., *Dual View ICP – the best of both worlds*, Technical Note – ICP Optical Emission, **2008**, 1–4.
79. A. Väisänen, KEMS3260 ICP-OES laitetekniikka – kurssimateriaali, Jyväskylän yliopisto, Jyväskylä, lukukausi 2019–2020.
80. Avio[®]500 ICP-OES, <https://www.youtube.com/watch?v=A8IVWAEqeGo>, PerkinElmer Inc. (2.9.2020).
81. Nebulizers, <https://www.perkinelmer.com/category/nebulizers>, PerkinElmer Inc. (3.9.2020).
82. Injectors, <https://www.perkinelmer.com/category/injectors>, PerkinElmer Inc. (1.9.2020).
83. K. Neubauer, How to Choose the Correct Wavelength in ICP-OES, *Spectroscopy*, **2019**, 34(8), 24–26.
84. J. Miller ja J. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6. painos, Pearson Education Limited, Harlow, England, 2010.
85. A. Väisänen, KEMS304 Kemiallisten tulosten tarkastelu tilastollisin menetelmin – kurssimateriaali, Jyväskylän yliopisto, Jyväskylä, kevätlukukausi 2019.
86. H. Neave, *Elementary Statistics Tables*, Routledge, Abingdon, Englanti, 2013.
87. J. Daily, Laser Induced Fluorescence Spectroscopy in Flames, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **1997**, 23, 133–199.
88. J. Crimaldi, Planar laser induced fluorescence in aqueous flows, *Exp. Fluids*, **2008**, 44, 851–863.

89. P. Seidel, S. Lorenz, T. Heinig, R. Zimmermann, E. Booyesen, J. Beyer, J. Heitmann
ja R. Gloaguen, Fast 2D Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy Mapping of Rare
Earth Elements in Rock Samples, *Sensors*, **2019**, *19*, 1–14.

LIITTEET

LIITE 1 Seula-analyysin keskimääräinen partikkelikoko allaniittirikasteelle

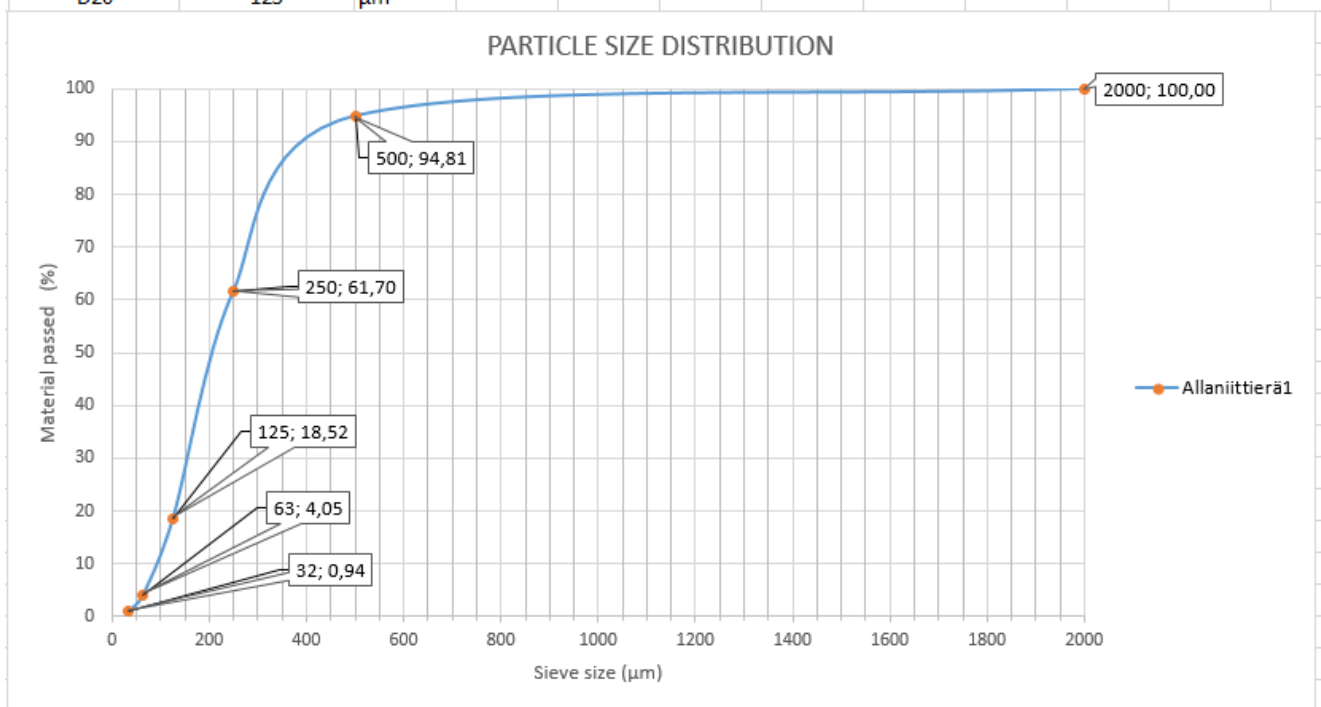
LIITE 2 Kokonaispitoisuusmääritysten liotussaannot

LIITE 3 Liotuskokeiden liotussaannot

Seula-analyysin keskimääräinen partikkelikoko allaniittirikasteelle Kimmo Kärenlampi – Oulun yliopisto

µm	Material passed%
32	0,94
63	4,05
125	18,52
250	61,70
500	94,81
2000	100,00

D80	315	µm
D50	200	µm
D20	125	µm



Kokonaispitoisuusmäärittysten liuotussaannot

	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennut massa (g)	Liuotussaanto (%)
Mikroaalto	0,4953	0,1307	0,3646	73,6 %
10 ml AR	0,4984	0,1359	0,3625	72,7 %
0,5 ml HF	0,4998	0,1263	0,3735	74,7 %
	0,5017	0,1325	0,3692	73,6 %
	0,4922	0,1394	0,3528	71,7 %
	0,5040	0,1107	0,3933	78,0 %
Keskiarvo				74,1 %
Keskihajonta				2,2 %
Virhe				3,3 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennut massa (g)	Liuotussaanto (%)
Kuningasvesi	0,5157	0,2258	0,2899	56,2 %
10 ml	0,5073	0,2472	0,2601	51,3 %
24h	0,5339	0,2318	0,3021	56,6 %
Keskiarvo				54,7 %
Keskihajonta				3,0 %
Virhe				7,4 %

Liuotuskokeiden liuotussaannot

	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0063	0,7508	0,2555	25,4 %
~ 22 °C	1,0026	0,7568	0,2458	24,5 %
½ h	1,0064	0,7796	0,2268	22,5 %
Keskiarvo				24,1 %
Keskihajonta				1,5 %
Virhe				3,6 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0505	0,672	0,3785	36,0 %
~ 22 °C	1,007	0,6538	0,3532	35,1 %
1 h	1,0108	0,6696	0,3412	33,8 %
Keskiarvo				35,0 %
Keskihajonta				1,1 %
Virhe				2,8 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0128	0,6011	0,4117	40,6 %
~ 22 °C	1,0013	0,6062	0,3951	39,5 %
1½ h	1,0033	0,6115	0,3918	39,1 %
Keskiarvo				39,7 %
Keskihajonta				0,8 %
Virhe				2,1 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0016	0,5838	0,4178	41,7 %
~ 22 °C	1,0070	0,5948	0,4122	40,9 %
2 h	1,0092	0,5793	0,4299	42,6 %
Keskiarvo				41,7 %
Keskihajonta				0,8 %
Virhe				2,1 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0046	0,6097	0,3949	39,3 %
~ 22 °C	1,0144	0,6013	0,4131	40,7 %
2½ h	1,0230	0,6242	0,3988	39,0 %
Keskiarvo				39,7 %
Keskihajonta				0,9 %
Virhe				2,3 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0006	0,5525	0,4481	44,8 %
~ 22 °C	1,0057	0,5381	0,4676	46,5 %
3 h	1,0041	0,5764	0,4277	42,6 %
Keskiarvo				44,6 %
Keskihajonta				2,0 %
Virhe				4,9 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0097	0,5650	0,4447	44,0 %
~ 22 °C	1,0140	0,5658	0,4482	44,2 %
3½ h	1,0115	0,5506	0,4609	45,6 %
Keskiarvo				44,6 %
Keskihajonta				0,8 %
Virhe				2,1 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0303	0,5273	0,5030	48,8 %
~ 22 °C	1,0183	0,5334	0,4849	47,6 %
4 h	1,0111	0,5092	0,5019	49,6 %
Keskiarvo				48,7 %
Keskihajonta				1,0 %
Virhe				2,5 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0290	0,5294	0,4996	48,6 %
~ 22 °C	1,0413	0,5201	0,5212	50,1 %
5 h	1,0318	0,5341	0,4977	48,2 %
Keskiarvo				48,9 %
Keskihajonta				1,0 %
Virhe				2,4 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0050	0,8901	0,1149	11,4 %
Jää	1,0285	0,9256	0,1029	10,0 %
2h	1,0100	0,9064	0,1036	10,3 %
Keskiarvo				10,6 %
Keskihajonta				0,8 %
Virhe				1,9 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0062	0,9173	0,0889	8,8 %
Jää	1,0178	0,9176	0,1002	9,8 %
1h	1,0004	0,9014	0,099	9,9 %
Keskiarvo				9,5 %
Keskihajonta				0,6 %
Virhe				1,5 %

	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
0,4M H2SO4	1,0010	0,8447	0,1563	15,6 %
~ 22 °C	1,0005	0,8742	0,1263	12,6 %
½ h	1,0224	0,8708	0,1516	14,8 %
Keskiarvo				14,4 %
Keskihajonta				1,6 %
Virhe				3,8 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
0,4M H2SO4	1,0322	0,8192	0,2130	20,6 %
~ 22 °C	1,0073	0,815	0,1923	19,1 %
1 h	1,0070	0,7976	0,2094	20,8 %
Keskiarvo				20,2 %
Keskihajonta				0,9 %
Virhe				2,3 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
0,4M H2SO4	1,0061	0,7593	0,2468	24,5 %
~ 22 °C	1,0093	0,7749	0,2344	23,2 %
1½ h	1,0088	0,7723	0,2365	23,4 %
Keskiarvo				23,7 %
Keskihajonta				0,7 %
Virhe				1,7 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
0,4M H2SO4	1,0236	0,7552	0,2684	26,2 %
~ 22 °C	1,0056	0,7298	0,2758	27,4 %
2 h	1,0086	0,7231	0,2855	28,3 %
Keskiarvo				27,3 %
Keskihajonta				1,0 %
Virhe				2,6 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
1M H2SO4	1,0145	0,6461	0,3684	36,3 %
~ 22 °C	1,0186	0,6495	0,3691	36,2 %
2 h	1,0228	0,6388	0,384	37,5 %
Keskiarvo				36,7 %
Keskihajonta				0,7 %
Virhe				1,8 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
1,25M H2SO4	1,0195	0,6498	0,3697	36,3 %
~ 22 °C	1,0294	0,6532	0,3762	36,5 %
2 h	1,0201	0,6275	0,3926	38,5 %
Keskiarvo				37,1 %
Keskihajonta				1,2 %
Virhe				3,0 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
1,5M H2SO4	1,0044	0,6082	0,3962	39,4 %
~ 22 °C	1,0331	0,6187	0,4144	40,1 %
2 h	1,0112	0,6245	0,3867	38,2 %
Keskiarvo				39,3 %
Keskihajonta				0,9 %
Virhe				2,4 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
1,75M H2SO4	1,0001	0,5833	0,4168	41,7 %
~ 22 °C	1,0096	0,5912	0,4184	41,4 %
2 h	1,0086	0,595	0,4136	41,0 %
Keskiarvo				41,4 %
Keskihajonta				0,3 %
Virhe				0,8 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2M H2SO4	1,0016	0,5838	0,4178	41,7 %
~ 22 °C	1,0070	0,5948	0,4122	40,9 %
2 h	1,0092	0,5793	0,4299	42,6 %
Keskiarvo				41,7 %
Keskihajonta				0,8 %
Virhe				2,1 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2,25M H2SO4	1,0175	0,5983	0,4192	41,2 %
~ 22 °C	1,0181	0,5947	0,4234	41,6 %
2 h	1,0131	0,5918	0,4213	41,6 %
Keskiarvo				41,5 %
Keskihajonta				0,2 %
Virhe				0,6 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
2,6M H2SO4	1,0321	0,6163	0,4158	40,3 %
~ 22 °C	1,0369	0,6061	0,4308	41,5 %
2 h	1,0355	0,6030	0,4325	41,8 %
Keskiarvo				41,2 %
Keskihajonta				0,8 %
Virhe				2,0 %
	Punnittu (g)	Sakan massa (g)	Liuennot massa (g)	Liuotussaanto (%)
3M H2SO4	1,0168	0,6576	0,3592	35,3 %
~ 22 °C	1,0187	0,6198	0,3989	39,2 %
2 h	1,0384	0,5781	0,4603	44,3 %
Keskiarvo				39,6 %
Keskihajonta				4,5 %
Virhe				11,2 %