

EAKR SETELIT – Rikastushiekkapohjaiset koekappaleet: reseptisuunnittelu, valmistus ja karakterisointitulokset

Soili Solismaa¹, Pasi Heikkilä¹, Jukka Kuva¹, Paavo Nikkola¹, Jari Sonninen², Olli Torvinen², Rita Kallio¹,
Pekka Forsman¹, Petri Juntunen², Neea Heino¹

¹ Geologian tutkimuskeskus

² Savonia-AMK



**Euroopan unionin
rahoittama**



Pohjois-Savon liitto

19.11.2025

GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS

KUVAILULEHTI

Tekijät Soili Solismaa, Pasi Heikkilä, Jukka Kuva, Paavo Nikkola, Jari Sonninen, Olli Torvinen, Petri Juntunen, Neea Heino, Rita Kallio, Tommi Kauppila		Raportin laji GTK:n työraportti 80/2025	
		Toimeksiantaja Geologian tutkimuskeskus	
Raportin nimi EAKR SETELIT – Rikastushiekkapohjaiset koekappaleet: reseptisuunnittelu, valmistus ja karakterisointitulokset			
Tiivistelmä GTK:n koordinoima EAKR SETELIT-projekti toteutettiin GTK:n ja Savonian välisenä yhteistyönä 1.3.2023–30.11.2025. Lisätietoa projektista löytyy sen kotisivuilta: https://projektit.gtk.fi/setelit/ . Tässä raportissa kuvataan SETELIT-projektin käytännön tutkimuksia, joiden tarkoituksena oli edistää rikastushiekan hyödyntämistä vähähiilisesti kovetettavana betonia korvaavana materiaalina. Vähähiilisyttä tavoiteltiin korvaamalla perinteisesti täytemateriaalina käytetty hiekka rikastushiekalla sekä osittain korvaamalla sementti sekundaarisilla sideaineilla. Testauksen tuloksena saavutettiin parhaimmillaan puristuslujuudeltaan noin 7Mpa materiaalia, jolle voisi löytyä käyttökohteita esimerkiksi täyttömateriaalina tai maisemoinnissa. Jatkotutkimuksissa pyritään parantamaan koekappaleiden puristuslujuutta vähentämällä veden määrää ja lisäämällä karkeamman aineksen osuutta, mikä samalla vähentää haitallisten aineiden liukoisuutta.			
Asiasanat (kohde, menetelmät jne.) Rikastushiekka, kiertotalous, vähähiilisyys, tuotteistus, kaivannaisteollisuus, kaivannaisjätteiden hyötykäyttö			
Maantieteellinen alue (maa, lääni, kunta, kylä, esiintymä) Pohjois-Savo			
Arkistosarjan nimi GTK:n työraportti		Arkistotunnus 80/2025	
Kokonaissivumäärä 55	Kieli suomi	Hinta	Julkisuus Julkinen
Yksikkö Ympäristöratkaisut		Projektinumero 50403–3018321	
Allekirjoitus/nimen selvennys  Janne Leskinen		Allekirjoitus/nimen selvennys  Soili Solismaa	

19.11.2025

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto	4
2. Lähtömateriaalien kuvaus	4
2.1 Rikastushiekat	4
2.2 Sideaineet	5
2.2.1 Markkinoilla olevat sideaineet	5
2.2.2 Tutkimus- ja kehitysvaiheen sideaineet	5
3. Koekappaleiden reseptit ja valmistusprosessi	6
4. Tutkimusmenetelmät	9
4.1 Lähtömateriaalien näytteenotto	9
4.2 Painumatestit	9
4.3 Puristuslujuus	10
4.4 Röntgentomografia	10
4.5 Mineralogia	11
4.5.1 Röntgendiffraktiotutkimukset	11
4.5.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia	16
4.6 Kemian määritykset	17
5. Tulokset ja tulosten tulkinta	17
5.1 Puristuslujuus ja röntgentomografia	17
5.2 Faasikoostumusten määrittäminen	25
5.3 Kemian tulokset ja vertailu raja-arvoihin	46
6. Yhteenveto/Johtopäätökset/jatkotutkimustarpeet	53
7. Lähteet	55

19.11.2025

1. JOHDANTO

Tässä raportissa esitellään sementillä ja sementtiä korvaavilla sideaineilla lujitettujen rikastushiekkapohjaisten materiaalien valmistusaineiden ja niistä valmistettujen koekappaleiden geokemiallisia, mineralogisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Lisäksi kuvataan myös koekappaleiden valmistuksessa käytetyt reseptit ja valmistusprosessi. Tutkimukset ovat osa EAKR SETELIT projektia. Projekti toteutettiin yhteistyössä Savonia ammattikorkeakoulun kanssa ja yrityskumppaneiden tuella (Agnico Eagle Finland Oy, Yara Suomi Oy, Sibelco Nordic Oy, LKAB Minerals Oy, Alva Oy, Sika Finland Oy, Fatec Oy ja Fescon Oy).

EAKR SETELIT -projektin tavoitteita ovat:

- a) edistää betonin kaltaisen vähähiilisesti kovetetun rikastushiekkapohjaisen tuotteen kehittämistä ja luoda ohjeistus rikastushiekan jätestatuksen kumoamiseksi ja tuotteistamiseksi;
- b) edistää vähähiilisesti kovetettuihin kaivostäyttöihin liittyviä tutkimuspalveluita ja laadukkaan tutkimuksen toteuttamiseen tarvittavaa infrastruktuuria;
- c) kehittää digitaalinen reseptityökalu rikastushiekkapohjaisille vähähiilisesti kovetetuille tuotteille ja kaivostäytöille.

2. LÄHTÖMATERIAALIEN KUVAUS

2.1 Rikastushiekat

Rikastushiekka on malmin murskauksen, jauhatuksen ja rikastuksen jälkeen ylimääräiseksi jäävää materiaalia. Rikastushiekka sisältää usein hyödyntämiskelpoisia mineraaleja ja joissakin tapauksissa, etenkin teollisuusmineraalikaivosten kohdalla, jopa kaikki rikastushiekan fraktiot voisivat soveltua hyödynnettäväksi. Rikastushiekkojen hyötykäytön haasteena on paitsi niiden suuret tuotantovolyymit ja tuotannon sijainti, myös mahdollisen jätestatuksen purkaminen ja tuotteistusprosessi, joihin SETELIT-projekti pyrkii tarjoamaan ohjeistusta.

Rikastushiekkapohjaisten betoninkaltaisten materiaalien täyttöaineiksi valikoituivat jo projektin valmisteluvaiheessa Yara Suomi Oy:n apatiittikaivoksen (Siilinjärvi) ja Sibelco Nordic Oy:n kvartsikaivoksen (Nilsä) rikastushiekat. Hiekat on todettu inerteiksi ja potentiaalisesti hyödynnettävissä oleviksi materiaaleiksi aikaisemmassa tutkimuksessa (Solismaa et al. 2018, CERAT1 ja CERAT5). Tuolloin apatiittikaivoksen hiekan todettiin koostuvan pääosin Mg rikkaasta kiilteestä (63,5 paino-%) ja karbonaattimineraaleista (20 paino-%). Kvartsikaivoksen rikastushiekka koostui pääosin kvartsista (76,6 paino-%) ja kiillemineraaleista (17,7 paino-%). Tätä tutkimusta varten otetut näytteet on otettu kuusi vuotta myöhemmin ja eri näytteenottokohdista, jolloin on oletettavaa, etteivät uudet tutkimustulokset

19.11.2025

mineraalipitoisuuksista ole täysin vastaavia aikaisempien kanssa malmiesiintymissä olevien mineraalipitoisuusvaihteluiden takia.

2.2 Sideaineet

2.2.1 Markkinoilla olevat sideaineet

Betonin sideaineena käytetään tyypillisesti sementtiä, jonka valmistaminen aiheuttaa 5–8 % kaikista maailman CO₂ päästöistä. Sementtilaatuja on useita, ja ne jaetaan standardin SFS_EN 197-1 mukaan eri päätyyppeihin:

- CEM I: puhdas portlandsementti
- CEM II: portlandseossementti, jossa voi olla pieniä määriä masuunikuonaa
- CEM III: masuunikuonaseossementti
- CEM IV ja V: sisältävät muita seosaineita kuten lentotuhkaa ja silikaa

Masuunikuonan käyttö sementin seosaineena pienentää sementin hiilijalanjälkeä. SETELIT-projektin tavoitteena oli luoda rikastushiekkapohjaisia betonin kaltaisia materiaaleja, joissa sementti on korvattu joko osittain tai kokonaan hiilineutraalimmalla sideaineella. Pelkästään sementillä sidostetut kappaleet valmistettiin kuitenkin vertailukappaleiksi. Sementtilaaduksi valittiin Finnsementin Rapid-sementti (CEM II/A-LL 42,5R), joka koostuu klinkkeristä ja kalkkikivistä. Sementtiä korvaavaksi materiaaliksi valittiin Finnsementin masuunikuonajauhe (KJ400).

2.2.2 Tutkimus- ja kehitysvaiheen sideaineet

Projektissa testattiin myös sivuvirtojen/jätteiden hyödyntämistä sideaineina. Alva Oy:n tuottama rankahakkeen, metsätähteen, sahanpurun ja kuoren poltossa muodostuva lentotuhka luokitellaan jätteeksi, mutta esimerkiksi Rissanen (2020) on todennut tutkimuksissaan, että sementistä voidaan korvata 20 % puunpolton tuhalla lujuusominaisuuksien heikkenemättä. Lentotuhka itsessään ei riitä sideaineeksi vaan se tarvitsee aktivaattorin kovettumisen käynnistämiseksi. Tuhkan aktivaattorina testattiin paperiteollisuuden (Metsä-Fibre, Äänekoski) tuottamaa soodasakkaa yhdessä sementin kanssa. Kuivattu, jauhettu ja seulottu (<0,063) soodasakka saatiin Jyväskylän ammattikorkeakoululta (JAMK). Materiaalia on tutkittu JAMKin KBB ja SOMA-projekteissa. Kuvassa 1 on esitetty esimerkki 3D tulostuksessa toimivaksi todetusta sementtivapaasta reseptistä (Jaakkola, 2023). Aiempien tulosten mukaan soodasakan pH on 12,25 ja alkaliniteetti 51,87. Soodasakan korkean natriumpitoisuuden ja emäksisyyden ajateltiin parantavan lentotuhkan reaktiivisuutta.

19.11.2025

Koesarja 64 - 65		Massa (g)	Ikä Puristuslujuus (MPa)	
Runkoaine 1	19,8 %	1040	1 vrk	22,3
Runkoaine 2	34,6 %	1820	36 vrk	53,8
Masuunikuona	24,7 %	1300		
NaOH	11,3 %	594		
Vesi	1,8 %	95		
Uppo-Parmix	0,7 %	35		
Soodasakka	4,9 %	260		
Vesilasi	2,3 %	119		
Yhteensä	100,0 %	5263		

Kuva 1. Jyväskylän ammattikorkeakoulun toteuttamassa SOMA-hankkeessa toimivaksi todettu sementtivapaa 3D tulostusresepti (Jaakkola, 2023).

Edellä mainittujen lisäksi testattiin myös Fatec Oy:n kehitysvaiheessa olevaa konseptituotetta ECOBONDia, joka koostuu 100 prosenttisesti teollisuuden sivuvirroista sisältäen kolmea sivuvirtaa, joista yksi on aktivoitu Fatec Oy:n raekokojakauman hallintaan perustuvalla menetelmällä. ECOBOND on erityisesti kehitetty kaivosteollisuuden ja maanrakentamisen tarpeisiin.

3. KOEKAPPALEIDEN RESEPTIT JA VALMISTUSPROSESSI

Vähähiilisyyttä tavoiteltiin korvaamalla perinteisesti betonin täyteaineena käytettävä hiekka rikastushiekalla ja sideaineena käytettävä sementti osittain masuunikuonalla, puunpolton lentotuhkalla, soodasakalla ja kokonaan Ecobondilla.

Rikastushiekat ovat tyypillisesti hyvin hienorakeisia, raekoon vaihdella 0,0006–4 mm välillä, kun taas perinteisessä betonissa käytettävän runkoaineen raekoko on huomattavasti karkeampaa vaihdellen välillä 0,063–8 mm. Mitä hienorakeisempaa betonin valmistuksessa käytettävä hiekka on, sitä enemmän vettä sen valmistus vaatii (Kronlöf, 1994). Lisäksi Yaran rikastushiekka koostuu suurimmaksi osaksi kiillemineraaleista (Solismaa et al. 2018), mikä on myös merkittävä valmistusveden tarpeen määrää kasvattava tekijä (Maregesi, 2021). Näistä syistä koekappaleiden valmistuksessa käytetyn veden määrä on huomattavasti korkeampi, kuin perinteisissä betonituotteissa. Sekundäärisiä raaka-aineita hyödynnettäessä, sekä täyte- että sideaineena betonin kaltaisessa materiaalissa, perinteiset betoninvalmistuksen käytännöt eivät ole käyttökelpoisia sellaisenaan, mutta niiden tunteminen ja soveltaminen on tärkeää reseptisuunnittelussa.

Sementti on hydraulinen materiaali eli se muodostaa kalsiumsilikaattihydraatti geeliä (C-S-H) ilman lisättyä aktivaattoria. Potsolaaniset materiaalit, kuten lentotuhka ja metakaoliini, sen sijaan

19.11.2025

tarvitsevat aktivaattorin, esimerkiksi kalsium- tai natriumhydroksidia. Tässä tutkimuksessa aktivaattorina on käytetty sementtiä ja soodasakkaa.

Reseptisuunnittelun tueksi tehtiin pienillä materiaalimäärillä ns. kuppikokeita, joiden avulla testattiin alustavasti sideaineiden toimivuutta yhdessä rikastushiekkojen kanssa. Koetta varten valmistettuja rikastushiekkoja ja sideaineita sisältäviä seoksia laitettiin pieniin kertakäyttökuppeihin, jonka jälkeen seurattiin silmämääräisesti, miten seokset käyttäytyivät ja lujittuivat.

Varsinaisia reseptejä ja niillä valmistettuja seoksia toteutettiin viidessä reseptiryhmässä niin, että jokaisen ryhmän sisällä oli eri reseptejä samalla rikastushiekkasuhteella, vain sideaineen vaihtuessa. Ensimmäisessä ryhmässä käytettiin Sibelcon ja Yaran hiekkaa suhteessa 100:0, toisessa 70:30, kolmannessa 50:50 ja neljännessä 30:70. Reseptiryhmien 1–4 ensimmäisen näytteen sideaineena käytettiin pelkkää sementtiä, toisen näytteen sideaineena masuunikuonaa ja hiukan sementtiä, kolmannessa Ecobondia ja neljännessä tuhkaa, sementtiä ja soodasakkaa. Reseptiryhmässä 5 reseptit sisälsivät pelkästään sideaineita ja vettä. Kaikkiin seoksiin lisättiin Kuopion veden tuottamaa hanavettä. Sekoitusteknisistä syistä koekappaleiden valmistuksessa käytetty vesi-sideainesuhde oli tavanomaisia betonituotteita korkeampi, noin. 1. Mitä suurempi osuus näytemateriaalista oli Yaran hiekkaa, sitä enemmän vettä tarvittiin seoksen valmistamiseen. Vesimäärään oli laskettu mukaan myös kosteiden rikastushiekkojen sisältämä vesi. Lähtömateriaalit ja niistä valmistettujen koekappaleiden reseptit on esitetty Taulukossa 1.

19.11.2025

Taulukko 1. Lähtömateriaalit ja yksinkertaistettu esitys koekappaleiden valmistusresepteistä (SIB=Sibelcon rikastushiekka, YAR= Yaran rikastushiekka, S=sementti, K=masuunikuona, E=Ecobond, T= tuhka, SO=soodasakka).

Tutkitut materiaalit	SIB	YAR	S	K	E	T	SO	Vesi *	Painuma
	%	%	Sideaineet %					%	mm
Lähtömateriaalit									
Sibelcon rikastushiekka (SIB)	100	–	–	–	–	–	–	–	–
Yaran rikastushiekka (YAR)	–	100	–	–	–	–	–	–	–
Sementti (S)	–	–	100	–	–	–	–	–	–
Masuunikuona (K)	–	–	–	100	–	–	–	–	–
Ecobond (E)	–	–	–	–	100	–	–	–	–
Alvan lentotuhka (T)	–	–	–	–	–	100	–	–	–
Soodasakka (SO)	–	–	–	–	–	–	100	–	–
Reseptiryhmä 1									
100/0 (S)	100	–	15	–	–	–	–	15	100
100/0 (S+K)	100	–	5	11	–	–	–	16	70
100/0 (E)	100	–	–	–	15	–	–	21	160
100/0 (S+T+SO)	100	–	4	–	–	7	4	19	80
Reseptiryhmä 2									
70/30 (S)	70	30	15	–	–	–	–	20	30
70/30 (S+K)	70	30	5	11	–	–	–	22	100
70/30 (E)	70	30	–	–	16	–	–	23	110
70/30 (S+T+SO)	70	30	4	–	–	7	5	23	120
Reseptiryhmä 3									
50/50 (S)	50	50	15	–	–	–	–	22	130
50/50 (S+K)	50	50	5	11	–	–	–	22	130
50/50 (E)	50	50	0	–	15	–	–	21	80
50/50 (S+T+SO)	50	50	4	–	–	7	5	23	80
Reseptiryhmä 4									
30/70 (S)	30	70	15	–	–	–	–	24	50
30/70 (S+K)	30	70	5	11	–	–	–	22	60
30/70 (E)	30	70	–	–	15	–	–	22	60
30/70 (S+T+SO)	30	70	4	–	–	7	5	24	80
Reseptiryhmä 5 (pelkät sideaineet)									
0/0 (T)	–	–	–	–	–	100	–	23	–
0/0 (S)	–	–	100	–	–	–	–	20	–
0/0 (K)	–	–	–	100	–	–	–	16	–
0/0 (S+T+SO)	–	–	17	–	–	67	17	20	–
0/0 (S+T)	–	–	33	–	–	67	–	21	–
0/0 €	–	–	–	–	100	–	–	18	–

*lisätty hanavesi ja rikastushiekan vesi yhteensä

19.11.2025

Seosten valmistusprosessi alkoi lähtömateriaalien punnitsemisella yhden desimaalin tarkkuudella, jonka jälkeen rikastushiekka ja sideaine laitettiin muoviseen sekoitusastiaan. Kiinteitä lähtömateriaaleja sekoitettiin 10 minuuttia, jonka jälkeen astiaan lisättiin hanavesi. Hanaveden lisäyksen jälkeen sekoittamista jatkettiin 10 minuuttia. Lähtömateriaalien ja hanaveden sekoitus tapahtui astiassa sähkökäyttöisellä laastisekoittimella. Valmis seos siirrettiin kauhalla muovisiin muotteihin kahdessa vaiheessa. Kummankin vaiheen jälkeen muottia iskettiin kevyesti muutaman kerran pöydän pintaan isompien ilmakuplien pois saamiseksi. Tämän jälkeen muotteja ravisteltiin 30 sekunnin ajan seulontalaitteella, jonka aiheuttaman värinän oli tarkoitus poistaa muotista vielä viimeiset pienemmätkin ilmakuplat, jotka voisivat vaikuttaa haitallisesti kappaleen kovettuvuuteen. Koekappaleiden annettiin kuivua pöydällä noin tunnin ajan, jonka jälkeen muottien kannet suljettiin ja kappaleet jätettiin kovettumaan huonelämpötilaan, noin +20 °C:een. Koekappaleiden lieriömuotit olivat halkaisijaltaan (d) 77 mm ja korkeudeltaan (h) 150 mm. Koekappaleita valmistettiin neljä jokaista reseptiä kohden.

4. TUTKIMUSMENETELMÄT

4.1 Lähtömateriaalien näytteenotto

Rikastushiekkänäytteet otettiin rikastushiekka-altaista mahdollisimman kuivista toiminnanharjoittajien osoittamista kohdista. Päälimmäinen 10 cm pintakerros poistettiin ennen näytteenottoa. Näytteet otettiin rautalapiolla kannellisiin 10 l muovikämpäreihin tai 50 l muovisaaveihin. Kemiallisia tutkimuksia varten näytemateriaali sekoitettiin mahdollisimman hyvin muovikauhalla ja n. 1 kg näyte otettiin muoviseen kivipussiin. Sideaineiden näytteenotto tapahtui Savonialle toimitetuista astioista tai pusseista. Näytemateriaali sekoitettiin mahdollisimman hyvin ja n. 1 kg näyte otettiin muovikauhalla pienempään pussiin.

4.2 Painumatestit

Painumatestillä seurataan tuoreen betonin notkeutta. Tässä projektissa sitä hyödynnettiin koekappaleissa käytettyjen seosten notkeuden testaamiseen. Painumatestissä käytettiin metallista kartion mallista muottia, joka on molemmista päistä avoin. Ennen testiä muotti ja alustana käytetty metallitaso kostutettiin kevyesti vedellä. Seos täytettiin muottiin kolmessa noin kolmasosamuotin korkuisessa kerroksessa. Ennen seuraavan kerroksen täyttämistä, edellinen kerros tiivistettiin 25:llä sulloinsauvan iskulla. Tiivistäminen kohdistettiin viimeisimpänä lisättyyn kerrokseen. Jos päälimmäisen kerroksen tiivistämisen jälkeen seoksen pinta vajosi muotin yläreunan alapuolelle, lisättiin seosta niin, että koko ajan muotin päällä oli ylimääräistä seosta.

19.11.2025

Päällimmäisen kerroksen tiivistämisen jälkeen, seoksen pinta tasoitettiin vetämällä sulloinsauvalla sahaavin liikkein ylimääräinen seos pois. Ylivalunut seos poistettiin tasolta muotin ympäriltä.

Tämän jälkeen muotti nostettiin kohtisuoraan ylöspäin. Muotin nostaminen on tehtävä standardin mukaan 2–5 sekunnin aikana, ilman että kappaleeseen kohdistuu sivusuuntaista tai kiertävää liikettä. Muotti asetettiin kappaleen viereen painuman mittausta varten. Painuman mittauksessa sulloinsauva asetettiin vaakatasoon muotin yläpinnan linjaan ja painuneen kappaleen korkeimman kohdan välinen erotus mitattiin.

Painuman testaus toteutettiin standardin SFS-EN 12350-2 mukaisesti seoksen sekoituksen jälkeen ja tehtiin ennen koekappaleiden valmistusta. Testissä käytettävät työvälineet olivat standardin mukaisia. Painumatulokset on ilmoitettu Taulukossa 1.

Mikäli testissä käytettävä seos on liian notkeaa ja kappale ei pysy symmetrisessä muodossa, tulos ei ole hyväksyttävä. Mikäli kappale leikkautuu muotin poistamisen jälkeen, koe täytyy toistaa. Jos kahdella peräkkäisellä testillä seos leikkautuu muotin irrotuksen jälkeen, painumakokeen tulosta ei voida soveltaa. Lisäksi standardin mukaan painumakoetta ei voi pitää soveltuvana, mikäli tulos ei ole 10 mm:n ja 210 mm:n välillä.

4.3 Puristuslujuus

Kolmelle koekappaleelle tehtiin puristuslujuustestit 7, 28 ja 280 vrk iässä. Puristuslujuus testaukset teetettiin Mitta Oy:n betonilaboratoriossa Kuopiossa. Testaus tehtiin standardin SFS-EN 12504-1 (2019) mukaisesti. Puristuslujuuden tulos ilmoitetaan lieriölujuutena (MPa) ilman muunnoksia. Tiheyden määrittäminen tehtiin standardin SFS-EN 12390-7 (2019) mukaisesti kappaleen kosteuden ollessa muotista purkutilassa ja käyttäen kappaleen todellisia mittoja. Testaustulos koskee vain testattua koekappaletta kyseisenä tutkimusajankohtana.

4.4 Röntgentomografia

Koekappaleet kuvattiin tomografialla poistamatta niitä muoteista, joissa ne saapuivat GTK:n Tutkimuslaboratorioon Espooseen. Kuvaukset tehtiin GE phoenix v|tome|x s laitteella. Kuvauksissa käytettiin 240 kV mikrofokusputkea 180 kV kiihdytysjännitteellä ja 360 μ A virralla, jolloin putken teho oli 64,8 W. Säteilysuodattimena käytettiin 0,5 mm alumiinia ja 0,5 mm kuparia. Näytteet kuvattiin helikaalikuvauksella, jossa näyte pyörii ja nousee yhtä aikaa. 916° pyörähdysten aikana näytteistä otettiin 5148 kuvaa, joista jokaisen kohdalla ilmaisin odotti ensin yhden valotusajan ja otti sen jälkeen kolmen valotuksen keskiarvon. 1000 ms valotusajalla kuvausajaksi tuli näin 343 minuuttia / näyte. Rekonstruktiossa käytettiin beam hardening –korjauskerrointa (dimensioton luku 0–10) 6 ja kuvien resoluutioksi tuli 50 μ m. Kuvat analysoitiin ThermoFisher PerGeos 2020.2 ohjelmalla, jolla määritettiin huokostilavuus Two-Phase Watershed reseptillä. Huokokset myös eroteltiin toisistaan Labeling – työkalulla ja niiden

19.11.2025

tilavuudet määritettiin yksitellen Label analysis - työkalulla, jotta voitaisiin analysoida huokoskokoja.

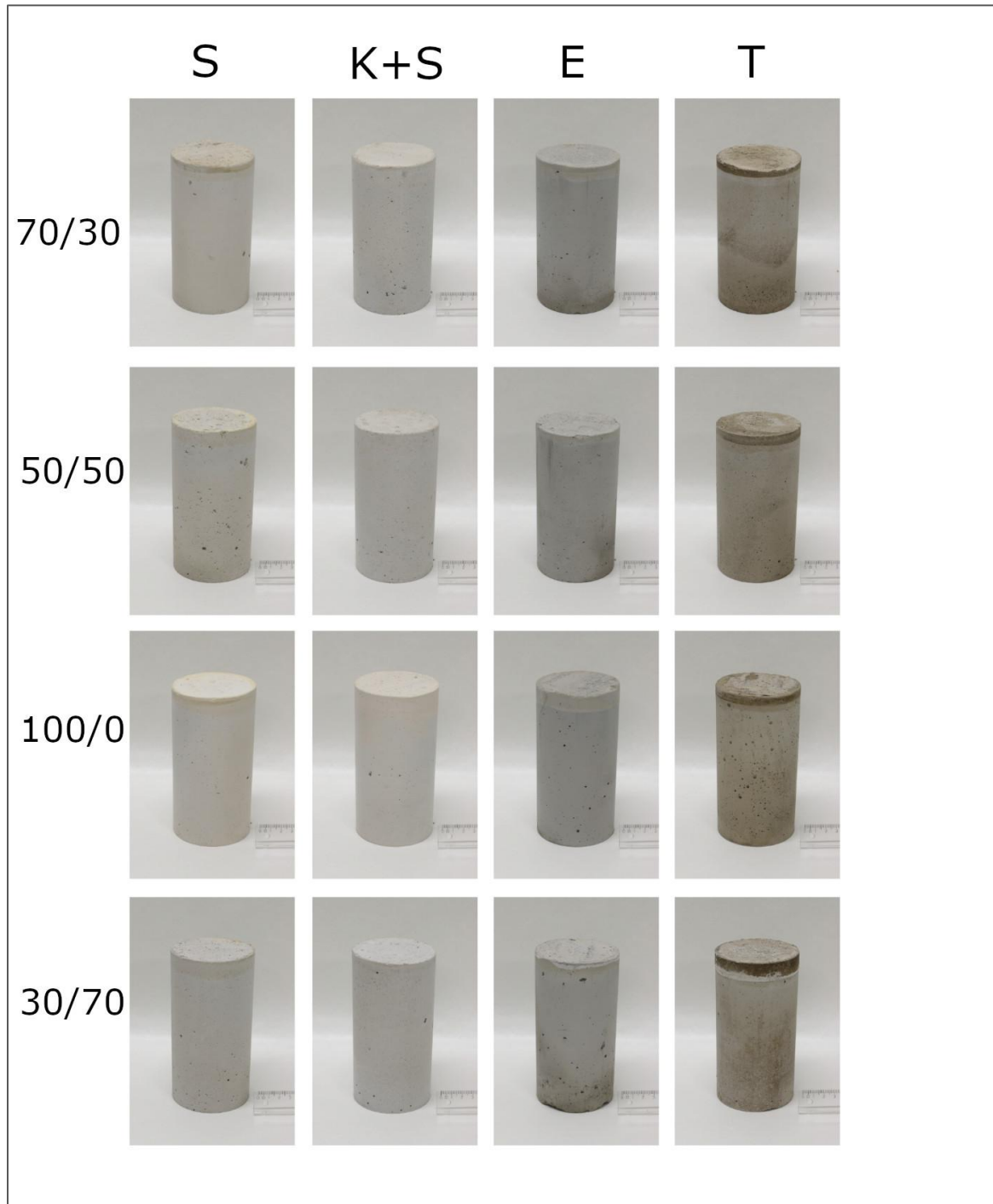
4.5 Mineralogia

4.5.1 Röntgendiffraktiotutkimukset

Röntgendiffraktio, eli XRD (X-Ray diffraction), on tarkka ja luotettava kiteisten faasien tunnistusmenetelmä. Useiden faasien seosnäytteissä voidaan Rietveld-hienonnusmenetelmällä mallintaa näytteiden kiteisten komponenttien faasipitoisuutta ja sisäistä standardia käyttämällä saadaan myös arvio amorfisen aineen osuudesta näytteessä. XRD-tutkimuksiin toimitettiin seitsemän lähtömateriaalia jauheena, 16 kpl koekappaleita, jotka on tehty erilaisilla rikastushiekkojen ja sideaineiden seoksilla ja 6 kpl koekappaleita, joissa on käytetty pelkkää sideainetta (Taulukko 1).

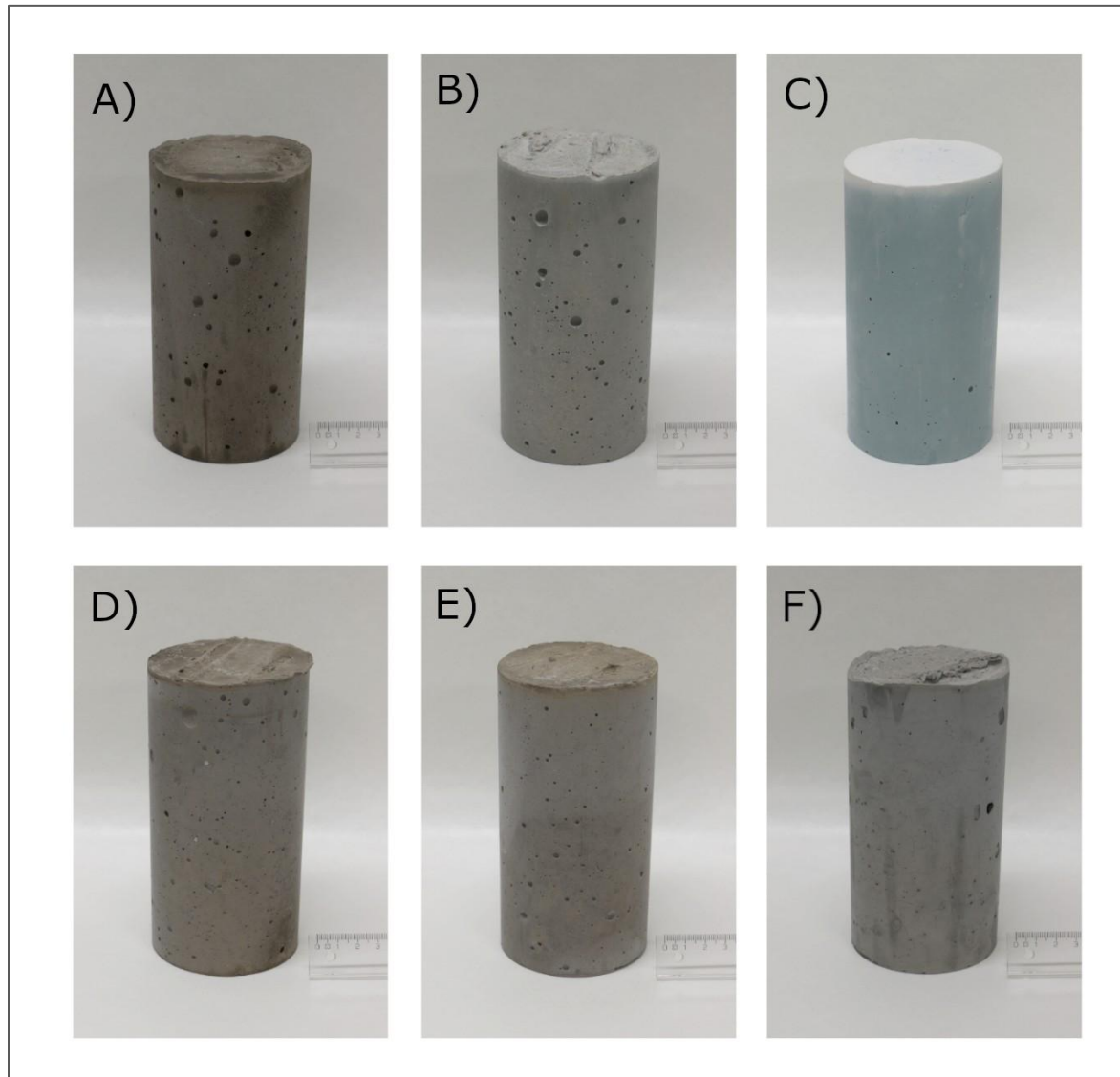
Näytteitä toimitettiin XRD-laboratorioon useassa erässä, ensin kolme lähtöainetta 6.9.2023, sitten kolme lähtöainetta 5.10.2023, koekappaleiden (16 kpl) ensimmäinen erä saapui Espooseen 12.3.2024 minkä jälkeen niille tehtiin XCT-tutkimus ja ne saapuivat XRD-laboratorioon 26.3.2024. Näytteet poistettiin putkista ja valokuvattiin 9.4.2024 (Kuva 2). Loput 6 kpl pelkän sideaineen koekappaleita saapuivat myöhemmässä erässä, avattiin putkista ja valokuvattiin 26.4.2024 (Kuva 3). Kaikki koekappaleet olivat lähetettäessä yli 60 vrk ikäisiä.

19.11.2025



Kuva 2. SETELIT projektin koekappaleet järjestettynä vasemmalta oikealle ja ylhäältä alas (Taulukko 1). Kullakin rivillä on sama rikastushiekkasuhde (Sibelco/Yara). Kussakin sarakkeessa on ominainen sideainekoostumus, joka on vasemmalta alkaen sementti (S), kuona+sementti (K+S), EcoBond (E) ja oikealla viimeisenä Alvan lentotuhka+sementti+soodasakka (T), jossa putken avaamisen jälkeisen kuivumisen aiheuttama pintasaostuma näkyy näytteen yläreunassa selvimmin. Alvan lentotuhka saattaa olla ruskean värin aiheuttaja näissä näytteissä.

19.11.2025



Kuva 3. SETELIT projektin pelkästä sideaineesta koostuvat koekappaleet. Näytteet ovat järjestyksessä a) Alvan lentotuhka, b) pikasementti, c) masuunikuona, d) Alva+pikasementti+soodasakka, e) Alva+pikasementti ja d) EcoBond.

Koekappaleet halkaistiin pituussuunnan keskivaiheilta kahtia ja välistä otettiin edustavaksi oletettua tutkimusnäytettä. Näistä valittiin n. 15 g kappaleita, joista suurimmat rikottiin vasaran ja iskumorttelin (impact mortar) avulla. Koko osanäyte jauhettiin volframikarbidiastioissa kuulamylyllä 2*10 min 250 rpm. Pari tippaa etanolia lisättiin aina jauhinastiaan vähentämään kosteuden aiheuttamaa kompaktoitumista jauhinastian seinämiin ja kuuliin. Pelkästä sideaineesta valmistettujen koekappaleiden jauhatus ei tällä menetelmällä onnistunut, sillä näytteet kompaktoutuivat jauhinastian seinämiin. Näiden näytteiden paakut purettiin käsin

19.11.2025

suuressa akaattihuhmareessa ja syntynyttä jauhetta seulottiin 250 µm seulakankaalla, kunnes koko ~15 g näyte oli <250 µm partikkelikoossa. Jauhe sekoitettiin ja siitä kartioitiin ja neliöitiin neljännes, jota jauhettiin akaattiasiassa 3*3 min 250 rpm. Homogenisoidusta jauheesta punnittiin 1,6 g näytettä ja 0,4 g Si-standardia, jotka sekoitettiin akaattiasiassa kuulamylyllä 2*5 min 200 rpm.

Näytteistä tehtiin sivusta täytetty XRD-preparaatti käyttäen Brukerin Ø 25 mm akryylistä näytepidintä ja väliaikaista peitelasia. Tämä näytteen valmistustapa vähentää levy- ja neulasmaisten partikkeleiden asettumista mittauspinnan suuntaiseksi (esim. kiilteiden, maasälpjen, kipsin ja karbonaattien lohkokappaleet). Orientoitumisella on suuri vaikutus lohkopintaheijasteiden kirkkauteen, mikä puolestaan vaikeuttaa Rietveld-kvantifiointia. Tämäkään preparointitapa ei poista näytteen suuntautumista (preferred orientation), mutta vähentää sitä riittävästi, jotta ilmiö voidaan korjata Rietveld-mallinnuksen parametreilla.

XRD-instrumentin sisäinen ilmankosteus kirjattiin mittauksen alussa ollen projektinäytteiden mittausaikana 39–74 %, instrumentin cabinin sisälämpötila oli 22–25°C. Suuri vaihtelu kosteudessa tulee mittauksista talven kuivan kauden ja syksyisin suuren ilmankosteuden välillä. Näillä on vaikutusta esimerkiksi kalsinoitujen faasien hydrautumiseen, metallisulfaattihydraattien kideveden muutoksiin ja vesipitoisten mineraalien hilaparametreihin (piikkien paikkoihin). Faasimuutosten minimoimiseksi näytteet preparoitiin ja mitattiin mahdollisimman pian jauhatuksen jälkeen ja väliaikoina hienonnettuja jauheita säilytettiin eksikaattorikaapissa.

Röntgenpulveridiffraktogrammi mitattiin 1,5 h ajolla kulmaväliltä 4–110° 2θ (CuKα) jatkuvalla mittaustavalla 0,02 °2θ/s kulmanopeudella, mikä jaettuna 20701 askeleeseen vastaa 0,005 °2θ askeleita mittausajalla 0,25 s/askel (time per step). Primääripuolen optiikassa käytettiin avautuvaa rakoa 15 mm näytepituudella ja 2,5° solleria. Sekundääripuolen optiikassa käytettiin 2,5° solleria ja monokromatisointi tehtiin detektorin energiaerottelukanaavilla. Goniometrissä oli 280 mm säde. Näytepyöritin (spinner) oli päällä, ja moottoroitu beamiveitsi nousi mittauksen aikana näytteen pinnasta ylöspäin, mikä pienillä kulmilla estää ilman sirontaa ja suurilla kulmilla estää veitsen aiheuttamaa varjostusta. Generaattorin asetukset ovat 40 kV ja 40 mA.

Mittaustuloksena saadun diffraktogrammin tulkinnassa käytettiin Brukerin EVA 6.0 ohjelmaa ja ICDD:n (International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File) PDF-4 Minerals 2024 tietokantaa. Diffraktiodatalle tehtiin faasitunnistuksen helpottamiseksi 1) taustakohinan tason sovitin, 2) näytekaksuudesta aiheutuva siirtymä korjattiin käyttäen näytteiden omaa kvartsia sisäisenä standardina ja 3) avautuvilla raoilla tehty mittaus korjattiin laskennallisesti vastaamaan kiinteiden rakojen mittausta (yleisempi ja tutumpi tulosmuoto).

Diffraktogrammit antavat suoraa tietoa aineen *kiderakenteesta*, joten kemiallisesti erikoostumukselliset, mutta kiderakenteeltaan samanlaiset aineet (isomorfia, kiinteäliuosseossarjat) näyttävät lähes samalta – varmempi faasitunnistus edellyttää lisäksi kemialliseen koostumukseen perustuvaan SEM-EDS (Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive Spectroscopy) tai EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) analyysiä. Diffraktiopiikkien

19.11.2025

leventyminen johtuu erityisen hienosta kidekoosta (nm-luokka, engl. crystallite size), heikosta järjestäytymisen asteesta kiderakenteessa (huonosti kiteytynyt, muuttunut tai metamiktinen aine, engl. strain) tai epähomogeenisesta kemiallisesta koostumuksesta (isomorfia, kiinteäliuosseossarjat), mikä voi johtua esimerkiksi epätasapainoisista kiteytymisolosuhteista. Amorfisia aineita ei voida tunnistaa, mutta niiden osuus näkyy taustakohinan nousuna diffraktogrammissa yleensä $d = 6\text{--}2,4 \text{ \AA}$ välillä. Amorfinen osuus voitiin määrittää Rietveld-hienonnuksen yhteydessä käyttäen näytteeseen sekoitettua sisäistä Si-standardia (20 paino-%).

Kvantitatiivinen Rietveld-mallinnus tehtiin Malvern-Panalyticalin HighScore Plus 4.9 ohjelmalla ja COD (Crystallographic Open Database) tietokannan kiderakenteilla sekä aiemmissa Rietveld-töissä hienonnettujen kiderakennetiedostojen (.cif) avulla. Menetelmä on koko pulveridiffraktogrammin epälineaarinen pienimmän neliösumman sovitus. Mallissa käytetään pääosin seuraavia parametreja: instrumenttikohittaiset parametrit (aiemmin määritetty), näytekorkeuden korjaus (specimen displacement), taustakohinan tason sovitusfunktio, sekä kullekin näytteen faasille erikseen: skaalauskerroin (konvertoituu faasipitoisuudeksi), hilaparametrit, partikkeleiden orientoitumisparametrit, piikkiprofiilien parametrit ja joissain tapauksissa soveltuvin osin myös kationisuhteet jaetuissa kiderakennepaikoissa. Näytteissä olevat faasit (mineraalit) mallinnettiin ensin manuaalisesti sellaisista näytteistä, joissa kutakin oli paljon. Näin luotiin faasikirjasto, jota käytettiin mallintamaan automaattisella hienonnussekvenssillä kaikki näytteet. Havaitut virheet korjattiin faasikirjastoon ja koko näytesarja hienonnettiin uudelleen, kunnes kunkin näytesarjan faasikirjasto oli parametreiltaan niin vakaa, että se toimi koko näytesarjalle automaattisella hienonnussekvenssillä. Lopuksi yksittäisten näytteiden dataa hienonnettiin vielä manuaalisesti korjaten suurimpia havaittuja poikkeamia mallinnetun ja mitatun diffraktiodatan välillä.

Mallin yhtäläisyyttä mittadataan kuvaava R-arvo antaa kuvan sovituksen matemaattisesta tarkkuudesta, mutta ei kvantitatiivisesta oikeellisuudesta (tarkkaan malliin voi päästä väärin perustein). Pieni Rwp arvo vastaa hyvin osuvaa mallia ja $Rwp < 15$ tarkoittaa yleensä jo järkevästi valittuja pääfaaseja (onnistunut kvalitatiivinen vaihe) ja n. 8 yleispiirteissään hyvää vastaavuutta (pitoisuuksien suuruusluokat oikein). Laboratoriolaitteilla on vaikea päästä $Rwp < 4$ arvoihin jo lähdespektrin puhtauden, detektorin taustakohinan ja instrumentin optisten ratkaisujen vuoksi. Tyypilliset lopputulokset ovat välillä 5–10.

19.11.2025

4.5.2 Pyyhkäisyelektronimikroskopia

Kolmen lähtömateriaalin (Alvan lentotuhka sekä Yaran ja Sibelcon rikastushiekat) modaalimineralogia selvitettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla käyttäen automaattisen mineralogian metodia (SEM-AM). SEM-AM analyysissä näytteen faasit erotellaan takaisinsirontaelektronikuvien (BSE-kuvien) kirkkauden avulla, luokitteluun kemiallisen koostumuksen perusteella ja lopulta faasien määrasuhteet selvitetään vertailemalla määritettyjen faasiluokkien pinta-aloja. SEM-AM analyysien lisäksi Ecobondille tehtiin pisteanalyysejä ja kuvantamista.

Analyysit tehtiin käyttäen JEOL JSM-7100F Schottky kenttäemissio-pyyhkäisyelektronimikroskooppia (FE-SEM), johon on liitetty Oxford Instrumentsin energiadiispersiivinen spektrometri (EDS) X-Max 80 mm² (SDD). Käytetyt analyysiparametrit olivat: kiihdytysjännite 20 kV, elektronisäteen virran voimakkuus 1,1 nA ja työskentelyetäisyys 10 mm.

Analytiikkaa varten näytteistä otettiin osanäyte, josta valmistettiin epoksiin valetut ja kiillotetut vertikaaliset (viipale-) näytteet, jotka päällystettiin hiilellä sähkönjohtavuuden aikaansaamiseksi. Näytteet hiottiin alkoholilla vesiliukoisten mineraalien säilyttämiseksi. Näyttemateriaalin sekaan sekoitettiin grafiittipulveria rakeiden irtaannuttamiseksi toisistaan.

Näytteistä analysoitiin 10 000–17 000 partikkelia modaalikoostumuksen selvittämiseksi Oxford Instruments Aztec Feature -ohjelmistolla. Analyysissä huomioitiin mineraalirakeet, joiden halkaisija oli vähintään 5 µm. Lisäksi mineraalirakeista otettiin valikoituja kuvia ja tarkempia EDS-koostumusanalyysejä. Kuvantaminen tehtiin mittaamalla näytteistä sironneita korkean energian elektroneja (eng. back-scattered electron, BSE), eli näytteistä otettiin takaisinsirontaelektronikuvia (BSE-kuvia).

Analyysien laatu on puolikvantitatiivinen ja tulokset normalisoitu 100 %:iin. Faasitunnistus perustuu EDS-spektristä konvertoidun numeerisen alkuainekoostumuksen vertaamiseen GTK:n sisäiseen mineraalitietokantaan. Faasien tarkka identifioiminen EDS-spektrin perusteella ei ole aina mahdollista erityisesti mineraaleilla/ja faaseilla, jotka sisältävät hiiltä, OH- ja H₂O-ryhmiä tai Be ja sitä kevyempiä alkuaineita. Myöskään saman kemiallisen kaavan omaavia faaseja ei pystytäkään erottamaan toisistaan.

Analyysiteknisien syiden takia miltei aina vähintään muutama prosentti analyyseista luokituu tunnistamattomiksi (unclassified). Pääasiassa luokka sisältää useammista eri mineraalifaaseista generoituneita seka-analyyseja, joita Aztec Feature-ohjelmisto ei pysty luokittelemaan. Tunnistamattomien analyysien määrä on yleensä suurempi hienorakeisilla ja/tai koostumukseltaan kompleksisilla näytteillä.

19.11.2025

4.6 Kemian määritykset

Lähtömateriaalit ja vähintään 60 vrk ikäiset koekappaleet lähetettiin akkreditoituun laboratorioon, missä niille tehtiin MARA-asetuksen mukainen ympäristökelpoisuustestaus, jota sovelletaan myös betoni EEJ asetuksessa. Ennen analyysijä näytteet kuivattiin 40 °C:ssa, murskattiin tarvittaessa, jauhettiin hiiliteräspannussa ja seulottiin <2 mm fraktioon. Analyysimenetelmiin kuului 2-vaiheinen ravistelutesti SFS-EN 12457-3:2002, sekä kuningasvesiuutto. Sulfidisen rikin pitoisuus määritettiin polttamalla 810 °C:ssa. Lisäksi lähtömateriaaleille teetettiin orgaanisten haitta-aineiden määritykset (haihtuvat orgaaniset yhdisteet, polyklooriset hiilivedyt, polyklooratut bifenyylit ja fenoliset yhdisteet).

5. TULOKSET JA TULOSTEN TULKINTA

5.1 Puristuslujuus ja röntgentomografia

Röntgentomografialla määritetyt koekappaleiden huokoisuudet ja puristuslujuustulokset on esitetty reseptiryhmittäin (1–5) Taulukossa **Virhe. Viitteen lähde ei löytynyt**.2. Kunkin reseptiryhmän yhteydessä on ilmoitettu huokoisuuden ja puristuslujuuden keskiarvot, jotta eri rikastushiekkasuhteiden vaikutusta tuloksiin voidaan tarkastella yleisellä tasolla.

19.11.2025

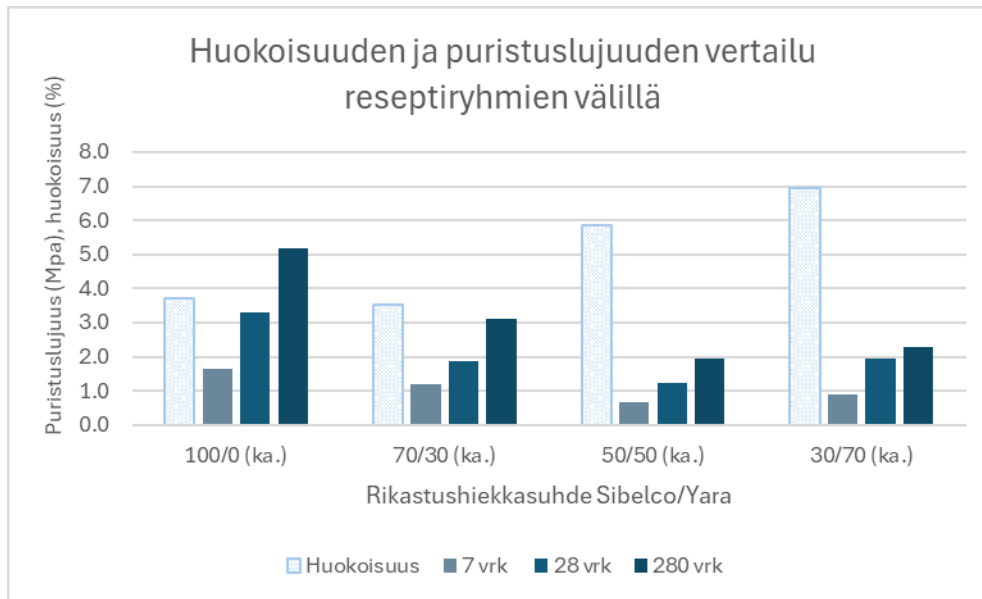
Taulukko 2. Huokoisuus ja puristuslujuustulokset. S = sementti, K = kuona, E = Ecobond, T = tuhka, SO = soodasakka.

Näytetunnus	Sibelco/Yara	Sideaine	Huokoisuus %	Puristuslujuus Mpa		
				7 vrk	28 vrk	280 vrk
BL_SETELIT 10	100/0	S	3	3,7	4,5	5,6
BL_SETELIT 11	100/0	S+K	4,4	2,1	7,1	11,5
BL_SETELIT 12	100/0	E	2,9	0,1	0,4	1,5
BL_SETELIT 13	100/0	S+T+SO	4,6	0,6	1,2	2,1
KA 100/0			3,7	1,6	3,3	5,2
BL_SETELIT 2	70/30	S	3,5	3,2	3,9	5,3
BL_SETELIT 3	70/30	S+K	5,5	0,9	2,7	4,6
BL_SETELIT 4	70/30	E	3,4	0,2	0,3	1,2
BL_SETELIT 5	70/30	S+T+SO	1,7	0,4	0,6	1,3
KA 70/30			3,5	1,2	1,9	3,1
BL_SETELIT 6	50/50	S	9,3	1,3	1,6	1,8
BL_SETELIT 7	50/50	S+K	5	0,9	2,5	4,1
BL_SETELIT 8	50/50	E	4,7	0,1	0,3	0,8
BL_SETELIT 9	50/50	S+T+SO	4,4	0,3	0,5	1
KA 50/50			5,9	0,7	1,2	1,9
BL_SETELIT 14	30/70	S	9,9	1,7	2	2,2
BL_SETELIT 15	30/70	S+K	8,5	1,5	5,2	5,2
BL_SETELIT 16	30/70	E	4	0,1	0,2	0,7
BL_SETELIT 17	30/70	S+T+SO	5,4	0,3	0,4	1
KA 30/70			7,0	0,9	2,0	2,3
BL_SETELIT 18	0/0	T	1,6	0,9	4,5	10
BL_SETELIT 19	0/0	S	2,3	38,5	38,2	33,3
BL_SETELIT 20	0/0	K	1,1	5.2*	12,5	41,7
BL_SETELIT 21	0/0	S+T+SO	1,3	1,6	6,7	13,1
BL_SETELIT 22	0/0	S+T	1,5	5,8	11,4	20,9
BL_SETELIT 23	0/0	E	1,4	1	2,4	5,4
KA 0/0			1,5	9,6	12,6	20,7

*15 vrk

19.11.2025

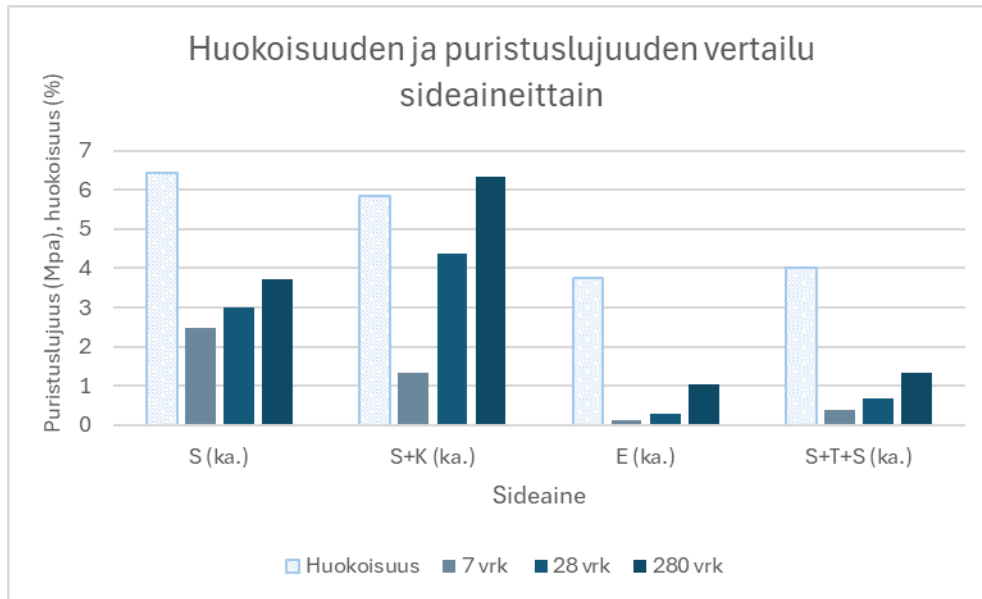
Sideaine- ja rikastushiekkasuhteiden trendien määrittämiseksi huokoisuuksien ja puristuslujuuksien keskiarvoja on vertailtu Kuvissa 4 ja 5. Kuvasta 4 nähdään, että huokoisuus on keskimäärin sitä korkeampi ja puristuslujuus sitä matalampi, mitä enemmän Yaran rikastushiekkaa on seoksessa. Poikkeuksen muodostaa ryhmä, jossa Yaran hiekkaa on käytetty eniten eli Sibelco/Yara suhde on 30/70. Tämä johtuu yksittäisestä sementillä ja kuonalla lujitetusta näytteestä (koekappale 15, Taulukko 2). Parhaat lujuudet saavuttivat koekappaleet 10 ja 11, jotka sisälsivät pelkästään Sibelcon rikastushiekkaa ja joiden sideaineena oli käytetty sementtiä ja sementin ja masuunikuonan seosta (Taulukko 2 ja Kuva 4). Toiseksi parhaat lujuudet saavutettiin kappaleissa 2 ja 3, jotka oli kovetettu sementillä ja sementti-kuona-seoksella ja sisälsivät Sibelcon ja Yaran hiekkaa suhteessa 70/30. Yllättäen myös edellä mainittu koekappale 15, jossa käytettiin sideaineena niin ikään sementtiä ja kuonaa, mutta hiekkvoja suhteessa 30/70, antoi verrattain hyvät lujuustulokset etenkin 28 ja 280 vrk ikäisenä.



Kuva 4. Huokoisuusmittausten ja puristuslujuuksien keskiarvojen vertailu saman rikastushiekkasuhteen sisältävien näytteiden välillä. Huokoisuus nousee Yaran hiekan määräsuhteen kasvaessa puristuslujuuden pääsääntöisesti laskiessa. 30/70 sarjan näytteet tosin omaavat keskimäärin korkeammat puristuslujuudet verrattuna 50/50 sarjaan vaikka huokoisuus ja Yaran hiekan osuus on näissä näytteissä korkein.

Vertailtaessa tuloksia sideaineittain (Kuva 5) huomataan, että Ecobond ja tuhokayhdistelmät tuottavat matalampia huokoisuuksia kuin sementti ja kuonayhdistelmät, toisaalta myös niiden puristuslujuudet ovat alhaisempia kuin sementillä ja kuonayhdistelmillä eli tässä tapauksessa pienempi huokoisuus ei tarkoita korkeampaa puristuslujuutta.

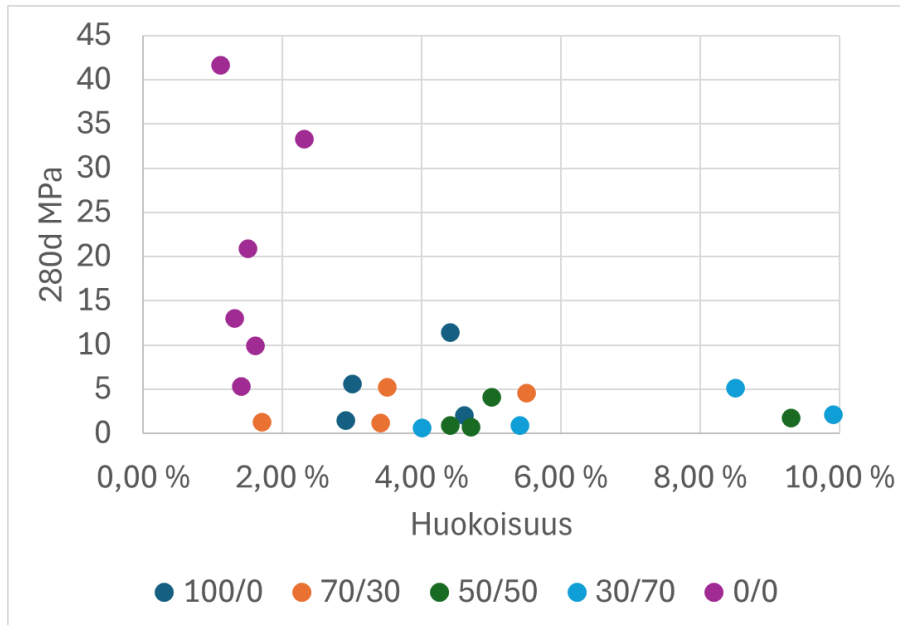
19.11.2025



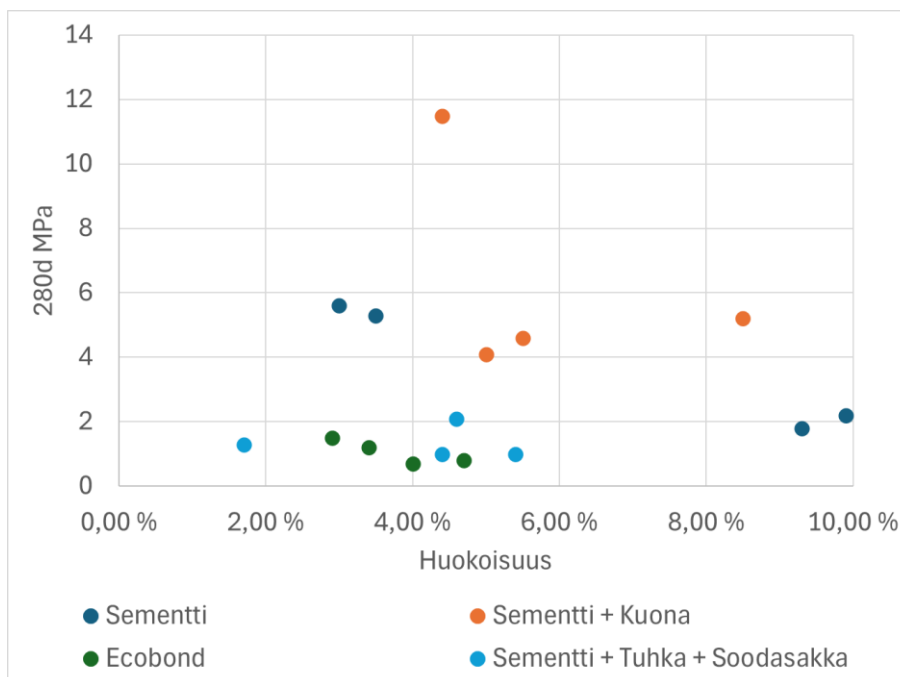
Kuva 5. Huokoisuusmittausten ja puristuslujuuksien keskiarvojen vertailu samaa sideainetta sisältävien näytteiden välillä. Huokoisuus on korkein sementtiä ja kuonaa sisältävissä näytteissä, joissa on kuitenkin keskimäärin korkeampi puristuslujuus kuin Ecobondia ja tuhkaa sisältävissä näytteissä.

Kuvasta 6 nähdään, että rikastushiekkasuhteen mukaan ryhmiteltynä huokoisuuden ja puristuslujuuden välille ei löydy yhteyttä, mutta sideaineen mukaan ryhmiteltynä (Kuva 7) kukin ryhmä näyttäisi noudattavan jonkinlaista karkeaa käänteistä korrelaatiota huokoisuuden ja puristuslujuuden välillä, kuten tämän tyyppisille materiaaleille on yleistä. Kuvia näytteiden poikkileikkauksista on ryhmitelty Kuvassa 8.

19.11.2025

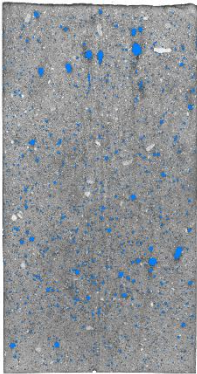
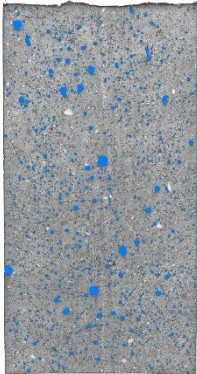
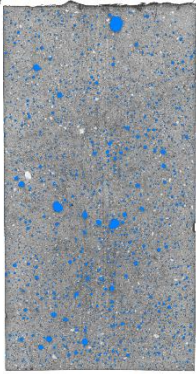
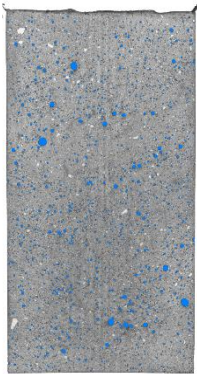
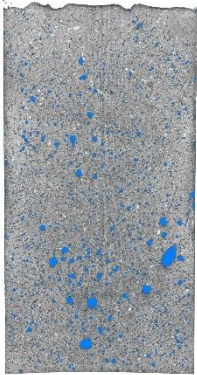
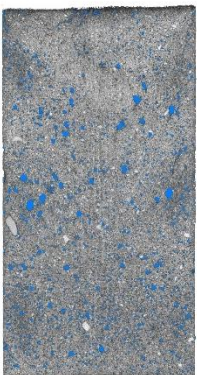
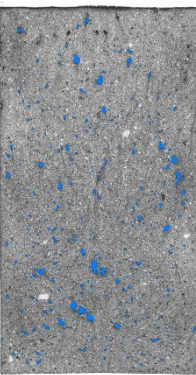
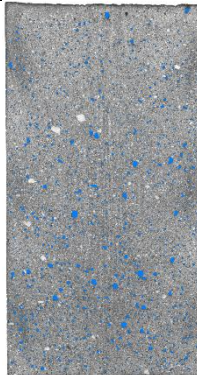
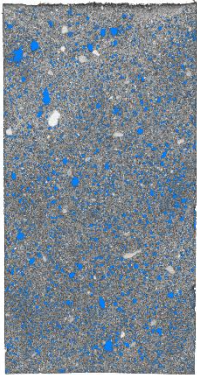
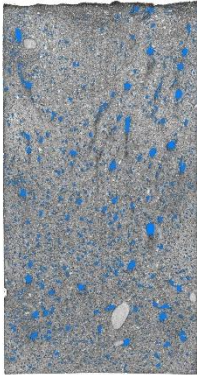
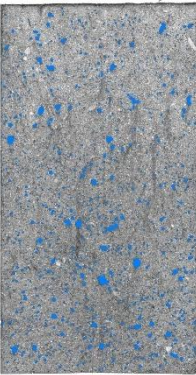
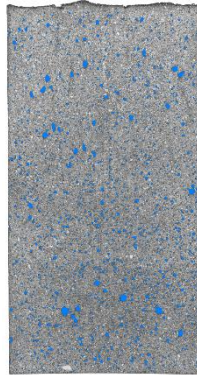


Kuva 6. Näytteiden 280d puristuslujuudet huokoisuuksien funktiona. Saman rikastushiekkasuhteen sisältävät näytteet ovat samanvärisellä pallolla merkittynä. Kuvasta erottuvat pelkkää sideainetta sisältävät näytteet, joilla on matala huokoisuus verrattuna muihin näytteisiin ja 30/70 ja 50/50 näytteiden korkeampi huokoisuus muihin näytteisiin verrattuna.

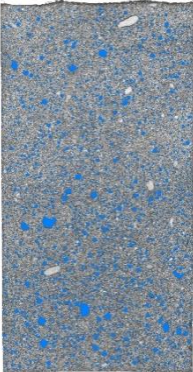
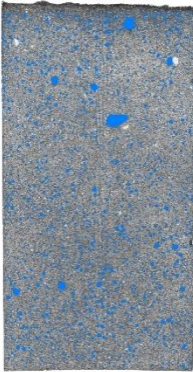
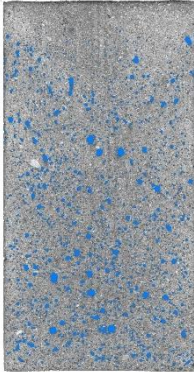
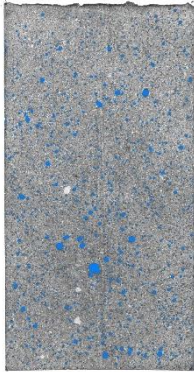
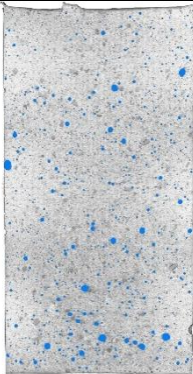
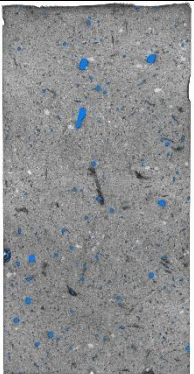
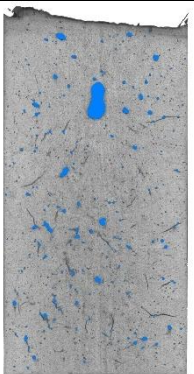
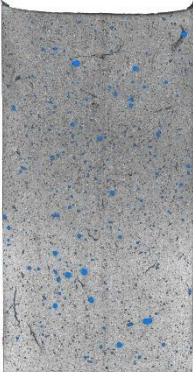
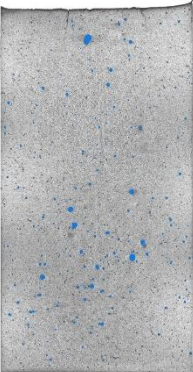
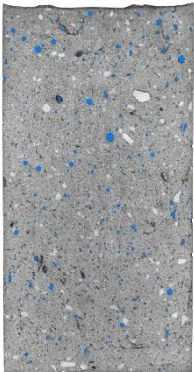


Kuva 7. Näytteiden 280d puristuslujuudet huokoisuuksien funktiona. Saman sideaineen sisältävät näytteet ovat samanvärisellä pallolla merkittynä.

19.11.2025

	Sementti	Sementti ja Kuona	Sementti, Tuhka, Soodasakka	Ecobond
100/0				
70/30				
50/50				

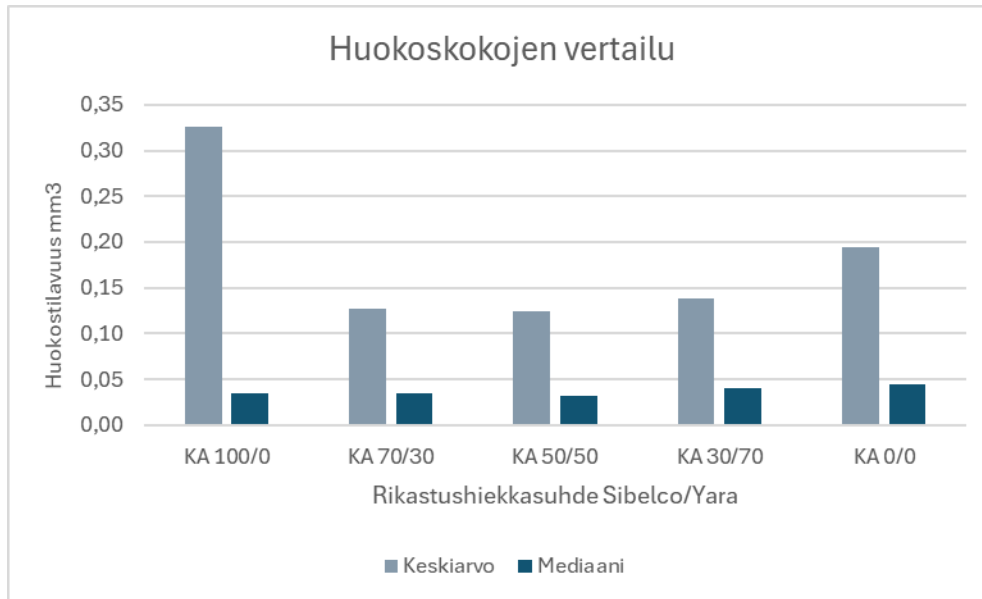
19.11.2025

30/70				
0/0				
	Tuhka	Kuona	Sementti ja Tuhka	
0/0				

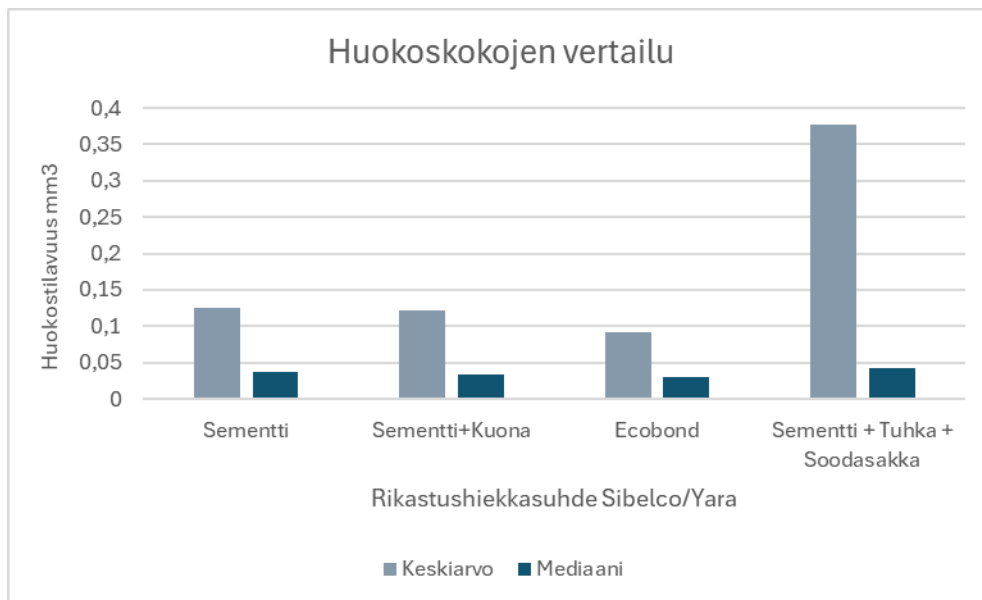
Kuva 8. Poikkileikkeet näytteistä, samalla rivillä on sama rikastushiekkasuhde, samassa sarakkeessa sama sideaine, lukuun ottamatta alimman rivin kolmea kuvaa. Tunnistetut huokokset on kuvissa merkitty sinisellä.

Verrattaessa huokoskokoja eri näyteryhmien välillä (Kuva 9 ja 10) voidaan nähdä, että huokoskoon mediaani on melko vakaa, mutta keskiarvo vaihtelee jonkin verran. Keskiarvo siis kuvaa tavallista suurempien huokosten määrää näytteessä. Selvästi muita suurempi huokoskoon keskiarvo havaittiin pelkkää Sibelcon rikastushiekkaa sisältävillä näytteillä, sekä sementti+tuhka+soodasakka näytteillä. Tosin Sibelcon näytteiden keskiarvoa nostaa selvästi eniten nimenomaan sementti+tuhka+soodasakka sidottu näyte (Taulukko 2, näyte 13), joten sideaineen merkityksen voidaan nähdä olevan suurempi.

19.11.2025



Kuva 9. Huokoskokojen vertailua eri rikastushiekkaseosten kesken.



Kuva 10. Huokoskokojen vertailua eri sideaineiden kesken.

19.11.2025

5.2 Faasikoostumusten määrittäminen

Näytteiden faasikoostumusten määrittäminen tehtiin XRD Rietveld ja SEM modaalineralogian analyyseillä. XRD- ja SEM-faasikvantifioinnit ovat samansuuntaisia, mutta eivät koskaan täydellisen yhtenäisiä. Mittausmenetelmät ovat toisistaan täysin riippumattomia. XRD Rietveld menetelmällä havainnoidaan faasien kiderakenteiden järjestystä röntgensirontaintensiteetin avulla näytejauheesta ja SEM-EDS modaalineralogiassa havainnoidaan faasien kemiallisia koostumuksia ja pinta-alajakaumia kiillotetusta tasopreparaatista.

XRD-analyysi perustuu kahteen työvaiheeseen: faasi-identifiointi ja Rietveld mallinnus. Faasi-identifiointivaiheessa ratkaistaan näytteen sisältämät kiteiset komponentit tulkitsemalla diffraktogrammin piikkiryhmistä faaseja tietokantahakujen ja päättelyn avulla. Pääkomponentit ovat yleensä helposti ratkaistavissa, mutta mutkikkaissa seoksissa vähäisten faasien piikkisignaalit peittyvät muiden piikkien alle ja vapailla alueilla on vain yksittäisiä piikkejä, jotka paljastavat, että tulokannasta puuttuu vielä selittäviä faaseja. Nämä jäävät joko ilman ratkaisua tai tietokantahakujen lukuisista vaihtoehdoista valitaan näytetyypin kannalta uskottavin selittäjä, joka ei välttämättä todellisuudessa ole oikea ratkaisu. Etenkin rikastushiekkojen ja sideaineiden hydrautuneissa koekappaleissa voi olla useita kymmeniä faaseja, joiden piikkisignaalit ovat diffraktogrammissa päällekkäin. Näiden täydellisesti onnistunut faasi-identifiointi ei käytännössä ole mahdollista, mutta lähtöaineiden tutkiminen yksittäin ja ennen hydrautumista mahdollistaa kohtalaisen järkevän tulokannan.

XRD-tutkimuksen toinen vaihe on kvantitatiivinen analyysi eli Rietveld mallinnus (engl. Rietveld refinement), jossa röntgendiffraktion fysikaalisen teorian ja faasi-identifiointissa havaittujen aineiden kiderakennetietojen perusteella tuotetaan laskennallinen diffraktogrammi. Mallin parametrejä iteroidaan järkevässä järjestyksessä, jotta epälineaarilla pienimmän neliösumman sovituksella saadaan tuotettua laskennallinen diffraktogrammi (malli), joka mahdollisimman hyvin selittää mittadatan. Keskeisin mallista käytettävä tieto on faasikoostumus, eli komponenttien pitoisuudet painoprosentteina. Vaikka identifiointivaiheessa olisi epäselvyyksiä, Rietveld-sovitusta voidaan tehdä tulkituilla faaseilla (oikeilla ja väärillä) ja niille saadaan pitoisuudet.

Nopea jäähdytys, kemiallinen saostuminen ja hydrautuminen tuottavat yleensä nanokiteisiä tai amorfisia yhdisteitä, jotka ovat muodostuessaan monimutkaisesti yhteenkasvettuneita. XRD Rietveld mallinnus on ainoa menetelmä, jolla näin pienipiirteisiä kiteisiä yhdisteitä voidaan edes kohtalaisella tarkkuudella kvantifioida. SEM-EDS-modaalineralogian menetelmällä voidaan kvantifioida karkeakiteisempiä seoksia ja murskeita, jos partikkeli- ja kidekoko on >5 mikrometriä (esim. rikastushiekat). XRD faasi-identifiointi ei ole järkevästi mahdollista ilman suoraa lisätietoa näytteen faasien kemiallisesta koostumuksesta, johon SEM-EDS-pisteanalyysit näytteiden partikkeleista ovat välttämätön apu.

Yleensä kaikista näytteistä on alla olevissa kuvauksissa tehty ensin faasi-identifiointitulokinta ja sitten kvantitatiivien Rietveld-mallinnus. Lähtöaineet ja niistä valmistetut koekappaleet on

19.11.2025

kuvattu peräkkäin, jotta samassa yhteydessä voidaan dokumentoida hydrautumisesta syntyviä eroja. Rikastushiekkojen ja erilaisten sideaineiden seoksista valmistetuista koekappaleista ei tehty systemaattista faasi-identifiointitarkastelua, sillä diffraktiopiikkejä on niin paljon, lähekkäin toisiaan ja päällekkäin, että manuaalinen faasi-identifiointi on hyvin työlästä ja vaikeaa. Rietveld-mallinnuksen avulla voitiin todeta, että faasikoostumus mallintuu lähes täydellisesti lähtöaineiden faaseilla. Vain muutamia reaktiotuotteiksi ajateltavia faaseja tarvittiin Rietveld-malliin, jotta saatiin niin hyvät sovitukset mittadatalle, että ei ole aihetta epäillä ainakaan merkittäviä puuttuvia faaseja.

Tärkeimmät uudet kiteiset reaktiotuotteet ovat portlandiitti, ettringiitti (AFt, aluminous ferrous trisubstituted sulfate) ja AFm (alumina, ferrous monosubstituted) faasit. AFm-faasit ovat luultavasti hemikarbonaatti ja monokarbonaatti, sillä kaikissa materiaaleissa on vapaata kalsiittia, jonka kanssa ei pitäisi syntyä monosulfaattia. AFm faaseissa on siis näissä näytteissä aina sulfaatti-ionien paikalla karbonaatti-ioni ja sulfaatti päättyy AFt-muotoon (ettringiittiin).

Tärkein hydraatitotuote pitäisi olla XRD-amorfinen C-S-H-faasi (kalsium silikaatti hydraatti ”geeli” tai oikeammin nanokiteinen vesirikas kalsiumsilikaatti), jonka muodostuminen pitäisi näkyä amorfisen osuuden kasvuna reaktiotuotteissa. Jos hydrautumisvaiheessa vapautuu muitakin alkuaineita kuin sementin klinkkerifaasien kalsium ja silika, tämä faasi voi olla kemiallisesti mutkikkaampi kuten hydrautuvan kuonan tuloksena syntyvä C-A-M-S-H faasi (kalsium alumiini magnesium silikaatti hydraatti).

Hydrautumisesta vapautuvien alkuaineiden kiteytyminen voi myös jatkaa jo lähtöaineissa olevien faasien lisäksi kiteytymistä. Tällaista XRD-piikkien intensiteetin kasvua on ainakin kalsiitilla, apatiitilla ja syngeniitillä, joita siis kiteytyy lisää hydrautumisprosessin yhteydessä. Puhtaista sideaineista valmistettujen koekappaleiden osalta havaittiin muutamia uusia reaktiotuotteita. Yksi tällainen on Alvan lehtotuhkan, sementin ja soodasakan avulla tehdyn puhtaan sideaineen koekappaleesta havaittu K-Na-sulfaatti (aphthaliitti).

5.2.1 Sibelco, Kinahmin rikastushiekka

Röntgendiffraktiotulosten perusteella näytteen ylivoimainen pääfaasi on kvartsi (91 paino-%). Sivukomponenttina on mukana muskoviitti-2M1 (8,8 paino-%) ja hiventasolla kaoliniittia (0,2 paino-%).

Kaikki nämä faasit havaittiin myös SEM-AM analyysissä, minkä lisäksi näytteestä löytyi hyvin vähäisiä määriä zirkonia, rautaoksidimineraaleja, kalimaasälpää (tod. näk. mikrokliini), albiittia ja biotiittia (Taulukko 3). SEM-AM tulosten luotettavuutta voidaan pitää korkeana, sillä näyte oli metodille hyvin soveltuva.

19.11.2025

Taulukko 3. SEM-AM modaalimineralogian tulokset näytteelle Sibelcon rikastushiekasta.

M2_SETELIT1_SB			
Category	Features	% features area	
All	10986	100	
Classified	10719	99.6	
No classification	267	0.45	
Class	Features	% Classified features area	% Classified features mass
quartz	7811	93	92
muscovite	2693	6.4	6.9
kaolinite	139	0.38	0.45
zircon	15	0.05	0.09
Fe oxide	44	0.05	0.09
K feldspar	6	0.04	0.04
albite	7	0.01	0.01
biotite	4	0.01	0.01

5.2.2 Yara, Siilinjärven rikastushiekka

XRD-tulosten perusteella näytteen pääfaasi on flogopiitti-1M kiille (73 paino-%). Sivukomponentteina ovat kalsiitti (8,4 paino-%), Na-valtainen plagioklaasimaasälpä (6,0 paino-%), dolomiitti (3,9 paino-%), klinoamfibolit (esim. richteriitti, sarvivälke, tremoliitti-aktinoliitti tms.) 3,8 paino-%.

Hivenfaaseiksi on tulkittu kalimaasälpä (mikrokliini) (2,3 paino-%), apatiitti (fluoriapatiitti) 2,2 paino-%, kloriitti (klinokloori-chamosiitti) (0,2 paino-%).

SEM-AM analyysi vahvisti nämä hivenfaasit, minkä lisäksi näytteestä löytyi hyvin pieninä pitoisuuksina rautaoksidimineraaleja, titaniittia, muskoviittia, kvartsia, klinozoiisittia, talkkia, magneettikiisua, ilmeniittiä ja rutiilia (Taulukko 4).

19.11.2025

Taulukko 4. SEM-AM modaalimineralogian tulokset Yaran rikastushiekasta.

YARAN RIKASTUSHIEKKA			
Category	Features	% features area	
All	16692	100	
Classified	15751	98.36	
No classification	941	1.64	
Class	Features	% Classified features area	% Classified features mass
phlogopite	10397	73	73
calcite	1933	6.7	6.5
albite	719	5.7	5.3
dolomite	340	4.0	4.0
biotite	963	2.5	2.7
apatite	209	1.8	2.0
Fe hornblende	318	1.5	1.7
tremolite-actinolite	233	1.5	1.6
richterite	152	1.2	1.3
K feldspar	216	1.1	1.0
Fe oxide	37	0.16	0.29
titanite	78	0.13	0.16
muscovite	72	0.14	0.14
quartz	12	0.08	0.07
clinozoisite	23	0.04	0.05
talc	13	0.04	0.04
pyrrhotite	6	0.02	0.03
chlorite	23	0.03	0.03
ilmenite	6	0.01	0.02
rutile	1	0.01	0.01

5.2.3 Pikasementti

Kuivan pikasementin pääkomponentit ovat tyypilliset sementin klinkkerifaasit aliitti (trikalsiumsilikaatti C3S, mineraalivastine hatruriitti) ja beliitti (dikalsiumsilikaatti C2S, mineraalivastine larniitti). Sivukomponentteja ovat kalsiitti, tetrakalsium aluminoferraatti (C4AF, mineraalivastine brownmilleriitti) ja trikalsium aluminaatti (C3A, ei mineraalivastinetta). Hivenfaaseiksi on tulkittu magnesiumoksidi (MgO, mineraalivastine periklaasi), kipsi, kvartsi, kalsiumoksidi (lime) ja ehkä myös kalsiumsulfaatti hemihydraatti (mineraalivastine bassaniitti). Myös vähäisestä määrästä alkavia hydrautumistuotteita (ettringiitti, katoiitti) on merkkejä.

19.11.2025

Sementin faasikoostumusta selvitetiin XRD Rietveld menetelmällä kahdesta preparaattista, ensin ilman sisäistä Si-standardia ja toisaalta Si-standardin avulla määritettiin arvio amorfisen osuuden määrästä kuivassa pikasementissä (Taulukko 5). Kuivan pikasementin amorfisen osuuden määrä vaikuttaa luonnottoman suurelta (26,5 paino-%). Vaikuttaa todennäköiseltä, että näytteenjauhatusta kuulamylyssä tuhosi etenkin metastabiilin aliitin kiderakenteen osin amorfiseksi (Kang et al. 2023), eli sementin lähtökoostumus määritettynä ilman Si-standardia lienee lähempänä totuutta.

Taulukko 5. Kuivan ja hydrautuneen pikasementin faasikoostumuksen määrittämiä XRD Rietveld menetelmällä. Sisäisen Si-standardin käyttö mahdollistaa arvion amorfisen komponentin määrästä.

Materiaali	Sementti Lähtömateriaali	Sementti Lähtömateriaali +Si-standardi	Sementti Hydrautunut +Si-standardi
Aliitti (C3S)	49.5	36.2	9.6
Beliitti (C2S)	21.9	14.9	5.5
Kalsiitti	9.4	8.1	15.3
C4AF	7.7	5.7	3.9
C3A	6.7	5.3	
Kipsi	1.8	1.2	
MgO	2.6	1.8	1.9
Quartz	0.4	0.2	
Lime	0.1	0	
Portlandiitti			9.3
Ettringiitti (AFt)			5
Monokarbonaatti (AFm)			5.3
Hydrogranaatti (C3AH6)			2
Amorfinen		26.5	42.1
Summa	100.01	99.9	99.9
Rwp	13.489	7.786	5.5926

Hydrautuneen pikasementin pääfaasi on amorfinen komponentti (lienee etupäässä C-S-H-faasia), jota on noin 42 paino-% (Taulukko 5). Muita faaseja ovat alenevassa pitoisuusjärjestyksessä kalsiitti (15 paino-%, pikasementissä käytetty seosaine), aliitti (C3S, 9,6 paino-%), kalsiumhydroksidi (CH, portlandiitti, 9,3 paino-%), beliitti (C2S, 5,5 paino-%), monokarbonaatti (AFm, 5,3 paino-%), ettringiitti (AFt, 5,0 paino-%), tetrakalsiumaluminoferritiitti (C4AF, 3,9 paino-%), hydrogranaatti eli katoiitti (2,0 paino-%) ja magnesiumoksidi (periklaasi 1,9 paino-%).

Reaktiotuotteina näkyy korkea amorfisen osuus, joka lienee etupäässä C-S-H- tai korkean alumiinipitoisuuden vuoksi C-A-S-H-faasia, mutta myös portlandiittia, ettringiittia, monokarbonaattia ja hydrogranaattia on kohtalaisesti. Portlandiittia lukuun ottamatta nämä toimivat hyvinä sideaineina. Seosaineena käytetty kalsiitti näkyy myös lopputuotteessa ja kaikki

19.11.2025

klinkkerifaasit (C3S, C2S, C4AF ja magnesiumhydroksidi) eivät ole hydrautuneet, eli kovettumispotentiaalia on vielä jäljellä.

Reaktiotuotteissa on paljon alumiinifaaseja, Aft+AFm 10,3 paino-% ja vielä 2 % hydrogranaattia, mikä lienee tulosta pikasementin lähtöaineessa olevasta korkeasta nopeasti liukenevien aluminaattien määrästä. Aluminaattien liukoisuutta kontrolloiva sulfaatti (pääasiassa kipsi) on kaikki reagoinut ja päätynyt ettringiittiin (Aft). Korkeahko jäännösportlandiitin määrä (9,3 paino-%) tarkoittaa, että sopivien potsollaanien kuten pii- tai alumiinirikkaiden seosaineiden (amorfinen silika, poltettu savi, tuhka, kuona?) kanssa voisi muodostua vielä hieman lisää C-A-S-H ja AFm-faaseja sideaineeksi.

5.2.4 Masuunikuona

Masuunikuona on täysin XRD-amorfista ainetta. Masuunikuonasta valmistetun hydrautuneen koekappaleen XRD-datan perusteella hydrautuminen ei merkittävästi vaikuttanut masuunikuonan kiteisyyden asteeseen (ilman aktivaattoreita).

Diffraktogrammissa näkyy selvä amorfisen taustan kumpare, jonka keskikohta on sekä lähtömateriaalissa että hydrautuneessa koekappaleessa noin $d=2.85 \text{ \AA}$. Hydrautumisen jälkeen amorfisen kumpare on hieman madaltunut ja sen päälle ilmestynyt kalsiitin leveä pääpiikki $d=3.04 \text{ \AA}$. Kalsiitista näkyy myös muut pääpiikit matalina ja leveinä heijasteina, eli tunnistus on varma. $7,7 \text{ \AA}$ kohdalla on hemikarbonaatiksi tulkittu matala piikki ja $1,82 \text{ \AA}$ kohdalla on jonkun tunnistamattoman faasin leveä piikki.

Rietveld-kvantifiointiin mukaan näytteessä on 5–6 paino-% kalsiittia 1–2 paino-% hemikarbonaattia ja loput 92–93 paino-% amorfista ainetta. Jyrkästi taipuvan amorfisen taustaprofiilin vuoksi kalsiitin pitoisuuden tarkka mallintaminen on vaikeaa.

Hydrautuneen masuunikuonan kovettuminen saattaa perustua C-S-H faasin muodostumiseen lähes saman koostumuksellisesta amorfisesta lähtöaineesta, mutta ainakin hemikarbonaatti on AFm-faasi, joka sinänsä toimii sideaineena. Olisi kiinnostava tietää, voiko C-S-H-faasia ("geeliä") muodostua ilman pH:n voimakasta nousua. Sementin klinkkerifaasien hydrautumisen käynnistyminen perustuu pH-nousuun, jota spontaanisti hydrautuvat aliitti, kalsiumoksidi ja alkalit aiheuttavat. Ilman sementtiä vastaavaa aktivointia ei nähtävästi tapahdu pelkällä kuonalla, joten voi olla, että kuonan hydrautuminen on vähäistä ja AFm faasit ja kiteytyvä kalsiitti kovettavat kappaleen.

5.2.5 Ecobond

Ecobondin faasitulkinta on haastavaa. Näytteessä on selvästikin paljon faaseja, amorfista ainetta ja taustakohinan korkea taso viittaa kohtalaisen korkeaan rautapitoisuuteen. Tämä aiheutuu XRD-instrumentin Cu-putki röntgenlähdesäteilyn absorptiosta näytteen rautaan, minkä seurauksena näyte tuottaa raudan fluoresenssia kaikkiin suuntiin tasaisesti. Raudan fluoresenssi siis häiritsee diffraktiosignaalin havainnointia.

19.11.2025

Tärkeimmät ja varmimmin tunnistettavat kiteiset faasit ovat beliitti (C2S, mineraalivastine larniitti) ja kalsiumhydroksidi (mineraalivastine portlandiitti). Sivukomponenteista tärkein on meliliitti-ryhmän faasi akermaniitti-gehleniitti seossarjasta ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$). Luonnossa se on korkean lämpötilan metamorfinen tai magmakivien mineraali, jonka koostumus muistuttaa plagioklaasimaasälpää mutta kiderakenne epidoottia. Tässä näytteessä meliliitti lienee muodostunut kiteytymällä vastaavan koostumuksellisesta kuonasta. Tutumpia sivukomponenttitason mineraalinimiä ovat kvartsi, kalsiitti, albiittinen plagioklaasimaasälpä, kalimaasälpä (mikrokliini) ja biotiitti/flogopiitti kiille. Metallisen raudan piikki on selvä, ja rautaoksidaista magnetiittia vaikuttaa myös olevan mukana. Tämän jälkeen hivenfaasien tunnistus XRD-datasta vaikeutuu merkittävästi, sillä satunnaisia yksittäisiä selittämättömiä piikkejä on vaikea ratkaista varmuudella ja edellä kuvattujen faasien piikkejä on niin paljon, että ne yhdistyvät kyljistä toisiinsa ja peittävät alleen vähäisten faasien signaaleja.

Taustakohinassa on laaja kumpare, jonka huippu on 2,9–2,8 Å alueella, mikä lienee amorfista ainetta, jolla ei ole kiderakenteen järjestystä, mutta keskimääräinen toistuvuus on mainitulla alueella. Tässä ympäristössä on myös akermaniitti-gehleniitin, dikalsiumsilikaatin ja kalsiitin pääpiikit, joihin amorfisen aineen alkava järjestyminen lienee osittain päätynyt.

Hiventasolla ehdolla on alustavasti seuraavia faaseja: srebrodolskiitti-brownmilleriitti, katoiitti (hydrogranaatti), kalsiumoksidi (lime), korundi, merwiniitti [$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$], trikalsiumaluminaatti (C3A), klinoamfiboli (sarvivälke, tremoliitti-aktinoliitti tms.) ja ettringiitti. Näistä srebrodolskiitti-brownmilleriitti on myös sementistä tavattava klinkkerifaasi C4F2–C4AF eli rautarikas variantti tetrakalsium aluminoferritistä. Merwiniittiä tavataan teräskuonasta ja se on myös klinkkerifaasi, jolla kuitenkin on vain vähäisiä hydrautumisominaisuuksia. Ettringiitti (AFt) puolestaan on sementin sulfaattirikas hydrautumistuote ja katoiittia muodostuu sementin aluminaattifaasien hydrautuessa.

Edellä kuvatut faasit eivät kemiallisten kaavojensa puolesta sisällä merkittäviä määriä rikkiä, mutta kemian analyysituloksissa näkyy kuitenkin kohonnut sulfaatin osuus. Rikin kantaja etsittiin XRD-datasta pakottamalla rikki mukaan tietokantahakuun. Kunnollisia osumia ei löytynyt, mutta mahdollisia vähäisiä rikin kantajia voisivat olla jasmundiitti (Ca-silikaatti, jossa on rikkiä) tai melanteriitti (Fe-sulfaatti-hydraatti). Näytteen korkea amorfinen komponentti on toki mahdollinen rikin kantaja. Koska amorfista ainesta (kuonaa?) vaikuttaa olevan paljon, pienikin rikkipitoisuus siinä voisi nostaa näytteen kokonaisrikkipitoisuutta.

Ecobondin hydrautunut koekappale ei yleiskuvaltaan eroa kovin paljoa lähtömateriaalin diffraktogrammista. Tämä sinällään on jo merkki siitä, että näytteessä ei ole käynnistynyt merkittäviä faasimuutoksia hydrautumisen aikana. Silmiinpistävin ero on kalsiitin piikkien merkittävä kasvu suhteessa lähtömateriaaliin: sitä on muodostunut lisää.

Beliitti (C2S, mineraalivastine larniitti), kalsiumhydroksidi (mineraalivastine portlandiitti), kvartsi ja meliliittifaasi (akermaniitti-gehleniitti) erottuvat edelleen terävinä piikkeinä myös hydrautuneen Ecobondin diffraktogrammissa. Sivukomponenteista erottuvat maasälpä (albiittinen plagioklaasi–maasälpä ja kalimaasälvistä mikrokliini), magnetiitin ja metallisen

19.11.2025

raudan piikit. Lähtömateriaalissa 10 Å biotiittiksi/flogopiitiksi tulkittu piikki vaikuttaa hieman siirtyneen suuremmille d-arvoille (huipun d-arvo on nyt 10,3 Å) – en tiedä onko tämä normaalia käytöstä kiilteelle vai onko kyseessä joku toinen(kin) faasi.

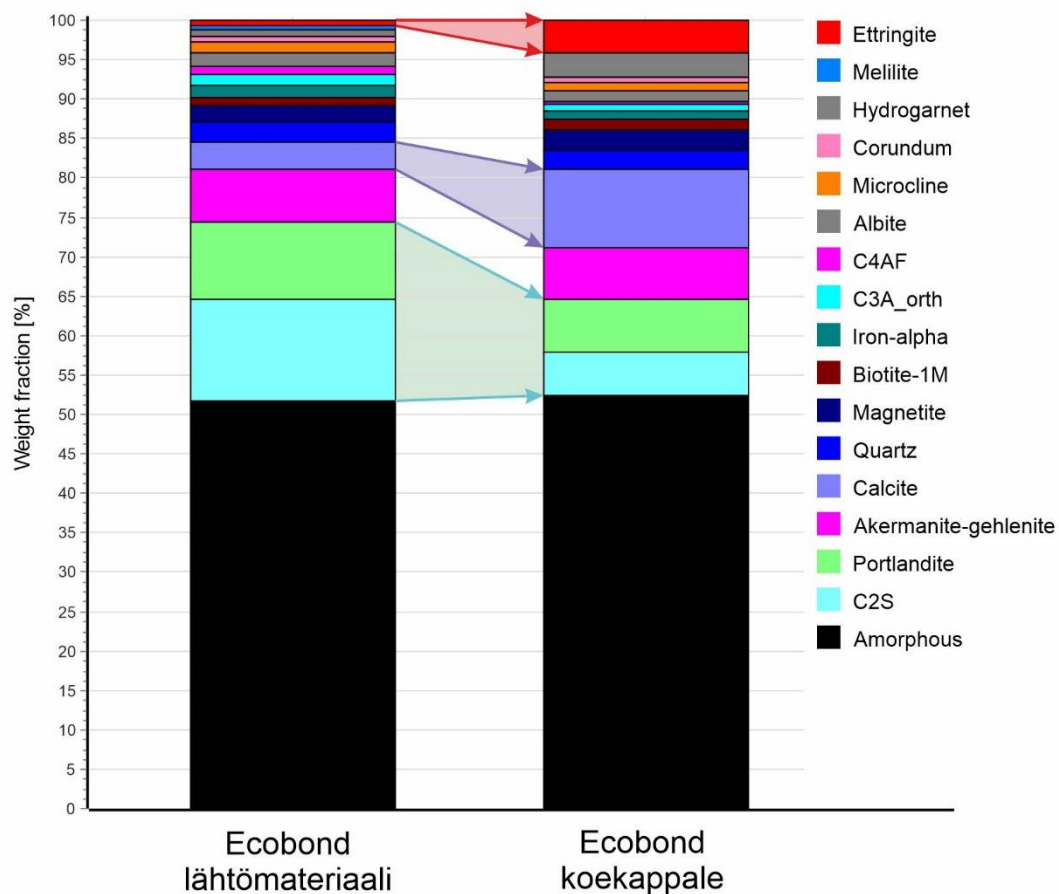
Uusia piikkejäkin muodostuu. Hydratuneessa Ecobondissa on selvät ettringiitin (AFt) piikit sekä piikkipari 8 Å ja 7.8 Å. Näiden tunnistus on epävarma, mutta luultavasti ne liittyvät erilaisiin kalsium-aluminaatti-hydraattifaaseihin kuten ettringiittikin. 8,5–7,5 Å alueella on yleensä monokarbonaatin ja hemikarbonaatin piikit (karbonaatin läsnäollessa monosulfaattia (AFm) ei synny, vaan ettringiitti (AFt) säilyy ja muodostuu mono- ja hemikarbonaatteja.

Hivenkomponenteista kalsiumoksidin (lime) piikki on hydratuminen seurauksena pääosin hävinnyt, mikä tukee tulkintaa tunnistuksen oikeellisuudesta – se on hydratunut muodostaen kalsiumhydroksidia. Myös Ecobondin lähtömateriaalissa merwiniitiksi/srebrodolskiitti-brownmilleriitiksi tulkitun faasin piikit ovat merkittävästi madaltuneet hydratuminen tuloksena, mikä tukee tuloksentun oikeellisuutta, sillä molemmat ovat hitaasti hydratuvia faaseja.

Katoititin (hydrogranaatti) piikkien kohdalla ei näy systemaattista muutosta Ecobondin lähtömateriaalin ja hydratustumistuotteen välillä, joten tämä tulkinta lienee virheellinen. Korundin (Al-oksidin) piikit sopivat systemaattisesti sekä lähtömateriaalin että hydratustumistuotteen diffraktogrammeihin, mutta kaikki piikit selittyvät myös muilla näytteen faaseilla: Alumiinioksidia voi olla, mutta sitä ei ”tarvita” XRD faasitulkintaan. Jasmundiitin (yllä ehdotettu rikin kantajafaasi) pääpiikkien kohdalla näkyy merkittävä intensiteettipudotus hydratustumistuotteessa, mikä voisi tukea sitä, että faasia on lähtömateriaalissa ja se hydratuu vapauttaen sulfaattia. Hydratustumistuotteessa sulfaatin aktiivisuutta osoittaa ettringiitin (AFt) selvä muodostuminen.

Ecobondin faasitunnistusten epävarmuuksien vuoksi kunnollista Rietveld kvantifiointia ei saatu. Suurin osa löydetyistä faaseista kuitenkin sisällytettiin Rietveld-malliin, jolla yritettiin selvittää eroa lähtömateriaalin ja hydratuneen koekappaleen faasikoostumuksessa (Kuva 11). Tuloksen perusteella vaikuttaa siltä, että etenkin portlandiitin kustannuksella syntyy kalsiittia, jostain vapautuu sulfaattia ettringiitin käyttöön ja beliitti (C2S, dikalsiumsilikaatti) hydratuu osin muodostaen luultavasti amorfista C-S-H-geeliä. Erikoista kyllä, amorfisen osuuden määrässä ei näy eroa ennen ja jälkeen hydratumisprosessin. Jos havainto on todellinen, eikä liity mallinnuksen haasteisiin, tämä voisi tarkoittaa, että alkuperäinen amorfinen aine osin kiteytyy ja toisaalta uutta amorfista ainesta muodostuu siten, että kokonaismäärä pysyy vakiona. Kenties karbonaatin ja sulfaatin ilmestyminen hydratustumistuotteeseen kalsiitin ja ettringiitin muodossa voisivat siis kertoa siitä, että ne vapautuvat lähtöaineen amorfisesta komponentista.

19.11.2025



Kuva 11. XRD Rietveld malliin perustuva alustava arvio Ecobondin faasikoostumuksesta ennen ja jälkeen hydrautumisprosessin. Selkeimmät erot ovat kalsiitin ja ettringiitin muodostuminen, portlandiitin ja dikalsiumsiliikaatin (C2S) kustannuksella. Jostain syystä amorfisen aineen osuudessa ei näy eroa.

5.2.6 Soodasakka

Soodasakan ylivoimainen kiteinen pääkomponentti on kalsiitti ja sivukomponenttitason faaseja ei ole. Diffraktogrammin taustakohinan tasaisuus viittaa siihen, että näytteessä ei ole merkittäviä määriä amorfista ainesta. Tämä havainto tukee tulkintaa, että näyte koostuu pääosin kiteisistä komponenteista.

Hiventason faaseja on suhteellisen paljon, mikä näkyy pieninä, usein leveinä ja matalina piikkeinä, joihin kaikkiin ei vielä löytynyt selitystä. Varmimmin tunnistettuja hivenfaaseja ovat pirssoniitti ja apatiitti, joilla on paljon diffraktogrammiin hyvin sopivia piikkejä. Pirssoniitti on Na-Ca-karbonaatti-hydraatti $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$ ja tämä apatiittivariantti on ehkä Na-pitoinen karbonaattiapatiitti $[\text{Ca}_{8.8}\text{Na}_{1.2}(\text{PO}_4)_{4.8}(\text{CO}_3)_{2.2}]$.

19.11.2025

Näiden lisäksi on joukko matalia ja leveitä piikkejä, joihin on vaikea löytää yksiselitteistä ratkaisua. Ehdolla on toistaiseksi faasit hydrocalumiitti, brusiitti ja burkeiitti, joiden jälkeen vain yksi leveä piikki ($7.07 \text{ \AA}$) jää vaille selitystä (9 selittyy). Hydrocalumiitti kuulu alumiinirikkaiden sementtien hydrautuessa syntyviin AFm-faaseihin, brusiitti on Mg-hydroksidi ja burkeiitti on Na-karbonaattisulfaatti. Vaikka näytteen kemiallisesta kokonaiskoostumuksesta ei tässä vaiheessa ole tietoa, nämä ehdotetut faasit vaikuttavat koostumukseltaan ja syntyavaltaan järkeviltä ehdotuksilta.

5.2.7 Alvan lentotuhka

Lentotuhkanäyte on faasikoostumukseltaan vaikea tulkittava, sillä diffraktogrammin ratkaiseva keskivaihe $5\text{--}2 \text{ \AA}$ alue on täynnä erikokoisia ja suurelta osin päällekkäisiä diffraktiopiikkejä. Intensiteetiltään suurimmat ja varmuudella tunnistettavat pääfaasit ovat kvartsi, kalsiitti, albiittinen plagioklaasimaasälpä, kalimaasälpä (mikrokliini) ja $10 \text{ \AA}$ kiille (tulkittu flogopiitiksi/biotiitiksi).

Lähes pääkomponenttitasolle on tulkittu lisäksi kolme faasia, joiden tunnistamisessa on jo pientä epävarmuutta johtuen siitä, että niiden pääpiikit ovat yhteisiä em. faasien kanssa, mutta intensiteettisuhteet edellyttävät näitä uusia faaseja: anhydriitti (kidevedetön Ca-sulfaatti) ja meliliitti-ryhmän faasit (akermaniitti-gehleniitti kiinteäliuosseossarja).

Sivukomponenttitasolle on tulkittu apatiitti (hydroksyyliapatiitti valittu ehdokkaaksi), syngeniitti (K-Ca-sulfaatti-hydraatti), kalsiumoksidi (lime), magnesiumoksidi (mineraalinimi periklaasi).

Edellä mainittujen tulkintojen jälkeen $2,8\text{--}2,6 \text{ \AA}$ alueelle jää leveä kumpare, jonka voisi tulkita joko kuuluvan yhdelle huonosti kiteiselle, lähes amorfiselle faasille tai yhdistelmälle useampia faaseja, joilla on pääpiikit tällä alueella. Dikalsiumsilikaatin (C2S, klinkkerifaasi beliitti) ja merwiniitin $[\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2]$ yhdistelmä selittäisi tämän taustan anomalian hyvin, mutta kummallekaan ei saada vahvistusta muualla diffraktogrammissa olevilla ko. faasien piikeillä. Näiden faasien identifiointi jää siis kyseenalaiselle tasolle.

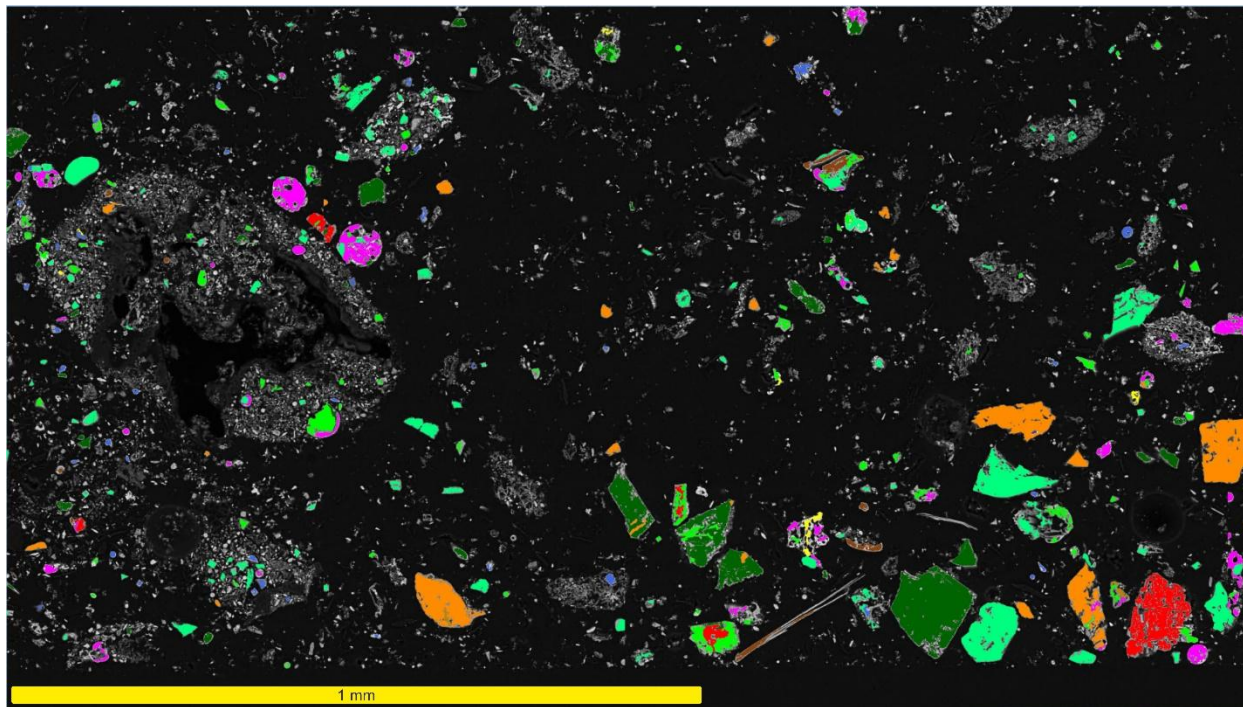
SEM-AM analyysi todensi XRD:n havaitsemat faasit (Taulukko 6), mutta metodilla ei saatu edustavaa kuvaa näytteen mineraalisuhteista näytteen amorfisen aineen runsauden ja mineraaliaineksen hienojakoisuuden vuoksi. Suuri osa näyttemateriaalista oli alle 5 mikronin minimikokoluokan ja osa aineksesta esiintyy erittäin hienoina rihmoina tai hyvin huokoisina rihmamaisina rykelminä, joita ei myöskään saatu sisällytettyä analyysiin (Kuva 12). SEM-AM tuottama mineraalijakaumatieto edustaa siis vain näytteen karkeampia partikkeleita. Tämän lisäksi amorfisen aineen määrän arviointiin liittyy runsaasti epävarmuutta ja amorfista ainetta on näytteessä todennäköisesti paljon määritettyä enemmän.

19.11.2025

Taulukko 6. SEM-AM modaalimineralogian tulokset lentotuhkanäytteen karkeimmille partikkeleille. Huomioitavaa on, että nämä tulokset eivät edusta koko näytettä näytteen hienojakoisuuden vuoksi ja metodi todennäköisesti aliarvioi amorfisen aineen määrän. Myös suuri osa (12 pinta-ala%) materiaalin mineraalipartikkeleista jäi tunnistamattomaksi (*unclassified*), näistä suuri osa on todennäköisesti amorfista ainetta.

ALVAN LENTOTUHKKA			
Category	Features	% features area	
All	14180	100	
Classified	10892	88	
No classification	3288	12	
Class	Features	% Classified features area	% Classified features mass
K feldspar	1191	24	23
quartz	1347	23	23
albite	802	16	15
<i>likely amorphous</i>	1997	10	9.7
biotite	793	7.6	8.8
calcite	2255	6.6	6.6
alumoakermanite	687	4.7	5.1
plagioclase	262	3.1	3.0
anhydrite	624	1.9	2.1
apatite	661	1.5	1.8
syngenite	14	0.64	0.62
maghemite or other Fe-oxide	42	0.16	0.29
muscovite	55	0.26	0.28
ankerite	61	0.16	0.18
merwinite	27	0.08	0.09
gypsum	47	0.08	0.07
lime	15	0.03	0.04
zircon	4	0.02	0.03
Al silicate	2	0.01	0.01
phlogopite	6	0.01	0.01

19.11.2025



Kuva 12. Osa-alue lentotuhkanäytteen analysoiduista partikkeleista, jotka kuvassa väritetty omalla faasiaan edustavalla värillä (esim. kirkkaan vihreä = kvartsi, tumman vihreä = kalimaasälpä, oranssi = albiitti, todennäköisesti amorfinen aines = kirkkaan turkoosi). Huomioitavaa on runsas hienojakoisen partikkeliaineksen määrä, joka jäi analyysiin ulkopuolelle.

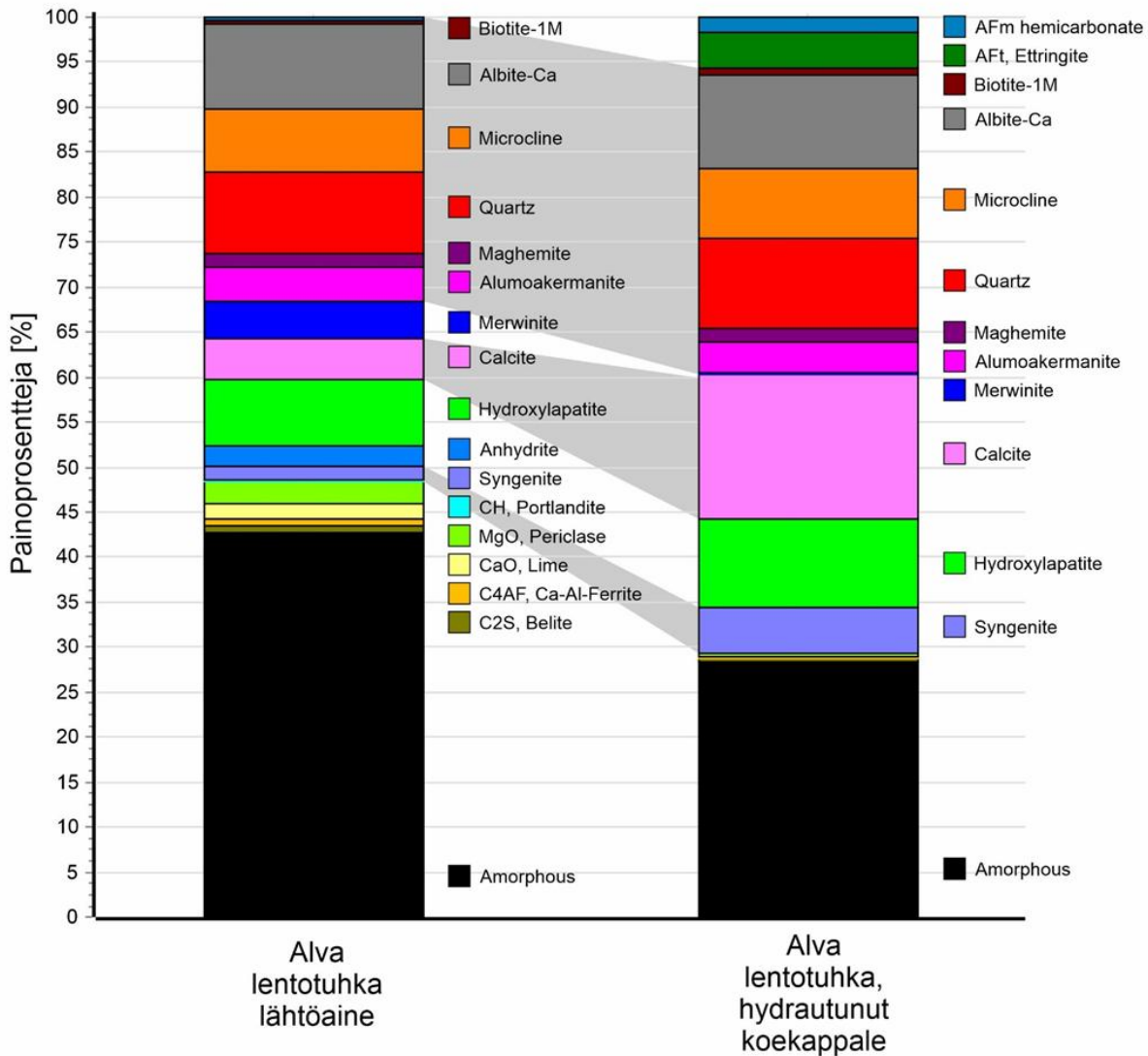
Lähtömateriaalin ja hydrautuneen koekappaleen faaseista rakennettiin yhteinen XRD Rietveld faasikirjasto, jota rajoitetusti muokkaamalla pyrittiin säilyttämään näytteiden välinen vertailukelpoisuus. Mallinnus oli vaikeaa johtuen näytteiden suuresta faasimäärästä. Malliin valittiin lähtömateriaalista C2S ja C4AF klinkkerifaasit, poltetu kalkki (CaO), magnesiumoksidi (MgO), kalsiumhydroksidi (CH, portlandiitti), syngeniitti (K-Ca-sulfaatti-hydraatti), anhydryitti (vedetön Ca-hydroksidi), apatiitti, kalsiitti, merwiniitti (Ca-Mg-silikaatti), alumoakermaniitti (meliliitti-ryhmän Na-Ca-Al-Mg-Fe-silikaatti), maghemiitti (Fe-oksidi), kvartsi, mikrokliini (kalimaasälpä), albiittinen plagioklaasimaasälpä ja biotiitti kiillemineraali. Reaktiotuotteesta faasimalliin lisättiin vielä ettringiitti (AFt-faasi) ja hemikarbonaatti (AFm-faasi).

Mallinnuksen suurimman haasteen aiheuttaa suurehko amorfisen aineen osuus, jota pyrittiin kvantifioimaan molempiin näytteisiin punnitun sisäisen standardin (alkuaine pii, Si) avulla. Näytteessä olevat inertit kvartsi ja maasälvät toimivat hyvänä verrokkina etenkin amorfisen osuuden suurten epävarmuustekijöiden testaamisessa, sillä niiden määrän ei pitäisi kulua eikä lisääntyä hydrautumisreaktioissa. Niiden summa lähtöaineissa on 26 paino-% ja hydraation jälkeen 28 paino-%, eli suuret virherajat huomioiden määrä säilyy, ja amorfisen osuuden pitoisuusmäärittystä voidaan pitää suhteellisen onnistuneena.

Keskeisimmät muutokset faasikoostumuksessa on hydraation jälkeen amorfisen osuuden merkittävä lasku (43 paino-% → 28 paino-%) ja kalsiitin osuuden merkittävä kasvu (4,5 paino-%

19.11.2025

→ 16 paino-%) (Kuva 13). Lähtöfaaseista tunnetusti helposti hydrautuvat faasit CaO, MgO, C₂S, C₄AF ja Ca-Mg-silikaatti merwiniitti ja anhydriitti ovat käytännössä hävinneet koekappaleen hydraatiossa. Hydraatiotuotteiden puolella syngeniitin ja apatiitin osuudet ovat kasvaneet ja ettringiittiä on syntynyt uutena faasina n. 4 paino-%.



Kuva 13. Alvan lehtotuhkan lähtöaineen ja hydrautuneen koekappaleen XRD-Rietveld faasikoostumustulosten graafinen esitys.

19.11.2025

XRD-faasien kemiallisista kaavoista ja Rietveld-mallinnetusta faasipitoisuudesta voidaan laskea suuntaa antava kemiallinen kokonaiskoostumus, joka heijastaa eri alkuaineiden jakauman muuttumista hydraation seurauksena (Taulukko 7). Ainoa täydellisen tuntematon kemiallinen koostumus on amorfisella aineella, ja sen vähentyminen hydraation jälkeen kuvastaa amorfiseen aineeseen sitoutuneiden alkuaineiden siirtymistä kiteisiin faaseihin. Vähenevässä järjestyksessä etenkin happea, kalsiumia, piitä, hiiltä, kaliumia, alumiinia, fosforia ja rikkiä on siirtynyt amorfisesta faasista kiteiseen muotoon ja ainoastaan magnesiumia on poistunut kiteisistä komponenteista. Suurin osa lähtöaineiden magnesiumista oli magnesiumoksidissa, joka hydrautuessaan päätynee amorfiseen C-S-H-geelin kaltaiseen muotoon. Suuri määrä alkuaineita on kuitenkin ilmestynyt kiteisten faasien käyttöön, mikä viittaa siihen, että tuhkan alkuperäinen amorfinen aines on kemiallisesti hyvin heterogeenista ja sillä on pyrkimys tuottaa kiteisiä yhdisteitä eikä niinkään hydrautua tuottaen lisää amorfista C-S-H-geeliä, kuten sementin klinkkerifaasit ja kuona tekevät.

Suuri määrä kalsiumia päätyy hydrautumisen jälkeen kalsiumkarbonaattimuotoon, mutta on epäselvää, tuleeko kiteiseen muotoon sitoutunut karbonaatin hiili etupäässä amorfisessa aineessa olevista karbonaatti-ioneista vai ilmassa olevasta hiilidioksidista. Lähtöaineissa oleva pieni määrä kalsiumoksidia tuottaa tavallisesti sementin reaktioissa kalsiumhydroksidia, portlandiittia. Alvan tuhkan reaktiotuotteissa ei kuitenkaan ole lainkaan portlandiittia, vaikka lähtötilanteessa sitä hieman on. Vapaata kalsiumhydroksidia ei siis lopuksi ole tarjolla, mikä tarkoittaa, että esimerkiksi kuonan lisäys tuhkaan ei lisäisi kovuutta syntyvien aluminaatti-sulfaatti-karbonaatti-hydraattien (AFt ja AFm faasien) avulla.

Alvan tuhkassa itsessään on ylimäärä sulfaattia, mikä näkyy lähtöfaaseissa anhydriitin ja syngeniitin esiintymisenä. Luultavasti amorfisissa aineessa olevan lisäsulfaatin avulla reaktiotuotteisiin tulee jopa 4 paino-% lisää syngeniittiä. Lähtöaineen 2 paino-% anhydriittiä tuhoutuu hydrautumisen yhteydessä, mutta syntyvä lähes 4 paino-% ettringiittiä (AFt) on toinen lopputuotteen sulfaatin kantaja ja lienee myös merkittävä sideaine, sillä ettringiitissä on erittäin paljon kidevettä. Ilmeisesti ylimäärä sulfaattia sitoo lähes kaiken vapaan aluminaatin ettringiittiin (AFt), sillä AFm-faaseja muodostuu vähän ja sekin on hemikarbonaattia. Aluminaatin loppuessa syntyy lopusta sulfaatista syngeniittiä, joka on vesiliukoinen kalium-kalsium-sulfaatti ja kertoo myös alkalien (K) ylijäämästä.

Alvan lentotuhkan erikoisuus on siis suuri määrä amorfista ainetta, joka on ilmeisesti kemiallisesti hyvin heterogeenista, ja sillä on pyrkimys kiteytyä tuottaen etupäässä lisää samoja faaseja kuin mitä lähtöaineissa jo on. Lähtöaineessa on suhteellisen pieni määrä klinkkerifaaseja (C2S, C4AF), kalsiumoksidia ja magnesiumoksidia, jotka suuren alkaliaktiivisuuden (K) kanssa luultavasti käynnistävät hydrautumisreaktiot. Tämä johtaa amorfisen aineen ainakin osittaiseen hydrautumiseen ja kiteytymiseen. Hydrautumisen jälkeen amorfista ainetta on vähemmän kuin lähtötilanteessa, mikä on täysin päinvastainen tilanne kuin esimerkiksi Portland-sementin ja kuonan yhdistelmässä, jossa klinkkerifaasien ja kuonan hydrautuessa syntyy lähtöaineita paljon suurempi tilavuus lähes amorfista C-S-H-geeliä. Alvan tuhkan hydrautuessa sen sisältämän amorfisen aineen koostumus lienee merkittävästi rikastunut niistä alkuaineista, jotka eivät kulu

19.11.2025

kiteytyviin faaseihin. Ilmeisesti ainakin osa magnesiumista päätyy hydratuneeseen amorfiseen komponenttiin.

Vapaa aluminaatti kuluu Alvan tuhkan hydratuessa syntyvään ettringiittiin, ja ylimäärä sulfaattia tuottaa kiteistä ja myöhemmin vesiliukoista K-Ca-sulfaattia, syngeniittiä. Portlandiitin puuttuminen lopputuotteista tarkoittanee, ettei systeemi ole loppuvaiheessa kovin emäksinen ja siksi hydratumisen eteneminen lienee heikkoa. Kalsiumhydroksidin sijaan kiteytyy yli 10 paino-% uutta kalsiumkarbonaattia, kalsiittia.

Taulukko 7. Alvan lentotuhkan lähtöaineen ja hydratuneen koekappaleen puolikvantitatiiviset faasipitoisuudet painoprosentteina XRD Rietveld menetelmällä. Alle prosentin pitoisuudet alittavat kvantifiointirajan ja alle 0,5 % pitoisuudet havaintorajan. Oikealla puolella on faasikoostumuksesta ja faasien kemiallisista kaavoista lasketut näytteiden suuntaa antavat kokonaiskoostumukset alkuaine- ja oksidimuodoissa. Näistä voidaan arvioida alkuaineiden siirtymistä amorfisen ja kiteisten faasien välillä.

	Alva Lähtöaine 202301366	Alva Hydratunut 202400389		Alva Lähtöaine 202301366	Alva Hydratunut 202400389	Ero		Alva Lähtöaine 202301366	Alva Hydratunut 202400389	Ero
C2S, Belite	0.7	0.4	H	0.0	0.2	0.2	H2O	0.16	2.07	1.9
C4AF, Ca-Al-Ferrite	0.7	0.2	C	0.4	1.5	1.1	CO2	2.03	7.29	5.3
CaO, Lime	1.7	0	O	17.8	25.2	7.4				
MgO, Periclase	2.5	0.4	F	0.0	0.0	0.0	F	0.01	0.02	0.0
CH, Portlandite	0.3	0	Na	0.4	0.4	0.0	Na2O	0.76	0.78	0.0
Syngenite	1.5	5.1	Mg	1.4	0.4	-0.9	MgO	3.22	0.91	-2.3
Anhydrite	2.2	0	Al	1.5	1.9	0.4	Al2O3	4.03	4.94	0.9
Hydroxylapatite	7.4	9.8	Si	24.9	26.7	1.8	SiO2	23.07	23.63	0.6
Calcite	4.5	16.1	P	1.0	1.3	0.4	P2O5	3.16	4.19	1.0
Merwinite	4.2	0.2	S	0.6	1.0	0.4	SO3	2.00	3.24	1.2
Alumoakermanite	3.8	3.3	Cl	0.0	0.0	0.0	Cl	0.00	0.00	0.0
Maghemite	1.6	1.6	K	0.9	1.8	0.8	K2O	1.61	2.88	1.3
Quartz	9.1	10	Ca	7.4	10.3	2.9	CaO	14.89	19.63	4.7
Microcline	6.9	7.8	Ti	0.0	0.0	0.0	TiO2	0.02	0.05	0.0
Albite-Ca	9.5	10.3	Fe	1.1	1.1	0.0	Fe2O3	2.24	2.08	-0.2
Biotite-1M	0.4	0.9								
AFt, Ettringite	0	3.8								
AFm hemicarbonat	0.3	1.7								
Amorfinen osuus	42.8	28.3		42.8	28.3	-14.5		42.8	28.3	-14.5
Summa	100.1	99.9		100	100			100	100	
Kv+Maasälpä summa	25.5	28.1			Hävinnyt	-15.4			Hävinnyt	-16.8
Rwp	7.80	5.84			Lisääntynyt	15.2			Lisääntynyt	16.9

5.2.7 Alvan lehtotuhkan, sementin ja soodasakan seos

Yllä on kuvattu Alvan lehtotuhkan faasireaktioita lähtöaineen ja hydratuneen koekappaleen välillä. Keskeinen tulos oli, että tuhkan amorfisen osuus sisältää karbonaattia, fosfaattia ja sulfaattia, jotka hydratuessaan kiteytyvät muodostaen merkittävän lisän kalsiittia (Ca-karbonaatti), apatiittia (Ca-fosfaatti) ja syngeniittiä (K-Ca-sulfaatti). Osa sulfaatista päätyy ettringiittiin (AFt) ja hydratuessa syntyy AFm-faaseja (oletettu hemikarbonaatti-monokarbonaatti).

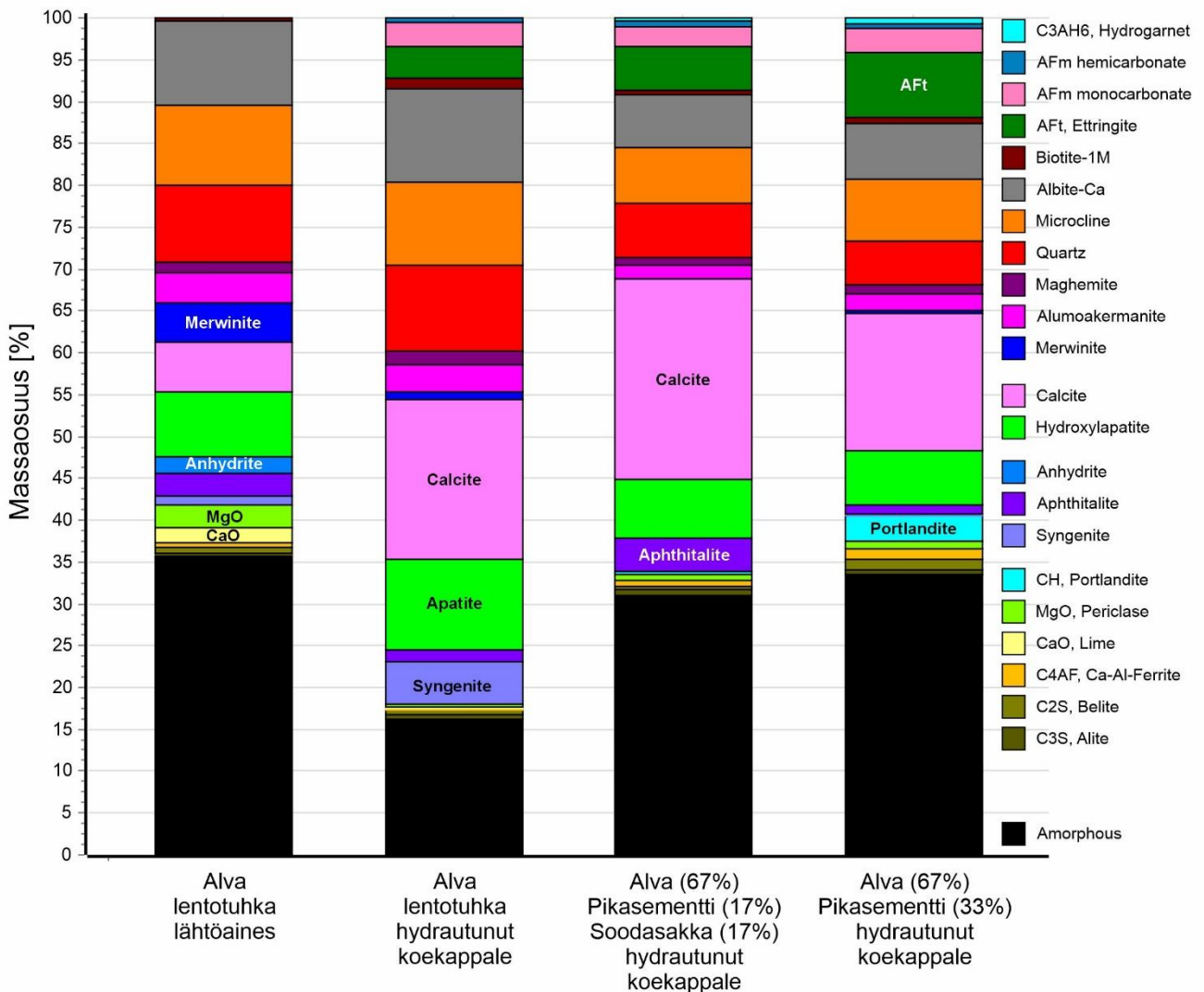
19.11.2025

Tässä koekappaleen valmistamiseen on käytetty Alvan lentotuhkan (66,7 %), pikasementin (16,7 %), soodasakan (16,7 %) ja veden seosta. Sementistä tulee reaktioihin mukaan klinkkerifaaseja, aluminaatteja ja seosaineena käytettyä kalsiittia. Soodasakka osoittautui XRD-tutkimuksen perusteella olevan lähinnä kalsiittia, mutta mukana on myös natrium-kalsium-karbonaatti-hydraatteja ja apatiittia. Hydratumisreaktioden tuloksena faasikoostumus muuttuu loogisesti (Kuva 14). Sementissä ja soodasakassa on molemmissa kalsiittia, joten sen osuus hydratuneessa tuotteessa kasvaa entisestään. Puhtaan Alvan lehtotuhkan hydratuessa muodostui vesiliukoista K-Ca-sulfaattia, syngeniittiä, mutta soodasakan Na-lisäyksen seurauksena syngeniitin tilalla nähdään Na-Ca-sulfaattia, apththaliittia. Soodasakasta saatu natriumlisäys selvästikin estää syngeniitin muodostusta, korvaten sen apththaliitilla. Apththaliitti lienee vielä herkemmin vesiliukoinen kuin syngeniitti, sillä apththaliitin mineraalitiedoissa mainitaan sille jopa tuntomerkkinä maku: suolainen ja kitkerä. Molemmat näistä ovat vesiliukoisia, apththaliitti erityisen herkästi, joten niiden näkyminen koekappaleessa ei ole hyvä asia.

5.2.8 Alvan lehtotuhka ja sementti

Alvan lehtotuhkan, sementin ja veden yhdistelmästä tehty koekappale on jatkoa edellisessä kappaleessa kuvattuihin reaktioihin (Kuva 14). Keskeiset muutokset aiempiin on aluminaattirikkaan pikasementin käytön seurauksena syntyvä ettringiitti (AFt), joka sisältää paljon kidevettä ja toimii näytteessä sideaineena. Lopputuotteessa on myös hieman portlandiittia eli kalsiumhydroksidia, mikä mahdollistaisi lisää C-A-S-H ja AFm sideainefaaseja, jos amorfista hydratuumiskykyistä Si-Al-potsolaania olisi tarjolla (esim. kuona). Amorfisen aineen osuus lähes kaksinkertaistuu suhteessa pelkästä Alvan lehtotuhkasta tehtyyn koekappaleeseen, mikä luultavasti indikoi pikasementin tuloksena syntyvän C-A-S-H-geelin läsnäoloon.

19.11.2025



Kuva 14. Alvan lehtotuhkaa sisältävien näytteiden faasikoostumuksia, ml. lähtömateriaali, siitä tehty hydrautunut koekappale, lentotuhkan+sementin+soodasakan koekappale ja lehtotuhkan+pikasementin koekappaleet.

Neljäs tärkeä havainto on syngeniitin ja aphthitaliitin osuuksien merkittävä väheneminen suhteessa muihin koekappaleisiin. Kuvan 14 perusteella lentotuhkan ja pikasementin koekappaleessa näyttäisi olevan vielä n. 1 paino-% aphthitaliittia, mutta tämäkin osuus on epävarma, sillä aphthitaliitin suurimmat diffraktiopiikit osuvat alueille, jossa on paljon muiden faasien leveitä piikkejä ja siten se luultavasti voittaa piikkipinta-alaa perusteettomasti. Sen kaikki piikit ovat muiden kanssa päällekkäisiä eikä näytteessä faasi-identifiointimielessä ole aphthitaliittia lainkaan.

Pikasementti toimii siis hyvänä lisänä paikkaamaan Alvan lehtotuhkan puutteita sideaineena. Pikasementti siirtää vapaan vesiliukoisen sulfaatin ettringiittimuotoon ja tuottaa C-S-H-geeliä ja

19.11.2025

portlandiittia, joka voitaisiin sekin hyödyntää sideaineena lisäämällä hieman potsolaanista komponenttia seokseen.

5.2.9 Rikastushiekan ja sideaineiden koekappaleet

Rikastushiekan ja sideaineiden seoksista hydrautumisen kautta kovettuneiden koekappaleiden faasikoostumukset ovat erittäin monimutkaiset, eikä niiden ratkaisu edes XRD Rietveld mallinnuksella onnistu tarkasti. Tässä työssä Rietveld sovitusta nopeutettiin ja helpotettiin siten, että kaikkien lähtöaineiden ja hydrautumistuotteiden faasien Rietveld sovitukset tehtiin vastaavista lähtömateriaaleista ja yllä kuvatuista yksinkertaisemmista koekappaleista. Näin saadut kunkin faasin kiderakennemallit koottiin yhdeksi kirjastoksi, jossa on yhteensä 40 faasia. Itse Rietveld-mallinnus tehtiin puoliautomaattisesti etupäässä vain skaalauskerroimia (kunkin faasin pitoisuustaso) iteroimalla. Tarkoitus oli, että näytteet mallinnettaisiin mahdollisimman vähäisellä muuttujamäärällä, jotta päästäisiin käsiksi etenkin näytteiden välisiin suhteellisiin pitoisuuseroihin.

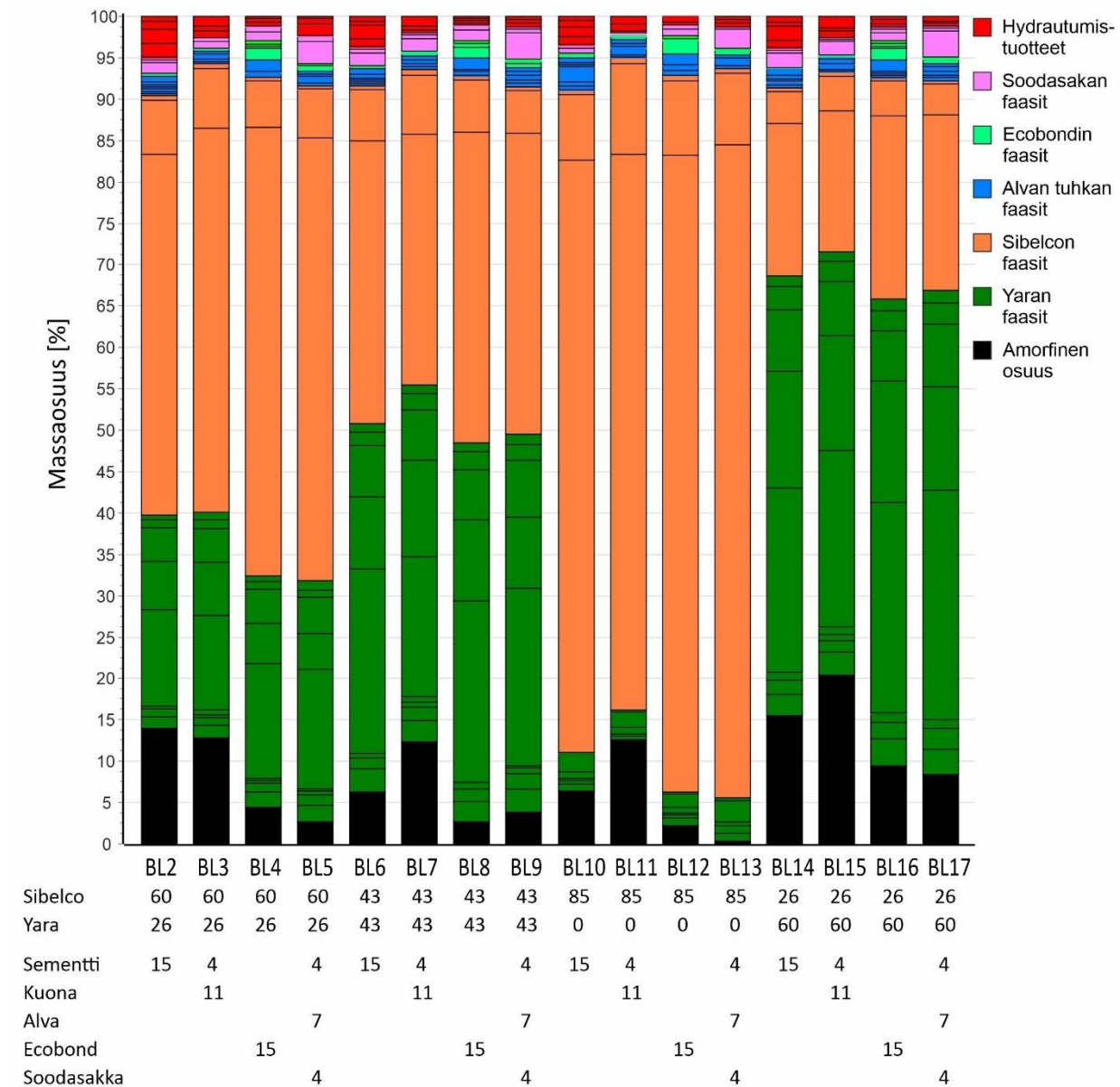
Neljänkymmenen faasin pitoisuuksien tarkastelu kuvasta tai taulukosta ei ole mielekäästä, joten tuloksista koottiin graafinen esitys, jossa kullekin lähtömateriaalille annettiin tunnusväri (Kuva 15). Yaran Siilinjärven rikastushiekan faasit on merkitty vihreällä ja Sibelcon Kinahmin kvartsiitin rikastushiekan faasit oranssilla värillä. Kuvasta 15 erottuu selvästi näytesarjasta neljän näytteen ryhmiä, joissa on aina peräkkäin sama suhde Sibelcon ja Yaran rikastushiekkoihin. Kunkin ryhmän Yara/Sibelco suhde on tunnistettavissa samaksi kuin reseptin suhde, joka näkyy Kuvan 15 alla olevasta taulukosta. Näin on siitä huolimatta, että rikastushiekoissa on osittain samoja tai kiderakenteeltaan samankaltaisia faaseja kuin sideaineissa (etenkin Alva, Ecobond ja Soodasakka).

Kussakin sideaineessa on omanlaisensa faasikoostumus, joka on osittain päällekkäinen muiden sideaineiden ja rikastushiekkojen kanssa. Tästä huolimatta näytetunnukseltaan neljällä jaollisissa hydrautuneissa tuotteissa (BL4, BL8, BL12 ja BL16) on havaittavissa muita suurempi Ecobondin vaaleanvihreä segmentti (Kuva 15). Vastaavasti BL5, BL9, BL13 ja BL17 sisältävät lähtöaineina soodasakkaa ja hydrautuneissa koekappaleissa näkyy muita suurempi soodasakan vaaleanpunainen segmentti. Nämä signaalit kuvastavat sitä, että sideaineet eivät ole ainakaan kokonaan hydrautuneet tuottaen uusia faaseja, sillä lähtöaineiden faasikoostumus näkyy suoraan vielä hydrautuneissa koekappaleissa.

Amorfinen aines on Kuvassa 15 merkitty mustalla värillä. Amorfinen aines määritetään XRD-menetelmällä sisäisen standardin avulla, ja menetelmä on erityisen epätarkka pienillä amorfisen osuuden pitoisuuksilla: jo prosentin heitto sisäisen standardin oikeellisuudessa aiheuttaa viiden prosentin heiton amorfisen aineen määrittelyyn: amorfisen osuus on vajeus sadasta prosentista, johon vaikuttaa kaikkien muiden (40 kpl) komponentin kumulatiivinen virhe. Tästä epätarkkuudesta huolimatta amorfisen aineen määrittelyssä on näytesarjan sisällä uskottava

19.11.2025

logiikka: Kunkin neljän rikastushiekkasuhteen toiston kaksi ensimmäistä näytettä (BL2 ja BL3, BL6 ja BL7, BL10 ja BL11, sekä BL14 ja BL15) osoittavat muita sideaineita korkeampia amorfisen osuuden pitoisuuksia. Näissä näytteissä on sideaineina sementtiä ja kuonaa, jotka tuottavat hydrautuessaan amorfista C-S-H-geeliä. Kuona on amorfista jo lähtöaineena ja tuottaa hydrautuessaan myös amorfista C-A-M-S-H-geeliä (kalsium-alumiini-magnesium-silikaatti-hydraatti). Sementin osalta C-S-H-geelin muodostuminen takaa paremman puristuslujuuden muodostumisen, mutta kuonan osalta puristuslujuuden kasvu riippuu siitä, onnistuuko kuonan aktivointi ja siten hydrautuminen vai ei.



Kuva 15. Automaattinen Rietveld-mallinnus koko koekappalenäytesarjalle. Kaikki näytteiden faasit (40 kpl) on

19.11.2025

ryhmitetty värikoodein lähdemateriaalien mukaan (ks. legenda) ja mustat poikkiviivat kussakin samanvärisessä palkissa ovat yksittäisten faasien välisiä rajoja. Alla on kunkin näytteen kiintoaineiden reseptit siten, että massaosuudet on pyöristetty kokonaisluvuiksi. Kaikissa näytteissä on yhteensä 85 % Sibelcon ja Yaran rikastushiekkaa eri seossuhteella ja 15 % sideaineita erilaisilla resepteillä. Kuona ja hydrautumistuotteena syntyvä C-S-H-geeli ovat amorfisia aineita, joita ei voi XRD-mallilla erottaa toisistaan, ja niiden pitoisuusmäärittäminen erityisen epätarkkaa. Kiteiset hydrautumistuotteet on merkitty punaisella värillä.

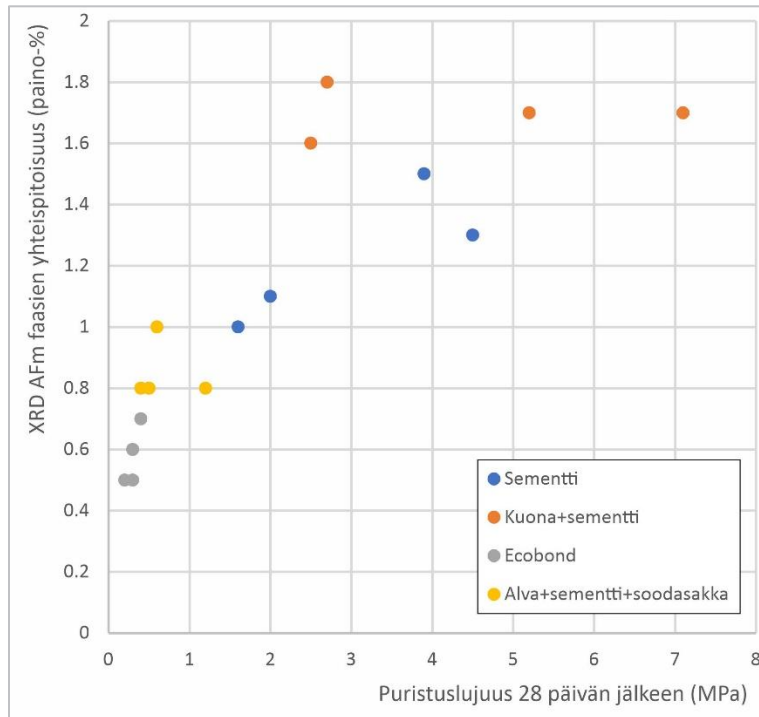
Amorfinen osuus näyttää Rietveld-tuloksissa olevan kauttaaltaan muita näytteitä korkeampi viimeisessä neljän näytteen sarjassa (BL14-BL17). Tämä on luultavasti systemaattinen virhe amorfisen osuuden määrittämisessä, sillä näissä näytteissä on muita enemmän Yaran rikastushiekkaa, joka on faasikoostumukseltaan paljon Sibelcon kvartsiittia monimutkaisempaa (ks. luku 5.2.2). Monta mallinnettavaa faasia aiheuttavat enemmän kumulatiivista sovitusräppä, mikä heijastuu sisäisen standardin kautta määritettävään amorfiseen osuuteen.

Amorfinen C-S-H-faasi on sementin hydrautumisessa tärkein lujuutta lisäävä tekijä, mutta hydrautumisen tuloksena syntyy myös joitain kiteisiä faaseja, joita ei ole hydrautumattomissa lähtöaineissa. Nämä faasit on merkitty Kuvaan 15 punaisella värillä, ja niiden pitoisuudessa näkyy systematiikka, jossa eniten sementtiä sisältävät näytteet (etenkin BL2, BL6, BL10 ja BL14) sisältävät eniten hydrautumisessa syntyviä kiteisiä faaseja (portlandiitti, ettringiitti, monokarbonaatti, hemikarbonaatti). Valitettavasti reaktiotuotteiden näkyminen sementtiä sisältäneissä näytteissä ja vastaavasti niiden puuttuminen sementtiä korvaavien materiaalien näytteistä on merkki siitä, että korvaavat tuote-ehdokkaat eivät ole kovin lupaavia sideaineita ainakaan ilman niille sopivaa aktivaattoria.

XRD-tuloksista yritettiin etsiä korrelaatiota koekappaleista mitatuille puristuslujuuksille. Amorfinen osuus ei anna selkeää korrelaatiota puristuslujuuden kanssa osittain siksi, että pienen amorfisen osuuden kvantifiointi XRD-menetelmällä on epätarkkaa, ja toisaalta myös sen vuoksi, että sideaineissa on jo hydrautumattomanakin ”kuivaa” amorfista komponenttia, joka hydrautuu ja toimii sideaineena vain osittain tuottaen hydrautunutta amorfista komponenttia (C-S-H tai C-A-M-S-H-faasia). Amorfisen lähtöaineen hydrautumisen aste on siis tuntematon, eikä tätä suhdetta voi XRD-menetelmällä havainnoida.

Primääri ettringiitti omaa neulasmaisen kidemuodon ja sitoo paljon vettä kiderakenteeseensa, joten se voi toimia sideaineena. Rietveld-mallinnettu ettringiittipitoisuus ei kuitenkaan korreloi puristuslujuuden kanssa. Reaktiotuotteena syntyvää kalsiumhydroksidia (portlandiittia) havaitaan yli 0,5 paino-% käytännössä vain niissä koekappaleissa, joissa sideaineena on ollut puhdas sementti. Kuonan ja sementin seosta käytettäessä koekappaleeseen ei muodostu portlandiittia, koska kuona ilmeisesti toimii potsolaanina ja kuluttaa portlandiitin osaksi muita hydrautumistuotteita. AFm (monosulfaatti, monokarbonaatti, hemikarbonaatti) faasit ovat ainoa hydraatitotuote, jonka pitoisuus koekappaleissa vaikuttaa korreloivan puristuslujuuden kanssa (Kuva 16).

19.11.2025



Kuva 16. Koekappaleista (28 päivää) tehtyjen XRD Rietveld faasikoostumusten AFm (monokarbonaatti, hemikarbonaatti) summa korreloi kohtuullisen hyvin puristuslujuusmittausten (28 päivää) kanssa.

On epäselvää, miksi AFm faasisen vähäinen pitoisuus näyttää korreloivan puristuslujuuden kanssa noinkin selvästi (Kuva 16). Alle 2 paino-% AFm faaseja ei varmasti sinänsä ole merkittävä sideaine. Lienee mahdollista, että AFm faasisen muodostuminen on merkki sideaineissa olevan kuivan amorfisen komponentin hydrautumisen asteesta (aktivoitumisesta). Sementti on hyvä aktivaattori, joka hydrautuu spontaanisti ja nostaa pH:n, mikä käynnistää myös amorfisen kuonan hydrautumisen. Alva ja Ecobond sisältävät kuivaa amorfista komponenttia, mutta se ei ehkä aktivoitu riittävästi ja tuota kovuutta lisääviä hydrautumistuotteita. Ehkä AFm faasisen puute kertoo juuri tästä.

19.11.2025

5.3 Kemian tulokset ja vertailu raja-arvoihin

Tässä osiossa verrataan kaksivaiheisen ravistelutestin tuloksia betonin EEJ raja-arvoihin, jotka on annettu valtioneuvoston asetuksessa 466/2022 (Valtioneuvosto, 2022). Tuloksia on mahdollista verrata myös betoniteollisuuden standardeihin, mutta vertailua ei ole tässä työssä tehty tai katsottu järkeväksi, koska betoniteollisuudessa ainoastaan sementti ja masuunikuona kuuluvat standardien piiriin tässä tutkimuksessa käytetyistä materiaaleista. Lisäksi tavoitteena ei ole tässä vaiheessa tuottaa kantavia rakenteita, vaan materiaalia käyttökohteisiin, joissa lujuus ja kestävyys ei ole kriittinen tekijä. Tällaisia käyttökohteita voivat olla esimerkiksi erityyppiset täyttömateriaalit ja maisemointiin liittyvät rakenteet. Rikastushiekkapohjaisia pihalaattoja ja muita ei-kantavia rakenteita on valmistettu useiden muidenkin tutkimusten yhteydessä (esim. Balegamire et al. 2022), mutta kaupallista rikastushiekkapohjaista tuotetta ei tietääksemme ole markkinoilla.

Kuningasvesiuutolla saatuja tuloksia verrataan valtioneuvoston asetuksessa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista annettuihin raja-arvoihin (ns. PIMA-asetus, 214/2007). Tutkimamme materiaalit eivät edusta pilaantuneita maita, mutta vertailu antaa lisätietoa materiaalien ympäristöominaisuuksista ja sen pohjalta voidaan arvioida alustavasti niiden soveltuvuutta erilaisiin käyttökohteisiin.

Kaksivaiheisen ravistelutestin tuloksia on esitetty Taulukoissa 8 ja 9. Taulukossa 8. esitetään koekappaleiden tuloksia verrattuna betonimurskeen EEJ-asetuksen raja-arvoihin, sekä rikastushiekoista saatuihin analyysituloksiin. Tuloksista nähdään, että molemmat rikastushiekat alittavat betonin EEJ raja-arvot. Ne ovat siis ympäristökemiallisilta ominaisuuksiltaan soveltuvia samantapaisiin käyttökohteisiin kuin EEJ betonimurske, mikä viittaa siihen, että niitä on mahdollista hyödyntää myös muun tyyppisissä käyttökohteissa, mikäli rikastushiekan jäteluokitus purettaisiin ja materiaaleille löydetäisiin niiden laatua vastaava käyttökohde. Koekappaleissa on sen sijaan havaittavassa useita raja-arvojen ylityksiä johtuen erityyppisten sideaineiden pitoisuuksista ja niiden liukoisuusominaisuuksista (Taulukko 9). Ainoastaan Ecobondilla lujitetut koekappaleet 4 ja 12 alittavat kaikki raja-arvot. Suurimmassa osassa näytteitä havaitaan selvä raja-arvon ylitys vesiliukoisen sulfaatin suhteen, mikä johtuu sideaineiden korkeasta sulfaattipitoisuudesta. Sibelcon rikastushiekasta ja sementistä valmistettu koekappale sisältää selkeästi raja-arvon ylittävän määrän (0,53 mg/kg) vesiliukoista arseenia, jonka alkuperästä ei ole varmaa tietoa. Myös näytekappaleissa 5 ja 13 arseenipitoisuus ylittää raja-arvon.

19.11.2025

Taulukko 8. Betoni EEJ-asetuksen raja-arvot ja rikastushiekkojen tulokset verrattuna koekappaleiden 2-vaiheisesta ravistelutestistä saatuihin tuloksiin. S=sementti, V=vesi, K=masuunikuona, E=Ecobond, T= tuhka, SO=soodasakka. Vihreällä merkityt tulokset näytekappaleista 4 ja 12 olivat ainoat, jotka eivät ylittäneet mitään EEJ raja-arvoja.

Vertailuarvo			Liukoisuus, (mg/kg LS = 10 l/kg)														
		Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Pb	Mo	Ni	Se	Zn	V	Hg	Cl-	SO4 ²⁻	F-
Betoni EEJ		0,2	0,1	5	0,02	0,6	1	0,1	0,7	0,3	0,2	4	0,3	0,01	200	300	12
Rikastushiekka, Sibelco		<0,01	<0,01	0,26	<0,005	<0,01	<0,05	0,011	<0,01	<0,01	<0,04	<0,05	0,16	<0,004	<50	150	<5
Rikastushiekka, Yara		<0,01	<0,01	0,56	<0,005	<0,01	<0,05	0,007	<0,01	0,098	<0,04	<0,05	0,12	<0,004	<50	<50	<5
Koekappaleen näytetunnus	Sibelco/Yara (sideaine)																
10	100/0 (S)	0,016	0,53	8,1	0,008	0,39	0,16	0,39	0,15	0,040	<0,04	1,1	<0,01	<0,004	74	260	8,0
11	100/0 (S+K)	<0,01	0,012	1,0	<0,005	0,026	0,13	0,055	0,28	0,072	<0,04	0,79	0,17	<0,004	62	450	<5
12	100/0 (E)	<0,01	<0,01	0,63	<0,005	0,063	<0,05	0,046	0,21	0,046	<0,04	0,30	0,18	<0,004	76	270	<5
13	100/ (S+T+SO)	0,027	0,11	0,50	<0,005	1,2	0,19	0,41	0,46	0,014	0,084	0,25	0,51	<0,004	250	6200	9,0
2	70/30 (S)	<0,01	<0,01	8,4	<0,005	0,37	<0,05	0,007	0,12	0,020	<0,04	<0,05	<0,01	<0,004	<50	150	7,7
3	70/30 (S+K)	<0,01	<0,01	0,76	<0,005	0,020	<0,05	<0,005	0,16	0,045	<0,04	<0,05	0,24	<0,004	<50	500	<5
4	70/30 (E)	<0,01	<0,01	1,2	<0,005	0,041	<0,05	<0,005	0,15	0,028	<0,04	<0,05	0,22	<0,004	<50	220	<5
5	70/30 (S+T+SO)	0,049	0,20	0,44	<0,005	0,60	0,32	0,42	0,40	0,036	0,085	0,43	0,56	<0,004	260	7100	7,9
6	50/50 (S)	<0,01	<0,01	10	<0,005	0,40	0,055	0,017	0,11	0,028	<0,04	0,28	<0,01	<0,004	77	170	8,5
7	50/50 (S+K)	<0,01	<0,01	0,49	<0,005	0,020	0,073	0,028	0,15	0,077	<0,04	0,058	0,28	<0,004	61	600	<5
8	50/50 (E)	<0,01	<0,01	0,70	<0,005	0,048	0,12	0,050	0,13	0,044	<0,04	0,20	0,33	<0,004	58	350	<5
9	50/50 (S+T+SO)	0,017	0,021	0,27	<0,005	0,43	0,29	0,14	0,30	0,23	0,070	0,35	0,79	<0,004	310	6800	8,4
14	30/70 (S)	<0,01	0,015	7,8	<0,005	0,24	<0,05	0,017	0,096	0,023	<0,04	0,079	<0,01	<0,004	93	250	9,4
15	30/70 (S+K)	<0,01	<0,01	0,60	<0,005	0,015	0,051	0,013	0,11	0,041	<0,04	<0,05	0,27	<0,004	62	760	<5
16	30/70 (E)	<0,01	<0,01	0,65	<0,005	0,055	0,055	0,009	0,089	0,034	<0,04	<0,05	0,19	<0,004	55	410	<5
17	30/70 (S+T+SO)	0,013	0,015	0,35	<0,005	0,34	0,13	0,008	0,26	0,027	0,056	0,079	0,50	<0,004	260	6300	8,7

19.11.2025

Tutkimuksessa valmistettiin myös sideaineskappaleita, jotka sisälsivät ainoastaan sideainetta ja vettä. Näiden koekappaleiden tarkoitus on ennen kaikkea antaa tietoa faasimuunnoksista, tutkimuksen tavoitteena ei ole ollut hyödyntää sideaineita sellaisenaan. Taulukossa 9. Esitetään sideaineiden ja sideaineskappaleiden 2-vaiheisen ravistelutestin tulokset. Tuloksille ei ole esitetty vertailuarvoja, koska niitä ei ole tarkoitus käyttää sellaisenaan, mutta tuloksista voidaan nähdä, että tuhkasta ja soodasakasta liukenee huomattavia määriä sulfaattia, mikä voi rajoittaa niiden käyttöä sideaineena. Lentotuhkan korkea sulfaattipitoisuus selittyy ainakin osin rikin syötöstä polttoaineeseen kuumakorroosion estämiseksi (kirjallinen tiedonanto, Risto Ryymin, 3.9.2024). Vaihtoehtoa kuumakorroosion hillitsemiskeinoksi ei ole vielä keksitty. Lisäksi masuunikuonan vanadiini ja tuhkan ja soodasakan Cl^- pitoisuudet ovat korkeita.

Koekappaleiden 2, 10 ja 14 korkeat bariumpitoisuudet (Taulukko 8) johtuvat kaupallisesta sementistä, joka sisältää 26 mg/kg bariumia (Taulukko 9). Tämä herättää kysymyksiä primäärien materiaalien pitoisuusrajoista ja betonin EEJ raja-arvojen tulkinnasta. Mikäli koekappaleiden lujuus olisi korkeampi, metallien liukoisuustulokset olisivat todennäköisesti olleet pienemmät. Lujuustulosten parantamiseksi tarvitaan pienempää vesi:sideainesuhdetta ja mahdollisesti karkeamman fraktion lisäämistä täyteaineeseen.

19.11.2025

Taulukko 9. Sideaineiden ja hydratoituneiden sideaineiden (sideainekappaleet) 2-vaiheisen ravistelutestin tulokset. T= tuhka, S=sementti, V=vesi, K=masuunikuona, E=Ecobond, SO=soodasakka.

Sideaineen näytetunnus	Selite	Liukoisuus, (mg/kg LS = 10 l/kg)															
		Sb	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Pb	Mo	Ni	Se	Zn	V	Hg	Cl-	SO ₄ ²⁻	F-
3_FL	Lentotuhka	<0,01	<0,01	2,6	<0,005	2,3	<0,05	0,77	2,7	<0,01	0,71	6,5	0,089	<0,004	2500	25000	12
4_BF	Kuona	<0,01	<0,01	0,26	<0,005	0,023	<0,05	0,06	<0,01	<0,01	<0,04	0,052	1,8	<0,004	<50	210	<5
5_EC	EcoBond	<0,01	<0,01	1,7	<0,005	<0,01	<0,05	0,031	0,1	<0,01	0,064	0,065	0,22	<0,004	<50	2000	40
6_CE	Sementti	<0,01	<0,01	26	<0,005	3,8	<0,05	0,033	1,3	<0,01	0,081	<0,05	<0,01	<0,004	480	4800	20
7_SO	Soodasakka	<0,01	0,016	<0,05	<0,005	0,094	0,13	0,011	0,28	<0,01	<0,04	0,28	0,26	<0,004	800	25000	<5
Sideainekappaleen näytetunnus	Selite																
18	T+V	<0,01	<0,01	0,83	<0,005	0,60	<0,05	<0,005	2,6	<0,01	0,63	0,11	0,56	<0,004	2300	35000	<5
19	S+V	<0,01	<0,01	5,4	<0,005	0,28	<0,05	0,018	0,15	<0,01	0,053	<0,05	<0,01	<0,004	150	3600	6,2
20	K+V	<0,01	<0,01	0,71	<0,005	<0,01	<0,05	<0,005	<0,01	<0,01	<0,04	<0,05	0,61	<0,004	59	720	<5
21	S+T+SO+V	<0,01	0,016	0,69	<0,005	1,2	<0,05	0,076	2,2	<0,01	0,41	0,29	0,20	<0,004	1800	19000	5,6
22	S+T+V	<0,01	<0,01	2,5	<0,005	1,7	<0,05	0,038	1,2	<0,01	0,27	0,15	0,065	<0,004	1300	7700	<5
23	E+V	<0,01	<0,01	1,6	<0,005	0,011	<0,05	0,026	0,18	<0,01	<0,04	28	0,15	<0,004	<50	1600	5,3

19.11.2025

Orgaanisten haitta-aineiden määritykset tehtiin vain lähtömateriaaleille (Taulukko 10). Määrityksiä ei katsottu tarpeellisiksi koekappaleille, koska kaikki valmistuksessa käytetyt materiaalit todettiin vapaiksi orgaanisista haitta-aineista. Ainoa hiukan kohonnut arvo löytyi sementistä, jossa todettiin öljyhiilivetyjä 240 mg/kg.

Taulukko 10. Lähtömateriaalien orgaaniset haitta-aineet.

Näyte	Bentseeni	TEX	Naftaleeni	PAH-yhdisteet	Fenoliset yhdisteet	PCB-yhdisteet	Öljyhiilivedyt
<i>Orgaaniset haitta-aineet (mg/kg)</i>							
Rikastushiekka, Sibelco	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01	<50
Rikastushiekka, Yara	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01	<50
Lentotuhka	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<30	<10	<200
Kuona	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<10	<50
EcoBond	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<10	<50
Sementti	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5	<0,01	240
Soodasakka	<0,02	<0,1	<0,1	<0,1	<2,5	<10	<200

Lähtömateriaalien ja koekappaleiden kuningasvesiliukoisia pitoisuuksia on esitetty Taulukoissa 11 ja 12. Taulukossa 11 tuloksia on vertailtu valtioneuvoston PIMA-asetuksen ohjearvoihin. Kyseessä eivät kuitenkaan ole pilaantuneet maat, joten vertailua ei tule tulkita niin, että raja-arvoja ylittävät materiaalit eivät olisi hyödyntämiskelpoisia. Vertailu antaa kuitenkin tietoa materiaalien ympäristöominaisuuksista, mikäli ne joutuisivat käyttökohteessaan voimakkaasti happamiin olosuhteisiin.

Huomio kiinnittyy Yaran rikastushiekan Co pitoisuuteen, joka on hiukan korkeampi kuin valtioneuvoston PIMA-asetuksen ohjearvo. Lisäksi tuhkaa ja soodasakkaa sisältävät koekappaleet sisältävät korkeita Cd ja Zn pitoisuuksia ja Ecobondia sisältävät näytteet korkeita vanadium pitoisuuksia. Taulukon 6 perusteella Cd pitoisuus on lähtöisin lentotuhkasta, Zn pitoisuus tuhkasta ja soodasakasta ja vanadiinipitoisuus Ecobondista. Sideaineiden ja sideainekappaleiden tulokset on esitetty omassa taulukossaan (Taulukko 12) ilman PIMA-vertailua, koska niitä ei ole tarkoitus hyötykäyttää sellaisenaan, vaan yhdessä rikastushiekkojen kanssa, jolloin niiden metalli- ja metalloidipitoisuudet laimenevat huomattavasti. Tuloksia tarkasteltaessa on huomattava, että vaikka joidenkin kuningasvesiliukoisten metallien pitoisuudet ovat koekappaleissa korkeita, on epätodennäköistä, että materiaalit eivät joutuisivat kuningasvesiliuoksen kaltaisiin äärimmäisen happamiin olosuhteisiin.

19.11.2025

Taulukko 11. Rikastushiekkojen ja koekappaleiden kuningasvesiuuttotulokset verrattuna valtioneuvoston PIMA-asetuksessa annettuihin pilaantuneen maan kynnys- ja ohjearvoihin (<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2007/20070214>). S=sementti, K=masuunikuona, E=Ecobond, T= tuhka, SO=soodasakka. Materiaalit eivät edusta pilaantuneita maita, mutta vertailua on käytetty tulosten havainnollistamiseksi.

Vertailuarvo		mg/kg										
		Sb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	V	S
Kynnysarvo		2	5	1	20	100	100	60	50	200	100	-
Alempi ohjearvo		10	50	10	100	200	150	200	100	250	150	-
Ylempi ohjearvo		50	100	20	250	300	200	750	150	400	250	-
Rikastushiekka, Sibelco		0,04	0,09	<0.01	0,21	20,4	2,72	0,96	1,32	<1	0,158	<20
Rikastushiekka, Yara		<0.02	<0.01	0,04	22,70	10,3	7,96	1,74	7,43	60,5	55,5	278
Koekappaleen näytetunnus	Sibelco/Yara (sideaine)											
10	100/0 (S)	0,4	3,7	0,0	7,5	30,6	15,2	2,6	12,4	51,4	15,3	1960
11	100/0 (S+K)	0,1	1,2	0,0	2,4	28,9	7,3	1,3	5,3	25,8	54,3	1790
12	100/0 (E)	0,1	0,3	<0.01	1,4	86,8	4,6	0,8	6,7	5,3	405	2240
13	100/ (S+T+SO)	0,2	1,8	1,0	3,4	29,2	18,1	4,9	7,7	226	18,9	2950
2	70/30 (S)	0,4	5,2	0,1	12,5	27,8	16,4	3,4	13,4	88,4	25,4	1910
3	70/30 (S+K)	0,1	1,3	0,0	7,7	23,4	7,6	1,4	6,3	28,1	65,9	1660
4	70/30 (E)	0,1	0,4	0,0	6,9	90,8	5,5	1,1	7,7	17,3	445	2240
5	70/30 (S+T+SO)	0,2	1,9	1,1	9,1	27,8	20,8	5,4	9,6	248	33,2	3160
6	50/50 (S)	0,3	3,4	0,1	16,0	25,8	15,7	2,9	13,8	68,5	34,5	1830
7	50/50 (S+K)	0,1	1,1	0,0	11,4	20,1	7,6	1,6	6,8	37,4	74,0	1620
8	50/50 (E)	0,1	0,2	0,0	10,8	83,7	5,4	1,2	8,2	27,6	433	2130
9	50/50 (S+T+SO)	0,2	1,7	1,0	13,2	22,9	19,4	5,3	9,8	245	39,8	3060
14	30/70 (S)	0,3	3,4	0,1	20,0	22,6	15,4	3,0	14,5	81,7	43,7	1950
15	30/70 (S+K)	0,1	0,9	0,0	14,8	17,6	8,0	1,6	7,6	49,3	83,5	1690
16	30/70 (E)	0,0	0,1	0,0	14,7	82,4	6,2	1,3	9,4	39,0	461	2220
17	30/70 (S+T+SO)	0,2	1,5	1,0	17,0	20,2	19,7	5,1	10,5	253	49,8	2780

19.11.2025

Taulukko 12. Sideaineiden ja sideainekappaleiden kuningasvesiliukoiset pitoisuudet. T= tuhka, S=sementti, V=vesi, K=masuunikuona, E=Ecobond, SO=soodasakka.

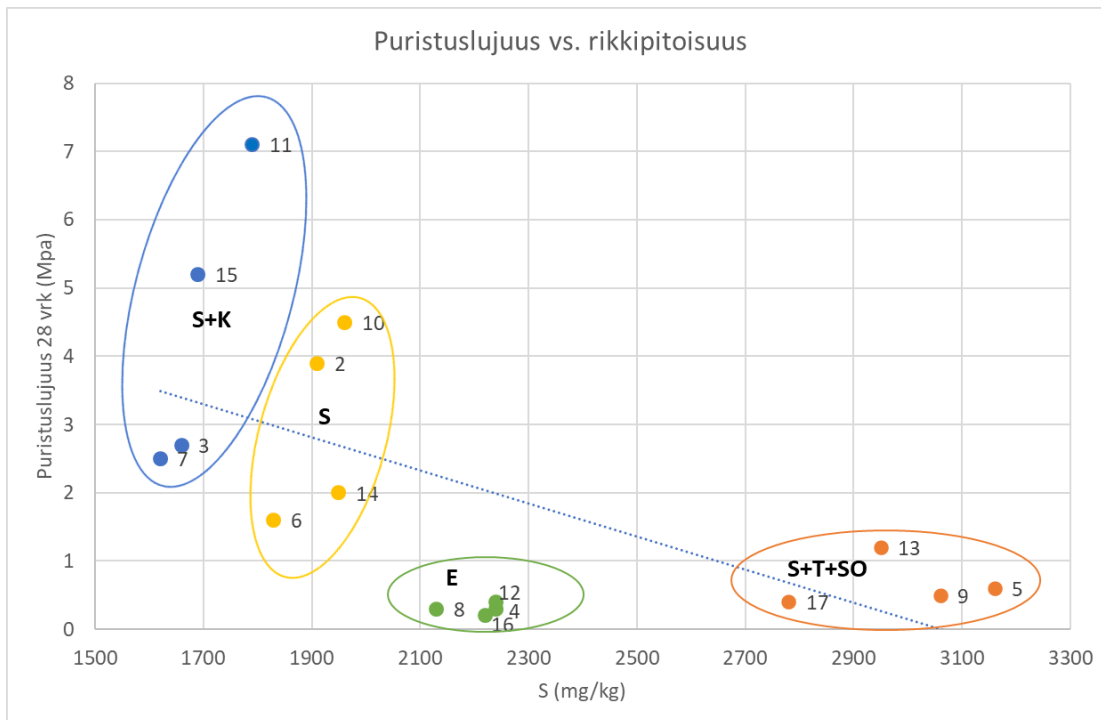
Sideaineen näytetunnus	Selite	mg/kg										
		Sb	As	Cd	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	V	S
3_FL	Lentotuhka	1,3	9,7	11,2	11,9	53,8	87,6	46,5	27,7	2600	251	24200
4_BF	Kuona	<0.02	<0.01	<0.01	0,1	18,0	0,2	<0.1	0,1	1,1	274	1830
5_EC	Ecobond	0,1	0,6	0,0	6,9	484,0	7,9	1,1	28	13,1	2950	12600
6_CE	Sementti	1,5	27,5	0,3	52,4	83,5	83,4	13,1	71,3	324	103	12700
7_SO	Soodasakka	<0.02	0,2	8,9	11	50	159	14,2	21,6	2530	1,4	20400
Sideaine- kappaleen näytetunnus	Selite											
18	T+V	1,0	8,1	8,5	10,3	41,0	73,3	40,1	24,2	1590	168	16400
19	S+V	1,5	20,8	0,3	41,9	64,8	65,4	10,3	57,8	252	80,3	9740
20	K+V	<0.02	<0.01	0,0	0,1	24,4	0,8	0,1	0,6	4,8	393	4090
21	S+T+SO+V	0,9	9,4	6,8	15,7	43,9	81,1	30,3	29,1	1340	115	15400
22	S+T+V	1,1	12,0	5,4	20,3	45,5	68,3	28,1	34,3	1040	120	14700
23	E+V	0,1	0,4	0,0	5,9	413	6,9	1,0	23,9	13,1	2820	11600

Taulukoissa 11 ja 12 esitetyt kuningasvesiliukoiset rikkipitoisuudet ovat rikastushiekkoja sisältävissä koekappaleissa luokkaa 0,2–0,3 % ja lähtömateriaaleissa ja sideainekappaleissa 0,2–2 %. Polttomenetelmällä määritetyn sulfidisen rikin pitoisuus oli kaikissa koekappaleissa ja lähtömateriaaleissa alle 0,01 % (ei esitetty taulukossa), joten materiaalit eivät sisällä sulfidimuotoista rikkiä ja ovat näin ollen happoa tuottamattomia. Rikki esiintyy näytteissä, esimerkiksi Ca-sulfaattina, mikä todettiin myös mineralogian tutkimuksissa. Kuningasvesiuton tiedetään liuottavan rikkiä tehokkaasti, joten menetelmällä saatuja tuloksia voidaan pitää rikin kokonaispitoisuuksina. Tätä tukee rikkianalysointorilla mitatun kokonaisrikin pitoisuudet, jotka ovat erittäin lähellä kuningasvesiuton pitoisuuksia.

Korkealla rikkipitoisuudella, joka tässä tapauksessa tarkoittaa sulfaattipitoisuutta, vaikuttaisi olevan yhteys heikkoon puristuslujuuteen (Kuva 17). Mitä heikompi puristuslujuus, sitä suurempi sulfaattipitoisuus. Lähtömateriaalien liian korkean sulfaattipitoisuuden tiedetään heikentävän betonin lujuutta lähtökohtaisesti (Gesoglu et al. 2016), mutta etenkin pitkällä aikavälillä sisäisen sulfaattihiökkäyksen muodossa (Chen et al. 2020). Sisäisessä sulfaattihiökkäyksessä (internal sulpha attack, ISA) muodostuu ajan myötä paisuvia mineraaleja, kuten myöhäisvaiheen sekundääristä ettringiittiä tai thaumasiittiä, jotka aiheuttavat rakoilua ja siten materiaalin heikkenemistä.

Samaa sideainetta sisältävien näytteiden sulfaattipitoisuudet ovat oletetusti samantasoiset riippumatta rikastushiekkojen välisestä suhteesta, koska vain sideaineet sisältävät huomattavia määriä sulfaattia. Korkein rikkipitoisuus on näytteissä, joissa on käytetty sideaineena tuhkaa, sementtiä ja soodasakkaa. Myös Ecobondilla sidostetuissa näytteissä on huomattavan suuri rikkipitoisuus. Tämä näkyy varsin hyvin myös lähtömateriaalien ja koekappaleiden vesiliukoisissa sulfaattipitoisuuksissa (Taulukot 9 ja 10). Ennen kuin näiden kehitteillä olevien sideaineiden kaupallistamista voidaan edistää, on ratkaistava, kuinka sulfaattien ja muiden haitallisten aineiden osuutta voidaan pienentää tai niiden liukoisuutta vähentää stabiloimalla.

19.11.2025



Kuva 17. Rikastushiekkoja sisältävien koekappaleiden kuningasvesiliukoiset rikkipitoisuudet ja 28 vrk puristuslujuustulokset korreloivat keskenään. Sideaineryhmät erottuvat vertailussa selkeästi omiin ryhmiinsä rikkipitoisuuden perusteella. S+K=sementti, S=sementti, E=Ecobond, S+T+SO=sementti, tuhka ja soodasakka.

6. YHTEENVETO/JOHTOPÄÄTÖKSET/JATKOTUTKIMUSTARPEET

Ennako-odotusten mukaisesti kvartsirikkaan Sibelcon rikastushiekan käyttö betonin kaltaisen materiaalin täyteaineena tuotti lujuuden lopputuloksen, kuin kiillerikas Yaran rikastushiekka. Yaran hiekan osuuden lisääminen suhteessa Sibelcon hiekkaan aiheutti pääsääntöisesti koekappaleiden puristuslujuuden laskua ja huokoisuuden nousua. Rikastushiekat eivät sisällä liukoisia haitta-aineita, mutta sideaineiden lisääminen aiheutti betonin EEJ raja-arvojen ylityksiä koekappaleissa.

Koekappaleissa, joissa käytettiin pelkästään Sibelcon hiekkaa täyteaineena todettiin parhaat puristuslujuustulokset. Tämän ryhmän näytteistä paras 28 vrk puristuslujuustulos (7 MPa) saavutettiin käyttämällä sideaineena sementti-kuonaseosta. Seuraavaksi paras tulos (4,5 MPa) pelkällä sementillä ja kolmanneksi paras (1,2 MPa) tuhka-soodasakka-sementti yhdistelmällä. Mikään materiaaleista ei sovellu kantavan rakenteen valmistamiseen, mutta soveltuvia käyttökohteita voisi löytyä erityyppisistä täyttö- ja maisemointirakenteista ottaen huomioon materiaalien liukoiset haitta-aineet. Heikoimman tuloksen (0,4 MPa) antoi Ecobond, jota käytettiin sideaineena ilman sementtilisää.

Korkeampiin lujuustuloksiin on mahdollista päästä lisäämällä täyttömateriaaliksi karkeampaa ainesta, käyttämällä sopivia aktivaattoreita sideaineen amorfisen komponentin hydrautumiseen ja laskemalla vesi-sideainesuhdetta. Veden määrää voidaan vähentää esimerkiksi soveltuvan lisäaineen (notkistin) käytöllä. Korkeampi puristuslujuus auttaisi myös vähentämään sideaineissa olevien haitta-aineiden liukoisuutta, jolloin materiaalit olisivat myös ympäristöominaisuuksiltaan laadukkaampia.

Rikastushiekat ovat usein erittäin hienorakeisia. Tämä lisää vedentarvetta, kun niitä hyödynnetään betoninkaltaisissa materiaaleissa. Korkea vesi-sideainesuhde taas heikentää puristuslujuutta. Korkea kiillepitoisuus lisää vedentarvetta entisestään, mitä ei osattu ottaa huomioon koekappaleiden teossa.

19.11.2025

Tulevaisuuden tutkimuksissa kiinnitetään enemmän huomiota esitestien tekoon veden tarpeen määrittämiseksi.

Tuhka-sementtiseos olisi saattanut toimia paremmin sideaineena ilman soodasakkaa. Soodasakan käyttäminen yhdessä sementin kanssa aiheuttaa alkali-silikareaktion, joka heikentää materiaalin lujuusominaisuuksia. Mahdollisissa puunpolton lentotuhkaan liittyvissä jatkotutkimuksissa tulisi kiinnittää huomiota tuhkan puhdistamiseen sulfaateista ja metalleista ja soveltuvan tuhkaa aktivoivan lisäaineen kartoittamiseen ja suhteuttamiseen. Lisäksi tulee pohtia materiaalin käyttömahdollisuuksia korkeamman sulfaattipitoisuuden CSA-sementin valmistuksessa.

Pelkkiä sideaineita ja vettä sisältävien koekappaleiden puristuslujuustulokset osoittivat sementin ylivoimaisuuden nopeana lujitusaineena, mutta pelkkä kuona antoi parhaimman puristuslujuustuloksen 280 päivän kohdalla (41,7MPa). Yleinen ajatus on, että kuona tarvitsee aktivaattorin toimiakseen sideaineena, mutta tässä kuten myös aiemmissa tutkimuksissa on huomattu, että mikäli varhaislujuutta ei vaadita, voi masuunikuona toimia hyvänä sideaineena ilman lisääktivointia. Toinen yllättävä havainto oli pelkkää lentotuhkaa sisältävän kappaleen 4,5 MPa lujuustulos 28 päivässä. Mikäli lentotuhka puhdistetaan tai stabiloidaan niin, ettei siitä liukene haitallisia aineita, se voisi soveltua sellaisenaan esimerkiksi kaivostäyttömateriaaliksi ilman aktivaattoria.

Monien lähtömateriaalien, kuten Alvan tuhkan, Ecobondin ja Soodasakan faasikoostumukset ovat erittäin vaikeita ratkaista täydellisesti millään menetelmällä. Tässä työssä tehtiin menetelmäkehitystä, joilla faasikoostumusten karakterisoinnin tarkkuuteen saatiin parannusta, mutta XRD- ja SEM-datan tulkinnat eivät vielä ole täydellisiä. Hienojakoisia ja amorfista ainesta sisältäville lähtömateriaaleille ja hydrautuneille koekappaleille XRD-Rietveld osoittautui parhaaksi menetelmäksi faasikvantifiointiin. Tärkein koekappaleen lujuuteen vaikuttava faasimuutos on lähtöaineiden hydrautumisen tuloksena syntyvä amorfinen C-S-H faasi (sementillä) tai kuonan hydrautuessa muodostuva koostumukseltaan monipuolisempi amorfinen C-A-M-S-H faasi. XRD-amorfisen osuuden määrittämisen tarkkuus ei kuitenkaan riitä havainnoimaan pieniä eroja amorfisen osuuden määrissä mutkikkailta faasikoostumuksilla, joten faasikoostumuksesta ei suoraan voi päätellä koekappaleen lujuusominaisuuksia.

Pois lukien sementti, kokeissa käytetyissä korvaavissa sideaineissa ei kuitenkaan havaittu merkittäviä faasimuutoksia edes puhtaiden sideaineiden ja niistä tehtyjen hydrautuneiden koekappaleiden välillä. Hydrautumistuotteena syntyvien AFm faasien (monokarbonaatti, hemikarbonaatti) pitoisuuden ja puristuslujuuden välillä havaittiin rikastushiekkaa sisältävissä koekappaleissa positiivinen korrelaatio, mikä saattaa kuvastaa sideaineen amorfisen komponentin hydrautumisen astetta. Yleisesti ottaen heikko reaktiivisuus ja vähäinen amorfisen aineen tuotto/hydrautumisen aste johtivat matalampiin puristuslujuustuloksiin.

Materiaalin lujuus ja ympäristöominaisuudet liittyvät tiiviisti toisiinsa. Haitta-aineet liukenevat helpommin, mikäli materiaalin lujuus on heikko. Jatkotutkimuksissa tuleekin pohtia sekundaaristen sideaineiden haitta-aineiden poistamisen lisäksi niiden reaktiivisuuden ja sitä kautta stabiloinnin parantamismahdollisuuksia. Koeasetelmassa tavoiteltiin laastimaista materiaalia käyttäen täyttöaineena hienorakeista rikastushiekkaa. Jatkotutkimuksiin suositellaan käyttämään hienoaineksen lisäksi karkeampaa fraktiota ja tutkia miten sen lisääminen vaikuttaa tuotetun materiaalin lujuuteen ja sitä kautta haitta-aineiden liukoisuuteen.

19.11.2025

7. LÄHTEET

Balegamire, C., Nkuba, B., Dable, P. 2022. Production of gold mine tailings based concrete pavers by substitution of natural river sand in Misisi, Eastern Congo. Cleaner Engineering and Technology. Volume 7, 100427, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100427>.

Chen, W., Huang, B., Yuan, Y., & Deng, M. 2020. Deterioration Process of Concrete Exposed to Internal Sulfate Attack. *Materials*, 13(6), 1336. <https://doi.org/10.3390/ma13061336>

Gesoglu, M., Güneyisi, E., Nahhab, A., Yazıcı, H. 2016. The effect of aggregates with high gypsum content on the performance of ultra-high strength concretes and Portland cement mortars. *Construction and Building Materials*. Volume 110, Pages 346-354. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.045>

Jaakkola, K. 2023. 3D-tulostettavan geopolymeerin reseptin kehitys. Opinnäytetyö. Jyväskylän ammattikorkeakoulu, rakennus- ja yhdyskuntatekniikka. 36 s.

Kang H., Lee Y., Lee J., Moon J. 2023. Importance of amorphous content, surface energy, and preferred orientation on the accurate quantification of cement minerals in clinkers. *Journal of Building Engineering*, 66, 105887.

Kronlöf, A. Effect of very fine aggregate on concrete strength. *Materials and Structures* 27, 15–25 (1994). <https://doi.org/10.1007/BF02472816>

Maregesi, G.R., Mica in Concrete. 2021. *Advanced Engineering Solutions Journal* Vol 1/2021.

Rissanen, J. 2020. Utilization of peat-wood fly ash from fluidized bed combustion as supplementary cementitious material. Doctoral dissertation. <https://urn.fi/URN:ISBN:9789526225890>

Soili Solismaa, Arnold Ismailov, Marjaana Karhu, Harisankar Sreenivasan, Marja Lehtonen, Paivo Kinnunen, Mirja Illikainen, Marja Liisa Räisänen. 2018. Valorization of Finnish mining tailings for the use of ceramic industry. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 90, 33-54. <https://doi.org/10.17741/bgsf/90.1.002>

Valtioneuvosto. 2022. Valtioneuvoston asetus betonimurskeen jätteeksi luokittelun päättymisen arviointiperusteista. <https://finlex.fi/fi/lainsaadanto/saaduskokoelma/2022/466>