



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

ORGAANISEN HIILEN LIUKENEMINEN NATRIUMBENTONIITISTA

Suvi Ahola

Opinnäytetyö
Lokakuu 2018
Laboratoriotekniikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikka

AHOLA, SUVI:

Orgaanisen hiilen liukeneminen natriumbentoniitista

Opinnäytetyö 40 sivua, joista liitteitä 6 sivua
Lokakuu 2018

Opinnäytetyön käytännön osuus suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston kemian ja biotekniikan laboratoriossa, Formation and Transportation of Sulphides in Backfill and Buffer (FaTSu) -projektissa. Projektissa tutkitaan sulfaattia pelkistävien bakteerien kykyä käyttää savien sisältämää orgaanista ainesta sulfidin muodostuksessa. Opinnäytetyön tavoitteena oli määrittää liukoisen orgaanisen hiilen kokonaismäärä Na-bentoniitista. Tarkoituksena oli tehdä staattiset uutot (parametreina redox-potentiaali ja neste/kiinteä (L/S) -suhde) sekä toistouutto, ja analysoida uutteen TOC (Total Organic Carbon) -analyysointilla. Uuttoliuos kuvasi laimeaa pohjavettä.

Redox-uutossa eniten orgaanista hiiltä liukeni hapettomassa sarjassa ja vähiten täysin hapellisessa sarjassa. Hapettomassa sarjassa orgaanista hiiltä liukeni 9 % vertailusarjaa ja 17 % hapellista sarjaa enemmän. L/S-uuton avulla menetelmä todettiin käyttökelpoiseksi L/S-suhteilla 15–150. Pienemmillä suhteilla näytteen tasalaatuisuus kärsi, eikä näytettä TOC-analyyysiin saatu kerättyä riittävästi. Suuremmilla suhteilla taustan vaikutus ylikorostui. Toistouutossa savien liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuudeksi määritettiin 79,3 µg/g. Tulos saatiin, kun kumulatiivinen L/S-suhde oli 718 l/kg.

Hapetus-pelkistyspotentiaalinen vaikutus orgaanisen hiilen liukenemiseen ei pystytty käyttäytymällä menetelmällä täysin todentamaan, sillä uutteen olosuhteet eivät pysyneet kokeen aikana pelkistyneinä. Myös redox-potentiaalisen säätämiseen käytettävän pelkistimen tai pelkistysmenetelmän kokonaisvaikutusten ja savien deoksygenointimenetelmän tehokkuuden selvittäminen olisi tärkeää. TOC-analyyysissä uuttoliuoksen aiheuttaman taustan vaikutus kasvaa näytteen L/S-suhteen kasvaessa, mikä vaikuttaa suhteellisesti enemmän suurten L/S-suhteiden tuloksiin. Tästä johtuen menetelmä soveltuu paremmin käytettäväksi matalilla L/S-suhteilla. Toistouutosten tulosten perusteella myös staattisten uutosten uuttoaikaa voisi lyhentää, sillä jo yhden vuorokauden aikana toistouutossa liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuus ylitti staattisissa uutissa saavutetut pitoisuudet. Liukoisen hiilen kokonaismäärää ei opinnäytetyön aikana pystytty määrittämään, sillä uutto kesti huomattavasti oletettua kauemmin. Liuenneen orgaanisen hiilen kertymässä ei vielä lopetettaessa ollut havaittavissa tasaantumista, joten on oletettavaa, että savien todellinen liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuus on määritettyä korkeampi. Toistouutto suoritettiin loppuun FaTSu-projektin toimesta.

Asiasanat: bentoniitti, montmorilloniitti, DOC, uutto

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

AHOLA, SUVI:
Dissolved Organic Carbon in Sodium Bentonite

Bachelor's thesis 40 pages, appendices 6 pages
October 2018

This study was conducted at the Laboratory of Chemistry and Bioengineering at Tampere University of Technology as a part of the Formation and Transportation of Sulphides in Backfill and Buffer (FaTSu) project. FaTSu focuses on the characteristics of bentonite and the ability of sulphate reducing bacteria to use the organic carbon in the clay for sulphide production. The aim of the thesis was to determine the total concentration of dissolved organic carbon (DOC) in bentonite. The purpose was to conduct static leaching tests (parameters were redox potential and liquid/solid (L/S) ratio) and a sequential leaching test, and analyse dissolved organic carbon using the total organic carbon (TOC) analyser.

In the redox leaching test, the most DOC was found from the batch with fixed negative redox potential and the least from the aerobic batch. The DOC concentration in the fixed batch exceeded the reference batch DOC by 9 % and the aerobic batch DOC by 17 %. The leaching method was confirmed practicable within L/S ratios 15–150. With smaller ratios it was impossible to mix the sample thoroughly and the amount of collectable leachate was not sufficient for TOC analysis. With larger ratios the effect of DOC background (originating from the leaching liquid) increased to a point where it may have led to bias in DOC results. The total concentration of DOC was determined in sequential leaching test. With a cumulative L/S ratio of 718 l/kg the concentration of DOC in clay was 79,3 µg/g.

The effects of redox potential on DOC leaching could not be unequivocally determined, since the fixed batch redox conditions were disturbed during the leaching. Also, the effects of the reduction agent and the efficacy of the clay deoxygenation method should be studied further. Since there is a possible bias derived from background calculation methods, the leaching method may only be recommended for a narrower range. According to the results and findings in sequential leaching test the leaching time in static leaching tests could be reduced from 7 days to 3–4 days. The sequential leaching test was interrupted since the scheduled testing period ended before the leaching was completed. Therefore, it may be expected that the total concentration of DOC in the bentonite clay is higher than determined. The sequential leaching test will be finalised by the FaTSu project.

Key words: bentonite, montmorillonite, DOC, leaching

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	BENTONIITTI.....	6
2.1	Koostumus ja rakenne	6
2.2	Montmorilloniitin ominaisuudet	6
2.3	Orgaaninen aines bentoniitissa	8
2.4	Orgaanisen aineen adsorboituminen	9
3	ANALYYSIMENETELMÄT.....	10
3.1	Uuttomenetelmät.....	10
3.1.1	Hapetus-pelkistyspotentiaali	11
3.1.2	Neste/kiinteä -suhde.....	12
3.1.3	Toistouutto	13
3.2	Haihtumaton orgaaninen kokonaishiili	13
4	LIUKOISEN ORGAANISEN KOKONAISHIILEN MÄÄRITYS	15
4.1	Esivalmistelut ja yleiset menetelmät.....	15
4.2	Redox-uutto	17
4.3	Neste/kiinteä -uutto	18
4.4	Toistouutto.....	19
4.5	Haihtumattoman orgaanisen kokonaishiilen määrittäminen	20
5	TULOKSET.....	22
5.1	Tulosten käsittely	22
5.1.1	Haihtumaton orgaaninen kokonaishiili uuttoliuoksessa	22
5.1.2	Haihtumaton orgaaninen kokonaishiili savessa	24
5.2	Uuttokokeet	24
5.2.1	Redox-uutto	25
5.2.2	Neste/kiinteä -uutto.....	27
5.2.3	Orgaanisen hiilen maksimiliukoisuus.....	28
6	POHDINTA	30
	LÄHTEET	33
	LIITTEET	35
	Liite 1. UNESCO:n kaava meriveden tiheydelle	35
	Liite 2. Uuttoliuoksen koostumus	38
	Liite 3. NPOC-tulosten käsittely - redox-uuton sarjan 1 savinäytteet.....	39
	Liite 4. Tulostenlasku NPOC savessa - redox-uuton sarjat 1 ja 2.....	40

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö on osa Tampereen teknillisellä yliopistolla toimivaa Formation and Transportation of Sulphides in Backfill and Buffer (FaTSu) -projektia, jonka tavoitteena on tutkia savien sisältämää orgaanista ainesta ja sulfaattia pelkistävien bakteerien kykyä käyttää sitä sulfidin muodostuksessa. Opinnäytetyön tavoitteena on määrittää liukoisen orgaanisen hiilen (DOC; Dissolved Organic Carbon) kokonaismäärä Na-bentoniitista. Tarkoituksena on tehdä uuttokokeita eri muuttujilla ja analysoida bentoniitista liunneen orgaanisen hiilen pitoisuus uuttokokeiden näytteistä TOC-analysaattorilla haihtumattoman orgaanisen kokonaishiilen (NPOC; Non-Purgeable Organic Carbon) menetelmällä.

Bentoniitti on pääosin savimineraaleista koostuvaa, hienojakoista ja kevyttä mineraaliseosta, joka sisältää pienissä määrin maasälpä, kalsiittia, kvartsia ja talkkia. Bentoniitin yleisimmät käyttötavat teollisuudessa perustuvat sen päämineraalin, montmorilloniitin, kemiallisiin ominaisuuksiin. Montmorilloniitilla on hilarakenteensa ansiosta paljon adsorboivaa pinta-alaa, hyvä pidätyskyky ja suuri kationinvaihtokapasiteetti. Hilan negatiivinen varaus mahdollistaa myös orgaanisten molekyylien adsorption. (Al-Ani & Sarapää 2008, 30; Chittamart 2018, 2.)

Uuttoon vaikuttavia tekijöitä ovat mm. pH, hapetus-pelkistyspotentiaali (redox), neste/kiinteä (L/S) -suhde, uuttoliuoksen konsentraatio ja uuttoaika (van der Sloot ym. 2003, 16–17). Opinnäytetyössä tutkittiin ensin redox-potentiaalin ja L/S -suhteen vaikutusta orgaanisen hiilen liukenemiseen. Käytettyjen menetelmien ja saatujen tulosten vertailun pohjalta valittiin edullisimmat olosuhteet ja soveltuvimmat käytännöt maksimi-liukoisuuden määrittämiseksi. Liukoisen orgaanisen hiilen pitoisuudeksi bentoniitissa määritettiin 79,3 mg/g. Tulos saatiin toistouutossa, kun kumulatiivinen L/S-suhde oli 718 l/kg. Uutto keskeytettiin aikataulullisista syistä ennen NPOC-kertymän tasaantumista. Saven todellinen NPOC-pitoisuus on siis todennäköisesti määritettyä korkeampi.

Opinnäytetyössä kertyi suuri määrä TOC-analysaattorin dataa ja punnituksiin sekä tulosten käsittelyyn liittyviä taulukoita. Kaikki data, laskut ja tulokset on luovutettu FaTSu-projektille ja opinnäytetyöhön on liitetty esimerkit analysaattorin datan ja muiden tulosten käsittelystä.

2 BENTONIITTI

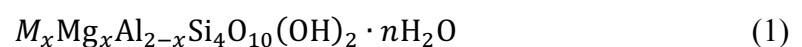
2.1 Koostumus ja rakenne

Bentoniitti koostuu suurimmaksi osaksi smektiittiryhmän mineraaleista, joista päämineeraalina on montmorilloniitti. Smektiitit ovat paisuvahilaisia Na, Ca, Mg, Fe ja Li-Al -verkkosilikaatteja, jotka voivat absorboida huomattavia määriä vettä, ja joista etenkin montmorilloniitilla on kyky kationinvaihtoon (Na⁺ ja/tai Ca²⁺) ympäristönsä kanssa. (Pusch 2002, 28; Al-Ani & Sarapää 2008, 62; Olin ym. 2011, 16.) Raudan, rikin sekä karbonaattien määrä lähtöaineessa näkyy etenkin sivumineraalien koostumuksessa. Sivumineraalien osuus bentoniitissa on noin 15–30 %. Suurin osa on kemiallisesti suhteellisen inerttejä, kuten silikaatit sekä maasälvät, mutta sivumineraaleilla voi myös olla vaikutus bentoniitin kemialliseen käyttäytymiseen. Tämä voi näkyä mm. esiintymisalueen pH:ssa, sähkönjohtavuudessa ja/tai hapetus-pelkistyspotentiaalissa. (Stumm & Sulzberger 1992; Olin ym. 2011, 16.)

Bentoniitin luontainen kosteusprosentti on jopa 30 %:n luokkaa, vaikka esiintymissä savi on kiinteää ja kovaa (Olin ym. 2011, 16). Savi kuitenkin menettää kykynsä absorboida vettä, mikäli sitä kuumennetaan yli kriittisen pisteen, joka savilaadusta riippuen on 105–390 °C välillä (Al-Ani & Sarapää 2008, 30). Na-bentoniitin pH on alueella 8–11, ja usein savella on hyvä puskurointikyky. Alkaliteettiin vaikuttavat saven sisältämät karbonaatit, rakenteeseen sitoutuneet hydroksyyli-ionit (OH⁻) ja montmorilloniitin tyyppi (Na⁺/Ca²⁺). (Pusch 2002, 86; Kaufhold ym. 2008, 338; Chittamart ym. 2018, 2.)

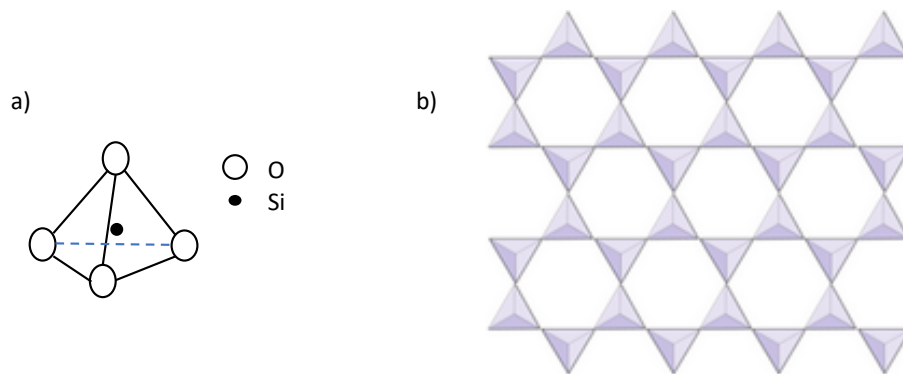
2.2 Montmorilloniitin ominaisuudet

Montmorilloniitti on smektiittiryhmän teollisesti merkittävin mineraali. Smektiitin kemiallinen kaava voidaan esittää muodossa



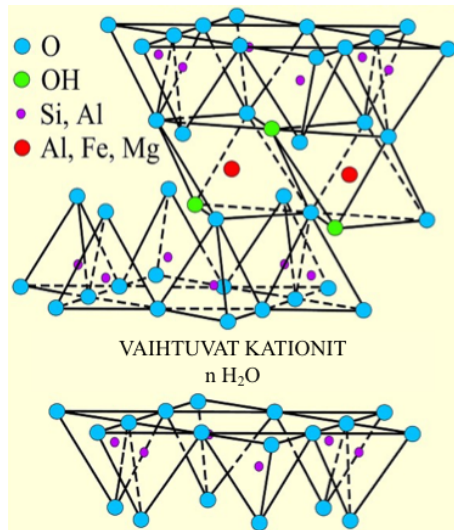
missä komponentti M kuvaa hilan kationisubstituutiota. Montmorilloniitissa M koostuu suurimmaksi osaksi Na^+ ja Ca^{2+} -kationeista, mutta myös K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} ja Fe^{3+} -katiooneita voi esiintyä. Kuivauksen jälkeen montmorilloniitin vesipitoisuus on noin 8–10 %, jolloin $n \approx 2$. Muut smektiittiryhmän jäsenet ovat nontroniitti ($M = \text{Fe}$), saponiitti (Mg), hekatoriitti (Li), saukoniitti (Zn), beidelliitti (Al) ja harvinaisempi volkonskoiitti (Cr). (MSA 2001; Al-Ani & Sarapää 2008, 16; Olin ym. 2011, 17.)

Montmorilloniitin, kuten muidenkin silikaattimineraalien, mineraalihilan perusrakenne on pii-happitetraedri (SiO_4^{4-}) (kuvio 1a). Verkkosilikaateissa tetraedrit muodostavat kovalenttisin sidoksin rakentuneen verkon, jonka silmäke koostuu kuudesta happiatomin välityksellä liittyneestä tetraedristä (kuvio 1b). (Mälkki 1998, 13; Olin ym. 2011, 17.)



KUVIO 1. a) Pii-happitetraedri b) Verkkosilikaattien tetraedriverkko (kuvio 1b: Earle n.d., muokattu)

Smektiiteissä kahta toisiaan vastakkain olevaa tetraedriverkkoa sitoo niiden väliin sijoittuneet alumiini- ja/tai magnesiumatomit, joita ympäröi kuusi happiatomia. Happiatomeista kaksi ovat alemman tetraedriverkon ja kaksi ylemmän tetraedriverkon vapaaksi jääneitä kärkiatomeja. Lisäksi rakenteeseen liittyy kaksi hydroksyylihapetta (OH^-), jotka sitoutuvat kovalenttisesti tetraedrien happiatomeihin ja tekevät kerroksen rakenteesta oktaedrisen. Tetraedristen (T) ja oktaedristen (O) kerrosten muodostamia TOT-levyjä sitoo toisiinsa vetysidokset sekä van der Waals -voimat. Levyjen pintavaraus on oktaedrikerroksen isomorfisen substituution seurauksena negatiivinen, mikä tekee hilan välitilasta vettä, kationeita ja orgaanisia yhdisteitä adsorboivan (kuvio 2). (Mälkki 1998, 13–14; Olin ym. 2011, 17–19.)



KUVIO 2. Montmorillonitiin hilarakenne (Grim 1968, muokattu)

Na-montmorillonitissa mineraalihilan välitilan pintavarausta tasapainottaa pääasiassa Na-kationit sekä yksi kerros vesimolekyylejä ja Ca-montmorillonitissa Ca-kationit ja kaksi vesikerrosta. Kationien koko ja varaus vaikuttavat mineraalin kationinvaihtokykyn sekä sen kykyyn absorboida vettä. Liuoksissa myös liuoksen sisältämät suolat ja niiden suhteelliset pitoisuudet vaikuttavat hilan välitilassa tapahtuviin reaktioihin. (Al-Ani & Sarapää 2008, 17, 30, 37; Karagüzel ym. 2010; Teich-McGoldrick ym. 2015.)

2.3 Orgaaninen aines bentoniitissa

Sedimentin sisältämä orgaaninen aines on peräisin sedimentoitumisvaiheen ajalta. Saveen voi sedimentoitumisympäristöstä jäädä kasveista ja eläimistä lähtöisin olevia makroskooppisia partikkeleita, mikro-organismeja ja niiden tuotteita sekä muita orgaanisia molekyylejä ja yhdisteitä. (Pusch 2002, 71.) Diageneesin eli sedimentin tiivistymisen ja kivistymisen aikana orgaaninen aines muokkaantuu voimakkaasti sekä fysikaalisissa että kemiallisissa prosesseissa, ja bentoniitissa se on enää heikosti kemiallisesti hajoavaa (Al-Ani & Sarapää 2008, 51; Marshall ym. 2015, 52). Marshall ym. (2015, 46) määrittivät erään Na-bentoniitin orgaanisen hiilen määräksi 0,11 % saveen kuivapainosta, mistä liukoista oli 6–8 %. Tämä vastaa 66–88 µg liukoista orgaanista hiiltä 1 g:ssa savea.

2.4 Orgaanisen aineen adsorboituminen

Huokoisen rakenteen ansiosta savissa on paljon adsorptiopinta-alaa. Partikkelivälien lisäksi adsorboitumista tapahtuu myös montmorilloniitin mineraalihilan välitilassa, ja usein hilassa tapahtuvat kationinvaihtoreaktiot ovat määräävin tekijä yhdisteiden adsorptiossa bentoniitissa. Muita mekanismeja orgaanisen aineen adsorboitumiseen mineraalipintoihin ovat ligandinvaihto, kationisillat, anioninvaihto sekä hydrofobiset ja van der Waals -vuorovaikutukset. Montmorilloniitissa hilan adsorptioreaktiot perustuvat suureksi osaksi mineraalihilan pysyvään negatiiviseen varaukseen. Monet orgaaniset ja bioorgaaniset molekyylit, kuten dikvatti, parakvatti, s-triatsiini sekä jotkin reovirukset ja proteiinit, käyttäytyvät kationien tapaan, ja adsorboituvat siksi helposti saveen. (Arnarson & Keil 2000, 310; Al-Ani & Sarapää 2008, 30, 33.)

3 ANALYYSIMENETELMÄT

3.1 Uttomenetelmät

Kiinteä-nesteuutoissa käytetään sekä staattisia (redox- ja L/S-uutot) että dynaamisia (toistouutto) uuttomenetelmiä. Staattinen uutto, missä uuttoliuos ei uuton edetessä vaihdu, perustuu riittävään uuttoaikaan ja kemiallisen tasapainon saavuttamiseen yhden uuttoerän aikana, mikä tulee ottaa huomioon sekä uuton suunnittelussa että tulosten tulkinnassa. Uuttoastioiden sekoittamisella voidaan varmistaa jatkuva kontakti uuttoliuoksen ja uutettavan materiaalin välillä. (Tiwari ym. 2015, 524–525, 527.)

Liukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat mm. pH, aika, L/S-suhde, redox-potentiaali, lämpötila sekä uuttoliuoksen konsentraatio ja koostumus (van der Sloot ym. 2003, 21; Tiwari ym. 2015, 525). Opinnäytetyössä tutkitaan L/S-suhteen ja redox-potentiaalın vaikutusta orgaanisen hiilen liukenemiseen bentoniitista. Staattisten uuttokokeiden perusteella valitaan menetelmä ja olosuhteet liukoisen orgaanisen kokonaishiilen määrittämiseen, mikä tapahtuu toistouutolla.

Uuttoliuoksen koostumus (taulukko 1) perustuu arvioon vähäsuolaisesta kalliopohjavedestä Lounais-Suomen alueella (kairareikä OL_KR4_81_1). Laimeaa, TDS (Total Dissolved Solids) noin 1 g/l, karbonaattirikasta pohjavettä voi esiintyä alueella aina seuraavaan jäätikön sulamiskauteen asti, jolloin pohjaveden suolapitoisuuden on arvioitu laskevan alle 1 g/l. (Hellä ym. 2014, 62, 66–69.) Laimea (TDS 1,1 g/l) uuttoliuos valittiin opinnäytetyöhön projektin aiempien vaiheiden perusteella, koska sen havaittiin liuottavan orgaanista hiiltä vahvaa (TDS 11 g/l) vertailuliuosta enemmän. Karbonaatit jätettiin pois uuttoliuksesta bikarbonaattireagenssin aiheuttaman korkean NPOC-taustan vuoksi. Laimeasta uuttoliuksesta käytetään opinnäytetyössä nimitystä TDS1-liuos.

TAULUKKO 1. Kalliopohjaveden (OL_KR_81_1) ja uuttoliuoksen koostumukset (TDS, liukoinen kiintoaine; Alk., alkaliteetti)

	OL_KR4_81_1	Uuttoliuos (TDS1)	
	mg/l	mg/l	mmol/l
TDS (g/l)	1,1	1,1	
Alk. (HCO ₃)	279	-	-
SO ₄ ²⁻	92	92	0,958
Cl ⁻	351	351	9,901
Na ⁺	302	302	13,136
K ⁺	9,7	9,7	0,248
Ca ²⁺	54	54	1,347
Mg ²⁺	18	18	0,740
Si ²⁺	0,5	0,5	0,006
SiO ₂	12	-	-
Mn ²⁺	0,19	-	-
Fe	0,45	-	-
S ²⁻ tot	0,01	-	-
F ⁻	0,6	0,6	0,032
Br ⁻	1,4	1,4	0,018
NH ₄ ⁺	0,75	0,75	0,042
PO ₄ ³⁻	0,16	-	-
B ³⁺	0,29	0,29	0,027

Uuttoliuoksen tiheys ρ lasketaan UNESCO:n meriveden tiheyden kaavalla

$$\rho = \frac{\rho(S, T, 0)}{1 - \frac{p}{K(S, T, p)}} \quad (2)$$

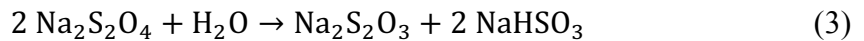
missä p on paine, S liuoksen suolaisuus välillä $0 < S < 42$ PSU, T liuoksen lämpötila välillä $0 < T < 40^\circ\text{C}$, $\rho(S, T, 0)$ liuoksen tiheyden moduuli normaali ilmanpaineessa ja $K(S, T, p)$ liuoksen puristuvuuden moduuli (Massel 2015, 153–156). Kaavan käyttöön liittyy useita vakioita, jotka esitetään liitteessä 1.

3.1.1 Hapetus-pelkistyspotentiaali

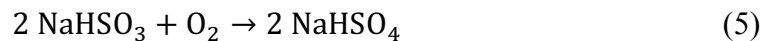
Happi kuluu nopeasti maa- ja kallioperässä sekä biologisissa että geokemiallisissa prosesseissa, minkä seurauksena olosuhteet kallioperässä ovat hapettomat. Laimean kalliopohjaveden redox-potentiaali (E_h) vaihtelee -224 mV ja -290 mV välillä. (Hellä ym. 2014, 22–23, 32–34, 62, 70.) Redox-potentiaalin vaikutus orgaanisen hiilen

liukenemiseen tutkitaan redox-säädelyn uuton avulla. Analyysin tulosten pohjalta päätetään muissa uutoissa käytettävät menetelmät hapettomuuden suhteen.

Uuttoliuoksen redox-potentiaali säädetään matalaksi poistamalla happea liuoksesta kuplittamalla sitä typellä (N₂) sekä käyttämällä pelkistintä. Redox-uutossa käytettävä natrium-ditioniitti (Na₂S₂O₄) on voimakas pelkistin, jonka hajoamista veteen voidaan kuvata karkeasti hapettomissa olosuhteissa kaavalla 3 ja hapellisissa olosuhteissa kaavalla 4.



Reaktioon vaikuttaa myös liuoksen pH. Hapellisissa olosuhteissa sulfiitti hapettuu edelleen sulfaatiksi kaavan 5 mukaan.



Na-ditioniitti hajoaa vesiliuoksessa nopeasti, etenkin hapellisissa olosuhteissa. Liuos on säilytettävä viileässä valolta suojattuna ja voimakkaan pelkistysreaktion saavuttamiseksi on käytettävä aina tuoretta liuosta. (OECD 2004.)

3.1.2 Neste/kiinteä -suhde

Uuttoliuoksen tilavuuden ja kiinteän näytteen massan suhde vaikuttaa oleellisesti liukenemiskäyttäytymiseen. Suhde vaikuttaa mm. uuttoliuoksen ja uutettavan materiaalin kontaktiin (reaktiopinta-ala, tasalaatuisuus) sekä tarvittavaan uuttoaikaan. L/S-suhteen vaikutusta orgaanisen hiilen liukenemiseen bentoniitista tutkitaan valitulla L/S-alueella (5–300 l/kg). Alue on tarkoituksellisen laaja, jotta mahdolliset erot saadaan näkyviin ja hyödynnettyä maksimiliukoisuuden määrittämisessä. Pienien L/S-suhteiden osalta valintaa rajoitti faasien erottuvuus käytetyillä menetelmillä. Projektin aikaisemmissa uuttokokeissa käytetty L/S-suhde on 40 l/kg.

3.1.3 Toistouutto

Maksimimäärä liukoista ainetta saadaan uutettua näytteestä dynaamisella uutolla. Käytetyssä menetelmässä uuttoliuoksen annetaan reagoida näytteen kanssa vähintään 18 tuntia, minkä jälkeen faasit erotetaan ja mahdollisimman suuri osa uuttoliuoksesta vaihdetaan, jolloin tasapaino saadaan jokaisen vaihdon jälkeen siirtymään kohti liukenemistä. Tulokset lasketaan kumulatiivisesti uuton edetessä.

3.2 Haihtumaton orgaaninen kokonaishiili

NPOC-menetelmä on yksi yleisimmistä vesinäytteiden orgaanisen kokonaishiilen määrittämiseen käytetyistä menetelmistä. NPOC-menetelmällä saatua tulosta käytetään etenkin ympäristö- ja vesianalytiikassa kuvaamaan orgaanista kokonaishiiltä, sillä näissä näytteissä veden sisältämä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrä on pieni. Tulos kuitenkin saattaa erota menetelmistä, joissa orgaaninen hiili lasketaan kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen erotuksesta. (Total Organic Carbon Analyzer 2006, 298, 300.)

Analyysin periaate

Suolahapolla happamaksi, pH 2–3, tehtyä vesinäytettä kuplitetaan puhdistetulla ilmalla, jolloin epäorgaaninen hiili poistuu näytteestä hiilidioksidina. Epäorgaanisen hiilen poiston jälkeen näyte johdetaan hapetuskatalyytillä täytettyyn polttoputkeen ja kuumennetaan 680 °C lämpötilaan, jolloin näytteessä jäljellä oleva orgaaninen hiili vapautuu hiilidioksidina. Polttotuotteena syntynyt kaasu jäähdytetään ja kuivataan, ja siitä poistetaan halogeenit ennen detektoria. Hiilidioksidi tunnistetaan NDIR (Non-Dispersive Infrared) -kaasu analysaattorilla. NDIR tuottaa analogisen signaalin, jonka piikin pinta-ala on suhteessa näytteen sisältämään hiilen määrään. (Total Organic Carbon Analyzer 2006, 296, 298.)

Tulosten käsittely

NPOC-tuloksilla on käytetyllä analysaattoriolla taipumus laskea ajon edetessä. Nämä pitkän ajoajan, automaattilaimennusten ja taustan aiheuttamat häiriöt korjataan tulosten käsittelyssä. Korjaukset tehdään ajamalla sekä NPOC-ajon alussa että lopussa yksi UHP-vesinäyte jokaista analyysissä käytettävää laimennuskerrointa kohden. Laimennuskerroinnäytteiden tuloksista lasketaan ajan/ajopaikan x ja pitoisuuden y suhteen suora,

$$y = k \cdot x + b \quad (6)$$

jonka avulla saadaan laskettua kullekin ajan hetkelle tarvittava mittaustuloksesta vähennettävä korjaus.

4 LIUKOISEN ORGAANISEN KOKONAISHIILEN MÄÄRITYS

4.1 Esivalmistelut ja yleiset menetelmät

Välineiden esivalmistelut

Kaikki NPOC-analysoitavien näytteiden käsittelyyn ja valmistukseen käytetyt lasitavarat hehkutettiin 450–500 °C lämpötilassa vähintään 2 tuntia orgaanisen hiilen poistamiseksi. Hehkutusta kestävämmät astiat, kuten sentrifugiputket, muovilusikat ja pipetinkärjet, happopestiin 1 M suolahapossa vähintään yön yli, huuhdeltiin huolellisesti UHP (Ultra High Purity) -vedellä ja annettiin kuivua ennen käyttöä. NPOC-näytteenottoon käytettävät ruiskut ja 0,45 µm suodattimet huuhdeltiin n. 75 ml:lla 60 °C UHP-vettä.

Uuttoliuos

Tarvittavat reagenssit laskettiin taulukon 1 perusteella (laskut liitteessä 2). TDS1-liuos valmistettiin taulukon 2 mukaisesti kahteen 2 l mittapulloon. Mikäli uutossa tarvittava liuostilavuus ylitti 4 l, huuhdeltiin mittapullo(t) erien välillä huolellisesti UHP-vedellä. Uutoissa käytetyt liuoserät merkittiin näytekohtaisesti ja jokaisesta liuoserästä määritettiin NPOC kontaminaation varalta. Varsinaisissa testeissä TDS1-liuos tyytettiin joko steriilin neulan tai hehkutetun lasisen Pasteur-pipetin avulla käyttäen kaasuvirrassa 0,2 µm suodatinta.

TAULUKKO 2. TDS1-liuoksen valmistus

Reagenssi	Kantaliuos			Laimennus		Uuttoliuos mg/l
	g	l	mg/l	V1 kantaliuos (ml)	V2 ml	
Na ₂ SO ₄	5,441	0,2	27206,41	10	2000	136,03
NaCl	26,115	0,2	130575,71	10		652,88
KCl	0,740	0,1	7397,80	5		18,49
CaCl ₂ · 2H ₂ O	7,923	0,2	39614,01	10		198,07
MgCl ₂ · 6H ₂ O	6,021	0,2	30107,02	10		150,54
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0,152	0,25	608,57	5		1,52
NaF	0,663	0,25	2652,00	1		1,33
NaBr	0,361	0,1	3605,66	1		1,80
NH ₄ Cl	0,445	0,1	4447,29	1		2,22
H ₃ BO ₃	0,664	0,2	3317,64	1		1,66

Saven kuiva-ainepitoisuus

Saven kuiva-ainepitoisuus (TS; Total Solids) määritettiin kuivaamalla savea esipunnitussa astiassa 105 °C lämpötilassa ensin yön yli, sitten ainakin tunti kerrallaan, kunnes painonmuutos kuivausten välillä oli alle 0,5 %.

Saven deoksygenointi

Savi deoksygenoitiin eli muutettiin hapettomaksi tyellä eksikaattorissa. Tarvittava määrä savea laitettiin eksikaattoriin, johon luotiin alipaine pumpun avulla. Eksikaattori täytettiin tyellä, ja varovaisen eksikaattorin kääntelyn jälkeen saven annettiin levätä noin tunnin verran, jonka aikana saven huokosissa ja huokosvedessä olevat happimolekyylit hakeutuivat tasapainotilaan typpi-atmosfääriin kanssa. Vakumointi, typetys ja tasoittuminen toistettiin vähintään viidesti, minkä jälkeen eksikaattori siirrettiin anaerobikaappiin.

Sentrifugointi

Anaerobisten erien kaasujen vaihtoa sentrifugoinnin aikana pyrittiin estämään käyttämällä kupurakorkkisia sentrifugiputkia, joissa korkin ja putken kosketuspinta-ala on tavallista suorakorkkista putkea suurempi. Muutoin käytettiin tavallisia putkia ja pulloja. Näytteitä sentrifugoitiin vähintään 30 minuuttia 11 600 x g:ssä.

Redox-potentiaali

Mittaukset tehtiin anaerobikaapissa WTW:n pH 315i -mittarilla ja Blueline 31 RX -elektrodilla. Elektroodin toiminta perustuu Ag/AgCl vertailuun.

NPOC

Näytteiden suodattamiseen käytetyt 0,45 µm suodattimet huuhdeltiin 5 ml:lla näytettä ennen näytteen suodatusta. Analyysiin valmistettiin yhdestä uuttopullosta kaksi rinnakkaista 20 ml näytettä. Näytteiden laimennukset laskettiin oletusarvoista, ja ne huomioitiin tulosten käsittelyssä. Haihtumattoman orgaanisen hiilen määrä analysoitiin Shimadzun Ordior TOC-V_{CPH} -analysaattorilla, jossa oli käytössä Shimadzun P/N 630-00996 (Lot 0038) korkean herkkyuden katalyytti. Näytteenäyttö, suolahapon lisäys ja näytteen laimennus tapahtuivat automaattisesti Ordior ASI-V -näytteenäyttäjällä.

pH

NPOC näytteiden pH:ta seurattiin mittaamalla se näytteenoton yhteydessä. Käytetyt mitauslaitteet ja -astiat vaihtuivat osin projektin edetessä.

4.2 Redox-uutto

Pelkistimen vaikutus redox-potentiaaliin

Varsinaisissa uuttokokeissa käytettävä Na-ditioniitin määrä määriteltiin esikokein. Sarjan 1 hapettomat olosuhteet luotiin käyttämällä typetettyä uuttoliuosta ja suorittamalla mittaukset anaerobikaapissa. Sarjan 2 mittaukset tehtiin hapellisissa olosuhteissa ilman liuoksen typetystä. Esikokeissa käytettiin yksinkertaistettua uuttoliuosta (taulukko 3).

TAULUKKO 3. Yksinkertaistettu uuttoliuos

Kemikaali	c (mg/l)
Na ₂ SO ₄	119,5
NaCl	573,9
CaCl ₂ · 2H ₂ O	174,2
MgCl ₂ · 6H ₂ O	132,6

Na-ditioniitista valmistettiin 20 g/l liuos typetettyyn UHP-veteen anaerobikaapissa. Liuos siirrettiin panospulloon, joka suojattiin foliolla valolta. Liuos seiso huoneenlämmössä 2–3 vkr ennen esikokeiden suorittamista. Uuttoliuosta, V = 100 ml, typetettiin 10 minuutin ajan, minkä jälkeen se siirrettiin välittömästi anaerobikaappiin. Na-ditioniittia lisättiin 1. sarjassa 0,1 ml erissä ja 2. sarjassa 0,2 ml erissä suoraan uuttoliuokseen, liuos sekoitettiin ja redox-potentiaali mitattiin. Lisäyksiä jatkettiin, kunnes redox-potentiaalissa ei enää tapahtunut lisäyksen seurauksena suurta muutosta ja arvo alitti -450 mV.

Sentrifugoinnin vaikutus redox-potentiaaliin

Sentrifugoinnin vaikutusta redox-potentiaaliin tutkittiin kolmen sarjan avulla: anaerobinen (sarja 1), vertailu (sarja 2) ja hapellinen (sarja 3). Uuttoastioina käytettiin 120 ml panospulloja, jotka suljettiin tulppakorkein ja metallisulkimin. Uuttoliuoksen tilavuus oli 80 ml ja savea lisättiin 2,2 g. Esikokeissa käytetty savi ei ollut deoksygenoitua. Sarja 1 tehtiin hapettomissa olosuhteissa ja uuttoliuoksen redox-potentiaali säädettiin ennen savea lisäystä noin -400 mV:iin. Uuttoliuosta typetettiin 25 min, jonka jälkeen uuttoastian kaasutilaa typetettiin 10 min. Astiat siirrettiin anaerobikaappiin, jossa liuokseen lisättiin 0,5 ml 20 g/l Na-ditioniittia sekä savi. Sarjassa 2 uuttoliuosta typetettiin 50 min ja uuttoastian kaasutilaa 20 min. Hapellinen savi lisättiin uuttoastiaan typpivirran alla huoneilmassa. Sarjan 2 menetelmä vastasi projektissa aiemmin toteutettua menetelmää ja sarja 3 oli hapellinen. Näytteet siirrettiin sekoittajalle tunniksi (200 rpm). Sarjojen 1 ja 2 näytteet

siirrettiin sentrifugiputkiin anaerobikaapissa ja sarjan 3 huoneilmassa. Redox-potentiaalit mitattiin ennen ja jälkeen sentrifugoinnin em. kaasu ympäristöissä.

Koejärjestely

Sarjojen teemat pysyivät samoina kuin sentrifugoinnin vaikutusta arvioivassa esikokeessa: sarja 1 on anaerobinen, sarja 2 on vertailusarja ja sarja 3 on hapellinen. Esikokeista poiketen työssä käytettiin TDS1-liuosta eikä yksinkertaistettua uuttoliuosta ja sarjassa 1 käytettiin deoksygenoitua savea. Lisäksi uuttoastioina käytettyjen 120 ml panospullojen tulppia keitettiin hapen poistamiseksi 10 min UHP-vedessä, johon johdettiin typpivirta. Koetta varten valmistettiin uusi 20 g/l Na-ditioniittiliuos, jonka sisältämä NPOC määritettiin TOC-analysaattorilla.

Kuhunkin kolmeen sarjaan valmistettiin neljä rinnakkaista näytettä ja neljä nollanäytettä. Uuttoliuoksen tilavuus näytteessä oli 80 ml ja saven massa 2,2 g (kuivamassa 2,0 g), jolloin L/S-suhteeksi saatiin 40 l/kg. Uuttoliuos punnittiin panospulloihin analyysivaa'alla. Liuoksia tyytettiin 45 min ja pullojen kaasutilaa 20 min. Sarjan 1 pullo siirrettiin tulpilla suljettuina anaerobikaappiin. Kaapissa liuoksiin lisättiin 200 µl (0,25 til-%) tuoretta Na-ditioniittiliuosta, jonka pelkistysteho varmistettiin vielä ylimääräisellä rinnakkaisella näytteellä. Viimeiseksi lisättiin deoksygenoitu savi. Sarjan 2 pulloihin savi lisättiin typpivirran alla huoneilmassa ja sarjan 3 pulloihin ilman typpivirtaa. Pullo jätettiin inkuboitumaan huoneenlämpöön sekoittajalle viikoksi.

Näytteenottopäivänä (T8) sarjojen 1 ja 2 pullo avattiin anaerobikaapissa, missä n. 50 ml näytettä siirrettiin sentrifugiputkiin. Sarjan 3 näytteet käsiteltiin huoneilmassa. Sentrifugoinnin jälkeen sarjojen 1 ja 2 käsittely jatkui anaerobikaapissa ja sarjan 3 huoneilmassa. NPOC-näytteet kerättiin ruiskuilla ja suodatettiin TOC-putkiin. Redox- ja pH-näytteet laskettiin suodattamattomina koeputkiin.

4.3 Neste/kiinteä -uutto

Uuton kuusi sarjaa (L/S 5, 15, 40, 75, 150 ja 300) valmistettiin neljällä rinnakkaisella näytteellä. Lisäksi valmistettiin neljä nollanäytettä. Saven kuivapaino (dw) ja huokosveden määrä laskettiin märkätainosta (ww) kuiva-ainepitoisuuden $TS = 90,72\%$ perusteella (taulukko 4).

TAULUKKO 4. Uuttokokeen L/S-suhteet (ww, märkápaino; dw, kuivapaino)

Sarja	Savi			Huokosvesi g	TDS1		Neste yht. l	L/S l/kg
	L/S	ww (g)	dw (g)		dw (kg)	ml		
0	0,00	0,00	0,000	0,00	90	0,090	0,090	0,00
5	99,00	90,00	0,090	9,00	450	0,450	0,459	5,10
15	11,00	10,00	0,010	1,00	150	0,150	0,151	15,10
40	5,50	5,00	0,005	0,50	200	0,200	0,201	40,10
75	5,50	5,00	0,005	0,50	375	0,375	0,376	75,10
150	5,50	5,00	0,005	0,50	750	0,750	0,751	150,11
300	5,50	5,00	0,005	0,50	1500	1,500	1,501	300,12

Sarjojen 5–150 TDS1-liuokset punnittiin Pyrex-pulloihin 0,01 g tarkkuudella ja sarjan 300 liuokset 0,1 g tarkkuudella. Liuokset typetettiin suhteella ≥ 60 min/l TDS1, kaikkia typetettiin kuitenkin vähintään 20 min. Pullon kaasutilaa typetettiin 20 min. Savi lisättiin pulloihin typpivirran alla, ja pullot suljettiin tiivisterenkaan kanssa. Manuaalisen sekoittamisen jälkeen sarjat 40, 75, 150 ja 300 jätettiin inkuboitumaan sekoittajalle 180 rpm ja sarjat 0, 5 ja 15 sekoittajalle 250 rpm huoneenlämpöön viikoksi.

Näytteenotto tapahtui seitsemäntenä päivänä (T7). Sarjan 5 näytteet kaavittiin uuttopulosta lusikalla 50 ml sentrifugiputkiin. Muiden sarjojen näytteet kaadettiin putkiin huolellisen sekoittamisen jälkeen. Sarjat 5 ja 15 sentrifugoitiin muista poiketen 2 kertaa. Tästä huolimatta sarjan 5 näytteistä ei saatu suodatettua kahta rinnakkaisista näytettä NPOC-analyysiin, ja yhdestä rinnakkaisesta uuttonäytteestä ei saatu NPOC-näytettä lainkaan. Uutosten pH:t mitattiin LAQUA Twin pH-mittarilla.

4.4 Toistouutto

Kokeen sarjat nimettiin lähtötilanteen L/S-suhteen mukaisesti: sarja 80 ja sarja 15. Sarjat valmistettiin neljällä rinnakkaisella näytteellä ja molemmille sarjoille tehtiin omat neljä nollanäytettä. Aloituksen tavoitemäärät (taulukko 5) laskettiin edellisen kokeen tapaan.

TAULUKKO 5. Toistouuton sarjat (ww, märkápaino; dw, kuivapaino)

Sarja		Savi			Huokosvesi	TDS1		Neste yht.	L/S
L/S	Näyte	ww (g)	dw (g)	dw (kg)	g	ml	l	l	l/kg
80	Nolla	0,0000	0,0	0,0000	0,00	40	0,04	0,0400	0,0
80	Savi	0,5501	0,5	0,0005	0,05	40	0,04	0,0401	80,1
15	Nolla	0,0000	0,0	0,0000	0,00	150	0,15	0,1500	0,0
15	Savi	11,0011	10,0	0,0100	1,00	150	0,15	0,1510	15,1

Sarjassa 80 uuttoaastioina käytettiin 50 ml sentrifugiputkia ja sarjassa 15 500 ml sentrifugipulloja. TDS1-liuos tyytettiin ja punnittiin uuttoaastioihin. Saven lisäyksen jälkeen astioiden kokonaispaino merkittiin ylös ja näytteet jätettiin inkuboitumaan sekoittajalle 200 rpm yön yli. Sarjan 80 putket asetettiin sekoittajalle telineessä vaakatasoon. Sarjan 15 pullot inkuboitettiin pystyasennossa.

Sarjan 15 näytteet sentrifugoitiin 60 min 11600 x G heikon erottumisen parantamiseksi. Sarjan 80 näytteiden sentrifugoinnissa ei ollut poikkeavaa. Näytteenottoruiskut huuhdeltiin pienellä määrällä näytettä ennen näytteenottoa. Sarjan 80 näytteet kerättiin uuttoputkista ruiskulla ja supernatantista dekantoiitiin n. 4 ml pH-näytteeksi koeputkeen. Loppu supernatantti hävitettiin. Sarjan 15 näytteistä dekantoiitiin n. 45 ml sentrifugiputkiin ja loppu supernatantti hävitettiin. Muista kokeista poiketen NPOC analysoitiin ilman rinnakkaisia näytteitä. Sarjassa 80 nollanäytettä kerättiin n. 30 ml ja sarjassa 15 n. 45 ml.

Astiat ja jäännös punnittiin ja tyytettyä TDS1-liuosta lisättiin siten, että kokonaismassa vastasi edellistä punnitusta. Uusi kokonaismassa merkittiin ylös. Savi irrotettiin astioiden seinämistä voimakkaasti ravistelemalla. Sarjan 2 näytteissä käytettiin apuna myös lasisia Pasteur-pipettejä. Näytteet jätettiin inkuboitumaan kuten edellä. Toistouuttoa jatkettiin päivittäin 16:n päivän ajan, vapaapäivät pois lukien.

4.5 Haihtumattoman orgaanisen kokonaishiilen määrittäminen

Kalibrointi

Kalibroinnin kantaliuos, ρ (org. C) = 1000 mg/l, valmistettiin standardin SFS-EN 1484 mukaisesti liuottamalla 2,1250 g kuivattua kaliumvetyftalaattia ($C_8H_5KO_4$) 1000 ml:aan UHP-vettä. Kantaliuoksesta tehtiin välilaimennus pitoisuuteen 100 mg/l, josta laimennettiin standardiliuos pitoisuuteen 5 mg/l. TOC-analysaattorin menetelmän injektoiden

määräksi asetettiin 5/7, kuplitusajaksi 4 min ja happolisäyksen osuudeksi 2 tilavuus-%. Standardiliuos (5 mg/l) laimennettiin analysaattorin automaattitoiminnolla pitoisuuksiin 0,1–1,0 mg/l asettamalla automaattilaimennuskertoimet (taulukko 6) analysaattorin ohjelmistoon.

TAULUKKO 6. Standardisuoran automaattilaimennukset

Standardipiste	$\rho_{\text{org. C}}$ (mg/l)	Laimennuskerroin
1	0,100	50
2	0,250	20
3	0,500	10
4	0,714	7
5	1,000	5

Analyysi

Näytteiden suodattamisen jälkeen putket suljettiin septallisilla korkeilla. Jokaiseen ajoon lisättiin alkuun neljä UHP-vesinäytettä hehkuttamattomiin TOC-putkiin laitteen tasapainottamista varten. Lisäksi sekä ajon alussa että lopussa ajettiin hehkutetuissa putkissa UHP-vesinäyte jokaisella ajossa käytetyllä laimennuskertoimella. Mikäli ajoon lisättiin näytteitä kesken analyysin, lisättiin suolahappo näytteisiin manuaalisesti.

5 TULOKSET

5.1 Tulosten käsittely

TOC-analysaattorin tuottama data muokattiin taulukkolaskentaohjelmassa. Analysaattorin piikin pinta-ala korjattiin laimennuskertoimien korjausnäytteiden avulla ja näytteen NPOC-pitoisuus laskettiin käyttäen korjattua pinta-alaa ja kalibrointisuoraa. Näytteen sisältämä NPOC muokattiin vastaamaan saven sisältämää NPOC:a ottamalla huomioon näytteen todellinen nestemäärä ja nollanäytteiden NPOC.

5.1.1 Haihtumaton orgaaninen kokonaishiili uuttoliuoksessa

Raakadata tuotiin taulukkolaskentaohjelmaan, missä näytteiden tarkimmat 5/7 injektiota valittiin jatkokäsittelyyn. Analysaattori teki 5–7 injektiota, kunnes tulosten pinta-alojen keskihajonta alitti 2 %. Mikäli tavoiteltavaa keskihajontaa ei saavutettu 7:llä injektiolla, valittiin jatkoon analysaattorin tarkimmat 5 injektiota. Koska UHP-veden piikin pinta-ala riippuu laimennuskertoimesta ja siitä, ajetaanko näyte ajon alussa vai lopussa, laskettiin ajon UHP-vesinäytteille kullekin laimennuskertoimelle suoran kulmakerroin ja y-akselin leikkauspiste käyttäen näytepaikkojen pinta-alojen keskiarvoa (taulukko 7).

TAULUKKO 7. Kalibrointiajon korjaussuoran laskeminen

Laimennuskerroin	\bar{x} (pinta-ala)		Kulmakerroin (k)	Leikkauspiste (b)
	$x = 16$	$x = 26$		
50	3,0308	3,3534	0,03226	2,51464
20	3,1898	3,3636	0,01738	2,91172
10	2,9156	3,201	0,02854	2,45896
7	2,6452	2,6546	0,00094	2,63016
5	2,9368	2,934	-0,00028	2,94128

Näytteiden pinta-alojen korjaus y laskettiin laimennuskertoimen korjaussuoran ja näytepaikan mukaan käyttäen suoran yhtälöä (yhtälö 6). Esimerkiksi näytteelle, jonka laimennuskerroin oli 50 ja näytepaikan numero 21 saatiin pinta-alan korjaukseksi

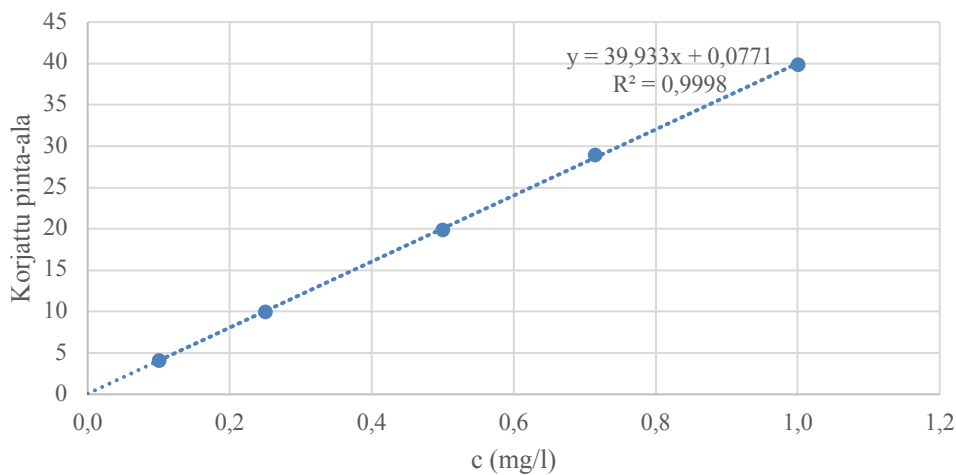
$$\begin{aligned}
 y &= 0,03226 \cdot 21 + 2,51464 \\
 &= 3,19210
 \end{aligned}$$

Kunkin laimennuskertoimen korjaus laskettiin käyttäen kyseisen suoran arvoja. Näytteiden pinta-alat korjattiin vähentämällä laskettu korjaus analysaattorin antamasta pinta-alasta (taulukko 8).

TAULUKKO 8. Standardiliuosten pinta-alojen korjaukset

n	c (mg/l)	Laimennuskertoimen	\bar{x} (pinta-ala)	Korjaus	Korjattu pinta-ala
1	0,100	50	7,2968	3,19210	4,1047
2	0,250	20	13,2940	3,29408	9,9999
3	0,500	10	22,9860	3,11538	19,8706
4	0,714	7	31,5920	2,65272	28,9393
5	1,000	5	42,7900	2,93428	39,8557

Korjatuista kalibroinnin standardipisteiden pinta-aloista luotiin suora (kuvio 3), jonka korrelaatiokertoimen neliöksi (R^2) saatiin 0,9998.



KUVIO 3. NPOC-analyysin standardisuora

Näytteen NPOC-pitoisuus laskettiin korjatun pinta-alan x sekä kalibrointisuoran yhtälön avulla, ja tulos kerrottiin laimennuskertoimella l (liite 3). Esimerkiksi redox-näytteen S2 MX-1 tulokseksi arvoilla $x = 17,0091$ ja $l = 2$ saatiin

$$\begin{aligned} \text{NPOC} &= 2 \cdot \frac{17,0091 - 0,0771}{39,933 \frac{1}{\text{mg}}} \\ &= 0,848 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \end{aligned}$$

5.1.2 Haihtumaton orgaaninen kokonaishiili savessa

Uuttoliuoksen todellinen määrä uuttonäytteessä saatiin lisäämällä saven sisältämä neste uuttoliuoksen punnittuun määrään. Uuttoliuoksen tiheys on normaalissa ilmanpaineessa huoneenlämmössä kaavalla 2 laskettuna 998,829 g/l. Saven kuivapaino laskettiin käytetyn saven TS-prosentin (taulukko 10) perusteella. Uuttoliuoksesta peräisin oleva NPOC laskettiin nollanäytteiden keskiarvosta ja uuttoaстиassa kokonaisuudessaan oleva NPOC näytteen korjatusta tuloksesta. Näiden erotuksesta saadaan savesta peräisin oleva orgaaninen hiili. Tulokset esitetään liuenneen orgaanisen hiilen ja saven massojen suhteena (liite 4). Taulukossa 9 on esitetty esimerkki laskun vaiheista redox-näytteelle S2 1.

TAULUKKO 9. Savesta liuenneen orgaanisen hiilen (NPOC) määrän laskeminen

Näyte	NPOC [mg/l]	\bar{x} (NPOC) [mg/l]	Uutto			
			Neste yht. V (ml)	Uuttoliuos m (g)	Uuttoliuos ^a V (ml)	Savi m (g dw)
S2 nolla		0,161			80,096	
S2 1	1,070		80,274	79,976	80,069	2,0

Näyte	Uuttoliuoksesta	Uuttoaстиassa yht.	Savesta	Saven sis hiili
	NPOC m (mg)	NPOC m (mg)	NPOC m (mg)	NPOC m (mg/g)
S2 1	0,013	0,086	0,073	0,037

^aUuttoliuoksen tiheys 998,829 g/l

5.2 Uuttokokeet

Kuiva-ainepitoisuudeksi (TS) määritettiin deoksygenoidulle savelle (SD1 ja 2) 91,98 % ja käsittelemättömälle savelle (S1 ja 2) 90,72 % (taulukko 10). Vastaavat kosteusprosentit (W) olivat 9,38 % ja 8,02 %.

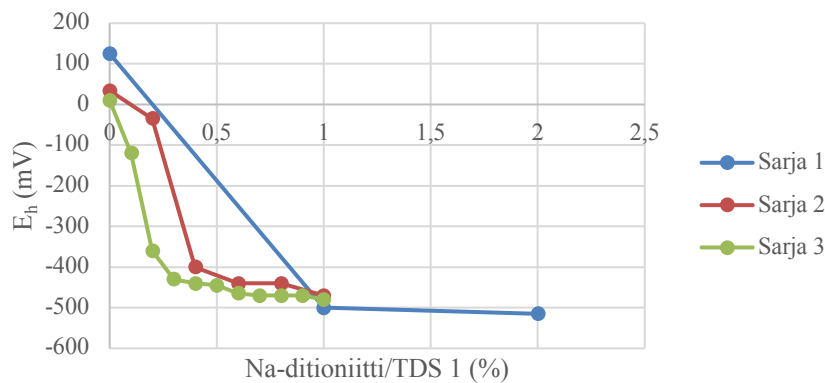
TAULUKKO 10. Saven kuiva-aine- ja kosteuspitoisuuden määrittäminen (ww, märkäpaino; dw, kuivapaino; TS, kuiva-ainepitoisuus; W, kosteuspitoisuus)

Savi	ww1 g	dw1 g	dw2 g	Muutos mg	\bar{x} (dm) g	TS %	W %
SD1	18,0134	16,6140	16,6116	2,4	16,6128	92,22	7,78
SD2	17,5895	16,1391	16,1377	1,4	16,1384	91,75	8,25
S1	10,4016	9,4356	9,4391	-3,5	9,4374	90,73	9,27
S2	10,7793	9,7782	9,7786	-0,4	9,7784	90,71	9,29

5.2.1 Redox-uutto

Esikokeet

TDS1-liuoksen redox-potentiaali saatiin esikokeissa laskemaan alle -400 mV lisäämällä 20 g/l Na-ditioniittiliuosta noin 0,5 % uuttoliuoksen tilavuudesta (kuvio 4). Sarjassa 1 lisäytilavuus oli 1,0 til-%, sarjassa 2 0,2 til-% ja sarjassa 3 0,1 til-%.



KUVIO 4. Riittävä redox-potentiaalin lasku (< -400 mV) saatiin lisäämällä 0,5 til-% 20 g/l Na-ditioniittiliuosta

Sentrifugointitestissä nollanäytteen redox-potentiaali pysyi ennallaan ja sarjojen muutokset pysyivät alueella 0–30 mV (taulukko 11).

TAULUKKO 11. Redox-potentiaali ennen (E_h1) ja jälkeen (E_h2) sentrifugoinnin

Sarja	Näyte	$E_h 1$ mV	$E_h 2$ mV
Hapeton	S1 1	20	15
	S1 2	10	5
Vertailu	S2 1	40	40
	S2 2	50	40
Hapellinen	S3 1	70	60
	S3 2	90	60
Nolla	0	120	120

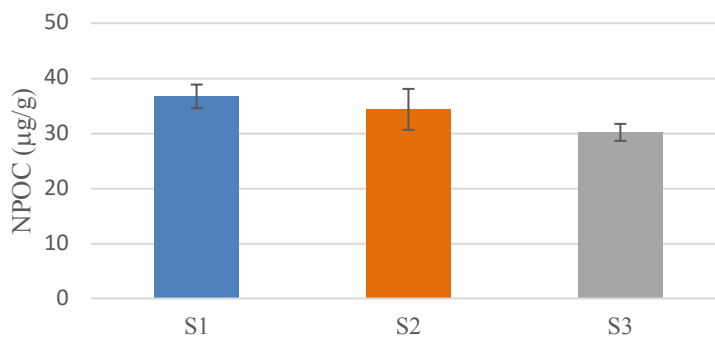
20 g/l Na-ditioniittiliuoksen NPOC-pitoisuus oli 1,557 mg/l, mikä tarkoittaa 200 µl li-säyksen nostavan 80 ml:n näytteen NPOC-pitoisuutta noin 0,004 mg/l (taulukko 12).

TAULUKKO 12. Na-ditioniittiliuoksen osuus NPOC:sta redox-näytteessä

c1 NPOC mg/l	V1 ml	V2 ml	c2 NPOC mg/l
1,557	0,2	80	0,004

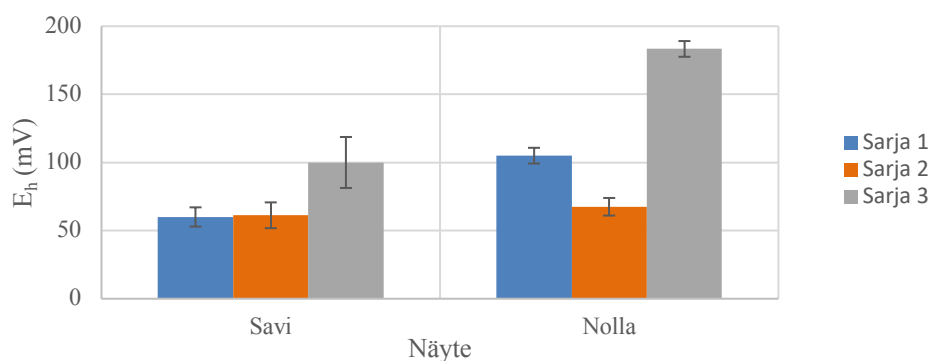
Uuttokoe

Sarjassa 1 savesta liukeni orgaanista hiiltä 37 $\mu\text{g/g}$, sarjassa 2 liukeni 34 $\mu\text{g/g}$ ja sarjassa 3 30 $\mu\text{g/g}$ (kuvio 5). Tulosten keskihajonnat olivat 2,2 $\mu\text{g/g}$, 3,7 $\mu\text{g/g}$ ja 1,5 $\mu\text{g/g}$.



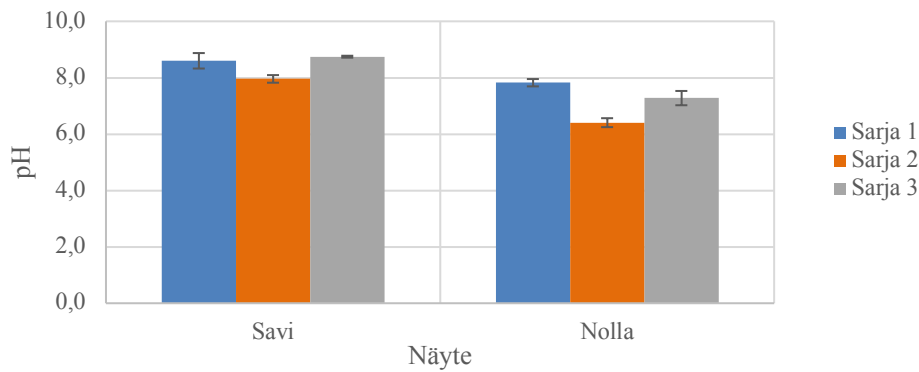
KUVIO 5. Redox-uuton NPOC-tulokset. Sarja 1 - hapeton, sarja 2 - vertailu, sarja 3 - hapellinen

Sarjan 1 savinäytteen redox-potentiaali nousi uuton aikana selkeästi positiiviseksi (60 mV), vaikka se säädettiin uuton alkaessa < -400 mV. Sarjan 2 savinäytteen redox-potentiaali oli alussa 20 mV, ja nousi uuton aikana 61 mV:iin. Sarjan 2 ja nollanäytteen redox-potentiaali pysyi sarjan 1 vastaavaa matalampana. Korkeimmat potentiaalit (savi 100 mV, nolla 183 mV) olivat odotetusti hapellisen sarjan 3 näytteillä (kuvio 6).



KUVIO 6. Uuttosarjojen redox-potentiaalit uuttojakson jälkeen

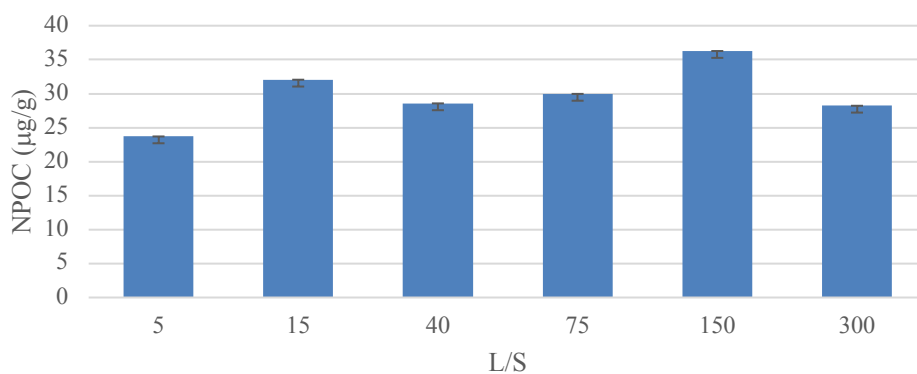
Sarjojen savinäytteiden pH-arvoissa ei ilmennyt suurta heittelyä. Savinäytteet olivat kaikki hieman emäksisiä (8,0–8,7), nollanäytteiden pH:t pysyivät lähempänä neutraalia (6,4–7,8) (kuvio 7).



KUVIO 7. Uuttosarjojen pH uuttojakson jälkeen

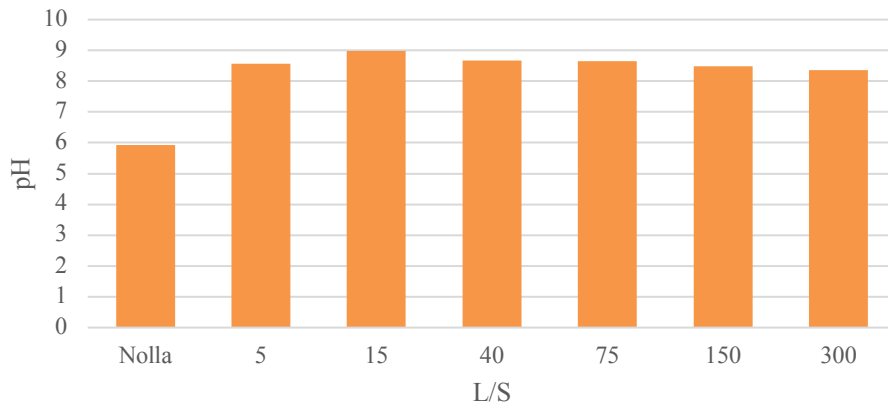
5.2.2 Neste/kiinteä -uutto

Erot sarjojen L/S 15–300 välillä olivat alle 10 µg/g, mutta sarjan L/S 5 tulos oli huomattavasti muita matalampi. Eniten orgaanista hiiltä (36,3 µg/g) määritettiin liuenneeksi L/S-suhteella 150 ja vähiten (23,7 µg/g) L/S-suhteella 5. Keskihajonnat olivat alle 0,006 µg/g (kuvio 8).



KUVIO 8. L/S-uuttonäytteiden NPOC-tulokset

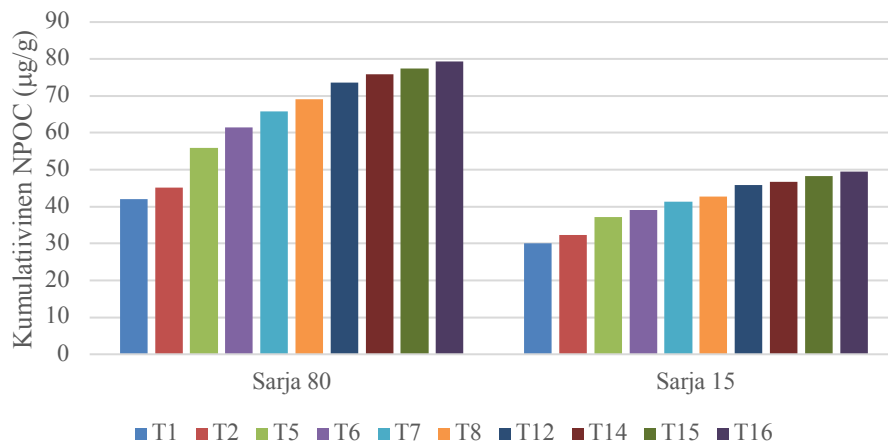
Savinäytteiden pH pysyi välillä 8–9, nollanäytteen pH oli noin 6 (kuvio 9).



KUVIO 9. L/S-uuttonäytteiden pH uuttojakson jälkeen

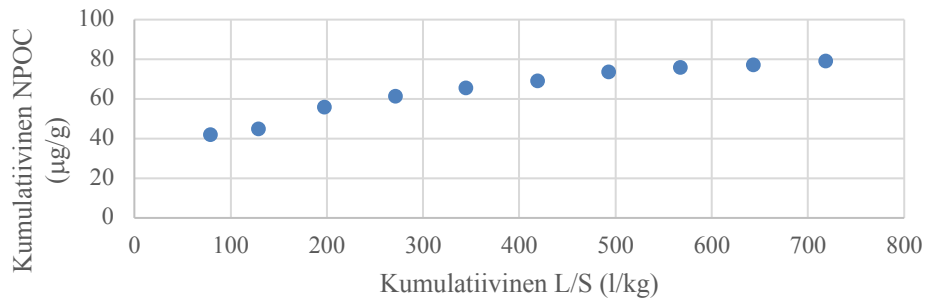
5.2.3 Organisen hiilen maksimiliukoisuus

Sarjassa 80 orgaanista hiiltä liukeni ensimmäisen vuorokauden aikana 42,1 $\mu\text{g/g}$. Sarjan 15 vastaava tulos oli 30,0 $\mu\text{g/g}$. Molempien sarjojen kumulatiiviset tulokset olivat koko tutkimusjakson ajan kasvavia (kuvio 10).



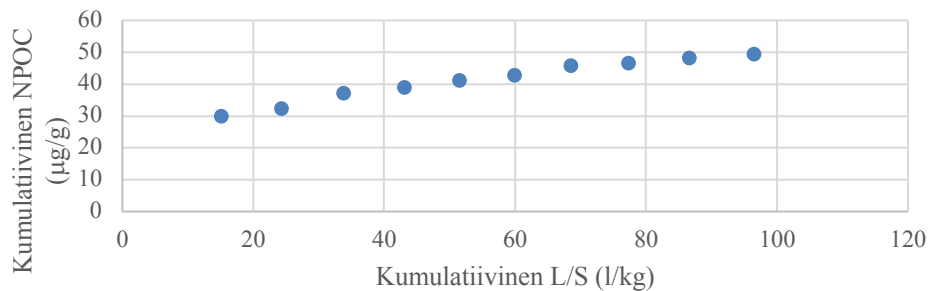
KUVIO 10. Toistouuton kumulatiiviset NPOC-tulokset ajan mukaan

Uuttoliuoksen vaihtuvuus sarjassa 80 oli n. 25–38 ml/uuttokierros, eli 63–95 % uuttoliuoksen kokonaistilavuudesta. Käytetyn uuttoliuoksen mukaan kumulatiivisesti laskettu L/S-suhde oli kokeen päättyessä 718 l/kg, jolloin saavutettiin myös sarjan maksimi NPOC-liukoisuus, 79,3 $\mu\text{g/g}$ (kuvio 11).



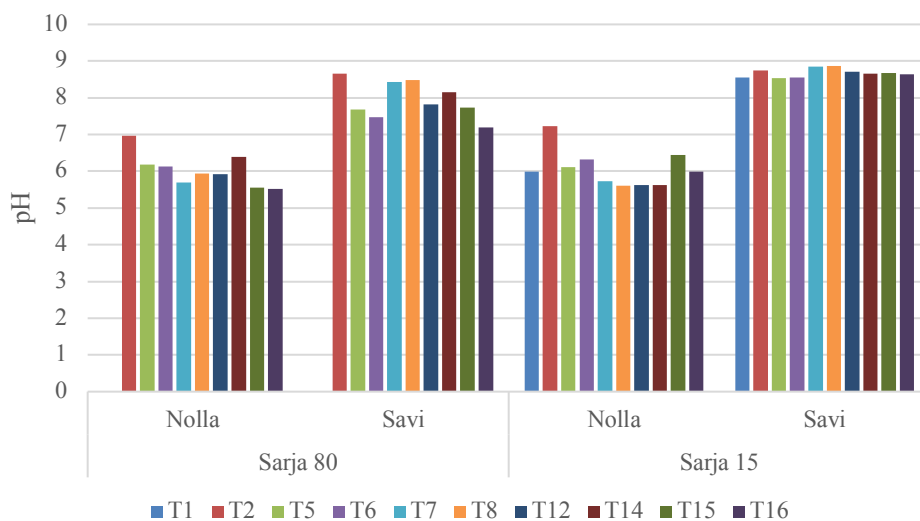
KUVIO 11. NPOC-tulokset ja kumulatiivinen L/S-suhde sarjassa 80

Sarjan 15 liuosvaihtuvuus oli n. 81–103 ml/uuttokierros, mikä oli 54–69 % uuttoliuoksen kokonaistilavuudesta. Sarjan korkein L/S-suhde oli 96 l/kg, jolloin orgaanista hiiltä oli liuennut savesta 49,5 µg/g (kuvio 12).



KUVIO 12. NPOC-tulokset ja kumulatiivinen L/S-suhde sarjassa 15

Sarjan 80 savinäytteiden pH:t vaihtelivat alueella 7,2–8,7. Sarjan 15 pH:t pysyivät välillä 8,5–8,9 (kuvio 13). Nollanäytteissä pH vaihteli jopa 1,5 yksikköä.



KUVIO 13. Toistouttonäytteiden pH

6 POHDINTA

Redox-uutto

Redox-uuton vertailusarjan (sarja 2) uuttomenetelmä vastasi projektissa aiemmin käytettyä: uuttoliuos tyytettiin, mutta savi oli hapellista. Sarjan 2 tulos poikkesi hapettoman sarjan (sarja 1) tuloksesta $-0,003$ mg/g ja täysin hapellisen sarjan (sarja 3) tuloksesta $+0,002$ mg/g. Sarjan 1 tulos oli siis 9 % sarjan 2 tulosta suurempi ja sarjan 3 vastaavasti 6 % sarjan 2 tulosta pienempi. Sarjan 3 tulos oli 17 % sarjan 1 tulosta pienempi. Sarjan 1 redox-potentiaalit olivat uuton aikana nousseet positiivisiksi ja sarjojen 1 ja 2 savinäytteiden redox-potentiaalit olivat uuton jälkeen lähes samat. Nollanäytteissä sarjan 1 redox-potentiaali oli huomattavasti sarjaa 2 korkeampi. Myös pH oli sarjan 2 näytteissä muita sarjoja matalampi. Na-ditioniitin vaikutusta orgaanisen hiilen liukenemiseen ei tunneta, mutta E_h - ja pH-arvojen perusteella voidaan päätellä reagenssin muuttavan uutto-olosuhteisiin myös muilla tavoin kuin pelkistämällä.

Redox-olosuhteiden ylläpidossa oli haasteita. Sarjan 1 näytteiden E_h -arvon voimakas nousu viittaa happikontaminaatioon uuton aikana, eikä tavoiteltu hapeton ympäristö siis toteutunut. Lisäksi Na-ditioniitin reaktiot saven kanssa ovat voineet vaikuttaa orgaanisen hiilen liukenemiseen. Vaikka sarjan 1 menetelmällä saatiin orgaanista hiiltä liukenemaan muita menetelmiä enemmän, jää epäselväksi, vaikuttivatko tulokseen muutkin tekijät kuin redox-potentiaali.

Lyhyempi uuttoaika voisi mahdollisesti ehkäistä myös happikontaminaatiota. Tämän lisäksi ainakin hapettomien näytteiden inkuboinnin voisi tehdä anaerobisessa tilassa. Redox-potentiaalin säätöön käytetty menetelmä vaatisi lisäperehtymistä, sillä Na-ditioniitin reaktiot uuttoliuksessa sekä orgaanisen hiilen liukenemisen suhteen jäävät tässä työssä tuntemattomiksi. Jatkomenetelmän valinta perustui tarpeeseen saavuttaa mahdollisimman suuri DOC-saanto mahdollisimman helposti ja vertailukelpoisesti. Hapettoman ja hapellisen sarjan välinen ero oli huomattavasti suurempi kuin vertailusarjan ero kumpaankaan edellä mainittuun. Tulospoikkeamien vertailun sekä käytännön toteutuksen perusteella työn jatkoon valittiin vertailusarjan (sarja 2) menetelmä. Lisäksi tällä menetelmällä saatavat tulokset olisivat vertailukelpoisia projektin aiempien uuttokokeiden tulosten kanssa.

Neste/kiinteä -uutto

L/S-uutossa käytetty menetelmä soveltui L/S-suhteille 15–150. Pienemmillä suhteilla näytteen homogenisointi ei onnistunut, ja suuremmilla taustan vaikutus ylikorostui. L/S 5 -näytteiden nestemäärä ei riittänyt tasaisen sekoitussuhteen saavuttamiseen. Näyte sakaantui nopeasti, eikä näytteessä voinut silmin havaita liikettä sekoittajalla. Kaikkia L/S 5 -näytteitä ei saatu kerättyä, eikä yhdestäkään saatu kahta rinnakkaista näytettä NPOC-ajoon.

Uuton NPOC-tuloksissa ei ollut nähtävillä selkeää trendiä orgaanisen hiilen liukenemisessä L/S-suhteen muuttuessa. Suurilla L/S-suhteilla näytteen DOC-pitoisuus on niin pieni, ettei sitä välttämättä pystytä erottamaan uuttoliuoksen DOC-pitoisuudesta. Uuttoliuoksen sisältämä tausta-DOC aiheutuu mm. reagenssien DOC-jäänteistä, ja se oli uuttokokeissa matalimmillaankin noin 0,1 mg/l. Montmorilloniitin rakenteesta johtuen savi voi joissakin tapauksissa jopa adsorboida uuttoliuoksen sisältämää orgaanista hiiltä. Näytteiden pH sarjoissa L/S 15–300 odotettavasti laskee L/S-suhteen kasvaessa, kun saven puskurikyky suhteessa nesteen tilavuuteen pienenee.

Toistouutto

Toistouutossa orgaanista hiiltä saatiin liukenemaan savesta enimmillään noin 80 µg/g, mikä vastaa Marshallin ym. (2015, 46) määrittämää pitoisuutta 66–88 µg/g. Saven NPOC-pitoisuuden voi kuitenkin odottaa olevan määritettyä korkeampi, sillä uuttoa ei ajanpuutteen vuoksi voitu opinnäytetyön aikana viedä loppuun. Myös L/S-NPOC-kuvaaja (kuvio 11) antaa viitteitä kasvun jatkumisesta. NPOC-kertymä kasvoi tasaisesti koko uuton ajan. Suurimmat hyppyt kasvussa korreloivat poikkeaviin uuttoaikoihin väleillä T2–T5 ja T8–T12.

Sarjassa 15 päästiin sarjan 80 aloituksen L/S-suhteeseen ajassa T14, jolloin kumulatiivinen NPOC oli kasvanut hieman sarjan 80 aloitusta korkeammaksi. Molemmissa sarjoissa saatiin siis L/S-suhteella ~80 NPOC-pitoisuudeksi yli 40 µg/g. Tulos on selkeästi L/S-uuton tuloksia (L/S 75 ~30 µg/g, L/S 150 ~36 µg/g) korkeampi. Tämä voi sarjan 80 perusteella viitata 7 vrk:n uuton olevan liian pitkä liukoisen orgaanisen hiilen uuttamiseen. Liukoisuusominaisuudet muuttuvat ympäristön olosuhteiden mukaan, ja olosuhteiden muuttuessa montmorilloniitissa voi tapahtua orgaanisen hiilen takaisinottoa.

Saven poistuminen toistojen yhteydessä voi pitkässä toistouutossa aiheuttaa vääristymää L/S-suhteeseen sekä NPOC-tuloksiin. Saven häviää pieniä määriä vanhan uuttoliuoksen dekantoinnin yhteydessä, sekä sarjassa 15 saven uuttoastian seinämästä irrotukseen käytetyn välineen mukana. Poistumien suuruus on hankalasti arvioitavissa etenkin, jos saven sitomaa nesteen määrää ei tunneta. Lyhyellä aikavälillä häviön määrä ei kuitenkaan vaikuta oleellisesti NPOC-tuloksiin.

Sarjan 80 pH-tuloksien heittely on mahdollisesti seurausta mittausastioiden vaihtamisesta. Matalampia tuloksia saatiin päivinä, jolloin mittausastioina käytettiin avaamattomasta tehtaasta pussista otettuja tai happopestyjä, vaikkakin huolellisesti huuhdeltuja, sentrifugiputkia. Muutoin astioina käytettiin lasisia koeputkia. Lisäksi riittämätön tai vaihteleva näytetilavuus mittausastiassa on voinut aiheuttaa pH-tulosten vaihtelua. Savinäytteessä myös L/S-suhteen kasvu saa pH:n laskemaan, kun saven puskuriominaisuudet heikkenevät uuton edetessä. Sarjan 15 mittaukset suoritettiin koko uuton ajan happopestyissä 50 ml sentrifugiputkissa, joten muutokset nollanäytteen pH:ssa eivät voi liittyä mittausastiaan, ja sarjan savinäytteen pH-arvot pysyivätkin tasaisina. T2 tulokset ovat sarjan 15 savinäytettä lukuun ottamatta poikkeavan korkeat, ja kyseessä voi olla mittausvirhe.

Toistouuton kesto vaikuttaa myös uutto-olosuhteiden muuttumiseen, kun uuttoliuos laimenee savesta liukenevien aineiden osalta joka toiston yhteydessä. Orgaanisen hiilen maksimiliukoisuuden määrittämiseksi uuttoa tulisi kuitenkin jatkaa, kunnes NPOC-kerätymä ei enää kasva.

LÄHTEET

- Al-Ani, T. & Sarapää, O. 2008. Clay and clay mineralogy. Physical – chemical properties and industrial uses. GTK raportti M19/3232/2008/41. Geologian tutkimuskeskus.
- Arnarson, T.S. & Keil, R.G. 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite. *Marine Chemistry* 71 (2000), 309–320.
- Chittamart, N., Tawornpruek, S., Ketrot, D., Aramrak, S., Chittamukul, K. & Sattapun, R. 2018. Utilization of Na-bentobite to Improve pH-buffering Capacity of Acid Sulfate Soils in Natural Gas Transmission Pipeline Rights-of-Way, Thailand. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 151 (2018) 012023. IOP Publishing.
- Earle, S. n.d. Silicate Minerals. Luettu 23.9.2018. <https://opentextbc.ca/geology/chapter/2-4-silicate-minerals/>
- Grim, R.E. 1968. Clay mineralogy. 2nd edition. New York: McGraw-Hill cop.
- Hellä, P., Pitkänen, P., Löfman, J., Partamies, S., Vuorinen, U. & Wersin, P. 2014. Safety Case for the Disposal of Spent Nuclear Fuel at Olkiluoto. Definition of Reference and Bounding Groundwaters, Buffer and Backfill Porewaters. Posiva Report 2014-04. Eurajoki: Posiva.
- Karagüzel, C., Çetinel, T., Boylu, F. Çinku, K. & elik, M.S. 2010. Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. *Applied Clay Science* 48 (2010), 398–404.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Koch, D. & Houben, G. 2008. The pH of Aqueous Bentonite Suspensions. *Clays and Clay Minerals* (2008) 56 (3): 338–343.
- Mineral Society of America (MSA). 2001. Volkonskoite. Luettu 10.7.2018. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/Volkonskoite.PDF>
- Marshall, M., McKelvie, J., Simpson, A. & Simpson, M. 2015. Characterization of natural organic matter in bentonite clays for potential use in deep geological repositories for used nuclear fuel. *Applied Geochemistry* 54 (2015), 43–53.
- Massel, S.R. 2015. *Internal Gravity Waves in the Shallow Seas*. Switzerland: Springer International Publishing.
- Mälkki, M. 1998. *Geologia, geokemia ja mineralogia: yleiset perusteet ja merigeologiset sovellutukset - kirjallisuusselvitys*. Merentutkimuslaitoksen raporttisarja MERI No. 34. Helsinki: Merentutkimuslaitos.
- OECD. 2004. Sodium Dithionite. SIDS Initial Assessment Report. Luettu 23.9.2018. <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/7775146.pdf>

Olin, M., Rasilainen, K., Itälä, A., Pulkkanen, V-M., Matuszewicz, M., Tanhua-Tyrkkö, M., Muurinen, A., Ahonen, L., Kataja, M., Kekäläinen, P., Niemistö, A., Laitinen, M. & Martikainen, J. 2011. Bentoniittipuskurin kytketty käyttäytyminen. PUSKURI-hankkeen tuloksia. VTT tiedotteita 2587. Kuopio: VTT.

Pusch, R. 2002. The Buffer and Backfill Handbook. Part 1: Definitions, basic relationships, and laboratory methods. Technical Report TR-02-20. Stockholm: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.

Stumm, W. & Sulzberger, B. 1992. The cycling of iron in natural environment: Considerations based on laboratory studies of heterogenous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (1992), 3233–3257.

Teich-McGoldrick, S.L., Greathouse, J.A., Jové-Colón, C.F. & Cygan, R.T. 2015. Swelling Properties of Montmorillonite and Beidellite Clay Minerals from Molecular Simulation: Comparison of Temperature, Interlayer Cation, and Charge Location Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (36), 20880–20891.

Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K. & Tamrakar, R.K. 2015. Suitability of leaching test methods for ash and slag: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 8 (2015), 523–537.

Total Organic Carbon Analyzer. 2006. TOC-V_{CPH/CPN} User Manual. Kyoto: Shimadzu Corporation.

van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Meeussen, J.C.L. & Dijkstra, J.J. 2003. Leaching Methods for Soil, Sludge and Treated Biowaste. ECN Environmental Risk Assessment. Draft version 2. Horizontal - 23. Luettu 24.9.2018. https://www.ecn.nl/docs/society/horizontal/hor_desk_23_leaching2.pdf

LIITTEET

Liite 1. UNESCO:n kaava meriveden tiheydelle

1 (3)

Appendix A Sea Water Density According to UNESCO Formula

Density of sea water for a given temperature T in the range $0 < T < 40$ °C, salinity S in the range $0 < S < 42$ PSU and pressure p is determined from the equation of state (UNESCO 1981):

$$\rho = \frac{\rho(S, T, 0)}{1 - \frac{p}{K(S, T, p)}} \quad (\text{A.1})$$

where $K(T, S, p)$ is module of sea water compressibility.

Sea water density is determined using the following algorithm:

- calculation of the SMOW density (*Standard Mean Ocean Water*):

$$\rho_{SMOW} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 \quad (\text{A.2})$$

where:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= 999.842\,594 \\ a_1 &= 6.793\,953 \times 10^{-2} \\ a_2 &= -9.095\,290 \times 10^{-3} \\ a_3 &= 1.001\,685 \times 10^{-4} \\ a_4 &= -1.120\,083 \times 10^{-6} \\ a_5 &= 6.536\,332 \times 10^{-9} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.3})$$

- calculation of sea water density at the normal atmospheric pressure (*normal atmosphere*) ($p = 0$):

$$\rho(S, T, 0) = \rho_{SMOW} + B_1S + C_1S^{1.5} + d_0S^2 \quad (\text{A.4})$$

with:

$$B_1 = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4 \quad (\text{A.5})$$

(jatkuu)

$$C_1 = c_0 + c_1T + c_2T^2 \quad (\text{A.6})$$

where:

$$\left. \begin{aligned} b_0 &= 8.2449 \times 10^{-1} \\ b_1 &= -4.0899 \times 10^{-3} \\ b_2 &= 7.6438 \times 10^{-5} \\ b_3 &= -8.2467 \times 10^{-7} \\ b_4 &= 5.3875 \times 10^{-9} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.7})$$

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= -5.7246 \times 10^{-3} \\ c_1 &= 1.0227 \times 10^{-4} \\ c_2 &= -1.6546 \times 10^{-6} \\ d_0 &= 4.8314 \times 10^{-4} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.8})$$

- determination of the compressibility module at pressure $p = 0$:

$$K(S, T, 0) = K_w + F_1S + G_1S^{1.5} \quad (\text{A.9})$$

coefficients K_w , F_1 and G_1 are given by:

$$K_w = e_0 + e_1T + e_2T^2 + e_3T^3 + e_4T^4 \quad (\text{A.10})$$

where:

$$\left. \begin{aligned} e_0 &= 19\,652.210\,000 \\ e_1 &= 148.420\,600 \\ e_2 &= -2.327\,105 \\ e_3 &= 1.360\,477 \times 10^{-2} \\ e_4 &= -5.155\,288 \times 10^{-5} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.11})$$

$$F_1 = f_0 + f_1T + f_2T^2 + f_3T^3 \quad (\text{A.12})$$

where:

$$\left. \begin{aligned} f_0 &= 54.674\,600 \\ f_1 &= -0.603\,459 \\ f_2 &= 1.099\,870 \times 10^{-2} \\ f_3 &= -6.167\,000 \times 10^{-5} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.13})$$

and

$$G_1 = g_0 + g_1T + g_2T^2 \quad (\text{A.14})$$

where:

$$\left. \begin{aligned} g_0 &= 7.9440 \times 10^{-2} \\ g_1 &= 1.6483 \times 10^{-2} \\ g_2 &= -5.3009 \times 10^{-4} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.15})$$

- determination of final compressibility module of the sea water:

$$K(S, T, p) = K(S, T, 0) + A_1 p + B_2 p^2 \quad (\text{A.16})$$

with:

$$A_1 = A_w + (i_0 + i_1 T + i_2 T^2) S + j_0 S^{1.5} \quad (\text{A.17})$$

$$A_w = h_0 + h_1 T + h_2 T^2 + h_3 T^3 \quad (\text{A.18})$$

where:

$$\left. \begin{aligned} h_0 &= 3.23990 \\ h_1 &= 1.43713 \times 10^{-3} \\ h_2 &= 1.16092 \times 10^{-4} \\ h_3 &= -5.77905 \times 10^{-7} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.19})$$

$$\left. \begin{aligned} i_0 &= 2.28380 \times 10^{-3} \\ i_1 &= -1.09810 \times 10^{-5} \\ i_2 &= -1.60780 \times 10^{-6} \\ j_0 &= 1.91075 \times 10^{-4} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.20})$$

and

$$B_2 = B_w + (m_0 + m_1 T + m_2 T^2) S \quad (\text{A.21})$$

where:

$$B_w = k_0 + k_1 T + k_2 T^2 \quad (\text{A.22})$$

with:

$$\left. \begin{aligned} k_0 &= 8.50935 \times 10^{-5} \\ k_1 &= -6.12293 \times 10^{-6} \\ k_2 &= 5.27870 \times 10^{-8} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.23})$$

$$\left. \begin{aligned} m_0 &= -9.9348 \times 10^{-7} \\ m_1 &= 2.0816 \times 10^{-8} \\ m_2 &= 9.1697 \times 10^{-10} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.24})$$

Liite 2. Uttoliuoksen koostumus

	M	uuttoliuos		reagenssi	mg/l	muut ionit	mg/l	yht
	g/mol	mg/l	mmol/l					mg/l
TDS (g/l)		1,1						1034
SO ₄ ²⁻	96,07	92	0,958	Na ₂ SO ₄	136,03	Na ⁺	44,03	
Cl ⁻	35,45	351	9,901					554,7
Na ⁺	22,99	302	13,136	NaCl	652,88	Cl ⁻	396,04	
K ⁺	39,10	9,7	0,248	KCl	18,49	Cl ⁻	8,79	
Ca ²⁺	40,08	54	1,347	CaCl ₂ *2H ₂ O	198,07	Cl ⁻	95,52	
Mg ²⁺	24,31	18	0,740	MgCl ₂ *6H ₂ O	150,54	Cl ⁻	52,50	
Sr ²⁺	87,62	0,5	0,006	SrCl ₂ *6H ₂ O	1,52	Cl ⁻	0,40	
F ⁻	19,00	0,6	0,032	NaF	1,33	Na ⁺	0,73	
Br ⁻	79,90	1,4	0,018	NaBr	1,80	Na ⁺	0,40	
NH ₄ ⁺	18,04	0,75	0,042	NH ₄ Cl	2,22	Cl ⁻	1,47	
B ³⁺	10,81	0,29	0,027	H ₃ BO ₃	1,66			

Liite 3. NPOC-tulosten käsittely - redox-uuton sarjan 1 savinäytteet

Batch	Sample Name	Inj. No.	Area	Auto. Dil.	Mean Area	Corrected area	NPOC [mg/l]	NPOC*Auto dil [mg/l]	Setup Average
2	mQ 1:2	2	3,048	2	2,7500				
	mQ 1:2	3	2,687	2					
	mQ 1:2	4	2,663	2					
	mQ 1:2	5	2,731	2					
	mQ 1:2	6	2,621	2					
3	S1 MX-1	2	27,270	2	25,3660	22,7054	0,567	1,133	1,063
	S1 MX-1	3	25,550	2					
	S1 MX-1	5	25,420	2					
	S1 MX-1	6	25,350	2					
	S1 MX-1	7	23,240	2					
4	S1 MX-2	3	26,970	2	24,3060	21,6901	0,541	1,082	
	S1 MX-2	4	26,470	2					
	S1 MX-2	5	23,190	2					
	S1 MX-2	6	22,140	2					
	S1 MX-2	7	22,760	2					
5	S1 MX-3	1	24,340	2	22,7740	20,2028	0,504	1,008	
	S1 MX-3	2	23,240	2					
	S1 MX-3	3	23,390	2					
	S1 MX-3	4	21,440	2					
	S1 MX-3	5	21,460	2					
6	S1 MX-4	2	23,470	2	23,1540	20,6276	0,515	1,029	
	S1 MX-4	3	24,290	2					
	S1 MX-4	4	23,720	2					
	S1 MX-4	5	23,000	2					
	S1 MX-4	6	21,290	2					
27	mQ 1:2	1	1,684	2	1,6322				
	mQ 1:2	2	1,572	2					
	mQ 1:2	3	1,649	2					
	mQ 1:2	4	1,642	2					
	mQ 1:2	5	1,614	2					

mQ Dilution/Sample no	Mean area		Slope	Intercept
	2	27		
2	2,7500	1,6322	-0,0447	2,7947

Dilution	Sample correction			
	3	4	5	6
2	2,6606	2,6159	2,5712	2,5264

Liite 4. Tulostenlasku NPOC savessa - redox-uuton sarjat 1 ja 2

Redox test				In the bottle				Originating from the leaching liquid	In the bottle, measured total	In the bottle, originated from clay	Carbon in clay		
Setup	Sample	NPOC [mg/l]	NPOC mean [mg/l]	Liquid total V (ml)	Leaching liquid m (g)	Leaching liquid ^a V (ml)	Clay ^b m (g dw)	NPOC m (mg)	NPOC m (mg)	NPOC m (mg)	NPOC m (mg/g)	NPOC mean m (mg/g)	NPOC mean m (µg/g)
1	S1-1	1,133	1,063	80,281	80,011	80,105	2,0	0,012	0,091	0,079	0,039	0,037	36,55
	S1-2	1,082	0,056	80,267	79,997	80,091	2,0	0,012	0,087	0,075	0,037	0,002154	
	S1-3	1,008		80,356	80,086	80,180	2,0	0,012	0,081	0,069	0,034		
	S1-4	1,029		81,083	80,812	80,907	2,0	0,012	0,083	0,072	0,035		
	S1 B-1	0,165	0,144										
	S1 B-2	0,131	0,028										
	S1 B-3	0,113											
	S1 B-4	0,170											
2	S2-1	1,070	1,015	80,274	79,976	80,069	2,0	0,013	0,086	0,073	0,037	0,034	34,36
	S2 2	0,884	0,093	80,317	80,018	80,112	2,0	0,013	0,071	0,058	0,029	0,003719	
	S2-3	1,091		80,211	79,913	80,007	2,0	0,013	0,088	0,075	0,037		
	S2-4	1,014		80,380	80,081	80,175	2,0	0,013	0,082	0,069	0,034		
	S2 B-1	0,151	0,161										
	S2 B-2	0,158	0,026										
	S2 B-3	0,138											
	S2 B-4	0,198											

^ap (TDS1) = 998,829 g/l, ^bTS (Clay) = 90,72 %