

LITIUMIN DISPERSIO RAPASAAREN
SPODUMEENIPEGMATIITTINEN SIVUKIVESSÄ
KESKI-POHJANMAALLA

Joonas Kurtti

Pro gradu –tutkielma
Oulu Mining School
Teknillinen tiedekunta
Oulun yliopisto
2018

TIIVISTELMÄ

Työssä tutkittiin litiumin dispersiota Keski-Pohjanmaan Kaustisen litiumprovinssiin kuuluvan Rapasaaren spodumeenipegmatiittiesiintymän sivukivissä. Spodumeenipegmatiitit synnyttävät ympärilleen volatiileista alkuaineista, kuten litiumista, rikastuneen dispersiokehän, jolloin ne muuttavat isäntäkiviään metasomaattisesti. Dispersiokehä havaitaan sivukiven taustapitoisuutta korkeampina litiumpitoisuuksina. Litiumpitoisuus sivukivessä on käänteisesti verrannollinen etäisyyteen pegmatiittijuonesta.

Työn tarkoituksena oli selvittää tutkimusalueen litiumin taustapitoisuus suprakrustisissa kivissä ja arvioida pegmatiitista sivukiveen siirtyneen litiumin määrää. Tutkimusaineisto kerättiin Rapasaaren esiintymän kairasydännäytteistä, ja näytteiden etäisyys pegmatiitista saatiin kairasydänraporteista. Näytteet analysoitiin käyttäen ICP-OES-menetelmää.

Litiumpitoisuudet esitettiin etäisyyden funktiona pegmatiitista ja saatua jakaumaa mallinnettiin diffuusiota kuvaavalla virhefunktion komplementin kaavalla. Kaavat sovitettiin tuloksiin ja siten kyettiin arvioimaan dispersioon kuluneen ajan ja diffuusiokertoimen suhdetta. Dispersiokehän muodostanutta fluidin pitoisuutta mallinnettiin pegmatiittijuonten sivukiven kontaktin näytteiden pitoisuuksien avulla.

Työn tulokset viittaavat Rapasaaren esiintymän reunaosien litiumista köyhtyneiden pegmatiittijuonien initiaalisiksi pitoisuuksiksi noin 5000-8000 ppm Li, joka vastaa mallinnettua fluidin pitoisuutta. Esiintymän pegmatiiteista voidaan tulosten perusteella arvioida siirtyneen litiumia sivukiveen keskimäärin 10-15%, vaikkakin joissakin yksittäisissä pegmatiittijuonissa lähes kaikki litium on siirtynyt sivukiveen. Lisäksi voidaan todeta dispersiokehän muodostuneen varsin nopeasti pegmatiittijuonen synnyn jälkeen diffuusiokertoimen ja ajan tarkastelun perusteella.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ

1. JOHDANTO	3
2. LITIUM JA SEN MALMIT.....	4
2.1. Litium.....	4
2.2. Litiumin esiintyminen	4
3. PEGMATIITIT	5
3.1. Graniittisten pegmatiittien luokittelu	6
3.2. Lähtösulat ja lähtögranitoidit	7
3.3. Pegmatiittien intruusiomekaniikka.....	7
3.4. Pegmatiitti-intruusion kiteytyminen ja jäähtyminen	8
3.5. RE-Pegmatiittien sivukivien muuttumiskehä ja dispersiokehä	9
3.5.1. Muuttumiskehä ja dispersiokehä	9
3.5.2 Muuttumisseurueet	10
4. LITOGEOKEMIAN KÄYTTÖ MALMINETSINNÄSSÄ	12
4.1. Litogekemia	13
4.2. Litogekemiallinen mallintaminen	14
5. POHJANMAAN LIUSKEJAKSO JA KAUSTISEN LITIUMPROVINSSI	16
5.1. Pohjanmaan liuskejakso	16
5.2. Kaustisen litiumprovinssi.....	17
6. RAPASAAREN SPODUMEEINPEGMATIITTIESIINTYMÄ	19
7. NÄYTTEENOTTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT	20
7.1. Näytteenotto ja kairasydänraportointi	20
7.2. Analytiikka.....	23
8. TULOKSET	24
8.1. Litogekemialliset näytteet Rapasaaren kairareijästä.....	24
9. TULOSTEN TARKASTELU	29
9.1. Laaduntarkkailu	29
9.2. Litiumin taustapitoisuus	31
9.3. Muuttumiskehän mallinnus ja litiumin massatasapaino.....	33
9.4. Diffuusiokertoimen ja ajan tarkastelu	41
VIITTELUETTELO.....	46
LIITTEET	

1. JOHDANTO

Lisääntynyt kiinnostus litiumin ja sen isäntämineraalien etsintään johti vuonna 2012 Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) ja Keliber Oy:n yhteisen LIGEOesi-tutkimushankkeen perustamiseen litiumin geokemiallisten etsintämenetelmien kehittämiseksi (Kontoniemi & Wik, 2015). Tämän esiselvityksen tulosten pohjalta ollaan hakemassa rahoitusta Keski-Pohjanmaan liitolta (EAKR) uudelle LIGEO-hankkeelle (19.1.2018). Tämä työ kuuluu aihealueeltaan LIGEO-hankkeeseen.

Perinteisinä etsintämenetelminä harvinaisten alkuaineiden pegmatiittien (*Rare element*) eli RE-pegmatiittien löytämiseksi on Suomessa käytetty menestyksekkäästi kalliopaljastuma- ja lohkarekartoitusta. Lohkareviuhkojen avulla syväkairausta on voitu kohdentaa rajatuille alueille. Kun lohkareviuhkoja tuottaneet, eroosiopinnalla paljastuneet esiintymät on paikannettu, tutkittu ja hyödynnetty, syntyy tarve uusien menetelmien kehittämiseksi malminetsinnässä, jos potentiaalisen alueen vielä vaikeammin löydettäviä esiintymiä halutaan hyödyntää. Spodumeeni-pegmatiitin sivukiven muuttumiskehän tulkinta voi olla tehokas keino tulevaisuuden malminetsinnässä, koska pegmatiitin ja siitä syntyneen litogeokemiallisen dispersiokehän yhteenlaskettu tilavuus on suurempi kuin pelkän pegmatiitin ja suurempi kohde on helpompi löytää. Lisäksi litogeokemiallinen dispersiokehä voi olla paljastuneena eroosiopinnalla pegmatiitin ollessa kallion eroosiopinnan alapuolella.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää ja kuvata Keski-Pohjanmaan albiitti-spodumeenityypin pegmatiittien ympärillä esiintyviä, litiumista rikastuneita muuttumis- ja dispersiokehiä. Työ pyrkii selvittämään litiumin dispersiota etäisyyden funktiona pegmatiiteista, Li-anomalian ja pegmatiitin koon suhdetta sekä Kaustisen alueen suprakrustisten kivien litiumin taustapitoisuutta. Työ pyrkii lisäksi selvittämään litiumin massatasapainoa pegmatiitissa ja sen sivukivessä. Lähtökohtana on oletus, että Li-pegmatiittien syntyvaiheessa osa litiumista ja muista mobiileista alkuaineista on vaeltanut sivukiviin pegmatiitista peräisin olevan fluidin vaikutuksesta (Černý, 1989). Tämä työ keskittyy tarkastelemaan lähinnä litiumin pitoisuuksia sivukivessä, vaikka muidenkin alkuaineiden, kuten Cs, Rb, B, Sn sekä Be, pitoisuusvaihteluja sivukivien muuttumiskehissä olisi suotavaa käsitellä (Trueman, 1978; Beus et al., 1986).

2. LITIUM JA SEN MALMIT

2.1. Litium

Litiumin kemiallinen merkki on Li ja sen järjestysluku on kolme. Litiummetallin ominaispaine 0 °C:ssa on 0,543 g/cm³ ja sen atomimassa on 6,941 u. Litium kuuluu jaksollisen järjestelmän 1A-ryhmään ja on kevyin alkalimetalleista ja metalleista. Li⁺-ionin säde on 0,9 Å. Litiumin ionisäde kiteissä on oktahedrisessä koordinaatiossa 0,92 Å ja tetrahedrisessä koordinaatiossa 0,59 Å (Tomascak et al., 2016). Litium on litofiilinen alkuaine, joka korvaa kiteiden hilarakenteissa parillisten korvautumisreaktioiden kautta Mg²⁺-ionia, jonka säde oktahedrisessä koordinaatiossa on 0,89 Å ja tetrahedrisessä koordinaatiossa 0,57 Å (Tomascak et al., 2016).

Litiumilla on kaksi stabiilia isotooppia, ⁷Li ja ⁶Li, joista edellinen käsittää 92,5% ja jälkimmäinen 7,5% luonnon litiumista maapallolla. Litiumin elektronegatiivisuus on 0,98 Paulingin asteikolla ja sen ominaislämpökapasiteetti on 5,38 kJ kg⁻¹K⁻¹, joka on kiinteistä aineista suurin. Litiumin sulamispiste (180,5 °C) ja kiehumispiste (1342 °C) ovat alkalimetalliryhmän korkeimmat ja sen ionisoitumisenergia on 5,39 eV (Tomascak et al., 2016).

Litiumin tuotanto oli alle 70 000 t litiumkarbonaattiekvivalenttia (LCE) vuonna 2000 ja 170 000 t LCE vuonna 2012 (Baylis, 2013). Maailman tunnetut Li-varannot ovat noin 30 Mt Li (Sarapää et al., 2010). Litiumin kysynnän nousun odotetaan tapahtuvan pääasiassa akkuteollisuuden johdosta, etenkin sähköautoilun yleistyessä (Baylis, 2013).

2.2. Litiumin esiintyminen

Litium on maapallolla harvinainen alkuaine. Maan yläkuoren keskimääräinen litiumpitoisuus vaihtelee arvioiden mukaan välillä 6–60 ppm (Garret, 2004). Magmakivien litiumin pitoisuus vaihtelee tyypillisesti 1 ja 35 ppm välillä, kun taas sedimenttiperäisten savipitoisten kivien Li-pitoisuus on noin 70 ppm (Baylis, 2013). Ylävaipan litiumpitoisuus on keskimäärin noin 2 ppm (Jagoutz et al., 1979) sen ollessa sitoutuneena pääasiassa oliviiniin (Ottolini, 2004). Muita litiumin isäntämineraaleja

kuoren kivissä ovat pyrokseenit ja amfibolit (Marschall et al., 2006) sekä kiillemineraalit, kuten muskoviitti (London, 2008) ja biotiitti (Selway et al., 2005). Meriveden litiumpitoisuus on luokkaa 0,17 ppm (Garret, 2004).

Luonnollisia hyödynnettäviä litiumesiintymiä on viittä eri tyyppiä: 1) Li-pegmatiitit, 2) suolajärvien Li-suolaliuokset, 3) öljyesiintymien Li-suolaliuokset, 4) geotermiset Li-suolaliuokset sekä 5) Li-pitoiset hektoriittisavet (Baylis, 2013). Taloudellisesti litumia on hyödynnetty tavallisesti kahdesta eri esiintymätyypistä: kallioperän esiintymät (Li-pitoiset pegmatiitit) sekä suolajärvien suolaliuokset (*Brine deposits*) (Garret, 2004). Tämä työ käsittelee litiumin nk. kovan kallion esiintymien etsintää, joten seuraavaksi perehdytään tarkemmin pegmatiitteihin.

3. PEGMATIITIT

Pegmatiitin määrittely pohjautuu enemmän tekstuuriin kuin pegmatiitin kemialliseen koostumukseen, sillä pegmatiittien kemiallinen koostumus vaihtelee korreloiden sen lähtösulana toimineen intruusion koostumusta (London, 2008). Pegmatiitin koostumus voi olla hapanta, emäksistä, alkalista tai karbonaattista. London (2008) määrittää pegmatiitit luonteeltaan pääosin magmakiviksi, joilla on tavallisesti graniittinen koostumus eroten kuitenkin muista magmakivistä erittäin karkean mutta vaihtelevan raekoon suhteen ja/tai skeletaalisten tai graafisten tai suuntauksellisesti kasvaneiden mineraalien runsauden suhteen. Määritelmä ei poissulje koostumukseltaan ei-graniittisia pegmatiitteja (London, 2008). Pegmatiiteille ominainen piirre on mineraalien yhteenkasvettumisesta johtuva graafinen tekstuuri, esimerkkinä kirjomaasälpätekstuuri, jota pegmatiittinimitys on alun perin tarkoittanutkin (London, 2008). Pegmatiittien sulassa voi olla vesi- tai kaasufaasi, mutta tätä eivät kaikki pegmatiittien syntymallit sisällytä; Pegmatiittien petrologiassa on vielä paljon avoimia kysymyksiä, ja niiden alkuperää ei ole vielä täysin selvitetty (London, 2008).

3.1. Graniittisten pegmatiittien luokittelu

Pegmatiittien luokittelussa on nykyään yleisesti hyväksytty Černýn ja Ercitin (2005) luokittelu, jossa graniittiset pegmatiitit jaetaan kahteen perheeseen: niobium-yttrium-fluoriperheen pegmatiitteihin eli NYF-pegmatiitteihin ja litium-cesium-tantaaliperheen pegmatiitteihin eli LCT-pegmatiitteihin. Näillä kahdella tyypillä erilainen lähtösula. LCT-perheen pegmatiitit ovat pääasiassa S-tyyppisten, poikkeustapauksissa myös I-tyyppisten graniittisulien tuottamien jäännössulien muodostamia, kun taas NYF-perheen pegmatiitit ovat A-tyyppisten graniittisten sulien jäännössulia (London, 2008). Černý ja Ercit (2005) jakavat pegmatiitit seuraaviin luokkiin intrudoitumissyvyyden ja metamorfisen fasiuksen mukaan: abysaalinen luokka, muskoviittiluokka, muskoviitti-harvinaisten alkuaineiden luokka, harvinaisten alkuaineiden luokka ja miaroliittinen luokka (Taulukko 1).

Taulukko 1. Graniittisten pegmatiittien luokittelu Černýn ja Ercitin (2005) mukaan.

Luokka	Alaluokka	Tyyppi	Alatyyppi	Perhe	
Abysaalinen	HREE			NYF	
	LREE				
	U			NYF	
	BBE			LCT	
Muskoviitti					
Muskoviitti-harvinaiset alkuaineet	REE			NYF	
	Li			LCT	
Harvinaiset alkuaineet	REE	Allaniitti-monaziitti		NYF	
		Eukseniitti		NYF	
		Gadoliniitti		NYF	
	Li	Berylli	Berylli-kolumbiitti		LCT
			Berylli-kolumbiitti-		LCT
		Kompleksi	Spodumeeni		LCT
			Petaliitti		LCT
			Lebidoliitti		LCT
			Elbaiitti		LCT
			Amblygoniitti		LCT
		Albiitti-spodumeeni			LCT
			Albiitti		LCT
Miaroliittinen	REE	Topaasi-berylli		NYF	
		Gadoliniitti-fergusoniitti		NYF	
	Li	Berylli-topaasi		LCT	
		Spodumeeni		LCT	
		Petaliitti		LCT	
		Lepidoliitti		LCT	

3.2. Lähtösulat ja lähtögranitoidit

LCT-perheen pegmatiittisulat ovat peralumiinisten, S-tyyppisten graniittien fraktiovan kiteytymisen tuottamia, sopimattomista alkuaineista rikastuneita sulia. Fertiilit eli RE-pegmatiitteja tuottavista sulista kiteytyneet graniitit eroavat tyhjästä tai tavallisista (barren tai common) sulista kiteytyneistä graniiteista niiden geokemian, mineralogian ja tekstuurin osalta (Selway et al., 2005). Fertiili lähtögranitoidi on peralumiininen ja kvartsirikas. Granitoidi on eroosiopinnalla kooltaan noin kymmenen neliökilometriä. Fertiilit graniitit ovat köyhiä raudasta, magnesiumista ja kalsiumista (Selway, 2005). Tavallisten - ei-fertiilien - graniittien aksessorisia mineraaleja ovat apatiitti, zirkoni, titaniitti, biotiitti ja hopean värinen muskoviitti, kun taas fertiilin graniitin aksessorisiin mineraaleihin kuuluvat granaatti, turmaliini, apatiitti, kordieriitti ja muskoviitti, joka on vihertävää ja litiumpitoista. Lisäksi kehittyneemmässä vaiheessa tavataan beryylliä ja ferrokolumbiittia (Selway et al., 2005). Karkeat graafiset tekstuurit ovat tavallisia fertiileille granitoideille; niissä on siis pegmatiittisia piirteitä (Selway et al., 2005).

Fertiili graniittisula on sedimenttiperäisen, metamorfoituneen kuoren osittaisen sulamisen tulos. Osittaissulamisen aste tulee olla riittävä, jotta litiumista rikastunut metamorfinen biotiitti sulaa (Selway et al., 2005). Litiumpitoisten kielteiden sulaminen on inkongruenttia: restiittiin jää alumiinia spinellinä tai alumiinisilikaattina, mistä johtuen sula ei tuota yhtä paljon kielteitä kiteytyessään (London, 2008). Graniittisen sulan kiteytyessä litofiiliset sopivat alkuaineet Al, K, Si, Na muodostavat maasälpiä, kielteitä ja kvartseja. Litofiiliset, mutta sopimattomat alkuaineet rikastuvat jäännössulaan johtuen niiden suuresta ionikoosta ja pienestä varauksesta (Cs^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+}), korkeasta varauksesta (Ta^{5+} , Nb^{5+} , P^{5+} , REE^{3+}) tai pienestä koosta ja pienestä varauksesta (Li^+ , Be^{2+} , B^{3+}) (Selway et al., 2005).

3.3. Pegmatiittien intruusiomekaniikka

Pegmatiittien asentoa, kokoa, muotoa sekä suuntausta kontrolloivat pegmatiitin intrudoitumisvaiheen fluidipaine, sivukivien reologinen tila, litostaattinen paine ja suunta, huokostilan vedenpaine, sivukivien heikkous-vahvuuksien anisotropia (Brisbin, 1986) sekä isäntäkiven kompetenssi ja metamorfoosiaste (Galeschuk & Vanstone, 2007).

Pegmatiitti-intruusiot ovat levymäisiä, linssimäisiä tai podiformeja. Pegmatiittien kontaktit ovat usein terävät. Kontaktin muoto vaihtelee tasaisesta epäsäännöllisen muotoiseen, ja niissä voi olla vaihettumisvyöhykkeitä (Brisbin, 1986). Pegmatiittijuoni intrudoituu kiveen, kun sen fluidipaine ylittää sitä ympäröivän kiven paineen. Paine-ero määrittää juonen koon; juonen tilavuuden kasvaessa paine-ero pienenee ja tasapainottuu ympäröivän kiviaineksen kanssa (Brisbin, 1986). Isäntäkiven reologinen tila vaikuttaa niihin muutoksiin, mitä pegmatiitin sivukivessä tapahtuu: hauraan deformaation vyöhykkeillä oletetut deformaatiopiirteet ovat hauraita ja duktiilissa deformaatiossa plastisia (Brisbin, 1986). Juonten suuntautuminen on epäsäännöllistä duktiilissa ympäristössä, josta ne vaihtuvat tabulaareiksi, suuntautuneiksi juoniksi tultaessa hauraaseen vyöhykkeeseen. Hauraassa vyöhykkeessä suuntautuneisuutta kontrolloi normaalijännityksen minimisuunta; juonet ovat vertikaaleja, kun vertikaalinen normaalijännitys on suurempi kuin horisontaalinen, kun taas vertikaalisen normaalijännityksen edustaessa minimijännityssuuntaa juonet ovat horisontaaleja suuntaukseltaan. Kriittisellä syvyydellä, kun horisontaalinen ja vertikaalinen jännitys ovat yhtäsuuria, juonet suuntautuvat sekä horisontaalisesti että vertikaalisti (Brisbin, 1986).

3.4. Pegmatiitti-intruusion kiteytyminen ja jäähtyminen

Pegmatiitit kiteytyvät varsin nopeasti suhteessa niiden kiteiden raekokoon (London, 2008). Intrudoituneen juonen lämpötila laskee nopeasti likviduslämpötilaan. Ympäröivä kivi on tässä vaiheessa lämpötilaltaan 130 – 450 C° riippuen mm. syvyydestä ja muista mahdollisista lämmönlähteistä, kuten muista intruusioista alueella (London, 2008). Koska pegmatiittijuoni saavuttaa nopeasti kiteytymislämpötilan, tulisi kiteytymisen tapahtua nopeasti ja alijäähtyneenä, jotta pegmatiittissa voisi kasvaa suuren kokoluokan kiteitä (London, 2008).

Anderssonin et al. (2001) mukaan spodumeenin ja kvartsin yhteenkasvettumien fluidisulkeumat eivät todennäköisesti edusta primääriä booripitoisen silikaattisulan koostumusta, vaan ovat tasapainossa spodumeenin kanssa. Hän antaa kolmen Tanco-esiintymän pegmatiitin fluidisulkeumille seuraavan keskimääräisen koostumuksen: 3 p.-% Li₂O, 11 p.-% Al₂O₃, 30 p.-% SiO₂, 3 p.-% CO₂ ja 53 p.-% H₂O. Anderssonin (2013)

mukaan fluidisulkeumat ovat peräisin kiteytymisen jälkeen tapahtuneesta metasomaattisesta korvautumisreaktiosta, jossa petaliitti korvautuu spodumeenin ja kvartsin yhteenkasvettumilla.

3.5. RE-Pegmatiittien sivukivien muuttumiskehä ja dispersiokehä

3.5.1. Muuttumiskehä ja dispersiokehä

Pegmatiitti-intruusio vaikuttaa sitä ympäröivään sivukiveen lämpökapasiteetillaan ja pegmatiitista isäntäkiviin vaeltavien fluidien vaikutuksesta. Muuttumiskehä on mahdollista havaita silmin, sillä isäntäkiven uudelleenkiteytyminen ja siihen siirtyneet komponentit tuottavat muuttumattomasta isäntäkivestä poikkeavia mineraaliseurueita (Morgan & London, 1987). Pegmatiitin synnyttämä geokemiallinen dispersiokehää havaitaan vain kiven hivenalkuaineiden pitoisuuksista, sillä pegmatiitista vaeltaneet alkuaineet ovat korvanneet isäntäkiven mineraalien alkuaineita vaikuttamatta kiven mineralogiaan havaittavasti (Trueman, 1978; Morgan & London, 1987).

Hornung (1962) esittää pegmatiittien isäntäkivien muuttumiskehien tutkimista, jotta saataisiin selville pegmatiitin fertiilisyys; RE-pegmatiittien ja tyhjien pegmatiittien reunavyöhykkeet voivat vaikuttaa samankaltaisilta tyhjiltä pegmatiiteilta, mutta RE-pegmatiittien isäntäkiviin muodostama metasomaattinen kehä on rikastunut voimakkaammin mm. litiumista. Hornungin (1962) mukaan litiumin vaeltaminen sivukiveen on pegmatiitin synnyn varhaisen vaiheen tapahtuma, jossa Li ja muut alkalimetallit liikkuvat sivukiveen mahdollisesti F-yhdisteinä. Morganin ja Londonin (1987) mukaan pegmatiitista tapahtuu kaksi alkuaineiden liikkumisvaihetta: Ensimmäisessä vaiheessa boorin ja fluorin (+Li) höyryfaasi karkaa pegmatiitista sivukiveen, jolloin valtaosa boorista siirtyy pegmatiitista sivukiveen. Toisen vaiheen liikkuminen on metasomaattinen primäärien mineraalien korvautumisreaktio, jossa pegmatiitin mineraalit - kuten spodumeeni - muuttuvat esimerkiksi muskoviitiksi. Jäljelle jää primäärien mineraalien pseudomuotoja, joista voi olla tavattavissa alkuperäisen mineraalin muotoja ja muita piirteitä, kuten kaksostumista. Toisessa vaiheessa sivukiveen vaeltavat Li, Rb, K ja Cs. Lisäksi Morgan ja London (1987) esittävät H₂O-CO₂ (+Li)-rikkaan fluidin aiheuttavan propyliittisen muuttumisen litiumin ensimmäisen ja toisen vaiheen liikkumisen jälkeisenä tapahtumana depletoituneen höyryfaasin erkaantuessa

pegmatiitista. Tällöin sivukiveen muodostuu myös kalsiittia, joka ei välttämättä ole enää nykyisessä mineraaliseurueessa kivessä läsnä (Morgan & London, 1987). Propyliittiseen metasomatoosiin osallistunut fluidi mahdollisesti liittyy mobiilien alkuaineiden laajempaan dispersioon sivukivessä, jolloin mobiilit alkuaineet näkyvät geokemiallisena anomaliana kauempana pegmatiitista - jopa 150 metrin etäisyydellä - ilman sivukiven näkyvää muuttumista (Trueman, 1978; Morgan & London, 1987).

Zhao et al. (2017) kuvaavat Altayn orogeenin Koktoayn pegmatiittikentän muuttumattomia ja muuttuneita isäntäkiviä. Muuttumattomat isäntäkivet koostuvat sarvivälkkeestä (50-55 vol.-%), plagioklaasista (40-45 vol.-%), ilmeniitistä (3 vol.-%) sekä pienestä määrästä kvartsia ja kloriittia. Muuttuneista kivistä tulkittiin metasomaattisesti muodostuneiksi biotiitti, turmaliini, kloriitti sekä muskoviitti. Koktoayn pegmatiitin isäntäkiven metasomaattisesti muodostuneiden mineraalien osuus kivistä on suurempi kuin 5 vol.-%.

RE-pegmatiittien etsintään soveltuvat parhaiten mobiilit litofiiliset alkuaineet Li, Rb ja Cs (Hornung, 1962; Trueman, 1978; Beus et al., 1986; Shearer et al., 1986; Galeschuk, 2007). Litiumin dispersiokehän muodostaman anomalian ulottuvuus on suurin ja helpoin havaita, mutta rubidiumin ja cesiumin dispersiokehän ulottuvuus ja vahvuus vaihtelevat ja voivat olla tapauskohtaisia (Galeschuk, 2006). Dispersiokehän kokoon ja muotoon vaikuttavat pegmatiittijuonen sisäiset vyöhykkeet (Morgan & London 1987) ja isäntäkiven rakenteet, kuten rakovyöhykkeet (Trueman, 1978). Linnen et al. (2009) tarkastelevat Manitoban Dibs -pegmatiitin litiumin, rubidiumin ja cesiumin muodostamaa dispersiokehää ja ehdottaa analyysien kohdistamista mineraaliseparaatteihin kokokivianalyysien sijaan, sillä rakojen mineraaleissa, kuten kloriitissa, voi olla litiumia 200–400 ppm noin 80 metrin etäisyydellä kokokiven Li-pitoisuuden ollessa noin 30 ppm:n luokkaa.

3.5.2 Muuttumisuurueet

Pegmatiittien muodostamia muuttumiskehiä ei ole havaittu tavallisten pegmatiittien isännöimistä kivistä, ja ne ovat selviä vain suuremmissa ja kehittyneimmissä RE-pegmatiiteissa (London, 2008). Metamorfisen fasioksen mukaan tutkitut muuttumiskehät

sijoittuvat zeoliittifasiuksesta vihreäliuskefasiekseen. RE-pegmatiittien muuttumiskehissä kuvattuja muuttumisseurueita ovat amfibolien korvautuminen holmquistiitilla, biotiitilla sekä turmaliinilla (Shearer & Papike, 1988).

Shearer ja Papike (1988) jakavat pegmatiittisperäisten fluidien ja sivukivien välisten reaktioiden muodostaman muuttumiskehän kolmeen seurueeseen Etelä-Dakotan Black Hillsissä sijaitsevan Edisonin pegmatiitin tapauksessa. Muuttumisseurueet tämän pegmatiitin sivukivessä ovat plagioklaasi-sarvivälke-, sarvivälke-holmquistiitti- sekä biotiittiseurue. Shearer ja Papike (1988) tulkitsevat sivukiven muuttuneen metasomaattisesti K^+ - ja Li^+ -rikkaan pegmatiittisperäisen fluidin vaikutuksesta.

Morgan ja London (1987) kuvaavat Kanadan Manitoban Tancossa sijaitsevan harvinaisten alkuaineiden pegmatiitin metasomatoituneita sivukiviä ja jakaa muuttumisseurueet muodostaneet metasomaattiset tapahtumat kolmeen kronologiseen vaiheeseen: 1) booripitoisen höyryfaasin karkaaminen pegmatiitista, joka muodostaa turmaliinia pegmatiitin ja sen isäntäkiven kontaktivyöhykkeeseen, 2) K-Rb-Cs-F-Li metasomatoosi, jossa pegmatiitissa tapahtuvasta mineraalien korvautumisreaktioista vapautuvat fluidit aiheuttavat isäntäkivessä biotiittiutumista, sekä 3) propyliittinen muuttuminen, jossa suurimmaksi osaksi depletoitunut, CO_2 -rikas fluidi erkani pegmatiitista.

Alkalimetallit rikastuvat biotiittiin ja muskoviittiin. Pegmatiitin alkalimetalleista rikkaan fluidin vaikutuksesta pegmatiitin sivukiven biotiitti ja muskoviitti rikastuvat alkalimetalleista korvautumisreaktioiden seurauksesta (Shearer et al., 1986; Shearer & Papike, 1988). Biotiittia muodostuu myös metasomaattisesti, kun amfiboli, plagioklaasi ja pyrokseeni muuttuvat biotiitiksi (Shearer et al., 1986; Morgan & London, 1987). Muskoviittia muodostuu sivukiveen metasomaattisesti, jos rautaa ja magnesiumia ei ole reaktioympäristössä tarpeeksi (Morgan & London, 1987). Biotiitin litiumpitoisuus voi olla 1 p.-% pegmatiitin kontaktin läheisyydessä, mutta se laskee nopeasti 2000 ppm:ään etäisyyden kasvaessa pegmatiittijuoneen (Morgan & London, 1987). RE-pegmatiittien muuttumiskehän metasomaattisen biotiitin K/Rb-suhde on pienempi kuin 10 ja siinä Cs-pitoisuus on suurempi kuin 1000 ppm (Zhao et al., 2017). Metasomaattisesti muodostunut biotiitti eroaa primääristä biotiitista pienemmän raekoon ja alhaisemman maksimaalisen interferenssivärinsä puolesta (Morgan & London, 1987).

Holmquistiitti on litiumpitoinen amfiboliryhmän mineraali. Se on väriltään sinertävä ja sekoitetaan monesti glaukofaaniin. Holmquistiitti esiintyy vain metasomatoituneissa kivissä Li-rikkaiden RE-pegmatiittien läheisyydessä (London, 1986). Holmquistiitti on yleisempi metasomaattisesti muuttuneissa mafisissa vulkaanisissa kivissä kuin vastaavanlaisesti muuttuneissa sedimenttiperäisissä kivissä (Selway et al., 2005). Se on Morganin ja Londonin (1987) mukaan litiumin pääisäntämineraali pegmatiitin sivukivessä.

Turmaliini muodostuu muuttumiskehään B-pitoisen fluidin vaikutuksesta (London, 1986; Shearer et al., 1986; Morgan & London, 1987). Turmaliini muodostaa keskirakeisesta karkearakeisia kiteitä, joissa on kvartsisulkeumia (Morgan & London, 1987). Pääosin turmaliini sijaitsee hyvin rajoittuneesti pegmatiitin ja sivukiven kontaktissa, mutta voi esiintyä useiden metrien etäisyydellä pegmatiitista (Morgan & London, 1987). Paikoitellen sivukivi voi korvautua pegmatiitin kontaktissa täysin turmaliinilla ja kvartsilla (London, 1986). Metasomaattisesti muodostunut turmaliini on koostumukseltaan vaihtelevaa, pääosin mustaa turmaliinia eli schörliä ja draviittia (Morgan & London, 1987). Turmaliinin alkalimetallipitoisuudet ovat suhteellisen alhaiset Tancon pegmatiitin sivukivessä, minkä Morgan ja London (1987) ehdottavat johtuvan B-rikkaan fluidin alkalimetalliköyhyydestä. Turmaliinin Li-pitoisuus on Tancon sivukivessä keskimäärin 500 ppm ja se voi nousta kontaktivyöhykkeen turmaliinissa pitoisuuteen 5300 ppm saakka (Morgan & London, 1987).

4. LITOGEOKEMIAN KÄYTTÖ MALMINETSINNÄSSÄ

Suomessa RE-pegmatiittien etsintä on perustunut pääosin kalliohavantoihin ja Keski-Pohjanmaalla lohkarahavantoihin (Alviola, 2003). Alviola (2003) esittää seuraavaksi askeleeksi kallion eroosiopinnalla paljastuneiden pegmatiittien etsintään moreenin raskasmineraalifraktion ja 'mikrolohkareiden' tutkimuksia. Sen sijaan puhkeamattomien pegmatiittien etsintään sekä fertiilien ja tyhjien pegmatiittien erottamiseksi litogekemiallinen malminetsintä voisi olla ratkaisu.

Sandberg (2014) esittää uusien spodumeenipegmatiittiaiheiden löytämiseksi ja erottamiseksi tavallisista tai litiumia sisältämättömistä pegmatiiteista

pegmatiittilohkareiden geokemiallista luokittelua. Hän ehdottaa myös koneellista kallionpintanäytteenottoa, jolla saataisiin kohdennettua kairauksia. Kallionpintanäyte on porasoijaa tai mursketta, ja siitä tehtävä tulkinta on helpoin tehdä monialkuaineanalyysin kautta. Kallionäytteenotossa tulee tietää, onko näyte pegmatiitista vai mahdollisesta isäntäkivestä. Isäntäkiven kivilajityyppi vaikuttaa myös tulkintaan; esimerkiksi syväkivet ja suprakrustiset kivet voivat antaa erilaisia tuloksia.

4.1. Litogeokemia

Pegmatiittien yhteydessä havaitut metasomaattiset muuttumiskehät ovat ulottuvuudeltaan varsin kapeita, sillä ne ulottuvat vain muutamien metrien päähän pegmatiitista (Morgan & London, 1987; Shearer & Papike, 1988). Litogeokemiallisesti voidaan havaita silmälle ja mikroskooppille näkymättömiä ilmiöitä, kuten mobiilien alkuaineiden dispersiokehiä. Litogeokemiallinen tulkinta pyrkii selvittämään kiven kemiallisen koostumuksen ja kivissä geokemiallisesti havaittavat alkuaineiden käyttäytymiset pitoisuuksina (Govett & Nichol, 1979). Litogeo-kemiallinen malminetsintä voidaan jakaa kolmeen käyttötarkoitukseen: Geokemiallisen provinssin määrittämiseen, alueelliseen potentiaalisen vyöhykkeen paikallistamiseen sekä mineralisaation aiheuttaman paikallisen alkuaineiden anomalian tunnistamiseen mineralisaation sivukivessä (Govett & Nichol, 1979). Mineralisaation aiheuttama geokemiallinen dispersio on mineralisaation kanssa joko syngeneettinen tai epigeneettinen.

Diffuusio on kiviaineksessa monimutkainen prosessi, mutta sitä on mahdollista kuvata kokokivilajin efektiivisellä diffuusiokertoimella (Tomascak et al., 2016). Diffuusiolla on prosessina kemiallinen luonne, sillä sitä ohjaa aktivoitumisenergia (McSween et al., 2003). Diffuusiota tapahtuu kiinteässä aineessa kiderakenteen diffuusiona eli volyymidiffuusiona, raepintojen diffuusiona sekä raeväliirajapintojen diffuusiona. Volyymidiffuusiolla ionit vaeltavat väliaineen mineraalien hilarakenteissa. Raepintojen diffuusiolla ionien vaellus tapahtuu mineraalien pinnalla ja raeväliirajapinnan diffuusio tapahtuu mineraalien raerajapinnalla (McSween et al., 2003).

4.2. Litogeokemiallinen mallintaminen

Pegmatiitin muuttumiskehän dispersiokehää mallintamalla voidaan tulkita ideaalitulanteessa sivukiveen siirtyneen litiumin määrää, sivukiveä muuttaneen fluidin koostumusta sekä litiumista köyhtyneen pegmatiitin määrää. Työssä mallinnettiin dispersiokehän litiumpitoisuutta (Kuva 1) käyttäen Crankin (1975) diffuusiota mallintavaa kaavaa puoliäärettömässä väliaineessa tasomaisesta lähteestä (Kaava 1):

$$\frac{C_x - C_I}{C_c - C_I} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

jossa C_x on alkuaineen (litiumin) konsentraatio etäisyydellä x , C_I on initiaalinen litiumin konsentraatio pegmatiitin sivukivessä, C_c on sivukiven konsentraatio pegmatiitin kontaktissa eli konsentraatio etäisyydellä 0, erfc on virhefunktion komplementti, D on diffuusiokerroin $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ja t on aika. Diffuusiokertoimen ja ajan tulon juuri on pituuden yksikkö. Kaavasta saadaan konsentraatio etäisyyden funktiona C_x .

Määrätyllä integraalilla (kaava 2) voidaan mallintaa sivukiveen siirtyneen litiumin määrää A . Juonen aiheuttama anomalia oletetaan symmetriseksi isäntäkivessä juonen molemmiin puolin, jolloin määrätty integraali kerrotaan kahdella.

$$\int \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx = x * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \left(\frac{2\sqrt{Dt} * e^{-\frac{x^2}{(2\sqrt{Dt})^2}}}{\sqrt{\pi}}\right) \quad (2)$$

Määrätyn integraalin laskutoimituksessa x :n lähestyessä ääretöntä muuttujien

$\operatorname{erfc}\left(\frac{\infty}{2\sqrt{Dt}}\right)$ ja $e^{\frac{-\infty^2}{(2\sqrt{Dt})^2}}$ arvot lähestyvät nollaa. $\infty * 0$ ei ole määritelty, mutta x :n

lähestyessä ääretöntä $x * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ lähestyy nollaa. Kun x lähestyy nollaa, $0 *$

$\operatorname{erfc}\left(\frac{0}{2\sqrt{Dt}}\right)$ lähestyy nollaa ja $e^{\frac{-0^2}{(2\sqrt{Dt})^2}} = 1$. Sievennysten jälkeen jäljelle jää kaava 3.

$$A = 2 * (C_c - C_I) \int_0^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx$$

$$A = 2 * (C_c - C_l) * \left(\left(\infty * \operatorname{erfc} \left(\frac{\infty}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{2\sqrt{Dt} e^{\frac{-\infty^2}{2\sqrt{Dt}}} }{\sqrt{\pi}} \right) - \left(0 * \operatorname{erfc} \left(\frac{0}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{2\sqrt{Dt} e^{\frac{-0^2}{2\sqrt{Dt}}} }{\sqrt{\pi}} \right) \right)$$

$$A = 2 * (C_c - C_l) \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \quad (3)$$

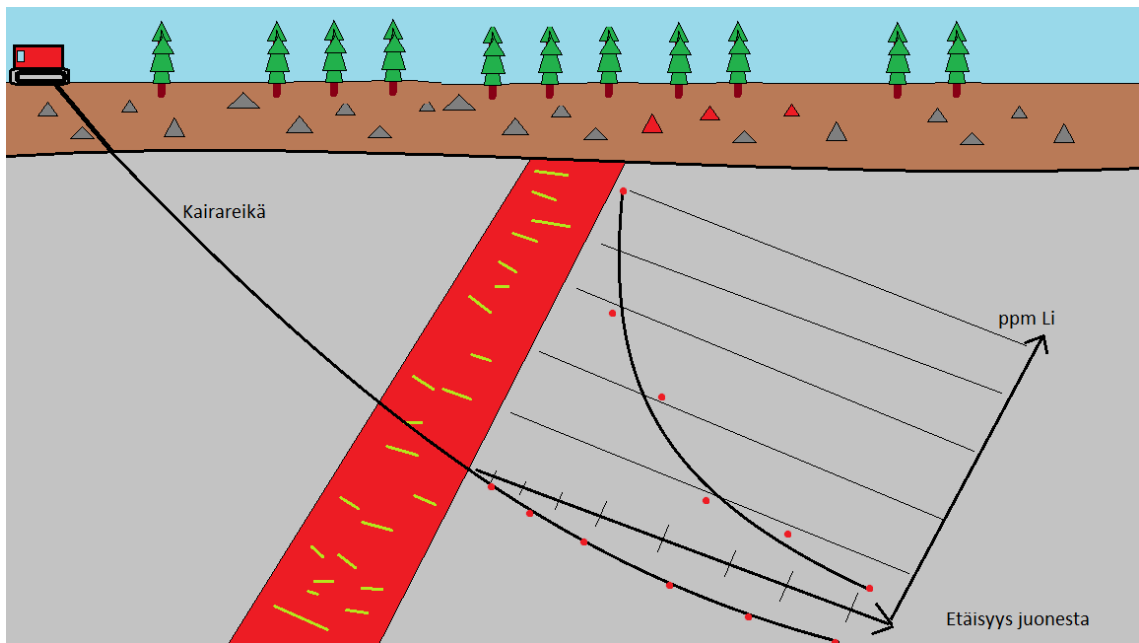
Kiveä muuttaneen fluidin koostumusta mallinnetaan geokemiallisesti kaavalla 4 (Nabelek et al., 1983).

$$C_S^F = C_F^I P - \frac{C_F^I P - C_S^I}{e^{N/P}} \quad (4)$$

jossa C_S^F on alkuaineen lopullinen konsentraatio kivessä, C_F^I on fluidin alkuaineen koostumus, C_S^I on muuttumattoman kiven koostumus, e on neperin luku, P on alkuaineen jakautumiskerroin kiven ja fluidin välillä, N on fluidin ja kiven määrän suhde, ja P on jakautumiskerroin kiven ja fluidin välillä. Jakautumiskertoimen symbolina käytetään P :tä D :n sijaan, jottei se sekoittuisi diffuusiokertoimeen.

Yhtälöstä 4 saadaan fluidin pitoisuus seuraavasti (Kaava 5):

$$C_F^I = \frac{C_S^F - \left(\frac{C_S^I}{e^P} \right)}{P - \left(\frac{P}{e^P} \right)} \quad (5)$$



Kuva 1. Kaavamainen kuva kairareian mallinnusprofiilista. Litiumpitoisuus sivukivessä (harmaa) on käänteisesti verrannollinen etäisyyteen pegmatiittijonesta (punainen).

5. POHJANMAAN LIUSKEJAKSO JA KAUSTISEN LITIUMPROVINSSI

5.1. Pohjanmaan liuskejakso

Tutkimusalue sijaitsee Keski-Pohjanmaalla Kokkolan, Kaustisen ja Kruunupyyn kuntien alueilla ja kuuluu Pohjanmaan liuskevyöhykkeeseen svekofennisellä pääalueella. Sitä reunustaa idässä Keski-Suomen granitoidikompleksi ja lännessä Vaasan migmatiittikompleksi. Pohjanmaan liuskevyöhykkeen kivet edustavat Keskisen Svekofennian sedimenttisiä ja vulkaanisia kiviä (Kähkönen, 2005), joihin on intrudoitunut granitoideja (Alviola et al., 2001). Pohjanmaan liuskevyöhyke on jaettu Ylivieskan ja Seinäjoen seurueisiin (Kähkönen, 2005). Seinäjoen seurueen kivet edustavat sedimenttisyntyisiä liuskeita, gneissejä ja migmatiitteja, ja ne ovat tyypillisiä Pohjanmaan liuskevyöhykkeen eteläisemmässä osassa. Ylivieskan seurue eroaa Seinäjoen seurueesta saarikaarityyppisten vulkaanisten kivien läsnäololla. Kähkönen (2005) jaottelee Pohjanmaan liuskevyöhykkeen vulkaaniset kivet Ylivieskan ja Evijärven ryhmiin. Evijärven ryhmän vulkaaniset kivet ovat hivenalkuaineidensa (Ti, Zr, Cr, V, Sr) perusteella MORB- ja WPL-tyyppisiä ja niiden $\epsilon_{Nd}(1,9 \text{ Ga})$ -arvot vaihtelevat välillä +3 ja +4, mikä viittaa köyhtyneen vaipan lähtöaineeseen (Kähkönen, 2005). Sen sijaan Ylivieskan ryhmän vulkaanisilla kivillä on kehittyneiden kalkki-alkalisten saarikaarityyppisten sulien piirteitä. Ylivieskan seurueen pyroklastiset sekä virtaavan veden ja matalan veden kerrostamat kivilajit viittaavat osan saarikaariympäristön kerrostumisympäristöä olleen ilmanalaisia; kerrostumisympäristöä kuvaa erillisten merenpinnallisten tulivuorten ja niiden välisten sedimenttialtaiden maisema (Kähkönen, 2005).

Pohjanmaan liuskevyöhykkeen sedimenttikivet ovat pääosin grauvakkaliuskeita ja kiilleliuskeita. Seurannoissa on myös mustaliuskeita, sedimenttisiä karbonaattikiviä ja kalkki-silikaattikiviä eli karsikiviä. Grauvakkaliuskeiden lievästi negatiivinen initiaalinen ϵ_{Nd} viittaa arkeeseen ja juveniilisen saarikaaren aineksen sekoittumiseen (Kähkönen,

2005). Seurantojen liuskeisiin on intrudoitunut puolipinnallisia juonikiviä, plagioklaasiporfyyriittejä, joiden geokemiallinen luonne viittaa saarikaarityyppiseen vulkanismiin (Kähkönen, 2005).

Pohjanmaan liuskevyöhykkeen graniittiset syväkivet jakautuvat pääasiassa kahteen ryhmään: synkinemaattisiin ja postkinemaattisiin (Nironen, 2005). Synkinemaattiset granitoidit ovat suuntautuneita tonaliitteja ja granodioriitteja. Postkinemaattiset syväkivet ovat suuntautumattomia S-tyyppin graniitteja ja graniittipegmatiitteja (Alviola et al., 2001; Nironen, 2005; Martikainen, 2012).

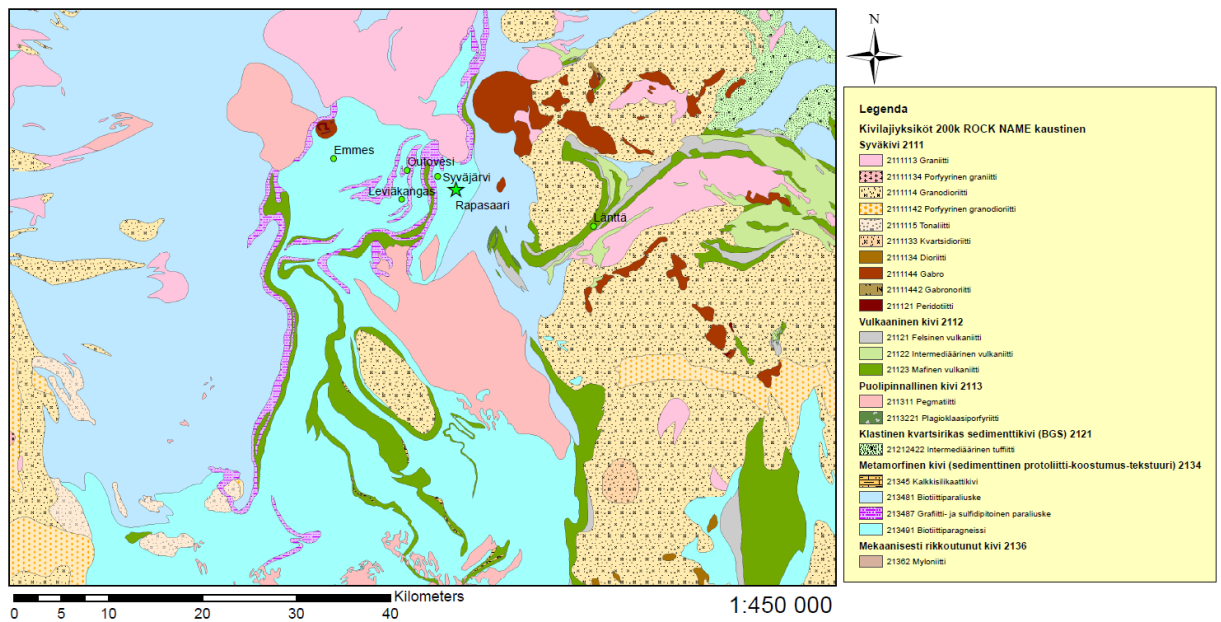
Alueellinen metamorfinen aste on pienin Pohjanmaan liuskevyöhykkeen itäisissä ja keskisissä osissa, joissa tunnetut RE-pegmatiitit esiintyvät (Alviola et al., 2001). Ullavan-Kruunupyyn Li-pegmatiittien isäntäkivet edustavat alemmaa amfiboliittifasiesta. Metamorfisina mineraaliseurueina liuskekivissä tavataan stauroliittia ja andalusiittia sillimaniitin puuttuessa. Liuskejaksolla siirryttäessä länteen kohti Vaasan migmatiittikompleksia metamorfinen aste kasvaa sillimaniitin esiintyessä metamorfisena mineraalina ja liuskeiden vaihettuessa gneisseiksi (Alviola et al., 2001). Metamorfisen asteen edelleen kasvaessa muskoviitti muuttuu epästabiiliksi, ja sen korvaavat sillimaniitti, kalimaasälpä ja kordieriitti.

5.2. Kaustisen litiumprovinssi

Kaustisen litiumprovinssi sijaitsee Kaustisen, Kokkolan, Kruunupyyn ja Ullavan kuntien alueilla (Kuva 2). Litiumprovinssi kattaa 400 km² alueen. Kaustisen litiumprovinssin arvioidut mineraalivarannot ovat 10–20 Mt pitoisuudella 1 p.-% Li₂O (Sarapää et al., 2010). Keliber Oy ilmoittaa mineraalivarannoikseen 8 Mt keskipitoisuudella 1,19 p.-% Li₂O vuonna 2017. Kallioperän peitteisyydestä ja paljastumien vähäisyydestä johtuen tutkimatonta aluetta on paljon, joten Kaustisen litiumpotentiaali lienee suurempi.

Pohjanmaan liuskealueen RE-pegmatiitit edustavat alueen nuorimpia kivilajeja: U-Pb-ikämäärytykset antavat Ullavan-Kruunupyyn albiitti-spodumeenipegmatiiteille iäksi 1789±2 miljoonaa vuotta (Alviola et al., 2001). RE-pegmatiitit ovat turmaliinipitoisia ja kiilteiden suhteen pääosin muskoviittivaltaisia sisältäen vähän tai ei lainkaan biotiittia. Kaustisen alueen albiitti-spodumeenityypin pegmatiitit sisältävät Al-Anin ja Ahtolan

(2008) mukaan keskimäärin 34,9 p.-% albiittia 32,2 p.-% kvartssia, 15,4 p.-% spodumeenia 11,8 p.-% muskoviittia, 4,9 p.-% kalimaasälpää ja muut aksessorit alle 1 p.-% laskettuna Heikinkankaan, Päivänevan, Leviäkankaan ja Syväjärven spodumeenipegmatiittijuonista.



Kuva 2. Kaustisen alueen geologinen kartta. Vihreät symbolit ovat alueen tunnettuja Li-mineralisaatioita.

Kaustisen Li-provinssin alueen graniitteja on kuvannut mm. Martikainen (2012) pro gradu -tutkielmassaan, jossa tarkastellaan mahdollisia lähdegranitoideja alueen albiitti-spodumeenityyppin pegmatiiteille. Kaustisen pegmatiittigraniitti on hänen mukaansa fertiili granitoidi ja geokemiallisesti kyvykäs tuottamaan alueen tunnettujen ja tutkittujen albiitti-spodumeenityyppin pegmatiittien keskikoostumuksia fraktioivan kiteytymisen kautta.

6. RAPASAAREN SPODUMEENIPEGMATIITTIESIINTYMÄ

Rapasaaren spodumeenipegmatiittiesiintymä sijaitsee Kaustisen ja Kokkolan kuntien rajalla Kaustisen puolella. Tutkimusalueen pinnanmuotoja hallitsevat metsäiset moreenikumpareet, soiset ojitetut metsät ja suot. Rapasaaren tutkimuskohteen itäpuolella sijaitsee Vionnevan soidensuojelualue ja lännen ja etelän puolella Päivänevan turvetuotantoalue. Alueen moreenipeitteet vaihtelevat kalliopaljastumista, joita on erittäin vähän, kymmeniseen metriin moreenia sen keskipaksuuden ollessa noin seitsemän metriä (Keliber Oy, 2016).

Vallitseva pääkivilaji on raekooltaan vaihteleva kiilleliuske tai metagrauvakka, jossa on paikoin nähtävissä grauvakkamaisia kerrallisia turbidiittirakenteita. Kerroksellisuudessa voi havaita myös lievää kiven budinoitumista, joissa raontäyteenä toimivat kvartsisuonet. Kiilleliuskeissa on myös kvartsiraitaisia, kiisupitoisia osia, jotka vaikuttavat samansuuntaisilta budinoitumisen raontäytteiden kanssa. Nämä kiisupitoiset kiilleliuskeet on eritelty kiisuliuskeiksi kairasydänraportoinnissa. Stauroliitti on yleisin porfyroblasti. Muita paljain silmin havaittavia kiilleliuskeen ja metagrauvakan porfyroblasteja ovat turmaliini ja kordieriitti. Kordieriittia sisältäneet kivet on raportoitu alun perin andalusiitiksi, joka myöhemmin osoittautui tarkemmissa tutkimuksissa kordieriitiksi. Kiilleliuskeissa on etenkin esiintymän läntisessä osassa karsiutuneita kalkki-silikaattisia välikerroksia, myös grafiittipitoisia kiilleliuskeita tavataan. Esiintymäalueella on myös intermediäärisiä vulkaanisia välikerrostumia kiilleliuskeissa, joita on paikoin vaikea erottaa kiilleliuskeista. Suprakrustisiin kiviin on intrudoitunut puolipinnallisia juonikiviä, plagioklaasiporfyriittejä.

Rapasaaren esiintymään on kairattu yli sata syväkairareikää, joista otettujen suunnattujen näytteiden perusteella sivukivien liuskeisuus/kerroksellisuus kulkee luoteeseen 50–70 asteen kaateella lounaaseen (Keliber Oy, 2016). Pegmatiittijuonet ovat intrudoituneet liuskeisuuteen nähden pääosin konformisti. Juonten paksuus vaihtelee alle metrin mittaisesta noin 20 metrin paksuiseen. Esiintymän pintaosaa luonnehtii voimakkaasti rapautunut osa, jonka paksuus vaihtelee sen ulottuessa paikoin muutaman kymmenen metrin syvyyteen.

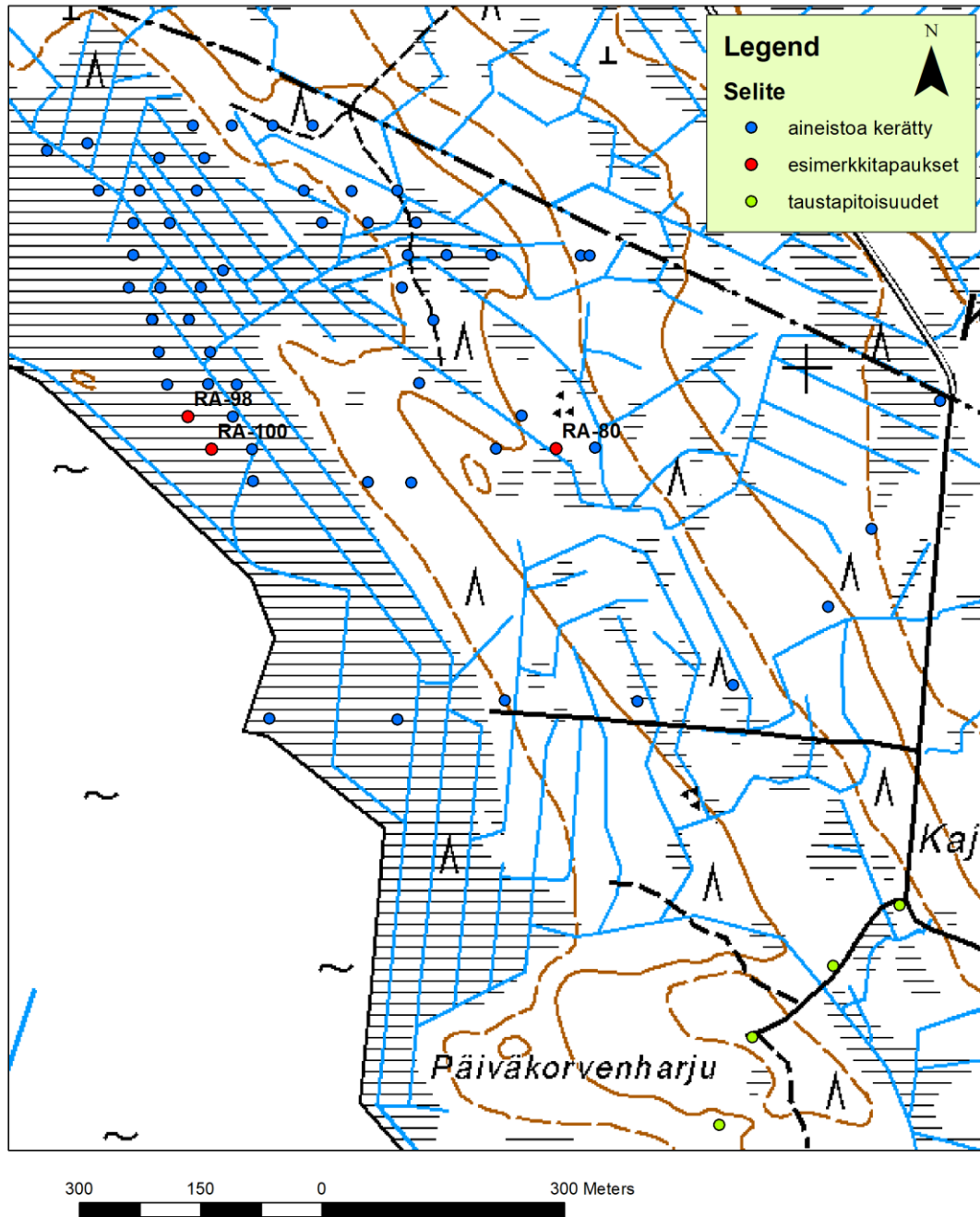
Rapasaaren spodumeenipegmatiitissa ei ole havaittavissa selvää vyöhykkeellisyttä. Spodumeenikiteet ovat tekstuurltaan suuntautuneet valtaosin kohtisuoraan juonen ja isäntäkiven kontaktia kohti. Harvinaisempia juonien vyöhyketyyppejä ovat hienorakeiset, apliittimaiset, turmaliinipitoiset juonen osat. Spodumeenipegmatiittien kontaktivyöhykkeet eivät yleensä sisällä spodumeenia, mutta niissä voi olla spodumeenikiteen muotoisia muskoviittikasamia – spodumeenin pseudomorfeja, jotka voivat olla metasomaattisen korvautumisreaktion seurausta. Rapasaaren kairasydänaineistossa silminnähtävät ja helposti tunnistettavat pegmatiitin sivukiven muuttumisseurueet olivat turmaliinisoituminen ja biotiittiutuminen. Sivukiven turmaliinisoituminen ei ole läsnä ja havaittavissa silmämääräisesti kaikkialla. Turmaliinisoitumista on myös spodumeenista tyhjien muskoviittipegmatiittien eksokontaktivyöhykkeissä vaihtelevasti. Turmaliinisoitumisen ulottuvuutta suhteessa mineralisoituneeseen spodumeenipegmatiittiin on vaikea arvioida, sillä suhteellisen pientenkin pegmatiittijuonien ja joskus myös kvartsijuonten kontakteissa on turmaliinisoitumista. Turmaliini esiintyy vaihtelevasti aksessorisena pegmatiittien sivukivissä myös paikoissa, joissa ei ole havaintoa pegmatiitista. Biotiittiutuminen on vaikeammin havaittavaa, mutta sitä on pegmatiittien kontakteissa runsaskiilteinä alueina. Myös muskoviittia näyttäisi muodostuneen paikoitellen biotiitin muodostumisen yhteydessä.

7. NÄYTTEENOTTO JA TUTKIMUSMENETELMÄT

7.1. Näytteenotto ja kairasydänraportointi

Allekirjoittanut on ollut osallisena Keliber Oy:n suorittamissa kairauksissa vuosina 2016 ja 2017 päävastuuna kairasydänraportointi. Raportointi suoritettiin yhtiön toimistolla Kaustisella. Raportoinnissa kairasydän mitattiin syvyyspalikoiden mukaisesti ja reikä jaoteltiin erilaisten ominaisuuksien mukaan yhtenäisiin jaksoihin kivilajin, rapautuneisuuden, ehjyyden ja analysoitavien näytteiden mukaan. Kairasydämistä otettiin myös rakenne-elementtien alfa- ja betakulmia kairasydämeen nähden ja alustavaa geoteknistä luokitusta sidottuna kivilajiraportoinnin litologiaan.

Litogeokemiallista aineistoa kerättiin vuosien 2016 ja 2017 Keliber Oy:n suorittamista kairauksista (Kuva 3). Kairausurakoitsijana toimi Oy KATI Ab. Näytteet otettiin kairasydänraportoinnin yhteydessä kairasydämistä noin kymmenen metrin välein ja analysoitavien kairasydännäytteiden pituus määritettiin noin metriin. Analysoitava näyte numeroitiin juoksevilla sarjalla (analyysinumero), jossa sarjan ensimmäinen analyysitunnus on 2016 60001. Laaduntarkkailumenetelmänä käytettiin Keliber Oy:n käytäntöjen mukaisesti replikaattinäytteitä joka kymmenennelle näytteelle. Replikaattinäyte on näyte, joka replikoi alkuperäistä näytettä. Näyte otetaan kairasydämässä samalta syvyysväliltä kuin replikoitava näyte. Replikaattinäytteellä arvioidaan näytteenoton luotettavuutta. Duplikaattinäyte on näyte, joka duplikoi alkuperäistä näytettä. Duplikaattinäyte on erillinen näyte alkuperäisestä jauhetusta ja sekoitetusta näytteestä. Duplikaattinäytteellä arvioidaan analyysimenetelmän toistettavuutta (Keliber Oy, 2016).



Kuva 3. Aineiston keräämiseen käytetyt kairareivät ja työssä esitettyjen esimerkkireikien sijainnit.

Kairasydännäyte on halkaisijaltaan 50,5 mm. Analysoitava kairasydännäyte sahattiin pituussuunnassa kahteen osaan, joista toinen puolisko punnittiin, pussitettiin ja lähetettiin analysoitavaksi Labtium Oy:lle ja toinen puolisko jäi arkistoon kairasydänlaatikkoon yhtiön toimistolle. Replikaattinäytteet otettiin arkistoidusta osasta kairasydäntä siten, että

arkistoon jäi yksi neljäsosa kairasydäntä ja yksi neljäsosa lähetettiin analyysisarjan mukana.

Analysoitavat näytteet valittiin siten, että ne edustavat ”puhdasta sivukiveä” niin, että niissä ei olisi raontäytemineraaleja, kvartsi- tai karbonaattijuonia tai pegmatiitteja. Kairareikäkohtaisesti pyrittiin siihen, että litogeokemialliset analyysit edustaisivat samaa kivilajia, mikäli se oli mahdollista. Kairasydänraportoinnin yhteydessä näytteistä tulkittiin silmämääräisesti näytettä edustava kivilaji (Taulukko 2), kirjattiin näytteen alkua ja loppusyvyyttä, mitattiin kallion laatua kuvaava RQD-luku (Rock quality density), arvioitiin silmämääräisesti rapautumisen astetta sekä kirjattiin ylös huomion arvoisia piirteitä, kuten rakenteita.

*Taulukko 2. Tässä työssä ja kairasydänraportoinnissa käytetyt raportointikivilajien lyhenteet. *Andalusiitti on ainakin osittain osoittautunut tarkemmissa tutkimuksissa kordieritiiksi.*

Lyhenne	Selite
AGL	Agglomeraatti
ANDKL	Andalusiittikiilleliuske*
GRFTKL	Grafiittikiilleliuske
GV	Metagrauvakka
IT	Intermediäärinen tuffiitti
IV	Intermediäärinen vulkaaninen kivi
KL	Kiilleliuske
KSL	Sulfidirikas kiilleliuske
PP	Plagioklaasiporfyyriitti
STAKL	Stauoliittikiilleliuske
TURKL	Turmaliinikiilleliuske

7.2. Analytiikka

Sivukivien näytteet analysoitiin Labtium Oy:n 511P-menetelmän mukaisesti, jossa näyte jauhetaan, liuotetaan kuningasveteen ja analysoidaan käyttäen ICP-OES-menetelmää (*Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*). Käytetyn analyysipaketin alkuaineet ovat aakkosjärjestyksessä seuraavat: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn ja Zr. Kuningasvesiliuotus ei liuota kaikkea kiviainesta, mikä on otettava huomioon tulosten

tulkinnassa. Tämä on nähtävissä esimerkiksi turmaliinin liukenemattomuudessa, ja sen vuoksi turmaliinikiilleliuskeiden booripitoisuus on analyysituloksissa suhteellisen alhainen. Osittainen liuotus ei edusta koko kiven koostumusta.

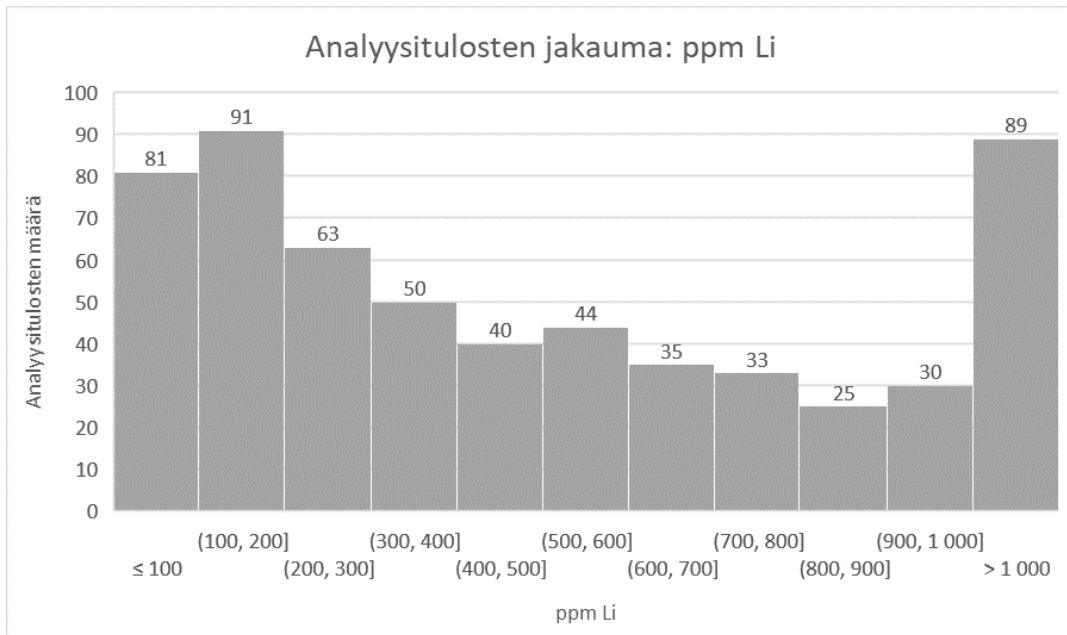
Pegmatiittianalyysit on suoritettu Labtium Oy:n 720P-menetelmän mukaisesti, jossa näyte jauhetaan ja sulatetaan natriumperoksidin kanssa viiden minuutin ajan 700 C°:ssa, jonka jälkeen näyte liuotetaan kuningasveteen ja sille suoritetaan monialkuaineanalyysi ICP-OES-menetelmällä. Pegmatiittianalyysijä on tarkasteltu Keliber Oy:n tietokannasta tapauskohtaisesti tämän työn mallinuvaiheessa vertailtaessa sivukiveen vaeltaneen litiumin määrää.

8. TULOKSET

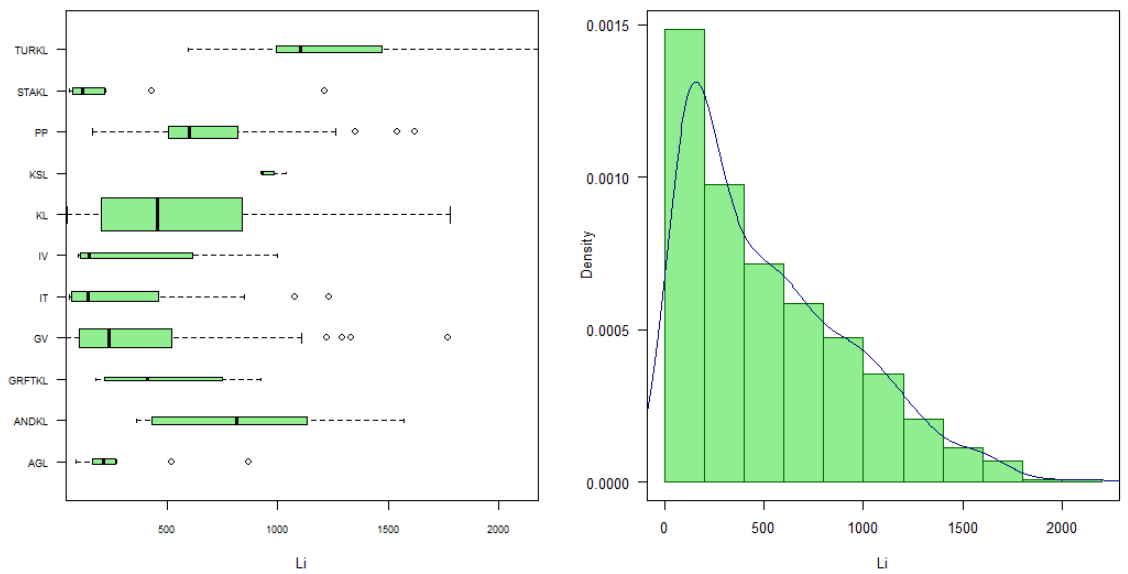
Rapasaaren alueen kairasydämistä pegmatiittijuonien sivukivien analyysijä tehtiin tähän työhön 528 kappaletta (Kuva 4), joista 265 näytteelle voitiin suurehkolla varmuudella määrittää etäisyys pegmatiittiin kairasydänraporteista (Kuva 5). Koska näyte on keskimäärin hieman alle metrin mittainen, käytettiin näytteen keskipistettä mitattaessa etäisyyttä kontaktiin, jolloin kontaktista sivukiven puolelta olevien näytteiden etäisyys kontaktista on noin puoli metriä pegmatiittiin.

8.1. Litogekemialliset näytteet Rapasaaren kairarei'istä

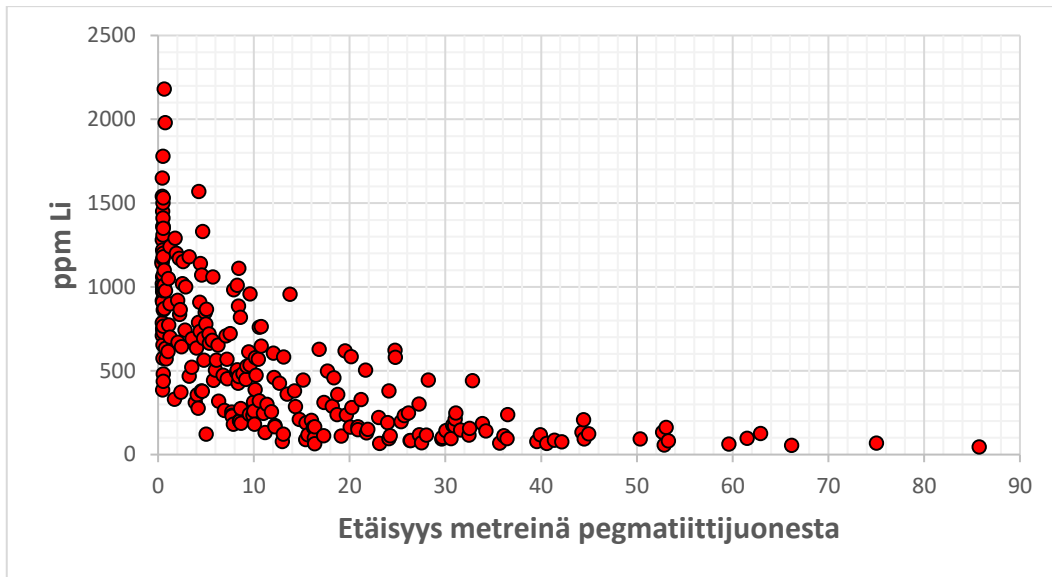
Sivukivinäytteiden pienin litiumpitoisuus on 40 ppm ja suurin litiumpitoisuus 2180 ppm. Kaikkien näytteiden litiumpitoisuuksien jakaumassa (Kuva 4) on mukana hyvin korkean litiumpitoisuuden omaavia näytteitä, sillä näytteenottoa on otettu pegmatiittijuonen kontaktista sivukiven puolelta lähes systemaattisesti. Eri kivilajien litiumpitoisuuksien jakaumassa (Kuva 5) muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta jakauma on samankaltainen. Turmaliinikiilleliuske, andalusiittikiilleliuske sekä plagioklaasi-porfyyriitti omaavat verrattain korkeammat litiumpitoisuudet pitoisuusvaihteluissaan. Staurolitiittikiilleliuske erottuu pienemmillä pitoisuuksilla. Kairareikien maanpintaa lähimpänä sijainneiden näytteiden litiumpitoisuudet ovat esillä kuvassa 7.



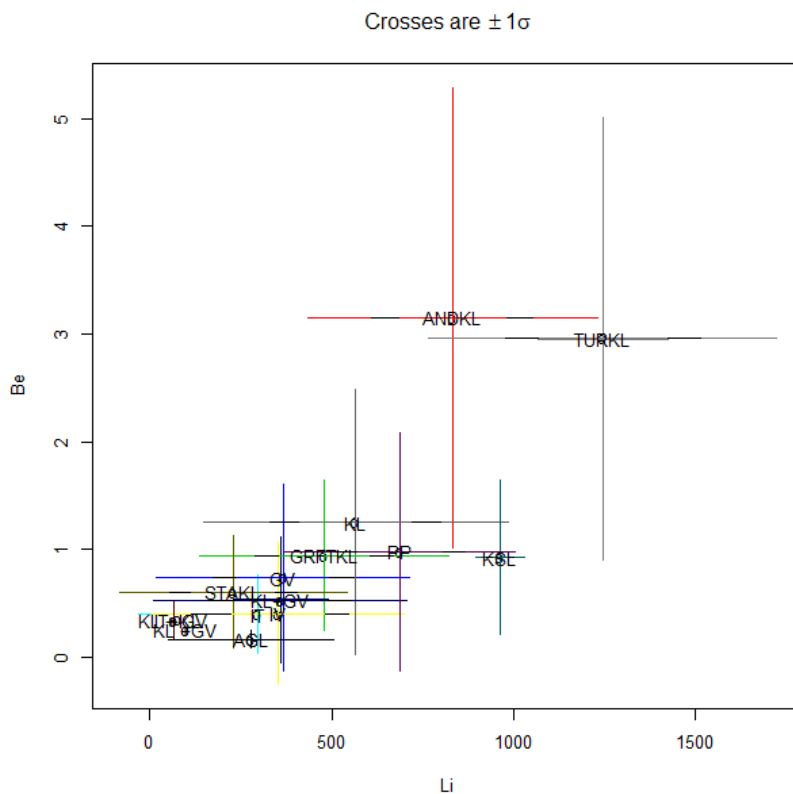
Kuva 4. Kaikkien analyysitulosten tilastollinen jakauma.



Kuva 5. Litiumpitoisuuksien jakauma aineistossa ja kivilajeittain. Lyhenteiden selitteet taulukossa 2.



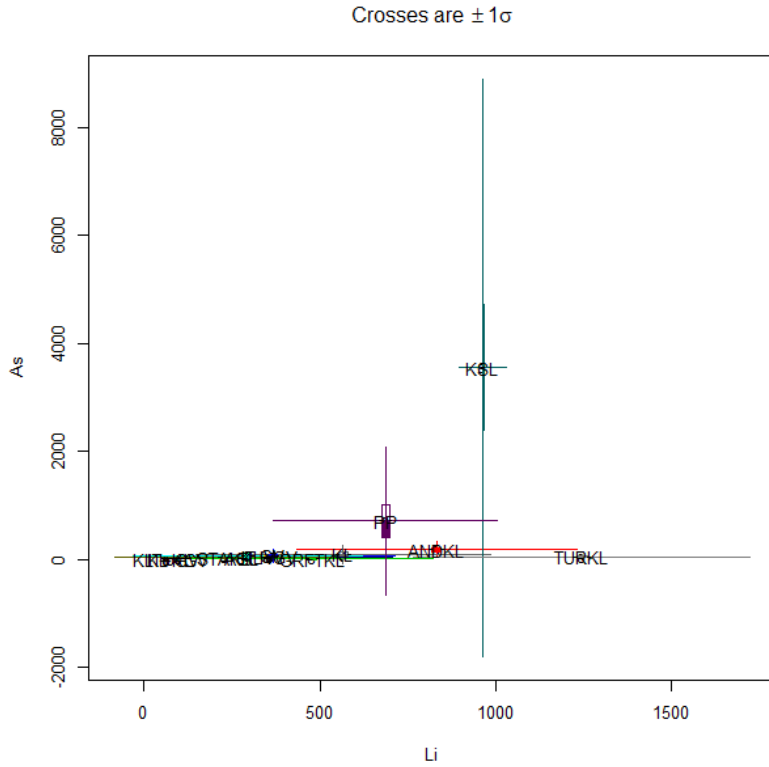
Kuva 6. Litiumpitoisuudet sivukivissä etäisyyden funktiona pegmatiitin kontaktista. Etäisyydet laskettu kairasydänraporteista.



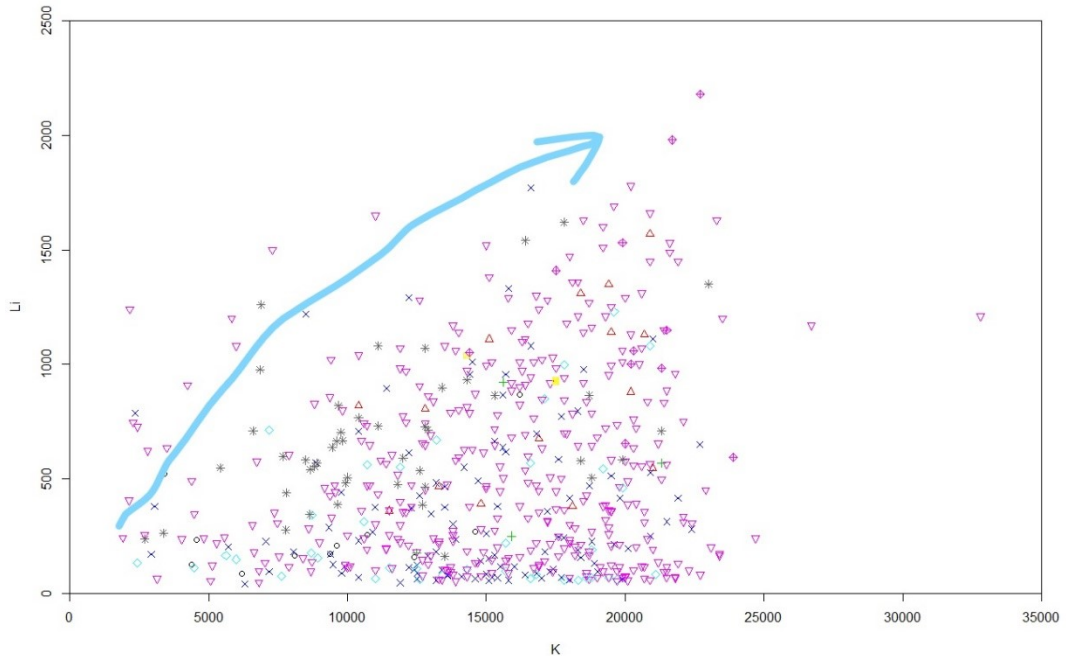
).

Kuva 7. Li ja Be-pitoisuuksien vaihteluvälit kivilajeittain.

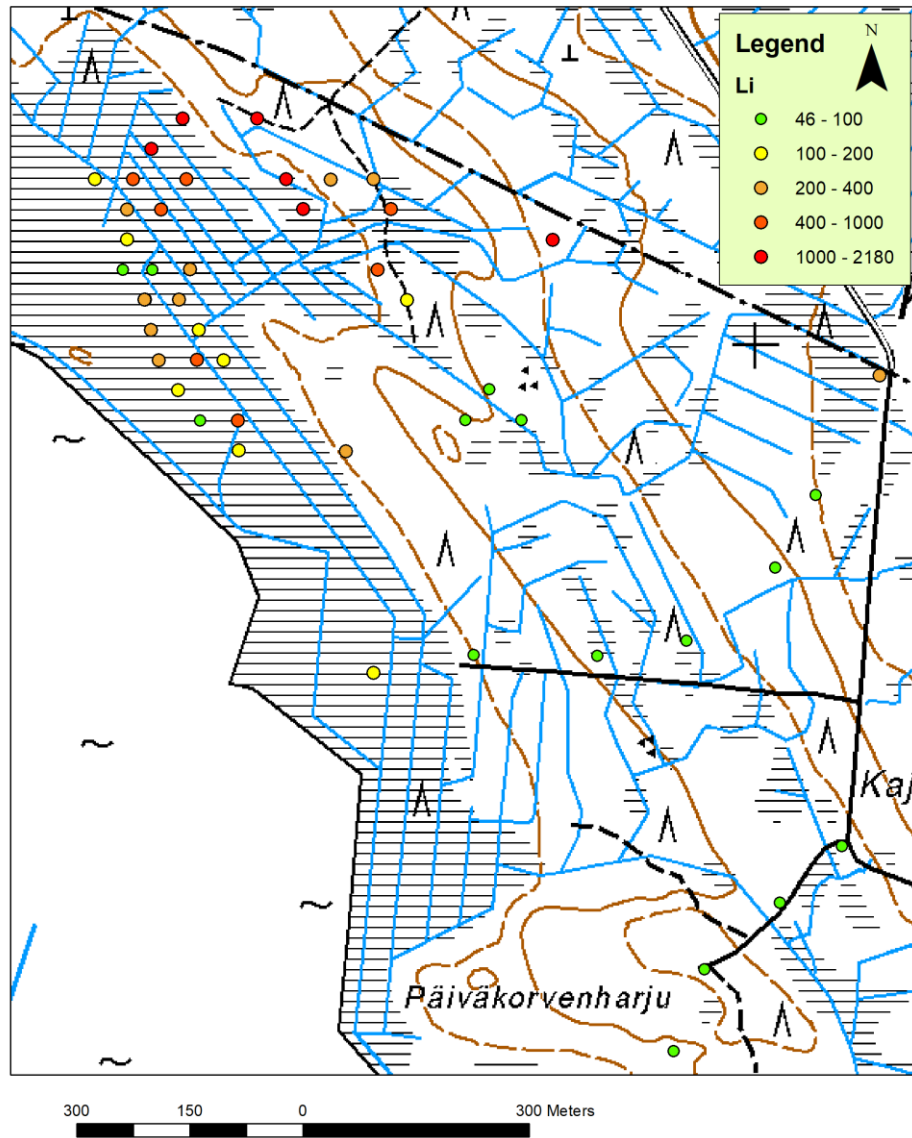
Kairasydänraportoinnissa andalusiittikiilleliuskeiksi ja turmaliinikiilleliuskeiksi raportoidut kivilajit omaavat tilastollisesti korkeat Li- ja Be -pitoisuudet suhteessa muihin liuskeisiin kivilajeihin tutkimusaineistossa (kuva 7). Arsenia eniten sisältävät kivilajit ovat aineiston perusteella sulfidipitoiset liuskeet sekä plagioklaasiporfyyriitti (kuva 8



Kuva 8. Li ja As-pitoisuuksien vaihteluvälit kivilajeittain.



Kuva 9. Li ja K-pitoisuudet kairasydännäytteissä.



Kuva 10. Kairasydänten kallionpintaa lähinnä olevien näytteiden Li-pitoisuuksia.

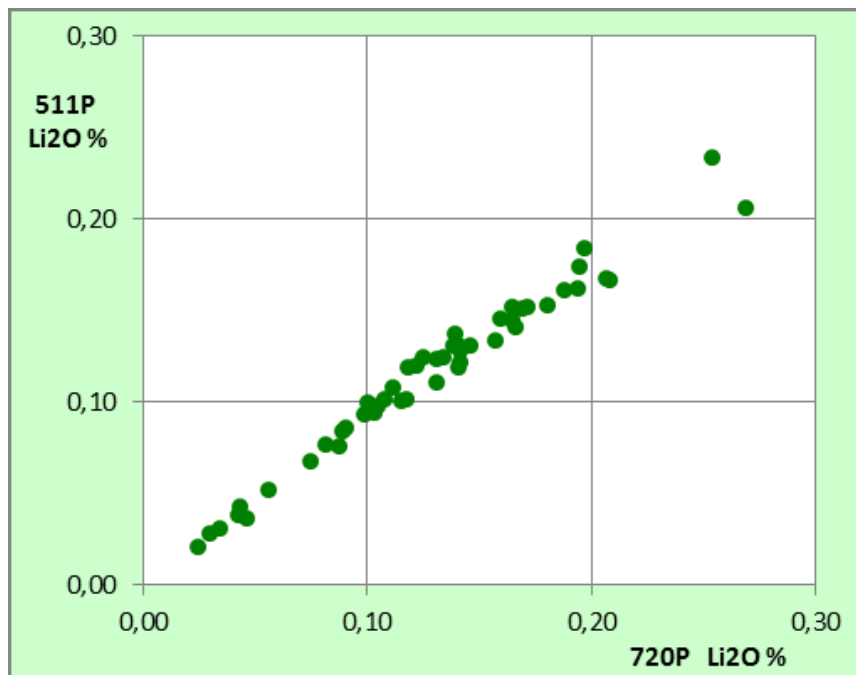
Litiumpitoisuuden noustessa sivukivessä kaliumpitoisuus on myös korkeampi; alhaisia kaliumpitoisuuksia ei ole korkeiden litiumpitoisuuksien yhteydessä (kuva 9). Kuitenkaan korkea kaliumpitoisuus ei tarkoita korkeita litiumpitoisuuksia. Tulos voisi johtua biotiittituumisesta pegmatiitin läheisyydessä, sillä kuningasvesiliuotus liuottaa kiilteet, kuten kaliumpitoisen biotiitin, joka voi osittain olla muodostunut metasomaattisesti pegmatiittiperäisen K- ja Li-rikkaan fluidin vaikutuksesta. Muuttumattomat kiillerikkaat liuskeet sisältävät jo biotiittia, jolloin K-pitoisuus on korkea analyysituloksessa, vaikkei litiumpitoisuus ole korkea. Tulosta voidaan tarkastella vertailemalla esimerkiksi

plagioklaasin määrää muuttumattomassa kivessä ja muuttuneessa kivessä. Metasomaattisten mineraalien osuus voi olla kuitenkin hyvin pieni suhteessa muuttumattomiin mineraaleihin (Zhao et al., 2017).

9. TULOSTEN TARKASTELU

9.1. Laaduntarkkailu

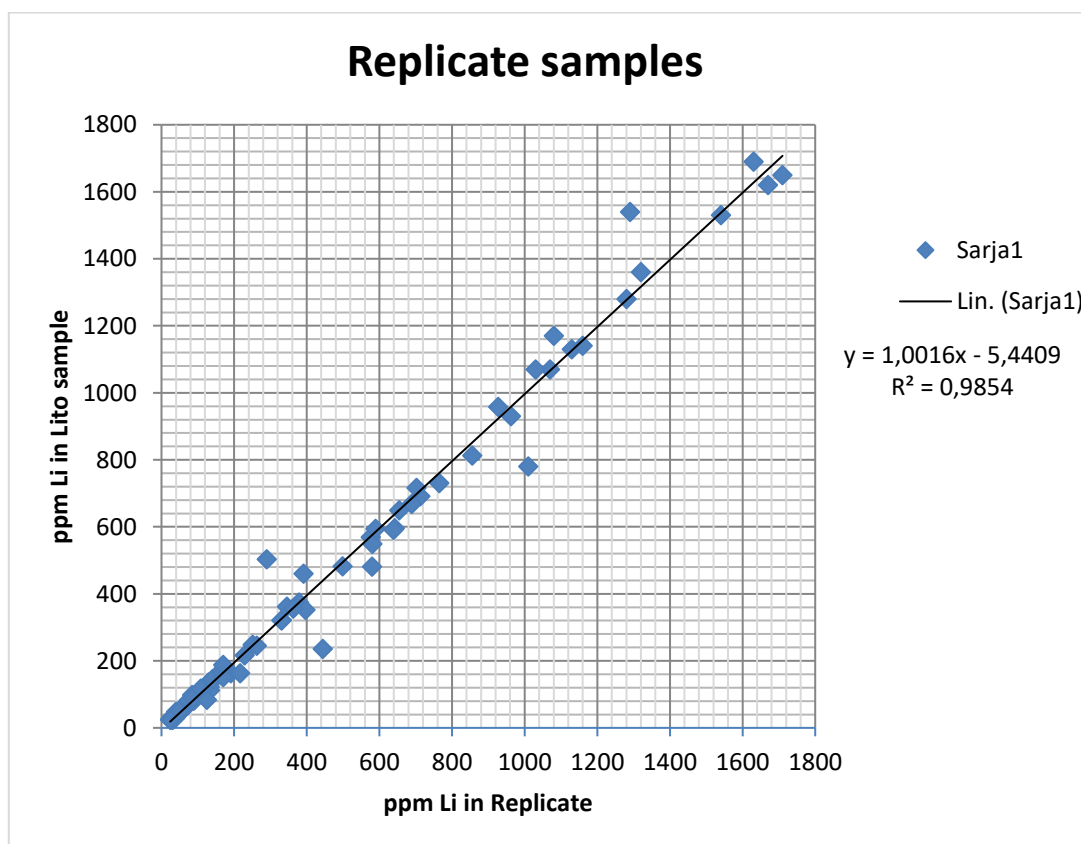
Vuosien 2012 ja 2013 aikana Sandberg (2014) selvitti menetelmillä 511P ja 720P saatujen tulosten korrelaatiota litiumin analytiikassa. Hän käytti hyväkseen Keliber Oy:n Outoveden esiintymän kairasydänainestoa. Outoveden spodumeenipegmatiitti-esiintymän 50:stä sivukivinäytteestä analysoidut litiumpitoisuudet korreloivat hyvin Labtium Oy:n 511P- ja 720P-menetelmissä (Kuva 11). Kuningasvesiliuotusmenetelmä (511P) antaa noin 10-15 % alhaisemman Li-pitoisuuden verrattuna natriumperoksidisulatteeseen (720P) (Sandberg, 2014).



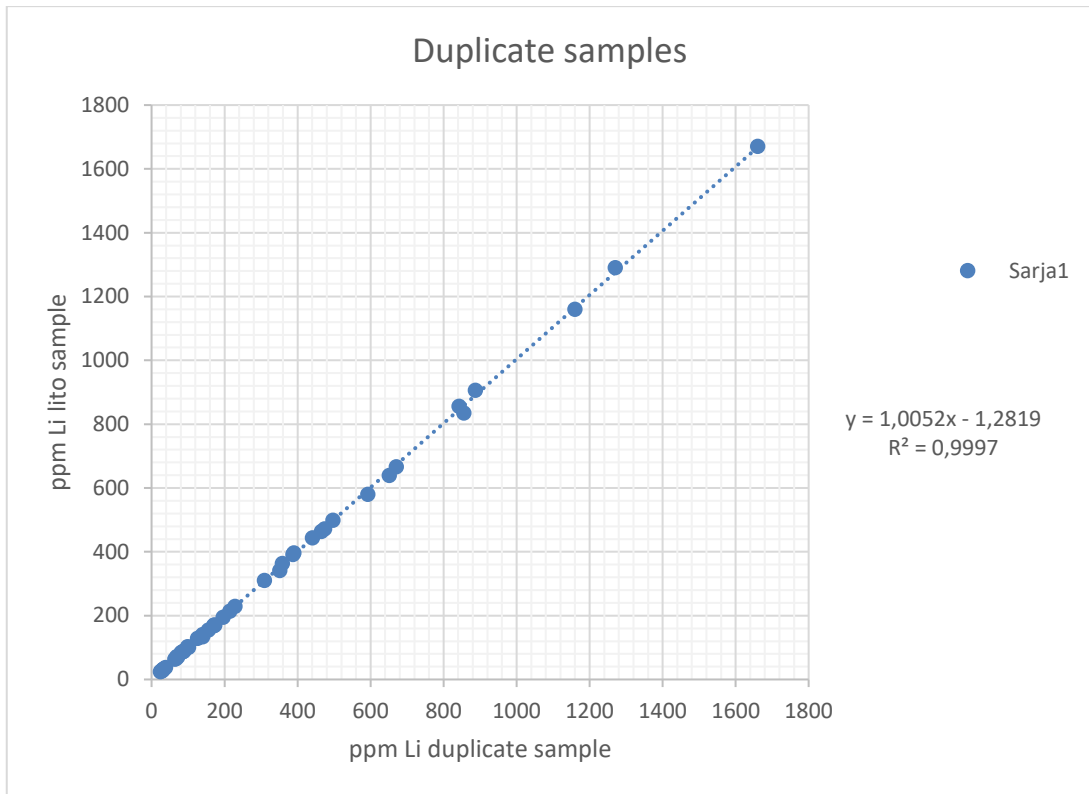
Kuva 11. Litiumin konsentraatiot analysoituina Labtiumin menetelmillä 720P ja 511P (Sandberg, 2014).

Analyysiaineiston laaduntarkkailumenetelminä käytettiin replikaattinäytteitä (Kuva 12) ja Labtium Oy:n suorittamia duplikaattinäyteanalyyskejä (Kuva 13), joissa homogenisoidusta näytejauheesta suoritetaan erillinen analyysi. Replikaattinäytteet määritettiin kairasydänraportoinnin yhteydessä siten, että analyysisarjan tasakymmenluvut ovat replikaattinäytteitä edeltävästä sarjan näytteestä; toisin sanoen jokaiselle sarjan analyysinumero yhdeksään päättyvälle näytteelle otettiin replikaattinäyte. Näin ollen joka kymmenes näyte edustaa replikaattia aiemmasta näytteestä. Replikaattinäytteenä toimi kairasydämen neljännes, joka sahattiin kairasydämen arkistoon jäävästä osasta.

Duplikaattinäytteiden korrelaatiokerroin alkuperäisiin näytteisiin on 0,9997, mikä kertoo, että laboratorion analytiikka on luotettavaa. Replikaattinäytteissä korrelaatiokerroin jää hieman alemmaksi ollen 0,9854. Vaihteluun vaikuttanee kiven paljaalle silmälle näkymätön heterogeenisyys. Suurimmat yksittäiset arvojen vaihtelut ovat luokkaa 250 ppm Li.



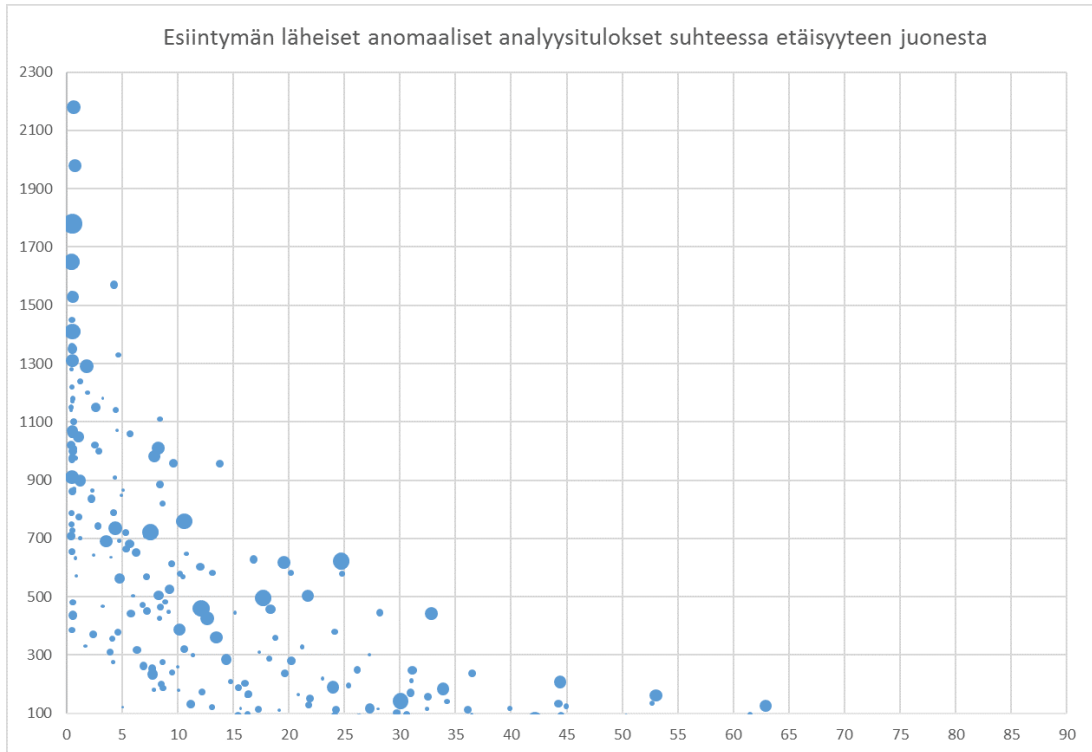
Kuva 12. Replikaattinäytteiden Li-analyysien tulokset.



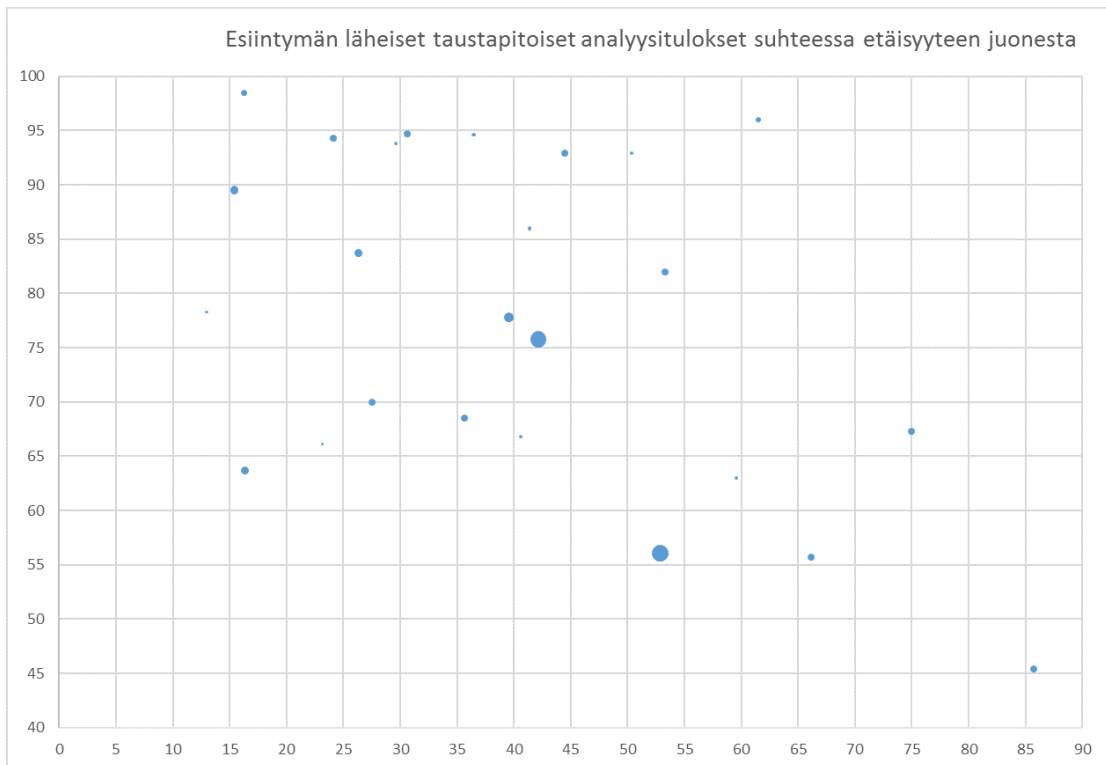
Kuva 13. Duplikaattinäytteiden Li-analyysien tulokset.

9.2. Litiumin taustapitoisuus

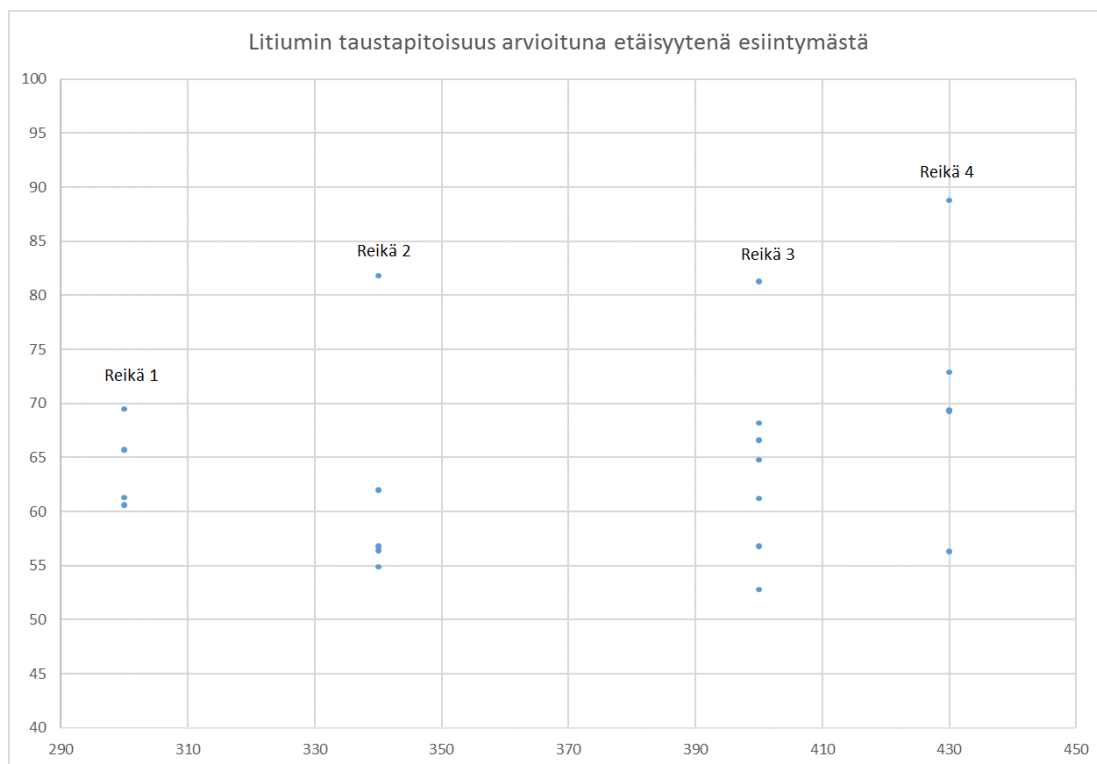
Tausta-arvon määrittämiseksi tulkittiin koko aineiston Li-pitoisuuksien jakaumaa suhteutettuna kairasydännäytteen mitattuun etäisyyteen lähimmästä juonesta tai esiintymästä. Tarkasteltiin esiintymän alueen tuloksia verrattuna suhteellisen häiriintymättömään ympäristöön esiintymän läheisyydessä. Tulokset esitetään kolmessa diagrammissa (Kuvat 14, 15 ja 16). Kuvassa 14 näkyvät näytteet, jotka ovat Li-pitoisuuksiltaan yli 100 ppm 0-90 metrin etäisyydellä pegmatiitin kontaktista ja kuvassa 15 näkyvät samalla etäisyysvälillä Li-pitoisuudeltaan alle 100 ppm olevat näytteet. Kuvassa 16 ovat yli 300 metrin etäisyydellä tunnetusta esiintymästä metagrauvakoista ja kiilleliuskeista analysoidut tulokset.



Kuva 14. Yli 100 ppm:n Li-pitoisuudet Rapasaaren esiintymän kairasydämissä etäisyyteen (m) funktiona juonien kontaktista.



Kuva 15. Taustapitoisuuden (< 100 ppm) luokissa olevat Rapasaaren esiintymän sivukivien Li-konsentraatiot etäisyyden (m) funktiona pegmatiitin kontaktista.



Kuva 16. Litiumin pitoisuus (ppm) noin 300-450 metrin etäisyydelle Rapasaaren esiintymästä kairatuissa rei'issä.

Litiumin taustapitoisuuden Rapasaaren kohdealueella metagrauvakoissa ja kiilleliuskeissa voidaan arvioida vaihtelevan välillä 45 ja 90 ppm. Huomataan myös, että taustapitoisuuksiin päästään jo 15 metrin etäisyydellä pegmatiittijuonesta sivukivessä osassa tapauksia ja heikko anomalia voi yltää jopa 60 metrin etäisyydelle juonesta, jolloin anomalia voi olla jonkin muun havaitsemattoman juonen aiheuttama tuoden tulkintaan epävarmuutta. Taustapitoisuus on tutkimusalueella samankaltainen savisyntyisten liuskeiden pitoisuuksien kanssa, joiden pitoisuudet vaihtelevat 50-80 ppm Li (Koljonen, 1992).

9.3. Muuttumiskehän mallinnus ja litiumin massatasapaino

Aluksi kuvataan kahden esimerkkilävistyksen litogeokemiallinen mallinnus ja massatasapaino litiumin osalta, minkä jälkeen tarkastellaan vastaavasti koko aineistoa. Ensimmäisessä mallinnuksessa (Kuva 17) tarkasteltiin Rapasaaren esiintymän reunaosien reikien RA-100 ja RA-98 (Kuva 3) lävistysten yhteistulkintaa. Reiät valittiin tarkastelun

kohteeksi, koska ne edustavat suhteellisen häiriintymätöntä osaa esiintymästä; ympäristössä ei oletettavasti ole useamman juonen vaikutusta sivukiven pitoisuuksiin. Näytteet valittiin tulkintaan pegmatiittijuonivyöhykkeen katto- ja jalkapuolelta. Pegmatiitin isäntäkivilaji on kiilleliusketta. Tarkastelun lävistetty juonivyöhyke on paksuudeltaan noin 2 metriä. Juoni on spodumeenista tyhjää muskoviittipegmatiittia, ja sen Li-pitoisuus vaihtelee välillä 145-400 ppm. Sivukivessä pitoisuus metrin etäisyydellä pegmatiitin kontaktista vaihtelee välillä 600-1400 ppm. Taustapitoisuutena mallinnuksessa käytettiin Li-pitoisuutta 83 ppm, sillä se oli tarkasteluvälin alhaisin pitoisuus ja kuvaa Rapasaaren taustapitoisuuden yläarvoa. Sivukiven kontaktin pitoisuuden ja taustapitoisuuden erotuksena käytetään arvoa 1020 ppm, sillä se sopii näytteiden pitoisuuksiin kontaktivyöhykkeessä.

Litiumin pitoisuus sivukivessä kuvataan etäisyyden funktiolla. Pegmatiitista siirtyneen litiumin pitoisuus sivukivessä on nykyisen pitoisuuden ja taustapitoisuuden erotus. Sivukiveen siirtyneen litiumin määrä voidaan laskea litiumin pitoisuutena etäisyyden funktiona pegmatiittijuonesta (Kaava 1). Diffuusiomallia sovitettiin tuloksiin Tengä et al. (2006) mukailleen. Mallia verrattiin näytteiden Li-pitoisuuksiin eri etäisyyksillä ja määritettiin kaavan \sqrt{Dt} -arvoksi 4,5 m (Dt on noin 20 m²) kokeilemalla eri arvoja diffuusiokertoimen ja ajan tulolle (kuva 14). Siirtyneen litiumin määrää kuvaa funktion integraali (Kaava 3).

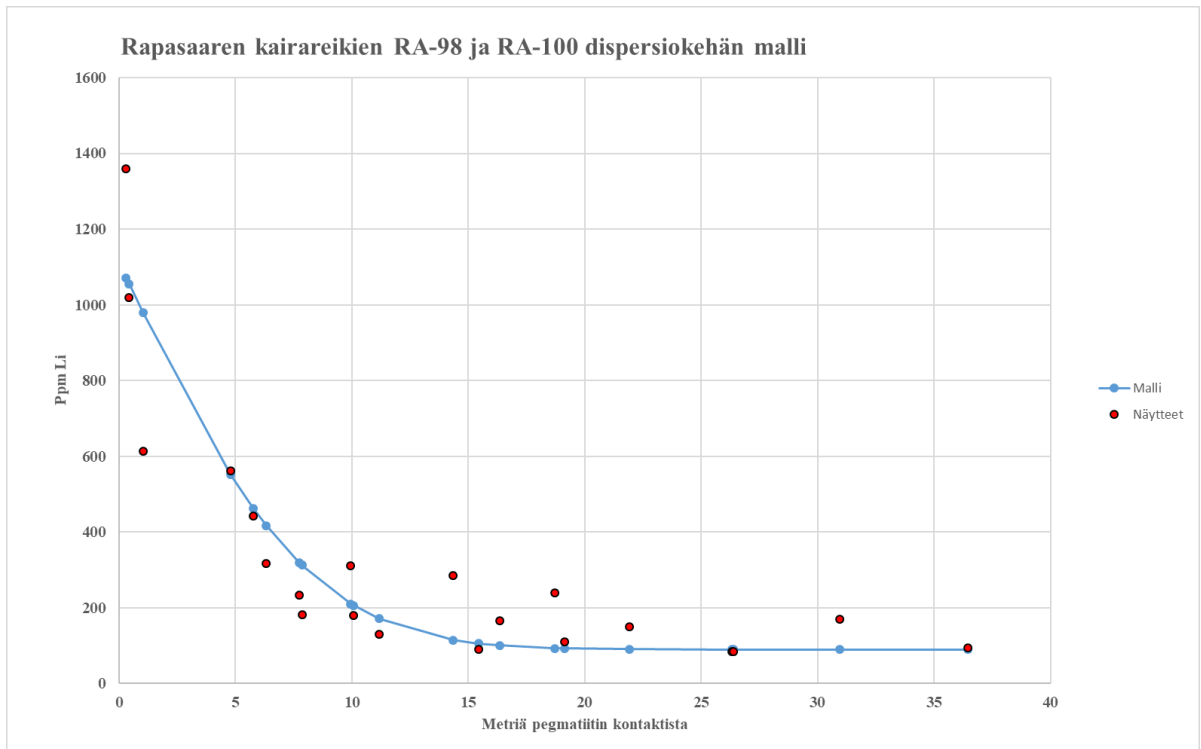
$$A = 2 * (C_c - C_l) \int_0^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx = 2 * 1020 \text{ ppm Li} * \frac{9 \text{ m}}{\sqrt{\pi}}$$

$$A = 10360 \text{ ppm Li} * m$$

Pegmatiitin Li-pitoisuus on lävistyksessä keskimäärin noin 300 ppm. Jakamalla pegmatiitista peräisin olevan litiumin määrä pegmatiitin paksuudella saadaan pegmatiitista hävinneen litiumin pitoisuus. Pegmatiitin alkuinen pitoisuus saadaan lisäämällä tulos pegmatiitin nykyiseen pitoisuuteen.

$$\frac{A}{2 \text{ m}} = 5180 \text{ ppm Li}$$

$$\begin{aligned} &5180 \text{ ppm Li (sivukivessä/pegmatiittimetri)} + 300 \text{ ppm Li (pegmatiitissa)} \\ &= 5480 \text{ ppm Li(pegmatiitissa alunperin)} \end{aligned}$$



Kuva 17. Rapasaaren reikien RA-98 ja RA-100 kairasydännäytteiden Li-pitoisuuksia (ppm) etäisyyden etäisyyden funktiona pegmatiitista (m).

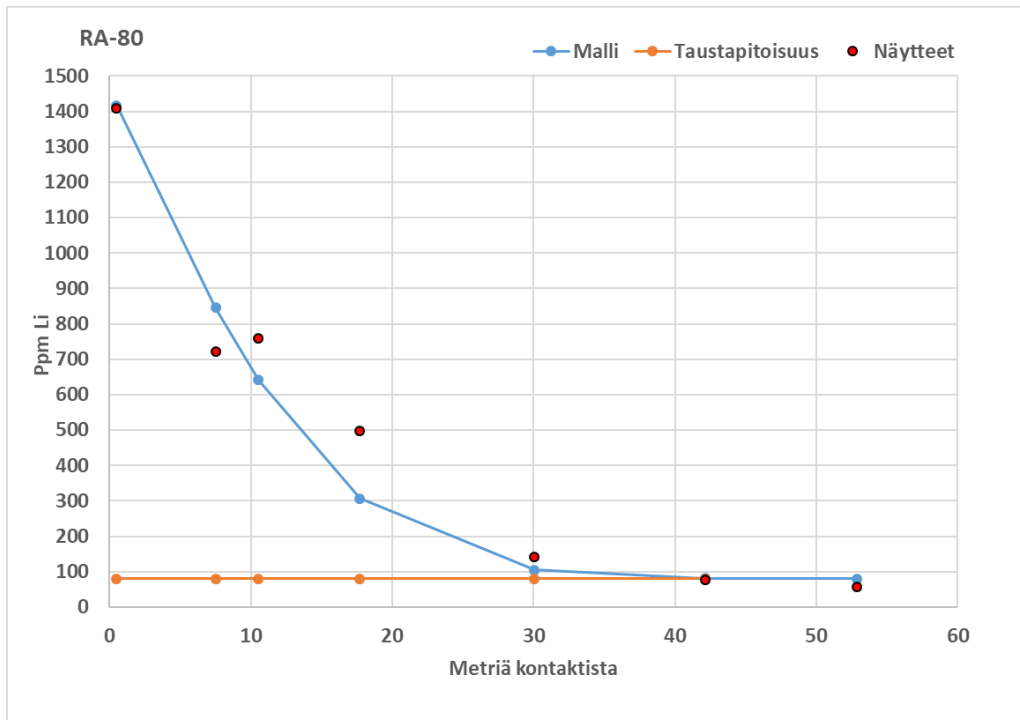
Pegmatiitista karanteen fluidin koostumusta voidaan mallintaa Nabelekin et al. (1983) määrittämällä kaavalla (kaava 4). Rapasaaren länsireunan profiilissa pegmatiitin sivukiven Li-pitoisuus kontaktissa vaihtelee välillä 600–1440 ppm. Oletetaan, että kaikki pegmatiitista karkaava litium sitoutuu biotiittiin, ja biotiitin määräksi kivessä oletetaan 50%. Jakautumiskertoimeksi P ($\text{biot}_{\text{Li}}/\text{fluid}_{\text{Li}}$) käytetään biotiitille arvoa 1,6 (Icenhower & London, 1995). Kiven efektiiviseksi jakautumiskertoimeksi P saadaan siis $0,5 \times 1,6$ $\text{biot}_{\text{Li}}/\text{fluid}_{\text{Li}} = 0,8 \text{biot}_{\text{Li}}/\text{fluid}_{\text{Li}}$. Biotiitin määrä on vaihteleva ja sitä voi korvautua jopa 90% tilavuudesta sivukivessä, kuten Tancon pegmatiitin tapauksessa on tilanne (Morgan & London, 1987).

Shearerin et al. (1986) mukaan fluidin ja kiven suhde N on pienempi kuin yksi. Olettamalla pegmatiitin kontaktin Li-pitoisuudeksi 1020 ppm, sivukiven alkuperäiseksi pitoisuudeksi 83 ppm ja fluidin ja kiven suhteeksi $1/5$ saadaan kaavasta 4:

$$C_F^I = \frac{1020 \text{ ppm} - \left(\frac{83 \text{ ppm}}{e^{\frac{0,2}{0,8}}} \right)}{0,8 - \left(\frac{1,2}{e^{\frac{0,2}{0,8}}} \right)}$$

$$C_F^I = 5400 \text{ ppm Li}$$

Toisessa rei'ässä RA-80 esiintymän itäosassa (Kuva 3) lävistetty juoni on paksuudeltaan noin 8,4 metriä. Litiumin keskipitoisuus on juonessa 3380 ppm. Pegmatiitin sivukiven Li-pitoisuus metrin matkalta kontaktista on 1440 ppm. Kontaktin kivilaji on turmaliinisoitunutta kiilleliusketta. Ympäröivä sivukivi on kiilleliusketta ja metagrauvakkaa, joiden taustapitoisuudeksi oletetaan 80 ppm. Näytteet on valittu pegmatiittilävistyksen katto- ja jalkapuolelta sivukivestä. Kuvassa 18 esitetään dispersiokehän litiumpitoisuutta etäisyyden funktiona (Kaava 1). Yhtälön integraalista (Kaava 3) saadaan pegmatiitista sivukiveen siirtyneen litiumin kokonaismäärää. Diffuusiokerroimen ja ajan tulon arvoksi määritettiin näytteisiin sopiva arvo 81 m^2 , jolloin sen juuri on 9 m. Kun siirtyneen litiumin kokonaismäärä jaetaan pegmatiitin lävistyksen paksuudella, saadaan arvioitua pegmatiitin alkuperäistä Li-pitoisuutta.



Kuva 18. Kairareiän RA-80 dispersiokehän malli.

$$\frac{C_x - C_I}{C_c - C_I} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C_x = (C_c - C_I) * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_I$$

$$A = 2 * (C_c - C_I) \text{ ppm} \int_0^\infty * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx$$

$$A = 2 * (C_c - C_I) * \frac{2\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}$$

$$A = 2 * 1360 * \frac{2\sqrt{81}}{\sqrt{\pi}}$$

$$A = 27620 \text{ ppm Li} * m$$

$$\frac{27620 \text{ ppm Li} * m}{8,4 m} = 3290 \text{ ppm Li}$$

$$\begin{aligned} & 3380 \text{ ppm Li (pegmatiitissa)} + 3290 \text{ ppm Li (sivukivessä/pegmatiittimetri)} \\ & = 6670 \text{ ppm Li (pegmatiitissa alunperin)} \end{aligned}$$

Seuraavaksi määritetään fluidin Li-pitoisuus Nabelekin et al. (1983) kaavalla (Kaava 4)

Oletetaan, että kaikki pegmatiitista karkaava litium sitoutuu biotiittiin, ja biotiitin määräksi kivessä oletetaan 50%. Jakautumiskertoimeksi P biotiitille käytetään arvoa 1,6 (Icenhower & London, 1995), joten kiven jakautumiskertoimeksi P saadaan siis $0,5 \times 1,6 = 0,8$.

Arvioidaan fluidin koostumusta kuten esimerkkitapauksessa yksi.

$$C_F^I = \frac{1440 \text{ ppm} - \left(\frac{80 \text{ ppm}}{e^{\frac{0,2}{0,8}}}\right)}{0,8 - \left(\frac{0,8}{e^{\frac{0,2}{0,8}}}\right)}$$

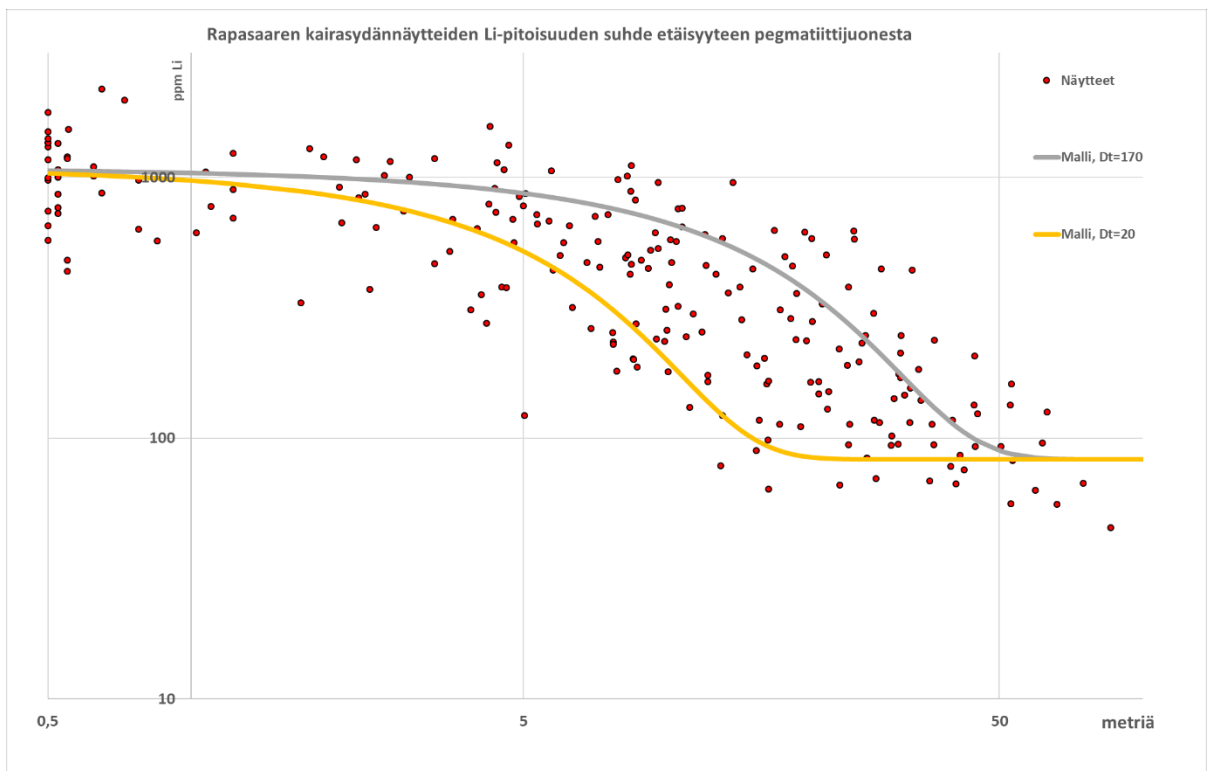
$$C_F^I = 7550 \text{ ppm Li}$$

Kun pegmatiitista sivukiveen siirtyneen litiumin määrä jaetaan fluidin pitoisuudella, saadaan arvioitua sitä osuutta pegmatiitista metreinä, jolta litiumia on siirtynyt sivukiveen

fluidin pitoisuuden verran. Lävistyskohtaisen tarkastelun tuloksena saadaan tulokseksi 3,7 m vastaava osuus pegmatiitista, josta on siirtynyt 7550 ppm litumia sivukiveen

$$\frac{27620 \text{ ppm} * m}{7550 \text{ ppm}} = 3,7m$$

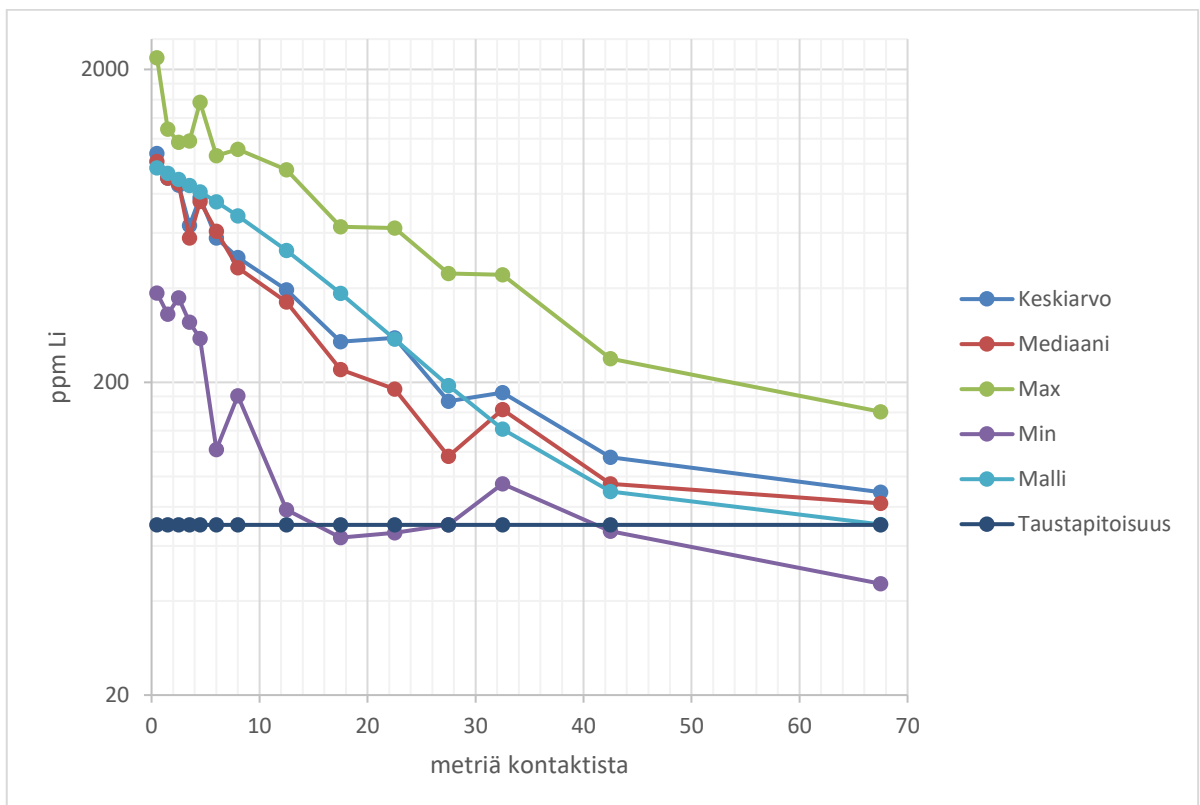
Kolmannessa tapauksessa käsitellään koko aineistoa, niiden näytteiden osalta, joille voitiin määrittää suhteellisella varmuudella etäisyys pegmatiittijuoneen. Koko Rapasaaren aineistoa keskimääräisesti on vaikea kuvata yhdellä Dt:n arvolla, sillä pitoisuusvaihtelu on suuri eri etäisyyksillä (Kuva 19). Pitoisuudet jaoteltiin ryhmiin etäisyyden mukaan, jonka jälkeen niitä tarkasteltiin tilastollisten tunnuslukujen (Taulukko 3) avulla. Tunnuslukujen arvot kuvattiin etäisyyden funktiona (Kuva 20).



Kuva 19. Kairasydännäytteiden Li-pitoisuudet(ppm) sivukivissä etäisyyden (m) funktiona juonesta.

Taulukko 3. Tilastollisia tunnuslukuja (ppm Li) kairasydänten litogeokemiallisista näytteistä Rapasaaren etäisyyden funktiona pegmatiitista (m).

Väli (m)	Keskiarvo	Mediaani	Max	Min	Etäisyys (m)
0 - 1	1077	1015	2180	386	0,5
1 to 2	899	898	1290	330	1,5
2 to 3	853	864	1170	372	2,5
3 to 4	634	578	1180	311	3,5
4 to 5	778	756,5	1570	276	4,5
5 to 7	579	607,5	1060	122	6
7 to 10	500	465	1110	181	8
10 to 15	395	361	956	78,3	12,5
15 to 20	269	219,5	628	63,7	17,5
20 to 25	277	190	622	66,1	22,5
25 to 30	174	116	445	70	27,5
30 to 35	185	163,5	441	94,7	32,5
35 to 50	115	94,6	238	66,8	42,5
50 to 75	89	82	161	45,4	67,5
300	66	64,8	88,8	52,8	300



Kuva 20. Tilastollisten tunnuslukujen arvoja (ppm) näytteissä etäisyyden (m) funktiona Rapasaaren esiintymän dispersiokehässä. Arvot ovat taulukosta 3.

Seuraavaksi lasketaan keskiarvojen perusteella pegmatiitista sivukiveen siirtyneen litiumin määrää kuten edeltäneissä esimerkeissä. Kuvasta 19 nähdään, että esiintymän länsireunan kairareikien RA-98 ja R-100 mallin Dt:n arvo 20,3 m² kuvaa keskimääräisesti muuttumiskehän pitoisuuksia konservatiivisesti arvioiden. Kokeilemalla eri arvoja huomataan, että Dt vaihteluväli on suuri. Kuvassa 16 keltainen käyrä on Dt arvolla 20,3 m² ja harmaa käyrä on Dt arvolla 170 m². Mediaani- ja keskiarvopitoisuusryhmien kanssa korreloivin Dt:n arvo kuvassa 20 on Dt arvolla 170 m², jota käytetään kuvaamiseen. Pitoisuus, kun x=0, voidaan pitää samana eli 1020 ppm, sillä se sopii hyvin keskiarvo- ja mediaaniarvojen pitoisuuksiin pegmatiitin kontaktissa sivukivessä.

$$A = 2 * C_0 \int \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) dx = C_0 * \left(x * \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \left(\frac{2\sqrt{Dt} * e^{\frac{-x^2}{(2\sqrt{Dt})^2}}}{\sqrt{\pi}} \right) \right)$$

$$A = 2 * 1020 \text{ ppm} \int_0^{\infty} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{81 \text{ m}^2}}\right) dx = 2040 \text{ ppm} * \frac{2 * \sqrt{170 \text{ m}^2}}{\sqrt{\pi}}$$

$$A = 30050 \text{ ppm Li} * m$$

Koska kontaktia lähellä olevat pitoisuudet ovat keskimäärin 1020 ppm, oletetaan pegmatiitista sivukiveen siirtyneen fluidin keskimäärin olleen Li-pitoisuudeltaan ylläolevan esimerkin mukaan 5400 ppm. Jakamalla pegmatiitista karanneen fluidin pitoisuudella pegmatiitista siirtyneen litiumin määrä, voidaan arvioida sen osan pituutta pegmatiitissa, josta Li on siirtynyt fluidin pitoisuuden verran sivukiveen.

$$\frac{30050 \text{ ppm Li} * m}{5400 \text{ ppm Li}} = 5,6 \text{ m}$$

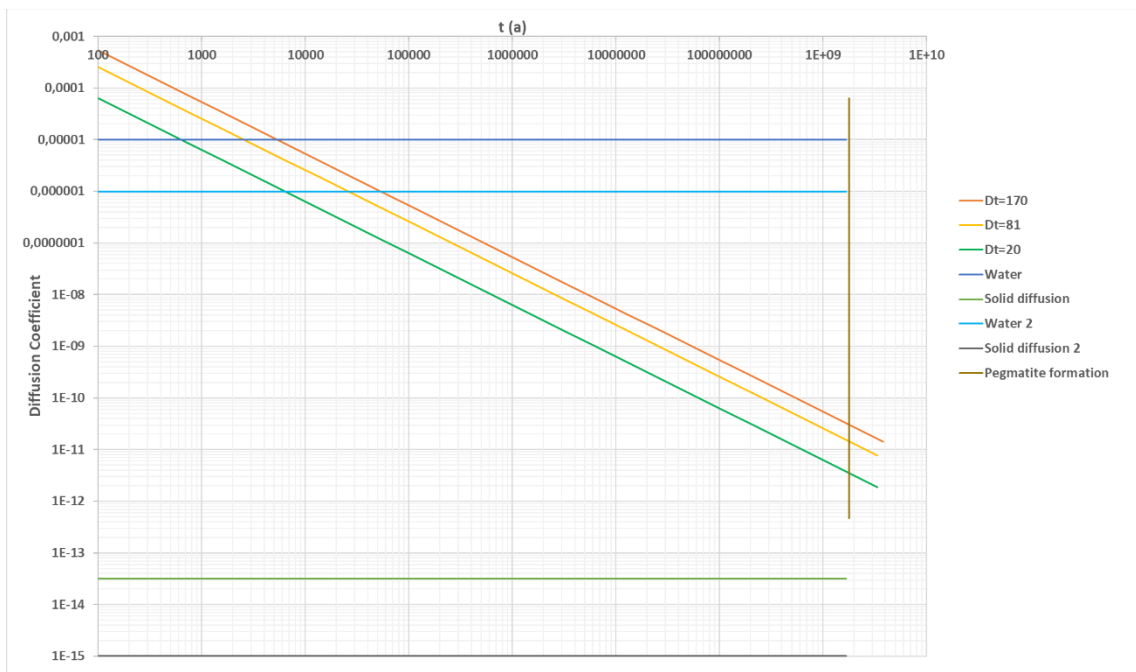
Saadaan siis Rapasaaren juonten litiumista köyhtyneen juonen osuus keskimääräisesti, josta litiumia on siirtynyt sivukiveen arvioidun fluidin pitoisuuden verran.

Juonikohtaisesti karanneen litiumin osuus vaihtelee suuresti verrattuna juoneen jääneeseen litiumiin. Mineraalivarantojen keskimääräinen pitoisuus on 1,19% Li₂O (Keliber Oy, 2017). Keskimääräiset pitoisuudet maailman spodumeenia tai petaliittia sisältävissä esiintymissä ovat luokkaa 1,5% Li₂O (London, 2008). Rapasaaren esiintymä

koostuu useasta rinnakkaisesta juonesta, joten totaalipegmatiitin paksuutta on vaikea arvioida. Kuitenkin tavallisesti pegmatiittien lävistysten summa on luokkaa 20–40 metriä, jolloin litiumista köyhtyneen 5,6 m:n osuus pegmatiiteista on luokkaa 15-30%. Rapasaaren esiintymässä havaitaankin litiumin verrattain suurta hävikkiä suhteessa esimerkiksi Tancon pegmatiittiin, jossa sivukiveen siirtyneen litiumin osuus on parin prosenttiyksikön luokkaa.

9.4. Diffuusiokerroimen ja ajan tarkastelu

Diffuusiomallin tuntemattomat muuttujat ovat diffuusiokerroin D ja diffuusion kulunut aika t . Diffuusiomalli kuvaa aineiston tuloksia vaihtelevilla Dt arvoilla välillä 20 ja 170 m^2 . Litiumin diffuusionopeuden ylä- ja ala-arvoina voitaisiin pitää diffuusionopeuksia kiinteässä aineessa ja vedessä. Näin D :n arvo saadaan arvioitua välille 10^{-12} – 10^{-5} . Maksimaalinen aika disperisiokehän muodostumiseen saadaan pegmatiitin muodostumisesta, johon käytettiin ikäarvoa 1,789 miljardia vuotta (Alviola et al., 2001). Arvot litiumin diffuusiokerroimille vedessä ja kiinteässä väliaineessa on käytetty Tengin et al. (2006) mukaisesti.



Kuva 21. Diffuusiokerroimen ja ajan suhde diffuusiokerroimilla eri väliaineissa.

Kuvassa 21 tarkastellaan aineiston perusteella tulkittujen Dt:n arvojen diffuusikertoimen ja ajan suhdetta. Huomataan, että dispersio ei ole tapahtunut ainakaan kiinteän väliaineen diffuusion nopeudella (rakeiden läpi), sillä kuvaajat leikkaavat pegmatiitin muodostumisen ajankohdan ennen mineraalien diffuusiokertoimia. Dispersiokehä on siis muodostunut huomattavasti nopeammin kuin mineraalirakeiden läpi muodostuva dispersio, joko rakoja pitkin tai raevälipintoja pitkin. Jos diffuusionopeus oletetaan samaksi Dt:n ääritapauksilla, dispersiokehän muodostumisen kesto vaihtelee logaritmisesti; Kun Dt on 20 ja D on $2 \cdot 10^{-6}$, niin dispersiokehän muodostumiseen kulunut aika on 3200 vuotta. Kun Dt on 170 ja D on $2 \cdot 10^{-6}$, saadaan kuluneeksi ajaksi 25000 vuotta. Diffuusionopeus on tässä tapauksessa jo verrattavissa litiumin diffuusionopeuteen vedessä, ja siitä huolimatta ero on yli 20000 vuotta dispersiokehän muodostumisen kestossa. Jos diffuusionopeutta oletetaan hitaammaksi, absoluuttinen aikaero kasvaa entisestään, ja on vaikea kuvitella prosessi, jossa toisessa tapauksessa dispersiokehä kehittyy miljoonia vuosia, kun toisessa tapauksessa satoja tuhansia vuosia. Edellä kuvatuista asioista johtuen päättelen, että dispersiokehän muodostuminen on geologisesti nopea tapahtuma, jossa dispersion kestoa voisi kontrolloida esimerkiksi pegmatiittijuonen jäähtyminen ja isäntäkiven lämpeneminen. Morganin ja Londonin (1987) mukaan pegmatiitin muuttumiskehän muuttumisseurueet ovat muodostuneet lämpötilassa 550-420 °C. Suurempi juoni omaa suuremman massan, jolloin sillä on suurempi lämpökapasiteetti, ja dispersiokehällä on enemmän aikaa muodostua. Toisaalta pegmatiitin dispersiokehän muodostumista voisi selittää advektiolla, jossa dispersiokehän ulottuvuutta ja vahvuutta kontrolloisivat pegmatiitista lähtevän fluidin määrä ja sivukiven rakenne.

10. JOHTOPÄÄTÖKSET

Litiumin taustapitoisuus valtakunnallisesti on alhaisempi, kuin Keski-Pohjanmaalla Rapasaaren läheisyydessä, minkä vuoksi taustapitoisuuden ja anomaalisen pitoisuuden erottamiseen on syytä käyttää korkeampia pitoisuuksia kuin valtakunnallisella tasolla. Jopa 300 metrin etäisyydellä tunnetusta esiintymästä Li-pitoisuus voi olla sivukivessä vielä noin 100 ppm. Etsinnällisesti suhteellisen korkea taustapitoisuus voi osoittautua vaikeaksi, ja vasta kun pitoisuudet ovat moninkertaiset taustapitoisuuteen nähden,

voidaan tulkita juonen läheisyyttä. Tarkkaa etäisyyttä pegmatiittijuoneen ei voida mallintaa satunnaisen analyysituloksen perusteella, kuten aineistosta nähdään: jo kymmenen metrin etäisyydellä juonesta voidaan saada taustapitoisuuden arvoja ja jopa 20 metrin etäisyydellä juonesta voidaan saada kontaktin pitoisuuksia vastaavia litiumin pitoisuuksia. Hajontaan voi vaikuttaa myös kairauksessa näkymättömät pegmatiittijuonet. Mallinnuksen luotettavuuteen vaikuttaa varmasti myös muuttumiskehän geometria: muuttumiskehä ei ole homogeeninen etäisyyden funktion mukaan, vaan sen ulottuvuus ja vahvuus vaihtelevat pegmatiitin sisäisten rakenteiden ja sen isäntäkiven rakenteiden mukaan.

Keski-Pohjanmaan pegmatiittikentän tapauksessa näkyviä indikaattoreita pegmatiitista voisi olla sivukiven turmaliini. Holmquistiittia ei ole sivukivissä tavattu tai tunnistettu, mikä voi johtua fluidin boorin vaikutuksesta tai isäntäkiven koostumuksesta; Rapasaaren isäntäkivilajina ei tavata amfibolirikkaita kivilajeja. Holmquistiitin läsnäolo on todennäköisempää vulkaanisissa sivukivissä kuin sedimenttisissä kivissä (Selway et al., 2005). Kivien biotiittiutumisen voi indikoida RE-pegmatiittiperäisestä muuttumisesta.

Sivukiven Li-pitoisuus voi olla korkeampi kuin itse pegmatiitissa. Tällöin muuttumiskehän pegmatiitin kontaktiossa on jo reagoinut litiumrikkaan fluidin kanssa, ja pegmatiitin metasomaattisen korvautumisreaktion seurauksesta Li-pitoisuuden laskiessa pegmatiitissa on sivukiven konsentraatio pysynyt korkeana.

Pegmatiitti muodostaa ympärilleen auerolin, joka on rikastunut tämän aineiston perusteella alkuaineista Li, Be (ja As). Litium ja beryllium korreloivat hyvin, mutta arseeni korreloi litiumin kanssa vain osittain. Arseenin korrelaatio voi selittyä myös juonen tunkeutumisella liuskeisten kivien As-rikkaaseen kerrokseen, mutta tätä ajatusta vastustaa pegmatiitissa paikoin aksessorisesti esiintyvä arseenikiisuus. Pegmatiitin arseeni on myös voinut assimiloitua sivukivestä pegmatiitin ollessa vielä sulaa. Arseenin ja arseenikiisun käyttö etsinnässä Keski-Pohjanmaalla on ongelmallista sikäli, että arseenin taustapitoisuudet alueella ovat korkeat ja pegmatiittiin liittyvät arseenipitoisuudet voivat peittyä arseenin taustapitoisuuden vaihteluun.

Koko Rapasaaren tutkimusaineistoa kuvaa paremmin kaavassa 1 suurilla Dt:n arvoilla. Yksittäisten kairareikäprofiilien tarkasteluissa, pienempien juonien mallintamisessa alhaisempi Dt:n arvo sopii paremmin. Dt:n arvoa kasvattamalla kuvaaja mallintaa paremmin suurempien juonien muuttumiskehän kiven Li-pitoisuutta etäisyyden

funktiona juonesta. Suurempi juoni aiheuttaa suuremman litiumin dispersiokehän. Fluidin konsentraation mallintamisen mukaan (Kaava 4) fluidin Li-pitoisuus vaihtelee välillä 5000–8000 ppm. Pegmatiittijuonten alkuarvo on suunnilleen luokkaa 5000–8000 ppm, joten kertaluokan Dt-arvojen vaihtelut eivät selity yksimaan juonen alkuarvoilla. Kapeammat juonet voivat olla lähes täysin köyhtyneet litiumista, kun taas paksuissa juonissa litium on köyhtynyt osittain muutaman metrin matkalta suhteessa pegmatiitin paksuuteen. Pegmatiittijuonilla voidaan ajatella olevan vaihtelevat tilavuudet paksuudesta riippuen, mutta juonten kontaktin pinta-ala pysynee suunnilleen samana, vaikka juonen paksuus kasvaa. Litiumin köyhtyminen voi tapahtua vakiona suhteessa kontaktin pinta-alaan ja ajatellaan köyhtymisen tapahtuvan muutaman metrin matkalta pegmatiitista, kuten tilastollinen tarkastelu osoittaa köyhtymisen tapahtuneen keskimäärin 5,6 metrin matkalta. Jatkotutkimuksilla voi selvittää, että mikä aiheuttaa vyöhykkeelliset metasomaattiset korvautumisreaktiot vain tiettyihin mineraaliseurueisiin ja vyöhykkeisiin.

Juonen koko voi vaikuttaa myös suuremmalla lämpökapasiteetillaan, jolloin jäähtyminen kestää pidempään, kun pegmatiitin paksuus kasvaa antaen enemmän aikaa muuttumiskehän kehittymiselle. Tällöin Dt:n t kasvaa, jolloin tulon määrä kasvaa. Diffuusionopeus D on myös riippuvainen lämpötilasta, joten jos lämpötila on korkeampi, diffuusio tapahtuu myös nopeammin. Diffuusionopeuden ja dispersioon kuluneen ajan tarkastelun perusteella suuret Dt-arvojen vaihtelut viittaisivat suhteellisen lyhyeen aikaan, jolloin dispersiokehä olisi muodostunut nopeasti ja eri dispersiohalojen mallintava aikaero olisi absoluuttisesti pieni, vaikka se kertaluokkaisesti eroaisikin ääripäissään.

Mineraloginen tarkastelu voisi olla tarpeellista, jos tahdottaisiin selvittää muuttumiskehän ulottuvuus pegmatiittijuonesta. Muuttumiskehän kiillemineraalit voivat erottua hyperspektrikuvauksissa. Analytiikan kannalta olisi suotavampaa käyttää kattavampaa analyysipakettia, jolloin tarkasteluun voitaisiin ottaa Li, Rb, Cs, Be, Nb, ja Ta. Monialkuainetulkinta helpottaa väärin anomalioiden tulkinnessa.

KIITOKSET

Tahdon kiittää Keliber Oy:tä mielenkiintoisen aiheen tarjoamisesta. Eritoten haluan antaa kiitokseni Esa Sandbergille, joka Pohjusti opinnäytetyön aiheen ja on käynnistänyt litogeokemiallisen menetelmän kehittämisen Keliber Oy:ssä. Kiitän Keliber Oy:n päägeologi Pentti Grönholmia tuesta ja neuvoista opinnäytetyöni eri vaiheissa ja mahdollisuudesta tehdä se valmiiksi töiden ohella. Kiitän myös Aki Mannista työkaverina sekä ystävänä, jonka kanssa on käyty lukuisia keskusteluja usealta kantilta.

Opiskelujen ajalta tahdon kiittää kaikkia opiskelijakavereitani, erityisesti nikolilaisia, jotka ovat tehneet opiskeluaikastani ikimuistoisia. Kiitän myös opetuksesta Oulun yliopiston henkilökuntaa, eritoten työni ohjaajaa prof. Eero Hanskia.

Kiitos perheelleni kaikesta tuesta opiskeluaikanani.

VIITELUETTELO

- Al-Ani, T. & Ahtola T. 2008.** Mineralogy of spodumene pegmatites, Kaustinen, Western Finland. *Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti M19/2323/2008/61*, 45 s.
- Alviola, R., Mänttari, I., Mäkitie, H. & Vaasjoki, M. 2001.** Svecofennian rare-element granitic pegmatites of the Ostrobothnia region, western Finland; their metamorphic environment and time of intrusion. *Geological Survey of Finland, Special Paper 30*, 9-29.
- Alviola, R. 2003.** Pegmatiittien malmipotentialista Suomessa. *Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti M10/2003/1/85*, 5s.
- Anderson, A.J., Clark, A.H. & Gray, S. 2001.** The occurrence and origin of zabuyelite (Li_2CO_3) in spodumene-hosted fluid inclusions: implications for the internal evolution of rare-element granitic pegmatites. *Canadian Mineralogist* 39, 1513-1527.
- Anderson, A.J. 2013.** Are silicate-rich inclusions in spodumene crystallized aliquots of boundary layer melt? *Geofluids* 13, 460-466.
- Beus, A.A., Berengilova, V.V., Grabovskaya, L.I., Kochemasov, L.A., Leonteva, L.A. & Sitnin, A.A. 1968.** Geochemical prospecting for endogenous ore deposits of rare elements (e.g. for tantalum). Academy of Science USSR, Dept. of Geology of USSR, Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements, Moscow, USSR. (translated by the Department of the Secretary of State, Ottawa, Canada).
- Brisbin, W.C. 1986.** Mechanics of pegmatite intrusion. *American Mineralogist* 71, 644-651.
- Černý, P. 1989.** Exploration strategy and methods for pegmatite deposits of tantalum. Teoksessa: Möller, P., Černý, P., Saupe, F. (toim.) *Lanthanides, Tantalum and Niobium*, Springer-Verlag, New York, s. 274-302.
- Černý, P. & Ercit, T.S. 2005.** The classification of granitic pegmatites revisited. *Canadian Mineralogist* 43, 2005-2026.
- Crank, J. 1975.** *The Mathematics of Diffusion*. Toinen painos, Clarendon Press, Oxford, 414 s.
- Galeschuk, C. & Vanstone, P. 2007.** Exploration techniques for rare-element pegmatite in the Bird River greenstone belt, southeastern Manitoba. Teoksessa: Milkereit, B. (toim.) *Proceedings of Exploration 07, Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration*, s. 823-839.
- Garrett, D.E. 2004.** *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Their Deposits, Processes, Uses and Properties*. Elsevier Ltd., Amsterdam, 476 s.

- Govett, G.J.S., Nichol, I. 1979.** Lithogeochemistry in mineral exploration. Teoksessa: Hood, P.J. (toim.) *Geophysics and Geochemistry in the Search for Metallic Ores*. Geological Survey of Canada, Economic Geology Reports 31, 339-362.
- Hornung, G. 1962.** Wall rock composition as a guide to pegmatite mineralization. *Economic Geology* 57, 1127-1130.
- Icenhower, J. & London, D. 1995.** An experimental study of element partitioning among biotite, muscovite, and coexisting peraluminous silicic melt at 200 MPa (H₂O). *American Mineralogist* 80, 1229-1251.
- Jagoutz, E., Palme, H., Baddenhausen, H., Blum, K., Cendales, M., Dreibus, G. & Lorenz, V. 1979.** The abundances of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proceedings of the 10th Lunar and Planetary Science Conference*, s. 2031-2050.
- Keliber Oy, Sweco industry Oy 2016.** Prefeasibility study, Keliber lithium project, 212 s.
- Koljonen, T. 1992.** Suomen geokemian atlas, osa 2: moreeni. The geochemical Atlas of Finland, Part 2, Geological Survey of Finland, 211 s.
- Kontoniemi, O. & Wik, H. 2015.** Litiumin geokemiallisten etsintämenetelmien kehittäminen, esitutkimushankkeen (LIGEOesi) tutkimukset vuosina 2014-2015. Geological tutkimuskeskus, arkistoraportti 9/2015, 16 s.
- Kähkönen, Y. 2005.** Svecofennian supracrustal rocks. Teoksessa: M. Lehtinen, P.A. Nurmi and O.T. Rämö (toim.) *Precambrian Geology of Finland – Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*, Elsevier, Amsterdam, s. 343-405.
- Linnen, R.L., Galeschuk, C., Halden, N.M. & Lau, L., 2009.** Dispersion haloes around rare-metal pegmatites: A case study of the Dibs LCT pegmatite, Manitoba, Canada. *Estudios Geológicos* 19, 25-29.
- London, D. 1986.** Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite; evidence from fluid inclusions and phase-equilibrium experiments. *American Mineralogist* 71, 376-395.
- London, D. 2008.** Pegmatites. *Canadian Mineralogist*, Special Publication 10, 347 s.
- Marschall, H.R., Altherr, R., Ludwig, T., Kalt, A., Gméling, K. & Kasztovszky, Z. 2006.** Partitioning and budget of Li, Be and B in high-pressure metamorphic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4750-4769.
- Martikainen, A. 2012.** Kaustisen-Ullavan litiumpegmatiittien alueelliset geokemialliset piirteet ja lähdegranitoidit. Pro gradu -tutkielma, Helsingin yliopisto, 72 s.
- McSween, H.Y., Richardson, S.M. & Uhle, M.E. 2003.** *Geochemistry: Pathways and Processes*. Columbia University Press, New York, 432 s.
- Morgan VI, G.B. & London, D. 1987.** Alteration of amphibolitic wallrocks around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. *American Mineralogist* 72, 1097-1121.

- Nabelek, P.I., O'neil, J.R. & Papike, J.J. 1983.** Vapor phase exsolution as a controlling factor in hydrogen isotope variation in granitic rocks: the Notch Peak granitic stock, Utah. *Earth and Planetary Science Letters* 66, 137-150.
- Nironen, M. 2005.** Proterozoic orogenic granitoid rocks, Teoksessa: M. Lehtinen, P.A. Nurmi and O.T. Rämö (toim.) *Precambrian Geology of Finland – Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield*, Elsevier, Amsterdam, s. 443-479.
- Ottolini, L., Le Fèvre, B. & Vannucci, R. 2004.** Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite minerals. *Earth and Planetary Science Letters* 228, 19-36.
- Sandberg, E. 2014.** Use of lithochemical exploration in Kaustinen. *Julkaisematon raportti*, Keliber Oy, 16 s.
- Sarapää, O., Ahtola, T., Al-Ani, T., Kärkkäinen, N., Lahti, S., Laxström, H., Lehtonen, M., Torppa, A. & Turunen, P. 2010.** Hi-tech metallien globaalit varannot, tuotanto ja käyttö sekä Suomen potentiaali. *Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti M10.1/2010/36*, 104 s.
- Selway, J.B., Breaks, F.W. & Tindle, A.G. 2005.** A review of rare-element (Li-Cs-Ta) pegmatite exploration techniques for the Superior Province, Canada, and large worldwide tantalum deposits. *Exploration and Mining Geology* 14, 1-30.
- Shearer, C.K., Papike, J.J., Simon, S.B. & Laul, J. C. 1986.** Pegmatite-wallrock interactions, Black Hills, South Dakota: Interaction between pegmatite-derived fluids and quartz-mica schist wallrock. *American Mineralogist* 71, 518-539.
- Shearer, C.K. & Papike, J.J. 1988.** Pegmatite-wallrock interaction: holmquistite-bearing amphibolite, Edison pegmatite, Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist* 73, 324-337.
- Teng, F.Z., McDonough, W.F., Rudnick, R.L. & Walker, R.J. 2006.** Diffusion-driven extreme lithium isotopic fractionation in country rocks of the Tin Mountain pegmatite. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 701-710.
- Tomascak, P.B., Magna, T. & Dohmen, R. 2016.** *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, 195 s.
- Trueman, D.L., 1978.** Exploration methods in the Tanco Mine area of southeastern Manitoba, Canada. *Energy* 3, 293-297.
- Zhao, J., Zhang, H., Tang, Y., Lü, Z. & Chen, Y. 2017.** Ore-forming elements diffusion and distribution in the altered host rock surrounding the Koktokay No. 3 pegmatite in the Chinese Altay. *Acta Geochimica* 36, 151-165.

Internet-lähteet

Baylis, R. 2013. Evaluating and forecasting the lithium market from a value perspective. 5th Lithium Supply & Markets Conference, 29-31st January, 2013, las Vegas, NV, Roskill presentation, 29 s. <https://www.slideshare.net/Roskill/roskill-lsm13-v1> sivulla vierailtu 26.2.2018

Keliber Oy 2017, Press release 22.6.2017, <https://www.keliber.fi/sijoittajat/tiedotteet-ja-julkaisut/462A8E59A7EA1FF4/> sivulla vierailtu 24.2.2018

LIITTEET

Liite 1 Kairasydänraportti RA-80

Liite 2 Kairasydänraportti RA-98

Liite 3 Kairasydänraportti RA-100

Liitteet 4-12 Analyysiselostukset

Table with 20 columns (1-20) and 32 rows of data. Headers include: Avaruuden ominaisuudet, Parametrit, and various dimension/width measurements (Leveys, Koruus, etc.) with units like m, mm, and cm.

