

Olli Hokkanen

POHJAVEDEN KOLLOIDISEN MATERIAALIN MÄÄRITYS JA KARAK- TERISOINTI

Opinnäytetyö
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

2019



**Kaakkois-Suomen
ammattikorkeakoulu**

Tekijä/Tekijät	Tutkinto	Aika
Olli Hokkanen	Insinööri (AMK)	Toukokuu 2019
Opinnäytetyön nimi Pohjaveden kolloidisen materiaalin määrittäminen ja karakterisointi		23 sivua
Toimeksiantaja Eurofins Nab Labs Oy		
Ohjaaja Arto Sormunen		
<p data-bbox="165 730 336 763">Tiivistelmä</p> <p data-bbox="165 801 1461 981">Tässä työssä selvitettiin Olkiluodon Onkalo[®]-tutkimustilojen pohjavesiasemien 5, 10 ja 11 pohjavesinäytteiden kolloidien määrä. Kolloidiksi määritellään yleensä alle 1 µm kokoiset partikkelit, jotka voivat olla orgaanista tai epäorgaanista ainesta. Määrä selvitettiin partikkelijakauman ja massakonsentraatioina. Näytteet kerättiin joulukuussa 2017. Lisäksi tarkasteltiin erilaisia kolloidien määrittästekniikoita.</p> <p data-bbox="165 1021 1461 1384">Näytteet suodatettiin hydrostaattisen paineen avulla kalvosuodattimien läpi, samalla läpi kulkeneen veden määrä mitattiin. Tämän jälkeen suodattimet kuivattiin ja niistä otettiin kolme näytepalaa per suodatin. Nämä näytteet preparoitiin ja kuvattiin SEM-laitteistolla Mikrofokus Oy:n toimesta. Preparaatit kuvattiin 1000-, 2000-, 4000- ja 8000-kertaisella suurennoksella. Kuvia tuotettiin yhteensä 216 kappaletta. Kuvat analysoitiin ImageJ-ohjelmistolla. Binäärimuotoisista kuvista voitiin laskea partikkelien määrä, antamalla halutut raja-arvot. Tutkimuksessa huomioitiin alle 2 µm kokoiset partikkelit, jotka voidaan lukea kolloideiksi. Tämän jälkeen laskennan tulokset analysoitiin Excel-taulukkolaskennalla. Excelin avulla partikkelit karakterisoitiin ja määritettiin kunkin pohjavesiaseman näytteen kolloidien massa- ja partikkelikonsentraatio.</p> <p data-bbox="165 1424 1461 1641">Kolloidien (<2 µm) konsentraatioiksi saatiin pohjavesiasema 5 näytteessä 0,07mg/l, pohjavesiaseman 10 näytteessä 0,05mg/l ja pohjavesiaseman 11 näytteessä 0,07mg/l. Määrät ovat samankaltaisia ja lähellä toisiaan tutkituissa pohjavesiasemissa. Konsentraatiot painottuivat lähinnä alle 0,5 µm kokosiin partikkeleihin. Tulokset poikkeavat hieman aiemmista, mikä voinee johtua kuvaustekniikan muuttumisesta tarkemmaksi ja kuvien resoluutio on parantunut.</p> <p data-bbox="165 1682 1461 1861">Konsentraatiot ovat maltillisia muihinkin tutkimuksiin verraten. Käytetyt suodatus- ja kuvaustekniikat lienee yksinkertaisin ja kustannustehokkain keino toteuttaa kolloidianalyysia kohteessa. Muiden menetelmien käyttäminen voi osoittautua kohtuuttoman vaivalloiseksi. Lisänä tutkimuksissa olisi suotavaa olla perustiedot veden ominaisuuksista, kuten pH:n määrittäminen.</p>		
Asiasanat Kolloidi, pohjavesi, karakterisointi, määrittäminen, massakonsentraatio, partikkelikonsentraatio		

Author (authors)	Degree	Time
Olli Hokkanen	Bachelor of Engineering	May 2019
Thesis title		23 pages
Determination of colloidal matter in groundwater		
Commissioned by		
Eurofins Nab Labs Oy		
Supervisor		
Arto Sormunen		
Abstract		
<p>The purpose of this study was to determine the quantity of colloids in groundwater samples of the groundwater stations 5, 10 and 11 in Olkiluoto Onkalo® research site. Colloids are generally defined as particles less than 1 µm which can be organic or inorganic matter. The amount was determined as particle and mass concentrations. Samples were collected in December 2017. In addition, different determination techniques for colloids were surveyed.</p>		
<p>The samples were filtered via hydrostatic pressure through membrane filters, while the amount of water passing through was measured. The filters were then dried and three samples per filter were taken for preparation. These samples were photographed by the SEM instrument by Mikrofokus Oy. Preparations were photographed by magnifying them 1 000, 2 000, 4 000 and 8 000 times. A total of 216 images were produced. The images were analyzed with the ImageJ software. The number of particles could be calculated from the binary images, using required value limits. Particle size of less than 2 µm, which can be counted as colloids, was considered in this study. Calculation results were analyzed with Excel spreadsheet. With Excel, particles were characterized and the mass and particle concentration of the colloids in each groundwater station sample was determined.</p>		
<p>The concentrations of colloids (<2 µm) were 0.07mg/l in groundwater station 5 sample, in 0.05mg/l groundwater station 10 sample and 0.07mg/l in groundwater station 11 sample. The amounts were similar and close to each other in the studied groundwater stations. Concentrations were mainly emphasized in particles under 0.5 µm. The results differed slightly from the previous ones, which may result from improvements in imaging technique and resolution.</p>		
<p>Concentrations were moderate compared to other studies. The filtration and imaging techniques used were probably the simplest and most cost-effective means of implementing colloidal analysis in this research site. Using other methods might prove to being an unreasonable effort. Additionally, it would be advisable to study the basic features of groundwater, like pH, at the same time.</p>		
Keywords		
Colloid, groundwater, characterization, determination, mass concentration, particle concentration		

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	TEORIA.....	6
2.1	Kolloidit pohjavedessä.....	6
2.1.1	Kolloidien synty.....	6
2.1.2	Kolloidien kulkeutuminen sekä niiden ominaisuudet.....	7
2.2	Kolloidien määrittymenetelmät.....	8
2.2.1	Suodatustekniikoita.....	8
2.2.2	Kuvausmenetelmiä.....	10
2.3	Olkiluodon ONKALO®.....	11
2.4	Pohjavesitutkimukset ONKALOSSA.....	13
3	TUTKIMUSAINESTO JA MENETELMÄT.....	13
3.1	Kolloidien suodattaminen ja kuvaaminen tutkimuskohteessa.....	13
3.2	Kolloidien määrittäminen ImageJ-ohjelmalla.....	14
3.3	Kolloidien karakterisointi Excelillä.....	16
4	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	17
4.1	Kolloidien määrät pohjavesiasemittain.....	17
4.2	Aikaisemmat tulokset sekä niihin vertailu.....	19
4.3	Tulosten tarkastelu.....	21
5	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	22
	LÄHTEET.....	24

1 JOHDANTO

Pohjavedet ovat olennaisessa osassa juomaveden saamiseksi koko maailmassa, täten niiden pilaantumista tulee välttää viimeiseen saakka. Suomalaisen käyttämästä vedestä jopa 60 % on pohjavettä (Pohjavesi 2017). Pohjavesi muodostuu maaperään, joka on veden kyllästämä, eli maaperän huokokset ovat veden täyttämiä. Pohjavesi soveltuu yleensä hyvin käyttövedeksi, koska se on normaalisti valunut maakerrosten läpi ja samalla suodattunut puhtaammaksi. Pohjaveden hiukkasten mukana voi kulkeutua myöskin haitta-aineita. Usein epäpuhtaudet ovat lähtöisin ihmisen toiminnasta, joten tämä on useimmiten ehkäistävissä oleva ongelma, mikäli riskit havaitaan jo suunnittelu vaiheessa. Pohjavesien puhdistaminen on erittäin hankalaa, joten nykyisin pohjavesien käyttöä suunnitellaan tarkasti, sekä tärkeitä pohjavesialueita suojellaan huomattavasti.

Kolloideja esiintyy pohjavedessä lähes aina. Kolloidina pidetään hyvin pientä hiukkasta, yleisesti ottaen kolloidiksi luetaan partikkelit, jotka ovat kokoluokkaa 1 – 1000nm. Eli alle 1 µm hiukkaset ovat kolloideja. Kolloidit eivät sedimentoidu helposti, vaan ne kulkeutuvat pohjaveden mukana pitkiäkin matkoja ja aikoja, riippuen pohjavesien virtauksista. Kolloidien liikehdintä johtuu usein muuttuneista hydrogeologisista olosuhteista, kuten esimerkiksi sateen aiheuttamasta veden liikehdinnästä (Zhang W. ym. 2019). Kolloidit voivat olla orgaanista ainesta, esimerkiksi humusta tai epäorgaanista ainesta, kuten savi. Myös mikro-organismeja, kuten bakteereja, voidaan pitää kolloideina. (Wang K. ym. 2018.) Kolloidien on todettu reagoivan haitta-aineisiin ja mahdollisesti kuljettavan niitä mukanaan. Etenkin radioaktiivisten aineiden kulkeutuneisuutta kolloidien mukana on mielenkiinnon kohteena, kuten myös tässä tapauksessa. (Ryan J. N., Elimelech M. 1996; Deguedrea C. ym. 2000) Ydinjätteiden loppusijoitusta ajatellen on olennaista tiedostaa pohjaveden kolloidien riski levittää radioaktiivisia hiukkasia. Kolloidien muodostumiseen, ominaisuuksiin ja kulkeutumiseen vaikuttavat ympäröivät hydrogeologiset olosuhteet. Myöskin veden suolapitoisuus vaikuttaa merkittävästi kolloidien muodostumiseen ja ne ovatkin yleisempiä makeassa vedessä. Veden suolapitoisuuden noustessa kolloideilla on taipumus muodostaa ”kasoja”, jolloin myös niiden koko kasvaa huomattavasti ja ominaisuudet muuttuvat (Luste S. ym. 2014; Wang K. ym. 2018; Deguedre C. ym. 2000; Kanti Sen T. ym. 2004).

Tutkimuksessa selvitettiin Olkiluodon ONKALO®-tutkimustilojen pohjavesien kolloidisten materiaalien määrä. Kohteina olivat kolme eri pohjavesiasemaa tutkimustiloissa. Pohjavesiasema 5 (ONK-PVA5) sijaitsee 229 metrin syvyydessä, pohjavesiasema 10 (ONK-PVA10) 366 metrin syvyydessä sekä pohjavesiasema 11 (ONK-PVA11) 427 metrin syvyydessä. ONKALO on perustettu ydinjätteen loppusijoitusta ajatellen ja sieltä hankittu tieto on toiminut pohjana suunnitelmalle loppusijoituksen toteuttamiseen. Tämän lisäksi tutkimuksessa perehdyttiin erilaisiin tutkimusmenetelmiin, joilla kolloideja voidaan määrittellä pohjavedestä.

2 TEORIA

2.1 Kolloidit pohjavedessä

Kolloideja esiintyy pääsääntöisesti kaikissa luonnon pohjavesissä. Suurin mielenkiinto kolloideja kohtaan onkin niiden roolissa olla mahdollinen välittäjäaine, eli ne voivat kuljettaa haitallisia aineita pohjavedessä. Monet tutkimukset ovat kohdistuneet juuri kolloidien mahdollisuuteen kuljettaa radioaktiivisia ainesosia paikoissa, joissa radioaktiivisia aineita on läsnä luonnostaan tai ihmisten toimien seurauksena. (Aosai D. ym. 2014; Degueldre C. & Laaksoharju M. 2014; Moridis G.Jym. 2003)

Normaalissa hydrogeokemiallisissa oloissa kolloidien määrä ei yleensä ylitä $100 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ (Degueldre C. ym. 1996, 1). Kolloidien määrään vaikuttavat kuitenkin monet eri seikat, eikä voida olettaa niiden määrän olevan vakio joka paikassa.

2.1.1 Kolloidien synty

Kolloidien tiedetään muodostuvan pohjavesialueille kemiallisen tai fysikaalisen häiriön myötä ja olevan mahdollisesti liikkuvia. Kemiallisia häiriöitä tai muutoksia ovat esimerkiksi ionitason pieneminen, joka johtuu esimerkiksi laimentavien saosvesien tunkeutumisesta pohjaveteen. (Ryan J. N., Elimelech M. 1996)

Fysikaalisista häiriöistä ehkä yleisin on pohjaveden pumppaaminen tai muu virtauksen kasvattaminen. Tätä keinoa käytetäänkin usein kerättyä näytteitä pohjavesistä ja täten kolloidien liikehdintä ei välttämättä ole luonnollista,

eikä näyte siltä osin täysin edustava. Veden pumppaaminen tai sen ruiskuttaminen pohjaveden joukkoon voi aiheuttaa liikehdintää normaalisti liikkumattomien kolloidien joukossa. Tämän vuoksi pumppausnopeus tulisikin olla mahdollisimman rauhallinen. Pumppaustehon noston on todettu myös kasvattavan liikkuvien kolloidien kokoa. Pumppaustehon nosto aiheuttaa kolloidien massakonsentraation nousua, mutta tämä johtuu juurikin partikkelien koon kasvusta eikä määrän lisääntymisestä. (Ryan J. N., Elimelech M. 1996)

2.1.2 Kolloidien kulkeutuminen sekä niiden ominaisuudet

Teorian mukaan kolloidien kulkeutuvuus rajoittuu joistakin metreistä kymmeneen metriin, eikä kulkeutuvuus muutu merkittävästi konsentraation ollessa muutama sata milligrammaa litraa kohden. Kolloidien kuljetusominaisuuksia tutkittaessa, on kuitenkin kolmen kriteerin täytyttävä: kolloidien tulee olla saatavilla, epäpuhtauksien tulee olla kosketuksissa niihin sekä näiden tulee yhdessä kulkeutua pohjavesialueeseen tai -alueessa. Myöskin muutokset veden sähkönjohtavuudessa voivat edes auttaa kolloidien liikehdintää, mutta johtavuuden noustessa yli 120 $\mu\text{s}/\text{cm}$ kolloidien liikkuvuus heikkenee. Myös PH:n sekä pintajännitteen muutokset vaikuttavat kolloidien liikkuvuuteen. (Ryan J. N., Elimelech M. 1996) Kolloidien on todettu liikkuvan jopa kilometrejä, mutta matkat vaihtelevat hyvin paljon eri kohteissa. Nevadassa on todettu kolloidien kuljettaneen plutoniumia 30 vuoden aikana 1.4 kilometrin päähän, kuin taas Rocky Flatsin voimalan läheisyydessä, kulkeutuminen on ollut 10-100 metriä samassa ajassa. (Degueldrea C. ym. 2000)

Useat kolloidifaasit ovat tehokkaita imeytysaineita etenkin hitaasti liukoisille aineille, niiden pinta-ala on suuri, vaikkakin itse koko on pieni. Etenkin epäorgaaniset kolloidit, kuten savi ja metallioksidit, ovat alttiita radionuklidien kiinnittymiselle, esimerkiksi ionivaihdon myötä. Kolloidien välityksineen toimimiseen kuitenkin vaikuttaa suuresti mitä ainetta kolloidi on sekä mitä välitettävä aine on. Täten ei voida olettaa, että kolloidien ilmeneminen pohjavedessä, jotta suoraan niiden liikkuvuuteen ja välityksineen toimimiseen. Mikäli kolloidien sekä tarttuneen epäpuhtauden välinen side on vahva ja hitaasti irrottautuva (desorptio), voi kulkeutumisaika ja täten myös matka olla huomattava. Sveitsiläisen Grimsel tutkimusalueen murtumia sisältäneestä graniittiperäisessä maaperästä saaduissa tutkimuksissa valtaosa 40-1000nm kokoisista

kolloideista koostui piistä (Si), kalsiumista (Ca), magnesiumista (Mg), strontiumista (Sr), bariumista (Ba), raudasta (Fe), rikistä (S) ja orgaanisesta hiilestä (C). Kolloidien konsentraatio oli noin 10^{10} l^{-1} ja noin 2 mg l^{-1} . Ruotsissa tehdyssä tutkimuksessa kolloidit olivat pääosin savea ja kvartsia (Degueldre C. ym. 1996).

Kolloidien kulkeutuneisuuden tutkiminen luonnon pohjavesissä on kuitenkin vaikeaa, koska on hankala saada varmasti ”kiinni” samat kolloidit alavirrasta. Suuri osa tutkimuksista on tehty niin kutsutuilla biokolloideilla, eli viruksilla ja bakteereilla (Ryan J. N., Elimelech M. 1996).

2.2 Kolloidien määrittymenetelmät

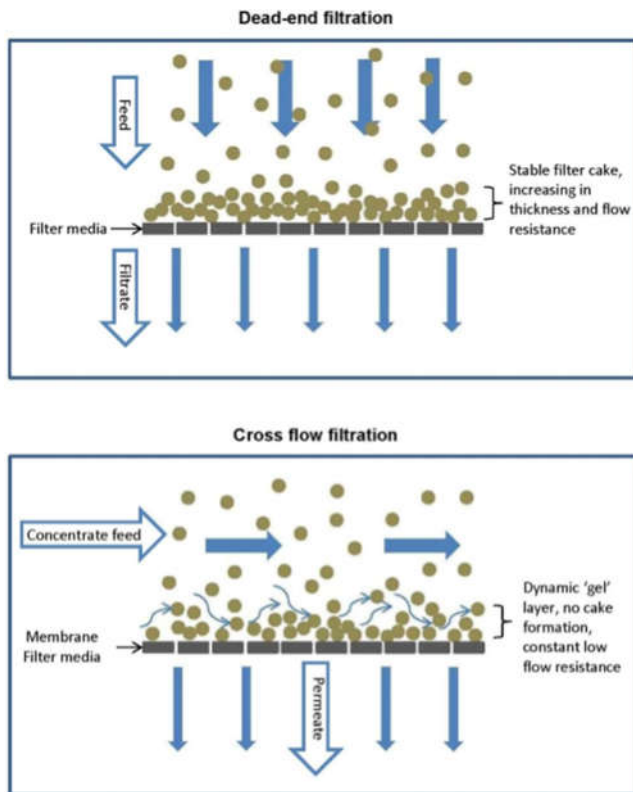
Muissa tutkimuksissa on käytetty joitakin eri menetelmiä, joilla kolloidit ovat suodatettu ja etenkin kuvausmenetelmiä on useampia. Yleisesti ottaen kolloidit suodatetaan pohjavedestä jonkinlaisella suodattimella, joko paikan päällä tai jälkikäteen, kerätystä pohjavedestä. Näytteiden kontaminoitumista tulee välttää molemmissa tapauksissa, joskin in-situ-suodatuksessa saattaneeriskejä olla vähemmän. Huomioitavaa on kuitenkin aina hydrogeologiset olosuhteen näytteitä ottaessa. Mikäli pohjavesi pumpataan, tulisi virtausnopeuden olla rauhallinen, jottei näytevetteen irtoa sinne normaalisti kuulumattomia partikkeleita. Usein huomioidaan myöskin veden kemialliset ominaisuudet, kuten pH, sähkönjohtavuus sekä redox-potentiaali (hapetus-pelkistysreaktio).

2.2.1 Suodatustekniikoita

Niin kutsutussa Dead-End- suodatuksessa vesi johdetaan suoraan suodattimeen, jossa suodattuvat partikkelit muodostavat stabiilin kerroksen. Kerros siis paksuntuu partikkelien myötä ja täten myös virtausvastus kasvaa. Tätä menetelmää käytettiin myös tutkimuskohteessa.

Cross flow-suodatuksessa suodatettava vesi johdetaan suodattimen pinnan myötäisesti ohi. Suodattimen kohdalla hiukkaset jäävät dynaamiseksi kerrokseksi, joka ei vastusta niin paljon virtausta. Suodattimen kohdalla voidaan tehostaa suodatusta esimerkiksi magneettisekoittimen avulla (paineistamalla). Suodatuksen jälkeen suodattimet käsitellään ennen kuvausta, esim. huuhdellaan milliQ-vedellä, kuivataan ja vakuroidaan, mikäli kuvausta ei suoriteta

heti. Huuhtelulla ja kuivaamisella yleisesti pyritään estämään, ettei suodattimeen jää sinne kuulumattomia aineita kuten kalsiittia tai suoloja ja mikäli suodatin jää kosteaksi voi siinä alkaa kasvaa jotain.



Kuva 1 Dead end- sekä Cross flow-suodatus. (Understanding Cross Flow Filtration)

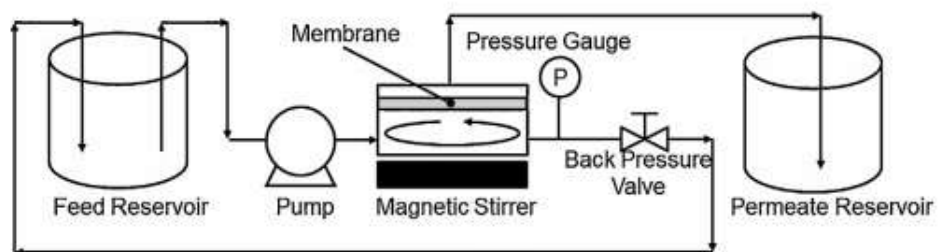


Fig. 1. Schematic diagram of the cross-flow concentration apparatus.

Kuva 1 Cross flow-laitteisto. (Aosai. D. Ym. 2015)

Suodattimia kutsutaan yleisesti mikro-, nano- tai ultrafilttereiksi, joiden reikien koko vaihtelee ja ne ovat valmistettu polykarbonaatista. Joissain tapauksissa suodatus tehdään useammalla suodattimella, jolloin suodatus aloitetaan suuremmasta pienempään (Deguelde C. & Laaksoharju M. 2014).

2.2.2 Kuvausmenetelmiä

Kuvausmenetelmiä on useita, joilla kolloideja määritetään. Tutkimuskohteessa käytetyssä SEM-kuvauksessa näyte siis kuivataan ja sputteroidaan (päälystetään) kullalla, jonka jälkeen kuvaus suoritetaan. SEM-kuvauksessa pystytään myös EDS-laitteella tarkastelemaan alkuainekoostumusta. Orgaanisista aineista ainakin saadaan selville sen jakauma hiilestä ja hapesta. Joskin kolloidien kuvaamisessa elektronisäteen intensiteetti saatetaan joutua laskemaan niin alas, ettei saatavat energiapulssit riitä kertomaan mitään tarvittavaa tietoa ja kuvaus on työlästä. Myöskin niin kutsuttua takaisinheijastustekniikkaa (backscattered electron image, BE-image) voidaan käyttää SEM-kuvauksessa. Pienillä suurennoksilla tämä tekniikkaa voisi tuoda lisätietoa, muun muassa esim. kiviaineksen esiintymisestä. Takaisinheijastuskuva on kuitenkin suurempi kohinainen, jolloin suuremmilla suurennoksilla kuvan laatu ei ole enää riittävä. (Lehtinen, O. 2019.)

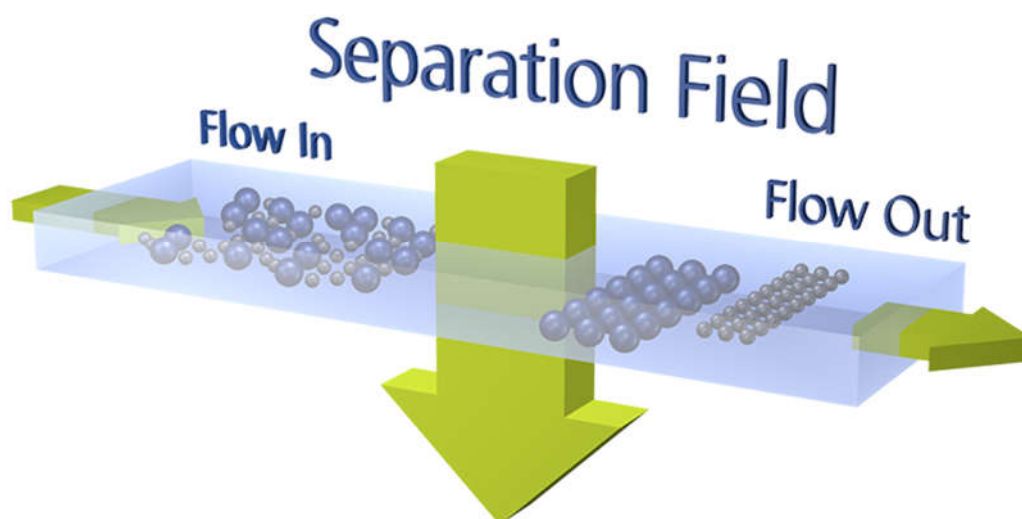
Transmission elektronimikroskooppi (TEM) on hyvin samanlainen kuin SEM-laitteistokin, mutta TEM-laitteistossa elektronit kulkevat kohteen lävitse. Kohteen preparoinnissa se pitää muokata tarpeeksi ohueksi, jotta riittävä määrä elektroneja kulkee lävitse, eikä energianhukkaa muodostu liikaa.

Kuvaus voidaan suorittaa myös spektrometreillä, ICP-MS tai ICP-AES-laitteilla. ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) havaitsee näytteestä aineiden määrän ja koostumuksen. Näytteneste ruiskutetaan argonkaasuplasmaan, jossa on voimakas magneettikenttä. Näytteen elementit virittyvät ja elektronit alkavat luovuttaa energiaa palatessaan perustilaan. Tämän energian aallonpituuden avulla voidaan karakterisoida kyseessä oleva aine. (Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP AES / ICP OES))

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) on myöskin yleinen menetelmä mitata alkuaineiden pitoisuuksia vesinäytteistä. Menetelmässä on korkea mittausherkkyyys, joka mahdollistaa tarkat mittaukset, ovat pitoisuudet korkeat tai matalat. ICP-osa laitteesta muuntaa näytteen atomit ioneiksi, jotka erotellaan ja havainnoidaan massaspektrometrillä. Tässäkin laitteessa ICP-osassa on argonkaasuplasmaa, johon näyte voidaan esimerkiksi sumuttaa.

ICP-purkaus muodostaa lähinnä positiivisia ioneja, joten aineet, jotka muodostavat mieluiten negatiivisia ioneita on hankala havaita (jodi I, kloori Cl, fluori F). (What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do?)

Field flow fraction-menetelmissä partikkelit erotellaan näytevirrasta risteävällä erotusvirtauksella. Flow field flow fraction-menetelmä on nopea, hellävarainen ja sillä voidaan erottaa nesteestä partikkelit 1nm aina 100nm saakka. Flow FFF-menetelmä erottelee näytteen avoimessa virrassa, ilman pakkautumista tai kiinteän faasin muodostumista. Poikittainen virtaus painaa suuremmat partikkelit alas ja pienemmät partikkelit jäävät näiden yläpuolelle. Tämän jälkeen partikkelit kulkevat virrassa eri tasoissa. Partikkelit voidaan laskea ja tunnistaa virrasta esimerkiksi UV/Vis-spektrometrillä sekä monikulmaisella valon sirontatunnistimella. Tämän jälkeen partikkelit voidaan eristää omiin näyteputkiinsa koon perusteella. Tämä menetelmä toimii suhteellisen luotettavasti, mikäli partikkelit ovat muodoltaan lähellä pyöreää.

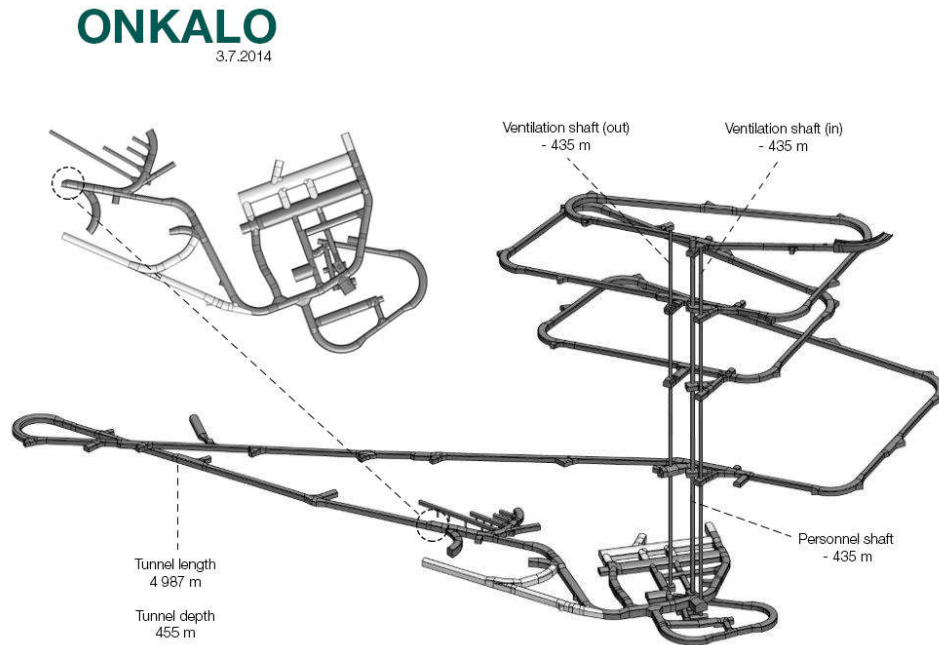


Kuva 32 Flow field flow fraction-menetelmän kuvaus. (General Theory about Field-Flow Fractionation)

2.3 Oikiluodon ONKALO®

Oikiluodon ONKALO tutkimustila on vuonna 2004 aloitettu kallioperään louhittu tila, jossa suoritetaan useita geologisia, hydrologisia sekä hydrogeokemiallisia tutkimuksia. ONKALO ulottuu nykyisillään noin 450 metrin syvyyteen.

Posiva sai käytetyn ydinpolttoaineen loppusijoituslaitoksen rakentamisluvan 2015.



Kuva 43 ONKALOn kartta (ONKALO kartta. 2014.)

ONKALOA louhitaan poraus-räjäytys-menetelmällä, jossa porataan ensin reiät, jotka panostetaan ja räjäytetään. Louhintajäte kuljetetaan pois ja tarvittaessa tunneli tiivistetään ja tuetaan eri menetelmin.

ONKALOSSA tehtävät tutkimukset tehdään lähtökohtaisesti loppusijoitusta ajatellen, tarkoituksena selvittää mitkä alueet soveltuvat loppusijoitustunnelien rakentamiseen. Valintaan vaikuttavat muun muassa kallioperän laatu ja rikkinaisuus sekä vuotovesien määrä. Kolloidien määrittäminen pohjavesiasemista on osa kalliopohjaveden monitorointiohjelmia. Pohjavesiasemien lisäksi tehdään tunnustelukairauksia sekä pilottireikiä, joilla selvitetään edessä olevan kallioperän laatua, pohjavesien virtauksia ja pohjavesikemian koostumusta. Näiden perusteella määritellään tunnelin tiivistämistarpeet. Niin sanotuksi tutkimusperäksi sanotaan ajotunnelista ulkonevia tunnelinpätkiä, joita on kaiken kaikkiaan viisi louhittuina. Näissä suoritetaan pitempi aikaisia tutkimuksia, jolloin ne eivät häiritse itse rakentamista. (ONKALOSSA tehtävät tutkimukset. Posiva.

2.4 Pohjavesitutkimukset ONKALOssa

ONKALOon vuotavan pohjaveden määrää mitataan jatkuvasti. Pohjavesiä myös analysoidaan osana rakentamisen aiheuttamien seurauksien monitorointia. (ONKALOssa tehtävät tutkimukset. Posiva.)

ONKALOon perustetaan pohjavesiseurantaa varten erillisiä pohjavesiasemia (Vuonna 2019: ONK-PVA1-13), joissa pohjavesitutkimuksia suoritetaan. Tämän tutkimuksen pohjavesinäytteet olivat kerätty pohjavesiasemilta ONK-PVA5, ONK-PVA10 ja ONK-PVA11.

3 TUTKIMUSAINEISTO JA MENETELMÄT

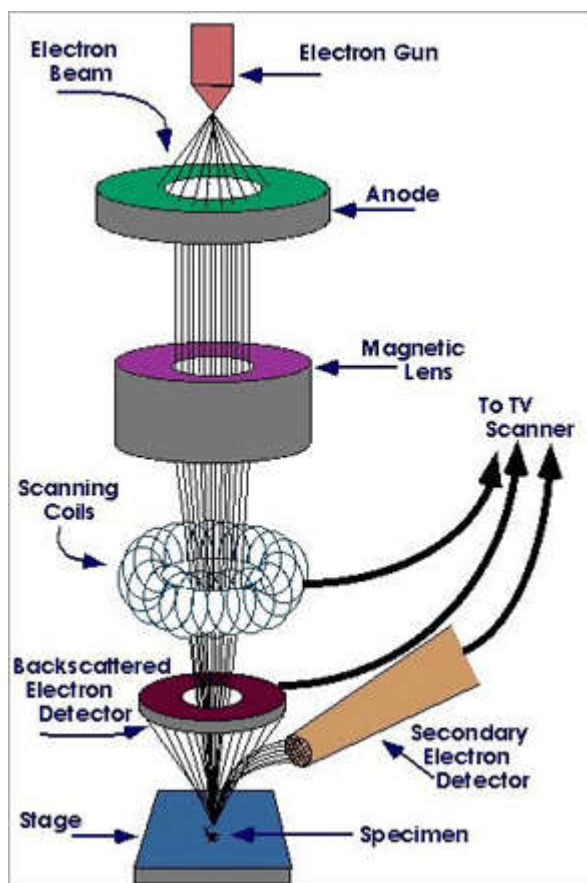
3.1 Kolloidien suodattaminen ja kuvaaminen tutkimuskohteessa

Tutkimusaineiston näytteet ovat kerätty 12.12.2017 Olkiluodon ONKALOon kolmelta pohjavesiasemalta. Pohjavesiasemat ovat nimetty ONK-PVA5, ONK-PVA10 ja ONK-PVA11. Jokaisessa pohjavesiasemassa oli yksi suodatin, joihin johdettiin vettä letkua myöten. Näytteenottoaika oli 1 tunti, paitsi pohjavesiasema 11, jossa virtaama oli niin heikko, että näytettä kerättiin yön yli. Läpivirran veden määrä mitattiin. Mitattujen vesien tilavuudet olivat pohjavesiasema 5 3,09 l, pohjavesiasema 10 1,71 l ja pohjavesiasema 11 1,6 l. Pohjavesi virtasi suodattimien läpi hydrostaattisen paineen vaikutuksesta.

Suodattimina käytettiin ns. kalvosuodattimia; Nuclepore polycarbonate 0,05µm-suodattimia. Suodattimet ovat asennettuina muovikoteloihin, joiden läpi vesi virtaa.

Näytteenoton jälkeen suodattimista otettiin 3 kappaletta paloja, jotka valmistettiin preparaateiksi ja kuvattiin SEM-laitteistolla. Kuvauksen suoritti Mikrofokus Oy ja kuvia tuotettiin yhteensä 216. Preparaatit päällystettiin (sputteroitin) ohuella kerroksella kultaa, jotta saatiin kuvattava kohde sähkönjohtavaksi. Sputterointilaitteistona oli JEOL JFC-1100 ja SEM-kuvauslaitteena JEOL JSM-IT100.

SEM-kuvauksessa preparaattiin kohdistetaan elektronisäde, jonka heijastuksista kohteen pinnasta muodostuu kuva näytölle. Kuvat ovat tarkkoja ja niistä selviää muun muassa preparaatin tekstuuri/rakenne, kemiallinen koostumus sekä materiaalien suunta.



Kuva 5 SEM-laitteen toimintakaavio. (Scanning Electron Microscopy (SEM))

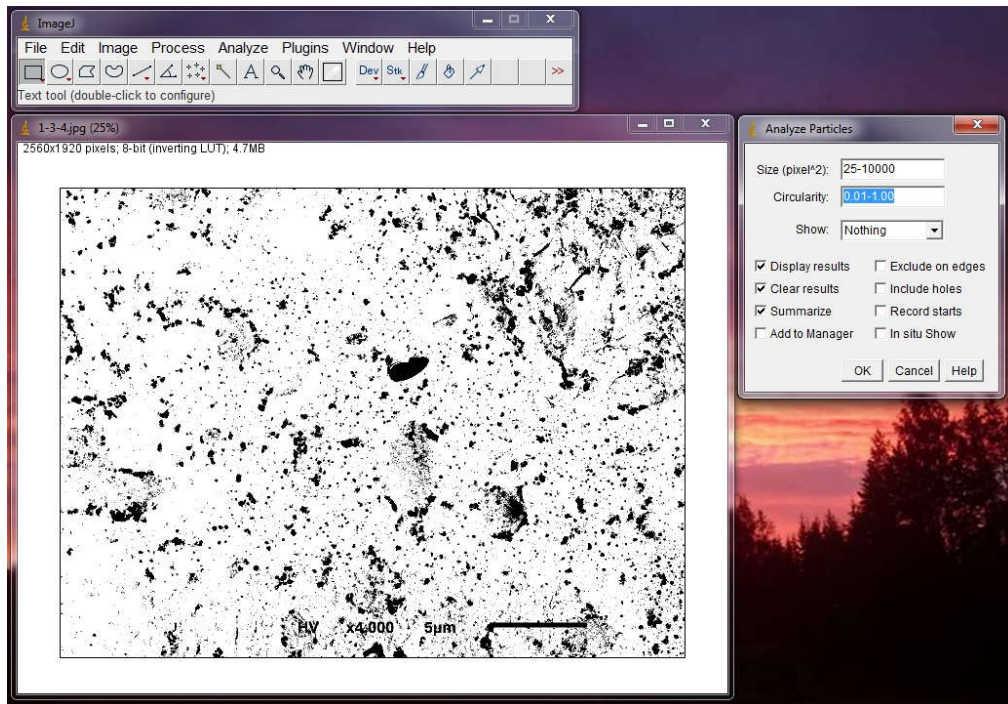
Näytteet kuvattiin neljällä eri suurennoskerroimella 1000x, 2000x, 4000x ja 8000x. 8000-kertainen suurennos on työläin riittävän erotustarkkuuden saamiseksi. Keräysajan ollessa pitkä (8000x), kuvan laatuun vaikuttavat pienikin värinä ja jopa sähköverkon vaihtelut.

3.2 Kolloidien määrittäminen ImageJ-ohjelmalla

Kolloidien laskenta kuvista tapahtui ImageJ-ohjelmistolla (versio 1.51). Ohjelmistoa käytetään muun muassa bakteerien luetteloinnissa. Ohjelmaa on hyödynnetty samaisissa tutkimuksissa jo aiemmin (Luste S. ym. 2014).

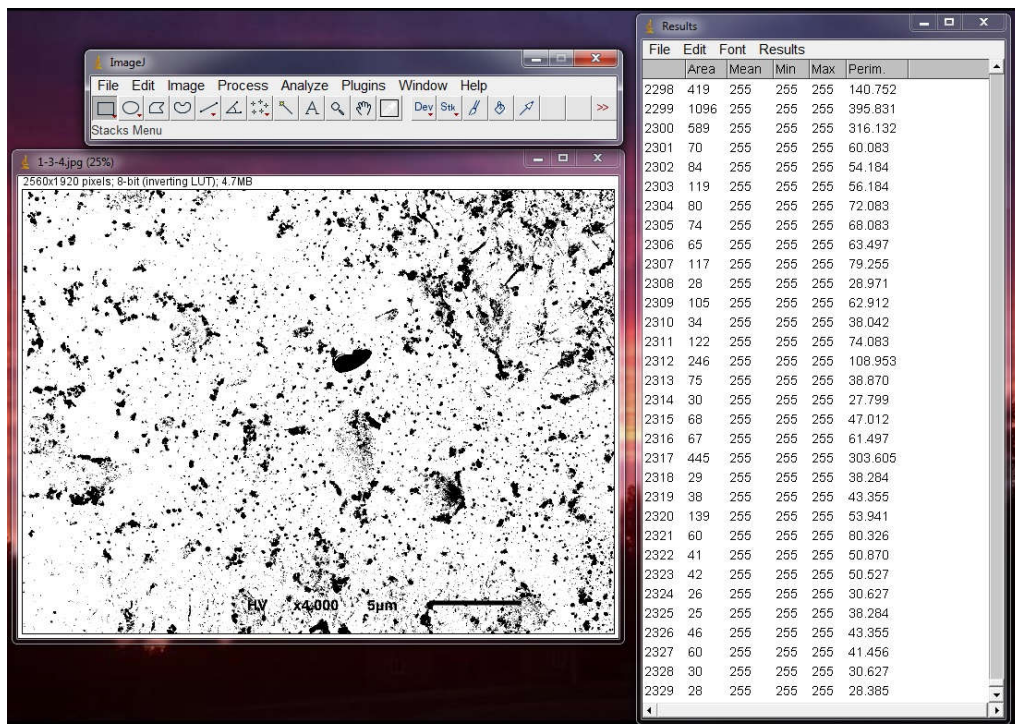
Ensimmäinen vaihe analysoinnissa on avata kuva ohjelmistoon ja muokata se niin sanottuun binäärimuotoon. Tämän jälkeen kuva on analysoitava partikkelien suhteen. Analyysiin luodaan reunaehdot, joiden perusteella ohjelma tekee laskelmat. Olennaiset määrittäykset koskevat partikkelin kokoa sekä muotoa. Koko määrittäminen pikseli kertaa pikseli tyylisesti (pikseli²). Aikaisempien tutkimusten koko rajat ovat tiedossa, joten tässä tutkimuksessa käytettiin vastaavia arvoja (Luste S. ym. 2014). Koon alarajaksi määriteltiin 5x5 ja ylärajaksi 100x100 pikseliä. Partikkelin circularity-kertoimella määritetään partikkelin muotoa ja rajoiksi määrättiin 0.01-1.00. Jos luku on lähempänä 1, muoto on

lähellä täydellistä ympyrää ja mikäli luku on lähempänä 0, on partikkelin muoto pitkulainen. Circularity-kerroin lasketaan kaavalla $4\pi \times \frac{Area}{Perimeter^2}$.



Kuva 6 Binäärimuotoinen kuva sekä analyysin reunaehtoien määrittäminen.

Ohjelma tulostaa tulokset listana ja ne kopioitiin Excel-taulukkopohjaan. Tuloksista kiinnostaa lähinnä määrä sekä pinta-ala-arvo (area), josta lasketaan Excelin avulla halkaisija.



Kuva 7 Partikkelianalyysin tulokset.

3.3 Kolloidien karakterisointi Excelillä

Tutkimuksessa huomioitiin alle 2 μm kokoiset partikkelit. Jokaisen näytepisteen tulokset luettelointiin sarakkeisiin eri suurennosten mukaan. Joissakin kuvissa oli erittäin suuri määrä partikkeleita, jopa yli 36 000kpl, joten taulukoista tuli kohtalaisen suuria.

Partikkeleiden halkaisija d pikseleinä määriteltiin area-luvun mukaan kaavalla $d = \sqrt{\frac{Area}{\pi}} \times 2$. Tämän jälkeen laskettiin eri suurennosten mukaisilla kertoimilla halkaisija mikrometreinä (μm).

Suurennosten mukaiset pikselikertoimet olivat:

	1 pix =	
1000x	0,05	μm
2000x	0,025	μm
4000x	0,0125	μm
8000x	0,00625	μm

Kaavat ovat samat, joita aikaisemmissakin tutkimuksissa on käytetty. SEM-kuvauslaitteisto oli päivitetty edellisestä tutkimuksesta, joten kuvat olivat entisen 1000x750 pikseliä sijaan huomattavasti tarkempia, 2560x1920 pikseliä. Tämän vuoksi muutoskertoimet eri suurennoksille jouduttiin määrittämään uudelleen. Kertoimet määritettiin kuvissa olevien mitta-asteikkojen avulla.

Tämän jälkeen laskettiin frekvenssi(taajuus)-funktiota hyödyntäen eri kokoisten partikkelien esiintyminen kuvissa kappaleina sekä prosenttiosuutena.

Partikkelit laskettiin kokonaisuuksina jokaisesta pohjavesiasemasta erikseen ja näitä käsitellään osiossa tulokset ja niiden vertailu aiempiin.

Partikkeli- sekä massakonsentraatio laskettiin Excelillä seuraavilla kaavoilla:

Partikkelikonsentraatio

$$\frac{d[coll]}{d\phi} = \frac{\sum dN \cdot d\phi^{-1}}{\sum S_i} \cdot \frac{s}{V}$$

Jossa \sum on kuvien summa, $dN/d\phi$ on havaittujen partikkelien summa tietyssä koko luokassa (μm) ja S_i kuvan pinta-ala. S (μm^2) suodattimen pinta-ala ja V suodatetun veden tilavuus (l).

Massakonsentraatio

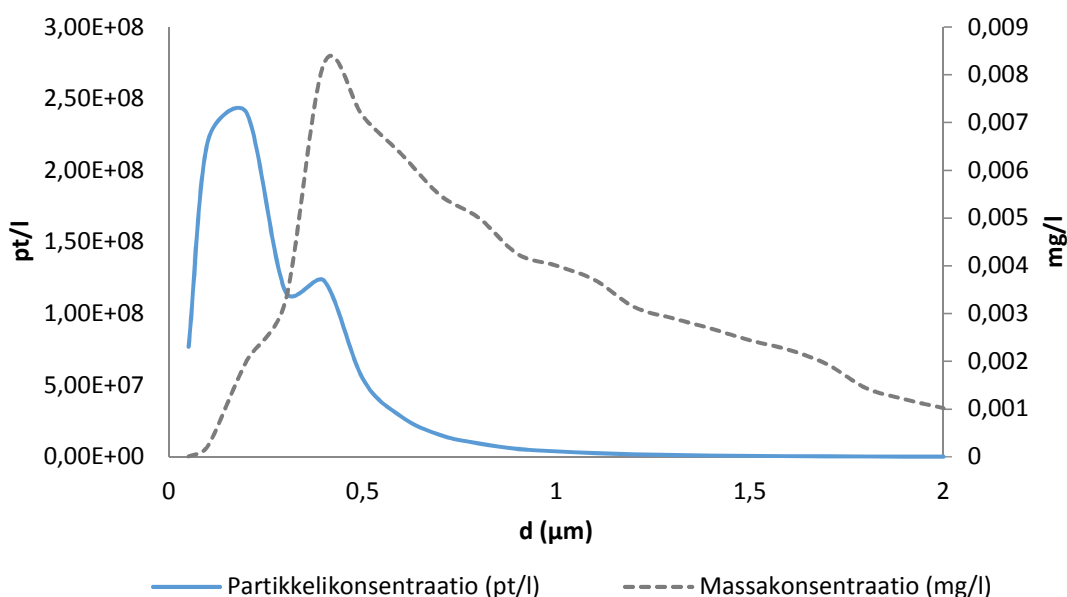
$$\frac{d[coll]}{d\phi} = \frac{\rho \cdot \pi \cdot \phi^3}{6} \cdot \frac{d[coll]}{d\phi}$$

Jossa ρ on partikkelitiheys (mg/mm^2) ja ϕ on partikkelin halkaisija (μm). Partikkeleista oli tehty oletukset edellisten tutkimusten tavoin, että ne ovat ympyränmuotoisia sekä niiden tiheys on 2 (mg/mm^2) (Luste S. ym. 2014). Partikkelit ovat tosin harvoin täysin ympyränmuotoisia ja tämän vuoksi massakonsentraatio on hieman yläkanttiin, eikä korjauskerrointa ole käytetty.

4 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

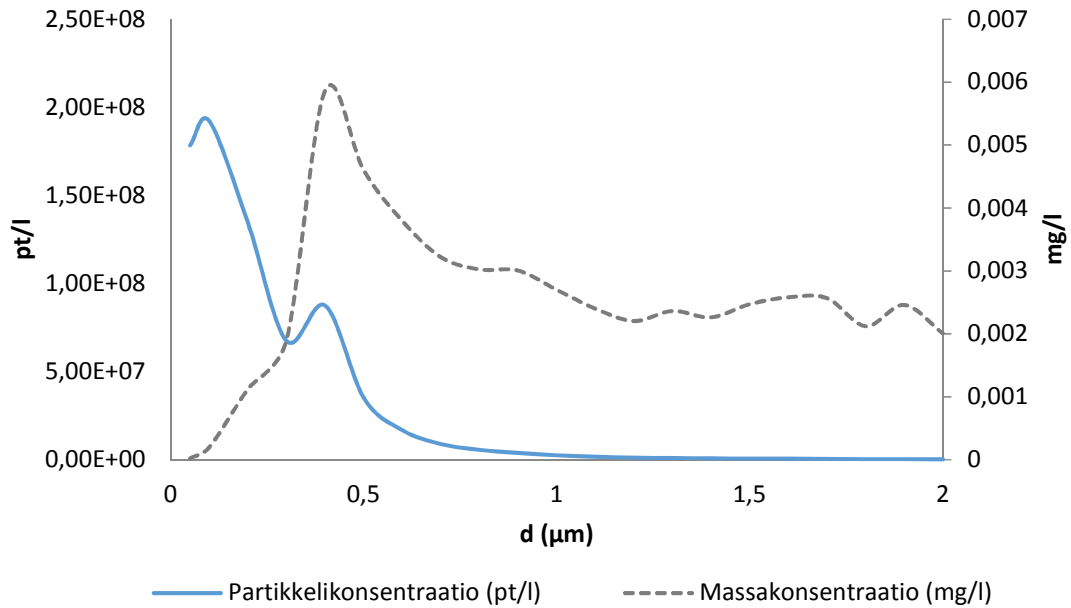
4.1 Kolloidien määrät pohjavesiasemittain

Pohjavesiaseman 5 konsentraatiojakaumat ovat nähtävissä kuvassa 8. Näytteen kokonaismassakonsentraatioksi saatiin 0,069 mg/l ja kokonaispartikkelikonsentraatioksi $9 \cdot 10^8$ pt/l . Molempien konsentraatiot painoutuivat alle $0,5 \mu\text{m}$ kokoisiin partikkeleihin. Tätä suurempien partikkeleiden määrä sekä massa laski huomattavasti ja yli $1 \mu\text{m}$ partikkelien konsentraatiot olivat jo erittäin vähäisiä.



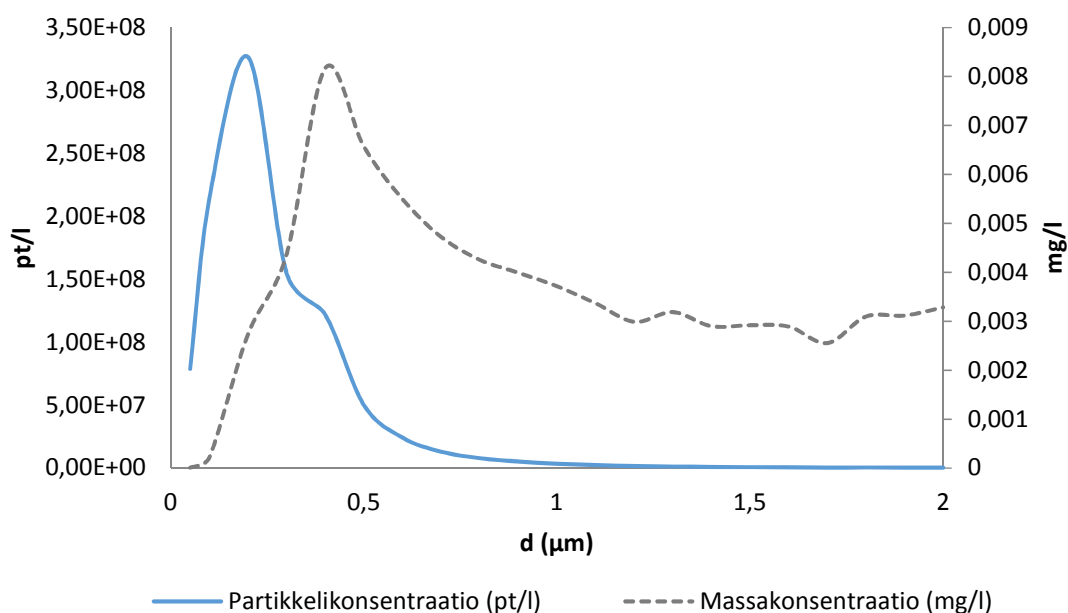
Kuva 8 Konsentraatioiden jakautuminen koon mukaan pohjavesiasema 5.

Pohjavesiaseman 10 konsentraatiojakaumat ovat nähtävissä kuvassa 9. Näytteen kokonaismassakonsentraatioksi saatiin 0,053 mg/l ja kokonaispartikkelikonsentraatioksi $7,4 \cdot 10^8$ pt/l. Kuten pohjavesiaseman 5 tuloksissakin konsentraatiot painottuivat alle $0,5 \mu\text{m}$ kokosiin partikkeleihin, joskin massakonsentraatio pysyi tasaisempuna $1\text{-}2 \mu\text{m}$ kokoisilla partikkeleilla. Konsentraatiot olivat kokonaisuudessaan hieman alempia kuin pohjavesiasemassa 5.



Kuva 9 Konsentraatioiden jakautuminen koon mukaan pohjavesiasema 10.

Pohjavesiaseman 11 konsentraatiojakaumat ovat nähtävissä kuvassa 10. Näytteen kokonaismassakonsentraatioksi saatiin 0,075 mg/l ja kokonaispartikkelikonsentraatioksi $10 \cdot 10^8$ pt/l. Eniten kolloidisia partikkeleita havaittiin tällä pohjavesiasemalla. Huomioitavaa kuitenkin on se, että tämän aseman suodatin oli asennettuna pienen virtauksen vuoksi yön ylitse, jolloin ylivuotoon on ollut mahdollisuus. Täten suodatettu vesimäärä ei välttämättä ole täysin oikea. Kokojakauma kuitenkin noudattelee samoja piirteitä kuin edellisissäkin näytteissä. Alle $0,5 \mu\text{m}$ partikkelien osuus sekä massa- että partikkelikonsentraatiossa on suuri. Yli $1 \mu\text{m}$ partikkelien partikkelikonsentraatio on pienehkö, massakonsentraationkin pysyen samassa suhteessa alhaisena.



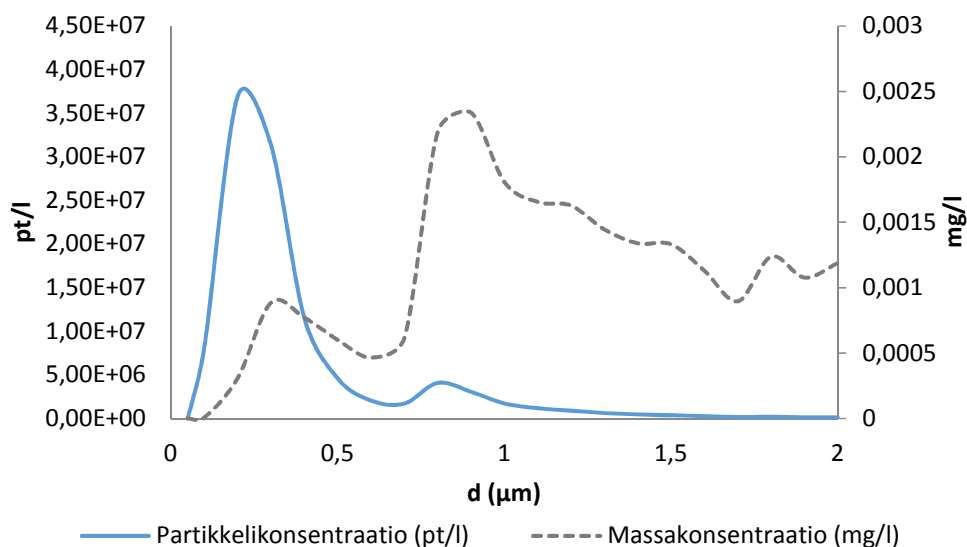
Kuva 4 Konsentraatioiden jakautuminen koon mukaan pohjavesiasema 11.

Tuloksissa on havaittavissa yhdenmukaisuuksia niin massa- kuin partikkelikonsentraatioidenkin kokojakaumassa. Pääosin näytteissä havaittiin alle $0,5\mu\text{m}$ partikkeleita ja suuremmat partikkelit olivat määrältään vähäisiä, joskin kuitenkin massakonsentraation puolesta huomattavia.

Edellisessä tutkimuksessa oli mukana myös pohjavesiasema 5 ja 10, joten vertailua voidaan suorittaa näihin tuloksiin (Luste S. ym. 2014). Joskin kuvaustekniikan muuttuminen tarkemmaksi vaikuttanee tilanteeseen siten, etteivät tulokset ole täysin vertailukelpoiset.

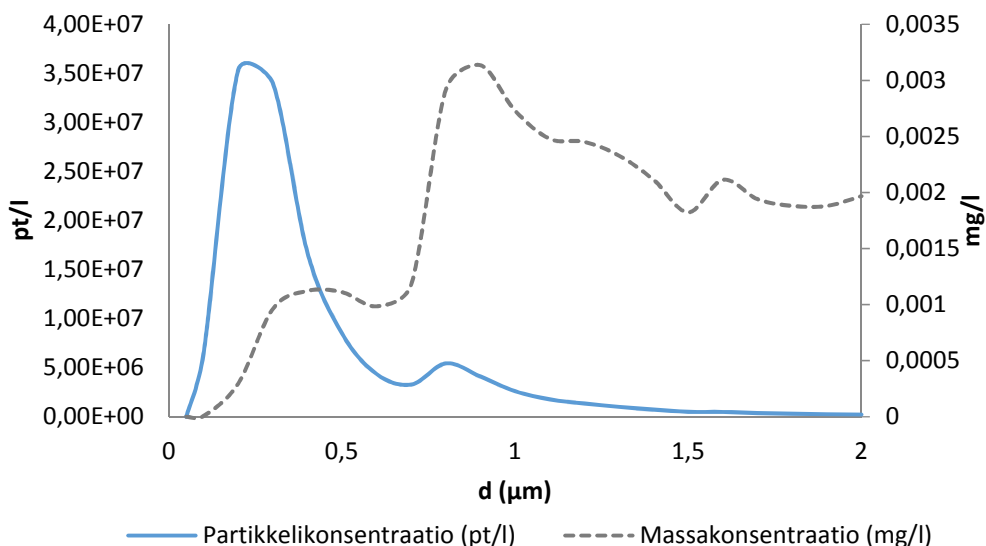
4.2 Aikaisemmat tulokset sekä niihin vertailu

Pohjavesiaseman 5 aikaisemmat konsentraatiojakaumat ovat nähtävissä kuvassa 11. Näytteen kokonaismassakonsentraatioksi saatiin $0,023\text{ mg/l}$ ja kokonaispartikkelikonsentraatioksi $1,1 \cdot 10^8\text{ pt/l}$. Tällöin partikkelikonsentraatio on keskittynyt alle $0,5\mu\text{m}$ partikkeleihin ja massakonsentraatio alle $1,0\mu\text{m}$ partikkeleihin.



Kuva 11 Konsentraatioiden jakautuminen koon mukaan pohjavesiasema 5 (Luste S. ym. 2014).

Pohjavesiaseman 10 aikaisemmat konsentraatiojakaumat ovat nähtävissä kuvassa 12. Näytteen kokonaismassakonsentraatioksi saatiin 0,035 mg/l ja kokonaispartikkelikonsentraatioksi $1,2 \cdot 10^8$ pt/l. Myöskin tässä partikkelikonsentraatio on keskittynyt alle $0,5 \mu\text{m}$ partikkeleihin ja massakonsentraatio alle $1,0 \mu\text{m}$ partikkeleihin.



Kuva 12 Konsentraatioiden jakautuminen koon mukaan pohjavesiasema 10 (Luste S. ym. 2014).

Pohjavesiasema 5:ssä tuloksissa on havaittavissa samankaltaisuutta etenkin pienimpien partikkeleiden määrässä. Massakonsentraatio oli jälkimmäisessä

tutkimuksessa painottunut 0,5µm partikkelien kohdalle. Uudemmassa tutkimuksessa ovat konsentraatiot suurempia, mikä voinee myös johtua kuvauksen tarkentumisesta.

Pohjavesiasema 10:ssäkin on hieman samankaltaisuutta konsentraatioiden jakaumassa, joskin uudemmassa tutkimuksessa alle 0,5µm partikkelit ovat pääroolissa. Myöskin tässä on konsentraatioissa havaittavissa suurempia määriä, joka voinee johtua kuvatarkkuuden paranemisesta.

4.3 Tulosten tarkastelu

ONKALOn pohjavesiasemien kolloidikonsentraatiot olivat alimmillaan 0,53mg/l ja korkeimmillaan 0,75mg/l. Verrattuna esimerkiksi pinnallisiin pohjavesiin konsentraatiot ovat varsin matalia. Lounais-Kiinassa tehdyssä tutkimuksessa pinnallisten pohjavesien kolloidien konsentraatiot vaihtelivat 0,54mg/l aina 31,90mg/l saakka, keskiarvon ollessa 1,64mg/l. (Zhang W. ym. 2019)

Kolloidien määrittämiseksi on monia eri vaihtoehtoja eikä mikään niistä ole välttämättä se ainoa oikea. Tietyissä paikoissa toinen menetelmä saattaa osoittautua jotain muuta menetelmää käytännöllisemmäksi. Kolloidien määrään ja ominaisuuksiin vaikuttaa niin moni asia, että kahta täysin samanlaista näytettä lienee mahdoton saada. Myöskin useamman eri määrittelytavan käyttäminen samaan näytteeseen voi olla kohtuuttoman vaikeaa. Olennaisessa osassa on myös kolloidin laatu, ei pelkästään määrä. Koon ja aineksen ominaisuuksien voidaan olettaa olevan kohtalaisessa roolissa eri haitta-aineiden "tarttuvuuteen" kolloideihin (Geckeis H. ym. 2003). Eri yhdisteet reagoivat eri tavoin ja myöskin olosuhteet vaikuttavat tähän, joten riippuen mitä haitta-ainetta kolloidit mahdollisesti kuljettavat, ovat tapauskohtaiset vaihtelut suuria. Kolloidien määrä ja laatu ei ole useimmissa tapauksissa määritettävissä vakioksi, vaan se vaihtelee alituisesti, koska olosuhteet yleisesti ottaen vaihtelevat jatkuvasti. Etenkin hydrogeokemialliset olosuhteet kuten pH, hapetus-pelkistyspotentiaali ja suurimpien ionien sekä orgaanisien hiilien konsentraatio vaikuttavat kolloidien konsentraatioon, kiinnittyvyyteikijöihin ja kokojakaumaan. Esimerkiksi veden kovuus ja suolapitoisuus laskevat kolloidien pysyvyyttä, kuin taas selvä pH:n nousu lisää kolloidien pysyvyyttä (Degueudre C. ym. 1996.).

Edellisissä tutkimuksissa tehdyt FFF-mittaukset kuitenkin tukevat yksittäispartikkelien analyysiä, yksittäistä poikkeusta lukuun ottamatta. Tämän poikkeuksen epäiltiin olevan humusaineita (Luste S. ym. 2014). Edelliseen tutkimukseen verraten oli lisätty myöskin yksi suurennoskerroin lisää. Aiemmin oli käytetty 1000-, 4000- ja 8000-kertaisia suurennoksia. Tämän tutkimuksen 2000-kertainen suurennos kaventaa suurennosten väliä ja lisää tietyn kokoisten kolloidien määrityksen tarkkuutta. Myös kuvien tarkkuuden paraneminen lisää analyysin luotettavuutta.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksessa tutkittiin kolloidien määrää Olkiluodon ONKALO-tutkimustiloissa.

Kolloidien konsentraatiot tutkimuskohteessa olivat maltillisia ja noudattivat kaikissa kohteissa saman tyylisiä jakaumia. Kuten aiemmin on todettu, niin määrää ei voida verrata muihin tutkimuksiin, koska maaperän sekä olosuhteiden erot vaikuttavat huomattavasti kolloidien syntyyn.

Kokonaisuutena ONKALOn tapauksessa Dead end-suodatus lienee yksinkertaisin toteuttaa. Lisänä voisi olla pohjaveden ominaisuuksien kuten pH:n määrittäminen, joka onnistuisi jo kentällä.

Kolloidien alkuainekoostumuksen selvittäminen voisi mahdollisesti edistää tulosten tulkintaa ja olisi joillakin tekniikoilla myös suoritettavissa. Kuvauksen suorittaneen Mikrofokus Oy:n mukaan tässä tapauksessa SEM-EDS-kuvaus osoittautui kuitenkin kohtuuttoman hankalaksi. Kuvattava kohde on pienikontラストinen, joten etenkin suurilla suurennoksilla keräysaika täytyi asettaa pitkäksi, jolloin kuvaaminen on huomattavasti herkempi häiriöille. Yleisimmät häiriöt ovat tärinä ja sähköverkon vaihtelu. Tämän myötä myös elektronisäteiden intensiteetti jouduttiin laskemaan, jolloin EDS-kuvaaminen ei enää onnistunut energiapulssien pienuuden vuoksi. (Lehtinen O. 2019.)

Myöskin näytteenotto sekä näytteiden oikeaoppinen preparointi ja säilyttäminen ovat suuressa roolissa tulosten luotettavuuteen. Suodattimet tulisi kuivata heti näytteenoton jälkeen ja esimerkiksi vakuumoida, kuten on tehty, mikäli nii-

den kuvaaminen ei tapahdu lähes välittömästi. Näytteisiin voi tarttua ylimääräisiä epäpuhtauksia tai mikäli suodatin jää kosteaksi voi siihen alkaa kasvaa jostain mikrobitoiminnan seurauksena, joka vääristää tuloksia.

LÄHTEET

Aosai D., Saeki D., Iwatsuki T., Matsuyama H. 2015. Concentration and characterization of organic colloids in deep granitic groundwater using nanofiltration membranes for evaluating radionuclide transport. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 11.2.2019].

Aosai D., Saeki D., Iwatsuki T., Matsuyama H. 2016. Efficient condensation of organic colloids in deep groundwater using surface-modified nanofiltration membranes under optimized hydrodynamic conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 21.1.2019].

Aosai D., Yamamoto Y., Mizuno T., Ishigami T., Matsuyama H. 2016. Size and composition analyses of colloids in deep granitic groundwater using microfiltration/ultrafiltration while maintaining in situ hydrochemical conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 11.2.2019].

Deguedrea C., Bilewicz A., Hummela W., Loizeau J.L. 2000. Sorption behaviour of Am on marl groundwater colloids. *Journal of Environmental Radioactivity*. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 7.5.2019].

Deguedre C., Cloet V. 2016. Pore water colloid properties in argillaceous sedimentary rocks. *Science of the Total Environment*. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 4.5.2019].

Deguedre C. & Laaksoharju M. 2014. Ground water colloid properties from the Bangombé system. *Applied Geochemistry*. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 11.2.2019].

Deguedre C., Pfeiffer H.-R., Alexander W., Wernli B., ja Bruetsch R. 1996. Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and

characterization. Applied Geochemistry. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 21.1.2019].

Degueldre C., Triay I., Kim J-I., Vilks P., Laaksoharju M., Miekeley N. 2000. Groundwater colloid properties: a global approach. Applied Geochemistry. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 19.2.2019].

Echlin P., Fiori C.E., Goldstein J., Joy D. C., Newbury D. E. 1986. Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://books.google.fi/books?id=BonSBwAAQBAJ&print-sec=frontcover&hl=fi#v=onepage&q&f=false> [viitattu 18.2.2019].

Geckeis H., Ngo Manh Th., Bouby M., Kim J.I. 2003. Aquatic colloids relevant to radionuclide migration: characterization by size fractionation and ICP-mass spectrometric detection. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 14.2.2019].

General Theory about Field-Flow Fractionation. Postnova. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.postnova.com/general-theory.html> [viitattu 18.2.2019].

Hirst C., Andersson P. S., Shaw S., Burke I. T., Kutscher L., Murphy M. J., Maximov T., Pokrovsky O. S., Mörth C-M., Porcelli D. 2017. Characterisation of Fe-bearing particles and colloids in the Lena River basin, NE Russia. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 12.2.2019].

ImageJ. Image processing and analysis in Java. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://imagej.nih.gov/ij/index.html> [viitattu 20.1.2019].

Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP AES / ICP OES). WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.labcompare.com/Spectroscopy/26-Inductively-Coupled-Plasma-Spectrometer-ICP-AES-ICP-OES/> [viitattu 11.3.2019].

James S. C., Wang L., Chrysikopoulos C. V. 2018. Modeling colloid transport in fractures with spatially variable aperture and surface attachment. Journal of

hydrology. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 11.2.2019]. [viitattu 11.2.2019].

Kanti Sen T., Shanbhag S., Khilar K. C. 2004. Subsurface colloids in groundwater contamination: a mathematical model. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 12.5.2019].

Kim I., Kim G. 2015. Role of colloids in the discharge of trace elements and rare earth elements from coastal groundwater to the ocean. Marine Chemistry. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 4.5.2019].

Kim S.T., Cho H-R., Jung E.C., Cha W., Baik M-H., Lee S. 2017. Asymmetrical flow field-flow fractionation coupled with a liquid waveguide capillary cell for monitoring natural colloids in groundwater. Applied Geochemistry. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 4.3.2019].

Lehtinen, O. Erik. tutkija. 21.2.2019. Sähköpostiviesti. Mikrofokus Oy.

Luste S., Takala M., Manninen P. 2014. Sampling and Characterisation of Groundwater Colloids in ONKALO at Olkiluoto. Working Report 2014-28. Ramboll Finland Oy. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.posiva.fi/tietopankki/tyoraportit> [viitattu 8.1.2019].

Moridis G.J., Hu Q., Wu Y.-S., Bodvarsson G.S. 2003. Preliminary 3-D site-scale studies of radioactive colloid transport in the unsaturated zone at Yucca Mountain, Nevada. Journal of contaminant hydrology. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 14.2.2019].

ONKALossa tehtävät tutkimukset. Posiva. WWW-dokumentti. Saatavissa: http://www.posiva.fi/loppusijoitus/onkalo/tutkimukset_onkalossa#.XLBAjVUzbIV [viitattu 18.2.2019].

ONKALO kartta. Posiva. 2014. WWW-dokumentti. Saatavissa: http://www.posiva.fi/files/3752/ONKALO_etenema_pikkukuvalla_030714_EN.jpg [viitattu 18.2.2019].

Pohjavesi. 2017. MTK. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://www.mtk.fi/-/pohjavesi> [viitattu 11.1.2019].

Ryan J. N., Elimelech M. 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 11.2.2019].

Saito T., Suzuki Y., Mizunot. 2013. Size and elemental analyses of nano colloids in deep granitic groundwater: Implications for transport of trace elements. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 4.3.2019].

Scanning Electron Microscopy (SEM). GT Industrial PTE LTD. WWW-dokumentti. Saatavissa: https://www.gt-ind.com.sg/services_sem.html [viitattu 18.2.2019].

Sun L., Perdue E. M., McCarthy J. F. 1995. Using reverse osmosis to obtain organic matter from surface and ground waters. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 19.2.2019].

Swapp S. 2017. Scanning Electron Microscopy (SEM). University of Wyoming. WWW-dokumentti. Saatavissa: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html [viitattu 20.3.2019].

Takala M, Ojala S., Järvinen E., Manninen P. 2012. Sampling and Characterisation of Groundwater Colloids in ONKALO at Olkiluoto. Working Report 2012-61. Ramboll Finland Oy. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.posiva.fi/tietopankki/tyoraportit> [viitattu 28.1.2019].

Takala M., Manninen P. 2006. Sampling and Analysis of Groundwater Colloids, – a literature review. Working Report 2006-15. Insinööritoimisto Paavo

Ristola Oy. PDF-dokumentti. Saatavissa: <http://www.posiva.fi/tietopankki/ty-oraportit> [viitattu 26.2.2019].

Transmission Electron Microscopy (TEM). 2010. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags-warwick/ex5/techniques/structural/tem/> [viitattu 7.3.2019].

Understanding Cross Flow Filtration. 2019. WWW-dokumentti. Saatavissa: <http://www.porexfiltration.com/learning-center/technology/what-is-cross-flow-filtration/> [viitattu 7.3.2019].

Wang K., Zhao Y., Yang Z., Lin Z., Tan Z., Du L., Liu C. 2018. Concentration and characterization of groundwater colloids from the northwest edge of Sichuan basin, China. Colloids and Surfaces A. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 21.2.2019].

What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do? 2013. WWW-dokumentti. Saatavissa: <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html> [viitattu 17.3.2019].

Zhang W., Cheng J-H., Xian Q-S., Cui J-F., Tang X-Y., Wang G-X. 2019. Dynamics and sources of colloids in shallow groundwater in lowland wells and fracture flow in sloping farmland. Water Research. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 29.4.2019].

Qian K., Li J., Xie X., Wang Y. 2017. Organic and inorganic colloids impacting total iodine behavior in groundwater from the Datong Basin, China. Science of the Total Environment. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 4.5.2019].

Qiana K., Lia J., Xiea X., Yang Y. 2017. Effects of organic and inorganic colloids on iodine mobilization in groundwater of the Datong Basin, northern China. Procedia Earth and Planetary Science. PDF-dokumentti. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/> [viitattu 21.1.2019].