



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**HAPPAMIEN SULFAATTIMAANÄYTTEIDEN  
ANALYSOINTI KANNETTAVILLA pXRF- JA  
pLIBS-ANALYSAATTOREILLA**

Alexi Huttunen

GEOTIETEET

Pro Gradu

Heinäkuu 2023

# TIIVISTELMÄ

Happamien sulfaattimaanäytteiden analysointi kannettavilla pXRF- ja pLIBS-analysointilaitteilla

Alexi Huttunen

Oulun yliopisto, Geotieteiden tutkinto-ohjelma

Pro gradu 2023, 63 s + 5 liitettä

Työn ohjaaja yliopistolla: Pertti Sarala

Happamien sulfaattimaiden analysointi ja tutkiminen on tärkeää ympäristön tilan arvioimiseksi ja mahdollisten ympäristöhaittojen tunnistamiseksi rannikkoalueilla. Viimeisen vuosikymmenen alusta alkaen kannettavat analysointilaitteet, pXRF (kannettava röntgenfluoresenssi) ja pLIBS (kannettava laserindusoitu plasm-spektroskopia), ovat suosittuja analyysimenetelmiä alkuaineiden tunnistamiseksi. Tässä tutkielmassa selvitettiin, miten eri kannettavat analysointilaitteet sopivat happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen ja määrittämiseen, sekä miten tarkkoja rikki- ja kuparipitoisuuksia saadaan selvitettyä, ja kuinka tulokset korreloivat laboratoriossa tehtyjen analyysien tulosten kanssa. Käytin työssäni kolme eri pXRF-analysointilaitetta ja kahta eri pLIBS-analysointilaitetta. Analyysitestauksessa käytettiin jauhetuista sedimentinäytteistä puristamalla tehtyjä näytenappeja.

pXRF on analyysimenetelmä, joka perustuu röntgenfluoresenssi-ilmiöön. Se käyttää röntgenvaloa indusoimaan maanäytteessä olevia alkuaineita emittoimaan kullekin karakteristista röntgensäteilyä. Säteiden intensiteetin avulla voidaan tunnistaa ja kvantifioida eri alkuaineiden pitoisuudet näytteessä. pLIBS puolestaan käyttää laserin tuottamaa plasmasta emittoivaa valoa alkuainetunnistukseen. Laserimpulssin osuessa maanäytteeseen, se aiheuttaa plasman syntymisen, joka säteilee valoa. pLIBS-analysointilaitteet havaitsevat tämän säteilyn ja analysoivat sen spektrin tunnistamaan alkuaineita. pLIBS voi tunnistaa monia alkuaineita, ja jopa enemmän kuin pXRF-analyysimenetelmä.

Työssä tutkittiin happamien sulfaattimaanäytteiden rikki- ja kuparipitoisuuksia sekä nikkeli-, kupari- ja kobolttipitoisuuksia kannettavilla analysointilaitteilla. Sekä pXRF- että pLIBS-tulokset korreloivat hyvin laboratoriossa analysoidun näytteen rikki- ja kuparipitoisuuksien kanssa. Näiden

tulosten perusteella voidaan sanoa, että testatut analysaattorit soveltuvat hyvin rikki- ja kuparipitoisuuksien määrittämiseen ja sitä kautta happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen. Nikkeli-, kupari- ja kobolttipitoisuuksien osalta kannettavien analysaattorien tuloksissa oli enemmän hajontaa. Tutkimus myös osoitti, että pXRF:n ja pLIBS:n käyttö happamien sulfaattimaiden analysoinnissa tarjoaa useita etuja perinteisiin laboratorioanalyysimenetelmiin verrattuna. Kannettavat analysaattorit mahdollistavat nopean ja reaaliaikaisen maaperän alkuainepitoisuuksien analyysin, mikä säästää aikaa ja kustannuksia. Yhden näytteen analysointiin kannettavalla analysaattorilla menee aikaa noin 5 minuuttia. Lisäksi pXRF:llä ja pLIBS:llä tehdyt rikki- ja kuparipitoisuuden määrittäykset mahdollistavat happamien sulfaattimaiden potentiaalisen arvioinnin. Kannettavien analysaattorien käyttö kuitenkin edellyttää asianmukaista koulutusta ja kalibrointia varmistamaan luotettavat tulokset.

*Asiasanat: happamat sulfaattimaat, rikki, pXRF, pLIBS, kannettavat analysaattorit*

# ABSTRACT

Analyzing acid sulfate soil samples using portable pXRF and pLIBS analyzers

Alexi Huttunen

University of Oulu, Degree Programme of Geosciences

Master's thesis 2023, 63 pp. + 5 Appendixes

Supervisor at the university: Pertti Sarala

The analysis and investigation of acid sulfate soils are important for assessing the environmental condition and identifying potential environmental hazards in coastal areas. Since the turn of the millennium, portable analyzers, pXRF (portable X-ray fluorescence) and pLIBS (portable laser-induced breakdown spectroscopy), have become popular methods for elemental identification. This study aimed to determine how different portable analyzers are suitable for identifying and quantifying acid sulfate soils, as well as the accuracy of sulfur measurements and their correlation with laboratory analysis results conducted by the Geological Survey of Finland (GTK).

Three different pXRF analyzers and two different pLIBS analyzers were used in this study. The analysis was performed on powdered sediment samples, which were compressed into pellets for measurement.

pXRF is an analysis method based on X-ray fluorescence. It uses X-ray light to induce emission of characteristic X-rays from the elements present in the soil sample. By measuring the intensity of these X-rays, it is possible to identify and quantify the concentrations of different elements in the sample. On the other hand, pLIBS utilizes the emission of light from plasma generated by laser pulses for elemental identification. When the laser pulse hits the soil sample, it creates plasma that emits light. The pLIBS analyzer detects and analyzes this emitted light spectrum to identify the elements. pLIBS can identify numerous elements, even more than the pXRF analysis method.

The study investigated sulfur concentrations, as well as nickel, copper, and cobalt concentrations in acid sulfate soil samples using the portable analyzers. Both pXRF and pLIBS results correlated well with the sulfur concentrations analyzed in the laboratory. Based on these results, it can be concluded that the tested analyzers are suitable for determining sulfur concentrations and, consequently, for identifying acid sulfate soils.

However, there was more variation in the results for nickel, copper, and cobalt concentrations obtained with the portable analyzers.

The study also demonstrated several advantages of using pXRF and pLIBS for analyzing acid sulfate soils compared to traditional laboratory analysis methods. Portable analyzers enable fast and real-time analysis of soil elemental concentrations, saving time and costs. It takes approximately 5 minutes to analyze a single sample with a portable analyzer. Additionally, sulfur measurements conducted with pXRF and pLIBS allow for assessing the potential of acid sulfate soils. However, the use of portable analyzers requires proper training and calibration to ensure reliable results.

Keywords: acid sulfate soils, sulfur, pXRF, pLIBS, portable analyzers.

## ALKUSANAT

Tämän Pro gradu työn tarkoituksena oli selvittää kannettavien analysaattoreiden käyttöä happamien sulfaattimaiden rikkipitoisuuksien analysointiin. Työ aloitettiin talvella 2022 ja saatiin päätökseen heinäkuussa 2023.

Ensimmäisenä suuret kiitokset Pertti Saralalle työn toteuttamiseen liittyvistä neuvoista ja työn ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää Kuopion GTK:n Satu Hietalaa ja Joonas Toivasta neuvoista ja avustamisesta työhön liittyen sekä myös kiittää Keliber Oyn Joonas Kurttia ja Pentti Grönholmia mahdollisuudesta tehdä mittauksia heidän analysaattorilla ja työhön liittyvistä neuvoista. Kiitokset tietenkin myös perheelle ja ystäville.

Oulussa, 07.07.2023

*Alexi Huttunen*  
Aleksi Huttunen

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	
ABSTRACT.....	
ALKUSANAT .....	
MERKINNÄT JA LYHENTEET .....	
1 Johdanto .....	1
2 Happaman sulfaattimaan määrittäminen .....	3
2.1 Happaman sulfaattimaan määrittämisperiaatteet.....	3
2.1.1 Todellinen hapan sulfaattimaa .....	3
2.1.2 Potentiaalinen hapan sulfaattimaa .....	3
3 Itämeren rannikkoalueen happamien sulfaattimaiden geologinen tausta .....	5
3.1 Happamien sulfaattimaiden muodostuminen Suomessa .....	5
3.1.1 Happamien sulfaattimaiden tyypillisiä piirteitä .....	6
3.1.2 Happamien sulfaattimaiden levinneisyys Suomessa ja maailmalla .....	7
3.2 Happamien sulfaattimaiden ominaisuuksia.....	8
3.3 Happamien sulfaattimaiden kerroksien nimeäminen .....	9
3.4 Happamien sulfaattimaiden riskin arviointia .....	11
3.5 Sulfidimaiden hapettuminen .....	12
3.5.1 Maankohoamisen vaikutus happamien sulfaattimaiden hapettumiseen .....	13
4 Röntgenfluoresenssispektrometria ja laser-indusoitu plasmaspektroskopia .....	15
4.1 Röntgenfluoresenssispektrometrian historiaa .....	15
4.1.1 Röntgenfluoresenssispektrometrian teoria.....	16
4.1.2 Röntgensäteily .....	17
4.2 XRF-mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä .....	18
4.2.1 Kosteuspitoisuuden vaikutus mittaustulokseen .....	18
4.2.2 Fyysisten matriisiominaisuuksien vaikutus mittaustulokseen.....	18
4.2.3 Laitteen ja näytteen asento mittauksessa sekä ajan vaikutus mittaustulokseen .....	19
4.3 Kannettavan laserindusoidun plasmaspektroskopian teoria.....	19
4.3.1 pLIBS johdanto ja historia .....	19
4.3.2 Laserindusoitu hajoamisspektroskopia teoria .....	20
4.4 pLIBS-mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä .....	21
5 Näytteet ja tutkimusmenetelmät .....	22
5.1 Näytteiden sijainti .....	22
5.2 Tutkimusalueen maaperä ja happamien sulfaattimaiden esiintyminen.....	23

<b>5.2.1</b>	Tutkimusalueiden maaperä, topografia ja maankohoamisajankohta .....	23
<b>5.2.2</b>	Happamien sulfaattimaiden esiintymisalueet ja todennäköisyys .....	24
<b>5.2.3</b>	Näytteiden maalajit ja jaottelu .....	27
5.3	Näytenappien valmistusprosessi .....	27
5.4	XRF-analysaattorit .....	32
<b>5.4.1</b>	XRF-analysaattori, X-MET8000 Handheld analyzer .....	32
<b>5.4.2</b>	XRF-analysaattori, Olympus Vanta M-Series XRF .....	32
<b>5.4.3</b>	XRF-analysaattori Epsilon 1 .....	33
5.5	pLIBS-analysaattorit SciAps Z-200 ja Z-300 .....	37
6	Tutkimustulokset .....	40
6.1	Laboratoriotulokset GTK .....	40
6.2	XRF-tulokset .....	40
<b>6.2.1</b>	Alkuainekohtaisia tuloksia .....	40
6.3	pLIBS-tulokset .....	47
7	Pohdinta ja johtopäätökset .....	52
8	Yhteenveto .....	56
9	Lähdeluettelo .....	58
Liitteet	.....	64
Liite 1.	Geologian tutkimuskeskuksen ICP-OES analyysitulokset .....	64
Liite 2.	Rikkipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna .....	67
Liite 3.	Kobolttipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna .....	68
Liite 4.	Kuparipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna .....	69
Liite 5.	Nikkelipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna .....	70



## MERKINNÄT JA LYHENTEET

2H <sup>+</sup>	vetyioni
Fe(OH) <sub>2</sub>	ferrohydroksidi
FeS	ferrosulfidi
H <sub>2</sub> O	vesi
O <sub>2</sub>	happimolekyyli
S	riikki
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sulfaatti-ioni
GTK	Geologian tutkimuskeskus
MAKE	Materiaalianalyysikeskus, Oulun yliopisto
OMS	Oulu Mining School
pH	happamuustaso
pLIBS	kannettava laserindusoitu hajoamispektroskopia
pXRF	kannettava röntgenfluoresenssispektroskopia

# 1 JOHDANTO

Happamat sulfaattimaat ovat rikkiä sisältäviä sedimenttejä, orgaanisia materiaaleja sekä moreenia, joista vapautuu sulfidien hapettumisen seurauksena haitallisia määriä happamuutta maaperään ja vesistöihin. Happamoitumisesta seuraa, että maaperästä liukenee ympäristölle haitallisia metalleja, jotka kulkeutuvat vesistöihin heikentäen vesistöjen kemiallista ja ekologista tilaa. Sulfidipitoista maa-ainesta tavataan laajalti Suomen rannikkoalueilla, jotka sijaitsevat muinaisen Litorinameren ylimmän rannan alapuolella (Autiola ym., 2022).

Happamat sulfaattimaat on tunnettu ilmiönä Suomessa jo 1900-luvun alkupuolella. Happamiin sulfaattimaihin liittyvää tutkimusta eli kartoitus- ja tutkimushankkeita on tehty jo vuosikymmenten ajan (esim. Aarnio, 1922, 1937; Kivinen, 1938; Purokoski, 1959; Erviö, 1975; Puustinen ym., 1994). Happamille sulfaattimaille ei ole ollut vakiintunutta käytäntöä, mikä määrittää happamaksi sulfaattimaaksi ja mikä ei. Määritelmät ja luokitukset ovat vaihdelleet aina tutkimuksittain. Suomessa käytettävät happaman sulfaattimaan määrittämiskriteerit ovat myös poikenneet kansainvälisistä luokituksista, koska Suomen maaperän erityisolosuhteet on pyritty huomioimaan määrittämiskriteereissä. Happamia sulfaattimaita ei ole Suomessa kartoitettu systemaattisesti ennen kuin Geologian tutkimuskeskus (GTK) aloitti vuonna 2009 valtakunnallisen yleiskartoituksen liittyen happamiin sulfaattimaihin. Yleiskartoitus on saatu valmiiksi vuonna 2021 (Autiola ym., 2022).

Rikkiä sisältävät sedimentit ovat yleensä veteen kerrostuneita sedimenttejä. Sedimentoitumisympäristössä sulfaattipitoiseen veteen, joka on pääasiassa merivettä, on kerrostunut orgaanista ainesta sekä sekoittunut mantereelta kulkeutuneita rautaoksideja. Vesistön pohjaan laskeutuneessa kiintoaineksessa hapettomissa olosuhteissa bakteerit hajottavat orgaanista ainesta pelkistäen sulfaatin sulfidiksi, mikä saostuu edelleen raudan kanssa rautasulfideiksi. Mineraalimailla, missä on happamia sulfaattimaita, rikki esiintyy hapettomissa olosuhteissa lähinnä sulfidimuodossa ja tämän tyyppistä ainesta kutsutaan yleisesti sulfidimateriaaliksi (Autiola ym., 2022). Suuri osa rikistä turpeessa on orgaanisessa muodossa, mikä ei välttämättä vaikuta voimakkaasti

muodostuvaan happamuuteen. Maa-aineksessa, joka on hapettunut, rikki esiintyy pääasiassa sulfaattimuodossa.

Tässä työssä käytetään aineistona GTK:n ottamia maaperänäytteitä, mitkä on kerätty osana valtakunnallista happamien sulfaattimaiden kartoitusta. Tässä työssä selvitetään kannettavien analyysointimenetelmien soveltuvuutta rikin määrittämiseen maaperänäytteistä. Työssä käytettävät kannettavat analyysointimenetelmät ovat XRF- ja LIBS-analyysointimenetelmiä.

## 2 HAPPAMAN SULFAATTIMAAN MÄÄRITYS

### 2.1 Happaman sulfaattimaan määrittäminen

Happamalla sulfaattimaalla tarkoitetaan sulfidirikkipitoista maaperää, missä rikkipitoisuus on yleensä enemmän kuin 0,2 %. Tämän kaltaisessa maaperässä esiintyy erilaisia kerroksia: a) hapen kerros, missä pH on sulfidien hapettumisen seurauksena laskenut alle neljään sekä b) hapettumaton sulfidipitoinen kerros, mikä hapettumisen myötä pysyy rikkihappoa tuottavana kerroksena. Jälkimmäisestä seuraa se, että maaperä happamoituu merkittävästi, jolloin se muuttuu maaperän potentiaalisesta happamasta sulfaattimaasta todelliseksi happamaksi sulfaattimaaksi. Pohjavedenpinnan alapuolella oleva hapettumaton, sulfideja sisältävä kerros ei aiheuta haittaa ympäristölle, vaan se pysyy muuttumattomana pH:n ollessa siinä kerroksessa yleensä 6–7 (Auri ym., 2018).

#### 2.1.1 Todellinen hapen sulfaattimaa

Todellisen happaman sulfaattimaan tunnistaa helpoiten maakerroksesta, joka on happamoitunut sulfidien hapettumisen seurauksena. Sen maakerroksen pH on alle 4 ja jossain tapauksissa se voi olla myös alle 3. Muita tuntomerkkejä tälle maakerrokselle ovat oranssin- tai punaisenruskeat rautasaostumat, missä on rauta- ja alumiinisulfaatteja, kuten schwertmanniittia ja vaaleankeltaista jarosiittia (Auri ym., 2018).

#### 2.1.2 Potentiaalinen hapen sulfaattimaa

Potentiaalisella happamalla sulfaattimaalla tarkoitetaan maaperää, missä esiintyy sulfidirikkipitoinen materiaali, mikä muuttuu todelliseksi happamaksi sulfaattimaaksi, kun sulfidit hapettuvat. Potentiaalisessa happamassa sulfaattimaassa sulfidit eivät siis ole päässeet vielä hapettumaan. Sulfidirikkipitoinen materiaali pysyy hapettomassa tilassa maaperässä pohjavedenpinnan alapuolella kuten aikaisemmin on mainittu, esimerkiksi turvekerroksen alapuolella, mutta voi hapettua ja happamoitua pohjavedenpinnan tason laskiessa, esimerkiksi kun maaperää kuivatetaan. Potentiaalisen happaman sulfaattimaan tunnusmerkkejä ovat pH, joka on yleensä yli 6 ja laskee inkubaatiossa (pH mitattu 9–19 viikon hapetuksen jälkeen) alle 4. Maaperän väri on musta tai tummanharmaa, johtuen rautasulfideista, musta tai tummanharmaa väri on parempi tuntomerkki hienorakeisille

maalajeille kuin karkearakeisille, missä on sulfidien olemassaoloa vaikeampi arvioida. Myös rikin haju on usein selvästi aistittavissa näissä maaperissä. Hienorakeisissa maalajeissa sekä liejuissa rikkipitoisuus on yleensä korkeampi (yli 0,2 %) kuin karkearakeisissa maalajeissa, joissa rikkipitoisuus voi olla vain 0,01 % (Auri ym., 2018).

# 3 ITÄMEREN RANNIKKOALUEEN HAPPAMIEN SULFAATTIMAIKEN GEOLOGINEN TAUSTA

## 3.1 Happamien sulfaattimaiden muodostuminen Suomessa

Suomen alueelta mannerjäätikön on arvioitu vetäytyneen noin 10 000 vuotta sitten samalla muodostaen sulamisvesistään makeavetisen järven jäätikön edustalle (Johansson ja Kujansuu, 2005). Ennen nykyistä Itämerta on ollut neljä eri kehitysvaihetta: Baltian jääjärvi (13 000 v sitten), Yoldiameri (noin 11 000–10000 vuotta sitten), Ancylysjärvi (10000–8000 vuotta), sekä Litorinameri (8000–4000 vuotta sitten). Edellä mainituista kehitysvaiheista Baltian jääjärvi ja Ancylysjärvi olivat makeavetisiä ja Yoldiameri sekä Litorinameri murtovetisiä. Suomen happamat sulfaattimaakerrokset ovat muodostuneet viime jääkauden jälkeisten, Ancylysjärvi- ja Litorinameri- ja Itämeren aikana (Saarnisto ym., 2020). Eniten rikkiä sisältävät kerrokset ovat muodostuneet Litorinameri- ja sen jälkeen muodostuneet liejuiset sedimentit (Autiola ym., 2020).

Aurin ym., (2018) mukaan rikkipitoiset sedimentit ovat tyypillisesti kerrostuneet veteen ja vaikka niiden muodostuminen alkoi jo 8000 vuotta sitten Litorinameri- ja sen jälkeen, niitä muodostuu silti vielä tänäkin päivänä. Sulfaattimaat muodostuvat, kun merivesi tai sulfaattipitoiset vedet ovat sekoittuneet yhdessä raudan oksideja sisältävien mineraalisten sedimenttien ja orgaanisen aineksen kanssa hapettomissa, veden peittämissä olosuhteissa. Edellä mainitut olosuhteet ovat ihanteelliset sulfideja muodostavien bakteerien esiintymiselle. Bakteerit auttavat nopeasti reagoivan pyriitin muodostuksessa sulfaattimaissa (Dent ja Pons, 1986).

Jantusen (2004) mukaan meren suolapitoisuus oli Litorinameri- ja sen jälkeen huomattavasti korkeampi kuin nykyään, suolapitoisuuden ollessa 8 promillea. Nykyisen Itämeren suolapitoisuus on noin 2 promillea. Litorinameren suolapitoisuus johtui siitä, että se oli yhteydessä Atlantin valtameriin Tanskan salmien kautta, mistä suolaisempaa valtameren vettä virtasi Itämeren altaaseen. Perämeren alueelle suolainen vesi tunkeutui vasta noin 7800 vuotta sitten, mikä on samalla Perämeren alueella Litorinameri- ja sen jälkeen alku (Johansson ja Kujansuu, 2005).

Aurin ym., (2018) mukaan tyypillisiä sulfidipitoisten sedimenttien kerrostumisympäristöjä ovat merenpohjan sedimentaatiovyöhykkeet, jokien suistot, matalat merenlahdet ja rantakerrostumat, joissa maa-aines on edellisiä karkeampaa.

### 3.1.1 Happamien sulfaattimaiden tyypillisiä piirteitä

Aurin ym., (2018) mukaan tyypillisesti sulfidisedimentit ovat liejuista hienoa hietaa, hiesua ja savea. Raekoon vuoksi savella, hiedalla ja hiesulla on heikot geotekniset ominaisuudet (Eklund, 2014). Ancyclus-järvivaiheen kerrostumat ovat tyypillisesti savea, joissa on mustia sulfidihorizontteja. Muinaisen merenpohjan kerrostumien lisäksi sulfidipitoisia sedimenttejä tiedetään kerrostuneen rannikkoseutujen järviin, missä rikkiä on sitoutunut kasviainekseen. Kuivatuksesta on seurannut, että näistä on muodostunut aktiivisia happamia sulfaattimaita. Mannersuomessa rikkipitoisia sedimenttejä esiintyy järvien pohjilla (Auri ym., 2018).

Suomessa sulfidisedimentit ovat tyypillisimmin liejuista silttiä tai savea ja ovat usein väriltään tumman harmaita tai mustia, ja tämä johtuu sulfidin esiintymisestä rautamonosulfideina (FeS) (Boman ym., 2008). Yleisesti rikki on sedimenteissä kuitenkin pyriittimuodossa (rautadisulfidi, FeS<sub>2</sub> eli pyriitti), eikä sedimentin väri näin ollen ole välttämättä kovin tumma (Autiola ym., 2022). Pyriitti esiintyy ”frambidisenä” pyriittinä happamissa sulfaattimaissa ja nimi ”frambidinen” tulee ranskankielisestä sanasta vadelma, koska tässä pyriitissä kiteet ovat asettuneet vadelman muotoon. Pyriitin ominaispinta-alan ollessa hyvin suuri, sen reaktio on erittäin nopea joutuessaan tekemisiin ilmakehän hapen kanssa. Kaivosmineraalien pyriitti reagoi huomattavasti hitaammin kuin sulfaattimaan pyriitti (Harmanen 2007).

Aurin ym., (2018) mukaan hienorakeisten maalajien lisäksi myös karkeammat maalajit, kuten hiekka ja hieta saattavat happamoitua voimakkaasti hapettuessaan. Karkeille maalajeille tyypillistä on heikko puskurikyky happamoitumista vastaan, mikä tarkoittaa, että jo pienikin määrä hapettuvaa sulfidia voi alentaa maaperän pH:ta merkittävästi, ja näin ollen aiheuttaa haittaa maaperässä. Näiden lisäksi myös moreeni ja turve voivat muodostaa sulfaattimaita, jos olosuhteet ovat oikeat, esimerkiksi mustaliuskealueilla voi muodostua sulfaattimaita (Auri ym., 2018).

Sulfaattimaat, jotka ovat karkearakeisia, esiintyy tyypillisesti ranta- ja jokisuistojen kerrostumissa. Rikkipitoisten sedimenttien on todettu aiheuttavan ympäristöongelmia kallioperän mustaliuskejaksojen alueilla muinaisten merivaiheiden korkeampien rantojen ulkopuolella. Mustaliuskealueet saattavat näkyä sedimenttien poikkeuksellisen korkeina rikkipitoisuuksina. Esimerkkinä Herrasen (2010) artikkelissa, rikin pitoisuus turpeessa Suomessa, todetaan, että mustaliuskealueet vaikuttavat maaperän ja turpeen rikkipitoisuuteen nostamalla sitä. Artikkelissa todetaan, että rikin pitoisuus on normaalisti matala, mutta mustaliuskealueiden ja happamien sulfaattimaiden alueella rikkipitoisuus nousee korkeammaksi. Vaikka mustaliuskealueiden yhteys kohonneisiin rikkipitoisuuksiin näyttää selkeälle, ei asia ole yksiselitteinen. Kahdella tutkimuksessa olevalla alueella oli samanlainen vulkaaninen kallioperä, mutta rikkipitoisuudet olivat huomattavasti erilaiset (Herranen 2010).

### 3.1.2 Happamien sulfaattimaiden levinneisyys Suomessa ja maailmalla

On arvioitu, että Suomen happamat sulfaattimaeesiintymät ovat Euroopan laajimmat (Autiola ym., 2022). Arviot happamien sulfaattimaiden määrästä maatalousmailla Suomessa ovat vaihdelleet karkeasti arvioituna 130 000 ja 336 000 hehtaarin välillä (Puustinen ym., 1994). Happamia sulfaattimaita esiintyy enimmäkseen alavilla maa-alueilla, mitkä ovat tai olivat alttiita jaksottaiselle suola- ja murtoveden tulvimiselle. Tämän myötä suurin osa happamista sulfaattimaista esiintyy rannikkoalueilla. Happamia sulfaattimaita tavataan ympäri maailman kaikilla ilmastovyöhykkeillä, mutta suurin happamien sulfaattimaiden levinneisyys löytyy trooppisesta ilmastosta kaakkois-Aasiasta. Muita laajempia happamia sulfaattimaa-alueita löytyy Afrikan rannikoilta, Etelä- ja Keski-Amerikasta ja Australiasta. Maailman mittakaavassa pienempiä alueita löytyy myös Alankomaista, Skandinaviasta, Saksasta ja Pohjois-Amerikasta (Gröger, 2010).

Litorinamerivaiheen ja sen jälkeen kerrostuneet liejuiset sedimentit sisältävät eniten rikkiä. Tämä johtuu siitä, että ympäristöolot ovat olleet suotuisimmat rikkipitoisten kerrostumien muodostumiselle (Yli-Halla ym., 1999). Aurin ym., (2018) mukaan Litorinameri ulottautui noin 8000 vuotta sitten ylimmillään Perämeren seudulla yli 100 metrin korkeudelle nykyisen merenpinnan yläpuolelle (m<sub>py.</sub>), Pohjanmaalla vain hieman alle 100 metrin ja Etelä-Suomessa noin 20–50 metrin korkeudelle. Yli 100 metrin



korkeudella merenpinnasta sijaitsevat mahdollisesti rikkiä sisältävät maat ovat yleensä peräisin mustalieskeista (Hadzic ym., 2014). Ancyliusjärvi vaiheessa kerrostumat ulottuvat Litorinamerivaihetta vielä korkeammalle, mutta silloin sulfaattimaita on muodostunut satunnaisesti ja niiden rikkiä sisältävyys on ollut melko pieni.

Auri ym., (2018) toteaa, että kallioperän mustalieskeista tai sulfidipitoisesta moreenista voi vapautua rapautumisen seurauksena rikkiä, joka voi rikastua sedimentteihin tai turpeisiin muodostaen happamia sulfaattimaita. Mustalieskeiden ja mustalieskeainesta sisältäviin maaperiin eli harju- ja moreeniaines alueisiin voi liittyä samanlaisia riskejä kuin rikkiä sisältäviin sedimentteihin (Auri ym., 2022).

Tällöin voidaan todeta, että sulfaattimaiden esiintyminen ei rajaudu vain rannikkoseudun Litorina-alueelle (Auri ym., 2018). Alun perin myös mustalieskeet ovat olleet merenpohjan sedimenttejä. Mustalieskeita on muodostunut anaerobisissa olosuhteissa prosessissa, missä merenpohjassa sedimentoituneena ollut orgaaninen aine on yhdessä bakteeritoiminnasta peräisin olevien sulfidien kanssa käynyt läpi monta muutosprosessia, esimerkiksi metamorfoosin ja diageenezin. Mustalieskeita voidaan jaotella eri liuskeryhmiin hiili- ja rikkiä sisältävyyden perusteella. Haitallisimpia mustalieskeryhmiä on sulfidi-grafiittilieskeet, jotka sisältävät yli 10 % rikkiä ja vaihtelevan määrän hiiltä ja sulfidipitoiset mustalieskeet, missä rikkiä on alle 10 % (Kukkonen ym., 1985).

Suomessa happamia sulfaattimaita käytetään tyypillisimmin viljelyskäytössä. Muokkauksen neutraloinnin jälkeen happamat sulfaattimaat ovat yleisesti hyvin tuottavia viljelysmaita. Näiden lisäksi sulfaattimaita on yleisesti suoalueilla, turvepeitteisillä metsäalueilla ja myös pienempiä laisten soistumien alla maaston painanteissa (Autiola ym., 2022).

### **3.2 Happamien sulfaattimaiden ominaisuuksia**

Happamat sulfaattimaat ovat tyypillisesti hienorakeisia ja liejuisia maalajeja, mutta myös karkearakeiset maalajit, joissa sulfidipitoisuus on alhainen, voivat hapettuessaan tuottaa happamuutta niiden huonon puskurointikyvyn takia ja muuttua happamaksi sulfaattimaaksi. Karkearakeiset maalajit ovat GEO-luokituksen mukaista hienoa hiekkaa

ja sitä karkeampia maalajeja. Hienorakeiset maalajit ovat GEO-luokituksen mukaan karkeaa silttiä ja sitä hienompia maalajeja. Happamalla sulfaattimaatermillä tarkoitetaan kokonaista maaprofiilia ja puhuttaessa happaman sulfaattimaan kerroksen maalajista, käytetään silloin termiä materiaali (Autiola ym., 2022).

### **3.3 Happamien sulfaattimaiden kerroksien nimeäminen**

Yleisesti maaperää, missä sulfidien hapettumisen seurauksena muodostunut hapan kerros, kutsutaan aktiiviseksi happamaksi sulfaattimaaksi. Tämän kerroksen maa-ainesta kutsutaan sulfaattimateriaaliksi, jos pH on alle 4 mineraalimaissa ja alle 3 orgaanisessa materiaalissa. Maaperää, missä on hapettumaton sulfidipitoinen kerros, ja mistä voi muodostua aktiivinen hapan sulfaattimaa, kutsutaan potentiaaliseksi happamaksi sulfaattimaaksi. Potentiaalisen happaman sulfaattimaan maa-ainesta kutsutaan hypersulfidimateriaaliksi, jos inkubaatio-pH on alle 4 mineraalimaissa ja alle 3 orgaanisessa materiaalissa, pseudohypersulfidimateriaaliksi kutsutaan sellaista maa-ainesta, missä inkubaatio-pH on välillä 4–4,5 ja 3–3,5 mineraalimaissa sekä orgaanisessa materiaalissa (Autiola ym., 2022).

Inkubaatio-pH tarkoittaa maaperässä luonnossa hapettumisen aikana tapahtuvaa hapettumista. Tässä täytyy ottaa huomioon maaperän luonnollinen puskurointikyky. Inkubaation perusteella ei kuitenkaan voida suoraan arvioida maaperästä lähtevän happamuuskuorman määrää. Inkubaatiota suositellaan tehtäväksi kaikille happamille sulfaattimaaperä näytteille (Auri ym., 2018).

Maa-ainesta, jossa on yli 0,01 % sulfidimuotoista rikkiä, kutsutaan sulfidimateriaaliksi. Sulfidimateriaalia, missä inkubaatio-pH ei laske mineraalimaassa tai orgaanisessa materiaalissa alle hypersulfidimateriaalien tai pseudohypersulfidimateriaalien, kutsutaan termillä hyposulfidimateriaali. Kokonaisrikkipitoisuutta voidaan käyttää mineraalimaiden luokituksessa sulfidipitoisuuden sijasta, koska rikki on yleensä näissä materiaaleissa sulfidimuodossa, etenkin hienompirakeisissa sedimenteissä. Erittäin orgaanispitoisissa materiaaleissa suurin osa rikistä voi olla orgaanisessa muodossa, minkä vaikutus hapontuottoon ja pH-tason laskuun ei ole niin merkittävä ja sen takia

suositellaan, että näissä materiaaleissa ei käytettäisi kokonaisrikkipitoisuutta sulfidipitoisuuden sijaan (Autiola ym., 2022).

### 3.4 Happamien sulfaattimaiden riskin arviointia

Happamien sulfaattimaiden ominaisuuksissa erityisesti rikkipitoisuuteen ja puskurikykyyn liittyen on merkittävää vaihtelua hapontuottomäärän suuruusluokassa. Happamista sulfaattimaista vapautuu happamuuden lisäksi myös metalleja, jotka happamuuden kanssa aiheuttavat paljon suurempaa haittaa kuin pelkästään pelkkä happamuus. Metallipäästöihin pitäisi tulevaisuudessa kiinnittää enemmän huomiota. Happamien sulfaattimaiden altistuessa ilmalle ne muodostavat välittömästi paljon ympäristöä vahingoittavia asioita. Lähialueen valumavedet ja maaperä happamoituvat, metallit, puolimetallit ja harvinaiset maametallit mobilisoituvat, maaperästä vapautuu haitallisia kaasuja ja kasvihuonekaasut lisääntyvät. Edellä mainitut asiat voivat aiheuttaa paljon haittaa ympäristövahinkoja sekä taloudellisia vaikutuksia, kuten laajoja kalakuolemia. Biodiversiteetin heikkenemistä, pohjavesien pilaantumista, maatalousalueiden pilaantumista ja korroosiota betoni- ja teräsrakenteille (Sullivan ym., 2018).

Happamien sulfaattimaiden riskiä arvioidaan maaperän hapontuottopotentiaalin avulla, joka on merkittävä tekijä tällä hetkellä tutkittaessa happamia sulfaattimaaperäalueita. Potentiaalisen happaman sulfaattimaaperän rikkipitoisuus vastaa aika hyvin sen hapontuottopotentiaalia. Tässä täytyy kuitenkin ottaa huomioon eri maalajien erilainen puskurikyky ja sen takia vahingolliseen happamoitumiseen johtava happomäärä vaihtelee eri maalajien välillä merkittävästi. Happamien sulfaattimaiden riskien arviointi on hyvä perustua maaperän hapontuottopotentiaaliin. Hapontuottopotentiaali kuvaa maaperässä hapettumisen kanssa muodostuvaa happomäärää, mikä voi vapautua yhdessä suotovesien kanssa (Autiola ym., 2022).

### 3.5 Sulfidimaiden hapettuminen

Sulfidit eivät hapetu sulfaateiksi hapettomissa olosuhteissa. Hapettumisreaktiota varten sulfidit tarvitsevat ilmakehän happea. Näin ollen sulfidipitoiset maat eivät aiheuta haittaa, kun ne ovat täysin vedellä kyllästyneessä tilassa pohjavedenpinnan alapuolella. Jos pohjavedenpinta laskee ja sulfidipitoinen maa-aines pääsee kosketuksiin ilmakehän hapen kanssa (Dent ym.,1995).

Sulfidien joutuessa kosketuksiin ilmakehän hapen kanssa kyseiset sulfidimaat muodostavat rikkihappoa ja samalla sulfidimaista vapautuu rautaa, alumiinia ja raskasmetalleja. Sulfidimaista vapautuvat happo, rauta, alumiini ja raskasmetallien seos voi aiheuttaa haittaa ympäristölle, maa- ja vesirakenteille ja mahdollisesti jopa terveydelle (Harmanen, 2007).

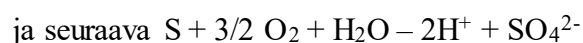
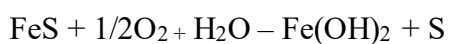
Luonnollinen happamoituminen johtuu maankohoamisesta, mikä on jatkunut tuhansia vuosia. Tämän seurauksena nykyisestä rannikosta kaukana sijaitsevilla entisillä Litorinamerialueilla ei ole enää vastaavia liasta suolapitoisuudesta ja happamuudesta johtuvia ongelmia verrattuna rannikon lähellä sijaitseviin. Syy tälle on se, että maa-ainekseen aikaisemmin lienneet suolat ovat huuhtoutuneet pois happamoitumisen seurauksena (Hartikainen, 2009).

Nykyään maankohoaminen on hidasta ja sen takia maankohoamisesta johtuva hapettuminen on vähäistä. Happamoitumiseen liittyvät ongelmat syntyvät nykyään oikeastaan vain erilaisten ojitus- ja tulvasuojelutöiden sekä maanrakennustoimien takia. Suomessa on luontaisesti hapan maaperä, minkä vuoksi sillä on heikko puskurointikyky. Suomen maaperässä on vähäisiä määriä kalkkikiveä ja emäksisiä mineraaleja, mistä johtuu, että silloin maaperän luontainen kyky vastustaa happamoitumista on heikkoa (Hartikainen, 2009).

Pelkistymis- ja hapettumisreaktiot liittyvät lähes kaikkiin maaperässä tapahtuviin reaktioihin. Kemiallisesti määriteltynä hapettuminen on ilmiö, missä aine, ioni, atomi tai molekyyli luovuttaa elektroneja. Pelkistyminen on edellisen vastakkainen ilmiö, eli pelkistymisessä aine, ioni, atomi tai molekyyli vastaanottaa elektroneja. Ainetta, mikä

sitoo elektroneja, sanotaan hapettimeksi ja elektroneja luovuttavaa ainetta sanotaan pelkistimeksi. On myös mahdollista, kun hapetin ottaa vastaan elektroneja, hapetin muuttuu aineeksi, joka voi käänteisessä reaktiossa luovuttaa elektroneja eli siitä syntyy pelkistin. Pelkistymis- ja hapettumisreaktiot tapahtuvat rinnakkain, koska kyseessä on elektroninsiirtoreaktio eikä elektroneja voi olla vapaana (Hartikainen, 2009).

Jääkauden jälkeen tapahtuneen ja tapahtuvan maankohoamisen jälkeen hapettomat maakerrokset joutuivat kosketuksiin ilmakehän hapen kanssa ja maakerroksissa olevat sulfidit alkoivat hapettua takaisin sulfaateiksi. Happamien sulfaattimaiden synty siis perustuu sulfidien takaisin hapettumiseen. Sulfidin hapettuminen sulfaateiksi on voimakkaasti maaperää happamoittava reaktio ja reaktiossa vapautuu vetyioneja sekä muodostuu rikkihappoa. Hartikainen (2009) arvelee reaktion etenevän kahdessa vaiheessa:



Ensimmäisessä reaktiovaiheessa sulfidin hapettuminen alkuainerikiksi tapahtuu puhtaasti kemiallisesti. Reaktion toisessa vaiheessa alkuainerikki hapettuu monen välivaiheen kautta ainakin osittain mikrobiologisesti sulfaateiksi. Kun reaktiossa on mukana mikrobeja, ne nopeuttavat hapetusreaktiota. Rikkiyhdisteiden tehokkaimpia hapettajia ovat *Thiobacillus*-suvun bakteerit (Hartikainen, 2009).

### 3.5.1 Maankohoamisen vaikutus happamien sulfaattimaiden hapettumiseen

Suomessa maankohoamista on tapahtunut pitkän ajan kuluessa. Litorinamailla, jotka ovat kaukana rannikosta ei esiinny samanlaisia suolapitoisuudesta ja voimakkaasta happamuudesta johtuvia ongelmia kuin rannikolla. Hartikaisen (2009) mukaan

happamoitumisen seurauksena maa-aineksesta liuenneet suolat ovat jo ehtineet huuhtoutua pois.

Sulfidipitoiset sedimentit ovat kohonneet maalle viimeisen jääkauden jälkeen, kun maa on alkanut kohota jääkauden jälkeen. Tämä johtuu siitä, että maankohoaminen jääkauden jälkeen on ollut voimakasta. Maankuori kohoaa nopeimmin Merenkurkun kohdalla ja tämän myötä maankuori kallistuu maan eteläosassa kaakkoon ja keskiosassa itään. Kallistuminen on hidastunut aikojen saatossa yhdessä kohoamisnopeuden kanssa. Nykyisin maankuori kohoaa Perämeren ympäristössä 9 millimetriä ja maan kaakkoisosassa 2 millimetriä vuodessa (Pajunen, 2004). Maankohoamisen seurauksena Merenkurkku umpeutuu arvioiden mukaan 2500–2800 vuoden kuluttua ja sen seurauksena Perämeri muuttuu järveksi (Johansson ym., 2005).

Maankohoamisen ollessa nykyään hidasta, sen aiheuttamat happamuusongelmat ovat pieniä. Nykyään hapettuneiden maakerrosten paksuus kasvaa ja sen takia happamuushaittoja muodostuu ojitus-, tulva-, suojele- ja muiden maanrakennustöiden seurauksena. Erityinen riski happamuushaittojen syntyyn tulee, kun maakerroksia kaivetaan syvältä ja ne pääsevät kosketuksiin ilmakehän hapen kanssa. Happamilta sulfaattimailta tulevat valumavedet sisältävät liutusreaktioiden seurauksena korkeita pitoisuuksia raskasmetalli- ja alumiinipitoisuuksia. Tästä johtuen ne vaikuttavat negatiivisesti vastaanottavien vesistöjen veden laatuun (Hartikainen, 2009).

## 4 RÖNTGENFLUORESENSISPEKTROMETRIA JA LASER-INDUSOITU PLASMASPEKTROSKOPIA

### 4.1 Röntgenfluoresenssispektrometrian historiaa

XRF-analyysit eli röntgenfluoresenssispektrometria on vakiinnuttanut paikkansa tärkeänä menetelmänä alkuaineanalyyseissä. Jatkossa käytetään termiä "XRF". Wilhelm Röntgen havaitsi röntgensäteilyn ensimmäisenä vuonna 1895. Max Von Laue havaitsi vuonna 1913 yhdessä Friedrichin ja Knippingin kanssa, että röntgensäteet heijastuvat toistuvasti samalla tavalla suolakiteistä, joka johti siihen, että röntgendiffraktio-menetelmä alkoi kehittyä ja sitä kautta mineraaleja alettiin tunnistamaan kyseisellä menetelmällä (Gupta, 2010). 1930-luvulla ensimmäisiä röntgenfluoresenssispektrometria laitteistoja oli kehitetty, mutta niillä ei voinut vielä rutiininomaisia analyysejä. Viimeisen 15–20 vuoden aikana XRF-laitteet ovat kehittyneet nopeaa vauhtia ja uusia käyttötarkoituksia XRF-mittaukselle on muodostunut. Korkean resoluution energiahajonta detektorit varustettuna hyvällä laskentamäärällä antavat entistäkin tarkemman mittaustuloksen myös energiadispersiivi spektrometreille (Hascke ym., 2021).

Nykyään menetelmät ovat kehittyneet niin, että on mahdollista havaita entistä korkeampia herkkyksiä alkuaineista. Hascken ym. (2021) mukaan röntgensäteiden optiikan parantuminen ja kehittyminen on antanut mahdollisuuden muokata primääristä röntgensädettä ja kohdistaa sitä paremmin pieniin näytepintoihin. Kannettavaa ja yhdellä kädellä käytettävällä XRF-analysointilaitteella voidaan mitata monen eri alkuaineen pitoisuuksia 10 ppm 100 prosenttiin alle minuutissa, mikä tekee siitä erittäin nopean ja helppokäyttöisen menetelmän (Glanzman ja Closs, 2007). Röntgensädeoptiikan kehittyminen on samalla avannut uusia mahdollisuuksia kentällä tehtäviin analyyseihin. Laitteiden kehittyminen on laajentanut XRF-analysointilaitteen soveltamista eri analyyseihin (Haschke ym., 2021).

XRF-analysointi on nopea, tarkka ja ei tee vahinkoa näytteelle. XRF-analyysin tarkkuus ja uusittavuus on korkealla tasolla. Parhaimmat ja tarkimmat mittausanalyysit saadaan aikaan, kun tarjolla on hyvät näyttestandardit ovat käytettävissä, mutta myös silloin kun



näyttestandardeja ei ole tarjolla. Yleensä näyte vaatii pienen valmistelun mittausta varten, jos esimerkiksi halutaan mitata jauheen muodossa olevaa näytettä. Jauheesta voidaan esimerkiksi puristaa näytenappi yhdessä sideaineen kanssa, mikä ei vaikuta näytteen mittaustuloksiin oikein käytettynä. XRF-menetelmän käyttö on hyvin laajaa teollisuudessa, sitä voidaan käyttää hyödyksi metalli-, sementti-, öljy-, muovi-, polymeeri-, ja ruokateollisuudessa, yhdessä kaivosteollisuudessa, mineralogiassa ja geologiassa. Menetelmää käytetään yleisesti myös ympäristötutkimuksissa, esimerkiksi veden ja maaperän alkuainepitoisuustutkimuksissa. Röntgenfluoresenssispektrometriaa voidaan käyttää joissakin tapauksissa myös määrittäessä kerroksien ja päällysteiden paksuutta sekä koostumusta (Brouwer, 2010).

#### 4.1.1 Röntgenfluoresenssispektrometrian teoria

XRF-analysaattorin röntgenputkesta kohdistetaan röntgensäteilyä tarpeeksi korkealla energiamäärällä ja se saa elektronin vapautumaan atomin sisimmältä kuorelta K ja jättää samalla kuoren K vajaaksi. Tällöin tapahtuu se, että elektronivajaa atomi haluaa täyttää sisäkuoren K, milloin ulommalta kuorelta L, siirtyy elektroni täyttämään tyhjää paikkaa ja atomi palautuu perustilaan. Kun elektroni siirtyy kuorelta toiselle, vapautuu fotoni, mikä muodostaa sähkömagneettista säteilyä eli röntgenfluoresenssisäteilyä (Kalnicky ja Singhvi, 2001; Laine-Ylijoki ym., 2003b).

Atomista vapautuu energiaa säteilyn alaisena, joka tulee siirtyneen elektronin sidosenergioiden alku- ja lopputilojen erotuksesta. Alkuaineiden elektronirakenteet ovat erilaisia, minkä vuoksi jokaisella alkuaineella on sille tyypillinen fluoresoiva röntgensäteily. Sen avulla alkuaine voidaan tunnistaa (Laine-Ylijoki ym., 2002). Energiadiispersiivimenetelmällä toimivan XRF:n detektori mittaa ja analysoi suoraan näytteestä tulevat eri energialla varustetut säteet. Detektori voi erottaa näytteestä tulevan säteilyn näytteessä olevien alkuaineiden säteilystä. Tätä kutsutaan dispersioksi. (Brouwer, 2010) K-kuorelta poistuvat  $K\alpha$  ja  $K\beta$ -viivat, ja L-kuorelta taas  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\gamma$ ,  $L\tau$  ja  $L\nu$ -viivat. Suurienergisiin ja lyhyin aallonpituudeltaan näistä on  $K\alpha$  ja sitä käytetään yleisesti alkuaineiden tunnistamiseen. L-viivalla on pidempi aallonpituus ja sen energiataso on pienempi. M-viivalla on hyvin pitkä aallonpituus ja sen myötä pienin

energiataso. Yleisesti röntgensäteitä muodostuu atomissa kuorilla K, L ja M. Röntgensäteiden energiaan eivät vaikuta atomin kemiallinen tai fysikaalinen muoto, koska röntgenfluoresenssia tuottavat elektronit eivät ole valenssikuoren elektroneita (Laine-Ylijoki ym., 2002).

Analyttistä tekniikkaa liittyen näytteen säteilyttämiseen, näytteestä tulleeseen röntgensäteilyyn ja röntgensäteilyn prosessointiin sekä kvantifointiin, kutsutaan röntgenfluoresenssianalyysiksi. XRF-analyysit jakautuvat pyöreästi kahteen pääluokkaan: aallonpituusdispersiivisiin analyyseihin (WDXRF) ja energiadiispersiivisiin analyyseihin (EDXRF). Kannettavissa XRF-laitteissa tekniikkana on energiadiispersiivi eli EDXRF (Siuvatti, 2017). WDXRF-analysointia verrattuna EDXRF-analysointiin on tarkkuudeltaan heikompi, mutta on WDXRF-laitetta edullisempi sekä yksinkertaisempi (Laine-Ylijoki ym., 2002.). Energiadiispersiivi röntgensäteilyfluoresenssi on näytteelle suotuisa mittaustapa eikä tee vahinkoa näytteelle, ja sillä saadaan aikaan monialkuaine analyysi, joka tarjoaa nopean in-situ analyysin säteilytetystä näytteestä (Haschke ym., 2021).

#### 4.1.2 Röntgensäteily

Röntgensäteily on elektromagneettista säteilyä ja sen energia vaihtelee 0.11-100keV(kiloelektronivoltti) tai vastaavasti aallonpituudella keskimäärin 12 newtonmetristä 0.01 newtonmetriin. Säteily voidaan karakterisoida, joko sen energian  $E$  perusteella tai aallonpituuden  $\lambda$  perusteella. Seuraava kaava kertoo energia  $E$  ja aallonpituuden suhteen:  $E(\text{keV})=1.242/\lambda(\text{nm})$  (Schlotz ja Uhlig, 2006).

Röntgensäteilyä voidaan generoida monella eri tavalla. Jatkuva laajakaistainen spektri on emittoitu askelittain hidastaen korkean energian varautuneita partikkeleita, mutta myös suuresti ionisoituneilla plasmilla. Viivamainen spektri voidaan generoida, kun jännittyneet atomit muutetaan takaisin alkutilaan. Yleisin tapa generoida röntgensäteilyä on hidastaa kiihdytettyjä elektroneja. Tätä menetelmää käytetään röntgensäteily putkissa ja elektronimikroskoopeissa. Elektronien hidastaminen johtaa jatkuvaan spektriin ja viivamaisen spektriin (Schlotz ja Uhlig, 2006).

## 4.2 XRF-mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä

### 4.2.1 Kosteuspitoisuuden vaikutus mittaustulokseen

Näytteen mittaustulokseen tiedetään vaikuttavan näytteen vesipitoisuus, joka alentaa näytteen mittaustulosta. Näytteessä huokostiloissa oleva vesi sirottaa ja absorboi osan näytteeseen tulevasta säteilystä ja sen takia vääristää mittaustulosta verrattuna huokostilaan, mikä on täynnä ilmaa (Hatakka ym., 2016). Parsons ym. (2013) tunnisti, että näytteen vesipitoisuuden kasvu lisää taustasta syntyvää säteilyn määrää ja madaltaa analysoitavien aineiden emissiohuippuja. Tämän myötä mittaustuloksen tarkkuus kärsi, mittaustulokset olivat pienempiä ja havaintorajat olivat suuremmat. Näytteen kuivaaminen parantaa siis huomattavasti mittaustulosta. Näytteen kuivaaminen helpottaa myös vertailua laboratoriotulosten kanssa, koska laboratoriotulokset ilmoitetaan pitoisuuksina näytteen kuivapainosta (Hatakka ym., 2016).

### 4.2.2 Fyysisten matriisiominaisuuksien vaikutus mittaustulokseen

XRF-analysaattoreiden mittaustuloksiin voi vaikuttaa eri maalajit. Hienojakoisilla aineksilla saadaan parempi toistettavuus, koska aineksen homogeenisuus ja homogenisoitavuus suurentavat mittauksen tarkkuutta. Hienojakoinen aines myös pidättää enemmän vettä, mikä vaikuttaa mittaustulokseen, jos näytettä ei kuivateta ennen mittausta. Näytteiden matriisi vaikuttaa kannettavien XRF-analysaattoreiden ja laboratoriotulosten vertailtavuuteen eri tavalla eri alkuaineilla (Hatakka ym., 2016).

Seulotussa ja käsittelemättömässä aineksessa voivat korostua sellaisten alkuaineiden pitoisuudet, mitkä kiteytyvät mineraalitekiteiden pinnoille, esimerkiksi rauta ja sen kanssa esiintyvät muut alkuaineet. Aliedustetuksi saattavat tulla sellaiset näyteaineet, mitkä kestävät kemiallista ja fysikaalista rapautumista kestävät alkuaineet, mitkä ovat isompina rakeina mukana maa-aineksessa. Näyteaineksen jauhaaminen pienempään raekokoon voi antaa paremman toistettavuuden XRF-mittaustuloksissa. Näytteen jauhaaminen parantaa mineraalitekiteissä olevien alkuaineiden edustusta. Suuret tai useiden mineraalien rakenteissa yleiset alkuaineet, kuten kalium, pii, kalsium ja alumiini korostuvat jauhetuissa näyteaineksissa (Hatakka ym., 2016).

### 4.2.3 Laitteen ja näytteen asento mittauksessa sekä ajan vaikutus mittaustulokseen

Näytteen ja anturin välisen etäisyyden aiheuttama mahdollinen mittausrvirhe pystytään minimoimaan pitämällä näyte ja analysaattorin mittauspinnan etäisyys samana joka mittauksessa. On tärkeää, että näytepinta on tasainen ja analysaattori on siinä tasaisesti kiinni. Mittausgeometriassa tapahtuvat muutokset voivat vaikuttaa röntgensäteiden heikkenemistä ja se voi johtaa virheelliseen tulokseen. (Kalnicky ja Singhvi, 2001) XRF-analyysitulosta voidaan parantaa pidentämällä mittausaikaa. Mittausaika, joka on 30 ja 60 sekunnin välillä antaa hyvän ja luotettavan mittaustuloksen. Mittausaikaa nostamalla esimerkiksi 200–300 sekunnin väliin, voidaan parantaa mittaustulosta (Rumsby ja Delamore, 2013).

## 4.3 Kannettavan laserindusoidun plasmaspetrokopian teoria

### 4.3.1 pLIBS johdanto ja historia

pLIBS-lyhenne tulee englannin kielen sanoista, “Portable laser induced Breakdown Spectroscopy”. Suomeksi tämä tarkoittaa laserindusoitua hajoamisspektroskopiaa. Tässä työssä käytetään lyhennettä “LIBS”. Tämä on analyysitekniikka, mitä käytetään materiaalien alkuainekoostumuksen määrittämiseen, samalla tavalla kuin XRF-menetelmää (Thakur ja Singh 2020). Laserindusoitu hajoamisspektroskopia on viimeisen 20 vuoden aikana levinnyt laajalle käyttöön eri tieteen aloilla, kuten geologiassa, biologiassa, arkeologiassa, teollisissa menetelmissä ja plasman tutkimisessa. Tieteellisten artikkelien määrä on noussut nopeasti liittyen laserindusoitua hajoamisspektroskopiaan. 2000-luvulla laserindusoitua hajoamisspektroskopiaa ja geologiaan liittyviä artikkeleja julkaistiin ainoastaan muutamia, mutta vuonna esimerkiksi vuonna 2018 niitä julkaistiin jo yli 20 kappaletta. Vuonna 2020 tehdyn selvityksen mukaan laserindusoidusta hajoamisspektroskopiasta on tehty viimeisen viiden vuoden aikana yli 5000 artikkelia aina perusteellisista näkökohdista soveltaviin tutkimuksiin (Fabre, 2020).

Laserindusoidun hajoamisspektroskopian menetelmän käyttöönoton yksinkertaisuus on johtanut siihen, että geologit ovat kiinnostuneet siitä, koska menetelmällä voidaan mitata useita erilaisia näytetyyppejä ilman, että näytteitä tarvitsee paljoa valmistella mittausta varten. Näytteen vähäisellä valmistelulla tarkoitetaan sitä, että näytteille yleensä

laserindusoitua hajoamisspektroskopiaa varten riittää näytteen puhdistus ja suhteellisen tasainen näytepinta (Fabre, 2020).

Teknologinen kehitys LIBS-tekniikassa on johtanut siihen, että menetelmällä on ennennäkemätön kapasiteetti kerätä laserspektrin informaatiota mikropiasmasta. LIBS-pohjaiset teknologiat kehittyvät koko ajan nopeaa vauhtia ja ei olisi mahdotonta, jos LIBS:lle pystyttäisiin kehittämään sensorit, jotka pystyisivät havaitsemaan lähes kaiken olemassa olevan aineen. Nykyään LIBS:llä on mahdollista tunnistaa lähes jokainen jaksollisen järjestelmän alkuaine (Thakur ja Singh, 2020). LIBS-menetelmällä voidaan myös tunnistaa keveitä alkuaineita, mitä XRF-menetelmä ei pysty tunnistamaan (Wainner ym., 2001).

#### 4.3.2 Laserindusoitu hajoamisspektroskopia teoria

Laserindusoidussa hajoamisspektroskopiassa toimintaperiaate on samantyylinen kuin perinteisissä plasma-atomisspektroskopiaan perustuvissa menetelmissä, esimerkiksi ICP-AES-menetelmä. LIBS-menetelmää voidaan käyttää kentällä suoraan näytteeseen eikä näytettä tarvitse viedä laboratorioon analyysilaitteelle (Hou ja Jones, 2000). LIBS-analyysissa toiminta perustuu matalaenergisien pulssilaserin ja tarkennuslinssin käyttöön plasman muodostamiseksi. Kun lasersäde osuu näytteeseen, näytteen pinnalta pieni määrä näytettä höyrystyy ja muodostuu plasmaa. Jotta hajoaminen voi tapahtua, tarvitsee säteilyvoimakkuuden ylittää materiaalin kynnyksarvon (Gaudiuso ym., 2010).

Kun plasma jäähtyy, plasmassa olevat virittyneet atomit, ionit ja molekyylien fragmentit säteilevät valoa. Jokainen alkuaine säteilee valoa 200–900 nanometrin spektrilueella ja näin ollen tuottavat omanlaisia spektrejä (Harmon ym., 2018). Muodostuneet emissioviivat kerätään spektrometrin ja valokuitukaapelin avulla, ja siirretään siitä eteenpäin laitteen detektoriin, mistä ne menevät edelleen tietokoneelle, mikä esittää tulokset digitaalisesti (Chen ym., 2020).

LIBS-analysaattorin detektorijärjestelmään kuuluvat, detektori, spektrometri, valokuitu sekä spektrin tunnistamiseen ja käsittelyyn liittyvä elektroniikka ja tietokone. (Hou ja Jones, 2000) Valokuitua käytetään valon keräämiseen ja kuljettamiseen eteenpäin

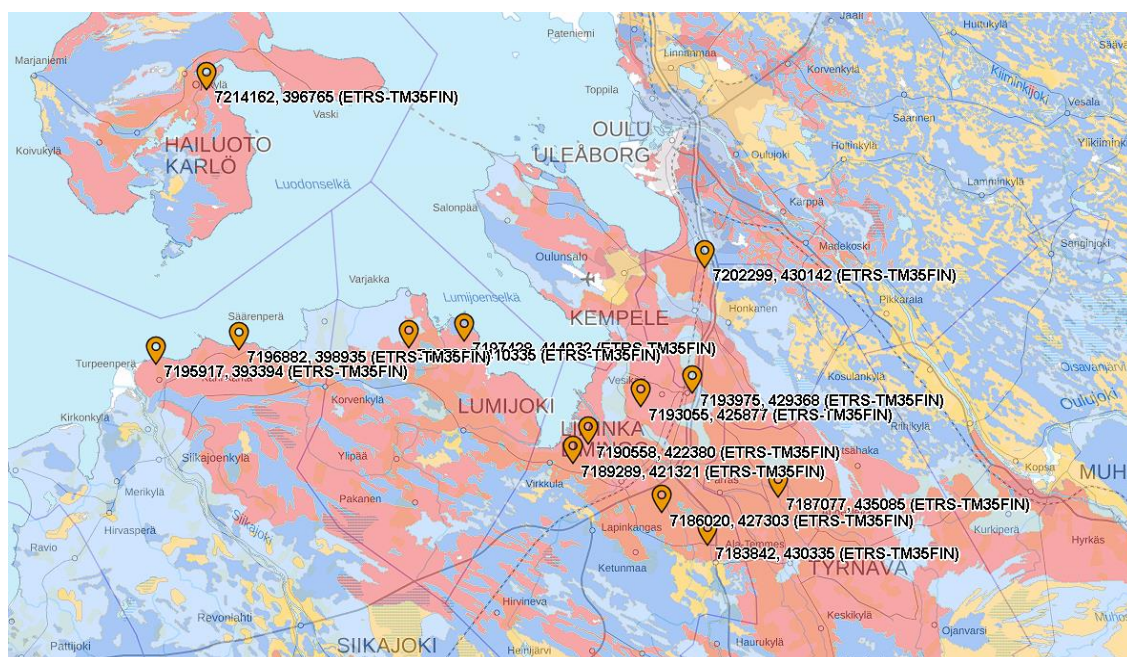
laitteistossa (Gaudiuso ym., 2010). Itse detektorina käytetään fotodiodisarjaa, fotomonistinputkea tai CCD-kennoa (Hou ja Jones, 2000).

Menetelmässä tärkeää on myös tietenkin laserin pulssienergia. Laserin täytyy muodostaa tarpeeksi vakaa ja suuri pulssienergia, jotta muodostuu plasmaa. Muodostuvan plasman ominaisuuksiin vaikuttavat mitattavan materiaalin ominaisuudet sekä siihen käytetty laser. Laserin energia, aallonpituus, pulssin kesto ja säteen laatu ovat laserin ominaisuuksia. Lasereiden aallonpituudet vaihtelevat infrapunaspektristä UV-spektriin ja UV-valon käyttö on lisääntynyt LIBS-laitteissa. UV-valon käyttö on lisääntynyt sen takia, koska sillä voidaan tunnistaa monia metalleja alhaisillakin heijastuksilla. Yleisesti LIBS-analysaattoreissa käytetään kiinteän olomuodon lasereita. ND: YAG-laser, joka toimii 1064 nanometrin aallonpituudella, on yleisesti käytetty laser (Hou ja Jones, 2000).

#### **4.4 pLIBS-mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä**

LIBS-mittaustuloksiin vaikuttavat tekijät ovat osittain samoja kuin XRF-mittaustuloksiin vaikuttavat tekijät. Esimerkiksi näytteen kosteuspitoisuus, fyysiset matriisiominaisuudet sekä laitteen ja näytteen välinen etäisyys. pLIBS-mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä ovat laserin aallonpituus, säteen tulokulma, laserin teho, säteen profiili ja muoto, laser pulssien variaatio ja kesto, näytteen matriisi, emissioviivan valinta, ympäristön paine, plasman havaitsemiskorkeus ja detektorin viive (Hou ja Jones, 2000).

## 5 NÄYTTEET JA TUTKIMUSMENETELMÄT



Kuva 1. Työssä käytettävien näytteiden ottopaikat ja alueellinen maaperä. (Geologinen kartta ja maastotiedot Karttapaikka)

### 5.1 Näytteiden sijainti

Tässä tutkimuksessa käytettävät happamat sulfaattimaaperänäytteet ovat GTK:n ottamia näytteitä ja suurin osa näytteenottopisteistä sijaitsee Oulun eteläpuolella. Oulun länsipuolella sijaitsevassa Hailuodossa sekä laajoilla alueilla Oulun eteläpuolella happamien sulfaattimaaperien esiintyminen on hyvin todennäköistä. GTK:n happamien sulfaattimaaperien karttapalvelussa on kattavasti tietoa Suomen happamista sulfaattimaaperistä ja niiden esiintymisalueista. (<https://gtkdata.gtk.fi/hasu/index.html>, vierailtu 7.11.2022)

## 5.2 Tutkimusalueen maaperä ja happamien sulfaattimaiden esiintyminen

### 5.2.1 Tutkimusalueiden maaperä, topografia ja maankohoamisajankohta

Suomen maankamara koostuu todella vanhasta peruskalliosta eli kallioperästä ja sen päällä olevista maalajeista eli maaperästä. Kallioperä on paikoin Suomessa paljastuneena, mutta maapeitteen paksuus kallioperän päällä voi olla jopa 100 metriä, mutta yleisesti keskipaksuus on 8,5 metriä (Johansson ym., 2005).

Suomen kallioperä on 3000–500 miljoonaa vuotta vanha ja maaperä on muodostunut viimeisen maapallon kehityshistorian nuorimman kauden eli kvartaarikauden aikana. Kvartaarikausi alkoi 2–3 miljoonaa vuotta sitten ja ulottuu nykypäivään saakka. Kvartaarikauden aikana oli useita jääkausia, ja niiden aikana mannerjäätiköt peittivät laajoja alueita Pohjois-Euroopassa, ja jäätikön ollessa suurimmillaan jäätikön reuna ulottui Keski-Eurooppaan asti (Haavisto, 1983).

Ilmaston pikkuhiljaa lämmentyessä jäätikkö alkoi perääntyä ja silloin Suomen maaperä on muodostunut pääosin. Varsinaisen jääkauden katsotaan Suomessa päättyneen 10 000 vuotta sitten, milloin Salpausselkien vyöhykkeelle seisahtanut jää alkoi vetäytyä pohjoiseen (Isotalo ym., 1982). Mannerjäätikön toiminnan myötä syntyi moreenia, pääosin mannerjäätikön reunaosan alla. Moreeni on Suomen yleisin maalaji, joka esiintyy kallioperää myötäilevinä peitteinä sekä moreenimuodostumina. Sulaessaan mannerjäätikön suuret vesivirrat koversivat erilaisia uomia, ja samalla kerrostivat hiekkaa ja soraa mannerjäätikön alle harjuiksi ja jäätikön eteen deltoiksi. Mannerjäätikön sulaessa maankuoren päältä poistui 2–3 kilometriä paksu jääkerros, minkä alas painama maankuori alkoi vähitellen nousta aiempaan asemaan. Maankohoaminen oli todella nopeaa aluksi ja se myös jatkuu edelleen, toki ei niin nopeana (Johansson ym., 2005).

10 500 vuotta sitten viimeisimmän mannerjäätikön reuna vetäytyi Oulun seudulta. Mannerjäätikön sulaessa Oulun seudun maa-alueet jäivät Ancylusjärven eli muinaisen Itämeren vesien alle. Ancylusjärvi ulottui itään Puolangalle asti ja sen ylin ranta oli noin 200 metriä nykyisen merenpinnan yläpuolella. Maankohoaminen myötä ranta on siirtynyt vähitellen ajan kuluessa nykyiselle paikalleen (Mäkinen, 2001).



Seuraavaksi tarkemmin maaperägeologiasta alueella, mistä näytteet on otettu. Tutkimusalue on pinnanmuodoiltaan loivapiirteistä maankohoamisrannikkoa, alavaa tasankoa, missä suhteelliset korkeusvaihtelut ovat 10–20 metriä (Johansson, Räisänen ja Väisänen, 2005) Ancylysjärvivaiheen aikana Itämeri oli erillään Atlantin valtamerestä oleva makeavesinen järviallas. Maankohoamisen takia rantaviiva siirtyi kohti länttä ja noin 9000 vuotta sitten alkoi Litorinamerivaihe ja Atlantin valtamerestä alkoi virrata vettä Itämereen ja sen myötä vesi alkoi muuttua suolaisemmaksi. (Isotalo ym., 1982) Tutkimusalueesta suuri osa on geologisesti hyvin nuorta aluetta, mikä on syntynyt noin 2000 vuotta sitten, milloin vedenpinta oli 15 metrin korkeudella (Johansson ym., 2005).

Moreenikerrostumia tutkimusalueella on jonkin verran, ja ne ovat pohjamoreenia, minkä päällä on ohuehko pintamoreenikerros. Ainekseltaan moreeni on hiekkamoreenia ja se sisältää vähän kiveä, ja moreenissa olevat kivet ovat pieniä (Johansson ym., 2005).

Karkearakeisia kerrostumia tutkimusalueella on paljon ja ne ovat suurimmaksi osaksi harjuja, jäätikköjoki-, ranta- ja jokikerrostumia, mitkä ovat muodostuneet 2000–5000 vuotta sitten, kun merenranta sijaitsi tutkimusalueella. Hienorakeisia kerrostumia tutkimusalueella on myös paljon ja ne kattavat suuren osan tutkimusalueesta. Tutkimusalueella olevat hiesut ja savet ovat paikoin punertavia, mikä johtuu Muhoksen savikivimuodostuman vaihtelevista raudan hapettumisasteista (Martinkauppi ym., 2021). Hiesua sedimentoitui uudelleen painanteisiin, tasaisille alueille ja lahdelmiin, samalla kun hienempi saviaines kulkeutui edelleen syvempään veteen (Johansson ym., 2005)

Maankohoaminen on ollut nopeaa Oulun alueella Litorinamerivaiheessa ja silloin maa nousi yli 10 metriä sadassa vuodessa. Perämeren alueella maa on kohonnut 600–700 metriä Litorinamerivaiheesta alkaen. Tällä hetkellä maa kohoaa noin yhden metrin sadassa vuodessa (Mäki-Asiala ja Ansala, 2018).

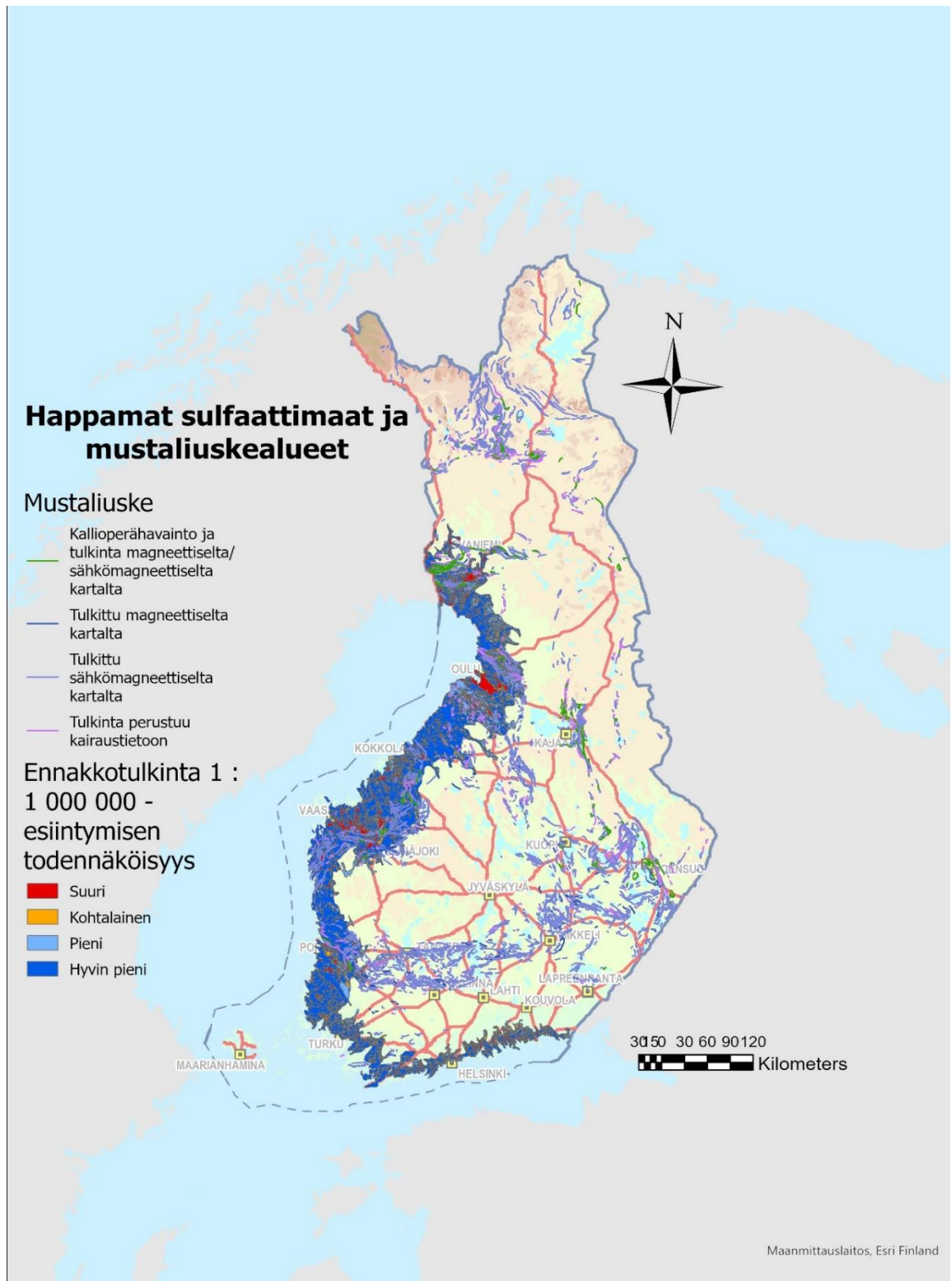
### 5.2.2 Happamien sulfaattimaiden esiintymisalueet ja todennäköisyys

Suomessa todennäköisimmät ja suurimmat happamat sulfaattimaaperäalueet sijaitsevat Oulun kohdalla, Tornionjoen ja Kemijoen alueilla sekä Vaasan seudulla. Liitteenä oleva kartta oleva kertoo happamien sulfaattimaiden esiintymisalueita ja mustaliuskealueet Suomessa sekä todennäköisyyden happamien sulfaattimaiden esiintymiselle.

Minimikuviokoko on noin 6 hehtaaria ja kartalla näkyvät kairauspisteet näkyvät luokiteltuna sen mukaan, onko pisteellä havaintojen ja analyysien perusteella happamaa sulfaattimaata. GTK:n karttapalvelussa maaperä on luokiteltu happamaksi sulfaattimaaksi, kun mineraalimaanäytteen maastossa mitattu pH tai inkuboimalla saatu pH on ollut alle 4 ja orgaanisten materiaalien eli esimerkiksi turve tai lieju, pH on ollut alle 3 (Autiola ym., 2022).

Kuvassa 2 olevassa kartassa happamat sulfaattimaaperä alueet ovat jaoteltu esiintymisen todennäköisyyden mukaan, tumman sinisestä väristä, vaalean sinisen ja keltaisen värin kautta punaiseen väriin. Tumman sininen tarkoittaa, että happaman sulfaattimaaperän esiintymisen todennäköisyys on hyvin pieni, vaalean sininen tarkoittaa, että esiintymisen todennäköisyys on pieni. Keltainen väri tarkoittaa, että happaman sulfaattimaaperän esiintymisen todennäköisyys on kohtalainen. Punainen väri tarkoittaa, että happaman sulfaattimaaperän esiintymisen todennäköisyys on suuri. (<https://gtkdata.gtk.fi/hasu/index.html> , vierailtu 7.11.2022)

Tässä pro gradu- työssä käytettävä materiaali on kerätty vuosina 2014–2015 Kemijoen rannikoilta Kemin, Keminmaan ja Tervolan alueelta ja vuonna 2020 Oulun eteläpuolelta Oulun, Kempeleen, Limingan, Tyrnävän ja Lumijoen alueelta osana GTK:n valtakunnallista happamiensulfaattimaiden kartoitusta. Kerätty näytemateriaali on käsitelty GTK:n tiloissa Kuopiossa. Näytteet on seulottu alle 2 millimetrin fraktioon, jonka jälkeen ne on jauhettu. Tämän jälkeen niistä on teetetty tarkat alkuaineanalyysit induktiivisesti kytketyllä plasma-atomiemissiospektroskopiamenetelmällä (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES). ICP-OES-menetelmä on yksi tehokkaimmista ja suosituimmista analyysimenetelmistä alkuaineiden määrittämiseen.



Kuva 2. Happamien sulfaattimaiden ja mustaliuskeiden esiintyminen Suomessa. (Lähde: GTK, Maanmittauslaitos)

### 5.2.3 Näytteiden maalajit ja jaottelu

Näytteiden otto on tehty tasaisesti Oulun eteläpuolella itä-länsi suunnassa. Näytteenoton yhteydessä on myös määritetty maalajit kaikille näytepisteille. Yhdestä näytepaikasta on otettu useampi näyte eri syvyydeltä. Näytteiden maalajit vaihtelevat jonkin verran alueella ja näytteenottoaikoittain.

Näytteet on jaoteltu niille annettujen DNA-tunnuksien perusteella. Näytteiden maalajit on määritetty GTK:n näytteenottajien toimesta. Tunnuksella 44.3, 44.4, 44.9, 44.11, 45.3, 45.4, 51.2, 51.3, 69.1, 72.1 ja 72.2 olevat näytteet on määritetty hiesuksi, lyhenteeltään Hs. Tunnuksella 45.6, 45.9, 45.11, 69.2, 69.3 ja 72.3 olevat näytteet on määritetty sulfidihiesuksi lyhenteeltään SfHs. Tunnuksella 51.1, 52.1, 52.2, 53.1, 53.2, 53.3, 67.2, 67.3, ja 78.1 olevat näytteet on määritetty hienoksi hiedaksi, lyhenteeltään HHt. Tunnuksella 52.3, 78.2 ja 78.3 olevat näytteet on määritetty sulfidipitoiseksi hienoksi hiedaksi, lyhenteeltään SfHHt. Tunnuksella 57.1, 57.2, 57.3, 67.1 ja 68.3 olevat näytteet on määritetty karkeaksi hiedaksi, lyhenteeltään KHt. Tunnuksella 58.1, 68.1 ja 89.1 olevat näytteet on määritetty hiekaksi, lyhenteeltään Hk. Tunnuksella 58.2 oleva näyte on määritetty saveksi, lyhenteeltään Sa ja tunnuksella 58.3 oleva näyte on määritetty sulfidipitoiseksi saveksi, lyhenteeltään SfSa. Tunnuksella 89.2 ja 89.3 olevat näytteet ovat määritetty sulfidipitoiseksi karkeaksi hiedaksi, lyhenteeltään SfKHt.

## 5.3 Näytenappien valmistusprosessi

Näytenapit on valmistettu Oulun yliopistolla Materiaalianalyysikeskuksessa (lyhenne MAKE). MAKE:sta löytyi tarvittavat työvälineet sekä kokemusta puristetuista näytenapeista ja niiden tekemisestä. Näytenappien valmistus alkoi sillä, että kaikki työvälineet desinfioitiin aina ennen käyttöä ja aina ennen uuden näytenapin tekoa. Tällä varmistetaan sitä, että näytteen sekaan ei joudu muuta ainetta kuin itse näytettä ja Boreox-kiinteytysjauhetta. Näytenapit valmistettiin puristamalla kiinteytysjauhe Boreox ja itse näytejauhe. Puristusmuottiin laitettiin ensin Boreox-sideaine, jonka jälkeen muotoilin sideaineeseen kuopan, mihin näyteaine oli hyvä asetella. Boreox-sideaine on harmiton orgaaninen materiaali, jolla on erittäin hyvä kiinnitysominaisuus sekä korkea resistanssi

röntgensäteille. Boreox-sideaine soveltuu juuri hyvin kyseisten näytenappien tekoon ja tausta-aineeksi yleisesti.

Kokeilin tehdä napin eri tavoilla ennen tätä keinoa, ja tulin siihen lopputulokseen, että kuopan muotoilu ja näyteaineen siihen sijoittelu on paras keino saada näytenapit pysymään kasassa ja silloin niihin tulee keskellä hyvä kerros pelkkää näytettä. Näytenappien valmistuksessa oli myös vaikeaa saada pysymään näyte kasassa, koska näyteaine itsessään oli niin hienojakoista ainetta.



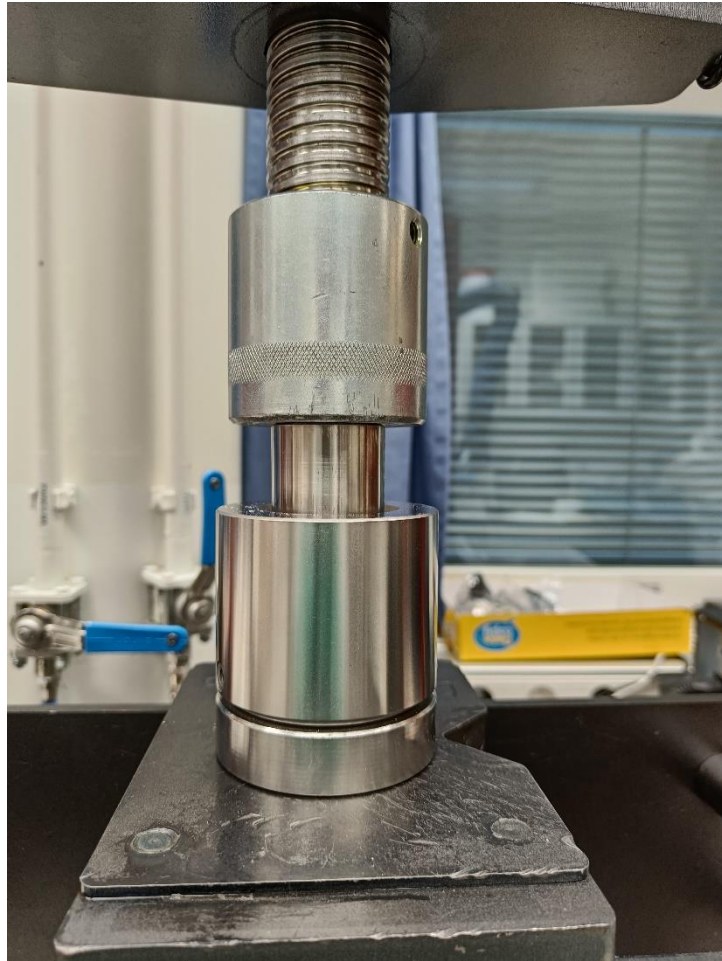
Kuva 3. Näyteaine ja Boreox-sideaine aseteltuna puristusmännässä ennen puristusta. Oulun yliopisto.

Näytenapin pinnan murtumista pystyi estämään hieman vaihtamalla puristusaikaa pienemmäksi, jolloin näytenappi ei ollut niin kauaa puristuksessa, milloin se ei puristu hajalle pinnasta.



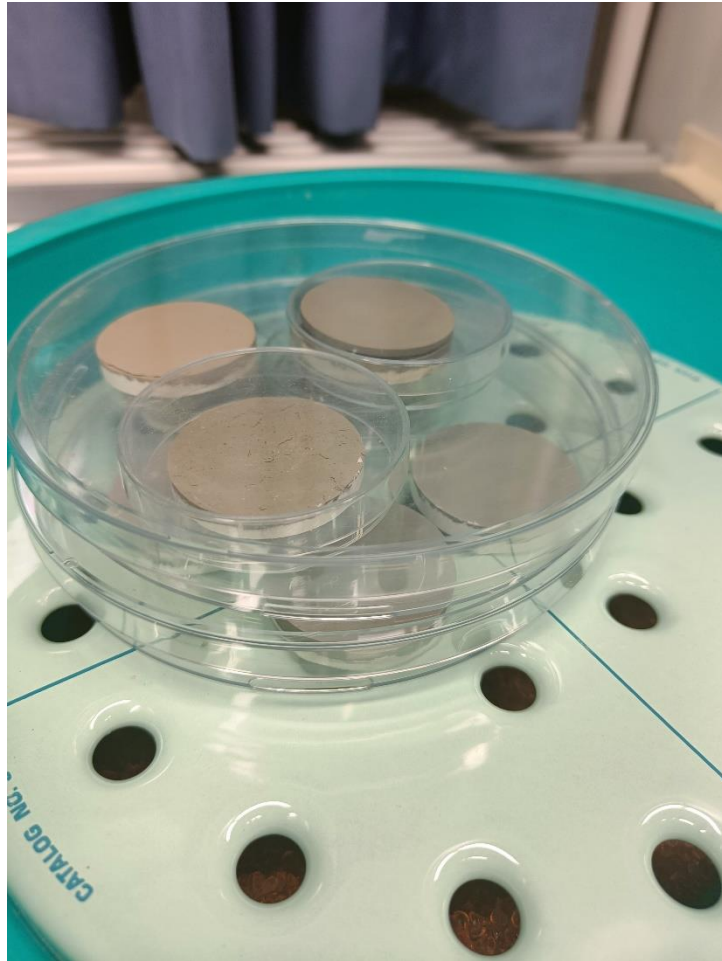
Kuva 4. Mega 30ton hydraulikkapuristin Oulun yliopiston Materiaalianalyysikeskuksessa. Kuva Aleksi Huttunen 2023.





Kuva 5. Puristusmäntä hydraulikkapuristimessa valmiina puristusta varten. Kuva Aleks Huttunen 2022.

Hydrauliikkapuristin toimii manuaalisesti liikuttamalla kahvaa, mikä liikuttaa puristinta alaspäin ja samalla työntää mäntää alas. Mäntä puristuu kiinni ja sisällä oleva näytemateriaali sekä kiinteytysjauhe puristuvat yhteen muodostaen näytenapin, missä näytemateriaali ja kiinteytysjauhe ovat erillään. Puristuksen jälkeen puristusmännästä otetaan pohjaosa irti, mikä näkyy myös yläpuolella olevassa kuvassa. Pohjaosan irrotuksen jälkeen männän alle laitetaan pyöreä laatikko. Tämän jälkeen mäntää puristetaan varovaisesti uudelleen, ja puristusmännästä tipahtaa näytenappi pyöreään laatikkoon. Sen jälkeen näytenappi otetaan pois laatikosta ja tarkastetaan, että se on käyttökelpoinen. Yhden näytenapin valmistamiseen meni aikaa noin 5 minuuttia, hieman riippuen puristusajasta.



Kuva 6. Valmiita näytenappeja. Oulun yliopisto. Kuva Aleksi Huttunen.



## 5.4 XRF-analysaattorit

### 5.4.1 XRF-analysaattori, X-MET8000 Handheld analyzer

Oulu Mining Schoolissa käytettävä XRF-analysaattori on Oxford Instrumentsin valmistama (nykyisin Hitachin) X-MET8000-analysaattori. Laitteesta käytetään jatkossa termiä OMSXRF. Laitteessa on 50kV-röntgenputki ja SDD-detektori (silicon drift detector) mahdollistaa laitteella lyhyet mittausajat sekä pienet määritysrajat alkuaineille. Laitteen toimintaperiaate on sama kuin muissakin yleisesti käytetyissä kannettavissa XRF-analysaattoreissa eli energia-dispersiivi. Nämä laitteet ovat suoraan tehtaalla kalibroituja, joten ne on helppo ottaa käyttöön. Laite on pienikokoinen ja painaa 1.5 kilogrammaa ja sen akku kestää 10–12 tuntia yhdellä latauksella, mahdollistaen käytön helposti myös esimerkiksi maastossa. Analysaattori kattaa alkuaineet magnesiumista järjestysluku 12, uraaniin järjestysluku 92. (User Manual, PDF, vierailtu 6.3.2023.)

### 5.4.2 XRF-analysaattori, Olympus Vanta M-Series XRF

Olympus Vanta M-series XRF-analysaattori on yksi käytetyimmistä XRF-analysaattoreista teollisuudessa. Tuloksissa käytetään termiä GTKXRF. Olympus-yhtiö on johtava XRF-analysaattoreiden valmistaja ja heillä on hyvä maine XRF-analysaattoreiden tarkkuudesta ja laadusta. Vanta M-series on paras Vanta-malliston XRF-analysaattori. Analysaattorin voi tilata, joko rhodium anodilla tai volframi anodilla, ja laitteessa on 50 kV röntgenputki, mikä on yleisesti käytetty röntgenputki ja se käyttää virtaa 5–200 mikroampeeria. (Olympus Vanta User's Manual, vierailtu 10.1.2023) Laitteessa on valmiina erilaisia toimintoja, kuten erilaisia mittaustoimintoja. Vanta-laitteista löytyy yleensä GeoChem-tila, Soil-tila ja Precious Metals-tila, jotka ovat optimoitu niiden käyttötarkoitukseen. Esimerkiksi Soil-mittaustila on suunniteltu ja optimoitu maaperänäytteille, ja soveltuu sellaisiin näytteisiin hyvin, missä mitattavien aineiden pitoisuus on mg/kg-tasolla alle 20 000 mg/kg eli alle 2 % näytteen kokonaispitoisuudesta. (Hatakka ym., 2016) Analysaattorin kalibrointi on helppoa analysaattorin mukana tulevalla kalibrointinäytteellä ja analysaattori ilmoittaa, mikäli sille tarvitsee tehdä kalibrointia. Analysaattori kannattaa aina kalibroida ennen päivän mittauksien aloittamista. (Olympus Vanta User's Manual, vierailtu 10.1.2023)



Kuva 7. XRF-laite Olympus Vanta M-Series ja mittausasema. GTK, Kuopio. Kuva Aleks Huttunen.

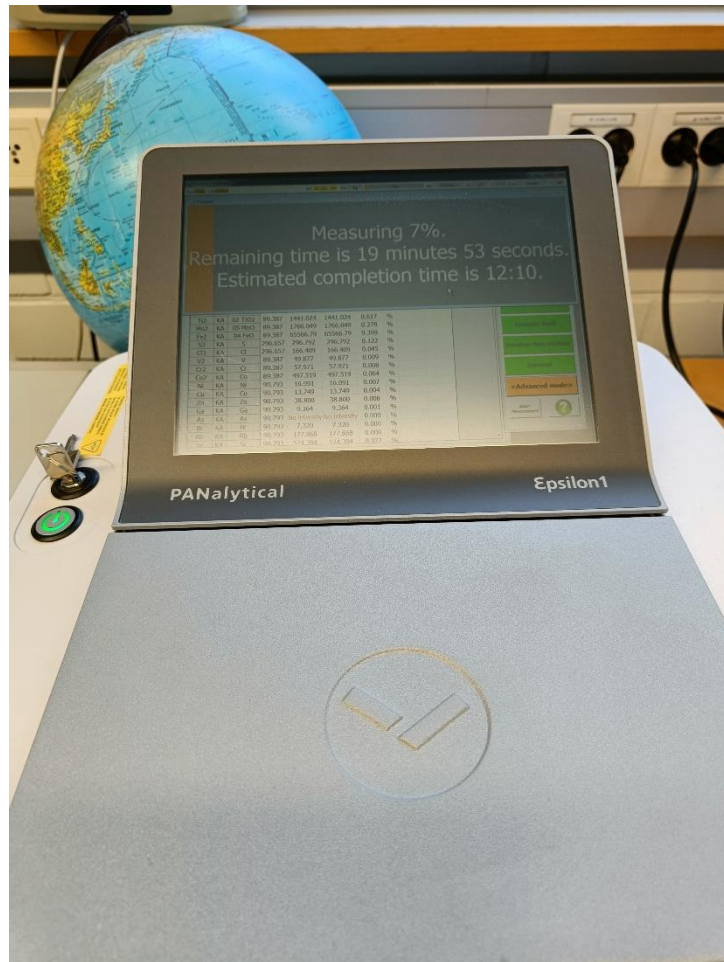
### 5.4.3 XRF-analysaattori Epsilon 1

XRF-laite Epsilon 1 on täydellisesti integroitu energiadisersiivi XRF-analysaattori, mistä löytyy spektrometri, sisään rakennettu tietokone kosketusnäytöllä ja lisäksi ohjelmistoja analyysejä varten. Tuloksissa käytetään termiä EPSXRF. Epsilon 1-laite on siirreltävä, mutta ei niin kevyt ja helppo liikuteltava kuin pistoolimainen XRF-laite. Laitteessa on 10 W röntgenputki, millä saadaan luotettavia tuloksia pitkään ilman vaativaa ja aikaa vievää laitteen kalibraatiota. Laitteessa on hopea-anodi röntgenputki ja hopea-anodi materiaali on ideaali rikin ja kloorin kvantifiointiin ilman, että niiden säteet menevät sekaisin. Laitteessa on myös sisään rakennettu lämpötilan ja ilmanpaineen sensorit, mitkä kompensoivat ilmavehän vaihteluita. Tämä on hyödyllinen siksi, koska magnesiumilla, rikillä, alumiinilla, piillä, fosforilla ja natriumilla on matalaenergiset

röntgenfotonit, jotka ovat herkkiä lämpötilan ja ilmanpaineen vaihteluille. (Epsilon 1 PDF, vierailtu 9.1.2023)



Kuva 8. pXRF-analysaattori Epsilon 1. Geologian Tutkimuskeskus, Kuopio. Kuva Aleksi Huttunen.



Kuva 9. pXRF-analysaattori Epsilon 1, mittaustila päällä. Geologian Tutkimuskeskus, Kuopio. Kuva Aleks Huttunen.

Sample ident

Application	<Omnian>
Sequence	1 of 1
Position	Large sample
Measurement time	22-Apr-2022 10:53:22

Channel Compound	Mg3 06 MgO	Al3 03 Al2O3	Si3 01 SiO2	P3 10 P2O5	K2 08 K2O	Ca2 07 CaO	Ti2 02 TiO2	Mn2 05 MnO
LiveT (s)	295.212	295.212	295.212	295.212	110.765	110.765	110.765	110.765
Iraw (cps)	43.312	1595.098	20510.44	128.094	2460.517	2409.863	1598.348	354.105
Inet (cps)	43.312	1595.098	20510.44	128.094	2460.517	2409.863	1598.348	354.105
Conc	2.116	12.651	60.982	0.230	3.240	2.008	0.680	0.052
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Minimum								
Maximum								

Channel Compound	Fe2 04 FeO	S3 S	Cl3 Cl	V2 V	Cr2 Cr	Co2 Co	Ni Ni	Cu Cu
LiveT (s)	110.765	295.212	295.212	110.765	110.765	110.765	87.383	87.383
Iraw (cps)	39182.59	2540.065	166.405	37.361	40.606	316.618	13.381	13.724
Inet (cps)	39182.59	2540.065	166.405	37.361	40.606	316.618	13.381	13.724
Conc	5.073	0.891	0.039	0.007	0.006	0.036	0.005	0.003
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Minimum								
Maximum								

Channel Compound	Zn Zn	Ga Ga	As As	Br Br	Rb Rb	Sr Sr	Y Y	Zr Zr
LiveT (s)	87.383	87.383	87.383	87.383	87.383	87.383	87.383	87.383
Iraw (cps)	32.488	12.363	3.544	89.027	292.524	669.112	73.169	863.801
Inet (cps)	32.488	12.363	3.544	89.027	292.524	669.112	73.169	863.801
Conc	0.005	0.002	0.000	0.005	0.011	0.021	0.002	0.027
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Minimum								
Maximum								

Channel Compound	Nb Nb	Sn1 Sn	Te1 Te	Ba1 Ba	La2 La	Ce2 Ce	Ir Ir	Au Au
LiveT (s)	87.383	286.933	286.933	286.933	110.765	110.765	87.383	87.383
Iraw (cps)	44.225	9.304	4.622	17.186	No intensity	13.250	1.068	No intensity
Inet (cps)	44.225	9.304	4.622	17.186	No intensity	13.250	1.068	No intensity
Conc	0.001	0.008	0.005	0.025	0.000	0.005	0.000	0.000
Unit	%	%	%	%	%	%	%	%
Minimum								
Maximum								

Channel Compound	Pb Pb	Th Th	U U	Ag Ag
LiveT (s)	87.383	87.383	87.383	87.383
Iraw (cps)	20.277	16.150	4.596	5250.527
Inet (cps)	20.277	16.150	4.596	5250.527
Conc	0.002	0.001	0.000	5250.527
Unit	%	%	%	cps
Minimum				
Maximum				

Kuva 10. Epsilon 1-analysaattorista tuleva tulosten näkymä.

pXRF analysoinnit toteutettiin valmiilla tehdasasetuksilla, jotka löytyivät jokaisesta laitteesta valmiina. pXRF-analysaattoreissa valmiit tehdasasetukset ja yleisesti käytetyt kalibroinnit ovat hyvin soveltuvia myös tähän työhön käytettäviin mittauksiin. OMS:n pXRF-analysaattorilla käytettiin yleistä Mining-moodia, GTK:n pXRF-analysaattorilla käytettiin yleisesti käytettyä Geochem-moodia ja Epsilon 1-analysaattorissa oli

perustehdasasetukset. Standardeja käytettiin ennen mittauksia, jotta nähtiin että laite toimii oikein. Käytin työssäni puhdasta piitä ( $\text{SiO}_2$ ), minkä mittaamisen avulla voidaan huomata, jos laite on likainen tai se ei toimi oikein ja antaa väärää pitoisuuksia. pXRF-analysointilaiteilla tehtiin kolme mittausta per näyte hieman eri kohdista näytettä, jotta matriisiefekti saadaan mahdollisimman pieneksi. Tuloksissa käytetään kolmen mittauksen keskiarvoa.

## 5.5 pLIBS-analysointilaite SciAps Z-200 ja Z-300

Laserindusoitua hajoamisspektroskopiaa käyttävät SciAps-yrityksen kannettavat ja käsikäyttöiset analysointilaiteet ovat markkinoiden suosituimpia. SciAps-yritys myös tekee perinteisempiä kannettavia XRF-analysointilaiteita. Kannettavat analysointilaiteet Z-200- ja Z-300-mallit ovat hyvin samanlaisia ja molemmissa on lähes yhtä hyvät ominaisuudet. Analysointilaiteiden eroja ovat spektrialueen suuruus, Z-200-analysointilaiteen spektrialue on 190 nanometristä 625 nanometriin, kun taas Z-300-analysointilaiteen spektrialue on 190 nanometristä 950 nanometriin, eli huomattavasti suurempi. Tämän avulla myös Z-300-analysointilaiteella voidaan mitata laajempi skaala alkuaineita kuin Z-200-analysointilaiteella. Z-200-analysointilaiteella voidaan mitata kaikki muut alkuaineet paitsi H, F, Br, Cl, O, N, Rb, Cs, ja S. Z-300-analysointilaiteella puolestaan voidaan mitata myös kaikki edellä mainitut alkuaineet, mikä tekee laitteesta näin ollen hieman paremman. Analysointilaiteiden laserpulssit ovat samanlaiset ja analysointilaiteissa pulssit ovat 5-6mJ/pulssi ja 50 Hz laser (SciAps, Z-series Specifications Sheet).





Kuva 11. pLIBS-analysaattori SciAps Z-300 ja näytenappeja. Näpät on analysoitu Keliber Oyn toimistolla, Kaustisilla. Kuva Aleks Huttunen, 2022.

Tutkimuksessa käytettävistä näytteistä tehtiin kalibrointi Z-300-analysaattorille näitä Pro gradu mittauksia varten. Näytenapeista valittiin alhaisista rikki- ja kupripitoisuuksista korkeisiin rikki- ja kupripitoisuuksiin tasaisesti näytteet, joiden avulla kalibrointikäyrä saatiin rikki- ja kupri- ja Z-300-analysaattorille. Valitut näytteet mitattiin ja tulosten avulla saatiin näytteiden pitoisuuksia kuvastava kalibrointi. Kalibroinnissa käytettiin UV-Vis-NIR 200–1200 nm alueella olevia spektrisiä säteitä. Kalibrointiin otettiin käyttöön rikin 921.3 nm piikki, mikä osoittautui testeissä parhaimmaksi kalibrointia varten kyseisille näytteille. Rikin spektripiikit ovat aika lähekkäin toisten alkuaineiden piikkejä mikä voi aiheuttaa hankaluksia mittausten tulkinnessa.

GTK:lla Z-200-analysointilaitteille tehtiin myös oma kalibrointi näitä mittauksia varten ja se tehtiin kuparille, nikkeliä ja koboltille. Tässä noudatettiin samaa periaatetta kuin Z-300-analysointilaitteen kalibroinnissa, että valittiin näytteitä pienestä pitoisuudesta suurempaan.



## 6 TUTKIMUSTULOKSET

### 6.1 Laboratoriotulokset GTK

Tässä pro gradu- työssä käytettävä näytemateriaali on saatu käyttöön GTK:sta ja näytemateriaalista on tehty ICP-OES-menetelmällä tarkat alkuaineanalyysit, mihin tekemiäni pXRF- ja pLIBS-analyysituloksia verrataan. Näytemateriaali ja tulokset ovat saatavilla GTK:sta tarvittaessa.

### 6.2 XRF-tulokset

XRF-analysointeja suoritettiin keväällä 2022 ja keväällä 2023 Oulun yliopiston [OMS:n](#) tiloissa, missä laitteena toimi XMET-8000 XRF-analysaattori. Toinen erä XRF-mittauksia tehtiin Kuopiossa GTK:n tiloissa keväällä 2022, missä laitteina toimivat Olympus Vanta M-series ja Epsilon 1 XRF-laite.

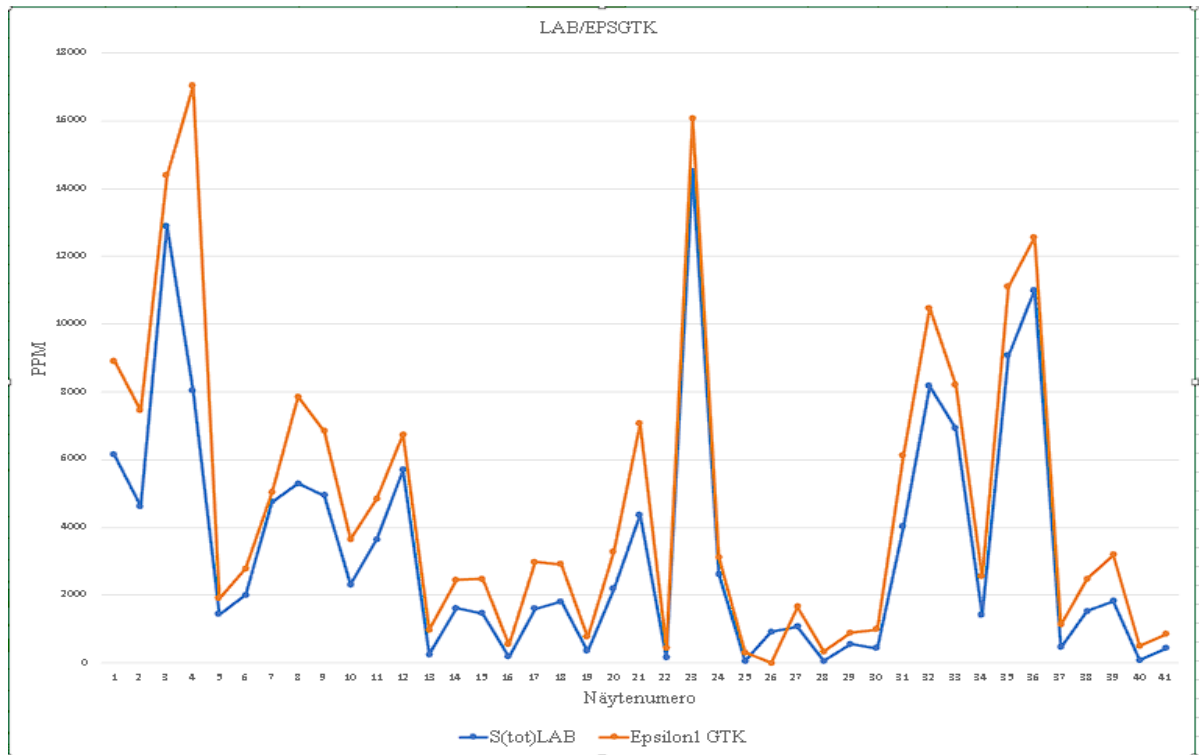
XRF-tulosten korrelaatiokertoimet osoittavat, että Oulun yliopiston Oulu Mining Schoolin (OMSXRF) ja GTK:n (GTKXRF) käsikäyttöisten ja kannettavien XRF-analysaattoreiden ja laboratoriotulosten välillä on positiivinen lineaarinen korrelaatio. Tulosten käsittelyssä käytetään lyhenteitä OMSXRF ja GTKXRF sekä EPSXRF.

#### 6.2.1 Alkuainekohtaisia tuloksia

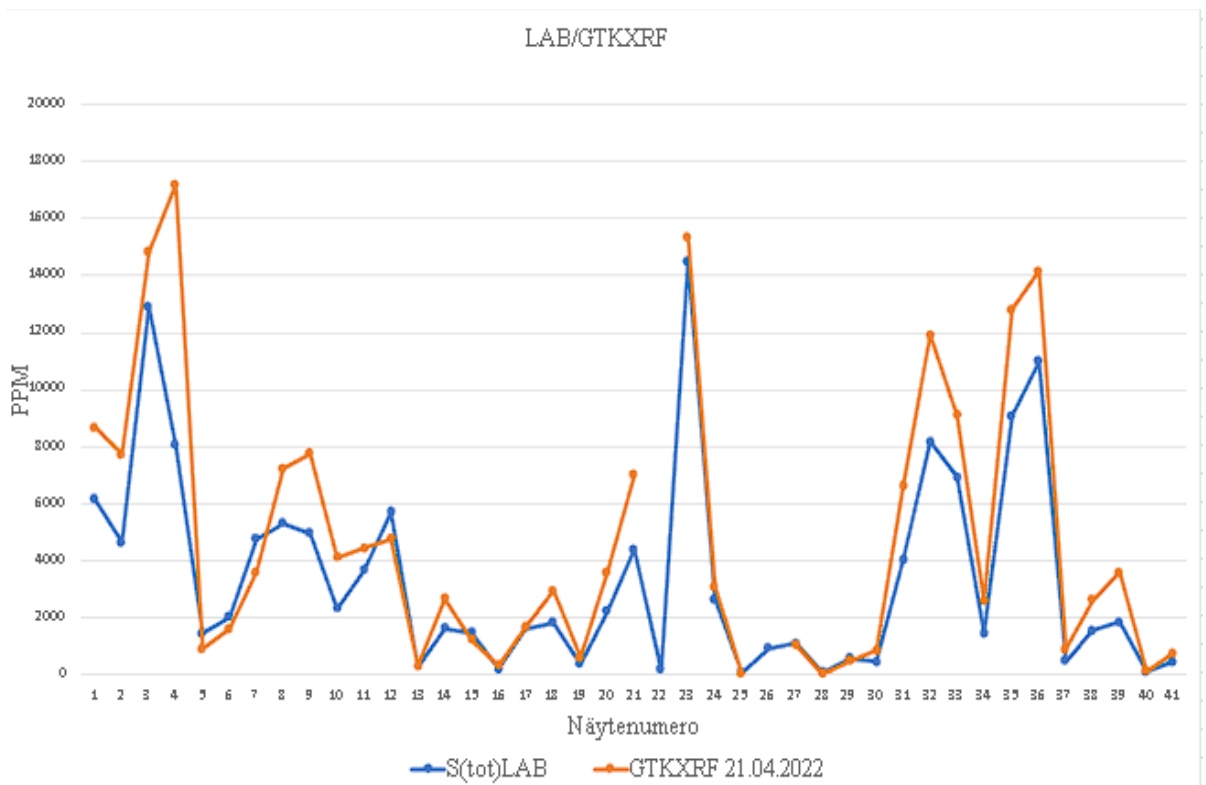
Tässä tutkimuksessa oli tarkoituksena selvittää, miten eri kannettavat analysaattorit sopivat happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen ja miten tarkkoja rikki- ja kuparipitoisuuksia saadaan mitattua sekä miten ne korreloivat tarkkojen, GTK:n aiemmin teettämien laboratorioanalyysien kanssa.

## Rikki (S)

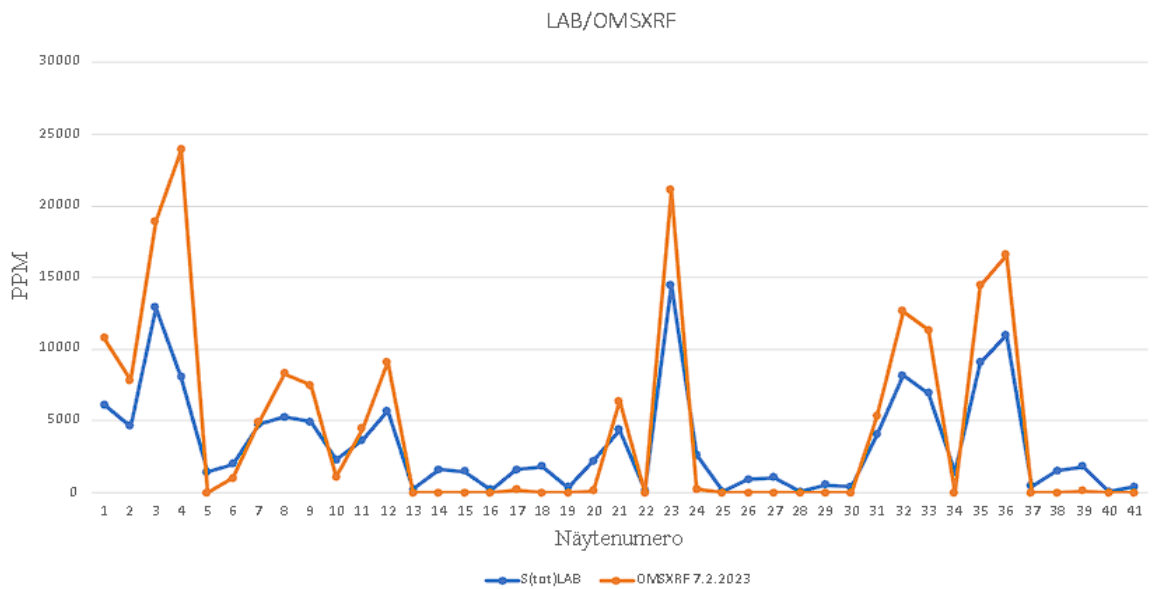
Rikin järjestysluku on 16, ja sen  $K\alpha$ -viivan energia on 2.31 keV. Rikki on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ensimmäisiä alkuaineita ja sen takia soveltuu hyvin havaittavaksi XRF-analysaattoreilla. Pearsonin korrelaatiokertoimet osoittavat, että laboratoriotulosten ja XRF-analysaattoreilla tehtyjen mittausten välillä on positiivinen lineaarinen korrelaatio. Korrelaatiokertoimet ovat, laboratorioanalyysien ja Epsilon1 XRF:n  $r=0,9586$ , laboratorioanalyysien ja GTK:n pXRF:n  $r=0,9476$  ja OMS:n pXRF:n ja laboratorioanalyysien  $r=0,94484$  (kuvat 12–14).



Kuva 12. Rikkipitoisuudet laboratoriosta ja Epsilon1 XRF-analysaattorilla vertailtuna. Analyysitulosten korrelaatio on erinomainen.



Kuva 13. Rikkipitoisuuksien vertailu laboratoriotulosten ja GTK:n pXRF-tulosten välillä.

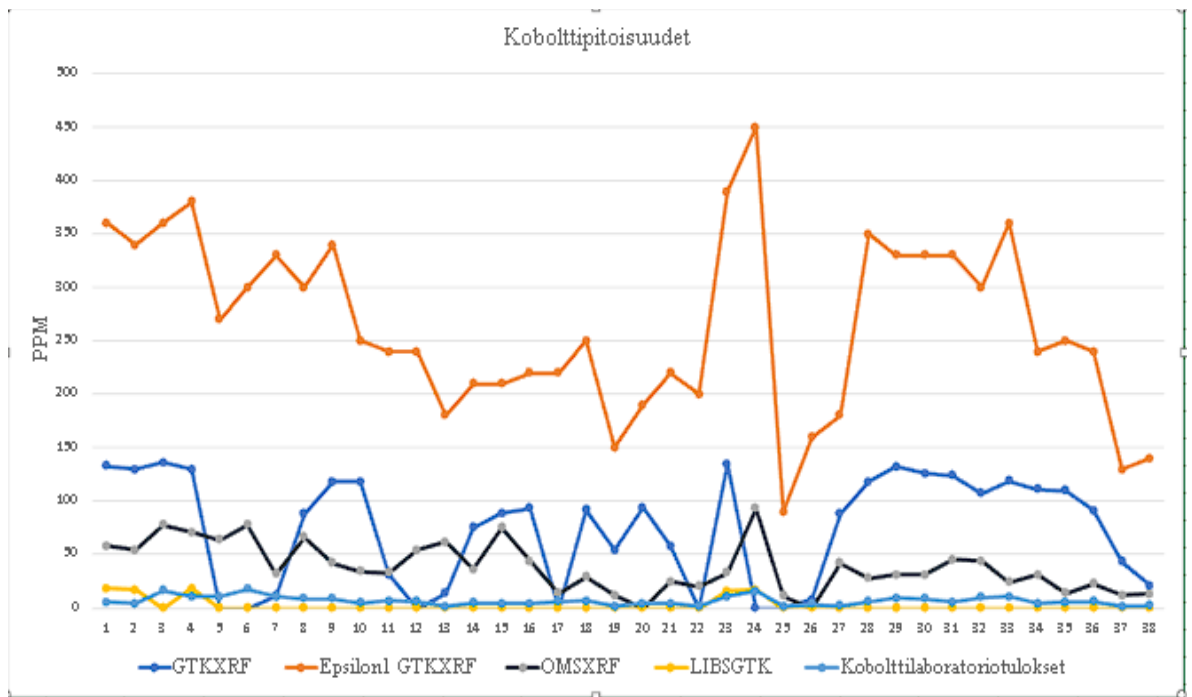


Kuva 14. Rikkipitoisuuksien vertailu laboratoriotulosten ja [OMS:n](#) pXRF-analysaattorilla saatujen tulosten välillä.

## Koboltti (Co)

Koboltti on hyvin määriteltävissä XRF-menetelmällä sen Ka-viivan ollessa 6,930 keV. Koboltin järjestysluku on 20. pLIBS-menetelmän kalibroinnissa käytettiin koboltin spektripiikkejä UV-Vis-Nir-alueella 345–350 nm. pLIBS-menetelmä vaatii enemmän ja tarkemman kalibroinnin kuin XRF-menetelmä ja se on myös huomattavissa tuloksista. pLIBS-tulokset poikkeavat pXRF-tuloksista aika paljon, mutta ovat lähellä laboratorio ICP-OES-menetelmän tuloksia.

Pearsonin korrelaatiokertoimet kobolttituloksille ovat seuraavat: GTKXRF ja ICP-OES  $r=0,112$ , EPSGTK ja ICP-OES  $r=0,770$ , LIBSGTK ja ICP-OES  $r=0,259$ , OMSXRF ja ICP-OES  $r=0,596$  (Kuva 14). Pearsonin korrelaatiokertoimista voimme päätellä, että yleisesti korrelaatiot ovat positiivisia, joten kannettavat analysaattorit sopivat nopeisiin mittauksiin tämän kaltaisista näytteistä sekä määrittämään kobolttipitoisuuksia, vaikkakin poikkeavia tuloksia löytyy. pXRF-menetelmällä mitatut tulokset ovat suhteellisen samankaltaisia muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta. Alla olevaa kuvaa tarkasteltaessa huomataan, että koboltin pitoisuudet ovat huomattavan korkeita lähes kaikissa näytteissä, mutta erityisesti Epsilon1 XRF-analysaattorilla mitatuissa tuloksissa. XRF-spektrissä koboltin ja raudan piikit ovat lähekkäin, mikä voi aiheuttaa summautumisefektia, joka on todennäköinen syy, minkä takia Epsilon 1-analysaattorilla mitatut pitoisuudet ovat muita korkeammat.

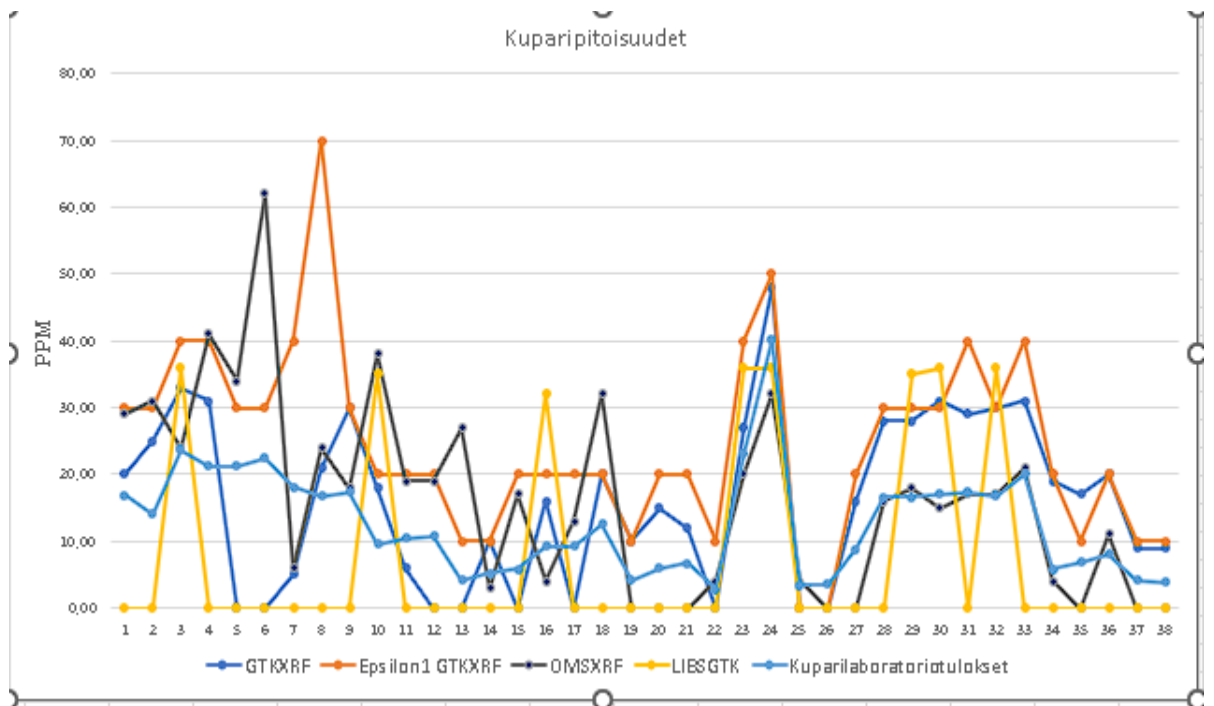


Kuva 15. Kobolttipitoisuudet vertailtuna laboratoriotuloksiin eri analysaattoreilla

## Kupari (Cu)

Kupari on hyvin määritettävissä XRF-menetelmillä, sen Ka-viivan ollessa 8.05 keV ja järjestysluvun ollessa 29. LIBS-menetelmällä käytettiin kuparin spektripeakkia 324 nm kalibroinnissa. Tässäkin LIBS-menetelmä vaatii mittauksia varten enemmän valmisteluja, koska jokainen alkuaine tarvitsee ensin kalibroida, jos kyseessä on käyttämätön tai uusi laite. XRF-analysaattoreissa on yleensä valmiit kalibroinnit, jotka soveltuvat hyvin yleisten alkuaineiden pitoisuuksien mittaamiseen.

Pearsonin korrelaatiokertoimet kuparin mittauksissa eri analysaattoreilla verrattuna ICP-OES-menetelmään ovat positiivisia. GTKXRF ja ICP-OES-menetelmän korrelaatiokerroin  $r$  on 0,660, EPSGTK ja ICP-OES-menetelmän  $r$  0,908, LIBSGTK ja ICP-OES-menetelmän  $r$  0,473 ja OMSXRF ja ICP-OES-menetelmän  $r$  0,635 (kuva 14). Parhain korrelaatio siis on Epsilon1 XRF:n ja ICP-OES-tulosten välillä. Korrelaatiokertoimista voi päätellä, että testatut analysaattorit sopivat hyvin kuparin määrittämiseen happamista sulfaattimaaperänäytteistä. Joissakin näytteissä huomattavia eroja mittausmenetelmien välillä.



Kuva 16. Kuparipitoisuudet vertailtuna laboratoriotuloksiin eri analysointilaitteilla

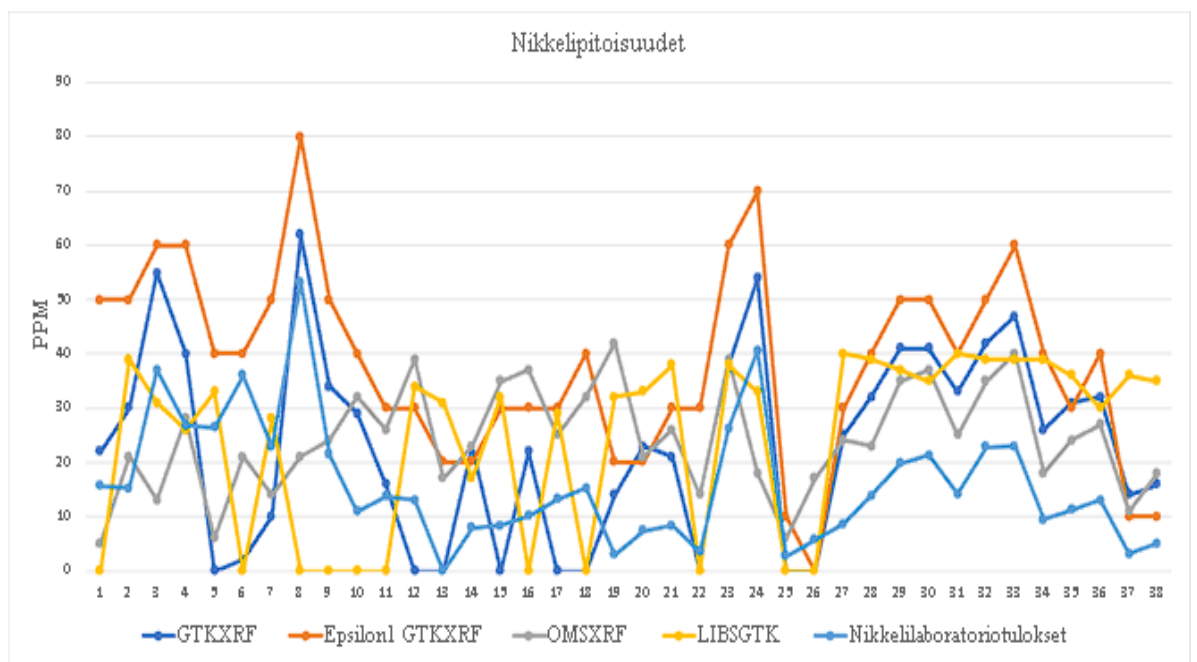
### Nikkeli (Ni)

Nikkeli sopii hyvin määritettäväksi XRF-menetelmillä sen Ka-viivan ollessa 7,48 keV ja järjestysluvun ollessa 28. LIBS-menetelmän kalibroinnissa käytettiin nikkelin spektriipiikkejä 340–360 nm välillä. Tässäkin tapauksessa LIBS-menetelmä vaati enemmän kalibroitua kuin XRF-menetelmä johtuen siitä, ettei käytössä olleella analysointilaitteilla ollut mitattu kyseisen kaltaisia näytteitä. XRF-analysointilaitteissa oli valmiina hyvät asetukset kyseisiä mittauksia varten.

Pearsonin korrelaatiokerroin osoittivat, että GTK:n XRF-analysointilaitteet olivat hieman parempia kuin LIBS-analysointilaitteet tai OMS:n XRF-analysointilaitteet. GTKXRF ja ICP-OES-menetelmän korrelaatiokerroin  $r$  0,611, EPSGTK ja ICP-OES-menetelmän  $r$  0,853, LIBSGTK ja ICP-OES-menetelmän  $r$  -0,059 ja OMSXRF ja ICP-OES-menetelmän  $r$  0,008 (kuva 17).

LIBS-menetelmän tuloksista ja alla olevasta liitteestä voidaan todeta, ettei LIBS-analysaattorin kalibrointi ja määrittysraja sopineet näihin pitoisuuksiin kovin hyvin. Tätä voitaisiin korjata parantamalla kalibrointia ja sitä kautta tekemällä enemmän testimittauksia. LIBS-menetelmä vaatii enemmän aikaa ja perehtyneisyyttä, jotta kalibroinnista saataisiin hieman luotettavampi pienille pitoisuuksille.

Nikkelipitoisuuksissa on suhteellisen hyvä korrelaation XRF-menetelmien ja ICP-OES-tulosten kanssa, mikä tarkoittaa, että nikkeliä on suhteellisen helppo määrittää jopa pieninä pitoisuuksina.



Kuva 17. Nikkelipitoisuudet vertailtuna laboratoriotuloksiin eri analysaattoreilla

## 6.3 pLIBS-tulokset

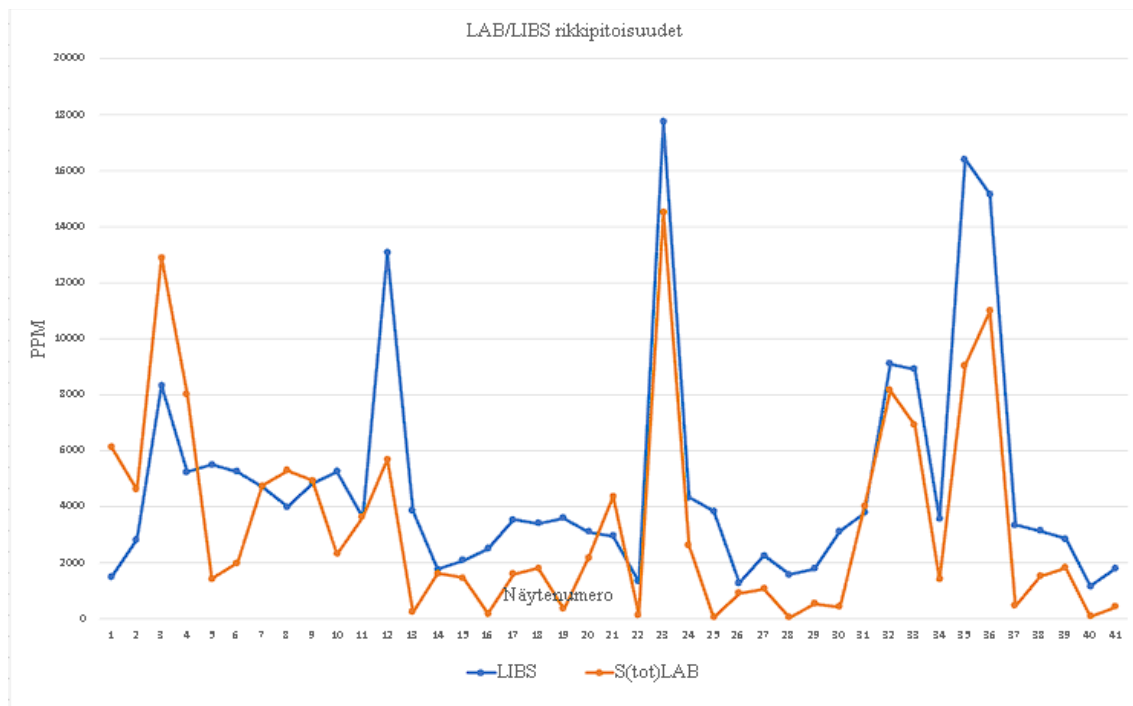
pLIBS-mittauksia suoritettiin Kuopiossa GTK:ssa Z-200-analyssaattorilla keväällä 2022 ja toinen erä mittauksia suoritettiin Keliber Oy:llä Kaustisilla syksyllä 2022 Z-300-analyssaattorilla. Z-300 on parempi ja uudempi versio Z-200-mallista, ja sillä pystyy määrittämään rikkipitoisuuksia. Z-200-analyssaattorilla mitattiin kobolttin, kuparin ja nikkelin pitoisuuksia, jotta niitä voidaan vertailla pXRF-tuloksiin ja laboratorion ICP-OES-tuloksiin.

Rikki (S)

Rikin mittaamiseen Keliber Oy:llä käytettiin SciAps Z-300-mallia.

Z-300-LIBS-analyssaattorilla mitattujen rikkipitoisuuksien ja laboratorion ICP-OES-analyysimenetelmällä tehtyjen mittausten välillä oli positiivinen korrelaatio,  $r$  0,802. Pearsonin korrelaatiokerroin ei ole niin hyvä kuin XRF-mittausten ja laboratorion ICP-OES-analyysien välillä, mutta positiivinen kumminkin.





Kuva 18. Rikkipitoisuuksien vertailu laboratoriotulosten ja Keliberin Z-300 pLIBS-analysaattorilla saatujen tulosten välillä.

### Koboltti (Co)

Kobolttipitoisuuksien määrittämiseen käytettiin Z-200-analysaattoria Kuopion GTK:lla. Tässä työssä käytettäviä näytteitä käytettiin kalibraatiossa laitteelle. Näytteissä olevat kobolttipitoisuudet ovat pieniä, kuten yleensäkin luonnossa maaperässä. LIBS-analysaattori tunnisti pitoisuuksia vain muutamista näytteistä, joten kalibrointi olisi pitänyt tehdä paremmin.

Z-200-analysaattorilla mitattujen pitoisuuksien ja ICP-OES-analyysimenetelmän välinen korrelaatiokerroin on  $r = 0,259$ . Korrelaatiokerroin on positiivinen, mutta ei kovin hyvä.

### Kupari (Cu)

Kuparipitoisuuksien mittaamiseen käytettiin Kuopiossa Geologian Tutkimuskeskuksen SciAps Z-200-mallia. Tässä tutkimuksessa käytettävistä näytteistä tehtiin kalibrointi

laitteelle mittauksia varten, jotta tulokset olisivat parempia. Z-200-LIBS-analyssaattorilla mitattujen kuparipitoisuuksien ja laboratorion ICP-OES-analyysimenetelmällä tehtyjen mittausten välillä oli positiivinen korrelaatio,  $r = 0,473$ . Kuten jo aikaisemmin todettiin XRF-tulosten kohdassa, paras korrelaatiokerroin kuparimittauksissa oli Epsilon1 XRF-analyssaattorilla ja ICP-OES-analyysimenetelmän välillä,  $r = 0,908$ . OMSXRF ja GTKXRF menetelmät olivat myös hieman pLIBS-analyssaattoria parempia, kun verrataan korrelaatiokertoimia.

## Nikkeli (Ni)

Nikkelipitoisuuksien mittaamiseen käytettiin Kuopiossa GTK:n SciAps Z-200-mallia. Nikkelille tehtiin samalla tavalla mittausprofiili tutkimuksessa käytettävistä näytteistä. Z-200-LIBS-analyssaattorilla mitattujen nikkelpitoisuuksien ja ICP-OES-analyysimenetelmällä tehtyjen mittausten välillä oli negatiivinen korrelaatio,  $r = -0,059$ . Korrelaatio oli siis hyvin heikko ja tulokset eivät korreloineet kovin hyvin keskenään. Aikaisemmin todettiin XRF-tulosten kohdassa, että paras korrelaatiokerroin nikkelimittauksissa oli EPSGTK ja ICP-OES-laboratoriotulosten välillä,  $r = 0,853$ . Yleisesti XRF-tulokset korreloivat paremmin laboratoriotuloksiin verrattuna pLIBS-analyssaattorilla tehtyihin mittauksiin.

Taulukko 1. Alkuaineiden tilastollisia tunnuslukuja

	Keskiarvo	Hajonta	Mediaani	MIN	MAX
<b>Rikki (S)</b>					
Z-300 LIBS	4819,17	4079,69	3568	1159	17750
GTKXRF	4835,69	4906,09	3064	0	17198
EPSGTK	4726,09	4552,41	2980	0	17030
OMSXRF	4545,78	6709,54	119	0	23924
<b>Koboltti (Co)</b>					
Z-200 LIBS	2,263	5,898	0	0	18
GTKXRF	73,605	50,934	90	0	136
EPSGTK	263,94	83,424	250	90	450
OMSXRF	38,315	23,176	33	0	93
<b>Kupari (Cu)</b>					
Z-200 LIBS	7,421	14,576	0	0	36
GTKXRF	16,157	12,560	16,5	0	48
EPSGTK	24,736	14,091	20	0	70
OMSXRF	16,315	14,424	17	0	62

<b>Nikkeli (Ni)</b>					
Z-200 LIBS	24,184	16,242	32	0	40
GTKXRF	23,026	17,848	23	0	62
EPSTK	37,894	17,577	40	0	80
OMSXRF	24,184	9,912	24	5	42

## 7 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän tutkimuksen tuloksista nähdään kannettavien analysaattorien suhteellisen hyvän käyttökelpoisuus määrittäessä happamia sulfaattimaita ja niiden rikki-pitoisuutta. Tutkimuksessa käytetyillä pXRF-analysaattoreilla on jo suhteellisen pitkä käyttöhistoria useissa geologian sovelluksissa ja esimerkiksi maaperänäytteiden analysoinnista malminetsinnän tarpeisiin (Sarala ym., 2015; Hall ym., 2016; Sarala, 2016). Vastaavasti pLIBS-analysaattorin osalta tutkimustietoa liittyen maaperänäytteisiin ei ole vielä kovinkaan paljoa, vaikkakin pLIBS-analysaattorin alkuaineskaala on laajempi kuin pXRF:llä. Merkittävin syy tähän lienee se, että pLIBS:n vaatima näyte- ja alkuainekohtainen kalibrointitarve on merkittävä, mikä tekee siitä vaikeammin käytettävän ja työläämmän käyttöönotettavan verrattuna pXRF:ään. Muita syitä lienee XRF:n vakiinnuttama asema yleisesti käytössä olevana ja hyvin toimivana laitteena. pLIBS:n on varmasti vielä hieman tuntematon laitteena ja kalibrointiproseduureineen, mutta tulee olemaan tulevaisuudessa yhtä käytetty kuin pXRF. pLIBS osoittaa tämän tutkimuksen myötä kehityskelpoisuuden ja soveltuvuuden maaperänäytteiden tutkimukseen, ja tässä tutkimuksessa suhteellisen pienellä otoskoolla päästiin hyviin tuloksiin rikki-pitoisuuksien osalta.

Tutkimuksessa saatuja tuloksia verrattiin GTK:n teettämiin ICP-OES-analysimenetelmän tuloksiin. Työssä tavoitteena oli saada selville, kuinka hyvin kannettavat analysaattorit sopivat happamien sulfaattimaiden määrittämiseen ja erityisesti rikki-pitoisuuden määrittämiseen niistä. Myös uudempana näkökulmana työssä testattiin pLIBS-analysaattorin sopivuutta happamille sulfaattimaille ja rikki-pitoisuuden määrittämiseen.

Tuloksista nähdään, että kannettavat pXRF- ja pLIBS-analysaattorit sopivat happamien sulfaattimaiden rikki-pitoisuuden määrittämiseen suhteellisen hyvin ainakin näytteistä, jotka olivat valmiiksi jauhettuja ja kuivattuja eikä in-situ. Määritetyt rikki-pitoisuudet ovat tarpeeksi isoja kaikissa näytteissä, joten myös alhaisimmat pitoisuudet ovat kaikilla menetelmillä luotettavasti analysoitavissa. Pelkästään rikki-pitoisuuden määrittäminen ei itsessään vielä riitä happaman sulfaattimaan määrittämiseen, koska happaman sulfaattimaan todentaminen vaatii voimakkaan pH:n muutoksen (Autiola ym., 2022).

Analysaattoreilla mitatut korkeat rikkipitoisuudet voivat olla merkittävä signaali potentiaalisesta happamasta sulfaattimaasta (vrt. Auri ym., 2018).

Kaikkien analysaattorien kohdalla on huomattavissa pieni tasoero ICP-OES-analyysiin verrattuna. Yleisesti ottaen korrelaatiokertoimet rikkipitoisuuksissa kaikilla pXRF-analysaattoreilla ja pLIBS-analysaattorilla Z-300 osoittavat vahvaa korrelaatiota analyysimenetelmien välillä. Mitä lähempänä korrelaatiokerroin on 1 tai -1, sitä vahvempi korrelaatio on. Rikkituloksista parhaimmat korrelaatiot olivat 0.9586, Epsilon 1-analysaattorilla verrattuna laboratoriotuloksiin ja pLIBS-analysaattorilla korrelaatio 0.802, mikä on myös hyvä tulos. Tuloksista myös huomataan ero pXRF-analysaattorien ja pLIBS-analysaattorin välillä tässä tutkimuksessa. pLIBS-analysaattorilla mitatuilla tuloksilla korrelaatiokerroin oli hieman pienempi kuin pXRF-analysaattoreilla. Tätä voi osittain selittää se, että kyseisellä pLIBS-analysaattorilla ei ollut ennen mitattu happamia sulfaattimaanäytteitä, joten rikin kalibraatiota hiomalla voitaisiin päästä yhtä hyviin, ellei jopa parempiin tuloksiin kuin pXRF-analysaattorilla. Tässä tapauksessa kalibraatio analysaattoreilla tehtiin pienestä määrästä näytteitä ennen mittauksia, joten suuremmalla otoskoolla kalibraatio voisi olla parempi ja sitä kautta tuloksia saataisiin tarkemmaksi. Vaikka tulosten tarkkuus voi vaihdella hieman eri analysaattoreiden välillä ja laboratorioanalyysitulosten kanssa, ne tarjoavat silti hyvän suuntaa antavan arvion pitoisuuksista.

Rikin kohdalla mittauksissa on huomattavissa pieniä tasoeroja, mutta kuten korrelaatiokertoimet ja myös xy-kuvaajat osoittavat, ovat tulokset suhteellisesti vertailukelpoisia ja niissä on nähtävissä selkeästi samanlainen trendi.

Jos näytemateriaali on valmiiksi jauhettu, siitä on hyvin helppo ja suhteellisen nopea tehdä puristenappeja, joista voidaan tehdä kannettavilla analysaattoreilla nopeasti alustavia analyysijä. Tässä tutkimuksessa käytettyä puristamalla tehtyä näytenappimallia voisi hyödyntää myös muissa tutkimuksissa, missä näytemateriaali on valmiiksi jauhettuna ja silloin näytteitä voitaisiin analysoida kahdella eri analysaattorilla. Jos menetelmästä haluttaisiin kenttäkelpoinen ja nopeuttaa happamien sulfaattimaiden tunnistamista, pitäisi näytteet saada kuivattua myös kenttäolosuhteissa. Hienoainespitoisten sedimenttien, kuten happamat sulfaattimaat ovat, korkea

kosteuspitoisuus pienentää monien alkuaineiden pitoisuuksia ja sen takia ei anna luotettavia tuloksia. Korkea kosteuspitoisuus näytteissä voisi mahdollisesti jopa estää kokonaan alhaisten pitoisuuksien analysoinnin kannettavilla analysaattoreilla kokonaan (Hall ym., 2016; Lemière, B., 2018).

Tulosten perusteella voidaan valikoida ennakkoon laboratorioon lähetettäviä näytteitä jatkoanalyysijä varten. Tämä voi vähentää kalliita ja aikaa ottavia laboratorioanalyysijä, mikä voi nopeuttaa projektien valmistumista ja vähentää kuluja. Tulevaisuudessa happamat sulfaattimaat voivat aiheuttaa enemmän ympäristöhaittoja ilmastonmuutoksen takia. Ilmastonmuutoksen vuoksi mahdolliset happamien sulfaattimaiden ympäristövahingot ja vaikutusalueet ovat suuremmat, jos lieventäviä toimenpiteitä ehditä tekemään (Vuori ja Saarinen, 2010). Kuten edellä jo todettiin, niin kannettavilla analysaattoreilla saadut rikkipitoisuudet eivät suoraan kerro sedimenttien luokittamisesta happamaksi sulfaattimaaksi, mutta korkeat pitoisuudet voivat olla selkeä signaali hapontuottopotentiaalista.

Tähän työhän liittyneitä rajoituksia ovat XRF-analysaattoreiden pieni analyysiala, minkä merkitystä voidaan vähentää ottamalla useita mittauksia samasta näytteestä eri kohdista ja laskemalla pitoisuuksien keskiarvo, millä saadaan hivenen kattavampi analyysitulost ja parempi luotettavuus tulokselle. Sama pätee myös pLIBS-analysaattoriin, pLIBS-analysaattorin laser tekee pienen pisteen näytteeseen ja silloin pitoisuudet tulevat vain siitä kohdasta. Tätä myös voidaan vähentää tekemällä useita mittauksia ja laskemalla keskiarvotulos. Lisäksi jo aikaisemmin mainittu pLIBS:n vaatima kalibrointitarve pitää ottaa huomioon mittauksia suunnitellessa. Tässä työssä rajoituksena olivat pienen pitoisuuden koboltti-, kupari ja nikkelinäytteet. Kaikilla alkuaineilla on hyvin alhaisia pitoisuuksia ja esimerkiksi tässä tapauksessa nikkelillä ja kuparilla pienimmät pitoisuudet menevät useiden kannettavien laitteiden määritysrajalle ja sen alle, minkä lopputuloksena on vain kohinaa, eikä luotettavia analyysituloksia saada aikaan. Tämä on toki normaalia ja osoittaa käytettyjen menetelmien toimivan, mutta luotettaviin tuloksiin pitäisi pitoisuuksien olla kymmeniä ppm. Suuremmalla otoskoollla ja vaihtelevimmilla pitoisuuksilla voitaisiin saada parempi kalibraatio pLIBS-analysaattorille ja sitä kautta tarkempia tuloksia.

Tulevaisuudessa pLIBS todennäköisesti saa enemmän huomiota sen laajemman alkuaineskaalan myötä ja tulee olemaan yhtä paljon käytettävissä oleva analysaattori kuin pXRF. Tällä hetkellä pLIBS-analysaattorin käyttö lisääntyy paljon malminetsinnässä litiumin kasvavan kysynnän vuoksi. pLIBS-analysaattori on tehokas menetelmä tunnistamaan kevyitä alkuaineita, kuten litiumia (Fabre ym., 2022).



## 8 YHTEENVETO

Tämän työn tavoitteena oli selvittää kannettavien analysaattoreiden, pXRF ja pLIBS, soveltuvuutta erityisesti happamien sulfaattimaanäytteiden rikki- ja kobolttipitoisuuksien analysointiin ja myös koboltti-, kupari- ja nikkeli- ja rikki- ja kobolttipitoisuuksien analysointiin. Kannettavilla analysaattoreilla saatuja tuloksia verrattiin GTK:n ICP-OES-analyysituloksiin.

Happamat sulfaattimaat ovat rikki- ja kobolttipitoisia sedimenttejä, orgaanista materiaalia kuten turve ja lieju sekä moreenia. Näistä vapautuu sulfidien hapettumisen myötä happamuutta maaperään ja vesistöihin. Happamoituminen aiheuttaa ympäristölle haitallisten metallien vapautumisen maaperästä, ja ne heikentävät vesistöjen kemiallista ja ekologista tilaa. Suomen sulfidisedimentit ovat kerrostuneet suurilta osin viime jääkauden jälkeisten Ancyclus-järvivaiheen, Litorina-merivaiheen ja nykyisen Itämeren aikana. Arvioidaan, että happamat sulfaattimaasiintymät Suomessa ovat Euroopan suurimmat.

Työssä saadut tulokset osoittavat, että kannettavat analysaattorit pXRF ja pLIBS soveltuvat hyvin happamien sulfaattimaanäytteiden rikki- ja kobolttipitoisuuksien analysointiin. Korrelaatiot laboratorioanalyysien kanssa olivat yleisesti ottaen positiivisia, mikä osoittaa työssä käytettyjen kannettavien analysaattorien soveltuvuutta nopeisiin mittauksiin ja alustavien tuloksien saamiseen happamista sulfaattimaanäytteistä.

Työssä käytetyt näytteet ovat GTK:n valtakunnallisesta happamien sulfaattimaiden kartoitusprojektista. Työssä käytettiin valmiiksi jauhettua näytemateriaalia, mistä oli helppo tehdä puristenapit, mihin ei tule kalvoa, jotta mittauksia voidaan suorittaa myös pLIBS-analysaattorilla. Tässä vaiheessa kannettavilla analysaattoreilla voitaisiin tehdä alustavia analysejä näytteistä ja pitoisuuksien perusteella valintoja laboratorioanalyysiin lähetettävistä näytteistä, mitkä tarvitsevat tarkempaa analyysiä. Tällä voitaisiin nopeuttaa projekteja ja potentiaalisten happamien sulfaattimaiden sijaintia. Kustannukset ovat myös pienemmät, jos kannettavilla analysaattoreilla saadaan pienennettyä laboratorioon lähtevien näytteiden määrää. pXRF- ja pLIBS-analysaattorit olisi hyvä testata myös käsittelemättömille happamille sulfaattimaanäytteille, mikä jouduttaisi edelleen potentiaalisten happamien sulfaattimaiden todentamista.

Kannettavilla analysaattoreilla saadaan yksi mittaus tehtyä noin 5 minuutissa, ja tulokset ovat heti saatavilla.

Tehty tutkimus osoittaa, että kannettavat analysaattorit pXRF ja pLIBS soveltuvat hyvin happamien sulfaattimaanäytteiden rikki- ja rautapitoisuuksien alustavaan ja suuntaa antavaan analysointiin. Jatkotutkimusta aiheesta voisi tehdä käsittelemättömillä happamilla sulfaattimaanäytteillä ja selvittää toimivatko analysaattorit, etenkin pLIBS, myös suoraan in-situ käsittelemättömille näytteille. Tällä saadaan vähennettyä kalliita laboratorioanalyysijä sekä mahdollisesti nopeuttaa projekteja.

## 9 LÄHDELUETTELO

Aarnio, B., 1922. Über salzböden (Alunaböden) des humiden Klimas in Finnland. Comptes Rendus de la Conference Extraordinaire Agropedologique á Prague, s. 186-192.

Auri, J., Boman, A., Hadzic, M. & Nystrand, M., 2018. Opas happamien sulfaattimaiden kartoitukseen turvetuotantoalueilla. Geologian tutkimuskeskus, 14 s.

Auri, J., Mattbäck, S., Boman, A., Liwata-Kenttälä, P., Räisänen, J. & Hirvasniemi, H., 2022. Happamien sulfaattimaiden yleiskartta: loppuraportti, Geologian tutkimuskeskus, työraportti 25/2022, 16 s.

Autiola, M., Suonperä, E., Suvanto, S., Napari, M., Nylund, M., Kupiainen, V., Vienonen, S., Forsman, Suikkanen, T., Auri, J., Boman, A., Mattbäck, S., 2022. Happamien sulfaattimaiden kansallinen opas rakennusoppaisiin. Opas happamien sulfaattimaiden huomioimiseen ja vaikutusten hallintaan. [https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/163782/YM\\_2022\\_3.pdf](https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/163782/YM_2022_3.pdf)

Brouwer, P., 2010. Theory of XRF, Getting acquainted with the principles. PANanalytical B.V.

Cesareo, R., 2012. X-ray Fluorescence Spectrometry. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

Chen, T., Chang, T. & Li, H., 2020. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with machine learning in geochemical and environmental resources exploration. TrAC Trends in Analytical Chemistry. Volume 133. 14 s. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116113>

Dent, D. & Pons, L., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. Geoderma 67, 267-276.

Eklund, M., 2014. Sulfidisavien tutkiminen, Ympäristö- ja pohjatutkimusteemapäivä. <http://docplayer.fi/17779375-Sulfidisavien-tutkiminen.html>

Erviö, R., 1975. Kyrönjoen vesistöalueen rikkipitoiset viljelysmaat. Maataloustieteellinen Aikakausikirja 47, 550-561.

Fabre, C., 2020. Advances in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis for Geology: A critical review. Spectrochimica Acta, Part B, Atomic Spectroscopy, 16 s.

Fabre, C., Ourti, N. E., Ballouard, C., Mercadier, J., Cauzid, J., 2022. Handheld LIBS analysis for in situ quantification of Li and detection of the trace elements (Be, Rb and Cs). Journal of Geochemical Exploration 236, 106979. <https://doi.org/10.1016/j.geexplo.2022.106979>

Gaudiuso, R., Aglio, M. D., Pascale, O. D., Senesi, G. S. & Giacomo, A. D., 2010. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3231154/> viitattu 29.6.2023

Glanzman, R. K. & Closs, L. G., 2007. Field Portable X-Ray Fluorescence Geochemical Analysis – It's Contribution to Onsite Real-time Project Evaluation. <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2015/10/Field-Portable-X-Ray-Fluorescence-Geochemical-Analysis.pdf> viitattu 29.6.2023

Gröger, J., 2013. Acid Sulfate Soils. Processes and Assessment.

Gupta, S. K., 2010. Engineering Physics Vol.II. <https://books.google.fi/books?id=tqUFeZxx2voC&pg=PA64&dq=1913+max+von+laue&hl=fi&sa=X&ved=2ahUKEwi9uPvyuav8AhWRqIsKHZ8NDMIQ6AF6BAgJEA#v=onepage&q=1913%20max%20von%20laue&f=false> . viitattu 3.1.2023.

Haavisto, M., 1983. Maaperäkartan käyttöopas 1:20 000, 1:50 000. [https://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op\\_010.pdf](https://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op_010.pdf)

Hall, G. E. M, McClenaghan, M. B. & Page, L. 2016. Application of portable XRF to the direct analysis of till samples from various deposit types in Canada. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 16, 62-84.

- Harmanen, H., 2007. Sulfaattimaat ja seleeni. Lisensiaatintutkimus, Helsingin yliopisto. <https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/1975/7633/Acr36.tmp.pdf?sequence=4>
- Harmon, R. S., Throckmorton, C. S., Hark, R. R., Gottfried, J. L., Wörner, G., Harpp, K. & Collins, L., 2018. Discriminating volcanic centers with handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). <https://doi.org/10.1016/j.jas.2018.07.009> s.113-115.
- Hartikainen, H., 2009. Maaperän reaktiot. Teoksessa: Peltomaa, R., Vakkilainen, P., Äijö, H., Paasonen-Kivekäs, M. (toim.), Maan vesi- ja ravinnetalous: ojitus, kastelu ja ympäristö. Salaojayhdistys, Helsinki. 452 s.
- Haschke, M., Flock, J. & Haller, M., 2021. X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications. Wiley-VCH. ePDF ISBN: 978-3-527-81660-6. 453 sivua.
- Hatakka, T., Nuottimäki, K., Sarala, P., Taivalkoski, & Tarvainen, T., 2016. Kenttä-XRF-vertailututkimus. Geologian tutkimuskeskus, raportti 97/2015, 135 sivua.
- <https://sciaps.com/libs-handheld-laser-analyzers/z-200/> LIBS-analysointilaitteisto Z-200. Vierailtu 4.1.2023
- <https://sciaps.com/libs-handheld-laser-analyzers/z-300/> LIBS-analysointilaitteisto Z-300. Vierailtu 4.1.2023.
- <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/epsilon-range/epsilon1>. XRF-laite Epsilon 1. Vierailtu 9.1.2023.
- <https://www.qnde.ca/wp-content/uploads/2017/02/Olympus-Vanta-Series-M-L-C-Element-2022-02-14.pdf> XRF, Olympus Vanta –Series. Vierailtu 10.1.2023.
- [https://www.sciaps.com/wp-content/uploads/2016/02/SciAps-Z-Series\\_Spec-Sheet.pdf](https://www.sciaps.com/wp-content/uploads/2016/02/SciAps-Z-Series_Spec-Sheet.pdf) Z-series Specifications. Vierailtu 10.1.2023.
- Isotalo, T., Kuusiniemi, R., Loukola, E. & Rönkä, E., 1982. Maaperän rakenteesta ja maastotutkimusmenetelmistä. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/155207>

Johansson, P., Räisänen, J. & Väisänen, U., 2005. Tyrnävän kartta-alueen maaperä 2005. Geologian tutkimuskeskus. [https://tupa.gtk.fi/kartta/maaperakartta20/mps\\_342106.pdf](https://tupa.gtk.fi/kartta/maaperakartta20/mps_342106.pdf) , vierailtu 10.4.2023.

Kalnicky, D. J. & Singhvi, R., 2001. Field Portable XRF analysis of environmental samples. Elsevier. s. 1-30. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00330-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00330-7)

Kivinen, E., 1938. Über die Eigenschaften der Gyttjaböden. Bodenkunde und Pflanzenernährung 9/10, 122–134.

Kukkonen, I., Sarapää, O. & Heino, T., 1985. Geologiaa geofysikoille. Teoksessa: Puustinen, K. (toim.), Mustaliuskeiden synty, koostumus ja esiintyminen. Tutkimusraportti 69, s. 70–83.

Lemière, B., 2018. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. Journal of Geochemical Exploration 188, 350-363

Mäkinen, K., 2001. Oulunsalon kartta-alueen maaperä. Geologian tutkimuskeskus. [https://tupa.gtk.fi/kartta/maaperakartta20/mps\\_244408.pdf](https://tupa.gtk.fi/kartta/maaperakartta20/mps_244408.pdf) , vierailtu 10.4.2023.

Martinkauppi, A., Piipponen, K., Huusko A., Heinonen, S. & Lahti, I., 2021. Geotermisen energian hyödyntämismahdollisuuksien arviointi Muhos-muodostuman ja Muhoksen Kirkkosaaren alueilla. Geologian tutkimuskeskus, tutkimustyöraportti 46/2021. 47 s. [https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/46\\_2021.pdf](https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/46_2021.pdf)

Olympus, 2022. Olympus Vanta X-Ray Fluorescence Analyser User's Manual, <https://www.olympus-ims.com/en/user-manuals/#!dOpen=%2Fen%2Fdownloads%2Fdetail%2F%3F0%5Bdownloads%5D%5Bid%5D%3D276827047>. Vierailtu ja ladattu 10.1.2023.

Parsons, C., Grabulosa, E. M., Pili, E., Floor, G. H., Roman-Ross., G. & Charlet, L., 2013. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. Journal of Hazardous Materials 262, 1213–1222.

Purokoski, P., 1959. Rannikkoseudun rikkipitoisista maista. Referat: Über die schwefelhaltigen Böden an der Küste Finnlands. *Agrogeologia julkaisuja* 74, 27 s.

Puustinen, M., Merilä, E., Palko, J. & Seuna, P., 1994. Kuivatustila, viljelykäytäntö ja vesistökuormitukseen vaikuttavat ominaisuudet Suomen pelloilla. National Board of Waters and Environment. Summary: Drainage level, cultivation practices and factors affecting load on waterways in Finnish farmland. Research report A 198, 319 s.

Rumsby, A. & Delamore, K., 2013. Analysis of Soil Samples Using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). Pattle Delamore Partners LTD.

Saarnisto, M., Sallasmaa, O. & Kutvonen, H., 2020. Itämeren kehitys. Geologian tutkimuskeskus. [https://www.ostersjon.fi/fiFI/Luonto\\_ja\\_sen\\_muutos/Ainutlaatuinen\\_Ita\\_meri/Kuinka\\_Itameri\\_on\\_kehittynyt](https://www.ostersjon.fi/fiFI/Luonto_ja_sen_muutos/Ainutlaatuinen_Ita_meri/Kuinka_Itameri_on_kehittynyt) Vierailtu 11.1.2023.

Sarala, P., 2013. Portable XRF methods in till geochemical exploration – examples from Finland. Teoksessa: Jonsson, E. ym. (Toim.), Proceedings of the 12th Biennial SGA Meeting, 12-15 August 2013, Uppsala, Sweden. 437-439.

Sarala, P., Taivalkoski, A. & Valkama, J., 2015. Portable XRF – Advanced on-site analysis method in till geochemical exploration. Geological Survey of Finland, Special Paper 57, 63-86.

Sarala, P., 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry. *Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis* 16, 181-192. doi:10.1144/geochem2012-162

Schlotz, R. & Uhlig, S., 2006. Introduction to x-ray fluorescence. <https://cupdf.com/document/introduction-to-x-ray-fluorescence-xrf.html?page=1> (vierailtu 15.6.2023)

Sullivan, L., Ward, N., Toppler, N. & Lancaster, G., 2018. National Acid Sulfate Soils guidance: National acid sulfate soils sampling and identification methods manual, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra ACT. CC BY 4.0.

Thakur, S. N. & Singh, J. P., 2020. Fundamentals of LIBS and recent developments. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition) 3-22 s.

Vuori, K. M., & Saarinen, T. 2010. Happamien sulfaattimaiden ympäristöriskien vähentäminen: vesistövaikutukset ja sopeutumiskeinoja ilmastonmuutokseen CATERMASS Life+ -hankkeessa vuosina 2010–2012. Suomen maataloustieteellisen seuran tiedote nr. 26.

Wainner, T., Harmon, R. S., Miziolek, A. W., McNesby, K. L. & French, P. D., 2001. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments.

Ylijoki-Laine, J., Rustad, I., Syrjä, J.J. & Walhström, M., 2002. Suitability of XRF-methods on on-site testing of waste materials. Nordtest. Report TR 545. 1-48 s.



# LIITTEET

## Liite 1. Geologian tutkimuskeskuksen ICP-OES analyysitulokset

DNA-tunnus	Näyteyhteisö	Maajäli	pH	pH	S(tot)	x-koordinaatti	y-koordinaatti	Suoriteen kuvaus		Määräytettyjen elementtien ICP-OES-tulokset													
								Suorite	Parametri	Määritysraja	Yksikkö	mg/kg	mg/kg	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
44.3	OK_HAH1-2020-44.3	0.4-0.6	He	3.6	3.5	6140	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-44.3	<1	149000	6.6	97	13	0.41	4660	<1	4660	<1	4660	<1	50	1
44.4	OK_HAH1-2020-44.4	0.6-0.8	He	3.5	3.4	4620	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-44.4	<1	115000	7.4	9	0.41	3680	<1	3680	<1	3680	<1	50	1	
44.9	OK_HAH1-2020-44.9	1.45-1.65	He	5.1	3.1	12900	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-44.9	<1	21600	8.9	14	136	<1	5960	<1	5960	<1	50	1		
44.11	OK_HAH1-2020-44.11	1.85-2.0	He	7.1	3.2	8030	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-44.11	<1	16300	9.3	121	15	0.29	5240	<1	5240	<1	50	1		
45.3	OK_HAH1-2020-45.3	0.4-0.6	He	4.1	3.8	1430	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-45.3	<1	14800	9.1	8	95	0.16	4490	<1	4490	<1	50	1		
45.4	OK_HAH1-2020-45.4	0.6-0.8	He	3.9	3.5	2000	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-45.4	<1	16600	6.7	11	103	0.28	6090	<1	6090	<1	50	1		
45.6	OK_HAH1-2020-45.6	0.9-1.0	SHs	5.6	3.2	4750	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-45.6	<1	16600	6.7	11	103	0.17	6090	<1	6090	<1	50	1		
45.9	OK_HAH1-2020-45.9	1.45-1.65	SHs	6.9	3.3	5990	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-45.9	<1	117000	5.1	10	5.1	4.760	4240	<1	4240	<1	50	1		
45.11	OK_HAH1-2020-45.11	1.85-2.0	SHs	7.4	3.3	4940	4280766751	7193054916	OK_HAH1-2020-45.11	<1	119000	6.2	11	11	0.52	4240	<1	4240	<1	50	1		
51.1	OK_HAH1-2020-51.3	0.4-0.6	HHT	3.6	3.6	2310	422380	7190558	OK_HAH1-2020-51.3	<1	9600	<5	9	8	0.43	5530	<1	5530	<1	50	1		
51.2	OK_HAH1-2020-51.6	0.8-1.0	He	6.3	2.6	3640	422380	7190558	OK_HAH1-2020-51.6	<1	101000	<5	8	62	0.35	5310	<1	5310	<1	50	1		
51.3	OK_HAH1-2020-51.8	1.2-1.4	He	7.7	2.2	5700	422380	7190558	OK_HAH1-2020-51.8	<1	9600	<5	9	58	0.35	5310	<1	5310	<1	50	1		
52.1	OK_HAH1-2020-52.5	0.6-0.8	HHT	3.8	3.7	245	421321	7189289	OK_HAH1-2020-52.5	<1	4000	<5	5	25	0.2	3480	<1	3480	<1	50	1		
52.2	OK_HAH1-2020-52.8	1.2-1.4	HHT	5.7	2.6	1610	421321	7189289	OK_HAH1-2020-52.8	<1	6720	<5	5	47	0.26	5530	<1	5530	<1	50	1		
52.3	OK_HAH1-2020-52.12	2.0-2.2	SHHT	7.1	3	1460	421321	7189289	OK_HAH1-2020-52.12	<1	6610	<5	5	45	0.28	5080	<1	5080	<1	50	1		
53.1	OK_HAH1-2020-53.4	0.6-0.8	HHT	6.3	3.3	1600	430142	7202299	OK_HAH1-2020-53.4	<1	9170	<5	8	74	0.33	5130	<1	5130	<1	50	1		
53.2	OK_HAH1-2020-53.7	1.25-1.4	HHT	5.4	5.1	182	430142	7202299	OK_HAH1-2020-53.7	<1	8650	<5	7	67	0.38	4440	<1	4440	<1	50	1		
53.3	OK_HAH1-2020-53.11	1.8-2.0	HHT	7.2	3.1	1805	430142	7202299	OK_HAH1-2020-53.11	<1	10500	<5	8	83	0.43	5000	<1	5000	<1	50	1		
57.1	OK_HAH1-2020-57.5	0.6-0.75	HHT	4.1	3.5	350	414032	7197428	OK_HAH1-2020-57.5	<1	4830	<5	5	58	0.2	3110	<1	3110	<1	50	1		
57.2	OK_HAH1-2020-57.7	1.0-1.2	HHT	5	2.3	2190	414032	7197428	OK_HAH1-2020-57.7	<1	7130	<5	5	58	0.2	5840	<1	5840	<1	50	1		
57.3	OK_HAH1-2020-57.9	1.4-1.6	HHT	6.4	2.7	4370	414032	7197428	OK_HAH1-2020-57.9	<1	6780	<5	5	46	0.23	4740	<1	4740	<1	50	1		
58.1	OK_HAH1-2020-58.5	0.6-0.8	HK	3.6	3.5	144	410335	7197006	OK_HAH1-2020-58.5	<1	4050	<5	5	41	0.2	3910	<1	3910	<1	50	1		
58.2	OK_HAH1-2020-58.8	1.0-1.2	Sa	5.9	2.6	14500	410335	7197006	OK_HAH1-2020-58.8	<1	19400	7.9	11	134	0.96	5570	<1	5570	<1	50	1		
58.3	OK_HAH1-2020-58.12	1.8-2.0	SHs	7.1	3.8	2615	410335	7197006	OK_HAH1-2020-58.12	<1	31300	12.1	15	207	1.37	5730	<1	5730	<1	50	1		
67.1	OK_HAH1-2020-67.4	0.5-0.75	HHT	6.7	6.4	58	38935	7196882	OK_HAH1-2020-67.4	<1	3570	<5	5	46	0.2	240	<1	240	<1	50	1		
67.2	OK_HAH1-2020-67.8	1.2-1.4	HHT	6.7	2.9	913	38935	7196882	OK_HAH1-2020-67.8	<1	5530	<5	5	47	0.2	5890	<1	5890	<1	50	1		
67.3	OK_HAH1-2020-67.11	1.8-2.0	HHT	7.9	2.5	1070	38935	7196882	OK_HAH1-2020-67.11	<1	5250	<5	5	45	0.2	4970	<1	4970	<1	50	1		
68.1	OK_HAH1-2020-68.5	0.7-0.95	HK	7	6.6	53	393394	7195917	OK_HAH1-2020-68.5	<1	3090	<5	5	36	0.2	1160	<1	1160	<1	50	1		
68.2	OK_HAH1-2020-68.7	1.2-1.4	SHK	6.5	2.9	552	393394	7195917	OK_HAH1-2020-68.7	<1	4880	<5	5	46	0.2	5170	<1	5170	<1	50	1		
68.3	OK_HAH1-2020-68.13	2.2-2.4	HHT	8.2	3	432	393394	7195917	OK_HAH1-2020-68.13	<1	3720	<5	5	33	0.2	4330	<1	4330	<1	50	1		
69.1	OK_HAH1-2020-69.5	1.05-1.2	He	3.9	3	4030	435085	7187077	OK_HAH1-2020-69.5	<1	14100	7.8	10	95	0.44	5240	<1	5240	<1	50	1		
69.2	OK_HAH1-2020-69.7	1.3-1.4	SHs	6.2	2.6	8170	435085	7187077	OK_HAH1-2020-69.7	<1	15100	8.8	14	106	0.69	5750	<1	5750	<1	50	1		
69.3	OK_HAH1-2020-69.9	1.6-1.8	SHs	7	2.8	6920	435085	7187077	OK_HAH1-2020-69.9	<1	15100	7.8	15	89	0.6	5980	<1	5980	<1	50	1		
72.2	OK_HAH1-2020-72.9	1.5-1.7	He	6	3.2	9060	430335	7183842	OK_HAH1-2020-72.9	<1	12300	7.7	8	71	0.57	4700	<1	4700	<1	50	1		
72.3	OK_HAH1-2020-72.12	2.0-2.2	SHs	7.3	3.3	11000	430335	7183842	OK_HAH1-2020-72.12	<1	16800	8.8	14	106	0.71	5950	<1	5950	<1	50	1		
78.1	OK_HAH1-2020-78.5	0.8-1.0	HHT	4.5	3.8	459	427303	7186020	OK_HAH1-2020-78.5	<1	8870	<5	7	79	0.27	6070	<1	6070	<1	50	1		
78.2	OK_HAH1-2020-78.8	1.3-1.4	SHHT	6.4	3	1530	427303	7186020	OK_HAH1-2020-78.8	<1	9710	5	9	81	0.32	5780	<1	5780	<1	50	1		
78.3	OK_HAH1-2020-78.11	1.8-2.0	SHHT	7	3.1	1820	427303	7186020	OK_HAH1-2020-78.11	<1	8730	5.9	9	61	0.27	4550	<1	4550	<1	50	1		
89.1	OK_HAH1-2020-89.6	0.85-1.0	HK	6.5	5.1	85	396755	7214162	OK_HAH1-2020-89.6	<1	3340	5.3	5	41	0.2	220	<1	220	<1	50	1		
89.2	OK_HAH1-2020-89.9	1.2-1.4	SHHT	7.6	3.1	434	396755	7214162	OK_HAH1-2020-89.9	<1	4100	<5	5	44	0.2	2830	<1	2830	<1	50	1		
89.3	OK_HAH1-2020-89.12	1.8-2.2	SHHT	8.5	2.8	669	396755	7214162	OK_HAH1-2020-89.12	<1	3240	<5	5	27	0.2	2400	<1	2400	<1	50	1		

511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)	511P *(Kuopio)
Co *	Cr *	Cu *	Fe *	K *	La *	Li *	Mg *	Mn *	Mo *	Na *		
mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
5,5	42,8	16,9	34500	5190	31,4	17,1	6850	25,4	1,3	1740		
4,5	37,5	14	27900	4020	27,1	13,4	5220	21,0	1,5	1190		
16,1	50,5	23,7	35200	5660	32,9	32,9	9220	67,1	2,4	1310		
10,6	44,3	21,3	33700	4920	30,8	24,2	8620	74,2	4,2	1580		
10,8	43,8	21,2	29500	4280	29,5	20,5	6920	38,8	2,1	992		
17,5	44,9	22,5	30200	4470	26,8	24,7	7940	56,5	2,4	896		
10,8	43,7	18,1	30700	4600	26,7	19,6	8110	32,3	<1	1390		
8,9	38	16,8	25300	3370	20,7	14,4	6560	29,7	<1	1130		
8,7	37,1	17,3	26500	3380	23,1	16,5	7020	31,3	<1	1410		
4,6	29,2	9,6	20600	3120	20,4	10,5	4900	19,7	<1	1380		
5,8	27,6	10,8	19900	2550	20,3	11,9	5270	26,8	<1	1500		
6,9	28,5	10,4	19700	2710	20,3	11,6	5270	26,1	<1	1500		
1,9	15,6	4,2	7410	1000	14,5	3,1	2070	10,2	<1	650		
4,7	20,3	5,2	15400	1740	16,4	5,9	3370	17,7	<1	1300		
4,1	19,9	5,8	14900	1830	16,3	5,6	3660	17,7	<1	1310		
4	28,1	9,3	17100	2510	18	8	4570	18,5	<1	1180		
5,8	25,8	9,3	16200	2260	16,9	9	4630	19,6	<1	916		
6,9	31,7	12,5	21500	2840	19,9	12,9	5730	25,8	<1	1110		
1,5	12,8	4,2	12100	1730	10,5	1,4	1590	13,0	<1	1340		
4,5	19,6	5,9	15100	1840	16,3	3,7	2940	19,9	<1	1530		
4,3	20,8	6,7	15800	1820	16,1	7,8	3610	19,1	<1	1040		
1,8	17,8	2,8	15200	1010	14,8	1,7	1840	19,0	<1	954		
10,9	47,5	23,1	39400	6030	33,2	26,8	9050	81,7	5,5	939		
15,5	66,1	40,1	47900	9920	44,2	44,8	14100	63,0	<1	1150		
1,5	8,9	3,4	8190	1190	8	2,6	1170	9,1	<1	942		
3,5	17,5	3,5	13800	1420	17,4	3,4	2520	18,0	<1	1200		
2,9	15,7	3,5	11500	1370	13,9	3,6	2400	15,4	<1	1160		
1,9	7,4	3	8650	1080	9	3,1	1150	8,3	<1	614		
2,6	18,3	3,1	15300	1330	17,4	3	2200	18,7	<1	1120		
2,1	16,9	8,8	10700	899	14,6	2,3	1870	13,4	<1	815		
5,8	37,4	16,6	31400	4800	23,4	15,7	5540	25,7	1,2	1320		
9,1	38,1	16,6	29500	4320	29,6	20,4	7050	44,1	<1	1290		
8,9	38,8	17,1	29300	4400	28,5	21	7440	43,8	1	1420		
5,2	41,9	17,4	29100	5030	22,1	16,9	6150	24,7	1,3	1090		
9,8	35,8	16,7	23800	3510	29,1	17,9	6450	46,7	1,4	781		
10,6	42,5	20	31800	4930	31,2	25,4	8110	57,8	2,4	1510		
4,2	25	5,8	16900	2430	18,1	7,1	4000	19,5	<1	1380		
5,5	25,4	6,8	17900	2730	18,4	9	4560	21,8	<1	1510		
6	25,1	8,1	17600	2360	17,9	11,1	4700	20,6	<1	1200		
1,4	7,9	4,1	6490	1090	7,3	2,1	1210	10,3	<1	831		
2,2	10,5	3,9	9640	1270	9,6	2,8	1650	11,5	<1	906		
2	12,4	5,4	8280	809	9,6	2,7	1680	8,9	<1	453		

511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)	511P * (Kuopio)		
Ni *	P *	Pb *	S *	Si *	Sc *	Sr *	Ti *	Ta *	Tb *	V *	Y *	Zn *	Zr *	As *	Br *	Cd *	Co *	Cu *	Hg *	Mn *	
mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
15.6	812	8.3	6140	<20	6.25	36.8	<10	<10	2050	50.6	10.6	41									
15.2	728	7	4600	<20	5.47	24.9	<10	<10	1700	45.4	9.8	37									
37	850	9.3	12900	<20	7.23	28.4	<10	<10	2190	59.2	21.3	81									
26.8	752	7.8	13900	<20	6.38	29	<10	<10	1830	52.9	17.2	68									
26.4	716	7.1	8030	<20	6.04	24.3	<10	<10	1820	52	14.3	57									
36	722	7.5	11800	<20	6.31	22	<10	<10	1840	54.6	17.7	91									
22.8	756	6.1	4750	<20	6	30.2	<10	<10	2000	53.5	15.7	55									
53.3	655	5.1	5290	<20	4.7	24.7	<10	<10	1540	42.5	12.5	45									
21.5	829	5.7	4940	<20	4.72	25.4	<10	<10	1400	44.6	13	49									
10.9	723	<20	2310	<20	4.38	34.4	<10	<10	1700	37.2	11.5	28									
13.7	702	<20	3640	<20	4.45	24.2	<10	<10	1670	37.7	13	31									
13	737	<20	5700	<20	4.32	24	<10	<10	1620	37.1	12.8	32									
6.8	492	<20	245	<20	2.44	12.7	<10	<10	1150	18.4	9	12									
8	634	5.2	1610	<20	3.55	22.4	<10	<10	1540	28.4	11	21									
8.3	618	<20	1460	<20	3.43	21.4	<10	<10	1480	28.3	10.6	20									
10.2	637	<20	182	<20	4.13	22.9	<10	<10	1610	36	11.2	25									
13.2	603	<20	1600	<20	3.73	18.1	<10	<10	1290	34.3	10.1	27									
15.2	667	5.5	1820	<20	4.43	22.3	<10	<10	1540	40.4	11.6	34									
3	368	<20	350	<20	2.18	22.9	<10	<10	890	16.7	5.4	7									
7.4	623	<20	2190	<20	3.57	26.5	<10	<10	1630	27.7	11.9	16									
8.4	626	<20	4370	<20	3.37	19.6	<10	<10	1370	28.6	10.6	21									
3.5	266	<20	144	<20	2.58	18.1	<10	<10	1370	28.3	8.2	9									
26.3	747	11.1	14500	<20	7.18	32.6	<10	<10	2110	57.2	19.1	72									
40.6	1050	14.6	2610	<20	10.3	41.9	14	<10	2650	80.2	22.2	115									
2.7	195	<20	58	<20	1.46	16.6	<10	<10	547	11.1	4.1	6									
5.7	655	<20	913	<20	3.45	24.1	<10	<10	1670	27.6	11.5	12									
6.2	550	<20	1070	<20	2.98	21.5	<10	<10	1350	23.4	9.7	12									
3.9	236	<20	53	<20	1.14	13.5	<10	<10	433	10.5	4.1	9									
5.3	524	5	552	<20	3.19	22.6	<10	<10	1610	29.3	10.6	11									
8.6	532	<20	432	<20	2.41	17	<10	<10	1200	22.3	8.8	13									
13.8	812	7.3	4030	<20	6.16	41.4	<10	<10	1500	48.7	12.4	33									
19.8	744	8.1	8170	<20	6.08	29.9	<10	<10	1840	47	17.6	54									
21.3	780	9	6920	<20	6.18	33.9	<10	<10	1500	47.8	16.7	53									
14.1	779	8.7	1420	<20	7.01	29.6	<10	<10	2080	49.7	13.1	43									
22.8	751	7.2	9060	<20	5.16	21.5	<10	<10	1620	42.4	17.3	58									
23	805	7.9	11000	<20	6.68	33.1	<10	<10	1930	52.5	18	62									
9.4	728	<20	459	<20	4.46	26.7	<10	<10	1850	34	12.5	20									
11.3	713	5.2	1530	<20	4.6	28.1	<10	<10	1710	35.4	12.6	25									
13	714	5.4	1820	<20	4.02	19.9	<10	<10	1340	32.9	11	27									
3.1	68	<20	85	<20	1.61	15.6	<10	<10	577	9.2	4.2	6									
5.1	247	<20	434	<20	1.83	17.6	<10	<10	759	15.1	5.4	10									
6.8	323	<20	669	<20	1.57	11.8	<10	<10	677	15.1	5.2	13									

## Liite 2. Rikkipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna

	Näytetunnus	LIBS Z-300 18.11.2022	GTKXRF 21.04.2022	OMSXRF 7.2.2023	Epsilon1 GTK 22.4.2022
1	GK_HAH1-2020-44.3	1477 ppm	8679	10762	8910
2	GK_HAH1-2020-44.4	2835 ppm	7720	7842	7450
3	GK_HAH1-2020-44.9	8343 ppm	14822	18903	14390
4	GK_HAH1-2020-44.11	5235 ppm	17198	23924	17030
5	GK_HAH1-2020-45.3	5508 ppm	881	0	1910
6	GK_HAH1-2020-45.4	5254 ppm	1569	1029	2780
7	GK_HAH1-2020-45.6	4721 ppm	3574	4921	5020
8	GK_HAH1-2020-45.9	3987 ppm	7230	8305	7850
9	GK_HAH1-2020-45.11	4845 ppm	7748	7503	6840
10	GK_HAH1-2020-51.3	5255 ppm	4085	1105	3640
11	GK_HAH1-2020-51.6	3629 ppm	4432	4483	4840
12	GK_HAH1-2020-51.8	13063 ppm	4740	9113	6740
13	GK_HAH1-2020-52.5	3871 ppm	283	0	970
14	GK_HAH1-2020-52.8	1778 ppm	2650	0	2450
15	GK_HAH1-2020-52.12	2096 ppm	1210	0	2480
16	GK_HAH1-2020-53.4	2499 ppm	311	0	540
17	GK_HAH1-2020-53.7	3538 ppm	1647	215	2980
18	GK_HAH1-2020-53.11	3416 ppm	2918	0	2910
19	GK_HAH1-2020-57.5	3593 ppm	567	0	760
20	GK_HAH1-2020-57.7	3107 ppm	3575	110	3290
21	GK_HAH1-2020-57.9	2966 ppm	7004	6371	7060
22	GK_HAH1-2020-58.5	1330 ppm		0	440
23	GK_HAH1-2020-58.8	17750 ppm	15347	21102	16080
24	GK_HAH1-2020-58.12	4331 ppm	3064	262	3120
25	GK_HAH1-2020-67.4	3848 ppm	0	0	300
26	GK_HAH1-2020-67.8	1270 ppm		0	0
27	GK_HAH1-2020-67.11	2256 ppm	1026	0	1650
28	GK_HAH1-2020-68.5	1579 ppm	0	0	330
29	GK_HAH1-2020-68.7	1795 ppm	452	0	890
30	GK_HAH1-2020-68.13	3124 ppm	826	0	980
31	GK_HAH1-2020-69.5	3787 ppm	6626	5305	6120
32	GK_HAH1-2020-69.7	9102 ppm	11917	12641	10470
33	GK_HAH1-2020-69.9	8925 ppm	9082	11331	8200
34	GK_HAH1-2020-72.6	3568 ppm	2578	0	2540
35	GK_HAH1-2020-72.9	16415 ppm	12812	14461	11100
36	GK_HAH1-2020-72.12	15159 ppm	14150	16570	12570
37	GK_HAH1-2020-78.5	3356 ppm	877	0	1120
38	GK_HAH1-2020-78.8	3152 ppm	2601	0	2480
39	GK_HAH1-2020-78.11	2860 ppm	3566	119	3190
40	GK_HAH1-2020-89.6	1159 ppm	90	0	500
41	GK_HAH1-2020-89.9	1804 ppm	735	0	850

### Liite 3. Kobolttipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna

	Näytetunnus	GTKXRF	Epsilon1 GTKXRF	OMSXRF	LIBSGTK	Kobolttilaboriotulokset
1	44,3	133	360	58	18	5,5
2	44,4	130	340	54	17	4,5
3	44,9	136	360	78	0	16,1
4	44,11	130	380	71	18	10,6
5	45,3	0	270	64	0	10,8
6	45,4	0	300	78	0	17,5
7	45,6	11	330	32	0	10,8
8	45,9	88	300	66	0	8,9
9	45,11	118	340	42	0	8,7
10	51,3	118	250	34	0	4,6
11	51,6	31	240	33	0	6,9
12	51,8	0	240	54	0	5,8
13	52,5	14	180	62	0	1,9
14	52,8	75	210	36	0	4,7
15	52,12	89	210	75	0	4,1
16	53,4	93	220	44	0	4
17	53,7	0	220	14	0	5,8
18	53,11	92	250	29	0	6,9
19	57,5	54	150	12	0	1,5
20	57,7	94	190	0	0	4,5
21	57,9	58	220	25	0	4,3
22	58,5	0	200	20	0	1,8
23	58,8	135	390	33	16	10,9
24	58,12	0	450	93	17	15,5
25	67,4	0	90	11	0	1,5
26	67,8	8	160	0	0	3,5
27	68,13	88	180	42	0	2,1
28	69,5	118	350	28	0	5,8
29	69,7	132	330	31	0	9,1
30	69,9	126	330	31	0	8,9
31	72,6	124	330	45	0	5,2
32	72,9	107	300	44	0	9,8
33	72,12	119	360	24	0	10,6
34	78,5	111	240	31	0	4,2
35	78,8	110	250	14	0	5,5
36	78,11	91	240	23	0	6
37	89,6	43	130	12	0	1,4
38	89,9	21	140	13	0	2,2

#### Liite 4. Kuparipitoisuudet eri analysaattoreilla analysoituna

	Näytetunnus	GTKXRF	Epsilon1 GTKXRF	OMSXRF	LIBSGTK	Kuparilaboriotulokset
1	44,3	20,00	30,00	29,00	0,00	16,90
2	44,4	25,00	30,00	31,00	0,00	14,00
3	44,9	33,00	40,00	24,00	36,00	23,70
4	44,11	31,00	40,00	41,00	0,00	21,30
5	45,3	0,00	30,00	34,00	0,00	21,20
6	45,4	0,00	30,00	62,00	0,00	22,50
7	45,6	5,00	40,00	6,00	0,00	18,10
8	45,9	21,00	70,00	24,00	0,00	16,8
9	45,11	30,00	30,00	18,00	0,00	17,30
10	51,3	18,00	20,00	38,00	35,00	9,60
11	51,6	6,00	20,00	19,00	0,00	10,40
12	51,8	0,00	20,00	19,00	0,00	10,80
13	52,5	0,00	10,00	27,00	0,00	4,20
14	52,8	10,00	10,00	3,00	0,00	5,20
15	52,12	0,00	20,00	17,00	0,00	5,80
16	53,4	16,00	20,00	4,00	32,00	9,30
17	53,7	0,00	20,00	13,00	0,00	9,30
18	53,11	20,00	20,00	32,00	0,00	12,50
19	57,5	10,00	10,00	0,00	0,00	4,20
20	57,7	15,00	20,00	0,00	0,00	5,90
21	57,9	12,00	20,00	0,00	0,00	6,70
22	58,5	0,00	10,00	4,00	0,00	2,80
23	58,8	27,00	40,00	20,00	36,00	23,10
24	58,12	48,00	50,00	32,00	36,00	40,10
25	67,4	0,00	0,00	4,00	0,00	3,40
26	67,8	0,00	0,00	0,00	0,00	3,50
27	68,13	16,00	20,00	0,00	0,00	8,80
28	69,5	28,00	30,00	16,00	0,00	16,60
29	69,7	28,00	30,00	18,00	35,00	16,60
30	69,9	31,00	30,00	15,00	36,00	17,10
31	72,6	29,00	40,00	17,00	0,00	17,40
32	72,9	30,00	30,00	17,00	36,00	16,70
33	72,12	31,00	40,00	21,00	0,00	20,00
34	78,5	19,00	20,00	4,00	0,00	5,80
35	78,8	17,00	10,00	0,00	0,00	6,80
36	78,11	20,00	20,00	11,00	0,00	8,10
37	89,6	9,00	10,00	0,00	0,00	4,10
38	89,9	9,00	10,00	0,00	0,00	3,90

## Liite 5. Nikkelipitoisuudet eri analysointilaitteilla analysoituna

	Näytetunnus	GTKXRF	Epsilon1 GTKXRF	OMSXRF	LIBSGTK	Nikkelilaboratoriotulokset
1	44,3	22	50	5	0	15,6
2	44,4	30	50	21	39	15,2
3	44,9	55	60	13	31	37
4	44,11	40	60	28	26	26,8
5	45,3	0	40	6	33	26,4
6	45,4	2	40	21	0	36
7	45,6	10	50	14	28	22,8
8	45,9	62	80	21	0	53,3
9	45,11	34	50	24	0	21,5
10	51,3	29	40	32	0	10,9
11	51,6	16	30	26	0	13,7
12	51,8	0	30	39	34	13
13	52,5	0	20	17	31	0
14	52,8	23	20	23	17	8
15	52,12	0	30	35	32	8,3
16	53,4	22	30	37	0	10,2
17	53,7	0	30	25	29	13,2
18	53,11	0	40	32	0	15,2
19	57,5	14	20	42	32	3
20	57,7	23	20	21	33	7,4
21	57,9	21	30	26	38	8,4
22	58,5	0	30	14	0	3,5
23	58,8	38	60	39	38	26,3
24	58,12	54	70	18	33	40,6
25	67,4	0	10	6	0	2,7
26	67,8	0	0	17	0	5,7
27	68,13	25	30	24	40	8,6
28	69,5	32	40	23	39	13,8
29	69,7	41	50	35	37	19,8
30	69,9	41	50	37	35	21,3
31	72,6	33	40	25	40	14,1
32	72,9	42	50	35	39	22,8
33	72,12	47	60	40	39	23
34	78,5	26	40	18	39	9,4
35	78,8	31	30	24	36	11,3
36	78,11	32	40	27	30	13
37	89,6	14	10	11	36	3,1
38	89,9	16	10	18	35	5,1