

Luonnon kiviaineksesta liukenevat alkuaineet

Samu Leppänen

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2023

Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

LEPPÄNEN, SAMU:
Luonnon kiviaineksesta liukenevat alkuaineet

Opinnäytetyö 41 sivua, joista liitteitä 4 sivua
Toukokuu 2023

Tämä opinnäytetyö oli kirjallisuuskatsaus, jonka tavoitteena oli luoda selkeä ja helppolukuinen kokonaisuus liukoisuustesteistä, testien taustasta sekä testien tuloksista. Tarkoituksena oli etsiä ja perehtyä Suomessa ja muualla Pohjoismaissa laadittuihin luonnon kiviaineksen liukoisuustutkimuksiin. Työ rajattiin näiden maiden alueille kallioperän samanlaatuisuuden vuoksi. Kallioperän eroavaisuuksista johtuen maapallon muissa osissa laaditut liukoisuustutkimukset tuloksineen eivät todennäköisesti olisi vertailukelpoisia Pohjoismaiden kivilajeista laadittujen liukoisuustutkimuksien kanssa. Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Tutkimuskeskus Terra, joka toimii Tampereen yliopistolla ja on keskittynyt infrarakenteiden tutkintaan ja opetustyöhön.

Työssä perehdyttiin Suomen kallioperään, kiviaineksiin sekä kallioperän alkuaineisiin. Kiviainestoitintaan liittyvää lainsäädäntöä käsitellään useista näkökulmista. Työssä perehdytään myös liukoisuustutkimuksien teoriaan, kuten kokonaispitoisuuden määrittämiseen ja erilaisiin eurooppalaisiin standardeihin, jotka käsittelevät liukoisuustestejä.

Käsitteisiin perehtymisen jälkeen alettiin tutkimaan erinäisiä tietokantoja mahdollisten liukoisuustutkimuksien löytämiseksi. Työssä onnistuttiin keräämään erilaisia rajauksen huomioonottavia liukoisuustutkimuksia. Tutkimuksien tuloksia saatiin taulukoitua ja käsiteltyä. Tutkimuksien löytäminen työn aiheen rajauksen kanssa osoittautui haastavaksi. Rajauksen sisällä pysyviä liukoisuustutkimuksia, raportteja tai julkaisuja voidaan olettaa olevan niukasti.

Asiasanat: liukoisuustesti, luonnon kiviaines, kaivannaisjäte

ABSTRACT

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

LEPPÄNEN, SAMU:
Dissolution of Elements from Natural Aggregates

Bachelor's thesis 41 pages, appendices 4 pages
May 2023

The purpose of this thesis was to search and obtain leaching tests from various databases and list their results in this document. The aim of this thesis was to create a clear and concise document containing and discussing the results of the leaching tests. These leaching tests had to have been done for certain type of rock material known as natural aggregate. The origins of the reports containing the leaching tests were limited to Finland and other Nordic countries, since the composition of bedrock varies greatly around the world. A different composition of the bedrock could have affected the results of the leaching tests and this way cause uncertainties when comparing the results with each other.

The thesis was done as a literature review for Research Centre Terra. The first parts of this thesis cover the topics of the composition of bedrock in Finland, the legislation related to mining and quarrying, and the theory of the leaching tests. The second part focuses on the reports and the results of the leaching tests described in them.

Searching and gathering the reports proved to be quite difficult, since there have been only few actual leaching tests carried out for natural aggregates in the Nordic countries. As only a small number of statistics and data exist from these leaching tests, it is recommended to perform more of them in the future in order to gather reliable information about leachability and dissolution of elements from these natural aggregates.

Key words: leaching test, natural aggregate, extractive waste

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	TYÖN TAUSTA JA TEORIAA	7
	2.1 Suomen kallioperä ja kivilajit	7
	2.2 Kiviainekset Suomessa	9
	2.3 Maa- ja kallioperän alkuaineista	10
	2.3.1 Pii Si	10
	2.3.2 Arseeni As	11
	2.3.3 Rikki S	11
	2.3.4 Rauta Fe.....	12
	2.4 Kiviaineksen ottamisen lupakäytännöt	12
	2.5 Kiviaineksen ottamisen ympäristövaikutukset	13
	2.6 Kaivannaisjäte ja siihen liittyvä lainsäädäntö	14
	2.7 Kokonaispitoisuuden määrittäminen	14
	2.8 Liukoisuustestit.....	15
	2.8.1 Läpivirtaustesti.....	16
	2.8.2 Yksi- ja kaksivaiheiset ravistelutestit.....	17
3	LIUKOISUUSTUTKIMUKSET	19
	3.1 Keski- ja Pohjois-Ruotsin luonnonkivinäytteet, 1999.....	19
	3.2 ASROCKS-hanke, 2014.....	21
	3.3 Lampinsaaren kaivos, 2015	22
4	TUTKIMUSTEN TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU.....	24
	4.1 Luulajan liukoisuustutkimuksien tulokset.....	24
	4.2 ASROCKS-hankkeen tulokset	27
	4.3 Lampinsaaren kaivoksen tulokset	30
5	POHDINTA	32
	LÄHTEET.....	34
	LIITTEET	38
	Liite 1. Luulajan liukoisuustutkimuksen näytelistä selitteineen. (Tossavainen et al. 1999).....	38
	Liite 2. Keski- ja Pohjois-Ruotsin tutkimuksen neljän ensimmäisen kiviainenäytteen kokonaispitoisuudet sekä liukoisuustestien tulokset yksikössä mg/kg. (Tossavainen et al. 1999)	39
	Liite 3. Keski- ja Pohjois-Ruotsin tutkimuksen loput kivi- sekä maa- ainenäytteiden kokonaispitoisuudet sekä liukoisuustestien tulokset yksikössä mg/kg. (Tossavainen et al 1999.)	40
	Liite 4. ASROCKS-hankkeen kiviainenäytteiden liukoisuudet, testit tehty standardin SFS-EN 12457-3 mukaisella ravistelutestillä. L/S 10.....	41

LYHENTEET JA TERMIT

GTK	Geologian tutkimuskeskus
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometry
L/S	Liquids/Solids – nesteen ja kiinteän aineen suhde

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö käsittelee luonnon kiviainekselle tehtyjä liukoisuustestejä sekä niiden tuloksia. Opinnäytetyön toimeksiantajana toimii Tutkimuskeskus Terra, joka sijaitsee Tampereen yliopistolla osana rakennetun ympäristön tiedekuntaa. Tutkimuskeskus Terra on infrarakenteisiin perehtynyt toimija, joka on keskittynyt tutkimaan ja opettamaan erilaisten infrarakenteiden suunnittelua, rakentamista ja ylläpitoa (Tutkimuskeskus Terra, n.d.).

Euroopan Unionin sisällä on keskusteltu, pitäisikö luonnon kiviainekselle ja siitä liukeneville yhdisteille säätää asetuksia tai direktiivejä, jotka asettaisivat rajoja näille liukoisuusarvoille. Tämä vaikuttaisi suoraan myös Suomessa toimiviin kivilouhosyrittäjiin sekä heidän asiakkaisiinsa. Tästä johtuen Tutkimuskeskus Terra tarvitsee kirjallisuuskatsauksen aiheesta.

Opinnäytetyön tavoitteena on luoda selkeä kokonaisuus liukoisuustestien taustasta sekä testien tuloksista. Työn tarkoituksena on kerätä ja yhdistää tietoa Pohjoismaissa sekä varsinkin Suomessa laadituista liukoisuustutkimuksista, esittää testien tuloksia helposti ymmärrettävässä muodossa sekä tarkastella testien tuloksia. Aihe rajataan käsittelemään Suomessa ja muissa Pohjoismaissa tehtyjä yksittäisiä luonnon kiviainekselle tehtyjä liukoisuustutkimuksia, koska kallioperän kemiallinen koostumus vaihtelee paljon eri osissa maapalloa. Pohjoismaista varsinkin Suomen ja Ruotsin kallioperien koostumukset ovat lähellä toisiaan, minkä vuoksi liukoisuustestien tuloksia voi verrata järkevämmiin keskenään.

2 TYÖN TAUSTA JA TEORIAA

2.1 Suomen kallioperä ja kivilajit

Suomen kallioperä on pitkälti peruskalliota, jonka ikä ajoittuu aina maan pohjois- ja itäosien 3 100 miljoonasta vuodesta etelä- ja keskiosien 1 540 miljoonaan vuoteen. Kallioperämme koostuu suurimmilta osin varhaisproterotsooisista kivilajeista, osin arkeeisista kivilajeista sekä pienistä rapakivigraniittialueista (kuvio 1). Eteläosissa sijaitsevat pienehköt rapakivigraniittialueet ovat maamme nuorinta kallioperää, joiden muodostumisen jälkeen muutosta on tapahtunut erittäin vähän. (Lehtinen et al. 1998.)

Pohjois- ja Itä-Suomessa, varsinkin nykyisen Kainuun alueella on Suomen vanhinta kallioperää. Näillä alueilla esiintyviä kivilajeja kutsutaan arkeeisiksi kivilajeiksi, sillä niiden ikä ylittää 2 500 miljoonan vuoden rajan. Gneissi on yksi arkeeisista kivilajeista, joka syntyy korkean lämpötilan ja paineen alla esimerkiksi mannerten törmätessä toisiinsa. Läntisen ja eteläisen Suomen kivilajisto kuuluu varhaisproterotsooisten (2 500–1 650 milj. vuotta) lajien alle, lukuunottamatta pieniä alueita, jotka koostuvat pääosin rapakivestä. Rapakivi luokitellaan keskiproterotsoosiin kivilajeihin (1 650–1 540 milj. vuotta). (Lehtinen et al. 1998.)

Geologian tutkimuskeskus GTK on luonut internetiin kaikille avoimen Maankamara-karttapalvelun. Palvelussa on interaktiivinen Suomen kartta, jonka päälle voi valita sivuvalikosta erilaisia tasoja mallintamaan esimerkiksi maamme kallioperän koostumusta Suomen eri osissa. Sivustolta näkee myös pohjavesi- ja luonnonsuojelualueet sekä maamme kiviainesvarannot. Maankamara-palvelua pääsee käyttämään vapaasti osoitteessa gtkdata.gtk.fi/maankamara/.

SUOMEN KALLIOPERÄ

Fanerotsooisia kiviä

Alle 540 milj. vuotta



Mesoproterotsooisia kiviä

1600–1000 milj. vuotta

Diabaasi

Hiekkakivi ja lietekivi

Rapakivigraniitti

Paleoproterotsooisia kiviä

2500–1600 milj. vuotta

Intrusiivisiä kiviä

Pintasyntyisiä kiviä

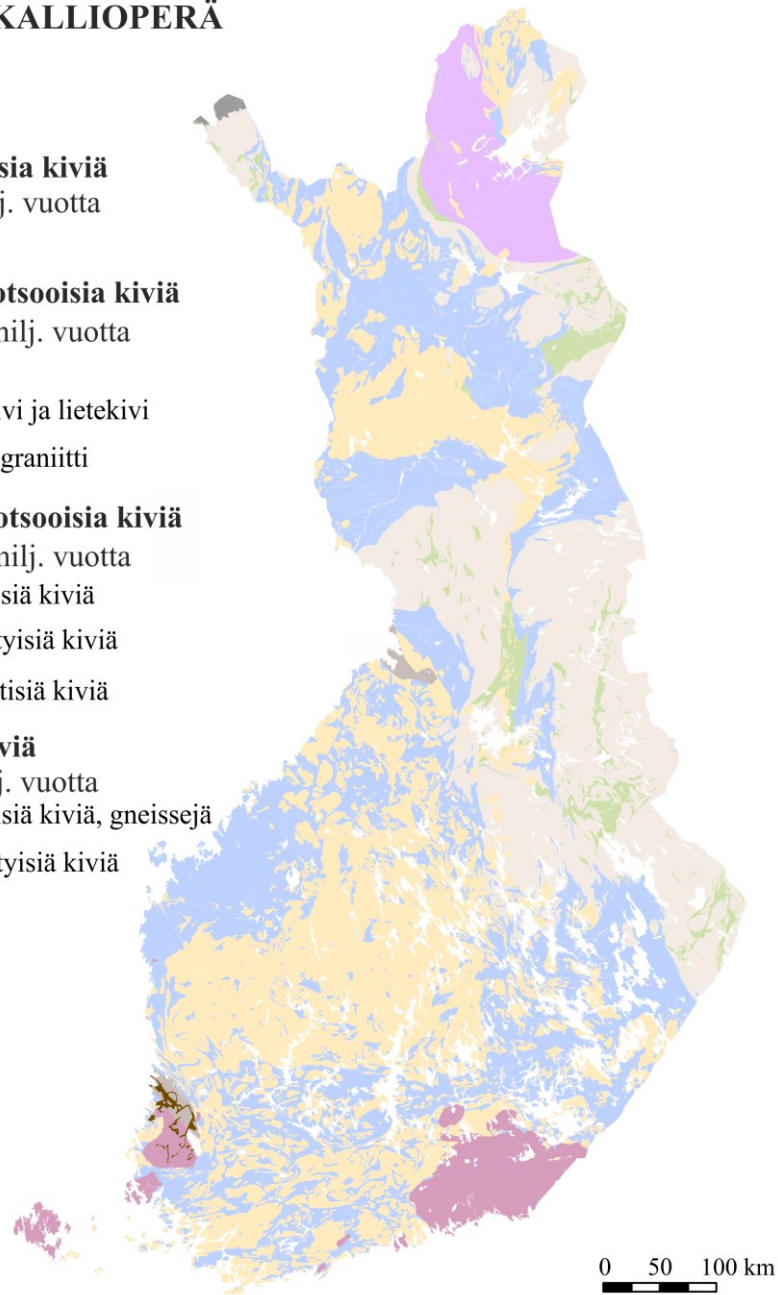
Granuliittisiä kiviä

Arkeisia kiviä

Yli 2500 milj. vuotta

Intrusiivisiä kiviä, gneissejä

Pintasyntyisiä kiviä



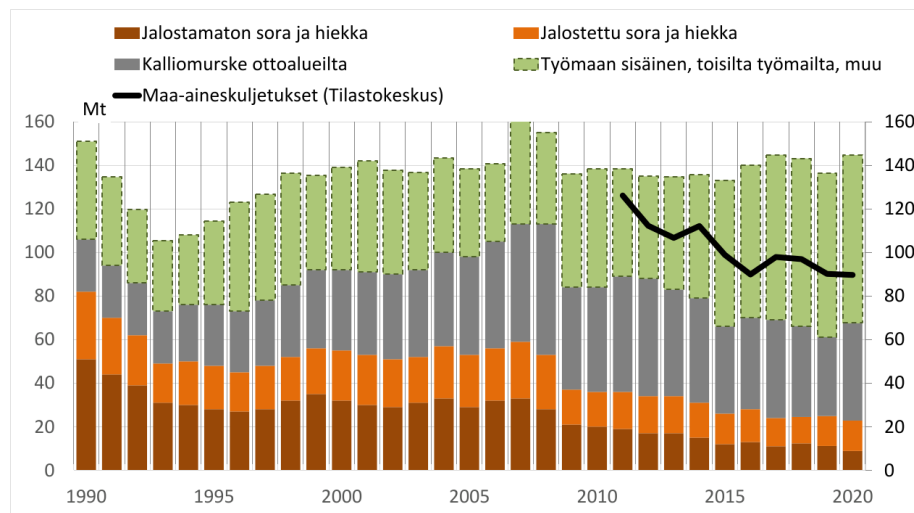
Sisältää Maanmittauslaitoksen Maastotietokannan 3/2013 aineistoa © MML ja HALTIK

KUVIO 1. Suomen kallioperän koostumus. (GTK n.d.)

2.2 Kiviainekset Suomessa

Kiviainekset ovat uusiutumaton luonnonvara, jota käytetään Suomessa vuosittain 120–140 miljoonaa tonnia (kuvio 2). Noin 60 % tästä saadaan erillisiltä ottamisalueilta, joiden täytyy olla maa-aineslain mukaisia. Loput 40 % saadaan kaikenlaisilta rakennustyömailta, esimerkkinä tietyömaat ja räjäytystyömaat. Esimerkkinä kiviaineksen ottoalueista voidaan pitää kaivoksia, joista voidaan louhia esimerkiksi kiveä rakennusmateriaaliksi tai muuhun tarkoitukseen, kuten raideseppelinä käyttöön tai tien päällystämiseen. Tällaista kiviainesta, jonka valmistamiseen on käytetty ainoastaan mekaanisia menetelmiä, kutsutaan luonnon kiviainekseksi. Kaivoistoiminnassa syntyy väistämättä myös sivukiveä eli kiviainesta, jota ei ole tarkoitus hyödyntää. Ympäristöominaisuuksiltaan haitaton sivukivi on kuitenkin kiertotalouden näkökulmasta tärkeä materiaali, sillä sitä voidaan eräissä tapauksissa käyttää samoihin tarkoituksiin kuin alueelta alun perin louhittua kiviainesta (SYKE 2023).

Kiviainesten kokonaiskäyttö



28 23.1.2023 © Rakennusteollisuus RT

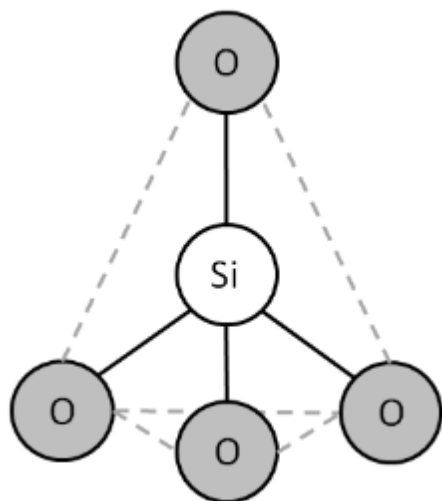
KUVIO 2. Kiviainesten kokonaiskäyttö Suomessa (Juha Laurila 2023)

2.3 Maa- ja kallioperän alkuaineista

Maankuoren eli Maan ylimmän kivikerroksen yleisimmät alkuaineet ovat happi O, pii Si, ja alumiini Al. Happea maankuoressa on ylivoimaisesti eniten, noin 46 %. Piin osuus on noin 28 % sekä alumiinin noin 8 %. Maankuoren muita alkuaineita ovat muun muassa rauta Fe, kalsium Ca, natrium Na, magnesium Mg sekä kalium K, joiden osuudet ovat vain noin 5 % tai vähemmän. Nämä alkuaineet muodostavat yhdessä erilaisia mineraaleja. Yleisimmät mineraalit esiintyvät molekyyli-rakenteina, mutta myös poikkeuksia on, kuten hiilen C muodostamat grafiitti ja timantti (Lehtinen et al. 1998).

2.3.1 Pii Si

Kivilajimme koostuvat pääosin silikaattimineraaleista, joiden osuus maassamme esiintyvistä mineraaleista on kokonaisuudessaan jopa 90–95 %. Yksinkertaisimmillaan silikaatit koostuvat hapen O ja piin Si muodostamasta ”pyramidinmuotoisesta” kiderakenteesta, jota kutsutaan SiO_4 -tetraedriksi (kuvio 3). Nämä tetraedrirakenteet voivat liittyä toisiinsa useilla eri tavoilla, minkä johdosta silikaatit luetellaan eri ryhmiin liittymistapojensa perusteella. SiO_4 -ryhmät voivat olla sidoksissa toisiinsa esimerkiksi ketjuina, renkaina, nauhoina tai jopa kolmiulotteisina avarusrakenteina. Mahdollisesti yleisimmin tunnettu silikaattimineraali on piidioksidi eli kvartsi SiO_2 . Kvartsissa SiO_4 -molekyylit ovat muodostaneet kolmiulotteisen rakenteen liittymällä yhteen kulmistaan. (Lehtinen et al. 1998.)



KUVIO 3. SiO₄ -tetraedrin rakenne. (Muller 2015)

2.3.2 Arseeni As

Arseeni on myrkyllinen puolimetalli, jota esiintyy luontaisesti kallioperässä. Arseeni ja sen yhdisteet luokitellaan karsinogeenisiksi eli syöpävaarallisiksi aineiksi. Sen myrkyllisyys perustuu toisen puolimetallin – fosforin - korvaamiseen elimistön biokemiallisissa reaktioissa. Arseenia esiintyy kallioperässä varsinkin malmiesiintymien yhteydessä. Malmiesiintymien arseenipitoisuudet voivat olla jopa 10–1000-kertaisia muuhun kallioperään verrattuna. Kallioperän arseenipitoisuudet malmiesiintymien ulkopuolella ovat normaalisti 1–5 mg/kg, yleensä aina alle 10 mg/kg. Malmiesiintymissä sen sijaan lukemat voivat olla jopa yli 1 g/kg. (Loukola-Ruskeeniemi et al. 2004.)

Suomessa tavattava yleisin arseenimineraali on arseenikiisu eli arsenopyriitti (FeAsS). Varsinkin pohjavesialueilla vesi voi rapauttaa maaperän mineraaleja, jolloin arseenia päätyy arseenikiisun muodossa pohjaveteen, ja se sittemmin liukenee As³⁺:ksi. (Loukola-Ruskeeniemi et al. 2004.)

2.3.3 Rikki S

Rikkiä esiintyy kaikkialla Suomen maa- ja kallioperässä vaihtelevissa määrin. Maaperän kivilajeissa rikkiyhdisteitä arvioidaan olevan noin 800 mg/kg, kun taas maankuoressa noin 300 mg/kg. Mainitut arvot ovat keskimääräisiä. Se on

epämetalli, jota tavataan luonnossa yleisesti sulfaattina, joskin se voi pelkistyä sulfaatista sulfidi-ioniksi S^{2-} . Sulfidi-ionina se voi muodostaa rikkivetyä, joka on normaaliolosuhteissa myrkyllinen kaasu. Malmin rikkiä esiintyy yleisimmin rikkikiisussa FeS_2 , magneetikiisussa FeS , sekä aiemmin mainitussa arseenikiisussa. FeS_2 :ta on olemassa myös muunnos, markasiitti, jota muodostuu alhaisissa lämpötiloissa. Kallioperässä rikkiä esiintyy epätasaisesti jakaantuneena, sillä kallioperän yleisistä alkuaineista pii tai alumiini eivät muodosta rikin kanssa sulfideja. (Koljonen 1992, 190; Pietilä et al. 2014.)

2.3.4 Rauta Fe

Rauta on maankuoren neljänneksi yleisin alkuaine, jota esiintyy laajalti maaperässä, vesistöissä sekä kiviaineksessa. Rauta aiheuttaa haittaa varsinkin pohjavesistöissä, jos sitä pääsee liukenemaan erityisen paljon. Raudan hapetusluku vaihtelee hapen läsnäolon ollessa vaikuttavana tekijänä. Vähähappisessa vesistöissä rauta esiintyy usein ferrorautana Fe^{2+} , sekä vesistöissä, johon on liuennut runsaasti happea, rauta esiintyy hapetusluvulla Fe^{3+} . Tätä kolmenarvoista rautaa kutsutaan yleisesti ferriraudaksi. Kolmiarvoisen ferriraudan muodostamat yhdisteet ovat niukkaliukoisia, jonka läsnäolon voikin todeta helposti vesistöihin muodostuneista ruskeista saostumista. (Niini et al. 2006, 130.)

Raudan ollessa yleinen maankuoren alkuaine, on se myös osallisena monessa mineraalissa. Rautapitoisia mineraaleja ovat muun muassa vihreästä väristään tunnettu oliiviini $(Mg,Fe)_2SiO_4$, hematitiitti Fe_2O_3 , magnetiitti Fe_3O_4 sekä kiisumineraalit FeS ja FeS_2 . Rautaa esiintyy Suomessa yleisesti oksidi- ja sulfidimineraaleissa, ja niitä onkin louhittu laajalti aina 1980-luvulle asti. (Niini et al. 2006, 130.)

2.4 Kiviaineksen ottamisen lupakäytännöt

Maa-aineksen otto julkiselta alueelta muuhun kuin omaan kotikäyttöön tarvitsee aina luvan, johon sovelletaan maa-ainelakia (555/1981). Valtioneuvosto on

laatinut asetuksen (926/2005), jossa on esitetty lupahakemukseen tarvittava sisältö ja rakenne, sekä vaaditut tiedot luvan hakijasta. (Ympäristöministeriö 2023.)

Hakemuksen kanssa on esitettävä ottamissuunnitelma, josta tulee käydä ilmi mm. alue, josta maa-aineksen otto on suunniteltu tapahtuvan, liikenteen järjestäminen ottamisalueelle ja sieltä pois, toiminnassa käytettävät ajoneuvot tai muunlaiset koneet sekä tarvittavat polttoaineiden tankkaus- ja varastointipaikat. (VNa 926/2005.)

Suunnitelmaan on sisällytettävä myös selvitys lähialueen pohjavesialueista ja niiden ottamoista sekä talousvesikaivoista, jotta niihin ottotoiminnalla kohdistuvat vaikutukset saadaan kartoitettua ja minimoitua. Ottamisalueen nykytilanne, siihen ottamistoiminnan edetessä kohdistuvat vaikutukset sekä alueen lopputilanne tulee esittää suunnitelmakarttojen ja leikkauspiirrustusten muodossa. (VNa 926/2005.)

2.5 Kiviaineksen ottamisen ympäristövaikutukset

Ottamistoiminta vaikuttaa ympäristöön haitallisesti monella tavalla. Toiminta tuottaa pöly- meluhaittaa lähiympäristölle, saattaa vaikuttaa kielteisesti alueen ulkonäköön ns. maisemahaittana sekä joissain tapauksissa saastuttaa ympäristöä räjähdysaineista irronneilla yhdisteillä. Myös louhittava maa-aines saattaa sisältää esimerkiksi arseenia, mikä voi aiheuttaa kontaminaatioita lähiympäristöön. Varsinkin sora-alueilla sijaitsevat pohjavesivarannot on hyvä ottaa huomioon mahdollisen kontaminaation välttämiseksi. (Ympäristöministeriö 2020.)

Ottamistoiminta voi kuitenkin saada aikaan myös positiivisia vaikutuksia, mikäli ottamistoiminnan päättyessä panostetaan alueen palauttamiseen esimerkiksi virkistyskäyttöä tai luonnon monimuotoisuutta ajatellen. Tätä kutsutaan ottamisalueen jälkihoidoksi. Sen tavoitteena onkin sopeuttaa ottamisalue sitä ympäröivään luontoon, sekä pyrkiä vähentämään pohjavesiin kohdistuvaa kontaminaatoriskiä. (Ympäristöministeriö 2020.)

2.6 Kaivannaisjäte ja siihen liittyvä lainsäädäntö

Kaivostoiminnassa useimmiten jää yli kiviainesta, jota ei voida käyttää. Tätä kiviainesta kutsutaan kaivannaisjätteeksi, jonka käsittelyä varten on säädetty kaivannaisjäteasetus (190/2013). Kaivannaisjätteestä tulee aina tilannekohtaisesti selvittää, sisältääkö se haitallisia yhdisteitä. Ennen toiminnan aloittamista täytyy suunnitella ja laatia kaivannaisjätteen jätehuoltosuunnitelma. Suunnitelman sisältö on tarkasti säädelty, ja sen tulee sisältää muun muassa selvitys toiminnassa syntyvistä kaivannaisjätteistä ja niiden ominaisuuksista, arviot syntyvän jätteen kokonaismäärästä sekä selvitykset jätteen mahdollisesti aiheuttamista ympäristöriskeistä, niiden tunnistamisesta sekä torjuntakeinoista. Jätehuoltosuunnitelman tulee myös sisältää selvitys alueen jälkihoidosta. (VNa 190/2013.)

Jätehuoltosuunnitelmalla on useita tavoitteita, joista suuri osa liittyy erityisesti ympäristönsuojeluun sekä otetun ylijääneen maa-aineksen kestävään käyttöön. Jätehuoltosuunnitelman tarkasti säädelty sisältö edesauttaa näiden tavoitteiden toteutumista. Suunnitelman tavoitteisiin kuuluu esimerkiksi kaivannaisjätteen hyödyntämismahdollisuuksien selvittäminen, jätealueen helppohoitoisuuden varmistaminen sekä negatiivisten ympäristövaikutusten minimointi. Kaivannaisjäte tulee palauttaa sen alkuperäiseen ottamispaikkaan, kunhan se on mahdollista eikä siitä koidu ympäristölle haittaa. Joissain tapauksissa kaivannaisjätteen fysikaalisen tai kemiallisen koostumuksen muutos saattaa tehdä siitä palautuskelvotonta, jolloin sen loppukäsittelytarpeet tai hyödyntämismahdollisuudet tulee selvittää. (VNa 190/2013.)

2.7 Kokonaispitoisuuden määrittäminen

Laboratorioon saapuvasta kiviainenäytteestä on suositeltavaa ottaa selville näytteessä esiintyvien alkuaineiden kokonaispitoisuus. Näytteen kemiallinen koostumus selvitetään yleisimmin XRF:n eli röntgenfluoresenssispektrometrian tai kokonaisliuotuksen avulla (Heikkinen et al. 2007). XRF-spektrometria on ainetta rikkomaton analyysitekniikka, jota käytetään esimerkiksi kivien, mineraalien ja nesteiden alkuainepitoisuuksien määrittämiseen. Laboratoriossa

tehtävän XRF-analyysin voi myös suorittaa kentällä käyttäen käsikäyttöistä XRF-analysointilaitetta. Menetelmänä röntgenfluoresenssi on kuitenkin melko epätarkka. XRF-analyysi soveltuu hyvin esimerkiksi maaperänäytteiden sekä kiviainesnäytteiden alkuainekoostumusten mittaamiseen, mutta se ei sovellu alle 1 gramman näyteko'oilta tai alkuaineiden eri isotooppien mittaamiseen. (Wirth 2020.)

Kokonaisliuotusmenetelmiä on useita, ja niissä käytetään erilaisia uuttoliuoksia. Yleisiä uuttoliuoksia ovat esimerkiksi kuningasvesi eli suolahapon ja typpihapon seos, fluorivety-perkloorihappo tai bariumkloridi. Tällaisten uuttomenetelmien heikkoutena on niiden epäspesifisyys, eli ne voivat liuottaa näytteistä eri mineraaleja, mitä alun perin on tarkoitus analysoida. Tutkittava kiviainesnäyte ja sen mineraalikoostumus vaikuttavat siis paljon sopivan uuttoliuoksen valintaan. Uuttoliuos analysoidaan usein joko ICP-MS tai ICP-OES-laitteistolla. (Heikkinen et al. 2007.)

Esimerkkinä Suomessa laaditusta kiviaineksessa esiintyvien alkuaineiden kokonaispitoisuuksien määrittämisestä on valtatie 5:n uudistuksen yhteydessä suoritettu kallio-kairausnäytehanke. Mikkelin ja Juvan välinen osuus valtatie 5:stä rakennettiin uudelleen, ja sen suunnitteluvaiheessa kerättiin yhteensä 20 pisteestä kairasydännäytteitä erilaisia laboratorioanalyysijä varten. Kokonaispitoisuusmäärityksissä havaittiin kohonneita rikki-pitoisuuksia kolmesta näytteenottokohdasta. Joistakin kohdista kerätyt kairasydännäytteet ylittivät jopa 1 % rikki-pitoisuuden rajan. (Destia 2017.)

2.8 Liukoisuustestit

Aineiden liukoisuutta tutkitaan silloin, kun halutaan saada tietoa kyseisten aineiden liukenemisestä ja mahdollisesta kulkeutumisesta luonnossa esimerkiksi veden mukana. Varsinaiset liukoisuustestit ovat eurooppalaisia standardeja tai niiden esiaseteita, joita kutsutaan myös teknisiksi spesifikaatioiksi. Nykyiset liukoisuustestit ovat kehitetty kaivannaisjätteiden testaamiseen, mutta myös rakennusmateriaalille ollaan kehittämässä omia standardisoituja

testausmenetelmiä. Siihen asti kaikkiin liukoisuustesteihin käytetään jätteiden testaamiseen suunniteltuja standardeja. (Lehtinen, H. et al. 2014.)

Liukoisuustesteinä käytetään yleisimmin läpivirtaustestiä (SFS-EN 14405:2017) sekä yksi- ja kaksivaiheisia ravistelutestejä (SFS-EN 12457-2 & 12457-3). Läpivirtaus- ja ravistelutestien periaatteena on liuottimen ja näytteen eli veden ja kiinteän faasin välille muodostuva tasapainotila. Tämän tasapainotilan saavuttaminen riippuu ajasta milloin vesi on kontaktissa näytteen kanssa, näytepartikkelien koosta, aineiden kinetiikasta sekä veden ja kiinteän faasin suhteesta (L/S). (Räisänen et al. 2002.)

2.8.1 Läpivirtaustesti

Läpivirtaustesti eli kolonnitesti on liukoisuustesti, joka soveltuu sekä epäorgaanisten yhdisteiden että haihtumattomien orgaanisten yhdisteiden liukoisuuden tutkimiseen. Sen toiminta perustuu veden kulkeutumiseen näytteellä täytetyn kolonnin lävitse. Kiinteän aineen ja veden välille kehittyy tasapainotila, minkä jälkeen vesi jätetään virtaamaan kolonnin läpi alhaalta ylöspäin. Tasapainotilan syntyminen voidaan tarkistaa pH-testillä kolonnin yläpäästä. (SFS-EN 14405 2017, 8.)

Vaikka testin tarkoituksena on simuloida luonnossa tapahtuvaa ilmiötä, käytetään siinä tislattua tai ionivaihdettua vettä, jonka laatu on määritelty tarkemmin standardissa EN ISO 3696. Näytteen läpi suodattunutta vettä kerätään analysoitavaksi kolonnin yläosasta useisiin erillisiin osiin eli fraktioihin testin kulkiessa eteenpäin. Fraktiot lajitellaan niiden fysikaalisten ja kemiallisten koostumuksien mukaisesti. (SFS-EN 14405 2017, 8.)

Testiä varten näytettä kerätään vähintään 2,5 kg tai 10 kg riippuen testissä käytettävästä kolonnista. Vähintään 2,5 kg näytemäärälle käytetään kolonnia, jonka halkaisija on 5 cm. Suuremmalle näytemäärälle käytetään kolonnia, jonka halkaisija on 10 cm. Pienen kolonnin käyttö riippuu näytteen raekoosta, mutta leveää kolonnia voi käyttää kaikille näytteille. (SFS-EN 14405 2017, 10.)

Näytteen kuiva-ainesjäännös w_{dr} tulee selvittää ennen varsinaisen testin aloitusta, jotta L/S-suhde voitaisiin laskea. Kuiva-ainesjäännös lasketaan kaavalla 1

$$w_{dr} = \frac{m_d \times 100}{m_r}, \quad (1)$$

jossa w_{dr} on näytteen kuiva-ainesjäännös (%), m_d on näytteen kuiva-aineksen massa (g) ja m_r on näytteen kostean tai muuten kuivaamattoman aineksen massa (g). (SFS-EN 14405 2017, 11.)

Kolonne täytetään standardin ohjeiden mukaisesti tiiviiksi, ja veden virtaus valmiiseen kolonniin mahdollistetaan joko erillisellä pumpulla tai hydrostaattista painetta hyödyntämällä. Vettä kierrätetään kolonnissa suljetussa systeemissä niin pitkään, kunnes tasapainotila on syntynyt. Tämän jälkeen eluenttifraktioita voidaan aloittaa keräämään standardin mukaisesti. Veden lämpötilan tulee olla 19 ja 25 celsiusasteen välillä koko testin ajan. (SFS-EN 14405 2017, 11–13, 22.)

2.8.2 Yksi- ja kaksivaiheiset ravistelutestit

Eurooppalainen standardi 12457 on jaettu neljään eri osaan (12457–1, –2, –3, –4) riippuen vaiheiden määrästä, näytteen partikkelikoosta tai L/S-suhteesta. Standardissa 12457–2 käsitellään yksivaiheista ravistelutestiä L/S-suhteessa 10 l/kg. Partikkelikoon täytyy olla alle 4 mm. Jälkimmäisessä standardissa ravistelutesti tehdään kaksivaiheisena, L/S-suhteen ollessa 2 l/kg sekä 8 l/kg. Partikkelikoon on oltava alle 4 mm. Uuttoliuksina molemmissa testeissä käytetään tislattua tai ionivaihdetta vettä, jonka laatu on määritelty tarkemmin standardissa EN ISO 3696. Näytepullojen ravisteluun käytetään joko ympäröivää ravistelijaa tai rullapöytää kierrosluvun ollessa noin 10 r/s. (SFS 12457–2 2002, 15.)

Molemmissa testeissä vähintään kaksi kiloa näytemateriaalia jaetaan näytteenjakajalla pienempiin osiin, kunnes haluttu määrä näytemateriaalia saavutetaan. Näyte seulotaan siten, että näytemateriaalista 95 painoprosenttia

on raekooltaan alle 4 mm. Ennen testinäytteen valmistusta murskattu näyte tulee kuivata standardin ISO 11465 mukaisesti. Määritetään näytteen kuiva-ainepitoisuussuhde DR (%), joka saadaan kaavalla

$$DR = 100 \times \frac{M_D}{M_W}, \quad (2)$$

missä M_D on kuivatun testiannoksen massa sekä M_W on kuivaamattoman testiannoksen massa. Molemmat testiannosten massat esitetään kilogrammoina. (SFS-EN 12457–3 2002, 15–16.)

Määritetään näytteen kosteuspitoisuussuhde MC (%), joka saadaan kaavalla

$$MC = 100 \times \frac{M_W - M_D}{M_D}. \quad (3)$$

Näytteestä valmistetaan testiannos, jonka kokonaismassa on M_W . Testiannoksen tulee sisältää $0,175 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ kuivaa näytettä M_D . Testiannoksen valmistuksessa voidaan käyttää muokattua kaavaa 2, jossa M_W ja DR vaihtavat paikkojaan (SFS-EN 12457–3 2002, 16). Yksivaiheisessa testissä kuivaa näytettä lisätään $0,090 \text{ kg}$ $0,175 \text{ kg}$ sijaan (SFS-EN 12457–2 2002, 9).

Varsinaisen liukoisuustestin suoritusosassa yksivaiheisen ja kaksivaiheisen testin suoritustavat eroavat siten, että yksivaiheisessa testissä näytepulloon nesteen ja kiinteän aineen suhteeksi tulee muodostua $10 \frac{1}{\text{kg}} \pm 2 \%$ (SFS-EN 12457–2 2002, 10). Kaksivaiheisessa ravistelutestissä ensimmäisen uuttovaiheen nesteen ja kiinteän aineen suhteeksi tulee muodostua $2 \frac{1}{\text{kg}} \pm 2 \%$. Toisessa uuttovaiheessa näytepulloon tulee lisätä uuttoliuosta niin, että lopulliseksi L/S-suhteeksi tulee muodostua $10 \frac{1}{\text{kg}} \pm 2 \%$. Ensimmäisen uuton jälkeen kiinteän aineen annetaan laskeutua näytepullon pohjalle noin 15 minuutin ajan, minkä jälkeen neste suodatetaan standardin mukaan. Molemmille testeille tulee suorittaa nollakokeet tulosten varmentamiseksi. (SFS-EN 12457–3 2002, 18.)

3 LIUKOISUUSTUTKIMUKSET

Pohjoismaisia liukoisuustutkimuksia luonnon kiviainekselle on suoritettu vain vähän. Suomessa on kuitenkin tehty paljon kartoituksia ja selvityksiä luonnonkivien raaka-ainevaroista GTK:n eli Geologian tutkimuskeskuksen toimesta. GTK on työ- ja elinkeinoministeriön alainen tutkimuslaitos, joka tuottaa ja julkaisee tutkimustietoa yrityksille ja yksityiskäyttäjille. GTK:n tehtäviin kuuluu muun muassa geologian alan tutkimus- ja kehitystyön tekeminen sekä kansainväliseen yhteistyöhön osallistuminen (VNa 168/2011).

GTK on toteuttanut useita hankkeita eri puolilla Suomea, esimerkiksi Kaakkois-Suomen Kivi-hankkeen KaaKi (Härmä 2020) ja Itä-Lapin luonnonkivi ja kiviainesprojektin ILLKKA (Vartiainen 2018). Laaja-alaisempina projektina mainittakoon myös POSKI eli Pohjavesien suojelun ja kiviaineshuollon yhteensovittaminen. POSKI-projekti on valtakunnallinen tutkimus- ja kehittämishankekokonaisuus, jota on toteutettu monien vuosien ajan eri Suomen maakunnissa (GTK 2019). POSKI- ja ILLKKA-projektien lisäksi GTK on toiminut yhteistyökumppanina ASROCKS-hankkeessa. Hankkeeseen kuului muun muassa suomalaisten kiviainesnäytteiden liukoisuuksien testaamista. ASROCKS-hanketta ja sen liukoisuustestien tuloksia käsitellään tässä opinnäytetyössä yhtenä esimerkkinä kahden muun liukoisuustutkimuksen kanssa.

3.1 Keski- ja Pohjois-Ruotsin luonnonkivinäytteet, 1999

Pohjois-Ruotsissa, Luulajan teknillisessä yliopistossa havaittiin, että luonnon kiviainekselle on tehty huomattavan vähän liukoisuustestejä. Joitain teollisuudessa syntyviä jätteitä, kuten masuunikuonaa, hyödynnetään esimerkiksi tienrakennuksessa luonnon kiviaineksen ohella. Kyseisen teollisuusjätteen käyttöön liittyy Ruotsissa paljon rajoitteita, joten siitä on paljon tutkimusdataa esimerkiksi juuri liukoisuustestien muodossa. Luonnon kiviaines on kuitenkin suosittu raaka-aine, ja pelkästään vuonna 1996 siitä valmistettiin

yhdessä soran ja hiekan kanssa 40 miljoonaa tonnia tienrakennusmateriaalia. (Tossavainen et al. 1999.)

Luonnon kiviaineksen vähäisen tutkimusdatan vuoksi Luulajan teknillisen yliopiston työryhmä asetti tavoitteekseen tehdä liukoisuustestit yhdeksälle erilaiselle luonnonkivimateriaalille. Materiaaleja valittiin viidestä Ruotsin kunnasta vertailun vuoksi. Näytteitä kerättiin Luulajan, Skellefteån, Nyköpingin, Piitimen sekä Eskilstunan kunnista. Tutkimuksen tavoitteena oli saada tietoa alkuaineiden liukoisuuksista, jotta tulevaisuudessa niitä voitaisiin käyttää referensseinä muille tutkimuksille. (Tossavainen et al. 1999.)

Laboratoriotutkimuksia varten kaivoksilta kerättiin yhteensä 60–80 kg luonnonkiveä, joka jaettiin laboratoriossa noin 1–2 kg suuruisiksi osanäytteiksi näytteenjakajalla (riffle splitter). Osanäytteet hienonnettiin 95 %sti partikkelikokoon <125 µm. Hienonnettuja näytteitä lähetettiin SGAB:n (Swedish Geological AB) laboratorioon alkuaineiden kokonaispitoisuusanalyysiä varten. Metodeina kokonaispitoisuuksien määrittämiseen käytettiin EPA:n (United States Environmental Protection Agency) laatimia työohjeita 200.7 ja 200.8, jotka oli hyväksytetty Ruotsin akkreditointielimellä (SWEDAC) (Tossavainen et al. 1999). EPA 200.7 perustuu metallien ja hivenalkuaineiden määrittämiseen vedestä ja jätteistä ICP-OES-laitteistolla, kun taas EPA 200.8 perustuu ICP-MS-laitteiston käyttöön (Martin et al. 1991/1994).

Kiviainekselle suoritettiin liukoisuustestit sittemmin korvatus hollantilaisen standardin mukaisesti (NEN 7341, 1995). Standardia muokattiin Nordtestin toimesta vuonna 1997 jolloin se standardisoitiin uudelleen Nordtestin standardiksi NT ENVIR 003. Kyseinen liukoisuustesti on kaksivaiheinen testi, jonka ensimmäisessä vaiheessa liuosta pidetään kolmen tunnin ajan neutraalissa pH:ssa. Kerätty näyte suodatetaan ja varastoidaan, minkä jälkeen suodatettu kiintoaineksi liuotetaan veteen. Tätä liuosta pidetään typpihapon avulla pH-arvossa 4 noin 18 tunnin ajan, minkä jälkeen kerätty näyte suodatetaan jälleen sekä yhdistetään aiemmin varastoituihin näytteeseen analyysiä varten. Liukoisuustestit suoritettiin Ruotsin geoteknisessä instituutissa (SGI). (Tossavainen et al. 1999.)

3.2 ASROCKS-hanke, 2014

ASROCKS-hanke oli vuonna 2011 alkunsa saanut EU-rahoitteinen hanke, jossa keskityttiin Pirkanmaan alueen ympäristön arseenipitoisuuksien kartoittamiseen ja analysointiin, arseenin leviämisreittien selvittämiseen, sekä edellä mainittujen kohtien tulosten pohjalta ohjeistusten laatimiseen Suomen arseenialueille sekä koko Eurooppaan. Hanke toteutettiin yhteistyössä erinäisten kiviaineksen tuottajien, viranomaisten sekä rakennusliikkeiden kanssa, kestään kokonaisuudessaan vuoteen 2014 asti. ASROCKS-hankkeen johdosta Suomessa otettiin maailman ensimmäisenä maana käyttöön kiviainestuotannon arseenipitoisuuksiin liittyviä suosituksia. (Lehtinen et al. 2014.)

Hankkeen päämäärä oli arvioida arseenin ympäristöön kohdistamia riskejä, joita kiviainestuotanto tai rakennustyömaat saattavat toiminnallaan aiheuttaa. Ensimmäisessä vaiheessa hanketta kaksi kiviainestuotantoaluetta sekä kaksi rakennustyömaata valittiin yksityiskohtaisempia analyysejä varten. Nokian ja Marjamäen kiviainestuotantoalueilta sekä Koiviston ja Harjuniityn rakennustyömaa-alueilta kerättiin näytteitä muun muassa peruskalliosta, maaperästä, pohja- ja pintavedestä sekä kiviainestuohteista. Maaperä- ja kivinäytteistä määritettiin arseenin kokonaispitoisuudet käsikäyttöisellä XRF-laitteella. Myöhemmin laboratoriossa kokonaisuudet suoritettiin myös kuningasvesiuutto - ICP-MS/ICP-OES-menetelmää käyttäen. (Parviainen et al. 2015.)

Kokonaispitoisuusmäärityksien lisäksi maaperä- ja kiviainesnäytteille tehtiin liukoisuustestit kolmelle eri raekoolle, 0/4 mm, 4/8 mm ja 0/16 mm. Näytteille tehtävinä liukoisuustesteinä toimivat kaksivaiheinen ravistelutesti SFS-EN 12457-3:2002, läpivirtaustesti CEN/TS 14405:2004, pH:n vaikutus liukoisuuteen CEN/TS 14997:2006 sekä uutoksen valmistaminen liuottamalla EN 1744-3:2002. Teknisistä spesifikaatioista CEN/TS 14405:2004 sekä 14997:2006 ovat sittemmin kumottu, ja eurooppalaiset standardit SFS-EN 14405:2017 ja SFS-EN 14997 korvasivat ne. (Parviainen et al. 2015.)

3.3 Lampinsaaren kaivos, 2015

Lampinsaaren sinkkikaivos sijaitsee noin 60 kilometriä Oulun kaupungista etelään, entisen Vihannin kunnassa, mikä on sittemmin liitetty osaksi Raahen kaupunkia vuonna 2013. Lampinsaaren kaivos oli toiminnassa vuodesta 1954 vuoteen 1992, minkä aikana sieltä louhittiin sinkki-, kupari-, lyijy- sekä rautamineraaleja. Kaivoksen toiminnan aikana Lampinsaarella toimi myös pienehkö kaivoskylä. (Leppilampi n.d.)

Oulun yliopiston laatimassa raportissa käsitellään Lampinsaaren sinkkikaivokselta kerättyä luonnonkivimuotoista kaivannaisjätettä ja sille tehtyjä liukoisuustestejä sekä kokonaispitoisuuden määrittämistä. Työryhmän tutkimuksien tavoitteena oli kerätä lisätietoa käyttämänsä liukoisuustestin soveltuvuudesta kaivostoiminnan aikana syntyneille sivukiville. Sinkkikaivoksen kiviainesta on käytetty Pohjois-Suomessa raidesepeleinä jo 1960-luvulta lähtien, joten liukoisuustestien teettäminen ja kokonaispitoisuuden määrittäminen haluttiin tehdä mahdollisten ympäristövaikutusten selvittämiseksi. Tavoitteena oli myös verrata sinkin, kuparin, lyijyn sekä vanadiinin kokonaispitoisuuksien tuloksia kahden eri uuttotestin välillä. (Kaakinen et al. 2015.)

Lampinsaaren kaivoksen tärkeimmät mineraalit olivat sinkkivälke eli sfaleriitti $Zn(Fe)S$, kuparikiisu $CuFe_2$, magneetikkiisu eli pyrrotiitti FeS sekä rikkikiisu eli pyriitti FeS_2 . Samoja edellä mainittuja mineraaleja esiintyy myös kaivoksen sivukivessä, mutta raskasmetallien pitoisuudet voivat vaihdella. Tutkimuksia varten kesäkuussa 2009 kaivokselta kerättiin yhdistelmänäytteitä, jotka pestiin, hienonnettiin ja jaettiin kahteen eri fraktioon. Fraktioiden ko'oksi valittiin <2 mm sekä 8–16 mm jakeet, minkä jälkeen niistä mitattiin alkuaineiden kokonaispitoisuudet. Uuttotesteissä käytettiin yhdysvaltalaisista standardia US EPA 3051 A. (Kaakinen et al. 2015.)

Varsinaisessa kiviainekselle tehtävässä liukoisuustestissä käytettiin läpivirtaustestiä CEN/TS 14405:2004. Kyseinen standardi on sittemmin mitätöity uuden standardin SFS-EN 14405:2017 korvatessa sen vuonna 2017. Läpivirtaustestin suoritti Suomen Ympäristöpalvelu Oy. Testiä varten valittiin fraktioista pienempi, alle 2 mm raekokoon hienonnettu yhdistelmänäyte. Kolonnin

läpi virrannutta eluenttia kerättiin lopulta 7 eri fraktiota, ja keräys lopetettiin viimeisen fraktion L/S-suhteen (Liquid/Solid) ollessa 10. Kerätyt näytteet analysoitiin ICP-OES-laitteistolla liuottamalla 5 ml uutosta 500 µl väkevään, 69–70 % typpihappoon (Kaakinen et al. 2015).

4 TUTKIMUSTEN TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Luulajan liukoisuustutkimuksien tulokset

Taulukoihin 1 ja 2 on kirjattu SGI:n laboratoriossa suoritettujen liukoisuustestien tuloksia. Taulukoita on muokattu yksinkertaisempaan muotoon, sekä joidenkin alkuaineiden tuloksia on jätetty pois, jos kyseessä olevaa alkuainetta ei havaittu analyysissä. Graniitin, lehtiin sekä Eskilstunan kunnasta kerätyn gneissin liukoisuustestien toisessa vaiheessa liuotus kesti standardin mukaisesti 18 tuntia, mutta tutkimuksen muita kiviainesnäytteitä liuotettiin vain 4 tuntia (Tossavainen et al. 1999). Mineraalien numerointi vastaa näytenumeroita, jotka on ilmoitettu tarkemmin liitteessä 1 (taulukko 9). 18 tuntia liuotetut näytteet ovat merkitty taulukoihin asteriskilla. Taulukoiden tulokset on esitetty prosentteina suhteessa kokonaispitoisuusmäärityksen tuloksiin. Tulokset ovat kahdesta rinnakkaismäärityksestä laskettuja keskiarvoja luettavuuden parantamiseksi.

TAULUKKO 1. Kallioperän yleisimpien alkuaineiden liukoisuudet. * = liuotettu 18 h pH 4:ssä

Alkuaine	Gabro-dioriitti 1	Gabro 2	Gneissi 3	Gabro 4	Graniitti*	Lehtiitti*	Gneissi g*
Al	0,20	0,10	0,20	0,14	0,13	0,11	0,12
Ca	3,90	3,0	8,65	2,08	2,24	4,43	6,28
Fe	1,31	0,56	1,51	0,26	1,24	2,42	1,22
K	11,0	2,70	1,41	25,5	5,25	8,20	5,22
Mg	1,56	0,55	2,07	0,40	0,73	1,50	1,06
Na	0,52	0,42	0,44	0,89	0,27	0,31	0,17
Si	0,19	0,07	0,05	0,13	0,06	0,06	0,06

Ruotsin liukoisuuskokeissa maaperän yleisimpien alkuaineiden tapauksessa suurinta liukoisuutta osoittivat kalsium sekä kalium. Kyseisten alkuaineiden liukoisuudet vaihtelivat melko laajastikin riippuen siitä, mistä kyseinen näyte oli kerätty. Kivilajeista kalsiumia liukeni prosentuaalisesti eniten gneissistä,

riippumatta siitä oliko kivilaji kerätty Nyköpingin tai Eskilstunan kunnasta. Nyköpingin soranäytteestä liukeni huomattavan paljon kalsiumia verrattuna Skellefteån kunnan soranäytteeseen. Kokonaispitoisuusanalyysiin verrattuna kalsiumia liukeni melkein seitsenkertainen määrä, vaikka molemmat maalajit olivat soraa.

Huomioitavaa on se, että Skellefteån soranäytteessä oli yli 2,5-kertainen määrä kalsiumia kokonaispitoisuuden määrittämisen mukaan (liite 3, taulukko 10). Tämä viittaa siihen, että liukoisuus ei välttämättä riipu kokonaispitoisuudesta. Kalsium on myös yleinen alkuaine maaperässä ja kiviaineksessa, joten voidaan olettaa, että kalsiumia on jakautunut tasaisesti eri paikkoihin näytettä. Liukoisuudet ilmoitetaan liitteessä myös prosentuaalisena lukuna kokonaispitoisuuteen verrattuna, joten liukoisuusprosentti on odotettavasti suurempi näytteelle, jonka käsiteltävän alkuaineen kokonaispitoisuus on pieni.

Raudan liukoisuus oli pienehköä, noin 0,50–2,5 % luokkaa. Taulukon 10 tuloksien mukaan laskettuna rautaa liukenisi gabro-dioriitista peräti 13,5 %, joten raudan kokonaispitoisuuden merkitsemiseen on tullut mahdollisesti virhe. Taulukosta 10 laskettaessa prosentuaalisia tuloksia muista kivilajeista, tulokset pitävät paikkaansa taulukon 1 kanssa. Laskenta tapahtuu jakamalla raudan liukoisuuden arvo (Avail.) kokonaispitoisuuden arvolla (Total). Muiden liitteessä esitettyjen alkuaineiden, kuten kaliumin liukoisuuden arvon ja kokonaispitoisuuden suhde vastaa taulukossa 1 esitettyä tulosta.

TAULUKKO 2. Kallioperän harvinaisempien alkuaineiden liukoisuuksia, tulokset esitetty prosentteina suhteessa kokonaispitoisuusmäärittelyn tuloksiin. ND = ei havaittu, * = liuotettu 18 h pH 4:ssä

Alkuaine	Gabro-dioriitti 1	Gabro 2	Gneissi 3	Gabro 4	Graniitti*	Leptiitti*	Gneissi 9*
As	2,87	3,16	ND	ND	1,68	2,42	ND
Ba	7,57	2,02	0,61	4,11	2,37	0,83	1,30
Cd	18,05	7,46	18,90	ND	15,90	9,29	33,25
Co	3,07	2,39	3,67	1,49	5,68	4,94	2,58
Cr	0,27	0,19	0,61	0,05	0,27	0,32	0,14
Cu	0,56	0,36	6,57	0,41	0,27	0,82	2,20
Mn	4,37	3,44	6,54	1,30	6,54	11,5	3,10
Ni	3,89	6,89	11,10	1,98	6,78	24,05	3,43
Pb	0,82	0,44	3,11	1,98	2,81	0,97	3,07
S	2,75	2,30	ND	0,70	9,30	ND	ND
Zn	7,15	3,38	4,51	6,17	4,00	3,16	3,47

Harvinaisempien ja samalla haitallisempien alkuaineiden tuloksissa elohopeaa ja vanadiinia liukeni niin vähän, että tulokset jäivät melkein kaikissa tapauksissa alle toteamisrajojen lukuun ottamatta joitakin elohopean rinnakkaisnäytteitä näytenumerossa 4 (liitteet 2 & 3, taulukot 9 & 10). Bariumia esiintyi paljon kokonaispitoisuuksien näkökulmasta kaikissa näytteissä, ja sillä oli suurehko liukenevuusprosentti gabro-dioriitissa sekä gabrossa (nro 4). Monet bariumyhdisteet, varsinkin bariumsulfaatit, ovat erittäin myrkyllisiä. Poikkeuksena tästä on bariumsulfaatti $BaSO_4$, joka huonon vesiliukoisuutensa vuoksi ei ole myrkyllinen yhdiste. Luonnossa esiintyy paljon sulfaatteja, sillä rikki on luonnossa lähes aina sulfaattimuotoisena. Rikkiä esiintyy myös sulfidimuotoisena, mutta sulfidit ovat pysymättömiä hapettavissa oloissa. On siis oletettavaa, että mineraaleista liukeneva barium muodostanee luonnossa usein bariumsulfaattia. Rikkiä taas liukeni kiviaineksista eniten graniitista, hieman yli 9 % kokonaispitoisuudesta. Osissa kiviainesnäytteistä rikkiä ei havaittu ollenkaan.

Arseenin tapauksessa havaintopuutteita oli muun muassa gneississä sekä gabrossa (nro 4). Tämä antaa viitteitä siihen, että gneissi ei koostu arseenia sisältävistä mineraaleista. Kromia, kuparia, lyijyä, nikkeliä sekä strontiumia ei

juurikaan liuennut kiviaineksista. Huomiona lyijy, jota liukeni Nyköpingin soranäytteestä 22 % rinnakkaisnäytteiden keskiarvona sekä nikkeli, jota vapautui melkein 25 % lehtiinäytteestä. Lehtiä kuuluu niihin kiviainesnäytteisiin, joiden liuotuskokeiden toinen vaihe kesti 18 tunnin ajan. Sinkin ja kobolttin liukoisuudet olivat samankaltaisia, tosin sinkin kokonaispitoisuus näytteissä kobolttiin verrattuna oli monikymmenkertainen.

Kadmiumin määrä kokonaisuudessaan kaikissa näytteissä oli vain 0,3 mg/kg, mutta sen prosentuaaliset liukoisuudet ovat varsin korkeita. Liukoisuuden tulokset nousevat hyvin esiin taulukosta 2, jonka mukaan sitä liukeni useista kiviainesnäytteissä sekä molemmissa soranäytteissä reilusti yli 10 % kokonaispitoisuuksista. Eskilstunasta kerätyn gneissin tapauksessa yli 30 %.

4.2 ASROCKS-hankkeen tulokset

Taulukoihin 3, 4 ja 5 on kirjattu oleellimmat tulokset hankkeen liukoisuustesteistä Nokian, Marjamäen sekä Koiviston näytteenottoalueilta. Taulukoihin on myös sisällytetty näytteissä esiintyvän arseenin kokonaispitoisuudet. Kiviainesnäytteiden alkuaineiden kokonaispitoisuudet määritettiin sekä XRF-analyysillä että kuningasvesiuutolla. Harjuniityn tulokset jätettiin pois, sillä alueelta ei kerätty kiviainesnäytteitä. Vaikka hankkeessa keskityttiin arseenin liukoisuuteen, määritettiin useampien alkuaineiden sekä sulfaatin liukoisuudet käyttäen 2-vaiheista ravistelutestiä (liite 4, taulukko 11).

TAULUKKO 3. Arseenin liukeneminen ja sen kokonaispitoisuudet Nokian näytteissä, L/S 10 (mg/kg). (Ketola & Kuula 2013, muokattu)

Menetelmä	507.21A1 0/4 mm	507.21A2 0/4 mm	507.22A1 0/16 mm	507.22A2 0/16	507.23A1 4/8 mm	507.23A2 4/8 mm
2-vaih. ravistelutesti	0,13	0,14	0,14	0,15	0,05	0,05
Läpivirtaustesti	0,33	0,33	0,23	0,18	0,08	0,08
pH-vaikutustesti, ilman lis.	0,28	0,24	-	-	-	-
pH-vaikutustesti, pH 4	0,19	0,36	-	-	-	-
pH-vaikutustesti, pH 7	0,02	0,02	-	-	-	-
pH-vaikutustesti, pH 9	0,45	0,35	-	-	-	-
Kiviainesten liuk.testi	0,03	-	-	-	0,2	0,2
Kuningasvesiuutto	14	15	18	16	16	15
XRF	< 20	21	< 20	23	24	< 20

Nokian näytteiden tapauksessa havaittavissa pientä eroavaisuutta rinnakkaisissa pH 4 ja pH 9-vaikutustestien tapauksissa. Neutraalissa pH:ssa arseenia ei juurikaan liukene, mutta pH:n noustessa tai laskiessa liukoisuus nousee heikosti. Kokonaispitoisuudet Nokian näytteissä korreloivat keskenään, vaikkakin XRF-menetelmällä tulokset vaikuttavat epäluotettavilta, sillä tulokset muuttuvat epätarkoiksi alle 20 mg/kg pitoisuuksissa. (Ketola & Kuula 2013.)

TAULUKKO 4. Arseenin liukeneminen ja sen kokonaispitoisuudet Marjamäen näytteissä, L/S 10 (mg/kg). (Ketola & Kuula 2013, muokattu)

Menetelmä	505.21A1 3/6 mm	505.21A2 3/6 mm	505.22A1 0/3 mm	505.22A2 0/3 mm	505.23A1 0/16 mm	505.23A2 0/16 mm
2-vaih. ravistelutesti	0,11	0,11	≤ 0,004	0,04	0,12	0,14
Läpivirtaustesti	0,10	0,15	≤ 0,07	≤ 0,13	0,11	0,12
pH-vaikutustesti, ilman lis.	-	-	0,02	0,07	-	-
pH-vaikutustesti, pH 4	-	-	0,11	0,14	-	-
pH-vaikutustesti, pH 7	-	-	0,01	0,01	-	-
pH-vaikutustesti, pH 9	-	-	0,13	0,12	-	-
Kiviainesten liuk.testi	0,02	0,03	-	-	-	-
Kuningasvesiuutto	25	23	30	45	46	13
XRF	28	< 20	32	41	47	20

Nokian ja Marjamäen näytteenottoalueiden rinnakkaistuloksissa ei ole suurta vaihtelua, ja ne vastaavat hyvin toisiaan. Läpivirtaus- ja 2-vaiheisen ravistelutestin tulokset 0/3 mm raekoon näytteen kohdalla tulokset olivat erittäin alhaisia, eikä niistä saatu tarkkaa tulosta. Kokonaispitoisuusmäärityksen tapauksessa XRF-menetelmä vastasi melko hyvin kuningasvesiuutolla saatuja kokonaispitoisuuksia. XRF-analyysissä mittausalaraja alittui vain yhdellä 3/6 raekoon rinnakkaisnäytteellä. 0/3 sekä 0/56 kokonaispitoisuuksien rinnakkaismäärityksien kohdalla oli suurta vaihtelua.

TAULUKKO 5. Arseenin liukeneminen ja kokonaispitoisuudet Koiviston näytteissä L/S 10 (mg/kg). (Ketola & Kuula 2013, muokattu)

	541.21 0/4 mm	541.22 4/8 mm
2-vaih. ravistelutesti	0,55	0,17
Läpivirtaustesti	0,64	0,08
pH-vaikutustesti, ilman lis.	4,40	-
pH-vaikutustesti, pH 4	2,41	-
pH-vaikutustesti, pH 7	0,32	-
pH-vaikutustesti, pH 9	0,64	-
Kiviainesten liuk.testi	-	0,02
Kuningasvesiuutto	160	215
XRF	161	133

Koiviston näytteenottoalueen pH-vaikutustesteissä arseenin liukoisuus oli erittäin suurta, korkeimmillaan 4,40 mg/kg ilman happo- ja emäslisäyksiä. Toiseksi korkein liukoisuusarvo havaittiin pH:n ollessa 4. Koiviston kiviainenäytteissä rinnakkaisnäytteitä ei ollut. (Ketola & Kuula 2013.)

4.3 Lampinsaaren kaivoksen tulokset

Taulukkoon 6 on kirjattu läpivirtaustestin tulokset kuparille, lyijylle, vanadiinille sekä sinkille yksikössä mg/kg. Taulukkoon on merkitty myös kunkin alkuaineen liukoisuuksien raja-arvot. Valtionneuvosto on laatinut tiettyjen alkuaineiden liukoisuuksille raja-arvoja asetuksessaan 202/2006. Alkuaineiden lisäksi raja-arvoja on laadittu myös sulfaatti-ionille sekä liuenneelle orgaaniselle hiilelle (Vna 202/2006).

TAULUKKO 6. Läpivirtaustestin tulokset fraktioineen (Kaakinen et al. 2015, muokattu)

Alkuaine	L/S 0,1	L/S 0,2	L/S 0,5	L/S 1,0	L/S 2	L/S 5	L/S 10	Raja-arvot
Cu	<0,001	<0,002	<0,005	<0,01	<0,02	<0,05	<0,1	2
Pb	<0,0015	<0,003	<0,0075	<0,015	<0,030	<0,075	<0,15	0,5
V	<0,001	<0,002	<0,005	<0,01	<0,02	<0,05	<0,1	-
Zn	0,010	0,019	0,030	0,037	0,047	0,075	0,13	4

Neljän tutkitun alkuaineen läpivirtaustestin tulokset jäivät alhaisiksi. Yksikään tulos ei ylittänyt Valtioneuvoston asettamia liukoisuuden raja-arvoja (VNa 202/2006). Läpivirtaustestin tulokset olivat suoraan verrannolliset L/S-suhteen kasvuun nähden. Lampinsaaren kaivokselta kerätyistä näytteistä määritettiin myös alkuaineiden kokonaispitoisuudet, joiden tulokset on koottu taulukkoon 7. Kokonaispitoisuudet määritettiin Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston menetelmällä EPA 3051A (U.S EPA 2007).

TAULUKKO 7. Määritetyt kokonaispitoisuudet (Kaakinen et al. 2015, muokattu)

Alkuaine	Kokonaispitoisuus, mg/kg
Cu	500
Fe	58000
Mn	200
Pb	1330
V	180
Zn	590

Kokonaispitoisuuksien joukkoon valittiin tutkittavien alkuaineiden lisäksi rauta ja mangaani, sillä niiden kokonaispitoisuudet olivat suhteellisen korkeita verrattuna muihin ei-tutkittaviin alkuaineisiin. Tulokset varmistavat sinkki-, kupari-, lyijy- sekä rautamineraalien läsnäolon näytteissä. Myrkyllisenä raskasmetallina lyijy herättää huomiota ja epäilyksiä kaivoksen sivukivien ympäristövaikutuksista vuosikymmenien kuluessa. Sen liukoisuus kuitenkin on melko pientä, mutta bioakkumuloivia yhdisteitä muodostaessaan sen pitoisuuksia on hyvä tarkkailla. (Kaakinen et al. 2015.)

5 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli luoda selkeä kokonaisuus liukoisuustestien taustasta ja niiden tuloksista. Työn tarkoituksena oli kerätä ja yhdistää tietoa Suomessa ja Pohjoismaissa luonnon kiviainekselle laadituista liukoisuustutkimuksista, esittää testien tuloksia helposti ymmärrettävässä muodossa sekä tarkastella testien tuloksia.

Pohjoismaiset liukoisuustutkimukset luonnon kiviainekselle on hyvin rajaava aihe. Tutkiessa aihetta havaittiin, että aiheesta ei ole juurikaan tutkimuksia. Liukoisuuden testaaminen painottuu teollisuudesta syntyvän jätteen analysointiin ja dokumentointiin. Tämä on loogista, sillä teollisuuden jätteet sisältävät usein yhdisteitä, jotka ympäristöön päästessään voivat aiheuttaa laajaakin tuhoa (Ympäristöministeriön asetus 1129/2001). Tällaiset teollisuusjätteet, kuten erilaisissa materiaaleissa käytettävä masuunikuona, ovat saaneet ymmärrettävästi enemmän huomiota liittyen ympäristöriskeihin.

Teollisuuskuonien laaja dokumentointi saattaa todennäköisesti viedä huomiota pois päin luonnon kiviaineksista ja niille tehtävistä liukoisuustutkimuksista. Luonnossa esiintyvissä kivi- ja maa-aineksissa voi esiintyä laajalti mineraaleja, jotka sisältävät ympäristölle ja eliöille haitallisia alkuaineita. Nämä alkuaineet voivat esimerkiksi vuosien saatossa rapautua irti mineraaleista, ja luontoon päästessään ne muodostavat helposti uusia yhdisteitä, jotka voivat vaikuttaa esimerkiksi luonnon kiertokulkuun. Alueita, joissa esiintyy tällaisia potentiaalisia ympäristöriskejä aiheuttavia alkuaineita ja mineraaleja, olisi aiheellista tutkia ja kartoittaa laajalti. Näin saataisiin lisättyä tietoisuutta mahdollisista ympäristöhaitoista, joita saattaa aiheutua kiviainesten hyödyntämisen yhteydessä. On huomattu, että ympäristöolosuhteet vaikuttavat suuresti alkuaineiden liukoisuuksiin (Kaakinen et al. 2015).

Opinnäytetyön tavoite ja tarkoitus toteutuivat, vaikkakin aineistoa aiheesta oli laadittu melko vähän. Liukoisuustestejä löytyi tietokannoista, niistä saatiin kerättyä tuloksia tähän opinnäytetyöhön, sekä tuloksista saatiin muodostettua melko selkeä kokonaisuus. Jokaisessa käsitellyssä liukoisuustutkimuksessa

tulokset ilmoitettiin erilaisella tavalla ja tutkimuksissa käytetyissä testimenetelmissä oli vaihtelua.

LÄHTEET

Creed, J.T., Brockhoff, C.A. & Martin, T.D. 1991. Method 200.8, Revision 4.4. Viitattu 9.5.2023. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-200.8.pdf>

Destia Oy. 2017. Vt 5 Tuppurala-Nuutilanmäki, Mikkeli ja Juva. Kalliokairausnäytteiden tutkimusraportti. PDF-tiedosto.

Heikkinen, P. M., Aatos, S., Nikkarinen, M. & Taipale, R. 2007. Luonnonkivituotannon sivukiviin liittyvät ympäristövaikutukset ja ympäristökelpoisuuden testaaminen. Geologian tutkimuskeskus. Viitattu 29.5.2022. https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/s49_0000_2007_53.pdf

Härmä, P. & Nurmi, H. 2020. KaaKi-hankkeen loppuraportti. Geologian tutkimuskeskus. Viitattu 6.5.2023. https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/7_2020.pdf

Kaakinen, A., Kuokkanen, T., Leskinen, H., Välimäki, I. & Kujala, K. 2015. The use of a four-stage sequential leaching procedure and the corresponding one-phase extractions for risk assessment of potential harmful substances in waste rock utilized in railway ballast. Viitattu 10.4.2023. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09542299.2015.1026725>

Kaiva.fi, GTK. N.d. Suomen kallioperä. Verkkosivu. Viitattu 8.5.2023. <https://kaiva.fi/geologia/suomen-kalliopera/>

Ketola, N. & Kuula, P. 2013. ASROCKS-hankkeen Action 2 -vaiheen liukoisuustestien tulokset. PDF-tiedosto. Tampereen teknillinen yliopisto. Rakennustekniikan laitos. Maa- ja pohjarakenteet.

Koljonen, T. 1992. Suomen geokemian atlas, Osa 2: Moreeni. 1. painos. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.

Kupila, J., Davidila, J., Lintinen, P., Valpola, S., Rossi, P., Sanaksenaho, R. & Lindholm, A. 2019. Pohjavesien suojelun ja kiviaineshuollon yhteensovittaminen Lapissa, vaihe 2 (Lapin POSKI2). Geologian tutkimuskeskus. Viitattu 6.5.2023. http://projects.gtk.fi/export/sites/projects/poski_lappi/aineistot/LapinPOSKI2_loppuraportti.pdf

Laurila, J. 2023. Kiviainesten kokonaiskäyttö. Luento. RAK.IN 800-opintojakso. 23.1.2023. Tampereen yliopisto. Tampere.

Lehtinen, H., Härmä, P., Tarvainen, T., Backman, B., Hatakka, T., Ketola, T., Kuula, P., Luoma, S., Pyy, O., Sorvari, J., & Loukola-Ruskeeniemi, K. 2014. Kiviainesten otto arseenialueilla – opas kiviainesten tuottajille, maarakentäjille ja viranomaisille. Opas 59. 1. painos. Espoo: Geologian tutkimuskeskus.

Lehtinen, M., Nurmi, P. & Rämö, T. 1998. 3000 vuosimiljoonaa; Suomen Kallioperä. 1. painos. Helsinki: Suomen geologinen seura.

Leppilampi, L. n.d. Historiaa pähkinänkuoressa. Viitattu 20.5.2023.

<https://www.lampinsaari.fi/kaivoskylan-historiaa/>

Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. 2004. Arseeni Suomen luonnossa, ympäristövaikutukset ja riskit. Viitattu 4.5.2023.

https://tupa.gtk.fi/julkaisu/erikoisjulkaisu/ej_045.pdf

Maa-aineslaki. 24.7.1981/555. Viitattu 10.5.2023.

<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1981/19810555>

Martin, T.D., Brockhoff, C.A., Creed, J.T. & EMMC Methods Work Group. 1994. Method 200.7, Revision 4.4. Viitattu 9.5.2023.

<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-200.7.pdf>

Muller, J. 2015. Evaluation of HCFeMn and SiMn Slag Tapping Flow Behaviour Using Physicochemical Property Modelling and Analytical Flow Modelling.

NEN. 1995. Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials - Leaching tests - Determination of the availability of inorganic components for leaching. Luettu 16.5.2023. <https://www.nen.nl/en/nen-7341-1995-nl-12016>

Niini, H., Uusinoka, R. & Niinimäki, R. 2007. Geologia ympäristötoiminnassa. 1. painos. Helsinki: Rakennusgeologinen yhdistys.

Parviainen, A., Loukola-Ruskeeniemi, K., Tarvainen, T., Hatakka, T., Härmä, P., Backman, B., Ketola, T., Kuula, P., Lehtinen, H., Sorvari, J., Pyy, O., Ruskeeniemi, T. & Luoma, S. 2015. Arsenic in bedrock, soil, and groundwater – The first arsenic guidelines for aggregate production established in Finland. Earth-Science Reviews. Viitattu 2.5.2023.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0012825215300441>

Pietilä, R., Eloranta, T., Räisänen, M-L., Tornivaara, A., Törmänen, T. & Väisänen, U. 2014. Rikkiyhdisteiden vaikutusten arviointi – Sulka-hankkeen loppuraportti. Viitattu 23.4.2023. https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/10_2015.pdf

Räisänen, M. L., Nikkarinen, M., Lehto, O. & Aatos, S. 2002. Liukoisuustesti- ja heikkouuttomenetelmät kaivannaisteollisuuden sivutuotteiden ympäristö- ja kaatopaikkakelpoisuuden määrittämisessä. Viitattu 1.5.2023. Geologian Tutkimuskeskus. https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/s44_0000_1_2002.pdf

SFS-EN 12457–2. 2002. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 2: Yksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuksen ja kiinteän jätteen suhteessa 10 l/kg jätteen raekoon ollessa alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Luettu 1.5.2023. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/4717.html.stx#>

SFS-EN 12457–3. 2002. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jätemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteään jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksen osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Luettu 1.5.2023. Vaatii käyttöoikeuden.
<https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/186921.html.stx#>

SFS-EN 14405. 2017. Characterization of waste. Leaching behaviour test. Up-flow percolation test (under specified conditions). Luettu 4.5.2023. Vaatii käyttöoikeuden.
<https://online.sfs.fi/fi/index/tuotteet/SFS/CEN/ID2/1/475933.html.stx#>

Suomen ympäristökeskus SYKE. 2023. Maa-ainesten otto. Viitattu 28.4.2023.
<https://www.ymparisto.fi/fi/kestava-kierto-ja-biotalous/luonnonvarojen-ja-raaka-aineiden-kaytto/maa-ainesten-otto>

Tossavainen, M. & Forssberg, E. 1998. The potential leachability from natural road materials. Viitattu 5.5.2023. Vaatii käyttöoikeuden.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969799002831>

Tutkimuskeskus Terra, n.d. TAMPEREEN YLIOPISTO / TUTKIMUSKESKUS TERRA. Verkkosivu. Viitattu 28.5.2023.
https://www.esitteemme.fi/tutkimuskeskus_terra/WebView/

University of Pretoria. Opinnäytetyö. Viitattu 8.4.2023.
https://www.researchgate.net/figure/A-single-SiO4-4-tetrahedron-unit-showing-a-Si-4-cation-surrounded-by-four-O-2-anions-in_fig2_316452121

U.S. EPA. 2007. Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils. Revision 1. Viitattu 29.5.2023.
<https://www.epa.gov/esam/us-epa-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-and-oils>

Valtioneuvoston asetus Geologian tutkimuskeskuksesta. 24.2.2011/168. Viitattu 9.5.2023. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2011/20110168>

Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista annetun valtioneuvoston päätöksen muuttamisesta. 23.3.2006/202. Viitattu 7.5.2023.
<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060202>

Valtioneuvoston asetus kaivannaisjätteistä. 14.3.2013/190. Viitattu 20.4.2023.
<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130190>

Valtioneuvoston asetus maa-ainesten ottamisesta. 24.11.2005/926. Viitattu 4.4.2023. <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2005/20050926>

Vartiainen, R. & Lintinen, P. 2018. ILLKKA – Itä-Lapin luonnonkivi- ja kiviainesprojekti. Loppuraportti. Viitattu 18.5.2023.
https://tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/1_2018.pdf

Wirth, K. 2020. X-Ray Fluorescence (XRF). Viitattu 14.5.2023.

https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html

Ympäristöministeriö. 2020. Maa-ainesten ottaminen – opas ainesten kestäväan käyttöön. Viitattu 4.4.2023.

https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/162506/YM_2020_24.pdf?sequence=4&isAllowed=y

Ympäristöministeriö. 2023. Maa-ainesten ottamisen luvat ja ilmoitus.

Verkkosivu. Viitattu 24.4.2023. [https://www.ymparisto.fi/fi-](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Maaainesten_ottamiseen_liittyva_ilmoitus_ja_luvat)

[FI/Asiointi luvat ja ymparistovaikutusten arviointi/Luvat ilmoitukset ja rekisterointi/Maaainesten ottamiseen liittyva ilmoitus ja luvat](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Luvat_ilmoitukset_ja_rekisterointi/Maaainesten_ottamiseen_liittyva_ilmoitus_ja_luvat)

Ympäristöministeriön asetus yleisimpien jätteiden sekä ongelmajätteiden luettelosta. 22.3.2001/1129. Viitattu 29.5.2023.

<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2001/20011129>

LIITTEET

Liite 1. Luulajan liukoisuustutkimuksen näytelistä selitteineen. (Tossavainen et al. 1999)

TAULUKKO 8. Luulajan liukoisuustutkimuksen näytelistä selitteineen.

Table 1
The nine selected materials of crushed rock and gravel

Sample	Type	Origin
No 1	Gabbro–diorite	Svalget, Luleå municipality
No 2	Gabbro	Åkerberg, Skellefteå municipality
No 3	Gneiss	Hagnesta, Nyköping municipality
No 4	Gabbro	Kallax, Luleå municipality
No 5	Gravel	Långviken, Skellefteå municipality
No 6	Gravel	Larslund, Nyköping municipality
No 7	Granite	Kopparnäs, Piteå municipality
No 8	Lepite	Finnforsfallet, Skellefteå municipality
No 9	Gneiss	Balsta, Eskilstuna municipality

Liite 2. Keski- ja Pohjois-Ruotsin tutkimuksen neljän ensimmäisen kiviainesnäytteen kokonaispitoisuudet sekä liukoisuustestien tulokset yksikössä mg/kg. (Tossavainen et al. 1999)

TAULUKKO 9. Näytteiden 1-4 kokonaispitoisuudet sekä liukoisuustestien tulokset (mg/kg).

		1. Gabbro-diorite			2. Gabbro A			3. Gneiss A		4. Gabbro B	
		Total	Avail.	Ox. Avail.	Total	Avail.	Ox. Avail.	Total	Avail.	Total	Avail.
Ca	mg/kg	49 100	1910	2000	43 800	1310	1280	9900	850	87 900	1830
Fe	mg/kg	6600	894	5.2	74 800	414	3.6	17 000	257	85 000	216
K	mg/kg	13 300	1460	2500	14 100	381	635	34 700	446	2300	588
Mg	mg/kg	27 600	429	142	28 200	154	154	3500	71.8	47 000	188
Na	mg/kg	29 700	152	71.0	24 600	103	190	400	116	18 000	158
Si	mg/kg	261 300	503	201	258 900	184	208	340 000	172	217 000	277
Al	mg/kg	85 200	173	97	78 900	74	126	73 600	145	83 600	109
As	mg/kg	5.46	0.16	ND ^a	104	3.29	0.63	0.32	ND	1.28	ND
Ba	mg/kg	693	52.5	33.9	386	7.8	10.7	653	4.1	368	15.1
Cd	mg/kg	0.08	0.02	0.06	0.18	0.01	0.06	0.08	0.02	0.06	ND
Co	mg/kg	16.9	0.5	1.8	19.2	0.5	2.1	3.7	0.1	22.5	0.3
Cr	mg/kg	121	0.33	0.26	161	0.30	0.25	20.3	0.12	331	0.15
Cu	mg/kg	39.4	0.22	9.11	56.3	0.20	7.07	11.5	0.76	61.8	0.25
Hg	mg/kg	ND	ND	ND	0.153	ND	0.076	ND	ND	0.198	0.003
Mn	mg/kg	973	52.2	37.1	1150	39.8	12.9	400	25.9	1450	18.7
Ni	mg/kg	29.5	1.1	2.1	29.2	2.0	3.4	3.8	0.4	38.8	0.8
Pb	mg/kg	10.7	0.09	0.41	6.3	0.03	0.30	10.3	0.32	3.3	0.06
Sr	mg/kg	588	5.7	4.7	367	3.2	2.6	72.1	0.9	760	8.3
S	mg/kg	1400	38.2	133	2000	45.6	196	86.5	ND	2000	27.8
V	mg/kg	177	ND	ND	282	ND	ND	17	ND	233	ND
Zn	mg/kg	58.9	4.2	17.8	75.7	2.6	12.4	53.9	2.4	38.5	2.4

Liite 3. Keski- ja Pohjois-Ruotsin tutkimuksen loput kivi- sekä maainesnäytteiden kokonaispitoisuudet sekä liukoisuustestien tulokset yksikössä mg/kg. (Tossavainen et al 1999.)

TAULUKKO 10. Näytteiden 5-9 kokonaispitoisuudet sekä liukoisuustestien tulokset (mg/kg).

	5. Gravel A			6. Gravel B		7. Granite ^b		8. Lepite ^b		9. Gneiss B ^b		
	Total	Avail.	Ox. Avail.	Total	Avail.	Total	Avail.	Total	Avail.	Total	Avail.	Ox. Avail.
Ca mg/kg	24 700	830	800	9600	2230	25 400	570	20 400	900	20 600	1290	1340
Fe mg/kg	39 400	389	4.2	17 700	163	38 700	478	25 500	616	34 100	414	7.5
K mg/kg	19 600	845	738	32 800	603	24 600	1290	20 300	1661	35 000	1828	1210
Mg mg/kg	15 300	126	113	6200	86.2	14 800	108	7400	110	12 900	137	160
Na mg/kg	25 400	83.1	210	240	54.0	28 700	75.5	28 300	86.2	25 700	42.5	186
Si mg/kg	315 000	189	173	346 000	224	303 800	177	330 000	181	309 900	194	266
Al mg/kg	74 600	93	124	69 900	55	77 800	93	73 600	81	81 500	98	198
As mg/kg	24.6	0.30	0.07	1.93	0.08	11.1	0.19	10.2	0.25	0.30	ND	ND
Ba mg/kg	628	15.9	13.2	573	6.7	744	17.6	622	5.1	857	11.1	12.1
Cd mg/kg	0.28	0.04	0.09	0.13	0.04	0.23	0.04	0.23	0.02	0.08	0.03	0.03
Co mg/kg	9.0	0.6	0.9	6.3	0.3	9.7	0.6	5.0	0.2	9.3	0.2	0.3
Cr mg/kg	151	0.26	0.29	37.8	0.10	107	0.29	44.3	0.14	114	0.16	0.25
Cu mg/kg	33.2	0.19	4.39	17.5	0.25	61.6	0.16	62.8	0.51	17.3	0.38	4.03
Hg mg/kg	ND	0.179	0.125	0.053	ND	ND	ND	ND	ND	0.063	ND	0.033
Mn mg/kg	752	36.4	16.9	240	19.1	690	45.0	620	71.4	651	20.2	14.3
Ni mg/kg	24.0	1.8	2.3	9.6	0.6	22.7	1.5	2.8	0.7	16.9	0.6	0.5
Pb mg/kg	8.8	0.14	0.26	8.3	1.82	9.7	0.35	7.5	0.07	6.4	0.20	0.35
Sr mg/kg	235	2.1	1.8	98.8	2.3	400	2.4	236	1.7	235	2.1	2.2
S mg/kg	1000	56.6	248	500	24.1	1000	92.9	ND	ND	ND	ND	58.2
V mg/kg	95.2	ND	ND	32.8	ND	115	ND	37.6	ND	83.4	ND	2.9
Zn mg/kg	84.5	3.9	12.5	45.2	8.0	69.7	2.8	114	3.6	79.5	2.8	7.6

^aND, not detected.

^bEighteen hours at pH 4.

Liite 4. ASROCKS-hankkeen kiviainesnäytteiden liukoisuudet, testit tehty standardin SFS-EN 12457-3 mukaisella ravistelutestillä. L/S 10.

TAULUKKO 11. ASROCKS-hankkeen kiviainesnäytteiden liukoisuudet

Näyte	Liukoisuus mg/kg										
	501	502	503	503M	504	505	506	507	508	509	510
As	0,372	0,035	0,010	0,010	0,261	0,012	0,223	0,154	0,238	0,115	0,234
SO4	122	15	69	65	13	437	224	67	61	90	39
Sb	0,005	0,009	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,009	0,020	0,006	0,020
Cd	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Co	0,005	0,005	0,014	0,019	0,005	0,110	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Cr	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cu	0,010	0,012	0,029	0,042	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Pb	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Mo	0,017	0,091	0,010	0,010	0,010	0,010	0,015	0,019	0,015	0,017	0,012
Ni	0,010	0,010	0,056	0,090	0,010	0,309	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Fe	0,560	1,358	1,081	0,984	0,100	0,492	0,479	1,280	1,305	1,723	0,277
Zn	0,050	0,050	0,116	0,194	0,050	0,165	0,050	0,050	0,050	0,025	0,050
V	0,038	0,054	0,010	0,010	0,044	0,010	0,026	0,018	0,042	0,045	0,054
Hienoainemäärä, < 0,063 mm, m-%	10,7	8,0	5,7	6,0	12,8	10,3	16,5	10,0	9,7	10,8	9,4
Kivilaji	501 evulk/klgn	502 kvdr/evulk	503 kvmsl/grdr	503 kvmsl/grdr	504 ural. porfyriitti	505 kvdr/grdr	506 ural. porfyriitti	507 porf. grdr	508 kvdr/grdr	509 klgn	510 evulk