

- 196, 105–130.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.10.006>
- George, L. L., Cook, N. J., Crowe, B. B. P. & Ciobanu, C. L., 2017. Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, 50–88.
<https://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.021>
- Hirvas, H. & Nenonen, K., 1990. Field methods for glacial indicator tracing. Teoksessa: Kujansuu, R. & Saarnisto, M. (toim.), *Glacial Indicator Tracing*. A. A. Balkema, Rotterdam, 217–248.
- Lehtonen, M. L., Lahaye, Y., O'Brien, H., Lukkari, S., Marmo, J. S. & Sarala, P., 2015. Novel technologies for indicator mineral-based exploration. Teoksessa: Sarala, P. (toim.), *Novel technologies for greenfield exploration*. Geologian tutkimuskeskus, Special Paper 57, 23–62.
- Peuraniemi, V., 1982. Geochemistry of till and mode of occurrence of metals in some moraine types in Finland. *Geologian tutkimuskeskus, Bulletin 322*, 75 s.
- Peuraniemi, V. & Eskola, T., 2013. Glacial dispersal and mode of occurrence of metals in till and esker gravel at Kumpuselkä, northern Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 13*, 195–203.
<https://doi.org/10.1144/geochem2012-156>
- Raič, S., Molnár, F., Cook, N., O'Brien, H. & Lahaye, Y., 2022. Application of litho-geochemical and pyrite trace element data for the determination of vectors to ore in the Raja Au–Co prospect, northern Finland. *Solid Earth 13*, 271–299.
<https://doi.org/10.5194/se-13-271-2022>
- Sarala, P., 2005. Till geochemistry in the ribbed moraine area of Peräpohjola, Finland. *Applied Geochemistry 20*, 1714–1736.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.04.018>
- Sarala, P., Peuraniemi, V. & Aario, R., 1998. Glacial geology and till geochemistry in ore exploration studies in the Tervola area, southern Finnish Lapland. *Bulletin of the Geological Society of Finland 70*, 19–41.
- Taivalkoski, A., Sarala, P. & Hulkki, H., 2015. Gold exploration using heavy minerals in till and weathered bedrock in Petäjäselkä, northern Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 15*, 205–221.
<https://doi.org/10.1144/geochem2014-288>
- Tyni A. & Papunen, H., 2018. Vähän lisää raskasmineraalitutkimuksista. *Geologi 70 (3)*, 52–56.

Osittaisuuttomenetelmät maaperän metallien esiintymismuodon tutkimisessa

VESA PEURANIEMI JA TIINA ESKOLA

Geokemiallisissa tutkimuksissa otettujen maaperänäytteiden metallipitoisuudet analysoidaan useimmiten pelkästään totaalipitoisuuksina eli määritetään metallien kokonaismäärä näytteissä riippumatta niiden esiintymismuodosta tai -tavasta (*mode of occurrence of metals*). Tämä voidaan tehdä esimerkiksi röntgenfluoresenssispektroskopiolla (*X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) tai instrumentaalisella neutroniaktiivointianalysillä (*instrumental neutron activation analysis*, INAA). Myös näytteiden liuottaminen vahvalla happoseoksella, kuten typpihappo-perkloorihappo-fluorivetyhapposuolahapposeoksella ja liuoksen analysointi (esim. GFAAS tai ICP-MS/-AES) lähentelee totaalianalyysejä. Klassisessa geokemiallisen

malminetsinnän oppikirjassaan Rose ym. (1979) käyttävät termiä ”near-total” tällaisesta vahvoin happoseoksiin perustuvasta analyysistä.

Metallien sitoutumista maaperänäytteiden eri faaseihin voidaan tarkemmin tutkia kemiallisten osittaisuuttotekniikoiden avulla (*partial extraction, partial dissolution*). Sekä malminetsinnässä että ympäristögeokemiallisissa tutkimuksissa osittaisuuttomenetelmiä käyttämällä selvitetään metallien esiintymistapa, ennen kaikkea anomaalisissa eli normaalin taustapitoisuuden ylittävissä näytteissä. Näissä menetelmissä näytteestä uutetaan analysoitavaan liuokseen vain tietty osa näytteen sisältämistä metalleista. Osittaisuutolla

voidaan saada näyteaineistosta esiin parempi anomalia/taustakontrasti kuin totaalianalyseillä. Samalla tehdään päätelmiä metallien dispersiomekanismista ja metallipitoisuuksien lähteestä. Hall (1998) painottaa löyhästi adsorption kautta sitoutuneiden metallifaasien merkitystä, koska siinä on kyse metallien suuresta mobiilisuudesta ja se antaa mahdollisuuden havaita malmiesiintymiä hyvinkin paksun maaperän alta. Li ym. (1995) toteavat lisäksi, että metallien esiintymismuoto maaperässä on olennainen tekijä arvioitaessa niiden mobiilisuutta ja biosaatavuutta ympäristössä sekä arvioitaessa maaperän pilaantuneisuutta ja saastutuksen alkuperää.

Yksi paljon käytetty osittaisuuttoreagenssi on laimea sitruunahappo ($C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$), jolla halutaan saada liuokseen mineraalirakoiden pinnoille adsorboituneet, löyhästi sitoutuneet metallikationit (Nurmi 1976; Peuraniemi & Aario 1991). Sulfidit, oksidit ja silikaatit eivät sitruunahappoon juurikaan liukene. Sulfideina esiintyvien metallien osittaisuutossa Peachey ja Allen (1977) ovat käyttäneet askorbiinihappo-vetyperoksidiseosta ($C_6H_8O_6 + H_2O_2$). Kaliumklooraatti-suolahapposeoksen ($KClO_3 + HCl$) on myös todettu olevan tehokas sulfidien selektiivisessä liuotuksessa (Olade & Fletcher 1974). Chao ja Sanzalone (1977) sekä Chao (1984) suosittelivat sulfidien selektiivisessä uutossa sekä kaliumklooraatti-suolahapposeosta että askorbiinihappo-vetyperoksidiseosta. Heidän mukaansa eri sulfidimineraaleilla on jonkin verran eroja liukenemisessä näihin reagensseihin.

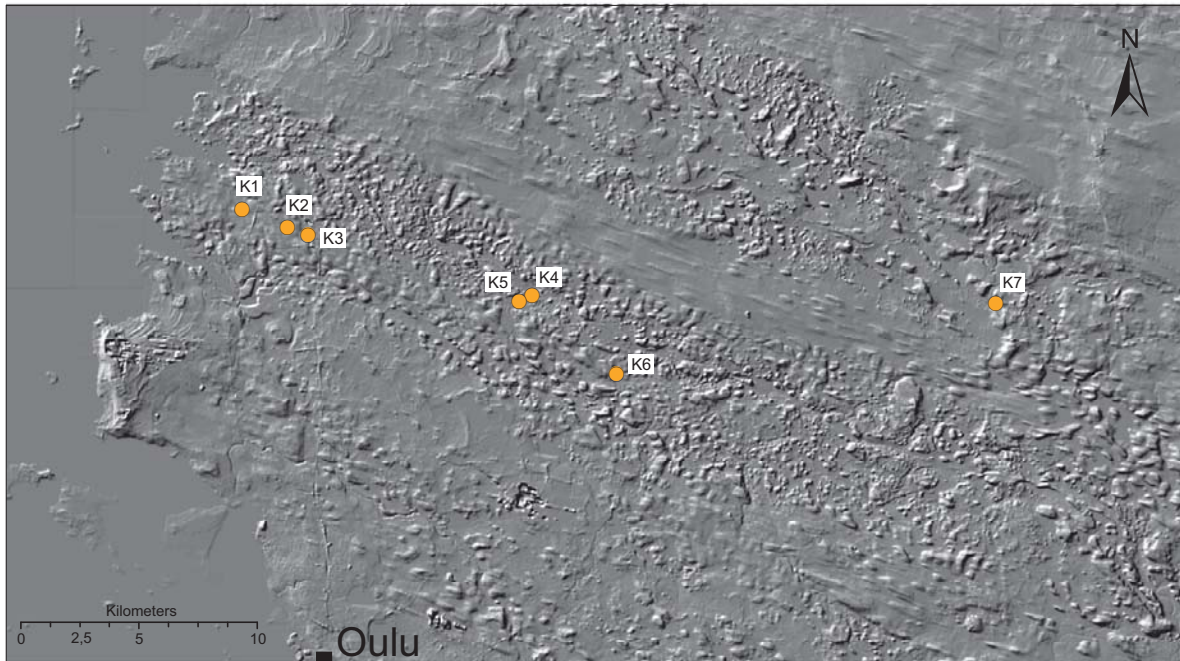
Li ym. (1995) ovat tutkimuksessaan tarkastelleet viisivaiheista osittaisuuttosarjaa. Heidän tutkimuksessaan osittaisuutto tehtiin ensin heikoimmalla reagenssilla, jonka jälkeen liukenematon jäännös uutettiin seuraavaksi astetta vahvemmalla happoseoksella ja niin edelleen. Ensimmäisessä vaiheessa käytettiin 0,5 M magnesiumkloridia ($MgCl_2$) jolla saatiin liuokseen vain heikosti sitoutuneet vaihtuvat metallikationit (*exchangeable metals*). Vai-

heessa 2 käytettiin natriumasetaattia. Näin saatiin liuotettua mahdollisiin karbonaatteihin – esimerkiksi smitsoniittiin ($ZnCO_3$), malaikiittiin ($Cu_2(CO_3)(OH)_2$), atsuriittiin ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$), ja/tai rodokrosiittiin ($MnCO_3$) – sitoutuneet metallit. Vaiheessa 3 näytteen liukenematonta osaa uutettiin hydroksyliammonium-hydrokloridiseoksella ($NH_2OH \cdot HCl$). Näin liuokseen saatiin sekundärisiin Fe-Mn-oksideihin sitoutuneet metallit. Vaiheessa 4 käytettiin typpihappo-vetyperoksidi-ammoniumasetaatti-seosta. Kyseisellä uutoksella saatiin määritettyä näytteiden orgaaniseen ainekseen ja/tai sulfideihin sitoutuneet metallit. Vaiheessa 5 näytteiden liukenemattominta osaa uutettiin vielä typpihappo (HNO_3)-perkloorihappo ($HClO_4$)-fluorivetyhappo (HF)-suolahappo (HCl) -seoksella. Tässä viimeisessä vaiheessa saatiin liuotettua loputkin näytteissä olevat metallit, kuten siliikaattien hiloissa olevat metallit. Tutkimuksen painopiste on menetelmäkuvauksessa. Ainoana käytännön esimerkkinä kirjoittajat esittävät tulokset lyijyn esiintymisestä maaperässä Englannin Derbyshiressä vanhan lyijykaivoksen sekä metallisulaton alueilla. Maaperän laatua ei kirjoituksessa tarkemmin kuvata. Helppoliukoisen lyijyn (magnesiumkloridiuutos) osuus kokonaislyijystä kaivosalueen maaperässä oli 0,3–0,4 %, kun se sulattoalueen maaperässä oli 5–15 %. Lyijyn biosaatavuus sulattoalueen maaperässä on selvästi suurempi kuin kaivosalueen maaperässä johtuen lyijyn erilaisista esiintymismuodoista näillä kahdella alueella.

Tässä artikkelissa kuvatussa tutkimuksessa hyödynnettiin esitettyjä osittaisuuttomenetelmiä, tarkasteltaessa metallien sitoutumista moreeninäytteiden eri faaseihin.

Osittaisuuttotutkimus Pohjois-Pohjanmaan liuskealueen moreenista

Tutkimuksen näyttemateriaali valittiin Pohjois-Pohjanmaan liuskejaksolla Haukipudas-Kiiminki-alueella toimineiden useiden tutki-



Kuva 1. Tutkimuskohteiden sijainti alueen rinnevarjostuskuvalla. Näytteet K1–K3 sijaitsevat Haukiputaan peitemoreenialueella, näytteet K4–K6 Honkasen kumpumoreenijaksolla sekä näyte K7 Honkasesta koilliseen olevalla Martimojoen kumpumoreenijaksolla. Kapeat drumliinivyöhykkeet erottavat kumpumoreenijaksoja toisistaan. Vallitseva jäätikön virtaus länsiluoteesta itäkaakkoon. Pohjakartan lähde: Rinnevarjostus, vinovalovarjoste 32 m, © Maanmittauslaitos 7/2022.

Figure 1. Study sites on an oblique hillshade map. Samples K1–K3 are situated in cover moraine area, K4–K6 in Honkanen hummocky moraine train and K7 in Martimojoki hummocky moraine train, northeast of Honkanen. Narrow drumlin belts situate between hummocky moraine trains. Ice movement WNW-ESE. Background map source: Hillshade, Shaded relief 32 m, © National Land Survey of Finland 7/2022.

mushankkeiden ottamista moreeninäytteistä. Tässä kuvatut seitsemän näytettä (K1–K7) ovat eri osista aluetta (kuva 1) jolloin niiden tulokset edustavat hyvin usean sadan näytejoukon vastaavia analyyseja. Näytteet K1–K3 sijaitsevat Haukiputaan tasaisemmalla peitemoreenialueella, näytteet K4–K6 morfologisesti monimuotoisella Honkasen kumpumoreenijaksolla (Peuraniemi & Eskola, 2021) sekä näyte K7 Honkasesta koilliseen olevalla Martimojoen kumpumoreenijaksolla (kuva 1). Näytesyvyydet vaihtelivat välillä 1–13 metriä. Näytteet K4 ja K5 ovat pohjaveden pinnan yläpuolelta, kaikki muut ovat pohjaveden pinnan alapuolelta (syvyydeltä 2,5–13 m). Kemialliset analyysit tehtiin seulotuista hienofraktioista (alle 0,06 mm). Metallien totaalipitoisuudet määritettiin sekä röntgenfluoresenssilla (XRF) että grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometrialla (*graphite furnace atomic absorption spectroscopy*, GFAAS). GFAAS-analyysia varten näytteet liuotettiin typpihappo-perkloorihappo-fluori-

vetyhappo-suolahapposeoksella. Metallipitoisuudet olivat hieman korkeammalla tasolla XRF-tuloksissa ja näin ne otettiin edustamaan näytteiden kokonaismetallipitoisuuksia. Osittaisuuttoreagensseiksi valittiin sitruunahappo ($C_6H_8O_7 \cdot 6 H_2O$), askorbiinihappovetyperoksidiseos ($C_6H_8O_6 + H_2O_2$), kaliumkloraaatti-suolahapposeos ($KClO_3 + HCl$) sekä Li ym. (1995) kuvaamasta portaittaisesta uuttosarjasta vaiheet 1–4. Näin jokaisesta näytteestä tehtiin kaikkiaan yhdeksän kemiallista analyysia. Tulosten käsittelyssä ja tulkinnessa keskityttiin liuskejaksolle malminetsinnällisesti tyypillisiin metalleihin. Taulukossa 1 on esitetty näytteiden K1–K7 kupari (Cu)-, sinkki (Zn)- ja lyijy (Pb)-pitoisuudet. Anomaalisen korkeita totaalipitoisuuksia kuparilla on näytteissä K1–K5 sekä K7, sinkillä näytteissä K1–K7 ja lyijyllä näytteissä K4–K7.

Osittaisuutoista tehokkain reagenssi on kaliumkloraaatti-suolahappo kaikkien kolmen metallin osalta. Myös askorbiinihappovety-

		Kupari Cu (ppm)						
		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
1	XRF	120	179	240	384	192	71	181
2	C ₆ H ₈ O ₇ · 6 H ₂ O	15	11	4,8	10	24	17	19
3	C ₆ H ₈ O ₆ + H ₂ O ₂	90	201	167	163	141	67	139
4	KClO ₃ + HCl	81	178	193	318	163	65	150
5	MgCl ₂	0	6	1,4	0,4	12	10	4
6	NaOAc	8	4	5	5,2	6	10	13
7	NH ₂ OH · HCl	6	6	1,2	72	25	12	13
8	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	66	105	120	12	97	48	94

		Sinkki Zn (ppm)						
		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
1	XRF	734	537	923	192	391	192	801
2	C ₆ H ₈ O ₇ · 6 H ₂ O	150	205	74	4	57	30	64
3	C ₆ H ₈ O ₆ + H ₂ O ₂	483	395	685	27	252	138	556
4	KClO ₃ + HCl	405	431	759	96	295	152	550
5	MgCl ₂	4	169	61	1,3	47	25	37
6	NaOAc	56	17	46	1,4	7	26	86
7	NH ₂ OH · HCl	165	95	371	21	9	39	149
8	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	135	64	281	9	62	8	125

		Lyijy Pb (ppm)						
		K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
1	XRF	71	24	27	100	253	209	275
2	C ₆ H ₈ O ₇ · 6 H ₂ O	28	0	2	1,3	51	111	86
3	C ₆ H ₈ O ₆ + H ₂ O ₂	50	1,4	6	48	117	164	181
4	KClO ₃ + HCl	50	6	5	104	136	196	198
5	MgCl ₂	0,4	0,2	0	0	51	102	40
6	NaOAc	15	0,3	0,6	0,8	18	14	61
7	NH ₂ OH · HCl	31	0	0	31	23	36	102
8	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	0	0	0	17	0	0	8

peroksidiseokseen liukenevien metallien osuus on korkea. Tämä osoittaa kuparin, sinkin ja lyijyn esiintyvän pääosin sulfidissa muodossa. Sen sijaan Li ym. (1995) suosittelema typpihappo-vetyperoksidi-ammoniumasetatiliuotus näyttää olevan paljon tehottomampi sulfidien osittaisuutossa.

Tutkituissa näytteissä sitruunahappouutto on jonkin verran tehokkaampi löyhästi sitoutuneiden metallikationien liuottaja kuin magnesiumkloridiiuotto, kuitenkin kummallakin uuttolla analysoitujen metallipitoisuuksien määrä on pienehkö. Etenkin kuparipitoisuudet ovat varsin alhaisia kummassakin uutossa. Hieman merkittävämpää on helppoliukoisen faasin osuus sinkillä näytteissä K1 ja K2 sekä lyijyllä näytteissä K5, K6 ja K7. Myös natriumasetatiliuotolla saadut Cu-, Zn- ja Pb-pitoisuudet ovat varsin pieniä osoittaen ettei karbonaateihin sitoutuminen näytteissä ole merkittävää. Hydroksyyliammonium-suolahappouuttoisen eli Fe-Mn-oksideihin sitoutuneen sinkin osuus on kohonnut näytteissä K1, K3 ja K7 sekä lyijyn osuus näytteessä K7. Kuitenkin näissäkin näytteissä sulfideihin sitoutuneiden metallien osuus on selkeästi suurempi.

Taulukko 1. Moreeninäytteiden K1–K7 hienofraktion kupari (Cu)-, sinkki (Zn)- ja lyijy (Pb)-pitoisuudet. Sarakkeen 1 selitteet: 1 = totaali-pitoisuus määritettynä röntgenfluoresenssi-spektroskopiolla, 2 = sitruunahappouutto, 3 = askorbiinihappo-vetyperoksidiuutto, 4 = kaliumklooraatti-suolahappouutto, 5 = magnesiumkloridiiuotto, 6 = natriumasetatiliuotto, 7 = hydroksyyliammonium-hydrokloridiiuotto, 8 = typpihappo-vetyperoksidi-ammoniumasetatiliuotto.

Table 1. Copper (Cu), zinc (Zn) and lead (Pb) contents in the fine fraction of till samples K1–K7. Column 1 definitions: 1 = total content analysed with X-ray fluorescence spectroscopy, 2 = citric acid leach, 3 = ascorbic acid-hydrogen peroxide leach, 4 = potassium chlorate-hydrochloric acid leach, 5 = magnesium chloride leach, 6 = sodium acetate leach, 7 = hydroxylammonium-hydrochloride leach, 8 = nitric acid-hydrogen peroxide-ammonium acetate leach.

Päätelmiä

Käytetty osittaisuuttovalikoima tuo hyvin esiin metallien esiintymismuodon tutkituissa näytteissä.

Metallien sekundäärinen mobiilisuus tutkituissa näytteissä on varsin alhainen, mikä näkyy sitruunahappouuttoisten sekä magnesiumkloridiiuottoisten metallien vähäisenä osuutena suurimmassa osassa näytteitä. Pääosin myös karbonaateihin sitoutuneiden metallien osuus on hyvin pieni. Fe-Mn-oksideihin sitoutuminen on samoin vähäistä, poikkeuksena sinkki näytteissä K1, K3 ja K7 sekä lyijy näytteessä K7. Merkittäväntä kaikilla kolmella metallilla on sulfidiliukoisen faasin osuus, mikä näkyy sekä askorbiinihappo-vetyperoksidiuuton että kaliumklooraatti-suolahappouuton tuloksissa. Tämä osoittaa metallien mekaanisen, glasiogeenisen dispersion vallitsevuutta alueen moreenissa. Muutamissa näytteissä sinkin ja lyijyn helppoliukoisen faasin kohonnut osuus viittaa myös joko hydromorfisen dispersion vaikutukseen tai mahdollisesti primäärien Zn- ja Pb-sulfidien paikalliseen rapautumiseen moreenissa.

PROF. VESA PEURANIEMI
(vesa.peuraniemi@professori.fi)

FT TIINA ESKOLA
(tiina.eskola@oulu.fi)
Kaivannaisalan yksikkö, Oulun yliopisto

Vesa Peuraniemi on emeritusprofessori ja Helsingin yliopiston dosentti.

Tiina Eskola on tutkijatohtori.

Summary

Partial extraction methods studying the mode of occurrence of metals in surficial deposits

Concentrations of metals in the samples of surficial deposits are usually analysed as so-called total metal contents, which can be done by XRF, INAA or AAS/ICP with near-total dissolution. However, the knowledge on the mode of occurrence of metals in the samples and their dispersion mechanism is very important both in ore exploration and environmental studies. This can be studied with chemical partial extraction techniques using different solvents on the same samples. Citric acid, ascorbic acid-hydrogen peroxide mixture, potassium chlorate-hydrochloric acid mixture, sodium acetate, hydroxylammonium-hydrochloric acid mixture and nitric acid-ammonium acetate-hydrogen peroxide mixture have been used in this research to study the mode of occurrence of Cu, Zn and Pb in anomalous till samples. Till samples have been taken from the Northern Ostrobothnian schist area, Northern Finland. Situation of the samples K1–K7 is shown on an oblique hillshade map in Fig. 1. Samples K1–K3 are from Haukipudas cover moraine area, K4–K6 from Honkanen hummocky moraine train and K7 from Martimojoki hummocky moraine train, northeast of Honkanen. The analysed results of the till samples (Table 1) show, that the metals occur mostly in sulphidic form and the dispersion mechanism has been

mostly clastic, glaciogenic. Potassium chlorate-hydrochloric mixture is a little more effective in dissolving sulphides than ascorbic acid-hydrogen mixture. Weakly bound content of Zn in samples K1 and K2 and weakly bound content of Pb in samples K5, K6 and K7 are at elevated level showing possible effect of hydromorphic dispersion or weathering of Zn and Pb sulphides in those samples.

Lähdeluetelo

- Chao, T. T., 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20, 101–136.
[https://doi.org/10.1016/0375-6742\(84\)90078-5](https://doi.org/10.1016/0375-6742(84)90078-5)
- Chao, T. T. & Sanzolone, R. F., 1977. Chemical dissolution of sulfide minerals. *Journal of Research of the U. S. Geological Survey* 5, 409–412.
- Hall, G. E. M., 1998. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 61, 1–19.
[https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00046-0)
- Li, X., Coles, B. J., Ramsey, M. H. & Thornton, I., 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology* 124, 109–123. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00029-L](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00029-L)
- Nurmi, A., 1976. Geochemistry of the till blanket at the Talluskanava Ni-Cu ore deposit, Tervo, Central Finland. *Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti* 15, 84 s.
- Olade, M. & Fletcher, K., 1974. Potassium chlorate-hydrochloric acid; a sulphide selective leach for bedrock geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 3, 337–344.
[https://doi.org/10.1016/0375-6742\(74\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0375-6742(74)90003-X)
- Peachey, D. & Allen, B. P., 1977. An investigation into the selective dissolution of sulphide phases from stream sediments and soils. *Journal of Geochemical Exploration* 8, 571–577.
[https://doi.org/10.1016/0375-6742\(77\)90099-1](https://doi.org/10.1016/0375-6742(77)90099-1)
- Peuraniemi, V. & Aario, R., 1991. Hydromorphic dispersion of uranium in a surficial environment in northern Finland. *Journal of Geochemical Exploration* 41, 197–212.
[https://doi.org/10.1016/0375-6742\(91\)90084-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(91)90084-8)
- Peuraniemi, V. & Eskola, T., 2021. Sekundäärisiä sulfaattisaostumia Kumpuselän-Kurkiselän harjussa Kiimingissä. *Geologi* 73 (1), 9–15.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E. & Webb, J. S., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press, New York, 657 s.