

FM JOHANNA TEPSELL  
(johannatepsell@xrayminerals.fi)

X-ray Mineral Services Finland Oy  
Innopoli 1, Tekniikantie 12, 02150 Espoo

*Kirjoittaja työskentelee vanhempana tutkijana (geo)materiaalien analyysipalveluiden ja geologisen konsultoinnin parissa edustaen X-ray Mineral Services Finland Oy:tä.*



The graphic features the X-ray Mineral Services Finland Oy logo at the top left, which consists of a blue circle with a white arrow pointing up and to the right, and the text 'X-RAY MINERAL SERVICES FINLAND' to its right. Below the logo is a blue banner with the text 'Laatu Nopeus Luotettavuus' in white. To the right of the banner is an image of an EV charging station. Below the banner is a list of services: 'kemialliset analyysit', 'mineraloginen tutkimus', 'materiaalien karakterisointi', and 'konsultointi'. Below the list are contact details: '+358 41 3131 646' and 'info@xrayminerals.fi'. At the bottom left is the website 'www.xrayminerals.fi' with a globe icon. At the bottom right is the text 'X-ray Mineral Services Finland Oy a member of the Hafren Scientific Group of Companies'.

## Summary

### Geochemistry in support of the circular economy

The need for the characterization of various primary and secondary raw materials is increasing on the side of the energy transition and the need for sustainability. These future challenges have provoked a re-evaluation of mineral extraction and recycling methods. Traditionally, ore characterization has focused on chemical assay and the extraction of a single commodity. Sustainable mineral extraction and use of secondary raw material, however, requires a comprehensive characterization of the material to assess its full potential. X-ray Mineral Services Finland Oy is pioneering a new analytical concept META based on the comprehensive characterization of the mineralogy, elemental composition, and textural attributes using multidisciplinary techniques such as XRD, IR, AMICS, ICP, XRF, LIBS, EMPA which all are integrated in a digital analytics platform to provide cross validation data on new raw materials. This article introduces the application of the META workflows for comprehensive characterization of lithium deposits, graphite deposits and black mass.

## Geokemialliset analyysit Helsingin yliopistossa: HelLabsin nykyiset ja tulevaisuuden toiminnot

TOM JILBERT, CHRISTOPH BEIER, JUHANI VIRKANEN, KATIE DOIG JA VILLE J. VIRTANEN

Helsingin yliopiston HelLabs-laboratorioissa suoritetaan laaja valikoima geokemiallista rutiinianalytiikkaa. HelLabsin portfolioon kuuluu sekä standardimenetelmiä että sisäisesti kehitettyjä tekniikoita kiinteän maa-aineksen

ja ympäristöön liittyvien näytteiden geokemialliseen analysointiin. Kokonaisuudessaan analytiikka kattaa koko jaksollisen järjestelmän ppm-tason tarkkuudella – riippuen mitaustekniikasta, standardisoinnista ja mitatta-

vasta materiaalista – mikä tekee HelLabsista yhden Suomen monipuolisimmista fasiliteteista geologisten näytteiden analysointiin. HelLabs sijoittuu Helsingin yliopiston Kumpulan kampuksella sijaitsevalle Geotieteiden ja maantieteen osastolle, mutta sillä on lisäksi tiivistä yhteistyötä Viikin kampuksella sijaitsevan Ekosysteemit ja ympäristö -tutkimusohjelman laboratorioden kanssa, mikä lisää infrastruktuurin kattavuutta. Laboratoriot ovat avoinna yliopiston *ulkopuolisille* asiakkaille ja yhteistyötutkijoille sekä opiskelijoille, jotka ovat suorittaneet tarvittavat laitteiden käyttökursit. HelLabsin päivittäisistä toiminnoista vastaa kokenut laboratoriohenkilöstö.

## Vesikemia-analyysit

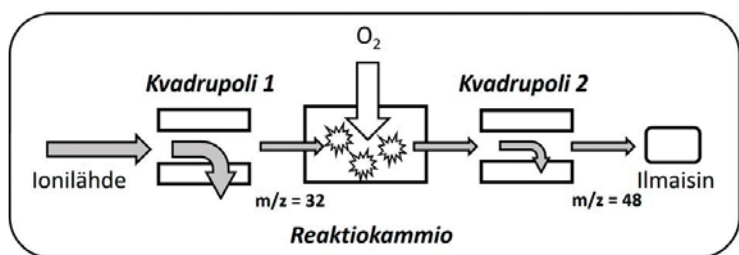
Kumpulan laboratorion vesianalytiikan keskeisiä tekniikoita ovat ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*), IC (*ion chromatography*), UV-VIS (*ultraviolet-visible spectroscopy*) ja titrausanalyysi. Yhteistyö Viikin Ekosysteemit ja ympäristö -tutkimusohjelman kanssa mahdollistaa lisäksi SFA:n (*segmented flow analysis*) käytön. Käytössä olevilla menetelmillä voidaan analysoida ympäristögeokemiallisista näytteistä laaja valikoima vesikemiallisia parametreja, mukaan lukien pääionit, hivenaineet, ravinteet sekä pH ja alkaliteetti.

**Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (ICP-MS)** on tarkoitettu alkuaineiden hivenpitoisuuksien (ppt–ppb) ja isotooppikoostumusten analysointiin. Vesianalyysissä HelLabsissa tätä menetelmää käytetään muun muassa metallipitoisuuksien määrittämisessä pinta- ja pohjavesinäytteistä sekä sedimentin huokosvesistä. Analyysin päävaiheet ovat esitetty seuraavallisesti Houk ym. (1980) mukaan. Näyte sumutetaan plasmaan, jonka korkea lämpötila aiheuttaa liuottimen haihtumisen, partikkeleiden hajoamisen atomeiksi ja atomien ionisoitumisen. Ionivirta suunnataan ionilinsseillä massa-analysointirille – tavallisesti kvadrupolille – jossa ionit

erotellaan toisistaan sekventiaalisesti massa/varaus-suhteen ( $m/z$ ) perusteella. Tämän jälkeen ionit johdetaan ilmaisimelle, joka on tavallisesti elektronimonistin. Ilmaisimen antama vaste muutetaan ohjelmallisesti pitoisuustiedoksi ulkoisen, sisäisen tai isotooppilaimennuskalibraation avulla.

Nykyisissä laitteissa on asennettuna ionioptiikan ja massa-analysointirille väliin niin sanottu reaktio-/törmäyskammio. Tämän avulla voidaan eliminoida näytematriisin tai plasmassa syntyneiden molekyylien aiheuttamia isobaarisia häiriöitä antamalla ionivirran kulkea reaktiivisen ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $NH_3$ ) tai inertin (He) kaasun lävitse, minkä seurauksena häiritsevä molekyyli joko hajoaa, siirtyy toiselle massaluvulle, neutraloituu tai sen liike-energia heikkenee niin, ettei se pääse kvadrupolille. Uusimmissa sovelluksissa käytetään tandem-massaspektrometriaa (MS/MS), jossa laitteeseen on asennettu kaksi kvadrupolia reaktio-/törmäyskammion molemmiin puoliin (kuva 1). Ensimmäisellä kvadrupolilla eristetään ionivirrasta halutun  $m/z$ -luvun ionit. Reaktiokammiossa määritettävän  $m/z$ -luvun ionit saadaan siirrettyä toiselle  $m/z$ -luvulle, jolta määrittäminen tehdään. Häiritsevät aineet eivät reagoi kaasun kanssa, mikä poistaa häiriön. ICP-MS-analyysin etuja ovat matalat määrittämissrajat (ppt–ppb) ja erittäin nopea monialkuaineanalyysi (> 70 alkuainetta). Haasteena ovat korkean suolapitoisuuden näytteet (TDS > 0,3 %), jotka aiheuttavat plasman jäähtymistä ja ionisaation heikkenemistä. Tämän torjumiseksi on kehitetty sisäinen kaasulaimentaja, jonka avulla näytettä laimennetaan tasolle, jossa plasman ionisointikapasiteetti on riittävä. Kesäkuussa 2022 HelLabs sai käyttöönsä Agilent 8900 QQQ ICP-MS/MS -laitteen, joka helpottaa vaikeasti määritettävien aineiden kuten rikin (S), piin (Si) ja fosforin (P) analysointia.

**Ionikromatografia (IC)** on erotusmenetelmä, jossa analyytit määritetään kiinteän ja liikkuvan faasin avulla. Menetelmällä määri-



Kuva 1. Induktiivisesti kytketyn plasma-tandem-massaspektrometrian (ICP-MS/MS) periaate rikin analyysissä. Ensimmäisellä kvadrupolilla eristetään haluttu massa (massa/varaus-suhde ( $m/z$ ), tässä 32). Reaktiokammiossa  $O_2$  ja rikki reagoivat muodostaen molekyylin  $^{48}SO$ , kun taas häiritsevät aineet ( $m/z = 32$ ) eivät reagoi. Määritettävä massa (tässä  $m/z = 48$ ) etenee toisen kvadrupolin kautta ilmaisimelle. Kuva muunneltu lähteestä Diez-Fernandez ym. (2012).

Figure 1. Principle of the inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) method in analysis of sulfur). In the first quadrupole the desired mass is isolated (mass charge ratio ( $m/z$ ), in this case 32). In the reaction cell, sulfur is reacted with  $O_2$  to produce the molecule  $^{48}SO$ , while interfering substances of  $m/z = 32$  do not react. The mass number to be measured (in this case  $m/z = 48$ ) proceeds via the second quadrupole to the detector. Fig. modified from Diez-Fernandez et al. (2012).

tetään epäorgaanisia ja orgaanisia ioneja veden kaltaisista nesteistä. Analyysin päävaiheet esitetään Fritzin ja Gjerden (2000) mukaan seuraavasti. Järjestelmään syötetään liikkuvaa faasia eli eluenttia, joka on yleensä laimea (mmol/l) emäs/happo tai suolaliuos. Eluentivirtaan lisätään analysoitava liuos (10–1000 ml) injektorilla, minkä jälkeen eluentti-näytettä ohjataan putkimaiseen erotuskoloniin, johon pakattu ioninvaihtomateriaali toimii kiinteänä faasina. Partikkelien pintaan on sidottu funktionaalisia ryhmiä, jotka ovat kationianalyysissä negatiivisesti ja anionianalyysissä positiivisesti varautuneita. Analyytit ja liikkuva faasi taistelevat sitoutumispaikoista kolonnimateriaalissa. Analyyttien taipumus sitoutua kiinteään faasiin vaihtelee, minkä seurauksena analyytit erottuvat näyteliuoksesta ja toisistaan kolonnissa olon aikana. Erotuksen jälkeen eluentti-näytettä päätyy ilmaisimelle, joka on tavallisesti johtavuusmittari. Eluentin johtavuus luo perustason, johon analyytin säh-

könjohtavuus muodostaa negatiivisen tai positiivisen poikkeaman eli signaalin. Signaalin voimakkuus riippuu analyytin pitoisuudesta, sen ekvivalenttijohtavuudesta sekä analyytin ja eluentin johtavuuksien erosta. Signaali muutetaan ohjelmallisesti pitoisuudeksi ulkoisen kalibraation avulla.

Ionikromatografia on erinomainen väline veden pääionien, kuten  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ja  $SO_4^{2-}$ , määrittämiseen. Määrittämissrajat ovat ppb–ppm-tasolla. Lisäksi ionikromatografiassa on mahdollista määrittää alkuaineiden molekyyli- ja ioneja, kuten  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  ja  $NO_3^-$ . Haittapuolena on erotuskolonin rajoitettu kapasiteetti, minkä takia tuntemattomat näytteet on aina laimennettava. Kolonni on herkkä myös kiintoaineille (vedessä olevat kiinteät hiukkaset), eli laitteella määritetään ainoastaan liukoisia muotoja. HelLabs-laboratorioon on hankittu vuonna 2020 Metrohm ECO -tandem-järjestelmä (kuva 2A), jossa suodattava näytteesyöttäjä annostelee ja tarvittaessa laimentaa näytteen kahdelle ionikromatografille, joista toinen on viritetty kationi- ja toinen anionianalyysiin.

Kun ionikromatografiseen analyysiin yhdistetään **titrausanalyysi**, näytteen pääkomponentteihin saadaan lisättyä veden puskurikapasiteettia kuvaava alkaliteetti. Titraus perustuu näytteen ja lisättävän titrausliuoksen väliseen reaktioon, jota seurataan esimerkiksi pH-luvun muutoksena. Titrauksen päätepisteessä luetaan tarkoin tunnetun mittaliuoksen eli titrantin kulutus ja alkaliteetti voidaan laskea kulutuksen, titrantin konsentraation ja näyteliuoksen tilavuuden avulla.

Ionikromatografia ei sovi kaikkiin ravinnanalyysiin: esimerkiksi nitriitti- ja nitraatti-analyysien määrittämissrajat ovat tavallisesti luokkaa 10–50 ppb, kun taas ravinnekiertotutkimuksissa voidaan vaatia tarkempaa erotuskykyä. Tässä tapauksessa ravinneionien määrittämissrajat onnistuvat parhaiten **UV-VIS- tai SFA-laitteilla**. Nämä menetelmät käyttävät spektrofotometrisen analyysin periaatteita,

eli ne määrittävät aineen pitoisuuden mitaamalla reagenssien lisäyksen jälkeen tuotetun kompleksin sähkömagneettisen säteilyn absorbanssin. Absorbanssi mitataan ultraviolettivalon tai näkyvän valon aallonpituuksilla riippuen kompleksin ominaisuuksista. Sekä UV-VIS:lla että SFA:lla ravinneaineiden määritysrajat voivat olla erittäin alhaisia (jopa 1–5 ppb). Viikin kampukselle vuonna 2022 hankitun Seal AA500 -SFA:n etuina ovat automasoitu näyteensyöttö ja useamman parametrin rinnakkainen analyysi pienestä näyte-tilavuudesta.

### Kiinteiden aineiden kemialliset analyysit

Jos ympäristölaboratorion välineitä halutaan käyttää kiinteän aineen analyysiin, on näytteet usein liuotettava. Liuotus HelLabsissa tehdään pääasiassa paineistetulla mikroaaltoliuotuksella CEM MARS 6 iWave -mikroaaltouunilla (Kingston & Jassie 1988). Menetelmässä näyte suljetaan hapon tai happoseoksen kanssa mikroaaltoken-tän läpäisevään astiaan, jota säteilytetään ohjelmallisesti mikroaaltoken-tällä taajuudella 2,45 GHz. Kenttä kytketään ja sammutetaan  $4,9 \times 10^9$  kertaa sekunnissa, mikä aiheuttaa polaaristen molekyylien rotaation ja nopean lämmön nousun. Suljetun mikroaaltomärkäpolton etuja ovat tehokas ja nopea liuotus, hyvä toistettavuus ja suljettu tila, jossa näyte ei polton aikana altistu ilmakehää-kaasuille. Menetelmällä on ainoastaan yksi haittapuoli: räjähdys tilanteissa, joissa lämpötilaohjaus ei enää säätelee mikroaaltotehoa äkillisen lämpötilan ja paineen nousun mukaisesti. Tämä on riski erityisesti orgaanisten näytteiden hajotuksessa, joissa syntyy runsaasti hiilidioksidia. Eräs artikkelin kirjoittajista on 22 vuoden aikana kokenut 4 astiaräjähdystä, joissa jokaisessa uunin turvamekanismi rajoitti vahingon mikroaaltokammioon. HelLabsissa mikroaaltohajotusta käytetään sedimentti-, maaperä- ja kiviäytteiden sekä lähitulevaisuu-



Kuva 2. HelLabs-laboratorion laitteistoja. Metrohm ECO -tandem-ionikromatografi, jota käytetään veden pääkomponenttianalyysissä (A) sekä Agilent 7900 -ICP-MS-laitteisto ja siihen yhdistetty koherentti 193 nm laser (GeoLas MV) kiinteän aineen LA-ICP-MS-mikroanalyyysiin (B).

nessa myös kliinisten näytteiden hajotukseen ennen ICP-MS-analyysiä.

Orgaanisen aineksen pitoisuus sedimentti- ja maaperänäytteissä määritetään LECO TGA701 -termoanalyysointilaitteella. Automatisoitu menetelmä määrittää orgaanisen aineksen määrän hehkutushäviöstä 550 celsiusasteessa ja mahdollistaa myös karbonaattipitoisuuden määrittämisen nostamalla uunilämpötilan 1000 °C:een. Orgaanisen hiilen ja typen määrittämiseksi käytetään Viikin kampuksen LECO Truspec Micro -analyysointilaitteita, jotka mittaavat alkuaineiden pitoisuudet kuivapolttamisen jälkeen infrapuna-detektorilla ( $\text{CO}_2$ ) tai lämmönjohtokyky-detektorilla ( $\text{N}_2$ ).

### Mineralogiset ja kemialliset mikroanalyytit

Mineralogiset laboratoriot ovat keskittyneet geoanalyttisiin tekniikoihin – röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF), röntgendiffraktio (XRD), elektronimikroanalyysointilaitteisto (EPMA) ja laserablaatio-induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (LA-ICP-MS) – jotka on suunniteltu pää- ja hivenalkuainemäärittämiseen *in-situ*- ja kokokiviäytteistä. Tärkeitä sovelluskohteita ovat muun muassa kiinteän



Figure 2. Metrohm ECO tandem ion chromatograph used for analysis of major ionic components of water samples (A) and Agilent 7900 ICP-MS instrument combined to coherent 193 nm laser (GeoLas MV) used for microanalysis (LA-ICP-MS) of solid materials (B).

maa-aineksen, ympäristön sekä arkeologian tutkimuksiin liittyvät materiaalit. Kaikki käytettävät tekniikat vaativat kehittyneitä standardisointia, johon käytetään sisäisiä ja ulkoisia standardoituja referenssimateriaaleja. Tällä hetkellä HelLabsin laboratorioissa suoritetaan rutiinianalytiikkaa silikaatti-, oksidi- ja sulfidimineraaleista sekä kokokivinäytteistä.

Vastikään hankittu, viimeisintä tekniikkaa edustava elektronimikroanalysaattori (*electron microprobe analyser*; JEOL SuperProbe JXA-iSP10) tullaan asentamaan pian, jotta kiinteään maa-ainekseen ja ympäristöön liittyvistä materiaaleista voidaan suorittaa korkean resoluution kvalitatiivisia ja kvantitatiivisia pääalkuainemäärittäyksiä. Analyysitekniikoihin kuuluvat pisteanalyysit (fokusoitulla ja defokusoitulla elektronisuihkulla) sekä alkuainekartoitus. Tutkimusinstrumentissa on elektronisuihkun tuottoon LaB<sub>6</sub>-katodi parannetulla resoluutiolla ja sen detektorijärjestelmään kuuluu viisi aallonpituusdispersivistä spektrometriä (*wavelength dispersive x-ray spectrometer*, WDS) sekä energiadiispersiivinen spektrometri (*energy dispersive x-ray spectrometer*, EDS). Näyttemateriaalien mittausten kvantifointia varten HelLabs:lla on kansainvälisesti

yleisessä käytössä olevia standardimateriaaleja. Laitteen sekundäärielektronikuvantamisella tullaan pääsemään viiden nanometrin tarkkuuteen. Soveltuviin näytetyyppeihin kuuluvat perinteiset ohuthieet, mutta myös suurempia 152 mm:n pituisia näytteitä voidaan tutkia. Laitteessa on plasmaan perustuva puhdistusyksikkö kontaminaation (hiilivedyt) vähentämiseksi ja *point-logging*-toiminto, joka helpottaa analyysijä edeltävää mittauspisteiden määrittäystä. Uusi instrumentti tullaan asentamaan 2022 vuoden loppuun mennessä.

HelLabs:n laserablaatio (*laser ablation*, LA) -ICP-MS-laitteeseen kuuluu koherentti 193 nm laser (GeoLas MV) ja Agilent 7900s -ICP-massaspektrometri (kuva 2B). Laitteisto mahdollistaa hivenalkuaineiden määrittämisen (ppm-tasolla, litiumista uraaniin) yksittäisistä pisteistä (20–160 μm) ja laajemmista alueista (alkuainekartat). Laitteisto on uniikki sillä siihen kuuluvat: a) standardit ja näytekammiot fluidi- ja sulasulkeumien mittaamiseen; b) mineraali- ja lasimateriaalien analyysiin soveltuva mittauksen aikaresoluutiota parantava erityisnopean huuhtoutumisajan pienitilavuuksinen näytekammio; ja c) suuren tilavuuden näytekammio ohuthieiden standardikokoa vastaaville näytteille. LA-ICP-MS-tekniikka vaatii ulkoisen standardin (HelLabsilla NIST:n ja SRM:n standardimateriaalit) aikajaksopoikkeaman korjaamiseksi (*drift correction*) ja lisäksi mitattavasta näytteestä sisäisen standardisoinnin, johon käytetään toisella mittaustekniikalla (esimerkiksi EPMA) määritettyä alkuainepitoisuutta. Näyttemateriaalien esitutkimuksella ja -käsittelyllä voidaan tehostaa LA-ICP-MS-analytiikkaa. Mineralogisten laboratorioiden infrastruktuuriin kuuluvat esimerkiksi kuuma- ja kylmäkatodoluminesenssimikroskoopit soveltuvien mineraalien vyöhykkeisyyksien selvittämiseksi sekä Linkam-kuumennus- ja viilennystaso, jolla sula- ja fluidisulkeumat voidaan homogenisoida pelkistetyissä olosuhteissa.

## Tulevaisuuden näkymät

HelLabs pyrkii turvaamaan tulevaisuuden toimintonsa pitkäaikaissuunnitelmalla, jonka keskiössä ovat infrastruktuurin ja henkilöstön kehittäminen. Tuleviin muutoksiin ja kehityskohteisiin kuuluvat tällä hetkellä toiminnassa olevien instrumenttien päivittäminen – esimerkiksi juuri hankittu QQQ ICP-MS/MS-laitteisto – sekä suunniteltu laajentaminen uusiin isotooppianalyysitekniikoihin – esimerkiksi terminen ionisaatiomassaspektrometria (TIMS) ja metalliton puhdistila – tulevaisuudessa saatavan rahoituksen sallimissa rajoissa. Tavoitteenamme on kehittää uusia korkean mittausresoluution tekniikoita – esimerkiksi platinaryhmän metallien *in-situ*-analytiikka mineraalinäytteistä – ja kasvattaa analysoitavien materiaalien laajuutta ruoka- ja ihmisperäisiin materiaaleihin sekä metallisiin ja kaivannaisjätteisiin. Näemme HelLabsin laboratoriot olennaisena toimijana geotieteellisessä yhteistyössä suomalaisen ja kansainvälisen tutkimuksen ja opetuksen viitekehyksessä. Ennen kaikkea meillä on keskeinen rooli Helsingin yliopiston geokemiallisessa toiminnassa.

**APULAISPROF. TOM JILBERT**  
(tom.jilbert@helsinki.fi)

**PROF. CHRISTOPH BEIER**  
(christoph.beier@helsinki.fi)

**FT JUHANI VIRKANEN**  
(juhani.virkanen@helsinki.fi)

**FT KATIE DOIG**  
(katie.doig@helsinki.fi)

**FM VILLE J. VIRTANEN**  
(ville.z.virtanen@helsinki.fi)

*Geotieteiden ja maantieteen osasto, PL 64, 00014  
Helsingin yliopisto*

*Kirjoittajat työskentelevät HelLabsin laboratorioissa tutkimuksen ja/tai laiteoperoinnin parissa. Lisätietoa HelLabsista: [www.helsinki.fi/hellabs](http://www.helsinki.fi/hellabs).*

## Summary

### Geochemical analyses in the University of Helsinki: present and future outlook of the HelLabs

A broad range of geochemical analyses are carried out routinely at the HelLabs laboratories of the University of Helsinki, making the facility among the most versatile in Finland. The HelLabs are hosted at the Department of Geosciences and Geography at Kumpula campus with collaborative links to the Ecosystems and Environment Research Program at Viikki campus adding further infrastructure capabilities. Among the most important techniques in use include ICP-MS, IC and SFA for water chemistry analysis, wet digestion, and ICP-MS for solid phase geochemical analysis of rocks, soils and sediments, and a suite of mineralogical and microanalytical geochemical techniques (e.g., XRD, EPMA, LA-ICP-MS). HelLabs strives to secure sustainable future operations with a long-term infrastructure and personnel development plan in place. These changes and improvements include replacement of operating instrumentations with new equipment (e.g., QQQ-ICP-MS instrumentation) and planned advancement into new, isotope analytical techniques (e.g., TIMS and metal-free clean room facilities). We see the HelLabs laboratories as an integral contribution to the Finnish and international research and education landscape in the geosciences. The labs are open to *external* customers, to collaborative researchers, and to students after completion of the required training courses. Daily operations are performed by experienced laboratory staff members.

## Lähdeluettelo

Diez Fernández, S., Sugishama, N., Encinar, J. R. & Sanz-Medel, A., 2012. Triple quad ICPMS (ICPQQQ) as a new tool for absolute quantitative proteomics and phosphoproteomics. *Analytical Chemistry* 84, 5851–5857.  
<https://doi.org/10.1021/ac3009516>

Fritz, J. S. & Gjerde, D. T., 2000. *Ion chromatography*. Wiley-VCH, Weinheim, 254 s.

Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. & Taylor, C. E., 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry* 52, 2283–2289.  
<https://doi.org/10.1021/ac50064a012>

Kingston, H. M. & Jassie, L. B., 1988. *Introduction to microwave sample preparation*. American Chemical Society, Washington, 263 s.

# Pintageokemialliset menetelmät malminetsinnässä

PERTTI SARALA

Pintageokemiallisilla menetelmillä tarkoitetaan maapeitteen pintaosan maannoshorisonteista ja orgaanisesta aineksestä sekä kasveista ja lumesta otettujen näytteiden kemiallista analysointia erilaisilla uutto- ja analyysitekniikoilla. Näitä menetelmiä voidaan käyttää sekä paikallisen että kaukokulkeutuneen syntyneen geokemiallisen signaalin havaitsemiseen. Menetelmien käyttötarkoitus riippuu kerättävästä näytemateriaalista ja käytetyistä näytteiden esikäsittely- ja analysointimenetelmistä. Malminetsinnässä ne auttavat tunnistamaan geofysikaalisilla ja/tai geokemiallisilla menetelmillä havaittuja, malminetsinnällisesti mielenkiintoisia kohteita kallioperässä. Pintageokemiallisten menetelmien avulla voidaan seuloa tutkimuskohteita sekä parhaassa tapauksessa ohjata etsintävaiheen kalleinta osaa eli syväkairausta. Kairaus-tarpeen minimointi ja siten pintavaikutusten ja kustannusten vähentäminen ovat malminetsinnän ja etsintäyhtiöiden kannalta tärkeitä.

Maa- ja kallioperänäytteiden ottaminen paksujen maapeitteiden alueella vaatii usein raskaiden koneiden käyttöä ja on siksi aikaa vievää sekä näytteenottolupien saamisen kannalta haastavaa. Perinteiset etsintätekniikat ovat tehokkaita, kun mineralisoitunut kallioperä on kohtalaisen ohuen maapeitteen alla kallioperän pinnassa (Sarala 2015). Ne eivät

kuitenkaan anna tietoa syvemmällä kallioperässä olevista mineralisoituneista vyöhykkeistä tai malmiesiintymistä. Pintageokemialliset menetelmät antavat tietoa maapeitteen alla ja myös syvemmällä kallioperässä olevista mineralisoitumista (kuva 1). Siksi niitä voidaan käyttää tehokkaasti myös syväalmien etsintämenetelmänä. Menetelmien käyttöä ovat edistäneet viimeisten 15–20 vuoden aikana käyttöönotetut uudet analyttiset tekniikat, kuten induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (ICP-MS) ja korkean resoluution (*high resolution*, HR-) ICP-MS, joilla voidaan luotettavasti havaita pienet hivenainepitoisuudet eri näytemateriaaleissa.

## Geokemiallisen signaalin muodostuminen

Geokemiallinen signaali syntyy maaperässä kahdella eri tavalla: endogeenisenä ja eksogeenisenä. Näistä endogeeninen eli maa-aineksen mineraalikoostumuksesta aiheutuva signaali edustaa perinteisessä geokemiallisessa tutkimuksessa käytettävää sekundääriseen disper-sioon perustuvaa alkuaineiden jakautumista maaperässä. Jäätiköityneillä alueilla tämä heijastuu esimerkiksi pitkään käytössä olleeseen osittaisuuttoon (esim. kuningasvesiuut-