



# General guidelines for sampling procedures in aggregate production sites and sampling plans

**Tarja Hatakka, Birgitta Backman, Paavo Härmä, Pirjo Kuula-  
Väisänen, Jussi Reinikainen, Timo Tarvainen ja Jouko Vuokko**



**LIFE10 ENV/FI/000062 ASROCKS**

**With the contribution of the LIFE financial instrument of the European Union**



**GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS • GEOLOGISKA FORSKNINGSCENTRALEN • GEOLOGICAL SURVEY OF FINLAND**

PL / PB / P.O. Box 96  
FI-02151 Espoo, Finland  
Tel. +358 20 550 11  
Fax +358 20 550 12

PL / PB / P.O. Box 1237  
FI-70211 Kuopio, Finland  
Tel. +358 20 550 11  
Fax +358 20 550 13

PL / PB / P.O. Box 97  
FI-67101 Kokkola, Finland  
Tel. +358 20 550 11  
Fax +358 20 550 5209

PL / PB / P.O. Box 77  
FI-96101 Rovaniemi, Finland  
Tel. +358 20 550 11  
Fax +358 20 550 14

Y-tunnus / FO-nummer / Business ID: 0244680-7 • [www.gtk.fi](http://www.gtk.fi)



# Näytteiden otto geokemiallisia analyysyjä ja liukoisuustestejä varten kalliokiviainesten sekä soran ja hiekan tuotantoalueilla ja rakennuskohteissa luontaisesti korkeiden arseenipitoisuuksien alueilla

**Tarja Hatakka, Birgitta Backman, Paavo Härmä, Pirjo Kuula-Väisänen, Jussi Reinikainen, Timo Tarvainen ja Jouko Vuokko**



**LIFE10 ENV/FI/000062 ASROCKS**

**With the contribution of the LIFE financial instrument of the European Union**



**GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS • GEOLOGISKA FORSKNINGSCENTRALEN • GEOLOGICAL SURVEY OF FINLAND**

PL/PB/P.O. Box 96      PL/PB/P.O. Box 1237      PL/PB/P.O. Box 97      PL/PB/P.O. Box 77  
FI-02151 Espoo, Finland      FI-70211 Kuopio, Finland      FI-67101 Kokkola, Finland      FI-96101 Rovaniemi, Finland

Puh. 029 503 0000 • Tel. +358 29 503 0000 • [www.gtk.fi](http://www.gtk.fi) • Y-tunnus / FO-nummer / Business ID: 0244680-7

## GEOLOGICAL SURVEY OF FINLAND DOCUMENTATION PAGE

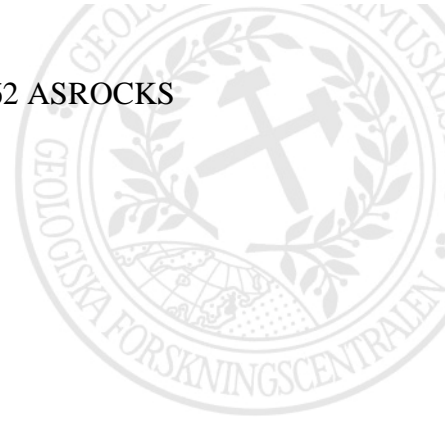
Date / Rec. no.

31.05.2013

Authors Tarja Hatakka, Birgitta Backman, Paavo Härmä, Pirjo Kuula-Väisänen, Jussi Reinikainen ja Timo Tarvainen ja Jouko Vuokko		Type of report Archive Report	
		Commissioned by Geological Survey of Finland and Tampere University of Technology	
Title of report General Guidelines for Sampling Procedures in Aggregate Production Sites and Sampling Plans			
Abstract The main objective of the EU Life+ ASROCKS project is to provide guidelines and risk management tools for the exploitation of natural aggregate resources (crushed bedrock, sand and gravel) in areas with naturally elevated arsenic concentrations in the bedrock and soil in Tampere-Häme region in southern Finland. In addition, guidelines are also developed for the re-use of aggregates in construction areas with elevated arsenic concentration. The guidelines and tools produced during the project are targeted for the aggregate producers and environmental authorities.  Project partners are Geological Survey of Finland, Finnish Environment Institute and Tampere University of Technology.  The aim of this guideline is to support the co-operation between the aggregate producers and environmental authorities by providing an analogous sampling procedure of samples for geochemical analysis and leaching test. This guideline is preliminary and it will be completed in ASROCKS project in 2014.  The instructions in this report are based on the results of ASROCKS projects and on the best available practices at present.			
Keywords Geochemical surveys, sampling, leaching test, aggregate, soil, arsenic			
Geographical area			
Map sheet			
Other information			
Report serial		Archive code 141/2013	
Total pages 26	Language Finnish	Price	Confidentiality Public
Unit and section Southern Finland Office, sections 212 and 211		Project code 3263000, LIFE10 ENV/FI/000062 ASROCKS	
Signature/name  Petri Lintinen		Signature/name  Tarja Hatakka	



31.5.2013



**GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS**

**KUVAILEHTI**

Päivämäärä / Dnro  
31.5.2013

Tekijät Tarja Hatakka, Birgitta Backman, Paavo Härmä, Pirjo Kuula-Väisänen, Jussi Reinikainen, Timo Tarvainen ja Jouko Vuokko		Raportin laji Arkistoraportti	
		Toimeksiantaja Geologian tutkimuskeskus ja Tampereen teknillinen yliopisto	
Raportin nimi Näytteiden otto geokemiallisia analyysejä ja liukoisuustestejä varten kalliokiviainesten sekä soran ja hiekan tuotantoalueilla ja rakennuskohteissa luontaisesti korkeiden arseenipitoisuuksien alueella			
Tiivistelmä ASROCKS-hankkeessa selvitetään arseenin mahdollisesti aiheuttamia ympäristö- ja terveysriskejä Pirkanmaalla ja Kanta-Hämeessä sijaitsevilla kalliokiviainesten sekä soran ja hiekan tuotantoalueilla sekä rakennuskohteissa, ja laaditaan ohjeistus arseeniriskin arvioimiseksi ja hallitsemiseksi maa- ja kiviainestuottajille sekä viranomaisten käyttöön. Hankkeen toteuttavat Geologian tutkimuskeskus, Tampereen teknillinen yliopisto sekä Suomen ympäristökeskus yhteistyössä kivi- ja maaainestuottajien sekä kuntien ja ELY-keskusten kanssa. Hanke on osittain EU Life+ ympäristöpolitiikka- ja ympäristöhallinto-ohjelman rahoittama. Tämän ohjeistuksen tavoitteena on tukea kivi- ja maaainestuottajien ja rakentajien sekä viranomaisten yhteistyötä luomalla yhtenäiset näytteenotto-ohjeet geokemiallisille ja liukoisuustestinäytteille kallio- ja maaperän arseenipitoisuuksien selvittämiseksi. Ohjeistusta laajennetaan ja tarkennetaan ASROCKS-hankkeen myöhemmässä vaiheessa vuonna 2014. Tämän raportin ohjeet perustuvat pääosin ASROCKS-hankkeessa saatuihin tutkimustuloksiin ja tämän hetkisiin parhaiksi todettuihin käytäntöihin.			
Asiasanat (kohde, menetelmät jne.) Geokemialliset tutkimukset, näytteenotto, liukoisuustesti, kiviaines, maaperä, arseeni			
Maantieteellinen alue (maa, lääni, kunta, kylä, esiintymä)			
Karttalehdet			
Muut tiedot			
Arkistosarjan nimi		Arkistotunnus 141/2013	
Kokonaissivumäärä 26	Kieli suomi	Hinta	Julkiisuus julkinen
Yksikkö ja vastuualue Etelä-Suomen yksikkö, vastualueet 211 ja 212		Hanketunnus 3263000, LIFE10 ENV/FI/000062 ASROCKS	
Allekirjoitus/nimen selvennys Petri Lintinen		Allekirjoitus/nimen selvennys Tarja Hatakka	



**GTK**

31.5.2013

## Sisällysluettelo

## Contents

### Kuvailulehti

### Documentation page

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>TAUSTATIEDOT</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>KARTOITUKSET</b>	<b>5</b>
	3.1 Kallioperän kartoitus	5
	3.2 Hydrologinen kartoitus	6
<b>4</b>	<b>LAADUNVARMISTUS</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>NÄYTTEENOTTO</b>	<b>7</b>
	5.1 Näytteenottosuunnitelma	7
	5.2 Geokemialliset kallioperänäytteet	9
	5.2.1 Kivinäytteet	9
	5.2.2 Kivijauhe- eli porasoijanäytteet	9
	5.3 Geokemialliset maaperänäytteet	11
	5.3.1 Yksittäisnäytteet	12
	5.3.2 Kokoomanäytteet	12
	5.3.3 $K_d$ -näytteet	14
	5.4 Geokemialliset tuotenäytteet	14
	5.5 Näytteet liukoisuustestiä varten	14
	5.6 Geokemialliset vesinäytteet ja maastomittaukset	15
	5.7 Geokemialliset humusnäytteet	17
<b>6</b>	<b>ANALYTIikka</b>	<b>18</b>
	6.1 Arseenipitoisuuden määrittäminen näytteenoton yhteydessä	18
	6.2 Laboratorioanalyysit	19
<b>7</b>	<b>TYÖTURVALLISUUS</b>	<b>21</b>
<b>8</b>	<b>KIRJALLISUUSLUETTELO</b>	<b>22</b>

Liite 1: Maastossa tehtävien töiden keskeisimmät vaaratilanteet ja niiden ehkäisyyn liittyvät varo-  
toimet



31.5.2013

## 1 JOHDANTO

ASROCKS-hankkeessa selvitetään arseenin mahdollisesti aiheuttamia ympäristö- ja terveysriskejä Pirkanmaalla ja Kanta-Hämeessä sijaitsevilla kalliokiviainesten sekä soran ja hiekan tuotanto-kohteissa sekä rakennuskohteissa, ja laaditaan ohjeistus arseeniriskin arvioimiseksi ja hallitsemiseksi maa- ja kiviainestuottajille sekä viranomaisten käyttöön. Hankkeen toteuttavat Geologian tutkimuskeskus, Tampereen teknillinen yliopisto sekä Suomen ympäristökeskus yhteistyössä kivi- ja maa-ainestuottajien sekä kuntien ja ELY-keskusten kanssa. Hanke on osittain EU Life+ ympäristöpolitiikka- ja ympäristöhallinto -ohjelman rahoittama.

Luontaiset arseenipitoisuudet ovat useimmiten pienet Suomen kallioperässä, maaperässä ja vedessä. On kuitenkin alueita, joissa maa- ja kallioperän luontaiset arseenipitoisuudet ovat selvästi keskimääräistä suurempia. Näillä alueilla kivi- ja maa-ainestuotanto sekä rakentaminen edellyttävät muuta maata tarkempaa arseenin huomioimista, jotta se ei aiheuttaisi ympäristö- tai terveyshaittoja. Arseenin mahdollinen kulkeutuminen ympäristöön tuotantoon ja rakentamiseen liittyvän toiminnan seurauksena on sen tähden tarpeen arvioida.

Tämän ohjeistuksen tavoitteena on tukea kivi- ja maa-ainestuottajien ja rakentajien sekä viranomaisten yhteistyötä luomalla yhtenäiset näytteenotto-ohjeet, kun kallio- ja maaperän arseenipitoisuuksia halutaan selvittää. Ohjeistus keskittyy näytteenoton tekniseen toteutukseen ja menetelmiin, mutta sitä laajennetaan ja tarkennetaan ASROCKS-hankkeen myöhemmässä vaiheessa vuonna 2014.

Näytteenotto- ja analyysimenetelmät kehittyvät koko ajan. Tämän raportin ohjeet perustuvat pääosin ASROCKS-hankkeessa saatuihin tutkimustuloksiin ja tämän hetkisiin parhaiksi todettuihin käytäntöihin. Tarvittavien tutkimusten kohdentaminen ja määrä määritellään yleensä tapauskohtaisesti, joten tässä yhteydessä ei oteta kantaa siihen, millaisia näytteitä ja näytemääriä tarvitaan suunniteltaessa kalliokiviainesten tai soran ja hiekan tuotantokohdetta tai rakentamiskohdetta, tai kun tutkimukset liittyvät jo toiminnassa oleviin kohteisiin.

31.5.2013

## 2 TAUSTATIEDOT

Ennen varsinaista näytteenottoa kootaan yhteen tutkimusaluetta koskeva jo olemassa oleva tieto. Tietojen pohjalta näytteenottoa voidaan suunnata keskeisiin kohteisiin, ja siten välttää kokonaisuutta ajatellen tarpeettomien näytteiden ottaminen ja analysointi.

Maa- ja kallioperän arseenipitoisuustietoa, kivilajitietoa sekä muuta tarvittavaa tietoa voidaan hakea muun muassa seuraavista tietolähteistä:

Topografiset kartat.

- Kansalaisen karttapaikka: <http://www.maanmittauslaitos.fi/kartat> (7.4.2013)

Geologiset tiedot yleensä, digitaalisten karttojen palvelu:

- [http://www.gtk.fi/tietopalvelut/geologiset/kartta\\_aineistot/](http://www.gtk.fi/tietopalvelut/geologiset/kartta_aineistot/) (18.4.2013)

Maaperätiedot

- Valtakunnallinen taustapitoisuusrekisteri Tapir: <http://www.geo.fi/tapir/> (17.4.2013)
- Suomen geokemiallinen atlas, osa 2: Moreeni. [http://arkisto.gtk.fi/ej/ej8/ej\\_008.pdf](http://arkisto.gtk.fi/ej/ej8/ej_008.pdf) (17.4.2013)
- Maaperäkartat: <http://geomaps2.gtk.fi/geo/> (18.4.2013)

Kallioperätiedot

- Kallioperäkartat. <http://geomaps2.gtk.fi/activemap/> (18.4.2013)
- Kiviainestilinpito: <http://geomaps2.gtk.fi/Kiviainestilinpito/> (18.4.2014)
- Kalliogeokemia: <http://www.gtk.fi/tietopalvelut/palvelukuvaukset/rgdb.html> (22.4.2013)

Vesitiedot

- Ramas-raportit: <http://projects.gtk.fi/ramasfi/raportit/> (17.4.2013)
- Tuhat kaivoa – Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999: <http://arkisto.gtk.fi/tr/tr155/tr155.pdf> (17.4.2013)
- Suomen geokemian atlas, Osa 3: Ympäristögeokemia - purovedet ja sedimentit. <http://arkisto.gtk.fi/ej/ej20.pdf> (17.4.2013)

31.5.2013

Kuntien ja viranomaisten tiedot

- Toiminta-alueen kunnan aineistot ja viranomaiset
- Toiminta-alueen ELY-keskuksen aineistot ja viranomaiset:  
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=68&lan=fi> (17.4.2013)
- Suomen ympäristökeskuksen OIVA-tietokanta  
<http://wwwp2.ymparisto.fi/tietoapalvelusta.html> (30.5.2013)

### 3 KARTOITUKSET

#### 3.1 Kallioperän kartoitus

Kohteen kallioperän kartoituksessa perehdytään kohteesta saatavaan kallioperägeologiseen aineistoon. Hyviä tietolähteitä ovat kallioperäkartat ja erilaiset tietokannat, joita on mainittu jo edellä (kts. luku 2).

Kohteen kallioperästä luodaan kokonaiskuva kartoittamalla kohde kallioperägeologisesti yleiskartoituksen muodossa esim. kallioperäkartoitusoppaassa (Laitakari & Matisto 1974) kuvatuin menetelmin. Tällä tavoin saadaan muodostettua kokonaiskäsitys kohteen kivilajeista, ja niiden alueellisesta jakautumisesta sekä myös runsaussuhteista arvioimalla eri kivilajien määrä prosentuaalisesti koko hyödynnettävästä alueesta tai massasta.

Kohde kartoitetaan yksityiskohtaisemmin etsimällä kallioperästä mahdollisia kiisuuntumia tai muita merkkejä malminmuodostuksesta. Arseenin esiintymisen kannalta merkittäviä kalliokohtia ovat mahdolliset kivilajien kontaktivyöhykkeet, juonet, hiertovyöhykkeet, ruhjevyöhykkeet, täyteiset rakopinnat ja kivilajien erikokoiset sulkeumat ja muut mahdolliset kiven heterogeenisyyttä aiheuttavat tekijät. Näiden erityispiirteiden esiintymisrunsaus pyritään arvioimaan prosentiosuuksina, ja samalla arvioidaan erityispiirteiden merkittävyys arseenin esiintymisen kannalta. Kallion rakojen pinnoilla voi olla kohonneita arseenipitoisuuksia, mutta niiden osuus koko kallioperäalueen massasta saattaa olla hyvin vähäinen.

Kallioperäkartoituksen perusteella kohteesta voidaan laatia detaljikartta, jossa kuvataan kivilajit ja niiden esiintymisalueet, sekä arseenin kannalta potentiaalisten erityispiirteiden esiintymispaikat ja laajuus. Kartoituksessa kannattaa kerätä pistemäistä paikkatietoaineistoa esim. GPS:llä tai tarkkuus GPS:llä, jotta detaljikartan laatiminen olisi helpompaa paikkatieto-ohjelmia hyödyntäen. Detaljikartan voi hahmotella tarvittaessa jo kohteessakin. Havainnot kirjataan ylös esim. muisti-





31.5.2013

kirjaan, havaintolomakkeelle tai suoraan tallennusohjelmalla maastotietokoneeseen tai muuhun tiedonkeräyslaitteeseen.

Kohteen kartoituksen laajuus ja taso määräytyvät kohdekohtaisesti riippuen siitä, miten hyvin kohteen kallioperä on paljastunut maan pintaan. Arseenipitoiset erityispiirteet saattavat olla peitteisillä alueilla ja jäädä siten huomaamatta. Tärkeintä on selvittää kohdealueen kallioperän kivilajit, niiden esiintymisalueet ja esiintymisrunsaus perinteisellä kallioperägeologisella kartoituksella ja riittävällä tarkkuudella.

Kallioperän kartoituksen tulosten perusteella voidaan määritellä tarvittavat näytteenottopisteet ja näytemäärät ja luoda käsitys näytteiden ja analyysitulosten merkityksestä koko kallioalueen kannalta. Tärkeätä on myös kirjata näytetyyppi, näytteiden kivilaji, edustavuus ja tarkoitus, ja mitä kivinäytteet edustavat koko aluekokonaisuutta ajatellen.

### 3.2 Hydrologinen kartoitus

Vesi on tärkein arseenin kuljettaja luonnossa. Hydrologisessa kartoituksessa määritetään tuotantoalueen ympäristön valuma-alueet ja veden virtaussuunnat sekä arvioidaan kulkeutuvien vesien määrää. Valuma-alueiden rajaustietoja voi saada ympäristöhallinnon tietokannoista tai valuma-alueen rajaamiseen voidaan käyttää peruskarttoja. Vesien yleiset virtaussuunnat voidaan hahmottaa peruskartoilta, mutta tarkemmat havainnot niistä tehdään maastotarkastelussa. Maanpinnan ja vesipintojen korkeusmittaukset antavat tietoa vesien virtaussuunnista. Alueen vuosittaisten sademäärätietojen ja purojen virtaamamittausten avulla voidaan arvioida alueella liikkuvien vesien määrää. Kartoituksen yhteydessä voidaan ottaa vesinäytteitä veden arseenipitoisuuden määrittämistä varten. Maastossa mitatut sähkönjohtavuus- ja pH-arvot sekä liunneen hapen ja hapetus-pelkistyspotentiaalin (redox-potentiaali) mittaukset antavat yleiskuvaa ympäristön vesien laadusta ja olosuhteista.

31.5.2013

## 4 LAADUNVARMISTUS

Laadunvarmistus käsittää kaikki ne toimenpiteet, joilla varmistetaan, että saadut tulokset vastaavat asetettuja vaatimuksia. Laadunvarmistusnäytteillä tunnistetaan, mitataan ja hallitaan näytteenottoon liittyviä epävarmuustekijöitä (muun muassa Westerholm 2010).

Laadukkaiden geokemiallisten näytteiden oton varmistamiseksi, näytteenottohenkilöstöllä tulisi olla asianmukaiset sertifikaatit näytteenottoon ([http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut\\_aineistot/Ymparistonaytteenottajien\\_henkilosertifiointipalvelu](http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut_aineistot/Ymparistonaytteenottajien_henkilosertifiointipalvelu)) ja aiempaa näytteenottokokemusta. Maa- ja kallioperänäytteiden, tuote-, humus-, liukoisuustesti- sekä  $K_d$ -näytteiden (maa-mavesi-jakautumakertoimen määrittämiseen otettavat näytteet) laadun varmistamiseksi otetaan rinnakkaisnäytteitä 5 % kokonaisnäytemäärästä. Näytteet otetaan näytteenoton yhteydessä samoin kuin varsinaiset näytteet.

Vesinäytteiden laatu varmistetaan nolla- eli sokeanäytteiden avulla. Nollanäytteet valmistetaan ionivaihdetusta vedestä samoin kuin varsinaiset näytteet, ja niitä otetaan 5 % vesinäytteiden kokonaisuudesta.

Näytteiden otossa kädet on hyvä suojata kertakäyttöisillä, talkittomilla käsineillä näyteaineksen kontaminoitumisen ehkäisemiseksi. Myös esim. tupakointi ja polttoainekäyttöisten laitteiden käynti näytteenottopisteen läheisyydessä voivat aiheuttaa kontaminaatiota näytteeseen.

Akkreditoitujen testauslaboratorioiden soveltavat omia tavanomaisia laadunvarmistusmenetelmiään.

## 5 NÄYTTEENOTTO

### 5.1 Näytteenottosuunnitelma

Jotta näytteenotto voidaan suunnitella ja sen tuloksia soveltaa oikein, on tärkeä ymmärtää, mihin tarkoitukseen ja miten näytteenotto tehdään tai on tehty. Näytteenoton osuus kohdetutkimusten kokonaisuvarmuudesta on usein merkittävä. Virhelähteiden minimoimiseksi ja tutkimustulosten käyttökelpoisuuden varmistamiseksi näytteenoton tulee perustua aina näytteenottosuunnitelmaan. Siinä tulee määritellä muun muassa:

- näytteenoton tavoitteet ja kohde
- näytteenottoaikat ja ajankohdat



31.5.2013

- näytteenottotapa ja -menetelmät
- näytteiden käsittely, kuljetus ja varastointi
- tutkimus- ja analyysimenetelmät
- tulosten käsittely ja raportointi sekä
- laadunvarmistus.

Näytteenottosuunnitelman laatimista on ohjeistettu mm. standardissa EN 14899. Näytteenoton suunnittelua on käsitelty myös monissa muissa julkaisuissa (mm. [www.epa.gov/quality1/qs-docs/g4hw-final.pdf](http://www.epa.gov/quality1/qs-docs/g4hw-final.pdf)).

Näytteenottosuunnitelman keskeisenä lähtökohtana on näytteenoton edustavuuden varmistaminen. Edustava ympäristönäyte tarkoittaa näytettä, jonka perusteella voidaan tehdä luotettavia arvioita sen ympäristönsä ominaisuuksista, josta näyte on otettu. Esimerkiksi arseenipitoisuuden suhteen edustavan kallio- tai maanäytteen tulisi sisältää arseenia samassa suhteessa kuin sitä todellisuudessa esiintyy tutkittavan alueen kallio- tai maaperässä. Teknisesti oikein suoritettu näytteenotto, näytteenottajan pätevyys tai suuri näytemäärä eivät itsessään takaa näytteenoton edustavuutta, vaan edustavuus on aina usean osatekijän summa.

Näytteenottosuunnitelman tärkein vaihe näytteiden edustavuuden varmistamisessa on tavoitteiden asettaminen, joka määrittelee lähtökohdat myös näytteenoton toteutukselle. Tavoitteet määräytyvät sen mukaan, mihin näytteenoton tuloksia on tarkoitus käyttää. Käytännössä näyte voi olla edustava vain, jos sen perusteella voidaan riittävän luotettavasti vastata kysymykseen, johon sillä haetaan vastausta. Kaikkiin kysymyksiin näytteenotolla ei voi saada koskaan luotettavaa vastausta, mistä syystä tutkimuksen tavoitteen määrittely yksiselitteisten kysymysten kautta on ensiarvoisen tärkeää. Toisaalta on tärkeää ymmärtää, että yhden tavoitteen ja kysymyksen suhteen edustava näyte ei ole välttämättä edustava toisessa tarkoituksessa.

Toinen keskeinen lähtökohta on rajata se kohteen osa-alue, jota asetetut tavoitteet koskevat. Tämä rajaa suoraan myös näytteenottoalueen. Rajaus määräytyy tapauskohtaisesti ja edustaa käytännössä pienintä päätöksenteon kannalta olennaista pinta-alaa, massaa tai tilavuutta.

Näytteenoton virhe, eli mittaustuloksen poikkeama todellisesta arvosta, ja sen huomioon ottaminen sekä vähentäminen määrittelevät käytännössä näytteiden edustavuuden. Näytteenoton virhe aiheutuu suurelta osin näytematriisin heterogeenisuudesta eli tutkittavan tekijän, kuten arseenipitoisuuden, vaiheluista tutkittavalla alueella. Näytteenottovirhettä voidaan vähentää ottamalla näytteitä riittävästi ja tasapuolisesti koko näytteenottoalueelta. Myös yksittäisen näytteen tai osanäytteen massan tulee olla tarpeeksi suuri. Tämä koskee sekä kentällä otettavaa näytettä että siitä laboratorioissa analysoitavaa osanäytettä. Laboratorioissa virhettä voidaan vähentää pienentämällä näytteen raekokoa murskaamalla tai jauhamalla taikka uuttamalla koko näyte.



31.5.2013

Jotta näytteenotto voi olla edustavaa, näytteenottosuunnitelmaan tulee sisältyä laadunvarmistusmenettely, jolla näytteenoton virhe voidaan arvioida ja tulosten luotettavuus osoittaa. Tähän kuuluvat olennaisesti laadunvarmistusnäytteet.

## 5.2 Geokemialliset kallioperänäytteet

Kallioperän arseenipitoisuus voidaan määrittää kiinteästä kallioperästä lohkaistusta kivinäytteestä tai kallioperän porauksessa saatavasta kivijauheesta (poraussoija). Näytepisteet tulisi sijoittaa mahdollisimman tasaisesti kattamaan koko suunniteltu tuotantoalue. Näytteitä otetaan keskimääräisestä tuotantokivilajista sekä potentiaalisesti arseenipitoisista erityiskohteista. Näytteistä analysoidaan arseenipitoisuudet akkreditoitussa laboratoriossa akkreditoitujen menetelmien mukaisesti.

### 5.2.1 Kivinäytteet

Kivinäyte otetaan tuoreesta, rapautumattomasta kalliosta irrottamalla kiveä esimerkiksi vasaralla tai räjäyttämällä (ota huomioon tarvittavat luvat ja työturvallisuus, kts. luku 7). Näytettä tulee olla vähintään noin nyrkin kokoinen kappale (noin 240 cm<sup>3</sup>).

Kivinäytteet pakataan tukeviin muovipusseihin, joihin merkitään näytteen tunnistetiedot. Näytepisteistä kirjataan ylös näytteen tunnistustiedot, näytepisteen koordinaatit, näytteenottopäivämäärä, näytteenottosyvyys ja näytetyyppi. Jos mahdollista, kirjataan ylös myös näytteen kivilaji, näytteen aihe, merkittävyys ja edustavuus. Suositeltavaa on valokuvata kustakin näytepisteestä lähikuva ja yleiskuva ympäristöstä.

Näytteet pakataan huolellisesti kuljetusta varten, ja toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi (kts. luku 6).

### 5.2.2 Kivijauhe- eli porasoijanäytteet

Kallion arseenipitoisuus voidaan määrittää kallion porauksessa muodostuvasta kivijauheesta otetusta näytteestä eli porasoijanäytteestä. Porasoijaa saadaan joko kallion porauksessa porakaluston tuottamana tai poraamalla poravasarella kalliota. ASROCKS-hankkeessa saatujen tulosten perusteella porauksissa, joissa ei käytetä huuhteluvettä, porasoijaa voidaan käyttää kallion arseenipitoisuuden määrittämiseen. Porasoijanäytteen ottamista ei suositella kalliokairauksessa muodostu-

31.5.2013

vasta kivilietteestä, koska aineksen kalliokairauksissa käytetty huuhteluvesi lajittelee aineksen ja saattaa lisätä kontaminaatoriskiä ja kontaminoida näytteen.

Porasoijan käsittelyssä pyritään näyteaines saamaan näytepussiin aina siten, ettei aines ole kosketuksissa muun materiaalin kuin näytteenottovälineiden ja näytepussin kanssa. Näytepusseina tulee käyttää muovipusseja, joista tutkitusti ei irtoa näytteeseen mitään alkuaineista tai yhdisteitä, joita näytteestä on tarkoitus analysoida. Geokemiallisissa kartoitusprojekteissa on käytetty Rilsan®-näytepusseja.

Porasojjaa tarvitaan geokemialliseen analyysiin vähintään 50g. Poravasarella tämä määrä saadaan esimerkiksi, kun poraterän halkaisija on 8 mm, kalliota porataan noin 5–8 cm syvyydelle ja reikiä tehdään 5 kappaletta. Kuvassa 1 on esitetty, miten poraussoijanäyte saadaan otettua talteen kontaminoitumatta. Näytteenotossa pahviseen kertakäyttölautaseen porataan vasaraporalla reikä. Kun kalliota porataan lautasen reiän läpi, soija kertyy lautaselle, josta se voidaan kaataa tai nostella muovilusikalla näytepussiin. Kalustoporauksen yhteydessä porasoijanäyte voidaan ottaa reiän ympärille kertyvästä kivijauheesta. Tällöin on mahdollista ottaa näytteitä syvemmältä kallioperästä ja myös eri syvyyksiltä. Näyte otetaan kasasta muovilusikalla näytepussiin siten, ettei näytteeseen sekoitu muuta ainesta. Näytepussi suljetaan nippusiteellä, ja näytepussiin merkitään näytteen tunnistetiedot.

Mahdolliset rinnakkaisnäytteet otetaan samasta materiaalista ja samoin menetelmin kuin varsinaiset näytteet.

Näytepisteistä kirjataan ylös näytteen tunnistetiedot, näytepisteen koordinaatit, näytteenottopäivämäärä, näytteenottosyvyys, näytteenottomenetelmä ja näytetyyppi. Jos mahdollista, kirjataan ylös myös näytteen kivilaji, näytteen merkittävyys ja edustavuus. Suositeltavaa on valokuvata lähikuva kustakin näytepisteestä ja yleiskuva ympäristöstä.

Näytteet pakataan huolellisesti kuljetusta varten, ja toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi (kts. luku 6).

31.5.2013



Kuva 1. Porasoijanäytteenotto akkuporavasaralla. Kuva: Jouko Vuokko

### 5.3 Geokemialliset maaperänäytteet

Geokemiallisten maaperänäytteiden ottomenetelmään vaikuttavat tutkimuksen tavoitteet. Näytteet otetaan yleensä yksittäisnäytteinä, kun tarkoituksena on selvittää, onko tuotantoalueen maaperässä arseenia, ja kuinka suurina pitoisuuksina, sekä rajata suurten arseenipitoisuuksien aluetta. Jos taas halutaan selvittää tuotantoalueen tai tuotantoalueella läjitetyn maaperän keskimääräistä arseenipitoisuutta tai tuotannon aiheuttamaa keskimääräistä ympäristökuormitusta, arseenipitoisuudet voidaan määrittää kokoomanäytteistä. Hiekka-alueilla maaperänäytteet otetaan yleensä maapeitteen paksuudesta riippumatta muuttumattomasta pohjamaasta ja moreenialueilla mahdollisimman läheltä kallionpintaa, missä arseenipitoisuudet ovat yleensä suurimmat (Hatakka ym. 2010).

Näyteaineksen käsittelyssä laitetaan aines näytepussiin aina siten, ettei aines ole kosketuksissa muun materiaalin kuin näytteenottovälineiden ja näytepussin kanssa. Näytepusseina tulee käyttää muovipusseja, joista tutkitusti ei irtoa näytteeseen mitään alkuaineita tai yhdisteitä, joita näyttees-tä on tarkoitus analysoida. Geokemiallisissa kartoitusprojekteissa on käytetty Rilsan®-näytepusseja.

31.5.2013

### 5.3.1 Yksittäisnäytteet

Hiekka-alueilla maaperänäytteet otetaan muuttumattomasta pohjamaasta, joka yleensä alkaa noin 50–75 cm syvyydeltä maanpinnasta. Moreenialueilta näytteet pyritään ottamaan mahdollisimman läheltä kallionpintaa, koska suurimmat arseenipitoisuudet moreenimaassa ovat yleensä lähellä kallionpintaa. Näytteenottoa varten kaivetaan riittävän syvä kuoppa, tai jos alueella on olemassa maaleikkauksia, maaperänäytteet voidaan ottaa myös niistä. Kuopan tai maaleikkauksen seinämä puhdistetaan muovilapiolla tai -kauhalla, ja maa-ainesta otetaan valkoisella muovikauhalla näytepusssiin noin 1 kg. Kädet on hyvä suojata kertakäyttöisillä, talkittomilla käsineillä näyteaineksen kontaminoitumisen ehkäisemiseksi. Myös esim. tupakointi ja polttoainekäyttöisten laitteiden käynti näytteenottopisteen läheisyydessä voivat aiheuttaa kontaminaatiota näytteeseen. Näytepusssi suljetaan nippusiteellä ja näytepusssiin merkitään näytteen tunnistetiedot.

Mahdolliset rinnakkaisnäytteet otetaan samoin kuin varsinaiset näytteet. Rinnakkaisnäytteen näyteaines kerätään saman kuopan tai maaleikkauksen seinämästä pienen matkan päästä tai kuopan vastakkaiselta seinämältä kuin varsinaisen näytteen näyteaines.

Näytepisteistä kirjataan ylös näytteen tunnistustiedot, näytteenottopäivämäärä ja näytepisteen koordinaatit sekä näytteenottosyvyys. Silmämääräisesti arvioidaan myös näytteen maalaji (moreenia, savea, hiekkaa, soraa). Suositeltavaa on valokuvata kustakin näytepisteestä lähikuva kuopasta ja yleiskuva ympäristöstä.

Näytteet pakataan huolellisesti kuljetusta varten ja toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi.

### 5.3.2 Kokoomanäytteet

Kokoomanäytteitä voidaan ottaa, kun halutaan määrittää maaperän keskimääräinen arseenipitoisuus tai tuotannosta aiheutuva keskimääräinen ympäristökuormitus, ja kokoomanäyte voi olla myös hyvä tapa kuvata tuotantoalueelle läjitetyn pintamaakasan keskimääräistä arseenipitoisuutta. Kokoomanäytteessä näyteainesta kerätään useista näytepisteistä saman tilavuuden verran, ja aines yhdistetään yhdeksi näytteeksi. Kokoomanäytteiden ottoon on olemassa erilaisia ohjeistuksia: moniosanäytteenotto-ohjeita ovat julkaisseet muun muassa State of Alaska 2009 ja Gerlach & Nocerino 2003. Kokoomanäytteitä otetaan usein myös kasoista, esim. varastokasoista ja aumoista, kun määritetään keskimääräisiä pitoisuuksia. Ohjeita kasanäytteenottoon on esim. julkaisuissa Suomen standardoimisliitto SFS ry 2007, Mäkinen & Westerholm 2007, Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 2002 ja Öllyalan palvelukeskus Oy 2002. Samoissa julkaisuissa on myös ohjeita näytteiden yhdistämisestä yhdeksi laboratorionäytteeksi. ASROCKS-hankkeessa saatujen tulosten perusteella (MONO-menetelmänäytteitä 18 kpl, kasanäytteenottonäytteitä 12 kpl) MONO-menetelmällä saadaan paremmin toistettavat tulokset kuin kasanäytteenottomenetelmällä.

31.5.2013

### **Moniosanäytteenotto**

Moniosanäytteenotossa (MONO-menetelmä, englanniksi Multi-Increment Sampling tai Incremental Sampling) yhtä näytteenottoaluetta edustava näyte koostuu vähintään 30 osanäytteestä (mm. Interstate Technology & Regulatory Council. Incremental Sampling Methodology. [http://itrcweb.org/ism-1/Executive\\_Summary.html](http://itrcweb.org/ism-1/Executive_Summary.html)). Ohjeistuksista löytyy kaavoja, joiden avulla voidaan laskea tarkemmin vaadittavien osanäytteiden määriä erikokoisille kohteille siten, että tulokset kuvastavat luotettavasti keskimääräisiä pitoisuuksia.

Moniosanäytteenotossa maaperästä otetaan osanäytteitä maapeitteestä halutulta syvyydeltä vähintään 30 näytepisteestä. Näytepisteet pyritään sijoittamaan tasaväliseksi verkoksi koko tutkimusalueen laajuudelle. Kustakin näytepisteestä otetaan näytettä vähintään 25 g (noin ruokalusikallinen), ja näytteitä kerätään kolmeen eri näytepussiin, joista yksi näytepussi edustaa varsinaista näytettä, ja kaksi muuta ovat rinnakkaisnäytteitä. Näytteenottoa varten kaivetaan kuoppa halutulle syvyydelle, kuopan pinnat puhdistetaan muovilapiolla tai muovikauhalla, ja muovilusikalla otetaan näyteainesta seinämistä eri puolilta kuoppaa kolmeen näytepussiin. Kun näyteainesta on saatu kerättyä kaikista vähintään kolmestakymmenestä pisteestä, pussit suljetaan nippusiteillä, ja niihin merkitään tunnistetiedot.

### **Kasanäytteenotto**

Kasanäytteenottomenetelmässä näytteitä otetaan vähintään kuudesta näytepisteestä, mutta mielellään 30:stä, eri puolilta kasaa. Näytettä otetaan kustakin näytepisteestä yhtä paljon. Näytteet otetaan käyttäen samoja menetelmiä kuin yksittäisten näytteiden näytteenotossa (luku 5.2.1). Näytteet yhdistetään esim. suuren muovialusta päällä ja sekoitetaan huolellisesti. Sekoitettu näyte levitetään tasaiseksi ympyränmuotoiseksi patjaksi muovialustan päälle. Ympyrä jaetaan neljään sektoriin, joista varsinaista näyteainesta otetaan muovilusikalla tai kauhalla näytepussiin vuorotellen kustakin ympyrän sektorista saman verran. Näytepussi suljetaan nippusiteellä ja siihen merkitään tunnistetiedot.

Näytepisteistä kirjataan ylös näytteen tunnistustiedot, näytteenottopäivämäärä, näytteenotossyvyys ja tutkimusalueen koordinaatit. Lisäksi kirjataan ylös osanäytteiden lukumäärä. Silmämääräisesti arvioidaan myös näytteen päämaalaji (moreenia, savea, hiekkaa, soraa). Suositeltavaa on valokuvata yleiskuva ympäristöstä.

Näytteet pakataan huolellisesti kuljetusta varten ja toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi.



31.5.2013

### 5.3.3 $K_d$ -näytteet

$K_d$ -näytteitä käytetään maa-maavesi-jakautumiskertoimen määrittämiseen. Näytteet otetaan 1 kg:n tuorenäytteinä muovilapiolla tai muovikauhalla maaperästä halutulta syvyydeltä, tai kasasta, valolta suojattuun näyteastiaan. Näyteastiaan merkitään näytteen tunnistetiedot, ja näytteet kuljetetaan kylmässä ja valolta suojattuna laboratorioon. Näyteastian voidaan käyttää tummia lasipurkkeja, värittömiä tai valkoisia muoviämpäreitä tai muovipusseja, joista näytteeseen ei tutkittu liukene mitään analysoitavia alkuaineita.

Näytepisteistä kirjataan ylös näytteen tunnistustiedot, näytteenottopäivämäärä, näytteenotosvyvyys ja tutkimusalueen koordinaatit. Silmämääräisesti arvioidaan myös näytteen päämaalaji (moreenia, savea, hiekkaa, soraa). Suositeltavaa on valokuvata yleiskuva ympäristöstä.

### 5.4 Geokemialliset tuotenäytteet

Kalliokiviainestuotannossa tuotteella tarkoitetaan kalliosta louhimalla, murskaamalla ja seulomalla valmistettuja eri raesuuruuksia omaavia aineksia. Mineraalisen maa-aineksen tuotannossa tuote voi olla maa-ainesta tai siitä eri raesuuruksiin seulottua ainesta. Maa-aineksesta tuotetut tuotteet ovat yleensä soraa tai hiekkaa. Geokemialliset tuotenäytteet otetaan pääsääntöisesti samoilla menetelmillä kuin geokemialliset maaperän kokoomanäytteet (luku 5.2.2).

### 5.5 Näytteet liukoisuustestiä varten

Arsenin mahdolliseen liukenemiseen ja liikkumiseen veden mukana vaikuttavat arseenin kokonaispitoisuuden lisäksi muun muassa pH, hapetus-pelkistys-olosuhteet ja veden määrä. Jotta liukenemista ja sitä kautta ympäristöriskiä voidaan arvioida, arseenin liukeneminen on tutkittava standardoiduilla testausmenetelmillä. Arseenin kokonaispitoisuus ja liukoisuus eivät kaikissa tapauksissa korreloi keskenään.

Otettaessa näytteitä liukoisuustestiä varten maa- ja kiviainestuotteiden näytteenotossa tulisi noudattaa standardia SFS-EN 932-1. Näytteenoton tavoitteena on ottaa edustava, yhdistetty näyte tutkittavasta materiaali-erästä. Yhdistetty näyte voi koostua useammasta osanäytteestä. Tuotantopaikoilla näytteet voidaan ottaa joko tuotekasoista tai suoraan tuotannosta. Suoraan tuotannosta otettu näyte edustaa vain sitä tuotannon hetkeä, jona näyte on otettu. Yhdistetyn näytteen vähimmäiskoko määräytyy tuotteen maksimiraekoon mukaan, ja vähimmäiskoko voidaan laskea kaavalla  $M=6\sqrt{D}\rho_b$ , missä  $D$  on maksimiraekoko ja  $\rho_b$  on materiaalin löyhä irtotiheys ( $Mg/m^3$ ). Esimerkiksi materiaalin, jonka maksimiraekoko on 8 mm ja irtotiheys 1,6, vähimmäisnäytekoon tulisi olla 27 kg.



31.5.2013

Näytteenotto suunnitellaan tapauskohtaisesti ottamalla huomioon, mitä tuotteita louhoksella on saatavilla. Yleensä liukoisuustestinäytteitä on otettu kivituhkasta (0/4 mm) ja katkaistuista lajitteista. Edustavan näytteen ottaminen kivituhkakasoista on vaikeaa, koska kasoihin läjitetään materiaalia usein pitkän ajan kuluessa, ja kasat voivat olla kivilajeiltaan erittäin heterogeenisiä. Näytepisteen kohdalta on aina poistettava kasan pintaosa, eikä näytepistettä sijoiteta kasan alaosaan, koska siellä on yleensä kaikkein lajittunein aines. Kauhakuormaajalla tai lapiolla otetaan tämän jälkeen näytemateriaalia avatusta kohdasta, joka levitetään maahan kiviainesmatoksi. Edustava näyte voidaan ottaa yhtenä tai useampana pituusleikkauksena kiviainesmatosta. Lisäksi on suositeltavaa ottaa rinnakkaisnäyte samalla tavalla. Vastaavaa näytteenottomenetelmää voidaan käyttää myös, kun otetaan näytteitä katkaistuista lajitteista. Näytteet voidaan ottaa myös käyttäen moniosanäytteenotto- eli MONO -menetelmää (kts. luku 5.3.2). Näytteiden laadun varmistamiseksi ja tulosten arvioimiseksi voidaan määrittää myös raekokajakautuma menetelmällä SFS-EN 933-1.

Liukoisuustestejä varten voidaan ottaa näytteitä myös kallio- ja maaperästä. Kalliosta irrotettu aines murskataan laboratoriossa ja seulotaan haluttuihin lajitteisiin. Maaperänäytteenottoon voidaan soveltaa samoja menetelmiä kuin tuotenäytteenotossa.

Liukoisuustestinäytteenotosta dokumentoidaan, mitä menetelmää ja välineitä näytteiden ottamisessa on käytetty, sekä osanäytteiden lukumäärä ja paikkatiedot.

## 5.6 Geokemialliset vesinäytteet ja maastomittaukset

Vesi on arseenin tärkein kuljettaja luonnossa. Pintavesinäytteitä voidaan ottaa tuotantoalueella virtaavista puroista, tai valuma-alueilta toiminta-alueen alavirran puoleisista puroista, sekä lamikoista ja järvistä. Pohjavesinäytteitä voidaan ottaa valuma-alueen lähteistä ja maaperän kairoista, kallioporakairoista, kairareil'istä sekä pohjaveden havaintoputkista. Kalliopohjavesi kuvastaa hyvin sitä, mitä kallioperästä veteen liukenee senhetkisisä hydrogeologisissa olosuhteissa.

Vesinäytteistä voidaan määrittää arseenin kokonaispitoisuus (suodattamaton näyte) tai liuenneen arseenin määrä (suodatettu näyte). Ennen vesinäytteenottoa olisi hyvä olla yhteydessä siihen laboratorioon, jossa vesinäytteet analysoidaan, koska sieltä saadaan tarkemmat ohjeet näytteiden otosta, näytteiden käsittelystä ja säilyttämisestä, ja lisäksi voidaan sopia näytteiden toimituksesta. Laboratoriosta voidaan saada myös asianmukaiset näytteenottotarvikkeet mm. näytepullot (hapopestyjä, värittömiä polyeteeni-, polypropeeni- tai teflonpulloja). Vesinäytteenotto-ohjeita on mm. julkaisuissa Mäkelä ym. 1992, Lahermo ym. 2002 ja Suomen Vesiyhdistys 2005.

31.5.2013

Näytepulloihin kirjoitetaan näytepaikan tunnukset. Jos näytepaikkana on pohjaveden havaintoputki tai maaperän kaivo, ensimmäisenä mitataan pohjavedenpinnan korkeus ja kaivon kokonaisuus. Jos näytepaikka on lähde, oja, puro tai joki, arvioidaan tai mitataan veden virtaama l/s. Jos näytepiste on pohjavedenhavaintoputki, lasketaan pumppu tai letkut havaintoputkeen 0,5–3 m pohjaveden pinnan alapuolelle, kuitenkin reilusti pohjan yläpuolelle. Aloitetaan veden pumppaus laitteen käyttöohjeiden mukaisesti. Vettä pumpataan ennen näytteenottoa vähintään 10 minuutin ajan siten, että vesi on kirkastunut ja putkessa seissyt vesi vaihtunut. Jos havaintoputken tuotto on huono, havaintoputki käydään tyhjentämässä edellisenä päivänä ja näytteenotossa käytetään kertänäytteenotinta. Maaperän kaivoista vesinäytteet pyritään ottamaan suoraan kaivosta, kalliopora-kaivoista vesinäytteet otetaan hanasta. Jos näytepiste on kalliopora-kaivo, vettä juoksetetaan hanasta, kunnes veden lämpötila tasaantuu. Jos näytepiste on maaperän kaivo, puhdas valkoinen ämpäri lasketaan narun varassa kaivoon ja ämpäriin annetaan painua syvyydelle, jossa kaivon oman pumpun imupää on. Ämpäri huuhdellaan kaivon vedellä pariin kertaan. Ämpäri täytetään mittauksia ja näytteenottoa varten aina tuoreella vedellä. Jos näytepiste on lähde, oja, puro, joki tai järvi, vesinäyte voidaan ottaa suoraan näytepulloihin, jos se on työturvallisesti mahdollista. Muussa tapauksessa näytevetä otetaan puhtaaseen valkoiseen ämpäriin, joka huuhdellaan näytevedellä pariin kertaan ennen näytteenottoa, ja toimitaan kuten maaperän kaivojen vesinäytteenotossa.

Vesinäytepullot täytetään noudattaen ensisijaisesti laboratoriosta saatuja ohjeita tai esim. seuraavasti: veteen liuenneen arseenipitoisuuden määrittämistä varten huuhdellaan uusi kertakäyttöruisku näytevedellä vähintään kahdesti. Ruisku täytetään vedellä ja siihen liitetään uusi suodatin (huokoskoko 0,45 µm). Suodatetaan vähintään 10 ml vettä ensin pois, ja huuhdellaan 50–100 ml:n happopesty näytepullo ja sen korkki suodatetulla näytevedellä vähintään kahdesti. Vettä suodatetaan pullon kaulaan asti ja korkki suljetaan tiiviisti. Suodatettaessa näytettä tulee olla huolellinen siitä, ettei suodattimen kärki osu mihinkään ja että suodatettu näytevesi menee suoraan ruiskusta pulloon koskematta esim. käsiin. Veden kokonaisarseenipitoisuuden analyysiä varten 50–100 ml:n happopesty näytepullo ja sen korkki huuhdellaan vähintään kahdesti näytevedellä. Pullo täytetään näytevedellä ja suljetaan tiiviisti. Vesinäytteet kuljetetaan ja säilytetään viileässä ja pimeässä. Näytteet kestävöidään laboratoriosta saatujen ohjeiden mukaisesti puhtaissa olosuhteissa mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Näytteet toimitetaan laboratorioon mahdollisimman pian.

Näytteenoton yhteydessä voidaan vedestä mitata esim. lämpötila, pH, sähkönjohtavuus, liuenneen hapen määrä ja hapetus-pelkistyspotentiaali (redox-potentiaali). Näihin on olemassa erilaisia maastokäyttöisiä mittareita. Mittaukset voidaan tehdä suoraan näytepisteestä, kun se on mahdollista, muussa tapauksessa mittauksiin käytetään läpivirtaussäiliötä tai mitta-astioita (väritön muovastia). Laitteiden käytössä noudatetaan laitteen käyttöohjeita ja maahantuojan ohjeita. Mittauslaitteiden tulee olla kalibroituja.

31.5.2013

Näytepisteistä dokumentoidaan näytteen tunnistetiedot, näytetyyppi (purovesi, lammikkovesi, pohjavesi), näytteenottoaika (puro, porakaivo, maaperänkaivo, lähde jne.), näytteenottoaika ja näytepisteen koordinaatit sekä mahdollisten maastomittausten tulokset. Vesinäytteistä analysoidaan ensisijaisesti arseenipitoisuus, mutta parempi kuva veden kokonaislaadusta saadaan määrittämällä useampia parametreja. Suositeltavaa on valokuvata vesinäytteenottoa ja sen ympäristöä.

## 5.7 Geokemialliset humusnäytteet

Geokemiallisten humusnäytteiden alkuainepitoisuudet kuvastavat pitkäaikaisen ilmaperäisen laskeuman koostumusta tuotanto- tai rakennuskohteen ympäristössä. Humusnäytteiden arseenipitoisuuksia tutkimalla voidaan selvittää, onko ympäristöön levinnyt arseenipitoista pölyä.

Geokemiallisten humusnäytteiden näyteaineksen käsittelyssä pyritään aines saamaan näytepussiin aina siten, ettei aines ole kosketuksissa muun materiaalin kuin näytteenottovälineiden ja näytepussin kanssa. Kädet on hyvä suojata kertakäyttöisillä, talkittomilla vinyylikäsineillä näyteaineksen kontaminoitumisen ehkäisemiseksi. Näytepusseina tulisi olla muovipusseja, joista tutkitusti ei irtoa näytteeseen mitään näytteestä analysoitavia alkuaineita tai yhdisteitä. Geokemiallisissa karitoitusprojekteissa on käytetty Rilsan®-näytepusseja.

Näytteenottoaika valitaan metsästä pieni aukio puiden välistä paikallisia painanteita välttämättä. Näytteitä ei kerätä isojen puiden alta. Humusnäyte koostuu yleensä 5–10 osanäytteestä, jotka kerätään korkeintaan 50 m x 50 m alalta. Osanäytteiden välimatka on vähintään 5 metriä. Humusnäytteet otetaan sylinterimäisellä humusnäytteenottimella (kuva 2). Näytteenottimessa on leikkaava terä, joka vaatii erityistä varovaisuutta työskentelyssä. Parhaiten näytteenotto onnistuu, kun humusnäytteitä ottaa kaksi henkilöä, joista toinen ottaa näyttemateriaalin humusnäytteenottimella ja toinen käsittelee näytettä.

Humusnäytteenottimen terä työnnetään maahan. Näytteenotinta pyöritetään, jolloin leikkaava terä katkaisee mahdolliset pienet juuret. Sylinterimäinen terä vedetään pyörittävällä liikkeellä näyttemateriaaleineen maasta ja näytekakku irrotetaan esim. veitsen avulla. Maatunee humuksen päältä poistetaan elävät ja maatumattomat kasvinosat sekä juuret. Näytekakun alaosa mahdollisesti oleva mineraaliaineksen poistetaan huolellisesti veitsellä. Jäljelle jääneestä humusnäytteestä poistetaan isommat juurenpätkät ja kivet. Jos maatunut humuskerros on paksu, siitä käytetään vain ylin 3 cm, joka irrotetaan veitsellä. Kaikki 5–10 osanäytettä laitetaan näytepussiin, johon merkitään näytetunnus.

31.5.2013

Mahdollinen rinnakkaisnäyte kerätään samalta 50 m x 50 m alueelta. Näytepisteistä kirjataan ylös näytteen tunnistetiedot, näytealueen koordinaatit näytealueen keskeltä, näytteenottopäivämäärä ja osanäytteiden lukumäärä. Suositeltavaa on ottaa valokuva ympäristöstä.

Näytteet pakataan huolellisesti kuljetusta varten ja toimitetaan laboratorioon analysoitavaksi.



Kuva 2. Humusnäytteenotin. Kuva: Jaana Jarva.

## 6 ANALYTIikka

### 6.1 Arseenipitoisuuden määrittäminen näytteenoton yhteydessä

Arseenipitoisuuksia voidaan mitata geokemiallisista maaperä- ja tuotenäytteistä maastokäyttöisellä XRF-mittauslaitteella (esim. Innov-X Delta tai vastaava). ASROCKS-hankkeessa saadun kokemuksen mukaan suoraan kallion tai kiven pinnasta mitattuna mittaustulos vaihtelee paljon, erityisesti karkearakeisissa kivilajeissa. Siten kallioperän arseenipitoisuudet voidaan mitata vain porasojänäytteestä tai jauhetusta kiviinäytteestä. XRF-laitteella näytteen arseenipitoisuus mitataan näytepussin eri puolilta kolmesta kohdasta, ja mittaustuloksista lasketaan keskiarvo. Mittaustulos-



31.5.2013

ten luotettavuus varmistetaan aina analysoimalla vähintään 5 % näytteistä myös akkreditoitussa laboratoriossa.

Kaikki, myös osanäytteiden mittaustulokset kirjataan ylös samaan paikkaan näytteiden tunnistetietojen ja muiden dokumentoitujen tietojen yhteyteen.



Kuva 3. Maaperänäytteen arseenipitoisuuden mittausta XRF-laitteella. Kuvat: Arto Pullinen ja Birgitta Backman.

## 6.2 Laboratorioanalyysit

Geokemialliset näytteet toimitetaan akkreditoituun laboratorioon analysoitaviksi. Laboratorion valinnassa tulee varmistaa, että laboratoriossa arseenin analyysimenetelmän määrittämisraja on pienempi kuin ns. PIMA-asetuksessa annettu kynnyisarvo 5 mg As / kg (Valtioneuvoston asetus 214/2007).

Kallioperänäytteet lähetetään analysoitavaksi akkreditoituun laboratorioon, joka tekee analyysin akkreditoitujen menetelmien mukaisesti. Kiinteät kiviäytteet hienomurskataan (>70 % <2 mm), ja niistä analysoidaan kuningasvesiliukoiset (*aqua regia*-uutto) arseenipitoisuudet. Poraussoija- ja jauhetut kiviäytteet seulotaan tarvittaessa < 2 mm raesuuruuteen, ja näistä analysoidaan kuningasvesiliukoiset pitoisuudet akkreditoitujen menetelmien mukaisesti.

Maaperänäytteet kuivataan ja seulotaan laboratoriossa, ja kuningasvesiliukoiset arseenipitoisuudet määritetään < 2 mm raesuuruudesta akkreditoitujen menetelmien mukaisesti.

31.5.2013

Tuotenäytteet hienomurskataan tarvittaessa (>70 % <2 mm), ja niistä määritetään kuningasvesiliukoiset (*aqua regia*-uutto) arseenipitoisuudet akkreditoitujen menetelmien mukaisesti.

Kallioperä-, maaperä- ja tuotenäytteistä voidaan tutkia arseenin liukoisuutta määrittämällä arseenipitoisuudet ns. heikkouuttojen avulla (esim. ammoniumasetaatti-EDTA-uutto) ja liukoisuustesteillä. Näyttemateriaali ositetaan käytettäväksi sekä kuningasvesiliukoisen että heikkouuton arseenipitoisuuksien analyysiin. Liukoisuustestiä varten tarvitaan erillinen näyte (kts. luku 5.5).

Liukoisuuden testauksessa käytetään standardoituja testausmenetelmiä, joita on useita. ASROCKS-hankkeessa on käytetty useita erilaisia menetelmiä, joiden avulla pyritään vertailemaan erilaisten testiolosuhteiden välisiä eroja. Hankkeen lopullisten tulosten valmistuttua annetaan suositukset käytettävistä menetelmistä ottaen huomioon myös Euroopassa meneillään olevan rakennustuotteiden vaarallisten aineiden arvioinnin menetelmäkehitys.

Liukoisuustestausta varten näytteet jaetaan laboratorioissa jakamiseen soveltuvalla näytteenjakolaitteella joko jakolaatikolla tai pullonäytteenjakajalla. Liukoisuustestinäytteistä määritetään aina myös kokonaispitoisuus.

Läpivirtaus- eli kolonnitestiä (CEN/TS 14405) käytetään niin kutsuttuna perusmäärittelytestinä esimerkiksi erilaisten rakentamisessa käytettävien sivutuotteiden testauksessa. Testissä sylinterinmuotoiseen (halkaisija yleensä 100 mm) kolonniin pakatun näytteen läpi pumpataan ionivaihdettua tai tislattua vettä alhaalta ylöspäin. Kolonnin läpi virranneesta vedestä otetaan näytteitä valituilla veden ja kiintoaineen välisen suhteen (L/S- suhteen) arvoilla aina L/S-suhteeseen 10 saakka. Testi kestää noin kuukauden.

Kaksivaiheinen ravistelutesti (EN 12457-3) on edellä esitettyä kolonnitestiä huomattavasti nopeampi testi ja sitä käytetään niin kutsuttuna laadunvarmistustestinä sivutuotteiden liukoisuusominaisuuksien testauksessa. Ravistelutestissä näyttemateriaalia (raekoko < 4 mm ja vähintään 150 g) ravistellaan kahdessa L/S-suhteessa yhteensä 24 tuntia siten, että L/S suhteella 2 ravistelu-aika on 6 tuntia ja L/S suhteella 8 aika on 18 tuntia.

Kiviaineksen liukoisuusominaisuuksien tutkimiseksi on kehitetty yksinkertainen testausmenettely EN 1744-3. Testausstandardi on määrittelyiltään huomattavasti kahta edellistä menetelmää puutteellisempi. Testissä kiviainestuotetta säilytetään korissa 24 tuntia ionivaihdetussa tai tislatussa vedessä siten, että L/S-suhde on kymmenen. Testin aikana vettä sekoitetaan jatkuvasti.

Tutkittaessa pH:n vaikutusta arseenin liukoisuuteen voidaan käyttää esimerkiksi teknisen spesifikaation CEN/TS 14997 mukaista testiä. Testausmenetelmässä 60 g suuruisen näytteen ja tislattun

31.5.2013

tai ionivaihdetun veden seosta (L/S-suhde 10 testin alussa) pidetään happoa tai emästä lisäämällä vakio pH-oloissa 48 tuntia. Testi suoritetaan yleensä automaattisella titrauslaitteella.

Kaikista testeistä otetaan vesinäytteet testausmenetelmissä määritellyillä tavoilla ja tarvittaessa valituilla L/S-suhteilla. Kaikkien liukoisuustestien vesinäytteet suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi. Näytteistä mitataan pH ja sähkönjohtavuus. Liukoisuustestien vesinäytteistä analysoidaan arseenipitoisuudet akkreditoidussa testauslaboratoriossa standardien mukaisilla testausmenetelmillä.

Maa-maavesi jakautumiskertoimen määrittämistä eli  $K_d$ -määrittämiä varten näytteet jaetaan akkreditoidussa laboratoriossa kahteen osaan, joista toisesta määritetään kuningasvesiliukoiset alkuainepitoisuudet kuivatusta, < 2 mm raekokolajitteeseen seulotusta näytteestä. Toinen osanäyte kyllästetään tuoreena vedellä noin vuorokauden ajaksi, vesiliuos suodatetaan, ja liuoksesta määritetään liuenneet alkuainepitoisuudet.  $K_d$ -arvo lasketaan näiden kahden määrittämisen tuloksista.

Vesinäytteistä määritetään joko liukoiset tai kokonaisarseenipitoisuudet ICP-MS-tekniikalla.

## 7 TYÖTURVALLISUUS

Maastotyövaiheessa on erityisesti huomioitava työturvallisuus. Liitteessä 1 on koottuna maastossa tehtävien töiden keskeisimpiä vaaratilanteita ja niiden ehkäisyyn liittyviä varotoimia.



31.5.2013

## 8 KIRJALLISUUSLUETTELO

CEN/TS 14405:2004 Jätteiden karakterisointi. Liukoisuustestit. Läpivirtaustesti ylöspäin (määritellyissä olosuhteissa). Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

CEN/TS 14997:2007 Jätteiden karakterisointi. Liukoisuustestit. Liukoisuustesti pH:n vaikutuksesta jatkuvassa pH valvonnassa. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

Gerlach, R. W. & Nocerino, J. M. 2003. Guidance for Obtaining Representative Laboratory Analytical Subsamples from Particulate Laboratory Samples. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-03/027.

Henkilösertifiointi, Suomen ympäristökeskus 28.5.2013. [http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut\\_\\_aineistot/Ymparistonaytteenottajien\\_henkilosertifiointipalvelu](http://www.syke.fi/fi-FI/Palvelut__aineistot/Ymparistonaytteenottajien_henkilosertifiointipalvelu)

Interstate Technology & Regulatory Council. Incremental Sampling Methodology. [http://itrcweb.org/ism-1/Executive\\_Summary.html](http://itrcweb.org/ism-1/Executive_Summary.html) (31.5.2013).

Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakomaa, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen, U. & Suomela, P. 2002. Tuhat kaivoa – Suomen kaivovesien fysikaalis-kemiallinen laatu vuonna 1999. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. Tutkimusraportti 155. 92 s.

Laitakari, I. & Matisto, A. 1974. Kallioperäkartoitus. Geologinen tutkimuslaitos. Opas 5. Otaniem: Geologinen tutkimuslaitos. 52 p.

Mäkelä, A., Antikainen, S., Mäkinen, I., Kivinen, J. & Leppänen, T. 1992. Vesitutkimusten näytteenottomenetelmät. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja – sarja B. Vesi- ja ympäristöhallitus, VAPK-kustannus. Helsinki. 87 s.

Mäkinen I. ja Westerholm, H. 2007. Maaperänäytteenoton vertailu – näytteenotto kasasta. SY-KE:n vertailu 5/2006. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 4/2007. 14s., 5 liitettä.

SFS-EN 933-1:2012 Kiviainesten geometrinen ominaisuuksien testaus. Osa 1: Rakeisuuden määrittäminen. Seulontamenetelmä. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

SFS-EN 1744-:2003 Kiviainesten kemiallisten ominaisuuksien testaus Osa 3: Uutoksen valmistaminen liuottamalla. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

SFS-EN 12457-3: 2002 Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 l/kg ja 8 l/kg materiaaleille, joiden kiintoaineksenosuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa). Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

SFS-EN 932-1: 1997 Kiviainesten yleisten ominaisuuksien testaus. Osa 1: Näytteenottomenetelmät. Suomen standardisoimisliitto, Helsinki.

31.5.2013

State of Alaska, Department of Environmental Conservation, 2009. Draft Guidance on Multi Increment Soil Sampling. State of Alaska, Department of Environmental Conservation, Division of Spill Prevention and response, Contaminated Sites Program.

Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y, 2002. Ympäristötekkinen näytteenotto-opas maa-, huokoskaasu- ja pohjavesinäytteet. Suomen Geoteknillinen Yhdistys r.y. 22.5.2002.

Suomen Vesiyhdistys, 2005. Pohjavesitutkimusopas, käytännön ohjeita. Suomen vesiyhdistys r.y. Vammala. 194 s.

Suomen standardoimisliitto SFS ry, 2007. Maaperän tutkimusmenetelmät. Osa 2: Näytteenotto. SFS käsikirja 190-2. SFS.Helsinki. 339 s.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (VNa 214/2007), 2007.

Westerholm, H. 2010. Edustava näytteenotto ja laadunvarmistus. Näytteenotto ympäristötutkimuksissa AEL-kurssi Y151005, 2 – 3.11.2013.

Öljyalan palvelukeskus Oy, 2002. Öljyllä pilaantuneen maa-alueen kunnostaminen. Opas kunnostushankkeen toteuttamiseksi. Öljyalan palvelukeskus Oy.

## MAASTOSSA TEHTÄVIEN TÖIDEN KESKEISIMMÄT VAARATILANTEET JA NIIDEN EHKÄISYYSN LIITTYVÄT VAROTOIMET

### Liikkuminen maastossa

Vaara-/haittatekijä	Varotoimenpide
Tapaturmat, vammat	Varovaisuus, annettujen ohjeiden ja määräysten noudattaminen sekä hyvin varustettu EA- reppupakkaus tai standartin SFS 5737 mukainen ensiapulaukku  Yksin työskennellessä matkasuunnitelmasta on aina ilmoitettava esim. lähimmälle esimiehelle tai muulle ennalta sovitulle henkilölle, sekä pidettävä puhelin mukana.  Soita kun lähdet, soita kun palaat.
Liukastumiset, märkä kallionpinta, epätasainen maasto, jyrkänteet	Varovaisuus ja olosuhteisiin sopivat jalkineet.  Jyrkänteelle ei saa kiivetä ilman asianmukaisia turvaköysiä tai tikkaita.
Auto- ja liikenneonnettomuudet	Ajoneuvon on oltava tieliikennelain mukaisessa kunnossa. Oikea tilannenopeus.  Älä aja väsyneenä, muista lepotauot

### Käsin tehtävät nostot ja siirrot työssä

Vaara-/haittatekijä	Varotoimenpide
Liian suuri taakan paino	Omien rajojensa tunteminen ja tietäminen käsiteltäessä taakkoja yksin, mekaanisten nostoapuvälineiden käyttömahdollisuus.
Sijainti ja koko: mitä kauempana taakan painopiste on vartalosta, sitä suurempi on kuormitus ja tapaturmariski	Pidä taakka lähellä vartaloa, älä ryntää nostamaan vaan suorita nosto "ajatuksella" opittuja tietoja soveltaen, vältä kiertoja ja taivutuksia suorituksen aikana, jalkojen käytön, asennon ja otteiden merkitys.
Toistuvuus: väsymys heikentää hallittua lihastoimintaa (koordinaatiota) nostojen aikana.	Yleiskunnon merkitys työ- ja toimintakyvylle
Nostopaikan olosuhteet: ahdas tila rajoittaa hyvän asennon käyttöä nostossa	Järjestä nostopaikalle riittävästi tilaa, pidä alue siistinä.
Ympäristötekijät: vuodenaikavaihtelut, lämpötila, kosteus, melu, liukas alusta	Varovaisuus, olosuhteisiin sopivat käsi- ja jalkineet.

**Näytteenotto**

<b>Vaara-/haittatekijä</b>	<b>Varotoimenpide</b>
Kivinäytteen otto vasaralla: kivensiruja silmiin tai raajoihin	Käytettävä aina suojalaseja ja käsineitä
Näytteenotto iskuporalla: melu, pöly, pakokaasut (erityisesti kaivannoissa), koneen nostot ja siirrot	Olosuhteisiin sopiva suojavaatetus, turvajalkineet, suojakypärä, kuulonsuojaimet, silmiensuojaimet ja otteen pitävät käsineet. Talvella käytettävä poraus/tunkkausalustaa.  Oikeanlaiset nostoasennot. Hengityksensuojain pölyhaittojen torjumiseksi.
Räjätystyöt	Noudatettava räjäytystöitä koskevia säädöksiä ja määräyksiä sekä töiden suorittamiseen tarvittavia lupamääräyksiä.(Panostajan lupakirja)
	On myös muistettava huolehtia rokotuksista ja syöpäsairauden vaaraa aiheutuville aineille altistuneiden luetteloinnista.
Vahingot työmaakoneiden kanssa	Älä mene maanrakennuskoneen työskentelyalueelle niin ettei kuljettaja näe sinua. Sovi selvät merkit koneen kuljettajan kanssa.