Risk Assessment and Risk Management
Procedure for Arsenic in the Tampere Region

Luontaisia ja ihmisen aiheuttamia arseenipitoisuuksia Pirkanmaan alueella

Arseenipitoisuustietoa maaperän eri kerroksista, kaivoksen rikastehiekasta ja sen pölystä, vedestä louhoksilla, kyllästämöalueilla ja kaatopaikkojen lähellä sekä marjoista, sienistä ja koivunmahlasta

Birgitta Backman
Mikael Eklund
Samrit Luoma
Arto Pullinen
Virpi Karttunen

Geologian tutkimuskeskus

Espoo 2007

Luontaisia ja ihmisen aiheuttamia arseenipitoisuuksia Pirkanmaan alueella

Arseenipitoisuustietoa maaperän eri kerroksista, kaivoksen rikastehiekasta ja sen pölystä, vedestä louhoksilla, kyllästämöalueilla ja kaatopaikkojen lähellä sekä marjoista, sienistä ja koivunmahlasta

Birgitta Backman
Mikael Eklund
Samrit Luoma
Arto Pullinen
Virpi Karttunen

Geologian tutkimuskeskus

Espoo 2007

ABSTRACT

Backman, B., Eklund, M., Luoma, S., Pullinen, A., Karttunen, V., 2007. Natural and anthropogenic arsenic contents in the Pirkanmaa region. Arsenic contents in different soil horizons, in tailing sand and dust, in water at quarries, at CCA wood preservative plants, and at landfills and in natural berries, mushrooms and birch sap. Geological Survey of Finland, Miscellaneous Publications, 33 pages, 16 figures, and 9 tables.

The current research belongs to the RAMAS-project, jointly funded by the EU LIFE ENVIRONMENT programme and participating organisations. A risk assessment and risk management procedure for arsenic will be produced for the region of Pirkanmaa, Finland (www.gtk.fi/projects/ramas).This report aims to describe occurrence of natural arsenic and anthropogenic arsenic in different materials in the region of the Pirkanmaa. The research of natural arsenic was allocated to the arsenic anomalous areas. Arsenic content in till deposits were studied in soil profiles from pits excavated by digger or drilling machine until the bedrock surface. When the sampling was done with drill, there were in addition pits done with spade for the surface soil sampling. Natural berries, mushrooms, and birch sap were also sampled from these soil sampling areas. The arsenic of natural source was studied in surface water from bedrock quarries and in groundwater from drilled holes done for ore explorations. The anthropogenic arsenic in soil, surface water and dust was studied in the tailings at old mines. The groundwater at CCA wood preservative plants and at landfills was also studied.

The arsenic concentrations in soil profiles in arsenic anomalous areas increased downward, with the average concentrations in humus, in eluvial layers and in geogenic background layer of 7.8 mg/kg, 8.1 mg/kg, and 28.6 mg/kg, respectively. The proportion of soluble arsenic was however decreased downward in the soil profile. In surface layers the proportion was about 65 % and in the bottom only 8 %. In all berry, mushroom, and birch sap samples the arsenic content was very low, below the detection limit in all samples, expect one mushroom sample, where the concentration was 1 mg/kg. The concentrations in berries were low, even in the area of the old CCA wood preservative plant, where the arsenic content in soil was very high. The groundwater arsenic in the CCA plant area was also low, only a little more than the background values. The soluble arsenic varied from 0.61 to 1.54 µg/L and the total arsenic from 2.18 to 3.33 µg/L. The arsenic concentrations were locally increased also in the surface water of the bedrock quarries, where the surface water was in contact with the bedrock or with the stones of the quarry. The maximum value of arsenic in surface water was 27.3 µg/L and 140 µg/L in groundwater of a drilled well located in a quarry. The arsenic contents at the old mine of Kylmäkoski was low both in soil and in surface water of the tailing. The arsenic bearing tailing of Ylöjärvi mine is used at the present as a shooting area for old shots and firework, where they can be detonated. The detonation causes an increase of dust and fine sand in air. The arsenic content in dust in the area was about 70 times higher during the detonation day than during the background day before. Increased total arsenic concentrations were found in the groundwater in the vicinity of the landfill areas, the maximum value was 65.5 µg/L The soluble arsenic values were however, much lower as the arsenic was bound up to the solid matter.

E-mail: Birgitta.Backman@gtk.fi
Keywords (GeoRef Thesaurus): environmental geology, arsenic, soils, ground water, surface water, tailings, dust, vegetation, landfills, wood preservatives, Pirkanmaa, Finland

TIIVISTELMÄ

Backman, B., Eklund, M., Luoma, S., Pullinen, A., Karttunen, V., 2007. Luontaisia ja ihmisen aiheuttamia arseenipitoisuuksia Pirkanmaan alueella. Arseenipitoisuustietoa maaperän eri kerroksista, kaivoksen rikastehiekasta ja sen pölystä, vedestä louhoksilla, kyllästämöalueilla ja kaatopaikkojen lähellä sekä marjoista, sienistä ja koivunmahlasta. Geologian tutkimuskeskus, Erikoisjulkaisut, 33 sivua, 16 kuvaa, ja 9 taulukkoa.

Tutkimus kuuluu RAMAS-hankkeeseen, jota rahoittavat EU:n LIFE ENVIRONMENT –tutkimusohjelma ja hankkeeseen osallistuvat yhteistyökumppanit. Projektin tavoitteena on tuottaa arseenipitoisuustietoa sekä menettelytapa arseeniriskinarviointiin ja –hallintaan Pirkanmaalle (www.gtk.fi/projects/ramas). Tässä työssä on raportoitu sekä luontaista alkuperää olevia, että ihmisen toiminnan tuloksena syntyneitä arseenipitoisuuksia erilaisissa kohteissa. Pirkanmaan alueella. Luontaisen arseenin tutkimusta kohdennettiin alueille, joilla entuudestaan tiedettiin olevan kohonneita arseenipitoisuuksia eli arseenianomaalisille alueille. Moreenimaiden luontaista arseenia tutkittiin maaperän syvyysprofiileista kaivinkoneella tehdyistä kallioon ulottuvista kuopista, lapiolla kaivetuista matalista kuopista ja kairakoneella oteutuista näytteistä. Samoilta alueilta tutkittiin myös luonnon marjojen ja sienien sekä koivumahlan arseenipitoisuudet. Luontaisia arseenipitoisuuksia tutkittiin myös kalliolouhosten pintavesistä sekä malminetsintää varten tehdyistä kairareistä. Ihmisen toiminnan tuloksena muodostunutta arseenipitoisuutta tutkittiin kaivosten rikastehiekka-alueiden maaperässä, vedessä ja pölyssä, CCA-kyllästämöiden pohjavedessä ja marjoissa sekä kaatopaikkojen ympäristön pohjavedessä.

Arseenianomaalisten alueiden moreenissa arseenin kokonaispitoisuudet kasvoivat syvyyssuunnassa alaspäin ja olivat pinnalla keskimäärin 7,8 mg/kg humuskerroksessa ja 8,1 mg/kg uuttumiskerroksessa sekä syvällä muuttumattomassa maassa keksimäärin 28, 6 mg/kg. Helppoliukoisen arseenin osuus sitä vastoin väheni syvemmälle mentäessä. Pintakerroksen arseenista 65 % oli helppoliukoisessa muodossa, mutta vain 8 % syvällä muuttumattoman maassa oli helppoliukoista. Kaikissa luonnon marja-, sieni- ja koivunmahlanäytteissä arseenipitoisuudet olivat pieniä, alle määritysrajan. Myös vanhan CCA-kyllästämöalueen marjanäytteissä arseenipitoisuudet olivat alle määritysrajan. CCA-kyllästämöalueen pohjavesiputkista otetuissa näytteissä arseenipitoisuudet olivat vain hieman tausta-arvoja korkeampia: liukoisen arseenin määrä vaihteli 0,61 ja 1,54 ja kokonaisarseeni 2,18 ja 3,33 µg/L välillä. Arseenipitoisuudet olivat paikoin koholla kalliolouhosalueilla, joissa pintavesi oli kontaktissa arseenia sisältävään kallioseinämään tai kivimurskeeseen, suurimmat pitoisuudet pintavedessä olivat 27,3 µg/L. Kalliolouhosalueille tehdyissä porakaivoissa arseenin maksimi pitoisuus oli 140 µg/L. Kylmäkosken vanhalla kaivosalueilla oli vain hieman kohonneita arseenipitoisuuksia rikastehiekassa sekä pintavedessä. Ylöjärven vanhan kaivoksen rikastehiekka-aluetta käytetään ammusten ja ilotulitteiden hävitysalueena. Hävittäminen tapahtuu räjäyttämällä, jolloin rikastehiekkaa ja siitä nousevaa pölyä pääsee ilmaan. Räjäytyspäivän pölyn arseenipitoisuudet olivat suurimmillaan 70-kertaisia verrattuna edeltävän päivän taustapitoisuuteen. Räjäytyspäivänä mitatut maksimipitoisuudet olivat 271,46 ng/m^3. Kaatopaikkojen ympäristön pohjavesissä todettiin korkeita kokonaisarseenipitoisuuksia, maksimipitoisuus oli 65,5 µg/L. Arseeni oli näissä vesissä pääasiassa sitoutuneena kiintoainekseen ja liukoisen arseenin osuus oli pieni.

Asiasanat (Geosanasto, GTK): ympäristögeologia, arseeni, maaperä, pohjavesi, rikastushiekka, pöly, kasvillisuus, kaatopaikat, puunkyllästysaineet, Pirkanmaa, Suomi

Sähköposti: Birgitta.Backman@gtk.fi

ESIPUHE

RAMAS on kolmivuotinen hanke (1.12.2004-30.11.2007), joka on saanut rahoitustukea EU:n LIFE Environment –ohjelmasta. Sen toteutuksesta ovat vastanneet Geologian tutkimuskeskus, Teknillinen korkeakoulu, Pirkanmaan ympäristökeskus, Suomen ympäristökeskus, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus, Esko Rossi Oy ja Kemira Oyj.

Lyhenne 'RAMAS' muodostuu hankkeen englanninkielisestä nimestä "Risk Assessment and Risk Management Procedure for Arsenic in the Tampere Region". Kohdealueena on Pirkanmaa, jossa on noin 470 000 asukasta. Suomen kolmanneksi suurin kaupunki Tampere on Pirkanmaan keskus.

Hankkeen tavoitteena on selvittää arseenin esiintyminen, laatia alueellinen riskinarvio ja esittää ehdotuksia riskinhallinnan toimenpiteiksi.

Osahankkeet ja niiden vastuuhenkilöt:

1. Arseenin luontaiset pitoisuudet. Erikoistutkija Birgitta Backman, Geologian tutkimuskeskus Arseeni maatalousympäristössä. Vanhempi tutkija Ritva Mäkelä-Kurtto, Maa- ja elintarviketalouden tutkimuslaitos

2. Antropogeeniset arseenilähteet. Tutkija Kati Vaajasaari 30.4.2006 saakka; Erikoistutkija Ämer Bilaletdin 1.5.2006 alkaen, Pirkanmaan ympäristökeskus
3. Riskinarviointi. Erikoistutkija Eija Schultz, Suomen ympäristökeskus
4. Riskinhallinta. Vanhempi tutkija Jaana Sorvari, Suomen ympäristökeskus

5. Tulosten raportointi ja tiedonlevitys. Professori Kirsti Loukola-Ruskeeniemi, Teknillinen korkeakoulu

6. Hankkeen hallinto. Hankepäällikkö Timo Ruskeeniemi, Geologian tutkimuskeskus

RAMAS-hankkeen ohjausryhmän puheenjohtajana on toiminut Geologian tutkimuskeskuksen Espoon yksikön johtaja Karita Åker ja sihteerinä hankkeen koordinaattori Timo Ruskeeniemi. Ohjausryhmän jäseniä ovat olleet professori Kirsti Loukola-Ruskeeniemi Teknillisestä korkeakoulusta, tutkimusprofessori Tom Frisk Pirkanmaan ympäristökeskuksesta, professori Jyri Seppälä Suomen ympäristökeskuksesta, tutkimusprofessori Sirpa Kurppa Maa- ja elintarviketalouden tutkimuslaitoksesta, FT Esko Rossi Esko Rossi Oy:stä ja kehityspäällikkö Vesa Kettunen Kemira Oyj:stä.

RAMAS-hanke on julkaissut useita raportteja, joista suurimman osan englannin kielellä. Kaikki raportit löytyvät hankkeen kotisivuilta: www.gtk.fi/projects/ramas ja niitä voi myös ostaa Geologian tutkimuskeskuksen julkaisumyynnistä.

SISÄLLYS

ABSTRACT 2
TIIVISTELMÄ 3
ESIPUHE 4
Sisällys 5
1. JOHDANTO 6
1.1 RAMAS-hankkeen lähtökohdat 6
1.2 Tämän raportin lähtökohdat 7
2. MATERIAALIT JA MENETELMÄT 8
2.1 Maaperään, marjoihin, sieniin ja mahlaan liittyvä tutkimus 8
2.3 Kalliolouhoksiin liittyvä tutkimus 11
2.4 Malminetsintään ja louhintaan liittyvä tutkimus 12
2.5 Ylöjärven kaivoksen rikastehiekka alueen pölyyn liittyvä tutkimus 14
2.6 Kaatopaikkoihin liittyvä tutkimus 16
2.7 Kautun CCA-kyllästämöön liittyvä pohjavesitutkimus 18
2.8 Näytteiden esikäsittely ja arseenipitoisuuksien analysointi 19
3. TULOKSET 19
3.1 Luontaiseen maaperään liittyvien tutkimusten tuloksia 19
3.2 Kallion louhintaan liittyvien tutkimusten tuloksia 24
3.3 Malminetsintään ja louhintaan liittyvien tutkimusten tulokset 26
3.4 Ylöjärven kaivoksen rikastehiekka-alueen pölyn arseenipitoisuus 27
3.5 Kaatopaikkoihin liittyvien tutkimusten tuloksia 27
3.6 Kautun CCA-kyllästämön pohjaveteen liittyvän tutkimuksen tuloksia 29
4. YHTEENVETO 30
5. KIRJALLISUUS 32

Peruskartta-aineisto© Maanmittauslaitos, lupanumero 13/MYY/07.

1. JOHDANTO

1.1 RAMAS-hankkeen lähtökohdat

Pirkanmaan arseenitutkimus on hyvä esimerkki siitä kuinka hyvinkin erilaiset tutkimukset voivat hyödyntää toisiaan. Tässä tapauksessa ympäristötutkimus on voinut hyödyntää malminetsinnässä saatuja tietoja. Pirkanmaalla tehtiin 1980-luvulla paljon kultamalmin etsintään liittyviä tutkimuksia. Tutkimusten aikana havaittiin paljon korkeita arseenipitoisuuksia kultaesiintymien yhteydessä. Kun Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) geolaboratorio vuoden 1992 jälkeen aloitti säännölliset arseenimääritykset pohjavesinäytteistä, keskitettiin alueellinen hydrogeokemiallinen kartoitus Etelä-Suomeen. Kartoitus osoitti kohonneita arseenipitoisuuksia joissakin porakaivovesissä kultalöytöjen ympäristössä. Suurin osa näistä porakaivoista oli yksityisessä käytössä. Kohonneita arseenipitoisuuksia todettiin myös maaperässä (Koljonen ym. 1992).

Samaan aikaan muualla maailmassa, etupäässä Taiwanissa ja Bangladesissa, julkaistiin hälyttäviä tietoja juomaveden arseenin myrkyllisyydestä. Esimerkiksi raajojen kärkiosien kuolioita aiheuttava ns. *blackfoot disease* yhdistettiin juomaveden korkeisiin arseenipitoisuuksiin. Näiden havaintojen seurauksena WHO suositteli vuonna 1993 juomaveden arseenin raja-arvon laskemista arvosta 50 μg/L arvoon 10 μg/L (WHO 1993). Sosiaali- ja terveysministeriö (STM) seurasi suositusta ja asetti vedenottamoiden vesien arseenin raja-arvoksi 10 μg/L (STM 1994 a, 1994 b).

Pitkään valmisteltu uusi asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista hyväksyttiin valtioneuvostossa 1.3.2007, asetus astuu voimaan 1.6.2007 (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista,VNa 214/2007). Tämän asetuksen liitteessä maaperän luontaiseksi arseenipitoisuudeksi määritetään 1 mg/kg, vaihteluvälin ollessa 0,1-25 mg/kg, geologisesta ympäristöstä riippuen. Kynnysarvo arseenin osalta on 5 mg/kg (pitoisuus, joka edellyttää pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointia), alempi ohjearvo 50 mg/kg ja ylempi ohjearvo 100 mg/kg. Maaperän ohjearvojen ylittyessä maaperää pidetään yleensä pilaantuneena (ylemmän ohjearvon ylittyessä teollisuusalueilla ja vastaavilla, alemman ylittyessä asuinalueilla).

Vuonna 1993 Sosiaali- ja terveysministeriö tilasi GTK:lta selvityksen porakaivovesien arseenipitoisuuksista (Backman *et al.* 1994). Tämä kartoitus vahvisti käsitystä siitä että pohjaveden korkeat arseenipitoisuudet keskittyvät tiettyihin alueisiin Suomessa, ja näistä yksi tärkeimmistä on tiheästi asuttu alue Helsingin ja Tampereen välillä. Tämän jälkeen on tehty useita arseenia käsitteleviä tutkimuksia, mm. koko maan kattava pohjavesikartoitus vuonna 1999 (Lahermo *et al.* 2002). Lisäksi laaja selvitys arseenista Suomen luonnossa julkaistiin 2004 (Loukola-Ruskeeniemi & Lahermo 2004). Teos kuvaa arseenin esiintymistä Suomen maaperässä, malmiesiintymissä, kasvillisuudessa ja luonnon vesissä.

Yllä mainittuihin tutkimuksiin perustuen Pirkanmaa nostettiin hyvin tärkeäksi riskinarvioinnin ja –hallinnan kohdealueeksi (kuva 1). Suuri tarve ja laaja tausta-aineisto johti EU:lle tehtyyn ehdotukseen tarkemmasta alueellisesta riskinarvioinnista. Ehdotus hyväksyttiin ja vuonna 2004 EU-Life environment myönsi 50 % rahoituksen RAMAS-tutkimushankkeelle ”Risk Assesment and Risk Management for Arsenic in Tampere region” (LIFE04 ENV/FI/000300).

Viime vuosina on muissa Euroopan maissa (esim. Unkari, Slovakia ja Romania) jatkuvasti raportoitu uusista arseenia koskevista ympäristöongelmista. RAMAS-hankkeesta saatua tietoa ja tietotaitoa voidaan soveltaa myös muissa Euroopan maissa, joissa arseeni on ympäristöongelma.

Kuva 1. Pirkanmaan alue. (Peruskartta-aineisto©Maanmittauslaitos)

RAMAS-hankkeen valmistelevat työt aloitettiin vuonna 2004 ja kenttätyöt tehtiin vuosina 2005 ja 2006. Ensimmäiset raportit ilmestyivät vuonna 2006. Ensimmäisessä raportissa käsitellään arseenin luontaista esiintymistä Pirkanmaan kallio- ja maaperässä sekä pohjavedessä (Backman ym. 2006). Toisessa raportissa käsitellään ihmistoiminnan aiheuttamia arseenilähteitä Pirkanmaalla (Parviainen ym. 2006). Kolmannen raportin aiheena on arseenin esiintymiseen liittyvä riskien arviointi ja hallinta (Lehtinen ja Sorvari 2006). Loppuvuonna 2006 ilmestynyt neljäs raportti käsittelee arseenin esiintymistä Pirkanmaan maatalousympäristössä (Mäkelä-Kurtto ym. 2006).

Kenttäkauden 2006 aikana tutkittiin lisäksi eräitä muita mahdollisia arseenilähteitä ja niihin liittyviä riskejä Pirkanmaalla. Tulokset näistä erillisistä tutkimuksista on koottu tähän raporttiin. Tutkimuskohteina olivat alueen kalliolouhosten ja vanhojen kaivosten pohja- ja pintavesialtaat ja porakaivot. Moreenikerrostumista tutkittiin kairaamalla ja kaivinkonekuoppia tekemällä arseenipitoisuuksien syvyyssuuntaista vaihtelua. Tutkimuskohteena oli myös Ylöjärven vanhan kaivoksen rikastehiekka-alueen pöly ja sen leviäminen ympäristöön. Arseenin kulkeutumista maaperästä kasveihin tutkittiin marja-, sieni- ja mahlanäytteistä.

1.2 Tämän raportin lähtökohdat

Tähän raporttiin on koottu keskenään melko erilaisten RAMAS-hankkeen osatutkimusten tuloksia. Tarve tälle raportille tuli siitä, että nämä nyt raportoitavat tutkimukset olivat kesken siinä vaiheessa, kun kyseisiä aihepiirejä käsittelevät raportit hankkeen tiukan aikataulun velvoittamina valmistuivat. Tulokset haluttiin kuitenkin raportoida ja siksi ne koottiin yhteen vaikka ne eivät muodosta selkeää kokonaisuutta muilta osin, kuin, että ne kaikki kuuluvat RAMAS-hankeeseen ja Pirkanmaahan. Tässä raportissa käsitellään Pirkanmaan alueen luontaisen kallioperän, maaperän, marjojen, sienien

ja koivun mahlan sekä kalliolouhosten pintavesien arseenipitoisuudet. Lisäksi käsitellään ihmisen toiminnan tuloksena syntyneitä arseenipitoisuuksia CCA-kyllästämöiden ja kaatopaikkojen ympäristön pohjavedessä sekä kaivosten rikastehiekka-alueiden maassa, vedessä ja pölyssä.

2. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

2.1 Maaperään, marjoihin, sieniin ja mahlaan liittyvä tutkimus

RAMAS-hankkeen ensimmäiseen raporttiin (Backman ym. 2006) on kerätty tietoa maaperän arseenipitoisuuksista Pirkanmaalla. Tiedot on koottu aikaisemmista GTK:n malminetsintä- ja kartoitushankkeista ja kattaa yhteensä 10869 analyysiä alueen yleisimmästä maalajista moreenista. RAMAS-hankkeen neljännessä raportissa (Mäkelä-Kurtto ym. 2006) on käsitelty tuloksia, jotka saatiin vuosien 2005-2006 näytteenotossa viljelymailta ja ympäröiviltä luonnonmailta, joissa maalaji oli sama kuin viljelymailla. Näissä 15 kohteessa maaperä on lähinnä savea ja muita hienosedimenttejä muokkauskerroksessa ja sen alla. Näissä kohteissa näytteenottosyvyys oli 0-70 cm.

RAMAS-hankkeen toimesta oli mahdollista ottaa joitain lisänäytteitä ja näissä tutkimuksessa haluttiin tarkastella sitä kuinka kalliopinnan läheisyys vaikuttaa maaperän arseenipitoisuuteen moreenialueilla, joissa kallioperässä on havaittu poikkeavan korkeita arseenipitoisuuksia. Samalla haluttiin myös tarkemmin tutkia pitoisuuksien vaihtelua syvyyssuunnassa ja eri maannos-kerroksissa. Lisäksi samoilta alueilta koottiin näytteet marjoista, sienistä ja koivun mahlasta.

Tutkimusalueeksi valittiin Pirkkalan lentokentän ympäristö, josta on olemassa paljon ennakkotietoa kallioperän arseenipitoisuuksista. Maaperänäytteitä otettiin yhteensä seitsemästä tutkimuspisteestä (kuva 2). Näytteitä otettiin kaivinkonekuoppien seinämästä tai kairakoneen kairasydämistä (kuvat 3 ja 4). Näissä tutkimuspisteissä moreenin kivisyys vaikeutti suuresti näytteenottoa ja täyttä varmuutta kairauksen päättymisestä kallioon ei saatu yhdessäkään pisteessä. Kairakoneella otettujen näytteiden viereen kaivettiin lapiolla kuopat, joista saatiin otettua maannosnäytteet, joita ei kaira-koneella voi ottaa. Näytepaikat ja näytemateriaalit on merkitty karttaan (kuva 2) ja taulukkoon 1.

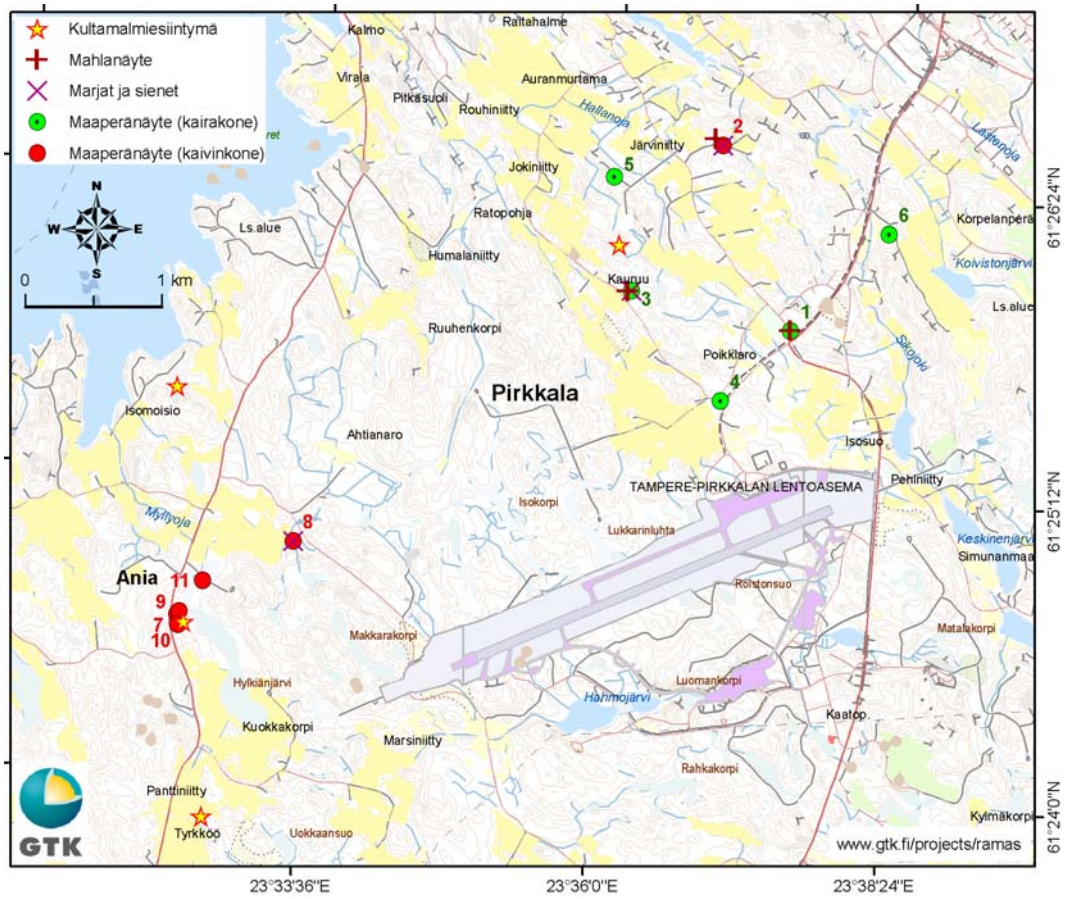
Kenttäkauden 2006 aikana kerättiin mahlanäytteitä Pirkkalassa, kolmesta kohteesta, yhteensä 6 koivusta. Mahlanäytteet kerättiin ennen koivun lehtien puhkeamista huhtikuun lopulla. Näytteet otettiin nuorehkoista puista, joiden rungon halkaisija noin 30 cm maanpinnan yläpuolella oli noin 20 cm. Tavoitteena oli kerätä mahlanäytteet mahdollisimman läheltä maanäytepistettä. Näytteet Mahla 1A ja 1B on otettu noin 4 etäisyydeltä tutkimuspisteestä Maanäyte 1, näytteet Mahla 2A ja 2B noin 20 m etäisyydeltä tutkimuspisteestä Maanäyte 2 ja näytteet Mahla 3A ja 3B noin 20 m etäisyydeltä tutkimuspisteestä Maanäyte 3.

Näytteet kerättiin poraamalla 6 mm terällä rungon alaosaan kaksi, noin 30 mm syvää reikää. Reiät porattiin vinosti ylöspäin noin 15 cm etäisyydelle toisistaan. Näistä rei'istä mahla valutettiin pillien avulla 500 ml näytepulloon. Saadusta näytteestä 100 ml suodatettiin 45 µm suodattimen läpi happopestyyn 100 ml pulloon. Näytteen valuttamista jatkettiin kunnes 500 ml pullo oli taas täynnä. Samalla tavalla valutettiin 100 ml näytepulloon näyte märkäpolttoa varten. Näytteen valuttamisaika vaihteli suuresti puusta toiseen, nopeimmillaan näytteet saatiin noin 3 tunnissa, hitaimmillaan aikaa

kului noin 25 tuntia. Näytteet säilytettiin kylmässä ja toimitettiin analyysiin GTK:n Geolaboratorioon Espooseen.

Taulukko 1. Tutkitut materiaalit eri näytepaikoissa.

Näytepaikka	Tutkitut materiaalit
1	Maaperän profiili, mahla,
2	Maaperän profiili, mahla, marjat, sienet
3	Maaperän profiili, mahla, marjat, sienet
4	Maaperän profiili
5	Maaperän profiili
6	Maaperän profiili
7	Maaperän profiili
8	Maaperän profiili, mahla, marjat, sienet
9	Maaperän profiili
10	Maaperän profiili
11	Maaperän profiili
Kauttu	Marjat



Kuva 2. Pirkkalan lentokentän ympäristön näytepisteet. Maanäytteiden lisäksi samoilta alueilta otettiin näytteet myös koivun mahlasta, luonnon marjoista ja luonnon sienistä. (Peruskartta-aineisto© Maanmittauslaitos)

Kuva 3. Maaperänäytteenottoa kairakoneella Pirkkalassa. (Kuva B. Backman)

Marja- ja sieninäytteet kerättiin syyskuussa 2006. Myös nämä näytteet kerättiin maanäytepisteiden lähiympäristöstä. Tavoitteena oli kerätä yleisimpiä talousmarjoja (mustikka ja puolukka) sekä kauppasieniä. Koska vuoden 2006 kesä ja alkusyksy olivat Pirkanmaalla poikkeuksellisen kuivia ja näin ollen marja- ja sienisato valituilla näytteenottopaikoilla hyvinkin heikko, jouduttiin näytteenottosuunnitelmaa hieman muuttamaan.

Tutkimuspisteen Maanäyte 1 lähiympäristöstä ei löytynyt kerättäviä määriä marjoja tai sieniä, joten tästä pisteestä ei saatu näytteitä. Muissa tutkimuspisteissä näytteiden lajikirjoa laajennettiin siten että marjanäytteinä kerättiin syötäviä marjoja (mustikka, puolukka, vadelma ja pihlajanmarja) ja sieninäytteinä syötäviä sieniä (herkkutatti, kangastatti ja lehmätatti), osin sekanäytteinä. Yhteensä 6 marjanäytettä ja 3 sieninäytettä kerättiin, näistä 2 marjanäytettä Ruovedeltä (Marjat Kauttu (vadelma) ja Marjat Kauttu (puolukka)) ja loput Pirkkalasta (Taulukko 1). Näytteet kerättiin muovipusseihin, jotka säilytettiin kylmässä ja toimitettiin analyysiin GTK:n Geolaboratorioon Kuopioon.

Kuva 4. Kaivinkonekuopan tekoa maaperänäytteenottoa varten. (Kuva A. Pullinen)

2.3 Kalliolouhoksiin liittyvä tutkimus

Pirkanmaan alueella on kymmeniä kivilouhoksia, osa vanhoja, osassa aktiivinen toiminta on vielä käynnissä. Valtaosassa kalliota louhitaan käytettäväksi murskeena ja sepelinä maarakennuskohteissa (kuva 5). Osa näistä sijaitsee alueilla joissa kallioperässä on todettu kohonneita arseenipitoisuuksia. Tutkimalla näiden louhosten pohjalle syntyneiden pintavesialtaiden ja louhoksilla olevien porakaivojen vesien arseenipitoisuutta, haluttiin selvittää liittyykö louhosten vesiin erityistä ympäristöriskiä.

Pirkanmaan louhoksia kierrettiin loppukesästä 2006. Kuivasta kesästä johtuen läheskään kaikista louhoksista ei ollut vettä löydettävissä. Pintavesinäytteitä kerättiin 6 louhoksesta ja yhdestä louhoksella sijaitsevasta porakaivosta saatiin pohjavesinäyte. Raakavesinäytteet otettiin pinnan alta 0,1-0,5 m syvyydeltä suoraan 500 ml näytepulloon. Näistä näytteistä määritettiin fysio-kemialliset parametrit ja anionit. Lisäksi suodatettiin 100 ml happopestyyn näytepulloon 45 µm suodattimen

läpi näyte metalli- ja hivenaineanalyysiä varten. Näytteenottopaikassa vedestä määritettiin kenttämittauksin pH, sähkönjohtavuus, lämpötila, liuennut happi ja liuennut hiilidioksidi.

Kuva 5. Kalliolouhos Pirkanmaalla. (Kuva A. Pullinen)

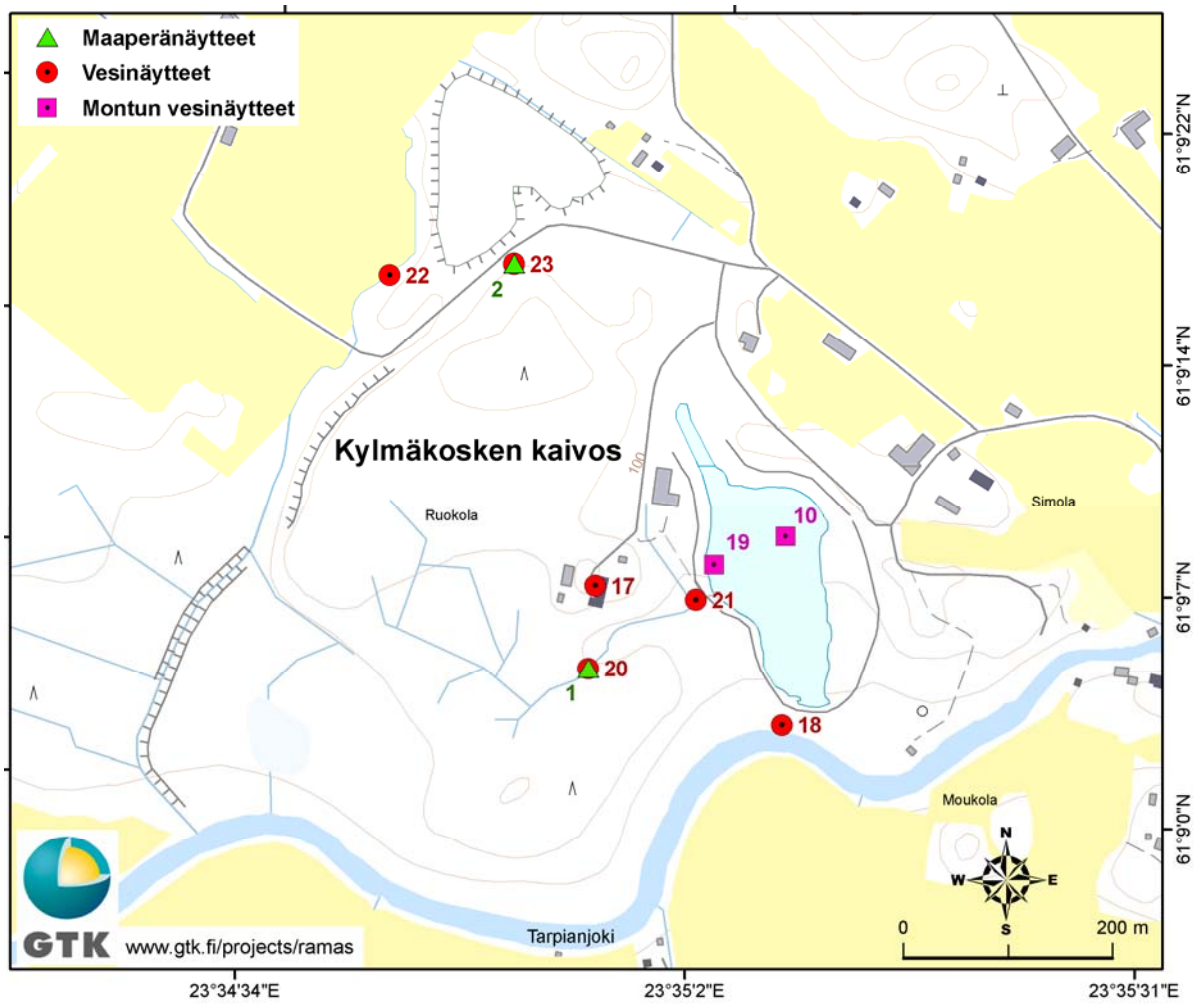
2.4 Malminetsintään ja louhintaan liittyvä tutkimus

Kaivostoiminta on yksi merkittävistä arseenin lähteistä. Malminlouhinta tuottaa suuria määriä sivukiveä ja rikastehiekkaa. Louhittavan malmin koostumuksesta ja sen arseenipitoisuudesta riippuen, arseenimineraalien ja arseenipitoisten sulfidien päästessä kosketuksiin ilman ja sadeveden kanssa, muodostuu raskasmetallipitoisia happamia kaivosvesiä, jotka pilaavat ympäröiviä pinta- ja pohjavesiä. Pirkanmaan alueella on viisi toimintansa lopettanutta kaivosta. RAMAS-hankkeessa tutkittiin tarkemmin Ylöjärven sekä Haverin vanhojen kaivosten ympäristöä. Suurin osa näiden tutkimusten tuloksista raporoitiin RAMAS-hankkeen toisessa raportissa (Parviainen *et al*. 2006).

Tässä raportissa käsitellään Kylmäkosken nikkeli-kupari-kaivoksen ja sen lähiympäristön alueelta tehtyjä tutkimuksia. Tarkoituksena oli selvittää poikkeaako kaivosalueen vesien ja maaperän arseenipitoisuudet ympäristöstä ja muodostavatko nämä pitoisuudet mahdollisesti ympäristöriskin.

Kylmäkosken kaivoksesta louhittiin vuosina 1971-1974 kuparipitoista nikkelimalmia. Tämä sulfidimalmi sisältää poikkeuksellisen paljon arseenia, 1000 mg/kg (Eilu & Lahtinen 2004). Aluksi malmia louhittiin avolouhoksesta, myöhemmin maanalaisena louhintana. Toiminnan päätyttyä louhos täyttyi vedellä muodostaen nykyään pinta-alaltaan noin 3,5 ha suuruisen lammen, josta vesiä valuu viereiseen Tarpianjokeen. Rikasteliete kasattiin kaivoksen toiminnan aikana keskeiselle

paikalle kaivosaluetta, lietteen valuminen ympäristöön estettiin maavallilla. Osa rikastehiekasta on edelleen jäljellä kaivosalueella ja maavalli on paikallaan.



Kuva 6. Kylmäkosken kaivoksen ympäristön näytteenottopisteet. (Peruskartta-aineisto©Maanmittauslaitos)

Kylmäkosken kaivoksen alueella otettiin 8 vesinäytettä (1 maaliskuussa 2005 ja 7 marraskuussa 2005), sekä 2 näytettä rikastehiekasta. Alla kuvaus näytteenottopaikoista (vertaa kuva 6).

017 Näyte alueella olevan rengaskaivon vedestä, otettu talon sisällä olevasta hanasta

018 Kaivoslammen vesi johdetaan kahden kaivon ja putken kautta Tarpianjokeen. Vesinäyte paikasta, jossa vesi laskee jokeen.

019 Kaivoslammen pintavettä länsirannan uimalaiturilta otettuna. Rikastehiekka-alueelta laskeva oja purkautuu 10-15 m näytteenottokohdan eteläpuolella lampeen. Näytteenottohetkellä ojan virtaus ei ollut havaittavaa.

020 Pintavettä rikastehiekka-alueen keskiosista. Maaperänäyte 01 on otettu aivan vierestä.

021 Rikastehiekka-alueelta tulevat kaksi ojaa yhtyvät tässä ja alittavat putkessa lammen rannassa olevan penkereen, vesinäyte ojien yhtymäkohdasta.

022 Alueen luoteisosassa, sivukivialueen reunan tuntumassa virtaa melko vuolaasti pelloilta tuleva oja, jossa runsaasti kiintoainesta liettyneenä (näytesuodattimet

tukkeutuivat niin nopeasti, että suodattamisesta luovuttiin), vesinäyte ojan vedestä. Ojan virtaus arvioitiin niin runsaaksi, että mahdolliset sivukivivaikutukset laimenevat

023 Sivukivialueen ja rikastehiekka-alueen välissä kulkevan tien varressa on allikko, josta vesinäyte. Noin 10 metrin päästä tästä otettiin Maaperänäyte 02.

10 Vesinäyte kaivoslammen keskeltä, jään läpi kairaten (maaliskuu 2005). Näyte otettu noutimella 36 metrin syvyydeltä.

Maaperänäyte 01 Näyte on otettu rikastehiekka-alueen keskeltä 40 - 70 cm syvyydeltä maanpinnasta

Maaperänäyte 02 Näyte on otettu kaivosalueen pohjoisosasta, rikastehiekka-alueelta, näyte 40–70 cm syvyydeltä maanpinnasta.

2.5 Ylöjärven kaivoksen rikastehiekka alueen pölyyn liittyvä tutkimus

RAMAS-hankkeeseen liittyi osahankkeena leijuvan pölyn mittaaminen alueella, jossa mineraalisessa materiaalissa on arseenia. Koealueeksi valittiin Ylöjärven lakkautetun Parosjärven kaivoksen rikastehiekkakenttä, joka on nykyään Puolustusvoimien teknillisen tutkimuslaitoksen koekenttänä. Parosjärven kupari-volframi-arseeni-kaivos oli toiminnassa vuosina 1943-1966. Kaivos tuotti arseenirikastetta 563 tonnia vuosina 1949-1953, mutta muina aikoina arseeni johdettiin rikastehiekka-alueelle (Carlson *et al*. 2002; Puustinen 2003). Rikastehiekka-alue on 17 hehtaarin suuruinen alue, joka on reunaosilta peitetty muualta tuodulla moreenilla. Nämä alueet ovat nykyisin metsittyneet. Alueen keskiosa on edelleen avointa kasvipeitteetöntä hiekkakenttää. Puolustusvoimien koekenttä sijaitsee tässä osassa ja siellä suoritetaan erilaisia ammusten ja ilotulitteiden koeräjäytyksiä. Räjäytyksessä maa-ainesta ja pölyä lentää ilmaan ja alueelle onkin muodostunut useita 1 – 2 metrin syvyisiä halkaisijaltaan 3 - 5 metrisiä kraattereita.

Pölytutkimuksen koejärjestelyt ja mittaukset tehtiin yhteistyössä Puolustusvoimien teknisen tutkimuslaitoksen henkilökunnan kanssa. Mittauksissa käytettiin Kotkan kaupungin ympäristökeskukselta lainattua kahta KIMOTO suurtehokeräintä. KIMOTO suurtehokeräin on verkkovirralla toimiva kokonaispölyleijuntaa keräävä suodatinlaite (kuva 7). Laitteen kalibrointi, asennus ja mittaukset tehtiin standardin 'Leijuvan pölyn määrittäminen ilmasta, tehokeräysmenetelmä' mukaisesti (SFS 3863 standardi). Käytetty mittausmenetelmä on tarkoitettu leijuvan pölyn massakonsentraation määrittämiseen. Laitteen toimintaperiaatteena on imeä ilmaa laitteeseen asennetun suodattimen läpi vakiomittausjakson ajan. Mittausjakson, 24 tuntia, jälkeen suodatin poistetaan ja siihen kertynyt pöly punnitaan ja sen kemiallinen koostumus analysoidaan. Suodattimena käytettiin tähän suurtehokeräinmalliin tarkoitettua Munktel MG 160 lasikuitusuodatinta. Suodattimen koko on 20 x 25 cm ja tehollinen pinta-ala 405 cm^2. Suodattimen erotuskyky on vähintään 99 % 0,3 µm hiukkasille. Molempien keräimien alle laitettiin 3 x 4 metrin kokoinen pressu estämään keräimestä alaspäin puhaltavan ilman aiheuttamaa pölyämistä. Toinen keräin, tunnus A1, asennettiin koealueen reunaan, lähelle räjäytyspisteitä ja toinen keräin C1 noin 500 m päähän edellisestä koilliseen, alueella vallitsevan tuulensuunnan alapuolelle (kuva 8).

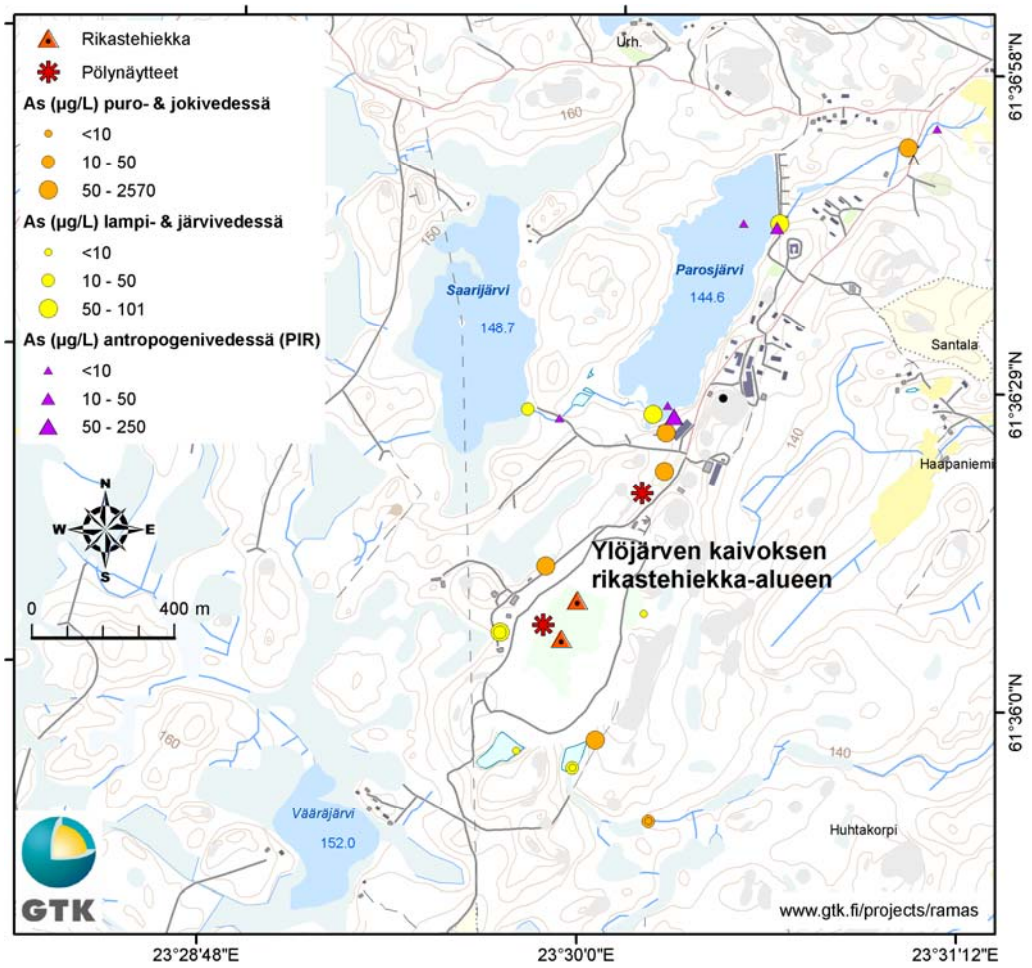
Mittauksien valmistelussa suodattimet kuivattiin ja punnittiin GTK:n Geolaboratoriossa. Jokainen suodatin merkittiin tunnusnumerolla ja laitettiin omaan säilytyskirjekuoreensa.

Mittaukset suunniteltiin niin, että aluksi mitattiin vuorokausi koealueen passiivista leijuntaa. Sitten Tekninen keskus teki koealueella räjäytyksen, jonka leijuntaa seurattiin kaksi vuorokautta. Teknisen keskuksen henkilökunta suoritti mittauksiin liittyneet suodattimien vaihdot ja rotametrin lukemisen.

Kuva 7. Kimoto suurtehokeräin pölymittauksessa Ylöjärven kaivoksen vanhalla rikastehiekka-alueella. (Kuva T. Vormisto)

Suodattimet laitettiin mittaustapahtuman jälkeen säilytyskuoreensa taitettuna ja toimitettiin GTK kemian laboratorioon.

Mittausjaksoja suoritettiin kolme. Ensimmäinen 15.6.–22.6 2006, toinen 26.6.–30.6. 2006 ja kolmas 3.-6.7.2006. Ensimmäisen jakson alussa tehtiin koeluontoinen ylimääräinen mittaus. Mittauksien yhteydessä mitattujen suurtehokeräimien ilman virtauslukemien avulla laskettiin SFS 3863 standardin mukaisesti kunkin mittaustapahtuman aikana keräimen läpi virrannut ilmamäärä. Näin voitiin laskea mittauksen aikainen ilman alkuainepitoisuus nanogrammoina kuutiometrissä ilmaa (ng/m^3). Säätiedot saatiin Ilmatieteen laitoksen Tampereen mittauspisteistä.



Kuva 8. Ylöjärven kaivoksen alue ja sen ympäristö. (Pitoisuustiedot: Parviainen *et al.* 2006, Peruskartta-aineisto©Maanmittauslaitos)

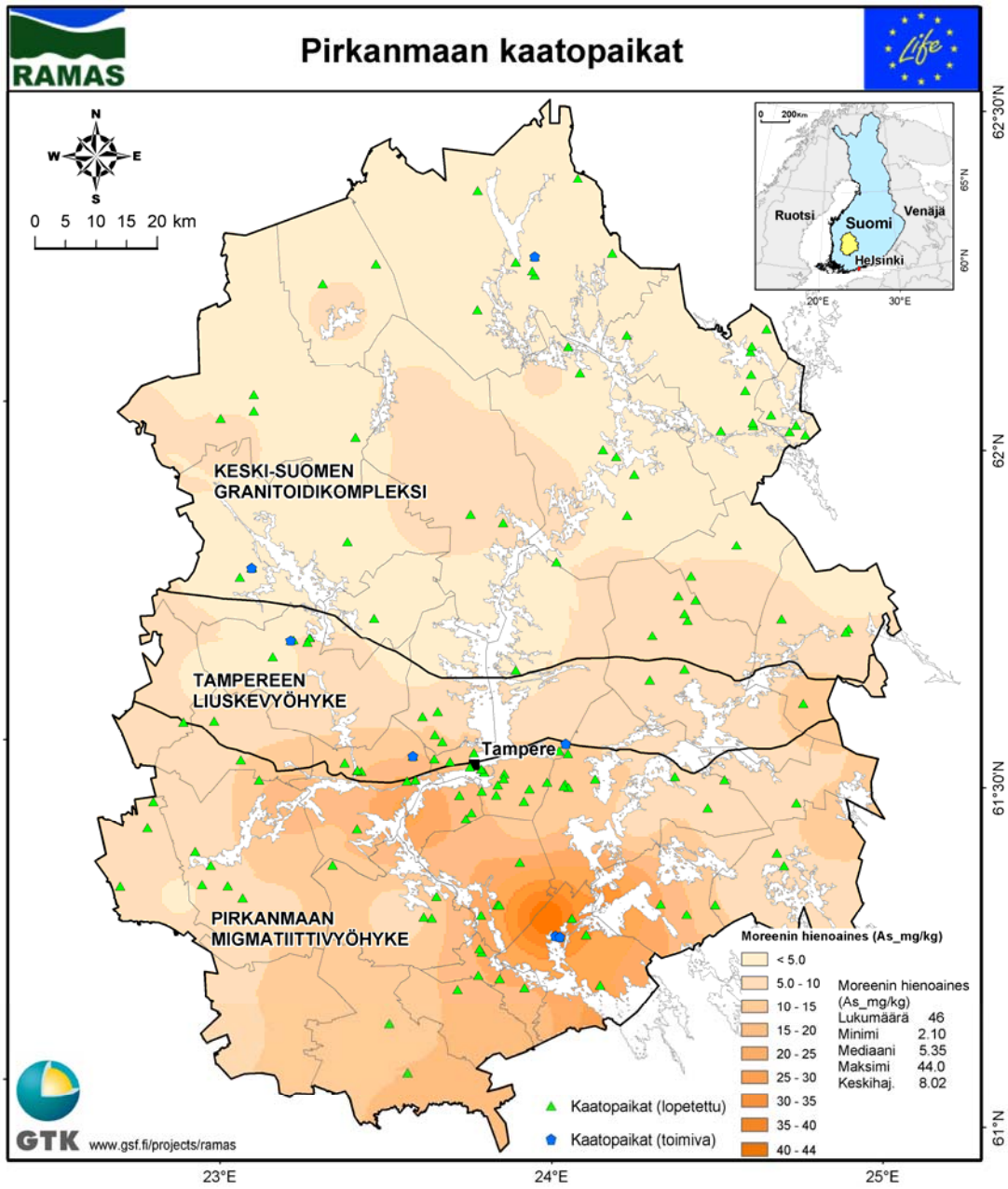
2.6 Kaatopaikkoihin liittyvä tutkimus

Kaatopaikkojen arseeniriskiä on laajemmin käsitelty toisessa RAMAS-raportissa (Parviainen *et al.* 2006). Pirkanmaan alueellisen ympäristökeskuksen toimesta koottiin maaperän tilan tietojärjestelmästä kaikkien Pirkanmaan alueella olevien yhdyskuntajätteiden sekä teollisuusjätteiden kaatopaikkojen sijaintitiedot. Pirkanmaalta on rekisteröity yhteensä 90 yhdyskuntajätteen kaatopaikkaa ja 52 teollisuusjätteen kaatopaikkaa. Suurin osa kaatopaikoista on suljettu tai suljetaan lähitulevaisuudessa. Kaatopaikat on merkitty karttaan (kuva 9).

Pirkanmaalla on kaatopaikkoja sellaisilla alueilla, joilla moreenin luontainen arseenipitoisuus on Suomen keskimääräisiä arvoja korkeampi. Kaatopaikkaselvitysten yhteydessä heräsi kysymys, voivatko yhdyskuntajätteen kaatopaikkojen pelkistyneet suotovedet liuottaa mukaansa arseenia ja raskasmetalleja lähialueen moreenista aiheuttaen ympäristöön arseenikuormitusta, vaikka jätteessä itsessään arseenia ei olisikaan. Tällaisia tapauksia on raportoitu ainakin USA:ssa (Delemos *et al.* 2006).

Kaatopaikoista valittiin sellaiset, jotka sijaitsevat alueella, jossa maaperän luontaiset arseenipitoisuudet ovat keskimääräistä korkeampia ja joiden alueella on asennettuja pohjavesiputkia tai

kaivoja. Näytteenoton perusajatuksena oli saada näytteitä pohjavedestä kaatopaikkatäytön ulkopuolelta, kun valumavedet ovat jo poistuneet varsinaisesta jätetäytöstä ja ovat ehtineet olla vuorovaikutuksessa maaperän kanssa. Näytteenotto edellytti asennettuja pohjaveden havaintoputkia tai kaivoja kaatopaikan täyttöön nähden alavirran puolella. Putket piti olla asennettuna maaperään, ei kaatopaikkatäyttöön. Näytteenoton perusajatuksena oli saada näytteet pohjavedestä, johon kaatopaikalta tulevat reaktiiviset vedet vaikuttavat, jolloin maaperässä luontaisesti oleva arseeni saattaa mobiloitua. Kohteita löytyi kaikkiaan neljä kappaletta: Koukkujärven ja Tarastejärven toimivat kaatopaikat Nokialla ja Tampereella sekä Tuljamon ja Ikurin suljetut kaatopaikat Lempäälässä ja Tampereella. Kohteet on merkitty karttaan (kuva 10). Tarastejärveltä otettiin yksi vesinäyte pohjaveden havaintoputkesta ja toinen näyte porakaivosta. Tuljamosta, Koukkujärvellä ja Ikurissa vesinäytteet otettiin havaintoputkesta. Näytteet otettiin Pirkanmaan alueellisen ympäristökeskuksen näytteenottajat 17. - 18.4.2007.



Kuva 9. Pirkanmaan alueella olevat kaatopaikat. Moreenin arseenipitoisuus (Koljonen *et al.*1992, Peruskartta-aineisto©Maanmittauslaitos).

Kuva 10. Tutkimukseen valitut kaatopaikat. (Peruskartta-aineisto©Maanmittauslaitos)

2.7 Kautun CCA-kyllästämöön liittyvä pohjavesitutkimus

Ihmisen toiminnasta aiheutuvaa maaperän pilaantumista arseenilla on eniten aiheuttanut sahatavaran kyllästystoiminta. Puunkyllästämöt, joissa on käytetty CCA-kyllästettä eli arseenia, kromia ja kuparia sisältävää puunkyllästeainetta, osoittautuivat merkittäväksi arseenin päästölähteeksi maaperään ja vesiympäristöön myös Pirkanmaalla. Ongelma on suurin vanhoilla kyllästämöillä, joissa CCA-käsiteltyä puuta saatettiin varastoida suoraan maaperän päälle, jolloin kylläste pääsi imeytymään maaperään. Kyllästämö alueiden tutkimustulokset on pääosin raportoitu antropogeenista arseenia käsittelevässä RAMAS-raportissa (Parviainen *et al*. 2006). Tutkimusket keskittyivät Ruovedellä olevalle Kautun kyllästämöalueelle. Pirkanmaan kyllästämöiden maaperästä on mitattu jopa 6700 mg/kg arseenipitoisuus. Pirkanmaalla on tiedossa 16 pilaantuneeksi todettua aluetta, joilla on käsitelty CCA-kyllästettyä puuta. Vuonna 2005 neljä CCA-kyllästämöaluetta oli kunnostettu. CCA-suolakyllästeet sisältävä arseenia, kromia ja kuparia. Kaksi kyllästämöistä on toiminut tärkeillä pohjavesialueilla (Parviainen *et al*. 2006).

Kautun vanhalle CCA-kyllästömöalueelle asennettiin kaksi pohjaveden havaintoputkea loppuvuodesta 2006. Putkista otettiin näytteet tammikuussa ja maaliskuussa 2007. Putkia pumpattiin noin puoli tuntia ennen näytteenottoa. Putkista otettiin näytteet sekä kokonaisarseenin että liukoisen arseenin määritystä varten.

2.8 Näytteiden esikäsittely ja arseenipitoisuuksien analysointi

Tässä työssä raportoidaan useiden eri näytemateriaalien arseenipitoisuuksia, jolloin näytteiden esikäsittely- ja liuotusmenetelmät vaihtelevat paljon näytetyypistä riippuen. Taulukkoon 2 on koottu tässä raportissa käsitellyt materiaalit, niiden esikäsittely- ja analyysimenetelmät. Maanäytteiden analyysimenetelmiä on kuvattu tarkemmin aiemmissa RAMAS-raporteissa (Backman *et al*. 2006 ja Mäkelä-Kurtto *et al*. 2006).

Näytteiden käsittely kentällä on kuvattu edellisissä luvuissa näytteenoton kuvauksen yhteydessä. Laboratoriossa analysointityö alkaa näytteen esikäsittelyllä, jonka tarkoituksena on saada näytteestä mahdollisimman homogeeninen ja edustava analysoitava osa.

Kaikille RAMAS-hankkeen mineraalimaanäytteille tehtiin Geologian tutkimuskeskuksen Kemian laboratoriossa (nykyisin Labtium Oy) kaksi eri uuttoa. Kuningasvesiuutto (*aqua regia* -uutto) liuottaa mineraalimaanäytteestä sulfidi-, oksidi- ja savimineraaleihin sitoutuneet metallit, mutta silikaattimineraaleihin sitoutuneet metallit vain osittain (menetelmä pohjautuu standardiin ISO 11466; Kahelin & Kallio 2004). Oheisessa tekstissä käytetään *aqua regia* -uuton tuloksista kuitenkin nimitystä kokonaispitoisuus. Helppoliukoinen arseeni määritettiin happamasta ammoniumasetaatti+ Na_2-EDTA -uutosta (HAAc-EDTA) pH:ssa 4,8 (Mäkelä-Kurtto *et al*. 2006, Lakanen & Erviö 1971).

Humus-, kasvi- ja sieninäytteille ei tehty kuningasvesiuuttoa vaan arseenin kokonaispitoisuudet määritettiin typpihappouutolla suljetuissa paineastioissa mikroaaltouunissa (menetelmä pohjautuu U.S.EPAn standardiin 3051). Humusnäytteistä määritettiin myös helppoliukoinen arseeni HAAc-EDTA-uutolla. Suodatinnäytteet uutettiin typpihapolla normaalipaineessa huoneenlämmössä (ntp).

3. TULOKSET

3.1 Luontaiseen maaperään liittyvien tutkimusten tuloksia

Suomessa on jo pitkään tehty maaperän geokemiallista tutkimusta. Laaja, koko maan kattava moreenin hienoaineksen geokemiallinen tutkimus alkoi 1980-luvun alussa (Koljonen *et al*. 1992). Moreeni on paikallisesta kallioperästä jääkauden aikana irronneesta mineraaliaineksesta ja vanhasta sedimentistä sekoittumalla muodostunut lajittumaton maalaji. Sen geokemiallinen koostumus heijastaa hyvin alla olevan kallioperän geokemiallista koostumusta. Muut maalajit, kuten sora, hiekka, hieta ja savi, ovat jääkauden loppuvaiheen aikana tai sen jälkeen kuljetuksen, lajittelun ja kerrostumisen tuloksena syntyneitä maalajeja, joiden aines on usein kulkeutunut kauas siitä kallioalueesta, josta jää ja vesi sen alun perin irrotti. Tämän vuoksi näiden maalajien geokemiallinen koostumus vain harvoin antaa viitteitä niiden alla olevan kallioperän geokemiallisesta koostumuksesta. Maaperän geokemiallinen tutkimus kehittyi aikoinaan malminetsinnän tarpeisiin, mikä osaltaan selittää tutkimusten painottumisen moreenin geokemialliseen koostumukseen. Moreeni on myös Suomen yleisin maalaji (kuva 11).

Taulukko 2. Näytteiden esikäsittely, liuotus ja analyysimenetelmät.

Materiaali	Esikäsittely	Liuotusmenetelmä	Analyysimenetelmä
Mineraalimaa	Kuivaus 40 °C, seulominen (< 2 mm)	Helppoliukoinen arseeni:	
		Ammoniumasetaatti+EDTA –uutto pH:ssa 4,8 (Mäkelä-Kurtto *et al.* 2006).	ICP-AES/MS
		Ns. kokonaisarseeni:	
		Aqua regia –uutto (Backman *et al.* 2006)	ICP-AES/MS
Humus	Kuivaus 40 °C, homogenointi, seulominen (< 2 mm)	Helppoliukoinen arseeni:	
		HAAc-EDTA	ICP-AES/MS
		Ns. kokonaisarseeni:	
		Väkevä typpihappouutto mikroaaltouunissa 170 °C:ssa (pohjautuu standardimenetelmään EPA 3051)	ICP-AES/MS
Pöly	Punnitus, vähennetty alkupunnitus (tyhjä suodatin)	HNO_3-liukoinen arseeni: 3-molaarinen typpihappouutto huoneenlämmössä (in house –menetelmä), huom. Suodattimet uutettiin kokonaan	ICP-AES/MS
Marjat	Pakastekuivaus, homogenointi	Ns. kokonaisarseeni: Väkevä HNO_3-uutto mikroaaltouunissa	ICPAES/MS
Sienet	Pakastekuivaus, homogenointi	Ns. kokonaisarseeni: Väkevä HNO_3-uutto mikroaaltouunissa	ICPAES/MS
Mahla	Suodattamaton näyte on kestävöity lisäämällä 5 ml väk. HNO_3/20 ml mahlanäytettä (tehty laboratoriossa)		ICP-AES/MS
Vesi	Suodatus 0,45 µm + kestävöinti 0,5 ml väk. HNO_3/100 ml vesinäytettä (tehty kentällä)	Liukoinen arseeni	ICP AES/MS
Vesi	Suodattamaton näyte + 5 ml väk. HNO_3/20 ml vesinäytettä (tehty kentällä)	Ns. kokonaisarseeni: 25 % HNO_3-uutto vesihauteella	ICP AES/MS

Kuva 11. Pirkanmaan moreenit ovat paikoin hyvin kivisiä. (Kuva B. Backman)

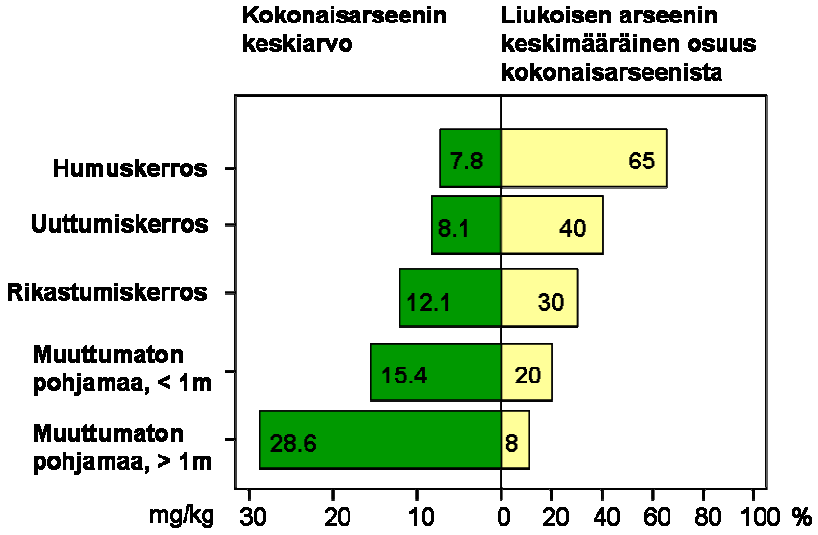
RAMAS-hankkeen ensimmäiseen raporttiin (Backman *et al.* 2006) koottiin kaikki saatavilla ollut Geologian tutkimuskeskuksen malminetsintä- ja kartoitushankkeiden keräämä tieto Pirkanmaan maaperän arseenipitoisuuksista. Aineisto käsittää yhteensä 10 869 arseenianalyysiä moreenialueilta otetuista näytteistä. Arseenipitoisuudet vaihtelivat välillä <0,05 ja 9 280 mg/kg ja mediaaniarvo oli 15 mg/kg. Tämän aineiston perusteella valittiin alueita, joilla arseenipitoisuudet olivat korkeita. Kohteista otettiin muutamia profiilinäytteitä, joiden avulla tarkasteltiin moreenin arseenipitoisuuksien vaihteluja maaperässä syvyyssuunnassa. Näytepaikat on merkitty karttaan (kuva 2).

Analysoitujen profiilinäytteiden perusteella arseenin kokonaispitoisuudet (< 2 mm:n fraktio, *aqua regia*) suurenivat maakerroksessa syvemmälle mentäessä (kuva 12). Pintaosien arseenipitoisuudet olivat yleensä noin 10 mg/kg luokkaa. Syvemmältä otetuissa näytteissä pitoisuudet olivat keskimäärin noin 30 mg/kg ja suurimmillaan 60 – 80 mg/kg. Alueella suoritettujen malmietsintätutkimuksien yhteydessä on kuitenkin analysoitu jopa 9 280 mg/kg pitoisuuksia neljän metrin syvyydessä pohjamoreenissa, joten pohjamoreenin arseenipitoisuuksissa on suuria vaihteluja. Tulosten perusteella moreenin pintaosien arseenimineraalit ovat rapautuneet ja liuenneet ja mahdollisesti huuhtoutuneet syvemmälle maakerroksessa tai kulkeutuneet pois. Tätä ajatusta tukevat myös mineralogiset havainnot. Maannosnäytteiden perusteella arseeni ei kuitenkaan näytä rikastuvan raudan tavoin happamaan (pH alle 5) rikastumiskerrokseen, vaan mahdollisesti liikkuu suhteellisen nopeasti syvemmälle maakerroksissa.

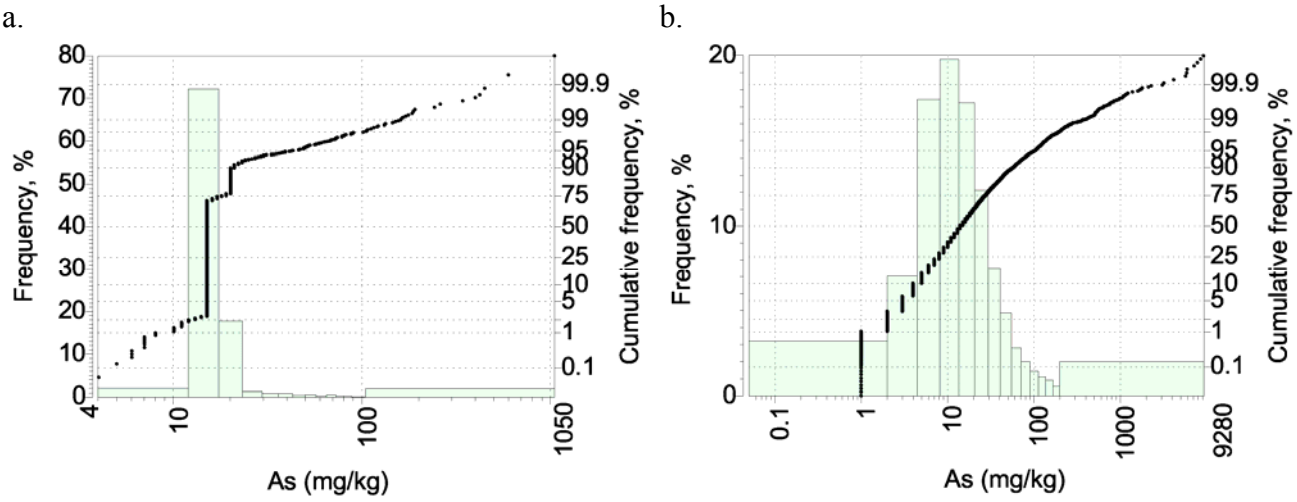
Taulukko 3 Maanäytteiden (< 2 mm fraktio) helppoliukoisen (ammoniumasetaatti-uutto) ja ns. kokonaisarseenin (*aqua regia*-uutto) pitoisuudet eri syvyydellä. Näytepaikat merkitty kuvaan 2.
* =Typpihappouutto.

Näytepaikka	Maankerros	Näyte-syvyys cm	Ammonium- asetaatti uutto mg/kg	*Aqua regia*-uutto mg/kg
1	Maa 1 uuttumiskerros, kuoppa	4-8	<3	8.05
	Maa 1 rikastumiskerros, kuoppa	10-15	<3	6.04
	Maa 1 muuttumaton maa, kuoppa	55-70	<3	7.97
	Maa 1 muuttumaton maa, kairattu	50-100	<3	14.0
	Maa 1 muuttumaton maa, kairattu	200-250	<3	30.7
	Maa 1 muuttumaton maa, kairattu	300-330	<3	17.5
2	Monttu 1A näyte montun seinämästä	7-16	6.56	6.28*
	Monttu 1B näyte montun seinämästä	30	7.01	10.5
	Monttu 1C näyte montun seinämästä	110-115	4.90	15.7
	Monttu 1D näyte montun seinämästä	220	<3	17.2
3	Maa 3 uuttumiskerros, kuoppa	3-8	<3	6.51
	Maa 3 rikastumiskerros, kuoppa	10-18	<3	5.49
	Maa 3 muuttumaton maa, kairattu	180-200	<3	16.9
	Maa 3 muuttumaton maa, kairattu	270-310	<3	20.8
4	Maa 4 uuttumiskerros, kuoppa	4-8	<3	8.80
	Maa 4 rikastumiskerros, kuoppa	10-20	<3	9.49
	Maa 4 muuttumaton maa, kuoppa	60-75	<3	47.1
	Maa 4 muuttumaton maa, kairattu	60-100	<3	12.0
	Maa 4 muuttumaton maa, kairattu	160-200	<3	48.7
	Maa 4 muuttumaton maa, kairattu	200-240	<3	61.7
5	Maa 5 uuttumiskerros, kuoppa	4-8	4.13	7.64
	Maa 5 rikastumiskerros, kuoppa	10-20	<3	7.66
	Maa 5 muuttumaton maa, kuoppa	60-75	<3	9.72
	Maa 5 muuttumaton maa, kairattu	180-200	<3	45.3
	Maa 5 muuttumaton maa, kairattu	260-300	<3	45.9
	Maa 5 muuttumaton maa, kairattu	340-380	<3	57.6
6	Maa 6 uuttumiskerros, kuoppa	10-15	<3	9.56
	Maa 6 rikastumiskerros, kuoppa	15-25	<3	8.55
	Maa 6 muuttumaton maa, kuoppa	60-70	<3	8.44
	Maa 6 muuttumaton maa, kairattu	110-150	<3	12.2
7	Ania 3025A humus	0-5	3.7*	-
	Ania 3025B näyte montun seinämästä	30-40	3.09	12.0
	Ania 3025C näyte montun seinämästä	50	3.07	11.5
	Ania 3025 näyte montun seinämästä	100	3.61	12.5
	Ania 3025 näyte montun seinämästä	150	<3	17.5
	Ania 3025 näyte montun seinämästä	200	<3	14.9
8	Monttu 2A näyte montun seinämästä	0-5	3.70	8.08*
	Monttu 2B näyte montun seinämästä	14	3.91	<10
	Monttu 2C näyte montun seinämästä	20-26	<3	11.6
	Monttu 2D näyte montun seinämästä	230	<3	81.6
9	Ania 3026B näyte montun seinämästä	30-40	<3	18.3
	Ania 3026C näyte montun seinämästä	50-60	<3	13.0
	Ania 3026 näyte montun seinämästä	100	3.25	16.8
	Ania 3026 näyte montun seinämästä	170	<3	16.7
	Ania 3026 näyte montun seinämästä	220	4.19	19.9
10	Ania 3027 näyte montun seinämästä	20	3.84	4.29
	Ania 3027 näyte montun seinämästä	100	<3	11.3
	Ania 3027 näyte montun seinämästä	180	<3	11.5
11	Ania 3029B näyte montun seinämästä	40	<3	40.1
	Ania 3029 näyte montun seinämästä	100	3.07	21.5
	Ania 3029 näyte montun seinämästä	170	3.25	16.4

Maanpintaosien arseenista suuri määrä, 25,7 – 66,8 %, oli helppoliukoisessa muodossa (kuva 12). Syvemmälle mentäessä helppoliukoisen arseenin määrä väheni, ollen <3,67 – 21,0 % kokonaisarseenin määrästä. Helppoliukoisen arseenin pitoisuuden väheneminen alaspäin viittaa siihen, että arseeni on syvemmissä, vähähappisissa maakerroksissa sitoutunut sulfidimineraaleihin, jotka ovat vain vähän rapautuneita. Rikin kokonaispitoisuus (*aqua regia*) on pohjanäytteissä suurimmillaan yli viisi kertaa suurempi kuin profiilin pintanäytteessä.



Kuva 12. Maaperästä otettujen 11 profiilinäytteen keskimääräiset kokonaisarseenipitoisuudet (mg/kg) (*aqua regia*-uutto) sekä helppoliukoisen arseenin (HAAc-EDTA-uutto) keskimääräiset prosenttiosuudet maannoksen eri kerroksissa ja syvemmällä maaperässä. Syvin profiili ulottui 3,8 metrin syvyyteen. Näytepaikat on merkitty karttaan (kuva 2).



Kuva 13a - b. Pintamoreeninäytteiden (a, n = 1431) sekä pohjamoreeninäytteiden (b, n = 9392) arseenipitoisuuden jakauma

Suomessa tuli voimaan maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arviointia koskeva valtioneuvoston asetus 214/2007 (PIMA-asetus) vuonna 2007. Tässä asetuksessa annetaan myös

maaperän arseenipitoisuudelle kynnys- ja ohjearvot. Kynnysarvoksi, eli arvoksi, jonka ylitys aiheuttaa maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnin, on arseenin osalta asetettu 5 mg/kg. Kynnysarvoa on kuitenkin verrattava alueen taustapitoisuuteen. Mikäli taustapitoisuus on suurempi kuin asetuksessa mainittu kynnysarvo, taustapitoisuutta käytetään kynnysarvon sijaan arviointitarpeen rajana. Taustapitoisuus käsittää luonnollisen pitoisuustason lisäksi sellaiset kohonneet pitoisuudet, jotka esiintyvät pintamaassa laajalla alueella kohteen ympäristössä. Asutusalueilla sovelletaan alempaa ohjearvoa (50 mg/kg) ja teollisuus- ja varastoalueilla ylempää ohjearvoa (100 mg/kg).

Moreenimaiden pintaosista otettujen näytteiden arseenipitoisuudet ylittivät ohjearvon 50 mg/kg 4-5 %:ssa näytteitä ja moreenin pohjaosista otetuissa näytteissä arvo ylittyi yli 10 %:ssa näytteitä (kuva 13). Ohjearvo 100 mg/kg ylittyi pintaosan näytteissä noin 2 %:ssa ja pohjaosan näytteissä noin 5 %:ssa. Pitoisuuksien kasvu syvemmälle mennessä on syytä ottaa huomioon alueellisia taustapitoisuuksia määriteltäessä.

Arseenipitoisuudet olivat marja- ja sieninäytteissä pieniä, alle määritysrajan kaikissa muissa paitsi yhdessä sieninäytteessä, joka otettiin näytepaikka 2 alueelta (taulukko 4). Tämä näyte oli kokoomanäyte nuorista herkku-, kangas- ja lehmäntateista. Myöskään Ruovedeltä Kautun vanhalta CCA-kyllästämöäalueelta kerätyt marja ja sieninäytteet eivät sisältäneet arseenia, vaikka alueen maaperän arseenipitoisuus vaihteli 66 - 4200 mg/kg välillä. Pirkkalan alueen maaperän profiilinäytteissä arseenipitoisuudet vaihtelivat 8,08 ja 81,6 mg/kg välillä. Kaikkien mahlanäytteiden arseenipitoisuus oli alle määritysrajan, <0,2 µg/L.

Taulukko 4. Arseenipitoisuus marja- ja sieninäytteissä Pirkkalassa ja Ruovedessä. Näytepaikat merkitty kuvaan 2.

Näytepaikka	Kunta	Marja- ja sieninäytteet	As_503M mg/kg
2 (Monttu 2)	Pirkkala	Marjat 2 (Pihlaja)	<0.5
		Sienet 2	1.0
3 (Maa3)	Pirkkala	Marjat 3 (Pihlaja)	<0.5
		Marjat 3 (Vadelma)	<0.5
		Sienet 3	<0.5
8 (Monttu 1)	Pirkkala	Marjat 8 (Pihlaja)	<0.5
		Sienet 8	<0.5
Kauttu CCA-kyllästämö	Ruovesi	Marjat Kauttu (puolukka)	<0.5
		Marjat Kauttu (vadelma)	<0.5

3.2 Kallion louhintaan liittyvien tutkimusten tuloksia

Pirkanmaan alueella on kymmeniä kivilouhoksia, osa on vanhoja ja osassa on vielä toimintaa. Suurimmassa osassa louhoksista kalliota louhitaan murskeeksi ja sepeliksi maarakennuskohteisiin. Osa louhoksista sijaitsee alueilla, joissa kallioperässä on todettu korkeita arseenipitoisuuksia. Louhosten mahdollista arseeniriskiä selvitettiin tutkimalla louhosten pohjalle syntyneiden pintavesialtaiden ja louhoksilla olevien porakaivojen vesien arseenipitoisuutta.

Loppukesällä 2006 otettiin vesinäytteitä kuudelta eri louhokselta Lempäälän, Nokian, Ylöjärven, Pirkkalan ja Tampereen alueella (kuva14). Louhoksilla louhittiin kiviainesta sepeliä varten. Veden arseenipitoisuus ylitti 10 µg/L talousvesiraja-arvon kolmessa eri näytteessä. Suurin pitoisuus, 140

µg/L, oli porakaivovedessä louhoksen alueella. Pintaveden suurin pitoisuus oli 27,3 µg/L (taulukko 5). Tulos vahvistaa näkemystä, että louhosten kuivatusvesien laatuun ja käsittelyyn tulisi kiinnittää entistä tarkempaa huomiota.

Kuva 14. Louhoksen reunaan muodostunut pintavesilammikko Pirkanmaalla. (Kuva A. Pullinen)

Taulukko 5. Kalliopohjaveden (PK) ja pintavesien (JA = lammikko, JO = puro, oja) arseenipitoisuudet (µg/l) louhoksilla Pirkanmaan eri kunnissa.

Kunta	Näytepaikka	Näytesyvyys, m	Liukoinen As, µg/l
Lempäälä	JA	0,1	5.43
Lempäälä	PK	50	37.0
Lempäälä	JO	0,1	2.19
Ylöjärvi	JA	0,5	6.79
Pirkkala	JA	2.0	3.82
Nokia	PK	60	0.51
Nokia	PK	6,4	140
Tampere	JA	0,1	2.98
Nokia	JA	0,1	27.3

3.3 Malminetsintään ja louhintaan liittyvien tutkimusten tulokset

Malminetsintää varten tehdyistä kairanreistä on otettu useita vesinäytteitä, jotka on jo raportoitu ensimmäisessä RAMAS-raportissa (Backman *et al.* 2006). Tämän jälkeen on otettu vesinäyte yhdestä kairanreistä ennen pumppausta ja pumppauksen jälkeen. Veden arseenipitoisuus kasvoi merkittävästi puoli tuntia jatkuneen pumppauksen seurauksena (taulukko 6). Arseenipitoisuus oli pienempi näytteessä, joka on otettu reiässä seisseestä vedestä, kuin näytteessä, joka on otettu pumppauksen jälkeen. Pumpatessa pintavesi poistuu reiästä ja pohjavettä virtaa kairanreikään kauempaa kallioperästä.

Taulukko 6. Kairanreistä otetun vesinäytteen arseenipitoisuus (µg/L) ennen pumppausta ja puolen tunnin pumppauksen jälkeen.

Näytenumero	Kunta	Näytepaikka	Näytesyvyys, m	As_139M, µg/l
1	Lempäälä	Kairanreikä	56.6	0.14
2 (1+0,5 tuntia)	Lempäälä	Kairanreikä	56.6	3.14

Kylmäkosken nikkeli-kupari-kaivoksen alueelta otettujen vesinäytteiden sekä maaperänäytteiden arseenipitoisuudet on esitetty taulukossa 7. Molemmat maaperänäytteet on otettu rikastehiekasta 40 – 70 cm syvyydestä eri puolilta alueelta (kuva 6). Kokonaisarseenipitoisuudet (maksimi 81,5 mg/kg) ovat vain hieman koholla siihen nähden, että alueen malmin arseenipitoisuudet olivat paikoin 1000 mg/kg (Eilu & Lahtinen 2004). Pitoisuudet olivat pieniä myös verrattaessa Ylöjärven kaivoksen rikastehiekkaan, jonka pitoisuudet olivat 1000 - 2200 mg/kg (Parviainen *et al*. 2006). Malmin pitoisuudet Ylöjärvellä olivat 1200 – 4600 mg/kg (Puustinen 2003). Haverin kaivoksen rikastehiekka-alueen arseenipitoisuudet olivat 29 - 510 mg/kg. Kylmäkosken kaivoksen rikastehiekan arseenista 8 – 15 % oli liukoisessa muodossa.

Vesinäyte 17 on otettu rengaskaivosta ja muut näytteet ovat pintavesinäytteitä (kuva 6). Kaivoveden sekä suurimman osan pintavesinäytteiden osalta liukoinen arseenipitoisuus on lähes samaa suuruusluokkaa kuin kokonaisarseenipitoisuus. Pintavesinäytteissä 22 ja 23 kokonaisarseenipitoisuus on kuitenkin suurempi, kuin liukoisen arseenin määrä. Näytteessä 22 kiintoaineen määrä oli suuri ja näyte 23 on otettu seisovasta vedestä. Vesien arseenipitoisuudet ovat hieman koholla, mutta eivät ole kovin suuria.

Taulukko 7. Kylmäkosken vanhalta kaivokselta ja sen rikastehiekka-alueelta otettujen vesi- ja maanäytteiden arseenipitoisuudet.

Näytteet	Liukoinen As_µg/L	Kokonais As_µg/L
vesinäyte_17	0.49	0.56
vesinäyte_18	0.55	0.60
vesinäyte_19	0.67	0.58
vesinäyte_20	2.22	1.87
vesinäyte_21	1.48	1.51
vesinäyte_22	0.58	2.40
vesinäyte_23	1.77	3.30
vesinäyte_10	1.72	
	Helppoliukoinen As_mg/kg	**Kokonais As_mg/kg**
maaperä_01	6.24	81.50
maaperä_02	2.00	12.80

3.4 Ylöjärven kaivoksen rikastehiekka-alueen pölyn arseenipitoisuus

Kaikista kolmesta pölynmittausjaksosta saatiin tulokset ja ne on merkitty karttaan kuvassa 15. Mittausjaksojen aikana tuuli oli heikkoa ja vaihteli keskimääräisten vuorokausiarvojen 1,6 ja 3,6 m/s välillä. Tuulen suunta oli vain ensimmäisellä mittausjaksolla koekentältä pysäköintialueen suuntaan eli lounaasta koilliseen, muina aikoina tuuli enimmäkseen luoteesta kaakkoon. Ainoastaan viimeinen mittausjakso oli kokonaan kuiva, muina aikoina satoi jonain mittausjakson päivänä. Säätiedot on merkitty kuvaan 15, arseenipitoisuus on merkitty pylväiden yläpuolelle.

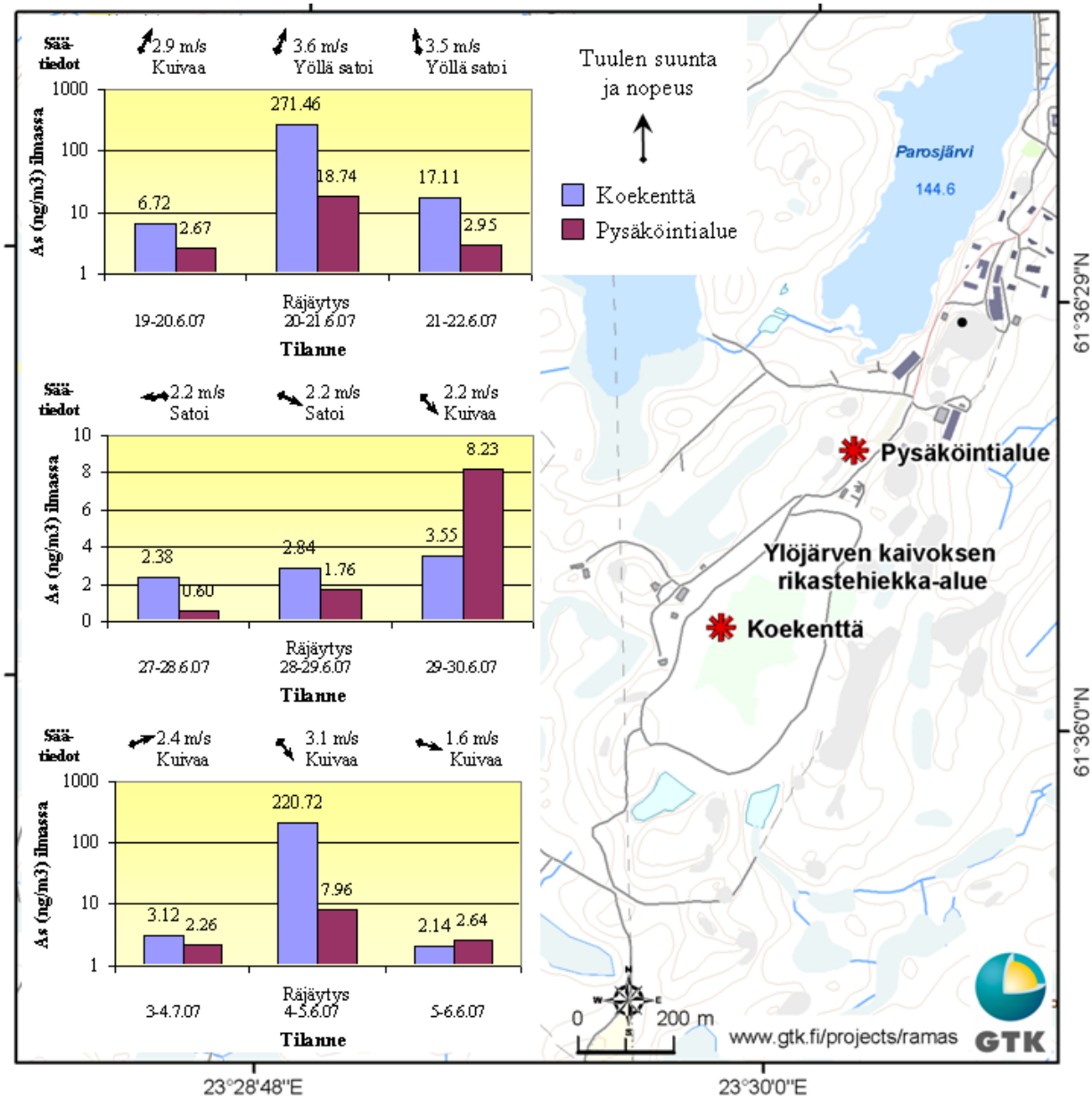
Rikastehiekan arseenipitoisuudet ovat 1000 ja 2200 mg/kg välillä (Parviainen *et al.* 2006) Pölyn arseenipitoisuudet vaihtelivat räjäytystä edeltävänä päivänä 2,38 ja 6,72 ng/m^3 välillä. Räjäytyspäivän aikana pitoisuudet vaihtelivat 2,84 - 271,46 ja räjäytyksen jälkeisenä päivänä 2,14 ja 17,11 ng/m^3 välillä. Kaikkien mittausjaksojen aikana pölyn arseenipitoisuus oli suurempi räjäytyspäivänä, kuin sitä edeltävänä päivänä sekä koekentällä että pysäköintipaikalla 500 m päässä. Pölyn arseeni-pitoisuus nousi räjäytyspäivänä suurimmillaan 70 kertaa suuremmaksi kuin kyseisen mittausjakson alkumittauksen pitoisuus oli.

Pölyn arseenipitoisuus laski räjäytystä seuraavana päivänä kahden mittausjakson aikana, mutta keskimmäisen mittausjakson aikana satoi räjäytyspäivänä mikä selvästi vähensi pölynmäärää sekä sen arseenipitoisuutta. Näytteen massa oli vain 1/10 osa muiden räjäytyspäivien näytemassasta. Kyseisen mittausjakson viimeisenä päivänä, sateen tauottua, molempien mittauspisteiden arseenipitoisuus oli suurempi kuin räjäytyspäivän pitoisuus. Pysäköintipaikalla pölyn arseenipitoisuus oli jopa korkein jakson aikana mitattu arvo. Arseenipitoisuudet olivat kuitenkin pääsääntöisesti suurempia räjäytyskentällä, kuin pysäköintialueella.

3.5 Kaatopaikkoihin liittyvien tutkimusten tuloksia

Kemiallisten analyysitulosten perusteella kaatopaikkojen ympäristön maaperän pohjavedessä arseenipitoisuudet ovat korkeampia kuin Pirkanmaan rengaskaivojen keskimääräiset pitoisuudet, mediaani 0,2 µg/l (Backman *et al*. 2006) tai Suomen kaatopaikkojen pohjavesissä keskimäärin (9,5 µg/L) (Parvianen *et al.* 2006). Varsinkin Ikurin ja Koukkujärven näytteissä arseenia on runsaasti (taulukko 8). Vain pieni osa arseenista on liukoisessa muodossa. Suurin osa arseenista on sitoutuneena veden mukana kulkevaan kiintoainekseen, ilmeisesti pääosin rautasaostumiin ja humukseen. Tämä on tärkeää huomioida, kun analysoidaan arseenia ja metalleja runsaasti kiintoainesta ja humusta sisältävistä vesistä.

Maaperän pohjavedessä kaatopaikkojen läheisyydessä havaitun arseenin alkuperää ei voida RAMAS-hankkeenkaan keräämän aineiston perusteella varmasti osoittaa. Useimmat näytteenottopisteet eivät olleet sijaintinsa kannalta optimaalisia ja näytteitä tarvittaisiin enemmän sekä kaatopaikan eri osista että ympäristöstä. Saadut tulokset osoittavat kuitenkin, että asiaa on syytä tutkia enemmän. Myös Pirkanmaalta raportoidut jätteen arseenipitoisuudet erilaisilla kaatopaikoilla vahvistavat käsitystä, että eräät kaatopaikat voivat olla potentiaalisia ympäristön arseenilähteitä.



Kuva 15. Ylöjärven kaivoksen rikastehiekka-alueen pölyn arseenipitoisuus vuorokausikertymänä (ng/m^3) kolmen mittausjakson aikana ennen koeräjäytystä, koeräjäytyksen aikana ja sen jälkeen. Keräinten sijainti on merkitty punaisella tähdellä. (Peruskartta-aineisto©Maanmittauslaitos)

Taulukko 8. Maaperän pohjaveden arseenipitoisuudet (µg/L) kaatopaikkojen alapuolisissa vesissä. Näytepaikat merkitty kuvaan 10.

Havaintopaikka	Liukoinen As	Kokonais As
	µg/L	µg/L
Ikuri, PVK 1	3.87	65.5
Tuljamo, P6	2.14	7.88
Koukkujärvi, HP 4	2.13	36.1
Tarastenjärvi, MK 9	<0.05	9.45
Tarastenjärvi, PK 2	<0.05	<0.2

3.6 Kautun CCA-kyllästämön pohjaveteen liittyvän tutkimuksen tuloksia

Ruoveden Kautun puunkyllästämö, jossa käytettiin CCA-kyllästettä, oli toiminnassa vuosina 1960 – 1968. Kyllästämö sijaitsee ykkösluokan pohjavesialueella lähellä asutusta ja vedenottamoa. Kauttu valittiin RAMAS-hankkeen testikohteeksi edustamaan puunkyllästämöitä juuri riskialttiin sijaintinsa vuoksi ja siksi, että siellä ei vielä ole tehty kunnostustoimenpiteitä (kuva 16). Kohteesta oli hyvin vähän tietoa ennestään, joten siellä tehtävien selvitysten nähtiin edistävän myös viranomaisten seuranta- ja valvontatoimintaa.

Alueelle kaivetuissa koekuopissa näkyy kyllästysainejäämien vihertäväksi värjäämää, alueelle tyypillistä hiekkamaata. Arseenipitoisuudet kohteen maaperässä vaihtelivat välillä 66 – 4200 mg/kg. Maaperässä todettiin myös kuparia (33 – 1100 mg/kg) ja kromia (77 – 2200 mg/kg). Orgaanisen aineksen pitoisuus näytteissä oli alhainen (hehkutushäviö 0,8 - 2,1 %). Liukoisuustestin tulosten perusteella arseenin liukoisuus oli alhaista maavesiseoksen pH-arvossa 3,4 – 3,9. Arseenin liuennut osuus maaperän sisältämästä arseenipitoisuudesta oli vain noin 0,8 - 2 %. RAMAS-hankkeen tulosten perusteella tutkimukseen rajattu entisen kyllästämön varastoalue oli selvästi CCA-kyllästeiden pilaama. Alueelta otetut purovesinäytteet osoittivat myös, että arseenia kulkeutuu pintaveden mukana kohteesta läheiseen vesistöön. Arseenia kohteeseen tulevassa purovedessä ei todettu, mutta kohteesta poistuvassa purovedessä arseenia havaittiin 49 µg/l (Parviainen *et al*. 2006).

RAMAS-hankkeen aikana asennetuista kahdesta pohjavesiputkesta otettiin näytteet kaksi kertaa vuoden 2007 alussa. Pohjaveden liukoisen arseenin pitoisuudet olivat alhaisia (0,61 – 1,54 µg/L) alueen puronveden pitoisuuksiin verrattuna. Kiintoainekseen sitoutuneen arseenipitoisuudet olivat hieman suurempia kuin liukoisen arseenin pitoisuudet pohjavesissä, mutta kyllästämöalueen pilaantuminen ei näytä ulottuneen pohjavesiin asti. Todennäköisempi vaihtoehto on, että maa-aineksesta vajoveteen liuennut arseeni on huuhtoutunut pohjaveteen jo toiminnan aikana tai heti sen jälkeen. Sen vuoksi nykyiset pitoisuudet ovat laimentuneet ja arseenia on saattanut kulkeutua kohteesta vesien mukana pois. Myös läheisestä vedenottamosta otettujen vesinäytteiden arseenipitoisuudet ovat hyvin alhaiset (taulukko 9).

Kuva 16. Näytteenottoa Ruoveden Kautun puunkyllästämöalueella. (Kuva K. Vaajasaari).

Taulukko 9. Kautun CCA-kyllästämöalueen pohjaveden liukoisen ja kokonaisarseenin (kiintoaineeseen sitoutunut) pitoisuudet (µg/L).

	Liukoinen As	Kokonais As	Liukoinen As	Kokonais As
	19.1.2007	19.1.2007	19.3.2007	19.3.2007
Putki 1	0.61	2.62	0.64	2.96
Putki 2	1.54	3.33	1.40	2.18
Vedenottamo	0.21	<0.2	0.32	<0.2

4. YHTEENVETO

Tässä raportissa käsiteltiin maaperän, kasvien, veden ja pölyn arseenipitoisuuksia Pirkanmaan alueella. Raporttiin koottiin kaikki ne RAMAS-hankkeen tuottamat tutkimustulokset, jotka olivat vielä kesken silloin, kun niitä asioita käsittelevät raportit julkaistiin hankkeen tiukan aikataulun mukaisesti.

Raportissa on käsitelty luontaisen arseenin pitoisuuksia maaperässä, luonnon marjoissa ja sienissä sekä koivun mahlassa. Kalliolouhosten pintavesien ja malminetsintää varten tehtyjen kairanreikien pohjaveden arseenipitoisuuksia on myös raportoitu. Ihmisen toiminnan tuloksena syntyneitä arseenipitoisuuksia on tarkasteltu kaivosten rikastehiekka-alueiden maaperän, pintaveden ja pölyn osalta. Arseenianomaalisilla alueilla olevien kaatopaikkojen ympäristön pohjavesien arseenipitoisuuksia on tarkasteltu viidessä eri kohteessa ja vanhan CCA-kyllästämön pohjaveden arseenipitoisuuksia yhdessä kohteessa.

Arseenianomaalisille alueille tehtiin kaivinkoneella kuoppia, joista otettiin profiilinäytteet maaperästä pinnasta kallionpintaan asti. Myös kairakoneella otetuista näytteistä otettiin profiilinäytteet. Tätä näytteenottoa tukemassa oli lapiolla kaivetut kuopat maannosnäytteenottoa varten. Profiilinäytteiden tulosten perusteella arseenin kokonaispitoisuus kasvoi alaspäin mentäessä, mutta helppoliukoisen liukoisen arseenin osuus väheni. Humuskerroksen arseenin kokonaispitoisuudet olivat keskimäärin 7,8, uuttuumiskerroksen 8,1 ja muuttumattoman maan keskimäärin 28,6 mg/kg. Helppoliukoisen arseenin osuus laski pintakerroksen 65 %:sta muuttumattoman maan 8 %:iin. Arseenipitoisessa maaperässä kasvaneissa marjoissa, sienissä tai koivunmahlassa ei kuitenkaan ollut arseenia. Kaikki pitoisuudet olivat, yhtä sieninäytettä lukuun ottamatta alle määritysrajan: marjat <0,5 mg/kg kuivapainoa, sienet <0,5 mg/kg kuivapainoa (yksi sieninäyte 1 mg/kg). Kaikki koivumahlan pitoisuudet olivat <0,2 µg/L. Joten arseeni ei näytä nousevan kasveihin kovin helposti, vaikka sitä on maaperässä runsaastikin tarjolla. Myöskään vanhan CCA-kyllästämön alueelta otetuissa marjanäytteissä ei ollut määritysrajaa ylittäviä määriä arseenia, vaikka maaperän arseenipitoisuudet olivat jopa 4200 mg/kg. Kyllästämöalueen pohjavedessä oli vain hieman taustapitoisuutta suurempia arseenipitoisuuksia, tosin kokonaispitoisuudet olivat selvästi suurempia kuin liukoisen arseenin pitoisuudet. Kyllästämötoiminta päättyi jo 1960-luvulla ja maaperästä liukeneva arseeni on ilmeisesti jo kauan sitten saavuttanut pohjaveden ja poistunut purkautuvan veden myötä alueelta.

Kirjallisuuden perusteella on viitteitä siitä, että luontaista arseenia sisältävässä maaperässä arseeni voi mobiloitua kaatopaikalta tulevien reaktiivisten valumavesien seurauksena. Tätä varten valittiin muutamia kaatopaikkoja, joiden ympäristöstä, pohjaveden virtaussuunnassa alapuolelta, otettiin näytteitä pohjaveden havaintoputkista ja kaivoista. Tulosten perusteella pitoisuudet olivat selvästi

suurempia, kuin Pirkanmaan alueen maaperän pohjavesien keskimääräiset pitoisuudet olivat (mediaani 0,2 µg/L, N=283). Arseenin kokonaispitoisuudet olivat näissä vesissä selvästi suurempia, kuin liukoisen arseenin pitoisuudet, mikä osoittaa sen, että arseeni liikkuu joko humukseen tai savi- ja rautapartikkeleihin sitoutuneena.

Muutamien tarkasteltujen kalliolouhosten alueella todettiin kohonneita arseenipitoisuuksia pintavesissä, maksimi pitoisuus oli 27,3 µg/L. Alueilla olevissa porakaivoissa pitoisuudet olivat selvästi suurempia, maksimi pitoisuus oli 140 µg/L.

Kaivostoimintaan liittyvistä kohteista: rikastehiekka-alueiden pintavedestä Kylmäkosken vanhan nikkeli-kupari-kaivoksen alueelta todetut arseenipitoisuudet olivat hieman taustapitoisuuksia korkeampia (kokonaisarseenin maksimi arvo 3,3 µg/L ja liukoisen arseenin maksimi 2,22 µg/L). Rikastehiekan arseenipitoisuus oli sitä vastoin suurempi: kokonaisarseenin maksimiarvo 81,5 ja helppoliukoisen arseenin 6,24 mg/kg. Kylmäkosken malmin arseenipitoisuudet olivat paikoin 1000 mg/kg.

Pölyn arseenipitoisuuksia tutkittiin Ylöjärven vanhan kupari-volframi-arseeni-kaivoksen rikastehiekka-alueella. Rikastehiekan arseenipitoisuudet ovat enimmillään 1000 - 2200 mg/kg. Aluetta käytetään räjähteiden hävittämisalueena ja siellä räjäytysten tuloksena rikastehiekka pölyää paljon. Tulosten perusteella arseenipitoisuudet nousivat aina räjäytyspäivänä verrattuna taustapitoisuuspäivän pölyn arseenipitoisuuteen. Suurimmillaan pölyn arseenipitoisuus oli 70 kertaa suurempi räjäytyspäivänä, kuin sitä edeltävänä päivänä.

5. KIRJALLISUUS

Backman, B., Hiisvirta, L., Ilmasti, M. and Lahermo, P., 1994. Arseenin ja muiden raskasmetallien sekä näihin liittyvien anionien esiintyminen porakaivoissa. Summary: Occurrence of arsenic, other heavy metals and associated anions in drilled wells. Geological Survey of Finland. Espoo. Report 1.10.1994, 36 p.

Backman, B., Luoma, S., Ruskeeniemi, T., Karttunen, V., Talikka, M. & Kaija, J. 2006. Natural Occurrence of Arsenic in the Pirkanmaa region in Finland. Tiivistelmä ja yhteenveto suomeksi, Luontaisen arseenin esiintyminen Pirkanmaalla. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 82 s.
Saatavilla: http://www.gtk.fi/projects/ramas/index.php?lang=en

Carlson, L., Hänninen, P. and Vanhala, H., 2002. Ylöjärven Paroistenjärven kaivosalueen nykytilan selvitys (Environmental assessment of the Ylöjärvi mine site, in Finnish), p. 54. Geological Survey of Finland, arkistoraportti, S/41/0000/3/2002.

Delemos, J.L., Bostick, B.C., Renshaw, C.E., Stürup, S. & Feng, X. 2006. Landfill-Stimulated Iron Reduction and Arsenic Release at the Coakley Superfund Site (NH). Environmental Science & Technology 40 (1), 67-73.

Eilu, P. & Lahtinen, R. 2004. Arseeni kallioperässä ja malmiutuneissa vyöhykkeissä, 29-44 Julkaisussa: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim.). Arseeni Suomen Luonnossa – Ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 173 s.

ISO 11466, 1995. Soil Quality - Extraction of trace elements soluble in *aqua regia*. ISO - The International Organization for Standardization, Geneva.

Kahelin, H. & Kallio, E. 2004. Arseenin kemiallinen analysointi. Julkaisussa: Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (toim). Arseeni Suomen Luonnossa – Ympäristövaikutukset ja riskit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 173 s.

Koljonen, T., Gustavsson, N., Noras, P. & Tanskanen, H. 1992. The Geochemical Atlas of Finland, Part 2 – Till. Geologian tutkimuskeskus, Espoo, 218 s.

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.

Lakanen, E & Erviö, R. 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. Acta Agriculturae Fenniae 128, 223-232.

Lehtinen, H. & Sorvari, J. 2006. Arseenista aiheutuvien riskien hallinta Pirkanmaalla –Esiselvitys ohjauskeinoista ja teknisistä menetelmistä riskien vähentämiseksi. Geologian tutkimuskeskus, Erillisjulkaisu, 88 s. ISBN 951-690-966-3. Saatavilla: http://www.gtk.fi/projects/ramas/reports/Task4.web.pdf

Loukola-Ruskeeniemi, K. & Lahermo, P. (eds.), 2004. Arseeni Suomen Luonnossa–Ympäristövaikutukset ja riskit (Arsenic in Finland: Distribution, environmental impacts and risks; in Finnish with English synopsis and abstracts). Geological Survey of Finland, Espoo, 173 p.

Mäkelä-Kurtto, R., Eurola, M., Justén, A., Backman, B., Luoma, S., Karttunen, V. & Ruskeeniemi, T. 2006. Arsenic and other elements in agro-ecosystems in Finland and particularly in the Pirkanmaa region (Tiivistelmä ja yhteenveto suomeksi, Arseeni ja muut alkuaineet Suomen agro-ekosysteemissä ja erityisesti Pirkanmaalla). Geologian tutkimuskeskus, Erillisjulkaisu, 116 s. ISBN 978-951-690-988-5.

Parviainen, A., Vaajasaari, K., Loukola-Ruskeeniemi, K., Kauppila, T., Bilaletdin, Ä., Kaipainen, H., Tammenmaa, J. & Hokkanen, T. 2006. Anthropogenic sources in the Pirkanmaa region in Finland. Tiivistelmä ja yhteenveto suomeksi, Pirkanmaan antropogeeniset arseenilähteet. Geologian tutkimuskeskus, Erillisjulkaisu, 72 s. ISBN 951-690-695-5.

PIMA-asetus, (VNa 2007/214). Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. Helsingissä 1.3.2007. http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2007/20070214 (17.10.2007).

Puustinen, K. 2003. Suomen kaivosteollisuus ja mineraalisten raaka-aineiden tuotanto vuosina 1530-2001, historiallinen katsaus erityisesti tuotantolukujen valossa. 578 s. Geologian tutkimuskeskus, Arkistoraportti, M 10.1/2003/3

Sosiaali- ja terveysministeriö (STM), 1994a. Päätös talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, nro. 74. Helsingissä 21.01.1994.

Sosiaali- ja terveysministeriö (STM), 1994b. Päätös pienten yksiköiden talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, nro. 953. Helsingissä 27.10.1994.

WHO, 1993. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1: Recommendations, 2nd ed. World Health Organisation, Geneva.

RAMAS (LIFE04 ENV/FI/000300) is a three-year project that is jointly funded by the LIFE ENVIRONMENT –programme, by the beneficiary, the Geological Survey of Finland (GTK), and by the following partners: the Helsinki University of Technology (TKK), the Pirkanmaa Regional Environment Center (PREC), the Finnish Environment Institute (SYKE), the Agrifood Research Finland (MTT), Esko Rossi Oy (ER) and Kemira Kemwater (Kemira). The acronym RAMAS arises from the project title "Risk Assessment and Risk Management Procedure for Arsenic in the Tampere Region".

The project will produce a number of Technical Reports. The following reports have been published:

1. Natural Occurrence of Arsenic in the Pirkanmaa Region in Finland
2. Anthropogenic Arsenic Sources in the Pirkanmaa Region in Finland
3. Arseenista aiheutuvien riskien hallinta Pirkanmaalla – Esiselvitys ohjaus keinoista ja teknisistä menetelmistä riskien vähentämiseksi (Management of arsenic risks in the Pirkanmaa region – Survey of available risk management instruments and tools)
4. Arsenic and other elements in agro-ecosystems in Finland and particularly in the Pirkanmaa region
5. A transport model of arsenic for surface waters - an application in Finland
6. Arsenic Ecotoxicity in Soils
7. Arsenic removal from groundwater and surface water - Field tests in the Pirkanmaa Region, Finland
8. Risk Assessment of Natural and Anthropogenic Arsenic in the Pirkanmaa Region, Finland
9. Luontaisia ja ihmisen aiheuttamia arseenipitoisuuksia Pirkanmaan alueella: Arseenipitoisuustietoa maaperän eri kerroksista, kaivoksen rikastehiekasta ja sen pölystä, vedestä louhoksilla, kyllästämöalueilla ja kaatopaikkojen lähelläsekä marjoista, sienistä ja koivunmahlasta

Orders:

publication_sales @ gtk.fi,
http://en.gtk.fi/Geoinfo/Publications/Publicationsales.html
ISBN 978-952-217-022-4