Vanhojen moreenigeokemian analyysiaineistojen käytettävyyden arviointi – Itä- Lapin uusinta-analyyseihin perustuva vertailututkimus

PRO GRADU -tutkielma
Kaivannaisalan tiedekunta
Oulun yliopisto
Atte Taivalkoski
2017

Oulun yliopisto **TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ (liite FM-tutkielmaan)**

Kaivannaisalan tiedekunta **Maisterintutkinnon kypsyysnäyte**

Pääaine Maaperägeologia

Tekijä (Sukunimi ja etunimet)
Taivalkoski Atte Eerik

Tutkielman sivumäärä 51+ 3 (liitteet)

Työn nimi

Vanhojen moreenigeokemian analyysiaineistojen käytettävyyden arviointi – Itä- Lapin uusinta-analyyseihin perustuva vertailututkimus.

Asiasanat: Moreenigeokemia, linjamoreeni, Emissiokvantometri (EKV), uusinta-analyysi, geokemian kartat, malminetsintä, Itä-Lappi

Geologian tutkimuskeskus (GTK) suoritti Suomessa 1970- ja 1980-luvuilla kattavan alueellisen moreenigeokemiallisen aineiston keräyksen. Kerätty aineisto on pääosin pohjamoreeninäytteitä, jotka pyrittiin keräämään mahdollisimman yhtenäisistä moreenipatjoista tasalaatuisten tuloksien saamiseksi. Alkuvaiheessa näytteet kerättiin käyttäen kannettavaa iskuporaa (Cobra BBM 47) ja näytteenottimina toimivat läpivirtausterät (halkaisija 35 mm). Myöhemmässä vaiheessa siirryttiin käyttämään erilaisia tela-alustaisia ratkaisuja iskuporausta helpottamaan. Käytetty raekoko oli alle 0,06 mm (moreenin hienoaines). Näistä moreeninäytteistä on tehty alueellinen moreenigeokemiallinen kartta kattaen lähes koko Suomen alueelta. Osa vanhoista moreeninäytteistä on edelleen varastoitu GTK:n tiloihin.

Tutkimuksessani käytän Savukoski-Pelkosenniemen alueelta kerättyjä vanhoja moreenigeokemiallisia aineistoja sekä niistä tehtyjä uusinta-analyysejä. Näytteenotto toteutettiin alun perin linjamuotoisena (pisteväli 100-400 m ja linjaväli 500-2000 m), josta näytteet saivat ns. linjamoreeni nimen. Linjamoreeninäytteet analysoitiin totaalinanalyysimetodilla nimeltään Emissiokvantometri (EKV), jota on jälkikäteen pidetty epäluotettavana menetelmänä**.** Tarkastelun kohteena oleville linjamoreeninäytteille GTK teki uusinta-analyysin vuonna 2013 nykyaikaisilla analyysimenetelmillä (ICP-MS, ICP-OES, GFAAS). Tässä tutkimuksessa on vertailtu vanhoja ja uusia analyysituloksia keskenään ja arvioitu vanhojen EKV-analyysitulosten luotettavuutta sekä mahdollista käytettävyyttä esimerkiksi malminetsinnässä. Tutkittavia näytteitä oli 97 kappaletta.

Vertailun kohteena olevia alkuaineita on yhteensä 17 (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Pb, ja Ag). Vertailun pääkohdat olivat alkuainesta luodut tilastolliset perusarvot (mediaani, keskiarvo, maksimi jne.) sekä aineistojen perusteella luodut alkuaineiden korrelaatiokertoimet. Näiden lisäksi alkuaineiden väliset XY-diagrammit, laatikko- ja janakuvaajat sekä anomaliakartat toimivat tilastollisten perusmenetelmien tukena. Korrelaatiokertoimista erityisessä tarkastelussa oli Spearmanin korrelaatiokerroin. Alkuperäisten EKV- ja uusinta-analyysianomaliakarttojen lisäksi vertailukohtana käytettiin kattavampaa alueellisen harvapistemoreenigeokemian anomaliakarttaa (ns. HP-kartta) tutkimusalueelta.

Tutkimus vahvisti, että vanhat linjamoreeninäytteistä tehdyt EKV-analyysit ovat edelleen käyttökelpoisia esimerkiksi malminetsinnällisissä tarkoituksissa anomalisten kohteiden havaitsemisessa ja uusimpien analyysien tukena. Yleisenä teemana tuloksissa oli, että linjamoreeninäytteiden analyysitulokset olivat moninkertaisia (ppm ja %) verrattuna uusinta-analyysissa saatuihin tuloksiin. Tämä johtunee pääosin siitä, että uusimmissa analyysimetodeissa käytettiin kuningasvesiliuotusta, johon kaikki mineraalit eivät liukene täydellisesti. Tämä näkyy hyvin pääalkuaineiden heikkona korreloitumisena. Sen sijaan perusmetallit, kuten esimerkiksi Cu, Ni ja Cr omasivat vahvat positiiviset korrelaatiot, yhtenevät XY- ja pitoisuusdiagrammit, sekä niistä tehdyt anomaaliset kartat näyttivät samankaltaiset huippupitoisuudet jokaisessa kartassa vahvistaen vanhojen analyysin luotettavuutta. Joillakin toisilla alkuaineilla kuten esimerkiksi V ja Al vertailukelpoisuus oli hieman heikompi. Tulevaisuudessa EKV-tuloksia voisi verratta joihinkin uudempiin totaalianalyysin perustuviin analyysimetodeihin paremman vertailtavuuden saavuttamiseksi.

Muita tietoja

Päiväys: _____ / _____ 201_____ **Laatijan allekirjoitus**: _____

Sisällysluettelo

1. Johdanto…… .s. 4

2. Tutkimusalue…….. s. 5

2.1 Kallioperä…… .s. 5

2.2 Maaperä……... ..s. 7

3. Moreenin hienoaines näytemateriaalina……..... ..s. 8

4. Moreenin tutkimuskäyttö Suomessa……....s. 11

4.1 Linjamuotoiset moreeninäytteet
tutkimusalueella……...…...s. 13

4.2 Linjamoreeninäytteiden analysointi…… s. 15

4.2.1 Emissiokvantometri…….. .s.16

4.2.2 Uusinta-analyysimetodit…….....s.17

4.2.3 Kuningasvesiliuotus……...s. 18

4.2.4 Hg- kerasaostus…….s. 18

4.2.5 ICP- MS ja ICP – OES……...s. 19

4.2.6 GFAAS…….....s. 20

5. Geokemiallisen aineiston tilastollinen käsittely……..s. 21

5.1 Korrelaatio…….s. 21

5.2 Sirontakuviot…….s. 23

5.3 Ruutu- ja janakuvaajat…….....s. 23

6. Tutkimusmenetelmät……s. 24

7. Tulokset……...…..s. 25

8. Pohdinta……..…..s. 43

9. Yhteenveto…….……s. 44

10. Kiitokset……..s. 46

11. Lähdeluettelo……..s. 47

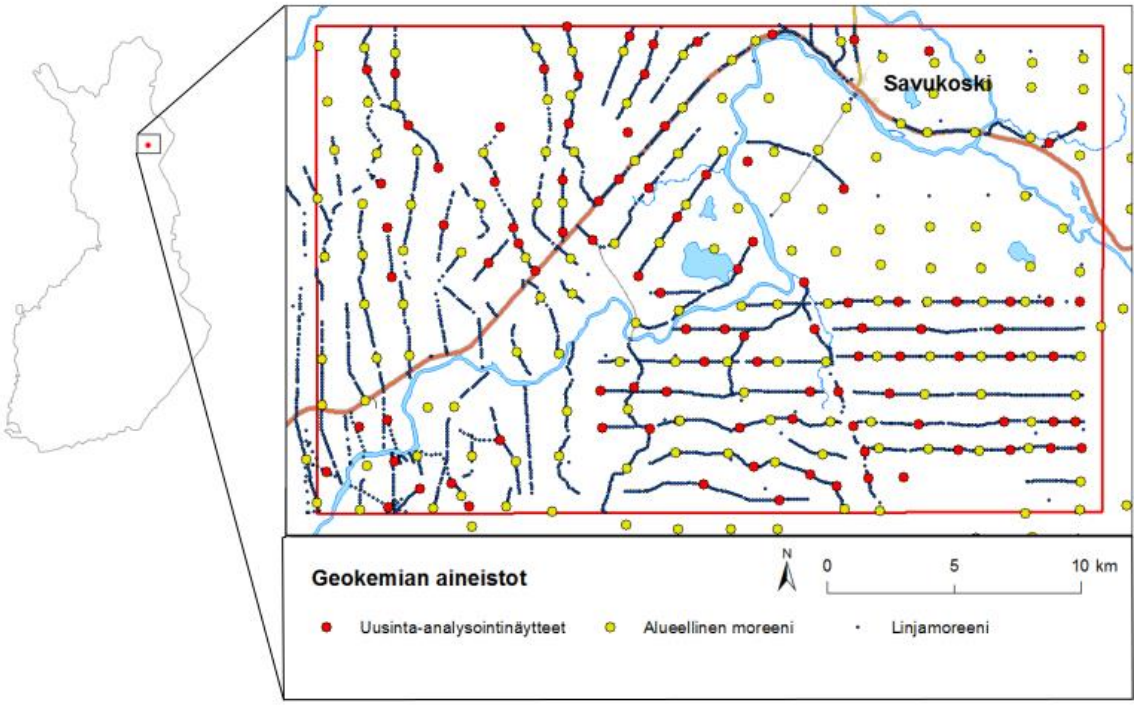
12. Liitteet……s. 52

1. Johdanto

Moreenigeokemia on yksi käytetyimmistä analyysiaineistoista malminetsinnässä sekä alueellisessa kartoituksessa Suomessa. Moreenin käyttöä suositaan geokemiallisessa analyysissä, koska se heijastaa parhaiten moreeniaineksen lähdettä (McMartin & McClenaghan, 2001). Geologian tutkimuskeskus (GTK) on tehnyt vuosikymmenten aikana kattavaa geokemiallista kartoitusta Suomessa (ks. Kauranne ym., 1992; Salminen, 1995). Etenkin moreenin hienoainesta (< 0,06 mm fraktio) on käytetty analyyseissä ja näitä aineistoja on olemassa eri mittakaavoissa kohteellisista koko maan kattaviin. Pro Gradu -tutkielmassani pääasiallisena aineistona toimii GTK:n 1970-luvulta kerätty ns. linjamuotoinen moreenigeokemiallinen aineisto Savukoski-Pelkosenniemi alueelta. Sen alkuperäiset analyysitulokset perustuvat emissiokvantometrianalytiikkaan (EKV) (Gustavsson ym., 1979). Tämän aineiston sisällä on havaittu alueellisia eroja, joten sen tuloksia ei ole pidetty erityisen luotettavana (Salminen & Hartikainen, 1985; Salminen, 1995).

GTK teki vuonna 2013 linjamuotoisesta moreenigeokemiallisesta aineistosta uusinta-analyysejä tarkemmilla analyysimenetelmillä (ICP-AES+MS, ICP-OES ja GFAAS). Uudelleen analysointi liittyi tutkimusprofessori Pertti Saralan vetämään NovTecEx-projektiin (ks. Sarala, 2015b). Pro Gradu -tutkielman tavoitteena on tehdä eri aikakausien näytteistä spatiaalisiin ja tilastollisiin menetelmiin perustuvaa vertailututkimusta. Pro Gradussa tutkin ja arvioin vanhemman moreenigeokemian aineiston käytettävyyttä ja luotettavuutta verrattuna uudempiin analyysituloksiin sekä niiden mahdollista käytettävyyttä malminetsinnässä. Käytän graafisessa vertailussa myös Suomessa 1980–1990 luvun aikana tehdyn alueellisen geokemiallisen kartoituksen harvapisteverkkotuloksia (ns. HP-moreenigeokemian aineisto). Työssäni liitteenä on myös GTK:n lentoaineistosta tehdyt geofysikaalinen johtavuuskartta (Liite 1), geofysikaalinen magneettinen kartta (Liite 2) ja bouguer- painovoimakartta (Liite 3), josta saa lisätietoa tutkimusalueen kallioperästä.

2. Tutkimusalue



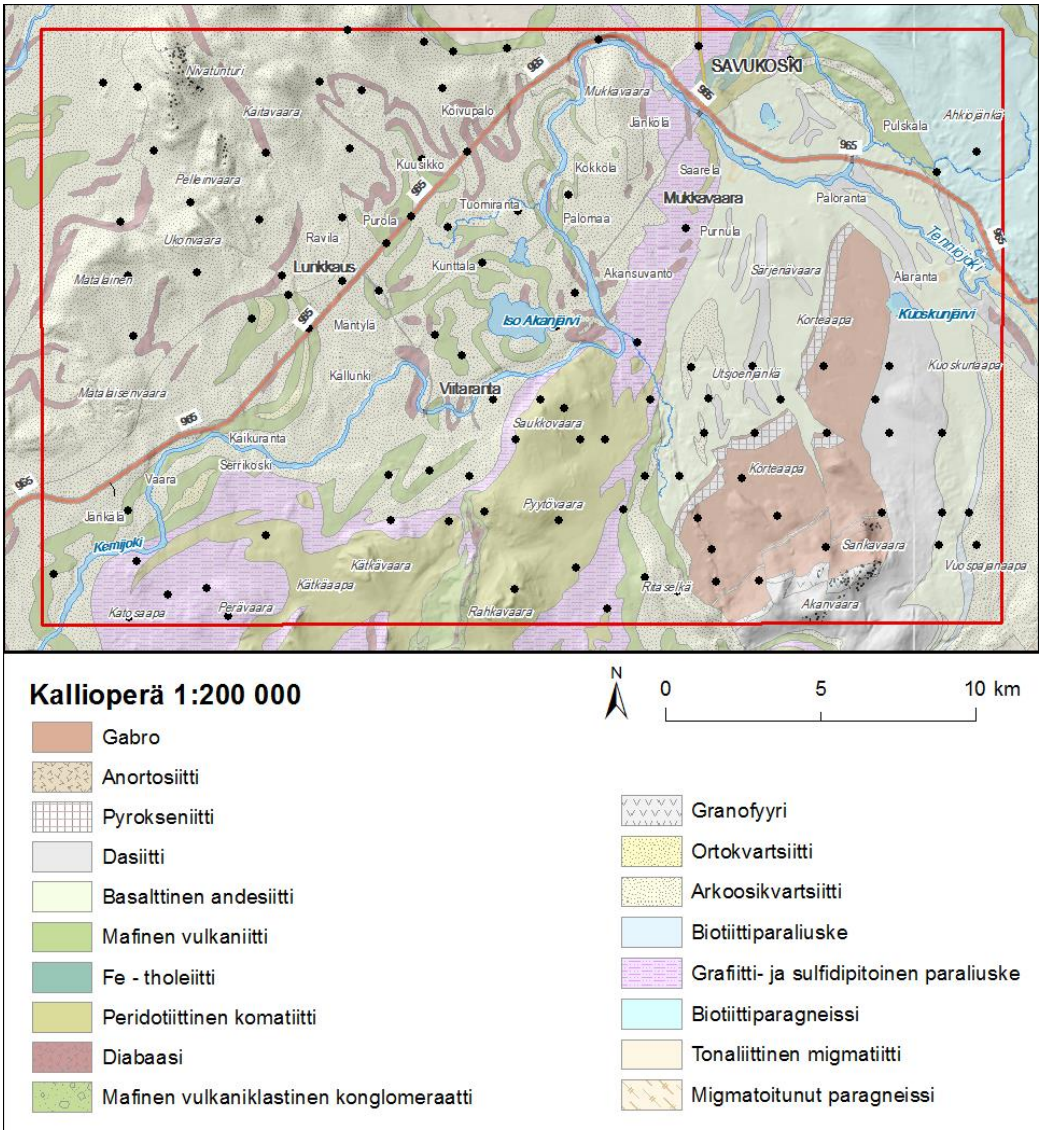
Kuva 1. Tutkimusalue ja analyysipisteet. © GTK

2.1 Kallioperä

Tutkimusalue sijaitsee Savukoski-Pelkosenniemi välisellä alueella Itä-Lapissa (Kuva 1). Alueen kallioperä koostuu itäosan Arkeeisista graniittigneisseistä ja länsiosan Proterotsooiseen Keski-Lapin vihreäkivivyöhykkeeseen kuuluvista kivistä sekä niiden kontaktivyöhykkeeseen sijoittuvasta komatiittivyöhykkeestä. Alueen arkeeinen kallioperä koostuu pääosissa graniittisista gneisseistä ja mafisista vulkaniiteistä. Arkeeinen kalliperä kuuluu Itä-lapissa tavattavaan Tuntsan sviittiin, joka on ajoitettu 3.0-2.4 Ma vanhaksi. (Juopperi, 1986; Juopperi, 1996, Sarala, 2014)

Tutkimusalueen keski- ja länsiosan kallioperä koostuu suurimmalta osaltaan metasedimenttisistä Proterotsooisista kvartsiiteista, kiilleliuskeista, diabaasijuonista sekä mafisesta kivestä. Nämä kuuluvat pääosin Sodankylän muodostumaan (2.4 – 2.0 Ma), joka on osa Proterotsooista Keski-Lapin vihreäkivivyöhykettä (Lehtonen ym., 1998; Sarala, 2014).

Alueen keskiosaa leikkaa pohjois-eteläsuunnassa Savukosken ryhmään (2.1 – 2.06 Ga) kuuluvat komatiittiset- ja mafiset vulkaniitit sekä kiilleliuskevyöhyke. Alueen kaakkoisosassa sijaitsee Akanvaaran gabbrorikas kerrosintruusio (Sumi-kerrostuma 2.44 Ga), josta on paikannettu kromimineralisaatio (Mutanen, 1997 ja 2005). Tutkimusalueen kivet ovat voimakkaasti deformoituneet, siirrostuneet ja metamorfoituneet amfiboliittifasieksessa (Juopperi, 1986, Sarala, 2014). Alueen kallioperä on paikon rapautunut jäätikön prosesseissa sisältäen pinta-osissa saproliittia sekä myös kaoliniittia. (Sarala & Ojala, 2008; Sarala, 2014).



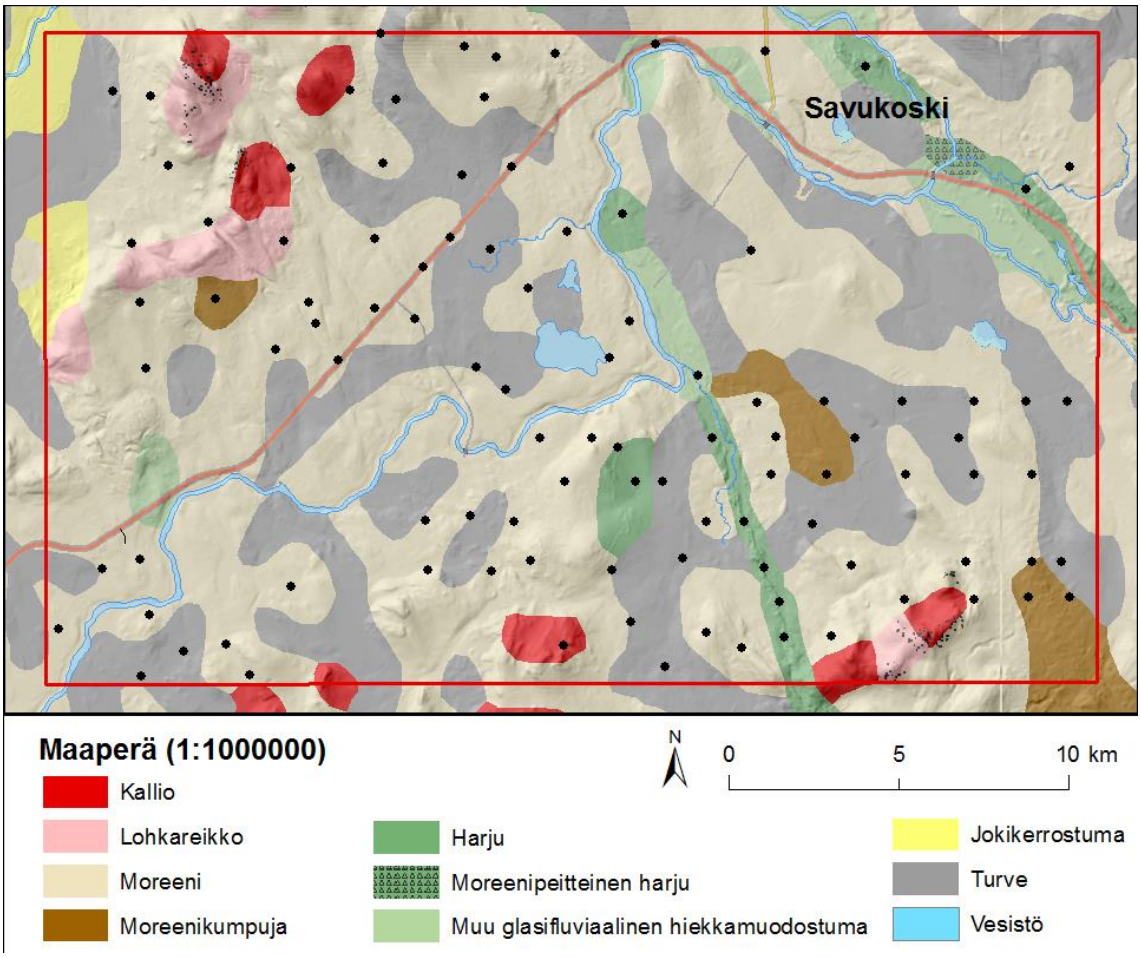
Kuva 2. Tutkimusalueen kallioperäkartta. © GTK (Korkeusmalli ja maastokuviot Maanmittauslaitoksen maastotietokanta)

2.2 Maaperä

Tutkimusalue sijoittuu Myöhäis-Veikselin jäätikön viimeisen jäänjakaja-alueen Etelä-puolelle (Johansson ym., 2011). Jäätikön liikesuunta on ollut pääosin luoteesta – kaakkoon. Voimakkaiden jäätikön synnyttämien prosessien seurauksena alueen maaperä on suurimmalta osaltaan hiekkaista moreenia (Kuva 5). Sen paksuus korkeammilla alueilla on 2-5 m sekä alavilla alueilla 5-15 m. (Sarala, 2014). Korkeiden kukkuloiden päällä on avokallioita sekä pakkasrapautumisen myötä syntyneitä lohkarevyöhykkeitä. Glasifluviaalisten kerrostumien ja muodostumien määrä on alueella vähäinen. Merkittävin niistä on aluetta luode-kaakko suunnassa halkova lajittuneista hiekoista ja sorasta koostuva harjujakso. (Sarala & Ojala, 2008; Sarala, 2014 & 2015b).

Kemijoen jokilaakson alueen sedimentit ovat erityisen paksuja (jopa 50 m). Tämä johtuu pääosin kallioperän rakenteellisesta kontrollista, jonka aiheuttaa pohjois-etelä -suuntainen rako- ja ruhjesysteemi. Jokilaakson pohjaosien sedimentit ovat synnyltään glasiogeenisiä. Ne koostuvat glasifluviaalisista hiekoista, sorista ja osaksi moreenista. Ylimmät sedimentit ovat kerrostuneet jääkauden jälkeisissä fluviaalisissa prosesseissa. Tutkimusalueella sijaitsee myös laajoja suoalueita esimerkiksi Sakkala-Aapa ja Isoaapa (Kuva 3), jotka ovat syntyneet moreenikerroksen päälle (Sarala, 2014 & 2015b).

Kuva 3. Kuvassa Isoaapa ja taustalla Vasatunturi tutkimusalueelta. (©Kuva: P. Sarala, GTK)



Kuva 4. Tutkimusalueen maaperäkartta. © GTK (Korkeusmalli ja maastokuviot Maanmittauslaitoksen maastotietokanta)

3. Moreenin hienoaines näytemateriaalina

Moreeni peittää yleisesti niitä maa-alueita kauttaaltaan, jotka ovat olleet mannerjäätiköiden prosessien vaikutuspiirissä historiansa aikana. Näitä alueita ovat esimerkiksi nykyisen Kanadan, Venäjän ja Pohjois-Euroopan alueet Suomi mukaan lukien. Jäätikön aiheuttamat prosessit on syytä tuntea tarkkaan, koska ne vaikuttavat etsittävien malmien dispersiomekanismeihin.

Moreenin hienoainesta (< 0,06 mm) on käytetty menestyksekkäästi jo 1950-luvulta lähtien (esim. Kauranne, 1958; Wennervirta, 1968; Shilts, 1984; Kauranne ym., 1992). Kanadassa moreenin hienoainesta on käytetty esimerkiksi kullanetsinnässä (esim. Pronk & Burton, 1988; Äyräs, 1991; Nichol ym., 1992; Sibbick & Fletcher, 1993; Cook ym., 1995). Kauranne huomasi tutkimuksissaan, että analysoitujen metallien pitoisuudet olivat

korkeampia kuin tausta-arvot moreenin hienoaineksessa. Tämä pystytään selittämään esimerkiksi sillä, että sulfidimineraalit kestävät heikommin kulutusta ja näin ollen hienontuvat hienompaan raekokoon helposti ja nopeasti. Toinen selittävä tekijä on se, että hydromorfisessa dispersiossa liikkuvat metallit sitoutuvat tehokkaammin saviainekseen, koska savi omaa suuremman reaktio- ja ominaispinta-alan (Peuraniemi, 2011).

Moreeni ja eritoten moreenin hienoaines on erinomainen näytemateriaali, koska se on suhteellisen tasalaatuista, kemiallisesti vähän muuttunutta sekä sen mineraali- ja alkuainepitoisuudet vastaavat yleensä hyvin tutkittavan alueen kallioperää (Koljonen & Tanskanen, 1992). Moreenin hienoaineksesta saatavat tulokset ovat myös helposti tulkittavissa, koska jäätikön liikkeen suunnat tunnetaan hyvin ja näin ollen moreenin alkuperä voidaan paikantaa suhteellisen tarkasti. Moreenin kulkeutumismatka ei ole kovin pitkä, yleensä sadoista metreistä muutamiin kilometreihin, joka helpottaa moreenin alkuperän paikantamista. Toisaalta edellä mainittu tilanne pätee vain, jos kyseessä on yhden jäätiköitymisvaiheen moreenikerrostuma. Esimerkiksi Suomessa ja muilla jäätiköityneillä alueilla lisää haastetta tulkintaan tuovat monesti useat eri jäätiköitymisvaiheet, jotka tulee ottaa huomioon (Hirvas & Nenonen,1990; Sarala, 2005). Moreenin avulla voidaan tutkia myös kallioperän ja sedimenttien ominaisuuksia, joista saada tärkeää tietoa alkuaineiden yleisestä esiintymisestä sekä käyttäytymisestä maankuoressa (Koljonen & Tanskanen, 1992).

Moreeniaineksen kuten muidenkin maaperäyksiköiden käyttö malminetsinnässä perustuu geokemialliseen dispersioon. Geokemiallisella dispersiolla tarkoitetaan geologisesta muodostumasta peräisin olevan materiaalien siirtymistä tai leviämistä lähtöpaikasta toiseen, jonkin väliaineen kuljettamana tai jonkun geologisen prosessin toimesta (Peuraniemi, 2011). Moreenin mukana kulkeutuvat malmimineraalit sen lähtöpaikasta kerrostumispaikkaan on hyvä esimerkki sekundäärisestä dispersiosta.

Malmiaineksen kasaantumista ja kerääntymistä moreenin hienoainekseen voidaan pitää puhtaimpana esimerkkinä glasiogeenisestä ja klastisesta dispersiosta. Nämä prosessit luovat moreeniin anomaliakuvan, jota kutsutaan glasigeeniseksi tai glasiomorfiseksi anomaliaksi. Nämä anomaliat ovat malminetsinnän kohteita. Yksinkertaistettuna moreenianomalia on jäätikön liikesuuntaan muodostunut alue, joka on rikastunut malmimineraaleista tai malmin sisältämistä metalleista. (Peuraniemi, 2011)

Moreenitutkimuksessa on tärkeää tunnistaa erilaiset moreenityypit ja niiden syntyolosuhteet. Tehokkaimmin se tapahtuu tulkitsemalla glasiaalista morfologiaa eli jäätikön synnyttämiä moreenimuodostumia, käyttäen hyväksi ilma- ja satelliittikuvia sekä digitaalista korkeusmallia (DEM). Näitä menetelmiä käyttämällä voidaan päätellä suhteellisen nopeastikin jäätikön kuljetuksen suuntaa sekä sen etäisyyttä. Esimerkkinä Suomi ja sen lähialueet ovat sijainneet Skandinaviassa sijainneen mannerjäätikön (Veiksel) keskiosissa, ja tämä alue on jäätiköitynyt useaan otteeseen kvartäärikauden aikana. (Sarala, 2015a). Suomessa glasiaalinen morfologia vaihtelee subglasiaaleista ympäristöistä, jäätikkömarginaalikerrostumiin sekä lämminpohjaisista jäätikköloobiverkostoista kylmäpohjaisiin passiivisempiin jäänjakaja-alueisiin pohjoisessa (Johansson ym., 2011). Nämä erilaiset glasiaaliset ympäristöt liittyvät useisiin eri jäätiköitymisvaiheisiin, ja ne ovatkin kerrostaneet monenlaisia moreenipatjoja, joiden koostumus ja suuntaus vaihtelevat merkittävästi eri osissa maata (Hirvas, 1991; Sarala 2005 & 2015a).

Moreenin hienoaineksen tutkimuksessa onkin tärkeää huomioida eri moreenipatjojen paksuus. Hyvänä esimerkkinä tästä voidaan pitää sitä, että ylävimmillä mailla moreeniyksiköt ovat ohuempia kuin laaksoihin kertyneet moreenipatjat. Paksumman moreeniyksikön alimmasta kerroksesta (pohjamoreeni) otettu näyte antaa tarkemman kuvan alkuperäisestä kalliosta, koska kerätty näyte on paikallisempaa verrattuna ohuemman moreenipatjan ainekseen. Tämä johtuu siitä, että geokemiallinen anomalia moreenissa leviää pintaa kohden mitä kauemmaksi se kulkeutuu, samalla leviten ja laimentuen (Kauranne ym., 1992).

Tutkittavan alueen eroosio-, kuljetus- ja kerrostamisprosessit ovat tärkeitä tuntea moreenin hienoaineksen geokemiallisessa malminetsinnässä. Hyvänä esimerkkinä mainittakoon sekundäärinen dispersio, joka on suoraan riippuvainen eksogeenisista prosesseista. Tästä johtuen näytteenotossa, analyysissä ja tulkinnassa on aina otettava huomioon sedimentaatioympäristön vaikutukset. Näiden tekijöiden lisäksi on tärkeää huomioida stratigrafinen kontrolli. Tämän on erityisen tärkeää niissä tapauksissa, jossa näytteenotossa käytetään eri stratigrafisia yksiköitä (Hirvas & Nenonen, 1990). Tästä hyvänä esimerkkinä toimivat kompleksit moreeniyksiköt, jossa moreeni on kerrostunut eri virtausvaiheissa. Näissä tapauksissa näytteenotto suoritetaan eri yksiköistä eri syvyyksiltä. (Sarala, 2015a)

Kuva 5. Moreenikaivanto tutkimusalueelta, jossa näkyy lajittuneita hiekkoja pintaosassa ja sen alla kaksi moreenipatjaa; kivisempi ablaatiomoreenikerros ja harmaa, hiekkainen pohjamoreeni. (© Kuva: P. Sarala, GTK)

4. Moreenin tutkimuskäyttö Suomessa

Suomessa 1970–1980-luvuilla GTK toteuttama moreenin alueellinen geokemiallinen kartoitus on edelleen maailmanlaajuisesti harvinainen ponnistus. Sen tuloksista on saatu perustavanlaatuista tietoa moreenin geokemiasta mm. malminetsintää varten. Näytteistä analysoitavien alkuaineiden määrä vaihtelee 22 ja 28 välillä. Jos moreenin morfologia ja siihen liittyvät geokemialliset prosessit tunnetaan, karttojen avulla voidaan päätellä myös kallioperästä peräisin olevat jakaumat. Tämä tekee kartoituksesta tärkeän mahdollisten malmivarojen löytämiseksi. (Salminen, 1995.)

1970- luvulla aloitettu linjamuotoinen moreeninäytteenotto lopetettiin 1980-luvun alussa, kun huomattiin, että geokemiallisesti havaittava moreenin kulkeutumismatka onkin paljon lyhempi kuin aiemmin oletettiin (esim. Salminen & Hartikainen, 1985). Esimerkiksi Äyräs (1979) huomasi kokeellisesti, että uudenlaisella

näytteenottosysteemillä, joka ei vaikuta merkittävästi saatavan informaation määrään, voitiin vähentää näytteiden määrää, joka taas laskisi samalla myös kustannuksia. Tämän seurauksena näytteenotto siirtyi tasaväliseksi pisteverkoksi. Pistetiheydeksi päätettiin valita 1 näyte 4 km^2 kohden. Uutta pistetiheyttä pidettiin harvana verrattuna aiempaan, josta se saikin nimen harvapistekartoitus (HP). (Salminen, 1995.)

Moreeninäytteenotossa tulee kiinnittää huomiota näytteen edustavuuteen, jonka vuoksi puhdas tasavälinen pisteverkko ei suoraan tule kysymykseen moreeninäytteenotossa, koska vaikka moreeni peittääkin käytännössä kaiken kallioperän, sitä peittää monin paikoin paksujen lajittumattomien maalajien kerros. Näillä alueilla näytteenoton saamisesta ei ollut varmuutta. Jotta moreeninäyte verkosto saatiin mahdollisimman tasaväliseksi, se jaettiin näytteenottoruutuihin, joiden sisällä näytteenottopaikka valittiin siten, että se täytti laatukriteerit. (Salminen, 1995.)

Kartoitusta varten Suomessa kerättiin yhteensä 82062 näytettä, jotka kattavat koko maan. Tavoiteltu näytetiheys eli 1 näyte/4 km^2 pystyttiin toteuttamaan muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Näytteiden laadunvarmistamiseksi kerättiin myös rinnakkaisnäytteet (2411 kpl), jotka käsiteltiin samalla tavalla kuin varsinaiset näytteetkin. Näytteenottopaikat valittiin etukäteen karttatyön perusteella peruskartta-lehdestä, joka jaettiin 2 x 2 km^2 ruutuihin, joista näytteenottopaikka määritettiin maastossa. Tämän seurauksena todellinen näytteenottopaikka saattoi poiketa suunnitellusta jonkin verran. (Salminen, 1995.)

Tutkimusalueeltani (Karttalehti 3642) tehty HP-näytteenotto perustuu vanhojen linjamoreeninäytteiden käyttöön. Vanhoja linjamoreeninäytteitä yhdistettiin HP-näytepisteverkostoon niillä alueilla missä se oli mahdollista. Yhdistäminen tapahtui hieman eri tavalla tilanteesta riippuen. Yleisesti vanhoista linjamoreeninäytteistä koostettu yhdistelmänäyte sisältää enemmän osanäytteitä verrattuina täysin uusiin HP-näytteisiin, johtuen mm. linjamoreenin tiheämmästä pistevälistä. Usein alueellinen HP-näyteaineisto koostui kokonaan vanhoista linjamoreeninäytteistä koko näytteenottoruudun alueelta, mikä tarkoitti edustavamman näyteotoksen saamisen alueelta. Normaalisti vanhojen (linjamoreeni) ja uusien HP-näytteiden tuloksista ei pystytty havaitsemaan eroavaisuuksia tulostetuissa kartoissa, koska näytteet analysoitiin samalla tekniikalla (ICP-OES), mutta esimerkiksi tarkasteltaessa alkuaineiden suhteita, jonkinlaisia eroja pystytään havaitsemaan. (Salminen, 1995.)

4.1 Linjamuotoiset moreeninäytteet tutkimusalueella

Tutkimusaineiston linjamuotoiset moreeninäytteet kerättiin vuosina 1974–1978 GTK:n toimesta osana Suomen alueellista geokemiallista tutkimusta. Linjamuotoista näytteenottoa tehtiin pääosin Keski-Lapissa ja jonkin verran Pohjanmaalla. Linjoitus suoritettiin kohtisuorasti geologisia ja geofysikaalisia jatkuvuuksia vastaan. Tämä perustui tietoon, että Lapissa moreeniaines on paikallista. Linjamoreenin pistetiheys vaihteli 6-12 kpl/km^2. Näytteiden linjaväliksi määriteltiin 500- 2000 m ja pisteväli 100–400 m. Näytteenottosyvyys vaihteli paljon, mutta keskimäärin se oli n. 2 m. (Gustavsson ym., 1979.)

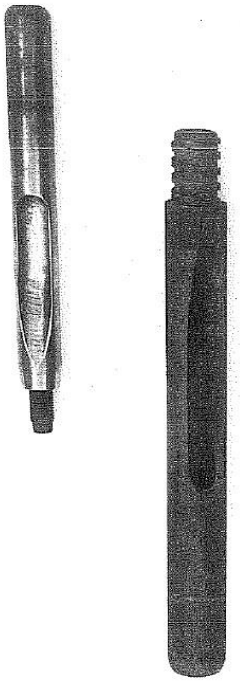
Linja- ja pistevälin valinta perustui Saviinskiin (1965) kehittämään matemaattiseen malliin. Sen oletuksena on optimoida todennäköisyys, että kahdella toisiaan lähellä olevilla näytteillä voidaan osua mineralisaation aiheuttamaan anomaliaan. Linja- ja pistetiheys määritettiin myös alueen geokemiallisilla ja geologisilla ennakkotutkimuksilla (kairaus ja kaivaukset). Maasto-olosuhteet esim. kuljettavuus otettiin huomioon myöskin näytteenottoverkostoa luodessa. (Gustavsson ym., 1979; Salminen, 1995.)

Moreenin näytteenottosyvyys määräytyi tutkittavan alueen mukaan. Ennakkotutkimuksissa Lehmuspelto (1973, 1978 ja 1983) alueille suoritetuissa kairauksissa ja kaivauksissa selvitettiin alueen maaperää ja stratigrafiaa. Ennakkotutkimuksilla saatiin selville esimerkiksi alueen moreenin kulkeutumismatka ja suuntaus. Tämä edesauttoi löytämään yhtenäisen moreenikerroksen, joka kulki mahdollisimman tasaisesti tutkimusalueella ja edustaisi parhaiten alueen kallioperää. Nämä kriteerit täytti pohjamoreenikerros (C-horisontti), joka valittiin näytteenottokerrokseksi. Stratigrafian tarkistamista varten otettiin uusintanäyte joka toisen linjan joka neljännestä pisteestä yhden metrin välein niin syvälle kuin oli mahdollista. (Gustavsson ym., 1979.)

Näyteaineksen kokoon vaikuttivat näyteaineksen edustavuus, analyysin vaadittava ainemäärä sekä taloudelliset syyt (Gustavsson ym., 1979). Moreeninäytteiden koko tässä tutkimuksessa oli 30–90 cm^2. Tämän kokoisesta näytteestä saadaan hyvin materiaalia hienoaineksen (alle 0,06 mm) useampaankin analyysiin.

Näytteenottokalusto valittiin maaperän- ja kartoituksen vaiheen mukaan. Tutkittavan alueen esitutkinta vaiheessa käytettiin traktorikaivuria. Tutkimuksessani käytetyt moreeninäytteet kerättiin keveällä polttomoottorikäyttöisellä Cobra BBM 47-iskuporakoneella (Kuva 6a). Laitteen tankokalusto oli halkaisijaltaan 35 mm. Näytteenottimet toimivat läpivirtausperiaatteella (Kuva 6b). Alueilla, jossa näytteenottosyvyys oli alle 1,2 m ja maalajikkeet lohkarevapaita, käytettiin myös käsikäyttöistä iskukairaa. Joka 30 näyte kerättiin kahteen kertaan (duplikaattinäytteet), jotta voitiin seurata näyteaineksen epähomogeenisuuden aiheuttamaa näytevirheen suuruutta. (Gustavsson ym., 1979.)

Kuva 6a. Näytteenottoa kevyellä iskuporalla. (©Salminen, 1995, GTK)



Kuva 6b. Läpivirtaus näytteenottimia. (©Salminen, 1995, GTK)

4.2 Linjamoreeninäytteiden analysointi

Suomessa 1970-luvulla toteutetun alueellisen geokemiallisen kartoituksen yhteydessä kerätyt ns. linjamoreeninäytteet Savukoski-Pelkosenniemi alueelta olivat tutkimukseni pääkohta. Näistä näytteistä analysoitiin 17 eri alkuainetta, jotka olivat Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Pb, ja Ag. Analyysilaitteena käytettiin emissiokvantometria (EKV).

Moreeninäyteaineksen koko oli 80-200 g. Näytteet kuivattiin 70-80^{o}C lämpötilassa, jonka jälkeen näytteet seulottiin PVC-kehystetyillä nailon seuloilla. Seulonnassa erottiin kolme eri raekokoa: < 0,06 mm hienoaines (P), 0,06- 0,25mm keskirakeinen (K) ja 2,0 mm tai suurempi eli karkea (K) (Gustavsson ym., 1979). Kaikki tutkimuksessani käytetyt näytteet on analysoitu moreenin hienoaineksesta (P). Näytteiden -analysointia varten niitä ei käsitelty enempää alkuperäisessä tutkimuksessa (ks. 4.2.1 kappale Emissiokvantometri).

Vanhoille kerätyille näytteille suoritettiin uudelleen analysointi NovTecEx-projektin yhteydessä vuonna 2013 (Sarala, 2014 ja 2015b). Projektin tavoitteena oli tutkia uusia moreeninäytteenottomenetelmiä sekä analyysimetodeja. Projektissa korostettiin erityisesti näytteenoton ympäristöystävällisyyttä sekä käyttötehokkuutta.

Uudelleen analysointi tehtiin monialkuainemäärityksenä käyttäen induktiivisesti kytkettyä plasma atomiemissiospektrometria (ICP-OES), induktiivisesti kytkettyä plasmamassaspektrometria (ICP-MS) ja grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometria (GFAAS). Uusinta-analyysissä näytemateriaalin ICP-MS ja ICP- OES analyysejä varten näytteet liuotettiin kuningasveteen (HCl-HNO_3). GFAAS-analyysiä varten näytteille tehtiin kuningasvesiuuton jälkeen Hg-kerasaostus. Analyysit suoritettiin Labtium Oy:n laboratoriossa. Käytetyt menetelmäkoodit analyyseille olivat: 515P (ICP-OES), 515M (ICP-MS) ja 515U (GFAAS). Pitoisuuden jäädessä alle määritysrajan, laboratorio merkitsi tuloksen <-merkillä, joka analyysitulosten käsittelyvaiheessa vaihdettiin kullekin alkuaineelle ilmoitetun määritysrajan puolikkaaksi (esim. kullalla <-merkki korvattiin 0,5 ppb määritysrajan ollessa 1 ppb) .

Tutkimuksessani vertailen myös alueelta otettuja alueellisen moreenigeokemian (ns. HP-näytteitä; P-fraktio eli < 0,06 mm fraktio), jotka analysoitiin pääosin ICP-OES-menetelmällä kuningasvesiuutosta. Tutkimusalueen HP-näytteet ovat yhdistelmänäytteitä vanhoista linjamoreeninäytteistä. Alueen HP-näytteiden vertailu tutkimuksessani tapahtuu vain visuaalisesti vanhojen ja uudelleen analysoitujen näytteiden välillä, koska HP-pisteet eivät vastaa koordinaateiltaan uudelleen (v. 2013) analysoituja vanhoja linjamoreenipisteitä. Niitä on myös lukumäärällisesti enemmän kuin uudelleen analysoituja linjamoreenipisteitä, joiden vertailu ja käytettävyyden arviointi on tutkimukseni pääkohta (Kuva 1). HP-näytteiden avulla voidaan kuitenkin tarkastella vanhojen ja uudelleen analysoitujen näytteiden visuaalista korreloitumista eri analyysierien ja -menetelmien kesken.

4.2.1 Emissiokvantometri (EKV)

Linjamoreeninäytteiden analysointiin käytettiin optiseen emissiospektrometriaan perustuvaa laitetta ARL Model 31000- emissiokvantometria (EKV). Sen syöttö- ja herätysmekanismina toimi Danielssonin teippikone (Danielsson ym., 1959), johon näytemateriaalia sirotettiin kiinteässä muodossa. Laitteessa näytteen herätys tapahtuu argonsuojakaasussa, jossa näytteeseen kohdistetaan matalajännitteinen tasavirtavalokaari. Herätyksen kesto on 10 sekuntia. Jokaiselle alkuaineella oli valittu ennalta analyyttinen spektriviiva (Taulukko 1), jonka intensiteetti mitattiin valomonistinkennoilla. EKV tulostaa intensiteetit jänniteyksikköinä, jotka muutetiin pitoisuuksiksi HP- 3000 keskustietokoneella. Kone käytti laskentamalleina aikaisemmin tutkittuja tunnettuja näytteitä. (Gustavsson ym., 1979.)

EKV:n analyysinopeus oli n. 250 näytettä työpäivää kohden, joka on varsin korkea määrä. Tulosten laatua tarkkailtiin toisto- ja vertailuanalyyseillä. Emissiokvantometrin tuottamien pitoisuuksien toistettavuus näytteissä oli alkuaineesta riippuen 20-50 %, luottamustasolla 95 %. Näin ollen tuloksia voidaan pitää puoli-kvantitatiivisinä verrattuna tavanomaisempiin geokemiallisiin tuloksiin. (Gustavsson ym., 1979.)

Taulukko 1. Emissokvantometrin käyttämät spektriviivat ja niiden pitoisuusalue. (Muokattu: Gustavsson ym., 1979)

Alkuaine	Spektriviiva	Pitoisuusalue	
	nm	%	ppm
Pii (Si)	288.16	5…45	
Alumiini (Al)	394.4	1…13	
Rauta (Fe)	273.95	1…25	
Magnesium (Mg)	279.08	0.1…15	
Kalsium (K)	396.85	1…25	
Natrium (Na)	330.23	1…30	
Kalium (Ca)	404.42	0.5…10	
Titaani (Ti)	365.31		1000…25000
Vanadiini (V)	437.92		150…1500
Kromi (Cr)	267.72		100…5000
Mangaani (Mn)	293.31		150…3000
Koboltti (Co)	345.35		15…500
Nikkeli (Ni)	341.48		20…3000
Kupari (Cu)	327.4		10…5000
Sinkki (Zn)	213.85x2		100…3000
Lyijy (Pb)	283.31		50…1000
Hopea (Ag)	338.29		10…200

4.2.2 Uusinta-analyysimetodit

Vanhoista linjamoreeninäytteistä otettiin uusintanäytteet vuonna 2013 ja ne analysoitiin Labtium Oy:n laboratoriossa (Sarala, 2015b). Uusinta-analyysit tehtiin seulotulle moreenin hienoainekselle (alle 0,06 mm), jotka liuotettiin kuumaan kuningasveteen. Liuotuksen jälkeen näytteille tehtiin monialkuainemääritys käyttäen ICP-MS -menetelmää(515M) alkuaineille: Ag, As, B, Cd, Mo, Pb, Pt, Sb, Se, Te, Th, Ti, W, ja U sekä ICP-OES-menetelmää (515P) alkuaineille: Al, B, Ba, Bc, Ca, Co, Vr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn ja Zr . Lopuksi näytteistä analysoitiin vielä Au sekä Pd (menetelmä 515U) käyttäen Hg-kerasaostusta (ks. kappale 4.2.4 Hg-kerasaostus) ja GFAAS-tekniikkaa.

Näytteiden liotusmenetelmistä kuningasvesi ja Hg-kerasaostuksesta sekä analyysimenetelmien ICP-MS, ICP- OES ja GFAAS toiminnasta lisää lyhyesti omissa kappaleissaan seuraavissa kappaleissa. Uudelleen analysoiduissa näytteissä, jos pitoisuus

jäi alle määritysrajan, tulos merkittiin määritysrajan puolikkaaksi. Näytteiden laatua seurattiin myöskin ottamalla duplikaattinäyte joka kymmenennestä näytteestä.

4.2.3 Kuningasvesiliotus

Kuningasvesiliuotus on yksi käytetyimmistä liuotusmenetelmistä malmitutkimuksessa ja geokemiallisessa kartoituksessa. Se on ns. osittaisliotusmetodi, koska kaikki mineraalit eivät liukene siihen täydellisesti. Esimerkiksi oksidimineraalit liukenevat heikosti kuningasveteen, kun taas kiisu-, karbonaatti- ja fosfaattiryhmän mineraalit liukenevat siihen lähes täydellisesti (Koljonen ym., 1992). Koljonen ym. (1992) toteavat, että silikaatit ovat piihapporunkonsa takia vähemmän liukenevia, mutta niiden rapautumis- ja muuttumisprosessien tuloksena syntyneistä savi- ja kiillemineraaleista kuningasvesi uuttaa niistä erityisesti-kationeina esiintyviä metallisia alkuaineita. Kuningasvesiliuotusta pidetään nopeampana ja taloudellisempana keinona geokemiallisessa malminetsinnässä kuin kokonaisliotusmenetelmiä (Koljonen ym., 1992).

Kuningasvesi koostuu suolahaposta (HCL) ja typpihaposta (HNO_3). Suolahapon tilavuussuhde typpihappoon on 3:1. Näytteen liuotus tapahtuu seuraavasti: 1.) Kolmeen millilitraan kuningasvettä lisätään n. 150 g näytettä. 2.) Liuosta lämmitetään n. 1 h ajan 70^{o}C lämpötilassa. 3.) Liuoksen annetaan jäähtyä, jonka jälkeen se laimennetaan vedellä 15 ml:ksi. (Koljonen ym., 1992.)

4.2.4 Hg-kerasaostus

Jalometallipitoisuudet ovat yleensä pieniä moreenin hienoaineksessa. Kullan ja palladium pitoisuuksien havaitsemiseksi on kehitetty tehokas liekittömään atomi-absortioon (GFAAS) sovellettava liuotusmenetelmä, Hg(elohopea)-kerasaostus. Alun perin se kehitettiin GTK:n laboratoriotiloissa Rovaniemellä (Kontas, 1981; Kontas, 1993; Koljonen ym., 1992).

Menetelmässä liotetaan 1 g näytettä huoneenlämmössä typpihapon ja suolahapon sekoitukseen (0.5 ml HNO_3 & 2.5 ml HCL) noin 14 h tunnin ajan. Tässä prosessissa näytteestä liukenevat kulta ja palladium. Kulta ja palladium erotetaan liuoksesta käyttämällä tinakloridia ($SnCl_2$) pelkistimenä ja elohopeaa kerasaostimena. Tämän

jälkeen elohopea ja sen sisältämät jalometallit liuotetaan vetyperoksidin (H_2O_2) ja suolahapon (HCL) seokseen, ja liuokseen jäljelle jääneet kulta ja palladium määritetään käyttämällä GFAAS -laitetta. (Kontas 1981; Kontas 1993; Koljonen ym., 1992.)

4.2.5 ICP-MS ja ICP- OES

ICP-MS sekä ICP-OES ovat yksi käytetyimmistä alkuaineiden analyysimetodeista malminetsintägeokemian alalla. Ne molemmat ovat ns. ICP-laitteita eli molempien toiminta perustuu induktiivisesti kytketyn plasman käyttöön. ICP- MS tekniikka otettiin kaupalliseen käyttöön v. 1983, ja se on vakiinnuttanut paikkansa laboratorioissa ympäri maailman (Lajunen ym., 2004; Wolf, 2005).

Geokemiaan erikoistuneet laboratoriot suosivat ICP-MS etenkin sen korkean havaintokykytarkkuuden vuoksi. Tämä pätee erityisesti harvinaisiin maa-metalleihin (REE) (Wolf, 2005). ICP-MS-laitteen etuna on sen kyky analysoida alkuaineiden isotooppeja, johon esimerkiksi ICP-OES ei kykene. (Thermo elemental, 2001; Wolf, 2005.)

ICP-OES ja ICP-MS-laitteet käyttävät induktiivisesti kytkettyä plasmalähdettä hajottamaan näyte vapaiksi atomeiksi ja ioneiksi. ICP-OES ja ICP-MS-laitteiden toimintaperiaate on hyvin samankaltainen. Molemmissa laitteissa nestemäinen (liuotettu) näyte muutetaan aerosoliksi ennen sen vientiä laitteeseen. Tämän jälkeen näyte tuodaan argon kaasuvirtauksen mukana kammioon, jossa näyte altistetaan jopa 10000 Kelvinin (9727^{o}C) asteen lämpöiselle ionisoidulle argonplasmasoihdulle. ICP-OES-menetelmässä plasman tuottama suuri energia virittää atomit ja ionit lähettämään valoa tietyillä aallonpituuksilla, jotka ilmaisin (detektori) pystyy havaitsemaan valon intensiteetin mukaan sekä tulkitsemaan näytteessä olevat alkuainepitoisuudet.

ICP-MS-laitteen ero verrattuna ICP-OES-laitteeseen on se, että vaikkakin laite käyttää näytteen prosessointiin ICP-tekniikkaa, laite mittaa emittoivan valon sijasta itse ioneja. Ionit erotetaan plasmasta, josta ne siirtyvät massaspektrometriin. Massaspektrometrissä ionit erottuvat niiden massa-varauspitoisuuden mukaan. Erottamisessa käytetään quadropolia tai magneettista sektorianalysaattoria.

ICP-MS-menetelmän suurin etu verrattuna ICP-OES-menetelmään ovat korkeampilaatuisempi ja tarkempi havaintokyky samalla määrällä näytettä. ICP-MS-laite pystyy havaitsemaan jopa ppt-pitoisuuksia, kun ICP-OES pystyy ppb-pitoisuuksiin. ICP-laitteiden etuna on myös niiden käyttönopeus sekä monialkuaineanalysointivalmius. ICP-laitteet voivat analysoida jopa 83 alkuainetta minuutissa. Niiden huonoina puolina voidaan pitää korkeaa hintaa sekä mahdollisia pieniä häiriöitä spektrin analysoinnissa, jotka kuitenkin tunnetaan hyvin ja voidaan korjata jälkikäsittelyllä (Thermo elemental, 2001; Lajunen ym., 2004; Lehtonen ym., 2004; Wolf, 2005)

4.2.6 GFAAS

GFAAS eli liekitön atomiabsortio on myöskin yksi yleisimmistä alkuainemääritys keinoista. Ensimmäisenä sen esitteli L`vov vuonna 1959 (Lajunen ym., 2004). GFAAS:in toiminta perustuu sähköisesti kuumennettavaan grafiittiputkeen (3000^{o}C), joka höyrystää liuotetun näytteen atomeiksi. Grafiittiputken sisä- ja ulkopuolella virtaa jatkuva argonkaasuvirtaus, joka suojaa näytettä hapettumiselta sekä samalla ohjaa kaasuuntuneet tuotteet ulos. Näytteen ollessa atomeihin suunnataan aallonpituudeltaan tutkittavalle alkuaineelle ominaista saman alkuaineen lähettämää valoa onttokatodilampusta. Kaasutilassa olevat näytteen atomit absorboivat osan tästä valosta. GFAAS-laitteen ilmaisin eli detektori, laskee valosta alkuperäisen näytteen sisältämän alkuainepitoisuuden. Se tekee sen laskemalla valon resonanssispektriviivan voimakkuuden pienenemisen. Valon vaimeneminen on verrannollinen tutkittavan alkuaineen määrään. (Lajunen ym., 2004, Thermo elemental, 2001; Lehtonen ym., 2004)

GFAAS-laitteen hyviä puolia ovat sen tarkka havaintokyky, joka on yleensä ppb-luokkaa. Myös sen käyttökustannukset ovat pienempiä verrattuna ICP-laitteisiin. Huonoina ominaisuuksina voidaan pitää hidasta analyysinopeutta sekä rajoitettua alkuainemääritystä. (Thermo elemental, 2001.)

Lajunen ym. (2004) toteavat, että GFAAS:n etuna on, että sillä voidaan analysoida myös kiinteitä näytteitä, joka poistaa prosessista näytteen liotuksen. Liotusvaiheen pois jättäminen säästää aikaa sekä yksinkertaistaa koko analysointi prosessia. Huonoina puolina kiinteissä näytteissä ovat, tarvittavan pienen määrän syöttäminen (muutama mg) sekä näytteen homogeenisuuden varmistaminen, joka voi johtaa huonoon mittaus tarkkuuteen.

5. Geokemiallisen aineiston tilastollinen käsittely

Perinteisesti alueellista geokemiallista dataa on analysoitu tilastollisesti olettaen, että se noudattaa klassista normaalijakaumaa (Gaussin jakauma) tai logaritmistä normaalijaukaumaa (esim. Ahrens, 1953; Reimann & Filzmoser, 2015). Esimerkiksi Reimann & Filzmoser (2000) ja Reimann ym. (2017) esittivät, että geokemiallinen data ei noudata normaalijakaumaa tai logaritmista normaalijakaumaa. He lisäävät, että jakauma on monesti vinoutunut ja saattaa sisältää paljon poikkeavia havaintoja (outliers) sekä sen alkuperä on useimmiten peräisin useammasta kuin yhdestä prosessista. He lisäävät, että tämän oletuksen johdosta monen tutkimuksen tuloksista tulee usein virheellisiä.

Reimann & Filzmoser (2000) toteavat, että ensimmäinen tehtävä geokemiallisen datan analysoinnissa on suorittaa graafista tutkimusta muuttujien väliselle yhteydelle. Näitä keinoja ovat esimerkiksi yksiulotteisten sirontakuvioiden (scatter diagram) sekä histogrammien tarkastelu. Sirontakuvioiden avulla voidaan määrittää esimerkiksi mahdollisen yhteyden suunta, voimakkuus ja muoto (Nummenmaa ym., 2014). Nämä keinot ovatkin usein paljon tehokkaampia keinoja ymmärtää geokemiallista dataa kuin monimutkaisemmat tilastolliset metodit (Vistelius, 1960; Reimann & Filzmoser, 2000.) Jos sirontakuvioissa on nähtävissä selvää säännönmukaisuutta, seuraava vaihe on tutkia yhteyden voimakkuutta numeerisesti korrelaatiokertoimia käyttämällä. Yleisimmät käytetyt korrelaatiomenetelmät ovat Pearsonin, Spearmannin ja Kendallin korrelaatiot. Tässä tutkimuksessa keskitytään juurikin sirontakuvioiden, ruutu ja kuvaajiin sekä korrelaatioiden havainnointiin.

5.1 Korrelaatio

Korrelaatioita voidaan tutkia laskemalla muuttujien välisiä korrelaatiokertoimia. Kertoimella voidaan mitata muuttujien välisen yhteyden voimakkuutta. Korrelaatiokerrointa määritettäessä on otettava huomioon muuttujien mitta-asteikko. Suosituimmat korrelaatiokertoimet ovat Pearsonin, Spearmannin ja Kendallin järjestyskorrelaatiokertoimet.

Pearsonin tulomomenttikorrelaatiokerroin on yleisimmin käytetty menetelmä. Se on parametrinen korrelaatiokerroin, jonka laskeminen edellyttää, että mitattavat muuttujat

ovat vähintään välimatka-asteikolla. Korrelaatiokerroin on standardoitu estimaatti muuttujien välisestä yhteydestä. Toisin sanoen se tarkoittaa, että alkuperäisen muuttujien suuruusluokasta tai hajonnoista riippumatta muuttujaparien välinen korrelaatio on aina luku väliltä -1 ja 1. Positiivinen korrelaatiokerroin tarkoittaa, että toisen muuttujan arvot kasvat samalla kuin toisenkin muuttujan arvot. Negatiivisessa korrelaatiokertoimessa toisen muuttujan arvot pienenevät kuin toisen muuttujan arvot kasvavat. Jos korrelaatiokertoimen arvo on nolla se tarkoittaa, että muuttujien välillä ei ole havaittavissa lineaarista yhteyttä. Mitä lähempänä itseisarvo on siis lukua 1 sitä voimakkaampi muuttujien välinen lineaarinen yhteys on. (Nummenmaa ym., 2014.)

Korrelaatiokertoimet voivat olla herkkiä poikkeaville arvoille ja näin ollen voivat vääristää tulosta merkittävästi. Pearsonin korrelaatiokerron olettaa tulosten olevan lineaarisia ja noudattavan normaalijakaumaa. Tämän vuoksi Pearsonin korrelaatiokertoimien käyttäminen geokemiallisen datan analysoinnissa ei ole suotavaa. Reimann ja Filzmoserin (2008) mukaan Pearsonin korrelaatiokerrointa ei voida käyttää menestyksekkäästi geokemiallisen datan tilastollisessa analyysissä.

Spearmanin (1904) järjestyskorrelaatiokerroin on ei-parametrinen mittaustapa muuttujien välillä. Sen käyttäminen ei vaadi muuttujien lineaarista suhdetta tai normaalijakautuneisuutta. Spearmanin korrelaatio vaatii kuitenkin muuttujien monotonisen (tasaisen) kasvamisen tai vähenemisen. Monotonisen yhteyden etsiminen on paljon yleisempää ja vähemmän rajoittavaa kuin lineaarisen yhteyden. Spearmanin korrelaatiokertoimella on monia samoja ominaisuuksia kuin Pearsonin korrelaatiokertoimella esim. yhteyden voimakkuuden määritteleminen lukujen -1 ja 1 välille. Yksinkertaisesti ilmaistuna, Spearmanin korrelaatiokerroin muuttaa tutkittavat muuttujat järjestysluvuiksi, jonka jälkeen siitä lasketaan Pearsonin tulomomenttikerroin. Spearmanin korrelaatiokerroin ei ota siis huomioon itse tutkimusarvoja. Tämän seurauksena poikkeavat arvot eivät vaikuta tulokseen niin paljon kuin esimerkiksi Pearsonin korrelaatiossa, joten tulokset ovat realistisempia. Tämä ei tietenkään tarkoita, että Spearmanin korrelaatiokerroin olisi immuuni poikkeaville arvoille, mutta sen ”joustamisvara” on paljon parempi kuin esimerkiksi Pearsonin metodissa. Sen etuna on myös, että tuloksia ei tarvitse muuttaa millään tavalla esimerkiksi logartimiseksi normaalijaukauman saamiseksi, koska se ei muuta tulosten järjestystä. (Reimann ym., 2008.)

Kendallin (1938) järjestyskorrelaatiokerroin on hyvin samantapainen menetelmä kuin Spearmanin korrelaatiokerroin. Sekin mittaa monotonisesti laskevia tai nousevia kahden muuttujan välistä suhdetta järjestysasteikolla. Siinä lasketaan saman ja vastakkaissuuntaisten parien erotus jaettuna X- ja Y-muuttujien ei sidottujen parien lukumäärien geometrisella keskiarvolla. Tämäkin metodi, Spearmanin menetelmän tapaan on tehokas poikkeavia arvoja tarkastellessa ja se on riippumaton itse datan tuloksista. Kendallin korrelaatioita ei ole helppoa tai käytännöllistä esittää graafisesti, koska se vaatisi suoran piirtämistä molempien vertailtavien muuttujien välille, jotta gradientti voisia tarkastella. (Reimann ym., 2008.)

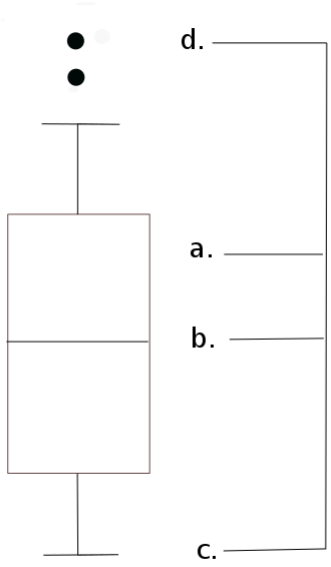
5.2 Sirontakuviot (scatter diagrams)

Yksi tärkeimmistä geokemiallisen datan tulkinta menetelmiä graafisesti ovat sirontakuviot eli hajontakuviot, joiden avulla voidaan tutkia ja havainnoida kahden eri muuttujan (x ja y) välistä riippuvuutta. Sirontakuviossa yksi piste edustaa aina yhtä tilastoyksikköä. Pisteen sijainti edustaa x-akselilla tilastoyksikön saamaa arvoa x-muuttujalla ja samoin y-akselilla oleva piste edustaa sen arvoa y-muuttujalla. Näin voidaan arvioida, onko x- ja y-muuttujien välillä jonkinlaista riippuvuutta eli toisin sanoen muuttuvatko x-muuttujien arvot systemaattisesti y-muuttujien kasvaessa tai pienentyessä. Mitä selkeämmin tilastoyksiköiden pisteet asettuvat jollekin suoralle, sitä vahvempi lineaarinen yhteys x- ja y-muuttujilla on toisiinsa. Sirontakuviosta on myös heti nähtävillä poikkeavien arvojen vaikutus tulokseen. Siitä voidaan havaita myös nopeasti mahdollisen yhteyden muoto, suunta ja voimakkuus. Havaintojen sijoittuessa jollekin muulle kuin suoralle, kuten esimerkiksi parabeelille, on kyseessä epälineaarinen yhteys. (Nummenmaa ym., 2014.)

5.3 Ruutu- ja janakuvaajat

Ruutu- ja janakuvaajat eli box-plotit ovat yksi hyödyllisimmistä tilastollisista menetelmistä esittää tutkittavan datan jakautuminen. Niiden avulla saadaan nopeasti visuaalinen kuvan aineistosta. Box-plotit koostuvat laatikosta, joka käsittää 50 % datan arvoista (Kuva 7a). Laatikon alaraja on 25 % arvo ja ylärajan 75 %. Laatikon keskellä esitetään mediaaniarvo viivalla (Kuva 7b). Laatikon läpi kulkeva ns. viiksi tai jana kuvaa

kaikkien arvojen vaihteluvälin (Kuva 7c). Yläpäässä esiintyy suurin arvo ja alapäässä pienin arvo. Viiksen yläpään ja laatikon yläreunan välille jää 25 % arvoista sekä viiksen alapään ja laatikon alareunan välille pienimmät 25 % arvoista. Lopuksi Box-plotin viiksen yläpuolella sijoittuvat poikkeavat arvo eli outlierit (Kuva 7d). (Tukey, 1977; Reimann ym., 2008.)



Kuva 7. Ruutu- ja janakuvaajan eli box-plot-diagrammin selite.

6. Tutkimusmenetelmät

Tuloksissa alkuperäiset, emissiokvantometrillä analysoidut näytteet on nimetty ”linjamoreeninäyte”. Linjamoreenin uusinta-analyyseistä käytetään nimitystä uusinta-analyysi. Uusinta-analyysi suoritettiin ICP-OES-, ICP-MS- ja GFAAS-menetelmillä. Analysoitavien näytteiden määrä oli 97 kappaletta. Analyyseistä pystyttiin vertailemaan 16 eri alkuainetta. Alkuaineet ovat Fe, Al, Cr, Cu, Co, Mn, K, Ca, Ag, Ni, Ti, Zn, Pb, Na, V ja Mg. Jokaisesta alkuaineesta laskettiin tilastolliset perusarvot (maksimi, minimi, keskiarvo, mediaani, summa ja näytteiden lukumäärä) käyttäen Microsoft Office Excel-taulukkolaskentaohjelmaa. Samalla ohjelmalla piirrettiin ruutu ja jana kuvaaja diagrammit. Pearsonin, Kendallin ja Spearmanin korrelaatiokertoimien laskettiin Xlstat-ohjelmalla, joka on asennettava tilastollinen lisäosa Exceliin.

Ennen tulosten merkitsemistä tein alustavan karsinnan eri alkuaineille graafista tarkkailua varten. Valitsin visuaalisia ja graafisia anomaliakarttoja varten kuusi alkuainetta

parhaimpien korrelaatioiden ja anomaliakarttoihin syntyneiden samankaltaisten trendien mukaan. Nämä alkuaineet olivat kolme ns. perusalkuainetta Ca, K ja Fe sekä kolme perusmetallia Cr, Cu ja Ni. Kaksi alkuainetta, Al ja V valittiin niiden heikomman korrelaation vuoksi. Näiden avulla voidaan verrata ja arvioida paremmin korreloivien alkuaineiden luotettavuutta verrattuna anomaalisiin karttoihin.

Anomaliakartat luotiin IoGas-ohjelmalla, jonka jälkeen niihin lisättiin analyysipisteet, koordinaatisto ja mittakaava Qgis-paikkatieto-ohjelmassa. Kuvat viimeisteltiin ja aseteltiin Incscape-ohjelmassa. Mainittavana tekijänä todettakoon, että IogAs generoi anomaliakartat sen omien standardiarvojen mukaisesti. Kartoissa on näkyvissä selkeästi suurimmat anomaaliset pitoisuudet, joten vanhoja ja uusinta-analyysejä oli helppo vertailla keskenään. Jokaisella alkuainesivulla on myös nähtävissä XY-diagrammi sekä vertailudiagrammi analyysipisteiden alkuainepitoisuuksista.

Tutkimuksessani vertailen myös alueelta otettuja HP- näytteitä, jotka analysoitiin pääosin ICP-OES laitteella. Tutkimusalueen HP-näytteet on koostettu vanhoista linjamoreeninäytteistä ja ne on analysoitu uudestaan ICP-OES ja GFAAS-menetelmillä. Alueen HP-näytteiden vertailu tutkimuksessani tapahtuu vain visuaalisesti vanhojen ja uudelleen analysoitujen näytteiden välillä. HP-näytteiden avulla voidaan kuitenkin tarkastella vanhojen ja uudelleen analysoitujen näytteiden luotettavuutta sekä vastaavuuksia visuaalisesti.

7. Tulokset

7.1 Kalsium (Ca)

Kalsiumin määrä linjamoreeninäytteissä oli noin 10-kertainen keskiarvoltaan verrattuna uusinta-analyysissä saatuihin tuloksiin (Taulukko 2). Tämä johtuu joko siitä, että kalsiumia esiintyy joissain mineraaleissa, jotka eivät liukene täysin uusinta-analyyseissa käytettyyn kuningasvesiliuokseen tai EKV-analyysitulosten suuresta hajonnasta eli epäluotettavuudesta. Korkeimmillaan linjamoreeninäytteissä Ca pitoisuus oli hiukan yli 4 % ja uusinta-analyysissä lähellä 1 % (Taulukko 2).

Spearmanin korrelaatiokerroin analyysitulosten välillä oli 0,532 (Taulukko 4), joka on kohtalaisen korkea verrattuna muihin alkuaineisiin osoittaen, että ainestoilla on lievä

positiivinen korrelaatio. Myös XY-diagrammissa (Kuva 10d) on havaittavissa lievää lineaarisuutta sekä vertailudiagrammissa on nähtävissä osin samat anomaliset piikit.

Anomaliakartoissa (Kuvat 10a ja 10b) molemmissa analyysissä on näkyvissä selkeästi tutkimusalueen kaakkoisosassa voimakkaampi anomaalinen kohde. Anomalia johtunee gabro-pitoisesta Akanvaaran kerrosintruusiosta. Linjamoreenikartassa (Kuva 10b) ei ole kuitenkaan nähtävissä yhtä vahvaa pitoisuuspiikkiä kuin uusinta-analyysikartan (kuva 10a) lounaisosassa, joka kuvastanee kallioperän grafiitti- ja sulfidipitoista paraliusketta. Linjamoreenikartassa (Kuva 10a) suurin anomaalinen piikki sijoittuu hieman pohjoisemmaksi. Sama anomalia on nähtävissä myös alueellisessa moreenigeokemian kartassa (Kuva 10c), mutta ei niin selkeänä.

7.2 Kalium (K)

Kaliumin pitoisuudet olivat kuten kalsiumilla noin kymmenen kertaa suuremmat linjamoreenianalyysissä verrattuna uusinta-analyysituloksiin (Taulukko 2). Tähän vaikuttanee maasälpien heikko liukenevuus kuningasvesiliuokseen. Korkein pitoisuus linjamoreeninäytteessä oli jopa 10 % kun uusinta-analyysissä se oli vain 2 %. Korrelaatiokerroin (Spearman) oli 0,416 (Taulukko 4), joka on kohtalaisen heikko, mutta indikoi pientä positiivista korrelaatiota. XY-diagrammissa (Kuva 11d) lineaarisuus on heikkoa, mutta vertailudiagrammissa (Kuva 11e) anomaaliset piikit osuvat osin kohdilleen samoissa pisteissä.

Kaikissa anomaliakartoissa (Kuvat 11a, 11b ja 11c) on näkyvissä voimakkaat anomaaliset trendit tutkimusalueen keski- ja kaakkoisosassa, joka viitannee alueella esiintyvään basalttiseen andesiittiin ja arkoosikvartsiittiin. Kaliumin anomaaliset kartat ovat hyvin samankaltaisia uusinta-analyysin sekä HP-kartan kanssa, mutta myös linjamoreenikartta näyttää suurimmaksi osaksi samat huippupitoisuudet. Myös alueen eteläosan komatiittijakson muodostama piikki on näkyvissä kaikissa kartoissa samalla paikalla.

7.3 Rauta (Fe)

Raudan EKV-analyysipitoisuudet olivat noin neljä kertaa korkeampia kuin uusinta-analyysissä saaduilla tuloksilla (Taulukko 2). Keskiarvo linjamoreeninäytteessä oli 8,3 ja uusinta-analyysissa 2,6 %. Linjamoreeninäytteen keskihajonta oli 3,19 kun taas uusinta-analyysissä 0,98, joka kertoo linjamoreenin näytteenoton epätarkkuudesta verrattuna uusinta-analyysiin. Maksimipitoisuus EKV-analyysissä oli 18,4 % ja uusinta-analyysissä 6,63 %. Tarkasteltaessa vertailudiagrammia (Kuva 12e) molemmat korkeat pitoisuudet ovat nähtävissä hyvin kohonneina piikkeinä samalla näytepisteellä. XY- diagrammissa on nähtävissä lievää lineaarisuutta. Korrelaatiokerroin Spearmanin mukaan on tosin vain 0,346, joka ei viittaa merkittävään positiiviseen korrelaatioon (Taulukko 4).

Sen sijaan anomaliakartoissa (Kuva 12a, 12b ja 12c) on havaittavissa selkeät korkeat anomaaliset trendit tutkimusalueen eteläosissa kaikilla menetelmillä. Alueen korkeat rautapitoisuudet selittynevät alueen kallioperässä olevilla ferro- ja magneetti-gabroilla, emäksisellä vulkaniitilla ja komatiittivyöhykkeellä. Kaikki kolme anomaliakarttaa ovat kaiken kaikkiaan hyvin yhteneväisiä monelta osa-alueelta, joka tukee EKV-analyysin anomaliakartan luotettavuutta.

7.4 Kromi (Cr)

Kromin pitoisuudet alkuperäisessä EKV-analyysissä ovat noin nelinkertaisia (561 ppm) verrattuna uusinta-analyysin 149 ppm (Taulukko 3). Keskihajonta on myös selvästi suurempi EKV-analyysissä (531 ppm) verrattuna uusinta-analyysin, jossa keskihajonta oli 174 ppm. Analyysien maksimipitoisuus alkuperäisessä linjamoreenissa oli 3990 ppm ja uusinta-analyysissä 1240 ppm.

Kromin korrelaatiotuloksella 0,623 (Spearmanin korrelaatiokertoimen mukaan) oli keskinkertaista parempi (Taulukko 4). Pearsonin korrelaatiokerroin nousi jopa 0,888. Lukemien positiivisuutta tukevat anomaliakartat (Kuva 13a, 13b ja 13c), jotka ovat hyvin samankaltaiset anomaalisten trendin sijainnin suhteen. Etenkin tutkimusalueen eteläosassa näkyvä korkean anomalian alue heijastaa hyvin alla olevaa komatiittista ja grafiitti- sekä sulfidipitoista paraliuskeista kallioperää.

Kromin anomaalisten karttojen visuaalinen tarkastelu osoittaa lähes täydellisen yhtäläisyyden EKV-analyysin (Kuva 13a) ja uusinta-analyysin (Kuva 13b) välillä. Myös HP-kartta (Kuva 13c) tukee tätä havaintoa. Suuri anomaalinen alue karttojen eteläosassa voisi myös viitata tunnettuun kromiesiintymään Akanvaaran kerrosintruusiossa, joka sijaitsee huippuarvoista itäänpäin. Tämä on kuitenkin epätodennäköistä ottaen huomioon jäätikon kulkeutumissuunnan, joka alueella on luoteesta-kaakkoon.

Hyvää vertailukelpoisuutta analyysien välillä tukee kohtalaisen lineaarinen XY-diagrammi (Kuva 13d) sekä hyvin toisiaan mukaileva vertailudiagrammi. Näiden havaintojen perusteella kromin kaksi eri analyysitulosta ovat erittäin vertailukelpoisia toistensa kanssa.

7.5 Kupari (Cu)

Kuparin analyysipitoisuudet alkuperäisissä linjamoreeninäytteissä noudattivat aikaisempaa trendiä eli ne olivat korkeammat kuin uusinta-analyysin tulokset, mutta tällä kertaa arvot eivät olleet yhtä korkeita kuin aiemmissa tarkastelluissa alkuaineissa (Taulukko 3). EKV-analyysin keskiarvo oli 84,0 ppm verrattuna uusinta-analyysin 39,3 ppm. Myös keskihajonta sekä maksimi olivat noin puolet korkeampia EKV-analyysissä. Spearmanin korrelaatiokerroin oli 0,898, joka oli koko aineiston paras (Taulukko 4). XY-diagrammissa (Kuva 14d) on nähtävissä vahvaa lineaarisuutta. Myös pitoisuusvertailudiagrammin (Kuva 12e) anomaaliset piikit osuvat hyvin päällekkäin toistensa kanssa.

Anomaliakartoissa (Kuva 14a ja 14b) EKV-analyysin ja uusinta-analyysin anomaaliset kohdat ovat lähes identtiset. Kartoissa on havaittavissa esimerkiksi tutkimusalueen komatiittijakso alueen eteläosassa sekä kaakkoisosan Akanvaaran kerrosintruusio. Samoin kuin kromilla myös kuparin EKV- ja uusinta-analyysi ovat melkein identtiset. Myös HP-kartan (Kuva 14a) kohonneet pitoisuudet osuvat koordinaateiltaan samoille alueille kahden muun kartan kanssa. Suurimmat pitoisuudet osuvat komatiittisen ja grafiitti- ja sulfidipitoisen liuskealueen kontaktiin. Kaiken kaikkiaan kuparin kohdalla kahden ainestoin vertailu on erittäin vertailukelpoinen ja näyttää vahvaa korrelaatioita EKV-analyysin ja uusinta-analyysin kesken.

7.6 Nikkeli (Ni)

Nikkelin EKV-analyysin keskiarvo oli 220 ppm verrattuna uusinta-analyysin 61 ppm tulokseen (Taulukko 3). Maksimitulos oli myös selkeästi korkeampi linjamoreenianalyysissä tuloksella 2310 ppm verrattuna uusinnan 520 ppm. Korrelaatiokerroin Spearmanin mukaan oli 0,646, joka indikoi kohtalaisen vahvaa positiivista korrelaatiota (Taulukko 4). Tätä tukevat myös Pearsonin korrelaatiokerroin lukemalla 0,975. Kendallin korrelaatiokerroin on tosin vain 0,491. XY- ja pitoisuusvertailudiagrammit tukevat vahvaa tilastollista korrelaatiota vahvalla lineaarisuudella sekä vastaavilla pitoisuus piikeillä (Kuva 15d ja 15e).

Anomaliakartoissa (Kuva 15a, 15b ja 15c) on huomattavissa samankaltaiset kohonneet anomaliapiikit samoilla koordinaateilla tutkimusalueen eteläosissa, mitkä viittaavat jälleen todennäköisesti kallioperästä lähtöisin olevaan komatiittien ja grafiitti- ja sulfidirikkaiden liuskeiden kontaktiin. Anomaliakartat (15a ja 15b) ovat myöskin yleisesti visuaalisesti todella samankaltaisia. Näitä tuloksia tukee myös HP-kartta (Kuva 15c). Näiden havaintojen ja tulosten perusteella kahden eri aineiston tulokset ovat erittäin hyvin korreloivia.

7.7 Alumiini (Al)

Alumiinipitoisuudet EKV-analyyseissä olivat keskiarvoltaan liki kymmenkertaiset lukemalla 9,97 % verrattuna uusinta-analyysin 1,34 % (Taulukko 2). Myös keskihajonta oli noin neljä kertaa suurempi lukemilla 2,05 % verrattuna uusinnan 0,51 %. Maksimi lukema EKV-analyysissä oli 15,7 %, uusinta-analyysin ollessa vain 3,32 %. Alumiinin korrelaatiokerroin 0,31 Spearmanin mukaan oli analyysin perusalkuainesta yksi heikompia (Taulukko 4). XY-diagrammi (Kuva 16d) on hajanainen vailla suoraa lineaarisuutta sekä vertailudiagrammissa ei ole nähtävissä samankaltaisia arvoja.

Tutkimusalueen pitoisuuskartoissa (Kuva 16a, 16b ja 16c) on nähtävissä epäjohdonmukaisia tuloksia. Esimerkiksi uusinta-analyysin (Kuva 14a) eteläiset huippuarvot eivät ole näkyvissä yhtä selkeästi EKV-analyysikuvassa (16b). HP-kartassa ne näkyvät selkeästi (Kuva 16c). Toisaalta linjamoreenikartta näyttää tutkimusalueen

pohjoisosassa olevan anomaalisen alueen, joka on myös nähtävissä uusinta-analyysin kuvassa. Anomaliakartat ovat täten hieman ristiriitaiset, mikä voi johtua EKV-analyysien epätarkkuudesta.

7.8. Vanadiini (V)

Vanadiinin EKV-analyysin keskiarvopitoisuudet olivat huomattavasti korkeampia uusinta-analyysin verrattuna tuloksella 447 ppm, uusinnan 61 ppm arvoon (Taulukko 3). Toinen huomattava poikkeava tilastollinen perusmääre on EKV-analyysin keskihajonta, joka on monikertainen (123 ppm) verrattuna uusinnan 26 ppm lukemaan. Myös maksimi- ja minimipitoisuudet noudattavat samaa kaavaa edellisten kanssa.

Korrelaatiokertoimet vanadiinille olivat Spearmanin mukaan alhainen 0,154, joka oli yksi heikoimmista korrelaatioista perusmetallisen puolelta (Taulukko 4). XY-diagrammi sekä pitoisuusdiagrammi (Kuva 17d ja 17e) eivät myöskään osoita positiivisen korrelaation indikaatioita muuta kuin satunnaisesti. Huonoja korrelaatioita tukevat epäjohdonmukaiset anomaliakartat (Kuva 17a ja 17b), jotka tosin näyttävät saman anomaalisen piikin tutkimusalueen eteläosassa. Tämä kohta osuu jälleen kallioperä kartan mukaan komatiittijaksolle.

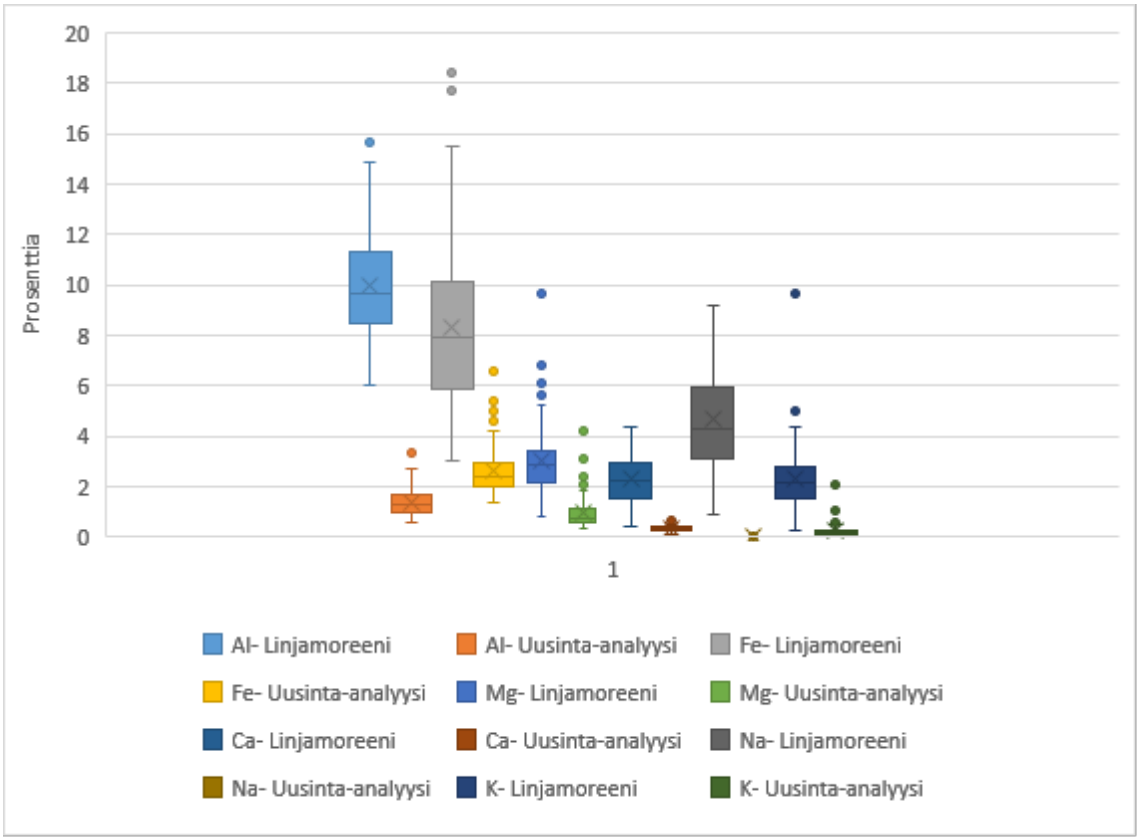
Vanadiinin osalta voidaankin todeta, ettei alkuperäisen EKV-analyysin ja uusinta-analyysin välillä ei ole kovinkaan merkittävää samankaltaisuutta tilastollisesti. Tosin visuaalisessa tulkinnassa anomaliakartoissa on paljon yhtäläisyyksiä.

Taulukko 2. Linjamoreeninäytteiden EKV- ja uusinta-analyysien tilastoja. (%)

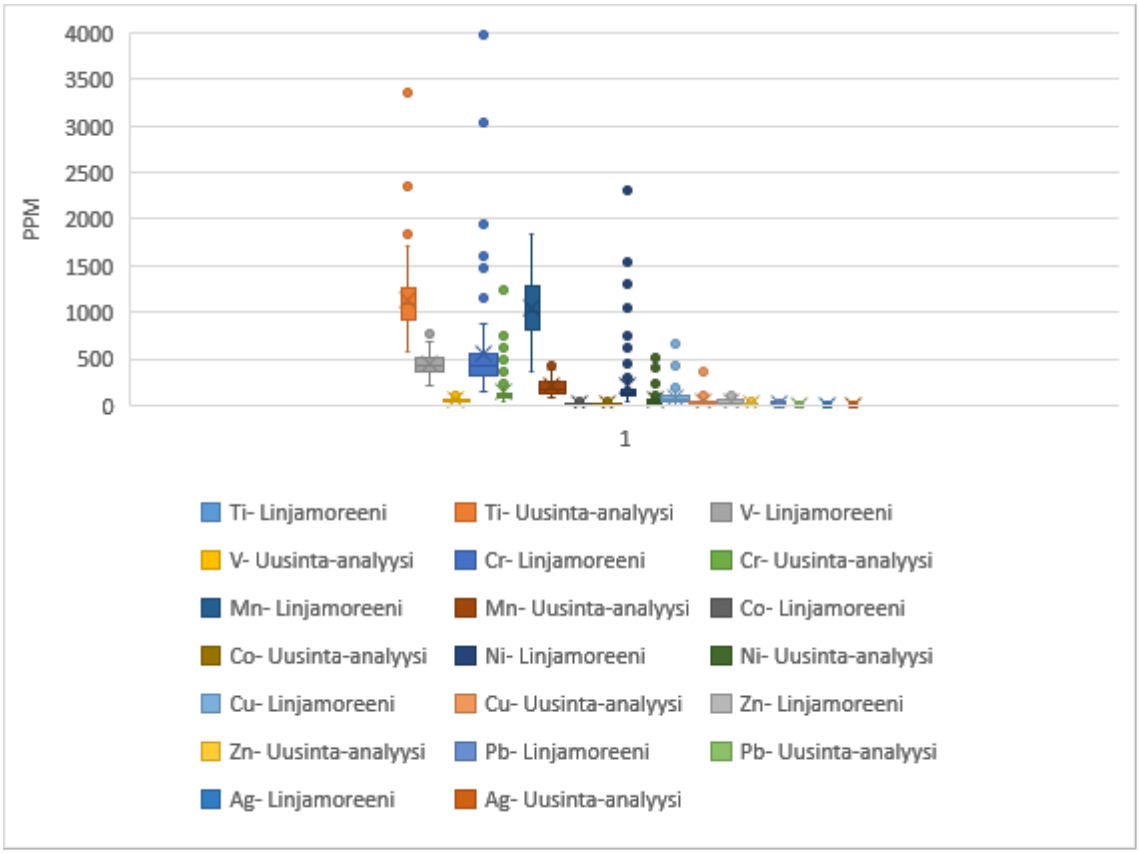
	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi	Lukumäärä
Al- Linjamoreeni	9.97	9.69	2.05	6	15.7	97
Al- Uusinta-analyysi	1.34	1.28	0.51	0.53	3.32	97
Fe- Linjamoreeni	8.3	7.94	3.19	3.05	18.4	97
Fe- Uusinta-analyysi	2.6	2.36	0.98	1.38	6.63	97
Mg- Linjamoreeni	2.98	2.88	1.27	0.8	9.67	97
Mg- Uusinta-analyysi	0.93	0.75	0.6	0.31	4.19	97
Ca- Linjamoreeni	2.27	2.24	1.02	0.416	4.34	97
Ca- Uusinta-analyysi	0.34	0.33	0.13	0.0929	0.877	97
Na- Linjamoreeni	4.66	4.29	1.87	0.924	9.21	97
Na- Uusinta-analyysi	0.029	0.0269	0.012	0.00946	0.102	97
K- Linjamoreeni	2.34	2.14	1.41	0.218	9.8	97
K- Uusinta-analyysi	0.24	0.177	0.25	0.0512	2.07	97

Taulukko 3. Linjamoreeninäytteiden EKV- sekä uusinta-analyysien tilastoja (ppm).

	Keskiarvo	Mediaani	Keskihajonta	Minimi	Maksimi	Lukumäärä
Ti- Linjamoreeni	*8361.44*	*8430*	*1817.31*	*4110*	*12000*	*97*
Ti- Uusinta-analyysi	*1135.39*	*1080*	*372.14*	*576*	*3370*	*97*
V- Linjamoreeni	*446.89*	*431*	*123.07*	*211*	*828*	*97*
V- Uusinta-analyysi	*63.39*	*55.2*	*26.2*	*30.8*	*173*	*97*
Cr- Linjamoreeni	*561.8*	*434*	*530.73*	*153*	*3990*	*97*
Cr- Uusinta-analyysi	*148.84*	*97.2*	*173.99*	*47.4*	*1240*	*97*
Mn- Linjamoreeni	*1033.69*	*988*	*330.49*	*364*	*1840*	*97*
Mn- Uusinta-analyysi	*201.61*	*176*	*89.68*	*87.6*	*494*	*97*
Ni- Linjamoreeni	*220.91*	*133*	*318.64*	*31.2*	*2310*	*97*
Ni- Uusinta-analyysi	*61.41*	*38.4*	*77.11*	*14.5*	*520*	*97*
Co- Linjamoreeni	*25.44*	*23.4*	*9.95*	*11.3*	*67.3*	*97*
Co- Uusinta-analyysi	*13.69*	*11.5*	*7.62*	*4.85*	*44*	*97*
Zn- Linjamoreeni	*38.77*	*22.4*	*29.23*	*0*	*136*	*97*
Zn- Uusinta-analyysi	*24.92*	*22.4*	*13.12*	*9.72*	*82.5*	*97*
Cu- Linjamoreeni	*84.00*	*59.10*	*88.07*	*4.61*	*670*	*97*
Cu- Uusinta-analyysi	*39.31*	*25*	*44.64*	*6.93*	*364*	*97*
V- Linjamoreeni	*446.89*	*431*	*123.07*	*211*	*828*	*97*
V- Uusinta-analyysi	*63.39*	*55.2*	*26.2*	*30.8*	*173*	*97*
Pb- Linjamoreeni	*26.22*	*26.7*	*6.62*	*9.34*	*47.8*	*97*
Pb- Uusinta-analyysi	*3.02*	*2.5*	*1.89*	*1.14*	*11.2*	*97*
Ag- Linjamoreeni	*0.86*	*0.83*	*0.17*	*0*	*1.39*	*97*
Ag- Uusinta-analyysi	*0.0052*	*0.005*	*0.0013*	*0.005*	*0.0142*	*97*



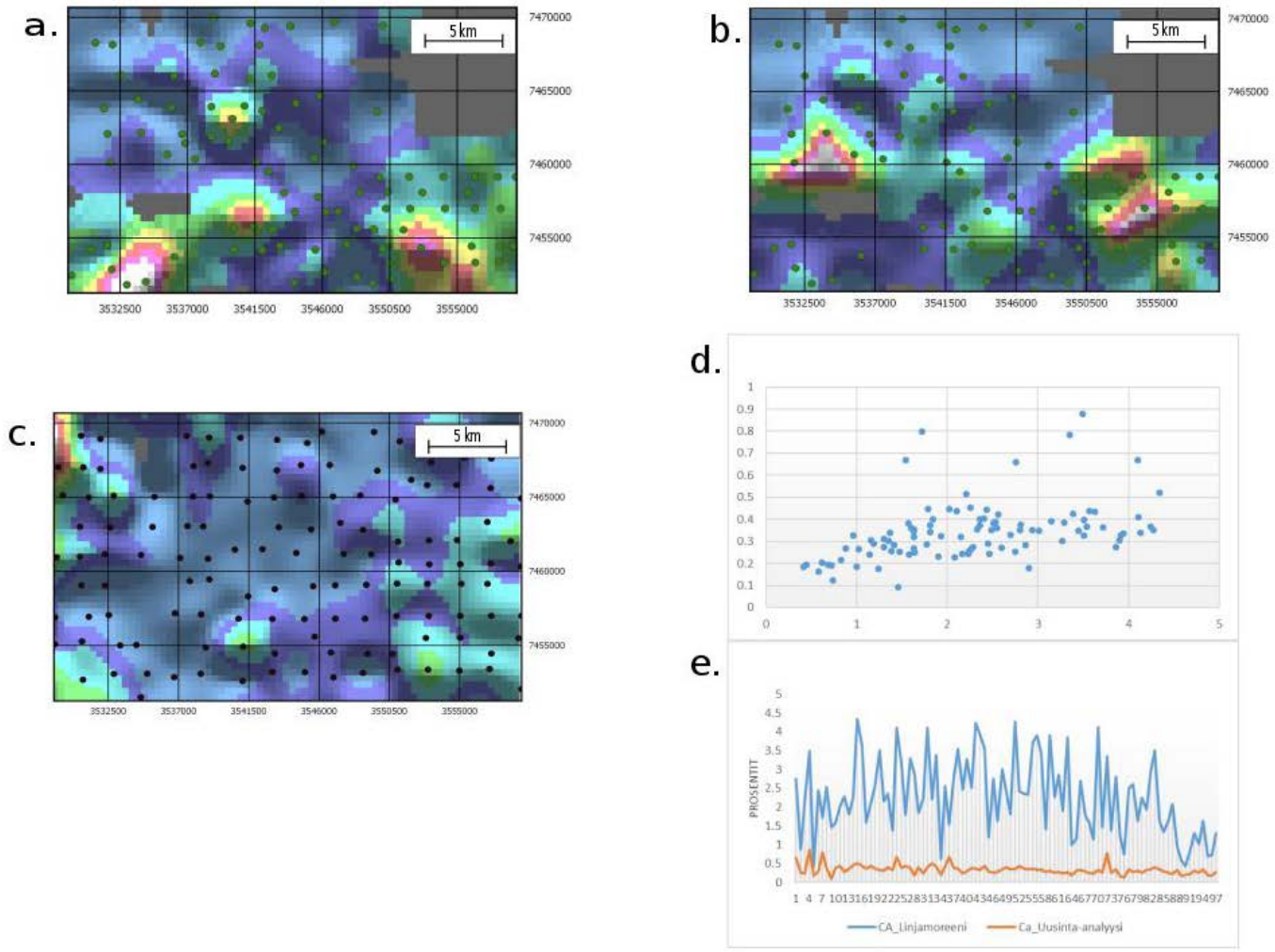
Kuva 8. Pääalkuaineiden ruutu- ja janakuvaajat prosentteina.



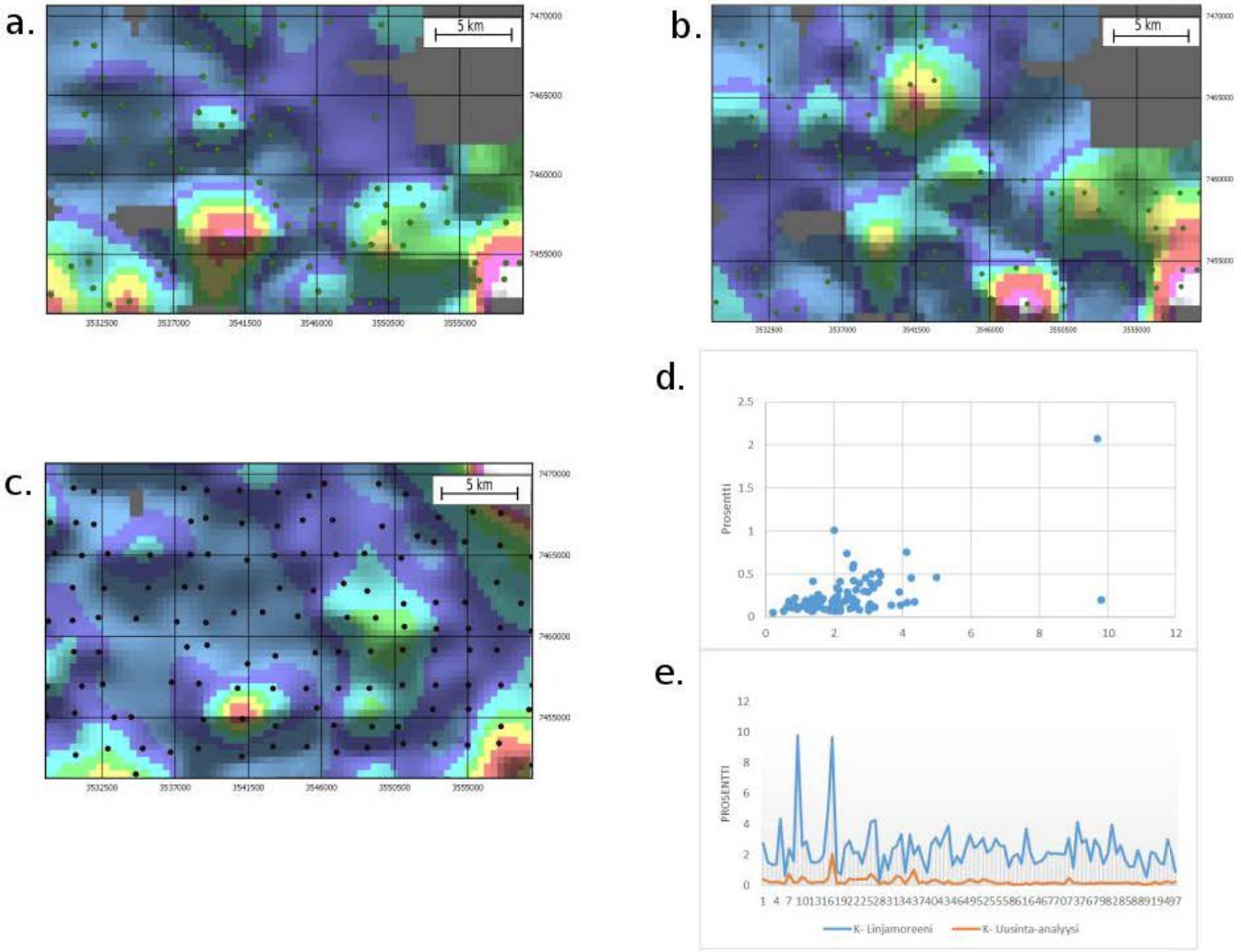
Kuva 9. Perusmetallien ruutu- ja janakuvaajat ppm. (Ti linjamoreeni jätetty pois muista selkeästi poikkeavien korkeiden pitoisuuksien vuoksi (k.a 8361 ppm)

Taulukko 4. Linjamoreeninäytteiden ja uusinta-analyysien korrelaatiokertoimet Pearsonin, Spearmanin ja Kendallin mukaan.

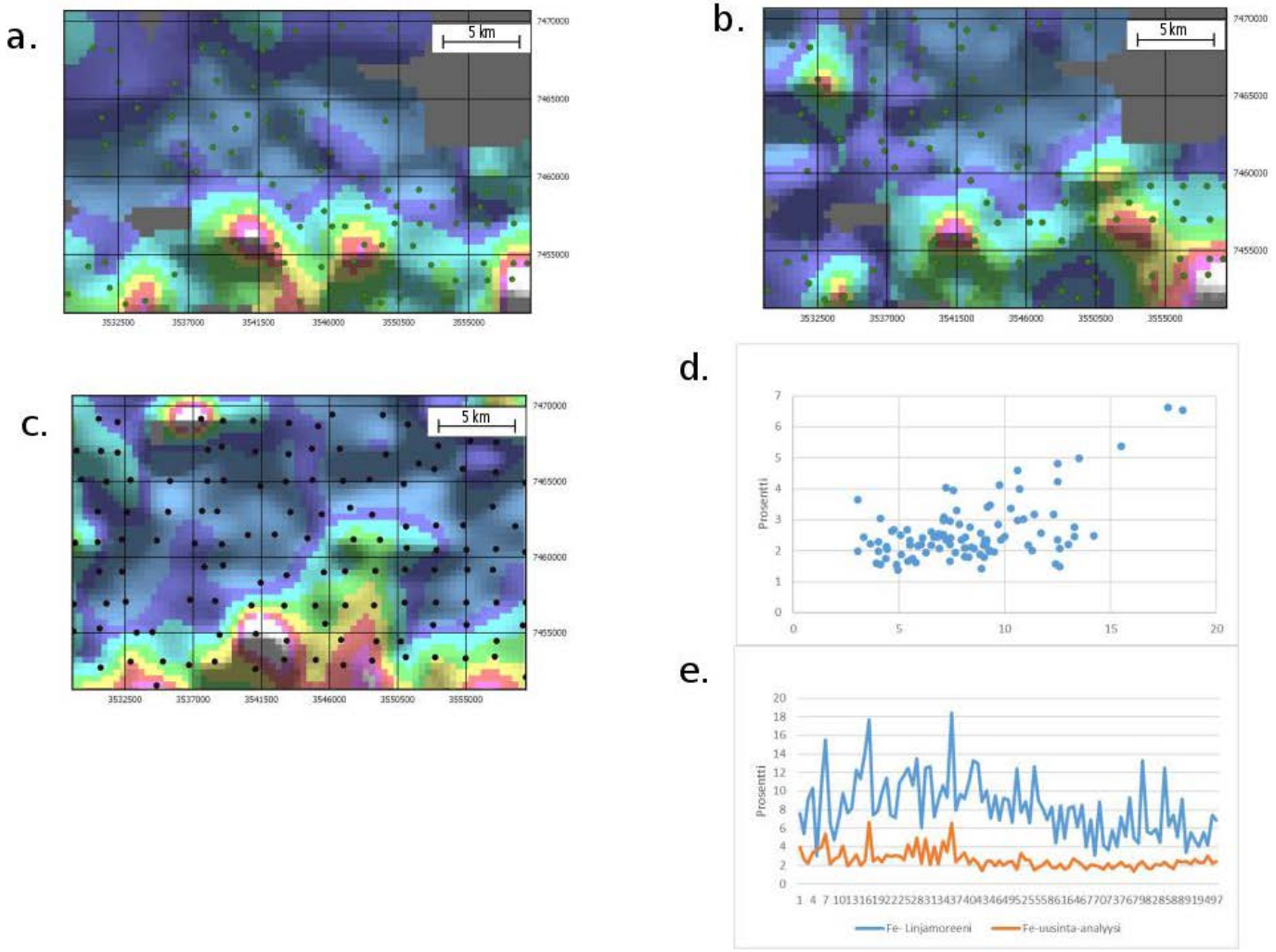
	Pearson	Spearman	Kendall
Fe	**0.542**	**0.346**	**0.249**
V	0.29	0.154	0.107
Cr	**0.888**	**0.623**	**0.457**
Mn	0.528	0.479	0.332
Co	0.710	0.593	0.422
Ni	**0.975**	**0.646**	**0.491**
Ti	0.181	0.149	0.096
Zn	**0.563**	**0.399**	**0.275**
Pb	0.357	0.238	0.163
Al	**0.288**	**0.31**	**0.209**
Ca	**0.433**	**0.532**	**0.368**
Cu	**0.935**	**0.898**	**0.727**
K	**0.559**	**0.416**	**0.294**
Na	0.196	0.359	0.251
Ag	0.034	0.1	0.081
Mg	0.651	0.204	0.136



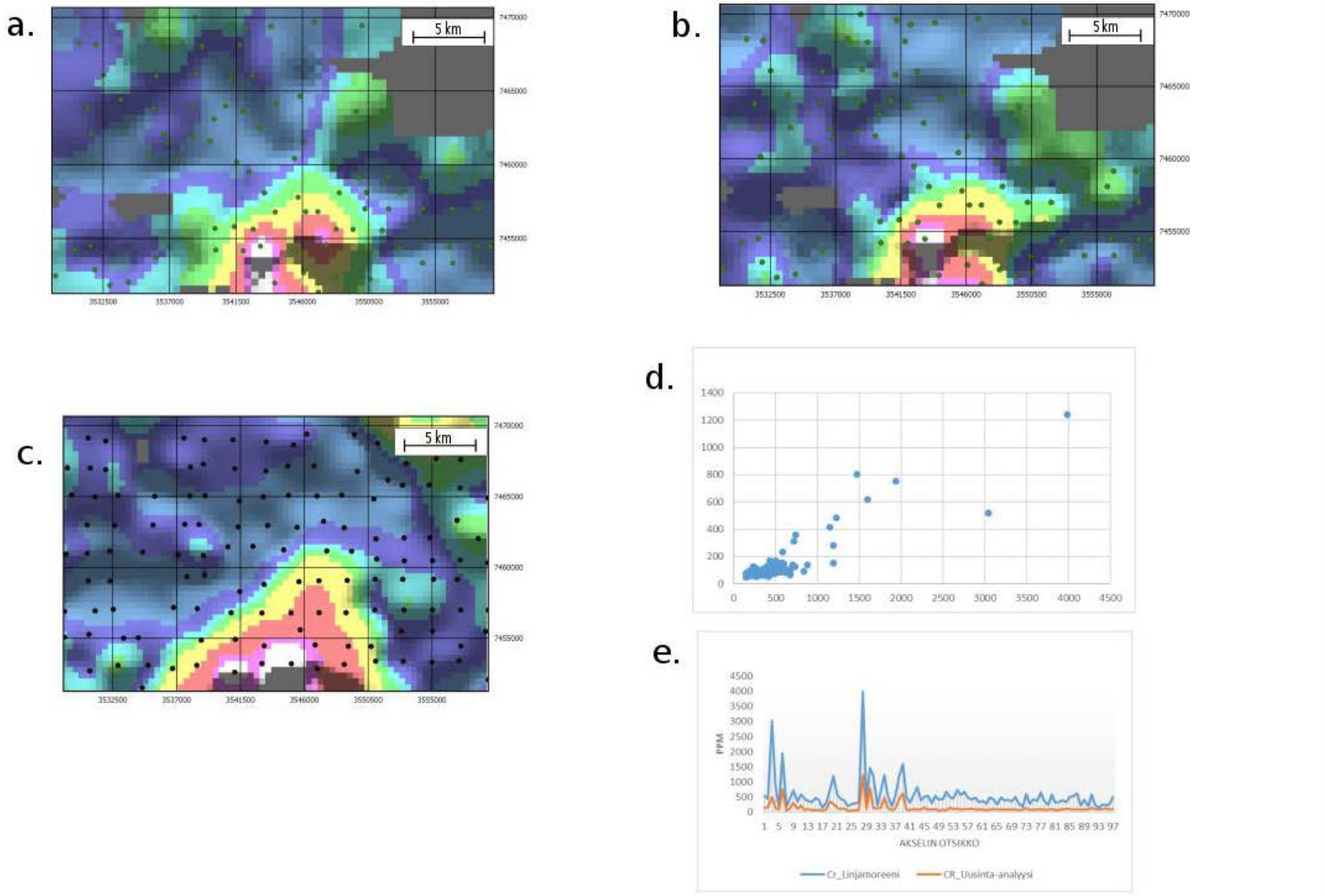
Kuva 10**.** Kalsiumin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



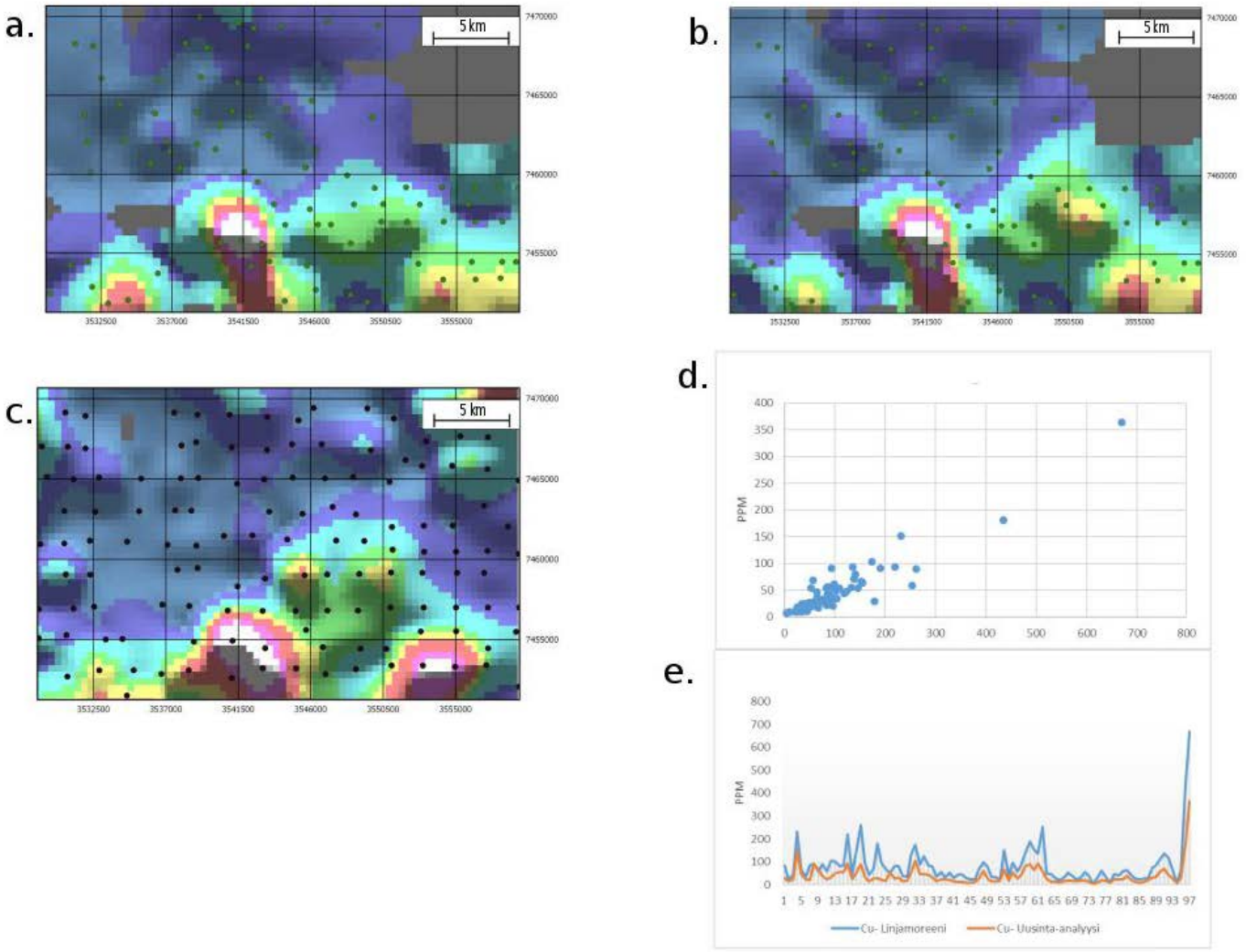
Kuva 11. Kaliumin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



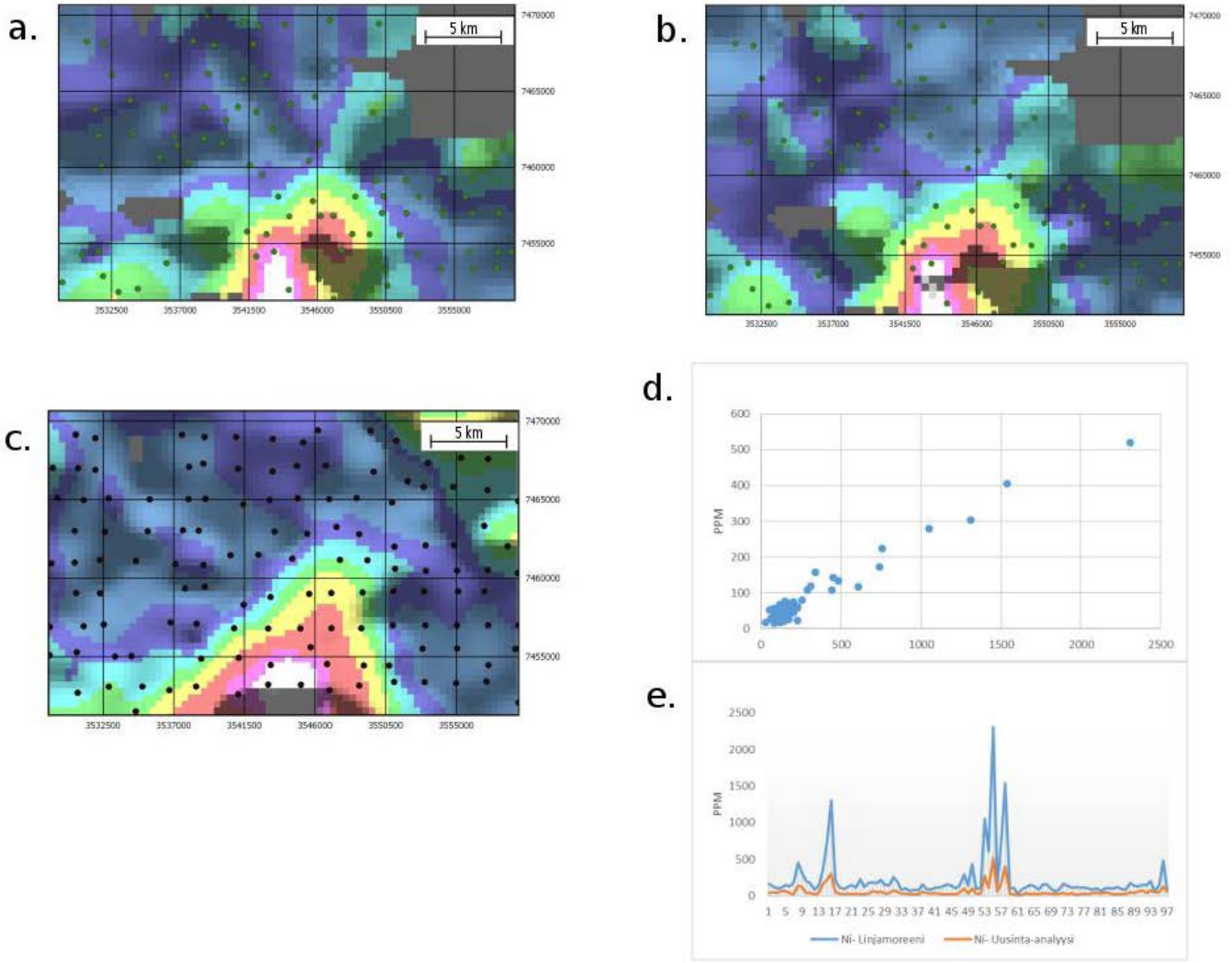
Kuva 12**.** Raudan pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



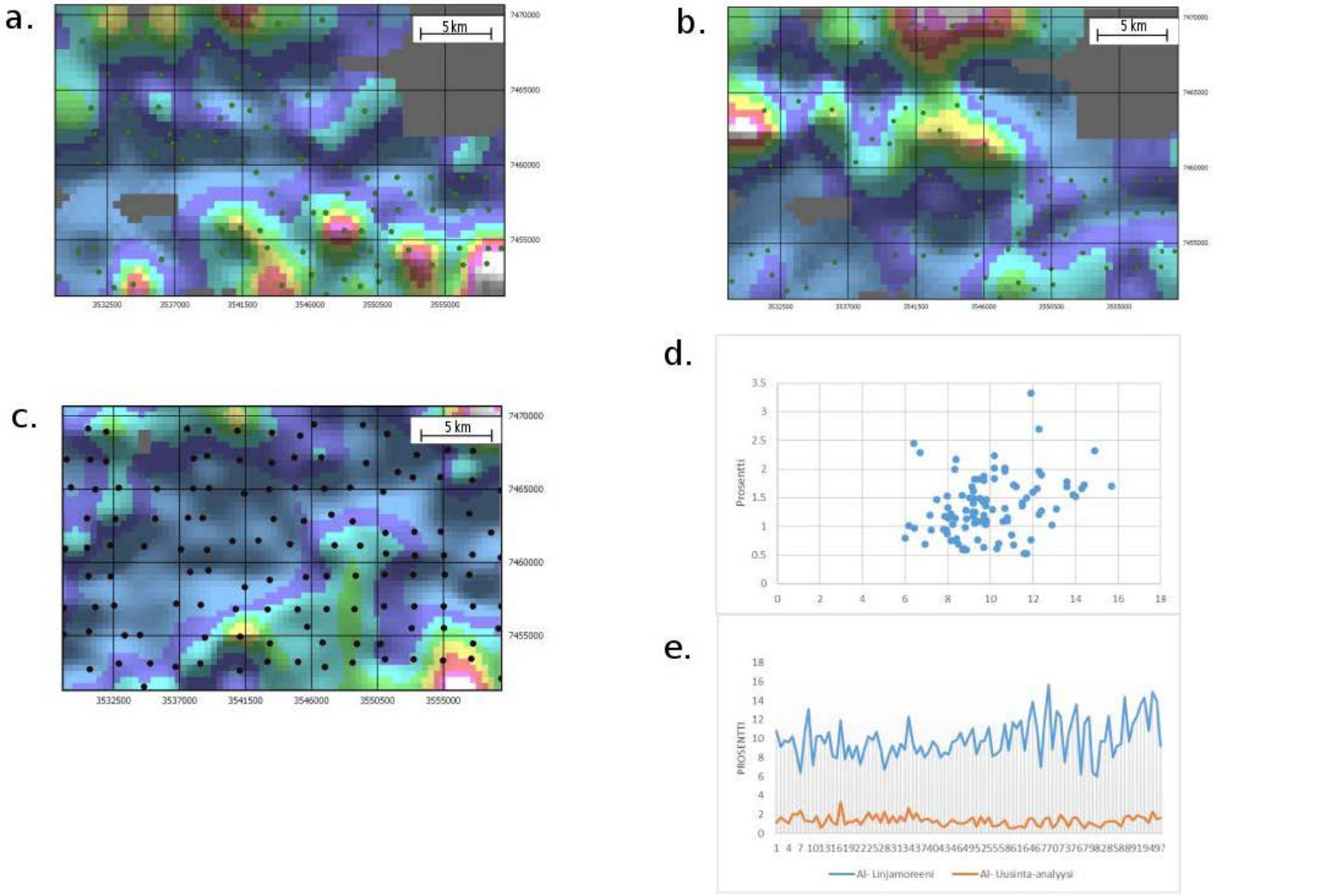
Kuva 13**.** Kromin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



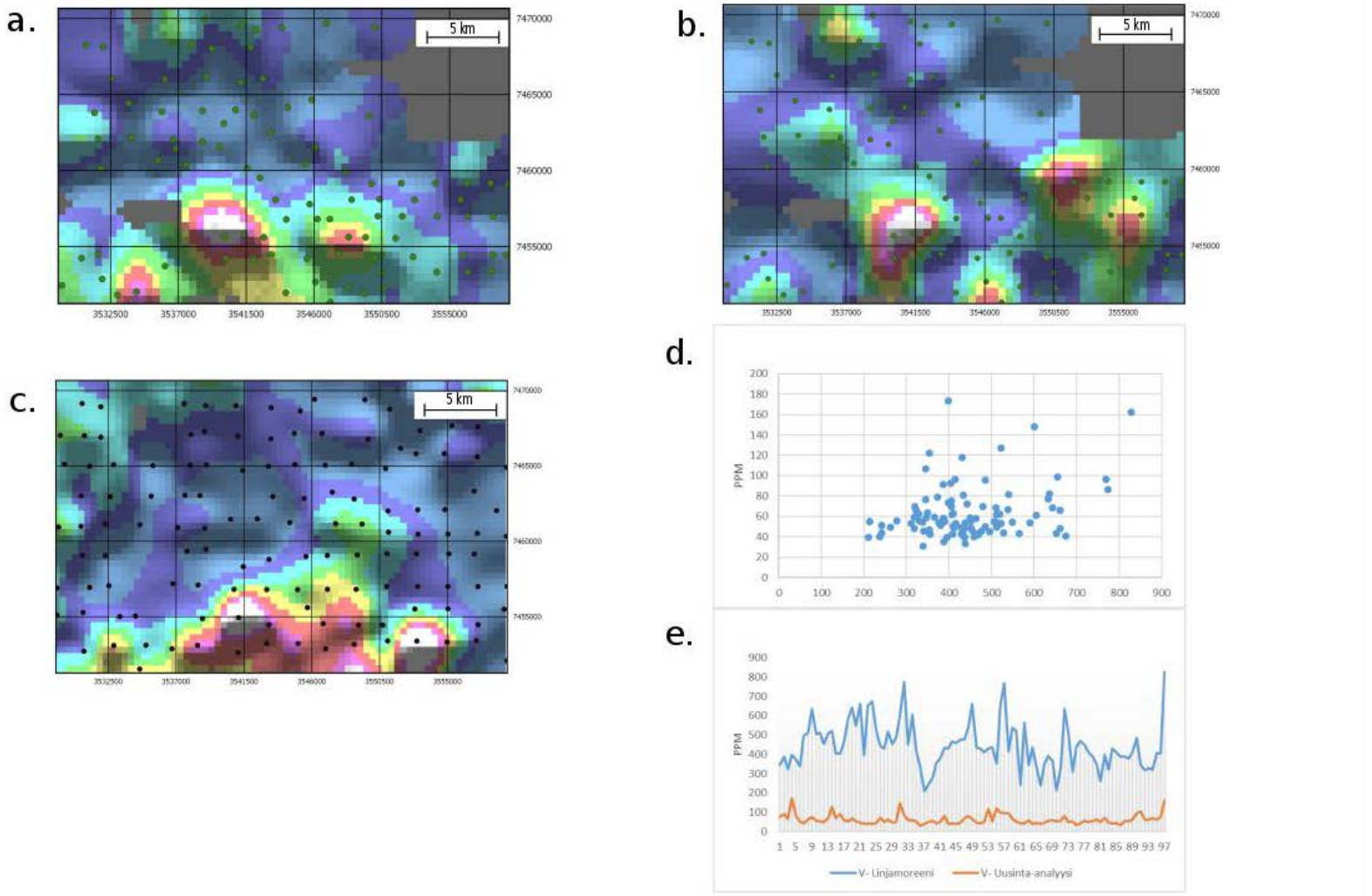
Kuva 14. Kuparin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



Kuva 15**.** Nikkelin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



Kuva 16**.** Alumiinin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.



Kuva 17**.** Vanadiinin pitoisuudet moreenissa Savukoski-Pelkosenniemen tutkimusalueella a) uusinta-analyysissä b) EKV-analyysissä ja c) harvapisteanalyysiaineistossa sekä EKV- ja uusinta-analyysien vastaavuus d) XY- ja e) vertailudiagrammeina. Kartat IoGas-ohjelma.

8. Pohdinta

Ensimmäinen yleinen huomio koko aineistosta oli vanhan linjamoreenianalyysin (EKV) moninkertaiset pitoisuudet verrattuna uusinta-analyysin (ICP-MS, ICP- OES ja GFAAS) arvoihin. Korkeimmat pitoisuuserot olivat pääalkuaineilla, mutta myös perusmetallien osalta linjamoreenianalyysin arvot olivat huomattavasti korkeampia. Tämä johtuu siitä, että uusinta-analyysissä käytettyyn kuningasveteen liukenee heikosti monet pääsilikaatit, kuten esimerkiksi kalimaasälpä, kvartsi ja Na-pitoinen plagioklaasi (Iisalo, 2008; Koljonen, 1992) Tätä huomioita tukee myös Iisalon (2008) tekemä raportti samankaltaisesta moreenigeokemiallisesta tutkimuksesta Tervo-Pielaveden alueella. Epätäydellisestä liukenemisesta johtuen myös korrelaatiot jäivät pääalkuaineilla rautaa lukuun ottamatta heikoiksi. Jatkossa tämä kannattaa huomioida uusinta-analyysimenetelmiä valitessa ja käyttää esimerkiksi XRF- ja/tai ns. neljän hapon menetelmiä totaalipitoisuuksien määrittämiseksi.

Ottaen huomioon seikan, että geokemiallinen data noudattaa harvoin normaalijakaumaa (Reimann & Filzmoser, 2000 ja Reimann ym, 2008), korrelaatiokertoimien tarkempi tarkastelu tutkimuksessani oli hyvä suorittaa Spearmanin ja Kendallin korrelaatiokertoimista. Tämä sen vuoksi, että Pearsonin korrelaatiokerroin on epätarkempi etenkin, jos poikkeavia arvoja on paljon. Spearmanin ja Kendallin korrelaatiokertoimien etuna ovat niiden parempi ”joustavuus” poikkeavien arvojen kohdalla, koska ne perustuvat järjestyslukuihin eikä absoluuttisin arvoihin kuten esimerkiksi Pearsonin korrelaatiokerroin. Käytettäessä Spearman ja Kendallin korrelaatiokertoimia datalle ei tarvitse myöskään suorittaa minkäänlaisia log-normaali muutoksia.

Tutkittavan aineiston korrelaatiokertoimet vaihtelivat paljon riippuen mitattavasta alkuaineesta. Parhaimmat korrelaatiot kaikilla kolmella korrelaatiokerroin menetelmällä (Pearson, Spearman ja Kendall) olivat Cu, Ni ja Cr. Edellä mainituilla alkuaineilla oli myöskin vahvaa korrelaatiota anomaliakuvien sekä tilastollisten diagrammien mukaan. Huonoimmat korrelaatiot olivat alkuaineissa Ag, Al, Na, V ja Ti. Hopean heikkoon korrelaation vaikuttivat tosin useat uusinta-analyysissä alle määritysrajan jääneet tulokset. Heikommat korrelaatiot omaavat alkuaineet olivat myös anomaliakarttojen mukaan selkeästi vähemmän samankaltaisia anomaalisten trendien ja huippuarvojen

suhteen. Myöskin XY-diagrammit eivät osoittaneet lineaarista selkeää korrelaatiota näillä alkuaineilla.

Parhaimpien korrelaatioiden omaavista alkuaineista IoGas-ohjelmalla luodut anomaaliset kartat näyttivät erittäin hyvin samat anomaaliset trendit alkuperäisen EKV-analyysin ja uusinta-analyysin välillä. Tätä tukivat myös alueellisen moreeniaineiston (HP-aineiston) anomaliakartat. Tämä vahvistaa tutkimuksessa saatua tulosta vanhojen analyysitulosten käytettävyydestä erityisesti perusmetallien osalta malminetsinnällisissä tutkimuksissa.

Selkeä kallioperästä lähtöisin oleva moreenin monialkuainejakauma oli näkyvissä useilla alkuaineilla, kuten koboltilla, kromilla, kuparilla, nikkelillä ja raudalla. Näillä alkuaineilla oli nähtävissä samat anomaaliset piikit niin vanhoissa EKV-analyyseissä kuin uusinta-analyyseissä tutkimusalueen eteläosan komatiitiin ja grafiitti- ja sulfidirikkaiden liuskeiden kontaktissa. Myös tutkimusalueen kaakkoisosassa oleva Akanvaaran kerrosintruusio näkyi selkeästi monissa anomaliakartoissa, esimerkiksi vahvoina kupari- ja rauta-anomalioina. Sedimenttikivien (tutkimusalueen pohjois- ja länsiosissa) ja vanhojen granitoidikallioiden alueilla (koillisosa) moreenin alkuainepitoisuudet heijastelivat varsin alhaisia taustapitoisuuksia kaikissa analyysiaineistoissa. Anomaliakartat indikoivat myös sen, että pohjamoreenikerros oli tutkimusalueella suhteellisen paikallinen heijastellen alla olevan kallioperän koostumusta.

9. Yhteenveto

Tässä tutkimuksessa on vertailtu Savukoski-Pelkosenniemen alueelta, Itä-Lapista kerättyjen vanhojen moreenigeokemiallisten aineistojen EKV-analyysituloksia sekä samoista näytteistä tehtyjen uusinta-analyysien (kuningasvesiliuotus + ICP-MS, ICP-OES, GFAAS -analyysit) tuloksia keskenään. Tilastollisten menetelmien ja visuaalisten havaintojen perusteella voidaan tulla siihen johtopäätökseen, että vanhojen ns. linjamoreeninäytteiden EKV-analyysituloksia voidaan hyödyntää sellaisenaan tietyt rajoitukset huomioiden ja käyttää hyväksi uusien tutkimusmenetelmien rinnalla esimerkiksi malminetsinnässä. Vanhojen EKV- analyysien käyttö malminetsinnässä olisi myös erittäin ekologista, koska näytteet on kerätty jo valmiiksi ja suurin osa niistä on varastoituna GTK.n tiloihin, jossa ne ovat valmiina mahdollisesti tarvittaviin uusinta-analyyseihin. Vanhat moreeninäytteiden analyysitulokset ovat useiden alkuaineiden

osalta vertailukelpoisia ja riittävän luotettavia käytettäväksi alkuaineiden esiintymisen ja hajontakuvioiden tutkimisessa. Tämä asia ilmenee, kun tarkastellaan aineistojen korrelaatioita tilastollisesti ja visuaalisesti. Vanhat linjamoreenianalyysit näyttivät esimerkiksi vahvasti monialkuainerikastuman (Cr-Cu-Co-Fe-Ni) tutkimusalueen eteläosissa liittyen kallioperässä esiintyvään komatiittivyöhykkeeseen sekä Cu-Fe-anomalian Akanvaaran kerrosintruusioon liittyen, jotka ovat selkeästi nähtävissä myös uusinta-analyysituloksissa. Tutkimusalueen pohjois- ja länsiosissa olevat laajemmat sedimenttikivien alueet puolestaan näkyvät moreenigeokemiassa alhaisten pitoisuuksien alueina molemmissa aineistoissa. Näitä havaintoja tukevat myös liitteissä olevat geofysikaaliset kartat (Liite 1, Liite 2 ja Liite 3).

Yleisesti ottaen kaksi eri analyysiaineistoa ovat verrannollisia keskenään. Erityisesti perusmetallien osalta analyysitulokset korreloivat hyvin tai erinomaisesti. Pääalkuaineiden osalta luotettavuus on kyseenalaisempi johtuen pitkälti vanhojen EKV-analyysitulosten suuresta hajonnasta ja uusinta-analysoinnissa käytetystä osittaisuuttomenetelmästä johtuvasta erosta. Vanhojen linjamoreenianalyysien käytettävyyden huonoina puolina voidaan pitää rajallista analysoitujen alkuaineiden määrä, joka on vain 17 alkuainetta verrattuna uudempaan analyysipakettiin, jossa kokonaismäärä on 41.

Iogasin tapaiset tietokoneohjelmat ovat suureksi avuksi, koska niiden avulla pystytään luomaan anomaaliset kartat nopeasti eri analyysituloksille. Tällöin tulosten visuaalinen vertaileminen on helppoa. Tosin niitä käytettäessä on aina otettava huomioon erilaiset tilastolliset metodit sekä sedimentaatioympäristöt ennen lopullisia johtopäätöksiä. Tutkimuksessa käytetty näytemäärä (97) on hyvä tilastollisen luotettavuuden kannalta. Tosin ruutu- ja janakuvaajista (Kuva 8 ja Kuva 9) on nähtävissä joillakin alkuaineilla korkeita poikkeavien arvojen määriä, jotka voivat vääristää tilastollista tulosta hieman. Merkittävä syy aineistojen suuriin pitoisuushajontoihin lienee kuitenkin EKV:n epätasaisuus.

Jatkossa vanhojen ns. linjamoreeninäytteiden käytettävyyttä ja luotettavuutta voitaisiin arvioida paremmin käyttäen uusinta-analyyseissä totaalianalyysimenetelmiä. Tällä tavoin voitaisiin minimoida näytteiden esikäsittelystä/ liuotusmenetelmistä johtuvat virhelähteet. Soveltuvia menetelmiä voisivat olla esimerkiksi XRF- ja/tai ns. neljän hapon menetelmät.

10. Kiitokset

Tutkimus on tehty Oulun yliopiston Kaivannaisalan tiedekuntaan, jossa ohjaajina olivat tutkimusprofessorit Pertti Sarala ja Kari Strand. Tiedekunnalta saamani tuen lisäksi haluan kiittää Geologian tutkimuskeskusta mahdollisuudesta tehdä graduni heidän tutkimusaineistoistaan. Erityisen kiitoksen ansaitsee graduni ohjaaja ja GTK:n yhteyshenkilönäni toiminut Pertti Sarala, joka perehdytti minut aiheeseen sekä opasti ja auttoi työssä merkittävästi. Toinen tärkeä tukihenkilöni oli Kaivannaisalan tiedekunnan tohtorikoulutettava Jukka-Pekka Ranta, joka auttoi ja oli tukena aina tarvittaessa - erityisesti tilastollisten menetelmien ja IoGAS:n käytön opastuksessa. Kiitokset myös perheelleni ja tyttöystävälleni Heidille jatkuvasta kannustamisesta työn valmiiksi saattamisessa.

11. Lähdeluettelo

***Ahrens, L., 1953**. A fundamental law of geochemistry. Nature, 172, 1148.*

***Cook, S. J., Levson, V. M., Giles, T. R. & Jackaman, W., 1995**. A comparison of regional lake sediment and till geochemistry surveys: a case study from the Fawnie Creek area, Central British Columbia. Exploration and Mining Geology, 4, 93-110.*

***Danielsson, A. & Sundkvist, G., 1959.** The tape machine I-III. Spectrochim. Acta 15, 122-137.*

***Gustavsson, N., Noras, P. & Tanskanen, H., 1979.** Seloste geokemiallisen kartoituksen tutkimusmenetelmistä. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 39. Espoo,1- 20.*

***Hirvas, H. & Nenonen, K., 1990.** Field methods for glacial indicator tracing. Julkaisussa: Kujansuu, R. & Saarnisto, M. (toim.), Glacial Indicator Tracing. A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield, 217-247.*

***Iisalo, E., 2008.** Geokemiallisen kartoitusaineiston uusinta-analyysi ja kohdetutkimukset Tervon-Pielaveden alueella vuosina 2007-2008. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportit, 13 s.+ 26 liites.*

***Juopperi, H., 1986.** Savukoski. Suomen geologinen kartta; 1:10000 , Kallioperäkartta. Maps of Pre-Quaternary Rocks. Geologian tutkimuskeskus, Karttalehti 3733. Volyymi 3733-4711.*

***Juopperi, H., 1994.** Arkeeinen kallioperä Itä-Lapissa. Hankkeen 13102 loppuraportti. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportit. 17 s., 1 karttaliite.*

***Johansson, P., Lunkka, J.P. & Sarala, P., 2011.** The glaciation of Finland. Julkaisussa: Ehlers, J., Gibbard, P.L., Hughes, P.D. (toim.), Quaternary Glaciations—Extent and Chronology: A Closer Look, vol. 15. Elsevier, Amsterdam, Developments in Quaternary Sciences, 105-116.*

***Kauranne, K., 1958**. On prospecting for molybdenum in the basis of its dispersion in glacial till. Bulletin de la Commission Géologique de Finlande 180, 31–43.*

***Kauranne, L.K., Salminen, R. & Eriksson, K., 1992.** Handbook of Exploration Geochemistry. Julkaisussa: Govett, G.J.S (toim.) Regolith Exploration Geochemistry in Arctic and Temperate Terrains Volume 5, Elsevier, 1-141.*

Kendal, M., 1938. *A New measure rank of correlation. Biometrika 3, 81-89.*

Koljonen, T. & Tanskanen, H., 1992. *Kappale 4. Maaperä. Julkaisussa: Koljonen, T. (toim.) Suomen geokemian atlas, osa 2: Moreeni. Geologian tutkimuskeskus. Erikoisjulkaisut, Espoo. s. 40-50.*

Koljonen, T., Gustavsson, N., Noras, P., Tanskanen, H., 1992*. Kappale 2. Näytteet, Kemialliset analyysit ja tulostenkäsittely. Julkaisussa: Koljonen, T. (toim.) Suomen geokemian atlas, osa 2: Moreeni. Geologian tutkimuskeskus. Erikoisjulkaisut, Espoo. s. 40-50.*

Kontas, E., 1981. *Rapid determination of gold by flameless atomic absorption spectrometry in the ppb and ppm ranges without organic solvent extraction. At. Spectr. Vol. 2, No 2, 59-61.*

Kontas, E., 1993*. Analytical methods for determining gold in geological samples. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 114. Espoo. 41 s.*

Lajunen, L. & Perämäki, P., 2004*. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. Royal society of chemistry (Iso- Britannia). Cambridge. 1-342*

Lehmuspelto. P., 1973. *Raportti Geologian tutkimuskeskuksen geokemian osaston auger- kairauksista Itä-Lapissa vuonna 1973. Geologian tutkimuskeskus. Rovaniemi.*

Lehmuspelto. P., 1978. *Pelkosenniemen karttalehtialueen geokemiallisen kartoituksen tulokset. Geologian tutkimuskeskus. Espoo.*

Lehmuspelto. P. & Vuojärvi. P., 1983a*. Raportti geokemiallisista kohdetututkimuksista Pelkosenniemen karttalehtialueella (3642) vuosina 1978-1982. Geologinen tutkimuslaitos, Geokemian osasto, Rovaniemi, 1-38.*

Lehtonen, M. I., Airo, M L., Eilu, P., Hanski, E., Kortelainen, V., Lanne, E., Manninen, T., Rastas, P., Räsänen, J. & Virransalo, P., 1998. *Kittilän viherkivialueen geologia. Lapin vulkaniittiprojektin raportti. Summary: The stratigraphty, petrology and geochemistry of the Kittilä greenstone aream northern Finland. A report of the Lapland Volcanite Project. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 140, 144 s.*

Lehtonen, P. & Sihvonen, M-L., 2004. *Laboratorioalan analyyttinen kemia. Opetushallitus Helsinki. 1-239.*

Mcmartin, I. & McClenaghan, M.B., 2001. *Till geochemistry and sampling techniques in glaciated shield terrain: a review. Julkaisussa: McClenaghan, M. B., Bobrowsky, P.T., Hall, G. E. M. & Cook, S. J. (toim.). Drift Exploration in Glaciated Terrain. Geological Society, London, Special Publications 185, 19-45.*

Mutanen, T., 1997. *Geology and ore petrology of the Akanvaara and Koitelainen mafic layered intrusions and the Keivitsa. Satovaara layered complex, northern Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 395.*

Mutanen, T., 2005. Field trip guidebook*: The Akanvaara intrusion and the Keivitsa-Satovaara Complex, with stops at Kaikkivaltiaanlehto and Särkivaara intrusions. Geologian tutkimuskeskus, Opas 51b.*

Nichol. I., Lavin, O.P., McClenaghan, M.B. & Stanley, C.R., 1992*. The optimization of geochemical exploration for gold using glacial till. Exploration and Mining Geology 1, 305-326.*

Nummenmaa, L., Holopainen, M. & Pulkkinen, P., 2014. *Tilastollisten menetelmien perusteet. Sanoma Pro, Painos 1-3. 352 s.*

Peuraniemi, V., 2011. *Maaperägeologinen ja -geokemiallinen malminetsintä. Publications of the Department of Geosciences, University of Oulu. Res Terrae, Ser. C, No. 10, 1-73.*

Peuraniemi, V., 2012. *Maaperägeologisen ja -geokemiallisen malminetsinnän jatkokurssi 1. Res Terrae-Publications of the Department of Geosciences, University of Oulu. Ser. C, No. 11, 1-93.*

Pronk, A. & Burton, D., 1988. *Till geochemistry as a technique for gold exploration in northern New Brunswick. Can. Inst. Min. Metal. Bull., 81. 90-98.*

Reimann, C. & Filzmoser, P., 2000*. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. Environmental geology 39 (9), 1001-1014.*

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. & Dutter, R.**, 2008.** *Statistical data analysis explained. Applied environmental statistics with R. Wiley, Chichester, UK, 343 s.*

Reimann, C., Filzmoser, P., Hron, K., Kynclova, P. & Garrett, R.G., 2017. *A new method for correlation analysis of compositional (envinronmental) data- a worked example. Science of total environment 607-608. 965-971.*

Salminen, R., 1995. *Alueellinen geokemiallinen kartoitus Suomessa vuosina 1982-1994. Summary: Regional Geochemical Mapping of Finland in 1982-1994. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 130, 1-47.*

Sarala, P., 2005. *Glacial morphology and dynamics with till geochemical exploration in the ribbed moraine area of Peräpohjola, Finnish Lapland. Geological Survey of Finland. Espoo. 17 pages with 6 original papers.*

Sarala, P. & Ojala, V.J., 2008*. Implications of Complex glacial deposits for till geochemical exploration: Examples from the central Fennoscandian ice sheet. Julkaisussa: Stefansson, O. (toim.) Geochemistry research advances, Chapter 1. New York: Nova Publishers, 1-29.*

Sarala, P., 2014. *Till geochemical research in the Savukoski- Pelkosenniemi region. Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti 58/2014, 10 s.*

Sarala. P., 2015a. *Surficial geochemical exploration methods. Julkaisussa; Maier, W. D., Lahtinen, R. & O`Brien W.D. (toim.), Mineral deposits of Finland, Elsevier Amsterdam, 711-733.*

Sarala. P., 2015b. *Comparison of different techniques for basal till sampling in mineral exploration. Julkaisussa; Sarala, P. (toim.) Novel technologies for greenfield exploration. Geological Survey of Finland, Special paper 57, 11-22.*

Savinksii, I.D., 1965. *Probality tables for locating elliptical underground masses with rectangular grid. Consultants Bureau. New York. 110 p.*

Shilts, W.W., 1984*. Till geochemistry in Finland and Canada. Journal of Geochemical Exploration 21, 95-117.*

Sibbick, S.J. & Fletcher, W.K., 1993*. Distribution and behaviour of gold in soils and tills at the Nickel Plate Mine, southern British Columbia, Canada. Journal of Geochemical Exploration 47, 183-200.*

Spearman, C.E., 1904. *" General Intelligence" objectively determined and measured. American Journal of Psychology 15, 201-293.*

Thermo Elemental, 2001. *AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis.*

Tukey, J.W., 1977*. Exploratory Data Analysis. Addison- Wesley, Reading, Massachussetts, USA. 506 s.*

Vistelius, A.B., 1960. *The skew frequency distributions and the fundamental law of the geochemical processes. The Journal of Geology 68, 1-22.*

Wennervirta, H., 1968*. Application of geochemical methods to regional prospecting in Finland. Bulletin de la Commission Géologique de Finlande 234, 91 s.*

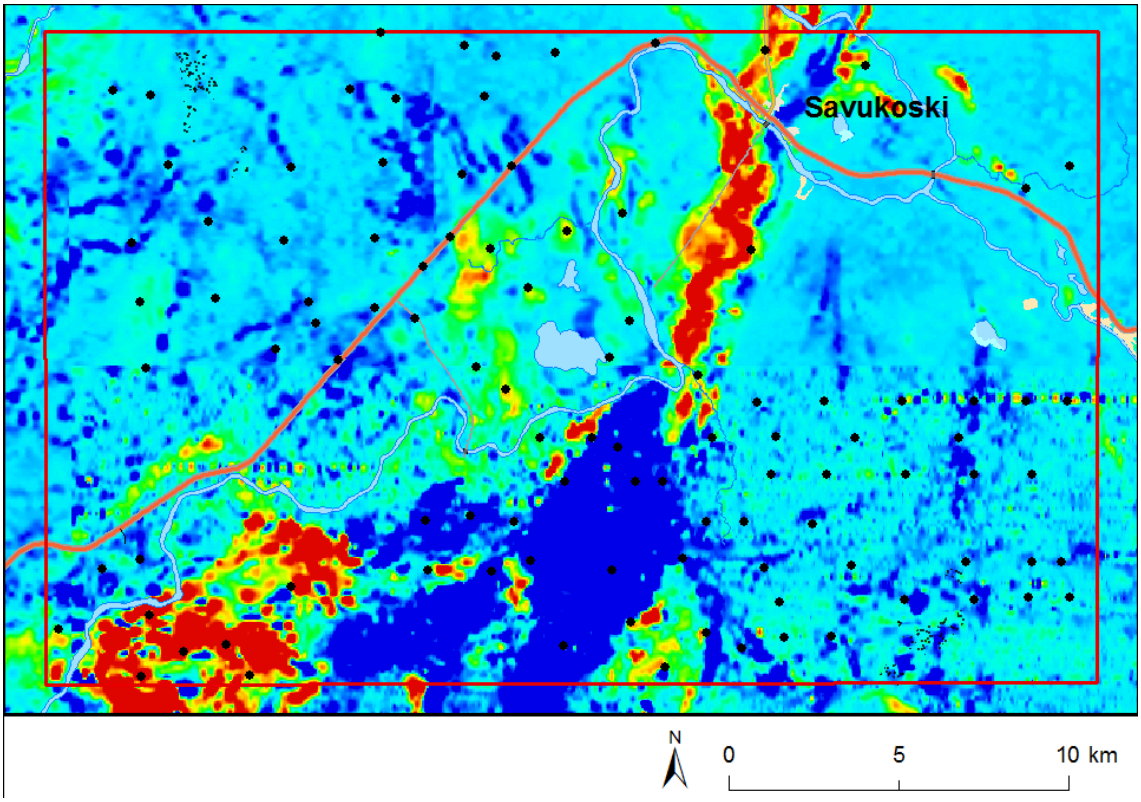
Wolf, R., 2005*. What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do? 7 pages. Internetissä Osoitteessa: https://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEwjc28_L4LnVAhWCLFAKHXUcBC8QFggkMAA&url=https%3A%2F%2Fcrustal.usgs.gov%2Flaboratories%2Ficpms%2FWhat_is_ICPMS.pdf&usg=AFQjCNEv6dTLWJb29XdKjAYqvLTJJw0ShA*

Äyräs, M., 1979. *Purosedimenttien näytteenottotiheyden vaikutus kartoitustuloksiin. Julkaisussa: Salminen, R (toim.) Geokemiallisten puro- ja järvisedimenttitutkimusten tuloksia ja niiden tulkintaan vaikuttavia tekijöistä. Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 34, 29-46.*

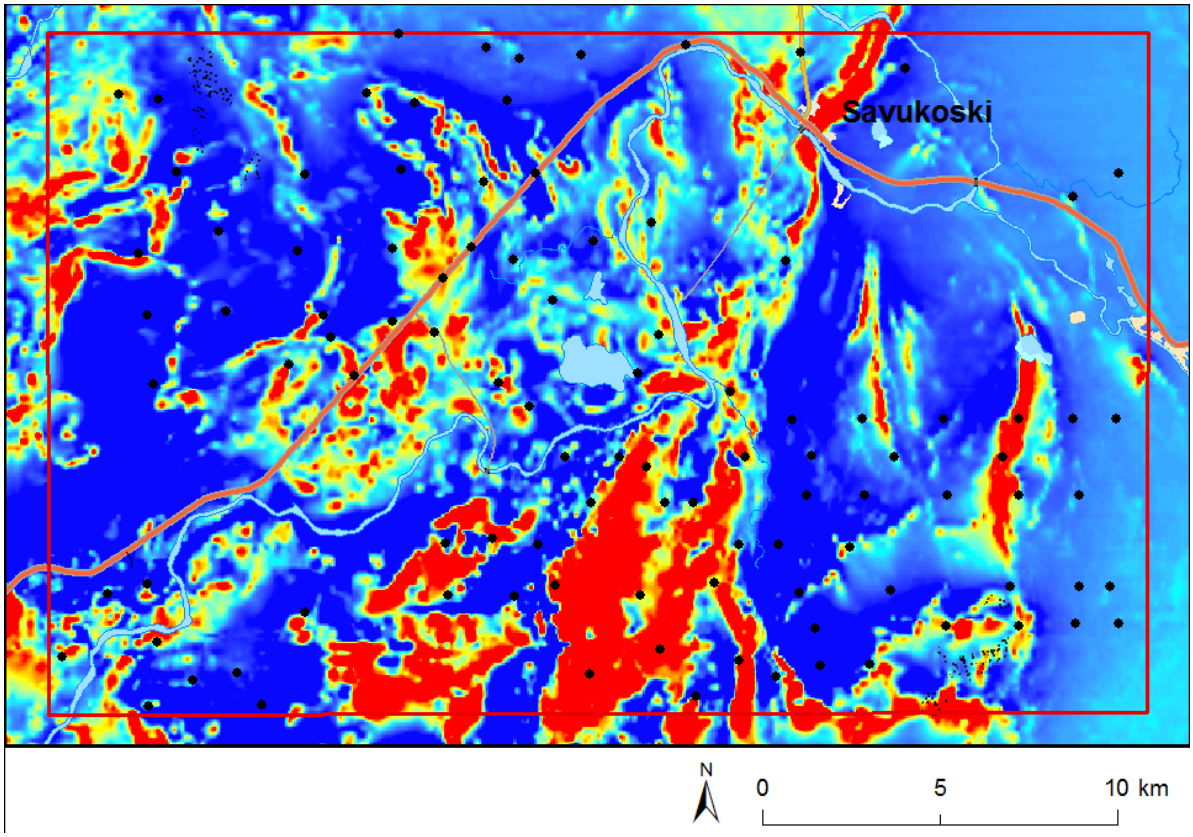
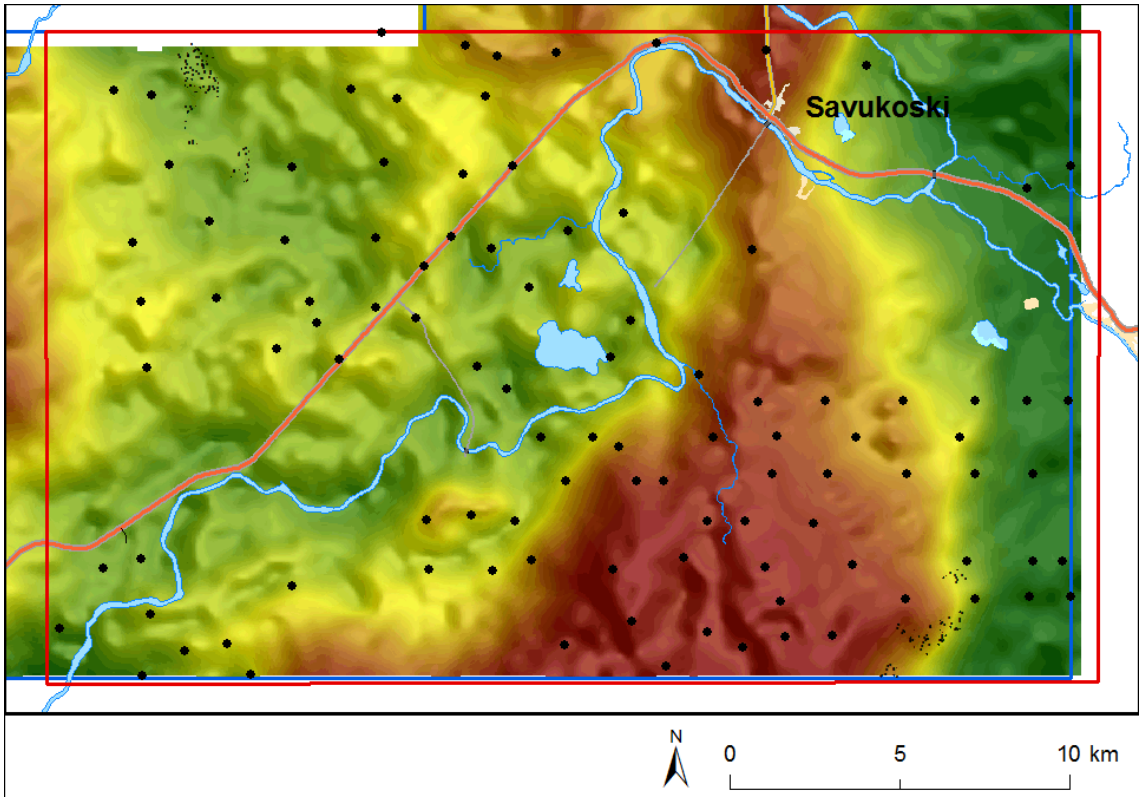
Äyräs, M., 1991*. Geochemical gold prospecting at Vinsanmaa, Northern Finland. Journal of Geochemical Exploration 39:3, 379-386.*

Liitteet

Liite 1. Geofysikaalinen johtavuuskartta tutkimusalueelta (Lentoaineisto © GTK)



Liite 2. Geofysikaalinen magneettinen kartta kallioperästä tutkimusalueella.
(Lentoaineisto © GTK)



Liite 3. Geofysikaalinen painovoimakartta (Bouguer) tutkimusalueelta. (Lentoaineisto © GTK)