

Tiedotus
Report

260

JUKKA PALKO
MATTI RÄSÄNEN
ERKKI ALASAARELA

HAPPAMIEN SULFAATTIMOIDEN ESIINTYMINEN JA VAIKUTUS VEDEN LAATUUN SIRPPUJOEN VESISTÖALUEELLA

Occurrence of sulphate-reducing bacteria in the water of the Sirppujoki water body area

by Jukka Palko, Matti Räsänen and Erkki Alasaarela

HELSINKI 1985

100 kpl 1000
1000 kpl 1000

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesihallituksen virallisena kannanottona.

VESIHALLITUKSEN TIEDOTUKSIA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki,
puh. (90) 539 011/julkaisutilaukset

ISBN 951-46-9017-6
ISSN 0355-0745

S I S Ä L L Y S

	Sivu
ALKUSANAT	5
1. JOHDANTO	7
2. TUTKIMUSALUE	8
2.1 Yleiskuvaus	8
2.2 Aikaisemmat tutkimukset	9
3. MAAN JA VEDEN HAPPAMOITUMINEN	10
3.1 Happamat sulfaattimaat	10
3.2 Rikin hapettuminen	12
3.3 Maaperän puskurisysteemit	14
3.4 Alkuaineiden huuhtoutuminen vesistöön	15
3.5 Vesistön happamoituminen	16
4. AINEISTO JA MENETELMÄT	18
4.1 Tutkimuksen aineisto ja rakenne	18
4.2 Maastotyöt	19
4.3 Analyysimenetelmät	22
5. TUTKIMUSTULOKSET	23
5.1 Happamien sulfaattimaiden kartoitus	23
5.2 Rikin huuhtoutuminen	41
5.3 Valumavesien laatu	44
5.4 Jokiveden laatu	47
5.5 Sirppujoen veden laadun kehitys	52
5.6 Makeavesialtaan veden laatu	60
6. TULOSTEN TARKASTELU	65
6.1 Sirppujoen valuma-alueen happamat sulfaattimaat	65
6.2 Sirppujoen ja makeavesialtaan veden laatu	74
7. JOHTOPÄÄTÖKSET	86
8. EHDOTUS JATKOTUTKIMUKSISTA	89
KIRJALLISUUS	91
VIITEKARTTA (TAKAKANNESSA)	

ALKUSANAT

Tämä Sirppujoen happamuustutkimus suoritettiin yhteistyönä Oulun yliopiston vesirakennustekniikan laitoksen, Turun yliopiston maaperägeologian osaston, Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen (VTT) rakennuslaboratorion ja vesihallinnon (Turun vesipiiri ja vesihallitus) välillä. Uudenkaupungin kaupunki teki aloitteen tutkimuksesta ja osoitti varat molempien yliopistojen ja VTT:n käyttöön. Vesirakennustekniikan laitos on hoitanut tutkimuksen hydrologisen osuuden, maaperägeologian osaston keskittyessä pääasiassa maaperäkartoitukseen. Vesihallinto on antanut aineistoa tutkijoiden käyttöön ja avustanut kenttätöissä. VTT on osallistunut yliopistojen tutkijoiden kanssa tulosten tulkintaan.

Tutkimusta on ohjannut työryhmä, jonka puheenjohtajana on toiminut kaup.insinööri Risto Hukkila sekä jäsenenä em. yhteisöjen edustajat. Työn suorituksesta kentällä sekä raportoinnista ovat vastanneet fil.kand. Jukka Palko, fil.kand. Matti Räsänen em. yliopistoista sekä dos. Erkki Alasaarela VTT:n rakennuslaboratoriosta. Vt.apul.prof. Heikki Manninen on toiminut huuhtoutumismekanismien mallisuunnittelijana. Tekn.lis. Veikko Perttunen on tehnyt makeavesialtaan mallisovellutuksen. Tekn.yo Kari Balk ja DI Jarmo Minkkinen ovat tehneet työhön liittyvät tietokone-laskelmat.

Tutkimusta ohjannut työryhmä kiittää työstä ja saamastaan tuesta työn suorittajia, kustantajia ja tukijoita.

Helsingissä 10.5.1985

kaup.ins. Risto Hukkila
toim.pääll. Hannu Laikari
prof. Jussi Hooli
prof. Veikko Lappalainen

MMK Marjatta Melkas
limnologi Heikki Penttinen
ylitark. Ilkka Isotalo
piirin joht. Eero Laukkanen

1. JOHDANTO

Sirppujoen valuma-alueella esiintyy happamia sulfaattimaita. Näiden aiheuttamat vedenlaatuongelmat tulivat esille, kun Sirppujoen suulle padottiin merestä Uudenkaupungin makeavesiallas vuonna 1965. Altaan veden happamoitumisen vuoksi sen kalakanta tuhoutui syksyllä 1968. Koko 1970-luvun tilanne pysyi suhteellisen muuttumattomana, kunnes 1980-luvun alussa veden laatu parani ja kalakanta on nykyisin elpynyt. Tämän suotuisan kehityksen syiden selvittäminen on edellytyksenä Sirppujoen vesistön myöhemmän tilan arvioinnissa.

Tämä tutkimus pyrkii selvittämään yksityiskohtaisesti Sirppujoen valuma-alueen happamien sulfaattimaiden ominaisuuksia ja niiltä tulevien vesien laadun muodostumista. Maaperän ja jokiveden laatutietojen, alueen hydrologisten tekijöiden sekä altaasta ja valuma-alueelta hankittujen tutkimustulosten pohjalta arvioidaan joen ja makeavesialtaan veden laadun kehitystä.

Tämä Sirppujoen vesistöalueen happamuustutkimus liittyy itsenäisenä osana teknillisen tutkimustoimiston tutkimusprojektiin n:o 353 "Kuivatustyön periaatteiden tarkistaminen happamilla sulfaattimailla" (Vesihallituksen tutkimusohjelma vuodelle 1985). Projektiin liittyy muina osina Tupoksen koekentällä (Liminka) käynnistetty tutkimus sekä Vaasan vesipiirin toimeksiannosta tehdyt happamien vesien neutralointikokeet.

2. TUTKIMUSALUE

2.1 Yleiskuvaus

Tutkimusalue käsittää Sirppujoen valuma-alueen (430 km², lat. 60°45' - 61°00', long. 21°25' - 21°55') Laitilan ja Kalannin kuntien alueilla sekä Uudenkaupungin makeavesialtaan, johon valuma-alueen vedet kulkeutuvat. Sirppujoen valuma-alue käsittää altaan koko sadealueesta n. 86%. Tämän vuoksi veden laatu makeavesialtaassa, jonka tilavuus on 165 milj. m³, on läheisesti riippuvainen joen veden laadun muutoksista. Keskivalunnan 8 l/s/km² mukaan laskettu veden viipymä altaassa on n. 16 kk.

Alueen hienorakeiset maalajit ovat pääosin litorinasavia. Ne sisältävät runsaasti orgaanista ainesta ja ovat luokiteltavissa liejusaviksi tai saviliejuiksi. Käytännöllisesti katsoen kaikki nämä maalajialueet ovat viljeltyjä, peltoprosentin ollessa 20 - 25% (Vesihallitus 1977). Alueen peltoprosentti kuvaa siten myös karkeasti näiden maalajien pinta-alallista osuutta. Sirppujoen sadealueen latvaosissa metsät ja suot kattavat alueesta huomattavasti suuremman osan.

Koko tutkimusalueesta on soita n. 15%. Alueen poikki kulkee luode-kaakko suuntaisena Laitilan harjujakso ja laajimmat sora- sekä hiekkaesiintymät liittyvät siihen. Alueen metsät kasvavat pääasiassa moreenimailla ja paljaaksihuuhtoutuneilla kalliomäillä. Kallioperä muodostuu Sirppujoen alajuoksua lukuunottamatta rapakivigraniitista, alajuoksulla ovat vallitsevia migmaattiset gneissit sekä kvartsi- ja granodi-oritit. Pienialaisesti tavataan alueella myös diabaasijou-nia.

Valuma-alueen hydrologialle on tyypillistä vähäinen järvisyys. Tämän tutkimuksen käsittämällä valuma-alueen osalla järvisyysprosentti on 1.2 (Vesihallitus 1977). Järvien vähäisyyden ja soiden suhteellisen pienen osuuden vuoksi sadevedet kulkeutuvat nopeasti Sirppujokeen ja sen sivu-

uomiin. Veden viipymä alueella on siis pieni ja tästä aiheutuu jokavuotisia tulvia pääuoman varrella. Tulvien voimakkuutta lisää vielä seudulla tehokkaasti toteutettu ojitus. Ainoastaan Sirppujoen latvaosilla veden viipymä on suurempi runsaamman metsä- ja suoalan vuoksi.

2.2 Aikaisemmat tutkimukset

Alueen happamien sulfaattimaiden aiheuttamat haitat olivat, ennen makeavesialtaan rakentamista, lähinnä maataloudellisia. Haitat ovat tulleet esiin alueella suoritettujen järvenlaskujen ja kuivatusten yhteydessä. Kuivatustoimintaa on suoritettu aina 1750-luvulta lähtien ja järvien määrän seurauksena voimakkaasti vähentynyt. Laitilan Valkojärven pinnanlaskujen jälkeen 1930-luvulla on kuvauksia alunsuolojen voimakkaasta kohoamisesta vastapaljastuneen rantaniityn liejukerrostumien pintaan (Koivisto 1976). Purokoski (1959) lukee Sirppujoen valuma-alueella sijaitsevan Valkojärven ja Koukkelanjärven maamme rannikkoalueiden huomattavimpien happamien sulfaattimaiden joukkoon. Yleisessä tietoudessa on aina ollut happamimpien maa-alueiden sijoittuminen alavimpiin notkelmiin sekä alueille, jotka on vasta saatettu kuivatuksen piiriin.

Altaan veden tilaa ja sen kehitystä on pyritty ennakoimaan jo aiemmin monin tutkimuksin. Tällöin on lähinnä keskitytty seuraamaan altaan veden fysikaaliskemiallisia muutoksia. Myös altaan biologista tuotantoa, suurkasvillisuuden muutoksia ja viime vuosina myös kalaston kehitystä on tutkittu. Näiden selvitysten ansiosta altaan veden laadun kehityksestä onkin olemassa varsin selkeä kuva. Nämä tutkimukset on koottu kirjallisuusluetteloon.

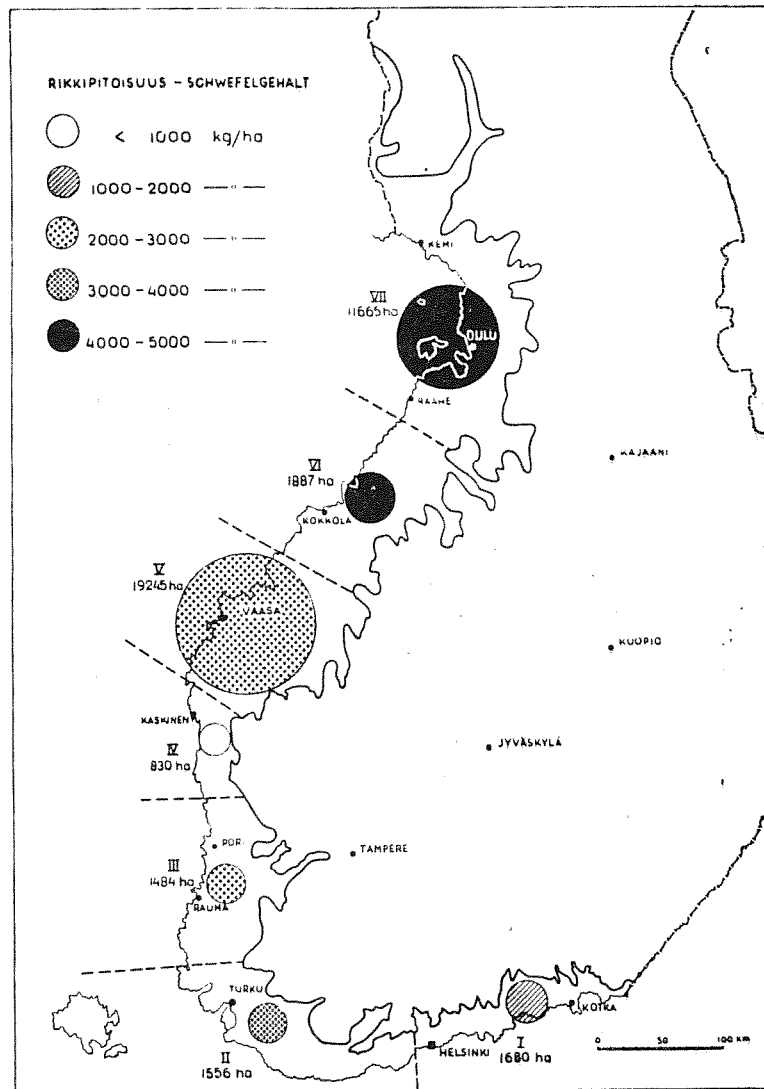
Varsinaiseen ongelmaan - Sirppujoen valuma-alueen happamien sulfaattimaiden vaikutusten selvittämiseen - ovat aikaisemmin puuttuneet Isotalo (1971) ja Nieminen (1975 ja 1981). Isotalo on kuvannut mangaanin kulkeutumista altaaseen happamien valumien yhteydessä ja Nieminen alueen sulfaattimaiden ominaisuuksia.

3. MAAN JA VEDEN HAPPAMOITUMINEN

3.1. Happamat sulfaattimaat

Happamille sulfaattimaille on tyypillistä runsas rikkipitoisuus. Tämä on seurausta näiden maalajien synnyn aikana sedimentoituneesta rikistä, joka on pääasiassa peräisin meriveden sulfaateista. Jouduttuaan anaerobisiin olosuhteisiin sulfaatin happi on toiminut elektronin vastaanottajana, jolloin on muodostunut sulfidi-ioneja (S^{2-}). Runsa organisen aineen määrä on mahdollistanut pelkistystoiminnan. Muodostuneet sulfidi-ionit ovat saostuneet pääasiallisesti rautasulfideina. Pelkistymisen yhteydessä on vapautunut bikarbonaattia, joka on huuhtoutunut pois. Kun nämä sedimentit maankuivatukseen ja maannousun seurauksena hapettuvat, vapautuu tätä vapautunutta bikarbonaattimäärää vastaava vetyionien määrä. Tämä vapautuneiden vetyionien määrä on riittävän suuri aiheuttamaan pitkäaikaisia muutoksia maaperän happamuuteen (Yli-Halla 1983).

Suomessa happamia sulfaattimaita esiintyy eniten Pohjanlahden rannikkoalueen alavilla mailla, joissa Litorinameren aikana muodostuneet sedimentit ovat tehokkaassa hapettumisvaiheessa (Purokoski 1959). Lisäksi näitä maita esiintyy järvi-kuivialueilla, joissa hapettava rikki on peräisin järven pohjaan kerrostuneesta orgaanisesta aineksestä. Purokosken (1959) suorittaman rikkipitoisten maiden inventoinnin mukaan Suomessa esiintyy happamia sulfaattimaita n. 51 000 ha, joista suurin osa sijaitsee Etelä-Pohjanmaalla (20 000 ha) ja Pohjois-Pohjanmaalla (12 000 ha) (kuva 1). Erviön (1975) inventoinnin mukaan jo pelkästään Kyrönjoen valuma-alueella esiintyy happamia sulfaattimaita 26 000 ha. Tämän mukaan Purokosken arviot ovat aivan liian pienet. Alueella III (kuva 1), joka käsittää mm. Sirppujoen valuma-alueen, Purokosken mukaan happamia sulfaattimaita esiintyy 1 484 ha.



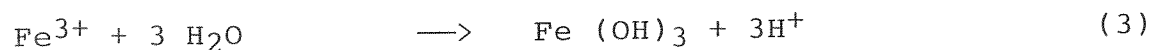
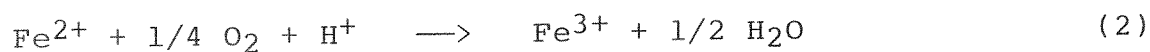
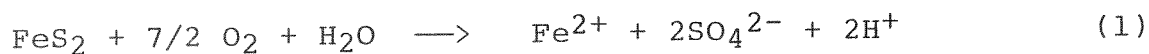
Kuva 1. Sulfaattimaiden esiintymisalue rannikkoseudulla. Ympyröiden pinta-ala esittää sulfaattimaiden levinneisyyttä kullakin tutkimusalueella, ja niiden merkintätapa keskimääräistä rikkipitoisuutta (Purokoski 1959).

Rikki esiintyy sulfaattimaan pelkistyneissä kerroksissa erilaisina sulfideina. Myös alkuainerikin ja orgaaniseen ainekseen sitoutuneen rikin osuus on merkittävä. Purokosken (1958) mukaan suomalaisen litorinasaven rikistä 60 - 70% on sulfidimuodossa. Palko ja Kujala (1985) totesivat, että Pohjanmaan litorinasavissa tästä 2/3 esiintyy monosulfidina (FeS) ja 1/3 pyriittinä (FeS_2). Monosulfidien esiin-

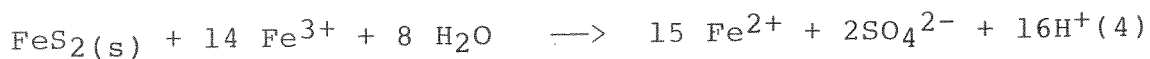
tymiselle on luonteenomaista kerrostuman musta väri. Jo suhteellisen pienetkin monosulfidipitoisuudet (0.1%) antavat kerrostumalle tämän luonteenomaisen värin. Pyriittikerrostumat ovat väriltään tummanharmaita.

3.2. Rikin hapettuminen

Kuivatustoimenpiteiden ja maankohoamisen seurauksena pyriitti hapettuu ilman ja veden vaikutuksesta. Pyriitin hapettumista kuvaavat seuraavat yhtälöt.



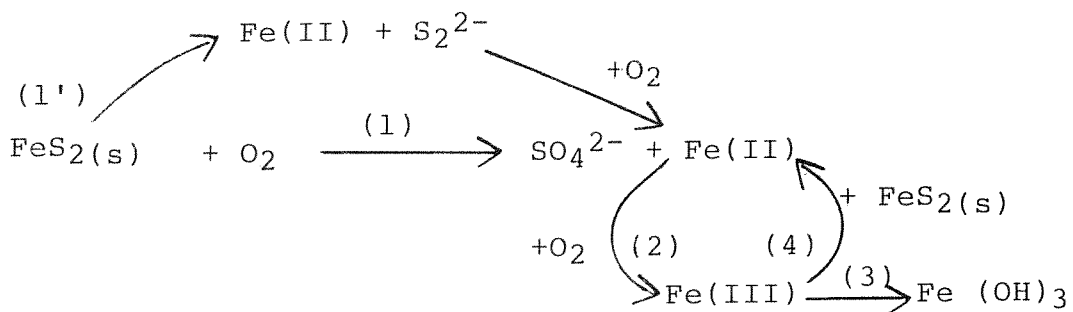
Pyriitin hapettuminen sulfaatiksi tuottaa liukoista ferrosrauta (Fe^{2+}) veteen (yhtälö 1). Liukoinen ferrosrauta hapettuu edelleen hapen vaikutuksesta ferriraudaksi (yhtälö 2), joka hydrolysoituu muodostaen liukenematonta rautahydroksidia (yhtälö 3), vapauttaen lisää happamuutta. Ferrirautaa voi itse toimia hapen sijasta hapettimena, jolloin sulfidi hapettuu ja ferrosrauta vapautuu jälleen veteen:



Sulfaatin tai vetyionien pitoisuus vedessä on suoraan suhteessa hapettuneen pyriitin määrään. Pyriitin hapettumisen primäärireaktiossa syntyy sulfaattia, raudan eri hapetusasteilla olevia liukoisia ioneja ja liukenemattomia oksideja sekä protoneja (H^+). Yksi mooli pyriittiä (64 g rikkiä) vapauttaa hapettuessaan 4 ekvivalenttia (eq) happamuutta - 2eq $\text{S}_2(\text{II})$:n hapettumisesta (reaktiot 1 ja 4) ja 2eq ferrosraudan hapettumisesta (reaktiot 2 ja 3). Yksi mooli monosulfidia (32 g rikkiä) vapauttaa hapettuessaan 2eq happamuutta. Näin sulfidien hapettuessa vapautu-

neen happamuuden määrä on suoraan verrannollinen rikin määrään (g) riippumatta siitä, esiintyykö rikki monosulfidina tai pyriittinä.

Kuva 2 esittää yksinkertaistettua mallia pyriitin hapettumisesta: Pyriitti hapettuu suoraan hapen vaikutuksesta (1) tai liukenee ja sen jälkeen vasta hapettuu (1'). Muodostunut ferrorauta hapettuu erittäin hitaasti (2) ja lopputuloksena syntynyt ferrirauta (Fe(III)) pelkistyy nopeasti pyriitin vaikutuksesta (4) vapauttaen lisää happamuutta ja uutta ferrorautaa, joka taas hapettuu reaktion (2) kautta.



Kuva 2. Pyriitin hapettumismalli (Kester et al. 1975).

Kun hapettumisprosessi on käynnistynyt, happea ei tarvita kuin epäsuorasti Fe(II):n lisähapettumiseen (2), FeS₂:n hapettuminen reaktion 1 kautta ei ole enää tarpeen.

Käytännössä pyriitin hapettuminen tapahtuu reaktion 4 kautta, jossa Fe(III) toimii hapettimena. Tällöin pyriitin hapettumissyklin reaktionopeutta säätelevä osareaktio on Fe(II):n hapettuminen. Tämä on happamissa olosuhteissa erittäin hidas reaktio ilman Thiobacillus ferrooxidans bakteerin katalysoivaa vaikutusta. T. ferrooxidans on aktiivinen tietyissä kemiallisissa olosuhteissa, joissa pH, hapen osapaine, lämpötila ja kosteusolosuhteet ovat merkittävimmät tekijät.

T. ferrooxidans bakteerin pH-optimialue on 2.0 - 3.5 (Breenen, 1972). Tällaiset olosuhteet syntyvät usein happaman

sulfaattimaan hapettumiskerrokseen. Kun sulfidien hapettuminen on alkanut, happea ei enää tarvita kuin mikrobiologisesti katalysoidun Fe(II):n hapettumiseen Fe(III):ksi. Tällöin pienetkin happipitoisuudet riittävät mikrobiologiseen aktiivisuuteen (Snoeyink ja Jenkins 1980). Lämpötilalla on myös tärkeä merkitys bakteerin aktivoitumiseen ja tätä kautta pyriitin hapettumiseen. Rasmussen (1961) totesi, että pyriitin hapettumisnopeudet 3 °C:ssa ja 13 °C:ssa olivat 20% ja 60% siitä mitä se oli 20 °C:ssa. Hapettumisprosessi vaatii myös riittävät kosteusolosuhteet sekä bakteeritoiminnalle että kemialliselle hapettumiselle. Hapen niukkuus on kuitenkin rajoittavin tekijä sulfidien hapettumiselle (Breemen 1973). Bloomfieldin (1972) mukaan hapettuminen etenee nopeammin maassa, jonka kosteus on vähän suurempi kuin kenttäkapasiteetti.

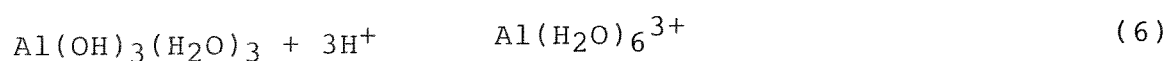
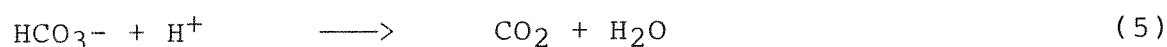
Edellämainittujen seikkojen takia tutkimusalueen humidissa olosuhteissa sulfidikerroksen hapettuminen tapahtuu pääasiallisesti lyhyenä ajanjaksona (kesä-elokuu), jolloin olosuhteet ovat hapettumiselle suotuisat. Kuivan jakson pituudella tulee näin olemaan ratkaiseva merkitys hapettuneen sulfidin määrään.

3.3. Maaperän puskurisysteemit

Sulfidien hapettumien tuottaa maanesteeseen runsaasti H^+ -ioneja. Maaperän omat puskurisysteemit pyrkivät sitomaan tämän ylimäärän.

Ensimmäisenä käytetään maanesteessä olevien neutraloivien aineiden, lähinnä bikarbonaatin vaikutus (yhtälö 5). Näitä neutraloivia aineita on maanesteessä suhteellisen vähän. Tämän jälkeen vetyionit pyrkivät vaihtamaan heikosti maaperän humus- ja savipartikkeleihin sitoutuneita metallioneja lähinnä kalsiumia ja magnesiumia - maanesteeseen. Nuorissa hienojakoisissa maissa tämä kationinvaihtopuskurisysteemi pystyy merkittävästi estämään pH:n laskua. Maan Al- ja Fe-oksidi- ja -hydroksidipolymeerit pystyvät myös sitomaan H^+ -

ioneja (yhtälö 6). Lopputuloksena alumiini ja rauta muuttuvat liukoisiksi ja tällöin pyrkivät tehokkaasti syrjäyttämään muita heikommin sitoutuneita kationeja (mm. Ca^{2+} ja Mg^{2+}) maan kationinvaihtokohdista maanesteeseen. Kun maan pH laskee riittävästi em. puskurisysteemien kykenemättä estämään sitä, alkavat maaperän mineraalipartikkelit hajota kemiallisesti. Tämä kemiallinen rapautuminen sitoo H^+ -ioneja vapauttaen erilaisia kationeja mineraalirakenteesta. Savimineraalin rapautuessa vapautuu runsaasti alumiini-ioneja maanesteeseen. Yhtälö 7 esittää halloysiitin rapautumista (Stumm ja Morgan 1981).



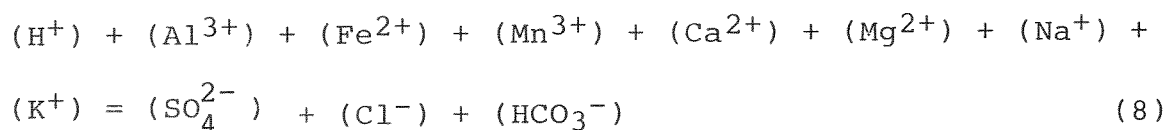
Lopputuloksena maaperän H^+ -ioneja puskuroivasta vaikutuksesta on maanesteeseen lisääntynyt alkaalimetallien (lähinnä Ca^{2+} :n ja Mg^{2+} :n) sekä alumiinin pitoisuus, joka on suoraan suhteessa maaperän happamoitumiseen ja mineraaliaineksen koostumukseen.

3.4. Alkuaineiden huuhtoutuminen vesistöön

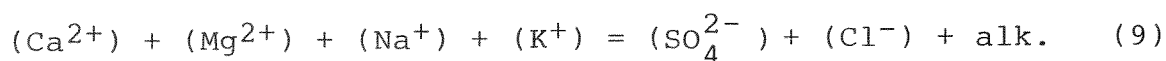
Sulfaattipitoisen kerrostuman hapettumisen seurauksena maanesteeseen liuenneiden suolojen määrä kasvaa ja sen koostumus muuttuu siten, että erikoisesti kalsiumin, magnesiumin, alumiinin, raudan ja mangaanin osuudet nousevat huomattavasti (Breemen 1973). Nuorissa sedimenteissä, kuten tutkimusalueella, kalsiumin ja magnesiumin osuudet tulevat korostuneesti esille. Anioinipuolella sulfaatti on pääasiallinen anioni, kloridin osuus on myös merkittävä. Sitä vastoin bikarbonaatin ja nitraatin osuudet edellisiin verrattuina ovat pienet.

Niin maanesteessä kuin huuhtoumavesissäkin on olemassa anionien ja kationien välillä ionitasapaino, ts. näiden

ekvivalenttiset osuudet liuoksessa ovat yhtä suuret. Näin happamien sulfaattimaiden huuhtoumavesille saadaan tasapainoyhtälö:



Raudan ja mangaanin ekvivalenttiset pitoisuudet vesissä ovat suhteellisen pienet ja jos määritellään alkaliniteetti $= (HCO_3^-) + (H^+) - (Al^{3+})$ (Lung 1984), saadaan yhtälöstä (8) yksinkertaistettu muoto:



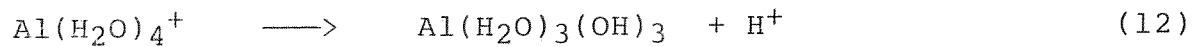
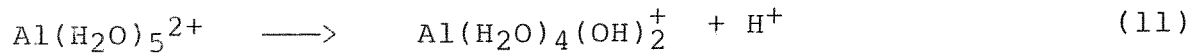
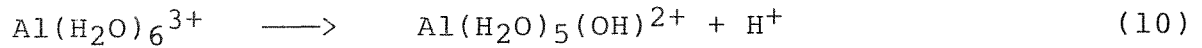
Hyvin happamissa valumavesissä alkaliniteetti saa negatiivisen arvon; ts. silloin kun alumiinipitoisuus nousee riittävän suureksi.

3.5 Vesistöjen happamoituminen

Yhtälön 8 mukaan happamien maiden vesissä pääasialliset huuhtoutuvat ionit ovat alkalimetallit (lähinnä Ca^{2+} ja Mg^{2+}), sulfaatti ja kloridi. Näillä ioneilla ei ole vesiliuoksessa happamoittavaa eikä neutraloivaa vaikutusta, koska ne eivät pysty näissä olosuhteissa luovuttamaan eikä vastaanottamaan protoneja. Näiden ionien pitoisuudella happamien maiden huuhtoumavesissä on merkitystä arvioitaessa sulfidien hapettumista tai maaperän puskurointiominaisuuksia ja kemiallista rapautumista. Kloridi on pääasiassa peräisin merellisten kerrostumien NaCl:stä. (Na^+) ja (Cl^-) eivät tässä tapauksessa ole korvaavia, sillä Na^+ :aa rapautuu merkittävässä määrin mineraalirakenteesta.

Todelliset vesistöjen happamuuden aiheuttajat ovat sellaiset kationit, jotka pystyvät sitomaan happamissa olosuhteissa

protoneja ja hydrolysoitumaan ts. luovuttamaan vesimolekyy-
leille tämän protonin vähemmän happamissa olosuhteissa.
Näistä alumiini on ehdottomasti tärkein. Sen hydrolyysi
tapahtuu seuraavasti kolmessa eri vaiheessa:



Alumiini-ioni on vedessä jonakin edellämainituista ionimuo-
doista sen mukaan montako protonia se on luovuttanut veteen.
Yhtälössä 12 muodostuu liukenematonta alumiinihydroksidia,
joka voi suotuisissa olosuhteissa taas sitoa protoneja
ja toimia näin puskuroivana yhdisteenä. Alumiinin merkitys
maaperässä onkin käsitettävä puskuroivaksi; happamissa
olosuhteissa (esim. alunamaiden huokosvedessä) alumiini
pystyy estämään pH:n laskua sitomalla protoneja ja taas
neutraalimmissa olosuhteissa (valumavedet) luovuttamaan
niitä.

Rauta huuhtoutuu happamista sulfaattimaista vesistöön
pääasiassa pohjavesivaluman mukana kaksiarvoisena rautana
(Fe^{2+}). Raudan hapettumien kolmiarvoiseksi (Fe^{3+}) on riippu-
vainen ennen kaikkea veden pH-olosuhteista. Erittäin happa-
missa valumavesissä rauta (II) hapettuu mikrobiologisesti
(T. ferrooxidans) ja neutraaleissa tai lievästi emäksisissä
olosuhteissa kemiallisesti (Stumm ja Lee 1978). Syntynyt
 Fe^{3+} toimii tällöin alumiinin kaltaisesti vesistöjen happa-
muustekijänä hydrolysoituessaan ja saostuessaan rauta-
hydroksidina ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) laajalla pH-alueella.

Mangaanin, sinkin ym. hydrolysoituvien ionien merkitys
ei ole erityisen suuri vesistöjen happamoitumisen kannalta,
koska niiden rapautuvissa olevat reservit suomalaisessa
maaperässä ovat varsin pienet verrattuna rautaan ja alumii-
niin. Hartikainen ja Yli-halla (1985) ovat kuvanneet yksi-
tyiskohtaisesti rikin ja metallien huuhtoutumista sulfaatti-
maaprofiilin hapettumisen funktiona.

4. AINEISTO JA MENETELMÄT

4.1. Tutkimuksen aineisto ja rakenne

Sirppujoen valuma-alue jaettiin seitsemään osavaluma-alueeseen, joiden avulla tarkasteltiin maaperän ja valumavesien laadun välisiä yhteyksiä ja Sirppujoen veden laadun muodostumisata (kuva 3).

Happamien sulfaattimaiden rajaamiseen ja luokitteluun tarvittavat lähtötiedot saatiin ottamalla eri alueilta useita edustavia maanäytteitä, joista analysoitiin maalaji, pH(H₂O), SO₄-S ja kokonais -S. Näin pystyttiin arvioimaan maaperän kerrosjärjestys, hapetuspelkistysolosuhteet, huuhtoutumissyvyys ja potentiaalisen, pelkistyneessä tilassa olevan rikin määrä. Näiden tulosten ja aikaisempien happamien sulfaattimaiden maastokartoitustulosten (Erviö 1975, Erviö ja Palko 1984) pohjalta luotiin happamien sulfaattimaiden luokittelukriteerit pistokairauksen yhteydessä otettujen maanäytteiden (330 kpl) pH(H₂O) ja SO₄-S analyysille.

Vesinäytteiden avulla pyrittiin selvittämään eri valuma-alueiden osuudet Sirppujoen kokonaisrikkittaseesta vuoden 1984 syystulva-ajanjaksolla. Tämän perusteella voitiin tarkistaa osavaluma-alueittain sulfaattimaaluokittelun paikkansapitävyyttä. Vesianalyysillä seurattiin myös osavaluma-alueita huuhtoutuvien valumavesien vaikutusta Sirppujoen veden laatuun.

Vesistön tilan kehittymisen arvioinnissa käytettiin hyväksi aikaisempaa vedenlaatuaineistoa Sirppujoesta ja makeavesialtaasta.

Sirppujoen Puttakoskesta (vesipiste 13) on Turun vesipiirin ja Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistyksen toimesta suoritettu veden laadun seuranta vuodesta 1962 lähtien. Vuosittain on otettu 4-8 näytettä. Näin harvan näytteenoton pohjalta on vaikeata tehdä täysin luotettavaa arviota

Sirppujoen veden laatukehityksestä. Tilannetta helpottaa se, että näytteet on otettu yleensä systemaattisesti ennen ja jälkeen tulvahuipun, jolloin ne ovat vuositasolla suhteellisen hyvin vertailukelpoisia. Lisäksi makeavesialtaasta on tehty syyskierron aikaisia vedenlaatuanalyysyjä sekä pohjasedimenttitutkimuksia (Räsänen 1984), joilla voidaan tarkentaa Sirppujoen vesistöalueen kehitystä.

Edellä esitetyn happamoitumisteorian perusteella happamien sulfaattimaiden valumavesien parhaina laatumuuttujina pidetään alkaalimetalli- ja sulfaattipitoisuuksia. Näiden yhteisvaikutusta kuvaavana analyysiarvona on edullisinta pitää sähkönjohtavuutta.

4.2 Maastotyöt

Maastotyöt kohdistettiin niille hienorakeisille maalajialueille, joiden voitiin teoreettisesti olettaa kuormittavan merkittävästi vesistöjä happamilla yhdisteillä. Nämä happamuuskuormituksen suhteen ns. potentiaaliset alueet on esitetty karttaliitteessä 1. Kenttätöiden suuntaaminen näille alueille tehtiin 1:100 000 mittakaavaisen maaperäkartan perusteella. Maastotyöt suoritettiin pääosin 15.9. - 15.11. 1984 välisenä aikana.

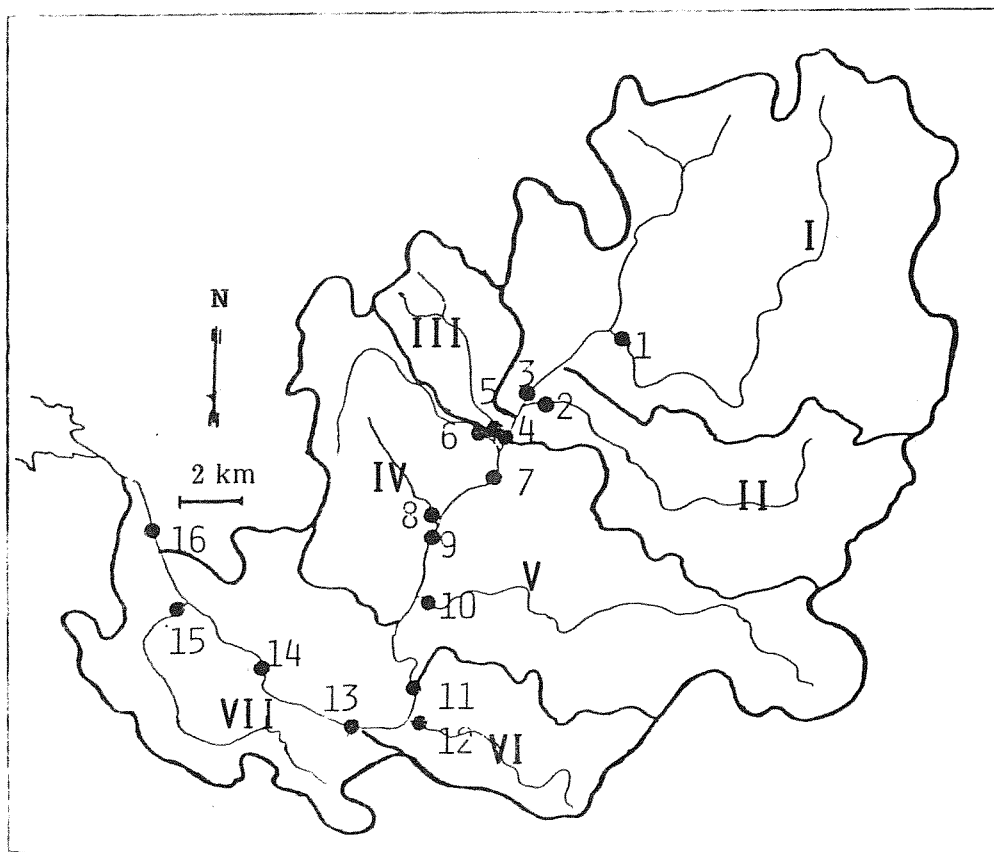
Ensivaiheessa hienorakeisilla maalajialueilla suoritettiin ns. pistokairaus n. 1 m syvyyteen. Näytteenottimena käytettiin halkaisijaltaan 2.2 cm, leveällä syvällä uralla varustettua, läpivirtauskairaa (valmistaja: Geofinn). Kiertämällä näytteenotinta muutaman kierroksen maassa kertyy sen uraan maa-ainesta 0 - 100 cm syvyyksiltä. Uraan jääneestä maa-aineksesta tehtiin havainnot maalajista eri syvyyksillä sekä pohjaveden tasosta. Maan pH-arvo mitattiin kiinteän aineen pH-elektrodilla (Orion pHc-1020) 50 ja 90 cm syvyyksiltä. Aines 40 - 60 cm syvyydeltä otettiin talteen ja pakastettiin, myöhemmin laboratoriossa suoritettavaa maa-aineksen vesi pH:n, sulfaattirikin ja hehikutushäviön määrittämistä varten. Pistokairaus suoritettiin kaikenkaikkiaan n. 340 pisteessä. Kairauspisteiden tarkemmat sijainnit on esitetty Turun yliopiston maaperägeologian osastolla säilytettävissä karttapohjissa.

Tarkempia kemiallisia määrityksiä varten kerättiin n. 150 pisteeltä myös suurempi ns. keskikerrosmaanäyte. Nämä näytteet otettiin lapiokairalla 40 - 60 cm syvyydeltä ja pakastettiin.

Edellisten kairausten ja samassa yhteydessä suoritettujen pH-mittausten avulla hahmottuivat happamimpien sulfaattimaa-alueiden sijainnit. Tämän näkemyksen pohjalta sijoitettiin alueelle 20 profiilikairauspistettä. Paikat valittiin niin, että ne hyvin edustivat alueelta tavattavia erityyppisiä ja -asteisia sulfaattimaita. Profiilinäytteet pyrittiin ottamaan jatkuvina sarjoina 150 - 200 cm syvyyteen. Näytteet kerättiin samalla lapiokairalla kuin keskikerrosnäytteetkin ja vastaavat havainnot sekä näytteen pakastointi suoritettiin kuten pistokairauksessakin.

Joen veden laadun seuraamiseksi perustettiin alueelle 16 vesinäytteenottopistettä, joista kaksi toimi myös virtaamamittauspisteinä. Virtaamamittauspisteistä toinen oli vesihallituksen havaintopiste Sirppujoen Puttakoskessa. Toinen virtaamamittauspiste tehtiin Laitilan keskustan tuntumaan Malvonjokeen. Pisteestä suoritettiin riittävä määrä virtaamamittauksia, jotta pisteelle pystyttiin laatimaan luotettava purkautumiskäyrä. Puttakoskesta on päivittäiset virtaamahavainnot vuodesta 1970 lähtien. Sirppujoen veden laadun kehityksen seuraamiseen tarvittavat Puttakosken 1960-luvun virtaamatiedot laskettiin käyttäen apuna lähimmän pienvaluma-alueen, Löytäneenojan, virtaamatietoja.

Näytteenottopisteet valittiin siten, että niiden takana olevat valuma-alueet vastasivat mahdollisimman tarkasti maaperäkartoituksen osavaluma-aluejakoa. Käytännön syistä näiden pinta-alat poikkesivat jonkin verran toisistaan. Osavaluma-alueen IV valumavesillä on kaksi erillistä lasku-uomaa, joita vastaavat vesinäytepisteet 6 ja 8. Kuvassa 3 on esitetty Sirppujoen pääuoman ja sivu-uomien vesinäytepisteiden sijainnit.



OSAVALUMA-ALUE	I	=	Hinna-Malvonjoki
	II	=	Ketunjoki
	III	=	Valkojärvi
	IV	=	Isoniittu-Hankeranniitty
	V	=	Härinänjoki
	VI	=	Mudainen
	VII	=	Kalanti

Kuva 3. Sirppujoen osavaluma-alueet I-VII ja vesinäytepisteiden sijainti.

Koko tutkimusajanjakson ajan, runsaat 2 kuukautta, kerättiin viikottain kaikilta 16 pisteeltä vesinäytteet. Näytteistä mitattiin välittömästi pH-arvo ja virtaamamittauspisteillä havaittiin joen veden pinnan korkeus virtaaman määrittämiseksi. Vesinäytteet lähetettiin, joko heti analysoitaviksi tai pakastettiin myöhempää analyysiä varten.

4.3 Analyysimenetelmät

Jäädytetyt maanäytteet sulatettiin ja kuivattiin huoneenlämpötilassa, jonka jälkeen ne seulottiin 2 mm:n seulan lävitse. Hehkutushäviö määritettiin polttamalla maanäyte 550°C:ssa 2 h (SFS 3008) ja pH(H₂O) mitattiin maa-vesisuspensiosta (1:2.5). Sulfaattirikki uutettiin 0.5N ammoniumasetaatti - 0.5N etikkahappoliuoksella (pH 4.65), uuttosuhde oli 1:10 (v/v) ja uuttoaika 1 tunti ravistusnopeuden ollessa 27 kierrosta minuutissa (Vuorinen ja Mäkitie 1955). SO₄S määritettiin nefelometrisesti (modif. SFS 3024).

Jäädytetyt vesinäytteet sulatettiin huoneenlämpötilassa yli yön. Käsittelemättömästä näytteestä määritettiin pH ja sähkönjohtavuus sekä suoritettiin happo - emästitraus asiditeetin ja alkaliniteetin määrittämiseksi (SFS 3005). Tämän jälkeen ne suodatettiin (SFS 3037). Suodoksesta määritettiin SO₄-S nefelometrisesti (modif. SFS 3024). Loppuosa suodoksesta kestäväitiin (0.2% HNO₃). Kestäväöidyistä näytteistä määritettiin alumiinipitoisuudet atomiabsorptiospektrofotometrillä (Perkin Elmer 2380) typpioksiduuliasetyleeniliekillä.

Näytteenottoajankohtien virtaamat veden laadun tarkkailupisteissä laskettiin käyttäen hyväksi vesihallituksen Puttakosken tarkkailupistettä sekä osavaluma-alueiden pintaaloja.

5. TUTKIMUSTULOKSET

5.1. Happamien sulfaattimaiden kartoitus

Hienorakeiset maalajit

Karttaliitteeseen 1 on merkitty hienorakeiset maalajialueet, jotka ovat mahdollisia eli potentiaalisia happamuuden aiheuttajia alueella. Alueiden rajaus on suoritettu seuraten Geologian tutkimuskeskuksen tämän tutkimuksen käyttöön luovuttamien 1:20 000 mittakaavaisten maaperäkarttojen työkopioiden rajauksia. Rajauksia on paikoin muutettu maastotöiden yhteydessä saatujen havaintojen perusteella.

Kartalta on poisluettu alueet, joilla hienorakeiset maalajit ovat hapettomissa oloissa ja niissä ei näin pääse tapahtumaan rikin hapettumista. Tällaisia ovat esimerkiksi alueet, joiden päällä on 1.5 - 2 m turvetta. Samaten ovat rajauksen ulkopuolelle jääneet yksittäiset alle 10 ha laajuiset alueet. Näiden alueiden poisjäänti tulee osittain pinta-ala-arvioinneissa kompensoitua sillä, että yhtenäisiksi maalajialueiksi merkityillä alueilla on lukuisia moreeni- ja kalliosaarekkeita, joita ei ole otettu 1:50 000 mittakaavaisessa kartassa huomioon.

Seuraavassa käytetään eri maalajeista luokittelua, jossa hehkutushäviönä määritetty orgaanisen aineksen osuus on savessa <2%, liejusavessa 2 - 6%, saviliejussa 6 - 30% ja liejussa >30% (Donner 1977).

Hienorakeisista maalajeista on karttaan vaakaviivoituksella merkitty liejut sekä saviliejut, joiden orgaanisen aineksen määrä ylittää 12%. Synnyltään nämä alueet ovat limnisiä (makeaan veteen) ja/tai suolaiseen murtoveteen syntyneitä kerrostumia. Rakeisuudeltaan maalajit ovat pääasiassa silttisiä liejuja ja saviliejuja (Perttunen et al. 1984).

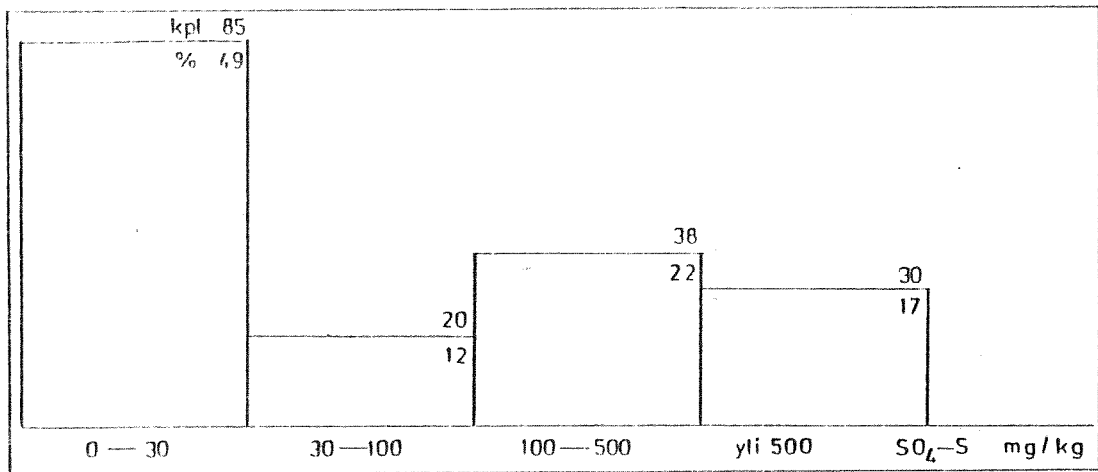
Näitä alueita peittää usein umpeenkasvun myötä kerrostunut saraturve, joka kuitenkin usein on alle 0.5 m paksuinen. Varsinkin liejut rajoittuvat usein suoraan maanpintaan ilman saraturvepatjaa.

Vinoviivoituksella on karttaan merkitty mereen kerrostuneet liejusavikot sekä saviliejualueet, joiden orgaanisen aineen määrä on alle 12%. Alueet, joilla näitä maalajeja peittää korkeintaan 1 m paksuinen hiekka- tai turvekerros, kuuluvat vinoviivoituksen piiriin. Nämä merelliset kerrostumat, varsinaiset litorinasavet muodostavat pääosan alueen hienorakeisten maalajien massasta. Ne ovat synnyltään edellä kuvattuja limnisiä ja murtovesikerrostumia vanhempia ja esiintyvät kaikkialla näiden alla. Tutkimusalueelle tyypilliset maalajikerrossarjat esitetään kuvassa 5.

Happamien sulfaattimaiden luokittelu

Sulfaattimaiden luokittelu tehtiin pääasiassa kairauspisteiden keskikerrosnäytteiden (40 - 60 cm) ominaisuuksien perusteella. Maanäytteiden pH - H₂O mittausten, yhdistettynä tuore pH mittausarvojen kanssa, todettiin parhaiten erottelevan sulfaattimaat muista maista. Rajana pidettiin arvoa pH 5 (vrt. Erviö 1975, Erviö ja Palko 1984). Sulfaattimaat voitiin jakaa kolmeen luokkaan keskikerrosnäytteiden SO₄-S ja pH määritysten perusteella (kuva 4 , taulukko 1).

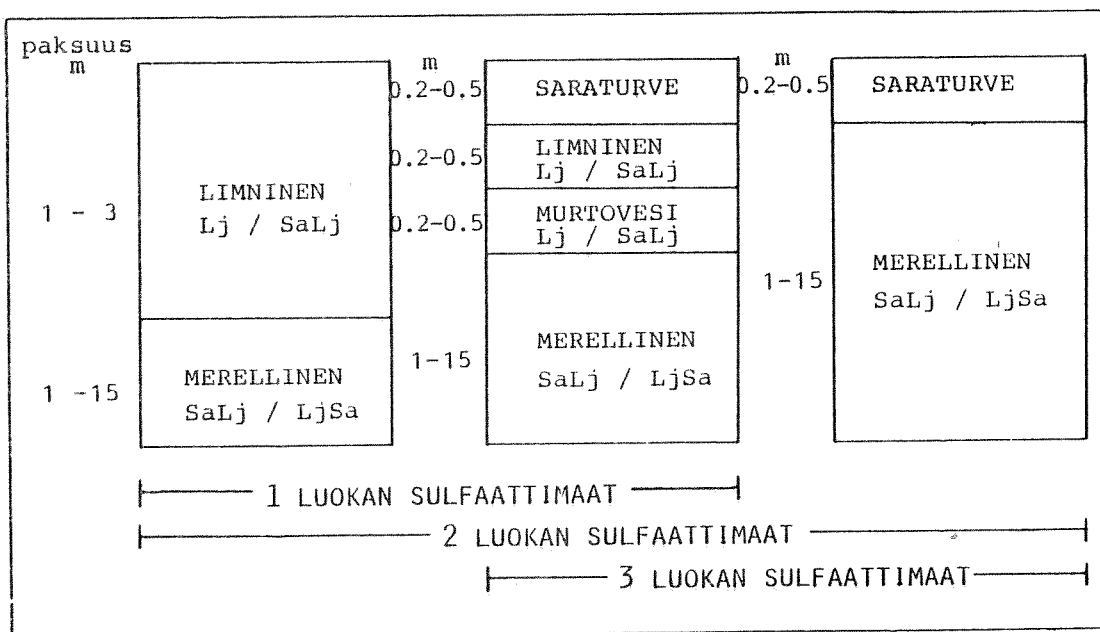
Edellisissä luokitteluperusteilla muodostuneet ryhmät yhtyvät geologiseen, maalajien alkuperään, perustuvaan jakoon; limniset liejut/saviliejut, murtoveteen kerrostuneet saviliejut ja merelliset liejusavet/saviliejut, kuvan 5 ja taulukon 1 mukaisesti. Luokitusten hyvä yhtenevyys helpotti suuresti alueiden rajaamista, koska alueet nyt voitiin rajata geologisina yksikköinä.



Kuva 4. Keskikerrosmaanäytteiden jakautuminen eri SO₄-S pitoisuusluokkiin.

Taulukko 1. Perusteet sulfaattimaiden jakamiseen 3 eri luokkaan.

Sulfaattimaa luokka	pH(H ₂ O)	SO ₄ -S	Aineksen alkuperä	Huuhtoutumisaste
Luokka 1	< 4.4	>500mg/kg	limninen/murto- vesi Lj/SaLj	heikostihuuhtoutunut
Luokka 2	< 5.0	>100mg/kg	limninen/murto- vesi Lj/SaLj merellinen SaLj	jonkin verran huuhtoutunut
Luokka 3	< 5.0	<100mg/kg	merellinen SaLj/ LjSa	hyvin huuhtoutunut



Kuva 5. Eri sulfaattimaaluokkien esiintyminen alueelle tyypillisissä maalajikerrossarjoissa.

Taulukko 2. Potentiaaalisten hienorakeisten maalarajialueiden ja sulfaattimaiden määrät (ha, % pinta-alasta) Sirppujoen eri osavalmu-alueilla.

	O S A V A L U M A - A L U E							Yhteensä
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Valuma-alue								
-ha	12500	900	1800	3867	7092	2593	6910	39650
- %	31,5	12,4	4,2	9,8	17,9	6,5	17,4	100
Potentiaaliset hienorakeiset maalarajit								
ha	1622	986	766	1311	1813	714	1470	8682
- %	12,9	20,0	42,6	34,0	25,6	27,5	21,3	21,9
Sulfaattimaat								
I-luokka -ha	22	13	627	193	538	188	104	1685
- %	0,2	0,3	34,8	5,0	7,6	7,3	1,5	4,3
II-luokka								
-ha	259	39	0	239	475	32	169	1213
- %	2,0	0,8	0	6,2	6,7	1,2	2,4	3,1
III-luokka								
-ha	385	369	0	116	15	0	445	1330
- %	3,0	7,5	0	3,0	0,2	0	6,4	3,4
Yhteensä -ha	666	421	627	548	1028	220	718	4228
- %	5,2	8,6	34,8	14,2	14,5	8,5	10,3	10,8

Sulfaattimaaluokituksen ulkopuolelle jäävät ne alueet merellisistä saviliejuista ja liejusavista, jotka alunperin ovat olleet samanlaisia kuin sulfaattimaalukkiin 2 ja 3 luetut kerrostumat, mutta niissä huuhtoutuminen on jo edennyt niin syvälle, että rikki pintaosista on poistunut. Maastossa nämä alueet ovat suhteellisesti korkeampia alueita, jotka jo pitkään ovat olleet tehokkaan luonnollisen huuhtoutumisen piirissä.

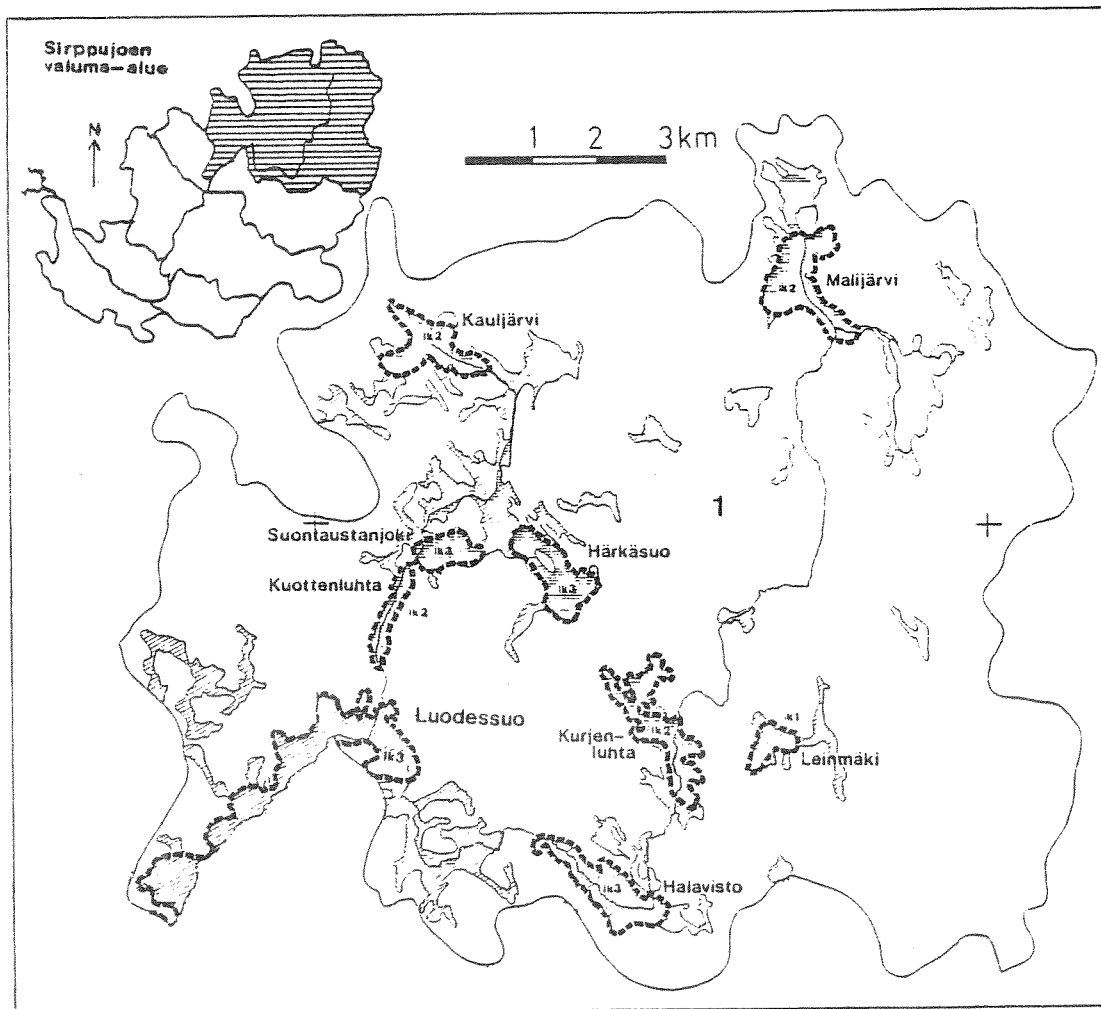
Happamien sulfaattimaiden esiintyminen

Sulfaattimaiden esiintyminen eri osavaluma-alueilla on esitetty talukoissa 2 ja 3. Sulfaattimaat muodostavat lähes puolet viljelysalasta.

Taulukko 3. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja eri sulfaattityyppien jakaantuminen eri osavaluma-alueille.

Osavalu- alue	Pinta- ala %	Potentti- aaliset maalajit%	Sulfaattimaa			Sulfaat- timaat yht. %
			1 lk%	2 lk%	3 lk%	
I	31.5	18.7	1.3	21.4	29.0	15.8
II	12.4	11.4	0.8	3.2	27.7	10.0
III	4.2	8.8	37.2	-	-	14.8
IV	9.8	15.1	11.5	19.7	8.7	13.0
V	17.9	20.9	31.9	39.2	1.1	24.3
VI	6.5	8.2	11.1	2.6	-	5.2
VII	17.4	16.9	6.2	13.9	33.5	17.0
Sirppu- joen valuma- alue	100	100	100	100	100	100

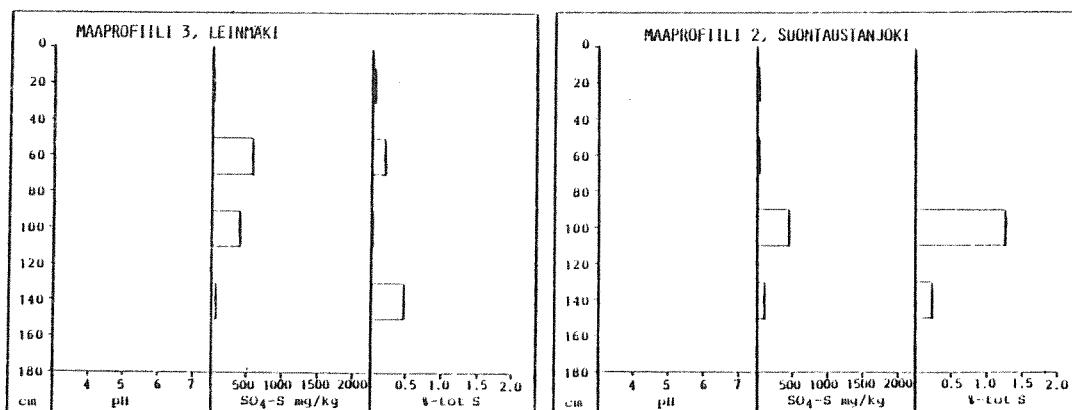
Osavaluma-alue I (Hinnas- Malvonjoki, kuva 6) on laajin osavaluma-alueista. Se on myös metsäisin ja soisin alue. Alue on tutkimusalueen absoluuttisesti korkeinta seutua ja hienorakeiset maalajit ovat olleet pisimmän aikaa alttiina sadeveden huuhtovalle vaikutukselle.



Kuva 6. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaa-alueiden sijainti Hinnas-Malvonjoen osavaluma-alueella.

1 luokan sulfaattimaa-alueeksi on luokiteltu vain pieni Leinimäen savilieju ja liejusavialue. Alueella on suoritettu kuivatuksia 1962 ja aivan viime vuosina 1982. Alueen maat ovat voimakkaasti luovuttamassa rikkikapasiteettiaan jouduttuaan ilmeisesti vasta 1982 tehokkaammin kuivatetuiksi.

Leinmäen maaprofiilista havaitaan, että rikkipitoisuudet ovat kuitenkin suhteellisen pieniä (kuva 7) ja alue on pie-
nuutensa takia vähämerkityksisin koko tutkimusalueen 1 luo-
kan sulfaattimaista.



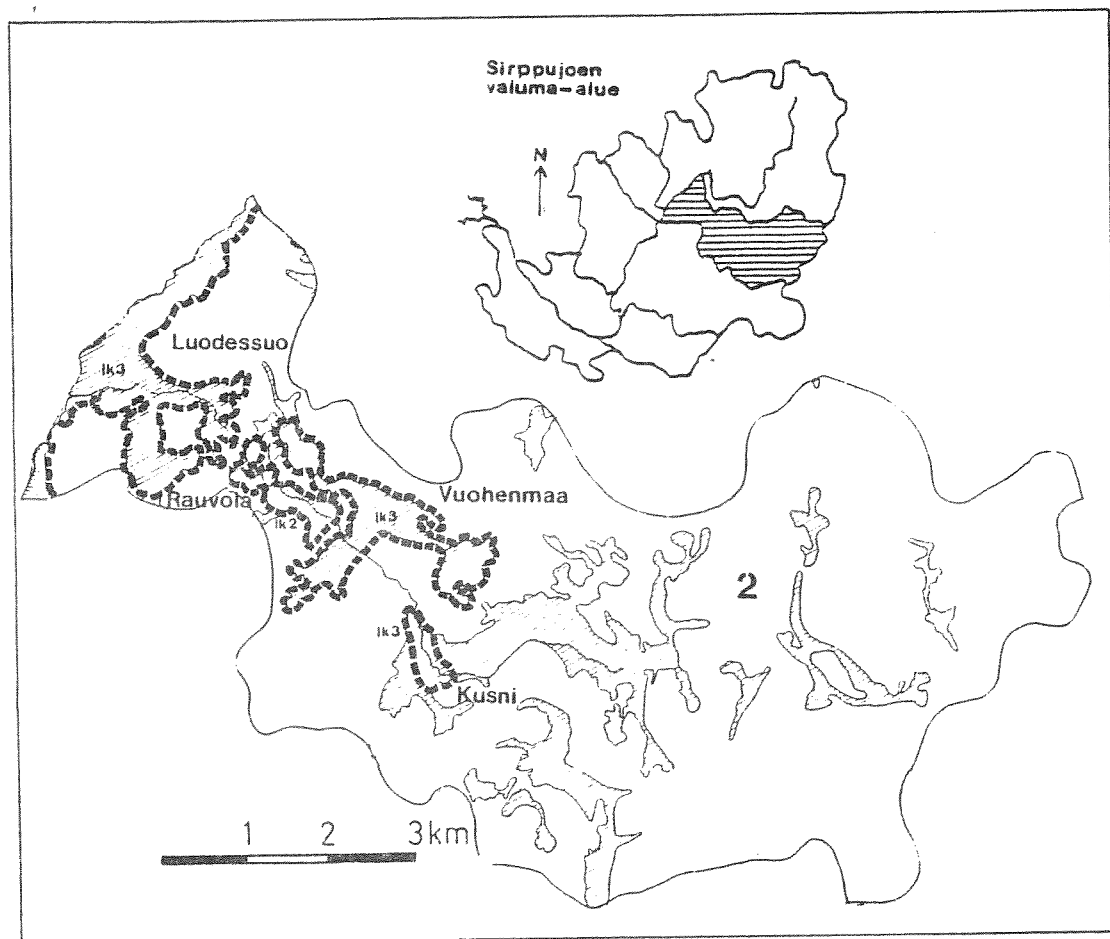
Kuva 7. Leinmäen ja Suontaustanjoen maaprofiilin sulfaatin ja kokonaisrikin jakautuminen. Profiilien paikat esitetty karttaliitteessä 1.

2 luokan sulfaattimaiksi luokitellaan Malijärven, Kurjenluhdan, Kauljärven ja Kuottenluhdan alueet. Malijärveä on laskettu jo vuosisadan alussa, mutta voimallisemmin vasta 1972. Sulfaattimaa-alueen muodostavatkin järven nyt kuivuvat liejukerrostumat. Kurjenluhdan alue muodostuu limnisistä ja murtovesi saviliejuista. Sitä on kuivatettu jo 1920-luvun lopulla Malvonjoen uomaa ruopattaessa. Tehokkaammin kuivatus on toteutunut 1968, kun Malvonjoen keskiosan perkaukset on saatettu loppuun. Kauljärven pinta-alaa on supistettu 1923 ja 1934 suoritettujen perkausten yhteydessä. Laaja-alaisemmin järven liejut ovat paljastuneet 1975 tehdyn kuivatuksen seurauksena. Kuottenluhdan saviliejut ovat olleet samojen kuivatustoimenpiteiden alaisina kuin Kauljärvin, vuosina 1923, 1934 ja 1975.

3 luokan sulfaattimaita ovat Suontaustanjoen ja Härkäsuon saviliejualueet. Ne ovat olleet lukuisten kuivatustoimenpiteiden kohteena vuosina 1923, 1934, 1951 ja viimeksi 1980 ja ovat jo syvälle huuhtoutuneita sulfaattimaita

(kuva 7). Laajat Luodessuon ja Halaviston merellisten liejusavien alueet kuuluvat myös 3 luokan sulfaattimaihiniin ja ovat huuhtoutuneet tehokkaasti 1920- ja 1960-luvun puolivälin perkausten tuloksena.

Osavaluma-alueella II (Ketunjoki, kuva 8) ei esiinny lainkaan 1 luokan sulfaattimaita ja 2 luokan sulfaattimaaksi luokitellaan pieni Rauvolan alue Ketunjoen varressa. Alueen kerrostumat ovat merellisiä liejusavia ja saviliejuja on kuivattu varsin tehokkaasti Ketunjoen perkauksen yhteydessä 1963.

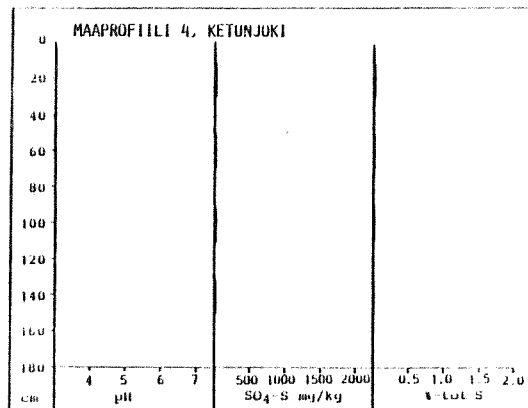


Kuva 8. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaiden sijainti Ketunjoen osavaluma-alueella.

3 luokan sulfaattimaat; pieni Kusnin alue sekä laajemmat Vuohenmaan ja Luodessuon alueet ovat pääosin merellisiä kerrostumia ja kuivuneet tehokkaasti Ketunjoen perkauksen

yhteydessä 1963. Lisäksi Luodessuon alueeseen ovat vaikuttaneet Malvonjoen vuosisadan alun perkaukset.

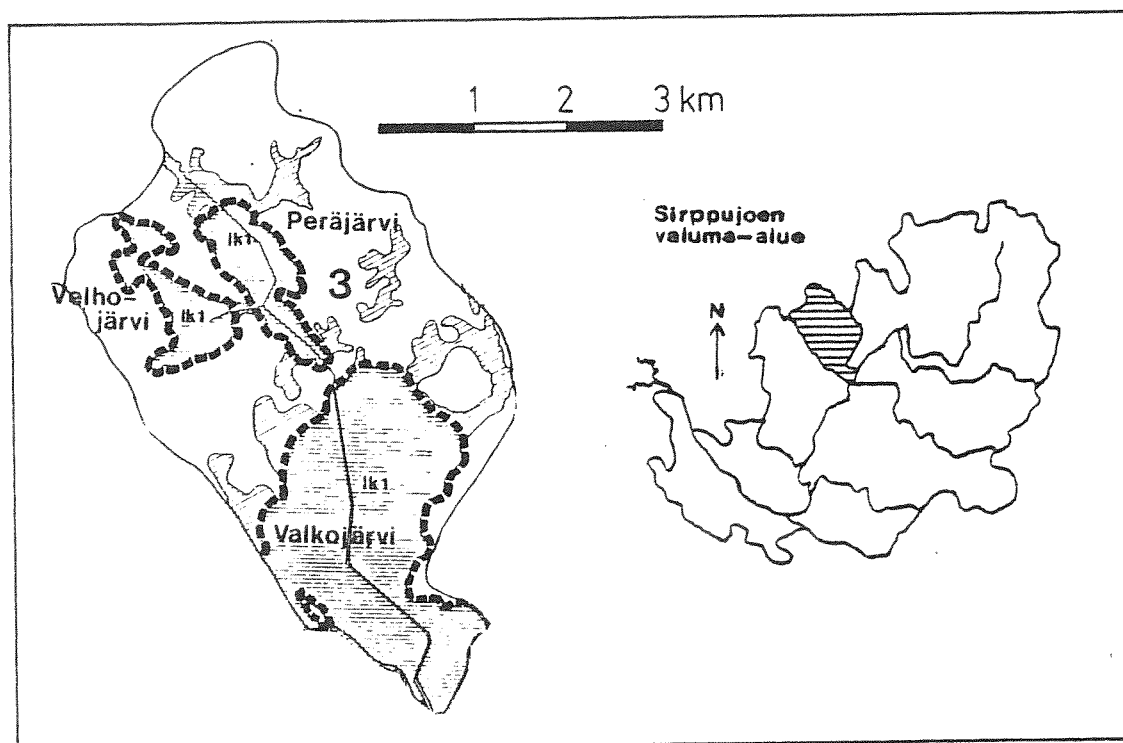
Ketunjoen alueelta on otettu yksi maaprofiili sulfaattimaa-alueiden ulkopuolelta (kuva 9). Sen erittäin pienet sulfaatti- ja rikkipitoisuudet osoittavat, että kyseessä ei ole litorinasavi.



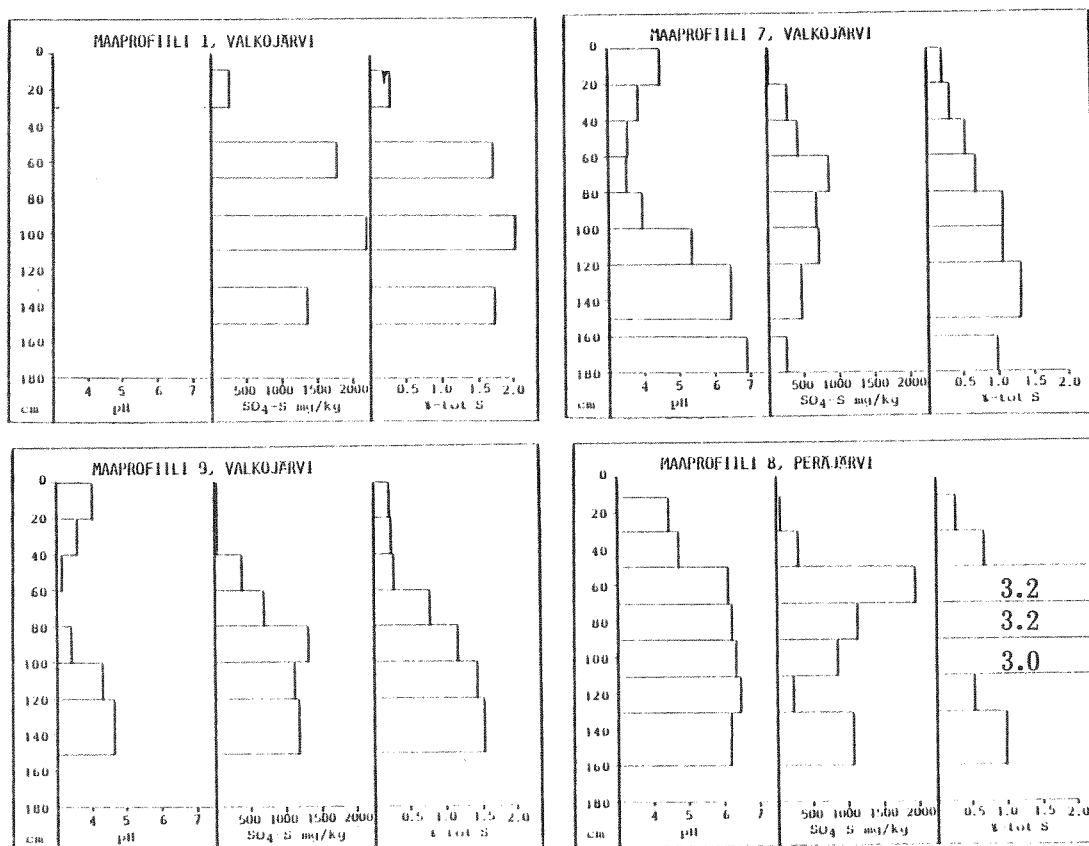
Kuva 9. Ketunjoen maaprofiilin sulfaatin ja kokonaisrikin jakaantuminen.

Osavaluma-alueella III (Valkojärvi, kuva 10) 1 luokan sulfaattimaat koostuvat Valko-, Perä- ja Velhojärven liejuista ja saviliejuista. Valkojärvi on alueista laajin ja sitä on ensimmäisen kerran kuivatettu 1905, jolloin järven pinta jonkin verran laski. 1930-luvun lopulla järven pintaa jälleen laskettiin niin, että keskiosat jäivät laajalti veden peittoon. 1960-luvun alussa järvi oli tiheään järviruokokasvuston valtaama. 1966 järven kuivatus toteutettiin täydellisenä ja keskiosatkin saatiin peltoviljelyyn.

Valkojärvestä otettiin 3 profiilinäytettä (kuva 11). Niistä havaitaan järviliejun suuri 1 - 2% rikkipitoisuus huuhtoutumattomissa kerroksissa. Sulfaattirikin määrät ovat suuret ja pH-arvot aktiivisesti hapettuvassa kerroksessa äärimmäisen alhaiset. Huuhtoutunein profiileista on nro 9 joka sijaitsee Valkojärven eteläpäässä, alueella joka kuivatettiin 1930-luvulla. Kaksi muuta profiilia kuvaavat sen alueen tilaa, joka on paljastunut veden alta 1966.



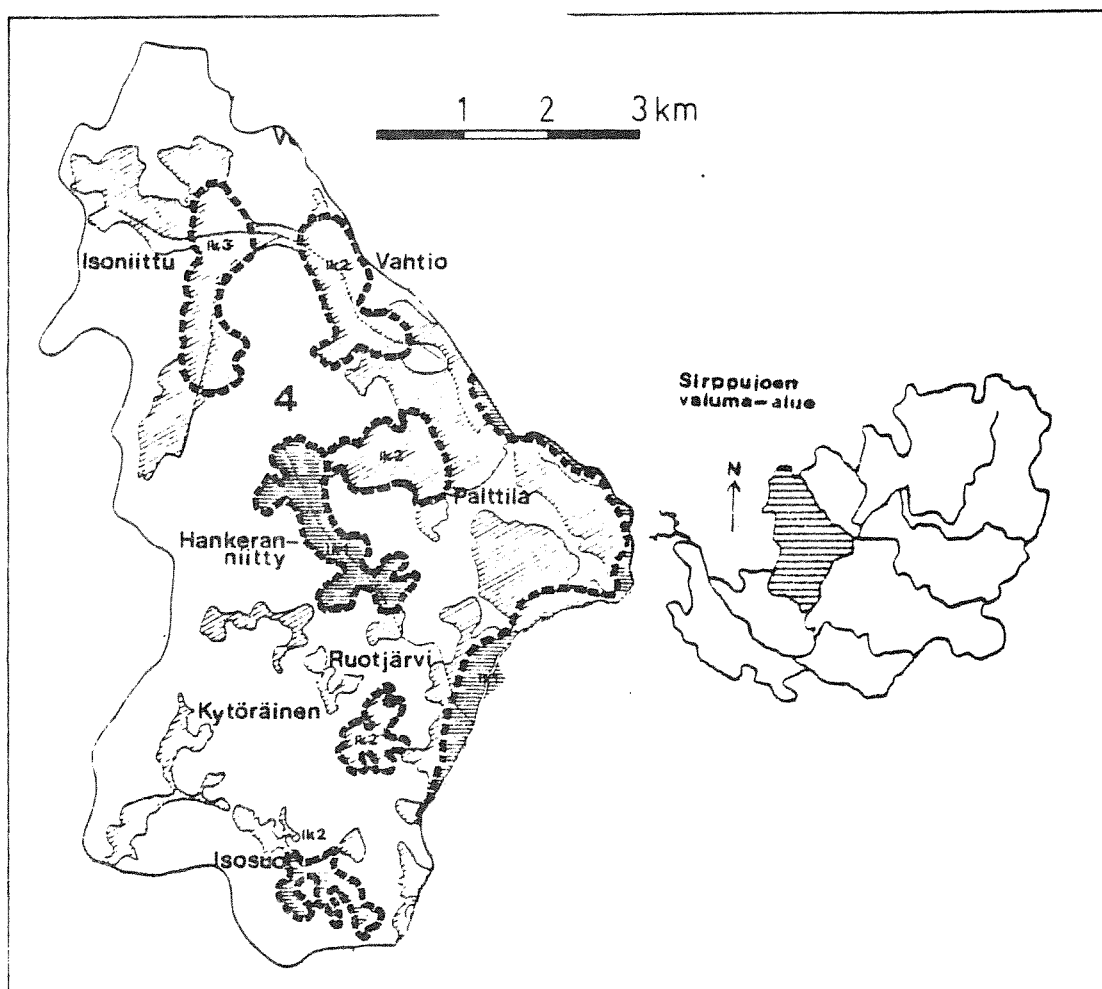
Kuva 10. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaiden sijainti Valkojärven osavaluma-alueella.



Kuva 11. Valko- ja Peräjärven maaprofiilien pH-arvon, sulfaatti-S:n ja kokonaisrikin jakautuminen.

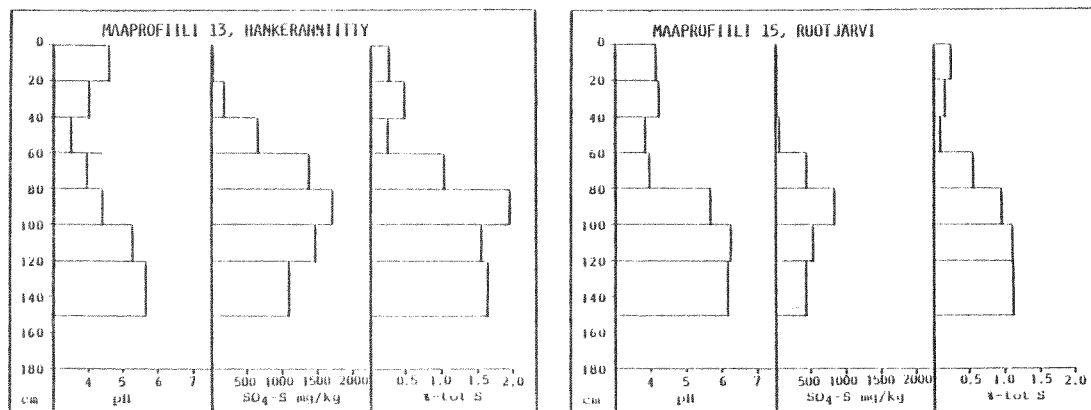
Peräjärvi laskettiin 1966, Valkojärven laskun yhteydessä. Kuivatus ei kuitenkaan ole ollut tehokas ja liejukerrostumat ovat suurelta osin hapettomassa tilassa pohjaveden korkean tason vuoksi. Rikkireservit liejussa ovatkin todella suuret yli 3% (kuva 11). Velhojärven laiteiden liejukerrostumia on kuivatettu jo 1957. Järven lasku toteutui voimakkaampana 1966 kuivatustöiden yhteydessä. 1977 järvi pengerrettiin ja pumppuaseman avulla järven keskiosatkin saatettiin lopullisesti kuiviksi.

Osavaluma-alue IV (Isoniittu-Hankeranniitty, kuva 12) Laaja Isosuon kohosuo ja sen ympärillä sijaitsevat alueet muodostavat pääasiallisimmat alueen sulfaattimaat.



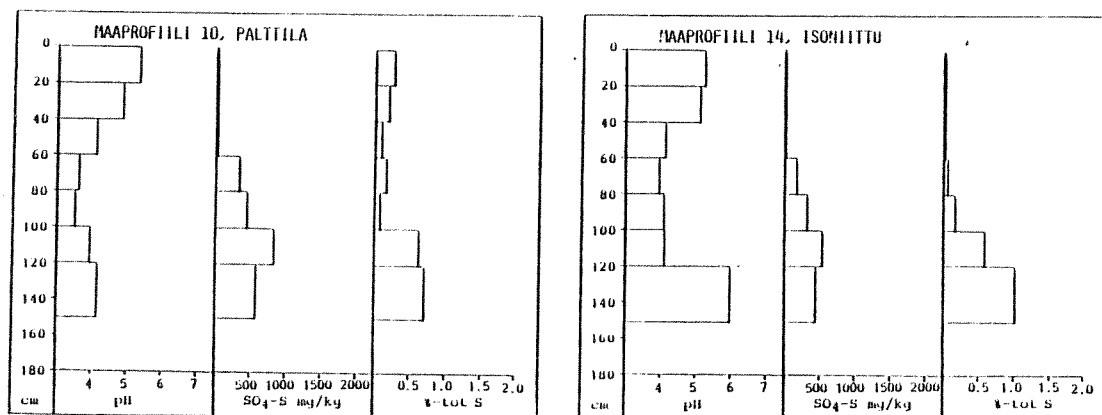
Kuva 12. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaiden sijainti Isoniitun-Hankeranniityn osavaluma-alueella.

1 luokan sulfaattimaita ovat Hankeranniityn ja Ruotjärven järvikuivioiden liejukerrostumat. 1940-luvun lopulla Hankeranniityn alue saatettiin kosteaksi niityksi järvenlaskun yhteydessä. Alue jäi epätäydellisesti kuivatetuksi ja sen kuivatusta on koetettu parannella vielä 1970-luvulla, mutta kuivatusaste on edelleen huono. Ruotjärvi on kuivunut kosteaksi niityksi jo 1930-luvulla. Kuivatusta on tehostettu 1966 Sirppujoen ruoppauksen yhteydessä, mutta vanha järvenpohja peittyy säännöllisesti veden alle jokavuotisten tulvien yhteydessä. Molemmat alueet ovat huonosti huuhtoutuneita, Ruotjärven alueella huuhtoutuminen on ehkä ollut hieman voimakkaampaa (kuva 13).



Kuva 13. Hankeranniityn ja Ruotjärven maaprofiilien pH-arvon, sulfaatin ja kokonaisrikin jakautuminen.

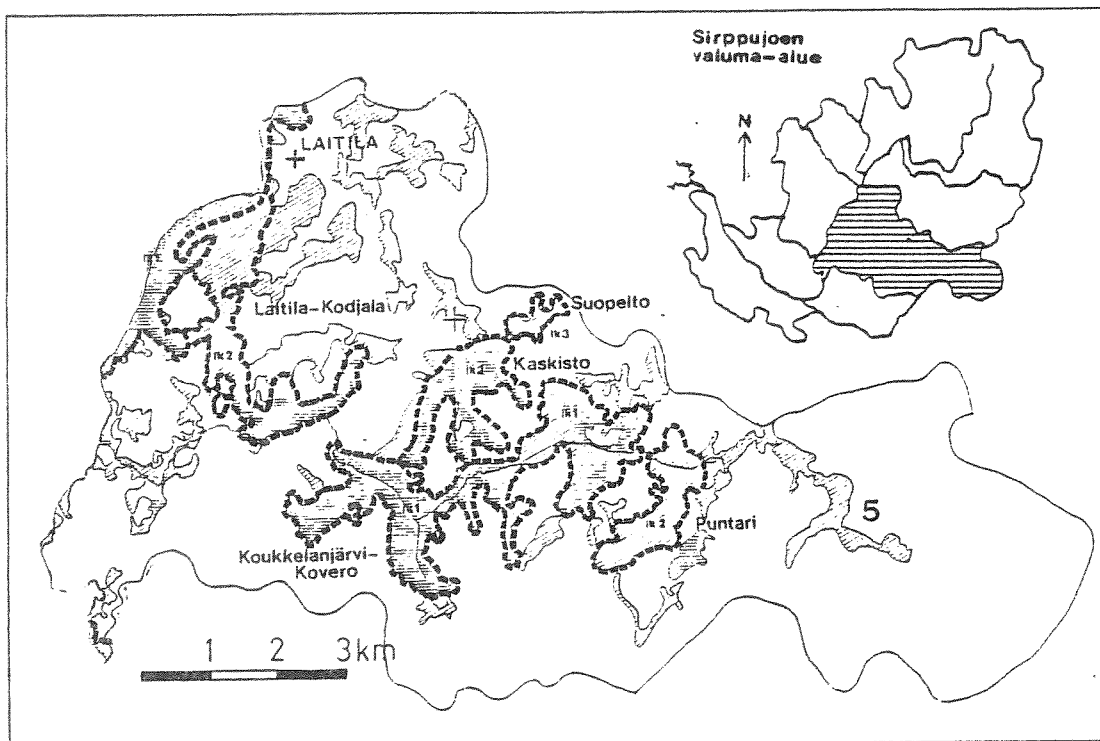
2 luokan sulfaattimaa-alueita ovat Vahtion, Palttilan, Kytöräisen ja Isosuon alueet. Vahtion alueen merelliset saviliejut ovat kuivuneet Valkojärven pinnanlaskun yhteydessä 1900-luvun alussa, 1930-luvulla ja sitten järven täydellisen laskun seurauksena 1966. Palttilan merelliset kerrostumat ovat kuivuneet Hankeranjärven laskun yhteydessä 1940, 1950-lukujen vaihteessa sekä ilmeisesti 1959 suoritettujen ojitustoimenpiteiden seurauksena. Huuhtoutuminen on edennyt 1 m syvyyteen voimakkaana (kuva 14). Kytöräisen alueen kerrostumien tehokkaampi kuivattaminen liittyy Sirppujoen perkauksiin 1960-luvun puolivälissä. Isosuon saviliejualan kuivatus on toteutettu 1952.



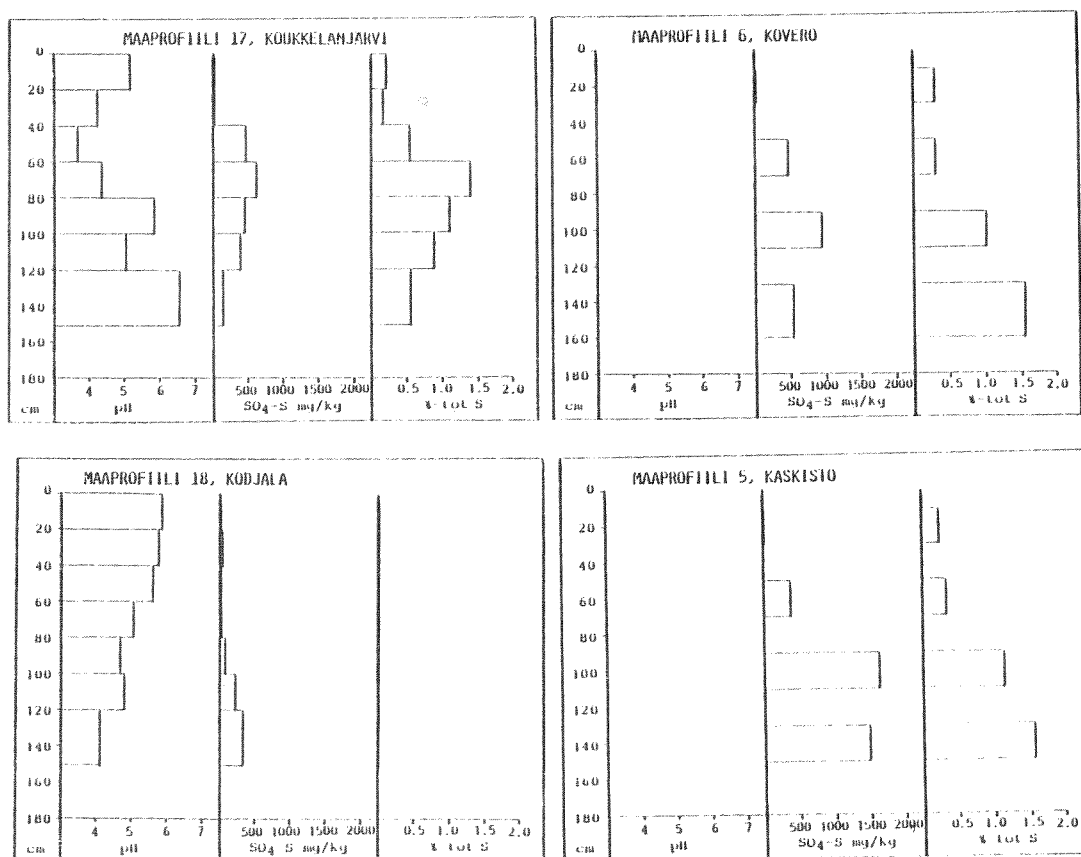
Kuva 14. Paltilan ja Isoniitun maaprofiilien pH-arvon, sulfaatin ja kokonaisrikin jakautuminen.

3 luokan sulfaattimaihin lukeutuu Isoniitun alue. Alueen merelliset kerrostumat ovat tehokkaasti huuhtoutuneet rikistä aina 1 m syvyyteen. Kuivatukseen ovat vaikuttaneet samat toimenpiteet kuin edellä kuvattuun Vahtion alueeseen.

Osavaluma-alueella V (Härinänjoki, kuva 15) laajan 1 luokan sulfaattimaa-alueen muodostaa Koukkelanjärven-Koveron alue. Alueen länsiosaa, itse Koukkelanjärvi ja sen länsipuolella sijaitseva pienempi Vähäjärvi ovat joutuneet vedenpinnan laskujen kohteeksi jo vuosisadan alussa. Myöhemmin on kuivatusta koetettu parantaa Härinänjoen ruoppausten yhteydessä 1937 ja 1950. Järviältaiden liejujen kuivatusaste on kuitenkin jäänyt heikoksi. Paremmin ne on saatettu kuivumaan vasta 1970. Huuhtoutumista rikin osalta on Koukkelanjärvellä päässyt tapahtumaan vain n. 40 cm syvyyteen (kuva 15). Koveron puoleisen alueen kuivatukseen on voimakkaammin vaikuttaneet 1950 suoritettavat ojitukset, jotka on 1973 toteutettu uudelleen. Huuhtoutuminen onkin Koveron alueella edennyt n. 80 cm syvyydelle (kuva 16).



Kuva 15. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaiden sijainti Härinänjoen osavalue-alueella.



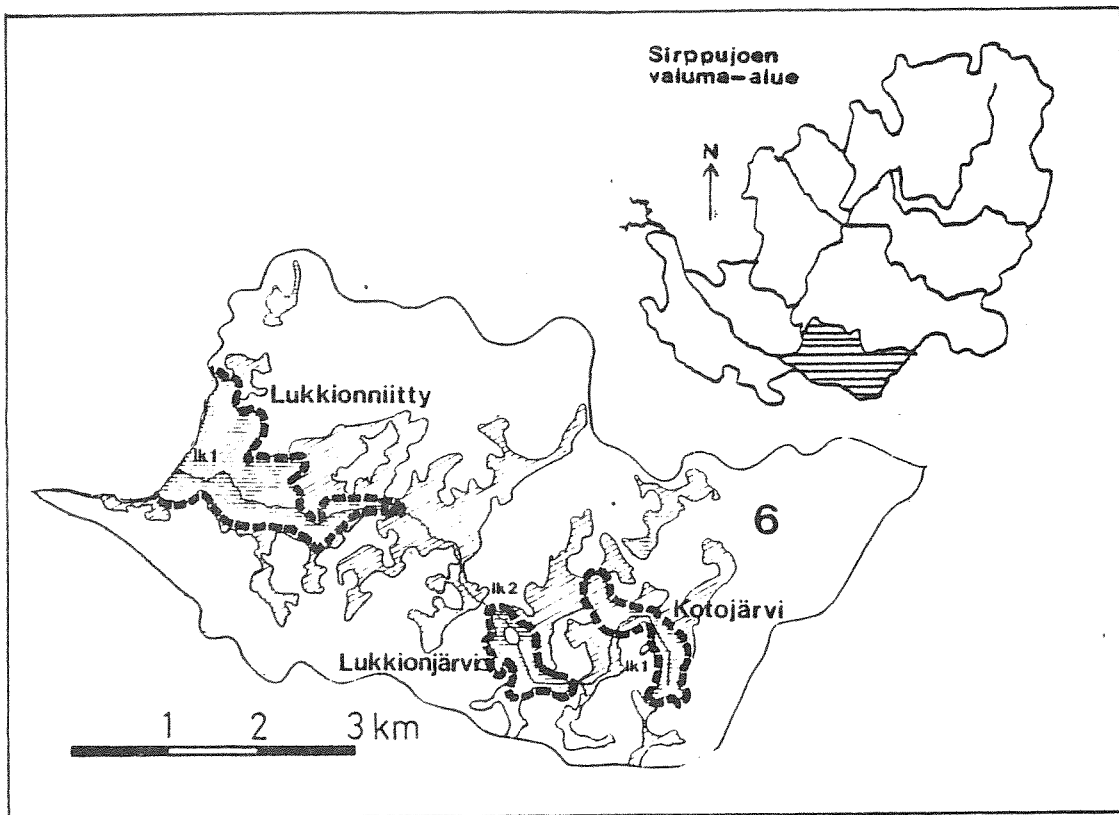
Kuva 16. Koukkelanjärven, Koveron, Kodjalan ja Kaskiston maaprofiilien pH-arvon, sulfaatin ja kokonaisrikin jakaantuminen.

2 luokan sulfaattimaista on Laitilan-Kodjalan alue laajin. Sen sedimentit ovat pääasiassa merellisiä saviliejuja ja liejusavia. Eteläosistaan aluetta on kuivatettu Härinänjoen ruoppausten yhteydessä 1937, 1950 ja 1970 ja huuhtoutuminen on alueella edennyt n. 1 m syvyyteen. Maaprofiili Kodjalasta on otettu sulfaattimaaalueen laitaosista ja huuhtoutuminen siellä on jo ollut varsin täydellistä (kuva 16). Alueen pohjoisosien kuivatukseen ovat vaikuttaneet ojitustyöt 1932, 1955 sekä Sirppujoen ruoppaukset 1966. Kaskiston 2 luokan sulfaattimaaaluetta on kuivatettu Härinänjoen perkauksiin liittyen 1937, 1950 ja myöhemmin 1977. Huuhtoutuminen onkin edennyt n. 90 cm tasolle (kuva 16). Puntarin liejusavialueen kuivatukset on toteutettu vuosina 1937, 1950, 1968 ja 1973.

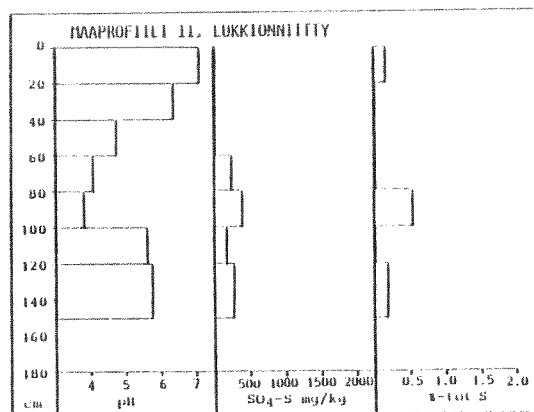
3 luokan sulfaattimaa-alueita on vain pieni Suopellon liejusavialue, jonka tehokkaaseen kuivatukseen ovat vaikuttaneet 1937, 1950 ja 1977 suoritetut ojitukset.

Osavaluma-alueella VI (Mudainen, kuva 17) laajin 1 luokan sulfaattimaa-alue on Lukkionniityn alue, jonka on koostunut murtoveteen kerrostuneista saviliejuista. Aluetta on kuivatettu moneen otteeseen 1941, 1966 ja myöhemmin 1970 sekä 1973. Alavan asemansa takia alue on kuitenkin jatkuvasti veden vaivaama. Kotojärven järvikuivio on syntynyt 1910 tapahtuneen epätäydellisen järvenlaskun seurauksena. 1949 lasku toteutettiin voimakkaampana.

2 luokan sulfaattimaaksi luokitellaan Lukkionjärven kuivio, joka on kuten Kotojärvikin laskettu 1910 ja 1949. Alueelta on otettu yksi maaprofiili sulfaattimaa-alueiden ulkopuolelta läheltä Lukkionniittyä. Profiilista nähdään pohjamaan suhteellisen pienet rikkireservit ja syvälle edennyt huuhtoutuminen (kuva 18).

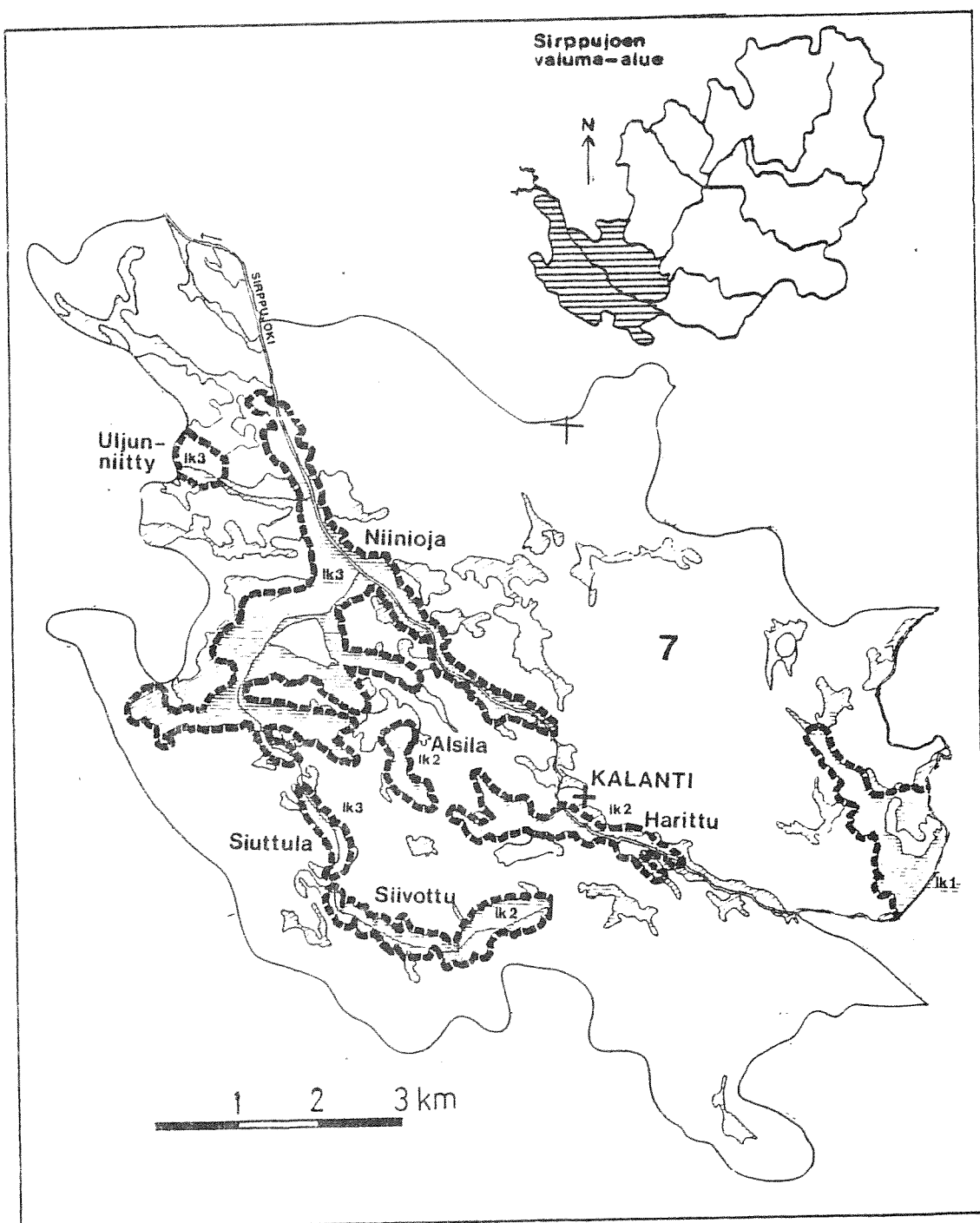


Kuva 17. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaiden sijainti Mudaisen osavaluma-alueella.

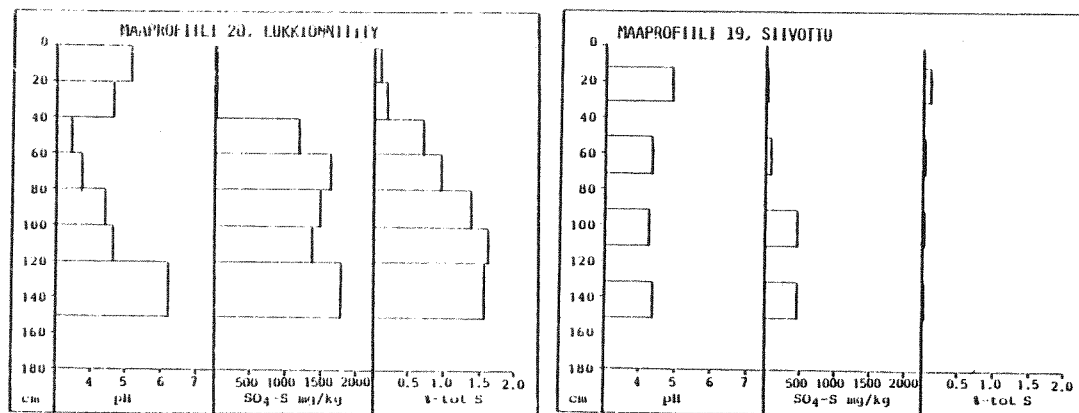


Kuva 18. Lukkionniityn maaprofiilin pH-arvon, sulfaatin ja kokonaisrikin jakaantuminen.

Osavaluma-alueella VII (Kalanti, kuva 19) 1 luokan sulfaattimaa-alueita on vain edellä jo osittain kuvattu Lukkiönniityn alue, jonka kuivatusajankohdat Kalannin puoleisella joen rannalla ovat 1931, 1964 ja 1966. Korkean pohjaveden pinnan tason vuoksi huuhtoutumista on kuitenkin päässyt tapahtumaan vain pintaosissa (kuva 19).

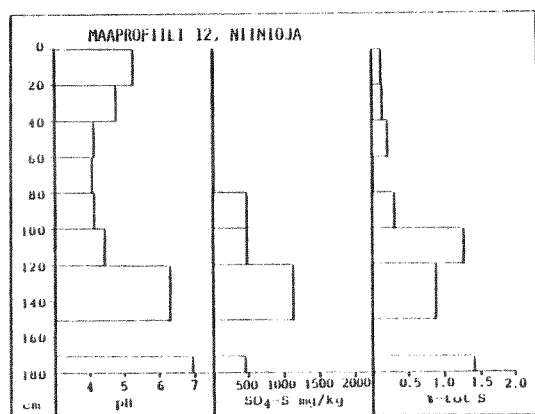


Kuva 19. Potentiaalisten hienorakeisten maalajien ja sulfaattimaiden sijainti Kalannin osavaluma-alueella.



Kuva 20. Lukkionniityn ja Siivotun maaprofiilien pH-arvon, sulfaatin ja kokonaisrikin jakaantuminen.

2 luokan sulfaattimaaksi luetaan 1955 kuivatettu Haritun alue sekä Siivotun saviliejualue, joka on kuivatettu 1960. Siivotun alueen rikkireservit ovat tällä hetkellä jo vähäiset (kuva 20). Myös 2 luokan sulfaattimaaksi lukeutuva Alsilan alue on kuivatettu tehokkaasti 1947 ja 1959.



Kuva 21. Niiniojan maaprofiilin pH-arvon, sulfaatin ja kokonaisrikin jakaantuminen.

3 luokan alueet muodostavat pääosan osavaluma-alueen sulfaattimaista. Laaja Niiniojan alue on kuivatettu Sirppujoen ruoppausten yhteydessä 1955 ja ojitusta on edelleen parannettu 1967. Alueen merelliset saviliejut ovat huuhtoutuneet n. 1 m syvyyteen melko täydellisesti (kuva 21). Pieni Uljunniityn alue on joutunut kuivatuksen piiriin jo 1941 ja kerrostumat ovat hyvin huuhtoutuneet.

5.2 Rikin huuhtoutuminen

Taulukossa 4 on esitetty Sirppujoen osavaluma-alueiden tutkimusajanjakson keskimääräiset rikkihuuhtoumat (t S/d) sekä alueiden vuotuiset rikkikuormitukset (t S/a). Vuotuinen rikkikuormitus on laskettu vuoden 1984 kuukausikeskivirtaamien perusteella. Vesipiste 16 edusti koko Sirppujoen valuma-alueen rikkikuormitusta.

Taulukko 4. Osavaluma-alueiden rikkikuormitukset tutkimusjakson aikana (t S/d) sekä vuoden 1984 kokonaiskuormitus (t S/a).

Osavaluma- alue	Vesipiste	Huuhtouma	
		t S/d	t S/a
III	5	7.03	2 010
V	10	6.38	1 800
IV	6,8	4.23	1 210
VII	15	3.21	920
I	3	2.37	680
VI	12	1.93	550
II	2	1.42	405
		26.57	7 600
	16	34.20	10 000

Suurimmat rikkikuormittajat olivat Valkojärven (III) ja Härinänjoen (V) alueet (7.03 ja 6.38 t S/d). Näiltä alueilta tulleet rikkimäärät yhdessä vastasivat lähes puolta koko Sirppujoen rikkikuormituksesta. Isonniitun - Hankeranniitun (IV) ja Kalannin (VII) alueet olivat myös suuria rikkikuormittajia (4.23 ja 3.21 tn S/d). Hinnas-Malvonjoen (I) ja Ketujoen (II) suuret osavaluma-alueet kuormittivat Sirppujokea huomattavasti vähemmän (2.37 ja 1.42 t S/d). Koko Sirppujoen ja osavaluma-alueiden yhteenlasketun rikkikuormituksen ero (7.63 t S/d) edustaa jokivarsialueiden huuhtoumaa. Alueista tärkeimmät ovat Ruotjärven ja Lukkionniityn jokivarsialueet.

Taulukossa 5 on esitetty Sirppujoen osavaluma-alueiden pinta-alaa kohti huuhtoutuvat rikkimäärät (t S/a km²) ja vertailtu niitä alueiden happamiin sulfaattimaiden pinta-alallisiin osuuksiin (%). Vesipiste 16 edusti koko Sirppujoen huuhtoumaa.

Taulukko 5. Sirppujoen osavaluma-alueiden rikkihuuhtoumien (t S/a·km²) vertailu alueen happamien sulfaattimaiden osuuteen (%).

Osavaluma-alue	Huuhtouma	Sulfaattimaiden osuus
	tS/a·km ²	(%)
III	118	34.8
IV	31	14.2
V	25	14.5
VI	21	8.5
VII	13	10.3
II	8	8.6
I	5	5.2
Vesipiste 16	25	10.8

Koko Sirppujoen valuma-alueen rikkihuuhtouma oli 25 t S/a·km², mikä vastasi alueen sulfaattimaaosuutta 10.8%. Osavaluma-alueiden vastaavat arvot vaihtelivat lähes samassa suhteessa. Poikkeamat johtuivat sulfaattimaiden laadullisista eroista.

Taulukossa 6 on vertailtu osavaluma-alueiden rikkihuuhtoumia sulfaattimaiden luokitussuhteisiin. Erot kuvaavat alueiden keskinäisiä happamien sulfaattimaiden laatueroja.

Taulukko 6. Sirppujoen osavaluma-alueiden rikkikuormitusten
 suhde sulfaattimaaluokitteluun.

Osavaluma- alue	Huuhtouma sulfaat- timaata kohti		Kartoituksen luokitussuh- teet		
	t S/d/km ²	indeksi	1 lk	2 lk	3 lk
III	0.91	2.76	1	0	0
VI	0.86	2.61	1	0.2	0
IV	0.77	2.33	1	1.2	0.6
V	0.62	1.88	1	1.2	0.1
VII	0.45	1.36	1	1.6	4.3
I	0.36	1.09	1	12.0	18.0
II	0.33	1.00	1	3.0	28.0

Vertaamalla saatua ns. huuhtoutumisindeksiä maaperäkartoituksen pohjalta laskettuihin happamien sulfaattimaiden luokittelusuhteisiin, voidaan todeta, että indeksi pieneni 1 lk:n sulfaattimaiden osuuden pienetessä ja 3 lk:n sulfaattimaiden osuuden suuretessa. 1 lk:n sulfaattimaa-alueiden (alueet III ja VI) rikkihuhtoumat sulfaattimaapinta-alaa kohti olivat lähes kolme kertaa suuremmat kuin 3 lk:n sulfaattimaiden (alueet II ja I) (taulukko 6).

5.3 Valumavesien laatu

Taulukossa 7 on esitetty Sirppujoen eri osavaluma-alueiden valumavesien laatu tutkimusajanjakson aikana.

Taulukko 7. Sirppujoen osavaluma-alueiden valumavesien laatu tutkimusjakson (19.9. - 13.11.1984) keskiarvona.

Vesi- piste	Osavaluma- alue	pH	Alkalini- teetti	SO ₄	Al	γ ₂₅
			mmol/l	mg/l	mg/l	mS/m
5	III	4.87	0.00	358	5.68	62
8	IV	4.98	0.00	140	2.00	31
10	V	5.27	0.06	123	1.97	23
15	VII	4.98	0.02	109	1.29	22
12	VI	5.56	0.08	90	0.84	19
2	II	5.78	0.08	68	0.99	19
3	I	6.04	0.17	42	0.65	13
1		6.03	0.20	35	0.64	11

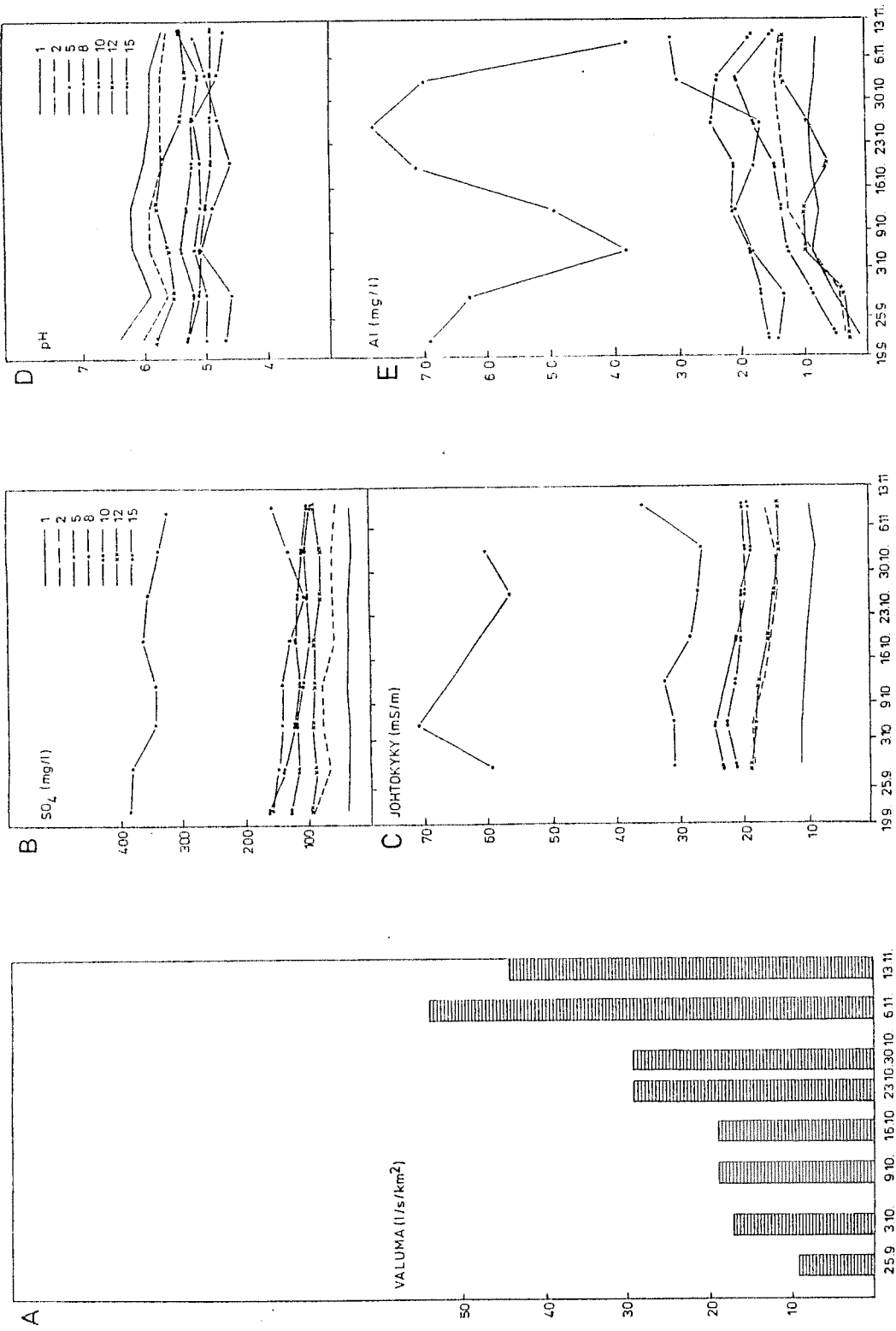
Valumavesien sulfaattipitoisuudet, sähkönjohtavuusarvot ja alumiinipitoisuudet olivat toisiinsa verrannollisia ja kaikki kuvastivat osavaluma-alueen aktiivisissa hapettumistilassa olevien happamien sulfaattimaiden suhteellista määrää. Alkaliniteetti ja pH-arvo kuvasivat valumaveden todellista happamuustilaa.

Nämä laatumuuttajat vaihtelivat suuresti eri osavaluma-alueiden suhteen. Erikoisesti Valkojärven (alue III) arvot poikkesivat merkittävästi muista osavaluma-alueista (taulukko 4). Valkojärven, Isonniityn - Hankeranniityn (alue IV) ja Kalannin (alue VII) valumavedet olivat pahoin happamoituneet eikä niillä havaittu olevan puskurointikykyä happolisäystä vastaan (pH < 5.0 ja alk. = 0). Härinänjoen (alue V) pH-arvo 5.27 ja alkaliniteettiarvo 0.06 mmol/l osoittivat, että alueen valumavesillä oli puskurointikykyä,

vaikka sulfaatti- ja alumiinipitoisuuksien perusteella alueen valumavesillä oli suuri happamuusvaikutus. Mudaisen (alue VI) ja Ketunjoen (alue II) valumavesien happamuustila oli huomattavasti edellisistä parempi ($\text{pH} > 5.5$, alk. 0.08 mmol/l). Hinnas - Malvonjoen (alue I) valumavesien pH arvo ainoana ylitti arvon 6.0 ja alkaliniteetti arvon 0.1 mmol/l , joita arvoja yleisesti pidetään tyydyttävänä vesistön happamuutta arvioitaessa.

Kuvassa 22 on esitetty osavaluma-alueiden keskimääräisen valuman (A), valumavesien sulfaattipitoisuuden (B), sähkönjohtavuuden (C), pH :n (D) ja alumiinipitoisuuden (E) vaihtelet tutkimusajanjakson aikana.

Valuman suuretessa sulfaattipitoisuudet ja sähkönjohtavuusarvot pienenevät. Samoin pH -arvot pienenevät vesimäärien kasvaessa. Kaikissa vesipisteissä pH -arvon pieneminen oli suurin tulvan alussa (3.10). Tämän jälkeen tapahtui pieni nousu vesimäärien tasoittuessa (kuva 22 D). Vesipisteiden alumiinipitoisuudet nousivat tasaisesti vesimäärien kasvaessa. Maksimipitoisuudet alumiini saavutti tulvahuipun kohdalla (kuva 22 E).



Kuva 22. Osavaluma-alueiden keskimääräinen valuma (A), vesinäytepisteiden sulfaattipitoisuudet (SO₄, mg/l) (B), sähkönjohtavuusarvot (mS/m) (C), pH-arvot (D) ja alumiinipitoisuudet (Al, mg/l) (E) tutkimusjakson 19.9.-13.11.1984 aikana.

5.4 Jokiveden laatu

Sirppujoen veden happamuustilaa kuvaavat laatumuuttujat eri jokiosuuksilla (kuva 3) on esitetty taulukossa 8. Arvot olivat tulva-ajanjakson (19.9.-13.11.1984) näytteiden keskiarvoja. Lisäksi kuvissa 23 ja 24 on esitetty vastaavien näytteiden titrauskäyrät.

Taulukko 8. Sirppujoen veden laatu eri jokiosuuksilla 19.9.-13.11.1984.

Vesipiste	pH	<u>Alkalinit.</u> mmol/l	<u>Asiditeetti</u> mmol/l	<u>SO₄</u> mg/l	<u>Al</u> mg/l
1	6.03	0.16	0.23	35	0.64
4	5.87	0.15	0.30	52	0.62
7	5.43	0.07	0.44	122	1.50
11	5.58	0.05	0.36	115	1.06
13	5.48	0.05	0.36	106	1.12
16	5.69	0.07	0.31	114	0.90

Näytteenottopiste 1 sijaitsee Sirppujoen latvaosilla, osavaluma-alueella I, ja piste 4 Laitilan kirkonkylän yläpuolella. Näiden pisteiden valumavesillä oli puskurointikykyä (alk. 0.15 mmol/l) happolisäyksen neutraloimiseksi.

Näytepiste 7 sijaitsee heti Laitilan alapuolella, jolloin alueen III (Valkojärvi) ja osa alueen IV valumavesistä oli sekoittunut tässä pisteessä Sirppujokeen. Pisteiden 4 ja 7 välisellä jokiosuudella oli havaittavissa reilu jokiveden laadun muutos happamaan suuntaan ja pH arvo laski noin 0.5 yksikköä ja alkaliniteetti putosi puoleen (0.15 vs. 0.07 mmol/l). Myös asiditeettiarvo nousi vastaavasti. Sulfaatti- ja alumiinipitoisuudet nousivat yli kaksinkertaisiksi (taulukko 8).

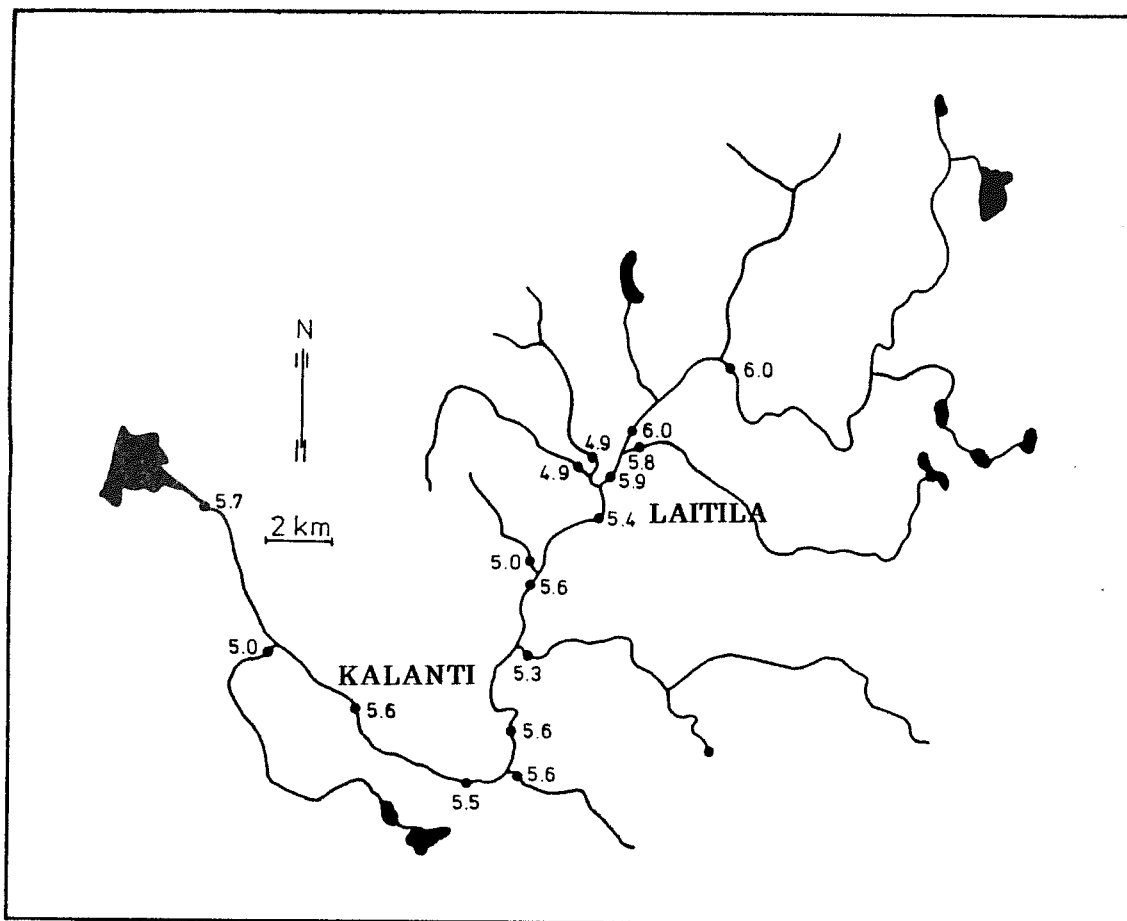
Näytepisteessä 11 oli sekoittunut alueen V (Härinänjoen) ja osa-alueen IV valumavesiä. Pisteiden 7 - 11 välisellä

jokiosuudella pH nousi 0.15 yksikköä ja asiditeetti, sulfaattipitoisuus ja alumiinipitoisuus laskivat. Myös veden puskurointikyky laski (alk. 0.7 vs. 0.5 mmol/l).

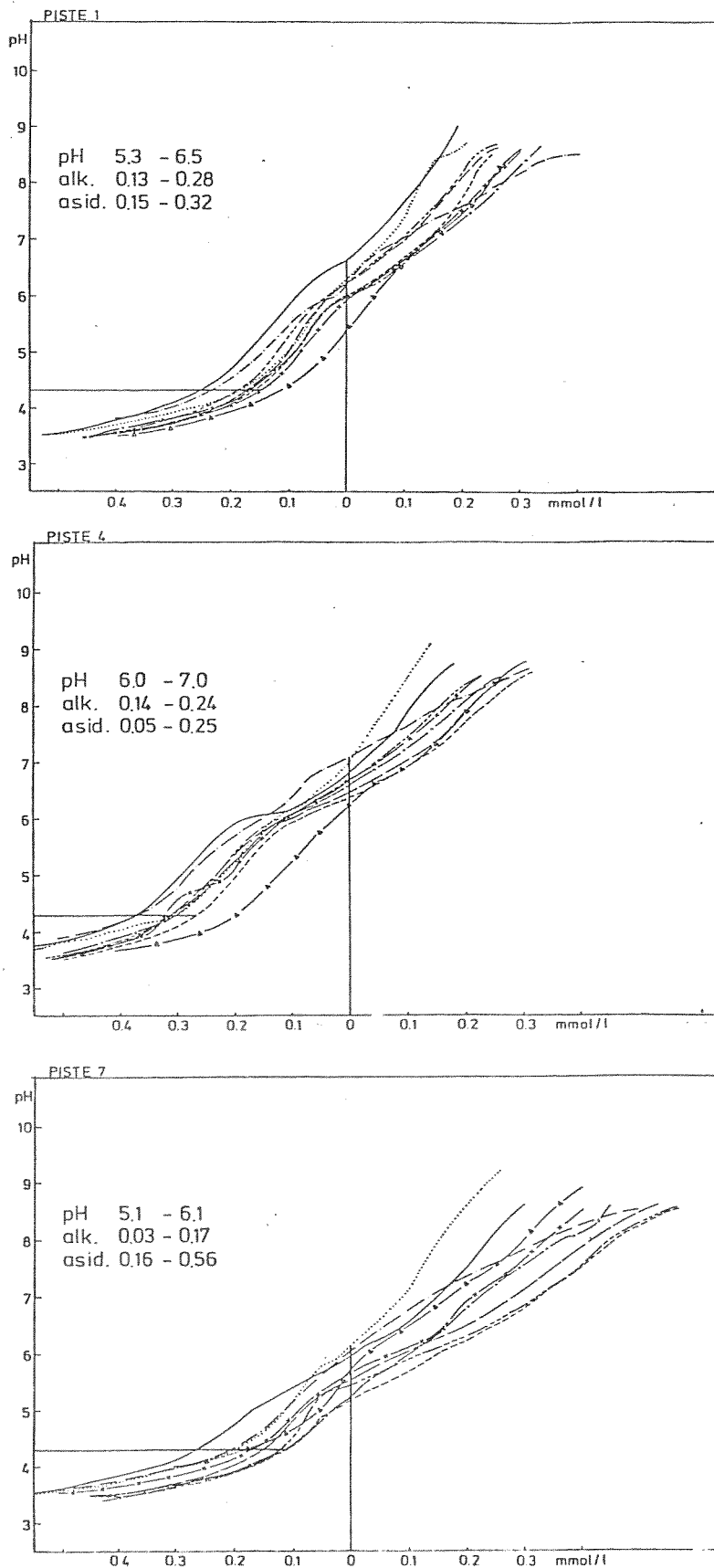
Näytepisteeseen 13, joka sijaitsee Puttakoskessa (vesihallituksen tarkkailupiste) huuhtoutuvat lisäksi Lukkionniityn valumavedet. Pisteiden 11 - 13 välisellä jokiosuudella pH-arvo laski 0.1 yksikköä, alkaliniteetti ja asiditeettiarvot pysyvät muuttumattomana, sulfaattipitoisuus laski ja alumiinipitoisuus nousi hieman.

Näytepisteeseen 16 laski lisäksi Kalannin alueen valumavedet. Pisteiden 13 - 16 välisellä jokiosuudella, pH arvo nousi 0.2 yksikköä, alkaliniteetti nousi hieman (0.5 vs. 0.7 mmol/l) ja asiditeetti laski (0.36 vs. 0.31 mmol/l) (taulukko 8).

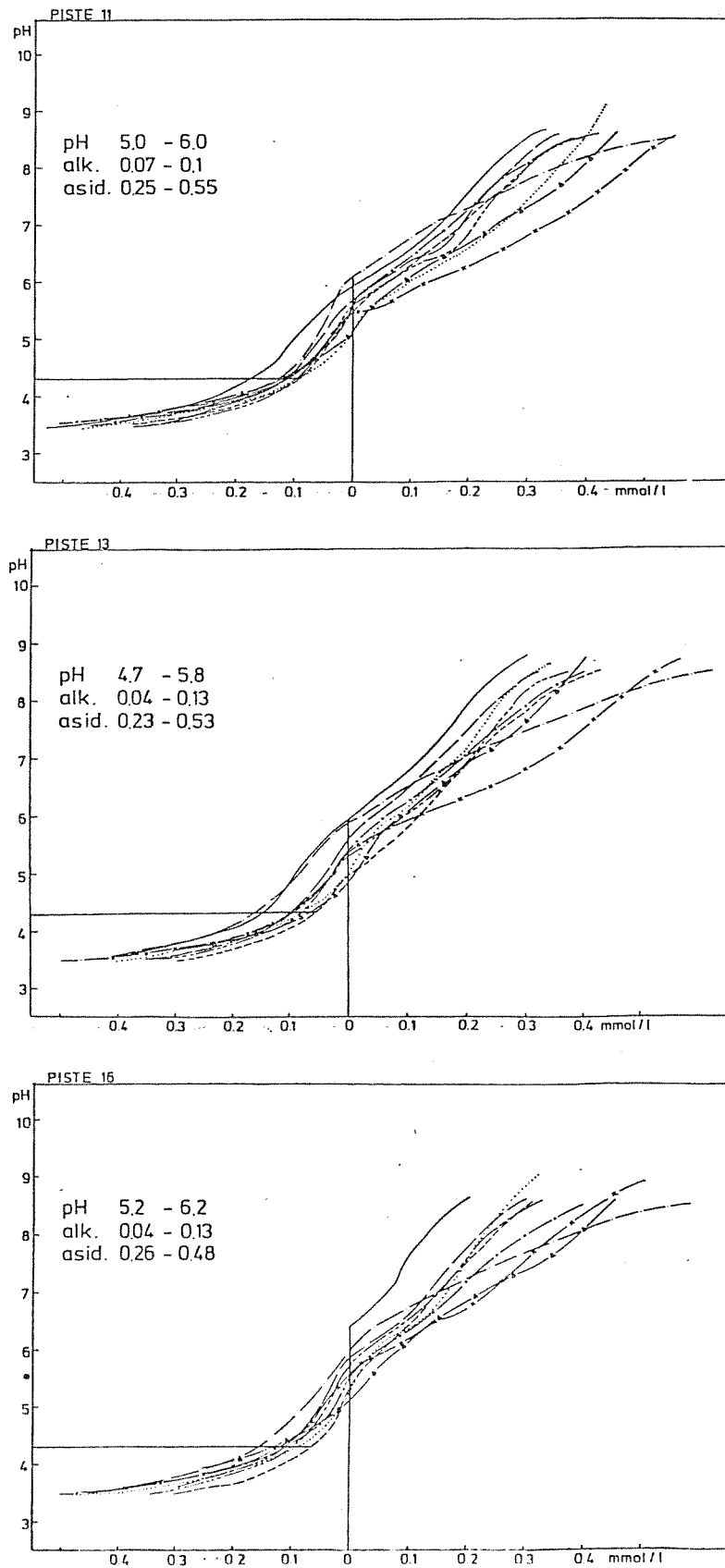
Kesällä 1984 Sirppujoen valuma-alueella ei ollut lainkaan tämän työn yhteydessä määritettyä kuiva-aikaa (virtaama-arvo Sirppujoen Puttakoskessa ei alittanut arvoa 0.5 m³/s), jolloin huuhtoutuvissa olevien happamien kationien reservit olivat pienet. Tämän vuoksi Sirppujoen veden alkaliniteetti-arvo tutkimusajanjaksolla ei laskenut nolnaan ja uoman pH ei alittanut arvoa 5.0 (taulukko 4, kuva 23). Sirppujoen latva-alueella (alueet I ja II) tulva-ajan valumavesillä oli puskurointikykyä (alk. 0.15 mmol/l, pH 6.0). Nämä vedet pystyivät neutraloimaan Valkojärven (alue III), Isonniitun - Hankeranniityn (alue IV) ja Härinänjoen (alue V) aiheuttaman happokuormituksen siten, että jokiveden pH ei laskenut alle arvon 5.4 (kuva 23).



Kuva 23. Syksyn 1984 tulva-ajan (1.9.-13.11.1984) pH-arvot Sirppujoen valuma-alueella.



Kuva 24. Titrauskäyrät vesinäytepisteissä 1, 4 ja 7 tutkimus-
aikana 19.9. - 13.11.1984.

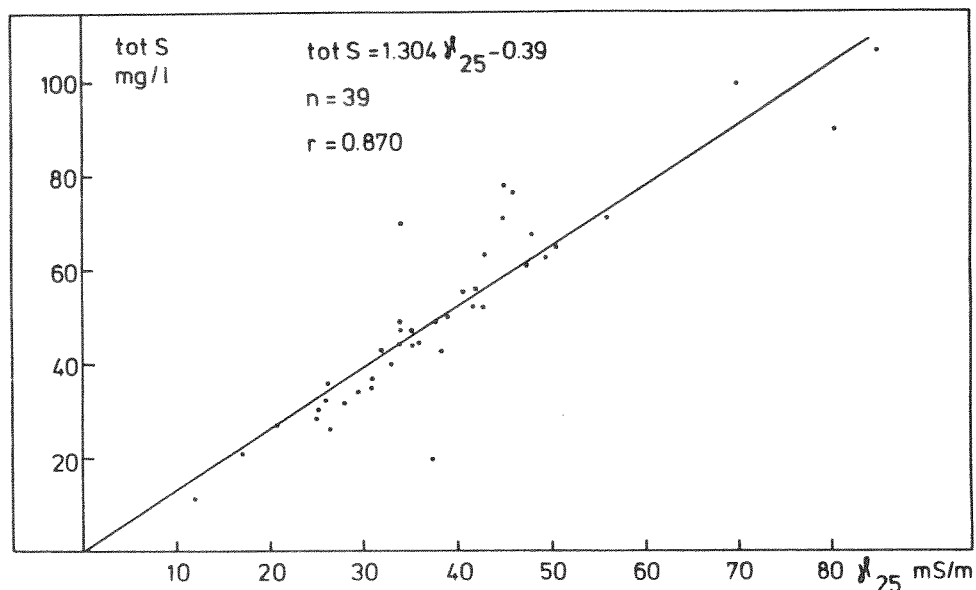


Kuva 25. Titrauskäyrät vesinäytepisteissä 11, 13 ja 16 tutkimusaikana 19.9. - 13.11.1984.

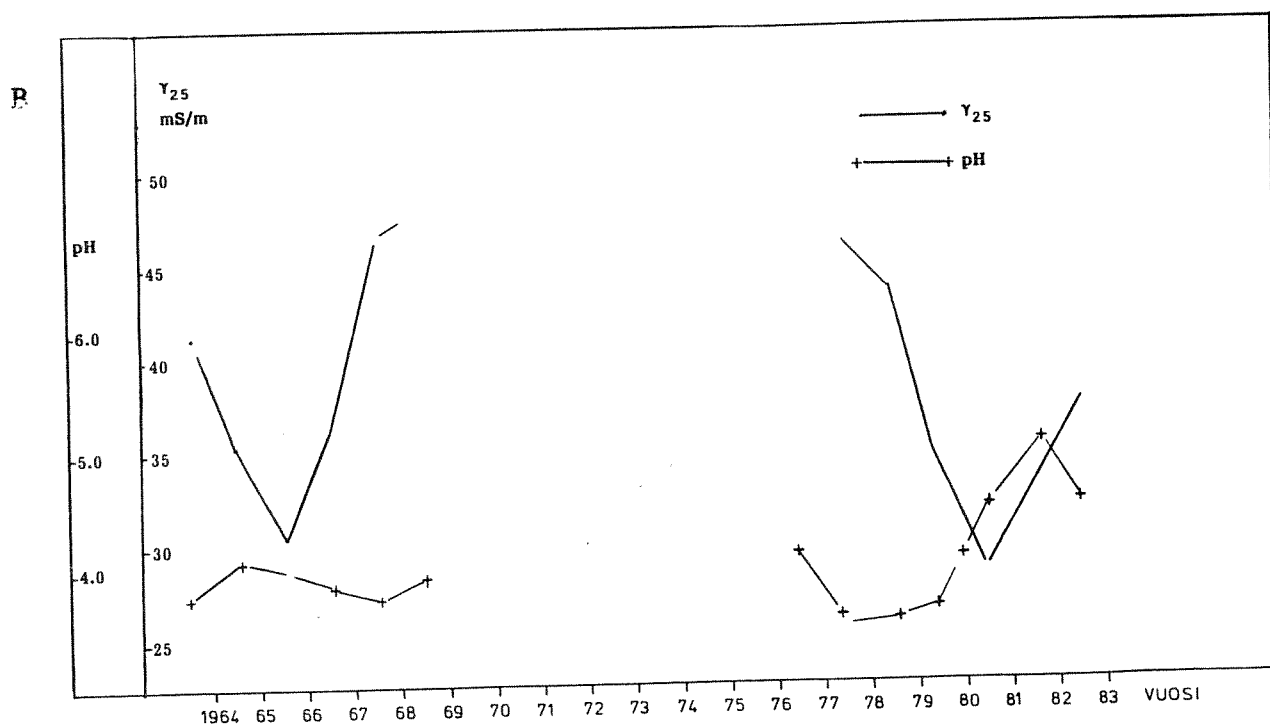
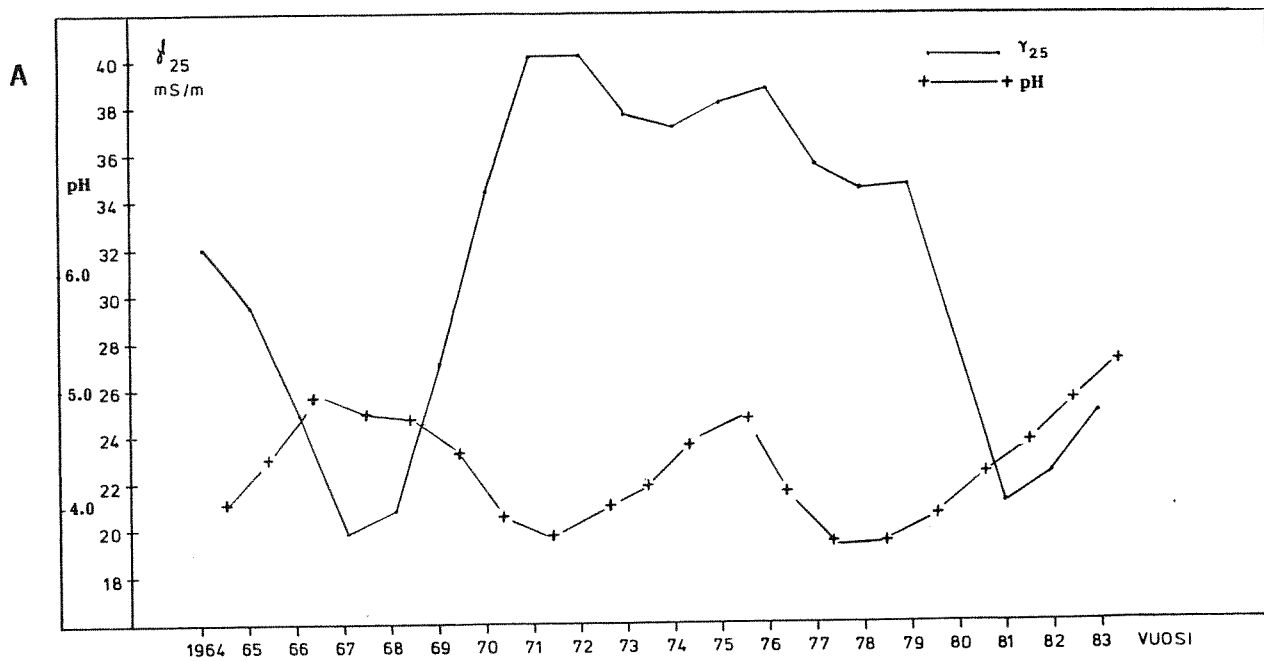
5.5 Sirppujoen veden laadun kehitys

Sirppujoen veden laadun kehitystä tutkitaan seuraavassa lähinnä tulvahavaintojen pohjalta, koska pääosa happamoittavista yhdisteistä huuhtoutuu silloin vesistöön. Tulva-ajan raja-arvona käytetään näytteenottohetken virtaama-arvoa $1.0 \text{ m}^3/\text{s}$ (Q_H) Puttakoskessa. Syys- ja kevät-tulvia tarkastellaan erikseen, koska niiden keskinäiset erot tarkasteltavien laatumuuttujien suhteen ovat poikkeavia. Vuosina 1970 - 1971 ja 1975 - 1976 näytteenottoa ei ole tehty syystulvan aikaan ($Q_H < 1.0 \text{ m}^3/\text{s}$), jolloin näitä vuosia syystulva tarkastelussa ei voida ottaa mukaan.

Laatumuuttujina käytetään veden pH-arvoa sekä sähkönjohtavuusarvoa (γ_{25}). Sirppujoen sähkönjohtavuusarvo korreloi merkittävästi kokonaisrikkipitoisuuteen (kuva 26), jota eräissä muissa tutkimuksissa on käytetty happamoittavien yhdisteiden indikaattorina. Laatumuuttujien vaihtelut vuosina 1964-1983 on esitetty kuvassa 27.



Kuva 26. Kevät- ja syystulvan aikana mitatun sähkönjohtavuuden (γ_{25}) riippuvuus kokonaisrikkipitoisuudesta Sirppujoen Puttakoskessa vv. 1970 - 1984.



Kuva 27. Kevättulvan (A) ja syystulvan (B) aikana havaitut pH- ja sähkönjohtavuusarvot (γ_{25}) Sirppujoen Puttakoskessa vv. 1964 - 1983. Arvot esitetty 3 vuoden painotettuina liukuvina keskiarvoina.

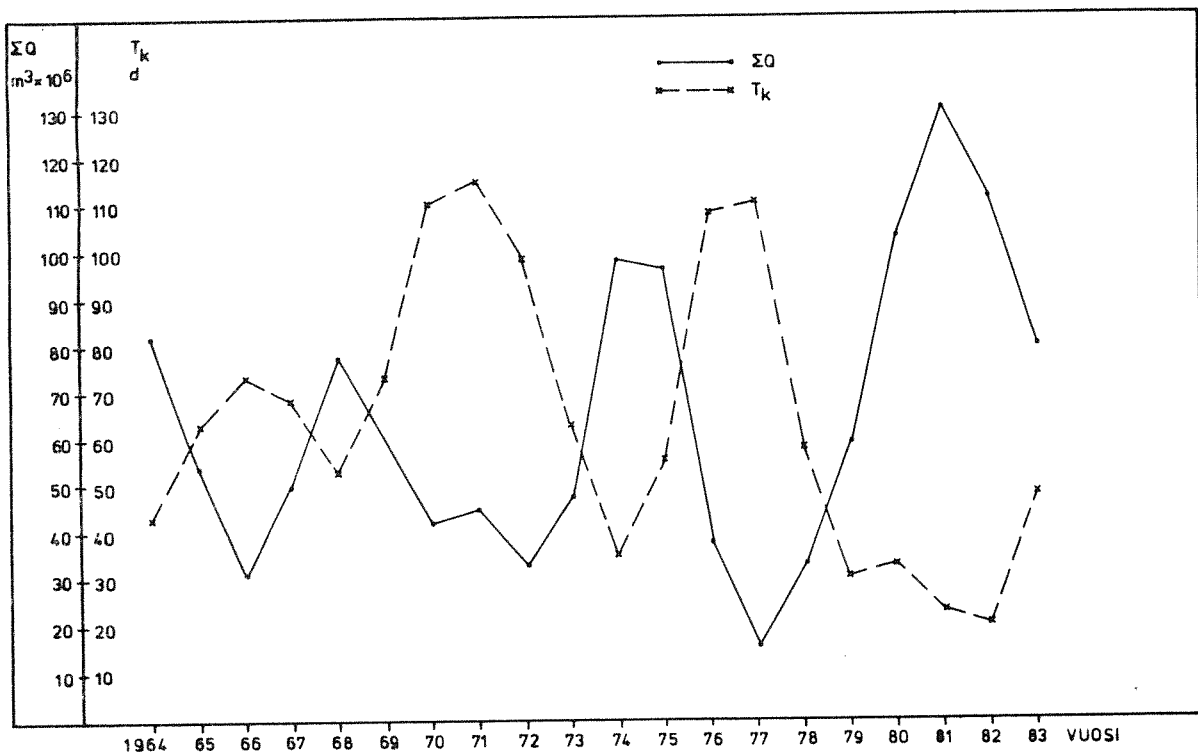
Syystulvan aikana veden pH-arvot olivat kauttaaltaan alhaisempia ja sähkönjohtavuusarvot merkittävästi suurempia (ka. 4.27 vs. 30.5 mS/m), kuin kevättulvan aikana. Tämä osoittaa, että happamia yhdisteitä huuhtoutuu syystulvan aikana suhteellisesti enemmän kuin keväällä.

Kevättulvan aikana jokiveden pH alitti arvon 5.0 vuosina 1964, 1970 - 1972 ja 1976 - 1978. Syystulvan aikana pH-arvo oli koko 1960-luvun ko. arvon alapuolella, samoin vuosina 1977 - 1980. Kevättulvan aikana veden pH ylitti arvon 5.0 vuosina 1965 - 1969, 1975 - 1976 ja 1980 - 1984 sekä syystulvan aikana vuosina 1981 - 1984.

Sähkönjohtavuusarvo (γ_{25}) korreloi negatiivisesti pH-arvoon. Kevättulvan aikana sähkönjohtavuus oli korkeahko koko 1970-luvun ja alhainen vuosina 1966 - 1968 ja 1981 - 1983. Samanlainen suuntaus oli havaittavissa syystulvan aikaisissa sähkönjohtavuusarvoissa (kuva 27).

Happamoitumiskehityksen erittelemiseksi pyrittiin laatumuuttujista erittelemään hydrologisten tekijöiden vaikutus. Tarkastelun kohteeksi otettiin Puttakosken kohdalla tehdyt sähkönjohtavuushavainnot tulva-aikoina. Tarkasteltaviksi hydrologisiksi muuttujiksi valittiin näytteenottohetken virtaama (Q_H) ja edeltävän kesän kuiva-ajan pituus (T_K) ja kevättulvan osalta lisäksi edeltävän syksyn tulva-ajan vesimäärä (ΣQ).

Kesän kuiva-ajan pituus laskettiin 10 päivän jaksoissa. Mukaan otettiin jaksot, jolloin keskivirtaama Puttakoskessa oli alle $0.5 \text{ m}^3/\text{s}$. Myös syystulvan vesimäärät laskettiin 10 päivän jaksoina ja mukaan otettiin jaksot, jolloin keskivirtaama oli yli $3 \text{ m}^3/\text{s}$.



Kuva 28. Edeltävän kesän kuiva-ajan pituuden (T_k) ja syystulvan vesimäärän (ΣQ) vaihtelut vv. 1964 - 1983. Arvot esitetty 3 vuoden painotettuina keskiarvoina.

Edeltävän kesän kuiva-ajan pituus korreloi negatiivisesti syystulvan vesimäärään $r = -0.73$ (kuva 35). Kun kuiva-aika on pitkä niin seuraavan syksyn vesimäärät ovat pienet.

Vuosina 1970 - 1972 kesän kuiva-aika oli pitkä ja syksyn vesimäärät olivat pienet. Samana ajanjaksona kevättulvan pH-arvot olivat alhaiset (< 5.0) ja sähkönjohtavuusarvot suuret (kuva 27). Sama tilanne toistui vuosina 1976 - 1979. Vuosina 1974 - 1975 ja 1980 - 1983 näiden hydrologisten tekijöiden vaikutussuunta oli päinvastainen ja tällöin kevättulvan aikana veden pH oli korkeampi. Syystulvan vesimäärä vaikuttaa siihen, miten suuressa määrin kesällä muodostuneet happamat yhdisteet huuhtoutuvat vesistöön, jäännös vaikuttaa kevättulvan aikana.

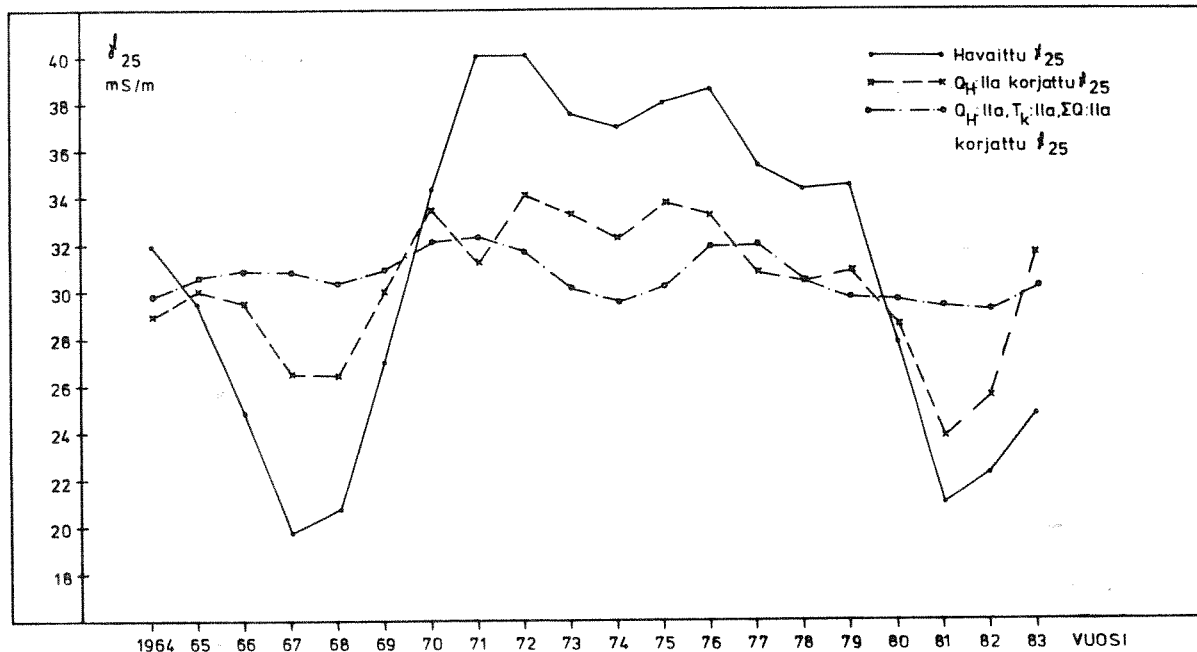
Kevät- ja syystulvan-aikana havaitun sähkönjohtavuusarvon riippuvuus tutkituista hydrologisista tekijöistä on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Havaitun sähkönjohtavuusarvon (y) riippuvuus hydrologisista tekijöistä (x) Sirppujoen Puttakoskessa vv. 1962 - 1984. Q_H = näytteenottohetken virtaama, T_k = edeltävän kesän kuiva-ajan pituus, ΣQ = edeltävän syystulvan vesimäärä.

Hydrologinen tekijä	Kevät	Syksy
Q_H	$y = -1.51x + 36.2$ $r = -0.56 *$ $n = 22$	$y = -0.91x + 46.0$ $r = -0.44 *$ $n = 19$
T_k	$y = 0.06x + 37.0$ $r = 0.30$ $n = 22$	$y = 0.13x + 34.1$ $r = 0.47 *$ $n = 19$
ΣQ	$y = -.07x + 35.1$ $r = -0.36$ $n = 22$	

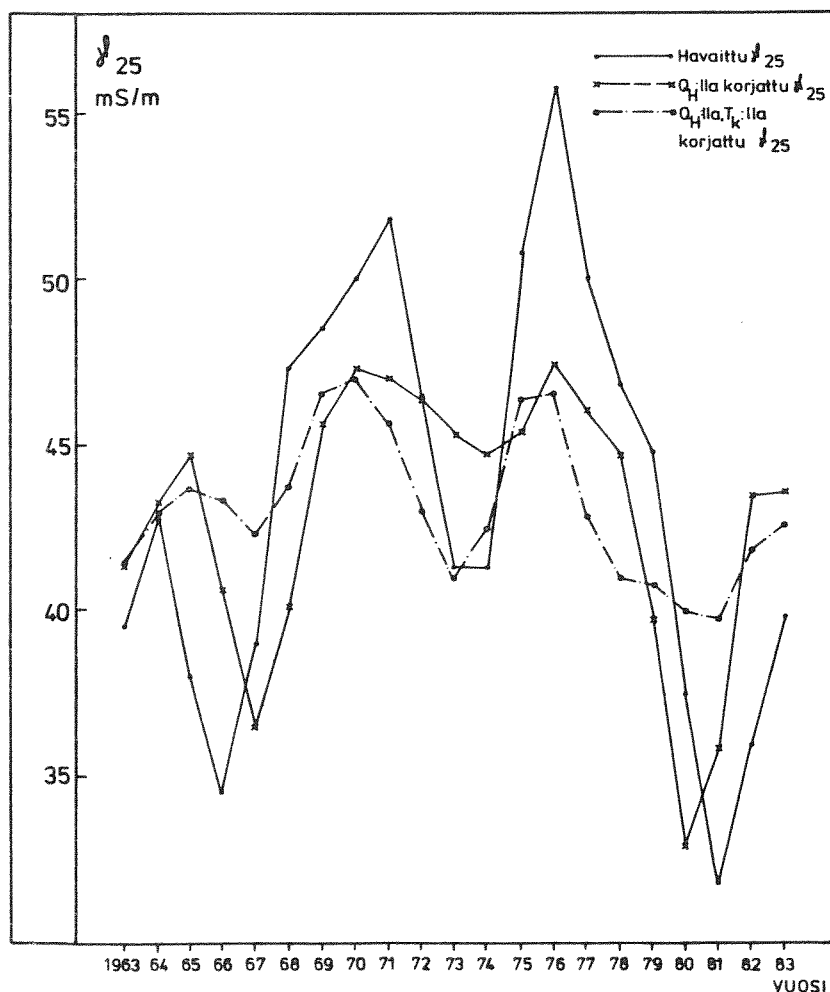
Kevättulvan sähkönjohtavuusarvoa selittää parhaiten näytteenottohetken virtaama. Edeltävän kesän kuiva-ajan pituudella ja edeltävän syystulvan vesimäärällä on lähes samansuuruinen selittävyys. Syystulvan osalta molemmat tutkitut tekijät korreloivat sähkönjohtavuuteen merkitsevästi (taulukko 9).

Taulukossa 9 esitettyjen regressioiden avulla eliminoitiin tulva-aikaisista sähkönjohtavuusarvoista hydrologisten tekijöiden aiheuttama hajonta. Askeltavalla lineaarisella regressioanalyysillä korjatut sähkönjohtavuusarvot on esitetty kuvissa 29 ja 30.



Kuva 29. Kevättulvan aikana havaitut ja hydrologisten tekijöiden aiheuttaman hajonnan eliminoivalla laskentamallilla saadut sähkönjohtavuusarvot Sirppujoessa vv. 1964 - 1983. Laskentamallissa on hydrologisina muuttujina käytetty näytteenottohetken virtaama-arvoa (Q_H), edeltävän kesän kuiva-ajan pituutta (T_K) ja edeltävän syksyn vesimäärää (ΣQ). Arvot ovat 3 vuoden painotettuja keskiarvoja.

Kevättulvan havaintoaineistossa hetkellisen virtaaman avulla tehty korjaus tasasi suuret sähkönjohtavuusarvojen muutokset. Kun muuttujaksi lisättiin edeltävän kuiva-ajan pituus ja edeltävän syystulvan vesimäärä, sähkönjohtavuusarvojen hajonta pieneni merkittävästi etenkin vuosijaksoilla 1965 - 1968 ja 1980 - 1983 (vaihtelu ≤ 0.3 mS/m). Näillä ajanjaksoilla sademäärät oli avovesikaudella suuria (T_K pieni ja ΣQ suuri). 1970-luvulla vähäsateisten vuosien (T_K suuri ja ΣQ pieni) kohdalla valitut hydrologiset selittäjät tasoittivat sähkönjohtavuusarvoja vähemmän, (vaihtelu 2.7 mS/m).



Kuva 30. Syystulvan aikana havaitut ja hydrologisten tekijöiden aiheuttaman hajonnan eliminoivalla laskentamallilla saadut sähkönjohtavuusarvot Sirppujoessa vv. 1963 - 1969 ja 1977 - 1983. Laskentamallissa on hydrologisina muuttujina käytetty hetkellistä virtaama-arvoa (Q_H) ja edellisen kuiva-ajan pituutta. Arvot ilmoitettu 3 vuoden painotettuina keskiarvoina.

Syystulvan havaintoaineistossa selittävinä tekijöinä käytetyt hetkellinen virtaama (Q_H) ja edellisen kesän kuiva-ajan pituus (T_k) pienensivät vastaavasti sähkönjohtavuusarvojen hajontaa sateisina kesäkausina vv. 1964 - 1967 ja 1979 - 1982 (vaihtelu < 0.5 mS/m). Muiden vuosien osalta tulosten hajonta jäi vielä varsin suureksi.

Edellisen perusteella käytetty laskentamalli soveltuu parhaiten vuosille, joilla kesäkauden sademäärä on suuri. Taulukossa 10 on vertailtu neljän tällaisen ajanjakson sähkönjohtavuusarvoja. Kevättulva on käsitelty yhden vuoden viiveellä verrattaessa sitä vastaavaan syystulvaan.

Taulukko 10. Sateisten kesien jälkeisen syystulvan ja kevättulvan keskimääräiset sähkönjohtavuusarvot (γ_{25}) ja niiden poikkeamat tutkimusjakson keskiarvoista ($\Delta\gamma_{25}$). Tulokset laskettu eliminoimalla hydrologisten tekijöiden vaikutukset.

Vuosijakso	Tulva	γ_{25} mS/m	$\Delta \gamma_{25}$ mS/m
1964 - 1967	syksy	43.0	+ 1.8
1965 - 1968	kevät	30.6	+ 0.1
1979 - 1982	syksy	41.0	- 0.2
1980 - 1983	kevät	29.5	- 1.0

Taulukon 10 mukaan Sirppujoen kevättulvan valumavesien sähkönjohtavuusarvo on 15 vuoden aikana pienentynyt 1.1 mS/m (0.07 mS/m·a) ja syystulvan sähkönjohtavuusarvo 2.0 mS/m (0.13 mS/m·a).

5.6 Makeavesialtaan veden laadun kehitys

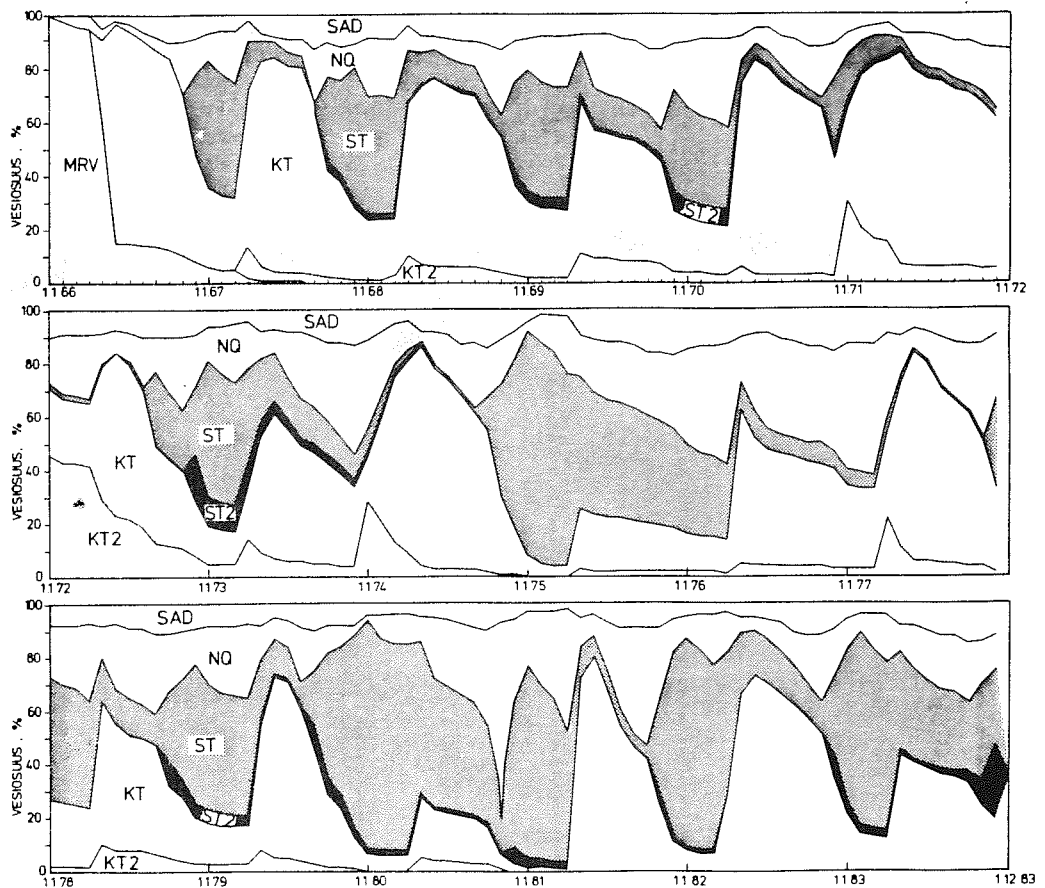
Makeavesialtaan veden laadun kehittymisen arvioimista varten laskettiin altaan vesimassojen muodostuminen (kuvat 31 ja 32). Laskenta tehtiin tietokoneella Veikko Perttusen (1983) kehittämien varastoyhtälöiden perusteella. Laskennassa eriteltiin kuukausittain Velhoveden ja Ruotsinveden vesimassoista valuma-alueelta kevättulvan ja syystulvan sekä alivirtaamien aikana tulleet vesimassat. Lisäksi laskettiin altaaseen suoraan sadantana tulevien vesien osuus. Tulva-aikojen määrittelyssä käytettiin samoja perusteita kuin Sirppujoen laskelmissa. Vedenkorkeusvaihtelut ja jäähän sitoutuva vesimäärä huomioitiin. Lumen ja jään sulamisvedet lisättiin huhtikuun sadanta-arvoihin.

Laskettujen vesiosuuksien vaihtelu on Velhovedessä suurempaa kuin Ruotsinvedessä. Viipymästä johtuen vesiosuuksien muutokset näkyvät Ruotsinvedessä myöhemmin kuin Velhovedessä.

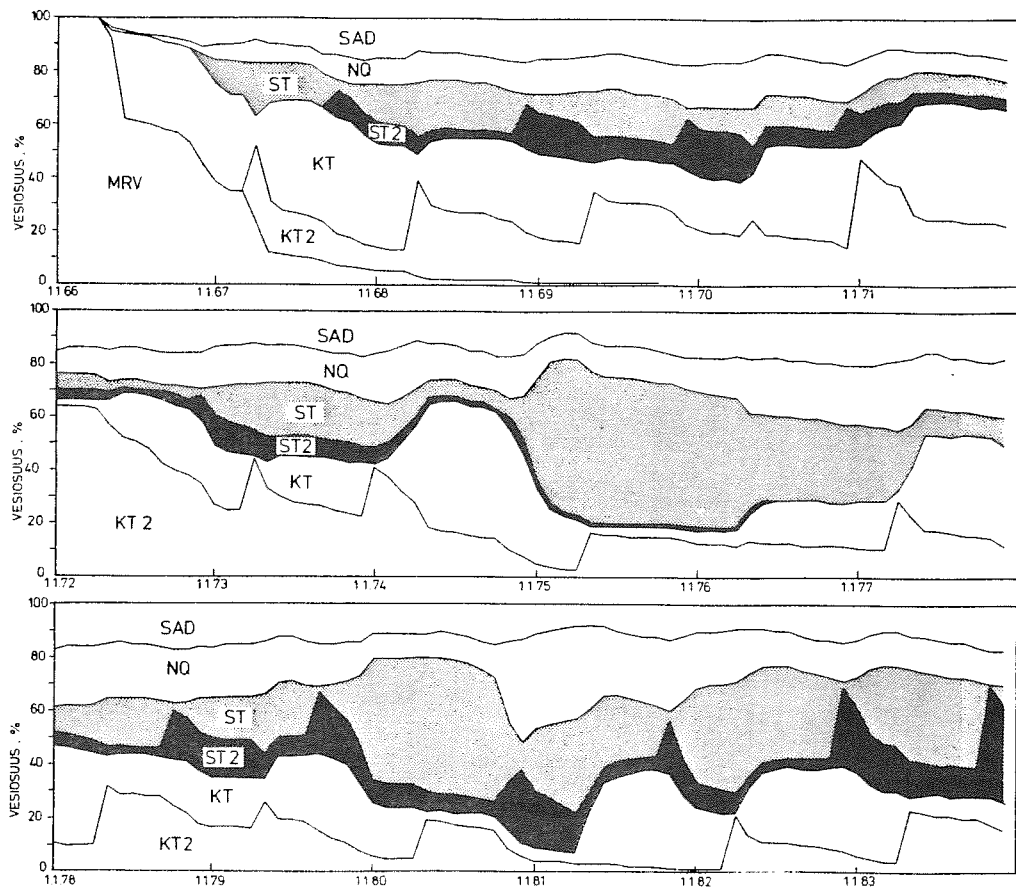
Vuonna 1966 tehdyn patoamisen jälkeen merivesi syrjäytyi altaasta vuoden 1968 loppuun mennessä. Tämän jälkeen altaan vesistä on 50 - 90% ollut valuma-alueelta kevät- ja syystulvien aikana tulleita vesiä. Valuma-alueelta tulleista vesistä 93% on Sirppujoen vesiä. Alivirtaaman aikana tulleiden vesien osuus allasvesistä on ollut 10-40% ja suoran sadannan osuus 5 - 20%. Kevättulvavesien osuus Ruotsinveden alueella oli suuri (50 - 70%) vuonna 1970 - 1972, 1974 ja 1977. Syystulvavesien osuus oli suuri (50 - 70%) v. 1975 ja v. 1980. Syystulvavesien osuus on suurentunut ja kevättulvavesien pienentynyt 1960-luvulta 1980-luvulle siirryttäessä.

Vesimäärien ohella laskentamalliin lisättiin vedenlaatumuuttujaksi sähkönjohtavuus. Laskennassa oletettiin, että eri vesiosuuksien sähkönjohtavuudessa ei tapahdu altaassa muutoksia. Kokonaispitoisuuden ohella eriteltiin sähkönjohtavuuden muodostuminen eri vesiosuuksien vaikutuksesta Ruotsinvedellä (kuvat 33 ja 34).

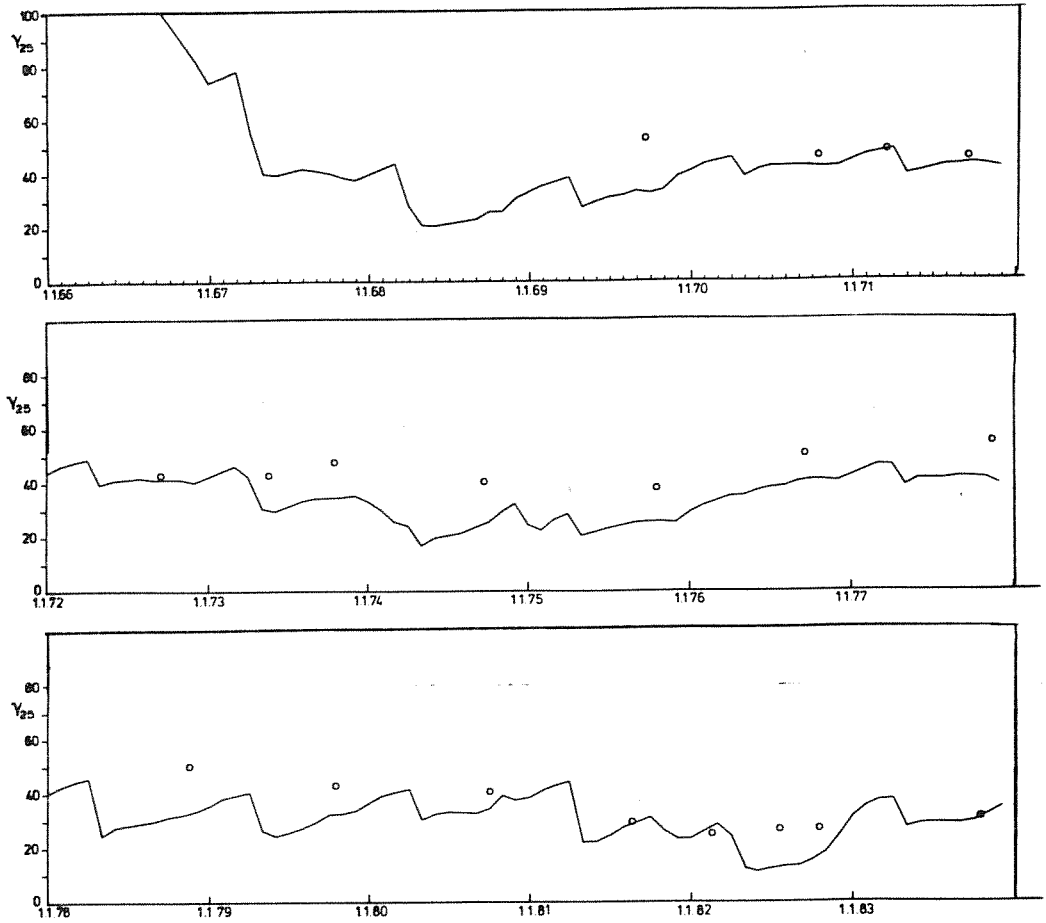
Sähkönjohtavuudessa on havaittavissa vastaavat muutokset kuin Sirppujoen vedessä, arvot olivat kohonneet vuosina 1970 - 1973 ja v. 1977 - 1979. 1980-luvulla veden sähkönjohtavuus on ollut selvästi alhaisempi kuin aikaisemmin. Vuosien 1974 - 1979 osalta malli antaa pienemmät arvot kuin vesianalyysien avulla on todettu. 1980-luvulla mallin avulla saadut ja todetut havainnot ovat samalla tasolla. Edellä esitetyt trendit näkyvät selvästi mallin avulla saaduissa sähkönjohtavuushavainnoissa. Muutokset heijastuvat myös veden pH-arvoissa. Korrelaatio makeavesialtaasta otetun raakaveden pH-arvojen ja sähkönjohtavuuden välillä on negatiivinen.



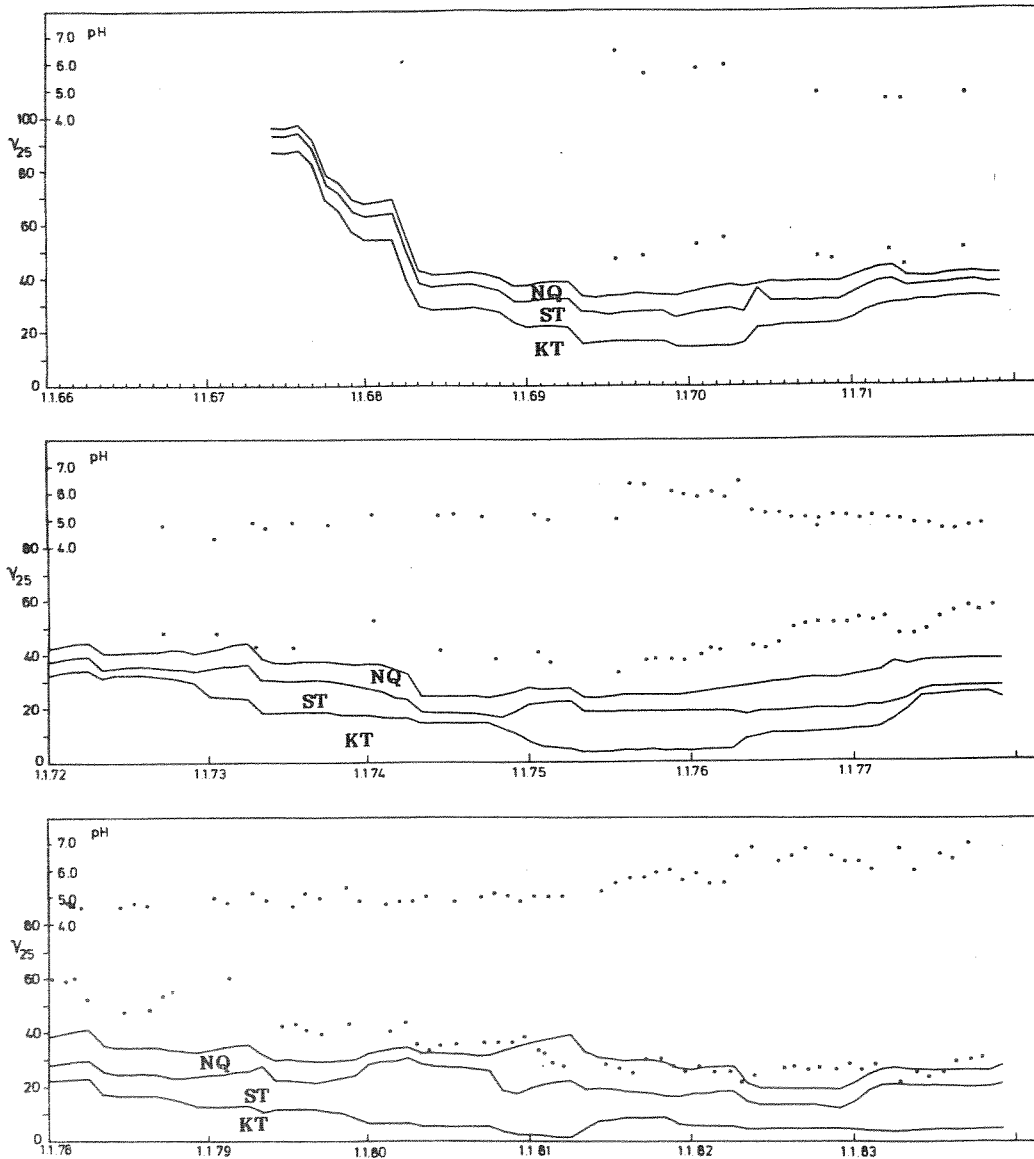
Kuva 31. Velhoveden makeavesiallasosan vesiosuuksien muodostuminen kuukausittain v. 1966 - 1983. MRV = merivesi, SAD = suora sadanta, NQ = alivaluma, ST = edeltävä syystulva, ST 2 = edellisen vuoden syystulva, KT = edeltävä kevättulva, KT 2 = edellisen vuoden kevättulva.



Kuva 32. Ruotsinveden makeavesiallasosan vesiosuuksien muodostuminen kuukausittain v. 1966 - 1983. MRV = merivesi, SAD = suora sadanta, NQ = alivaluma, ST = edeltävä syystulva, ST 2 = edeltävän vuoden syystulva, KT = edeltävä kevättulva, KT 2 = edeltävän vuoden kevättulva.



Kuva 33. Velhoveden vesiosuuksista laskettu altaan veden sähkönjohtavuus kuukausittain v. 1966 - 1983. Havaitut sähkönjohtavuusarvot on esitetty avonaisina ympyröinä.



Kuva 34. Ruotsinveden vesiosuuksista laskettu altaan veden sähkönjohtavuus kuukausittain v. 1966 - 1983. Eri vesiosuuksien muodostamat jakeet sähkönjohtavuudesta on eritelty: KT = kevättulva, ST = syystulva ja NQ = alivaluma. Uudenkaupungin kaupungin raakavedessä todetut sähkönjohtavuusarvot (alhaalla) ja pH-arvot (ylhällä) on esitetty pisteinä. Ruotsinvedessä havaitut sähkönjohtavuudet on esitetty rasteilla.

6. TULOSTEN TARKASTELU

6.1 Sirppujoen valuma-alueen happamat sulfaattimaat

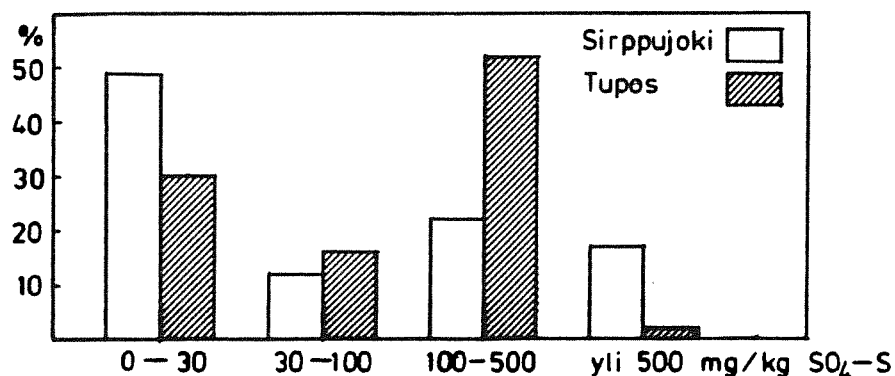
Happamat sulfaattimaat esiintyvät yleensä litorinasavikkojen, vanhojen kuivatettujen järvien ja vesijättömaiden alueilla sekä jokien suistomaiden yhteydessä. Sulfaattimaat esiintyvät myös kumpuilevien moreenimaiden ja korkeiden harjumaiden välisissä pienialaisissa notkelmissa, joihin rikki on kerrostunut Litorinameren aikana. Litorinameren rantaviiva on Lounais-Suomen rannikkoalueella 50 - 60 m:n mpy. tasolla. Sulfaattimaa-alueet eivät ulotu aina Litorinameren korkeimmalle rantaviivalle, vaan jäävät jonkin verran alemmaksi siten, että pohjoisempana korkeusero sulfaattimaiden ylimmän esiintymisalueen ja Litorinarajan välillä on suurempi kuin etelässä. Tämä johtuu maan hitaammasta jääkaudenjälkeisestä kohoamisesta Suomen eteläosissa.

Sirppujoen valuma-alueella merkittävimmät sulfaattimaa-alueet sijaitsevat järvi- ja kuivuvioalueilla. Näitä kuivatettuja järviä tällä alueella on seitsemän kappaletta, joiden saviliejun- ja liejukerrostumat ovat aktiivisessa hapettumisvaiheessa. Suolaiseen veteen kerrostuneet sulfidikerrostumat esiintyvät lähinnä jokivarsialueilla sekä pienialaisina maastonnotkelmissa.

Suomessa todetuista sulfaattimaaesiintymistä sijaitsee suhteellisen pieni osa Lounais-Suomen alueella. Purokosken (1959) inventoinnissa alueen III (kuva 1) osuus oli 1 484 ha, josta laajimmat alueet sijaitsivat Porin seudun Lattomerän ja Leistilän järvien alueilla. Purokoski lukee tähän alueeseen kuuluvaksi myös Laitilan Valkojärven ja Koukkelanjärven sekä Eurajoen Irjanteen Kyläjärven. Tämä Purokosken arvio on osoittautunut aivan liian pieneksi, sillä pelkästään tässä työssä kartoitettu Sirppujoen valuma-alue yksistään, käsitti 4 228 ha happamia sulfaattimaita.

Sulfaattimaiden inventoinnin yhteydessä Purokoski luokitteli sulfaattimaat keskikerroksen uuttuvan sulfaattirikkipitoisuuden mukaan. Samaa luokitteluperustetta on käytetty myöhemmissäkin sulfaattimaakartoituksissa (Erviö 1975, Erviö ja Palko 1984). Purokosken mukaan Pohjois- ja Keski-Pohjanmaalla rikkipitoisuudet olivat suurimmat 4000 - 5000 kg/ha, (200 - 250 mg/kg) ja Etelä-Pohjanmaan ja Lounais-Suomen sulfaattimaiden rikkipitoisuudet vaihtelivat arvojen 2000 - 4000 kg/ha (100 - 200 mg/kg) välillä (kuva 1). Kyröjoen valuma-alueen kartoituksessa Erviö piti sulfaattimaaluokitteluperusteena arvoa 100 mg/kg SO₄-S. 0 - 59 m merenpinnan korkeustason yläpuolella tämä raja-arvo alittui, vaikka pohjamaan rikkipitoisuudet olivat korkeita. Tämä johtui näiden maiden pitempiaikaisesta huuhtoutumisesta. Näiden maiden pH-arvot olivat kuitenkin matalia. Tämän vuoksi toiseksi luokitusarvoksi on ollut syytä ottaa SO₄-S:n rinnalle pH-arvo. Limingan Tupoksen sulfaattimaa-kartoituksessa keskikerroksen pH raja-arvo 5,0 ja SO₄-S raja-arvo 100 mg/kg olivat toisiaan hyvin vastaavia (Erviö ja Palko 1984). Tämä johtui Tupoksen alueen alavista maista, joissa litorinakerroksen huuhtoutuminen ei ole päässyt etenemään pitkälle. Sirppujoen valuma-alueella litorinakerrostumat ovat niin hyvin huuhtoutuneita, että niiden keskikerroksen SO₄-S pitoisuus on yleensä pienempi kuin 100 mg/kg. Tällöin luokitteluperusteena käytetään tämän kerroksen pH-arvoa. Järviuivioalueet, joiden huuhtoutuminen on alkuvaiheessa, voidaan luokitella SO₄-S pitoisuuden mukaan.

Vertailtaessa Sirppujoen valuma-alueen ja Limingan Tupoksen keskikerrosnäytteiden sulfaattirikkipitoisuusjakaumia (kuva 35), voidaan todeta, että vain harva Tupoksen happamien sulfaattimaiden näyte ylitti raja-arvon 500 mg/kg, jota pidettiin luokittelurajana 1 lk:n happamille sulfaattimaille Sirppujoen maaperäkartoituksessa. Sirppujoen valuma-alueella 1 lk:n happamien sulfaattimaiden osuus oli merkittävä. Noin 45% Sirppujoen kartoitettavien maiden näytteistä ylitti raja-arvon 100 mg/kg SO₄-S.



Kuva 35. Sirppujoen valuma-alueen ja Limingan Tupoksen maaperäkartoitusten keskikerrosnäytteiden jakautuminen sulfaattirikkipitoisuuden suhteen.

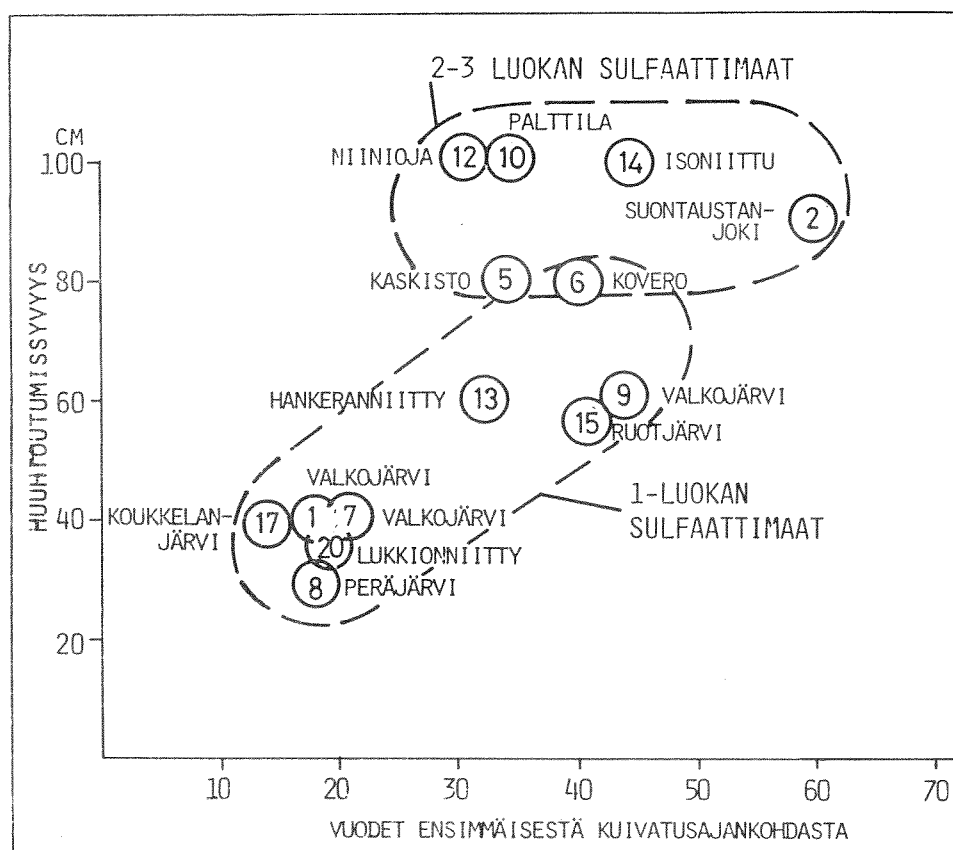
Järvikuivioiden hapettumattoman pohjamaan kokonaisrikkipitoisuudet vaihtelivat 1.0 - 2.0%:n välillä. Suurimmat rikkipitoisuudet todettiin Peräjärven pelkistyneissä liejukerrostumissa (3.2%). Näin suuria kokonaisrikkipitoisuuksia ei aikaisemmin ole todettu suomalaisessa maaperässä. Valkojärven rikkipitoisuudet olivat 1.5 - 2.0%:n välillä. Muissa järvikuivioissa pitoisuudet olivat 1.0 - 1.5%:n luokkaa. Näiden makeaan veteen kerrostuneiden liejujen rikkipitoisuudet ovat korkeampia kuin varsinaisten merellisten litorinasavien. Esim. Limingan Tupoksen sulfaattimaiden rikkipitoisuus oli 0.2 - 1.0% (Palko ja Kujala 1985). Järvikuivioihin kerrostunut rikki on peräisin orgaanisesta aineksesta, jolla on ollut runsaasti rikkiä käytettävissään litorinasavikoilta peräisin olevissa kasvovesissään ja tätä kautta rikkiä on kertynyt runsaasti näihin makean ja murtoveden kerrostumiin (Högbom 1922).

Sirppujoen järvikuivioalueiden kerrostumissa ei todettu mustaa ns. pikileerikerrostumaa, joka on tyypillinen Pohjanmaan rannikkoalueiden litorinakerrostumille. Tämä viittaa siihen, että rikki esiintyy näillä alueilla pääasiassa pyriittinä. Tätä käsitystä vahvistaa näytteenoton yhteydessä havaittu sulfidikerrostuman pH:n lasku, jota ei monosulfidi-

maiden kartoituksessa ole havaittu (Erviö 1975, Erviö ja Palko 1984). Tarkempaa selvitystä rikin olomuodosta ei ole suoritettu.

Kuivatusajankohdan ja kuivatuksen tehokkuuden mukaan sulfaattimaa-alueiden huuhtoutuminen on edennyt pinnasta syvemmälle kuvan 36 mukaisesti. Tutkimuksessa käytettyjen sulfaattimaaluokitusperusteiden mukaiset 1 lk:n alueet ovat vanhimmillaan kuivattu ensimmäisen kerran 50 vuotta ja nuorimmillaan 15 vuotta sitten. Näissä profiileissa huuhtoutuminen on edennyt 30 - 80 cm:n syvyydelle, riippuen kuivatuksen tehokkuudesta (kuva 36).

Valkojärven 1-luokan sulfaattimaa-alue on kaikista alueista merkittävin. Sen ala kasvoi vuoden 1966 kuivatusten yhteydessä niin, että 70% nykyisestä alueesta syntyi.



Kuva 36. Kuivatusajankohdan suhde sulfaattimaaprofiilien huuhtoutumissyvyyteen.

Peräjärven liejukerrostumat paljastuivat veden alta v. 1966 ja se on koko Sirppujoen valuma-alueen laajin 1-luokan sulfaattimaa-alue, joka on vasta huuhtoutumisensa alussa. Hapettumista tapahtuu vain 0 - 50 cm pintakerroksessa ja tämän alueen rikkireservit ovatkin niitä, jotka lähtevät nopeimmin ja runsaimpina liikkeelle, jos kuivatussyvyyttä ojituksella suurennetaan.

Koukkelanjärven - Koveron alue on varsinkin entisen Koukkelanjärven liejujen osalta verrattavissa Valkojärveen. Liejujen rikkipitoisuudet ovat samaa luokkaa ja huuhtoutuminen alueen keskiosissa on edennyt 14 vuodessa n. 40 cm syvyyteen. Vastaavia ajanjaksoja litorinasavien pintaosien huuhtoutumiselle on Kivinen (1950) kuvannut Pohjanmaalta. Varsinkin Koukkelanjärven puoleisella alueen osalla pohjaveden pinnan lasku aiheuttaa kasvavan vesistön rikkikuormituksen. Koveron puoleisilla mailla vaikutus olisi lievempi, koska huuhtoutumissyvyys on siellä suurempi.

Hankeranniityn ja Ruotjärven alueiden kerrostumat ovat hyvin toistensa kaltaisia Hankeranniityn kokonaisrikkipitoisuuksien ollessa hieman suurempia. Molempien alueiden pohjaveden pinta on korkealla estäen huuhtoutumista, mutta sen lasku aiheuttaa aina kasvavan rikkikuormituksen vesistöön. Näissä kuivatussyvyys on n. 60 cm (kuva 36).

Lukkionniityn saviliejukerrostumien keskikerroksen sulfaattipitoisuudet ovat 1-luokan alueista pienimpiä. Tämä johtuu siitä, että aluetta on muita tässä käsiteltyjä alueita kauemmin kuivatettu. Huuhtoutuminen on edennyt 40 cm syvyydelle, mutta rikin määrät ovat ajoittain syvälle ulottuneen hapettumisen vuoksi pienentyneet aina 80 cm syvyydelle asti.

Edellä käsitellyistä 1-luokan sulfaattimaa-alueista paljastui veden alta 1960-luvun puolivälissä n. 25%. Pohjaveden pintaa laskettiin merkittävästi kuivatuksilla 1960-luvun puolivälin ja 1970-luvun alun välillä jolloin n. 70 %

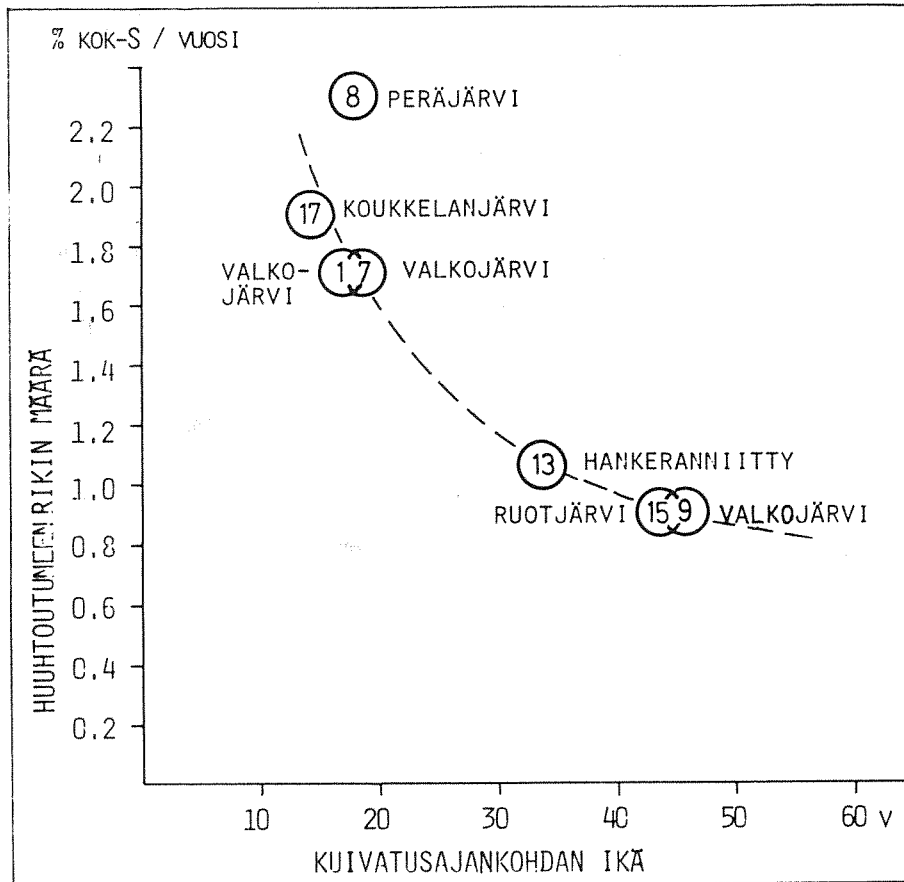
1-luokan sulfaattimaa-alueista muodostui. Kokonaisuudessaan nämä toimenpiteet ovat lisänneet merkittävästi Sirppujoen rikkikuormitusta juuri siihen aikaan, kun makeavesiallas Sirppujoen suulle on rakennettu.

2 - 3-luokan sulfaattimaat on ojitettu ensimmäisen kerran vähintään 30 vuotta sitten. Alueet ovat lisäksi usein korkeampia alueita, jotka jo luonnostaan ovat huuhtoutuneet, ennenkuin niiden kuivatusta on ojituksella tehostettu. Tämän vuoksi kuvassa 32 esitetty näiden alueiden kuivatusajankohta ei ole tarkka, vaan kuivuminen ja huuhtoutuminen on usein alkanut jo aikaisemmin. Rikki on näillä alueilla voimakkaasti huuhtoutunut 80 - 100 cm syvyydelle.

2 - 3-luokan sulfaattimaat eroavat toisistaan vain siinä suhteessa, että 2-luokan alueilla on vielä jonkin verran jäljellä hapettavaa rikkiä 40 - 60 cm syvyydellä, kun 3-luokan sulfaattimaista rikki tältä syvyydeltä on jo lähes täysin huuhtoutunut ($\text{SO}_4\text{-S} < 100 \text{ mg/kg}$). Eroon on syynä 3-luokan alueen alunperin pienempi rikkipitoisuus tai tehokkaammin toteutunut kuivatus ja huuhtoutuminen.

Kuvassa 33 on esitetty Sirppujoen valuma-alueen happamimpien eli 1-luokan sulfaattimaa-alueiden huuhtoutumisen ajallista edistymistä kerrossarjassa, nimenomaan huuhtoutumisen voimakkuuden muutoksia, jotka ovat suhteessa alueiden vesistöä kuormittavaan vaikutukseen.

Kuva 37 osoittaa, että tutkimusalueella olevista vajaat 20 vuotta vanhoista Valkojärven, Peräjärven ja Koukkelanjärven kuivioiden sedimenteistä on huuhtoutunut rikkiä, keskimäärin vuotta kohden laskettuna, selvästi enemmän kuin vanhemmista Hankeranniityn ja Ruotjärven kuivioista, sekä Valkojärven siitä osasta, joka on ollut kauimmin kuivana.



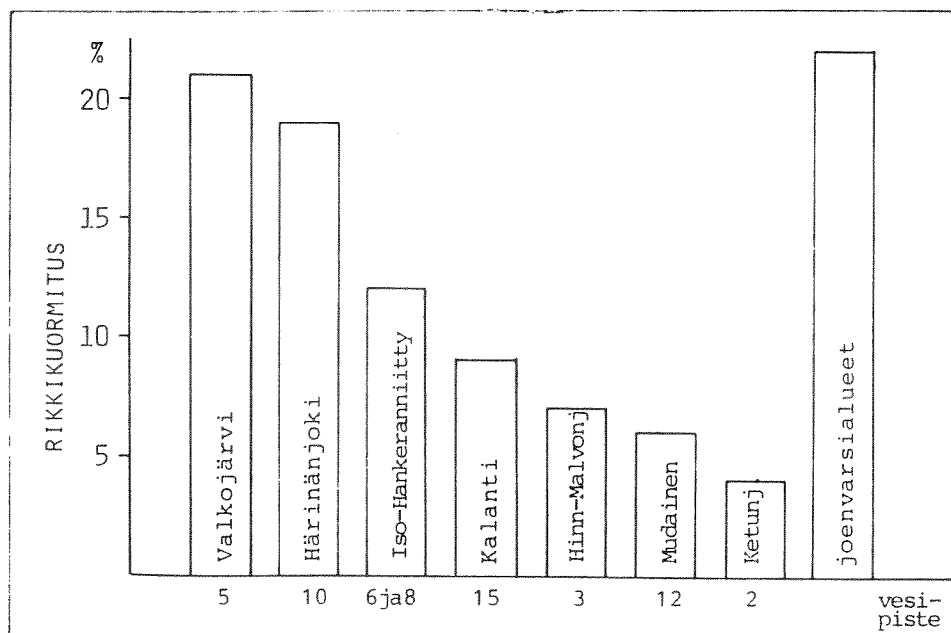
Kuva 37. Keskimäärin vuosittain huuhtoutuneen rikin määrän kehitys eri ikäisten maaprofiilien perusteella arvioituna. Rikin määrä ilmoitettu %:na 1.5 m:n maakerroksen rikin alkuperäisestä määrästä, olettaen, että rikkipitoisuus maan pinnassa on alunperin ollut sama kuin pohjamaassa.

Huuhtoutuminen on heti kuivatuksen jälkeen suurimmillaan. Ojitus on laskenut pohjaveden pintaa alueilla kerralla runsaasti, jolloin suuret määrät rikkiä on joutunut hapettumisen piiriin. Valkojärven, Peräjärven ja Koukkelanjärven sedimentit ovat vasta läpikäymässä tätä ensimmäistä kiivasta vaihetta.

Kuvan 37 kehityssuunnan selittäjänä voi osittain olla myös se, että Ruotjärven ja Hankeranniityn kerrostumat ovat 30 - 40 vuotta sitten suoritetuttujen kuivatusten jälkeen jääneet niin epätäydellisesti kuivatetuiksi, että huuhtoutu-

mista ei ole merkittävästi tapahtunut. Huuhtoutuminen olisi alkanut voimakkaampana vasta 1960-luvun puolivälin kuivatustoimenpiteiden seurauksena. Keskimääräisestä vuosittaisesta huuhtoumasta saataisiin näin näennäisesti suurempi.

Ruotjärven ja Hankeranniityn profiilit ovat kuitenkin huuhtoutuneempia kuin Valko-, Perä- ja Koukkelanjärven, mikä viittaa siihen, että kuvan 37 kehityssuunta on todellinen. Se havainnollistaa ainakin tutkimusalueella tapahtunutta vuosittaisen huuhtoutumisen pienenemistä, ensimmäisten 20 - 30 kuivatusvuoden kuluessa. Tulkintaa tukee se, että joen veden laadun seurannan avulla on havaittu 1-luokan sulfaattimaa-alueen kuormittavan vesistöä vajaat kolme kertaa enemmän kuin 3-luokan alue (taulukko 6). Tämä kuormitussuhteiden ero vastaa vuosittaisen rikkikuormituksen pienenemistä n. 2% arvosta arvoon 1% (kuva 37).



Kuva 38. Eri osavaluma-alueiden osuudet Sirppujoen keskimääräisestä rikkikuormituksesta.

Valkojärven, Härinänjoen ja jokivarsialueiden maat muodostavat n. 60% Sirppujoen kokonaiskuormituksesta (kuva 38). Jokivarsialueella ovat tärkeimmät kuormittajat Ruotjärven ja Lukkionniityn 1-luokan sulfaattimaat. Alueilla, jotka muodostavat kokonaiskuormituksesta 60%, sijaitsee n. 90% kaikista 1-luokan sulfaattimaista. Loput 1-luokan sulfaattimaista ovat Isoniitun - Hankeranniityn osavaluma-alueella, jonka osuus kokonaiskuormituksesta on 12% (kuva 38).

Kalannin, Hinnas-Malvonjoen ja Ketunjoen valuma-alueilla esiintyy pääasiassa 3-luokan sulfaattimaita, jolloin niiden osuudet rikin kokonaiskuormituksesta ovat huomattavasti edellisistä pienemmät.

Sirppujoen valuma-alueella sulfaattimaiden osuus on n. 10.8% valuma-alueen kokonaispinta-alasta. Se on kaksi kertaa enemmän kuin Kyrönjoen valuma-alueen sulfaattimaiden osuus (5.4%) (Erviö 1975).

Sirppujoen valuma-alueelta huuhtoutui rikkiä vuonna 1984 10 000 tn ($25 \text{ t S/a} \cdot \text{km}^2$) Rikkilaskeuman on arvioitu Lounais-Suomessa olevan n. $1 \text{ t S/a} \cdot \text{km}^2$. Tämä on vain 4% Sirppujoen valuma-alueen rikin kokonaiskuormituksesta. Kyrönjoen litorinasavialueen 1980-luvun keskimääräinen rikkihuuhtouma oli $13 \text{ t S/a} \cdot \text{km}^2$ (Alasaarela 1984). Litorina-alue käsittää n. 30% Kyrönjoen kokonaispinta-alasta, jolloin koko Kyrönjoen valuma-alueella rikkihuuhtouma pinta-alaa kohti on huomattavasti pienempi (n. $4.7 \text{ t S/a} \cdot \text{km}^2$). Kyrönjoella tämä riittää aiheuttamaan ajoittaisia happamuusongelmia erityisesti syystulvan aikana (Manninen 1972). Lähes puolet Sirppujoen viljellystä peltopinta-alasta on happamia sulfaattimaita, kun sulfaattimaat Kyrönjoella muodostavat vain viidesosan tästä alasta (Erviö 1975). On siis varsin selvää, että Sirppujoen vesistöalueella ilmenee vakavia happamuusongelmia.

6.2 Sirppujoen ja makeavesialtaan veden laatu

Vesistön happamoitumisen arvioinnissa veden puskurointikyvyn seuranta on luotettavin indikaatio. Kun veden puskurointikykyä kuvaava alkaliniteetti on 0.2-0.1 mmol/l tilan katsotaan olevan tyydyttävän. Happamoitumisen ensimmäisessä vaiheessa veden alkaliniteetti laskee arvon 0.1 mmol/l alapuolelle, jolloin bikarbonaattipuskurointisysteemi ei pysty enää neutraloimaan vetyionien lisääystä ja pH-arvo on epästabiili ja voi laskea nopeasti happamien yhdisteiden huuhtoutumisen myötä. Kun alkaliniteetti on nolla, vesistö on pahoin happamoitunut ja tällöin pH-arvo on jatkuvasti alle 5.0.

Sirppujoen happaman huuhtouman määrä on riippuvainen happamien yhdisteiden muodostumisesta sekä niiden huuhtoutumistehokkuudesta. Kesän kuivana aikana pohjaveden pinta on alhaalla, jolloin sulfidikerroksen hapettumisolosuhteet ovat suotuisat. Tällöin muodostuu huuhtoutuvissa olevien happamien kationien reservi. Muodostuneet happamat kationit, joista tärkein on Al^{3+} , nousevat kapillaariveden mukana, vastaioninaan SO_4^{2-} , maan pintakerrokseen. Tällöin kuivina aikoina maan pintaan voi muodostua alumiinisulfaattisuoloja, mm. erilaisia alunaita (kuten KAlSO_4) (Purokoski 1958). Näiden alunayhdisteiden mukaan happamat sulfaattimaat ovat saaneet kansanomaisen nimen alunamaat.

Kesän kuivana aikana Sirppujoen valunta koostuu pääasiassa pohjavesistä, jotka ovat pintavesiä paremmin puskuroituja. Lisäksi ne pohjavedet, jotka alivalumakausina tulevat avouomiin ovat enimmäkseen karkeampien maalajien vesivarastoista peräisin. Karkeat maalajithan ovat vähemmän happamia sekä ollessaan vallitsevana maalajina jollakin alueella merkitsevät usein antoisia pohjavesiä. Varsinaisten liejusavien pohjavedet eivät kuivina kesinä ole alivalumissa mukana (Manninen 1972). Näiden seikkojen vuoksi alivalumakauden valumavesien pH-arvot happamilla sulfaattimailla ovat neutraaleja (Manninen 1972).

Syksyn sateiden myötä pintavesivalunta suurenee ja happamilta sulfaattimaa-alueilta tulevan valunnan osuus tulee merkittävämmäksi. Tällöin happamien kationien reservi pääsee huuhtoutumaan vesistöön. Happamien kationien pitoisuus valumavesissä on suhteessa virtaamaan. Vesimäärän kasvaessa valumaveden alumiinipitoisuus nousee, joka on seurausta tehokkaasta pintavalunnasta. Samalla alumiinien hydrolyysin myötä vetyionikonsentiaatio kasvaa (pH laskee). Kokonaisionipitoisuus sitävastoin pienenee näytteen laimenemisen myötä (sähkönjohtavuus pienenee).

Alumiinipitoisuudet ovat suurimmat tulvahuipun kohdalla, jolloin myös pH on alhaisimmillaan (kuva 22). Tällöin muodostuu joen happamuustilanteen kannalta kriittinen vaihe. Kaikkein epäedullisin tilanne syystulvan happamuuden kannalta on sellainen, että edeltävän kesän kuiva-aika on pitkä ja lyhyenä syystulvajaksona valumat ovat suuret. Tällaisia tilanteita Sirppujoella on tapahtunut vuosina 1970 - 1971 ja 1976 - 1977 (kuva 28). Tällöin valumaveden pH on laskenut alle arvon 5.0 ja vedellä ei ole ollut puskurointikykyä.

Myös kevättulvan happamuustilanteeseen vaikuttaa edeltävän kesän kuivana aikana muodostunut happamuusreservi. Talven kuivana aikana sulfidien hapettuminen on vähemmän merkityksellinen ja happamien kationien kapillaarinen nousu on estynyt pintamaan roudasta johtuen. Voidaan ajatella, että se osa kesän kuivana aikana muodostuneesta happamuusreservistä joka ei ole huuhtoutunut edellisen syystulvan aikana on seuraavan kevään sulamisvesien huuhdottavissa. Kevättulvan valumavesien kationipitoisuudet ovat tämän vuoksi huomattavasti edeltävän syystulvan pitoisuuksia pienemmät ja pH-arvot korkeampia (taulukko 10). Kaikkein epäedullisin tilanne kevättulvan kannalta on pitkä edeltävän kesän kuiva-aika ja pienet edeltävän syksyn vesimäärät. Nämä kaksi tekijää korreloivat keskenään. Tähän vaikuttaa se, että kuivan kesän jälkeen maan kyky varastoida vettä on suurempi kuin sateisen kesän jälkeen.

Happamien kationien huuhtoutuminen tulva-aikoina ei ole täysin suhteessa valuntaan. Heti syystulvan alussa pH:n lasku on suurin, kun ensimmäiset syyssateet pääsevät huuhtomaan maan pintakerroksia. Tämän jälkeen pH-arvo voi hetkellisesti nousta, vaikka valunta ei muutu (kuva 22). Kevättulvan kohdalla tilanne on päinvastainen: ensimmäiset sulamisvedet eivät pääse merkittävästi huuhtomaan maan pintakerroksia. Vasta roudan täydellisen sulamisen myötä, kun maa on tarpeeksi "vettyneenä" tilassa, happamien kationien huuhtoutuminen on tehokkainta.

Sirppujoen veden laadun muuttumisen arviointia vaikeuttaa hydrologisten tekijöiden aiheuttama hajonta jokiveden laatumuuttujissa. Tämän työn yhteydessä valittiin veden sähkönjohtavuus tärkeimmäksi sulfaattimailta tulevaa huuhtoumaa kuvaavaksi laatumuuttajaksi. Laimentumisilmiön seurauksena veden sähkönjohtavuus korreloi negatiivisesti tulvan vesimäärän kanssa. Selvitettäessä Sirppujoen veden laadun kehittymistä vesimäärien vaihtelun aiheuttama hajonta sähkönjohtavuusarvoissa poistettiin kytkemällä havainnot regressioanalyysin avulla näytteenottohetken virtaamaan. Tämä selitti pääosaa tulosten hajonnasta (kuvat 29 ja 30). Toiseksi parhaiten vaihtelua selitti edellisen kesän kuiva-ajan pituus eli hapettumisen seurauksena muodostunut rikkireservi. Kevättulvan osalta selittäväksi tekijäksi muodostui myös syksyn tulva-ajan vesimäärä, mutta koska tällä on selvä korrelaatio kesän kuiva-ajan pituuteen nähden kummankin lisääminen laskentamalliin ei sanottavammin vähennä sähkönjohtavuusarvojen hajontaa. Kevättulvan vesimäärien vaihtelut eri vuosina eivät ole niin suuret, että näillä olisi merkitystä maahan jäävän huuhtoutumiskelpoisen rikkireservin suuruuteen.

Kun laskentamallin avulla eliminoitiin edellä esitettyjen hydrologisten tekijöiden aiheuttama hajonta jäi sateisten ja kuivien kesien jälkeisille tulvatilanteille sähkönjohtavuusarvoihin vielä selvä tasoero. Näitä selittävät sateiden jaksottaisuudet ja määrä sekä happamien maiden huuhtoutumiskehitys.

Huuhtoutumiskehitystä voidaan arvioida vertaamalla 1960-luvulla ja 1980-luvulla esiintyneitä peräkkäisiä neljän vuoden jaksoja, jolloin kesäkaudet olivat sateisia. Näiden toisiaan muistuttavien "vuosijaksojen" välillä on sähkönjohtavuudessa tapahtunut pieni tason aleneminen. Aineisto on suppea ja ero vähäinen, joten eron merkitsevyyttä on vaikea todistaa. Merkittävää on kuitenkin se, että sekä kevättulvalle että syystulvalle laskentamallin avulla saatu sähkönjohtavuusarvon pieneneminen oli samaa suuruusluokkaa. Jos vertailukohteeksi otetaan taso, jota sähkönjohtavuus lähenee sulfaattihuuhtoutumien loppuessa (12 mS/m, arvo 22), voidaan varauksin esittää 15 vuoden aikana tapahtuneen huuhtoutumiskehityksen olevan 7-10% luokkaa.

Huuhtoutumiskehitys 1960-luvun lopulta 1980-luvun alkuun ei ole ollut suoraviivaista. 1960-luvun puolivälin kuivatus-toimenpiteet suurensivat kuiva-varaa ja näin myös sulfaattimaissa muodostuvaa happamuusreserviä, joka on ollut 1960-luvun lopulla suurimmillaan. Rikkiyhdisteiden hapettuminen on ollut tehokasta 1970-luvun kuivina vuosina, jolloin sulfaattimaaprofiilien huuhtoutumiskehitys oli nopeampi. 1980-luvun runsaiden sateiden myötä pohjaveden pinta sulfaattimaa-alueilla on ollut korkealla, ja tällöin rikkiyhdisteiden hapettuminen ei ole päässyt etenemään ja huuhtoutumiskehitys on hidastunut.

Kuvan 33 mukainen 1-luokan sulfaattimaiden huuhtoutumiskehitys on yhteydessä Sirppujoen valumavesien sähkönjohtavuusarvon pientymiseen. Vaikka huuhtoutuminen tutkituissa Valkojärven, Ruotjärven ja Hankeranniityn profiileissa on edennyt merkittävästi, näitä profiileja edustavien alueiden eri osien kuivatustehokkuus on hyvin erilainen, jolloin alueilla on jatkuvasti ollut hapettuvissa olevaa rikkireserviä. Esim. Valkojärven ja Peräjärven valumavesillä on sama purkautumisuoma ja tällöin näiden erilaisessa kuivatusvaiheessa olevien järvikuivioiden yhteisten valumavesien happamuuskuormitus ei ole 15 vuoden aikana sanottavammin muuttunut. Vasta pidempiaikainen kuiva-aika voi merkittävästi alentaa pohjaveden pintaa tällä alueella. Tällöin happamien yhdisteiden huuhtoumat suurenevät merkittävästi.

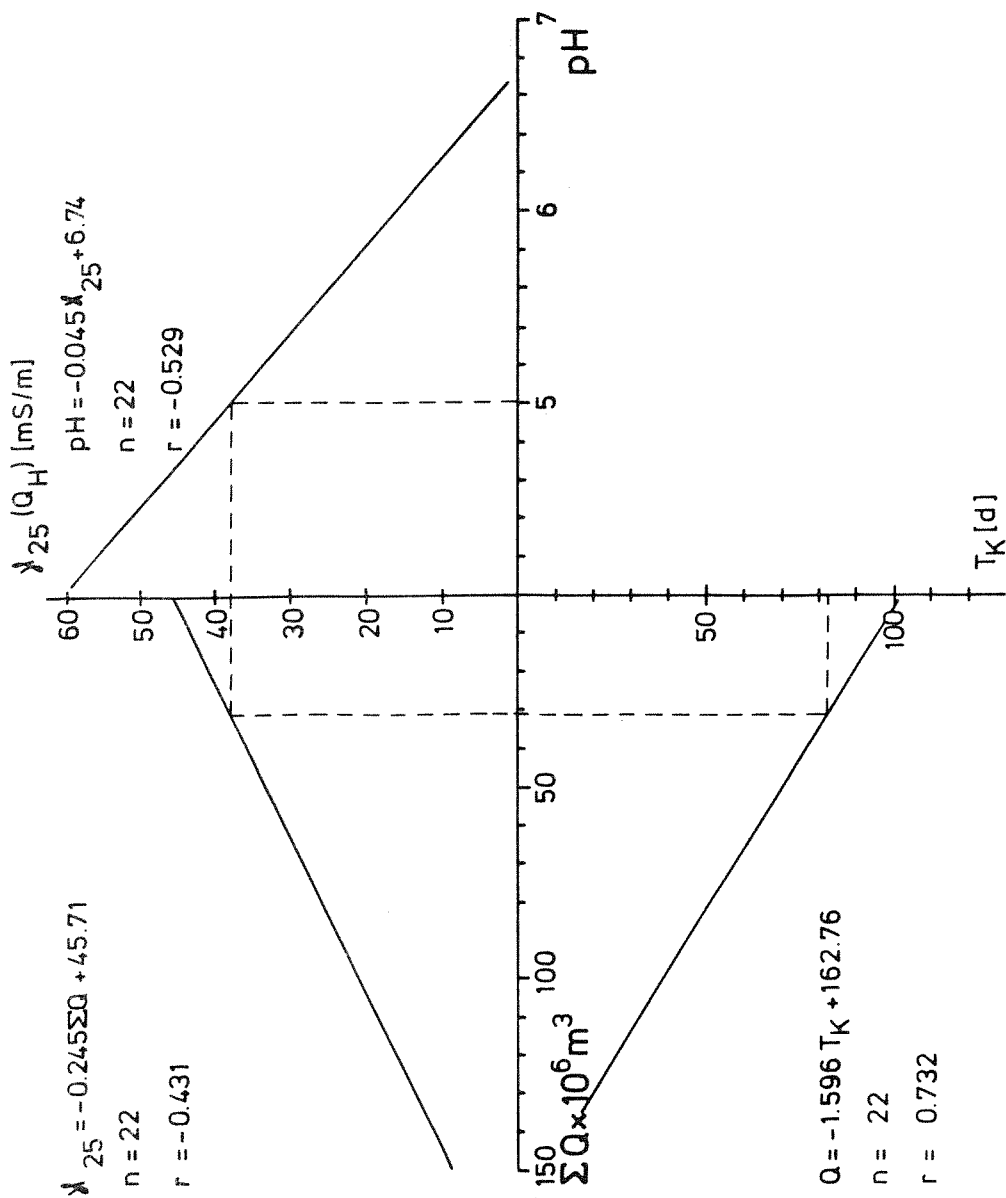
Edellä mainittujen seikkojen johdosta Sirppujoen valuma-alueen happamien sulfaattimaiden kehitys ei ole ratkaisevasti muuttanut vesistöalueen happamoitumisriskiä 15 vuoden aikana. 1980-luvun suuret sademäärät ja kesän kuiva-aikojen puuttuminen ei vain ole luonut otollisia olosuhteita rikkiyhdisteiden hapettumiselle.

Kuvissa 39 ja 40 on esitetty hydrologisten tekijöiden ja tulvan aikaisten pH-arvojen välistä yhteyttä nomogrammien muodossa. Kuvia tulkittaessa on huomioitava aineiston suppeus ja selittävyysasteen aiheuttamat rajoitukset. Tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavina.

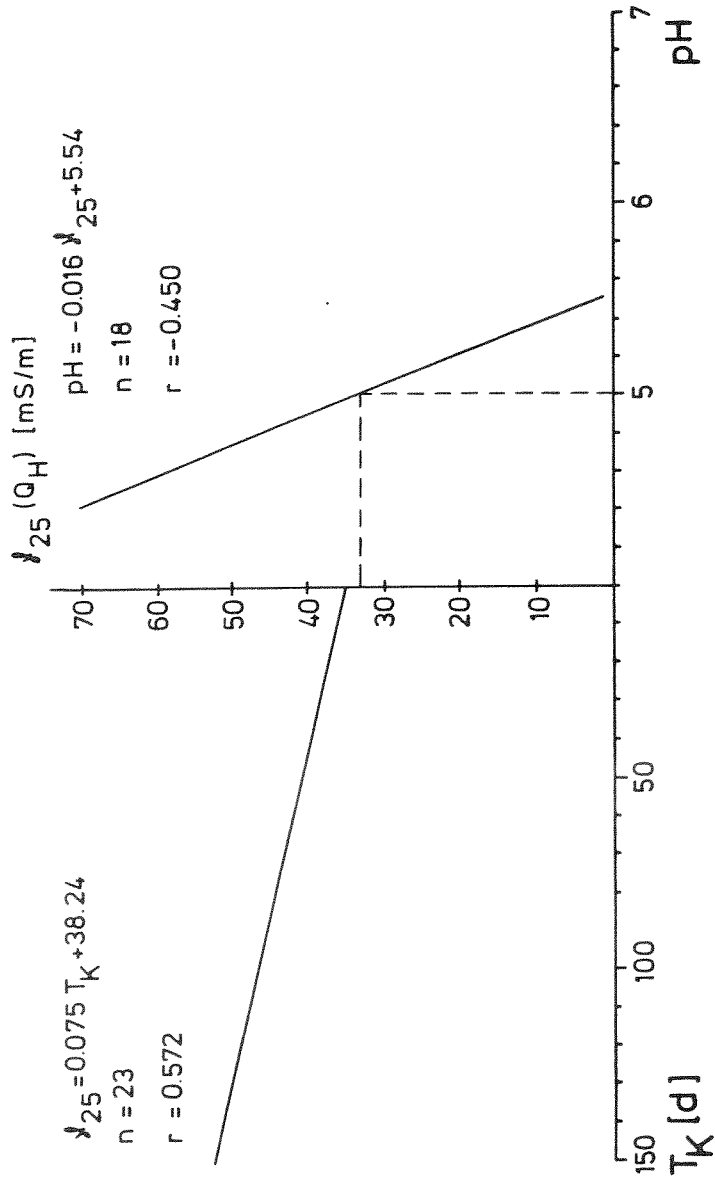
Kuvasta 39 voidaan todeta, että kun edeltävän syksyn vesimäärä ylittää arvon $30 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ ja edeltävän kesän kuiva-aika on pienempi kuin 80 päivää Sirppujoen vesien happamuustilanne kevättulvan aikana on tyydyttävä. Tällainen tilanne on ennustettavissa vuoden 1985 kevään tulva-ajalle. Jos edeltävän syksyn vesimäärät ovat pienemmät kuin $30 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ ja edeltävän kesän kuiva-aika on suurempi kuin 80 päivää, valumavesien pH-arvo laskee alle arvon 5.0, jolloin vesistö happamoituu.

Syystulvan aikana jokiveden laatumuuttujien vaihteluvälit ovat paljon pienemmät kuin keväällä johtuen suuremmasta happamuusreservistä. Kuiva-ajan pituus selittää pH-vaihteluväliä 4.7 - 5.0.

Esiteltyjen arvioiden pohjalta voidaan syksyn ja kevään happamuustilannetta Sirppujoessa ennakoida. Epäsuotuisten hydrologisten tekijöiden, etenkin pitkän kesän kuiva-ajan ilmetessä voitaisiin vesien neutraloinnilla lieventää tulevia happamoitumishaittoja. Neutralointi voidaan suorittaa valumavesille, jokivesille tai makeavesialtaalle. Myös happamien maiden kalkitus on peruteltua alueilla, joissa huuhtoutuminen on voimakasta (esim. pengerrysalueet).



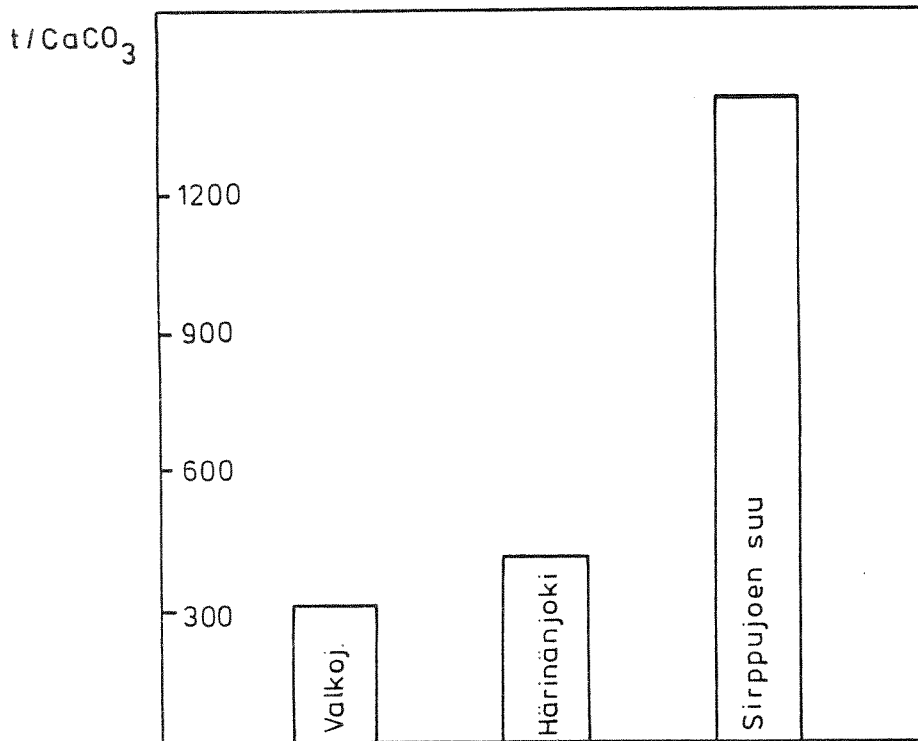
Kuva 39. Hydrologisten tekijöiden, edeltävän kesän kuiva-ajan pituuden (T_K) ja edeltävän syksyn vesimäärän (ΣQ) vaikutus Sirppujoen veden laatuun kevättulvan aikana. $\gamma_{25} (Q_H)$ on näytteenottohetken virtaamalla korjattu sähköjohtavuusarvo. Nomonogrammi perustuu Puttakoskesta hankittuun havaintoaineistoon v. 1962 - 1983.



Kuva 40. Edeltävän kesän kuiva-ajan pituuden (T_K) vaikutus Sirppujoen veden laatuun syys-tulvan aikana. γ_{25} (Q_H) on näytteenottohetken virtaamalla korjattu sähköjohtavuusarvo. Nomogrammi perustuu Puttakoskesta hankittuun havaintoaineistoon v. 1962-1983.

Sirppujoen vesien mahdollinen neutralointi on syytä kohdentaa tulva-ajalle, jolloin happamien yhdisteiden määrä valumavedessä on suuri. Tällöin neutralointiaine tulee tehokkaasti käytetyksi ja tulva-aikainen pH:n lasku voidaan ehkäistä.

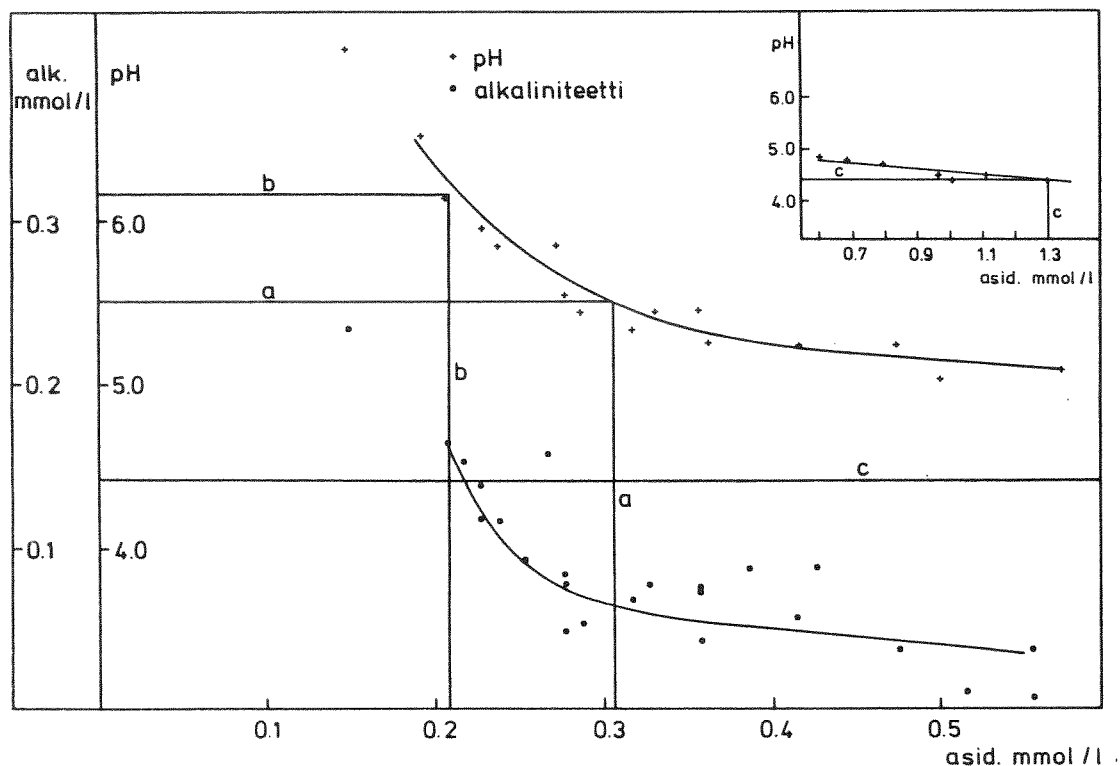
Vuoden 1984 syystulvan vesimassojen neutralointi Sirppujoen suulla olisi vaatinut 1 400 t CaCO_3 ja vastaavasti Härinänjoen ja Valkojärven valumien neutraloinnit 410 t ja 310 t CaCO_3 (kuva 41).



Kuva 41. Kalkkimäärät (CaCO_3), jotka olisi tarvittu neutraloimaan vuoden 1984 syystulvan valumavesien happamat yhdisteet kolmessa eri Sirppujoen neutralointipisteessä. Kalkkimäärät on laskettu tulva-ajan keskimääräisten virtaamien ja asiditeettiarvojen perusteella. Laskelmassa on oletettu, että koko kalkkimäärä liukenee veteen.

Yksistään Valkojärven valumavesien neutralointi olisi nostanut Sirppujoen suulla pH arvon 5.4 arvoon 6.1 ja asiditeetti olisi laskenut arvosta 0.31 mmol/l arvoon 0.21 mmol/l (kuva 42 a-b). Kun happamuustilanne Sirppujoella

on 1970-luvulla todettua tasoa (tulva-aikainen pH arvo 4.4) jokisuun vesien neutraloimiseen tarvittava kalkkimäärän on nelinkertainen (kuva 42 c).



Kuva 42. Sirppujoen veden alkaliniteetin ja pH:n riippuvuus asiditeetistä. Vuoden 1984 syystulvan tilanne (a), tilanne kun Valkojärven valumavedet kalkittu (b), 1970-luvun kuivien vuosien tilanne (c).

Jos ajatellaan, että Sirppujoen 1 lk:n sulfaattimaaprofiiliin hapettumisen eteneminen olisi 1 cm vuodessa ja hapettuminen olisi täydellistä, niin ko. alueilta huuhtoutuisi vuodessa 5 200 t CaCO_3 :a vastaava määrä happamuutta. Tämä vastaisi 1970-luvun kuivien vuosien happamien yhdisteiden huuhtoutumistasoa.

Vesistöalueen tehokkaan ja taloudellisen neutraloinnin suunnittelu vaatii käytännön koetoimintaa. Tällaista suoritetaan parhaillaan Kyrönjoen vesistöalueella, jossa kokeillaan pengerryspumppaamon yhteydessä erilaisia, kalkinsyöttötekniikoita.

Makeavesialtaassa merivedet syrjäytyivät parissa vuodessa patoamisen jälkeen. Raakavedenotto aloitettiin elokuussa 1968, jolloin meriveden vaikutus altaan suolapitoisuuteen oli lähes olematon. Altaan tilan kehittymistä tämän jälkeen on kuvattu useissa julkaisuissa (mm. Ström 1978). Veden laadun yleinen muuttuminen sai altaassa aikaan suuria biologisia muutoksia jo ensimmäisinä patoamisen jälkeisinä vuosina, vaikka veden happamuus saavutti kriittisen tason vasta 1970-luvun alussa. 1970-luvun puolivälissä happamuus-tilanne väliaikaisesti parantui ja selvää parantumista on jälleen vuodesta 1981 alkaen havaittavissa.

Sirppujoessa todettua tilannetta vastaavasti on makeavesialtaassa veden pH-arvolla selvä yhteys sähkönjohtavuuteen. Korrelaatio on negatiivinen. 1970-luvun alkupuolella ja loppupuolella todettuun veden happamoitumiseen liittyvät kohonneet sähkönjohtavuusarvot. Sirppujoessa todetut veden laatumuutokset heijastuvat makeavesialtaassa joskin vähän myöhästyneenä ja tasoittuneena.

Vesitaseiden perusteella määritettiin kuukausittain makeavesialtaassa olleiden vesien alkuperä. Pääosa vesistä on jatkuvasti tulvien aikana tulleita vesiä. Talven ja kesän alivirtaamavesien osuus on Ruotsinvedessä yleensä vain 10 - 20%.

Kevään ja syksyn tulvavesiosuuksien muutokset makeavesialtaassa ovat olleet varsin suuret. Kevättulvavesien osuus Ruotsinvedessä oli suuri 1970-luvun alussa ja v. 1977-1979. Syystulvavesien osuus oli suuri vuosina 1975 - 1976 ja 1980-luvulla. Tämän perusteella näyttäisi siltä, että altaan veden happamoituminen liittyyisi tilanteisiin, jolloin kevättulvavesien osuus on suuri. Toisaalta makeavesialtaassa äkillisen happamoitumisen seurausilmiöt on usein todettu syksyllä. Samoin Sirppujoen tutkimukset viittaavat siihen, että syksyn huuhtoumat ovat veden happamoitumisen kannalta vaikuttavampia kuin kevättulviin liittyvät huuhtoumat. Ilmennyttä ristiriitaa selittää ainakin osittain se, että kuivan kesän jälkeen syystulva on usein

vähäinen, jolloin seuraavan kevättulvan vesien osuus altaassa muodostuu suureksi. Pitkän ja kuivan kesän jälkeen tulevat vedet ovat makeavesialtaankin happamoitumisen kannalta vaikeimmat.

Vesiosuuksien perusteella lasketut altaan veden sähkönjohtavuusarvot myötäilivät vesianalyyseillä todettuja havaintoja. Selvä ero on erityisesti vuonna 1974 - 1979 todettu tasoero; todetut havainnot olivat suuremmat kuin lasketut (kuva 34). Vuosien 1980 - 1983 tulokset ovat samalla tasolla. Laskennallisten tulosten osalta eräs virhetekijä on Sirppujoen vedelle oletetut sähkönjohtavuusarvot. Mitattujen arvojen vähyyden vuoksi laskentaperusteena on käytetty virtaamien ja kesän kuiva-ajan pituuden perusteella laskettuja tulva-ajan sähkönjohtavuusarvoja. Alivirtaaman osalta on käytetty vakioarvoa (45 mS^{-1}). Tulva-ajan virtaamalla korjatut sähkönjohtavuusarvot antavat liian pieniä tuloksia niiden tulvien osalta, jolloin virtaama on keskimääräistä alhaisempi. Tämä selittää osittain havaittua tasoeroa.

Makeavesialtaan vedestä kuukausittain tehdyt vedenlaatuhavainnot antaisivat mahdollisuuden Sirppujoen veden laadun kehittymisen tarkempaan erittelyyn kuin tämän työn yhteydessä on ollut mahdollista. Altaan vedestä tehtyjä sähkönjohtavuushavaintoja ja mallin avulla laskettuja havaintoja vertailemalla näyttää vedessä tapahtuneen samansuuntaista kehittymistä kuin Sirppujoessa todettiin. Makeavesialtaan raakavesiominaisuuksia ja niiden kehittymistä voitaisiin eritellä lisäämällä malliin eräitä muita veden laatumuuttujia (esim. Mn). Altaan tilan kehittyminen riippuu nykytilanteessa täysin Sirppujoen veden laadusta joskin allas kykenee veden laatueroja tasoittamaan. Laatuerojen tasoittumisen johdosta yksittäiset tulvat eivät saa altaassa aikaan katastrofia. Vaikean tilanteen syntyminen vaatii useampia (3-4) peräkkäisiä tulvia, jolloin veden laatu on heikko. Altaan tilaa käsittelevien selvitysten mukaan 1980-luvulla todettu tilanne on altaan käytön kannalta edullinen. Happamoituminen aiheuttaa nopeasti rentovihvilän lisääntymisen ja veden neutraloituminen voi tuoda mukanaan altaan tilan

muutoksen raakaveden oton kannalta epäedulliseen suuntaan. Viime vuosina todettu tilanne ei kuitenkaan ole pysyvä, vaan useiden perättäisten kuivien kesäkausien jälkeen tilanne altaassa muuttuu epäedulliseksi. Altaan vedessä on tapahtunut kehittymistä parempaan suuntaan, mutta kehittyminen on erittäin hidasta. Raakaveden oton kannalta hidas kehittyminen on positiivinen piirre siinä mielessä, että kun allas saavuttaa happamuuden kannalta edullisen tilan, tämä vaihe kestää kauan. Nykytilanteessa kannattaa suunnitella happamoitumisen torjuntaa vaikeiden vuosien varalle.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Happamat sulfaattimaat

Työn tärkein tavoite oli Sirppujoen valuma-alueella esiintyvien happamien sulfaattimaiden kartoittaminen. Näiden määrä (4228 ha) osoittautui suuremmaksi kuin aikaisemmissa arvioissa. Sulfaattimaiden osuus Sirppujoen valuma-alueesta on 10,8%. Eri ikäisiä vesijättöalueiden profiileja vertailemalla todettiin, että rikin huuhtoutuminen on suurinta heti kuivatuksen jälkeen ja pienenee ajan funktiona. Happamoitumisen kannalta vahingolliset järvikuiviot Valkojärvi, Peräjärvi ja Koukkelanjärvi ovat parhaillaan vaiheessa, jossa huuhtoutuminen on voimakasta.

Vaikutus jokiveden laatuun

Alivirtaamien aikana Sirppujoen vedellä on puskurointikykyä, mutta kevään ja syksyn tulvien aikana puskurointikyky yleensä menetetään ja pH laskee alle kriittisen arvon 5, jolloin veden laatu myös muilta osin heikkenee (Al ja Mn pitoisuudet kasvavat).

Valkojärven ja Härinänjoen sulfaattimaat muodostavat yli 40% Sirppujokea happamoittavien aineiden huuhtoutumista. Alueiden kuivatustilanteesta johtuen happamoittavien aineiden huuhtoutuminen on sulfaattimaiden pinta-alaa kohden laskettuna suurin Suomessa tutkituista happamista sulfaattimaista.

Huuhtoutumisvaiheessa olevien happamien sulfaattimaiden pinta-ala Sirppujoen valuma-alueella on niin suuri, että joessa on jatkuvia happamoitumisongelmia. Happamoitusprosessi on riippuvainen tekijöistä, jotka säätelevät maaperän sulfidien hapettumista sekä happamien yhdisteiden huuhtoutumistehokkuutta. Hydrologisista tekijöistä tärkeimmät ovat

kesäkauden kuiva-ajan pituus (huuhtoutuvien aineiden määrä), valuman suuruus (huuhtouma + laimentuminen) ja kevättulvan osalta edellisen syystulvan vesimäärä (huuhtoutumatta jäänyt osuus). Nämä tekijät selittävät pääosan Sirppujoessa tulva-aikoina todetuista vedenlaatumuutoksista.

Vaikutus makeavesialtaan veden laatuun

Makeavesialtaan tilan kannalta tulvavesien laadulla on tärkeä merkitys. Yli puolet (keskimäärin 70 - 80%) altaan vesistä on syksyn ja kevään tulvien aikana tullutta vettä. Kevään ja syksyn tulvavesien suhteellinen osuus ei näytä olevan altaan tilan kannalta ratkaiseva tekijä. Tärkeintä näyttää olevan kesäkauden kuiva-ajan pituus; eli Sirppujoesta tulevien happamoittavien aineiden kokonaismäärä.

Suuren allastilavuuden tasoittavan vaikutuksen ansiosta yksittäiset heikkolaatuiset tulvavedet eivät saa altaassa suurta laatumuutosta aikaan. Tilanteen oleelliseen heikkenemiseen tarvitaan vähintään kaksi erityisen kuivaa kesäkautta ja tulvavesien tehokas huuhtova vaikutus.

Arvio veden laadun kehittymisestä

Vuosijaksolla 1962 - 1983 on Sirppujoessa havaittu voimakkaita vedenlaatuvahteluita. Happamoitumisen kannalta tilanne oli vaikea 1970-luvulla, jonka jälkeen selvää paranemista on havaittavissa. Tilanteen paraneminen on kuitenkin pääosaltaan näennäistä ja johtuu 1980-luvun sateisista kesistä, jolloin rikkiyhdisteet eivät ole päässeet hapettumaan samalla tavalla kuin 1970-luvulla. Kun hydrologisten tekijöiden vaikutus eliminoitiin askeltavan regressioanalyysin avulla saatiin esille merkkejä happamoitumisen kannalta suotuisasta kehittymisestä (huuhtouma vähentynyt 7 - 10% 15 vuodessa), joka vastaa suuruusluokaltaan maaprofiileissa todettua huuhtouman muuttumista.

Jokiveden laadun tulevan kehityksen kannalta on hyvin tärkeää sulfaattimaiden kuivavarassa tapahtuvat muutokset. Useamman perättäisen kuivan kesän seurauksena 1970-luvun kaltainen happamuustilanne voi Sirppujoen valuma-alueella toistua. Happamoittavien aineiden määrä valuma-alueella on vähentynyt, mutta tämä vähentyminen on ollut hyvin hidasta. Tämän vuoksi Sirppujoen vesistöalueella on odotettavissa happamuusongelmia vielä vuosikymmenien ajan. Maanousu ja tulevat ojitukset voivat tulevaisuudessa aiheuttaa muutoksia pohjaveden korkeustasoon ja lisätä rikkiyhdisteiden hapettumista.

Happamien yhdisteiden huuhtoutumismekanismien selvittäminen mahdollistaa syys- ja kevättulvien aikana huuhtoutuvien happamien yhdisteiden määrän ennakoinnin. Tältä pohjalta pahimpien valumavesijakeiden neutralointitoimenpiteet voidaan ajoittaa happamoitumisen kannalta pahimmille vuosille ja vuodenajoille.

Happamoitumishaittojen torjuminen

Raakaveden laadun kannalta happamoitumisella ei ole suoraa voimakasta haittaa, mutta altaan eliöstölle ja tätä kautta altaan muulle käytölle happamoituminen aiheuttaa vahinkoa. Liiallisen happamoitumisen torjumiseksi kannattaa tutkia seuraavia vaihtoehtoja:

- Pahimpien valumavesijakeiden neutralointi esim. pengerryspumppaamon (Valkojärvi) yhteyteen asetettavan kalkkisyötön avulla.
- Pahimpien happamuusalueiden (Peräjärvi ja Valkojärvi) osittainen vesittäminen.
- Sirppujoen happamien vesien johtaminen pahimpina aikoina suoraan merialueelle, jossa vedet nopeasti neutraloituvat.

8. EHDOTUS JATKOTUTKIMUKSESTA

Sirppujoki ja makeavesiallas muodostavat vesisysteemin, jonka vesitaseita ja veden laadun muodostumista ja muutoksia voidaan tutkia systeemimallien avulla. Tämän työn yhteydessä voitiin mallien avulla kuvata erikseen joen ja altaan veden laadun muodostumista. Näiden välisen yhteyden selvittäminen olisi erittäin tärkeää. Jokea ja allasta kokonaisuutena käsittelevän systeemimallin muodostaminen olisi veden laadun seurannalle ja ennakkoinnille erinomainen apu. Tällä tavalla makeavesialtaan vedestä tehty tiheän vedenlaatutarkkailun tulokset tulisivat hyödynnettyä myös Sirppujoen veden laadun muodostumisen ja kehittymisen arvioinnissa ja jokimallin kehittämisessä.

Tämän työn yhteydessä aloitettua systeemimallin kehittämistä kannattaisi jatkaa myös eräillä muilla sulfaattimaa-alueilla. Sopivia kohteita olisivat esim. Kyrönjoki ja Luodon-Ojanlahden alue. Mallin testaaminen muilla alueilla lisäisi sen luotettavuutta Sirppujoen vesistöalueella.

Sirppujoen valuma-alueella kannattaisi soveltaa mallia jolla voidaan simuloida pohjaveden korkeuden vaikutusta. Tästä olisi hyötyä huuhtouma-arvioissa ja esim. suunniteltujen jokiperkauksien vaikutusten arvioinnissa.

Sirppujoen vesistöalueella kannattaa käynnistää tutkimukset makeavesialtaan happamoitumisen torjumiseksi kriittisinä vuosina. Tutkittavia toimenpiteitä voivat olla esim. kalkitus ja vesistöjärjestelyt (makeavesialtaan virtausjärjestelyt, Valkojärven vesittäminen).

Sirppujoen valuma-alueen sulfaattimaiden sulfidikerrostumat poikkeavat kemiallisilta ominaisuuksiltaan tyypillisistä litorinakerrostumista. Tämän vuoksi kannattaisi tutkia rikin esiintymistä ja hapettumista sulfidikerrostumissa. Lisäksi kannattaisi tutkia laatumuuttujaa tai indeksiä, jolla olisi selvä indikaatioarvo happamoittavien aineiden esiintymiselle huuhtoumassa.

Maaperäkartoituksen pohjalta kannattaisi käynnistää tutkimukset sulfaattimaiden merkityksestä maataloudelle optimaalisen peltojen kalkituksen ja viljelykasvien ravinnesaannin osalta.

K I R J A L L I S U U S

- ALASAARELA, E.** 1982. Acidity problems caused on flood control works of the river Kyrönjoki. Vesientutkimuslaitoksen julkaisuja 49: 3 - 16.
- BLOOMFIELD, C.** 1972. The oxidation of iron sulphides in soils in relation to the formation of acid sulphate soils, and of ochre deposits in field drains. J. Soil Sci. 23: 1 - 16.
- BREEMEN, N. van.** 1973. Soil forming processes in acid sulphate soils. Int. Inst. for Land Recl. and Impr. Publ. 18 (I): 66 - 130.
- DONNER, H.** 1977. Suomen kvartäärigeologia. Helsingin yliopisto. Geologian ja paleontologianlaitos. Moniste n:o 1. Helsinki 1976.
- ERVIÖ, R.** 1975. Kyrönjoen vesistöalueen rikkipitoiset viljelymaat. J. Scient. Agric. Soc. Finl. 47: 550 - 561.
- ERVIÖ, R. ja PALKO, J.** 1984. Macronutrient and Micronutrient status of cultivated acid sulphate soils at Tupos, Finland. Ann. Agric. Fenn. 32,2: 121 - 133.
- HARTIKAINEN, H. ja YLI-HALLA, M.** 1985. Oxidation - induced leaching of sulphate and cations from acid sulphate soils. Water, Air and Soil Pollution. vol. 26.
- HÖGBOM, A.G.** 1922. Über einige geologisch und biologisch bemerkenswerte Wirkungen sulfathaltiger. Lösungen auf humose Gewässer. Bull. Geol. Inst. Univers. Uppsala. 18 (1920 - 1922).
- ISOTALO, I.** 1971. Mangaanin kulkeutumisesta Uudenkaupungin makeavesialtaaseen. Vesitalous 1: 7 - 8.

- KIVINEN, E.** 1950. Sulfaattimaista. Suomen Kemistilehti 23: 85 - 93.
- KOIVISTO, O.** 1976. Laitilan historia. Osa II. Vammala 1976.
- LUNG, W.** 1984. Understanding Simplified Lake aciditication Models. J. Enviromental Engineering 110(5): 997-1002.
- MANNINEN, H.** 1972. Maankuivatustoimenpiteiden vaikutus veden laatuun lähinnä Kyrönjoen vesistöalueella. Teknillinen korkeakoulu. Rakennusinsinööriosasto. Diplomityö.
- NIEMINEN, P.** 1975. Laitilan alueen maaperän vaikutuksesta Sirppujoen veden laatuun. Turun yliopisto. Tutkimusraportti maaperägeologian osasto.
- PALKO, J. ja KUJALA, K.** 1985. Geochemical characteristics of acid sulfphate soil sediments in coastal regions of the Gulf of Bothnia. Geoderma. Painossa.
- PERTTUNEN, M., LAPPALAINEN, E., TAKA, E. ja HEROLA, E.** 1984. Vehmaan, Mynämäen, uudenkaupungin ja Yläneen kartta-alueiden maaperä. Suomen geologinen kartta 1:100 000, Maaperäkarttojen selitykset. Lehdet 1042, 1044, 1131 ja 1133. Espoo 1984
- PUROKOSKI, P.** 1958. Die schwefelhaltigen Tonsedimente in dem Flachgebiet von Liminka im Lichte chemischer Forschung. Agrogeol. Julk. 70: 88 pp.
- PUROKOSKI, P.** 1959. Rannikkoseudun rikki-pitoisista maista. Agrogeol. Julk. 74. 27 p.
- RASMUSSEN, K.** 1961. Uorganske svovlforbindelsers omseatning-eri jordbonden. Thesis, veterinaer og Landbohøskole. København.
- SNOEYINK, V. ja JENKINS, D.** 1980. Water Chemistry. John Wiley and sons. New York. 385.

- STRÖM, O.** 1978. Selvitys Uudenkaupungin makeavesialyaan happamuudesta. Uudenkaupungin kaupunki. Moniste 10 s.
- STRÖM, O.** 1980. Uudenkaupungin makeanvedenaltaan vesikasvuston kehitys ja nykytila. Uudenkaupungin kaupunki. Moniste 5.s.
- STUMM, W. ja MORGAN, J.** 1981. Aquatic Chemistry. John Wiley & sons. New York. 2 nd.
- VESIHALLITUS** 1977. Lounais-Suomen vesienkäytön kokonaissuunnitelma. Tiedotus 126.
- VUORINEN, J. ja MÄKITIE, O.** 1955. The method of soil testing in use in Finland. Agrogeol. Publ. 63:1-44.
- YLI-HALLA, M.** 1983. Happamien sulfaattimaiden ominaisuuksista, analytiikasta, käytöstä ja ympäristövaikutuksista. Vesihallituksen monistesarja 191: 3 - 64.

MUUTA AIHEESEEN LIITTYVÄÄ KIRJALLISUUTTA

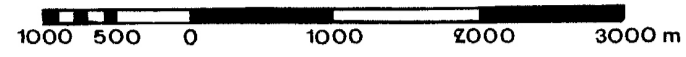
- AALTONEN, M.L.** 1969. Uudenkaupungin makeavesialtaan kasviplanktonista. Luk.työ. Turun yliopisto. Kasvitieteen laitos.
- AULIO, K.** 1984. Uudenkaupungin makeavesialtaan suurkasvillisuuden ekologinen tutkimus vuonna 1982. Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys. Tutkimusselosteita 14 (1984).
- HELMINEN, O.** 1973. Inverkan av ämnen, karakteristiska för Sirppujoki och Nystads sötvattenbassäng, svavel, järn, mangan, aluminium, på populationstillväxten hos *Chlorella* sp. Pro gradu avhandling Institution för Biologi vid Åbo Akademi.
- HINNERI, S.** 1970. Lausunto Uudenkaupungin kaupunginhallitukselle Velho- ja Ruotsinveden makeavesialtaan ekologiseen nykytilanteeseen ja veden laatuun vaikuttavista tekijöistä.

- HINNERI, S.** 1972. Ekologinen selvitys Uudenkaupungin makeavesialtaan tilan kehityksestä 1971-1972. Lausunto Uudenkaupungin kaupungille.
- HINNERI, S.** 1974. Enrichment of elements especially heavy metals in recent sediments of the freshwater reservoir of Uusikaupunki, SW coastland of Finland. Ann. Univ. Turku (A II) 56: 1 - 30.
- HINNERI, S.** 1976. On the ecology and Phenotypic plasticity of vascular hydrophytes in a sulphate-rich, acidotrophic freshwater reservoir, SW coast of Finland. Ann. Bot. Fennici 13, 97 - 105.
- HUOVILA, K.** 1969. Uudenkaupungin makeavesiallas. Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys Julk. 9: 11 - 22.
- HÄKKILÄ, S.** 1984. Uudenkaupungin makeavesialtaan kalastosselvitys 1984. Turun yliopisto. Biologian laitos. Julkaisu 9.
- KUUSELA, J.** 1965. Velho- ja Ruotsinveden makeavesiallas Uudenkaupungin lähistöllä. Vesitalous 5: 6 - 9.
- MAA JA VESI** 1969. Uudenkaupungin makeavesialtaan ja Sirppujoen limnologinen tutkimus talvella 1968-1969. D 8084, Insinööritoimisto Maa ja Vesi. Helsinki.
- MAA JA VESI** 1971. Ennuste Uudenkaupungin makeavesialtaan veden laadun kehityksestä. H 8524, Insinööritoimisto Maa ja Vesi. Helsinki
- MAA JA VESI** 1976. Uudenkaupungin makeavesialtaan nykytila ja kehitys, H 80234, Insinööritoimisto Maa ja Vesi. Helsinki.
- NIEMELÄ, S.J. & TUOVINEN, O.H.** 1972. Acidophilic Thiobacilli in the River Siprrujoki. J. Genet. Microbiol. 73: 23-28.

- NIEMINEN, P.** 1981. Sirppujoen ruoppauksesta. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Rakennusgeologian laboratorio.
- PUROKOSKI, P.** 1959. Kalkituksen vaikutuksesta rannikkoseudun rikki-pitoisissa maissa. Agrogeol. Julk. 72. 21 p.
- RÄSÄNEN, M.** 1984. Uudenkaupungin makeavesialtaan pohjasedimenttiselvitys. Turun vesipiiri. Moniste 25 s.
- SAARIVUORI, M.** 1978. Uudenkaupungin makeavesialtaan kalasto ja veden pH kesällä 1977. Luk-tutkielma. Turun yliopisto. Biologian laitos. 18 s.
- SEPPOVAARA, O.** 1970. Uudenkaupungin rakentaman makeavesialtaan kalataloudellisten vahinkojen korvaaminen ja kompensoiminen. OY Keskuslaboratorio.
- SEVOLA, P.** 1970. Uudenkaupungin makeavesialtaan eläinplanktonista. Luk-tutkielma. Turun yliopisto. Eläintieteen laitos.
- SEVOLA, P.** 1975. Uudenkaupungin makeavesialtaan ekologinen tutkimus. Lounais-Suomen vesiensuojeluyhdistys. Julkaisu 25.
- SORMUNEN, T., TUUNAINEN, O. ja KOSTIAINEN, R.** 1969. Lausunto Uudenkaupungin makeavesialtaalla syksyllä 1968 tapahtuneesta kalojen joukkokuolemasta. Kalataloussäätiön monistettuja julkaisuja 29.
- TURUN VESIPIIRIN VESITOIMISTO** 1982. Sirppujoen seurantatutkimukset vuonna 1982. Turun vesipiiri. Moniste 9 s.
- TURUN VESIPIIRIN VESITOIMISTO** 1983. Sirppujoen perkausten seurantatutkimukset 1983. Turun vesipiiri. Moniste 7 s.
- TURUN VESIPIIRIN VESITOIMISTO** 1984. Sirppujoen perkausten seurantatutkimukset vuonna 1984. Turun vesipiiri. Moniste 7 s.

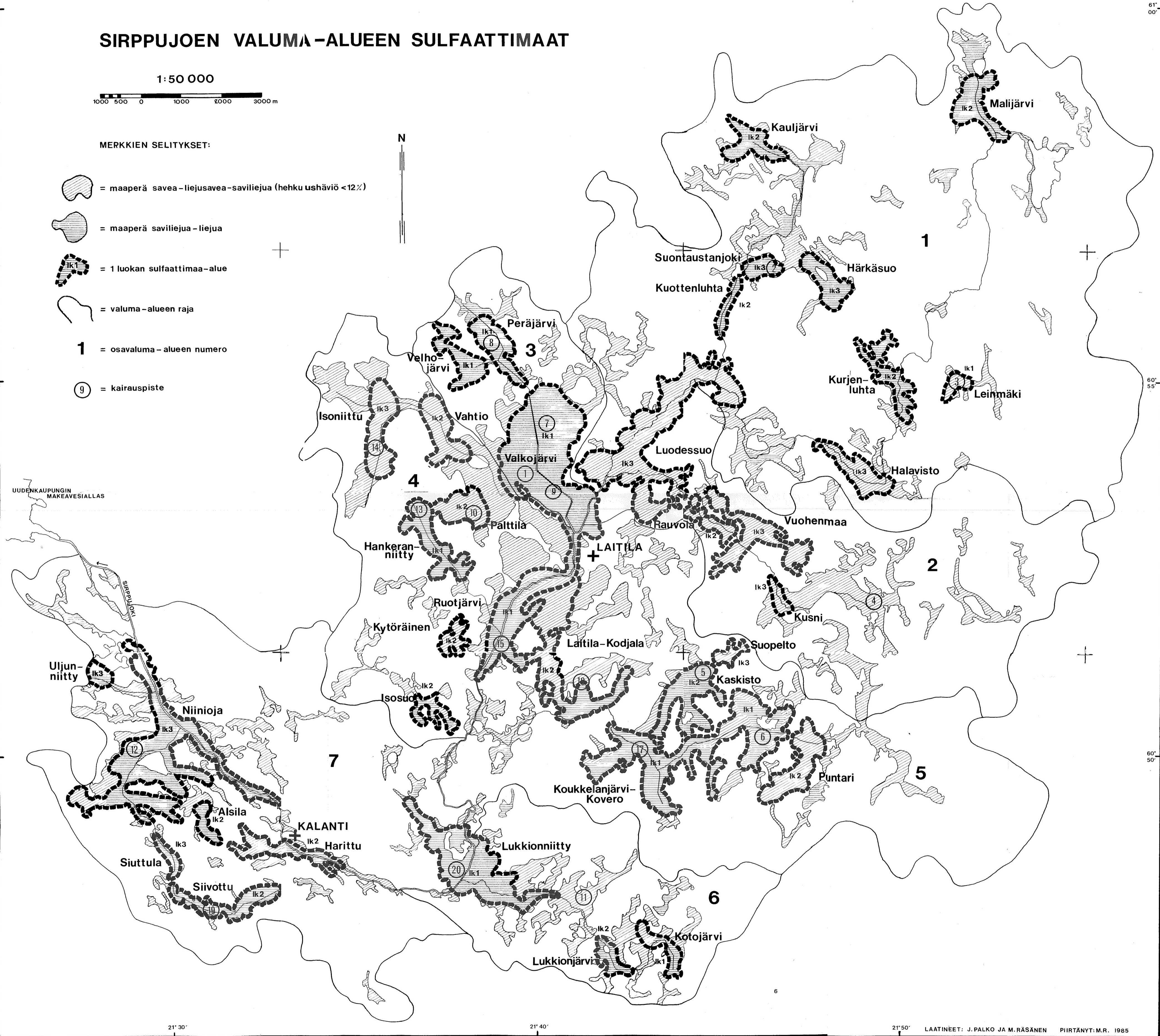
SIRPPUJOEN VALUMA-ALUEEN SULFAATTIMAAT

1:50 000



MERKKIEN SELITYKSET:

- = maaperä savea-liejusavea-saviliejua (hehku ushäviö <12%)
- = maaperä saviliejua-liejua
- = 1 luokan sulfaattimaa-alue
- = valuma-alueen raja
- 1** = osavaluma-alueen numero
- 9** = kairauspiste



UUDENKAUPUNGIN
MAKEAVESIALLAS

21° 30'

21° 40'

21° 50'

LAATINEET: J. PALKO JA M. RÄSÄNEN PIIRTÄNYT: M.R. 1985

Maa- ja metsätalouden tutkimuskeskus, Helsinki 1985