

# VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN M O N I S T E S A R J A

**Nro 328**

**SORANOTON VAIKUTUS  
POHJAVETEEN**

**Tutkimusraportti I**

**Pohjaveden laatuun vaikuttavien aineiden  
geokemiallisia ominaisuuksia**

**Matti Sandborg**



# VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

**Nro 328**

## **SORANOTON VAIKUTUS POHJAVETEEN**

**Tutkimusraportti I**

**Pohjaveden laatuun vaikuttavien aineiden  
geokemiallisia ominaisuuksia**

**Matti Sandborg**

**Geologian tutkimuskeskus  
Vesi- ja ympäristöhallitus  
Tiehallitus**

Vesi- ja ympäristöhallitus  
Helsinki 1993

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

Julkaisua saa vesi- ja ympäristöhallituksesta, PL 250, 00101, Helsinki

ISBN 951-47-4691-0

ISSN 0783-3288

Painopaikka: Vesi- ja ympäristöhallituksen monistamo, Helsinki 1993

## KUVAILULEHTI

Julkaisija  
Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä  
9.12.1992

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

Matti Sandborg

Toimielimestä: nimi,  
puheenjohtaja  
Johtoryhmä: Tuomo Hatva  
(pj.)

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

Soranoton vaikutus pohjaveteen

Tutkimusraportti I. Pohjaveden laatuun vaikuttavien aineiden geokemiallisia ominaisuuksia

Julkaisun laji

Kirjallisuustutkimus

Toimeksiantaja

VYH, GTK, TieH

Toimielimen asettamispvm

1.8.1983

Julkaisun osat

Tiivistelmä

Tutkimuksessa on tarkasteltu eräiden pohjaveden laatuun mahdollisesti vaikuttavien aineiden ja yhdisteiden kemiallisia ja geokemiallisia ominaisuuksia ja reaktioita maaperässä ja pohjavedessä. Tällaisia aineita ovat: hiili-, typpi-, rikki- ja fosforyyhdisteet, kloridi, pii, kalsium, magnesium, natrium, alumiini, rauta, mangaani, sinkki, kupari, nikkeli, lyijy, kadmium, kromi ja koboltti.

Asiasanat (avainsanat)

Pohjavesi, maaperä, geokemia, veden laatu, alkuaineet, kemialliset yhdisteet

Muut tiedot

Tutkimukseen liittyvät tutkimusraportit II, III ja IV (VYH, monistesarja) sekä Raportti V (VYH:n julkaisuja, Sarja B 15) ja Raportti VI Tutkimusraportti 1/1993. (Ympäristöministeriö, kaavoitus- ja rakennusosasto)

Sarjan nimi ja numero

Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja nro 328

ISBN

951-47-4691-0

ISSN

0783-3288

Kokonaissivumäärä

57

Kieli

Suomi

Hinta

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

Vesi- ja ympäristöhallitus  
Kuntatoimisto  
puh. (90) 6951 295

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus  
PL 250  
00101 HELSINKI

## PRESENTATIONSBLAD

*Utgivare*  
Vatten- och miljöstyrelsen

*Utgivningsdatum*  
9.12.1992

*Författare*  
Matti Sandborg

*Organ: namn, ordförande*  
Ledningsgrupp: Tuomo Hatva

*Publikation (även den finska titeln)*

Inverkan av grustäkt på grundvattnet.

Forskningsrapport I. Geokemiska egenskaper hos viktiga på grundvattnets kvalitet inverkan ämnen.

(Sorannoton vaikutus pohjaveteen.

Tutkimusraportti I. Pohjaveden laatuun vaikuttavien aineiden geokemiallisia ominaisuuksia

*Typ av publikation*  
Litteraturstudie

*Uppdragsgivare*  
VMS,GFC,VägS

*Datum för tillsättandet av organet*  
1.8.1983

*Publikationens delar*

\*

*Referat*

I undersökningen har behandlats de kemiska och geokemiska egenskaperna och reaktionerna i jordmånen och grundvattnet hos vissa ämnen och föreningar som möjligen inverkar på grundvattnets kvalitet. Dyliga ämnen är: kol-, kväve-, svavel- och fosforföreningar, klorid, kisel, kalcium, magnesium, natrium, kalium, aluminium, järn, mangan, zink, koppar, nickel, bly, kadmium, krom och kobolt.

*Sakord (nyckelord)*

Grundvatten, jordmån, geokemi, grundvattnets sammansättning, kemiska föreningar och grundämnen.

*Övriga uppgifter* Till undersökningen hör forskningsrapporterna II, III och IV (VMS, duplikatserien) samt rapport V (VMF:s publikationer-Serie B) och en översiktsrapport (MM:s publikationer)

*Seriens namn och nummer*

Vatten- och miljöstyrelsens duplikatserie nr 328

*ISBN*

951-47-4691-0

*ISSN*

0783-3288

*Sidantal*

57

*Språk*

Finska

*Pris*

\*

*Sekretessgrad*

Offentlig

*Distribution*

Vatten- och miljöstyrelsen

Kommunbyrån

tel (90) 6951 295

*Förlag*

Vatten- och miljöstyrelsen

PB 250

00101 Helsingfors

*Published by*  
National Board of Waters and the Environment

*Date of publication*  
9.12.1992

*Author(s)*  
Matti Sandborg

*Organ: (name, chairman)*  
Management group: Tuomo Hatva  
(chairman)

*Title of publication*  
Effect of gravel extraction on groundwater  
(Sorannoton vaikutus pohjaveteen)  
Report I: Geochemical properties of substances affecting groundwater quality  
(Raportti I: Pohjaveden laatuun vaikuttavien aineiden geokemiallisia ominaisuuksia)

<i>Type of publication</i>	<i>Commissioned by</i>	
Researchreport	National Board of waters and Environment Geological Survey of Finland Finnish National Road Administration	1.8.1983

*Parts of publication*

\*

*Abstract*

In the research project the chemical and geochemical properties of certain substances likely to affect groundwater quality, as well as their reactions in soil and groundwater, were studied. Such substances include compounds of carbon, nitrogen, sulfur and phosphorus, chloride, silicon, calcium, magnesium, sodium, aluminium, iron, manganese, zinc, copper, nickel, lead, cadmium, chromium and cobalt.

*Keywords*

Groundwater, soil, geodremistry, waterquality, elements, chemical compounds

*Other information*

Related research reports I, II, III and IV (Duplicate Series of the NBWE) both raport V (Publications of NBWE = series B 15) and Research Report 1/1993. (Ministry of the Environment, Physical Planning and Building Department)

<i>Series (key title and no.)</i>	<i>ISBN</i>	<i>ISSN</i>
Duplicate series of the NBWE no 328	951-47-4691	0786-3288

<i>Pages</i>	<i>Language</i>	<i>Price</i>	<i>Confidentiality</i>
57	Finnish	*	Public

*Distributed by*  
National Board of Waters and the Environment  
P.O.Box 250  
SF-00101 HELSINKI  
FINLAND

*Publisher*  
National Board of Waters and the Environment  
P.O.Box 250  
SF-00101 HELSINKI  
FINLAND





## ALKUSANAT

Vesi- ja ympäristöhallitus, Geologian tutkimuskeskus ja tiehallitus aloittivat vuonna 1983 yhteistyöprojektin, jonka tavoitteena oli selvittää soranoton vaikutuksia pohjaveteen. Projektin koordinoinnista on vastannut vesi- ja ympäristöhallitus.

Yhteistyöprojektin johtoryhmän puheenjohtajaksi valittiin hydrogeologi, fil.tri Tuomo Hatva ja jäseniksi dipl.ins. Tapani Suomela ja fil.kand. Heikki Penttinen vesi- ja ympäristöhallituksesta, fil.lis. Juho Hyyppä (1983–1988), geologi Matti Taka (1985–1987), fil.tri Martti Salmi (1988–1992) ja fil.tri Jouko Niemelä (1988–1992) Geologian tutkimuskeskuksesta, sekä dip.ins. Erkki Matilainen (1983–1988) ja dipl.ins. Tuomo Kallionpöää (1988–1992) tiehallituksesta.

Alueellisista tutkimuksista vastasivat fil.lis. Juho Hyyppä ja fil.kand. Heikki Penttinen, mikrobiologisista tutkimuksista fil.kand. Kimmo Kuusinen sekä vajovesitutkimuksista Luk Matti Sandborg. Projektin tutkijoina olivat fil.kand. Birgitta Backman (1984–1988) ja LuK Matti Sandborg (1983–1991). Lysimetrien suunnitteluun ja kenttätöihin osallistuivat Eero Visa Geologian tutkimuskeskuksesta ja vesinäytteiden ottoon Marianne Lehtiö.

Projektisihteereinä toimivat fil.kand. Birgitta Backman (1984–1988), fil.kand. Marianne Lehtiö (1988–1990) ja fil.kand. Anna-Liisa Kivimäki (1991–1992). Projektin konsultteina toimivat Maa ja Vesi Oy (1984–1992), Juho Hyyppä (1989–1992) ja Insinööritoimisto Erkki Matilainen Oy (1988–1991). Tutkimusaineiston käsittelyyn osallistuivat projektisihteerit sekä fil.kand. Taina Nysten ja fil.kand. Kimmo Kauppila.

Vesinäytteiden ottoon ja analysointiin ovat osallistuneet projektin tutkijoiden lisäksi: Helsingin, Keski-Suomen, Kokkolan, Oulun, Turun ja Vaasan vesi- ja ympäristöpiirit ja Geologian tutkimuskeskus. Vesinäytteet analysoitiin vesi- ja ympäristöpiirien sekä Geologian tutkimuskeskuksen toimesta.

Projektin rahoitukseen osallistuivat: vesi- ja ympäristöhallitus, tiehallitus, Geologian tutkimuskeskus, Ympäristöministeriö, Maj ja Tor Nesslingin säätiö, Suomen Maarakentajien Keskusliitto ry. ja Rakennusalan neuvottelukunta.

Tutkimus aloitettiin kirjallisuusselvityksellä, jossa koottiin tiedot pohjaveden laatuun mahdollisesti vaikuttavien aineiden ominaisuuksista.

Raportin viimeistely ja toimitustyö tehtiin vesi- ja ympäristöhallituksessa.



## SISÄLLYS

ALKUSANAT .....	7
1 JOHDANTO .....	11
2 HIILIDIOKSIDI, BIKARBONAATTI JA ALKALITEETTI .....	11
2.1 Hiilidioksidi ja bikarbonaatti .....	11
2.2 Alkaliteetti .....	12
3 TYPPIYHDISTEET .....	14
3.1 Typpikierto .....	15
3.2 Maaperän orgaaninen typpi .....	15
3.3 Typen mineralisaatio .....	15
3.4 Nitrifikaatio .....	15
3.5 Denitrifikaatio .....	16
3.6 Typen sitoutuminen ja huuhtoutuminen .....	16
3.7 Happo-emäs -suhteet typpikierrossa .....	18
3.8 Typpilaskeumasta aiheutuvia happo-emäsreaktioita .....	19
4 FOSFORI .....	22
5 KLORIDI .....	22
6 RIKKIYHDISTEET .....	24
6.1 Rikki luonnossa .....	24
6.2 Rikki kallioperässä .....	26
6.3 Rikki maaperässä .....	26
6.3.1 Orgaaninen rikki .....	27
6.3.2 Epäorgaaninen rikki .....	27
6.3.2.1 Sulfaatti .....	27
6.3.2.2 Alemman hapetustilan rikkiyhdisteet .....	28
6.4 RIKKILASKEUMA .....	29
6.4.1 Sulfaattikierto .....	29
6.4.2 Sulfaatin adsorptio .....	30
7 PII .....	32
7.1 Maaperä .....	32
7.1.1 Monomeerinen piihappo .....	33
7.1.2 Piikolloidi .....	33
7.1.3 Piigeeli .....	33
7.1.4 Maaperän profiili .....	34
8 KALSIUM .....	34
9 MAGNESIUM .....	35
10 NATRIUM .....	36
11 KALIUM .....	36
12 RAUTA .....	36

13 MANGAANI . . . . .	40
14 SINKKI . . . . .	42
15 KUPARI . . . . .	44
16 NIKKELI . . . . .	45
17 LYIJY . . . . .	46
18 KADMIUM . . . . .	46
19 KROMI . . . . .	47
20 KOBOLTTI . . . . .	48
21 ALUMIINI . . . . .	49
KIRJALLISUUS . . . . .	52

# 1 JOHDANTO

Luonnontilaisessa maaperässä kasveilla ja maan pintaosilla on tärkeä merkitys pohjaveden muodostumisessa. Kasvit sitovat vettä ja siihen liuenneita aineita sekä haihduttavat vettä.

Maan pintaosiin on tuhansien vuosien kuluessa muodostunut ilmakehän, maaperän ja elollisen luonnon kontaktivyöhyke eli maannos. Maannoksessa kasvien ja eläinten jäännökset hajoavat. Osa hajoamistuotteista varastoituu maaperään kiinteässä muodossa, osa liukenee maaperän veteen ja osa kasaantuu.

Maannoksessa mineraaliainesta rapautuu ja liukenee veteen. Osa liuenneista aineista kulkeutuu pohjaveteen ja osa saostuu niiden geokemiallisista ominaisuuksista riippuen maaperän alempiin kerroksiin. Maannokseen varastoituu ilmakehästä ja mineraaliaineksesta kulkeutuvia haitallisia aineita kuten raskasmetalleja.

Sadeveden imeytyessä maaperään ja kulkeutuessa maakerrosten läpi pohjavedeksi, muuttuu veden laatu sekä kasvillisuuden, maannoshorisonetin että maannoksen alaisen pohjamaan vaikutuksesta. Maaperän horisonteilla sekä veteen liuenneiden että maaperän mineraaliaineksen kemiallisilla ja geokemiallisilla ominaisuuksilla ja reaktioilla on tärkeä vaikutuksensa muodostuvan pohjaveden laatuun.

Kirjallisuusselvityksen tavoitteena oli koota tiedot pohjaveden laatuun vaikuttavien aineiden kemiallisista, biokemiallisista ja geokemiallisista ominaisuuksista ja reaktioista jatkotutkimusten suunnittelua varten.

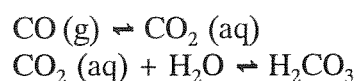
Tutkimusprojektin kokonaistavoitteena oli selvittää soranoton vaikutuksia pohjaveteen ja laatia tehtyjen tutkimusten perusteella suositukset pohjaveden suojelua varten.

## 2 HIILIDIOKSIDI, BIKARBONAATTI JA ALKALITEETTI

Maaperän hiili on peräisin pääasiassa ilmakehästä (hiilidioksidi, hiilimonoksidi, tuhka, orgaaniset aineet), orgaanisen aineksen hajoamisesta ja karbonaattimineraalien rapautumistuotteista.

### 2.1 Hiilidioksidi ja bikarbonaatti

Hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ) liukenee veteen pääosin reagoimatta veden kanssa ja hiilihappoa ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) muodostuu vain vähäisiä määriä:



Karbonaattisysteemi  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$  on useimmissa vesissä tärkein happo-emäs systeemi.

$\text{H}_2\text{CO}_3$ :n pitoisuutta on vaikea mitata analyyttisesti. Siksi käytetään yhdistettyä parametria, jossa liuenneen  $\text{CO}_2$ :n kokonaismäärä tai "vapaa  $\text{CO}_2$ " määritetään:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

[ ] = moolipitoisuus

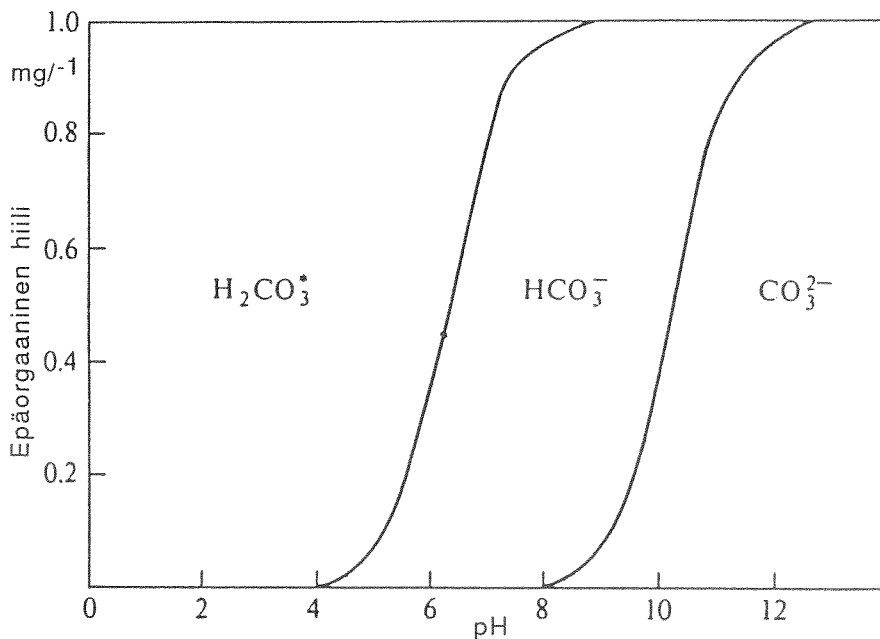
Tavanomaisessa lämpötilassa ja paineessa

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] \approx [\text{CO}_2(\text{aq})].$$

Hiilidioksidin pitoisuuden tilalla on usein käytännöllisempää käyttää hiilidioksidi-kaasun osapainetta:  $(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = K_H \cdot P_{\text{CO}_2}$ , missä  $K_H$  = tasapainovakio (Henry'n lain vakio) ja  $P_{\text{CO}_2}$  = hiilidioksidin osapaine. Liuenneen hiilihapon ionisoitumista kuvaavat kaavat:



Karbonaattispesieksien  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  (bikarbonaatti-ioni) ja  $\text{CO}_3^{2-}$  (karbonaatti-ioni) ionisoituminen riippuu pH-tasosta. Niiden suhteellinen jakauma on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Epäorgaanisen hiilen pääionien jakauma (Lloyd, Heathcote 1985)

Kuvasta voidaan päätellä, että vajo- ja pohjaveden normaalilla pH-alueella (pH 5–8) esiintyy vain bikarbonaatti-ioneja ja vapaata hiilidioksidia. Vapaan hiilidioksidin osuus lisääntyy pH:n aletessa.

## 2.2 Alkaliteetti

Alkaliteetilla mitataan veden kykyä neutraloida happoja. Pintavesien alkaliteetti voidaan yksinkertaisimmassa muodossaan määrittää seuraavasti (Reuss, Johnson 1986):

$$\text{alkaliteetti} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^{-1}] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

, jossa hakasulut tarkoittavat moolipitoisuuksia. Happamassa vedessä karbonaatti-ionin ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) osuus voidaan jättää pois.

Jos veden pääkationit ovat  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ja Pääionit  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ja  $\text{SO}_4^{2-}$  saadaan:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

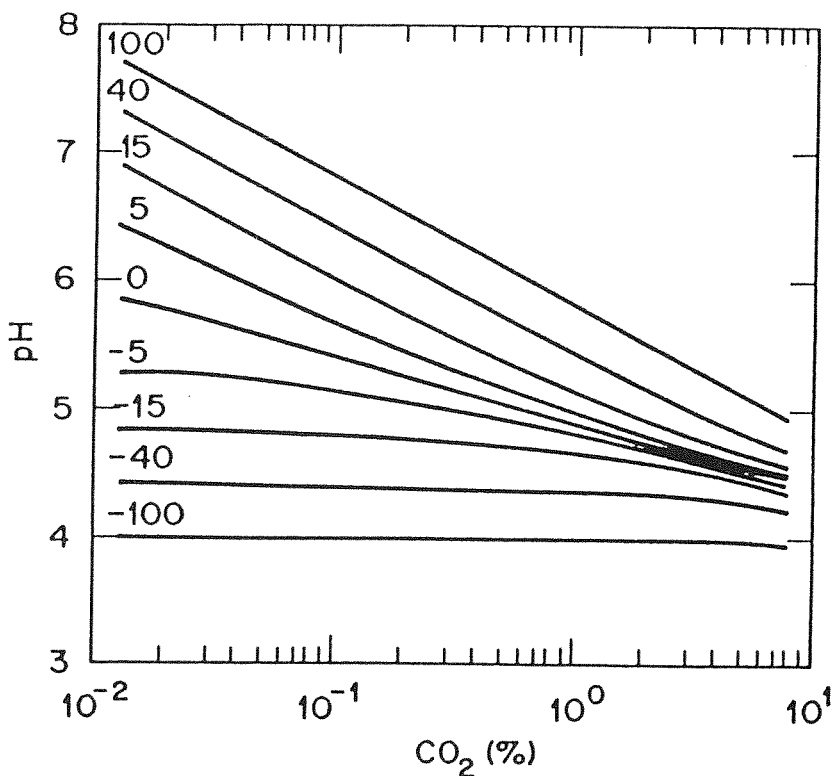
josta

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3)$$

joten alkaliteetti voidaan myös ilmaista emäskationien pitoisuuksien summana, josta vähennetään vahvojen happoanionien summa. Negatiivinen alkaliteetti tarkoittaa vahvoista hapoista johtuvaa happamuutta.

Kaavan (3) vasen puoli on riippumaton hiilidioksidin osapaineesta. Siten myös oikean puolen summan täytyy olla siitä riippumaton eristetyssä vesisysteemissä, vaikka pH ja bikarbonaattipitoisuus ovat hiilidioksidin osapaineesta riippuvaisia.

Hiilidioksidin osapaineen, pH:n ja alkaliteetin suhde on tärkeä määrittäessä pintavesien happamuutta. Kuvassa 2 alkaliteetin määrää osoittavat viivat lähestyvät toisiaan, kun hiilidioksidin osapaine nousee. Hiilidioksidin osapaine maaperässä on yleensä 1 – 5%, kun taas pintavesissä osapaine on lähellä ilmakehän osapainetta 0,3% (Wright 1983). Kuvasta voidaan päätellä, että pienikin muutos maaveden pH:ssa voi aiheuttaa suuren muutoksen pintaveden pH:ssa, kun maavesi virtaa vesistöön jossa hiilidioksidin osapaine on pienempi kuin maaperässä.



Kuva 2. Hiilidioksidin osapaineen ja alkaliteetin ( $\mu\text{ekv/l}$ ) vaikutus veden pH-arvoon.

Maaperän kanssa kontaktissa olleen veden alkaliteettikäsitettä mutkistaa kaksi seikkaa: Ensiksi ionimuotoiset alumiinispesieokset vedessä ovat  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  ja  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . Näillä on pH:ta puskuroiva vaikutus, joka vaikuttaa asiditeettiin tai alkaliteettiin. Yleensä niitä pidetään happoina, jolloin alkaliteetti voidaan määrittää seuraavasti. (Henriksen 1980, Wright 1983, Reuss ja Johnson 1985):

$$\text{alkaliteetti} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - 3[\text{Al}^{3+}] - 2[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] - [\text{Al}(\text{OH})_2^+]$$

Kaava aliarvioi hiukan alkaliteettia, koska osa alumiinista, erityisesti  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  jää liuokseen kun pH nousee. Käytännössä tämä virhe on todennäköisesti pienempi kuin mittauksissa syntyvät virheet.

Toiseksi alkaliteettia mutkistaa muiden heikkojen happojen bikarbonaatin lisäksi vaikutus alkaliteettiin esimerkiksi ortofosfaatti-ioni  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ortofosfaatin pitoisuus on yleensä kuitenkin niin pieni, että se voidaan jättää huomioitta. Tärkeämpi alkaliteettia lisäävä veden komponentti on orgaaniset hapot. Podsolissa orgaanisia happoja on runsaasti rikastumishorisonttiin asti 30 – 40 cm:n syvyyteen. Tällöin titraamalla mitattu maaveden alkaliteetti on suurempi kuin bikarbonaattialkaliteetti.

Kuten aikaisemmin on mainittu, pintavesien alkaliteetti on riippumaton hiilidioksidin osapaineesta. Tämä voidaan selittää siten, että kun hiilidioksidin paine aiheuttaa veden hiilihappopitoisuuden nousua, jokaista dissosioituvaa hiilihappomolekyyliä kohti muodostuu yksi vetyioni ja yksi bikarbonaatti-ioni. Tällöin  $(\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- - \text{H}^+)$  pysyy vakiona.

Toisin kuin pintavesissä maaveden alkaliteetti on voimakkaasti riippuvaista hiilidioksidin osapaineesta. Tämä ero pintavesiin nähden johtuu siitä, että summa  $(\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- - \text{H}^+)$  ei pysy vakiona, koska suurin osa vetyioneista ei pysy liuoksessa. Vetyioni osallistuu ioninvaihtoreaktioihin tai liuottaa mineraaliainesta, jolloin alumiinia vapautuu. Alumiini korvaa  $\text{Ca}^{2+}$ :aa tai jotain muuta emäskationia ioninvaihdossa. Tämän seurauksena kohonnut hiilidioksidin osapaine nostaa enempi vain bikarbonaatin kuin vetyionien ja bikarbonaatin määrää.  $\text{Ca}^{2+}$ :n ja  $\text{HCO}_3^+$ :n nousu näkyy kohonneena alkaliteettina. Siksi hiilidioksidilla rikastuneessa maaperässä (jopa happamassa maaperässä) liuoksella voi olla positiivinen alkaliteetti. Kun tällainen vesi virtaa ympäristöön jossa on pienempi hiilidioksidin osapaine, pH nousee, kun hiilidioksidi kaasuuntuu (ks. kuva 2). Tästä syystä usein myös alueilla, jossa maaperä on hapanta, kirkkaissa pintavesissä (eli orgaanisten anionien määrä pieni) dominoiva anioni on bikarbonaatti ja pH tyypillisesti yli 6.

### 3 TYPPIYHDISTEET

Typpi kulkeutuu maaperään kaasuna ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ), kiinteissä hiukkasissa, sadeveten liuenneena ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}_2$ ), orgaanisesti sitoutuneena, ja eläinten jäännöksissä, lannoitteissa tai viemäriveresissä ja monenlaisissa muissa päästöissä.



### 3.1 Typpikierto

Maaperässä pääosa typestä kulkeutuu ns. typpikierrossa. Ilmakehän typpi muuttuu bakteerien toimesta kasveille käyttökelpoiseen muotoon ja typpi sitoutuu kasveihin. Kuolleista kasvinjäänteistä vapautuva typpi muuttuu uudelleen käyttökelpoiseksi bakteerien toimesta.

Maaperän orgaaninen aines hajoaa muodostaen ammoniakkia ( $\text{NH}_3$ ), joka protonoituu maavedessä ammoniumioniksi ( $\text{NH}_4^+$ ) (ammonifikaatio). Ammoniumioni joutuu kasvien käyttöön tai hapettuu nitriitin ( $\text{NO}_2^-$ ) kautta nitraatiksi ( $\text{NO}_3^-$ ) prosessissa, jota kutsutaan nitrifikaatioksi. Nitraatti joutuu taas kasvien käyttöön tai huuhtoutuu maa- ja pohjaveteen. Pelkistävissä olosuhteissa nitraatti voi pelkistyä nitriitiksi ja edelleen typpioksidiksi ( $\text{NO}$ ), typpimonoksidiksi ( $\text{N}_2\text{O}$ ) ja typeksi ( $\text{N}_2$ ). Tätä prosessia kutsutaan denitrifikaatioksi.

### 3.2 Maaperän orgaaninen typpi

Suurin osa maaperän pintaosien typestä on orgaanisessa muodossa A-horisontissa yli 95 % (Scheffer & Schachtschabel, 1976). Orgaanisen typen liikkuminen ja huuhtoutuminen on vähäistä (Khanna, 1981). Orgaanisen typen määrään vaikuttavat ilmasto ja kasvillisuus, vähäisemmässä määrin maaperämuodostuman rakeisuus ja topografia sekä ihmisen toiminta. Keskilämpötilan noustessa orgaanisen typen määrä pienenee lisääntyneen mineralisaation johdosta. Maaperän kosteuden kasvaessa orgaanisen typen määrä kasvaa niin kauan kuin kasvimassan tuotanto kasvaa ja mineralisaatio estyy (Scheffer & Schachtschabel, 1976).

Orgaanisen aineksen hajotessa pääosa typestä vapautuu ammoniakkina ( $\text{NH}_3$ ). Hajottajina toimivat lukuisat mikro-organismit ennen kaikkea aerobiset ja anaerobiset valkuaisenhajottajat (Scheffer & Schachtschabel, 1976).

### 3.3 Typen mineralisaatio

Mikro-organismit mineralisoivat eli hajoittavat orgaanista typpeä. Mineralisaation määrä riippuu orgaanisen aineksen hiilen määrän suhteesta typen määrään (C/N-suhteesta), pH:sta, maaperän vesipitoisuudesta, lämpötilasta ja ilmastuksesta. Helposti hajoava orgaaninen aines (kasvinjätteet) hajoaa sitä nopeammin, mitä pienempi C/N on. Samoin mineralisoituvan typen määrä on sitä suurempi, mitä pienempi C/N on. Esimerkiksi leppä C/N on painosuhteena 20 – 30, koivun 40 – 60, kuusen, männyn 50, podsolin 0-horisontin 30 – 40 (Scheffer & Schachtschabel, 1976).

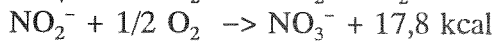
### 3.4 Nitrifikaatio

Ammoniakki muuttuu vesiliuoksessa ammoniumioniksi ( $\text{NH}_4^+$ ). Ammoniakin ja ammoniumionin osuus vesiliuoksessa riippuu pH-tasosta:

pH	ammoniakkia (NH <sub>3</sub> )
6	0,1 %
7	1 %
8	10 %
9	50 %

(Freney & Simpson, 1981, ammoniakkin kaasuuntumisesta)

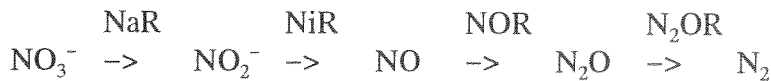
Nitrifikaatiossa ammonium hapettuu nitriitiksi ja nitraatiksi mm. nitrosomonas- ja nitrobakter -bakteerien toimesta:



Nitrifikaatiossa syntyy myös pieniä määriä typpimonoksidia (N<sub>2</sub>O) ja muita typpikaasuja (NO<sub>x</sub>) (Verstraete, 1981). Nitrifikaationopeus on suurimmillaan pH-alueella 6 – 8 ja sen optimilämpötila on 25 – 35 °C (Scheffer & Schachtschabel, 1976). Maaperän nitrifikaatiokapasiteetti on sitä suurempi, mitä helpommin ravinteita on saatavissa ja mitä hedelmällisempää maa on (Verstraete, 1981).

### 3.5 Denitrifikaatio

Denitrifikaatiota voidaan kuvata seuraavalla kaavalla (Knowles, 1981):



missä NaR nitraatin pelkistäjä jne. Denitrifikaatiossa syntyy vähäisessä määrin myös ammoniakkia. Happi haittaa kaikkien typpioksidipelkistäjien toimintaa, siksi denitrifikaatiota esiintyy vain anaerobisissa ympäristöissä. Anaerobisten mikroympäristöjen esiintyminen maaperässä riippuu voimakkaasti maaperän kosteudesta. Denitrifikaatio kasvaa maan vesipitoisuuden kasvaessa. Korkeilla nitraattipitoisuuksilla (~ 40 µgN/ml) denitrifikaatio estyy. Kaasumaisten denitrifikaatiotuotteiden määrä on suurimmillaan, kun pH on 7 – 8. pH:n ja lämpötilan aleneminen pienentävät denitrifikaatiota.

Maaperän muuttuneen orgaanisen aineksen N-mineralisaation ja C/N-suhteen välillä on vain heikko yhteys. Alhaisimmat C/N-suhteet ovat maaperässä, joissa on korkea biologinen aktiivisuus. pH:n laskiessa ja maaperän ollessa vedellä kyllästynyttä C/N-suhde kasvaa. pH-alueella 5,2 – 7,8 on pH:n muutosten vaikutus mineralisaatioon pieni. N-mineralisaation määrä kasvaa maaperän vesipitoisuuden noustessa ilma-kuivasta kenttäkapasiteettiin ja kyllästettyyn tilaan ja kun kuivat ja kosteat periodit vaihtelevat (vrt. CO<sub>2</sub>). Lähellä 0° C mineralisaatio on vähäistä ja sen määrä on suurimmillaan noin 35 °C:ssa.

### 3.6 Typen sitoutuminen ja huuhtoutuminen

Khannan (1981) mukaan useimmissa maaekosysteemeissä typpikierto on suhteellisen suljettu ja huuhtoutumista tapahtuu vain häiriötiloissa. Typpi kuuhtoutuu pääasiassa

nitraattina. Orgaanisen typen liikkuminen ja huuhtoutuminen on vähäistä. Myöskään ammonium ei huuhtoudu helposti, koska

- a) maaperä pidättää ammoniumia kationinvaihdossa savimineraaleihin ja mikrobien toimesta
- b) ammonium nitrifioituu helposti jopa kulkeutuessaan (Cho, 1971, Misra et al, 1974)
- c) kasvien juuret pidättävät ammoniumia, ja
- d) ammonium kaasuuntuu ammoniakkinä erityisolosuhteissa

Ammoniumin esiintyminen maaperässä seuraa seuraavaa ketjua (Bennett & Adams, 1970):

maaperään adsorboitunut  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$  (liuoks.)  $\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$  (liuoks.)  $\rightleftharpoons \text{NH}_3$  (kaasu maaperässä)  $\rightleftharpoons \text{NH}_3$  (kaasu ilmak.)

Nitraatti huuhtoutuu helposti, koska se ei juuri osallistu mineralisaatio/immobilisaatioprosesseihin muuten kuin kasvien kautta. Sen pelkistyminen on rajoitettua ja helposti huuhtoutuva maaperä pidättää nitraatteja vain rajoitetusti (Ulrich et Khanna, 1972).

Typpiyhdisteet huuhtoutuvat seuraavassa järjestyksessä:

$\text{NO}_3^-$  ja  $\text{NO}_2^- > \text{NH}_4^+ > \text{org. N.}$

Sademäärän, esiintymissyvyyden, huuhtoutumisen ja maaperän nitraattimäärän välillä on selvä yhteys (Wetselaar, 1962). Typen muodonmuutokset ja liikkuminen tapahtuvat episodimaisina ryöpsähdyksinä (1 – 14 vrk) (Mc Garity & Rajaratnom, 1973). Nitraatin huuhtoutumisessa on selvät vuodenaikaisvaihtelut siten, että maksimin talvella tai varhain keväällä. Khanna ja Ulrich ovat havainneet selvän vaihtelun 50 cm:n syvyydessä ja lievemmän 100 cm:n syvyydessä Sollingissa Länsi-Saksassa. Lannoitteet huuhtoutuvat heti lannoituksen jälkeen ja syksyllä syyssateiden ja ilman kylmenemisen seurauksena. Kuivina aikoina nitraatti voi liikkua ylöspäin (Simpson, 1960; Stephens, 1962).

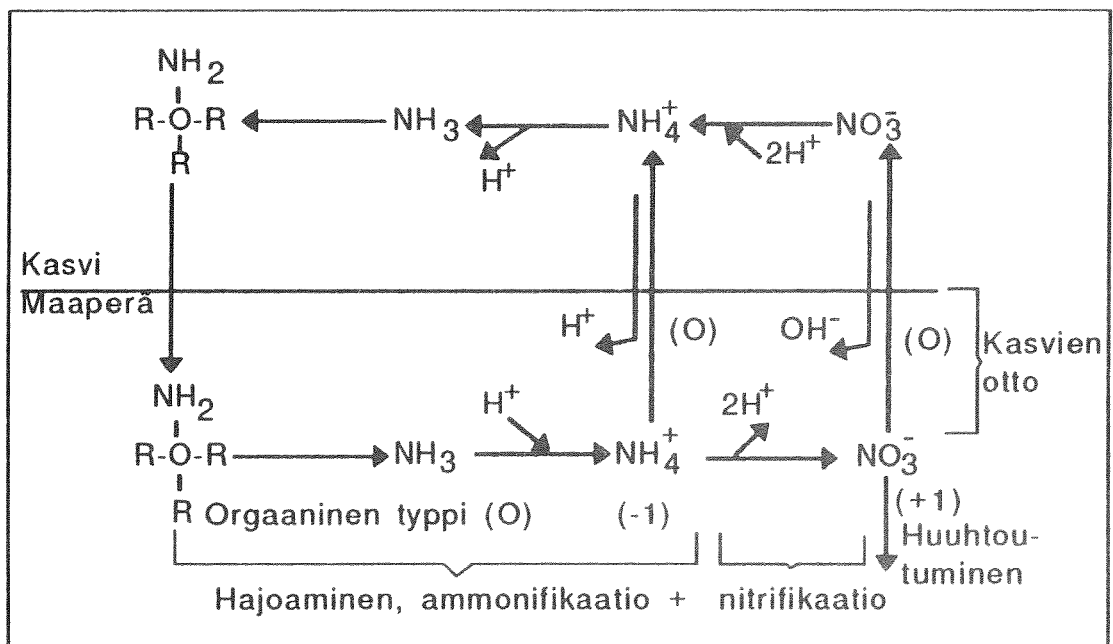
Nitraatti pidättyy kasveihin juurten kautta samalla denitrifioituen. Sollingissa vähennys oli 4 –5:een osaan karikkeesta juurten alle, suurin vähennys kasvukautena (Khanna, 1975). Nitraatti pidättyy ja rikastuu myös savimineraalien ja rauta- ja alumiinioksidien positiivisiin varauspaikkoihin (Kinja & Pratt, 1971). Syvällä maaperässä voi nitraattia olla huomattavia määriä. Maaperässä osa vedestä on miltei liikkumatonta, mikä myös osaltaan pidättää nitraattia (Raats, 1973).

Jos ekosysteemi tuottaa liikaa nitraattia, häiriöiden seurauksena tasapainon palautuminen voi kestää kauan. Metsänhakkuut voivat lisätä nitrifikaatiota ja nitraatin huuhtoutumista. Huuhtoutumista voidaan estää esimerkiksi istutuksilla.

### 3.7 Happo-emäs -suhteet typpikierrossa

Typpikierron happo-emäs -suhteet voidaan ilmaista protonien tuotto- ja kulutusreaktioina.

Ammoniakin ( $\text{NH}_3$ ) muodostuminen proteiinien hajotessa (kuva 3) ei kuluta eikä tuota  $\text{H}^+$  -ioneja. Seuraavassa vaiheessa  $\text{NH}_3$  "protonoituu"  $\text{NH}_4^+$ :ksi. Tämä reaktio voidaan käsittää joko veden reagoinniksi  $\text{NH}_3$ :n kanssa, jolloin syntyy  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $\text{OH}^-$ -ionin tuottaminen) tai  $\text{H}^+$ -ionin kulumiseksi suorassa  $\text{NH}_3$ :n protonoinnissa  $\text{NH}_4^+$ :ksi. Vesiliuoksessa reaktiot ovat samanarvoisia. Protonien nettotuotto on  $-1$  (yksi  $\text{H}^+$  häviää). Jos kasvit tai mikro-organismit käyttävät  $\text{NH}_4^+$ :n, vapautuu yksi  $\text{H}^+$  ja sen kumulatiivinen nettotuotto on 0. Jos  $\text{NH}_4^+$  hapettuu  $\text{NO}_3^-$ :ksi, jokaista muodostunutta nitraatti-iona kohti vapautuu kaksi  $\text{H}^+$  ionia. Kumulatiivinen nettotuotto on  $+1$ . Moolia  $\text{NH}_3^-$  kohti muodostuu mooli  $\text{HNO}_3$ .



Kuva 3. Happo-emäs-suhteita maaperän typpikierrossa. Suluissa olevat numerot tarkoittavat vapaiden maaperän vetyionien nettolisäystä (+) tai vähennystä (-) kyseisessä kierron vaiheessa (Reuss, Johnson, 1986).

Jos kasvit käyttävät  $\text{NO}_3^-$ :n, vapautuu  $\text{OH}^-$  ja kumulatiivinen nettotuotto on 0. Jos  $\text{NO}_3^-$  huuhtoutuu jää kumulatiiviseksi  $\text{H}^+$ -nettotuotoksi jää  $+1$ . Vetyionin reagoidessa minkä tahansa alumiinin liukenemistä kontrolloivan mineraalifaasin kanssa, tuloksena on ionimuotoinen alumiiniyhdiste, joka korvaa emäskationin ioninvaihtokompleksissa (paitsi hyvin happamassa maaperässä). Nitraattisuoloja huuhtoutuu ja maa happamoi-tuu. Hyvin happamassa systeemissä liuoksen kationeista on suurempi osa alumiiniyhdisteitä kuin emäskationeja.

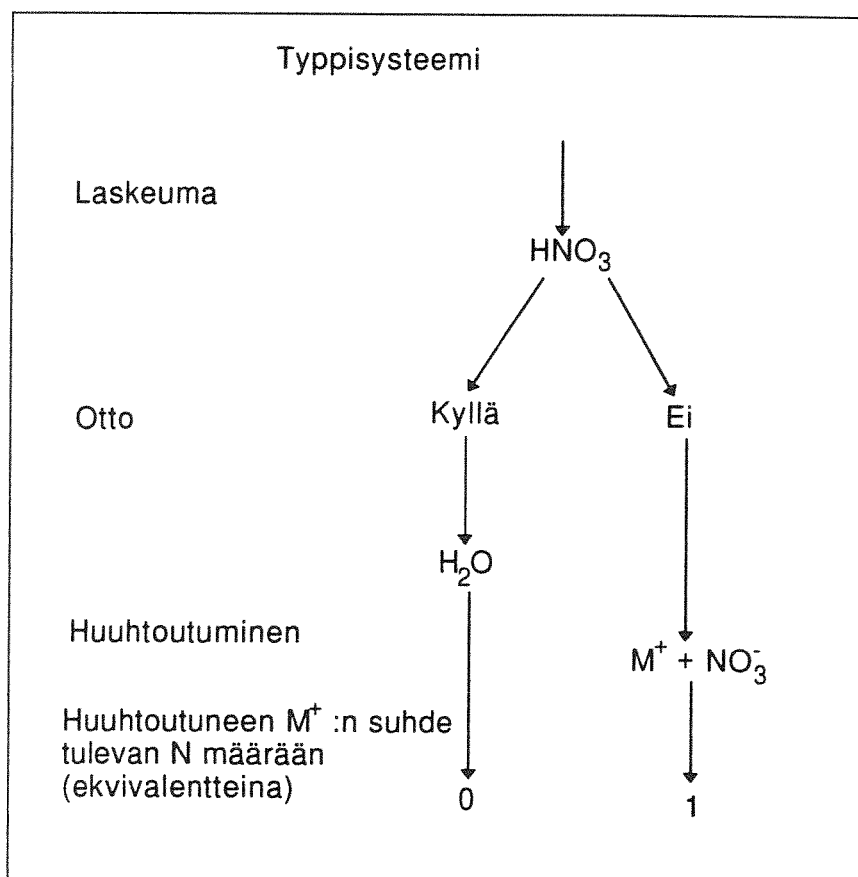
Luonnollisen typpikierron  $\text{H}^+$  -nettotuotto on 0, jos nitraattia ei huuhtoudu ja ylimääräistä typpeä ei tule systeemiin (esim. laskeuman kautta). Typpikierto voi olla luonnostaan happamoittava, jos nitraatin tuotto ylittää sen käytön ja osa nitraatista huuhtoutuu.

### 3.8 Typpilaskeumasta aiheutuvia happo-emäsreaktioita

Typpituoton ja biologisen kulutuksen välinen tasapaino kontrolloi nitraatin huuhtoutumista.

Typhen olomuoto (orgaaninen,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) ja mukana olevat anionit ja kationit vaikuttavat  $\text{H}^+$ - tuottoon tai kulutukseen. Useimmiten happaman sateen mukana tuleva typpi on muodossa  $\text{HNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  tai  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

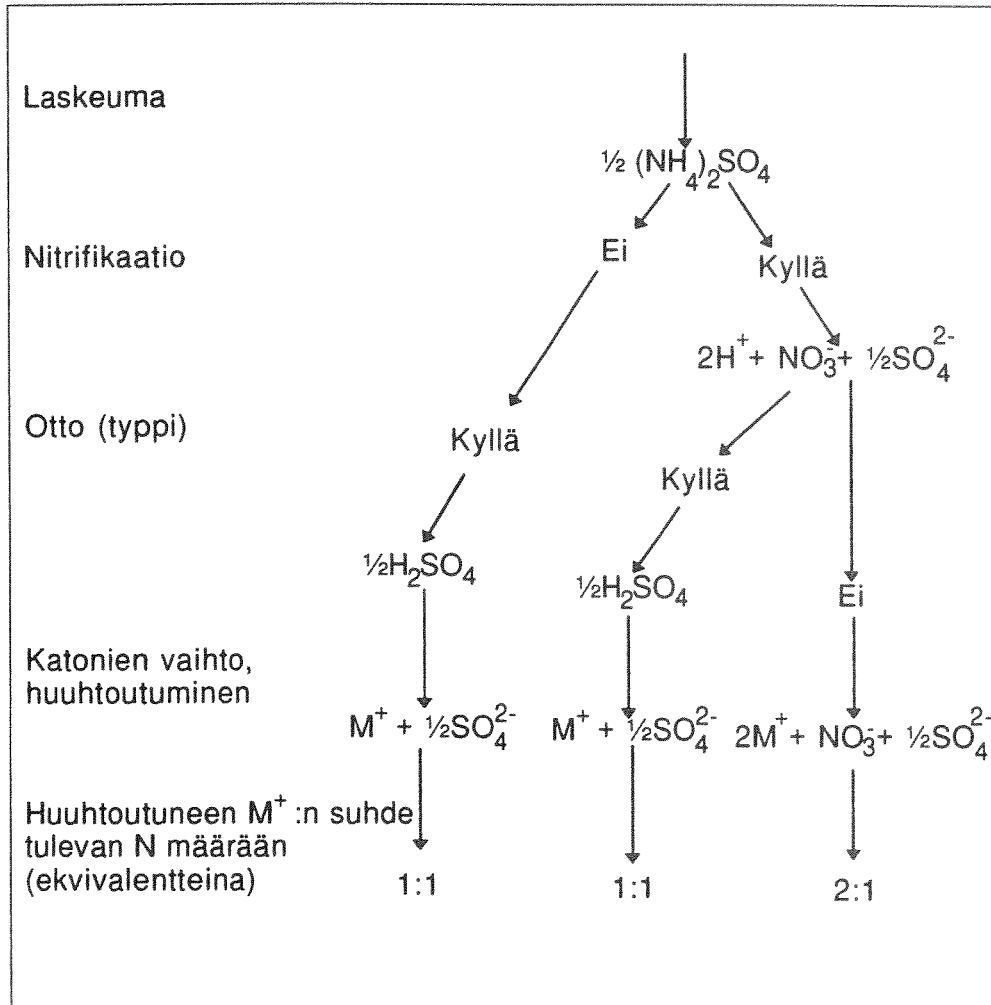
$\text{HNO}_3$  aiheuttaa ekvivalenttisen emäskationien määrän huuhtoutumisen, jos nitraatti pysyy liuoksessa. Jos kasvit tai mikro-organismit käyttävät nitraatin, vapautuu  $\text{OH}^-$  neutraloiden  $\text{H}^+$ :n. Reaktion tuloksena muodostuu vettä eikä emäskationeja huuhtoudu (kuva 4).



Kuva 4. Typpihapon  $\text{HNO}_3$  aiheuttama happamoituminen maaperässä (Reuss, Johnson 1986).

Jos laskeumassa on rikkidioksidia ja ammoniakkia, muodostuu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , jonka vaikutus on seuraava: Ammoniumin käyttävät kasvit tai se nitrifioituu. Jos kasvit käyttävät sen,  $\text{H}^+$  vapautuu ja vaikutus on sama kuin yhden ekvivalentin lisäys  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :ää.

Jos ammonium nitrifioituu ja kasvit käyttävät muodostuvan nitraatin, vaikutus on sama kuin edellä, koska nitrifikaatiossa vapautuu kaksi  $\text{H}^+$ :aa yhtä  $\text{NH}_4^+$ :ää kohti ja yksi  $\text{H}^+$  neutraloituu kasvin vapauttaessa yhden  $\text{OH}^-$ :n. Jos nitraattia ei käytetä ja seos  $\text{HNO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  jää jäljelle muodostavat molemmat liikkuvia anioneja edistäen kationien huuhtoutumista. Nettovaikutus on kaksi ekvivalenttia kationeja yhtä  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  kohti.



Kuva 5. Ammoniumsulfaatin  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aiheuttama happamoituminen maaperässä (Reuss, Johnson 1986).

Minimihappamoituminen moolia  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :ää kohti on yksi mooli  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :ää ja maksimi kaksi moolia  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :ää (kuva 5).

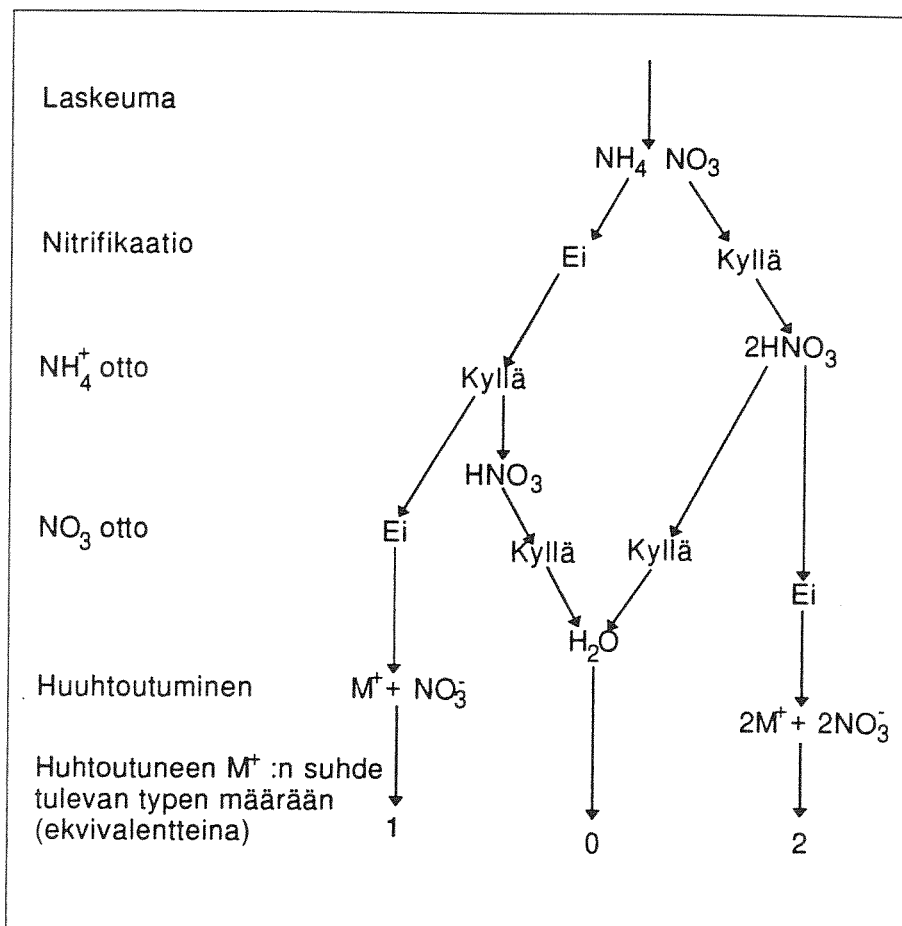
$\text{NH}_4\text{NO}_3$  laskeuma voi käyttäytyä eri tavoin, koska  $\text{NH}_4^+$ -N ja  $\text{NO}_3^-$ -N ovat yhtä suurina mooliosuuksina kyseisessä suolassa. Yksinkertainen malli on seuraava:

Nitrifikaatiota ei tapahtu ja kasvit käyttävät ammoniumionin. Prosessissa vapautuu yksi  $\text{H}^+$ -ioni. Nettovaikutus on yksi mooli  $\text{HNO}_3$ :a yhtä  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -moolia kohti.

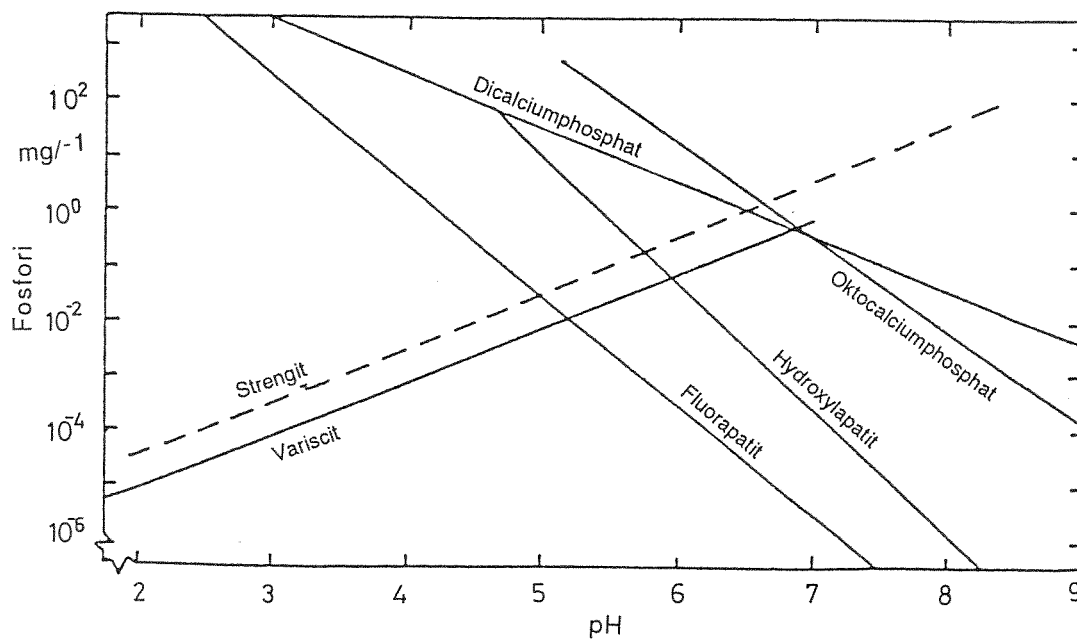
Muita vaihtoehtoja ovat seuraavat:  $\text{NH}_4^+$  hapettuu  $\text{NO}_3^-$ :ksi, kaksi protonia eli kaksi moolia  $\text{HNO}_3$ :a vapautuu.

$\text{NO}_3^-$  käytetään  $\text{HNO}_3$ :sta, happamoitumista ei tapahdu.

$\text{NO}_3^-$  huuhtoutuu emäskationin kanssa, maaperä happamoituu (kuva 6).



Kuva 6. Ammoniumnitraatin ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) aiheuttama happamoituminen maaperässä (Reuss, Johnson 1986)



Kuva 7. Eräiden fosfaattien liukoisuuden riippuvuus pH:sta (25 c) (Scheffer ja Schachfshabel 1976).

## 4 FOSFORI

Maaperän fosforyyhdisteet voidaan jakaa seuraaviin ryhmiin (Scheffer & Schachtschabel 1976):

- 1) kalsium-, alumiini- ja rautafosfaatit
- 2) orgaaniset fosforyyhdisteet
- 3)  $\text{AlOH}^-$ ,  $\text{AlOH}_2^-$ ,  $\text{FeOH}^-$  ja  $\text{FeOH}_2^-$  -ryhmiin adsorboitunut fosfaatti.

### Kalsium-, alumiini- ja rautafosfaatit:

Suurin osa epäorgaanisesti sitoutuneesta fosforista on maaperässä niukkaliukoisina ortofosfaatteina. Kalsiumfosfaatteja ovat niukkaliukoinen hydroksyyliapatiitti ja vielä niukkaliukoisempi fluorapatiitti sekä lannoitusfosfaattien muuttumistuotteet. Alumiini- ja rautafosfaatteja kuten variskiittiä ja strengiittiä esiintyy enimmäkseen happamassa maaperässä. pH:n noustessa strengiitin ja variskiitin liukoisuus kasvaa ja kalsiumfosfaattien alenee (kuva 1).

### Orgaaninen fosfori:

Orgaanisesti sitoutuneen fosforin osuus orgaanista ainesta sisältävien maaperän horisonttien fosforin kokonaismäärästä vaihtelee suuresti. Orgaaniset fosforyyhdisteet hajoavat suhteellisen hitaasti ja niiden osuus fosforin liikkumisessa on vähäinen.

### Fosforin sorptio:

Erityisesti happamassa maaperässä suuri osa maaperän fosforista on kiinnittynyt maaperän kiinteiden hiukkasten pinnoille fosfaatti-ioneina. Fosfaatti-ionit ( $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  ja  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) adsorboituvat  $\text{AlOH}^-$ ,  $\text{AlOH}_2^-$ ,  $\text{FeOH}^-$  ja  $\text{FeOH}_2^-$ -ryhmiin. Tällaisia ryhmiä on eniten alumiini- ja rautaoksidoissa sekä savimineraaleissa. Esimerkiksi podsolin rikastuvumishorisontti adsorboi tehokkaasti fosforia. Adsorptio on luonteeltaan spesifistä ja synnyttää lujia (Al, Fe)-O-P sidoksia ja pienenee pH:n noustessa.

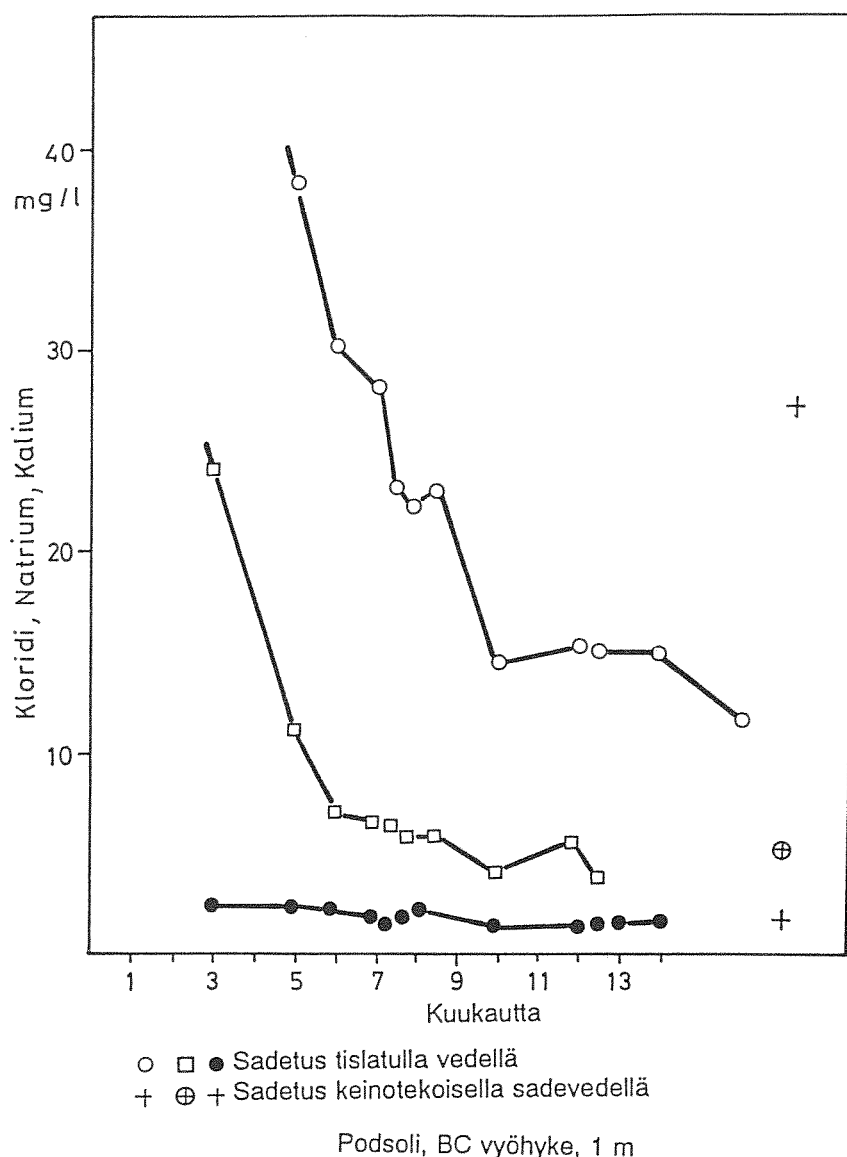
Maaveden fosforipitoisuus (yleisimmin  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) on yleensä vähäinen, koska fosfori kiinnittyy maaperään lujasti niukkaliukoisissa muodoissa.

## 5 KLORIDI

Kloori on maaperässä pääasiassa kloridi-ionina ( $\text{Cl}^-$ ). Kloridi liikkuu ja huuhtoutuu herkästi. Liikkumiseen vaikuttavat voimakkaasti ilmasto-olosuhteet ja maaperän vesitilanne. Kloridia rikastuu maaveteen, kun evapotranspiraatio on voimakasta ja huuhtoutuminen vähäistä.

Maaperän kloridipitoisuudet vaihtelevat suuresti. Vaihtelu johtuu luonnontilassa pääasiassa merivedestä peräisin olevan kloridilaskeuman paikallisista eroista.





Kuva 8. Kloridin, natriumin ja kaliumin huuhtoutuminen podsolimaannoksessa (Pekdeger 1977).

Pitoisuudet pienenevät nopeasti välimatkan merestä kasvaessa ja korreloivat voimakkaasti maaperän vaihdettavan natriumin kanssa (Lag, Steinnes 1976) (kuva 8).

Kloridipitoisuuden vaihteluja aiheuttavat myös kasvit ja mineraaliaineksen sisältämä kloridi (Wiklander, Andersson 1974, Bowen 1979). Ihmisen toiminnan seurauksena kloridia joutuu maaperään mm. jätteistä, tie- ja pölynsidontasuoloista ja lannoitteista.

Kloridi adsorboituu maaperään epäspesifisesti. Epäspesifiset anioniadsorptio-ominaisuudet (fysikaalinen adsorptio) johtuvat adsorbenttien pinnoilla olevista positiivisista varauksista (mm. ylimääräisistä protoneista). Adsorptio riippuu pH-tasosta ja on epäspesifistä siten, että siihen voi osallistua mikä tahansa anioni pitoisuuttaan ja varaustaan vastaavasti (Scheffer, Schachtschabel 1976). Adsorbentteina voivat toimia esimerkiksi (Al, Fe)-OH-ryhmät Al- ja Fe-oksidoissa ja -hydroksidoissa sekä kerrossilikaatit. Anioniadsorptio on pintaominaisuus, joka riippuu adsorbenttien pinta-alasta (esim. rautaoksidoilla ei juurikaan mineralogiasta) (Borggaard 1984). Anioniadsorptio kasvaa, kun pH laskee. pH:n noustessa adsorbenttien positiivinen varaus häviää ja anioni vapautuu (Scheffer, Schachtschabel 1976). Orgaaninen aines,

fosfaatit ja silikaatit voivat vähentää epäspesifistä anioniadsorptiota täyttämällä adsorptiopaikkoja spesifisesti (Borggard 1984) (taulukko 1).

Taulukko 1. Synteettisten rautaoksidien pinta-ala painoyksikköä kohti (specific surface) ja kloridin adsorptio niihin (Borggaard 1984).

	Specific surface* (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Chloride adsorption (umol g <sup>-1</sup> )		Chloride adsorptio (umol m <sup>-2</sup> )
		At pH 5	At pH7	
Goethite 1	15	25	0	1.67
Lepidocrocite 3	40	72.5	2.5	1.76
Amorphous iron oxides	332	578	5	1.73

\*Average of the specific surfaces determined by N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O adsorption.

Liuenneiden, positiivisesti varautuneiden aineiden, kuten H<sup>+</sup>:n ja epäorgaanisten alumiiniyhdisteiden, kulkeutuminen riippuu herkästi liikkuvien anionien saatavuudesta. Tärkeitä em. kationien kuljettajia ovat erityisesti sulfaatti- ja kloridianionit. Tässä suhteessa erityisen herkkäliikkeisen kloridin määrällä on suuri osuus vesistöjen happamoitumisessa (Nilsson 1985).

Kasvit voivat käyttää kloridia vaihtelevia määriä lajista riippuen. Käyttö on suurempi happamassa ja neutraalissa kuin alkaalisissa tai vedellä kyllästyneessä maaperässä. Lehvästö absorboi klooria kaasumaisessa tai liuenneessa muodossa (Coughtrey et al 1983).

## 6 RIKKIYHDISTEET

### 6.1 Rikki luonnossa

Rikin yleisimmät muodot ovat sulfaatti, sulfidi, polysulfidi ja alkuainerikki. Kaasuista yleisimmät ovat rikkivety, rikkidioksidi ja rikkitrioksidi.

Ilmakehässä rikkivety hapettuu nopeasti rikkidioksidiksi, joka voi ottaa osaa moniin kemiallisiin reaktioihin mm. hapettumiseen ja hydraatioon.

Kaikki rikin kaasut ovat vesiliukoisia. Liuenneena ne käyttäytyvät hapon tavoin, minkä seurauksena rikillä on tärkeä rooli eri aineiden ja erityisesti metallien kierrättäjänä.

Rikkidioksidi hapettuu helposti rikkitrioksidiksi:

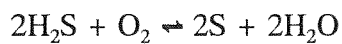


Veteen liuenneena rikkitrioksidi muodostaa rikkihappoa, joka laimeanakin liuoksena reagoi voimakkaasti monien metallien ja niiden oksidien kanssa muodostaen sulfaatteja. Näillä reaktioilla on suuri merkitys maaperän rapautumisessa. Useimmat sulfaatit liukenevat veteen. Niukasti liukenevista sulfaateista tärkeimmät ovat kalsiumsulfaatit kuten anhydriitti ( $\text{CaSO}_4$ ) ja kipsi ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Hapettunut rikki poistuu rikkikierrosta pääasiassa näissä muodoissa.

Sulfideilla, joita syntyy rikkivedyn vesiliuoksista, on hyvin erilaiset geokemialliset ominaisuudet sulfaatteihin verrattuna. Rikkivedyn ja bisulfidin stabiilisuusvyöhyke on kentässä, jossa hapen osapaine on pieni käytännössä anaerobisissa olosuhteissa (ks. kuva 9). Useimmat metallisulfidit (alkaali- ja maa-alkaalimetalleja lukuunottamatta) liukenevat niukasti veteen ja tästä syystä sekä rikkiyhdisteiden, että metallien geokemiallinen käyttäytyminen muuttuu aerobinen-anaerobinen olosuhteiden rajalla.

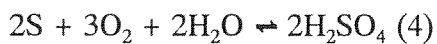
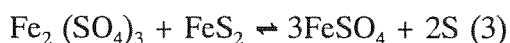
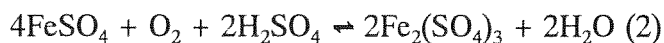
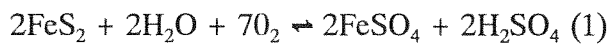
Kun anaerobiset olosuhteet muuttuvat aerobisiksi, sulfidit hapettuvat muodostaen liukenevia sulfaatteja, kun taas päinvastaisessa tapauksessa muodostuu niukkaliukoisia sulfideja ja metallit saostuvat.

Lievästi hapettuneessa tilassa ainoa suhteellisen stabiili rikin muoto on alkuainerikki, jota muodostuu pääasiassa rikkivedyn hapettuuessa:



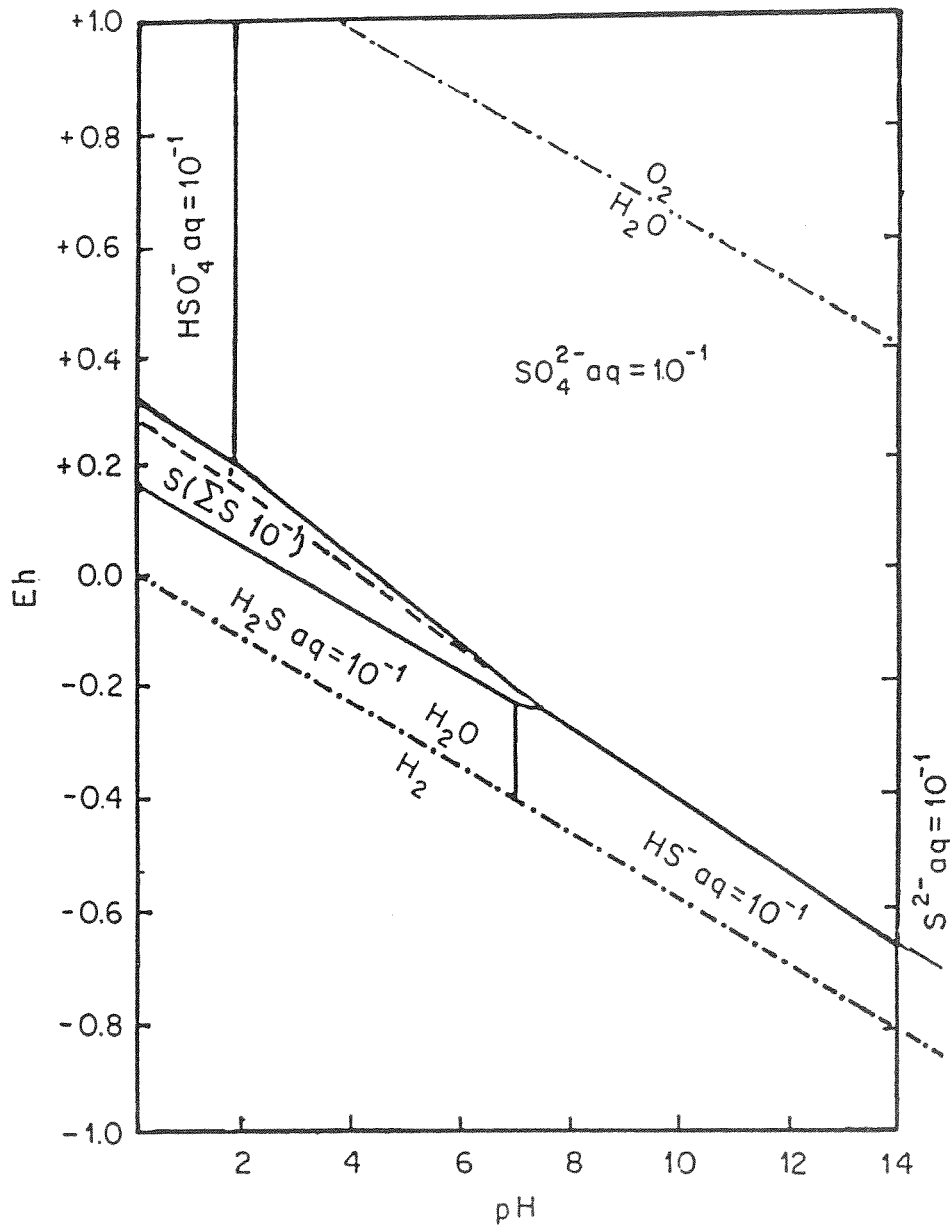
Mikro-organismit vaikuttavat näihin monimutkaisiin geokemiallisiin reaktioihin.

Esimerkkinä on pyriitin liukeneminen (Temple & Delchamps 1953):



Bakteerit ottavat osaa toiseen ja neljänteen reaktioon. Kolmas on puhtaasti kemiallinen tapahtuma, jossa metallisulfidi hapettuu ferri-ionin toimesta, joka puolestaan pelkistyy ferro-ioniksi. Eräs tärkeimpiä reaktioita metallisulfidien liukenemisen tai metallien huuhtoutumisen hapettumiskierrossa on bakteerien katalysoima ferrofauden hapettuminen ferriraudaksi (reaktio 2). Bakteerit voivat hapettaa rikkivetyä, alkuainerikkiä ja muita rikkiyhdisteitä myös anaerobisissa olosuhteissa.

Kuolleista kasvinosista mikrobit hajoittavat orgaanista rikkiä sulfaatiksi aerobisissa ja rikkivedyksi anaerobisissa olosuhteissa. Monet mikrobit tuottavat myös ilmakehään haihtuvia orgaanisia rikkiyhdisteitä (Grinenko, Ivanov 1983).



Kuva 9. Rikin tasapainokaavio, kun veden lämpötila on  $25^\circ\text{C}$ , kokonaispaine  $1 \text{ atm}$ . ja liuenteen rikin aktiivisuus  $10^{-1}$ . Katkoviivat osoittavat liuenteiden aineiden vastaavat arvot rikin alueella (Carrels and christ 1965).

## 6.2 Rikki kallioperässä

Magma- ja metamorfisissa kivissä rikki on pääasiassa rauta-, kupari- ja nikkelisulfideina. Sedimenttikivissä sulfideja on noin kolmasosa pyriitteinä ja sulfaatteja noin kaksi kolmasosaa kipsinä (Coughtrey, Jackson, McThorne; Cheffer, Schachtschabel). Emäksisten kivien rikkipitoisuus on suurempi kuin happamien.

## 6.3 Rikki maaperässä

Maaperän rikki on peräisin pääasiassa syväkivien rapautumisesta. Rapautumisessa mineraalien primääriset sulfidit hapettuvat sulfaatiksi. Hyvin kuivuvassa ja läpäisevässä maaperässä suurin osa pintakerroksen rikistä on orgaanisessa muodossa.

Epäorgaaninen rikki on lähes täydellisesti sulfaatteina. Syvemmillä maaperän profiilissa orgaanisen rikin määrä vähenee ja sulfaatin kasvaa. Sulfideja ja muita alemman hapetustilan rikkiyhdisteitä voi muodostua anaerobisissa olosuhteissa.

### 6.3.1 Orgaaninen rikki

Rikki on maaperän orgaanisen aineksen tärkeä osa, ja se on vuorovaikutuksessa typen ja hiilen kanssa. Tyypillinen C:N:S-suhde on 200:10:1. Maaperän pintaosien rikistä 60 – 90 % on orgaanisesti sitoutuneena (Scheffer & Schachtschabel 1976).

### 6.3.2 Epäorgaaninen rikki

#### 6.3.2.1 Sulfaatti

Maaperän sulfaatti esiintyy pääasiassa vesiliukoisina Na-, Mg- ja Ca-sulfaatteina, kolloideihin adsorboituneina sulfaatti-ioneina tai liukenemattomina rikkiyhdisteinä.

#### Vesiliukoinen sulfaatti

Vesiliukoisen sulfaatin määrä vaihtelee suuresti eri maalajityypeissä ja maaprofiilin eri syvyyksillä. Pitoisuuksiin vaikuttavat mm. maan huuhtoutumisintensiteetti ja kuivuminen, sadevedessä olevan liukenevan sulfaatin määrä, käytettävät lannoitteet jne. Maan pintaosassa hyvin kuivuvassa maaperässä on vain vähän liukenevaa sulfaattia. Sen määrä vaihtelee pintaosassa vuodenaikojen mukaan koska kasvillisuus, huuhtoutuminen ja muut ympäristötekijät aiheuttavat vaihtelua orgaanisen rikin mineralisaatiossa. Myös syvemmillä sulfaatin määrä voi vaihdella eri vuodenaikoina huuhtoutumisen seurauksena. Sulfaatin määrä kasvaa usein syvyyden kasvaessa (Williams 1974, Probert 1974, 1977).

#### Adsorboitunut sulfaatti

Maaperän sulfaatin adsorptiokapasiteetti vaihtelee suuresti. Monissa maalajeissa kapasiteetti on pieni kun pH on suurempi kuin 6. Adsorptio on tärkeä erityisesti happamassa maaperässä, jossa on kohtalainen savipitoisuus. Adsorptiokapasiteetti kasvaa syvyyden mukana.

Sulfaatin adsorptio on reversiibeli ja riippuu pitoisuudesta (Kamprath et al 1956, Chao et al 1962 b, Chang & Thomas 1963). Se riippuu suuresti savimineraalien määrästä ja laadusta (Ensminger 1954, Kamprath et al 1956, Berg & Thomas 1959, Neller 1959) ja on suurimmillaan maalajeissa, joissa on paljon alumiini- ja rautahydroksideja (Ensminger 1954, Berg & Thomas 1959, Chao et al 1962 a, c, 1964, Aylmore et al 1967, Haque & Walmsley 1973, 1974 a, b). Adsorptio on yleensä vähäistä, kun pH >6 ja kasvaa, kun pH laskee tämän alapuolelle (Kamprath et al 1956, Williams & Steinbergs 1962, Chao et al 1964). Siihen vaikuttaa myös vaihdettavien kationien laatu (Chao et al 1963).

Adsorboitunut sulfaatti on kasvien käytettävissä ja on monissa maalajeissa kasvien sulfaatin lähde (Freney & Spencer 1960, Fox et al 1964B, Williams & Steinbergs

1964, Barrow 1967a, Hasan et al 1970). Fosfaatti korvaa adsorboitunutta sulfaattia tehokkaasti (Ensiminger 1954) ja fosfaattilannoitteet voivat aiheuttaa sulfaatin huuhtoutumista pintamaista.

### Liukenematon sulfaatti

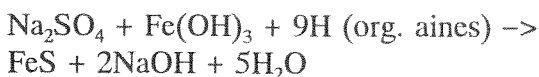
Kalsiumkarbonaatin epäpuhtautena esiintyvä sulfaatti on liukenemattoman sulfaatin tärkein muoto. Luonnon kalsiumkarbonaatti sisältää 25 – 3000 ppm sulfaattia (Williams & Steinbergs 1962). Maaperän kalkkipitoiset materiaalit sisältävät 200 – 2200 ppm sulfaattia.

Sulfaatti voi esiintyä Al- ja Fe-sulfaattina. Laboratoriokokeissa alumiinihydroksidi saostui sulfaatti-ionien läsnäollessa (Bassett & Goodwin 1949, Hsu & Bates 1964; Singh 1967, Adams & Hajak 1978). Adams ja Rawajfih (1977) ovat todenneet, että sulfaatin sitoutuminen happamassa maaperässä riippuu enemmän alumiini- ja rautahydroksidisulfaattien saostumisesta ja liukenemisestä kuin adsorptiosta.

### 6.3.2.2 Alemman hapetustilan rikkiyhdisteet

Hyvin kuivuvassa ja läpäisevässä maaperässä epäorgaanisen rikin alemmalla hapetusasteella olevien yhdisteiden määrä on pieni. Anaerobisissa olosuhteissa voi muodostua sulfideja. Myös sulfiittia, tiosulfaattia ja alkuainerikkiä voi esiintyä (Smittenberg et al 1951), mutta pelkistyneistä yhdisteistä sulfidia on yleensä eniten (Brummer et al 1971). Sulfidipitoisen, märän maaperän kuivuessa sulfidit hapettuvat nopeasti sulfaatiksi ja samalla syntyy rikkihappoa. Tämä voi johtaa maaperän voimakkaaseen happamoitumiseen (pH jopa alle 2). Kuivassa maaperässä voi syvemmillä profiilissa olla emäksisiä rautasulfaatteja (esim. jarsiitti).

Sulfaatin pelkistyminen aiheuttaa pH:n nousun seuraavan reaktion mukaisesti:



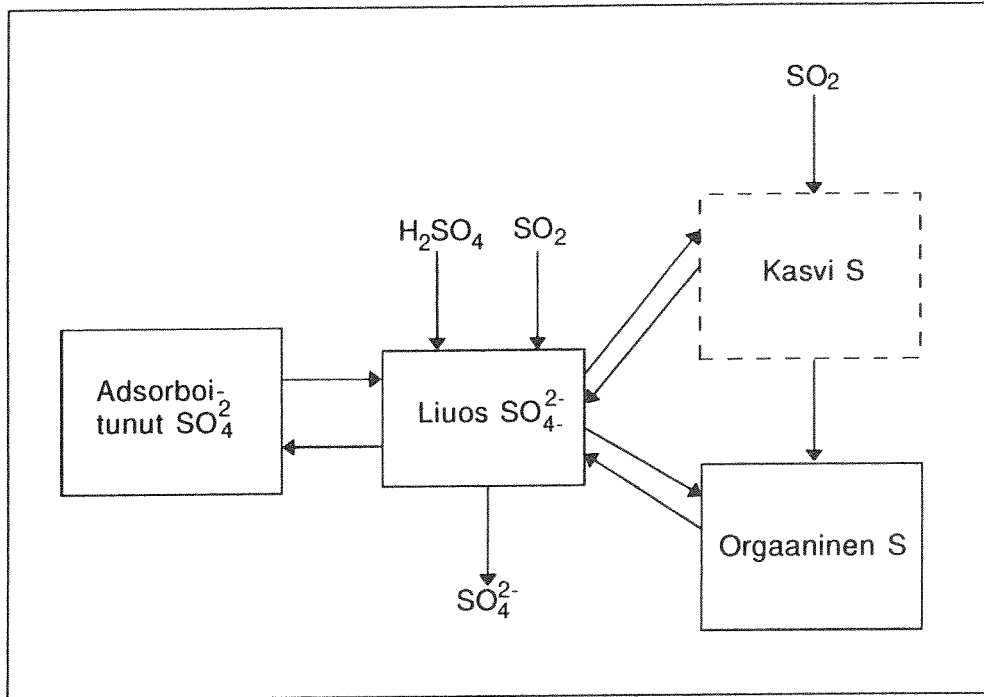
NaOH reagoi hiilidioksidin kanssa, jolloin syntyy karbonaatteja ja bikarbonaatteja.

Veden kyllästyneessä maaperässä aineiden pelkistyminen on vaiheittaista. Hapen häviämisen jälkeen pelkistyminen tapahtuu seuraavassa järjestyksessä: nitraatti, nitriitti, mangaaniyhdisteet, rautayhdisteet, sulfaatti. Yhden komponentin pelkistymisen ei tarvitse olla täydellistä ennen kuin seuraava alkaa pelkistyä. Hapen ja nitraatin täytyy vähetä ennen kuin ferrirauta pelkistyy. Sulfaatti pelkistyy vasta, kun happi ja nitraatti ovat kokonaan hävinneet. Tarpeeksi alhaisia redox-potentiaaleja sulfaatin pelkistymiseen ei yleensä esiinny ennen kuin suurin osa reagoivasta raudasta on ferromuodossa.

Vaikka vedellä kyllästyneessä maaperässä voi muodostua suuria määriä rikkivetyä, veteen liuenneen rikkivedyn määrä voi olla hyvin pieni (Misra 1938, Mortimer 1941, Hutchinson 1957). Se johtuu rikkivedyn reagoinnista ferroraudan ja mahdollisesti muiden kationien kanssa, jolloin muodostuu liukenemattomia sulfideja (Ponnamperuma 1972).

## 6.4 RIKKILASKEUMA

### 6.4.1 Sulfaattikierto



Kuva 10. Rikin yksinkertaistettu kiertokulku metsäekosysteemissä (Grinenko, Irenov 1983).

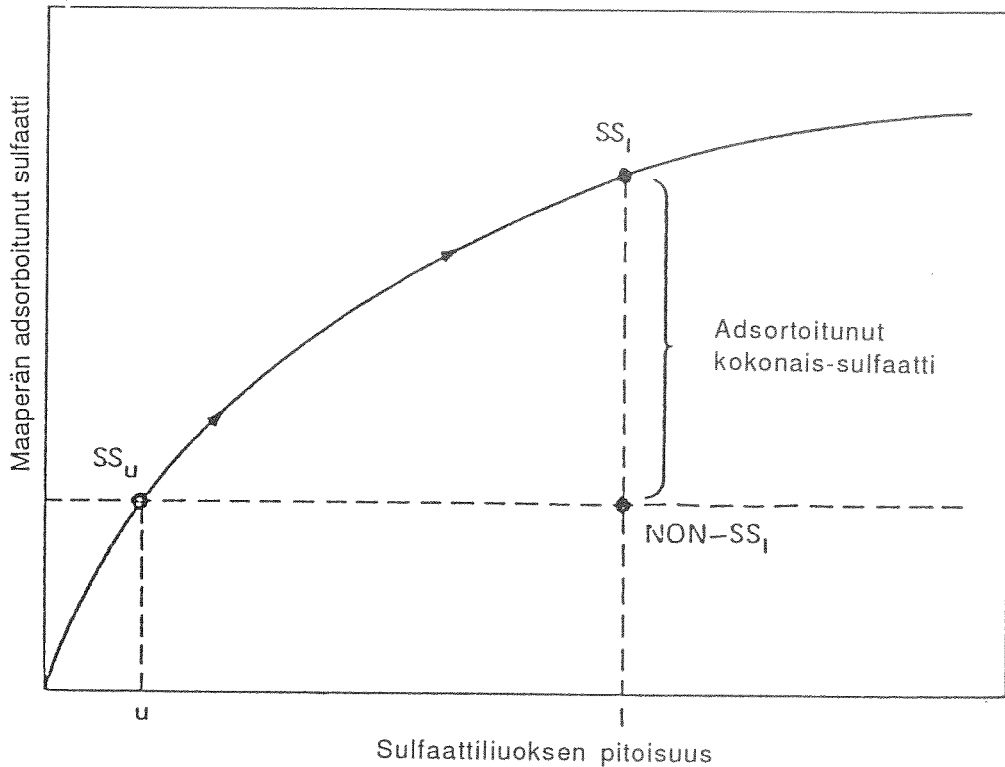
Luonnontilassa ajan mittaan systeemi on tasapainoittunut ja rikin syöttö on yhtä suuri kuin sen tuotto (huuhtoutuminen maakerrosten läpi). Happaman laskeuman johdosta tasapaino häiriintyy, kun rikkihappoa  $H_2SO_4$ , rikkioksideja  $SO_x$  ja sulfaatteja kertyy maaperään ja kasveihin. Tuotto on huuhtoutuvaa sulfaattia  $SO_4^{2-}$ , kun taas varastot sisältävät maaveden sulfaatteja, maaperän adsorboitunutta sulfaattia, eläviin kasveihin sitoutunutta sulfaattia ja karikkeessa ja orgaanisessa aineksessa olevaa sulfaattia.

Sadeveden tai kuivan laskeuman rikki joutuu joko suoraan maaperään tai kertyy lehvästöön ja huuhtoutuu. Maaperän absorboima rikkidioksidi  $SO_2$  hapettuu nopeasti rikkitrioksidiksi  $SO_3$ , jota on ekvivalentti määrä sateen rikkihapon kanssa. Kasvien absorboima rikkidioksidi joko pelkistyy kasvinsolukossa tai hapettuu sulfaatiksi. Kasvin hajotessa pelkistynyt rikki hapettuu sulfaatiksi, joten käytännöllisesti katsoen kaikki maahan joutuva rikki on sulfaattia. Vaikka maan pinnan biologinen toiminta viivyyttää laskeuman sulfaatin joutumista maaperään, on luultavaa, että suurin osa kulkeutuu syvemmälle saman vuosikierron aikana.

Sulfaatin varastoina ovat maaperän mineraalien ja orgaanisen aineksen adsorptiopaikat, elävät kasvinsolut, karike sekä maavesivarasto. Jos riittävästi aikaa on kulunut voimme odottaa, että maaperän rikkivarastot tulevat tasapainoon uuden rikin syötön kanssa, joten sulfaatin huuhtoutuminen alaspäin juurivyöhykkeestä vastaa rikin syöttöä. Kuitenkin aika, joka vaaditaan uuden tasapainon saavuttamiseen riippuu maaperän ominaisuuksista ja etenkin sulfaatin pidätyskapasiteetista. Tämä aika voi vaihdella muutamasta viikosta tai kuukaudesta vuosikymmenein.

## 6.4.2 Sulfaatin adsorptio

Kun maaperään tulee hapanta laskeumaa, maaveden sulfaattipitoisuus nousee. Sulfaatin adsorboituminen riippuu kuitenkin sulfaatin pitoisuudesta ja maaperän kapasiteetti adsorboida sulfaattia kasvaa, kun maaveden sulfaattipitoisuus kasvaa (Chao et al 1962 a, b). Tästä on esimerkkinä kuva 11.



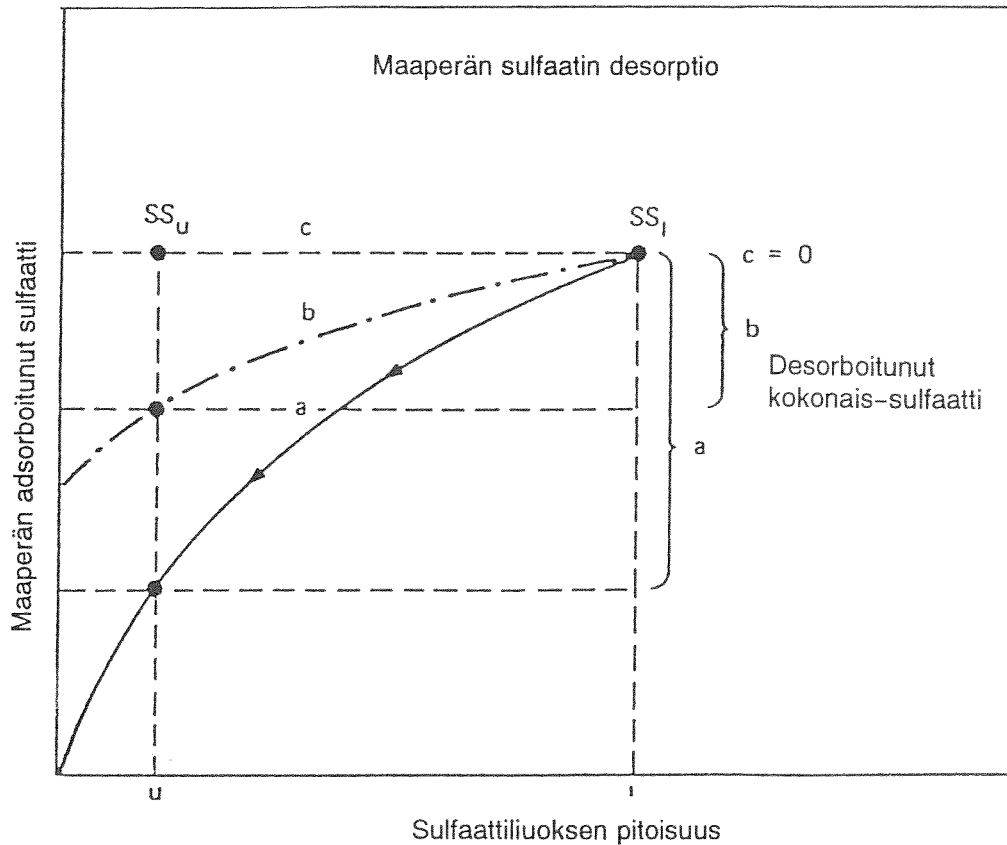
Kuva 11. Maaperän sulfaatin ( $SO_4^{2-}$ ) adsorptioisotermikaavio.  $U$ , häiriintymättömät maaperäolosuhteet;  $l$ , maaperäolosuhteet sulfaatin vaikutuksen jälkeen;  $SS$  ja  $NON-SS_p$  pysyvät ja pysymättömät olosuhteet (Johnson D.V. ja Cole D.W. 1980).

Kuvan 11 mukaan sulfaatti adsorboituu maaperän seskvioksidipinnoille, kunnes vastaava maaperä – adsorboitunut sulfaattiarvo on saavutettu käyrällä (= sulfaatin adsorptioisotermi). Kun tämä piste on saavutettu, tulisi maaperän olla vakio-tilassa, jossa tuleva rikkimäärä vastaa poistuvaa määrää (= huuhtouma). Jos sulfaatin syöttö kasvaa, kasvaa myös sen pitoisuus joka aktivoi uusia adsorptio- paikkoja. Enemmän sulfaattia pidättyy maaperään, kunnes tasapaino on saavutettu.

Jos sulfaatin adsorptio- prosessi on täysin palautuva, adsorptio- ja desorptio- isotermiit ovat identtiset. Osa sulfaatista voi kuitenkin olla pysyvästi adsorboitunutta, jolloin desorptioisotermi on adsorptioisotermiä yläpuolella (kuva 12).

Maaveden ja adsorboituneen sulfaatin pitoisuusriippuvuus aiheuttaa sulfaattia adsorboivassa maaperässä alapäin liikkuvan rintaman, kun sulfaatin syöttö kasvaa ja pysyy korkeammalla tasolla. Rintaman yläpuolella maaperää on adsorboinut enemmän sulfaattia kuin rintaman alapuolella. Jos maavesinäyte otetaan rintaman yläpuolelta, voidaan päätellä, että kationeja ja sulfaattia huuhtoutuu. Jos näyte otetaan alapuolelta, huuhtoutumista ei havaita.





Kuva 12. Sulfaatin palautuva (a), osittain palautuva (b) ja ei palautuva (c) adsorptioisotermikaavio.  $U$ , häiriintymättömät maaperäolosuhteet;  $I$ , maaperäolosuhteet sulfaatin vaikutuksen aikana;  $SS$ , pysyvät olosuhteet \*(Johnsson D.V. ja Cole D.W. 1980).

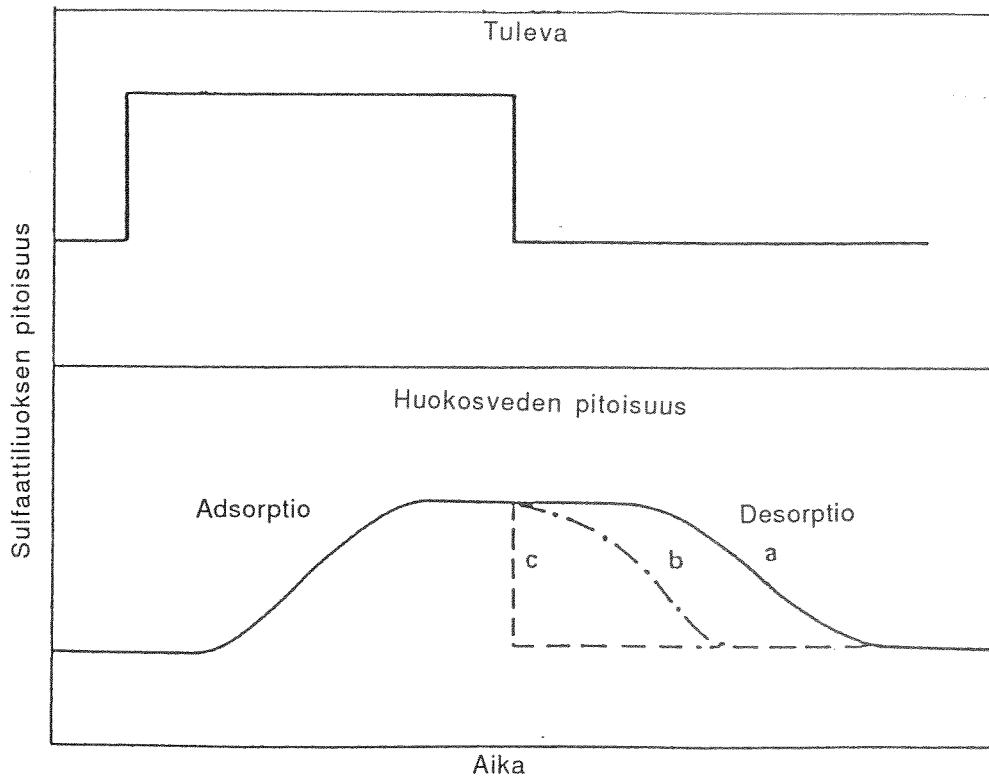
Edellä kuvatut maaperässä tapahtuvat reaktiot viivästyttävät liuenneen rikkihapon syötön aiheuttamaa kationien huuhtoutumista, kunnes alkupitoisuudesta riippuva adsorptiokapasiteetti on tyydytetty kyseiseen maaperän horisonttiin asti. Ennen kuin rintama on edennyt juurivyöhykkeen alapuolelle, kasveilla on käytössään entistä runsaammin emäskationeja.

Sulfaatin adsorptiota voidaan myös pitää lisätyn hapon neutraloisena, koska maaperään lisätyn rikkihappoliuoksen sulfaatin adsorptiota seuraa usein pH:n nousu. Tämä johtuu ilmeisesti mineraalien pinnoilla olevien  $-OH^-$  ryhmien korvautumisesta  $SO_4^{2-}$ :lla (Chao et al 1965). pH:n ollessa alhainen muutosta ei tapahdu, koska luultavasti  $OH_2$  ryhmät korvautuvat (Rajan 1979).

Kuva 13 esittää maavedessä etenevän sulfaattirintaman riippuvuutta ajasta.

Sulfaattirintaman edetessä maaveden pitoisuus pysyy suurin piirtein tasapainossa syöttöpitoisuuden kanssa. Maaveden sulfaattipitoisuus on yleensä korkeampi kuin sadeveden evapotranspiraatiosta johtuen.

Galloway et al (1983) on kuvannut rikkilaskeuman vaikutuksia seuraavasti: Vaihe 1 on esihappamoituminen. Vaihe 2 on sulfaatin adsorboitumisvaihe. Vaihe 3 on sulfaatin läpimurto, jossa ensi vaiheessa ennen kaikkea emäskationien huuhtoutuminen kiihtyy ja kun emäskylläisyys vähenee, maavesi happamoituu. Vaihe 4 on tasapainossa oleva happamoitunut tila, jossa emäskylläisyysaste on lähellä nollaa. Vaiheessa 5



Kuva 13. Kaavio sulfaattilaskeuman muutosten vaikutuksesta ajan kuluessa maaperän sulfaattiliuoksen pitoisuuteen, kun (a) täydellisesti palautuva, (b) osittain palautuva, (c) palautumaton adsorptio.

sulfaattisyöttö pienenee ja maaperästä desorboituu sulfaattia. Vaiheessa 6 emäskylläisyysaste nousee ja vaiheessa 7 on palautuminen.

Rintaman kulkeutumisaika on suhteellisen riippumaton rikkihappohyökkäyksen voimasta. Siksi runsas rikkilaskeuma ei juuri kulkeudu nopeammin kuin vähäinen laskeuma.

Sulfaatin adsorptioprosessin käänteisyys riippuu adsorption pysyvyydestä. Jos adsorptio on pysyvää, sulfaatin pitoisuus palautuu alentunutta syöttöä vastaavalle tasolle nopeasti. Jos adsorptio on palautuvaa, sulfaatin pitoisuus pysyy maavedessä korkeana ja kationien kulkeutuminen jatkuu, vaikka hapan laskeuma pienenee, kunnes pienentynyttä syöttöä vastaava kohta isotermillä saavutetaan.

Adsorption ohella, johon edellä esitetty sulfaatin käyttäytyminen perustuu, sulfaatin varastona maaperässä voi olla tiettyjen alumiinisulfaattien saostuminen ja sulfaatin rikastuminen orgaaniseen ainekseen.

## 7 PII

### 7.1 Maaperä

Silikaattisiin sidoksiin sitoutumatonta eli vapaata piitä on maaperässä amorfisessa muodossa sekä eriasteisesti kiteytyneenä. Maannoksessa sitä on erityisesti rikastumishorisontissa.

Maaveteen liuennut pii on ensin monomeerisenä piihappona joko ortopiihappona ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) tai metapiihappona ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Monomeeriset piihapot polymerisoituvat (ketjuuntuvat) muodostaen polypiihappoja. Polymerisoitumisessa liuos muuttuu asteittain kolloididisperssiksi systeemiksi, joka koaguloituu tai geeliytyy. Geeli taas kiteytyy vanhetessaan.

### 7.1.1 Monomeerinen piihappo

Silikaattien rapautuessa suuri osa piistä vapautuu ortopiihappona. Se on hyvin heikko happo, joka tuskin dissosioituu pH 7:n alapuolella. Se liukenee niukasti veteen, kylläisyyspitoisuus ollessaan tasapainossa piigeelin kanssa on 56 – 66 mgSi/l 25 °C. Liukoisuus nousee lämpötilan noustessa ja on pH 2 – 8 alueella pH:sta riippumaton. Ortopiihappo adsorboituu helposti erityisesti alumiini- ja rautaoksidiin, mikä saattaa olla syynä maaveden yleensä alhaisiin piihappopitoisuuksiin. Adsorboituminen riippuu pH-tasosta välillä 4 – 9 (max 8 – 9) (Scheffer & Schachtschabel 1976).

Silikaateista liunneen piin määrä kasvaa, kun maaperän raekoko pienenee, lämpötila nousee (40 % nousu, kun lämpötila nousee 25 °C) ja kun vesi on hiilidioksidilla kyllästettyä. Maaperän epäorgaanisen fraktion liukenemista edistävät aineet lisäävät myös piin liukenemista. Eniten vaikuttaa fosfaatin lisäys varsinkin, kun pH on alhainen (Mitchell 1975). Kiteinen pii liukenee veteen niukasti 6 mg  $\text{SiO}_2$ /l 25 C (Scheffer & Schachtschabel 1976).

Myös orgaaniset hapot liuottavat silikaatteja. Liukenevuus niihin on paljon suurempi kuin veteen. Podsolin vajovedestä on löydetty orgaanisia piihappoyhdisteitä. Piihappopitoisuuden lasku, kun liuennutta orgaanista ainesta saostuu tai hajoaa, viittaa myös piin liukenemiseen orgaanisiin happoihin (Scheffer & Schachtschabel 1976).

Joidenkin lähteiden mukaan pii on maavedessä pääasiassa monopiihappona, toisten mukaan kolloidina. Edellisen puolesta puhuu se, että liunneen piin määrä maavedessä on huomattavasti vähäisempi kuin amorfisen piin liukenevuus edellyttäisi, joten piisooli ei olisi stabiili sekä se, että osa systeemin piistä on liukenevissa rauta- ym. komplekseissa (Mitchell 1975).

### 7.1.2 Piikolloidi

Monomeerisen piihapon muuttumiseen kolloidiseksi piiksi vaikuttaa pH, lämpötila, ylikylläisyyden aste sekä kolloidisen ja amorfisen piin ja eräiden muiden aineiden määrä. Monomeerinen piihappo kondensoituu polymeeriseksi nopeimmin pH alueella 5 – 7. Piikolloidi adsorboi kationeja, polaarisia molekyyliä ja rauta- ja alumiinihydroksidisooleja. Humushapot suojaavat piisooleja elektrolyyttien koaguloivalta vaikutukselta (Mitchell 1975).

### 7.1.3 Piigeeli

Piihapon polymerisoituessa edelleen, piisooli muuttuu geeliksi. Veden vähetessä geeli kovettuu opaalia muistuttavaksi amorfiseksi piiksi. Veden vähetessä ja saostuman vanhetessa amorfinen geeli kiteytyy (Mitchell 1975).

Piigeeli on aktiivinen adsorbentti, koska sillä on suuri ominaispinta-ala ja huokoisuus. Se muodostaa seosgeelejä alumiini- ja rautahydroksidien kanssa. Ne ovat maaperässä paljon yleisempiä kuin vapaa amorfinen pii. Seosgeelit muodostuvat, kun negatiivisesti varautunut piisooli ja positiivisesti varautuneet alumiini- ja rautahydroksidisoolit yhtyvät. Seosgeelin ominaisuuksiin vaikuttavat soolien hiukkaskoot, varaukset ja elektrolyyttien määrä ja laatu.

### 7.1.4 Maaperän profiili

Kasvillisuus vaikuttaa liukenevan piin määrään siten, että lehtimetsissä suurin osa liukenevasta piistä on biogeenistä alkuperää ja havumetsissä pääosa on lähtöisin kiteisistä mineraaleista. Hitaasta biologisesta kierrosta johtuen piitä vapautuu ja huuhtoutuu rapautumisessa havumetsässä enemmän kuin lehtimetsässä (Bartoli 1983).

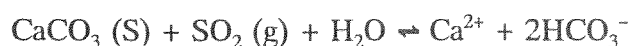
Pii liukenee maaperän ylimmissä horisonteissa etupäässä orgaanisina yhdisteinä. Alempina liuenneen orgaanisen aineksen määrä laskee. Orgaaniset suojakolloidit erottuvat liuksesta ja seskivioksidit saostuvat. pH nousee yli 4,5:n Osa ortopihihaposta kondensoituu polypiihihapoksi, joka adsorboituu tai saostuu seskivioksidien kanssa. Pohjaveteen huuhtoutuva pii ( $\text{SiO}_2 \sim 10 \text{ mg/l}$ ) on todennäköisesti, monomeerista piihappoa. Profiilissa pitoisuuden nousua rikastumiskerroksen alapuolella ei juurikaan tapahdu, koska rapauttamattomassa horisontissa (erityisesti hiekoissa) amorfista piihappoa on vain vähän (Scheffer & Schachtschabel 1976).

## 8 KALSIUM

Tärkeimmät kalsiumin lähteet maaperässä ovat plagioklaasimaasälvät (anortiitti), pyrokseenit, amfibolit, epidootti, fluoriitti ja karbonaatit. Näistä useimmat ovat suhteellisen helposti rapautuvia ja vapautunut kalsium adsorboituu kationin vaihtopaikkoihin tai jää liuokseen. Tärkeimmät adsorbentit ovat orgaaninen aines ja savimineraalit. Kalsium osallistuu myös biologiseen kiertoon (Perelman 1977).

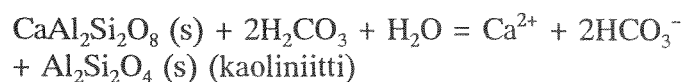
Maaperän tärkeimmät vaihtuvat kationit ovat kalsium, magnesium, natrium, kalium, alumiini ja vety. Näistä neljää ensimmäistä kutsutaan emäskationeiksi. Kalsiumia on yleensä emäskationeista eniten maa- ja pohjavedessä sekä vaihdettavassa muodossa maaperässä (taulukko 1, lähde Black 19168).

Kalsiitin ( $\text{CaCO}_3$ ) liukeneminen ja saostuminen riippuu suuresti hiilidioksidin osapaineesta:

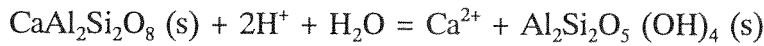


Karbonaattien liukoisuus kasvaa lämpötilan laskiessa. Kalsium saostuu hydroksidina vasta yli pH-11 alueella.

Anortiitti rapautuu happamissa olosuhteissa seuraavasti: (Faust & Aly 1981).



tai



Taulukko 2. Proportions of Exchangeable Bases in Soils.

Soils Analyzed	Author	Milligram Equivalents of Indicated Base per 100 m.e. of Total Exchangeable Bases			
		Ca	Mg	K	Na
Thirty-four acid soils (Finland) <sup>1</sup>	Marttila (1965)	79	16	4	2
Nine acid soils (U:S)	C.A. Bower (unpublished) and Baver (1928)	69	25	3	3
Six neutral or slightly alkaline soils	Kelley and Brown (1924)	62	26	4	8
Two sodic soils	U.S. Salinity Laboratory Staff (1954)	33	36	2	29

<sup>1</sup> Omitting one soil with 42 m.e. of sodium per 100 m.e. of exchangeable bases.

Kalsium liikkuu yleensä  $\text{Ca}^{2+}$  -ioneina, mutta voi erityisolosuhteissa muodostaa myös komplekseja epäorgaanisten ionien kanssa. Esimerkiksi  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4$  (ag) komplekseja esiintyy merkittävästi suuruusluokassa  $[\text{HCO}_3^-] = 1000 \text{ mg/l}$  tai  $[\text{SO}_4^-] = 1000 \text{ mg/l}$  (Hem 1970). Kalsium voi muodostaa myös orgaanisia komplekseja (Kabata-Pendias & Pendias 1984). Kalsium on yhdessä magnesiumin kanssa tärkein veden kovuuden aiheuttaja.

Kalsiumkloridin ( $\text{CaCl}_2$ ) käyttö maantiesuolana estämään pölyämistä perustuu siihen, että vedettömällä yhdisteellä on taipumus imeä vettä ja muuttua kidevedelliseksi suolaksi  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Kalsiumkloridi liukenee helposti veteen.

## 9 MAGNESIUM

Maaperän tärkeimmät magnesiumlähteet ovat silikaatit (amfibolit, pyrokseenit, oliviini, biotiitti, kloriitti ja savimineraalit) ja kalkkikivi ja dolomiitti (Scheffer & Schachtschabel 1976). Magnesiumin adsorboituu maaperän kationinvaihtokompleksiin hieman voimakkaammin kuin kalsium. Se voi myös olla osasena savimineraalien

kidehilassa (Perelman 1977). Maaperän magnesiumyhdisteet liukenevat yleensä helpommin kuin vastaavat kalsiumyhdisteet. Muilta ominaisuuksiltaan magnesiumin käyttäytyminen maaperässä muistuttaa kalsiumin käyttäytymistä. Sen kalsiumia vähäisempi määrä makeassa vedessä johtunee sen vähäisemmästä määrästä isäntämateriaalissa ja tiukemmasta sitoutumisesta maaperään (Davis & De Wiest 1967).

## 10 NATRIUM

Maaperän natriummäärä vaihtelee suuresti. Korkeita pitoisuuksia voi olla erityisesti meren läheisyydessä. Maaperän klooripitoisuuden ja muuttuvan natriumpitoisuuden välillä on läheinen korrelaatio osoituksena mereltä tapahtuvasta kulkeutumisesta sateessa ja kuivalaskeumassa (Lag & Steinnes 1976). Helposti uuttuvan ja vesi-liukaisen natriumin määrä on kuitenkin yleensä huomattavasti pienempi kuin natriumin kokonaismäärä maaperässä.

Natriumsuolat ovat helposti liukenevia ja natrium on vedessä yleensä  $\text{Na}^+$ -ioneina. Rikastuneissa liuoksissa natrium voi lisäksi olla kompleksi-ioneina tai ionipareina kuten  $\text{NaSO}_3^-$ ,  $\text{NaHCO}_3$  (ag) ja  $\text{NaSO}_4^-$  (Hem 1970). Natrium sorboituu savimeneraaleihin ja muihin sorbentteihin suhteellisen heikosti ja huuhtoutuu helposti. Adsorboituneet  $\text{Na}^+$ -ionit voivat ioninvaihdossa korvautua  $\text{Ca}^{2+}$ -ioneilla ja orgaanisen aineksen lisäys voi edistää natriumin huuhtoutumista. (Matthess 1982, Coughtrey et al 1983). Kasvit käyttävät liukoista natriumia.

## 11 KALIUM

Maaperässä kalium kiinnittyy voimakkaasti saviin muodostamalla sekundäärisiä mineraaleja. Esimerkiksi natriumiin verrattuna suhde  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  on kallioperässä 1,09 ja merivedessä 27,84 (Matthess 1982, Rankama & Sahama 1960).

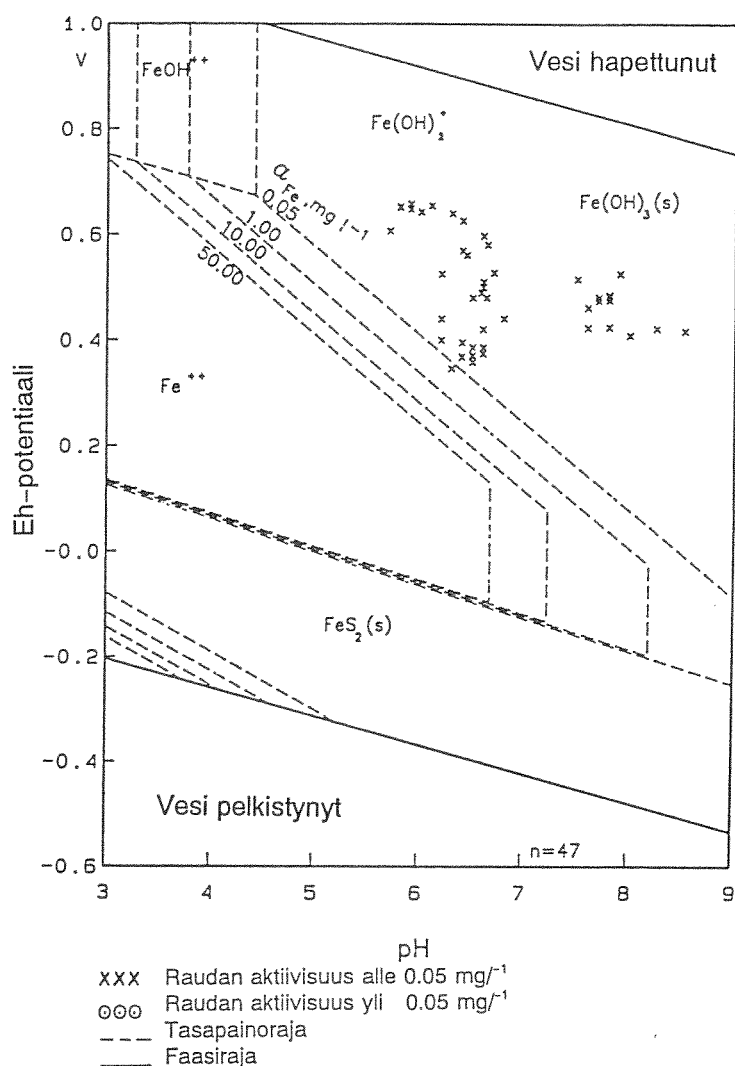
Kaliumin eri sitoutumismuotojen välillä on yhteys:

$\text{K}$  maavedessä  $\leftrightarrow$  vaihtuva  $\text{K} \leftrightarrow$  sitoutunut  $\text{K}$ . Näistä vasemman puolen reaktio on nopea ja oikean hidas. Kun maaveden  $\text{K}$ -pitoisuus on pieni, tasapaino kulkee oikealta vasemmalle ja kun suuri, vasemmalta oikealle. Sitoutuneen kaliumin osuus maaperän koko kalimäärästä on  $> 98 \%$ . Erityisesti savilla on ominaisuus kiinnittää liuennutta ja vaihtuvaa kaliumia sidottuun muotoon. Orgaaniseen ainekseen kalium sitoutuu vain heikosti (Scheffer, Schachtschabel 1976). Kalium on tärkeä kasvien ravintoaine, jota kasvit sitovat.

## 12 RAUTA

Raudan geokemia on monimutkainen ja sitä säätelee hapetustilojen helppo muuttuminen sitä ympäristötekijöiden seurauksena. Raudan käyttäytyminen on läheisessä yhteydessä hapen, rikin ja hiilen kiertoon. Yleisesti raudan kulkeutuminen

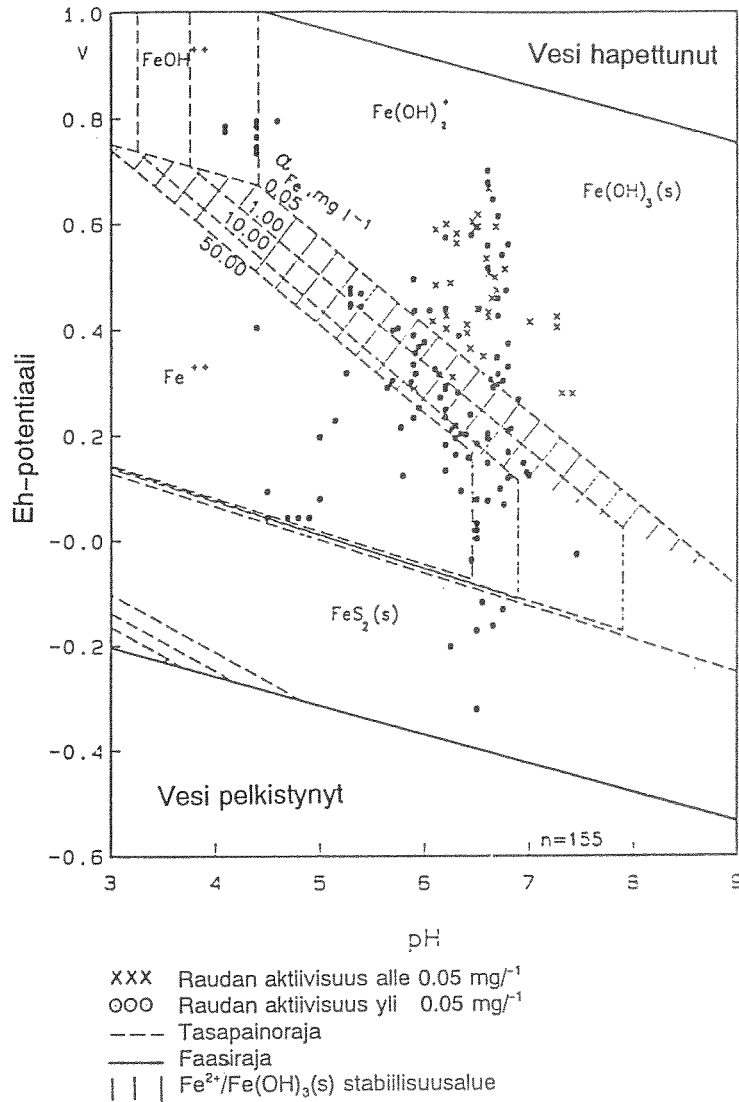
ja kiinnittyminen riippuu Eh-pH-olosuhteista. Hapettavat ja alkaaliset olosuhteet suosivat sen saostumista, kun taas happamat ja pelkistävät olosuhteet liukenemistä. Rapautumisessa vapautunut rauta saostuu oksideina ja hydroksideina, tai voi korvata magnesiumia ja alumiinia muissa mineraaleissa. Se voi myös kompleksoitua orgaanisten ligandien kanssa.



Kuva 14. Raudan eri hapetusasteiden esiintyminen pohjavedessä ( $5,5^{\circ}\text{C}$ ,  $105 \text{ Pa}$ ), raudan aktiivisuusalue  $0,05 - 50 \text{ mg/l}$ , karbonaatin aktiivisuus bikarbonaattina  $25 \text{ mg/l}$  ja rikin  $10 \text{ mg/l}$  sulfaattina (Hatva 1989).

Maaperässä rauta on yleensä konkreetioina, pieninä hiukkasina tai muiden mineraalien pinnoilla oksidi- ja hydroksidimuodossa tai orgaanisina kelaatteina maan horisonteissa, joissa on paljon orgaanista ainesta. Raudan oksidit voivat olla maaperässä monissa eri mineraalimuodoissa kiteisinä, mikrokiteisinä tai amorfisina oksideina tai hydroksideina. Ne adsorboivat erityisesti raskasmetalleja. Sorptiomekanismejä ovat isomorfinen korvautuminen, kationinvaihto ja hapettuminen oksidisaostumien pinnoilla. Rautaoksidien pintavaraus aiheuttaa myös anioniadsorptiota, joka on voimakkaasti pH-riippuvaista.

Mikrobiologiset prosessit vaikuttavat voimakkaasti rautaoksidien liukenemiseen pelkistyneessä tai kelaattimuodossa ja saostumiseen hapettuneessa muodossa. Yleisin rautaa hapettava bakteeri (Thiobacillum) voi sietää hyvin korkeita raskasmetallipitoisuuksia (Zn, Ni, Cu, Co, Mn) ja osallistuu niiden kiertoon maaperässä.



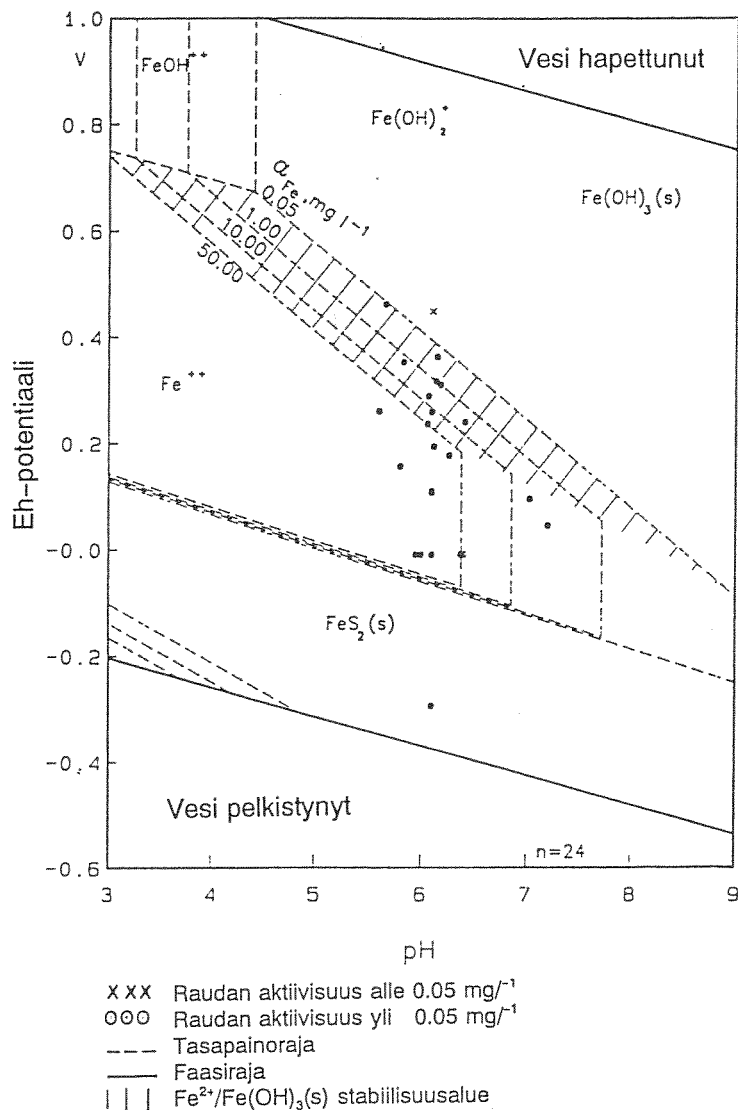
Kuva 15. Raudan eri hapetusasteiden esiintyminen pohjavedessä (5,5<sup>o</sup>C, 105 Pa), raudan aktiivisuusalue 0,05 – 50 mg/l, karbonaatin aktiivisuus bikarbonaattina 50 mg/l ja rikin 25 mg/l sulfaattina (Hatva 1989).

Raudan liukenemiseen vaikuttavat monet reaktiot, joista hydrolyysi ja kompleksoituminen ovat ehkä tärkeimmät. Lindsayn (1979) mukaan raudan liikkumista maaperässä kontrolloivat pääasiassa amorfisten ja vesipitoisten Fe<sup>2+</sup> – ja Fe<sup>3+</sup> – oksidien liukenevuus. Myös muut raudan yhdisteet, kuten fosfaatit, sulfidit ja karbonaatit vaikuttavat liukoisuuteen. Liukenevan raudan määrä maaperässä on pieni verrattuna raudan kokonaismäärään. (Kabata-Pendias & Pendias 1984).

Rauta esiintyy yleisimmin kaksiarvoisena ferroionina (Fe<sup>2+</sup>). Vesissä, joissa on hyvin vähän hiilidioksidia, rauta voi esiintyä myös FeOH<sup>+</sup>. Ionipari FeSO<sub>4</sub> (ag) voi esiintyä, kun vedessä on satoja milligrammoja sulfaattia. Kaksiarvoinen rauta muodostaa lukuisia komplekseja orgaanisen aineksen kanssa (Hem 1970).

Kolmiarvoinen rauta voi olla liuenneena happamassa vedessä muodoissa Fe<sup>3+</sup> (ferri-ioni), FeOH<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> ja polymerisoituneena. Raudan olemusta riippuu pH:sta. pH 4,8:n yläpuolella kolmiarvoisten rautayhdisteiden liukenevuus on alle 0,01 mg/l. Kolmiarvoinen rauta voi muodostaa komplekseja kloridi-, fluoridi-, sulfaatti- ja fosfaatti-ionien sekä orgaanisen aineksen kanssa. Näistä käytännön merkitystä pohjavesissä on vain orgaanisilla komplekseilla. Kolmiarvoisen raudan orgaaniset kompleksit ovat pysyvämpiä kuin kaksiarvoisen (Hem 1970). Raudan orgaaniset



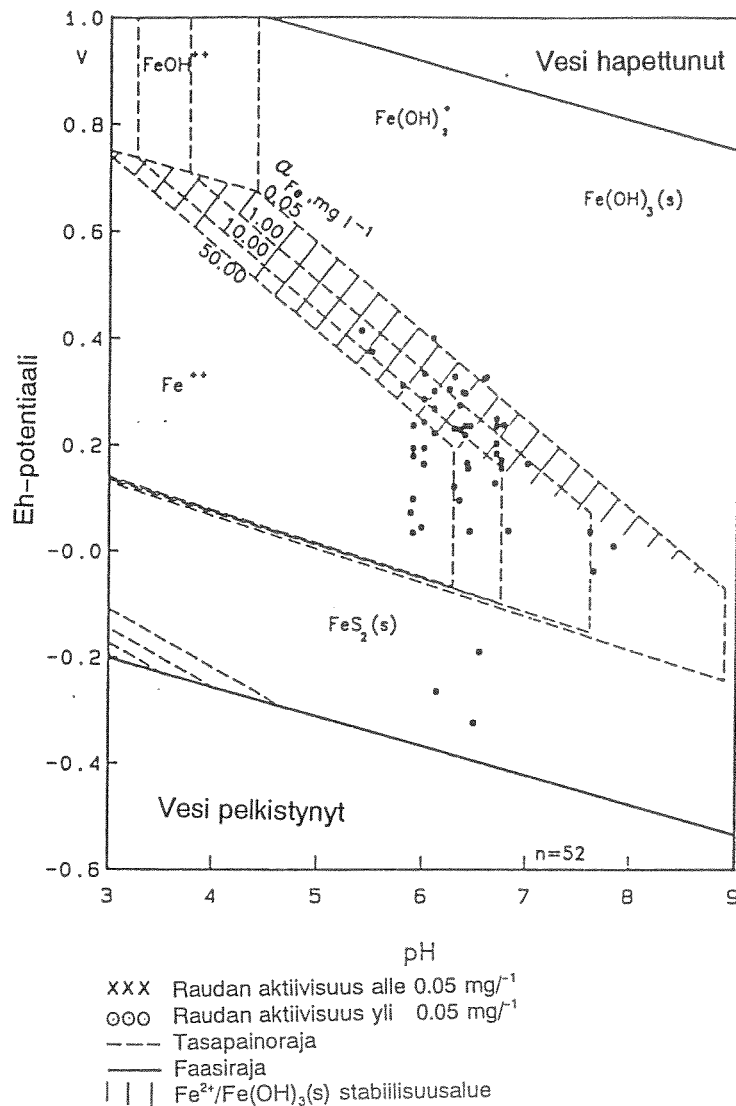


Kuva 16. Raudan eri hapetusasteiden esiintyminen pohjavedessä (5,5°C, 105 Pa), raudan aktiivisuusalue 0,05 – 50 mg/l, karbonaatin aktiivisuus bikarbonaattina 75 mg/l ja rikin 25 mg/l sulfaattina (Hatva 1989).

kompleksit vaikuttavat suurelta osalta raudan liikkumiseen maaperän eri horisonttien välillä ja raudan huuhtoutumiseen profiilista (vrt alumiini) (Kabata–Pendias, Pendias 1984).

Raudan vapautuminen rapautumisessa ja sen pitoisuus luonnonvesissä ovat seurauksia kemiallisesta tasapainosta, johon kuuluvat hapettuminen ja pelkistyminen, hydroksidien liukeneminen ja saostuminen, kompleksien muodostuminen karbonaattien, sulfidien ja orgaanisen aineksen kanssa ja biologiset metaboliset prosessit (Matthess, Harvey 1982). pH:n, Eh:n, liuenteen hiilidioksidin ja rikin eri esiintymismuotojen yhteisvaikutus voidaan ilmaista stabiilisuuskenttädiagrammeilla (kuvat 14 – 17).

Liukenevuusdiagrammin (kuva 17) mukaan pienetkin Eh:n tai pH:n muutokset voivat vaikuttaa raudan liukenemiseen voimakkaasti. Pelkistävässä ympäristössä raudan liukenemista voi kontrolloida saostuminen rautakarbonaattina, jolloin liukenevuus riippuu pH:sta ja liuenteen CO<sub>2</sub>:n pitoisuudesta. Ilmakehän hapen vaikutuksesta Eh nousee ja rauta hapettuu ja sostuu ferrihydroksidina (Hem 1970).



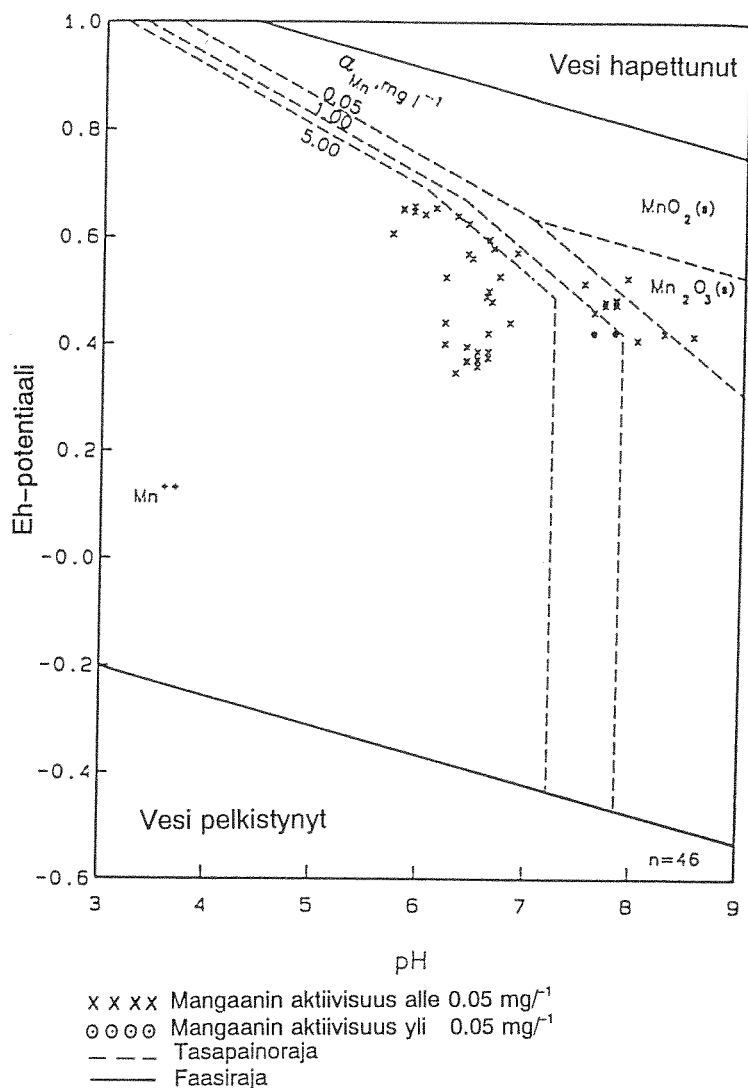
Kuva 17. Raudan eri hapetusasteiden esiintyminen pohjavedessä ( $5,5^\circ\text{C}$ ,  $105 \text{ Pa}$ ), raudan aktiivisuusalue  $0,05 - 50 \text{ mg/l}$ , karbonaatin aktiivisuus bikarbonaattina  $100 \text{ mg/l}$  ja rikin  $50 \text{ mg/l}$  sulfaattina (Hatva 1989).

Rautasulfidien hapettuessa veteen joutuu  $\text{Fe}^{2-}$ - ja  $\text{SO}_4^{2-}$ -ioneja. Korkea rautapitoisuus voi siten liittyä pelkistyneen rautamineraalin hapettumiseen muuttumisvyöhykkeessä pelkistävän ja hapettavan ympäristön välissä. Pohjaveden happi kuuluu happea kuluttavissa reaktioissa. Anaerobisessa ympäristössä orgaaninen aines voi johtaa pelkistäviin olosuhteisiin ja kaksiarvoista rautaa liukenee pohjaveteen (Matthess & Harvey 1982).

Maaveden pelkistyessä pelkistyvät ensin kolmi- ja neliarvoiset mangaanioksidit, jolloin veteen liukenee kaksiarvoista mangaania. Sen jälkeen pelkistyvät ferrioksidit ja maaveteen liikenee ferroioneja ja lopuksi sulfaattit pelkistyvät sulfideiksi (Yariv & Cross 1979).

## 13 MANGAANI

Maaperässä mangaani on mangaanioksideina, silikaateissa ja karbonaateissa, adsorboituneena rautaoksidiin, orgaanisissa komplekseissa, vaihdettavassa ( $\text{Mn}^{2+}$ )



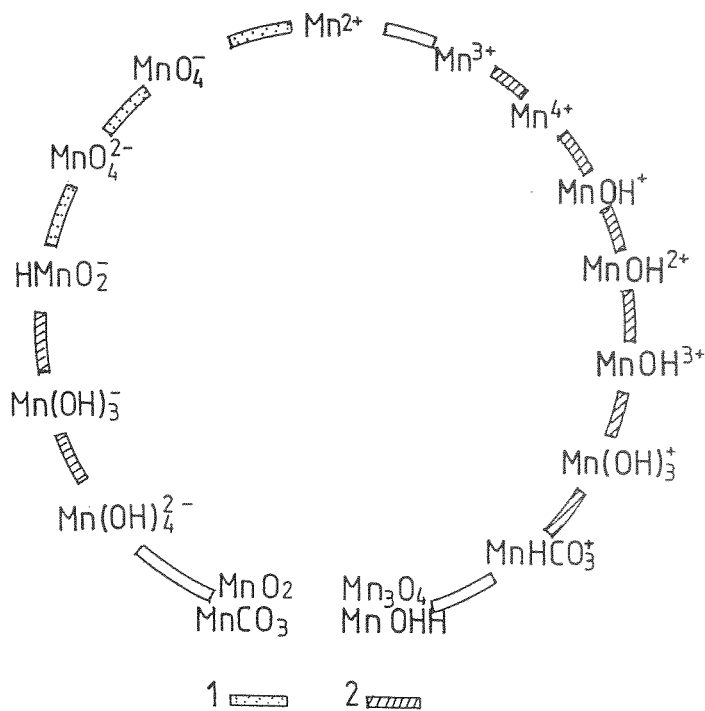
Kuva 18. Maaperän eri hapetusasteiden esiintyminen pohjavedessä (5,5°C, 105 Pa), mangaanin aktiivisuusalue 0,05 – 5,0 mg/l, karbonaatin bikarbonaattina 25 mg/l ja rikin 10 mg/l rikkinä (Hatva 1989).

muodossa ja liuenneena (ioneina tai orgaanisissa komplekseissa) (Scheffer, Schachtschabel 1976). Kemiallisten uutosten perusteella voidaan erottaa seuraavat muodot: vesiliukoinen, vaihdettava, adsorboitunut, kelatoitunut tai kompleksoitunut, sekundäärinen savimineraali, liukenematon metallioksidi ja primäärinen mineraali (Adriano 1986).

Mangaanin käyttäytyminen on hyvin monimutkaista. Siihen viakuttavista ympäristötekijöistä tärkein on  $E_h$ -pH-olosuhteet (kuva 18).

Mangaanioksideja ja -hydroksideja on suuri joukko (kuva 19) ja niiden koostumus muodostaa jatkuvan sarjan metastabiilista stabiiliin. Ne saostuvat maarakeiden pinnoille tai muodostavat konkreetioita yhdessä rautaoksidien ja -hydroksidien kanssa. Niihin rikastuu useita raskasmetalleja (Co, Ni, Cu, Zn, Mo) johtuen mm. kiteiden pienestä koosta ja siten suuresta ominaispinta-alasta (Kabata-Pendias & Pendias 1984).

Pelkistävässä ja happamissa olosuhteissa vaihdettavan ja orgaanisen fraktion osuus maaperään kiinnittyneestä mangaanista kasvaa, mikä johtuu oksidien ja -hydroksidien liukenemisestä. Vaihdettavan mangaanin osuus adsorboituneesta mangaanista vaihtelee



Kuva 19. Maaperän mangaaniyhdisteiden ionit ja niiden muuttuminen. (1) Redox-reaktiot; (2) redox- ja hydrataatioreaktiot (Kabata-Pendias, Pendias 1984).

suuresti, mutta vaihdettava fraktio kasvaa, kun adsorboituneen mangaanin määrä kasvaa. Mangaani sorboituu helposti orgaaniseen ainekseen, muodostaen orgaanisia komplekseja. (Adriano 1986, Curtin et al 1980).

Maavedessä mangaani on ioneina tai orgaanisina komplekseina. Ionimuodossa se on ensisijaisesti kaksiarvoisena  $Mn^{2+}$ -ionina, koska neliarvoiset mangaanidioksidimineraalit ovat hyvin niukkaliukoisia ja kolmiarvoinen mangaani pelkistyy nopeasti kaksiarvoiseksi. Mangaanin liukoisuus riippuu suuresti pH:sta ja redoxpotentiaalista. Pienetkin muutokset lähellä neutraalia pH:ta olevista ja hapettavista olosuhteista happamaan ja pelkistävään suuntaan voivat tuntuvasti lisätä mangaanin määrää maavedessä (Adriano 1986, Scheffer & Schachtschabel 1976, Kabata-Pendias & Pendias 1984). Mikro-organismit vaikuttavat mangaanin hapetustilojen muutoksiin joko suoraan pelkistämällä tai hapettamalla mangaania tai epäsuorasti muuttamalla  $E_h$  - pH- olosuhteita (Knezek & Ellis 1980).

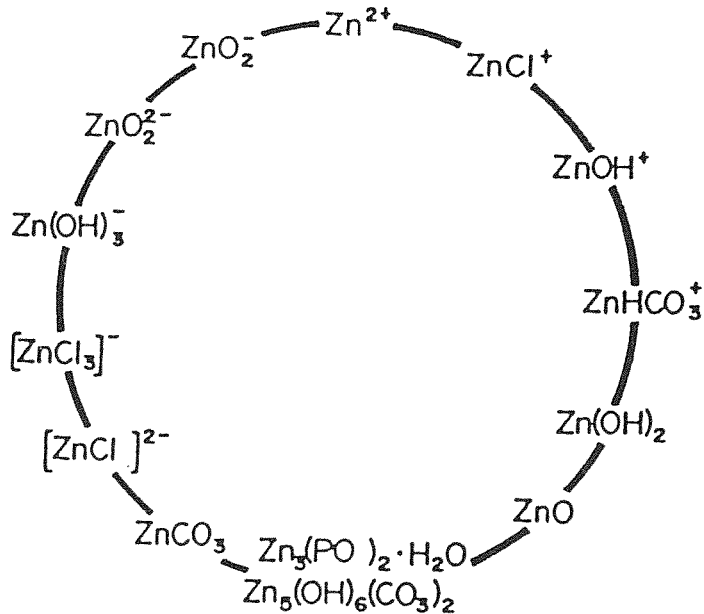
Maaperän profiilissa mangaani ei jakaudu tasaisesti, vaan rikastuu tiettyihin kohtiin, joissa on yleensä muitakin raskasmetalleja erityisesti rautaoksidiin ja -hydroksiideihin adsorboituneena (podsolissa rikastumishorisontti). Se rikastuu myös orgaanisesta aineesta sisältäviin horisontteihin (Kabata-Pendias & Pendias 1984).

## 14 SINKKI

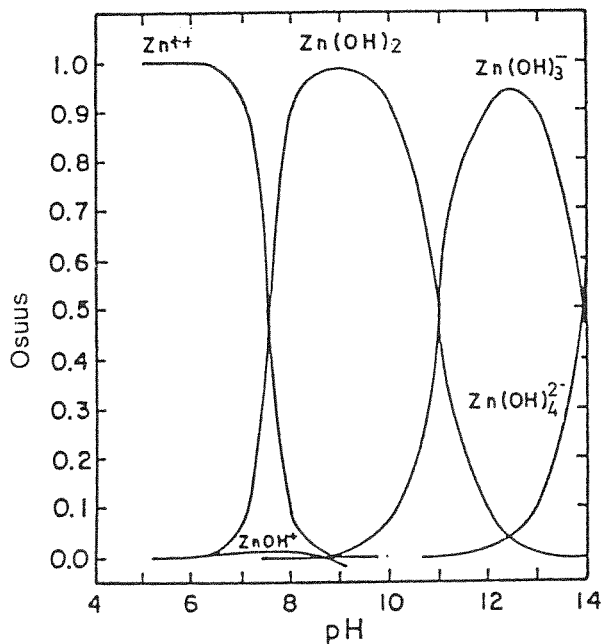
Happamassa ja neutraalissa maaperässä sinkin yleisin muoto on  $Zn^{2+}$ -ioni, mutta myös monia muita ionimuotoisia yhdisteitä voi esiintyä (kuvat 20 ja 21).

Sinkki on suhteellisen halpsti liukeneva verrattuna muihin maaperän raskasmetalleihin. Tärkeimmät sen liukenemistä kontrolloivat tekijät ovat savimineraalit, vesipitoiset oksidit ja liuoksen pH. Vähemmän tärkeitä ovat orgaaninen kompleksoituminen ja saostuminen hydroksidina, karbonaattina tai sulfidina. Sinkki voi myös tunkeutua kerrossilikaattien rakenteisiin ja kiinnittyä niihin lujasti.

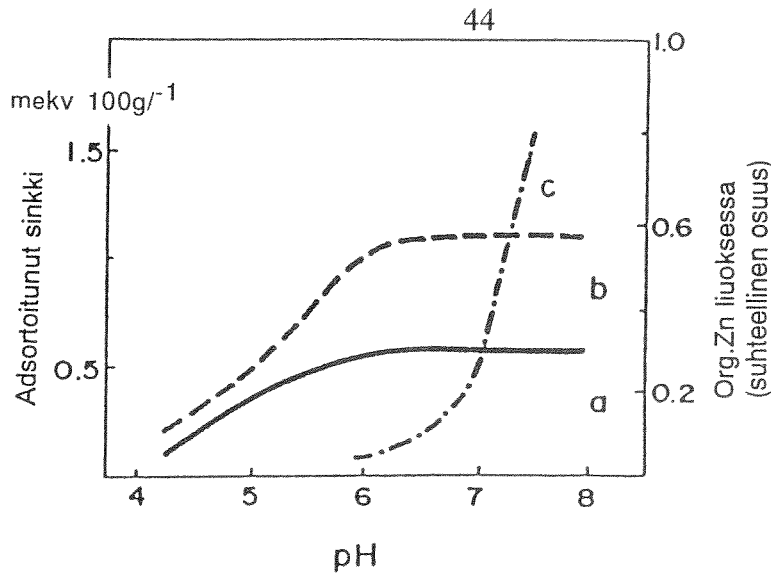
Sinkki adsorboituu yleensä voimakkaammin alkaaliseen kuin happamaan maaperään. Korkeilla pH:n arvoilla voi kuitenkin muodostua orgaanisia komplekseja, jotka pienentävät adsorptiota (kuva 22). Alhaisilla pH:n arvoilla sinkki liukenee  $Zn^{2+}$ -ionina. Se adsorboituu maaperän hiukkasiin kationinvaihtoreaktioissa, jolloin adsorption määrä on riippuvainen kilpailevien kationien määrästä.



Kuva 20. Sinkkiä sisältävien maiden ionit ja yhdisteet (McBride ja Blasiak 1979).



Kuva 21. Sinkin molekyylien ja ionien arvioitu jakauma eri pH-arvoissa. Huomaa, että tuottavimpien maanviljelysmaiden pH on välillä pH 6,0 ja 7,0 (Hahne ja Kroontje 1973).



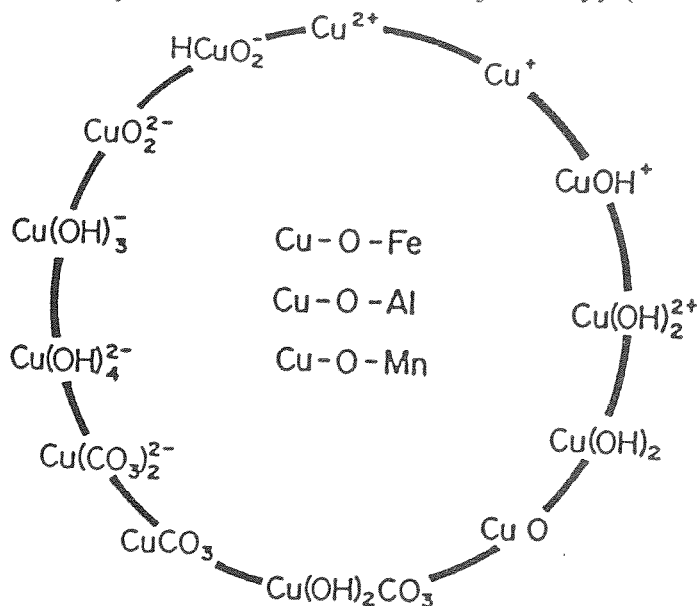
Kuva 22. Maaperän pH:n vaikutus sinkin adsorptioon, a) 22 ppm b) 40 ppm sinkkiä alkuperäisessä liuoksessa, c) sinkin orgaanisten kompleksiyhdisteiden muodostuminen savisessa silttimaassa (Mc Bride, Blasiak 1979).

Vesipitoisilla raudan, mangaanin ja alumiinin oksideilla on tärkeä osuus sinkin adsorptiossa erityisesti happamassa maaperässä.

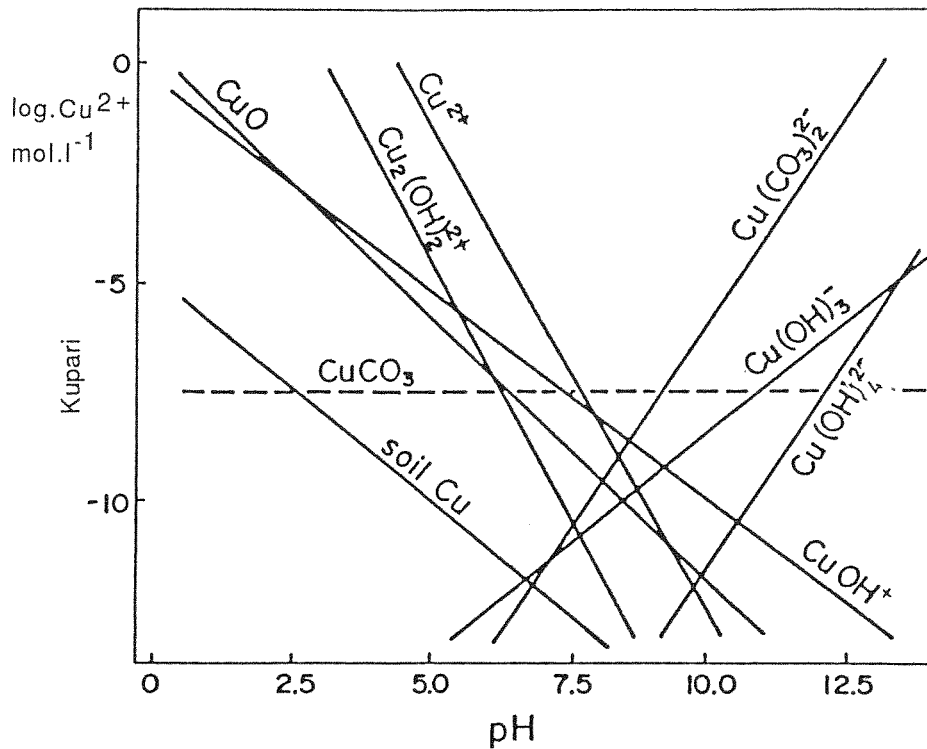
Maaperän profiilissa sinkin kokonaismäärä on yleisesti suhteellisen tasaisesti jakautunut läpi profiilin, mutta löyhästi sitoutuneen sinkin osuus pienenee syvyyden kasvaessa. Sinkin huuhtoutumista happamuuden seurauksena on havaittu tietyissä horisonteissa erityisesti hiekkamaiden podsoleissa.

## 15 KUPARI

Maaperän kupari voi olla useissa eri muodoissa: adsorboituneena, absorboituneena (oksidimateriaalissa), orgaanisissa muodoissa ja mineraalien kidehiloissa. Maavedessä se on ioni- tai kompleksimuodossa. Kuparin herkkäliikkeisin muoto on  $\text{Cu}^{2+}$  kationi, mutta myös monia muita ionimuotoja esiintyy (kuva 23).



Kuva 23. Kuparia sisältävän maan ionit ja yhdisteet (McBride ja Blasiak 1979).



Kuva 24. Kaavio kuparin ionien ja yhdisteiden liukoisuudesta maaperässä (McBride ja Blasiak 1979).

Mineraaliaines adsorboi Cu-ioneja riippuen adsorbenttien pintavarauksesta. Pintavarauus taas riippuu pH:sta (kuva 2). Kupari adsorboituu erityisesti rauta- ja mangaanioksidiin ja -hydroksidiin sekä savimineraaleihin.

Kupari voi adsorboitua "spesifisesti" kerrossilikaattisaviin, raudan, mangaanin ja alumiinin oksideihin ja orgaaniseen ainekseen. Spesifisessä adsorptiossa ioni sitoutuu kiderakenteeseen happisillan tai OH<sup>-</sup>-ryhmän kautta (kuva 23). Tällainen rakenne on hyvin stabiili.

Kupari muodostaa orgaanisen aineksen kanssa sekä liukenevia että liukenemattomia komplekseja. Maaperän kyky sitoa kupari ja kuparin liukenevuus ovat voimakkaasti riippuvaisia orgaanisen aineksen määrästä ja laadusta. Yleisin kuparin muoto maavedessä ovat liukenevat orgaaniset kelaatit.

Maaperän profiilissa kupari on usein tasaisesti jakautuneena, koska se on suhteellisen liikkumaton. Ilmakehästä tuleva laskeuma pidättyy podsoli-profiilin yläosaan muutaman senttimetrin paksuiseen karikkekerrokseen sekä osaksi rikastumishorisonttiin. Podsoloituminen, orgaanisen aineksen kertyminen ja pH vaikuttavat siten kuparin jakaumaan profiilissa.

## 16 NIKKELI

Maaperän nikkeli voi olla monissa kemiallisissa muodoissa: ioninvaihtopaikoissa, spesifisesti adsorboituneena, adsorboituneena seskvioksidiin, savimineraalien hiloissa ja kiinnittyneenä orgaaniseen ainekseen ja mikro-organismihin (Adriano 1986).

Liuenneessa muodossa nikkeli on ionina ( $\text{Ni}^{2+}$ ) tai kompleksoituneena epäorgaanisten tai orgaanisten ligandien kanssa (Adriano 1986).  $\text{Ni}^{2+}$  on suhteellisen stabiili vesiliuoksissa, joten se voi liikkua pitkiä matkoja (Kabata-Pendias & Pendias 1984). Nikkelin liukenevuus kasvaa pH:n aletessa. Se voi huuhtoutua happamissa ja/tai anaerobisissa olosuhteissa sekä liuenneen orgaanisen aineksen mukana (Coughtrey, Thorne 1983). Nikkeliä adsorboituu vähemmän, jos  $\text{Ca}^{2+}$ -ionien pitoisuus on korkea (esim.  $\text{CaCl}_2$ ), sen joutuessa kilpailemaan  $\text{Ca}^{2+}$ -ionien kanssa sorptiopaikoista (Bowman et al 1981). Se voi muodostaa komplekseja kloridi-, sulfaatti- ja nitraatti-ionien kanssa, jolloin sen liikkuvuus kasvaa (Doner 1978, Bowman ja O'Connor 1982, Mattigod et al 1979).

Maaperän pintaosassa nikkeli on pääasiassa orgaanisesti sitoutuneessa muodossa. Osa orgaanisesta aineksesta voi olla helposti liukenevia kelaatteja (Kabata-Pendias & Pendias 1984). Alempana profiilissa nikkelin kokonaismäärä voi kasvaa, olla tasaisesti jakautuneena tai pientä syvyyden kasvaessa tapauksesta riippuen (Adriano 1986).

## 17 LYIJY

Maaperässä lyijy-yhdisteet ovat yleensä hyvin niukkaliukoisia ja -liikkeisiä. Lyijy adsorboituu savimineraaleihin, rauta-, mangaani- ja alumiinioksidiin ja hydroksidiin ja orgaaniseen ainekseen. Se voi saostua hydroksidina, fosfaattina tai karbonaattina tai muodostaa orgaanisia komplekseja. Alhainen pH voi lisätä lyijyn liukenemistä ja liikkumista. Lyijy muodostaa myös liukenevia orgaanisia komplekseja. Lyijy rikastuu maaperän pintaosaan ja erityisesti orgaaniseen ainekseen.

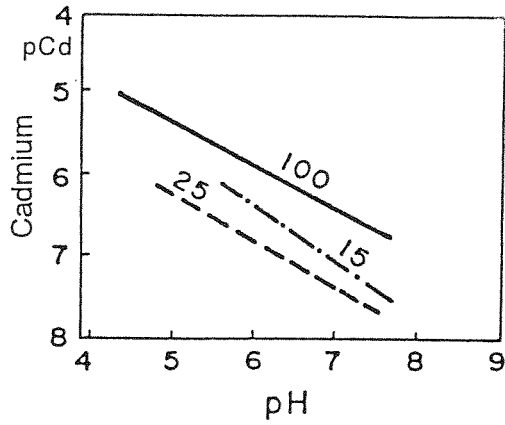
## 18 KADMIUM

Maaperän kadmiummäärä riippuu isäntämateriaalin kadmiumipitoisuudesta. Kadmium korvaa sinkkiä sinkkimineraaleissa, joiden rapautumisesta kadmiummineraalit (yleisin CdS) pääosin ovat peräisin. Sen geokemiallinen käyttäytyminen muistuttaa sinkin käyttäytymistä, joskin se on herkkäliikkeisempi happamassa ympäristössä (Wedepohl 1978, Kabata-Pendias, Pendias 1984, Adriano 1986).

Kadmium voi maaperässä olla seuraavissa muodoissa; vaihtuvassa muodossa adsorboituneena savien, orgaanisen aineksen tai hydroksidien negatiivisiin varauspaikkoihin, adsorboituneena tai saostuneena raudan, mangaanin ja mahdollisesti alumiinin oksidien ja -hydroksidien kanssa, saostuneena karbonaattien kanssa tai kemiallisesti sitoutuneena orgaaniseen ainekseen. Kadmium muodostaa komplekseja, joiden stabiilisuus vaihtelee herkkäliikkeisestä ja helposti hajoavasta hyvin pysyvään. Sitoutumistavat ovat kiinnittyminen mineraalien kidehilaan, liukenemattomat ja stabiilit sulfidi- ja liukenevat ioni- tai kompleksimuodot (Adriano 1986). Happamassa maaperässä kadmiumin liukenevuutta kontrolloivat pääasiassa orgaaninen aines ja alkaalisessa maaperässä Cd-yhdisteiden saostuminen.

Kadmium on herkkäliikkeisin happamassa maaperässä (pH 4,5 - 5,5)





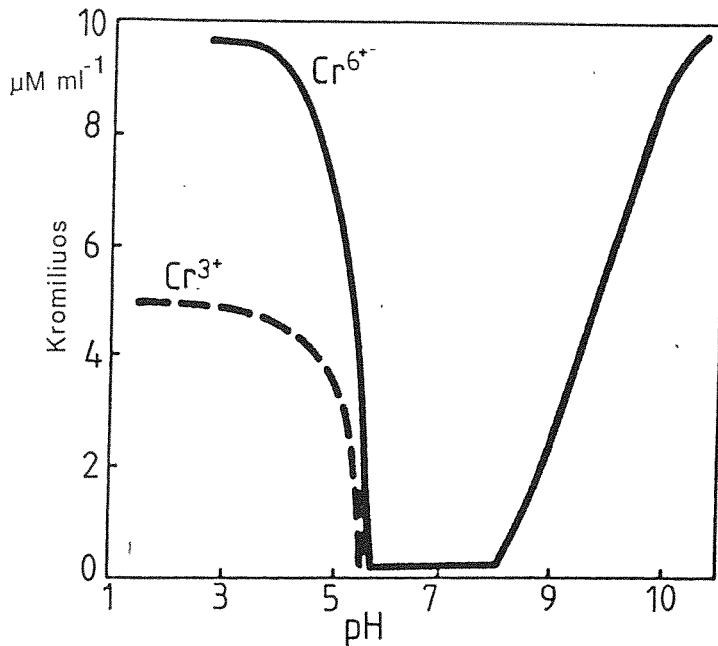
Kuva 25. Kadmiumin ( $\text{Cd}^{2+}$ ) liukoisuus maaperän eri pH-alueilla. Tasapaino, kun kadmiumia on 15, 25 ja 100  $\mu\text{g}$  yhdessä grammassa maata. (Kabata-Pendias, Pendias 1984).

Kadmium rikastuu maaperän pintaosiin (orgaaniseen ainekseen) ja on yleensä suhteellisen liikkumaton profiilissa (Adriano 1986).

## 19 KROMI

Maaperän pH ja redokspotentiaaliolosuhteissa kromi voi esiintyä neljässä muodossa: kolmiarvoisena  $\text{Cr}^{3+}$ -kationina ja  $\text{CrO}_2^-$ -anionina sekä kuusiarvoisina  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - ja  $\text{CrO}_4^{2-}$  anioneina (Bartlett ja Kimble 1976). Se esiintyy yleisimmin  $\text{Cr}^{3+}$ -kationina.  $\text{Cr}^{3+}$  muistuttaa geokemiallisilta ominaisuuksiltaan kolmiarvoisia rauta- ja alumiini-ioneja. Se on liikkuva vain hyvin happamassa maaperässä ja saostuu lähes kokonaan pH:n arvolla yli 5,5. Sen yhdisteet ovat hyvin stabiileja maaperässä.

$\text{Cr}^{6+}$  on epästabiili ja liikkuva sekä happamassa että alkaalisessa maaperässä (kuva 26).



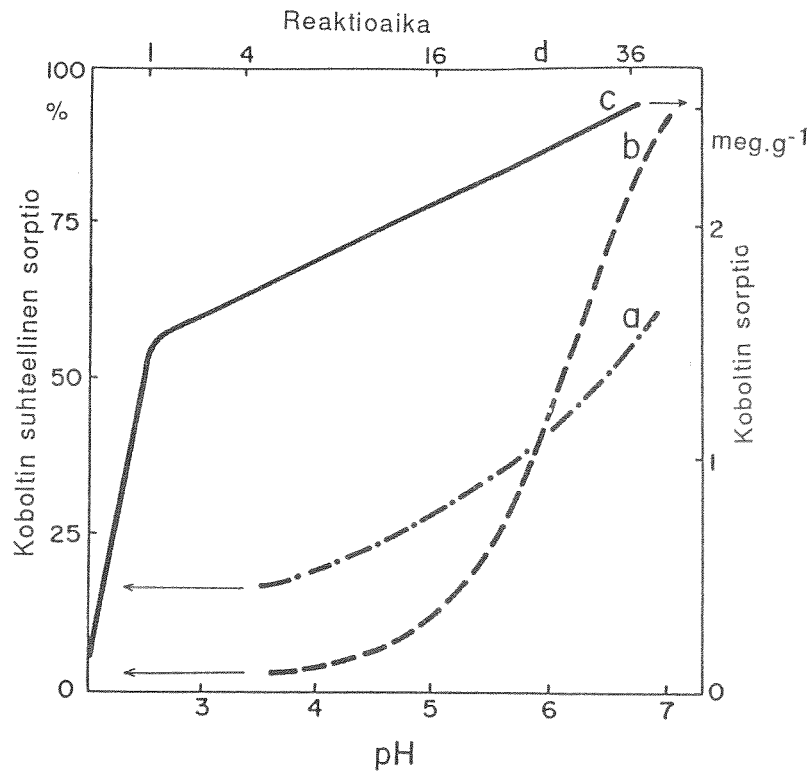
Kuva 26. Kromin esiintyminen maaperässä eri pH-alueilla (Kabata-Pendias, Pendias 1984).

Sekä pH että redokspotentiaali kontrolloivat kromin käyttäytymistä. Samalla redokspotentiaalin arvolla (+500 mV)  $\text{Cr}^{3+}$  dominoi pH 5:ssä,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  pH 5–7:ssä ja  $\text{CrO}_4^{2-}$  pH > 7:ssä (El-Bassam et al 1975). Kromin adsorptio saviin riippuu pH-tasosta.  $\text{Cr}^{6+}$ :n adsorptio pienenee, kun pH nousee ja  $\text{Cr}^{3+}$ :n adsorptio kasvaa, kun pH nousee (Griffin et al 1977).

Kromi muodostaa komplekseja orgaanisen aineksen kanssa. Orgaanisen aineksen vaikutuksesta kuusiarvoinen kromi pelkistyy kolmiarvoiseksi. Orgaanisessa kompleksissa  $\text{Cr}^{3+}$  voi olla liuenneena maaveteen myös pH 5,5:n yläpuolella (Bartlett, James 1988, Kabata-Pendias, Pendias 1984). Mangaaniyhdisteet voivat hapettaa kolmiarvoista kromia kuusiarvoiseksi (Bartlett, James 1988).

Kromin hapetustila on tärkeä, koska kuusiarvoinen kromi on herkkäliikkeisempi ja myrkyllisempi kuin kolmiarvoinen (Adriano 1986).

## 20 KOBOLTTI



Kuva 27. Maaperän pH:n vaikutus koboltin sorptioon, a) mangaanisaostuma, b) götiitti ja ajan vaikutus birnessiitin aiheuttamaan koboltin sorptioon. (Mc Kenzie 1975).

Koboltti kuuluu ns. rautaryhmään, jonka muita alkuaineita ovat rauta ja nikkeli. Luonnossa koboltti esiintyy hapetusluvuilla +2 ja +3. Koboltin geokemiallinen käyttäytyminen muistuttaa nikkeliä (Adriano 1986).

Maaperässä koboltti adsorboituu voimakkaasti rauta- ja mangaanioiksidiin sekä saviin. Rautaoksidit adsorboivat kobolttia selektiivisesti ja koboltin jakauma maaperän profiilissa on samankaltainen raudan kanssa. Jos maaperässä on paljon mangaania, dominoi mangaanin osuus muihin koboltin sitoutumiseen vaikuttaviin tekijöitä.

Koboltin adsorptio oksideihin kasvaa pH:n noustessa ja reaktio on nopea. Alhaisilla pH:n arvoilla  $\text{Co}^{2+}$  -ioni voi vaihtua  $\text{Mn}^{2+}$ :n kanssa. pH:n noustessa oksidin pinnalle saostuu hydroksidi  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Lisäksi koboltti voi vaihtua pintojen vetyryhmien kanssa laajalla pH-alueella (kuva 27) (Mc Kenzie 1975, Kabata-Pendias & Pendias 1984).

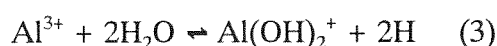
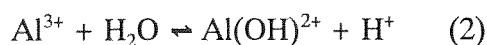
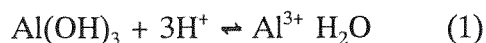
Maaperän orgaaninen aines ja savipitoisuus vaikuttavat myös koboltin jakaumaan ja käyttäytymiseen. Koboltti voi kulkeutua humushappojen mukana (Coughtrey et al 1983). Koboltti liikkuu suhteellisen herkästi happamassa maaperässä, kun taas neutraalissa tai alkaalisessa se saostuu liikkumattomaksi.

## 21 ALUMIINI

Sekundääriset alumiinisilikaatit ja erityyppiset alumiinihydroksidit ovat tärkeimpiä alumiinin lähteitä maaperässä (Eriksson 1981). Kemiallisissa yhdisteissä alumiinin hapetusaste on yksinomaan +3. Vesiliuoksissaan tällaiset yhdisteet ovat ionisoituneet +3-arvoisen alumiinin vesipitoisiksi eli hydratoituneiksi ioneiksi.

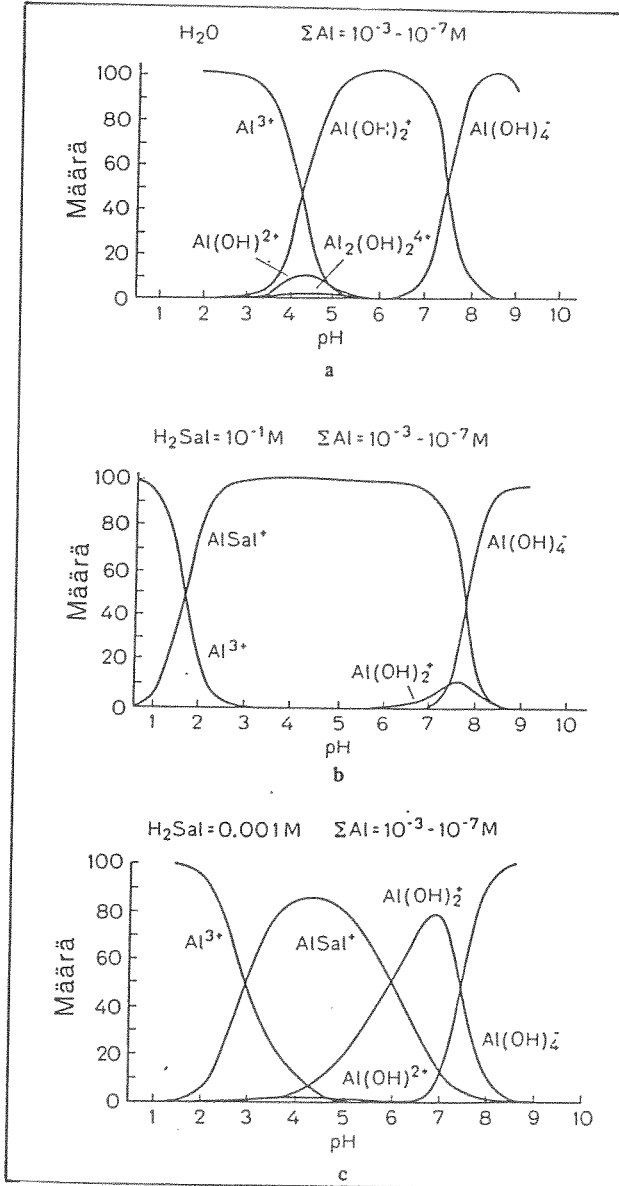
Alumiinipitoisten mineraalien rapautuessa muodostuu sarja alumiinihydroksideja, joilla on erilaiset varaukset ja vaihteleva koostumus kuten savimineraalien rakenneosana esiintyvä sarja ( $\text{Al}(\text{OH})_{2+} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ ). Nämä alumiinihydroksidit ovat yleensä hyvin niukkaliukoisia pH-alueella 5 – 8 ja niiden liukenevuus pienenee ajan mukana (Kabata-Pendias & Pendias 1984).

Alumiini-ioni on amfoteerinen toimien happona tai emäksenä. Kun happaman alumiini-ioneja ( $\text{Al}^{3+}$ , kun  $\text{pH} < 4,5$ ) sisältävän liuoksen pH:ta nostetaan, muodostuu saostuma, jonka rakenne on  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Saostuma liukenee, kun pH:ta edelleen nostetaan ja muodostuu kompleksoitunut Al-ioni, jossa suhde  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  on suurempi kuin kolme. Amfoteerisestä luonteesta johtuen vesiliuoksessa voi olla pH:sta riippuen vaihtelevina osuuksina hydratoituneina hydroksikomplekseja  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (kuva 1 Yariv, Cross 1979). Tärkeimmät ei-emäksiset kationit hyvin ilmastoidussa maaperässä ovat  $\text{H}^+$  ja alumiinispesiekset  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  ja  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ . Alumiinin pitoisuutta liuoksessa kontrolloivat reaktiot (Reuss & Johnson 1986):



Happamassa liuoksessa alumiini on pääasiassa yksityisinä ioneina. pH:n noustessa yksityistimisten ionien osuus laskee nopeasti  $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$  -suhteesta riippuvalle tasolle. Samalla muodostuu kolloidiliuos, jossa yksityistimiset ionit ketjuuntuvat moniytimisiksi ja ajan mittaan muuttuvat kiinteiksi amorfisiksi ja mikrokiteisiksi  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hiukkasiksi. Kun tasapaino on saavutettu polymeerinen alumiini katoaa systeemistä ja veden pH laskee (Yariv & Cross 1979, Smith & Hem 1972).

Liuenneet alumiini-ionit osallistuvat ioninvaihtoreaktioihin. Happamassa mineraalimaassa alumiinispesiekset yleensä dominoivat kationinvaihtokompleksissa emäskationien sijasta (Reuss & Johnson 1986).



Kuva 28. Alumiini-ionien jakauma alumiini-hydraattimineraalista a) tislatussa vedessä sekä b) 0,1 M ja c) 0,001 M salisyylihappoliuoksissa. Kokonaisalumiini vaihtelee välillä  $10^{-3}$  ja  $10^{-7}$  M (Huang ja Keller 1972).

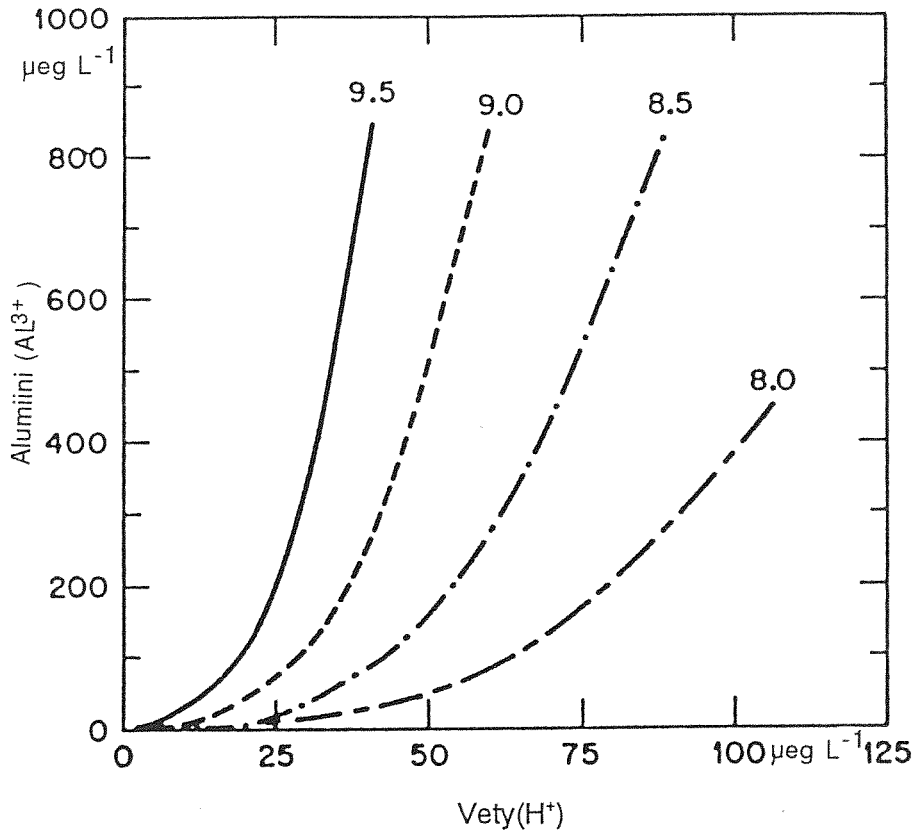
Kaavan (1) tasapainoyhtälö logaritmuodossa on:

$$\log K_{Al} = 3pH - pAl$$

missä  $K_{Al}$  on tasapainovakio ja  $pAl$  on  $Al^{3+}$ :n molaarisen aktiivisuuden negatiivinen logaritmi.  $Al^{3+}$ :n aktiivisuus liuoksessa on siis verrannollinen  $H^+$ :n aktiivisuuden kuutioon.

$$(Al^{3+}) = K_{Al} (H^+)^3$$

Log  $K_{Al}$ :lle lasketut arvot maaperässä vaihtelevat alle 8,0:sta yli 9,66:een. Jos alumiinin liukenemistä kontrolloiva mineraalifaasi on amorfinen  $Al(OH)_3$  ( $\log K_{Al} \sim 9,5$ ) pH ei laske alle n. 4,5:n ( $32 \mu eqH^+/l$ ), koska  $H^+$ :n lisäys vain lisää alumiinin määrää liuoksessa. Jos mineraalifaasi on kiteinen  $Al(OH)_3$  (gibbsiitti) ( $\log K_{Al} = 8,04$ ) pH voi laskea n. 4:ään (kuva 2). Alumiini siis puskuroi maaperässä pH:n laskua (Reuss, Johnson 1986, Lindsay 1979).



Kuva 29. Alumiinin ja vedyn suhteet  $3pH - pAl$  arvojen vaihdella 8,0:sta 9,5:een. Laskelmissa on oletettu vedyn ja alumiinin ( $Al^{3+}$ ) aktiivisuuskertoimiksi 0,90 ja 0,7 (Huang ja Keller 1972).

Alumiini muodostaa piin kanssa hydroksialumiinisilikaatteja (imogoliitti, protoimogoliitti) jotka ovat liukenevia alle  $pH 5$ :n arvoilla. farmer et al (1980) ovat ehdottaneet, että nämä kompleksit voisivat olla podsolin alumiinin liikkuva muoto, joka kuljettaa alumiinia ja piitä (myös rautaa) maaperän pintaosista alempiin horisontteihin ja jopa pois maannosprofiilista. Alemmissä horisonteissa (rikastumishorisontti) protoimogoliittisoolista muodostuu allofaani (hydratoitunut amorfinen tai heikosti kiteytynyt alumiinisilikaatti), jolla on kyseistä horisonttia sementtoiva vaikutus yhdessä muiden amorfisten tai heikosti kiteytyneiden sekundääristen saostumien kanssa.

Alumiini kompleksoituu voimakkaasti fluoridin ( $AlF^{2+}$ ,  $AlF_2^+$ ,  $AlF_3$ ,  $AlF_4^-$ ) ja heikommin sulfaatin ( $AlSO_4^+$ ,  $Al(SO_4)_2^-$ ) kanssa. Myös liukenevia fosfaattikomplekseja esiintyy (Yariv, Cross 1979, Reuss, Johnson 1986).

Orgaaninen aines vaikuttaa voimakkaasti alumiinin käyttäytymiseen. Alumiini muodostaa komplekseja orgaanisten anionien kanssa. Näissä liuoksissa voi alumiinia olla paljon enemmän kuin  $pH$  edellyttäisi (Reuss & Johnson 1986). Useat tutkijat (esim. Buurman & Van Reerwijk (1984)) ovat ehdottaneet, että alumiini liikkuu podsolissa orgaanisina komplekseina (Farmer et al, 1980).

## KIRJALLISUUS

Adams & Hajak. 1978. Effects of solution sulfate, hydroxide, and potassium concentrations on the crystallization of alunite, basalunite and gibbsite from dilute aluminium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41.

Adams & Rawajfih. 1977. Basalunite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Sci. Am. J.* 41.

Adriano. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer-Verlag.

Adriano. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer Verlag New York Inc.

Antikainen. 1966. *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*. WSOY.

Antikainen. 1968. *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*. WSOY.

Aylmore, Karim & Quick. 1967. Adsorption and desorption of sulfate ions by soil constituents. *Soil Sci.* 103.

Barrow. 1967 a. Studies on extraction and availability to plants of adsorbed plus soluble sulfate. *Soil Sci* 104.

Bartlett, R.J. & Kimble, J.M., 1976. *J. Environ Qual* 5: 379 – 383.

Bartlett, R.J. & James. 1988. Mobility and Bioavailability of Chromium in Soils, kirjassa Chromium in teh Natural Environments, ed Nriagu J.O., Nieboer. John Wiley & Sons.

Bassett & Goodwin. 1949. The basic aluminium sulfates. *J. Chem. Soc (Lond)*.

Bennett & Adams. 1970. Concentration of  $\text{NH}_3$  (aq) required for incipient  $\text{NH}_3$  toxicity to seedlings, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc* 34.

Berg & Thomas. 1959. Anion elution patterns from soils and soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 23.

Black. 1968. *Soil-Plant Relationships*, John Wiley & Sons. Inc.

Borggaard. 1984. Influence of Iron Oxides on the Nonspecific Anion (chloride) Adsorption by Soil, *Soil Sci*, Vol 35. No 1. 71 – 78.

Bowen. 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.

Bowman, Essington & O'Connor. 1981. *Soil Sci Am J* 45: 860 – 865.

Bowman, O'Connor. 1982. *Soil Sci Am J* 46: 933 – 936.

Brümmer, Grunwaldt & Schroeder. 1971. Contributions to the genesis and classification of marsh soils III. Contents, oxidation and bonding mechanisms of sulphur in polder soils. *Z. Pflanzenernaehr. Dueng Bodenkd.* 129.

- Buurman, B. & Van Reeuwijk. 1984. Proto-imogolite and the process of podsol formation: a critical note. *J. Soil Sci.* 35: 447 – 452.
- Chang & Thomas. 1963. A suggested mechanism for sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27.
- Chao, Harward & Fang. 1962 a. Adsorption and desorption phenomena of sulfate ions in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26:234 – 237.
- Chao, Harward & Fang. 1963. Cationic effects on sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27.
- Chao, Harward & Fang. 1965. Exchange reactions between hydroxyl and sulfate ions in soils. *Soil Sci.* 99:104 –107.
- Chao, Harward & Fang. 1964. Iron and aluminium coatings in relation to sulfate adsorption characteristics of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28.
- Chao, Harward & Fang. 1962 c. Soil constituents and properties in the adsorption of sulfate ions. *Soil Sci.* 94.
- Chao, Harward & Fang. 1962 b. Soil constituents and properties in the adsorption of the sulfate ion. *Soil Sci* 94:286 – 293.
- Cho. 1971. Convective transport of ammonium with nitrification in Soil, *Can. J. Soil Sci.* 51:339 – 350.
- Coughtrey, Jackson & Mc Thorne. Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Coughtrey, Jackson & Thorne. 1983. Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. A. A. Balkema. Rotterdam.
- Coughtrey & Thorne. 1983. Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems, A. A. Balkema, Rotterdam.
- Curtin, Ryan & Chandhary. 1980. *Soil Sci Soc Am J* 44: 947 – 950.
- Davis & De Wiest 1967. *Hydrogeology*, John Wiley & Sons.
- Devlin R.M. & Witham F.H. 1983. *Plant Physiology* Willard Grant Press, Boston.
- Doner. 1978. *Soil Sci Am J* 42: 882 – 885.
- El-Bassam, Poelstra & Frissel. 1975. Crom und Quicksilver in einem seit 80 Jahren mit städtischen Abwasser berieselten Boden, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd* 3, 309.
- Ensminger. 1954. Some factors affecting the adsorption of sulfate by Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 18.
- Eriksson. 1981. Aluminium in groundwater. Possible solution equilibria. *Nordic Hydrology* 12: 43 – 50.

Farmer, Russell & Berrow. 1980. Imogolite and protoimogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. *J. Soil Sci.* Vol. 31: 673 – 684.

Faust & Aly. 1981. *Chemistry of Natural Waters*, Ann Arbor Science.

Fox, Olson & Rhoades. 1964 b. Evaluating the sulfur status of soils by plant and soil tests. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28.

Freney & Simpson. 1981. Ammonia Volatilization in Terrestrial Nitrogen Cycles, *Ecol. Bull. (Stockholm)* 33.

Freney & Spencer. 1960. Soil sulphate changes in the presence and absence of growing plants. *Aust. J. Agric. Res.* 11.

Freney & Williams. 1983. The sulphur cycle in soil in the Global Biogeochemical Sulphur Cycle, ed. Ivanov, Freney SCOPE.

Galloway, Norton & Church. 1983. Freshwater acidification from atmospheric deposition of sulfuric acid: a conceptual model. *Environ. Sci. Technol.* 17:541 A – 545 a.

Garrels & Christ. 1965. *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Row, New York.

Griffin R.A., An Au A.K. & Frost R.R. 1977. Effect of pH on Adsorption of Chromium from Landfillleachate by Clay Minerals, *J. Environ. Sci. Health*, 12 a, 431.

Grinenko & Ivanov. 1983. Principal reactions of the global biogeochemical cycle of sulphur in the global biogeochemical sulphur cycle, ed Ivanov, Freney SCOPE.

Haque, Walmsley. 1973. Adsorption and desorption of sulphate in some soils of the West Indies. *Geoderma* 9.

Hahne & Kroontje. 1973. *J. Environ Qual* 2: 444 – 450.

Haque & Walmsley. 1974 a. Movement of sulphate in two Caribbean soils. *Plant Soil* 40.

Haque & Walmsley. 1974 b. Sulphur investigations in some West Indian soils. *Trop. Agric.* 51.

Hem. 1961. Stability field diagrams as aids in iron chemistry studies. *J. Am. Water Works Assoc.* 53: 221 –228 New York.

Hem. 1970. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, 2nd ed., U.S. Geological Survey Water Supply Paper No. 1473, Washington D. C.

Henriksen A. 1980. "Acidification of Fresh Watersa Large Scale Titration" ss. 68 – 74 teoksessa: Drablos, Tollan (ed): *Ecological Effects of Acid Precipitation*, Johs. Grefslie Trykkeri A/S, Mysen, Norway.



- Hsu & Bates. 1964. Formation of x-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides. *Miner. Mag.* 33.
- Huong & Keller. 1972. Geochemical mechanism for the dissolution, transport and deposition of aluminium in the zone of weathering. *Clays Clay Miner.* 20, 69 – 74.
- Kabata-Pendias & Pendias. 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC-Press, Florida.
- Kamparath, Nelson & Fitts. 1956. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 20.
- Khanna. 1981. Leachig of Nitrogen from Terrestrial Ecosystems –Patterns, Mechanisms and Ecosystem Responses in Terrestrial Nitrogen Cycles, *Ecol. Bull. (Stockholm)* 33.
- Khanna. 1975. Saisonalität der Flüsse von Stickstoffformen in einem Buchen- und einem Fichtenwald-Ökosystem, *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 22.
- Knezek & Ellis. 1980. Teoksessa Davis: Applied soil trace elements, 259 – 286. Wiley, New York.
- Knowles. 1981. Denitrification in Terrestrial Nitrogen Cycles, *Ecol. Bull. (Stockholm)* 33.
- Lag & Steinnes. 1976. Regional Distribution of Halogens in Norwegian Forest Soils, *Geoderma*, Vol. 16.
- Lag & Steinnes. 1976. Regional Distribution of Halogens in Norwegian Forest Soils. *Geoderma*, Vol. 16, 317 – 325.
- Lindsay. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*, Wiley-Interscience, New York.
- Lindsay. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, New York.
- Lloyd & Heathcote. 1985. *Natural Inorganic hydrochemistry in Relation to groundwater*, Clarendon Press, Oxford.
- Mason, Fox & Boyd. 1970. Solubility and availability of sorbed sulfate in Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34.
- Matthess. 1982. *The Properties of Groundwater*, John Wiley et Sons.
- Mattigod, Gibali & Page. 1979. *Clays Clay Miner* 27: 411 –416.
- McBride & Blasiak. 1979. Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 83, 866.
- Mc Garity & Rajaratnam. 1973. Apparatus for the measurement of losses of nitrogen as gas from the field and simulated field environments, *Soil Biol. Biochem.* 5.
- McKenzie. 1975. The Mineralogy and Chemistry of Soil Cobalt, in *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Nicholas and Egan, Eds, Academic Press, New York.

- Memon, Ito & Yatazawa. 1980. *Soil Sci Plant Nutr* 26: 271 – 280.
- Misra. 1938. Edaphic factors in the distribution of aquatic plants in English lakes. *J. Ecol* 26.
- Misra, Nielsen & Biggar. 1974. Nitrogen transformation in soil during leaching. I. Theoretical considerations, *Soil Sci. Amer. Proc.* 38.
- Mitchell. 1975. Oxides and hydrous oxides of silicon in Greseking (ed): *Soil components*. Springer Verlag.
- Mortimer. 1941. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.* 29.
- Mutchinson. 1957. *A treatise on limnology*. Vol. 1. Wiley, New York.
- Neller. 1959. Extractable sulfate sulfur in soils of Florida in relation to amount of clay in the profile. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc* 23.
- Nilsson. 1985. Budgets of Aluminium Species, Iron and Manganese in the Lake Fårdsjön Catchment in SW Sweden, teoksessa Lake Gårdsjön. An acid Forest Lake and its catchment, ed Andersson, Olsson, *Ecological Bulletins* 37.
- Perel'man A.I. 1977. *Geochemistry of Elements in the Supergene Zone*. Keter Publishing House Jerusalem.
- Ponnamperuma. 1972. The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.* 24.
- Probert. 1977. The distribution of sulphur and carbon–nitrogen–sulphur relationships in some north Queensland soils. *Austr CSIRO Div. Soils Tech. Paper No* 31.
- Probert. 1974. The sulphur status of some North Queensland soils in Mc Lachlan (ed): *Handbook of Sulphur in Australian Agriculture*. CSIRO, Melbourne.
- Raats. 1973. Propagation of sinusoidal solute density oscillations in the mobile and stagnant phases of a soil, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 37.
- Rajan. 1979. Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays. *Soil Sci. Amer. J.* 43: 65 – 69.
- Reuss & Johnson. 1985. Effect of Soil Processes on the Acidification of Water by Acid Deposition, *J. Environ. Qual.* 14: 26 – 31.
- Reuss & Johnson. 1986. *Acid deposition and the Acidification of Soils and Waters*, Springer–Verlag.
- Reuss & Johnson. 1986. *Acid deposition and the acidification of soils and waters*. *Ecological Studies* 59. Springer Verlag.
- Scheffer & Schachtschabel. 1976. *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

- Scheffer & Schachtschabel. 1976. Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke verlag, Stuttgart.
- Scheffer & Schachtschabel. 1976. Lehrbuch der Bodenkude, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Simpson. 1960. The mechanism of surface nitrate accumulation on a bare fallow soil in Uganda. *J. Soil Sci.* 11.
- Smith & Hem. 1972. Effects of aging on aluminium hydroxide complexes in dilute aqueous solutions. *Geol. Survey Water-Supply Paper 1827-D*. United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- Smittenberg, Harmsen, Quispel & Otzen. 1951. Rapid methods for determining different types of sulphur compounds in soil. *Plant Soil* 3.
- Stephens. 1962. Upward movement of nitrate in a bare soil in Uganda. *J. Soil Sci.* 13.
- Temple & Delchanps. 1953. Autotrophic bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines *Appl. Microbiol.*, 1, 255 – 258.
- Ulrich & Khanna. 1972. Desorption and dissolution of salts from soils as a function of soil: water ratio, *Soil Sci* 114.
- Wedepohl. 1978. *Handbook of Geochemistry*, Vol. 2, Parts 1 – 5. Springer-Verlag.
- Verstraete. 1986. Nitrification in Terrestrial Nitrogen Cycles, *Ecol. Bull. (Stockholm)* 33, 1981. Springer Verlag.
- Wetselaar. 1962. Nitrate distribution in tropical soils. III. Downward movement and accumulation of nitrate in the subsoil, *Pl Soil* 16.
- Wiklander & Andersson. 1974. The Composition of the Soil Solution an Influenced by Fertilization ond Nutrient Uptake, *Geoderma*, Vol 11, 157 – 166.
- Williams & Steinbergs. 1964. The evaluation of plant-available sulfur in soils I, II *Plant soil* 17, 1962. *Plant Soil* 21.
- Wiliams. 1974. The chemical nature of sulphur in some New South Wales soils in Mc Lachlan (ed): *Handbook on Sulphur in Australian Agriculture*. CSIRO. Melbourne.
- Wright. 1983. Predicting Acidification of North American Lakes, *Repost 4/1983*, Norwegian Institute for Water Research, Oslo, Norway.
- Yariv & Cross. 1979. *Geochemistry of Colloid Systems*. Springer-Verlag Heidelberg.





