

Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille

Tunnistus-hankkeen loppuraportti

Mirkka Visuri, Miriam Nystrand, Jaakko Auri, Peter Österholm,
Ritva Nilivaara, Anton Boman, Jukka Räisänen, Stefan Mattbäck,
Anne Korhonen, Raimo Ihme



Suomen ympäristökeskuksen raportteja 43 /2021

Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille

Tunnistus-hankkeen loppuraportti

**Mirkka Visuri, Miriam Nystrand, Jaakko Auri, Peter Österholm,
Ritva Nilivaara, Anton Boman, Jukka Räisänen, Stefan Mattbäck,
Anne Korhonen, Raimo Ihme**



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020

Kirjoittajat: Mirkka Visuri¹⁾, Miriam Nystrand²⁾, Jaakko Auri³⁾, Peter Österholm²⁾, Anton Boman³⁾, Ritva Nilivaara¹⁾, Jukka Räisänen³⁾, Stefan Mattbäck³⁾, Anne Korhonen¹⁾ ja Raimo Ihme¹⁾

¹⁾ Suomen ympäristökeskus

²⁾ Åbo Akademi

³⁾ Geologian tutkimuskeskus

Vastaava erikoistoimittaja: Juha Peltomaa

Rahoittaja/toimeksiantaja: Euroopan aluekehitysrahasto

Julkaisija ja kustantaja: Suomen ympäristökeskus (SYKE)

Latokartanonkaari 11, 00790 Helsinki, puh. 0295 251 000, syke.fi

Taitto: Mirkka Visuri

Kannen kuva: Peter Österholm

Julkaisu on saatavana veloitusetta internetistä: www.syke.fi/julkaisut | helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-5435-5 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

Julkaisu vuosi: 2021

Tiivistelmä

Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille Tunnistus-hankkeen loppuraportti

Tunnistus-hankeessa kehitettiin aiempaa nopeampia menetelmiä happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen ja happamista sulfaattimaista aiheutuvien riskien arviointiin. Hankkeen tavoitteena oli: 1) kehittää maasto- ja laboratorio-olosuhteissa luotettavasti toimivia happamien sulfaattimaiden tunnistusmenetelmiä 2) kehittää menetelmä maaperän hapontuottopotentiaalin arvioimiseen ja 3) viedä happamiin sulfaattimaihien liittyvää tutkimustietoa käytännön toimijoille.

Voimakkaalla ja nopealla vetyperoksidihapetuksella pystyttiin tunnistamaan happamat sulfaattimaat sekä arvioimaan niiden hapontuottopotentiaalia maasto- ja kenttälaboratorio-olosuhteissa noin kahden tunnin kuluessa. Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH ja sulfaattipitoisuus (pH_{FOX} ja S_{FOX}) yhdessä ovat riittävän luotettavia happaman sulfaattimaan tunnistamiseen. pH_{FOX} ei sovellu näytteille, joissa on korkea orgaanisen aineksen pitoisuus ($LOI > 20\%$). Nopeat menetelmät vaativat jonkin verran investointeja laitteistoihin mutta ovat laajasti käyttökelpoisia eri toimijoille.

Perinteiseen inkubaatioon kuluu aikaa 9–19 viikkoa, mutta inkubaatiota pystyttiin tehostamaan laboratoriossa ilman kemikaaleja jopa vain 2–3 viikon mittaiseksi. Inkubaatio ja tehostettu inkubaatio ovat tunnistamismenetelmistä luotettavimmat, mutta tulosten saaminen kestää useita viikkoja.

Hapontuottopotentiaalin määrittämiseen eli riskinarviointiin voidaan siirtyä, kun maamateriaali on ensin tunnistettu happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi. Hapontuottopotentiaalia voidaan arvioida vetyperoksidihapetukseen perustuvan rikkipitoisuuden (S_{FOX}) määrittämisellä, ja riskinarvio on mahdollista tehdä maastossa parin tunnin kuluessa. Hapontuottopotentiaalia ja siihen liittyvää happamuusriskin arviointia varten hankkeessa tutkittiin useita muita hapontuottoa arvioivia menetelmiä, jotka perustuvat rikkipitoisuuteen, rikkispesiaatioon, 19 viikon inkubaatioasiditeettiin (TIA) sekä vetyperoksidihapetetun näytteen asiditeettiin (TPA). Näiden menetelmien soveltaminen vaatii jonkin verran enemmän aikaa sekä erikoisosaamista.

Hankkeessa tuotettiin happamien sulfaattimaiden tunnistamiselle ja riskinarvioinnille uusia kriteerejä. Kehitetyille nopeille kenttämenetelmille annettiin uusia raja-arvoja happaman sulfaattimaamateriaalin tunnistamiselle. Termi pseudo hapan sulfaattimaamateriaali otettiin uudelleen käyttöön. Maalajin merkittävä vaikutus tunnistamiseen ja riskinarviointiin huomioitiin antamalla omat kriteerit mineraalimaille, liejulle ja turpeelle. Riskinarvioinnin pohjaksi annettiin maalajikohtaiset suositukset toimenpiderajoista.

Asiasanat: happamat sulfaattimaat, tunnistaminen, hapontuottopotentiaali, asiditeetti, menetelmäkehitys

Sammandrag

Utveckling av fältmetoder för identifiering av sura sulfatjordar Tunnistus-projektets slutrapport

Under Tunnistus - projektet utvecklades metoder för att snabbare än tidigare kunna identifiera och riskbedöma sura sulfatjordar. Målsättningarna med projektet var att: 1) utveckla pålitliga och fungerande metoder för att identifiera sura sulfatjordar för fält- och laboratorieförhållanden, 2) utveckla metoder för att bedöma jordens försurningspotential, och 3) att sprida information om sura sulfatjordar och de nyutvecklade metoderna till speciellt de som arbetar inom miljösektorn.

Efter en kraftig och snabb väteperoxidoxidation var det i fält- och laboratorieförhållanden möjligt att på ca 2 h identifiera och bedöma försurningspotentialen av sura sulfatjordar. Efter väteperoxidoxidationen är en kombination av uppmätta pH- och sulfatvärden (pH_{FOX} ja S_{FOX}) tillräckligt pålitlig för att identifiera en sur sulfatjord. En nackdel är emellertid att pH_{FOX} inte är lämplig för jordprov som har över 20 % LOI. De försnabbande metoderna kräver en del apparatinvesteringar men dessa är mycket användbara för flertal operatörer.

Den traditionella inkubationsmetoden är den mest pålitliga identifieringsmetoden men identifieringen är tidskrävande (9–19 veckor). Inkubationstiden försnabbades emellertid på ett pålitligt sätt och identifieringen skedde som snabbast på 2–3 veckor, och utan användning av kemikalier.

Efter att en sur sulfatjord har identifierats kan man ta följande steg och bedöma försurningspotentialen. Då övergår man till riskbedömningen av en sur sulfatjord. Försurningspotentialen kan bedömas genom att mäta svavelhalten efter en väteperoxidoxidation (S_{FOX}), vilket kan utföras i fält på 2 h. Dessutom undersöktes och vidareutvecklades ett flertal andra riskbedömningsmetoder som alla baserar sig på försurningspotentialen. Till exempel den potentiella utbytbara aciditeten efter en 19 veckors inkubation (TIA) eller väteperoxidoxidation (TPA), samt metoder baserade på mängden svavel eller sulfider i proven. Utförandet av dessa metoder kräver lite mera tid och laboratiefärdigheter.

I projektet skapades nya kriterier för identifieringen och riskbedömningen av sura sulfatjordar. Termen pseudo sur sulfatjordsmaterial togs på nytt i bruk. För de utvecklade försnabbade fältmetoderna gavs nya gränsvärden för en identifiering av sura sulfatjordar. Jordartens betydelse för en identifiering och riskbedömning togs i beaktandet genom att ge enskilda kriterier för mineraljorden, gyttjan och torven. För riskbedömningen var det möjligt att ge jordartsspecifika rekommendationer för en åtgärdsgräns.

Nyckelord: sura sulfatjordar, identifiering, försurningspotential, aciditet, metodutveckling

Abstract

Development of field methods for identification of acid sulfate soils Final report of the Tunnistus-project

During the Tunnistus – project methods were developed to quicker identify, and risk evaluate acid sulfate soils. The goals of the project were to: 1) develop reliable and well-functioning field and laboratory methods to identify acid sulfate soils, 2) develop methods to assess the potential acidity (i.e., risk assessment) of soils, and 3) spread acid sulfate soil related research information to the stakeholders in the field.

After a fast and strong hydrogen peroxide oxidation we managed in field - and laboratory conditions to identify and assess the potential acidity of acid sulfate soils in c. 2 h. After the hydrogen peroxide oxidation, a combination of measured pH and sulfur values (pH_{FOX} ja S_{FOX}) is enough to identify an acid sulfate soil. For soil samples with over 20 % LOI pH_{FOX} is, however, not suitable. These methods need some devise investments, but the devices will most likely be useful for operators working in the environmental sector.

The traditional incubation method is the most reliable identification method, but the identification takes 9-19 weeks. An improved incubation laboratory method was, however, developed for a reliable identification of acid sulfate soils in a timely manner (i.e., in an average of 2–3 weeks) and without a use of chemicals.

After an identification of an acid sulfate soil, you can take the next step and assess the potential acidity of the soil, i.e., to risk evaluate the acid sulfate soil. The potential acidity can be evaluated by measuring the sulfur concentration after a hydrogen peroxide oxidation (S_{FOX}). This is possible to do in the field within 2 h. Moreover, several other methods for determining the potential acidity risk were investigated; for instance, the potential acidity after an incubation time of 19 weeks (TIA) and after an oxidation with hydrogen peroxide (TPA), and methods based on the amount of sulfur or sulfides. To conduct these laboratory methods, you need a bit more time and some laboratory work experience.

In the project new criterions were suggested for the identification and risk assessment of acid sulfate soils. The term pseudo acid sulfate soil material was reintroduced. For the developed field methods new threshold values were given for the identifying of acid sulfate soils. The importance of the soil type for identifying and risk assess acid sulfate soils was recognised and individual criterions were given for mineral soils, gytja and peat. Regarding the risk assessment, new soil type specific guidelines were given for action criteria.

Keywords: acid sulfate soils, identification, acidity potential, acidity, method development

Esipuhe

Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille -hankkeen (Tunnistus) tavoitteena oli kehittää maasto-/kenttälaboratio-olosuhteissa luotettavasti toimivat happamien sulfaattimaiden tunnistus- ja riskiarviointimenetelmät, joilla voitaisiin korvata tapauskohtaisesti perinteisesti käytössä oleva aikaa vievä inkubaatio-menetelmä, ja jotka olisivat riittävän luotettavia maankäytön riskien arvioimiseen. Tunnistus- ja riskinarviointimenetelmiä oli tarkoitus kehittää erityisesti suhteessa maaperän todelliseen hapontuottopotentiaaliin. Hankkeen tavoitteena oli lisäksi viedä happamiin sulfaattimaihin liittyvää tutkimustietoa käytännön toimijoille alueella. Hanke toteutettiin 1.8.2017–31.1.2021. Toteuttajatahoina olivat Suomen ympäristökeskus, Åbo Akademin Geologian ja mineralogian laitos sekä Geologian tutkimuskeskus.

Hankkeen vastuullisena johtajana toimi Raimo Ihme ja toteutuksesta vastasivat Suomen ympäristökeskuksessa Mirkka Visuri (ent. Hadzic), Ritva Nilivaara (ent. Nilivaara-Koskela), Anne Korhonen, Tiina Laamanen, Teemu Näykki, Mika Sarkkinen ja Mika Visuri. Åbo Akademiassa hankkeessa työskentelivät Peter Österholm, Miriam Nystrand, Krister Dalhem, Fanny Ahonen (ent. Bollström) ja Jussi Hyvönen sekä Geologian tutkimuskeskuksessa Jaakko Auri, Anton Boman, Jukka Räisänen, Stefan Mattbäck ja Petri Lippo.

Hankkeen ohjausryhmään kuuluivat Suomen ympäristökeskuksesta Raimo Ihme, Tero Väisänen ja Mirkka Hadzic (asiantuntijajäsen), Åbo Akademiasta Peter Österholm ja Miriam Nystrand, Geologian tutkimuskeskuksesta Jouni Pihlaja, Anton Boman ja Jaakko Auri (asiantuntijajäsen), Pohjois-Pohjanmaan ELY-keskuksesta Jermi Tertsunen, Jaana Rintala ja Anne-Maaria Kurvinen (asiantuntijajäsen), Väylävirastosta (aiemmin Liikennevirasto) Veli-Matti Uotinen, Vapo Oy:stä Juha Ovaskainen (ohjausryhmän puheenjohtaja) ja Päivi Peronius, Ramboll Finland Oy:stä Sari Suvanto ja Merja Autiola, WSP Finland Oy:stä Heidi Luusua (2019–2020), Taneli Kaarela (2017–2019), Christian Tallsten (2017–2019) ja Jari Heiskari (2020), Oulun Energia Oy:stä Tarja Väyrynen (ohjausryhmän varapuheenjohtaja) ja Minna Arola, Maveplan Oy:stä Paula Lempiäinen (2020), Olli Utriainen (2018–2020), Mika Mikkola (2017–2018) ja Ari Haataja.

Hankkeen päärahoittaja oli Euroopan Aluekehitysrahasto Pohjois-Pohjanmaan Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen kautta. Muita rahoittajia olivat Väylävirasto (aiemmin Liikennevirasto), Vapo Oy, Ramboll Finland Oy, WSP Finland Oy, Oulun Energia Oy ja Maveplan Oy.

Kiitämme kaikkia projektin rahoittajia ja yhteistyökumppaneitamme, jotka mahdollistivat projektin toteuttamisen. Haluamme myös kiittää kaikkia hankkeen työpajoihin ja muihin tilaisuuksiin osallistuneita. Erityiskiitokset haluamme antaa hankkeen aktiiviselle ohjausryhmälle, joka on tarjonnut asiantuntemuksensa käyttöömme.

Tunnistus-hankeryhmä, Oulussa 15.7.2021

Sisällys

Tiivistelmä.....	3
Sammandrag	4
Abstract.....	5
Esipuhe	7
Sisällys.....	8
Sanasto ja lyhenteet	10
1 Johdanto	13
2 Happamien sulfaattimaamateriaalien luokittelu ja toimenpidekriteerit	17
2.1 Happamien sulfaattimaamateriaalien luokittelu.....	17
2.2 Happamien sulfaattimaiden toimenpiderajat	18
3 Näytteenotto ja tutkimusaineisto.....	20
3.1 Pikakoenäytteet	20
3.2 Näytepankki ja näytteiden esivalmistelut	21
4 Tunnistaminen	26
4.1 Tunnistaminen maastossa	26
4.1.1 Happamien sulfaattimaiden ympäristöolosuhteet ja GTK:n karttapalvelu	26
4.1.2 Aistinvaraiset määritykset ja tunnistaminen	30
4.1.3 Maasto-pH.....	32
4.1.4 Tunnistaminen vesinäytteistä	33
4.2 Tunnistaminen laboratoriossa	34
4.2.1 Yleiset muuttujat	34
4.2.2 Perinteinen pH inkubaatio.....	35
4.2.3 Tehostettu pH inkubaatio	36
4.2.4 pH-arvon mittaaminen indikaattoripaperilla	37
4.2.5 Rikkianalyysi.....	38
4.2.6 Vetyperoksidihapetus ja työturvallisuus	39
4.2.7 Sulfaatti- ja kloridipitoisuus sekä johtoluku maanäytteessä	40
5 Riskinarviointi.....	44
5.1 Yleistä	44
5.2 Riskinarviointi kokonaisrikin pitoisuuden ja asiditeettimäärityksen perusteella.....	45
5.3 Irtotiheys riskinarvioinnissa.....	47
5.4 Sulfaatti, kloridi ja johtoluku maanäytteestä ja vetyperoksidihapetuksen jälkeen	48
5.5 Kuvaus kenttämenetelmän kehitysoista ja käytännön kokemuksia maastossa.....	48
6 Hankkeen menetelmien testitulokset	53
6.1 Tilavuusmitta ja irtotiheys näytepankin näytteissä.....	53
6.2 Tunnistaminen.....	54
6.2.1 Inkubaatio-pH (pH _{INC}) ja pH:n muutos (Δ pH)	54
6.2.2 Rikkipitoisuus tunnistamisessa	57
6.2.3 Tehostettu pH-inkubaatio	59
6.2.4 pH:n mittaaminen indikaattoripaperilla	64
6.2.5 pH vetyperoksidihapetuksen jälkeen (pH _{FOX})	64

6.2.6	Johtoluku	66
6.2.7	Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen johtoluku (Johtoluku _{FOX})	69
6.3	Riskinarviointi.....	71
6.3.1	Inkubaatioasiditeetti (TIA).....	71
6.3.2	Riskinarviointi rikkipitoisuuden perusteella	73
6.3.3	Vetyperoksidihapetuksessa vapautuva rikki (S _{FOX}).....	75
6.3.4	Kokonaisasiditeetti vetyperoksidihapetuksella TPA.....	76
6.3.5	Hapontuottopotentiaalin määrittäminen	78
7	Suositukset ja yhteenveto	81
7.1.	Happamien sulfaattimaiden tunnistaminen.....	83
7.1.1	Mineraalimaat	84
7.1.2	Turvemaat	84
7.1.3	Raja-arvoja happaman sulfaattimaamateriaalin tunnistamiseen	86
7.2	Hapontuottokyvyn määrittäminen eli riskinarviointi.....	87
7.3	Suositukset toimenpiderajoiksi	89
8	Liitteet.....	90
Liite 1a.	Happamien sulfaattimaiden tunnistaminen ja riskinarviointi pikakokein - menetelmäohje.....	90
Liite 1b.	Taulukko ja laskuohjeet pikakokeille	93
Liite 2.	Happaman sulfaattimaan tunnistaminen perinteisellä inkubaatiolla - menetelmäohje.....	96
Liite 3.	Happaman sulfaattimaan tunnistaminen tehostetulla inkubaatiolla: lämpökäsittely (30–40 °C) ja näytteen sekoittaminen - menetelmäohje	97
Liite 4.	Kuiva-ainepitoisuus - menetelmäohje	98
Liite 5.	Hehkutushäviö (LOI) - menetelmäohje (SFS 3008).....	99
Liite 6.	Johtoluku - menetelmäohje.....	100
Liite 7.	Toteutunut asiditeetti (TAA) - menetelmäohje	101
Liite 8.	Potentiaalinen asiditeetti, hapetus inkubaatiolla (TIA) - menetelmäohje.....	105
Liite 9.	Potentiaalinen asiditeetti, hapetus vetyperoksidilla (TPA) - menetelmäohje.....	106
Liite 10.	Pikakokeiden tulokset.....	108

Sanasto ja lyhenteet

Aktiivinen hapan sulfaattimaa	Maaperä, jossa maasto-pH on alle 4 hypersulfidimateriaalin hapettumisen seurauksena, ja josta happamuus ja metallit mobilisoituvat maaperään ja vesistöihin. Synonyymi todellinen hapan sulfaattimaa. Englanniksi Actual Acid Sulfate Soil (AASS).
APs-HaSu Aktiivinen pseudo hapan sulfaattimaa	Maaperä, jossa maasto-pH on sulfidimateriaalin hapettumisen seurauksena välillä 4,0–4,5 (mineraalimaa) tai 3,0–3,5 (orgaaninen materiaali). Englanniksi Actual Pseudo Acid Sulfate Soil.
AVS (Acid Volatile Sulfide)	Rautamonosulfidien yhdistelmä; mackinaviitti (FeS) ja greigiitti (Fe ₃ S ₄), joka on osakomponentti kokonaissulfidin (TRS) laskennassa.
CRS (Chromium Reducible Sulfur)	Pyriitin ja alkuainerikin yhdistelmä, joka on osakomponentti kokonaissulfidin (TRS) laskennassa. Sisältää myös rautamonosulfideja, jos niitä ei ole poistettu aiemmin.
Hapontuottopotentiaali	Synonyymi hapontuottokyky. Maanäytteessä oleva, tai siinä hapetuksen seurauksena muodostuva happomäärä mitattuna vetyioni-pitoisuutena (esim. mmol H ⁺ /kg).
Hapan sulfaattimaamateriaali	Happaman sulfaattimaan materiaali, joka voi olla hapettunut ja hapanta maa-ainesta (sulfaattimateriaali) tai hapettumatonta sulfidirikkipitoista maa-ainesta (hypersulfidimateriaali), josta tulee hapettumisen myötä sulfaattimateriaalia
HaSu – Hapan sulfaattimaa	Maaperä, jossa on hapettunut hapan maakerros (sulfaattimateriaali) ja/tai hapettumaton sulfidirikkipitoinen kerros (hypersulfidimateriaali).
Hehkutushäviö (LOI)	Kuvaa orgaanisen aineksen määrää maanäytteessä. Määrittäminen tehdään polttamalla näytteen orgaaninen aine ja määrittämällä hehkutushäviö kuivatussa näytteessä. Englanniksi Loss On Ignition (LOI).
Hypersulfidimateriaali	Sulfidimateriaali, jonka pH laskee inkubaatioissa alle diagnostisten pH-rajojen (pH 4,0 mineraalimateriaalille ja 3,0 orgaaniselle materiaalille). Synonyymi potentiaalinen hapan sulfaattimaamateriaali.
Hyposulfidimateriaali	Sulfidimateriaali, jossa ei muodostu inkubaatioissa niin paljon happamuutta, että pH laskisi alle diagnostisten pH-rajojen (pH 4,0 mineraalimateriaalille ja 3,0 orgaaniselle materiaalille). Ei hapanta sulfaattimaamateriaalia.
Inkubaatio	Maanäytteen hapetusmenetelmä laboratoriossa. Menetelmässä on tavoitteena hapettaa näytteessä olevat rautasulfidit huoneilmassa ilman kemikaaleja ja tunnistaa hapan sulfaattimaa pH-laskun avulla.

Inkubaatio-pH (pH_{INC})	Maanäytteen pH 9–19 viikon kosteassa ja huoneenlämpötilassa suoritetun hapetuksen jälkeen.
Jarosiitti	Sulfaattimineraali ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), jota muodostuu sulfidien hapettumisen seurauksena. Mineraali indikoi voimakkaan hapanta muodostumisympäristöä ja on tunnistettavissa tunnusomaisesta keltaisesta väristä.
Johtoluku	Maanäytteen sähkönjohtavuusarvon perusteella laskettu luku, joka kuvaa maan vesiliukoisten suolojen pitoisuutta.
Kokonaisriikki	Orgaanisen ja epäorgaanisen rikin kokonaismäärä kuivatusnäytteessä.
Kuiva-ainepitoisuus	Maan kuiva-aineen massan osuus näytteen kokonaismassasta.
Maasto-pH	Maa- tai vesinäytteen in situ -pH-mittaus maastossa, tai maasto-olosuhteissa pidetyn näytteen pH-mittaus laboratoriossa 24 tunnin sisällä näytteenotosta.
Nettoasiditeetti	Maaperän happamuusmäärä, jossa huomioidaan maaperän potentiaalinen asiditeetti, olemassa oleva asiditeetti sekä neutralointikapasiteetti.
pH_{FOX}	Vetyperoksidilla (H_2O_2) hapetetun maanäytteen pH. Englanniksi field oxidised pH
P-HaSu - Potentiaalinen hapan sulfaattimaa	Maaperä, jossa pH voi laskea alle happamien sulfaattimaiden diagnostisten pH-rajojen, joka on alle 4 mineraalimateriaalille ja alle 3 orgaaniselle materiaalille. Englanniksi Potential Acid Sulfate Soil (PASS).
PPs-HaSu Potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa	Maaperä, jossa pH voi laskea sulfidimateriaalin hapettumisen (inkubaatio) seurauksena välille 4,0–4,5 (mineraalimaa) tai 3,0–3,5 (orgaaninen materiaali). Englanniksi Potential Pseudo Acid Sulfate Soil (PPASS)
Puskurointikyky (ANC_{BT})	Maa-aineksen kyky vastustaa happamuuden muutoksia.
Pseudohypersulfidimateriaali	Pelkistynyt maaperämateriaali, jonka inkubaatio-pH on 4,0–4,5 mineraalimaassa ja 3,0–3,5 orgaanisessa materiaalissa.
Pseudosulfaattimateriaali	Hapettunut maaperämateriaali, jonka maasto-pH on 4,0–4,5 mineraalimaassa ja 3,0–3,5 orgaanisessa materiaalissa.
Ps-HaSu Pseudo hapan sulfaattimaa	Maaperä, jossa pH ei ole laskenut sulfidimateriaalin hapettumisen seurauksena riittävän paljon, jotta happamien sulfaattimaiden diagnostiset pH-rajat alitetaan, pH 4,0–4,5 mineraalimateriaalille ja 3,0–3,5 orgaaniselle materiaalille.

Rautasakkoihin kertynyt asiditeetti (S_{NAS})

Kuvaa mineraaleihin, kuten jarosiittiin ja schwertmanniittiin, sitoutunutta hitaammin vapautuvaa asiditeettiä. Kyseistä asiditeettiä vapautuu olosuhteissa, jotka mahdollistavat mineraalien hydrolyysin.

Sulfaattimateriaali

Maaperämateriaali, jonka pH on alle 4,0 mineraalimateriaalissa ja alle 3,0 orgaanisessa materiaalissa, ja joka sisältää sulfaattimineraaleja, kuten jarosiittia ja schwertmanniittia. Synonyymi aktiivinen hapan sulfaattimateriaali

Sulfidimateriaali

Maaperämateriaali, jonka sulfidirikkipitoisuus on yli 0,01 %.

TIA tai TPA - Potentiaalinen sulfidinen asiditeetti

Hapetetusta näytteestä titraamalla määritetty arvio happaman sulfaattimateriaalin potentiaalisesta happomäärästä. TIA määritetään inkubaation jälkeen ja TPA vetyperoksidihapetuksen jälkeen.

Toteutunut asiditeetti (TAA)

Happamasta sulfattimateriaalista titraamalla määritetty arvio happaman sulfaattimaan nykyisestä (olemassa olevasta) happomäärästä.

TRS (Total Reducible Sulfur)

Kokonaissulfidipitoisuus, joka käsittää rautamonosulfidit (AVS), pyriitin (CRS) ja alkuainerikin (S^0).

TRS-asiditeetti

Kokonaisulfidin täydellisessä hapettumisessa muodostuva teoreettinen asiditeetti.

1 Johdanto

Pohjanlahden ja Suomalahden rannikoilla sijaitsee niin kutsuttu Litorina-alue, joka on Itämeren muinaisen vaiheen entistä merenpohjaa. Muinaisen Litorina-meren pohjalle kerrostui pieneliöstön toiminnan tuloksena runsaasti sedimenttejä, jotka sisältävät rautaa ja sulfidimuotoista rikkiä. Sulfidipitoiset sedimentit muodostuivat meren pohjan hapettomissa olosuhteissa, missä bakteerit hajottavat orgaanista ainesta pelkistäen sulfaatin sulfidiksi, joka saostuu edelleen raudan kanssa rautasulfideiksi (esim. Dent & Pons 1995, Boman ym. 2008). Maankohoamisen seurauksena tätä muinaista merenpohjaa on nyt rannikkovyöhykkeellä ylimmillään noin 20–100 metriä nykyisen merenpinnan yläpuolella. Maankohoamisen jatkuessa edelleen, rikkipitoisia kerrostumia paljastuu rannikkoalueilla jatkuvasti lisää. Muinaisen merenpohjan lisäksi sulfidipitoisia sedimenttejä on kerrostunut järviin rannikkoseudulla ja sisämaassa (Palko ym. 1985; Pihlaja, 2001). Kuivatuksen seurauksena myös näistä on muodostunut happamia sulfaattimaita. Lisäksi Suomen kallioperässä esiintyy paikoin mustaliuskejaksuja, joihin liittyen voidaan tavata maa- ja kallioperässä kohonneita sulfidipitoisuuksia. Mustaliuskeet ovat hiiltä ja rikkiä sisältäviä kiviä, jotka ovat alun perin syntyneet noin kaksi miljardia vuotta sitten merenpohjaan kerrostuneista liejuista (Räisänen & Nikkarinen 2000). Yhteistä maaperän ja kallioperän sulfidipitoisille sedimenteille on niiden kyky tuottaa happamuutta ja mahdollisia ympäristöhaittoja hapettuessaan ja siksi näitä maita kutsutaankin happamiksi sulfaattimaitaiksi. Suomen happamien sulfaattimaiden esiintymien arvioidaan olevan Euroopan laajimmat (GTK:n happamien sulfaattimaiden yleiskartta 1:250 000, Palko 1994, Yli-Halla ym. 1999).

Happamien sulfaattimaiden esiintymisalueilla kaikenlainen maaperän kuivatus- ja kaivuutoiminta voi aiheuttaa maaperässä olevan sulfidimuotoisen rikin hapettumista (Österholm & Åström 2004). Hapettumisen ja sateiden seurauksena maaperään muodostuu rikkihappoa, joka lisää voimakkaasti valumavesien happamuutta, ja liuottaa maaperästä veteen myös vesiliöille myrkyllisiä metalleja (esim. Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn ja U). Valumaveden happamuus ja suuret metallipitoisuudet voivat yhdessä aiheuttaa vakavaa haittaa kuivatusalueen alapuolisen vesistön eliöstölle kuten kaloille (Åström & Björklund, 1995; Dent & Pons, 1995; Palko, 1994). Herkimmät kalat kuolevat, kun veden pH laskee alle 5,5, mutta monien kalalajien lisääntyminen häiriintyy jo pH:ssa 5,75 (Sutela ym. 2012). Happamissa olosuhteissa metallit ovat eliöstölle kaikkein myrkyllisimmässä, liukoisessa muodossaan (Nystrand & Österholm 2013). Alumiinin ja alhaisen pH:n haitallinen yhteisvaikutus on sitä suurempi mitä happamampaa vesi on (Nystrand & Österholm 2013). Ilmastonmuutoksen myötä happamista sulfaattimaita aiheutuvien happamuushaittojen ennakoitaan lisääntyvän, kun kuivien jaksojen jälkeiset rankkasateet ja kuivia kesiä seuraavat sateiset syksyt lisääntyvät.

Ympäristöongelmien lisäksi happamat sulfaattimaat aiheuttavat rakennusteknisiä ongelmia, joiden takia on tärkeää tiedostaa happamilla sulfaattimailla toimiminen. Happamat olosuhteet ja sulfaatinpelkistäjäbakteerit (Sulfate Reducing Bacteria; SRB mikrobit) aiheuttavat betoni- ja teräsrakenteille syöpymistä ja korroosiota (Liikennevirasto 2017), jonka takia happamilla sulfaattimailla rakentaminen voi vaatia suurten maamassojen neutralointia, vaihtamista tai happoa kestävien kalliimpien rakennusmateriaalien käyttämistä. Rakenteiden kestävyys täytyykin huomioida kaikessa rakentamisessa happamilla sulfaattimailla. Sulfidisavilla on myös huonot geotekniset ominaisuudet, joka aiheuttaa lujuus- ja kantavuusongelmia rakenteille ja vaatii mm. stabilointia tai massanvaihtoja. Massanvaihdossa taas täytyy huomioida happamien sulfaattimaiden aiheuttamat vaatimukset läjityspaikan ja massojen käsittelyn suhteen.

Happamat sulfaattimateriaalit ovat tyypillisesti liejuista hiesua tai savea ja esiintyvät rannikkoseudun alavilla mailla. Ne ovat usein väriltään mustia tai tumman harmaita, mihin vaikuttaa sulfidin esiintyminen joko rautamonosulfideina (esim. FeS) tai pyriittinä (FeS₂) (Boman ym. 2008). Myös karkeammat maalajit kuten hiekka ja hieta voivat kuitenkin sisältää korkeita määriä rikkiä. Näillä maalajeilla on tyypillisesti heikko puskurikyky happamoitumista vastaan, jolloin toisaalta jo pienikin määrä hapettavaa sulfidia (< 0,2 %, jopa 0,01 %) voi alentaa maaperän pH:ta voimakkaasti. Maanäytteen sulfidipitoisuudesta saadaan usein viitteitä myös hajun perusteella; ne haisevat usein selvästi rikiltä. Rikkivetykaasu (H₂S),

jota muodostuu bakteerien hajottaessa orgaanista ainesta hapettomissa olosuhteissa, voi aiheuttaa voimakkaan ”mädäntyneen kananmunan” hajun, joka on helposti tunnistettavissa. Kaikki happamat sulfaattimaamateriaalit eivät kuitenkaan haise voimakkaasti.

Maa-aines määritellään nykyisin happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi, jos mineraalimaanäytteen pH on alle 4,0 sulfidien hapettumisen seurauksena ja/tai näytteen pH on inkubaation jälkeen alle 4,0 ja pudotusta on tapahtunut vähintään 0,5 yksikköä maastossa mitattuun pH-arvoon verrattaessa. Turvemaa luokitellaan happamaksi sulfaattimaaksi, jos maanäytteen pH on alle 3,0 sulfidien hapettumisen seurauksena ja/tai näytteen pH on inkubaation jälkeen alle 3,0 (Hadzic ym. 2014). Inkubaatioissa maanäytettä hapetetaan kosteana huoneenlämpötilassa 9–19 viikkoa (Creepers 2012). Happamat sulfaattimaamateriaalit voidaan edelleen luokitella todellisiin happamiin sulfaattimaamateriaaleihin ja potentiaalisiin happamiin sulfaattimaamateriaaleihin riippuen maa-aineksen hapettuneisuudesta.

Kaikki maankäyttö happamilla sulfaattimailla lisää happamuusriskiä. Maa- ja metsätalousministeriön ja ympäristöministeriön strategian tavoitteena happamien sulfaattimaiden aiheuttamien haittojen vähentämiseksi vuoteen 2020 mennessä on, että happamat sulfaattimaat otetaan huomioon kaikessa maankäytössä, ja että maankäytön suunnittelu perustuu riittävään tietoon happamien sulfaattimaiden sijainnista ja laadusta sekä niiden aiheuttamasta riskistä (Maa- ja metsätalousministeriö, Ympäristöministeriö 2011). Vesilaki edellyttää happamien sulfaattimaiden huomioimista kaikessa ojituksessa. Ympäristöluvuissa huomioidaan nykyään happamien sulfaattimaiden esiintyminen ja niiden aiheuttamat toimenpiteet. Infrahankkeista esim. VT8 Sepänkylän ohikulku, E18 Hamina-Vaalimaa moottoritie sekä Kokkola–Ylivieska kaksisraide ja radan oikaisu -hankkeiden ympäristöluvuissa oli happamiin sulfaattimaihinkin liittyviä vaatimuksia. VT8 Sepänkylän ohikulku -hankkeessa viranomaiset vaativat ensimmäisen kerran kaikkien liikuteltavien sulfidimassojen käsittelyä. Myös esimerkiksi turvetuotannon ja tuulivoimaloiden ympäristöluvuissa on nykyään vaatimuksia happamiin sulfaattimaihinkin liittyen.

Happamien sulfaattimaiden aiheuttamien haittojen ennalta ehkäisemiseksi sekä kustannusten ja aikataulujen hallitsemiseksi, maankäytön hankkeissa on tärkeää tiedostaa ja tunnistaa happamien sulfaattimaiden mahdollinen olemassaolo jo maankäytön suunnitteluvaiheessa ja viimeistään niiden esiintyminen tullessa hankeaikana. Asiaan perehtynyt asiantuntija pystyy usein tunnistamaan selkeän sulfidipitoisen maa-aineksen aistinvaraisesti kentällä esimerkiksi värin ja hajun perusteella. Myös pH-mittari on hyvä apu tunnistamisessa - tumman hapettumattoman monosulfidin välittömästä läheisyydestä löytyy usein jo hapettunutta maa-ainesta, jossa pH on jo laskenut happamalle tasolle. Läheskään aina happamat sulfaattimaat eivät kuitenkaan ole tunnistettavissa maastossa aistinvaraisesti. Esimerkiksi, jos rikki on maanäytteessä pyriittimuodossa, ei siinä ole havaittavissa selviä väri- ja hajutuntomerkkejä. Tällöin maaperän varmistaminen happamaksi sulfaattimaaksi tai ei-happamaksi sulfaattimaaksi vaatii jatkotutkimuksia.

Happamien sulfaattimaiden tunnistaminen perustuu nykyisin maanäytteiden maasto- ja inkubaatio-pH:n mittaamiseen. Inkubaatio vastaa kutakuinkin maaperässä luonnollisesti hapettumisen aikana tapahtuvaa pH-muutosta ottaen huomioon maaperän luontaisen puskurikyvyn. Inkubaation perusteella ei kuitenkaan voida arvioida suoraan maaperässä muodostuvaa happamuuskuormituksen määrää. Inkubaatio on kestopa takia hidas menetelmä ja tulosten odottaminen saattaa hidastaa monien rakennus- ja infrahankkeiden etenemistä ja aiheuttaa sitä kautta toimijoille taloudellisia riskejä. Menetelmän hitaus on heittänyt sekä toimijoiden että viranomaisten keskuudessa toiveen ja tarpeen nopeamman tunnistusmenetelmän kehittämiseksi happamille sulfaattimaille.

Erityisesti maankäyttökohteilla, joilla hapan sulfaattimaa on aikataulullisesti tarve tunnistaa nopeasti, tai joilla happamien sulfaattimaiden esiintyminen vaihtelee niin suuresti ettei niiden esiintymistä ole voitu ennakoita rajat riittävän tarkasti, olisi happamat sulfaattimaat hyödyllistä tunnistaa jo maastossa. Tällöin kohdekohtaiset riskihallintatoimenpiteet voitaisiin määrittellä muokkaus- ja kaivutöiden edetessä. Nopealla tunnistamisella maastossa voitaisiin myös välttää massojen mahdollinen tarpeeton neutralointi ja läjittäminen jätemateriaalina.

Happamien sulfaattimaiden tunnistamisen lisäksi tarvetta on myös nopealle ja selkeälle happamien sulfaattimaiden hapontuottopotentiaalin arviointimenetelmälle. Maaperän hapontuottopotentiaali on merkittävä tekijä arvioitaessa kohdekohtaista happamuusriskiä. Nykyään käytössä olevassa inkubaatiomenetelmässä heikon puskurikyvyn maaperässä (esim. karkeat maalajit) jo hyvinkin pieni sulfidipitoisuus voi aiheuttaa happamoitumisen, vaikka kokonaishapontuotanto voi olla vähäistä. Happamien sulfaattimaiden riskinarvion pitäisikin aina perustua nimenomaan maaperän hapontuottopotentiaaliin eli sulfidipitoisen maaperän kykyyn tuottaa happoa sen päästessä hapettumaan. Hapontuottopotentiaalin arvioiminen mahdollistaa eriasteisten käsittelytoimenpiteiden suunnittelun, sillä kaikki happamat sulfaattimaat eivät välttämättä vaadi yhtä voimakasta käsittelyä tai yhtä suuria toimenpiteitä. Tähän mennessä käytössä ei ole ollut luotettavia happamien sulfaattimaiden hapontuottopotentiaalia mittaavia menetelmiä.

Tämän ”Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille – Tunnistus” -hankkeen tavoitteena oli kehittää maasto-/kenttälaboratorio-olosuhteissa käyttökelpoisia ja aiempaa nopeammin tuloksia antavia happaman sulfaattimaan tunnistusmenetelmiä. Lisäksi tavoitteena oli kehittää menetelmiä maaperän hapontuottopotentiaalin arviointiin riskinarvion kehittämisen tueksi. Yhtenä tavoitteena oli myös happamien sulfaattimaiden aihepiiriin liittyvän tutkitun tiedon välittäminen mahdollisimman monille tähän liittyvän tiedon tarvitsijoille.

Lähteet

- Boman, A., Åström, M. & Fröjdö, S., 2008. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide - The role of artificial drainage. *Chemical Geology*, 255, s. 68-77.
- Creepier N., Fitzpatrick R. & Shand P. 2012. A simplified incubation method using chip-trays as incubation vessels to identify sulphidic materials in acid sulphate soils. *Soil use and management*. British Society of soil Science, 1–7. Dent, D. L. & Pons, L. J., 1995. A world perspective on acid sulphate soils. *Geoderma*, 67. s. 263-276.
- Edén, P. ym., 2012. Definition and classification of Finnish acid sulfate soils. *Vaasa, GTK*. s. 29-30.
- Liikennevirasto. 2017. Eurokoodin soveltamisohje - Geotekninen suunnittelu - NCCI 7 Siltojen ja pohjarakenteiden suunnitteluohjeet 21.4.2017. Liikenneviraston ohjeita 13/2017. Liite 5.
- Maa- ja metsätalousministeriö, Ympäristöministeriö 2011. Happamien sulfaattimaiden aiheuttamien haittojen vähentämisen suuntaviivat vuoteen 2020. Maa- ja metsätalousministeriö 2/2011. 26 s.
- Nieminen, T. M., Hölkkä, H., Ihalainen, A. & Finér, L., 2016. Metsänhoito happamilla sulfaattimailla, Helsinki: Luonnonvarakeskus.
- Nystrand, M., Österholm, P., 2013. Metal species in a Boreal river system affected by acid sulfate soils. *Applied Geochemistry* 31, 133-141.
- Palko, J., 1994. PhD dissertation: Acid sulphate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. Oulu: University of Oulu.
- Palko, J., Räsänen, M. & Alasaarela, E., 1985. Happamien sulfaattimaiden esiintyminen ja vaikutus veden laatuun Sirppujoen vesistöalueella. *Vesihallitus, tiedotus* 260.
- Pihlaja, J., 2001. Sedimenttien fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista 31 Suomen järvessä, s.l.: Geologian tutkimuskeskus, Maaperätutkimukset P34.4.034.
- Räsänen, M.-L. & Nikkarinen, M. 2000. Happamoitumisen seurausvaikutukset peltojen ravinnetilaan ja vesien laatuun musteliuskalliooperäalueilla. *Vesitalous* 6/2000. s. 9-15.
- Sutela, T., Vuori, K.-M., Louhi, P., Hovila, K., Jokela, S., Karjalainen, S.M., Keinänen, M., Rask, M., Teppo, A., Urho, L., Vehanen, T., Vuorinen, P.J. & Österholm, P. 2012. Happamien sulfaattimaiden aiheuttamat vesistövaikutukset ja kalakuolemat Suomessa. *Suomen ympäristö* 14/2012.
- Yli-Halla, M., Puustinen, M. & Koskiahho, J., 1999. Area of cultivated acid sulphate soils in Finland. *Soil use and management*, Osa/vuosikerta 15, p. 6265.
- Österholm, P. & Åström, M., 2004. Quantification of current and future leaching of sulfur and metals from Boreal acid sulfate soils, western Finland. *Australian Journal of Soil Research*, Osa/vuosikerta 42, pp. 547-551.

2 Happamien sulfaattimaamateriaalien luokittelu ja toimenpidekriteerit

Anton Boman & Jaakko Auri

2.1 Happamien sulfaattimaamateriaalien luokittelu

Happamaksi sulfaattimaaksi määritellään kansainvälisesti yleisesti sellainen maaperä, jossa maan pH on laskenut, tai voi laskea alle pH-arvon 4,0 sulfidien hapettumisen ja rikkihapon muodostamisen seurauksena (Pons, 1973). Happaman sulfaattimaan sulfidipitoista maa-ainesta (mineraalimaat ja orgaaniset maat), joka sisältää $\geq 0,01$ % sulfidirikkiä (IUSS Working Group WRB 2015), kutsutaan sulfidimateriaaliksi. Maaperän pH-arvoon vaikuttaa paitsi sulfidimateriaalin olemassaolo, myös monet muut tekijät, kuten orgaaninen aines, karbonaatit (epäorgaaninen ja orgaaninen), savimineraalit sekä alumiinin ja raudan oksidit, jotka voivat joko tuottaa tai neutraloida maaperän happamuutta (Thomas 2006). Orgaaniset hapot voivat alentaa maaperän, ja erityisesti turpeen, pH-arvoa alle arvoon 4,0 (esim. Shotyk 1988). Alle 3,0 pH-arvot orgaanisissa maalajeissa kuitenkin usein viittaavat rikkihapon muodostumiseen sulfidimateriaalin hapetuksen seurauksena (Thomas 2006). Suomen ja Ruotsin happamien sulfaattimaiden luokitukseen (Boman ym. 2018) on näistä syistä lisätty orgaanisille maalajeille (humuspitoisuus > 20 %) kuten turpeelle ja liejuille, alhaisempi luokitus- pH-arvo (pH $< 3,0$). Tämän perusteella voidaan paremmin arvioida, johtuuko alhainen pH orgaanisista hapoista vai sulfidimineraalien hapetuksesta. Tarkemmat kuvaukset happamista sulfaattimaamateriaaleista ja luokituksesta löytyvät julkaisusta Boman ym. (2018).

Maa-aines luokitellaan happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi alhaisen maasto- ja inkubaatio-pH:n perusteella, mikäli alhainen pH johtuu sulfidimateriaalin hapettumisesta. Jos maasto-pH on $< 4,0$ mineraalimaassa ja $< 3,0$ orgaanisessa materiaaleissa, materiaali luokitellaan happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi, ja tässä tapauksessa käytetty termi on **sulfaattimateriaali**. Tätä materiaalia voidaan myös kutsua aktiiviseksi (tai todelliseksi) happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi. Perinteisessä pH-inkubaatiossa (käytetään lähinnä pelkistyneisiin näytteisiin) maanäytteiden annetaan hapettua huoneilmassa 9–19 viikon ajan (Creeper ym. 2012) (Kappale 4.2.2; liite 2). Näytteen pH mitataan alkutilanteessa ja hapetusjakson jälkeen. Mineraalimaanäytteitä inkuboidaan 9–19 viikkoa, tai kunnes näytteen pH on alle 4,0 ja maastossa mitattuun pH-arvoon verrattuna pH:n muutos on ollut vähintään 0,5 yksikköä ja/tai pH-arvo on stabiloitunut (katso liite 2) (Boman ym. 2018). Jos inkubaatio-pH alittaa diagnostisen pH-ajan (pH $< 4,0$ mineraalimateriaaleille ja pH $< 3,0$ orgaaniselle materiaaleille) materiaalia kutsutaan **hypersulfidimateriaaliksi**. Tätä materiaalia voidaan myös kutsua potentiaaliseksi happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi (P-HaSu-materiaali). Mikäli näytteen pH on yhdeksän viikon inkubaation jälkeen yli 6,5, voidaan todeta, että näytteessä ei esiinny merkittävästi sulfideja ja inkubaatio voidaan lopettaa. Mikäli näytteen pH on 9 viikon inkubaation jälkeen yli diagnostisten pH-rajojen (4,0 tai 3,0) ja alle 6,5, jatketaan inkubaatiota vielä 10 viikkoa. Mikäli tämän jälkeen näytteen pH on alle diagnostisen pH-ajan (4,0 tai 3,0), voidaan näytteen todeta olevan hypersulfidimateriaalia ja maaperä luokitella happamaksi sulfaattimaaksi.

Lisäyksenä kansainvälisiin luokituksiin, Suomen ja Ruotsin luokituksessa käytetään termiä ”pseudo hapan sulfaattimaamateriaali” maa-ainekselle, jota ei määritellä happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi (pH ei alle 4,0 tai 3,0), mutta jossa hapontuottopotentiaali voi kuitenkin olla korkea sulfidien hapetuksen seurauksena. Pseudo hapan sulfaattimaa (Ps-HaSu) ei sisällä sulfaattimateriaalia eikä hypersulfidimateriaalia. Samoin kuin oikeat happamat sulfaattimaat, pseudo happamat sulfaattimaat voidaan jakaa aktiiviseksi (APs-HaSu) ja potentiaaliseksi (PPs-HaSu) maaperäksi tai materiaaliksi. Esitetty pseudo-termi ei ole uusi, vaan sitä on käytetty jo 1960–1970 luvuilla (esim. Pons 1965). Termi on kuitenkin tämän jälkeen jostain syystä pudonnut pois happamien sulfaattimaiden liittyvistä luokituksista. Uudet pseudo happamat sulfaattimaamateriaalit ovat:

pseudohypersulfidimateriaali	inkubaatio-pH 4,0–4,5 mineraalimaassa ja 3,0–3,5 orgaanisessa materiaalissa
pseudosulfaattimateriaali	maasto-pH 4,0–4,5 mineraalimaassa ja 3,0–3,5 orgaanisessa materiaalissa.

Pseudomateriaalit ovat erityisen tärkeitä riskiluokituksessa, koska on havaittu, että esim. hienorakeisen pseudo happaman sulfaattimaamateriaalin hapontuottopotentiaali voi olla paljon korkeampi kuin karkearakeisen happaman sulfaattimaamateriaalin. Jos mineraalimaissa käytetään vain pH-rajaa 4,0, vaarana on, että mineraalimaamateriaaleja, joissa inkubaatio-pH on esim. 4,1, ei otettaisi mukaan riskiluokitukseen, koska niitä ei luokiteltaisi kansainvälisten kriteerien mukaan happamaksi sulfaattimaaksi niiden sisältämästä suuresta hapontuottopotentiaalista huolimatta. Tästä syystä GTK:n ja SGU:n tutkijat ovat todenneet, että pseudo happamat sulfaattimaamateriaalit on hyvä ottaa huomioon Suomen ja Ruotsin happamien sulfaattimaiden luokituksessa.

Mikäli näytteen pH ei täytä hypersulfidi- tai pseudohypersulfidimateriaalien diagnostisia kriteerejä (inkubaatio-/maasto-pH < 4,0/3,0 tai 4,0–4,5/3,0–3,5), voidaan todeta, että näytteessä ei esiinny merkittävästi sulfideja ja tällöin käytetään termiä **hyposulfidimateriaali** tai ei-hapan sulfaattimaamateriaali. Termejä hypersulfidi ja hyposulfidi käytetään myös kansainvälisessä luokituksessa (IUSS Working Group 2015; Sullivan ym. 2010), mutta Suomessa orgaanisille materiaaleille käytetään niiden osalta hie-man muokattuja käsitteitä.

2.2 Happamien sulfaattimaiden toimenpiderajat

Happamien sulfaattimaiden toimenpiderajoilla tarkoitetaan kriteerejä, joiden ylittäminen edellyttää tiettyjen toimenpiteiden (esim. kalkitus) käyttöönottoa maankäytössä ja joilla ehkäistään tai hillitään ympäristöhaittojen muodostumista. Australiassa on jo usean vuoden ajan käytetty riskinarviossa eri toimenpideraja-arvoja eri maalajiluokille (esim. Simpson ym. 2018), mutta Suomessa vastaavia toimenpiderajoja ei ole vielä otettu käyttöön. Toimenpiderajojen laatimisessa on tärkeä ottaa huomioon maalajien erilaiset kemialliset (pH, rikkipitoisuus ja asiditeetti) ja fysikaaliset ominaisuudet (raekoko, irtotiheys, puskurointikyky). Erityisesti maalajien tekstuureilla (kuten raekoolla ja humuspitoisuudella) on merkittävä vaikutus happamien sulfaattimaamateriaalien aiheuttaman ympäristöriskin suuruuteen. Australiassa on käytössä toimenpiderajat neljälle maalajiryhmälle kokonaisrikin ja kokonaisrikistä lasketun teoreettisen asiditeetin perusteella:

- 1) hienorakeisille materiaaleille (> 40 % savipitoisuus) rajana 0,1 % S ja 62 mmol H⁺/kg (eli teoreettinen asiditeettimäärä, joka muodostuu 0,1 % rikistä)
- 2) keskirakeisille materiaaleille (5–40 % savipitoisuus) rajana 0,06 % S ja 36 mmol H⁺/kg
- 3) karkearakeisille materiaaleille (< 5 % savipitoisuus) rajana 0,03 % S ja 18 mmol H⁺/kg
- 4) hiekoille, joilla on huono puskurikyky (< 5 % savipitoisuus) rajana 0,01 % S ja 6 mmol H⁺/kg.

Vastaavasti voidaan Suomessa myös käyttää kokonaisriikkiä ja asiditeettiä toimenpiderajoina Australian esimerkin mukaisesti. Suomessa kuitenkin on parempi käyttää kokonaisrikin perusteella lasketun teoreettisen asiditeetin sijaan rajana esimerkiksi ei-happamien sulfaattimaiden inkubaatioasiditeettien (TIA) mediaaniarvoa ja laskea regressioanalyysien perusteella kuinka paljon rikkiä vaaditaan, jotta tämä arvo ylittyisi. Ei-happamien sulfaattimaamateriaalien inkubaatioasiditeettien mediaaniarvoja voidaan pitää rajana pienelle hapontuottopotentiaalille ja siten sopivana toimenpiderajana. On myös tärkeää, että toimenpiderajoja käytetään ainoastaan tunnistetulle happamalle sulfaattimaamateriaalille. Ensin luokitellaan materiaali happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi tai ei-happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi, ja vasta tämän jälkeen arvioidaan materiaalin hapontuottopotentiaali.

Lähteet

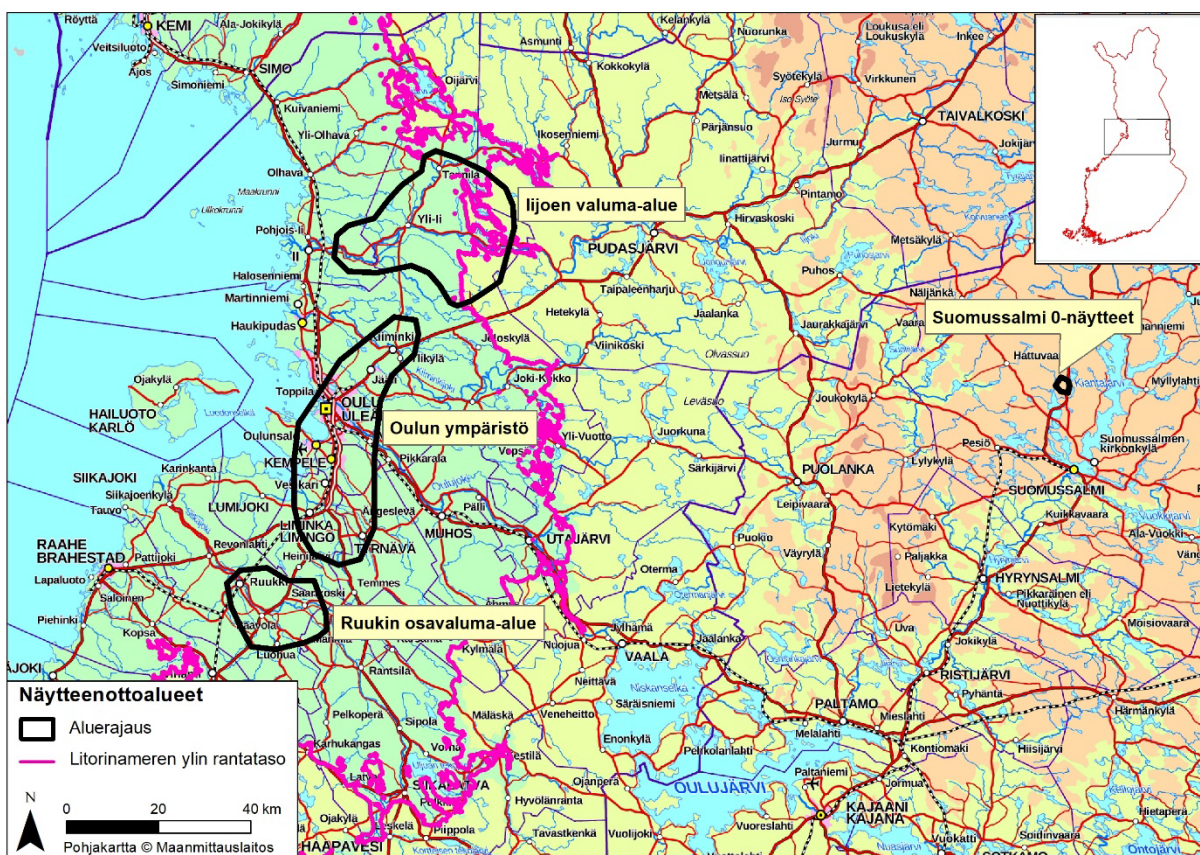
- Boman, A., Becher, M., Mattbäck, S., Sohlenius, G., Auri, J., Öhrling, C. and Edén, P., 2018. Klassificering av sura sulfatjordar i Finland och Sverige. Version 1. 2018. Report for the VIMLA project. Available at https://vimlavat-tenorg.files.wordpress.com/2018/07/klassificering_sura_sulfatjordar.pdf
- IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World soil resources reports No. 106, FAO, Rome, 193 pp.
- Pons, L. J., 1973. Outline of the genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulfate soils. In: Dost, H. (ed.). Acid sulphate soils, I Introductory papers and bibliography, ILRI Publication 18, Vol. 1. Proceedings of the International Symposium 13-20 August 1972, Wageningen. p. 3-27.
- Pons, L. J., 1965. Pyrites as a factor controlling chemical "ripening" and formation of "cat clay", with special reference to the coastal plain of Suriname. Congress Agricultural Research in Guianas, November 27th–December 3rd 1963, Paramaribo. Bulletin No. 82, Agricultural Experiment Station, Paramaribo, Surinam. p. 141-162.
- Shotyk, W., 1988. Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Science Reviews*, 25. 95-176.
- Simpson, S.L., Mosley, L., Batley, G.E. and Shand, P., 2018. National Acid sulfate soils guidance: Guidelines for the dredging of acid sulfate soil sediments and associated dredge spoil management, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra, ACT. CC BY 4.0.
- Sullivan, L. A., Fitzpatrick, R. W., Bush, R. T., Burton, E. D., Shand, P. and Ward, N. J., 2010. The classification of acid sulfate soil materials: further modifications. Southern Cross GeoScience Technical Report No. 310. Southern Cross University, Lismore, NSW, Australia 12 pp.
- Thomas, G. W., 2006. pH. *Encyclopedia of soil science*, 2nd edition, 2006, (Rattan Lal (editor)), Taylor & Francis Group, LLC, 270 Madison Avenue, New York, USA. ISBN 0-8493-5051-4 (electronic). DOI: 10.1081/E-ESS-120001571. p. 1270-1274.

3 Näytteenotto ja tutkimusaineisto

Jukka Räisänen & Jaakko Auri

3.1 Pikakoenäytteet

Pikakoenäytteitä käytettiin Tunnistus-hankkeen maastokäyttöisen pikakoemenetelmän kehitystyössä. Pikakokeisiin (liite 10 ja 1) kerättyjen maaperänäytteiden otto suoritettiin GTK:n näytteenottohenkilöstön toimesta. Näytteenotossa oli mukana vähintään yksi ympäristönäytteenottosertifikaatin omaava henkilö. Maaperänäytteet kerättiin useilta eri alueilta. Pääosa näytteistä kerättiin Oulun pohjoispuolelle sijoittuvalta Iijoen valuma-alueelta. Tätä aluetta ei aikaisemmin ollut tutkittu GTK:n happamien sulfaattimaiden peruskartoituksen yhteydessä, joten Tunnistus-hankkeen käyttöön tulleet näytteet voitiin kerätä kartoituksen kairausten yhteydessä. Näytteitä otettiin runsaasti myös aikaisemmin Sulfa II-hankkeen (Hadzic ym. 2020) yhteydessä tutkitulta Ruukin osavaluma-alueelta, josta oli saatavilla etukäteistiedot tutkimuspisteiden maalajikerroksista ja pH-arvoista (maasto-pH ja inkubaatio-pH). Suomussalmelta otettiin kaksi ns. nollanäytettä vedenkoskemattomalta ts. supra-akvaattiselta alueelta, jonka lähiympäristössä ei ollut myöskään mustaliuskevyöhykkeitä. Oulun lähiympäristöstä otettiin näytteitä etukäteen tunnetuista paikoista esimerkiksi alueilta, joissa maa-aines oli selkeästi hapettunut, tai paikoista, joissa maa-aineksestä oli havaittavissa sulfidien aistinvaraisia merkkejä, mutta joiden inkubaatio-pH oli jäänyt kuitenkin pH-lukemaan yli 4. Näytteet kerättiin vuosien 2018–2020 aikana. Pikakokeisiin otettujen näytteiden yleissijainnit on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Pikakoenäytteiden alueelliset sijainnit.

Näytteet otettiin iskevään akkuporakoneeseen (Milwaukee) kiinnitetyllä maaperänäytteenottimella, jolla saatiin jatkuvat näytesarjat 100 cm:n osissa. Venäläistä suokairaa hyödynnettiin turve- ja liejualueilla, tai kerroksissa, missä maalaji oli pehmeä (savi, hiesu). Jos näytettä tarvittiin isompi määrä ja kerrossyvyys sijoittui lähelle pintaa, hyödynnettiin näytteenotossa lapiota. Näytteenottimet puhdistettiin huolellisesti ennen näytteenottoa. Näytteenoton jälkeen näyte puhdistettiin häiriintyneestä osasta tai siihen tarttuneesta orgaanisesta aineksesta. Näyte kerättiin metallilastalla tai lusikalla muoviseen näytepussiin, jossa se homogenisoitiin puristelemalla. Homogenisointi pyrittiin tekemään mahdollisimman huolellisesti. Maastossa käsin tehtävä homogenisointi ei kuitenkaan ole samantasoinen verrattuna laboratoriomenetelmällä tehtyyn. Homogenisoinnin jälkeen näyte jaettiin pienempiin näytepusseihin pikakokeita, jatkoanalyysyjä tai laboratorioanalyysyjä varten. Jatkotutkimuksiin menneet näytteet pyrittiin toimittamaan mahdollisimman nopeasti kylmiöön tai pakastimeen. Maastoautossa oli näytteiden säilytystä varten sähkökäyttöinen kylmälaatikko. Pieni osa homogenisoidusta näytteestä siirrettiin muoviseen 'chip tray' -näytelaatikkoon maasto- ja inkubaatio-pH:n mittauksia varten. Laatikkoon lisättiin hieman tislattua vettä, jonka jälkeen näyte sekoitettiin ennen pH mittausta. Näytteenoton paikannuksessa käytettiin maastotalenninta (Panasonic cf-20), jossa on sisäänrakennettu GPS. Näytteenoton aikana tehdyt havainnot ja mitaustiedot syötettiin maastotalentimen sovellusohjelman havainnointilomakkeelle. Pikakoenäytteiden lisäksi hankkeelle kerättiin näytteitä ns. näytepankkiin kts.luku 3.2.

3.2 Näytepankki ja näytteiden esivalmistelut

Hankkeessa oli tavoitteena luoda identtinen näytepankki kaikille hankkeen toteuttajille menetelmäkehityksen koetoimintaan. Hankkeelle koottiinkin edustava ja vertailukelpoinen näytemateriaalisarja eri puolilta Suomea (kuva 2) alueilta, joilla entuudestaan tiedettiin olevan potentiaalisia happamia sulfaattimaita ja joista tiedettiin jo etukäteen mm. rikkipitoisuus ja maalaji. Jokaiselta näytteenotto paikalta otettiin puhdistetulla lapiolla noin viiden litran maanäytteet, jotka pakastettiin tiiviissä pussissa mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen, jotta näytteet eivät pääsisi hapettumaan. Näytteet otettiin maaperän pelkistyneistä kerroksista ja näytteenottokerroksen paksuus oli noin 20–50 cm. Näytteenoton syvyys maanpinnasta vaihteli paikasta toiseen, riippuen pelkistyneen kerroksen syvyydestä. Oleellista oli ottaa edustavat näytteet, joten esim. kahden eri maalajin (kerrosyksiköiden) näytteitä ei yhdistetty. Korkeimmat rikkipitoisuudet ovat tyypillisesti kerrossarjoissa lähellä maanpintaa hapettumisrajapinnan alapuolella, johon näytteenotto pyrittiin kohdentamaan. Näin saatiin näytemateriaalisarja, joka koostui 14 erityyppisestä kivennäis- maanäytteestä (mm. lieju, liejusavi, savi, hiekka) sekä 10 erityyppisestä pohjaturvenäytteestä (taulukko 1). Näytepankkiin kerättyjen näytteiden otto suoritettiin GTK:n, SYKE:n ja Åbo Akademin henkilöstön toimesta vuosien 2017–2019 aikana.



Kuva 2. Näytepankin näytteenottoaikaikojen sijainnit.

Taulukko 1. Näytepankin näytteet.

Nimi	Turve/Maa-näyte	Maalaji	Kerros (cm)	Sijainti	Näytteen-ottoaika	koordinaatit (ETRS-TM35FIN)	
						X	Y
Sau 1	Mineraalimaa	Liejunen hiesu	60–110	Espoo	kesä 2018	365711	6673876
Mankki 1	Mineraalimaa	Liejuinen savi	100–150	Espoo	kesä 2018	365711	6673876
Rösund	Mineraalimaa	Savi		Raasepori	kesä 2018	316299	6650580
Turun tori 1.5–1.7 m	Mineraalimaa	Savi	150–170	Turku	kevät 2018	239699	6711067
Turun tori 2.5–3.0 m	Mineraalimaa	Savi	250–300	Turku	kevät 2018	239699	6711067
Turun tori 4 m	Mineraalimaa	Savi	400	Turku	syksy 2019	239818	6711040
Risöfladan	Mineraalimaa	Liejuinen savi		Vaasa	syksy 2018	232766	7001621
Grisselören, 2018	Mineraalimaa	Hiekka		Vaasan seudulla	talvi 2018	276844	7061708
Grisselören, 2019	Mineraalimaa	Hiekka		Vaasan seudulla	kesä 2019	276844	7061708
Lamminneva	Mineraalimaa	Savi	50–70	Lappajärvi	syksy 2018	324313	6992379
Silta/Zatelliitti	Mineraalimaa	Hieta	10–30	Kempele	kesä 2018	430680	7200291
Kempele	Mineraalimaa	Savinen hiesu	100	Kempele	kesä 2018	430680	7200291
Linnunrata	Mineraalimaa	Savinen hiekka	70	Kempele	kesä 2018	430084	7200436
Hangasneva	Mineraalimaa	Liejunen hiesu	70–90	Siikajoki, Paavola	syksy 2017	413702	7162678
Hakasuo 8	Turve	LOI:n mukaan mineraalimaa	60–70	Oulun seutu	syksy 2017	475486	7203822
Hakasuo 11	Turve	Saraturve	100–120	Oulun seutu	syksy 2017	474476	7203504
Hautasuo 32	Turve	Saraturve	60–70	Oulun seutu	syksy 2017	452448	7218247
Isosuo P5	Turve	Saraturve	115–135	Ylikiiminki/Oulu	kesä 2018	460995	7220280
Isosuo P6	Turve	Saraturve	80–100	Ylikiiminki/Oulu	kesä 2018	461321	7218414
Muhosuo P1	Turve	Saraturve	130–150	Yli-li/Oulu	kesä 2018	437705	7255716
Muhosuo P3	Turve	Saraturve	125–145	Yli-li/Oulu	kesä 2018	438551	7254420
Muhosuo P4	Turve	Saraturve	280–305	Yli-li/Oulu	kesä 2018	438823	7254074
Lintusuo EN JPRA-2017-204.4	Turve	Saraturve	180–200	Kajaani	syksy 2018	530165	7105317
Lintusuo-EN JPRA-2017-207.4	Turve	Saraturve	270–290	Kajaani	syksy 2018	529682	7105847

Pakastuksen jälkeen näytteitä sulatettiin noin 24 h tyypeä sisältävässä tiiviissä muovipussissa, jotta näytteiden hapettuminen saatiin estettyä sulatuksen aikana. Sulatuksen jälkeen näyte homogenisoitiin 10 litran ämpärissä sekoittamalla näytettä käsin noin 15 minuuttia, jonka jälkeen ne jaettiin identtisiin 50 millilitran osanäytteisiin, noin 40–70 kpl/näyte. Osanäytteet säilytettiin pakastettuina, jotta näytteiden hapettuminen estyi.

Koska Tunnistus-projektin näytepankissa oli liian vähän näytteitä maalajien tilastollista tarkastelua varten, projektin tuloksiin yhdistettiin myös muita aineistoja (taulukko 2). Tarkastelussa käytettiin GTK:n happamien sulfaattimaiden yleiskartoituksen osatuloksia kokonaisrikkistä ja inkubaatio-pH:sta, jotka on julkaistu muualla (Boman ym. 2014), sekä aineistoa (S, inkubaatio-pH, TIA) kahdesta GTK:n tilaustyöstä, joiden tulokset esitetään tässä raportissa tilaajan luvalla. GTK:n aineiston lisäksi tarkastelussa hyödynnettiin aineistoja muista tutkimuksista, joissa on tietoja maalajien rikkipitoisuudesta (kokonaisrikki ja sulfidirikki), inkubaatio-pH:sta sekä TIA:sta (Hadzic ym. 2014; Hadzic ym. 2020; Mattbäck ym. 2017; Mattbäck ym. lähetetty arvioitavaksi; Tapiola 2016). Kaiken kaikkiaan tilastollisessa tarkastelussa käytettiin 1334 näytettä (TUNNISTUS + yhdistetty aineistot). Kokonaisrikkianalyyseja oli yhteensä 928 kpl ja sulfidiansalyyseja yhteensä 86 kpl, inkubaatio-pH määrittämiä yhteensä 1334 kpl, ja TIA-analyyseja yhteensä 543 kpl. Kaikki materiaalit olivat hapettomissa (pelkistyneissä) olosuhteissa näytteenoton yhteydessä.

Taulukko 2. Projektissa käytetyt muut aineistot ja lähdeviitteet.

Aineisto	pH-inkubaatio	Kokonaisrikki	Sulfidirikki	Inkubaatio- asiditeetti (TIA)	Lähdeviite
GTK:n happamien sulfaattimaiden yleiskartoitus	n=546	n=546	n=0	n=0	Boman ym. (2014)
GTK:n tilaustyö (2 kpl)	n=144	n=74	n=0	n=144	Ei julkinen
SuHE-raportti	n=60	n=60	n=60	n=59	Hadzic ym. (2014)
Sulfa2-raportti	n=311	n=125	n=0	n=104	Hadzic ym. (2020)
Pro gradu	n=150	n=66	n=0	n=145	Tapiola (2016)
Väitöstyötutkimus	n=70	n=70	n=26	n=70	Mattbäck ym. (2017); Mattbäck ym. (lähetetty arvioitavaksi)

Lähteet

- Boman, A., Edén, P., Österholm P., Auri J. and Mattbäck, S., 2014. Coarse-grained low-sulfur acid sulfate soil materials in Finland. *Understanding Acid Sulfate Soils: The Key to Their Proper Management*. Proceedings of the 20th WCSS (www.20wcss.org), Abstract Online Access System, June 8-13, Jeju, Korea.
- Hadzic, M., Postila, H., Österholm, P., Nystrand M., Pahkakangas, S., Karppinen, A., Arola, M., Nilivaara-Koskela, R., Häkikä, K., Saukkoriipi, J., Kunnas, S. ja Ihme, R. 2014. Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen enna-kointi- ja hallintamenetelmät–SuHE-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2014. 88 s
- Hadzic, M., Nystrand, M., Auri, J., Österholm, P., Korppoo, M., Laamanen, T., Korhonen, A., Räisänen, J., Huttunen, M., Vento, T. & Ihme, R. 2020. Toimintamallit happamuuden ennakoinniseksi ja riskien hallitsemiseksi turvetuotannossa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 16/2020.
- Mattbäck, S., Boman, A. and Österholm, P., 2017. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma*, 308, 291-301.
- Mattbäck, S., Boman, A., Sandfält, A. and Österholm, P. Comparison of the mobility of acidity and metals in coarse and fine-grained acid sulfate soil materials. Submitted to *Journal of Geochemical Exploration*.
- Tapiola, I., 2016. Pohjamaalajien happamoitumisriski turvetuotantoympäristössä. Turun Yliopiston Maantieteen ja geologian laitos. Pro gradu-tutkielma. 91 s.

4 Tunnistaminen

Jaakko Auri, Miriam Nystrand, Jukka Räisänen, Peter Österholm, Ritva Nilivaara, Anton Boman & Mirkka Visuri

4.1 Tunnistaminen maastossa

Happaman sulfaattimaan tunnistuksessa voidaan hyödyntää aistinvaraisia havaintoja, mutta varsinainen happaman sulfaattimaan todentaminen edellyttää kuitenkin aina tarkempia tutkimuksia maanäytteistä. Maastossa tehtävät analyysit ovat niin kutsuttuja pikakokeita, jotka perustuvat näytteessä olevien sulfidien hapettamiseen vetyperoksidilla (H_2O_2). Happamien sulfaattimaiden esiintymistä kohdealueella voidaan arvioida myös ojavesisistä tehtävien mittausten perusteella.

Happamien sulfaattimaiden tutkimusta ja tunnistamista edeltää usein tutkimustarpeen arviointi. Happamia sulfaattimaita esiintyy laajasti koko Suomen rannikkoalueella, mutta niiden esiintyminen kuitenkin liittyy tyypillisesti tiettyihin geologisiin ympäristöolosuhteisiin, joista voidaan tehdä tulkintaa muun muassa maaperäkartojen ja topografisten aineistojen perusteella. Erityisen tärkeä aineisto tutkimustarpeen arvioinnissa on GTK:n happamien sulfaattimaiden yleiskartoitusaineisto.

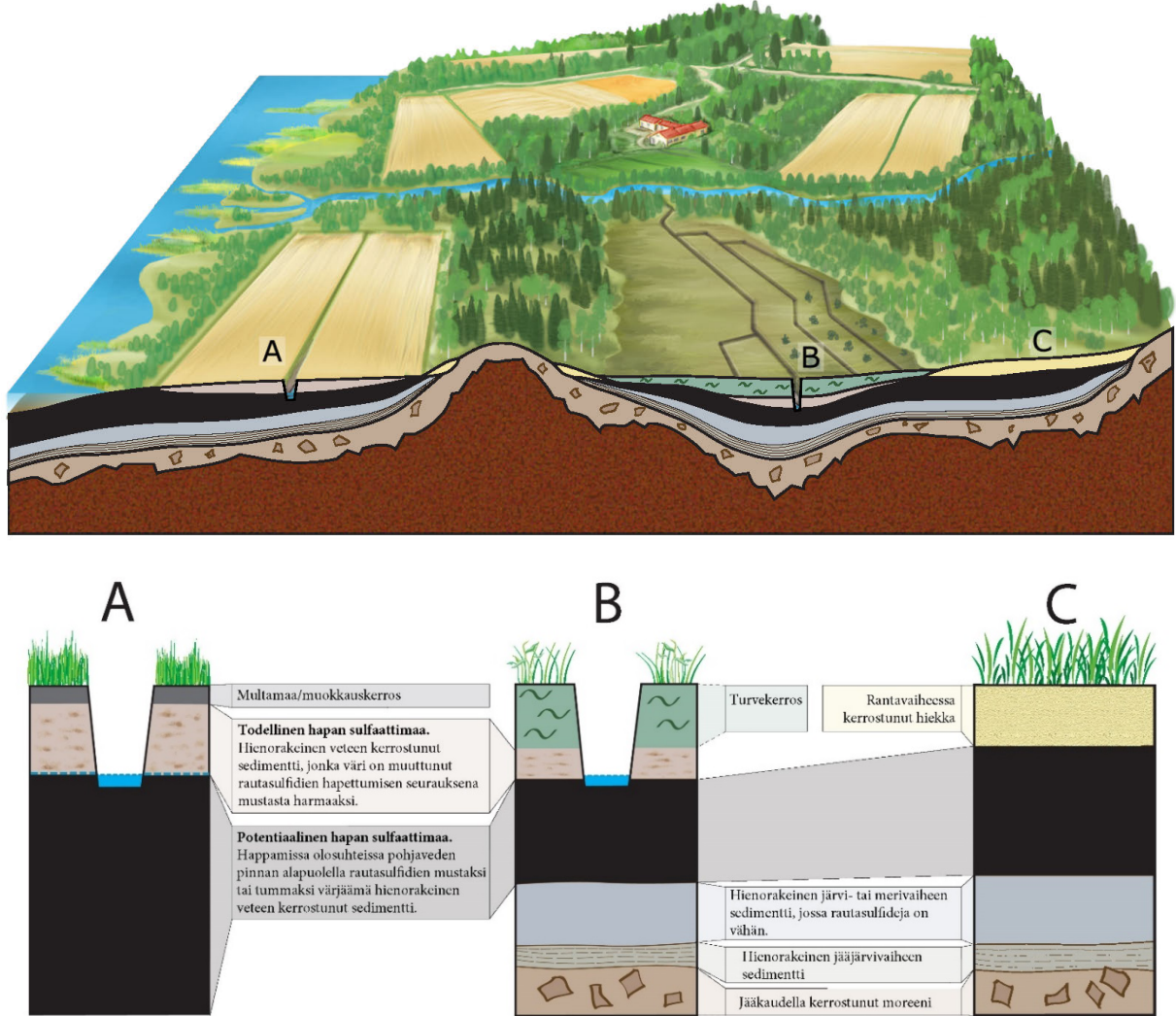
4.1.1 Happamien sulfaattimaiden ympäristöolosuhteet ja GTK:n karttapalvelu

Happamia sulfaattimaita esiintyy yleisimmin rannikkoseudun topografialtaan tasaisilla alueilla, jolloin niiden alkuperä on jäätiköitymisen jälkeisissä meri- ja järnvaiheissa, jotka ovat peittäneet laajoja alueita nykyisestä rannikkoalueesta (kuva 3). Toisaalta happamat sulfaattimaat saattavat liittyä rikkipitoiseen kallioperään (erityisesti mustaliuskeet), jolloin rikki on peräisin rapautuneesta kallioperästä. Rapautunutta kallioperän ainesta on voinut kulkeutua mannerjäätikön mukana lähinnä melko paikallisesti moreeni- ja tai harjuainekseen. Kallioperän mustaliuskeiden vaikutusalueen arvioiminen on kuitenkin vaikeaa, sillä vaikutusten esiintymiseen vaikuttaa muun muassa kallioperän esiintymän ominaisuudet (esim. paksuus/laajuus), jäätikön virtaussuunnat ja hydrologiset ominaisuudet (Loukola-Ruskeeniemi ym. 1998). Mustaliuskeiden esiintymistä Suomessa on kartoitettu GTK:n aerogeofysikaalisten aineistojen ja kallioperähavaintotietojen perusteella. GTK julkistaa kartoitustiedoista ja tiedon hyödyntämisestä avoimen tietokannan ja käyttöoppaan vuonna 2021.



Kuva 3. Litorinameren rantaviivan sijainti noin 8000 vuotta sitten.

Rannikkoseudun happamat sulfaattimaat ovat tyypillisimmin syvään veteen tai jokien suistoihin kerrostuneita hienojakoisia sedimenttejä. Toisaalta myös karkeammissa, tyypillisesti matalamman veden rantakerrostumissa, saattaa olla sedimentoitunutta sulfidia. Erityisesti hienojakoisia sulfidipitoisia sedimenttejä tavataan korostuneesti laajoissa maaston painanteissa, sillä sedimentaatio on ollut vesistön pohjan kohouma-alueilla yleisesti vähäisempää tai sitten sedimentit ovat kuluneet kyseisiltä alueilta pois pohjavirtausten ja aallokkotoiminnan vaikutuksesta. Joskus hienojakoisia sulfidisedimenttejä peittävät karkearakeiset maakerrokset, joissa ei ole merkittäviä määriä sulfideja (kuva 4).



Kuva 4. Esimerkkejä tyypillisistä rannikkoseudun sulfaattimaiden esiintymisalueista ja sulfaattimaa-profiileista (piirroset H. Kutvonen / GTK).

Sulfidipitoiset sedimentit ovat tyypillisesti maaperän kerrossarjan ylimmissä osissa ja syvemmälle mentäessä sulfidien esiintymisen todennäköisyys pienenee. Sulfidipitoiset kerrokset, erityisesti liejukerrokset, saattavat joskus olla hyvin ohuita (vain joitain senttimetrejä). Joskus taas kerrokset voivat olla useiden metrien paksuisia. Kuvassa 4 esitetään esimerkkejä tyypillisistä rannikkoseudun hapan sulfaattimaaprofiileista. Tyypillisessä kerrossarjassa tavataan ylimpänä kerrosyksikkönä Litorina-mereen kerrostunutta liejua tai liejusavea/hiesua. Tämä liejuinen maa-ainne on usein sulfidipitoista ja väriltään vihertävän harmaasta mustaan. Tämän alapuolella on Ancylus-järveen kerrostunutta savea, jonka pohjaväri on harmaa. Ancylus-savessa on tyypillisesti mustia monosulfidi-laikkuja tai raitoja. Joskus savi voi olla yleisväriltään jopa mustaa. Litorina- ja Ancylus-sedimenttien välillä on usein terävä rajapinta (epäjatku-

vuuspinta) tai niitä erottaa ohut karkeampi maakerros (kuva 5). Ancyclus-saven alapuolella on usein savi-kerroksia, joiden väri vaihtelee punertavan harmaasta ruskean harmaaseen (glasiaali- / Yoldia-savi), ja niissä sulfidipitoisuudet ovat pieniä. Glasiaali-savissa tavataan yleisesti vuosikerrallisia lustoja. Savikerrosten alla on yleisesti moreenia tai sitten moreenin ja saven välillä voi olla karkeampia lajittuneita maakerroksia.



Kuva 5. Liejuinen kerros (vasemmalla) ja Ancyclus-savi sekä niitä erottava hiekkainen kerros.

Alavat hienojakoiset maa-alueet on otettu tehokkaasti viljelyskäyttöön, ja happamia sulfaattimaita tavataankin yleisimmin peltomailla. Usein happamia sulfaattimaita tavataan myös suoalueilla, sillä alavat ja hienojakoiset sedimentaatioalueet ovat olleet suotuisia ympäristöjä suokasvillisuudelle ja turpeen kerrostumiselle. Usein suoalueita on kuivatettu metsätalouden tehostamistarkoituksessa, mikä on myös lisännyt turpeen alaisten sulfidipitoisten maakerrosten hapettumisriksiä. Metsämailla olevat happamat sulfaattimaat liittyvätkin lähestulkoon poikkeuksetta ojitettuihin suoalueisiin. Luonnontilaisilla suoalueilla sulfidipitoiset sedimentit ovat luonnostaan hapettomissa olosuhteissa, eikä niissä siten tapahdu happamointumista.

Geologian tutkimuskeskus on kartoittanut happamien sulfaattimaiden esiintymistä Litorina-meren peittämällä rannikkoalueella vuodesta 2009 alkaen. Kartoitus valmistui maastotöiden osalta vuonna 2020, ja kaikki kartat julkaistaan kaikille avoimessa karttapalvelussa vuoden 2021 aikana. Karttoja on julkaistu valuma-alueittain vuosittain vuodesta 2010 lähtien.

Hapan sulfaattimaakartat perustuvat maaperäkairauksiin, maanäyteanalyysihin ja sekundäärisiin tulkinta-aineistoihin (maaperäkartat, aerogeofysikaaliset aineistot, turvetutkimustiedot). Happaman sulfaattimaan tunnistaminen kairauspisteellä on perustunut maasto-pH- ja inkubaatio-pH -arvoihin. Mikäli kohteella on mitattu mineraalimaassa alle 4 maasto-pH- tai inkubaatio-pH -arvoja, on kohde luokiteltu happamaksi sulfaattimaaksi. Turve on luokiteltu happamaksi sulfaattimaaksi, mikäli pH on ollut alle 3. Jokaisella kairauspisteellä on myös arvioitu silmämääräisesti ja pH-mittausten perusteella hapettumattoman sulfidikerroksen alkamissyvyys maanpinnasta. Lisämääreinä osasta näytteistä on määritetty kokonaisrikkipitoisuus ja satunnaisesti raekokojakauma ja humuspitoisuus.

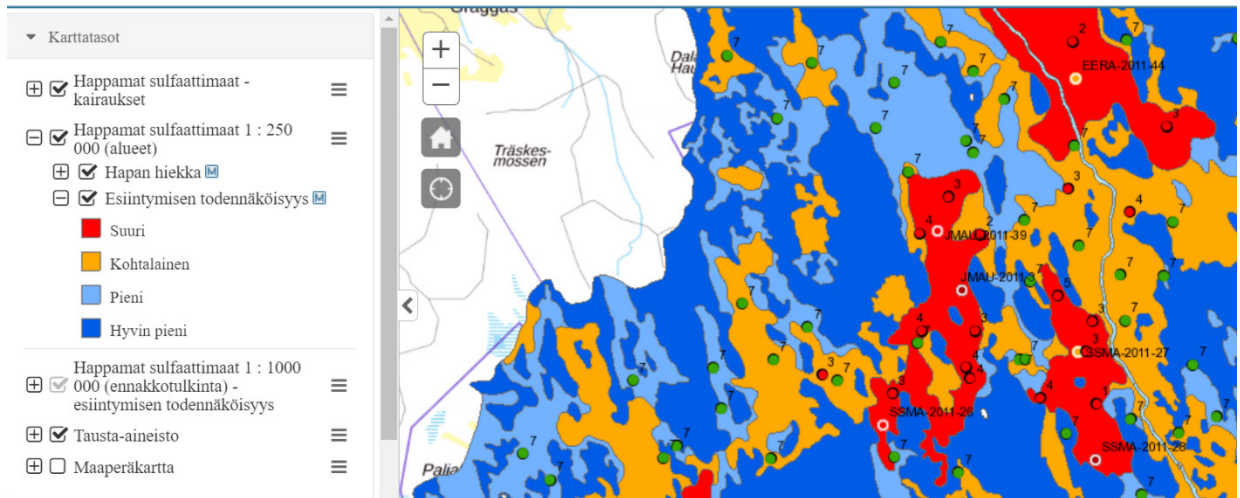
Kartoilla esitetään happamien sulfaattimaiden esiintymien luokiteltuna neljään esiintymisen todennäköisyyden luokkaan; Hyvin pieni, Pieni, Kohtalainen ja Suuri (kuva 6). Lisäksi kartoilta löytyy tehdyt kairauspisteet luokiteltuna happaman sulfaattimaan esiintymisen mukaan. Kairauspisteitä on kahta tyyppiä; kartoituspisteet ja tutkimuspisteet. Kartoituspisteiden osalta kuvataan vain mahdollinen happaman sulfaattimaan olemassaolo ja sulfidikerroksen alkamissyvyys. Tutkimuspisteistä on kuvattu tarkemmin erillisillä havaintokorteilla (kuva 7) maalajit, kerrosjärjestys, rikkipitoisuus ja pH-mittaustulokset (maasto-pH ja inkubaatio-pH)

Happamien sulfaattimaiden yleiskarttojen perusteella voidaan osoittaa karkeasti happamien sulfaattimaiden esiintymisalueet rannikkoseudulla. Aineisto ei sovi yksityiskohtaiseen (esim. kiinteistökohtaiseen) tarkasteluun.



Happamat sulfaattimaat

Obj



Kuva 6. Näkymä happamien sulfaattimaiden karttapalvelusta ja karttatason neliluokkainen luokitus happamien sulfaattimaiden esiintymisen todennäköisyyden mukaan.

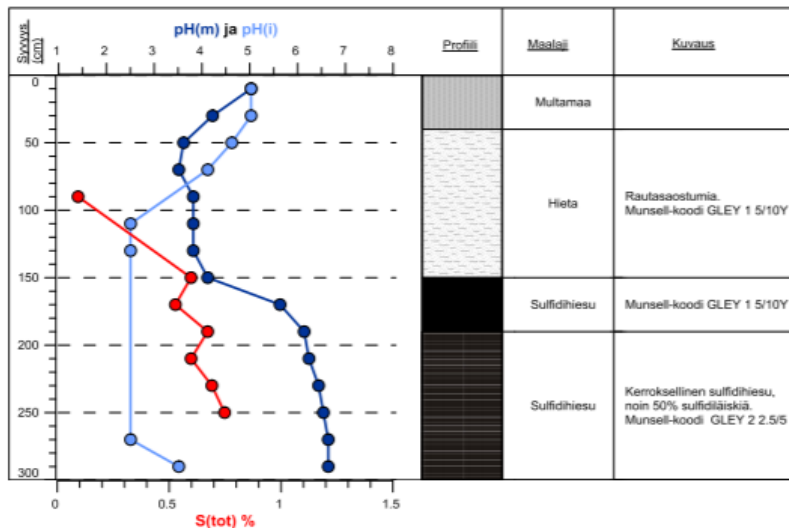
Profilipiste SSMA-2011-26

Havaintotiedot

Havainnontekijä: GTK
Havaintopäivä: 4.7.2011

Havaintopaikan tiedot

Maakunta/kunta: Etelä-Pohjanmaa/Kauhava
Valuma-alue: Lapuanjoen valuma-alue
Koordinaatit: x 285854
(ETRS-TM35FIN) y 7022936
Korkeustaso (N2000): z 32 m



pH(m) = maastossa mitattu pH

Happaman sulfaattimaan hapettuneen (happamoituneen) kerroksen pH-arvo on tyypillisesti alle neljän. Hapettumattoman (pohjavedenpinnan alaisen) sulfidirikkipitoisen kerroksen pH on tyypillisesti 6-8 välillä.

pH(i) = inkuboitu pH

pH-inkubaatiossa maaperänäytteiden annetaan hapettua 8 -16 viikkoa, jonka jälkeen maastossa mitattuja pH-arvoja verrataan hapetuksen jälkeisiin arvoihin. Mikäli pH-arvo on laskenut neljään tai alle ja pudotusta on tapahtunut vähintään 0,5 yksikköä, voidaan näytteissä todeta esiintyvän sulfideja ja maaperä luokitella happamaksi sulfaattimaaksi.

S(tot) % = kokonaisrikkipitoisuus

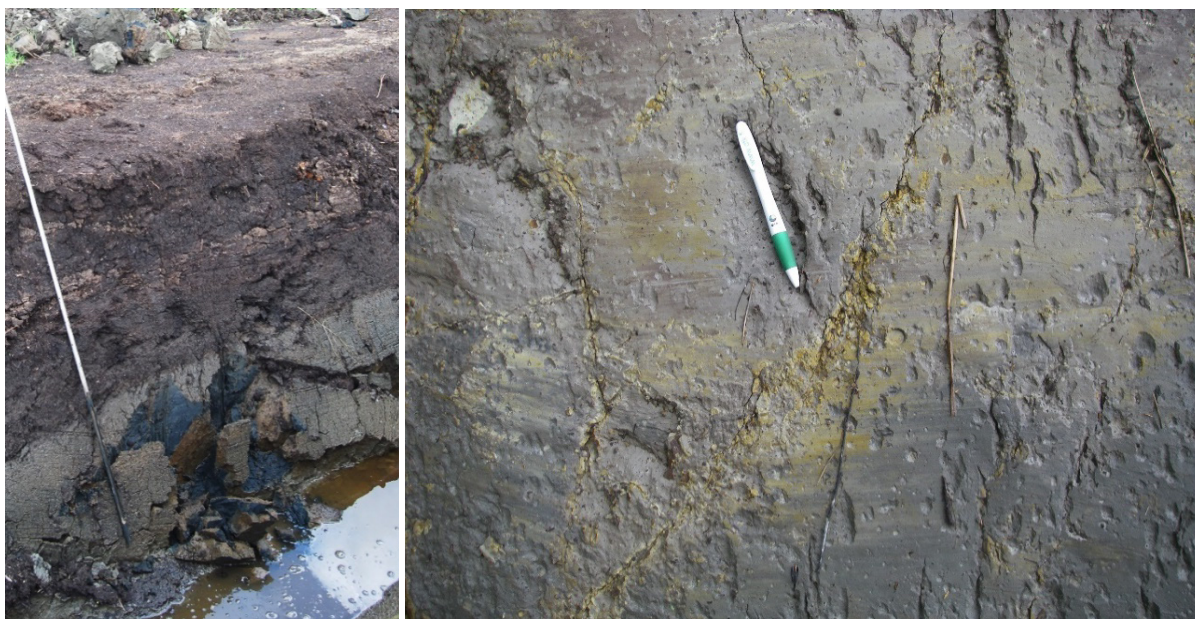
Happaman sulfaattimaan hapettumattoman sulfidirikkipitoisen kerroksen kokonaisrikkipitoisuus on $\geq 0,2$ % kuivapainosta. Tutkimuspisteiden näytteiden kokonaisrikkipitoisuus on määritetty 20 cm kokoonnäytteistä ICP-OES-menetelmällä.

Kuva 7. Karttapalvelun tutkimuspisteisiin liittyvä havaintokortti.

4.1.2 Aistinvaraiset määritykset ja tunnistaminen

Aistinvaraisesti maanäytteestä pystytään tunnistamaan karkeasti maalaji ja arvioimaan sen liejupitoisuutta. Liejupitoisuuden arviointi perustuu lähinnä maa-aineksen väriin ja sormituntumaan. Liejuisuus näkyy näytteessä tyypillisesti mattamaisena vihertävänä tai ruskeana sävynä ja tuntuma niissä on liukas ja ”kuohkea”. Kuivassa näytteessä liejuisuus näkyy usein helposti murrettavana murumaisena rakenteena. Usein liejupitoisuus voidaan arvioida maastossa vain hyvin karkeasti ja tarkempi analyysi hapan sulfaattimaatutkimuksissa edellyttääkin yleensä hehketushäviöanalyysin tekemistä laboratorioissa (vertaa kapale 4.2.1). Myös maalajin määrittäminen voi olla maastossa haastavaa ja tarkempi määrittäminen edellyttääkin laboratorioanalyysijä (esim. Sedigraafi). Hapan sulfaattimaatutkimuksissa maalajien maastotunnistus on kuitenkin todettu useimmiten riittäväksi.

Aistinvaraisesti havaittaviin maanäytteen ominaisuuksiin ja niiden tunnistamiseen vaikuttaa merkittävästi näytteen/maaperän hapetustilanne. Hapettuneessa maaperässä lähinnä erilaiset saostumat ja maan rakenne voivat olla merkinä happamuudesta tai korkeasta rikkipitoisuudesta. Hapettuneen sedimentin yleisväri vaihtelee harmaasta ruskeaan, riippumatta sen sisältämästä rikkipitoisuudesta. Tyypillisiä saostumia happaman sulfaattimaan hapettuneessa kerroksessa (hapan sulfaattimaamateriaali) voivat olla jarosiitti ja schwertmanniitti, joiden muodostuminen edellyttää alle 4,0 pH-olosuhteita (Ahern ym. 2004, Burton ym. 2007 & Wang ym. 2006). Jarosiitti on väriltään keltaista ja usein helposti tunnistettavissa (kuva 8). Schwertmanniitti taas on väriltään oranssinruskeaa, eikä välttämättä erotettavissa muista raudan ja hapan yhdisteistä.



Kuva 8. Hapettumatonta mustaa sulfidisedimenttiä turvekerroksen alla. Sulfidisedimentin pinta on hapettunut ojaluisessa ruskean harmaaksi (kuva vasemmalla). Oikealla olevassa kuvassa näkyy sedimentin pinnalla kellertävää jarosiitti-saostumaa.

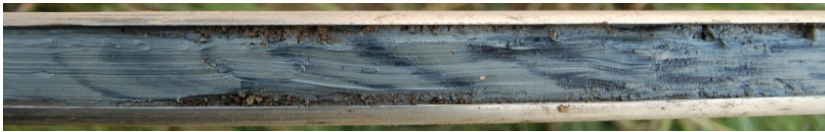
Yleisimmin sulfideja tavataan hienorakeisissa, lajittuneissa ja liejuisissa sedimenteissä ja hapettumattomina niihin liittyy usein tumma tai musta väri (kuva 9). Musta väri sedimentissä johtuu rautamonosulfideista (FeS), kun taas pyriitti (FeS_2) antaa sedimentille vain hieman tumman sävyisen värin. Usein hapettumaton liejuinen sulfidipitoinen sedimentti on väriltään vihertävän (tumman-) harmaata (kuva 10). Toisaalta sulfidipitoisuus voi olla tunnistettavissa sedimentissä olevien mustien raitojen tai laikujen perusteella (kuva 11). Mustat raidat ja laikut sedimentissä eivät aina ole varma merkki happamasta sulfaattimaamateriaalista, vaan rikkipitoisuus ja hapontuottopotentiaali kyseisissä materiaaleissa saattaa olla joskus varsin pieni. Täysin mustat sedimentit sen sijaan ovat hyvin yleisesti hapanta sulfaattimaamateriaalia.



Kuva 9. Hapettumatonta, mustaa hienojakoista sulfidisedimenttiä.



Kuva 10. Vihertävän harmaata, sulfidipitoista liejuhiesua.



Kuva 11. Savea, jossa on mustia monosulfidiraitoja.

Sulfidipitoinen sedimentti usein haisee rikkiltä, jonka vuoksi haju on myös hyvä indikaattori sulfidipitoisuudesta. Useimmiten rikki haisee näytteessä vain hyvin lievästi ja pyriittimuotoisissa sedimenteissä ei välttämättä lainkaan. Joskus taas sedimentistä, erityisesti liejuisista ruoppausmassoista, lähtee selkeä rikkivedyn (H_2S) aiheuttama mädäntyneen kananmunan haju. Rikkivetyä muodostuu rikkibakteerien hajoittaessa rikinyhdisteitä ja orgaanista ainesta pelkistävässä olosuhteissa. Rikkivetyä muodostuu myös liittäessä laimeaa suolahappoa (HCl) monosulfidipitoiseen sedimenttiin. Tätä voidaan hyödyntää monosulfidien tunnistamisessa näytteistä maastossa. Haju ei kuitenkaan kerro suoraan rikin määrästä näytteessä, eikä sen perusteella voida tunnistaa hapanta sulfaattimaata. Lisäksi on huomioitava, että suolahappo ei reagoi vastaavasti pyriittimuodossa olevan rikin kanssa. Pyriitti on usein sulfidimuotoisen rikin pääkomponentti Suomessa tavattavissa sedimenteissä.

Vaikka happamia sulfaattimaita ei voida varmasti tunnistaa pelkkien aistinvaraisten havaintojen perusteella, on maalajista havaittavien ominaisuuksien ylös kirjaaminen kuitenkin tärkeää. Tarkempien analyysien ja tunnistamisen jälkeen happaman sulfaattimaan ominaisuudet voidaan yhdistää kuvattuun maakerrokseen ja kuvausten perusteella kerros voidaan kartoittaa ja tunnistaa alueellisesti usein hyvin. On kuitenkin huomattava, että joskus maan hapontuottopotentiaalissa saattaa olla selvää vaihtelua, vaikka kuvatut aistinvaraiset ominaisuudet pysyvät samoina. Tämä on myös syytä ottaa huomioon näytteenotto-suunnitelmissa riittävällä näytteenottoitiheydellä.

Tunnistus-hankkeen pikakokeisiin kerätyistä näytteistä pääosa oli Litorina-merivaiheen aikana kerrostuneita merisedimenttejä. Ancylus-järvivaiheen aikana kerrostuneita sedimenttejä tai muunlaisten geologisten prosessien synnyttämiä maaperäkerrostumia otettiin myös jonkin verran mukaan. Osa moreeni-näytteistä sijoittui mustaliuskealueelle. Maalajien tunnistukseen kiinnitettiin erityistä huomiota, koska oli oletettavaa, että eri maalajit käyttäytyvät pikakokeissa eri tavalla. Näytteiksi saatiinkin laaja valikoima eri raekokoa olevia näytteitä. Maalajien luokittelu tehtiin rakennusteknisen (RT) luokittelun mukaisesti (mm. Salonen ym. 2002). Rakennusteknistä luokittelua on käytetty GTK:n maaperäkartoituksissa ja happamien sulfaattimaiden yleiskartoituksessa. Maalajinimien vertailu yleisemmin käytössä olevan geoteknisen luokittelun (GEO) ja rakennusteknisen luokittelun välillä on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Maalajinimien vertailu RT- ja GEO-luokitusten välillä.

RT-luokitus	GEO-luokitus	Ryhmitys / humuspitoisuus paino-%
pienet kivet, sora	sora	Karkearakeiset maalajit
hiekkä	karkea- ja keskihiekka	
karkea hieta	hieno hiekka	
hieno hieta	karkea siltti	Hienorakeiset maalajit
hiesu	keski- ja hienosiltti	
savi (30 %)	savi	
liejuinen hieno hieta	liejuinen siltti	2–6
liejuhiesu		
liejusavi		
lieju	silttinen lieju	6–20
	savinen lieju	
lieju	lieju	>20

Havainnoinnissa oli tärkeää myös arvioida näytteiden väri ja kerroksellisuus, orgaanisen aineksen määrä/liejuisuus sekä eri saostumatyyppien esiintyminen. Mikäli maalajissa oli selkeitä aistinvaraisia sulfidin tunnusmerkkejä, käytettiin maalajin edessä lisäominaisuustietona sulfidi-etuliitettä, esim. sulfidihiesu. Näytteenotossa kiinnitettiin huomiota myös siihen, onko näyte hapettunut vai pelkistynyt, samalla arvioitiin pohjavedenpinnan tasoa. Näytevalikoimaan pyrittiin saamaan mukaan myös sellaisia näytteitä, joissa oletettavasti sulfidia ei ole, tai sen määrä on vähäinen. Pikakokeita varten ei kerätty turvenäytteitä, mutta niitä analysoitiin kuitenkin näytepankin aineiston testien yhteydessä.

4.1.3 Maasto-pH

Maasto-pH:n perusteella voidaan arvioida maaperän hapettumisen ja happamoitumisen astetta maastossa, sekä tunnistaa todellinen (aktiivinen) hapan sulfaattimaa (hapan sulfaattimaamateriaali). Maaperä voidaan luokitella maasto-pH:n perusteella happamaksi sulfaattimaaksi, mikäli pH on mineraalimaanäytteessä alle 4,0 ja liejuissa/turpeissa (orgaanista ainesta yli 20 %) alle 3,0. Varsin usein happamilla sulfaattimailla (mineraalimaat) maasto-pH:n minimi on kuitenkin hieman yli neljän. Tällöin hapan sulfaattimaa tunnistetaan hapettumattoman sulfidipitoisen kerroksen analyysillä. Syynä yli neljän pH-arvoihin voivat olla maaperän epätäydellinen hapettuminen, puskurointi tai jo syntyneen happamuuden poishuuhtoutuminen. Mikäli hapettuneen kerroksen pH on välillä 4–4,5, luokitellaan kyseisen kerroksen maa-aines pseudo hapan sulfaattimaamateriaaliksi (tai pseudosulfaattimateriaaliksi).

Maanäytteistä, erityisesti hapettumattomista näytteistä, mitataan maasto-pH mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen. Mittaukset on hyvä tehdä maaprofiilista noin 20 cm välein. Mikäli mittausta ei tehdä heti näytteenoton jälkeen, säilytetään näyte ilmatiiviisti esimerkiksi minigrip-pussissa ja pH mitataan 24 tunnin sisällä näytteenotosta. Mittaus voidaan tehdä suoraan näytteen pinnalta tarkoitukseen soveltuvalla pH-elektrodilla (kuva 12). Menetelmässä maanäytettä kostutetaan deionisoidulla vedellä tai vaihtoehtoisesti sekoitetaan veden kanssa suhteessa 1:1 ennen mittausta (vertaa Ahern ym. 2004). pH voidaan myös mitata maanäytteen ja veden 1:5 seoksesta, mutta tällöin joissain näytteissä saattaa näkyä pH:n lievä laimentuminen. Usein maanäytteiden rutiinimittauksissa on käytetty veden sijaan CaCl₂ liuosta (vertaa Schofield & Wormald 1955). Tämän on kuitenkin todettu jonkin verran alentavan pH tuloksia verrattuna vesi-maanäytteseoksiin.

Huomion arvoista maanäytteiden pH-mittauksessa on, että tulokset eivät yleensä ole kovin toistettavia desimaalin tarkkuudella, vaan esimerkiksi 0,2 yksikön poikkeama voi olla rinnakkaisnäytteissä varsin

tyypillinen. Arvojen vaihteluun voi vaikuttaa muun muassa näytteen epähomogeenisyys ja mittauselektrodin ominaisuudet.

Tunnistus-hankkeessa homogenisoidusta maanäytteestä otettiin näytteenoton yhteydessä osanäyte, joka laitettiin 'chip tray'-laatikkoon. Maasto-pH mitattiin deionisoidun veden lisäyksen ja sekoittamisen jälkeen yleensä heti näytteenoton jälkeen. Mittaus tehtiin WTW pH 3210-mittarilla. Näyte jätettiin hapetumaan säilytyslaatikkoon myöhempää inkubaatio-pH:n mittausta varten.



Kuva 12. Maanäytteen pH:n mittaaminen suoraan näytteen pinnalta.

4.1.4 Tunnistaminen vesinäytteistä

Happamien sulfaattimaiden esiintymistä voidaan arvioida maastossa myös ojavesistä tehtävien maastomittausten perusteella. Vedestä tehtävien mittausten perusteella on myös mahdollista paikantaa karkeasti todellisen happaman sulfaattimaan sijainti maastossa. Tärkeimmät vedestä mitattavat parametrit ovat pH ja sähkönjohtavuus. Alhainen pH yhdistettynä korkeaan sähkönjohtavuuteen on usein hyvä indikaattori sulfidiperäisestä happamoitumisesta maaperässä. Mittaamalla ojavesien pH:ta ja sähkönjohtavuutta sekä arvioimalla alueen hydrologiaa (vesien virtaussuunnat), voidaan happamuuden lähde joskus paikantaa melko tarkastikin.

Mikäli ojavedessä pH on alle 4,5 ja sähkönjohtavuus yli 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, voidaan vedessä melko varmasti tulkita näkyvän sulfidiperäinen happamuus. Vedestä voidaan analysoida maastossa myös sulfaattipitoisuus, jonka korkea pitoisuus heijastaa yleisesti hyvin sulfidiperäistä happamoitumista maaperässä. Poikkeuksena tähän on maaperä tai maamassat, jotka ovat kyllästyneet merivedellä. Tällöin sulfaattipitoisuudet, kuten myös sähkönjohtavuus voivat olla luonnostaan korkeita.

Ojavesistä tehtäviin mittauksiin ja niiden käyttökelpoisuuteen vaikuttaa merkittävästi vallitsevat sääolosuhteet. Runsaiden sateiden aikana tehtävissä mittauksissa saattaa korostua pintavalunnan osuus, joka laimentaa huomattavasti maaperästä tulevia vesiä. Kuivien jaksojen aikana seisovasta ojavedestä tehtävissä mittauksissa taas saattaa näkyä veden konsentroituminen. pH-arvoihin tällä ei kuitenkaan pitäisi olla merkittävää vaikutusta, sillä myös vedessä olevat happamuutta puskuroivat elementit konsentroituvat samassa suhteessa.

4.2 Tunnistaminen laboratoriossa

4.2.1 Yleiset muuttujat

Maalajeja voidaan luokitella maalajien koostumusta ja rakennetta kuvaavien yleisten ominaisuuksien kuten raekoon ja/tai raekokosuhteen (hydrauliset ominaisuudet), orgaanisen aineksen määrän (LOI), kuiva-ainepitoisuuden ja irtotiheyden perusteella.

Raekoon mukaan voidaan maalaji tunnistaa aistinvaraisesti karkeasti jo maastossa (katso kpl 4.1.2). Tarkempi määrittäminen edellyttää kuitenkin laboratorioanalyysiä ja siihen voidaan käyttää esimerkiksi hydrometriä ja/tai sedigrafia. Molemmat menetelmät perustuvat Stokesin yhtälöön, joka kuvaa hyvin pienten hiukkasten sedimentaationopeutta nesteessä. Hydrometrisessä määrittämisessä kuivattu ja punnittu määrä näytettä lietetään hydrometrin lasissa veteen huolellisesti sekoittaen. Lietteistä jätetään stabiilille alustalle, jolloin näytepartikkelit laskeutuvat kohti pohjaa. Laskeutumisen seurauksena veden tiheys putken yläosassa muuttuu. Nesteen tiheyttä mitataan manuaalisesti tietyin aikaväleihin hydrometrillä, ja laskeutumisenopeuksien ja pitoisuuksien avulla voidaan määrittää partikkelikokojakauma. Sedigrafia toimii samalla periaatteella, mutta on automaattinen mittalaite, jossa yhdensuuntaiset röntgensäteet tutkivat kiintoaineen pitoisuutta eri korkeuksilta eli eri laskeutumisen vaiheilta tasaisin väliajoin. Myös tässä lasketaan laskeutumisenopeuksien ja pitoisuuksien avulla partikkelikokojakauma.

Liejupitoisuus pystytään myös karkeasti arvioimaan maastossa (katso 4.1.2), mutta se voidaan määrittää tarkemmin laboratoriossa, esim. määrittämällä hehikutushäviö (LOI), joka yleensä korreloi hyvin orgaanisen aineksen määrän kanssa Suomessa. Orgaanisen aineksen arvioiminen on monesta syystä tärkeää. Esimerkiksi Ruotsissa hehikutushäviötä on käytetty happamien sulfaattimaiden puskurikapasiteetin arvioimiseen (Pousette ym. 2007; Pousette 2007). Mitä suurempi hehikutushäviö ja orgaanisen aineksen määrä, sitä suurempi on orgaanisen aineksen puskuroiva vaikutus, joka puolestaan voi pienentää happamoittavaa vaikutusta. Hehikutushäviön ylittäessä 8 %, materiaalilla on todennäköisesti puskuroiva vaikutus ja happamoittava vaikutus pienenee verrattuna vähemmän orgaanista ainesta sisältävään materiaaliin (Pousette ym. 2007; Pousette 2007). Happamat sulfaattimaat ovat usein liejuisia (LOI 2–20 %) tai luokitellaan liejuiksi (LOI 20–40 %), joten niillä on todennäköisesti jonkinasteinen puskurointikyky.

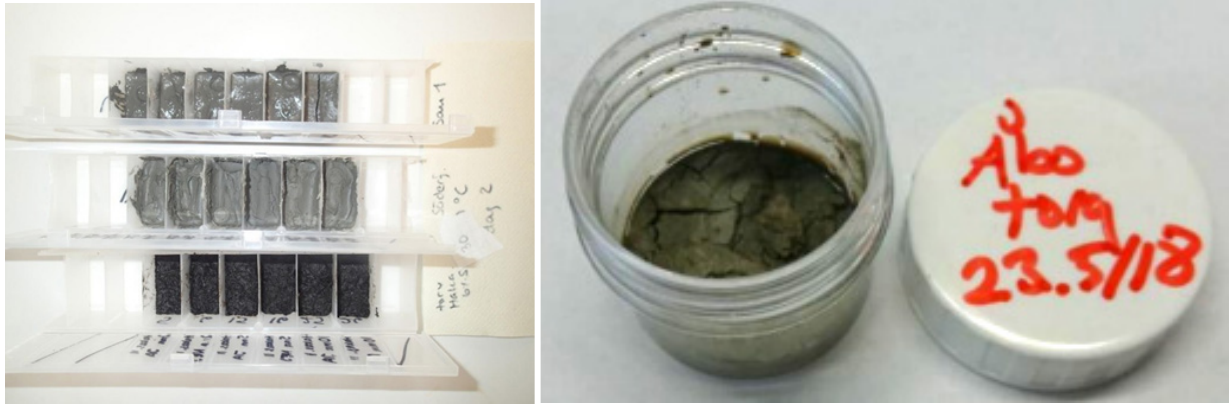
Happamat sulfaattimaat voidaan tunnistaa nopeasti vetyperoksidihapetuksella ja hapetuksen jälkeisellä pH-mittauksella (katso kpl 4.2.5.), mutta tätä ei suositella maanäytteille, jotka sisältävät runsaasti orgaanista ainesta (LOI > 20 %) (katso kpl. 6.5). Vetyperoksidi reagoi sulfidin lisäksi myös orgaanisten aineiden kanssa, joka voi aiheuttaa alhaisen pH-arvon, vaikka happaman sulfaattimaan riskiä ei olisikaan. Näin olleen orgaanisen aineksen määrä on monesta syystä tärkeä selvittää. Hehikutushäviöllä määritetään näytteen sisältämän palavan eli orgaanisen aineksen osuus. Hehikutushäviön määrittämisessä jo kuivatettu (4 h 105 °C uunissa) maanäyte poltetaan uunissa 550 asteessa, jolloin kaikki maanäytteessä oleva orgaaninen aines palaa hiilidioksidina pois näytteestä (SFS 3008). Näyte punnitaan ennen ja jälkeen hehikutuksen, ja erotus eli hehikutushäviö kertoo tarkasti maan orgaanisen aineksen määrän (menetelmäohje liitteessä 5).

Maan kuiva-ainepitoisuudella tarkoitetaan kuiva-aineen massan prosenttiosuutta näytteen kokonaismassasta. Kosteuspitoisuus (vesipitoisuus) on aineen kokonaismassan ja kuiva-ainepitoisuuden erotus. Näytteiden kuiva-ainepitoisuus määritetään kuivaamalla näytettä (märkäpaino noin 3 g) neljän tunnin ajan uunissa 105 °C lämpötilassa. Näyte punnitaan ennen ja jälkeen kuivauksen ja kuiva-ainepitoisuus laskeaan painoprosentteina kuiva- ja märkäpainon erotuksesta (menetelmäohje liitteessä 4). Kuiva-ainepitoisuuden avulla voidaan määrittää maan irtotiheys eli kuivatilavuuspaino, joka on olennainen asia useiden tulosten tarkan määrittämisen mahdollistamiseksi.

4.2.2 Perinteinen pH inkubaatio

Ensisijainen ja tärkein yksittäinen laboratorioanalyysimenetelmä happaman sulfaattimaan tutkimuksessa on tällä hetkellä kokonaisrikkipitoisuuden määrittämisen (kts. kpl 4.2.5) lisäksi inkubaatio pH:n määrittäminen (liite 2) (Creepier ym. 2012), joihin myös potentiaalisen happaman sulfaattimaan tunnistus sekä tämänhetkiset happamien sulfaattimaiden luokitukset perustuvat (kts. kpl 2). Perinteisen pH inkubaation kesto on 9–19 viikkoa ja siihen käytetään lähinnä pelkistyneitä maanäytteitä. Inkubaatio-pH vastaa kutakuinkin maaperässä luonnollisesti hapettumisen aikana tapahtuvaa pH-muutosta, ottaen huomioon maaperän luonnollisen puskurikyvyn, johon vaikuttavat maaperän sisältämä karbonaattimineraalien ja orgaanisen aineksen määrä sekä savipitoisuus (Pousette 2007). Vesi ei pääsee haihtumaan tai muuten poistumaan tiiviisti säilytetystä näytteestä, mikä voi hieman nostaa hapontuottomäärää näytteessä verrattuna luonnossa tapahtuvaan hapettumiseen. Hapan sulfaattimaa voidaan tunnistaa inkubaatio-pH:n perusteella ja arvioida sekä ennustaa maaperässä tapahtuvaa happamoitumista. Inkubaation perusteella ei kuitenkaan voida arvioida maaperästä lähtevän happamuuskuormituksen määrää, koska hapontuottoa perustuu pääasiassa eri maalajien rikkipitoisuuden ja puskurikyvyn vaihteluihin, joka voi vaihdella paikallisestikin. Happamuusriskin suuruus vaihtelee yleensä eniten karkearakeisissa maalajeissa, joissa puskurikyky on alhainen ja pienikin sulfidipitoisuus voi johtaa maaperän merkittävään happamoitumiseen. Toisin sanoen happaman sulfaattimaan tunnistamiseen inkubaatio-pH:n määrittäminen riittää sellaisenaan. Hapontuottopotentiaalın arvioimiseen se ei riitä, koska alhainen inkubaatio-pH ei automaattisesti tarkoita, että maan hapontuottopotentiaali olisi suuri.

Perinteisesti käytetyssä maanäytteiden pH-inkubaatiossa maanäytteiden annetaan hapettua huoneilmassa 9–19 viikon ajan (Creepier ym. 2012) (liite 2). Käytännössä on kuitenkin todettu, että usein jo 8–10 viikon inkubaatioajan jälkeen on saatu varsin luotettava kuva happamoitumisesta ja tätä lyhyempää inkubaatioaikaa on sovellettu, mikäli tutkimuksen aikataulu on ollut kiireellinen. Lyhyempää inkubaatioaikaa voidaan soveltaa, jos inkuboitavasta maanäytteestä mitattu pH-arvo on stabiloitunut eli pysynyt muuttumattomana muutaman viikon ajan. Tällöin inkubaatio voidaan lopettaa vaikka 19 viikon enimmäisaika ei vielä olisi kulunut. Inkubaatio voidaan tehdä löysästi suljetuissa muovipusseissa tai muovirasioissa. GTK käyttää inkubaatioon esim. ”chip tray” -näytelaatikoita (kuva 14, Creepier ym. 2012), mutta myös pieniä muovisia kannellisia näytteenottopurkkeja voidaan käyttää (kuva 14). Perinteisesti noin 1,0 cm paksuiset näytteet (Creepier ym. 2012) tulee pitää inkubaation ajan ”luonnonkosteina” lisäämällä niihin tarvittaessa deionisoitua vettä. Vettä ei tule kuitenkaan lisätä niin paljon, että näyte ”vettyy”, jolloin näyte ei hapetu toivotulla tavalla. Näytteen maasto-pH (pH_F , eng. ”Field”) tulee mitata alkutilanteessa esimerkiksi näytteenoton yhteydessä (kts. kpl 4.1.3) ja inkubaatio-pH (pH_{INC} , eng. ”Incubation”) hapetusjakson jälkeen. Jotta inkubaation jälkeen voidaan todistaa maaperän sisältävän sulfideja, tulee sen pH:n inkubaation aikana laskea riittävän alas. Standardien mukaan mineraalimaan pH:n tulisi laskea alle 4, ja laskua on oltava vähintään 0,5 yksikköä, jotta maa voidaan luokitella happamaksi sulfaattimaaksi (Boman ym. 2018). Koska orgaaniset hapot pystyvät alentamaan esimerkiksi turpeen pH-arvoa helposti alle 4,0, tulisi orgaanisen materiaalin pH laskea alle 3,0, jotta se voidaan luokitella happamaksi sulfaattimaaksi (Hadzic ym. 2014).



Kuva 14. Tehostetun inkubaation testauksessa käytettiin kannellisia "chip tray" näytelaatikoita (kuva vasemmalla) ja pieniä muovisia kannellisia näytteenottopurkkeja (kuva oikealla).

4.2.3 Tehostettu pH inkubaatio

Tällä hetkellä happamien sulfaattimaiden tunnistamisessa yleisesti käytetty perinteinen pH-inkubaatio on keustonsa takia hidas menetelmä ja siksi ongelmallinen monissa aikataulullisesti tiukoissa hankkeissa. Menetelmän hitaus on herättänyt sekä toimijoiden että viranomaisten keskuudessa toiveen ja tarpeen nopeamman tunnistusmenetelmän kehittämiseksi happamille sulfaattimaille. Tässä hankkeessa kehitettiin menetelmiä inkubaation eli hapetusprosessin tehostamiseksi ja erityisesti inkubaatioajan lyhentämiseksi. Nykysuosituksen mukainen inkubaatioaika on 9–19 viikkoa (katso kappale 4.2.2). Tehostetussa pH inkubaatioissa on pyritty löytämään olosuhteet, joissa inkubaatioaika saataisiin mahdollisimman lyhyeksi. Laboratoriossa toteutettiin kaikista näytepankkien näytteistä rinnakkaismääritykset tehostetulla inkubaatiolla sekä perinteisellä inkubaatiolla, ja vertailtiin näiden tuloksia.

Laboratoriossa tutkittiin mm. näytekäsuuden optimointia inkuboimalla eri paksuisia identtisiä näytteitä: kahden, viiden ja perinteisesti kymmenen millimetrin paksuisia näytteitä. Tutkittiin myös, pystyykö inkubaation aikana joka toinen päivä tehtävällä näytteiden sekoittamisella lyhentämään inkubaatioaikaa. Lisäksi kokeiltiin lämpökäsittelyä inkubaation aikana. Identtisiä kosteita näytteitä pidettiin inkubaation aikana eri lämpötiloissa: jääkaapissa (4 °C), huoneenlämmössä (22 °C) ja uunissa (30, 40 ja 50 °C). Hapetusprosessissa tarvittavat mikrobit aktivoituvat paremmin lämmössä ja 30 astetta pidetään optimaalisena lämpötilana mikrobille (Evangelou & Zhang 1995). Näytekäsuuden optimoinnin ja inkubaation aikaisen näytteen sekoittamisen tarkoitus oli tehostaa ilman pääsyä maanäytteesen. Tutkimuksessa toteutettiin 30 erilaista inkubaatiokäsittelyä jokaiselle näytepankin näytteelle, esim. 2 mm paksu näyte, jota inkuboitii 30 °C:ssa ja sekoitettiin joka toinen päivä (Menetelmäohje liitteessä 3). Näytteen pH mitattiin ennen sekoitusta ja sen jälkeen. Näytteiden pH mitattiin alkutilanteessa (kts. kpl 4.1.3) ja pH:n muutosta seurattiin inkubaation aikana tiiviisti. Seurantajakson pituus riippui inkubaatio-pH:n tuloksista ja oli 2–8 viikkoa. Inkubaatio lopetettiin sen jälkeen, kun näytteen voitiin todeta olevan hapan sulfaattimaa eli sen pH oli laskenut alle 4,0 mineraalimaanäytteesä tai alle 3,0 turvenäytteesä. Tehostetun inkubaation testauksessa käytettiin kannellisia "chip tray" näyterasioita (kuva 14). Näyterasiat eivät kuitenkaan olleet tiiviitä, minkä vuoksi lämpökäsittelyä näytteitä piti kastella joka toinen päivä inkubaatiojakson aikana luonnollisen kosteuden ylläpitämiseksi. Näyterasiat vuorattiin muovikelmulla kosteuden nopean haihtumisen ehkäisemiseksi. Näytteen kuivumisen ja jatkuvan kastelun vuoksi 30 °C lämpökäsittelyssä kokeiltiin käyttää myös tiiviitä 50 ml:n näytepulloja, joiden kanteen oli porattu noin 1 mm ilmareikä. Lämpökäsittelyn vaikutusta tutkittiin lisäksi kokonaan ilmatiiviissä näytepurkissa, jolloin selvitettiin riittääkö purkissa ollut happi näytteesä olevan sulfidin hapettamiseen.

Erilaisten aktivointiaineiden (mikrobit, vetyperoksidi ja aktiivivesi) vaikutusta inkubaationopeuteen tutkittiin rinnakkaismäärityksillä, joihin aktivointiaine lisättiin inkubaation alkuvaiheissa ja/tai inkubaation aikana. Aktivointiaineilla pyrittiin nopeuttamaan inkubaation alkua. Inkubaation alussa näytteesen

lisättiin valittua aktivointiainetta, jonka jälkeen näyte sekoitettiin. Kymmenen millimetrin paksuisia näytteitä ei aktivointiaineiden testauksessa käytetty, mutta viiden millimetrin paksuiseen näytteeseen lisättiin 6 tippaa aktivointiainetta ja kahden millimetrin paksuiseen näytteeseen 2 tippaa. Aktivointiaineen lisäyksen jälkeen suoritettiin inkubaatio rinnakkaisnäytteillä kahdessa eri lämpötilassa (22 °C ja 30 °C). Rinnakkaisnäytteillä tutkittiin samalla myös inkubaation aikaisen näytteiden sekoituksen (sekoitus ja ei sekoitusta) vaikutusta.

Aktivointiaineiden valinta perustui aikaisemmin tutkittuun tietoon niiden ominaisuuksista mm. happaman sulfaattimaan mikrobiologisesta hapettumisreaktiosta. Mikrobiaktivointiaineeksi valmistettiin suspensioliuosta käyttämällä turvetta bioaktivointiaineena, jossa turpeen (märkäpaino) ja veden tilavuussuhde oli 1:10. Vetyperoksidin (30 %) lisääminen potentiaaliseen happamaan sulfaattimaanäytteeseen nopeuttaa sulfidin hapettumisprosessia merkittävästi ja se on yli 1000 kertaa nopeampi kuin luonnontilassa. Vetyperoksidihapetus kuvaakin maaperän äärimmäistä hapettumista, joten nopeutetun inkubaation tulos voi olla vääristynyt verrattuna näytteen ”luonnollisen” pH inkubaation lopputulokseen jos 30 % vetyperoksidiliuosta käytettäisiin alkuaktivointiaineena. Tämän vuoksi käytettiin 0,3 % vetyperoksidiliuosta, jotta inkubaation lopputulos olisi vertailukelpoinen muihin inkubaatitulosiin. Aktiivivesi on puhdistettua hanavettä, johon on lisätty aktiivista reagoiva happea, joka toimii hapettimena. Aktiivivettä käytettiin alkuaktivointiaineina, ja sillä aktivoitujen näytteiden lisäksi kosteana aktiiviveden avulla.

4.2.4 pH-arvon mittaaminen indikaattoripaperilla

Laboratoriotestien yhteydessä testattiin erilaisia pH-indikaattoripapereita, joita on markkinoilla useilta valmistajilta. Indikaattoripaperin käyttö olisi edullinen tapa mitata pH:ta verrattuna erillisten kalliimpien mittalaitteiden hankintaan. Mittalaitteita pitää lisäksi huoltaa ja kalibroida säännöllisesti. Indikaattoripapereiden käyttö on myös helppoa. Paperi laitetaan kosteaan näytteeseen ja se ilmaisee värinmuutoksella, onko aine hapan, neutraali tai emäksinen. Värimuutosta verrataan vertailuväriasteikkoon, joka on pH-paperipakkauksen mukana (kuva 15). Asteikoita on erilaisia ja kokeiluun käytettiin mm. asteikoita pH 1–14 ja pH 2,5–4,5.



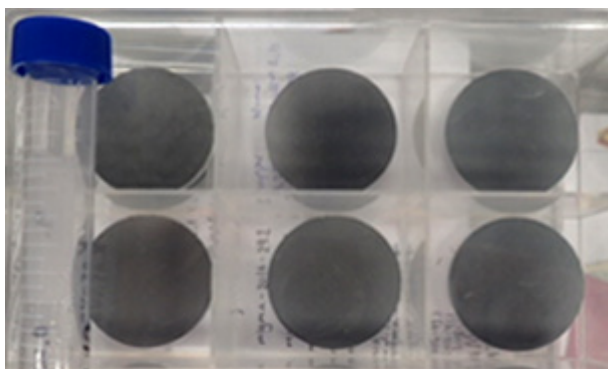
Kuva 15. Laboratoriossa testattiin erilaisia pH-indikaattoripapereita.

4.2.5 Rikkianalyysi

Kokonaisrikkipitoisuus korreloi hapettumattomassa maaperässä tyypillisesti hyvin sulfidipitoisuuden kanssa ja kokonaisrikkipitoisuutta on Suomessa käytettykin happaman sulfaattimaan tunnistamismenetelmänä. Kokonaisrikkipitoisuutta on käytetty myös riskiluokitteluun (hapontuoton arvioinnissa), mutta se ei yksin anna luotettavaa kuvaa maan happamoitumisesta. Esimerkiksi tietyissä maalajeissa, kuten liejuissa ja turpeessa, kokonaisrikki saattaa esiintyä pääosin orgaanisessa muodossa, joka ei aiheuta vastaavaa happamoitumista. Myös karkearakeisissa maalajeissa rikkipitoisuuden käyttäminen happaman sulfaattimaan määrittämisessä voi olla vaikeaa, sillä karkearakeisten maalajien puskurikyky on tyypillisesti alhainen, ja jo alhainenkin sulfidipitoisuus voi johtaa merkittävään happamoitumiseen (Mattbäck ym. 2017). Kokonaisrikkipitoisuus on kuitenkin tärkeä tieto arvioitaessa maaperästä mahdollisesti lähtevän happamuuskuormituksen määrää etenkin yhdessä asiditeettimäärityksen kanssa.

Kokonaisrikkipitoisuus voidaan analysoida maanäytteistä ICP-OES tekniikalla (kuningasvesiliuotus) ja turvenäytteistä rikkianalyysaattorilla. Tässä projektissa kokonaisrikkipitoisuudet analysoitiin Eurofins Labtium Oy:n laboratoriossa Kuopiossa. Eurofins Labtium Oy on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T025, joka täyttää standardin ISO/IEC 17025 vaatimukset. Rikkipitoisuuden toistettavuus oli erittäin hyvä, suhteellinen keskihajonta (RSD) oli < 5 %. Esivalmisteluna näytteitä kuivattiin uunissa (60 °C) 2–3 päivää, jonka jälkeen ne jäähdytettiin, jauhettiin ja pussitettiin analyysija varten.

Kokonaisrikki voidaan analysoida maanäytteistä myös energiadiispersiivisellä-röntgenfluoresenssilla (ED-XRF), joka on alkuainepitoisuuksien mittaamiseen tarkoitettu menetelmä. Menetelmässä atomeja viritetään röntgensäteilyllä tilaan, josta ne palautuvat emittoiden fluoresenssisäteilyä, jonka avulla saadaan tietoa näytteen alkuaineista ja niiden pitoisuuksista. Näytteiden esivalmistelussa näytteet kuivattiin uunissa (60 °C) 2–3 päivää, jonka jälkeen ne jauhettiin hyvin hienoiksi jauheiksi. Näyte (8 g) sekoitettiin hyvin vahajauheen (2 g) kanssa ja sekoitus puristettiin 20 tonnin paineella näytenapiksi (kuva 16). Näytenapit ja analyysit tehtiin Åbo Akademiassa.



Kuva 16. Valmistettuja maaperänäytenappeja ED-XRF analyysija varten.

Karkearakeisissa maalajeissa ja erityisesti paljon orgaanista materiaalia sisältävissä kerrostumissa (esim. turve) rikkipitoisuudet ja rikin esiintymismuodot saattavat poiketa huomattavasti tyypillisestä hienorakeisesta happamasta sulfaattimaamateriaalista, jolloin kokonaisrikkipitoisuutta ei voida luotettavalla tavalla käyttää arviona mahdollisesta sulfidipitoisuudesta. Näissä tapauksissa sulfidianalyysit antaisivat paremman kuvan maaperän potentiaalisesta sulfidiperäisestä happamuudesta. Tässä projektissa sulfidianalyysija tehtiin geologian laitoksella Åbo Akademiassa, jossa on yli 20 vuoden kokemus rikki- ja erityisesti sulfidi- ja rikkispesiaatioanalyysistä. Geologian laitoksella on myös kehitelty rikkispesiointimenetelmä, joka sopii Suomen maaperämateriaaleihin. Ensimmäinen rikkispesiointimenetelmä Åbo Akademiassa (Backlund & Boman ym. 2005; Boman 2008) oli aikaa vievä ja työläs, ja siksi myöhempi menetelmäkehitys on fokusoitunut nopeampiin ja helppokäyttöisempiin ratkaisuihin (Dalhem 2016;

Dalhem ym. 2021). Nykyisellä rikkispesiaatiomenetelmällä on mahdollista analysoida hyvin pieniä pitoisuuksia (0,01 %) rautamonosulfideja (FeS), pyriittiä (FeS₂) sekä tarvittaessa alkuainerikkiä (S⁰). Rautamonosulfideja kutsutaan myös AVS:ksi (eng. ”acid volatile sulfide”) ja pyriittiä CRS:ksi (eng. ”Chromium reducible sulfur”). AVS määritetään lisäämällä 10 ml 6 M HCl ja 0,1 M askorbiinihappoa (estää Fe²⁺ hapettumista; Hsieh ym. 2002) maanäytteeseen, joka on hapettomasti (tyyppiatmosfäärissä N₂) näyteastiassa (50 ml sentrifugiputki). HCl reagoi rautamonosulfidien kanssa, jolloin muodostuu rikkivetyä kaasuna (H₂S). Rikkivety johdetaan N₂-kaasun avulla toiseen astiaan (50 ml sentrifugiputki), joka sisältää emäksistä sinkkiasetaattia, jolloin muodostuu sinkkisulfidia (ZnS). Tämän jälkeen sulfidipitoisuus (AVS) määritellään iodometrisellä titrauksella. Rautamonosulfidien analysointi kestää noin 2–3 tuntia. Pyriitti, tai CRS, määritetään samasta näytteestä lisäämällä 10 ml 3 M CrCl₂ ja lämmittämällä näytettä (60 °C vesihauteessa) 2–3 tunnin ajan. Lämpö nopeuttaa huomattavasti pyriitin hajoamista aiheuttaen samalla myös alkuainerikin liukenemista, minkä vuoksi lopputuloksena ei saada aivan puhdasta pyriittifraktiota. CRS määritetään tämän jälkeen samalla tavalla kuin AVS. Rautamonosulfidien (AVS) ja pyriitin (CRS) summana (AVS + CRS) saadaan määritettyä kokonaissulfidi TRS (eng. ”total reducible sulfur”).

4.2.6 Vetyperoksidihapetus ja työturvallisuus

Happamat sulfaattimaat voidaan tunnistaa nopeasti vetyperoksidihapetuksen avulla. Hankkeessa kehitetyn maastokelpoisen vetyperoksidihapetusmenetelmän ohje kokonaisuudessaan on esitetty tämän raportin liitteenä (liite 1). Ohje on kehitetty australialaiseen National Acid Sulfate Soils Guidance ohjeeseen perustuen (Sullivan ym. 2018). Vetyperoksidi on voimakas hapetin, joka hapettaa maaperän sulfidiyhdisteet huomattavasti luonnollista prosessia nopeammin ja tehokkaammin. Vetyperoksidihapetuksella hapetetaan kaikki maanäytteessä oleva sulfidi. Vetyperoksidihapetuksen voimakkuuden seurauksena happaman sulfaattimaan luokittelun pH-rajaa vetyperoksidihapetuksella määritettynä on alhaisempi kuin luonnollista hapetusreaktiota jäljittelevässä maanäytteiden inkubaatiossa. WRB:n luokituksen mukaan vetyperoksidilla hapetettu maanäyte luokitellaan happamaksi sulfaattimaaksi, jos sen pH laskee sulfidien hapettumisen seurauksena alle 2,5 (IUSS Working Group WRB, 2015). Hapetusreaktion jälkeisen pH:n lisäksi potentiaaliseen happamaan sulfaattimaan luokituksessa viittaavat hapetusreaktiossa tapahtuva suuri pH:n muutos ja hapetusreaktion voimakkuus.

Ennen vetyperoksidihapetusta on tärkeää mitata maanäytteen pH tuoreeltaan mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen eli maasto-pH (pH_F; kts. kpl 4.1.3). Tätä pH-arvoa verrataan hapetusreaktion jälkeiseen pH-arvoon (pH_{FOX}). Maanäyte tulee homogenisoida mahdollisimman hyvin ennen määrittämiä esimerkiksi puristelemalla näytettä minigrip-pussissa. Maanäytteestä tulisi ensin ottaa näyte vetyperoksidihapetusta varten, ja sen jälkeen maanäyte suspensoidaan deionisoidun veden kanssa ja maasto-pH-arvo mitataan maanäytteille soveltuvalla pH-mittarilla. Mittauksissa käytettävä pH-laitteisto tulisi kalibroida päivittäin. Mikäli pH:ta ei voida mitata paikan päällä tulee se kuitenkin mitata mahdollisimman pian ja näytteitä tulisi siihen saakka säilyttää kylmässä. Maanäyte alkaa hapettumaan heti ilman kanssa kosketuksiin joutuessaan, ja hapetusreaktion eteneminen voi aiheuttaa pH-arvon alenemista. Mikäli vetyperoksidihapetuksen suorittaminen ei ole mahdollista vuorokauden sisällä näytteenotosta, näytettä voidaan säilyttää ilmatiiviisti suljetussa astiassa tai minigrip-pussissa kylmiössä muutamia päiviä tai pakastimessa pidempää aikaa.

Vetyperoksidihapetuksessa käytetään voimakkaita hapettimia ja reaktioissa muodostuu kaasuja, joten analyysijä suorittaessa työturvallisuuteen on kiinnitettävä erityistä huomiota. Analyysit tulee suorittaa ulkona hyvin tuuletetussa tilassa tai sisätiloissa vetokaapissa. Työnsuorittajan tulee käyttää haponkestäviä nitrilihansikkaita ja suojalaseja sekä tarpeellisia suoja- tai työvaatteita. Analyyseissä käytettävien muovisten koeputkien ja muiden välineiden täytyy kestää kuumuutta. Hapetusreaktiossa vapautuu lämpöä, ja liuoksen lämpötila voi nousta jopa 90 °C:een. Vetyperoksidin roiskumista iholle on vältettävä. Paikan päälle on hyvä varata ensiapuvälineiksi silmähuuhtelupullo sekä runsaasti vettä mahdollisten roiskeiden huuhtelemiseen.

Analyyseissä käytetään myös muita kemikaaleja, joiden käyttöturvallisuustiedotteisiin on syytä tustua etukäteen. Vetyperoksidin pH:n säätämiseen käytetään laimeaa natriumhydroksidia (NaOH), joka on voimakas emäs. Asiditeettianalyyseissä käytetään näiden lisäksi myös kaliumkloridia (KCl).

Ennen vetyperoksidihapetuksen aloittamista säädetään käytettävän väkevän 30 % vetyperoksidin pH välille 4,5–5,5 seuraavasti. Vetyperoksidin pH mitataan tarkoitukseen soveltuvalla pH-mittalaitteella ja tarvittaessa lisätään liuokseen laimeaa NaOH-liuosta pieniä määriä. Liuosta sekoitetaan ja mitataan pH. Lisäyksiä jatketaan, kunnes pH on sopivalla tasolla. Vetyperoksidi hajoaa itsestään, joten kannattaa valmistaa pieniä reagenssimääriä kerrallaan ja tarkistaa pH aina ennen analyysijä. Analyysien välillä vetyperoksidiliuos tulisi säilyttää jääkaapissa. Käytettävä pH-mittari tulee kalibroida päivittäin laitteen ohjeen mukaisesti. Merkitse analyyseissä käytettävät koeputket huolellisesti sekoittumisen välttämiseksi ja varaa muistiinpanovälineet saataville.

Tämän hankkeen tutkimustarkoituksissa päädyttiin käytännön syistä käyttämään 2 ml tilavuusmittaa analysoitavan näytteen määrän mittana. Tällä tavoiteltiin noin 2 g mineraalimaanäyttemäärää kuiva-ainepitoisuutena, mutta maasto-olosuhteissa kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen olisi hankalaa ja se viivästyttäisi analyysijä. Tilavuusmitta 2 ml on myös helpompi mitata maasto-olosuhteissa kuin punninta näytteestä tiettyä tarkkaa painoa. Näytteistä määritettiin myöhemmin kuiva-ainepitoisuudet ja 2 ml mineraalimaanäyttemäärä vastasi painona keskimäärin 1,9 g, mutta paino vaihteli 1–3 g välillä.

Vetyperoksidihapetuksen aikana näyte kuumenee ja voi kuohua voimakkaasti. Vetyperoksidia tulee lisätä vähän kerrallaan, ja varautua deionisoidun veden kanssa hillitsemään reaktiota laimentamalla liuosta, mikäli reaktio uhkaa kuohua yli näyteastiasta. Reaktio voi alkaa myös pienen viiveen jälkeen, joten tämä työvaihe vaatii malttia. Näytteen tulee antaa jäähtyä vetyperoksidilisäyksen jälkeen 60 ± 5 min ajan, jonka jälkeen mitataan pH.

Vetyperoksidihapetusta ja hapetuksen jälkeistä pH:n mittaamista ei kuitenkaan suositella maanäytteille, jotka sisältävät runsaasti orgaanista ainesta (LOI > 20 %), koska vetyperoksidi reagoi sulfidin lisäksi myös orgaanisen aineiden kanssa aiheuttaen alhaisen pH-arvon, vaikka happaman sulfaattimaan riskiä ei olisikaan.

4.2.7 Sulfaatti- ja kloridipitoisuus sekä johtoluku maanäytteessä

Sulfidien hapettumisen seurauksena maaperässä muodostuu rikkihappoa ja sulfaattia, mikä taas nostaa maaperän sähkönjohtavuutta. Maanäytteen sulfaattipitoisuutta ja sähkönjohtavuutta voidaankin hyödyntää sulfaattimaiden tunnistamisessa. Mitä suurempia pitoisuudet ovat, sitä todennäköisemmin kyseessä on hapan sulfaattimaa. Sähkönjohtavuuden perusteella voidaan myös laskea johtoluku, jota on käytetty erityisesti peltomailla kuvaamaan maaperässä olevien vesiliukoisten suolojen pitoisuutta. Korkea johtoluku peltomailla viittaa liialliseen lannoitukseen tai happamiin sulfaattimaihin, jolloin tyypillisesti ravinnepitoisuudet ja pH ovat alhaisia. Tyypillinen johtoluku peltomaissa on alle 2,5, ja mikäli arvo on yli 10, tulisi syy siihen selvittää (Opetushallitus).

Tulkittaessa mitattua sulfaattipitoisuutta ja johtolukuja tulee huomioida myös näytteen maalaji ja sen puskurikyky, ja erityisesti johtoluvun osalta mahdollinen meriveden vaikutus. Meriveden vaikutus voi näkyä erityisesti merestä ruopatuissa maamassoissa sekä aivan merenrannan maaperässä. Karkeissa happamissa sulfaattimaamateriaaleissa alkuperäinen sulfidipitoisuus on tyypillisesti pienempi kuin hienojakoisissa maissa, ja siten hapetuksessa muodostuva sulfaattipitoisuus ja johtoluku ovat pienempiä. Merivedessä sulfaattipitoisuus ja johtoluku ovat yleisesti korkeita ja niiden vaikutus maaperässä voidaan tunnistaa korkean kloridipitoisuuden ja korkean SO_4/Cl^- -suhteen perusteella (Beucher ym. 2015).

Sulfaattipitoisuus ja johtoluku eivät suoraan kerro maaperän tai veden happamuusriskistä, vaan tieto on yhdistettävä pH mittauksiin ja/tai asiditeettimäärityksiin. Sulfaattipitoisuutta ja johtolukua voidaan kuitenkin hyödyntää myös riskinarviossa, sillä korkeat sulfaattipitoisuudet ja johtolukuarvot voivat indikoida korkeaa hapontuottopotentiaalia. Maaperän korroosiotutkimuksissa on asetettu sulfaattipitoisuus-

delle raja-arvoksi 200 mg/l tai 500 mg/kg (Liikennevirasto 2017), minkä jälkeen maapohja tulkitaan tavanomaisesta poikkeavaksi. Muutoin sulfaattipitoisuuksille ei ole yleisesti käytössä olevia happamien sulfaattimaiden tunnistus- tai luokitusrajoja. Kyseisten rajojen, samoin kuin johtoluku-rajojen, määrittäminen olikin yksi tämän hankkeen tavoitteista (katso kpl 5.4).

Maa- tai vesinäytteiden sulfaatti- ja kloridipitoisuudet mitattiin Åbo Akademin laboratoriossa ionikromatografialaitteella (IC). Ionikromatografiaa käytetään vesikemiallisiin analyyseihin, joten SO₄ määritettiin suspensiosta, jos kyse oli maanäytteen analyysistä. Maa- tai vesinäytteen sulfaattipitoisuus voidaan määrittää myös maastossa fotometrisesti maasto-olosuhteisiin soveltuvalla analysaattorilla (katso menetelmäohje liitteessä). Tässä hankkeessa näytteiden sulfaattipitoisuuden analysointiin käytettiin Hanna Instrumentin (HI-96751) maastokäyttöistä analysaattoria (kuva 17). Analyysi perustuu sulfaatin reaktioon vesiliuoksessa bariumkloridin kanssa.

Johtoluku voidaan laboratorio-olosuhteissa määrittää Opetushallituksen menetelmäohjeella suspensiosta, jossa kuivatun ja jauhetun näytteen ja veden tilavuussuhde on 1:2,5. Näytesuspensio sekoitetaan hyvin ja sen annetaan laskeutua yön yli. Seuraavana päivänä mitataan sähkönjohtavuus vesiliuoksesta johtokykykymittarilla sekoittamattomasta suspensiosta. Sähkönjohtavuuden yksikkönä käytetään yleensä µS/cm, jolloin sähköjohtavuuslukema muunnetaan johtoluvuksi jakamalla saatu arvo luvulla 100, tai mS/m, jolloin lukema jaetaan luvulla 10. Menetelmää muunneltiin tässä hankkeessa paremmin maasto-olosuhteisiin soveltuvaksi. Kuivanäytteen sijaan käytettiin märkänäytettä, ja näytteen ja veden tilavuussuhteeksi muutettiin 1:10, koska paksummasta turveliuoksesta oli lähes mahdotonta mitata sähkönjohtavuutta. Myös sedimentoitumisaikaa lyhennettiin 15 minuutiksi (menetelmäohje liitteessä 6).

Jos johtoluku ja sulfaattipitoisuudet määritetään maastossa jo luonnollisesti hapettuneesta näytteestä (maaperän hapettuneesta kerroksesta), on muistettava, että sulfaatti on osittain voinut jo huuhtoutua maaperästä pois, jolloin sulfaattipitoisuus ja johtoluku voivat olla matalampia, ja alapuolisessa sulfidikerroksessa voi olla potentiaalia huomattavasti suurempaan sulfaattituotantoon. Aktiivisessa ja potentiaalisessa happamassa sulfaattimaassa sulfaattipitoisuus ja johtoluku voivat myös olla suhteellisen alhaisia, jos hapan sulfaattimaa ei vielä ole ehtinyt hapettumaan. Tällöin maanäyte voidaan hapettaa vetyperoksidihapetuksella, jolloin sulfidit hapettuvat nopeasti (noin tunnissa), minkä jälkeen voidaan määrittää sulfaattipitoisuus ja johtoluku mineraalimaa- ja turvenäytteistä.



Kuva 17. Hanna Instrumentin maastokäyttöinen sulfaattianalysointilaitteisto.

Lähteet

- Backlund, K. and Boman, A., Fröjdö, S. and Åström, M., 2005. An analytical procedure for determination of sulphur species and isotopes in boreal acid sulphate soils and sediments. *Agricultural and Food Science* 14, p. 70-82.
- Boman, A., Becher, M., Mattbäck, S., Sohlenius, G., Auri, J., Öhrling, C. and Edén, P., 2018. Klassificering av sura sulfatjordar i Finland och Sverige. Version 1. 2018. Report for the VIMLA project. Available at https://vimlavat-tenorg.files.wordpress.com/2018/07/klassificering_sura_sulfatjordar.pdf
- Ahern, C., McElnea, A., Sullivan, L. (2004). Acid Sulfate Soil Laboratory Methods Guidelines: In Queensland Acid Sulfate Soils Manual. (Department of Natural Resources, Mines, Energy: Queensland, Australia).
- Beucher, A., Fröjdö, S., Österholm, P., Auri, J., Martinkauppi, A., Edén, P., 2015. Assessment of acid sulfate soil mapping utilizing chemical indicators in recipient waters. *Bulletin of the Geological Society of Finland* 87, 5-23.
- Burton, E., Bush, R., Sullivan, L., ja Mitchell, D. (2007). Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulation associated with acidified coastal lowlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4456-447
- Creeper, N., Fitzpatrick, R. & Shand, P. 2012. A simplified incubation method using chip-trays as incubation vessels to identify sulphidic materials in acid sulphate soils. *Soil use and management. British Society of soil Science*, 1- 7.
- Dalhem, K., 2016. Bestämning av svavelspecies i sediment: En utvecklad destillationsmetod för reducerade svavelspecies. Pro gradu-avhandling i geologi och mineralogi, Åbo Akademi, 48 s + Bilaga: Analyschema för bestämning av svavelspecies i sediment, 15 s.
- Dalhem, K., Mattbäck, S., Boman, A. & Österholm, P. 2021. A simplified distillation-based sulfur speciation method for sulfidic soil materials. *Bulletin of the Geological Society of Finland*. In Press.
- Evangelou, V. P., & Zhang, Y. L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141- 199.
- Hadzic, M., Postila, H., Österholm, P., Nystrand M., Pahkakangas, S., Karppinen, A., Arola, M., Nilivaara-Koskela, R., Häkikilä, K., Saukkoriipi, J., Kunnas, S. ja Ihme, R. 2014. Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät–SuHE-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2014. 88 s
- Hsieh, Y.-P., Chung, S.-W., Tsau, Y.-J. & Sue, C.-T. 2002. Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods. *Chemical Geology* 182 (2002), 195–201.
- Liikennevirasto. 2017. Eurokoodin soveltamisohje - Geotekninen suunnittelu - NCCI 7 Siltojen ja pohjarakenteiden suunnitteluohteet 21.4.2017. Liikenneviraston ohjeita 13/2017. Liite 5.
- Loukola-Ruskeeniemi, K., Uutela, A., Tenhola, M. ja Paukola, T. 1998. Environmental impact of metalliferous black shales at Talvivaara in Finland, with indication of lake acidification 9000 years ago. *Journal of Geochemical Exploration* 64, 395-407
- Mattbäck, S. 2014. Sulfide-bearing coarse-grained deposits and their impact on the hydrogeochemistry of sand pit lakes in Western Finland. MSc-thesis, Åbo Akademi University, Finland, 48 p.
- Mattbäck, S., Boman, A. & Österholm, P. 2017. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma*. 308. 291-301.
- Opetushallitus. Ei päiväystä. Tilavuuspainon määrittäminen maanäytteestä. [Verkkosivu]. Helsinki: Opetushallitus. [Viitattu 13.10.2017]. Saatavana: http://www03.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_tilavuuspaino.html
- Pousette K., 2007. Råd och rekommendationer för hantering av sulfidjordmassor. Teknisk rapport 2007:13. Luulaja: Luulajan teknillinen yliopisto, 37 s. ISSN 1402-1536.
- Pousette, K., Eriksson, L., Knutsson, S. (2008). Acidification properties of sulphide soil – a classification system based on leaching tests. Julkaisusta: Flate K, Frydenlund TE, Prestegarden J & Senneset K (toim.) Nordisk Geoteknikermøte i Sandefjord 4.-6. september 2008. Norsk Geoteknisk Forening: 415–422.
- Salonen, V.-P., Eronen, M. & Saarnisto, M. 2002. Käytännön maaperägeologia. Kirja-Aurora. 237s
- Schofield, R. K. ja Wormald, A.T. 1955. The Measurement of Soil pH. Contribution from the Rothamsted Experimental Station, U.K. Presented before Div. II, Soil Science Society of America, St. Paul, Minn., Nov. 9, 1954.
- Sullivan, L, Ward, N, Toppler, N and Lancaster, G 2018, *National Acid Sulfate Soils guidance: National acid sulfate soils sampling and identification methods manual*, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra ACT. CC BY 4.0.

IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, World soil resources reports No. 106, FAO, Rome, 193 pp.

Wang, H., Bigham, J. ja Tuovinen, O. (2006). Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms. *Materials Science and Engineering* 26, 588-592.

5 Riskinarviointi

Miriam Nystrand, Anton Boman, Stefan Mattbäck & Peter Österholm

Happamien sulfaattimaiden ominaisuuksissa on erityisesti rikkipitoisuuteen ja puskurikykyyn liittyen merkittävää vaihtelua hapontuottomäärän suuruusluokassa. Happamuuden lisäksi happamista sulfaattimaista vapautuu metalleja, jotka yhdessä happamuuden kanssa aiheuttavat paljon suurempaa haittaa kuin happamuus yksinään. On esitetty, että tulevaisuudessa tulisikin kiinnittää enemmän huomiota myös happamien sulfaattimaiden metallipäästöihin (Sullivan ym. 2018). Happamuus mahdollistaa metallien vapautumisen mineraaliaineksesta ja metallipäästöt korreloivat täten happamuuden kanssa erittäin hyvin happamissa sulfaattimaissa Suomessa. Tämän vuoksi hapontuottomäärä ja hapontuottopotentiaali, joita on käytetty perinteisesti ja myös tässäkin työssä, ovat hyviä käytännönläheisiä lähtökohtia happamien sulfaattimaiden riskiluokittelussa.

5.1 Yleistä

Happamissa sulfaattimaissa happamuus muodostuu ensisijaisesti pyriitin (FeS_2) ja muiden rautasulfidien (joita usein kutsutaan monosulfideiksi tai metarautasulfideiksi) hapettumisen seurauksena. Monosulfidit ovat tavallisia Suomessa ja antavat sulfideille mustan värin jo hyvinkin pieninä pitoisuuksina. Yleensä sulfidirikki on Suomessa potentiaalisissa happamissa sulfaattimaissa yhdistelmä pyriittiä ja monosulfidia. Rauta ja rikki sulfidissa muodostavat molemmat happamuutta. Riippumatta siitä, mikä rautasulfideista on kyseessä, jokaista rikkimoolia kohti muodostuu kaksi moolia happamuutta (ei tarvitse erikseen huomioida raudan määrää). Rikin perusteella voidaan siten yksinkertaisesti laskea rikin tuottaman teoreettisen happamuuden määrä, kuten kuvassa 18 on esitetty. Todellisuudessa sulfidin aiheuttama happamuusmäärä maaperässä (nettoasiditeetti) on kuitenkin useimmiten pienempi koska:

1. Osa rikistä ei ole rautasulfidimuodossa (tai muussa sulfidimuodossa, joka tuottaa happoa)
2. Hapettuminen ei ole täydellistä ja/tai jää ”puoliväliin” muodostaen piilevää asiditeettia kuten jarosiittia tai schwertmanniittia. Nämä yhdisteet voivat ajan kuluessa vapauttaa lopun asiditeetista
3. Mineraalien rapautuminen. Etenkin karbonaattien rapautuminen nopeutuu pH-arvon laskiessa ja se neutralisoi happamuutta
4. Kationivaihto sitoo suuria määriä asiditeettia (H^+ ja Al^{3+}) saviin, etenkin paljon orgaanista ainesta sisältäviin, ja vielä enemmän turpeisiin.

Sulfidien lisäksi maaperässä voi olla suuria määriä orgaanista ainesta, joka muodostaa orgaanisia happoja. Orgaanisen aineksen hapettuminen lisää edelleen hapontuotantoa, vaikka sen osuus on normaalissa hapettumisessa huomattavasti pienempi. Vetyperoksidihapetuksessa orgaanisen aineksen vaikutus voi olla hyvinkin merkittävä. Lisäksi orgaanisella aineksella (humuksella) on valtava kationinvaihtokapasiteetti, joka puskuroi pH-muutoksia sekä ylös että alas. Tämä tarkoittaa, että kun titrataan asiditeettia (tai alkaliniteettia), niin kationinvaihtokyky vaikuttaa merkittävästi tuloksiin, näennäisesti lisäten arvioitua asiditeettia. Periaatteessa suuri määrä sulfidista riippumatonta pelkistynyttä rautaa voisi myös hapettuessaan vaikuttaa merkittävästi asiditeetin määrään.

Kokonaisrautapitoisuuksien (aqua regia) perusteella ei näytepankin näytteissä ole viitteitä siitä, että sulfideista riippumattomalla raudalla olisi ollut merkittävää merkitystä tuloksiin. Rautapitoisuudet ovat korkeimmat hienojakoisissa näytteissä, mikä on normaalia, koska hienojakoisessa maassa on luonnostaan

enemmän rautapitoisia mineraaleja (fyllosilikaatit ja kiilteet), joiden rauta ei käytännössä lisää happamuutta. Kalsiumpitoisuuksissaan, jotka indikoivat maassa luonnostaan esiintyvää kalkkia/karbonaattia, ei ollut viitteitä, että karbonaatit olisivat olleet merkittävässä roolissa. Tämä on tyypillistä happamille sulfaattimaille Suomessa, koska kallioperässä ei esiinny suuria määriä karbonaatteja. Ruotsissa ja muissa maissa on tavallisempaa, että sulfidipitoisessa maassa voi esiintyä niin suuria määriä karbonaatteja, että ne neutralisoivat happamuuden merkittävästi tai kokonaan. Turpeiden lisäksi osassa mineraalimaista oli kohtalaisen suuria määriä orgaanista ainesta, jotka voivat vaikuttaa merkittävästi asiditeettiin ja kationinvaihtokykyyn.

5.2 Riskinarviointi kokonaisrikin pitoisuuden ja asiditeettimäärityksen perusteella

Maanäytteen hapontuottomäärän arvioimiseksi määritetään asiditeettipitoisuus, joka kertoo maanäytteen hapontuottokyvystä ja joka korreloi monesti hyvin metallipitoisuuksien (myös haitallisten) kanssa. Teoreettinen asiditeetti, ja samalla myös teoreettinen tarvittavan neutralointiaineen määrä, voidaan laskea maanäytteen kokonaisrikipitoisuuden perusteella, koska happaman sulfaattimaan kuormitus on tavallisesti suorassa suhteessa rikkipitoisuuteen (Hadzic ym 2014; Boman ym 2008). Määrittäminen perustuu hapontuottoonprosessiin, jossa yhdestä moolista rikkiä muodostuu kaksi moolia vetyä (happamuutta). Teoreettinen asiditeetti saadaan määritettyä seuraavasti (kuva 18):

$$a = \frac{c_1}{m_1} \times 2$$

missä

a = rikin perusteella laskettu asiditeetti (mmol H⁺/kg)

c₁ = rikki (g) = rikki (%) * 10000

m₁ = rikin moolimassa (32,066 g/mol)

Myös teoreettinen kalkitustarve saadaan määritettyä rikkipitoisuuden perusteella seuraavasti:

$$m_2 = \frac{c_1}{m_1} \times \frac{c_2}{1000}$$

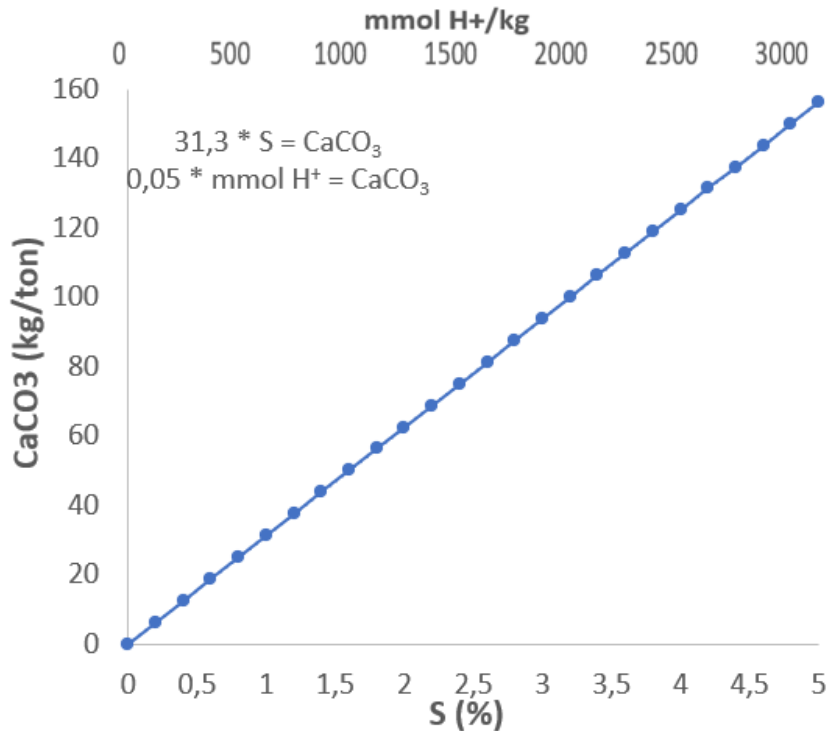
missä

c₁ = rikki (g) = rikki (%) * 10000

m₁ = rikin moolimassa (32,066 g/mol)

m₂ = rikin perusteella laskettu neutralointimateriaalitarve (kg CaCO₃/t)

c₂ = CaCO₃ moolimassa (100,0869 g/mol)



Kuva 18. Asiditeetti (mmol H⁺/kg), ja samalla myös neutralointiaineen määrä (CaCO₃), voidaan laskea maanäytteen kokonaisrikin pitoisuuden perusteella.

Hapontuottomäärän avulla voidaan laskea, kuinka paljon kalsiumkarbonaattia vapautuvan happamuuden neutralisoimiseksi tarvitaan (kg CaCO₃/t) (kuva 18). Maan neutralointitarvetta määritettäessä tulee kuitenkin huomioida, että todellisuudessa vain noin 50 % kalkista tavallisesti liukenee (Hadzic ym 2014). Lisäksi maanäytteen tiheydeksi on arvioitu 1 tonni/m³, mutta todellisuudessa maan tiheys vaihtelee. Joissakin maalajeissa kokonaisrikki saattaa myös esiintyä sellaisessa muodossa, ettei se aiheuta happamoitumista sulfidien tapaan. Tällaisia ovat esimerkiksi liejut ja turve, joissa rikki saattaa pääosin esiintyä orgaanisessa muodossa. Tällöin tulkinta happamoitumisesta ja hapontuottomäärästä pelkän rikkipitoisuuden perusteella voi olla harhaanjohtava, ja sulfidipitoisuuden analysoinnilla pystytään paremmin määrittämään hapontuottomäärä. Happamuusriskin arvioinnissa tulee myös ottaa huomioon eri maalajien vaikutus rikkipitoisuuden ja puskurointikyvyn vaihteluihin. Happamuusriskin suuruus vaihtelee eniten karkearakeisissa maalajeissa, joissa puskurikyky on alhainen ja pienikin sulfidipitoisuus voi johtaa maaperän merkittävään happamoitumiseen. Mattbäckin ym. (2017) mukaan vähärikkisten happamien hiekkojen asiditeetti on alhainen verrattuna vastaaviin hienorakeisiin maalajeihin, joissa rikkiä on enemmän. Hiekat saattavat kuitenkin aiheuttaa merkittävän happamoitumisriskin, erityisesti heikosti puskuroiduissa vesistöissä, koska syntynyt happamuus voi huuhtoutua hyvin vettä läpäisevästä maaperästä nopeasti ”happamuuspulssina”. Hienorakeisissa maalajeissa puskuroiva vaikutus voi taas pienentää happamoittavaa vaikutusta, jos orgaanisen aineksen määrä ylittää 5 % (Pousette ym. 2008; Pousette 2007). Riskin arvioinnissa tulee myös ottaa huomioon, että maaperän kokonaisrikkimäärä ei kokonaisuudessaan normaalisti hapetu ja happamoidu. Myös osa rautasakkoihin kertyneestä asiditeetista (lähinnä jarsiitin ja schwertmanniitin muodossa Suomessa) ei normaalisti huuhtoudu vesistöihin kovin nopeasti näiden mineraalien happamoitumisprosessin jäädessä yleensä kesken.

Kokonaishappamoitumisen riski happamassa sulfaattimaassa, nettoasiditeetti, saadaan arvioitua:

Nettoasiditeetti = Potentiaalinen sulfidinen asiditeetti (TIA tai TPA) + toteutunut asiditeetti (TAA) + rautasakkoihin kertynyt asiditeetti (S_{NAS}) – puskurointikyky (ANC_{BT}).

Happamien sulfaattimaiden riskiluokituksen tavoitteena on pyrkiä kuvaamaan happamien sulfaattimaiden sisällä esiintyvää vaihtelua potentiaalisessa ja jo toteutuneessa hapontuottomäärässä, joka saadaan parhaiten määritettyä asiditeettianalyysillä, joka kertoo maan todellisesta hapontuottomäärästä. Toteutunut asiditeetti (TAA = eng. "Titratable Actual Acidity"), eli jo olemassa oleva kuormitus, määritetään titraamalla tuore maanäyte natriumhydroksidilla tiettyyn pH-arvoon, yleensä pH-arvoon 5,5, joka pidetään Suomen vesistön laadun raja-arvona, ja/tai 6,5, joka käytetään kansainvälisesti asiditeettititrauksessa. Menetelmää (katso menetelmäohje liite 7) pidetään toimivana ja sen uskotaan antavan luotettavan arvion jo tapahtuneesta kuormituksesta (Österholm & Nystrand 2016).

Potentiaalinen sulfidinen asiditeetti (TIA = eng. "Titratable Incubated Acidity" tai TPA = eng. "Titratable Peroxide Acidity") eli arvio potentiaalisesta kuormituksesta, määritetään hapettuneesta näytteestä. Näytettä hapetetaan inkubaatiolla (TIA) 9–19 viikkoa tai vetyperoksidilla (TPA) ja titrataan natriumhydroksidilla tiettyyn pH-arvoon (5,5 ja/tai 6,5). Potentiaalisen asiditeetin määrittäminen (TIA tai TPA) (katso menetelmäohjeet liite 8 ja 9) pidetään lupaavina, varsinkin, jos näyte inkuboidaan (TIA) (Österholm & Nystrand 2016). Inkubaation jälkeen määritetty asiditeetti (TIA) antaa paremman ja luotettavamman arvion näytteen todellisesta potentiaalisesta asiditeetista, koska se huomioi maaperän luonnollisen puskurikyvyn, johon vaikuttavat maaperän sisältämä karbonaattimineraalien ja orgaanisen aineksen määrät sekä savipitoisuus. Inkubaatiomenetelmän etu on sen soveltuminen hyvin mineraalimaa- sekä turvenäytteille toisin kuin vetyperoksidimenetelmä. Vetyperoksidi reagoi myös orgaanisen aineen kanssa, mikä nostaa asiditeetin arvoa, vaikka sulfidin tuottamaa happamoitumisriskiä ei olisikaan. Vetyperoksidihapetusta pidetään sopivana menetelmänä vain mineraalimaanäytteille eikä niinkään liejuisille (orgaanisen aineksen määrä yli 20 %) näytteille. Ajallisesti hapetus vetyperoksidilla (TPA) on nopea ja asiditeettitulokset saadaan kahdessa päivässä.

Näytteiden rautasakkoihin kertyneen asiditeetin (S_{NAS} = eng. "Net Acid Soluble Sulfur") ja puskurointikyvyn (ANC_{BT} = eng. "Acid Neutralising Capacity Back-Titration") ei niinkään uskota vaikuttavan hapontuottomäärään suomalaisessa maaperässä. Puskurointikyky on normaalisti alhainen suomalaisessa maaperässä ja vesistöissä, ja rautasakkoihin kertynyt asiditeetti ei kovin helposti huuhtoudu vesistöihin. Näin ollen näiden vaikutusta nettoasiditeettiin ei tarkisteta tässä raportissa. Tarkastelu tehdään tarkemmin erillisessä julkaisussa (Österholm ym.).

5.3 Irtotiheys riskinarvioinnissa

Happamien sulfaattimaiden riskinarvioinnissa voidaan käyttää materiaalien TIA-arvoja, jotka perinteisesti esitetään suhteutettuna näytteen kuivapainoon (mg/kg; kappale 6.9.4). Eri materiaalien irtotiheydet vaihtelevat kuitenkin usein keskenään. Erityisesti turpeen ja mineraalimateriaalien irtotiheyksien ero voi olla jopa kymmenkertainen (katso kappale 6.1), josta johtuen perinteisen esitystavan kautta saadut TIA-arvot eivät ole vertailukelpoisia eri maalajien välillä. Riskinarvioinnissa on siksi tärkeä ottaa huomioon myös materiaalin irtotiheys tai tilavuus. Tällöin TIA-arvot voidaan esittää tilavuusyksikköinä (esim. mol/m³; kappale 6.9.4).

5.4 Sulfaatti, kloridi ja johtoluku maanäytteestä ja vetyperoksidihapetuksen jälkeen

Sulfidien hapettumisen seurauksena maaperässä muodostuu rikkihappoa ja sulfaattia, jonka vuoksi maaperän johtoluku nousee. Johtoluku korreloikin yleisesti ottaen hyvin sulfaattipitoisuuden kanssa, ja näin ollen maanäytteen sulfaattipitoisuutta ja johtolukua voidaan hyödyntää happamien sulfaattimaiden tunnistamisessa (katso kappale 4.2.7) sekä riskinarvioinnissa. Mitä suurempi sulfaattipitoisuus ja/tai johtoluku maanäytteessä on, sitä todennäköisemmin kyseessä on hapan sulfaattimaa. Korkea sulfaattipitoisuus ja sähkönjohtavuus viittaavat myös mahdolliseen korkeaan hapontuottopotentiaaliin eli kohonneeseen happamoitumisriskiin. Sulfaatin, kloridin ja johtoluvun analyysimenetelmistä löytyy enemmän tietoa kappaleesta 4.2.7.

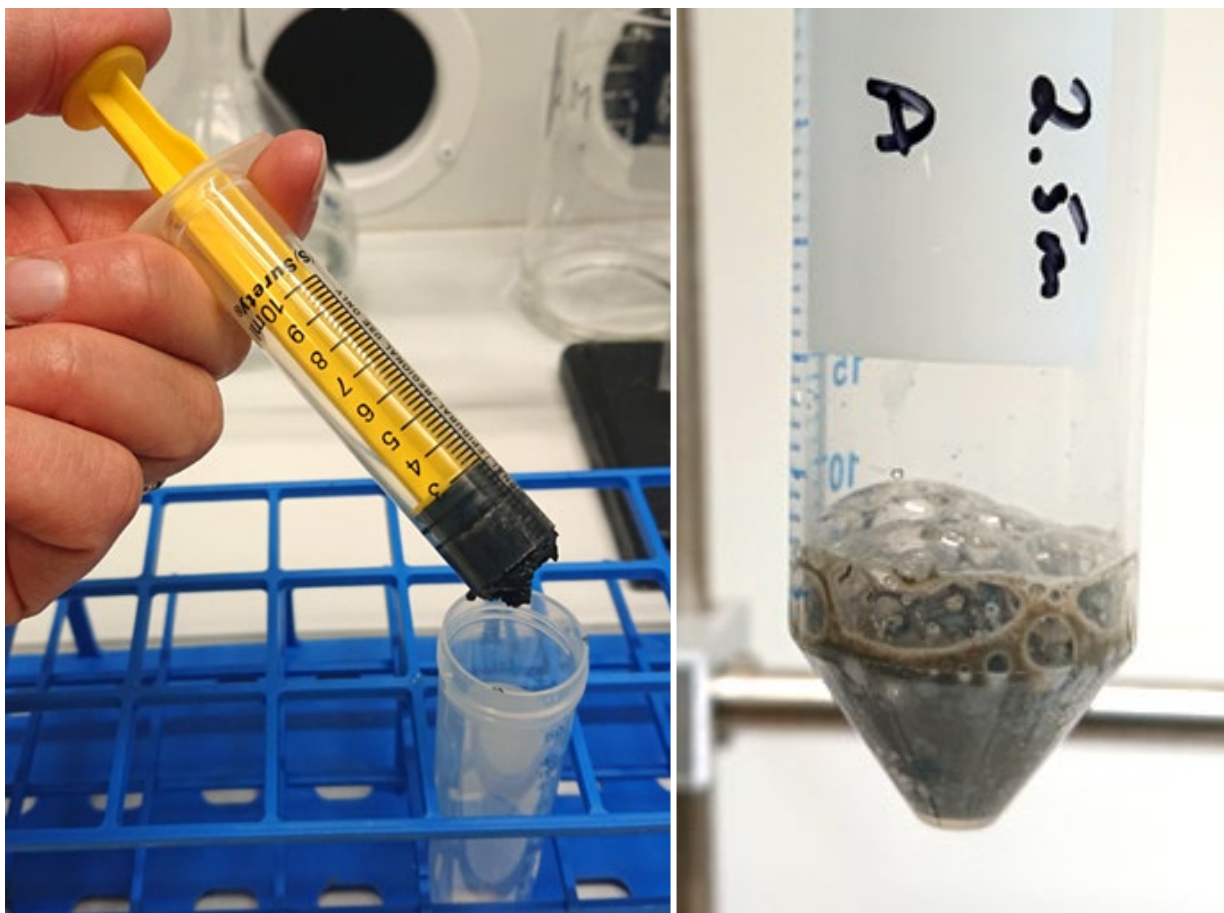
5.5 Kuvaus kenttämenetelmän kehitystöistä ja käytännön kokemuksia maastossa

Happamien sulfaattimaiden tunnistaminen on perinteisesti perustunut aikaa vieviin inkubaatio-pH mittauksiin ja laboratoriossa tehtyihin kokonaisrikkipitoisuusanalyysiin. Uudet pikakoemenetelmät nopeuttaisivat happaman sulfaattimaan tunnistamista oleellisesti. Esimerkiksi rakennus- ja infratyömailla tarvitaan usein tuloksia hyvinkin nopealla aikataululla jo suunnitteluvaiheessa, jotta tarvittavat jatkotutkimukset voidaan kohdistaa tarkemmin. Pikakoikeita ei kuitenkaan ole aina mahdollista päästä tekemään laboratorioon. Tunnistus-hankkeen yhtenä tehtävänä oli kehittää myös maasto-olosuhteissa toteutettavissa olevia, nopeita pikakoemenetelmiä potentiaalisten happamien sulfaattimaiden tunnistukseen ja riskinarviointiin. Kehitetyt pikakoemenetelmät olivat näytteen nopea hapetus vetyperoksidilla ja hapetuksen jälkeiset pH -, johtoluku -, sulfaatti - sekä asiditeetti-mittaukset. Menetelmien testaaminen ja kehitystyö aloitettiin laboratoriossa, jonka jälkeen jatkettiin kehitystyötä ja käytännön toteutuksen testaamista myös maastossa. Pikakoikeiden menetelmäkehitystyö oli monivaiheinen prosessi, jossa ohjeita tarkennettiin useaan otteeseen hankkeen edetessä. Laboratoriossa ja maastossa tehtyjen lukuisten kokeiden yhteydessä saatiin runsaasti käytännön tietoa kokeiden toimivuuden parantamiseksi. Myös koulutustilaisuuksissa saatiin osallistujilta hyviä kannanottoja menetelmäkehitykseen. Kokeiden tulosten tueksi kaikista näytteistä määritettiin perinteinen inkubaatio-pH, ja osasta näytteistä kokonaisrikkipitoisuus Eurofins Labtium Oy:llä ja tarkempi asiditeettianalyysi Åbo Akademiassa.

Maastokelpoisten pikamenetelmien kehittäminen aloitettiin Åbo Akademin laboratoriossa, jossa olosuhteet menetelmäkehitystyölle olivat suotuisimmat ja työturvallisuus on parempi kuin maasto-olosuhteissa. Ensimmäinen työvaihe oli löytää näytteenottoon soveliaain tilavuusmitta, koska maasto-olosuhteissa on huomattavasti helpompaa mitata näyteaineksen tilavuus kuin punnita sen tarkkaa painoa. Kriteereinä tilavuusmitalle olivat mm. helppokäyttöisyys ja tilavuustarkkuus. Vaihtoehtoja olivat alussa mm. teelusikka, kahvimitta ja lusikkamitta. Tilavuustarkan näytteen siirto koeputkeen osoittautui kuitenkin näillä välineillä hyvin haastavaksi, varsinkin liimamaisilla, hienorakeisimmilla maalajeilla. Käyttämällä katkaistua ruiskua tilavuusmittana (kuva 19) saatiin helpotettua maa-aineksen näytteenottoa ja näytteen siirtoa koeputkeen huomattavasti, samoin ainesmäärä saatiin sen avulla mitattua suhteellisen tarkasti. Tilavuudeltaan 5 tai 10 ml olevat muoviset ruiskut voitiin helposti katkaista veitsellä tai pienellä sahalla ennen näytteenottoa. Helpoin tapa oli ottaa maa-aines suoraan näytepussista katkaistulla ruiskulla siten, että ruisku oli jo valmiiksi asetettu 2 ml kohdalle (otettava ainesmäärä) ja painaa maa-aines ruiskuun, kunnes kaikki ilma on poistunut ruiskusta. Maa-aines oli sen jälkeen helppo siirtää 50 ml koeputken pohjalle jatkotutkimuksia varten.

Happamat sulfaattimaat voidaan tunnistaa nopeasti hapettamalla maanäytettä vetyperoksidilla (Sullivan ym. 2018). Menetelmäkehitys aloitettiin laittamalla 5 ml tuoretta sulfidipitoista näytettä koeputkeen ja lisäämällä 25 ml vetyperoksidia (30 %). Tätä kokeiltiin 50 ml koeputkessa, joka osoittautui kuitenkin liian pieneksi pikakoikeiden tekemiseen näillä näyte- ja vetyperoksidimäärällä. Hapetusreaktioon liittyvä

kuohunta (kuva 19) oli usein niin voimakasta, että edes deionisoidun veden lisäys ei estänyt koeputken ylikuohumista. Käytännön ja työturvallisuuden vuoksi pienennettiin näytemääriä ja käytettiin alustavasti 1 ml tuoretta maanäytettä ja 5 ml vetyperoksidia (30 %). Tällöin 50 ml koeputken koko riitti, vaikka näyte reaktion aikana välillä kuohuikin voimakkaasti. Myöhemmässä työvaiheessa todettiin 1 ml maanäytteen olevan liian pieni jatkotutkimuksia ajatellen (SO_4^- -, johtoluku- ja asiditeetti-arvojen määrittäminen), joten sitä suurennettiin 2 ml tilavuuteen vetyperoksidimäärän pysyessä kuitenkin ennallaan, jotta ylikuohumisvaara ei kasvaisi liian suureksi.



Kuva 19. Pikakokeille sopiva tilavuusmitta näytteenotossa on katkaistu ruisku (vasen kuva). Oikeassa kuvassa näkyy vetyperoksidin lisäyksen jälkeinen hapetusreaktioon liittyvä kuohunta.

Kehitystyön alkuvaiheessa lisättiin koko vetyperoksidimäärä (5 ml) kerralla. Ylikuohunnan välttämiseksi havaittiin, että oli järkevämpi tehdä lisäykset 1–2 ml kerrallaan. Lisäksi huomattiin, että ensimmäisen vetyperoksidilisäyksen jälkeen kannatti odottaa n. 10–15 minuuttia ennen seuraavaa vetyperoksidin lisäystä, koska usein reaktio alkoi viiveellä. Reaktio saattaa kuitenkin toisinaan alkaa jo muutamassa sekunnissa, joten reaktion tarkka seuraaminen on tärkeää. Jos ylikuohumista kuitenkin tapahtuu, kannattaa pikahapetus tehdä uudella maa-ainenäytteellä, koska ylikuohumisen takia näytemäärä ei enää vastaa alkuperäistä ja tulos ei siten enää ole vertailukelpoinen. Tämä koskee varsinkin SO_4^- -, johtoluku- ja asiditeetti-arvojen määrittämistä.

Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH (pH_{FOX}) mitattiin laboratorioissa aluksi n. 1½ h ja 24 h reagointiaikojen jälkeen, jolloin havaittiin, että pH_{FOX} nousee säännönmukaisesti ajan myötä. Näin ollen todettiin, että pH_{FOX} pitää mitata jo tunnin kuluttua ensimmäisen vetyperoksidilisäyksen jälkeen. pH_{FOX} mittauksen jälkeen näytesuspensiota piti laimentaa, jotta se riitti kaikkiin tunnistuksen ja riskinarvioinnin maastopikakokeisiin, eli SO_4^- -, johtoluku- ja asiditeetti-arvojen määrittämiseen. Laimennuskertoimia

muutettiin menetelmäkehitystyön aikana useaan otteeseen, kunnes löydettiin kaikille menetelmille parhaiten soveltuvat laimennussuhteet ja näytemäärät. Yhtenä kriteerinä oli, että laimennetun näytesuspension lopullinen määrä sai olla maksimissaan 45 ml, joka oli käytännössä enimmäismäärä 50 ml suuruisessa koeputkessa. Titraamalla tehtävä asiditeettimääritys on vaikea suorittaa maasto-olosuhteissa. Tähän kehitettiin vaihtoehdoksi yksinkertaistettu menetelmä, jossa arvioidaan kuormitusriski maastossa siten, että vetyperoksidilla hapetettuun näytteeseen lisättiin tietty määrä natriumhydroksidia annoksittain, kunnes pH oli noussut arvoon 6,5 (vaihtoehtoisesti arvoon 5,5). Lisättyjen natriumhydroksidiannosten ja niiden jälkeen mitattujen pH-arvojen perusteella jaettiin kuormitusriski kolmeen luokkaan: 1) alhaiseksi, 2) kohtalaiseksi tai 3) suureksi.

Pikakokeiden kokeilut maastossa aloitettiin loppukesästä 2018, kun laboratoriokehityksen jälkeen menetelmä vaikutti tarpeeksi turvalliselta ja käytännölliseltä toteuttaa maastossa, ja hankkeelle hankittu maastokäyttöinen sulfaattianalyysiaattori oli saatu käyttöön. Kokeita tehtiin GTK:n happamien sulfaattimaiden yleiskartoituksen yhteydessä otetuista 15 näytteestä, jotka olivat pelkästään mineraalimaanäytteitä. Kaikki maastokokeet ensimmäisen vuoden aikana tehtiin heti näytteenoton jälkeen. Näytteistä jätettiin osanäyte inkuboitumaan chip tray-rasiaan. Asiditeettimäärityksiä ei vielä tässä vaiheessa tehty ollenkaan pikakokeiden yhteydessä. Pikakokeisiin käytetty maa-ainemäärä oli 1 ml ja vetyperoksidin määrä oli 5 ml. Yksi rinnakkaiskoe tehtiin seossuhteella 5 ml näytettä ja 25 ml vetyperoksidia. Tulokset olivat hyvin samankaltaiset kuin 1 ml näytemäärälläkin, mutta 50 ml koeputki osoittautui myös maastossa olevan liian pieni pikakokeiden tekemiseen suuremmalla näytemäärällä. Maa-ainetta otettiin näytepussista katkaistulla ruiskulla. Työturvallisuus ja tarvittavat suojavälineet huomioitiin luonnollisesti jo maastokokeiden suorittamisen alkuvaiheessa.

Talvella 2019 tehtiin GTK:n toimesta laboratoriossa 5 pikakoetta kesällä 2018 pakastetuista näytteistä. Käytetty maa-ainemäärä oli 1 ml ja vetyperoksidin määrä oli 5 ml. Asiditeettia ei määritetty näissä kokeissa. Yksi näytteistä oli turvenäyte, jonka alhainen pH-lukema vetyperoksidihapetuksen jälkeen (pH_{FOX}) antoi viitteen siitä, että runsaasti orgaanista ainesta sisältävät näytteet (lieju- ja turvenäytteet) voivat antaa vääristäviä pH_{FOX} -tuloksia. Myös hapettuneen, rautasaostumaa sisältäneen näytteen pH-lukema vetyperoksidihapetuksen jälkeen (pH_{FOX}) oli epäilyttävän korkea verrattuna inkubaatio-pH ja maasto-pH lukemiin.



Kuva 20. Maastolaboratorio pakettiautossa.

Kesällä 2019 aloitettiin laajamittaisempi pikakokeiden menetelmäkehitystyö maastossa ja laboratoriossa. Samalla siirryttiin pysyvästi käyttämään seossuhdetta, jossa maanäytettä oli 2 ml ja vetyperoksidia 5 ml. Analyysien tekemiseen maastossa osallistui yleensä kaksi henkilöä, mutta työ onnistuu hyvin myös

yhden hengen voimin. Maastolaboratoriona toimi maastopakettiauto, jonka säilytystilassa oli tasainen alusta tehdä kokeita (kuva 20). Auto ei ole kohtuullisen kuivalla säällä välttämätön, jos käytettävissä on sopiva alusta, tai maastosta löytyy tasainen paikka kokeiden tekemiseen. Auto ajettiin yleensä rauhalliselle paikalle. Sadekelillä vedettiin suojapressu avointen takaovien päälle sateensuojaksi. Pikakokeisiin käytetyt tarvikkeet on syytä pakata autoon tukeviin laatikoihin, jotka on tuettu tai sidottu huolellisesti. Huonokuntoisilla metsäteillä ajettaessa voivat nestepullot helposti kaatua. Pullojen korkit onkin muistettava sulkea huolellisesti.

Pikakokeet tehtiin maastossa iltapäivällä näytteenottokairausten jälkeen. Kairaukseen, näytteenottoon ja havainnointiin yhdellä tutkimuspisteellä kuluu aikaa yleensä noin tunnin verran. Kokeiden suorittamiseen kuluu aikaa noin 2–3 tuntia, riippuen näytteiden lukumäärästä (yleensä 3–4 kpl). Näytteitä ei kannata tehdä yhtäaikaisesti liikaa, koska tällöin huolimattomuusvirheiden riski kasvaa. Neljän näytteen yhtäaikainen käsittely sujui vielä luontevasti. Pikakokeet on hyvä tehdä saman päivän aikana näytteenoton jälkeen. Jos kokeet joudutaan tekemään myöhemmin, on näytteet siirrettävä kylmiöön näytteenoton jälkeen. Näytteenoton jälkeen käsin näytepussissa tehtävä homogenisointi on tehtävä huolellisesti, koska heikon homogenisoinnin takia voi tulla epäluotettavia tuloksia pikakokeisiin ja jatkoanalyysiin, kuten inkubaatio-pH:n mittaukseen.

Maastoanalyysit aloitettiin maasto-pH:n mittauksella, joka tehtiin heti näytteenoton jälkeen. Varsinaisten pikakokeiden ensimmäinen vaihe oli vetyperoksidihapetus, joka tehtiin vastaavasti kuin laboratoriossa. Ympäristön lämpötila vaikutti hidastavasti vetyperoksidihapetuksen reaktionopeuteen, jos lämpötila oli alle 5 °C. Kokeen aikana on työturvallisuuden vuoksi ehdottomasti käytettävä hapon kestäviä kertakäyttöhansikkaita ja suojalaseja. Myös silmänhuuhtelupullo on oltava nopeasti saatavilla. Hapetusreaktion aikana muodostuu kaasuja, minkä takia auton tavaratilan kaikki ovet on pidettävä auki ilmanvaihdon varmistamiseksi.

Maasto-oloissa toteutetut pikakokeet liittyen happaman sulfaattimaan riskinarviointiin sulfaatin ja sähköjohtavuuden perusteella erosivat laboratoriokokeista siinä, että vetyperoksidihapetuksen jälkeistä 24 h reagointiaikaa ennen riskinarviointimäärittäyksiä ei käytetty. Reagoimisajan saavuttamiseen tarvittava näytteen seisottaminen on kenttäolosuhteissa varsin vaikea toteuttaa. Vertailukokeiden perusteella (Kts. kpl 6.8 ja 6.9.2) sulfaattipitoisuuksissa ja johtoluvuissa ei kuitenkaan ollut olennaista eroa, oliko reagointiaika 1 h vai 24 h.

Sulfaattimäärittäyksessä työturvallisuusriski liittyy reagenssina käytetyn myrkyllisen bariumkloridin käyttöön. Bariumkloridijauhe on pienessä pussissa, ja voi voimakkaassa tulessa lennähtää ilmaan. Tuulisella ilmalla kannattaakin käyttää hengityssuojainta. Myös suojahansikkaiden ja suojalasiensa käyttö on välttämätöntä. Kokeen jälkeen bariumkloridia sisältävä liuos kerätään erilliseen jäteastiaan ja käsitellään asianmukaisesti vaarallisena jätteenä.

Asiditeetin määritykseen liittyvät pikakokeet tehtiin maastossa vastaavasti kuin laboratoriossakin. Myös näiden kokeiden aikana on tarpeellista käyttää suojahansikkaita ja suojalaseja. Kokeen päätyttyä kaadetaan liuokset maastossa jäteastiaan. Laboratoriossa asiditeetin määrityksessä syntyneet liuokset voidaan kaataa laimennettuina viemäriin, lukuun ottamatta kiinteitä aineita.

Vetyperoksidihapetukseen ja riskinarviointiin liittyvissä analyyseissä pH-mittaukset tehtiin veden pH:n mittaukseen tarkoitettulla elektrodilla. Maasto-pH mitattiin maa-aineksen mittaukseen tarkoitettulla elektrodilla. Vertailun vuoksi maaelektrodia testattiin myös liuosten pH:n mittaukseen. Tulokset olivat samat kuin vesielektrodillakin, joten vesielektrodia ei välttämättä tarvitse olla mukana. Käytettävä pH-mittari on kalibroitava päivittäin. Kalibrointi tehdään myös aina kun vaihdetaan elektrodeja. Sähköjohtavuuselektrodin ja sulfaattianalyysiaattorin kalibrointi suoritetaan harvemmin, laitteiden ohjeiden mukaisesti. Jokaisen mittauksen jälkeen elektrodin pää puhdistetaan tislattulla vedellä ja kuivataan hienojakoisella paperiliinalla. Kokeiden suorittamisen aikana syntyy runsaasti jätettä. Jätteet kannattaa laittaa heti roskapussiin, koska esimerkiksi paperijäte saattaa tulessa levitä kauaskin autolta. Pikakokeista jäljelle jäänyt näyte säilötään pakastimeen mahdollisia jatkokokeita varten.

Lähteet

- Boman, A., Åström, M. & Fröjdö, S., 2008. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide - The role of artificial drainage. *Chemical Geology*, 255, s. 68-77.
- Hadzic, M., Postila, H., Österholm, P., Nystrand M., Pahkakangas, S., Karppinen, A., Arola, M., Nilivaara-Koskela, R., Häkikä, K., Saukkoriipi, J., Kunnas, S. ja Ihme, R. 2014. Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät – SuHE-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2014. 88 s
- Liikennevirasto, 2017. Eurokoodin soveltamisohje – Geotekninen suunnittelu – NCCI 7 Siltojen ja pohjarakenteiden suunnitteluohjeet 21.4.2017. Liite 5. Korroosio. Liikenneviraston ohjeita 13/2017. 91 s. + 10 liitettä. Saatavissa: https://julkaisut.vayla.fi/pdf8/lo_2017-13_ncci7_web.pdf
- Mattbäck, S., Boman, A. & Österholm, P. 2017. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma*, 308, 291-30.
- Pousette K., 2007. Råd och rekommendationer för hantering av sulfidjordmassor. Teknisk rapport 2007:13. Luulaja: Luulajan teknillinen yliopisto, 37 s. ISSN 1402-1536.
- Pousette, K., Eriksson, L., Knutsson, S. (2008). Acidification properties of sulphide soil – a classification system based on leaching tests. Julkaisusta: Flate K, Frydenlund TE, Prestegarden J & Senneet K (toim.) Nordisk Geoteknikermøte i Sandefjord 4.-6. september 2008. Norsk Geoteknisk Forening: 415–422.
- Sullivan, L, Ward, N, Toppler, N and Lancaster, G 2018, *National Acid Sulfate Soils guidance: National acid sulfate soils sampling and identification methods manual*, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra ACT. CC BY 4.0.
- Österholm, P., Nystrand, M., 2016. Titratable incubation acidity for acid soil materials. Abstract. In: 8th International Acid Sulfate Soil Conference, July 17-23 2016, Maryland, USA.

6 Hankkeen menetelmien testitulokset

**Peter Österholm, Miriam Nystrand, Mirkka Visuri, Jukka Räisänen,
Anton Boman & Jaakko Auri**

Hanketta varten kerättiin 15 mineraalimaanäytettä ja 9 turvemaanäytettä niin sanottuun näytepankkiin. Näytepankin näytteet homogenisoitiin huolellisesti hapettomissa olosuhteissa ja jaettiin tiiviisiin 50 ml kartiokoeputkiin, jotka pakastettiin. Tavoite oli saada identtisiä vertailukelpoisia näytteitä, jotta voitaisiin vertailla eri menetelmiä keskenään. Näytepankin mineraalimaanäytteistä kaksi oli hiekkaa, yksi savista hiekkaa ja loput (lieju)hiesua tai (lieju)savea (taulukko 1). Näytteiden rikkipitoisuus oli 0,01–1,40 % ja orgaaninen aines 0,2–6,7 % välillä. Korkeimmat rikkipitoisuudet olivat hienoissa maalajeissa ja hiekassa rikkipitoisuus oli suhteellisen alhainen (0,01–0,05 %). Turvenäytteitä oli näytepankissa yhdeksän, joiden rikkipitoisuus oli 0,38–5,38 % ja orgaanisen aineksen määrä 85–95 %. Tulosten tarkastelussa huomattiin, että maalajilla on merkittävä vaikutus tuloksiin, joten tulosten esittelyssä maalajit jaettiin pääsääntöisesti neljään pääluokkaan:

- 1) Hienorakeisiin maalajeihin, joihin kuuluivat savi, hiesu, ja hienohieta
- 2) Karkearakeisiin maalajeihin, joihin tämän tutkimuksen näytteistä kuuluivat moreeni, karkeahieta ja hiekka
- 3) Lieju (LOI > 20 %)
- 4) Turve

Moreeni yhdistettiin karkearakeisiin maalajeihin, koska alustavat tilastoanalyysit osoittivat, että moreenin ja karkearakeisten lajittuneiden maalajien välillä on paljon samanlaisia piirteitä. Turvetta ja liejua ei yhdistetty, koska tilastoanalyysit osoittavat, että kyseisten materiaalien välillä on melko suuria eroja muun muassa asiditeetissä ja rikkipitoisuuksissa. Kivennäismaalajien (karkea- ja hienorakeiset materiaalit) liejupitoisuutta ei otettu huomioon ja kaikki liejupitoiset (esim. liejuhiesu, liejuinen hiekka ym.) materiaalit on yhdistetty vastaavaan rakeisuusluokkaan. Maalajit luokiteltiin myös sen perusteella, olivatko ne hapanta sulfaattimaamateriaalia (HaSu-materiaalia), pseudo hapanta sulfaattimaamateriaalia (Ps-HaSu-materiaalia), vai ei hapanta sulfaattimaamateriaalia (ei-HaSu-materiaalia).

6.1 Tilavuusmitta ja irtotiheys näytepankin näytteissä

Laboratoriossa tutkittiin, kuinka tarkkaa näytteenottaminen oli tilavuuden perusteella. Jokaisesta näytepankin maa-aineksesta otettiin kolme rinnakkaista 2 ml näytettä ruiskulla, jonka jälkeen näytteet punnittiin. Painoerot kuvaavat tilavuuden vaihtelua ja osittain myös mahdollisia tilavuuspainoeroja maa-aineksessä. Koehenkilölle, jolla oli aiempi kokemus näytteenottamisesta ruiskulla, annettiin ohjeet suorittaa työ kohtuullisen joutuisasti (noin minuutti per näyte).

Mineraalimaiden rinnakkaisnäytteiden painojen keskihajonta vaihteli 0,8 % ja 14,3 % välillä, ja hajonnan keskiarvo oli 5,6 %. Turvemaiden vaihteluväli oli vastaavasti 2,8–9,1 % ja hajonnan keskiarvo 6,1 %. Kuivapaino ja tästä laskettu irtotiheys näillä näytteillä oli odotusten mukaan alhainen. Irtotiheys, joka kuvaa kuinka monta grammaa 1 ml märkänäytettä painaa kuivattuna, oli keskimäärin 1,2 g/ml (0,9–1,4 g/ml) näytteille, joiden orgaanisen aineksen määrä oli alle 1 % ja 0,8 g/ml (0,5–1,1 g/ml) näytteille, joiden orgaanisen aineksen määrä oli 3–7 %. On huomattava, että mittaukset tehtiin homogenisoiduista pakastetuista näytteistä, joiden irtotiheys voi sekoituksen vuoksi olla hieman alhaisempi. Arvot ovat kuitenkin lähellä aiempia peltojen sulfidisavien mittauksia (esim. Österholm & Åström 2002; Paasonen-Kivekäs & Yli-Halla 2005). Karkearakeisimmilla maalajeilla irtotiheys on tunnetusti korkeampi, jopa 1,5 g/ml, varsinkin, jos maa-aines on tiivistynyt painon alla. Turvemaiden irtotiheys oli odotetusti huomattavasti al-

haisempi, keskiarvo 0,10 g/ml ja vaihteluväli 0,08–0,13 g/ml. Orgaanispitoisilla savisilla ruoppausmassoilla, joita tässä työssä ei ole tutkittu, irtotiheys on myös selkeästi alhaisempi kuin peltomaiden liejusavilla.

Laboratoriokokeissa tyypillisesti mitataan ja ilmaistaan maanäytteen hapontuottokykyä per painoyksikkö, esim. per kilo näytettä. Kentällä pikakokeissa saadut tulokset antavat suoraan tilavuuteen perustuvan tuloksen (esim. asiditeetti mmol H⁺/l). Peltojen sulfidisedimenteissä pystytään karkeasti arvioimaan myös painokohtaisia tuloksia (esim. mmol H⁺/kg) olettamalla, että irtotiheys on 1,0. Kuten yllä nähdään voi vaihtelu olla kymmeniä prosentteja riippuen orgaanisen aineen määrästä, raekoosta ja tiivistymisestä. Turvemaissa voidaan vastaavasti käyttää irtotiheyttä 0,1 ja tuoreissa ruoppausmassoissa n. 0,5. Irtotiheys voidaan haluttaessa huomioida tarkemmin ottamalla ruiskulla ylimääräinen 2 ml näyte, joka kuivataan ja punnitaan. Irtotiheys saadaan jakamalla kuivapaino (g) tilavuudella (2 ml). Jos esimerkiksi kuivapaino on 1,8 g, niin irtotiheys on 1,8 g/2 ml = 0,9 g/ml.

Jos halutaan suoraan laskea tietyn alueen (tilavuuden) kuormitusta, ruiskulla otetut tilavuuteen perustuvat määritykset voidaan suoraan käyttää tähän laskematta erikseen irtotiheyttä. Turvemaan irtotiheys on vain noin 10 % mineraalimaan irtotiheydestä, joten se on erityisen tärkeää ottaa huomioon turvemaan kuormitusta arvioitaessa. Käytännössä tämä tarkoittaa, että esim. hehtaarin kokoinen metrin syvyyteen hapettunut liejusavi kuormittaa kymmenen kertaa enemmän kuin vastaavan kokoinen turvema, jos painokohtainen asiditeetti on sama.

6.2 Tunnistaminen

6.2.1 Inkubaatio-pH (pH_{INC}) ja pH:n muutos (ΔpH)

Mineraalimaanäytteiden maasto-pH-arvot (pH_F) pelkistyneessä tilassa olivat lähellä neutraalia (taulukko 4.). 19 viikon mittaisen perinteisen inkubaation aikana pH (pH_{INC}) laski alle neljän 12 näytteessä ja pH muutos (ΔpH) oli vähintään 0,5 pH-yksikköä (1,5–5,1 pH-yksikköä), jolloin nämä maanäytteet täyttivät potentiaalisen happaman sulfaattimaan (P-HaSu) luokittelukriteerit. Kahdessa näytteessä pH:n lasku inkubaation aikana oli merkittävä (1,4–4,1 pH-yksikköä), mutta lopullinen pH_{INC} oli 4,1–4,2. Rikkipitoisuuden ja merkittävän pH laskun perusteella nämä muodostavat riskin, jolloin ne luokitellaan potentiaalisiksi happamiksi pseudosulfaattimaiksi (PPs-HaSu). Yhdessä savinäytteessä, jossa rikkipitoisuus oli hyvin alhainen (0,02 %), pH laski 5,9:een ja se luokiteltiin ei-happamaksi sulfaattimaaksi.

Turvenäytteiden maasto-pH-arvot (pH_F) pelkistyneessä tilassa vaihtelivat 3,3–5,6 välillä (taulukko 5). Perinteisen inkubaation aikana pH (pH_{INC}) laski alle kolmeen kolmessa näytteessä ja pH muutos (ΔpH) oli vähintään 0,8 pH-yksikköä (0,8–3,3 pH-yksikköä), eli nämä näytteet luokiteltiin potentiaalisiksi happamiksi sulfaattimaiksi. Kuudessa turvenäytteessä pH laski inkubaation aikana 3,9–5,3 ja ne luokiteltiin ei-happamaksi sulfaattimaaksi.

Pikakoenäytteitä oli yhteensä 113, ja niihin sisältyi myös suurin osa näytepankin näytteistä (liite 10). Näytteitä oli vaihtelevasti eri maalajeista kuitenkin siten, että suurin osa näytteistä (75 kpl) luokiteltiin inkubaatio-pH:n perusteella happamiksi sulfaattimaiksi (pH_{INC} < 4) ja näissä pH-muutos (ΔpH) oli 0,4–5,4 yksikköä. Happamiksi sulfaattimaiksi luokitelluissa näytteissä pienin pH-muutos, 0,4 yksikköä, oli yhdessä jo valmiiksi hapettuneessa näytteessä (pH_F 3,8). Pseudo happamiksi sulfaattimaiksi (pH_{INC} 4–4,5) luokiteltiin 17 maanäytettä, joiden inkubaatio-pH:n muutos oli 0,6–4,2 yksikköä. Pseudo happamien sulfaattimaiden näytteissä pienin pH-muutos, 0,6 yksikköä, oli turvenäytteessä, jonka maasto-pH oli 4,0. Näistä korkein pH-muutos, 4,2 yksikköä, määritettiin Raaseporin savesta, jossa maasto-pH oli korkea (8,3). Ei-happamiksi sulfaattimaiksi luokiteltiin 21 maanäytettä, joissa inkubaatio-pH:n muutos ΔpH oli 0–2,1 yksikköä ja lopullinen inkubaatio-pH yli 4,5.

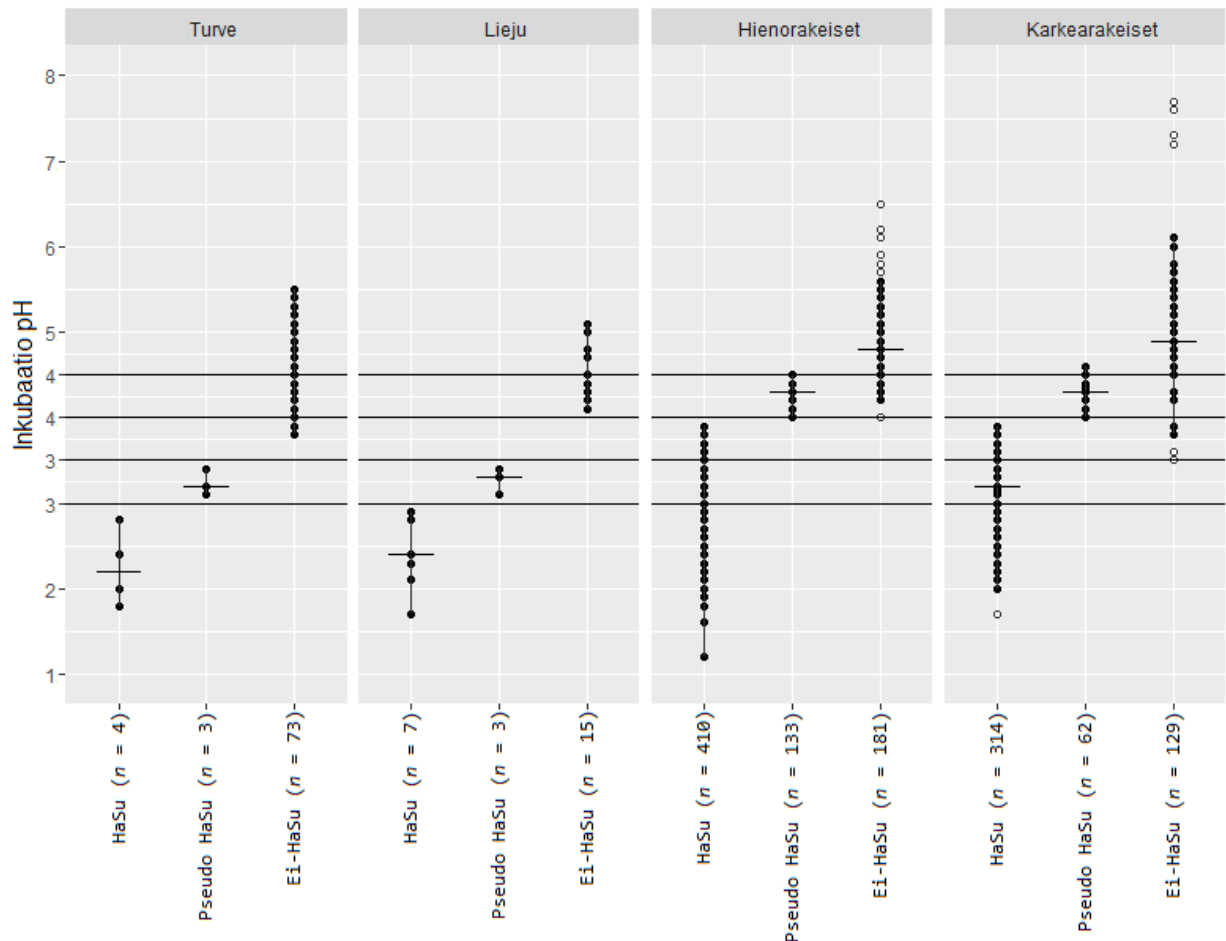
Taulukko 4. Näytepankin mineraalimaanäytteiden kokonaisrikkipitoisuudet (Kok-S_{aq,reg}), sulfidipitoisuudet (CRS), orgaanisten aineiden osuus (LOI), maasto-pH (pH_F), inkubaatio-pH (pH_{INC}), pH (pH_{FOX}) vetyperoksidihapetuksen jälkeen, ΔpH_{F-INC} = pH muutos inkubaation jälkeen, ΔpH_{F-FOX} = pH muutos vetyperoksidihapetuksen jälkeen. Happaman sulfaattimaan luokitus on tehty inkubaatio-pH tuloksen perusteella. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5; Vetyperoksidihapetuksen maa-aineksen ja veden volyyymisuhde 1:2,5; NA = ei analysoitu.

Nimi	Luokitus	Maalaji	LOI (%)	Kok-S _{aq,reg} (%)	CRS (%)	pH _F	pH _{INC}	ΔpH _{F-INC}	pH _{FOX}	ΔpH _{F-FOX}
Sau 1	P-HaSu	Liejuinen hiesu	6,1	1,4	1,22	6,0	2,6	3,4	2,0	4,0
Turun tori 4m	P-HaSu	Savi	6,7	1,31	1,30	8,2	3,2	5,0	3,2	5,0
Hangasneva	P-HaSu	Liejuinen hiesu	3,1	1,21	1,20	5,5	3,0	2,5	1,9	3,6
Risöfladan	P-HaSu	Liejuinen savi	5,1	0,85	0,76	8,0	2,9	5,1	2,2	5,8
Turun tori 2.5-3.0m	P-HaSu	Savi	4,3	0,51	0,49	8,1	3,7	4,4	2,7	5,4
Mankki 1	P-HaSu	Liejuinen savi	5,4	0,23	0,22	5,3	3,8	1,5	2,8	2,5
Turun tori 1.5-1.7m	P-HaSu	Savi	2,9	0,22	0,24	7,3	3,5	3,8	3,0	4,3
Silta/Zateliitti	P-HaSu	Hieta	1,0	0,18	0,16	7,7	3,7	4,0	2,3	5,4
Linnunrata	P-HaSu	Savinen hiekka	1,0	0,07	0,01	6,0	3,2	2,8	2,4	3,6
Kempele	P-HaSu	Savinen hiesu	0,5	0,06	0,06	6,0	3,3	2,7	2,4	3,6
Grisselöre 2018	P-HaSu	Hiekka	0,3	0,01	0,05	7,7	2,7	5,0	NA	NA
Rösund	PPs-HaSu	Savi	4,8	0,28	0,38	8,3	4,2	4,1	4,8	3,5
Grisselöre 2019	PPs-HaSu	Hiekka	0,2	0,05	0,01	5,5	4,1	1,4	2,2	3,3
Lammineva	Ei-HaSu	Savi	1,5	0,02	0,01	6,4	5,9	0,5	5,1	1,3

Taulukko 5. Näytepankin turvenäytteiden kokonaisrikkipitoisuudet (Kok-S_{aq,reg}), sulfidipitoisuudet (CRS), orgaanisten aineiden osuus (LOI), maasto-pH (pH_F), inkubaatio-pH (pH_{INC}), pH (pH_{FOX}) vetyperoksidihapetuksen jälkeen, ΔpH_{F-INC} = pH muutos inkubaation jälkeen, ΔpH_{F-FOX} = pH muutos vetyperoksidihapetuksen jälkeen. Happaman sulfaattimaan luokitus on tehty inkubaatio-pH tuloksen perusteella. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5; Vetyperoksidihapetuksen maa-aineksen ja veden volyyymisuhde 1:2,5.

Nimi	Luokitus	LOI (%)	Kok-S _{aq,reg} (%)	CRS (%)	pH _F	pH _{INC}	ΔpH _{F-INC}	pH _{FOX}	ΔpH _{F-FOX}
Hakasuo 11	P-HaSu	86	5,38	5,75	5,1	1,8	3,3	0,9	4,2
Lintusuo-EN_JPRA-2017-207,4	P-HaSu	85	2,83	1,15	3,3	2,0	1,3	0,9	2,4
Lintusuo EN_JPRA-2017-204.4	P-HaSu	94	1,46	0,28	3,6	2,8	0,8	1,3	2,3
Isosuo P6	Ei-HaSu	95	1,25	0,05	5,0	4,4	0,6	1,7	3,3
Hautasuo 32	Ei-HaSu	91	1,08	0,06	5,4	4,9	0,5	1,2	4,2
Muhosuo P4	Ei-HaSu	90	0,72	0,11	5,6	4,6	1,0	1,7	3,9
Isosuo P5	Ei-HaSu	96	0,55	0,14	5,3	3,9	1,4	1,5	3,8
Muhosuo P1	Ei-HaSu	91	0,50	0,03	5,6	5,2	0,4	1,9	3,7
Muhosuo P3	Ei-HaSu	92	0,38	0,03	5,6	5,3	0,3	1,3	4,3

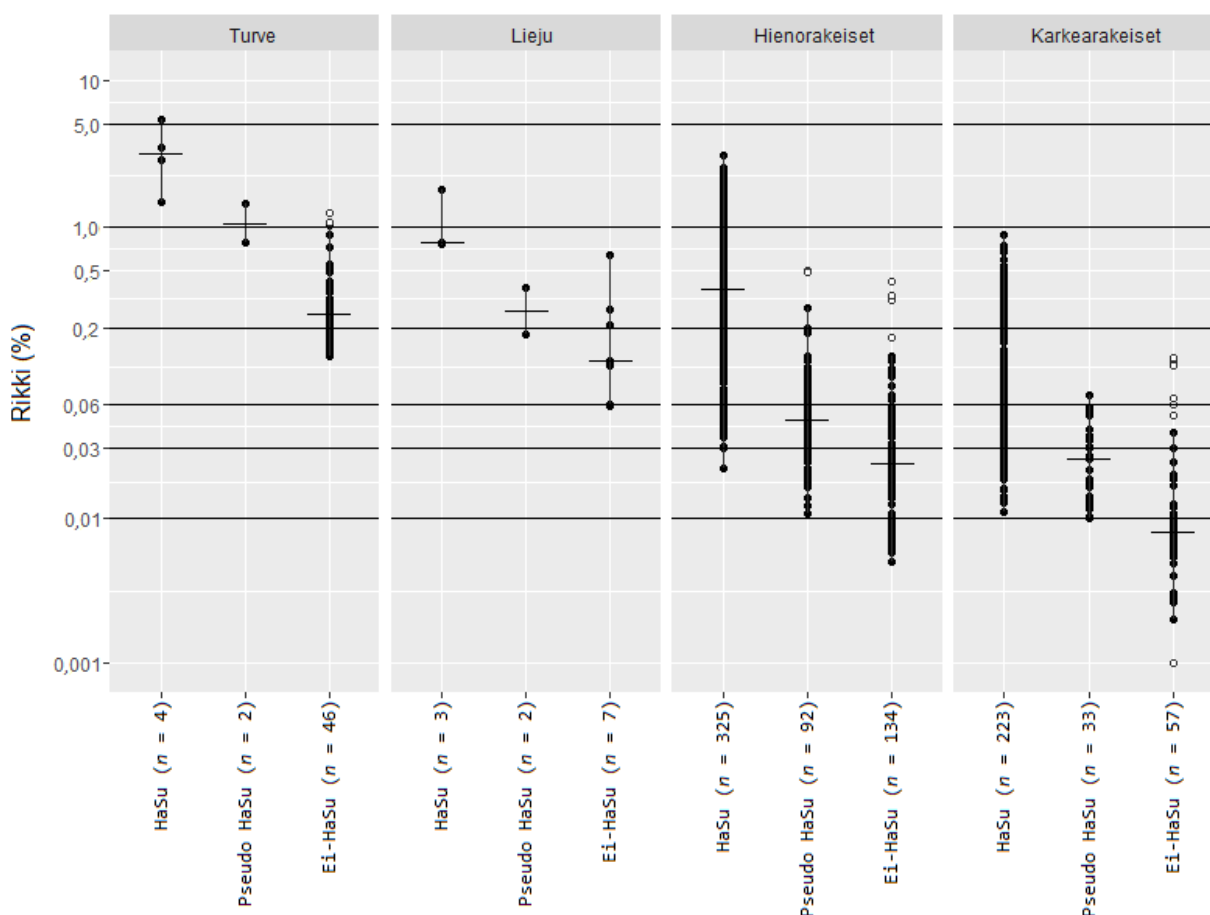
Arvioitaessa eri maalajien vaikutusta inkubaatio-pH tuloksiin käytettiin tilastollisessa tarkastelussa suurempaa yhdistettyä aineistoa (kts. taulukko 2), jolloin voidaan todeta, että alhaisimmat inkubaatio-pH arvot ($\text{pH}_{\text{INC}} = 1,2$ ja mediaani 3,0; vaihteluväli 1,2–3,9; $n = 410$) olivat hienorakeisissa hasu-materiaaleissa (kuva 21). Karkearakeisissa materiaaleissa alhaisin inkubaatio-pH arvo oli 1,7. Voidaan todeta, että karkearakeisissa happamissa sulfaattimateriaaleissa mediaani pH-arvot (pH_{INC} mediaani = 3,2; vaihteluväli 1,7–3,9; $n = 314$) olivat korkeimmat, ja että hienorakeisissa happamissa sulfaattimateriaaleissa mediaani pH_{INC} -arvot olivat hieman alhaisempia. Turpeiden ja liejujen pH:t voivat olla luontaisesti alhaisia orgaanisista hapoista johtuen, jonka vuoksi näille materiaaleille käytetään alhaisempaa pH_{INC} -rajaa. Sulfidien hapettumisen seurauksena pH_{INC} voi kuitenkin laskea selvästi alle kolmen näissä materiaaleissa, ja tämä käy ilmi tässä tutkimuksessa, jossa alhaisimmat inkubaatio-pH-arvot turpeessa ja liejussa (HaSu-materiaalissa) olivat 1,8 ja 1,7 (pH_{INC} mediaani 2,2 ja 2,4; rajallinen määrä näytteitä; $n = 4$ ja $n = 7$). Pseudo hapanta sulfaattimateriaalia esiintyi kaikissa neljässä maalajiluokassa, ja tämä osoittaa, että kyseinen ryhmä on tärkeä lisäys happamien sulfaattimaiden luokitukseen; muuten kyseiset materiaalit olisi luokiteltu ei-HaSu materiaaliksi. Karkearakeisten materiaalien luokassa oli neljä näytettä (hiekkä), joiden pH_{INC} oli selvästi alle neljän ja kaksi näytettä, joiden pH_{INC} oli välillä 4,0 ja 4,5. Koska kokonaisrikkipitoisuus oli kyseisissä näytteissä alle 0,01 %, niitä ei luokiteltu happamaksi sulfaattimateriaaliksi.



Kuva 21. Maalajit ja inkubaatio-pH. Happamat sulfaattimateriaalit (HaSu) ovat vasemmalla, pseudo happamat sulfaattimateriaalit (Ps-HaSu) keskellä, ja ei-happamat sulfaattimateriaalit (Ei-HaSu) oikealla. Vaakaviiva on mediaani ja valkoiset pallukat ovat poikkeavia havaintoja, joita ei ole huomioitu mediaanin laskennassa.

6.2.2 Rikkipitoisuus tunnistamisessa

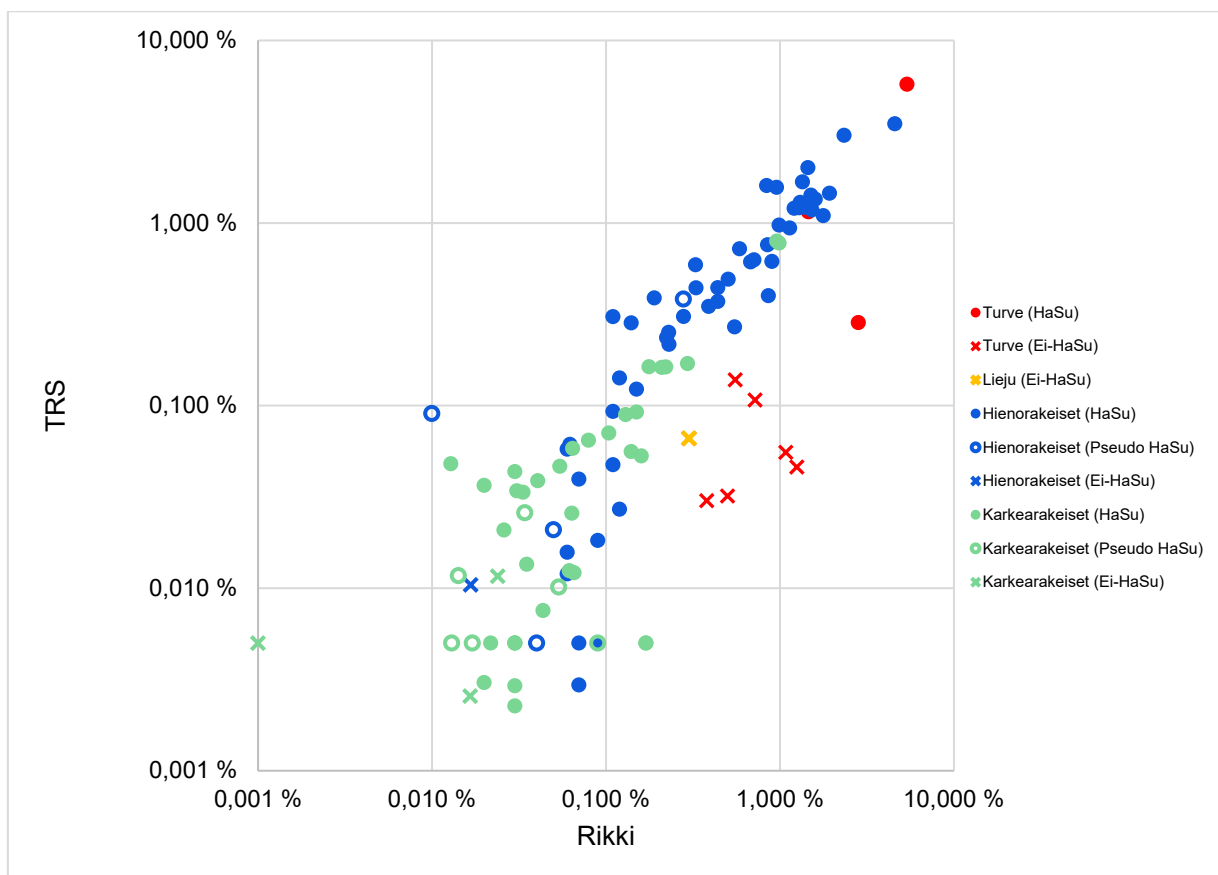
Tarkasteltaessa suurempaa yhdistettyä aineistoa (kts. taulukko 2) voidaan todeta, että maanäytteistä korkeimmat rikkipitoisuudet esiintyivät turpeessa (kuva 22 ja 23). Turpeen osalta voidaan myös todeta, että jos sen kokonaisrikkipitoisuus on $> 1,0 \%$, materiaali suurella todennäköisyydellä luokitellaan happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi. Tässä on kuitenkin huomioitava, että näytemäärä oli tutkimuksessa varsin alhainen, ja luultavasti on myös turpeita, joissa on korkea rikkipitoisuus ($> 1 \%$), mutta jotka eivät ole hapanta sulfaattimaamateriaalia. Rikkipitoisuuden mediaani HaSu-turpeessa oli $3,15 \%$ ($n = 4$; vaihteluväli $1,46\text{--}5,38 \%$). Ps-HaSu-turvemateriaalien pitoisuudet ($n = 2$) olivat $0,77 \%$ ja $1,44 \%$. Rikkipitoisuuden mediaani turpeessa, jota ei luokiteltu happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi, oli $0,25 \%$ (vaihteluväli $0,13\text{--}1,25 \%$; $n = 46$; kuva 22). Tämä on samaa suuruusluokkaa kuin Suomen turpeiden kokonaisrikkipitoisuuksien keskiarvo (Herranen 2009). Liejuissa riittää todennäköisesti $0,5 \%$ kokonaisrikkiä siihen, että materiaalista muodostuu hapanta sulfaattimaamateriaalia (huom. pieni näytemäärä). Hienorakeisissa HaSu-materiaaleissa rikkipitoisuudet vaihtelivat välillä $0,02\text{--}3,1 \%$ (mediaani $0,37 \%$). Tämän perusteella voidaan todeta, että todennäköisesti kyseessä ei ole hapanta sulfaattimaamateriaalia, jos rikkipitoisuus on hienorakeisessa materiaalissa alle $0,03 \%$, ja että kyseessä on suurella todennäköisyydellä hapanta sulfaattimaamateriaalia, jos rikkipitoisuus on yli $0,2 \%$.



Kuva 22. Maalajit ja kokonaisrikki. Happamat sulfaattimaamateriaalit (HaSu) ovat vasemmalla, pseudo happamat sulfaattimaamateriaalit (Ps-HaSu) keskellä ja ei-happamat sulfaattimaamateriaalit (Ei-HaSu) oikealla. Vaakaviiva on mediaani ja valkoiset pallukat ovat poikkeavia havaintoja, joita ei ole huomioitu mediaanin laskennassa.

Karkearakeisissa HaSu-materiaaleissa rikkipitoisuudet olivat odotetusti alhaisempia kuin hienorakeisissa ja orgaanisissa materiaaleissa (turve ja lieju), vaihdellen välillä 0,01–0,99 % (mediaani 0,06 %; n = 223). Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että karkearakeiset materiaalit sisältävät yleensä vähemmän orgaanista ainetta kuin hienorakeiset materiaalit (Mattbäck ym. lähetetty arvioitavaksi). Tämä osoittaa myös sen, että pienikin määrä rikkiä voi aiheuttaa happaman sulfaattimaan karkeissa maalajeissa, joissa on huono puskurointikyky (Mattbäck ym. 2017), mutta hapontuotto on suhteellisen alhainen. Jos rikkipitoisuus karkearakeisessa materiaalissa on yli 0,06 %, on kyseessä suurella todennäköisyydellä hapan sulfaattimaamateriaali. Nämä tulokset ovat samaa luokkaa Australiassa käytössä olevien toimintakriteerien kanssa (Simpson ym. 2018).

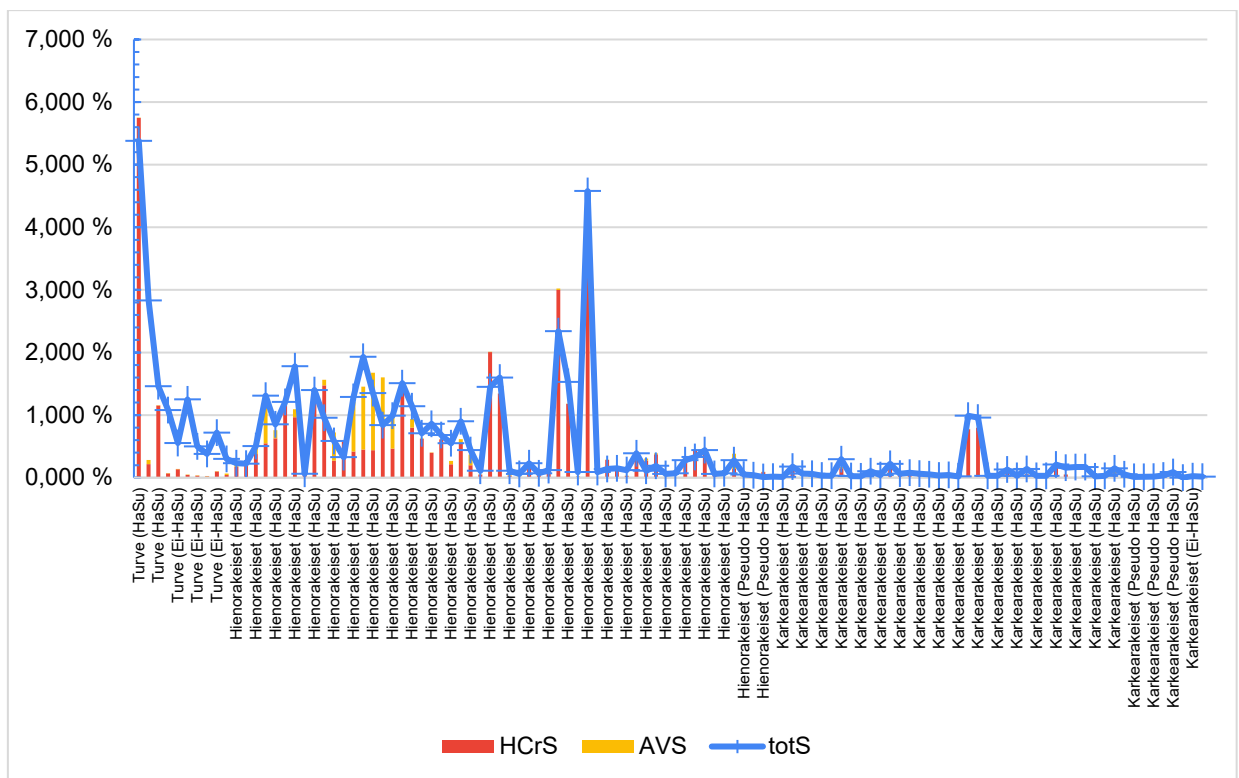
Aiemmissä tutkimuksissa (Boman 2008) on todettu, että, kokonaisrikin ja kokonaissulfidin (TRS) välillä on yleensä hyvä korrelaatio hienorakeisilla (hiesu, savi) ja liejupitoisilla sulfidisedimentillä. Myös tämän hankkeen tuloksista nähdään, että suurin osa kokonaisrikistä (> 90 %) näissä maalajeissa esiintyy sulfideina. Pyriitti (CRS) oli tavallisin sulfidimuoto, mutta monissa näytteissä esiintyi merkittäviä määriä (jopa > 50 %) monosulfidiakin (AVS) (kuva 23 ja 24). Karkearakeisessa HaSu-materiaalissa esiintyi alhaisia sulfidipitoisuuksia (TRS mediaani 0,04 %; n = 35) verrattuna hienorakeisiin HaSu-materiaaleihin (TRS mediaani 0,44 %; n = 51) (kuva 23 ja 24). Kahdessa karkearakeisessa näytteessä (liejupitoiset hietänäytteet) oli kuitenkin korkeat TRS-arvot (melkein 0,8 %; kuva 23 ja 24). Hakasuon liejuisessa hiesunäytteessä, jossa kokonaisrikkipitoisuus oli korkein (1,78 %) ”vain” 62 % rikistä esiintyi sulfidimuodossa, mutta sielläkin sulfidirikin perusteella hapontuotto oli erittäin korkea. Rösundin P-HaSu näytteessä kaikki rikki oli sulfidimuodossa (0,3 %), joten sitä miksi pH ei laskenut alle 4 ei voitu selittää rikkimuodolla. Koska Rösundin näytteessä, joka oli Raaseporista, oli korkeampia Ca ja Mg pitoisuuksia (indikoi kalsium ja magnesiumkarbonaatin esiintymistä), niin karbonaattien puskurointi on todennäköisin syy



Kuva 23. Kokonaissulfidi (TRS) verrattuna kokonaisrikkipitoisuuteen (aqua regia) maalajeittain. Näytepankinäytteiden lisäksi on yhdistetty tulokset Mattbäck ym. (2017; lähetetty arvioitavaksi) tutkimuksista. Huomaa logaritminen asteikko.

Kaikissa turvenäytteissä esiintyi sulfideja (TRS) mutta ainoastaan näytteissä (3 kpl), joissa TRS oli yli 0,28 % (maksimi 5,75 %), pH_{INC} laski inkubaation aikana alle happaman sulfaattimaan luokittelurajan eli alle 3,0. HaSu-turvemateriaalissa, sulfidien (TRS) osuus kokonaisrikistä oli välillä 10–100 %. Turpeessa on tilastollinen ero (Mann-Whitney, 95 % todennäköisyysindeksi) kokonaissulfidin ja kokonaisrikin välillä, ja analyysit osoittavat, että ei-HaSu turvenäytteissä on vähemmän kokonaissulfidia kuin HaSu turvenäytteissä. Ei-HaSu turvemateriaalissa 4–25 % rikistä esiintyi sulfidimuodossa (0,03–0,14 %; kuva 23 ja 24), joten se yhdessä valtavan kationivaihtokapasiteetin kanssa selittää, miksi ne eivät muodosta P-HaSu maita. Ainostaan yhdessä liejunäytteessä TRS (0,07 %) oli analysoitu ja todettiin, että noin viidesosa liejun rikistä oli sulfidimuodossa.

Sulfidi- ja kokonaisrikkianalyysien perusteella voidaan todeta, että pelkistyneille mineraalinäytteille voidaan käyttää kokonaisrikkiä riskiarvioinnissa ja luokituksessa, kun taas organisaaliselle materiaaleille (turve ja lieju) on huomioitava korkea orgaanisen rikin määrä (jopa yli prosentin) tai tehtävä sulfidianaalyseja (TRS), jotta saadaan paremmin esille sulfidiperäisen happamuuden vaikutus pH-arvoon.



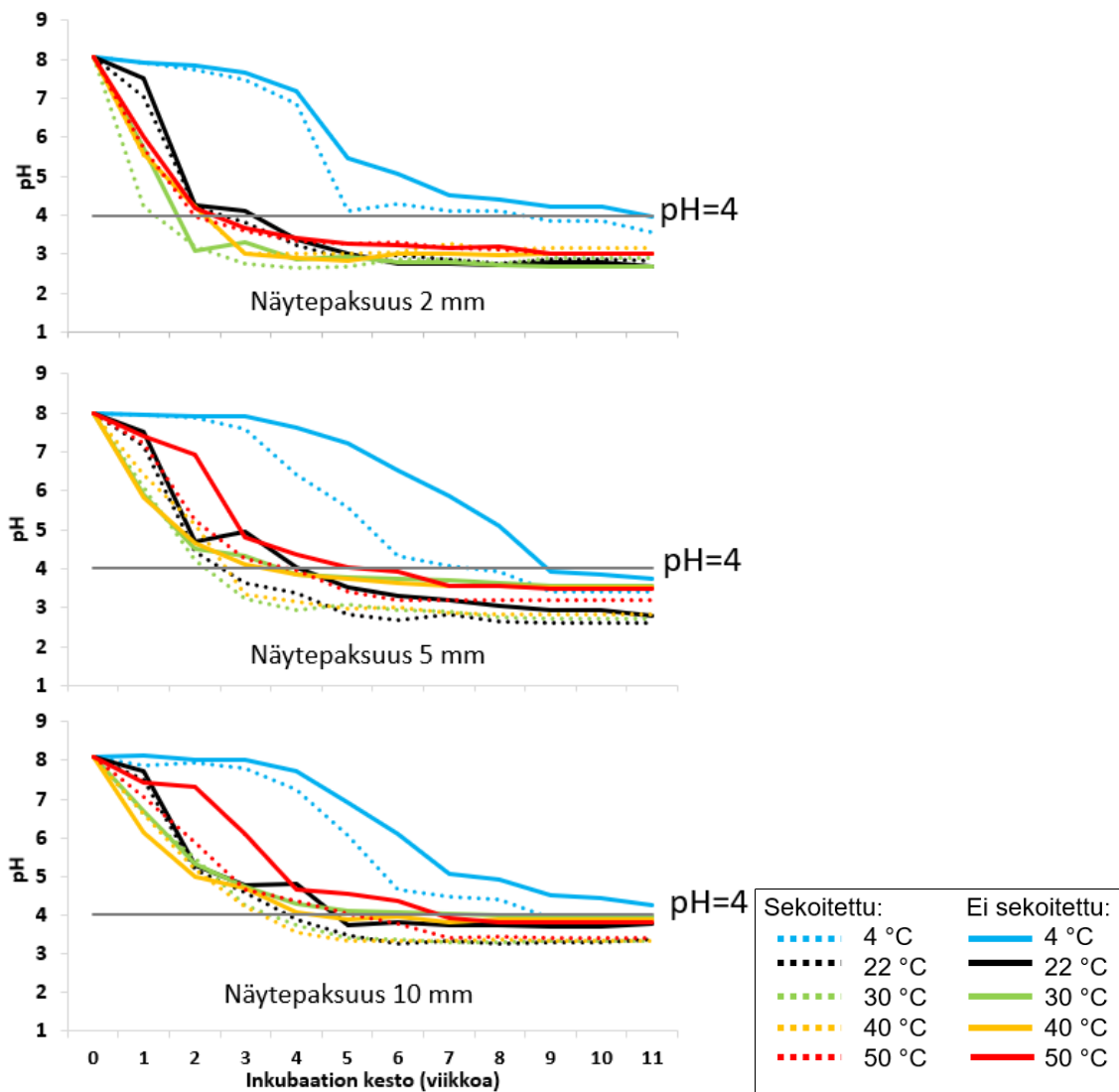
Kuva 24. Kokonaissulfidi (TRS) sekä rautamonosulfidit (AVS) ja pyriitti (CRS) verrattuna kokonaisrikkipitoisuuteen. Näytepankinäytteiden lisäksi on yhdistetty tulokset Mattbäck ym. (2017) tutkimuksista.

6.2.3 Tehostettu pH-inkubaatio

Näytepankin mineraalimaanäytteiden (15 kpl) pH-arvot olivat lähellä neutraalia maastossa pelkistyneessä tilassa, mutta perinteisessä inkubaatiossa (katso kpl 4.2.2) pH laski 2–12 viikon jälkeen alle neljän 12 näytteessä, jolloin nämä näytteet luokiteltiin happamaksi sulfaattimaaksi. Näytepankin turvenäytteet (9 kpl) otettiin myös pelkistyneestä kerroksesta ja maasto-pH oli niissä yleensä yli neljä. Perinteisessä inkubaatiossa pH laski kuitenkin 2–5 viikon inkubaation jälkeen alle kolmen kolmessa näytteessä, jotka luokiteltiin happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi. Happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi luokiteltuja näytteitä, 12 mineraalimaanäytettä ja 3 turvenäytettä, käytettiin tehostettujen inkubaatio-menetelmien kehityksessä.

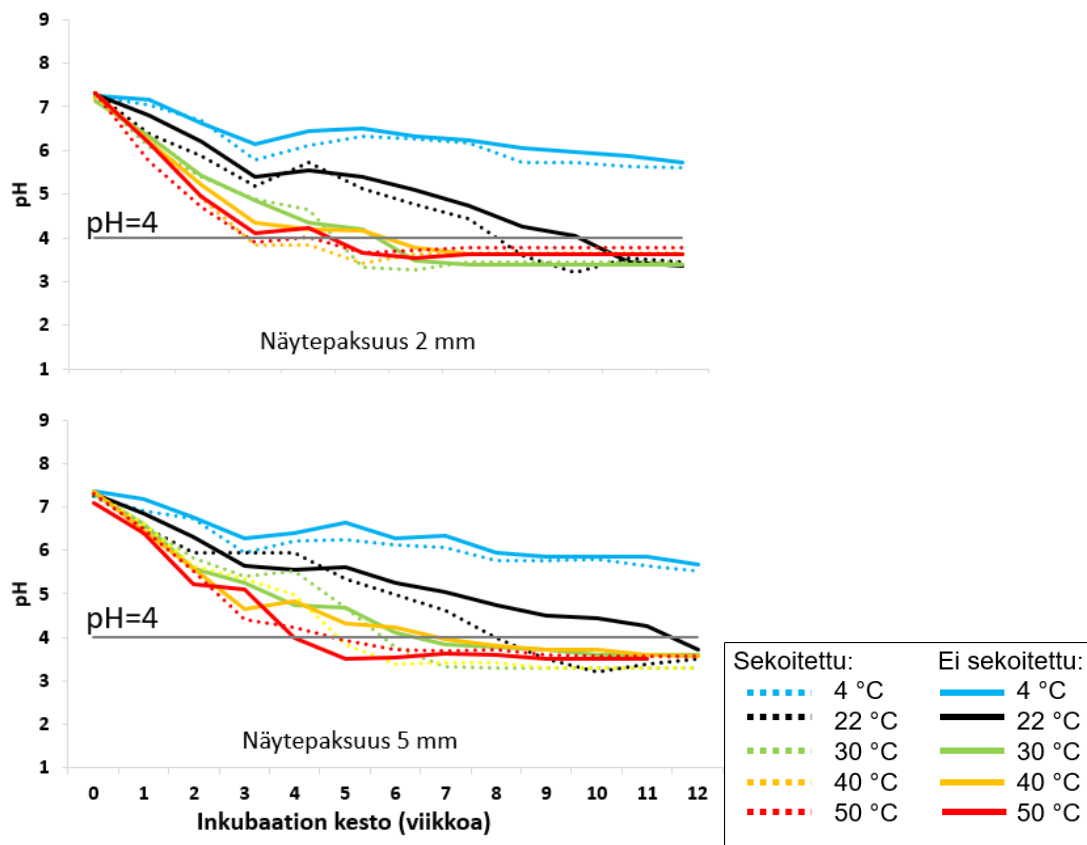
Tutkittuja tehostetun pH-inkubaatio menetelmien tuloksia (esim. inkubaatioaika, inkubaatio-pH) verrattiin perinteisellä inkubaatiolla saatuihin tuloksiin. Havaittiin, että jotkut tutkituista tehostetun pH-inkubaation menetelmistä vaikuttavat laboratoriokeiden perusteella luotettavilta ja toimivilta menetelmiltä happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen. Merkittävin tulos oli, että inkubaatioon kuluva aikaa saatiin lyhennettyä merkittävästi. Inkubaatioajaksi laskettiin aika (päivinä), jonka jälkeen mineraalinäytteessä pH laski alle 4,0 ja turvenäytteessä alle 3,0.

Varsinkin hienorakeisilla maalajeilla (esim. savi), joilla inkubaatioaika perinteisellä menetelmällä voi venyä viikoiksi, inkubaatioaika lyheni huomattavasti. Esimerkiksi Vaasan seudulta otetuissa näytepankin liejuisissa savinäytteissä (kok-S 0,85 %) inkubaatioaika lyheni viidestä kolmeen viikkoon näytekäsitelystä optimoinnilla (kuva 25). Kun käytettiin lisäksi vielä lämpökäsittelyä ja näytteen sekoittamista inkubaation aikana, lyheni inkubaatioaika vielä viikolla ollen lopulta vain kaksi viikkoa (kuva 25).

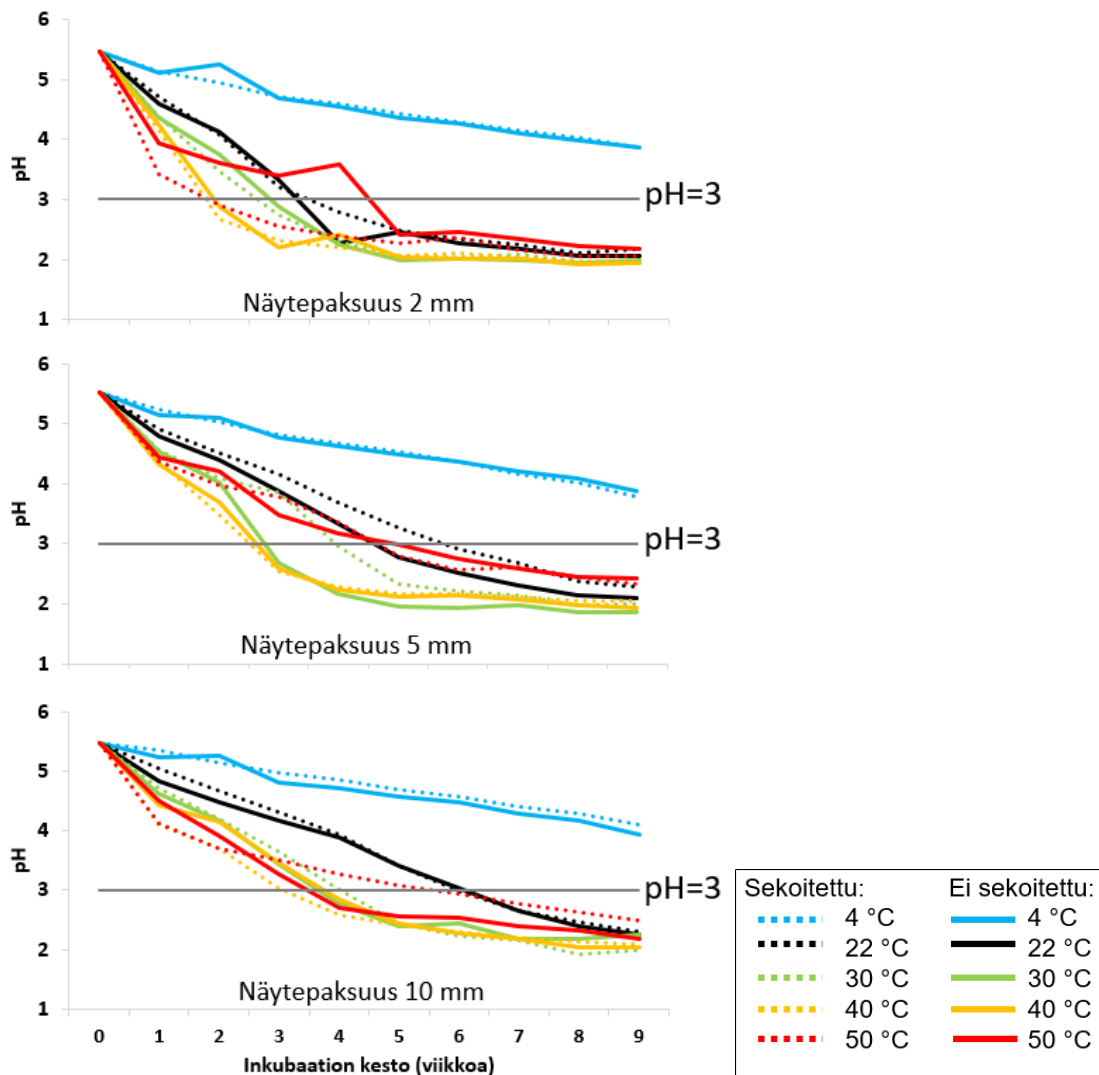


Kuva 25. pH inkubaatitulosia mineraalimaanäytteissä perinteisellä (musta viiva alimmaisessa kuvassa, näytekäskyys 10 mm) ja tehostetuilla inkubaatiomenetelmillä. Liejuinen savinäyte on otettu Vaasan seudulta ja kokonaisrikkipitoisuus oli 0,85 %. Sekoitettu = näytteitä sekoitettu joka toinen päivä inkubaation aikana; Ei sekoitettu = näytteitä ei sekoitettu inkubaation aikana; 4 °C = näytteitä pidetty jääkaapissa 4 asteessa; 22 °C = näytteitä pidetty huoneenlämmössä 22 asteessa; 30 °C, 40 °C ja 50 °C = näytteitä pidetty eri asteisissa uuneissa.

Hyvin savisessa (> 60 % savea) hienorakeisessa näytteessä (esim. näyte Turun torilta; kuva 26) lämpökäsittely ja inkubaation aikainen näytteen sekoitus lyhensi inkubaatioaikaa huomattavasti. Perinteisellä inkubaatiolla (tässä tapauksessa 5 mm:n näyte huoneenlämmössä) kesti 12 viikkoa ennen kuin pH oli laskenut alle 4 savisessa Turun torin näytteessä. Kun näytepaksumutta ohennettiin, lyheni inkubaation kesto 10 viikkoon, mutta pitämällä näytettä lisäksi uunissa (30–40 asteessa) ja sekoittamalla näytettä 2–3 kertaa viikossa, saatiin inkubaatioaika lyhennettyä 3 viikkoon (kuva 26). Turvenäytteissä hapettuminen tapahtuu yleensä nopeammin jo perinteisellä inkubaatiolla verrattuna mineraalimaanäytteisiin (Hadzic ym. 2014). Tämä nähtiin myös tämän hankkeen tuloksista ja jo viiden viikon jälkeen pH oli perinteisellä inkubaatiolla laskenut alle 3 kaikissa turvenäytteissä. Käyttämällä tehostettua inkubaatiota (näytepaksumuden optimointi, lämpökäsittely ja sekoitus) saatiin inkubaatioaikaa kuitenkin lyhennettyä myös turpeella alle neljään viikkoon (kuva 27).



Kuva 26. pH inkubaatiotuloksia mineraalimaanäytteissä perinteisellä (musta viiva alimmaisessa kuvassa, näytepaksumuus 5 mm) ja tehostetuilla inkubaatiomenetelmillä. Liejuinen savinäyte otettu Turun torilta ja sen kokonaisrikkipitoisuus oli 0,22 %. Sekoitettu = näytteitä sekoitettu joka toinen päivä inkubaation aikana; Ei sekoitettu = näytteitä ei sekoitettu inkubaation aikana; 4 °C = näyte pidetty jääkaapissa 4 asteessa inkubaation aikana; 22 °C = näyte pidetty huoneenlämmössä 22 asteessa; 30 °C, 40 °C ja 50 °C = näytteitä pidetty eri asteisissa uuneissa inkubaation aikana.

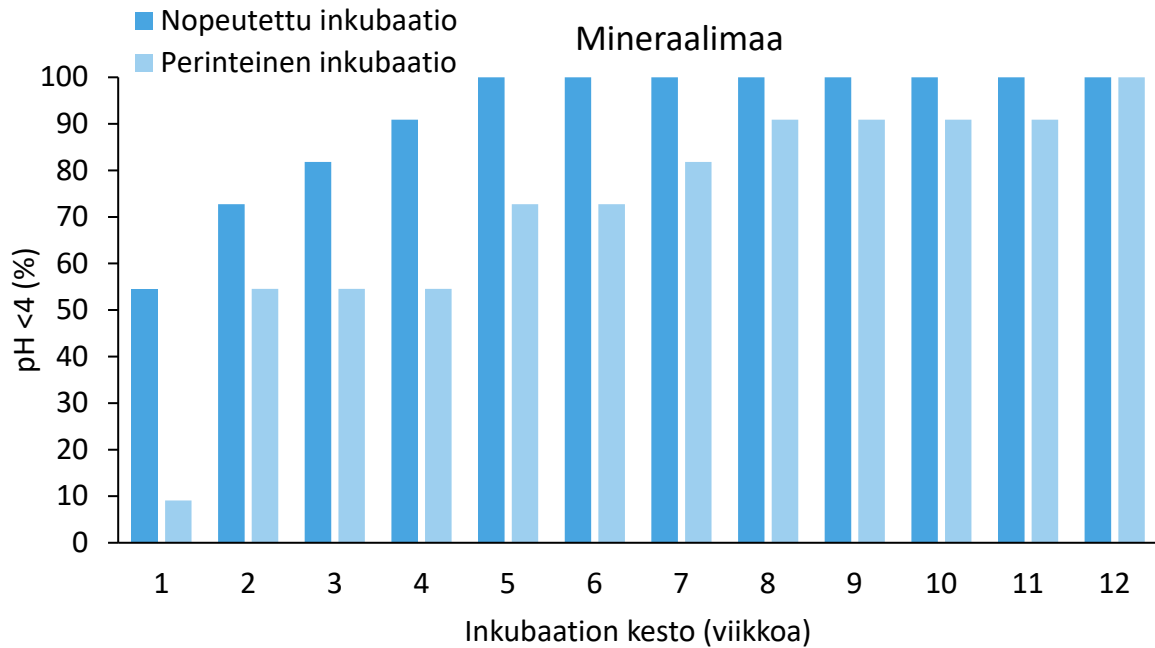


Kuva 27. pH inkubaatiotuloksia turvenäytteissä perinteisellä (musta viiva alimmaisessa kuvassa, näytepaksuus 10 mm) ja tehostetuilla inkubaatiomenetelmillä. Turvenäyte otettu Oulun seudulta ja sen kokonaisrikkipitoisuus oli 6 %. Sekoitettu = näytteitä sekoitettu joka toinen päivä inkubaation aikana; Ei sekoitettu = näytteitä ei sekoitettu; 4 °C = näyte pidetty jääkaapissa 4 asteessa; 22 °C = näyte pidetty huoneenlämmössä 22 asteessa; 30 °C, 40 °C ja 50 °C = näytteitä pidetty eri asteisissa uuneissa inkubaation aikana.

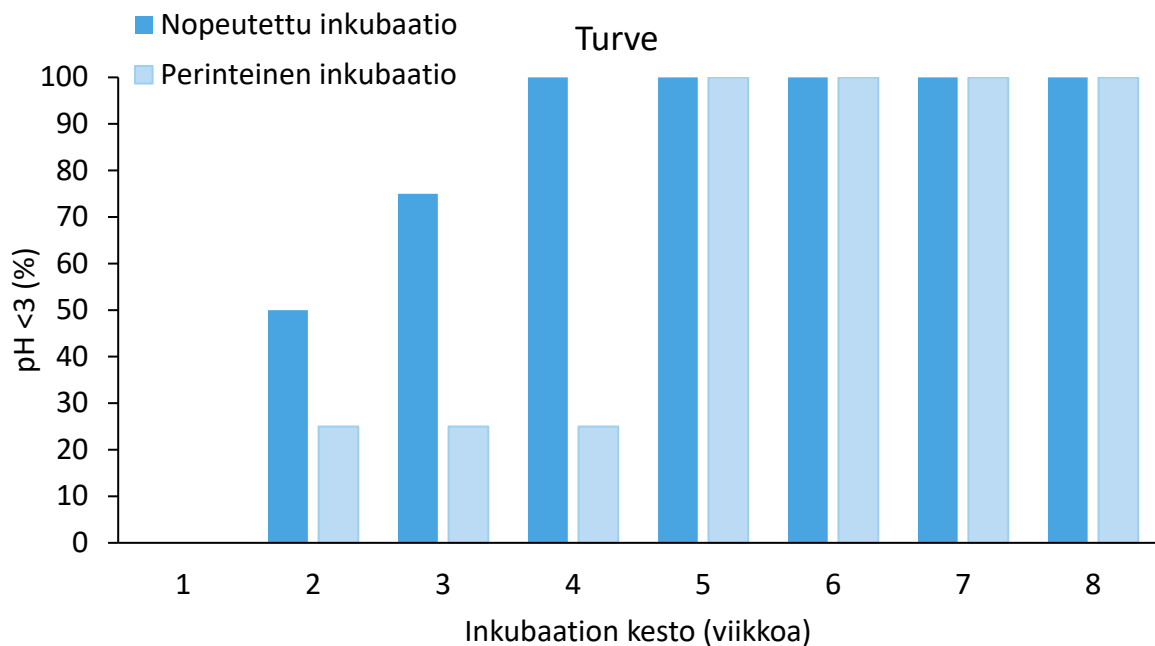
Hankkeen tulosten perusteella voidaan todeta, että inkubaatioaika lyhentyi huomattavasti seuraavasti:

- Näytepaksuuden optimointi – käytä 2–3 mm näytepaksuuksia
- Lämpökäsittelyn käyttäminen inkubaation aikana – pidä 30–40 asteisessa uunissa
- Näytteen sekoittaminen inkubaation aikana – sekoita esim. kaksi kertaa viikossa.

Näillä menetelmillä saatiin näytepankin kaikki mineraalimaanäytteet tunnistettua happamaksi sulfaatti-
maaksi vajaassa viidessä viikossa (kuva 28) ja kaikki turvenäytteet vajaassa neljässä viikossa (kuva 29).
Inkubaatio-aika saatiin näin puolitettua, ja voidaan todeta, että viimeistään 10 viikon tehostetun inkubaatioajan jälkeen saadaan jo luotettava kuva happamoitumisesta. Lyhyempää inkubaatioaikaa voidaan soveltaa, jos tehostetulla menetelmällä inkuboitavasta maanäytteestä mitattu pH-arvo on stabiloitunut eli pysynyt muuttumattomana kahden viikon ajan.



Kuva 28. Prosentuaalisesti esitettynä kuinka monta mineraalimaanäytettä viikottain pystyttiin toteamaan happamaksi sulfaattimaaksi nopeutetulla (tummemmalla sinisellä merkitty) ja perinteisellä (vaaleansinisellä merkitty) inkubaatiolla.



Kuva 29. Prosentuaalisesti esitettynä kuinka monta turvenäytteitä viikoittain pystyttiin toteamaan happamaksi sulfaattimaaksi nopeutetulla (tummemmalla sinisellä merkitty) ja perinteisellä (vaaleansinisellä merkitty) inkubaatiolla.

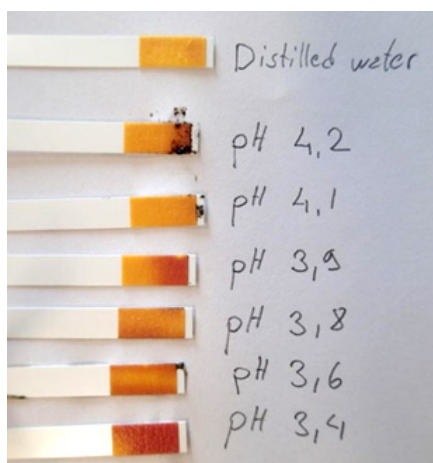
Tehostettujen inkubaatio-menetelmien toteutus pitäisi olla jokaiselle alan toimijalle mahdollista ainakin ohuemman näytepaksuuden (noin 2–3 mm) osalta. Näytteiden sekoittaminen inkubaation aikana vaati jonkin verran lisää työaika. Uunin käyttö tehostetussa inkubaatiossa vaatii näytteiden kostutusta joka toinen päivä, jolloin työmäärä lisääntyy huoneenlämpötilassa toteutettuun inkubaatioon verrattuna.

Kostutus oli tarpeen, vaikka näyterasiat oli vuorattu muovikelmuilla. Etenkään turvenäytteiden ei saa antaa kuivua kokonaan, koska silloin niiden pinta muuttuu vettähykkiväksi ja turpeen vettyminen kuivumisen jälkeen on hankalaa. Ilmatiiwiissä 50 ml:n näytepurkissa näytteet pysyivät märkinä koko lämpökäsittelyn ajan, ja hapetus aika oli melkein yhtä nopea verrattuna muihin tehostetun inkubaation tuloksiin. Jotta varmistetaan hapen riittävyys koko inkubaation ajaksi kannattaa kuitenkin käyttää kannellista näytepurkkia ilmareillä. Tässä näytepurkissa näyte pysyi kokeilun aikana noin viikon märkinä ja hapetus aika oli yhtä nopea verrattuna muihin tehostetun inkubaation tuloksiin. Näissä kokeissa näytekaksuus oli ohut (2–3 mm) ja näytteitä sekoitettiin 2–3 kertaa viikossa pH mittauksen yhteydessä. Näytepurkkiin tuli siten sekoituksen aikana ja reiän ansiosta lisää ilmaa, mikä saattoi nopeuttaa hapetus aikaa verrattuna sellaiseen näytteeseen, joka koko inkubaation aikana olisi pidetty suljetussa ilmatiiwiissä purkissa.

Aktivointiaineiden (mikrobi, vetyperoksidi ja aktiivivesi; katso kpl. 4.2.2.) käyttäminen inkubaatioissa ei merkittävästi nopeuttanut hapetusprosessia. Mikrobiaktivointiaineen käyttö vaikutti jopa pidentävän inkubaatioaikaa hieman joissain näytteissä. Ainoastaan 0,3 % vetyperoksidiaktivointiaineen lisäksi inkubaation alussa vaikutti lyhentävän inkubaatioaikaa 1–2 päivällä turvenäytteissä, mutta ero muihin inkubaatiomenetelmiin oli niin pieni, että sen hyöty todettiin olevan olematon.

6.2.4 pH:n mittaaminen indikaattoripaperilla

Laboratoriotestien yhteydessä testattiin erilaisia pH-indikaattoripapereita (katso kpl. 4.2.2.), koska niiden käyttö olisi helppo ja edullinen tapa mitata pH:ta. Testien perusteella pH papereiden värimuutoksen tulokinnassa ilmeni kuitenkin jonkin verran epävarmuuksia. Osoittautui, että indikaattoriväreissä oli olemassa liian paljon tulkinnanvaraa. Esimerkiksi, jos pH oli kahden väriskaalan välillä, osoittautui, että indikaattoripaperin väri oli usein kaksivärinen ja nimenomaan pH 4:n paikkeilla, joka on tärkeä pH-arvo happaman sulfaattimaan tunnistamisen kannalta (kuva 30). Tällainen väri vaihtelu oli yleinen, riippumatta minkä merkkisiä indikaattoripapereita käytettiin. Indikaattoripaperi arvioi hyvin karkeasti pH:ta ja eikä se ole suositeltava menetelmä happaman sulfaattimaan tunnistamisessa.



Kuva 30. Laboratoriossa testattiin erilaisia pH-indikaattoripapereita happaman sulfaattimaan tunnistamisessa.

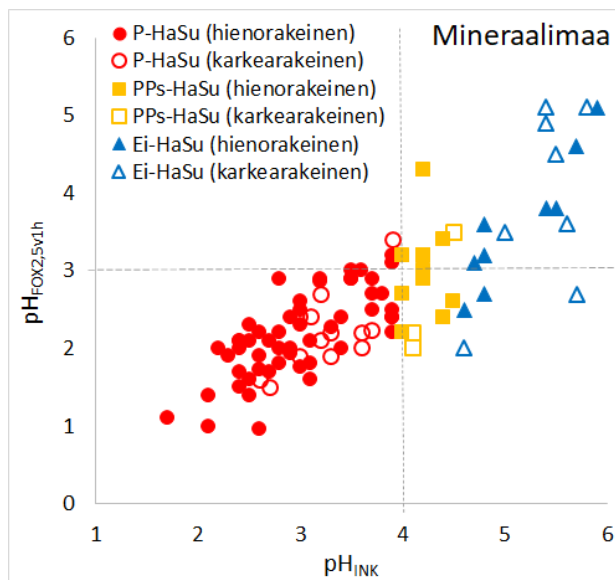
6.2.5 pH vetyperoksidihapetuksen jälkeen (pH_{FOX})

Näytepankin mineraalimaanäytteiden hapen sulfaattimaa (P-HaSu) ja pseudo hapen sulfaattimaa (PPs-HaSu) näytteissä pH laski voimakkaasti (2,5–5,8 pH-yksikköä) vetyperoksidihapetuksen jälkeen (taulukko 4). P-HaSu näytteissä vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH (pH_{FOX}) oli tunnin reagointiajan jälkeen 1,7–2,5 seitsemässä näytteessä, 2,7–2,8 kahdessa näytteessä ja 3,0–3,2 kahdessa näytteessä. Korkeimmat arvot (3,0 ja 3,2) mitattiin Turun torin näytteistä. Potentiaalisissa pseudo happamissa

sulfaattimaissa pH_{FOX} laski myös hyvin alhaiseksi yhdessä näytteessä (pH 2,2). Toisessa Ps-HaSu näytteessä pH_{FOX} laski pH -arvoon 4,8, mutta laskua oli 3,5 pH -yksikköä (taulukko 4 ja kuva 31). Vaihteluväli P-HaSu ja PPs-HaSu rinnakkaisten välillä oli erittäin pieni (0–0,3 pH -yksikköä) eli menetelmän toistettavuus oli erittäin hyvä. Ei-happamassa sulfaattimaassa pH laski arvosta 6,4 arvoon 5,1 (taulukko 4), mutta pH_{FOX} oli kuitenkin suhteellisen korkea, mikä indikoi, että tämän tyyppiset vähärikkiset ei-HaSu maat ja vähän orgaanista ainesta sisältävät maat karsiutuvat pois vetyperoksidimetodilla. Turun torin kahdessa P-HaSu-maassa pH_{FOX} arvo ei laskenut alle kolmen, mutta pH lasku oli kuitenkin erittäin suuri, laskien pH -arvosta 8,2 arvoon 3,2 ja pH -arvosta 7,3 arvoon 3,0, eli 4,3–5,0 pH -yksikköä. Kuten myös Australiassa on todettu, tulee vetyperoksidihapetuksessa huomioida myös pH laskun suuruus (Sullivan ym. 2018).

Menetelmän toimivuuden varmistamiseksi sitä kokeiltiin myös maastossa mineraalimaan näytteenoton yhteydessä. Tulokset olivat vastaavia, eli hapan sulfaattimaa ja pseudo hapan sulfaattimaa näytteissä pH laski voimakkaasti (2,0–6,0 pH -yksikköä) vetyperoksidihapetuksen jälkeen. P-HaSu näytteissä vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH (pH_{FOX}) oli tunnin reagoitajan jälkeen 1,4–3,2 ja PPs-näytteissä 2,0–3,4 (kuva 31). Joissain P- ja PPs-HaSu näytteissä pH_{FOX} arvo ei laskenut alle 3 (kuva 31), mutta lasku oli kuitenkin suuri, yleisesti pH_{FOX} 3,0–3,5 välissä, mikä voidaan pitää mahdollisena indikaattorina P- tai PPs-HaSu maan todennäköisyydestä. Ei-happamissa sulfaattimaissa pH muutos vetyperoksidihapetuksessa oli useimmiten pienempi ja pH_{FOX} arvo suhteellisen korkea. Joidenkin (n. 20 %) ei-HaSu näytteiden pH_{FOX} arvo laski kuitenkin alle 3,0 (kuva 31). Näytepankin sekä maastonäytteiden tulokset viittaavat siis siihen, että jos pH_{FOX} on alle 3,0, tai pH muutos on neutraalista arvosta alle neljän, niin todennäköisesti on kyse HaSu maasta. Vetyperoksidihapetuksella saadaan suurella todennäköisyydellä tunnistettua suurin osa HaSu-maista, mutta samalla osa ei-HaSu maista voidaan luokitella menetelmällä virheellisesti P-HaSu maiksi.

Tutkimuksessa havaittiin, että pH_{FOX} tyypillisesti nousee ajan myötä, ollen jopa pH -yksikköä korkeampi 24 tunnin jälkeen. Suosittelemme siksi, että pH_{FOX} mitataan aina tunnin kuluttua vetyperoksidihapetuksen aloittamisesta. Lisäksi on huomattava, että turvenäytteissä pH_{FOX} ei toimi; orgaaninen aines aiheuttaa merkittäviä määriä happamuutta ja laskee pH :ta virheellisesti.



Kuva 31. Pikatestinäytteiden tulokset. pH_{INC} = maanäytteen pH inkubaation jälkeen ja $pH_{FOX2,5v1h}$ = maanäytteen pH vetyperoksidihapetuksen jälkeen. Alaviite 2,5 = maa-aineksen ja veden volyyymisuhde 1:2,5. Kuvassa hienorakeiset mineraalimaalajit ovat savi-, hiesu- ja hienohietalajit. Karkearakeiset mineraalimaalajit ovat karkeahieta-, hiekka- ja moreenilajit. Harmaalla pystykatkoviivalla merkitty inkubaatio- pH 4:n raja ja vaakasuuntaisella katkoviivalla vetyperoksidin jälkeinen pH 3:n raja. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio- pH < 4; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio- pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio- pH > 4,5.

Maalajien merkitystä pikakokeiden yhteydessä tehdyn vetyperoksidihapetuksen (pH_{FOX}) antamiin tuloksiin tarkasteltiin myös yksinkertaisen, keskiarvoihin perustuvan tarkastelun pohjalta. Tarkastelu tehtiin pelkästään pikakoenäytteistä ja käytetty maa-ainemäärä oli 2 ml. Tarkastelussa maalajit jaettiin kahteen pääluokkaan: karkearakeisiin maalajeihin, joihin tämän tutkimuksen näytteistä kuuluivat moreeni, karkeahieta ja hiekka, sekä hienorakeisiin maalajeihin, joihin kuuluivat savi, hiesu ja hienohieta. Koska vetyperoksidihapetus ei sovellu maanäytteille, jotka sisältävät runsaasti orgaanista ainesta ($\text{LOI} > 20\%$), turpeet ja varsinaiset liejut jätettiin pois tarkastelusta. Tarkastelusta jätettiin pois myös näytteet, jotka olivat maasto-pH:n mukaan selvästi hapettuneet. Hapettuneista näytteistä varsinkin selkeästi rautasaostumia (mm. jarosiitti) sisältävät antoivat poikkeavan korkeita pH_{FOX} -arvoja vetyperoksidihapetuksen jälkeen verrattuna saman näytteen maasto-pH- ja inkubaatio-pH-arvoihin.

Taulukossa 6 on esitetty vertailut maalajiryhmien inkubaatio-pH- ja pH_{FOX} -arvojen keskiarvojen osalta. Maalajiluokat on jaettu kolmeen ryhmään inkubaatio-pH-arvojen perusteella lievästi HaSu/PPs-HaSu- ja ei-HaSu-ryhmien välillä. Tarkastelussa karkearakeisiin maalajeihin sisältyi 31 näytettä ja hienorakeisiin 67 näytettä.

Taulukko 6. Inkubaatio-pH:n (pH_{INC}) ja vetyperoksidihapetuksen (pH_{FOX}) välinen vertailu. ka= keskiarvo. n=näytteiden lukumäärä.

Maalaji-luokat	$\text{pH}_{\text{INC}} < 3,5$		$3,5 \leq \text{pH}_{\text{INC}} \leq 4,5$		$\text{pH}_{\text{INC}} > 4,5$		kaikki	
	pH_{INC} (ka)	pH_{FOX} (ka)	pH_{INC} (ka)	pH_{FOX} (ka)	pH_{INC} (ka)	pH_{FOX} (ka)	pH_{INC} (ka)	pH_{FOX} (ka)
Karkearakeiset näytteet (n=31)	n=11 3,1	1,9	n=7 4,0	2,7	n=13 5,3	3,9	n=31 4,2	2,9
Hienorakeiset näytteet (n=67)	n=33 2,8	2,0	n=23 4,0	3,0	n=11 5,0	3,2	n=67 3,5	2,5

Suurempia poikkeamia maalajiryhmien välillä ei vaikuttanut olevan. Lähinnä huomionarvoista on karkearakeisten maalajien pH_{FOX} -lukemien kohoaminen suurimman inkubaatio-pH:n luokassa selvästi hienorakeisia korkeammaksi, vaikka inkubaatio-pH lukemien keskiarvot maalajiryhmien välillä olivat melko lähellä toisiaan. Maaperän happamuuden toteamisessa on käytetty raja-arvona inkubaatio-pH:n arvoa 4, jota vastaava arvo WRB-luokituksessa vetyperoksidihapetuksessa on ollut pH 2,5. Ryhmän $3,5 \leq \text{pH} \leq 4,5$ inkubaatio-pH lukemien keskiarvo oli molemmissa maalajiluokissa pyöristettynä 4. Tämän vertailun perusteella vetyperoksidihapetuksen raja-arvo happaman sulfaattimaamateriaalin toteamiselle vaikuttaisi olevan mieluummin $\text{pH}_{\text{FOX}} = 3,0$ kuin WRB-luokituksen mukainen $\text{pH}_{\text{FOX}} = 2,5$ varsinkin hienorakeisilla maalajeilla. On kuitenkin huomattava, että ryhmän otanta oli varsin pieni, 7 näytettä.

6.2.6 Johtoluku

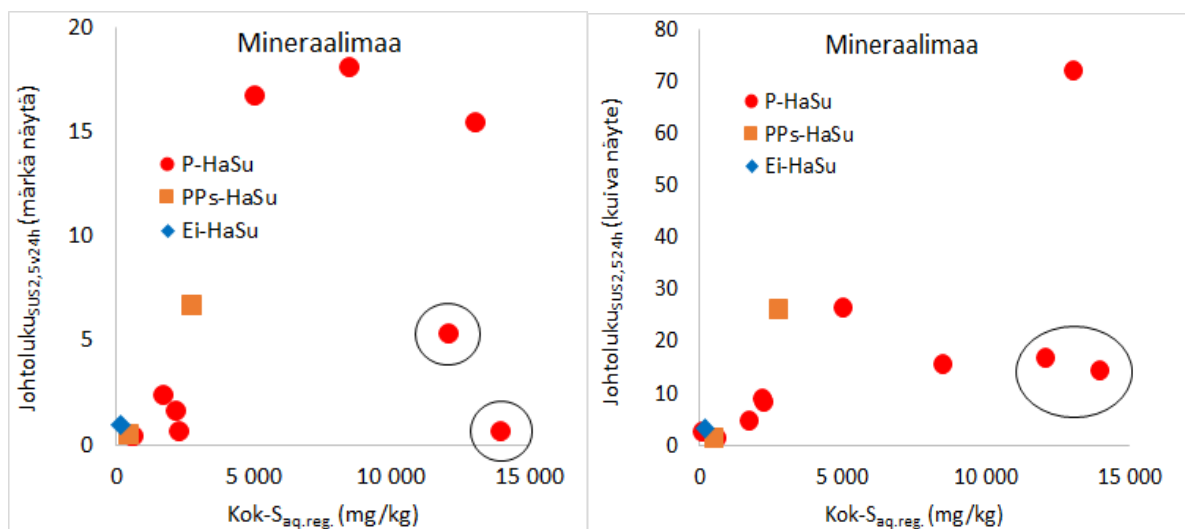
Johtolukumäärityksissä, joissa ei-kuivattu näyte oli otettu tilavuuden perusteella eli ruiskulla, toistettavuus johtolukua mitattaessa oli hyvä (keskihajonta $< 13\%$) riippumatta siitä, annettiinkö suspension seisoa minuutin, 15 minuutin tai 24 tunnin ajan. Johtoluku ei muuttunut 1 ja 15 minuutin välillä, mutta nousi jopa 20–30 % neljässä mineraalimaanäytteessä, jotka sedimentoituivat 24 h ajan. Kun tilavuusmitasta johtuva epävarmuus korjattiin punnituksen avulla, toistettavuus oli vielä aavistuksen parempi (keskihajonta $< 11\%$).

Johtoluku korreloi yleisesti ottaen rikkipitoisuuden kanssa savimaiden osalta (kuva 32), mutta hiesuilla johtoluku oli poikkeuksellisen alhainen. Vaikka rikkipitoisuus oli yli 1 % hiesuissa, oli johtoluku märkänäytteessä alle 6 ja jopa alle 1 (kuva 32). Vielä karkeimmassa hieta- ja hiekkänäytteessä, joissa johtoluku oli myös suhteellisen alhainen, myös rikkipitoisuus oli alhainen, joten näissä ei voida näytepankin näytteiden perusteella erottaa raekoon ja rikin vaikutusta johtolukuun. Hiekkänäytteessä, joka oli ollut

meriveden (sähkönjohtavuus 6000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) vaikutuksen alaisena, johtoluku oli korkea (3), vaikka rikkipitoisuus oli hyvin alhainen. Tämä selittyy suolaisen meriveden vaikutuksella.

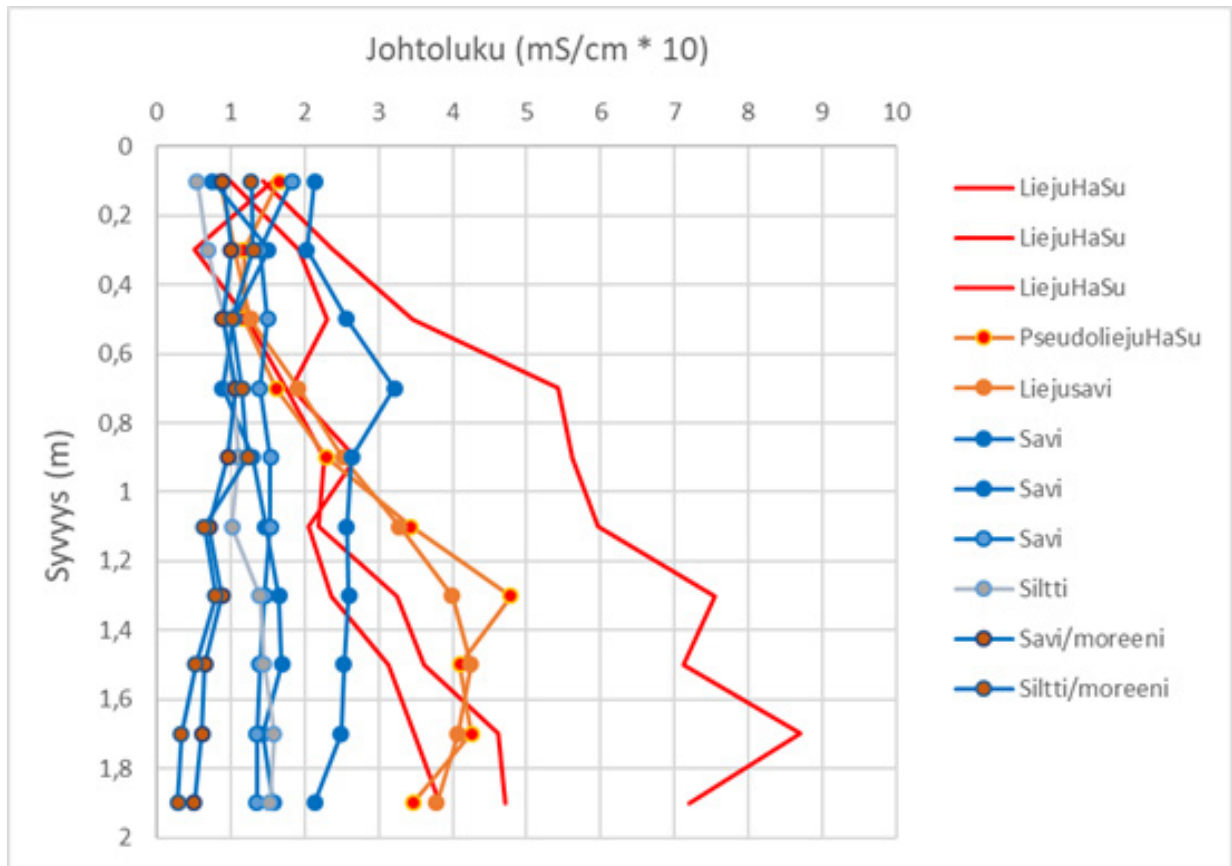
Johtoluku oli korkein (1–18) P-HaSu savimaissa ($n = 5$). Turun torilla, jossa oli korkein savipitoisuus ($> 60\%$), johtoluku nousi kohtalaisen hyvin syvyyden mukana ollen 2, 17 ja 15 ylimmästä alimpaan kerrokseen. Risöfladanin näyte Vaasasta, jossa savipitoisuus oli noin 40 % ja maakerros merenpinnan alapuolella, johtoluku oli myös korkea (18). Näytepankin näytteiden ja huokosveden kloridin perusteella (ei esitetty) korkea johtoluku tuoreissa märkänäytteissä osoittaa ensisijaisesti, että maassa on suolaa, eli se on kerrostunut tai ollut kosketuksessa suolaisen meriveden kanssa ja toissijaisesti siihen, että kyseessä on P-HaSu. Pelkällä johtoluvulla varsinkin hiesut ja siitä karkeammat HaSu:t voivat siksi jäädä tunnistamatta.

Perinteisesti johtoluku mitataan kuivatetuista jauhetuista näytteistä. Sulfidimaiden suhteen on odotettavissa, että sulfidit, varsinkin epästabiilimmat monosulfidit, osittain hapettuvat kuivatuksen aikana vesiliukoiseksi sulfaattiksi ja nostavat johtolukua. Kun näytteet kuivattiin ja maa-aines mitattiin painon perusteella (1 g kuivanäytettä ja 2,5 ml vettä) tilavuuden sijaan ennen johtoluvun mittausta, keskihajonta oli samankaltainen (7,8–13,8 %) kuin märkänäytteiden perusteella tehdyissä määrittelyissä, mutta johtoluku oli yleisesti moninkertainen (kuva 32). Näissä näytteissä hiesut korreloivat rikin suhteen lähes samalla tavalla kuin savet. Yhdessä Ps-HaSu savinäytteessä johtoluku, joka oli kolminkertaistunut kuivatuksen jälkeen (keskiarvo 26 kaikissa mittauksissa), oli selvästi korkeampi kuin rikkipitoisuuden perusteella olisi voinut odottaa (kuva 32). Johtoluku ei merkittävästi noussut 24 tunnin jälkeen. Vain pieni osa mineraalimaanäytteissä havaitusta erosta menetelmien välillä selittyy sillä, että kuivapainon perusteella tutkittujen näytteiden maa-aineksen määrät olivat usein hieman suurempia suhteessa käytettyyn vesimäärään. Näytteiden esikäsittely, eli kuivatus ja jauhanta, todennäköisesti aiheuttivat hapettumista, joka oli tärkein syy eroihin ja erot olivat niin suuria, etteivät menetelmät ole vertailukelpoisia keskenään sulfidipitoisille maa-ainekselle. Mineraalimaiden kuivattaminen toimi tunnistamiseen paremmin, koska se toi esille rikin vaikutuksen johtolukuun, mutta se ei ole mahdollista kentällä. Jos johtolukua mitataan kuivatetuista (1 g) sulfidipitoisista näytteistä, niin vertailukelpoisuuden vuoksi kuivatus tulee aloittaa n. vuorokauden sisällä ennen kuin näyte ehtii hapettua ja näin ollen nostaa johtolukua. Teoriassa kuivatetussa näytteessä oleva sulfidi hapettuu hitaasti, mutta vertailukelpoisuuden vuoksi johtoluvun mittausta kannattaa tehdä heti kuivatuksen jälkeen.



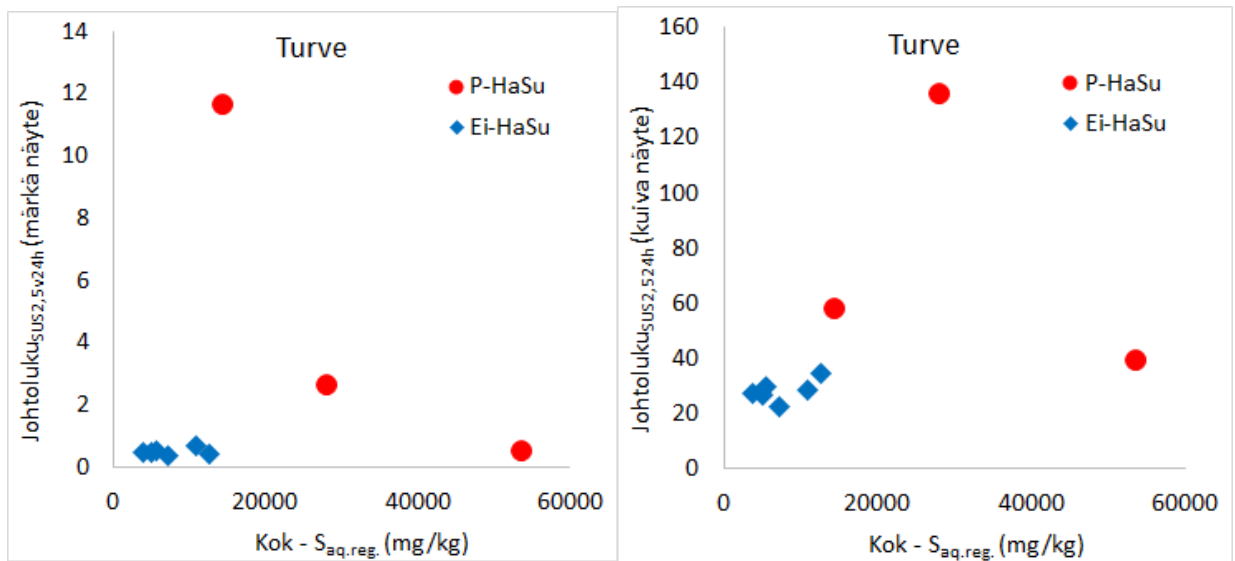
Kuva 32. Johtoluvun riippuvuus rikkipitoisuudesta mineraalimaissa, vasemmalla tuoreista märkänäytteistä tilavuuden perusteella pikamenetelmällä 24 tunnin sedimentaation jälkeen ja oikealla kuivatetuista näytteistä 24 tunnin jälkeen. Ympyröiden sisällä olevat näytteet ovat sulfaattimaahiesuja. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4 ; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio-pH $> 4,5$.

Muutamien näytteiden johtoluku tutkittiin maaprofiilista. Johtoluku oli kaikissa pintamaissa 0,5–2 välillä (kuva 33). Liejusavissa, riippumatta siitä oliko kyseessä HaSu, Ps-HaSu tai ei-HaSu, johtoluku nousi selkeästi syvyyden kanssa ollen 3 ja 9 välillä puoleltoista metrin alapuolella. Savessa ja siltissä ei ollut merkittävää muutosta syvyyden kanssa. Kahdessa profiilissa, jossa pohjamaa oli moreenia, johtoluku laski selvästi alle yhden. Näiden tulosten perusteella johtoluku tuoreista (kuivaamattomista) näytteistä ei ole kovin käyttökelpoinen tunnistamiseen, varsinkaan pintamaan johtoluvun perusteella.



Kuva 33. Johtoluku maaprofiileista, jotka mitattu kentällä tilavuuden perusteella.

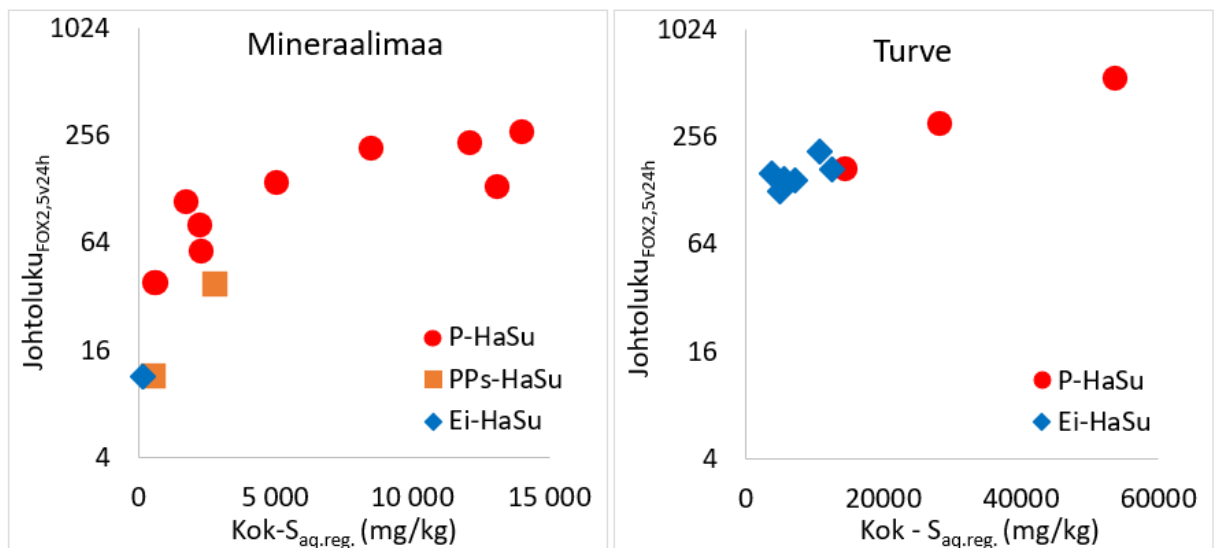
Kahdessa P-HaSu turpeessa johtoluku oli selvästi koholla (2–12) verrattuna ei-happamiin sulfaattimaihien ($< 0,5$). Hakasuolta otetussa potentiaalisessa happamassa turpeessa, missä rikkipitoisuus oli korkein (5,4 %), johtoluku oli kuitenkin vain 0,5. Kuivatetuissa turvenäytteissä johtoluku oli noin kymmenkertainen P-HaSu näytteille ja jopa satakertainen ei-happamille sulfaattimaille verrattuna hankkeen pikatesteihin, jossa käytetty märkänäytteitä (kuva 34). Turpeen yhtä suuruusluokkaa alhaisempi irtotiheys (0,08–0,13 g/ml) selittää suurilta osin erot. Samoin kuin märkänäytteissä, ei-HaSu:jen johtoluku oli kuitenkin tasaisen alhainen (23–34) korreloimatta rikin kanssa. Kaikissa potentiaalisissa happamissa turvesulfaattimaissa johtoluku oli selkeästi korkeampi (38–136), myös Hakasuon näytteessä (38), mutta korrelaatio rikin kanssa näyttää olevan heikko.



Kuva 34. Johtoluvun riippuvuus rikkipitoisuudesta turvemaissa, vasemmalla pikamenetelmällä (tilavuusperusteinen) 24 tunnin jälkeen ja oikealla kuivatetuista näytteistä (painoperusteinen) 24 tunnin jälkeen. Huomioi eri skaalat. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.

6.2.7 Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen johtoluku (Johtoluku_{FOX})

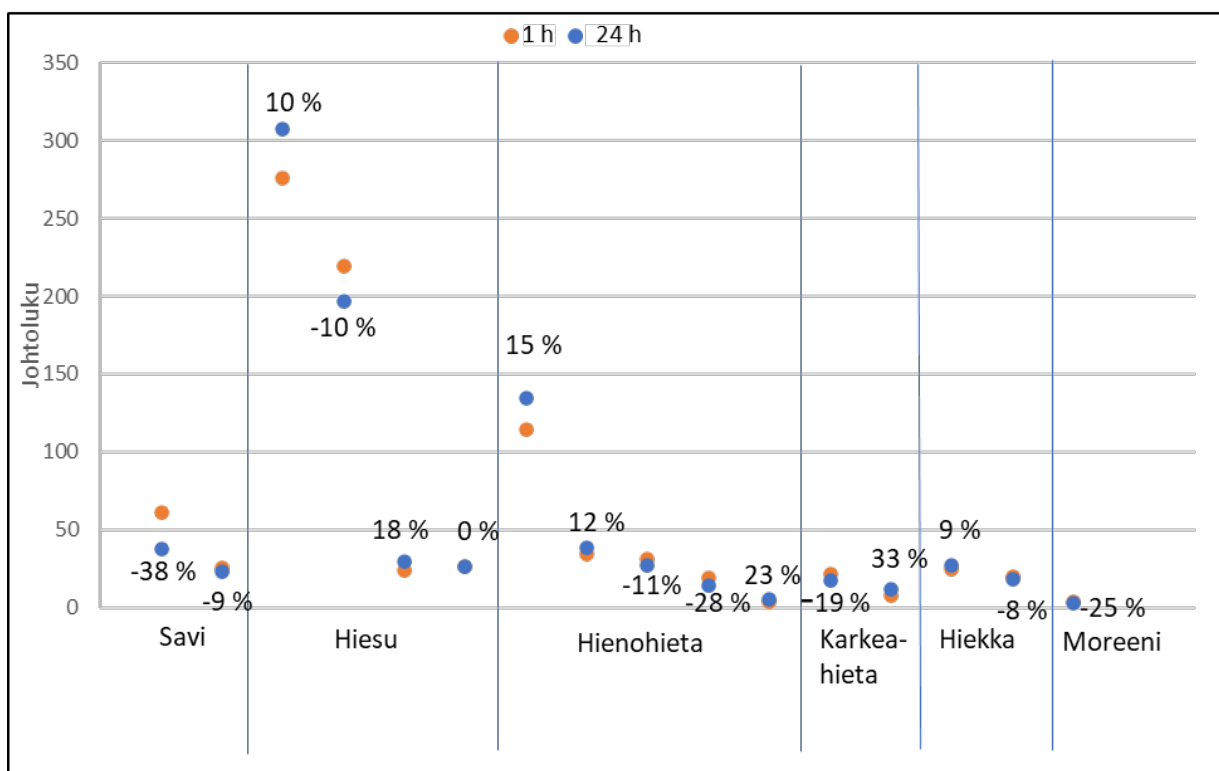
Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen johtolukumittauksen toistettavuus oli hyvä (keskihajonta 5 %). Vetyperoksidikäsitellyn jälkeen johtoluvut olivat yhtä kokoluokkaa korkeammat kuin vastaavat märkä- ja kuiva näytteistä mitatut johtoluvut (kuva 35).



Kuva 35. Johtoluvun riippuvuus rikkipitoisuudesta märkänäytteiden vetyperoksidikäsitelyn jälkeen. Tulokset on molemmissa tapauksissa laskettu vastaamaan 1 g kuivaa näytettä per 2,5 ml vettä, joten erot eivät selity irtotiheyseroilla. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.

Korrelaatio rikkiin oli melko hyvä ja muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta P-HaSu-näytteissä oli selkeästi PPs-HaSuja ja ei-HaSuja korkeammat johtoluvut. Happamissa mineraalisulfaattimaissa johtoluku oli 38–265 ja turvemaissa 170–536 (kuva 35). On huomioitavaa, että turvemaissa, jotka eivät ole happamia sulfaattimaita, oli myös erittäin korkea johtoluku, jopa yli 200. Täten turvemaissa ei voida käyttää samoja johtolukuarvoja sulfaattimaiden tunnistamiseen kuin mineraalimaissa. Näytepankin perusteella Johtoluku_{FOX} > 30 voisi olla hyvä kriteeri happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen mineraalimaissa. PPs-HaSu:jen osalta tunnistamisraja on hieman alempi, n. 15, mutta se ei poissulje, että mukaan tulee myös ei-HaSuja. Samaten turvemaiden osalta Johtoluku_{FOX} >250 indikoi hapanta sulfaattimaata, mutta alhaisemmat arvot eivät poissulje happamia sulfaattimaista.

Pikakokeiden johtoluvun tarkastelussa vertailtiin 16 homogenisoidun näytteen rinnakkaismäärittämiä tuntiin ja 24 tunnin reagoimisajalla. Testattujen kivennäismaanäytteiden maalajien raekoko vaihteli savesta moreeniin ja ne edustivat P-HaSu, PPs-HaSu ja ei-HaSu-ryhmiä. Vertailun tarkoituksena oli tutkia, kuinka paljon tulokset poikkeavat toisistaan ja samalla arvioida maastopikakokeiden luotettavuutta johtoluvun ja samalla sähkönjohtavuuden osalta lyhyen reaktioajan takia. Kuvassa 36 on esitetty johtolukujen hajonnat 1 h ja 24 h reagoimisaikojen jälkeen. Hajontaluvut ovat negatiivisia, jos johtoluku seisottamisen jälkeen oli pienempi kuin seisottamattomalla näytteellä.



Kuva 36. Johtoluvun hajonnat 1 h ja 24 h reagoimisaikojen välillä pikakoenäytteistä.

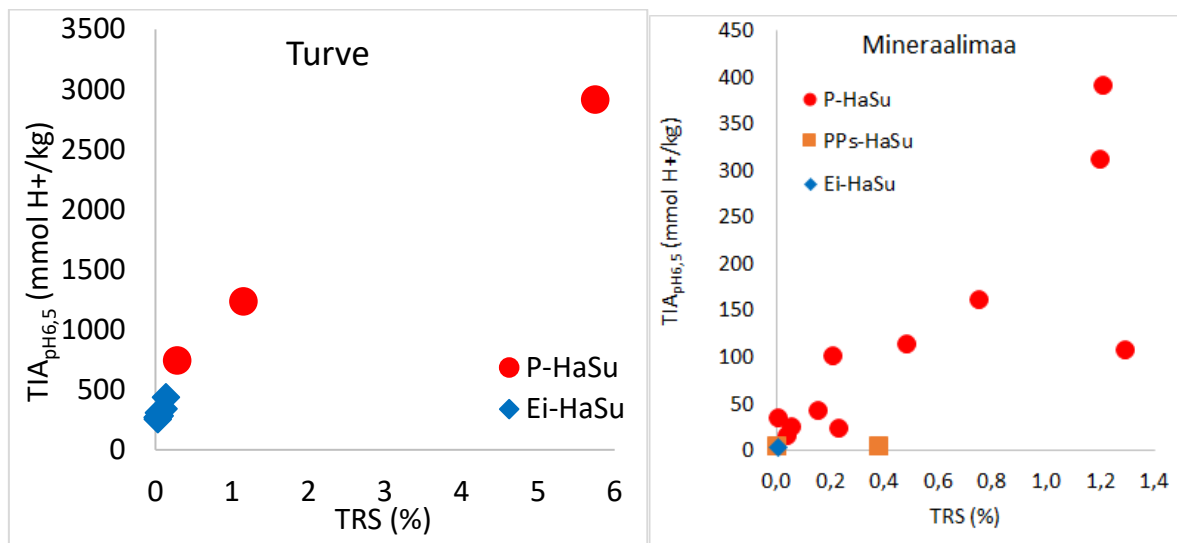
Johtolukujen keskimääräinen hajonta eri reagoimisaikojen välillä oli +/- 19 %. Selkeää eroa hajontojen suhteen eri maalajeilla ei havaittu. Hajonnat olivat kuitenkin jonkin verran pienempiä niillä näytteillä, joiden johtoluvut olivat suurimmat. Negatiivisten hajontojen lukumäärä oli 8 kpl ja positiivisten 7 kpl. Yhdellä rinnakkaisnäytteellä johtoluvut olivat samat. Varmaa arviota seisotuksen merkityksestä johtolukuun ei tämän tarkastelun perusteella voida tehdä, mutta koska hajonnat näytteiden välillä olivat molempisuuntaisia, hajonta johtunee ainakin osaksi maastossa tehdyn homogenisoinnin laadusta ennemminkin kuin, että maastomenetelmä yli- tai aliarvioisi tuloksia. Lähtökohtaisesti nopeampi 1h reagoimisajan maastomenetelmä antaa vertailukelpoisia tuloksia, mutta on hieman epävarmempi.

6.3 Riskinarviointi

6.3.1 Inkubaatioasiditeetti (TIA)

Inkubaatioasiditeetti (TIA) on asiditeetti, joka muodostuu inkubaation aikana ja verrattuna vetyperoksidihapetukseen, oletuksena on, että se vastaa paremmin sitä happamuutta, joka luonnossa vapautuu hapetumisen yhteydessä. Asiditeettiä tarkasteltaessa on kuitenkin huomioitava asiditeetin tausta-arvot, jotka voivat olla erityisesti orgaanisissa maalajeissa korkeita ja myös vaihdella alueellisesti. Tausta-arvolla tarkoitetaan sitä näytteessä olevaa happamuusmäärää, jonka muodostuminen ei liity sulfidien hapetumiseen ja siten suoraan happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen/riskinarvioon. Korkeat tausta-arvot liittyvät erityisesti orgaanisen aineksen sisältämiin orgaanisiin happoihin ja korkeaan kationinvaihtokykyyn. Kyseisten tekijöiden vaikutus tulee kuitenkin yleisesti merkittäväksi vasta kun orgaanisen aineksen määrä näytteessä on suuri. Asiditeetin tausta-arvot voidaan huomioida happamien sulfaattimaiden riskinarviossa tarkastelemalla ei-happamien sulfaattimaamateriaalien asiditeetin mediaaniarvoja. Mikäli asiditeetti ylittää tunnistetussa happamassa sulfaattimaamateriaalissa tämän tausta-arvon, voidaan hapontuoton olettaa liittyvän sulfidiperäiseen hapontuottoon. Analyysitulosten perusteella pystyttiin hankkeessa laskemaan maalajiryhmäkohtaiset asiditeetin tausta-arvot, jotka ovat turvemateriaaleille 250 mmol H⁺/kg, liejulle (LOI > 20 %) 100 mmol H⁺/kg, hienorakeisille mineraalimaille 20 mmol H⁺/kg ja karkearakeisille mineraalimaille 6 mmol H⁺/kg. Turve- ja liejumateriaalien osalta arvot perustuvat kuitenkin vähäiseen näyttemäärään, eikä tuloksia voida sitten pitää tilastollisesti kovin luotettavina.

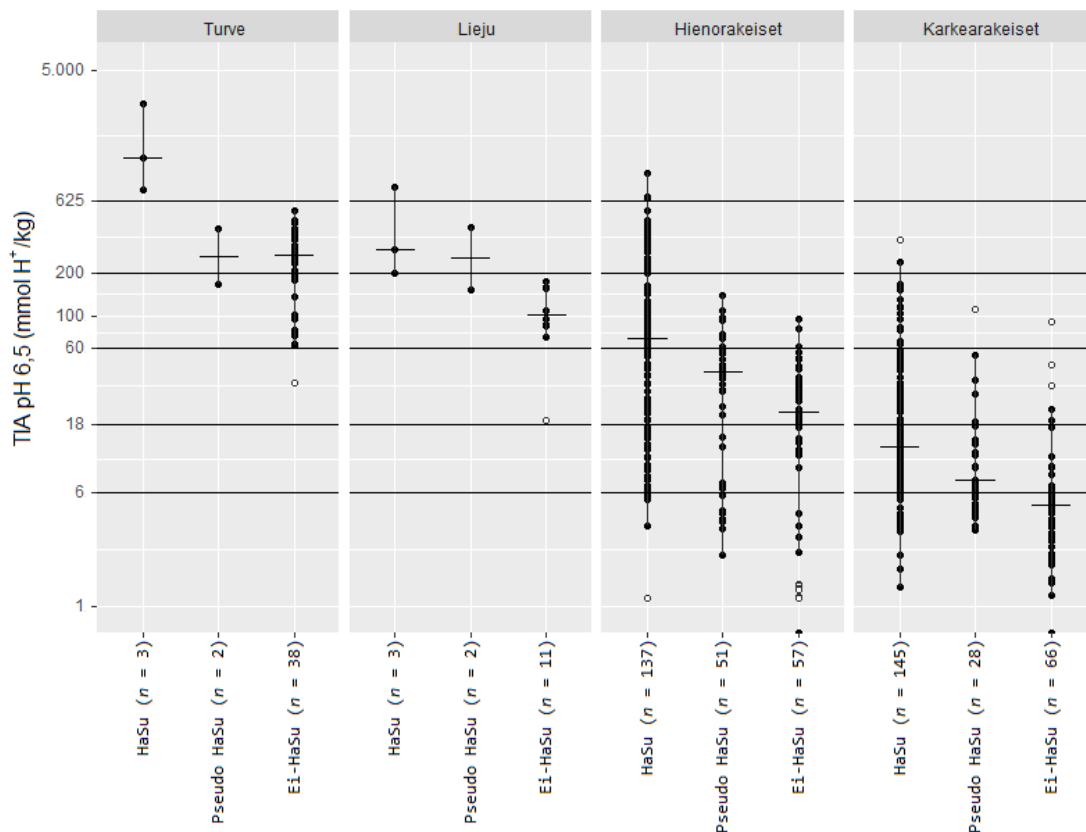
Hankkeen inkubaatioasiditeettitulosten toistettavuus oli kohtalainen (keskihajonta 31 %) ja vaihtelun rinnakkaisten mittausten välillä korreloivat inkubaatio-pH-arvojen vaihtelun mukaisesti. Vaikka näytteen käsittelyssä ja analysoinnissa on pyritty pitämään rinnakkaisnäytteiden olosuhteet mahdollisimman samanlaisina, vaihtelu liittyy ensisijaisesti inkubaatioprosessin nopeuteen ja mahdollisesti myös siihen, että mahdollisia asiditeettia sitovia sekundäärisiä rautasulfaattiyhdisteitä (esim. schwertmanniittia) on muodostunut eri mittasuhteissa eri näytteissä. Hienoiset erot näytteen kosteudessa voisi olla myös yksi selittävä tekijä. Jos halutaan varmempia tuloksia, voidaan käyttää rinnakkaisnäytteiden keskiarvoja. Inkubaatioasiditeetti korreloi erittäin hyvin rikkipitoisuuden kanssa ja oli useimmiten alle puolet kokonaisrikkipitoisuuden perusteella lasketusta teoreettisesta asiditeetista, jossa puskurointikykyä ei huomioida (kuva 37).



Kuva 37. Inkubaatioasiditeetti 16 viikon inkubaation jälkeen (TIA) verrattuna kokonaissulfidiin (TRS). Huomioi eri skaalat.

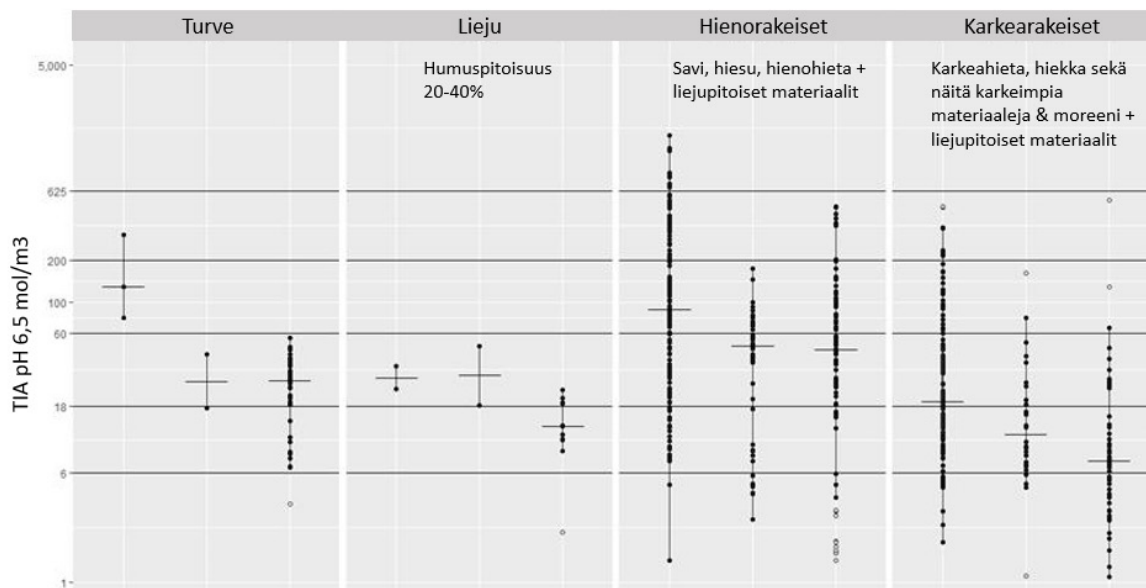
Hankkeen tulosten mukaan ei-HaSu turvemateriaaleissa asiditeetti oli 314–487 mmol H⁺/kg ennen inkubaatiota. Ei-HaSu turvenäytteitä oli 6 kpl, joista yhden näytteen TIA arvo nousi inkubaatiossa (pieni muutos; alussa 419 ja inkubaation jälkeen 437 mmol/kg) ja muiden näytteiden laski. Tämä viittaa siihen, että tavallisessa inkubaatiossa orgaaninen aines ei vaikuta tuloksiin. Turvemaiden P-HaSu-näytteissä vastaavat tausta-arvot olivat samaa suuruusluokkaa (227–663 mmol H⁺/kg) ennen inkubaatiota, mutta nousivat merkittävästi inkubaation aikana sulfidin hapettumisen vuoksi. Asiditeettilisäyksen osuus lopulliseen asiditeettiin suhteutettuna oli suhteellisen pieni (24 %) vähärikkisimmässä näytteessä, mutta nousi merkittävästi korkeamman rikkipitoisuuden myötä, muodostaen 92 % asiditeetista rikkipitoisimmassa turvenäytteessä. Jatkossa tulisi harkita turpeen asiditeetin titrausta alhaisempaan pH-arvoon 5,5, jolloin todennäköisesti tausta-arvojen vaikutus pienenesi, ja sulfidista muodostunut happamuus erottuisi paremmin sekä siksi, että turve on luonnostaan hapan.

Yhdistetyn aineiston tarkastelussa (n =245) voidaan todeta, että korkeimmat TIA-arvot esiintyvät yleisesti turpeessa ja liejussa (kuva 38). HaSu-turpeiden asiditeetit olivat tässä tutkimuksessa yli 625 mmol H⁺ /kg (kuva 38). Kaikissa turve- ja liejunäytteissä, lukuun ottamatta kahta, TIA oli yli 60 mmol H⁺ /kg. Ei-HaSu liejujen TIA on tässä tutkimuksessa alle 200 mmol H⁺ /kg (kuva 38). Hienorakeisissa materiaaleissa on myös melko korkeat TIA-arvot, mutta vaihteluväli on laaja, tulosten ollessa välillä 0–976 mmol H⁺ /kg (mediaani 43 mmol H⁺ /kg; n = 245). Todennäköisesti korkeimmat TIA-arvot hienorakeisissa materiaaleissa korreloivat myös liejupitoisuuden kanssa, eli mitä korkeampi liejupitoisuus, sitä korkeampi TIA. Tutkimusaineiston perusteella voidaan todeta, että hienorakeisten ei-HaSu mineraalimaiden TIA on alle 60 mmol H⁺ /kg. Karkearakeisilla materiaaleilla on yleensä paljon huonompi puskuri-kyky, jolloin pH usein putoaa inkubaatiossa selvästi alle neljän, vaikka rikkipitoisuus ja TIA on alhainen. Karkearakeisten materiaalien TIA-arvot ovatkin yleisesti alhaisemmat (kuva 38). Karkearakeisten HaSu-materiaalien korkeimmat TIA-arvot eivät yleensä ylitä 200 mmol H⁺ /kg, ja TIA-mediaaniarvo on 12,5 mmol H⁺ /kg, mikä on selvästi alhaisempi kuin muiden maalajiryhmien HaSu-materiaaleissa. Karkearakeisten ei-HaSu materiaalien TIA-mediaaniarvo oli alle 6 mmol H⁺ /kg.



Kuva 38. TIA-arvot eri maalajeissa painon perusteella (mmol H⁺/kg).

Kun irtotiheys otetaan huomioon ja lasketaan materiaalien TIA-arvot tilavuusyksikkönä (kuva 39) näkyy, että turpeen ja liejun TIA-arvot laskevat ja lähestyvät mineraalimateriaalien TIA-arvoja. Tämä johtuu siitä, että näiden materiaalien irtotiheys vaihtelee keskenään, ja esimerkiksi turpeen irtotiheys on noin kymmenes verrattuna mineraalimateriaaleihin.



Kuva 39. TIA-arvot tilavuusyksikkönä (mol/m^3).

6.3.2 Riskinarviointi rikkipitoisuuden perusteella

Rikkipitoisuutta voidaan hyödyntää riskinarvioinnissa, sillä teoriassa rikin määrä on suoraan suhteessa hapontuottokykyyn. Alhainen rikkipitoisuus tarkoittaa, että rikistä johtuva hapontuotto on vähäistä. Korkean rikkipitoisuuden perusteella ei kuitenkaan yksin voida päätellä, että nettohapontuotto tulee olemaan korkea. Nettohapontuotto on käytännössä myös aina pienempi kuin teoreettinen rikkipitoisuuden perusteella laskettu asiditeetti, koska näytteissä on luontaista puskurointikykyä ja kaikki rikki ei muodosta happoa. Tämä näkyy erityisesti mineraalimaiden osalta, kun verrataan kokonaisrikkipitoisuuksia laboratoriossa määritettyyn inkubaation jälkeiseen asiditeettiin, eli TIA:an. Kuten yllä todettu, mineraalimaanäytteissä kokonaisrikki ja TRS olivat samalla tasolla (kuva 24) ja molemmat korreloivat hyvin TIA:n kanssa (kuva 36). Käytännössä siis hapettumattomien mineraalimaamateriaalien tunnistamisessa ja teoreettisen asiditeetin määrittämisessä voidaan hyödyntää työläänsulfidirikin määrittämisen sijaan kokonaisrikkipitoisuuden määrittämistä. Turpeissa TRS sen sijaan oli yleensä alhaisempi kuin kokonaisrikki, mikä viittaa siihen, että suuri osa rikistä oli orgaanisessa muodossa, ja sen myötä teoreettisesti laskettu asiditeetti oli tässä tutkimuksessa paljon alhaisempi kaikissa ($n=9$) paitsi kahdessa näytteessä verrattuna mitatun TIA:n (pH 6,5; 16vk). Aineistossa oli mukana vain yksi liejunäyte, joka oli luokiteltu ei-HaSu-materiaaliksi. Kyseisen näytteen TIA-arvot olivat samanlaiset kuin turvenäytteissä.

Karkearakeisten HaSu-materiaalien teoreettinen asiditeetti sulfidipitoisuuden perusteella (mediaani $23 \text{ mmol H}^+ / \text{kg}$; $n=35$; vaihteluväli $1,4\text{--}497 \text{ mmol H}^+ / \text{kg}$) on paljon alhaisempi verrattuna hienorakeisiin HaSu-materiaaleihin (mediaani $275 \text{ mmol H}^+ / \text{kg}$; $n=51$; vaihteluväli $1,8\text{--}2179 \text{ mmol H}^+ / \text{kg}$). Nämä erot näkyvät myös TIA-arvoissa; hienorakeisten TIA on suurin piirtein yhden kokoluokan suurempi kuin karkearakeisissa HaSu-maissa. Kaikkein korkeimmat teoreettiset asiditeetti-arvot mineraalimateriaalissa esiintyivät näytteissä, joissa liejupitoisuus oli yli 6 %.

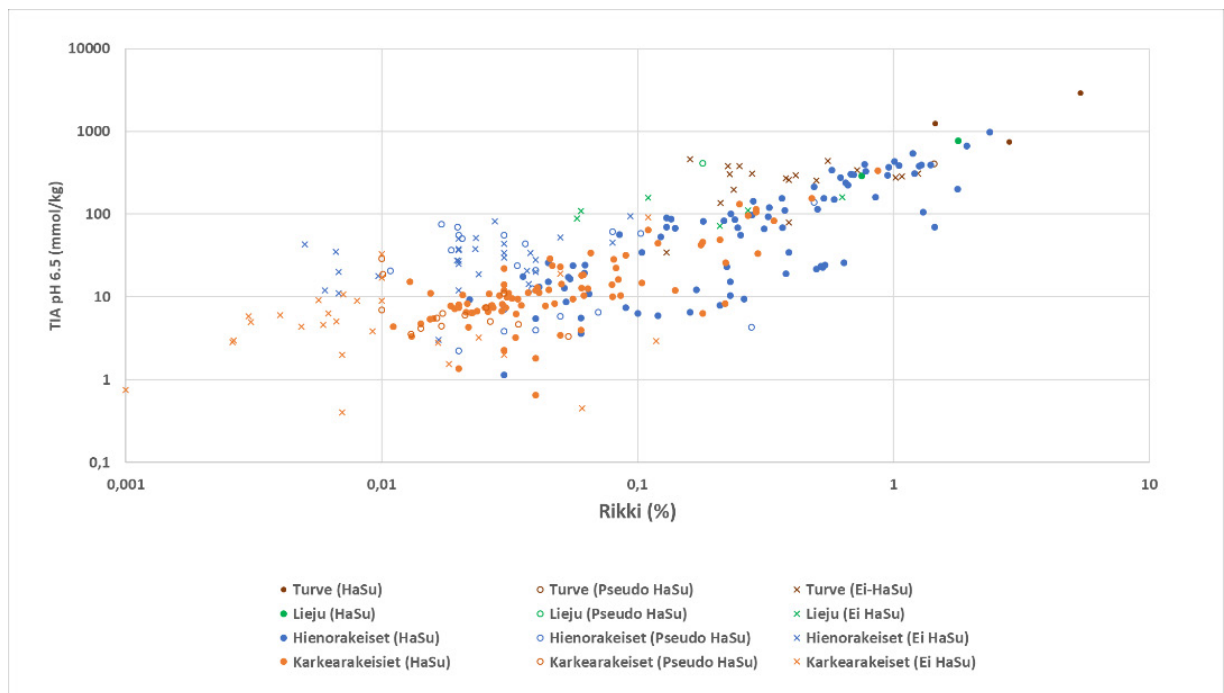
Ei-HaSu-turvemateriaalien TRS-asiditeetin osuus TIA:sta oli 7-21 % välillä ja HaSu-turvemateriaaleissa välillä 24-123 %, eli HaSu-turvemateriaalissa suurempi osa rikistä oli sulfidimuodossa. Ei-HaSu-

turvemateriaalissa oli kaksi näytettä, joiden TRS oli koholla (0,14 % ja 0,11 %) ja joiden laskettu teoreettinen TRS-asiditeetti oli siksi melko korkea, muodostaen noin 20 % TIA:sta (pH 6,5). Toisessa näistä myös TIA-arvo nousi hieman enemmän inkubaatioissa verrattuna muihin ei-HaSu turvemateriaaleihin, ja myös pH-lasku oli suurempi (pH-pudotus vähintään 1 pH-yksikkö ja pH oli 3,9). Tämä viittaa siihen, että kyseisissä näytteissä TIA:an ja pH:n laskuun vaikuttaa niiden sulfidipitoisuus, vaikka niitä ei luokitella happamiksi sulfaattimaiksi.

Tässä tutkimuksessa voidaan yleisesti todeta, että orgaaniset materiaalit (turve ja lieju) sisältävät paljon rikkiä hapettomissa olosuhteissa (kuva 22 ja 23), vaikka niitä ei välttämättä luokiteltaisi happamiksi sulfaattimaiksi, ja että kyseisten materiaalien TIA-arvot ovat myös korkeita, johtuen todennäköisesti orgaanisista hapoista (kuva 39). Vaikka myös ei-HaSu -turvemateriaalissa on yleisesti sulfideja (kuva 36), niiden vaikutus kokonaisasiditeettiin on usein erittäin pieni, koska pitoisuudet ovat suhteellisen alhaisia (TRS mediaani = 0,05 %; n = 6), ja myös siksi, että orgaaninen aines itsessään pystyy puskuroimaan muodostunutta happamuutta. Vastaavat sulfidipitoisuudet esimerkiksi karkearakeisissa materiaaleissa, ja erityisesti hiekoissa, johtaisivat melkein aina voimakkaaseen pH-laskuun ja hapan sulfaattimaaluokitukseen. Karkearakeisten HaSu-materiaalien TIA-arvot ovat kuitenkin yleensä alhaisia (mediaani 17 mmol H⁺ / kg; pH 6,5) verrattuna turvemateriaalien TIA-arvoihin. (kuva 36).

Kun vertaa turve- ja mineraalimaamateriaalien TIA-tuloksia keskenään on syytä muistaa, että materiaalien tiheys eroaa huomattavasti toisistaan, ja siksi materiaalien tilavuus täytyy myös ottaa huomioon riskinarvioinnissa.

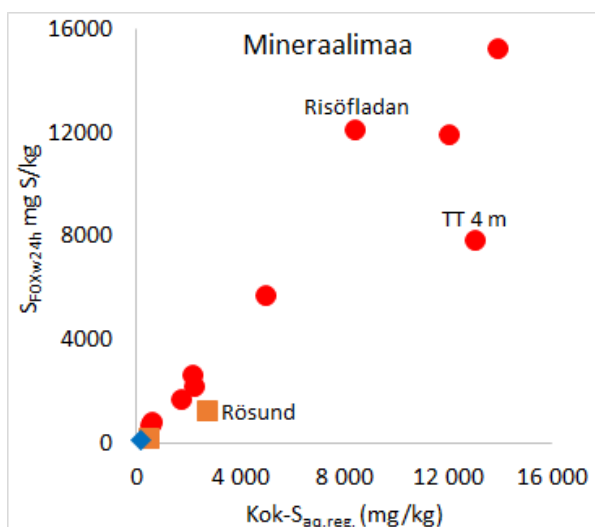
Vaikka mineraalimaiden kokonaisrikkipitoisuuden perusteella laskettu teoreettinen asiditeetti liioittelee syntyvää happamuutta jonkin verran, on se kuitenkin hyvin käyttökelpoinen menetelmä riskinarvioinnissa. Lievä maaperän/maamassojen käsittelytarpeen yliarviointi ei ole ympäristön kannalta ongelmallista. Luotettavimman kuvan hapontuottopotentialista ja käsittelytarpeesta saa kuitenkin TIA:n perusteella.



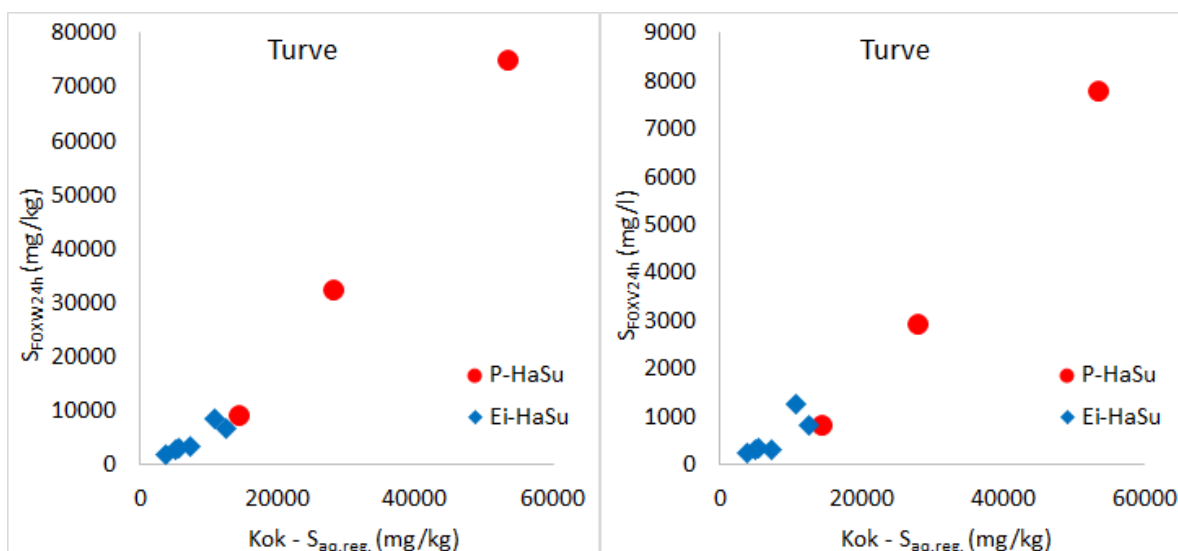
Kuva 40. Maalajien rikkipitoisuudet ja vaikutukset inkubaatioasiditeettiin (TIA).

6.3.3 Vetyperoksidihapetuksessa vapautuva rikki (S_{FOX})

Vetyperoksidin oletetaan hapettavan kiinteän pelkistyneen sulfidin sulfaattimuotoon. On myös mahdollista, että osa orgaanisesta rikkistä hapettuu ja voi näin ollen lisätä sulfaattipitoisuutta (Ahern ym. 2004). Yksinkertainen vetyperoksidihapetus korreloi mineraalimaissa hyvin kokonaisrikkipitoisuuden kanssa ja yllättäen pitoisuudet olivat samalla tasolla tai jopa hieman korkeampia kuin aqua regia-liuoksella määritetyt kokonaisrikkipitoisuudet (tässä poikkeuksellisesti vertailukelpoisuuden vuoksi kokonaisrikki on ilmaistu samassa muodossa kuin S_{FOX}) (Kuva 41). Turpeessa samalla lailla on hyvä korrelaatio kokonaisrikin kanssa; S_{FOX} -pitoisuudet ovat hieman korkeampia hyvin rikkipitoisissa näytteissä, mutta vain noin puolet ”kokonaisrikistä” kun kokonaisrikkipitoisuus on alle 15 000 mg/kg (kuva 42). On huomioitava, että on noin yhden kokoluokan ero siinä, ilmaistaanko pitoisuudet painon tai tilavuuden perusteella, koska turpeella on erittäin alhainen irtotiheys (keskimäärin 0,1 kg/l; kuva 42).



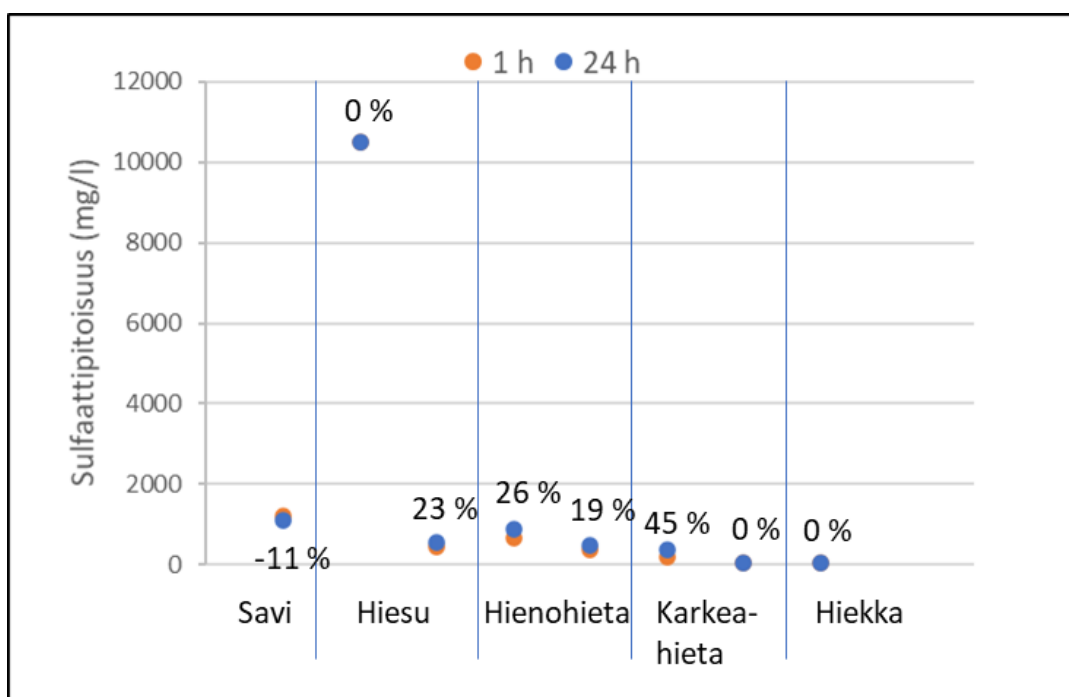
Kuva 41. Kokonaisrikkipitoisuus ($Kok-S_{aq.reg.}$) verrattuna yksinkertaisella vetyperoksidihapetuksella (24h) vapautuva rikki (S_{FOX}). P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.



Kuva 42. Kokonaisrikki ($Kok-S_{aq.reg.}$) verrattuna yksinkertaisella vetyperoksidihapetuksella (24h) vapautuva rikki (S_{FOX}) painon (vasemmalla) ja tilavuuden (oikealla) perusteella. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.

Näiden tulosten perusteella S_{FOX} -arvoja voidaan Suomen HaSu-maissa, sekä mineraalima- että turvenäytteissä, tulkita lähes samalla tavalla kuin kokonaisrikkipitoisuuksia. On siis mahdollista jo pikakokeissa saada hyvä käsitys maanäytteen rikkipitoisuudesta. Varsinkin turvemaisissa on kuitenkin huomioitava irtotiheyden vaikutukset.

Pidemmän reaktioajan merkitystä maasto-olosuhteissa tehtävien pikakokeiden tuloksiin tarkasteltiin johtoluvun (Kts. 6.8) lisäksi myös maastokäyttöisen sulfaattianalysointilaitteen antamien tulosten osalta. Pitoisuuksissa (mg/l) on huomioitu laimennokset ja ne on muunnettu vastaamaan sulfaattipitoisuutta maaliuoksessa. Kuvassa 43 on esitetty sulfaattipitoisuuksien hajonnat 1 h tai 24 h reagoimisajoilla. Hajonta on tässä laskettu negatiiviseksi, jos sulfaattipitoisuus 24h reagoimisajan jälkeen oli pienempi kuin 1 h reagoimisajan jälkeen. Tarkastelusta jätettiin pois ei-HaSu näytteiden tulokset. Niiden pitoisuudet olivat hyvin alhaisia ja hajonnan suuruus olisi tämän takia ollut suhteellisesti vääristynyt.

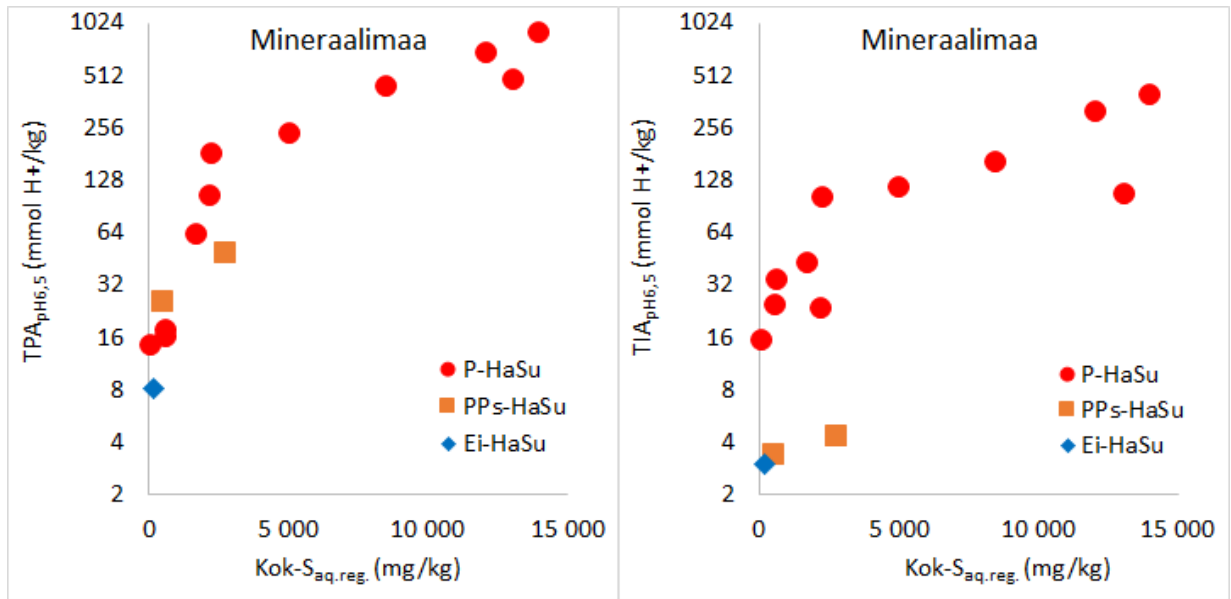


Kuva 43. Sulfaattipitoisuuksien (mg/l) hajonnat 1 h ja 24 h reagoimisajojen välillä pikakoenäytteistä.

Sulfaattipitoisuuden keskimääräinen hajonta eri reagoimisajojen välillä oli (+/-) 19 %. Selkeää eroa hajontojen suhteen eri maalajeilla ei havaittu. Negatiivisten hajontojen lukumäärä oli 1 kpl ja positiivisten 4 kpl. Kolmen rinnakkaisnäytteen sulfaattipitoisuudet olivat samat. Positiivisten hajontojen suuremman määrän perusteella vaikuttaisi, että sulfaattipitoisuudelle saadaan jonkin verran suurempia arvoja 24 h seisottamisen ja reagoamisen jälkeen. Toisaalta tarkastelun otanta oli varsin pieni ja myös maastossa tehdyn homogenisoinnin laatu on voinut vaikuttaa asiaan.

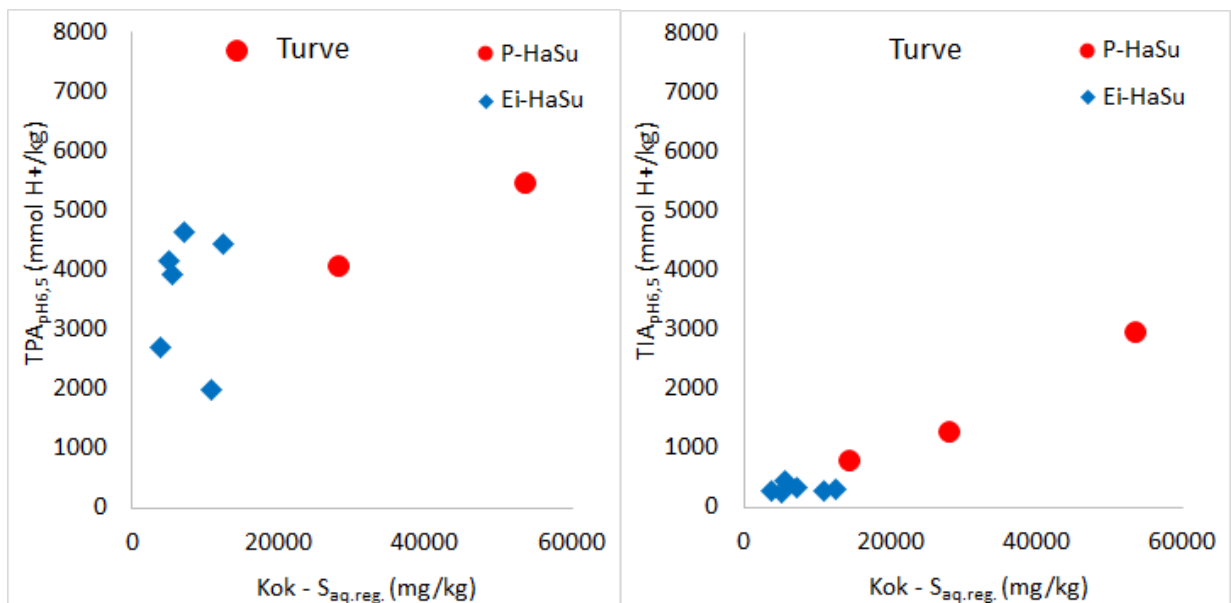
6.3.4 Kokonaisasiditeetti vetyperoksidihapetuksella TPA

Vetyperoksidihapetuksen jälkeisen asiditeettimittauksen (TPA) toistettavuus oli erittäin hyvä (keskihajonta 4,6 %) ja asiditeetti-erot mineraalimaissa korreloivat hyvin rikkipitoisuuden kanssa (kuva 44). Asiditeetti oli yleisesti vähintään 70 % rikistä lasketun teoreettisen asiditeetin määrästä. Hakasuon mineraalimaanäytteestä määritetty asiditeetti (3297 mmol H^+ /kg) poikkesi selvästi muista ollessaan kolminkertainen verrattuna teoreettiseen asiditeettiin. Potentiaalisista happamista sulfaattimaista, joissa orgaanisen aineksen määrä on matala (LOI < 1%) ja maalaji hiesua, hietaa tai hiekkaa, asiditeetti oli suhteellisen alhainen (14–42 mmol H^+ /kg).



Kuva 44. Asiditeetin riippuvuus rikkipitoisuudesta ($Kok-S_{aq,reg.}$) vetyperoksidikäsittelyn jälkeen (vasemmalla) ja 16 viikon inkubaation jälkeen mineraalimaanäytteissä. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.

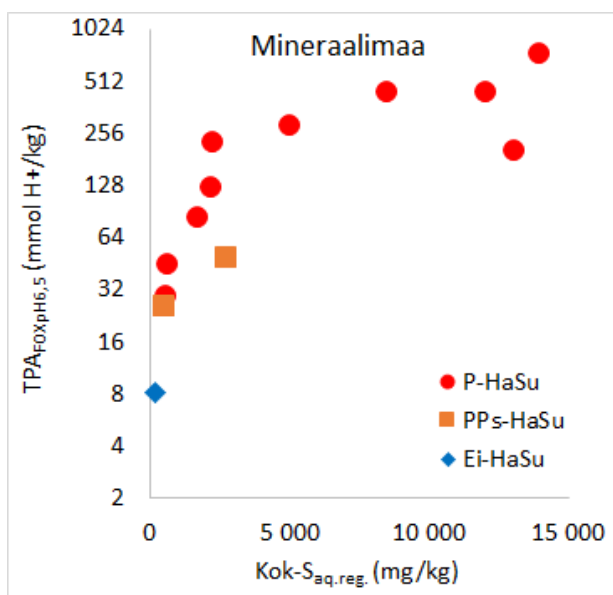
Turvemaissa vetyperoksidimetodi ei toiminut laisinkaan. Asiditeetti oli paljon yli teoreettisen maksimin eikä korreloinut rikin kanssa tai eronnut ei-happamien ja P-HaSu näytteiden välillä (kuva 45).



Kuva 45. Asiditeetin riippuvuus rikkipitoisuudesta ($Kok-S_{aq,reg.}$) vetyperoksidikäsittelyn jälkeen (vasemmalla) ja 16 viikon inkubaation jälkeen turvemaissa. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.

Pikatesteissä käytetyt reagenssit, joilla oli tarkoitus erottaa näytteet, joiden asiditeetit ovat yli 10 ja 50 mmol H^+ /l johtivat siihen, että lähes kaikki näytteet ylittivät suuren riskin kynnyksen. Huomattiin, että jopa ei-happamilla hienojakoisilla happamilla sulfaattimailta voi olla näennäinen asiditeetti (tausta-arvo), todennäköisesti suuren kationivaihtokyvyn vuoksi, jonka vuoksi on syytä kaksinkertaistaa titrausliuoksen (NaOH) vahvuus, jotta voidaan erottaa näytteet, joiden asiditeetit ovat 20 ("suuri riski") ja 100 mmol H^+ /l

("erittäin suuri riski") (kuva 46). On huomattavaa, että pikatestissä asiditeetti on lähtökohtaisesti suhteutettu näytteen tilavuuteen ($\text{mmol H}^+/\text{l}$). Jos irtotiheys on alle yksi, kuten monissa näytteessä oli, ovat arvot hieman alhaisempia kuin, jos asiditeetti suhteutetaan painoon ($\text{mmol H}^+/\text{kg}$).



Kuva 46. Asiditeetin riippuvuus rikkipitoisuudesta ($\text{Kok-S}_{\text{aq.reg.}}$) pikakokeiden vetyperoksidikäsittelyn jälkeen. P-HaSu = potentiaalinen hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH < 4; PPs-HaSu = potentiaalinen pseudo hapan sulfaattimaa = inkubaatio-pH 4,0–4,5; Ei-HaSu = inkubaatio-pH > 4,5.

Pikatestissä näytettä ei lämmitetä ja vetyperoksidia ei keitetä pois hapettamisen yhteydessä kuten perinteisessä laboriotestissä (Sullivan ym. 2018). Näytteen sekoittaminen ei myöskään ole yhtä tehokasta kenttäkokeissa, kun ei voida käyttää magneettisekoitinta titrauksen yhteydessä. Täten on mahdollista, etteivät sulfidit hapetu täydellisesti käsittelyn aikana, jolloin asiditeetti tulisi aliarvioitua. Vertailu osoitti, että TPA ja TPA_{FOX} korreloivat hyvin, mutta kun asiditeetti oli yli $400 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$, niin kahdessa näytteessä TPA_{FOX} oli selvästi alhaisempi ($\text{TPA}/\text{TPA}_{\text{FOX}}$: 476/200 ja 679/434 $\text{mmol H}^+/\text{kg}$). Jos titraus ja luokittelu tehdään kenttäohjeiden mukaan, jossa raja suuren happamoitumispotentiaalini ja erittäin suuren happamoitumispotentiaalini välillä on $100 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$, niin tällä erolla ei olisi ollut merkitystä; molemmat näytteet olisi joka tapauksessa luokiteltu "suureksi riskiksi". Näytteet, joissa oli alhaisempi asiditeetti, TPA_{FOX} oli sama kuin TPA tai, vastoin odotuksia, jopa hieman korkeampi kuin TPA (usein n. $20 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$ korkeampi). Tämän perusteella ei ole todennäköistä, että kenttämenetelmän hapettamiskäytäntö aliarvioisi erittäin suuren riskin omaavia näytteitä.

6.3.5 Hapontuottopotentiaalini määrittäminen

SuHE-hankkeessa (Hadzic ym. 2014) käytettiin eri luokkia happamien sulfaattimaiden hapontuottopotentiaalini luokitukseen: pieni hapontuottopotentiaali (TIA pH 5,5 < $10 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$), kohtalainen hapontuottopotentiaali (TIA pH 5,5 = $10\text{--}100 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$) ja suuri hapontuottopotentiaali (TIA pH 5,5 > $100 \text{ mmol H}^+/\text{kg}$). SuHE-hankkeessa ei kuitenkaan otettu huomioon maalajien vaihtelevia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, erityisesti irtotiheyttä. Tässä raportissa ehdotetaan uusia raja-arvoja pienelle, kohtalaiselle ja suurelle hapontuottopotentiaalille, jossa maalajit ja niiden erilaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet on otettu huomioon (taulukko 7).

Ei-HaSu materiaalien TIA-arvojen perusteella voidaan nähdä kuinka paljon eri materiaaleissa voi olla happamuutta ilman merkitsevää happamoitumista. Tästä syystä ehdotetaan, että projektissa käsiteltyjen tulosten perusteella ei-HaSu materiaalien TIA-arvojen (pH 6,5; kuva 38) pyöristettyä mediaania

(taulukko 7) käytetään raja-arvona pieneen hapontuottopotentiaaliin. Karkearakeisille materiaaleille käytettiin kuitenkin asiditeetin raja-arvona 0,01 % kokonaisrikkipitoisuuden perusteella laskettua arvoa, koska se on myös raja-arvo sulfidimateriaalien luokittelulle. Vastaavasti suuren hapontuottopotentiaalın raja-arvoksi esitetään käytettäväksi ei-HaSu materiaalien korkeimpia TIA-arvoja (pH 6,5; kuva 38, taulukko 7), koska tätä suuremmat arvot viittaavat aineiston perusteella aina happamiin sulfaattimaihin.

Taulukko 7. Hapontuottopotentiaali maalajien perusteella.

Maalaji	Hapontuottopotentiaali (mmol H ⁺ / kg, pH 6,5)		
	Pieni	Kohtalainen	Suuri
Turve	<250	250–600	>600
Lieju	<100	100–200	>200
Hienorakeinen materiaali	<20	20–100	>100
Karkearakeinen materiaali	<6	6–20	>20

Lähteet

- Boman, A., Edén, P., Österholm P., Auri J. and Mattbäck, S., 2014. Coarse-grained low-sulfur acid sulfate soil materials in Finland. *Understanding Acid Sulfate Soils: The Key to Their Proper Management*. Proceedings of the 20th WCSS (www.20wcss.org), Abstract Online Access System, June 8-13, Jeju, Korea.
- Hadzic, M., Nystrand, M., Auri, J., Österholm, P., Korppoo, M., Laamanen, T., Korhonen, A., Räisänen, J., Huttunen, Markus., Vento, T., Ihme, R. 2020. Toimintamallit happamuuden ennakoimiseksi ja riskien hallitsemiseksi turvetuotannossa. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 16/2020. 117 s.
- Herranen, T., 2009. Turpeen rikkipitoisuus Suomessa. The sulfur concentration of peat in Finland. Geologian tutkimuskeskus, Turvetutkimusraportti 398. Geological Survey of Finland, Peat Researches, Report of Peat Investigation 398, 55 pages, 19 figures and 27 tables. In Finnish with English abstract.
- Mattbäck, S., Boman, A. and Österholm, P., 2017. Hydrogeochemical impact of coarse-grained post-glacial acid sulfate soil materials. *Geoderma*, 308, 291-301.
- Mattbäck, S., Boman, A., Sandfält, A. and Österholm, P. Comparison of the mobility of acidity and metals in coarse and fine-grained acid sulfate soil materials. Submitted to *Journal of Geochemical Exploration*.
- Paasonen-Kivekäs, M., Yli-Halla, M., 2005. A comparison of nitrogen and carbon reserves in acid and non acid sulphate soils in western Finland. *Agricultural and Food Science*. 14, 57-69.
- Simpson, S.L., Mosley, L., Batley, G.E. and Shand, P., 2018. National Acid sulfate soils guidance: Guidelines for the dredging of acid sulfate soil sediments and associated dredge spoil management, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra, ACT. CC BY 4.0.
- Tapiola, I., 2016. Pohjamaalajien happamoitumisriski turvetuotantoympäristössä. Turun Yliopiston Maantieteen ja geologian laitos. Pro gradu-tutkielma. 91 s.
- Österholm, P. Åström, M. 2002. Spatial trends and losses of major and trace elements in agricultural acid sulphate soils distributed in the artificially drained Rintala area, W. Finland. *Applied Geochemistry*. 17, 1209-1218.

7 Suositukset ja yhteenveto

Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille -hankkeessa (Tunnistus) on pyritty löytämään helppoja ja nopeita menetelmiä happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen ja riskinarviointiin Suomessa. Riskinarviointi tarkoittaa tässä käytännössä sitä, kuinka paljon yksi paino- tai tilavuusyksikkö maata voi vapauttaa happamuutta vesistöihin, eli kokonaishappamuuskuormitusta. Kokonaishappamuuskuormituksen määrän tunteminen on edellytys, jotta voidaan arvioida suunniteltavien maankäytön toimenpiteiden vaikutuksia ympäristöön ja suunnitella mahdolliset toimenpiteet ympäristöhaittojen ehkäisemiseksi. Tässä työssä ei ole suoraan arvioitu sitä, mikä vaikutus kuormituksella on vastaanottavien vesistöjen eliöihin, tai kuinka nopeasti happamuus vapautuu maasta. Nämä ovat tapauskohtaisia seikkoja, joihin vaikuttaa mm. vastaanottavien vesistöjen suuruus, muut laimennusvedet, puskurointikyky, eliöstö ja ojituksen tehokkuus sekä sääolosuhteet. Samoin kuin useimmissa muissa menetelmäohjeissa happamille sulfaattimaille tai kaivosjätteelle, riskiä on mitattu ensisijaisesti happamuuskuormituksella, vaikka happamista sulfaattimaista vapautuvat metallit ovat vähintäänkin yhtä haitallisia. Kuten aikaisemmat tutkimukset suomalaisille maille ovat osoittaneet, korrelaatio happamuuskuormituksen ja vapautuneiden metallien välillä on erittäin hyvä. Happamuuskuormitus on siis myös hyvä indikaattori metallikuormitukselle, vaikka se ei suoraan ilmaise metallien määrää.

Suomalaisille happamille sulfaattimaille on tyypillistä esimerkiksi se, että niiden karbonaattipitoisuus on pieni ja mineraaliaines siksi huonosti puskuroivaa. Rikkipitoisuus on suhteellisen pieni, mutta rikki on suurimmaksi osaksi sulfidimuodossa pelkistyneessä tilassa. Nämä seikat helpottavat tunnistamista ja riskinarviointia, varsinkin rikkipitoisuuden perusteella. Erikoisuutena Suomessa ja Ruotsissa on se, että rautasulfidit usein esiintyvät helposti tunnistettavana mustana monosulfidina.

Varsinkin Australiassa on käytössä hyvin yksityiskohtaiset tunnistamis- ja riskinarviointimenetelmät, joiden käyttäminen vaatii erikoisosaamista ja joiden analyysikustannukset ovat korkeita. Näiden menetelmien antamat arviot perustuvat kuitenkin pitkälle teoreettisiin oletuksiin, jotka eivät suoraan vastaa sitä mitä luonnossa tapahtuu happaman sulfaattimaan muodostumisessa. Ottaen huomioon, että maanaineksen ominaisuudet voivat vaihdella merkittävästi pienelläkin alueella, yksityiskohtaisten analyysimenetelmien tarkoituksenmukaisuutta voidaan kyseenalaistaa. On tarpeen harkita, saadaanko suurempi hyöty siitä, että helpommilla kustannustehokkaammilla menetelmillä voidaan analysoida useampia näytteitä tutkittavalta alueelta.

Happamien sulfaattimaamateriaalien tunnistamiseen ja riskinarviointiin voidaan käyttää useita menetelmiä, jotka on kuvattu taulukossa 8. Menetelmien toteuttamisen vaatima välineistö ja erikoisosaaminen vaihtelee taulukon 8 kommenttien mukaisesti. **Menetelmät voidaan jakaa määritettävän kemiallisen ominaisuuden mukaan kolmeen kategoriaan; pH-mittaus, rikkipitoisuuden määrittäminen ja asiditeetin määrittäminen** (kuvat 46, 47, 48 ja 49). Verrattuna aikaisempiin tutkimuksiin, tässä työssä on kiinnitetty paljon huomiota maalajien (raekoko ja orgaanisen aineksen määrä) välisiin eroihin, koska huomattiin, että sillä on useimmiten hyvin ratkaiseva merkitys etenkin hapontuottoon liittyvän kuormituksen arvioinnissa. Tämän vuoksi tunnistus- ja riskinarviointimenetelmät on tässä työssä arvioitu erikseen mineraalimaille ja turpeille, ja niille esitetään maalajikohtaisesti tunnistamisessa (taulukko 9) ja riskiarvioinnissa käytettäviä raja-arvoja (taulukko 10), jolloin ns. toimenpidekriteerit täyttyvät. Toimenpiderajoilla/-kriteereillä tarkoitetaan näytteiden kokonaisrikkipitoisuudelle ja hapontuotolle asetettuja arvoja, joiden ylittyminen osoittaa happamuuden hallintatoimenpiteiden suunnittelutarpeen ja/tai lisätutkimustarpeen. Toimenpiderajoja voidaan soveltaa vain näytteille, jotka on ensiksi tunnistettu happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi. Rajojen ylitys tarkoittaa, että maamateriaalin ominaisuudet poikkeavat tavanomaisesta maamateriaalista ja että ominaisuudet voivat johtaa happamoitumisriskiin, mikäli maaperä tai kaivetut massat altistuvat hapetukselle. Toimenpiderajojen ylityksen jälkeen voidaan tehdä tarkempi riskinarvio tai suunnitella tarvittavat käsittelytoimenpiteet hapontuottopotentiaalın perusteella.

Taulukko 8. Tunnistamiseen ja riskinarviointiin käytettävät menetelmät.

Menetelmä	Kommentit
pH_F profiili	Helppo nopea tapa tunnistaa. pH < 4,5 hapettuneessa mineraalimaassa sekä pH > 6,0 tai musta väri pelkistyneessä kerroksessa, yleensä > 1,5 metrissä. Turvemaissa pH tulee olla <3,5 ja värin perusteella ei tiettävästi voida tunnistaa. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella.
pH_F maanäyte	Jos profiili tai pelkistynyt alla oleva maakerros ei tutkittavissa, niin pH < 3,5 erittäin todennäköisesti ja pH < 4,0 todennäköisesti todellinen HaSu. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella.
Musta / tumman väri (monosulfidi)	Musta väri on yleensä selvästi erotettava, varsinkin jos ylemmässä profiilissa hapettunut vaalea maakerros. Voidaan varmistaa tiputtamalla muutama tippa laimeaa suolahappoa mustavärisen näytteen pinnalle vetokaapissa tai ulkona, ei sisätiloissa! Reaktiossa vapauttaa rikkivetyä, joka haisee mädänneelle kananmunalle ja musta väri haalenee. Suurissa määrissä rikkivety on myrkyllistä. Turvallisuuden kannalta on huomioitava, että nenä tunnistaa hyvinkin pienet pitoisuudet, mutta tottuu hajuun nopeasti. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella.
pH_{FOX}	Nopea tehokas tapa tunnistaa potentiaalinen hapan sulfaattimaa. Antaa kuitenkin jonkin verran "väärää hälytyksiä", joten tarvitaan muitakin tutkimuksia. Ei sovellu turvenäytteille ja liejuille, joissa LOI > 20 %. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella. Vaatii kemikaalien käsittelyä.
pH_{INC}	Varmin tapa tunnistaa potentiaalinen hapan sulfaattimaa. Vaatii vähintään useita viikkoja aikaa ja jopa 19 viikkoa. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella.
pH_{INC} (nopeutettu)	Merkittävästi nopeampi kuin perinteinen inkubaatio. Varma, mutta vaatii seurantaa, ettei näyte pääse kuivumaan. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella.
Johtoluku	Tuoreista näytteistä epävarma. Kuivatusta näytteestä kohtalaisen hyvä tunnistamiseen, mutta kuivatus ja mittaus tehtävä parin päivän sisällä, jotta mitatut arvot olisivat keskenään vertailukelpoisia. Vaatii jonkin verran laboratoriolaitteistoa.
Johtoluku_{FOX}	Helppo tehdä kentällä. Korreloi hyvin rikkipitoisuuden kanssa. Soveltuu sekä tunnistamiseen, että riskinarviointiin mineraalimaissa. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella.
TRS	Varmin tapa tunnistaa happamuutta tuottavaa rikkiä. Näyte säilytettävä pakkasessa tiiviissä pussissa tai purkissa, jottei se hapetu ennen analyysiä. Vaativa analyysi laboratoriossa ja osaajista pula.
S-TOT (%)	Yksi kustannustehokkaimmista menetelmistä tunnistaa ja riskinarvioida maanäyte. Rutiini-analyysi kaupallisessa laboratoriossa.
SFOX	Korreloi hyvin S-TOT:in kanssa. Kohtuullisen luotettava tapa arvioida rikkipitoisuus nopeasti. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella. Vaatii kemikaalien käsittelyä.
SFOX kentällä	Korreloi hyvin S-TOT:in kanssa. Kohtuullisen luotettava tapa arvioida rikkipitoisuus nopeasti. Kentällä tilavuusperusteinen. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella. Vaatii kemikaalien käsittelyä.
TIA (mmol H⁺/kg)	Vastannee parhaiten maanäytteen todellista hapontuottokykyä. Heikohko toistettavuus. Korkeat tausta-arvot (asiditeetti pelkistyneessä näytteessä) huomioitava turvemaissa. Määrittäminen vasta 19 viikon inkubaation jälkeen. Vaatii jonkin verran laboratoriovälineistöä ja osaamista.
TPA (mmol H⁺/kg)	Tulokset korkeampia kuin TIA:ssa. Nopea ja erinomainen toistettavuus. Toimi tässä työssä myös liejuille. Ei turpeille. Vaatii jonkin verran laboratoriovälineistöä ja osaamista.
TPA kentällä (mmol H⁺/kg)	Hieman epätarkempi ja perustuu tilavuuteen. Nopea ja karkea tapa tehdä riskinarvio. Ei turpeille. Kaikkien toimijoiden toteutettavissa edullisilla välineillä ja lyhyellä opastuksella. Vaatii kemikaalien käsittelyä.

7.1 Happamien sulfaattimaiden tunnistaminen

Happamien sulfaattimaiden kanssa toimiminen aloitetaan materiaalin tunnistamisella. Alustavasti voidaan tarkastella GTK:n karttapalvelusta alueen sijaintia – ollaanko todennäköisellä happamien sulfaattimaiden esiintymisalueella? Aistinvaraiset maastohavainnot ovat myös tärkeitä – havainnoidaan materiaalin väri, mahdollinen haju ja tunnistetaan maalaji.

Todellisen happaman sulfaattimaan (HaSu) tunnistamisen kansainvälinen kriteeri on, että maa-aineksen pH on alle 4,0 sulfidin hapettumisen vuoksi. Se, johtuuko alhainen pH sulfidista voi olla vaikeata varmuudella todeta näytteestä, josta rikki on jo huuhtoutunut suureksi osaksi. Käytännössä helpoin tapa varmistaa syy happamuuteen on tutkia alla olevaa pelkistynyttä maata, jos sellaista löytyy. Jos alla oleva maa on mustan väristä tai analyysien perusteella potentiaalinen hapan sulfaattimaa (P-HaSu), niin voidaan suurella todennäköisyydellä todeta kyseessä olevan HaSu. Potentiaaliset happamat sulfaattimaat sisältävät sulfidia ja esiintyvät pohjaveden alapuolella pelkistyneessä tilassa. Niiden sulfidit eivät ole vielä hapettuneet ja tyypillisesti pH-arvo on 6–8 välillä. Sulfidin hapettuminen alentaa mineraalimaassa potentiaalisen hapan sulfaattimaa-aineksen pH-arvon alle neljän ja pH laskee vähintään 0,5 pH-yksikköä. Orgaanisessa materiaalissa pH laskee alle kolmen. Suomessa potentiaaliset happamat sulfaattimaat ovat usein mustia, ja useimmissa tapauksissa jo mustan värin perusteella voidaan tunnistaa nämä maat. Noin puolet tapauksista on kuitenkin sellaisia, joissa sulfidi ei ole mustaa ja ei selvästi erotu tavanomaisesta maa-aineksestä.

Tässä hankkeessa otettiin uudelleen käyttöön pseudo-termi happamien sulfaattimaamateriaalien luokituksessa (kpl 2.1). Pseudo hapan sulfaattimaamateriaalin pH on mineraalimaassa 4,0–4,5 ja orgaanisessa materiaalissa 3,0–3,5, ja pH on laskenut merkittävästi sulfidien hapettumisen seurauksena. Nämä materiaalit jäisivät aiemmasta luokituksesta pois, vaikka niissä hapontuottopotentiaali voi olla korkea. Tässä työssä havaittiin erityisesti pseudo hapan sulfaattimateriaaleihin liittyen maalajin vaikutus hapontuottopotentiaaliin – hienorakeisen pseudo hapan sulfaattimaamateriaalin hapontuottopotentiaali voi olla karkearakeista hapanta sulfaattimaamateriaalia korkeampi.

Kentällä on haasteellista määrittää tarkasti analyysiin käytettävää näytteen määrä, mutta tällä on oleellinen vaikutus tuloksiin. **Ruiskumenetelmä, jossa ruiskulla otettiin 2 ml näytettä kentällä, osoitettiin luotettavaksi ja tärkeäksi työkaluksi maanäytteen tilavuuden ja irtotiheyden määrittämiseen, ja sitä kautta suoraan tilavuusperusteiseen riskinarviontiin.** Hienojakoisten sedimenttien osalta voidaan olettaa, että irtotiheys on n. 1, jos halutaan nopeasti muuttaa tulokset painoperusteisiksi. Jos halutaan tarkempia tuloksia, otetaan erikseen 2 ml näyte, josta määritetään laboratoriossa kuiva-ainepitoisuus ja lasketaan tarkka irtotiheys. Hienojakoisissa häiriintymättömissä näytteissä irtotiheyden huomioiminen vaikuttaa yleensä n. 10–20 % tuloksiin. Ruoppausmassoissa ja turpeissa irtotiheys on huomattavasti alhaisempi, joten niissä tilavuusperusteiset tulokset ovat vastaavasti huomattavasti alhaisempia, ja ne tulee määrittää kuivatetuista näytteistä, jos halutaan painoperusteisia tuloksia.

Hankkeessa on tutkittu laajasti eri menetelmiä tunnistamiseen ja todettu ettei mikään näistä menetelmistä yksinään ei ole riittävä happaman sulfaattimaan tunnistamiseen. **Hankkeen tulosten perusteella suositellaan tunnistamisessa käytettäväksi aina yhtä pH-mittausmenetelmää sekä toista menetelmää rikkipitoisuuden ja/tai asiditeetin määrittämiseen.** Hankkeessa kehitettyjen pikakokeiden suoritus-aika on 1–2 h näytteenotosta mutta inkubaatioon perustuviin menetelmiin on varattava aikaa jopa 19 viikkoa (kuvat 46, 47, 48 ja 49). Inkubaatio, jossa annetaan näytteen hapettua kosteissa olosuhteissa huoneenlämmössä, on varmin tapa todeta, onko kyseessä P-HaSu. Yksi tässä hankkeessa saatuja merkittävämpiä tuloksia oli, että inkubaatiota voidaan merkittävästi nopeuttaa käyttämällä ohuita näytteitä, nostamalla näytteen säilytyslämpötilaa ja sekoittamalla näytteitä inkubaation aikana (kpl 6.2). Useimmissa tapauksissa nopeutetulla inkubaatiolla voidaan tehdä varma tunnistus jo alle neljässä viikossa. Kappaleessa 7.1.3 on esitetty maalajikohtaiset raja-arvot happamien sulfaattimaiden tunnistamiselle menetelmäkohtaisesti.

Yhteenvedona voidaan todeta, että inkubaatio ja nopeutettu inkubaatio ovat luotettavimmat menetelmä happaman sulfaattimaan tunnistamiseen sekä mineraalimailla että turvemailla. Nopeista menetelmistä pH_{FOX} on mineraalimailla hyvin käyttökelpoinen ja helppo määrittää, joskin tällä menetelmällä voidaan tunnistaa virheellisesti jonkin verran tavanomaisia maita happamiksi sulfaattimaiksi. Virheelliset luokitukset voidaan välttää käyttämällä pikamenetelmistä myös rikkipitoisuuden määrittystä S_{FOX} .

S_{FOX} osoittautui olevan hyvin lähellä kokonaisrikkipitoisuuksia, joten sitä voidaan käyttää samalla tavalla tunnistamiseen ja riskinarviointiin kuin kokonaisrikkipitoisuuksia sekä mineraalimailla että turvemailla. Jos näytämäärä on suuri ja tuloksia ehditään odottaa pari viikkoa, yksi kustannustehokkaimmista tavoista on teettää kokonaisrikkianalyysi ulkopuolisessa laboratorioissa. Kokonaisrikkimäärityksen perusteella voidaan arvioida voiko kyseessä olla (P-)HaSu.

7.1.1 Mineraalimaat

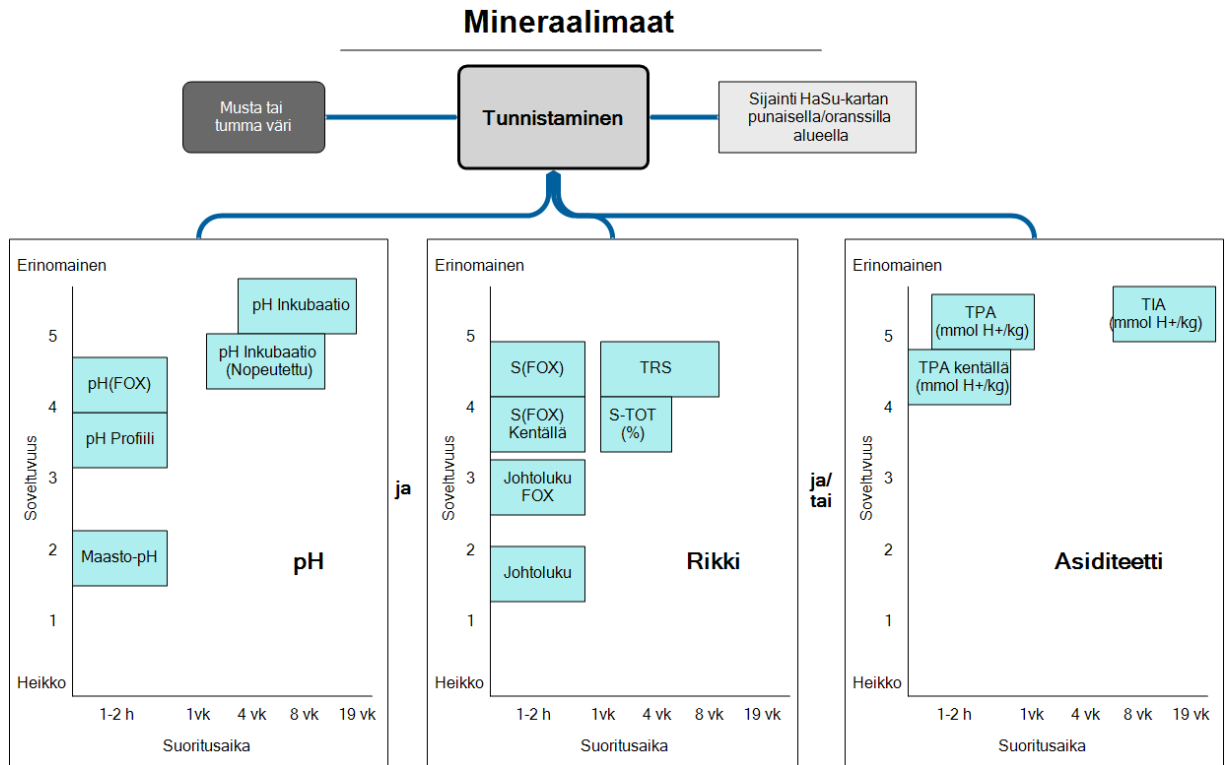
Mineraalimailla ($LOI < 20\%$) nopein ja helpoin tapa tunnistaa P-HaSu oli vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH-arvo (pH_{FOX}), jonka voi mitata noin tunnin kuluessa näytteenotosta (kuva 46, taulukko 8). Jos vetyperoksidihapetuksella pH laskee alle 3,0 tai jos pH-lasku on hyvin merkittävä, neutraalista alle neljän, on hyvin todennäköisesti kyse P-HaSu:sta. Näillä kriteereillä hankkeen tutkimuksissa tunnistettiin lähes kaikki HaSu:t, mutta menetelmän heikkoutena on, että myös yli kymmenen prosenttia ei-HaSu:ja luokiteltiin virheellisesti HaSu:iksi. Turvemaiden tunnistamiseen pH_{FOX} ei soveltunut laisinkaan niiden sisältämän korkean orgaanisen aineksen määrän vuoksi. Virheellisten luokittelujen välttämiseksi nopeassa tunnistamisessa kannattaa pH_{FOX} :in lisäksi käyttää myös toista, joko rikkipitoisuuteen tai asiditeettiin liittyvää, indikaattoria.

Mineraalimaiden osalta esimerkiksi pH_{FOX} - ja S_{FOX} on hyvä yhdistelmä (kuva 46). Näin esimerkiksi pelkän pH_{FOX} määrittämisen perusteella virheellisesti HaSu:iksi luokitellut maanäytteet tulevat luotettavasti tunnistettua ei-HaSu:iksi muutaman tunnin kuluessa. Johtoluku vetyperoksidihapetuksen jälkeen ($Johtoluku_{FOX}$) korreloi hyvin rikkipitoisuuden kanssa, joten sekin toimii hyvänä sulfaattiperäisen happamuuden indikaattorina mineraalimailla. Johtoluku tuoreista näytteistä oli toisaalta melko epävarma indikaattori sulfidisaville. Uunikuivatuksen jälkeinen johtoluku oli P-HaSu:ille huomattavasti korkeampi ja toimi paremmin sulfidiperäisen happamuuden indikaattorina. Tämä johtui siitä, että P-HaSu:issa osa sulfidista hapettui ja vapautui sulfaattiksi kuivatuksen yhteydessä. Myös pika-asiditeetin määrittystä eli TPA(kentällä) voidaan käyttää mineraalimaiden tunnistamisessa. Taulukossa 9 on annettu erikseen karkearakeisille ja hienorakeisille mineraalimaanäytteille raja-arvoja happamien sulfaattimaiden tunnistamiseksi menetelmittain.

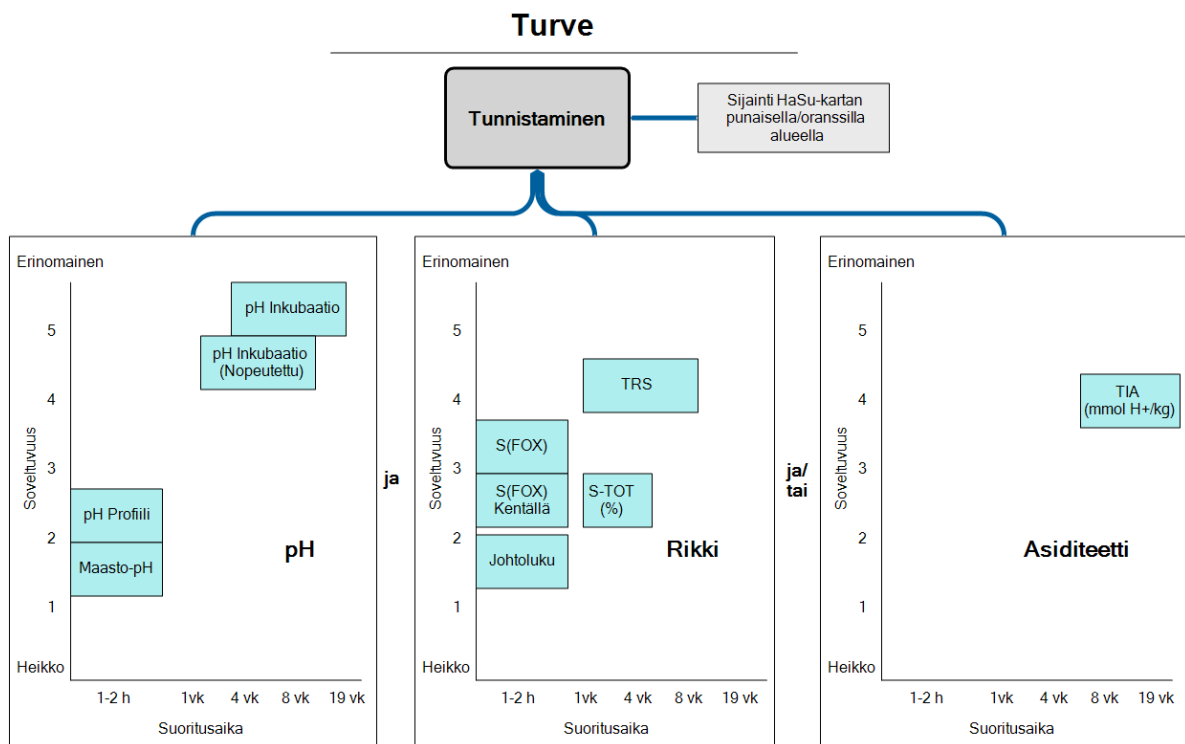
7.1.2 Turvemaat

Turvenäytteiden analyysivalikoima (kuva 47) on korkeasta orgaanisen aineksen määrästä johtuen alhaisempi kuin mineraalimailla. Vetyperoksidihapetuksessa myös orgaaninen aines reagoi vetyperoksidin kanssa vääristäen pH_{FOX} :in lisäksi myös asiditeetitulosia, minkä vuoksi nämä menetelmät eivät sovellu runsaasti orgaanista ainesta sisältäville maanäytteille. Tarkkaa riskinarviointia vaikeuttaa myös se, että osa rikistä on orgaanisessa muodossa, joka ei luonnossa aiheuta ongelmaa. Sulfidirikin (TRS) määrittämisellä voidaan erottaa happamuutta aiheuttavaa rikkiä muusta rikistä, mutta tämä menetelmä on työläs ja vaatii paljon erityisosaamista. Inkubaatio ei näyttäisi vapauttavan orgaaniseen ainekseen liittyvää asiditeettiä, joten siinä mielessä titrattava asiditeetti inkubaation jälkeen (TIA) on hyvä valinta. Täytyy kuitenkin huomioida, että turpeissa on valmiiksi paljon luonnollista asiditeettiä ja erittäin korkea kationinvaihtokyky, jonka vuoksi näennäinen tausta-asiditeetti on hyvin korkea ja se pitää huomioida. Tämän vuoksi olisi hyvä määrittää myös turvenäytteen tausta-asiditeetti ennen inkubaatiota. Lisäksi suosittelemme, että turvenäytteiden osalta tulevaisuudessa titrattaisiin TIA määrittämisessä näyte pH-arvoon 5,5 kansainvälisen pH 6,5 sijasta. TIA menetelmän haittapuoli on myös sen hitaus. Nopeutettu pH inkubaatio ja S_{FOX} olivat

kehitettyistä nopeista menetelmistä parhaita turvenäytteiden tunnistamiseksi, mutta nopeutettuun pH inkubaatioonkin kuluu usein vähintään kuukausi. Jos S_{FOX} on hyvin korkea (selvästi yli prosentin), voidaan toki kentälläkin suurella varmuudella tunnistaa mahdollinen sulfaattimaa. Turvenäytteiden tunnistamiselle on annettu soveltuvien menetelmien osalta raja-arvoja taulukossa 9. Myös turpeiden tunnistamisessa suositellaan käytettäväksi vähintään kahden indikaattorin yhdistelmää eli pH ja rikki tai inkubaation jälkeistä asiditeettimäärittystä (TIA).



Kuva 46. Mineraalimaan tunnistamiseen käytettävät menetelmät. Soveltuvuus-asteikko kuvaa kuinka hyvin menetelmä soveltuu happaman sulfaattimaan tunnistamiseen. Menetelmiä, joiden soveltuvuus on 1–2 ei suositella käytettäväksi päätöksen teon tukena. Aika-asteikko kertoo kuinka kauan analyysin suoritus kestää.



Kuva 47. Turvenäytteiden HaSu tunnistamiseen käytettävät menetelmät. Soveltuvuus-asteikko kuvaa kuinka hyvin menetelmä soveltuu happaman sulfaattimaan tunnistamiseen. Menetelmiä, joiden soveltuvuus on 1–2 ei suositella käytettäväksi päätöksen teon tukena. Aika-asteikko kertoo kuinka kauan analyysin suoritus kestää.

7.1.3 Raja-arvoja happaman sulfaattimateriaalin tunnistamiseen

Rikkipitoisuudelle voidaan asettaa raja-arvoja, joilla saadaan suurin osa HaSuista tunnistettua, mutta on huomioitava, että raja-arvot ovat vahvasti riippuvaisia maalajista. Yleisesti ottaen, mitä karkeampi rae-koko ja mitä vähemmän orgaanista ainesta, sitä vähemmän rikkiä tarvitaan, että muodostuu HaSu (taulukko 9). Vetyperoksidihapetuksessa vapautunut rikkipitoisuus (S_{FOX}), joka voidaan määrittä suoraan kentällä reilussa tunnissa, oli yllättävän lähellä laboratorioissa määriteltyä kokonaisrikkipitoisuutta sekä mineraali- että turvemaissa, mikä oli yksi tärkeimpiä tuloksia tässä työssä. Näin ollen, sekä mineraali- että turvemaat voidaan melko suurella todennäköisyydellä tunnistaa jo kentällä S_{FOX} -arvojen perusteella.

Taulukko 9. Happaman sulfaattimaamateriaalin tunnistamisen raja-arvot eri menetelmillä.

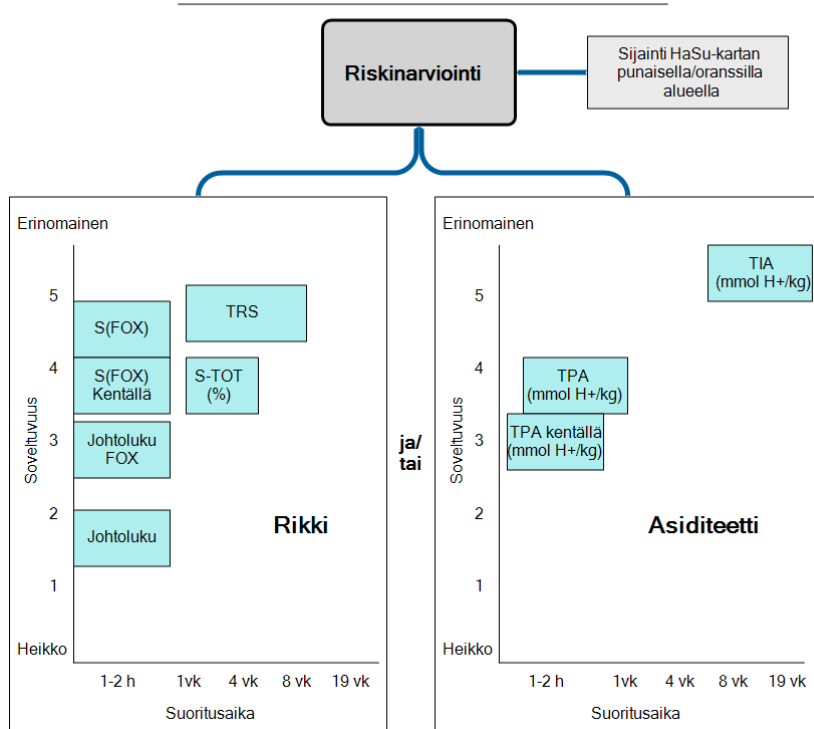
Menetelmä	Tunnistamisraja					
	Karkea mineraalimaa	Hieno mineraalimaa	Lieju (LOI >20 %)	Turve	Ps-HaSu mineraalimaa	Ps-HaSu orgaaninen
Maasto-pH	pH < 4,0	pH < 4,0	pH < 3,0	pH < 3,0	pH 4,0–4,5	pH 3,0–3,5
Musta väri (monosulfidi)	Toteaminen					
pH _{FOX}	pH < 3,0 tai pH < 4,0 ja ΔpH > 2,5		-	-	-	-
pH-inkubaatio	pH < 4,0 ja ΔpH > 0,5		pH < 3 ja ΔpH > 0,5	pH < 3 ja ΔpH > 0,5	pH 4,0–4,5 ja ΔpH > 0,5	pH 3,0–3,5 ja ΔpH > 0,5
Nopeutettu pH-inkubaatio	pH < 4,0 ja ΔpH > 0,5		pH < 3 ja ΔpH > 0,5	pH < 3 ja ΔpH > 0,5	pH 4,0–4,5 ja ΔpH > 0,5	pH 3,0–3,5 ja ΔpH > 0,5
Johtoluku	> 2	> 2	> 2	> 2		
Johtoluku _{FOX}	30	30	30	250	15	
TRS (%)	0,06	0,2				
Kokonaisriikki (%)	0,06	0,2	0,5	1		
S _{FOX} (%)	0,06	0,2	0,5	1		

7.2 Hapontuottokyvyn määrittäminen eli riskinarviointi

Kun materiaali on tunnistettu happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi tai pseudo happamaksi sulfaattimaamateriaaliksi, tulee arvioida materiaalin hapontuottokyky. Tätä kutsutaan riskinarvioinniksi, ja se perustuu materiaalin rikkipitoisuuden tai asiditeetin määrittämiseen. Riskinarviointi, tai hapontuottokyvyn (asiditeetin) määrittäminen, pohjautuu menetelmästä riippumatta moniin teoreettisiin oletuksiin eikä millään menetelmällä voida täysin luotettavasti simuloida miten paljon ja miten nopeasti happoa maaperästä vapautuu luonnollisissa olosuhteissa. Kokonaisrikkimäärityksen avulla voidaan myös teoreettisesti laskea kuinka suuri asiditeetti voi olla. Titrattava inkubaatioasiditeetti (TIA), joka on Suomessa kehitetty menetelmä (Österholm & Nystrand 2016), mittaa inkubaatioissa vapautuneen happamuuden määrää ja simuloi melko hyvin luonnollisissa olosuhteissa tapahtuvaa hapon muodostusta. Titrattavan inkubaatioasiditeetin määrittäminen vaatii kuitenkin paljon aikaa, eikä sen toistettavuus ole yhtä hyvä kuin muilla menetelmillä, todennäköisesti kuvaten juuri luonnollisissakin olosuhteissa esiintyvää epävarmuutta. Inkubaatio-pH (pH_{INC}) tai vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH (pH_{FOX}) voivat myös indikoida riskin suuruutta, mutta eivät kuitenkaan ole kovin luotettavia riskinarvioinnissa.

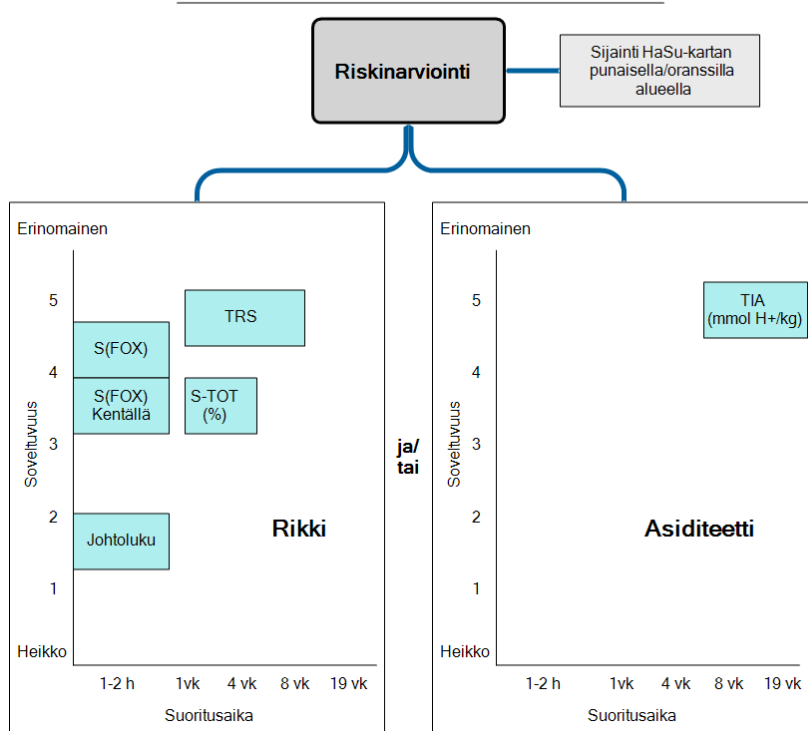
Muut riskinarviointimenetelmät, asiditeetti vetyperoksidihapetuksen jälkeen (TPA) tai rikkipitoisuuden perusteella laskettu teoreettinen asiditeetti (TRS), korreloivat erittäin hyvin TIA:n kanssa mineraalimailla, mutta molemmat antavat useimmiten huomattavasti korkeampia arvoja kuin TIA. Rikkipitoisuuden perusteella lasketut teoreettiset asiditeetti-arvot eivät huomioi maa-aineksen puskurointikykyä ja sitä, että rautasulfidien hapettuminen ei välttämättä ole täydellistä luonnossa, jolloin näiden perusteella arvioidaan todellisuutta korkeammat asiditeetti-arvot. Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen asiditeetti TPA on yleensä kymmeniä prosentteja korkeampi kuin TIA mikä johtunee siitä, että nopean hapettumisen vuoksi maa-aines ei ehdi puskuroida muodostunutta happamuutta. TPA menetelmä oli kuitenkin hyvin käyttökelpoinen mineraalimailla ja sen toistettavuus oli erinomainen. Mineraalimaissa orgaanisella aineksella ei ollut ratkaisevaa vaikutusta tuloksiin. Turvemaille TPA ei kuitenkaan sopinut lainkaan koska menetelmä yliarvioi niiden asiditeettia merkittävästi. Varsinkin turvemaille ja hienojakoisilla liejupitoisilla mailla on luonnostaan ominaisuuksia, jotka antavat niille korkeat asiditeettitulokset titrauksessa. Turpeilla on myös luonnostaan korkeat rikkipitoisuudet, jopa yli 1 %. Näin ollen turpeiden ja hienojakoisten liejupitoisten maa-ainesten osalta raja-arvojen tulee olla korkeammat, jotta voidaan huomioida näiden maa-ainesten luontaiset tausta-arvot. Koska S_{FOX} vastasi hyvin kokonaisrikkimäärityksiä, toimi se samalla tavalla riskinarviointityökaluna kuin kokonaisrikkipitoisuus (kuva 48 ja 49).

Mineraalimaat



Kuva 48. Mineraalimaiden riskinarviointimenetelmät. Soveltuvuus-asteikko kuvaa kuinka hyvin menetelmä soveltuu happaman sulfaattimaan riskinarviointiin. Menetelmiä, joiden soveltuvuus on 1–2 ei suositella käytettäväksi päätöksen teon tukena. Aika-asteikko kertoo kuinka kauan analyysin suoritus kestää.

Turve



Kuva 49. Turvemaiden riskinarviointimenetelmät. Soveltuvuus-asteikko kuvaa kuinka hyvin menetelmä soveltuu happaman sulfaattimaan riskinarviointiin. Menetelmiä, joiden soveltuvuus on 1–2 ei suositella käytettäväksi päätöksen teon tukena. Aika-asteikko kertoo kuinka kauan analyysin suoritus kestää.

7.3 Suositukset toimenpiderajoiksi

Suosituksien happamien sulfaattimaamateriaalien toimenpiderajoiksi on hankkeen tulosten perusteella jaoteltu maalajeittain. Maalajeja on jaoteltu orgaanisen aineen määrän perusteella (turve ja lieju) sekä rae-koon perusteella (hienorakeinen ja karkearakeinen materiaali). Aiemmin on tullut esiin maalajin merkittävä vaikutus riskinarvioinnin tuloksiin, joten tämä oli välttämätöntä.

Tässä raportissa esitetään alustavia kokonaisrikin toimenpiderajoja HaSu ja Ps-HaSu materiaalille Suomessa (Taulukko 10). Toimenpiderajalla tarkoitetaan kokonaisrikin määrää, jota vaaditaan pienen happamuuspotentiaalin ylittämiseen (Taulukko 7). On myös syytä huomioida, että kokonaisrikin toimenpideraja ei ole sama kuin kokonaisrikin perusteella määritetty tunnistamisraja. Regressioanalyysien perusteella laskettiin, kuinka paljon rikkiä vaaditaan, jotta ei-HaSu materiaalien inkubaatioasiditeettien (TIA) mediaaniarvo ylitetään. Huomioitava on se, että ensin materiaali täytyy tunnistaa HaSu:ksi (tai Ps-HaSu:ksi), jonka jälkeen kokonaisrikkipitoisuuden avulla tarkistetaan, ylittyykö toimenpideraja. Hienorakeisille materiaalille (savi-hienohieta) ehdotetaan, että toimenpideraja on 0,08 % S ja karkearakeisille materiaalille 0,03 % S. Koska turve- ja liejunäytteiden lukumäärä tässä tutkimuksessa oli pieni, näiden materiaalien toimenpiderajoja (0,4 % S ja 0,05 % S) tulee pitää alustavina.

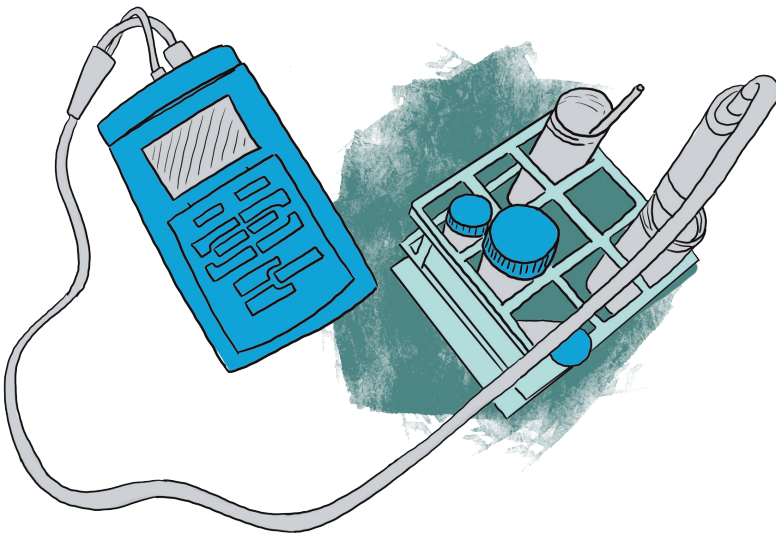
Taulukko 10. Inkubaatioasiditeetin (TIA) perusteella määritetyt rikkipitoisuuden maalajikohtaiset toimenpiderajat. Rikkipitoisuuden toimenpideraja määritetty regressioanalyysin perusteella. Koska turve- ja liejunäytteiden lukumäärä on pieni, ovat rikin toimenpiderajat niiden osalta alustavia.

Maalaji	Hienorakeiset materiaalit (Savi-hienohieta)	Karkearakeiset materiaalit (> karkeahieta & moreeni)	Lieju	Turve
Toimenpideraja, S %	0,08 %	0,03 %	0,05 %	0,40 %

8 Liitteet

Liite 1a. Happamien sulfaattimaiden tunnistaminen ja riskinarviointi pikakokein – menetelmäohje

HAPPAMIEN SULFAATTIMOIDEN TUNNISTAMINEN JA RISKINARVIOINTI PIKAMENETELMIN – menetelmäohje



MAASTO-PH:N MÄÄRITTÄMINEN

TARVIKKEET:

- pH mittalaite
- Deionisoitua vettä

1. Ota erilleen maanäyte tunnistamista ja riskiarviointia varten.
2. Lisää jäljelle jääneeseen maanäytteen deionisoitua vettä 1:1, sekoita ja mittaa pH.

TARVIKKEET:

- Suojalasit
- Lateksi tai nitrilikäsineet
- 30 % vetyperoksidia, jonka pH säädetty välille 4,5-5,5 (sääda pH lisäämällä vetyperoksidiin varovasti 0,02 M NaOH-liuosta. Tarkista pH ennen käyttöä ja sääda se uudelleen, jos tarpeen. Säilytä vetyperoksidia jääkaapissa.)
- Deionisoitua vettä
- pH mittalaite
- 10 ml ruisku, jonka kärki on katkaistu
- Väh. 50 ml koeputkia tai muovipurkkeja
- Lasisauva tai vastaava liuoksen sekoittamiseen

HAPPAMAN SULFAATTIMAAMATERIAALIN TUNNISTAMINEN: HAPETUS VETYPEROKSIDILLA

OHJE:

3. Mittaa katkaistulla ruiskulla 2 ml tai punnitse 2 g alkuperäistä maanäytettä koeputkeen 1
 4. Lisää 1 ml 30 % vetyperoksidia
Huom! Maanäyte voi tässä vaiheessa kuohua voimakkaasti ja koeputki kuumenee, älä pidä koeputkea kädessäsi! Voimakas kuohuminen voi alkaa heti tai vasta 10 minuutin kuluttua
 5. Mikäli näyte uhkaa kuohua yli koeputkesta, lisää deionisoitua vettä (vesiruiskupullosta, pipetillä tai ruiskulla jokunen millilitra)
 6. Kuohumisen laannuttua lisää kerrallaan 1 ml 30% vetyperoksidia, kunnes vetyperoksidia on lisätty **yhteensä 5 ml**
 7. Sekoita näytettä lasisauvalla
Huom! Älä laita kantta päälle. Reaktion yhteydessä muodostuu kaasuja, eli räjähdysvaara, jos korkki on tiukasti suljettu
 8. Sekoita ja mittaa pH kun reaktio on kestänyt 60 minuuttia (+- 5 min)
- Jos pH on alle 4,5 tai kyseessä on turvenäyte tai runsaasti (>20%)

orgaanista ainesta sisältävä näyte siirrytään tunnistamisesta riskinarviomenetelmiin.



HAPPAMAN SULFAATTIMAAMATERIAALIN TUNNISTAMINEN JA RISKINARVIOINTI SULFAATIN JA SÄHKÖJOHTAVUUDEN PERUSTEELLA

OHJE:

9. Täytä koeputki 1 deionisoidulla vedellä 17 ml viivaan saakka, sekoita ja anna laskeutua muutama minuutti
10. Ota koeputken 1 nestekerroksesta 2 ml näyteliuosta pipetillä tai ruiskulla varovasti, niin että pohjalle laskeutunut aines ei sekoitu nesteeseen. Säästä koeputki 1 asiditeettimääritykseen
11. Laita neste (2 ml) koeputkeen 2
12. Täytä koeputki 2 deionisoidulla vedellä 15ml viivaan saakka ja sekoita
13. **Mittaa koeputken 2 vesiliuoksesta sähköjohtavuus**
 - Laske johtoluku: $EC (\mu S/cm) / 100 * 22,5$
 - Huomioi yksikkö: $1 mS/m = 10 \mu S/cm$
 - Jos sähköjohtavuus on $600 \mu S/cm$ tai enemmän, tee liuoksesta 10x lisälaimennos; pipetoi tyhjään koeputkeen 2 ml koeputkesta 2 ja täytä 20 ml viivaan saakka. Mittaa tästä uudestaan sähköjohtavuus ja jatka tällä liuoksella sulfaattianalysiin.
 - Lisälaimennoksen jälkeen Johtoluku = $EC (\mu S/cm) / 100 * 225$
14. Sulfaattianalyysiä varten ota koeputkesta 2 ruiskulla liuosta reilu 10 ml. Laita $0,45\mu m$ suodatin ruiskun päähän ja suodata näyteen läpi.
15. Analysoi sulfaattipitoisuus laitteen ohjeen mukaan
16. Sulfaattianalysaattori ilmoittaa **sulfaattipitoisuuden mg/l**

17. **Sulfaattimäärityksen jälkeen kyvetissä oleva neste kerätään vaarallisena jätteenä erilliseen astiaan!**
 - **Laske näytteen rikkipitoisuus: (sulfaatti (mg/l) * 22,5)*2,5/3 = rikki mg/l**
 - **Lisälaimennoksesta rikkipitoisuus: (sulfaatti (mg/l) * 225)*2,5/3 = mg S/l**
 - **Mineraalimaassa oletetaan irtotiheydeksi 1,0 g/ml, jolloin 1 mg S/l = 1 mg S/kg**
 - **Turvemaissa oletetaan irtotiheydeksi 0,1 g/ml, jolloin 1 mg S/l = 0,1 mg S/kg**
 - **Rikkipitoisuus (30 mg S/kg/ 10 000) = 0,003 % S**
 - **Irtotiheyden voi tarkistaa erillisellä kuiva-ainepitoisuuden määrittelyllä.**

TARVIKKEET

- 50 ml muovisia koeputkia
- 10 tai 20 ml ruisku
- Ruisku ja $0,45\mu m$ suodattimia
- Deionisoitua vettä
- Sähköjohtavuusmittari
- Sulfaattianalysaattori ja reagenssit
- Vaarallisen jätteen astia



HAPPAMAN SULFAATTIMAAMATERIAALIN RISKINARVIOINTI ASIDITEETTIMÄÄRITYKSEN PERUSTEELLA

OHJE:

18. Koeputkeen 1, jossa on maanäyte, vetyperoksidi ja deionisoitu vesi lisätään 20 ml 2.66 M KCl-liuosta
19. Sekoita koeputkea 1 ja anna laskeutua n. 5 minuuttia
20. Lisätään 2 ml 0.02 M NaOH-liuosta koeputkeen 1
21. Sekoita minuutin ajan ja mittaa pH koeputkesta 1
 - **Jos $pH \geq 6.5$ kyseessä on matala asiditeetti ja koe loppuu**

22. Jos $pH < 6.5$, koeputkeen 1 lisätään 8 ml NaOH-liuosta
23. Sekoitellaan minuutti ja mitataan pH uudestaan
 - **Jos $pH \leq 6.5$, kyseessä on suuri asiditeettipotentiaali**
 - **Jos $pH > 6.5$ kyseessä on kohtalainen asiditeettipotentiaali**

TARVIKKEET

- 2,66 M kaliumkloridi (KCl) -liuosta
- 0,02 M natriumhydroksidi (NaOH) -liuosta
- Automaattipipetti ja kärkiä
- pH mittari
- Sekuntikello

Liite 1b. Taulukko ja laskuohjeet pikakokeille

	Näytetunnus	Sijainti	Maalaji	Väri	Syvyys	Maasto-pH	pH _{FOX}	ΔpH	Sähkönjohtavuus (EC)	Laimennoskerroin (LK)	Johtokyky _{FOX}	Sulfaatti-analysaattorin tulos	Rikki	Asiditeetti-potentiaali
Yksikkö					m				$\mu\text{S}/\text{cm}$ $\text{ms}/\text{m} \cdot 10 = \mu\text{S}/\text{cm}$	ohjeen mukaan 22,5 10X lisälaimennoksella 225		mg/l	mg/l	Pieni/ kohtalainen/ suuri
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														
8														
9														
10														
11														
12														
13														
14														
15														

Laskukaavat**Tulosten tulkinta:**

$$\Delta pH = \text{Maasto-pH} - \text{pH}_{\text{FOX}}$$

FOX alaliite viittaa vetyperoksidihapetuksen jälkeen määritettyihin arvoihin

Johtoluku_{FOX}

$$\text{Laske johtoluku}_{\text{FOX}}: \text{EC } (\mu\text{S}/\text{cm}) / 100 * 22,5$$

$$\text{Huomioi yksikkö: } 1 \text{ mS}/\text{m} = 10 \mu\text{S}/\text{cm}$$

Jos sähkönjohtavuus on 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ tai enemmän, tee liuoksesta 10x lisälaimennos; pipetoi tyhjiin koeputkeen 2 ml koeputkesta 2 ja täytä 20 ml viivaan saakka. Mittaa tästä uudestaan sähkönjohtavuus ja jatka tällä liuoksella sulfaattianalyysiin.

$$\text{Lisälaimennoksen jälkeen Johtoluku}_{\text{FOX}} = \text{EC } (\mu\text{S}/\text{cm}) / 100 * 225$$

Rikkipitoisuus (S_{FOX} %):

$$\text{Laske näytteen rikkipitoisuus: (sulfaatti (mg/l) * 22,5) * 2,5/3 = rikki mg/l}$$

$$\text{Lisälaimennoksesta rikkipitoisuus: (sulfaatti (mg/l) * 225) * 2,5/3 = mg S/l}$$

Mineraalimaassa oletetaan irtotiheydeksi 1,0 g/ml, jolloin 1 mg S/l = 1 mg S/kg

Turvemaissa oletetaan irtotiheydeksi 0,1 g/ml, jolloin 1 mg S/l = 0,1 mg S/kg

$$\text{Rikkipitoisuus (30 mg S/kg/ 10 000) = 0,003 \% S}$$

Irtotiheyden voi tarkistaa erillisellä kuiva-ainepitoisuuden määrittämisellä.

Laskuesimerkki:

Sulfaattianalyysiaattorin tulos = 52 mg/l

Laimennoskerroin LK ohjeen mukaan = 22,5

Sähkönjohtavuus EC = 187 $\mu\text{S}/\text{cm}$

$$\text{Johtoluku} = \text{EC} / 100 * \text{LK} = 187 / 100 * 22,5 = 42$$

$$\text{Rikkipitoisuus S mg/l} = (\text{sulfaatti (mg/l)} * \text{LK}) * 2,5/3 = (52 \text{ mg/l} * 22,5) * 2,5 / 3 = 975 \text{ mg S / l}$$

Näyte on hienorakeista mineraalimaata, joten irtotiheys on 1,0 g/ml. Näyte sisältää tällöin 875 mg S/kg

Näytteen rikkipitoisuus on 975 mg S/kg / 10 000 = 0,098 % S.

Näyte on hapanta sulfaattimaata, koska Johtoluku_{FOX} ja S_{FOX} ylittävät tunnistamisrajat. Riskinarvioinnissa S_{FOX} ylittää toimenpiderajan.

Happaman sulfaattimaan tunnistaminen

pH_{FOX} Karkea tai hieno mineraalimaa

$\text{pH} < 3,0$ tai $\text{pH} < 4,0$ ja $\Delta\text{pH} > 2,5$

Ei sovelleta jos orgaanisen aineksen määrä korkea (LOI > 20 %)

Johtoluku_{FOX} (vetyperoksidihapetuksen jälkeen)

Maalaji	Karkea mineraalimaa	Hieno mineraalimaa	Lieju (LOI >20 %)	Turve
Johtoluku _{FOX}	30	30	30	250

Rikkipitoisuus (S_{FOX} %) sulfaattimaan tunnistamisessa

Maalaji	Karkea mineraalimaa	Hieno mineraalimaa	Lieju (LOI >20 %)	Turve
S_{FOX} (%)	0,06	0,2	0,5	1

Hapontuottokyvyn määrittäminen eli riskinarviointi

Rikkipitoisuus (S_{FOX} %) sulfaattimaan tunnistamisessa - toimenpiderajat

Huom! Sovelletaan vain mikäli maamateriaali on ensin tunnistettu sulfaattimaan tunnistamiseksi!

Maalaji	Karkea mineraalimaa	Hieno mineraalimaa	Lieju (LOI >20 %)	Turve
S_{FOX} (%)	0,03	0,08	0,05	0,4

Pika-asiditeetti

Jos ensimmäisen NaOH lisäyksen jälkeen $\text{pH} \geq 6.5$, kyseessä on matala asiditeetti ja koe loppuu

Jos toisen NaOH lisäyksen jälkeen $\text{pH} > 6.5$, kyseessä on kohtalainen asiditeettipotentiali

Jos toisen NaOH lisäyksen jälkeen $\text{pH} \leq 6.5$, kyseessä on suuri asiditeettipotentiali

Liite 2. Happaman sulfaattimaan tunnistaminen perinteisellä inkubaatiolla – menetelmäohje

Tarvikkeet:

Näyteastioita; Muovipusseja, muovirasioita (esim. "Chip Tray" -näyterasioita)

tai pieniä muovisia kannellisia muovipurkkeja

Lusikka tai vastaava

Deionisoitua vettä

Suihkepullo

pH-mittalaite

Lasisauva tai vastaava näytteen sekoittamiseen

Ohje:

1. Huomioithan, että kaikki tarvikkeet ovat täysin puhtaita. Puhdistuksen jälkeen välineet kannattaa vielä aina huuhdella deionisoidulla vedellä.
2. Laita näyte puhtaalla lusikalla tai vastaavalla ottimella puhtaaseen muovipussiin, muovipurkkiin tai muovirasiaan.
3. Tasoita näyte ja tarkista, että näytteen paksuus on n. 0,5 cm.
4. Mittaa maasto-pH, jos sitä ei ole vielä mitattu. Maasto-pH on tärkeä mitata heti näytteenoton yhteydessä tai mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen saman päivän aikana, muuten on suuri riski, että näyte ehtii hapettua.
5. Puhdista pH-elektrodi deionisoidulla vedellä. Tähän sopii hyvin esim. suihkepullo, joka on täytetty deionisoidulla vedellä.
6. Lisää tarvittaessa näytteeseen deionisoitua vettä suhteessa 1:1. Sekoita näyte ja mittaa pH.
7. Anna kostean näytteen hapettua huoneenlämmössä 9 viikkoa. Näyte tulee pitää inkubaation ajan "luonnonkosteana" (eli sen ei saa antaa kuivua, mutta se ei saa olla myöskään liian kostea) lisäämällä niihin tarvittaessa deionisoitua vettä (esim. viikon tai kahden välein).
8. Yhdeksän viikon inkubaation jälkeen mittaa pH kohtien 5 ja 6 mukaisesti.
9. Mineraalimaanäyte
 - a. Mikäli pH on yli 6,5, voidaan todeta, ettei mineraalimaanäytteessä esiinny merkittävästi sulfideja ja inkubaatio voidaan lopettaa.
 - b. Mikäli pH on alle 4,0, voidaan todeta, että mineraalimaanäytteessä on merkittävästi sulfidia ja näyte on potentiaalinen hapan sulfaattimaa ja inkubaatio voidaan lopettaa.
 - c. Mikäli pH on 9 viikon inkubaation jälkeen välillä 4,0 - 6,5, jatketaan inkubaatiota vielä 10 viikkoa.
10. Turvenäyte
 - a. Mikäli pH on yli 6,5, voidaan todeta, ettei mineraalimaanäytteessä esiinny merkittävästi sulfideja ja inkubaatio voidaan lopettaa.
 - b. Mikäli pH on alle 3,0, voidaan todeta, että turvenäytteessä on merkittävästi sulfidia ja näyte on potentiaalinen hapan sulfaattimaa ja inkubaatio voidaan lopettaa.
 - c. Mikäli pH on 9 viikon inkubaation jälkeen vielä yli 3,0, jatketaan inkubaatiota vielä 10 viikkoa.
11. Yhdeksäntoista viikon inkubaation jälkeen mittaa pH kohtien 5 ja 6 mukaisesti.
 - a. Mikäli näytteen pH on 19 viikon inkubaation jälkeen < 4 mineraalimaanäytteessä tai < 3 turvenäytteessä, voidaan näytteessä todeta esiintyvän sulfideja ja maaperä luokitella sulfaattimaaksi.
 - b. Mikäli näytteen pH on 19 viikon inkubaation jälkeen $\geq 4,0$ mineraalinäytteessä tai $\geq 3,0$ turvenäytteessä, voidaan todeta, että näytteessä ei esiinny merkittävästi sulfideja.

Liite 3. Happaman sulfaattimaan tunnistaminen tehostetulla inkubaatiolla: lämpökäsittely (30–40 °C) ja näytteen sekoittaminen – menetelmäohje

Tarvikkeet:

Näyteastioita: Muovipusseja, muovirasioita (esim. "Chip Tray" -näyterasioita)

tai pieniä muovisia kannellisia muovipurkkeja

Lusikka tai vastaava

Deionisoitua vettä

Suihkepullo

pH-mittalaite

Lasisauva tai vastaava näytteen sekoittamiseen

Uuni (30–40 °C)

Ohje:

1. Huomioithan, että kaikki tarvikkeet ovat täysin puhtaita. Puhdistuksen jälkeen välineet kannattaa vielä aina huuhdella deionisoidulla vedellä.
2. Laita näyte puhtaalla lusikalla tai vastaavalla ottimella puhtaaseen muovipussiin, muovipurkkiin tai muovirasiaan.
3. Tasoita näyte siten, että näytteen paksuus on korkeintaan 5 mm, mutta mieluiten 2–3 mm.
4. Mittaa maasto-pH, jos sitä ei ole vielä mitattu. Maasto-pH on tärkeä mitata heti näytteenoton yhteydessä tai mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen saman päivän aikana, muuten on suuri riski, että näyte ehtii hapettua.
5. Puhdista pH-elektrodi deionisoidulla vedellä. Tähän sopii hyvin esim. suihkepullo, joka on täytetty deionisoidulla tai tislatussa vedellä.
6. Lisää tarvittaessa näytteeseen deionisoitua vettä 1:1. Sekoita näyte ja mittaa pH.
7. Anna kostean näytteen hapettua uunissa (30–40 °C) 1–5 viikkoa. Inkubaatioaika riippuu hapetusnopeudesta. Näyte tulee pitää inkubaation ajan ”luonnonkosteana” lisäämällä niihin tarvittaessa deionisoitua vettä. Jos näytteet pidetään chip-tray-rasioissa, kannattaa ne vuorata muovikelmulla, mutta näytteitä täytyy silti kastella noin 2–3 kertaa viikossa.
8. Seuraa pH:ta koko hapetusajan kohtien 5 ja 6 mukaisesti 1–3 kertaa viikossa. Sekoita näyte aina pH mittauksen yhteydessä hapetusprosessin nopeuttamiseksi.
9. Inkubaatio lopetetaan kymmenen viikon jälkeen tai aiemmin, jos näytteen pH laskee alle happaman sulfaattimaan luokittelurajojen ja/tai, jos inkuboitavasta maanäytteestä mitattu pH-arvo on stabiloitunut eli pysynyt muuttumattomana kahden viikon ajan:
 - a. Näytteessä voidaan todeta esiintyvän sulfideja ja maaperä luokitella sulfaattimaaksi, mikäli näytteen pH 1–10 viikon inkubaation jälkeen on alle 4 mineraalimaanäytteessä tai alle 3 turvenäytteessä
 - b. Näytteessä ei esiinny merkittävästi sulfideja, mikäli pH on kymmenen viikon inkubaation jälkeen $\geq 4,0$ mineraalinäytteessä tai $\geq 3,0$ turvenäytteessä.

Liite 4. Kuiva-ainepitoisuus - menetelmäohje

Tarvikkeet:

Numeroidut upokkaat (numerot pitää kaivertaa upokkaaseen)

Eksikaattori

Lusikka

Vaaka

Uuni (105 °C)

Ohje:

1. Laita tarvittava määrä numeroituja pestyjä upokkaita uuniin (105 °C) kuivumaan ainakin neljäksi tunniksi.
2. Ota upokkaat uunista ja anna jäähtyä 30 minuuttia eksikaattorissa.
3. Punnitse upokas.
4. Laita noin 2–3 g tuotetta märkää näytettä punnittuun upokkaaseen. Kirjoita ylös tarkka paino. Muista aina homogenisoida näyte ennen kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen.
5. Kuivaa näytettä 4 tuntia uunissa (105 °C).
6. Ota upokas näytteineen uunista ja anna jäähtyä 30 minuuttia eksikaattorissa.
7. Punnitse upokas näytteineen ja vähennä punnitusta painosta kohdassa 3 määritetty upokkaan paino.

Kuiva-ainepitoisuus saadaan määritettyä seuraavasti:

Kuiva-ainepitoisuus (%) = $m(d)/m(w) \cdot 100$

$$\text{Kuiva - ainepitoisuus (\%)} = \frac{m_d}{m_w} \cdot 100$$

$m(d)$ = kuivan maanäytteen massa (g)

$m(w)$ = märän maanäytteen massa (g)

Muista ennen kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä vähentää upokkaan paino näytteen kuiva-ainepainosta.

Liite 5. Hehkutushäviö (LOI) - menetelmäohje (SFS 3008)

Tarvikkeet:

Upokas

Lusikka

Vaaka

Uuni (550 °C)

Ohje:

1. Analysoi ensin näytteen kuiva-ainepitoisuus (ohje liitteessä 4).
2. Laita upokas, joka sisältää jo liitteen 4 mukaisesti kuivatun ja punnitun maanäytteen, kylmään uuniin.
3. Anna uunin lämpötilan nousta hitaasti (n. 2 h) huoneenlämmöstä 550 °C:een.
4. Pidä näytettä sen jälkeen uunissa 4 tuntia 550 °C:ssa, jotta orgaaninen aines palaa pois.
5. Ota upokas näytteineen uunista ja anna jäähtyä 30 minuuttia eksikaattorissa.
6. Punnitse upokas näytteineen.
7. Vähennä punnitusta painosta upokkaan aikaisemmin määritetty paino.

Orgaanisen aineksen osuus (LOI) saadaan määritettyä seuraavasti:

$$\text{LOI (\%)} = m(\text{LOI})/m(d) \cdot 100$$

$m(d)$ = kuivan maanäytteen massa (g)

$m(\text{LOI})$ = hehkutushäviön jäljelle jäävä kiintoainemäärä (g)

Liite 6. Johtoluku – menetelmäohje

Opetusministeriön ohjeen pohjalta.

Tarvikkeet:

Katkaistu ruisku

15 tai 50 ml koeputki

Deionisoitua vettä

Sähkönjohtokykymittari

Ohje:

1. Jos kyseessä on mineraalimaanäyte, mittaa katkaistulla ruiskulla 1 ml alkuperäistä tuotetta maanäytettä 15 ml:n koeputkeen. Lisää tislattua vettä 11 ml:n viivaan saakka.
2. Jos kyseessä on turvenäyte, mittaa katkaistulla ruiskulla 4 ml alkuperäistä tuotetta maanäytettä 50 ml:n koeputkeen. Lisää tislattua vettä 44 ml:n viivaan saakka.
Näytteen ja veden tilavuussuhde on molemmissa tapauksissa 1:10.
3. Sekoita koeputkea hyvin, kunnes maa-aines on liuennut veteen (voi kestää muutamia minuutteja).
4. Anna näytteen sedimentoitua 15 minuuttia.
5. Mittaa liuoksesta sähkönjohtavuus.

Jos sähkönjohtavuus (EC) mittalaite ilmoittaa tuloksen yksikössä mS/cm, johtoluku määritetään seuraavasti:

$$\text{Johtoluku} = \text{EC}/10*(10/2,5)$$

Jos sähkönjohtavuus (EC) mittalaite ilmoittaa tuloksen yksikössä µS/cm, johtoluku määritetään seuraavasti:

$$\text{Johtoluku} = \text{EC}/100*(10/2,5)$$

Liite 7. Toteutunut asiditeetti (TAA) – menetelmäohje

Tarvikkeet

Suojalasit

Lateksi tai nitrilikäsineet

Numeroidut upokkaat (numerot pitää kaivertaa upokkaaseen)

Analyysivaaka

Eksikaattori

Lusikoita

Uuni (105 °C)

Dekantterilaseja (100 ja/tai 250 ml)

Automaattipipetti ja kärkiä

100 ml mittalasi

500 ml mittapullo

1 L:n mittapulloja

pH mittari

Suppilo

Deionisoitua tai tislattua vettä

Lasisauva tai vastaava näytteen sekoittamiseen

Parafilmiä

ravistuspöytä (vaihtoehtoisesti voi myös käyttää sekoitusmagneettia ja magneettisekoitinlevyä)

magneettisekoitinlevy

PTFE-päällystetty sekoitusmagneetti (n. 15–20 mm pitkä ja 2–3 mm paksu)

25 ml byretti

1 L muovipullo ja kiinnitysletku

Kemikaaliliuokset (katso alemmaa valmistusohjeet)

1 M kaliumkloridi (KCl) – liuosta

0,01 ja/tai 0,1 M natriumhydroksidi (NaOH) – liuosta (vahvuus riippuu maan hapettuneesta tilasta)

Työturvallisuusohje

Käytä suojalaseja ja hanskoja koko ajan, erityisesti käsitellessäsi natriumhydroksidia! Natriumhydroksidi on voimakas emäs, se on syövyttävä ja voi aiheuttaa palovammoja. Jos NaOH roiskuu iholle, huuhtelee iho heti suurella määrällä vettä. Huuhtelee silmien roiskeet silmähuuhtelupullolla. Ota yhteys työterveys-huoltoon.

Kemikaaliliuoksen valmistus:

Tarvittavat kemikaalit

Natriumhydroksidi (kiinteä)

Kaliumkloridi (kiinteä)

Kaliumvetyftalaatti (KHP)(KHC₈H₄O₄) (kiinteä)

M (0,5 L) 0,01 M (1 L) ja 0,1 M (1 L) natriumhydroksidiliuoksen valmistus:

1. Huomioithan, että kaikki tarvikkeet ovat täysin puhtaita. Puhdistuksen jälkeen välineet kannattaa aina huuhdella deionisoidulla vedellä. Käytä myös suojalaseja ja hanskoja.
2. Valmista ensin vahva 2 M NaOH-liuos, jota käytetään laimeampien liuosten valmistuksessa.
3. Punnitse dekantterilasiin 39,997 g NaOH-kiteitä.
4. Laita 500 ml mittapulloon n. 300 ml deionisoitua vettä ja siirrä NaOH-kiteet pulloon suppiloa apuna käyttäen. Huuhtelee dekantterilasi ja suppilo deionisoidulla vedellä NaOH-kiteen sisältävään mittapulloon.
5. Sekoita liuosta, kunnes kiteet ovat lienneet. Apuna voi käyttää sekoitusmagneettia ja magneettilevyä.
6. Lisää deionisoitua vettä 500 ml merkkiviivaan asti, sulje mittapullo korkilla, ja sekoita.
7. Valmista muut liokset laimentamalla 2 M NaOH liuosta. Laita n. 500 ml deionisoitua vettä 1 L mittapulloon, ja lisää siihen
 - a. 0,01 M NaOH-liuosta varten automaattipipetillä 5 ml 2 M NaOH-liuosta
 - b. 0,1 M NaOH-liuosta varten automaattipipetillä 25 ml 2 M NaOH-liuosta
8. Lisää deionisoitua vettä 1000 ml merkkiviivaan asti ja sulje mittapullo korkilla. Sekoita liuos hyvin.
9. Tarkista NaOH-liuoksen tarkka konsentraatio kaliumvetyftalaatin avulla. Tarkista konsentraatio viikon välein.
10. 0,01 M NaOH-liuoksen tarkistamiseksi punnitse 30–50 mg kaliumvetyftalaattia 100 ml dekantterilasiin ja kirjoita ylös tarkka määrä.
11. 0,1 M NaOH-liuoksen tarkistamiseksi punnitse 300–500 mg kaliumvetyftalaattia 100 ml dekantterilasiin ja kirjoita ylös tarkka määrä.
12. Lisää mittalasilta 50 ml deionisoitua vettä dekanterilasiin.
13. Laita sekoitusmagneetti kaliumvetyftalaattiliuokseen ja laita dekantterilasi magneettisekoitinlevylle. Sekoita kunnes kaliumvetyftalaatti on liennut.
14. Sekoita tarkistettavaa natriumhydroksidia sisältävä pulloa ja täytä 25 ml byretti NaOH-lioksella.
15. Aseta pH-elektrodi magneettisekoitin levyllä olevaan kaliumvetyftalaattiliuokseen ja aloita titraus tiputtamalla hitaasti NaOH-liuosta kaliumvetyftalaattiliuokseen, kunnes pH on 8.3.
16. Kirjoita ylös NaOH-liuoksen kulutuslukema byretistä.
17. Punnitun kaliumvetyftalaatin ja NaOH-liuoksen kulutuksen avulla lasketaan NaOH-liuoksen tarkka konsentraatio:

$$(1) n_{\text{KHP}} = m_{\text{KHP}}/M_{\text{KHP}}$$

m_{KHP} = punnittu määrä kaliumvetyftalaatti (g)

M_{KHP} = 204,22 g/mol (kaliumvetyftalaatin moolimassa)

$$(2) C_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}}/V_{\text{NaOH}}$$

$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{KHP}}$, koska KHP reagoi NaOH kanssa suhteeseen 1:1

V_{NaOH} = NaOH-liuoksen kulutus (l)

$$C = m/n \cdot M$$

Esimerkiksi, jos punnittu kaliumvetyftalaatti (KHP) määrä on 41,234 mg, eli 0,041234 g, ja natriumhydroksidiliuoksen kulutuslukema on 15 ml, eli 0,015 L, tarkka natriumhydroksidi konsentraatio olisi:

$$N_{\text{KHP}} = 0,041234 \text{ g}/204,22 \text{ g/mol}$$

$$N_{\text{KHP}} = 0,0002019097052 \text{ mol}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,000219097052/0,015 \text{ L}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,013 \text{ M}$$

1 M kaliumkloridiliuoksen (1 L) valmistus:

1. Punnitse dekanterilasiin 74,55 g KCl-kiteitä.
2. Laita n. 700 ml deionisoitua vettä 1 L mittapulloon ja lisää punnitus KCl-kiteet pulloon suppilon avulla. Huuhtelee dekanterilasi ja suppilo deionisoidulla vedellä mittapulloon.
3. Sekoita liuosta niin kauan, että kiteet ovat liuenneet. Sekoitukseen apuna voi käyttää sekoitusmagneettia, joka laitetaan mittapulloon, ja magneettilevyä.
4. Lisää deionisoitua vettä 1000 ml merkkiviivaan asti, sulje mittapullo korkilla ja sekoita hyvin.

Menetelmäohje:

Huom! Näyte tulee homogenisoida aina ennen analyysiä.

1. Määritä näytteen kuiva-ainepitoisuus (Liite 4) päivää ennen toteutuneen asiditeetin määrittämistä. Säilytä loput näytteestä jääkaapissa (± 4 °C) suljetussa näyteastiassa näytteen hapettumisen välttämiseksi.
2. Punnitse tuoretta maanäytettä lusikalla tai vastaavalla ottimella puhtaaseen 250 ml dekanterilasiin.
 - Mineraalimaanäytettä punnitaan 1,5 g kuivaa näytettä vastaava määrä
 - Turvenäytettä punnitaan 0,2 g kuivaa näytettä vastaava määrä

Esimerkiksi, jos punnitus näytteen märkäpaino oli 2,61 g ja sen kuivapaino oli 1,29 g, lasketaan näistä kuiva-ainepitoisuus:

$$\text{Kuiva-ainepitoisuus} = m(d)/m(w) = 1,29 \text{ g}/2,61 \text{ g} = 0,4943$$

Kuiva-ainepitoisuuden perusteella lasketaan 1,5 g kuivaa näytettä vastaava märkänäytteen paino:

$$\text{Tarvittava märkäpaino (g)} = 1,5 \text{ g}/0,4943 = 3,0346 \text{ g}$$

3. Kirjoita ylös tarkka punnitus näytemäärä.
4. Jos ei ole aikaa määrittää kuiva-ainepitoisuutta ennen TAA:n määrittämistä, voidaan myös olettaa, että n. 3 g tuore mineraalimaanäyte vastaa 1,5 g kuivanäytettä ja n. 2 g tuore turvenäyte vastaa 0,2 g kuivanäytettä. Silti kuiva-ainepitoisuus täytyy määrittää näytteestä tarkan asiditeetin laskemista varten. On myös tärkeä määrittää kuiva-ainepitoisuus TAA määrittämisen yhteydessä, muuten näytteestä haihtuu liikaa vettä ja kuiva-ainepitoisuus muuttuu.
5. Mittaa 60 ml 1 M KCl-liuosta mittalasilla ja kaada liuos dekanterilasiin, jossa on punnitus maanäyte.
 - Jos on kyse mineraalimaanäytteestä, kuivanäytteen ja KCl-liuoksen suhde pitää olla n. 1:40.
 - Jos on kyse turvenäytteestä, suhde pitää olla n. 1:300.
6. Sekoita liuosta esimerkiksi lasisauvalla, kunnes maanäytteen kokkareet ovat hienontuneet.
7. Peitä dekanterilasi parafilmillä ja laita dekanterilasi ravistuspöydälle tai magneettisekoittimeen n. neljäksi tunniksi.

8. Sekoituksen jälkeen dekantterilasin annetaan seisoa liikkumatta vähintään 12, mutta enintään 16 tuntia ennen titrausta.
9. Ravistele natriumhydroksidia sisältävää pulloa ja täytä 25 ml byretti 0,01 M NaOH-lioksella.
10. Laita sekoitusmagneetti näytteen sisältävään dekantterilasiin ja aseta dekantterilasi magneettisekoitinlevylle. Aseta pH-elektrodi dekantterilasiin ja sekoita näytesuspensiota magneettisekoitinlevyllä 5 minuuttia.
11. Mittaa alku-pH lukema näytesuspensiosta.
12. Aloita titraus tiputtamalla hitaasti NaOH-liuosta dekantterilasiin, kunnes pH on 5,5 ja/tai 6,5.
13. Odota 20 sekuntia ja jos pH laskee > 0,1 pH-yksikköä, titraa uudelleen pH-arvoon 5,5 ja/tai 6,5.
14. Odota taas 20 sekuntia ja jos pH laskee > 0,1 pH-yksikköä, titraa uudelleen pH-arvoon 5,5 ja/tai 6,5. Toista kunnes pH-muutos 20 sekunnin aikana on pienempi kuin 0,1 pH-yksikköä.
15. Kirjoita ylös NaOH-liuoksen kulutuslukema byretistä.

Laske toteutunut asiditeetti (TAA) seuraavasti:

Määritetään näytteen kuiva-ainepitoisuuden määrä:

$$m_{d(TAA)} = (m_d/m_w) * m_{w(TAA)}$$

m_d = kuivan maanäytteen massa (g)

m_w = märän maanäytteen massa (g)

$m_{w(TAA)}$ = märän maanäytteen massa toteutuneen asiditeetin määräystä varten (g)

$m_{d(TAA)}$ = kuivan maanäytteen massa toteutuneen asiditeetin määräystä varten (g)

Määritetään toteutunut asiditeetti maanäytteestä:

$$\text{Toteutunut asiditeetti (TAA)} = (C_{NaOH} * V_{NaOH}) / m_{d(TAA)}$$

TAA = n/kg = mol toteutunut asiditeetti/kg näyte (**mmol/kg**)

C_{NaOH} = laskettu NaOH-liuoksen tarkka konsentraatio (**mol/L**)

V_{NaOH} = näytteeseen lisätty NaOH-liuoksen määrä (**L**)

$m_{d(TAA)}$ = kuivan maanäytteen massa toteutuneen asiditeetin määräystä varten (**kg**)

Liite 8. Potentiaalinen asiditeetti, hapetus inkubaatiolla (TIA) -menetelmäohje

Tarvikkeet

Näyteastioita; Muovipusseja, muovirasioita (esim. "Chip Tray" -näyterasioita) tai pieniä muovisia kannellisia muovipurkkeja

Lusikoita

Deionisoitua vettä ja suihkepullo

pH-mittalaite

Lasisauva tai vastaava näytteen sekoittamiseen

Suojalasit

Lateksi tai nitrilikäsineet

Numeroidut upokkaat (numerot pitää kaivertaa upokkaaseen)

Analyysivaaka

Eksikkaattori

Uuni (105 °C)

Dekantterilaseja (250 ml)

Automaattipipetti ja kärkiä

100 ml mittalasi

Suppilo

Parafilmi

Magneettisekoitin levy ja sekoitusmagneetti

Kemikaalit

1 M kaliumkloridiliuos (katso ohje liitteessä 7)

0,01 ja/tai 0,1 M natriumhydroksidi (NaOH) – liuosta (katso ohje liitteessä 7)

Kaliumvetyftalaatti (KHP)(KHC₈H₄O₄) (kiinteä)

Turvallisuusohje

Käytä suojalaseja ja hanskoja koko ajan, erityisesti käsitellessäsi natriumhydroksidia! Natriumhydroksidi on voimakas emäs, se on syövyttävä ja voi aiheuttaa palovammoja. Jos NaOH roiskuu iholle, huuhtelee iho heti suurella määrällä vettä. Huuhtelee silmien roiskeet silmähuuhtelupullolla. Ota yhteys työterveyshuoltoon.

Ohje:

1. Huomioithan, että kaikki tarvikkeet ovat täysin puhtaita. Puhdistuksen jälkeen välineet kannattaa aina huuhdella deionisoidulla vedellä.
2. Laita näyte puhtaalla lusikalla tai vastaavalla ottimella puhtaaseen muovipussiin, muovipurkkiin tai muovirasiaan.
3. Tasoita näyte ja tarkista, että näytteen määrä on ainakin 7–8 g ja paksuus n. 0,5 cm.
4. Mittaa maasto-pH otetusta näytteestä, jos sitä ei ole vielä mitattu.
5. Anna kostean näytteen hapettua huoneenlämmössä 19 viikkoa. Näyte tulee pitää inkubaation ajan "luonnonkosteana" lisäämällä siihen tarvittaessa deionisoitua vettä, esim. viikon tai kahden välein, siten että veden ja maanäytteen suhde on enimmäkseen noin 1:1.
6. 19 viikon inkuboinnin jälkeen, määritetään inkuboidusta maanäytteestä kuiva-ainepitoisuus (ohje liitteessä 4) ja potentiaalinen asiditeetti 'TAA toteutunut asiditeetti' – menetelmäohjeen mukaisesti (ohje liitteessä 7). Samasta näytteestä voidaan myös määrittää inkubaatio-pH (ohje liitteessä 2).

Liite 9. Potentiaalinen asiditeetti, hapetus vetyperoksidilla (TPA) -menetelmäohje

Tämä ohje toimii vain mineraalimaanäytteillä.

Orgaanisen aineksen pitoisuus (LOI) saa olla enintään 20 %.

Tarvikkeet

Suojalasit
Lateksi tai nitrilikäsineet
Numeroidut upokkaat (numerot pitää kaivertaa upokkaaseen)
Analyysivaaka
Eksikaattori
Lusikoita
Uuni (105 °C)
Automaattipipetti ja kärkiä
Deionisoitua vettä
Dekanterilaseja (100 ja/tai 250 ml)
Lasisauva tai vastaava liuoksen sekoittamiseen
100 ml mittalasi
Vesihauhe
Magneettisekoitinlevy ja sekoitusmagneetti
25 ml byretti
1 L pullo ja kiinnitysletku
pH-mittalaite
0,01 M ja/tai 0,1 M NaOH-liuosta
Parafilmiä
1 L:n mittapullo
Suppilo

Kemikaalit

2,66 M kaliumkloridiliuos tai KCl-kiteitä (kiinteä)
0,01 ja/tai 0,1 M natriumhydroksidi (NaOH) – liuosta (katso ohje liitteessä 7)
Kaliumvetyftalaatti (KHP)(KHC₈H₄O₄) (kiinteä)
30 % vetyperoksidia, jonka pH säädetty n. 4,5. Sääda pH lisäämällä vetyperoksidiin varovasti laimeaa NaOH-liuosta (esim. 0,01 M). Tarkista pH ennen käyttöä ja sääda se uudelleen, jos tarpeen. Säilytä vetyperoksidia jääkaapissa.

Turvallisuusohje

Käytä suojalaseja ja hanskoja koko ajan, erityisesti käsitellessäsi natriumhydroksidia! Natriumhydroksidi on voimakas emäs, se on syövyttävä ja voi aiheuttaa palovammoja. Jos NaOH roiskuu iholle, huuhtelee iho heti suurella määrällä vettä. Huuhtelee silmien roiskeet silmähuuhtelupullolla. Ota yhteys työterveyshuoltoon.

2,66 M kaliumkloridiliuoksen (1 l) valmistus:

1. Punnitse dekanterilasiin 198,303 g KCl-kiteitä.
2. Laita n. 500 ml deionisoitua vettä 1 L mittapulloon ja siirrä punnitut KCl-kiteet pulloon suppilon avulla. Huuhtelee dekanterilasi ja suppilo deionisoidulla vedellä mittapulloon.
3. Sekoita liuosta niin kauan, että kiteet ovat lienneet. Sekoituksen apuna voi käyttää sekoitusmagneettia ja magneettilevyä.

4. Lisää deionisoitua vettä 1000 ml merkkiviivaan asti, sulje mittapullo korkilla ja sekoita.

Ohje:

1. Huomioithan, että kaikki tarvikkeet ovat täysin puhtaita. Puhdistuksen jälkeen välineet kannattaa aina huuhdella deionisoidulla vedellä.
2. Laita noin 6–10 g tuoretta märkää mineraalimaanäytettä pestyyn ja kuivaan upokkaaseen.
3. Kuivaa näytettä vähintään 4 tuntia uunissa (105 °C).
4. Ota upokas näytteineen uunista ja anna jäähtyä vähintään 30 minuuttia eksikaattorissa.
5. Jauha näytettä morttelilla hienoksi, niin että hiekkajyvät pysyvät ehjinä.
6. Punnitse n. 1 g (0,98–1,02 g) näytettä dekantterilasiin (100 ml) ja kirjoita ylös tarkka määrä kahden desimaalin tarkkuudella.
7. Laita suojalasit ja suojakäsineet päälle ja tee seuraavat vaiheet vetokaapissa.
8. Lisää 5 ml 30 % vetyperoksidia ja sekoita. Anna näytteen reagoida vetyperoksidin kanssa 30 minuuttia.
 - Huom! Maanäyte voi vetyperoksidilisäyksen jälkeen kuohua voimakkaasti ja dekantterilasi kuumentuu.
 - Mikäli näyte uhkaa kuohua yli dekantterilasista lisää pieni määrä deionisoitua vettä (vesiruiskupullosta, pipetillä tai ruiskulla). Älä jätä näytettä ilman valvontaa.
9. Kolmekymmenen minuutin jälkeen lisää deionisoitua vettä esim. mittalasiin, siten että kokonaistilavuus on n. 22–25 ml. Huuhte dekantterilasin reunat deionisoidulla vedellä.
10. Laita dekantterilasi 80–90 °C vesihauteeseen. Vesihauteen vesipinnan tulee olla samalla korkeudella dekantterilasissa olevan nestemäärän kanssa.
11. Pyri pitämään 22–25 ml:n nestemäärä dekantterilasissa hapetuksen aikana lisäämällä deionisoitua vettä tarvittaessa esim. vesiruiskupullolla.
12. Sekoita näytettä joka kymmenes minuutti ja huuhtele samalla maa-ainekset ja suolat alas dekantterilasin reunalta.
13. Jos reaktio on liian voimakas, poista dekantterilasi hetkeksi vesihauteesta ja/tai lisää pieni määrä deionisoitua vettä.
14. Jos reaktio loppuu (näyte muuttuu kirkkaaksi ja maa-aines laskeutuu pohjaan) voit ottaa näytteen pois vesihauteesta, muuten ota näyte pois vesihauteesta 30 minuutin jälkeen.
15. Anna näytteen jäähtyä huoneenlämpöiseksi.
16. Lisää 5 ml vetyperoksidia ja sekoita (nyt yhteensä lisätty 10 ml vetyperoksidia). Anna näytteen reagoida vetyperoksidin kanssa 10 minuuttia.
17. Kymmenen minuutin jälkeen näyte laitetaan 80–90 °C vesihauteeseen ja kohdat 10–15 toistetaan.
18. Laita näyte jäähtymiseen jälkeen suoraan lämpölevylle. Liuoksen pitää kiehua 30 minuuttia, että vetyperoksidi haihtuu. Lisää deionisoitua vettä ajoittain, niin että kokonaisvolyymi pysyy n. 22–25 ml. Huuhtele myös dekantterilasin reunat ajoittain.
19. Anna näytteen jäähtyä huoneenlämpöiseksi.
20. Mittaa 15 ml 2,66 M KCl-liuosta mittalasiin ja kaada näytettä sisältävään dekantterilasiin. Lisää deionisoitua vettä niin paljon, että kokonaistilavuus on n. 40 ml. Näin olleen kuiva-aines näytteen ja KCl-liuoksen suhde on 1:40. Sekoita liuosta esimerkiksi lasisauvalla.
21. Titrattava asiditeetti määritetään sitten 'Toteutunut asiditeetti TAA'-menetelmäohjeen mukaisesti (Liite 7, kohdasta 4 eteenpäin).
22. Muista myös tarkistaa titrauksessa käytettävän NaOH-liuoksen konsentraatio menetelmäohjeen mukaan (Liite 7).

Liite 10. Pikakokeiden tulokset

Näytekoodi	Sijainti	Hienorakeiset /karkearakeiset	HaSu -luokitus	Maalaji	Maasto-pH pH _F	Inkubaatio-pH pH _{INC}	Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH _{FOX}	Johtokyky _{FOX} (µS/cm/100)	Rikkipitoisuus S _{FOX} (mg/l)	Asiditeetti-potentiaali	Inkubaatio-asiditeetti TIA _{pH 5,5} (mmol H ⁺ /kg)	Totaali-asiditeetti TPA _{pH5,5} (mmol H ⁺ /kg)	LOI (%)	Kokonaisriikki S _{aq,reg} (mg/kg)
EN_HAH_2020 56.10	Oulun ympäristö	hienorakeiset		Sulfidihiesu	7,4	2,1	2,1	276	10500	suuri				
EN_HAH_2020 56.10 (I)	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	7,4	2,1	1,5	308	10500	suuri				
EN_HAH_2020 56.10 (II)	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	7,4	2,1	1,5	288	9750	suuri				
EN_HAH_2020 56.10 (III)	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	7,4	2,1	1,4	332	12188	suuri				
R6	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidisavi	6,2	2,4	2,1	133	5625	suuri	261	286	7,2 %	
P4.2	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	hiesu	4,4	2,4	1,5	251	9438					
P6.2	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Hiesu	6,3	2,4	1,7	292	10250					
EN_JPRA_2019 146.3	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihienohieta	6,4	2,5	2,1	76	4450	suuri	67	62	2,3 %	
Risöfladan	Vaasa	hienorakeiset	HaSu	Liejuinen savi	8	2,6	2	244	7125	Suuri	131	352	5,1 %	8515
Sau 1	Espoo	hienorakeiset	HaSu	Liejuinen hiesu	6	2,6	3,1	297	11250	Suuri	340	744	6,1 %	14000
P2.2	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Hiesu	5,3	2,8	2,0	168	5750					
R13	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,6	2,8	2,9	40	1200	suuri	113	75	3,6 %	
EN_JPRA_2019 24.6	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihienohieta	6,5	2,9	2,4	52	1144	suuri	73	71	1,4 %	2170
R8	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,5	3	2,6	27	769	suuri	70	71	2,8 %	3790
P2.3	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,6	3	2,5	103	2531					
P3.2	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,3	3	2,5	64	1731					
Hangasneva	Oulun seutu	hienorakeiset	HaSu	Liejunen hiesu	5,5	3	1,7	326	12375	Suuri	269	575	3,1 %	12100
En-HAH1-2019-251 (1,55-1,85)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	5,7	3,1	1,8	62	2850	suuri				
En-HAH1-2019-251 (1,85-2,0)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	5,7	3,1	2,1	84	4850	suuri				
EN_JPRA_2019 179.3	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,3	3,1	1,6	218	6563	suuri	294	343	10,8 %	5750
EN_HAH_2020 58.12	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidisavi	7,1	3,2	3,1	61	1219	suuri				
EN_HAH_2020 58.12 (I)	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidisavi	7,1	3,2	3,1	33	956	suuri				

Näytekoodi	Sijainti	Hienorakeiset /karkearakeiset	HaSu -luokitus	Maalaji	Maasto-pH pH _F	Inkubaatio-pH pH _{INC}	Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH _{FOX}	Johtokyky _{FOX} (µS/cm/100)	Rikki- pitoisuus S _{FOX} (mg/l)	Asiditeetti- potentiaali	Inkubaatio- asiditeetti TIA _{pH 5.5} (mmol H ⁺ /kg)	Totaali- asiditeetti TPA _{pH5.5} (mmol H ⁺ /kg)	LOI (%)	Koko- naisriikki S _{aq.reg} (mg/kg)
EN_HAH_2020 58.12 (II)	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidisavi	7,1	3,2	3,1	35	956	suuri				
EN_HAH_2020 58.12 (III)	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Sulfidisavi	7,1	3,2	2,9	37	1088	suuri				
Turun tori 4 m	Turku	hienorakeiset	HaSu	Savi	8,2	3,2	3,2	140	4313	Suuri	75	389	6,7 %	13100
Kempele	Kempele	hienorakeiset	HaSu	Savinen hiesu	6	3,3	1,7	42	750	Kohtalainen	21	12	0,5 %	622
EN_JPRA_2020 10.5	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hienohieta	6,1	3,4	2,4	34	656	suuri				
EN_JPRA_2020 10.5	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hienohieta	6,1	3,4	2	39	881	suuri				
EN_JPRA_2019 67.9	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,6	3,5	2,9	31	881	suuri	47	48	2,2 %	851
P8	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Savi	6,7	3,5	2,85	43	1191					
Turun tori 1.5-1.7m	Turku	hienorakeiset	HaSu	Savi	7,3	3,5	2,6	26	694	Kohtalainen	16	83	2,9 %	2237
En-HAH1-2019-251 (2,4-2,7)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Sulfidihiesu	6,1	3,7	2,5	56	2950	suuri				
P5.2	Oulun ympäristö	hienorakeiset	HaSu	Hiesu	5,3	3,7	2,95	31	909					
Mankki 1	Espoo	hienorakeiset	HaSu	Liejuinen savi	5,3	3,7	2,3	48	1050	Suuri	78	128	5,4 %	2310
Silta/Zateliitti (1.1)	Kempele	hienorakeiset	HaSu	Hieta	7,7	3,7	2,2	91	2025	Kohtalainen	34	53	1,0 %	1770
Turun tori 2.5-3.0	Turku	hienorakeiset	HaSu	Savi	8,1	3,7	2,7	226	12375	Suuri	93	181	4,3 %	5055
EN_JPRA_2019 64.4	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hienohieta	6,4	3,9	2,4	7	188	suuri	9	9	0,6 %	413
EN_JPRA_2019 43.4	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hiesu	6,3	3,9	3,2	22	731	suuri	19	10	1,0 %	558
EN_JPRA_2020 12.5	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hienohieta	5,8	3,9	2,4	31	394	suuri				299
EN_JPRA_2020 12.5 (1.1)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hienohieta	5,8	3,9	2,2	27	488	suuri				299
EN_JPRA_2020 12.5 (1.2)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	HaSu	Hienohieta	5,8	3,9	2,2	25	394	suuri				299
Välimaa 1019.2	Oulun ympäristö	karkearakeiset	HaSu	Liejuinen karkeahieta	5,5	2,7	1,5	109	5850	suuri	58	173	1,6 %	
EN_JPRA_2019 167.5	Iijoen valuma-alue Ruukin osavaluma- alue	karkearakeiset	HaSu	Sulfidihiekka	7	3,1	2,4	53	2450	suuri	9	14	0,8 %	
R4	Kempele	karkearakeiset	HaSu	Karkeahieta	6,4	3,2	2,1	24	431	suuri	8	11	0,2 %	
Linnunrata (1.1)	Kempele	karkearakeiset	HaSu	Savinen hiekka	6	3,2	2,2	28	619	Kohtalainen	28	13	1,0 %	657
EN_JPRA_2020 4.3	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	HaSu	Karkeahieta	6,1	3,3	2,2	21	206	suuri				
EN_JPRA_2020 4.3	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	HaSu	Karkeahieta	6,1	3,3	2,2	17	375	kohtalainen				
EN_JPRA_2019 182.3	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	HaSu	Moreeni	7,2	3,6	2,2	35	1013	suuri	14	9	0,9 %	

Näytekoodi	Sijainti	Hienorakeiset /karkearakeiset	HaSu -luokitus	Maalaji	Maasto-pH pH _F	Inkubaatio-pH pH _{INC}	Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH _{FOX}	Johtokyky _{FOX} (µS/cm/100)	Rikkipitoisuus S _{FOX} (mg/l)	Asiditeetti-potentiaali	Inkubaatio-asiditeetti TIA _{pH 5.5} (mmol H ⁺ /kg)	Totaali-asiditeetti TPA _{pH5.5} (mmol H ⁺ /kg)	LOI (%)	Kokonaisriikki S _{aq.reg} (mg/kg)
EN_JPRA_2019 50.5	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	HaSu	Hiekka	6,3	3,6	2	14	263	suuri	2	2	0,1 %	333
EN_JPRA_2020 8.4	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	HaSu	hiekk	5,4	3,9	2,7	20	56	kohtalainen				
EN_JPRA_2020 8.4	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	HaSu	hiekk	5,4	3,9	3,4	18	56	suuri				
EN_JPRA_2019 99.5	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Hiesu	6,0	4,0	2,7	19	333	suuri	16	8	1,7 %	108
EN_JPRA_2019 43.3	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Hienohieta	6	4	3,2	19	525	suuri	19	10	1,0 %	339
EN_JPRA_2020 7.4	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Liejuinen hiesu	6,2	4	2,6	26	431	suuri				437
EN_JPRA_2020 7.4	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Liejuinen hiesu	6,2	4	2,2	26	563	suuri				437
Rösund (1.1)	Raasepori	hienorakeiset	PPs-HaSu	Savi	8,3	4,1	4,8	30	769	Matala	0	29	4,8 %	2790
R1	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Savi	5,6	4,2	2,6	26	2000	kohtalainen	77	74	3,3 %	
R1	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Savi	5,6	4,2	3,2	23	2083	suuri	77	74	3,3 %	
R16	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	savi	6,4	4,2	2,9	8	250	suuri	44	38	2,7 %	
EN_JPRA_2019 158.8	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Liejuhiesu	6,8	4,2	3,2	20	525	suuri	39	48	5,3 %	1030
EN-JPRA_2019 3.2	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Liejuinen hienohieta	5,3	4,3	2,1	46	500	suuri	70	92	10,6 %	
R14	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	PPs-HaSu	Liejuinen hienohieta	6	4,4	2,4	25	600	suuri	21	20	3,0 %	
P7	Oulun ympäristö	hienorakeiset	PPs-HaSu	Sulfidihiesu	6,2	4,4	3,35	19	394	suuri				
EN_JPRA_2019 18.6	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	PPs-HaSu	Moreeni	6,4	4,1	2,0	7	917	kohtalainen	5	7	0,5 %	256
Grisselören	Vaasan seudulla	karkearakeiset	PPs-HaSu	Hiekka	5,5	4,1	2,3	49	213	Matala	2	3	0,3 %	536
EN_JPRA_2019 162.7	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Savi	6,9	4,5	2,6	1	263	suuri	30	20	3,0 %	
EN_JPRA_2020 15.2	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hienohieta	5,8	4,6	2,6	19	56	suuri				
EN_JPRA_2020 15.2 (1.1)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hienohieta	5,8	4,6	2,5	13	75	suuri				
EN_JPRA_2020 15.2 (1.2)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hienohieta	5,8	4,6	2,5	14	56	suuri				
R15	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	savi	6,8	4,7	3,1	9	94	suuri	41	34	2,6 %	
R11	Ruukin osavaluma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hiesu	6,5	4,8	3,2	28	356	suuri	39	35	2,6 %	
EN_JPRA_2020 23.1	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Liejuinen hiesu	5,2	4,8	2,7	24	19	suuri				65
EN_JPRA_2020 23.1 (I)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Liejuinen hiesu	5,2	4,8	2,6	33	38	suuri				65

Näytekoodi	Sijainti	Hienorakeiset /karkearakeiset	HaSu -luokitus	Maalaji	Maasto-pH pH _F	Inkubaatio-pH pH _{INC}	Vetyperoksidihapetuksen jälkeinen pH _{FOX}	Johtokyky _{FOX} (µS/cm/100)	Rikkipitoisuus S _{FOX} (mg/l)	Asiditeetti-potentiaali	Inkubaatio-asiditeetti TIA _{pH 5,5} (mmol H ⁺ /kg)	Totaali-asiditeetti TPA _{pH5,5} (mmol H ⁺ /kg)	LOI (%)	Kokonaisriikki S _{aq.reg} (mg/kg)
EN_JPRA_2020 23.1 (II)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Liejuinen hiesu	5,2	4,8	2,7	29	38	suuri				65
EN_JPRA_2020 23.1 (III)	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Liejuinen hiesu	5,2	4,8	2,7	29	0	suuri				65
EN_JPRA_2019 68.5	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hiesu	5,7	5,4	3,8	2	56	suuri	6	4	1,5 %	68
EN_JPRA_2020 9.2	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hienohieta	6,1	5,7	4	4	75	kohtalainen				
EN_JPRA_2020 9.2	Iijoen valuma-alue	hienorakeiset	Ei-HaSu	Hienohieta	6,1	5,7	4,6	5	38	kohtalainen				
Laminevea		hienorakeiset	Ei-HaSu	Savi	6,4	5,9	5,1	11	149	Matala	0,78	2	1,5 %	167
EN_JPRA_2020 6.3	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Karkeahieta	5,7	4,5	2,9	8	38	suuri				
EN_JPRA_2020 6.3	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Karkeahieta	5,7	4,5	3,5	12	38	kohtalainen				
EN_JPRA_2019 137.7	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Hiekka	5,6	4,6	2	81	1688	suuri	0	2	0,2 %	
EN_JPRA_2020 25.3	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,8	5	3,7	4	150	kohtalainen				
EN_JPRA_2020 25.3 (I)	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,8	5	3,5	3	19	kohtalainen				
EN_JPRA_2020 25.3 (II)	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,8	5	3,6	3	38	kohtalainen				
EN_JPRA_2020 25.3 (III)	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,8	5	3,5	3	19	kohtalainen				
0-Mr (GTK:n analyysi)	Suomussalmi	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,4	5,4	4,9	1	100	kohtalainen				
0 näyte Suomussalmi (1)	Suomussalmi	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,4	5,4	5,1	2	56	kohtalainen				
0 näyte Suomussalmi (1) Rin-nakkaisnäyte	Suomussalmi	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	5,4	5,4	4,1	6	8	kohtalainen				
R24	Ruukin osavaluma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Hiekka	6,1	5,5	4,5	7	38	kohtalainen	1	1	0,5 %	
EN_JPRA_2019 37,5	Iijoen valuma-alue	karkearakeiset	Ei-HaSu	Moreeni	7,1	5,7	2,7	16	581	kohtalainen				389
0 näyte Suomussalm(2)	Suomussalmi	karkearakeiset	Ei-HaSu	Karkeahieta	6,1	5,8	5,1	2	19	kohtalainen				
0 näyte Suomussalm(2) Rin-nakkaisnäyte	Suomussalmi	karkearakeiset	Ei-HaSu	Karkeahieta	6,1	5,8	4,4	3	56	kohtalainen				



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020