



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto
Vesi- ja ympäristötekniikan laboratorio

Diplomityö

Happamien sulfaattimaiden luokitus

Oulussa 19.1.2010

Tekijä: _____

Jaana Kangas

Työn valvoja: _____

Bjørn Kløve

Professori

Työn ohjaaja: _____

Kauko Kujala

Dosentti

Osasto Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto		Laboratorio Vesi- ja ympäristötekniikan laboratorio	
Tekijä Kangas, Jaana Marita		Työn valvoja Kløve, B. Professori	
Työn nimi Happamien sulfaattimaiden luokitus			
Oppiaine Vesitekniikka	Työn laji diplomityö	Aika tammikuu 2010	Sivumäärä 72 s., 17 s. 8 liitelehteä
<p>Tiivistelmä</p> <p>Happamalla sulfaattimaalla tarkoitetaan maata, jonka kiinteässä muodossa olevat sulfidit ovat hapettuneet ilman hapen vaikutuksesta vesiliukoisiksi sulfaateiksi muodostaen veden kanssa rikkihappoa. Vesistöihin kulkeutuessa rikkihappo voi aiheuttaa vesistöjen happamoitumista ja kalakuolemia. Happamuus lisää myös eliöille haitallisten metallien liukoisuutta maaperästä.</p> <p>Tämän diplomityön tavoitteena on selvittää yhtenäisten kansainvälisten normien puuttuessa millaisilla kriteereillä maita luokitellaan happamiksi sulfaattimaiksi. Yleensä luokittelu tehdään maan rikkipitoisuuden ja vesisuspensioista mitatun pH:n perusteella. Kaivosalalla materiaalin hapontuoton arvioimiseen ja materiaalien luokitteluun käytetään hapontuoton ja hapon neutralointikyvyn suhdetta. Diplomityössä tutkitaan, soveltuvatko kaivosten mineraalien aiheuttaman happaman valunnan selvittämiseksi käytetyt menetelmät happamien sulfaattimaiden tutkimukseen. Testattavia menetelmiä ovat Sobekin ja Lawrencen haponneutralointitestit sekä CEN/TS 14997 pH-staattinen titraus. Hapontuotto lasketaan näytteiden sulfidirikkipitoisuuden ja hapon neutralointi karbonaattisen hiilimäärän perusteella. Ruotsissa happamien sulfaattimaiden tutkimus maarakentamisen lähtökohdista on ollut aktiivista, koska sulfaattimaalle rakennettaessa maan lujuutta täytyy lisätä ja huomioida maahan asennettavien rakenteiden korroosiokestävyys. Diplomityössä testataan Pousetten ja Mark Radon Miljö Konsult Ab:n kehittämää liukoisuuskoetta.</p> <p>Näytteinä käytettiin Oulun seudulla Sanginjoen valuma-alueen soilta kerättyjä maita, koska tavoitteena oli selvittää, missä määrin Sanginjoen vedessä havaittu happamuus on peräisin alueen maaperän happamuudesta. Tämä diplomityö palvelee siten ”Sanginjoen virkistyskäytöarvon parantaminen ja ekologinen kunnostus” –projektia, jossa on mukana alueen kunnat, Oulun yliopisto sekä Pohjois-Pohjanmaan ja Suomen Ympäristökeskukset. Vertailunäytteinä käytettiin aiemmin Limingasta otettuja silttimaita, joiden uskotaan olevan voimakkaasti happamia.</p> <p>Jotkin testatuista menetelmät antoivat samansuuntaisia tuloksia, mutta osin tulokset olivat jopa ristiriitaisia. Ruotsalainen liukoisuuskokeen tulokset olivat yhteneviä rauta- ja rikkipitoisuuksista laskettujen happamoitavuuksien kanssa. Karbonaatti-hiilen määritysmenetelmä ei ollut tarpeeksi tarkka, jolloin kaikki tulokset jäivät alle määritysrajan. Sobekin testin rinnakkaismäärityksissä näytteiden neutralointikyvyt vaihtelivat jopa niin paljon, että näytteiden keskinäinen suuruusjärjestys erosi määrityskerroilla. Näytteiden neutralointikyky oli 10-70 kg CaCO₃/t. Lawrencen menetelmän rinnakkaismääritykset vastasivat hyvin toisiaan, mutta neutralointikyvyt olivat negatiivisia (noin -10 kg CaCO₃/t) ja siten huomattavasti pienempiä kuin Sobekin testin tulokset. Metallien liukoisuuteen keskittyvällä standardilla CEN/TS 14997 määritetyt haponneutralointikyvyt olivat noin 0 kg CaCO₃/t. Luotettavimpia menetelmiä ovat ennenkin sulfaattimaille käytetyt menetelmät. Kaivosalalla käytetyt menetelmät eivät näytä soveltuvan ongelmitta sulfaattimaiden analysointiin. Sanginjoen valuma-alueen Oisavankankaan näytteen voidaan todeta olevan vain vähän happamoittava ja Tammihon näyte korkeintaan kohtalaisesti happamoittava.</p>			
Säilytyspaikka Tiedekirjasto Tellus			
Muuta tietoa			

Department Department of Process and Environmental Engineering		Laboratory Water Resources and Environmental Engineering Laboratory	
Author Kangas, Jaana Marita		Supervisor Kløve, B. Professori	
Name of the thesis Classification of Acid Sulphate Soils			
Subject Water Engineering	Level of studies Master Thesis	Date January 2010	Number of pages 72 p., 17 p. 8 appendices
<p>Abstract</p> <p>In acid sulfate soil oxygen of air has oxidized solid sulphides of soil to soluble sulphates. Sulphate reacts with water to sulphuric acid causing acidity of soil which can lead to acidification of surface water and fish deaths.</p> <p>The aim of this master thesis is find out the norms according which soils are classified to acid sulphate soils. Usually parameters used are soil pH and sulphide content. At mine fields prediction of acid mine drainage is generally done by calculations of acid production and acid neutralization capacity. In this master thesis is tested if methods used to determine acid mine drainage are suitable also for determine acidity of acid sulphate soils. Methods tested in this master thesis are Sobek and Lawrence acid neutralization tests and CEN/TS 14997 pH static titration. Acid production capacity is calculated also from sulphide sulfur content and acid neutralization potential from carbonate carbon content. Swedish leaching test by Pousette and Mark Radon Miljö consult is tested too.</p> <p>Samples tested are taken from catchment of Sanginjoki near Oulu Finland to study if soil of the area is causing acidity observed Sanginjoki streamwater. Acid sulphate soil reference samples are taken in 2008 from Liminka.</p> <p>Test results were partly parallel but partly they were opposite. Results from leaching test and sulphur and iron analysis were compatible. Sensibility of method used to analyze carbonate content of soil wasn't small enough so all results were under determination limit. Duplicate results of Sobek test differ much. Neutralization potentials were 10-70 kg CaCO₃/t. Duplicate results of Lawrence test were congruent with each other, but these neutralization potentials were negative (-10 kg CaCO₃/t). Neutralization potentials determined according CEN/TS 14997 method were about 0 kg CaCO₃/t. It seems like method used at mine field doesn't work properly with acid sulphate soil.</p> <p>Acidity of Sanginjoki Oisavankangas soil is considered to be low and Tammiaho not over moderate.</p>			
Library location University of Oulu, Science Library Tellus			
Additional information			

Alkusanat

Tämä diplomityö sulfaattimaiden luokittelusta on tehty Oulun yliopiston Vesi- ja ympäristötekniikan laboratoriolle. Diplomityön aihe ja rahoitus muodostui hydrologisen, geokemiallisen sekä geoteknisen tutkimuksen yhteistyönä. Diplomityön tekeminen osoittautui mielenkiintoiseksi ja haastavaksikin prosessiksi.

Työn ohjaajana toimi dosentti Kauko Kujala ja työn valvojana professori Bjørn Kløve Oulun yliopistolta. Haluan kiittää heitä saamastani ohjauksesta. Geotieteiden professori Eero Hanski auttoi työn käyntiin antamalla käyttööni hyvää lähdemateriaalia ja auttoi tarvittavan laitehankinnan toteutumisessa.

Laboratorioteknikoille Tuomo Reinikalle ja Tuomo Pitkäselle sekä tutkija Simo Tammelelle kiitokset raavaasta miesvoimasta maastoreissuilla. Pitkäsen Tuomo opasti minua lisäksi laboratoriokokeiden suorittamisessa. Geokemian laboratoriomestari Riitta Kontiolle kiitokset geokemiaan ja laboratoriotöihin liittyvän tietämyksen jakamisesta.

Opiskelukavereitani haluan kiittää lukuisista käydyistä keskusteluista ja antamastanne tuesta sekä vinkeistä liittyen muun muassa tietotekniikan ihmeisiin. Suuret kiitokset myös Tuomakselle koko opintojeni ajan kestäneestä kannustuksesta ja tuesta.

Sisältö

Tiivistelmä	
Abstract	
Alkusanat	
Lyhenteet ja merkinnät.....	8
1 Johdanto	10
2 Sulfaattimaat	12
2.1 Käsitteistö.....	12
2.2 Sulfaattimaiden sijainti.....	13
2.3 Sulfidisedimenttien synty	15
2.4 Sulfidin hapettuminen	17
3 Sulfaattimaan happamoitumisen aiheuttamia ongelmia	19
3.1 Vesistön happamoituminen	19
3.2 Happaman maan ongelmat rakentamisessa	21
3.3 Hapan valunta kaivoksista.....	22
4 Happamien materiaalien luokitusperusteet	24
4.1 Maan pH.....	24
4.2 Fe ja S –pitoisuudet ja Fe/S-suhde	25
4.3 MRM:n liukoisuuskokeen minimi-pH ja L/S-suhde	27
4.4 Nettoneutraloimispotentiaali NNP ja neutraloimispotentiaalisuhde NPR	28
4.5 Nettohapontuotto NAG ja NAG-pH.....	29
5 Katsaus tutkimusmenetelmiin	30
5.1 pH- ja Eh -profiilit.....	30
5.2 BC Research Inc. Initial test.....	31
5.3 Kosteuskammiotestit	31
5.4 Rikkimääritykset CRS ja SPOCAS.....	32
6 Näytteenotto ja tutkimusmateriaalit	34

6.1	Näytteenotto	34
6.2	Tutkimusmateriaalit.....	35
7	Testattavat tutkimusmenetelmät.....	36
7.1	pH, redox ja sähkönjohtavuus	36
7.2	Fe ja S –pitoisuudet ja Fe/S-suhde	36
7.3	Hapontuotto AP sulfidirikin perusteella.....	37
7.4	Neutralointipotentiaali NP karbonaatin perusteella	39
7.5	Sobekin neutralointipotentiaali.....	39
7.6	Lawrencen muunneltu neutralointipotentiaali Mod. NP	41
7.7	Nettohapontuotto NAG	42
7.8	MRM:n liukoisuuskoe	45
7.9	CEN/TS 14997	47
8	Tulokset ja niiden käsittely	48
8.1	pH, redox ja sähkönjohtavuus	48
8.2	Fe ja S –pitoisuudet ja Fe/S -suhde	50
8.3	pH, redox ja johtavuus MRM:n liukoisuuskokeen perusteella	51
8.4	Hapontuotto AP sulfidirikin perusteella.....	53
8.5	Neutralointipotentiaali NP karbonaatin perusteella	54
8.6	Nettoneutraloimispotentiaali NNP ja neutraloimispotentiaalisuhde NPR	54
8.6.1	Karbonaatti ja sulfidirikki	54
8.6.2	Sobekin neutralointipotentiaali	55
8.6.3	Lawrencen muunneltu neutralointipotentiaali.....	57
8.7	Hapon tuotto NAG-testin perusteella	58
8.8	Hapon neutralointikyky ANC CEN/TS 14997 mukaan	60
9	Menetelmien arviointi	61
10	Johtopäätökset ja suositukset	64
11	Yhteenveto	66

Lähdeluettelo.....	68
--------------------	----

Liite 1. Kosteuskammiotestit

Liite 2. Happamien sulfaattimaiden analysointi

Liite 3. Näytteenottopisteet

Liite 4. MRM:n Liukoisuuskokeen tulokset

Liite 5. Sobekin testin tulokset

Liite 6. Lawrencen testin tulokset

Liite 7. NAG-testin tulokset

Liite 8. pH staattisen titrauksen tulokset

Lyhenteet ja merkinnät

AASS	Actual acid sulphate soil, varsinaiset happamat sulfaattimaat
ABA	Acid base accounting, hapon ja emäksen tasapainon laskenta
AMD	Acid mine drainage, kaivosten hapan suotovesi
ANC	Acid neutralization capacity, haponneutralointikapasiteetti
AP	Acid production potential, acid generation potential, hapontuottopotentiaali
ASTM	American society for testing and materials
CRS	Chromium reducible sulfur, kromilla pelkistetty rikki
CDD	Chemical drainage depth, kemiallinen kuivatussyvyys
H ₂ O ₂	Vetyperoksidi, hydrogen dioxide
H ₂ SO ₄	Rikkihappo, sulphuric acid
HCl	Suolahappo (kloorivetyhappo), hydrochloric acid
Eh	Redox-potentiaalin sähköjännitteen yksikkö 1 Eh = 1 mV
EPA	Environment Protection Authority
L/S	Liquid/solid, nesteen ja kiinteän suhde liukoisuuskokeessa
M	Liuoksen molaarisuus, mol/l
MN-DNR	Minnesota Department of Natural Resources
MPA	Maximun acid production
MRM	Mark Radon Miljö Konsult Ab.
m _s	Kiinteän aineksen massa
m _w	Veden massa (maanäytteessä)
N	Liuoksen normaalisuus, liuenneen ionin (H ⁺ tai OH ⁻) ekvivalenttimoolimäärä litrassa liuosta
NaOH	Natriumhydroksidi, sodium hydroxide, emäs
NNP	Net neutralization potential, nettoneutraloimispotentiaali NNP = NP-AP = hapontuottopotentiaali – neutraloimispotentiaali
NP	Neutralization potential, neutraloimispotentiaali
NPR	Neutraloimispotentiaalisuhde NPR=NP/AP NPR = neutraloimispotentiaali/hapontuottopotentiaali
pH	Happamuus, vedyn potentiaali, kuvaa H ⁺ -ionien aktiivisuutta liuoksessa, pH = 7 neutraali, pH < 7 hapan, pH > 7 emäksinen

redox	Reduction/oxidation, hapetus-pelkistys –potentiaali
S	Rikki
S _{CR}	Cromium reducible sulfur, kromilla pelkistetty rikki
S _{HCl}	HCL-uutolla määritetty rikki
S _{KCl}	KCl-uutolla määritetty rikki
S _{NAS}	Net acid soluble sulfur
S ²⁻	Sulfidi-ioni
S ⁼	Sulfidi-ioni
SO ₄ ²⁻	Sulfaatti-ioni
SPOCAS	Suspension peroxide oxidation compined acidity & sulfur, suspensiosta periksidilla hapetettu rikki
TAA	Total actual acidity
VNa	Valtioneuvoston asetus
WRB	World reference base for soil resources
w	Vesipitoisuus $w = m_w/m_s = \text{veden massa} / \text{kiinteän näytteen massa}$

1 Johdanto

Happamien sulfaattimaiden aiheuttamat ongelmat tiedostettiin Suomessa jo 1940-luvulla. Aluksi ongelma näkyi maataloudessa viljelymaan happamuutena, jota vähennettiin maata kalkitsemalla. Myöhemmin myös vesistöissä esiintyvän happamuuden ja kalakuolemien taustalla ymmärrettiin olevan viljelys- ja metsämaiden kuivatus, jonka seurauksena aiemmin hapettomissa oloissa olleet maan rauta-sulfidit hapettuivat ja muodostivat veden kanssa hapanta rikkihappoa. Keinoja ojituksen aiheuttaman happamoitumisen vähentämiseksi kehitetään edelleen.

Sulfaatit ja muut sakkautuvat rautayhdisteet haittaavat metsien ja viljelysmaiden lisäksi rakennettujen ympäristöjen kuivatusta vaikeuttaen esimerkiksi vesien pumppausta alikulkutunneleista. Rakentamisessa sulfaattimaat ovat ongelmallisia niiden kemiallisten ja lujuusominaisuuksien takia, jolloin lähestymistapa aiheeseen on tekninen. Jos ratkaisuna on maan vaihto rakennettavalla alueella, sulfaattimaiden sijoitusta ja käsittelyä ohjaa jätelainsäädäntö. Ruotsissa Luulajan Yliopistossa on tehty paljon tutkimusta sulfaattimaista nimenomaan maarakentamisen näkökulmasta ja kehitetty menetelmiä sulfaattimaan luokitukseen.

Myös kaivoksissa hapan valunta on muodostunut todella mittavaksi ongelmaksi suurien sulfidimineraalimäärien takia. Kaivosalalla tehdyn aktiivisen tutkimuksen tuloksena onkin kehitetty menetelmiä happaman valunnan (acid mine drainage, AMD) arvioimiseksi ja torjumiseksi. Kaivosten rikastushiekköjen haponmuodostus- ja neutralointipotentiaalien (acid generation potential AP, neutralization potential NP) määrittämiseen kehitetyillä menetelmillä voitaneen soveltaa myös happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen ja happamoittavuuden arvioimiseen.

Maan ja mineraalien happamuus voidaan siis nähdä laajana, monitieteellisenä ongelmana. Toimintakentän avaaminen vesi-, kaivos- ja rakennustekniikan kesken mahdollistaa toisaalla saadun kokemuksen hyödyntämisen ja soveltamisen uudella tavalla happamuuden aiheuttamien ongelmien ymmärtämisessä ja ratkaisukeinojen etsimisessä.

Tämän diplomityön tavoitteena on koota eri lähteistä listaus sulfaattimaiden luokitusperusteista yhtenäisten kansallisten ja kansainvälisten kriteerien puuttuessa. Työssä esitellään myös yleisimmin käytettyjä menetelmiä sulfaattimaiden happamuuden määrittämiseksi. Näiden lisäksi tuodaan esiin kaivosten rikastus- ja sivukivien haponmuodostuksen ja neutralointikapasiteetin määrittämismenetelmiä ja testataan voidaanko kyseisiä menetelmiä soveltaa happamien sulfaattimaiden analysoinnissa.

Diplomityön kokeellisessa osassa testataan muutamia menetelmiä ja vertaillaan niiden antamia tuloksia Oulun seudulla Sanginjokeen laskevien Koivuojan ja –joen valuma-alueiden ojitetuilta soilta otetuilla maanäytteillä. Tarkoituksena on selvittää missä määrin Sanginjoen veden happamuus johtuu maaperän luontaisesta happamuudesta. Diplomityö on siten osa Sanginjoen virkistyskäyttöarvon parantaminen ja ekologinen kunnostus (SaKu) -projektia, jonka puitteissa tutkitaan ajoittain happamuudesta kärsivän Sanginjoen soveltuvuutta vaelluskalojen poikasalueeksi selvittämällä veden happamien pulssien aiheuttajat ja happamuuden vähentämiskeinoja.

2 Sulfaattimaat

2.1 Käsitteistö

Happamien sulfaattimaiden (acid sulphate soil, ASS) tutkimuksissa esiintyvä käsitteistö on vaihteleva. Happamista sulfaattimaista on Suomessa käytetty myös nimityksiä alunamaa ja pikileerimaa. Suomessa ja esimerkiksi Australiassa käytetään termiä sulfaattimaa (Palko 1994, Ahern et al. 2004), kun taas Ruotsissa esimerkiksi Pousette (2007) käyttää termiä sulfidimaa. Harmanen (2007) selittää happamien sulfaattimaiden olevan yleisnimitys kattaen sekä todelliset happamat sulfaattimaat että rautasulfideja sisältävät potentiaalisesti happamat maat.

Todellisten happamien sulfaattimaiden (actual acid sulphate soil, AASS) sisältämät sulfidit (S^{2-}) ovat hapettuneet sulfaateiksi (SO_4^{2-}) aiheuttaen maahan happaman kerroksen, jossa pH on alle 4. Potentiaaliset, mahdollisesti, happamat sulfaattimaat taas sijaitsevat pohjaveden pinnan alapuolella, jossa maan sisältämät sulfidit eivät ole vielä hapettuneet ilmassa olevan hapen vaikutuksesta ja maan pH on 4-7. Australialaisen sulfaattimaiden laboratoriomenetelmien ohjekirjan (Ahern et al. 2004) mukaan happamien sulfaattimaiden todellinen kokonaishappamuus koostuu nykyisestä (engl. actual) liukoisessa muodossa olevasta happamuudesta ja liukenemattomiin rauta- ja alumiinisulfaattimineraaleihin, kuten jarosiittiin, varastoituneena olevasta (engl. retained) happamuudesta.

Myös sulfaatin aiheuttamaa happamuutta kuvataan useilla käsitteillä. Esimerkiksi amerikkalaisessa ABA -menetelmässä (acid base accounting, hapon ja emäksen tasapainon laskenta) lasketaan hapon muodostumista tai hapontuottopotentiaalia (acid generation, acid-producing potential). Palko (1994) käyttää termiä acidity potential. Hapontuottopotentiaali kuvaa tilannetta, jossa kaikki näytteen sisältämä rikki (näytteestä määritetty kokonaisrikki) muodostaisi happamoituessaan rikkihappoa. Todellisuudessa kaikki näin ei kuitenkaan ole, koska maa voi sisältää myös happoa neutraloivia mineraaleja, jotka otetaan huomioon ABA -menetelmässä. Haponmuodostuksen ja neutraloituvan hapon erotuksena saadaan neutraloimisen tai haponmuodostuksen nettopotentiaali sen mukaan kumpi on suurempi.

Ruotsalainen Pousette käyttää termiä ”försurning”, happamoituminen. MRM:n liukoisuuskokeen (Pousette 2007) minimi-pH osoittaa havaittavan happamoitumisen eli maan happamoittavan vaikutuksen, ”försurningseffekt”, joka muodostuu sekä maassa tapahtuvista hapettavista että neutraloivista reaktioista. Försurninpotential (ruot.) vastaa englanninkielestä termiä ”acidity potential”. Ruotsinkielisestä termistä ”försurningshas-tighet” käytetään tässä suomennosta happamoitumisnopeus.

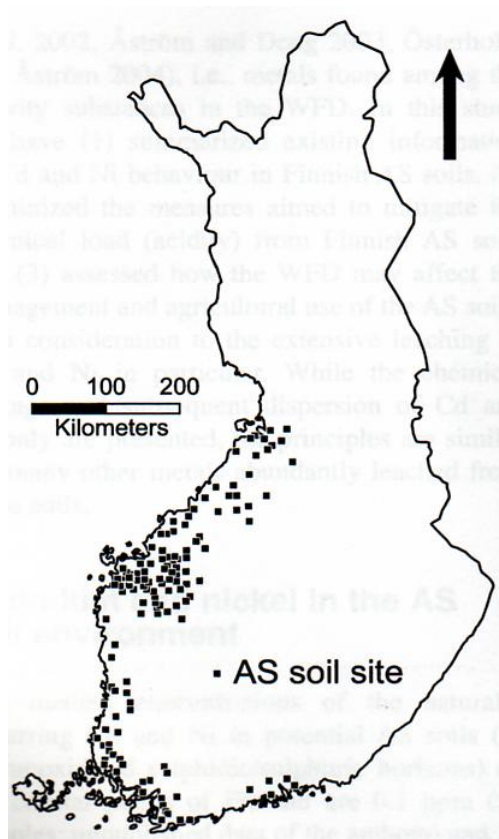
2.2 Sulfaattimaiden sijainti

Maailman laajuisesti sulfidipitoisia sedimenttejä on yli 24 miljoonan hehtaarin alueella. Tosin kriteerien ollessa eri puolilla maailmaa erilaiset myös arviot happamien sulfaattimaiden määristä ja levinneisyydestä vaihtelevat. Laajimmat esiintymät ovat Aasian, Kaukoidän, Länsi-Afrikan ja Latinalaisen Amerikan alueille sekä Australiassa, jossa sulfidimaiden tutkimus on erittäin aktiivista. Euroopan alueella sulfidimaita on eritoten entisen v. 5000-1000 eKr. olleen Litorinameren alueelle (Kuva 1). Suomessa sulfaattimaat keskittyvät siis pääosin Pohjanlahden ja Selkämeren rannikoille, mutta niitä esiintyy myös sisempänä maata ja mustaliuskealueilla (Kuva 2). Ruotsin sulfaattimaat (svartmocka) sijaitsevat pohjoisessa Västerbottenin ja Norrbottenin rannikolla ja liejusavena (gyttjelera) etelämpänä suurten järvien, Mälaren ja Hjälmarens, rannoilla (Maa- ja metsätalousministeriö 2009).

Purokosken (1959) mukaan Etelä-Suomessa sulfaattimaita esiintyy rannikkoalueiden lieju- ja liejusavimailla, Pohjanmaan rannikolla sulfaattimaita on savimaiden lisäksi jonkin verran myös turve- ja hiekkamailla. Yleensä sulfaattimaat ovat muodostuneet vanhoihin mereen laskevien jokien suistoihin ja maaston notkelmiin sulfidimineraalien ollessa 0-45 m nykyisen merenpinnan yläpuolella (Purokoski 1959; Boman et al. 2006).



Kuva 1. Litorinameri n. 500 eKr. (Pousette 2007).



Kuva 2. Sulfaattimaat Suomessa (Sundström & Åström 2006).

Arvioit Suomen sulfaattimaiden määrästä vaihtelevat käytettyjen kriteerien mukaan. Suomessa sulfaattimaita on paljon, koska sulfaattimaiksi luokitellaan syvemmillä olevia maita kuin ulkomailla. Tämä johtuu siitä, että meillä kuivatussyvyys on suuri ja siten sulfideja hapettuu kansainvälisiä kriteereitä syvemmilläkin. Uusimpien arvioiden ja kansainvälisten kriteerien (Maa- ja metsätalousministeriö 2009) mukaan viljelyskäytössä olevia sulfidimaita on Suomessa 48 -130 tuhatta hehtaaria. Toisaalta samoista lähtötiedoista voidaan sulfaattimaa-alueiksi määritellä yli 300 tuhatta hehtaaria, kun huomioidaan kansainvälisiä kriteerejä syvemmillä olevat sulfidikerrokset sekä maat, joiden haponmuodostus ei enää ole merkittävää, koska maa on hapettunut ja huuhtoutunut jo aiemmin.

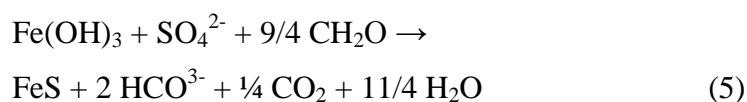
2.3 Sulfidisedimenttien synty

Ilmaston lämmitessä ja jääkauden jäätiköiden sulaessa jääkausi vaihtui Litorinamerivaiheeksi noin v. 1000 eKr. Tuolloin merivesi rehevöityi ja sen biologinen tuotanto kasvoi voimakkaasti. Meren pohjalle alkoi aiempien savien sijasta kertyä liejusavea ja paikoin myös runsaasti eloperäistä ainesta sisältävää saviliejua. Sulfidi (S^{2-}) -sedimentit syntyivät mikrobien pelkistäessä meriveden sulfaatteja (SO_4^{2-}), jolloin sulfidit saostuivat liukoisen raudan kanssa muun muassa ferrosulfidiksi FeS, hydrotroliitiksi $FeS \cdot H_2O$ ja melnikoviitin kautta pyriitiksi FeS_2 käyttäen energiakseen runsaasti tarjolla ollutta orgaanista ainesta (Palko 1994).

Palko (1994) esittää rautasulfidien muodostumisyhtälöt seuraavasti:



Yli-Halla (1998) yksinkertaistaa orgaanisen aineksen hapettumisen ja rikin ja raudan pelkistymisen nettoreaktioksi



Kostean ilmaston alueilla, kuten Suomessa ja Ruotsissa, happamien maiden yleisin rautasulfidin muoto on ferrosulfidi (rautamonosulfidi) FeS , trooppisilla ja kuivilla alueilla pyriitti (rautadisulfidi) FeS_2 (Harmanen 2004). Purokosken (1958) mukaan Suomen sulfaattimaiden pelkistyneessä kerroksessa olevasta rikistä on sulfidimuodossa 60–70 %. Esimerkiksi Etelä-Pohjanmaalla tästä 2/3 on monosulfidina (FeS) ja 1/3 pyriittinä (FeS_2) (Palko et al. 1985). Pelkästään pyriittiä sisältävät maat ovat tumman harmaita, kun jo pieni monosulfidimäärä maassa antaa sille tyypillisen mustan värin (Harmanen 2004).

Happoa tuottavan sulfidisavi on usein väriltään mustaa ja tuoksuu rikin takia mädäntyneelle kanamunalle. Savipaakun hapettoman osan tunnistaa mustasta väristä (Kuva 3). Kairan yläosassa on ruskeaa, melkein täysin hapettunutta ja alaosassa tummaa, hapetonta sulfidimaata (Kuva 4).



Kuva 3. Häiriintymätön sulfidimaanäyte (Pousette 2007).

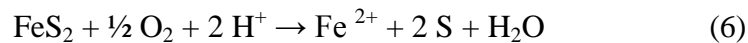


Kuva 4. Kairattu sulfidimaanäyte (Pousette 2007).

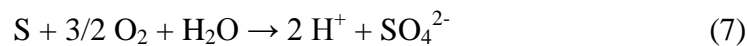
2.4 Sulfidin hapettuminen

Maan ja vesistöjen happamoituminen edellyttää sedimentin hapettumista maankohoamisen tai maan muokkauksen seurauksena. Maan kohoaminen merestä on Skandinaviassa suhteellisen nopeaa, 0,4-0,9 cm vuodessa. Sedimenttien hapettuminen etenee vaiheittain seuraavien kemiallisten ja biologisten prosessien kautta (Palko 1994).

Aluksi happi reagoi hitaasti pyriitin kanssa muodostaen raudasta ferro-ioneja Fe^{2+} ja alkuaine-rikkiä.

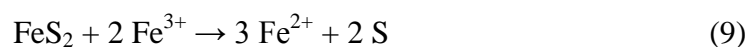
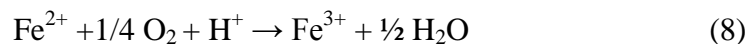


Rikki hapettuu edelleen sulfaatiksi hitaasti tai nopeammin autotrofisten bakteerien katalysoimana. S:n hapettuminen SO_4^{2-} :ksi happamoittaa ympäristöä niin, että disulfidien hapettuminen jatkuu.

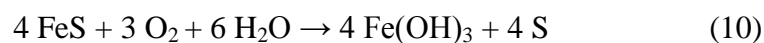


Kun reaktioiden jatkuessa pH laskee bakteereille suotuisaksi, käynnistyy ketjureaktio, jossa Fe^{2+} hapettuu *Thiobacillus ferrooxidans* katalysoimana (8) ja Fe^{3+} muuttuu liukoiseksi ja saa aikaan pyriitin nopean hapettumisen happamuuden laskiessa hapetusreaktioiden myötä alle pH 4:n (9).

T.ferrooxidans:n optimi-pH on 2-3,5 mutta se selviää vielä pH 4:ssäkin.



Pyriitin nopea hapettuminen takaa, että ferriä on käytettävissä bakteerien jatkuvaan kasvuun. FeS:n hapettuminen rautahydroksidiksi ja alkuaine-rikiksi on nopea, yksinomaan kemiallinen reaktio kun käytettävissä on happea ja kosteutta.



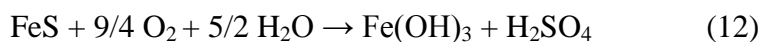
Alkuaine-rikki voi hapettua edelleen sulfaatiksi.

FeS:n hapettumista katalysoi *Thiobacillus thiooxidans*, jonka optimi pH on 3-4.

Muodostunut sulfaatti reagoi rikkihapoksi



Yli-Halla (1998) esittää monosulfidin ja raudan hapettumisesta nettoreaktion



Palko (1994) jatkaa sulfidien biologinen hapettumisen olevan rajoittava osa maan happamoitumisesta sen edellyttäessä ilmaa ja sopivasti kosteutta. Pohjaveden pinnan noustessa vesi syrjäyttää ilman maan huokosista ja olosuhteet muuttuvat hapettomaksi. Myös maan lämpötila vaikuttaa bakteerien aktiivisuuteen. Tästä syystä hapettuminen pysähtyy syksyllä maan vettyessä ja routaantuessa talveksi ja jatkuu keväällä roudan sulettua ja pohjaveden pinnan laskiessa.

Happaman sulfaattimaan pH:n pysyessä yli 4:n liukoinen rauta saostuu suoraan rautaoksidiksi ja hydroksidiksi. Yleisin rauta-oksidi $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ voi hiljalleen muuttua hematitiiksi Fe_2O_3 . Jarosiitti $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ saostuu hyvin hapettavissa oloissa pH:n ollessa alle 3,7. Tätä korkeammassa pH:ssa jarosiitti hajoaa rautaoksideiksi. (Palko 1994) Kaivosteollisuudessa käsitellään pyriitin FeS_2 lisäksi pyrrotiittia (Fe_{1-x}S), enargiittia (Cu_3AsS_4), markasiittia (FeS_2), arseenikiisua (FeAsS), tennantiittia ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) ja auripigmenttiä (AsS), jotka muodostavat myös happoa (Fey 2003).

Hapon muodostuminen riippuu sedimentin sulfidipitoisuudesta: 1 mol sulfidirikkiä vastaa kahta H^+ ionia, jolloin 1 % hapettuminen sulfidimassasta vapauttaa teoreettisesti 625 keq happamuutta hehtaaria ja pohjaveden 10 cm laskua kohti. Vertailun vuoksi happaman sateen määrä Suomessa on vain 0,2 keq/ha, eli noin 0,03 % maan aiheuttamasta happamuudesta. (Palko 1994). Potentiaalisten happamien sulfaattimaiden (PAS, potential acid sulfate soil) sulfidien pitoisuus Suomessa on tyypillisesti 0,5-2 %, sulfaattirikin ja orgaanisen rikin esiintyminen on vähäistä (Boman et al. 2006).

Myös kokonaisrikin ja hapettoman kerroksen haponmuodostuksen välillä on yhteys. Suomessa ja Ruotsissa tehtyjen tutkimusten mukaan Litorina-alueen sedimenttien kokonaisrikipitoisuus on vaihdellut 0,2- 3,7 % DM (2000- 37000 mg S/kg kuiva-ainetta) (Palko 1994).

3 Sulfaattimaan happamoitumisen aiheuttamia ongelmia

3.1 Vesistön happamoituminen

Kun hapan sulfidimaa hapettuu joutuessaan kosketuksiin ilmakehän hapen kanssa, syntyy rikkihappoa, joka viikkojen tai kuukausien aikana happamoittaa ympäristöä. Aiemmin Suomessa sulfaattimaita pidettiin ongelmallisina yksinomaan viljelyn kannalta ja muokkauskerroksen happamuutta hillittiin voimakkaalla kuivatuksella ja kalkitsemisella. Happamuus huuhdottiin pois pelloilta vesistöihin, joiden happamuus on suurimmillaan kevät- ja syysvalunnan aikaan. Nykyään tiedostetaan happamien maiden vaikuttavan myös kalatalouteen, vesihuoltoon, metsätalouteen, turvetuotantoon sekä pinta- ja pohjavesien tilaan. Metsätalous on sijoittunut maataloutta korkeammille maille ja kuivatustarve on pienempi, jolloin sulfidien hapettuminen ei ole niin voimakasta. Paksuturpeisilla kunnostusojitusalueilla happamoitumisen riski on pienempi kuin ohutturpeisilla alueilla, koska näillä kaivu ei ylety kivennäismaahan saakka. Lisäksi Suomen soiden turve ei yleensä sisällä rikkiyhdisteitä. (Maa- ja metsätalousministeriö 2009)

Sateen huuhtoessa rikkihapon vesistöön saattaa veden pH laskea huomattavan alas ja haitata vesieliöstöä ja vähentää siten kasvien ja eläinten monimuotoisuutta. Esimerkiksi kalkkikuoriset kotilot, ravut ja muut äyriäiset ei kestä pitkittynyttä happamuutta. Eläinten poikaset ovat herkempiä happamuudelle kuin täysikasvuiset yksilöt. Happamuus muodostaa kalojen kidusten pinnalle happea läpäisemättömän pinnan aiheuttaen kala-kuolemia. (Maa- ja metsätalousministeriö 2009) Välillisesti sulfaattimaista peräisin oleva rikkihappo liuottaa maasta metalleja ja muita eliöille haitallisia tai myrkyllisiä aineita. Vesistöissä metallit saostuvat hydrokseina ja vajoavat sedimenttiin huonontaan pohjaeläinten elinympäristöä.

Pintavedet luokitellaan erinomaisesta huonoon veden ekologisen ja kemiallisen tilan mukaan. Happamien sulfaattimaiden kuivatuksen vaikutukset näkyvät monien vesistöjen 2000-luvulla lisääntyneenä välttävänä tai tyydyttävänä ekologisena ja jopa huonona kemiallisena tilana.

Varsinkin Pohjanmaalla ja osin myös Satakunnassa ja Varsinais-Suomessa happamien sulfaattimaiden kuivatus on johtanut 60 metrin korkeuskäyrän alapuolella sijaitsevien vesistöjen ekologisen tilan huononemiseen niin että ne ovat korkeintaan tyydyttäviä. Kemialliselta tilaltaan hyvää huonommaksi luokitellut vesistöt sijoittuvat miltei aina happamille maille. (Maa- ja metsätalousministeriö 2009)

Sulfaattimaiden haittojen vähentämisessä sulfidien hapettumisen vähentämisen ja estämisen tulisi olla ensisijaisia menetelmiä, koska syntyneen happamuuden neutralointi ja laimentaminen on kallista. Viljely- ja kuivatustavan muutokset ovat tehokkaimpia ja edullisimpia happamuuden hallintakeinoja (Taulukko 1).

Taulukko 1. Happamuuden hallintakeinoja (Maa- ja metsätalousministeriö 2009).

Toimenpide	Tehokkuus happamuuden torjunnassa	Toteuttamis-kustannukset	Sosiaaliset vaikutukset	Suosittelavuus happamuuden torjunnassa
Viljelykasvin muutos tai pellon poistaminen viljelystä	Hyvin tehokas, osin epävarma	Edullinen	Suuri	Suosittelava
Kuivatustavan muutos	Hyvin tehokas	Edullinen	Suuri	Suosittelava
Ojituksen vesiensuojelurakenteet	Tehokas	Melko kallis	Eritt. pieni	Suosittelava
Säätösalaohitus	Melko tehokas,x), osin epävarma	Melko kallis	Pieni	Suosittelava
Säätökastelu ja kuivatusvesien kierrätys	Melko tehokas	Melko kallis	Pieni	Suosittelava
Vesistöjen pohjapadot	Tehokas	Melko edull.	Pieni	Suosittelava
Maaperän kalkitus	Tehoton	Edullinen	Pieni	Ei suositeltava
Vesistöjen kalkitus	Melko tehokas	Hyvin kallis	Pieni	Suosittelava täsmäkohteisiin
Anaerobiset pohjapadot	Melko tehokas	Hyvin kallis	Pieni	Edellyttää lisätietoa
Kalkkikirouhepadot ja -pohjat	Epävarma vaikutus	Melko kallis	Pieni	Edellyttää lisätietoa
Kalkkisuodinojat	Melko tehokas, osin epävarma	Kallis	Pieni	Edellyttää lisätietoa
Juoksutusjärjestelyt ja pumppaamojen käyttö	Melko tehokas	Melko edull.	Eritt. pieni	Suosittelava täsmäkohteisiin xx)

x) mailla, joissa sulfidikerrokset ovat melko syväällä

xx) soveltuu vain harvoihin kohteisiin

Maa- ja metsätalousministeriö (2009) ehdottaa, että torjuntakeinot kohdistettaisiin alueille, joilla happamuuskuormitus on suurta. Tarkoituksenmukainen ja kustannustehokas torjunta edellyttää sulfidialueiden kartoitusta ja koontia esimerkiksi paikkatieto-ohjelmistoilla käsiteltävään muotoon. Tähän asti tehdyt maatalousalueiden selvitykset ovat hajanaisia. GTK:lla käytössä olevaa ja valtakunnallisesti kattavaa geofysikaalista matalalentoaineistoa voitaisiin hyödyntää potentiaalisille happamille sulfaattimaa-alueille sijoittuneiden laajojen hienorakeisten maakerrostumien määrittämisessä.

Tiedostus ja neuvonta ovat myös tärkeitä keinona hillitä sulfaattimaiden aiheuttamaa happamoitumista ja sen mukanaan tuomia ongelmia. Tällä hetkellä viljelijät, metsänomistajat, tiesuunnittelijat ja muut toimijat tietävät vain vähän sulfaattimaiden aiheuttamista ongelmista. Tosin aihe on sisällytetty esimerkiksi uusiin vesienhoitosuunnitelmiin.

3.2 Happaman maan ongelmat rakentamisessa

Luulajan Teknillisessä Yliopistossa muun muassa Pousette (2007) on perehtynyt sulfaattimaiden ongelmiin maarakentamisen lähtökohdasta käsin. Sulfaattimaiden korkea vesipitoisuus ja orgaanisen aineksen suuri määrä tekevät materiaalista painuvan, löysän ja huonosti kantavan. Sulfidimaalle rakennettaessa maa täytyy stabiloida tai se on kaivettava pois ja korvattava paremmalla.

Kaivettu maa muuttuu hapettuessaan happamaksi, jolloin maan sisältämien metallien kuten sinkin Zn, raudan Fe, alumiinin Al, kadmiumin Cd, nikkelin Ni ja kuparin Cu liukoisuudet kasvavat. Sijoittamisessa täytyy tällöin ottaa huomioon kaatopaikalle sijoitettavan jätteen liukoisuusrajat. Maata ei voida käyttää ympäristörakentamiseenkaan maan ollessa liian hapan kasvien kasvualustaksi.

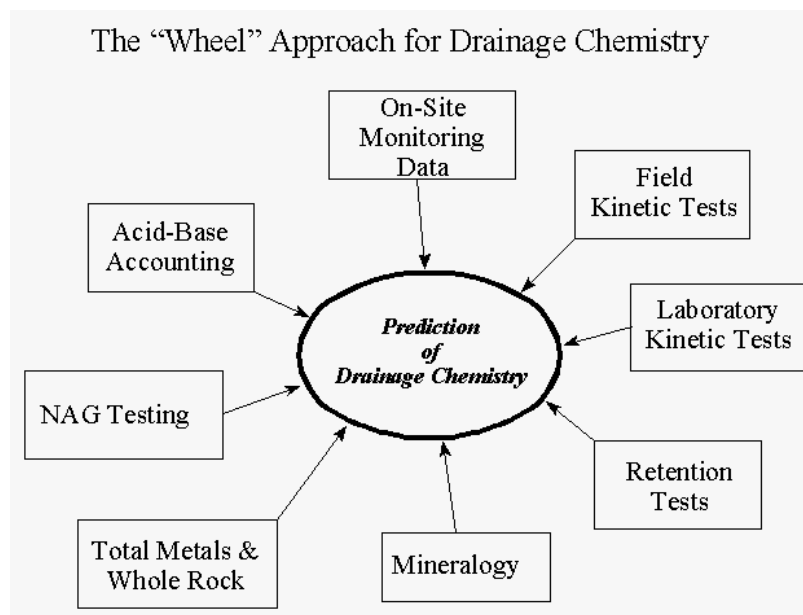
Andersson & Norrman (2004) suosii maan stabilointia, koska kaivaminen ja korvaaminen on kallis ratkaisu. Stabilointi perinteisillä sideaineilla, kalkilla ja betonilla, on osoittautunut riittämättömäksi, mutta sekoittamalla kaikin ja betonin seokseen kuonaa, kipsiä ja lentotuhkaa on saavutettu parempia lujuuksia.

Sulfaattimailta pinta- ja pohjavesiin kulkeutunut happamuus syövyttää myös maan- ja vedenalaisia rauta- ja betonirakenteita. Happpo syövyttää betonia, koska se on emäksistä. Nykyään on kehitetty materiaaleja, jotka kestävät perinteistä betonia paremmin happamuutta. Jos pohjaveden tai maan sulfaattipitoisuus on erittäin korkea (yli 400 mg SO₄/l tai yli 4000 mg SO₄/kg) betoniputken valmistuksessa suositellaan käytettävän sulfaatinkestävää sementtiä (Rakennusteollisuus RT Oy 2003).

3.3 Hapan valunta kaivoksista

Rautasulfideja sisältävien kiviä ja mineraaleja louhittaessa kohdataan samoja haasteita kuin happaman sulfattimaan kohdalla. Kaivosyhtiöiden vastuulla on estää sivukivien ja rikastushiekkojen läjitysalueilla muodostuvan happaman valunnan (ADM, acid mine drainage) pääsy ympäristöön. Hapan valunta syntyy hitaasti rautasulfidijätteen kuivues-
sa ja vettyessä (Räisänen 2009). Rautasulfidin hapettuminen edistää metallien kuten arseenin (As), kadmiumin (Cd), elohopean (Hg) ja lyijyn (Pb) vapautumista materiaalis-
ta suotoveteen varsinkin vuosikymmenien kuluessa. Hapan kaivosvalunta tunnistetaan useiden alkuaineiden pitoisuuksien samanaikaisesta kasvusta, veden happipitoisuuden ja pH:n laskusta alle pH 4,5 ja redox-arvon kasvusta yli 300 mV. (Räisänen 2007)

Morin & Hutt (1999) esittävät useita menetelmiä happaman valunnan määrittämiseksi (Kuva 5). Mineralogian tuntemus ja kenttäkokeet antavat taustatietoa. ABA -laskenta ja NAG-testit ovat nopeita menetelmiä. Laboratoriossa tehtävät kineettiset kokeet kestävät sen sijaan ainakin muutamia kuukausia.



Kuva 5. Valunnan kemia (Morin & Hutt 1999)

Koska sivukiveä ja rikastushiekkaa syntyy suuria määriä, ovat kaivosyhtiöt kiinnostuneita käyttämään materiaalia itse hyödyksi esimerkiksi patorakennelmissa ja osoittamaan materiaalien olevan hyödynnettävissä ja myytävissä myös ulkopuoliseen käyttöön. Materiaali tulee tällöin osoittaa ympäristöä pilaamattomaksi eli siitä liukenevien yhdisteiden pitoisuudet eivät saa olla kaivannaisjäte-asetuksessa VNa 379/2008 asetettuja kriteerejä korkeampia.

4 Happamien materiaalien luokitusperusteet

Sulfaattimaiden luokituskriteerit vaihtelevat kansainvälisesti. Suomessa sulfaattimaiksi luetaan syvemmällä olevia maita kuin muualla maailmassa, sillä meillä kuivatussyvyys on suuri ja siten sulfideja hapettuu kansainvälisiä kriteereitä syvemmälläkin. Näin ollen sulfaattimaiksi luokiteltujen maiden määrä on suuri. Tosin happamuuden muodostuminen on syvistä ja jo aiemmin hapettuneista kerroksista huomattavasti vähäisempää kuin pintamaasta ja ojitettavilta alueilta. (Maa- ja metsätalousministeriö 2009)

Suuntaa-antava määrittely tehdään yleensä pH ja redox-potentiaalin sekä rikki- ja rikkipitoisuuden mukaan. Seuraavaksi esitettävät luokitteluperusteet vastaavat tässä diplomityössä käytettyjä happamuuden määrittämenetelmiä. Luokittelua on tehty tässä esitettävien lisäksi muun muassa myös maan pH- ja redox-profiilien (Palko 1994, Pousette 2007), näytteen vedenjohtavuuden, maalajin ja humuspitoisuuden perusteella (Pousette 2007) ja SPOCAS-testin (Ahern et al. 2004) mukaan. Näitä menetelmiä käsitellään kappaleessa 5.

4.1 Maan pH

Palko (1985) luokittelee maan sulfaattimaaksi, jos maan pH 40-50 cm syvyydeltä on alle 5 ja sulfaattirikkipitoisuus yli 100 mg/kg. pH mitataan maan ja veden suspensiosta. Maan huuhtoutuneisuuden ja aiheutuneen ympäristöongelman mukaan hän jakaa happamat sulfaattimaat kolmeen luokkaan (Taulukko 2).

Taulukko 2. Sulfaattimaan luokitus (Palko 1985).

pH	Sulfaatti-rikki [mg/kg]	Luokka	Huuhtoutumisaste
< 4,4	> 500	I	heikosti huuhtoutunut
< 5	> 100	II	jonkin verran huuhtoutunut
< 5	< 100	III	hyvin huuhtoutunut

Palkon kriteerit luokittavat maan sulfaattimaaksi pienemmällä sulfaattipitoisuudella ja happamuudella kuin amerikkalaisen Soil Taxomyn ja eurooppalaisen WRB:n (World Reference Base) kriteerit (Taulukko 3). Jotta maa luokitellaan WRB:n mukaan sulfaattimaaksi, täytyy sen olla todella hapanta, $\text{pH} < 3,5$, Palkon mukaan maa on sulfaattimaata, kun sen pH on alle 5. Palkon sulfaattimaan luokituksessa maan sulfaatti-rikin pitoisuudeksi riittää yli 100 mg/kg, kun Soil Taxonomyssa ja WRB:ssä sulfaatti-rikkiä täytyy olla yli 500 mg/kg, ennen kuin maa luokitellaan sulfaattimaaksi.

Taulukko 3. Palkon, Soil Taxomyn ja WRB:n sulfaattimaan luokitus (Palko 1994, Maa- ja metsätalousministeriö 2009)

	Palko I	Soil Tax	WRB
pH	< 5	< 4	< 3,5
SO_4^{2-}S [mg/kg]	> 100	> 500	> 500
kerrospaksuus [m]		> 0,15	> 0,15
mittaussyvyys [m]	0,4-0,5	< 1,5	< 1,0

4.2 Fe ja S –pitoisuudet ja Fe/S-suhde

Maaperän rauta- ja rikkipitoisuus ovat yleisesti käytettyjä parametreja sulfaattimaiden tunnistuksessa ja luokittelussa. Erotuksena aiemmin esitettyihin luokituksiin Pousette (2007) käyttää sulfaattirikin sijasta kokonaisrikkiä, joka on laskettu näytteen kiintoainekilogrammaa kohti.

Pousetten (2007) mukaan maata ei luokitella sulfaattimaaksi, jos kokonaisrikkipitoisuus $\text{S} < 600$ mg/kg kuivaa näytettä (Taulukko 4). Joskus sulfaattimaaksi luokitellun maan kokonaisrikkipitoisuuden rajana on käytetty raja-arvoa 0,5 % (Maa- ja metsätalousministeriö 2009), joka on käytössä myös kaivosten sivukivien ympäristökelpoisuuden luokittelussa. Rikkipitoisuus 0,5 % tarkoittaa 5000 mg S/kg maata, mikä vastaa Pousetten korkeaa hapontuottopotentiaalia (Taulukko 4).

Taulukko 4. Maan happamoitumispotentiaali rikki-pitoisuuden perusteella (Pousette 2007).

S [mg/ kg TS]	Happamoitumispotentiaali
> 10 000	erittäin korkea
5000 – 10 000	korkea
600 - 5000	keskinkertainen
< 600	matala

Myös raudan ja rikin suhteen perusteella voidaan ennustaa materiaalin haponmuodostusta (Taulukko 5).

Taulukko 5. Maan happamoitumisen voimakkuus Fe/S -suhteen perusteella (Pousette 2007).

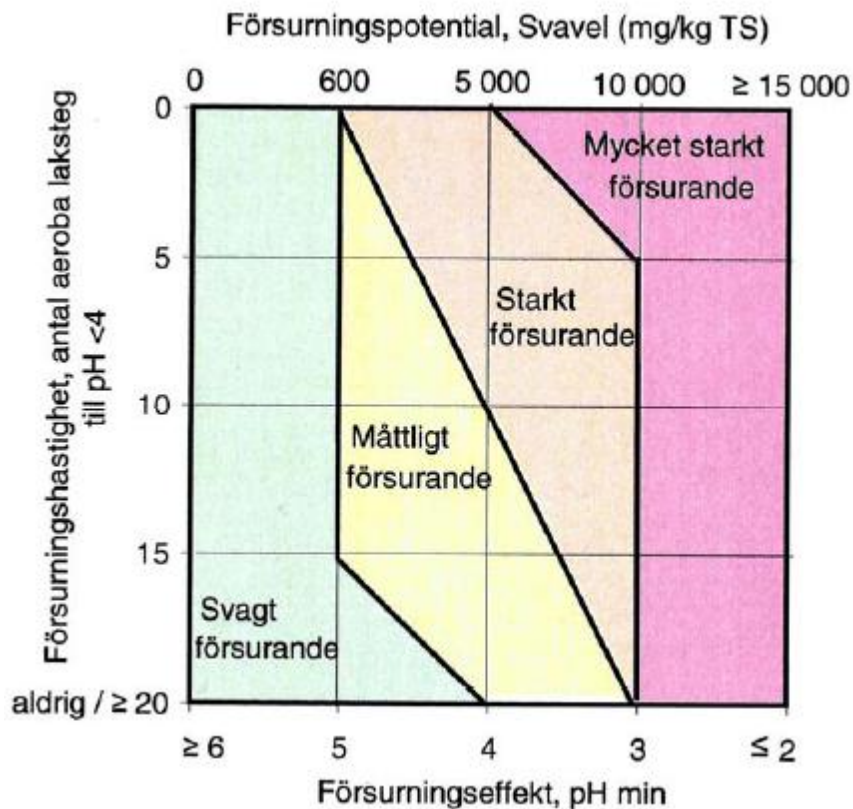
Fe/S	Happamoittava vaikutus
< 3	hyvin voimakas
3-60	ei ennustettavissa
> 60	heikko

Maan happamoittavaa vaikutusta voidaan luonnehtia hyvin voimakkaaksi, jos Fe/S-suhde on < 3 ja heikoksi Fe/S-suhteen ollessa yli 60. Näiden arvojen väliin jää alue, jossa happamoittavuutta ei voida määrittellä raudan ja rikin suhteen perusteella.

Sulfaatin ja sulfidin lisäksi maan rikki voi olla orgaanisessa muodossa. Yleensä orgaanisen rikin määrä on niin vähäinen, ettei sitä huomioida. Sulfidi-rikin oletetaan reagoivan hapen ja veden kanssa stoikiometrisesti rikkihapoksi, joka on ekvivalentti kalsiumkarbonaatin CaCO_3 kanssa. Jos maan orgaanista rikkiä ja sulfaattimineraaleja on paljon vähemmän kuin sulfidimineraaleja, voidaan kokonaisrikkipitoisuuden ajatella vastaavan sulfidi-rikin määrää ja käyttää laskennassa kokonaisrikkipitoisuutta (Mills 2008). Ahern et al. (2004) pitävät kokonaisrikkipitoisuutta sopivana parametrina vain suuntaa-antaviin tutkimuksiin. Suositeltavia menetelmiä sen sijaan ovat SPOCAS (Suspension Peroxide Oxidation Compined Acidity & Sulfur) ja SCR (Clorium Reducible Sulfur) menetelmät.

4.3 MRM:n liukoisuuskokeen minimi-pH ja L/S-suhde

Ruotsalaisen konsulttiyrityksen Mark Radon Miljö Konsult AB:n menetelmän pohjalta Pousette (2007) on määritellyt kokeelliset rajat sulfaattimaan happamuudelle. Happamuus määritellään näytteen kokonaisrikkipitoisuuden (mg S/kg kuivaa näytettä), liukoisuuskokeen suodoksen minimi-pH:n sekä L/S-suhteen mukaan, jolla suodoksen pH laskee alle 4 (Kuva 6). L/S-suhde jolla pH laskee alle 4:n, kuvaa happamoitumisen nopeutta, rikkipitoisuus happamoitumispotentiaalia eli hapon suurinta muodostuvaa määrää, jos kaikki rikki muodostaisi happoa. ”Svagt försurande” tarkoittaa heikosti happamoitettavaa, ”måttligt” kohtalaisesti ja ”starkt” voimakkaasti happamoitettavaa materiaalia.



Kuva 6. Maan happamoittavuus liukoisuuskokeen tulosten perusteella (Pousette 2007)

4.4 Nettoreutraloimispotentiaali NNP ja neutraloimispotentiaalisuhde NPR

Nettoneutraloimispotentiaali NNP ja neutraloimispotentiaalisuhde NPR saadaan ABA -menetelmässä (acid base accounting, hapon ja emäksen tasapainon laskenta). ABA on laadittu ja käytetty pääasiassa kaivoksien happaman valunnan (acid main drainage, AMD) selvittämiseksi. ABA:ssa hapontuottopotentiaali (AP) lasketaan kokonais- tai sulfidirikistä. Kaivosjätteet sisältävät myös happoa neutraloivia mineraaleja, joista karbonaatti CO_3 on tehokkain. Yleensä naponneutraloimispotentiaali (NP) ilmoitetaan näytteen karbonaattipitoisuutena. Tunnuksien NP ja AP avulla lasketaan materiaalin nettoneutraloimispotentiaali NNP ja neutraloimispotentiaalisuhde NPR (Stenvall 2007, Fey 2003).

$$\text{NNP} = \text{NP} - \text{AP} \quad (13)$$

$$\text{NPR} = \frac{\text{NP}}{\text{AP}} \quad (14)$$

Stenvall (2007) luokittelee materiaalin happoa tuottavaksi, jos hapontuottopotentiaali on neutralointipotentiaalia suurempi. U.S Geological Survey Fey (2003) luokittelee materiaalin happoa tuottavaksi vasta kun hapontuotto on 20 kg suurempi kuin neutralointi (Taulukko 6). Materiaali on British Columbian mukaan happoa tuottamatonta kun hapon tuoton ja neutraloinnin suhde NPR on yli 4. Nevadassa ja Californiassa käytetään happoa tuottamattoman materiaalin rajana NPR-arvoa 3. (Taulukko 7)

Taulukko 6. Hapontuotto nettoneutraloimispotentiaalin mukaan (Fey 2003).

NNP [kg CaCO_3/t]	
> 20	happoa muodostamaton
< -20	happoa tuottava
-20 < NNP < 20	epävarmuus

Taulukko 7. Hapontuotto neutraloimispotentiaalisuhteen perusteella (Fey 2003).

NPR	
> 4	happoa muodostamaton (British Columbia)
> 3	happoa muodostamaton (Nevada, California)
< 1	happoa muodostuva

Suomalainen Räisänen (2009) on samoilla linjoilla (Taulukko 8).

Taulukko 8. Hapon tuotto (Räisänen 2009).

NPR	
> 4	happoa tuottamaton
$1 < \text{NPR} < 4$	hapon muodostus pitkällä aikavälillä todennäköistä
< 1	happoa tuottava

4.5 Nettohapontuotto NAG ja NAG-pH

Millerin et al. (1997) NAG -menetelmää (Net acid generation) käytetään kaivoksissa käsiteltävän materiaalin ja syntyvän jätteen haponmuodostuksen määrittämiseen. Menetelmässä näyte hapetetaan vetyperoksidilla, mitataan pH ja titrataan emäksellä eli NaOH-liuoksella tiettyyn pisteeseen, yleensä pH 4,5 tai 7. Emäksen kulutuksesta lasketaan nettohapontuotto NAG. Liao et al. (2007) määrittelevät materiaalin hapontuoton titrauksen alussa vallitsevan NAG-pH:n ja NaOH-kulutuksesta lasketun NAG-arvon (kg H₂SO₄/t näytettä) mukaan (Taulukko 9). NAG-pH ja NAG-arvo liittyvät läheisesti toisiinsa, jolloin jo titrauksen alussa havaittavasta NAG-pH:sta voidaan ennustaa materiaalin hapontuotto.

Taulukko 9. Materiaalin hapon tuotto NAG pH:n ja nettohapontuottopotentialin (NAG) mukaan (Liao et al. 2007).

NAG pH	NAG [kg H ₂ SO ₄ /t]	Materiaalin hapontuotto
≥ 5	0-2	vähän tai ei ollenkaan happoa tuottava materiaali
2,5 < NAG pH < 5	2-50	kohtalaisesti happoa tuottava materiaali
≤ 2,5	> 50	voimakkaasti happoa tuottava materiaali

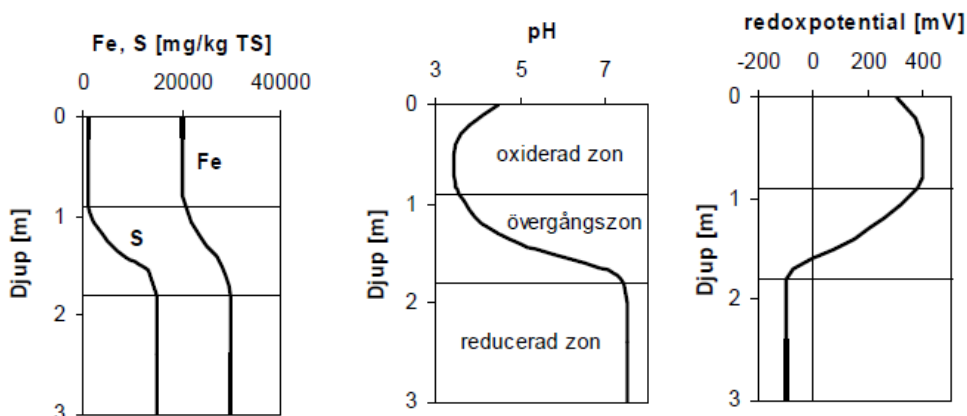
5 Katsaus tutkimusmenetelmiin

Tässä kappaleessa käsitellään sellaisia menetelmiä sulfaattimaiden happamuuden määrittämiseksi, joita ei testattu tämän diplomityön aikana.

5.1 pH- ja Eh -profiilit

Sulfaattimaiden tunnistamiseen voidaan käyttää maan pH:n ja redox-potentiaaliprofiileita. Eri syvyyksiltä suoritettavilla jatkuvatoimisella pH-mittauksella saatua pH-profiilia verrataan happamille sulfaattimaille ominaiseen maan pH-profiiliin, jossa pinnalla olevan hapettuneessa kerroksessa ja sitä syvemmälle mentäessä seuraavassa muuntumiskerroksessa maan pH on alle 5 ja syvemmällä pH nousee nopeasti kohti neutraalia. Happamuuden voimakkuus määräytyy minimi pH:n perusteella. (Palko 1994)

Samoin jatkuvatoimisten redox-potentiaaliprofiilien pohjalta määritetään kemiallinen kuivatussyvyys (chemical drainage depth, CDD) -profiili. CDD on syvyys, jossa ferri-ioni (Fe^{3+}) hapettuu ferro-ioniksi (Fe^{2+}). Hapettuneessa kerroksessa Eh on korkea ja positiivinen, hapettomassa kerroksessa se laskee nopeasti. CDD:sta yhdessä sulfidipitoisuuden kanssa voidaan määrittää myös happamuuden tuottopotentiaali CDD-tason alapuolella. Pousette (2007) esittää sulfaattimaassa havaittavat rauta- ja rikki- ja rikkipitoisuuksien sekä pH- ja redox-potentiaaliprofiilit (Kuva 7).



Kuva 7. Raudan ja rikin, happamuuden ja redox-potentiaaliprofiilit sulfidimaassa (Pousette 2007).

5.2 BC Research Inc. Initial test

Tässä British Columbia Research Incorporation:n testissä määritetään sekä hapon tuotto- että hapon neutralointikapasiteetti. Jauhetusta näytteestä määritetään rinnakkaiskokeena kokonaisrikkipitoisuus Leco-sulatusuunissa tai märillä kemiallisilla menetelmillä. Hapontuottopotentiaali (kg H₂SO₄ /tonni näytettä) lasketaan kokonaisrikkimenetelmällä.

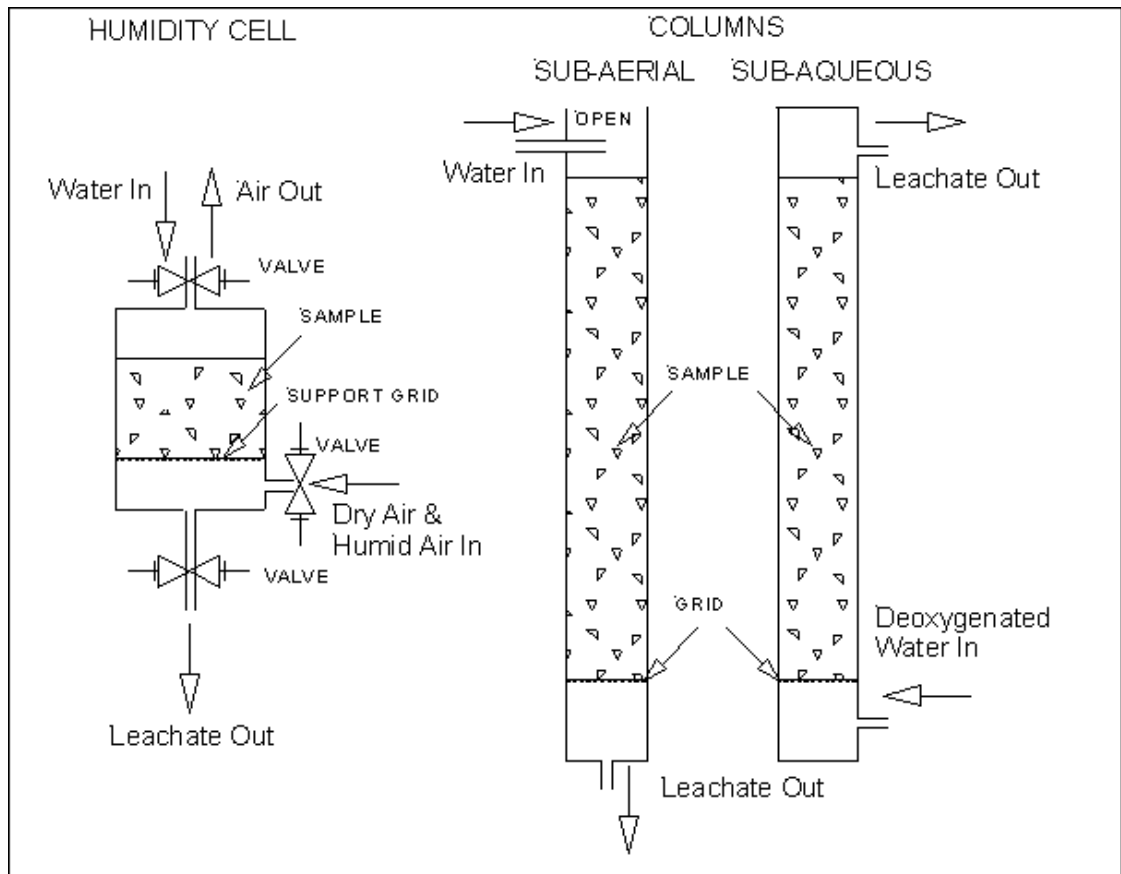
Jauhetun näytteen ja veden suspensio titrataan pH-arvoon 3,5. pH:n tasoittumiseen vaadittavan hapon määrä kuvaa näytteen luovuttaman emäksen määrää eli neutralointipotentiaalia. Tulos voidaan johtaa CaCO₃ määräksi.

Mikäli haponkulutus ylittää hapontuottopotentiaalin, materiaali ei aiheuta hapanta valuntaa. Jos hapontuotto on kulutusta suurempi tai ero on marginaalisen pieni, hapan valunta on mahdollista ja tarvitaan varmistustesti. pH 3,5 on valittu, koska vähemmän happamissa oloissa happoa tuottava bakteeri *Thiobacillus ferrooxidans* ei ole aktiivinen. (Mills 2008)

5.3 Kosteuskammio-testit

ABA -menetelmät tarkastelevat haponmuodostuksen määrää, mutta eivät nopeutta, jolla materiaali happamoittaa ympäristöään. Paremman kuvan luonnossa tapahtuvasta happamoitumisesta ja sen nopeudesta antavat niin sanotut kineettiset kosteuskammio-testit (humidity cell tests), joita ei pitkäkestoisuutensa takia toteutettu tämän diplomityön aikana.

Millsin (2008) ja Lapakon (2003) esittelemissä kosteuskammio-testeissä jauhettu näyte asetetaan kolonniin, jonka läpi johdetaan menetelmästä riippuen märkää tai myös kuivaa ilmaa ja vettä (Kuva 8). Ilman ja veden virtaus asetetaan yleensä alhaalta ylöspäin, mutta jossain menetelmissä myös ylhäältä alas. Viikkojen kuluessa tarkkaillaan materiaalista suotautuneen veden happamuutta ja metallien pitoisuutta. Menetelmiä ASTM D5744-96 (ASTM 2000), MN-DNR (Lapakko & White 2000), Morin & Hutt (1997) ja Brodie et al. (1991) vertaillaan Liitteessä 1.



Kuva 8. Kosteuskammiotestin periaate (Mills 1998)

5.4 Rikkimääritykset CRS ja SPOCAS

Ahern et al. (2004) esittävät, että sulfaattimaiden tunnistukseen käytettäisiin kromilla pelkistyvän rikin CRS (Chromium Reducible Sulfur) tai peroksidilla hapettavan rikin SPOCAS (Suspension Peroxide Oxidation Compined Acidity & Sulfur) menetelmäsarjaa. Ahernin menetelmien jaottelu on Liitteessä 2a. CRS-menetelmällä voidaan määrittää tarkasti epäorgaanisen ja ei-sulfaattisen rikin muodot. Menetelmä jakautuu 4 osaan, joissa määritetään disulfidit, kokonaisrikki, thioniitit ja haihtuvat sulfidit titraamalla KCl -uuton ja pH-mittauksen jälkeen (Liite 2b).

SPOCAS -menetelmä sisältää 12 analyysiä ja 5 laskettavaa parametria. Yksinkertaistettuna menetelmä sisältää pH-mittauksen, titrattavan happamuuden sekä rikki- ja kationimääritykset kahdella näytteellä, joista toinen hapetetaan peroksidilla, toista ei. ”Sulfur trail” muodostuu vallitsevasta happamuudesta sekä peroksidihapetuksessa tapahtuvien

haponmuodostus- ja neutralointireaktiosta. ”Acid trail” kuvaa maan maksimaalista hapettuvaa rikkikoostumista.

Australialaisen EPA:n (Environment Protection Authority) kriteerit, joilla maa-aines määritellään sulfaattimaaksi, perustuvat Ahern et al. SPOCAS-menetelmään (Taulukko 10).

Taulukko 10. Maan luokitus happamaksi sulfaattimaaksi (EPA 1999, Ahern et al. 1998)

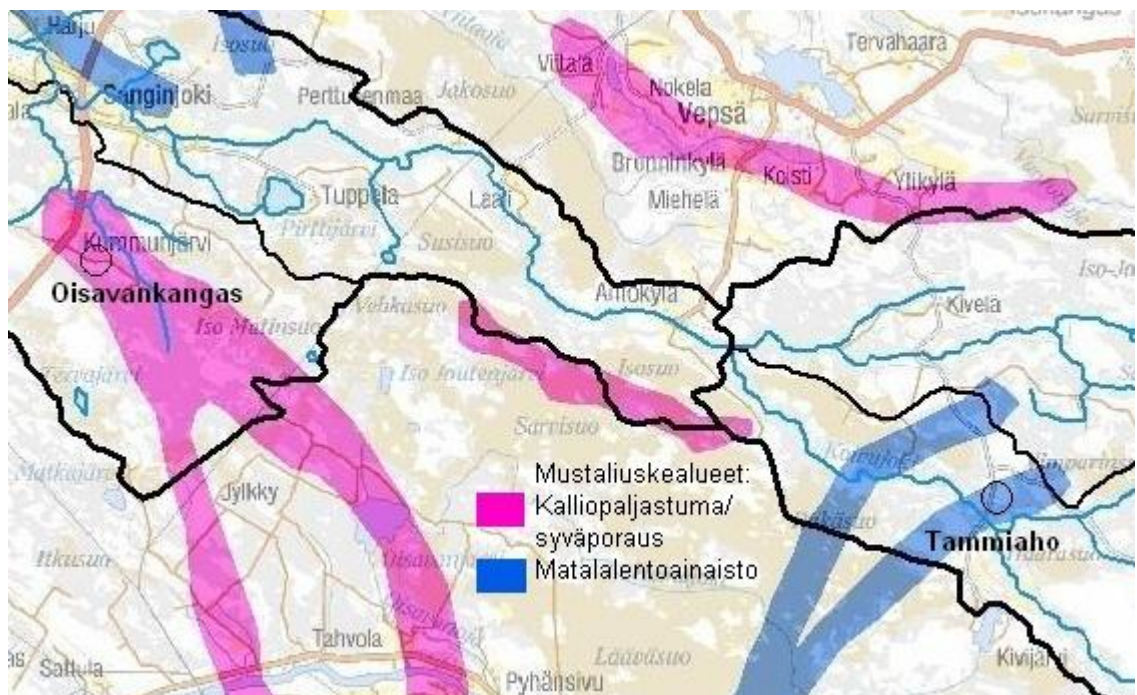
Maaperä	”Sulfur trail” [% hapettuvasta rikistä]	”Acid trail” [mol H+/tonni näytettä]
hiekoista saviin hiekkoihin	0,03	18
hiekkasista saveista keveisiin saviin	0,06	36
keskisavista raskasiin saviin ja silttisaviin	0,1	62

6 Näytteenotto ja tutkimusmateriaalit

6.1 Näytteenotto

Näytteenottomaa-astojen valinnassa tarkasteltiin muutama vuosi sitten kunnostusohjattuina soita Sanginjokeen laskevien Koivuojan (Muhos) ja Koivujoen (Oulu, Ylikiiminki) valuma-alueilta. Näytteenottopaikat valittiin alueilta, joissa oli keskenään samankokoisia kokoomaajilla rajattuja alueita myöhempää kunnostusmenetelmien testausta ajatellen. Alueiden valintaa ohjasi myös ympäristökeskuksen syväkairaus- ja matalalentoaineistosta tehty kartoitus mustaliuskealueista.

Tammiahon näyte sijoittuu matalalennolla määritetyille mustaliuskealueelle ja Oisavankankaan näyte syväkairausalueelle (Kuva 9). Tarkemmat näytteenottopaikat on esitetty Liitteessä 3.



Kuva 9. Näytteiden sijoittumien mustaliuskealueille.

Näytteet otettiin kairaamalla 7.12.2008 Yli-Kiimingistä ja 13.12.2008 Yli-Kiimingistä ja Sanginjoelta. Näytteenottopaikat olivat 2000-luvulla kunnostusojitettuja soita, joissa turvekerros oli noin 1 m paksuinen. Kairan etuna on se, että näytteenottosyvyys on arvioitavissa ainakin 10 cm tarkkuudella. Näytteet otettiin kivennäismaakerroksista alkaen noin 1,5 m maan pinnasta. Maastossa kierrekairan tiivis kaksoiskierteellinen terä osoitautui parhaimmaksi, koska kivinen maasto vaikeutti kairausta. Ahvensuolla näytteet otettiin jätemaakasoista, jotka syntyivät kaivinkoneen kaivaessa laskeutusallasta näytteenottohetkellä.

Näytteet kerättiin 0,5-2 litran tiiviisti suljettaviin kaksin- ja kolminkertaisiin muovipusseihin. Näytemäärä vaihteli 200-1300g. Näytteet säilytettiin +3 °C:ssa kylmiössä veteen upotettuina vakuumin aikaansaamiseksi, jotta näyte ei pääse reagoimaan ilman hapen kanssa. Kokeisiin näytteet otettiin siten, että näyte sekoitettiin pussissa lusikalla, jonka jälkeen pussista otettiin testinäyte viidestä eri kohdasta. Pussit suljettiin mahdollisimman nopeasti näytteenoton jälkeen, jotta näyte ei pääsisi hapettumaan. Hapettumisen ehkäisemiseksi näytettä ei jaettu pellillä osanäytteisiin.

6.2 Tutkimusmateriaalit

Otetuista 21 näytteistä valikoitui jatkotutkimuksiin Muhokselta Oisavankankaan ojan pohjalta 1,0 -1,1 m syvyydeltä kairattu näyte ja Ylikiimingistä Tammiannon 2,0-2,2 m syvyydeltä otettu näyte. Koska vesisuspensiosta mitattu pH viittasi siihen, etteivät näytteet edusta kiinnostuksen kohteena olevia sulfaattimaita, vertailunäytteiksi otettiin Limingan Honkisuontieltä 7-8 m syvyydeltä tammikuussa 2008 otettua mustaa ja mädännelle kanamunalle haisevaa silttiä. Toinen vertailunäyte on elokuussa 2007 Limingan Kurkitieltä noin 2 m syvyydestä kairattua silttiä. Näytteet on otettu Pekka Rossin Oulun yliopiston Vesi- ja ympäristötekniikan laboratoriolle tekemää diplomityötä varten

7 Testattavat tutkimusmenetelmät

Menetelmillä pyritään arvioimaan näytemaiden aiheuttamaa ympäristön happamoittavuutta. Aiemmin kaivosmateriaaleille käytetyillä menetelmillä määritetään hapon tuotto ja hapon neutralointi, joiden erotus NNP ja suhde NPR kuvaavat happamoittavuutta. Hapon muodostus lasketaan kokonaisrikkipitoisuuden tai kokonais- ja sulfaattirikin erotuksena määritettävän sulfidirikin perusteella.

7.1 pH, redox ja sähkönjohtavuus

Redox -potentiaali ja pH mitattiin standardin ISO 10390 ja sähkönjohtavuus standardin ISO 11265 mukaan laboratoriossa kuivatun näytteen ja veden suspensiosta, jossa nesteen ja kiinteän L/S-suhde on 5. Sähkönjohtavuus mitattiin sekoituksen jälkeen laskeutuneesta suspensiosta. Tämän jälkeen suspensio sekoitettiin, jotta pH ja redox voitiin mitata laskeutuvasta suspensiosta.

7.2 Fe ja S –pitoisuudet ja Fe/S-suhde

Näytteiden rautapitoisuus Fe ja kokonaisrikkipitoisuus S määritettiin Suomen Ympäristöpalvelu Oy:ssä Oulussa ICP- EOS –menetelmällä induktiivisesti kytketty plasma emissiospektrometrillä. Näytteet esikäsiteltiin Suomen Ympäristöpalvelussa kuivaamalla, seulomalla (< 2 mm) ja polttamalla näytteitä mikroaaltouunissa typpi- ja suolahapon seoksella.

7.3 Hapontuotto AP sulfidirikin perusteella

Hapon tuotto lasketaan sulfidi-rikin määrästä, joka määritetään kokonais-rikkimäärän ja sulfaattirikin erotuksena. Sulfaattipitoisuus määritettiin nestekromatografisesti sähkökemiallisella supressorilla ja hydroksyyliselektiivisellä IonPac AS18 erotuskolonnilla varustetulla Dionex ICS2000 ionikromatografilla standardin SFS-EN 10304 muunnosten 1 ja 2 mukaan Suomen Ympäristöpalvelu Oy:ssä.

Sulfaatin sisältämä rikkimäärä lasketaan sulfaatin ja rikin moolimassojen $M_{\text{SO}_4^{2-}} = 96$ g/mol ja $M_S = 32$ g/mol avulla.

Ainemäärä n on

$$n = \frac{m}{M} \quad (15)$$

missä n on ainemäärä [mol]

m on massa [g]

M on moolimassa [g/mol]

Muunnoksessa ainemäärä ei muutu eli

$$n_{\text{SO}_4\text{-S}} = n_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (16)$$

$$\frac{m_{\text{SO}_4\text{-S}}}{M_S} = \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

josta $m_{\text{SO}_4\text{-S}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \frac{M_S}{M_{\text{SO}_4^{2-}}}$

ja sulfaatti-rikin määrä

$$m_{\text{SO}_4\text{-S}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot 0,33$$

Sulfidirikki S^{2-} , jonka perusteella lasketaan AP, on kokonais-rikin ja yllä esitetyn sulfaattirikin erotus.

Millsin (2008) mukaan rikkipitoisuudesta lasketaan hapontuotto kaavalla

$$\text{AP} = S^{\text{=}} \cdot 31,25 \quad (17)$$

missä AP on hapontuottopotentiaali [kg CaCO₃/t]

$S^{\text{=}}$ näytteen kahden arvoinen eli sulfidi-rikki sisältö

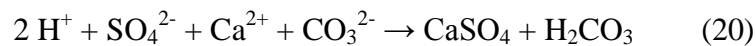
Kerroin 31,25 sisältää yksikkömuunnoksia.

Jambor (2003) avaa yhtälöä enemmän

$$AP = \frac{S}{100} \cdot 3,125 \cdot 1000 = \text{wt\% S} \cdot 31,25 \quad (18)$$

missä wt % S on rikkisisältö painoprosentteina

Hapontuotto esitetään tässä diplomityössä rikkihapon H_2SO_4 sijaan kalsiumkarbonaattina CaCO_3 . Yksikkömuunnosta varten yhdisteiden moolisuhteet saadaan hapettumis- ja pelkistymisreaktioista



Näistä hapon tuotto- ja neutralointireaktioista nähdään, että S:n ja CaCO_3 :n moolisuhde on 1 eli

$$\frac{n_{\text{S}^{2-}}}{n_{\text{CaCO}_3}} = 1 \quad (21)$$

$$\text{eli } n_{\text{S}^{2-}} = n_{\text{CaCO}_3}$$

Kaavojen 15 ja 16 periaatteella sulfidin ja kalsiumkarbonaatin suhde tulee muotoon

$$\frac{m_{\text{S}^{2-}}}{M_{\text{S}^{2-}}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}}$$

$$\text{josta } m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{S}^{2-}} \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{S}^{2-}}}$$

Kun $M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g/mol}$ ja $M_{\text{S}^{2-}} = 32 \text{ g/mol}$

hapontuotto yksikössä kg CaCO_3/t on

$$m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{S}^{2-}} \cdot 3,125 \quad (22)$$

7.4 Neutralointipotentiaali NP karbonaatin perusteella

Neutralointipotentiaali lasketaan suoraan näytteen karbonaattihiilen pitoisuudesta (C-CO_3). Karbonaattipitoisuus määritettiin Suomen Ympäristöpalvelu Oy:n kautta Nab Labs Oy:llä Raumalla.

Karbonaattisen hiilen määrä lasketaan vastaamaan CaCO_3 :a kaavojen 15 ja 16 mukaan.

$$\begin{aligned}
 m_{\text{CaCO}_3} &= m_{\text{C}} \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{C}}} & (23) \\
 &= m_{\text{CO}_3} \cdot \frac{M_{\text{C}}}{M_{\text{CO}_3}} \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{C}}} \\
 &= m_{\text{CO}_3} \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_3}} \\
 &= m_{\text{CO}_3} \cdot \frac{100\text{g/mol}}{60\text{g/mol}} \\
 &= m_{\text{CO}_3} \cdot 1,67
 \end{aligned}$$

missä	m_{CaCO_3} on	muodostuvan hapon massa kalsiumkarbonaattina
	m_{C}	massa hiilenä
	m_{CO_3}	massa karbonaattina
	M_{CaCO_3}	kalsiumkarbonaatin moolimassa = 100,1 g/mol
	M_{CO_3}	karbonaatin moolimassa = 60,0 g/mol
	M_{C}	hiilen moolimassa = 12,01 g/mol

Lawrence (1997) huomauttaa, että neutralointikapasiteetin NP laskenta pelkästään karbonaatin perusteella jättää huomioimatta silikaattimineraalien neutralointikyvyn, joka yleensä on vähäisempää kuin karbonaattien, mutta voi joissain tapauksissa olla merkittävää.

7.5 Sobekin neutralointipotentiaali

Menetelmä on kehitetty jo vuonna 1974 hiilikentän näytteiden happaman valunnan selvittämiseksi. Se onkin laajimmille levinnyt neutralointipotentiaalin määrittämismenetelmä, jota käytetään eritoten kaivosalalla ja metallurgian sivutuotteille. Fey (2003) kertoo Sobekin menetelmää käytettävän Yhdysvalloissa standardina.

Maamateriaalien sisältämien happoa neutraloivien emästen, kuten karbonaattien, määrä määritetään kuumentamalla 2 g näytteen ja suolahapon HCl seosta 250 ml Erlenmeyer-pullossa välillä sekoittaen hapon ja neutraloivien ionien reagoimiseksi täydellisesti (Jambor 2003). Tässä tapauksessa käytetään 1 h reaktioaikaa, jonka jälkeen lisätään vettä niin, että tilavuudeksi tulee 125 ml. Ennen koetta määritetään poreilukokeella happomäärä, joka riittää reagoimaan kaiken näytteen sisältämän karbonaatin kanssa lisäämällä muutama tippa suhteessa 1:3 laimennettua väkevää suolahappoa HCl 0,5 g näytettä. Näytteen ja väkevän hapon reaktion aiheuttaman kuplinnan perusteella valitaan varsinaisessa kokeessa käytettävän hapon määrä ja konsentraatio (Taulukko 11). (Mills 2008). Näytteiden lisäksi tehdään ”Blank”vertailunäytteet käytetyistä happomääristä, jotka käsitellään samoin kuin varsinaiset näytteet. Vertailunäytteiden titraustulosta käytetään tulosten laskennassa (Kaava 24).

Taulukko 11. Sobekin kuplintatesti (Sobek 1978, Mills 2008)

Kuplinnan voimakkuus	V HCl [ml]	M HCl [mol/l]
ei kuplintaa	20	0,1
lievä	40	0,1
keskinkertainen	40	0,5
voimakas	80	0,5

Ekvivalentti määrä kalsiumkarbonaattia CaCO_3 saadaan määrittämällä kuluttamattoman hapon määrä titraamalla näyte käytetyn HCl:n konsentraatiota vastaavalla NaOH:lla kunnes pH on 7,00. Jos pH 7,0 saavuttamiseen tarvittava NaOH-määrä on alle 3 ml, todennäköisesti lisätty HCl ei riittänyt neutraloimaan 2,0 g näytteessä ollutta emäsmäärää. Tällöin koe toistetaan käyttämällä seuraavaksi vahvempaa tai suurempaa happolisäystä.

Lisätystä haposta ja emäksestä lasketaan neutralointipotentiaali Sobekia et al. (1978) ja Millsia (2008) mukailten

$$NP = \left(V_{\text{HCl}} - \left(V_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{HCl blank}}}{V_{\text{NaOH blank}}} \right) \right) \cdot 25 \cdot N \quad (24)$$

missä	NP on	neutralointipotentiaali [CaCO_3 kg/t materiaalia]
	V_{HCl}	happolisäys [ml]
	V_{NaOH}	emäksen kulutus titrauksessa [ml]
	$V_{\text{HCl blank}}$	hapon lisäys vertailunäytteeseen [ml]
	$V_{\text{NaOH blank}}$	emäksen kulutus vertailunäytteen tirauksessa [ml]
	N	lisäyksen normalisuus
	NaOH:lla ja HCl:llä normalisuus = molaarisuus = mol/l	

7.6 Lawrencen muunneltu neutralointipotentiaali Mod. NP

Tämä Lawrencen ja Wangin (1997) kehittelemä menetelmä on muunnos Sobekin testistä. Räisänen (2009) kertoo menetelmän olevan tulevan EU-standardin pohjana. Hapontuotto AP lasketaan sulfidi-rikin perusteella, kuten kappaleessa 7.3 esitetään. Joskus rikki- tai -toisuutena käytetään myös alkuaine- tai bariittirikin pitoisuutta (Jambor 2003).

Kuten Sobekin testissäkin neutralointipotentiaalilaskemiseksi määritetään poreiluko- keella karbonaattien kanssa reagoimiseen tarvittava happomäärä. 2,0 g näytettä lisätään 90 ml vettä ja kuplintakokeen osoittama suolahappomäärä HCl (Taulukko 12) kahdessa vaiheessa (alussa ja 2 tunnin jälkeen), jolloin uutto-pH on noin 2. Tässä työssä tutkittaville näytteiden pH laski liikaa 1-2 ml lisäyksellä 1 M HCl, joten kokeissa käytettiin 0,15 ml lisäystä. Näytettä uutetaan sekoittaen 24 tuntia, mitataan ja säädetään HCl:lla pH välille 2-2,5 sekä lisätään vettä niin, että tilavuudeksi tulee 125 ml. Tämän jälkeen näyte titrataan pH-arvoon 8,3 NaOH-liuoksella. 1 M suolahapon (HCl) kokonaislisäys oli kokeissa noin 0,5 ml.

Taulukko 12. Lawrencen kuplintakoe (Lawrence & Wang 1997, Mills 2008).

Kuplinnan voimakkuus	V (1 M HCl) [ml] t=0 h	V (1 M HCl) [ml] t=2 h
ei kuplintaa	1	1
lievä	2	1
keskinkertainen	2	2
voimakas	3	2

Lawrencen & Wangin (1997) ja Millsin (2008) mukaan muunneltu neutralointipotentiaali lasketaan kaavalla

$$\text{Modified NP} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot \text{vol}_{\text{HCl}} - N_{\text{NaOH}} \cdot \text{vol}_{\text{NaOH}} \cdot 50}{m} \quad (25)$$

missä	Modified NP on muunneltu neutralointipotentiaali [kg CaCO ₃ /t]
N _{HCl}	suolahapon molaarisuus = molaarisuus [mol/l]
vol _{HCl}	lisätyn suolahapon tilavuus [ml]
N _{NaOH}	emäksen molaarisuus = molaarisuus [mol/l]
m	näytteen massa [g]

7.7 Nettohapontuotto NAG

NAG-testi (Net Acid Generation) on sanamukaisesti haponmuodostumisen nettokoe. Menetelmä on tarpeeksi yksinkertainen jopa kenttätutkimuksiin. Lisäksi se on halpa ja nopea verrattuna esim. kineettisiin testeihin. Menetelmän kehittäjänä pidetään Lawrencea.

Jambor (2003) ja Mills (2008) esittelevät Millerin et al. (1997) sovelluksen, jossa 2,5 g jauhattu näyte hapetetaan 250 ml:lla 15% vetyperoksidia H₂O₂ Erlenmeyr-pullossa. Reaktio voi olla kiivas ja seos kuumentua jopa 120 °C:een. Näytteen annetaan reagoida kunnes kiehuminen tai poreilu lakkaa. Miller et al. (1997) ovat käyttäneen 12 h reaktioaika, jonka jälkeen näytettä lämmitetään levyllä ja keitetään varovasti kunnes poreilu loppuu tai vähintään 2 tunnin ajan. Lisätään tarvittaessa deionisoitua vettä, jotta näyte ei kiehuisi kuivaksi. Keiton jälkeen pullo jäädytetään huoneenlämpöön, jonka jälkeen mitataan loppu-pH (NAG pH). Sulfidien hapettuessa syntynyt happo reagoi hapettumista neutraloivien mineraalien kanssa, joten kokeen lopussa jäljelle jäänyt happamuus on hapon nettomäärä, jota näytteen pH eli NAG-pH kuvaa. Miller et al. (1997) pitää hapon muodostavan materiaalin pH-rajana 3-4,5.

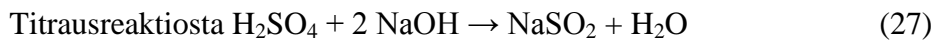
Hapon nettotuotto NAG (kg H₂SO₄/tonni näytettä) määritetään lisäämällä näytteeseen vettä niin, että tilavuudeksi tulee 250 ml. Millerin menetelmän mukaan seos titrataan pH 4,5, Liao et al. (2007) käyttävät päätepisteenä pH 7. Tässä työssä näyte titrattiin pH 7:ään, koska kaikkien näytteiden NAG-pH oli yli 4,5.

Miller et al. (1997) ja Mills (2008) esittävät NAG-arvon laskemiseksi kaavan

$$\text{NAG} = 49 \cdot V \cdot \frac{M}{W} \quad (26)$$

missä	NAG on	hapon nettomuodostuminen [kg H ₂ SO ₄ /tonni]
	V	NaOH-kulutus titrauksessa [ml]
	M	NaOH:n molaarisuus [mol/l]
	W	näytteen paino [g]

Tulosten laskennassa käytettiin kuitenkin seuraavaa menettelyä.



nähdään että rikkihapon ja natriumhydroksidin moolisuhde

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{2}{1} \quad (28)$$

josta $n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

Ainemäärä n voidaan ilmoittaa massan ja moolimassan suhteena (kaava 15).

Toisaalta liuoksen konsentraatio on

$$c = \frac{n}{V} \quad (29)$$

josta $n = c \cdot V$

missä	n on	ainemäärä [mol]
	c	konsentraatio eli pitoisuus [mol/l]
	V	tilavuus [l]

Tällöin $n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ saadaan muotoon

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

josta $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (30)

missä $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ on rikkihappomäärä [g]
 c_{NaOH} NaOH-liuoksen konsentraatio [mol/l]
 V_{NaOH} NaOH-liuoksen kulutus titrauksessa [l]
 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ Rikkihapon moolimassa [g/mol] = 98.1 g/mol

Toisten kokeiden tuloksiin vertaamisen helpottamiseksi muutetaan NAG-testin tulos rikkihappoyksiköstä kalsiumkarbonaatiksi (Kaavat 15 ja 16).

$$\begin{aligned} m_{\text{CaCO}_3} &= m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \\ &= m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100,1 \text{ g/mol}}{98,1 \text{ g/mol}} \\ &= m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1,02 \end{aligned} \quad (31)$$

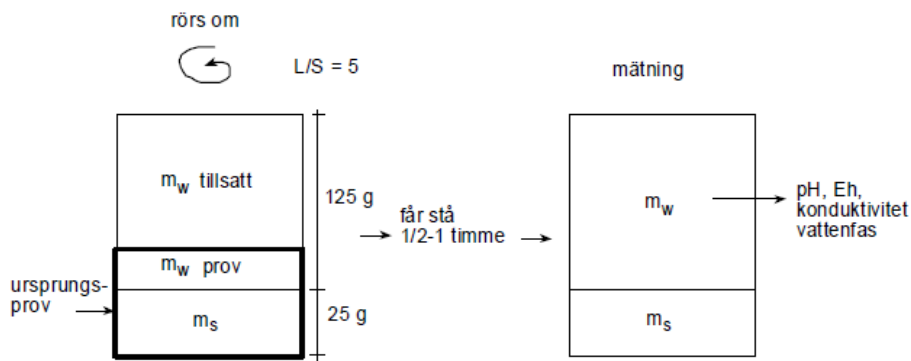
missä m_{CaCO_3} on muodostuvan hapon massa kalsiumkarbonaattina [g]
 $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ massa rikkihappona [g]
 M_{CaCO_3} kalsiumkarbonaatin moolimassa [g/mol] = 100,1 g/mol
 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ rikkihapon moolimassa [g/mol] = 98,1 g/mol

Yksinomaan NAG-testin tuloksia ei voi pitää kovin luotettavina, vaan yleensä hapon muodostus määritetään lisäksi jollain toisella menetelmällä kuten Sobekin testillä. Vetyperoksidi hapettimena aiheuttaa sulfidien liukenemista kivistä, mikä vääristää tulosta. Lapakko ja Lawrence (1993) näkevät menetelmän aliarvioivan vähän sulfidia sisältävien materiaalien haponneutralisointikykyä. Positiivisen NAPP- arvon, korkean rikki- tai orgaanisen aineen pitoisuuden tai ANC-arvon omaavien näytteiden kuten happamien sulfaattimaiden, ruoppaus sedimenttien ja muiden järvi- ja merisedimenttien osalta tulosten tulkintaan tulee tehdä harkiten. Jos orgaaninen materiaali ei hapetu täydellisesti, testin tulokset eivät kuvaa sulfidien hapettumista. Orgaanisen happamuuden poistamiseksi näytteeseen voidaan lisätä useampi annos vetyperoksidia H_2O_2 . (Mills 2008)

7.8 MRM:n liukoisuuskoe

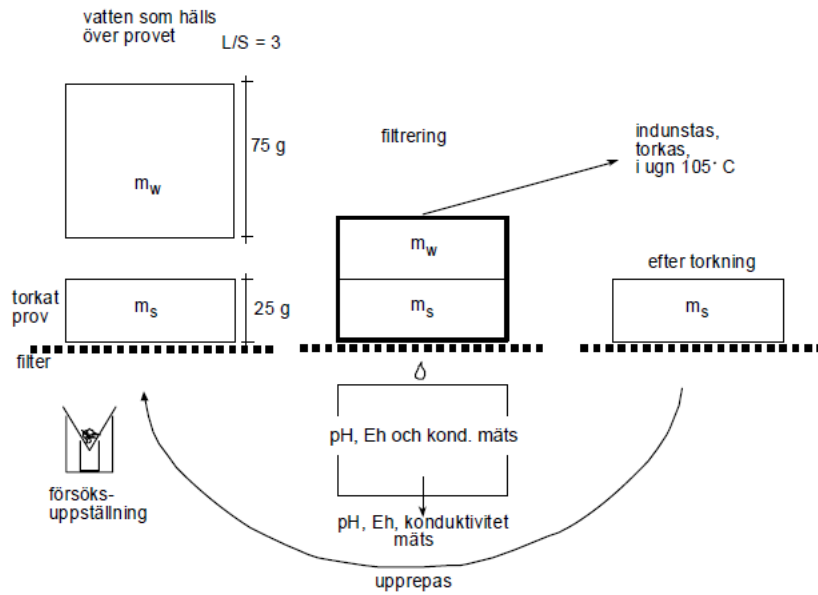
Pousette (2007) esittelee Mark Radon Miljö Konsult AB:n kehittämän happamien sulfaattimaiden liukoisuuskokeen, joka jäljittelee luonnossa tapahtuvaa pohjaveden pinnan yläpuolisen maan kuivumisen ja sateen aiheuttaman kastumisen vuorottelua. Luonnossa sadevesi nostaa kuivunutta maa-ainesta halkeamista pintaan, jolloin voidaan ajatella tapahtuvan veden imeytymistä maakerroksen läpi eli suodattaa.

Hapettomassa eli anaerobisessa liuotuksessa (Kuva 10) kiintoainemäärää 25 g vastaava näytemäärä laitetaan lasipikariin, johon lisätään deionisoitua vettä niin, että neste/kiinteä-suhteeksi tulee 5 näytteen vesipitoisuus huomioiden. Näyte lietetään sekoittamalla lasisauvalla ja annetaan seisoa 1/2 -1 tuntia, jonka jälkeen mitataan vesifaasin pH, redox eli Eh ja sähkönjohtavuus anturimittareilla.



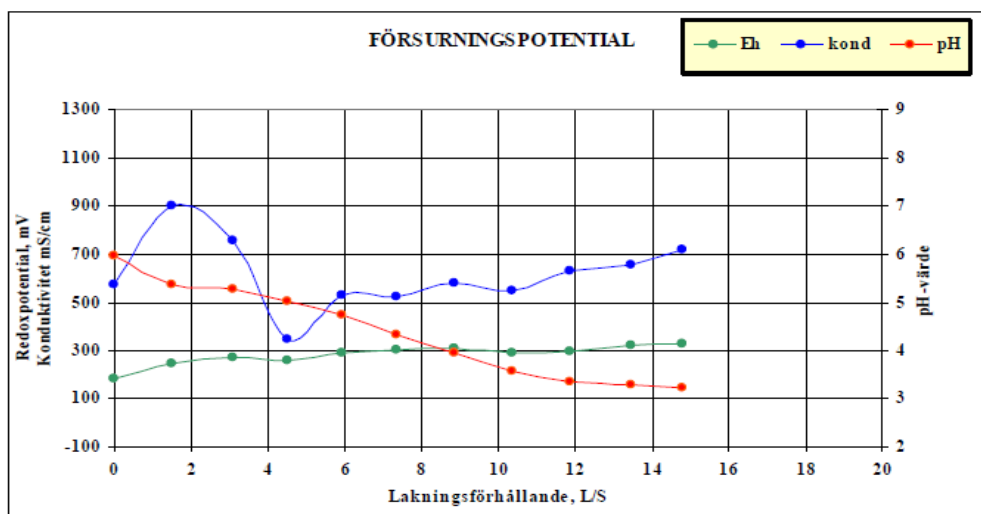
Kuva 10. Liukoisuuskokeen hapeton liuotus (Puosette 1997).

Hapellinen liuotuksessa suodatinpaperi taitellaan suppiloon, joka tuetaan kahteen dekantterilasiin (Kuva 11). Lisätään suodattimelle 25 g ilmakeivattua ja murskattua näytettä ja näytteen päälle 75 g deionisoitua vettä, jolloin perkolaatiohuuhtoutuminen eli suodanta tapahtuu siis L/S-suhteella 3. Maa-materiaalin ja paperin läpi suodattunut liuos kerätään talteen pienempään lasiin, josta mitataan pH, redox ja johtavuus. Lisäksi punnitaan suodoksen määrä, jota käytetään todellisen L/S-suhteen laskennassa. On todettu, että kolmasosa näytteen päälle lisätystä vedestä jää näytteeseen ja suodattimeen. Tämä vesi haihtuu pois kuivauksessa kun taas ionivesi jää näytteeseen, joten kuivauksen jälkeen maanäytteen L/S-suhde on 2. Liuotettu näyte kuivataan tässä ensimmäisessä vaiheessa ilmassa, seuraavilla kerroilla uunissa 105 °C noin vuorokauden. Kuivaus ja liotus toistetaan ainakin 10 kertaa.



Kuva 11. Liukoisuuskokeen hapelliset liuotukset (Puosette 1997).

Tuloksena esitetään pH, redox ja johtavuus nesteen ja kiinteän eli L/S –suhteen funktiona diagrammimuodossa. Hapettoman liuotuksen suodoksesta mitatut arvot on merkitään $L/S=0$ kohdalle (Kuva 12). Ensimmäinen hapellinen liuotuksen mittaustulokset on L/S -suhteen 2 kohdalla. Seuraavat pisteet tarkoittavat uunikuivattujen näytteiden liuotuksia koejärjestyksessä. Tuloksia verrataan diagrammiin, jossa happamoittavuus määräytyy liuotuskertojen, rikkipitoisuuden ja minimi-pH:n mukaan (Kuva 6).



Kuva 12. Esimerkki liukoisuuskokeen tulosten esittämisestä (Puosette 1997).

7.9 CEN/TS 14997

Standardin CEN/TS 14997 pH-staattinen titraus on tarkoitettu ensisijaisesti metallien liukoisuuden tutkimiseen eri pH-olosuhteissa, mutta samalla titrausliuoksen kulutuksesta voidaan laskea myös hapon neutralointikapasiteetti ANC (acid neutralization capacity) yksikössä mol H⁺/kg kuiva-ainetta. Stenvall (2007) huomauttaa menetelmän heikoutena olevan se, ettei tasapaino-olosuhteita välttämättä saavuteta joidenkin näytteiden ja tavoite pH-arvojen osalta testin kestoksi määrätyssä 48 tunnissa. Tasapainotilan saavuttaminen tarkistetaan määrittämällä titrausliuoksen kulutus mm. ajanhetkellä 44h ja 48h. Tasapainotila oletetaan saavutetuksi jos viimeisen neljän tunnin aikainen lisäys pysyy alle 2 % testin loputtu, t=48h, havaitusta titrausliuoksen kokonaiskulutuksesta.

Ennen pH-staattisen titrauksen aloittamista näytteen (20g) ja deionisoidun veden (200g) seosta sekoitetaan 20 min magneettisekoittajalla. Ohjelmoidaan automaattititraattori 48 h pH-staattiseen titraukseen ja rekisteroimään NaOH-kulutus ja pH-arvot ainakin ajanhetkillä t=0h, t=0+4h, t=0+44h ja t=0+48h. Testin tulisi päättyä, kun L/S=10. Mikäli L/S > 11, testi tulee toistaa vahvemmallalla hapolla/emäksellä. Jos tarkoituksena on tutkia metallien liukoisuutta, suspensio suodatetaan membraanin läpi titrauksen jälkeen ja suodoksesta analysoidaan halutut metallit. Sama titrausmenettely toistetaan ”sokealla” eli ilman emäslisäystä.

8 Tulokset ja niiden käsittely

8.1 pH, redox ja sähkönjohtavuus

Näytteistä määritettiin näytesyvyys, pH, redox-potentiaali ja sähkönjohtavuus (Taulukko 13 ja Taulukko 14). Ahvensuolla näytteet otettiin kaivinkoneen kaivuläjästä, jolloin kunnollista syvyysprofiilia ei saatu.

Taulukko 13. Tammiahon ja Oisavankankaan maanäytteiden pH, redox ja sähkönjohtavuus.

	syvyys [m]	pH	redox [mV]	johtavuus [mS/m]
Tammiaho				
1,9 m	1,9	5,32	250	4,23
2,2 m	2,2	5,53	233	1,22
2,25 m	2,25	5,56	222	0,98
Tammiaho oja				
(1,3m+)0,7 m	2	5,24	231	2,35
Oisavankangas oja				
(1,3m+)0,2 m	1,5	6,65	281	0,55
(1,3m+)0,4 m	1,7	6,66	292	0,49
(1,3m+)0,6 m	1,9	6,65	295	0,49
(1,3m+)0,8 m	2,1	6,57	223	0,51
(1,3m+)0,9 m	2,2	6,72	266	0,47
(1,3m+)1,1 m	2,4	6,86	283	0,49
(1,3m+)1,3 m	2,6	7,08	268	0,55

Taulukko 14. Aittokylän ja Ahvensuon maanäytteiden pH, redox ja sähkönjohtavuus.

	syvyys [m]	pH	redox [mV]	johtavuus [mS/m]
Aittokylä				
2 m	2	5,61	244	2,18
2,5 m	2,5	5,81	244	1,16
2,7 m	2,7	5,59	221	2,80
2,9 m	2,9	5,77	213	1,88
Aittokylä oja				
(1,3m+)0,7 m	2	5,08	215	1,52
(1,3m+)1,0 m	2,3	6,07	232	1,64
(1,3m+)1,2 m	2,5	6,27	218	1,21
Ahvensuo				
pinta		6,07	229	2,20
hiekkä		5,54	257	1,09
savi		5,60	244	3,07

Kaikkien näytteiden pH on yli 5, joten Palkon mukaan (Taulukko 2) näytteet eivät ole hapanta sulfaattimaata. Tammihon näytteet ovat hieman happamia, pH 5,2-5,6. Oisavankankaan maa on lähempänä neutraalia, pH 6,6,-7,1. Aittokylän pH:n hajonta on suurinta, näytteiden happamuus on välillä 5,1 -6,3. Aittokylän ojasta 0,7 m pinnasta otettu näyte on näytteistä happamin, pH 5,08. Korkein pH 7,08 on Oisavankankaan ojasta 1,3 m syvyydeltä ojan pinnasta otetulla näytteellä.

Tammihon ja Aittokylän tapauksissa voidaan verrata ojan kohdalta ja sen vierestä otettujen näytteiden pH:ta. 1,3 m syvyisen ojan pohjalta 0,7 m syvyydeltä otettu näyte on happamampi kuin vastaavalta 2 m syvyydeltä ojan vierestä otettu näyte. Ojan näyte on lähempänä maan pintaa ja siten kosketuksissa ilman kanssa. Tammiahon ja Aittokylän näytteiden happamuus laskee pinnasta syvemmälle mentäessä.

Aittokylän ojan vierestä otetussa profiilissa pH laskee, sitten nousee ja taas laskee. Korkein pH on 2,5 m syvyydellä ja matalin 2,7 m syvyydellä. Tammiaholla happamuus laskee syvemmälle mentäessä. Oisavankankaalla pH laskee ensin ja nousee sitten lähelle neutraalia 1,3 m syvyydessä. vaihtelee. Ahvensuolla syvempänä näyttäisi olevan happamampaa maata kuin pinnalla.

8.2 Fe ja S –pitoisuudet ja Fe/S -suhde

Kokonaisrikki kuvaa maksimaalista haponmuodostuspotentiaalista ja Fe/S happamoitettavaa vaikutusta (Taulukko 15). Alkuaineanalyysit teetettiin Suomen Ympäristöpalvelussa.

Taulukko 15. Näytteiden rikki- ja rautapitoisuudet sekä Fe/S –suhde.

	Fe	S	Fe/S
	[mg/kg ka]	[mg/kg ka]	
Tammiaho	11700	260	45
Oisavankangas	7310	23	318
Honkisuontie	30200	7040	4
Kurkitie	44300	580	76

Vain Honkisuontien näytteen rikkipitoisuus viittaa Puosetten luokituksen korkeaan happamoittamispotentiaaliin (5 000 -10 000 mg/kg TS, Taulukko 4). Kurkitien kokonaisrikkipitoisuus (500 mg/kg kuivaa näytettä) on kuitenkin lähellä keskinkertaisen happamoittamispotentiaalin alarajaa (600 mg/kg kuivaa näytettä). Oisavankangaan ja Tammiahon maan happamoittamispotentiaali on rikkipitoisuuden perusteella matala (< 600 mg/kg TS).

Raudan ja rikin suhteen Fe/S (Taulukko 5) perusteella Oisavankankaan (Fe/S=318) ja Kurkitien (Fe/S=45) maan happamoittava vaikutus on heikko (> 60). Honkisuon näytteen Fe/S on pieni, mutta se sijoittuu kuitenkin välille 3-60, jossa happamoittava vaikutus on epäselvä. Tammiaho sijoittuu epävarmuusvälin toiseen päähän.

Tammiahon ja Oisavankankaan happamoittavuus on siis todennäköisesti vähäistä. Honkisuontien näyte voisi rikkipitoisuuden mukaan tuottaa paljon rikkihappoa, mutta neutralointiominaisuuksien takia happamoittava vaikutus ei ole niin suuri. Tulosten mukaan Kurkitien maa voi olla jonkin verran happamoittavaa.

8.3 pH, redox ja johtavuus MRM:n liukoisuuskokeen perusteella

Liukoisuuskokeiden kuluessa mitatut pH-, redox-potentiaali- ja sähköjohtavuusarvot esitetään Liitteessä 4.

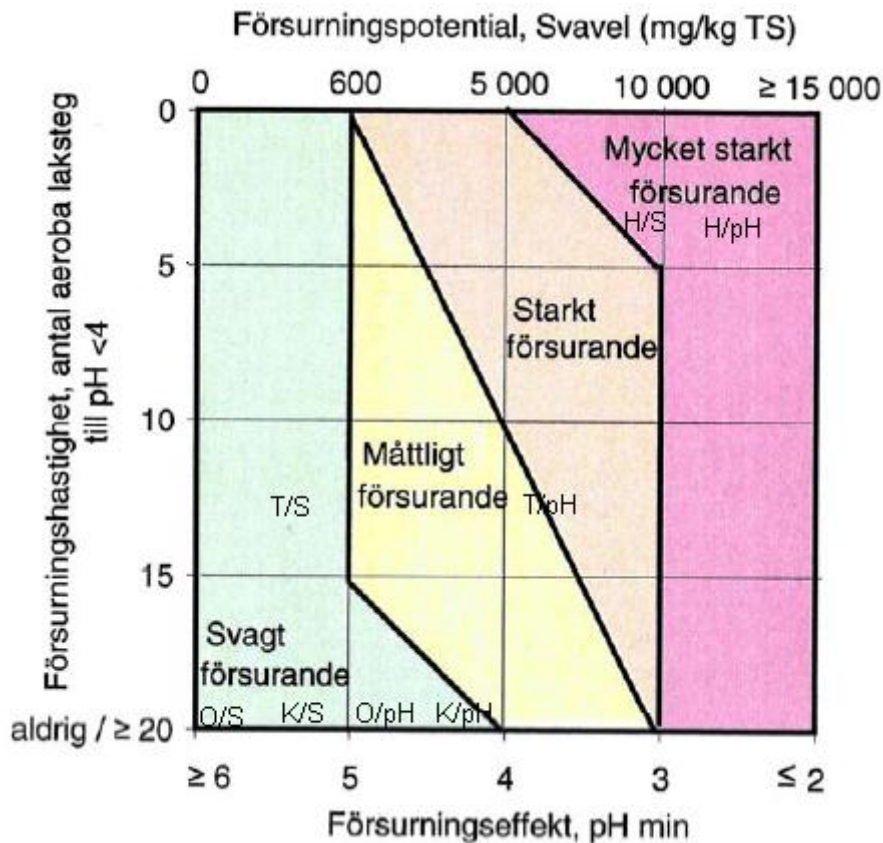
Tammiahon suodoksen pH nousee hapettomasta hapelliseen liuotukseen ja laskee rajusti toisessa liuotuksessa, minkä jälkeen pH:n lasku on tasaisempaa. Muilla näytteillä pH laskee heti ensimmäisestä mittauksesta alkaen, kuten sulfaattimaan oletetaan käyttäytyvän päästessään kosketuksiin hapen kanssa. Honkisuontien näytteellä suodoksen happamoituminen on voimakkainta.

Näytteiden sähkönjohtavuudet nousivat kaikilla hapettomasta hapelliseen liuotukseen, mutta ovat koko kokeen ajan todella pieniä. Tammiahon sähkönjohtavuus oli kokeen aikana välillä 10-74 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Oisavankankaalla 6-18 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Kurkitiellä 100-1040 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja Honkisuontiellä 370-3660 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Korkeimmillaan Honkisuon näytteen sähkönjohtavuus lähentelee siis 4 mS/cm, kun sulfaattimaiden johtavuus voi olla jopa 1000 mS/cm. Sähkönjohtavuuden valossa tutkittavat Tammiahon ja Oisavankankaan maat eivät ole sulfaattimaata. Kurkitien ja Honkisuon näytteillä on sulfaattimaan ominaisuuksia.

Näytteiden rikkipitoisuuden, liukoisuuskokeen mini-pH:n ja L/S-suhteen, jolla pH laskee liukoisuuskokeessa alle 4:n perusteella (Taulukko 16) määritetään näytteiden happamoittamispotentiaali ja happamoittavuus happamoitumisnopeuden funktiona (Kuva 13).

Taulukko 16. Näytteiden rikkipitoisuus, liukoisuuskokeen pH minimi ja L/S-suhde jolla liukoisuuskokeessa saavutettiin $\text{pH} < 4$.

	S [mg/kg]	pH min	L/S, jolla pH<4
Tammiaho	260	3,84	13,3
Oisavankangas	23	4,84	> 20
Honkisuontie	7040	3,17	3,8
Kurkitie	580	4,50	> 20



Kuva 13. Näytteiden happamoittavuus ja happamoittamisnopeus.

Vain Honkisuontien näyte luokitellaan hyvin voimakkaasti happamoittavaksi (Kuva 13). Sekä korkeasta rikkipitoisuudesta johtuva happamoittamispotentiaali että happamoittavasta vaikutuksesta kertova liukoisuuskokeen minimi-pH osoittavat hyvin voimakasta happamoittavuutta. Tammiaho luokiteltaisiin rikkipitoisuuden mukaan (T/S) heikosti happamoittavaksi, mutta liukoisuuskokeen minimi-pH:n mukaan (T/pH) Tammiahon maa voisi olla ainakin kohtalaisesti happamoittavaa. Oisavankankaan ja Kurkkitien maa on vain heikosti happamoittavaa sekä rikkipitoisuuden (O/S ja K/S) että minimi-pH:n (O/pH ja K/pH) mukaan määriteltynä.

Vastoin oletusta rikkipitoisuuden mukaan määritetyt happamoittavuudet ovat systemaattisesti pienempiä kuin minimi-pH mukaan määritetyt. Yleensä näytteessä oleva rikki on useammassa muodossa, joista kaikki eivät hapetu sulfaateiksi ja siten havaittu happamuus on kokonaisrikistä laskettua hapettumisen potentiaali pienempi.

8.4 Hapontuotto AP sulfidirikin perusteella

Hapontuottopotentiaali AP (acid potential) lasketaan sulfidi-rikin perusteella sulfaatti-analyysin tuloksista (Taulukko 17). Sulfaatin sisältämä rikki $\text{SO}_4\text{-S}$ laskettiin kaavalla 16. Sulfidirikin määränä S^{2-} käytettiin kokonais-rikin ja sulfaatti-rikin erotusta olettaen, että orgaanisen aineen osuus ja siihen sitoutuneen rikin määrä on hyvin pieni. Sulfidirikistä laskettiin AP kaavalla 22. AP:n laskennassa huomioitiin näytteiden kuiva-ainepitoisuus.

Taulukko 17. Hapontuotto (AP) sulfidirikin perusteella

	kok. S [mg/ kg ka]	SO₄ [mg/ kg ka]	SO₄-S [mg/ kg ka]	S²⁻ [mg/ kg ka]	AP [kg CaCO ₃ /t ka]	kuiva- aine kerroin	AP [kg Ca- CO ₃ /t]
Tammiaho	260	10	3,3	257	0,80	0,76	1,06
Oisavank.	23	6,5	2,2	21	0,07	0,87	0,07
Honkisu	7040	5000	1665	5375	16,78	0,68	24,72
Kurkitie	580	690	230	350	1,09	0,78	1,40

Honkisuontien maa muodostaa huomattavasti enemmän happoa (noin 25 kg CaCO₃/t) kuin muut näytteet, vaikka siinä sulfidia on vain 60 % näytteen rikistä. Honkisuontien maan sulfaattipitoisuus (5000 mg/kg) asettaisi rajoituksia maahan sijoitettaville materiaaleille. Tammiahon ja Kurkitien näytteiden hapontuotto on noin 1 kg CaCO₃/t eli 1 mg CaCO₃/kg. Oisavankankaan maan haponmuodostus on todella pieni (70g CaCO₃/t), vaikka näytteen rikistä suurin osa (21/23 = 91%) onkin sulfidina.

Koska sulfidi-rikki pitoisuus on laskennallinen arvio, AP-tulokset ovat suuntaa antavia. Mikäli sulfidi-rikki ja AP haluttaisiin määrittää tarkemmin, rikin muodot tulisi määrittää esimerkiksi Leco- tai SPOCAS-menetelmällä. Materiaalin happamoittavuuden arvioimiseksi lasketaan hapontuoton AP:n lisäksi neutralointipotentiaali NP.

8.5 Neutralointipotentiaali NP karbonaatin perusteella

Näytteistä määritetyt karbonaattipitoisuudet olivat alle menetelmän määrittämissä rajoissa eli menetelmä ei soveltunut ainakaan tässä diplomityössä käytettyjen näytteiden analysointiin. Kaavalla 23 lasketut neutraloimispotentiaalit NP (Taulukko 18) ovat täten vain suuntaa-antavia maksimeja.

Taulukko 18. Haponneutralointi NP karbonaatin perusteella

	CO_3^{2-} [kg/t ka]	NP [kg CaCO_3 /t ka]	kuiva-aine kerroin	NP [kg CaCO_3 /t]
Tammiaho	<1	< 1,67	0,76	< 2,19
Oisavank.	<1	< 1,67	0,87	< 1,92
Honkisuontien	<1	< 1,67	0,68	< 2,45
Kurkitie	<1	< 1,67	0,78	< 2,14

Kaikkien näytteiden hapon neutralointikapasiteetit ovat pieniä ja samaa luokkaa keskenään. Tammiahon, Oisavankankaan ja Kurkitien neutralointiominaisuudet ovat kuitenkin todennäköisesti hapon tuottoa suuremmat, jolloin maa ei happamoita ympäristöään. Honkisuontien NP (< 2,45 kg CaCO_3 /t) jää huomattavasti pienemmäksi kuin AP (24,72 kg CaCO_3 /t), joten materiaali on happoa tuottavaa.

8.6 Netteutraloimispotentiaali NNP ja neutraloimispotentiaalisuhde NPR

8.6.1 Karbonaatti ja sulfidirikki

Näytteiden sisältämän karbonaatin perusteella laskettu neutralointipotentiaali esitetään edellä kappaleessa 8.5 ja sulfidirikkipitoisuuden mukaan laskettu hapontuottopotentiaali kappaleessa 8.4. Karbonaatin ja sulfidirikin perusteella laskettu neutraloimissuhde NPR ja nettoneutraloimispotentiaali NNP on esitetty näytetonnin kohti laskettuna (Taulukko 19).

Taulukko 19. NPR ja NNP karbonaatin ja sulfidirikin perusteella näytetonna kohti.

	NP [kg CaCO ₃ /t]	AP [kg CaCO ₃ /t]	NPR=NP/AP [kg CaCO ₃ /t]	NNP=NP-AP [kg CaCO ₃ /t]
Tammiaho	< 2,19	1,06	< 2,07	< 1,13
Oisavank.	< 1,92	0,07	< 27,43	< 1,85
Honkisu	< 2,45	24,7	< 0,10	< -22,25
Kurkitie	< 2,14	1,4	< 1,53	< 0,74

Tammiaholla on neutraloivia karbonaatteja kaksinkertaisesti sulfidiin nähden. Koska NPR on välillä 1-4, maa saattaa Räisäsen ja Feyn luokitusten mukaan (Taulukko 7 ja Taulukko 8) muodostaa happoa pitkällä aikavälillä. NNP-arvo sijoittuu välille -20-20, josta hapontuottoa ei voida päätellä (Taulukko 6). Oisavankankaan NP on vähäinen ja vain murto-osa AP:stä. Maa luokitellaan happoa tuottamattomaksi NPR:n mukaan, mutta NNP- arvo on epävarmuusvälillä (-20-20). Honkisuontielle hapon tuotto AP on ainakin 10-kertainen neutraloimiskapasiteettiin NP nähden ja se luokitellaan selvästi happoa muodostavaksi (NPR < 1 ja NNP < -20). Kurkitien välillä 1-4 oleva NPR viittaa hapon tuottoon pitkällä aikavälillä.

8.6.2 Sobekin neutralointipotentiaali

Koska Kurkitien näyte ei osoittautunut edellisten kokeiden perusteella edustavan sulfaattimaita ja siten hyväksi vertailunäytteeksi, jätettiin se pois seuraavista titrauskokeista. Kuplintakokeessa Tammiahon ja Honkisuontien näytteissä havaittiin lievää kuplintaa, jolloin kokeessa käytettiin 40 ml 0,1 M HCl. Oisavankankaan kuplinta oli voimakkaampaa, joten kokeessa käytettiin 40 ml 0,5 M HCl. Titrauskäyrät ovat Liitteessä 5. Liuosten kulutuksista laskettiin Sobekin neutralointipotentiaalit kaavalla 24 (Taulukko 20 ja Taulukko 21).

Taulukko 20. Sobekin neutralointipotentiaalin 1. määrittäminen

	m_n [g]	V_{HCl} [ml]	n_{HCl} [mol/l]	V_{NaOH} [ml]	n_{NaOH} [mol/l]	kg Ca- CO ₃ /t
Tammiaho	2,08	40	0,1	37,37	0,1	5,06
Honkisuus	2,08	40	0,1	34,85	0,1	11,46
Blank 0,1		40	0,1	39,36	0,1	
Oisavank.	2,08	40	0,5	38,45	0,5	15,13
Blank 0,5		40	0,5	39,65	0,5	

Taulukko 21. Sobekin neutralointipotentiaalin 2. määrittäminen

	m_n [g]	V_{HCl} [ml]	n_{HCl} [mol/l]	V_{NaOH} [ml]	n_{NaOH} [mol/l]	kg Ca- CO ₃ /t
Tammiaho	2,10	40	0,1	33,84	0,1	13,12
Honkisuus	2,05	40	0,1	36,43	0,1	6,47
Blank 0,1		40	0,1	38,95	0,1	
Oisavank.	2,10	40	0,5	28,30	0,5	133,89
Blank 0,5		40	0,5	38,65	0,5	

Neutralointipotentiaalit ovat useita kiloja, Oisavankankaalla jopa yli 100 kg CaCO₃/t. Kahden edellä esitetyn määrittämyksen tulokset vaihtelevat suuresti, jopa niin paljon että näytteen välinen NP:n suuruusjärjestys on eri, joten tulokseen täytyy suhtautua varauksella. NP on edellisten määrittämysten keskiarvo, AP sulfidirikin perusteella laskettu happotuotto (Taulukko 22).

Taulukko 22. Neutraloimissuhde Sobekin neutralointipotentiaalin mukaan

	NP [kg CaCO ₃ /t]	AP [kg CaCO ₃ /t]	NPR = NP/AP [kg CaCO ₃ /t]	NNP = NP-AP [kg CaCO ₃ /t]
Tammiaho	9,09	1,06	8,58	8,03
Oisavank.	74,51	0,07	1064,43	74,44
Honkisuus	8,96	24,7	0,36	-15,74

Tammiahon NPR > 4 osoittaa maan olevan happoa tuottamatonta (Taulukko 7 ja Taulukko 8). Kuitenkin hapon ja neutraloinnin kilomäärät ovat niin pieniä ja NPP välillä -20-20, ettei hapontuottoa voida päätellä NNP-arvosta. (Taulukko 6). Oisavankankaan neutralointipotentiaali on kymmeniä kiloja CaCO₃, maan NPR > 4 ja NNP > 20, joten se luokitellaan happoa tuottamattomaksi. Honkisuontien maa luokitellaan NPR:n suhteen happoa tuottavaksi, koska NPR < 1, NNP:stä ei hapontuottoa voida varmuudella päätellä.

8.6.3 *Lawrencen muunneltu neutralointipotentiaali*

Titrausten kulku esitetään liitteessä 6. Näytteiden muunnellut NP:t (modified NP) laskeaan kaavan 25 avulla (Taulukko 23 ja Taulukko 24).

Taulukko 23. Muunnellun neutralointipotentiaalin 1. määrittäminen

	m_n [g]	V_{1M_{HCl}} [ml]	V_{0,1M_{NaOH}} [ml]	Mod NP [kg CaCO₃/t]
Tammiaho	2,02	0,47	4,64	-11,25
Oisavank.	2,08	0,41	3,86	-9,08
Honkisuo	2,04	0,61	6,95	-16,74

Taulukko 24. Muunnellun neutralointipotentiaalin 2. määrittäminen

	m_n [g]	V_{1M_{HCl}} [ml]	V_{0,1M_{NaOH}} [ml]	Mod NP [kg CaCO₃/t]
Tammiaho	2,09	0,48	4,84	-11,35
Oisavank.	2,11	0,43	4,03	-9,35
Honkisuo	2	0,33	4,98	-12,29

Rinnakkaismäärittysten tulokset vastasivat hyvin toisiaan. Lawrencen testin mukaan materiaalin hapontuotto on neutralointikykyä suurempaa, koska Mod-NP-arvoiksi saatiin kaikilla näytteillä negatiivinen tulos.

Näytteiden Mod. NP -arvot ovat edellä esitettyjen rinnakkaismäärittelyjen keskiarvoja ja AP on näytteen sulfidirikin perusteella laskettu hapontuotto (Taulukko 25).

Taulukko 25. Lawrencen muunneltu NP

	Mod NP	AP	NPR=NP/AP	NNP=NP-AP
	[kg CaCO₃/t]	[kg CaCO₃/t]	[kg CaCO₃/t]	[kg CaCO₃/t]
Tammiaho	-11,30	1,06	-10,66	-12,36
Oisavank.	-9,21	0,07	-131,63	-9,28
Honkisuus	-14,51	24,7	-0,59	-39,21

Räisäsen ja Feyn NPR-luokituksen mukaan (Taulukko 6, Taulukko 7 ja Taulukko 8) NPR:n kaikki näytteet olisivat happoa tuottavia eli $NPR < 1$. NNP:n perusteella vain Honkisuontien maa on happoa tuottavaa, $NNP < -20$. Muilla näytteillä hapontuoton ja neutraloinnin ero ei ole riittävän suuri, jotta NNP arvosta voitaisiin päätellä haponmuodostusta.

8.7 Hapon tuotto NAG-testin perusteella

NAG:lla (Net acid generation) tarkoitetaan hapon nettotuottoa eli kokeen aikana tapahtuu hapon tuoton lisäksi neutraloitumista ja NAG on tuoton ja neutraloinnin summa. (Taulukko 26 ja Taulukko 27). NAG-testin titrauskäyrät esitetään Liitteessä 7.

Taulukko 26. NAG-testin 1. määrittely

	m_{näyte}	V_{H₂O₂}	NAG	alku-	V_{0,025M}	NaOH	NAG	NAG
	[g]	[l]	-pH	pH	NaOH[ml]	[mmol]	[kgH₂	[kgCa-
							SO₄/t]	CO₃/t]
Tammiaho	2,5	0,2	5,28	5,54	1	0,025	0,49	0,50
Oisavank.	2,5	0,2	6,16	6,28	1,5	0,038	0,74	0,75
Honkisuus	2,5	0,2	3,19	3,38	2	0,050	0,98	1,00

Taulukko 27. NAG-testin 2. määrittäminen

	$m_{\text{näyte}}$ [g]	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ [l]	NAG -pH	alku- pH	$V_{0,1M}$ NaOH [ml]	NaOH [mmol]	NAG [kgH ₂ SO ₄ /t]	NAG [kgCa- CO ₃ /t]
Tammiaho	2,16	0,2	4,664	4,785	0,76	0,076	1,72	1,76
Oisavank.	2,01	0,2	5,029	5,583	1,13	0,113	2,75	2,81
Honkisuono	2,16	0,2	4,299	4,55	1,7	0,170	3,86	3,94

Kahden määrittäksen tulokset poikkeavat toisistaan paljon. Tämä voi osaksi johtua näytteiden hapettumisesta säilytyksen aikana, sillä toinen määrittäminen tehtiin vasta 6 kk ensimmäisen testin jälkeen. Keskimäärin Tammiahon näytteen nettohapontotuotto NAG on 1 kg CaCO₃/t, Oisavankankaan 1,8 kg CaCO₃/t ja Honkisuontien 2,5.

Näytteiden luokitus on vain suuntaa-antava, sillä näytteiden toisen määrittäksen NAG-pH ja NAG-arvo sijoittavat näytteen keskenään eri luokkiin (Taulukko 9). Tammiahon näyte luokitellaan NAG-määrittäksen mukaan happoa tuottamattomaksi (NAG 0-2), vaikka toisen määrittäksen NAG-pH osoittaa kohtalaista hapon tuottoa (2,5 < pH < 5). Myös Oisavankankaan NAG-pH:t (pH > 5) kertovan materiaalin olevan vähän happoa tuottava, vaikka toisen määrittäksen NAG-arvo viittaa kohtalaiseen hapon tuottoon (NAG 2-5). Honkisuontien näytteen NAG-pH:t on välillä 2,5-5, ja toisen määrittäksen NAG-arvo välillä 2-50, mikä kertoo kohtalaisesta hapontuotosta. Ensimmäisen määrittäksen NAG-arvo on alle 2 ja viittaa siten muita tuloksia vähäisempään hapon tuottoon.

Liao et al. (2007) mukaan hapontuoton voi arvioida pelkästään NAG-pH:n perusteella, luokitellaan näytteiden hapontuotto tässä sen mukaan eli Tammiahon ja Honkisuontien näytteet tuottaisivat happoa kohtalaisesti ja Oisavankankaan näyte vähän. Tammiahon näytteen sijoittuminen samaan luokkaan Honkisuontien näytteen kanssa ei tunnu luotettavalta.

8.8 Hapon neutralointikyky ANC CEN/TS 14997 mukaan

Kuvaajat titrausten kulusta esitetään liitteessä 8. Kaikkien näytteiden 4 tunnin kuluttua kokeen alusta mitatut pH-arvot ovat todella lähellä pH 7.ää (Taulukko 28). Kokeen tarkoituksen mukaisuuden kriteerinä oleva, korkeintaan 0,3 pH-yksikön ero tavoitetellusta pH 7:sta täyttyy siten kaikilla näytteillä. Tasapainotila saavutetaan kokeen suoritusohjeen mukaan, jos viimeisten 4 tunnin aikana eli aikavälillä 44-48 h titrausliuoksen eli emäksen kulutus on alle 2 % liuoksen koko kulutuksesta. Tämä kriteeri täyttyy kaikilla kolmella näytteellä.

Taulukko 28. NaOH-kulutus ja pH pH-staattisessa titrauksessa

		4 h	4 h	44 h	44 h	48 h	48 h	$V_{\text{NaOH}44-48\text{h}}$
	m_n [g]	pH	V_{NaOH} [ml]	pH	V_{NaOH} [ml]	pH	V_{NaOH} [ml]	$V_{\text{NaOH}48\text{h}}$ [%]
Tammiaho	26,97	7,08	5,92	7,03	7,08	7,03	7,29	2,8
Oisavank.	23,00	7,02	0,85	7,13	0,85	7,11	0,85	0,0
Honkisuo	24,80	7,00	33,60	7,01	66,51	7,00	67,68	1,7

Haponneutralointikyky ANC lasketaan NaOH-liuoksen kulutuksesta (Taulukko 29).

Taulukko 29. Hapon neutralointikyky ANC pH-staattisen titrauksen perusteella

		48 h	n_{OH}	ANC	ANC	ANC
	m_{mn} [g]	V_{NaOH} [ml]	[mol]	[mol OH/kg]	[kg H ₂ SO ₄ /t]	[kg Ca- CO ₃ /t]
Tammiaho	26,97	7,29	0,00042	0,014	6,69E-04	6,56E-04
Oisavank.	23,00	0,85	0,00004	0,002	9,03E-05	8,85E-05
Honkisuo	24,80	67,68	0,00338	0,136	6,69E-03	6,55E-03

Hapon neutralointikyvyt ovat todella pieniä, mutta positiivisia eli tulokset sijoittuvat Sobekin ja Lawrencen koetulosten väliin. Pienin haponneutralointikyky on Oisavankankaan näytteellä. Tammiahon neutralointikyky on 10-kertainen ja Honkisuoontie 100-kertainen Oisavankankaan ANC:n verrattuna. Tulokset ovat ristiriitaisia muiden kokeiden tuloksiin verrattuna.

9 Menetelmien arviointi

Testatut menetelmät kertovat näytteen happamoittavuudesta eivätkä luokita yksiselitteisesti onko näytteenä oleva maa hapanta sulfaattimaata vai ei. Menetelmät antavat hyvin erilaisia tuloksia näytteiden happamoittavuudesta (Taulukko 30). Taulukossa kysymysmerkki (?) tarkoittaa, että tulos osui epävarmuusalueelle, jossa happamoittavuutta ei voida ennustaa kyseisen menetelmän perusteella. Tammiahon näyte on heikosti tai korkeintaan kohtalaisesti happamoittava, vaikka Tammiahon tuloksia sattuikin eniten epävarmuusalueille. Oisavankankaan maa luokitellaan hieman vähemmän happamoittavaksi kuin Tammiahon maa. Vaikka Honkisuontien tuloksista osa on epävarmuusalueella, erottuu se muista näytteistä voimakkaan hapon tuoton takia.

Taulukko 30. Näytteiden happamoittavuus testattujen menetelmien tulosten mukaan.

	Tammihö	Oisavankangas	Honkisuontie	Kurkitie
S	matala	matala	korkea	matala
Fe/S	?	matala	?	matala
Liukoisuuskoe	heikko	heikko	hyvin voimakas	heikko
	maltillinen/voimakas	heikko	hyvin voimakas	heikko
CO ₃ ja S ²⁻	pitkällä aikavälillä	ei	kyllä	pitkällä aikavälillä
	?	?	kyllä	?
Sobek	ei	ei	kyllä	
	?	ei	?	
Lawrence	kyllä	kyllä	kyllä	
	?	?	kyllä	
NAG	vähän/ei	vähän/ei	vähän/ei	
	vähän/ei	vähän/ei	kohtalaisesti	
	vähän/ei	kohtalaisesti	kohtalaisesti	
	kohtalaisesti	kohtalaisesti	kohtalaisesti	

Hapontuoton määrittäminen perustuu muissa paitsi NAG -menetelmässä joko kokonaisriikki- tai sulfaattiriikkipitoisuuden määrittämiseen. Käytetyt menetelmät ovat suuntaa antavia.

S ja MRM:n liukoisuuskokeen luokittelutulokset ovat yhteneviä kaikkien näytteiden osalta. Liukoisuuskokeen hyvä puoli on se, ettei siinä jää epävarmuusaluetta, jossa happamuutta ei voitaisi päätellä.

Tosin liukoisuuskokeessakin luokitus tehdään kahdella tavalla, rikkipitoisuuden ja minimi-pH:n, perusteella, joten tämä voi johtaa toisistaan eroaviin happamoittavuusluokkiin.

Hapon neutralointipotentiaalit määritettiin Lawrencen, Sobekin ja CEN/TS 14997:n mukaan. Tulokset vaihtelivat paljon. Lawrencen menetelmä antoi negatiiviset neutralointipotentiaali-tuloksen kaikille näytteille (noin -10 kg CaCO₃/t). CEN/TS 14997 – menetelmällä määritetyt NP:t olivat kaikilla noin 0 kg CaCO₃/t. Laskenta voidaan tehdä useiden desimaalien tarkkuudella, jolloin näytteiden väliset NP-erot muodostuvat suureksi: Honkisuontien NP on 10-kertainen Tammiahoon ja 100-kertainen Oisavankankaan NP:iin nähden. Sobekin menetelmällä NP:t olivat noin 10 kg CaCO₃/t, Oisavankankaalla 70 kg/t.

Sobekin ja Lawrencen menetelmillä näytteiden keskinäisten neutralointipotentiaalien järjestys on sama, Oisavankankaan näytteellä on suurin ja Honkisuontiellä näytteistä pienin hapon neutralointikyky, vaikka tulokset olivat hyvin erisuuruisia. Sobekin NP:t olivat 10- 100 -kertaisia Lawrencen NP:iin nähden. Muun muassa Jamborin (2003) tutkimusten mukaan Sobekin menetelmä antaa korkeampia neutralointipotentiaaleja kuin Lawrencen modifioitu NP, koska rautayhdisteiden hapettuminen ei ehdi tapahtua kunnon lyhyessä ajassa. Sobekin testissä käytetään 1 h ja Lawrencen testissä 24 h reaktio-aikaa. Tässä esitetyt tulokset tukevat Jamborin näkemystä. Sobekin testin rinnakkaismääritysten tulokset erosivat paljon, mutta tuntuvat luotettavimmilta kuin negatiiviset Lawrencen tulokset. Todelliset neutralointipotentiaalit sijoittuvat todennäköisesti näiden tulosten väliin. Molemmat menetelmät ovat suhteellisen yksinkertaisia ja nopeita suorittaa. Suositushjeissa tulosten laskenta oli esitetty puutteellisesti, koska laskennassa esitettiin kertoimia, joita ei selitetty.

NAG –testin tuloksia on vaikea verrata ABA –menetelmän tuloksiin, koska NAG:ssa ei saada erillistä neutralointimäärää. NAG-arvoa voidaan kuitenkin verrata NNP-arvoon ottaen huomioon että NNP = neutralointi – hapontuotto, eli positiivinen arvo tarkoittaa hapon neutraloituminen olevan hapon tuottoa suurempaa. Positiivinen NAG-arvo taas tarkoittaa hapon tuoton olevan neutralointia suurempaa.

Karbonaatin ja sulfidin perusteella laskettu NNP vastaa Tammiähon ja Oisavankankaan näytteiden osalta hyvin NAG arvoa. Honkisuontien näytteen NAG osoittaa huomattavasti pienempää happamoittamista kuin karbonaatin ja sulfidin perusteella laskettu NNP.

NAG -testin on sanottu aliarvioivan neutraloitumista. Esimerkiksi Lapakko ja Lawrence (2003) ovat todenneet NAG-arvon olevan noin 2/3 ABA-arvosta eli NNP-arvosta. Tämän diplomityön tuloksissa ei voi nähdä tätä korrelaatiota, koska menetelmät antavat niin erilaisia NNP-arvoja. Kuitenkin voidaan tulkita Lawrencen negatiivisten NNP-arvojen osoittavan happamoittavaa vaikutusta kuten positiiviset NAG- arvot.

Stenvall (2007) on huomannut karbonaattimenetelmän ja Lawrencen modifioidun NP:n antavan samansuuntaisia tuloksia. Koska tässä työssä karbonaatin määrittäminen ei ollut sopiva, vaan tulokset jäivät alle määrittämissä, ei tuloksia voida verrata kunnolla. MRM:n (2007) liukoisuuskoe osoittautui luotettavaksi ja helpoksi suorittaa, mutta sen suoritus kestää noin kuukauden. Titrausmenetelmissä tulos saadaan muutamassa päivässä.

Suosittelien sulfaattimaiden tunnistamiseen kokonaisriikki ja sulfaattipitoisuuden määrittäminen. Nämä antavat suuntaa happamoittavasta vaikutuksesta. Myös MRM:n liukoisuuskoe on suositeltava, vaikka sen suoritus on hidas.

10 Johtopäätökset ja suositukset

Sulfaattimaiden tunnistus ei ole tämän diplomityön kokeiden valossa yksiselitteistä ja helppoa, sillä saatavat tulokset riippuvat paljon käytetystä menetelmästä. Tulosten valossa näyttää siltä, ettei Sanginjoen valuma-alueen maa saattaa aiheuttaa vain vähän happamuutta, joten vedessä havaittu happamuus on todennäköisesti peräisin muualta kuin alueen maaperästä.

Näytteenotossa järeämmän, konekäyttöisen kairan käyttöä voisi harkita, jotta kivet eivät haittaisi kairausta. Toisaalta isomman laitteen kuljetus näytteenotto paikalle aiheuttaisi hankaluutensa. pH ja redox-profiilien määrittämiseksi kannattaisi näytteitä ottaa aivan maan pinnan turvekerroksesta alkaen syvemmällä sijaitsevan kivennäismaan lisäksi.

Näyte koko vaihteli 200-1300g, josta näytteet testeihin otettiin sekoittamisen jälkeen viidestä kohdasta suoraan pussista, jotta näytteet eivät hapettuisi tarpeettomasti. Vuoden vanhassa Honkisuon silttisestä vertailunäytteestä erottui aluksi hyvin hapettumattomat tummat osat vaalean hapettuneen kerroksen alla. Muissa näytteissä oli ollut erotettavissa hapettunutta ja hapettumatonta osaa. Hapeton näyte hapettuu sekoituksessa ja säilytyksessä, vaikka sitä säilytettiin moninkertaisissa tiiviisti suljettavissa minigrip -pussissa. Jotta kokeissa voitaisiin käyttää tuoreita näytteitä, toteutettavat koemenetelmät tulisi olla tiedossa jo näytteenottohetkellä ja kokeet tulisi suorittaa parin kuukauden aikana. Tässä diplomityössä viimeiset kokeet tehtiin noin 9 kuukautta näytteenoton jälkeen, jolloin näytteet olivat kerinneet hapettua jonkin verran.

Jotta koenäytteet saataisiin otettua mahdollisimman hapettomasta osasta näytettä, kannattaisi sekoitusta välttää ja ottaa koenäyte näytteen keskeltä häiriintymättömästä osasta, esimerkiksi halkaistusta mahdollisimman isosta maapaakusta. Näytteenoton edetessä maapala tietysti pienenee, jolloin hapettuminen etenee syvemmälle ja hapeton osa pienenee. Pieni paakku hapettuu käyttökelvottomaksi nopeasti. Näytteiden edustavuus vähenee siis kokeiden lisääntyessä. Lisäksi edustavan koenäytteen saamiseksi tulisi näyte kerätä useammasta kohdasta otettua maanäytettä, jolloin maanäytettä pitää pilkkoa pienemmäksi monta kertaa. Tämä edistää hapettumista, joten maamateriaalia tarvitaan paljon.

Tässä työssä esitettyihin kokeisiin kutakin maanäytettä olisi pitänyt olla ainakin 1 kg, jotta näytteet olisi voinut kerätä ilman sekoittamista, häiriintymättömästä materiaalista.

Menetelmien toisistaan eroavat tulokset osoittavat, että kokeiden suoritus vaatii asiantuntemusta, koska suoritusohjeita, käytettyjen reagenssien konsentraatiota ja määrää sekä titrausohjelmia täytyy soveltaa analysoitavan näytteen mukaan. Yleisesti ottaen haponneutralointipotentiaalin määrittäminen, varsinkin useammalla menetelmällä, vaatii useamman kokeilukerran ennen luotettavien tulosten saamista. Tarvittaisiin useampia rinnakkaismäärittäksiä samalla näytteellä tulosten luotettavuuden osoittamiseksi. Titrausmenetelmissä olisi mielenkiintoista kokeilla kuinka liuosten vahvuuden ja määrän muuttaminen vaikuttaa haponneutraloinnin tulokseen. Kaivosalalla käytettyjen menetelmien soveltamisen sulfaattimaiden tutkimukseen vaatii lisätutkimuksia.

Lisätutkimuksena ehdotan perehtymistä australialaiseen Ahern et al. (2004) teokseen *Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines*, jossa käsitellään useita rikkipitoisuuden määrittämenetelmiä muiden muassa SPOCAS (Suspension Peroxide Oxidation Combined Acidity & Sulfur) ja SCR (Chromium Reducible Sulfur) –menetelmäsarjoja. Menetelmät koostuvat useista analyyseistä, joiden suoritus vei aikansa, mutta antavat siten laajan ja tarkan kuvan sulfaattimaan happamuudesta. Menetelmien suoritus ja tulosten laskenta on kuvattu teoksessa tarkasti.

Kaivosjätteiden aiheuttaman happaman valunnan arvioinnin perustana on kivien mineralogisen koostumuksen määrittäminen esimerkiksi röntgendiffraktio- eli XR-menetelmällä (X-ray diffraction). Mineralikoostumuksen selvittäminen edesauttaisi myös sulfidimaiden hapontuotto- ja neutralointipotentiaalikohteiden tulosten tulkintaa.

11 Yhteenveto

Happamilla sulfaattimailla tarkoitetaan maita, joiden sulfidit ovat hapettuneet ilman hapen vaikutuksesta muodostaen rikkihappoa, joka happamoittaa ympäristöään. Sulfidi (S^{2-}) -sedimentit ovat peräisin jääkauden lopulla mikrobien pelkistämistä meriveden sulfaateista (SO_4^{2-}), jotka saostuivat liukoisen raudan kanssa.

Sulfaattimaiden happamuus huomattiin ensimmäisenä alavilla viljelyskäytössä olevilla mailla, joiden happamuutta hillittiin voimakkaalla kalkitsemisella. Myöhemmin happamuuden on havaittu kulkeutuvan myös vesistöihin aiheuttaen kalakuolemia. Happamuus myös lisää eliöille haitallisten metallien liukoisuutta maaperästä. Maan happamuus hankaloittaa rakentamistakin, sillä happo aiheuttaa materiaalien korroosiota. Happaman sulfaattimaan korkea vesipitoisuus ja orgaanisen aineksen määrä tekevät materiaalista painuvan, löysän ja huonosti kantavan. Sulfidimaalle rakennettaessa maa täytyy stabiloida tai se on kaivettava pois ja korvattava paremmalla.

Työn tavoitteena oli tutkia johtuuko Oulun seudulla Sanginjoessa havaittu happamuus aleen maaperän happamuudesta eli esiintyykö alueella happamia sulfaattimaita. Maanäytteitä otettiin käsikairalla neljästä kohteesta kustakin useammalta syvyydeltä. Alustavien tutkimusten valossa näytteistä kaksi valittiin jatkotutkimuksiin. Lisäksi analysoitiin 1-2 sulfaattimaita edustavaa vertailunäytettä.

Työn alussa selvitettiin millaisilla kriteereillä ja menetelmillä maita luokitellaan happamiksi sulfaattimaiksi Suomessa ja ulkomailla. Sulfaattimaiden luokitus yleensä perustuu maan pH-arvoon sekä rikkisisältöön. Ruotsalaisen Puosetten luokituksessa tarkastellaan rikin kokonaispitoisuutta (mg/kg kuivaa maata) ja raudan ja rikin suhdetta. Australialaisissa SPOCAS -menetelmässä määritetään rikin esiintymismuodot tarkemmin. Kaivosalalla käytetyssä ABA-menetelmässä hapontuotto määritetään sulfidi-rikin perusteella. Yleensä maa luokitella sulfaattimaaksi mm. jos kokonaisrikkipitoisuus on yli 600 mg/kg tai sulfaatti-rikin pitoisuus yli 500 mg/kg. Testattaviksi menetelmiksi valittiin muutama alkuaineanalyysi ja ruotsalainen MRM:n liukoisuuskoee.

Hapontuoton lisäksi maan happamuuteen vaikuttaa materiaalin hapon neutraloimiskyky, jonka tässä työssä määritetään maan karbonaattipitoisuuden, Sobekin ja Lawrencen testeillä. Kaivosmateriaalia luokitellaan happoa tuottavaksi jos hapon tuotto on neutralointi suurempaa. Happoa tuottamattomaksi materiaali määritellään yleensä kuitenkin vasta kun neutralointi on neljä kertaa suurempi kuin hapontuotto. Näiden väliin jää alue, jossa materiaalin hapontuottoa ei voida ennustaa käytetyllä menetelmällä.

Menetelmillä määritetyt hapontuotto- ja neutralointipotentiaalin tulokset eivät olleet kaikilta osin yhteneviä. Lähes kaikkien menetelmien kohdalla jonkin näytteen tulos osui luokituksen keskivälille, jossa materiaalin happamoittavuutta ei voida arvioida. Osa menetelmistä sisälsi luokittelun kahden parametrin perusteella, jotka saattavat luokitaa materiaalin eri luokkiin.

Sobekin menetelmällä määritetyt neutralointipotentiaalit olivat suurempia kuin NAG ja Lawrencen menetelmällä määritetyt. Liukoisuuskokeen perusteella näytteiden happamuus oli hieman suurempaa kuin rikki-pitoisuuden perusteella, toisin tulokset erosivat niin vähän, ettei se vaikuttanut luokitukseen.

Kaivosalalla käytetyn ABA- -menetelmän soveltaminen sulfaattimaiden analysoinnissa vaatii lisätutkimuksia siitä, miten menetelmissä käytettyjen reagenssien konsentraatiot ja määrät vaikuttavat tulokseen. Tarvittaisiin myös kahta useampi rinnakkaismääritys samoilla reagenssimäärillä tulosten luotettavuuden parantamiseksi.

Lähdeluettelo

Ahern CR, McElnea AE & Sullivan LA (2004) Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines. [verkkodokumentti]. Julkaistu Queensland, Australia heinäkuu 2004 [viitattu 7.5.2009]. Queensland Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly. 131 s.

Saatavissa PDF -tiedostona <http://www.nrw.qld.gov.au/land/ass/pdfs/lmg.pdf>. ISBN 1 920920 66 8.

Andersson M & Norrman T (2004) Stabilisering av sulfidjord [verkkodokumentti]. Julkaistu Linköping kesäkuu 2004 [viitattu 5.12.2009] Svensk Djubstabilisering Arbetsrapport 33. 104 s + liitt. 71 s. Saatavissa PDF -tiedostona <http://www.swedgeo.se/sd/pdf/SD-AR33.pdf>

ASTM (2000) D5744-96 Standard test method for accelerated weathering of solid material using a modified humidity cell, teoksessa: Annual Book of ASTM Standards, 11.04. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken Pennsylvania.

Boman A, Fröjdö S & Åström M (2006) Distribution and behaviour of sulphur species in potential- and acid sulphate soils, western Finland [verkkodokumentti]. 18th World Congress of Soil Science. Philadelphia, USA. Julkaistu 15.7.2006. [viitattu 19.7.2009] Åbo Akademi. Saatavissa: <http://a-c-s.confex.com/crops/wc2006/techprogram/P15228.HTM>

Brodie M.J, Broughton L.M & Robertson A (1991) A conceptual rock classification system for waste management and a laboratory method for ARD prediction from rock piles [verkkodokumentti] teoksessa Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Julkaistu syyskuu 1991 [viitattu 5.12.2009] MEND, Natural Resources Canada Ottawa, Ontario. Saatavissa PDF -tiedostona: http://www.robertsongeoconsultants.com/publications/lab_meth_ard.pdf

CEN/TS 14997 (2007) Characterization of waste. Leaching behaviour test. Influence of pH on leaching with continuous pH-control. Suomen Standardisoimisliitto SFS. 30 s.

Coastech Research (1991) Acid Rock Drainage Prediction Manual. MEND Project Report 1.16.1b.

EPA Environment protection author (1999) Acid sulfate soil and rock. [verkkodokumentti]. EPA Information Pulletin, Puplication 655. Julkaistu elokuu 1999 [viitattu 9.1.2009]. 7 s. Saatavissa PDF -tiedostona:

[http://epanote2.epa.vic.gov.au/EPA/Publications.nsf/515bc2fde7bf93f44a2565b6001ee896/086f970417c795824a2567fc001e2eb5/\\$FILE/655.pdf](http://epanote2.epa.vic.gov.au/EPA/Publications.nsf/515bc2fde7bf93f44a2565b6001ee896/086f970417c795824a2567fc001e2eb5/$FILE/655.pdf)

Fey D (2003) Acid-Base Accounting. [verkkodokumentti]. Billings Symposium ASMR Annual Meeting. Assessing the Toxicity Potential of Mine-Waste Piles Workshop. US. Geologian Survey. Julkaistu 1.7.2003. [viitattu 19.7.2009] Billings Symposium ASMR Annual Meeting. Assessing the Toxicity Potential of Mine-Waste Piles Workshop. Saatavissa:

http://www.swrcb.ca.gov/academy/courses/acid/supporting_material/usgs_acidbaseacct.pdf

Harmanen H (2007) Sulfaattimaat ja seleeni. [verkkodokumentti] Julkaistu Helsinki 2007. [viitattu 26.5.2009]. Lisensiaatintutkimus. Helsingin yliopisto. Maatalous-metsätieteellinen tiedekunta. 99 s. + liitt. 3 s. Saatavissa PDF -tiedostona <http://www.tiedekirjasto.helsinki.fi:8080/bitstream/1975/7633/2/Acr36.tmp.pdf>. ISBN 978-952-10-3471-8.

ISO 11265 (1994) Soil quality. Determination of the specific electrical conductivity. International Organization for Standardization. 4 s.

ISO 10390 (1994) Soil quality. Determination of pH. International Organization for Standardization. 7 s.

Jambor J.L (2003) Mine-waste Mineralogy and Mineralogical Perspectives of Acid-base Accounting, teoksessa: Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course Series Volume 31. Vancouver Canada 2003. Mineralogical Association of Canada. s.117-145. ISBN 0-921294-31-x.

Lapakko K.A & White W. (2000) Modification of ASTM 5744-96 kinetic test, teoksessa: International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Proceedings of Third International Conference of Acid Rock Drainage. Society of Mining, Metallurgy, and Exploration. Littleton, Colorado. s.631-649.

Lapakko K.A (2003) Developments in Humidity-cell Tests And Their Application, teoksessa: Jambor, J.L. et al. (toim.) Environmental Aspects of Mine Wastes. Short Course Series Volume 31. Vancouver Canada 2003. Mineralogical Association of Canada. s.147-164. ISBN 0-921294-31-x.

Lawrence R.W & Wang Y (1997) Determination of Neutralization Potential in the Prediction of Acid Rock Drainage. 4th International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, B.C, p. 449-464.

Liao B, Huang L.N, Ye Z, Lan C.Y & Shu W.S (2007) Cut-off Net Acid Generation pH in Predicting Acid-Forming Potential in Mine Spoils. [verkkodokumentti]. Journal of Environmental Quality vol. 36/2007. Julkaistu 7.5.2007 [viitattu 16.12.2008]. Saatavissa PDF -tiedostona: <http://jeq.scijournals.org/cgi/reprint/36/3/887>

Maa- ja metsätalousministeriö (2009) Kohti happamien sulfaattimaiden hallintaa - Ehdotus happamien sulfaattimaiden aiheuttamien haittojen vähentämisen suuntaviivoiksi. [verkkodokumentti]. Julkaistu 30.1.2009. [viitattu 14.5.2009]. Työryhmämuistio. 85 s. + liitt. 9 s. Saatavissa PDF -tiedostona: <http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=97584&lan=fi>

Miller S, Robertson A & Donahue T (1997) Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage. Vancouver, BC, 533-549.

Mills C (1998) Kinetic Testwork Procedures [verkkodokumentti] Julkaistu 18.9.1998 [viitattu 17.12.2008] Saatavissa: <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Kinetic%20Tests/kinetic%20procedures.htm>

Mills C (2008) Acid Base Accounting Procedures. [verkkodokumentti]. Julkaistu 12.8.2008 [viitattu 16.12.2008].

Saatavissa: <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Acid-Base%20Accounting/acidbase.htm>

Morin K.A & Hutt N.M (1997) Environmental Geochemistry of Minesite Drainage: Practical Theory and Case Studies. [verkkodokumentti] MDAG Publishing. Vancouver, British Columbia. [viitattu 9.12.2009] Saatavissa PDF-tiedostona: <http://mdag.com/downloads/MDAG%20BOOK%20Digital%20-%20Excerpt.PDF>

Morin K.A & Hutt N.M (1999) Comparison of NAG Results to ABA Results of the Prediction of Acidic Drainage. [verkkodokumentti] Julkaistu 1999 [viitattu 20.7.2009] MDAG Internet Case Study #10, Saatavissa: www.mdag.com/case_studies/cs1-99.html

Palko J, Räsänen M & Alasaarela E. (1985) Happamien sulfaattimaiden esiintyminen ja vaikutus veden laatuun Sirppujoen vesistöalueella. [viitattu 10.10.2009] Vesihallitus Tiedotus 260. ISBN 951-46-9017-6 ISSN 0355-0745.

Palko J (1994) Acid sulphate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. Oulu 1994. Acta Universitatis Ouluensis Series C Technica 75. 122 s. ISBN 951-42-3725-0. ISSN 0355-3213.

Pousette K (2007) Råd och rekommendationer för hantering av sulfidjordmassor. [verkkodokumentti] Julkaistu 2007 [viitattu 16.12.2008]. Tekniska rapport 2007:13. 37 s. Luleå tekniska universitet. Saatavissa PDF -tiedostona: <http://epubl.ltu.se/1402-1536/2007/13/LTU-TR-0713-SE.pdf>. ISSN: 1402-1536.

Purokoski P (1959b) Rannikkoseudun rikkipitoisista maista. Referat: Über die schwefelhaltigen Böden an der Kuste Finnlands. Agrogeologia julkaisuja 74.

Rakennusteollisuus RT Oy (2003) Betoniviemärit 2003 [verkkodokumentti] Julkaistu Jyväskylä 2003 [viitattu 5.12.2009] Käsikirja 97 s. Saatavissa PDF -tiedostona www.betoni.com/download.aspx?intFileID=340. ISBN 952-5075-51-6.

Räisänen M-L (2007) Metalli- ja talkkikaivosten ympäristövaikutukset [verkkodokumentti] Julkaistu 20.3.2007 [Viitattu 5.12.2009] ERAC –täydennyskoulutus. Saatavissa: www.gtk.fi/export/sites/fi/tutkimus/maankaytto/kaivos/MLRaisanen.pdf

Räisänen M-L (2009) Patomateriaaliksi soveltuvien kivi- ja mineraaliainesten geokemialliset laatuksiteerit. Kaivannaisteollisuuden maapatojen ja läjitysalueiden rakenteet ja turvallisuusnäkökohdat. Julkaistu 5.6.2009. [Viitattu 19.7.2009] Koulutusmateriaalit.

Sobek A, Schuller W, Freeman J & Smith R (1978) Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils. [verkkodokumentti] EPA 600/2-78-054. West Virginia University. Ohio. Saatavissa PDF-tiedostona: <http://www.techtransfer.osmre.gov/NTTMainSite/Library/hbmanual/fieldlab/front.pdf>

Stenvall M (2007) Neutraloimispotentiaalın määrittäminen sulfidipitoisista kaivosjätteistä, teoksessa Salminen R (toim.) Kahdeksannet geokemian päivät 13.-14.2.2007. Sarja B No 86, 2007. Julkaistu 13.2.2007. ISBN 978-952-9618-56-9 ISSN 0783-1331.

Sundström R & Åström M (2006) Characterization of metal leakage from Finnish agricultural acid sulphate soils in the light of the European Water Framework Directive. [verkkodokumentti] Boreal Environment Research 11 s. 275-281. Julkaistu Helsinki 30.8.2006. [viitattu 25.5.2009] Saatavissa PDF-tiedostona: <http://www.borenv.net/BER/pdfs/ber11/ber11-275.pdf>. ISSN 1239-6095.

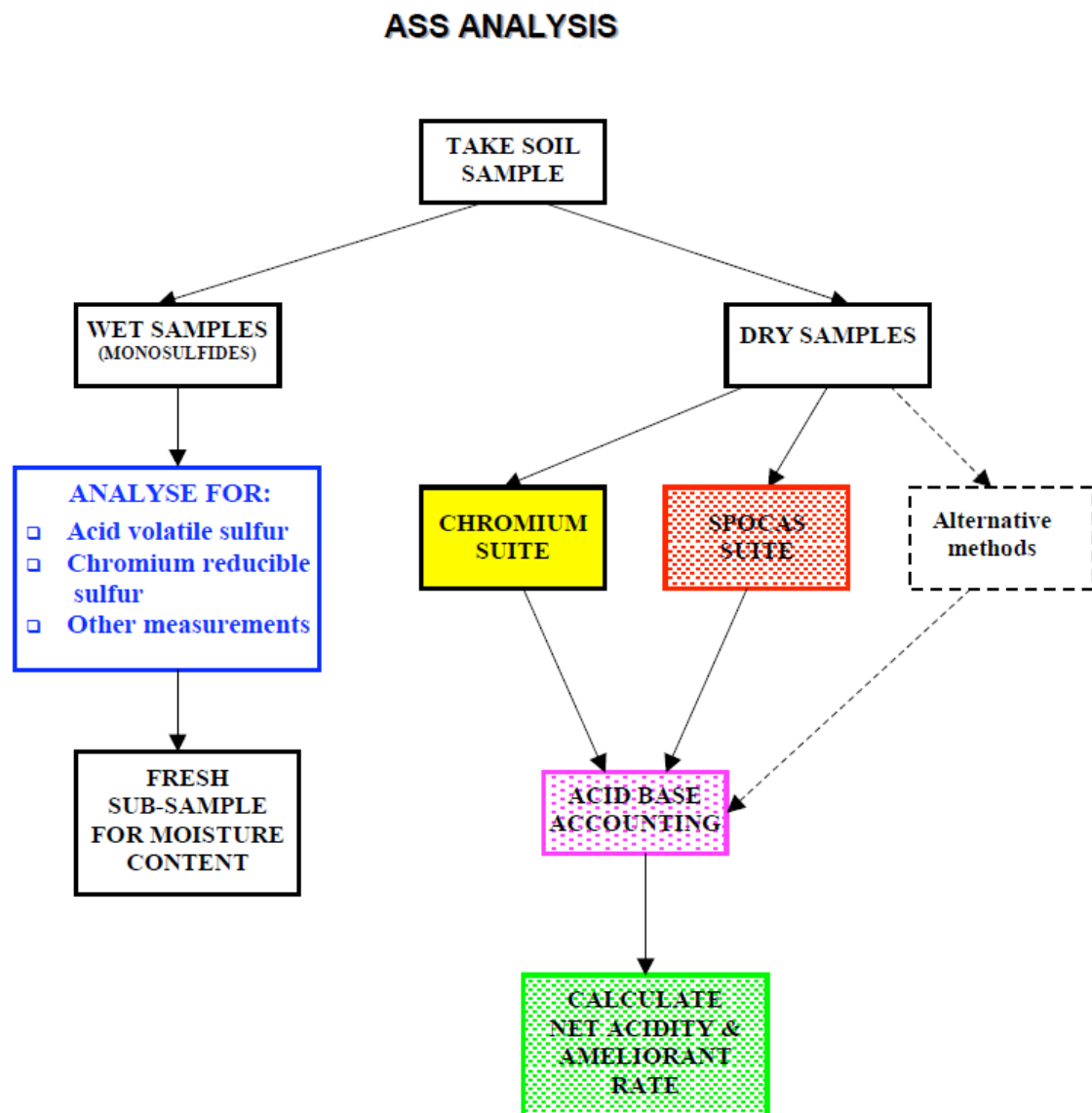
Yli-Halla M (1998) Happamien sulfaattimaiden esiintyminen, luokittelu ja prosessit maaperässä, teoksessa Joukainen S (toim.) Happamien sulfaattimaiden ympäristöongelmat. Suomen Ympäristökeskuksen moniste 142: EU Life-Environment -seminaari 30.9.1998. Helsinki. ISBN 952-11-0415-5. ISSN 1455-0792.

Liite 1. Kosteuskammioit (Lapakko 2003)

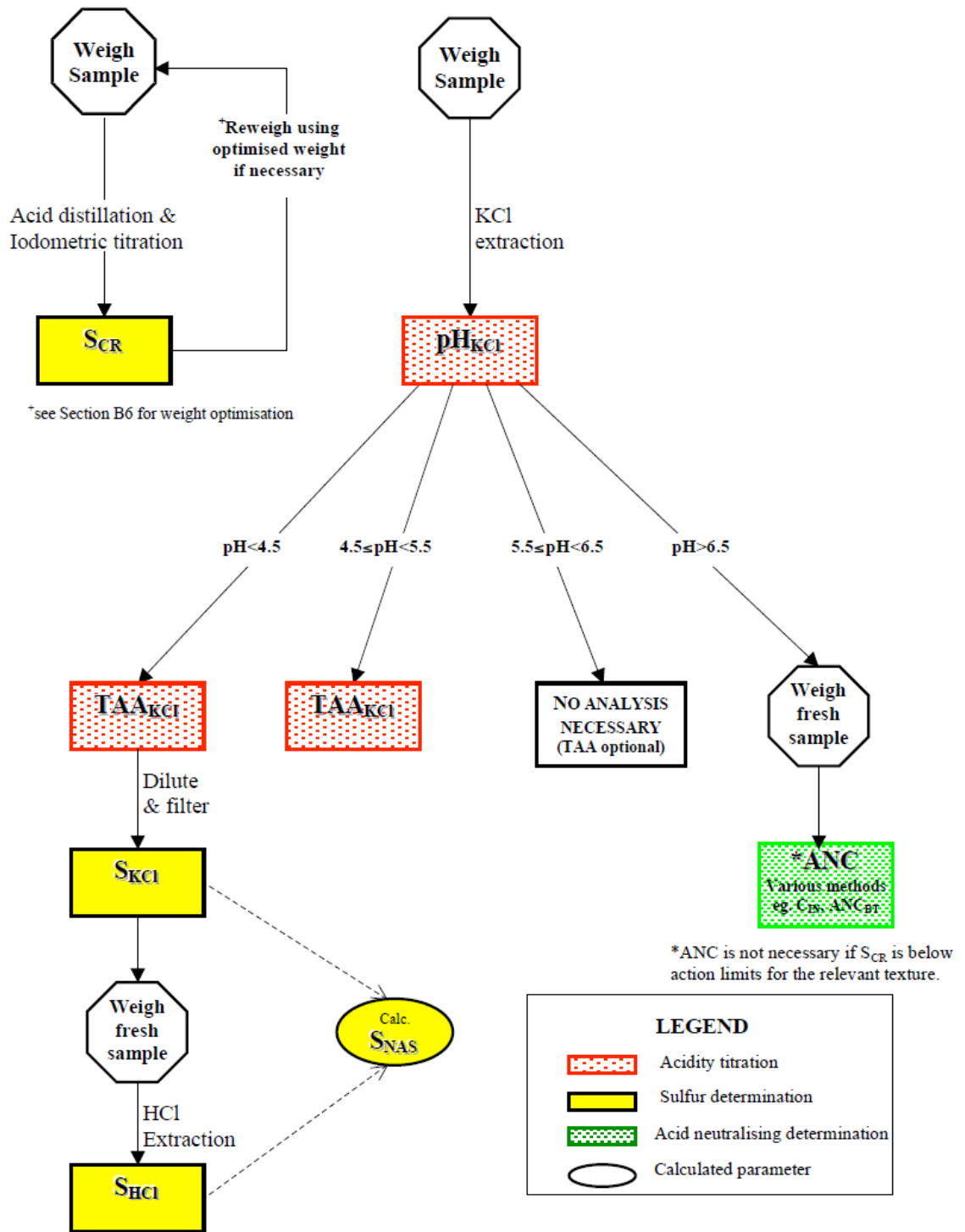
	ASTM D5744-96		MN-DNR	Morin&Hutt		Brodie et al.
	waste rock	tailing	waste rock	waste rock	tailing	
particle size	< 6,3 mm	as received	< 6,3 mm	80% < 6,4 mm	as received	< 10 cm
sample size (kg)	1	1	1	≈1	≈1	50-65
cell height (cm)	20,3	10,2	20,3	20,3	19	45 bed depth
cell width (cm)	10,2	20,3	10,2	10,2	16,5	30
temperature (C)	not specified		controlled 25 °	25 ° without controls		not specified
humidity	not specified		controlled 60%	not specified		not specified
airflow rate	1-10 l/min		none	not specified		continuous
dry air cycle	< 10 % humidity for 3 days through sample		none	3 days through sample	3 days over sample	none
wet air cycle			none	3 days through sample	3 days over sample	none
leachate volume (ml)	500 or 1000		500 or 10000	500		represents precipitation
contact time (hours)	free draining		free draining	2	4, stirred	not specified
test duration	min. 20 weeks		not specified	40 weeks, 5 years or more		not specified

Liite 2. Happamien sulfaattimaiden analysointi (Ahern et al. 2004)

Liite 2 a) Happamien sulfaattimaiden analysointimenetelmiä

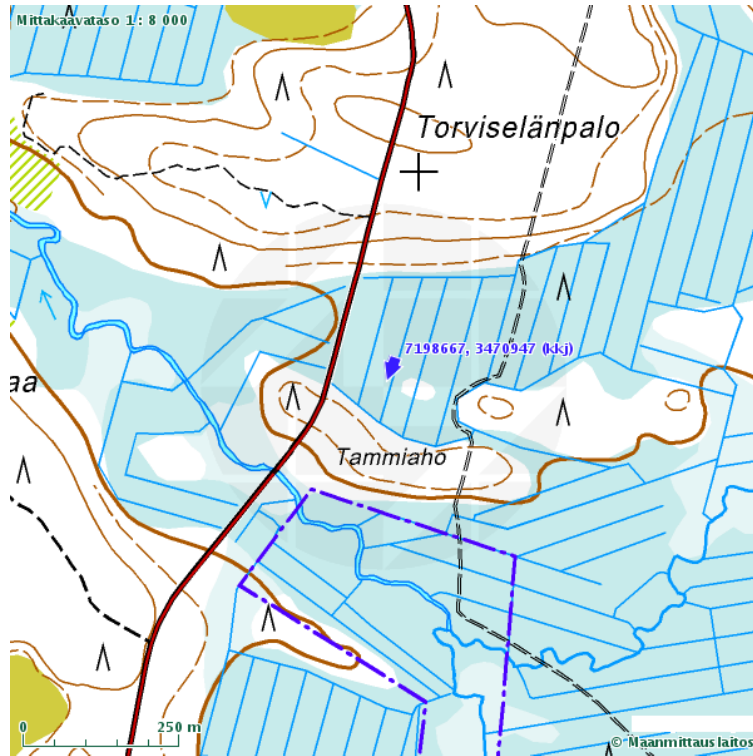


Liite 2 b) Cromium suite

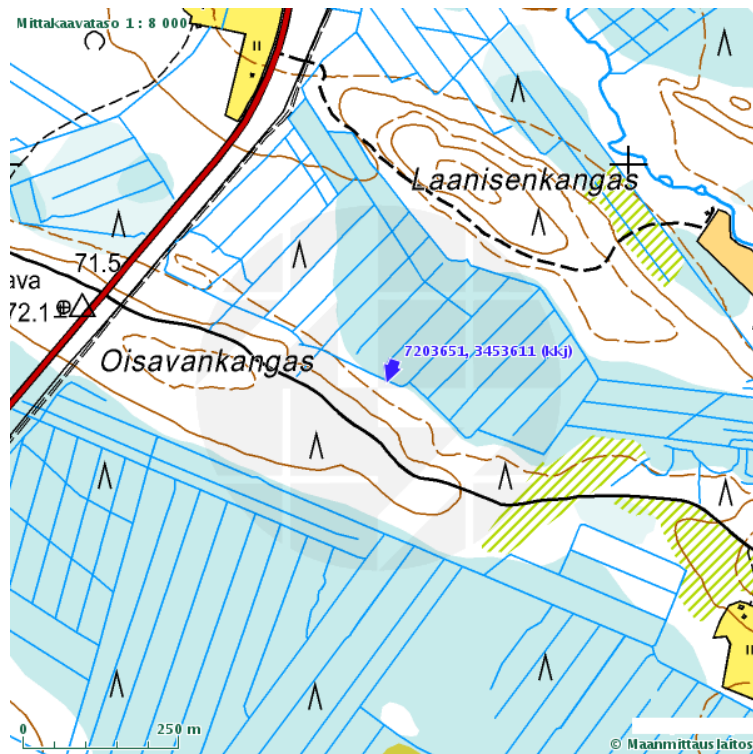


Liite 3. Näytteenottopisteet

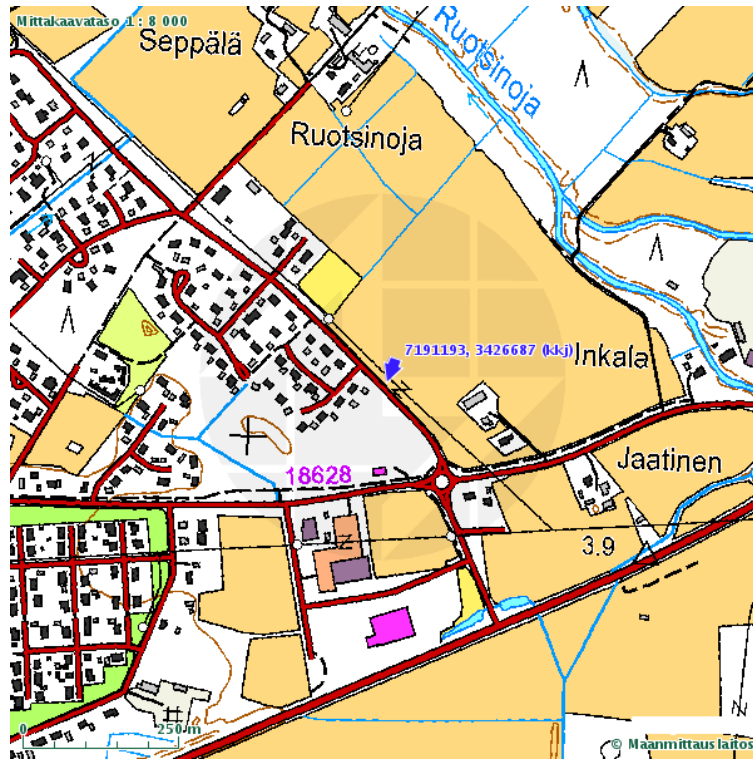
Liite 3 a) Tammiaho (Oulu, Ylikiiminki) 7198667N, 3470947E



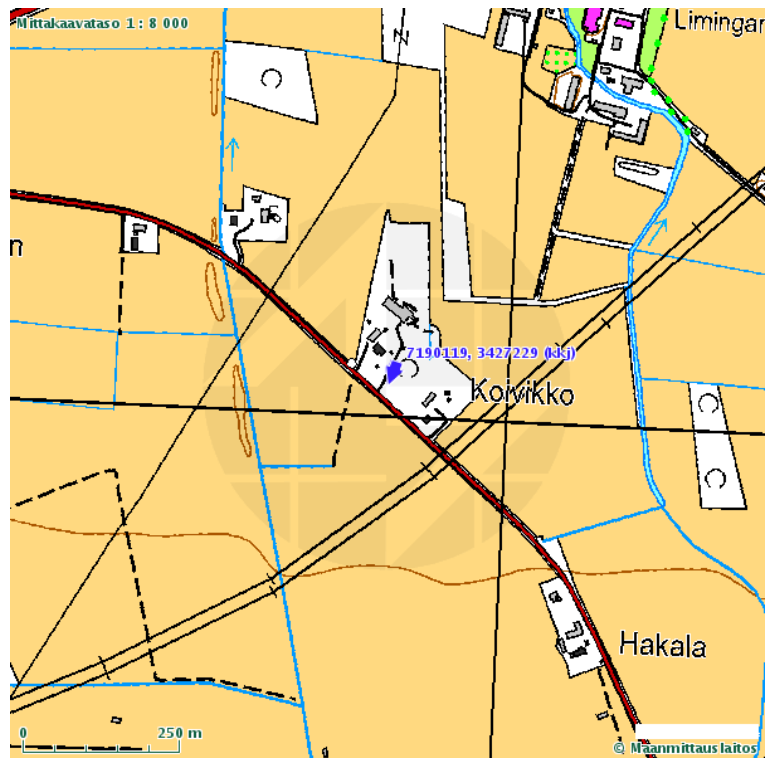
Liite 3 b) Oisavankangas (Muhos) 7203651N, 3453611E



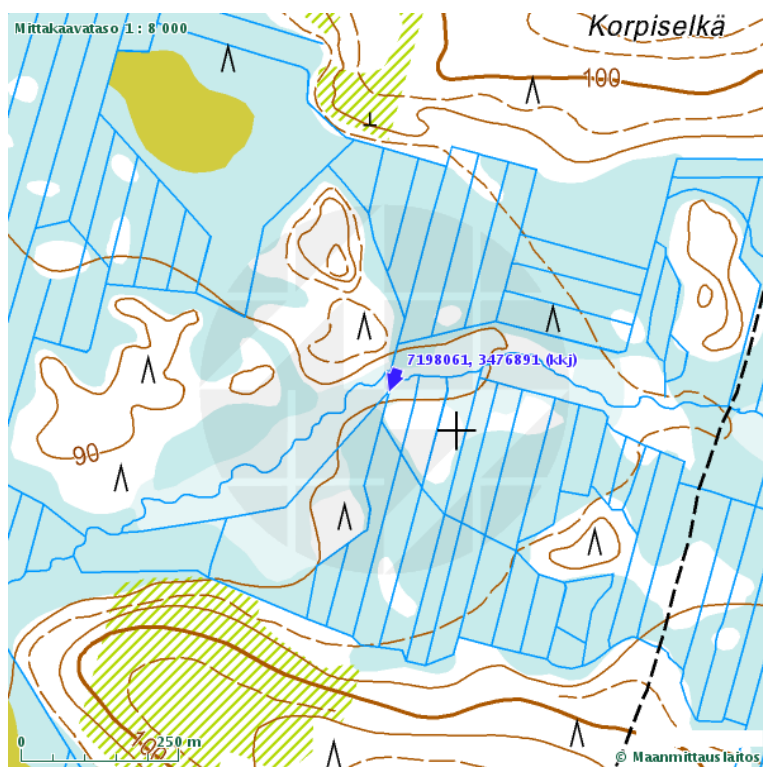
Liite 3 c) Kurkitie (Liminka) 7191193N, 3426687E



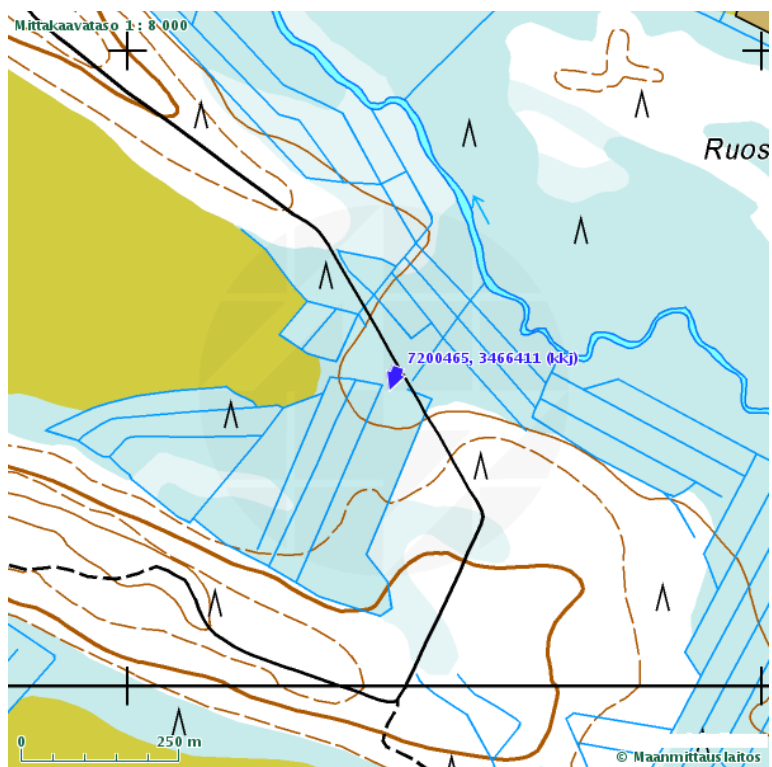
Liite 3 d) Honkisuontie (Liminka) 7190119N, 3427229E



Liite 3 e) Ahvensuo (Oulu, Ylikiiminki) 7198061N, 3476891E

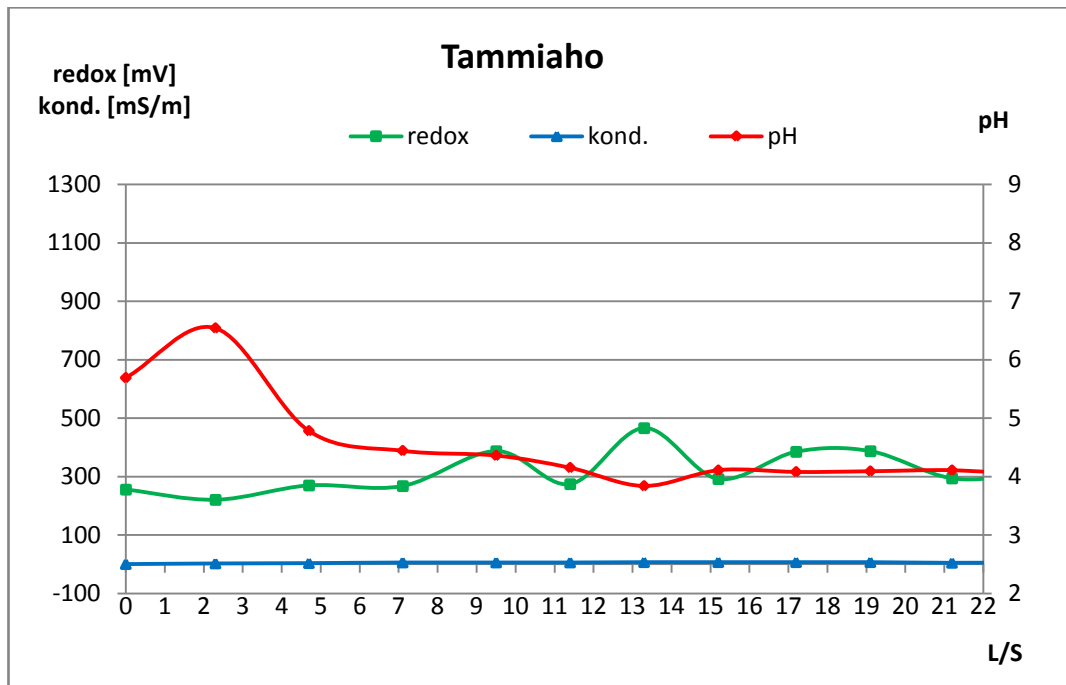


Liite 3 f) Aittokylä (Oulu, Yli-Kiiiminki) 7200465N, 3466411E

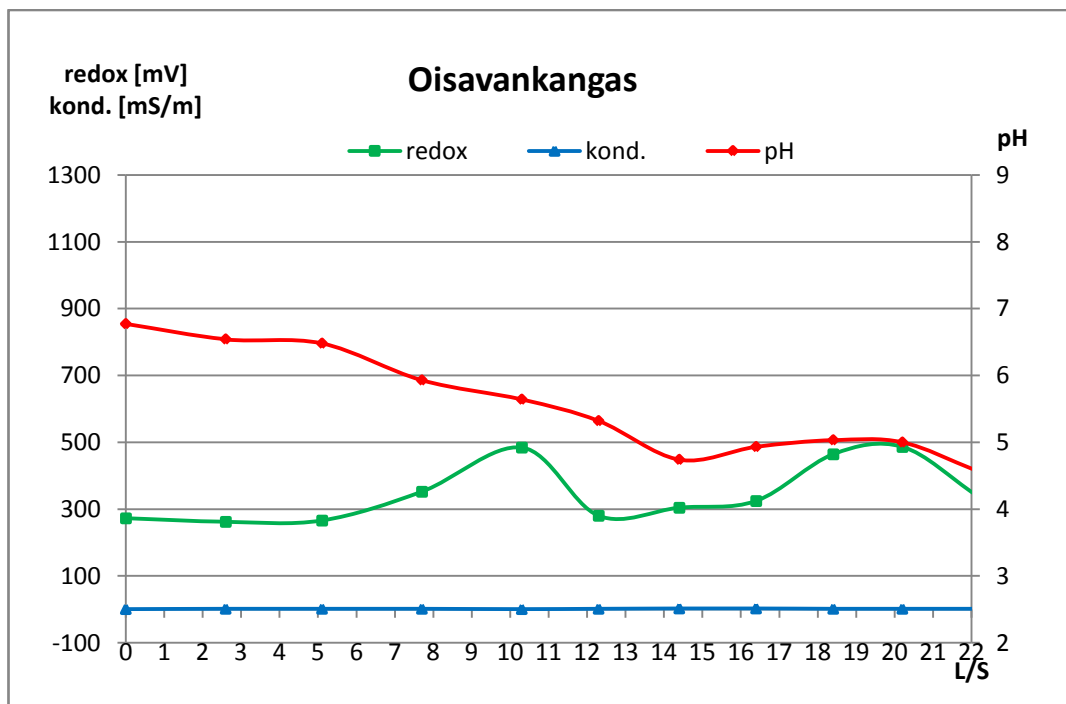


Liite 4. MRM:n Liukoisuuskokeen tulokset

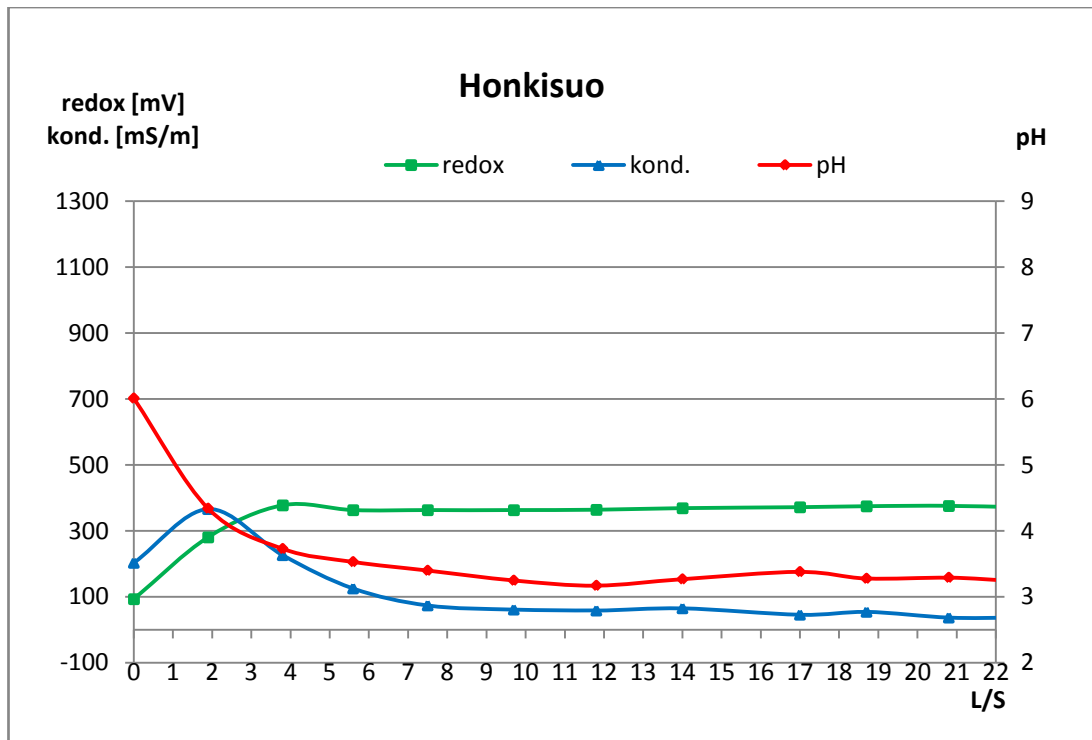
Liite 4 a) Tammiaho



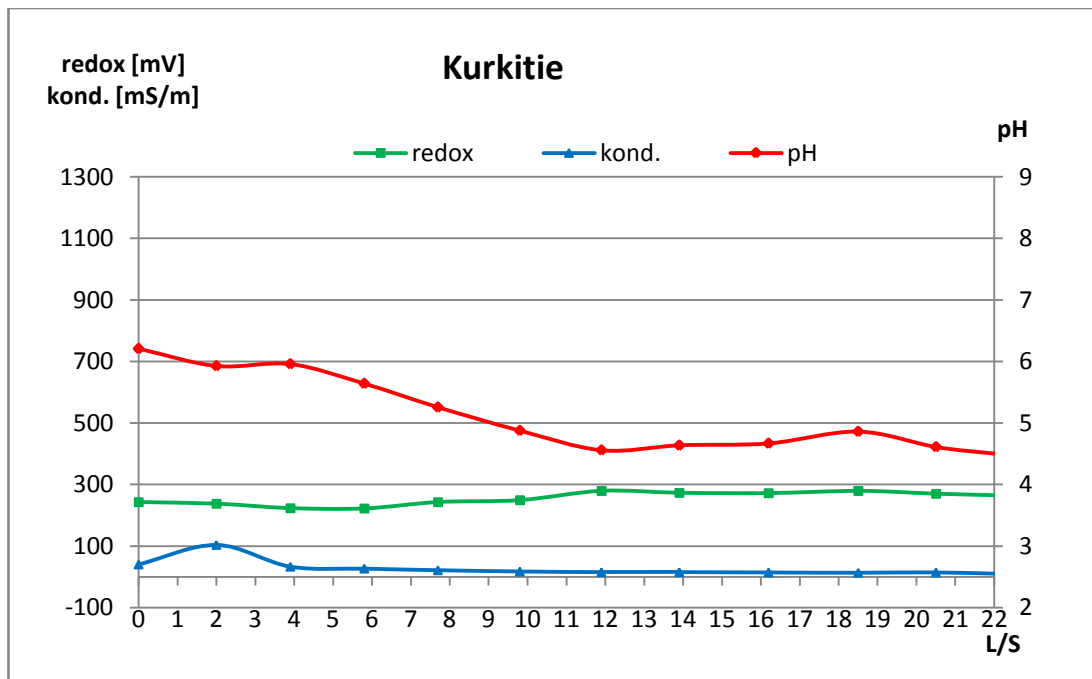
Liite 4 b) Oisavankangas



Liite 4 c) Honkisuo

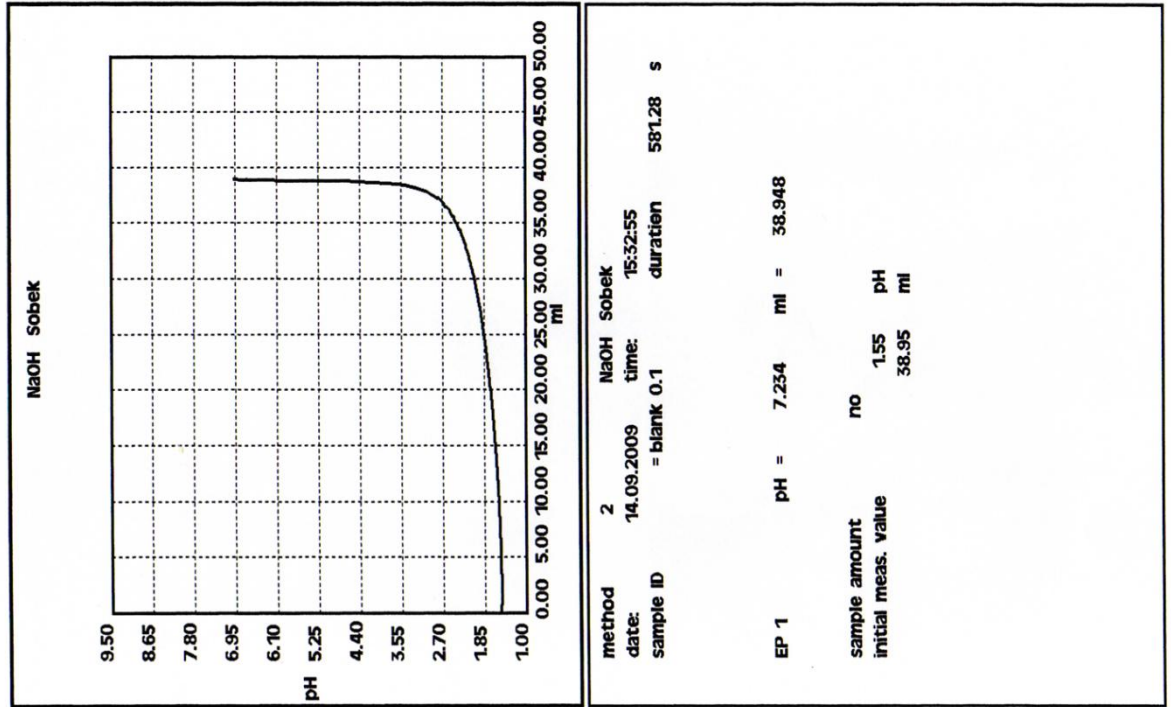


Liite 4 d) Kurkitie

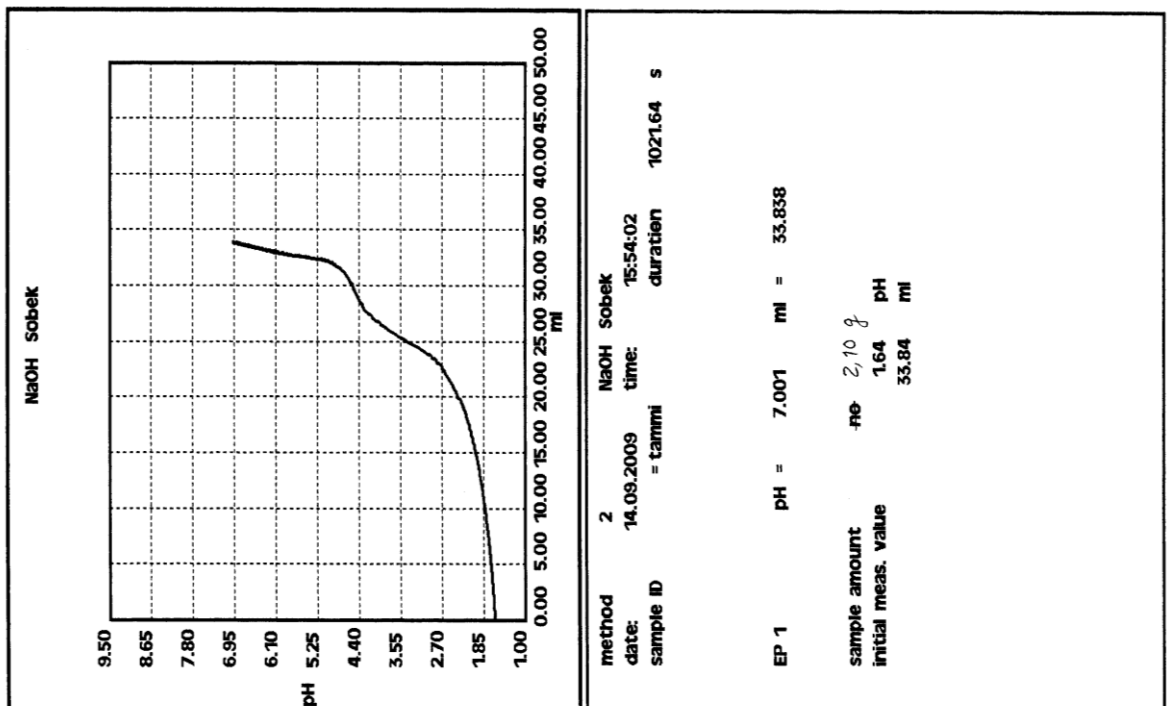


Liite 5. Sobekin testin tulokset

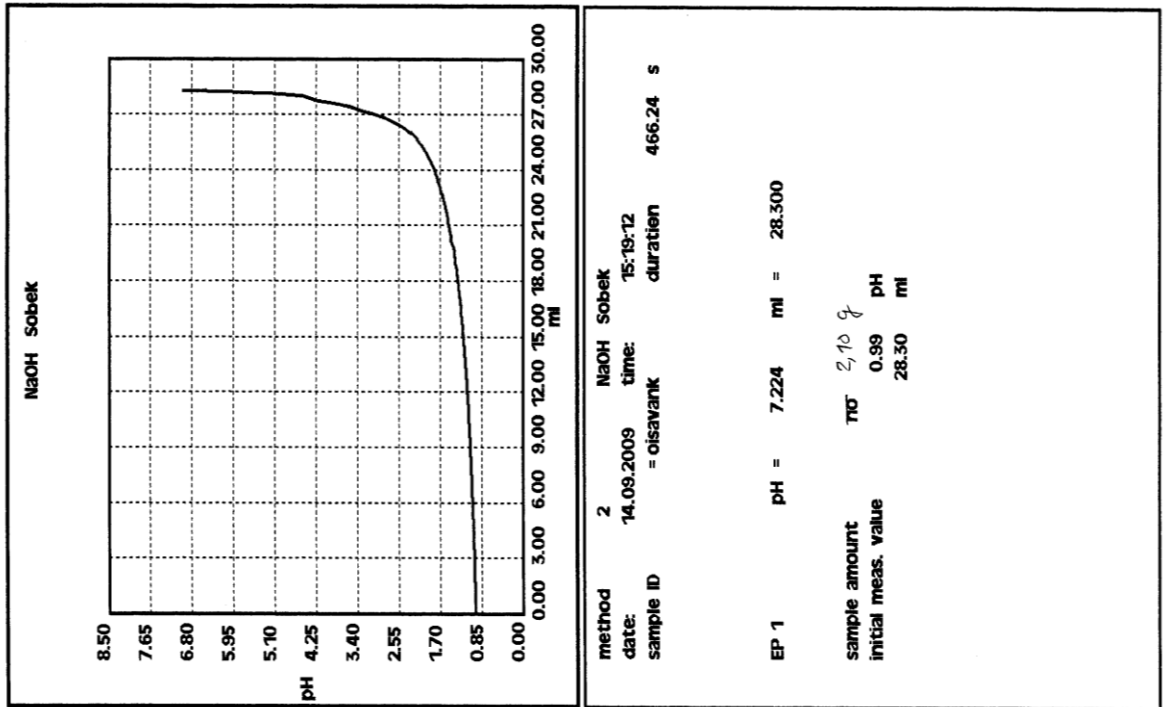
Liite 5 a) Sokea 0,1 M



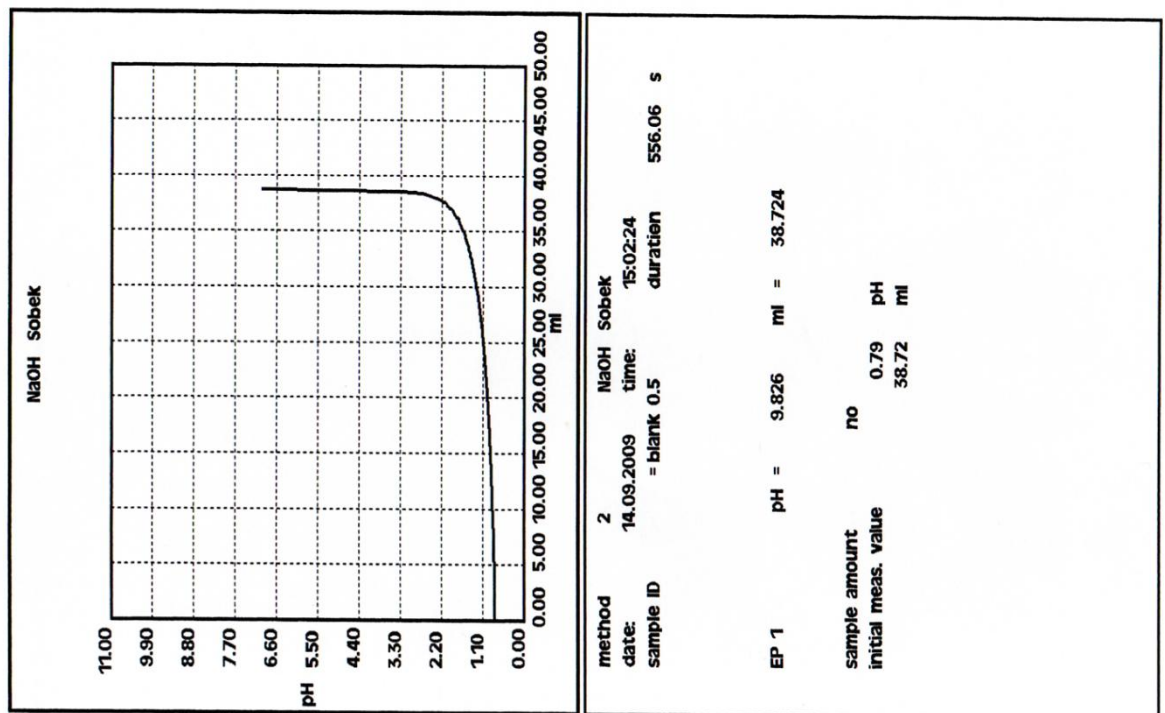
Liite 5 b) Tammiaho



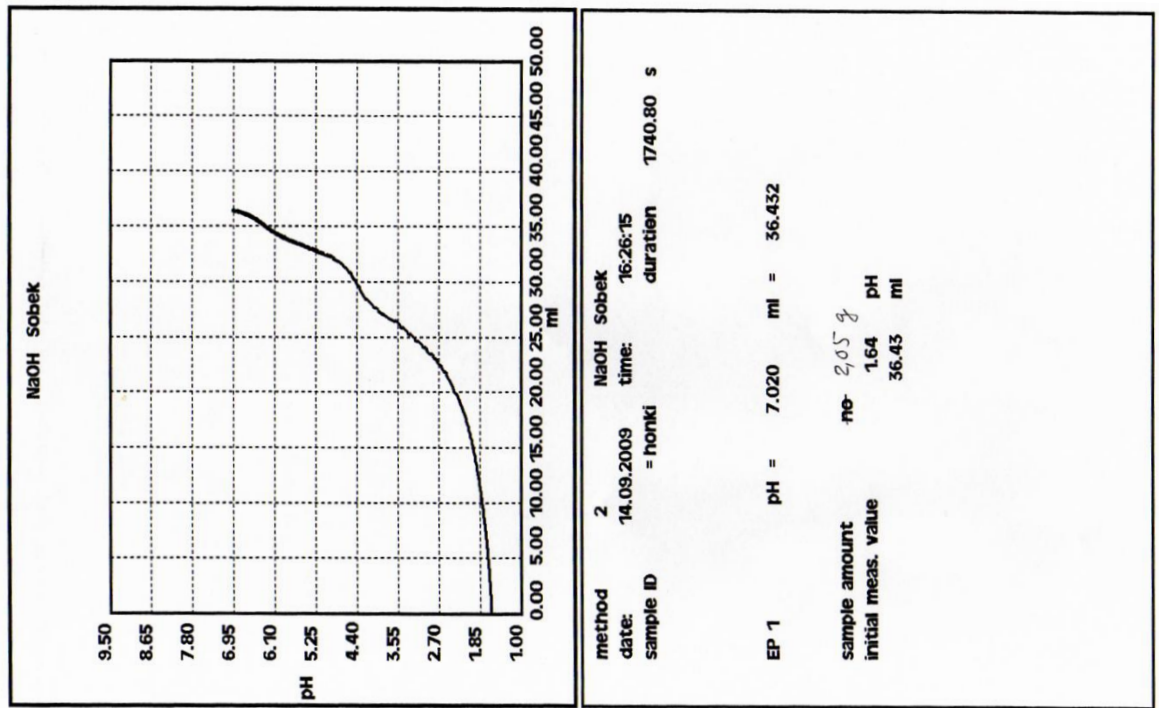
Liite 5 c) Oisavankangas



Liite 5 d) Sokea 0,5 M

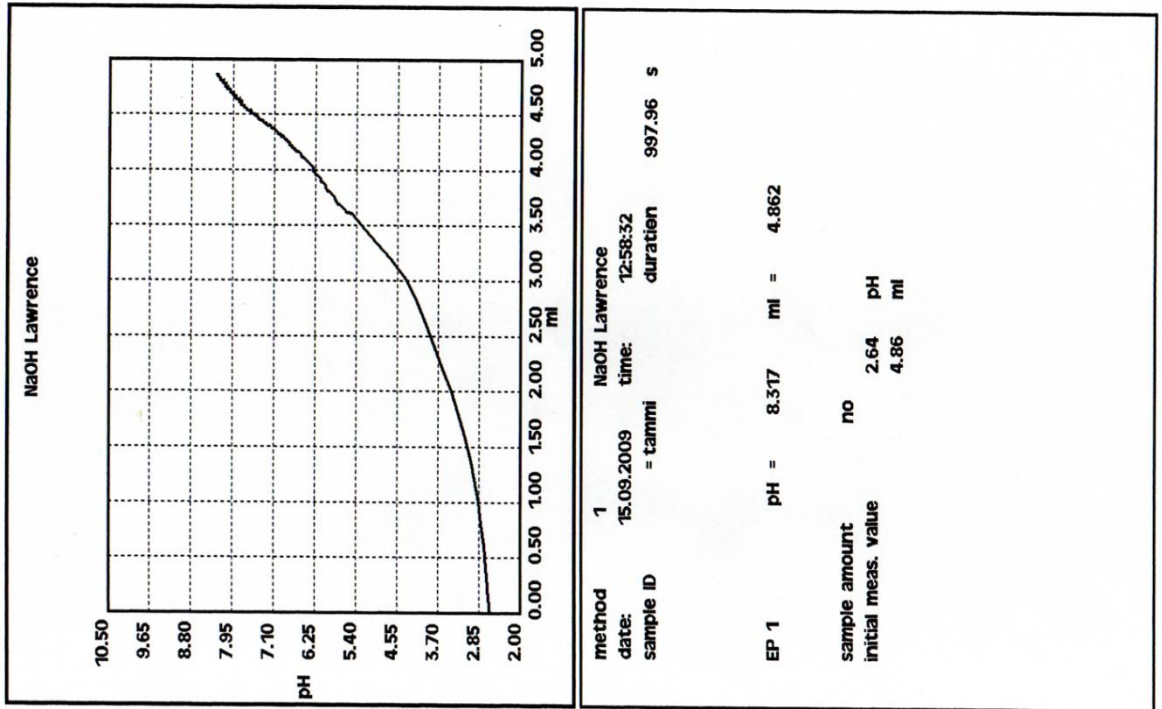


Liite 5 e) Honkisuo

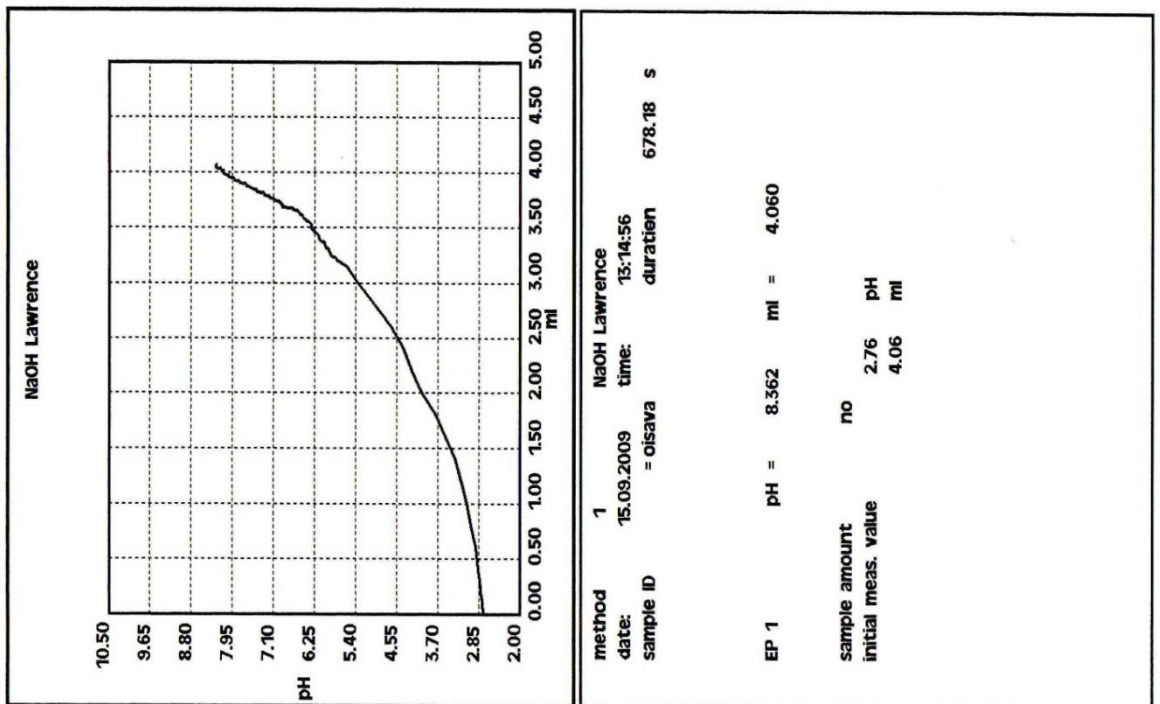


Liite 6. Lawrencen testin tulokset

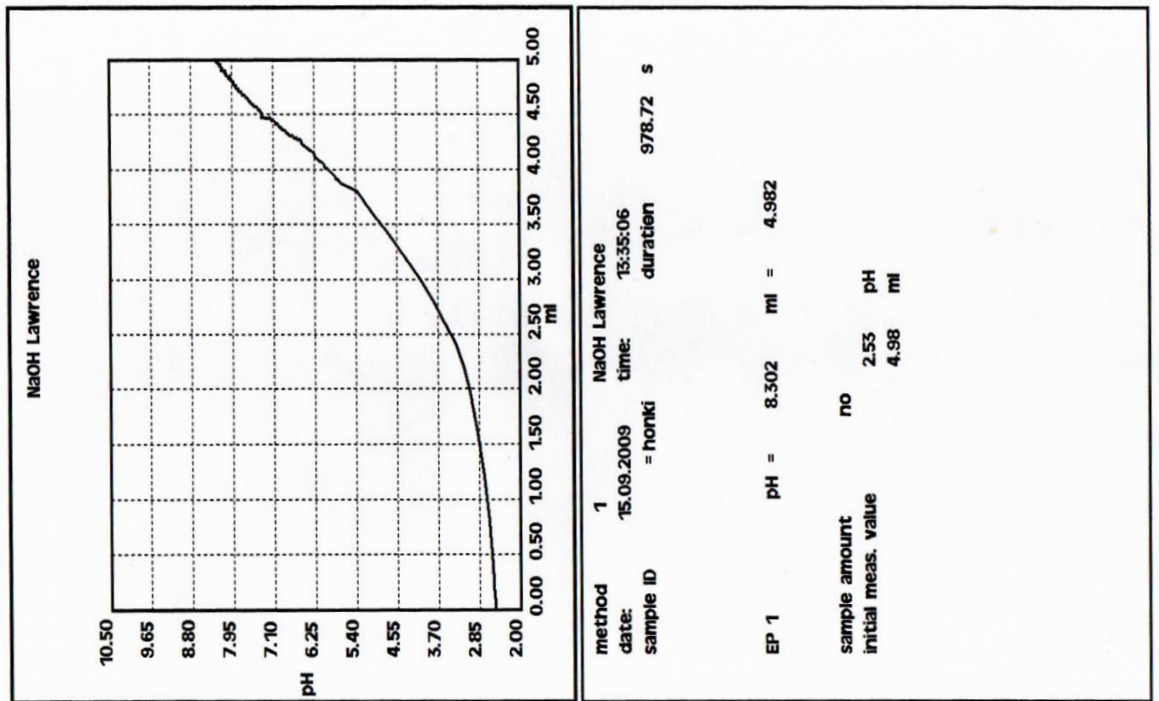
Liite 6 a) Tammiaho



Liite 6 b) Oisavankangas

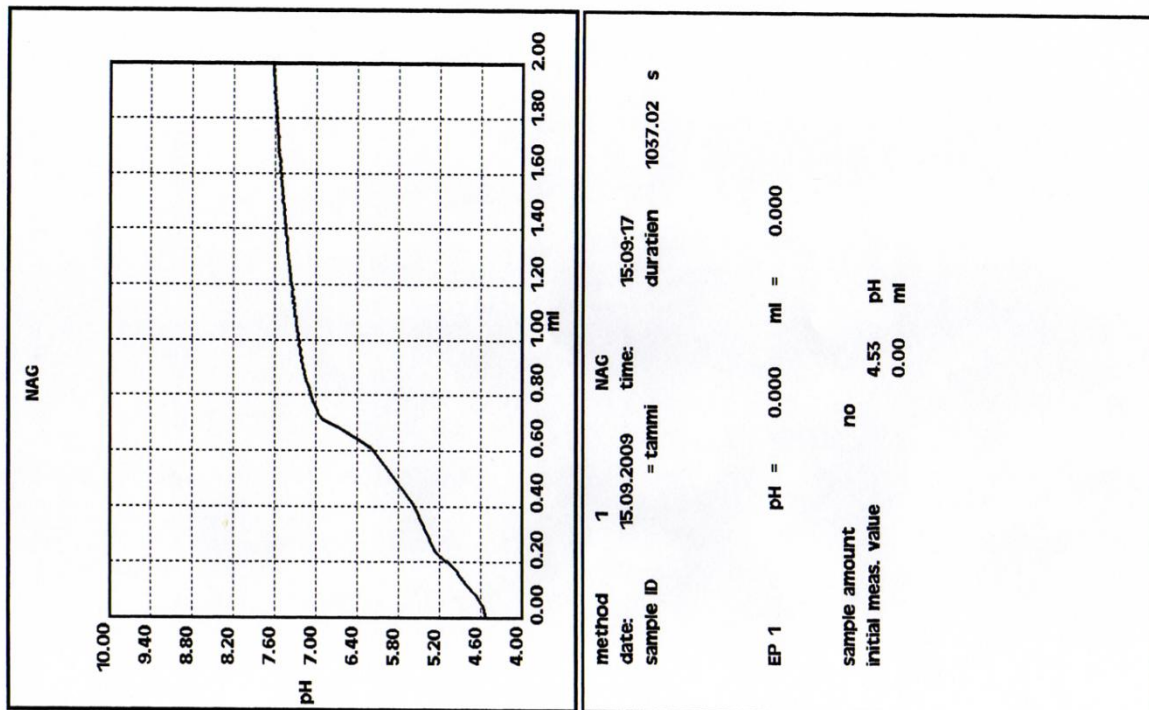


Liite 6 c) Honkisuontie

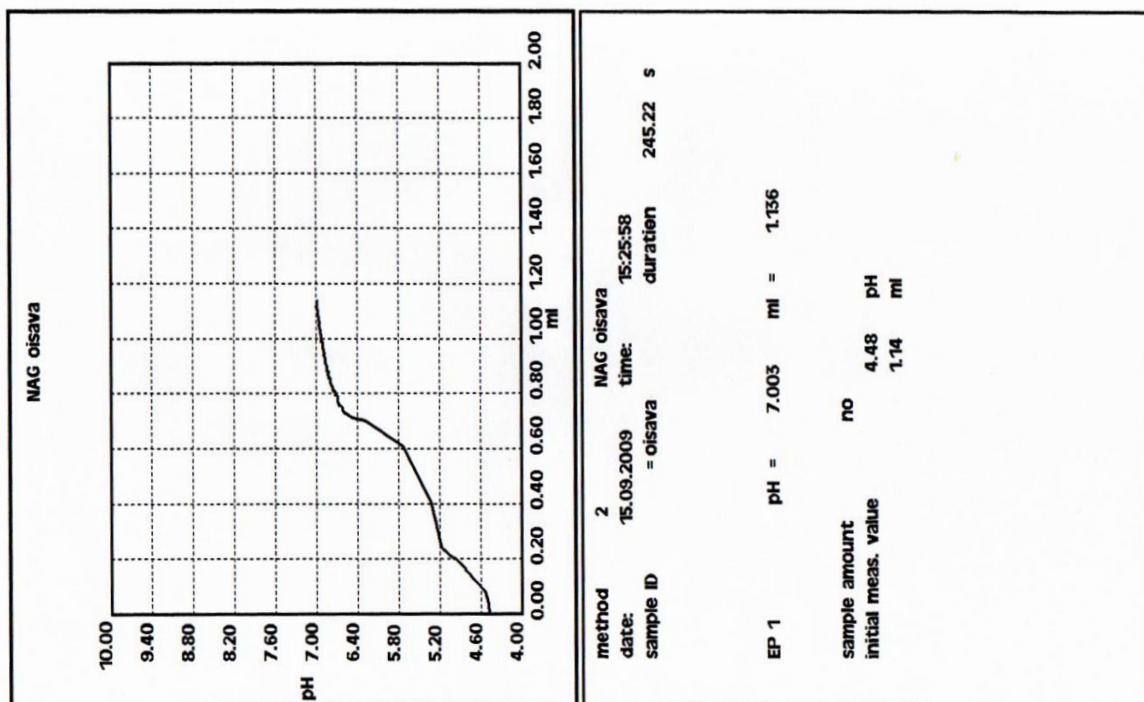


Liite 7. NAG-testin tulokset

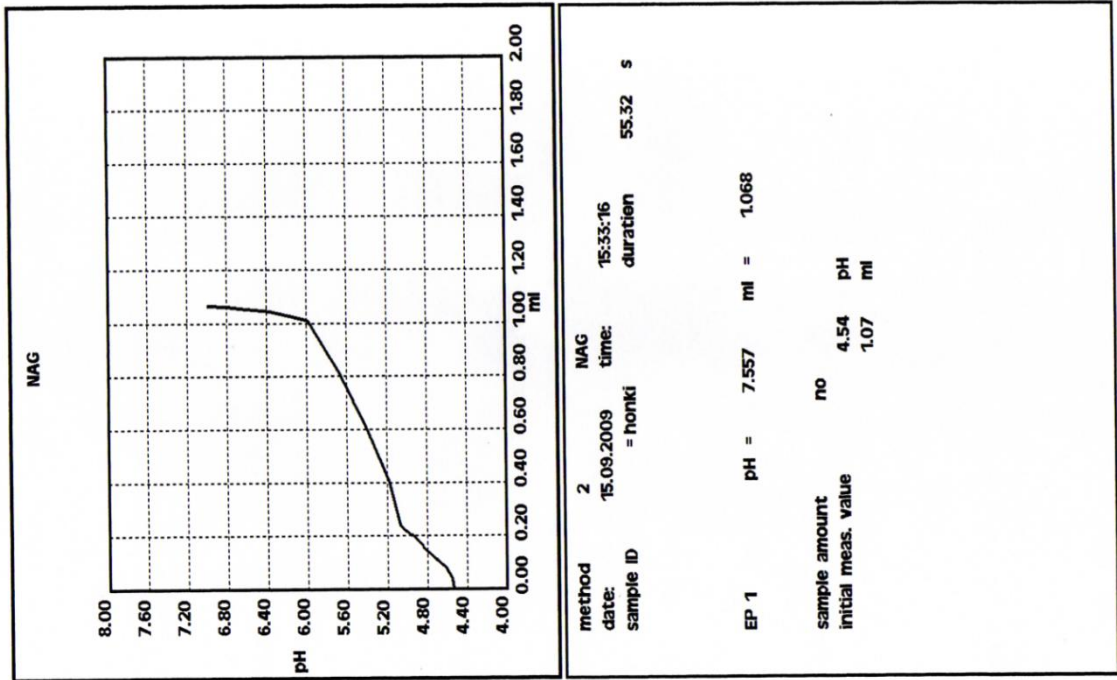
Liite 7 a) Tammiaho



Liite 7 b) Oisavankangas



Liite 7 c) Honkisuontie



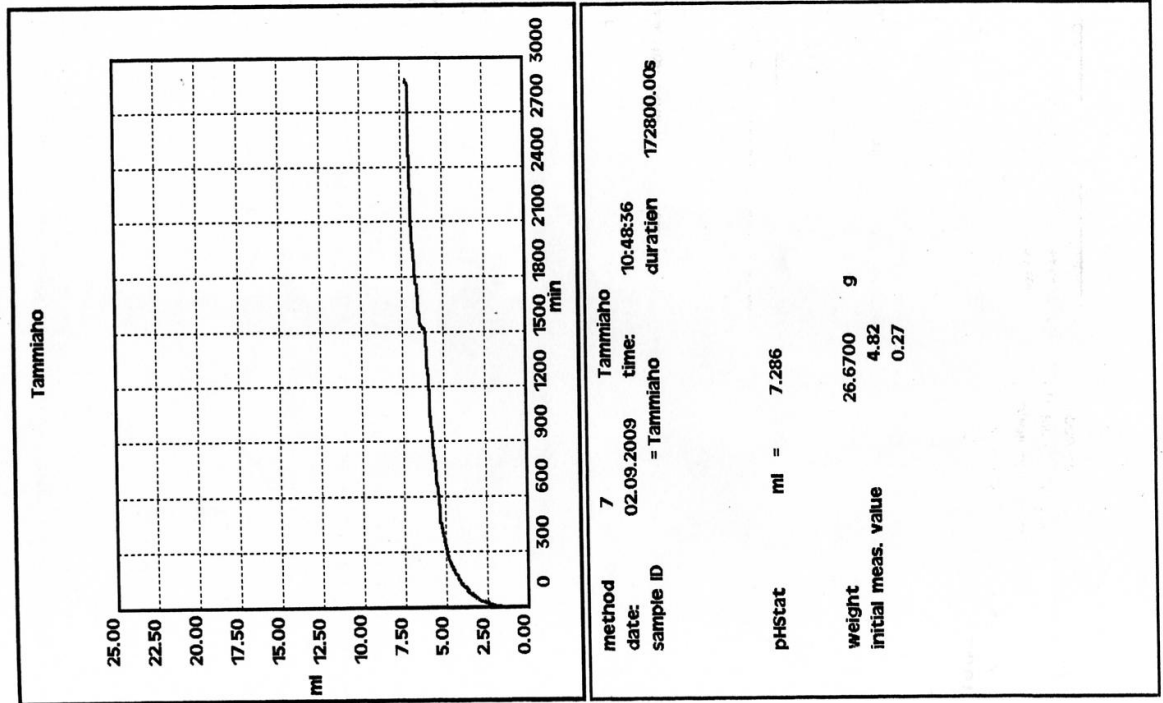
method 2 MAG
 date: 15.09.2009 time: 15:33:16
 sample ID = honki duration 55.32 s

EP 1 pH = 7.557 ml = 1.068

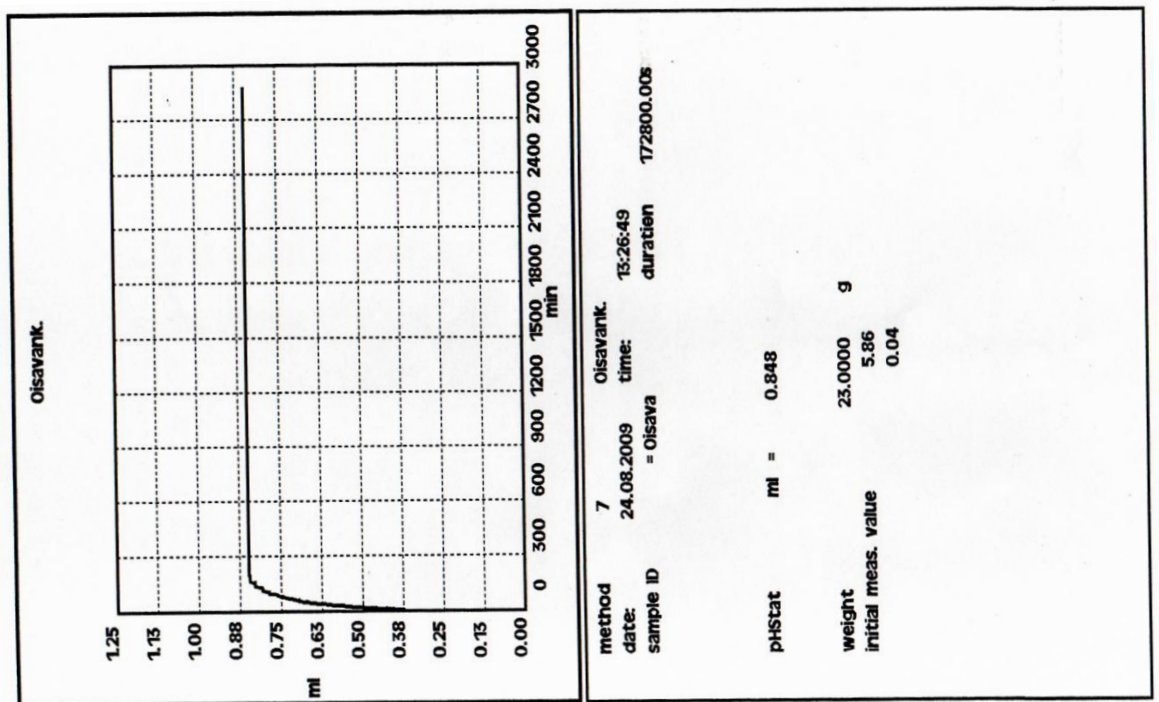
sample amount no
 initial meas. value 4.54 pH
 1.07 ml

Liite 8. pH staattisen titrauksen tulokset

Liite 8 a) Tammiaho



Liite 8 b) Oisavankankas



Liite 8 c) Honkisuontie

