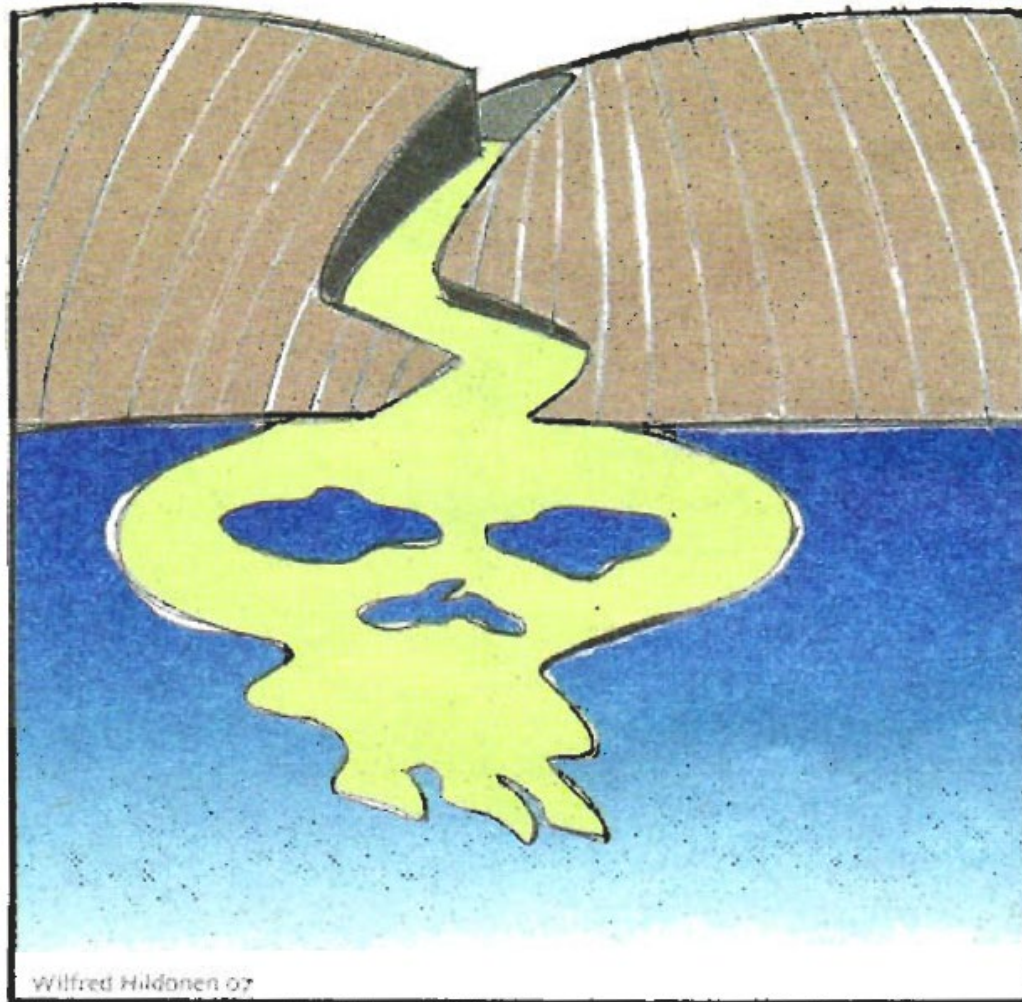


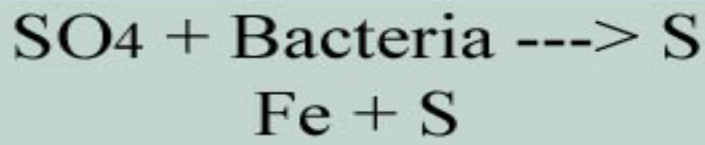
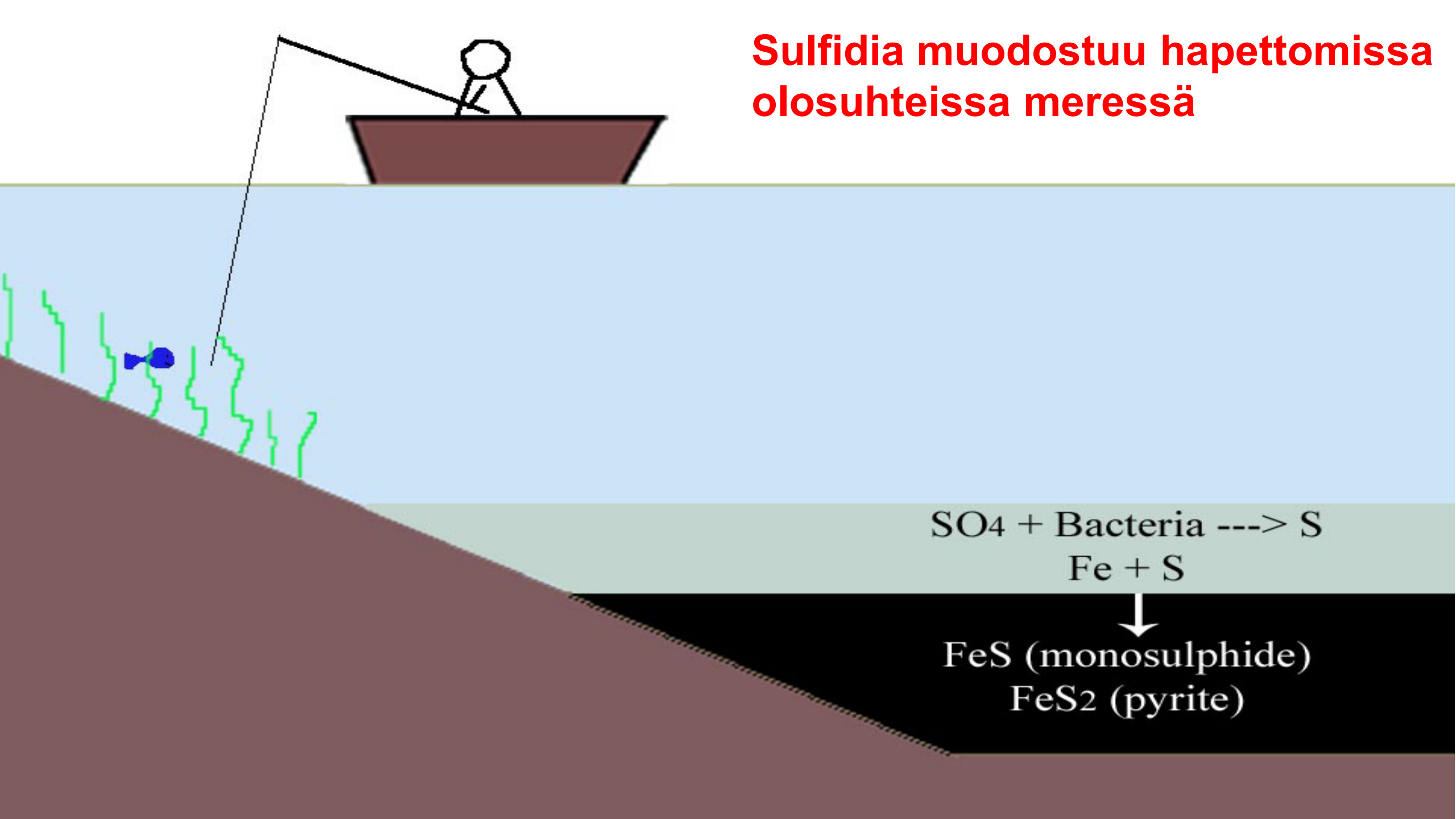
Happamat sulfaattimaat

Tunnistaminen ja riskinarviointi



Peter Österholm
Geologi & mineralogi
Åbo Akademi
posterho@abo.fi

Sulfidia muodostuu hapettomissa olosuhteissa meressä



↓
 FeS (monosulphide)
 FeS_2 (pyrite)

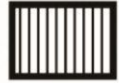
Usein musta väri ja mädäntyneen kananmunan haju



Major areas of acid sulfate soil and processed oil shale



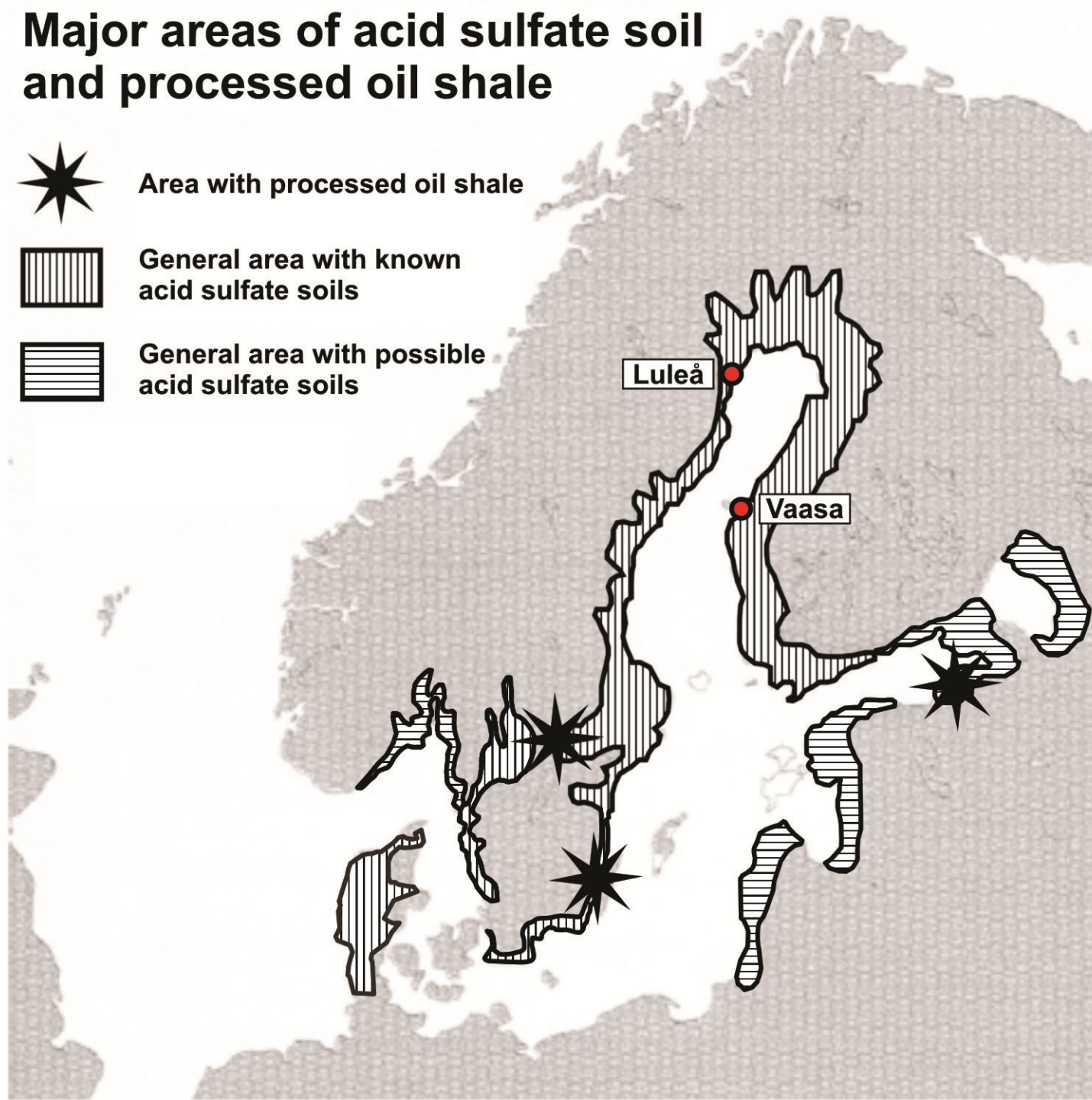
Area with processed oil shale



General area with known acid sulfate soils



General area with possible acid sulfate soils



10 000 km² sulfidisedimenttejä

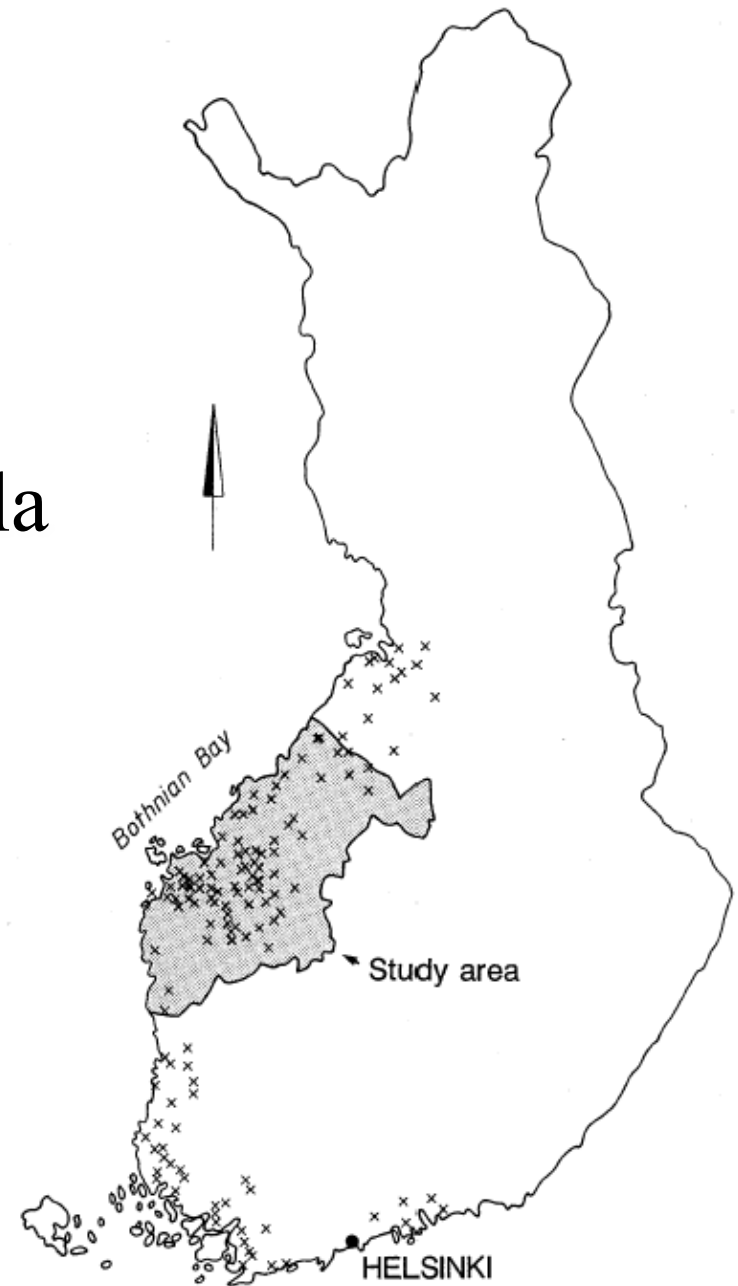
Vanhaa merenpohjaa

Lähes kaikkialla Suomen rannikkoalueilla

~70% Länsi-Suomessa

Euroopan suurin esiintymä

Myös mustaliuskeita sisämaassa

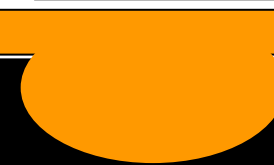
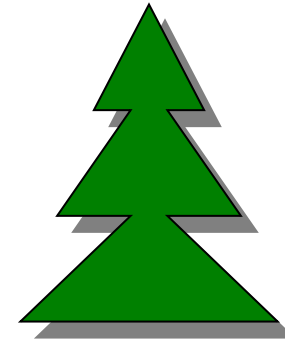


Enimmäkseen koskemattomia 18-luvulla

Oxygen



Groundwater



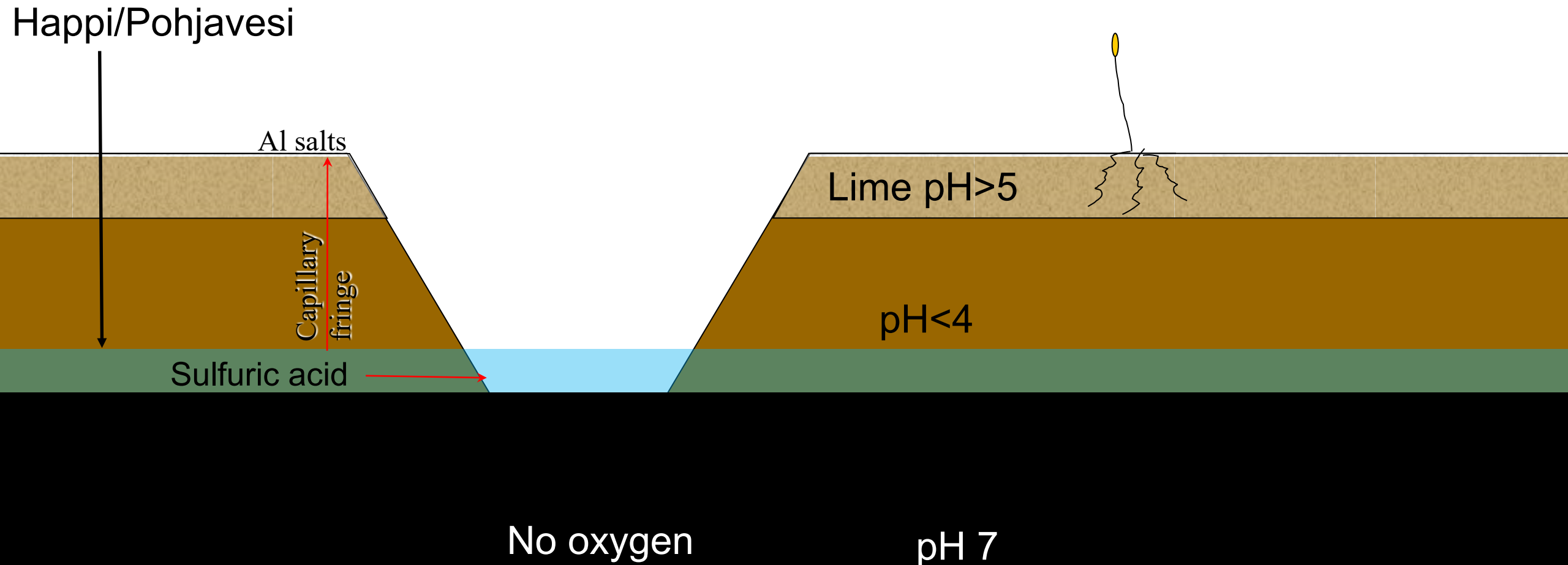
pH 7

FeS
FeS₂

Tilanne 1900 luvulla

- Avo-ojat

→ hapettuminen + huuhtoutuminen + alunasuoloja pinnassa



Tilanne 1970

- Tehokas salaojitus

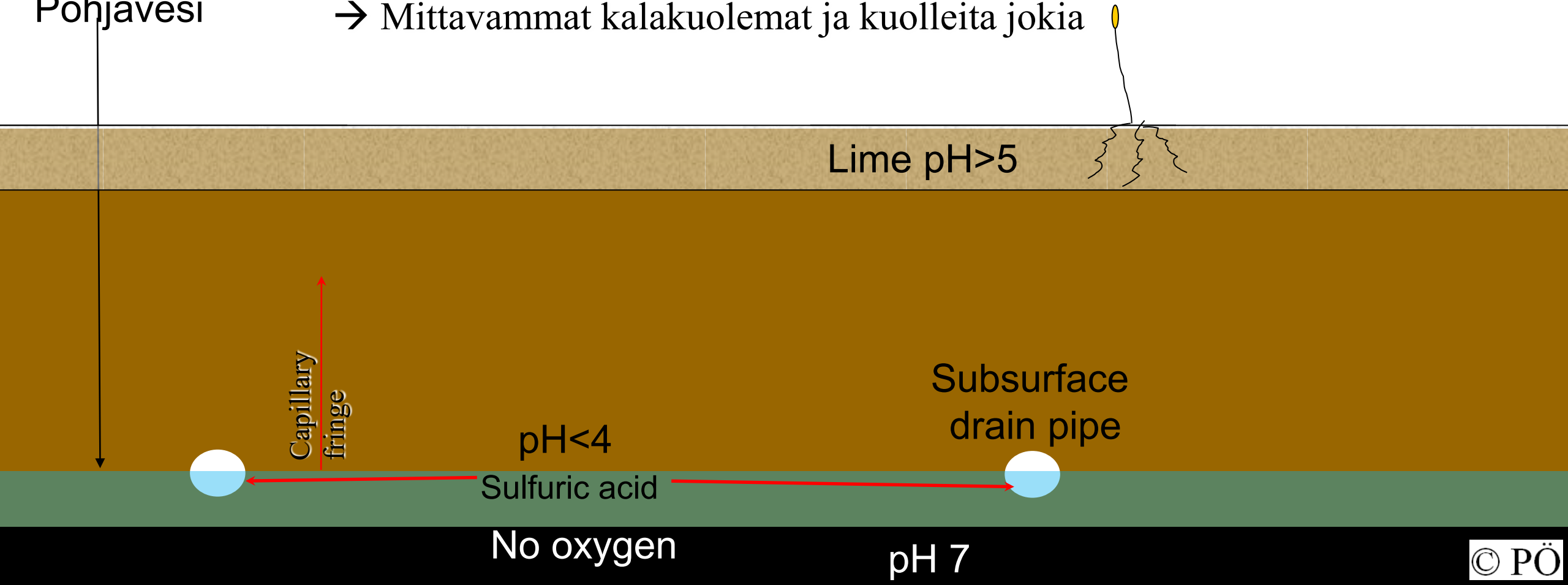
→ syvempi/tehokkaampi hapettuminen

→ pintakalkitustarve pienempi

→ Suuremmat metalli-/happopäästöt

→ Mittavimmat kalakuolemat ja kuolleita jokia

Happi/
Pohjavesi



Lime pH>5

Subsurface
drain pipe

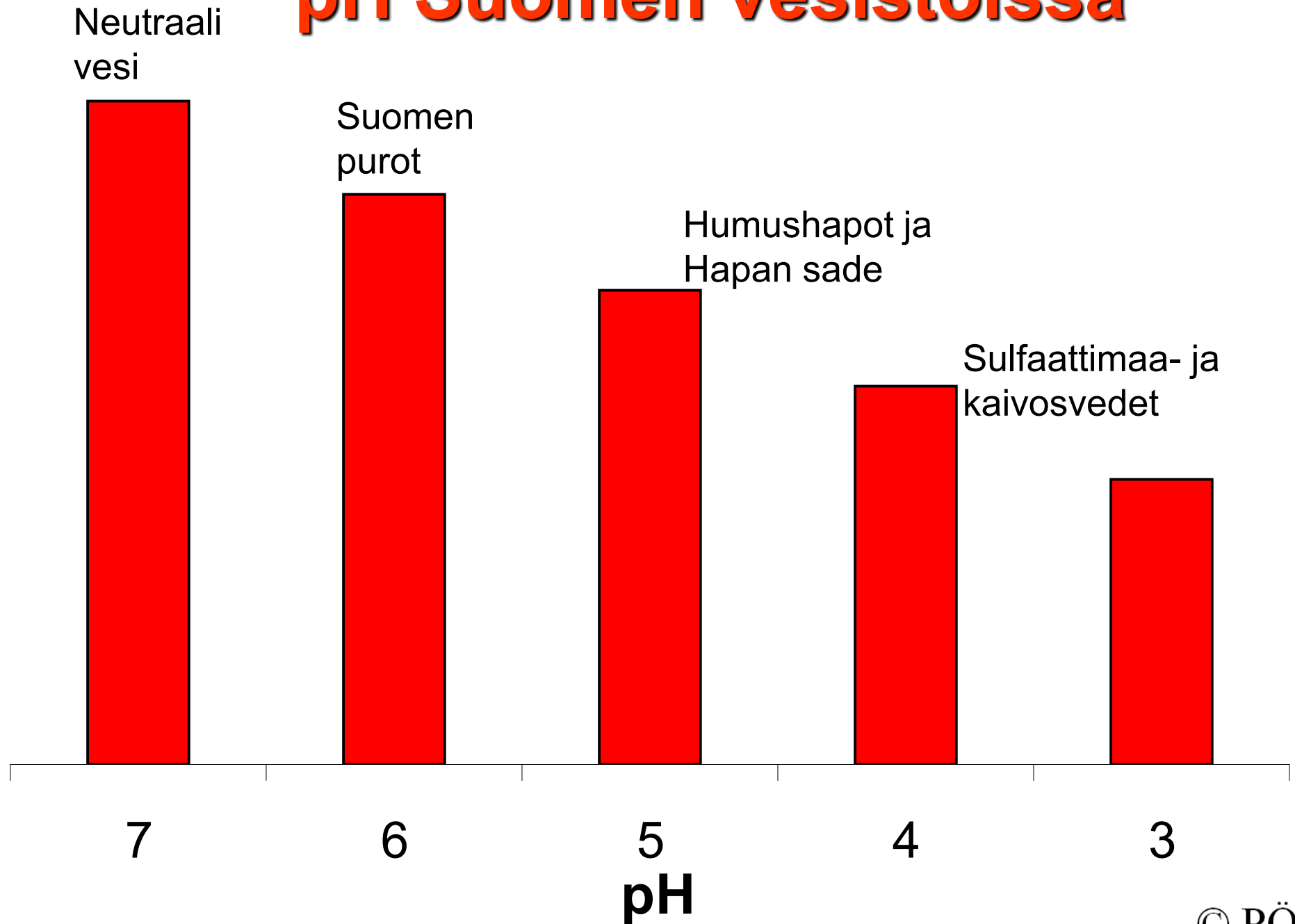
pH<4

Sulfuric acid

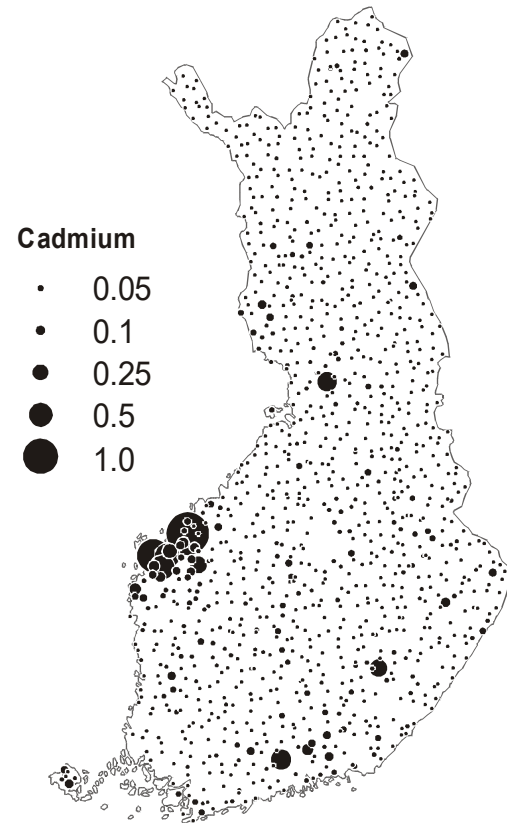
No oxygen

pH 7

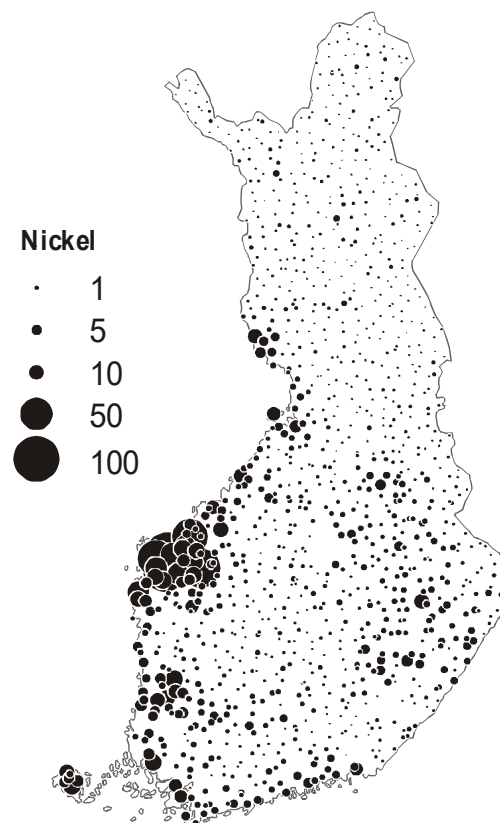
pH Suomen vesistöissä



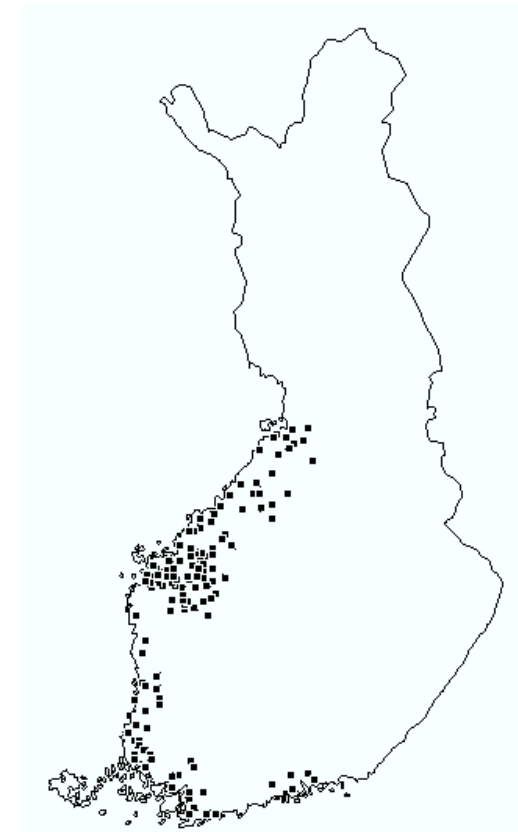
Eniten metalleja vesissä!



Cd

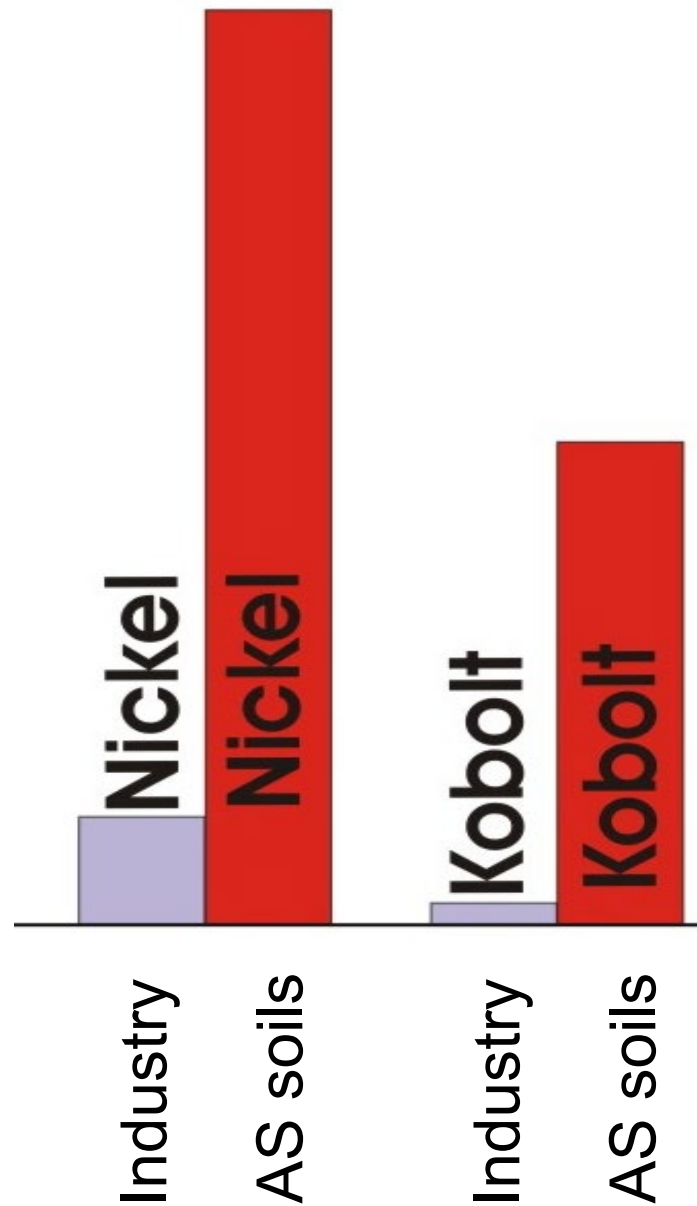


Ni



Sulfaattimaat

Noin 10x koko Suomen teollisuus



Sundström, Åström &
Österholm (2002)

Näkyvimmät kalakuolemat kerran 10 vuodessa



Kaloja kuolee Eurajoessa – syynä joen happamoituminen

YLE
14.12.2018

Kalakuolemien taustalla on pelloilta valuva hapan kuormitus, kertoo Varsinais-Suomen ely-keskus.

Eurajoki 14.12.2018 klo 16:19 | päivitetty 14.12.2018 klo 16:52



Vihreitä jokia ja kilokaupalla kuolleita lahnoja: "Laajoki on keskijuoksulta alajuoksulle tappava" – Mitä vesistöissämme oikein tapahtuu?

Turun Sanomat
22.12.2018

Lennart Holmberg



Åbo Akademin tutkija Peter Österholm mittasi Laajoen pH-arvoja perjantaina. Tulokset olivat hätkähdyttäviä. Österholm kertoo, että kahdesta kohtaa otetut mittaustulokset kertoivat Laajoen pH-arvoksi 4,9. Hänen mukaansa mikään kala ei tässä joessa elä.



Parhaat viljelysmaat



Sulfidia turpeen ja metsän alla

Myös mustaliuskeita paikoin



Harjualueet, soranotto ja pohjavesi



Infrastruktuuri



E4 on AS soil



**Rakentaminen
- esim. HS maita entisessä
Aurajoen suistossa**



Turun toriparkki

Ei mitään käsittelyä!



Ruoppaaminen

Vörå river

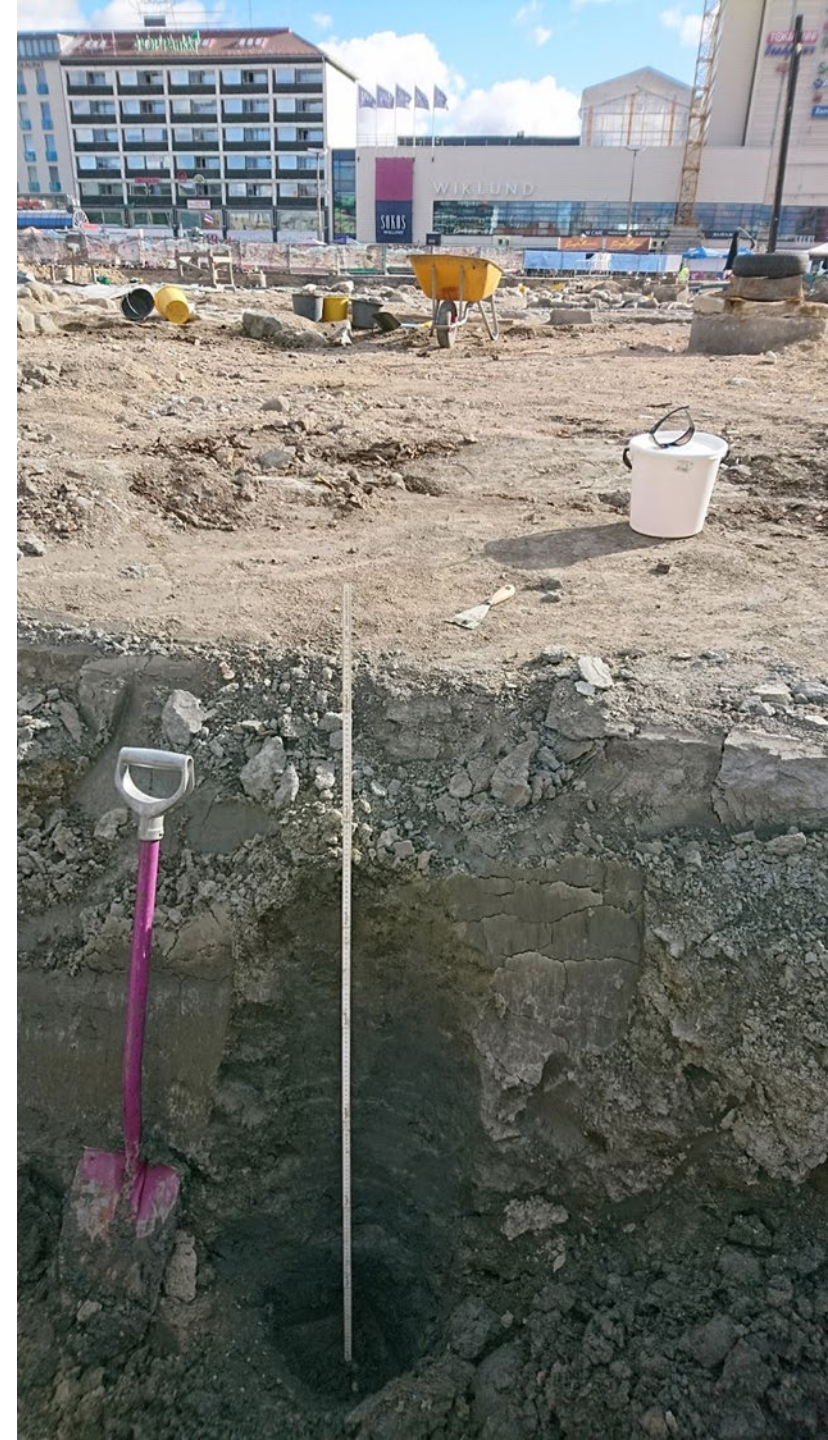
Excavator



Hapan sulfaattimaa?

Jos maa-aineksessa oleva rikkiyhdisteet tuottavat enemmän happoa kuin mitä maassa on puskurointikykyä, niin muodostuu *hapan sulfaattimaa*.

Maassa on *nettoasiditeettia*





Hapan sulfaattimaa:

*Kenttä-pH <4 sulfiidin
hapettumisen vuoksi*

“Todellinen” hapan sulfaattimaa

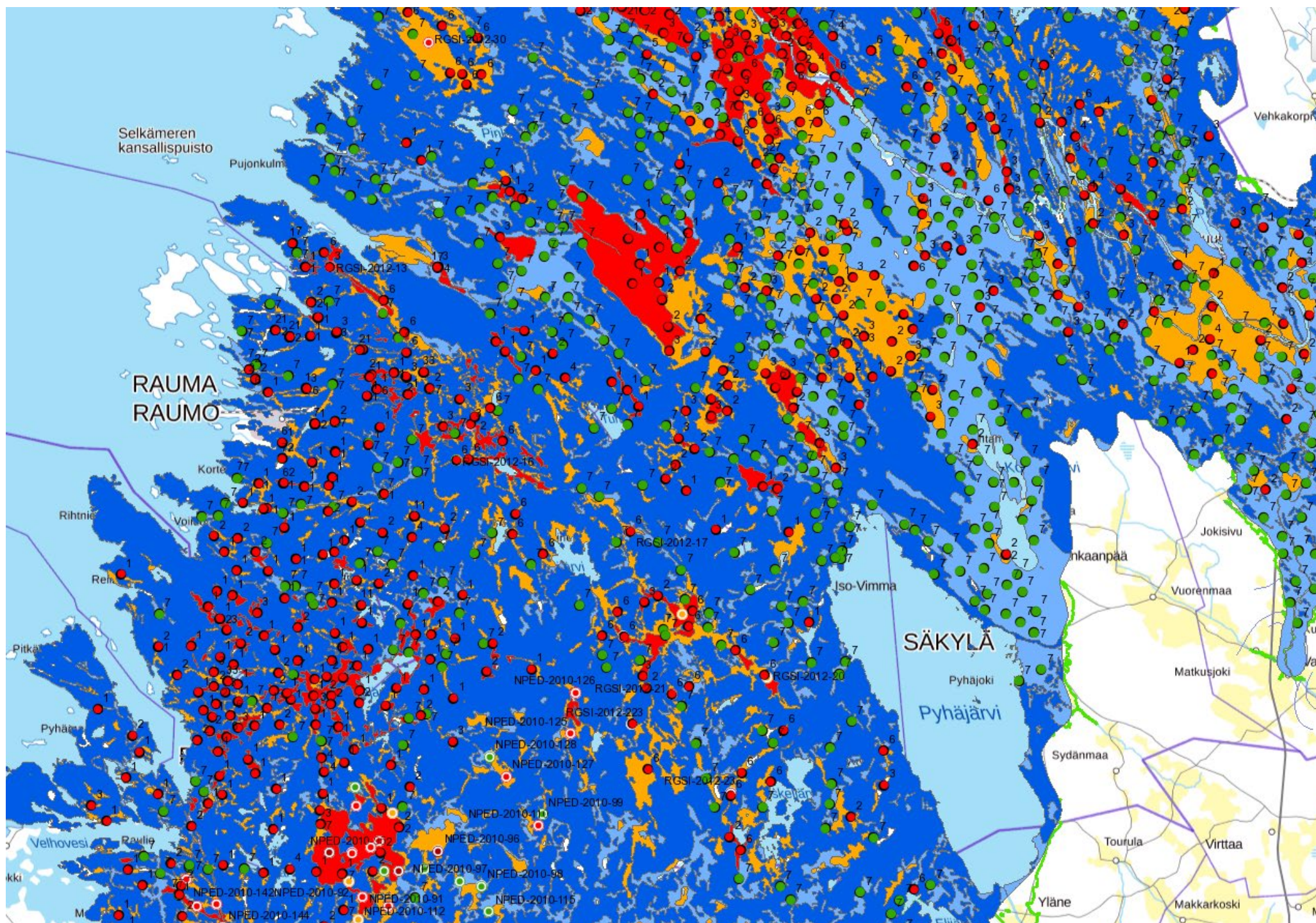
Potentiaalinen hapan sulfaattimaa:

Neutraali pH

pH < 4 hapettuessa ja pH-lasku
> 0,5 pH yksikköä

Sulfaattimaiden yleiskartoitus valmistunut

- Taustalla vesipuitedirektiivi, vesienhoitosuunnitelmat ja sulfaattimaastrategia
- Rannikkoalue Litorina-rajaa saakka 1:250 000 (noin 50 000 km²)
- Valmistunut 2021
- Karkea arvio esiintymisestä
- Ei arviota riskin suuruudesta
- Tarkista alueesi osoitteessa: <https://gtkdata.gtk.fi/hasu/index.html>



Kenttä pH



Kosteutetaan mittauspinta tislatusvedellä (1:1 vettä:maata)

Väri ja värimuutos

Potentiaalinen sulfaattimaa usein pikimusta ja väri muuttuu tunneissa/päivissä harmaaksi-ruskeaksi pinnoilla, jotka altistuvat hapelle.



© PÖ



Jarosiitti

Keltainen rautasulfaattiyhdiste indikoi hapanta sulfaattimaata

Aika harvinainen Suomessa. Usein yhdessä (ruskeiden) rautaoxidien kanssa

Potentiaalinen hapan sulfaattimaa - Let the soil speak for itself

- Näyte hapetetaan kosteana huoneenlämmössä jopa 19 viikkoa
- Yleensä 4 viikkoa riittää



Hapan sulfaattimaa:

Miten todetaan, että pH <4 sulfiidin hapettumisen vuoksi

(1) Happamassa maa-aineksessa rikkiä

ja/tai

(2) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa korkea rikkipitoisuus

ja/tai

(3) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa musta väri ja mädäntyneen kananmunan haju suolahapossa.

ja/tai

(4) Alla oleva pelkistynyt kerros muuttuu happammaksi jos hapetetaan <19 viikkoa huoneenlämmössä (*inkubaatio*)





© PÖ

Hapettumissyvyys

Selvä tapaus!

Minimi-pH < 4
Kok-S 0,2%
Jarosiittia

Sulfidi/Kok-S 0,7%, musta, ink-
pH 3, Δ pH > 0,5, pH_{FOX} < 2,5

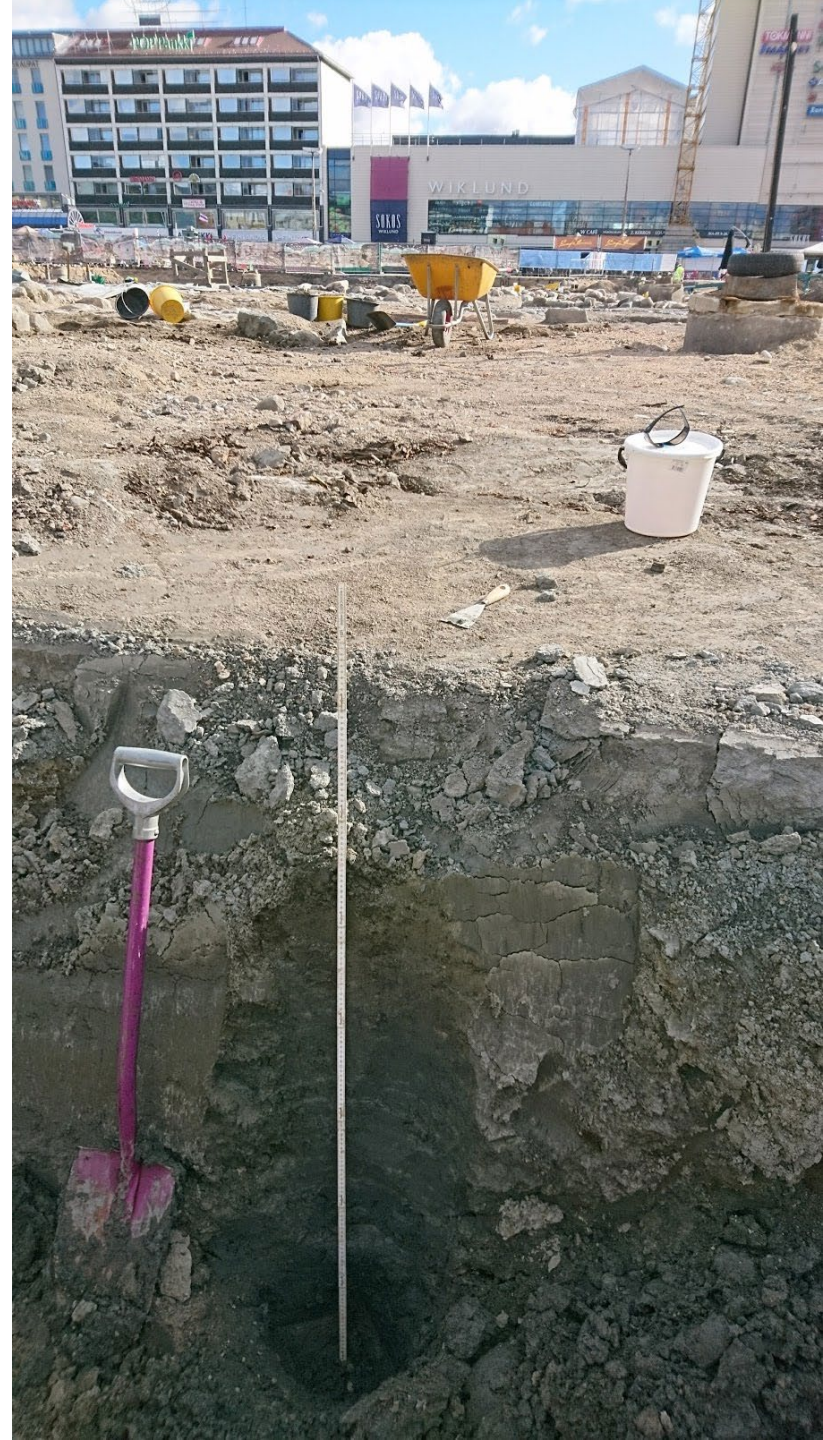
Hapan sulfaattimaa?

- Esimerkkinä Turun tori
- ”Oikea” haju
 - Tumma väri syvemmissä maakerroksissa

Mutta:

- pH >5 hapettuneessa kerroksessa → Ei ”*todellinen*” hapan sulfaattimaa

Vetypeoksidi-pH 2,7 → potentialinen HS?



Torisavi kahdessa metrissä (pelkistynyt kerros)

9 viikon inkuboinnin jälkeen $\text{pH} < 4$ ja $\Delta\text{pH} > 3$

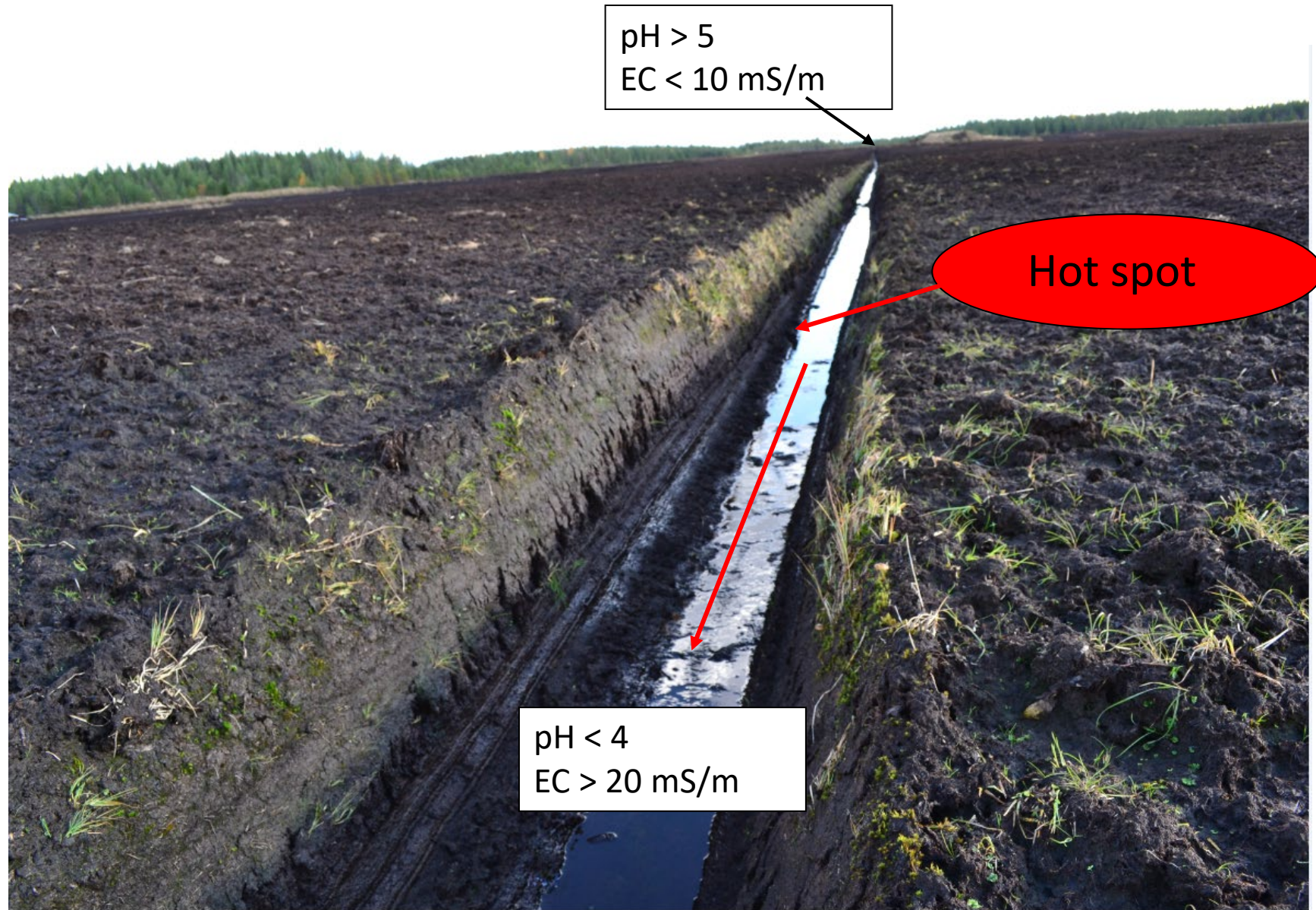
→ Happomäärä suurempi kuin puskurointikyky

→ **Potentiaalinen hapan sulfaattimaa**

Huom! Reaktio oli suhteellisen hidask



Vesi paljastaa happamat sulfaattimaat



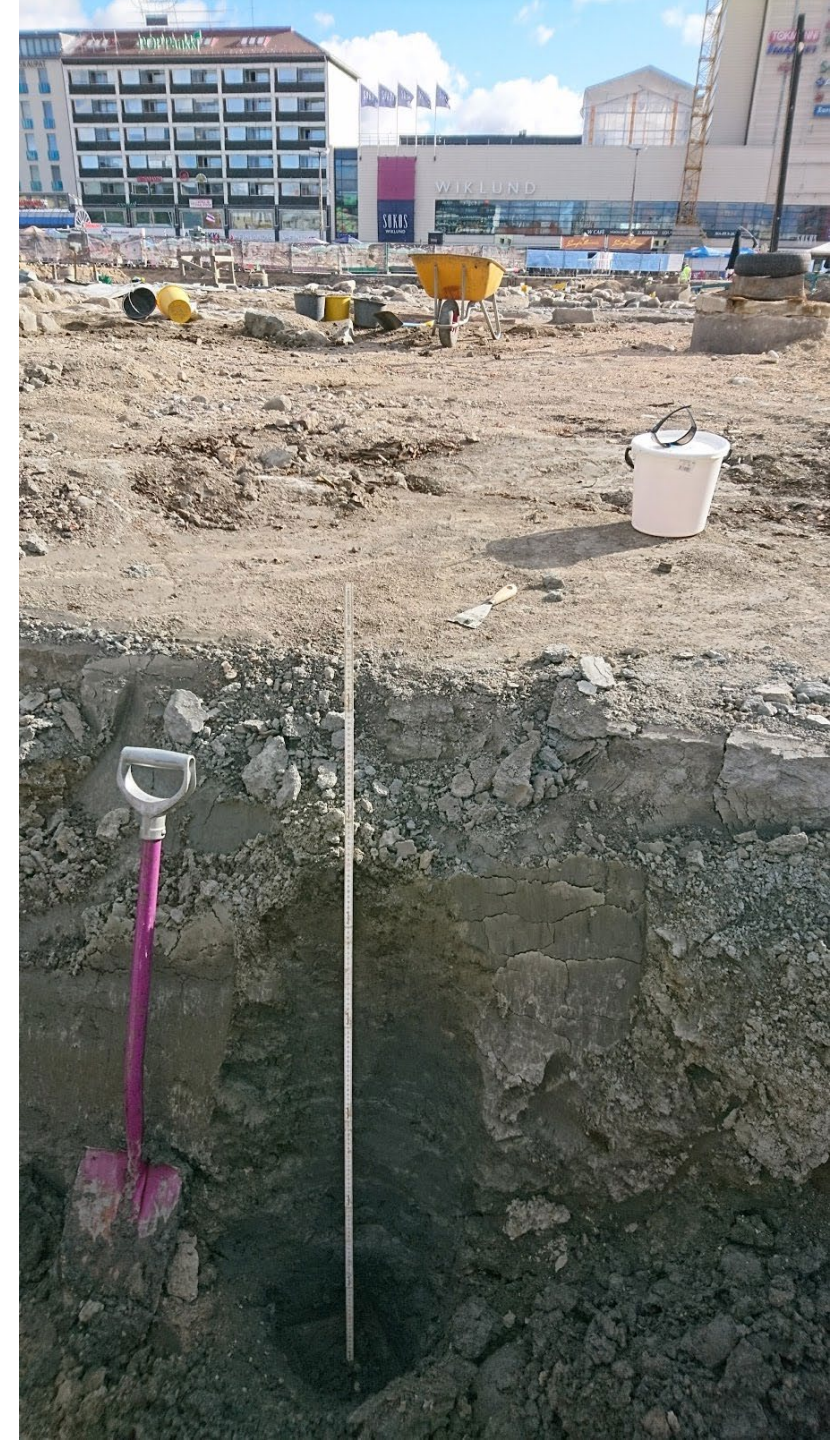
pH > 5
EC < 10 mS/m

Hot spot

pH < 4
EC > 20 mS/m

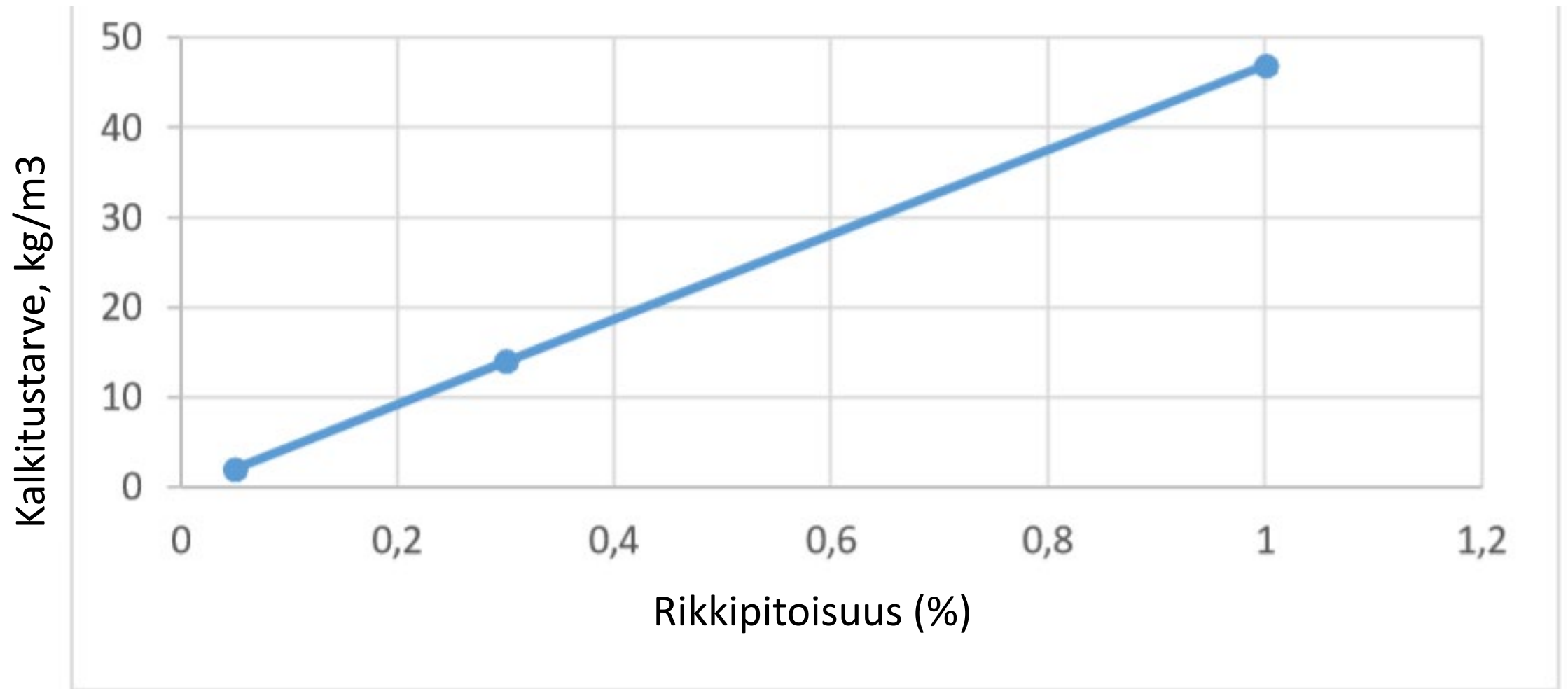
Riskin mittaaminen

- Sulfaattimaista vapautuu sekä happoa, että metalleja, jotka yhdessä muodostavat riskin.
- Hapon ja myrkyllisten metallien määrä korreloivat hyvin, joten käytännöllistä arvioida riski hapontuottomäärällä eli ***Asiditeetilla***.



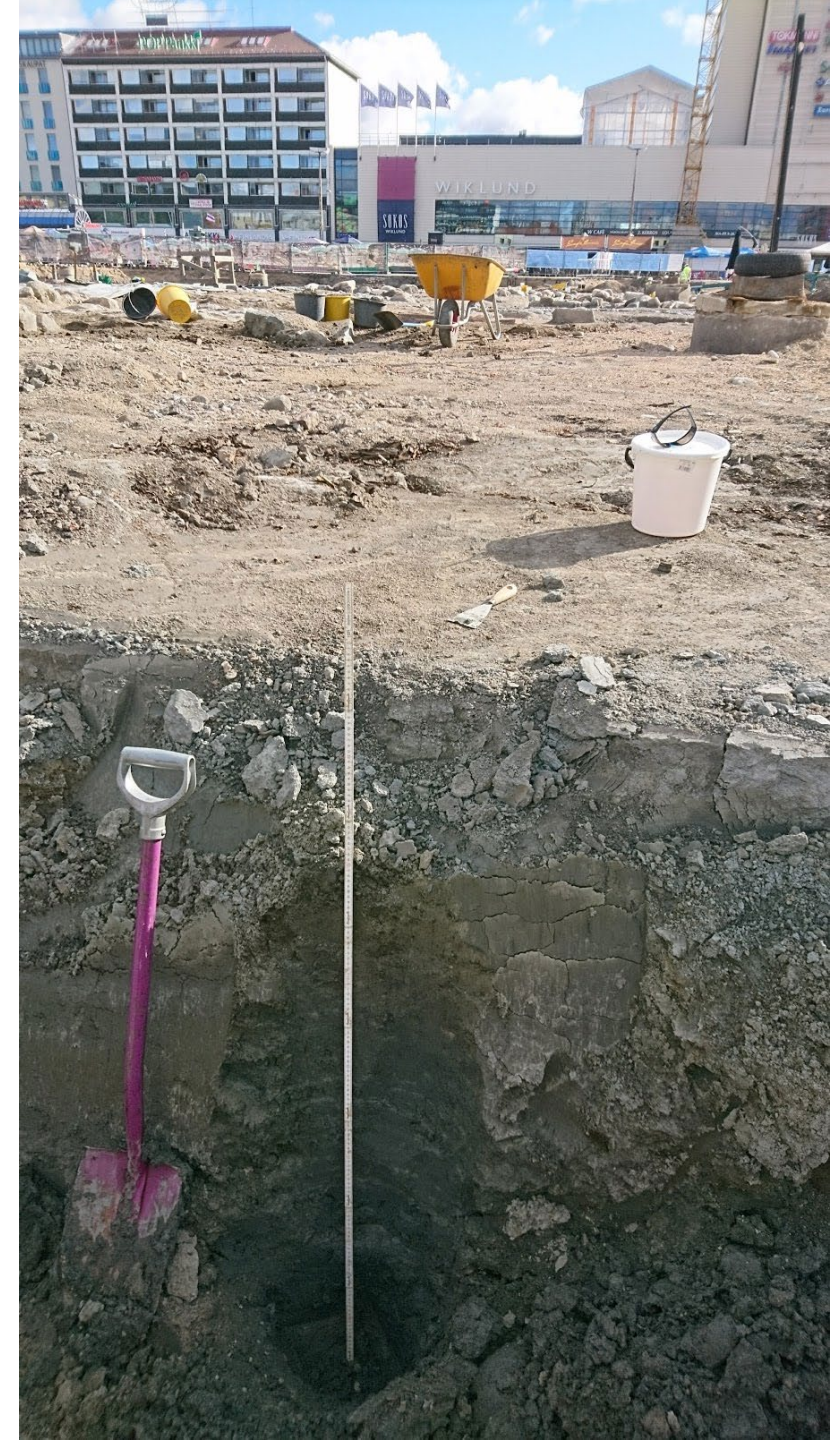
**Asiditeetti käytännön tasolla suurin
piirtein sama kuin kalkitustarve**

Yleensä mitä enemmän rikkiä, sitä enemmän asiditeettia



Kuinka suuri riski on?

- Alhainen pH kertoo, että riski on olemassa, mutta ei riskin suuruudesta
- **Asiditeetti**, kertoo kuinka suuri kuormitus on per paino- tai tilavuusyksikkö
- Huomioimalla kuormittavaan maa-aineksen määrä ja asiditeetti voidaan laskea kokonaiskuormitus





Hapettumissyvyys

Kuormituksen arviointi

Toteutunut +
potentiaalinen
asiditeetti

+

Potentiaalinen asiditeetti

Kuormituksen arviointi

Huomioidaan myös:

- Hapettumissyvyys
- Tuleva hapettumissyvyys
- Maan irtotiheys
- Pinta-ala

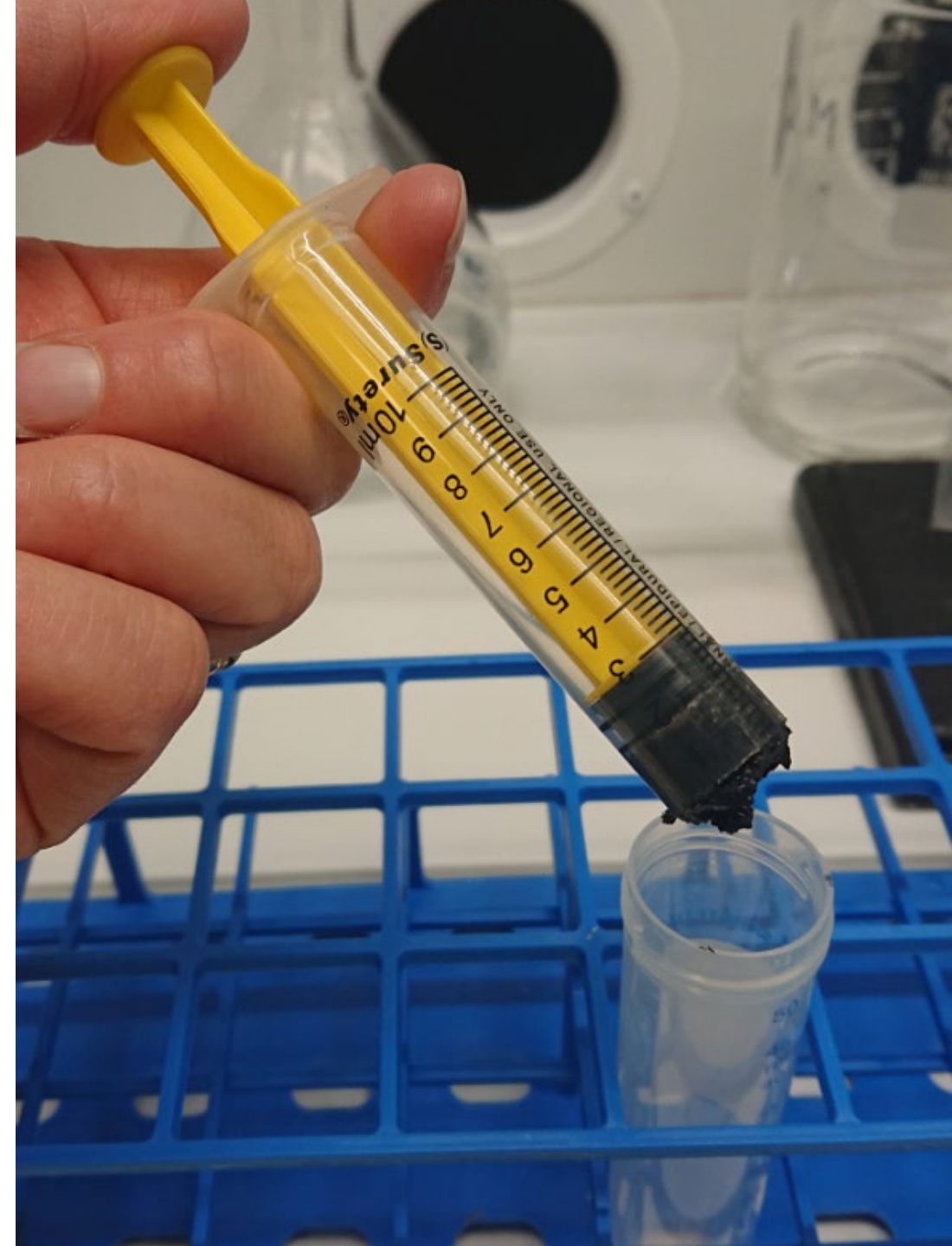
Tuleva hapettumissyvyys?

Hapettumissyvyys



Tilavuus ja paino

- Irtotiheyden perusteella voidaan laskea sekä paino- että tilavuuskohtainen kuormitus



Kaksi lähestymistapaa

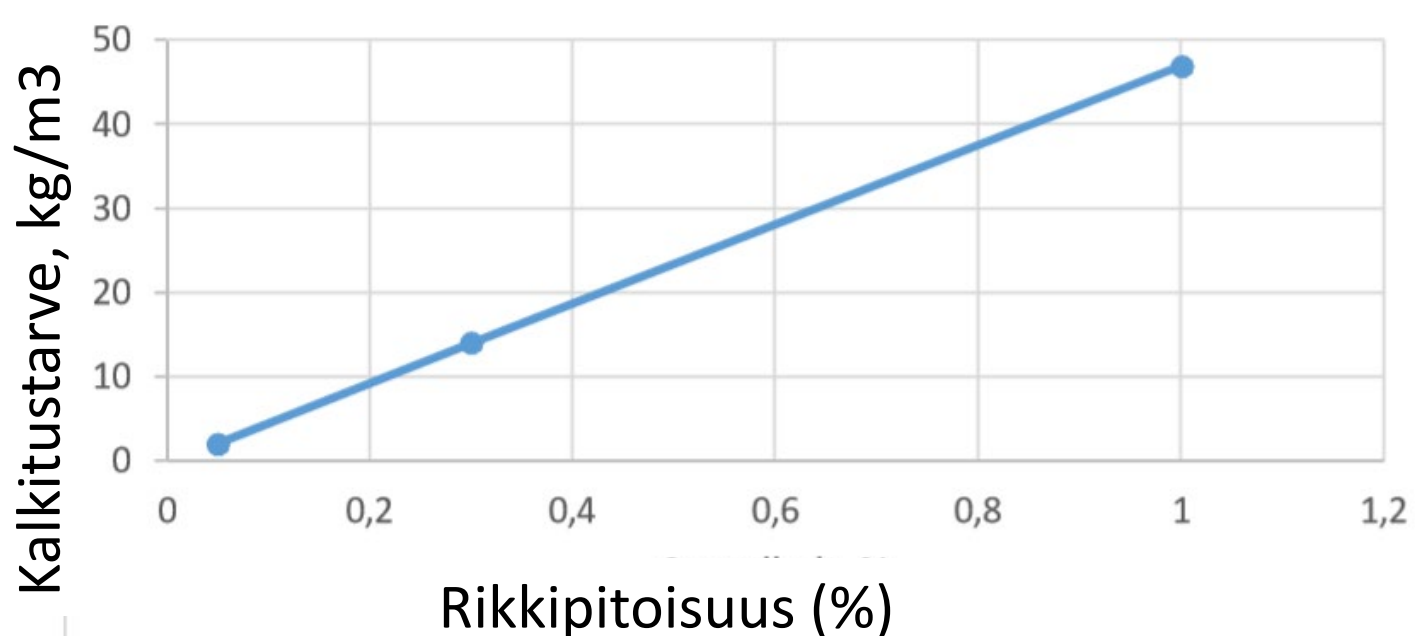
1. Analysoidaan happamuutta tuottavat rikki-yhdisteet ja puskuroidut karbonaatti-yhdisteet.
2. Vapautetaan asiditeetti hapettamalla (vetyperoksidi tai inkubointi), mitataan pH ja mitataan nettoasiditeetti titratauksella; kuinka paljon NaOH tarvitaan pH-arvon nostamiseen pH 6,5.

Riski rikkipitoisuuden perusteella

- Kuormitus yleensä suorassa suhteessa rikkipitoisuuteen.
- Helppo määrittää teoreettinen kuormitus

Mutta:

- Kaikki rikki ei muodosta happamuutta ja ei huomioi puskurointia!
- Neturaloinnissa kaikki kalkki ei liukene tai sekoitu!





Nopea hapettaminen vetyperoksidilla

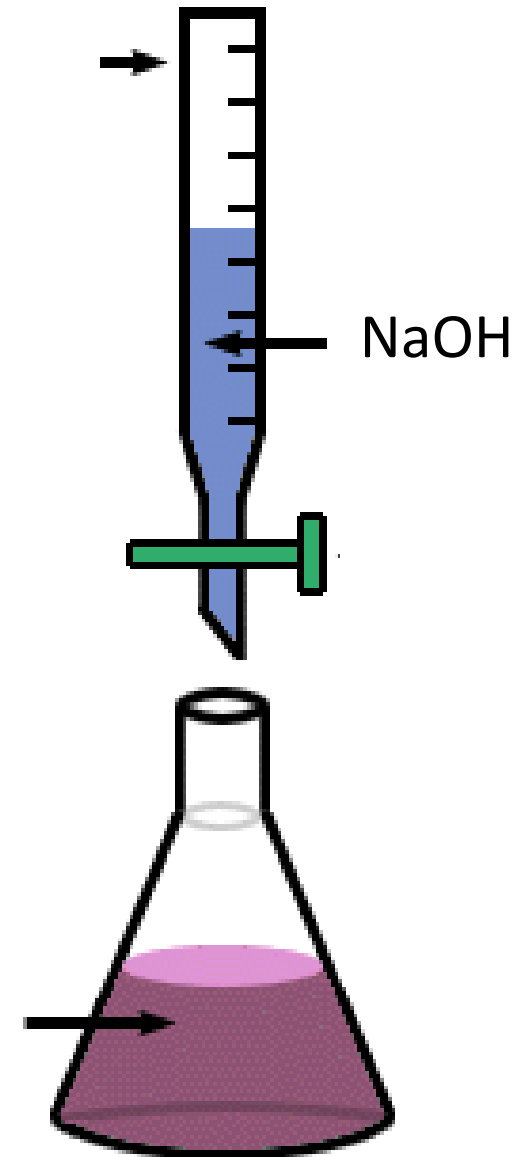
- Tuore näyte hapetetaan 30% vetyperoksidilla tunnissa
- Jos pH <2,5 ja suuri pH lasku → todennäköisesti hapan sulfaattimaa
- Korkea asiditeetti, SO_4 → suuri riski
- SO_4 perusteella saadaan näytteen rikkipitoisuus

Epävarma menetelmä, jos paljon orgaanista ainesta, ei sovellu turpeisiin

Asiditeetti (kuormitus) titraamalla

- Vapautetaan asiditeetti hapettamalla (vetyperoksidi tai Inkubaatio)
- pH laskee alle 4
- Titrataan emäksisellä aineella (NaOH) pH-arvoon 6,5
- Mitä enemmän NaOH tarvitaan, sitä enemmän asiditeettia

Hapetettu
maanäyte KCl
liuoksessa



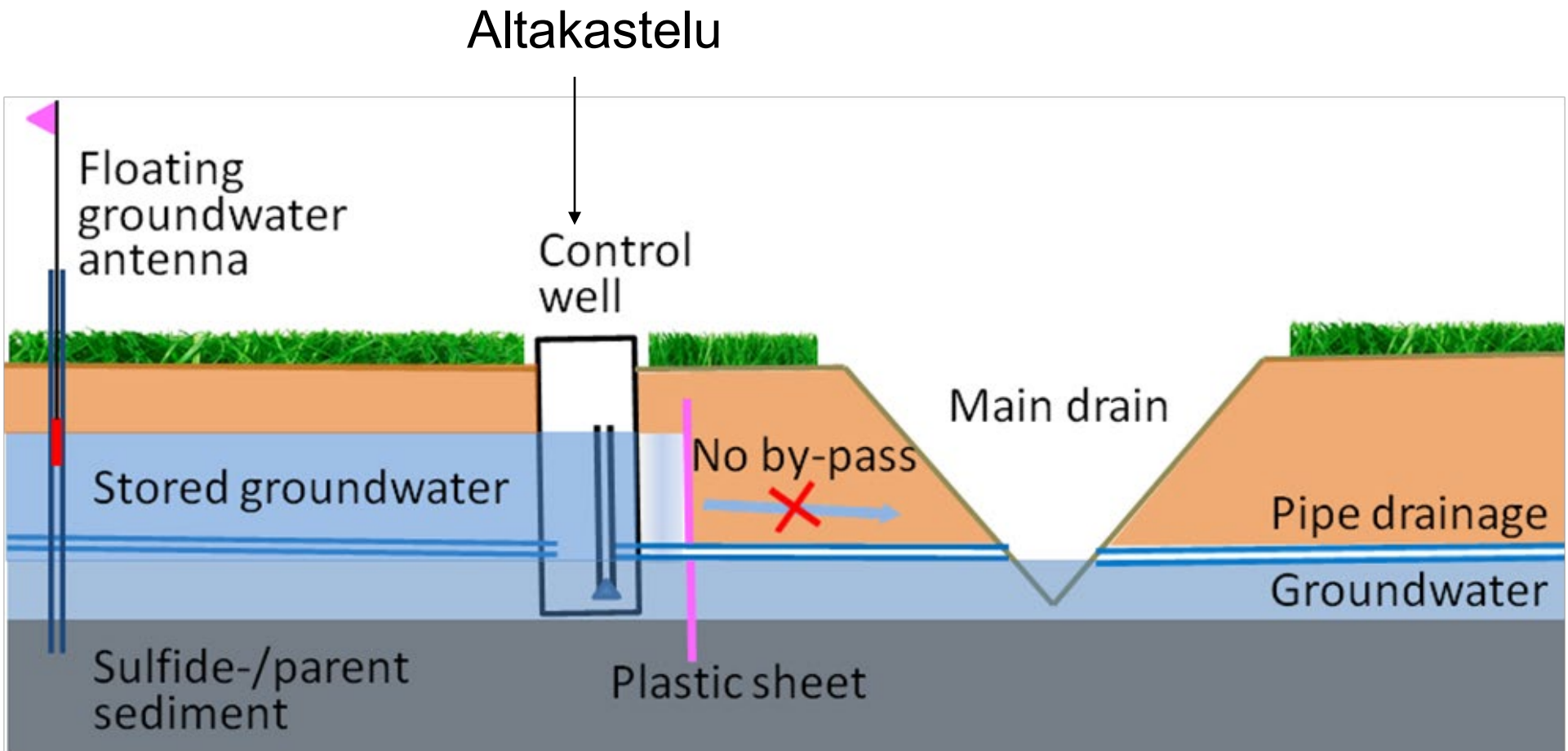
Mitä syvemmälle ojitetaan, sitä paksumpi sulfidikerros hapettuu

- Ongelmia kymmeniä vuosia
- Vaikea pysäyttää



Varovaisuus

+ säätö + altakastelu + muovi + ?



Pohjanmaalla hyvä yhteistyö maanomistajien kanssa Win-Win

Sulfaattimaiden altakastelu



Kiitos!

