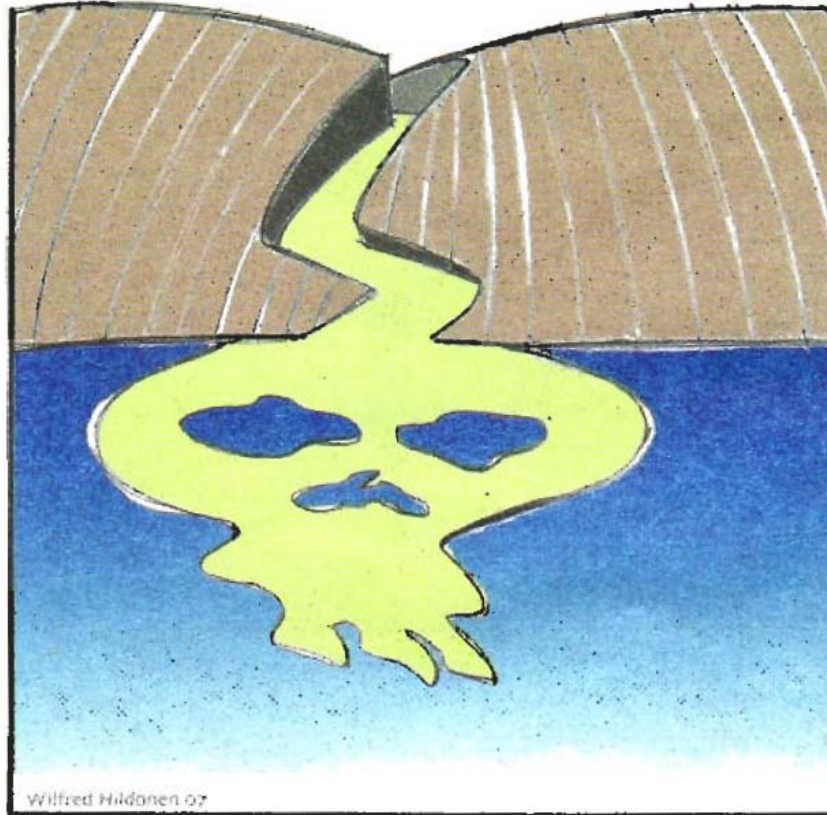


# Sulfaattimaat

## Tunnistaminen ja riskinarviointi



Peter Österholm  
Geologi & mineralogi  
Åbo Akademi



Elinkeino-, liikenne- ja  
ympäristökeskus



Vipuvoimaa

EU:lta  
2014–2020



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

>3000 km<sup>2</sup> sulfidisedimenttejä

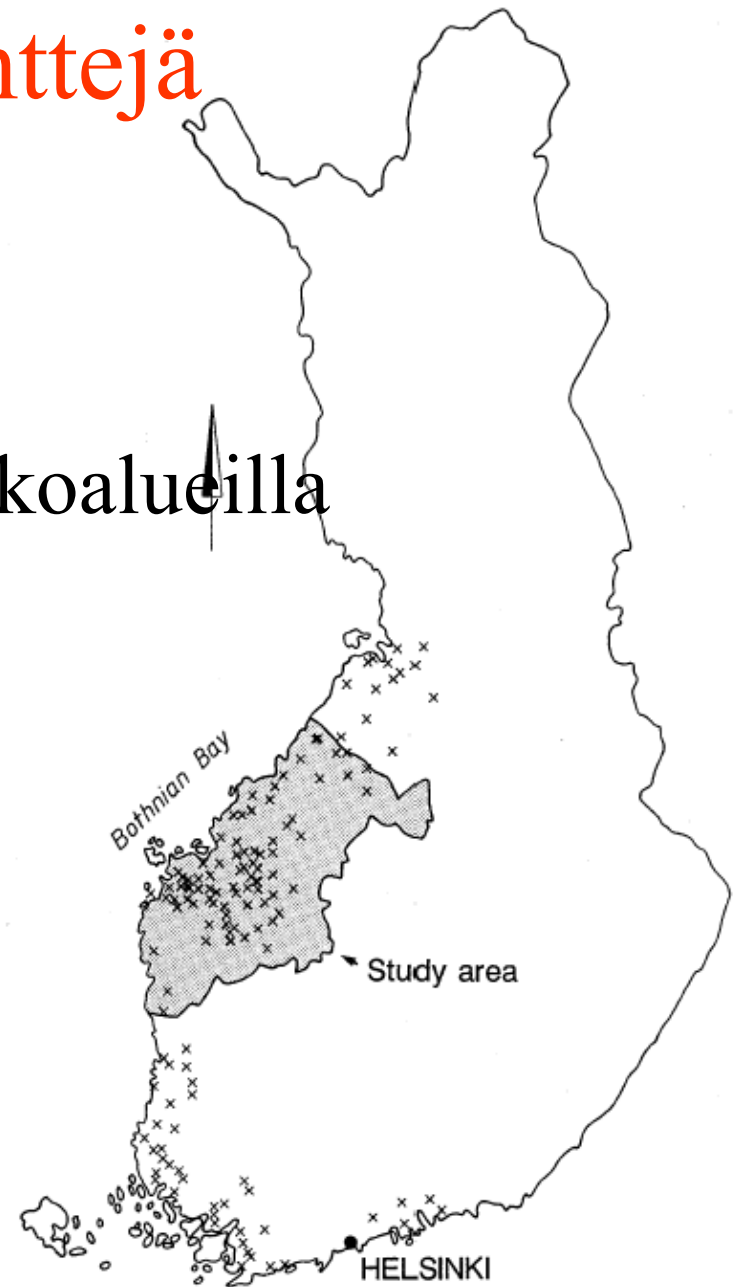
Vanhaa merenpohjaa

Lähes kaikkialla Suomen rannikkoalueilla

~70% Länsi-Suomessa

Euroopan suurin esiintymä

Myös mustaliuskeita sisämaassa



# Parhaat viljelysmaat



# **Sulfidia turpeen ja metsän alla**

## **Myös mustaliuskeita paikoin**



# Harjualueet, soranotto ja pohjavesi



# Infrastruktuuri



E4 on AS soil

© PÖ



Turun toriparkki Litorinameren sedimentteihin



Sulfidisaven läjittäminen



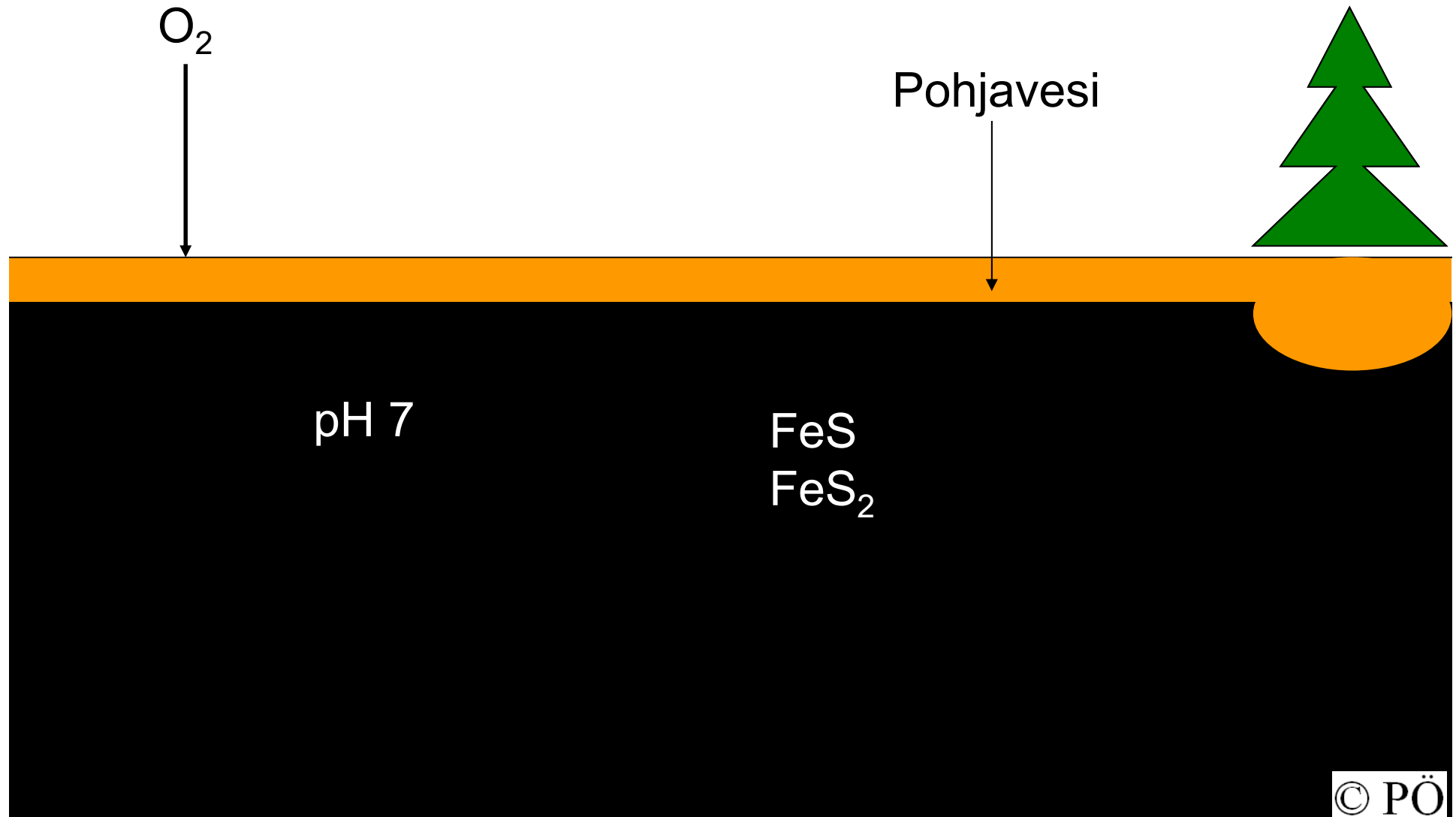
# Ruoppaaminen

Kaivinkone

Joki

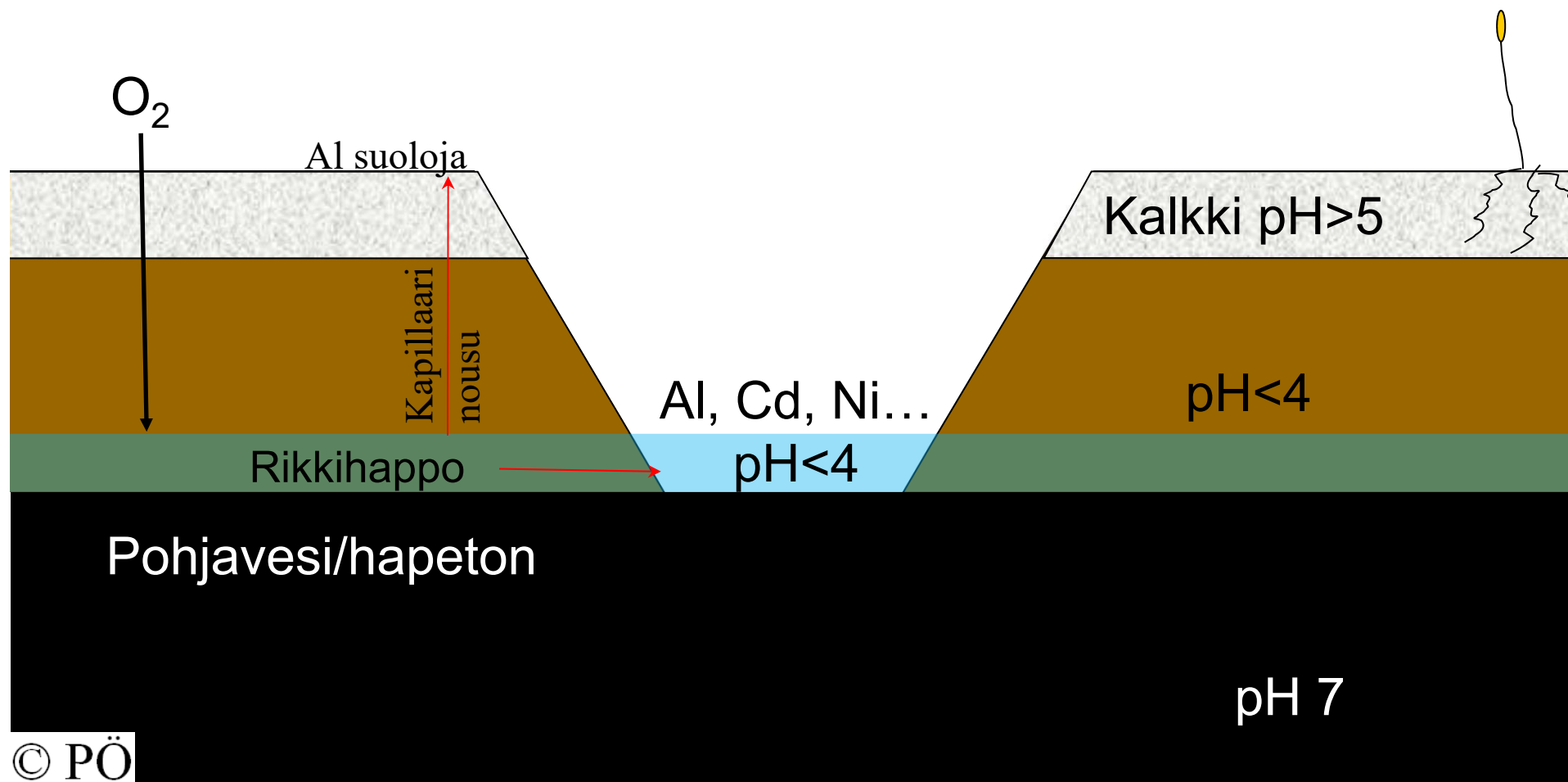


# Luonnontilassa 18-luvulla

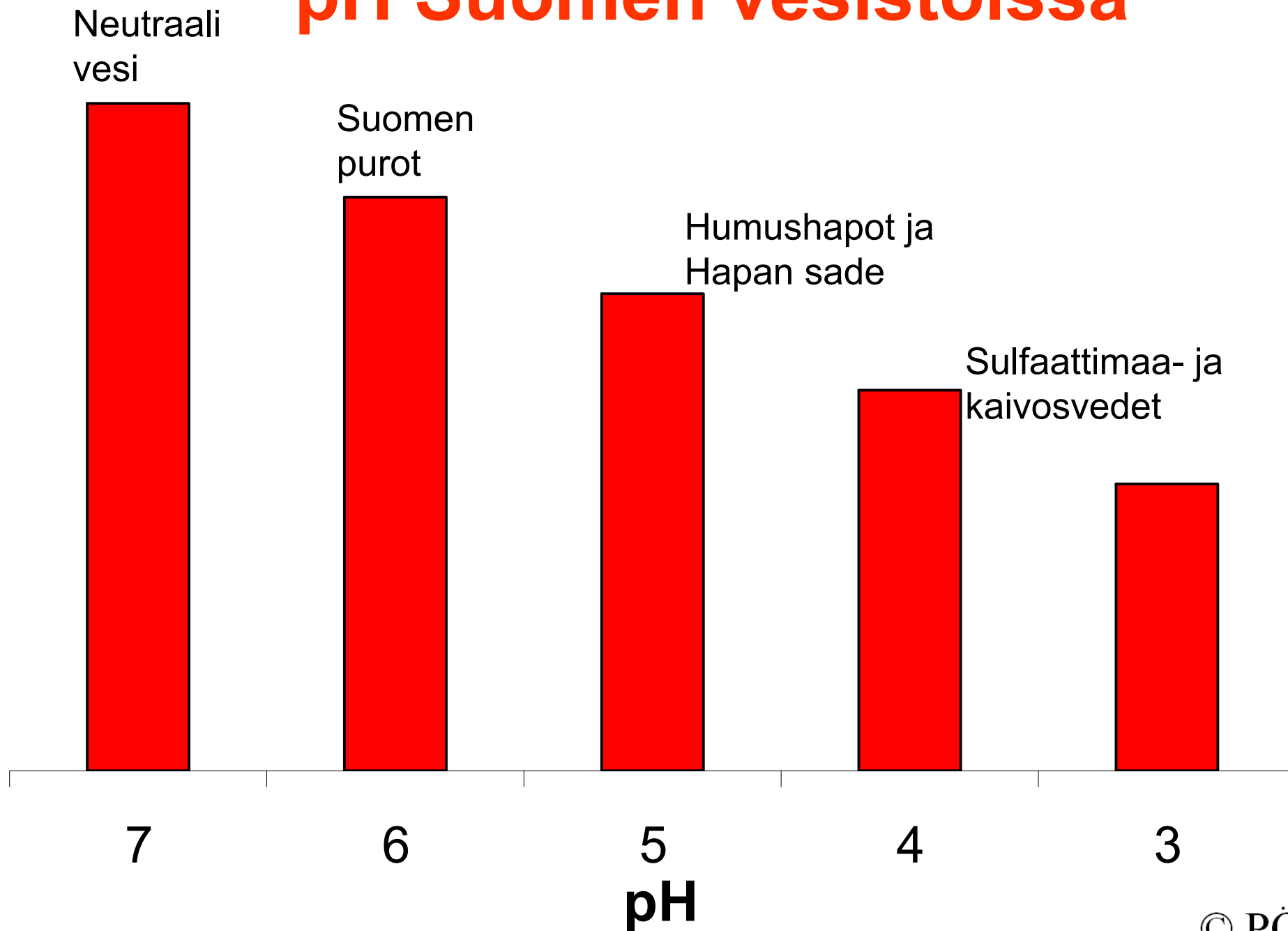


# Kuivatettu/muokattu 1900 jälkeen

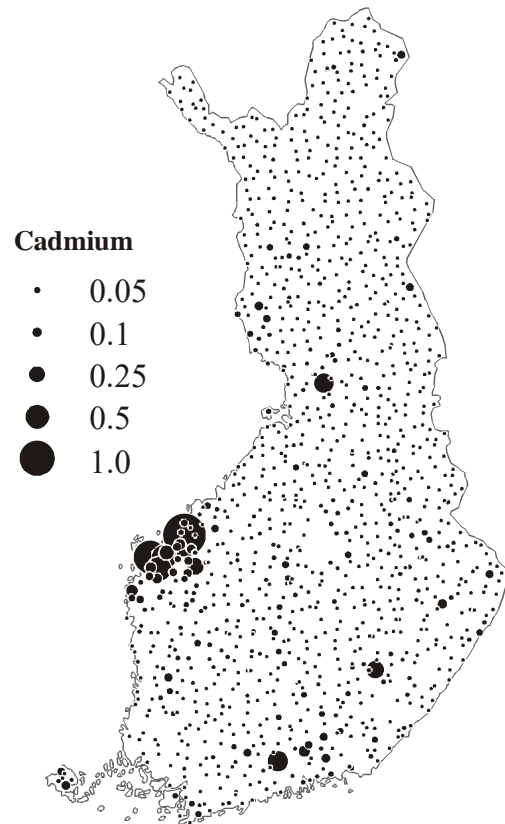
- Rikki + happi muodostaa rikkihappoa ja  $\text{pH} < 4$
- **Hapan sulfaattimaa**
- Metallit liukenevat maasta
- Korroosiota rakenteisiin



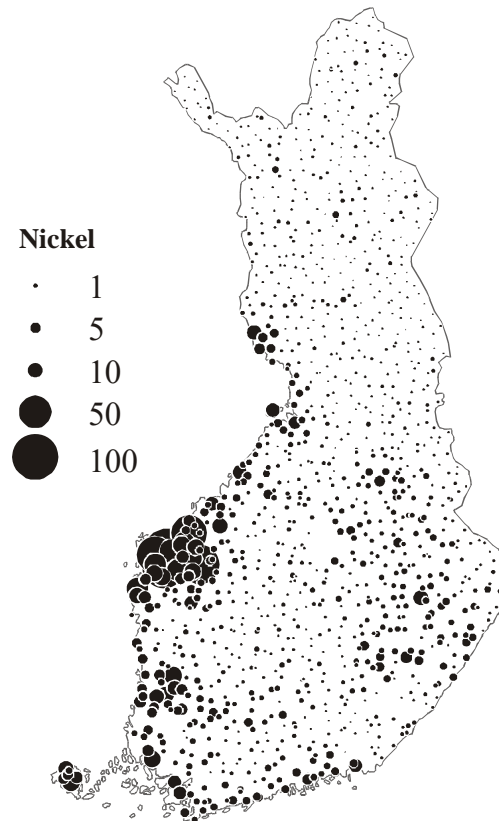
# pH Suomen vesistöissä



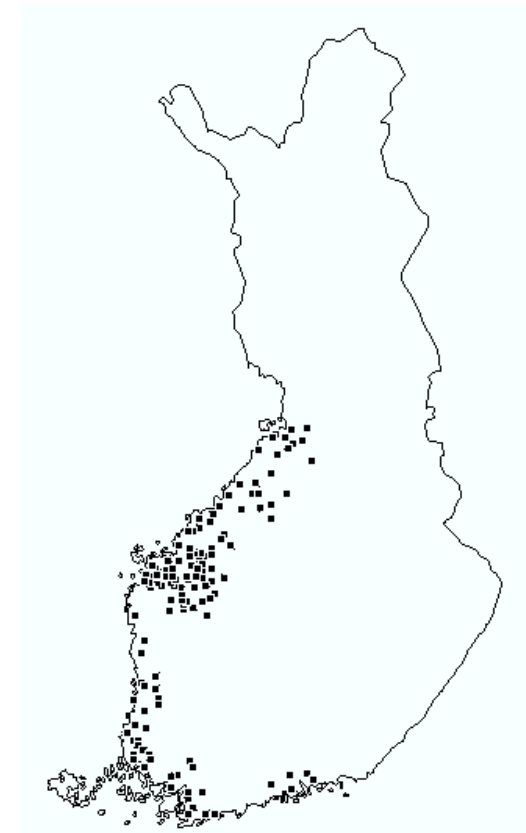
# Eniten metalleja vesissä!



Cd



Ni



Sulfaattimaat

Lahermo et. al. 1996

# Rikkibudjetti

Rikkivarasto ~50-100 ton/ha  
Vuositainen huuhtouma ~0.5-1  
ton/ha/vuosi

- Aktiivisia kymmeniä vuosia
- Maankäyttö ratkaisee

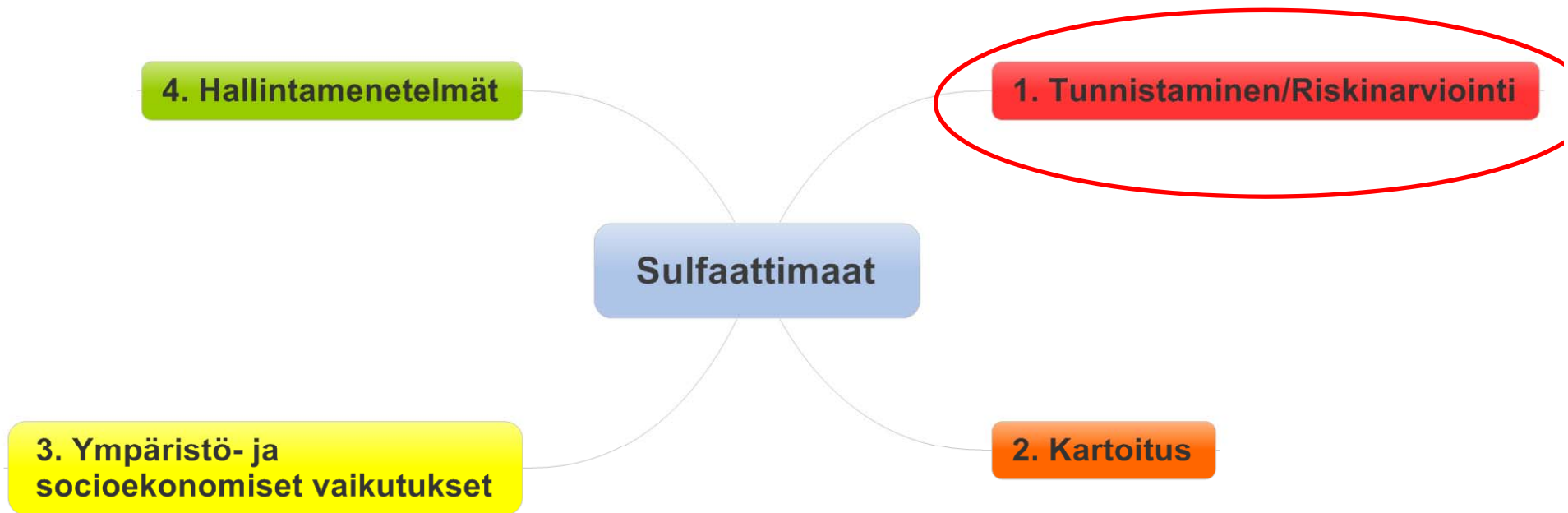
Myös sopeuduttava  
ilmastonmuutokseen



# Näkyviä ja näkymättömiä haittoja



# Kestävä maankäyttö sulfaattimailla







© PÖ

## *Hapan sulfaattimaa:*

*Kenttä-pH <4 sulfiidin  
hapettumisen vuoksi*

## *Potentiaalinen hapan sulfaattimaa:*

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

# ***Kenttä pH – elektrodilla kosteasta maasta***



Kosteutetaan mittauspinta tislatulla vedellä (1:1 vettä:maata)



pH

*hapettumiskerros/-syvyys*

**minimi pH < 4**

*Vaihettumisvyöhyke*

**pH 4 - 7**

*Pelkistynyt kerros*

**pH ~ 7**



© PÖ

# Hapan sulfaattimaa:

## Kenttä-pH <4 sulfiidin hapettumisen vuoksi

Miten todetaan, että johtuu sulfidista?

(1) Happamassa maa-aineksessa rikkiä

ja/tai

(2) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa  
korkea rikkipitoisuus (savissa  $\geq 0,2$  %)

# Rikin (S) muodot

***Sulfidi-S*** – muodostaa happamuutta hapettuessa

***Organinen-S*** – ei merkittävää happamuutta

***Sulfaatti (SO<sub>4</sub>)*** – rikin hapettunut muoto, ei lisää happamuutta

***Kokonais-S*** – kaikki rikkimuodot yhdessä

Potentiaalisessa happamassa sulfaattimaassa *sulfidi-S* yleensä lähes sama kuin *Kok-S*.

# Rikki

- Kok-S ~0,1 tai korkeampi
- Huokosveden  $\text{SO}_4$  korkea
- Korkea *johtoluku*

---

**Kok-S >0,2**

---

**Sulfidi-S ja Kok-S >0,2%  
savessa**





# Hapan sulfaattimaa:

## Kenttä-pH <4 sulfiidin hapettumisen vuoksi

Miten todetaan, että johtuu sulfidista?

(1) Happamassa maa-aineksessa rikkiä

ja/tai

(2) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa korkea rikkipitoisuus (savissa  $\geq 0,2$  %)

ja/tai

(3) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa musta väri ja korkea pH (ja rikin *haju*)

Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa  
EU:lta  
2014–2020



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

# Väri ja värimuutos

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







# Hapan sulfaattimaa:

Kenttä-pH <4 sulfiidin  
hapettumisen vuoksi

Miten todetaan, että johtuu sulfidista?

(1) Happamassa maa-aineksessa rikkiä

ja/tai

(2) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa  
korkea rikkipitoisuus (savissa  $\geq 0,2$  %)

ja/tai

(3) Alla olevassa pelkistyneessä kerroksessa  
musta väri ja korkea pH (ja rikin haju)

ja/tai

(4) Alla oleva pelkistynyt kerros muuttuu  
happammaksi jos hapetetaan 2 – 19 viikkoa  
huoneenlämmössä (*inkubaatio*)



## Potentiaalinen hapan sulfaattimaa:

pH<4 inkubaation  
(hapettumisen) jälkeen

ja

pH-laskenut >0,5 pH yksikköä

## Testataan *inkubaatiolla* - Let the soil speak for itself

- n. 5 mm paksu näyte hapetetaan huoneenlämmössä jopa 19 viikkoa, yleensä n. 4 viikkoa riittää.
- Jos pH laskee  $>0,5$  pH yksikköä alle pH 4, niin kyseessä potentiaalinen hapan sulfaattimaa



## Nopea hapettaminen vetyperoksidilla

- Tuore näyte hapetetaan vetyperoksidilla tunnissa
- Jos pH <2,5, hyvin todennäköisesti potentiaalinen hapan sulfaattimaa
- Jos pH <3 todennäköisesti potentiaalinen hapan sulfaattimaa
- Analysoidaan myös Kok-S tai sulfidi ja/tai suspensiosta johtoluku/SO<sub>4</sub>
- Vetyperoksidi epävarma jos paljon organista ainesta





## SO<sub>4</sub> ja sähkönjohtavuus indikaattoreina?

Jos paljon organista ainesta, vetyperoksidi voi aiheuttaa alhaisen pH-arvon, vaikka riskiä ei ole.

Silloin voidaan tarkistaa näyte mittaamalla SO<sub>4</sub>/EC *suspensiosta*, jotka nousevat, jos näytteessä reaktiivista sulfidia.

Kannattaa tarkistaa vielä inkuboimalla näyte.



# Rikkianalyysi

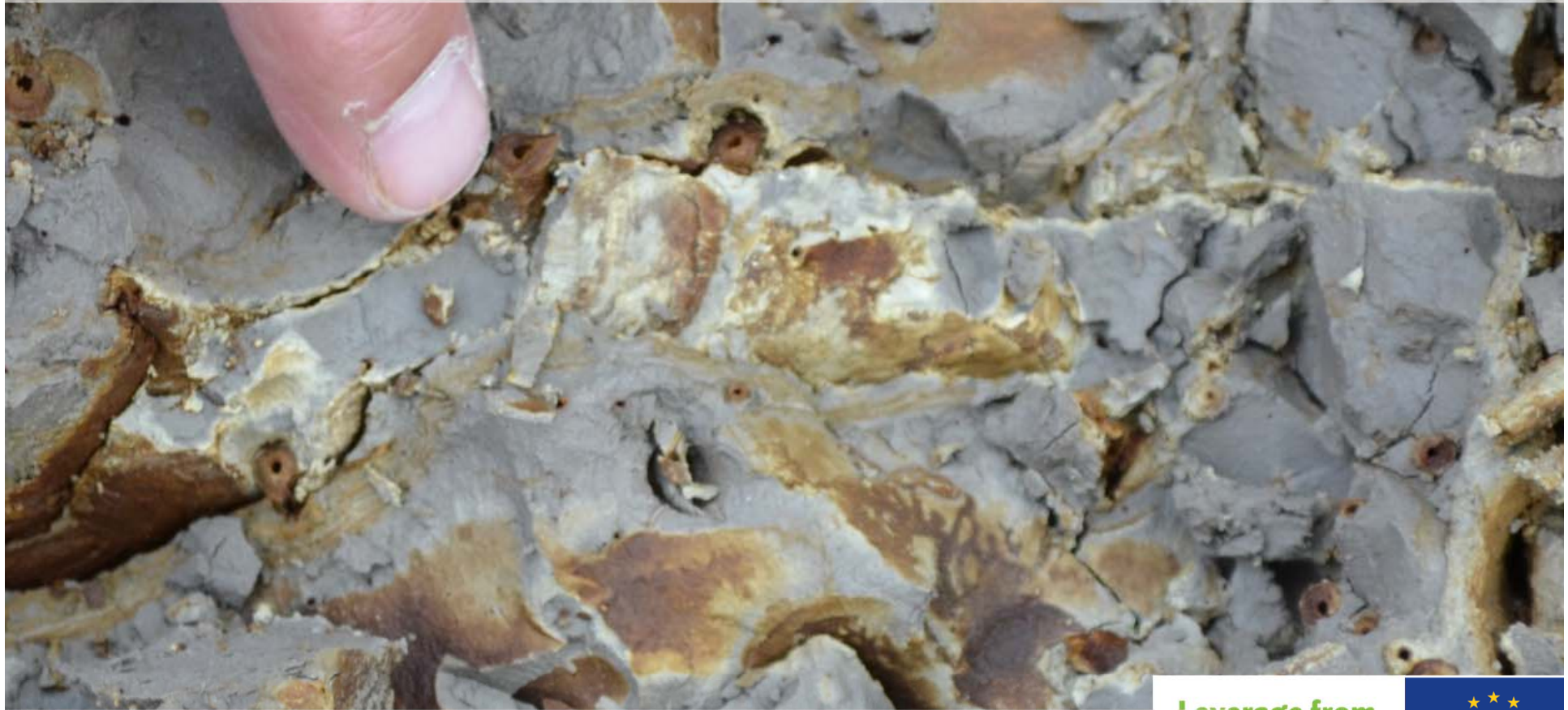
Kok-S analyysiin tarvitaan n. 5 grammaa kuivaa näytettä.  
Rutiinianalyysi ~10-30 €/näyte.

Sulfidianalyysiin tarvitaan n. 20 g näytettä, joka säilötään hapettomassa pakastetussa tilassa. Suomessa ei rutiinianalyysi. >50 €/näyte.

SO<sub>4</sub> ja/tai johtoluku (EC) suspensiosta. Melko helppo tehdä itse.

# *Jarosiitti*

Keltainen rautasulfaattiyhdiste indikoi hapanta sulfaattimaata



Aika harvinainen Suomessa. Usein yhdessä  
(ruskeiden) rautaoxidien kanssa

© PÖ

Leverage from  
the EU  
2014–2020





Hapettumissyvyys

**Selvä tapaus!**

**Minimi-pH < 4**

**Kok-S 0,2%**

**Jarosiittia**

**Korkea johtoluku**

**Sulfidi/Kok-S 0,7%, musta,  
ink-pH 3, vetyper-pH <2,5**





Hapettumissyvyys

## Minimikriteerit tunnistamiseen

**Minimi-pH < 4**

**Ja yksi seuraavista:**

**Sulfidi/Kok-S >0,2%,  
musta**

**ink-pH <4+  $\Delta$ pH>0,5,  
vetyper-pH <2,5**



Hapettumissyvyys

## Esimerkiksi

**Minimi-pH < 4**

Kok-S 0,2%

Jarosiittia

Korkea johtoluku

Sulfidi/Kok-S 0,7%, **musta**,  
pH 7, inkubointi-pH 3,  
vetyperoksidi-pH <2,5

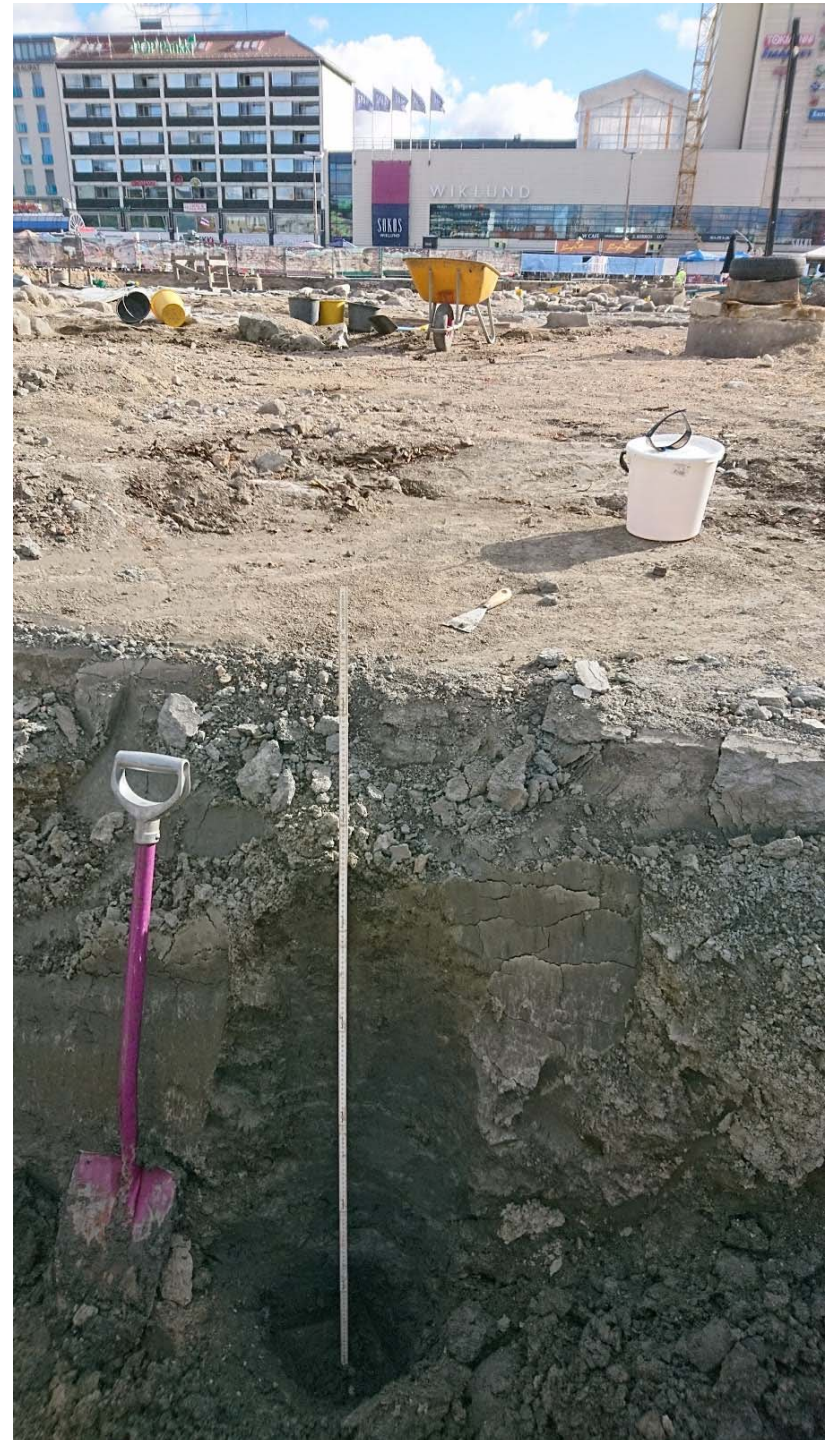
# Hapan sulfaattimaa?

- 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 hidas



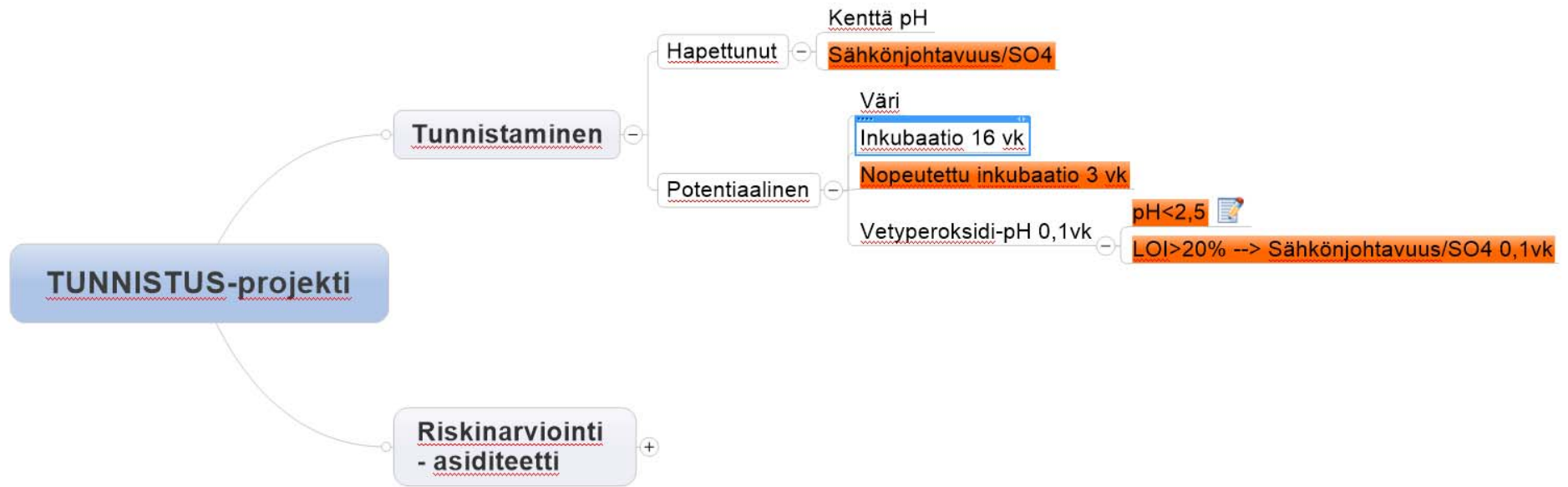
# Vesi paljastaa *todelliset* happamat sulfaattimaat

pH > 5  
EC < 10 mS/m

Hot spot

pH < 4  
EC > 20 mS/m

# Nopeutettuja helppoja menetelmiä Tunnistus- projektissa



Uusi testattava menetelmä



Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus



Vipuvoimaa

EU:lta  
2014–2020



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto

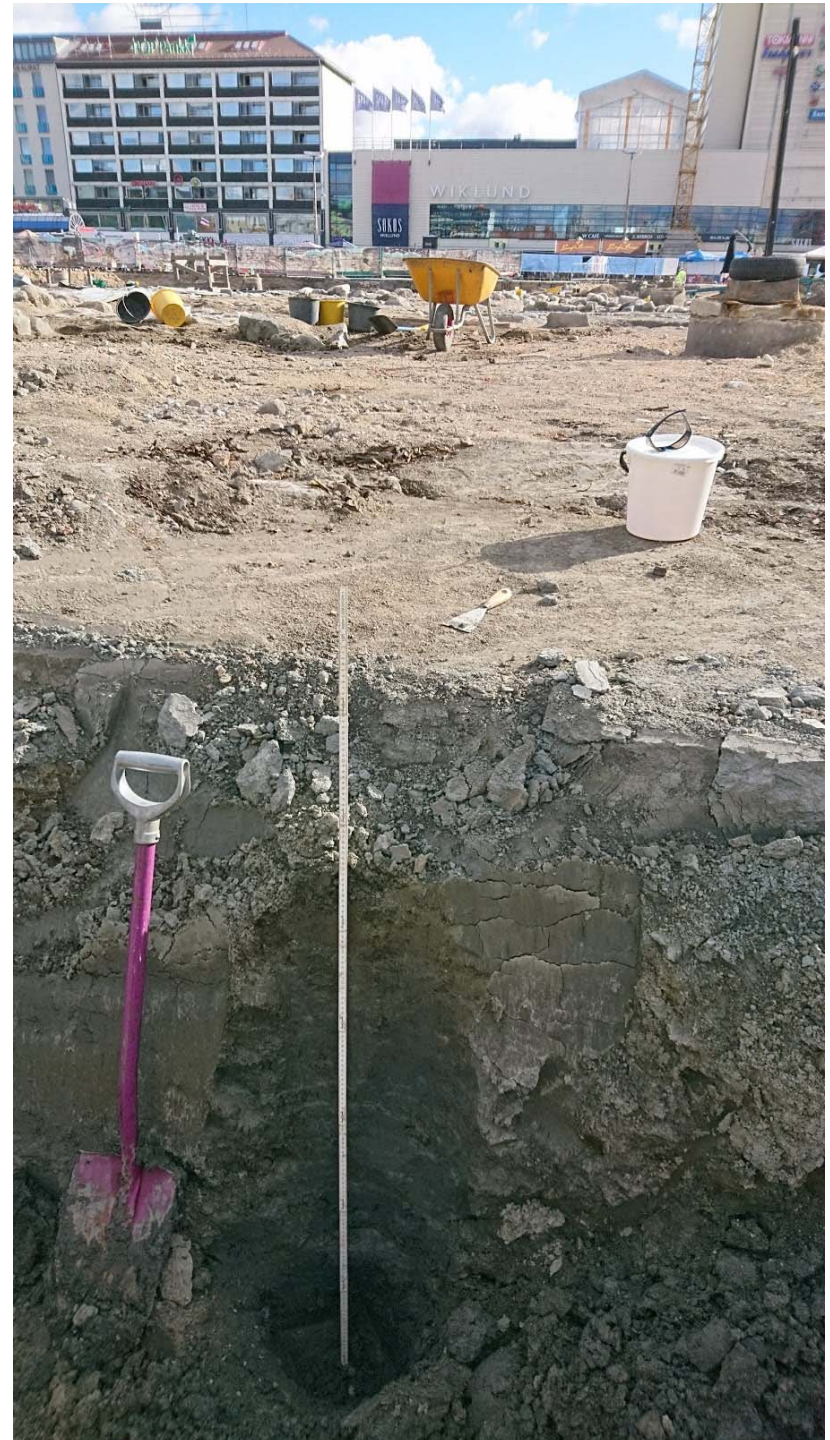
## pH ei korreloi suoraan kuormituksen kanssa

- Esimerkiksi sulfidisavessa, tyypillisesti kymmenkertainen kuormitus verrattuna sulfidihiekkaan, vaikka jälkimmäisessä olisi alhaisempi pH.
- Suurta vaihtelua myös saman maalajin sisällä



# Kuinka suuri riski on?

- Alhainen pH kertoo että riski on olemassa.
- ***Asiditeetti***, kertoo kuinka suuri kuormitus on





# Kaksi lähestymistapaa

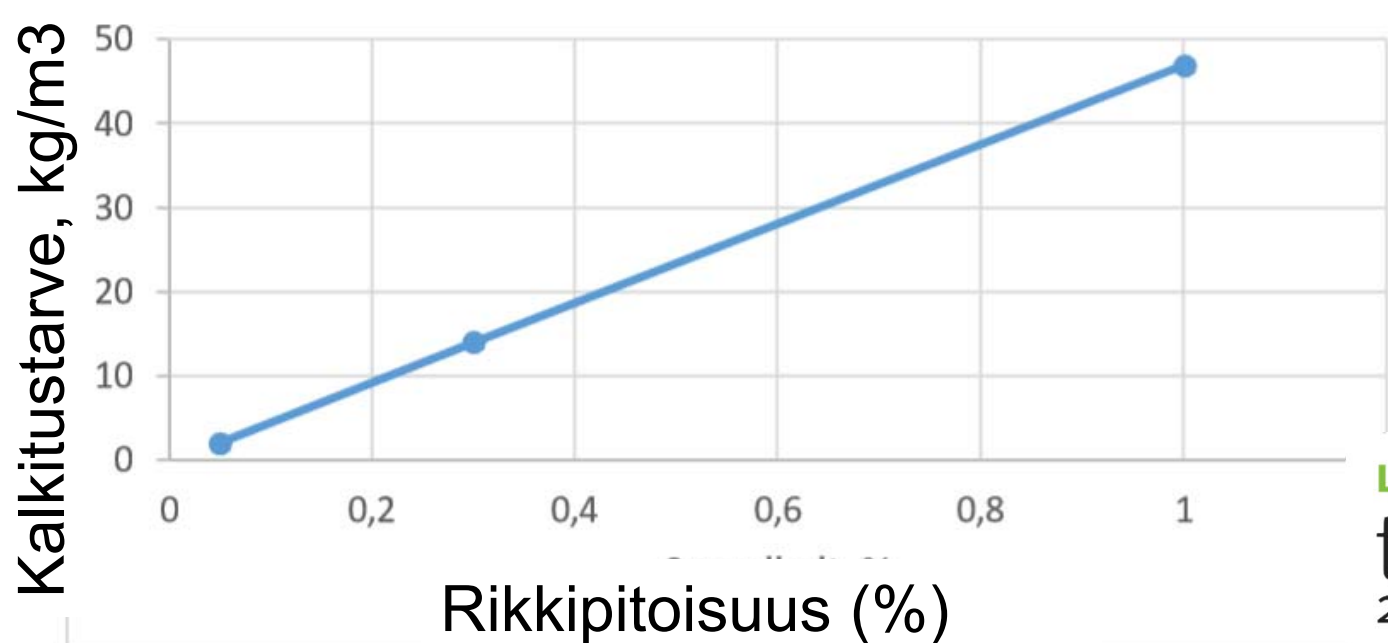
1. Analysoidaan happamuutta tuottavat rikki-yhdisteet ja puskuroivat karbonaatti-yhdisteet. Näiden erotus on happamuudentuottokyky.
2. Vapautetaan asiditeetti hapettamalla (vetyperoksidi tai inkubointi) ja titrataan kuinka paljon NaOH tarvitaan pH-arvon nostamiseen pH 5,5 tai 6,5.



# Riski/kuormitus rikkipitoisuuden perusteella

- Savessa  $\geq 0,2$  % S tai hiekassa  $\sim 0,02$  %.
- 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!

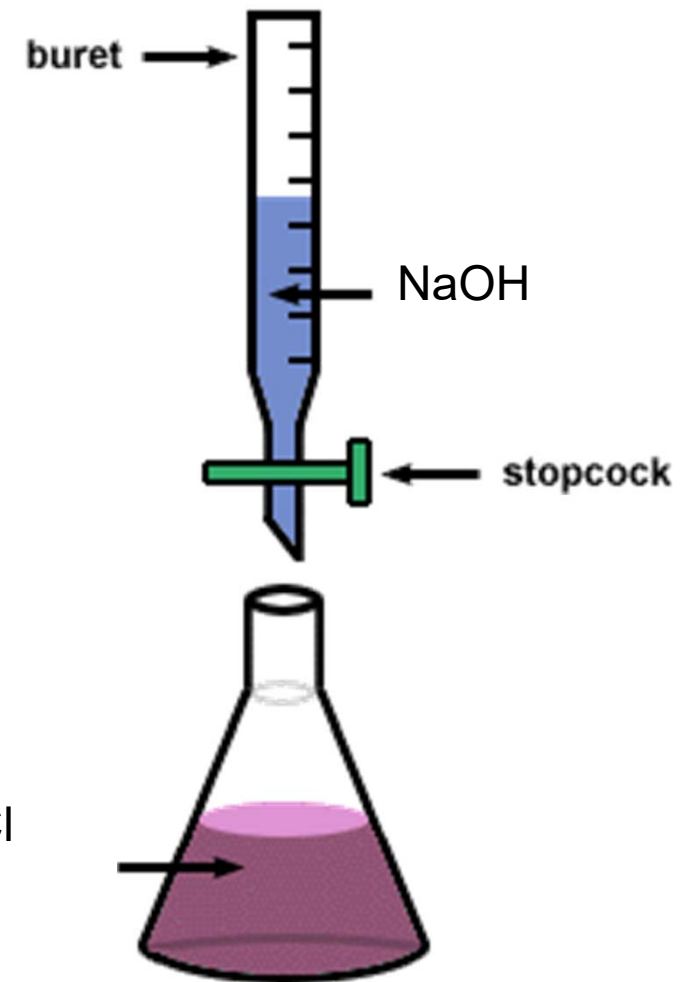


Leverage from  
the EU  
2014–2020



## Toteutunut asiditeetti (*actual acidity*) hapettuneesta kerroksesta

- Titrataan näyte natriumhydroksidilla pH-arvoon 5,5 tai 6,5
- Antaa arvion happaman sulfaattimaan nykyisestä happomäärästä

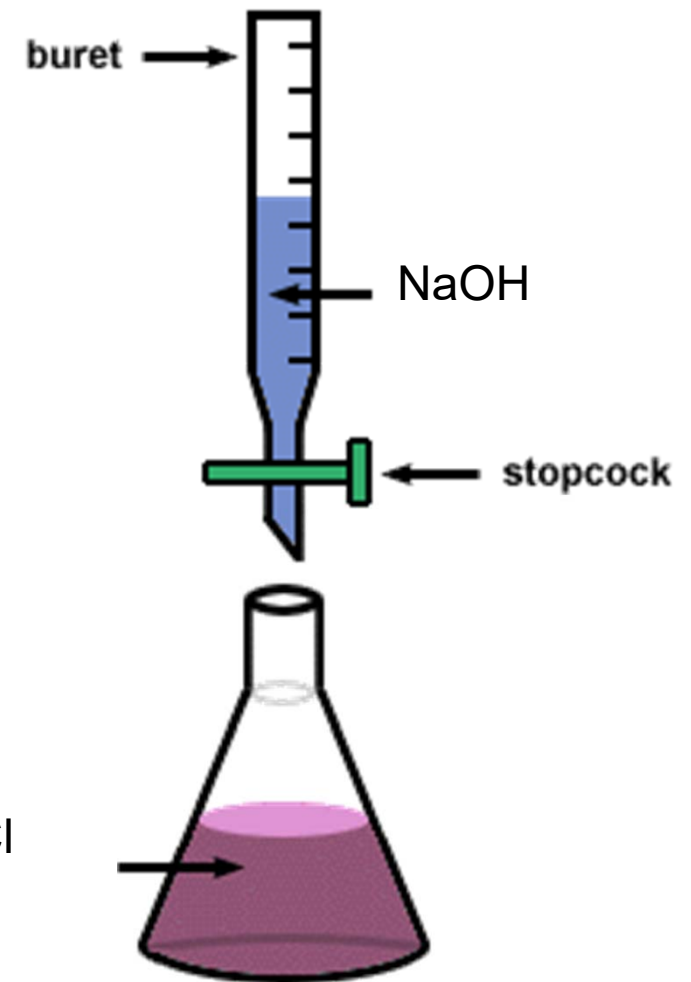


# Potentiaalinen asiditeetti (kuormitus) titraamalla

- Hapetetaan näyte vetyperoksidilla tai inkubaatiolla
- Titrataan näyte natriumhydroksidilla pH-arvoon 5,5 tai 6,5

## Tunnistusprojektissa yksinkertaistettu menetelmiä

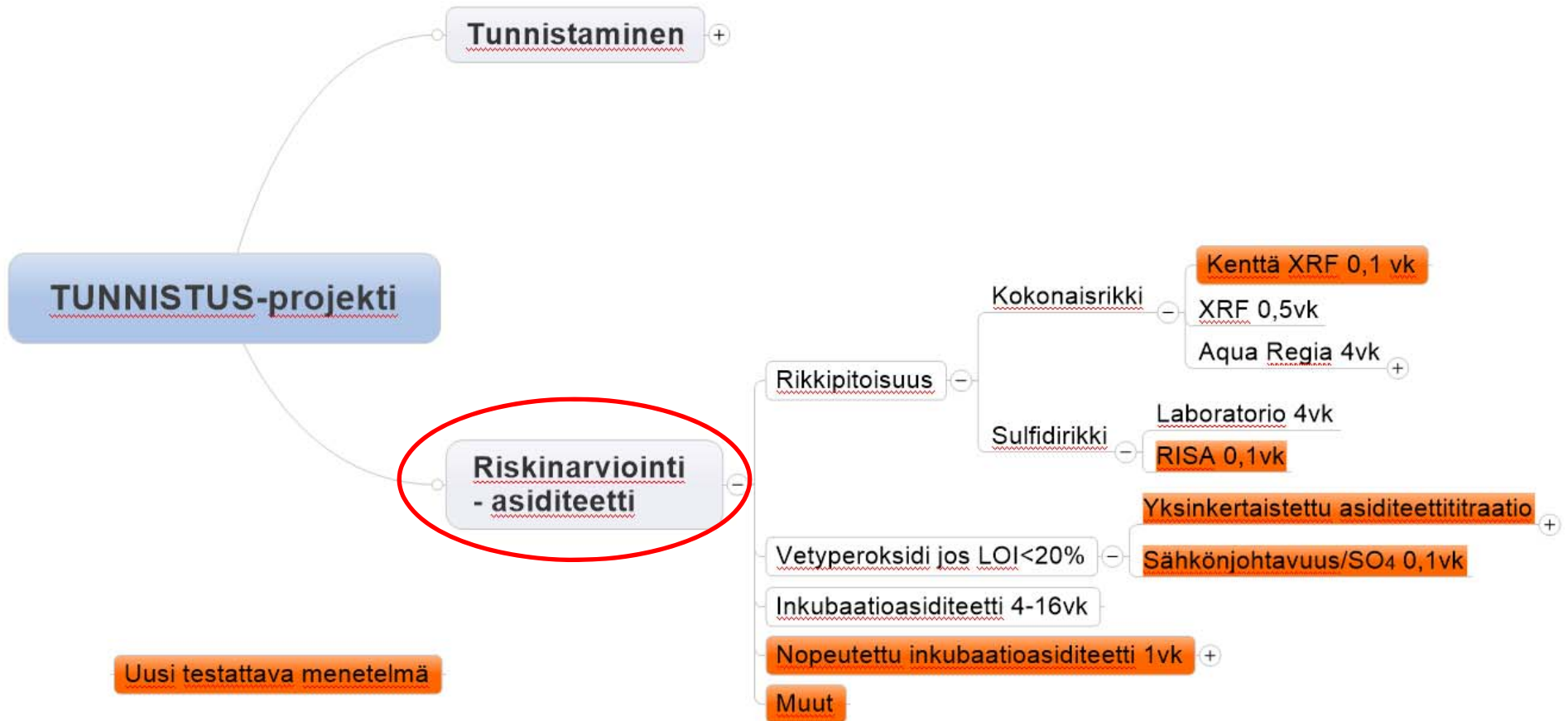
HUOM! Vetyperoksidimetodi ei toimi, jos paljon orgaanista ainesta.



Leverage from  
the EU  
2014–2020



Hapetettu  
maanäyte KCl  
liuoksessa



Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus



Vipuvoimaa

EU:lta  
2014-2020



Euroopan unioni  
Euroopan aluekehitysrahasto



© PÖ

Hapettumissyvyys

**Riskinarviointi**

**Toteutunut  
asiditeetti**

**+**

**Potentiaalinen  
asiditeetti**



Hapettumissyvyys

## Riskinarviointi

### Huomiotaan:

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

Tuleva  
hapettumissyvyys?

