

Tunnistaminen ja riskinarviointi



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

Hapan sulfaattimaa? Minkälainen Riski?

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

Maassa on *nettoasiditeettia*



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***.



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
- Ei suoraan arvioida vaikutuksista vastaanottavien vesistöjen eliöihin tai kuinka nopeasti happo huuhtoutuu maasta





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

Kenttä pH



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

Potentiaalinen hapan sulfaattimaa - Let the soil speak for itself

- Näyte hapetetaan huoneenlämmössä jopa 19 viikkoa



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*)





Hapettumissyvyys

Kuormituksen arviointi

**Toteutunut +
potentiaalinen
asiditeetti**

+

Potentiaalinen asiditeetti

Kuormituksen arviointi

Huomioidaan myös:

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

Tuleva hapettumissyvyys?

Hapettumissyvyys



Arviointimenetelmiä

Ahern CR, McElnea AE, Sullivan LA (2004). Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines. In Queensland Acid Sulfate Soils Manual 2004. Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland, Australia

Pousette, K. (2007). Råd och rekommendationer för hantering av sulfidjordsmassor [online]. Luleå: Avdelningen för geoteknologi, Luleå tekniska universitet.

Sullivan, L, Ward, N, Toppler, N and Lancaster, G 2018, National Acid Sulfate Soils guidance: National acid sulfate soils sampling and identification methods manual, Department of Agriculture and Water Resources

Sullivan, L, Ward, N, Toppler, N and Lancaster, G 2018, National Acid Sulfate Soils Guidance: National acid sulfate soils identification and laboratory methods manual, Department of Agriculture and Water Resources, Canberra

Ramboll esiselvitysraportti 2020 (rakennushankkeisiin) ja tulossa
Ympäristöministeriön julkaisu 2021.



Tarkoituksenmukaisuus?

Mikään menetelmä ei ole täydellinen!

Voidaanko asiat tehdä yksinkertaisemmin ja nopeammin?

Ovatko menetelmät liian teoreettisia?

Mikä on tarpeeksi tarkka arviointi ottaen huomioon kaikki epävarmuustekijät?

Enemmän näytteitä tai tarkemmat analyysit?

Kokonaishyöty?



Tunnistus – business idea

- Yksinkertainen, kustannustehokas ja nopea
- Mahdollisimman moni voi hyödyntää
- Mahdollistaa enemmän näytteitä
- Suomen olosuhteisiin



Kaksi lähestymistapaa

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

Rikin (S) muodot

Sulfidi-S – muodostaa happamuutta hapettuessa

Rauta-alumini-SO₄-yhdisteet – hitaasti liukenevaa happamuutta

Organinen-S – ei merkittävää happamuutta

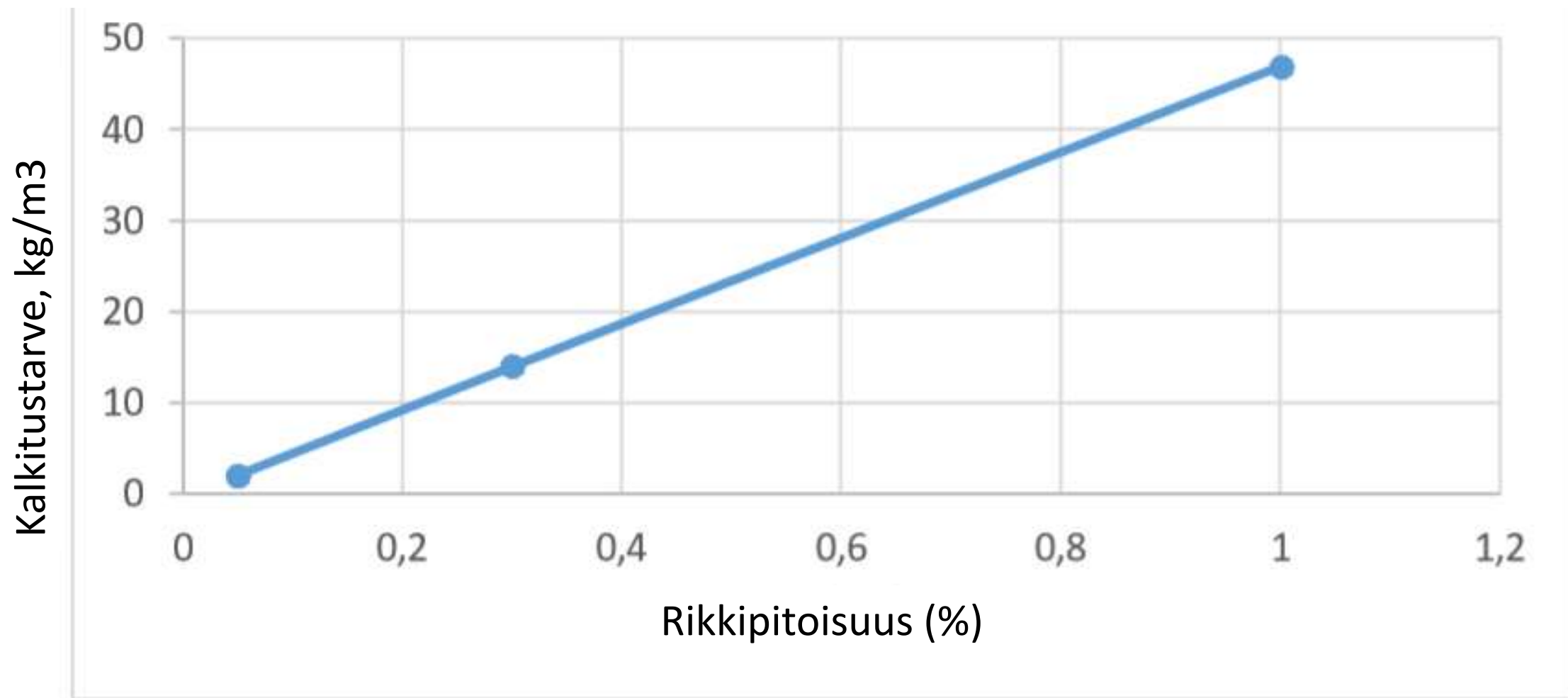
Sulfaatti (SO₄) – rikin hapettunut muoto, ei lisää happamuutta

Kokonais-S – kaikki rikkimuodot yhdessä

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

Mitä enemmän rikkiä, sitä enemmän happamuutta

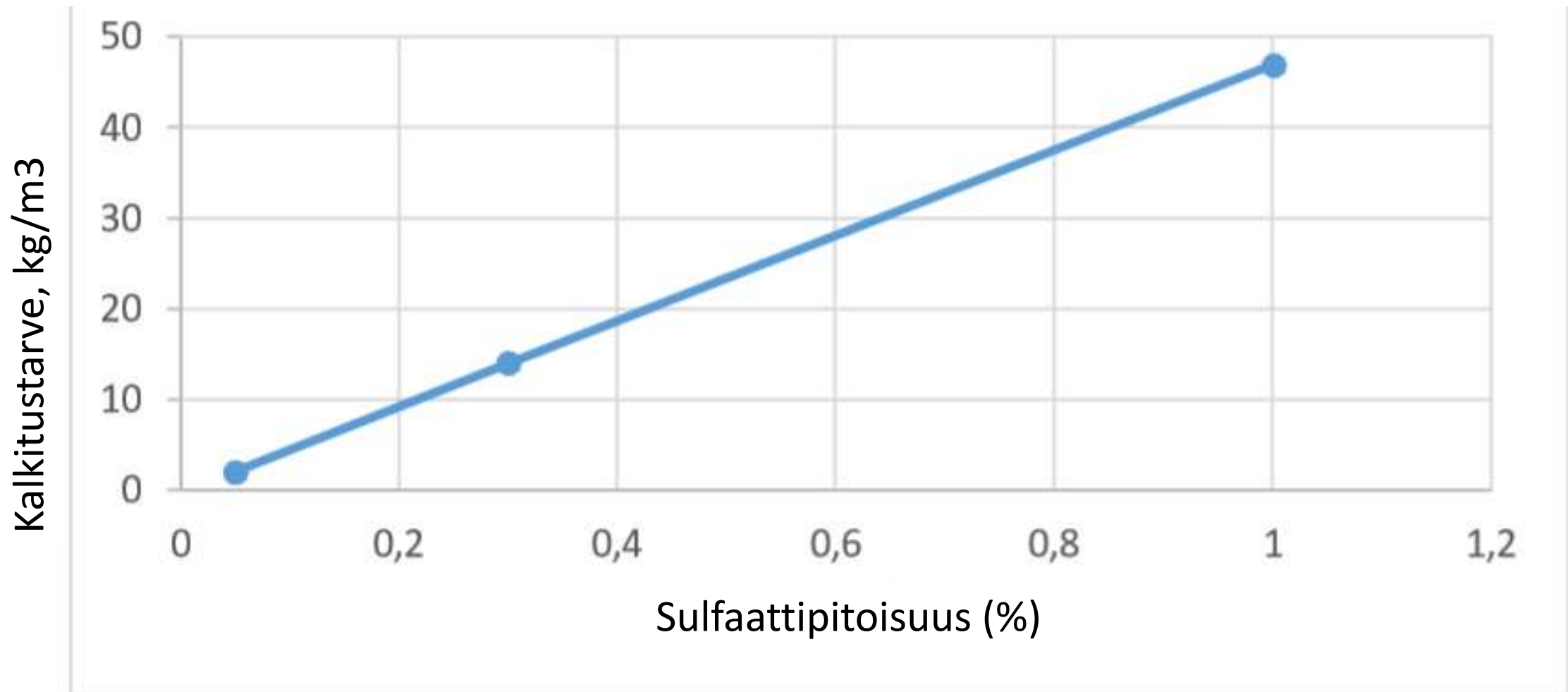
Mutta myös vaaratonta rikkiä ja puskurointikykyä



Hapettuessaan sulfidi muodostaa sulfaattia (SO_4)

Sulfaatti indikaattorina hapettumisen jälkeen?

Johtoluku (sähkönjohtavuus) korreloi sulfaatin kanssa



Voidaanko käyttää sulfaattia indikaattorina tunnistamisessa ja riskin mittaamisessa?

Tai vielä helpommin, johtolukua?
(CI voi myös nostaa johtolukua merkittävästi)

TUNNISTUS-projekti

Tunnistaminen -

Hapan sulfaattimaa

Ei-hapan sulfaattimaa

Vaikein tehtävä

Riskinarviointi +



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

Nopeutettu inkubaatio

- Maksimoidaan "luonnollinen" hapettumisnopeus



Nopea hapettaminen vetyperoksidilla (FOX)

- Tuore näyte hapetetaan 30% vetyperoksidilla tunnissa
- pH laskee, rikki vapautuu SO_4 muodossa ja nostaa johtolukua
- Mitataan pH_{FOX} , $\text{SO}_{4\text{FOX}}$ ja Johtoluku $_{\text{FOX}}$
- Jos $\text{pH} < 2,5$ ja suuri pH lasku, sekä korkea $\text{SO}_{4\text{FOX}}$ ja Johtoluku $_{\text{FOX}}$, niin hyvin todennäköisesti potentiaalinen hapan sulfaattimaa ja suuri riski.
- Titrataan myös asiditeetti TPA_{FOX}
- Vetyperoksidi epävarma jos paljon organista ainesta





SO_4 ja sähkönjohtavuus indikaattoreina?

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

Silloin voidaan tarkistaa näyte mittaamalla SO_4 ja johtoluku, jotka nousevat, jos näytteessä reaktiivista sulfidia.

Kannattaa tarkistaa vielä inkuboimalla näyte.



Hapettumisyyvyys

Selvä tapaus!

Minimi-pH < 4

Kok-S 0,2%

Jarosiittia

Korkea johtoluku

**Sulfidi/Kok-S 0,7%, musta, ink-
pH 3, $\Delta\text{pH} > 0,5$, $\text{pH}_{\text{FOX}} < 2,5$**

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



TUNNISTUS-projekti

Tunnistaminen

Hapan sulfaattimaa

Ei-hapan sulfaattimaa

Riskinarviointi (happamuskuormitus)

Alhainen <20? mmol H+/kg

Suuri 20-100? mmol H+/kg

Erittäin suuri >100? mmol H+/kg

Riskinarviointi (happamuuskuormitus)

Rikkipitoisuus

Kokonaisriikki

Kenttä XRF 1h

XRF 2vk

Aqua Regia 2vk +

Sulfidirikki

Laboratorio 4vk

RISA 2h

Vetyperoksidihapetus (TPA; LOI<20%)

Yksinkertaistettu asiditeettititraus (1h) +

Johtoluku_{FOX/SO₄FOX} 1h

Inkubaatioasiditeetti (TIA) 19vk

Nopeutettu inkubaatioasiditeetti 8 vk? +

Irtotiheys ruiskulla

Vipuvoimaa

EU:lta

2014–2020

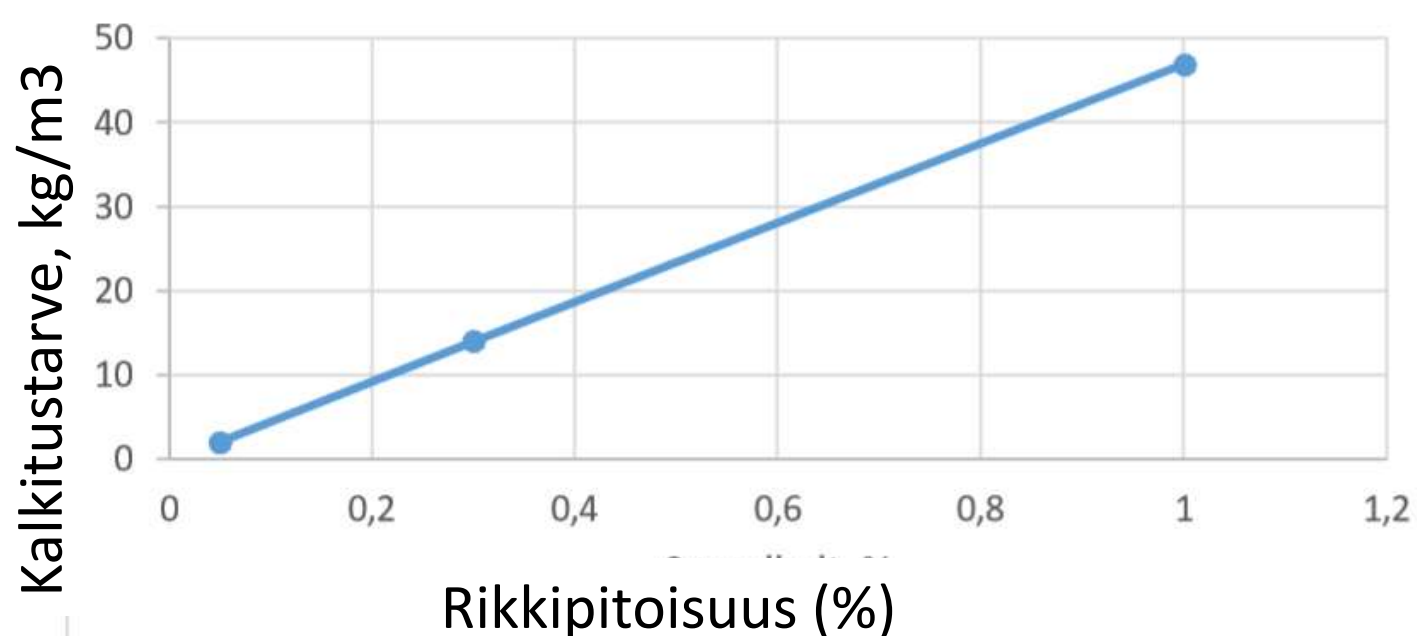


Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Riski rikkipitoisuuden perusteella

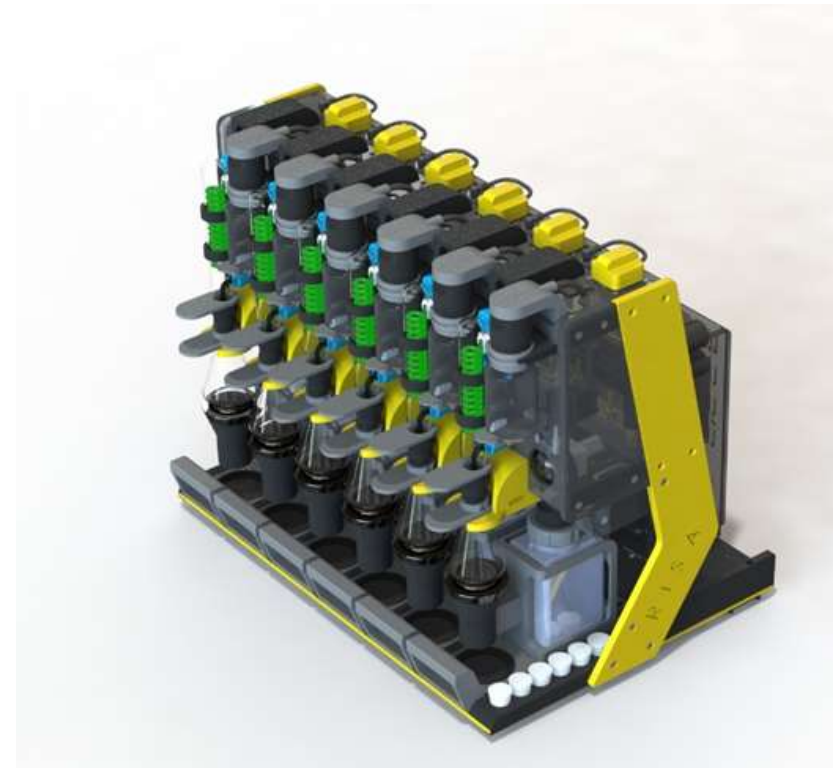
- Kuormitus yleensä suorassa suhteessa rikkipitoisuuteen.
- Helppo määrittää teoreettinen kuormitus

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



Sulfidi-S tai Kok-S?

- Sulfidi-S varmempi kuin kok-S
 - Työläs analyysi laboratoriossa
 - RISA-laitteella helpompaa
- Pelkistyneessä kerroksessa Kok-S korreloi useimmiten hyvin sulfidi-S kanssa
 - Helppo/halpa analyysi
 - Useimmiten tarpeeksi hyvä, varsinkin jos muita indikattoreita (inkubaatio jne)
 - Yksinään epävarma turpeissa



Nopea hapettaminen vetyperoksidilla (FOX)

- SO_4 ja Johtoluku korreloi asiditeetin kanssa?
- Titrataan myös asiditeetti (TPA)
- Vetyperoksidi epävarma jos paljon organista ainesta

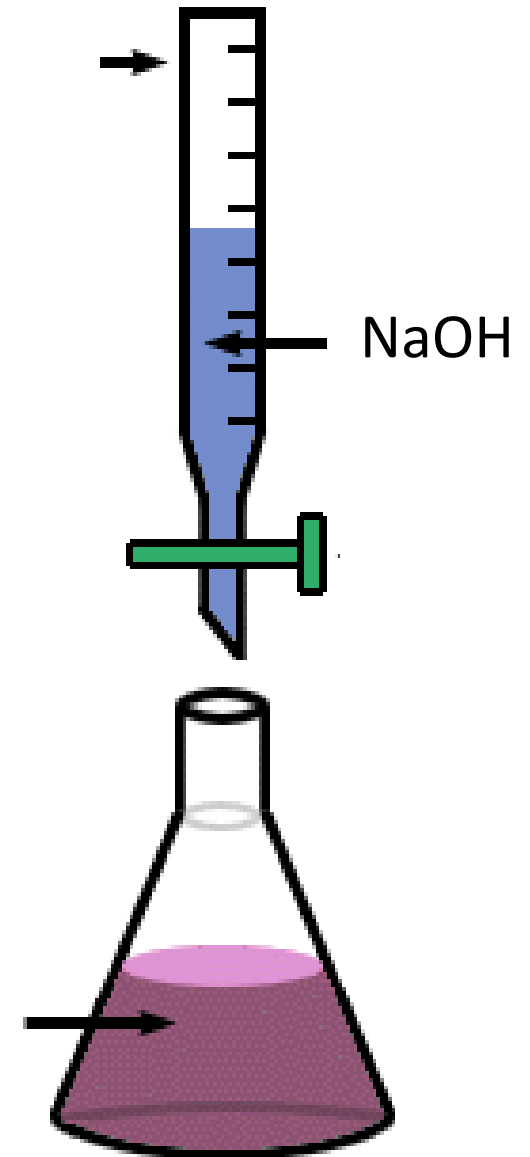


Asiditeetti (kuormitus) titraamalla

- Hapetetaan näyte vetyperoksidilla (TPA) tai inkubaatiolla (TIA)
- Titrataan näyte natriumhydroksidilla pH-arvoon 5,5 tai 6,5

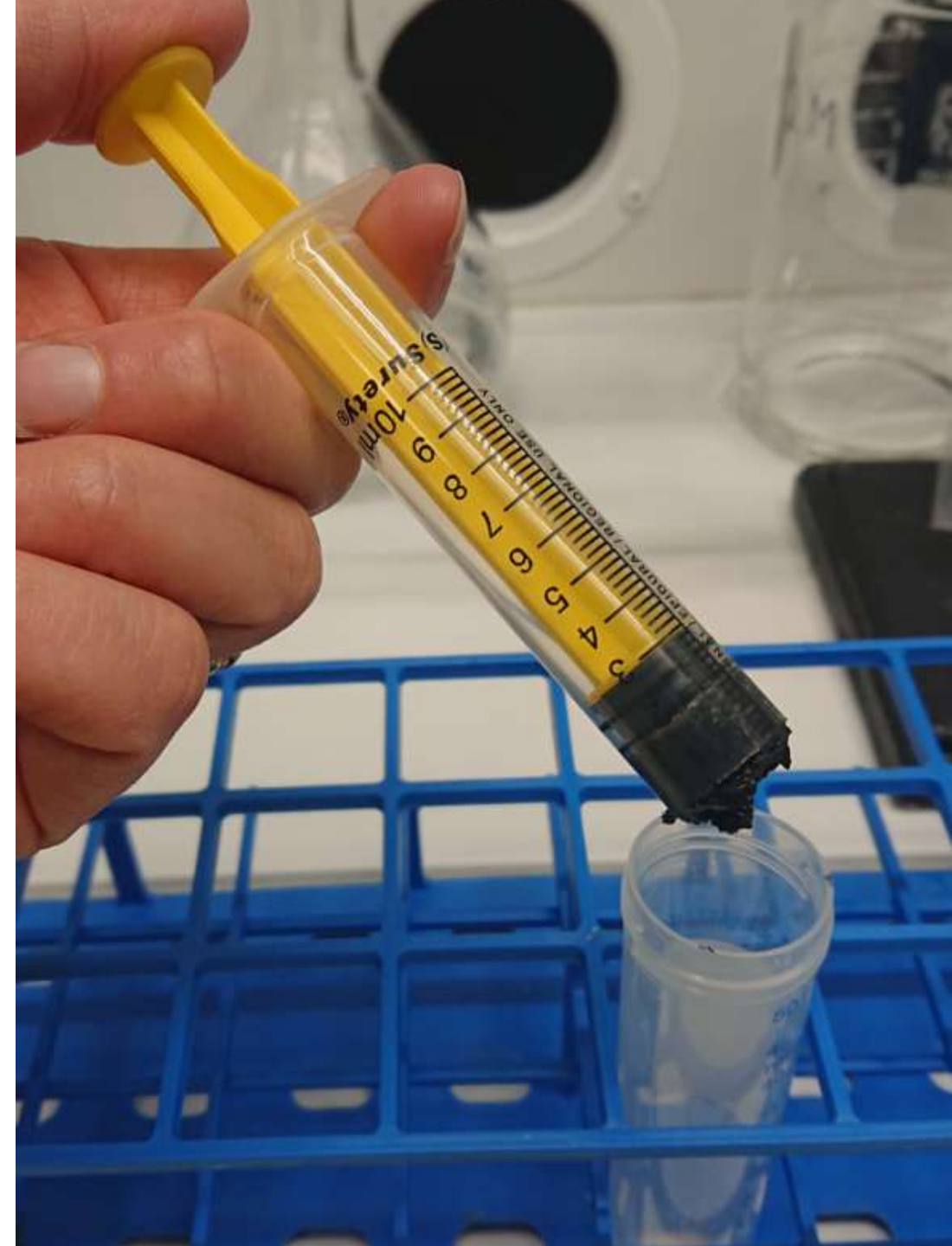
Tunnistusprojektissa yksinkertaistettu sekä hapetusta, että titrausta

Hapetettu
maanäyte KCl
liuoksessa



Tilavuus ja paino

- Irtotiheyden perusteella voidaan laskea sekä paino- että tilavuuskohtainen kuormitus
- Testattiin ”ruiskumenetelmää”



Pikakoe kentällä

- Tilavuus ruiskulla
- Yksinkertaistettu vetyperoksidihapetus
- pH_{FOX} , Johtoluku $_{\text{FOX}}$ ja SO4_{FOX} indikaattorit
- Yksinkertaistettu asiditeettititraus



