

Anni Mäki

SEDIMENTIN INKUBAATIOMENETELMIEN VERTAILU

Geologian tutkimuskeskus

Opinnäytetyö

CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Helmikuu 2016

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Kokkola-Pietarsaari	Aika Helmikuu 2016	Tekijä/tekijät Anni Mäki
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi SEDIMENTIN INKUBAATIOMENETELMIEN VERTAILU. Geologian tutkimuskeskus.		
Työn ohjaaja Jana Holm	Sivumäärä 27 + 5	
Työelämäohjaaja Jaakko Auri ja Samu Valpola		
<p>Opinnäytetyön aiheena oli verrata eri inkubaatiomenetelmiä sedimenttinäytteillä. Näytteet tulivat Vapo Oy:n turvetuotantoalueelta Tornioista, Ristivuoman turvetuotantoalueelta.</p> <p>Sedimenttinäytteet olivat Ristivuomalla tulkitun mustaliuskejakson molemmilta puolilta. Opinnäytetyössä selvitettiin myös, näkyykö tämä tulkittu mustaliuskejakso joissakin näytteissä korkeampana happamuutena kuin muissa. Inkubaatiossa muuttujina olivat inkubaatioastia, sekoitus, näytteen määrä sekä näytteen kosteus.</p> <p>Työn kokeellinen osuus suoritettiin syksyn 2015 aikana Centria- ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa. Tulkittu mustaliuskejakso näkyi osassa näytteistä korkeampana happamuutena. Lisäksi sedimenttinäytteitä inkuboidessa on merkitystä, kuinka sen toteuttaa. Mitä paksumpi on näytelaatta, sen tasaisempia ja luotettavampia tuloksia saadaan. Tämän lisäksi näytettä on helpompi käsitellä, kun se on hieman totuttua kosteampaa.</p>		

Asiasanat

Hapan sulfaattimaa, inkubaatio, mustaliuske, sedimentti

ABSTRACT

Unit Kokkola- Pietarsaari	Date February 2016	Author/s Anni Mäki
Degree programme Chemical engineering		
Name of thesis COMPARISON BETWEEN THE INCKUBATION METHODS OF SEDIMENT. The Geological Survey of Finland.		
Instructor Jana Holm		Pages 27 + 5
Supervisor Jaakko Auri and Samu Valpola		
<p>The aim of this thesis was to compare the different incubation methods with sediment samples. Samples came from Tornio, Vapo Oy’s peat production area.</p> <p>Sediment samples were from the both sides of the black shale period interpreted at Ristivuoma. This thesis work investigated whether this interpretation of black shale shows in some samples as a higher acidity than in other samples. Variables in the incubation were the vessel of incubation, mixing, the amount of sample and the moisture of the sample.</p> <p>The experimental part of this thesis was performed in the laboratory in Centria University of Applied Sciences in autumn 2015. The interpreted period of black shale showed in parts of the samples as higher acidity. In addition, when incubating the sediment samples it is important how it is implemented. The thicker the slab of a sample, the more constant and more reliable results are obtained. In addition, the sample is easier to handle in the process when it is slightly wetter than usual.</p>		

Key words

Acid sulphate soils, black shale, incubation, sediment

**TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS**

1 JOHDANTO	1
2 GTK	2
3 HAPPAMAT SULFAATTIMAAT	3
3.1 Happamien sulfaattimaiden synty	3
3.2 Happamien sulfaattimaiden esiintyminen	4
3.3 Happamien sulfaattimaiden vaikutukset	5
4 SUOT JA TURVE	6
5 INKUBAATIO	8
6 INKUBAATION KOEJÄRJESTELYT	10
6.1 Ensimmäinen näytesarja, 1025 1-7	13
6.2 Toinen näytesarja, 1026 1-7	14
6.3 Kolmas näytesarja, 1027 1-6	14
6.4 Neljäs näytesarja, 1028 1-7	15
6.5 Viides näytesarja, 1029 1-5	16
7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	17
7.1 Inkubaatiomenetelmien vertailu	18
7.2 Tulkittu mustaliuskejakso	20
7.3 Alkuaineanalyysien tulokset	22
8 YHTEENVETO	24
LÄHTEET	27
LIITTEET	
LIITE 1 Koejärjestelyt	
LIITE 2 Inkuboinnin pH- tulokset	
LIITE 3 Inkuboinnin menetelmät	
LIITE 4 Näytteiden pH- kuvaajat	
LIITE 5 Näytesarjojen pH- kuvaajat	
KUVIOT	
KUVIO 1. Ristivuoman sijainti	10
KUVIO 2. Näytteiden sijainti maalajeineen	11
KUVIO 3. Chip tray -lokerikot näytteineen	12
KUVIO 4. pH:n muutos inkuboinnin ajan funktiona	17
KUVIO 5. pH:n muutos ajan funktiona eri inkubointi menetelmiä käyttäen	19
KUVIO 6. pH:n muutos inkuboidessa Chip tray -lokerikossa ja pussissa	19
KUVIO 7. Näytteet 1025 ja 1026	21
KUVIO 8. Näytteet 1025 ja 1028	22

TAULUKOT

TAULUKKO 1. Inkubointimenetelmät	13
TAULUKKO 2. Ensimmäinen näytesarja	14
TAULUKKO 3. Kolmas näytesarja	15
TAULUKKO 4. Neljäs näytesarja	15
TAULUKKO 5. Viides näytesarja	16
TAULUKKO 6. Kenttämitatut pH:t	18
TAULUKKO 7. Alkuaineanalyysin tulokset	23
TAULUKKO 8. Näytteiden luokittelu happamaksi sulfaattimaaksi	24

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aihe tuli Geologian tutkimuskeskukselta, GTK:lta. Työn tarkoituksena oli selvittää, näkyykö tulkittu mustaliuskejakso maaperänäytteissä korkeampana happamuutena inkuboinnin päätyttyä. Tämän lisäksi tarkoituksena oli kehittää suon happamoitumispotentiaalin selvittämiseen käytettäviä menetelmiä. Maaperänäytteet tulivat Tornioista, Risti-
vuoman turvetuotantoalueelta. Näytteitä oli tutkittavana viisi eri sarjaa, yksi suoraan tulkittu mustaliuskejaksosta päältä ja kaksi näytesarjaa 50 metrin päästä. Näiden lisäksi kaksi näytesarjaa oli 100 metriä tulkittu mustaliuskejaksosta.

Näytteiden inkubointi suoritettiin Centria- ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa syksyn 2015 aikana. Inkubointi päätettiin suorittaa eri menetelmiä käyttäen ja verrata saatuja tuloksia keskenään. Inkubointiin ei ole erillistä ohjetta, kuinka näytteet tulisi käsitellä, mikä on sopiva näytemäärä ja miten näytteet tulisi inkuboida. Tämä oli käytännön ongelma, koska GTK:lla on inkuboitu näytteitä usean eri henkilön toimesta, ja kaikilla hiukan erilaiset tavat toteuttaa näytteiden inkubointi.

Työn teoriaosuudessa kerrotaan happamista sulfaattimaista, mitä ne ovat ja mitä ne aiheuttavat. Hiukan kerrotaan myös soista ja turpeesta, tämän lisäksi käsitellään inkubaatiota. Opinnäytetyön kokeellisessa osiossa käsitellään inkuboitavia näytteitä. Inkuboinnissa muuttujina oli inkubointiastia, näytelaatan paksuus, sekoitus ja sekoituksen puuttuminen sekä näytteen kosteus. Osa maaperänäytteistä lähetettiin myös tarkempaan alkuaineanalyysiin. Näitä tuloksia tullaan käsittelemään ainoastaan rikki- ja rautapitoisuuden osalta yleisellä tasolla ja suhteessa inkubaatiotuloksiin.

2 GTK

Geologian tutkimuskeskus, GTK, on geologian asiantuntijalaitos. GTK:lla on vankka asema alueellisena, kansallisena sekä kansainvälisenä vaikuttajana. Geologian tutkimuskeskus tuottaa tutkimustietoa ja palveluja elinkeinopolitiikan, yritystoiminnan ja tutkimuksen edistämiseksi osana työ- ja elinkeinoministeriötä. (GTK 2011.)

Geologian tutkimuskeskuksen perustehtävänä on kartoittaa ja tutkia sekä edistää kestävästä käytöstä maankamaralle ja sen luonnonvaroille. GTK vastaa alansa kansallisesta tietopalvelusta ja perustiedon tuottamisesta päätöksentekijöille ja elinkeinoelämälle. GTK on keskeinen geologian tutkimuslaitos maassamme ja on samalla osa laajempaa kansallista ja kansainvälistä tutkimusverkostoa. (GTK 2011.)

3 HAPPAMAT SULFAATTIMAAT

Happamiksi sulfaattimaiksi luetaan runsasrikkiset mineraalimaat, joissa sulfidi on hapettunut sulfaatiksi, ja tämän vuoksi pH on laskenut erittäin alhaiselle tasolle. Lisäksi sulfaattimaita ovat maat, joilla on potentiaalia muuttua happamaksi. Kun sulfidien rikki joutuu ilman kanssa kosketuksiin, muuttuu se sulfaatiksi. Kaikki maankäyttömuodot, joissa näin voi tapahtua, saattavat aiheuttaa happamoitumista niin maassa kuin alueen valumavesissäkin. Happamoitumisen seurauksena liukoiseen muotoon muuttuneet metallit, kuten alumiini, rauta ja mangaani aiheuttavat myös ongelmia. (Vapo 2012.) Mustaliuske on kivi, joka on alun perin kerrostunut hapettomissa olosuhteissa merenpohjaan. Se sisältää yli 1 % eloperäistä hiiltä ja rikkiä. (Geologi 2011.) Mustaliuskealueiden leveys eri puolilla Suomea on yleensä vain noin 20 metriä. (Arola, Hadzic, Häkkinen, Ihme, Karppinen, Kunnas, Niliivaara- Koskela, Nystrand, Pahkakangas, Postila, Saukkoriipi & Österholm 2014.)

3.1 Happamien sulfaattimaiden synty

Sulfidipitoiset kerrostumat, jotka ovat happamien sulfaattimaiden esiaste, alkoivat muodostua 7 500 vuotta sitten litorina-merivaiheen aikana Itämeren alueelle, jolloin merivesi oli lämpimämpää sekä suolaisempaa. Suomen länsiosat olivat litorina-merivaiheen aikana veden peitossa ja merenpohjalle alkoi kerrostua liejupitoisia sedimenttejä. Tämä aiheutti anaerobisen tilan ja hapettomassa tilassa viihtyvät bakteerit alkoivat hajottaa kasvijäämiä. (Maaseutuverkosto 2009.)

Bakteerit käyttivät hajotusprosessin aikana meriveden sulfaattia, jolloin muodostui sulfidisedimenttejä. Sulfidi sitoutui maassa yleisesti esiintyvään rautaan ja syntyi rautasulfidimaita. Maan kohoamisen seurauksena sulfidimaat sijaitsevat tänä päivänä merenpinnan yläpuolella. Sulfidimaakerrostuma on niin kauan kemiallisesti vakaata ja neutraalia, kun se sijaitsee pohjaveden pinnan alapuolella. Pohjaveden pinnan alennuttua maakerros altistuu hapelle ja maasta syntyy sulfaattimaa. (Maaseutuverkosto 2009.)

Hapettumisreaktiota tapahtuu kuivan sään aikana, lähinnä kesäisin. (Arola ym. 2014.) Happamuuden lisäksi sulfaattimailla on normaalia enemmän rikki- ja metalliyhdisteitä.

(Maaseutuverkosto 2009.) Happamista sulfaattimaista olevissa maaperäprofiileissa esiintyy yleisesti todellinen hapan sulfaattimaa (THS) ja potentiaalinen hapan sulfaattimaa (PHS). Potentiaaliset happamat sulfaattimaat käsittävät hapettomassa tilassa pohjavedenpinnan alapuolella sijaitsevat sulfidisedimentit, jotka eivät aiheuta haittaa ympäristölleen. Kun maankohoamisen ja maankäytön, esimerkiksi ojituksen ja maiden kuivatuksen myötä pohjavedenpinta laskee ja potentiaalinen hapan sulfaattimaa altistuu hapettumiselle ja sen myötä happamoitumiselle, tulee näistä todellisia happamia sulfaattimaita. Sulfidikerrosten pH laskee hapettumisen seurauksena keskimäärin arvosta 6-7 alle 4, jopa alle pH 3. Rikki esiintyy sulfaattimaissa tyypillisimmin rautasulfideina. Tästä muodostuu hapettumisen seurauksena rikkihappoa ja myös sulfidisedimentin väri muuttuu mustasta tai harmaasta rusehtavaksi tai vaaleamman harmaaksi. (GTK.)

3.2 Happamien sulfaattimaiden esiintyminen

Happamia sulfaattimaita esiintyy paikoitellen koko maapallolla ja niiden pinta- alaksi arvioidaan 24 miljoonaa hehtaaria. Pääasiassa sulfaattimaita on tropiikissa erityisesti Kaakkois-Aasian ja Länsi-Afrikan rannikoilla sekä Australiassa ja Yhdysvalloissa. Euroopassa suurimmat sulfaattimaasiintymät ovat Suomessa. Arvioidaan, että Suomessa on viljelysmaana 50 000 – 336 000 hehtaaria sulfaattimaita. Pinta-ala riippuu käytetystä pH- rajavasta sekä mittausvyvyydestä. (Maaseutuverkosto 2009.)

Happamia sulfaattimaita esiintyy erityisesti rannikkoseuduilla, mutta tämän lisäksi myös sisämaassa kallioperän musteliuskejaksojen läheisyydessä. (Vapo 2012.) Sulfaattimaat sijaitsevat pääosin Pohjanmaalla, Närpiöstä Ouluun ulottuvalla vyöhykkeellä. Myös Uudenkaupungin-, Laitilan sekä Salon- Perniön seutuvilla ja Uudenmaan rannikolla on sulfaattimaita. Suurin osa sulfaattimaista sijaitsee alle 60 metrin korkeudella merenpinnasta, mutta paikoitellen jopa 80–100 metrin korkeudessa. Rikkipitoisia sedimenttejä kerrostuu koko ajan lisää mm. rannikon merenlahdissa ja jokisuistoissa. Nämä kerrostumat kohoavat tulevaisuudessa kuivalle maalle ja kehittyvät happamiksi sulfaattimaiksi. (GTK.)

Tyypillisesti sulfaattimaa on viljelysmaata: hienorakeista ja ravinteikasta savea, hiesua, hienoa hietaa tai hietaa, mutta myös vanhat kuivatut suot, turvesuot sekä järvet ovat erityi-

sen happamia. Sulfaattimaat on tunnettu ennen suola- ja alunamaina ja vuonna 1944 sulfaattimaa- nimitystä käytettiin ensimmäisen kerran Suomessa. (Maaseutuverkosto 2009.)

Kallioperässä olevat mustaliuskeet ovat merellistä alkuperää, mutta huomattavasti vanhempia. Kallioperästä rapautunutta mustaliusketta ja tästä peräisin olevia mineraaleja tavaan joko suoraan mustaliuskekallioperän päällä tai niin sanotussa viuhkassa, eli alueella, johon mannerjää on tuonut rapautunutta sedimenttiä. Sulfidiriskialueiden määrittelyssä Suomessa onkin hyödynnetty mannerjään liikesuuntien tunnettavuutta. (Vapo 2012.)

3.3 Happamien sulfaattimaiden vaikutukset

1970-luvulle asti happamia sulfaattimaita pidettiin pelkästään maataloustuotantoa haittaavana ongelmana. Happamien viljelymaiden parantamiseksi suosittiin voimakasta kalkitusta sekä tehokasta maankuivausta ja varoiteltiin sulfidipitoisten ojamaiden levittämisestä pelloille. Näin voitiin neutraloida muokkauskerroksen happamuus ja huuhtoa syvemmissä maakerroksissa syntyvä happamuus vesistöihin. Riittävän syvälle tapahtuvalla kuivatuksella estettiin happamia ainesosia sisältävien kapillaarivesien nouseminen muokkauskerrokseen. Näin happamista sulfaattimaista on saatu tuottoisia viljelysmaita. (Maa- ja metsätalousministeriö 2009.)

Happamien sulfaattimaiden kuivatus nostaa veden happamuutta. Veden happamoituessa monet metallit liukenevat vesistöön ja aiheuttavat eliöstön sekä kasvillisuuden monimuotoisuuden vähenemistä. Vain harvat lajit kykenevät elämään ja lisääntymään happamoituneessa vedessä. (Maa- ja metsätalousministeriö 2009.) Hapan, metallipitoinen kuormitus vesistöissä aiheuttaa ajoittaisia kalakuolemia, joita on esiintynyt etenkin Pohjanmaan rannikkoalueilla. Monien kalalajien lisääntyminen häiriintyy veden pH:n laskiessa alle 5,75 ja herkimmät kalat kuolevat pH- arvon laskiessa alle 5,5. Veden happamuutta suurempi haitta eliöstölle on kuitenkin metallikuormitus. Monet metallit ovat matalassa pH:ssa liukoisessa muodossa ja tämän vuoksi eliöstölle myrkyllistä. (Arola ym. 2014.)

Happamat sulfaattimaat aiheuttavat ongelmia myös maatalouden tuottavuuteen, kasvillisuuden monimuotoisuuteen sekä pilaavat pohjavesiä. Happamat sulfaattimaat aiheuttavat lisäksi teräs- ja betonirakenteiden syöpymistä. (GTK.)

4 SUOT JA TURVE

Maailman soistunein maa on Suomi, jonka maapinta-alasta suota on noin 31 %. Suopinta-ala on suurempi Kanadalla, Venäjällä, USA:n Alaskalla ja Indonesialla kuin Suomella, mutta suhteellisesti niiden suoala on pienempi. Suomessa lämpötila- ja kosteusolosuhteet sekä sadanta ja haihdunta yhdessä geologisten olosuhteiden kanssa suosivat soiden muodostumista. Suot ovat kehittyneet Suomeen aina jääkauden päättymisestä lähtien. Suot syntyvät joko järvien umpeen kasvaessa, metsämaan, tulvamaiden tai meren rantojen soistuksessa. (Jääskeläinen 2009, 327.)

Suoksi määritellään kosteikkoalue, jossa kasvien maatumisjäännöksistä syntyy turvetta (Turveruukki). Suuri osa Suomen soista on kuitenkin hyvin matalia. Jos suo luokitellaan suoksi vasta, kun sen syvyys on yli metrin, putoaa suopinta-ala Suomessa 15 prosenttiin. Suomen soista vajaa puolet on luonnontilassa. (Jääskeläinen 2009, 327.)

Turve on suokasvien jäännöksistä epätäydellisen hajoamisen vuoksi muodostunutta eloperäistä maa-ainesta. Se on huokoista ja kevyttä maalajia, jota syntyy koko ajan lisää. Maastamme noin kolmasosa on turvemaita, ja turve onkin yksi Suomen merkittävimmistä luonnonvaroista. Eniten turvevarantoja on Pohjois-Suomen läänissä ja vähiten Ahvenanmaalla. Turve syntyy kuolleiden kasvien maatuessa kosteissa olosuhteissa, kasvit eivät kuitenkaan hajoa kunnolla hapen puutteessa ja runsaan veden vuoksi. Suossa syvimmällä oleva turve on vanhinta ja maatuneinta maa-ainesta. Pinnalla oleva turve on heikoiten maatumutta ja siinä voidaan nähdä kasvikuittuja. (Turveruukki.)

Suomessa on turvemaita runsaasti, yli 9 miljoonaa hehtaaria. Yleisimmät maankäyttömuodot ovat metsä- ja maatalous, n. 5 miljoonaa hehtaaria, soiden suojeleminen, noin 1,13 miljoonaa hehtaaria sekä turvetuotanto, noin 0,08 miljoonaa hehtaaria. Näiden lisäksi Suomen soista on luonnontilassa kolmasosa, noin 3 miljoonaa hehtaaria. (GTK.) Turpeen käyttökohteet ovat pääasiassa energian lähteenä sekä kasvu- ja ympäristöturpeena. Kokonaisenergiahuollosta turve kattaa noin 7 % ja kaukolämmöstä viidenneksen. (GTK.)

Sulfidisedimenttejä voi esiintyä turvetuotantoalueilla joko hyvin paikallisina tai laajempina esiintyminä. Kosteaa, muokkaamatonta turvekerrosta rajoittaa huomattavasti sedimenttien ha-

pettumista, varsinkin pohjaturpeen ollessa hyvin maatumutta sekä tiivistä. Hapanta ja metallipitoista valumavettä voi tulla turvetuotantoalueilta lyhytaikaisina happamuuspulsseina tai kuormitus on jatkuvaa vesistölle. Valumaveden happamuusongelmat kasvavat todennäköisesti tuotannon loppuvaiheessa. Tuotannon päätyttyä turvetuotantoalue voidaan ottaa viljelykäyttöön, metsittää, soistaa tai vesittää. Jälkikäyttömuoto voi vaatia turvetuotantoa tehokkaampaa maankuivatusta ja syvempiä ojitusjärjestelyjä. Tämä voi aiheuttaa happamuuskuormituksen moninkertaistumista sulfidisedimenttien esiintymisalueilla. (Arola ym. 2014.)

5 INKUBAATIO

Happamat sulfaattimaat aiheuttavat huomattavaa vaaraa luonnon ekosysteemille. Happamat sulfaattimaat sisältävät sulfidisia materiaaleja, pääasiallisesti rautasulfidimineraaleja tai niistä hapettumisen myötä syntyneitä tuotteita. Analyysit, joita käytetään happamien sulfaattimaiden tunnistamiseen ja luokitteluun, tulisi olla täsmällisiä ja nopeita (Creeper, Fitzpatric & Shand 2012, 1–2.)

Happamien sulfaattimaa-ainesten luokitteluun hyväksi menetelmäksi on todettu inkubaatioanalyysi, jossa inkubaatioastioina käytetään Chip tray -astiaa, eräänlaista lokerikkoja. Tämä menetelmä on toteuttamiskelpoinen vaihtoehto näytteiden inkuboinnille. Se on todettu sopivan pH- mittauksille tarkkuudella $x \pm \text{pH } 0,1$. Lisäksi inkubointi Chip tray -lokerikoissa antaa 95 %:sti oikean tuloksen. Tätä menetelmää pidetään usein parempana ja todennäköisesti luotettavampana kuin muita menetelmiä happamien sulfaattimaiden luokitteluun ja tunnistamiseen. (Creeper ym. 2012, 1–2.)

Idealisessa tilanteessa potentiaalisten happamien sulfaattimaiden tunnistaminen on suhteellisen helppoa. Happamat sulfaattimaat ovat rakenteeltaan massiivisia, ja mustan, sinisenharmaan tai tumman harmaan värinsä happamat sulfaattimaat saavat rikistä, joka esiintyy pyriittinä (FeS_2) tai monosulfidina (FeS), lisäksi rikin haju voi myös olla tunnistettavissa. (Arola ym. 2014.)

Potentiaalisten happamien sulfaattimaiden pH on yleensä yli kuusi. Joskus kuitenkin tarvitaan potentiaalisen sulfaattimaan tunnistamiseksi joko rikkipitoisuusanalyysit tai maanäytteen inkubointi, joskus taas molemmat menetelmät ovat tarpeen. Maanäytteen inkuboinnissa tarvitaan ainoastaan pH -mittari. Noin sentin paksuista maaperänäytettä kastellaan varovaisesti viikoittain, jotta se pysyy hieman kosteana ja sen annetaan hapettua huoneenlämmössä. Maaperänäyte todetaan happamaksi sulfaattimaaksi ja siinä esiintyvän sulfideja, mikäli sen pH on laskenut neljään tai sen alle ja pudotusta on tapahtunut vähintään 0,5 yksikköä. Suositellaan, että inkubaatio kestäisi vähintään kahdeksan viikkoa ja kansainvälisten julkaisujen mukaan 16 viikkoa. Tämän jälkeen maastossa mitattuja pH- arvoja verrataan inkubaation jälkeisiin arvoihin. (Arola ym. 2014.)

Tutkittaessa turpeita tulee ottaa huomioon, että turve sisältää luonnostaan humus- ja fulvo-happoja, jotka saattavat laskea turpeen pH:n jopa neljään tai sen alle. Tämä hankaloittaa turpeiden ympäristökuormituksen arviointia ja luokittelua pH-arvojen perusteella. Sulfidiperäisen happamoitumisen tunnistamiseen tulee käyttää kansallista kartoitusta alempia pH-arvoja tutkittaessa turvenäytteitä. (Arola ym. 2014.)

Inkubaatiossa turpeen alapuolella sijaitsevat sedimentit muodostavat happamuuden nopeasti. Tämän perusteella on mahdollista, että sulfidit voidaan tunnistaa jo neljän viikon inkubaation jälkeen. Olosuhteiden muuttuessa hapettuminen luonnossa voi olla suhteellisen nopeaa. Laboratoriossa toteutettavan inkubaation tuloksia ei voida suoraan verrata luonnossa tapahtuvaan hapettumiseen, koska inkuboidessa hapettumisnopeus on maksimoitu. Luonnossa happamuus ehtii väliajoin huuhtoutua pois hapettuneesta maaperästä, ja näin ollen maaperä ehtii paremmin puskuroida happamuuden, joten luonnossa maaperän pH olisikin hieman korkeampi kuin inkuboidulla aikaansaatu happamuus. (Arola ym. 2014.)

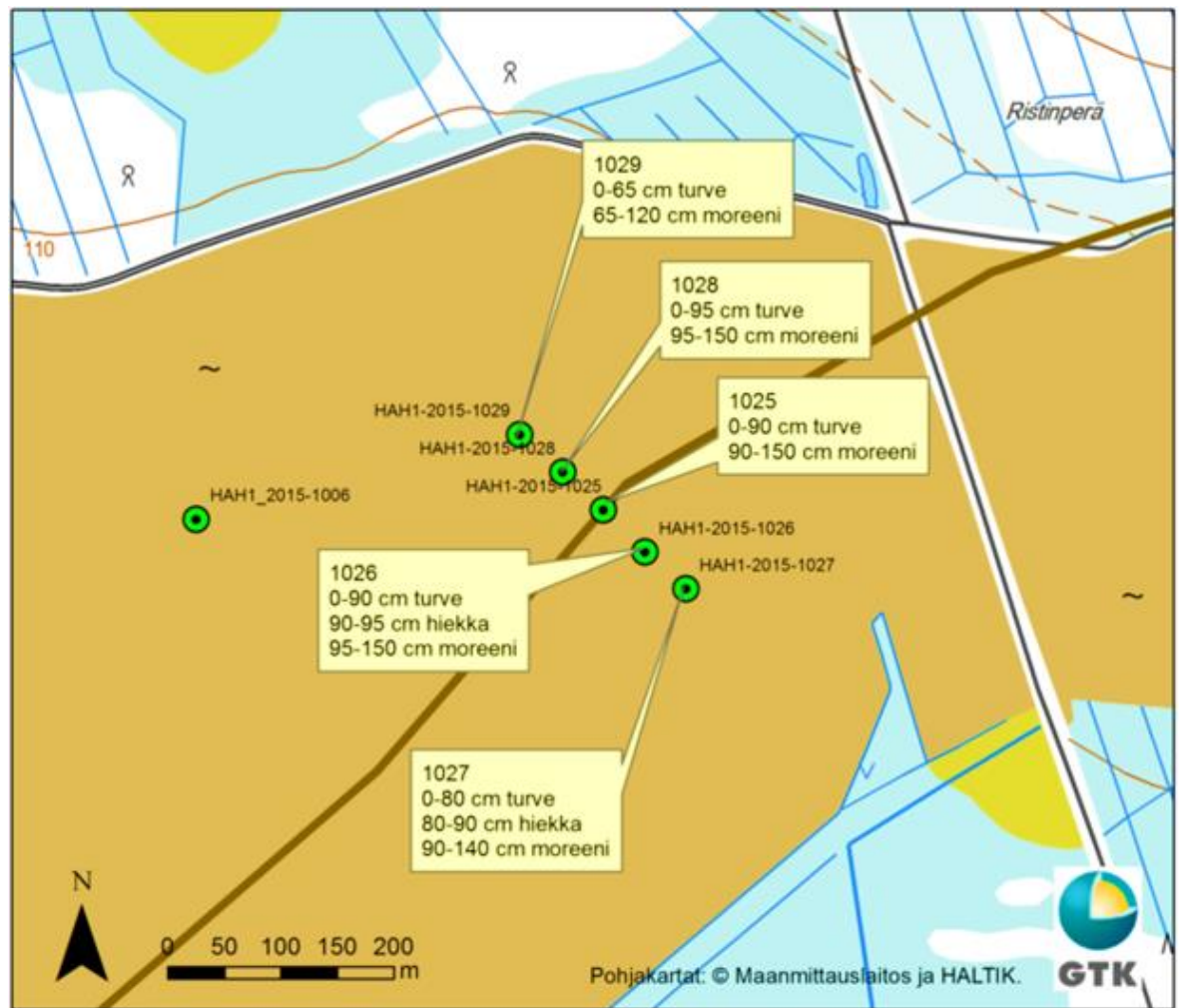
6 INKUBAATION KOEJÄRJESTELYT

Inkuboitavat näytteet tulivat Geologian tutkimuskeskuksen, GTK:n, kautta Vapon Ristivuoman turvetuotantoalueelta Tornioista (KUVIO 1). Ristivuoma sijaitsee mustaliuskealueella ja näytteet oli otettu 1.10.2015 viidestä eri pisteestä, tulkitun mustaliuskejakson molemmin puolin. Jokaisesta pisteestä oli 5–7 näytettä ja näytteitä oli otettu maan pinnasta aina 1,45 metrin syvyyteen.



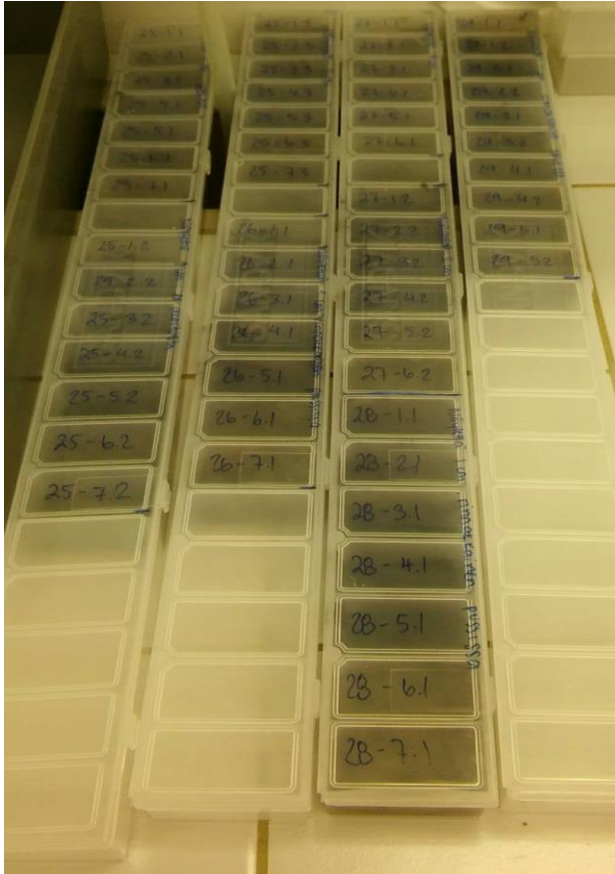
KUVIO 1. Ristivuoman sijainti (GTK, 2015.)

Näytteet olivat pääsääntöisesti turvetta ja moreenia. Näiden lisäksi kahden näytteen seassa oli hieman hiekkaa, joka oli sekoitettu moreenin kanssa yhteen. Näytesarjat oli valmiiksi numeroitu ja tätä numerointia käytettiin inkuboinnissakin. Kuviossa 2 on nähtävissä näytteiden numeroinnit sekä maalajit syvyyden mukaan. Näyte 1025 on otettu suoraan tulkitun mustaliuskejakson päältä.



KUVIO 2. Näytteiden sijainti maalajeineen (GTK, 2015.)

Inkubaatiota suunniteltaessa ajatuksena oli ottaa yksi näyteprofiili inkuboitavaksi Chip tray -lokerikkoihin, jotka näkyvät kuviossa 3, ja loput olisi inkuboitu muovipusseissa. Muovipussien näytemäärä olisi 4 cm^3 tai 25 cm^3 , ja pussit olisivat löyhästi suljettuina inkuboinnin ajan (LIITE 1). (Auri 2015.)



KUVIO 3. Chip tray -lokerikot näytteineen

Koejärjestelyjen tavoitteena oli arvioida näytteen vahvuuden ja näytteen sekoittamisen vaikutusta näytteen hapettumisnopeuteen yhdeksän viikon ajan, tai kunnes pH on vakiintunut. Inkuboimalla näytteet eri tavoin (TAULUKKO 1.), arvioitiin tulosten yhteneväisyyttä ja luotettavinta mittaamenetelmää turvenäytteille. Inkubaatiotulosten perusteella kuvataan sulfidipitoisten kerrosten esiintyminen tutkitun linjaston pisteillä ja arvioidaan, näkykö tulkittu mustaliuskejakso voimakkaampana happamoitumisena jossain osassa linjaa.

Inkubaatio suoritettiin Centria -ammattikorkeakoulun kemian laboratoriossa syksyn 2015 aikana. Sandvikin valmistamat Chip tray -lokerikot saatiin käyttöön GTK:lta, muovipusseina oli käytössä pienet Minigrip-pussit ja pH-mittaukset suoritettiin Knick Portamess pH-mittarilla, jossa käytössä oli Knick SE 101 -elektrodi.

Näytteet pidettiin hieman kosteina inkuboinnin ajan. Tarvittaessa niihin lisättiin hieman ionivaihdettua vettä. Näytteiden sekoitus suoritettiin spaattelin avulla. Lisäksi pH- mittari kalibroitiin viikoittain, ennen inkuboitavien näytteiden pH:n mittausta. pH mitattiin vähin-

tään kolmesta eri pisteestä, tai kunnes pH- arvo vakiintui. Näistä arvoista otettiin keskiarvo lopulliseksi mittaustulokseksi.

TAULUKKO 1. Inkubointimenetelmät

Näytesarja	Osanäytteitä	Verrattavat inkubointimenetelmät
1025	7	1.) Sekoitus, näytettä 1 cm 2.) Ei sekoitusta, näytettä 1 cm 3.) Sekoitus, näytettä 2 cm
1026	7	1.) Sekoitus, näytettä 1 cm 2.) Pussissa, näytettä 15 ml
1027	6	1.) Sekoitus, näytettä 1 cm 2.) Sekoitus, näytettä 2 cm
1028	7	1.) Sekoitus, näytettä 1 cm 2.) Pussissa, näytettä 20 ml
1029	5	1.) Sekoitus, näytettä 1 cm 2.) Sekoitus, näytettä 1 cm, hyvin kostea

6.1 Ensimmäinen näytesarja, 1025 1-7

Näytesarja 1025 on otettu suoraan tulkitun mustaliuskejakson päältä. Näytteitä sarjassa oli seitsemän (TAULUKKO 2), jotka jaettiin vielä kolmeen eri inkubointimenetelmään, joista jokainen on Chip tray -lokerikoissa. Ensimmäisessä menetelmässä inkuboidaan 1 cm:n vahvuista näytettä, jota sekoitetaan viikoittain. Toisessa menetelmässä näytevahvuus on 1 cm, eikä näytettä ei sekoiteta inkuboinnin aikana. Kolmannessa menetelmässä näytevahvuus on 2 cm ja näyte sekoitetaan viikoittain.

Näillä menetelmillä haluttiin saada tietoa siitä, onko näytteen hapettumisnopeudella eroavaisuutta jos näytettä on sentin sijaan kaksi senttiä. Lisäksi tutkittiin, miten sekoitus tai sen puuttuminen vaikuttaa näytteiden happamoitumiseen.

TAULUKKO 2. Ensimmäinen näytesarja

Näyte	Näytteenotto­syvyys [cm]
1025-1	0–10
1025-2	10–30
1025-3	30–50
1025-4	50–70
1025-5	70–90
1025-6	90–115
1025-7	115–140

6.2 Toinen näytesarja, 1026 1-7

Näytesarja 1026 on otettu noin 50 metriä kaakkoon tulkitusta mustaliuskejaksosta. Näytteet on jaoteltu seitsemään eri osanäytteeseen ja niiden näytteenotto­syvyys on samanlainen kuin ensimmäisessä näytesarjassa. Näytesarja jaettiin inkubointia varten kahteen eri menetelmään. Näistä ensimmäistä inkuboitiin Chip tray -lokerikoissa, näyte­paksuus oli 1 cm. Toinen osa inkuboitiin minigrip-pusseissa, näytemäärä oli noin 15 ml. Pussit olivat inkuboinnin aikana löysästi suljettuina.

Toisessa näytesarjassa tavoite oli saada tietoa siitä, kuinka pusseissa tapahtuva inkubointi eroaa yleisesti käytössä olevista Chip tray -lokerikoissa inkuboitavien näytteiden happamuudesta.

6.3 Kolmas näytesarja, 1027 1-6

Kolmantena näytesarjana oli sarja 1027, joka on otettu noin 100 metriä kaakkoon tulkitusta mustaliuskejaksosta. Näytesarja oli jaettu kuuteen eri osanäytteeseen näytteenoton syvyyksien mukaan (TAULUKKO 3), ja nämä vielä jaettiin kahteen osaan eri inkubaatio menetelmiä varten. Ensimmäisessä menetelmässä näytettä sekoitettiin inkubaation aikana, ja näytettä oli Chip tray -lokerikoissa noin 1 cm. Toisessa menetelmässä näytteet myös sekoitiin.

tettiin, mutta näytemäärä oli noin 2 cm. Näillä menetelmillä verrattiin, kuinka näyteenpaksuus vaikuttaa maaperänäytteiden happamoitumiseen.

TAULUKKO 3. Kolmas näytesarja

Näyte	Näytteenotto­syvyys [cm]
1027-1	0–20
1027-2	20–40
1027-3	40–60
1027-4	60–80
1027-5	80–105
1027-6	105–130

6.4 Neljäs näytesarja, 1028 1-7

Neljännän näytesarjan näytteenotto­paikka on noin 50 metriä luoteeseen tulkitusta mustaliuske­jaksosta. Näytesarja oli jaettu seitsemään eri osanäytteeseen (TAULUKKO 4), jotka jaettiin edelleen kahteen eri osaan inkubointimenetelmien vertailua varten. Ensimmäinen jaettu näyte inkuboitui Chip tray -lokerikoissa, näytettä noin sentti ja näyte sekoitettiin viikoittain. Toinen jaettu näyte inkuboitui pussissa, ja näytemäärä oli 20 ml.

TAULUKKO 4. Neljäs näytesarja

Näyte	Näytteenotto­syvyys [cm]
1028-1	0–15
1028-2	15–35
1028-3	35–55
1028-4	55–75
1028-5	75–95
1028-6	95–120
1028-7	120–145

Vertailua tehtiin samoin perustein kuin toisessa näytesarjassa. Muutosta haluttiin vain pusseissa tapahtuvan inkubaation näytemäärään, joka on 5 ml suurempi kuin toisessa näytesarjassa.

6.5 Viides näytesarja, 1029 1-5

Viimeinen näytesarja on otettu tulkitusta mustaliuskejaksosta noin 100 metriä luoteeseen. Näytesarja oli jaoteltu viiteen eri osanäytteeseen (TAULUKKO 5), jotka edelleen jaettiin kahteen osaan. Tavoitteena oli inkuboida niin sanotut rinnakkaiset näytteet. Työn edetessä toinen rinnakkaisista näytteistä kuitenkin päätettiin kastella huolella, jotta näytteiden sekoittaminen helpottuisi ja näyte olisi homogeenisempaa pH:n määrittämistä varten.

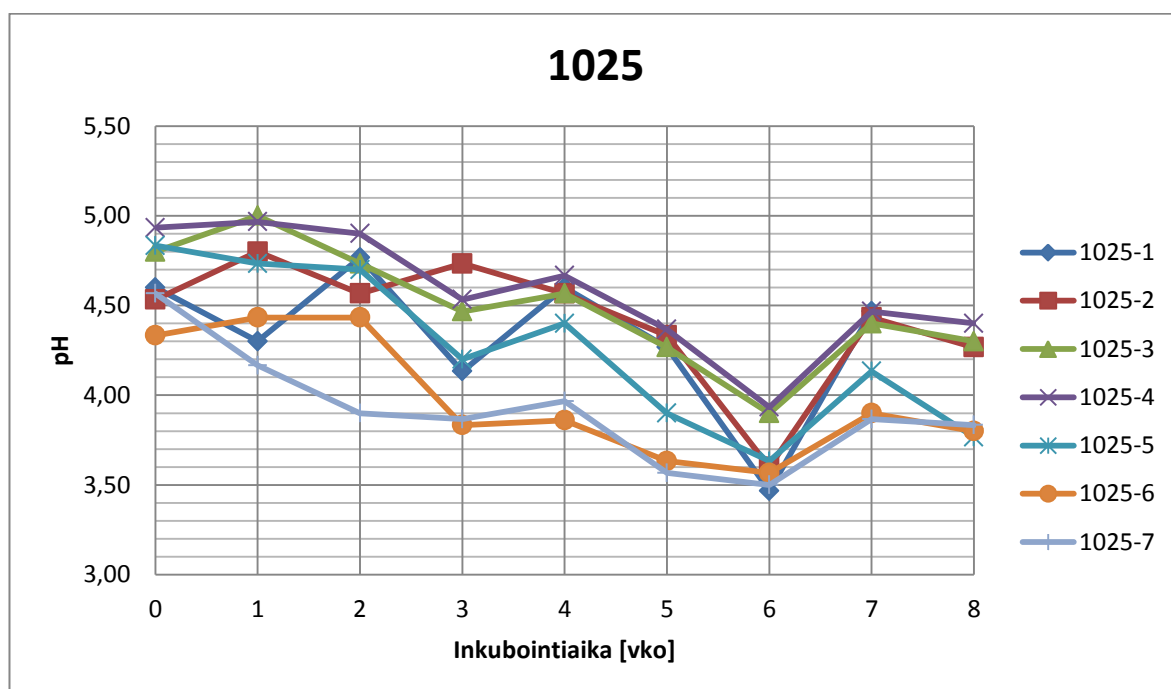
TAULUKKO 5. Viides näytesarja

Näyte	Näytteenottosyvyys [cm]
1029-1	0–25
1029-2	25–45
1029-3	15–65
1029-4	65–90
1029-5	90–115

7 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Jo inkuboinnin alussa kävi ilmi, että inkubointiin tulleet näytteet eivät olleetkaan niin happamia kuin oli oletettu. Näytteiden pH kyllä laski, mutta ei niin voimakkaasti kuin oli odotettu. Keskimäärin happamuus kävi alimmillaan kuuden viikon jälkeen inkuboinnin aloittamisesta (KUVIO 4). Jokaisesta näytesarjasta on piirretty omat kuvaajansa inkuboinnin menetelmän suhteen, sekä näiden menetelmien keskiarvojen suhteen. Sarjassa 1025, joka on oletetun mustaliuskejakson päältä, näytteet 1–5 ovat turvetta ja loput moreenia. Moreeninäytteet olivat kaikissa näytesarjoissa lähes poikkeuksetta happamampia kuin turvenäytteet.

Maanäytteiden hapettumista rajoittaa muun muassa viljelysmaille tyypillisen rakeisen ja huokoisen rakenteen puuttuminen sedimenteistä. Sedimentin hapettumista rajoittaa tehokkaasti myös kostea ja muokkaamaton turvekerros, etenkin jos pohjaturve on tiivistä ja hyvin maatumutta. Kokonaisrikkipitoisuus on GTK:n luokituksen mukaan hapettumattomassa potentiaalisessa sulfaattimaassa vähintään 0,2 % kuivapainosta. Lisäksi pH:n täytyy laskea alle neljän ja kenttämittaukseen (TAULUKKO 6) verrattuna 0,5 pH yksikköä. (Arola ym. 2014.)



KUVIO 4. pH:n muutos inkuboinnin ajan funktiona

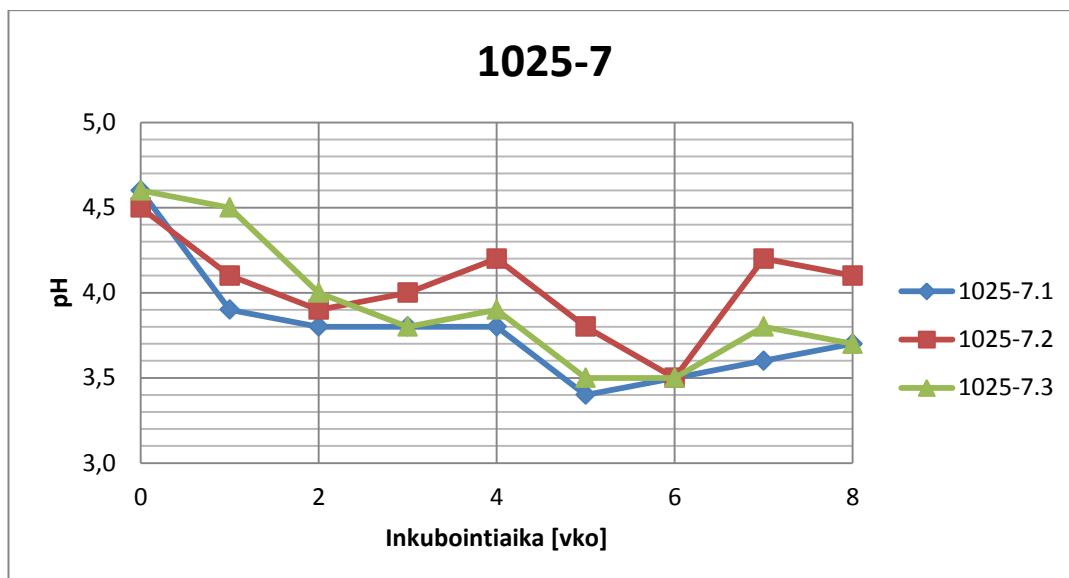
Näytteistä osa myös lähetettiin tarkempiin alkuaineanalyysiin Labtium Oy:n laboratorioon GTK:n toimesta. Alkuaineet on analysoitu ICP- OES- tekniikalla. Analysoitavat näytteet on esikäsitelty kuivaamalla ja jauhamalla, jonka jälkeen mineraalimaanäytteet on liuotettu kuningasvedellä ja turvenäytteet typpihapolla mikroaaltouunissa. (Auri 2016.) Analyysitulokset esitetään luvussa 7.3.

TAULUKKO 6. Kenttämitatut pH:t

Näyte	pH	Näyte	pH	Näyte	pH	Näyte	pH	Näyte	pH
1025-1	4,5	1026-1	4,6	1027-1	4,6	1028-1	4,4	1029-1	Puuttuu
1025-2	4,4	1026-2	4,8	1027-2	5,3	1028-2	4,7	1029-2	5,5
1025-3	4,9	1026-3	5,3	1027-3	5,3	1028-3	4,7	1029-3	5,9
1025-4	5,2	1026-4	5,3	1027-4	5,2	1028-4	4,9	1029-4	5,7
1025-5	5,2	1026-5	5,4	1027-5	6	1028-5	5,1	1029-5	5,9
1025-6	5,9	1026-6	6	1027-6	6	1028-6	5,9		
1025-7	5,9	1026-7	5,9			1028-7	6,1		

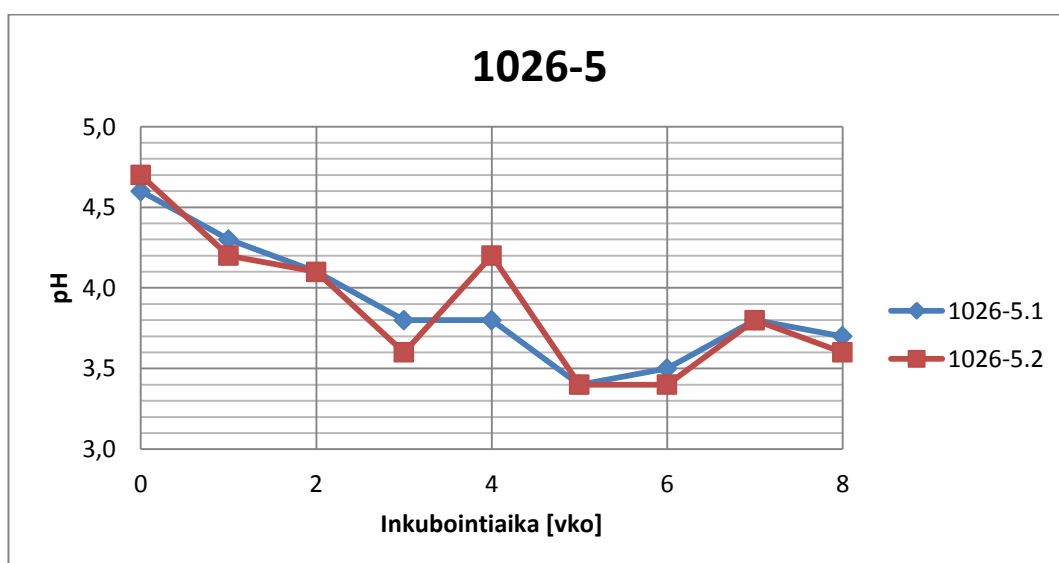
7.1 Inkubaatiomenetelmien vertailu

Näytesarjassa 1025 inkuboinnin eri menetelminä oli näytteen paksuus, 1 ja 2 cm, sekä sekoituksen vaikutus näytteen happamoitumiseen. Näytesarjasta näytteittäin piirretyt kuvaajat osoittavat, että menetelmä 1, jossa näytteen paksuus oli 1 cm ja näytettä sekoitettiin, antaa keskimäärin alempia tuloksia kahteen muuhun menetelmään verrattuna. Menetelmä 2, jossa näytettä on 1 cm ja näytettä ei sekoitettu, happamuus ilmenee myöhemmin, verrattuna sekoitettaviin näytteisiin ja pH:n heittelyt ovat suurempia. Menetelmässä 3, jossa näytteen paksuus oli 2 cm ja näyte sekoitettiin aina ennen pH:n mittausta, pH:n muutos on tasaisempi kahteen muuhun menetelmään verrattuna, kumminkin lopullinen pH on hyvin samankaltainen kahteen muuhun menetelmään verrattuna. Kuvio 5 kuvaa hyvin eri menetelmien eroavaisuuksia.



KUVIO 5. pH:n muutos ajan funktiona eri inkubointi menetelmiä käyttäen

Sarjassa 1026 menetelmänä 1 oli Chip tray -lokerikoissa inkuboiminen, näytevahvuuden ollessa 1 cm ja näyte sekoitettiin viikoittain. Menetelmänä 2 oli inkuboiminen pussissa, jossa näytettä oli noin 15 millilitraa. Sekoitettavat näytteet antoivat tasaisempia tuloksia pussissa inkuboitaviin näytteisiin verrattuna. Pussissa inkuboidut näytteet antoivat muutamaa terävän piikin pH:ssa neljännen viikon kohdalla tasaantuen kumminkin loppua kohden. Kuvio 6 mallintaa tämän hyvin. Menetelmä 2 antoi lopullisen pH:n hieman matalampana kuin menetelmä 1.



KUVIO 6. pH:n muutos inkuboidessa Chip tray -lokerikossa ja pussissa

Näytesarjan 1027 muuttujina oli näytevahvuus Chip tray -lokerikossa. Menetelmässä 1 näytevahvuus oli 1 cm ja menetelmässä 2 2 cm. Kummatkin näytteet sekoitettiin viikoittain ennen pH:n mittaamista. Menetelmät antavat melko samankaltaisia tuloksia kuudennen inkubointiviikon jälkeen. Näytevahvuuden ollessa 2 cm pH:n lasku on hiukan voimakkaampaa inkuboinnin alussa, kuitenkin tämän menetelmän lopullinen pH on hiukan korkeampi, noin 0,2 pH- yksikköä, kuin näytesarjassa, jossa on 1 cm näytettä.

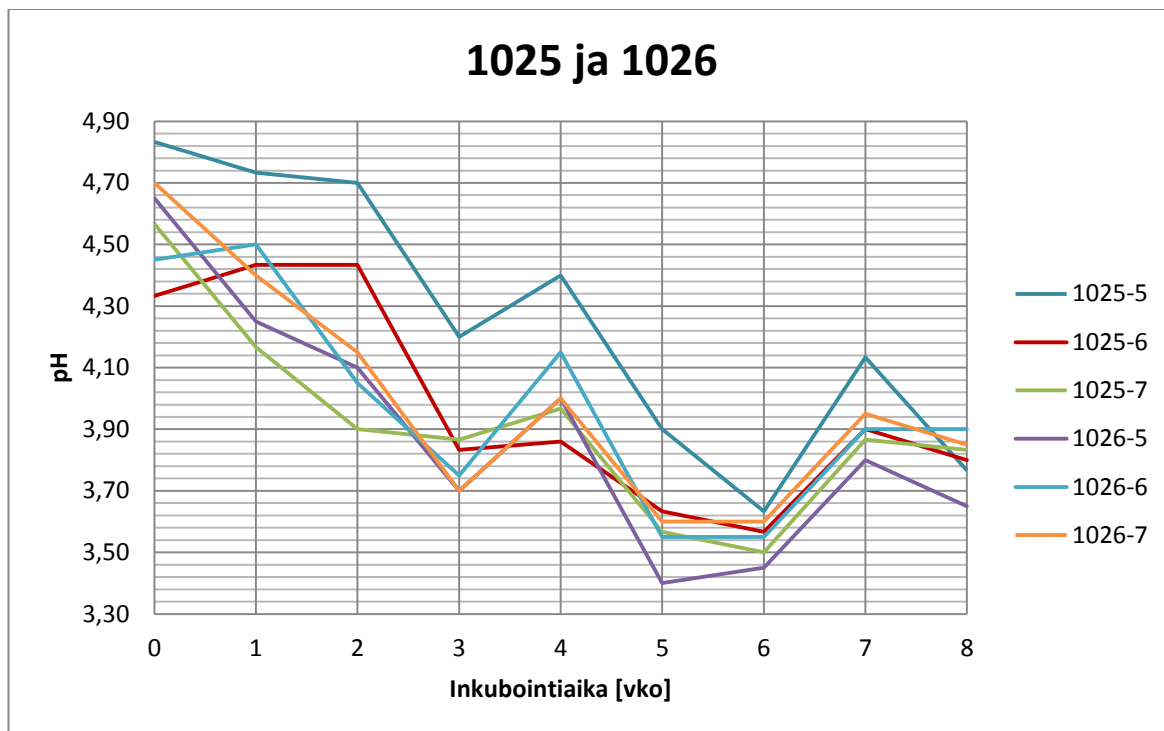
Näytesarjan 1028 inkubointi toteutettiin kahdella eri menetelmällä. Menetelmässä 1 näytevahvuus oli 1 cm ja menetelmä 2 inkuboitiin pusseissa ja näytettä oli noin 20 ml. Chip tray -lokerikoissa inkuboidut näytteet antavat hieman tasaisempia pH - tuloksia, kuin pusseissa olleet näytteet. Inkubointiviikolla 6 ja tästä eteenpäin pH- mittausten arvot tasaantuvat menetelmien välillä, vaikkakin menetelmä 2 antaa viimeisessä mittauksessa hiukan matalampia arvoja kuin lokerikoissa olleet näytteet.

Viimeisessä näytesarjassa muuttujana oli näytteen kosteus. Menetelmässä 1 näytteen kosteus oli samaa luokkaa kuin muillakin näytteillä, eli sitä kasteltiin tarvittaessa. Kosteus kuitenkin pidettiin suhteellisen matalana: näyte ei ollut veden peitossa, mutta silti silminnähtävästi hieman kostea. Menetelmän 2 näytteitä kasteltiin hieman enemmän, ei kuitenkaan niin, että näytteen päällä olisi ollut vettä, joka olisi myös estänyt näytteiden hapamoitumisen. Inkuboinnin aikana näytteiden pH:t ovat hyvin samankaltaisia, keskimäärin 0,1 pH- yksikön verran eroavaisuutta. Toki tuloksissa on muutama suurempi eroavaisuus näytteiden kesken, mutta se voi johtua mittausvirheestäkin.

7.2 Tulkittu mustaliuskejakso

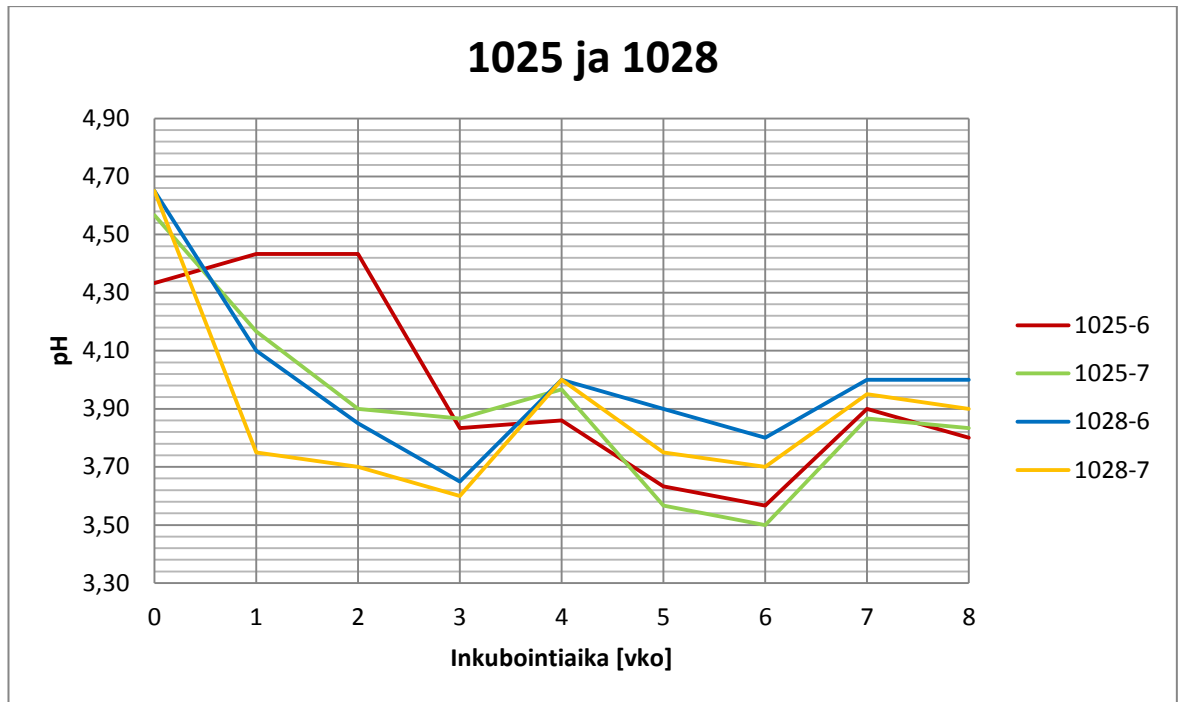
Osana työn tarkoitusta oli selvittää, näkyykö tulkittu mustaliuskejakso voimakkaampana hapettumisena joissain näytteissä. Tulkittua mustaliuskejaksoa selvitettiin inkuboitujen näytteiden pH:n keskiarvoilla, eli eri menetelmien kesken laskettiin saaduista pH- arvoista keskiarvot ja näistä piirrettiin kuvaajat. Jo inkuboinnin ensimmäisillä viikoilla huomattiin, että reunimmaisets näytteet (1027 ja 1029) eivät liene tulkitulla mustaliuskejaksolla, koska nämä eivät olleet hapettuneet niinkään paljon kuin muut.

Suurinta vertailua tehtiinkin näytteiden 1025 ja 1026 (KUVIO 7) sekä 1025 ja 1028 (KUVIO 8) välillä. Samaan kuvaajaan piirrettiin näyteparien muutama happamoituneimman näytteen pH- käyrä, jotta saatiin vertailua tehtyä paremmin.



KUVIO 7. Näytteet 1025 ja 1026

Kuviosta huomataan, että näytteet ovat hyvin tasaisesti happamoituneet toisiinsa verrattuna. Matalin pH inkuboinnin aikana on näytteellä 1026-5, muilla näytteillä lopullinen happamuus on hyvin toistensa kaltainen. On normaalia, että pH hiukan nousee inkuboinnin loppuvaiheilla, kuten näissäkin näytteissä on käynyt. Näytteet olivat toistensa kaltaisia, näytteenoton syvyys on näytteillä keskenään samanlaiset, mutta näytteen 1026-6 seassa on hieman hiekkaa.



KUVIO 8. Näytteet 1025 ja 1028

1028- sarjan happamimmat näytteet happamoituivat selvästi nopeammin verrattuna näytesarjan 1025 näytteisiin. Neljän viikon inkuboinnin jälkeen tapahtui käänös, ja näytteiden pH- nousi 1025- sarjan näytteisiin verrattuna korkeammaksi. Kuvasta voidaan arvioida, että tulkittu mustaliuskejakso on oletettavasti lähempänä sarjan 1025 näytteenottopistettä kuin sarjan 1028 näytteenottopistettä. Näin ollen voidaan myös olettaa, että tulkittu mustaliuskejakso näkyy suurempana happamuutena osassa näytesarjaa.

Se, onko tulkittu mustaliuskejakso lähempänä näytepistettä 1025 vai 1026, on tulkintakysymys. Mustaliuskejaksojen leveys on yleensä vain noin 20 metriä ja näytepisteiden etäisyys toisistansa on 50 metriä. Voi olla mahdollista, että näytteet 1025 ja 1026 on otettu oletetun mustaliuskejakson kummaltakin reunalta.

7.3 Alkuaineanalyysien tulokset

GTK:n toimesta jokaisesta näytesarjasta lähetettiin kaksi näytettä tarkempiin alkuaineanalyysiin. Näistä alkuaineanalyysin tuloksista tarkastellaan vain rikkipitoisuutta yleisellä tasolla ja suhteessa inkubaation tuloksiin.

Mineraalimaanäytteet ja turvenäytteet on käsitelty eri tavoin, joten taulukossa 7 rikkipitoisuudet ovat eri sarakkeissa.

TAULUKKO 7. Alkuaineanalyysin tulokset

Näytetunnus	S mg/kg	S mg/kg	S %	Maalaji
1025-5	12900		1,29	Turve
1025-6		493	0,0493	Mineraalimaa
1026-5	14400		1,44	Turve
1026-6		436	0,0436	Mineraalimaa
1027-4	10700		1,07	Turve
1027-5		647	0,0647	Mineraalimaa
1028-5	13100		1,31	Turve
1028-6		519	0,0519	Mineraalimaa
1029-3	7470		0,747	Turve
1029-4		415	0,0415	Mineraalimaa

Maat jaetaan kokonaisrikkipitoisuuden mukaan neljään eri ryhmään:

$$S \geq 1,0 \%$$

$$0,6 \% \leq S \leq 0,9 \%$$

$$0,2 \leq S \leq 0,5 \%$$

$$S < 0,2 \%$$

Alin raja ($< 0,2 \%$) pohjautuu siihen, että happamia sulfaattimaita ei perinteisesti muodostu hienojakoisissa sedimenteissä, jos ennen hapettumista kokonaisrikkipitoisuus on alle $0,2 \%$. Huonomman puskurointikyvyn omaavilla karkeilla mailla voi pienempikin rikin määrä riittää sulfaattimaan syntymiseen. (Arola ym. 2014.)

Alkuaineanalyysia tarkastettaessa huomataan, että rikkipitoisuus on hyvin korkea turvenäytteillä, kun taas mineraalimaanäytteiden rikkipitoisuus on pääsääntöisesti alle $0,04 \%$. Mineraalimaanäytteistä, joihin luetaan myös hienosedimentit, ei pitäisi muodostua hapanta sulfaattimaata. Tämä ei kuitenkaan aina päde, kuten näillä näytteillä näyttää käyneen. Inkuboidessa mineraalimaanäyte oli poikkeuksetta happamampi kuin turvenäyte.

8 YHTEENVETO

Happamien sulfaattimaiden toteamiseen on käytetty sääntöä, että inkuboidessa näytteen pH on laskenut neljään tai sen alle. Lisäksi pudotusta pH:ssa on tapahtunut vähintään 0,5 yksikköä. Tämän mukaan happamia sulfaattimaita löytyi tutkituista näytteistä, taulukossa 8 on näytteiden pH sekä alussa että inkuboinnin lopussa sekä näiden erotus. Lisäksi viimeinen sarake kertoo, onko näyte mahdollisesti hapan sulfaattimaa vai ei. Liitteessä 1 on kaikki inkubaation aikana mitatut tulokset. Inkubointimenetelmät on liitteessä 2.

TAULUKKO 8. Näytteiden luokittelu happamaksi sulfaattimaaksi

Näyte	Aloitus pH	Lopullinen pH	Ero	Sulfaattimaa
1025-1	4,5	4,2	0,3	Ei
1025-2	4,4	4,3	0,1	Ei
1025-3	4,9	4,3	0,6	Ei
1025-4	5,2	4,4	0,8	Ei
1025-5	5,2	3,8	1,4	Kyllä
1025-6	5,9	3,8	2,1	Kyllä
1025-7	5,9	3,8	2,1	Kyllä
1026-1	4,6	4,6	0,0	Ei
1026-2	4,8	4,5	0,4	Ei
1026-3	5,3	4,40	0,9	Ei
1026-4	5,3	4,4	1,0	Ei
1026-5	5,4	3,7	1,8	Kyllä
1026-6	6	3,9	2,1	Kyllä
1026-7	5,9	3,9	2,1	Kyllä
1027-1	4,6	4,55	0,0	Ei
1027-2	5,3	4,45	0,9	Ei
1027-3	5,3	4,45	0,9	Ei
1027-4	5,2	4,50	0,7	Ei
1027-5	6	4,10	1,9	Ei
1027-6	6	4,10	1,9	Ei
1028-1	4,4	4,80	-0,4	Ei
1028-2	4,7	4,60	0,1	Ei
1028-3	4,7	4,55	0,2	Ei
1028-4	4,9	4,55	0,4	Ei
1028-5	5,1	4,15	0,9	Ei
1028-6	5,9	4,00	1,9	Kyllä
1028-7	6,1	3,90	2,2	Kyllä

(jatkuu)

TAULUKKO 8. (jatkuu)

Näyte	AloituspH	LopullinenpH	Ero	Sulfaattimaa
1029-1	Puuttuu	4,80		
1029-2	5,5	4,85	0,7	Ei
1029-3	5,9	4,85	1,1	Ei
1029-4	5,7	4,25	1,5	Ei
1029-5	5,9	4,00	1,9	Kyllä

Osana tätä opinnäytetyötä oli tarkoitus selvittää, näkyykö Ristivuoman turvetuotantoalueella tulkittu mustaliuskejakso korkeampana happamuutena joissain näytteissä. Näyte 1025 on suoraan tuon mustaliuskejakson päältä. Tällä näytesarjalla, sekä näytesarjalla 1026 olivatkin happaimimmat osanäytteet koko inkuboinnin ajan. Siihen, kumpi näistä edellä mainituista näytteistä on kokonaisuudessaan happamampi, ei tullut selvyttä. Mustaliuskejaksosten leveys on tyypillisesti 20 metriä ja näytepisteiden etäisyys on 50 metriä. Voidaan arvioida, että tulkittu mustaliuskejakso näkyi suurempana happamuutena näiden kahden näytteen välillä. Vertailua näytesarjojen happamuudesta selvitettiin osanäytteiden arvoista lasketuilla keskiarvoilla (LIITE 4). Mediaania ei ollut oleellista laskea, koska osanäytteiden määrä oli suurimmaksi osaksi kaksi.

Inkuboinnin erilaisilla menetelmillä saatiin eroavaisuuksia näytesarjojen pH:n muutoksiin. Liitteessä kaksi olevista tuloksista piirrettiin sarjakohtaiset kuvaajat (LIITE 3), joiden avulla verrattiin eri menetelmiä toisiinsa. Sarjan 1025 tulokset osoittavat, että sekoituksen puuttuminen aiheuttaa suurempia heilahteluita näytteen happamuuteen. Sekoittaessa näytettä viikoittain pH- mittauksen yhteydessä, saadaan luotettavampia tuloksia. Yhtenä muuttujista oli näytelaatan paksuus, mitä happamampi näyte on, sitä pienemmät ovat myös eroavaisuudet näytteiden pH:ssa. Vähemmän happamammassa näytteessä tasaisemman tuloksen antavat näytteet, joiden paksuus on tuo 2 cm. Toisaalta taas näytteen käsittely oli hieman hankalampaa pienessä lokerikossa, kun näytettä oli enemmän. Tämä luo kontaminaatiorisikin näytteiden välillä.

Inkuboinnin tulokset osoittavat myös, että ei ole suurempaa merkitystä, suoritetaanko inkubointi Chip tray -lokerikossa vai minigrip-pussissa, joka on hellästi suljettu. Tulokset näiden muuttujien kesken olivat hyvin samankaltaisia. Näytteiden käsittelyn kannalta minigrip-pussit olivat helpompia, joskin taas näytteiden kosteus oli pusseissa hieman korke-

ampi. 15 millilitraa näytettä oli määränä hieman liian vähän, varsinkin jos inkubaatio kestää kauemmin kuin kahdeksan viikkoa.

Sekoittamisen helpottamiseksi yksi inkubaation näytesarjoista kostutettiin reilusti ja verrattiin, kuinka kosteus vaikuttaa pH- tuloksiin. Tulokset tästä olivat lähellä toisiaan, joskin kostea näyte antoi hieman tasaisemmat tulokset. Näytteen käsittelyn kannalta sekoittaminen oli huomattavasti helpompaa kosteammalla näytteellä kuin näytteellä, jonka kosteus pidettiin samalla tasolla kuin kaikilla muilla inkuboinnin näytteillä.

Sedimentin inkubointimenetelmien vertailu osoittaa, että inkubointi kannattaa suorittaa Chip tray -lokerikoissa, näytemäärän ollessa noin kahden sentin paksuinen laatta. Näytettä on sekoitettava säännöllisin väliajoin ja näyte saa olla ehkä liiankin kostea. Tällöin näytteen käsittely helpottuu eikä liika kosteus oikeastaan vaikuta lopulliseen tulokseen. On kuitenkin varottava, ettei happamoituminen esty liiallisen kosteuden vuoksi.

LÄHTEET

- Arola, M., Hadzic, M., Häkkinen, K., Ihme, R., Karppinen, A., Kunnas, S., Nilivaara- Koskela, R., Nystrand, M., Pahkakangas, S., Postila, H., Saukkoriipi, J. & Österholm, P. 2014. Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät. SuHE- hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskus. Pdf- dokumentti. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/135520>. Luettu 9.11.2015
- Auri, J. 2015. Inkubaation koejärjestely. Word- tiedosto. 8.10.2015
- Auri, J. 2016. Analyysituloksia. Sähköposti. jaakko.auri@gtk.fi 12.1.2016
- Creeper, N., Fitzpatrick, R. & Shand, P. 2012. A simplified incubation method using chip-trays as incubation vessels to identify sulphidic materials in acid sulphate soils. Soil use and management. British Society of soil Science, 1- 7.
- Geologi, 2011. Onko Suomessa uusia Talvivaara- tyyppisiä malmeja?. Pdf- dokumentti. Saatavissa: <http://www.geologinenseura.fi/geologi-lehti/3-2011/mustaliuske.pdf> . Luettu 13.11.2015.
- GTK. Www- dokumentti. Saatavissa: <http://www.gtk.fi/energia/turve.html>. Luettu 29.6.2015.
- GTK. 2011. Geologiasta kestävää kasvua ja hyvinvointia. Pdf- dokumentti. Saatavissa: http://www.gtk.fi/export/sites/fi/ajankohtaista/painotuotteet/esitteet/GTK_strategiaesite_nettiin.pdf. Luettu 4.12.2015
- Jääskeläinen, R. 2009. Geotekniikan perusteet. Jyväskylä: Tammertekniikka/ Amk- Kustannus Oy.
- Maa- ja metsätalousministeriö. 2009. Kohti happamien sulfaattimaiden hallintaa ehdotus happamien sulfaattimaiden aiheuttamien haittojen vähentämisen suuntaviivoiksi. Pdf- dokumentti. Saatavissa: http://www.mmm.fi/attachments/vesivarat/5HZmIDmc6/MMM-61505-v2-Kohti_happamien_sulfaattimaiden_hallintaa_-raportti.pdf. Luettu 1.10.2015.
- Maaseutuverkoston julkaisu. 2009. Happamat sulfaattimaat. Pdf-dokumentti. Saatavissa: https://www.maaseutu.fi/fi/maaseutuohjelma/esitteet_ja_oppaat/Sivut/esitteet.aspx. Luettu 1.10.2015.
- Turveruukki. Www- dokumentti. Saatavissa: http://www.turveruukki.fi/tietoa_turpeesta. Luettu 29.6.2015.
- Vapo 2012. Www- dokumentti. Saatavissa: www.vapo.fi/turvetuotantoavastuullisesti/ymparistonsuojelu/ymparistoriskienhallinta/sulfaattimaat. Luettu 21.6.2015.

Inkubaation koejärjestely

Näyteprofiileista yksi valitaan inkuboitavaksi ”chip tray” –näyterasioissa ja loput inkuboidaan muovipusseissa. Chip tray –inkubaatiossa arvioidaan näytteiden hapettumis-/happamoitumisnopeutta eri koejärjestelyissä (esim. taulukko alla). pH-muutosta seurataan viikoittain alustavasti 9 viikon ajan. Mikäli pH ei ole tässä ajassa vakiintunut, jatketaan inkubaatiota niin kauan kunnes vakiintuminen tapahtuu.

Chiptray	Näytevahvuus	Sekoitus	Kostutus	pH-mittaus
1	2 cm	Inkub. päätyttyä	tarvittaessa	viikottain
2	2 cm	viikottain	tarvittaessa	viikottain
3	1 cm	Inkub. päätyttyä	tarvittaessa	viikottain
4	1 cm	viikottain	tarvittaessa	viikottain

Muovipusseissa inkuboitavat näytteet jaetaan kahteen pussiin, siten että toiseen pussiin tulee näytettä noin 4 cm³ ja toiseen pussiin noin 25 cm³. Näytteet pidetään kosteana ja niitä sekoitetaan muutaman kerran inkubaation aikana. Näytepusseja pidetään inkubaation aikana löyhästi suljettuna.

HUOMIOI. Ennen inkubaatiota ja osanäytteenottoa on tärkeää, että näytteet homogenoitetaan huolellisesti sekoittamalla

pH mitataan inkubaation aikana näytteen pinnalta kolmesta kohdasta ja näistä lasketaan keskiarvo. Inkubaation jälkeen valitaan yksi näyteprofiili, josta mitataan pH paperiliuskoilla, näytteen pinnalta, eri vesi-näytteseos –suhteissa (1:1, 1:5) ja mahdollisesti myös näyte-CaCl₂ –seoksesta.

Tavoite

Koejärjestelyjen tavoitteena on arvioida näytemäärän (kerroksen vahvuuden) ja näytteen sekoittamisen vaikutusta näytteen hapettumisnopeuteen. Lisäksi tavoitteena on vertailla hapettumisnopeutta muovipusseissa ja ”chip tray” –rasioissa. Mittaamalla näytteiden pH eri pH-mittausmenetelmillä, arvioidaan tulosten yhteneväisyyttä ja luotettavinta mittausmenetelmää turvenäytteille.

Inkubaatitulosperusteella kuvataan sulfidipitoisten kerrosten esiintyminen tutkitun linjaston pisteillä ja arvioidaan näkykö tulkittu kallioperän mustaliuskejako korkeampina sulfidipitoisuuksina/voimakkaampana happamoitumisena jossain osassa linjaa.

Inkuboinnin pH- tulokset

LIITE 2/1

Näyte	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
1025-1.1	4,7	3,4	4,7	4,1	4,3	4,5	3,5	4,5	3,9
1025-1.2	4,5	4,9	5,1	4,1	4,6	4,2	3,5	4,3	4,4
1025-1.3	4,6	4,6	4,5	4,2	4,9	4,1	3,4	4,6	4,4
1025-2.1	4,5	4,1	4,5	5,4	4,4	4,4	3,0	4,0	4,0
1025-2.2	4,5	5,3	4,6	4,4	4,6	4,3	3,7	4,7	4,5
1025-2.3	4,6	5,0	4,6	4,4	4,7	4,3	4,1	4,6	4,3
1025-3.1	4,7	4,7	4,3	4,7	4,5	4,3	3,9	3,9	4,2
1025-3.2	4,8	5,3	5,0	4,3	4,5	4,3	3,7	4,7	4,3
1025-3.3	4,9	5,0	4,9	4,4	4,7	4,2	4,1	4,6	4,4
1025-4.1	4,7	4,7	5,1	4,5	4,5	4,3	4,0	4,3	4,3
1025-4.2	4,9	5,2	4,6	4,7	4,8	4,4	3,6	4,5	4,6
1025-4.3	5,2	5,0	5,0	4,4	4,7	4,4	4,2	4,6	4,3
1025-5.1	4,9	4,7	4,7	4,1	4,0	3,8	3,7	4,0	3,7
1025-5.2	4,8	4,8	4,6	4,4	5,0	4,2	3,5	4,4	3,8
1025-5.3	4,8	4,7	4,8	4,1	4,2	3,7	3,7	4,0	3,8
1025-6.1	4,3	4,2	4,9	3,7	3,4	3,5	3,5	3,7	3,8
1025-6.2	4,1	5,3	4,3	4,0	4,2	3,8	3,5	4,0	3,8
1025-6.3	4,6	3,8	4,1	3,8	4,0	3,6	3,7	4,0	3,8
1025-7.1	4,6	3,9	3,8	3,8	3,8	3,4	3,5	3,6	3,7
1025-7.2	4,5	4,1	3,9	4,0	4,2	3,8	3,5	4,2	4,1
1025-7.3	4,6	4,5	4,0	3,8	3,9	3,5	3,5	3,8	3,7
Pvm.	13.loka	19.loka	27.loka	3.marras	12.marras	20.marras	25.marras	3.joulu	9.joulu
Inkubointiaika	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Näyte	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
1026-1.1	4,6	5,0	5,0	4,4	4,4	4,3	3,9	4,6	4,5
1026-1.2	4,4	4,8	4,9	4,4	4,6	4,1	3,7	4,8	4,6
1026-2.1	4,7	5,2	5,0	4,4	4,5	4,4	4,0	4,6	4,4
1026-2.2	4,9	5,0	4,8	4,6	4,8	4,2	4,1	4,6	4,5
1026-3.1	4,9	5,1	4,8	4,5	4,7	4,3	4,0	4,7	4,4
1026-3.2	4,8	4,8	4,8	4,6	4,8	4,3	4,1	4,6	4,4
1026-4.1	4,9	5,0	4,7	4,5	4,5	4,4	4,2	4,5	4,3
1026-4.2	4,8	4,7	4,6	4,4	4,6	4,2	4,2	4,6	4,4
1026-5.1	4,6	4,3	4,1	3,8	3,8	3,4	3,5	3,8	3,7
1026-5.2	4,7	4,2	4,1	3,6	4,2	3,4	3,4	3,8	3,6
1026-6.1	4,5	4,5	4,0	3,8	3,9	3,4	3,6	3,9	3,8
1026-6.2	4,4	4,5	4,1	3,7	4,4	3,7	3,5	3,9	4,0
1026-7.1	4,8	4,4	4,4	3,7	3,9	3,5	3,6	4,0	3,8
1026-7.2	4,6	4,4	3,9	3,7	4,1	3,7	3,6	3,9	3,9
Pvm.	13.loka	19.loka	27.loka	3.marras	12.marras	20.marras	25.marras	3.joulu	9.joulu
Inkubointiaika	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Näyte	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
1027-1.1	4,7	4,8	4,7	4,6	4,7	4,4	4,0	4,4	4,5
1027-1.2	4,7	4,5	4,8	4,4	4,6	4,6	4,2	4,7	4,6
1027-2.1	4,6	4,7	4,7	4,4	4,7	4,4	4,1	4,5	4,4
1027-2.2	4,8	4,7	5,0	4,2	4,6	4,4	4,2	4,7	4,5
1027-3.1	4,7	4,8	4,8	4,4	5,0	4,6	4,2	4,5	4,4
1027-3.2	5,1	4,6	4,8	4,3	4,7	4,5	4,3	4,6	4,5
1027-4.1	4,8	4,1	4,7	4,4	4,9	4,4	4,3	4,6	4,4
1027-4.2	5,1	4,5	4,8	4,3	4,8	4,5	4,4	4,7	4,6
1027-5.1	5,0	4,3	4,3	3,8	4,1	4,0	3,8	4,2	4,0
1027-5.2	5,0	4,5	4,2	3,9	4,3	4,1	4,0	4,3	4,2
1027-6.1	4,7	4,2	4,6	3,8	4,1	4,0	3,8	4,1	4,0
1027-6.2	5,0	4,7	4,2	3,9	4,3	4,1	3,9	4,3	4,2
Pvm.	13.loka	19.loka	27.loka	3.marras	12.marras	20.marras	25.marras	3.joulu	9.joulu
Inkubointiaika	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Näyte	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
1028-1.1	4,7	4,9	4,8	4,6	4,6	4,4	4,2	4,8	4,8
1028-1.2	4,8	4,9	4,9	4,4	4,7	4,7	4,2	4,8	4,8
1028-2.1	4,9	4,7	4,8	4,7	4,6	4,5	4,0	4,6	4,6
1028-2.2	4,9	4,7	4,8	4,5	5,1	4,6	4,3	4,7	4,6
1028-3.1	5,0	4,8	4,9	4,5	4,8	4,6	4,0	4,6	4,6
1028-3.2	4,9	4,6	4,8	4,6	4,7	4,6	4,3	4,7	4,5
1028-4.1	5,0	5,0	4,8	4,5	5,0	4,6	4,2	4,7	4,6
1028-4.2	4,9	4,7	4,9	4,4	4,8	4,7	4,5	4,6	4,5
1028-5.1	4,8	4,7	4,8	4,2	4,4	4,2	3,7	4,1	4,2
1028-5.2	4,9	4,3	4,9	4,1	4,5	4,3	4,1	4,2	4,1
1028-6.1	4,6	4,2	3,9	3,6	4,0	3,9	3,7	4,0	4,0
1028-6.2	4,7	4,0	3,8	3,7	4,0	3,9	3,9	4,0	4,0
1028-7.1	4,7	3,8	3,8	3,5	4,0	3,7	3,6	4,0	4,0
1028-7.2	4,6	3,7	3,6	3,7	4,0	3,8	3,8	3,9	3,8
Pvm.	13.loka	19.loka	27.loka	3.marras	12.marras	20.marras	25.marras	3.joulu	9.joulu
Inkubointiaika	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Näyte	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
1029-1.1	4,7	4,5	4,4	4,5	4,6	4,6	4,0	4,9	4,8
1029-1.2	4,8	4,7	4,5	4,5	4,8	4,7	4,6	4,9	4,8
1029-2.1	4,9	4,7	4,7	4,6	4,9	4,9	4,6	4,9	4,8
1029-2.2	4,8	4,6	4,7	4,6	4,9	4,8	4,8	5,0	4,9
1029-3.1	4,9	4,9	4,8	4,6	4,9	4,8	4,7	4,9	4,8
1029-3.2	5,0	4,8	4,8	4,7	4,9	4,8	4,8	5,0	4,9
1029-4.1	4,7	4,1	4,2	4,0	4,1	4,2	4,1	4,3	4,2
1029-4.2	4,4	4,1	4,1	4,0	4,2	4,2	4,2	4,3	4,3
1029-5.1	4,8	4,0	3,9	3,7	3,8	3,8	3,9	4,0	4,0
1029-5.2	4,7	4,0	3,7	3,6	3,8	3,8	3,9	4,1	4,0
Pvm.	13.loka	19.loka	27.loka	3.marras	12.marras	20.marras	25.marras	3.joulu	9.joulu
Inkubointiaika	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Menetelmät sarjassa 1025	
.1	Sekoitus, näytettä 1 cm
.2	Ei sekoitusta, näytettä 1 cm
.3	Sekoitus, näytettä 2 cm

Menetelmät sarjassa 1026	
.1	Sekoitus, näytettä 1 cm
.2	Pussissa, näytettä 15 ml

Menetelmät sarjassa 1027	
.1	Sekoitus, näytettä 1 cm
.2	Sekoitus, näytettä 2 cm

Menetelmät sarjassa 1028	
.1	Sekoitus, näytettä 1 cm
.2	Pussissa, näytettä 20 ml

Menetelmät sarjassa 1029	
.1	Sekoitus, näytettä 1 cm
.2	Sekoitus, näytettä 1 cm, hyvin kostea

