

Hankkeen menetelmäkehitys ja tulokset: tunnistaminen ja riskinarviointi

Miriam Nystrand
miriam.nystrand@abo.fi
Åbo Akademi

TUNNISTUS loppuseminaari 12.1.2021



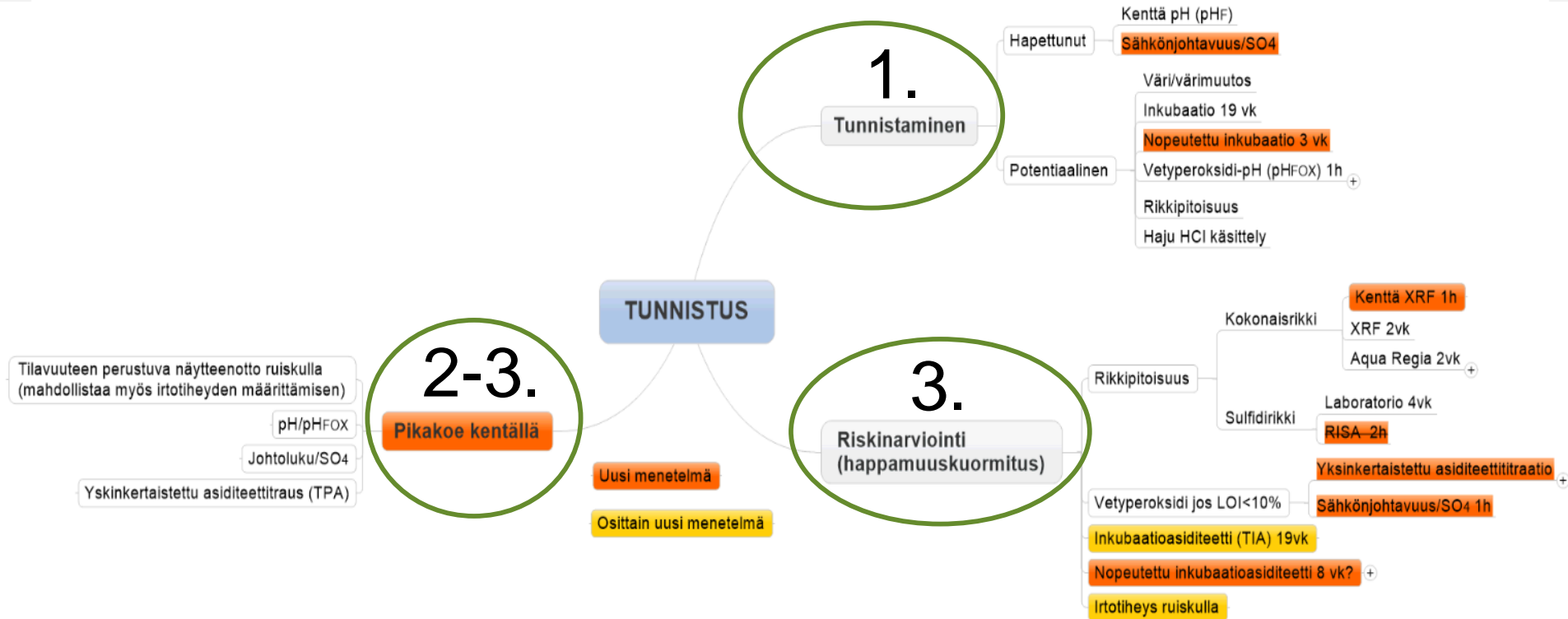
Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Tunnistaminen ja riskinarviointi pääpiirteissään



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Tunnistaminen ja riskinarviointi pääpiirteissään

1.

Tunnistaminen

Hapan sulfaattimaa?

Ei hapan sulfaattimaa?

Tunnistaminen

Hapettunut

Kenttä pH (pHF)

Sähkönjohtavuus/SO₄

Väri/värimuutos

Inkubaatio 19 vk

Nopeutettu inkubaatio 3 vk

Potentiaalinen

Vetyperoksidi-pH (pHFOX) 1h ⁺

Rikkipitoisuus

Haju HCl käsittely

Tunnistaminen maastossa: maasto pH (pH_F)

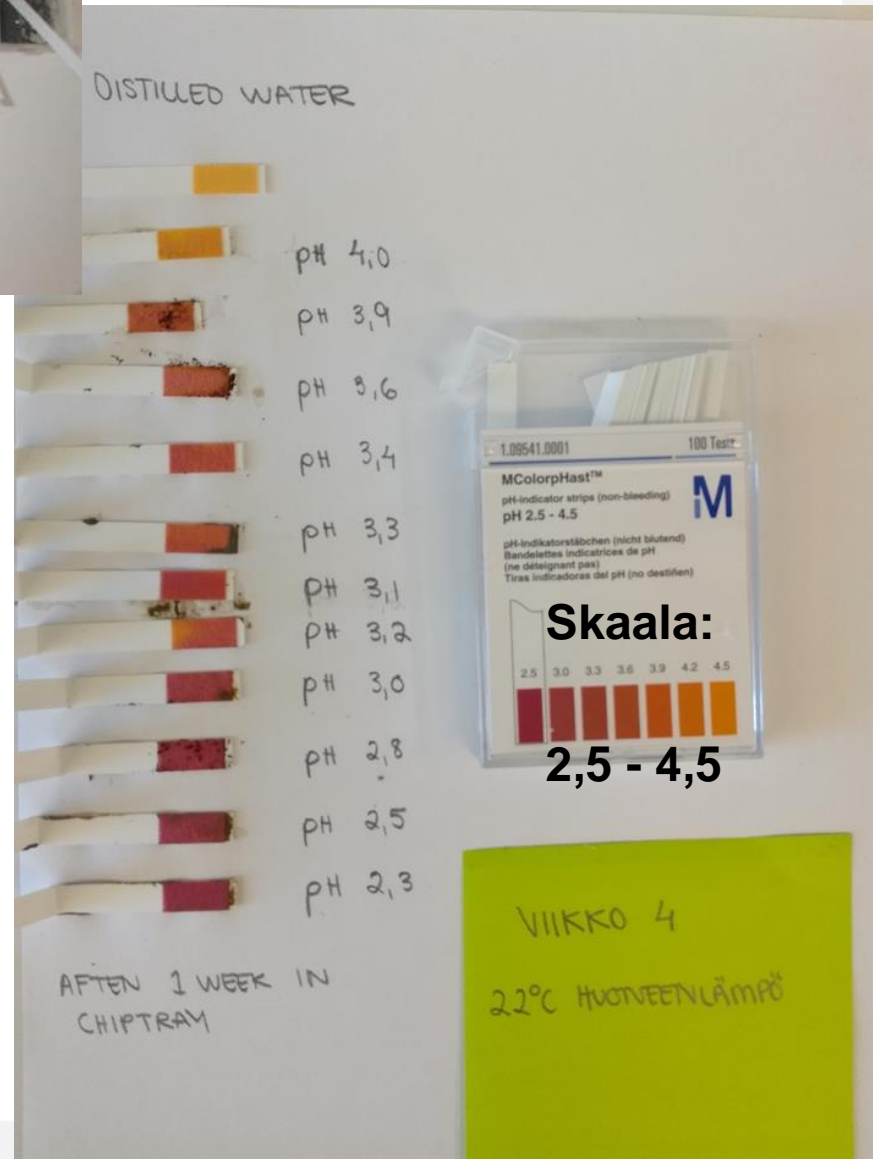
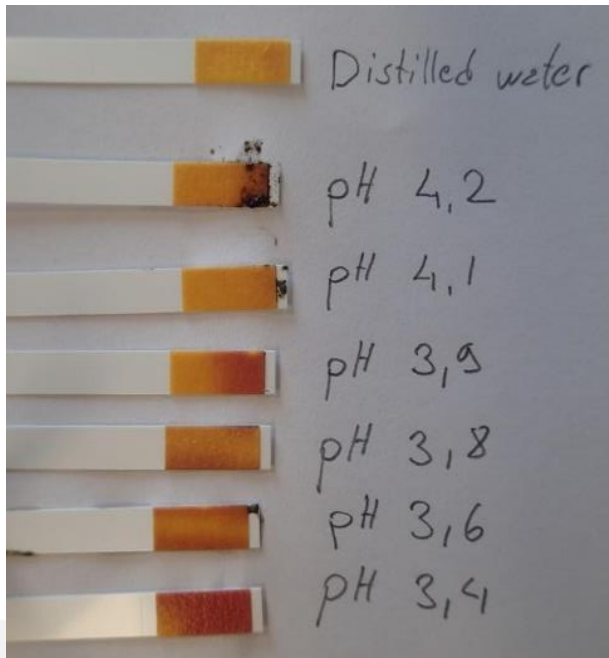
- Mitataan maastossa, eli lisätään tislattua vettä 1:1 (tarvittaessa), sekoita ja mittaa pH
- Jos $\text{pH} < 4$ mineraalimaassa tai < 3 turvemaassa → hapettunut
→ AIKA SELVÄ TAPAUS



Tunnistaminen: pH mittaus



Eri pH indikaattorien testaus
→ indikaattoriväreissä tulkinnanvaraa, eli
tarvitaan pH elektrodi mittauslaite.



Tunnistaminen maastossa: väri ja haju

- Voivat olla mustia tai lähes mustia (FeS) → **AIKA SELVÄ TAPAUS**
- Joskus niistä (mustista) voi lähteä tietty pistävä haju
- Jos on mustaa/tummaa savea voi laittaa suolahappoa mustaan sulfidisaveen. Se antaa mädänneen kananmunan hajun **(Huom! Ei sisätiloissa ja muista suojarusteet)**



Kuva: Rainer Rosendahl



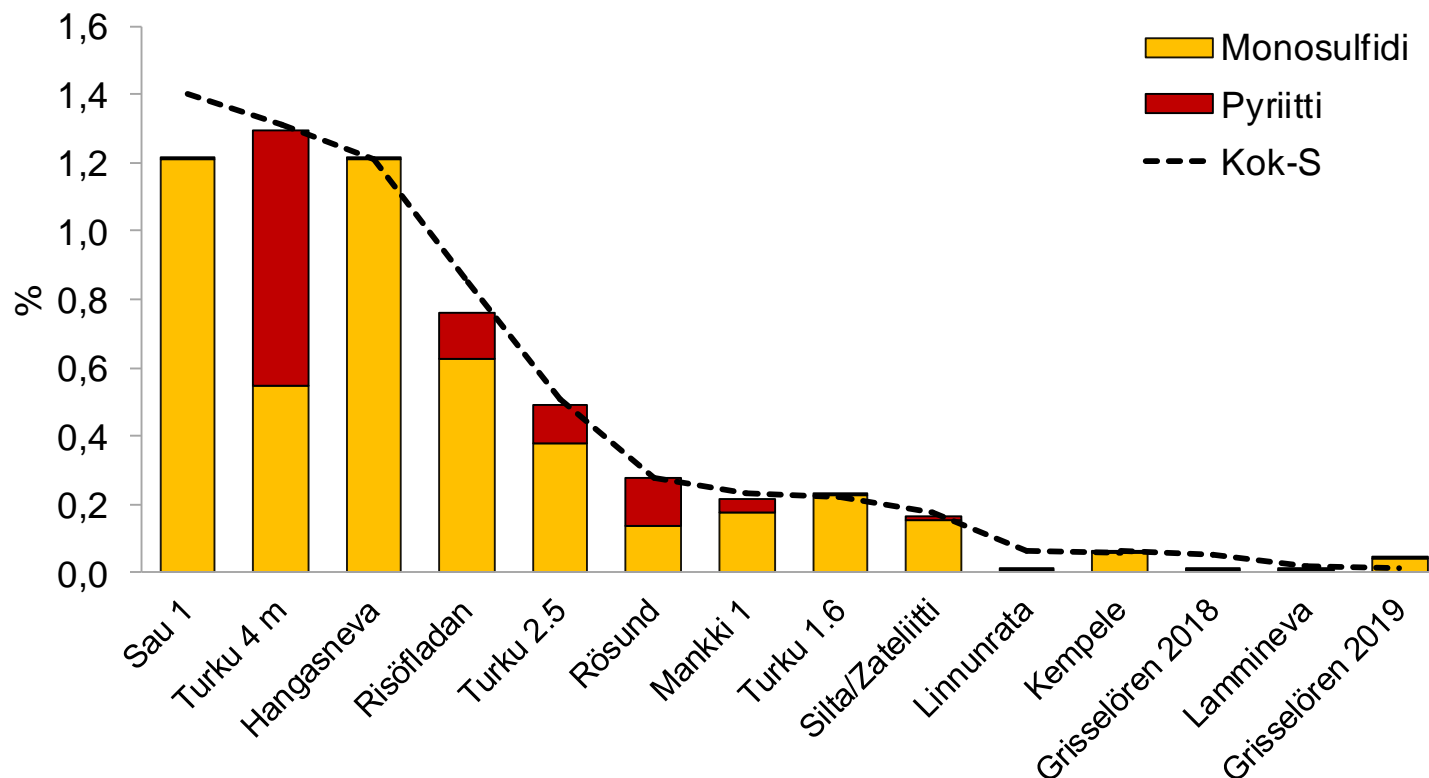
Kuva: Miriam Nystrand

Mutta jos on harmahtava
potentiaalinen hasu (pH neutraali)?

Tunnistaminen laboratoriossa: kokonaisriikki ja sulfidi-S

Mineraalimaassa:

Mineraalimaassa kokonaisriikki esiintyy pääasiassa sulfidina (pyriittinä ja monosulfidina)



Kokonaisriikki ja sulfidi-S toimivia menetelmiä tunnistaa hapan sulfaattimaa mineraalimaassa

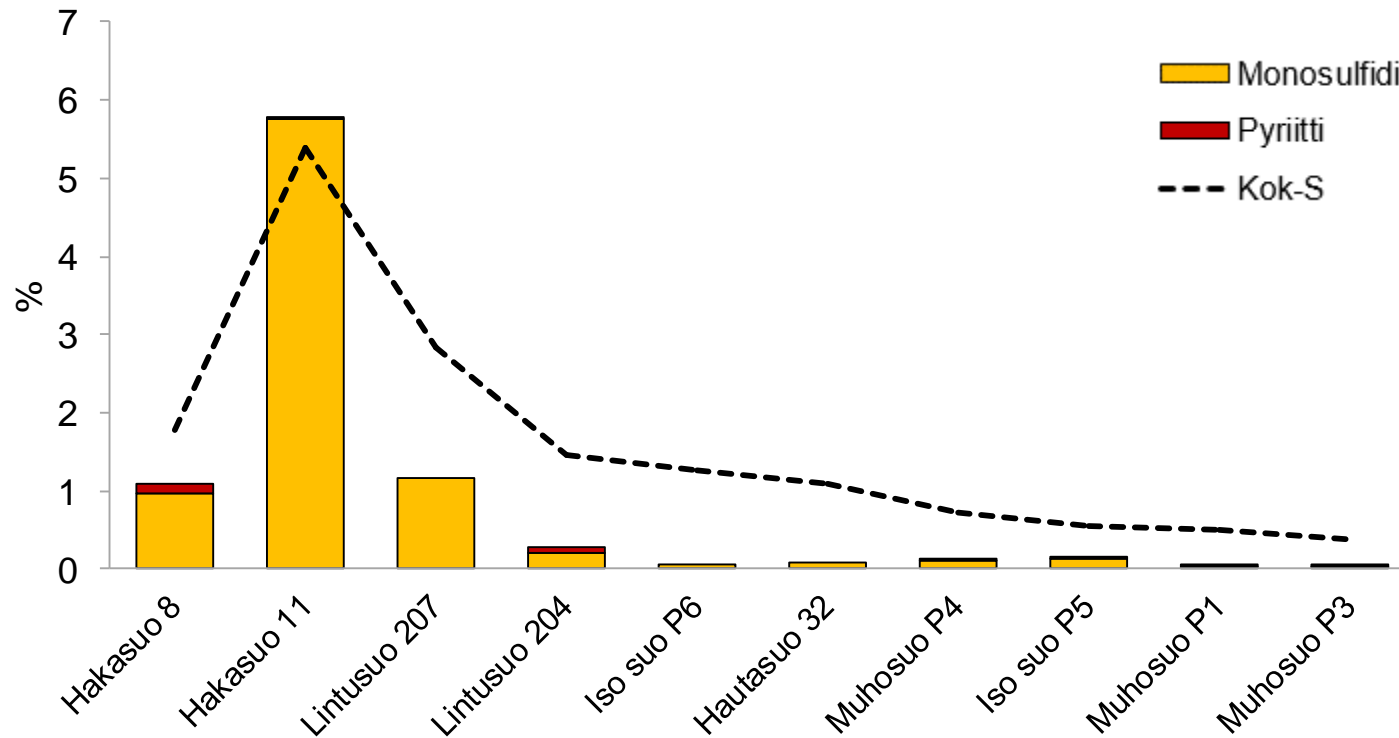
-ohjelma



Tunnistaminen laboratoriossa: kokonaisriikki ja sulfidi-S

Turpeessa:

Turpeessa kokonaisriikki **ei** esiintyy pääasiassa sulfidina



ötä -ohjelma

Sulfidi-S toimiva menetelmä tunnistaa hapan sulfaattimaa turpeessa, kokonaisriikki ei yhtä toimiva.

Tunnistaminen laboratoriossa: perinteinen inkubaatio

- Tähän asti tärkein happaman sulfaattimaan tunnistusmenetelmä laboratoriossa on ollut perinteinen pH inkubatio ja pH mittaus, mutta tuloksen saaminen voi kestää jopa 19 viikkoa.
- Noin 10 mm paksu kostea tuore näyte hapetetaan (inkuboidaan) 2-19 viikkoa huoneenlämmössä, jonka jälkeen mitataan pH.
- Inkubointi pH verrataan maasto pH:n.
- Hapan sulfaattimaa, jos pH hapettumisen jälkeen laskee vähintään 0,5 pH-yksikköä alle pH 4 mineraalimaassa ja alle pH 3 turpeessa.

Kuinka tätä todettua toimivaa menetelmää mineraalimaalle ja turpeelle saadaan nopeutettua?



Tunnistaminen laboratoriossa: nopeutettu inkubaatio

- Näytepaksuuden optimointi (2 mm, 5 mm, 10 mm)
- Inkubaation aikaisen sekoituksen vaikutuksia (sekoitetaan ja ei sekoitetaan)
- Lämpökäsittely (4° C, 22°C, 30°C, 40°C, 50°C)



vää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



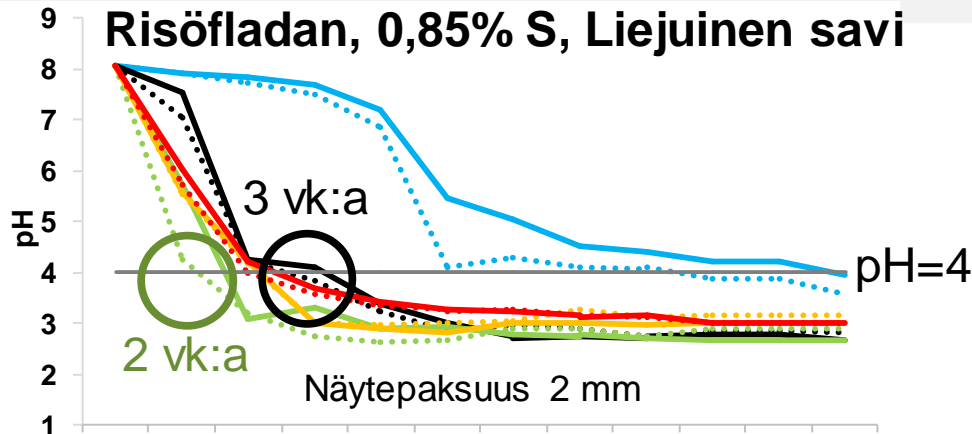
Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Tunnistaminen laboratoriossa: nopeutettu inkubaatio

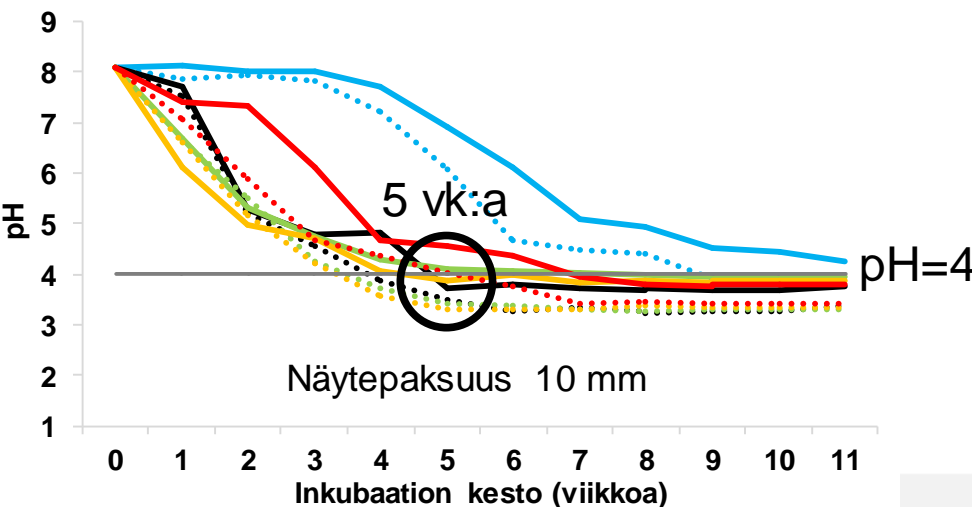
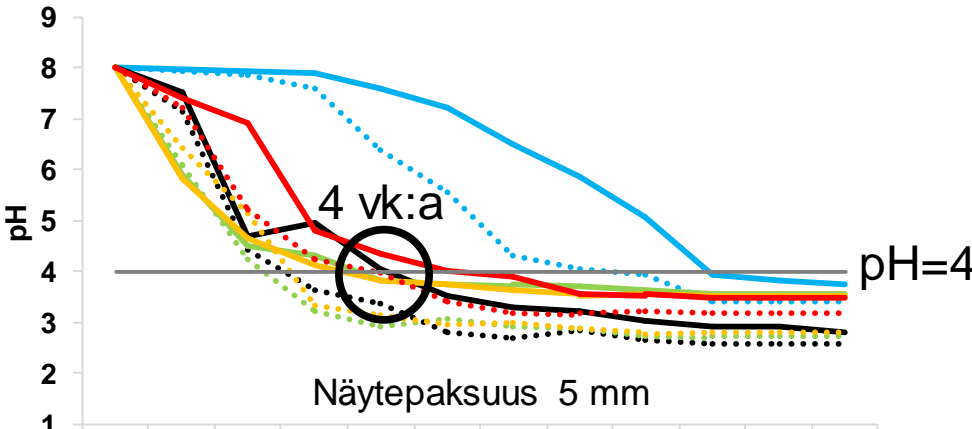
- Näytepaksuuden optimointi (2 mm, 5 mm, 10 mm)
- Inkubaation aikaisen sekoituksen vaikutuksia (sekoitetaan) ja ei sekoitetaan)
- Lämpökäsittely (4° C, 22°C, 30°C, 40°C, 50°C)

1. Näytepaksuuden optimointi: ohuempi kerros on parempi
2. Näytteen sekoittaminen auttaa
3. Lämpökäsittely auttaa, mutta ei yhtenäisiä tuloksia (30-50°C)

Risöfladan, 0,85% S, Liejuinen savi



Sekoitettu:		Ei sekoitettu:	
	4 °C		4 °C
	22 °C		22 °C
	30 °C		30 °C
	40 °C		40 °C
	50 °C		50 °C

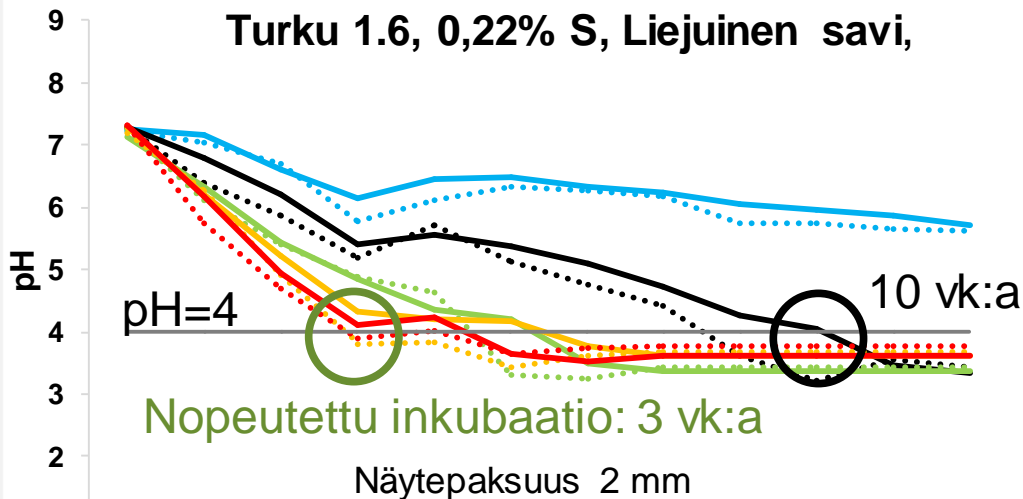


”Perinteinen” inkubaatio:

- Näytteen paksuus 5 mm (oikeastaan 10 mm)
- Näyte inkuboitu huoneenlämmössä
- Näytettä ei sekoitettu inkuboinnin aikana

1. Ohuempi kerros on parempi
2. Näytteen sekoittaminen auttaa
3. Lämpökäsittely auttaa, mutta ei yhtenäisiä tuloksia (30-50°C)

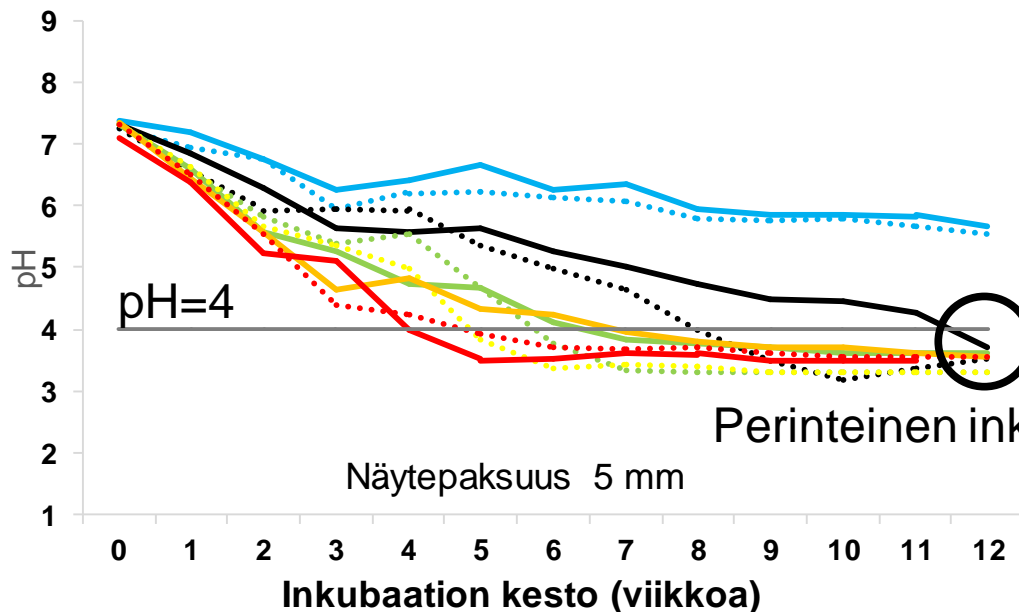
Turku 1.6, 0,22% S, Liejuinen savi,



Sekoitettu:		Ei sekoitettu:	
	4 °C		4 °C
	22 °C		22 °C
	30 °C		30 °C
	40 °C		40 °C
	50 °C		50 °C

Perinteinen inkubaatio:

- Näytteen paksuus 5 mm
- Näyte inkuboitu huoneenlämmössä
- Näytettä ei sekoitettu inkuboinnin aikana



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Happaman sulfaattimaan tunnistaminen laboratoriossa

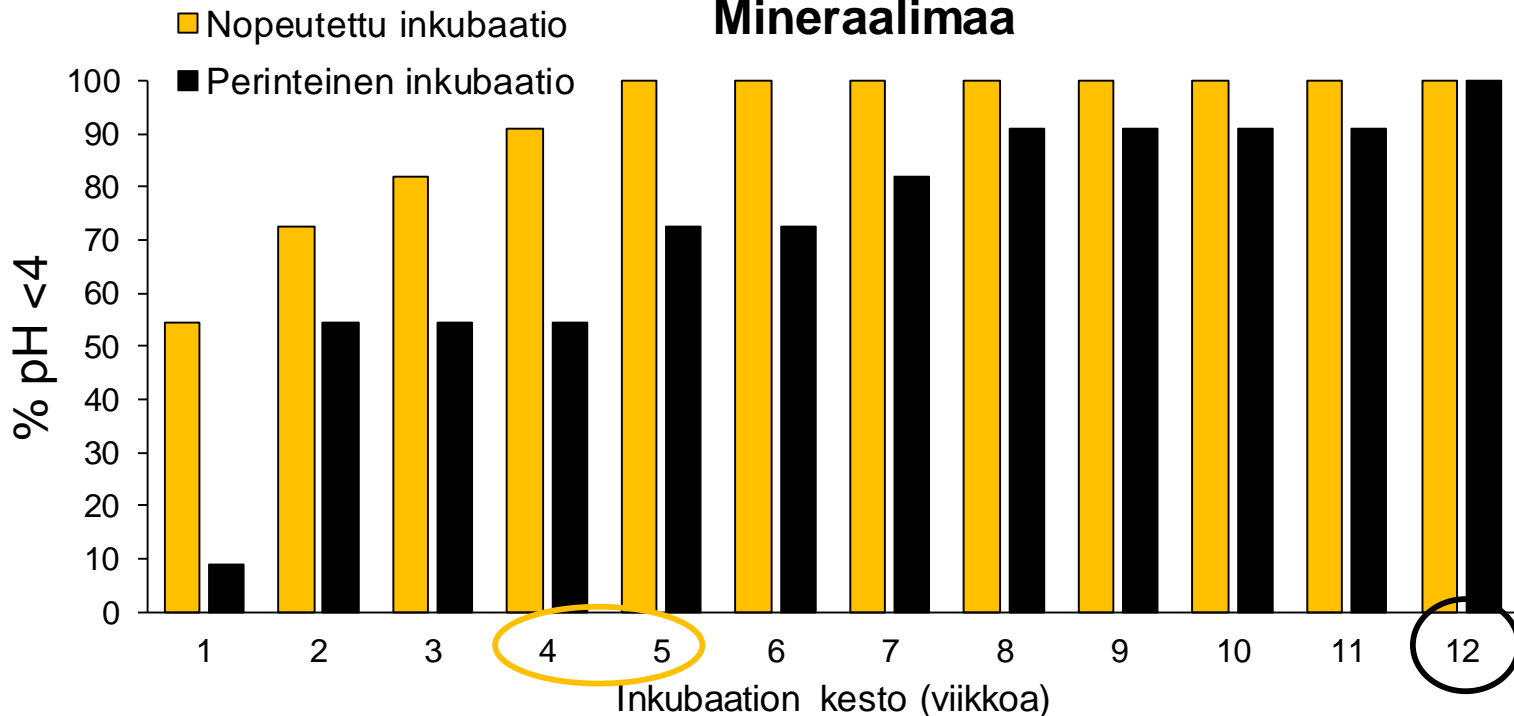
Perinteinen inkubaatio:

- Näytteen paksuus 5 mm
- Näyte inkuboitu huoneenlämmössä
- Näytettä ei sekoitettu inkuboinnin aikana

Nopeutettu inkubaatio:

- Näytteen paksuus 2 mm
- Näyte lämpökäsitelty (30-50°C)
- Näytettä sekoitettu inkuboinnin aikana

Mineraalimaa



Toimiva metodi, ja aika lyhentyä huomattavasti!

2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

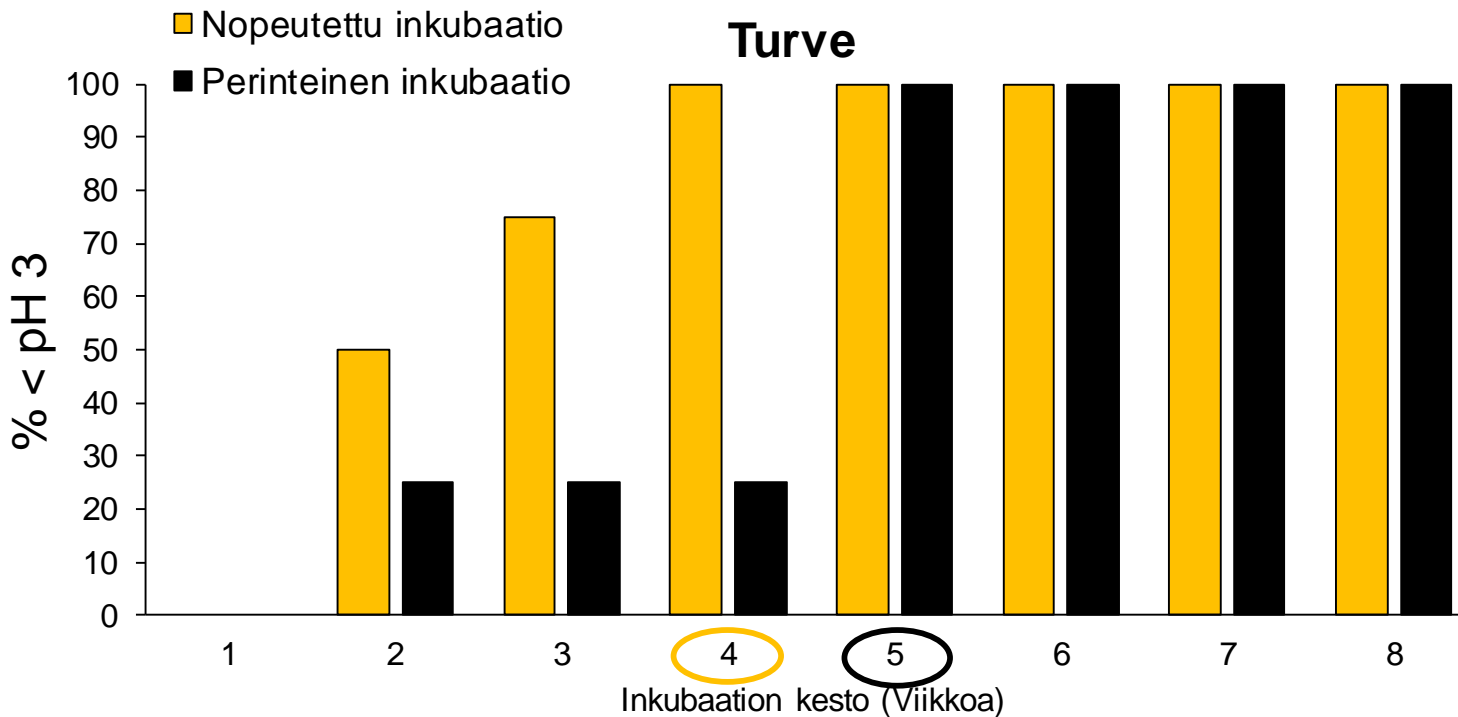
Happaman sulfaattimaan tunnistaminen laboratoriossa

Perinteinen inkubaatio:

- Näytteen paksuus 5 mm
- Näyte inkuboitu huoneenlämmössä
- Näytettä ei sekoitettu inkuboinnin aikana

Nopeutettu inkubaatio:

- Näytteen paksuus 2 mm
- Näyte lämpökäsitelty (30-50°C)
- Näytettä sekoitettu inkuboinnin aikana



Toimiva metodi, ja aika lyhentyy!

EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

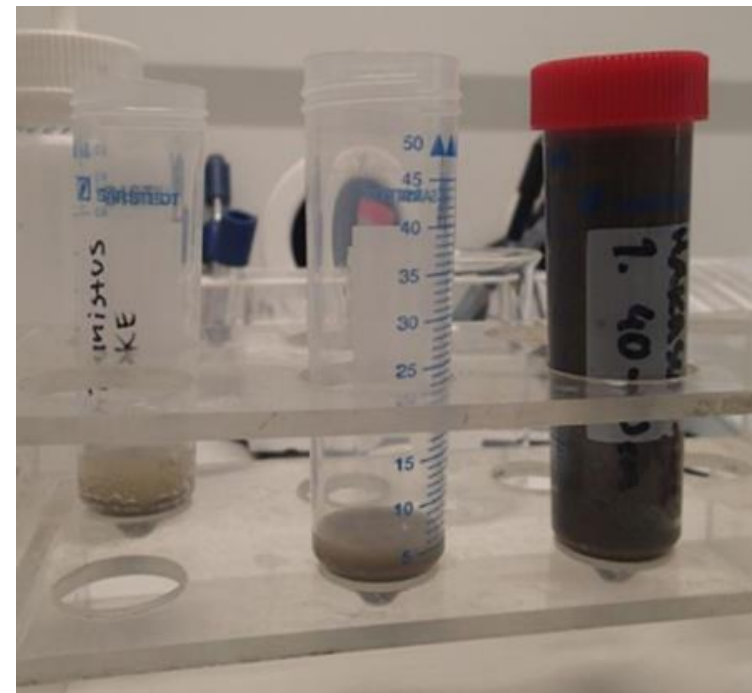
ä -ohjelma

Tunnistaminen laboratoriossa: nopeutettu inkubaatio

- Näytteet säilyvät kosteana suljetussa näytepurkissa viikkoja uunissa (kokeiltu 30 °C).
- Noin viikon verran näyte säilyi kosteana suljetussa näytepurkissa uunissa (30 °C), vaikka kannessa oli n. 1-2 mm ilmareikä.
- Jos käytettiin ”lokero säilytyslaatikot” (”chip trays”), niin näyte kuivuu uunissa (30 °C) n. 3 päivän jälkeen, vaikka laatikko oli vuorattu muovikelmulla.



**Mahdollinen
vaihtoehto**



Tunnistaminen ja riskinarviointi pääpiirteissään

1.

Tunnistaminen

Hapan sulfaattimaa?

Ei hapan sulfaattimaa?

Tunnistaminen

Tilavuuteen perustuva näytteenotto ruiskulla
(mahdollistaa myös irtotiheyden määrittämisen)

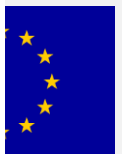
pH/pHFOX

Johtoluku/SO₄

Yskinkertaistettu asiditeetitilaus (TPA)

Pikakoe kentällä

ma

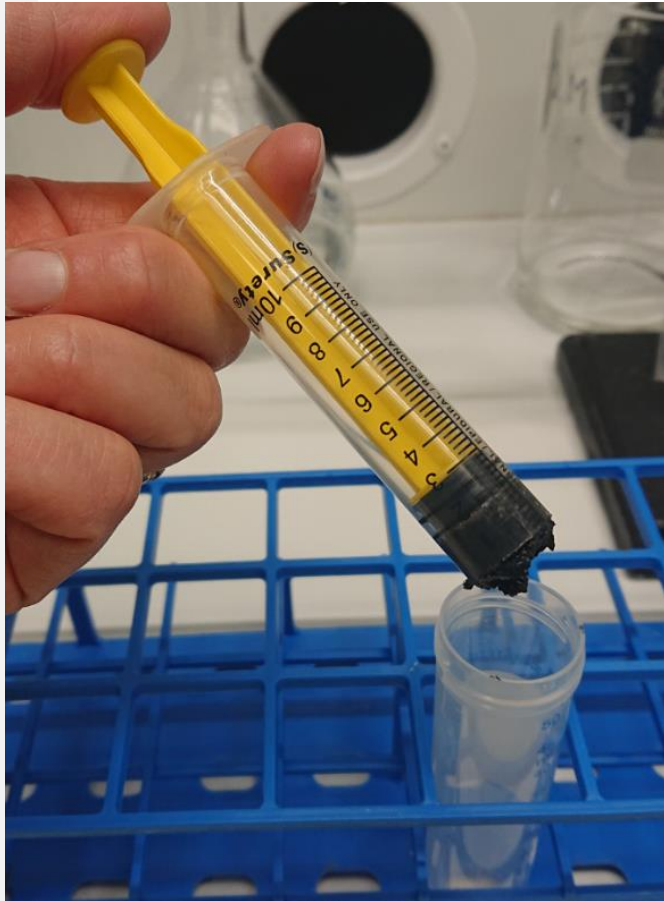


n unioni
kehitysrahasto

PIKAKOKEET (tulokset 1- 2 h)

Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja pH mittaus

- Tuore näyte (2 ml) hapetetaan 30% vetyperoksidilla (yhteensä 5 ml), joka on > 1000 kertaa nopeampi kuin normaalisti, eli maanäyte voi tässä vaiheessa kuohua voimakkaasti!

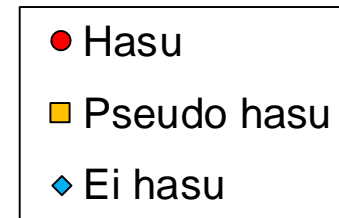
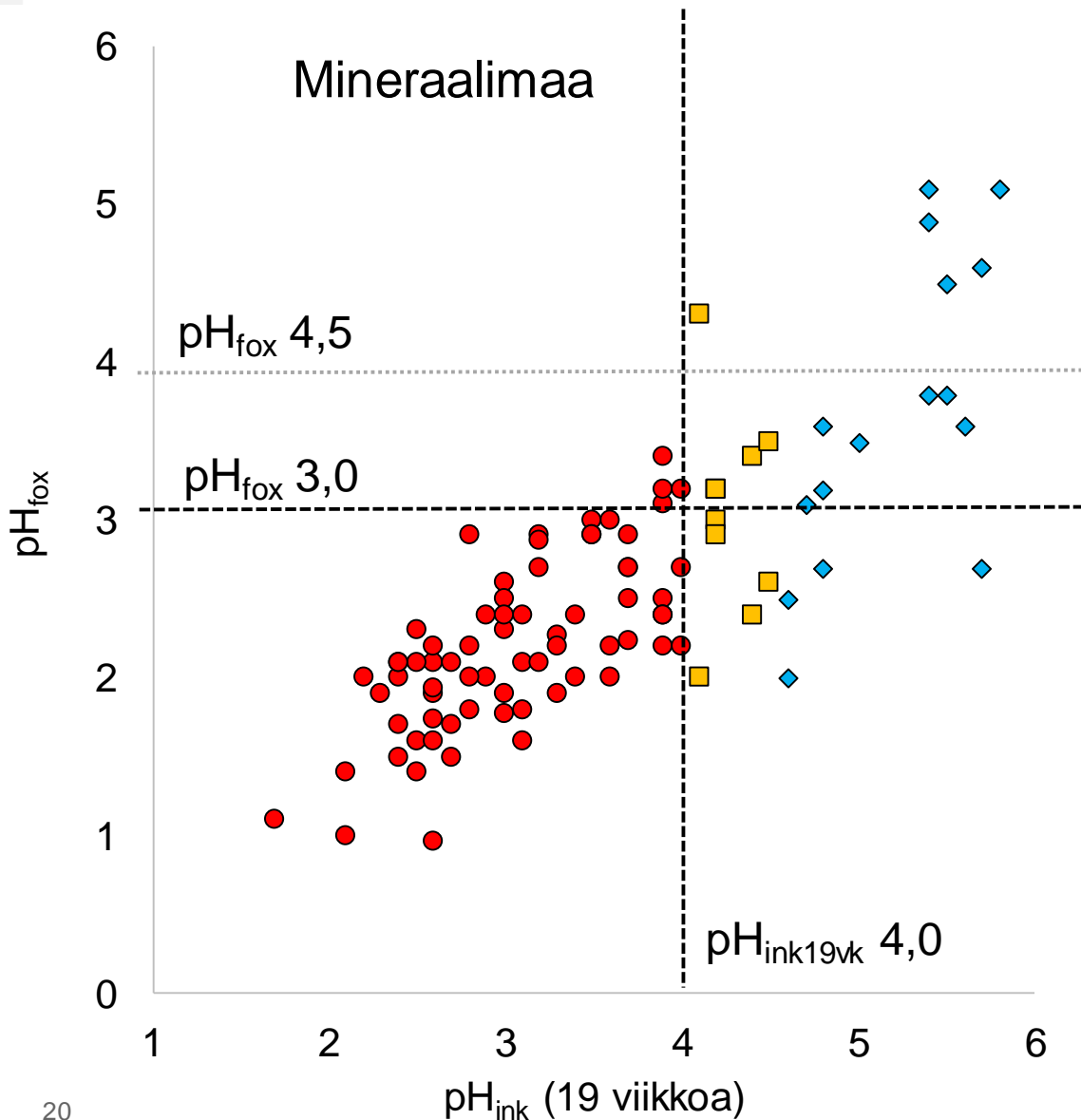


Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja pH mittaus

- Kun näyte ei enää kupli merkittävästi ja näyte on jäähtynyt mitataan pH
- Tulos tunnissa



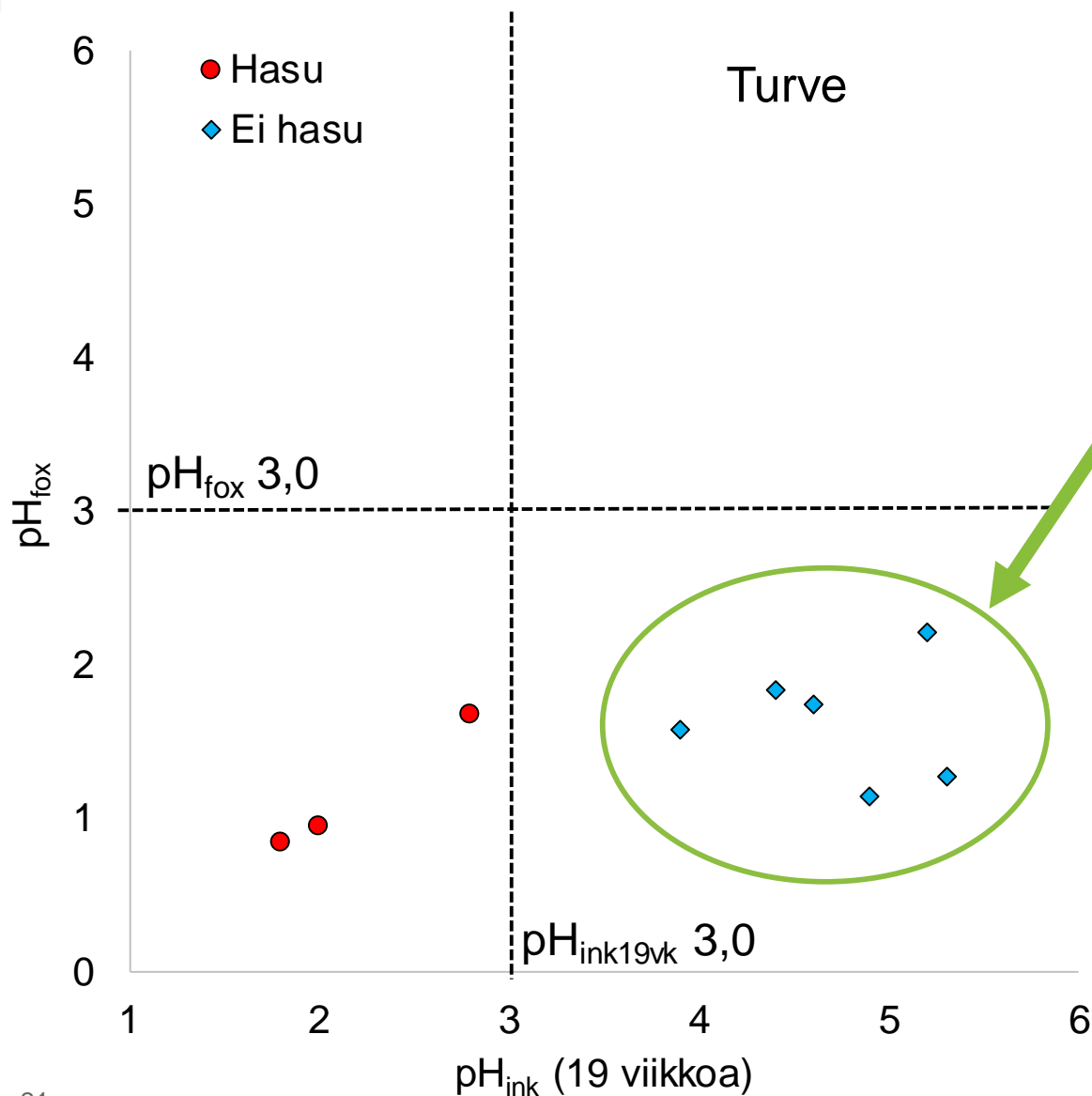
Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja pH mittaus (pH_{fox})



Hasu = Hapan sulfaattimaa

- Jos pH on alle 3,0 on hyvin todennäköistä kyseessä potentiaalinen hasu.
- Myös pH laskun suuruus tulee huomioida. Jos pH laskee neutraalista alle 4,0, on riski, että kyseessä on potentiaalinen hasu. Tässä tapauksessa tarvitaan vielä varmistusta.
- **Tulos tunnissa, mutta ei yhtä varma kuin inkubaatio, jos paljon orgaanista aineista.**

Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja pH mittaus (pH_{fox})



- Jos paljon orgaanista ainesta ($\text{LOI} > \text{n. } 20\%$?), vetyperoksidi voi myös aiheuttaa alhaisen pH-arvon, vaikka riskiä ei ole.
- Tarvitaan muu menetelmä tunnistamaan hasu.

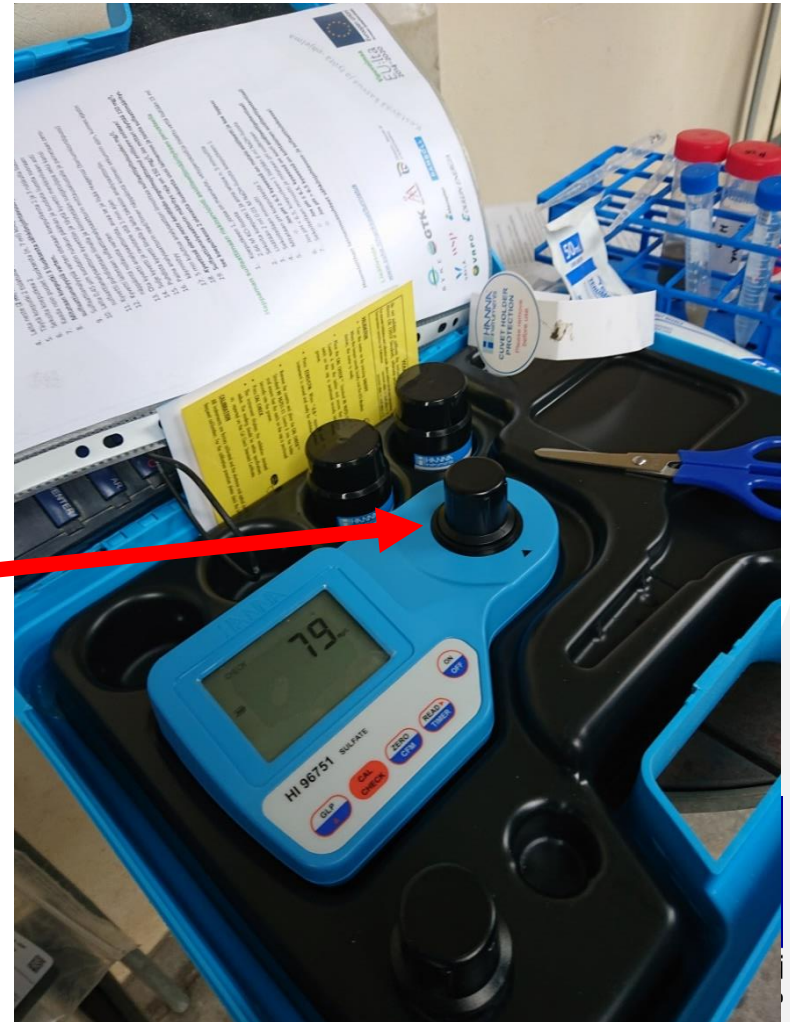
Metodi toimii mineraalimaanäytteillä, mutta ei turvenäytteillä.

PIKAKOKEET (tulos 1-2 tunnissa)

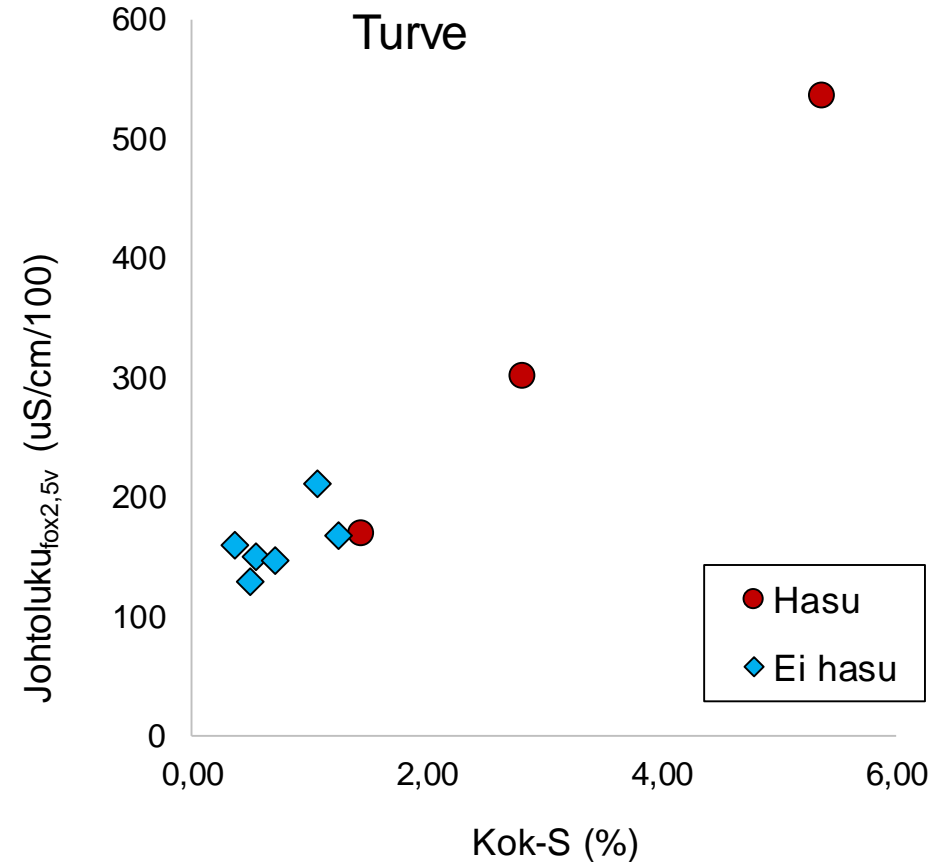
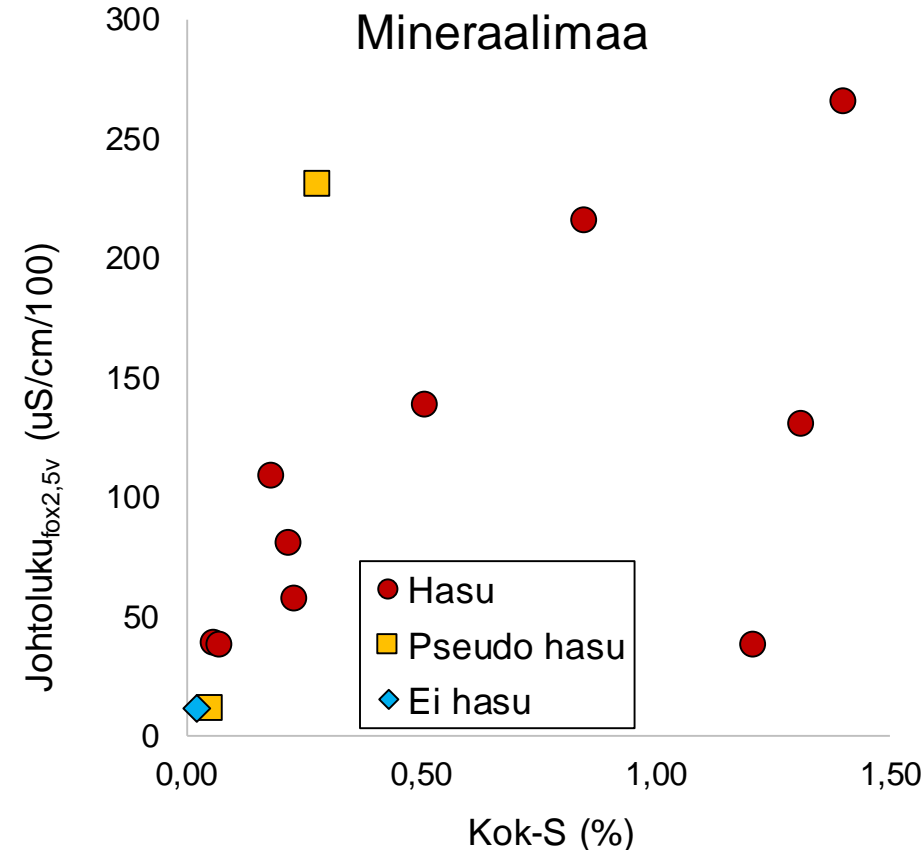
Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja sulfaatin ja johtoluvun mittaus

- Vaihtoehto: voidaan mahdollisesti tarkistaa/tunnistaa näyte mittaamalla sähkönjohtavuus ja SO_4 suspensiosta, jotka nousevat, jos näytteessä reaktiivista sulfidia.

Esim. SO_4 mittaaminen maastossa:

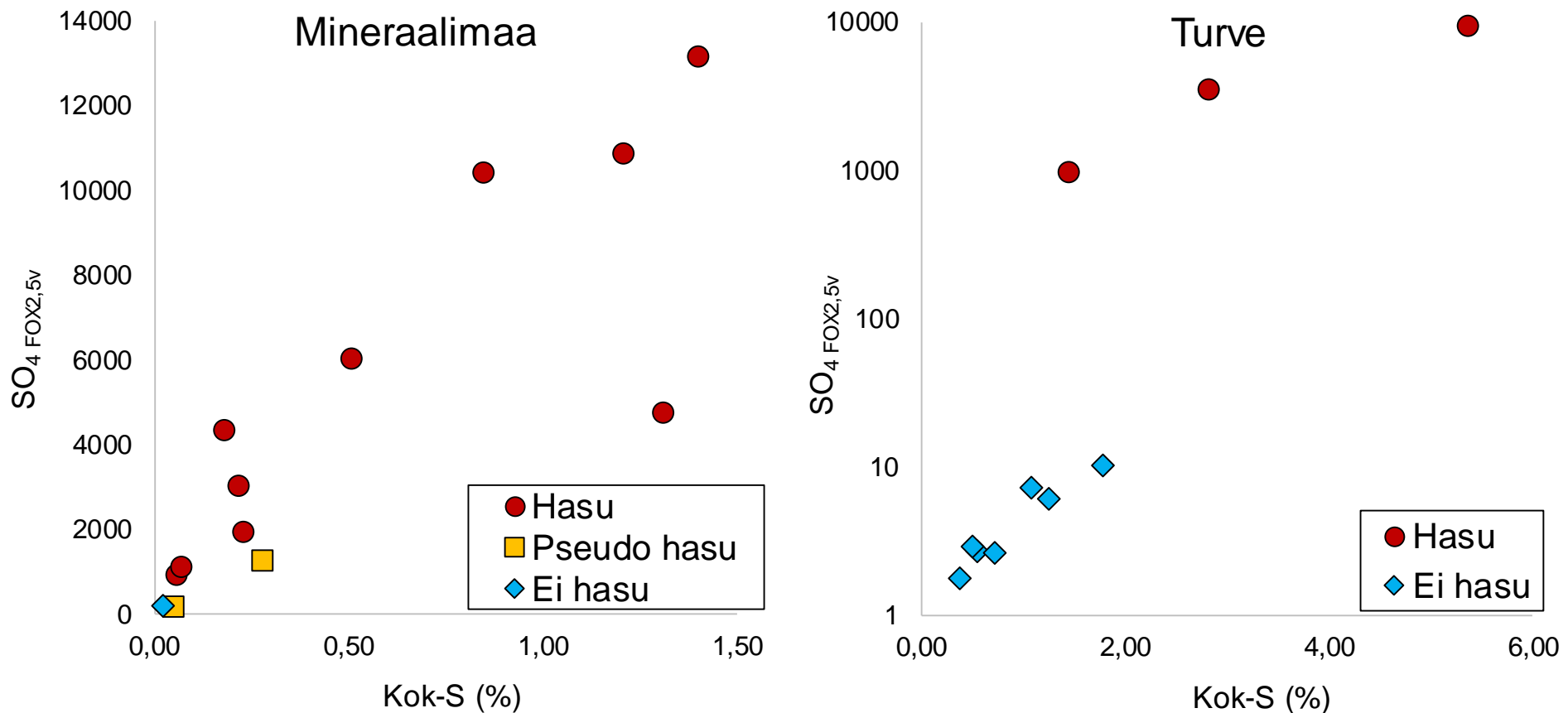


Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja johtoluvun ($EC_{fox2,5}$, $\mu S/cm/100$) mittaus



→ Vain suuntaa antava tulos?

Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja sulfaatin ($\text{SO}_4 \text{FOX}_{2,5v}$) määrittäminen



→ Toimiva metodi, erityisesti turpeelle
→ Sulfaatti parempi, kuin johtoluku

Tunnistaminen ja riskinarviointi pääpiirteissään

2.

Riskinarviointi
(happamuuskuormitus)

- Löytyykö menetelmiä?
- Toimivatko menetelmät?
- Pieni tai suuri riski?



Happaman sulfaattimaan riskinarviointi

- Kokonaisrikkipitoisuutta (kok-S) voidaan hyödyntää riskinarviossa, sillä teoriassa rikin määrä on suoraan suhteessa hapontuottokykyyn.
- Esim. alhainen kok-S tarkoittaa teoriassa, että rikistä johtuva hapontuotto on vähäistä.
- Korkea kok-S, että rikistä johtuva hapontuotto on suuri.
- **Teoreettinen hapontuotto helppoa määrittää kokonaisrikin perusteella:**

$$x\% \text{ kok-S} * 625 = x \text{ mmol H}^+ / \text{kg}; \text{ S-asiditeetti}$$

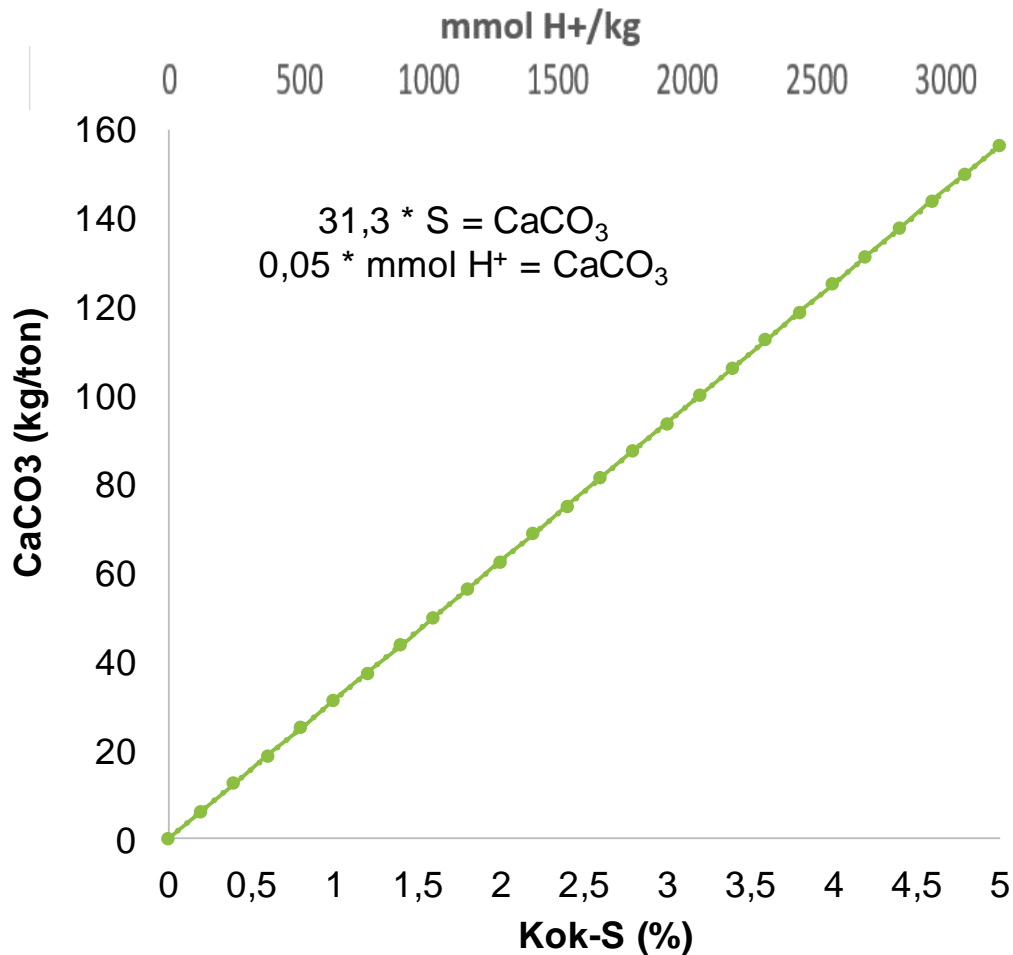
Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Teoreettinen hapontuotto laskettu kokonaisrikin perusteella:



Samalla voidaan laskea teoreettisesti tarvittavan neutralointiaineen määrä kokonaisrikin perusteella, koska happaman sulfaattimaan kuormitus monesti on suorassa suhteessa rikkipitoisuuteen.

- Huom! Todellisuudessa vain noin 50 % kalkista tavallisesti liukenee.
- Huom! Maanäytteen tiheydeksi on arvioitu 1 tonni/m³, mutta todellisuudessa maan tiheys vaihtelee.

MUTTA:

- Maaperän luonnollinen puskurointikyky voi mahdollisesti estää happamoitumisen.
- Joissakin maalajeissa (esim. liejut ja turve) kokonaisriikki saattaa myös esiintyä sellaisessa muodossa, ettei se aiheuta happamoitumista sulfidien tapaan.
- Happamuusriskin arvioinnissa tulee myös ottaa huomioon eri maalajien vaikutus rikkipitoisuuden ja puskurointikyvyn vaihteluihin.
- Maaperän kokonaisriikkimäärä ei kokonaisuudessa normaalisti hapetu/happamoidu.

→ Tällöin teoreettinen tulkinta happamoitumisesta ja hapontuottomäärästä pelkän rikkipitoisuuden perusteella voi olla harhaanjohtava.

Kestävää kasvua ja työtä

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Ratkaisu → asiditeettimäärä, joka kertoo maan hapontuottokyvystä, eli kuormituksesta:

Titrattava inkuboitu tai vetyperoksidilla hapetettu asiditeetti (TIA tai S_{POS})

- Arvion potentiaalisesta kuormituksesta.
- Näyte hapetetaan vetyperoksidilla (1 päivää) tai inkubaatiolla (19 viikkoa) ja titrataan näyte natriumhydroksidilla pH arvoon 5.5 tai 6.5.
- Hapetus vetyperoksidilla sopii maanäytteillä, joissa LOI < n. 20%.
- Hapetus inkubaatiolla sopii kaikille maanäytteillä.

Toteutunut asiditeetti (TAA) hapettuneesta kerroksesta

- Arvion jo toteutuneesta kuormituksesta, eli antaa arvion happaman sulfaattimaan nykyisestä happomäärästä.
- Titrataan tuore näyte natriumhydroksidilla pH arvoon 5.5 tai 6.5.
- Sopii kaikille maanäytteillä.
- Tulos kahdessa päivässä.

Ratkaisu asiditeettimäärä mineraalimaasta?

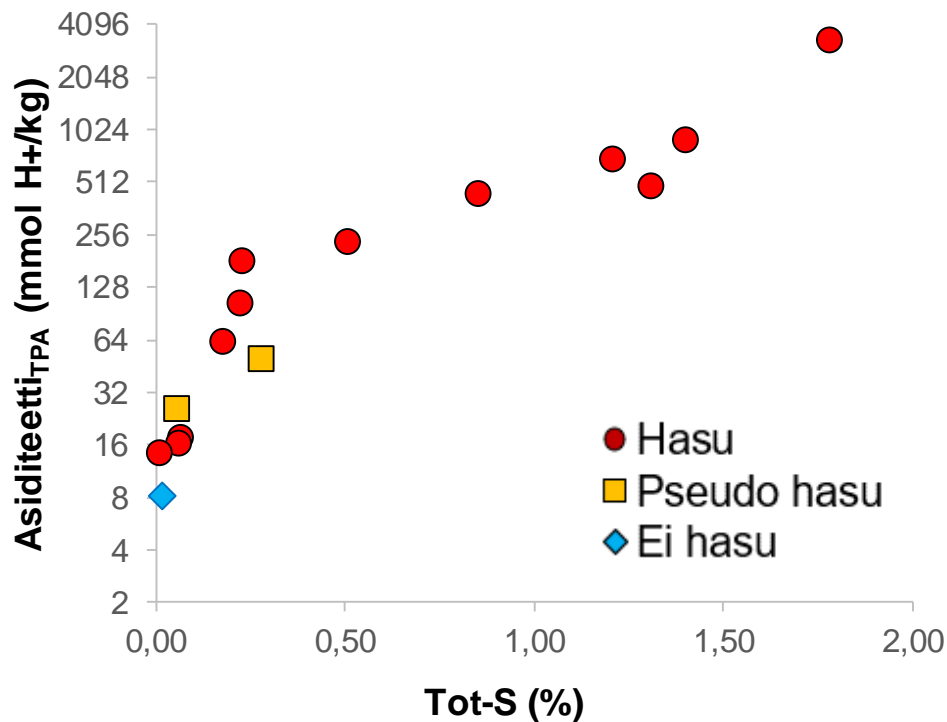
Vetyperoksidikäsittelyn jälkeen

- Toimiva metodi
- Tulos päivässä

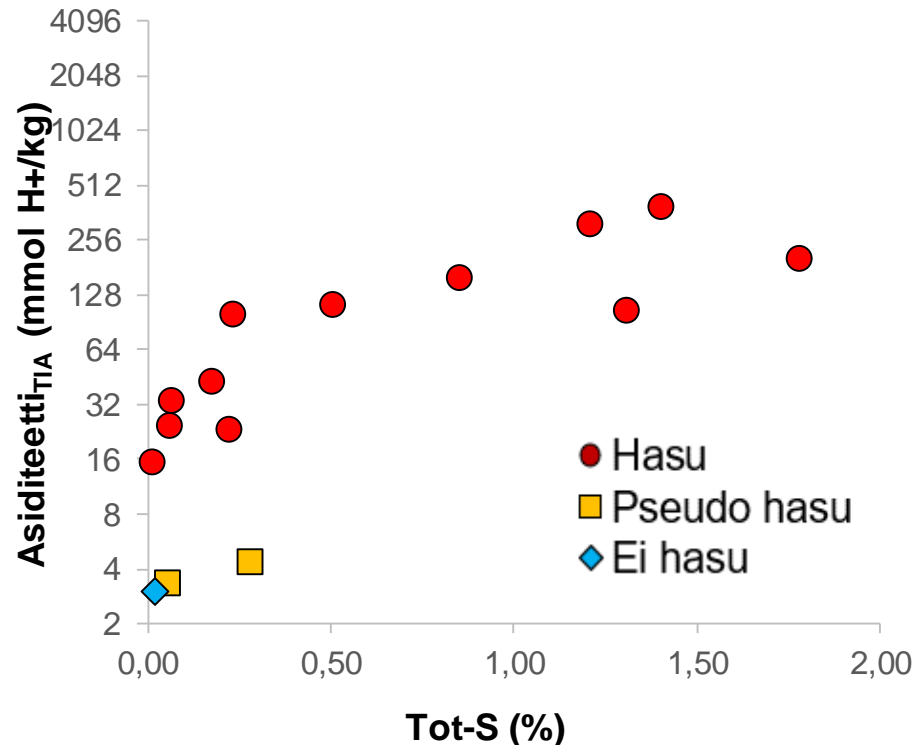
19 viikon inkubaation jälkeen

- Toimiva metodi ja vastaa paremmin luonnollista happamuutta?
- aikaa vievä

Vetyperoksidihapetus, TPA



Inkubaatiohapetus, TIA



Ratkaisu asiditeettimäärä turpeesta?

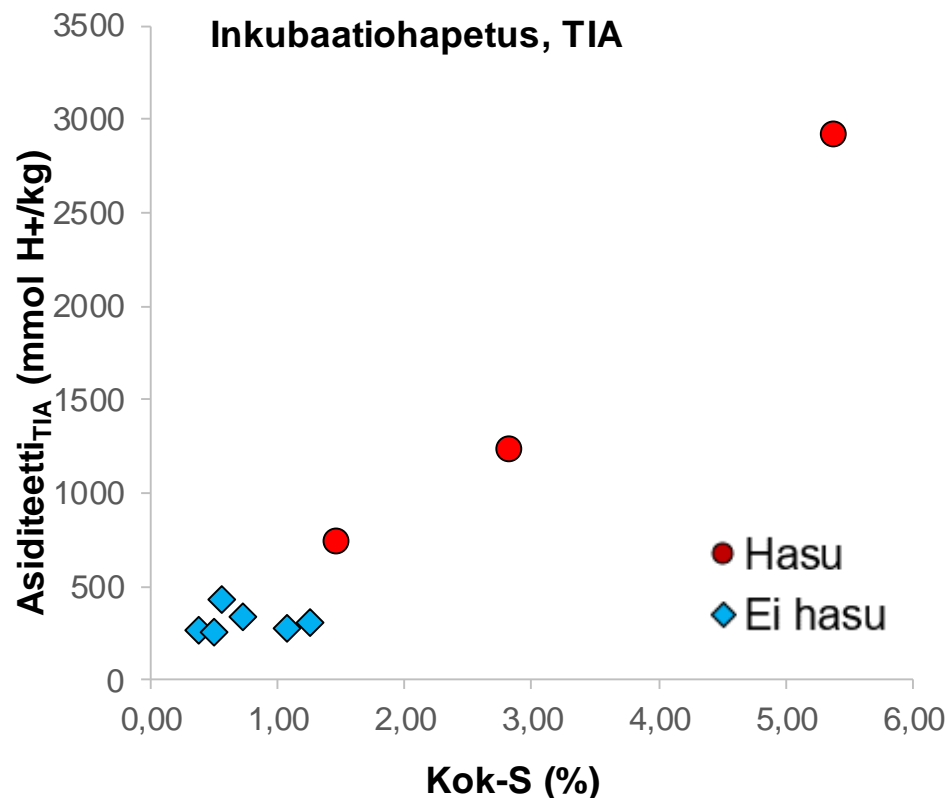
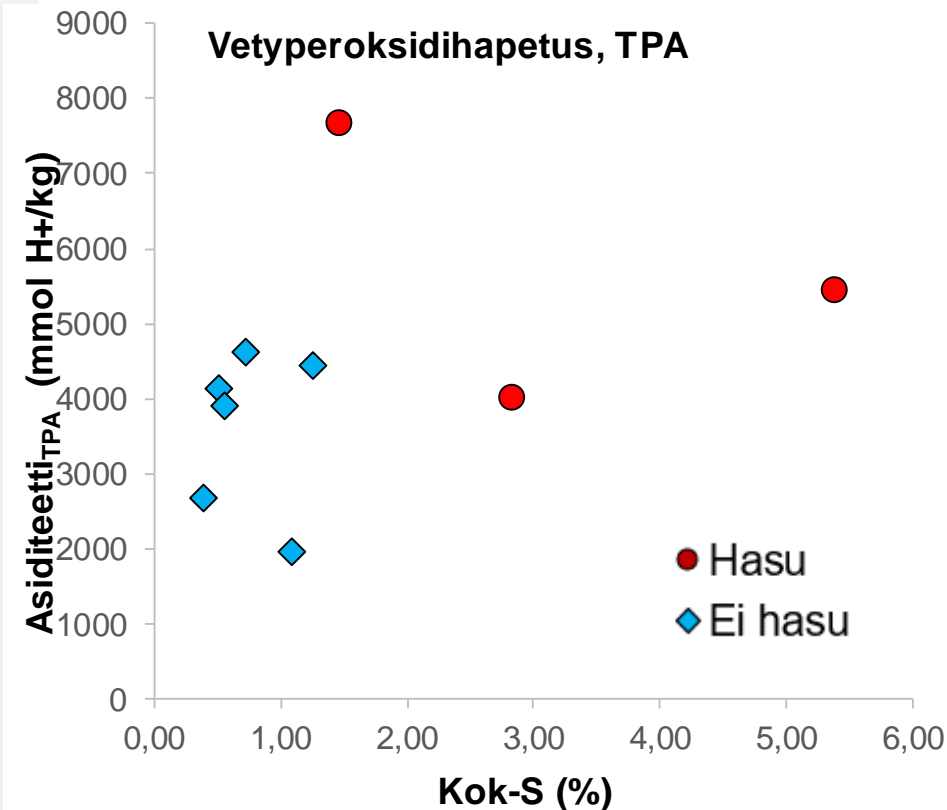
Vetyperoksidikäsitteilyn jälkeen

→ Metodi ei toimi jos LOI >20%

19 viikon inkubaation jälkeen

→ Toimiva metodi ja vastaa paremmin luonnollista happamuutta?

→ aikaavievä



PIKAKOKEET (tulos 1-2 tunnissa)

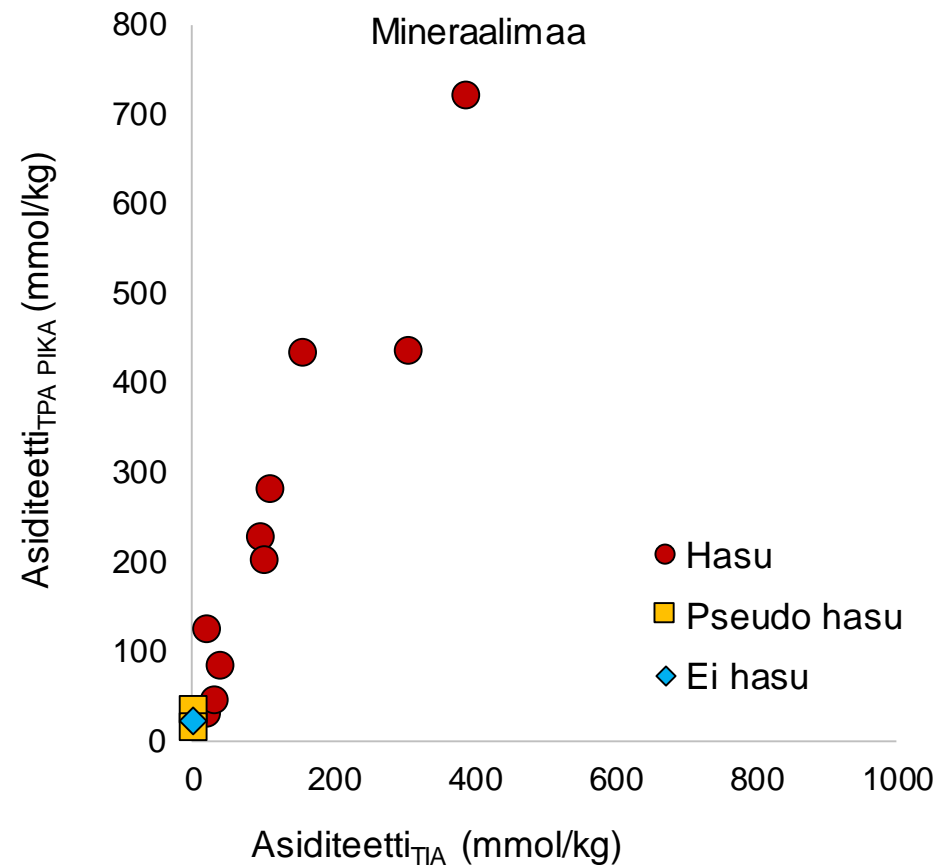
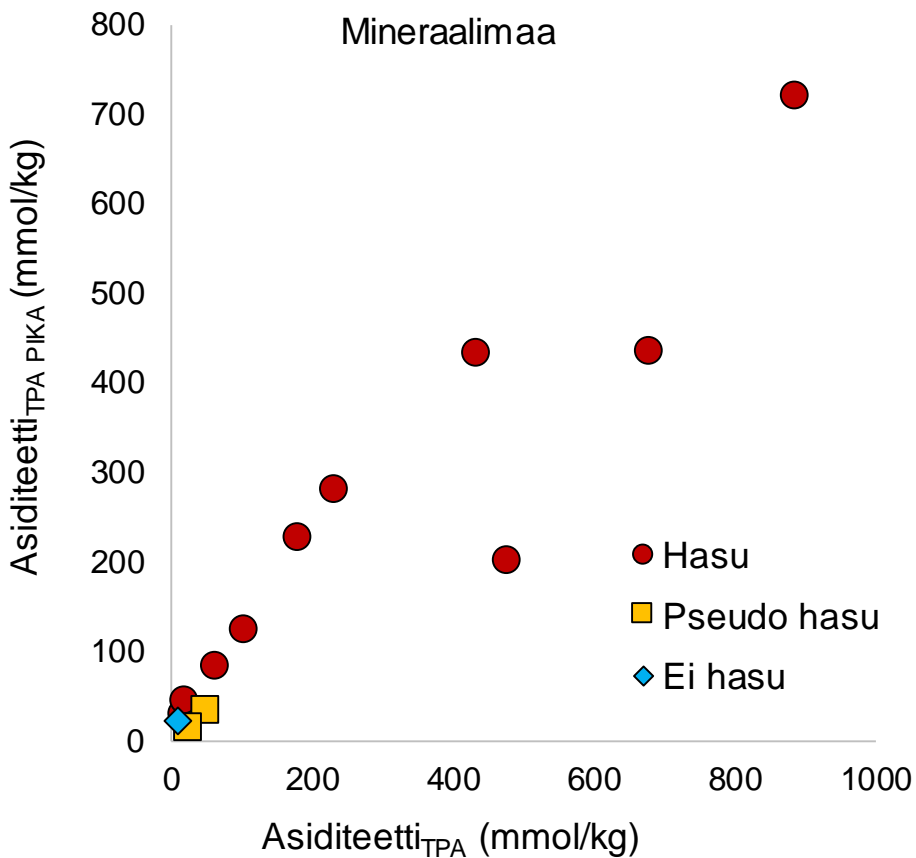
**Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa:
Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja
riskinarviointi asiditeettimäärän perusteella**

- Yleinen käytäntö: hapetetaan näyte vetyperoksidilla tai inkubaatiolla ja titrataan näyte natriumhydroksidilla pH-arvoon 5,5 ja/tai 6,5.
- Tunnistuksessa ollaan yksinkertaistettu menetelmän:
Vetyperoksidilla hapettuneesta näytteestä tehdään asiditeettimäärä siten, että lisätään tietty määrä natriumhydroksidia annoksittain ja annoksien määrästä arvioidaan kuormituksen alhaiseksi, kohtalaiseksi tai suuriksi, eli luokitus on kolmessa luokassa.
- HUOM! Vetyperoksidimetodi ei toimi, jos paljon orgaanista ainesta



PIKAKOKEET (tulos 1-2 tunnissa)

Tunnistaminen maastossa tai laboratoriossa: Nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja riskin määrittäminen

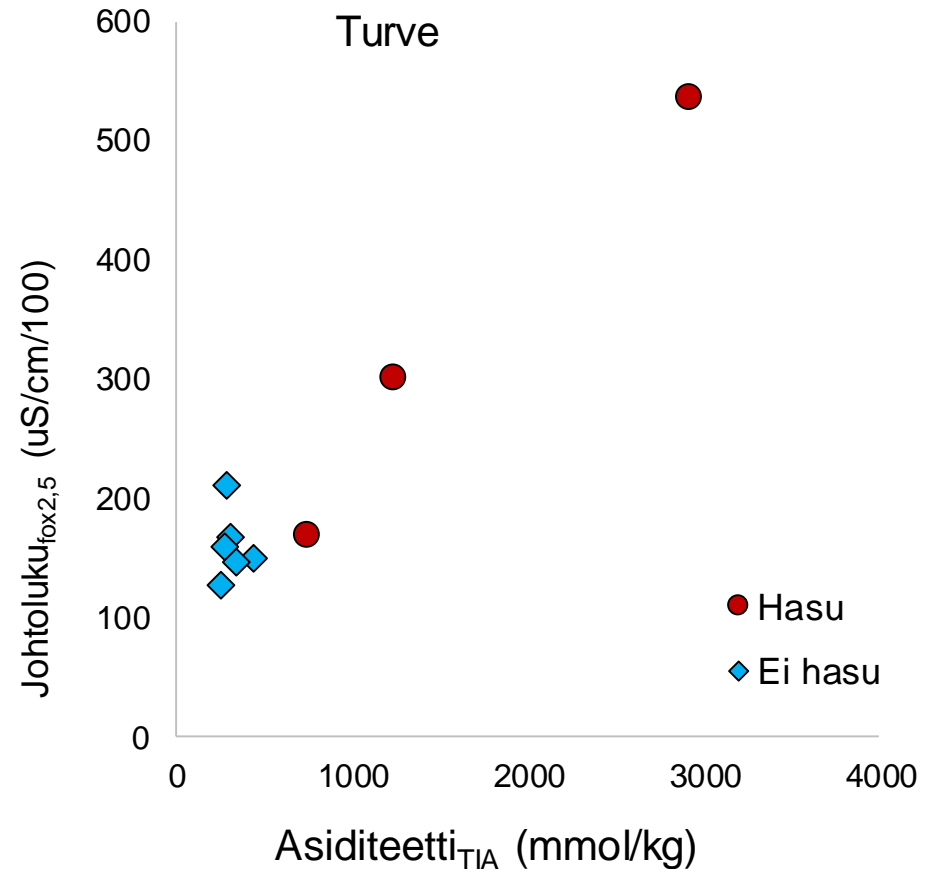
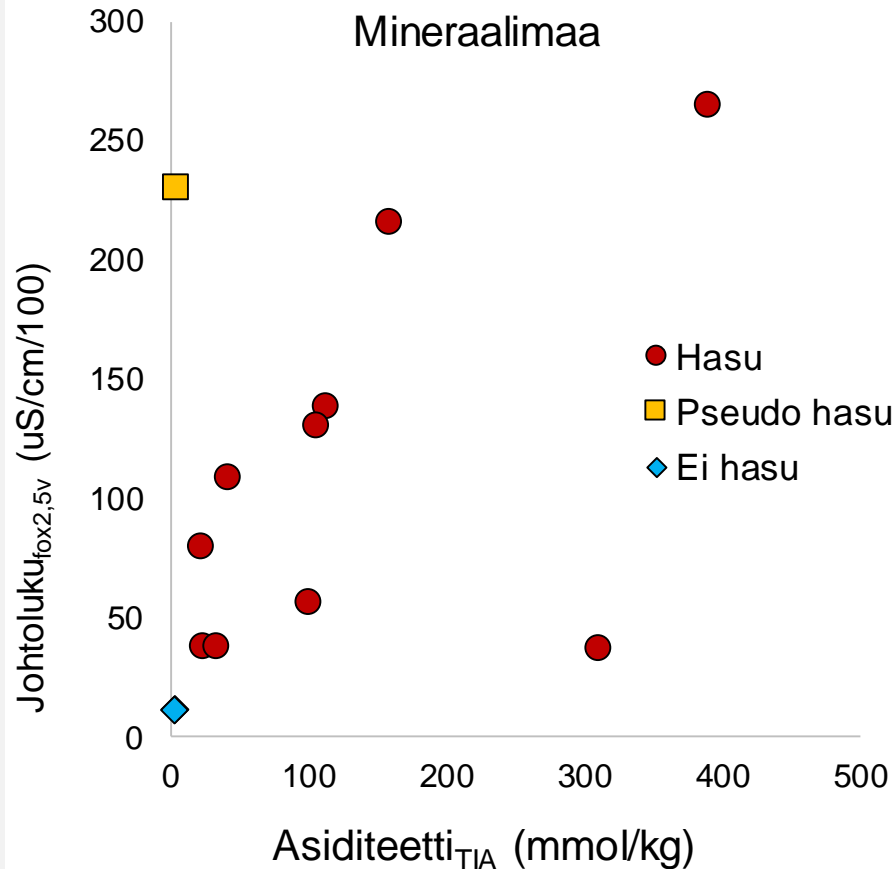


→ Kenttä TPA ~ laboratorio TPA

→ Kenttä TPA korreloi TIAN kanssa

PIKAKOKEET (tulos 1-2 tunnissa)

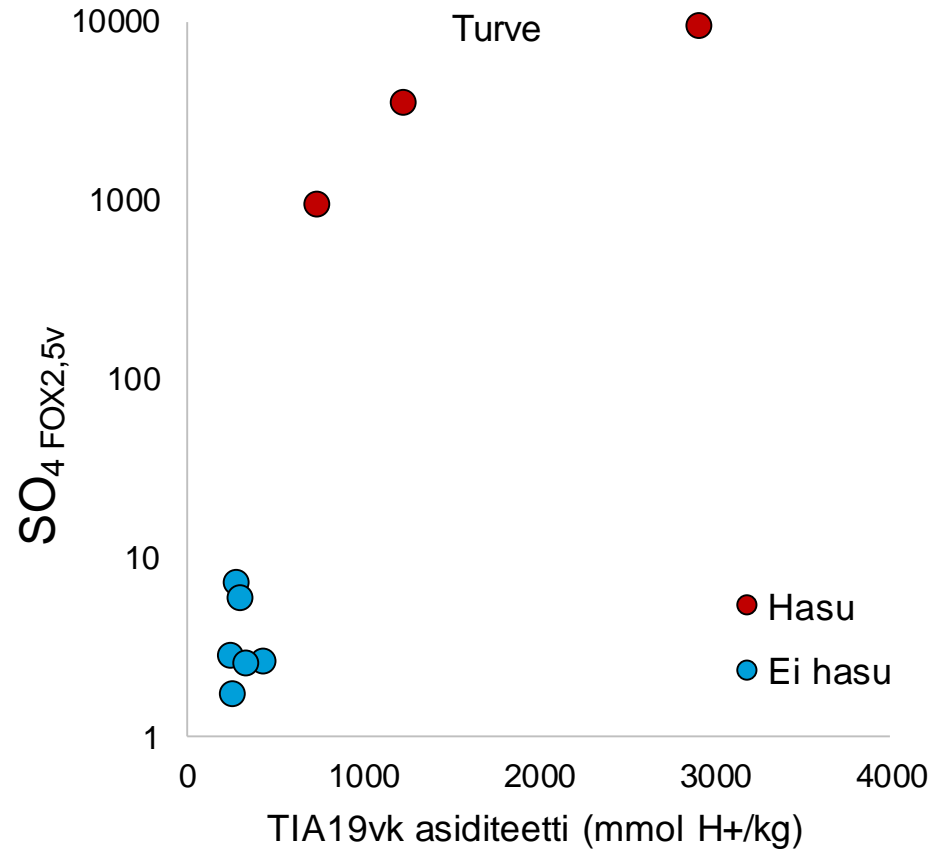
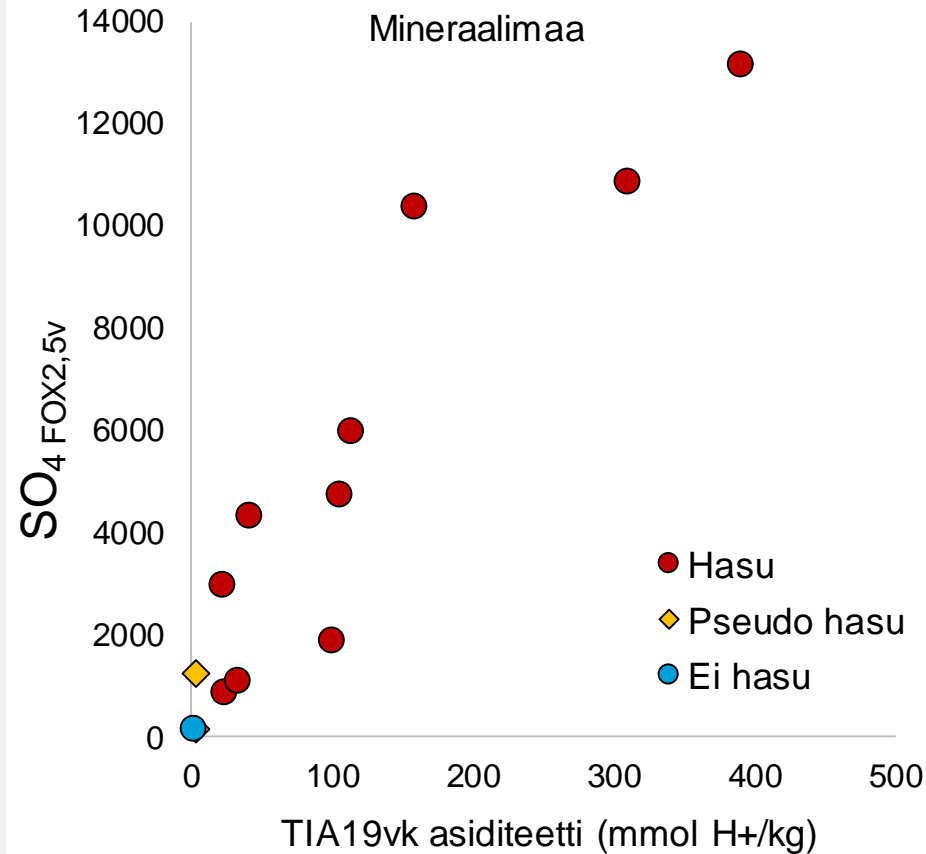
Nopea riskinarviointia: nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja johtoluvun määrittäminen



→ Vain suuntaa antava tulos?

PIKAKOKEET (tulos 1-2 tunnissa)

Nopea riskinarviointia: nopea hapettaminen vetyperoksidilla ja SO₄ määrittäminen



→ Toimiva metodi, erityisesti turpeelle
→ Sulfaatti parempi, kuin johtoluku

ävää

KIITOS!

Miriam Nystrand
Åbo Akademi



VÄYLÄ



RAMBOLL



Kestävää kasvua ja työtä -ohjelma

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto