



Kristoffer Bekkevold

# Happamien sulfaattimaiden kalkituslaskennan optimointi

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Rakennustekniikan tutkinto-ohjelma

Insinöörityö

7.5.2023

# Tiivistelmä

Tekijä: Kristoffer Bekkevold  
Otsikko: Happamien sulfaattimaiden kalkituslaskennan optimointi  
Sivumäärä: 58 sivua + 1 liite  
Aika: 7.5.2024

Tutkinto: Insinööri (AMK)  
Tutkinto-ohjelma: Rakennustekniikan tutkinto-ohjelma  
Ammatillinen pääaine: Infrarakentaminen  
Ohjaajat: Lehtori Anu Ilander  
Suunnittelija Pyry Potila

---

Happamat sulfaattimaat eli HaSu-maat ovat maa-ainesta, jotka sisältävät suuria määriä rautaa ja rikkiyhdisteitä. HaSu-maat hapettuvat, kun ne pääsevät reagoimaan ilmakehän hapen kanssa. Tämä voi aiheuttaa maaperän happamoitumisen, joka voi aiheuttaa happaman valunnan muodostumisen ja ympäristölle haitallisten metallien liukenemisen ympäristöön.

Tässä opinnäytetyössä syvennyttiin HaSu-maiden kalkitsemiseen eli neutraloimiseen ja tehtiin laboratoriokokeita, joilla selvitettiin neutraloimiseen tarvittavan kalkin määrää. Kalkitustuotteen määrä lasketaan hapontuottopotentiaalin perusteella. Hapontuottopotentiaali voidaan selvittää monella eri menetelmällä ja eri menetelmillä saadaan eri tuloksia.

Tavoitteena oli löytää pienin mahdollinen kalkitustuotemäärä, jolla saadaan neutraloitua HaSu-maiden hapontuotto, sekä löytää riippuvuussuhde eri hapontuottopotentiaalin laskentamenetelmille. Tutkimustulokset olivat lupaavia, ja niiden perusteella kalkitustuotemäärää voisi vähentää huomattavasti. Lisäksi kalkitustuotemäärän laskennassa löydettiin riippuvuussuhde.

Avainsanat: happamat sulfaattimaat, kalkitseminen, neutralointi

---

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

## Abstract

Author: Kristoffer Bekkevold  
Title: Lime Application Calculation of Acid Sulphate Soils  
Number of Pages: 58 pages + 1 appendix  
Date: 7 May 2024

Degree: Bachelor of Engineering  
Degree Programme: Degree Programme in Civil Engineering  
Professional Major: Environmental Construction  
Supervisors: Anu Ilander Title, Senior Lecturer  
Pyry Potila, Designer

---

Acid sulfate soils contain high amounts of iron and sulfur compounds. Acid sulfate soils oxidize when they react with oxygen in atmosphere. This can cause acidification of the soil, which can lead to the formation of acidic runoff and the leaching of environmentally harmful metals into the environment.

This thesis focuses on the liming, or neutralization, of acid sulfate soils and conducts laboratory experiments to determine the amount of lime needed for neutralization. The quantity of lime required is calculated based on the acid potential of the soil. Acid potential can be determined through various methods, each yielding different results. The objective is to find the minimum amount of liming product needed to neutralize the acid potential of acid sulfate soils and to identify the relationship between different methods of calculating acid potential. The research results were promising, suggesting that the amount of liming product could be significantly reduced. In addition, a dependency relationship was found in the calculation of the liming product quantity.

Keywords: acid sulphate soils, liming, neutralization

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	6
2	Happamat sulfaattimaat	7
2.1	Muodostuminen	7
2.2	Tunnistaminen ja ominaisuudet	8
2.3	Esiintyminen Suomessa	10
2.4	Hapettuminen	12
2.5	Riskit ja vaikutukset ympäristölle	13
2.6	Happamat sulfaattimaat korroosioympäristönä ja rakentamisessa	14
3	HaSu-maiden kalkitseminen	16
3.1	Asiditeetti	16
3.1.1	TPA (Titratable Peroxide Acidity)	16
3.1.2	TIA (Titratable Incubated Acidity)	17
3.1.3	Kokonaisrikkipitoisuus (Total Sulfur)	18
3.2	Neutralointi kalkitsemalla	18
3.3	Kalkitustuotemäärän laskenta	20
3.3.1	Asiditeetin perusteella	22
3.3.2	Kokonaisrikkipitoisuuden perusteella	23
4	HaSu-maiden hyötykäyttöpotentiaali	24
5	Tehdyt laboratoriotutkimukset	25
5.1	pH-mittaus	25
5.2	Hehcutushäviön, vesipitoisuuden ja tiheyden määrittäminen	26
5.3	Seosten valmistus ja nopeutettu inkubaatio – pH-arvojen seuranta	27
5.4	TIA-analyysi, ravistelukoe ja pitoisuudet	31
5.5	Kalkitustuotemäärän laskenta	31
5.6	Malmi, Helsinki	33
5.6.1	Näytteenotto ja laboratoriotutkimukset	33
5.6.2	Kalkitusmäärän laskenta	34
5.6.3	Tulokset	36
5.7	Munkinmäki, Kirkkonummi	39

5.7.1	Näytteenotto ja laboratoriotutkimukset	39
5.7.2	Kalkitustuotemäärän laskenta	41
5.7.3	Tulokset	42
5.8	Alkrog, Porvoo	45
5.8.1	Näytteenotto ja laboratoriotutkimukset	45
5.8.2	Kalkitustuotemäärän laskenta	46
5.8.3	Tulokset	47
5.9	Kokonaispitoisuudet ja alkuaineiden liukeneminen	49
5.10	Kalkkituotteiden vertailu	52
6	TPA-, TIA ja $S_{tot}$ välinen riippuvuus	53
7	Tulosten vertailu ja johtopäätökset	55
	Lähteet	57
	Liitteet	
	Liite 1: Laboratoriotutkimustulokset	

## Lyhenteet

HaSu: *HaSu-maat eli happamat sulfaattimaat*

$S_{\text{tot}}$ : *Kokonaisrikkipitoisuus*

TIA: *Titrattava inkuboitu asiditeetti*

TPA: *Titrattava inkuboitu asiditeetti*

## 1 Johdanto

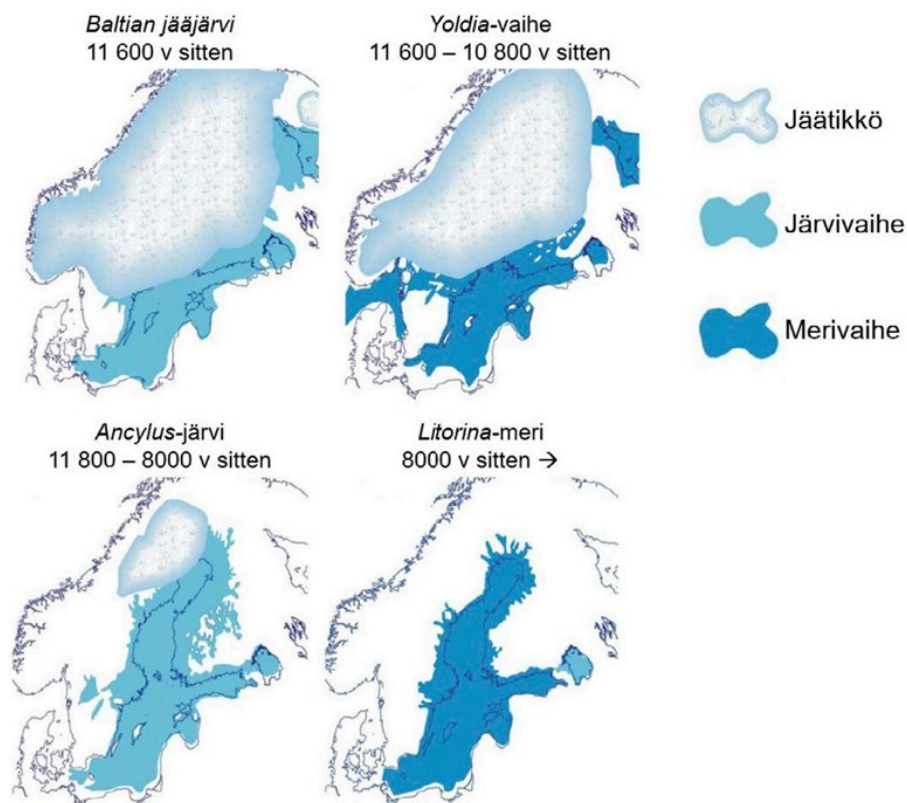
Happamat sulfaattimaat eli HaSu-maat ovat maa-ainesta, jotka sisältävät suuria määriä rautaa ja rikkiyhdisteitä. HaSu-maat tuottavat enemmän happoa kuin mitä niillä on luontaisia puskuroivia ominaisuuksia. Kun HaSu-maat pääsevät reagoimaan ilmakehän hapen kanssa, alkavat ne hapettua. Tämä voi aiheuttaa maaperän happamoitumisen, joka voi aiheuttaa happaman valunnan muodostumisen ja ympäristölle haitallisten metallien liukenemisen ympäristöön. Hapan valunta ja metallien liukeneminen ovat haitallisia monille eläin- ja kasvilajeille, ja ne voivat esimerkiksi aiheuttaa kalakuolemia. Lisäksi maaperän happamuus voi nopeuttaa korroosiota teräs- ja betonirakenteissa (YM 2022:3). HaSu-maat muuttuvat usein ongelmaksi vasta silloin, kun maata aletaan kuivattamaan tai kaivamaan, jolloin rikki pääsee hapettumaan. Monissa Suomen rannikkokaupungeista HaSu-maat ovat ongelma, koska niitä läjitetään paljon ja maankaatopaikat alkavat täyttyä. Hyvät rakennuspaikat on rakennettu kaupungeissa täyteen ja hyvillä sijainneilla oleville rakentamisen kannalta haastaville pehmeikköalueille, jotka rannikkoalueella ovat usein HaSu-maata, rakennetaan entistä enemmän.

Tässä opinnäytetyössä syvennyttään HaSu-maiden kalkitsemiseen eli neutraloimiseen ja tehdään laboratoriokokeita, joilla selvitetään neutraloimiseen tarvittavan kalkin määrää. Kalkitustuotteen määrä lasketaan hapontuottopotentiaalin perusteella. Hapontuottopotentiaali voidaan selvittää monella eri menetelmällä ja eri menetelmillä saadaan eri tuloksia. Tavoitteena on löytää pienin mahdollinen kalkitustuotemäärä, jolla saadaan neutraloitua HaSu-maiden hapontuotto. Toisena tavoitteena on löytää riippuvuussuhde eri hapontuottopotentiaalin laskentamenetelmille. Lisäksi työssä selvitetään kalkittujen HaSu-maiden hyötykäyttöpotentiaalia. Työ on toteutettu Ramboll Finland Oy:n toimeksiantona, ja työn tilaajina ovat Helsingin kaupunki, Porvoon kaupunki ja Kirkkonummen kaupunki. Tutkimuksia varten suoritettiin näytteenotot Helsingissä Malmin vanhalla lentokentällä, Porvoon Alkrogissa ja Kirkkonummen Munkinmäessä. Näitä HaSu-näytteitä hyödynnettiin kalkitustuotemäärän optimoinnissa.

## 2 Happamat sulfaattimaat

### 2.1 Muodostuminen

Happamat sulfaattimaat eli rikkiä sisältävät sedimentit ovat muodostuneet muinaisen Itämeren pohjalle. Meren pinnan laskemisen ja maan kohoamisen myötä entinen merenpohja on nykyistä rannikkoa. Suomessa sedimentit ovat muodostuneet pääosin *Ancylus*-järven ja *Litorina*-meren aikoihin. Rikkiä sisältävimmät sedimentit ovat *Litorina*-meren ajoilta noin 5000–8000 vuotta sitten, jolloin olosuhteet olivat suotuisimmat rikkiä sisältävien sedimenttien muodostumiselle (YM 2022).



Kuva 1 Itämeren kehitysvaiheet (YM 2022)

Merens pohjan hapettomissa olosuhteissa bakteerit hajottavat orgaanista ainesta, jolloin sulfaatit pelkistyvät sulfideiksi, jotka saostuvat raudan kanssa rautasulfideiksi (SYKE 2021).



## 2.2 Tunnistaminen ja ominaisuudet

Happamat sulfaattimaat jakautuvat todellisiin ja potentiaalsiin happamiin sulfaattimaihin maaperän hapettumistilan mukaan. Todelliset happamat sulfaattimaat ovat jo hapettuneet ja niiden pH-arvo on mineraalimaassa alle 4. Potentiaaliset eivät puolestaan ole vielä hapettuneita ja niiden pH-arvot ovat neutraaleja tai emäksisiä. Kuvasta 2 on helppo nähdä hapettuneet ja potentiaalisen kerroksen raja noin 1,5 metrin syvyydessä maan pinnasta. Kuvassa hapettunut kerros on ruosteenruskea ja potentiaalinen eli hapettumaton on harmaa. Kyseisessä kohteessa raja on hyvin selkeä. Usein rajaa ei kuitenkaan pysty silmin näkemään. Rajan voi löytää esimerkiksi pH-mittausten avulla, mutta sekään ei aina ole mahdollista. (SYKE 2021.)



Kuva 2 Koekuoppa, Alkrog, Porvoo (16.11.2023)

HaSu-maat voidaan tapauskohtaisesti luonnossa havaita aistinvaraisesti ulkonäön ja hajun perusteella, mutta niiden tarkempaan todentamiseen vaaditaan kuitenkin tarkempia tutkimuksia. Maastossa todelliset HaSu-maat voidaan tunnistaa pH-arvojen ja sähkönjohtavuuden avulla. Maaperän voi luokitella HaSu-maaksi, kun mineraalimaanäytteen pH on alle 4 ja liejuisen/turpeisen maanäytteen, orgaanista ainetta yli 20 %, pH on alle 3. Hapettuneet kerrokset voidaan usein tunnistaa ruskeasta väristä, mutta aina väri ei aina ole muuttunut. (SYKE 2021.)

Potentiaalisien HaSu-maiden tuntomerkkejä ovat usein tumma ja musta väri. Rautamonosulfidit antavat maaperälle mustan värin ja pyriitti tumman värin. Usein sulfidipitoisessa maassa on mustia raitoja ja läikkiä. HaSu-maat voi tunnistaa myös rikin hajusta. Sulfidipitoisesta sedimentistä lähtevä haju muistuttaa mädäntyneen kananmunan tai tulitikun hajua. (SYKE 2021.)

Happamien sulfaattimaiden todentamiseen vaaditaan laboratoriokokeita tai inkubaatiota. Kokonaisrikkipitoisuusanalyysin perusteella näyte voidaan todeta happamaksi sulfaattimaaksi, jos kokonaisrikkipitoisuus on suurempi kuin 0,2 %. Näyte voidaan todeta HaSu-maaksi myös inkuboimalla, jolloin näytteen hapettumista seurataan pH-arvojen muutoksilla. Inkubaatiossa tuore kostea maanäyte hapetetaan eli inkuboidaan 2–19 viikkoa huoneenlämmössä, jonka jälkeen pH-arvot mitataan. Jos mineraalimaan pH-arvo laskee alle 4 ja eloperäisen maalaajin, liejun tai turpeen, alle 3, voidaan näyte todeta HaSu-maaksi. (YM 2022.)

Happamia sulfaattimaita tavataan rannikkoseuduilla ja uomien läheisyydessä hienorakeisissa maalajeissa. Happamat sulfaattimaat ovat perinteisesti olleet hyviä viljelysmaita, koska ne ovat neutraloituina ravinteikkaita. Pellot on perinteisesti kalkittu pinnalta, mutta sillä ei ole käytännössä vaikutusta syvemmällä sijaitseviin maakerroksiin. (Emmi Ilonen, 2021.)

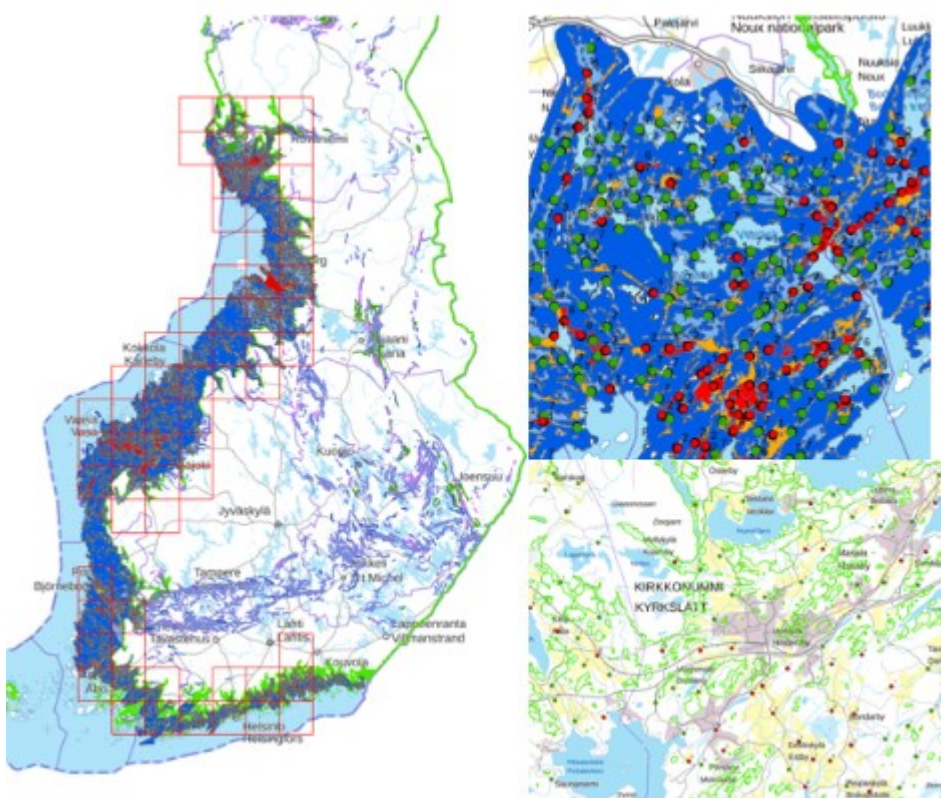
## 2.3 Esiintyminen Suomessa

Happamia sulfaattimaita esiintyy Suomen rannikkoseudun alueilla, jotka olivat muinaisen Itämeren pohjaa *Litorina*-meren aikakaudella noin 5000 vuotta sitten. Suomessa sijaitsevat Euroopan suurimmat sulfaattiesiintymät. Suurin osa happamista sulfaattimaista sijaitsee alle 60 metrin korkeudella nykyisestä merenpinnasta, mutta niitä on havaittu jopa 100 metrin korkeudella. Suomessa pahimmat sulfaattimaa-alueet sijaitsevat pohjanmaalla. (YM, 2022:3.)

Geologian Tutkimuskeskus (GTK) suoritti vuosina 2009–2021 HaSu-maiden valtakunnallisen yleiskartoituksen, jonka tarkoituksena oli selvittää HaSu-maiden esiintymistä Suomessa. Kartoitusta varten tutkimuksia tehtiin noin 24 000 kairauspisteestä Suomen rannikkoalueilla. Kairapisteiden perusteella tehtiin Happamat sulfaattimaat-karttapalvelu, jossa on helppo tarkastella HaSu-riski-alueita. (GTK 2024.)

Kartoitus tehtiin, jotta saavutettaisiin EU:n vesipuitedirektiivin tavoitteet. Rannikkovesissä oli myös havaittu ympäristöhaittoja ja ajoittaisesti runsaita kalakuolemia, joiden syyksi epäiltiin happamia valumavesiä. (GTK 2024.)

Tyypillisesti HaSu-maat ovat hienorakeisia maalajeja, mutta ne voivat myös olla karkearakeisia. Rannikoiden lisäksi HaSu-maita löytyy myös mustaliuskealueilta ympäri Suomea. Mustaliuskeet ovat kallioperässä esiintyviä hiili- ja rikki-pitoisia kiviä, joissa rikkipitoisuus on yli 1 %. Mustaliuskeet ovat myös kerrostuneet ajan saatossa merenpohjaan hapettomissa olosuhteissa noin 2 miljardia vuotta sitten. (SYKE 2021.)



Kuva 3 Happamien sulfaattimaiden esiintymisen todennäköisyys Suomessa. Kuvakaappaukset GTK:n happamat sulfaattimaat-karttapalvelusta.

GTK:n happamat sulfaattimaat-kartta kertoo HaSu-maiden esiintymisen todennäköisyyden alueittain. Sinisillä alueilla HaSu-maiden esiintymisen todennäköisyys on hyvin pieni, oransseilla alueilla kohtalainen ja punaisilla alueilla suuri. Punaiset ja vihreät ympyrät ovat kairauspisteitä, punaisissa ympyröissä on havaittu HaSu-maita ja vihreissä pisteissä niitä ei ole havaittu.

Pisteissä, joissa HaSu-maita on havaittu, on myös kirjattu sulfidikerroksen syvyys. Aineisto ei vielä ole täysin kattava, vaan uusi tuloksia toimitetaan GTK:lle jatkuvasti ja aineistoa päivitetään niiden perusteella. (GTK, 2024.)

## 2.4 Hapettuminen

Happamien sulfaattimaiden rikkisulfidit hapettuvat sulfaateiksi, kun ne pääsevät reagoimaan ilmakehän hapen kanssa. Hapettumisreaktiossa vapautuu vetyioneja ( $H^+$ ), joka taas muodostaa rikkihappoa ( $H_2SO_4$ ). Hapettumista tapahtuu sekä luontaisesti maan kohoamisen, että ihmisen maankäytön takia, kun pohja-/orsiveden pinta laskee ja sulfidit pääsevät reagoimaan hapen kanssa. Maaperän luontainen puskurikyky vastustaa happamuuden muutosta, mutta sen ylittyessä maaperä happamoituu. (Ilonen, 2021.)

Hapettumisnopeus riippuu merkittävästi rikkipitoisuudesta, suuri rikkipitoisuus nopeuttaa hapettumista. Muita hapettumisnopeuteen vaikuttavia tekijöitä ovat maaperän kosteus, raekoko, maaperän alkaliteetti, happipitoisuus, lämpötila ja mahdolliset katalyytit. Hapettuminen kestää yleensä viikoista kuukausiin, mutta optimaalisissa olosuhteissa hapettuminen voi tapahtua vain muutamassa viikossa.

Laboratorio-olosuhteissa on saatu tuloksia HaSu-maiden happamoitumiseen kuluneesta ajasta, mutta niitä on vaikea verrata luonnossa tapahtuvaan happamoitumiseen. Luonnossa olosuhteet ovat hyvin vaihtelevat ja hapettumiseen vaikuttavat tekijät kuten lämpötila ja ilmankosteus muuttuvat jatkuvasti. Lisäksi eri syvyyksillä tapahtuvaa hapettumista on vaikea mallintaa laboratorio-olosuhteissa. (Ilonen, 2021.)

Hapettumiseen vaikuttaa myös maalajin raekoko. Isorakeinen maa-aines voi hapettua pienemmälläkin asiditeetilla, koska karkearakeisilla maalajeilla on huompi puskurointikyky kuin pienirakeisilla maalajeilla. Puskurointikyky eli alkaliteetti tarkoittaa aineen kykyä sitoa hapettumisreaktiossa vapautuneita vetyioneja eli vastustaa pH:n muutosta. (Ilonen, 2021.)

## 2.5 Riskit ja vaikutukset ympäristölle

Happamien sulfaattimaiden hapettumiseen liittyy monta riskiä. Keskeisimpiä riskejä ovat maaperän happamoituminen, hapan valunta, metallien liukeneminen ympäristöön sekä rakenteiden korroosio. Suomen maaperästä liukenevia metalleja ovat muun muassa rauta, alumiini, kupari, mangaani, koboltti, nikkeli, sinkki ja kadmium. Suurina pitoisuuksina nämä kaikki metallit ovat kaloille ja muille vesieläimille myrkyllisiä. (Sutela, 2012.)

Koskematon maaperä ei tavanomaisesti aiheuta suurta riskiä, vaikka se olisikin rikkipitoista. Suurimmat seuraukset maan hapettumisesta seuraa yleensä, kun maaperää aletaan kuivattamaan, muokkaamaan ja rakentamaan. Pohjaveden tai orsiveden pinnan nopea laskeminen ja maaperän kuivuminen voi aiheuttaa suurten maamassojen happamoitumisen, jolloin hapan valunta on suurta ja haitta-aineita liukenee suuria määriä ympäristöön. Maan kohoamisen takia aiheutuva hapettuminen on yleensä hidasta, jolloin vaikutukset eivät ole niin suuret.

Erityisesti infrarakentamisessa HaSu-maat tulee ottaa huomioon. Infrarakentamisessa maamassat ovat suuria ja niiden käsittely voi olla suuri kuluerä. Kaikki maankaatopaikat eivät ota vastaan HaSu-maita, jolloin maamassoja joudutaan kuljettamaan kauas, mikä on kallista ja tuottaa paljon päästöjä. Väylähankkeiden suunnittelussa HaSu-maat tuleekin huomioida jo varhaisessa vaiheessa kustannusten minimoimiseksi.

HaSu-maiden hapettumisessa muodostuu rikkihappoa, joka aiheuttaa maaperän metallien liukenemista. Kun ympäristölle haitalliset metallit liukenevat maaperästä ja maaperä kastuu, lähtevät happamat ja metallipitoiset vedet valumaan, jolloin metallit ja happamuus kulkeutuvat vesistöihin.

Pahimmillaan hapan valunta on keväisin lumien sulamisen seurauksena sekä pitkien kuivien jaksojen ja rankkasateiden jälkeen, jolloin maaperä on päässyt hapettumaan ja suuri määrä liuenneita metalleja ja hapanta vettä kulkeutuu vesistöihin runsaiden valumavesien mukana. Runsaat valunnat aiheuttavat

vesistöille suuria hetkittäisiä kuormituksia, jotka voivat aiheuttaa kalakuolemia ja ovat todella haitallisia muillekin eliöille. (Sutela, 2012.)

Happamilla sulfaattimailla sijaitsevista vesistöistä, erityisesti pienissä joissa pH-arvot voivat vaihdella merkittävästi lyhyessäkin ajassa. Pahimmilla sulfaattima-alueilla pienet joet voivat olla jopa pysyvästi happamia. Pysyvä happamuustila aiheuttaa vesistöjen lajistolle kroonisen happamuusaltistuksen, joka taas aiheuttaa vesistön ekologisen tilan pysyvän heikkenemisen. (Sutela, 2012.)

Jotta HaSu-maiden hapettumisesta aiheutuvat riskit voitaisiin välttää, on kokonaisrikkipitoisuudelle ja hapontuotolle laadittu toimenpiderajat (taulukko 1). Toimenpiderajojen ylittyminen voi johtaa maaperän happamoitumiseen, jos maa-massat altistuvat hapelle. Toimenpiderajoja voidaan soveltaa vasta kun maa on tunnistettu HaSu-maaksi. Toimenpiderajojen ylittäminen vaatii toimenpiteitä kuten maamassojen neutraloimista, jotta mahdollinen hapettuminen voidaan estää. (YM, 2022.)

Taulukko 1 Maalajikohtaiset toimenpiderajat (Kansallinen opas, YM, 2022)

Materiaali	Stot (%)	mol H <sup>+</sup> /kg
Hienorakeiset materiaalit ( $\geq 0,06$ mm)	0,08	20
Karkearakeiset materiaalit ( $> 0,06$ mm)	0,03	6
Lieju (LOI > 20 %)	0,05	100
Turve	0,04	250

## 2.6 Happamat sulfaattimaat korroosioympäristönä ja rakentamisessa

Happamilla sulfaattimailla rakentaessa tulee myös huomioida erityisesti rakenteiden korroosiokestävyys. Liikennevirasto on luokitellut HaSu-maat tavanomaisesta poikkeaviksi korroosio-olosuhteiksi. (LIVI 13/2017) Potentiaaliset ja aktiiviset HaSu-maat ovat korroosioympäristöinä hyvin erilaiset, mutta molemmissa on ominaisuuksia, jotka nopeuttavat korroosiota teräs- ja betonirakenteissa.

Aktiivisissa HaSu-maissa happamuus lisää korroosionopeutta huomattavasti yhdessä happikonsentraatioerojen kanssa. (YM 2022.)

Aktiivisten HaSu-maiden korroosioriskiä voidaan arvioida rikkipitoisuuden, pH-arvojen, sähkönjohtavuuden ja redox-potentiaalin perusteella. Redox-potentiaalin avulla voidaan selvittää maaperän hapettumisaste. HaSu-maiden korkea sulfaattipitoisuus, joka johtuu rikkihapon muodostumisesta ja liukenemisestä, lisää maaperässä olevan veden sähkönjohtavuutta. Maaperän sähkönjohtavuus, joka on happamille sulfaattimaille tyypillistä vesipitoisuuden ja liukoisten ionien määrän takia, nopeuttaa myös korroosiota. (YM 2022.)

Happamissa sulfaattimaissa tapahtuu myös mikrobiologista korroosiota, jonka aiheuttaa sulfaatteja pelkistävät bakteerit. Sulfaatteja pelkistävät bakteerit (SRB) pelkistävät sulfaatit sulfidiksi, joka reagoi vedyn kanssa, jolloin muodostuu rikkivetyä tai ferrosulfidia, jos maaperässä on myös rautaa. Bakteerit nopeuttavat korroosiota katodisen depolarisaation kautta, sekä muodostamalla happipitoisuuseroja, kun ne tuottavat liukenemattomia sulfideja. Mikrobiologisen korroosion mahdollisuutta voidaan arvioida redox-potentiaalin perusteella. Mikrobiologinen korroosio on mahdollista, kun maan redox-potentiaali on  $< 200$  mV. Voimakkainta se on redox-potentiaalin ollessa  $< 100$  mV. (LIVI 13/2017.)

Infrarakentamisessa taitorakenteita mm. siltoja suunnitellessa ja rakentaessa tulee erilaiset korroosioympäristöt ottaa tarkasti huomioon. Teräs- ja betonirakenteissa tulee huomioida mahdollisen sulfaatin syövyttävä vaikutus (Vertanen 2016). Rakenteita pitää mahdollisesti suojata korroosiolta ja tulee myös tehdä korroosiotutkimuksia, että rakenteet ovat varmasti korroosionkestäviä. (LIVI, 13/2017.)

Teräspaaluihin tulee laskea mukaan korroosiovara, joka lasketaan vallitsevien olosuhteiden mukaan. Korroosionopeus vaihtelee eri maalajeissa ja siihen vaikuttaa myös pohjaveden pinnan korkeus. (SSAB, 2023.)



### 3 HaSu-maiden kalkitseminen

#### 3.1 Asiditeetti

Asiditeetti eli hapontuottopotentiali kertoo vetyionien ( $H^+$ ) määrää mooleina eli hapontuottokykyä. Asiditeetti ilmoitetaan yksikössä mmol/kg. Asiditeetin avulla voidaan laskea HaSu-maiden neutralointiin tarvittavan neutralointiaineen määrä, sekä arvioida HaSu-maiden hapettumisesta aiheutuvia riskejä.

Maanäytteen asiditeetti voidaan määrittää eri menetelmillä. Tässä työssä tutkitaan 3 tapaa, jotka ovat kokonaisrikkipitoisuuden perusteella laskettu teoreettinen asiditeetti, TIA-analyysi eli titrattava inkuboitu asiditeetti ja TPA-analyysi eli titrattava peroksidinen asiditeetti. Kokonaisrikkipitoisuus- ja TPA-analyysin tulokset ovat teoreettisia eikä niiden avulla pystytä tarkasti arvioimaan maaperän luonnollista happamoitumista. Ne ovat hyvin suuntaa antavia, mutta maaperän puskurointiominaisuuksia (luontainen kyky vastustaa happamuuden muutoksia) ja rautasulfidien epätäydellistä hapettumista ei näissä pystytä huomioimaan. TIA-analyysi on näistä luotettavin, ja se vastaa hyvin luonnossa tapahtuvaa todellista hapettumista, mutta näytteiden inkubaatio vaatii paljon aikaa (n. 19 viikkoa), jolloin se ei useimmiten ole varteenotettava vaihtoehto. (SYKE 2021.)

##### 3.1.1 TPA (Titratable Peroxide Acidity)

TPA eli titrattava peroksidinen asiditeetti. TPA-analyysissä näyte hapetetaan kemiallisesti vetyperoksidilla, jonka jälkeen hapetettu näyte titrataan emäksellä. Titraukseen kuluneen emäksisen aineen määrästä lasketaan vetyionien ( $H^+$ ) määrä ja tuloksena saadaan hapontuottopotentiali eli asiditeetti. Saatu tulos vastaa täydellisesti hapettuneen näytteen maksimaalista asiditeettia eli maksimaalista hapontuottopotentialia.

TPA-analyysissä huonona puolena on se, että myös orgaaninen aines ja siihen sitoutunut rikki hapettuu, vaikka todellisuudessa ne eivät hapetu. Luonnossa hapettuminen ei myöskään ole täydellistä, jolloin TPA-analyysistä saatava

asiditeetti on tavanomaisesti huomattavasti korkeampi, kuin mitä se todellisuudessa on.

Maanäytteissä, jossa hehikutushäviö on korkea, eli eloperäisen aineksen osuus on yli 20 % eli maa-aines on liejua ja tällöin TPA-analyysiä ei voida tehdä luotettavasti, koska korkea humuspitoisuus vääristää tuloksia voimakkaasti. Jo 5 % hehikutushäviön on havaittu vääristävän tuloksia (Potila, 2024). Tämän takia korkean hehikutushäviön omaaville maa-aineksille tulisi suorittaa TIA-analyysi, jotta saataisi mahdollisimman todenmukaiset ja luotettavat tulokset.

### 3.1.2 TIA (Titratable Incubated Acidity)

TIA-analyysissa eli titrattava inkuboitu asiditeetti-analyysissa maanäyte hapetetaan luonnollisesti inkuboimalla 19 viikkoa. Inkubaation jälkeen hapetettu näyte titrataan emäksellä ja titraukseen kuluneen aineen määrästä saadaan laskettua vetyionien ( $H^+$ ) määrä. Toisin kuin kokonaisrikki- ja TPA-analyysissa, TIA-analyysissa orgaanisiin aineisiin sidottu rikki ei hapetu, vaan pelkästään luontaisesti hapettava rikki hapettuu ja lisäksi myös maanäytteen luontainen puskurikyky tulee huomioon otettua. Tämän takia TIA-analyysi vastaa parhaiten todellista luonnossa tapahtuvaa hapettumista.

Inkubaatiossa maanäytettä pidetään kosteassa huoneenlämpötilassa 19 viikkoa, jonka aikana pH-arvon muuttumista seurataan. TIA-analyysin huonona puolena on kuitenkin pitkä inkubaatioaika, joka usein rajoittaa sen käytettävyyttä. Inkubaation nopeuttamiseen on yritetty löytää ratkaisua ja siihen on esitetty ratkaisua tunnistushankkeessa: Nopeutettu inkubaatio. Menetelmään testattiin tunnistushankkeen aikana ja tulokset olivat lupaavia. (SYKE 2021.)

Nopeutetussa inkubaatiossa menetelmä on muuten sama, kuin normaalissa inkubaatiossa, mutta hapettumisreaktion nopeuttamiseksi maanäyte hapetetaan korkeammassa 30 °C:n lämpötilassa. Korkeampi lämpötila nopeuttaa hapettumisreaktiota, jolloin näytteen hapettuminen tapahtuu jopa kaksi kertaa nopeammin ja tulokset voidaan saada noin 10 viikossa.

### 3.1.3 Kokonaisrikkipitoisuus (Total Sulfur)

Kokonaisrikkipitoisuuden määrittämisessä analysoidaan maanäytteen sisältämän rikin määrä. Kokonaispitoisuus tarkoittaa siis rikin kokonaismäärää näytteessä. Kokonaisrikkipitoisuuden perusteella voidaan laskea teoreettisesti suurin mahdollinen asiditeetti. Tämä tehdään määrittämällä rikin määrä maanäytteessä ja olettamalla, että kaikki maanäytteen sisältämä rikki hapettuu rikkihapoksi.

Tämä ei kuitenkaan käytännössä toteudu johtuen maa-aineksen luontaisesta puskurointikyvystä ja hapettumisen epätäydellisyydestä. Lisäksi kokonaisrikkipitoisuuden määrittämisessä oletetaan, että kaikki näytteessä oleva rikki hapettuu eli muuttuu rikkihapoksi, vaikka todellisuudessa näin ei tapahdu. Jos maanäyte on humuspitoista, voi suurikin osa rikistä olla sidottuna orgaanisiin aineisiin. Orgaanisissa aineissa oleva rikki ei hapetu, jolloin kokonaisrikkipitoisuus antaa asiditeetille yleensä suuremman arvon, kuin mitä se todellisuudessa on.

Kokonaisrikkipitoisuus määritetään liuottamalla maanäyte kuningasveteen, jonka jälkeen liuos analysoidaan ICP-OES-laitteella, joka havaitsee näytteen eri alkuaineiden pitoisuudet. Happamien sulfaattimaiden rikkiarvot ovat tyypillisesti yli 2000 mg/kg eli rikkipitoisuus on yli 0,2 %.

## 3.2 Neutralointi kalkitseamalla

Happamia sulfaattimaita voidaan neutraloida maaperässä tai ylös kaivettuina ennen läjitystä tai loppusijoittamista. Tarpeen mukaan hapan valunta voidaan neutraloida ja jos happamuus on päässyt vesistöön asti, voidaan myös vesistöjä neutraloida jälkihoitona. HaSu-maiden neutraloinnissa maahan sekoitetaan emäksistä ainetta, joista yleisimmin käytetään kalkkia, mutta myös esimerkiksi tuhkien ja muiden emäksisten uusiotuotteiden käyttömahdollisuuksia on tutkittu. (YM 2022.)

Kalkitustuotteita on useita erilaisia. Yleisimmät neutralointiin käytettävät kalkitustuotteet ovat poltetu kalkki ( $\text{CaO}$ ), sammutettu kalkki ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ja kalkkikivi

( $\text{CaCO}_3$ ). Lisäksi uusiotuotteiden käyttöä neutralointitarkoituksiin on tutkittu muun muassa Rambollin toimesta (Ramboll 2022).

Kalkitsemisessa oikean kalkitsemistuotteen valinta on tärkeää. Eri kalkitsemistuotteissa on erilaisia ominaisuuksia, jotka vaikuttavat neutraloinnin onnistumiseen. Kalkitsemistuotteita valmistetaan eri puolilla Suomea. Kalkitsemisessa kannattaakin käyttää lähiseudulla tuotettua kalkkia kuljetuskustannusten ja kalkin hinnan minimoimiseksi. Jokaisessa kohteessa tulee tarkastella kalkitsemistarvetta erikseen ja valita kalkitsemistuote sen mukaan. Liian suuri kalkkimäärä voi tehdä maaperästä emäksisen, joka voi myös aiheuttaa tiettyjen metallien, esimerkiksi alumiinin, liukenemisen maaperästä.

Kalkin kokonaisneutralointikyky vaikuttaa merkittävästi käytettävän kalkin määrään. Suuri neutralointikyky vähentää tarvittavan kalkin määrää. Kalkin kokonaisneutralointikyky voidaan määrittää kokonaisneutralointikykyanalyyysillä. Analyysin tuloksena saadaan prosenttilukema, joka kertoo, kuinka suuri osuus kalkitsemistuotteesta on reaktiivista kalsiumia, joka pystyy neutraloimaan happoja.

Kaupallisten kalkkien käyttämisessä neutraloimiseen ei vaadita ympäristölupaa. Jätteen luokitellut materiaalit kuten lentotuhka tms. vaativat vielä neutralointikäytölle ympäristöluvan. (Ramboll 2022.)

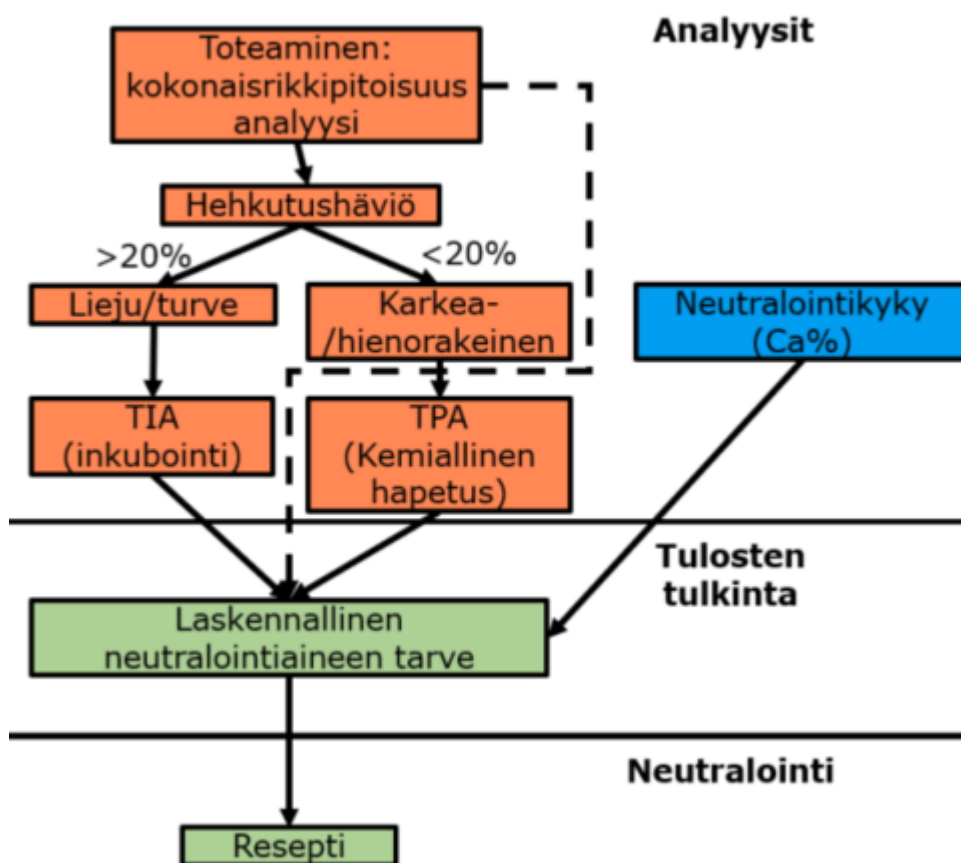
Maaperän kalkitseminen voidaan tehdä massastabiloimalla, jolloin maata ei tarvitse kaivaa ylös. Toinen mahdollisuus on HaSu-maiden kalkitseminen läjityksen tai hyötykäytön yhteydessä, jolloin kalkki voidaan sekoittaa tai levittää kerroksittain läjitettävään massaan.

Kalkin määrän optimoimisella saadaan säästöjä kalkitsemiskustannuksissa. Optimoimalla kalkin määrä, saadaan kalkitsemistuotteen määrä vähennettyä minimiin. Lisäksi kuljetuskustannukset pienenevät, kun kalkkia kuluu vähemmän. Pienempi kalkitustuotteen määrä tarkoittaa myös pienempiä  $\text{CO}_2$ -päästöjä kalkin valmistamisessa ja kuljetuksessa. Kalkki valmistetaan korkeassa lämpötilassa, joten sen valmistamisen aiheuttaa suuria päästöjä.

### 3.3 Kalkitustuotemäärän laskenta

Kalkitustuotemäärään vaikuttaa monta eri tekijää. Keskeisimmät vaikuttavat tekijät pystytään ottamaan huomioon kalkitustuotemäärän laskennassa, mutta on myös monta hapettumiseen vaikuttavaa tekijää, joita ei pystytä huomioimaan. Kalkitustuotteen määrään vaikuttavia tekijöitä, jotka voidaan huomioida laskelmissa ovat asiditeetti eli hapontuottopotentiaali tai kokonaisrikkipitoisuus, kalkitsemistuotteen kokonaisneutralointikyky, tavoitettava pH-arvo ja vesipitoisuus. Maan vesipitoisuutta ei ole huomioitu ympäristöministeriön kansallisessa op-  
paassa esitetyissä yhtälöissä, mutta tässä työssä tehdyissä tutkimuksissa kalkitustuotteen määrä laskettiin vesipitoisuus huomioiden.

HaSu-maiden neutraloimiseen tarvittavan kalkin määrä voidaan laskea TPA- ja TIA-analyysistä saatavan asiditeetin, sekä kokonaisrikkipitoisuuden perusteella. Kokonaisrikkipitoisuuden ja TPA perusteella kalkitustuotemäärää laskettaessa maan luontaista puskurikykyä ei pystytä huomioimaan. TIA-analyysistä saatua asiditeettia käytettäessä se voidaan huomioida, koska siinä näyte on hapetettu luonnollisesti.



Kuva 4 HaSu-maiden kalkitusseoksen määritysprosessi (Potila, 2022)

Kokonaisrikkipitoisuusanalyysillä maanäyte voidaan todeta happamaksi sulfaattimaaksi. Kokonaisrikkipitoisuuden perusteella voidaan myös suoraan laskea kalkitustuotteen määrä, mutta siitä saatava kalkitustuotemäärä on tavanomaisesti turhan suuri.

Karkea- ja hienorakeisille maalajeille, joiden hehkutushäviö eli humuspitoisuus  $Hu$  (%) on  $<20$  % voidaan tehdä TPA-analyysi, joka antaa yleensä kalkitustuotemäärän laskentaan paremman arvon kuin kokonaisrikkipitoisuus. Näytteen korkea hehkutushäviö vääristää tuloksia. Jos näytteen hehkutushäviö on  $> 20$  %, tulee asiditeetti määrittää TIA-analyysillä. TIA-analyysi antaa aina tarkimman ja todenmukaisimman tuloksen ja se kannattaa tehdä aina, kun siihen on mahdollisuus. Aina ei kuitenkaan ole mahdollista odottaa tuloksia TIA-analyysin vaatimaa aikaa.

### 3.3.1 Asiditeetin perusteella

Kalkitustuotemäärän voidaan laskea asiditeetin perusteella yhtälön 1 mukaisesti. Laskennassa käytettävä asiditeetti saadaan TPA- tai TIA-analyysistä. Yhtälössä (1) maaperän vesipitoisuutta ei ole huomioitu.

$$CaCO_3 \left( \frac{kg}{t(maa)} \right) = 2 \times \left( \frac{A}{2} \times \frac{M}{1000} \right) \times NV \quad (1)$$

jossa,

2	Varmuuskerroin
A/2	Asiditeetti (luonnonkosteaa maa-ainesta) mmol h <sup>+</sup> /kg/2, koska 1 mooli CaCO <sub>3</sub> neutraloi 2 moolia vetyioneja.
M	(Kalsiumkarbonaatin (CaCO <sub>3</sub> ) moolimassa (100,0869 g/mol))
1000	(Yksikkömuunnos g → kg)
NV	(kalkitustuotteen neutralointiarvo → kg neutralointiainetta/yksikkö maata)

(YM 2022:3).

### 3.3.2 Kokonaisrikkipitoisuuden perusteella

Kalkitustuotteen määrä voidaan laskea kokonaisrikkipitoisuuden perusteella yhtälön 2 mukaisesti. Yhtälö perustuu siihen, että oletetaan, että kaikki rikki on epäorgaanisessa muodossa ja hapettuu täydellisesti. Yhtälö kertoo hapettumisessa syntyvän rikkihapon neutralointiin tarvittavan kalkkimäärän. Yhtälössä (2) ei ole huomioitu maaperän vesipitoisuutta.

$$\left( \frac{\text{kg}(\text{kalkitustuote})}{t(\text{maa})} \right) = \% - S \times 30,59 \times 1,02 \times 1,5 \times NV \quad (2)$$

jossa,

%-S	Maaperästä mitattu kokonaisrikkipitoisuus
30,59	Muuntokerroin: %-S → kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / tonni maata
1,02	muuntokerroin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → kg puhdasta CaCO <sub>3</sub> / tonni maata
1,5	Varmuuskerroin, ottaa huomioon sen, että kalkkia ei saada sekoitettua tasaisesti saviseen maahan
NV	kalkitustuotteen neutralointiarvo → kg (kalkitustuotetta/tonni maata)

(YM 2022:3).



## 4 HaSu-maiden hyötykäyttöpotentiaali

Happamista sulfaattimaista on tullut pienimuotoinen ongelma erityisesti pääkaupunkiseudulla, mutta myös muualla Suomen rannikkoseuduilla erityisesti pohjanmaalla. HaSu-maita on usein loppusijoitettu maankaatopaikoille, mutta monet HaSu-maita vastaanottavat maankaatopaikat alkavat olla täynnä eikä kaikilla maankaatopaikoilla ole edellytyksiä ja tarvittavia ympäristölupia HaSu-maiden vastaanottamiseksi. Näistä syistä HaSu-maille voi olla vaikeaa löytää loppusijoituspaikkaa ja ne joudutaan usein kuljettamaan kauas työmaalta, mikä on kallista ja aiheuttaa suuria päästöjä. Suurissa väylähankkeissa HaSu-maille on myös rakennettu erillisiä loppusijoitusalueita.

Kun happamia sulfaattimaita läjitetään väliaikaisesti tai lopullisesti, tulee niistä aiheutuvat ympäristövaikutukset minimoida. HaSu-maat voidaan peittää tiiviisti muilla kaivuumailla tai muilla tavoin niin, että HaSu-maat eivät pääse reagoimaan hapen kanssa. Toinen vaihtoehto on maamassojen neutraloiminen tai niistä muodostuvan happaman valunnan neutraloiminen. Jos hapen valunta neutraloidaan, tulee valumavedet koota hallitusti, ilman että happamuus pääsee leviämään ympäristöön. (YM 2022:3.)

Optimitilanteessa kaivettavat maat voitaisiin välivarastoida työmaalla ja hyödyntää maisemarakenteissa, meluvalleissa tai kasvualustoina. Happamat sulfaattimaat ovat kalkittuina ravinteikkaita kasvualustoja. Savimaita on kuitenkin vaikea hyödyntää sellaisenaan niiden heikkojen geoteknisten ominaisuuksien takia ja usein joudutaankin käyttämään eri pohjanvahvistusmenetelmiä niiden hyödyntämiseksi. Savelle voidaan tehdä esimerkiksi pilaristabilointi tai massastabilointi, jolla saadaan parannettua sen kantavuutta ja lujuutta. (LIVI 17/2018.)

Stabiloinnissa maaperään sekoitetaan sementtiä tai muuta sideainetta, joka reagoi maaperän kosteuden kanssa, jolloin maaperän lujuus- ja kantavuusominaisuudet paranevat. Stabilointi voidaan suorittaa esimerkiksi kalkin ja sementin seoksella, jolloin stabilointi sekä neutraloi maaperän hapontuoton, että lujittaa maaperää.

## 5 Tehdyt laboratoriotutkimukset

Opinnäytetyön tavoitteena on optimoida kalkitustuotteen määrää happamien sulfaattimaiden neutraloinnissa. Tätä varten otettiin HaSu-näytteet Helsingistä, Kirkkonummelta ja Porvoosta. Nämä 3 kaupunkia valikoituivat kohteeksi runsaiden HaSu-esiintymien takia ja he olivat myös taloudellisesti mukana mahdollistamassa tätä opinnäytetyötä.

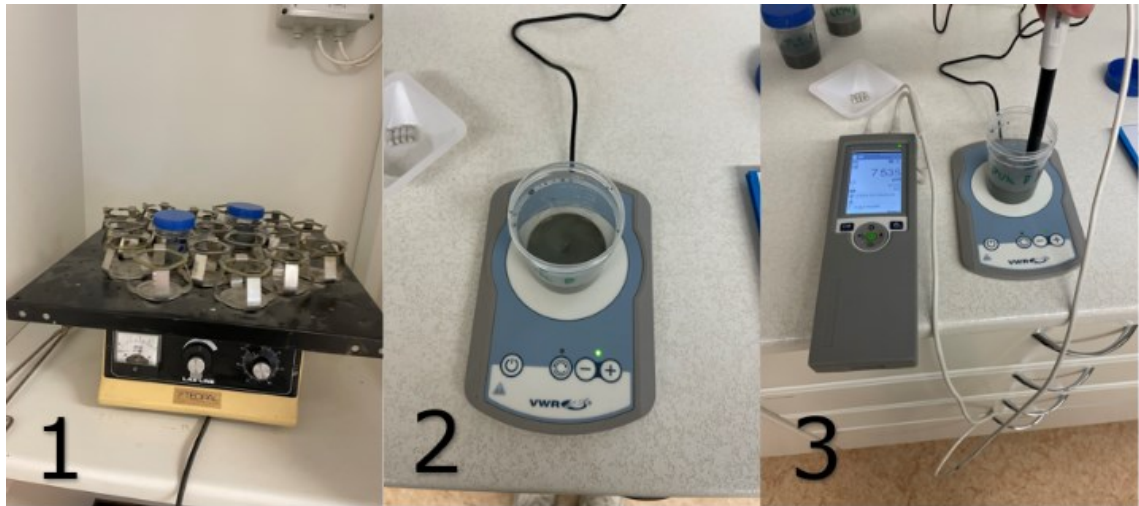
Kun mukana oli useampi kaupunki, pystyttiin eri HaSu-näytteiden neutralointeja vertailemaan keskenään ja löytämään eroavaisuuksia niiden ominaisuuksista sekä saatiin parempi otanta kalkitusmäärän tutkimukseen.

Porvoosta otettiin kaksi ämpärillistä näytettä ja Helsingistä ja Kirkkonummelta kolme ämpärillistä. Tämä tehtiin sen varmistamiseksi, että tutkimuksia varten saataisiin hyvät näytteet potentiaalisesta happamasta sulfaattimaakerroksesta. Laboratoriotulosten perusteella valittiin edustavimmat näytteet kalkitusmäärän tutkimista varten.

### 5.1 pH-mittaus

Laboratoriotutkimukset aloitettiin mittaamalla maanäytteiden pH-arvot ISO 10390 Standardia mukaillen. Maanäytteen pH:n mittausta varten otettiin 5 ml näyte reagoimatonta osuutta maanäytteen keskeltä. 5 ml näyte asetettiin näyteastiaan, jossa siihen sekoitettiin 25 ml ionivaihdettua vettä. Näyte sekoitettiin lasisauvalla ja laitettiin ravistelijaan sekoittumaan noin tunniksi (kohta 1 kuvassa 5).

Tämän jälkeen näytteen annettiin seistä 1 tunti, jonka jälkeen näyte sekoitettiin magneettisekoittimella (kohta 2 kuvassa 5). PH-mittaukset suoritettiin kalibroidulla pH-mittarilla puhdistuen anturi ennen jokaista mittausta (kohta 3 kuvassa 5). Jokaisesta maanäytteestä otettiin rinnakkaisnäytteet analyysitarkkuuden varmistamiseksi.



Kuva 5 pH-mittauksen vaiheet

## 5.2 Hehkutushäviön, vesipitoisuuden ja tiheyden määrittäminen

Ennen inkubointia maanäytteille tehtiin erilaisia laboratoriotutkimuksia, jossa selvitettiin maanäytteiden ominaisuuksia. pH-mittauksien jälkeen näytteet homogenisoitiin, jotta tehdyt tutkimukset vastaisivat parhaiten koko maanäytettä. Kaikki laboratoriotutkimukset tehtiin standardien mukaisesti. Maanäytteille tehtiin vesipitoisuuden määrittäminen, hehkutushäviön määrittäminen, pesuseulonta, areometrikoe, maalajimäärittäminen ja pH-määrittäminen. Maalaji, vesipitoisuus ja hehkutushäviö on esitetty taulukossa 2.

Näiden jälkeen osanäyte lähetettiin kokonaisrikkipitoisuuden määrittämiseen ja TPA-analyysiin. Kokonaisrikkipitoisuuden ja asiditeetin perusteella pystyttiin laskea kalkitustuotemäärät.

Taulukko 2 Maalaji, vesipitoisuus ja hehkutushäviö

Näyte	Maalaji	W (%)	H <sub>h</sub> 550 °C (%)
VOS (Malmi)	Sa	103	3,5
KN1 (Munkinmäki)	ljSa	128	7,9
PN1 (Alkrog)	ljSa	141	6,4

### 5.3 Seosten valmistus ja nopeutettu inkubaatio – pH-arvojen seuranta

Tutkimuksessa HaSu-maanäytteiden neutralointiin käytettävät kalkit (kuva 6) olivat Nordkalk Kalsiitti Plus, jota käytettiin kalkin määrän optimoinnin tutkimiseen sekä SMA Mineral Kalkmix Normal, jota käytettiin esimerkkinä sivutuotekalkista. SMA Normalia käytettiin kolmessa seoksessa kalkkituotteiden vertailemista varten.



Kuva 6 Käytetyt kalkit, vasemmalla Nordkalk ja oikealla SMA Normal

Nordkalk kalsiitti plus on peltojen kalkitustarkoitukseen valmistettava kalkki, jota Nordkalk valmistaa Vampulassa. SMA Mineral Kalkmix on puolestaan tuotetettu sivutuotekalkki, jota valmistetaan Röyttän kalkkitehtaalla Torniossa. Se on poltetun kalkin ja kalkkikiven seos, jota tehdään sivutuotteena poltetun kalkin yhteydessä. SMA Mineral Kalkmix -kalkkia käytettiin varsinaisen tutkimuksen rinnakkaisnäytteinä, joiden avulla pystyttiin tutkimaan myös, miten kalkitustuote vaikuttaa kalkitustuotemäärään ja neutralointiin. Oletuksena eri kalkitustuotteilla pitäisi saada sama tulos, koska kalkitustuotemäärän laskennassa kalkitustuotteen neutralointikyky (Taulukko 3) otetaan huomioon.

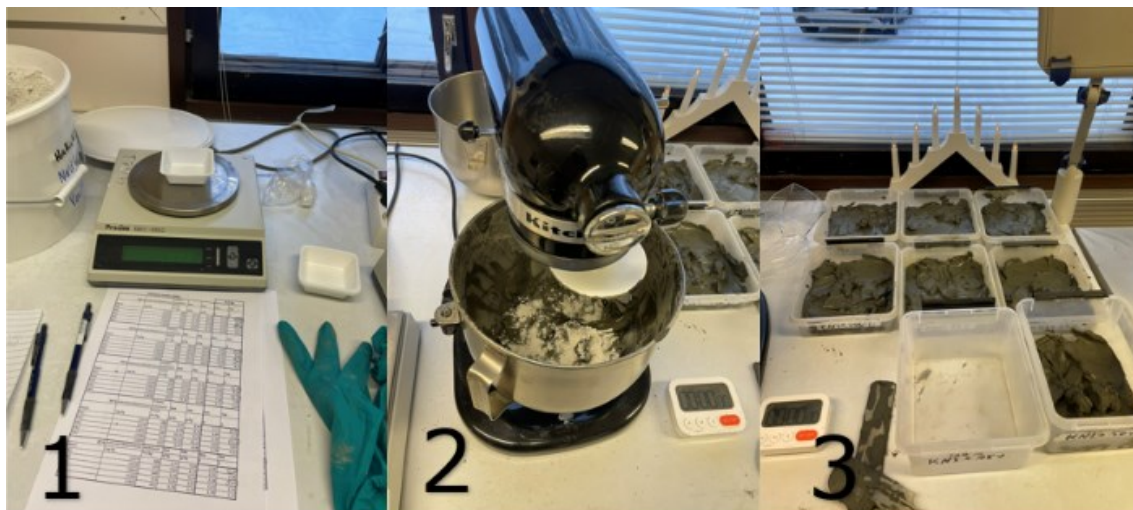
Taulukko 3 Tutkimuksessa käytetyt kalkit

Tuotenimi	Neutralointikyky	Tuotantopaikka
<b>Nordkalk aito kalsiitti plus</b>	34 %	Vampula
<b>SMA Mineral Kalkmix Normal</b>	40 %	Tornio

Seosten valmistamisen ja seuraamisen tarkoituksena oli selvittää pienin mahdollinen kalkkimäärä, jolla maanäyte ei hapetu. Kalkitustuotemäärä laskettiin kokonaisrikkipitoisuuden ja hapontuottopotentiaalin mukaan, eikä laskelmissa otettu huomioon varmuuskertoimia.

Seoksia varten otettiin 500 tai 750 gramman HaSu-näytteet, joihin sekoitettiin oikeat määrät kalkitustuotteita. Kalkkia sekoitettiin 25–125 % laskennallisista kalkkimääristä, jotta saataisiin selville pienin mahdollinen määrä, joka neutraloi näytteen tuottaman hapon ja pitää pH-arvon neutraalina. Seokset tehtiin kuvan 7 mukaisesti. Ensin mitattiin oikea määrä HaSu-näytettä, ja sitten kalkitustuote (kohta 1 kuvassa 7). Määrät mitattiin vaa’alla gramman kymmenesosan tarkkuudella. Kalkitustuotteet sekoitettiin HaSu-näytteisiin sähkövatkaimella

kahdesti minuutti kerrallaan, jolloin sekoitus vastaisi mahdollisimman hyvin luonnossa tapahtuvaa maaperän massastabilointia (kohta 2 kuvassa 7). Savi-  
näytteiden ulkonäkö tai ominaisuudet eivät muuttuneet heti kalkituksen jälkeen (kohta 3 kuvassa 7). Lopuksi seoksen pH-arvot mitattiin ja seokset asetettiin  
lämpölaatikkoon inkuboitumaan.



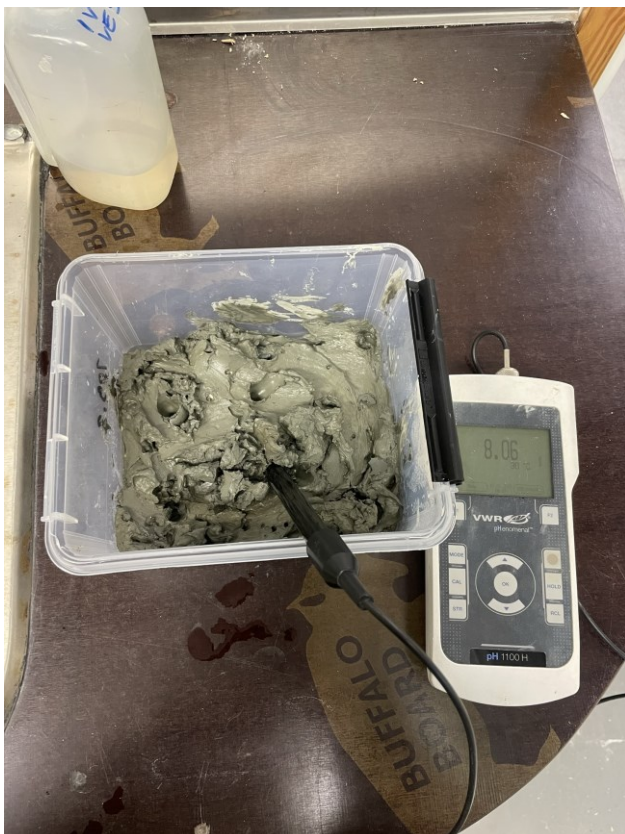
Kuva 7 Seosten valmistus inkubointia varten

Yhteensä seurattavia seoksia valmistettiin 19 kappaletta. Maanäyte homogeni-  
soitiin taas ennen seoksien tekemistä, jotta seokset olisivat keskenään vertailu-  
kelpoisia. Näytteiden inkubointi aloitettiin heti, kun kalkitustuotteet oli sekoitettu  
HaSu-näytteisiin.

Inkubointi suoritettiin lämpölaatikossa, jossa lämpötila pysyi tasaisesti 30 as-  
teessa. On arvioitu, että nopeutetussa inkubaatiossa hapettuminen tapahtuu  
jopa puolet nopeammin, kuin normaalissa inkubaatiossa. Aluksi seosten pH-ar-  
voja seurattiin ja mitattiin viikoittain, mutta mittausväliä harvennettiin pH-arvojen  
muutosten vähentyessä.

Viikoittaisessa seurannassa tarkasteltiin pH-arvojen muutoksia sekä ulkonäölli-  
siä muutoksia, kuten esimerkiksi värin ja koostumuksen muutoksia. pH-arvot  
mitattiin aina kalibroidulla pH-mittarilla ja se putsattiin ionivaihdetulla vedellä

ennen jokaista mittausta (kuva 8). Jo muutamassa viikossa pystyi huomata kalkittujen ja kalkitseemattomien näytteiden eron sekä ulkonäössä että pH-arvoissa. Tutkimustulokset on eritelty myöhemmin työssä kaupunkikohtaisesti luvuissa 5.6–5.9.



Kuva 8 pH-arvojen seurantamittaus

## 5.4 TIA-analyysi, ravistelukoe ja pitoisuudet

Noin 9 viikon inkuboinnin jälkeen nollanäytteille ja 100 % kalkkimäärällä neutraloiduille näytteille tehtiin 1. vaiheinen ravistelukoe, jossa selvitettiin metallien liukenemista ympäristöön, sekä alkuaineanalyysi, joka kertoo eri alkuaineiden pitoisuudet näytteessä. Ravistelukokeen avulla selvitettiin HaSu-näytteiden kalkituksen vaikutusta metallien liukenemiseen, kun vertailtiin kalkitseemattoman ja kalkitun näytteen tuloksia. Alkuaineiden pitoisuuksien selvittäminen ja ravistelukokeet suoritettiin alihankintana. Tähän käytettiin akreditoitua alihankintalaboratoriota Eurofins Ahmaa, joka sijaitsee Oulussa.

Nollanäytteille tehtiin inkuboinnin jälkeen TIA-analyysi eli titrattava inkuboitu asiditeetti-analyysi, jolla saatiin selville HaSu-näytteen todellinen hapontuottopotentiaali.

## 5.5 Kalkitustuotemäärän laskenta

Tässä tutkimuksessa kalkitusmäärän laskentaan käytettiin Ympäristöministeriön kansallisessa oppaassa esitetyistä yhtälöistä (1) ja (2) johdettuja yhtälöjä (3) ja (4), jossa on lisäksi huomioitu maaperän vesipitoisuus. Tämä tehtiin siksi, että saataisi laskettua kalkitustuotteen tarkka teoreettinen määrä. Lisäksi yhtälöitä on tiivistetty kertomalla yhtälön kertoimia keskenään, jolloin yhtälöissä on vain yhdet kertoimet.

Vesipitoisuus huomioidaan yhtälössä siten, että vain kuiva-aineen massa huomioidaan. Maamassoissa, joissa on suuri vesipitoisuus, kalkin määrä vähenee merkittävästi, kun vesipitoisuus huomioidaan laskennassa. Esimerkiksi Porvoon näytteen PN1 vesipitoisuus  $W\% = 141\%$ . Se tarkoittaa sitä, että kalkitustuotteen määräksi saadaan noin 2,4-kertainen määrä, suhteessa kalkitustuotemäärään, jossa vesipitoisuus on huomioitu.



Kalkin määrä kosteaa maata kohden laskettuna kokonaisrikkipitoisuuden mukaan:

$$\frac{kg(kalkkia)}{t(kostea maata)} = \% - s \times \frac{ka - \%}{\% - Ca} \times 12,48 \times vk \quad (3)$$

jossa,

%-S	Kokonaisrikkipitoisuus
%-Ca	Kalkin kokonaisneutralointikyky (%)
ka-%	Kuiva-ainepitoisuus (%)
vk	Varmuuserroin

Kalkin määrä kosteaa maata kohden asiditeetin perusteella laskettu:

$$\frac{kg(kalkkia)}{t(kostea maata)} = a \times \frac{ka - \%}{\% - Ca} \times 0,02 \times vk \quad (4)$$

jossa,

a	Asiditeetti (mmol H <sup>+</sup> /kg)
%-Ca	Kalkin kokonaisneutralointikyky (%)
ka-%	Kuiva-ainepitoisuus (%)
vk	Varmuuserroin

Tuloksena saadaan kg/t, eli kalkin määrä kilogrammoissa yhtä tonnia kosteaa maata kohden. Kalkitustuotteen määrä kilogrammoina tonnia maata kohti (kg/t) vastaa kalkitustuotteen määrää grammoina kiloa maata kohti (g/kg). Esimerkiksi 25 kg/t = 25 g/kg.

## 5.6 Malmi, Helsinki

### 5.6.1 Näytteenotto ja laboratoriotutkimukset

Näytteenotto suoritettiin Malmin vanhan lentokentän pohjoisosassa 4.9.2023. Näytteet otettiin pilaristabilointikokeen näytteenoton yhteydessä. Maanäytteitä otettiin kaivurin avustuksella yhteensä kolmelta eri syvyydeltä, joista jatkotutkimuksiin valittiin sopivin näyte kokonaisrikkipitoisuuden ja TPA-analyysistä saadun hapontuottopotentialin perusteella. Jatkotutkimuksia varten valittiin näyte ”VOS”.

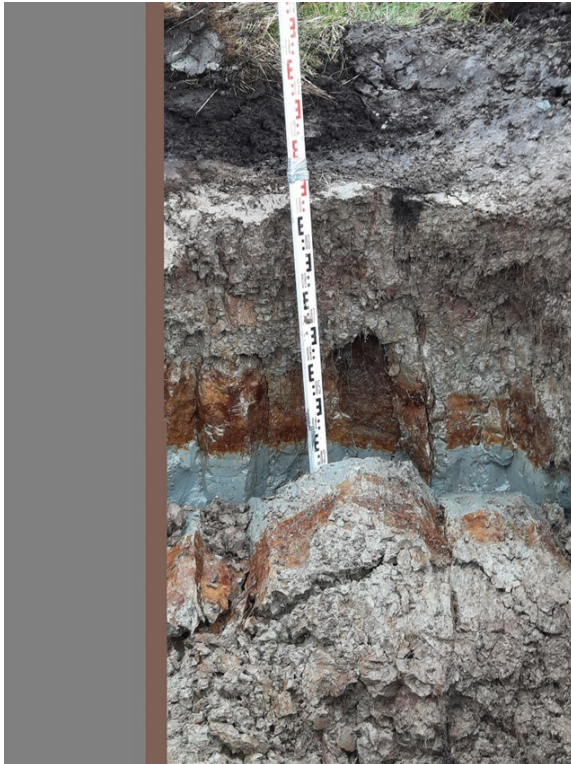


Kuva 9 Näytteenotto Malmin vanhalla lentokentällä

Malmi on rakentamisen kannalta todella haastavaa aluetta. Alueelle on kaavailtu rakennettavaksi uusia asuinalueita. Paksut savikerrokset vaativat

poikkeuksellisia pohjanvahvistustoimenpiteitä. Malmilla onkin tehty paljon erilaisia koestabilointeja ja esirakentamista tulevia katuja ja kunnallistekniikkaa varten.

Malmissa on myös havaittu laajasti happamia sulfaattimaita. Hapettuneen kerroksen ja potentiaalisen kerroksen raja on selvästi nähtävissä kts. kuva 10. Hapettuneen ja potentiaalisen maakerroksen raja oli noin 1,2 metrin syvyydessä maanpinnasta.



Kuva 10 Näytteenotto Malmi, Emmi Ilonen (27.5.2021)

#### 5.6.2 Kalkitusmäärän laskenta

Malmin lentokentän näytteiden neutralointiin käytettävä kalkkimäärä laskettiin kokonaisrikipitoisuuden perusteella. Näytteen kokonaisrikipitoisuus oli 9473 mg/kg ka ja hapontuottopotentiaali 348 mmol H<sup>+</sup>/kg. Kalkitustuotemäärän

laskennassa käytettiin ympäristöministeriön kansallisessa oppaassa esitetystä yhtälöstä johdettua yhtälöä, jossa huomioitiin myös vesipitoisuus. Lisäksi varmuuskerrointa ei käytetty.

Kalkin määrän laskettiin kokonaisrikkipitoisuuden perusteella, jolloin Nordkalkin kalsiitti plus -kalkin määräksi saatiin 17,2 grammaa kilogrammaa maata kohti ja SMA Mineral Kalkmix Normal-kalkin määräksi saatiin 14,6 grammaa kilogrammaa kohti. SMA Normal-kalkin pienempi määrä johtuu korkeammasta kokonaisneutralointikyvystä verrattuna Nordkalk Kalsiittiin. SMA Normalin kokonaisneutralointikyky on 40 % ja Nordkalk Kalsiitin kokonaisneutralointikyky 34 %.

Seokset (taulukko 4) tehtiin 25 %, 50 %, 75 %, 100 % ja 125 % määrillä laske-  
tusta kalkkimäärästä, jotta saataisi selville pienin kalkkimäärä, joka pystyy neut-  
raloimaan näytteen. Lisäksi tehtiin yksi 100 % seos SMA Normal-uusiomateri-  
aalikalkilla kalkitustuotteiden vertailua varten. Seoksien pH-arvoja ja ulkoisia  
muutoksia seurattiin aluksi viikoittain ja muutosten vähentyessä harvemmin yh-  
teensä noin 10 viikon ajan.

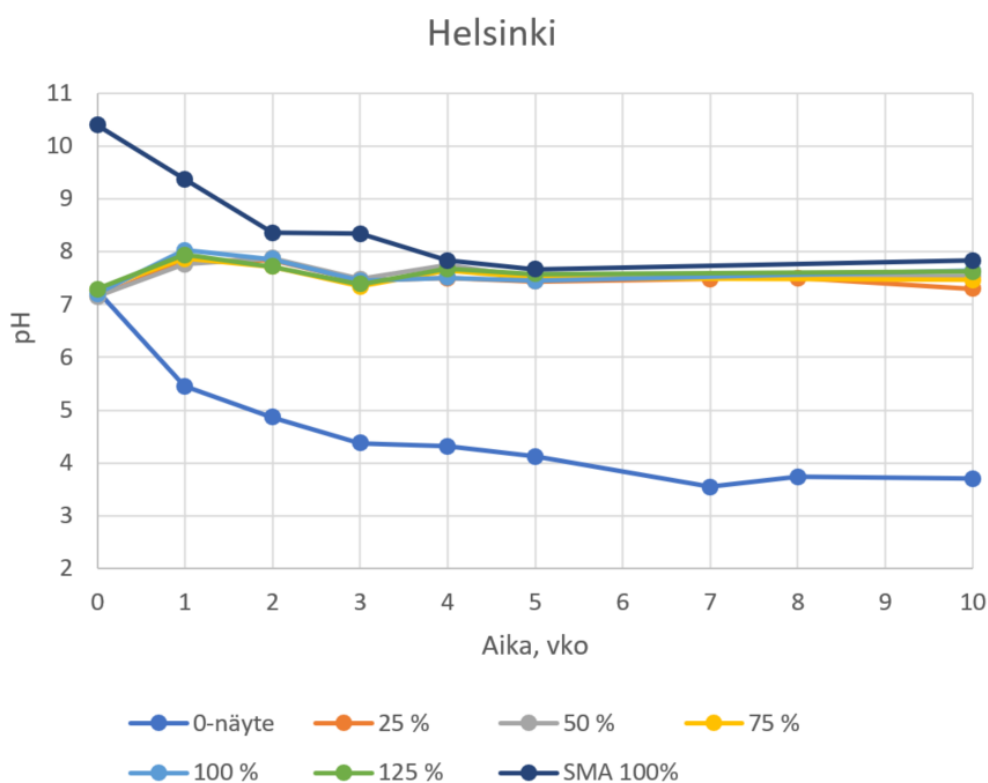
TPA-analyysistä saatavan asiditeetin perusteella kalkitustuotteen määräksi olisi  
saatu 10,1 g/kg, joka on huomattavasti pienempi määrä kuin rikkipitoisuuden  
perusteella laskettu kalkitustuotemäärä.

Taulukko 4 Malmin seosten kalkitustuotemäärät

Inkuboitava seos	Kalkin määrä (g/kg)
VOS 25 %	4,3
VOS 50 %	8,6
VOS 75 %	12,9
VOS 100 %	17,2
VOS 125 %	21,5
VOS SMA 100 %	14,6

### 5.6.3 Tulokset

0-näytteen ja muiden näytteiden inkubointi aloitettiin hieman eri aikaan. 0-näytteen inkubointi alkoi heti näytteenoton jälkeen. Muiden seosten valmistamista varten jouduttiin odottamaan kokonaisrikkipitoisuus- ja TPA-analyysien valmistumista, jotta kalkitustuotemäärät saatiin laskettua. Kuvassa 11 on esitetty pH-arvojen muutokset inkubaation aikana.



Kuva 11 VOS-seosten pH-arvojen muutokset inkubaation aikana

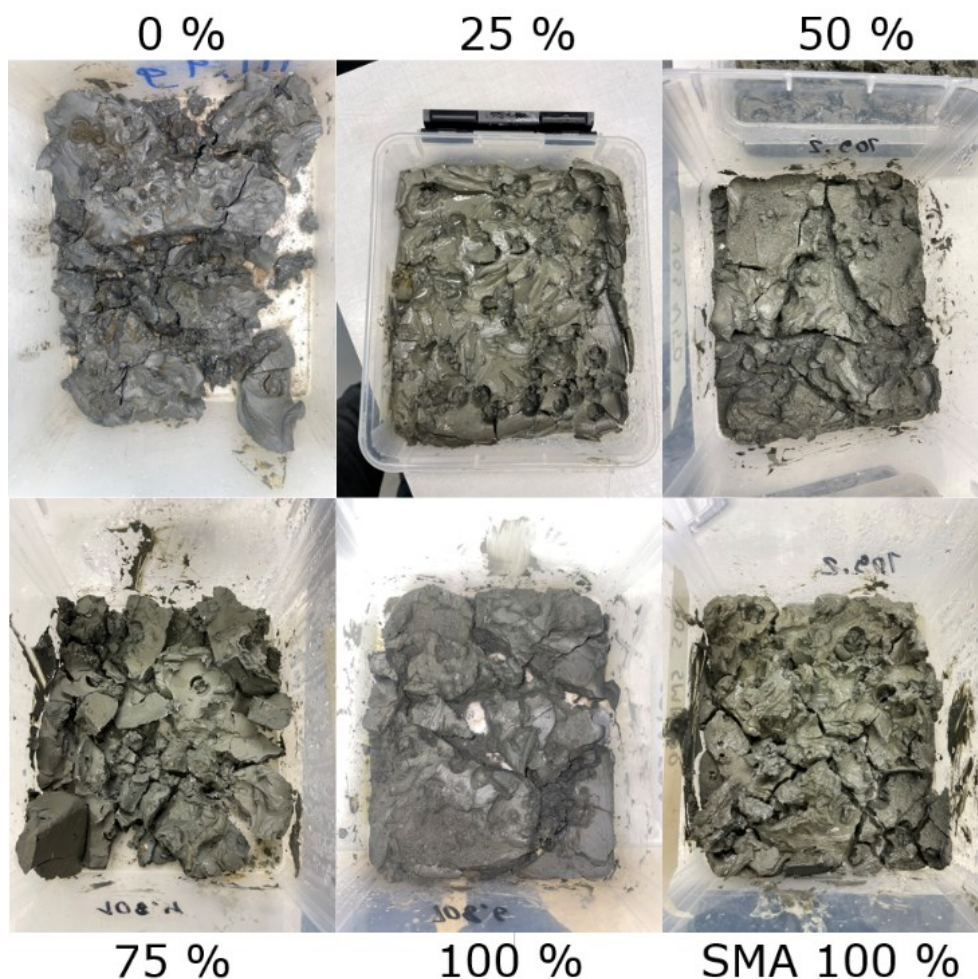
Seoksia seurattiin viikoittain 10 viikon ajan. Viikolla 20 näytteiden pH-arvot mitattiin vielä, jolloin pH-arvoissa oli havaittavissa muutoksia 0-näytteessä ja 25 % seoksessa.

0-näyte alkoi hapettua nopeasti inkuboinnin alettua. Sen pH-arvo laski selvästi jo ensimmäisen viikon aikana ja happamoituminen jatkui tasaisesti, kunnes se saavutti arvon ~3,7 noin 7 viikon inkuboinnin jälkeen.

Pienin tutkittu 25 % kalkkimäärä pystyi myös neutraloimaan näytteen hapon-  
tuottoa noin 10 viikon ajan, jonka jälkeen pH-arvo lähti tippumaan hitaasti. Li-  
säksi 25 % seoksessa oli kaksi hapettunutta pistemäistä kohtaa, joiden pH-ar-  
vot olivat laskeneet noin 6-7 viikossa arvoon ~4,5. Noin 20 viikon inkuboinnin  
jälkeen 25 % seoksen pH-arvo oli tippunut arvoon ~6,4, joka ei vielä ole haitalli-  
nen luonnossa.

Kalkkimäärillä 50, 75, 100 ja 125 % tehdyt seoksien pH-arvot nousivat aluksi  
hieman, jonka jälkeen ne laskivat noin viidessä viikossa arvoihin 7,4–7,6.

SMA Normal-kalkkiseoksen pH-arvo nousi heti huomattavasti, kun kalkitustuote  
lisättiin maanäytteeseen. pH-arvo nousi välittömästi arvoon ~10,4, josta se sit-  
ten laski tasaisesti viiden viikon aikana arvoon ~7,8.



Kuva 12 Malmin näytteet 9 viikon inkubaation jälkeen

Kuvassa 12 nollanäytteen pinnalla näkyy selvästi rautasaostumia, jotka viittaavat siihen, että näyte on hapettunut ja siitä on liuennut metalleja. Seoksessa 25 % voi nähdä keskellä ja vasemmassa reunassa olevat rautasaostumat. Näyte oli hapettunut kahdesta kohdasta pistemäisesti, mutta muuten näytteen pH-arvo oli pysynyt neutraalina. Kalkkimäärien 50 %, 75 %, 100 % ja 125 % seosten pH-arvot pysyivät neutraaleina, eikä niissä tapahtunut näkyviä muutoksia. Koostumukset vaihtelivat hieman kosteuden mukaan. SMA Normal-seoksen koostumus oli hieman rakeisempi kuin Nordkalk-kalsiitin ja se ei myöskään kovettunut yhtä kovaksi kuivuessaan.



## 5.7 Munkinmäki, Kirkkonummi

### 5.7.1 Näytteenotto ja laboratoriotutkimukset

Näytteenotto suoritettiin Munkinmäessä Kirkkonummella 17.11.2023. Munkinmäen alueella sijaitsee Kirkkonummen liikekeskusta, joka on asemakaavoitettu pääosin palveluille, kaupalle ja yritystoiminnalle. Alueen maankäyttöä uudistetaan ja asemakaavaa on muutettu.

Näytteitä otettiin potentiaalisesta happamasta sulfaattimaakerroksesta yhteensä 3 ämpärillistä. Ämpärillinen näytettä kolmelta eri syvyydeltä. Näytteet otettiin 2,3 m, 2,8 m ja 3,0 m syvyyksiltä maan pinnasta. Näytteenottokuopan kohdalla maata oli jo kaivettu pois, jolloin maanpinta oli noin 1,2 metriä vanhasta maanpinnasta. Näytteenottosyvyys tässä raportissa on vanhasta maanpinnasta. Potentiaalisen ja todellisen happaman sulfaattimaan raja oli noin 1,7 metrin syvyydessä maanpinnasta.

Näytteet olivat ominaisuuksiltaan hyvin yhteneväiset. Näyte 1 (3 metriä maan pinnasta) valittiin jatkotutkimuksia varten suurimman kokonaisrikkipitoisuuden perusteella. Näytteenotto (kuva 13) suoritettiin kaivinkoneen avustuksella ja näytteet otettiin kaivinkoneen kauhasta.



Kuva 13 Näytteenottokuoppa, Munkinmäki (17.11.2023)



Kirkkonummella todellisen ja potentiaalisen happaman sulfaattimaan rajapinta ei ollut yhtä selkeästi näkyvillä kuin Porvoossa ja Helsingissä. Kuvassa 13 voi kuitenkin nähdä hapettuneelle maakerrokselle tyypillistä rautasaostumaa näytteenottokuopan yläreunassa. pH-mittarin avulla rajapinta oli kuitenkin helppo löytää. Potentiaalisen kerroksen pH-arvoksi mitattiin 6,9.

Koekuoppaa kaivaessa maaperästä lähti todella vahva HaSu-maille tyypillinen mädäntyneen kanamunan haju. Savessa oli myös nähtävissä mustia raitoja ja läikkiä, jotka viittaavat happamiin sulfaattimaihin. Silmämääräisen arvion mukaan maalaji oli liejuista savea. Lisäksi noin 2,5–3,0 metrin syvyydellä maanpinnasta löytyi paljon simpukankuoria, jotka olivat säilyneet hyvässä kunnossa (Kuva 14).



Kuva 14 Noin 2,5–3,0 metriä maanpinnasta löytyi paljon simpukankuoria

### 5.7.2 Kalkitustuotemäärän laskenta

Munkinmäeltä otetun näytteen neutraloimiseen tarvittavan kalkin määrä laskettiin TPA-analyysistä saatavan asiditeetin perusteella. Näytteen kokonaisrikkipitoisuudeksi saatiin 12810 mg/kg ka ja hapontuottopotentiaaliksi 640 mmol  $H^+$ /kg. Kalkitustuotemäärän laskennassa käytettiin ympäristöministeriön kansallisessa oppaassa esitetystä yhtälöstä johdettua yhtälöä, jossa huomioitiin myös vesipitoisuus. Varmuuskerrointa ei käytetty.

TPA-analyysin asiditeetin perusteella Nordkalkin kalsiitti plus -kalkin määräksi saatiin 16,5 grammaa kiloa kohti ja SMA Normal-kalkin määräksi saatiin 14,1 grammaa kiloa kohti. SMA Normal-kalkin pienempi määrä perustuu siihen, että sillä on parempi neutralointikyky, kuin Nordkalk Kalsiitilla. SMA Normalin kokonaisneutralointikyky on 40 % ja Nordkalk Kalsiitin kokonaisneutralointikyky 34 %.

Kokonaisrikkipitoisuuden perusteella kalkitustuotteen määräksi olisi saatu 20,6 g/kg, joka hieman suurempi määrä kuin TPA-asiditeetin perusteella laskettu kalkitustuotemäärä.

Inkubaatiota varten tehtiin taulukon 5 mukaiset seokset 25 %, 50 %, 75 % ja 100 % määrillä lasketusta kalkkimäärästä, jotta saataisi selville pienin kalkkimäärä, joka pystyy neutraloimaan näytteen hapontuoton. Malmilta otetuille näytteelle tehtiin myös 125 % kalkitustuotemäärällä, mutta se jätettiin pois. 125 % seos todettiin tarpeettomaksi, kun hapontuotto saatiin neutraloitua pienemmilläkin kalkkimäärillä.

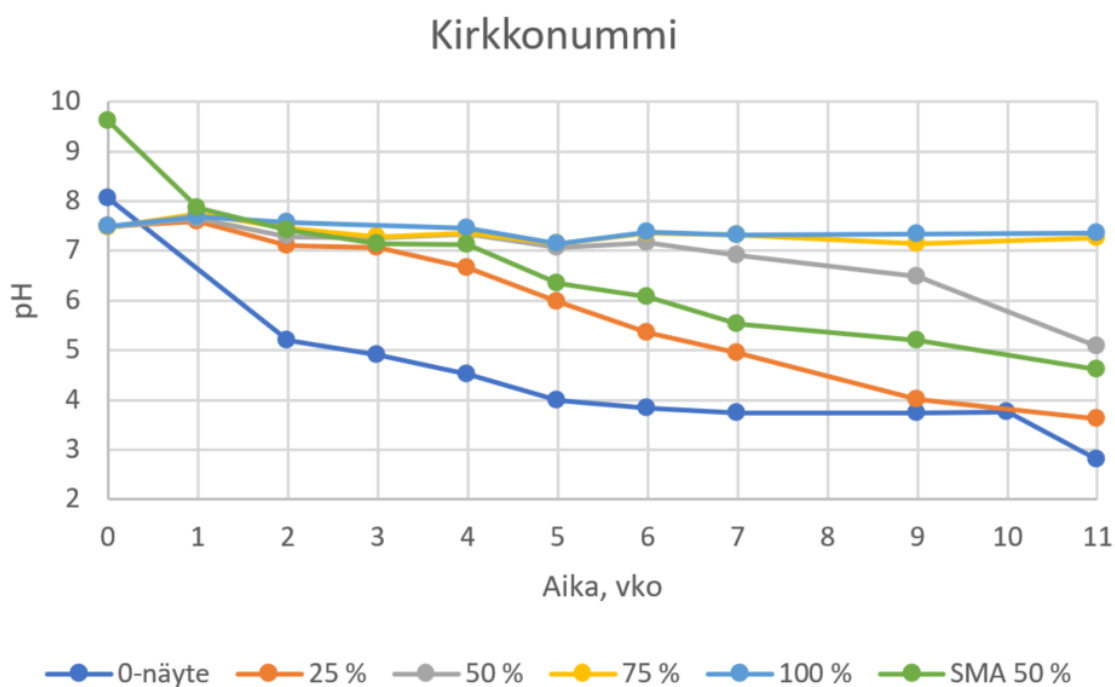
Näiden lisäksi tehtiin myös 50 % prosentin seoksen SMA Normal-kalkilla kalkitustuotteiden vertailua varten. Seoksien pH-arvoja ja ulkoisia muutoksia seurattiin aluksi viikoittain ja muutosten vähentyessä harvemmin yhteensä noin 10 viikon ajan.

Taulukko 5 Munkinmäen seosten kalkitustuotemäärät

Inkuboitava seos	Kalkin määrä (g/kg)
KN1 25 %	4,1
KN1 50 %	8,3
KN1 75 %	12,4
KN1 100 %	16,5
KN1 SMA 50 %	7,0

### 5.7.3 Tulokset

0-näytteen ja muiden näytteiden inkubaatio aloitettiin hieman eri aikaan. 0-näytteen inkubaatio alkoi heti näytteenoton jälkeen. Muiden seosten valmistamista varten jouduttiin odottamaan kokonaisrikkipitoisuus- ja TPA-analyysien tuloksia, jotta kalkitustuotemäärät saatiin laskettua.



Kuva 15 KN1-seosten pH-arvojen muutokset inkuboinnin aikana

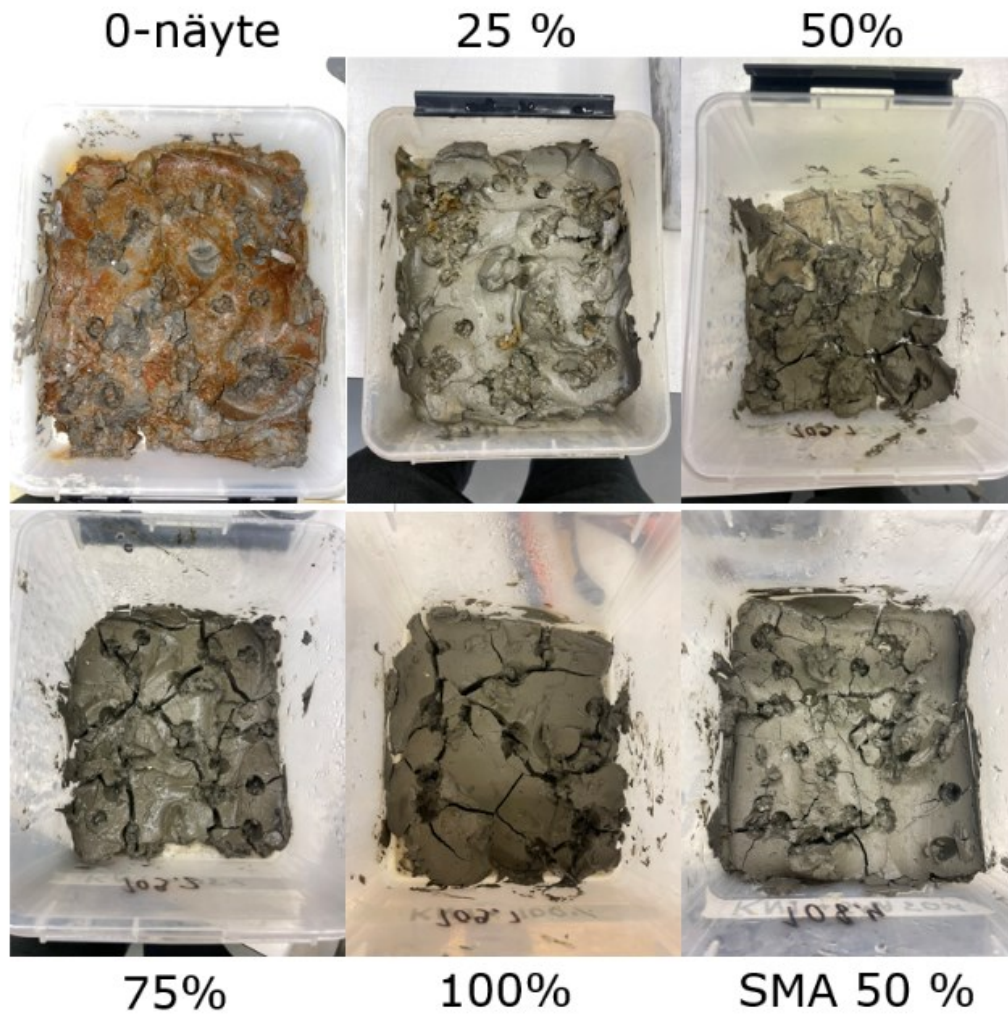
Kuvassa 15 on esitetty seosten pH-arvojen kehitys inkubaation aikana. Nollanäytteen laboratoriossa mitattu pH-arvo oli 8,1. 0-näytteen korkeampi aloitus-pH-arvo seoksiin verrattuna selittyy sillä, että maanäyte kerkesi hapettua hieman ennen seoksien valmistamista. 0-Näyte hapettui ensimmäiset viikot hyvin nopeasti ja pH-arvo laski noin viidessä viikossa neljään. 11 viikon inkubaation jälkeen pH-arvo oli laskenut 2,8.

Nordkalkin kalsiitti-kalkin lisäämisellä ei ollut välitöntä vaikutusta seosten pH-arvoon, vaan ne pysyivät samana ennen ja jälkeen kalkin lisäämisen.

Seos 25 % pH-arvo pysyi noin 3 viikon ajan  $>7$ , jonka jälkeen se laski tasaisesti noin arvoon 3,6. 50 % seoksen pH-arvo pysyi huomattavasti pidempään  $>7$ , noin 6 viikon ajan, jonka jälkeen se laski tasaisesti arvoon 5,1.

Seokset 75 % ja 100 % pystyivät neutraloimaan hapontuoton kokonaan. pH-arvot nousivat noin 7,7, josta ne laskivat 4 viikossa arvoon 7,3–7,4.

SMA Normal-seoksen pH-arvo nousi välittömästi seoksen valmistuksen jälkeen. Heti valmistuksen jälkeen arvoksi mitattiin 9,6. pH-arvo tippui ensimmäisen viikon aikana nopeasti ja sen jälkeen rauhallisemmin. Noin 11 viikon inkuboinnin jälkeen pH-arvoksi mitattiin 4,6. SMA Normal-seos hapettui siis hieman enemmän kuin vastaavalla kalkkimäärällä tehty Kalkmix kalsiitti -seos.



Kuva 16 Näytteet 9 viikon inkubaation jälkeen

Kuvassa 16 nähdään, että 0-näytteen ja 25 % näytteen pinnalle on muodostunut rautasaostumaa. Rautasaostumaa muodostuu näytteen pinnalle, kun maanäyte hapettuu ja rauta liukenee näytteestä. Seokset 50 % ja SMA 50 % hapettuivat myös vähän, mutta niissä ei näkynyt rautasaostumia.



## 5.8 Alkrog, Porvoo

### 5.8.1 Näytteenotto ja laboratoriotutkimukset

Näytteenotto suoritettiin Alkrogissa, Porvoossa 16.11.2023. Alueelle on kaavoitettu uusi Tuulikummun asuinalue. Näytteet otettiin potentiaalisesta happamasta sulfaattimaakerroksesta syvyyksiltä 1,6 ja 2,0 metriä maanpinnasta. Todellisen ja potentiaalisen happamien sulfaattimaiden rajapinta on selvästi näkyvillä noin 1,3 metrin syvyydellä maan pinnasta, kuten kuvasta 17 näkee. Hapettuneen kerroksen pH-arvoksi mitattiin maastossa 4,2 ja potentiaalisen kerroksen pH-arvoksi saatiin 7,2.



Kuva 17 Vasemmalla näyte hapettuneesta kerroksesta ja oikealla näytteenotto-kuoppa, Alkrog, Porvoo (16.11.2023)

Alkrogissa HaSu-maat oli todella helppo tunnistaa jo maastossa HaSu-maille tyypillisten ominaisuuksien takia. Hapettuneessa kerroksessa oli HaSu-maille tyypillistä ruskean väristä rautasaostumaa ja koostumus oli murumainen. Silmämääräisen arvion perusteella maalaji oli liejuista savea. Potentiaalisessa kerroksessa savi oli harmaata ja siinä oli mustia viivoja/kohtia. Kaivettaessa

maaperästä lähti happamille sulfaattimaille tyypillinen vahva rikin haju, joka muistutti tulitikuista lähtevää hajua.

Näytteet tutkittiin laboratoriossa näytteenotosta seuraavalla viikolla. Näytteille tehtiin luvussa 5 mainitut tutkimukset, muun muassa kokonaisrikkianalyysi ja TPA-analyysi, joiden pohjalta pystyttiin valitsemaan tutkimukseen edustavampi näyte sekä laskemaan kalkitustuotemäärät. Näyte 1 (1,6 metriä maanpinnasta) valittiin jatkotutkimuksia varten korkeamman kokonaisrikkipitoisuuden perusteella.

### 5.8.2 Kalkitustuotemäärän laskenta

Alkrogissa otetun näytteen neutraloimiseen tarvittavan kalkin määrä laskettiin TPA-analyysistä saatavan asiditeetin perusteella. Näytteen kokonaisrikkipitoisuudeksi saatiin 12 370 mg/kg ka ja hapontuottopotentiaaliksi 688 mmol H<sup>+</sup>/kg. Kalkitustuotemäärän laskennassa käytettiin ympäristöministeriön kansallisessa oppaassa esitetystä yhtälöstä johdettua yhtälöä, jossa huomioitiin myös vesipitoisuus. Varmuuskertoimia ei huomioitu.

TPA-analyysin asiditeetin perusteella Nordkalkin kalsiitti plus -kalkin määräksi saatiin 16,81 grammaa kiloa kohti ja SMA Normal-kalkin määräksi saatiin 14,29 grammaa kiloa kohti. SMA Normal-kalkin pienempi määrä perustuu siihen, että sillä on parempi neutralointikyky, kuin Nordkalk Kalsiitilla. SMA Normalin kokonaisneutralointikyky on 40 % ja Nordkalk Kalsiitin kokonaisneutralointikyky 34 %.

Kokonaisrikkipitoisuuden perusteella kalkitustuotteen määräksi olisi saatu 18,84 g/kg, joka vähän enemmän kuin asiditeetin perusteella laskettu kalkitustuotemäärä.

Inkubointia varten tehtiin taulukon 6 seokset 25 %, 50 %, 75 % ja 100 % määrillä lasketusta kalkkimäärästä, jotta saataisi selville pienin kalkkimäärä, joka pystyy neutraloimaan näytteen hapontuoton.

Näiden lisäksi tehtiin myös 25 % prosentin seos SMA Normal -kalkilla kalkki-  
tuotteiden vertailua varten. Seoksien pH-arvoja ja ulkoisia muutoksia seurattiin  
aluksi viikoittain ja muutosten vähentyessä harvemmin yhteensä noin 10 viikon  
ajan.

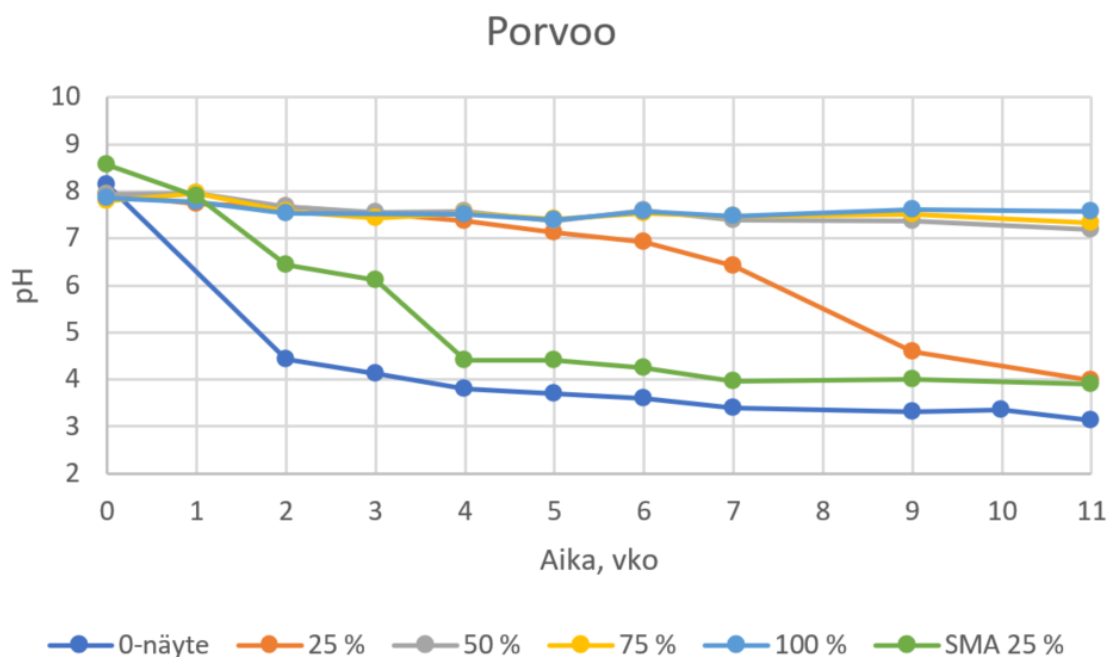
Taulukko 6 Kalkitsemistuotteen määrät seoksissa

Inkuboitava seos	Kalkin määrä (g/kg)
PN1 25 %	4,2
PN1 50 %	8,4
PN1 75 %	12,6
PN1 100 %	16,8
PN1 SMA 25 %	3,6

### 5.8.3 Tulokset

0-näytteen ja muiden näytteiden inkubaatio aloitettiin hieman eri aikaan. 0-näytteen inkubaatio alkoi heti näytteenoton jälkeen. Muiden seosten valmistamista varten jouduttiin odottamaan kokonaisrikkipitoisuus- ja TPA-analyysien tuloksia, jotta kalkitustuotemäärät saatiin laskettua. Nollanäytteen korkeampi aloitus-pH-arvo johtuu siitä, että maanäyte hapettui hieman ennen seoksien valmistamista. Kuvassa 18 on esitetty seosten pH-arvojen kehitys tutkimuksen aikana.



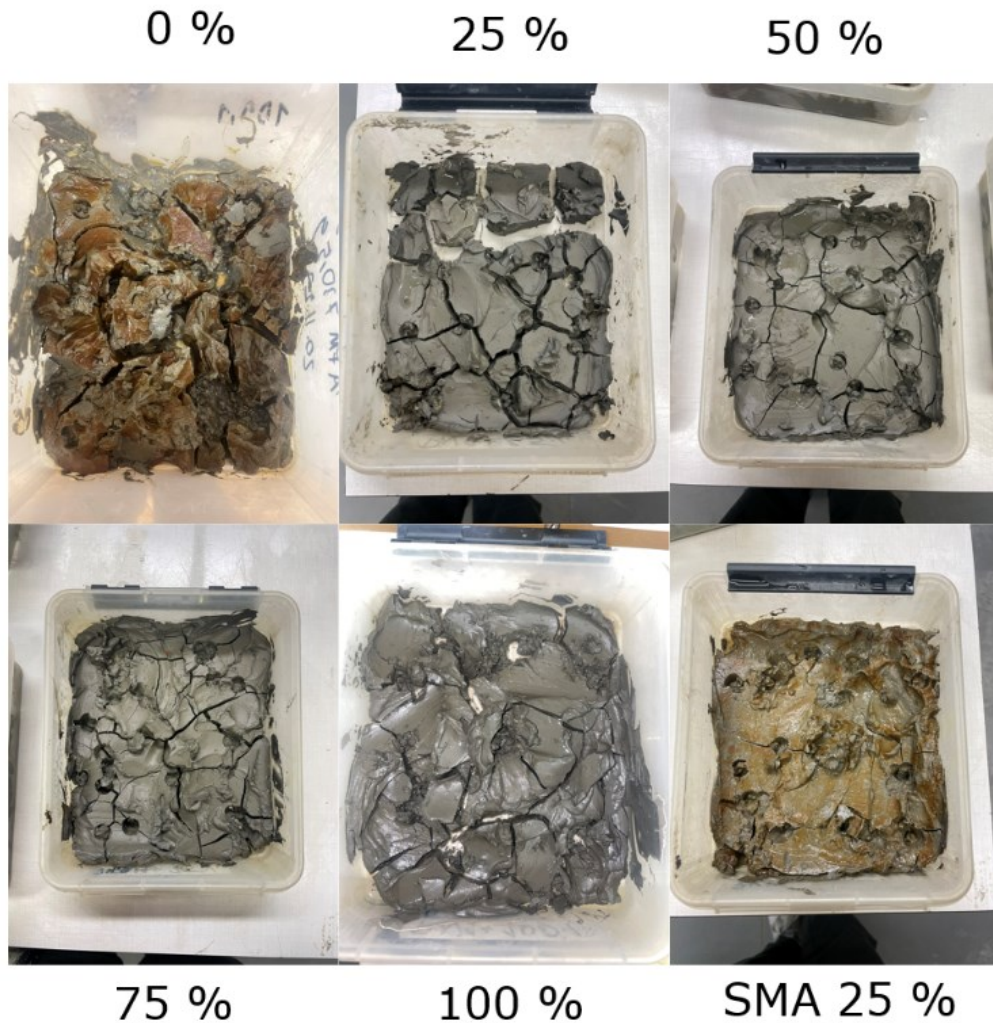


Kuva 18 PN1-seosten pH-arvojen muutokset inkubaation aikana

Alkrogin 0-näyte hapettui hyvin nopeasti ja pH-arvo tippui neljään vain kolmen viikon aikana. 11 viikon inkubaation jälkeen näytteen pH-arvo oli laskenut arvoon 3,1.

Kalkkimäärällä 25 % valmistettu seos pystyi pitämään näytteen pH >7 noin viisi viikkoa. Tämän jälkeen seos happamoitui nopeasti, 11 viikon inkubaation jälkeen näytteen pH-arvoksi mitattiin 4,0.

Seokset 50 %, 75 % ja 100 % kalkkimäärillä onnistuivat kaikki neutraloimaan seoksen hapontuoton 11 viikon aikana. Seosten pH-arvot olivat valmistuksen jälkeen 7,8–7,9, josta ne laskivat kolmen viikon aikana noin arvoon 7,5. Noin 11 viikon inkubaation jälkeen 50 % seoksen pH-arvoksi mitattiin 7,2, 75 % seoksen arvoksi mitattiin 7,3 ja 100 % seoksen arvoksi 7,6.



Kuva 19 Näytteet 9 viikon inkubaation jälkeen

Kuvassa 19 voi nähdä 0-näytteessä ja SMA 25 % seoksessa ruskeaa rautasaostumaa, joka muodostuu näytteen pinnalle, kun näyte hapettuu ja rauta liukenee näytteestä.

### 5.9 Kokonaispitoisuudet ja alkuaineiden liukeneminen

Happamien sulfaattimaiden suurimpia riskejä ovat happamoitumisen seurauksena maaperästä liukenevat ja valumavesien luontoon kuljettamat metallit ja haitta-aineet. Neutraloimalla maamassa kalkilla, voidaan estää maaperän happettuminen, joka aiheuttaa metallien ja haitta-aineiden liukenemisen ympäristöön. Kaatopaikkalaissa on määritelty jätteiden liukoisuusominaisuuksien raja-

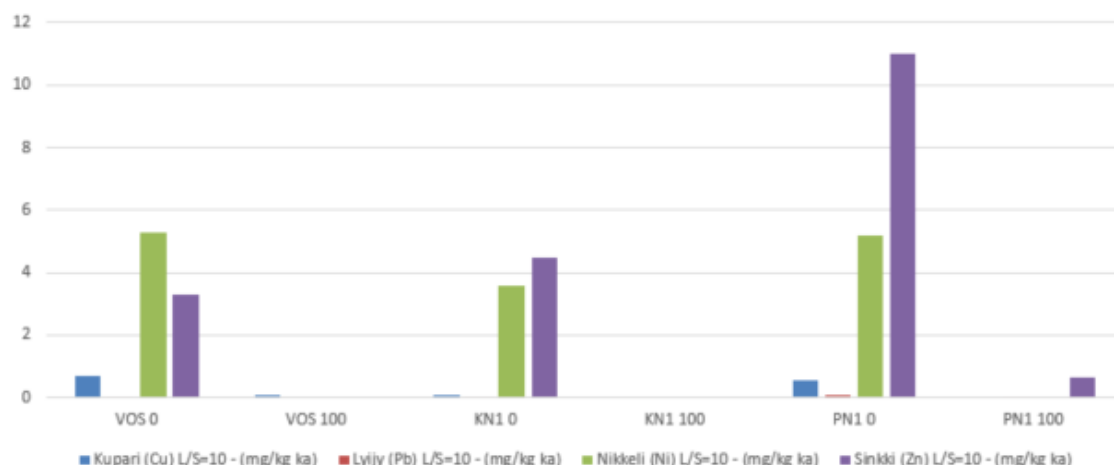
arvot. Raja-arvot on määritelty pysyvän jätteen kaatopaikalle, vaarattoman jätteen kaatopaikalle ja vaarallisen jätteen kaatopaikalle.

Taulukossa 7 nähdään, että alkuaineiden kokonaispitoisuudet ovat hyvinkin yhtenevät 0-näytteissä ja vastaavissa kalkituissa näytteissä. Pienet erot voivat selittyä kalkitustuotteesta tai siitä, että näytteet eivät ole olleet täydellisen homogeenisiä.

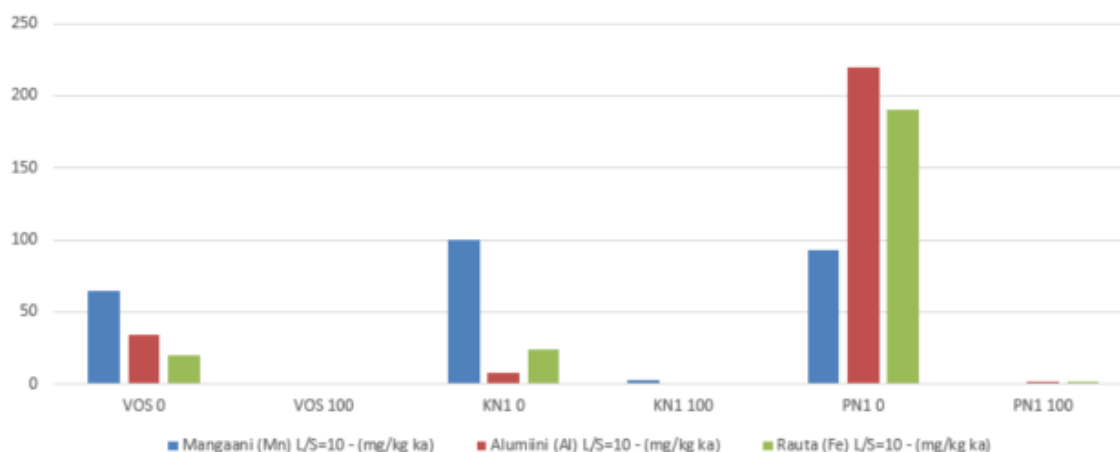
Taulukko 7 Alkuaineiden kokonaispitoisuudet mg/kg

Pitoisuudet	Kupari	Lyijy	Nikkeli	Sinkki	Mangaani	Alumiini	Rauta	Rikki
<b>VOS 0</b>	30	15	39	110	520	38000	52000	7100
<b>VOS 100</b>	39	16	54	140	640	39000	54000	9900
<b>KN1 0</b>	32	13	42	110	710	29000	39000	14000
<b>KN1 100</b>	30	12	37	100	630	27000	38000	14000
<b>PN1 0</b>	33	15	48	150	630	38000	50000	14000
<b>PN1 100</b>	33	15	47	140	620	37000	47000	13000

Metallien ja haitta-aineiden liukenemisen selvittämiseksi inkuboiduille näytteille tehtiin 1. vaiheinen ravistelukoe. Kokeeseen valittiin jokaisesta näytteenotosta 0-näyte ja 100 % kalkkimäärällä tehty seos. Ravistelukoeteet tehtiin 10 viikon inkubaation jälkeen. VOS-näyte on otettu Malmilta, Helsingissä, KN1-näyte on otettu Munkinmäeltä, Kirkkonummelta ja PN1-näyte on otettu Alkrogista, Porvoosta.



Kuva 20 Ravistelukokeen tulokset, kuparin, lyijyn, nikkelin ja sinkin liukeneminen



Kuva 21 Ravistelukokeen tulokset, mangaanin, alumiinin ja raudan liukeneminen

Kuvissa 20 ja 21 ravistelukokeen kuvaajista voi nähdä, että HaSu-maiden kalkitsemisella on merkittävä vaikutus maaperästä liukenevien haitta-aineiden määrään. Kalkittujen maanäytteiden metallien liukoisuus ravistelukokeessa on olematon, mutta hapettuneiden maanäytteiden liukoisuudet ovat huomattavan korkeat. Erityisesti Porvoon näytteestä liukenee alumiinia, rautaa sekä sinkkiä huomattavasti.

Mangaanin, raudan ja alumiinin liukoisuus indikoi luonnossa tapahtunutta hapettumista. Ravistelukokeissa tutkituissa hapettuneissa maanäytteissä näiden liukoisuudet ovat selvästi suuremmat kuin kalkituissa maanäytteissä. tulostenperusteella kalkitseminen estää maanäytteen hapettumisen ja metallien huuhoutumisen maa-aineksesta.

Ravistelukokeiden tulosten perusteella voi todeta, että maamassojen kalkitseminen estää happamien sulfaattimaiden hapettumisen ja hapettumisesta aiheutuvan ympäristökuormituksen.

### 5.10 Kalkkituotteiden vertailu

Seoksissa, jossa kalkitsemistuotteena käytettiin SMA Normalia, pH-arvot nousivat heti seoksen valmistuksessa huomattavasti. Nordkalk kalsiitilla taas ei ollut välitöntä vaikutusta pH-arvoon.

Näytteiden neutraloimisessa SMA Normal ja Nordkalk kalsiitti toimivat yhtä hyvin. 11 viikon inkubaation jälkeen pH-arvot olivat hyvin lähellä toisiaan. SMA Normal reagoi nopeammin, ensin nostaen pH-arvoja ja sitten hapettuen nopeammin. Lopputulos oli molemmilla kalkitustuotteilla sama.

SMA Normal on sivutuotekalkki ja hieman edullisempi vaihtoehto. Lisäksi sen neutralointikyky on huomattavasti parempi kuin esimerkiksi Nordkalkin kalsiitissa. SMA Normalia voidaan siis käyttää pienempiä määriä samojen tulosten saamiseksi.

## 6 TPA-, TIA ja $S_{tot}$ välinen riippuvuus

Tämän opinnäytetyön yhtenä tavoitteena oli löytää riippuvuus  $S_{tot}$ , TPA- ja TIA-analyysien tulosten välille. TIA-analyysista saatu arvo vastaa parhaiten luonnossa tapahtuvaa hapettumista, mutta tulosten saaminen kestää todella pitkään. TIA-analyysissa inkubaatio kestää 19 viikkoa, eikä aina ole aikaa odottaa tuloksia. Tämän takia työssä pyrittiin löytämään matemaattinen yhtälö, jolla voitaisi mallintaa TIA-analyysin asiditeetti riittävällä tarkkuudella.

Yhtälössä otettiin huomioon humuspitoisuus, kokonaisrikkipitoisuus ja TPA-asiditeetti. Lisäksi yhtälössä on kaksi vakiokerrointa  $a$  ja  $b$ . Vakiokertomien määrittämiseen käytettiin Excelin Solver-toimintoa.

$$TIA = a \times S_{tot} / Hh + b \times TPA \quad (5)$$

, jossa

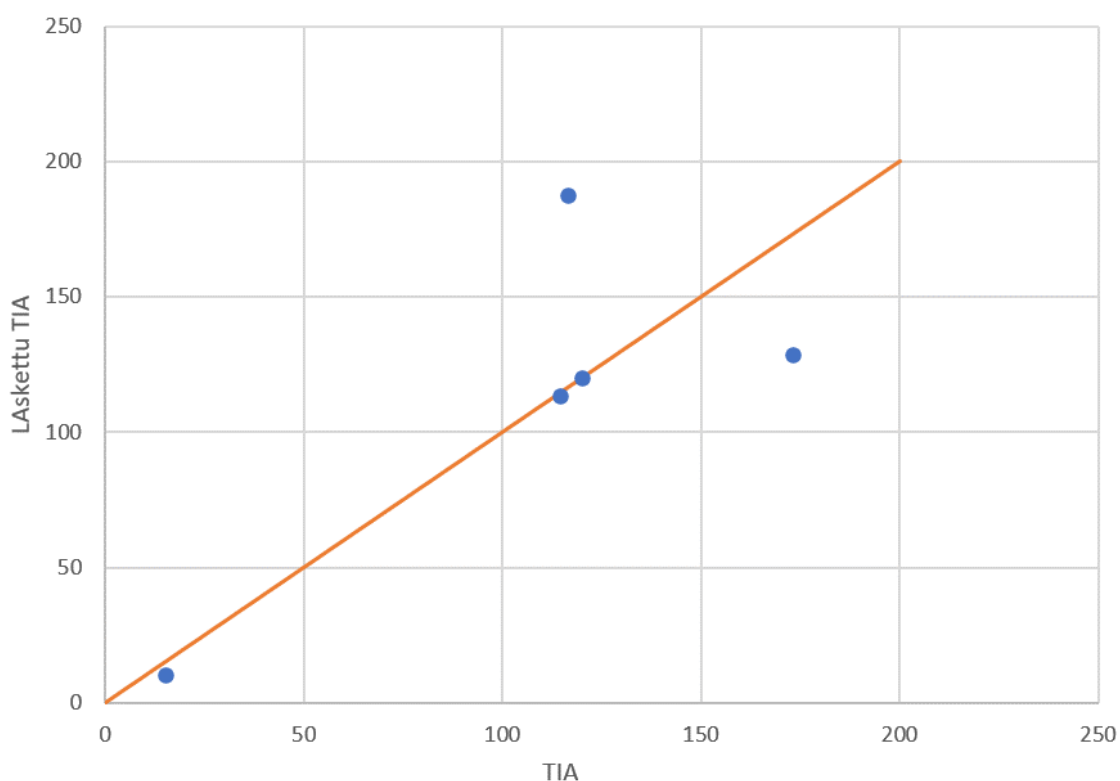
TIA	Laskettava TIA asiditeetti (mmol H <sup>+</sup> /kg)
$a$	0,015335
$S_{tot}$	Kokonaisrikkipitoisuus (mg/kg ka)
Hh	Hehkutushäviö 550 °C (%)
$b$	0,209242
TPA	TPA asiditeetti (mmol H <sup>+</sup> /kg)

Taulukko 8 TPA, TIA ja  $S_{tot}$  vertailuarvot

Näyte	TPA Potentiaalinen asiditeetti	TIA Potentiaalinen asiditeetti	Kokonaisrikki	Hh%
VOS	349	114	9470	3,5
PN1	688	116	12370	6,4
KN1	640	57	12810	7,9
II Pori	411	173	7600	2,8
III Malmi	388	120	6500	2,7
IV Turku	28	15	1100	3,3

Helsingin, Porvoon ja Kirkkonummen näytteiden lisäksi yhtälön kehittämiseen käytettiin aikaisempia tutkimuksia, joita saatiin HaKaKo – Happamien sulfaattimaiden kansallinen koetoimintahanke. Näytteet ja yhtälön kehittämiseen käytetyt arvot on esitetty taulukossa 8.

Kuvassa 22 on yhtälön kuvaaja, josta voi nähdä saman näytteen yhtälöllä lasketun TIA-asiditeetin ja TIA-analyysin tuloksen. Mitä lähempänä piste on viivaa, sitä lähempänä tulokset ovat toisiaan.



Kuva 22 Laskettu TIA-kuvaaja

Yhtälöä kehitettiin viiden näytteen perusteella, joten se on suuntaa antava yhtälö, joka vaatii lisätutkimuksia ja lisää tutkimusdataa, jotta se voitaisi todeta luotettavaksi.

## 7 Tulosten vertailu ja johtopäätökset

Kalkitustuotetarpeen selvittämiseksi jokaisesta näytteestä tehtiin seokset 25 %, 50 %, 75 % ja 100 % kalkitustuotemäärillä. Määrät laskettiin ilman varmuusker-toimia ja vesipitoisuus huomioiden. Kalkitustuotemäärien laskentaan käytettiin ympäristöministeriön kansallisen oppaan yhtälöistä muunneltuja yhtälöitä (Yhtälöt 3 ja 4). Yhtälöitä muunnettiin siten, että neutraloitavien maamassojen vesipitoisuus otettiin huomioon. Savelle tavanomainen vesipitoisuus on 100 % luokkaa. Kun 100 % vesipitoisuus huomioidaan kalkitustuotemäärän laskennassa, kalkitustuotemäärä vähenee tavanomaisesti noin puoleen.

Inkubaation tulokset olivat lupaavia kalkitustuotteen vähentämisen suhteen. Tulokset vaihtelivat eri kaupunkien näytteiden välillä, ja näytteiden neutralointiin vaadittava kalkitustuotemäärä vaihteli.

Malmin 25 % kalkkimäärällä tehty seos ei kahta yksittäistä pistettä lukuun ottamatta hapettunut seurannan aikana. Myös 50 % ja suuremmilla kalkkimäärillä tehdyt seokset pysyivät neutraaleina.

Porvoon 25 % kalkkimäärällä tehty seos pysyi neutraalina noin 5–6 viikkoa, jonka jälkeen se hapettui nopeasti. 50 % ja suuremmalla kalkkimäärällä tehdyt seokset pysyivät neutraalina tutkimuksen ajan.

Kirkkonummen 25 % seoksen pH pysyi neutraalina noin 2–3 viikkoa, ennen kuin hapettuminen alkoi. Myös 50 % seos alkoi hapettumaan noin 8 viikon inkubaation jälkeen. 75 % ja 100 % seosten pH pysyivät neutraalina tutkimuksen ajan.

Kalkitustuotemäärä on aina kohdekohtainen ja se tulee aina tutkia ja suunnitella erikseen jokaiseen kohteeseen. Tutkimustulosten perusteella voidaan kuitenkin todeta, että kalkitustuotteen määrää voidaan turvallisesti vähentää merkittävästi. Lisäksi varmuuskertoimessa tulee huomioida kalkin sekoittaminen maaperään tai -massoihin.



Tutkimustulosten perusteella voidaan myös todeta, että pienikin määrä kalkkia pystyy neutraloida maamassojen hapontuottoa lyhyen aikaa, jolloin esimerkiksi läjitettävät maat voisi kalkita väliaikaisesti pienemmällä määrällä kalkkia ennen loppusijoitusta. Mahdollisia jatkotutkimuksia olisi varmuuskertoimen suuruuden selvittäminen eri sekoitustavoilla, jolloin kalkitustuotemäärä voitaisi optimoida vielä tarkemmin. Lisäksi työssä esitetyillä pienemmillä määrillä tulee tehdä koe-kalkitsemista luonnossa ja seurata neutraloimisen onnistumista mittauksilla maaperästä ja lähistön vesistöistä.

## Lähteet

Tapio Sutela, 2012, Happamien sulfaattimaiden aiheuttamat vesistövaikutukset ja kalakuolemat Suomessa, Suomen Ympäristö 2012

Ympäristöministeriön julkaisuja, 2022:3, Happamien sulfaattimaiden kansallinen opas rakennushankkeisiin 2022

GTK, Yleiskartoituksesta riskienhallintaan – sulfaattimaat ovat Suomen sitkein ympäristöhaitta, mutta vaikutuksia ehkäistään tutkimuksen avulla, artikkeli 29.6.2022. (haettu 5.3.2024)

GTK, karttapalvelu. <https://gtkdata.gtk.fi/hasu/index.html> (Haettu 15.2.2024)

Emmi Ilonen, Pyry Potila, Ramboll, Tuhkien käyttömahdollisuuksien selvittäminen happamien sulfaattimaiden käsittelyssä, 15.12.2022

Liikenneviraston ohjeita 17/2018, Syvästabiloinnin suunnittelu 27.6.2018

RR ja RD-paalut, Suunnittelu ja asennusohjeet, SSAB 2023

Liikenneviraston ohjeita 13/2017, Eurokoodin soveltamisohje – Geotekninen suunnittelu – NCCI 7, Siltojen ja pohjarakenteiden suunnitteluohjeet 21.4.2017

Kuvat 27.5.2021, Emmi Ilonen Ramboll Finland Oy

Pyry Potila 2024, Suullinen tiedonanto (15.1.2024)

Suomen ympäristökeskuksen raportteja 43/2021, Maastokäyttöisten tunnistusmenetelmien kehittäminen happamille sulfaattimaille, Tunnistushankkeen loppuraportti.

Elina Vertanen 2016, Sulfaattimaiden tunnistaminen, riskienhallinta ja käsittely väylähankkeissa, opinnäytetyö 7/2016

Ramboll Finland Oy, 2024, HaKaKo – Happamien sulfaattimaiden kansallinen koetoimintahanke, yhteenvetoraportti 3/2024

Laboratoriotutkimustulokset

Inkubointiseuranta															
Projektin nimi:			Projektin numero												
Otimäntely			1510079900												
			Vilko												
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tuore pH			pH												
Näytteen laatu			Näytteen nimi												
	Mineraalimaa	KN1	8,06		5,19	4,91	4,52	4,00	3,84	3,73		3,73	3,75	2,81	
	Mineraalimaa	KN1 +25%	7,50	7,59	7,11	7,06	6,66	5,98	5,35	4,94			4,01		
	Mineraalimaa	KN1 +50 %	7,48	7,65	7,29	7,27	7,34	7,06	7,17	6,91			6,49		
	Mineraalimaa	KN1 +75%	7,47	7,74	7,45	7,28	7,36	7,14	7,36	7,32			7,15		
	Mineraalimaa	KN1 +100%	7,49	7,68	7,57		7,45	7,15	7,37	7,32			7,34		
	Mineraalimaa	KN1 +50% SMA	9,62	7,86	7,42	7,15	7,12	6,34	6,08	5,52			5,19		
	Mineraalimaa	PN1	8,14		4,42	4,12	3,81	3,69	3,60	3,40			3,31	3,36	3,13
	Mineraalimaa	PN1 +25%	7,93	7,74	7,67	7,54	7,38	7,12	6,93	6,41			4,59		
	Mineraalimaa	PN1 +50 %	7,93	7,96	7,68	7,56	7,58	7,38	7,60	7,39			7,38		
	Mineraalimaa	PN1 +75%	7,80	7,96	7,57	7,44	7,53	7,41	7,53	7,48			7,52		
	Mineraalimaa	PN1 +100%	7,86	7,77	7,54		7,52	7,39	7,57	7,48			7,61		
	Mineraalimaa	PN1 +25% SMA	8,57	7,90	6,44	6,12	4,40	4,40	4,24	3,97			4,01		
	Mineraalimaa	VOS	7,26	5,45	4,87	4,38	4,32	4,12		3,55	3,74				3,71
	Mineraalimaa	VOS 25%	7,16	7,82	7,84	7,45	7,50	7,44		7,49	7,50		7,30	7,39	
	Mineraalimaa	VOS 50%	7,15	7,76	7,88	7,49	7,75	7,50					7,54		
	Mineraalimaa	VOS 75%	7,28	7,87	7,72	7,34	7,65	7,51					7,47		
	Mineraalimaa	VOS 100%	7,21	8,03	7,86	7,45	7,51	7,45					7,64		
	Mineraalimaa	VOS 125%	7,29	7,94	7,72	7,39	7,68	7,58					7,62		
	Mineraalimaa	VOS 100% SMA	10,40	9,37	8,36	8,34	7,83	7,67					7,84		
Kristoffer Bekkevold			Pyy Polla												
Tutkija			Tark.												
			8.2.2024												
			Pvm												
Ramboll Finland Oy, Luopioisten T&K -yksikkö															
Vehilaarentie 2B															
36760 Luopioinen															
Laatujärjestelmä: ISO 9001															
Inkubaatio: Sisäinen menettely															

Kuva 1 Inkubointiseuranta

## MAALABORATORIOTUTKIMUKSET



Projektin nimi				Projektin numero										Sivu 1/1					
Happamien sulfaattimaiden kalkituslaskennan optimointi - Erä 1				1510079900															
Näytepiste	pvm	Syvyys [ m ]	Maalaji		w [ % ]	H <sub>550</sub> °C [ % ]	H <sub>800</sub> °C [ % ]	Alihankinta <sup>1)</sup> S <sub>tot</sub> [mg/kg ka]	pH	TPA pH	Potentiaalinen asiditeetti (mmol H <sup>+</sup> / kg, pH 6,5)	Hapontuotto-potentiaali	Muut tutkimukset ja huomiot						
			Silmämääräinen arvio <sup>1)</sup>	Määritetty <sup>2)</sup>															
VOS			Sa	Cl (liSa)	103	3,5	4,3	9473	7,3	2,6	349	suuri	maalajin määrittäys: areometri, humus 1,5%						
CEM			Sa		94			4048	8,0	4,3	34	kohtalainen							
PUH			Sa	Cl (liSa)	96	2,9	4,7	1197	7,6	2,7	284	suuri	maalajin määrittäys: areometri, humus 1,8%						
<sup>1)</sup> Silmämääräisessä maalajimäärittäyksessä on käytetty GEO-luokitusta.					Ramboll Finland Oy, Luopioinen														
<sup>2)</sup> Rakeisuuden perusteella tehdyn maalajimäärittäksen yhteydessä on esitetty sekä ISO- että GEO-luokituksen mukaiset tulokset (GEO-luokitus sulussa).					Pia Laaja									Pyry Potila/Ari Mäkinen		29.10.2023			
					Tutkija									Tark.					
Lisätietoja:																			

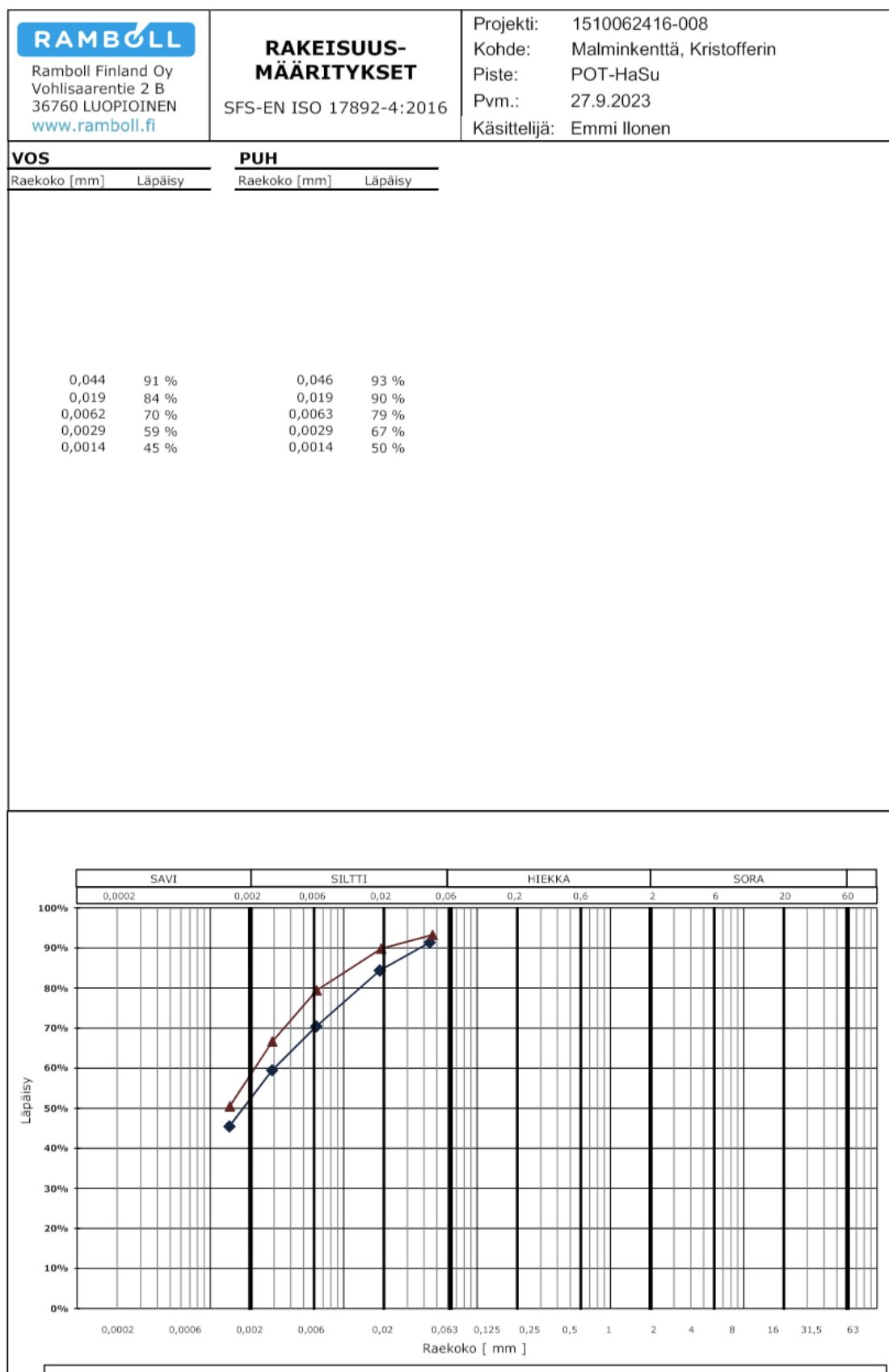
## Kuva 2 Laboratoriotutkimustulokset erä 1

## MAALABORATORIOTUTKIMUKSET

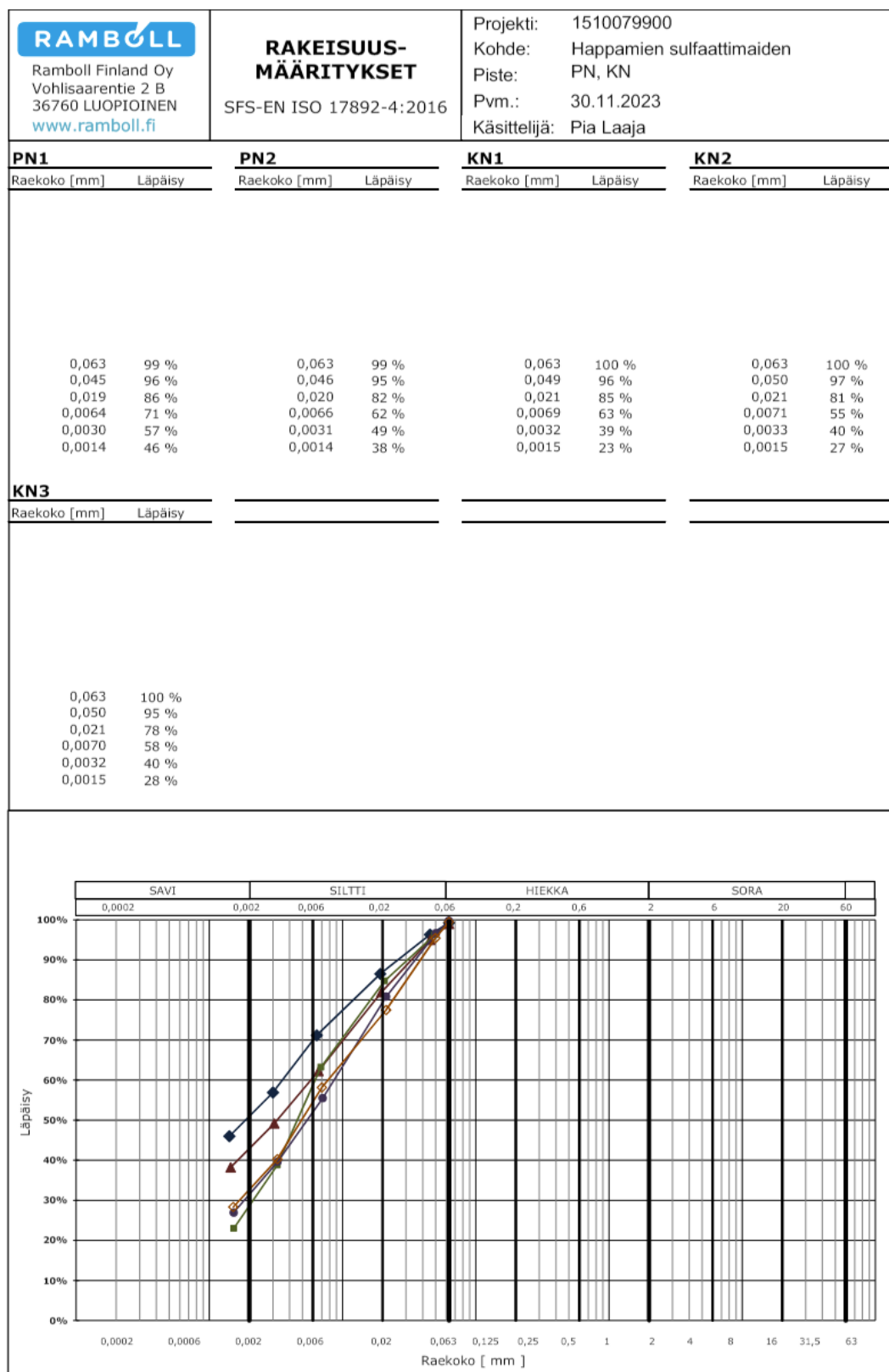


Projektin nimi				Projektin numero										Sivu 1/1	
Happamien sulfaattimaiden kalkituslaskennan optimointi - Erä 2				1510079900											
Näytepiste	pvm	Syvyys [ m ]	Maalaji		w [ % ]	H <sub>550</sub> °C [ % ]	H <sub>800</sub> °C [ % ]	Alhankinta <sup>1)</sup> S <sub>tot</sub> [mg/kg ka]	pH	TPA pH	Potentiaalinen asidoiteetti (mmol H <sup>+</sup> / kg, pH 6,5)	Hapontuotto-potentiaali	Muut tutkimukset ja huomiot		
			Silmämääräinen arvio <sup>1)</sup>	Määritetty <sup>2)</sup>											
PN1			ljSa	orCl (ljSa)	141	6,4	7,9	12370	8,1	2,4	688	suuri	maalajin määritys: areometri+pikkupesu, humus 5,2%		
PN2			ljSa	orCl (ljSa)	142	6,4	8,0	12230	8,2	2,4	679	suuri	maalajin määritys: areometri+pikkupesu, humus 5,5%		
KN1			ljSa	orsiCl (silj)	128	7,9	9,4	12810	8,1	2,4	640	suuri	maalajin määritys: areometri+pikkupesu, humus 7,4%		
KN2			ljSa	orsiCl (salj)	110	8,5	9,8	11560	6,6	2,3	732	suuri	maalajin määritys: areometri+pikkupesu, humus 7,6%		
KN3			ljSa	orsiCl (salj)	127	8,9	10,1	11830	8,0	2,3	652	suuri	maalajin määritys: areometri+pikkupesu, humus 7,9%		
<sup>1)</sup> Silmämääräisessä maalajimäärittämisessä on käytetty GEO-luokitusta.  <sup>2)</sup> Rakeisuuden perusteella tehdyn maalajimäärittäksen yhteydessä on esitetty sekä ISO- että GEO-luokituksen mukaiset tulokset (GEO-luokitus sulussa).  <sup>3)</sup> Kokonaisrikkipitoisuus tilattu alihankintana. Tutkimustodistus liitteenä.					Ramboll Finland Oy, Luoninen										
					Pia LaajaPyry Potila/Ari Mäkinen								30.11.2023		
					TutkijaTark.								Pvm		
Lisätietoja:															

## Kuva 3 Laboratoriotutkimustulokset erä 2



Kuva 4 Rakeisuudet erä 1



Kuva 5 Rakeisuudet erä 2