

# **Ympäristötekijät ja niiden tutkiminen maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien liukoisuustutkimuksissa**

Margareta Wahlström & Jutta Laine-Ylijoki  
VTT Kemiantekniikka



ISBN 951-38-5143-5  
ISSN 1235-0605  
Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 1997

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT,  
Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Kemianteeniikka, Ympäristöteeniikka, Betonimiehenkuja 5, PL 1403, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 7022

VTT Kemiteeniik, Miljöteeniik, Betongblandargränden 5, PB 1403, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 7022

VTT Chemical Technology, Environmental Technology, Betonimiehenkuja 5, P.O.Box 1403,  
FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 7022

Toimitus Kerttu Tirronen

LIBELLA PAINOPALVELU OY, ESPOO 1997

Wahlström, Margareta & LaineYlijoki, Jutta. Ympäristötekijät ja niiden tutkiminen maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien liukoisuustutkimuksissa [Influence of environmental conditions on leaching from materials to be used in earth constructions]. Espoo 1997, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1852. 78 s. + liitt. 12 s.

**UDC** 624.1:541.8:504.064.2

**Keywords** earthwork, granular material, leaching, geochemical exploration, environmental impact

## TIIVISTELMÄ

Tämä raportti on jatkoa VTT Tiedotteita 1801 -julkaisuun ”Standardoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa”, jossa esitettiin hyötykäyttösuostutkimuksiin soveltuvien testien periaatteet, soveltuvuusalue ja rajoitukset. Granuloituille materiaaleille suositellaan kolonnitestiä ja kiinteytetyille materiaaleille diffuusiotestiä kuvaamaan liukenemistä lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Pitkäaikaisliukenemisen arviointi voidaan tehdä kokonaispitoisuuden, geokemiallisen mallinnuksen tai ravistelutestisarjan perusteella. Testit antavat kuitenkin tietoja lähinnä *testiolosuhteissa* liukenevista aineista.

Tässä raportissa tarkastellaan ympäristöolosuhteiden vaikutusta liukoisuuteen sekä esitetään tähänastinen tietämys soveltuvista testimenetelmistä ja tulosten tulkinnasta. Liukoisuustutkimuksissa on ympäristötekijöiden huomioonottamista arvioitava tapauskohtaisesti materiaalin ja sijoituspaikkaolosuhteiden perusteella. Ympäristötekijöistä merkittävimpiä ovat pH-redox -olosuhteet ja niiden vaikutus liukoisuuteen. Monet ympäristötekijät, kuten ilman vaikutus vesikyllästymättömissä olosuhteissa, biologinen toiminta ja pelkistävät materiaalit, aiheuttavat muutoksia sijoitus-ympäristön pH-redox -olosuhteissa. Esimerkkejä muista ympäristötekijöistä ovat uuttoveden laatu ja lämpötila. Näiden tekijöiden vaikutusta voidaan huomioida testituloksia tulkittaessa. Haitta-aineiden kulkeutumiseen ympäristöön vaikuttaa erityisesti sijoituspaikan rakenne ja mahdolliset eristysrakenteet.

Raportissa suositellaan pH-olosuhteiden vaikutuksen arviointia erityisesti sellaisille materiaaleille, joiden raskasmetallipitoisuudet ovat merkittäviä. Tällä hetkellä on meneillään pH-staattisten testien standardointityö. Näillä pH-staattisilla testeillä arvioidaan muuttuvien pH-olosuhteiden vaikutusta liukoisuuteen. Materiaalien redox-herkkyyden arvioimiseksi tarvitaan vielä kehitystyötä sekä myös kokemusta erilaisista materiaaleista.

Tutkimuksen kokeellisessa osassa on esitetty kahden metallurgisen kuonan ja yhden sementillä kiinteytetyn maamassan liukoisuustutkimuksen vaiheet. Menetelmien valinnassa on arvioitu merkittävimmät ympäristötekijät sekä tutkittu näiden vaikutusta liukoisuuteen. Tutkimuksissa todettiin vain uuttoveden pH-arvon ja kompleksimuodostajien määrän lähinnä vaikuttavan kuonamateriaaleista liukenevien aineiden määrään. Sen sijaan lämpötilan laskeminen vähensi jonkin verran metallien liukoisuutta kiinteytetystä materiaalista.

Wahlström, Margareta & LaineYlijoki, Jutta. Ympäristötekijät ja niiden tutkiminen maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien liukoisuustutkimuksissa [Influence of environmental conditions on leaching from materials to be used in earth constructions]. Espoo 1997, Technical Research Centre of Finland, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes 1852. 78 p. + app. 12 p.

**UDC** 624.1:541.8:504.064.2

**Keywords** earthwork, granular material, leaching, geochemical exploration, environmental impact

## ABSTRACT

The aim of the this project is to give guidelines on the environmental properties to be taken in account in different utilisation or disposal scenarios and to give recommendation on leaching test procedures. The results of the work are reported in two separate reports. The principles, scope and limitations of standardised test methods applied for leaching studies of utilised materials are presented in first report, VTT Notes 1801 "Standardised leaching test methods recommended for environmental studies on materials to be used in earth works". In studies on short and long term leaching behaviour, column test is recommended for granular materials and diffusion tests for solidified materials. The long term leaching can be assessed with help of composition studies, geochemical modelling or batch leaching tests. However, the standardised test methods give information on leaching of constituents from materials only under the given conditions.

In this second report, the influence of environmental conditions on leaching of harmful constituents from industrial by-products is addressed. Also guidance on the interpretation of the test results known today is given. The most important factor to be considered is the influence of changing pH-redox conditions on leaching. Changes in pH-redox conditions can be caused by the influence of air in unsaturated water conditions, biological activity or by presence of reducing materials. Other factors to be considered are the quality of leachant and temperature, which should be estimated when test results are interpreted. The transport of constituents to the environment depends usually to large extent on the dimensions of the site, and especially on the use of isolation layers.

In this report pH-static tests of pH-dependent leaching are recommended especially for materials with significant harmful metals content or when by-products are used in sensitive areas. Further research and more experience of the redox sensitivity testing are still needed.

In the experimental part of the work, the leaching studies of two metallurgical slags and one cement-solidified soil are presented as examples. Based on material properties and the scenario under consideration, the appropriate tests to assess the release under specified conditions were selected. In the case studies the influence of pH and the presence of complexing compounds affected the leaching from slags. The decrease of temperature reduced the release of metals from solidified specimen.

## ESIPUHE

Teollisuuden sivutuotteiden hyötykäyttö maarakentamisessa edellyttää ympäristövaikutusten tuntemista. Mineraalisten sivutuotteiden ympäristöongelmat aiheutuvat lähinnä liukoisista aineista. Tässä tarkastellaan liukoisuustutkimuksissa huomioon otettavia ympäristötekijöitä ja niiden tutkimiseen soveltuvia menetelmiä.

Tutkimus kuului TEKESin Rakentamisen ympäristöteknologiaohjelman Ympäristögeotekniikkaohjelmaan. Tutkimusta ohjaavaan ja valvovaan johtoryhmään kuuluivat seuraavat henkilöt:

Ylitarkastaja Ari Seppänen, Ympäristöministeriö, johtoryhmän puheenjohtaja  
Dipl.ins. Janne Halminen, Kemira Pigments Oy  
Tekn.lis. Martti Keppo, Lohja Rudus Oy Ab Ympäristöteknologia  
Koordinaattori Lena Gers, TEKESin ympäristögeotekniikkaohjelma  
Erikoistutkija Esa Mäkelä, VTT Kemianteekniikka.

Projektiryhmään kuuluivat erikoistutkija Margareta Wahlström vastuullisena tutkijana ja tutkija Jutta Laine-Ylijoki VTT Kemianteekniikasta. Projektiin kuuluneet ympäristökelpoisuustestit tekivät pääasiassa teknikko Miina Pihlajaniemi ja tutkija Marko Liimatainen VTT Kemianteekniikasta. Teknikko Miina Pihlajaniemi on suunnitellut julkaisun kansikuvan ja tehnyt kokeellisessa osassa esitetyt kuvat.



# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	3
ABSTRACT .....	4
ESIPUHE .....	5
1 JOHDANTO .....	9
1.1 RAPORTIN LÄHTÖKOHTA JA SISÄLTÖ .....	9
1.2 LIUKOISUUSOMINAISUUKSIEN TUTKIMUSVAIHEET STANDARDOINTITYÖN MUKAAN .....	10
2 YMPÄRISTÖOLOSUHTEIDEN HUOMIOONOTTAMINEN LIUKOISUUSTUTKIMUKSISSA - TESTIEN NYKYTILANNE JA VTT:N SUOSITUS .....	13
2.1 TESTISSÄ HUOMIOONOTETTAVAT KESKEISET YMPÄRISTÖTEKIJÄT .....	13
2.2 YMPÄRISTÖTEKIJÖIDEN VAIKUTUSTEN TESTAUSMENETELMIEN NYKYTILANNE .....	14
2.3 VTT:N SUOSITUS.....	16
3 YMPÄRISTÖOLOSUHTEIDEN VAIKUTUS HAITTA-AINEIDEN LIKKUVUUTEEN.....	18
3.1 LÄHTÖKOHTA JA TESTAUKSESSA HUOMIOITAVAT YMPÄRISTÖTEKIJÄT.....	18
3.2 VEDEN LAATU.....	20
3.2.1 Vesifaasin pH.....	20
3.2.2 Veden koostumus .....	21
3.3 YMPÄRISTÖN PH-REDOX -OLOSUHTEET .....	23
3.4 GRANULOIDUN MATERIAALIN RAEKOKOJAKAUMA JA VEDEN KONTAKTIAIKA.....	26
3.5 ILMASTOLLISET TEKIJÄT.....	26
3.5.1 Sademäärä .....	27
3.5.2 Kosteat ja kuivat jaksot .....	27
3.5.3 Lämpötilavaihtelut.....	30
3.6 GEOTEKNISET TEKIJÄT .....	31
3.7 YHTEENVETO.....	32
4 ESIMERKKI GRANULOITUJEN KUONAMATERIAALIEN KARAKTERISOINTIVAIHEISTA .....	35
4.1 TEHTÄVÄ.....	35
4.2 SIJOITUSPAIKKA.....	35
4.3 TUTKITUT KUONAMATERIAALIT .....	35

4.4	LIUKOISUUTEEN VAIKUTTAVIEN AVAINTEKIJÖIDEN TUNNISTAMINEN JA NIIDEN TUTKIMUSMENETELMÄT .....	37
4.4.1	Arvio kemiallisten, fysikaalisten ja mekaanisten sekä biologisten tekijöiden merkityksestä .....	37
4.4.2	Testiohjelma .....	38
4.4.3	Tulosten tarkastelu .....	41
4.5	LIUKOISUUSTULOSTEN MALLINTAMINEN .....	57
4.6	TESTITULOSTEN VALIDOINTI .....	59
4.7	LOPPUPÄÄTELMÄT .....	59
5	ESIMERKKI KIINTEYTETYN MATERIAALIN LIUKOISUUSOMINAISUUKSIEN KARAKTERISOINNISTA .....	62
5.1	TEHTÄVÄ .....	62
5.2	SIJOITUSPAIKKA .....	62
5.3	KIINTEYTETTY MATERIAALI JA NÄYTEKAPPALEIDEN VALMISTUS .....	62
5.4	LIUKOISUUTEEN VAIKUTTAVIEN AVAINTEKIJÖIDEN IDENTIFIointi JA NIIDEN TUTKIMINEN .....	63
5.4.1	Arvio kemiallisten, fysikaalisten ja mekaanisten sekä biologisten tekijöiden merkityksestä .....	63
5.4.2	Testiohjelma .....	63
5.4.3	Testitulosten tarkastelu .....	65
5.5	LIUKOISUUSTULOSTEN MALLINTAMINEN .....	71
5.6	TESTITULOSTEN VALIDOINTI .....	72
5.7	LOPPUPÄÄTELMÄT .....	72
6	TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT .....	74
	LÄHDELUETTELO .....	75



# 1 JOHDANTO

## 1.1 RAPORTIN LÄHTÖKOHTA JA SISÄLTÖ

Tämä raportti on jatkoa VTT Tiedotteita 1801 -julkaisuun ”Standardoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa” /Wahlström & Laine-Ylijoki 1996/, jossa esitettiin liukoisuustestaukseen soveltuvien testien periaatteet, soveltuvuusalue ja rajoitukset. Raportissa suositellaan granuloiduille jätteille kolonnitestiä ja kiinteitytyille jätteille diffuusiotestiä kuvaamaan liukenemista lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Menetelmät on standardoitu Hollannissa ja kolonnitestistä on olemassa myös Nordtest-menetelmäkuvaus. Pitkäaikaisliukenemisen arviointi voidaan tehdä kokonaispitoisuuden, geokemiallisen mallinnuksen tai ravistelutestisarjan perusteella. Näitä testejä voidaan pitää minimivaatimuksena materiaalien kelpoisuuden arvioinnissa. Testit antavat kuitenkin tietoja lähinnä *testiolosuhteissa* liukenevista aineista. Perustestimenetelmissä ei siten huomioida ympäristötekijöiden vaikutusta liukoisuuteen, minkä vuoksi testien antamaa tietoa tulee tarpeen mukaan täydentää tapauskohtaisilla ympäristöolosuhteilla kuvaavilla testeillä.

VTT pitää tärkeänä arviointia ympäristöolosuhteiden vaikutuksesta metallien liukoisuuteen sellaisista hyötykäyttömateriaaleista, joiden metallipitoisuudet ovat merkittäviä. Lisätutkimukset ovat aiheellisia esimerkiksi, kun hyötykäyttömateriaalin metallipitoisuus ylittää liitteen 1 taulukossa L1/1 esitetyn arvon. Myös tapauksissa, joissa sijoitusympäristö sijaitsee lähellä tärkeää pohjavesialuetta, on selvitys ympäristöolosuhteiden vaikutuksista tarpeen. Lisäksi erityisesti kiinteityttyjen massojen hyötykäyttöä tulee voida rajoittaa kokonaispitoisuuksien perusteella, sillä soveltuvia testimenetelmiä ympäristötekijöiden huomioon ottamiseksi ei ole.

Tässä raportissa tarkastellaan ympäristöolosuhteiden vaikutusta liukoisuuteen sekä esitetään tämän hetkinen tietämys soveltuvista testimenetelmistä ja tulosten tulkinnasta. Ympäristöolosuhteilla tarkoitetaan mm. ilmastollisten, rakenteiden mekaanisten ja geoteknisten tekijöiden sekä sijoitusympäristön olosuhteiden vaikutusta liukoisuuteen. Suomen mahdollisesti vähemmän saastuneiden maaperä- ja pohjavesiolosuhteita huomioidaan lähinnä testien tulkinnassa ja riskinarvioinnissa. Ympäristöolosuhteiden vaikutus on kuitenkin todennäköisesti materiaali- ja ainekohtainen, minkä vuoksi ympäristöolosuhteiden vaikutusta on aina arvioitava tapauskohtaisesti.

Luvussa 2 esitetään yhteenvedona ympäristötekijöiden testimenetelmien nykytilannetta ja kehittämistarvetta. Luvussa 3 tarkastellaan eri ympäristötekijöiden vaikutusta metallien liukoisuuteen sekä esitetään soveltuvat menetelmät. Luvuissa 4 ja 5 esitellään esimerkinomaisesti liukoisuustutkimuksen eri vaiheita, erityisesti eri ympäristötekijöiden huomioonottamista kahden kuonamateriaalin ja yhden kiinteitytyn maamassan hyötykäyttötestauksessa. Luvussa 6 esitetään tulevaisuusnäkyviä.

## 1.2 LIUKOISUUSOMINAISUUKSIEN TUTKIMUSVAIHEET STANDARDOINTITYÖN MUKAAN

Eurooppalaisen standardointijärjestön CEN (engl. European Committee for Standardization) jätteen standardointityössä (komitea 292) liukoisuustestit on jaettu käyttötarkoituksen mukaan karakterisointitesteiksi, laadunvalvontatesteiksi sekä tarkastustesteiksi. Karakterisoinnilla tarkoitetaan tässä liukoisuusominaisuuksien perusteellista tutkimista siten, että materiaalin ympäristöhaitallisuudesta saadaan tarpeellinen tieto esim. materiaalin sijoitus- tai hyötykäyttökelpoisuuden arviomiseksi ja päätöksen tekoa varten. Seikkaperäinen liukoisuustutkimus on aina tarpeen materiaaleille, joita ei ole tutkittu aiemmin tai jonka koostumus on muuttunut, ja myös aina kun sijoitusolosuhteet muuttuvat aiemmin tutkituista. Tutkimusten laajuus riippuu pitkälti sijoituspaikan ympäristökuormituskyvystä, esimerkiksi kaatopaikkasijoitusta varten tiedon tarve on erilainen kuin materiaalin hyötykäytössä pohjavesialueella.

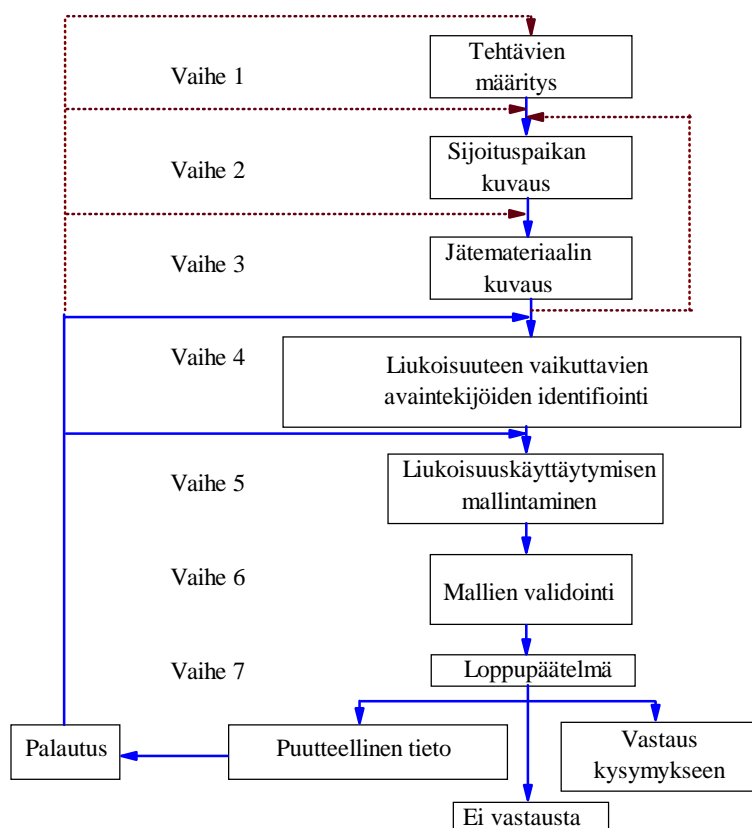
Perusteellisilla liukoisuustesteillä (karakterisointitesteillä) selvitetään mm. jätteistä liukenevat aineet lyhyellä ja pitkällä aikavälillä sekä myös liukoisuusominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä kuten veden ja jätteen L/S-suhde, uuttoliuoksen koostumus, pH, redox-potentiaali, kompleksointikapasiteetti ja fysikaaliset tekijät kuten vedenläpäisevyys. Kolonni- ja diffuusiotestit ovat esimerkkejä karakterisointitesteistä. Karakterisointitestien standardointityö on aloitettu CEN-standardointityöryhmässä, mutta työ edistyy hitaasti. Ensimmäiset CEN-karakterisointitestit ovat valmiina standardeina aikaisintaan vuonna 2001.

CEN-standardointityössä on laadittu menettelyohje (ns. metodologialuonnos prENV 12920), jossa on esitetty perusteellisen liukoisuustutkimuksen eri vaiheet sekä annettu esimerkkejä huomioitavista tekijöistä. Metodologialuonnosta on ollut alun perin tarkoitus käyttää standardointityöryhmässä apuna työtehtävien priorisoinnissa, mutta siitä on nyt valmisteltu prENV-standardiluonnos. Metodologialuonnos sisältää luettelon jätteiden liukoisuusominaisuuksien tutkimuksissa huomioitavista tekijöistä ja tutkimusta varten tehtävät selvitykset tai arviot materiaalista ja sijoituspaikasta. Koska metodologialuonnos on useiden maiden edustajien kompromissien tulos, se on kirjoitettu hyvin yleisellä tasolla ja siitä puuttuvat esimerkit metodologian soveltamisesta käytäntöön, metodologiastandardi on vaikeasti muiden (esim. viranomaisten, konsulttien, jätteen tuottajien) kuin alan asiantuntijoiden hyödynnettävissä. Metodologialuonnoksen eri vaiheet on esitetty kuvassa 1 ja taulukossa 1.

Metodologialuonnos on tarkoitettu lähinnä suurille jätevirroille, jotka massasijoitetaan kaatopaikoille tai hyötykäytetään. Luonnoksessa ei ole erityistä mainintaa jätteen määrästä, mutta se huomioidaan tehtävän määrittelyssä (taulukossa 1 vaihe 1). Esimerkiksi pienten jätemäärien ympäristövaikutuksista ei ole tarkoituksenmukaista tehdä seikkaperäistä arviota. Kaatopaikkasijoituksessa, lähinnä sekalaisten jätteiden kaatopaikoilla, on kuitenkin mahdotonta luotettavasti arvioida eri tekijöiden vaikutusta liukoisuuteen. Näissä tapauksissa päätökset sijoituskelpoisuudesta perustuvat yleensä vertaileviin materiaalitutkimuksiin ja vanhaan käytäntöön.

Liukoisuustutkimuksen tärkein vaihe (taulukossa 1 esitetty vaihe 4) on aineiden liukoisuuskäyttäytymiseen vaikuttavien tekijöiden arviointi ja soveltuvien testimenetelmien valinta. Yleensä tutkittavat tekijät valitaan aikaisemmin ko. materiaalista tai vastaavista materiaaleista saatujen tulosten perusteella. Soveltuvat testimenetelmät ja perustelut valituille testeille esitetään. Kaikkien tekijöiden (esim. biologisten tekijöiden) vaikutusta ei kuitenkaan voida luotettavasti arvioida olemassa olevilla testeillä, vaan niiden vaikutuksista tehdään vain karkeat oletukset.

Liukoisuustutkimuksissa on tärkeitä arvioida myös saatujen testitulosten soveltuvuutta ja riittävyttä asetettuun tehtävään. Testisuorituksissa tehdään usein oletuksia, joiden paikkansapitävyttä voidaan arvioida vasta testitulosten perusteella. Perusteellisiin liukoisuustutkimuksiin liitetään usein arvio liukoisuuskäyttäytymisestä eri aikaväleillä. Tällä hetkellä kehitetään matemaattisia laskentakaavoja, joilla ennustetaan materiaalista liukenevat aineet eri aikavälillä. Malleissa huomioidaan eri tekijöiden vaikutusta liukoisuuteen (esim. aineiden pidäytyminen, lämpötila, eristekerrosten vaikutus jne). Ongelmana on tällä hetkellä mallien validointi, ts. arvio mallien soveltuvuudesta kuvaamaan sijoituspaikalla tapahtuvia ilmiöitä. Kaikki esitetyt mallit ovat vielä hyvin karkeita, koska useista materiaaleista ja kenttäolosuhteista ei ole vielä riittävästi tietoja.



Kuva 1. Karakterisoinnin eri vaiheet (prENV 12920).

Taulukko 1. Jätteiden ja sivutuotteiden liukoisuusominaisuuksien karakterisoinnin eri vaiheet ja sisältö. (prENV 12920)

Vaihe	Sisältö
<b>1. Tehtävän määrittäminen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>tarkasteltava materiaalityyppi</li> <li>sijoitustapa tai hyötykäyttömuoto</li> <li>tutkimuksen tarkoitus (esim. laadunvalvonta)</li> </ul>
<b>2. Sijoituspaikan kuvaus</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>käsittelytavan tekninen kuvaus (lajittelu, murskaus, tiivistys).</li> <li>sijoituspaikan geotekninen kuvaus (ympäristö, ympäröivien materiaalien paksuus)</li> <li>hydrogeologinen kuvaus (ympäröivien materiaalien vedenläpäisevyys, veden pääsy, kulku ja poisvirtaus)</li> <li>biologisten olosuhteiden kuvaus</li> <li>sijoituspaikalla valitsevat olosuhteet (rakennusvaiheessa)</li> <li>pahimman tilanteen skenaario (onnettomuustilanne, tulva)</li> </ul>
<b>3. Jättemateriaalin kuvaus (karakterisointi)</b>	<p>Esimerkkejä tarkasteltavista ominaisuuksista:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>tarkasteltavan materiaalin tausta (synty tapa)</li> <li>kokonaisanalyysi</li> <li>fysikaaliset ominaisuudet (mm. tiheys, huokoisuus)</li> <li>mineralogia, spesiaatio</li> <li>kemialliset ominaisuudet (materiaalin puskurikapasiteetti, termodynaaminen stabiilisuus, mahdollisesti biologisesti hajoavan orgaanisen aineen osuus, herkkyys redox-muutoksiin)</li> <li>mekaaniset ominaisuudet</li> </ul>
<b>4. Liukoisuuteen vaikuttavien avaintekijöiden identifiointi</b>	<p>Esimerkkejä tarkasteltavista parametreistä:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>kemialliset parametrit (kemialliset tekijät kuten pH, redox, CO<sub>2</sub>, suolapitoisuus)</li> <li>mekaaniset parametrit (mekaanisten tekijöiden vaikutus liukoisuusominaisuuksiin)</li> <li>fysikaaliset parametrit (lämpötila, vedenläpäisevyys, kosteus, absorptiokyky, veden kulkeutuminen)</li> <li>biologiset parametrit (hajoaminen, kaasunmuodostus)</li> <li>liukoisuuteen vaikuttavien parametrien vaikutusta arvioidaan ja esitetään tarvittavat testit, jotka luodaan kuvaamaan yksittäisten parametrien vaikutusta.</li> </ul>
<b>5. Liukoisuuskäyttäytymisen mallintaminen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>relevanttien parametrien integrointi käyttäytymismalliin</li> <li>liukoisuusominaisuuksien ennustaminen ajassa</li> </ul>
<b>6. Mallien validointi (oikeaksi todistaminen)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>arvio laboratoriotulosten siirrettävyydestä kenttäolosuhteisiin</li> <li>tulosten vertailu luonnossa esiintyviin vastaaviin tapauksiin</li> </ul>
<b>7. Loppupäätelmät</b>	<p>Loppupäätelmissä verrataan tuloksia alkuperäiseen tehtävämäärittelyyn. Lopputulosten perusteella on mahdollista, että tulokset antavat riittävästi tietoja tehtävään ratkaisuun. Toisaalta lopputuloksena voi olla, että jotkut vaiheet saatetaan joutua tutkimaan uudestaan tai että olemassa olevat testit eivät tarjoa luotettavaa vastausta tehtävään.</p>

## 2 YMPÄRISTÖOLOSUHTEIDEN HUOMIOON- OTTAMINEN LIUKOISUUSTUTKIMUKSISSA - TESTIEN NYKYTILANNE JA VTT:N SUOSITUS

### 2.1 TESTISSÄ HUOMIOONOTETTAVAT KESKEISET YMPÄRISTÖTEKIJÄT

Eri ympäristöolosuhteiden vaikutusta liukoisuuteen on arvioitu taulukossa 2. Ympäristötekijöiden vaikutus on yleensä riippuvainen sekä materiaalista että sijoituspaikan olosuhteista. Niiden tutkimustarve on siten arvioitava tapauskohtaisesti. Sijoituspaikan rakenne ja mahdolliset eristekerrokset vaikuttavat erityisesti materiaalin kanssa kosketuksessa olevaan vesimäärään ja siten haitta-aineiden kulkeutumiseen ympäristöön.

Ympäristötekijöiden mahdollista vaikutusta liukoisuuteen ei ole tarpeen tutkia laboratoriokokeilla, jos vastaavista materiaaleista on aikaisemmin tehty arvioita eri ympäristötekijöiden merkityksestä. Materiaalin koostumuksen perusteella, erityisesti eri aineiden esiintymismuodon perusteella, voidaan tehdä melko luotettavia arvioita ympäristötekijöiden vaikutuksesta.

Ilmastolliset tekijät kuten kosteat ja kuivat jaksot vaikuttavat lähinnä pH-redox -olosuhteisiin, pintakerrosten karbonoitumiseen, suotoveden laatuun ja mahdollisesti myös rakenteen pysyvyyteen. Ympäristön biologinen aktiviteetti vaikuttaa lähinnä pH-redox -olosuhteisiin sekä suotoveden laatuun ja orgaanisia aineista sisältävien materiaalien koostumukseen, mikäli hyötykäyttömateriaalin orgaanisessa aineksessa tapahtuu muutoksia. Ilmastollisten ja biologisten tekijöiden vaikutusta tutkitaan tai arvioidaan niiden aiheuttamien ilmiöiden perusteella (kuten esimerkiksi pH-muutosten vaikutusta).

Taulukko 2. Arvio eri ympäristötekijöiden vaikutuksista liukoisuuteen. Käytetyt merkinnät: suuri merkitys +++, pieni merkitys +. Koottu Network-asiantuntijakokouksissa esitettyjen mielipiteiden perusteella. (Anon. 1996)

Parametri	Granuloitu materiaali	Kiinteytetty materiaali
pH (materiaalin puskurikapasiteetti)	+++	+ (yleensä ei, sementtikiinteytettyjen materiaalien emäksisyyden vuoksi)
redox-ympäristö	+++ (merkitys materiaalikohtainen)	+ (yleensä pieni)
veden sisältämän orgaanisen hiilen pitoisuus (DOC - dissolved organic carbon)	++ (riippuu metalleista)	tuskin
veden ionivahvuus	++ (riippuu metalleista)	tuskin
lämpötila	+++	+++ (jäädytys saattaa aiheuttaa myös muutoksia rakenteissa)
CO <sub>2</sub> ja O <sub>2</sub>	+++	+++ (pinnan karbonoituminen)
materiaalin raekokojakautuma	+++	

## 2.2 YMPÄRISTÖTEKIJÖIDEN VAIKUTUSTEN TESTAUSMENETELMIEN NYKYTILANNE

Ympäristötekijöiden merkitykseen on vasta viime vuosien aikana kiinnitetty huomiota. Siksi ei ole vielä testi- tai arviointimenetelmiä eri ympäristötekijöiden tutkimiseen. Lisäksi joidenkin tekijöiden, kuten uuttoveden, vaikutusta liukoisuuteen ei ole edes laajasti selvitetty. Useista ympäristötekijöiden tutkimusmenetelmistä ei myöskään ole riittävästi kokemusta yleisten tulkintaohjeiden esittämiseksi. Testimenetelmien puute merkitsee käytännössä sitä, että joidenkin materiaalien sijoituskohteiden valinnoissa tarvitaan rajoituksia. Esimerkiksi materiaalien vapaa sijoitus pohjavesialueelle edellyttää tuntemusta ympäristötekijöiden vaikutuksista liukoisuuteen.

Kuitenkin joidenkin ympäristötekijöiden arvioimiseksi soveltuvia testejä on kuvattu alan julkaisuissa. Erityisesti menetelmiä haitta-aineiden liukoisuuden pH-riippuvuuden tutkimiseen on useita. Luvussa 3 on kuvattu eri tekijöiden vaikutusta ja Luvussa 4 ja 5 on esitetty esimerkkejä eri parametrien huomioimisesta.

Tärkeimpien parametrien osalta testitilanne on seuraava:

### ***a) pH-olosuhteiden vaikutusten tutkiminen***

Esitetyistä ympäristötekijöistä materiaalin pH-redox -vaikutus on merkittävin.

pH-olosuhteiden vaikutuksen arviointi on tarpeen erityisesti materiaalille, jossa raskasmetallipitoisuudet ylittävät Hollannissa aikaisemmin mineraalisille hyötykäyttö-materiaaleille annettuja enimmäispitoisuussuositukset (ks. liitteen 1 taulukko 1). pH-staattisella testillä halutaan ensisijaisesti tarkistaa materiaalin puskurikapasiteetti ja liukoisuusominaisuudet pH-arvon laskiessa. Jos materiaalin puskurikapasiteetti on pieni ja haitallisten aineiden liukoisuus kasvaa merkittävästi pH-arvojen laskiessa, on materiaalin ympäristökelpoisuus arvioitava tarkemmin riskinarvioinnin perusteella. Yleensä luonnossa ei esiinny pH-arvoja, jotka ovat alle 4. Sijointisympäristön pH-arvo saattaa laskea lähinnä sadeveden happamuuden ja ilmakehän tai biologisessa toiminnassa syntyvän hiilidioksidin neutralointikyvyn vuoksi.

Eurooppalaisessa standardointijärjestössä CEN on aloitettu pH-staattisen testin standardointityö. pH-staattisella testillä arvioidaan liukoisten aineiden riippuvuutta vesi-seoksen pH-arvosta testiolosuhteissa, joissa vallitsee tasapaino jätteen ja veden välillä. Käytännössä tämä merkitsee ravistelutestiä, jossa jätteen ja veden seoksen pH-arvo säädetään hapolla tai emäksellä haluttuun arvoon. Testi on suunnitelmien mukaan valmiina standardiluonnoksena vuonna 1999 ja hyväksyttynä vuonna 2001.

Tällä hetkellä ei ole olemassa ohjeita pH-staattisten testien tulosten tulkintaan. Tietoa on erityisesti käytetty geokemialliseen mallinnukseen. VTT:n tämänhetkisen käsityksen mukaan hyötykäyttömateriaalien liukoisuusominaisuudet eivät saa ylittää hollantilaisia ohjearvoehdotuksia todennäköisillä pH-alueilla.

### **b) Redox-olosuhteiden vaikutusten tutkiminen**

Redox-herkkyyttä kuvaavaa testiä pidetään tärkeänä materiaalin liukoisuusominaisuuksien arvioimiseksi. Standardoitujen testien kehittämiseksi tarvitaan kuitenkin tutkimustyötä ja kokemusta useista materiaaleista. Tällä hetkellä ei ole testimenetelmää, jolla voidaan hallitusti tutkia redox-olosuhteiden vaikutusta.

Redox-olosuhteiden vaikutus riippuu materiaalista ja koskee erityisesti materiaaleja, joissa metallit ovat sitoutuneena redox-muutoksiin herkkiin yhdisteisiin (esim. sulfideina). Tällä hetkellä redox-olosuhteiden merkitystä voidaan lähinnä huomioida testitulokinnassa ja testiolosuhteiden valinnassa.

### ***c) Lämpötilan vaikutuksen tutkiminen***

Lämpötilan vaikutusta granuloitujen materiaalien liukoisuusominaisuuksiin voidaan arvioida tekemällä testit eri lämpötiloissa. Huoneenlämmössä suoritettut testit antavat yleensä suurempia liukoisuusarvoja kuin alhaisemmissa lämpötiloissa tehdyt.

Lämpötilavaihteluilla on erityisen suuri merkitys kiinteytettyjen materiaalien rakenteelle. Mikäli on epäiltävissä, että rakenne murenee jäätyksen takia, on kiinteytetty materiaali murskattava ja tutkittava granuloituna. Jos kiinteytetyn materiaalin rakenteessa (myös huokoisissa) ei tapahdu epäedullisia muutoksia, voidaan olettaa lämpötilan vaikuttavan jonkin verran haitta-aineiden liukoisuuden pienentymiseen. Pienentymistä voidaan tarvittaessa tutkia suorittamalla testi alhaisemmissa lämpötiloissa.

VTT:n käsityksen mukaan kiinteytetyn materiaalin pitkäaikaisstabilisuuden arvioimiseksi tarvitaan muita soveltuvia testejä kuten pakkasenkestävyystesti ja testin tulkin-taohje.

### ***d) Muiden ympäristötekijöiden vaikutuksen tutkiminen***

Muita arvioitavia ympäristötekijöitä ovat lähinnä uuttoveden ja biologisen aktiviteetin vaikutuksen arviointi. Uuttoveden vaikutusten arviointi laboratoriokokeilla on tarpeen, jos materiaalin kanssa kosketuksissa olevassa vedessä tiedetään olevan kompleksimuodostajia, jotka saattavat vaikuttaa tutkittavien aineiden liukoisuuteen. Esimerkkejä mahdollisesti kompleksoituvista metalleista ovat kupari, kadmium ja lyijy. Maaperätutkimuksissa käytettyjä testimenetelmiä on käytetty myös haitta-ai-neen liukoisuusominaisuuksien selvittämiseen, mutta testitulosten tulkinta on keskitynyt lähinnä haitta-aineen esiintymismuodon tai ominaisuuksien arviointiin eikä saatujen tulosten perusteella voida esittää hyötykäyttömateriaaleiden käyttökelpoisuuden arvioimiseen soveltuvia yleisiä tulkintakriteerejä.

Lisäselvityksiä tarvitaan myös, jos eri hyötykäyttömateriaaleja sekoitetaan keskenään tai materiaali sijoitetaan ei-inertin materiaalin alapuolelle tai lähelle biologista toimintaa ja orgaanisia aineita sisältäviä suotovesiä muodostavaa materiaalia. Näiden tekijöiden vaikutuksesta ei ole testimenetelmiä vaan arviointi on tehtävä tapauskoh-taisesti riskinarviointina.

## **2.3 VTT:N SUOSITUS**

VTT suosittelee granuloiduille jätteille kolonnitestiä ja kiinteytetyille jätteille diffuusi-otestiä kuvaamaan liukenemistä lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä. Menetelmät on standardoitu Hollannissa ja kolonnitestistä on olemassa myös Nordtest-menetelmäku-vaus. Menetelmien periaatteet ja soveltuvuusalueet on kuvattu VTT Tiedotteessa 1801. Pitkäaikaisliukenemisen arviointi voidaan tehdä kokonaispitoisuuden, geoke-miallisen mallinnuksen tai ravistelutestisarjan perusteella. Näitä testejä voidaan pitää



materiaalien kelpoisuuden arvioinnin minimivaatimuksena. Testit antavat kuitenkin tietoja lähinnä *testiolosuhteissa* liukenevista aineista.

VTT suosittelee erityisesti sellaisten granuloitujen materiaalien pH-olosuhteiden vaikutuksen huomioon ottamista, joiden raskasmetallipitoisuudet ovat merkittäviä tai joiden sijoitusympäristö on herkkä ympäristökuormitukselle (esim. pohjavesialueet). Lisätutkimukset ovat aiheellisia, mikäli hyötykäyttömateriaalin metallipitoisuus ylittää liitteen 1 taulukossa L1/1 esitetyn arvon. VTT:n tämänhetkisen käsityksen mukaan hyötykäyttömateriaalien liukoisuusominaisuudet eivät saa ylittää hollantilaisia ohjearvoehdotuksia mahdollisilla pH-alueilla.

Soveltuvien menetelmien periaate on esitetty kohdassa 3.2. Lähivuosien aikana ovat tulossa standardoidut menetelmäkuvaukset.

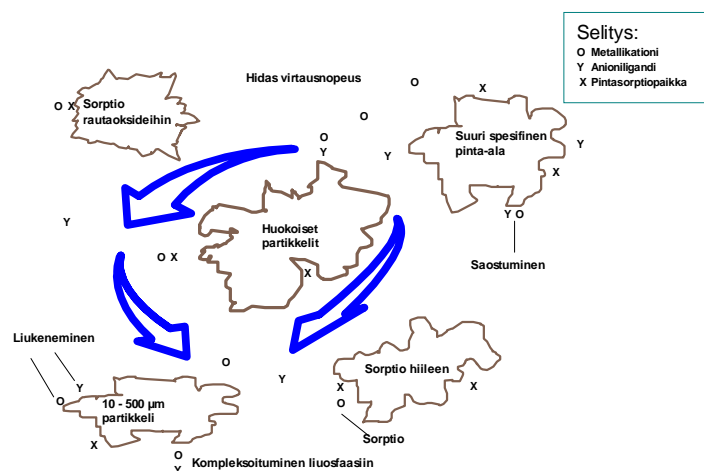
## 3 YMPÄRISTÖOLOSUHTEIDEN VAIKUTUS HAITTA-AINEIDEN LIIKKUVUUTEEN

### 3.1 LÄHTÖKOHTA JA TESTAUKSESSA HUOMIOITAVAT YMPÄRISTÖTEKIJÄT

Riskinarviointi perustuu materiaalin kanssa kosketuksissa olevan veden määrään. Eri aineiden liukoisuuden arviointiin soveltuvia testimenetelmiä lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä ovat standardoidut kolonni- ja diffuusiotestit. Pitkäaikaisliukoisuuden arvioimiseksi ei vielä ole vakiintunutta testimenetelmää, mutta liukoisuuteen vaikuttavien ilmiöiden ymmärtämistä pidetään tärkeänä materiaalien pitkäaikaiskäyttötymisen ennustamisessa.

Kolonni- ja diffuusiotestit antavat tietoja *testiolosuhteissa* liuenneista ainemääristä. Hyötykäyttömateriaalien ympäristökelpoisuustutkimuksissa on tärkeää huomioida myös materiaalin ominaisuuksia (kemiallinen muuttumisherkkyys varastoinnin aikana, raekokojakautuma) ja sijoituspaikan mahdollisia erityispiirteitä kuten ympäristön pH-redox-olosuhteita. Hyötykäyttötutkimuksissa analysoidaan yleensä hyvin pieniä pitoisuuksia, minkä vuoksi laboratoriotestauksessa on kiinnitettävä erityistä huomiota valvottuihin ja toistettaviin testiolosuhteisiin. Lisäksi on aina varmistettava tutkittavan näytteen edustavuus (erityisesti raekokojakauma).

Liukoisuustutkimuksien tavoitteena on ymmärtää aineiden liukenemiskäyttötymistä ohjaavia päämekanismeja. Kuvassa 2 on esitetty liukoisuusprosesseihin (esim. liukenemiseen, saostumiseen, sorptioon, mineralisoitumiseen) vaikuttavia tekijöitä. Tärkeimpiä tekijöitä ovat pH, redox-olosuhteet, ionivahvuus, lämpötila sekä kompleksin- ja kelaatinmuodostus. Lisäksi liukoisuusnopeuteen vaikuttavat kineettiset tekijät ja fysikaaliset olosuhteet (Eighmy *et al.* 1994, Hjelmar *et al.* 1995).



Kuva 2. Mahdollisia liukoisuusprosesseja (Eighmy *et al.* 1994).

Sijoituspaikalla eri aineiden kulkeutumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat

- materiaalin ominaisuudet (puskurikapasiteetti, redox-muutosherkkyys)
- ilmastolliset tekijät (lämpötilavaihtelut, sadanta, tuuli)
- rakenteen mekaaniset ja geotekniset olosuhteet (tiiviyys, eristyskerrokset, kaltevuudet, paksuus, pinta-ala)
- sijoituskohteen hydrogeologiset olosuhteet (veden virtausnopeus ja -määrä, veden kemiallinen luonne).

Laboratorio-olosuhteet poikkeavat sijoituspaikan olosuhteista mm. seuraavien seikkojen osalta:

- veden laatu
- ympäristön pH- ja redox-olosuhteet
- materiaalin raekokojakauma
- veden virtausnopeus (veden kontaktiaika) granuloitujen materiaalien testauksessa
- kiinteytetyn materiaalin vedenkosketustapa
- lämpötila
- hyötykäyttömateriaalia ympäröivän maan vaikutus
- ilman ja ikääntymisilmiöiden vaikutus.

Liukoisuuteen vaikuttavien tekijöiden merkitys on todennäköisesti materiaalikohtainen, ja siksi niiden merkitystä on arvioitava tapauskohtaisesti ja tarvittaessa myös tutkittava kokeilla. Tärkein tutkittava ominaisuus on kuitenkin pH, sillä useiden metallien liukoisuus on voimakkaasti riippuvainen pH:sta. Nykyisin on myös tiedostettu ympäristön redox-olosuhteiden vaikutus erityisesti kuonamateriaalien liukoisuusominaisuuksiin, ja soveltuvia tutkimusmenetelmiä on kehitteillä.

Veden kulkuun sijoituspaikassa vaikuttavat materiaalin mahdollinen eristys, sijoituspaikan rakenne sekä materiaalin ja pohjamateriaalin vedenläpäisevyys. Yleensä laboratoriokokeissa ei käytännön syistä voida ottaa huomioon olosuhteita, joissa veden kosketus materiaalin kanssa on ajoittaista tai veden virtausnopeus erittäin hidasta.

Seuraavassa tarkastellaan tärkeimpien ympäristötekijöiden vaikutusta liukoisuuteen ja esitetään tämänhetkinen tietämys soveltuvista testimenetelmistä.

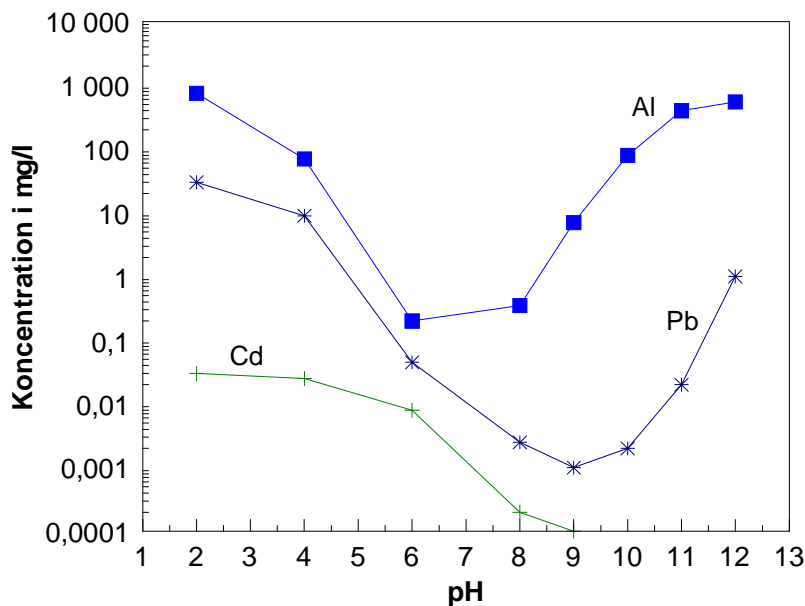
## 3.2 VEDEN LAATU

### 3.2.1 Vesifaasin pH

Vesifaasin pH-arvo vaikuttaa merkittävästi aineiden liukoisuuteen. Vesifaasin pH-arvo määräytyy useimmiten kiinteän materiaalin vesiliukoisten pääkomponenttien mukaan. pH-arvo määräytyy kiinteän faasin ominaisuuksien perusteella erityisesti silloin, kun veden suhde kiinteään materiaaliin (L/S-arvo) on pieni. Esimerkiksi sadevedellä on hyvin pieni puskurikapasiteetti. pH-arvolla on paitsi suora vaikutus aineiden liukoisuuteen myös vaikutusta kompleksinmuodostumiseen sekä redox- ja sorptio-olosuhteisiin.

Useiden aineiden liukoisuus kasvaa sekä alhaisissa että korkeissa pH-arvoissa. Kuva 3 havaitaan, että lyijyn ja alumiinin liukoisuus on pienimmillään neutraaleissa pH-arvoissa. Tämän vuoksi on tärkeää pyrkiä arvioimaan hyödynnettävän materiaalin puskurikapasiteettia ja liukoisuuskäyttäytymistä myös muuttuvissa pH-ympäristöissä. Lisäksi on havaittu, että kolonnitestissä mitatut pH- ja redox-arvot eroavat usein kenttäolosuhteissa todetuista arvoista.

Koska useimmat ympäristötekijät vaikuttavat materiaalin pH-ympäristöön, on aina tärkeää arvioida muuttuvien pH-olosuhteiden vaikutusta liukoisuuteen. Mikäli liukoisuusominaisuudet muuttuvat moninkertaisesti realistisissa pH-arvoissa, pitää materiaalien ympäristökelpoisuus arvioida erityisen tarkasti ja mahdollisesti suositella käsittelytarvetta ennen sijoitusta.



Kuva 3. Veden pH:n vaikutus lyijyn, alumiinin ja kadmiumin liukoisuuteen (Hjelmar et al. 1995).

### *Soveltuvat testimenetelmät*

Vesifaasin pH:n vaikutuksen arvioinnissa on tällä hetkellä käytössä kaksi vaihtoehtoista pH-staattista menetelmää. Ensimmäisessä menetelmässä näytettä sekoitetaan vedessä vuorokauden ajan. Seoksen pH pidetään jatkuvasti halutussa arvossa happotai emäsluoksella käyttäen automaattista titrauslaitteistoa. Toisessa menetelmässä (kanadalainen Acid-neutralization-capacity-(ANC)-menetelmä) tehdään 11 eri ravistelutestiä, joissa on vaihtelevia määriä happoa tai emästä. Vuorokauden ravistelun jälkeen mitataan suodosten pH-arvo, joiden perusteella valitaan tutkittavat vesisuodokset. Jälkimmäisessä testimenetelmässä saadaan vain karkea arvio eri aineiden pH-riippuvuudesta, koska ravistelun aikana pH-säätöä ei valvota.

Eurooppalaisessa standardijärjestössä CEN/TC292 on aloitettu pH-staattisten testien standardointityö.

### **3.2.2 Veden koostumus**

Sijituspaikalla materiaalin kanssa kosketuksessa olevan veden laatu saattaa poiketa merkittävästi laboratoriotesteissä käytetystä ja mahdollisesti pH-säädetyistä tislatusista vedestä seuraavin tavoin:

- veden sisältämä orgaanisen hiilen osuus (DOC)
- ionivahvuus (erityisesti suolapitoisuus)
- kompleksinmuodostajien määrä

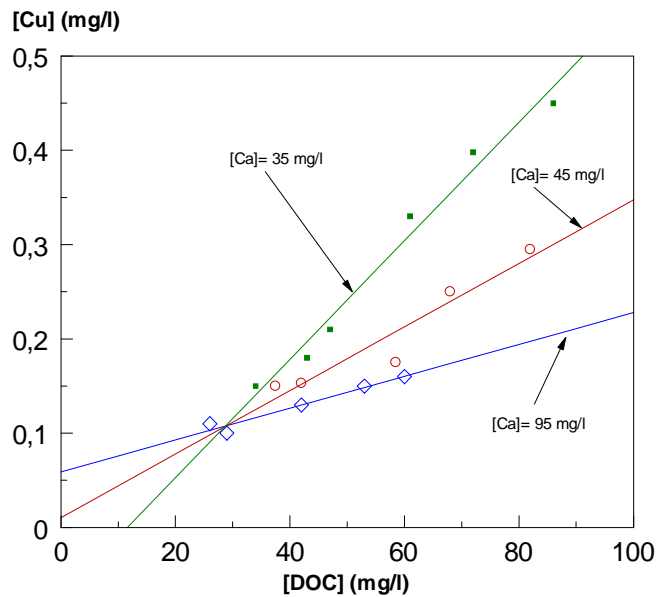
#### **Vesifaasin sisältämät kompleksinmuodostajat**

Kompleksinmuodostus lisää aineiden liukoisuutta. Kompleksinmuodostukseen osallistunut aine ei enää ole mukana ionien tasapainotilassa, vaan systeemi pyrkii uuteen tasapainotilaan, jonka seurauksena liukoisuus lisääntyy.

Kompleksinmuodostajat voivat olla sekä orgaanisia että epäorgaanisia ioneja. Tärkeimmät epäorgaaniset kompleksinmuodostajat ovat kloridi-, karbonaatti- ja hydroksidi-ioni. Esimerkiksi kadmium, elohopea ja lyijy muodostavat komplekseja korkeissa kloridipitoisuuksissa. Liuenneet orgaaniset yhdisteet (DOC) kompleksoituvat erityisesti nikkelin, sinkin, kuparin, molybdeenin, lyijyn ja kadmiumin kanssa.

Orgaanisten yhdisteiden määrä sivutuotteessa tai ympäristöstä tulevassa pinta- tai suotovedessä vaikuttaa merkittävästi joidenkin metallien liukoisuuden ja sijoituspaikkaolosuhteiden tutkimiseen. Esimerkiksi veden DOC-pitoisuuden kasvu ja siitä aiheutuva orgaanisen kuparikompleksin muodostuminen lisää kuparin liukoisuutta jätepolttolaitoksen kuonasta (van der Sloot *et al* 1992). Viljelymaan kuparin liukoisuutta on tutkittu myös kahdella eri kalsiumpitoisuudella ja erilaisilla DOC-pitoisuuksilla. DOC-pitoisuuden vaikutus kuparin liukoisuuteen on suurempi pienissä

kuin suurissa kalsiumpitoisuuksissa (kuva 4). Tämän on arvioitu johtuvan kuparin ja kalsiumin kilpailusta DOC-molekyylien kompleksipaikoista (Anon. 1995).

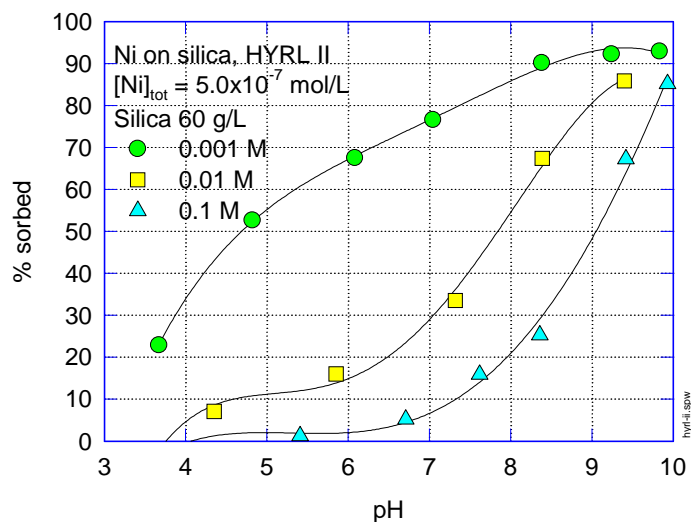


Kuva 4. Humus- ja kalsiumpitoisuuden vaikutus kuparin liukenemiseen viljelymaasta (Anon. 1995).

### Vesifaasin ionivahvuus

Vesifaasin korkea ionivahvuus lisää tavallisesti eri aineiden liukoisuutta. Myös korkea suolapitoisuus voi lisätä liukoisuutta erityisesti pienillä L/S-suhteilla. Liukoisuuskäyttäytymisen tutkimiseen voitaisiin käyttää ydinjätetutkimuksissa aiemmin käytettyjä sorptiokokeita, joissa eri tekijöiden vaikutusta metallien pidättymisessä kiintofaasiin pyritään arvioimaan. Kuvassa 5 on esimerkkinä esitetty liuoksen pH-arvon ja ionivahvuuden vaikutus nikkelin sorptiossa silikaattimassaan.

Esimerkiksi tiesuolauksen vaikutus tiettyjen metallien liukoisuuteen saattaa näin olla merkittävä. Tiesuolauksen vaikutusta hyötykäyttömateriaalien liukoisuuteen ei kuitenkaan tähän mennessä ole tutkittu.



Kuva 5. Nikkelin sorptio silikaattimassaan. Nikkelin pitoisuus liuoksessa 0,03 mg/l (Puukko et al. 1995, ref. Olin 1996).

### Vesifaasin sorptio-olosuhteet

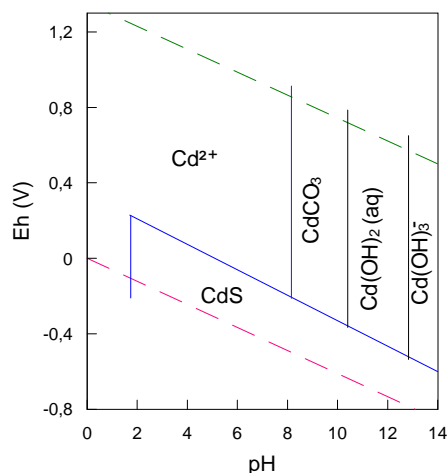
Sorptio käsittää useita erilaisia reaktioita, kuten adsorption, desorption, absorption, ioninvaihdon ja pintakompleksionnin. Sidosten vahvuus sorptioivan pinnan ja liuenneen yhdisteen välillä vaihtelee. Sorptioreaktiot ovat reversiibilejä ja tapahtuvat nopeasti. Sorptioreaktiot ovat yleensä riippuvaisia systeemin pH-arvosta. Sorptioreaktioiden seurauksena materiaaleista liuenneiden aineiden kulkeutuminen veden mukana viivästyy.

### Soveltuvat testimenetelmät

Edellä mainittujen tekijöiden vaikutusten arvioimiseksi ei ole kehitetty erityisiä testimenetelmiä, vaan yleensä saatuja tuloksia tulkitaan huomioiden vastaavat olosuhteet. Edellä mainittujen tekijöiden merkitystä voidaan kokeellisesti arvioida käyttämällä standardoiduissa testeissä erilaisia uuttoliuoksia ja pitoisuuksia.

## 3.3 YMPÄRISTÖN PH-REDOX -OLOSUHTEET

Hapetus- ja pelkistysreaktiot ovat kemiallisia reaktioita, joissa elektroneja siirtyy eri komponenttien välillä. Reaktioita voidaan kuvata joko termodynaamisesti (tasapainotila) tai kineettisesti (reaktionopeus). Systeemin pH-redox -olosuhteet saattavat ratkaisevasti vaikuttaa eri aineiden esiintymismuotoon ja liukoisuuteen (kuva 6).



Kuva 6. Kadmiumin esiintymismuodot eri pH-redox -olosuhteissa (Förstner 1980).

Redox-olosuhteiden on havaittu vaikuttavan erityisesti kromin ja arseenin liukoisuuteen. Hapettavissa olosuhteissa metallit esiintyvät tavallisesti oksideina. Sen sijaan pelkistävässä olosuhteissa metallien liukoisuutta määräävät yleensä niukkaliukoiset metallisulfidit. Metallien liukoisuus saattaa kasvaa merkittävästi, mikäli haitta-aineita pelkistyneessä ja niukkaliukoisessa muodossa sisältävä materiaali sijoitetaan hapettaviin olosuhteisiin. Toisaalta joillekin komponenteille, kuten kahden- ja kolmenarvoiselle raudalle, liukenemistapahtuma on täysin päinvastainen.

pH-redox -olosuhteet voivat muuttua myös materiaalissa tai ympäristössä tapahtuvan biologisen aktiiviteetin seurauksena. Lisäksi sulfidiympäristössä saattaa kehittyä sulfideja sulfaateiksi hapettava bakteerikanta (esim. *Thiobacillus ferrooxidans*), jolloin sulfideina sitoutuneiden metallien liukoisuusominaisuudet muuttuvat. Bakteerikantojen hyväksikäyttöä onkin tutkittu kaivosteollisuudessa yhtenä metallien talteenoton rikastusmenetelmänä.

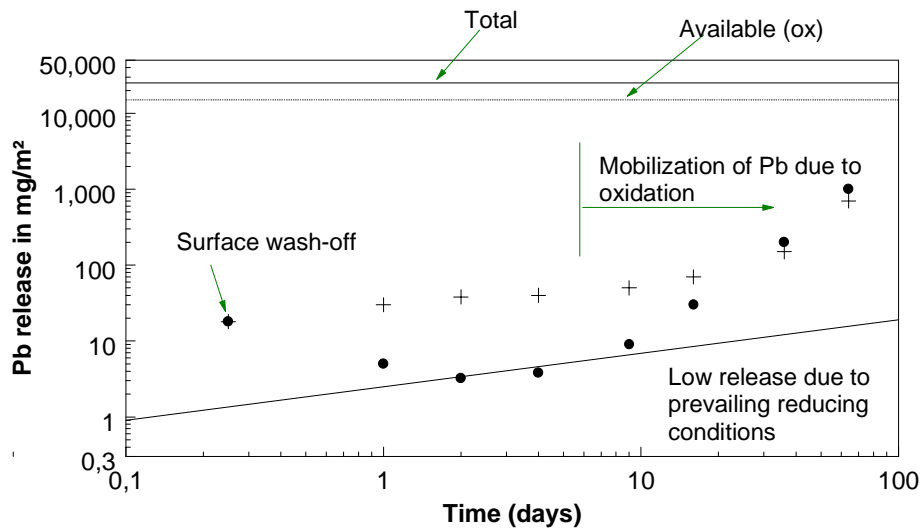
Mikrobien aerobinen hajottamistoiminta kuluttaa happea, minkä seurauksena ympäristöolosuhteet voivat muuttua pelkistäviksi. Orgaanisen materiaalin hajotessa muuttuvat yleensä myös pH-olosuhteet. Hajoamistoiminnassa muodostuu tavallisesti pienimolekyylisiä liukoisia yhdisteitä tai kompleksinmuodostajien määrä lisääntyy, jolloin metallien liukoisuus kasvaa.

Biologisen toiminnan, kuten elohopean, lyijyn, arseenin ja seleenin biometyloitumisen, seurauksena muodostuu usein haihtuvia organometallisia yhdisteitä. Lisäksi orgaanisen materiaalin hajoamisprosessissa vapautuneet metalli-ionit voivat reagoida ja muodostaa epäorgaanisia yhdisteitä, joiden liukoisuus ja haitallisuus ovat erilaisia.

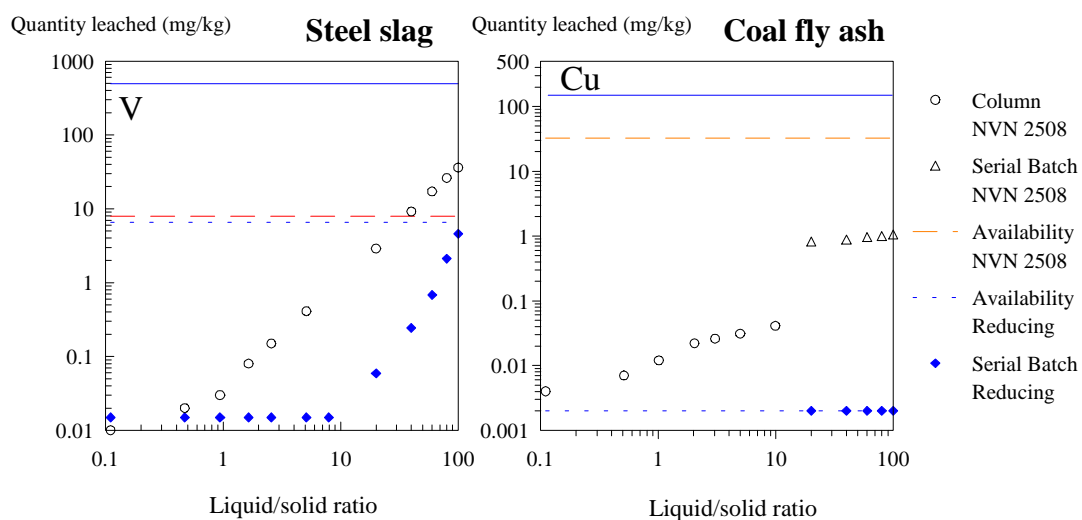
Mikäli pH-redox -olosuhteet laboratoriossa poikkeavat huomattavasti sijoituspaikan olosuhteista, laboratoriotulokset saattavat olla epäluotettavia. On havaittu, että pH-redox -olosuhteet vaikuttavat erityisesti kuonamateriaalien haitta-aineiden liukoisuuteen. Kuvassa 7 on esitetty lyijyn liukeneminen testin aikana pinnaltaan hapettuneesta



kiinteytetystä materiaalista. Pelkistävissä olosuhteissa liukeneminen on ollut vähäistä, mutta redox-olosuhteiden muuttuminen lisää lyijyn liukenemista matriisista (van der Sloot *et al.* 1994a). Kuvassa 8 on esitetty vanadiinin liukeneminen teräskuonasta ja kuparin liukeneminen kivihiilen lentotuhkasta hapettavissa ja pelkistävissä olosuhteissa.



Kuva 7. Lyijyn liukeneminen kiinteytetystä materiaalista pelkistävissä ja hapettavissa olosuhteissa (van der Sloot *et al.* 1994a). Kuvassa on esitetty mitatut kumulatiiviset pitoisuudet (+) ja teoreettiset kumulatiiviset tulokset (•), jotka perustuvat vain tutkittuun fraktiosta liukeneviin pitoisuuksiin. Teoreettisia tuloksia on tässä käytetty arvioitaessa lyijyn liukenemismekanismia. Kuvassa on myös esitetty lyijyn kokonaispitoisuus ja maksimiliukoisuus hapettavissa olosuhteissa (availability ox).



Kuva 8. Hapettavien ja pelkistävien olosuhteiden vaikutus materiaalin liukoisuuteen (van der Sloot 1991).

### *Soveltuvat testimenetelmät*

Redox-olosuhteiden tutkimusmenetelmiä on kehitteillä eikä niiden vaikutusta tunneta vielä tarpeeksi. Testimenetelmiä tarvitaan sekä redox-herkkyyden arvioimiseksi että liukoisuusominaisuuksien tutkimiseksi muuttuvissa redox-ympäristöissä. Hapellisten olosuhteiden vaikutusta voidaan kuitenkin tutkia standardoiduilla menetelmillä, jos näytettä varastoidaan riittävän kauan ennen testiä hapellisissa olosuhteissa.

Olosuhteet ovat pelkistäviä erityisesti materiaaleissa, joissa rauta esiintyy kaksiarvoisena (esim. masuunikuona). Pelkistävien olosuhteiden arviointi ainoastaan näyttemateriaalin redox-luvun perusteella ei ole aina helppoa, sillä vesiliuosten redox-potentiaali ei välttämättä kuvaa riittävästi aineiden pelkistäviä olosuhteita. Muuttuvat redox-olosuhteet vaikuttavat erityisesti seuraavien metallien ominaisuuksiin: As, Ba, Cr, Mo, V, Pb ja Cd.

## 3.4 GRANULOIDUN MATERIAALIN RAEKOKOJAKAUMA JA VEDEN KONTAKTIAIKA

Liukoisuustestit perustuvat tasapainotilan saavuttamiseen. Siihen tarvittava aika riippuu materiaalin raekokojakautumasta. Partikkelikoon pienentyessä tasapainotilan saavuttamiseen tarvittava aika lyhenee materiaalin ja veden välisen tehokkaan kosketuksen vuoksi. Lisäksi aineiden diffundoitumismatka partikkelin sisältä partikkelin pinnalle ja siitä nestefaasiin pienenee.

Tavallisesti aineiden liukoisuus kasvaa partikkelikoon pienentyessä. Kuitenkin jos materiaali sisältää runsaasti emäksisiä komponentteja (kuten kalkkia) saattaa liukoisuus hienonnetusta materiaalista olla pienempi kuin karkeasta materiaalista. Tämä johtuu lähinnä karkeammassa materiaalissa tapahtuvasta pintakerrosten karbonoitumisesta ilman hiilidioksidin vaikutuksesta ja hienonnetussa materiaalissa murskauksen seurauksena esiintyvien kalkkipitoisten pintojen aiheuttamasta emäksisyydestä.

### *Soveltuvat testimenetelmät*

Raekokojakauman vaikutusta arvioidaan tutkimalla liukoisuutta näytteistä, joissa esiintyy eri raekokojakaumia. Lähinnä pienhiukkasten osuuden kasvu vaikuttaa merkittävästi liukoisuusominaisuuksiin. Kolonnitestissä tarvittava virtausnopeus voidaan arvioida käyttämällä kahta eri virtausnopeutta.

## 3.5 ILMASTOLLISET TEKIJÄT

Liukoisuuteen vaikuttavia ilmastollisia tekijöitä ovat:

- sademäärä
- lämpötila
- sijoituspaikan kuivat jaksot
- sijoituspaikan pakkas- ja sulamisjaksot.

### 3.5.1 Sademäärä

Materiaalin läpi suotautuneen veden määrä vaikuttaa ratkaisevasti liukenevien aineiden määrään. Veden kulkuun vaikuttavat materiaalin mahdollinen eristys, sijoituspaikan rakenne (kaltevuus) ja materiaalin vedenläpäisevyys. Materiaalin kanssa kosketuksessa olevan veden määrä pitääkin ottaa huomioon liukoisuustulosten tulkinnassa.

Keskimääräisestä vuosittaisesta sademäärästä (660 mm) suotautuu arviolta puolet. Tällöin L/S-suhteen 1 saavuttamiseen menevä aika vaihtelee muutamasta vuodesta (veden suotautuminen 300 mm/vuosi ja materiaalikerroksen paksuus 1 m) pariin saataan vuoteen (6 mm/vuosi ja 1 m).

Sademäärien vaikutusta huomioidaan testitulkinnessa.

### 3.5.2 Kosteat ja kuivat jaksot

#### Granuloidut materiaalit

Kolmen viime vuosikymmenen aikana sadepäivien (> 1 mm) lukumäärä on Suomessa vaihdellut Helsingissä 102 - 127 päivään ja Oulussa 88 - 117 päivään. Tiiviissä tierakenteissa ilman pääsy kuivina kausina rajoittuu todennäköisesti lähinnä pintakerrokseen. Karkeita materiaaleja sisältävissä rakenteissa, jotka eivät ole yhtä tiiviitä, vallitsevat todennäköisesti vesikyllästymättömät olosuhteet. Tällaisissa rakenteissa ilman happi ja hiilidioksidi saattavat muuttaa materiaalin ominaisuuksia. Sijoituspaikan pintarakenteissa havaitaan tällöin pitkällä tarkasteluajalla emäksisten materiaalien neutraloitumista karbonoitumisen seurauksena. Myös karkeiden partikkeleiden murenemistä saattaa tapahtua kemiallisten olosuhteiden muutosten seurauksena.

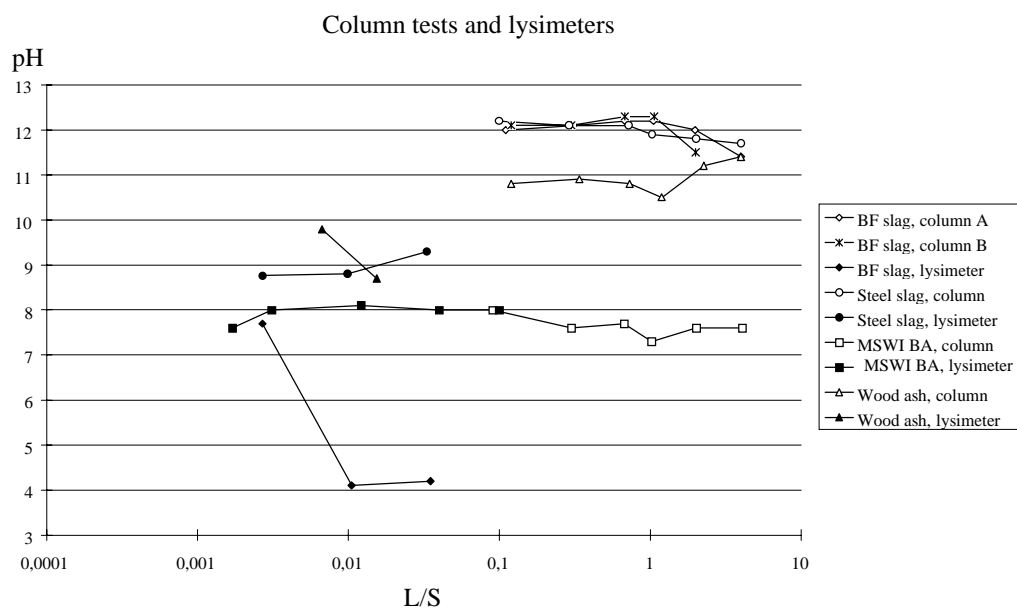
Kenttäolosuhteissa esiintyy usein kanavoitumista, jolloin vesi kulkeutuu vain tiettyjä reittejä pitkin. Tämän vuoksi sijoituspaikalla liunneet määrät voivat olla pienempiä kuin kolonnitestissä.

Kuvassa 9 on verrattu EOF-teräskuonan, puutuhkan, masuunikuonan ja jätteenpolttolaitoksen kuonan laboratoriotestien tuloksia kenttäkokeissa saatuihin tuloksiin. Masuuni- ja EOF-teräskuonan pH-arvoissa on havaittavissa huomattavia eroja. Lisäksi liukenevien aineiden määrät eroavat toisistaan. Tulosten väliset erot aiheutunevat eri-

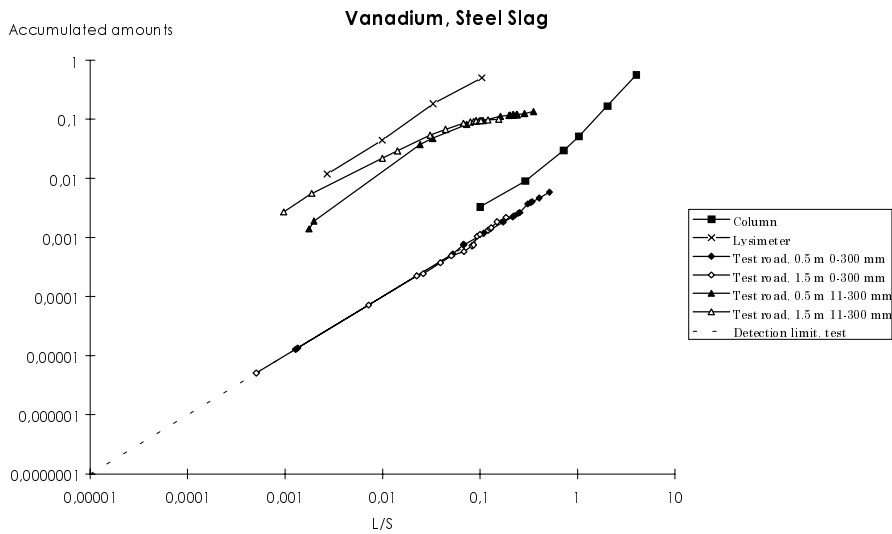
laisista redox-olosuhteista ja kenttäkokeissa käytettyjen materiaalien suuremmasta raekoosta (Fällman 1994, Fällman *et al.* 1994). Lisäksi joissakin tapauksissa saattaa partikkeleiden pinnalla olla sorptoituneena happamia komponentteja, kuten rikki-dioksidia, joiden vapautuminen ensimmäisiin suotovesiin näkyy selvemmin kenttäkokeissa kuin kolonnikokeissa. Masuunikuonassa saattaa hapellisissa olosuhteissa tapahtua katalyyttisiä reaktioita, joiden seurauksena sulfaatista muodostuu rikkihappoa, mikä alentaa suotoveden pH-arvoa (Bialucha 1996).

### Soveltuvat testimenetelmät

Laboratoriossa kolonnitesti on teknisesti mahdollista suorittaa sekä kuivia että märkiä jaksoja sisältävissä testiolosuhteissa. Ongelmia on kuitenkin esiintynyt toistettavien testiolosuhteiden saavuttamisessa ja testitulosten tulkinnassa, minkä vuoksi kuivien ja kosteiden ajanjaksojen vaikutusta arvioidaan lähinnä eri aineiden liukoisuusominaisuuksien riippuvuudesta pH-redox -ympäristöstä.



Kuva 9a. EOF-teräskuonan (steel slag), puutuhkan (wood ash), masuunikuonan (BF slag) ja jätteenpolttolaitoksen kuonan (MSWI BA) kenttä- ja laboratoriokokeissa kerätyistä vesifraktioista mitatut pH-arvot (Fällman *et al.* 1994). Tutkittu EOF-teräskuona muodostuu terästuotannon sivutuotteena valokaariuunista, jossa käytetään raaka-aineena romua (scrap based electric arc furnace steel production).

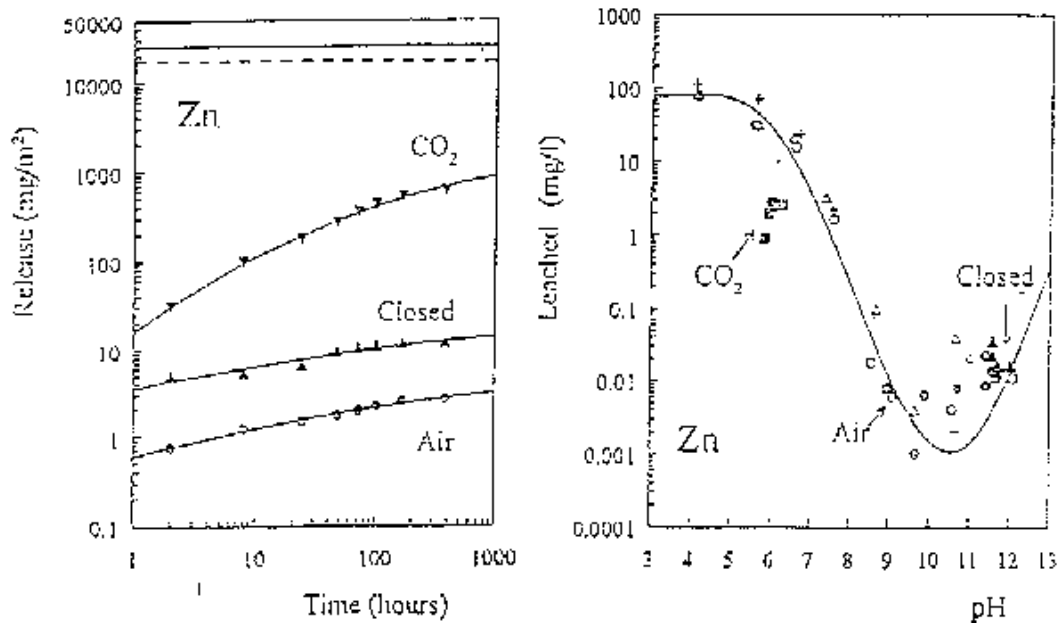


*Kuva 9b. Vanadiinin liukeneminen EOF-teräskuonasta laboratoriossa (kolonnikokeet) ja kenttäolosuhteissa (lysimetrit, koetiet) (Fällman et al. 1994).*

### Kiinteytetyt materiaalit

Kiinteytetyn materiaalin vesikontakti diffuusiotestissä on erilainen kuin kolonnites-  
tissä. Kappaleen sisällä on yleensä huokosvettä, jossa ”diffuusioprosessi” voi jatkaa  
kunnes uusi tasapainotilanne on löytynyt. Mikäli materiaali on välillä ilman vesikon-  
taktia, liukeneminen diffuusion kautta vain hidastuu, jos ei tapahdu muita muutoksia,  
kuten materiaalin pinnan karbonoitumista tai pintakerroksen murenemistä. Tavalli-  
sesti päästöjen arvioinnissa oletetaan, että aineiden liukeneminen vain hidastuu. Vuo-  
sittainen sadanta ei vaikuta kosteassa ympäristössä olevaan kiinteytettyyn materiaa-  
liin.

Jos ilman hiilidioksidin pääsyä kiinteytetyn materiaalin pintaan ei estetä, kiinteytetyn  
materiaalin pinnalla tapahtuu muutoksia kuivina kausina. Hiilidioksidin vaikutukses-  
ta saattaa esimerkiksi osa pintarakenteen kalsiumista muuttua kalsiumkarbonaatiksi  
(kuva 10), jolloin suotoveden pH laskee ja joidenkin metallien liukoisuus lisääntyy  
(van der Sloot 1995, Hjelmar 1989).



Kuva 10. Karbonoitumisen vaikutus sinkin liukoisuuteen kiinteytetystä materiaalista. Näytekappaleita on säilytetty useita kuukausia ennen testin suorittamista eri tavoilla (suljetussa pakkauksessa, ilmassa tai hiilidioksidipitoisessa ympäristössä) (van der Sloot et al. 1994).

### Soveltuvat testimenetelmät

Kosteiden ja kuivien jaksojen merkitystä huomioidaan testitulkinnessa. Karbonoitumisen vaikutusta voidaan kokeellisesti arvioida säilyttämällä näytteet alltiina ilmalle ennen diffuusiotestin suorittamista tai testin aikana.

### 3.5.3 Lämpötilavaihtelut

Lämpötilan lasku vähentää useiden aineiden liukoisuutta. Toisaalta hiilidioksidin liukeneminen veteen kasvaa lämpötilan laskiessa. Tämän seurauksena veden koostumus muuttuu ja joidenkin aineiden liukoisuus saattaa jopa lisääntyä. Koska lämpötilan vaikutusta granuloidun materiaalin liukoisuuteen ei ole tutkittu, riskinarvioinnissa yleensä oletetaan, ettei lämpötilalla ole merkitystä granuloitujen materiaalien liukoisuuskäyttäytymisessä.

Taulukkoon 2 on koottu tietoja lämpötilan vaikutuksesta eräästä kiinteytetystä materiaalista tutkittujen aineiden diffuusiokertoimiin. Diffuusiokertoimien pienentyminen on kuitenkin materiaalienkohtainen. Hollannissa on enimmäisliukoisuusohjeiden laadinnassa arvioitu, että lämpötilan aleneminen 20 °C:sta 10 °C:seen pienentäisi aineiden liukoisuutta kiinteytetystä materiaalista keskimäärin 30 %.

Pakkasjaksot voivat aiheuttaa muutoksia materiaalien rakenteessa, lähinnä huokosten sisällä ja rakenteessa sekä eri aineiden esiintymismuodoissa. Pahimmassa tapauksessa myös kiinteytetty rakenne murenee ajan mittaan. Muuttuneissa olosuhteissa huokosten sisällä saattaa tapahtua saostumista tai liukenemista.

*Taulukko 2. Lämpötilan vaikutus erään kiinteytetystä materiaalin diffuusiokertoimiin (van der Sloot, 1995).*

Aine	$pD_e$ ( $m^2/s$ )	
	Lämpötila 23 °C	Lämpötila 4 °C
Kalsium (Ca)	15,73	16,38
Natrium (Na)	13,54	14,30
Kalium (K)	13,89	14,64
Sulfaatti (SO <sub>4</sub> )	13,54	14,23

### ***Soveltuvia testimenetelmiä***

Lämpötilan vaikutusta voidaan arvioida suorittamalla testit eri lämpötiloissa. Tulokset ovat todennäköisesti materiaali- ja ainekohtaisia.

## **3.6 GEOTEKNISET TEKIJÄT**

Tien rakennekerrokset pyritään yleensä rakentamaan tiettyyn tiiviystilaan, jolloin eri rakennekerroksille on asetettu omat tiiviysvaatimuksensa. Tierakenteessa materiaalin tilavuuspainon tulee olla tietty prosenttiosuus kyseisen materiaalin maksimikuivatilavuuspainosta, joka voidaan määrittää esimerkiksi Proctor-kokeella. Tiivistäminen vähentää tavallisesti vedenläpäisevyyttä (Onninen 1995). Liukoisuustesteissä, kuten kolonnitestissä, materiaalin tiiviystilaa sijoituskohdassa ei voi huomioida, sillä veden kulku tiivistetyssä materiaalissa on liian hidasta. Lisäksi tiivistäminen aiheuttaa kana-voitumisongelmia.

Erityishuomiota on kiinnitettävä myös sellaisiin materiaaleihin, jotka kosteana tiivistettynä kovettuvat vähitellen putoaanisten reaktioiden vaikutuksesta. Samalla myös vedenläpäisevyys pienenee. Lisäksi kovettuminen aiheuttaa raskasmetallien sitoutumista mineraaleihin ja raskasmetallien sitoutumista veteen liukenemattomiksi kalسيومyhdisteiksi (Rademaker *et al.* 1987).

Veden kulkeutumisenopeus sijoituspaikalla on yleensä huomattavasti hitaampaa kuin kolonnitestissä. Kolonnitestissä tasapainotila ei aina ehdi muodostua. Erityisesti karkeilla materiaaleilla, joissa liukeneminen tapahtuu partikkelien pinnalta ja pitkän ajan kuluessa myös partikkelien sisältä diffuusion kautta pinnalle, hitaasti liukenevat aineet eivät ehdi testiaikana liueta.

Eräässä hollantilaisessa tutkimuksessa (Mulder 1991) on todettu, että tierakenteiden reunoissa sadevesi suotautuu materiaalikerroksen läpi, mutta asfalttikerroksen alla olevaan kerrokseen muodostuu vesikyllästämätön alue, jossa liukeneminen tapahtuu ainoastaan diffuusion kautta. Diffuusiotesti kuvaakin aineiden liukenemistapahtumaa kolonnitestiä paremmin sellaisissa materiaaleissa, joissa veden kosketus materiaalin kanssa tapahtuu vain diffuusion kautta. Diffuusiotestin suorittaminen sellaisille granuloiduille materiaaleille, jotka eivät ole kiinteytyneissä muodossa, on teknisesti mahdollista, mutta se edellyttää testin aikana erikoisjärjestelyjä mm. materiaalien pakkaamisesta väliastioihin.

Myös sijoituspaikan rakenne, kuten kaltevuus, pinta-ala ja eri materiaalikerrokset vaikuttavat veden pääsyyn ja kulkeutumiseen rakenteessa. Näiden tekijöiden merkitys voidaan huomioida tuloksia tulkittaessa.

### ***Soveltuvat testimenetelmät***

Soveltuvia ja käytännöllisiä testimenetelmiä erilaisten geoteknisten ratkaisujen huomioonottamisesta laboriotestauksessa ei ole tällä hetkellä tiedossa. Geoteknisten tekijöiden vaikutusta huomioidaan testitulkinnessa.

Putsolaanisen (itsekovettuvan) materiaalin (esim. kivihiilen lentotuhkaseoksen) tutkimuksissa suositellaan kolonniin täytetyn materiaalin säilyttämistä kosteana noin kuukauden ajan ennen testin aloittamista (Wahlström *et al.* 1994).

## **3.7 YHTEENVETO**

Monet ympäristötekijät, kuten ilman vaikutus vesikyllästymättömissä olosuhteissa, biologinen toiminta ja pelkistävät materiaalit, saattavat aiheuttaa muutoksia sijoitusympäristön pH-redox-olosuhteissa. Muutosherkkyys on hyvin materiaali- ja sijoituspaikkakohtainen. Useissa tutkimuksissa muuttuneiden pH-redox -olosuhteiden arvioidaan selittävän kenttätulosten ja laboriotulosten eroavuuksia.

Veden laatu, lähinnä kompleksinmuodostuminen ja lämpötilamuutokset, vaikuttaa myös liuenneiden aineiden määrään. Näitä tekijöitä ei ole tähän mennessä laajemmin huomioitu ympäristökelpoisuustutkimuksissa.

Materiaalia tutkitaan sellaisenaan ja materiaalin muokkausta (esim. murskaus) pyritään välttämään, mikäli mahdollista. Tavoitteena on saada aina mahdollisimman paljon todellista tilannetta kuvaava tulos. Joissakin tapauksissa materiaalin esikäsittely on tarpeen luotettavien ja toistettavien tulosten varmistamiseksi. Materiaalin esikäsittelyä tai varastointia esimerkiksi hiilidioksidille alttiina on harkittava tapauskohtaisesti. Lisäksi karkean materiaalin testauksessa on huomioitava veden ja materiaalin riittävä kontaktiaika.



Laboratoriokokeiden perusteella voidaan arvioida joidenkin tekijöiden, lähinnä kemiallisten olosuhteiden, vaikutusta päästöihin. Usein ei tarvita edes laboratoriokokeita tiettyjen kemiallisten olosuhteiden vaikutusten arvioimiseksi, vaan arviointi voidaan suorittaa tarkastelemalla hyötykäyttömateriaalien syntyprosessia.

Sijituspaikan rakenne vaikuttaa veden kulkuun materiaalissa ja liukenemismekanismiin, lähinnä diffuusioliukenemiseen. Erityisesti geoteknisten olosuhteiden vaikutuksesta päästöihin ei ole olemassa yleisesti hyväksytyjä työkaluja tai laskentakaavoja. Erilaisia kertoimia tulee käyttää harkitusti ja suuntaa-antavina, sillä niiden pitävyyttä kenttäolosuhteissa on usein vaikea arvioida. Parhaillaan on ulkomailla meneillään useita tutkimuksia, joissa seurataan eri materiaaleista ja sijoitusrakenteista aiheutuvia päästöjä kenttäolosuhteissa. Näiden tulosten perusteella voitaneen tarkentaa laskentakaavoja ja esittää mahdollisesti parannuksia eri testeillä saatujen tulosten tulkintaan.

Taulukossa 3 on esitetty ranskalainen ehdotus tärkeimmistä ympäristötestauksessa huomioitavista tekijöistä. Myös tässä korostuu pH-riippuvuuden merkitys.

Taulukko 3. Ranskalainen ehdotus materiaalien ympäristötestauksessa huomioitavista tekijöistä (Mehü 1996).

Sijointipaikkaolosuhteet	Ilmiöt	Vaikutus päästöihin	Tutkittavat parametrit	Testit
<b>A. Mekaaniset ja geotekniset olosuhteet</b>				
<i>lajittelu, murskaus, tiivistäminen</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jätemateriaalin partikkelikokojakauma</li> <li>- partikkelin pinta-ala</li> <li>- tiiveysaste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- haitta-aineiden esiintymismuoto</li> <li>- päästöjen intensiteetti</li> <li>- veden kierrätys</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- partikkelikokojakauma</li> <li>- vedenläpäisevyys</li> <li>- tiheys</li> </ul>	
<i>sijointipaikan rakenne (kaltevuus, paksuus, pinta-ala)</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- veden suotautuminen ja pintahuuhtoutuminen</li> </ul>			
<i>eristys ilmasta ja vedestä</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- altistus ympäristöön</li> </ul>			
<b>B. Ilmastolliset tekijät</b>				
<i>sateiden määrä ja intensiteetti ja kemiallinen laatu</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- veden kosketustapa (pintahuuhtelu, suotautuminen, diffuusio)</li> <li>- matriisin vahingot aggressiivisissa olosuhteissa</li> <li>- kyllästyneet/kyllästyttömät olosuhteet</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- päästöjen haitta-aineiden liikkuvuuden vaihtelut</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- haitta-aineiden kemiallinen muutosherkkyys</li> <li>- veden kosketustapa</li> <li>- pH</li> <li>- aika</li> <li>- L/S (vesi/massa)</li> <li>- S/V (massa/volyymi)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pH staattiset testit</li> <li>- puskurikapasiteettia kuvaava testi</li> <li>- diffuusiotesti</li> <li>- kolonnitesti</li> </ul>
<i>tuuli</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- karbonoituminen</li> <li>- kostuminen/kuivaus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- karbonaattien saostus</li> <li>- huokosveden pH-muutos</li> <li>- muutokset materiaalin huokoisuudessa ja huokosten jakautuma</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- liukenemisnopeus</li> <li>- huokoisuus</li> <li>- veden kulkeutuminen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- testi, jossa materiaalin pinta karbonoidaan tai kuivataan/kostutetaan ennen liukoisuustestiä</li> <li>- puskurikapasiteettia kuvaava testi</li> </ul>
<i>lämpötila</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- jäädytys/sulatus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pintarakenteissa tapahtuvat muutokset</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- lämpötilan vaihtumisnopeus</li> <li>- ympäristöolosuhteet</li> <li>- lämpötila-alue</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pakkasen/sulatustestin suorittaminen ennen liukoisuustestiä</li> <li>- puskurikapasiteettia kuvaava testi</li> </ul>
<b>C. Hydrogeologiset olosuhteet</b>				
<i>veden määrä veden virtausnopeus kemiallinen luonne</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- kosketus pohjavesiin</li> <li>- kosketus suotovesiin</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- erilaiset intensiteetit ja liukenemisen dynamiikka</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- haitta-aineiden kemiallinen muutosherkkyys</li> <li>- veden kosketustapaolosuhteet</li> <li>- pH</li> <li>- aika</li> <li>- L/S</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. pH-staattiset testit</li> <li>2. puskurikapasiteettia kuvaava testi</li> <li>3. diffuusiotesti</li> </ol>

## 4 ESIMERKKI GRANULOITUJEN KUONAMATERIAALIEN KARAKTERISOINTIVAIHEISTA

Seuraavassa esitetään esimerkkinä kahden eri kuonamateriaalin liukoisuusominaisuuksien karakterisointivaiheet standardityöryhmässä CEN/TC292/WG6 kehitetyn menettelytapaluonnoksen perusteella.

### 4.1 TEHTÄVÄ

Arvioidaan ferrokromi- ja teräskuonasta liukenevia aineita lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä (100 - 200 vuotta) ja laaditaan ehdotus soveltuvasta laadunvalvontatestistä.

### 4.2 SIJOITUSPAIKKA

Materiaaleja käytetään tie- ja täyttömateriaalina. Materiaalit sijoitetaan eristämättöminä.

Sijoituspaikka on vähintään 0,5 m pohjaveden tason yläpuolella.

Vuotuinen sademäärä on 600 mm, josta oletetaan, että vain 150 mm/vuodessa suoutuu eristämättömässä kerroksessa.

Sijoituspaikan läheisyydessä käytetään talvisin tiesuolausta.

### 4.3 TUTKITUT KUONAMATERIAALIT

Esimerkkimateriaaleina ovat Outokumpu Polarit Oy:n ferrokromitehtaan rakeistettu kuona (ferrokromikuona) ja Rautaruukin teräskuona (LD-teräskuona), joita markkinoi SKJ-Yhtiöt. Eristämiskykynsä vuoksi ferrokromikuonan tärkein käyttöalue on ollut pääasiassa maa- ja tierakentamisessa. LD-teräskuonaa on käytetty kalkitusaineena maataloudessa, mutta se soveltuu lujuusominaisuuksiltaan myös maa- ja tierakentamiseen. Materiaalit ovat täysin mineraalisia.

Ferrokromikuonan kokonaispitoisuudet määritettiin kuningasvesiuutolla. Tulokset on koottu taulukkoon 4. Ferrokromikuona on röntgendiffraktiotutkimuksen perusteella amorfista, vaikkakin spektrissä oli havaittavissa myös magnesiumalumiinikromeille ( $Mg_xAl_xCr_xO_x$ ) ja rautasilikaatille ( $Fe_2SiO_4$ ) sopivia huippuja. Valmistajan mukaan granuloidun ferrokromikuonan pääfaasit ovat: spinelli  $MgO \cdot (Cr,Al)_2O_3$ , forsteriitti  $2MgO \cdot SiO_2$  ja lasi. Kromi esiintyy ferrokromikuonassa pääasiassa kahden- tai kol-

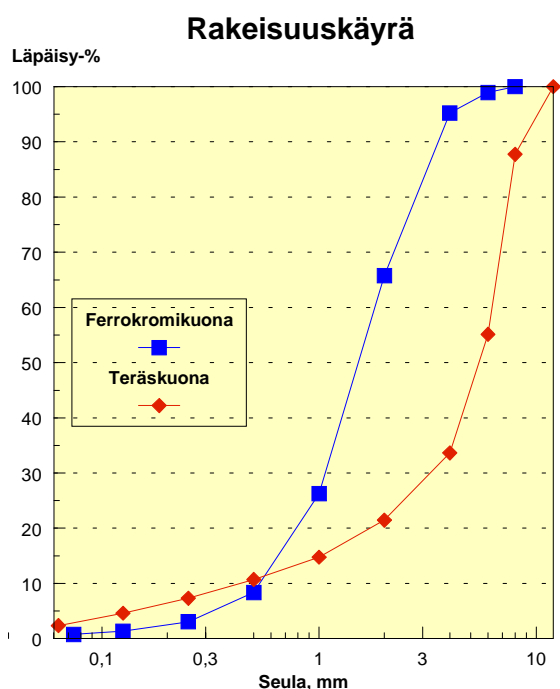
menarvoisena, sillä kuonan valmistuksessa sintrausprosessia seuraa sulatus valokaariunissa pelkistävässä olosuhteissa.

LD-teräskuonan litiumboraattisulatteesta määritetyt kokonaispitoisuudet on koottu taulukkoon 4.

Rakeistetun vesijäähdytetyn ferrokromikuonan irtotiheys on välillä 1,10 - 1,35 t/m<sup>3</sup> ja irtoteräskuonan tiheys 1,6 - 1,8 t/m<sup>3</sup>. Kuonien rakeisuuskäyrät on esitetty kuvassa 11.

Taulukko 4. Ferrokromi- ja LD-teräskuonan kokonaispitoisuudet.

Alkuaine	Ferrokromikuona		LD-teräskuona	
	Valmistajan ilmoittama (%)	Uutto (%)	Valmistajan ilmoittama (%)	Sulate (%)
Magnesium (Mg)	14	14,0	1,3	1,3
Alumiini (Al)	14	12,6	1,0	1,1
Pii (Si)	14	13,0	7,1	5,3
Kalsium (Ca)	1,5	1,7	34,7	32,8
Kromi (Cr)	9	6,5	0,1	0,1
Rauta (Fe)	4	5,2	15,1	14,6
Vanadiini (V)			1,1	1,2



Kuva 11. Tutkittujen kuonamateriaalien raekokojakauma.

## 4.4 LIUKOISUUTEEN VAIKUTTAVIEN AVAINTEKIJÖIDEN TUNNISTAMINEN JA NIIDEN TUTKIMUSMENETELMÄT

### 4.4.1 Arvio kemiallisten, fysikaalisten ja mekaanisten sekä biologisten tekijöiden merkityksestä

#### Kemialliset tekijät

Sijoituspai kalla materiaalit ovat alttiina ilmalle. Materiaalissa esiintyvä kalsiumoksi di reagoi ilman hiilidioksidin kanssa muodostaen neutraalia kalsiumkarbonaattia. Myös sadevedet ovat heikosti happamia, jolloin pitkällä aikavälillä pH-arvo saattaa muuttua materiaalin vesisuodoksessa – tässä tapauksessa todennäköisesti vain ferrokromikuonassa. LD-teräskuona on hyvin emäksinen (arviolta puolet massasta on CaO:a), joten materiaalin neutralointikyvyn arvioidaan olevan hyvin suuri. Hapen läsnäolo saattaa vaikuttaa ferrokromikuonassa olevien metallien (Fe ja Cr) esiintymismuotoon. LD-teräskuonassa ei oleteta tapahtuvan hapetusreaktioita. Tässä tutkimuksessa oletetaan, että sijoituspai kalla ei esiinny pelkistäviä olosuhteita.

Tie- ja maarakentamisessa käytettävän kuonan sijoituspai kassa veden virtaus on todennäköisesti hyvin hidasta, jolloin myös hitaasti liukenevat aineet ehtivät liueta. Liukoisuustestien vesikontaktiaika tulee valita sellaiseksi, että myös hitaasti liukenevat aineet ehtivät liueta suotoveteen ja kuona-vesiseokseen muodostuu tasapaino.

Sijoituspai kalla materiaalin kanssa kosketuksessa oleva vesi sisältää tiesuolauksen vuoksi suoloja talvisin. Vesi (pintavesi) saattaa myös sisältää pieniä määriä orgaanisia aineita.

#### Fysikaaliset ja mekaaniset tekijät

Kuonamateriaalit ovat karkeita. Erityisesti ferrokromikuonan vedenpidättyvyyskyky on todennäköisesti pieni. Ferrokromikuonan vedenläpäisevyys on  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  m/s. Täten materiaalikerroksissa saattaa olla vesikyllästämättömiä ja hapellisia olosuhteita. Sijoituspai kalla sadevesi suotautuu materiaalin läpi. Materiaalin läpi suotautuneen suotoveden koostumus on riippuvainen vesimäärästä, joka on ollut kosketuksessa materiaalin kanssa.

Kuonamateriaalien raekokojakauma voi vaikuttaa merkittävästi tuloksiin, jos materiaali sisältää runsaasti hienoainesta. Hienoaineksen pinta-ala on moninkertainen verrattuna karkeiden partikkeleiden pinta-alaan. Tässä tapauksessa kuonamateriaaleissa ei ollut merkittävästi hienoainesta. Ferrokromikuona oli hyvin tasarakeista eikä sitä tarvinnut murskata testejä varten. LD-teräskuonassa ei ollut merkittävästi hienoainesta, mutta karkean fraktion murskauksessa sitä saattoi muodostua jonkin verran.

Materiaalien geoteknisten sijoitulosuhteiden (esim. tiiviyden) vaikutuksen aineiden liukoisuuteen oletetaan tässä olevan pieni. Todellisuudessa geoteknisten olosuhteiden (esim. kaltevuuden) huomioiminen on tärkeää tulosten arvioinnissa.

Lämpötilalla saattaa olla vaikutusta metallien liukoisuuteen kuonamateriaaleista. Suomessa ja Keski-Euroopassa lämpötilaolosuhteet ovat hyvin erilaiset. Varsinkin syys- ja kevätkaudella alhainen lämpötila saattaa pienentää haitta-aineiden liukoisuutta Suomessa, jolloin 20 °C:ssa tehty liukoisuustesti ei ehkä sellaisenaan sovellu Suomen olosuhteisiin.

### **Biologiset tekijät**

Mineraalisissa materiaaleissa ei ole biologista toimintaa.

## **4.4.2 Testiohjelma**

Koostumustietojen perusteella tässä valittiin seurattavaksi seuraavien aineiden liukoisuus:

Ferrokromikuona	LD-teräskuona
<ul style="list-style-type: none"><li>• Rauta</li><li>• Kromi</li><li>• Alumiini</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Rauta</li><li>• Vanadiini</li><li>• Alumiini</li></ul>

### **Liukoisuuden arvioiminen eri aikavälillä**

Kuonamateriaalin liukoisuuskäyttäytymistä eri aikaväleillä voidaan kuvata kolonnitestillä, joka kuvaa sijoituspaikalla tapahtuvia liukenemisilmiöitä. Eristetyssä materiaalikerroksessa saattaa myös diffuusioliukeneminen olla aineiden tärkein liukene-  
mismekanismi. Ympäristöolojen vaikutuksesta testauksessa tutkitaan tässä lähinnä vain uuttoveden laadun, materiaalin pH- ja redox-olosuhteiden sekä lämpötilan osuutta.

Kuonista liukenevien aineiden määrät eri aikavälillä tutkittiin kolonnitestillä (NEN7343, ENVIR NT 002). Koska materiaalit olivat karkeita, oli myös aiheellista arvioida näytemateriaalin käsittelyä (jakoa, murskausta) sekä kolonnitestissä käytettävää virtausnopeutta. Veden virtausnopeuden vaikutuksen arvioimiseksi ferrokromikuonan kolonnitestit suoritettiin kahdella eri virtausnopeudella. Hapellisten olosuhteiden vaikutuksen arvioimiseksi ferrokromikuonaa säilytettiin puolen vuoden ajan kosteassa hapellisessa tilassa. Kokeessa ferrokromikuonaa levitettiin ohuena kerroksena astian pohjalle ja astiaan johdettiin jatkuvasti kosteata ilmaa. Taulukossa 5 on esitetty käytettyjen testien periaatteet.

### **Laadunvalvontatellit**

Materiaalien laadunvalvontaa varten tutkittiin valittujen metallien liukoisuudet perinteisillä ravistelutesteillä (CEN-testi, DIN-testi, TCLP-testi). Ferrokromikuonan kolonnitestissä ja LD-teräskuonan CEN-testissä käytettiin kahta eri raekokoa: 0 - 4 mm ja 0 - 10 mm.

Laadunvalvontatestauksessa on myös aiheellista vertailla mahdollisten laadunvalvontatesteillä ja kolonnitesteillä saatuja tuloksia.

*Taulukko 5. Käytetyt testimenetelmät.*

<b>TESTI</b>	<b>PERIAATE</b>
<b><i>Ravistelutesti L/S 5</i></b>	Ravistelutestissä tutkittavaa materiaalia ravistellaan 24 tuntia L/S-suhteessa 5. Ympäristöolosuhteiden vaikutuksen arvioimiseksi testiolosuhteet muutetaan halutulla tavalla.
<b><i>CEN-testi (prEN 12457)</i></b>	CEN-testissä näytemateriaalia (raekoko < 4 mm) ravistellaan 6 tuntia L/S-suhteella 2. Suodatuksen jälkeen kuivaamatonta materiaalia ravistellaan 16 tuntia L/S-suhteella 8 (ts. kumulatiivinen L/S-suhde 10). CEN-testissä käytetään tislattua vettä, mutta VTT käyttää samaa hapanta vettä (pH 4) kuin kolonnitestissä. Suodoksista tutkitaan halutut parametrit.
<b><i>DIN-testi (DIN 38 414)</i></b>	Näytemateriaalia (raekoko < 10 mm) ravistellaan 24 tuntia L/S-suhteella 10. Testissä käytetään tislattua vettä. Ravistelun jälkeen seos suodatetaan ja suodoksesta tutkitaan halutut parametrit.
<b><i>Sveitsiläinen testi (TVA 1988a, TVA 1988b)</i></b>	Sveitsiläisessä TVA-testissä granuloitua näytettä pidetään tislatussa vedessä, jonka määrä on kymmenkertainen näytemateriaalin painoon verrattuna. Veden läpi kuplitetaan jatkuvasti hiilidioksidia. Vesi vaihdetaan vuorokauden sekä kahden vuorokauden jälkeen. Molemmat testisuodokset analysoidaan ja tulosten perusteella lasketaan eri haitta-aineiden keskiarvopitoisuudet testisuodoksissa.
<b><i>TCLP-testi (EPA 1986, EPA 1980)</i></b>	Testissä etikkahapolla puskuroitua vettä (suhteessa 1:20) ravistellaan 18 tuntia. Ravistelun jälkeen seos suodatetaan ja suodoksesta määritetään halutut parametrit. Seoksen pH on useimmiten 5.
<b><i>Kolonnitesti (NEN 7343 ja NT ENVIR 002)</i></b>	Kolonnitestissä typpihapolla happamaksi tehty vesi, jonka pH-arvo on 4, pumpataan tutkittavalla materiaalilla täytettyyn kolonniin alakautta ja vesifraktiot kerätään kolonnin yläosasta. Testin aikana kerätään seitsemän eri vesifraktiota L/S-suhteen funktiona. L/S-suhde tarkoittaa testissä kerätyn vesimäärän L (engl. Liquid) suhdetta testissä käytettyyn määrään S (engl. Solid). Testiä jatketaan L/S arvoon 2 (Nordtest-menetelmä ENVIR 002) tai 10 (NEN 7343), mikä kestää noin 20 d.

### **Ympäristöolosuhteiden vaikutusten tutkiminen ravistelutesteillä**

Ympäristöolosuhteiden vaikutusta metallien liukoisuuteen kuonanäytteistä tutkittiin pääosin ravistelutesteillä, jotka suoritettiin L/S-suhteessa 5. Lisäksi testiolosuhteita muutettiin tutkimuksen tarkoituksen mukaisesti.

### *a) Uuttoveden vaikutus metallien liukoisuuteen kuonista*

Maaperää voidaan kuvata dynaamisena systeeminä, jossa tasapaino kolmen eri fraktion, pseudokokonaispitoisuuden, liikkuvan ja osittain liikkuvan fraktion, välillä saavutetaan monimutkaisten fysikaalis-kemiallisten ja biokemiallisten prosessien tuloksena. Näiden fraktioiden erottamiseen ja tutkimiseen voidaan käyttää erilaisia ja erivahvuisia kemiallisia uuttomenetelmiä.

Maaperään sitoutuneiden metallien aiheuttamaa potentiaalista riskiä kuvaavan kokonaispitoisuuden määrittämiseen käytetään vahvoja happoja, kuten typpihappoa ja kuningasvettä. Liikkuvaa fraktiota voidaan tutkia erilaisilla suolaliuoksilla, kuten kalsiumkloridi- ja ammoniumasetaattiliuoksilla, joiden kationit sitoutuvat lujemmin kuin raskasmetallit. Liikkuvan fraktion avulla voidaan arvioida raskasmetallien imeytymistä kasveihin ja mahdollisesti tapahtuvia kationinvaihtoreaktioita. Osittain liikkuvan fraktion määrittämiseen käytetään yleensä vahvasti kompleksoituvia happoja kuten etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA). Vaikka EDTA ei olekaan luonnossa esiintyvä yhdiste, voidaan sen avulla arvioida humushappoihin sitoutuneiden metallien liikkuvuutta, sillä EDTA-metallikompleksien stabiilisuusvakiot ovat suurempia kuin humushappo-metallikompleksien.

Metallien liukoisuutta kuonista tutkittiin seuraavilla uuttoliuoksilla:

Uuttoliuos	pH	Redox $E_h$ (mV)	Johtokyky (mS/m)
H <sub>2</sub> O	7,8	527	2
NaCl (0,5 g Cl/l)	5,6	507	160
CaCl <sub>2</sub> ( 0,01 mol/l )	7,6	567	200
EDTA+NH <sub>3</sub> ( 0,05 mol/l )	7,1	447	1 500
HAc ( 0,43 mol/l)	2,6	747	100
NaNO <sub>3</sub> ( 0,1 mol/l )	8,2	597	1 000
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ( 1,0 mol/l )	5,0	587	10 000

Ympäröivän maan humuspitoisuuden vaikutusta haitta-aineiden liukoisuuteen kuonista arvioitiin käyttämällä humusekstraktista (Aldrich: Humic acid, sodium salt) valmistettuja uuttovesiä, joiden hiilipitoisuus oli 15 ja 30 mg/l.

Tiesuolauksen aiheuttaman suolalisäyksen vaikutusta tutkittiin uuttovedellä, jonka kloridipitoisuudet olivat 140 mg/l (0,002 mol/l) ja 700 mg/l (0,01 mol/l) ja humuspitoisuudet 15, 30 ja 50 mg/l. Suolana käytettiin kalsiumkloridia.

### *b) pH-olosuhteiden vaikutus metallien liukoisuuteen kuonista*

Kuonan ja ympäröivän materiaalin pH:n ja puskurointikyvyn vaikutusta metallien liukoisuuteen tutkittiin ravistelutesteillä, joissa uuttoliuoksen pH:ta säädettiin 24 tun-



nin ajan jatkuvalla happo- tai emäslisäyksellä pH-arvoihin 4, 6, 8, 10 ja 12 (Fällman *et al.* 1996). Happona käytettiin typpihappoa (1 mol/l) ja emäksenä natriumhydroksidia (1 mol/l).

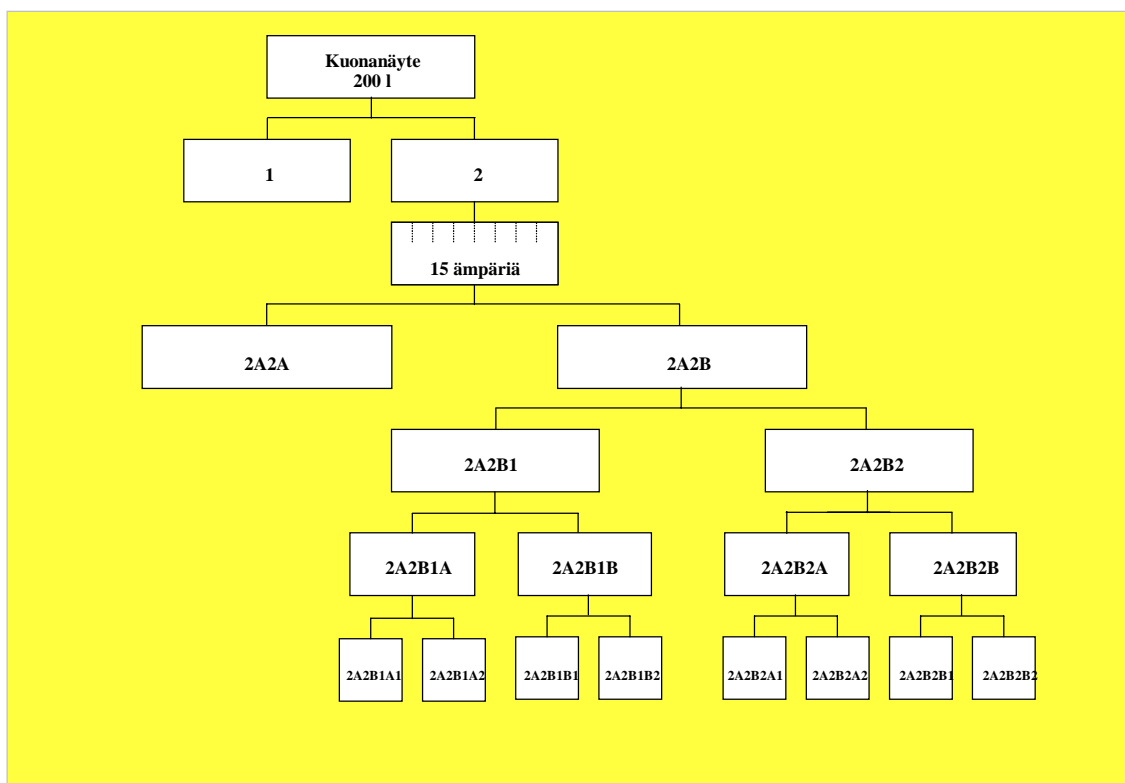
### c) Lämpötilan vaikutus metallien liukoisuuteen kuonista

Koesarjassa tutkittiin testilämpötilan vaikutusta metallien liukoisuuteen ravistelutestillä lämpötiloissa 4 °C ja 20 °C.

## 4.4.3 Tulosten tarkastelu

### Näytteiden jako

Ferrokromi- ja LD-teräskuonan kokoomanäyte jaettiin osanäytteiksi rännijakolaitteilla ja seulottiin raekokoon 0 - 10 mm (kuva 12). Rinnakkaisten rakeisuusmääritysten perusteella molempien kuonien kokoomanäyte oli homogeenisesti ja edustavasti jakautunut (taulukko 13).



Kuva 12. Ferrokromi- ja LD-teräskuonanäytteiden jako.

Taulukko 6. Ferrokromikuonanäytteiden raekokojakautuma.

Seula mm	Ferrokromikuonan läpäisevyys-%			LD-teräskuonan läpäisevyys-%		
	2A2B2A1	2A2B2B2	keskiarvo	1B2A1A1	1B2A2A1	keskiarvo
0,063				2,4	2,3	2,4
0,074	0,8	0,7	0,75			
0,125	1,4	1,3	1,4	4,7	4,5	4,6
0,25	3,1	3	3,1	7,4	7,2	7,3
0,5	8,4	8,3	8,4	10,8	10,6	10,7
1	26,2	26,3	26,3	14,9	14,6	14,8
2	65,2	66,3	65,8	21,5	21,4	21,5
4	95,6	94,9	95,3	34,1	33,2	33,7
6	99	98,9	99,0	56,1	54,2	55,2
8	100	100	100	87	88,5	87,8
12				100	100	100

## Kolonnitesti tulokset

### a) Liuenneet pitoisuudet

Kolonnitesti tulokset on esitetty myös kuvissa 13 - 15.

Ferrokromikuonan vesifraktioiden pH-arvot olivat 8 - 9. Ferrokromikuonasta liukeni kolonnitesteissä (L/S-suhteessa 10) lähinnä alumiinia (5 mg/kg) ja kromia (1 - 2 mg/kg). Raudan liukoisuus kolonnitesteissä oli hyvin pieni (0,1 mg/kg).

LD-teräskuonan vesifraktioiden pH-arvot olivat 12 - 12,5 LD-teräskuonan sisältämän suuren kalkkimäärän vuoksi. Lisäksi LD-teräskuonasta liukeni kolonnitesteissä pieniä määriä alumiinia (3 mg/kg). Vanadiinipitoisuudet olivat hyvin pienet (0,1 mg/kg) ja rautapitoisuudet alle määrittämissä (alle 0,05 mg/kg).

Eri kolonnitesteillä saatujen tulosten merkittävyyttä voidaan arvioida vertaamalla mitattuja pitoisuuksia hollantilaisiin enimmäisliukoisuusohjeistuksiin (liitteen 1 taulukko 2). Ferrokromikuonasta liuenneet kromipitoisuudet ovat lähellä hollantilaisen vapaan sijoituksen enimmäisliukoisuusohjeistusta, minkä vuoksi sijoitus ilman peittämistä edellyttää lisätutkimuksia. Lisäksi sijoitettaessa LD-teräskuonaa ilman peittämistä tulee tarkistaa vanadiinin liukoisuus hapetetusta näytteestä.

### b) Veden virtausnopeuden vaikutus

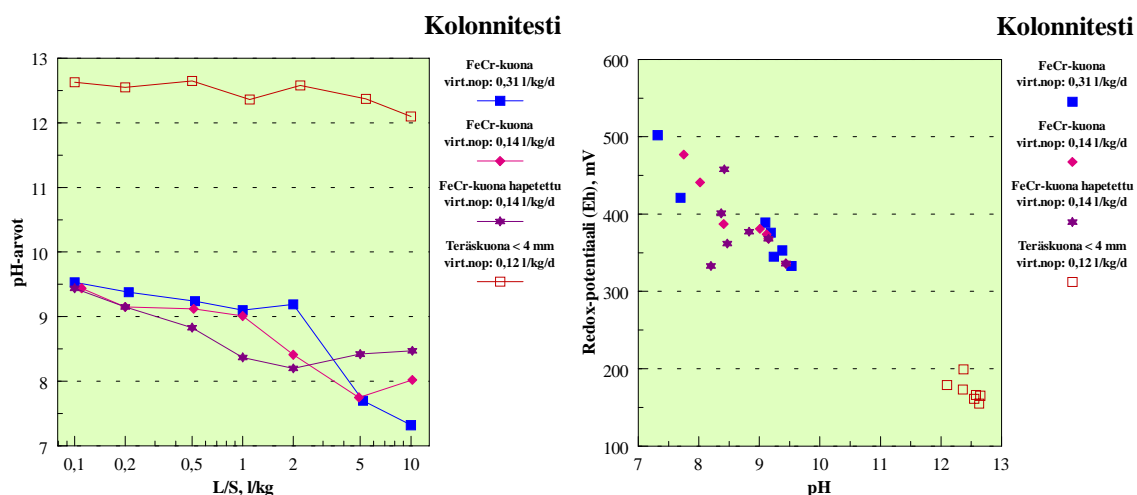
Veden virtausnopeus kolonnissa vaikutti huomattavasti kromin ja raudan liukoisuuteen. Nopealla virtausnopeudella kromia ja rautaa liukeni vähemmän, mikä osoittaa, että kolonnissa ei ehtinyt muodostua tasapainotilaa. Täten hitaalla virtausnopeudella saatuja tuloksia voidaan pitää luotettavimpina.

### c) Redox-olosuhteiden vaikutus

Ferrokromikuonan säilytys hapellisessa ympäristössä ei merkittävästi muuttanut materiaalin liukoisuusominaisuuksia kolonnitesteissä. Kolonnitesteissä saatiin lähes samat tulokset hapellisessa ympäristössä ja tiiviissä pakkauksessa säilytetylle ferrokromikuonalle. Raudan esiintymismuodot eivät tässä tapauksessa olleet herkkiä muutoksille. Kromin liukoisuus pieneni vähän, mikä saattaa johtua kromin hapetusasteen muutoksesta tai suotoveden hieman korkeammasta pH-arvosta. Koska tässä ei tutkittu menetelmän toistettavuutta tutkitulle materiaalille, varmuutta mahdollisen hapetuksen vaikutuksesta liukoisuuden pienentämiseen ei voitu luotettavasti osoittaa. Kolonnitestin toistettavuus riippuu pitkälti tutkittavasta materiaalista ja komponentista ja sen on arvioitu olevan keskimäärin 20 % (NEN 7343, Wahlström 1992).

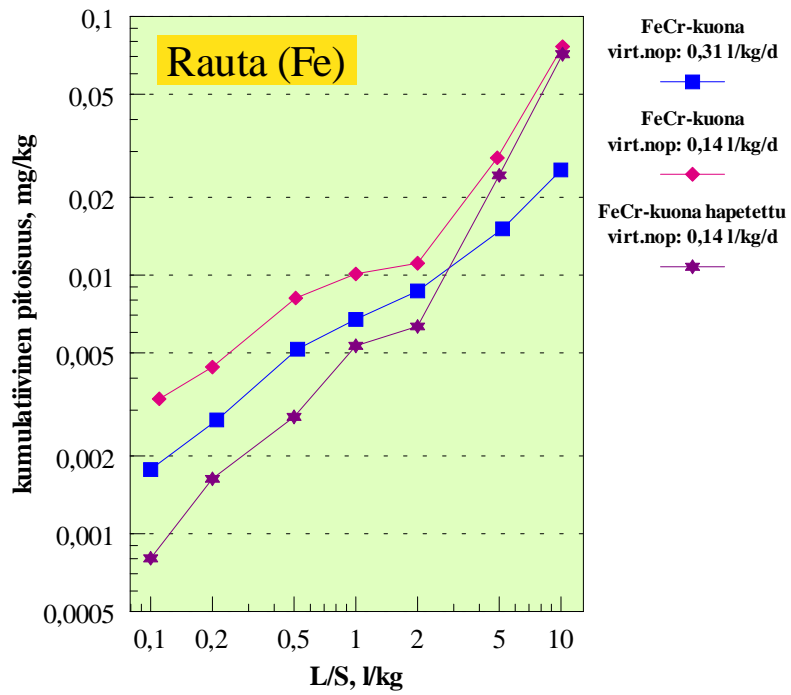
Varastoidussa LD-teräskuonassa ei yleensä todeta pelkistäviä olosuhteita. Pelkistäviä olosuhteita esiintyy lähinnä tuoreessa LD-teräskuonassa (van der Sloot 1997). Ulkoilla tehdyissä tutkimuksissa on todettu karkeasta LD-teräskuonasta liukenevan enemmän kuin hienonnetusta, mikä myös havaittiin tässä tutkimuksissa laadunvalvontatestien tuloksista (taulukko 8). LD-teräskuonan raekoon vaikutus liukoisuuteen johtuu murskauksessa muodostuvista uusista pinnoista, joilla olevat mineraalit eivät ole hapettuneet. Vanadiinin liukoisuus on riippuvainen vallitsevista pH-redox-olosuhteista ja kasvaa hapetetuissa olosuhteissa (ks. kuva 8). Ilmiön merkitys ei ollut tiedossa laboratoriotutkimusten aikana, minkä vuoksi hapetuksen vaikutusta liukoisuuteen ei ole tässä tutkittu. Vanadiinin liukoisuus on siten tarkistettava, mikäli LD-teräskuonaa sijoitetaan peittämättä sijoituspaikalle.

Vesifraktioista mitatut redox-potentiaalit vastasivat kirjallisuudessa esitettyjä hapellisesta vedestä vastaavissa pH-arvoissa mitattuja arvoja. Mitatut redox-potentiaalit eivät kuitenkaan luotettavasti kuvaa materiaalien hapetustilannetta kolonnitesteissä, sillä vesifraktioita kerättiin useiden päivien (jopa viikkojen) aikana, jolloin ilman happi ehti jo merkittävästi vaikuttaa redox-arvoihin.

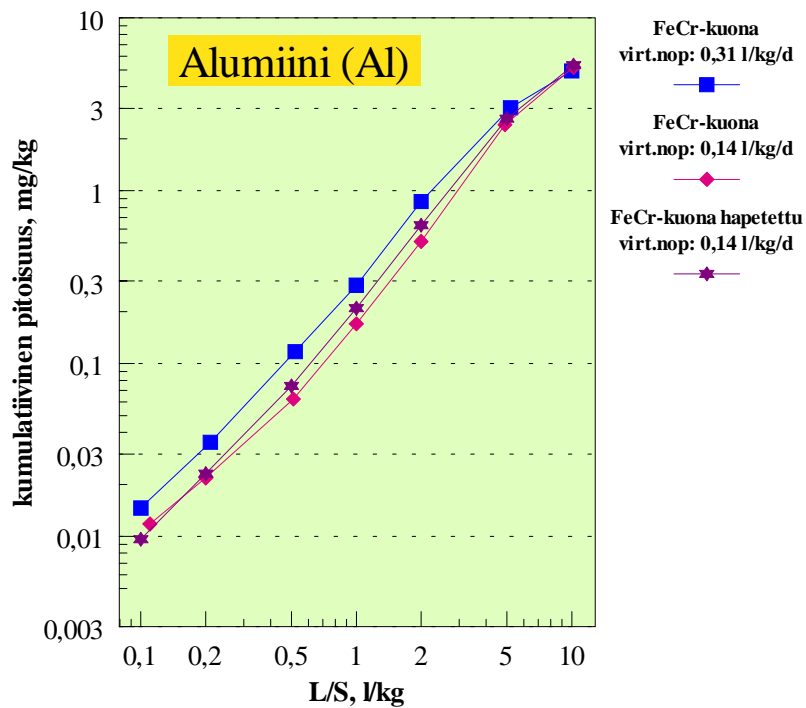


Kuva 13. Kolonnitestiä suodosten pH-arvot ja vesifraktioista mitatut redox-potentiaalit.

## Kolonnitesti

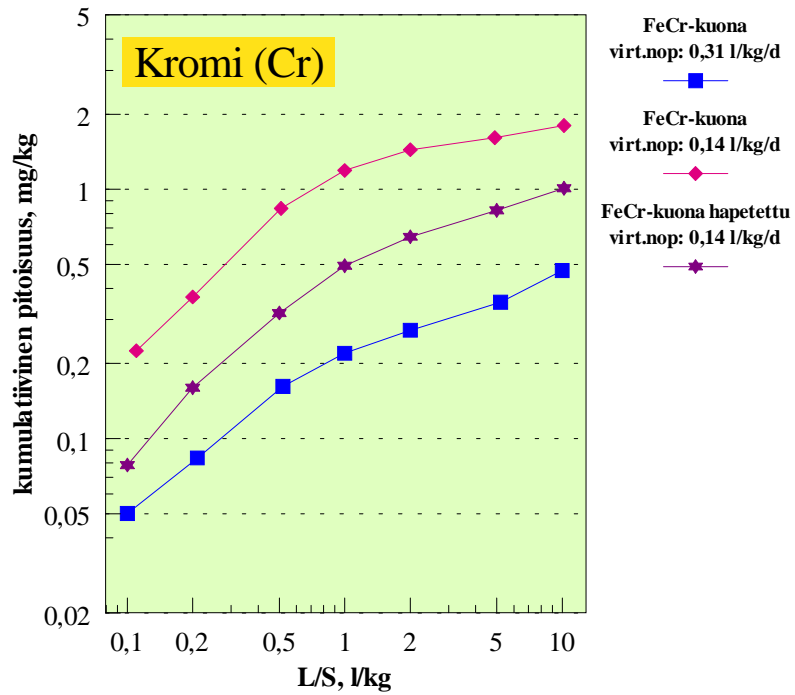


## Kolonnitesti



Kuva 14a. Ferrochromikuonan rauta- ja alumiinipitoisuudet kolonnitesteissä.

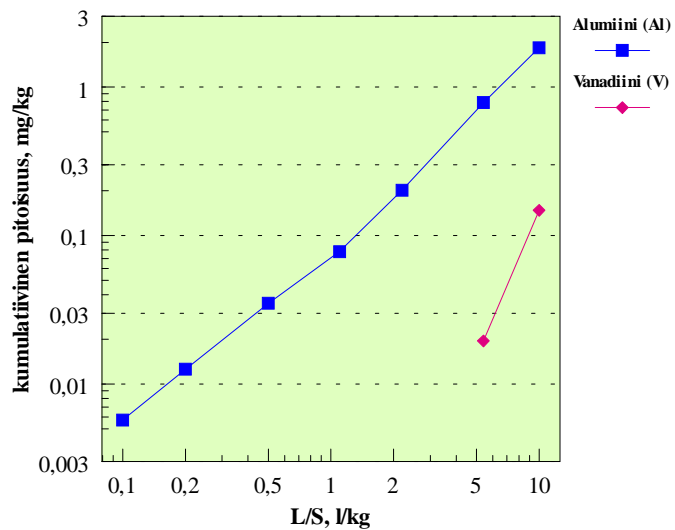
## Kolonnitesti



Kuva 14b. Ferrokromikuonan kromipitoisuudet kolonnitesteissä.

## Kolonnitesti

Teräskuona < 4 mm  
Virtausnopeus: 0,12 l/kg/d



Kuva 15. LD-teräskuonan kolonnitestin tulokset.

## Laadunvalvontatestien tulokset

Taulukoissa 7 - 8 on esitetty standardoiduilla ravistelutesteillä saatuja tuloksia.

Ferrokromikuonasta tehdyssä CEN-testissä raudan liukoisuus ferrokromikuonasta oli huomattavasti suurempi kuin kolonnitestissä, kun taas kromin liukoisuus ferrokromikuonasta oli jonkin verran pienempi kuin kolonnitestissä. Eroavuudet johtuivat erilaisista kemiallisista olosuhteista, sillä ravisteluissa hapen vaikutusta ei ollut estetty ja pH-arvot poikkesivat kolonnitestien pH-arvoista. DIN-testien kromi- ja rautapitoisuudet ovat merkittävästi suuremmat kuin kolonnitestin tulokset. DIN-tulokset eivät olleet johdonmukaisia eikä mitattuihin pitoisuuksiin löydetty helposti selityksiä. Sveitsiläisen TVA-testin ja TCLP-testin tulokset eivät ole vertailukelpoisia kolonnitestin tuloksiin, sillä niissä käytetään erilaista uuttoliuosta.

LD-teräskuonasta lienneet määrät olivat kaikissa testeissä pieniä. CEN-testissä raudan liukoisuus LD-teräskuonasta oli (kuten ferrokromikuonastakin) kuitenkin huomattavasti suurempi kuin kolonnitestissä. Sen sijaan kolonnitestissä vanadiinin liukoisuus LD-teräskuonasta taas oli pienempi kuin ravistelutestissä. Tämä todennäköisesti johtui eroista kemiallisissa olosuhteissa, sillä ravisteluissa hapen vaikutusta ei ole estetty ja pH-arvot poikkesivat hieman kolonnitestien pH-arvoista. Taulukossa 7 on esitetty CEN-ravistelutestin tulokset LD-teräskuonanäytteelle, jonka raekoko oli alle 10 mm ja alle 4 mm. LD-teräskuonan raekokojakautuma oli pääasiassa 1 - 4 mm ja hienoaineen (alle 1 mm) osuus oli pieni (kuva 11). Raekokojakauman arvioitiin tässä tapauksessa vaikuttavan CEN-testin tuloksiin. Hieman suurempien liukoisuuksien karkeasta näytteestä todettiin johtuvan osittain materiaalin hieman alhaisesta pH-arvosta toisessa ravistelussa (L/S 8) ja osittain myös vanaadiinin erilaisesta esiintymismuodosta karkeassa materiaalissa (ks. s. 42 - 45).

Ravistelutestien toistettavuuden havaittiin olevan melko huono pienillä pitoisuuksilla (DIN-testin tulokset). Näissä tapauksissa koeolosuhteiden vaikutus oli ilmeisesti merkittävä. TCLP-testin toistettavuus sen sijaan oli liuksen pH:n ja uuttoveden laadun vuoksi hyvä. Myös useissa amerikkalaisissa tutkimuksissa on todettu TCLP-testin hyvä toistettavuus.

Vastaavansuuntaisia tuloksia DIN-testien (ja myös CEN-testien) toistettavuudesta saatiin myös jätteenpolttolaitoksen kaasunpuhdistustuhkasta tehdyistä vertailumittauksesta (taulukko 11). Testitulosten toistettavuus heikkeni esimerkiksi kuparin, fluoridin ja sinkin osalta korkeissa suolapitoisuuksissa. Lisäksi toistettavuus huononi, kun mitatun aineen pitoisuus oli lähellä aineen määritysrajaa. Suoloille (Na, Ca, K ja Cl) saadut toistettavuudet olivat luokkaa 20 - 30 %, kun taas metalleille usein luokkaa 100 %.

Testitulosten perusteella voidaan ferrokromikuonalle suositella laadunvalvontatestiksi lähinnä CEN-testiä ja LD-teräskuonalle sekä CEN-testiä että DIN-testiä. Molemmille materiaaleille tarvitaan kuitenkin useita rinnakkaistestituloksia hieman vaihtelevissa testiolosuhteissa (esim. erilaiset sekoitustavat, lämpötilat, sekoitusastiat), jotta

testitulosten vaihteluvälit saadaan luotettavasti selville. Molempien testien toistettavuus on todennäköisesti heikko pienissä pitoisuuksissa.

*Taulukko 7. Standardoitujen ravistelutestien tulokset. Ferrochromikuona.*

Testi/näyte	L/S-suhde	pH-arvo lopussa (suodoksessa)	Redox E <sub>h</sub> (mV)	Liennut määrä (mg/kg kuiva-ainetta)		
				Fe	Al	Cr
CEN-testi	2	9,4	325	0,3	0,9	0,8
	kumulat. 10	9,5 *)	426 *)	0,4	1,6	0,6
DIN-testi I	10	9,7	343	4,8	25	4,4
DIN-testi II	10	8,2	351	15	67	10
TCLP-testi I	20	4,9	459	110	32	9,9
TCLP-testi II	20	4,9	453	100	44	9,7
Sveitsiläinen TVA-testi	20	6,2	379	167	12	7,3

\*) mitattu toisessa ravistelussa saadusta suodoksesta (L/S-suhde 8)

*Taulukko 8. Standardoitujen ravistelutestien tulokset. LD-teräskuona.*

Testi	L/S-suhde	pH-arvo lopussa (suodoksessa)	Redox E <sub>h</sub> (mV)	Liennut määrä (mg/kg kuiva-ainetta)		
				Fe	Al	V
<i>LD-teräskuona (raekoko &lt; 4 mm)</i>						
CEN-testi	2	12,6	153	5,6	0,7	0,7
	kumulat. 10	12,4 *)	149 *)	3,5	1,8	0,4
DIN-testi I	10	12,5	185	0,3	1,2	0,1
DIN-testi II	10	12,5	128	<0,05	1,0	0,1
TCLP-testi I	20	12,1	138	< 0,05	5,2	2,1
TCLP-testi II	20	12,1	162	< 0,05	4,4	1,9
Sveitsiläinen TVA-testi	20	7,1	460	16	1,4	0,7
<i>LD-teräskuona (raekoko &lt; 10 mm)</i>						
CEN-testi	2	12,5	144	0,3	0,1	0,08
	10	12,2 *)	114 *)	26	10,8	3,4

\*) mitattu toisessa ravistelussa saadusta suodoksesta (L/S-suhde 8)

Taulukko 9. DIN- ja CEN-testien vertailututkimus jätteenpolttolaitoksen kaasunkäsittelyssä muodostuvasta tuhkaseoksesta (< 4 mm). Vertailututkimukseen osallistui 9 laboratoriota (Dekker et al. 1993).

Aine	DIN-testi				CEN-testi			
	Pitoisuus (mg/kg)	Pitoisuus/aineen määräysraja m/D	Toistettavuus samassa laboratoriossa (%)	Toistettavuus eri laboratorioiden välillä (%)	Pitoisuus (mg/kg)	Pitoisuus/aineen määräysraja m/D	Toistettavuus samassa laboratoriossa (%)	Toistettavuus eri laboratorioiden välillä (%)
Cd	0,024	2,4	259	350	0,014	1,4	28	141
F	41	41	30	97	38	38	33	98
Zn	49	49	57	63	52	52	14	65
Cu	5,0	100	49	142	4,5	90	47	91
Pb	1756	878	19	111	1835	918	23	84
Cl	131 236	2 625	6,8	12	147 073	2941	16	37
Na	10 855	10 855	11	23	11 584	11 584	11	26
K	20 991	20 991	11	29	22 749	22 749	12	29
Ca	68 389	68 389	15	19	67 827	67 827	8,6	21

## Muutamien ympäristötekijöiden vaikutuksen arviointi

### a) Uuttoveden vaikutus liukoisuuteen

Taulukoissa 10 - 13 on esitetty eri metallien liukoisuus kuonanäytteistä erilaisilla uuttoliuoksilla. Ferrokromikuonasta saatuja tuloksia on myös esitetty kuvassa 18, jossa on esitetty pH-staattisten testien tuloksia.

Valitut uuttoliuokset ovat maaperän sisältämien liukoisten aineiden arvioimiseen yleisesti käytettyjä uutovesiä. Tutkimuksessa ei katsottu tarkoituksenmukaiseksi käyttää vahvoja uuttoliuoksia, kuten typpihappoa. Lisäksi tutkimuksessa vertailtiin ravistelutestin suorittamistapojen vaikutusta testituloksiin käyttämällä magneettisekoitusta ja lisäämällä ilmamäärää ravistelutestipullossa.

Metallien liukoisuus kuonista veteen ja lieviin uuttoliuoksiin (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>) oli vähäistä. Humusekstraktista valmistettua uuttovettä käytettäessä raudan, kromin ja alumiinin liukoisuus ferrokromikuonasta kasvoi huomattavasti, joten kompleksoituvien humushappojen voidaan olettaa lisäävän näiden metallien liikkuvuutta humuseräisessä maaperässä. Myös vahvat ja kompleksoituvat uuttoliuokset, joiden avulla humushappoihin sitoutuneiden metallien liikkuvuutta voidaan arvioida, lisäsivät odotetusti metallien liukoisuutta ferrokromikuonasta. Tulokset vastaavat hyvin TCLP-testissä saatuja tuloksia.

LD-teräskuonasta liukenevien metallien määrä oli kaikissa uuttoliuoksissa pieni, eikä esimerkiksi vanadiinille annettu hollantilainen ohjeraja-arvo ylittynyt millään tutkittuun uuttovedellä. Vanadiinin liukoisuuden havaittiin kuitenkin kasvavan komplek-



soituvaa EDTA-uuttoliuosta käytettäessä. Lisäksi käytetty uuttoliuos vaikutti huomattavasti raudan liukoisuuteen LD-teräskuonasta.

Ravistelutestipullon suuren ilmamäärän havaittiin pienentävän huomattavasti metallien liukoisuutta kuonista. Sen sijaan magneettisekoituksella todettiin olevan vaikutusta ainoastaan vanadiinin liukoisuuteen LD-teräskuonasta. Syynä on mahdollisesti riittämätön sekoitus, koska LD-teräskuonanäytettä oli suuren tiheyden takia hankala sekoittaa tehokkaasti.

Tutkituista uuttoliuksista lähinnä laimeat suolaliuokset ja orgaanista ainetta sisältävät liuokset kuvaavat sijoituspaikan pintavesien laatua. Vahvemmat tutkitut liuokset antavat lähinnä viitteitä maksimiliukoisuudesta ja liukoisuuskäyttäytymisestä. Laimeat suolaliuokset eivät tässä tapauksessa lisänneet metallien liukoisuutta ferrokromikuonasta. Sen sijaan humuspitoinen vesi vaikutti merkittävästi kromin liukoisuuteen. Suolaa ja humusta sisältävissä uuttoliuksissa oli todennäköisesti tapahtunut humusaineksen osittaista saostumista. Esimerkiksi suolapitoisuudessa 0,01 M ja humuspitoisuudessa 30 mg C/l todettiin ravistelun jälkeen vesisuodoksen johtokyvyn pienentyneen ilmeisesti saostumisen takia. Lisäksi humuspitoisten uuttoliuosten (50 mg C/l) valmistuksessa todettiin ajan mittaan muodostuvan saostumia erityisesti korkeissa suolapitoisuuksissa.

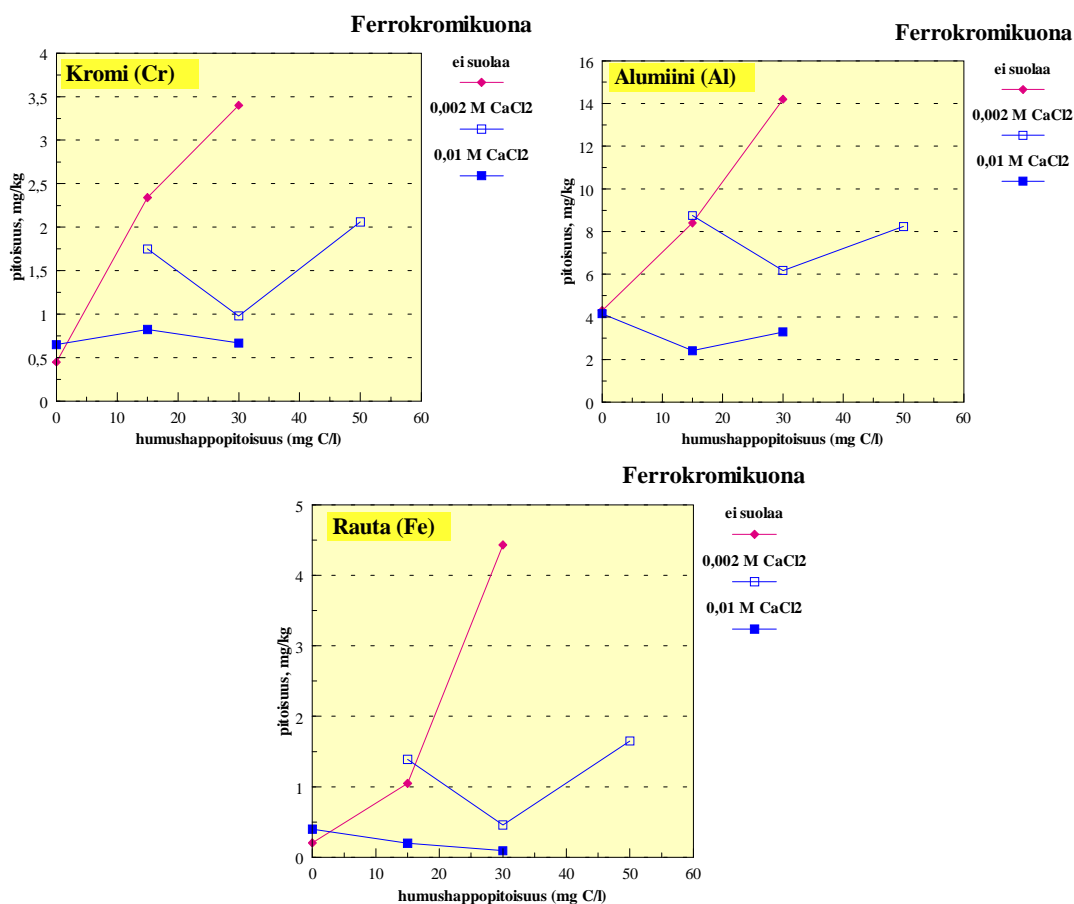
Tulosten perusteella voidaan suositella ferrokromikuonan kolonnitestiä suoritettavaksi uuttoliuksella, jossa on pieniä määriä orgaanista ainetta ja mahdollisesti myös suolaa ja humusta sisältävällä uuttoliuksella. Esimerkiksi orgaaninen hiilipitoisuus (DOC) 15 mg/l vastaa pintaveden humuspitoisuutta. LD-teräskuonan tutkimuksissa uuttovedellä ei todettu olevan merkittävää vaikutusta. Ravistelutestien tuloksia ei voida luotettavasti siirtää kolonnitestituloksiin. Ravistelutestien perusteella voidaan lähinnä arvioida tekijöitä, joita tulisi huomioida kolonnitestejä suorittaessa ja testituloksia tulkittaessa.

Taulukko 10. Uttoliuoksen vaikutus metallien liukoisuuteen ferrokromikuonasta. Tutkimusmenetelmänä ravistelutesti L/S-suhteessa 5.

Uttoliuos	pH	Redox (mV)	Johtokyky (mS/m)	Rauta (mg/kg)	Kromi (mg/kg)	Alumiini (mg/kg)
H <sub>2</sub> O	9,9	125	10	0,2	0,5	4,3
H <sub>2</sub> O magn.sekoitus	10,7	186	17	0,4	0,9	5,5
H <sub>2</sub> O + suuri ilmamäärä	10,2	184	11	0,02	0,1	0,5
CaCl <sub>2</sub>	10,2	53	200	0,4	0,7	4,2
CaCl <sub>2</sub> magn. sekoitus	10,0	272		0,2	0,4	2,6
NaCl	10,1	79	170	0,6	0,7	6,0
NaNO <sub>3</sub>	10,0	51	1 000	0,6	0,9	7,5
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	6,7	163	10 000	1,4	0,6	3,1
Humus 15 mg/l	10,0	279	9,9	1,1	2,3	8,4
Humus 30 mg/l	8,2	398	14,5	4,4	3,4	14,2
EDTA+NH <sub>3</sub>	7,3	154	1 600	135	8,0	39,0
HAc	3,7	246	260	570	195	1 050

Taulukko 11. Lisäkokeet, joissa ferrokromikuonan ravistelutestin uuttoliuoksena käytettiin kahta suolapitoista humusliuosta. Tutkimusmenetelmänä ravistelutesti L/S-suhteessa 5.

Uttoliuos	pH	E <sub>n</sub> (mV)	Johtokyky (mS/m)	Rauta (mg/kg)	Kromi (mg/kg)	Alumiini (mg/kg)
<b>Suolapitoisuus 0,002 mol/l</b>						
Humuslisäys: 15 mg/	9,1	332	48	1,4	1,8	8,8
30 mg/l	9,0	338	47	0,5	1,0	6,2
50 mg/l	9,4	333	78	1,7	2,1	8,2
<b>Suolapitoisuus 0,01 mol/l</b>						
Humuslisäys: 15 mg/l	10,0	398	205	0,2	0,8	2,4
30 mg/l	8,9	345	95	0,09	0,7	3,3
50 mg/l	ei onnistunut, uuttovedessä muodostui sakkaa suolalisäyksestä					



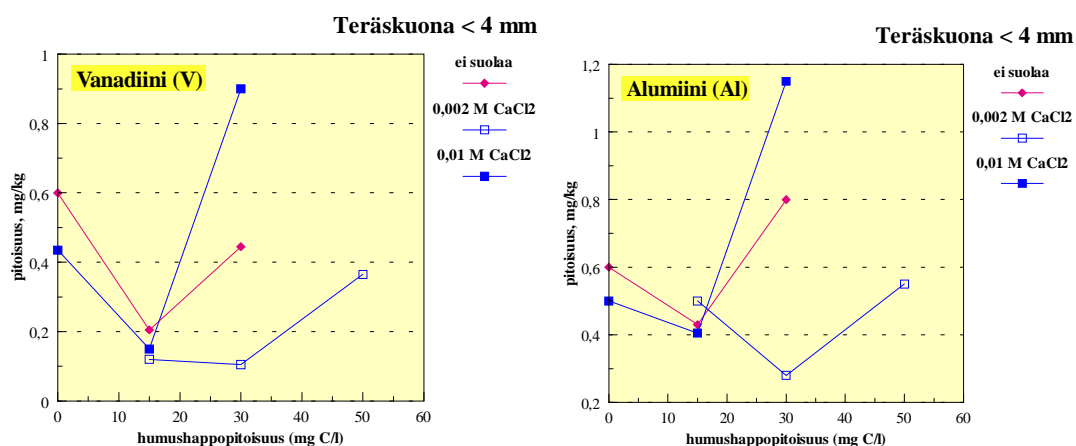
Kuva 16. Eri humus- ja suolapitoisuuksien vaikutus kromin, alumiinin ja raudan liukoisuuteen ferrokromikuonasta. Tutkimusmenetelmänä ravistelutesti L/S-suhteessa 5.

Taulukko 12. Uttoliuoksen vaikutus metallien liukoisuuteen LD-teräskuonasta. Tutkimusmenetelmänä ravistelutesti L/S-suhteessa 5.

Uttoliuos	pH	E <sub>n</sub> (mV)	Johtokyky (mS/m)	Rauta (Fe) (mg/kg)	Vanadiini (V) (mg/kg)	Alumiini (Al) (mg/kg)
H <sub>2</sub> O	12,7	156	940	3,5	0,6	0,6
H <sub>2</sub> O + suuri ilmamäärä	12,5	137	850	1,0	0,4	0,5
H <sub>2</sub> O magn.sekoitus	12,6	142	790	3,6	0,06	0,8
NaCl	12,6	147	1 100	1,5	0,4	0,4
CaCl <sub>2</sub>	12,6	159	1 100	2,2	0,4	0,5
Humus 15 mg/l	12,7	151	950	0,6	0,2	0,4
Humus 30 mg/l	12,7	153	960	2,4	0,4	0,8
EDTA+NH <sub>3</sub>	12,1	156	840	0,2	1,5	0,4
HAc	12,0	171	1 600	0,07	0,5	0,7

Taulukko 13. Lisäkoheet, joissa LD-teräskuonan ravistelutestin uuttoliuoksena käytettiin kahta suolapitoista humusliuosta. Tutkimusmenetelmänä ravistelutesti L/S-suhteessa 5.

Uuttoliuos	pH	Redox (mV)	Johtokyky (mS/m)	Rauta (mg/kg)	Vanadiini (mg/kg)	Alumiini (mg/kg)
<b>Suolapitoisuus 0,002 mol/l</b>						
Humuslisäys: 15 mg/	12,7	160	870	0,76	0,12	0,51
30 mg/l	12,7	165	930	0,70	0,10	0,28
50 mg/l	12,7	169	911	2,29	0,36	0,55
<b>Suolapitoisuus 0,01 mol/l</b>						
Humuslisäys: 15 mg/l	12,6	183	1020	0,3	0,2	0,4
30 mg/l	12,7	160	826	6,0	0,9	1,2
50 mg/l	(ei onnistunut, uuttovedessä muodostui sakkaa suolan lisäyksestä)					



Kuva 17. Eri humus- ja suolapitoisuuksien vaikutus vanadiinin ja alumiinin liukoisuuteen LD-teräskuonasta. Tutkimusmenetelmänä ravistelutesti L/S-suhteessa 5.

### b) pH-olosuhteiden vaikutus metallien liukoisuuteen

pH-olosuhteiden muutos ei vaikuttanut merkittävästi kromin liukoisuuteen ferrokromikuonasta, kun ympäristön pH oli yli 6 (kuva 18). Sen sijaan happamammissa ympäristöissä kromin liukoisuus kasvoi huomattavasti, jolloin esimerkiksi hollantilaisen sijoitusryhmän 1 ohjeraja-arvo ylittyi. Liuenneet kromipitoisuudet eivät kuitenkaan ylittäneet hollantilaisen sijoitusryhmän 2 ohjearvoja. Kuvaan 18 on myös merkitty erilaisilla uuttoliuoksilla saatuja tuloksia. Vaikka testiolosuhteet eivät ole täysin vastaavia (ravistelutekniikan suhteen), voidaan havaita selvästi, että metallien liukoisuuteen vaikuttavat sekä suodoksen pH-arvo että kompleksoivan aineen läsnäolo. Taulukossa 14 on esitetty tyyppihapon kulutus eri pH-olosuhteissa tutkituille materiaaleille.

LD-teräskuonan vesiliuoksen keskimääräiseksi pH-arvoksi määritettiin 12,5 (L/S-suhde 5). Voimakas emäksisyys johtuu LD-teräskuonan sisältämästä kalsiumoksidista. Happokulutukset pH-testeissä 5 ja 10 olivat poikkeavia, mikä todennäköisesti johtui käytetyn osanäytteen huonosta edustavuudesta, esimerkiksi hienoaineksen osuus on saattanut olla erilainen kuin muissa testeissä. LD-teräskuonasta liukenevat metallimäärät olivat pieniä tutkituissa pH-arvoissa. Vanadiinin liukoisuus oli suurin pH-alueella 8 - 10, mutta mitatut pitoisuudet eivät kuitenkaan ylittäneet hollantilaisen si-joitusryhmän 2 ohjearvoa.

Testitulosten perusteella voidaan arvioida sekä materiaalin puskurikapasiteettia muuttuvissa pH-olosuhteissa että liukoisuutta eri pH-arvoissa. Sadevedessä pH-arvo on pääosin 4 - 5 ja vetyionien määrä on luokkaa 50  $\mu\text{mol H}^+/\text{l}$ . Olettaen, että vuotuinen sademäärä on 600  $\text{l}/\text{m}^2$  voidaan sadeveden vuotuisen neutralointikyvyn arvioida olevan 0,03  $\text{mol H}^+/\text{m}^2$ . Mikäli kuonakerroksen paksuus on 0,3 m ja tiheys 3000  $\text{kg}/\text{m}^3$ , saadaan materiaalmääräksi 900  $\text{kg}/\text{m}^2$ . Jos materiaalin puskurikapasiteetti pH-arvoon 6 on 0,009  $\text{mol H}^+/\text{kg}$ , saadaan neutraloitumiseen meneväksi ajaksi 270 vuotta. Todellisuudessa neutralointiaika on tätä lyhyempi ilman sisältämän sekä biologisessa toiminnassa mahdollisesti syntyvän hiilidioksidin neutralointikyvyn vuoksi.

*Taulukko 14. Typpihapon kulutus eri pH-olosuhteissa.*

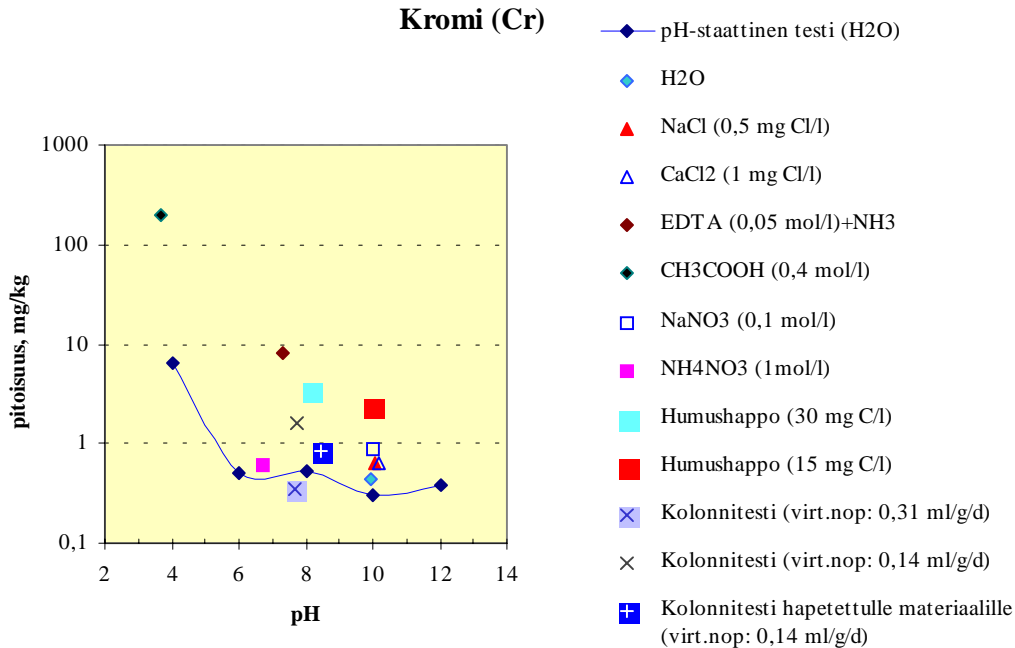
PH	Hapon kulutus ( $\text{mol H}^+/\text{kg}$ )	
	Ferrokromikuona	LD-teräskuona
4	0,024	-
5	-	0,39 **)
6	0,009	0,63
8	0,005	0,58
10	(0,0014*)	1,3 **)
11	-	0,47
12	(0,064*)	0,13

\*) tässä tapauksessa pH-säätöön tarvittava emäsmäärä  $\text{mol OH}^-/\text{kg}$

\*\*\*) osanäytteen raejakauma ei mahdollisesti edustava

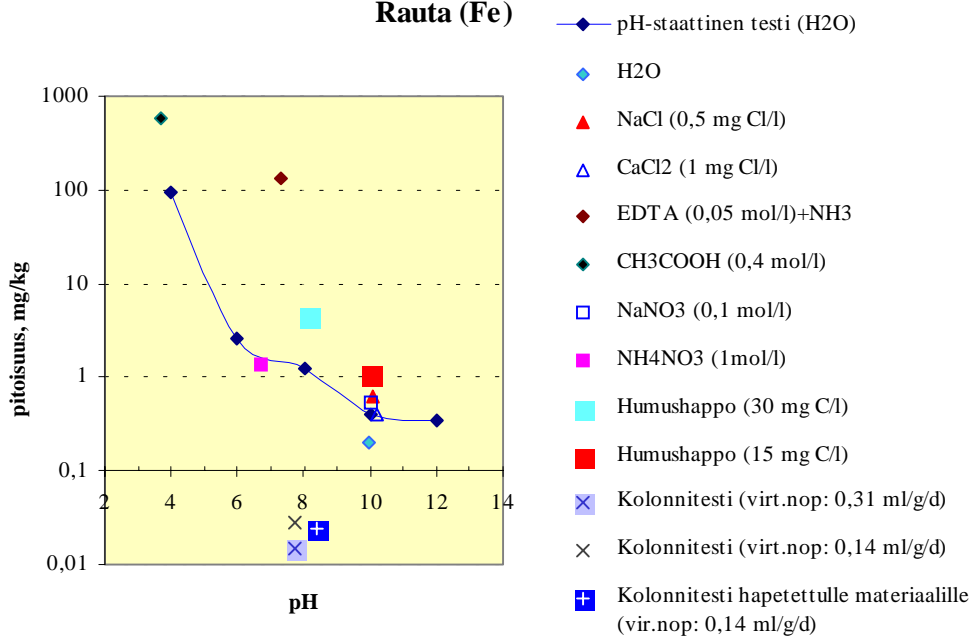
## Ferrokromikuona

### Kromi (Cr)

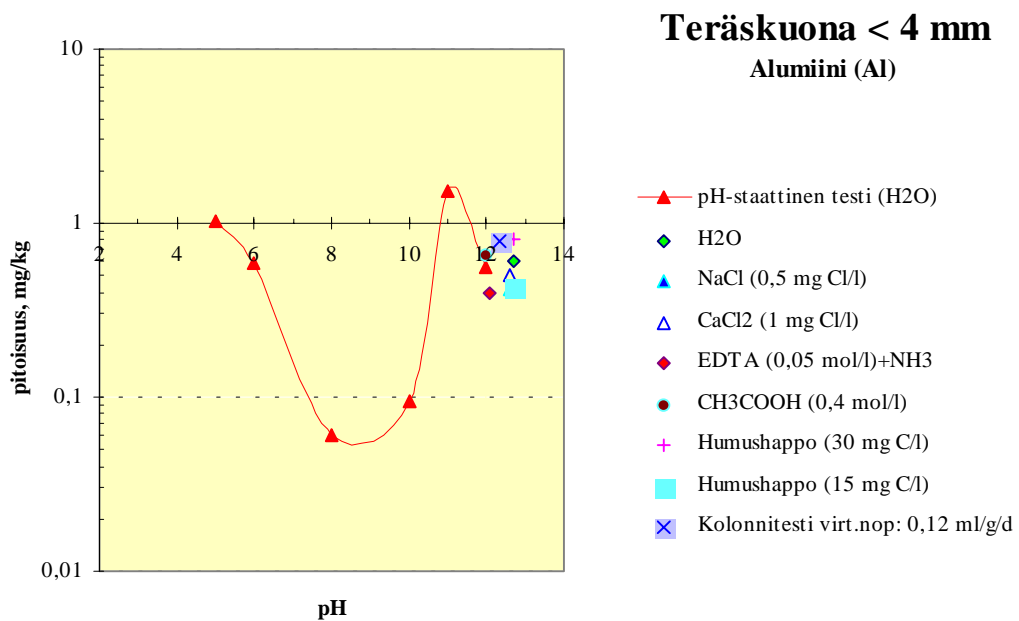
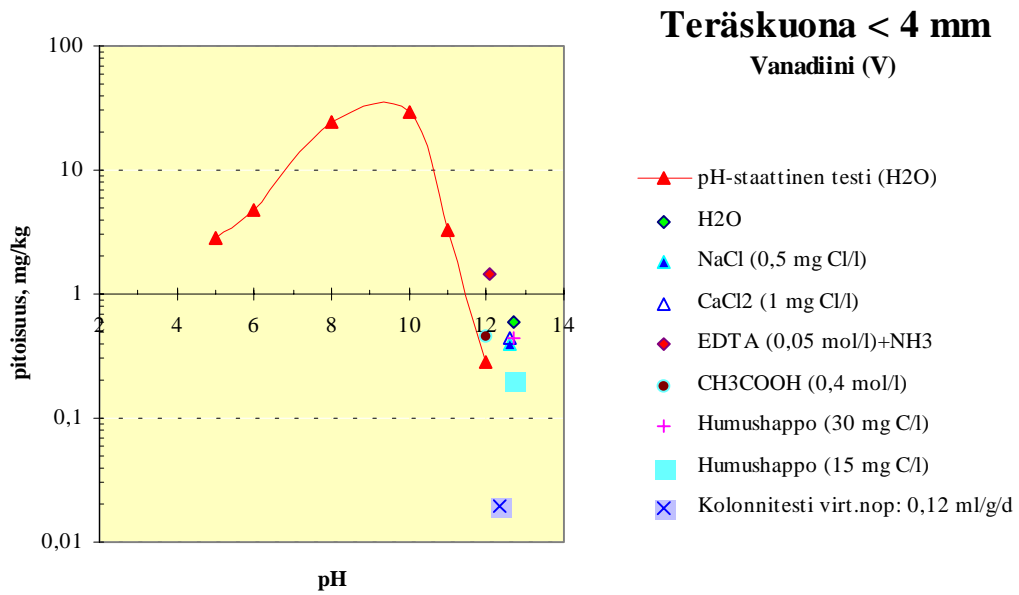


## Ferrokromikuona

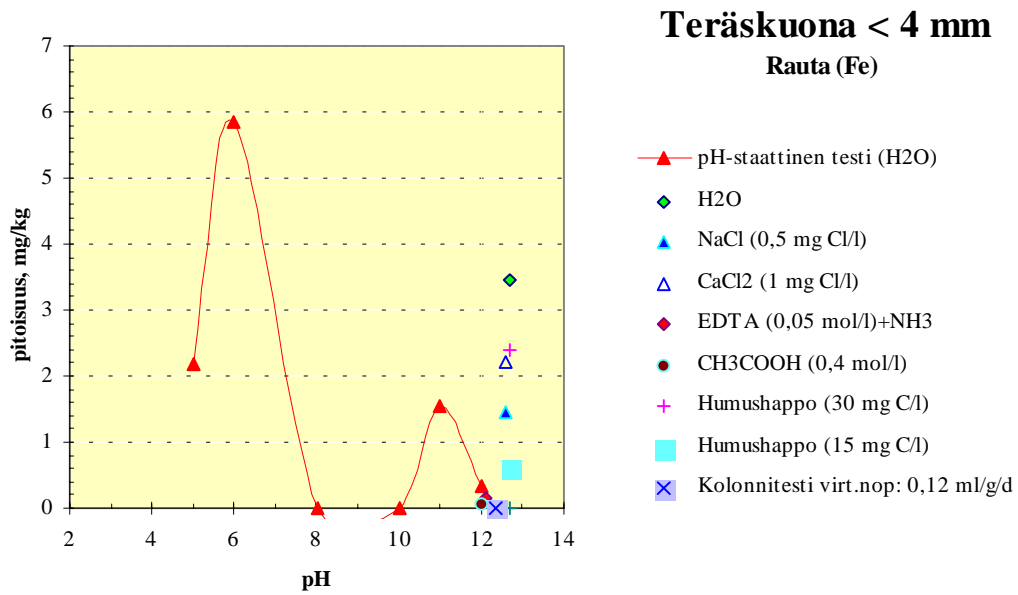
### Rauta (Fe)



Kuva 18. pH-olosuhteiden vaikutus metallien liukoisuuteen ferrokromikuonasta. Kuviin on myös merkitty erilaisilla uuttoliuksilla saatuja tuloksia. Testit on suoritettu L/S-suhteessa 5.



Kuva 19. pH-olosuhteiden vaikutus vanadiinin ja alumiinin liukoisuuteen LD-teräskuonasta. Ravistelutestit suoritettu L/S-suhteessa 5.



Kuva 19. pH-olosuhteiden vaikutus raudan liukoisuuteen LD-teräskuonasta. Ravistelutestit suoritettu L/S-suhteessa 5.

### c) Lämpötilan vaikutus liukoisuuteen

Lämpötilan vaikutus aineiden liukoisuuteen ferrokromikuonan ravistelutesteissä oli suuri, mikä todennäköisesti johtui muuttuneesta kemiallisesta ympäristöstä. Hiilidioksidin imeytyminen veteen lisääntyy lämpötilan laskiessa, jonka seurauksena vesiseoksen pH-arvo laski merkittävästi. Kuonamateriaalien ravistelutesteissä käytettiin voimakasta sekoitusta materiaalien korkean tiheyden takia, mikä lisäsi hiilidioksidin imeytymistä.

LD-teräskuonan ravistelutesteissä todettiin lämpötilan laskun pienentävän raudan, vanadiinin ja alumiinin liukoisuutta. LD-teräskuonan vesiseoksen pH-arvo ei tässä tapauksessa muuttunut merkittävästi johtuen kuonan suuren neutralointikyvyn takia.

Taulukko 15. Lämpötilan vaikutus metallien liukoisuuteen ferrokromikuonasta.

Uuttoliuos	Lämpötila °C	pH	Redox (mV)	Johtokyky (mS/m)	Fe (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Al (mg/kg)
H <sub>2</sub> O magn.sekoitus	20	10,7	186	17	0,4	0,9	5,5
H <sub>2</sub> O magn.sekoitus	4	8,1	366	6,2	2,7	2,8	14
CaCl <sub>2</sub> magn.sekoitus	20	10,0	272		0,2	0,4	2,6
CaCl <sub>2</sub> magn.sekoitus	4	7,5	438	160	9,5	8,0	44



Taulukko 16. Lämpötilan vaikutus metallien liukoisuuteen LD-teräskuonasta.

Uuttoliuos	Lämpötila °C	pH	Redox (mV)	Johtokyky (mS/m)	Fe (mg/kg)	V (mg/kg)	Al (mg/kg)
H <sub>2</sub> O magn.sekoitus	20	12,6	142	790	3,6	0,06	0,8
H <sub>2</sub> O magn.sekoitus	4	12,5	152	780	0,3	0,1	0,2
CaCl <sub>2</sub> magn.sekoitus	20	12,5	167	920	0,5	0,2	0,3
CaCl <sub>2</sub> magn.sekoitus	4	12,3	157	970	0,1	0,1	0,1

#### 4.5 LIUKOISUUSTULOSEN MALLINTAMINEN

Kun jätemateriaalikerroksen läpi suotautunut vuotuinen vesimäärä tunnetaan, voidaan yhtälön (1) avulla karkeasti arvioida aika tietyn L/S-suhteen saavuttamiseksi sijoituspaikalla (Wahlström 1992). Taulukossa 17 on esimerkinomaisesti esitetty ajan ja L/S suhteen yhteys eri sademäärille sijoituspaikalla, jonka korkeus on 1 metri ja jossa materiaalin tiheys on 1,5 t/m<sup>3</sup>.

$$t = t_o + (1000 \times L / S \times \rho \times H) / I \quad (1)$$

jossa	<i>t</i>	aika tietyn L/S-suhteen saavuttamiseksi (vuosi)
	<i>t<sub>o</sub></i>	sijoituspaikan perustamisen ja ensimmäisen suotoveden esiintymisen välinen aika (vuosi)
	<i>H</i>	materiaalikerroksen paksuus (m)
	<i>ρ</i>	materiaalin kuivatiheys (t/m <sup>3</sup> )
	<i>I</i>	suotautunut sadevesimäärä vuodessa (mm/vuosi)
	<i>L/S</i>	veden ja materiaalin välinen suhde (m <sup>3</sup> /t).

Taulukko 17. Ajan ja L/S-suhteen riippuvuus sijoituspaikalla. Materiaalin tiheys on 1,5 t/m<sup>3</sup> ja materiaalikerroksen paksuus 1m. (Materiaalin kostuttamiseen menevää aikaa ei ole laskettu mukaan lukuihin).

L/S-suhde	Aika sijoituspaikalla		
	suotautunut vesimäärä 6 mm/v	suotautunut sademäärä 150 mm/v	suotautunut sademäärä 300 mm/v
1	250	10	5
5	1250	50	25
10	2500	100	50

Kolonnitestituloksista voidaan arvioida aineiden pitoisuuksia eri aikavälillä. Taulukossa 18 on arvioitu kolonnitestien tulosten perusteella tutkittujen materiaalien päästöt sijoituspaikalle sadan vuoden aikana sekä massaa että pinta-alaa kohden. Hollantilainen tulkintatapa materiaalien hyötykäyttökelpoisuudesta perustuu nimenomaan haitta-aineiden liukoisuuteen sadan vuoden aikana. Kromille ja vanadiinille hyväksytyt enimmäisliukoisuusarvot onkin Hollannissa annettu liukoisuudelle sadan vuoden aikana, josta on sitten laskettu kolonnitestille vastaavat enimmäispitoisuusarvot. Esimerkiksi Hollannissa 1 % säännön mukainen kromille hyväksytty päästö materiaalin alapuolella olevaan maakerrokseen on 1500 mg/m<sup>2</sup>/100 vuotta (vanadiinille vastaava arvo on 2400 mg/m<sup>2</sup>/100 vuotta). Hyväksytyistä päästöistä on sitten esimerkkitapaukselle laskettu kolonnitestille L/S-suhteessa 10 vastaavat enimmäisliukoisuusarvot (ks. liite 1).

*Taulukko 18. Kumulatiivisesti liukenevien aineiden määrä sadassa vuodessa, kun suotauneen sadevesimäärä on 150 mm/vuosi ja materiaalin paksuus on 1 m. (ferrokromikuonan kolonnitulokset ovat hitaan vedenvirtauksen tuloksista).*

	Ferrokromikuona			LD-teräskuona		
	Kolonnitestin tulos (L/S 10)	Kumulatiivinen liennut määrä 100 vuoden aikana sijoituskohteessa		Kolonnitestin tulos (L/S 10)	Kumulatiivinen liennut määrä 100 vuoden aikana sijoituskohteessa	
	mg/kg	mg/kg massaa	mg/m <sup>2</sup> pinta-alaa	mg/kg	mg/kg massaa	mg/m <sup>2</sup> pinta-alaa
rauta (Fe)	0,08	0,08	120	< 0,05	< 0,05	< 100
alumiini (Al)	5,2	5,2	7 800	1,8	1,8	2 700
kromi (Cr)	1,8	1,8	2 700	-	-	-
vanadiini (V)	-	-	-	0,15	0,15	230

- ei määritetty

Taulukossa 18 ei ole huomioitu uuttoveden ja lämpötilan vaikutusta liukoisuuteen, vaikka ravistelutestien perusteella voidaan arvioida, että humuspitoinen pintavesi saattaa vaikuttaa merkittävästi ferrokromikuonasta liukenevien aineiden määrään (ks. taulukon 10 tulokset) ja että lämpötila vaikuttaa metallien liukoisuuteen. Humuspitoisen veden vaikutusta kromin liukoisuuteen ferrokromikuonasta on kolonnitestillä tarkistettava, jos materiaali joutuu kosketukseen humuspitoisten tai kompleksimuodostajia sisältävien vesien kanssa. Ravistelutestien tulokset eivät suoraan vastaa kolonnitestien tuloksia, sillä ravistelutestissä vesikontakti on erilainen kuin kolonnitestissä. Korjauskertoimien käyttö olisi edellyttänyt testien suorittamista vastaavissa olosuhteissa tai vastaavista materiaaleista olevia tutkimustuloksia.

pH-staattisista testeistä saadut tulokset osoittavat, että kuonien liukoisuusominaisuudet eivät kasva lyhyellä tai keskipitkällä aikavälillä (esim. 100 vuoden aikana) merkittävästi happosateiden tai karbonotoitumisen vaikutuksesta.

## 4.6 TESTITULOSTEN VALIDOINTI

Ferrokromikuonalle ja teräskuonille saatujen testitulosten validointi (oikeaksi todistaminen) ei ollut näissä tapauksissa mahdollista, koska näistä materiaaleista ei ollut saatavina tietoja sijoituspaikalla todetuista pitoisuuksista kuten suotovesistä tai materiaalikerroksen alla olevista maakerroksista.

Vastaavien LD-teräskuonasta ulkomailla julkaistujen tutkimusten tulokset eivät ole vertailukelpoisia erilaisten valmistusprosessien ja raekokojakautuman vuoksi.

## 4.7 LOPPUPÄÄTELMÄT

Kokeellisessa työssä on arvioitu ferrokromikuonan ja LD-teräskuonan liukoisuusominaisuuksia hapellisessa ympäristössä lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä (esim. enintään pari sataa vuotta eteenpäin).

Ferrokromikuonasta liukeni tislattuun tai heikosti happamaan veteen pieniä määriä kromia (L/S-suhteessa 5 - 10 oli kromin liukoisuus yleensä 0,5 - 2 mg/kg). Kromin liukoisuus kasvoi erityisesti silloin, kun uuttovesi sisälsi kompleksinmuodostajia. Esimerkiksi humuslisäyksen seurauksena kromin liukoisuus kasvoi huomattavasti (luokkaa 2 - 3 mg/kg). pH-olosuhteiden muutos ei vaikuttanut merkittävästi kromin liukoisuuteen ferrokromikuonasta kun ympäristön pH oli yli 6. Sen sijaan happamisessa olosuhteissa (pH 4) kromin liukoisuus kasvoi merkittävästi (lähellä 10 mg/kg). Lämpötila vaikutti ravistelutesteissä liukoisuuden kasvuun, mikä todennäköisesti johtui hiilidioksidin imeytymisestä uuttoliukseen.

Kaikki saadut tulokset eivät olleet johdonmukaisia. Tässä työssä jäi epäselväksi kromin ja myös raudan suurempi liukoisuus DIN-testissä, mitä ei voitu selittää poikkeavien pH-redox-olosuhteiden takia. Samoin tulokset lämpötilan vaikutuksen arvioinnissa eivät olleet johdonmukaisia.

Ferrokromikuonan kolonnitestin kromipitoisuus ei ylittänyt hollantilaisen sijoitusryhmän 2 ohjearvoa (sijoitus peitettynä vettä huonosti läpäisevällä materiaalilla ja pohjaveden tason yläpuolella). Ympäristökemikaalien vaikutusten arvioinnissa kromin liukoisuuteen ei tullut esille seikkoja, jotka olisivat rajoittaneet tätä sijoitustapaa. Yleisten sijoitusohjeiden laatimiseksi tarvitaan ferrokromikuonan liukoisuusominaisuuksista vielä mm. seuraavat tiedot:

- arvio kromin pitkäaikaisliukoisuudesta esimerkiksi tutkittuna maksimiliukoisuustestillä (NEN 7341 tai Nordtest-menetelmä ENVIR003) ja materiaalin rajattomassa sijoituksessa myös arvio sen mahdollisesta haitoista sijoituskohteissa altistuville eliöille.

- arviointi uuttoveden laadun vaikutuksesta liukoisuuteen, jos materiaali joutuu kosketukseen kompleksimuodostajia sisältävien vesien kanssa (esim. kolonnitestin suorittamista humuspitoisella vedellä)
- lämpötilan vaikutuksen arviointi, jos materiaali sijoitetaan peittämättä sijoituskohteeseen
- epäjohdonmukaisten tutkimustulosten tarkistus (esim. DIN-testien tulokset selvittävä)
- arvio muista haitallisista komponenteista
- tietoja materiaalin laadunvaihtelusta
- arvio pelkistävien olosuhteiden merkityksestä, mikäli ferrokromikuonaa sijoitetaan ympäristöihin, joissa saattaa muodostua pelkistäviä olosuhteita.

LD-teräskuonasta tutkittiin lähinnä vanadiinin liukoisuus varastoidusta materiaalista, joka oli murskattu ennen kokeita. Vanadiinin liukoisuus oli lähes kaikissa kokeissa pieni (L/S-suhteissa 5 - 10 vanadiinin liukoisuus yleensä alle 1 mg/kg). Ympäristötekijöiden vaikutus vanadiinin liukoisuuteen arvioitiin pieneksi. Suurin vanadiinin liukoisuus oli pH-alueella 8 - 10 (luokkaa 30 mg/kg). Koska tutkittu LD-teräskuona sisälsi merkittävästi kalkkia (arviolta puolet massasta on CaO:a), materiaalin neutralointikyvyn arvioitiin olevan suuri. Lämpötilan alentaminen vähensi vanadiinin liukoisuutta.

Varastoidussa LD-teräskuonassa esiintyy yleensä hapellisia olosuhteita. Lähinnä materiaalin murskauksessa saattaa esiintyä uusia partikkelipintoja, joiden pinnalla olevat mineraalit eivät ole hapettuneet. Vanadiinin liukoisuus on hyvin riippuvainen hapetusasteesta ja yleensä liukoisuus kasvaa hapetetussa ympäristössä. Koska vanadiinin liukoisuus on tässä tutkittu lähinnä murskatusta kuonasta, on todennäköistä, että vanadiinin liukoisuus olisi ollut hieman suurempi karkeassa kuonamateriaalissa. Vanadiinin liukoisuus hapetetuilta pinnoilta on tämän takia tarkistettava, mikäli LD-teräskuonaa sijoitetaan peittämättä sijoituspaikalle tai herkille ympäristöille (lähinnä pohjavesialueelle).

Tutkitun LD-teräskuonan ympäristökelpoisuus vanadiinitulosten perusteella arvioitiin saatujen tulosten perusteella hyväksi. LD-teräskuonan sijoitusta rajoittaa lähinnä materiaalin emäksisyys. Yleisten sijoitusohjeiden laatimista varten tarvitaan mm. seuraavat tiedot:

- arvio LD-teräskuonan laadunvaihtelusta, jonka pohjalta voidaan arvioida tutkitun näytteen edustavuutta (koostumus, raekokojakauma)
- arvio LD-teräskuonan mahdollisesti sisältämistä muista ympäristölle haitallista aineista ja niiden pitoisuuksista

- arvio haitallisten aineiden pitkäaikaisliukoisuudesta (arvioituna joko kokonaispitoisuuden tai maksimiliukoisuuden perusteella).
- arvio hapetettavien tai pelkistävien olosuhteiden merkityksestä, mikäli LD-teräskuonaa sijoitetaan peittämättä sijoituspaikalle.

Tässä tutkimuksessa havaittiin myös testiolosuhteiden vaikutus liukoisuuksiin, esimerkiksi kolonnitestissä on tärkeää valita veden virtausnopeus mahdollisimman hitaaksi (vrt. ferrokromikuonan kolonnitestin tuloksia kahdessa virtausnopeudessa). Lisäksi karkeiden materiaalin raekokojakauma voi merkittävästi vaikuttaa tuloksiin. Esimerkiksi materiaalin murskaus hyvin hienojakoiseksi lisää partikkeiden pinta-alaa, minkä seurauksena liukoisuus usein kasvaa. Kalkkipitoisten materiaalien murskauksessa saattaa myös vapautua uusia pintoja, jotka vaikuttavat merkittävästi uuttoluoksen pH-arvoon ja siten vaikuttaa eri aineiden liukoisuuteen.

## 5 ESIMERKKI KIINTEYTETYN MATERIAALIN LIUKOISUUSOMINAISUUKSIEN KARAKTERISOINNISTA

Seuraavassa annetaan esimerkkinä kiinteytetyn materiaalin liukoisuusominaisuuksien karakterisointivaiheista standardointityöryhmässä CEN/TC292/WG6 kehitetyn nettelytapaluonnoksen perusteella.

### 5.1 TEHTÄVÄ

Arvioidaan kiinteytetyn saastuneen maamassan pinnalta liukenevat aineet lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä.

### 5.2 SIJOITUSPAIKKA

Kiinteytetty saastunut maamassa sijoitetaan maakaatopaikalle, erilleen muista materiaaleista. Tässä tutkittu massa ei sovellu hyötykäytettäväksi massan korkeiden kokonaismetallipitoisuuksien takia (Mroueh *et al.* 1996).

### 5.3 KIINTEYTETTY MATERIAALI JA NÄYTEKAPPALEIDEN VALMISTUS

Painekyllästysalueelta otettu maamassa, joka sisälsi runsaasti arseenia (5 %), kromia (1 %) ja kuparia (1 %), kiinteytettiin sementillä. Maanäyte sisälsi hiekkaa, moreenia ja myös humusta. Humuskerroksen erottaminen maamassasta osoittautui mahdottomaksi.

Heinäkuussa 1993 kahdeksassa eri erässä (merkitty A - G, X) valettiin yhteensä 50 näytekappaletta. Näytekappaleet olivat lieriöitä, joiden halkaisija ja korkeus oli 10 cm. Näytekappaleet sisälsivät 20 % sementtiä. Massaan ei lisätty lisäaineita, koska tässä tapauksessa haluttiin saada mittavia tuloksia eri ympäristöolosuhteiden vaikutuksista. Näytekappaleiden puristuslujuus oli noin 5 - 6 MPa ja vedenläpäisevyys alle  $10^{-9}$  m/s.

## 5.4 LIUKOISUUTEEN VAIKUTTAVIEN AVAINTEKIJÖIDEN IDENTIFIOINTI JA NIIDEN TUTKIMINEN

### 5.4.1 Arvio kemiallisten, fysikaalisten ja mekaanisten sekä biologisten tekijöiden merkityksestä

#### Kemialliset tekijät

Valetussa materiaalissa tapahtuu ensimmäisten kuukausien aikana kovettumisreaktioita, joiden seurauksena monet haitta-aineet sitoutuvat niukkaliukoiseen muotoon. Tästä syystä näytekappaleita on varastoitava vähintään kuukauden, mielellään vähintään 4 kuukautta, ennen näytteiden testausta. Ilmakehän hiilidioksidi aiheuttaa todennäköisesti pintakerroksen karbonoitumista ajan mittaan.

#### Fysikaaliset ja mekaaniset tekijät

Kiinteitetyn materiaalin pitkäaikaiskestävyyden oletetaan olevan riittävä. Tässä arvioitiin seuraavien tekijöiden vaikutusta liukoisuuteen kiinteytetyistä kappaleista:

1. Lämpötilan vaikutus: – lämpötilan lasku hidastanee liukoisuutta
2. Jäätymisen ja sulamisen vaikutus: – mahdolliset pintakerrosten vauriot
3. Kosteiden ja kuivien jaksojen vaikutus: – kosteat olosuhteet hidastanevat diffuusiota  
– kuivat jaksot aiheuttanevat pintakerrosten karbonoitumista ja muutoksia huokosten rakenteessa

#### Biologiset tekijät

Biologisia tekijöitä ei tässä esimerkkitapauksessa pidetä merkittävänä. Todellisuudessa esimerkiksi pintakerroksen huokosten rakenteessa saattaa tapahtua vaurioita biologisen aktiviteetin vaikutuksesta.

### 5.4.2 Testiohjelma

Koska materiaalin vedenläpäisevyys on pieni (alle  $10^{-9}$  m/s), voidaan olettaa, että materiaalista liukenee aineita lähinnä pinnalta. Kiinteytetystä materiaalista liukenevat aineet voidaan parhaiten tutkia diffuusiotestillä. Ilmastolliset tekijät voidaan huomioida modifioituilla testeillä, joissa testiolosuhteita muutetaan tutkimuksen tarkoituksen mukaan.

## Liukoisuuden arviointi lyhyellä ja keskipitkällä aikavälillä standardoidulla testeillä

Kiinteytetyille näytekappaleille tehtiin standardoidut liukoisuustestit. Testisuodoksista tutkittiin pH, johtokyky ja viisi metallia (Na, Ca, As, Cr, Cu). Taulukossa 19 on esitetty käytettyjen testien periaatteet.

Taulukko 19. Kiinteytetyjen näytekappaleiden tutkimuksessa käytetyt testit.

TESTI	PERIAATE
<i>Maksimiliukoisuustesti</i>	Testissä on kaksi sekoitusvaihetta. Hienoksi jauhettua näytettä ja vettä sekoitetaan L/S-suhteella 50 (NEN7341) ja 100 (ENVIR 003). Seoksen pH-arvo säädetään typpihapolla arvoon 7. Seos suodatetaan ja suodos sekä kuivaamaton sakka otetaan talteen. Suodatuksen jälkeen sakka sekoitetaan uudella vesimäärällä. Seoksen pH-arvo säädetään typpihapolla arvoon 4. Seos suodatetaan. Saadut suodokset yhdistetään.
<i>Diffuusiotesti NEN 7345</i>	Diffuusiotestissä näytekappaletta säilytetään 64 vuorokautta vedessä, jonka pH-arvo on ennen koekappaleen upotusta säädetty hapolla arvoon 4. Kokeen aikana vesi vaihdetaan 6 h:n, 1 d:n, 2,25 d:n, 4 d:n, 9 d:n, 16 d:n, 36 d:n ja 64 d:n kuluttua kokeen aloittamisesta.
<i>Modifioitu diffuusiotesti</i>	Testissä oli katkosjaksoja, joissa viikon eri olosuhteissa (kosteana, kuivana, pakastettuna). Osa testeistä suoritettiin myös lämpötilassa 4 °C.

## Ilmasto-olosuhteiden vaikutus

Eri ilmasto-olosuhteiden, kuten lämpötilan, jäätyksen ja kosteusolosuhteiden, vaikutusta metallien liukoisuuteen kiinteytetyistä materiaaleista selvitettiin muunnetulla hollantilaisella diffuusiotestillä NEN 7345. Samalla pyrittiin selvittämään myös laboratorio-olosuhteiden merkitystä testituloksiin. Testit suoritettiin seuraavasti:

- diffuusiotestin neljä ensimmäistä vesivaihtoa suoritettiin kuten hollantilaisessa diffuusiotestissä (näytekappaleiden pintakerrosten kosteuttamiseksi).
- Neljännen ja sitä seuraavien vesivaihtojen jälkeen testi keskeytettiin siten, että näytekappaleita säilytettiin aina viikko eri olosuhteissa (pakastettuna -20 °C:seen, tiiviissä muovipussissa, huoneilmassa alttiina hiilidioksidille). Katkosjakson jälkeen diffuusiotestiä jatkettiin siten, että vesisäilytysjakson pituus oli sama kuin varsinaisen diffuusiotestin vastaavassa vesivaihdossa.

Koesarjan testit suunnitteli koesuunnittelun avulla X. M. Song ja käytetyt parametrit on esitetty taulukossa 22. Testisuodoksista tutkittiin pH, johtokyky ja metalleista vain natrium ja kupari.



### 5.4.3 Testitulosten tarkastelu

#### Standardoitujen testien tulokset

Kiinteytetyistä massoista (4 kk vanhoista näytteistä) tehtyjen diffuusiotestien ja maksimiliukoisuustestien tulokset on esitetty taulukoissa 20 ja 21. Analyysitulosten mukaan kromin liukoisuus oli pieni, joten suurin osa kromista oli sitoutunut matriisiin niukkaliukoisina yhdisteinä.

*Taulukko 20. Kiinteytetyistä näytekappaleista tehdyt maksimiliukoisuustestit (N = 4).*

Aine	Liukoisuus (mg/kg kuiva-ainetta)	Hajonta ( $\pm$ ) (mg/kg kuiva-ainetta)	Toistettavuus (%)
Natrium (Na)	1 230	50	4,1
Kalsium (Ca)	58 900	2 100	3,6
Arseeni (As)	1 150	80	7,0
Kromi (Cr)	53	10	18,8
Kupari (Cu)	990	125	12,8

Taulukossa 21 on esitetty hollantilaisen diffuusiotestin tulokset. Kuparin liukenemistä näytekappaleista tapahtui koko testin ajan diffuusion kautta. Muiden aineiden osalta todettiin diffuusioliukenemistä vasta muutamien vesivaihtojen jälkeen. Eri aineiden diffuusiokertoimien perusteella voidaan havaita matriisissa pientä liikkuvuutta ( $pD_e < 12$ ). Taulukossa esitetyt liuenneet määrät ovat mitattuja, eivät laskennallisesti diffuusiokertoimen avulla arvioituja. Tuloksista on laskettu karkea diffuusiokerroin koko testiajalle eri ajanjaksolla vallitsevista liukenemismekanismeista riippumatta. Tulosten merkittävyyttä voidaan arvioida vertailemalla saatuja tuloksia Hollannissa esitettyihin enimmäispitoisuusehdotuksiin (ks. Liite 1).

Diffuusiotestituloksista todettiin, kuten VTT:ssä aikaisemmissakin muissa tutkimuksissa, että testin ensimmäisten 16 vuorokauden aikana liukeni 64 vuorokauden testissä liukenevasta määrästä noin puolet (vaihteluväli 39 - 57 %). Tässä tapauksessa olisi siten myös voitu myös käyttää pikatestinä tai laadunvalvontatestinä lyhyennettyä 16 vuorokauden diffuusiotestiä eri koekappaleiden karkeassa ympäristökelpoisuuden testauksessa. Lyhennetyssä diffuusiotestissä jää kuitenkin havaitsematta tutkittavien aineiden liukenemismekanismeja. CEN-standardointityössä valmistetaan parhaillaan kiinteytyille materiaaleille laadunvalvontatestiä, jossa testiaika on noin 2-3 vuorokautta (Wahlström *et al.* 1996).

Taulukko 21. Hollantilaisen diffuusiotestin tulokset (N= 4). Näytekappaleet varastoituu 2 kk ennen testiä.

Aine	Mitattu liennut määrä (keskiarvo) mg/m <sup>2</sup> /64 d	Standardi-poikkeama mg/m <sup>2</sup> /64 d	Toistettavuus %	Diffuusio-kerroin $pD_e^*$ )	Diffuusion kautta liennut määrä arvioitu diffuusiokertoimen avulla mg/m <sup>2</sup> /64 d
Na	3 430	390	11,3	12,6	3 270
Ca	36 200	2 900	8,0	13,6	49 500
As	195	16	8,3	15,0	193
Cr	56	11	20,3	13,4	56
Cu	137	18	13,1	15,2	132

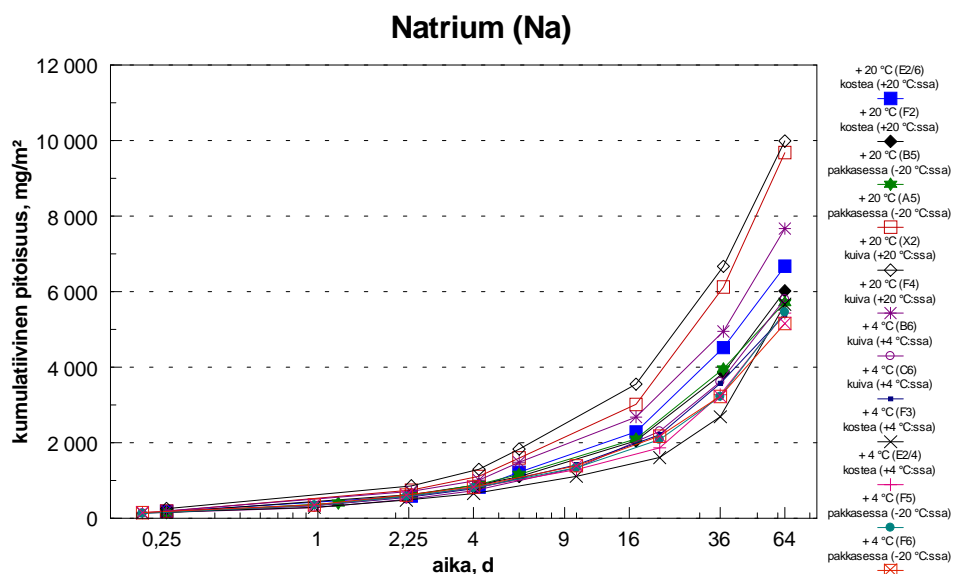
\*)  $pD_e = -\log D_e (m^2/s)$

### Lämpötilan ja säilytysolosuhteiden vaikutus testituloksiin

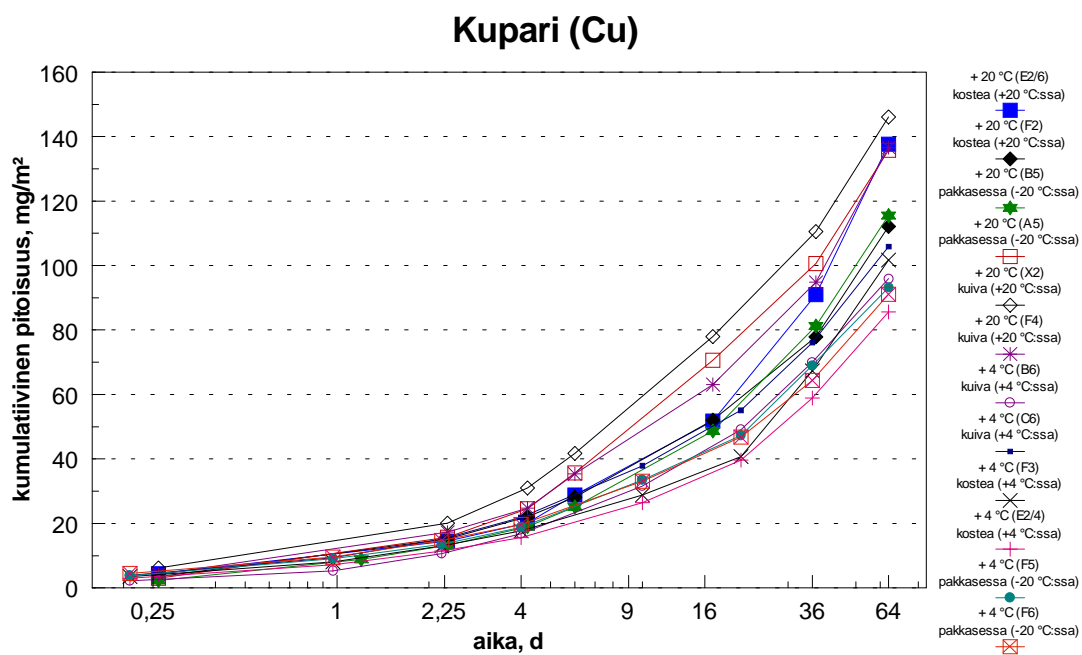
Taulukossa 22 on esitetty liukenevien aineiden määrät eri säilytysolosuhteilla. Tulokset on esitetty myös kuvissa 20-23. Natriumin liukoisuus on huomattavasti suurempi kuin diffuusiotestissä. Kuparin liukoisuus normaalilämpötilassa on lähellä diffuusiotestin tuloksia (ks. taulukko 21). Rinnakkaiskokeista saadut tulokset olivat hyviä varsinkin, kun verrataan saman näyte-erän tuloksia (ks. kokeet 11 ja 12).

Taulukko 22. Koesuunnitelma ja tulokset. Näytekappaleet varastoituu noin 2 vuotta ennen testiä.

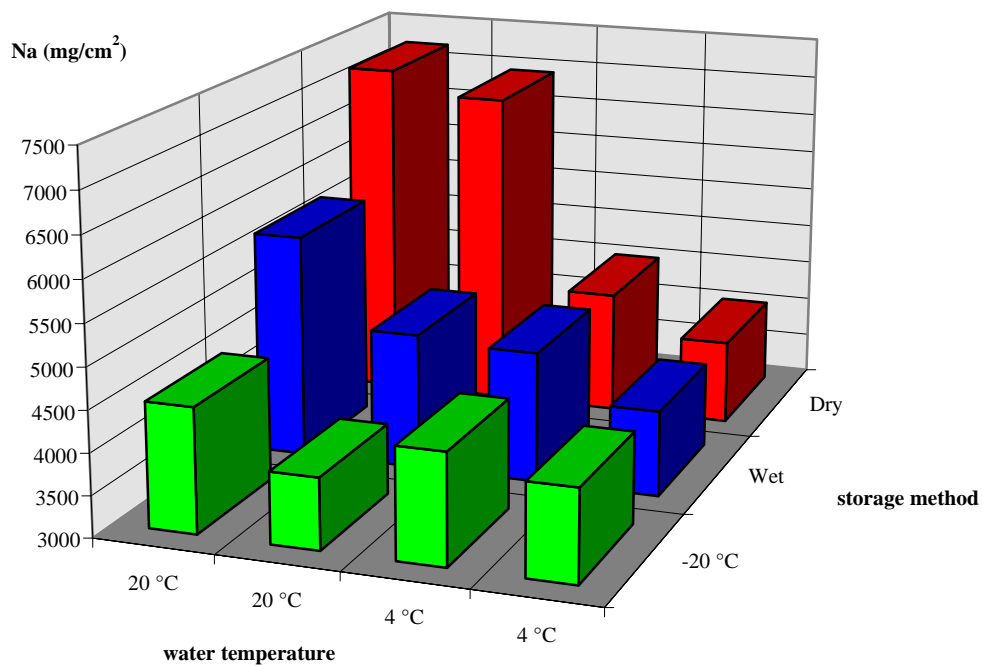
Koe	Näyte-erä/kappale	Lämpötila diffuusiotestissä (°C)	Lämpötila katkosjaksojen aikana (°C)	Näytekappaleiden säilytystapa katkosjaksoissa	Liuenneet määrät 64 päivää kestävä veden säilytyksen aikana (mg/m <sup>2</sup> /64 d)	
					Natrium (Na)	Kupari (Cu)
1	X2	20	20	kuiva	9 990	146
2	A5	20	20	kuiva	9 680	136
3	F4	20	20	kostea	7 671	137
4	E2/6	20	20	kostea	6 672	138
5	F2	20	-20	(pakkasessa)	6 022	112
6	B5	20	-20	(pakkasessa)	5 711	116
7	B6	4	4	kuiva	5 807	96
8	C6	4	4	kuiva	5 382	91
9	F3	4	4	kostea	5 665	102
10	E2/4	4	4	kostea	5 438	86
11	F5	4	-20	(pakkasessa)	5 459	93
12	F6	4	-20	(pakkasessa)	5 175	91



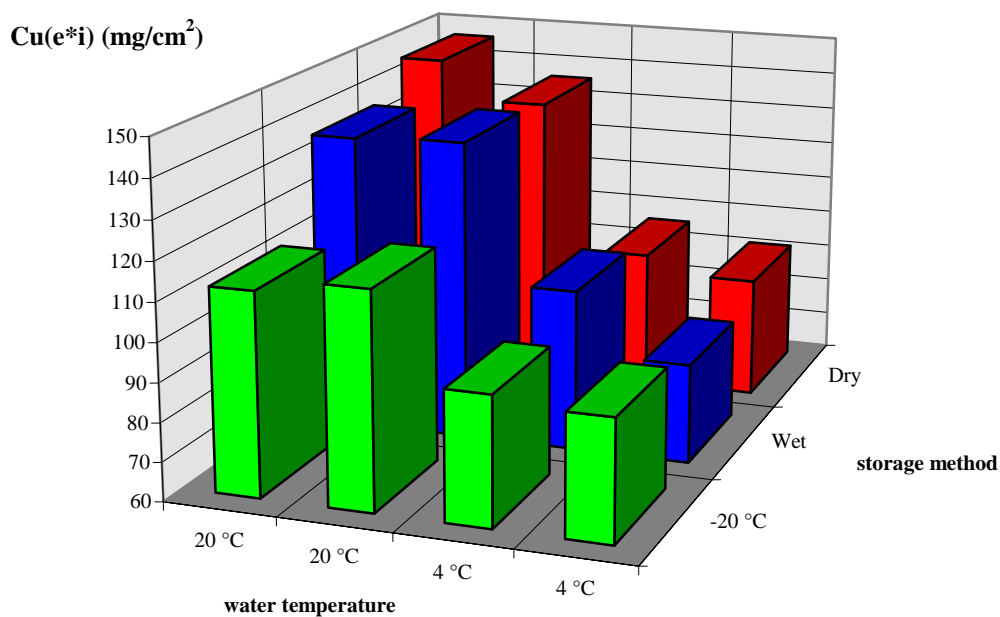
Kuva 20. Natriumin liukoisuus eri olosuhteissa säilytetyistä kiinteytetyistä näytekapaleista.



Kuva 21. Kuparin liukoisuus eri olosuhteissa säilytetyistä kiinteytetyistä näytekapaleista.



Kuva 22. Eri koeolosuhteiden vaikutus natriumin liukoisuuteen näytekappaleista.



Kuva 23. Eri koeolosuhteiden vaikutus kuparin liukoisuuteen.

### *Lämpötilan vaikutus*

Lämpötilassa 4 °C liukoisuudet pienenevät. Tuloksista havaitaan myös, että lämpötilassa 4 °C katkosjaksojen olosuhteilla ei ollut merkitystä natriumin ja kuparin liukoisuuteen. Taulukossa 21 on arvioitu esimerkinomaisesti diffuusioteestin lämpötilan vaikutusta kokeissa, joissa näytekappaleet säilytettiin katkosjaksona kosteana, kuivana tai pakastettuna. Tulosten tulkinnassa on vertailukohdaksi otettu diffuusiotestitulokset, jotka on saatu testilämpötilassa 20 °C.

*Taulukko 21. Lämpötilan vaikutus liukoisuuteen esimerkkitapauksessa.*

Katkosjakson olosuhte	Natrium (Na)			Kupari (Cu)		
	Lämpötila 20 °C, mg/m <sup>2</sup>	Lämpötila 4 °C, mg/m <sup>2</sup>	Liukoisuuden pienentyminen lämpötilassa 4 °C, %	Lämpötila 20 °C, mg/m <sup>2</sup>	Lämpötila 4 °C, mg/m <sup>2</sup>	Liukoisuuden pienentyminen lämpötilassa 4 °C, %
säilytys kosteana (kokeet 3/4 ja 9/10)	7 172	552	23	138	94	22
pakkassäilytys (kokeet 5/6 ja 11/12)	5 867	5 317	9	114	92	19
säilytys kuivana (kokeet 1/2 ja 11/12)	9 835	5 595	43	141	94	33

### *Katkosjaksojen vaikutus*

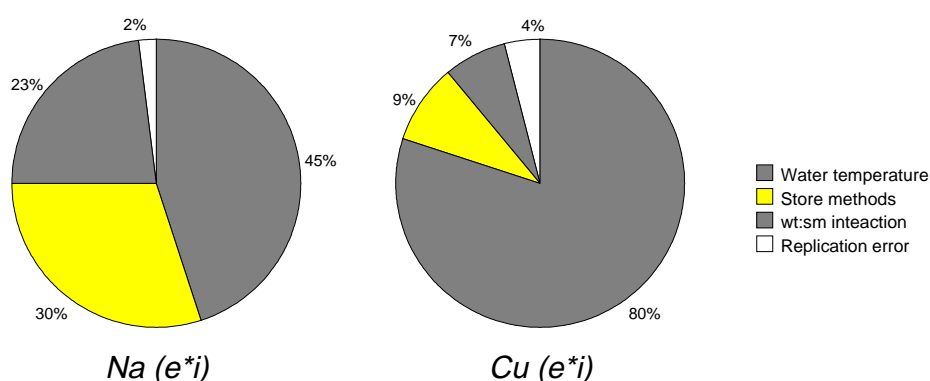
Tuloksista voidaan tehdä seuraavat johtopäätökset:

- Suurimmat liukoisuudet todettiin testilämpötilassa 20 °C, kun näytekappaleet katkosjakson aikana olivat alttiina ilmalle (vrt. kokeiden 1 ja 2 tulokset muihin tuloksiin). Tämä johtui luultavasti pinnalla tapahtuneista muutoksista (esim. karbonoituminen, huokosissa tapahtuvat muutokset).
- Näytekappaleiden jäädytys lämpötilaan -20 °C hidasti natriumin ja kuparin liukoisuutta (vrt. esimerkiksi kokeiden 3/4 ja 5/6 tulokset: natriumin liukoisuus pieneni 18 % ja kuparin liukoisuus 17 %). Tässä tapauksessa ei näytekappaleiden huokosissa ja pintarakenteissa ole ilmeisesti tapahtunut epäedullisia muutoksia. Heikosti kiinteytettyihin materiaaleihin pakkasen vaikutus olisi todennäköisesti tätä suurempi.
- Näytekappaleiden säilytystavalla katkosjaksojen aikana ei havaittu olevan vaikutusta, kun katkosjaksojen lämpötila oli 4 °C (ks. kokeiden 7 - 10 tulokset).
- Natriumin ja kuparin liukoisuudet olivat pienempiä testilämpötilassa 4 °C, kun näytekappaleet katkosjaksoina pakastettiin (kokeet 11 ja 12). Mikäli vertailukohdaksi valitaan kokeet 3 ja 4, joissa lämpötila diffuusioteestissä oli 20 °C ja näyte-

kappaleet säilytettiin kosteana, havaitaan näytekappaleista liuenneen natriumin liukoisuuden pienenevän keskimäärin 13 % ja kuparin vastaavasti 30 %.

### *Tulosten tilastollinen tarkastelu*

Kuvassa 24 on tarkasteltu arvioitu eri tekijöiden merkitystä tuloksiin. Merkittävin tuloksiin vaikuttava tekijä oli diffuusiotestin suorituslämpötila. Näytekappaleista aiheutuva virhe oli pieni.



Kuva 24. Eri tekijöiden vaikutus natriumin ja kuparin liukoisuustuloksiin.

### *Loppupäätelmät*

Kokeiden perusteella voidaan tehdä seuraavia loppupäätelmiä:

- Liukoisuus oli suurinta lämpötilassa 20 °C, kun näytekappaleet katkosjaksoissa säilytettiin alttiina ilmalle.
- Diffuusiotestin lämpötila vaikuttaa merkittävästi aineiden liukoisuuksiin. Jos koe suoritettaisiin lämpötilassa 20 °C, voitaisiin arvioida kenttäolosuhteiden päästöjen olevan lämpötilassa 4 °C noin 20 - 30 % pienemmät. Hollantilaisen ohjeistuksen laadinnassa on arvioitu, että lämpötilan aleneminen 20 °C:sta 10 °C:seen pienentäisi liukenevien aineiden määrää jopa 30 %. Näiden tulosten perusteella arvio vaikuttaa liian suurelta.

- Jäädytysjakso vähensi aineiden liukoisuutta kuiviin säilytysolosuhteisiin verrattuna.
- Testilämpötilassa 4 °C katkosjaksojen säilytysolosuhteilla ei ollut merkitystä.
- Näytekappaleiden aiheuttamat virheet (esim. eroavuudet eri näyte-erissä) olivat pienet.
- Näytekappaleiden varastointi ei juurikaan muuttanut kuparin liukoisuutta. Sen sijaan natriumin liukoisuus kasvoi merkittävästi (vrt. kokeiden 1 - 4 tulokset taulukossa 19 esitettyihin liukoisuuksiin).

## 5.5 LIUKOISUUSTULOSTEN MALLINTAMINEN

Diffuusiotestissä NEN 7345 saatuja tuloksia voidaan käyttää perusteena arvioitaessa aineiden liukoisuutta eri aikavälillä. Hollantilaisessa lähteessä (Aalbers *et al.* 1993) on esitetty, että mikäli tutkittavien aineiden liukeneminen tapahtuu diffuusion kautta ja aineiden diffuusiokertoimet ovat alle  $10^{-11}$  m/s, voidaan karkeasti arvioida että sadan vuoden päästöt materiaalista voidaan arvioida yhtälöstä (2):

$$E_{100\text{vuotta}} = 24 \times E_{64d} \times f_{\text{lämpötila}} \times f_{\text{kosteajakso}} \quad (2)$$

jossa

- $E_{100\text{ vuotta}}$  kiinteytetystä materiaalista liukenevat aineet sadan vuoden aikana
- $E_{64d}$  diffuusiotestin tulos (arvioitu diffuusiokertoimen avulla)
- $f_{\text{lämpötila}}$  lämpötilan korjauskerroin (tässä tutkimuksessa 0,8; Hollannissa oletus 0,7)
- $f_{\text{kosteajakso}}$  kosteiden ja kuivien jaksojen korjauskerroin.

Diffuusiotestituloksista voidaan arvioida eri aineiden liukoisuudet eri aikavälillä.

Taulukossa 24 on arvioitu sadan vuoden aikana kiinteytetystä materiaalista liukenevia aineita. Kosteiden ja kuivien jaksojen korjauskerrointa ei huomioida yhtälössä (2), jos materiaali on jatkuvasti kostea. Kun materiaali on ajoittain kuiva, voidaan olettaa että diffuusioliukeneminen hidastuu. Kosteiden ja kuivien jaksojen korjauskerrointa on tässä esimerkinomaisesti arvioitu seuraavasti: Suomessa sadepäivien lukumäärä vuodessa on noin 100. Kosteiden ja kuivien jaksojen korjauskertoimeksi,

jossa huomioidaan kosteiden päivien osuus vuodessa, saadaan näin ollen kerroin 0,28. Hollannissa tehty vastaava arvio, joka perustuu vuotuisten sadetuntien määrään, on 10 % (Aalbers *et al.* 1993).

Hollantilainen tulkintatapa materiaalien hyötykäyttökelpoisuudesta perustuu nimenomaan haitta-aineiden liukoisuuteen sadan vuoden aikana. Kromille ja vanadiinille hyväksytyt enimmäisliukoisuusarvot onkin Hollannissa annettu liukoisuudelle sadan vuoden aikana, mistä on sitten laskettu diffuusiotestille vastaavat enimmäispitoisuusarvot. Esimerkiksi kuparille on Hollannissa hyväksytty ns. 1 % -säännön mukainen päästö materiaalin alapuolelle olevalle maamassalle on 540 mg/m<sup>2</sup> ja siitä on esimerkkitapaukselle laskettu 64 vuorokauden diffuusiotestille vastaavat enimmäisliukoisuusarvot (ks. liite 1).

*Taulukko 24. Arvio sadan vuoden aikana kiinteytetystä materiaalista liukenevista aineista. Laskelmat perustuvat taulukon 22 tuloksiin.*

Aine	Liukeneva määrä jatkuvasti kosteassa sijoituspaikassa (oletus: $f_{\text{lämpötila}} = 0,8$ )  mg/m <sup>2</sup> /100 vuotta	Liukeneva määrä ajoittain kosteassa sijoituspaikassa (oletukset: $f_{\text{lämpötila}} = 0,8$ ja $f_{\text{kosteajakso}} = 0,28$ )  mg/m <sup>2</sup> /100 vuotta
natrium (Na)	62 800	17 600
kupari (Cu)	2 530	710

## 5.6 TESTITULOSTEN VALIDOINTI

Diffuusiotestissä todettiin aineiden liukenevan diffuusion kautta ja diffuusiokertoimien olevan alle 10<sup>-11</sup> m/s, joten diffuusiotestin käytön edellytykset ovat esimerkkitapauksessa täyttyneet. Kenttätutkimuksista ei ole vielä olemassa tietoja saatujen testitulosten validoimiseksi (oikeaksi todistamiseksi). Hollannissa on todettu diffuusiotestin tulosten vastaavan riittävän hyvin kenttäolosuhteita.

Jatkoselvityksiä tarvitaan sekä kenttäolosuhteissa kiinteytettyjen massojen laatu verrattuna laboratoriomittakaavassa valmistettuihin koekappaleisiin.

## 5.7 LOPPUPÄÄTELMÄT

Tässä tutkimuksessa todettiin lämpötilan olevan tärkein liukoisuuteen vaikuttava ympäristötekijä. Liukoisuus pieneni noin 20 %, kun diffuusiotesti suoritettiin lämpötilassa 4 °C verrattuna normaalilämpötilassa suoritettuun testiin.



Suurimmat liukoisuudet todettiin kokeissa joissa diffuusiotestiä keskeytettiin vesivaihtojen välillä ja näytekappaleet säilytettiin huonelämpötilassa alttiina ilmalle. Tämä todennäköisesti johtui pinnalle tapahtuneista muutoksista, esimerkiksi karbonoitumisesta, huokosissa tapahtuvista muutoksista. Tämän tuloksen perusteella voidaan yleensä suositella kiinteytetyn massan peittämistä, epäedullisten muutosten tapahtumien välttämiseksi pintakerroksissa.

Laboratoriokokeissa todettiin diffuusioliukenemistä ja testitulokset olivat toistettavia. Mahdollisia virhelähteitä ovat yleensä laboratoriokoe-kappaleiden huono edustavuus sekä riittämätön stabilointiaika ennen kokeiden suorittamista.

Kiinteytettyjen materiaalien ympäristökelpoisuuden arvioinnissa tulisi huomioida seuraavat seikat:

- haitta-aineiden kokonaispitoisuudet eivät saa korkeita, koska tällä hetkellä ei ole menetelmiä arvioida kiinteytettyjen massojen pitkäaikaisliukoisuutta
- haitta-aineiden liukoisuus tapahtuu diffuusion kautta ja haitta-aineiden liukoisuus on riittävän pieni
- kiinteytettyjen massojen stabiilisuus (pitkäaikaiskestävyys) on riittävä
- kiinteytetyt näytekappaleet ovat edustavia.

## 6 TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT

Epäorgaanisten aineiden liukoisuuden tutkimiseen tarvittavien testimenetelmien periaatteet ovat jo nyt melko hyvin tiedossa. Tutkimustyötä tarvitaan lähinnä eri aineiden redox-herkkyyden vaikutuksen arvioimiseksi sekä ohjeita testitulosten tulkintaan. Myös eri aineiden maksimiliukoisuuden arvioimiseen erityisesti kiinteytetystä materiaalista tarvitaan vielä tutkimustyötä. Tulevaisuudessa kehitetään menetelmiä, joilla voidaan arvioida eri haitta-aineiden esiintymismuotoa kiinteytetyssä matriisissa. Tutkimustyötä tehdään lisäksi vielä eri testiolosuhteiden merkityksen selvittämiseksi, esimerkiksi tasapainotilanteiden saavuttamiseksi eri testiolosuhteissa.

Tällä hetkellä ei ole soveltuvia testimenetelmiä orgaanisten aineiden liikkuvuuden arvioimiseen. Teoreettisia tutkimuksia liukenemismekanismeista tarvitaan. Todennäköisesti kehitetään erilaisia menetelmiä haihtuville orgaanisille yhdisteille, vesiliukoisille orgaanisille aineille sekä myös veteen liukenemattomille aineille. Kaikkien orgaanisten aineiden liukenemistutkimuksiin ei kuitenkaan luultavasti ole soveltuvia menetelmiä, sillä esimerkiksi luotettavien testiolosuhteiden saavuttaminen saattaa hyvin pieninä pitoisuuksina esiintyville aineille olla hankalaa.

Tulevaisuudessa tutkimusten pääpaino siirtyy testitulosten tulkintaan. Suomessa tarvitaan keskustelua hyväksyttävästä riskitasosta. Sen jälkeen voidaan kehittää suomalaisia tavoitearvoja sivutuotteiden ympäristökelpoisuuden arvioimiseen. VTT on yleensä käyttänyt tärkeänä työkaluna hollantilaisia granuloidulle ja kiinteytetyille materiaaleille ehdotettuja enimmäisliukoisuusarvoja arvioidessaan materiaalien hyötykäyttökelpoisuutta.

Menettelyohjeita tarvitaan sekä yleisen kelpoisuuden osoittamiseen että rajatapauksen perusteelliseen riskinarviointiin. Rajatapauksia ovat esimerkiksi sijoituskohteen sijaitseminen tärkeällä pohjavesialueella tai herkällä ympäristöalueella. Riskinarviointia tarvitaan myös, jos materiaali sisältää merkittäviä metallipitoisuuksia tai liukenevien aineiden pitoisuudet ylittävät jonkin verran yleisesti hyväksytyjä tavoitearvoja. Riskinarvioinnissa selvitetään haitta-aineiden leviäminen ympäristöön. Haitta-aineiden kulkeutuminen ympäristöön riippuu metallien esiintymismuodosta, materiaalin teknisistä ominaisuuksista, sijoituskohteen rakenteesta ja siinä mahdollisesti tehdyistä erikoistoimista kuten eristämisestä. Laskelmat perustuvat yleensä vedenkulkuun rakenteessa ja haitta-aineiden pidäytymiseen eri kerroksissa.

## LÄHDELUETTELO

Aalbers, Th.G., de Wilde, P.G.M., Rood, G.A., Vermij, P.H.M., Saft, R.J., van den Beek, A.I.M., van de Broeckman, M.H., Masereeuw, P., Kamphuis, Ch., Dekker, P.M. & Valtinjn, E., (1993), Milieuhygiënische kwaliteit van primaire en secundaire bouwmaterialen in relatie tot hergebruik en bodem- en oppervlaktewater- en bescherming. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, RIVM-rapport no 771 402 006. 456 s.

Anon. (1996). Second Expert Meeting on Harmonization of Leaching/Extraction Test, Granada, Spain, 26.1.1996.

Anon. (1995). Annual Report 1994, Research Institute for Agrobiolgy and Soil Fertility AB-DLO, Wageningen/Haren, July 1995.

Bialucha, R. Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlaken (FELS), Duisburg, Saksa, Suullinen tiedonanto, 16.11.1996.

Dekker, P.M. Aalbers, Th.G. & Hjelm, O. (1993). An intercomparison of the DIN/AFNOR test and the proposed CEN leaching test. RIVM-report.

DIN 38414 S4. (1984). Sludges and sediments (Group 5) Determination of leachability of water, 1984.

Eighmy, T.T. & van der Sloot, H.A. (1994), A unified approach to leaching behavior or waste materials. In: Environmental aspects of construction with waste materials, ed. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. & Aalbers, Th.G., Studies in Environmental Science 60, Elsevier Science B.V., Amsterdam. s. 979 - 988.

EPA (1986). Land disposal restrictions, Federal Register, Vol 51 (November 7, 1986) No 216, s. 40643 - 40652.

EPA (1980). Identification and listing of hazardous waste. Federal Register 45 (May 19, 1980), s. 33084 - 33133.

Fällman, A.-M. & Aurell, B. (1996), Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden. The Science of Total Environment 178 (1996) s. 71 - 84.

Fällman, A.-M. (1994). Leaching properties of Swedish slags, Seminar on utilization of steel slags - Possibilities and environmental impacts. Compendium. Avfallsforskningsrådet AFR, Stockholm, Sverige.

Fällman, A.-M. & Hartlén, J. (1994). Leaching of slags and ashes - controlling factors in field experiments versus in laboratory tests. In: Environmental aspects of construction with waste materials, ed. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. & Aalbers,

Th.G., Studies in Environmental Science 60, Elsevier Science B.V., Amsterdam. s. 39 - 54.

Förstner, U. (1980), Cadmium in: Huntzinger, O., Handbook of environmental chemistry, Springer Verlag, 3A, s. 59.

Hjelmar, O. & Traberg, R. (1995). Vejledning i valg og fortolkning af udvaskningstests for affaldsmaterialer (Selection and interpretation of leaching tests for waste materials). Nordtest. NT Techn. Report 272. Esbo. Finland, 82 s.

Hjelmar, O. & Thomassen, H. (1989). Disposal of FGD products from coal fired power plants. In: Proc. 2<sup>nd</sup> International Landfill Symposium, Porto Conte, Italy, Oct. 9-13, 1989.

Mehü, J. (1996). Scenario description specified conditions. (Julkaisematon)

Mroueh, U.-M., Järvinen, H.-L. & Lehto, O. (1996). Saastuneiden maiden tutkiminen ja kunnostus. TEKES, Teknologiakatsaus 47/96, 194 s.

Mulder, E. (1991), The leaching behaviour of some primary and secondary raw materials used in pilot-scale road bases. Published in: Waste Materials in Construction, Ed. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. & Aalbers, Th.G., Studies in Environmental Science 48, Elsevier Science B.V., Amsterdam, s. 255 - 264.

NEN 7341. (1992). Leaching characteristics of building materials and solid waste material - Leaching tests - Determination of leaching characteristics of inorganic components from granular and building waste materials. NNI, Delft, The Netherlands.

NEN 7343. (1995). Leaching characteristics of building materials and solid waste material - Leaching tests - Determination of leaching characteristics of inorganic components from granular and building waste materials. NNI, Delft, The Netherlands.

NEN7345. (1995). Leaching Characteristics of soil and stony building and waste materials - Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with the diffusion test.

NT ENVIR 001. (1995). Solid waste, municipal: Sampling and characterisation. Nordtest, Espoo, Finland.

NT ENVIR 002. (1995). Solid waste, granular inorganic material: Column test. Nordtest, Espoo, Finland.

NT ENVIR 003. (1995). Solid waste, granular inorganic material: Availability test. Nordtest, Espoo, Finland.

Nordtest-Method 000. (1997). Leaching test procedure for granular waste materials: Serial Batch Leaching Test - A Compliance Test (under preparation).

Olin, M. 1996. Surface complexation modelling applied to the sorption of nickel on silica. Helsinki, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Re-port YJT-95-10. 47 s.

Onninen, Heikki (1995). VTT Yhdyskuntateknikka, Suullinen tiedonanto 24.8.1995.

Puukko, E. & Hakanen, M. (1995). Surface complexation modelling: experiments on the sorption of nickel on quartz. Helsinki, Nuclear Waste. Commission of Fin-nish Power Companies, Report YJT-95-12. 20 s.

prEN 12457.(1996). Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leach-ing of granular waste materials. Determination of the leaching of constituents from granular waste materials and sludges, European Committee for Standardization: Brus-sels.

prENV 12920.(1997). Characterization of waste - Methodology Guideline for the Determination of the Leaching behaviour of Waste under Specified Conditions, European Committee for Standardization: Brussels.

Rademaker, P.D. & Wiegers, R.B. (1987), The processing of industrial waste for immobilization and/or recycling applying pozzolanic reactions. In: Proc. 2<sup>nd</sup> Euro-pean Conf. on Environmental Technology, Amsterdam, June 22-26, s. 411 - 421.

TVA (1988a). Bericht zum Entwurf für eine technische Verordnung über Abfälle (TVA), Eidgenössisches des Innern, Schweiz, August, 1988.

TVA (1988b). Technische Verordnung über Abfälle (TVA), Entwurf, Eidgenössisches Departement des Innern, Schweiz, August, 1988.

van der Sloot, H.A. (1997). Suullinen tiedonanto 4.2.1997.

van der Sloot, H.A. (1995). Influence of temperature on diffusion. (Julkaisematon)

van der Sloot, H.A., Hoede, D. & Comans, R.N.J. (1994a). The influence of reducing properties on leaching of elements from waste materials and construction materials. In: Environmental aspects of construction with waste materials, Ed. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. & Aalbers Th.G., Studies in Environmental Science 60, Elsevier Science B.V., Amsterdam, s. 483 - 490.

van der Sloot, H.A., van der Wegen, G.J.L., Hoede, D. & De Groot, G.J. (1994b), Intercomparison of leaching tests for stabilized materials. Netherlands Energy Re-search Foundation (ECN). Report ECN-C-94-062. 35 s.

van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Eighmy, T.T. & Kosson, D.S. (1992). Interpre-tation of municipal solid waste incinerator residue leaching data in relation to utiliza-tion and disposal. Published in: Rückstände aus der Müllverbrennung, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Germany.

van der Sloot, H.A. (1991). Systematic leaching behaviour of trace elements from construction materials and waste materials. In: Waste materials in construction, Ed. Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A. & 13.8.1997Aalbers Th.G., Studies in Environmental Science 48, Elsevier Science B.V., Amsterdam, s. 19 - 36.

Wahlström, M. & Laine-Ylijoki, J. (1996). Standardoidut liukoisuustestimenetelmät maarakentamisessa hyötykäytettävien materiaalien ympäristötestauksessa, Espoo. VTT. VTT Tiedotteita 1801. 44 s. + liitt. 16 s.

Wahlström, M., Fällman, A.-M., Hjelmar, O., Karstensen, K.-H. & Sveinsdottir, E.L. (1995). Laktest för solidifierade avfallsmaterial, Nordtest. NT Techn Report 294, Esbo, Finland, 52 s.

Wahlström, M., Fällman, A.-M., Hjelmar, O. & Karstensen, K.-H. (1994). Laktest för granulerade avfallsmaterial, Nordtest. NT Techn Report 246, Esbo, Finland, 69 s.

Wahlström, M., (1992). Utlakningstester för avfall, Nordtest. NT Techn Report 193, Esbo, Finland, 64 s.

Tilastokeskus (1994). Ympäristötilasto, Ympäristö 1994:3.

## **MINERAALISTEN HYÖTYKÄYTTÖMATERIAALIEN LIUKOISUDELLE ESITETYT KRITTEERIT HOLLANNISSA**

Hollannissa on marraskuussa 1995 hyväksytty laki (567, Besluit van 23 november 1995: Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming.), jonka mukaan hyötykäyttömateriaaleista arvioidut päästöt sadan vuoden aikana saavat aiheuttaa korkeintaan 1 prosentin lisäyksen materiaalin alapuolella olevaan metrin paksuiseen maakerrokseen. Hyötykäyttömateriaalit jaetaan rakeisiin ja tietyn muodon omaaviin materiaaleihin (ns. monoliittiset ja stabiloidut materiaalit), joiden muoto säilyy muuttumattomana normaalin käytön aikana. Monoliitiksi määritellään materiaali, jonka minimikoko on 50 cm<sup>2</sup> ja jossa liukeneminen tapahtuu diffuusion kautta. Mikäli materiaali ei täytä diffuusioliukenemisvaatimusta, materiaali on periaatteessa tutkittava granuloina materiaalina.

Materiaalit jaetaan myös koostumuksensa ja liukoisuusominaisuuksien perusteella kahteen eri ryhmään seuraavasti:

ryhmä 1: Orgaanisten aineiden määrä materiaalissa ei ylitä annettuja enimmäispitoisuusarvoja ja mikäli kyseessä on maamassa, myöskään epäorgaanisten aineiden määrä ei ylitä esitettyjä enimmäispitoisuusarvoja.

Epäorgaanisten aineiden liukeneminen eristämättömästä materiaalista ei sadan vuoden aikana ylitä annettuja enimmäispitoisuuksia.

ryhmä 2: Orgaanisten aineiden määrä materiaalissa ei ylitä annettuja enimmäispitoisuusarvoja ja mikäli kyseessä on maamassa, myöskään epäorgaanisten aineiden määrä ei ylitä esitettyjä enimmäispitoisuusarvoja.

Epäorgaanisten aineiden liukeneminen materiaalista, joka on eristetty, ei sadan vuoden aikana ylitä annettuja enimmäispitoisuuksia.

Päätöksen liitteessä on esitetty materiaalista aiheutuvat enimmäisemissiot alla olevaan maakerrokseen sadan vuoden aikana laskettuna maapohjan neliötä kohden (mg/m<sup>2</sup>/100 a). Lisäksi päätöksen liitteissä on esitetty hyötykäyttömateriaalien sisältämien orgaanisten aineiden enimmäispitoisuuksia ja maamassojen sisältämien epäorgaanisten aineiden enimmäispitoisuuksia (taulukko L1/1). Taulukossa L1/1 on myös esitetty aiemmassa viranomaisluonnoksessa metallien kokonaispitoisuuksille ehdotettuja arvoja, joita voidaan käyttää suuntaa-antavasti arvioitaessa muiden kuin maamassojen hyötykäyttökelpoisuutta. (VTT:n käsityksen mukaan metallin esiintymismuodosta ja ominaisuuksista tarvitaan lisätietoja, mikäli metallipitoisuus hyötykäyttömateriaalissa ylittää moninkertaisesti vuonna 1991 esitetyn arvon).

Hyötykäyttömateriaali on Hollannissa sijoitettava siten, että se voidaan myöhemmin tarvittaessa ottaa erilleen. Sijoituspaikalle sijoitettava vähimmäismäärä on seuraavat:

- 50 m<sup>3</sup> (ryhmän I maamassat)
- muille ryhmän I materiaaleille ei vähimmäismäärävaatimusta
- 10 000 m<sup>3</sup> (jätteenpolttolaitoksen kuona)
- 1 000 m<sup>3</sup> (tierakenteissa käytettävät ryhmän II materiaalit)
- 10 000 m<sup>3</sup> (muissa sijoituspaikoissa käytettävät ryhmän II materiaalit).

*Taulukko L1/1. Haitta-aineiden enimmäispitoisuudet maarakentamisessa käytettävissä mineraalisessa rakennusmateriaalissa. HUOM! Taulukkoon lisätty vuonna 1991 esitetyt enimmäispitoisuusarvot hyötykäyttömateriaaleissa (tarkoitettu erityisesti kuonille ja lentotuhkille).*

AINE	Luonnos ”Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming, julkaistu 26.6.1991”		Päätös ”567, Besluit van 23 november 1995: Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming)	
	Granuloitu materiaali	Kiinteytetty materiaali	Muu materiaali kuin maamassa	Maamassa (jossa 25 % savea ja 10 % humusta)
	mg/kg	mg/kg	(mg/kg)	(mg/kg)
<i>Metallit</i>				
arseeni	375	750		55
barium	7500	15000		625
kadmium	10	20		12
kromi	1250	2500		380
koboltti	250	500		240
kupari	375	750		190
elohopea	5	10		10
lyijy	1250	2500		530
molybdeeni	125	250		200
nikkeli	250	500		210
sinkki	1250	2500		720
antimoni	50	100		
seleeni	50	100		
vanadiini	1250	2500		
<i>Epäorgaaniset yhdisteet</i>				
fluoridi (kok.)	4500	9000		
syanidi (vapaa)	25	50		20
syanidi (kompleksi)	125	250		50 (pH ≥ 5) 650 (pH < 5)
tiosyanaatti (kok.)				20



LIITE 1

AINE	Luonnos ”Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming, julkaistu 26.6.1991”		Päätös ”567, Besluit van 23 november 1995: Bouwstoffenbesluit bodem- en oppervlaktewaterenbescherming)	
	Granuloitu materiaali	Kiinteytetty materiaali	Muu materiaali kuin maamassa	Maamassa (jossa 25 % savea ja 10 % humusta)
	mg/kg	mg/kg	(mg/kg)	(mg/kg)
sulfaatti	25000	40000		
bromidi	500	1000		
kloridi	5000	-		
<i>Aromaattiset yhdisteet</i>				
bentseeni	1,25		1,25	1
etyylibentseeni	1,25		1,25	1,25
tolueeni	1,25		1,25	1,25
ksyleenit	1,25		1,25	1,25
styreeni				100
kresoli				5
fenolit	1,25		1,25	1,25
o-dihydroksibentseeni				20
m-dihydroksibentseeni				10
p-dihydroksibentseeni				10
<i>PAH-yhdisteet</i>				
naftaleeni	0,5	1	5 *)	5
fenantreeni	3	5	20 *)	20
antraseeni	3	5	10 *)	10
fluoranteeni	3	5	35 *)	35
kryseeni	0,5	1	10*)	10
bentso(a)antraseeni	25	50	50 *)	40
bentso(a)pyreeni	3	5	10*)	10
bentso(k)fluoranteeni	25	50	50*)	40
indeno(1,23cd)pyreeni	25	50	50*)	40
bentso(ghi)peryleeni	25	50	50 *)	40
PAH yhteensä	25 (10 PAH-yhdisteet)		75 *) (Betonimurskeelle < 50 mg/kg)	40
<i>Muut (esimerkkejä)</i>				
pentakloorifenoli				5
kloorifenolit (kok.)				6
PCB (kok.)	0,5		0,5	0,5
EOCl kok.	0,5		3 mg Cl/kg	3 mg Cl/kg
orgaanoklooratut torjunta-aineet (kok.)	0,5		0,5	0,5
ei-klooratut torjunta-aineet (kok.)			0,5	0,5
Mineraaliöljyt	250		500	500

\*) ei sovelleta asfaltigranulaateille

Hollannissa ei ole esitetty virallisia ohjearvoja ympäristökelpoisuuden arvioimiseksi. Liukenevien aineiden määrä esitetään riskinarviointia varten päästöinä maapohjan neliometriä kohden (mg/m<sup>2</sup>). Hollannissa on kuitenkin julkaistu viranomaisten tutkimusinstituutin RIVM raportti (Aalbers *et al* 1993), jossa on määritetty esimerkkitapauksessa granuloidulle ja kiinteetytylle materiaalille ohjearvot. Taulukossa L1/2 on **granuloidulle materiaalille** ehdotetut enimmäispitoisuusarvot sijoitusryhmässä 1 (sijoitus eristämättömänä) ja sijoitusryhmässä 2 (sijoitus eristettynä, vähintään 0,5 m pohjaveden tason yläpuolella). Taulukossa L1/3 on **kiinteetytylle materiaalille** ehdotetut enimmäisliukoisuusohjearvot sijoitusryhmässä IA (sijoitus pysyvästi kosteaan sijoituskohteeseen) ja IB (sijoitus eristämättömänä ajoittain kosteisiin sijoituspaikkoihin).

*Taulukko L1/2. Hollantilaiset kolonnitestin (kumulatiivinen L/S 10) enimmäisliukoisuusehdotukset **granuloiduille maarakennusmateriaaleille**, kun materiaalin paksuus on 0,7 m. Esimerkkitaupauksessa on suotautuneen veden määrä 300 mm/vuosi (ryhmä 1) ja 6 mm/vuosi (ryhmä 2).*

Aine	Enimmäisliukoisuusohjearvot, mg/kg	
	Ryhmä 1	Ryhmä 2
As	0,88	7,0
Ba	5,5	58
Cd	0,032	0,066
Co	0,42	2,5
Cr	1,3	12
Cu	0,72	3,5
Hg	0,018	0,076
Mo	0,28	0,91
Ni	1,1	3,7
Pb	1,9	8,7
Sb	0,045	0,43
Se	0,044	0,10
Sn	0,27	2,4
V	1,6	32
Zn	3,8	15
Br	2,9	4,1
Cl	600	8 800
CN-yhdiste	0,067	0,38
CN-vapaa	0,013	0,076
F	13	100
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	750	22 000

Taulukko L1/3. Hollantilaiset 64 d:n diffuusiotestin enimmäisliukoisuusohjearvoehdotukset kiinteytetyille rakennusmateriaaleille, joissa diffuusiokerroin on alle  $10^{-11}$  m/s.

Aine	Kiinteä rakennusmateriaali (V > 50 cm <sup>3</sup> ) Enimmäispitoisuusohjearvot, mg/m <sup>2</sup> /64 d	
	Ryhmä 1A	Ryhmä 1B
arseeni (As)	41	140
barium (Ba)	600	2 000
kadmium (Cd)	1,1	3,8
koboltti (Co)	29	95
kromi (Cr)	140	480
kupari (Cu)	51	170
elohopea (Hg)	0,4	1,4
molybdeeni (Mo)	14	48
nikkeli (Ni)	50	170
lyijy (Pb)	120	400
antimoni (Sb)	3,7	12
seleeni (Se)	1,4	4,8
tina (Sn)	29	95
vanadiini (V)	230	760
sinkki (Zn)	200	670
bromi (Br)	29	95
kloridi (Cl)	18 000	54 000
CN-kompleksi	7,1	24
CN-vapaa	1,4	4,8
fluoridi (F)	1 300	4 400
sulfaatti (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	27 000	80 000

## Kirjallisuus

Aalbers, Th.G., de Wilde, P.G.M., Rood, G.A., Vermij, P.H.M., Saft, R.J., van den Beek, A.I.M., van de Broeckman, M.H., Masereeuw, P., Kamphuis, Ch., Dekker, P.M. & Valtinjn, E., (1993), Milieuhygiënische kwaliteit van primaire en secundaire ouwmaterialen in relatie tot hergebruik en bodem- en oppervlaktewateren-bescherming. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene, RIVM-rapport no 771 402 006. 456 s.



## SUOMEN YMPÄRISTÖOLOSUHTEET

### Suomen sade-, pinta- ja pohjavesien laatu

#### *Sadeveden laatuarvoja*

Ilmatieteen laitoksen sääasemilla kerätyistä sadevesinäytteistä on mitattu mm. pH-arvot, vetyioni-, sulfaatti- ja kloridipitoisuuksia, nitraatti-, ammonium- sekä muutamien raskasmetallien pitoisuudet. Taulukossa L2/1 on esitetty em. parametrien kuukausittaisien keskiarvopitoisuuksien vaihteluvälit.

*Taulukko L2/1. Suomen sääasemilla vuonna 1994 kerättyjen sadenäytteiden laatuarvoja. (Lähde: Ilmanlaatumittauksia 1994, Toim. L. Leinonen, Ilmatieteen laitos, Helsinki 1996).*

Parametri	Pitoisuusvaihtelu sadevesinäytteissä vuonna 1994	Vaihtelu vuosilaskeumassa vuonna 1994
pH-luku	4,01 - 5,22	-
H <sup>+</sup>	8 - 98 µmol/l	12 200 - 22 200 µmol/m <sup>2</sup>
SO <sub>4</sub> -S	0,14 - 2,46 mg/l	146 - 539 mg/m <sup>2</sup>
NH <sub>4</sub> -N	0,03 - 2,06 mg/l	47 - 261 mg/m <sup>2</sup>
NO <sub>3</sub> -N	0,06 - 1,68 mg/l	87 - 274 mg/m <sup>2</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,06 - 11,02 mg/l	72 - 2 098 mg/m <sup>2</sup>
Pb	0,4 - 13,8 µg/l	180 - 1 360 mg/m <sup>2</sup>
Zn	0,6 - 196,7 µg/l	610 - 12 010 mg/m <sup>2</sup>
Cu	0,2 - 20,4 µg/l	430 - 2 020 mg/m <sup>2</sup>
Cd	0,01 - 0,27 µg/l	3 - 33 mg/m <sup>2</sup>
Cr	< 0,06 - 3,0 µg/l	19 - 78 mg/m <sup>2</sup>
Ni	0,08 - 19,7 µg/l	81 - 212 mg/m <sup>2</sup>
V	0,09 - 7,99 µg/l	57 - 343 mg/m <sup>2</sup>
As	< 0,04 - 0,84 µg/l	25 - 128 mg/m <sup>2</sup>

#### *Pinta- ja pohjavesi*

Pintavesien laatuun vaikuttavat sadeveden laatu, valunnan mukanaan tuomat aineet, erilaiset jätevedet sekä vesistöjen biologinen toiminta. Pintavedet ovat Suomessa yleensä pehmeitä, suolapitoisuus on alhainen ja happipitoisuus suuri. Suomen pintavesille on tyypillistä metsä- ja suomaista aiheutuvat korkeat humuspitoisuudet. Keskimääräinen orgaanisen aineen pitoisuus suomalaisissa vesistöissä on 17 mg C/l. Humuksen lisäksi pintavedet sisältävät muitakin hajua ja makua aiheuttavia orgaanisia yhdisteitä, kuten levien ja sädesienten aineenvaihdunta- ja hajoamistuotteita. Veden sameus aiheutuu tavallisesti savimineraaleista, jotka käyttäytyvät vedessä negatiivisesti varautuneina hydrofobisina kolloideina.

## LIITE 2

Taulukko L2/2. Suomen pintavesien laatuaroja vuosilta 1990-1994.

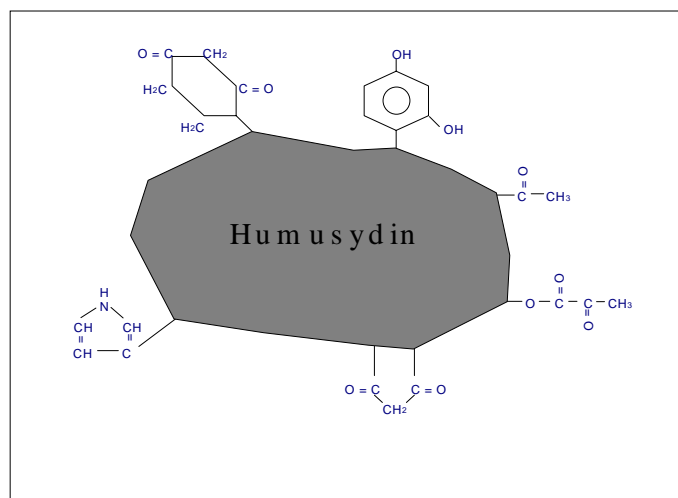
Näytteenottoaikka	pH	Sähkönjohtavuus (mS/m)	Väriluku (Pt mg/l)	Orgaaninen hiili (mg/l)	Kloridi (mg/l)	Alkaliniteetti (mmol/l)
PÄIJÄNNE Asikkalanselkä	7,0	6,5	24	5,8	5,0	-
PÄIJÄNNE Kalkkistenkoski	7,1	6,3	25	5,9	4,9	-
TORNIOJOKI Kukkola	7,0	3,9	67,5	5,6	1,1	0,22
INARINJÄRVI Vasikkasaari	7,2	3,0	13,3	2,5	1,2	0,16

Taulukko L2/3. Suomen pohja-, joki- ja järvivesien taustapitoisuudet ( $\mu\text{g/l}$ ).

Haitta-aine	Joki- ja järvesi /Anon. 1994/	Pohjavesi /Anon. 1994/		Järvesi /Mannio et al 1993/	Purovesi /Lahermo 1996/
		Keskiarvo	Mediaani	Mediaani	Mediaani
Alumiini				38	95
Antimoni	< 0,1				0,028
Arseeni	4				0,36
Barium	20				10,0
Beryllium	0,1				<0,1
Elohopea	0,05				
Kadmium	0,02	0,5	0,5	0,02	<0,02
Koboltti	0,2				0,17
Kromi	0,7				0,50
Kupari	3	4,6	2	0,32	0,64
Lyijy	3	1,2	1	0,08	0,23
Mangaani				23	29
Molybdeeni	0,5				0,15
Nikkeli	0,3			0,19	0,52
Rauta				190	680
Seleeni	< 0,2	322	100		0,067
Sinkki	15			2,7	3,6
Tallium	0,04				<0,015
Tina	< 0,01				
Uraani	0,04	21,2	1		0,073
Vanadiini	0,9				0,53
Boori	10				2,78
Fluoridi	1	420	100		80

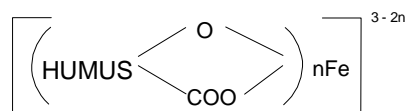
Humus vaikuttaa järvien ekologiaan usealla eri tavalla. Kolloidinen humus ja siihen erityisen helposti sitoutuvat rauta ja mangaani värjäävät veden tummanruskeaksi, jolloin valo pääsee vain veden pintakerrokseen. Siksi Suomen pintavesissä tuottava biologinen kerros rajoittuu ainoastaan pintaan.

Humuksen muodostavat useat luonnossa esiintyvät makromolekyylit, jotka ovat amorfisia, happamia ja kemiallisesti monimutkaisia polyelektrolyyttejä. Kiinteä ydin koostuu pääasiassa fenoleista ja kinoneista (kuva L2/1). Humusyhdisteiden monimutkaisen rakenteen vuoksi yhdisteet jaetaan liukoisuuserojen mukaisesti kolmeen ryhmään: humiini, humiinihappo ja fulvihappo.



Kuva L2/1. Humusydin ja kompleksin muodostukseen osallistuvat ryhmät (Lahermo ja Rahkola).

Metallien kanssa humusyhdisteet muodostavat pysyviä humaatteja ja fulvaatteja, jotka ovat veteen liukenevia tai liukenemattomia. Yhdisteiden muodostuminen tapahtuu kompleksinmuodostuksen, adsorption ja ioninvaihdon avulla. Tällä hetkellä tunnetaan parhaiten raudan ja humuksen välinen sitoutumismekanismi, jossa rautaatomit muodostavat löysiä pintasidoksia humusytimen kanssa (kuva L2).



Kuva L2/2. Raudan ja humuksen välinen pintasidos (Lahermo ja Rahkola).

Sitoutuneen raudan hapetusastetta yhdisteessä ei tunneta, mutta raudan kahdenarvoisten kompleksien on havaittu esiintyvän orgaanisen aineen hapettumisprosessissa ainoastaan välituotteina. Rautahumaatit eivät sensijaan hapetu välittömästi, vaan ovat pysyviä liuoksissa pitkiäkin aikoja. Myös mangaanin tiedetään sitoutuvan humuksen fulvifraktioon samalla mekanismilla kuin rauta. Veden pH:n muutos lisää humus-

kompleksien muodostumista, jolloin humukseen voivat sitoutua myös myrkylliset raskasmetallit, kuten kadmium, lyijy ja elohopea.

*Tien suolauksen vaikutus pintavesiin*

Pääteiden suolauksen vaikutuksesta on tehty useita tutkimuksia. Tutkimusten tulosten perusteella kohtuullinen suolan käyttö (5 tonnia/kilometri) saattaa vielä olla ympäristökuormituksiltaan hyväksyttävissä. Jos suolaa käytetään viisi tonnia kilometrille, vuosittainen kloridilisäys tienpintaan 20 metrin levyiselle tiellä on noin  $0,15 \text{ kg/m}^2$ . Kun oletetaan, että vuosittainen nettosademäärä (haihdunnan jälkeen) on 300 mm, saadaan laskennallisesti keskimääräiseksi suolapitoisuudeksi tienpinnalla 50 mg kloridia/l. Suomessa suolattujen tieosuuksien lähellä havaitut suolapitoisuudet ovat yleensä alle 300 mg/l, mutta yksittäisissä tapauksissa pitoisuuksien on havaittu olevan jopa 1 700 mg/kg (Soveri 1991).



**LÄMPÖTILAVAIHTELUT SUOMESSA**

Suomessa lämpötila on korkeimmillaan useimmiten heinäkuussa ja vastaavasti kylmimmillään tammi-helmikuussa. Heinäkuu on lämpötiloiltaan maan eri osissa varsin samanlainen, kun taas talvella lämpötilaerot Etelä- ja Pohjois-Suomen välillä ovat suuria. Helsingissä vuoden keskimääräinen lämpötila vuosina 1960 - 1992 oli 4,6 °C ja Oulussa vastaavasti 2,1 °C.

*Taulukko L2/4. Keskilämpötila eräillä mittausasemilla ajanjaksolla 1961-1990 ja vuosina 1986-1992 (lähde: Tilastokeskuksen ympäristötilastokirja1994).*

Kuukausi	Helsinki -Vantaa (lentoasema), °C							
	1961-90	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
1	-6,9	-7,8	-17,9	-2,5	-0,2	-3,9	-3,1	-1,6
2	-6,8	-11,6	-6,8	-4,1	0,5	1,2	-6,3	-2,0
3	-2,9	-1,0	-6,2	-3,0	1,5	1,4	-0,6	0,9
4	2,9	..	2,6	1,7	5,5	6,2	3,7	2,0
5	9,9	10,9	8,4	12,2	11,1	9,9	8,0	11,4
6	14,9	16,8	12,6	17,3	16,1	14,3	12,8	15,9
7	16,6	17,1	15,3	19,8	17,4	15,8	17,7	16,7
8	15,0	13,8	12,5	14,5	14,3	15,7	16,7	14,9
9	10,0	7,1	9,1	11,3	11,4	8,7	9,9	12,0
10	5,4	5,8	6,9	4,6	5,3	5,4	5,9	0,7
11	0,1	3,6	-0,5	-3,2	0,5	-1,0	3,2	-1,2
12	-4,1	-7,0	-4,6	-6,2	-5,0	-0,9	-1,2	0,5
1 - 12	4,5	..	2,6	5,2	6,5	6,1	5,6	5,9
Kuukausi	Oulu (lentoasema), °C							
	1961-90	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
1	-11,1	-16,0	-20,4	-7,5	-4,4	-11,9	-7,7	-5,4
2	-10,4	-13,2	-11,9	-9,6	-3,6	-0,2	-11,8	-4,5
3	-5,8	-1,3	-8,7	-5,4	-0,4	-2,6	-5,5	-0,7
4	0,5	-0,1	0,2	-0,8	3,9	3,0	2,4	-1,3
5	7,5	8,6	6,6	8,1	8,9	7,3	5,5	9,4
6	13,5	15,8	12,5	15,3	14,5	13,5	12,4	15,0
7	16,0	16,4	14,2	19,2	15,7	15,9	16,0	14,3
8	13,7	11,5	11,2	13,3	14,3	14,9	15,3	12,3
9	8,4	5,7	7,7	10,2	10,1	7,5	7,6	10,6
10	3,0	4,8	6,8	3,1	2,2	3,4	4,0	-4,0
11	-3,1	1,3	-4,5	-6,7	-1,6	-6,1	0,9	-6,3
12	-8,2	-13,7	-10,4	-10,7	-8,3	-2,6	-3,7	-0,7
1 - 12	2,0	1,7	0,3	2,4	4,3	3,5	3,0	3,2

**Viitteet**

1. Anon. (1994). Saastuneet maa-alueet ja niiden käsittely Suomessa. Saastuneiden maa-alueiden selvitys- ja kunnostusprojekti, loppuraportti. Helsinki: Ympäristöministeriö, Ympäristönsuojeluosasto Muistio 5/1994. 218 s.
2. Lahermo, P., Väänänen, P., Tarviainen, T. & Salminen, R. (1996). Suomen Geokemian Atlas, Osa 3: Ympäristögeokemia - purovedet ja sedimentit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 149 s.
3. Lahermo, P. ja Rahkola, P. (1987). Humus in the circulation of the water, Geodata i Planlægningen, Trondheim, s. 41 - 53.
4. Leinonen, L. (1996). Ilmanlaatumittauksia 1994, Ilmatieteen laitos, Helsinki 1996. 236 s.
5. Tilastokeskus (1994). Ympäristötilasto, Ympäristö 1994:3.