

N:o 16
1953
4. vuosikerta
✻
16. 2. 1953

S U O

Julkaisija: SUOSEURA

Toimituskunta: Mauno J. Kotilainen (puh. joht.),
Martti Salmi, Aatu Pöntys, Lauri Lehtonen (päätoimittaja)

Toimitus:
Helsinki
Mariankatu 8
Puh. 28 036
✻
Tilaushinta 350:—

Kirjoituksia lainattaessa pyydetään mainitsemaan lehden nimi.

Viljo Puustjärvi

RAUDAN SAOSTUMINEN SOISSA

(Finnish Summary¹⁾)

Suorittaessani viljelyskelpoisuustutkimuksia erilaatuisilla soilla tulin kiinnittäneeksi huomioni soilla esiintyviin rautasaostumiin. Erikoisesti herätti huomiota se, että saostumien esiintyminen näytti rajoittuvan pääasiallisesti viljelysarvoltaan paremmille suotyypeille. Tällöin heräsi ajatus, eikö näitä esiintymiä voitaisi käyttää soiden viljelyskelpoisuuden tunnuksina? Väriensä puolesta helposti havaittavina ne olisivat sellaisia suon hyvyiden tunnuksia, joita suon pintakasvillisuuden ja turpeen laadun perusteella tapahtuvaan suon bonitointiin perehtymätönkin voisi käyttää hyväkseen suon laatua arvioidessaan.

Edellämainittu ilmiö ja sen perusteella tehty oletamus näytti olevan ristiriidassa yleisen käsityksen kanssa sanottujen soiden laadusta. »Ruostesoita» on nimittäin varsinkin kansan keskuudessa pidetty huonolaatuisina ja kartettu niiden viljelykseen ottoa.

Raudan kulkeutuminen suovesiin

Meikäläiselle ilmastolle ja maaperälle on ominaista, että rauta pyrkii moreeni- ja hiekkamaittemme ylimmästä pintaosasta lähtemään liikkeelle ja kulkeutumaan syvempiin kerroksiin. Tästä on seurauksena uuttuneen, vaalenneen pintakerroksen muodostuminen. Osa liikkeelle lähte-

neestä raudasta saostuu jo kuljettuaan 10—20 cm:n matkan antaen saostumiskerrokselle punaisenruskean värinsä. Osa raudasta taas jatkaa matkaansa aina pohjavesiin saakka. Pohjavesien mukana se saattaa kulkeutua myös soihin. Tällöin ympäristön fysikokemialliset olosuhteet muuttuvat ratkaisevalla tavalla, ja rauta voi osallistua mitä moninaisimpiin reaktioihin. Nämä saattavat sen pysäyttää ja saostaa liikuntakyvyttömään muotoon. Täten syntyvät soilla tavattavat luonteenomaisen punaisenruskeat ruoste-esiintymät.

Rautasaostumia ei tavata kaikenlaatuisilla soilla. Syynä tähän voi ensinnäkin olla se, ettei pohjavesien mukana kulkeudu soihin huomattavampia määriä rautaa. Tämä saattaa aiheutua siitä, että soita ympäröivät kivennäismaat sekä suon pohjamaa ovat savi- tai hiesupitoisia ja näinollen siinä määrin vettä läpäisemättömiä, että raudan, samoin kuin muidenkin aineiden kulkeutuminen suohon pohjavesien mukana estyy.

Milloin taas pohjavesien mukana suohon kulkeutuu rautaa, riippuu sen saostuminen määrättyistä fysiko-kemiallisista tekijöistä, joista tärkeimpiä ovat suoveden happipitoisuus, reaktio ja hapetus-pelkistyspotentiaali. Lisäksi vielä pieneliöstöllä on osuutensa luonnossa tapahtuvissa raudan saostumisilmiöissä, vieläpä siinä määrin, että sanottujen saostumisreaktioiden on katsottu aivan yleisesti lähinnä aiheutuvankin pieneliöstön, ensi sijassa n.s. rautabakteerien vaikutuksesta. Tässä

¹⁾ Viljo Puustjärvi 1952.
The precipitation of iron in peat soils. Suomen Maataloustieteellisen Seuran julkaisuja 78, 1, Hämeenlinna.

työssä ei kuitenkaan ole kiinnitetty huomiota ilmiön mikrobiologiseen puoleen, vaan on sitä tarkasteltu yksinomaan kemialliselta kannalta katsottuna.

Rimpien »öljylakut»

Rauta saattaa suohon kulkeututtuaan saostua joko suon syvemmissä osissa tai vasta sen pinnalla, lähinnä rimmissä. Rimmet toimivat ikäänkuin saostusaltaina, joiden pohjalle syntyvät sakat laskeutuvat. Rimpeä ympäröivissä jänteissä ei vastaavassa syvyydessä tavatakaan rautasaostumia.

Soiden rimpilaikkujen pinnalla tavataan lisäksi verraten yleisesti öljyn kaltaista ainetta, joka ohuena kerroksena peittää rimmen pinnan. Useimmiten on tuo kerros siksi ohut, että se näytettä otettaessa katoaa rimpiveteen. Joskus on kerros kuitenkin niin vahva, että siitä saa käteenkin selvän näytteen. Tällöin kyseinen aine jää käden pinnalle ohuina, kuparinruskealle, kullalle tai hopealle kimaltelevina hiukkasina. Useimmiten on tuolaisten »öljyrimpilaikkujen» pohjalla rautasaostumaa. Erityisesti pitkien pouta-aikojen kuumina kesäpäivinä ovat tuollaiset esiintymät erittäin selviä. Esiintymien ollessa hyvin vahvoja saattaa rimmessä huomata poistuvan kaasun aiheuttamaa pientä poreilua.

Kyseiset esiintymät ovat varsin yleisiä erityisesti »ruohoisilla» ja myöskin muilla boniteettiltaan niitä vastaavilla suotyypeillä. Neljän kesäkauden aikana tekemiäni havaintojen perusteella olen todennut, että useimmat suot, joissa on esiintynyt »öljyrimpiä», ovat kuuluneet boniteettiluokkaan 7 tai sitä korkeampiin. Joskus on kyseisiä esiintymiä ollut soilla, jotka pintakasvillisuuden perusteella on ollut vietävä boniteettiluokkaan 6, mutta ei juuri koskaan sitä alempiin. Jos joskus tällaisia rimpilaikkuja on esiintynyt huonomilla suotyypeillä, on kyseessä yleensä ollut ohutturpeinen suo, jolloin kyseinen kohta on pintakasvillisuudenkin perus-

teella ollut selvästi ympäristöään parempi. Kyseessä lienee tällöin ollut lähdevesien ruokkima »parempi» laikku »huonomiassa» ympäristössä.

Kun mainitut esiintymät näyttivät olevan suon boniteetin tunnuksia, ja varsinkin kun ne vielä useimmiten esiintyivät yhdessä rautasaostumien kanssa, oli mahdollista, että tutkimalla »öljyn» syntyy vaikuttavia tekijöitä saataisiin valaistusta raudan saostumiseen.

Aluksi tutkittiin kyseisten rimpivesien reaktiosuhteita. Mittaukset suoritettiin joko heti paikan päällä tai useimmissa tapauksissa siten, että päivän aikana koeputkiin kerätyistä näytteistä vasta illalla suoritettiin pH-määritykset. Mittaukset suoritettiin potentiometrillä kinhydronielektrodia käyttäen. Hapettumisen estämiseksi täytettiin putket säilytysajaksi vedellä korkkiin saakka. Tästä huolimatta näytti siltä, että näytteiden pH:t säilytysajana pyrkivät hieman laskemaan. Näinollen ovat saadut pH-arvot pikemminkin liian alhaisia kuin korkeita.

Taulukossa 1 on esitetty »öljyrimpien» vedestä määritetyt pH-luvut pH-luokkiin jaettuina.

Tuloksista huomataan, kuinka yllättävän suppealle pH-alueelle kyseisten rimpivesien pH-luvut ovat keskittyneet. Suoritettujen pH-määritysten perusteella näyttää varsin todennäköiseltä, että rimpien pinnalla tavattavan »öljymäisen» kelmun muodostuminen edellyttää verraten korkeata pH:ta.

Koska »öljyä», kuten jo edellä mainittiin, yleensä esiintyi vain sellaisissa rimmissä, joissa oli pohjalla rautasaostumaa, oli todennäköistä, että »öljymäinen» aine olisi raudan saostumisilmiön joku määrätty vaihe. Lähemmin tutkittaessa ilmeikin, että »öljy» liukeni suolahappoon ja sisälsi sekä ferro- että ferrirautaa.

Rimmissä kolloideiksi saostuneet rautapitoiset yhdisteet adsorboivat rimpivedestä ennenkaikkeaa humusta, mutta myöskin sekä anioneja että kationeja. Kun »öljymäisiä» kalvoja on muodostunut vain kor-

Taulukko 1. »Öljyrimpien» pH-luvut

pH	6.20—6.29	6.30—6.39	6.40—6.49	6.50—6.59
Näytteiden luku	5	56	17	3

keassa pH:ssa, on rimpivedessä tällöin verraten runsaasti kalsiumia. Näinollen on odotettavissa, että kolloidiset saostumat pidättävät sitä runsaasti.

Taulukossa 2 on esitetty rimpin pinnoilta otettujen »öljylaikkujen» analyysituloksia. Näistä oli yllättävää havaita orgaanisen aineen suuri osuus, vaikkakin se silmävaraisesti arvostellen näytti olevan varsin pieni. Rauta on määrätetty ainoastaan kokonaisrautana, koska se säilytysaikana oli päässyt hapettumaan. Kalsiumin osuus oli verraten suuri.

Taulukko 2. »Öljylaikkujen» koostumus

Rimpi	1	2	3	4	5
Hekkuskevennys %	71.9	72.9	74.4	75.0	69.2
Fe.%	11.9	7.9	6.2	10.9	12.3
Ca %	5.6	2.8	6.2	7.7	2.8
pH	7.35	8.30	7.60	7.60	7.30

Rimpi 1. Intermedius-letto, korteaapa, Savukoski
 „ 2. Koivuletto, Paarnitsa-aapa, Sodankylä
 „ 3. Warnstorffianum-letto, Lintuaapa, Rovaniemi
 „ 5. Scorpidium-letto, Posaapa, Sodankylä

Antonoffin mukaan $Fe(OH)_3$ saattaa muodostaa kalsiumin kanssa komplekseja, joiden kultaa muistuttava ulkonäkö aiheutuu kompleksin määrätystä happipitoisuudesta. Hänen mukaansa näiden kompleksien muodostuminen on mahdollista vain silloin, kun kompleksin rakennneosat ovat liuoksessa verraten altaissa konsentraatioarajoissa.

»Öljylaikkujen» ulkonäkö vaihtelee eri soilla. Usein ne muistuttavat hyvin erehdyttävästi kultaa. Tällöin niiden voidaan olettaa koostumukseltaan vastaavan Antonoffin mukaisia komplekseja.

Tutkiessaan höynteisen ferrihydroksidisaostuman muodostumis-pH:ta totesivat Bartow, Black ja Sansbury sitä muodostuvan ferrosulfaattiliuoksesta verraten pienellä pH-alueella, nimittäin pH-välillä 5.0—7.0, optimiarvon ollessa pH 6.1—6.4. Taulukossa 1 esitetystä tuloksesta nähdään »öljyrimpin» veden pH:n vaihdelleen pH-välillä 6.2—6.6, optimin ollessa 6.3—6.4. Sekä ferrosulfaattiliuoksesta että rimpivesistä suoritettujen määritykset käyvät siis tässä suhteessa varsin hyvin yhteen. Näyttää siis siltä, että »öljy-

laikkuja» voidaan pitää rimpiveden pH:n indikaattoreina sekä samalla useimmiten vähintään viljelysarvoluokkaan hyvä kuuluvien soiden tunnuksina.

Rautasaostumapitoisen turpeen reaktio

Vaikka »öljyrimpin» veden pH-luvut osoittautuivatkin olevan verraten korkeita, ei se vielä osoita sitä, että rimpin pohjalla olevan turpeen pH olisi myös korkea. »Öljyrimpin» turpeen reaktioita ei tutkimuksen yhteydessä ole luokitettu erikseen, vaan sisältyvät nämä määritykset rautasaostumaa sisältävien rimpin pohjaturpeen pH-määrittäisiin. Näytteet otettiin 0—10 cm:n syvyydeltä rimmen pohjalta. Pääosa tutkimusaineiston rimmistä oli aivan pieniä rimpilaikkuja, jollaisia tavataan useimmilla suotyypeillä. Taulukossa 3 on esitetty mainitun tutkimusaineiston tulokset.

Taulukko 3. Rautasaostumapitoisten rimpiturpeiden pH-arvoja

pH	Näytteen luku	pH	Näytteen luku	pH	Näytteen luku
5.40—5.49	17	6.30—6.39	15	7.10—7.19	5
5.50—5.59	132	6.40—6.49	12	7.20—7.29	6
5.60—5.69	141	6.50—6.59	48	7.30—7.39	10
5.70—5.79	68	6.60—6.69	16	7.40—7.49	4
5.80—5.89	23	6.70—6.79	23	7.50—7.59	2
5.90—5.99	27	6.80—6.89	21	7.60—7.69	—
6.00—6.09	16	6.90—6.99	18	7.70—7.79	1
6.10—6.19	32	7.00—7.09	9	7.80—7.89	4
6.20—6.29	37				

Tulosten suhteen on erityisesti huomattava, että tutkimusaineiston näytteet on otettu luonnontilaisilta soilta, joiden pinta ei ole sanottavammin päässyt kuivumaan. Sellaisissa tapauksissa, missä näin on tapahtunut, on rautasaostumaa sisältävien pintaturpeiden pH laskenut hyvinkin alas, jopa muutamissa tapauksissa alle pH 3:n. Tämä on ymmärrettävissä siten, että sanottu turpeet ovat sisältäneet sulfaattia, mikä on useissa tapauksissa todettu. Mutta ilman sulfaattiakin ovat mainittujen turpeiden pH:t laskeneet huomattavasti.

Rautasaostumaa sisältävien rimpin turpeen pH on vaihdellut verraten laajalla alueella, mutta ei ole laskenut juuri alle 5.5:n. Tämän rajan alapuolella olevat

Taulukko 4. Rinnesuoprofiili, Korteaaapa, Savukoski

Syvyys m	Turpe- laji	Eh mv	pH tuore	pH kuiva	Fe ²⁺ , mol/l x 10 ⁻³	Fe ³⁺ , mol/l x 10 ⁻³
0—0.3	EuSCtH ₅	250	6.80	4.73	20.90	2.75
0.3—0.6	„ H ₇	256	7.44	4.63	23.60	0.00
0.6—0.9	„ H ₈	256	6.69	4.51	56.95	1.25

näytteet ovat nimittäin olleet useimmiten rajatapauksia. Tällöin on rimpi joko pääsyt kuivumaan tai rautasaostuman esiintyminen on ollut kyseenalaista. Selvät tapaukset eivät ole laskeneet pH 5.50:n alapuolelle.

Neljän kesäkauden aikana lähinnä pohjois-Suomessa tekemiäni useisiin tuhansiin suokuvioihin nojautuvien havaintojen perusteella ovat rimpin rautasaostumat olleet varsin selvästi korrelaatiossa suon boniteetin kanssa. Sellaiset suot, joiden pinnalla on ollut havaittavissa selvää rautasaostumaa, ovat nimittäin kuuluneet vähintään boniteettiluokkaan 5 tai sitä korkeampiin. Edelläesitetyn perusteella — sekä pH-määrittäisiin että maastossa tehtyihin havaintoihin nojautuen — näyttää siis verraten varmalta, että rautasaostumia voidaan pitää soiden viljelyskelpoisuuden tunnuksina.

Turpeen rauta

Saravaltaisen turpeen tuhka on tunnetusti useimmiten punertavaa. Tämä osoittaa sanotun turpeen sisältävän jossain määrin rautaa. Kuinka suuri on luonnontilaisen turpeen rautapitoisuus ja missä muodossa se siinä esiintyy? Tämän seikan selvittämiseksi suoritettiin sekä kvalitatiivisia että kvantitatiivisia raudan määrittäksiä, joista seuraavassa muutamia esimerkkejä.

Mitä ferrirautaan tulee, todettiin, ettei ainoassakaan tapauksessa sitä esiintynyt vesiliukoisena. Rikkihappoliukoisen ferriraudan esiintyminen rajoittui sellaisiin tapauksiin, joissa voitiin olettaa virtailevan happipitoisia pohja- tai pintavesiä, tai missä veden pinta aika-ajoittain laskee huomattavasti suon pintaa alemmaksi. Esimerkkinä mainitunlaatuisista tapauksista on esitetty tulokset taulukossa 4.

Ko. suokuvio edustaa Savukosken Korteaaavan erästä kapeaa reunaosaa, rimpi-

laikkuista lettorämettä, jonka kautta kiennäismailta tulevat pintavedet valuiivat laajalle suoalueelle. Turpeen korkeasta pH:sta huolimatta ei rautasaostumaa silmävaraisesti ollut havaittavissa. Tuloksista huomataan, että ferriraudan määrä kasvaa syvemmälle mentäessä, kun taas ferrirautaa on vain suon pinta- ja pohjaosassa, mutta ei profiilin keskiosassa. Tämä johtuu ilmeisesti pinnalla virtailevien vesien happipitoisuudesta tai vesipinnan laskeutumisesta suon pinnan alapuolelle, jolloin ilma pääsee tunkeutumaan suon pintaosiin. Ferriraudan esiintyminen pohjaturpeessa aiheutuu ilmeisesti taas pohjamaasta suohon kohoavan happipitoisen veden vaikutuksesta.

Etenkin laajoilla aapasuoalueilla ovat varsin yleisiä sellaiset tapaukset, joissa suon reunaosat ovat keskeleppäin hieman viettäviä, mutta joissa siitä huolimatta ei tapahdu tulva-aikoja lukuunottamatta sanottavaa pintamyötäistä veden virtailua, koska eri alueita eroittavat toisistaan vain kapeat kannakset. Kuivina aikoina saattaa veden pinta laskeutua suon reunaosissa suon pinnan alapuolelle, joten turpeessa oleva rauta saattaa osittain hapettua. Taulukossa 5 on esitetty analyysitulokset erästä tällaisesta tapauksesta. Kyseinen suokuvio oli ruohoista suursararimpi-nevaa, Sodankylän Suksiaavalta.

Tuloksista huomataan, että suon pintaosassa on ferrirautaa, mutta ei laisinkaan pohjaosassa. Ferriraudan esiintyminen saattaa tämänkaltaisessa tapauksessa ilmaista sen syvyyden, mihin suoveden pinta laskeutuu pitemmäksi ajaksi. Ferriraudan puuttuminen suon pohjaosasta johtuu ilmeisesti siitä, etteivät pohjavedet tällaisilla laajoilla suoalueilla ole riittävän happipitoisia saadakseen aikaan hapettumista, kuten edellisen esimerkin kaltaisissa tapauksissa.

Edellämainitun laatuista tapauksia lukuunottamatta ei luonnontilaisissa soissa

Taulukko 5. Aapasuon reunaosan profiili, Suksiaapa, Sodankylä

Syvyys m	Turve- laji	Eh mv	pH tuore	pH kuiva	Fe ²⁺ , mol/l x 10 ⁻³	Fe ³⁺ , mol/l x 10 ⁻³
0 —0.3	SClH ₄	—116	6.49	4.97	6.00	0.15
0.3—0.6	„ H ₅	— 84	5.47	4.83	5.85	0.35
0.6—0.9	„ H ₆	— 80	6.05	4.95	8.85	0.00

ole ollut lainkaan ferrirautaa. Vesiliukoista ferrorautaa on esiintynyt rimpivesissä, joissa sen määrä on vaihdellut sade- ja pouta-aikojen mukaan. Sateen jälkeen ei rimpivesissä ole ollut sanottavasti rautaa, kun taas sen määrä niissä on näyttänyt suurentuvan pouta-ajan jatkuessa. Ferroionikonsentraation tullessa riittävän suureksi ja pH:n ollessa kyllin korkean saostuu rauta joko hydroksidina tai karbonaattina, jolloin syntyvät edellämainitut »öljymäiset» kelmut rimpien pinoille. Taulukossa 6 on esimerkkejä rimpivedestä tällöin vallitsevista tasapainosuhteista. Ferrohydroksidin liukoisuustulo K_s on »öljyrimmissä» sitä suuruusluokkaa, jonka tulisi aiheuttaa raudan saostumisen hydroksidina. Kun ferroionikonsentraatio on likimain riittävän suuri aiheuttaakseen raudan saostumisen karbonaattina, on mahdollista, että rauta kyseisissä tapauksissa on saostunut sekä hydroksidina että emäksisenä ferrokarbonaattina. »Öljyttömässä» rimmessä ei raudan saostuminen sitävastoin ole ollut mahdollista kumpakaan yhdisteenä.

Turpeessa ei käytännöllisesti katsoen ole ollut lainkaan vesiliukoista ferrorautaa. Siinä oleva rauta on kokonaisuudessaan ollut verraten helposti rikkihappoon liukenevaa. Tämä rauta on saattanut olla joko orgaanisina tai epäorgaanisina yh-

disteinä tai myös kolloidien pinnoilla vaihtuvaan muotoon pidättyneenä.

Taulukossa 7 esitetyn aapasuon — rimpileton — profiileista tarkoittaa Fe²⁺ — H₂SO₄ rikkihappoon liukenevaa ja Fe³⁺ — KCl vaihtuvaa rautaa. Profiileissa esiintyvä karbonaatti on ilmeisesti lähinnä juuri ferrokarbonaattia.

Tuloksista huomataan, että suon pintaosissa keskellä suota on turpeessa huomattavasti vähemmän rautaa kuin suon reunaosissa. Tarkastelemalla rautamääriä kummassakin profiilissa suon pohjalta lähtien huomataan, että eroja ei ole enää havaittavissa. Se, että suon keskiosan pintaturpeessa on vähemmän rautaa kuin suon reunaosan vastaavassa syvyydessä, johtunee lähinnä suon keskiosan paksuudesta turvekerroksesta.

Vaihtuvan raudan määrät ovat näissä kuten seuraavissakin profiileissa verraten tasaiset. Ainoastaan pintaturpeessa on sen määrä vähäisempi, mikä johtuu ilmeisesti turpeen alhaisesta maatumisasteesta. 1 litra luonnontilaista turvetta tutkimusaineistossa on keskimäärin sisältänyt noin 150 g ilmakeivää turvetta. Vaihtuvan raudan määrä on näinollen vaihdellut noin 2.5—10 mekv/l luonnontilaista turvetta, mikä vastaa noin 2—7 mekv/100 g ilmakeivää turvetta.

Taulukon 8 analyysitulokset edustavat

Taulukko 6. Rimpivesien tasapainosuhteet, Purnuaapa, Sodankylä

Rimpi	Eh mv	pH	H ₂ CO ₃ x 10 ⁻⁴	HCO ₃ ['] x 10 ⁻³	F ²⁺		K _s x 10 ⁻¹⁹	F ²⁺ x 10 ⁻⁴)
					ekv/l x 10 ⁻³	mol/l x 10 ⁻⁴		
»Öljyrimpi» 1	226	6.31	3.8	1.50	1.46	7.3	3.80	12.0
» 2	236	6.42	4.2	1.00	0.90	4.5	3.09	6.6
» 3	244	6.39	5.3	1.20	1.10	5.5	3.31	6.0
»Öljytön» rimpi 4	372	5.88	1.0	0.10	0.38	1.9	0.11	331.2

) Fe²⁺:n laskettu konsentraatio, joka aiheuttaisi raudan saostumisen karbonaattina.

Taulukko 7. Aapasuoprofiili, Paarnitsaapa, Sodankylä

Suon osa	Syvyys m	Turvelaji	pH tuore	pH kuiva	Fe ⁺⁺ , mol/l x 10 ⁻³		CO ₃ , mol/l x 10 ⁻³
					H ₂ SO ₄	KCl	
Reunaosa	0—0.3	BCI H ₁	5.71	4.58	10.65	2.74	1.28
	0.3—0.6	.. H ₅	5.85	4.51	11.35	5.25	1.33
..	0.6—0.9	.. H ₆	6.62	4.61	13.85	5.30	3.00
..	0.9—1.1	.. H ₆	6.69	4.66	15.00	4.40	2.50
Keskiosa	0—0.3	.. H ₃	5.37	5.10	2.6	1.27	0.80
	0.3—0.6	.. H ₄	5.64	5.05	7.6	3.67	0.65
..	0.6—0.9	.. H ₅	5.78	4.73	11.0	3.27	0.45
..	0.9—1.2	.. H ₆	5.88	4.61	13.0	3.67	0.20
..	1.2—1.5	.. H ₇	5.88	4.69	14.9	3.34	0.55
..	1.5—1.8		6.01		17.1	4.47	0.50

tyypillistä etelä-Suomalaista kohosuota Janakkalan Tervakoskelta. Suo oli rahka-nevaa. Erityisesti herättää tässä tapauksessa huomiota se, ettei pintaturpeessa aina metrin syvyyteen asti ole lainkaan rautaa. Syvemmälläkin on raudan määrä vähäinen.

Sideriitti

Turpeen ferrokarbonaattipitoisuuden ollessa pienen ei sitä silmävaraisesti voida havaita. Sen pitoisuuden sitävastoin kohotessa riittävän korkeaksi aina miltei puh-taisiin esiintymiin saakka, on se helposti tunnettavissa vaalean värinsä ja suopaisen rakenteensa perusteella. Tällaisena esiintyessään nimitetään ferrokarbonaattia sideriitiksi, jos kohta sideriitti sanan varsinaisessa merkityksessä tarkoittaakin mineraalina esiintyvää rautakarbonaattia.

Ferroraudan saostuminen karbonaattina määrätty paitsi luoksen Fe-pitoisuuden myös sen pH:n ja H₂CO₃-konsentraation mukaan. Tasapaino määrätty yhtälön

$$pFe = \log H_2CO_3 + 2 pH - 6.28$$

mukaan, missä $pFe = -\log Fe^{++}$. Ferrokarbonaatin saostumisen edellytyksinä ovat näinollen ennenkaikkea suoveden korkea pH ja riittävä hiilihappopitoisuus. Kun suoveden hiilihappopitoisuuden vaihtelut pH:n vaihteluihin verrattuina ovat ilmeisesti verraten vähäiset, määrätty raudan saostuminen karbonaattina määrätystä Fe-konsentraatiosta lähinnä suoveden pH:n mukaan. Voidaan lisäksi osoittaa, että ferrorauta saostuu sekä hydroksidina että karbonaattina pH:n ja Fe:n suora-viivaisina funktioina kulmakertoimen ollessa kummassakin tapauksessa yhtäsuuren. Kumpana yhdisteenä rauta kulloinkin saostuu, riippuu näinollen H₂CO₃-konsentraation ohella ennenkaikkea ferrohoksidin liukoisuustulon suuruudesta. Tämä määrätty taas suoveden happipitoisuuden perusteella. Mitä suurempi happipitoisuus on, sitä pienempi on ko-liukoisuustulo ja sitä herkemmin rauta saostuu hydroksidina. Suoveden happipitoisuuden pienentyessä suurenevät siis

Taulukko 8. Kohosuoprofiili, Tervakoski, Janakkala

Syvyys m	Turvelaji	Eh mv	pH tuore	pH kuiva	Fe ⁺⁺ , mol/l x 10 ⁻³		CO ₃ , mol/l x 10 ⁻³
					H ₂ SO ₄	KCl	
0—0.3	ErSt H ₃	486	3.52	2.87	—	—	—
0.3—0.6	St H ₃	238	4.03	3.31	—	—	—
0.6—0.9	.. H ₄	206	3.96	3.44	—	—	—
0.9—1.2	.. H ₄	—170	3.96	3.75	1.5	—	—
1.2—1.5	.. H ₅	—190	4.48	3.95	1.5	—	—
1.5—1.8	.. H ₅	—234	4.89	4.20	2.6	—	—
1.8—2.1	SCl H ₅	—234	5.21	5.03	2.7	0.32	—
2.1—2.4	.. H ₆	—270	5.55	5.27	2.2	0.63	—
2.4—2.7	.. H ₆	—170	5.74	5.15	4.0	0.59	—
2.7—3.0	.. H ₇	— 14	5.75	5.34	3.6	—	—

Taulukko 9. Sideriitti- ja turveprofiilien pH-arvoja, Tettosenaapa, Sodankylä

Syvyys m	Prof. 1		Prof. 2 ¹⁾		Prof. 3		Prof. 4		Prof. 5	
	Turve- laji	pH	Turve- laji	pH	Turve- laji	pH	Turve- laji	pH	Turve- laji	pH
0—0.1	BCt	5.88	BCt	5.74	BCt	5.36	BCt	4.98	BCt	5.00
0.1—0.2	"	6.31	"	5.50	"	5.47	"	5.03	"	5.01
0.2—0.3	"	6.84	"	5.77	"	5.20	"	4.92	Sider.	7.87
0.3—0.4	"	7.45	"	6.15	"	5.00	"	4.89	BCt	6.57
0.4—0.5	Sider.	8.28	"	6.81	Sider.	7.33	Sider.	7.36	"	6.38
0.5—0.6	BCt	7.27	"	7.09	BCt	5.81	BCt	7.03	"	6.55
0.6—0.7	"	7.06	"	6.92						
0.7—0.8	Lieju	7.97	Lieju	6.75						

1) Pelkkä turveprofiili, ei sideriittiä.

raudan karbonaattina saostumisen mahdollisuudet ja päinvastoin. Suon syvemmissä osissa on ferrohoksidin liukoisuus jo niin suuri, että raudan saostuminen joko puhtaana tai emäksisenä ferrokarbonaattina on todennäköisin. Jos esim. $Fe^{2+} = 10^{-4}$ mol/l (= 5.6 mg/l), pitää pH 8.5:ssä H_2CO_3 -konsentraation ylittää arvo $10^{-7.28}$, pH 7:ssä $10^{-4.28}$ ja pH 6:ssa $10^{-2.28}$ mol/l, jotta rauta saostuisi karbonaattina. Korkeassa pH:ssa saostuu rauta karbonaattina näinollen jo pienistäkin rautakonsentraatioista.

Tutkimuksien yhteydessä suoritetuissa sideriittiprofiilien pH-määrittelyissä onkin todettu poikkeuksetta pH:n sideriittipitoisissa kerroksissa olleen yli 7. Esimerkkinä sideriittiprofiileista on taulukossa 9 Sodankylän Tettosenaavalta otettujen sideriittiprofiilien pH-arvot. Vertailun vuoksi on mukaan otettu myös sideriittiä sisältämätön profiili 2, joka oli 10 m:n etäisyydellä profiili 1:stä. Suo oli aikanaan ollut ilmeisesti rimpilettoa, mutta läheisen suon kuivatuksen johdosta oli tutkittu suokin pinnaltaan jo hieman kuivahtanut. Suon pintaosan lievä happamuus on ilmeisesti aiheutunut turpeen sisältämän sulfidin hapettumisen vaikutuksesta.

Sideriittiesiintymiä on tavattu vain sellaisilla soilla, joiden boniteetti on ollut vähintään 7, mutta useimmiten vielä korkeampi. Teoreettisesti voidaan osoittaa, että sideriitin muodostuminen edellyttää neutraalia tai alkalista reaktiota. Maastotutkimuksissa on sideriittiesiintymien pH:n todettu olleen kaikissa tutkituissa tapauksissa yli 7, sekä sideriittiprofiilien turpeenkin reaktion olleen likimain neut-

raalin tai lievästi alkalisen. Sideriittiesiintymiä voitaneen näinollen pitää melkoisella varmuudella sellaisten soiden tunnuksina, joiden boniteetti on vähintään 7 tai sitä korkeampi.

Vivianiitti

Rautaa tavataan soissa myös ferrofosfaattina, mikä pelkistyneenä ollessaan on kellertävää massaa ja sellaisenaan vaikea eroittaa sideriitistä. Hapettuessaan muuttuu ferrofosfaatti aluksi siniseksi ja myöhemmin ruskeaksi. Käytännössä tunnettaankin tämä juuri sinisestä väristään ja nimitetään sitä tällöin vivianiitiksi, jos kohta vivianiitti sanan varsinaisessa merkityksessä tarkoittaakin mineraalina esiintyvää ferrofosfaattia. Niinikään on yleinen käsitys, että kaikki soissa tavattava ilman vaikutuksesta siniseksi muuttuva massa on rautafosfaattia.

Rauta saostuu fosfaattipitoisesta liuksesta monohydrofosfaattina $FeHPO_4$, jonka liukoisuustuloksi on saatu 1.6×10^{-8} . Tämän yhdisteen saostuminen edellyttää riittävän rauta- ja fosfaattikonsentraation lisäksi vielä verraten korkeata pH:ta. Saostumisen suhtautuminen reaktioon on tässä tapauksessa kuitenkin huomattavasti erilainen kuin mitä asianlaita on raudan saostumisen suhteen hydroksidina tai karbonaattina. Viimemainittujen yhdisteiden muodostumiseen pH:n vaikutuksessa samalla tavoin läpi koko pH-alueen, on sen vaikutus fosfaatin muodostumisessa erilainen eri pH-alueilla. Teoreettisesti on pH:lla osuutensa ferrofosfaatin muodostumisessakin koko pH-alueella. Laboratoriotyöskentelyssä voidaan tämä alue rajoittaa pH-välille 5.23—9.23. Luonnossa raudan fosfaattina

saostumisen ollessa kyseessä voidaan mennä yhä suurempiin rajoituksiin. Voidaan sanoa, ettei pH 6.5:n alapuolella ferrososfaattia voi saostua lainkaan, mistä lähtien pH:n kohotessa saostuminen tapahtuu yhä pienemmistä konsentraatioista, kunnes pH 8 jälkeen pH-lisäyksellä ei enää ole sanottavaa käytännöllistä merkitystä. Rautapitoisuuden ollessa saman tarvitaan pH 6.5:ssä noin 6 kertaa, pH 7:ssä noin 2 kertaa ja 7.5:ssä noin 1.3 kertaa suurempi fosfaattikonsentraatio kuin pH 8:ssa, jotta rauta saostuisi fosfaattina.

W e b e r i n analyysien mukaan on suovesien P_2O_5 -pitoisuus vaihdellut 0—1.3 mg/l ja R a m a n n i n mukaan 0.1—6.5 mg/l. Sellaiset tapaukset, joissa suoveden P_2O_5 -pitoisuus ylittää 1 mg/l ovat jo verraten harvinaisia. Rauta saostuisi pH 6.5:ssä fosfaattina esim. sellaisesta liuoksesta, jossa Fe^{++} ja P_2O_5 -konsentraatiot olisivat 5.6 ja 9 mg/l. Kun molemmat pitoisuudet ylittävät yleensä luonnossa mitatut asianomaiset arvot, on todennäköistä, että ferrososfaatin muodostuminen on soissa mahdollista vain pH 6.5:n yläpuolella.

Jos Fe^{++} ja H_2CO_3 -konsentraatiot olisivat kumpikin 5×10^{-4} — kuten taulukossa 6 — ja P_2O_5 -pitoisuus 6 mg/l, alkaisi ferrokarbonaatti saostua sanotusta liuoksesta pH 6.44:ssä ja ferrososfaatti pH 7.20:ssä. Kun luonnossakin asianlaita lieenee useimmiten samanlainen kuin edellä oletetussa tapauksessa, t.s. että sideriitti alkaa saostua alhaisemmassa pH:ssa kuin vivianiitti, on vivianiitin saostumis-pH:ssa sideriitin saostuminen jo varsin voimakasta. Tästä olisi seurauksena sideriitin ja vivianiitin saostuminen samanaikaisesti ja vieläpä siten, että pääosa raudasta saostuisi sideriittinä. Tätä olettamusta tukee se, että luonnossa vivianiittia tavataankin vain sideriitin sekaisena, ja vieläpä siten, että pääosa massasta on sideriittiä.

Maastossa suoritetuissa vivianiittiprofiili-

lien pH-määrittelyksissä on todettu, että vivianiittia on esiintynyt vain miltei neutraalissa tai lievästi alkalisisa reaktiossa. Kun näytteiden hapettuminen alentaa varsin herkästi niiden pH:ta, on todennäköistä, että mitatut arvot ovat yleensä liian alhaisia.

Mitä vivianiittiin tulee suon boniteetin tunnuksena, voidaan sitä pitää, kuten sideriittiäkin, sellaisten soiden tunnuksena, joiden boniteetti on vähintään 7, mutta useimmiten sitäkin korkeampi.

Edellä on jo mainittu, että vivianiitti tunnetaan ilman kanssa kosketuksiin joututtuaan sinisestä väristään. On todettu, että rautapitoisista yhdisteistä ovat sinisiä ainoastaan sellaiset, joissa rauta on osittain ferro- osittain ferrimuodossa. Sinisen värin aiheutuessa ferro-ferrisuhteesta saattaa väri esiintyä niin hyvin fosfaateissa kuin karbonaateissakin.

Professori M. J. K o t i l a i s e n ystävällisesti käytettäväkseni luovuttaman julkaisemattoman tutkimusmateriaalin perusteella voidaan todeta sekä vivianiitti- että sideriittinäytteiden sisältävän fosforia (taulukko 10). Toisaalta huomataan myös, että vähemmän fosforia sisältävien vivianiittinäytteiden fosfaattipitoisuus ei poikkea sideriittinäytteiden vastaavista pitoisuuksista. Kun turpeiden P_2O_5 -pitoisuus K i v i s e n mukaan vaihtelee 0.14—0.16 %, huomataan, että vähäfosfaattisimpien sideriitti- ja vivianiittinäytteiden fosfaattipitoisuus ei sanottavasti poikkea turpeiden vastaavista arvoista, koska hu-

Taulukko 10. Sideriitti- ja vivianiittinäytteiden P_2O_5 -pitoisuuksia (Prof. Kotilaisen julkaisemattomasta materiaalista)

Näyte	P_2O_5 %							
Vivianiitti	0.24	0.45	1.40	2.40	3.54	3.83	4.70	9.92
Sideriitti	0.13	0.21	0.36	0.57	1.12	2.13		

mattava osa Kotilaisen vivianiittinäytteistä on sisältänyt fosfaattia vähemmän kuin 0.2 %.

Vivianiitin sinisen värin alkuperästä ei voida vielä sanoa mitään varmaa. Näyttää kuitenkin siltä, että ennenkaikkea fosfaatti, mutta jossain määrin myös muut yhdisteet pystyvät stabilisoimaan sinisen värin aiheuttavan ferro-ferrisuhteen.