

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

2023

Noomi Marttila

Maanparannuskalkkituotteiden neutralointikykyjen vertailu laboratoriossa



Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Bio- ja kemiantekniikka

2023 | 54+4 sivua

Noomi Marttila

Maanparannuskalkkituotteiden neutralointikykyjen vertailu laboratoriossa

Opinnäytetyö tehtiin Nordkalk Oy Ab:lle yrityksen maanparannuskalkkituotteista. Kalkkien levityskerroin eli pellolle levitettävä määrä lasketaan Nordkalkilla nopeavaikutteisen neutralointikyvyn ja kokonaisneutralointikyvyn avulla painottaen nopeavaikutteista. Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää, miten hyvin nykyinen laskutapa vastaa todellisuutta. Tämän selvittämiseksi maanparannuskalkkituotteista tehtiin maaperätestejä laboratoriossa sekä analysoitiin niiden nopeavaikutteinen ja kokonaisneutralointikyky.

Koska kalkkien muillakin ominaisuuksilla, kuten hiukkaskokojakaumalla ja huokoisuudella, on vaikutusta niiden maaperän neutralointikykyyn, kalkkituotteista analysoitiin myös näitä ominaisuuksia.

Tulokseksi saatiin, että magnesiumipitoiset kalkkituotteet ja silikaattikalkkituotteet neutraloivat maaperää huomattavasti paremmin kuin aiemman tiedon perusteella on laskettu, eli niitä tarvitsee levittää maaperään huomattavasti vähemmän kuin aiemmin on laskettu. Aiemmin käytössä ollut laskutapa soveltuu hyvin kalsiittikalkkituotteille. Tulosten perusteella magnesiumipitoisille kalkkituotteille ja silikaattikalkkituotteille laskettiin paremmin todellisuutta vastaavat tavat levityskertoimien laskemiseen.

Asiasanat:

maaperän pH, maanparannus, kalkitus, maanparannuskalkki, neutralointikyky, hiukkaskoko, huokoisuus

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Biotechnology and Chemical Engineering

2023 | 54+4 pages

Noomi Marttila

Comparison of neutralization ability of agricultural lime products in laboratory

This thesis was commissioned by Nordkalk Oy Ab and dealt with their agricultural lime products. The application factor, i.e., the amount of lime to be applied onto the field is nowadays calculated with the rapid neutralizing value and the total neutralizing value, with more weight on the rapid neutralizing value. The aim of the thesis was to find out how well the current calculation method corresponds to reality. Thus, the soil incubation tests were done in the laboratory and the rapid neutralizing value and the total neutralizing value of the agricultural lime products were determined.

Because the other properties of agricultural limes, such as particle size distribution and porosity, also have an impact on the soil neutralization ability of lime products, even these properties were analyzed.

The result was that magnesium-rich lime products and silicate lime products neutralize the soil better than had previously been calculated, which means that much smaller amounts are needed than what was previously believed. The calculation method used is suitable for calcium carbonates. For the magnesium-rich lime products and silicate lime products, new ways of calculating the application factor were provided, better corresponding to realistic circumstances.

Keywords:

soil pH, soil improvement, liming, agricultural lime, neutralization ability, particle size, porosity

Sisältö

Käytetyt lyhenteet	8
1 Johdanto	9
2 Kalkin käyttö maanparannuksessa	10
2.1 Maaperän pH	10
2.1.1 pH:n vaikutus ravinteiden saatavuuteen	10
2.1.2 pH:n muut vaikutukset maaperään (torjunta-aineet, raskasmetallit yms. haitat)	12
2.1.3 pH-tason nostamisen hyödyt kalkitseamalla	12
2.1.4 Tavoite-pH	13
2.2 Maanparannus kalkitseamalla	14
2.2.1 Kalkitustarve ja kalkitusajat	14
2.2.2 Kalkituksen kannattavuus	15
2.2.3 Kalkin toimintaperiaate	16
3 Maanparannuskalkit	17
3.1 Eri kalkkilaadut	17
3.2 Hiukkaskoon, liukoisuusnopeuden ja huokoisuuden vaikutus kalkin tehoon maaperän neutraloinnissa	19
3.3 Maanparannuskalkkien levityskertoimien analysointi	20
4 Työssä käytetyt analyysimenetelmät	22
4.1 Maaperätestit	22
4.2 Nopeavaikutteinen neutralointikyky	22
4.3 Kokonaisneutralointikyky	24
4.4 Täryseulonta	25
4.5 Brunauer-Emmett-Teller-analyysi (BET)	26
4.6 Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)	27
4.7 Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)	29
5 Työn suoritus	30

5.1 Maaperätestit ja pH-analyysit	31
5.2 Hiukkaskokoanalyysit (täryseulonta)	37
5.3 Huokoisuusmääritykset	38
5.3.1 BET-analyysit	39
5.3.2 SEM-kuvat	40
5.4 Nopeavaikutteinen neutralointikyky ja kokonaisneutralointikyky	42
5.5 Kalsium- ja magnesiumpitoisuudet	44
6 Tulokset	47
7 Johtopäätelmät ja jatkokehitysehdotuksia	50
Lähteet	52

Liitteet

Liite 1. Maaperätestien pH-tulokset.

Liite 2. Hiukkaskokoanalyysien tulokset.

Liite 3. BET-analyysien alkuperäisten jauhamattomien näytteiden rinnakkaiset tulokset.

Liite 4. Nopeavaikutteisten neutralointikykyjen rinnakkaiset tulokset.

Kuvat

Kuva 1. Maaperän pH:n vaikutus ravinteiden saatavuuteen (Jonathan Green 2023).	11
Kuva 2. Viljelykasvien optimaaliset pH-arvot eri maaperissä (Nordkalk 2022).	14
Kuva 3. Yhden viljavuusluokan (0,4 pH-yksikköä) nostamiseen tarvittavia kalkkimääriä eri maaperille (Nordkalk 2022).	15
Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin rakenne (Ali 2020).	28
Kuva 5. Vasemmalla maaperätestipurkit ja oikealla pH:n mittaus.	32
Kuva 6. Täryseula.	37

Kuva 7. BET-analyysilaitte vasemmalla ja näytteiden esikäsittely-yksikkö oikealla.	39
Kuva 8. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.	41
Kuva 9. Vasemmalla kalsiumkarbonaatti, keskellä silikaattikalkki ja oikealla Mg-pitoinen kalkkihiukkanen 1000x-suurenoksella.	41
Kuva 10. TNV- ja RNV-analyysihin käytetty titraattori.	42
Kuva 11. XRF.	45

Kuviot

Kuvio 1. Kalsiumkarbonaattien pH-tulokset.	33
Kuvio 2. Magnesiumpitoisten kalkkien pH-tulokset.	34
Kuvio 3. Silikaattikalkkien pH-tulosten keskiarvot.	35
Kuvio 4. Eri hiukkaskokofraktioiden maaperätestien pH-tulokset.	36
Kuvio 5. Kalkkien hiukkaskokojakaumat.	38

Taulukot

Taulukko 1. Nordkalkin valikoimassa olevat jauhemaiset kalkitusaineet.	17
Taulukko 2. Tutkimuksessa mukana olleet kalkkituotteet ja niistä käytetyt lyhenteet.	30
Taulukko 3. BET-analyysien tulokset.	40
Taulukko 4. Nopeavaikutteinen neutralointikyky (RNV) ja kokonaisneutralointikyky (TNV) -tulokset.	43
Taulukko 5. Kalkkien Ca-, Mg- ja Si-pitoisuudet.	46
Taulukko 6. Kalkkien kokonaisneutralointikyky (TNV), nopeavaikutteinen neutralointikyky (RNV) sekä Ca- ja Mg-pitoisuudet.	47
Taulukko 7. Maaperätestien pH-tulokset.	55
Taulukko 8. Maaperätestien pH-tulokset eri hiukkaskokofraktioista.	55
Taulukko 9. Seulonta-analyysien tulokset. Näytemäärät ovat prosentteina. Seulojen koot ovat ylärivillä.	56

Taulukko 10. BET-analyysien alkuperäisten jauhamattomien näytteiden rinnakkaiset tulokset.	57
Taulukko 11. Nopeavaikutteisten neutralointikykyjen rinnakkaiset tulokset.	58

Käytetyt lyhenteet

Lyhenne	Lyhenteen selitys
BET	Brunauer-Emmett-Teller-analyysi
Kalsiitti	Kalsiumkarbonaatti (CaCO_3)
Mg-pitoinen kalkki	Kalsiummagnesiumkarbonaatti ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)
RNV	Nopeavaikutteinen neutralointikyky, rapid neutralizing value
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskopia, scanning electron microscopy
Silikaattikalkki	Kalsiumsilikaatti (CaSiO_3)
TNV	Kokonaisneutralointikyky, total neutralizing value
XRF	Röntgenfluoresenssispektroskopia, x-ray fluorescence spectroscopy

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Nordkalk Oy Ab:lle yrityksen maanparannuskalkkituotteista. Nordkalkilla Suomessa on laskettu, että kalsiittikalkkituotteet neutraloivat maaperää huomattavasti paremmin kuin magnesiumipitoiset kalkkituotteet. Ruotsissa tehdyissä pitkäkestoisissa maaperätesteissä magnesiumipitoisilla kalkkituotteilla on kuitenkin ollut lähes yhtä hyvä maaperän neutralointikyky kuin kalsiittikalkeilla. Tästä päätellen magnesiumipitoiset kalkkituotteet neutraloivat maaperää paremmin kuin nykyään Suomessa lasketaan. Opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää, miten hyvin Suomessa käytössä oleva maanparannuskalkkituotteiden levityskertoimien laskeminen vastaa todellisuutta ja löytää todellisuutta vastaava tapa levityskertoimien laskemiseen.

Maanparannuskalkkien maaperään levitettävä määrä eli levityskerroin lasketaan nykyään Nordkalkilla Suomessa niin, että kalkkien nopeavaikutteista neutralointikykyä painotetaan huomattavasti enemmän kuin kokonaisneutralointikykyä. Osa kalkeista kuitenkin todennäköisesti neutraloi maaperää huomattavasti paremmin kuin mitä tämä laskentatapa antaa tulokseksi. Näihin kalkkeihin kuuluu magnesiumipitoisia kalkkeja ja silikaattikalkkeja, jotka liukenevat hitaammin ja siten neutraloivat maaperää hitaammin kuin kalsiumkarbonaatit. Pellolla vaikutusaika on useita kuukausia ennen kuin kasvit tarvitsevat kalkin maaperää parantavaa vaikutusta, joten magnesiumipitoiset kalkit ja silikaattikalkit todennäköisesti kuitenkin neutraloivat maaperän riittävän nopeasti, vaikka niitä levitettäisiin maaperään suunnilleen yhtä paljon kuin kalsiumkarbonaatteja eli huomattavasti vähemmän kuin niitä nykyään levitetään.

2 Kalkin käyttö maanparannuksessa

Maaperän pH:lla on oleellinen vaikutus maaperän peruskuntoon ja pellolta saatavaan satoon. Suomessa maaperä on yleensä liian hapan. Maaperän happamuutta voidaan vähentää kalkitsemalla, jolla voidaan varmistaa paremmat sadot. Kalkitseminen on osa maaperän peruskunnon hoitamista.

2.1 Maaperän pH

Maaperän pH on maaperän happamuuden ja emäksisyyden mitta. Se kertoo maaperän terveydestä. pH vaikuttaa sadon määrään ja laatuun, ravinteiden saatavuuteen, maaperän mikro-organismien aktiivisuuteen ja siten vaikuttaa maaperän avainprosesseihin. Suurimmalle osalle viljelykasveista optimaalisiin maaperän pH on 6–7,5. (USDA–NRCS 2014.)

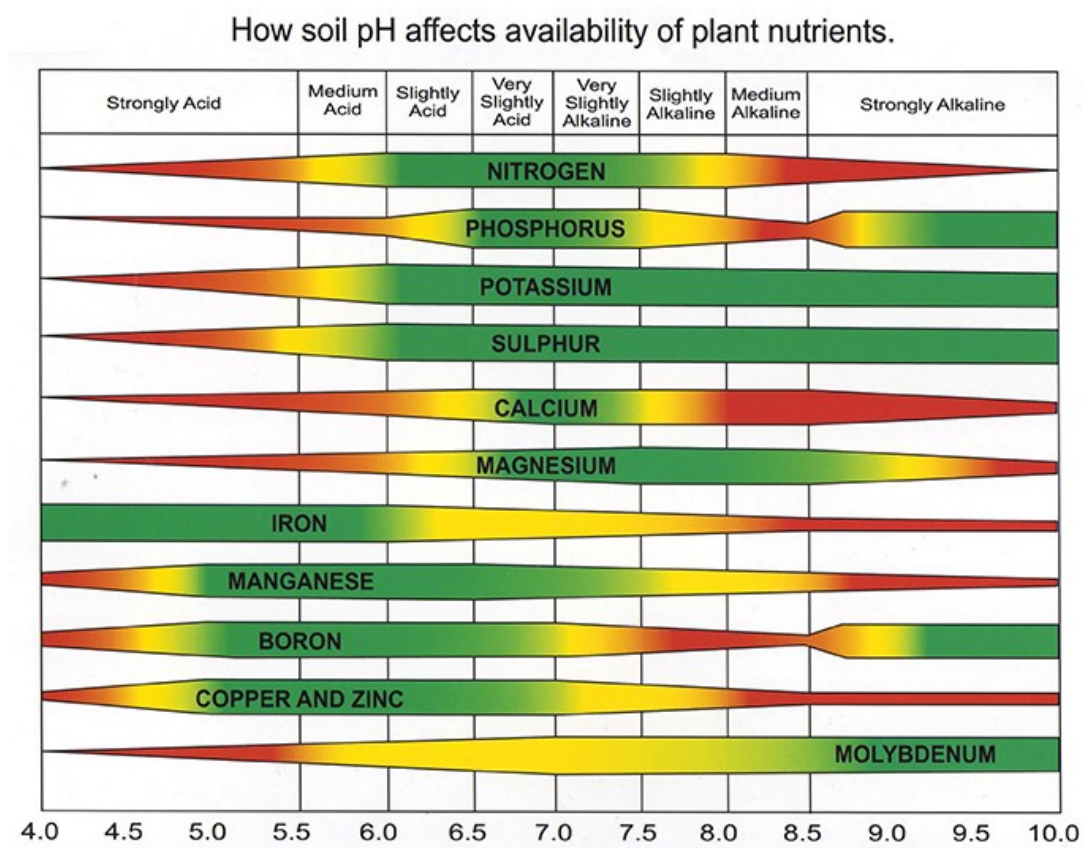
Ajan kuluessa eloperäisen materiaalin vähentyminen, maaperän mineraalien poistuminen sadonkorjuun myötä ja pintakerroksen eroosio muuttaa maaperän pH:ta alentaen sitä. Myös typpi- ja sulfaattilannoitteiden käyttö laskee maaperän pH:ta. Lannoitteita tulisi annostella maaperään optimaalinen määrä liiallista annostelua välttäen. Maaperän happamoitumista voidaan vähentää muun muassa maaperää kalkitsemalla. (USDA–NRCS 2014.)

2.1.1 pH:n vaikutus ravinteiden saatavuuteen

Liian korkea ja liian alhainen pH-taso estää maaperän mikrobiologista toimintaa, alentaa satoa, heikentää maaperän terveyttä ja vaikuttaa monien ravinteiden saatavuuteen johtaen niiden puutokseen. Toisin sanoen ravinteet sitoutuvat maaperään, eivätkä viljelykasvit saa niitä käyttöönsä. (USDA–NRCS 2014.)

Ravinnehukka voi olla jopa 30 %, kun maaperän pH-arvo on alle 6,5. Viljelykasvien tarvitsemat pääravinteet typpi (N), fosfori (P) ja kalium (K) liukenevat kasvien käyttöön sitä ylempässä pH:ssa. (Nordkalk 2023h.)

Kuvassa 1 on esitetty miten hyvin kasvien juuret pystyvät hyödyntämään maaperässä olevia ravinteita eri pH-arvoissa. Vihreät kohdat kuvastavat pH-alueita, jossa kyseiset ravinteet ovat kasveille hyödynnettävissä. Keltaisissa kohdissa ravinteet ovat jossain määrin hyödynnettävissä ja punaisissa kohdissa kasvit eivät pysty hyödyntämään niitä. (Jonathan Green 2023.)



Kuva 1. Maaperän pH:n vaikutus ravinteiden saatavuuteen (Jonathan Green 2023).

Yhtenä pääravinteena typpellä on merkittävä vaikutus kasvien kasvuun ja sadon määrään. Kasvit tarvitsevat typpeä yhteyttämisessä tarvittavan klorofyllin ja proteiinien tuottamiseen. Typpi on käyttökelpoisimmillaan pH-arvossa 5,8–7,5. (Nordkalk 2022.) Liian alhainen pH inhiboi typpisykliä eli estää typen muuntumista ammoniumiksi tai nitraatiksi, joita kasvit pystyvät hyödyntämään (USDA–NRCS 2014; Brown ym. 2017). Kasvien typenottoa voidaan parantaa kalkitsemalla. Kalkituksessa maassa sekä lannoitteiden mukana tuleva että maaperässä oleva typpi on paremmin kasvien hyödynnettävissä. Kalkituksella

on positiivinen vaikutus typen saatavuuteen erityisesti kivennäismailla. (Nordkalk 2022.)

Peltoihin kertynyt fosfori, toinen pääravinne, riittää hyvään viljan ja nurmen kasvuun, kun maan pH on hyvä, pellon fosforiarvo on viljavuusluokassa ”hyvä” ja pellon ojitus on oikeanlainen (Nordkalk 2023b). Erityisesti savi- ja kivennäismaita kalkitsemalla saadaan fosfori paremmin kasvien käyttöön. Eloperäisillä mailla liian korkea pH saattaa sitoa fosforia maaperään. Tämän takia näillä mailla on alhaisemmat pH-tasosuositukset. (Nordkalk 2022.)

2.1.2 pH:n muut vaikutukset maaperään (torjunta-aineet, raskasmetallit yms. haitat)

Maaperän pH vaikuttaa myös torjunta-aineiden tehokkuuteen ja hajoamiseen sekä raskasmetallien liukoisuuteen (USDA–NRCS 2014). Happamassa maassa haitallisten raskasmetallien liukoisuus lisääntyy (Nordkalk 2022). Kalkitsemalla aikaansaatu pH:n nousu suojaa kasveja raskasmetallien haitallisilta vaikutuksilta (Nordkalk 2023e). Huono pH-arvo voi vaikuttaa myös kasvitautien esiintyvyyteen, sillä jotkin taudit menestyvät emäksisissä tai happamissa maaperissä (USDA–NRCS 2014).

2.1.3 pH-tason nostamisen hyödyt kalkitsemalla

Kalkitsemalla voidaan varmistaa ravinteiden saatavuus kasvien käyttöön ja varmistaa raskasmetallien sitoutuminen maaperään. Näiden lisäksi pH:n nostolla optimaaliseksi on monia muitakin hyötyjä.

Pieneliötoiminta ja maaperän rakenne

Maaperän pH:n nousun myötä kalkitseminen lisää maaperän pieneliötoimintaa, joka kuohkeuttaa maan mururakennetta ja tehostaa ravinteiden kiertoa. Maaperässä olevat erikokoiset huokokset mahdollistavat sen, että kasvien juuret

saavat ravinteita, vettä ja ilmaa. Kalkitseamalla voidaan merkittävästi parantaa erityisesti savi- ja hiesumaiden rakennetta. Maaperän hyvä rakenne mahdollistaa aikaisemman kylvön ja laajemman viljelykasvivalikoiman, sillä hyvärakenteinen maa kuivuu nopeammin. (Nordkalk 2022.)

Kationinvaihtokapasiteetti (KVK)

Kationinvaihtokapasiteetti (KVK) vaikuttaa maaperän viljavuuteen. Korkeampi KVK tarkoittaa, että maa pystyy pidättämään enemmän ravinteita savi- ja humusainekseen ja vapauttamaan ne aikanaan sadon käyttöön. Maaperään sitoutumattomat ravinteet voivat huuhtoutua pois. KVK-arvoa voidaan nostaa pH:ta nostamalla, jolloin saven ja humuksen kationien varastopaikkoihin sitoutunut vety vaihtuu helpommin ravinteisiin. Kationinvaihtokapasiteettia tarkastellessa oleellista on myös kylläisyysprosentti eli ravinteiden (Na, K, Ca ja Mg) käyttämä osuus kationinvaihtokapasiteetista verrattuna vety- ja alumiini-ioneihin. Korkeampi kylläisyysprosentti on toivottavaa, sillä silloin suurempi osa kationinvaihtokapasiteetista on täytetty hyödyllisillä ravinteilla vedyn ja alumiinin sijasta. Myös ravinteiden suhteella on merkitystä, sillä eri ravinteilla on erilainen vaikutus maan rakenteeseen. Ravinteiden suhteeseen voidaan vaikuttaa kalkin ja lannoituksen valinnalla ja määrällä. (Eurofins Viljavuuspalvelu Oy 2020.)

2.1.4 Tavoite-pH

Suomen maaperä on hapan. Sen pH on luonnostaan 5–6,5. (Entti Oy 2016.)

Peltojen optimaalinen pH-arvo eli tavoite-pH on kivennäis- ja savimailla noin 6,5 ja multa- ja turvemilla noin 5,8. Optimaalinen pH-arvo vaihtelee viljelykasveittain ja maaperittäin. Kuvassa 2 on esitetty viljelykasvien optimaaliset pH-arvot eri maaperissä. (Nordkalk 2022.)

Kasvikohtaiset pH-tavoitteet

VILJELYKASVI	KARKEAT KIVENNÄISMAAT	SAVIMAAT	ELOPERÄISET MAAT	TAVOITE-VILJAVUUSLUOKKA
Sokerijuurikas	7,2	7,4	6,7	arveluttavan korkea
Ohra (mallas)	6,8	7,0	6,4	korkea
Vehnä	6,8	7,0	6,4	korkea
Herne	6,8	7,0	6,4	korkea
Apila	6,8	7,0	6,4	korkea
Ohra (rehu)	6,4	6,7	6,0	hyvä
Ruis ja kaura	6,4	6,7	6,0	hyvä
Rypsi ja rapsi	6,4	6,7	6,0	hyvä
Nurmiheinät	6,4	6,7	6,0	hyvä
Teollisuusperuna	6,4	6,7	6,0	hyvä
Ruokaperuna	6,2	6,5	5,7	tyydyttävä

Kuva 2. Viljelykasvien optimaaliset pH-arvot eri maaperissä (Nordkalk 2022).

Savimailla on korkeimmat pH-tavoitteet ja eloperäisillä mailla on alhaisimmat pH-tavoitteet.

2.2 Maanparannus kalkitseamalla

Pellon pH:n noususta tulevien hyötyjen lisäksi maaperään levitetty kalkki toimii kalsium- ja magnesiumlannoitteena (Nordkalk 2023g). Erityisesti magnesiumia sisältävät kalkit toimivat kalsiumin lisäksi myös magnesiumlannoitteena.

2.2.1 Kalkitustarve ja kalkitusajat

Maaperän tilanteen mukaan tehdään ylläpito- tai peruskalkitus. Maaperän parannus kalkilla eli ylläpitokalkitus suositellaan tehtäväksi noin viiden vuoden välein hyvän pH-tason ylläpitämiseksi, koska typpilannoitus ja maan muokkaaminen happamoittavat maaperää jatkuvasti. Ylläpitokalkitus ei ole riittävä happamille pelloille. Peruskalkitus tehdään, kun halutaan nostaa happaman pellon pH-taso halutulle tavoitetasolla. Tällöin kalkkia levitetään pellolle suurempia määriä. (Eurofins Scientific 2023; Nordkalk 2023g.)

Maanparannuskalkit saavuttavat pH:n nousuhuippunsa tyypillisesti 2–3 vuodessa. Vaikutusaika kestää 5–10 vuotta tuotteen kovuudesta ja hienoudesta riippuen. (Nordkalk 2023g.)

Savisilla ja eloperäisillä maaperillä on parempi puskurointikyky eli kyky vastustaa maaperän pH:n muutoksia kuin hiekkaisilla maaperillä (USDA–NRCS 2014). Tämä tarkoittaa sitä, että savisille ja eloperäisille maaperille tulee levittää enemmän kalkkia kuin hiekkaisille maaperille saman pH:n nousun saavuttamiseksi (Gamble 2019).

Kuvassa 3 on esitetty maaperän pH:n nostamiseen tarvittavia kalkkimääriä eri maaperille.

Yhden viljavuusluokan (0,4 pH-yksikköä) nostamiseen tarvittava kalkkimäärä tonnia/hehtaari

MULTAVUUS	KARKEA KIVENNÄISMAA	SAVINEN KIVENNÄISMAA	SAVI	AITOSAVI
Vähämultainen	2	3	4	6
Multava	3	4	5	7
Runsasmultainen	5	6	7	8
Erittäin runsasmultainen	6	7	8	9
Multamaa, turve, sulfaattimaa	10			

Viljavuustutkimuksen viljavuusluokkien välinen pH-ero on 0,4 yksikköä. Runsasmultaisella karkealla kivennäismaalla yhden viljavuusluokan parannus saadaan aikaiseksi viidellä kalkkitonnilla hehtaaria kohti.

Kuva 3. Yhden viljavuusluokan (0,4 pH-yksikköä) nostamiseen tarvittavia kalkkimääriä eri maaperille (Nordkalk 2022).

Yleensä maaperä kalkitaan roudan aikaan tai syksyllä heti puintien jälkeen. Routa suojaa peltoa mahdolliselta tiivistymiseltä. (Eurofins Scientific 2023.)

2.2.2 Kalkituksen kannattavuus

Kalkitsemalla varmistetaan viljelyn kannattavuus. Kalkituksen osuus viljelyn kustannuksista on vain muutamia prosentteja ja hyvän maaperän myötä sillä varmistetaan muiden ostopanosten kannattavuus. Kalkitseminen parantaa maaperän pH:ta, jolloin kasvit pystyvät paremmin hyödyntämään maaperässä

olevat ja lannoitteiden mukana saadut ravinteet, mikä parantaa lannoittamisen kannattavuutta. Parempi ravinteiden hyödynnettävyys parantaa niin sadon määrää kuin laatuakin. Hyvä pH vaikuttaa myös kasvitautien esiintyvyyteen, mikä helpottaa kasvien suojelua. Kalkitseminen vaikuttaa myös maaperän rakenteeseen niin, että maan vetovastus vähenee, mikä alentaa työkoneiden polttoaineenkulutusta. (Nordkalk 2022.)

2.2.3 Kalkin toimintaperiaate

Kalkitusaineet ovat emäksisiä. Ne sisältävät kalsiumin ja magnesiumin karbonaatteja (CO_3^{2-}) tai silikaatteja ($(\text{SiO}_4)^{4-}$), jotka veteen liuetessaan reagoivat maaperän happamuutta aiheuttavien alumiini- (Al^{3+}) ja vetyionien (H^+) kanssa muodostaen vettä ja liukenemattomia alumiinimineraaleja ja siten nostavat maaperän pH-arvoa. (Gamble 2019.)

Kalsiumkarbonaatteja ja kalsiummagnesiumkarbonaatteja sisältävät kalkit hajoavat määrässä happamassa maassa kalsium-, magnesium- ja karbonaatti-ioneiksi. Vetyionit aiheuttavat maaperän happamuutta, jota karbonaatti-ioni neutraloi. Karbonaatti-ionit reagoivat vetyionien kanssa muodostaen bikarbonaatti-ioneja, jotka reagoivat edelleen vetyionien kanssa muodostaen hiilidioksidia ja vettä. Lopputuloksena maaperään jää kalsiumia ja magnesiumia, ilmaan vapautuu hiilidioksidia ja happamuutta aiheuttaneet vetyionit sitoutuvat maaperään jääväksi vedeksi. Kalsiumkarbonaattien neutralointireaktion taustalla on reaktioyhtälö $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$. (Government of Western Australia 2018.)

Kalsiumsilikaatit taas reagoivat maaperässä olevien vetyionien kanssa muodostaen hydroksideja, jotka edelleen nostavat pH:ta. Kalsiumsilikaattien neutralointireaktion taustalla on reaktioyhtälö $\text{CaSiO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$.

3 Maanparannuskalkit

Nordkalkin maanparannuskalkit ovat hienoksi jauhettua kalsiumkarbonaattia tai magnesiumipitoista kalkkikiveä. Saatavilla on myös kiertotaloustuotteita, joissa osassa on myös kalsiumsilikaatteja. Yleisimmin käytetyt maanparannuskalkit sisältävät kalsiumkarbonaattia tai kalsiummagnesiumkarbonaattia. (Nordkalk 2023g.)

Nordkalkin maanparannuskalkkien valikoimaan kuuluu myös hienojakoisesta raaka-aineesta rakeistettu kalkki, AtriGran. Se soveltuu hyvin happamien kohtien täsmäkalkitukseen rakeisen ja pölyämättömän muotonsa ansiosta. (Nordkalk 2023e.)

Tässä opinnäytetyössä keskitytään vain jauhemaisiin kalkkituotteisiin.

3.1 Eri kalkkilaadut

Kalkitusaineissa on eroja Ca- ja Mg-pitoisuuksissa, kuten myös raekoossa ja neutralointikyvyssä. Jotkut kalkkituotteet myydään kuivina ja toiset taas kosteina. Kalkkituotteita myydään ensiomateriaalina, kiertotaloustuotteina ja niiden seoksina. (Nordkalk 2022.) Nordkalkin valikoimassa olevien jauhemaisien kalkitusaineiden pääluokat ovat taulukossa 1.

Taulukko 1. Nordkalkin valikoimassa olevat jauhemaiset kalkitusaineet.

Kalkitusaine	Kemiallinen kaava	Erityistä
Kalsiumkarbonaatti eli kalsiitti	(CaCO ₃)	Nopea neutralointi
Magnesiumipitoinen kalkki ja dolomiittikalkki	(CaMg(CO ₃) ₂)	Korkea Mg-pitoisuus
Kalsiumsilikaatti eli silikaattikalkki	(CaSiO ₃)	Edistää kiertotaloutta

Suurin osa maanparannuskalkeista valmistetaan kalkkikivestä. Kalkkikivi on luonnollista kiveä, joka koostuu pääsääntöisesti vaihtelevissa määrin kalsiumkarbonaatista ja magnesiumkarbonaatista. Kalsiittinen kalkki sisältää magnesiumia (Mg) alle 2 m-%. Magnesiumpitoinen kalkki sisältää magnesiumia 2–10 m-% ja dolomiittikalkki sisältää magnesiumia yli 10 m-%. (SFS-EN 12944-3:2019.)

Opinnäytetyön myöhemmissä osissa sekä magnesiumipitoiset kalkit että dolomiittikalkit mainitaan termillä magnesiumipitoinen kalkki tai Mg-pitoinen kalkki.

Maaperän Ca/Mg-suhde ja viljeltävä kasvilaji vaikuttavat maaperän magnesiumin tarpeeseen. Suhdelukuun voidaan vaikuttaa kalkin valinnalla. Kalsiittikalkeilla voidaan nostaa suhdelukua ja magnesiumipitoisella kalkilla voidaan laskea suhdelukua. Yleensä tavoitellaan Ca/Mg-suhdelukua 8. (Nordkalk 2022.)

Kalsium- ja magnesiumkarbonaattien lisäksi tarjolla on kalsiumsilikaatteja. Kalsiumsilikaateista on tarjolla kiertotaloustuotteita kuten kiertokalsiitti, joka on wollastoniitin valmistusprosessissa syntyvä sivutuote. (Nordkalk 2023f.) Wollastoniitti (CaSiO_3) on valkoinen, neulamainen ja emäksinen luonnossa esiintyvä kalsiumsilikaattimineraali (Nordkalk 2023j).

Kiertokalsiitti sisältää kalkkikiven lisäksi silikaatteja, joiden pH on korkea ja jotka nostavat maaperän pH:ta kalkkikiven tavoin. Tuoteselosteissa kiertokalsiitin neutralointikyky näyttää kuitenkin huonolta, vaikka todellisuudessa maaperätestien perusteella todettuna se ei sitä ole. Tämä johtuu siitä, että tuoteselosteiden neutralointikyky on analysoitu analyysimenetelmillä, jotka huomioivat vain karbonaattien neutralointikyvyn, eivätkä huomioi silikaattien neutralointikykyä. (Nordkalk 2023f.)

3.2 Hiukkaskoon, liukoisuusnopeuden ja huokoisuuden vaikutus kalkin tehoon maaperän neutraloinnissa

Pellon pH:n nousuun vaikuttavat muun muassa kalkitusaineen hiukkaskoko ja neutralointikyky (Nordkalk 2022). Mikäli pH:n halutaan nousevan nopeasti, kannattaa valita hienojakoinen tuote, jolla on korkea nopeavaikutteinen neutralointikyky (Nordkalk 2012).

Liukoisuusnopeus vaikuttaa siihen, kuinka nopeasti kalkki reagoi maaperässä ja neutraloi sitä. Kalkin liukoisuusnopeuteen eli nopeavaikutteiseen neutralointikykyyn eli kalkin vaikutusnopeuteen maaperässä vaikuttaa muun muassa kalkin hienojakoisuus eli kalkitusaineen hiukkaskoko. Hienojakoisissa kalkeissa on paljon reagoivaa pinta-alaa ja siten ne reagoivat ja neutraloivat maaperää nopeasti. Karkeampi kalkki liukenee hitaammin, mutta sen neutralointikyky kestää pidempään. Hyvässä kalkitusaineessa hiukkaskoko ei heikennä tuotteen neutralointikykyä ja tuotteen tasainen levitys on mahdollista. (Nordkalk 2022; Nordkalk 2023g.)

Huokoisuus tarkoittaa sitä, että kalkilla on suuri ominaispinta-ala eli reagoivaa pinta-alaa on paljon. Tästä voidaan päätellä, että suurempi huokoisuus parantaa kalkin liukoisuutta ja reaktiivisuutta.

Kansallisen lainsäädännön lannoitelaki säätelee maanparannuskalkkituotteita. Lannoitelaki määrittelee, että kalkkikivipohjaisten kalkitusaineiden tuoteselosteissa tulee ilmoittaa tuotteen hienousaste, neutralointikyky ja nopeavaikutteinen neutralointikyky. (Nordkalk 2023g; Ruokavirasto 2023a.)

Lainsäädäntö määrittelee, että kalkkituotteiden hienousaste tulee ilmoittaa seulakokoina; minkä seulakoon 50 % tuotteesta läpäisee ja minkä seulakoon 100 % tuotteesta läpäisee. Nordkalkin jauhetut kalkkituotteet pääsääntöisesti läpäisevät 100 % 2 mm:n seulan ja 50 % 0,15 mm:n seulan. (Nordkalk 2022.)

Lainsäädännöllä määriteltyjen kemiallisten analyysien avulla selvitetään kalkitusaineiden olennaiset ravinnepitoisuudet ja ominaisuudet sekä varmistetaan, että tuotteiden sisältämät haitallisten metallien pitoisuudet ovat raja-arvojen alapuolella (Ruokavirasto 2023a).

Tuotteen kalsium- ja magnesiumipitoisuudet on ilmoitettava alkuaineina, lisäksi ne voidaan ilmoittaa oksidimuodossa. Lain mukaiset minimivaatimukset alittavia pitoisuuksia ei saa ilmoittaa. (Ruokavirasto 2023b.)

3.3 Maanparannuskalkkien levityskertoimien analysointi

Kalkitustarpeen arviointi aloitetaan maaperän viljavuustutkimuksella, jolla selvitetään maaperän pH, Ca- ja Mg-pitoisuudet, maalaji ja multavuus. Kalkitustarpeen arvioimiseen voi käyttää Nordkalkin kalkkilaattoria. Laskurin avulla sopiva kalkkilaatu ja sen tarve määritetään maaperän viljavuustutkimuksessa saatujen tietojen perusteella. Pellon pH-tavoite asetetaan maalajin ja viljeltävän kasvilajin perusteella. (Nordkalk 2022.)

Maaperän neutralointiin tarvittavan kalkkimäärän laskemiseen käytetään korjauskertoimia. Korjauskertoimia laskettaessa painotetaan nopeavaikutteista neutralointikykyä 70 % ja kokonaisneutralointikykyä 30 %. (Nordkalk 2023i.)

Tämä laskentatapa ei välttämättä toimi hyvin kalkeille, joilla on huono nopeavaikutteinen neutralointikyky, mutta hyvä kokonaisneutralointikyky. Näihin kalkkeihin lukeutuu muun muassa magnesiumipitoisia kalkkeja. Pellolla vaikutusaika on melko pitkä (useita kuukausia) ennen kuin kalkin peltoa neutraloiva vaikutus tulee tarpeeseen. Tästä päätellen nopeavaikutteisen neutralointikyvyn painottaminen ei välttämättä vastaa täysin tilannetta pellolla. (Nordkalk 2023i.)

Nordkalkilla Ruotsissa kalkkien levityskertoimien laskemiseksi tehdään pitkäkestoisia maaperätestejä, joissa pellon pH mitataan 24 viikon ja 2,5 vuoden kuluttua testin aloituksesta. Mitattujen pH-arvojen avulla lasketaan, mikä pH-taso saavutettaisiin 1 ja 5 vuoden aikana. Pellolle annosteltava kalkkimäärä lasketaan sen perusteella. (Nordkalk 2023i.)

Erilaisen analysointi- ja laskutavan takia Ruotsissa tehdyissä maaperätesteissä magnesiumipitoisilla kalkeilla on ollut laskennallisesti parempi neutralointikyky eli niitä tarvitsee levittää maaperään vähemmän kuin Suomessa on laskettu (Nordkalk 2023i).

Suomessa ei kuitenkaan ole mahdollisuutta tehdä vastaavanlaisia pitkäkestoisia maaperätestejä kalkkien maaperän neutralointikyvyn määrittämiseen kuin Ruotsissa, joten tarvitsee löytää muu soveltuva analyysimenetelmä tai laskutapa, joka vastaa nykyistä paremmin todellisuutta. Levityskerroin tulee kuitenkin analysoida ja laskea jokaiselle kalkkituotteelle erikseen, joten Ruotsissa saatuja tuloksia ei voi soveltaa suoraan Suomeen. Suomessa myös lainsäädäntö määrittelee, että kalkkituotteista tulee analysoida ja ilmoittaa nopeavaikutteinen ja kokonaisneutralointikyky, joiden avulla levityskertoimet nykyään Nordkalkilla Suomessa lasketaan. (Nordkalk 2023i.)

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, kuinka hyvin Suomessa käytössä ollut laskutapa vastasi todellisuutta. Tämän selvittämiseksi tehtiin laboratoriossa maaperätestit, joissa mitattiin kalkeilla neutraloidun maaperän pH viikon välein. Lisäksi analysoitiin samojen kalkkituotteiden kokonaisneutralointikyky ja nopeavaikutteinen neutralointikyky. Verrattiin maaperätesteissä saatuja tuloksia kalkkituotteiden kokonaisneutralointikykyyn ja nopeavaikutteiseen neutralointikykyyn ja laskettiin niiden avulla paremmin todellisuutta vastaavat arvot korjauskertoimien laskemiseen. Testien perusteella voitiin arvioida, kuinka paljon kullekin kalkkiryhmälle painotetaan kokonaisneutralointikykyä kuinka paljon nopeavaikutteista neutralointikykyä.

4 Työssä käytetyt analyysimenetelmät

Opinnäytetyössä käytettiin useita analyysimenetelmiä kalkkinäytteiden analysoimiseen. Kalkkien neutralointikyky määritettiin maaperätestien avulla ja analysoimalla kalkkituotteiden nopeavaikutteinen neutralointikyky ja kokonaisneutralointikyky. Kalkkien Ca- ja Mg-pitoisuus määritettiin röntgenfluoresenssin (XRF) avulla, jolla on mahdollista saada tulokset myös kalkkien sisältämistä haitallisista aineista, mikä on oleellista kalkkien turvallisuuden kannalta; levitetäänhän ne pellolle, jossa kasvatetaan elintarvikkeita. Kalkkien hiukkaskokojakauma analysoitiin seulomalla. Tutkittavien kalkkien huokoisuus analysoitiin BET-analyysin avulla ja ottamalla kalkeista kuvat pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM).

4.1 Maaperätestit

Maaperätestit tehdään standardia SFS-EN 14984 mukaillen. Maaperätesteissä tutkittava kalkkilaatu sekoitetaan maaperään, jonka pH-arvo mitataan viikon välein. Tuloksina saatujen pH-arvojen avulla pystytään määrittämään se, miten hyvin tutkittava kalkki neutraloi maaperää.

4.2 Nopeavaikutteinen neutralointikyky

Nopeavaikutteinen neutralointikyky (rapid neutralizing value, RNV) kuvaa kalkitusaineiden neutralointipotentiaalin nopeutta ja tehokkuutta eli reaktiivisuutta. Menetelmällä voidaan arvioida kalkitusaineen käyttäytymistä maaperässä. Nopeavaikutteinen neutralointikyky määritetään siihen standardisoiduilla menetelmillä. Menetelmät soveltuvat vain kalkkituotteille, joissa ei ole yli 6,3 mm kokoisia hiukkasia. Nopeavaikutteinen neutralointikyky määritetään titraamalla potentiometrisesti suolahapolla (HCl) standardin SFS-EN 13971 mukaisesti. (SFS-EN 13971:2020:en; Nordkalk 2023d.)

Analyysin aikana näytettä uutetaan vesiliuoksessa 10 minuutin ajan. Liuoksen pH pidetään 2,0:ssa lisäämällä 5,0 M suolahappoa, kun liuoksen pH pyrkii nousemaan. Titrauksen aikana kuluneesta suolahapon määrästä lasketaan näytteen neutraloiva kyky kalsiumprosentteina (Ca%) yhtälöllä (Nordkalk 2023d.)

$$m - \%(\text{Ca}) = \frac{\frac{1}{2} \cdot c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{Ca})}{m(\text{näyte})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

jossa

$c(\text{HCl})$ = suolahapon konsentraatio (mmol/ml)

$V(\text{HCl})$ = suolahapon kulutus (ml)

$M(\text{Ca})$ = kalsiumin moolimassa (40,08 mg/mmol)

$m(\text{näyte})$ = näytteen massa (mg).

Menetelmän taustalla ovat seuraavat reaktioyhtälöt (SFS-EN 13971:2020:en). Reaktioyhtälöissä Me tarkoittaa metallia (Ca tai Mg).

Karbonaattien reaktio hapon kanssa: $\text{MeCO}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$.

Silikaattien reaktio hapon kanssa: $\text{MeSiO}_4 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$.

Titrauksen jälkeen silikaattinäytteiden Ca-pitoisuus tulisi analysoida standardin EN 13475 mukaisesti ja Mg-pitoisuus standardin EN 12947 mukaisesti. Näin analysoidut Ca- ja Mg-pitoisuudet tulisi huomioida silikaattikalkkien nopeavaikutteista neutralointikykyarvoa laskettaessa. Nordkalkilla ei ole ollut käytössä silikaattikalkeille tällaista analyysimenettelyä tätä opinnäytetyötä tehdessä, sillä näytteet eivät ole perinteisesti olleet silikaattikalkkeja ja tässäkin työssä analysoidut kalkit ovat yrityksen valikoimassa melko uusia tuotteita. (SFS-EN 13971:2020:en; Nordkalk 2023i.)

4.3 Kokonaisneutralointikyky

Kalkitusaineen kokonaisneutralointikyvyn pitää täyttää lannoitelain vähimmäisvaatimukset, jotta tuote soveltuu maatalouskäyttöön.

Kokonaisneutralointikyky kuvaa kalkkituotteen kokonaisliukoisuutta hienoksi jauhattuna. Koska tuotteet levitetään pellolle sellaisenaan, eikä yhtä hienoksi jauhattuna kuin tätä analyysia varten, karkeille tuotteille saadaan tuloksena suurempi neutralointikyky kuin se todellisuudessa pellolla on. (Farmit.net 2010; Nordkalk 2022.)

Kalkkien kokonaisneutralointikyky määritetään standardin EN 12945 mukaisesti. Nordkalkilla käytetään standardiin EN 12945 pohjautuvaa A-analyysimenetelmää, joka soveltuu kaikille muille paitsi paljon silikaatteja sisältäville kalkeille. B-menetelmä soveltuisi myös silikaattikalkeille, mutta tämä silikaattikalkeille soveltuva analyysimenetelmä ei ole ollut käytössä Nordkalkilla ainakaan viime aikoina, samasta syystä kuin nopeavaikutteisenkin kohdalla. (SFS-EN 12945:2014+A1:2016; Nordkalk 2023i.)

Kokonaisneutralointikykyanalyysiä varten näytteet jauhetaan hienoksi (hiukkaskoko alle 250 µm). Kalsiumkarbonaateille soveltuvassa analyysissä kalsiumkarbonaatti liuotetaan tunnettuun määrään suolahappoliuosta, jolloin kalsiumkarbonaatti hajoaa ja muodostuu kalsiumkloridia ja vettä sekä vapautuu hiilidioksidia. Kalsiumkarbonaatin ja suolahapon reaktio:
$$\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow.$$
 (Nordkalk 2023a.)

Liuokseen jäänyt reagoimaton suolahappo titrataan natriumhydroksidiliuoksella (NaOH), jonka kulutuksesta lasketaan näytteen kalsiumkarbonaattipitoisuus. Suolahapon ja natriumhydroksidin reaktio: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. (Nordkalk 2023a.)

Kalkkinäytteen kalsiumkarbonaattipitoisuus lasketaan yhtälöllä (Nordkalk 2023a)

$$CaCO_3 (\%) = \frac{0,1 \cdot (V(HCl) \cdot c(HCl) - V(NaOH) \cdot c(NaOH)) \cdot 100,09 \text{ g/mol}}{2 \cdot m(\text{näyte})}, (2)$$

jossa

$V(NaOH)$ = NaOH-liuoksen kulutus (ml)

$V(HCl)$ = HCl-liuoksen tilavuus (ml)

$c(HCl)$ = HCl-liuoksen konsentraatio (mol/l)

$c(NaOH)$ = NaOH-liuoksen konsentraatio (mol/l)

$m(\text{näyte})$ = punnitun näytteen massa (g).

4.4 Täryseulonta

Täryseulontaa voidaan tehdä niin teollisuudessa kuin laboratoriossakin. Laboratoriossa täryseulonnan avulla voidaan määrittää hiukkaskokojakauma niin kiinteistä näytteistä kuin suspensioistakin. Seulonta voidaan tehdä kuivaseulontana tai märkäseulontana. Kuivaseulonta on yksinkertainen, nopea ja halpa ja se mahdollistaa vesiliukoisten materiaalien hiukkaskoon määrittämisen. Kuivaseulontaa tehtäessä näytehiukkaset saattavat tukkia seulan aukkoja erityisesti, kun seulan silmäkoko on pieni. Märkäseulonta voidaan tehdä kaikista näytteistä paitsi vesiliukoisista näytteistä. (SFS-EN 12948:2010; Ortega-Rivas 2011; Fritsch GmbH 2023.)

Seulontaan käytetään silmäkokonsa mukaan erikokoisia seuloja, joita voidaan kasata päällekkäin. Seulonta perustuu siihen, että seos pakotetaan seulan aukkojen läpi. Täryseulalla seulottava materiaali nousee jaksottain täryn avulla ylöspäin seulalla, jonka jälkeen se läpäisee seulan silmän pudotessaan takaisin alas. Seulakokoa pienemmät hiukkaset läpäisevät seulan (alite) ja seulakokoa suuremmat hiukkaset jäävät seulan päälle (ylite). Tulosten vertailtavuuden varmistamiseksi eri seulako'oilte jäänyt tuote (fraktio) ilmoitetaan aina kuivapainona. (SFS-EN 12948:2010; Ortega-Rivas 2011; Fritsch GmbH 2023.)

Maanparannuskalkkituotteiden hiukkaskokojakauma määritetään standardin EN 12948 mukaisesti. Standardin EN 12948 mukaisesti analysoitaessa seuloja saa olla päällekkäin enintään 7. Seulonnan aikana tulisi olla sekä pystysuuntaista että leveysuuntaista liikettä. (SFS-EN 12948:2010.)

4.5 Brunauer-Emmett-Teller-analyysi (BET)

Brunauer-Emmett-Teller-analyysiä (BET) käytetään näytteen ominaispinta-alan ja huokoskokojakauman määrittämiseen ja hienouden analysointiin (Measur Oy 2023a).

Menetelmä perustuu inertin kaasun fysikaaliseen adsorptioon näytteen kiinteälle pinnalle. Käytettävä inertti kaasu määräytyy näytteen ominaisuuksien mukaan. Analyysiin sopiva kaasu voi olla esimerkiksi typpi. Näytteen pinta-alan määrittäminen suoritetaan vakio-olosuhteissa, esimerkiksi nestemäisessä työssä. (Measur Oy 2023a.)

Näytteet tulee esikäsitellä ennen analyysiä. Esikäsitelyssä poistetaan kaasunpoiston avulla näytteen pintaan fysikaalisesti sitoutuneet epäpuhtaudet, kuten kosteus. (Measur Oy 2023a.)

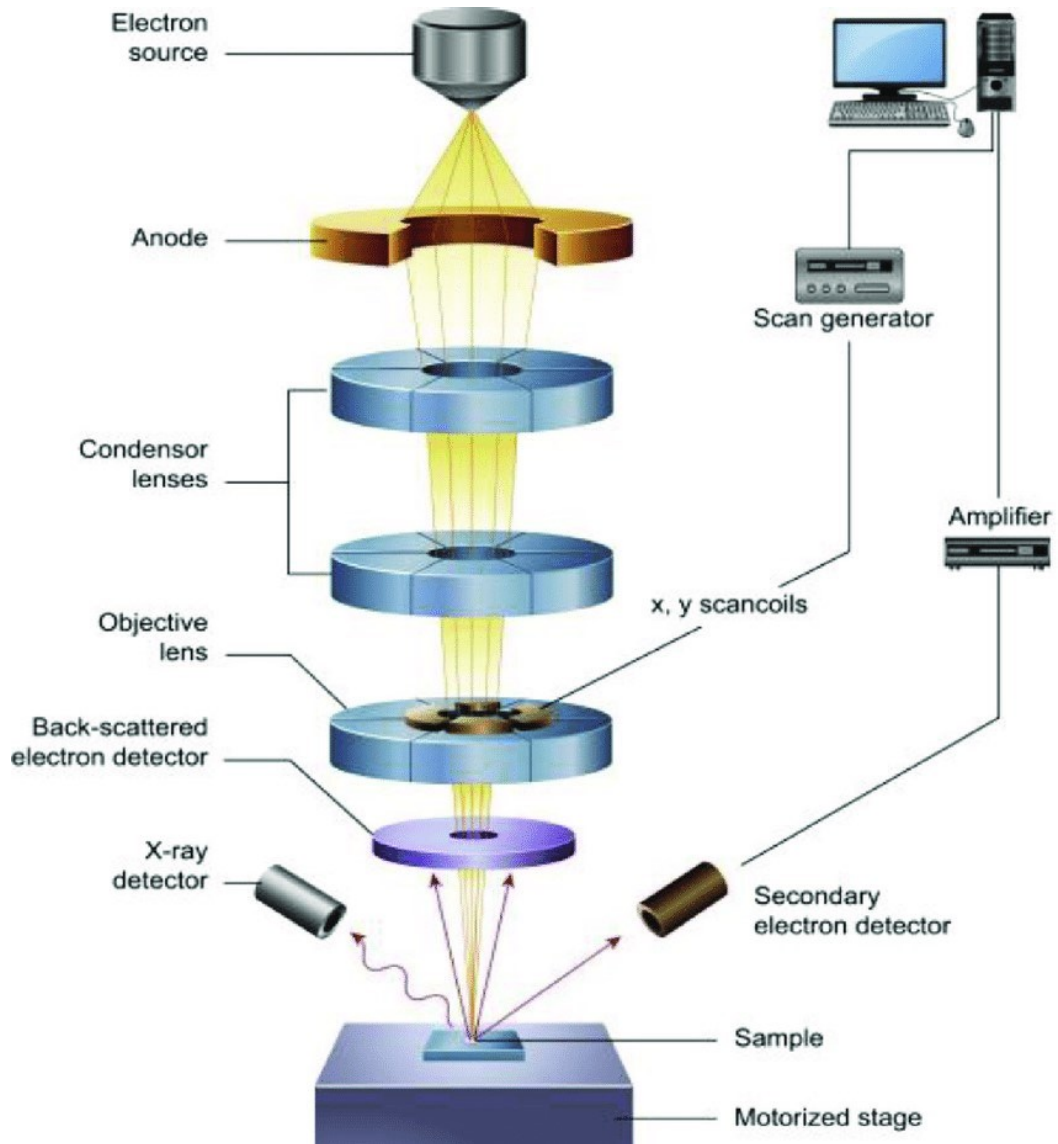
Analyysin aikana kiinteän näytteen pintaan sitoutuu eli adsorboituu yksi kerros kaasumolekyylejä. Kaasumaisen yksikerroksen muodostuttua näyte asetetaan typpimäiseen ilmakehään ja kuumennetaan. Tällöin näytteen pintaan adsorboituneet typpikaasumolekyylit vapautuvat näytteen pinnalta. Vapautuneiden kaasumolekyylien määrä määritetään ja näytteen pinta-ala ja huokoisuus lasketaan sen perusteella. (Measur Oy 2023a.)

4.6 Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskopiaa (scanning electron microscopy) sovelletaan useilla tieteen, tekniikan ja teollisuuden eri osa-alueilla (Lepistö 2016, 44). SEM-analyysyjä käytetään yleisesti muun muassa tuotekehityksessä ja laadunvalvonnassa. Pyyhkäisyelektronimikroskopian avulla voidaan tutkia ja kuvata materiaalin pintojen mikroskooppisia rakenteita. Perinteiseen valomikroskooppiin verrattuna SEM:llä saadaan tarkempia kuvia, sillä elektromagneettisen säteilyn aallonpituus rajoittaa mahdollisuutta saada tarkkoja kuvia ja elektronien aallonpituus on lyhyempi kuin fotonien. (Measur Oy 2023b.)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin toiminta perustuu elektronien ja näytteen pinnan väliseen vuorovaikutukseen. SEM-analyysiä varten näytteiden pitää olla kuivia ja niiden pinnan tulee olla sähköjohtava. Mikäli näytteen pinta ei ole sähköjohtava, se pitää käsitellä sopivalla pinnoitteella. Sopivia pinnoitteita ovat esimerkiksi platina, kulta, palladium ja hiili. (Measur Oy 2023b.) Mikäli näyte ei ole sähköjohtava, eikä sitä ole käsitelty sähköjohtavaksi, sen kuvaamiseen täytyisi käyttää erityismenetelmiä (Lepistö, T. 2016).

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa käytettävien elektronien esteettömän kulun varmistamiseksi näytekammioon muodostetaan vakuumlaitteistolla analyysin ajaksi tyhjiö (Lepistö 2016, 56). Elektronimikroskoopin oleellisia osia ovat myös näytetaso, elektronilähde, sähkömagneettiset linssit, detektorit ja operointiyksikkö. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin rakenne on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin rakenne (Ali 2020).

SEM-analyysissä elektronit kiihdytetään matkaan elektronilähteestä ja ohjataan useiden sähkömagneettisten linssien ja apertuurien läpi. Elektronit pyyhkivät näytteen pintaa, jolloin elektronien ja näytteen pinnan välillä on vuorovaikutusta. Vuorovaikutuksen seurauksena elektronit vaihtavat suuntaansa ja tuottavat erilaisia signaaleja, jonka jälkeen elektronit havaitaan detektoreilla. Näytekarakterisoinnin kannalta tärkeimpiä ovat näytteestä emittoituvat sekundäärielektronit, takaisinsironneet elektronit ja röntgensäteet. Elektronimikroskooppiin yhdistetty tietokone piirtää kuvan detektoreilta saadun informaation perusteella. (Lepistö 2016, 49; Measur Oy 2023b.)

4.7 Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)

Röntgenfluoresenssispektroskopiaa eli XRF-analyysiä hyödynnetään muun muassa maaperien, kivien ja öljynäytteiden analysoimisessa. XRF-analyysin avulla voidaan tunnistaa alkuaineita ja niiden jäämiä sekä määrittää alkuaineiden suhteellisia pitoisuuksia. XRF-analyysissä näytteitä säteilytetään röntgensäteillä, jolloin osa säteistä absorboituu näytteeseen, jolloin näyte lähettää fluoresenssivaloa. Eri alkuaineet emittoivat säteilyä eri aallonpituuksilla, jotka analyysilaitte mittaa ja piirtää niiden perusteella spektrin. Eri alkuaineet ja niiden pitoisuudet voidaan tunnistaa vertaamalla spektriä referenssidatakirjastoon. XRF-analyysimenetelmällä voidaan analysoida kiinteitä näytteitä ja nesteitä. Ennen analyysiä kiinteiden näytteiden tulee olla jauhemaisessa muodossa tai sileäpintaisena levynä. Tarvittaessa jauhemaisesta näytteestä tehdään analyysiä varten homogeenisempi sekoittamalla ja sulattamalla se kemialliseen sulatteeseen. Tällöin saada lasimainen materiaali, josta analyysi on helppo tehdä. (Measur Oy 2023c.)

5 Työn suoritus

Laboratoriossa tehtiin maaperätestejä, joissa tutkittavia kalkkeja sekoitettiin maaperään, josta mitattiin pH viikon välein. Kalkkien neutralointikykyyn selvittämiseksi niistä analysoitiin myös nopeavaikutteinen neutralointikyky, kokonaisneutralointikyky ja kalsium- ja magnesiumpitoisuudet. Analysoitiin myös muita kalkkien ominaisuuksia, kuten hiukkaskokojakaumat ja huokoisuus, sillä niilläkin on vaikutusta kalkkien maaperän neutralointikykyyn.

Tulosten perusteella laskettiin paremmin todellisuutta vastaavat tavat levityskertoimien laskemiseen.

Laboratoriossa tehtyihin analyyseihin otettiin mukaan kaksi eri kalsiumkarbonaattia eli kalsiittia, kolme eri magnesiumpitoista kalkkia ja kaksi eri silikaattikalkkia. Tutkittavien kalkkituotteiden nimet ja niistä tässä tutkimuksessa käytetyt lyhenteet ovat taulukossa 2.

Taulukko 2. Tutkimuksessa mukana olleet kalkkituotteet ja niistä käytetyt lyhenteet.

Kalkkituote	Kalkkituotteen lyhenne
Vampula Aito Kalsiitti	Kalsiitti 1
Sipoo Kalsiitti	Kalsiitti 2
Vampula Aito Magnesium	Mg 1
Sipoo Magnesium	Mg 2
Siikainen Dolomiitti	Mg 3
Kiertokalsiitti	Silikaatti 1
Förby Silika	Silikaatti 2

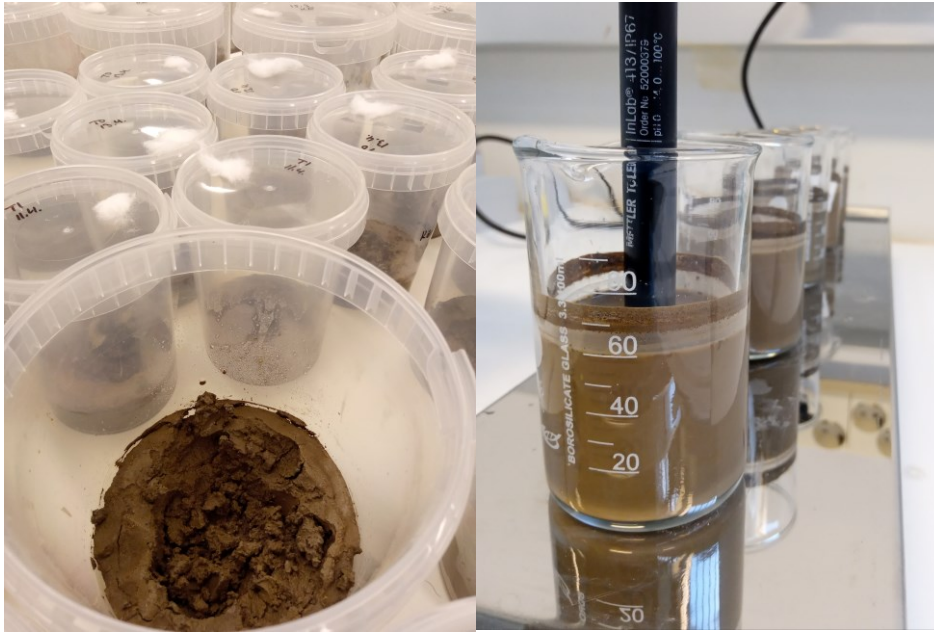
Kaikista seitsemästä kalkkituotteesta tehtiin maaperätестit laboratoriossa sekä analysoitiin hiukkaskokojakauma kuivaseulonnan avulla. Kalkkien huokoisuus analysoitiin BET-analyysin ja SEM-kuvien avulla. Kalkkien nopeavaikutteinen neutralointikyky ja kokonaisneutralointikyky analysoitiin titraamalla. Näytteiden

Ca- ja Mg-pitoisuudet määritettiin XRF:n avulla. Näytteiden tuoteselosteissa ilmoitetut Ca- ja Mg-pitoisuudet on määritetty EDTA-titrauksen avulla, mutta tällä kertaa ne päädyttiin analysoimaan XRF:llä, koska samalla saatiin tulokset myös näytteiden muusta alkuainekoostumuksesta ja niiden sisältämistä haitallisista metalleista.

5.1 Maaperätestit ja pH-analyysit

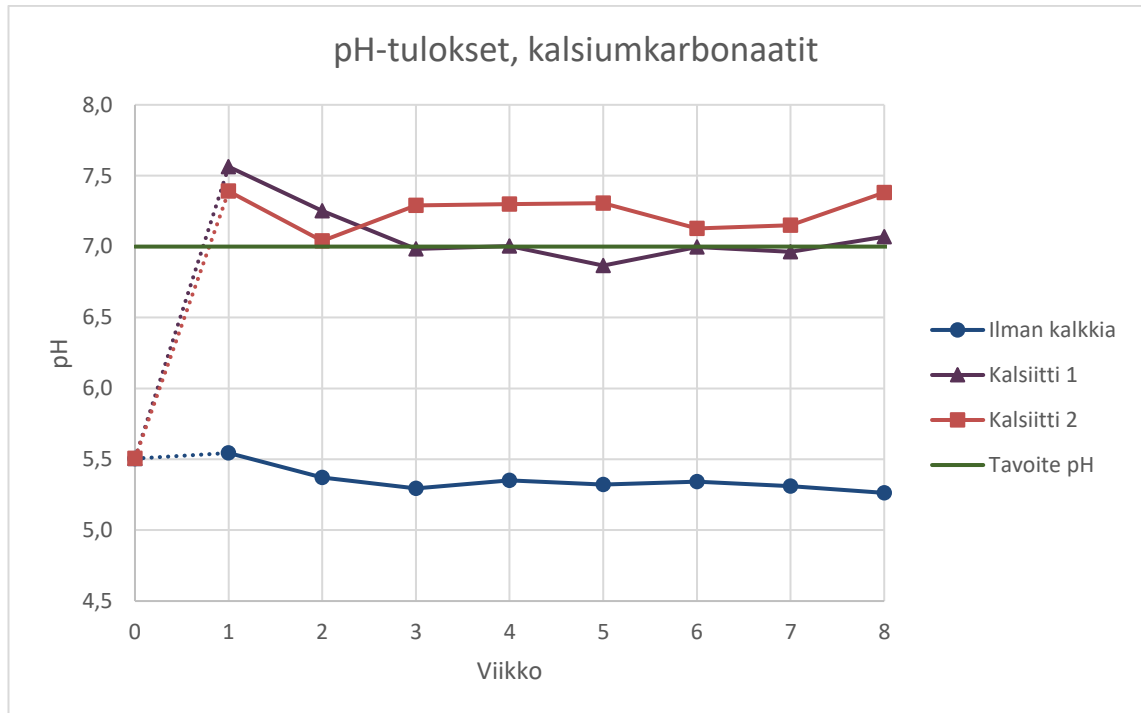
Maaperätestit tehtiin standardia SFS-EN 14984 mukaillen. Maaperätestien tavoite-pH:ksi valittiin pH 7. Maaperätestejä varten kuivattua, jauhattua ja seulottua (hiukkaskoko alle 500 µm) multaa punnittiin 300 g. Testeissä käytetyn mullan vedensitomiskyky (70 %) oli analysoitu aikaisemmin. Lisättävän kalkin määrä laskettiin laskennallisesti maaperää parhaiten neutraloivan kalsiumkarbonaatin mukaan. Kaikkia kalkkituotteita annosteltiin yhtä paljon mullan joukkoon eli 1,48 g. Mikäli kalkki oli kosteaa (kuiva-ainepitoisuus alle 99,5 %), se huomioitiin kalkin annostelumäärässä niin, että kalkkia punnittiin kuiva-ainepainon mukaan 1,48 g. Multa ja kalkki sekoitettiin keskenään huolellisesti lusikan avulla. Lisättiin ionivaihdettua vettä 147 g. Yhteen purkkiin laitettiin vain multaa ja vettä eli se jätettiin vertailunäytteeksi ilman kalkkia. Testipurkkeja säilytettiin olosuhdekontrolloidussa huoneessa (lämpötila 23–24 °C ja ilmankosteus 50 %).

Viikkoa myöhemmin purkeista otettiin näytettä 10,0 g dekantterilasiin ja lisättiin 50,0 g ionivaihdettua vettä. Vedellä laimennettua näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla vähintään 16 tuntia, jonka jälkeen liuoksen pH mitattiin pH-mittarilla MettlerToledo SevenGo pro (elektrodi Mettler Toledo InLab® 413/IP67) (kuva 5).



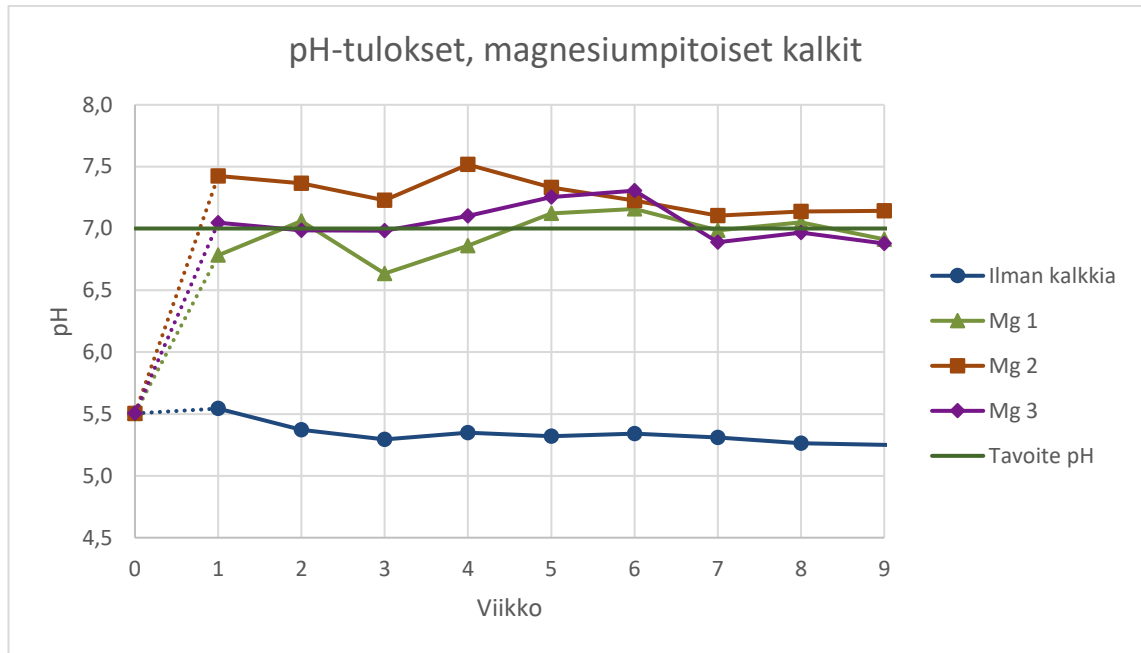
Kuva 5. Vasemmalla maaperätestipurkit ja oikealla pH:n mittaus.

pH-analyysit toistettiin kerran viikossa 8–9 viikon ajan. Käytettävissä olevien magneettisekoittajien rajallisen määrän ja työmäärän rajaamisen vuoksi rinnakkaisia määryksiä tehtiin vain silikaattikalkeista. Kumpaakin silikaattikalkkia laitettiin kahteen eri maaperätestipurkkiin, joista otettiin näytteet pH-analyysistä varten. pH-analyysien tulokset ovat kuvioissa 1, 2 ja 3 sekä liitteessä 1 taulukossa 7.



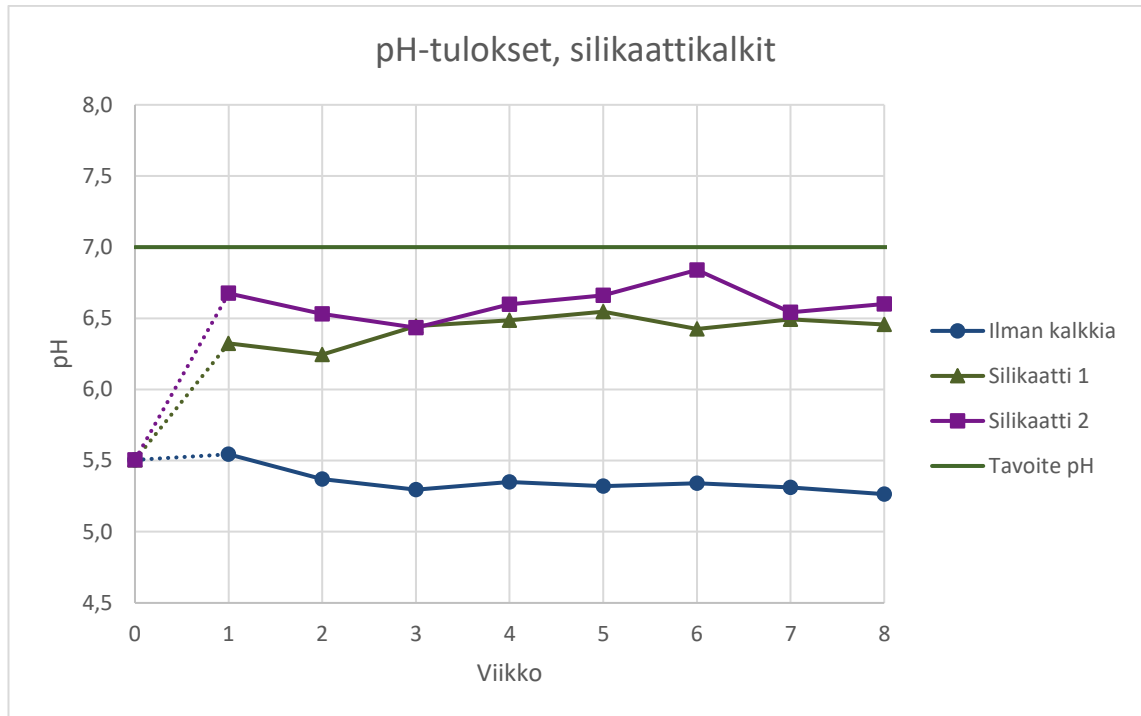
Kuvio 1. Kalsiumkarbonaattien pH-tulokset.

Molemmat testeissä olleet kalsiumkarbonaatit nostavat maaperän pH:n 7:ään tai hieman sen yli. Kalkkien annostelumäärät oli laskettu kalsiitti 1:n avulla ja sillä kalkitun maaperän pH-arvo on tasaantunut tasan 7:ään. Kyseisen kalkin osalta laskuri toimii niin kuin pitääkin. Kalsiitti 2 on nostanut pH:n jonkin verran yli seitsemän.



Kuvio 2. Magnesiumipitoisten kalkkien pH-tulokset.

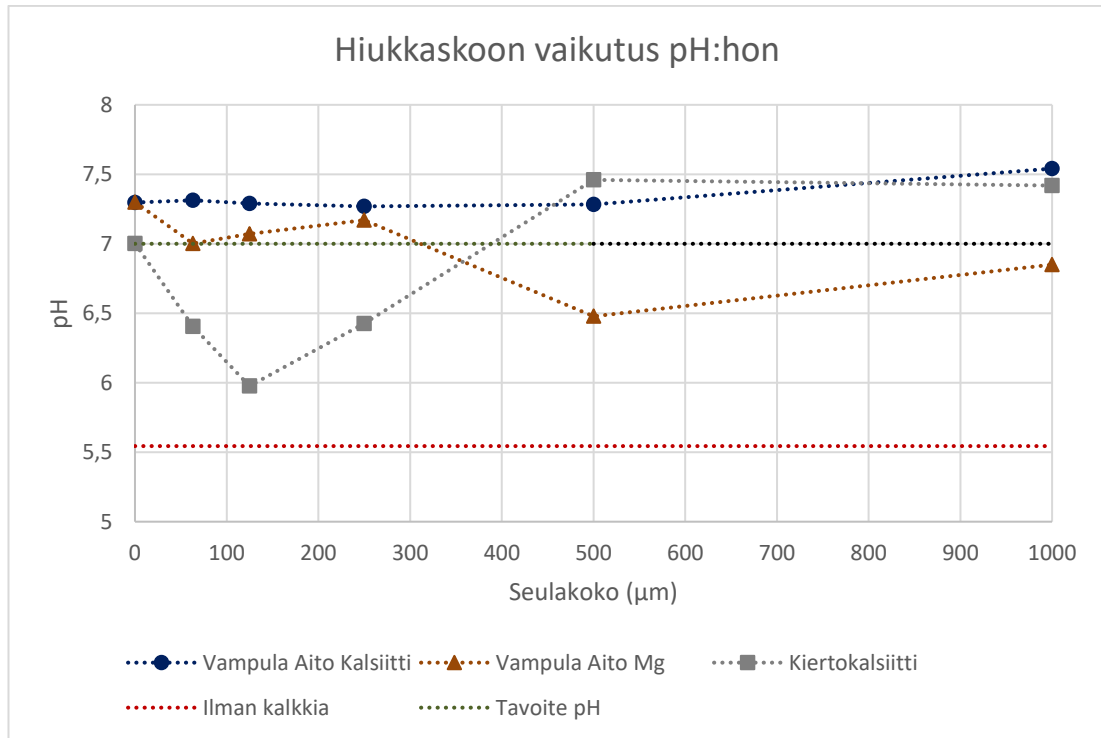
Myös magnesiumipitoiset kalkit neutraloivat maaperää yhtä hyvin kuin kalsiumkarbonaatit, vaikka niitä annosteltiin sama määrä. Aiemman tiedon perusteella laskennallisesti niitä pitäisi annostella huomattavasti enemmän kuin kalsiumkarbonaatteja eli laskennallisesti pH:n tulisi jäädä alle 7. Maaperätesteissä pH-arvo tasaantui suunnilleen tavoite-pH:seen eli tässä testissä pH 7:ään viimeistään seitsemännen viikon jälkeen. pH-tulosten perusteella näitä magnesiumipitoisia kalkkeja tarvitsee annostella maaperään suunnilleen sama määrä kuin vertailukohteena olevaa kalsiitti 1:stä.



Kuvio 3. Silikaattikalkkien pH-tulosten keskiarvot.

Silikaattikalkit neutraloivat maaperää jonkin verran huonommin kuin kalsiitit ja Mg-pitoiset kalkit. Maaperän pH nousi lähes 6,5:een tai hieman sen yli, vaikka tavoite-pH oli 7. Kalkkimäärä ei siis ollut riittävä, joten silikaattikalkkeja tulisi annostella maaperään jonkin verran enemmän kuin kalsiittikalkkeja ja Mg-pitoisia kalkkeja.

Selvitettiin myös kalkkien hiukkaskoon vaikutus niiden neutralointikykyyn maaperätestien avulla. Testit tehtiin seulotuista kalkkinäytteistä. Jokaista kalkkilaatua eli kalsiumkarbonaattia, kalsiummagnesiumkarbonaattia ja kalsiumsilikaattia valittiin testejä varten yksi kutakin. Testit tehtiin jokaisesta seulonnoista saadusta hiukkaskokofraktiosta erikseen. Maaperien pH:t mitattiin viikon kuluttua testin aloituksesta. Tulokset ovat kuviossa 4 ja liitteessä 1 taulukossa 8.



Kuvio 4. Eri hiukkaskokofraktioiden maaperätestien pH-tulokset.

Tuloksista voidaan päätellä, että Vampula Aito Kalsiitin osalta hiukkaskoolla ei ollut vaikutusta kalkin neutralointikykyyn.

Vampula Aito Mg osalta pH on matalampi hiukkasko'oilla 500 µm ja 1000 µm. Sen osalta hiukkaskoolla näyttää olevan jonkin verran merkitystä, kun hiukkaskoko $\geq 0,5$ mm. pH-tulokset on mitattu viikon jälkeen maaperätestin aloituksesta. Hitaammin neutraloivilla Mg-pitoisilla kalkeilla pH-arvo nousisi todennäköisesti korkeammaksi ajan myötä ja silloin myös suuremmat hiukkaskoot olisivat todennäköisesti nostaneet pH:ta enemmän.

Kiertokalsiitin osalta tuloksista ei voi päätellä kalkin hiukkaskoon vaikutusta sen neutralointikykyyn. Kokoa 63–250 µm olevat hiukkaset neutraloivat huonommin, mikä johtunee kalkin sisällöstä, joka taas johtuu kyseisen kalkkilaadun rikastusprosessista. Näissä hiukkasko'oissa tuote sisältää vähemmän neutraloivaa kalsiumia, mikä selittää huonon neutralointikyvyn.

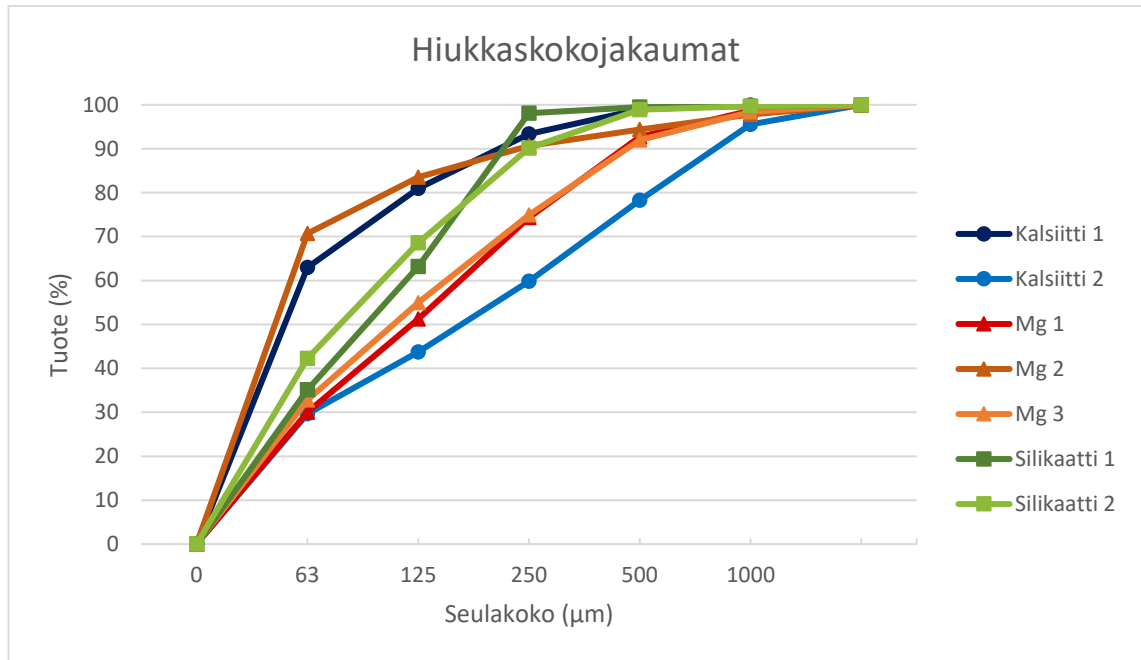
5.2 Hiukkaskokoanalyysit (täryseulonta)

Kalkkien hiukkaskokojakauma määritettiin kuivaseulonnalla täryseulan (FRITSCH Vibratory Sieve Shaker ANALYSETTE 3 PRO) avulla (kuva 6). Seulonnan intervalliaika (väliaika) oli 15 s, seulonta-aika oli 10 min ja amplitudi oli 2,0. Seulat punnittiin ennen ja jälkeen seulonnan ja seuloille jääneet näytemäärät laskettiin vähentämällä tyhjän seulan paino tuotetta sisältävän seulan painosta. Seulontaa varten näytteitä punnittiin 100,00 g.



Kuva 6. Täryseula.

Seulonnan avulla saadut hiukkaskokojakaumat ovat kuviossa 5 ja liitteessä 2 taulukossa 9.



Kuvio 5. Kalkkien hiukkaskokojakaumat.

Kuvaajasta voidaan päätellä, että tutkittujen kalkkien välillä on eroja tuotteen hienoudessa. Kaikki tutkitut kalkit ovat hienojakoisia. Niissä on yli 1 mm olevia hiukkasia alle 5 %. Kalkeista kalsiitti 1 ja Mg 2 ovat hienojakoisimpia ja kalsiitti 2, Mg 1 ja Mg 3 ovat karkeimpia.

5.3 Huokoisuusmääritykset

Tutkittavista kalkeista määritettiin huokoisuus BET-analyysillä, joka määrittää näytteen ominaispinta-alan kvantitatiivisesti. Näytteistä otettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) kuvat, joista nähdään kalkkihiukkasten pinnan rakenne ja huokoisuus.

5.3.1 BET-analyysit

Tutkittavien kalkkien ominaispinta-ala määritettiin BET-analyysillä. Analyysit tehtiin pinta-ala ja porositeetti -analyysilaitteella Micromeritics® TriStar II. Näytteen esikäsittelyyn käytettiin Micromeritics® The FlowPrep™ 060 yksikköä (kuva 7).



Kuva 7. BET-analyysilaitte vasemmalla ja näytteen esikäsittely-yksikkö oikealla.

BET-analyysit suoritettiin nestemäisen typen lämpötilassa ($-195\text{ °C}/77\text{ K}$). Alkuperäisistä kuivatuista näytteistä tehtiin kaksi rinnakkaismäärittystä ja lisäksi tehtiin analyysit jauhetuista näytteistä, jotka oli seulottu kokoon $< 250\text{ }\mu\text{m}$. Analyysijä varten näytteitä punnittiin noin 1 g. Analyysitulokset ovat taulukossa 3 ja alkuperäisten näytteen rinnakkaiset tulokset ovat liitteessä 3 taulukossa 10. Taulukossa 3 alkuperäisten näytteen tuloksena on ilmoitettu rinnakkaisten tulosten keskiarvo.

Taulukko 3. BET-analyysien tulokset.

Näyte	Alkuperäinen näyte, m ² /g	Jauhettu näyte, m ² /g
Kalsiitti 1	1,51	3,20
Kalsiitti 2	0,88	1,74
Mg 1	7,92	8,72
Mg 2	1,58	3,48
Mg 3	4,46	5,13
Silikaatti 1	0,56	1,34
Silikaatti 2	1,13	2,31

Alkuperäisissä näytteissä Mg-pitoisten kalkkien suuremmasta hiukkaskoosta huolimatta niiden ominaispinta-ala on huomattavasti suurempi kuin kalsiiteilla ja silikaateilla. Poikkeuksena on Mg 2, joka on myös neutraloilta ominaisuuksiltaan lähellä kalsiitteja. Kalsiiteilla on keskimäärin hieman suurempi ominaispinta-ala kuin silikaateilla.

Myös jauhetuissa näytteissä magnesiumpitoisilla kalkeilla on suurempi ominaispinta-ala kuin kalsiiteilla ja silikaateilla. Jauhamisen myötä kalsiittien ja silikaattien ominaispinta-ala on kuitenkin lähes kaksinkertaistunut alkuperäiseen näytteeseen verrattuna. Magnesiumpitoisten kalkkien ominaispinta-ala ei noussut yhtä merkittävästi jauhamisen myötä. Myös tästä voidaan päätellä, että Mg-pitoiset kalkit ovat huokoisempia kuin kalsiittikalkit ja silikaattikalkit.

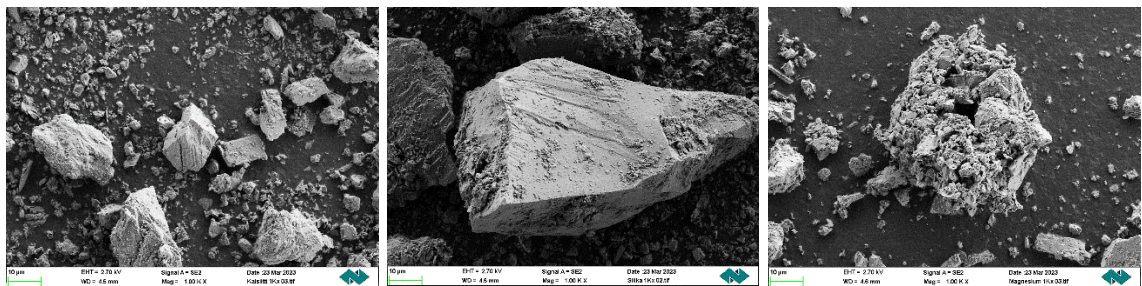
5.3.2 SEM-kuvat

Näytteistä otettiin SEM-kuvat, joista nähdään näytteiden pinnan rakenne. Ennen SEM-kuvien ottamista näytteet esikäsiteltiin. Näytteiden esikäsitelyssä kalkkijauhe kiinnitettiin hiilitarran avulla näytepidikkeeseen, irtopöly puhallettiin pois paineilman avulla ja näyte pinnoitettiin hiilikerroksella (pinnoituslaitteella Quorum Q150R E), jotta näytteen pinnasta saatiin sähköjohtava. Näytteet kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ZEISS SUPRA™ 55VP (kuva 8).



Kuva 8. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi.

Jokaisesta kalkkiryhmästä valittiin yksi tai kaksi näytettä, joista otettiin SEM-kuvat. Näytteistä otettuja SEM-kuvia on kuvassa 9.



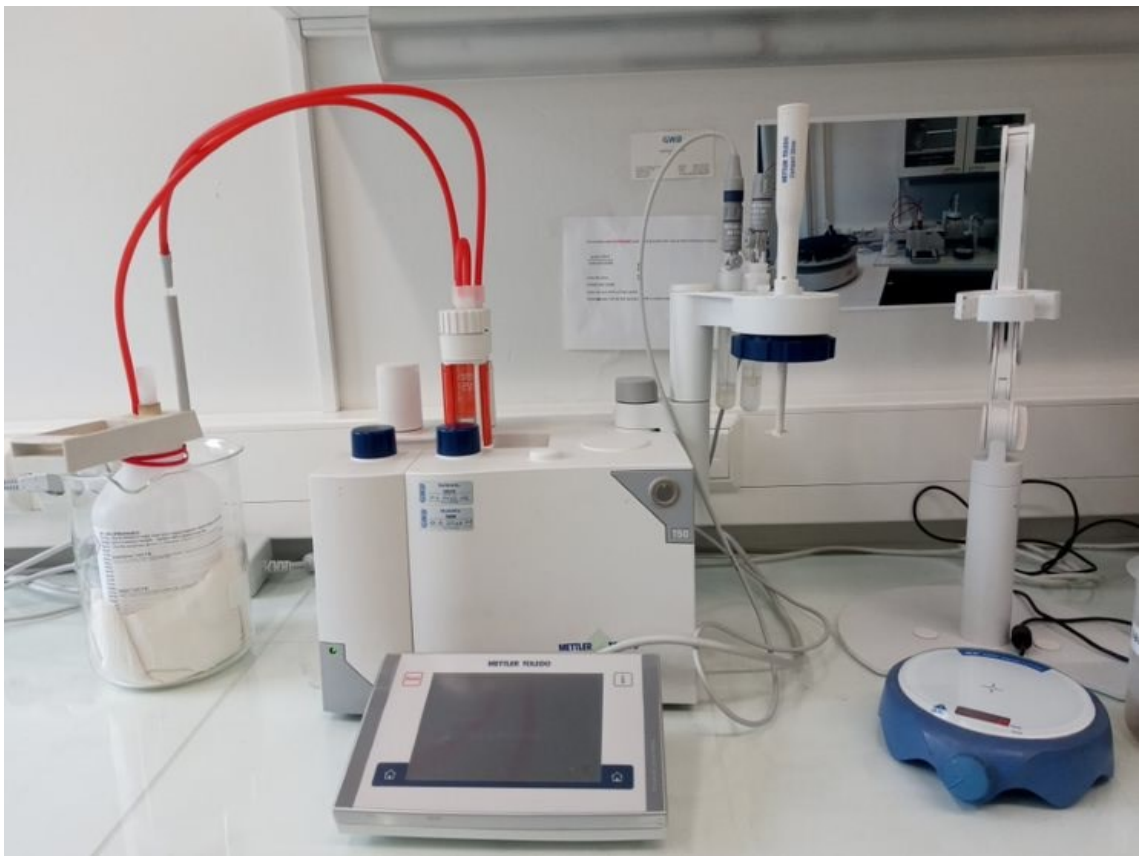
Kuva 9. Vasemmalla kalsiumkarbonaatti, keskellä silikaattikalkki ja oikealla Mg-pitoinen kalkkihiukkanen 1000x-suurenoksella.

Kuvista voidaan päätellä, että Mg-pitoinen kalkki on selkeästi huokoisempi kuin kalsiumkarbonaatti- ja silikaattikalkit.

5.4 Nopeavaikutteinen neutralointikyky ja kokonaisneutralointikyky

Kalkeista määritettiin nopeavaikutteinen neutralointikyky ja kokonaisneutralointikyky. Kalkkien maaperän neutralointikyky lasketaan nykyään niiden avulla ja ne ovat siten merkittäviä analyysejä kalkkien maaperän neutralointikyvyn määrittämiseen. Näytteet kuivattiin ennen näitä analyysejä.

Nämä analyysit tehtiin titraamalla näytteet automaattititraattorilla Mettler Toledo T50 (pH-elektrodi Mettler Toledo DG 111-SC) (kuva 10).



Kuva 10. TNV- ja RNV-analyysiin käytetty titraattori.

Nopeavaikutteinen neutralointikyky -analyysit tehtiin standardia SFS-EN 13971 mukailleen. Analyysejä varten näytteitä punnittiin noin 60 g ja ne seulottiin täryseulalla (Fritsch analysette 03_502) 10 minuutin ajan, jotta niistä saatiin parempi otanta analyysiä varten. Kaavan avulla laskettiin, kuinka paljon näytettä punnittiin mitäkin seulakokoa: $x = \frac{5 \text{ g} \cdot \text{seulalle jäänyt \%}}{100}$. Näytteistä tehtiin

rinnakkaismääritykset ja kuhunkin näytteeseen punnittiin yhteensä 5 g eri fraktioita. Punnittu näyte kaadettiin dekanterilasiin, jossa oli 100 ml vettä. Analyysi kesti 10 min, jonka aikana titraattori annosteli suolahappoa aina, kun pH pyrki nousemaan yli 2,0:n.

Kokonaisneutralointikykyanalyysit tehtiin standardia EN 12945 mukaillen. Analyysijä varten näytteet jauhettiin ja seulottiin analyysihienouteen (< 250 µm). Jauhettuja näytteitä punnittiin 1,000 g (± 0,001 g). Näytteisiin lisättiin mittalasilla 25 ml tislattua vettä ja automaattititraattorin annostelijalla 25 ml 1 M HCl-liuosta. Näytteet kuumennettiin kiehumispisteeseen, jonka jälkeen niitä keitettiin 10 minuuttia. Näytteiden annettiin jäähtyä, jonka jälkeen ne titrattiin 0,5 M NaOH-liuoksella. Näytesarjan onnistuminen varmistettiin kahdella rinnakkaisella näytteellä kaupallista CaCO₃-reagenssia, joiden tulokset tulee olla valvontarajojen sisällä. Tuloksiksi saatiin näytteiden kokonaisneutralointiarvo CaCO₃:ksi laskettuna. Tulokset laskettiin Ca:ksi: CaCO₃ % · 0,400.

Nopeavaikutteinen ja kokonaisneutralointikykytulokset ovat taulukossa 4. Nopeavaikutteisen rinnakkaiset tulokset ovat liitteessä 4 taulukossa 11.

Taulukko 4. Nopeavaikutteinen neutralointikyky (RNV) ja kokonaisneutralointikyky (TNV) -tulokset.

Näyte	Kokonaisneutralointikyky, TNV (%)	Nopeavaikutteinen neutralointikyky, RNV (%)
Kalsiitti 1	34	32
Kalsiitti 2	33	26
Mg 1	31	13
Mg 2	35	30
Mg 3	35	13
Silikaatti 1	20	10
Silikaatti 2	21	19

Tuloksista voidaan päätellä, että kaikilla tutkituilla kalsiiteilla ja Mg-pitoisilla kalkeilla kokonaisneutralointikyky (TNV) on lähes yhtä hyvä. Nämä kalkit neutraloivat maaperää suunnilleen yhtä hyvin myös maaperätesteissä. Silikaattikalkeilla on selkeästi huonompi kokonaisneutralointiarvo. Tämä näkyi myös maaperätesteissä, missä silikaattikalkit pärjäsivät jonkin verran huonommin kuin kalsiumkarbonaatit ja Mg-pitoiset kalkit. Täytyy kuitenkin muistaa, että käytetty analyysimenetelmä ei sovellu silikaattikalkeille, joten silikaattikalkkien osalta TNV-tulokset eivät ole täysin luotettavia.

Nopeavaikutteisissa tuloksissa taas on enemmän eroja. Kalsiiteilla ja Mg 2:lla on paras nopeavaikutteinen neutralointikyky. Ne ovat siis reaktiivisimpia eli neutraloivat nopeinten. Kahdella muulla Mg-pitoisella kalkilla (Mg 1 ja Mg 3) sekä silikaattikalkeilla on huomattavasti huonompi nopeavaikutteinen neutralointikyky.

Koska kalkkien levityskertoimien määrittämisessä painotetaan nykyään enemmän nopeavaikutteista neutralointikykyä kuin kokonaisneutralointikykyä, se tarkoittaa, että on laskettu, että kalkit Mg 1 ja Mg 3 neutraloivat maaperää huomattavasti huonommin kuin kalsiitit ja Mg 2. Maaperätetitulosien perusteella voidaan kuitenkin päätellä, että neutralointikyvyissä ei ole suurta eroa Mg-pitoisten kalkkien ja kalsiittien välillä.

Silikaattikalkeilla sekä TNV että RNV ovat huonompia, mikä todettiin myös maaperätesteissä. Ne neutraloivat jonkin verran huonommin eli niitä pitää levittää maaperään enemmän kuin muita kalkkilaatuja. Tällä kertaa käytetyt menetelmät TNV:n ja RNV:n määrittämiseen eivät kuitenkaan sovellu silikaattikalkeille, joten silikaattikalkkien TNV- ja RNV-tulokset eivät ole suoraan verrattavissa Mg-pitoisten kalkkien ja kalsiittikalkkien vastaaviin tuloksiin.

5.5 Kalsium- ja magnesiumpitoisuudet

Kalkkien Ca- ja Mg-pitoisuudet analysoitiin röntgenfluoresenssin (XRF) avulla. Ennen XRF-analyysiä näytteiden hehkutushäviö analysoitiin TGA:lla (LECO TGA701). Näytteistä valmistettiin sulatetabletit, joita varten punnittiin 2,000 g

näytettä ja 10,000 g Li-tetraboraattia. Nämä sekoitettiin keskenään Talboy-sekoittajan avulla ja sulatettiin automaattisella uunilla (Claisse TheOx Advanced) näytteille soveltuvalla ohjelmalla. Sulatetabletit analysoitiin XRF:n (PANalytical Axios^{mAX}) (kuva 11) avulla näytteille soveltuvilla ohjelmilla.



Kuva 11. XRF.

Ca- ja Mg-pitoisuuksien lisäksi ilmoitetaan myös Si-pitoisuudet, koska näytteinä oli myös silikaattikalkkeja, joiden Si-pitoisuudet ovat selkeästi korkeampia kuin muilla kalkkilaaduilla. Silikaattikalkkien sisältämät yhdisteet, jotka sisältävät piitä (Si), ovat emäksisiä ja siten ne osaltaan neutraloivat maaperää. Ca-, Mg- ja Si-pitoisuudet ovat taulukossa 5.

Taulukko 5. Kalkkien Ca-, Mg- ja Si-pitoisuudet.

Näyte	Ca (%)	Mg (%)	Si (%)
Kalsiitti 1	33,2	1,5	4,9
Kalsiitti 2	31,2	3,0	5,1
Mg 1	20,3	9,6	8,7
Mg 2	31,6	3,1	4,2
Mg 3	20,8	11,5	6,3
Silikaatti 1	25,0	3,1	20,2
Silikaatti 2	22,6	2,1	14,6

Kalsiiteilla ja Mg 2:lla on korkeimmat Ca-pitoisuudet. Mg-pitoisilla kalkeilla on korkeimmat Mg-pitoisuudet. Silikaattikalkkien Si-pitoisuudet ovat selkeästi korkeammat kuin kalsiiteilla ja Mg-pitoisilla kalkeilla.

Tuoteselosteissa ilmoitettavat Ca- ja Mg-pitoisuudet on määritetty EDTA-titrausten avulla. Nämä XRF-tulokset eivät ole täysin verrattavissa EDTA-titrausten avulla saataviin tuloksiin, sillä analyysimenetelmä on eri.

6 Tulokset

Kaikki tutkitut kalsiumkarbonaatit ja Mg-pitoiset kalkit nostivat maaperän pH:n tavoitearvoon (pH 7) jo muutamassa viikossa. Silikaattikalkit eivät saavuttaneet tavoite-pH:ta testijakson eli 8 viikon aikana. Maaperättestien perusteella silikaattikalkkeja pitää siis annostella maaperään enemmän kuin muita kalkkilaatuja, jotta saavutetaan tavoiteltava pH-taso.

Kalsiiteilla ja Mg 2:lla on paras nopeavaikutteinen neutralointikyky ja ne ovat laskennallisesti parhaiten maaperää neutraloivia. Muilla magnesiumipitoisilla kalkeilla on kuitenkin yhtä hyvä kokonaisneutralointikyky kuin edellä mainituilla kalkeilla ja tästä voidaan päätellä, että ne neutraloivat yhtä hyvin pitkällä aikajänteellä. Silikaattikalkeilla on sekä huonompi kokonaisneutralointikyky että nopeavaikutteinen neutralointikyky ja tästä voidaan päätellä, että niiden neutralointikyky ei ole yhtä hyvä ja niitä tulee annostella maaperään jonkin verran enemmän kuin muita kalkkilaatuja. Neutralointikykyjen analysointiin käytetyt menetelmät eivät kuitenkaan sovellu silikaattikalkeille, joten niiden tuloksia ei voi täysin verrata muihin kalkkilaatuihin. Lisäksi silikaattikalkit sisältävät silikaatteja, jotka ovat emäksisiä ja osaltaan neutraloivat maaperää. Taulukossa 6 on kalkkien kokonaisneutralointikyky (TNV), nopeavaikutteinen neutralointikyky (RNV) sekä Ca- ja Mg-pitoisuudet.

Taulukko 6. Kalkkien kokonaisneutralointikyky (TNV), nopeavaikutteinen neutralointikyky (RNV) sekä Ca- ja Mg-pitoisuudet.

Näyte	TNV (%)	RNV (%)	Ca (%)	Mg (%)
Kalsiitti 1	34	32	33	2
Kalsiitti 2	33	26	31	3
Mg 1	31	13	20	10
Mg 2	35	30	32	3
Mg 3	35	13	21	11
Silikaatti 1	20	10	25	3
Silikaatti 2	21	19	23	2

Kalsiiteilla ja magnesiumipitoisilla kalkeilla kokonaisneutralointikykyarvot (TNV) ovat suunnilleen yhtä suuret kuin niiden kalsiumin (Ca) ja magnesiumin (Mg) yhteenlasketut prosentuaaliset osuudet. Siitä voidaan päätellä, että magnesiumipitoisissa kalkkituotteissa olevat magnesiumkarbonaatit reagoivat ja neutraloivat siinä missä kalsiittien sisältämät kalsiumkarbonaatit, vaikkakin hitaammin. Magnesiumipitoiset tuotteet sisältävät magnesium- ja kalsiumkarbonaatteja.

Maaperätesteissä saadut pH-tulokset vastaavat melko hyvin kokonaisneutralointikyknä ilmoitettuja arvoja. Kaikilla kalsiumkarbonaateilla ja magnesiumipitoisilla kalkeilla on suunnilleen yhtä hyvä kokonaisneutralointikyky, ja ne myös nostivat maaperätesteissä maaperän pH:n lähes yhtä suureksi. Silikaattikalkeilla taas sekä kokonaisneutralointikyky että maaperätesteissä saavutettu pH-taso olivat pienempiä. Silikaattikalkeilla maaperän pH:n nosti ylemmäksi se kalkkilaatu, jolla on suurempi kokonaisneutralointikyky ja nopeavaikutteinen neutralointikyky. Magnesiumipitoisten kalkkien ja silikaattikalkkien osalta niillä kalkkilaaduilla, joilla on suurin nopeavaikutteinen neutralointikyky, maaperän pH nousi nopeinten ja jäi myös testijakson aikana hieman suuremmaksi muihin magnesiumipitoisiin kalkkeihin tai silikaattikalkkeihin verrattuna. Testijakso oli kuitenkin melko lyhyt, noin kaksi kuukautta. Siinä ajassa nopeavaikutteisen neutralointikyvyn merkitys korostuu enemmän verrattuna siihen, että pellolla kalkkien neutraloiva vaikutusaika on vuosia.

Eri hiukkaskokofraktioista tehdyn viikonmittaisen maaperätestin aikana hiukkaskoolla ei ollut vaikutusta kalsiumkarbonaatin neutralointikykyyn. Magnesiumipitoisella kalkilla yli 0,5 mm:n hiukkaset neutraloivat huonommin kuin pienemmät hiukkaset. Silikaattikalkilla kalkin sisältö eri hiukkasko'oissa vaikutti sen neutralointikykyyn, eikä voi tehdä päätelmiä itse hiukkaskoon vaikutuksesta.

BET-tuloksista ja SEM-kuvista voidaan päätellä, että magnesiumipitoiset kalkit ovat huokoisimpia ja niillä on muihin kalkkilaatuihin verrattuna suurin ominaispinta-ala. Tästä voidaan päätellä, että niiden reagoiva eli neutraloiva

pinta-ala on suuri ja täten niiden neutralointikyky on hyvä niiden muita kalkkilaatuja suuremmasta hiukkaskoosta huolimatta. BET-tuloksista voidaan myös päätellä, että magnesiumipitoiset kalkit ovat huokoisempia kuin kalsiitti- ja silikaattikalkit, koska jauhaminen ei vaikuttanut niiden ominaispinta-alaan yhtä merkittävästi, vaikka ne olivat alun perin karkeampia.

Vaikka kokonaisneutralointikyky on laboratorioarvo, joka kuvastaa analyysihienoutteen (hiukkaskoko alle 250 μm) jauhetun kalkkituotteen neutralointikykyä, eikä siten vastaa täysin alkuperäisen (karkeamman) kalkkituotteen neutralointikykyä, BET-tuloksien avulla voidaan päätellä, että kalkkituotteen jauhaminen ei merkittävästi vaikuttanut karkeampien Mg-pitoisten kalkkituotteiden ominaispinta-alaan eli reagoivaan pinta-alaan, joka vaikuttaa tuotteen reaktionopeuteen ja joka nimenomaan on oleellista, kun mietitään sitä kuinka hienoa kalkki on. Näytteen jauhaminen vaikutti merkittävästi enemmän kalsiittien ja silikaattien ominaispinta-alaan ja tästä voinee päätellä, että sillä on siten enemmän vaikutusta näiden kalkkilaatujen kokonaisneutralointikykyynä ilmoitettuihin arvoihin eli niiden kokonaisneutralointikykytulokset eivät välttämättä vastaa yhtä hyvin alkuperäistä tuotetta kuin Mg-pitoisilla kalkeilla. Tästä voitaneen päätellä, että Mg-pitoisten kalkkien TNV-tulokset vastaavat melko hyvin alkuperäistä kalkkituotetta. Poikkeuksena monilta ominaisuuksiltaan kalsiitteja muistuttava Mg 2.

7 Johtopäätelmät ja jatkokehitysehdotuksia

Tuloksista voidaan päätellä, että kaikki tutkitut kalsiumkarbonaatit ja magnesiumipitoiset maanparannuskalkit neutraloivat maaperää hyvin jo yhdessä viikossa. Testijakson aikana maaperän pH saavutti tavoitellun pH-tason tai nousi sen yli. Myös silikaattikalkit nostivat maaperän pH:n lähes 6,5:een ja sen yli, mutta eivät kuitenkaan saavuttaneet tavoite-pH:ta, joka oli pH 7.

Sekä magnesiumipitoiset kalkit, että silikaattikalkit neutraloivat maaperää paremmin kuin aiemmin on laskettu. Niitä tarvitsee siis levittää maaperään todellisuudessa vähemmän kuin aiempien laskutapojen avulla on saatu tulokseksi. Maaperätesteissä saatujen pH-tulosten ja kalkkien kokonaisneutralointikykytulosten (TNV) ja nopeavaikutteisten neutralointikykytulosten (RNV) perusteella voitiin laskea uudet arvot TNV- ja RNV-arvojen painottamiseen eri kalkkilaaduille.

Maaperätesteistä saatujen pH-tulosten perusteella on päätelty, että kalsiumkarbonaattien maaperän neutralointikyky tullaan laskemaan samoin kuin aikaisemmin eli TNV:tä painotetaan 30 % ja RNV:tä painotetaan 70 %. magnesiumipitoisten kalkkien neutralointikyky vastaa maaperätesteistä saatuja tuloksia, kun TNV:tä painotetaan 60 % ja RNV:tä painotetaan 40 %.

Silikaattikalkit pitäisi analysoida myös niille soveltuvilla TNV- ja RNV-menetelmillä, sillä käytössä olleet analyysimenetelmät eivät sovellu paljon silikaatteja sisältäville kalkeille. Alustavasti voidaan kuitenkin laskea, että silikaattikalkkien osalta TNV:tä pitäisi painottaa 90 % ja RNV:tä 10 %. Tällöin näiden kalkkien laskennallinen maaperän neutralointikyky vastaa maaperätesteistä saatuja tuloksia. Nämä luvut pitää laskea uudestaan, kun silikaattikalkkien TNV ja RNV on analysoitu niille soveltuvilla analyysimenetelmillä. Toisena vaihtoehtona silikaattikalkkien neutralointikyvyn määrittämiseksi on tehdä niistä maaperätetit.

Huokoisuusmääritysten tuloksista voidaan päätellä, että magnesiumipitoiset kalkit ovat huokoisimpia. Huokoisuus nostaa niiden reagoivan ominaispinta-alan suureksi, vaikka niillä on suurempi hiukkaskoko kuin muilla kalkkilaaduilla.

Tulosten luotettavuuden varmistamiseksi laboratorioissa tehdyistä maaperätesteistä pitäisi tehdä myös rinnakkaiset analyysit tulevaisuudessa. Esimerkiksi samasta maaperätestipurkista kaksi rinnakkaista näytettä pH-mittauksia varten joka viikko.

Myöhemmin voisi tehdä vastaavanlaiset maaperätestit muilla kalkkituotteilla, joita ei tällä kertaa testattu. Kaikki tutkitut kalkit ovat hiukkaskooltaan hienoja. Ruotsissa Nordkalkilla on kuitenkin karkeampiakin maanparannuskalkkilaatuja, joita voisi myös testata, jotta nähtäisiin, miten hyvin ne neutraloivat vastaavanlaisissa testeissä. Ruotsissa tehtyjen testien mukaan ne neutraloivat maaperää hyvin. Ruotsissa kalkkien maaperän neutralointikyky määritetään eri tavalla kuin Suomessa.

Ruotsissa tutkitaan Erstadin mukaan, kuinka hyvin kalkit neutraloivat maaperää 24 viikossa ja 2,5 vuodessa, minkä perusteella niiden maaperän neutralointikyky lasketaan. Ruotsin testeissä kalsiiteilla ja magnesiumipitoisilla kalkeilla maaperän neutralointikyky on ollut suunnilleen yhtä hyvä, eivätkä erot näiden kalkkilaatujen maaperän neutralointikyvyssä ole ollut yhtä suuri kuin Suomessa on aiemmin laskettu. Tässä työssä saatuja tuloksia voisi verrata Ruotsin vastaaviin tuloksiin, jotka on määritetty Erstadin menetelmällä.

Näitä testejä olisi suositeltavaa laajentaa peltokokeilla, mitkä vastaisivat paremmin todellisuutta kuin laboratorioissa tehdyt testit. Eli samat kalkkituotteet levitettäisiin pellolle, josta otetaan maaperänäytteet, joista analysoidaan pH.

Lähteet

- Ali, S. A. 2020. Application of Nanomaterials in Environmental Improvement - Scientific Figure on ResearchGate. Viitattu 25.10.2023.
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-form-of-SEM_fig2_339944329.
- Brown, P.; Khalsa, S. D.; Muhammad, S.; Saa, S.& Weinbaum, S. 2017. Luku 14-1-14 Almond Tree Nutrition kirjassa Almonds: Botany, Production and Uses (Agriculture). California: CABI Press. Viitattu 3.6.2023.
https://www.researchgate.net/publication/343686350_Chapter_14_-1_-_14_Almond_Tree_Nutrition_CABI_Press.
- Entti Oy 2016. Maaperän happamuus ja kasvien ravinteiden otto. Pihastudio-blogi. Viitattu 7.6.2023. <http://pihastudio.fi/maaperan-happamuus-ja-kasvien-ravinteiden-otto/>.
- Eurofins Scientific 2023. Pellon kalkitus kannattaa! Näin hyödynnät viljavuustutkimusta kalkituksen suunnittelussa. Viitattu 3.8.2023.
<https://www.eurofins.fi/agro/artikkelit/pellon-kalkitus-kannattaa-naein-hyoedynnaet-viljavuustutkimusta-kalkituksen-suunnittelussa/>.
- Eurofins Viljavuuspalvelu Oy 2020. Maan NIR-analyysi: Kationinvaihtokapasiteetti (KVK) on maaperän ravinneakku. Viitattu 15.9.2023.
<https://cdnmedia.eurofins.com/european-east/media/2853727/maan-nir-analyysi-kationinkapasiteetti.pdf>.
- Farmit.net 2010. Kalkitussanastoa. Viitattu 6.6.2023.
<https://www.farmit.net/kasvinviljely/kalkitus-ja-maanparannus/kalkitussanastoa>.
- Fritsch GmbH 2023. Vibratory Sieve Shaker ANALYSETTE 3 PRO. Viitattu 13.5.2023. <https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/sieving/vibratory-sieve-shakers/details/product/analysette-3-pro/>.
- Gamble, A. 2019. Choosing Effective Liming Materials. Alabama Cooperative Extension System. Viitattu 3.6.2023. <https://www.aces.edu/blog/topics/crop-production/choosing-effective-liming-materials/>.
- Government of Western Australia 2018. Lime quality. Viitattu 6.6.2023.
<https://www.agric.wa.gov.au/soil-acidity/lime-quality?nopaging=1>.

Jonathan Green 2023. Importance of Proper pH. Viitattu 6.6.2023.

<https://www.jonathangreen.com/importance-soil-ph.html>.

Lepistö, T. 2016. Pyyhkäisyelektronimikroskopia ja mikroanalysointi. Tampere: Juvenes Print – Suomen Yliopistopaino Oy.

Measur Oy 2023a. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analyysi. Viitattu 12.5.2023.

<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/brunauer-emmett-teller-bet-analyysi/>.

Measur Oy 2023b. SEM-analyysi. Viitattu 24.5.2023.

<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/pyyhkaisyelektronimikroskopia-sem/>.

Measur Oy 2023c. XRF-analyysi. Viitattu 8.6.2023.

<https://measurlabs.com/fi/menetelmat/rontgenfluoresenssi-xrf/>.

Nordkalk 2012. Kalkitusopas. Viitattu 6.6.2023.

https://www.hankkija.fi/Liitetiedostot/Docs/agri_esite_2012_fiqkqj.pdf.

Nordkalk 2022. Kalkitusopas.

Nordkalk 2023a. CaCO₃-määrittäminen TNV-menetelmällä (mukailee EN 12945). Sisäinen menetelmäohje.

Nordkalk 2023b. Kalkitusopas.

Nordkalk 2023c. Kalkkilaattori. Viitattu 22.5.2023.

<https://nordkalk.fi/kalkkilaattori/>.

Nordkalk 2023d. Nopeavaikutteisen neutraloivan kyvyn määrittäminen kalkitusaineista (mukailee SFS-EN 13971). Sisäinen menetelmäohje.

Nordkalk 2023e. Nordkalk AtriGran. Viitattu 22.5.2023.

<https://nordkalk.fi/tuotteet/nordkalk-atrigran/>.

Nordkalk 2023f. Nordkalk Kiertotaloustuotteet Maatalouteen. Viitattu 22.5.2023.

<https://nordkalk.fi/tuotteet/nordkalk-kiertokalsiitti/>.

Nordkalk 2023g. Nordkalk Maanparannuskalkit. Viitattu 22.5.2023.

<https://nordkalk.fi/tuotteet/nordkalk-maanparannuskalkit/>.

Nordkalk 2023h. Nyt jos koskaan kalkitus kannattaa. Viitattu 12.5.2023.

<https://nordkalk.fi/nyt-jos-koskaan-kalkitus-kannattaa/>.

Nordkalk 2023i. Sisäistä tietoa.

Nordkalk 2023j. Wollastoniitti. Viitattu 22.5.2023.

<https://nordkalk.fi/tuotekategoria/wollastoniitti/>.

Nordkalk 2023k. XRF-ANALYYSIT Axios mAX automaattinen sulatus. Sisäinen menetelmäohje.

Ortega-Rivas, E. 2011. Unit Operations of Particulate Solids – Theory and Practice. Boca Raton: Taylor & Francis Group. E-kirja ProQuest Ebook Central -kirjapalvelussa. Vaatii kirjautumisen palveluun. Viitattu 9.6.2023.

<http://ebookcentral.proquest.com/lib/turkuamk-ebooks/detail.action?docID=777163>.

Ruokavirasto 2023a. Kemialliset analyysit. Viitattu 5.6.2023.

<https://www.ruokavirasto.fi/laboratoriopalvelut/lannoitetutkimukset/kemialliset-analyysit/>.

Ruokavirasto 2023b. Tuotteesta ilmoitettavat tiedot ja pakkaukset. Viitattu 5.6.2023. https://www.ruokavirasto.fi/kasvit/lannoitevalmisteet/uusi-lannoitelaki/ilmoitettavat_tiedot/.

SFS-EN 12944-3:2019. Fertilizers and liming materials. Vocabulary. Part 3 - Terms relating to liming materials. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 14984:2016. Liming materials. Determination of product effect on soil pH. Soil incubation method. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 12945:2014+A1:2016. Liming materials. Determination of neutralizing value. Titrimetric methods. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 13971:2020:en. Carbonate and silicate liming materials. Determination of reactivity. Potentiometric titration method with hydrochloric acid. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 12948:2010. Liming materials. Determination of size distribution by dry and wet sieving. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto SFS ry.

USDA–NRCS 2014. Soil Health Guides for Educators. Soil pH. Viitattu 20.5.2023. <https://www.nrcs.usda.gov/sites/default/files/2022-10/Soil%20PH.pdf>.

Maaperätestien pH-tulokset

Taulukko 7. Maaperätestien pH-tulokset.

Näyte	Viikko									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ilman kalkkia	5,544	5,371	5,295	5,35	5,321	5,341	5,311	5,264		5,235
Kalsiitti 1	7,563	7,252	6,984	7,003	6,865	6,996	6,963	7,07		
Kalsiitti 2	7,39	7,04	7,291	7,299	7,307	7,127	7,15	7,38		
Mg 1	6,783	7,059	6,635	6,86	7,123	7,158	6,985	7,05	6,912	
Mg 2	7,424	7,365	7,227	7,517	7,333	7,225	7,103	7,137	7,143	
Mg 3	7,047	6,985	6,983	7,102	7,253	7,306	6,89	6,968	6,879	
Silikaatti 1 (keskiarvo)	6,324	6,245	6,446	6,487	6,547	6,424	6,493	6,457		
Silikaatti 2 (keskiarvo)	6,675	6,532	6,434	6,599	6,661	6,840	6,541	6,600		

Taulukko 8. Maaperätestien pH-tulokset eri hiukkaskokofraktioista.

Seulakoko (μm)	Vampula Aito Kalsiitti	Vampula Aito Mg	Kiertokalsiitti
pohja	7,297	7,3	7,002
63	7,314	7,003	6,405
125	7,291	7,072	5,976
250	7,269	7,171	6,427
500	7,282	6,478	7,46
1000	7,541	6,85	7,42

Hiukkaskokoanalyysien tulokset

Taulukko 9. Seulonta-analyysien tulokset. Näytemäärät ovat prosentteina. Seulojen koot ovat ylärivillä.

Näyte	Pohja	63 µm	125 µm	250 µm	500 µm	1000 µm
Kalsiitti 1	62,96	17,98	12,41	5,65	0,90	0,10
Kalsiitti 2	29,64	14,11	16,09	18,39	17,29	4,46
Mg 1	30,00	21,21	23,15	18,33	5,98	1,32
Mg 2	70,70	12,81	7,18	3,68	3,42	2,20
Mg 3	32,81	22,13	19,95	17,07	6,40	1,64
Silikaatti 1	35,15	28,04	34,88	1,38	0,14	0,40
Silikaatti 2	42,27	26,34	21,55	8,75	0,78	0,32

BET-analyysien alkuperäisten jauhamattomien näytteiden rinnakkaiset tulokset

Taulukko 10. BET-analyysien alkuperäisten jauhamattomien näytteiden rinnakkaiset tulokset.

Näyte	1. (m ² /g)	2. (m ² /g)	Keskiarvo (m ² /g)	Keski- hajonta	Suhteellinen keskihajonta
Kalsiitti 1	1,5752	1,4541	1,51	0,09	5,7 %
Kalsiitti 2	0,9039	0,8632	0,88	0,03	3,3 %
Mg 1	7,9425	7,9004	7,92	0,03	0,4 %
Mg 2	1,5668	1,591	1,58	0,02	1,1 %
Mg 3	4,6998	4,2141	4,46	0,34	7,7 %
Silikaatti 1	0,6843	0,4392	0,56	0,17	30,9 %
Silikaatti 2	1,2117	1,051	1,13	0,11	10,0 %

Nopeavaikutteisten neutralointikykyjen rinnakkaiset tulokset

Taulukko 11. Nopeavaikutteisten neutralointikykyjen rinnakkaiset tulokset.

Näyte	1. (%)	2. (%)	Keskiarvo (%)	Keski-hajonta	Suhteellinen keskihajonta
Kalsiitti 1	Hyödynnettiin vanhaa tulosta, rinnakkaisia tuloksia ei löytynyt				
Kalsiitti 2	25,652	25,341	25,5	0,2	0,9 %
Mg 1	13,206	13,607	13,4	0,3	2,1 %
Mg 2	30,133	30,473	30,3	0,2	0,8 %
Mg 3	12,899	12,4	12,6	0,4	2,8 %
Silikaatti 1	9,35	9,584	9,5	0,2	1,7 %
Silikaatti 2	19,113	19,341	19,2	0,2	0,8 %