



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SAMI BORG
KAIVOKSEN SUOTOVESIEN
SULFAATINPELKISTÄJÄORGANISMEILLA
Diplomityö

KÄSITTELY

Tarkastajat: professori Jaakko
Puhakka ja tohtori Aino-Maija
Lakaniemi
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
9. huhtikuuta 2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Biotekniikan koulutusohjelma

BORG, SAMI: Kaivoksen suotovesien käsittely sulfaatinpelkistäjäorganismeilla.

Diplomityö, 66 sivua

Elokuu 2014

Pääaine: Ympäristöbiotekniikka

Tarkastajat: professori Jaakko Puhakka ja tohtori Aino-Maija Lakaniemi

Avainsanat: biologinen sulfaatinpelkistys, reaktiivinen seinämä

Rikastushiekka-alueelta suotautuvat sulfaattipitoiset vedet ovat aiheuttaneet rehevöitymistä Siilinjärven fosfaattikaivoksen lähijärvissä. Yksi tapa puhdistaa sulfaattipitoisia vesiä on käyttää biologiseen sulfaatinpelkistykseen perustuvia reaktiivisia seinämiä. Hapettomissa oloissa sulfaatinpelkistäjäorganismit pelkistävät sulfaattia sulfidiksi, joka muodostaa metallien kanssa niukkaliukoisia saostumia. Näin nämä rikkiä sisältävät yhdisteet jäävät seinämärakenteen sisään ja saadaan poistettua vedestä.

Tässä työssä tutkittiin mahdollisuutta puhdistaa Siilinjärven kaivoksen rikastushiekka-alueilta suotautuvia vesiä biologisella reaktiivisella seinämällä. Tutkimus suoritettiin paikan päällä käyttäen pilot-mittakaavan reaktoria, joka täytettiin sulfaatinpelkistäjien elektronidonoriksi soveltuvalla reaktiivisella materiaalilla. Reaktiivisen materiaalin koostumus oli: 45 % soraa vedenläpäisevyyden varmistamiseksi, 45 % elektronidonorien seosta (1/3 säilörehua, 1/3 puuhaketta ja 1/3 kompostimateriaalia) ja 10 % mikrobisiirrosteena toimivaa järven pohjamutaa. Reaktorin läpi pumpattiin sulfaattipitoista (keskimääräinen pitoisuus 124,8 mg/l) suotovettä siten, että veden viipymä reaktorissa oli 15 päivää. Reaktoria ylläpidettiin kolmen kuukauden ajan ja sen toimintaa tarkkailtiin ottamalla näytteitä sisään menevästä ja ulostulevasta vedestä kahdesti viikossa.

Reaktorissa saavutettiin täydellinen sulfaatinpoisto syöttöveden lämpötilan ollessa vähintään 12 °C. Lämpötilan laskiessa sulfaatinpoistotehokkuus kuitenkin heikkeni siten, että lämpötilan ollessa 8 °C vain n. 50 % ja lämpötilan ollessa 5 °C vain n. 25 % sulfaatista poistui. Näiden tulosten ja lämpötilatilastojen perusteella arvioitiin, että 15 päivän viipymällä saataisiin keskimäärin 52,5 % vuoden aikana reaktoriin sisään menevästä sulfaatista poistettua. Tavoitteena oli vuotuinen 2/3 sulfaatinpuhdistusteho, joka laskelmien mukaan saavutettaisiin nostamalla viipymä 30 päivään. Reaktorista kuitenkin huuhtoutui orgaanista ainesta ja tyypeä puhdistettuun veteen, mikä on huomioitava jatkosuunnittelussa.

Reaktorissa käytettyjen elektronidonoreiden tehokkuutta tutkittiin kasvattamalla käytettyä sulfaatinpelkistäjäviljelmää eri elektronidonoreilla erikseen ja yhdessä panospullokasvatuksissa. Kasvatusten sulfaattipitoisuutta ja liukoisien orgaanisten aineiden määrää tarkkailtiin kokeen edetessä. Erityisesti säilörehu ja puuhake vaikuttivat kokeiden perusteella lupaavilta elektronidonoreilta sulfaatinpelkistykseen.

Kaiken kaikkiaan biologinen sulfaatinpelkistys osoittautui toimivaksi tavaksi vähentää vesistöihin kohdistuvaa sulfaattikuormaa. Tulosten perusteella reaktiivisen seinämän käyttöönottoon liittyvien käytännön järjestelyjen selvittämistä suositellaan.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Biotechnology

BORG, SAMI: Treatment of mining site seepage water using sulfate reducing organisms.

Master of Science Thesis, 66 pages

August 2014

Major: Environmental biotechnology

Examiner: Professor Jaakko Puhakka and doctor Aino-Maija Lakaniemi

Keywords: biological sulfate reduction, permeable reactive barrier

Sulfate containing seepage waters from tailing ponds have caused eutrofication in nearby lakes of Siilinjärvi mining site. One way to treat these sulfate containing waters is to use a permeable reactive barrier exploiting biological sulfate reduction. In anaerobic conditions, sulfate reducing organisms can reduce sulfate into sulfide, which forms sparingly soluble precipitates with metals. This way, sulfur compounds are trapped within the barrier and removed from the water stream.

In this work, the utilization of a biological reactive barrier for purification of seepage waters at the Siilinjärvi mining site was studied. The study was performed on site using a pilot-scale reactor filled with reactive material. The reactive material consisted of: 45% of gravel for ensuring the permeability of the barrier, 45% of electron donor mixture (1/3 silage, 1/3 wood chips and 1/3 compost material) and 10% of bacterial inoculum, which was bottom sediment of a nearby lake. Sulfate containing (average concentration 124.8 mg/l) seepage water was pumped into the reactor so that its hydraulic retention time was 15 days. The reactor was operated for three months and its influent and effluent quality was monitored by taking water samples twice a week.

Complete removal of sulfate was obtained in the reactor when the temperature of the influent was at least 12 °C. However, when the temperature decreased to 8 °C, only approximately 50% of the sulfate was removed and only around 25% when the temperature was 5 °C. Based on these results and temperature statistics it was estimated that with a retention time of 15 days, 52.5 % of sulfate entering the reactor within a year could be removed. The goal was a yearly sulfate removal efficiency of 2/3, which was calculated to be achievable by increasing the retention time to 30 days. However, organic matter and nitrogen was released from the reactor, which needs to be taken into account in future planning.

The electron donors used in the reactor were studied by growing the used sulfate reducing community with different electron donors as batch bottle incubations. Sulfate concentration and concentration of organic matter in the bottles were monitored during the experiment. According to the results, especially silage and wood chips seemed to be promising electron donors for sulfate reduction.

All in all, biological sulfate reduction proved to be a functional way to reduce the sulfate load of nearby lakes. Based on the results, it is advised to start examining the practical arrangements related to the utilization of a permeable reactive barrier.

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty yhteistyössä Tampereen teknillisen yliopiston ja Yara Suomi Oy:n Siilinjärven toimipisteen kanssa. Työn rahoitti Yara Suomi Oy. Nöyrimmät kiitokseni siitä. Työn tarkastajana toimivat Tampereen teknilliseltä yliopistolta professori Jaakko Puhakka ja tohtori Aino-Maija Lakaniemi. Lisäksi työtä ohjasivat TTY:ltä tohtori Stefano Papirio ja Yara Suomelta DI Olli Pere sekä DI Toni Uusimäki.

Haluan kiittää kaikkia osapuolia tästä upeasta mahdollisuudesta. Olen kiitollinen kaikesta opastuksesta, jota olen saanut. Olen varma, että seuraava vastaava työ sujuu jo huomattavasti helpommin.

Suurkiitokset ansaitsevat myös perheeni ja ystäväni, jotka ovat olleet läsnä, kun tie on näyttänyt nousevan pystyyn. Erityisesti rakas avovaimoni ja koirani, jotka ovat tuoneet valoa jokaiseen päivään.

Tampereella 21. heinäkuuta 2014

Sami Borg

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	ii
Abstract	iii
Alkusanat	iv
Termit ja niiden määritelmät	vii
1 Johdanto	1
2 Kaivostoiminta Suomessa	3
2.1 Siilinjärven kaivos	4
3 Kaivosten ympäristövaikutukset ja vesipäästöjen kontrollointi	6
4 Biologinen sulfaatinpelkistys	9
4.1 Sulfaatinpelkistäjäorganismit	11
4.2 Sulfaatinpelkistykseen edellytykset ja haasteet	12
4.3 Elektronidonorit	14
4.4 Sulfaatinpelkistykseen perustuvat bioprosessit	16
4.4.1 Aktiiviset bioprosessit	17
4.4.2 Passiiviset bioprosessit	17
4.5 Passiivisen sulfaatinpelkistykseen soveltuvuus Suomen oloihin	22
5 Kolmisopen ja Syrjänlammen nykytila	25
5.1 Fosforipitoisuus	26
5.2 Sulfaattipitoisuus	27
5.3 Muu kuormitus	27
5.4 Kuormituksen vaikutukset	28
6 Toimenpidevaihtoehdot	30
6.1 Lisävesien johtaminen	30
6.2 Hapetus ja ilmastus	30
6.3 Ulkoisen fosforikuorman vähentäminen	31
6.4 Suotovesien kerääminen ja käsittely	31
7 Materiaalit ja menetelmät	33
7.1 Pilottireaktori	33
7.2 Panospullokokeet	36
7.3 Analyysimenetelmät	38
7.3.1 Sulfidi	38
7.3.2 Sulfaatti	39
7.3.3 pH ja redox-potentiaali	39
7.3.4 COD	39
7.3.5 Ferrorauta	40
7.3.6 Kokonaisrauta	40
7.3.7 Kokonaistyyppi	41
7.3.8 VS	41
8 Tulokset	42
8.1 Pilottireaktori	42

8.2	Panospullokokeet	47
9	Tulosten tarkastelu	52
10	Johtopäätökset	55
	Lähteet.....	56

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

COD	Chemical oxygen demand, kemiallinen hapenkulutus
elektroniakseptori	Elektronin vastaanottaja
elektronidonori	Elektronin luovuttaja
FS	Fixed solids, haihtumattomat kiinteät aineet
redox-potentiaali	Hapetus-pelkistyspotentiaali
TS	Total solids, kiinteiden aineiden kokonaismäärä
VS	Volatile solids, haihtuvat kiinteät aineet

1 JOHDANTO

2000-luvun alkupuolella havaittiin Siilinjärvellä sijaitsevassa Kolmisopessa voimakasta rehevöitymiskehitystä. Alueella on 60-luvun loppupuolelta asti ollut tehdastoimintaa ja 70-luvun lopulla alueella aloitti toimintansa myös apatiittikaivos. Apatiitin rikastusprosessissa syntyvän rikastushiekan varastointia varten alueelle rakennettiin 70- ja 80-lukujen taitteessa kaksi valtavaa patoallasta, mikä pienensi Kolmisopen ja pienemmän Syrjänlammen valuma-aluetta merkittävästi. Patoseinämiä läpi suotautuu kuitenkin hiljalleen vettä, mikä jonkin verran kompensoi valuma-alueen pienenemistä. Toistaiseksi rikastushiekka-altaissa oleva fosfori pidättyy patorakenteisiin ja lähijärviin suotautuvan veden aiheuttama fosforikuormitus on alhaisempi kuin ennen altaiden rakentamista. Näin ollen pelkkä kaivostoiminnasta peräisin oleva fosforikuormitus ei riitä selittämään Kolmisopen voimistunutta rehevöitymiskehitystä. Rikastushiekka-altaissa on myös merkittäviä määriä rikastusprosessissa käytettävästä rikkihaposta peräisin olevaa sulfaattia, joka suotautuu huomattavasti fosforia tehokkaammin ympäristöön. Kun tämä sulfaatti päätyy järven pohjaan, missä ajoittain vallitsevat hapettomat olosuhteet, muuntuu se biogeokemiallisten prosessien seurauksena sulfidiksi. Muodostunut sulfidi saostaa rautaa, joka on aiemmin sitonut fosfaattia pohjasedimenttiin. Näin ollen sulfaattikuormitus kasvattaa järven sisäistä fosforikuormitusta, mikä on todennäköisesti yksi syy järven rehevöitymiseen.

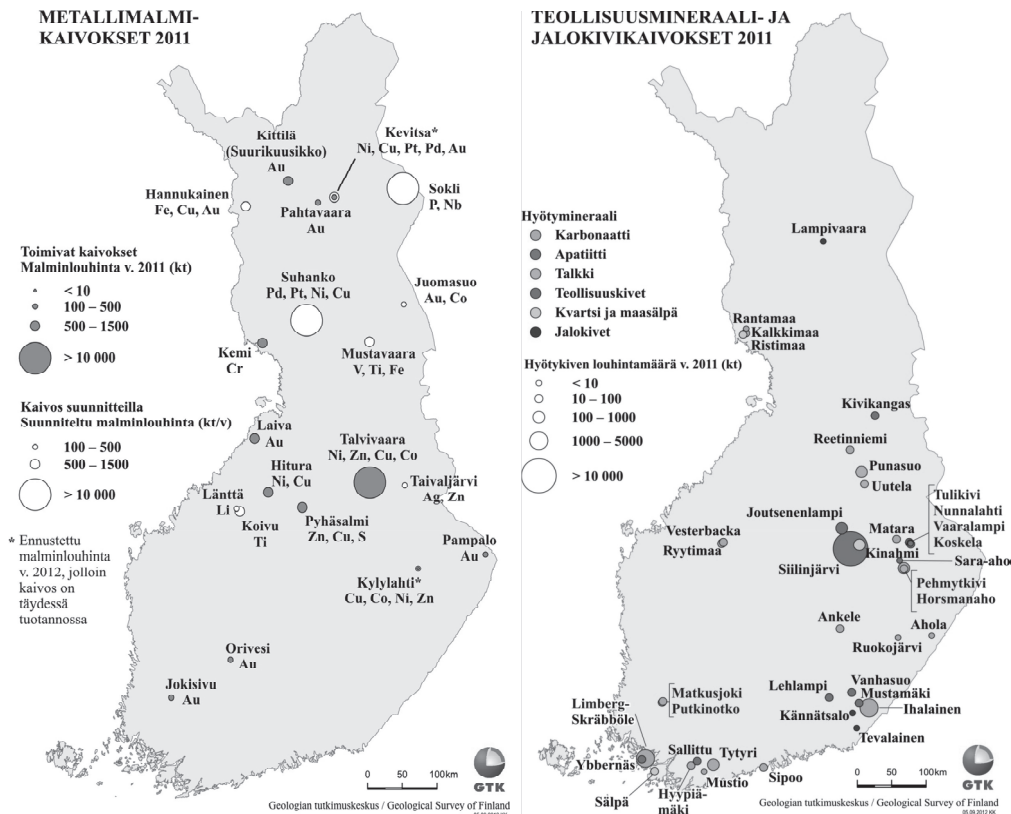
Yksi keino vähentää järviin kohdistuvaa sulfaattikuormitusta on poistaa sulfaatti suotovesistä ennen kuin ne saavuttavat järven. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi kemiallisella saostuksella. Sulfaattia voidaan saostaa mm. kalkilla (CaO), alumiinioksidilla (Al_2O_3) tai bariumilla (Ba). Toinen vaihtoehto on käyttää biologista sulfaatinpelkistystä sulfaatin poistamiseksi vesistä. Hapettomissa oloissa sulfaatinpelkistäjäbakteerit kykenevät käyttämään sulfaattia elektronin vastaanottajana aineenvaihdunnassaan, jolloin sulfaatti pelkistyy sulfidiksi. Sulfidi puolestaan muodostaa vedessä olevien metalli-ionien (esim. Fe^{2+}) kanssa erittäin pysyviä saostumia. Yksi vaihtoehto sulfaatin poistamiseksi on rakentaa reaktiivinen seinämä suotovesien virtauksen tielle. Tällöin sulfaattipitoinen vesi kulkee läpi alueen, jossa olosuhteet sulfaatin poistumiselle ovat suotuisat. Seinämä tulee rakentaa sellaisesta materiaalista, joka tarjoaa otollisen kasvu- ja toimintaympäristön sulfaatinpelkistäjäbakteereille.

Tässä työssä tutkittiin sulfaattia pelkistävän biologisen seinämän soveltuvuutta Siilinjärven rikastushiekka-altailla suotautuvan veden puhdistamiseen Kolmisopen vedenlaadun parantamiseksi ja rehevöitymiskehityksen pysäyttämiseksi. Tutkimukseen käytettiin vanhaan merikonttiin rakennettua pilottireaktoria, joka täytettiin soran,

säilörehun, puuhakkeen, kompostin ja järvenpohjan sedimentin seoksella. Näistä säilörehu, puuhake ja komposti toimivat eletronidoreina. Sedimentti toimi mikrobien lähteenä ja oli otettu sellaisesta paikasta, jossa havaitun rikkivedyn hajun perusteella oletettiin olevan erityisen runsaasti sulfaatinpelkistäjiä. Soran tehtävänä oli antaa mekaanista tukea ja lisätä seinämän huokoisuutta. Erityisesti reaktiivisen seinämän pitkäaikaisessa käytössä ongelmaksi voi muodostua rakenteen tukkiutumien, mikä heikentää puhdistustehoa. Reaktorin läpi pumpattiin rikastushiekka-altailta suotautuvaa vettä ja vedessä tapahtuvia muutoksia seurattiin kemiallisten analyysien avulla. Tarkoituksena oli selvittää valitun materiaaliseoksen soveltuvuus sulfaatinpelkistykseen ja veden riittävään puhdistukseen tarvittava viipymä. Viipymän perusteella voidaan arvioida mahdollisesti rakennettavan täysimittaisen seinämärakenteen mitoitusta. Reaktorissa elektronidoreina käytettyjä materiaaleja tutkittiin myös panospullokoikeilla niiden sulfaatinpelkistyspotentiaalin selvittämiseksi.

2 KAIVOSTOIMINTA SUOMESSA

Kaivostoiminta on Suomessa ollut viime vuosina voimakkaasti kasvussa. Kun vuosina 2008–11 Suomessa investoitiin kaivostoimintaan 1,3 miljardia euroa, ennustetaan vastaavan summan vuosina 2012–17 olevan jopa 3 miljardia euroa. (Rantajärvi 2012) Maailmantalouden heikko tilanne on kuitenkin sittemmin viivästyttänyt useita hankkeita. Taantumasta huolimatta kaivosalan pitkän aikavälin näkymät ovat Suomessa hyvät ja Suomi on edelleen johtavia maita kaivosinvestoinneissa. (Työ- ja elinkeinoministeriö 2014) Vuonna 2011 Suomessa oli kaivoslain alaisia kaivoksia toiminnassa kaikkiaan 52. 31 kaivoksesta tai louhoksesta louhittiin teollisuusmineraaleja ja metallimalmikaivoksia oli toiminnassa 12 kpl. Vuonna 2012 Suomessa oli vireillä 15 merkittävää uusien kaivosten käynnistämiseen ja jo toimivien kaivosten laajennuksiin liittyvää hanketta. Lisäksi vuonna 2012 voimassa olevien valtausten ja malminetsintälupien yhteenlaskettu pinta-ala oli 1220,45 km² ja hakemuksia oli 5603,69 km²:n edestä. (Loukola-Ruskeeniemi et al. 2012) Kaivokset työllistävät suoraan noin 4500 henkilöä, ja on arvioitu, että vuoteen 2022 mennessä alalle tarvitaan uusia ammattilaisia noin 5300. Hankkeet sijoittuvat pääasiassa Pohjois- ja Itä-Suomeen (kuva 1). (Työ- ja elinkeinoministeriö 2013)



Kuva 1 Suomen metallimalmi-, teollisuusmineraali-, ja jalokivikaivokset vuonna 2011 (Loukola-Ruskeeniemi et al. 2012).

2.1 Siilinjärven kaivos

Siilinjärven kaivos on Länsi-Euroopan ainoa fosfaattikaivos ja samalla Suomen suurin avolouhos. Louhoksen pituus on n. 3 km, leveys 1 km ja syvin kohta n. 200 m. Louhinta aloitettiin loppuvuodesta 1979. Nykyisin kaivoksen kokonaislouhinta on n. 22 Mt vuodessa, ja louhitusta materiaalista valmistetaan miljoona tonnia apatiittirikastetta vuodessa. Apatiitti jatkojalostetaan kaivoksen ja rikastamon läheisyydessä olevissa tehtaissa lannoitteeksi (n. 500 000 t/a) ja fosforihapoksi (n. 300 000 t/a). Siilinjärven kaivoksen ansiosta Suomi on käytännöllisesti katsoen omavarainen fosforiraaka-aineen suhteen (Geologian tutkimuskeskus 2001). Siilinjärveltä louhittava apatiitti on maailmanlaajuisesti verrattuna hyvin puhdasta (Yara Suomi 2011).

Keskimäärin Siilinjärven esiintymän mineraaleista 65 % on flogopiittia ($(K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$), 15 % kalsiittia ($CaCO_3$), 10 % apatiittia ($Ca_5(PO_4)_3F$), 5 % richteriittia ($NaKCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$) ja 4 % dolomiittia ($CaMg(CO_3)_2$). 1 % mineraaleista koostuu zirkonista ($ZrSiO_4$), magnetiitista (Fe_3O_4), magneetikiisusta (FeS), kuparikiisusta ($CuFeS_2$) ja pyriitistä (FeS_2). (Yara Suomi 2009) Näistä vain kolme viimeksi mainittua ovat sulfidimineraaleja, joten Siilinjärven kaivoksella ei ole suurta potentiaalia happamien kaivosvesien muodostumiseen. Sen sijaan Siilinjärvellä ympäristöongelmia on aiheuttanut rikastushiekka-altailta läheisiin Kolmisoppeen ja Syrjänlampeen suotautunut sulfaattipitoinen vesi (ks. luku 5, Kolmisopen ja Syrjänlammen nykytila). Rikastushiekan sulfaattipitoisuus on 312 mg/kg (Ahonen

1998). Rikastushiekan sulfaatti on peräisin rikastusprosessissa käytetystä rikkihaposta (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012).

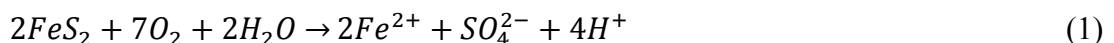
3 KAIVOSTEN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET JA VESIPÄÄSTÖJEN KONTROLLOINTI

Kaivannaistoiminta aiheuttaa aina muutoksia ympäristössä. Välittömiä vaikutuksia kaivokset ja louhokset aiheuttavat pääasiassa toimintansa aikana ja lähialueilleen, joskin ympäristövaikutukset voivat jatkua pitkän aikaa vielä toiminnan päättymisen jälkeenkin. Keskeisiä haasteita kaivannaisteollisuudessa ovat luontoarvoille ja alueella toimiville muille elinkeinoille aiheutuvat haitat. (Työ- ja elinkeinoministeriö 2013)

Kaivostoiminnan ympäristövaikutukset riippuvat merkittävästi kohteen luonnonolosuhteista ja geologiasta, louhittavasta malmityypistä ja käytetyistä louhinta- ja käsittelymenetelmistä. Lisäksi vaikuttaa se, missä vaiheessa toiminta on. Ympäristövaikutukset ovat suurimmillaan toiminnan käynnistys- ja ylösajovaiheissa. Vaikutukset voivat kohdistua terveyteen, elinoloihin ja viihtyvyyteen, luonnon- ja kulttuuriympäristöihin, yhteiskuntarakenteeseen, rakennuksiin, maisemaan, kaupunkikuvaan ja kulttuuriperintöön. Merkittävimmät ympäristöhaitat aiheutuvat yleensä päästöistä vesistöihin. (Loukola-Ruskeeniemi et al. 2012)

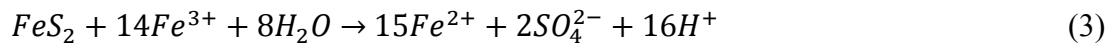
Happamat kaivosvedet, joissa tyypillisesti on korkeita metallipitoisuuksia, ovat maailmanlaajuisesti suuri ongelma ja on arvioitu, että niiden puhdistaminen maksaisi miljardeja dollareita (Benner et al. 1999). Dubrovsky et al. (1985) raportoivat, että suljettuina olleiden kaivosten vaikutukset ympäristöön voivat jatkua vuosikymmeniä tai jopa vuosisatoja.

Happamia kaivosvesiä syntyy, kun louhinnan tuloksena maankuoressa olevat, pelkistyneet mineraalit joutuvat kosketuksiin hapen ja veden kanssa, joko itse louhoksen pohjalla tai pinnalla olevissa kasoissa (Banks et al. 1997). Yleisimpiä pelkistyneitä mineraaleja ovat sulfidit (Kaksonen & Puhakka 2007; Akcil & Koldas 2006), joiden hapettuminen tuottaa sulfaattia ja joissain tapauksissa myös happamuutta (Banks et al. 1997). Esimerkiksi pyriitin (FeS_2) hapettuminen voidaan esittää reaktiolla (Banks et al. 1997):

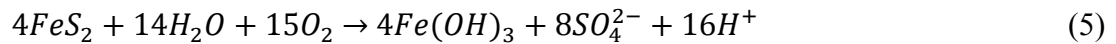


Reaktiossa 1 syntyvä ferrorauta voi hapettua edelleen ferriraudaksi (reaktio 2), joka puolestaan voi toimia elektronin vastaanottajana jatkaen pyriitin hapettamista (reaktio 3). Toisaalta, Fe^{3+} voi myös reagoida veden kanssa ja saostua rauta(III)hydroksidina (reaktio 4). (Banks et al. 1997):





Kokonaisreaktiosta nähdään, että pienikin määrä pyriittiä tuottaa hapen ja veden kanssa tekemisiin joutuessaan merkittäviä määriä sulfaattia ja vapaita protoneja (Banks et al. 1997):



Happamoitumisen seurauksena metallioksidoista ja –karbonaateista vapautuu raskasmetalleja, mikä entisestään pahentaa happamien kaivosvesien aiheuttamia ongelmia. Kaikki sulfidimineraalit eivät kuitenkaan hapettuessaan happamoita ympäristöään. Esimerkiksi sinkkivälkkeen (ZnS) hapettuminen tuottaa vain sinkki-ioneja ja sulfaattia (Banks et al. 1997):



Sulfaatti- ja metallipitoiset kaivosvedet ovat lähinnä metalli- ja hiilikaivosten ongelma. Teollisuusmineraali- ja luonnonkivikaivoksilla ympäristövaikutukset liittyvät enimmäkseen maisemallisiin muutoksiin ja maaperän eroosioon. (Vestola & Mroueh 2008)

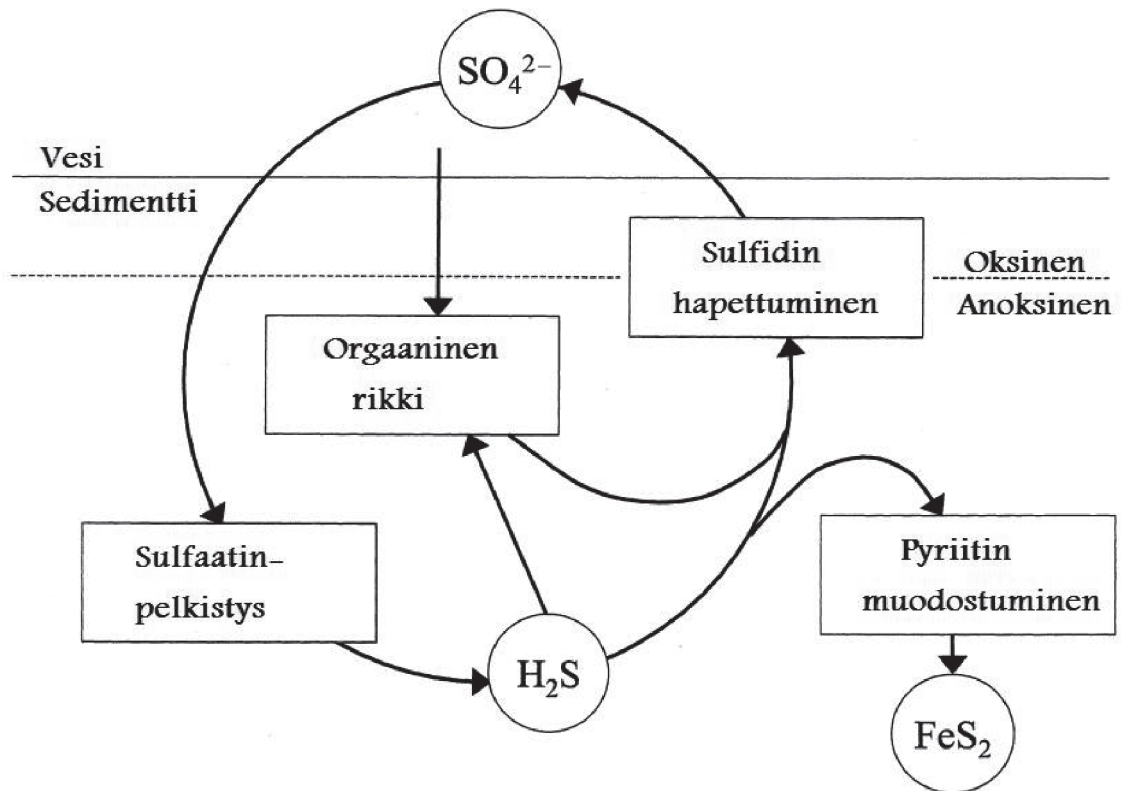
Kaivoksen ollessa toiminnassa suurimmat päästöt ympäristöön aiheutuvat yleensä rikastusprosessista. Rikastuksen aiheuttamat päästöt riippuvat käsiteltävästä malmista ja käytetystä prosessista. Rikastusprosessissa syntyy rikastushiekkaa, hienojakoista kiviainesta, joka sisältää jäämiä rikastuksessa käytetyistä kemikaaleista, kuten rikkihaposta. Karkeinta osaa rikastushiekasta voidaan joissain tapauksissa hyödyntää esimerkiksi maanalaisten kaivosten louhostäyteenä, mutta yleensä rikastushiekan hienojakoisuus ja sen sisältämät kemikaalijäämät rajoittavat sen hyötykäyttöä. Suurin osa rikastushiekasta sijoitetaan erillisiin rikastushiekka-altaisiin. Rikastushiekka-altailta voi etenkin kuivan ja tuulisen sään vallitessa levitä pölypäästöjä ympäristöön. Rikastusprosessissa käytetään myös suuria määriä vettä. Osa vedestä voidaan kierrättää takaisin prosessiin, mutta osa joudutaan laskemaan rikastushiekan mukana rikastushiekka-altaisiin. Patorakenteen läpi tai ali suotautuvat prosessi- ja sadevedet voivat ympäristöön päätyessään aiheuttaa merkittäviäkin ympäristövaikutuksia. (Myllyoja et al. 2011)

Kaivosten vesipäästöjä voidaan hallita, kun tunnetaan hyvin kohteet, joissa mahdollisesti ympäristöä kuormittavat vedet syntyvät. Tällöin vedet voidaan ohjata takaisin prosessiin tai keskitetysti puhdistettavaksi. Olennaista on vähentää hajakuormitusta käyttämällä tiiviitä pohja- ja patorakenteita. Käsiteltävän veden määrää voidaan vähentää esimerkiksi kehittämällä vettä tehokkaammin käyttäviä prosesseja ja

ohjaamalla käsittelyyn vain sellaisia vesiä, jotka käsittelyä tarvitsevat. Suomen kaivoksilla yleisimmin käytetty puhdistusmenetelmä on kalkitseminen pH:n nostamiseksi ja metallien sekä sulfaatin saostamiseksi. Muita mahdollisia puhdistusmenetelmiä ovat mm. ilmastus, hapetinkemikaalin lisäys, sulfaatin saostus alumiinihydroksidilla tai bariumsuolalla ja kiintoaineen erotus laskeuttamalla. Typeä ja sulfaattia voidaan poistaa vedestä myös biologisesti. (Myllyoja et al. 2011)

4 BIOLOGINEN SULFAATINPELKISTYS

Biologinen sulfaatinpelkistys on osa rikin kiertokulkua. Sulfaatinpelkistäjät osallistuvat myös mm. orgaanisen aineksen kiertoon, kloorattujen aromaattisten yhdisteiden hajotukseen ja elohopean metylaatioon (Ogram et al. 2000). Biologisella sulfaatinpelkistyksellä on suuri merkitys orgaanisen aineksen mineralisaatiossa ja rikin kierrossa merenpohjan hapettomissa olosuhteissa (Jørgensen 1982). Luonnossa pelkistystä tapahtuu lähinnä vesistöjen pohjasedimenteissä. Biologista sulfaatinpelkistystä tapahtuu myös esimerkiksi viemäreissä, missä se aiheuttaa korroosio-ongelmia (Hao et al. 2009). Rikin kierron ymmärtäminen on ollut kiinnostuksen kohteena erityisesti happamien sateiden aiheuttaman sulfaattikuorman vuoksi. Vuosituhannen vaihteesta alkaen on enenevässä määrin alettu tutkia rikin kierron ja muiden aineiden, kuten hiilen ja fosforin, kiertojen vuorovaikutuksia. (Holmer & Storkholm 2001) Erityisesti rautasulfidien muodostumisen vaikutus fosforin liukoisuuteen on merkittävä rikin ja fosforin kiertojen vuorovaikutus (Kleeberg 1997; Nürnberg 1996). Kuvassa 2 on esitetty kaavamaisesti rikin kiertokulku järven pohjasedimentissä.



Kuva 2 Rikin kiertokulku järven pohjasedimentissä (muokattu lähteestä Holmer & Storkholm 2001).

Tuttle et al. (1969) esittivät, että sulfaatinpelkistäjäorganismeja voisi käyttää sulfaatin ja metallien yhtäaikaan saostamiseen happamista kaivosvesistä. Aiemmin sulfidogeneesi oli nähty lähinnä ei-toivottuna sivuprosessina, jota esiintyy sulfaattipitoisissa jätevesissä anaerobisissa oloissa (Hulshoff et al. 2001). Jotta sulfaatinpelkistys toimisi, tarvitaan sekä elektronidonori että hiilen lähde. Orgaaniset molekyylit voivat toimia samanaikaisesti elektronien ja hiilen lähteenä mutta käytettäessä vetyä elektronidonorina tarvitaan erillinen hiilen lähde. Lisäksi tarvitaan hapettomat olot, jotta redox-potentiaali saadaan riittävän alhaiseksi. (välille -150 ja -200) (Tuttle et al. 1969)

Organismit voivat pelkistää sulfaattia rakenneosikseen (assimilatorinen sulfaatinpelkistys, kuluttaa energiaa) tai energiantuottotarkoituksessa osana aineenvaihduntaansa (dissimilatorinen sulfaatinpelkistys). Assimilatorinen sulfaatinpelkistys on kuitenkin verraten yleistä ja sulfaatinpelkistäjäorganismeilla tarkoitetaan nimenomaan dissimilatoriseen sulfaatinpelkistykseen kykeneviä organismeja. (Varjos 2000) Pelkistysreaktiossa sulfaatinpelkistäjäorganismit käyttävät elektroninlähteenään pelkistyneitä orgaanisia yhdisteitä, joita reaktiossa 7 kuvaa CH_2O ja elektronin vastaanottajana sulfaattia. Vaihtoehtoisesti elektroninlähteenä voidaan käyttää myös vetyä, mutta silloin tarvitaan erillinen hiilenlähde, kuten hiilimonoksidi (CO) tai hiilidioksidi (CO_2). (Kaksonen & Puhakka 2007)



Syntynyt rikkivety saostaa liuenneita metalleita reaktion 8 mukaisesti (Kaksonen & Puhakka 2007):



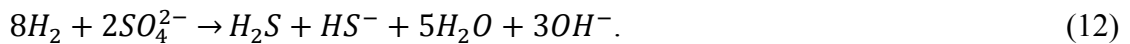
missä M^{2+} on jokin kahdenarvoinen metalli-ioni, kuten Fe^{2+} . Usein ainakin yksi saostuvista metalleista on rauta. Muodostunut rauta(II)sulfidi voi reagoida polysulfidien tai alkuainerikin kanssa muodostaen pyriittiä (Wilkin & Barnes 1996):



Reaktiossa 7 syntyvä vetykarbonaatti neutraloi reaktiossa 8 syntyvän happamuuden (Kaksonen & Puhakka 2007):



Myös vetyä voidaan joissain tilanteissa käyttää substraattina. Tällöin reaktiot 7 ja 11 korvautuvat reaktiolla 12 ja 13 (Kaksonen & Puhakka 2007):



4.1 Sulfaatinpelkistäjäorganismit

Sulfaatinpelkistäjäorganismit ovat hyvin laaja ryhmä, johon kuuluu sekä bakteereja että arkkeja. Sulfaatinpelkistys on hyvin vanhaa perua ja ryhmä sisältänee planeettamme vanhimpia elämänmuotoja. Merkkejä sulfaatinpelkistyksestä on löydetty jopa 3,47 mrd. vuotta vanhoista esiintymistä. (Shen & Buick 2004) Pitkän kehityksensä aikana sulfaatinpelkistäjät ovat sopeutuneet hyvin monenlaisiin olosuhteisiin. Sulfaatinpelkistäjiä on löydetty niin arktisista oloista Norjasta (Sagemann et al. 1998) kuin erittäin kuumista oloista merenpohjan vulkaanisilta alueilta (Jørgensen et al. 1992).

Sulfaattia pelkistävät arkit ja bakteerit voidaan jakaa kuuteen luokkaan: *Archaeoglobi*, *Thermoprotei*, *Thermodesulfobacteria*, *Nitrospira*, *Deltaproteobacteria* ja *Clostridia* (Garrity et al. 2004). Varjoksen (2010) mukaan sulfaatinpelkistäjäbakteereita on tunnistettu kahdeksantoista sukua, kun taas Nevatalo

(2010) on listannut kaiken kaikkiaan 52 sulfaatinpelkistäjien (arkkien ja bakteerien) sukua.

4.2 Sulfaatinpelkistykseen edellytykset ja haasteet

Keskeisimmät sulfaatinpelkistäjien kasvuun ja toimintaan vaikuttavat tekijät ovat lämpötila, pH, redox-potentiaali, elektronidonoriin tyyppi ja pitoisuus, ravinteet, mahdolliset inhibiittorit ja kilpailu muiden organismien kanssa (Vestola & Mroueh 2008). Lisäksi sulfaattipitoisuuden ja orgaanisen aineksen määrän suhde vaikuttaa sulfaatinpelkistäjien kilpailukykyyn suhteessa muihin anaerobisiin bakteereihin, kuten metanogeenisiin bakteereihin (Kalyuzhnyi & Federovich 1998).

Sulfaatinpelkistäjät kykenevät toimimaan hyvin laajalla lämpötila-alueella. Ääripäitä ovat psykrofiiliset lajit, joiden kasvuoptimi on noin 4 °C:ssa ja hypertermofiilit, joiden kasvuoptimi on noin 88 °C:ssa. Lisäksi voidaan erottaa omiksi ryhmikseen mesofiilit (optimi n. 39 °C) ja termofiilit (optimi n. 60 °C.) (Madigan et al. 2010)

Myös pH:n suhteen sulfaatinpelkistäjät ovat sopeutuvaisia. Suurin osa maanpinnan ympäristöistä sijoittuu pH-välille 5–8,5 eivätkä nämä olosuhteet vaikuta merkittävässä määrin sulfaatinpelkistäjiin (Faque 1995). Kuitenkin useat sulfaatinpelkistäjät ovat herkkiä jo alle 5:n pH:lle (Johnson et al. 2009). Viime vuosikymmeninä kiinnostus erittäin happamia ympäristöjä ja niissä eläviä mikro-organismeja kohtaan on kasvanut mm. siksi, että ekstreofiilejä tutkimalla voidaan saada tietoa varhaisista elämänmuodoista. Toisaalta, ekstreofiilit sopivat hyvin moniin bioteknisiin prosesseihin, sillä kilpailevien organismien kasvua saadaan hillittyä käyttämällä äärimmäisiä olosuhteita. Tutkimuksissa on selvinnyt, että mikrobipopulaatiot esimerkiksi happamissa kaivosvesissä ovat yhtä monipuolisia kuin neutraaleissakin olosuhteissa. (Johnson 1998) Monet happamissa (pH alle 3) oloissa elävistä mikrobeista eivät edes pärjää ympäristössä, jonka pH on yli 4 (Johnson 2003). Tähän ryhmään kuuluu myös sulfaatinpelkistäjiä.

Monet asidofiilit, jotka tunnetaan paremmin raudan tai rikin hapettajina, voivat vähähappisissa olosuhteissa katalysoida rautaa tai rikkiä pelkistäviä reaktioita (Johnson 2012). Esimerkiksi Johnson et al. (2010) saivat hyviä tuloksia tutkiessaan sulfidienmuodostusta ja metallien valikoivaa saostusta bioreaktorilla, jossa pH oli 2,5–3,0. Kokeessa sulfidinmuodostuksesta vastasivat pääasiassa *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus ferrivorans* ja *Desulfosporosinus acidiphilus*, joista viimeisin saatiin rikastettua happamasta kaivosvedestä otetusta mikrobinäytteestä. Yleisimmin tavatut asidofiiliset sulfaatinpelkistäjät kuuluvat sukuihin *Desulfosporosinus* ja *Desulfitobacterium* (Sánchez-Andrea et al. 2014; Church et al. 2007). Suvun *Desulfitobacterium* jäsenet tosin eivät kykene käyttämään sulfaattia elektroniakseptorina, sen sijaan ne käyttävät sulfiittia (Sánchez-Andrea et al. 2014).

Toimiakseen sulfaatinpelkistäjät vaativat alle -100 mV:n redox-potentiaalin. Tämä saavutetaan yleensä hapettomissa oloissa sulfidi-ionien (S²⁻) läsnä ollessa.

(Barnes et al. 1991) Kaikkein tärkein ekologinen vaatimus biologiselle sulfaatinpelkistykselle ovatkin hapettomat olot (Goldhaber 2003). Vaikkakin sulfaatinpelkistäjiä voi löytyä pieniä määriä kaivosjätteen happea sisältävässä osassa, niiden määrä kasvaa merkittävästi vasta, kun ohitetaan hapellisen ja hapettoman alueen rajavyöhyke (Fortin et al. 1995). Sulfaatinpelkistäjiä onkin pidetty tiukasti anaerobisina organismeina. Esimerkiksi le Gall ja Postgate (1973) totesivat, että yhtäkään esimerkkiä fakultatiivisesti aerobisesta sulfaatinpelkistäjästä ei tunneta. Tämä käsitys on kuitenkin myöhemmin kumottu, sillä happea sietäviä sulfaatinpelkistäjiä on kyetty eristämään sedimenttien hapellisista osista (Brune et al. 2000) ja aktiivilietteestä (Ingvorsen et al. 2005).

Inhibiittorit saattavat häiritä sulfaatinpelkistystä. Merkittävin inhibiittori on rikkivety, jota muodostuu sulfaatinpelkistykseen tuotteena. (Celis et al. 2009; Harrison & Moosa 2006) Myös jotkin raskasmetallit, kuten kadmium, voivat haitata sulfaatinpelkistäjien toimintaa (Celis et al. 2009). Kieu et al. (2011) raportoivat, että kuparin, sinkin, nikkelin ja kromin seos oli myrkyllistä, kun metallien syöttöpitoisuus ylitti $7,5 \text{ mg} \times \text{l}^{-1} \times \text{d}^{-1}$. Myös molybdaatti inhiboi sulfaatinpelkistystä (Isa & Anderson 2005).

Suotuisissakin olosuhteissa ja orgaanisten elektronidonorien läsnä ollessa sulfaatinpelkistäjät joutuvat kilpailemaan muiden mikrobien kanssa. Hapettomissa olosuhteissa käytettävissä oleva elektroninvastaanottaja määrittää redox-reaktion energiantuottopotentialin. Järjestys suosiollisimmasta elektroninvastaanottajasta vähiten suosiolliseen on: nitraatti, mangaanioksidi, rautaoksidi, sulfaatti ja karbonaatti. (Goldhaber, 2003) Esimerkiksi Lovely ja Phillips (1987) havaitsivat, että aiemmin sedimentissä vallitsevana ollut sulfaatinpelkistys lakkasi täysin tai lähes täysin rauta(III):n lisäyksen jälkeen. Myös sulfaatin ja orgaanisen aineksen pitoisuus vaikuttaa merkittävästi sulfaatinpelkistykseen nopeuteen ja kilpailukykyyn sedimenteissä. (Capone & Kiene 1988; Sinke et al. 1992) Orgaanisen aineksen pitoisuus liuoksessa ilmoitetaan yleensä kemiallisena hapenkulutuksena (chemical oxygen demand, COD). SO_4^{2-} :COD-suhteen muutokset eivät vaikuta sulfaatinpelkistäjien kilpailukykyyn, kun suhde on yli 1, mutta kun suhde on alle 1, sulfaatinpelkistäjien kilpailukyky suhteessa muihin organismeihin heikkenee (Kalyuzhnyi & Federovich 1998). Sulfaatinpelkistykseen käyttöä suunniteltaessa on siis syytä kiinnittää huomiota mahdollisesti tarjolla oleviin vaihtoehtoisiiin elektroninvastaanottajiin.

Etenkin pitkäaikaisissa, *in situ* -sulfaatinpelkistysprosesseissa pitää ottaa huomioon käytetyn elektronidonorin vaikutus ympäristöön. Riskinä on, että substraattimateriaalissa olevat ravinteet pääsevät vapautumaan ympäristöön esimerkiksi ylivuotovesien mukana. Myös jotkin elektronidonorit, kuten lanta, saattavat sisältää patogeenejä, jotka voivat saastuttaa vesistöjä. Esimerkiksi Kangasjärven vedellä täyttyneeseen avolouhokseen lisättiin vuonna 2005 sian lietelantaa. Louhoksen veden ammoniumtyypen pitoisuus oli selvästi koholla vielä vuosi lannanlisäyksen jälkeenkin (5,6 mg/l, ennen lisäystä 0,19 mg/l). Myös fosfaattipitoisuudet kasvoivat hetkellisesti, mutta palautuivat jo kuukaudessa normaalille tasolle. Tässä tapauksessa lannanlisäys ei

aiheuttanut patogeenikuormitusta, luultavasti kaivosveden alhaisen pH:n ja korkeiden metallipitoisuuksien takia. Neutraaleissa olosuhteissa riski veden saastumiseen patogeneilla on kuitenkin korkeampi. (Vestola & Mroueh 2008)

Toinen riski liittyy metallien uudelleenliukenemiseen. Mikäli olosuhteet muuttuvat merkittävästi, on mahdollista, että pelkistyminen ei ole enää suotuisa reaktio. Tällöin voi käydä niin, että jo saostuneet metallisulfidit alkavat hapettua ja liueta uudelleen. Olosuhteet pysyvät pelkistävinä kuitenkin niin kauan, kun elektronidonorit ja metallisulfidit eivät joudu tekemisiin hapen kanssa. (Vestola & Mroueh 2008) Mikäli sulfaatinpelkistys on toteutettu siten, että happi ei pääse tunkeutumaan reaktiotilaan, ei uudelleenliukenemisen pitäisi olla kovin suuri riski.

Johnson ja Hallberg (2002) tarkastelivat aerobisten ja anaerobisten kosteikkojen toimintaa ja niiden prosessien puutteellista ymmärrystä. He korostivat, että monet sulfaatinpelkistykseen ja metallien saostamiseen liittyvät prosessit ovat huonosti ymmärrettyjä, mikä voi aiheuttaa ongelmia niin kosteikkojen kuin muidenkin passiivisten puhdistusjärjestelmien käytössä. Esimerkiksi puhdistusjärjestelmien mitoitus voi mennä pieleen, mikäli puhdistusteho vaihtelee olennaisesti järjestelmän eri osissa. Ongelmallista passiivisissa järjestelmissä on myös se, että ne ovat herkkiä olosuhteiden, erityisesti lämpötilan, kausiluonteiselle vaihtelulle eikä valmiiksi rakennettua järjestelmää voida kontrolloida juuri mitenkään. Mikäli järjestelmän suunnittelu on syystä tai toisesta epäonnistunut, saattaa tilanteen korjaaminen vaatia suuria jälkikäteen tehtyjä muokkauksia, jotka nostavat merkittävästi järjestelmän hintaa. Esimerkiksi Yhdysvalloissa, Kentuckyn osavaltiossa vuonna 1989 rakennettu kosteikko jouduttiin uusimaan puoli vuotta käyttöönoton jälkeen riittämättömän pinta-alan hyödyntämisen ja alkaliniteetin muodostuksen sekä metallien ylikuormituksen vuoksi. Vasta ojitusten ja kalkkikiven lisäyksen jälkeen järjestelmä alkoi toimia toivotulla tavalla. (Barton & Karathanasis 1999)

4.3 Elektronidonorit

Sopivien olosuhteiden lisäksi sulfaatinpelkistäjät tarvitsevat elektronien ja hiilen lähteen. Yleensä sulfaatinpelkistäjät kykenevät käyttämään elektronien ja hiilen lähteenään useimpia pieniä orgaanisia molekyyliä, kuten laktaattia, pyruvaattia ja primaarisia alkoholeja (Vestola & Mroueh 2008). Sulfaatinpelkistäjät voivat olla täydellisiä tai epätäydellisiä hapettajia. Täydellisessä hapetuksessa substraatti hapettuu hiilidioksidiksi, kun taas epätäydellisessä hapetuksessa tuloksena on asetaattia. (Puhakka 2002; le Gall & Postgate, 1973) Täydelliseen hapetukseen pystyvät sulfaatinpelkistäjät voivat käyttää substraattina myös suurempia molekyyliä, kuten rasvahappoja (Madigan et al. 2010). Sulfaatinpelkistäjät eivät kuitenkaan kykene käyttämään ravinnokseen polysakkarideja, proteiineja tai lipidejä, vaan muiden mikrobien on hajotettava ne sulfaatinpelkistäjille käyttökelpoiseen muotoon (Goldhaber 2003). Yleisimmin käytetyt elektronidonorit sulfaatinpelkistäjien kasvatuksessa ovat laktaatti, asetaatti, rasvahapot, etanoli ja vety (Madigan et al. 2010). Jos

elektronidonorina käytetään vetyä, tarvitaan erillinen hiilenlähde, kuten hiilimonoksidi (CO) tai hiilidioksidi (CO₂) (Kaksonen & Puhakka 2007).

Käytettäessä jäte- ja luonnonmateriaaleja sulfaatinpelkistykseen, ovat useiden materiaalien seokset yleensä yksittäisiä tehokkaampia (Waybrant et al. 1998; Zagury et al. 2006). Seostamalla useampia materiaaleja saavutetaan monipuolisempi mikrobiyhteisö. Tällainen mikrobisto on joustavampi olosuhteiden suhteen ja kykenee paremmin käyttämään hyödykseen erilaisia hiilenlähteitä. (Waybrant et al. 1998; Zagury et al. 2006) Luonnonmateriaalit tarjoavat myös joissakin prosessikonfiguraatioissa tarvittavan tukevan rakenteen, jota esimerkiksi liuosmuotoiset substraatit eivät kykene antamaan. Kiinteät substraattimateriaalit soveltuvat yleensä alhaisen liikkuvuutensa takia pitkäaikaisiin sovelluksiin paremmin kuin nestemäiset. Pelkistysreaktiot voivat jatkua niin kauan kuin helposti saatavilla olevaa orgaanista materiaalia riittää mikrobeille. Substraatit soveltuvatkin yleensä sulfaatinpelkistykseen sitä paremmin mitä vähemmän ne ovat olleet alttiina mikrobitoiminnalle ennen käyttöönottoaan, sillä tällöin ne todennäköisesti sisältävät enemmän yksinkertaisia, helposti hyödynnettävissä olevia yhdisteitä (Benner et al. 1997). Pitkäkestoisesti toimivan järjestelmän aikaansaamiseksi usein sekoitetaan keskenään nopeammin hajoavaa materiaalia, kuten eläinten lantaa, ja hitaammin hajoavaa materiaalia, kuten puuhaketta (Johnson & Hallberg 2005). Yleisesti ajatellaan, että heterogeenisten seosten hajottamisen kannalta hyvä C/N –suhde on noin 10 (Zagury et al. 2006), mutta elektronidonorin soveltuvuutta on hankala arvioida luotettavasti yksittäisten mittarien avulla (Prasad et al. 1999). Sulfaatinpelkistystä rajoittaa yleensä typen ja fosforin sijaan substraattimateriaalien orgaanisen hiilen määrä (Vestola & Mroueh 2008). Sulfaatinpelkistyksessä käytettävä orgaaninen materiaali on merkittävimpiä yksittäisiä tekijöitä, jotka vaikuttavat puhdistustulokseen (de Pablo et al. 2002; Goldhaber 2003) ja sitä kautta puhdistuksen kustannustehokkuuteen. Joissakin tapauksissa sulfaatinpelkistyksen tehostamiseksi voidaan pH:ta nostaa lisäämällä myös epäorgaanista materiaalia, kuten kalkkikiveä. Taulukossa 1 on esitelty joitakin kirjallisuudesta löytyviä esimerkkejä elektronidonoreista, joita on käytetty sulfaatinpelkistyksessä.

Taulukko 1. Esimerkkejä sulfaatinpelkistyksessä elektronidonoreina käytetyistä jäte- ja luonnonmateriaaleista.

<i>Substraattimateriaali</i>	<i>Lähde</i>
Aktiiviliete	Prasad et al. 1999; Waybrant et al. 1998
Säilörehu	Wakeman et al. 2010
Lanta	Wilkin & Barnes 1996; Waybrant et al. 1998; Zagury et al. 2006; Vestola & Mroueh 2008; Gazea et al. 1996
Puuhake	Waybrant et al. 1998; Zagury et al. 2006; Gazea et al. 1996
Sahanpuru	Waybrant et al. 1998; Zagury et al. 2006; Gazea et al. 1996
Lehtikomposti	Waybrant et al. 1998; Zagury et al. 2006
Rahkasammal	Zagury et al. 2006
Puutarhajäte	Melgar-Ramírez et al. 2012
Riisin akanoiden suodos	Subramanian et al. 2005
Delignifioitu selluloosa	Waybrant et al. 1998
Hera	Christensen et al. 1996
Sienikomposti	Dvorak et al. 1992; Hammack & Edenborn 1992; Gazea et al. 1996
Raiheinä	Harris & Ragusa 2001
Heinä	Gazea et al. 1996
Turve	Gazea et al. 1996

4.4 Sulfaatinpelkistykseen perustuvat bioprosessit

Kaksonen (2004) listasi useita sovelluksia, joissa hyödynnetään biologista sulfaatinpelkistystä. Nämä voidaan jakaa aktiivisiin ja passiivisiin puhdistusmenetelmiin sen mukaan vaativatko ne jatkuvaa hoitoa, syöttöä ja valvontaa. Verrattuna passiivisiin järjestelmiin aktiiviset reaktorit ovat yleensä pienempiä, paremmin kontrolloitavissa ja niiden toiminta on vakaampaa. Passiiviset järjestelmät puolestaan vaativat vähemmän alkupääomaa ja valvontaa, mikä tekee passiivisista ratkaisuista kustannustehokkaampia pitkäaikaisessa käytössä, mikäli käsiteltävän veden sulfaattipitoisuus ei ole liian suuri. (Kaksonen & Puhakka 2007) Toisaalta, aktiivisessa reaktorissa voidaan helpommin ottaa talteen syntyvä rikkivety, jota voidaan käyttää metallien saostamiseen ja keräämiseen esimerkiksi kaivosten jätevesistä. Metallien talteenotto ja hyötykäyttö vaikuttavat merkittävästi käytetyn järjestelmän taloudellisuuteen. Biologisen sulfaatinpelkistysjärjestelmän kustannuksiin vaikuttavat lisäksi järjestelmän sijainti, jäteveden ominaisuudet ja sulfaatinpelkistykseen käytetty substraattimateriaali. (Kaksonen 2004)

4.4.1 Aktiiviset bioprosessit

Alkujaan, sulfaatinpelkistykseen tähtäävissä prosesseissa käytettiin hyväksi kokemuksia spontaanista sulfaatinpelkistyksestä, jota tapahtuu anaerobisen jätevedenpuhdistuksen yhteydessä. Tästä syystä ensimmäiset sulfaatinpelkistysreaktorit olivat hiukan muokattuja mädätysreaktoreita. (Lens et al. 2002) Sitten useita erilaisia, nimenomaan sulfaatinpelkistykseen suunniteltuja reaktorityyppejä on kehitetty. Reaktoreja voidaan operoida joko panostyyppisinä, jaksotettuna panosreaktorina tai jatkuvatoimisina. Esimerkkejä erilaisista sulfaatinpelkistykseen käytetyistä reaktorimalleista on esitelty taulukossa 2.

Taulukko 2 Esimerkkejä sulfaatinpelkistykseen käytetyistä reaktorimalleista, taulukossa on esitetty sekä reaktorityypin suomenkielinen että englanninkielinen nimi (Kaksonen 2004; Kaksonen & Puhakka 2007).

Anaerobinen kontaktiprosessi	Anaerobic contact process (ACP)	Kuten edellinen, mutta biomassaa kierrätetään takaisin prosessiin.
Anaerobinen suodatinreaktori	Anaerobic filter reactor (AFR)	Reaktiivinen biomassa on kiinnitetty biofilminä kiinteään rakenteen pintaan.
Leijupetireaktori	Fluidized bed reactor (FBR)	Kantaja-aineeseen sitoutunutta biomassaa leijutetaan ylös suuntautuvan virtauksen avulla.
Kaasusekoitteinen reaktori	Gas lift reactor (GLR)	Kuten edellinen, mutta leijutus on toteutettu kaasun avulla.
Anaerobinen leijupeittoreaktori	Anaerobic sludge blanket reactor (ASB)	Kuten leijupetireaktori, mutta ilman kantaja-ainetta.
Anaerobinen hybridireaktori	Anaerobic hybrid reactor (AHR)	Yhdistelmä, jossa alaosa on ASB ja yläosa on AFR.
Kalvoreaktori	Membrane bioreactor (MBR)	Sulfaatinpelkistäjät ja jätevesi on erotettu toisistaan puoliläpäisevällä kalvolla.

Aktiivisten reaktorien toiminta on yleensä hyvin ennakoitavissa ja hallittavissa ja ne antavat hyvät mahdollisuudet metallien talteenottoon. Ne kuitenkin vaativat jatkuvaa ylläpitoa, mikä nostaa kustannuksia. Jos puhdistustarve on pitkäaikainen, voivat passiiviset puhdistusjärjestelmät olla aktiivisia kustannustehokkaampia, erityisesti vähemmän saastuneissa kohteissa. (Kaksonen & Puhakka 2007; Gazea et al. 1996)

4.4.2 Passiiviset bioprosessit

Passiiviset puhdistusjärjestelmät hyödyntävät luonnollisia geokemiallisia ja biologisia reaktioita vesien puhdistuksessa, jolloin käyttö- ja ylläpitokustannukset saadaan

minimoitua. (PIRAMID Consortium 2003) Passiivisissa puhdistusjärjestelmissä tapahtuvat reaktiot ovat yleensä hitaita, jolloin ne tarvitsevat pidemmän viipymän saavuttaakseen saman puhdistustuloksen kuin aktiiviset reaktorit. Tästä syystä passiivisten järjestelmien yksikkökoot ovat merkittävästi suurempia kuin aktiivisten järjestelmien. (Hedin et al. 1994)

Sulfaatinpelkistykseen soveltuvia passiivisia puhdistusmenetelmiä ovat esimerkiksi substraatin ruiskutus maaperään, reaktiiviset seinämät, hapettomat lammikot, kosteikot, suotopatjat ja louhoskäsittely (Kaksonen 2004; Kaksonen & Puhakka 2007; Vestola & Mroueh 2008). Keskeisimpiä passiivisia puhdistusmenetelmiä (kosteikot, reaktiiviset seinämät ja suotopatjat) on esitelty tarkemmin luvuissa 4.4.2.1–4.4.2.3.

4.4.2.1 Kosteikot

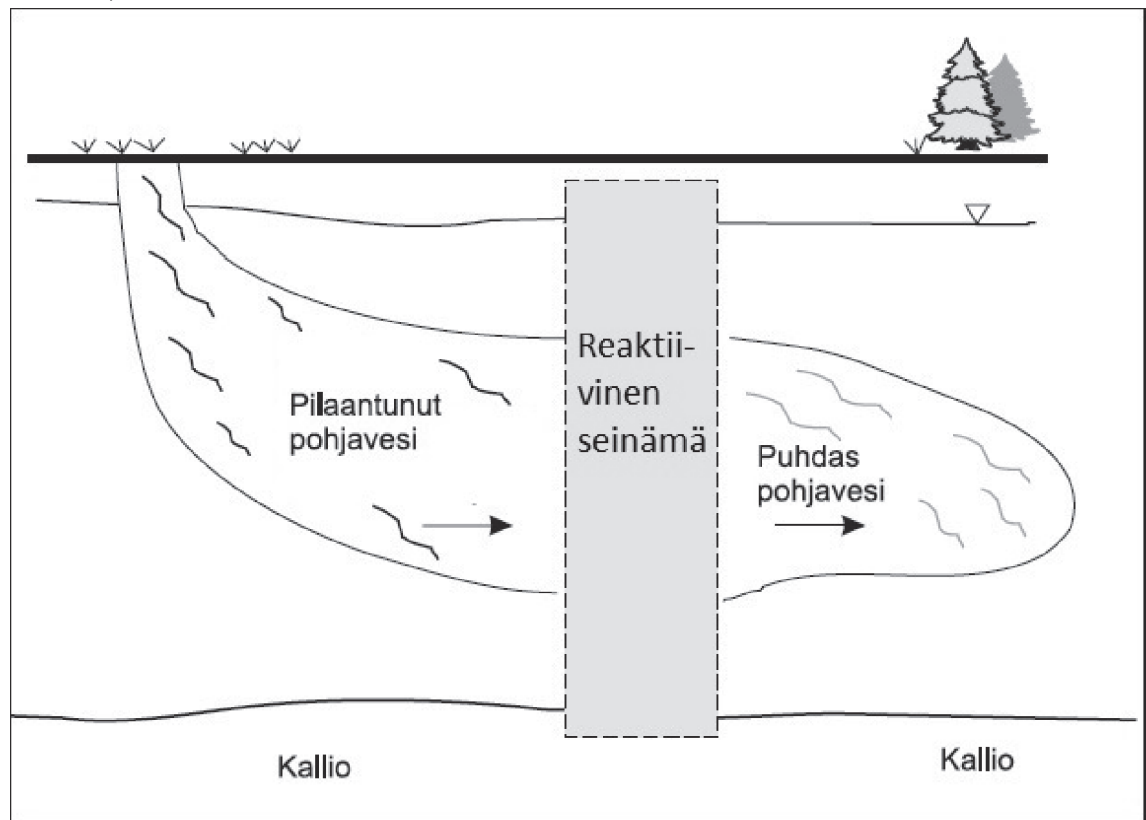
Ensimmäiset kaivosvesien puhdistukseen käytetyt passiiviset systeemit olivat rakennettuja kosteikkoja. Niillä pyrittiin jäljittelemään luonnollisia rakkasammalkosteikkoja, joiden oli havaittu parantavan läpivirtaavan veden laatua. (Gazea et al. 1996) 1980-luvun loppuun mennessä oli Yhdysvalloissa otettu toimintaan toistasataa kosteikkoa happamien kaivosvesien hoitoon. Näiden kosteikkojen puhdistustulokset olivat hyvin vaihtelevia joidenkin poistaessa happamuutta ja metalleja hyvinkin tehokkaasti toisten tuottaessa mitättömiä ja jopa negatiivisia puhdistustuloksia. (Wieder 1989) Alkuvaikeuksista huolimatta, myöhemmin saatiin suunniteltua kosteikkoja, jotka sietivät hyvin happamia kaivosvesiä ja puhdistivat niitä tehokkaasti. Useimmat näistä puhdistusjärjestelmistä koostuvat useista pienistä ruovikoista, joissa kasvaa mm. osmankäämiä. (Gazea et al. 1996)

Luonnollisilla ja rakennetuilla kosteikoilla voidaan hoitaa monenlaisia saastuneita vesiä. Esimerkiksi Bulgarian Curilossa molempia käytettiin muiden biopuhdistusprosessien ohella uraanikaivoksen vesien puhdistamiseen (Groudev et al. 2008). Vesien pH oli hyvin alhainen (n. 2–4) ja ne sisälsivät radionuklideja, kuten uraania ja radiumia sekä raskasmetalleja, arseenia ja sulfaattia. Sekä luonnollisissa että rakennetuissa kosteikoissa saasteet poistuivat lähinnä sulfaatinpelkistyksen ja sorption ansiosta. Jotkin metallit, kuten uraani, mangaani ja rauta, saostuivat oksideina. Oikein mitoitettu kosteikko kykenee toimimaan näinkin vaativissa oloissa ja tuottamaan hyviä puhdistustuloksia pitkiä aikoja (yli 10 vuotta). Suurin ongelma kosteikkojen käytössä on sedimenttien kasautuminen kosteikon pohjalle. (Groudev et al. 2008) Kosteikkojen toimintaikää voitaneen pidentää ajoittaisilla kunnostus- ja ylläpitotoimilla, kuten ylimääräisen sedimentin poistolla. Rakennetussa kosteikossa merkittävin metalleja poistava prosessi on aluksi adsorptio, mutta ajan myötä sulfaatinpelkistyksestä tulee dominoiva prosessi (Machemer & Wildeman 1992).

4.4.2.2 Reaktiiviset seinämät

Reaktiivinen seinämä on kiinteä reaktiivisen materiaalin rakennelma, joka asennetaan siten, että saastunut pohjavesi kulkee seinämän läpi. Sulfaatinpelkistykseen tapauksessa reaktiiviseksi materiaaliksi sopivat parhaiten orgaaniset materiaalit, sillä ne tarjoavat sulfaatinpelkistäjille sekä elektroneja että hiiltä kasvuun (ks. luku 4.3). Pohjaveden virratessa seinämän läpi, haitta-aineet joutuvat alttiiksi seinämässä tapahtuville reaktioille (tarkempi erittely luvun 4 alussa.) Kuvassa 3 on esitetty yleisellä tasolla reaktiivisen seinämän toimintaperiaate.

Sulfaatinpelkistykseen perustuvia reaktiivisia seinämiä on tutkittu runsaasti erityisesti happamien kaivosvesien puhdistamiseksi. (Katsaus aiheeseen, ks. esim. Johnson & Hallberg 2005 ja Gazea et al. 1996.) Reaktiiviset seinämät hyödyntävät alueen luonnollisia pohjavesivirtauksia, joten seinämän asentamisen jälkeen riittää yleensä, että seinämän toimintaa tarkkaillaan aika ajoin. Tästä on kuitenkin seurauksena se, että seinämän asentamista varten tarvitaan tarkat tiedot alueen hydrogeologisista piirteistä. Seinämän toiminnan kannalta on olennaista, että seinämämateriaali on riittävän läpäisevää. (Kaksonen & Puhakka 2007) Seinämän tukkeutuminen onkin yksi mahdollisesti esiin tuleva ongelma, kun seinämää käytetään pitkiä aikoja (Richardson & Nicklow 2002). Seinämän läpäisevyyden säilymistä voidaan edistää korvaamalla osa reaktiivisesta materiaalista inertillä ja karkealla aineksella, kuten soralla (Waybrant et al. 1998).



Kuva 3 Reaktiivisen seinämän toimintaperiaate (muokattu lähteestä Reinikainen 2003).

Reaktiivisia seinämiä mallintavissa panoskokeissa sulfaatinpelkistyksestä on saatu hyviä tuloksia. Vesien pH on saatu kokeissa nousemaan tasolta 3–6 neutraalille alueelle kaikissa tapauksissa. Metalleista merkittävä osa on saatu useimmissa tutkimuksissa poistettua liuoksesta. Esimerkiksi Dvorak et al. (1992) saivat yksinkertaisilla, tynnyreihin rakennetuilla reaktoreilla alennettua alumiinin, kadmiumin, raudan, mangaanin, nikkelin ja sinkin pitoisuuksia yli 95 %. Myös sulfaattia on saatu kokeissa poistettua suurista pitoisuuksista (1000–3600 mg/l) lähes kokonaan. (de Pablo et al. 2002) Kuitenkin täyden mittakaavan yksiköissä on otettava huomioon monia asioita, jotka eivät välttämättä merkittävästi vaikuta tuloksiin panoskokeissa. Esimerkiksi virtaukset seinämän sisällä voivat olla hyvinkin heterogeenisiä ja viipymät eri osissa vaihdella voimakkaasti (Benner et al. 2002; Kamolpornwijit et al. 2003). Tämä vaikuttaa väistämättä puhdistustulokseen, sillä viipymä on materiaalivalinnan ohella merkittävimpiä yksittäisiä tekijöitä, jotka vaikuttavat seinämän toimintaan (de Pablo et al. 2002). Toisaalta, viipymä on yksi tekijöistä, joihin voidaan tietyissä rajoissa vaikuttaa seinämän koostumuksella ja paksuudella. Viipymään vaikuttaa olennaisesti käytetyn orgaanisen aineksen raekoko, jonka suhteen joudutaan aina tekemään kompromisseja. Suurempi raekoko kasvattaa reaktiivisen materiaalin läpäisevyyttä, mutta hienojakoisempi aines reagoi paremmin riippumatta materiaalin koostumuksesta tai reaktiosta. (Younger et al. 2003)

Ensimmäinen täyden mittakaavan reaktiivinen seinämä otettiin käyttöön vuonna 1995 Sudburyssa, Kanadan Ontariossa (Benner et al. 1997). Käsiteltävät vedet olivat tyypillisiä kaivosvesiä, ollen lievästi happamia (pH 4–6) ja sisältäen korkeita pitoisuuksia rautaa (500–2000 mg/l) ja sulfaattia (1000–7000 mg/l). Virtauksen tielle rakennettiin seinämä, jonka materiaalista puolet oli soraa ja puolet orgaanisen materiaalin seosta (40 % yhdyskuntakompostia, 40 % lehtikompostia ja 20 % puuhaketta.) Pohjaveden virtausnopeus oli n. 16 m/a ja seinämän paksuus 4 m, jolloin veden viipymä rakenteessa oli n. 90 päivää. Yhdeksän kuukautta asennuksen jälkeen seinämässä puhdistuneen veden pH oli 7, rautapitoisuus 1–40 mg/l ja sulfaattipitoisuus 200–3600 mg/l. Raudan ja sulfaatin poistuminen tapahtui 1:1 moolisuhteella, jolloin raudan määrä oli rajoittava tekijä ja sulfaatin pitoisuudet jäivät paikoitellen korkeiksi. (Benner et al. 1997)

Toinen esimerkki hieman vaativammissa oloissa (matala pH ja useita eri metalleja korkeassa pitoisuudessa) toimivasta seinämästä rakennettiin rannikon tuntumassa olevalle kaivosalueelle lähellä Vancouveria Kanadan Brittiläisessä Kolumbiassa. Alueen vesissä oli liuenneena merkittäviä määriä erilaisia metalleja, mm. kuparia, nikkeliä, lyijyä, kobolttia, kadmiumia ja sinkkiä. Seinämä koostui lehtikompostista, sorasta ja kalkkikivestä ja veden viipymä rakenteessa oli n. 6 päivää. Tulokset osoittivat, että sulfaatinpelkistys oli tässäkin tapauksessa tehokas tapa puhdistaa vettä ja poistaa metalleja. Keskimääräinen puhdistustulos oli kuparille 99,7 %, kadmiumille 98,7 %, koboltille 79,2 %, nikkelille 74,8 % ja sinkille 94,4 %. Pelkästään metallien poistumiseen perustuva minimiarvio keskimääräisestä sulfaatinpelkistysnopeudesta seinämässä ensimmäisten 21 kuukauden aikana oli 48

$\mu\text{mol/mg/d}$. Todellinen sulfaatinpelkistysnopeus lienee ollut suurempi, sillä ylimääräistä sulfidia kulkeutui alavirtaan seinämästä. Rannan läheisyydestä johtuen seinämä oli altis vuorovesien vaikutukselle, mikä johti heikentyneeseen puhdistustehoon seinämän yläosissa. Seinämän alaosissa, jossa vuoroveden vaikutus oli vähäisempää, saavutettiin merkittävästi keskimääräistä parempia puhdistustuloksia. Tämä osoittaa sen, että kyllästyneiden ja vakaiden olosuhteiden ylläpitäminen on tärkeää seinämän toiminnan kannalta. (Ludwig et al. 2002)

Toistaiseksi selvästi maailman suurin reaktiivinen seinämä rakennettiin Koillis-Englannissa sijaitsevaan Shilbottlen, jossa sijaitseva hiilikaivoksen jätekasa on vuosikymmenten ajan aiheuttanut merkittäviä ympäristötuhoja läheisessä joessa ja haitta-aineiden pitoisuuksien laimenemisesta huolimatta myös pitkälle alavirtaan. Esimerkiksi alueen pohjavedestä on mitattu sulfaattipitoisuuksia, jotka ovat olleet jopa yli 10 000 mg/l. Samoin metallipitoisuudet ovat olleet korkeita (esimerkiksi yli 200 mg/l alumiinia useissa mittauspisteissä) ja pH vastaavasti hyvin matala (pääasiassa välillä 3 ja 4,5). Reaktiivisen seinämän mitat olivat: pituus 180 m, leveys 2 m ja syvyys 3 m ja se oli osa laajempaa puhdistusjärjestelmää. Seinämän läpi kulkenut pohjavesi virtasi kolmeen avoimeen lammikkoon, jossa osa metalleista hapettui. Lammikoista vesi kulkeutui jo aiemmin rakennettuun ruovikkoon, jossa lopullinen puhdistuminen tapahtui. Reaktiivinen seinämä rakennettiin täyttämällä jätekasan edustalle kaivettu kaivanto reaktiivisen materiaalin seoksella. Seoksesta puolet oli kalkkikivimurskaa, 25 % hevosen lantaa ja olkea ja 25 % kasvikompostia. Osassa seinämää kalkkikivi korvattiin masuunin kuona-aineella. Jo varhaisessa käyttöönottovaiheessa Shilbottlen passiivinen puhdistusjärjestelmä vaikutti toimivan hyvin. Veden saapuessa ruovikkoon, sen pH oli 7,2 ja se sisälsi alkaliniteettia (CaCO_3) 136 mg/l rauta- ja alumiinipitoisuuksien ollessa <10 mg/l. (Younger et al. 2003)

Reaktiivisten seinämien, kuten muidenkin passiivisten järjestelmien, vahvuus ja samalla käyttökelpoisuuden kannalta olennaisin kriteeri on niiden kyky toimia pitkään ilman erityistä ylläpitoa. Sen vuoksi onkin erityisen tärkeää arvioida reaktiivisten seinämien toimintakykyä pitkällä aikavälillä. Seinämän puhdistustehoa laskevat esimerkiksi suosiolliset virtausreitit, jotka kasvattavat seinämän eri osien virtauseroja ja joita alkaa muodostua jo ensimmäisen vuoden aikana (Kamolpornwijit et al. 2003). Puhdistusteho voi myös heiketä, jos seinämän huokokset tukkeutuvat (Richardson & Nicklow 2002). Benner et al. (1997) arvioivat karkeasti Sudburyyn rakennetun seinämän käyttöikäksi vähintään 15 vuotta. Ludwig et al. (2002) puolestaan eivät havainneet muutoksia Vancouverin lähelle rakennetun seinämän viipymissä 21 kuukauden käytön jälkeen, mikä viittaa siihen, että metallisulfidien saostuminen ei ainakaan tällä aikavälillä vaikuta seinämän läpäisevyyteen. Tämä on tärkeä havainto siksikin, että huokosten tukkeutuessa virtaukset saattaisivat jopa ohjautua seinämän ohi, mikä luonnollisesti olisi hyvin epätoivottavaa. Kolmen vuoden tarkkailujakson aikana Benner et al. (1997) asentaman seinämän puhdistusteho heikkeni jonkin verran. Ensimmäisten 38 kuukauden aikana sulfaatinpoistonopeus pieneni 30 % (58:sta 40:een mmol/l/a) ja raudanpoistonopeus pieneni 50 % (38:sta 18:aan mmol/l/a). Puhdistustehon

heikkenemisestä huolimatta seinämä poisti kolmantena vuonna yhä >1000 mg/l sulfaattia ja >250 mg/l rautaa. (Benner et al. 2002)

Li ja Benson (2010) tutkivat erilaisia tapoja pidentää reaktiivisen seinämän käyttöikä. Näitä olivat virtausta tasoittavat sora-alueet, veden esikäsittely ennen seinämää, pH:n kontrollointi, karkeamman substraatin käyttö ja mekaaninen saostumien poisto. Veden esikäsittelyä passiivisessa sulfaatinpelkistyksessä on käsitelty luvun 4.4.2 alussa. Heidän tulostensa perusteella lähinnä sorasta koostuvat alueet tasoittavat veden virtausta, mikä parantaa seinämän toimintaa kokonaisuudessaan. Karkeampi substraatti reagoi hitaammin, jolloin seinämä pysyy toimintakuntoisena pidempään. Toisaalta, liian hitaat reaktiot johtavat epätäydellisiin puhdistustuloksiin, joten substraatin raekoon suhteen joudutaan tekemään kompromisseja. Sulfaatinpelkistyksessä pH ei pääse liiaksi nousemaan, joten sen kontrolloinnille ei yleensä ole tarvetta. Lisäksi puskurimateriaalin lisääminen seinämään kasvattaa rakenteen kokoa entisestään. Mekaanisilla menetelmillä, esimerkiksi ultraäänellä voidaan poistaa saostumia seinämän huokosista, mutta ainakin sulfaatinpelkistyksen yhteydessä on toivottavaa, että saostuneet metallisulfidit eivät kulkeudu seinämän ulkopuolelle, missä ne voisivat hapettua ja liueta uudelleen veteen. (Li & Benson 2010)

4.4.2.3 Suotopatjat

Reaktiiviset seinämät soveltuvat sellaisenaan ainoastaan pohjaveden puhdistamiseen. Mikäli puhdistettavat vedet ovat pintavesiä, on rakennetta hieman muutettava. Tällöin kyseeseen voivat tulla suotopatjat, jotka voidaan asentaa esimerkiksi ojaan, jossa puhdistettava vesi kulkee (Kaksonen & Puhakka 2007). Suotopatjat ja reaktiiviset seinämät ovat toimintaperiaatteeltaan niin samanlaisia, että reaktiivisista seinämistä saatuja kokemuksia voidaan soveltaa myös suotopatjoihin (PIRAMID 2003). Koska sulfaatinpelkistys vaatii hapettomat olosuhteet, on suotopatjan päälle asennettava eristekerros, esimerkiksi savesta ja reaktiivisen alueen on oltava riittävän pitkä, jotta hapettomat olot ehtivät muodostua ja sulfaatinpelkistys tapahtua. Kasvien leviäminen eristekerroksen pinnalle ei ole toivottavaa, sillä juuret saattavat läpäistä eristekerroksen, jolloin happea voi päästä haittaamaan sulfaatinpelkistystä (Gazea et al. 1996).

4.5 Passiivisen sulfaatinpelkistyksen soveltuvuus Suomen oloihin

Passiivisten bioreaktorien, kuten reaktiivisten seinämien soveltuvuus riippuu siitä, miten hyvin ne toimivat paikallisissa olosuhteissa. Yksi merkittävimmistä tekijöistä Suomessa on lämpötila. Biologinen sulfaatinpelkistys muuttuu haastavaksi, kun kuukauden keskilämpötila voi paikoitellen laskea jopa -30 °C:n tuntumaan ja alin mitattu lämpötila on $-51,5$ °C (Ilmatieteen laitos). Lämpötilan suuri vaikutus sulfaatinpelkistysprosessien, erityisesti passiivisten, toimintaan saattaa muodostua esteeksi passiivisten sulfaatinpelkistysprosessien käytölle Suomessa, erityisesti jos kuormitus on ympärivuotista.

Lämpötilan laskiessa 10 °C:lla entsyymiaktiivisuus vähenee puoleen tai jopa neljäsosaan (Feller & Gerday 2003). Esimerkiksi useimmat reaktiivisia seinämiä koskevat tutkimukset on tehty lämpötila-alueella 8–25 °C, kun taas Suomessa pohjaveden lämpötila vaihtelee välillä 2–11 °C (Reinikainen 2003). Ei siis ole itsestään selvää, että reaktiiviset seinämät toimivat Suomessa yhtä hyvin kuin muualla maailmassa. Mekanismit, joilla alhaiset lämpötilat aiheuttavat mikrobiaktiivisuuden laskua eivät ole täysin selvillä. On esitetty, että kylmässä solukalvo muuttuu jähmeämmäksi ja kalvoproteiinien aktiivisuus pienenee, jolloin aineiden kulkeutuminen soluun ja sieltä ulos hidastuu (Nedwell 1999). Siispä mikrobien sopeutuessa kylmiin olosuhteisiin on olennaista, että ne kehittävät tapoja pitää solukalvonsa juoksevana ja kalvoproteiinit aktiivisina. On olemassa kylmiin olosuhteisiin sopeutuneita, psykoofiilisiä, organismeja, joiden optimaalinen kasvulämpötila on 15 °C tai alle. Moritan (1975) esittämän määritelmän mukaan psykoofiilisten organismien kasvun maksimilämpötila on 20 °C ja minimilämpötila 0 °C tai alle. Kylmiin olosuhteisiin sopeutuneilla mikrobeilla solukalvon lipideistä keskimäärin suurempi osa on tyydyttymättömiä ja pienempi osa haaroittuneita kuin vastaavilla lämpimämpiin olosuhteisiin sopeutuneilla organismeilla. Tyydyttymättömillä ja haaroittumattomilla lipideillä on keskimäärin alhaisempi sulamispiste kuin vastaavilla tyydyttyneillä ja haaroittuneilla lipideillä, jolloin solukalvo pysyy juoksevassa muodossa alhaisemmissa lämpötiloissa. Samalla kylmiin oloihin sopeutuneet mikrobit voivat tuottaa kylmässä selviämistä edistäviä proteiineja, kuten esimerkiksi entsyymejä, jotka muokkaavat solukalvon lipidejä edellä kuvatulla tavalla paremmin kylmään sopiviksi. (Nedwell 1999)

Nevatalo et al. (2010) tutkivat lämpötilan vaikutusta sulfaatinpelkistykseen kalvoreaktorissa, jonka elektronidonorina toimi vety. He käyttivät tutkimuksissaan kahta mesofiilistä sulfaatinpelkistäjäviljelmää, joista toinen oli psykotolerantti (kykenee kasvamaan myös 0 °C:ssa; Morita 1975). Tutkimuksessa käytettiin kahta kalvoreaktoria, joiden olosuhteet pidettiin muuten samoina, mutta lämpötilaa muutettiin kokeen eri vaiheissa. Ensimmäisessä reaktorissa kasvatettiin psykotoleranttia kantaa lämpötiloissa 9 °C (31 päivää), 15 °C (16 päivää) ja 30 °C (10 päivää). Toisessa reaktorissa kasvatettiin mesofiilistä kantaa lämpötiloissa 35 °C (18 päivää), 15 °C (24 päivää) ja 9 °C (14 päivää). Odotetusti sulfaatinpelkistys hidastui lämpötilan laskiessa ja 9 °C vaikutti olevan lähellä mesofiilisten organismien toimintalämpötilan alarajaa. Samalla havaittiin myös, että kylmissä olosuhteissa käynnistetty reaktori toimi paremmin epäoptimaalisissa lämpötiloissa kuin lämpimämissä oloissa käynnistetty. Vaikuttaa siltä, että psykotoleranttien mikrobien rikastuminen kylmissä oloissa johti tehokkaampaan sulfaatinpelkistykseen. (Nevatalo et al. 2010) Fortin et al. (2000) tutkivat Kanatassa, Kanadan Ontariossa sijaitsevaa rakennettua kosteikkoa ja löysivät suuria määriä sulfaatinpelkistäjiä sedimentistä talvikuukausina. Raudan ja rikin kierto kosteikossa oli aktiivista ympäri vuoden, jopa silloin kun veden lämpötila oli vain 1 °C. Vaikuttaa siltä, että sulfaatinpelkistäjien aktiivisuus ei laskenut lämpötilan mukana. Tämä viittaa siihen, että biologiset sulfaatinpelkistysprosessit ovat käyttökelpoisia myös

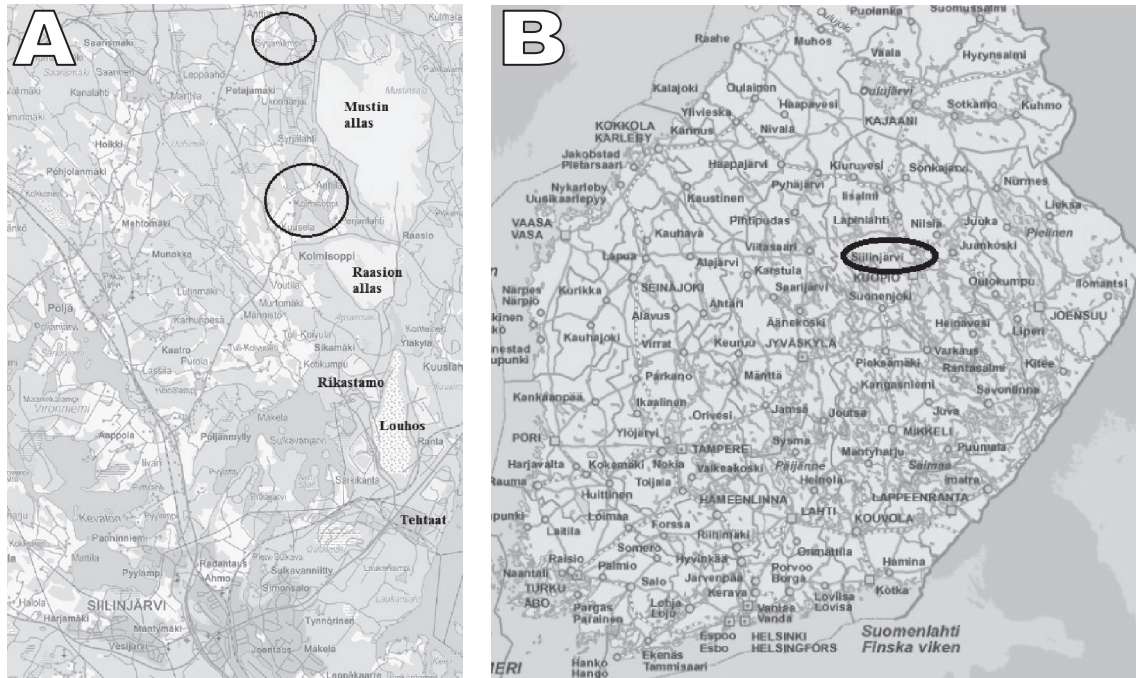
alueilla, joilla lämpötila talvella laskee merkittävästi. (Fortin et al. 2000) Vaikka lämpötila vaikuttaakin mikrobien aktiivisuuteen, on oletettavaa, että passiivissa ratkaisuisissa käytettävät mikrobit sopeutuvat ajan kanssa ympäristöönsä. Jos mikrobien lähteenä käytetään luonnonmateriaalia, joka on ollut pitkän aikaa alttiina lämpötilanmuutoksille, tapahtuu sopeutuminen luultavasti melko nopeasti.

Muita Suomessa huomioitavia seikkoja ovat yleinen hydrogeologia ja geokemia (Reinikainen 2003). Suomessa selvästi yleisin maalaji on moreeni, jonka koostumus on hyvin vaihtelevaa. Tämä vaihtelevuus aiheuttaa pohjaveden kanavoitumista ja tekee virtausten hallinnasta hankalaa. Jokaisen kohteen hydrogeologiset olosuhteet on siis selvitettävä tarkkaan ennen passiivisen järjestelmän asennustöiden aloittamista. Lisäksi passiivisen järjestelmän toimivuus saattaa vaatia ohjurirakenteiden tekemistä alueelle. Käsiteltäviä vesiä voidaan ohjauseinien avulla esimerkiksi kerätä yhteen pisteeseen laajemmalta alueelta. (Reinikainen 2003)

Merkittävimpiä reaktiivisen seinämän toimintaan vaikuttavia pohjaveden geokemiallisia ominaisuuksia on veteen liuenneiden epäpuhtauksien määrä. Seinämämateriaalin ja pohjaveteen liuenneiden epäpuhtauksien väliset reaktiot saattavat heikentää seinämän läpäisevyyttä tai reaktiivisuutta, jolloin seinämän käyttöikä lyhenee. Suomessa keskimäärin pohjaveteen on liennut vähemmän epäpuhtauksia kuin muualla maailmassa, mikä parantaa reaktiivisten seinämien käyttömahdollisuuksia. Toisaalta, pohjaveden geokemiassa on Suomessa merkittäviä alueellisia ja vuodenaikaisia vaihteluita, erityisesti moreenialueilla. Suomen pohjavesien pH on yleensä melko lähellä neutraalia ja mahdollisesti saostuvien ionien pitoisuudet alhaiset, joten niiltäkään osin ei pitäisi aiheutua ongelmia seinämän käytölle. (Reinikainen 2003) Myös geokemiallisten ominaisuuksien osalta kunkin kohteen soveltuvuus reaktiivisen seinämän käyttöön pitää selvittää erikseen. Luonnollisesti myös se, millä epäpuhtauksilla ja kuinka voimakkaasti vesi on saastunut vaikuttaa olennaisesti alueen geokemiaan ja sitä kautta reaktiivisen seinämän toimintaan.

5 KOLMISOPEN JA SYRJÄNLAMMEN NYKYTILA

Kolmisopen ja Syrjänlammen valuma-alueet ovat Koivusenjoen valuma-alueen latva-alueita. Valuma-alue oli 1970-luvun lopulle asti tavallisessa maa- ja metsätalouksikäytössä. 1970-luvun lopussa ja 80-luvun alussa Yara Suomi Oy:n (entinen Kemphos Oy) apatiittikaivoksen alueelle rakennettiin kaksi rikastushiekka-allasta (Raasio, 1,7 km², 1978–79 ja Musti, 8 km², 1982–83), joiden seurauksena Kolmisopen valuma-alue pieneni alkuperäisestä 23 km²:stä 9,7 km²:llä (42 %) ja Syrjänlammen valuma-alue pieneni alkuperäisestä 6,3 km²:stä 0,5 km²:llä (8 %). Vuosina 2007–08 rakennettiin ns. Mustin lisävesiallas, joka pienensi Kolmisopen valuma-alueita vielä 1 km²:llä. Syrjänlammen valuma-alueeseen vaikutus oli vain 0,02 km². (Itä-Suomen aluehallintovirasto, 2012) Kolmisopen tulovirtaama on valuma-alueen pienenemisen seurauksena pienentynyt noin 26 %:lla ja järven viipymä on pidentynyt noin kuukaudella nykyiseen 4 kuukauteen. Syrjänlammen viipymä on pysynyt valuma-alueen pienenemisestä huolimatta entisellään noin 40 päivässä. (Kauppinen 2011) Kuvassa 4 on esitetty rikastushiekka-altaiden, Kolmisopen ja Syrjänlammen sijainti kartalla.



Kuva 4 A: Siilinjärven kaivoksen toimintojen, rikastushiekka-altaiden, Kolmisopen ja Syrjänlammen sijainti kartalla. **B:** Siilinjärven sijainti Suomen kartalla. (lähde: Maanmittauslaitoksen paikkatietoikkuna).

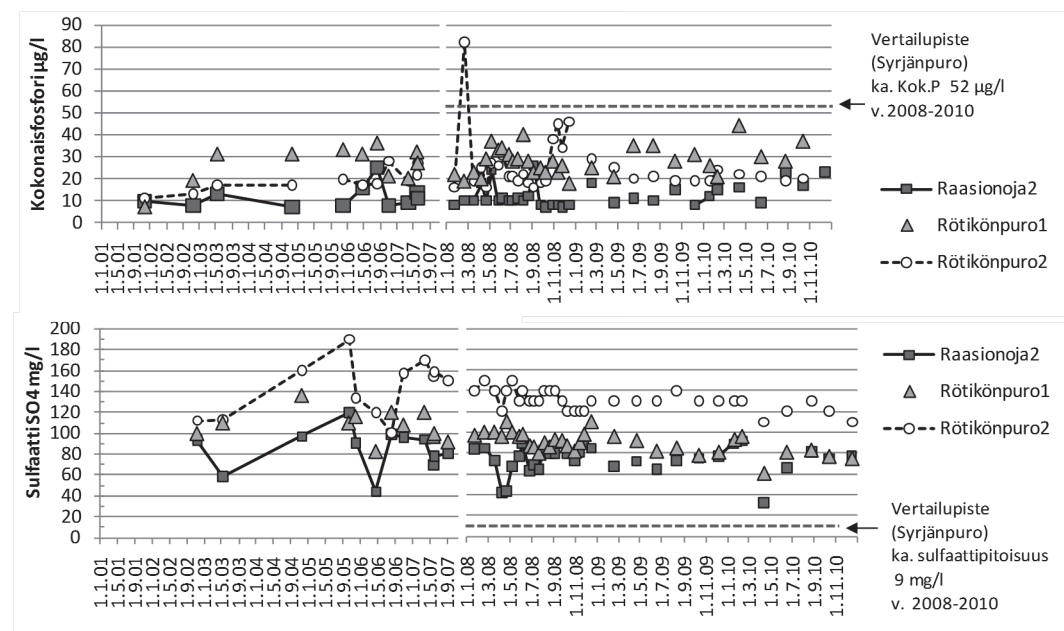
5.1 Fosforipitoisuus

Suotovesien fosforipitoisuudet ovat alhaisia (4–240 µg/l, keskimäärin 21,3 µg/l), kun niitä vertaa esimerkiksi Mustin rikastushiekka-altaan pitoisuuksiin, jotka vuonna 2010 olivat 970–1200 µg/l. Vertailupisteenä käytettiin Syrjänojaa, joka laskee Syrjänlampeen rikastushiekka-altailta katsottuna vastakkaiselta puolelta eikä siten ole suotovesien vaikutuspiirissä. Suotovesien fosforipitoisuudet ovat itse asiassa alhaisemmat kuin vertailupisteen fosforipitoisuus, joka vuosina 2008–2010 vaihteli välillä 6–190 µg/l, keskiarvon ollessa 51,8 µg/l. Pääosa Mustin altaan fosforista ja kiintoaineesta pidättyykin altaan patorakenteisiin. (Kauppinen 2011) Kuvassa 5 on esitetty kolmen suotovesipisteen kokonaisfosfori- ja sulfaattipitoisuuksia suhteessa vertailupisteen (Syrjänpuro) keskipitoisuuksiin.

Kolmisopen ja Syrjänlammen valuma-alueiden pienenemisen seurauksena kokonaisfosforikuormitus on laskenut Kolmisopessa arvosta 400–450 kg/a arvoon 240–260 kg/a ja Syrjänlammessa arvosta n. 119 kg/a arvoon n. 100 kg/a. Suotovesien osuus kokonaisfosforikuormasta on Kolmisopessa 13 kg/a (5 %) ja Syrjänlammessa 8 kg/a (8 %). Vaikka Kolmisopen fosforikuormitus on vähentynyt rikastushiekka-altaiden rakentamisen jälkeen noin 40 %, ei rehevöitymiskehitys ole pysähtynyt. Myöskään Syrjänlampi ei näytä merkkejä positiivisesta kehityksestä. (Kauppinen 2011)

5.2 Sulfaattipitoisuus

Siinä missä fosfori pidättyy hyvinkin tehokkaasti altaan patorakenteisiin, suotautuu allasvedessä oleva sulfaatti huomattavasti tehokkaammin padon läpi. Tarkkailujaksolla 2008–2010 suotovesien sulfaattipitoisuus vaihteli välillä 32–300 mg/l (ka. 124,8 mg/l), kun taas vertailupisteenä toimineen Syrjänpuron pitoisuus vaihteli välillä 2,4–49 mg/l (ka. 8,9 mg/l). Vuonna 2010 Mustin rikastushiekka-altaan veden sulfaattipitoisuus vaihteli välillä 140–160 mg/l (ka. 147,5 mg/l). (Kauppinen 2011) Syyskuun 2010 ja kesäkuun 2013 välisenä aikana Mustin allasveden sulfaattipitoisuus vaihteli välillä 140–210 mg/l (ka. 168,8 mg/l), Syrjänpuron sulfaattipitoisuuden ollessa samaan aikaan 3–27 mg/l (ka. 9 mg/l) (Yara International 2013). Suotovesien sulfaattipitoisuus on siis ajoittain ollut jopa korkeampi kuin Mustin rikastushiekka-altaan vesien. Tämä johtuu pääasiassa Mustin lisävesialtaan rakennustöiden yhteydessä fosforin ja kiintoaineen saostukseen käytetystä ferrisulfaatista (Voutilainen 2008). Kuvassa 5 on esitetty kolmen suotovesipisteen kokonaisfosfori- ja sulfaattipitoisuuksia suhteessa vertailupisteen (Syrjänpuro) keskipitoisuuksiin.



Kuva 5 Kolmen suotovesipisteen kokonaisfosfori- ja sulfaattipitoisuuksia vuosina 2001–2010. Vuosilta 2008–2010 on myös dataa vertailupisteenä toimineen Syrjänpuron pitoisuuksista. (Kauppinen 2011)

5.3 Muu kuormitus

Ahonen (1998) tutki muiden muassa Siilinjärven kaivoksen rikastushiekkan sekä Siilinjärven tehtaiden jätekipsien sisältämiä haitta-ainepitoisuuksia. Rikastushiekasta tutkittiin metalleista hopea, alumiini, arseeni, barium, kalsium, kadmium, koboltti, kromi, kupari, rauta, kalium, magnesium, mangaani, molybdeeni, natrium, nikkeli, fosfori, lyijy, rikki, strontium, titaani, vanadiini ja sinkki. Tutkituista metalleista ainoastaan vanadiinin kokonaispitoisuus rikastushiekassa ylitti tavoiterajan (kynnysarvo

100 mg/kg; A 214/2007). Raja-arvo ei ylittynyt yhdelläkään metallilla. Kokonaismäärän lisäksi tutkittiin aineiden kokonaisliukoisuus, jotta voitiin määrittää aineiden todellinen ympäristökelpoisuus. Yhdenkään metallin pitkän aikavälin liukoisuus ei ollut niin korkea, että niiden pitoisuuden tavoite- tai raja-arvo olisi ylittynyt. Rikastushiekasta tutkittiin myös anioneista F^- , PO_4^{3-} ja SO_4^{2-} , jolloin havaittiin, että rikastushiekan fluoridipitoisuus ylitti raja-arvon. Orgaanisia aineita ei tutkimuksessa käsitelty. Myöskään 4.9.2008 suotovesistä otetuista näytteistä ei löydetty talousveden laatuvaatimuksia ylittäviä pitoisuuksia raskasmetalleja. Tutkitut raskasmetallit olivat lyijy, nikkeli, kadmium ja arseeni. (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012)

Fluoridipitoisuudet ovat sulfaattipitoisuuksien ohella olleet nousussa suotovesissä. Vuonna 2010 Kolmisopenjoen fluoridipitoisuudet olivat ajoittain luokkaa 500 $\mu\text{g/l}$ ja järvien alusvesistä mitattiin talvella jopa niinkin suuria pitoisuuksia kuin 900 $\mu\text{g/l}$ (Kolmisoppi) ja 1400 $\mu\text{g/l}$ (Syrjänlampi). Yli 500 $\mu\text{g/l}$ fluoridipitoisuudet saattavat olla haitallisia herkimmille vesieliöille. Taulukossa 3 on esitetty yhteenvetona arvio Syrjänlampeen ja Kolmisoppeen kohdistuvasta suotovesikuormituksesta. (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012)

Taulukko 3 Rikastushiekka-altaiden suotovesien havaintopisteillä tarkkailujaksolla 2008–2010 tehtyjen havaintojen perusteella arvioitu kuormitus Syrjänlampeen ja Kolmisoppeen. (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012)

	Keskipitoisuus (mediaani)	Syrjänlampi kg/a	Kolmisoppi kg/a
Virtaama l/s		13	20
Kok.P	20,5 $\mu\text{g/l}$	8	13
SO ₄	120 mg/l	49 196	75 686
F	680 $\mu\text{g/l}$	279	429
Kiintoaine	2,2 mg/l	902	1 388

5.4 Kuormituksen vaikutukset

Huolimatta fosforikuorman pienentymisestä, Kolmisopen tila on merkittävästi heikentynyt 2000-luvulla. Kolmisoppi on kärsinyt rehevyydestä ja hapettomuudesta jo 1980- ja 1990-luvuilla, mutta 2000-luvulla tilanne on entisestään huonontunut sähkönjohtavuuden ja rehevyyden lisääntyessä ja fluoridi- ja sulfaattipitoisuuksien sekä pH:n kasvaessa. (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012) Tämä viittaa siihen, että 2000-luvun alussa lisääntynyt suotovesikuormitus olisi merkittävä tekijä Kolmisopen tilan heikkenemisessä. On kuitenkin viitteitä myös siitä, että järven rehevöitymiskehitys olisi alkanut jo 1950-luvun lopun ja 1970-luvun alun välillä ja hapettomuuttakin on esiintynyt jo 1970-luvulta lähtien. (Kauppinen 2011)

Kun rehevöitymiskehitys on ulkoisen fosforikuorman pienentymisestä huolimatta jatkunut, on syytä epäillä, että sulfaattikuormitus on muuttanut Kolmisopessa tapahtuvia fysikaalis-kemiallisia prosesseja, mikä on kasvattanut järven sisäistä fosforikuormaa. Sulfaattipitoisuuden nousu järvessä osuu ajallisesti yksin

fosforipitoisuuden ja klorofylli- α pitoisuuden nousuun. (Saarijärvi et al. 2013) Sulfaatin rehevöittävä vaikutus perustuu siihen, että se estää veteen liuenutta rautaa saostamasta fosforia, sillä hapettomissa oloissa sulfaatti pelkistyy sulfidiksi, joka saostaa raudan niukkaliukoisena rautasulfidina. Rauta on tehokas fosforinsaostaja ja sitä käytetään esimerkiksi jätevedenpuhdistuslaitoksilla fosforin saostamiseen (Suomen ympäristökeskus 2011). Rautasulfidin kyky sitoa fosforia sen sijaan on heikko, joten fosfori jää liukoiseen muotoon. (Saarijärvi et al. 2013) Sulfaatinpelkistys järvenpohjassa tapahtuu reaktioiden 7–11 mukaisesti. Syrjänlammen tilaa on seurattu vuodesta 2007 lähtien ja vuosina 2009 ja 2010 Syrjänlampi oli selvästi rehevämpi kuin edellisvuosina. (Kauppinen 2011) Näin lyhyellä tarkkailujaksolla ei kuitenkaan voida luotettavasti sanoa mitään järven tilan kehityksestä.

Kolmisopen ja Syrjänlammen kalastoa tutkittiin vuosina 2007–2010 koekalastuksin. Saaliskaloista särkikaloja oli Kolmisopessa yli 70 % ja Syrjänlammessa yli 80 %. (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012) Yksi rehevöitymisen merkkejä on kalalajiston runsaussuhteiden muutos siten, että särkikalat yleistyvät (Vuori et al. 2006). Selviä muutoksia lajistossa ei havaittu tarkkailujakson aikana, joskin särkikalojen tiheys molemmissa järvissä kasvoi jonkin verran ahventen määrän vähetessä. (Itä-Suomen aluehallintovirasto 2012). Järvien kalat eivät sisällä terveydelle haitallisia määriä raskasmetalleja, joskin kesäaikaan kaloissa saattaa olla rehevöitymisestä johtuvia makuhaittoja (Kauppinen 2011). Rehevöityneissä järvissä haju- ja makuhaittoja kaloihin aiheuttavat erityisesti syanobakteerit ja sädesienet. Tyypillinen haitta on mutamainen ja maamainen haju ja maku kaloissa. (Vihtonen 2012)

Pohjaeläinselvitysten perusteella Kolmisopen pohjan tila on pysynyt huonona koko tarkkailujakson 1983–2006. Kolmisopen pohja on luokiteltavissa hyvin reheväksi. Lisäksi pohjan happitilanne on huono. Vuosina 2007 ja 2010 tehtyjen kasvillisuuskartoitusten perusteella Kolmisoppi on luokiteltavissa melko reheväksi. Kolmisopen vesi oli tarpeeksi rehevää täysin veden varassa eläville kasveille. Syrjänlammessa niitä ei tavattu, mutta sen sijaan sen alle 1,2 metrin vesisyvyysalueet ovat kasvamassa umpeen. Sedimenttikartoitusten perusteella 5 metriä syvemmät vesialueet Kolmisopessa ovat täysin hapettomia. Hapeton alue kattaa noin 12 % järven pinta-alasta. Sedimenttianalyysien perusteella selvisi, että Kolmisoppi ei ole luontaisesti rehevä järvi ja toimisi tehokkaana ravinneriellä, mikäli syvänteiden vesi pysyisi hapekkaana. Mikäli ulkoinen kuormitus pysyisi järven sietokyvyn rajoissa, voisi fosforipitoisuus jopa pienentyä. (Kauppinen 2011)

6 TOIMENPIDEVAIHTOEHDOT

Koska sulfaattikuormituksella on selvästi Kolmisopen ja Syrjälammen tilaa heikentäviä vaikutuksia, on järvien tilan kohentamiseksi mietittävä erilaisia keinoja itse kuormituksen tai sen vaikutusten pienentämiseksi. Kauppinen (2011) on listannut erilaisia vaihtoehtoja järvien tilan kohentamiseksi. Listauksessa on keskitytty Kolmisoppeen kohdistuviin toimenpiteisiin, sillä Syrjälammen tilaa ei voida merkittävästi parantaa järvessä tehtävillä toimenpiteillä, vaan olennaisinta on estää sulfaattipitoisten suotovesien päätyminen järveen ja järven tilan tarkkailu muutosten varalta. (Kauppinen 2011) Yhtenä selvitettävänä asiana mainitaan rikastusprosessissa käytettävien kemikaalien korvaaminen sulfaatittomilla vaihtoehdoilla. Rikastuskemikaalien korvaaminen sulfaatittomilla vaihtoehdoilla ei kuitenkaan poista olemassa olevaa ongelmaa, joka johtuu rikastushiekka-altaisiin vuosikymmenten aikana kertyneestä ja sieltä ympäristöön suotautuvasta sulfaatista.

6.1 Lisävesien johtaminen

Johtamalla Kolmisoppeen vettä muualta saataisiin kompensoitua valuma-alueen kutistumisesta johtuvaa virtaaman pienenemistä. Tällöin järven viipymä pienenesi ja keskimääräinen fosforipitoisuus laskisi. Talviaikaan lisävesien johtamisella olisi positiivisia vaikutuksia järven happitilanteeseen. Positiivisten vaikutusten aikaansaamiseksi olisi olennaista, että johdettu lisävesi olisi hyvälaatuista. Kolmisopen yläpuolella ei ole tähän tarkoitukseen sopivia järviä, joten vettä pitäisi pumpata alapuolisesta Sulkavajärvestä tai Juurusvedestä. Laskelmien mukaan lisävesien pumppaamisella Kolmisopen fosforipitoisuus saataisiin laskemaan 1–6 µg/l. Lisävesien johtaminen saattaisi aiheuttaa sulfaatin kulkeutumista alapuolisiin vesistöihin levittäen ongelmaa entistä laajemmalle alueelle. Lisävesien johtaminen on myös varsin kallista ja vaatii jatkuvaa ylläpitoa. (Kauppinen 2011)

6.2 Hapetus ja ilmastus

Sulfaatin pelkistyminen tapahtuu hapettomissa oloissa. Siksi pohjavesien hapettaminen estää raudan saostumista sulfideina. Tällöin pohjasedimentin fosforinpidätyskyky paranee ja järven sisäinen kuormitus vähenee. Hapellisissa oloissa myös pohjaeläimet menestyvät ja haitallisten aineiden, kuten rikkivety, metaani ja ammonium, syntyminen estyy. Kolmisoppeen on ehdotettu asennettavaksi kaksi Mixox 500 –hapetinlaitetta, jotka siirtävät hapekasta pintavettä pohjalle, kun järven vesi on lämpötilaeroista johtuen kerrostunutta. Tällöin hapekas pintavesi ja hapeton pohjavesi pääsevät sekoittumaan,

mikä parantaa pohjan happitilannetta merkittävästi. Kolmisopen pohjaan on myös asennettu kaksi 2,2 kW ja yksi 4,4 kW ilmastinta, joiden avulla pohjaveden hapekkuutta ylläpidetään syystäyskierron jälkeen. Näiden kolmen ilmastimen ympärivuorokautinen käyttö kuluttaa n. 1,5 MWh energiaa viikossa. Jos järven tila saadaan hapetuksella ja ilmastuksella pidettyä hyvänä riittävän pitkään, alkaa huonolaatuisen sedimentin päälle muodostua uutta, hyvälaatuista sedimenttiä, jolloin ylimääräiset ravinteet sitoutuvat tiukasti pohjaan ja järven ravinnekierto palautuu normaaliksi. Tämä vaatii kuitenkin pitkän hoitajakson, johon liittyy aktiivista ylläpitoa. (Kauppinen 2011)

6.3 Ulkoisen fosforikuorman vähentäminen

Kuten luvussa 5.1 todettiin, on järvien fosforikuormitus pienentymisestään huolimatta yhä liian suurta. Kolmisopen kokonaisfosforikuormasta suotovesien osuus on vähäinen, mutta Syrjänlammen kuormituksesta on tehtävä lisäselvityksiä. Pääasiassa fosforikuormitus tulee kuitenkin muualta kuin suotovesistä, esimerkiksi maa- ja metsätaloudesta. (Kauppinen 2011) Vuonna 2005 maatalouden osuus ihmistoiminnasta aiheutuvista vesien kokonaisravinnekuormituksesta Suomessa oli n. 63 %. Maatalouden vesiensuojelumenetelmiä ovat mm. lannoituksen vähentäminen, kevennetyt muokkausmenetelmät (esim. kultivointi), viherkesannointi, torjunta-aineiden käytön vähentäminen, säätösalaajitus, suojakaistat ja kosteikot. (Suomen ympäristökeskus 2013) Maatalouden vesiensuojelun tärkeimmät ohjaukeinot ovat ympäristölait ja -asetukset, EU:n maataloussäädökset ja vapaaehtoinen ympäristökorvausjärjestelmä (Suomen ympäristökeskus 2013).

6.4 Suotovesien kerääminen ja käsittely

Suotovesien kerääminen on yksi vaihtoehto ympäristövaikutusten vähentämiseksi. Kun suotovedet on kerätty yhteen pisteeseen, voidaan ne käsitellä keskitetysti. Toinen vaihtoehto on pumpata suotovesiä takaisin rikastamon prosessivesikiertoon tai rikastushiekka-altaisiin. Suotovesien kerääminen edellyttää suotovesien määrän ja virtausreittien kartoitusta, sillä arviolta vain 1/3 todellisista suotovesimääristä saatiin mitattua havaintopisteillä. (Kauppinen 2011) Koska suotovesien pumppaaminen takaisin prosessiin ei varsinaisesti poista ongelmaa vaan pikemminkin siirtää sulfaatin muualle, on suotovesien puhdistaminen varteenotettava vaihtoehto. Suotovesien takaisinpumppaaminen ja käsittely eivät kuitenkaan välttämättä sulje toisiaan pois.

Sulfaattia voidaan poistaa suotovesistä joko aktiivisesti tai passiivisesti. Yksi vaihtoehto on saostaa sulfaatti kalkilla (CaO), jolloin sulfaatti saostuu kipsinä (CaSO_4) (Akcil & Koldas 2006). Toinen vaihtoehto on nostaa veden pH:ta ja lisätä alumiinioksidia (Al_2O_3), jolloin sulfaatti saostuu ettringiittinä [$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$]. Sulfaatti voidaan myös saostaa bariumsulfaattina (BaSO_4) tai suodattaa käänteisosmoosilla tai nanosuodatuksella. Kaupallisesti on saatavilla myös muita tehokkaita saostajia, kuten BDET (1,3-

bentseenidiamidoetaanitiolidianioni) (Matlock et al. 2002). Biologinen vaihtoehto on antaa sulfaatinpelkistäjäbakteerien pelkistää sulfaatti sulfidiksi, joka saostuu metallisulfidina tai poistuu rikkivetynä. (Myllyoja et al. 2011)

Passiivisten menetelmien ilmeinen etu verrattuna aktiivisiin menetelmiin on se, että ne eivät vaadi jatkuvaa ylläpitoa. Siten ne soveltuvat hyvin myös pitkän aikavälin puhdistustarpeisiin. Biologisen sulfaatinpelkistyksen merkittävimpiä etuja on se, että bakteerit voivat hyödyntää hyvin monenlaisia substraatteja energian- ja hiilenlähteinään. Näihin lukeutuvat mm. monet biologiset jätteet, joiden käyttäminen on halpaa verrattuna vaihtoehtoisissa menetelmissä käytettyihin kemikaaleihin. Toinen merkittävä etu biologisessa sulfaatinpelkistyksessä on se, että siinä saadaan samanaikaisesti poistettua vedestä sekä sulfaattia että metalleja. Lisäksi prosessissa muodostuu alkaliniteettä, mikä auttaa erityisesti happamien kaivosvesien puhdistuksessa. Sulfidisaostuksella voitaisiin myös kerätä talteen tiettyjä metalleja biohydrometallurgisista prosessivirroista. (Kaksonen & Puhakka 2007)

7 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

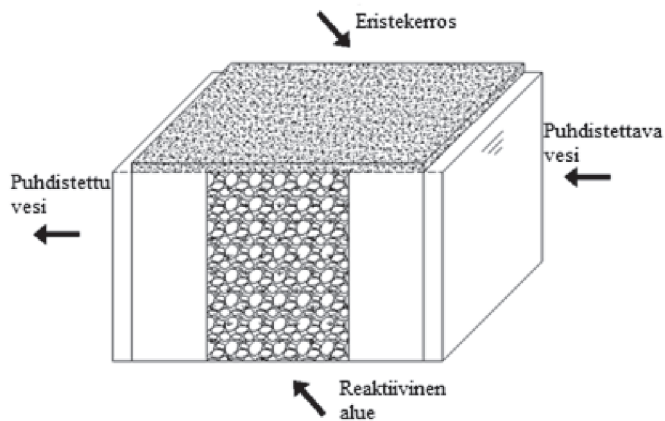
Diplomityön kokeellinen osa jakautui kahteen osaan. Ensimmäisessä vaiheessa sulfaatinpelkistysprosessin toimivuutta Siilinjärven olosuhteissa tutkittiin paikan päällä pilot-mittakaavan reaktorin avulla. Toisessa vaiheessa suoritettiin täydentäviä laboratoriokokeita, joilla tutkittiin käytettyjen elektronidonorien sulfaatinpelkistyspotentiaalia.

7.1 Pilottireaktori

Passiivisen sulfaatinpelkistykseen soveltuvuutta Siilinjärven kaivoksen rikastushiekka-aldaiden suotovesien puhdistukseen tutkittiin käyttäen vanhaan merikonttiin rakennettua metallista pilottireaktoria. Reaktorin ulkomitat olivat: pituus n. 3 m, leveys n. 80 cm ja korkeus n. 1,5 m. Reaktorin molemmissa päissä oli metalliverkolla erotetut osiot, joihin ei reaktiivista materiaalia laitettu. Lisäksi veden pinta saatiin nostettua vain n. 1,2 m korkeudelle. Näin ollen reaktorissa oli aktiivista aluetta n. $2\text{m} \times 0,75\text{m} \times 1,2\text{m}$ eli kaikkiaan noin $1,8\text{ m}^3$. Reaktori täytettiin reaktiivisella materiaalilla, jonka tilavuudesta n. 45% oli soraa (raekoko n. 1 cm, tarkoituksena varmistaa materiaalin riittävä vedenläpäisevyys) ja n. 45 % elektronidonoreiksi soveltuvia materiaaleja. Elektronidonoreiden tilavuudesta noin 1/3 oli puuhaketta, 1/3 säilörehua ja 1/3 kompostijätettä. Säilörehun tarkoituksena oli toimia nopeasti ja helposti hyödynnettävänä materiaalina reaktorin elinkaaren alkupäässä kun taas puuhakkeen ja kompostijätteen tehtävänä oli tarjota hitaammin hajoavaa materiaalia reaktorin pitkäaikaisempaan käyttöön. Säilörehu sisältää mikrobeille helposti käytettäviä yhdisteitä, kuten maitohappoa (ks. taulukko 4). Puuhake puolestaan koostuu pääasiassa ligniinistä ja kiteisestä selluloosasta, joiden hajottaminen käyttökelpoisiksi sokereiksi on hankalaa (Parrow et al. 2012), jolloin sen sisältämä hiili vapautuu hitaasti ja riittää pitkään mikrobien käyttöön. Mikrobien lähteenä (10 % tilavuudesta) käytettiin läheisen Oulunlammen pohjasedimenttiä, jossa oli aiemmin havaittu merkkejä sulfaatinpelkistyksestä (lähinnä rikkivedyn haju). Reaktoriin tai siihen syötettyyn veteen ei lisätty rautaa. Reaktoritila peitettiin eristävällä muovilla estämään mahdollisesti muodostuvan rikkivedyn pääsyä reaktorin ulkopuolelle. Kuvassa 6 on esitetty pilottireaktorin rakenne kaavamaisesti.

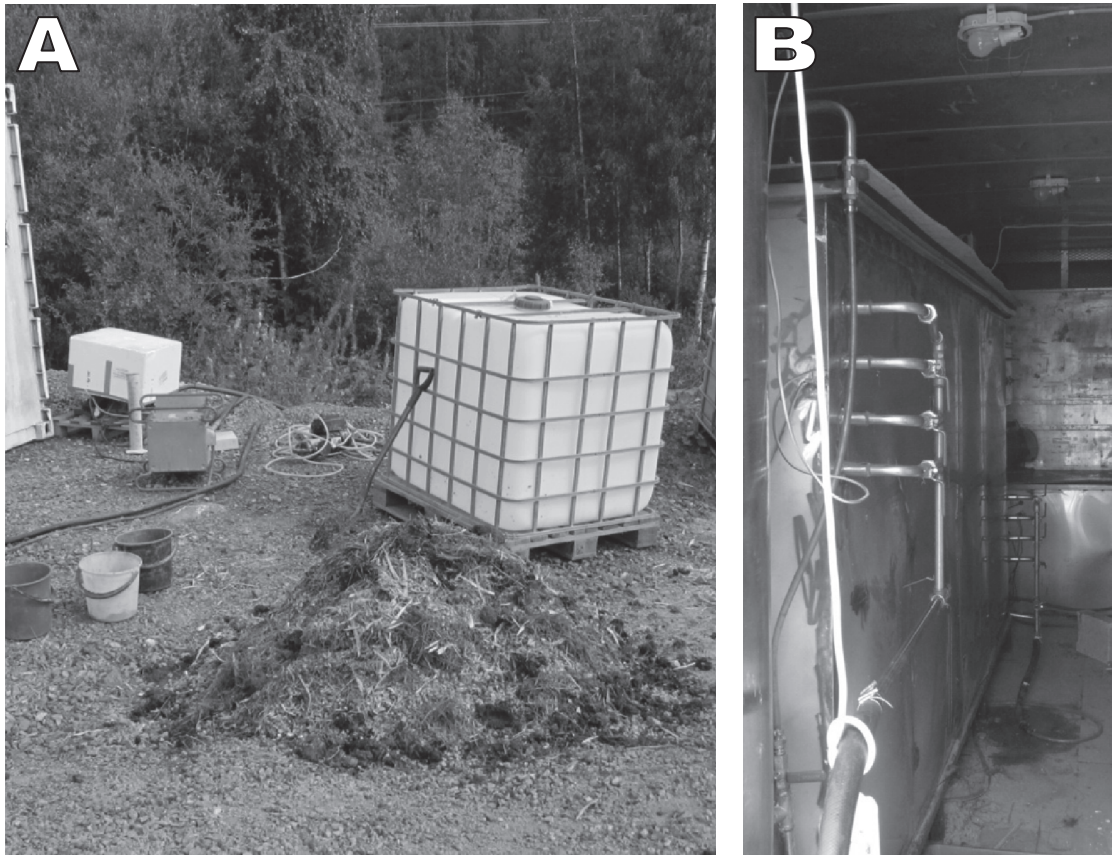
Taulukko 4 Suomalaisen säilörehun keskimääräinen koostumus aikavälillä 1.8.2012–1.8.2013 (MTT 2014).

<i>Aine</i>	<i>Pitoisuus</i>
Ammonium-typpi	44 g/kg N
Maito- ja muurahaishappo	4,5% kuivapainosta
Haihtuvat rasvahapot	1,5% kuivapainosta
Liukoinen typpi	445 g/kg N
Sokerit	7,2% kuivapainosta
Kuiva-aine	32,6%



Kuva 6 Pilot-mittakaavan reaktorin kaavamainen rakenne.

Reaktiivisesta materiaalista tehtiin mahdollisimman homogeeninen seos, joka siirrettiin reaktoriin. Tämän jälkeen reaktori täytettiin läheisen Rötikönpuron vedellä ja suljettiin ilmatiiviillä kannella. Reaktorissa oli liittimet sisääntulo- ja ulostuloletkuille sekä hanat, joilla voitiin suoraan ottaa näytteitä näistä virtauksista. Reaktoria ja sen täyttämistä on esitelty tarkemmin kuvassa 7.



Kuva 7 A: Reaktorin täyttöä. Etualalla olevaan kasaan lisättiin oikeassa suhteessa vuorotellen kutakin raaka-ainetta, jotta aineet saatiin sekoitettua keskenään. **B:** Toiminnassa oleva pilottireaktori. Kuvassa etualalla on ulostuloletku. Sisääntuloletku näkyy reaktorin takaosassa alhaalla.

Rötikönpuron sulfaattipitoisuus on vuosina 2009–2013 ollut korkeimmillaan n. 150 mg/l (Yara Suomi 2013). Wakeman et al. (2010) raportoivat säilörehua käyttäessään sulfaatinpelkistysnopeudeksi 22 mg/l/d lämpötilassa 20 °C ja 6 mg/l/d lämpötilassa 9 °C. Tämän perusteella reaktoria suunniteltaessa sulfaatinpelkistysnopeuden arvioitiin olevan 10 mg/l/d. Täydelliseen pelkistymiseen tarvittava aika laskettiin kaavalla

$$t = \frac{c_{SO_4}}{v}, \quad (14)$$

missä t on veden viipymä reaktorissa, c_{SO_4} on sulfaatin pitoisuus vedessä ja v on sulfaatinpelkistysnopeus. Kaavaa 14 käyttäen saatiin laskettua kaiken sulfaatin pelkistämiseen tarvittavaksi viipymäksi 15 päivää. Halutun viipymän saavuttamiseksi tarvittava virtaama laskettiin kaavalla

$$Q = \frac{V}{t}, \quad (15)$$

missä Q on virtaama, V on reaktorin aktiivisen alueen tilavuus ja t on veden viipymä reaktorissa. Käyttäen kaavaa 15, saatiin laskettua virtaamaksi 120 l/d. Puron ja reaktorin suurehkon korkeuseron sekä tarvittavan virtaaman suhteellisen pienuuden vuoksi

tarvittiin kokeen toteuttamiseen kaksi pumppua; toinen tehokkaampi nostamaan purosta vettä välivarastona toimivaan 1 m³ muovikonttiin (kuvassa 7A näkyvä astia) ja toinen pienitehoisempi pumppaamaan vettä välivarastosta reaktoriin.

Pilottireaktoria ylläpidettiin rikastushiekka-altaiden suotovedellä kolmen kuukauden ajan säätämättä sen lämpötilaa. Säätötilan vaihtelut vaikuttivat siis suoraan reaktorissa vallitsevaan lämpötilaan ja sitä kautta siellä olevien mikrobien aktiivisuuteen. Kokeen loppuvaiheessa jouduttiin jäätyksen estämiseksi turvautumaan konttiin sijoitettuun sähkölämmittimeen. Lämmitin lämmitti koko konttia, mikä näkyy tuloksissa päivästä 84 eteenpäin.

7.2 Panospullokokeet

Pilottireaktorissa käytettyjen orgaanisten elektronidonorien sulfaatinpelkistyspotentiaalia tutkittiin käyttämällä kutakin substraattina laboratoriomittakaavan panoskokeissa. Kokeet suoritettiin 600 ml kaasutiiviissä seerumipulloissa. Kutakin elektronidonorina käytettiin neljässä pullossa. Näistä kahdessa sulfaattipitoisuus säädettiin arvoon 150 mg/l (jatkossa matala sulfaattipitoisuus) ja kahdessa arvoon 1500 mg/l (jatkossa korkea sulfaattipitoisuus). Koepullojen sulfaattipitoisuudet valittiin siten, että matala sulfaattipitoisuus oli hieman korkeampi kuin korkein pilottireaktorin syöttövedestä mitattu sulfaattipitoisuus ja korkea sulfaattipitoisuus oli kymmenkertainen tähän verrattuna. Kustakin substraattisulfaattipitoisuusyhdistelmästä tehtiin siis kaksi rinnakkaista kasvatusta.

Reaktion 16 perusteella voidaan laskea orgaanisen aineen teoreettinen tarve tietylle sulfaatin määrälle seuraavasti:

$$m_{CH_2O} = V \times \frac{2 \times c_{SO_4} \times M_{CH_2O}}{M_{SO_4}}, \quad (16)$$

missä V on puhdistettavan veden tilavuus, c_{SO_4} on veden sulfaattipitoisuus (g/l), M_{CH_2O} on orgaanisen aineksen, jota kuvaa CH_2O , moolimassa ja M_{SO_4} on sulfaatin moolimassa. Reaktiotilavuuden ollessa puolet koepullon tilavuudesta eli 300 ml ja sulfaattipitoisuuden ollessa 0,15 g/l saadaan tarvittavan orgaanisen aineen määräksi 30 mg. Näin ollen 300 mg biohajoavaa orgaanista ainetta olisi selvästi enemmän kuin mitä tarvitaan kaiken sulfaatin pelkistämiseen matalan sulfaattipitoisuuden pulloissa. Korkean sulfaattipitoisuuden pulloissa puolestaan 300 mg orgaanista ainetta riittäisi juuri ja juuri ideaalitulanteessa kaiken sulfaatin pelkistämiseen. Kuitenkin on todennäköistä, että kilpailevista biologisista prosesseista ynnä muista häviöistä johtuen sulfaatinpelkistysteho jää alle sadan prosentin.

Kuhunkin pulloon laitettiin substraattia siten, että biohajoavan aineksen määrä oli 300 mg. Biohajoavan substraatin osuutta arvioitiin mittaamalla kustakin substraatista VS:n määrä (volatile solids, haihtuvat kiinteät aineet), ja tätä arvoa käytettiin suoraan biohajoavan aineksen määränä. Biohajoavan aineksen osuudeksi säilörehussa 0,255 ,

puuhakkeessa 0,264 ja kompostijätteessä saatiin; ja 0,193 g VS/g märkää materiaalia. Näin ollen pulloihin tarvittiin 1,176 g rehua, 1,135 g puuhaketta tai 1,551 g kompostijätettä. Lisäksi yksi koesarja tehtiin siten, että kaikkia käytettyjä subsraatteja laitettiin 1:1:1 -seoksena VS:n mukaan niin, että biohajoavan aineksen määrä oli yhteensä 300 mg.

Kasvatusalustana käytettiin muunneltua Postgate-alustaa. Kasvatukseen käytettiin sulfaattitonta versiota, sillä sulfaatti haluttiin lisätä erikseen, jotta saavutettiin haluttu pitoisuus. Käytetyn kasvatusliuoksen koostumus on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5 Muunnellun Postgate-liuoksen koostumus (ilman sulfaattia).

<i>Yhdiste</i>	<i>Määrä (g/l)</i>	<i>Valmistaja</i>
NaHCO ₃	0,74	Merck, Saksa
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,99	Merck
NH ₄ Cl	0,11	Merck
ZnCl	0,03	Merck
Resatsuriini	5×10 ⁻⁴	Aldrich, Saksa
Hiivauute	0,2	LAB, UK
KH ₂ PO ₄	0,06	Merck
FeCl ₂ ·4H ₂ O	0,22	Merck
Askorbiinihappo	0,1	J.T. Baker, Alankomaat
Merkaptoetikkahappo	0,1	Sigma, Saksa

Kokeessa käytettiin mikrobisiirrosteena samaa Oulunlammen mutaa, jota käytettiin Siilinjärven pilottireaktorin käynnistämiseksi. Pullojen sulfaattipitoisuus säädettiin halutulle tasolla käyttäen sulfaattiliuosta, jonka pitoisuus oli 15 g/l. Eri komponenttien määrät on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6 Eri komponenttien määrät koepulloissa.

	<i>Muunneltua Postgate-liuosta</i>	<i>Oulunlammen mutaa</i>	<i>Sulfaattiliuosta (15 g/l)</i>
Matala sulfaattipitoisuus	267 ml	30 ml	3 ml
Korkea sulfaattipitoisuus	240 ml	30 ml	30 ml

Postgate-liuos lisättiin pulloihin ensiksi, minkä jälkeen pulloja huuhdottiin typpellä noin 20 minuuttia hapen poistamiseksi ja suljettiin tiiviisti kumikorkilla. Tämän jälkeen pullo siirrettiin anaerobikaappiin, jossa pulloihin lisättiin n. 30 ml Oulunlammen mutaa. Sulfaattiliuos valmistettiin natriumsulfaatista (NaSO₄). Liuosta huuhdottiin typpellä hapen poistamiseksi ja siirrettiin ruiskun ja neulan avulla kasvatuspulloihin. Matalan ja korkean sulfaattipitoisuuden pulloissa oli eri määrät

Postgate-liuosta, mikä johti siihen, että niissä oli hiukan eri pitoisuudet ravinteita, mikä olisi pitänyt ottaa huomioon pulloja valmistellessa.

Kuudentoista varsinaisen kasvatuspullon lisäksi käynnistettiin neljä kontrollipulloa. Näistä kahdessa jätettiin mikrobisiiroste lisäämättä ja orgaanisena elektronidonorina käytettiin säilörehun, puuhakkeen sekä kompostijätteen seosta. Kahdessa muussa pullossa jätettiin orgaaninen elektronidonori pois, mutta lisättiin normaalisti 30 ml mikrobisiirostetta. Molemmista pulloista tehtiin sekä matalan että korkean sulfaattipitoisuuden versio lisäämällä Na_2SO_4 -liuosta edellä kuvatulla tavalla. Sulfaatinpelkistäjiä kasvatettiin huoneenlämpötilassa ravistelijassa (150 rpm) kahden kuukauden ajan. Kontrollipulloissa kasvatus aloitettiin myöhemmin. Niitä inkuboitiin noin 5 viikkoa. Kuvassa 8 näkyvät kuusitoista varsinaista kasvatuspulloa.



Kuva 8 Pullokasvatuksia ravistelijassa. Kuvassa ei näy kontrollipulloja, joissa kasvatus aloitettiin myöhemmin.

7.3 Analyysimenetelmät

Bioprosessin etenemistä seurattiin ottamalla reaktorin sisääntulo- ja ulostulovirtauksista näytteet kahdesti viikossa. Näistä näytteistä analysoitiin pH, redox-potentiaali, sulfaattipitoisuus, sulfidipitoisuus, COD, ferroraudan määrä ja raudan sekä liukoisen typen kokonaismäärä. Panospulloista otettiin näytteitä kahdesti viikossa. Näytteistä analysoitiin sulfaatti- ja sulfidipitoisuus, pH, redox-potentiaali sekä COD.

7.3.1 Sulfidi

Sulfidipitoisuus oli ensimmäinen analyysi, joka suoritettiin mahdollisimman pian näytteen ottamisen jälkeen, sillä sulfidit ovat herkkiä hapettumaan. Liukoisen rikkivedyn pitoisuus määritettiin spektrofotometrisesti Cord-Ruwischin (1985) kehittämällä menetelmällä.

Mittausta varten valmistettiin anoksisia putkia, joihin näytteet voitiin laimentaa ilman, että näyte oli kosketuksissa ilman hapen kanssa. Kuhunkin putkeen pipetoitiin 9 ml kiehautettua ja työllä huuhdottua (n. 15 min) ultrapuhdasta vettä sekä 2 pisaraa 5 M NaOH-liuosta pH:n nostamiseksi, jotta putkissa ei muodostuisi rikkivetyä. Putkia tyytettiin vielä neulan avulla n. 5 minuuttia, minkä jälkeen putket suljettiin tiiviisti kumikorkilla. Näyte siirrettiin putkiin neulan ja ruiskun avulla siten, että näyte samalla suodatettiin 0,45 µm huokoskoon ruiskusuodattimella.

Näytteen sulfidipitoisuuden mittausta varten 1 ml putkessa laimennettua näytettä sekoitettiin 4 ml:aan liuosta, joka sisälsi 5 mM kuparisulfaattia (CuSO₄) ja 50 mM suolahappoa (HCl). Nollanäytteessä näyte korvattiin ultrapuhtaalla vedellä. Näytteet analysoitiin Shimadzu UV-1601 spektrofotometrillä (Shimadzu, Japani) aallonpituudella 480 nm.

Putket punnittiin ennen ja jälkeen näytteen lisäyksen, jolloin saatiin selville näytteen tarkka määrä. Näytteen todellinen sulfidipitoisuus c saatiin seuraavasti:

$$c = \frac{(c_m - c_0)}{m/(m+9)}, \quad (17)$$

missä c_m on mitattu sulfidikonsentraatio, c_0 on nollanäytteen sulfidikonsentraatio ja m on näytteen massa.

7.3.2 Sulfaatti

Sulfaattipitoisuuden määrittämistä varten näytteet suodatettiin 0,45 µm huokoskoon suodattimella. Suodatetut näytteet siirrettiin 1 ml näytepulloihin ja analysoitiin Dionex ICS-1600 ionikromatografilla (Dionex, USA) käyttäen AS-DV -näytteensyöttäjää, IonPac AS4A-SC -anioninvaihtokolonnia ja ASRS-300 -supressoria (2 mm). Eluentti sisälsi 1,9 mM natriumkarbonaattia (Na₂CO₃) ja 1,7 mM natriumvetykarbonaattia (NaHCO₃) ja sen virtausnopeus oli 1 ml/min.

7.3.3 pH ja redox-potentiaali

Redox-potentiaali ja pH mitattiin suoraan näytteestä elektrodin avulla. Redox-potentiaalin mittaamiseen käytettiin BlueLine 31 Rx -elektrodiä (Schott Instruments GmbH, Saksa) ja pH 3210 -mittaria (WTW), kun taas pH:n mittaamiseen käytettiin WTW SenTix 41 -elektrodiä (WTW GmbH, Saksa) ja pH 340 -mittaria (WTW).

7.3.4 COD

Näytteiden kemiallisen hapenkulutuksen mittaaminen perustui SFS 5504 -standardiin. Analyysia varten siirrettiin 2 ml suodatettua näytettä kuumuutta kestäväseen koeputkeen. Putkeen lisättiin 1 ml 0,04 M kaliumdikromaattiliuosta (K₂CrO₇; VWR, USA) ja 3 ml hopeasulfaattia väkevässä rikkihapossa (10 g/l Ag₂SO₄; VWR). Seos kuumennettiin 150 °C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa kahden tunnin ajan. Kun seos oli jäähtynyt,

lisättiin siihen 2 pisaraa ferriini-indikaattoria (VWR) ja se titrattiin ammoniumrauta(II)sulfaatilla $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, VWR), kunnes seoksen väri muuttui sinivihreästä punaruskeaksi. Titraukseen kuluneen liuoksen määrä kirjattiin ylös COD:n laskemista varten. Vertailunäytteinä käytettiin neljää rinnakkaista putkea, joissa näyte oli korvattu ultrapuhtaalla vedellä (nollanäytteet) ja kahta, joissa näyte oli korvattu standardiliuoksella, jonka COD-pitoisuus oli 500 mg/l. Neljästä nollanäytteestä kaksi kuumennettiin kuten muutkin näytteet ja kaksi pidettiin huoneenlämmössä muiden näytteiden ollessa kuumassa. Kuumentamattomia nollanäytteitä käytettiin titrausliuoksen pitoisuuden määrittämiseen, kuumennettuja nollanäytteitä näytteiden COD-pitoisuuden laskemiseen ja standardinäytteillä varmistettiin analyysin tarkkuus.

Näytteen COD-pitoisuus laskettiin seuraavasti:

$$COD_{Cr} = \frac{8000 \times C_{Fe} \times (V_3 - V_4)}{V_5}, \quad (18)$$

missä C_{Fe} on käytetyn titrausliuoksen pitoisuus, V_3 on kuumennettujen nollanäytteiden titraukseen käytetyn titrausliuoksen tilavuus, V_4 on näytteen titraukseen käytetyn titrausliuoksen tilavuus ja V_5 on näytteen tilavuus (2 ml). 8000 on muuntokerroin, jolla tuloksista saadaan hapenkulutus ($\text{mg/g} \times M_{O_2}/2$).

Titraukseen käytetyn ammoniumrauta(II)sulfaatin tarkka konsentraatio laskettiin seuraavasti:

$$C_{Fe} = \frac{6 \times 0,04 \times V_1}{V_2}, \quad (19)$$

missä V_1 on käytetyn dikromaattiliuoksen tilavuus (1 ml) ja V_2 on kuumentamattomien nollanäytteiden titraukseen käytetyn titrausliuoksen tilavuus.

7.3.5 Ferrorauta

Ferrorauta-analyysi tehtiin fenantrolinimenetelmällä, joka perustuu 3500-Fe -standardiin (APHA 1992). Analyysiä varten 1 ml näytettä sekoitettiin 4 ml:aan fenantroliniliuosta. Nollanäytteessä näyte korvattiin 0,07 M typpihapolla (HNO_3). Näytteet analysoitiin Shimadzu UV-1601 spektrofotometrillä (Shimadzu), allonpituudella 510 nm.

7.3.6 Kokonaisrauta

Raudan kokonaispitoisuus määritettiin AAnalyst 400 atomiabsorptiospektrometrillä (PerkinElmer, USA). Analyysiä varten näyte suodatettiin 0,45 μm huokoskoon suodattimella ja korkeita rautapitoisuuksia (arvio mitatun ferroraudan pitoisuudensn persuteella) sisältävät näytteet laimennettiin 0,07 M typpihapolla pitoisuuteen 0,5–3 mg/l.

7.3.7 Kokonaistyyppi

Kokonaistypen määritystä varten mitattiin näytteistä erikseen ammonium- ja nitraattitypen määrä. Näiden mittausten tuloksista laskettiin liukoisen typen määrä (ammoniumtypen ja nitraattitypen summa) kussakin näytteessä. Nitriitti on epävaka molekyyl, joten sen pitoisuus oletettiin mitättömäksi. Ammoniumtyyppi mitattiin LCK 303 -kyvettimenetelmällä (Hach Lange, Saksa). Nitraattianalyysiä varten näytteet suodatettiin 0,45 µm huokoskoon suodattimella ja analysoitiin Dionex ICS-1600 ionikromatografilla (Dionex) käyttäen AS-DV -näytteensyöttäjää, IonPac AS4A-SC -anioninvaihtokolonnia ja ASRS-300 -supressoria (2 mm). Eluentti sisälsi 1,9 mM natriumkarbonaattia (Na₂CO₃) ja 1,7 mM natriumvetykarbonaattia (NaHCO₃). Virtausnopeus oli 1 ml/min.

7.3.8 VS

Näytteen VS-pitoisuuden (volatile solids, haihtuvat kiinteät aineet) mittaamista varten näytteen märkápaino punnittiin ja näytettä kuivattiin uunissa 24 tunnin ajan 105 °C:ssa. Kuivatun näytteen massa punnittiin (kuivapaino) ja näytettä hehkutettiin vielä 2 tuntia 550 °C:ssa, minkä jälkeen punnittiin hehkutusjäännöksen massa. Näytteen VS-pitoisuus saatiin laskettua seuraavasti:

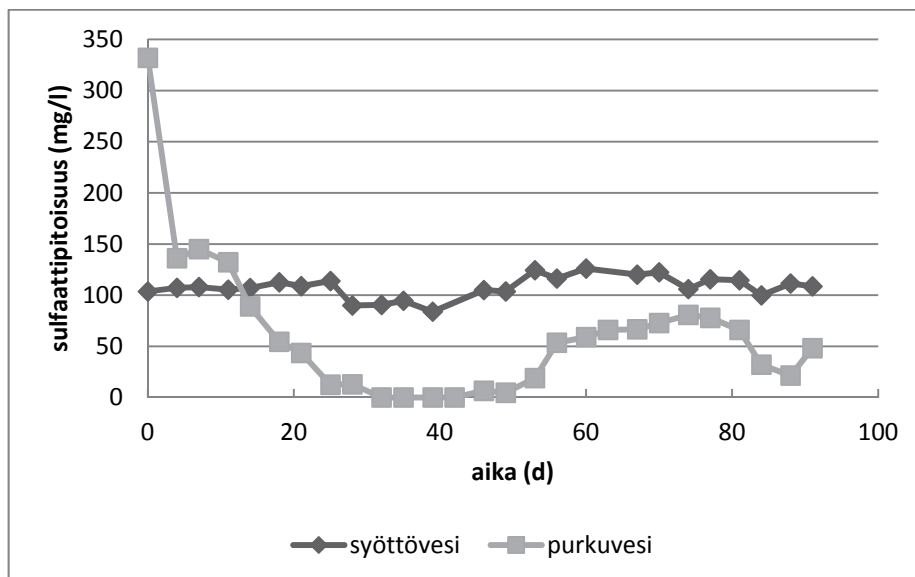
$$\frac{VS}{m} = \frac{TS-FS}{m}, \quad (20)$$

missä TS (total solids, kiinteiden aineiden kokonaismäärä) on näytteen kuivapaino (g), FS (fixed solids, haihtumattomat kiinteät aineet) on näytteen hehkutusjäännös (g) ja m on näytteen märkápaino (g).

8 TULOKSET

8.1 Pilottireaktori

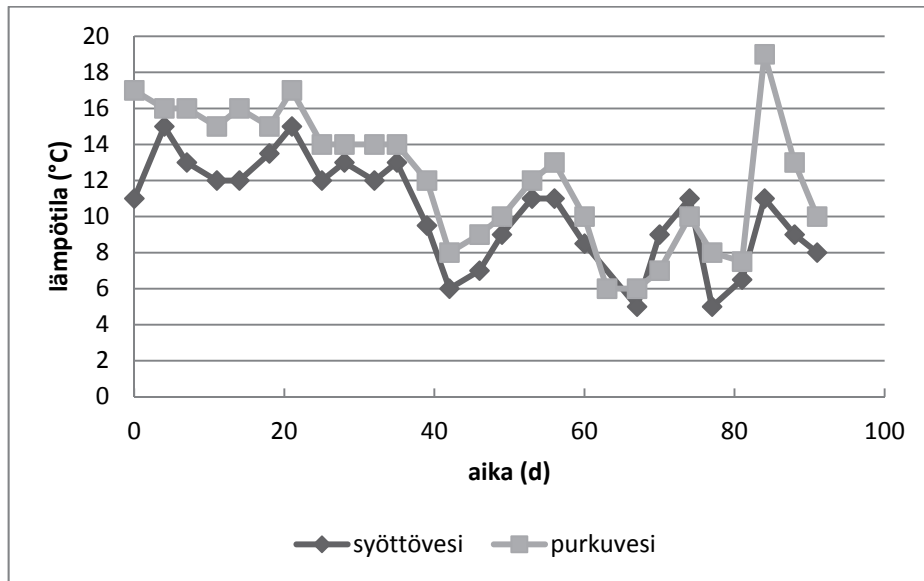
Siilinjärven pilottireaktorin tärkein yksittäinen seurattava parametri oli veden sulfaattipitoisuus. Kuvassa 9 on yhteenveto sulfaattipitoisuudesta ajan funktiona. Kuvaajasta nähdään, että reaktorin käynnistyminen vei noin kaksi viikkoa, minkä jälkeen sulfaattipitoisuus purkuvedessä lähti laskuun. Purkuveden sulfaattipitoisuus painui parhaimmillaan jopa nolnaan. Tämä on kokeen kannalta merkittävä tulos, sillä se osoittaa, että kooreaktorin kaltainen järjestelmä kykenee poistamaan sulfaattia tehokkaasti suotovesistä.



Kuva 9 Sulfaatin pitoisuus syöttövedessä ja purkuvedessä ajan funktiona Siilinjärven pilottireaktorissa.

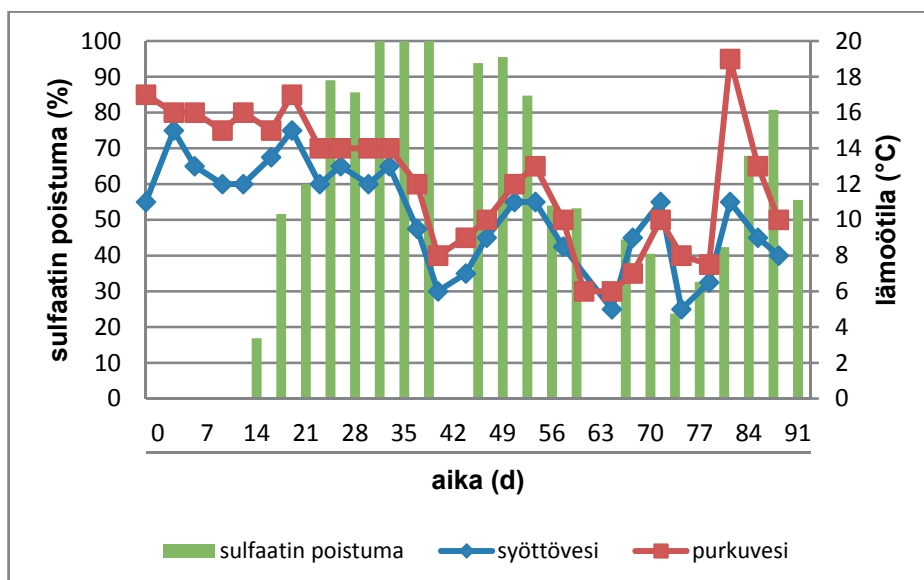
Kuvasta 9 nähdään myös, että noin 50 päivän jälkeen sulfaattipitoisuus alkoi jälleen nousta purkuvedessä. Tämä johtuu lämpötilan laskusta ympäristössä. Kuvassa 10 on esitetty syöttö- ja purkuveden lämpötilat ajan funktiona. Kun verrataan ajankohtaa, jolloin syöttöveden lämpötila on laskenut voimakkaasti ja ajankohtaa, jolloin purkuveden sulfaattipitoisuus on lähtenyt nousuun, huomataan sulfaattipitoisuuden reagoivan lämpötilan muutoksiin hienoisella viiveellä. Kuitenkin vaikuttaisi siltä, että ensimmäisen lämpötilan laskun jälkeen sulfaatinpelkistysteho ei palaudu vaikka lämpötila lyhytaikaisesti hieman nousisikin. Viimeisten havaintopisteiden korkeat lämpötilat ja sulfaatinpelkistystehot johtuvat sisätalälämmittäjästä, joka asennettiin

konttiin estämään jäätymistä. Lämmittimen säädöissä oli ongelmia, mistä johtuen lämpötila oli aluksi tarpeettoman korkea.



Kuva 10 Syöttö- ja purkuveden lämpötilat ajan funktiona Siilinjärven pilottireaktorissa.

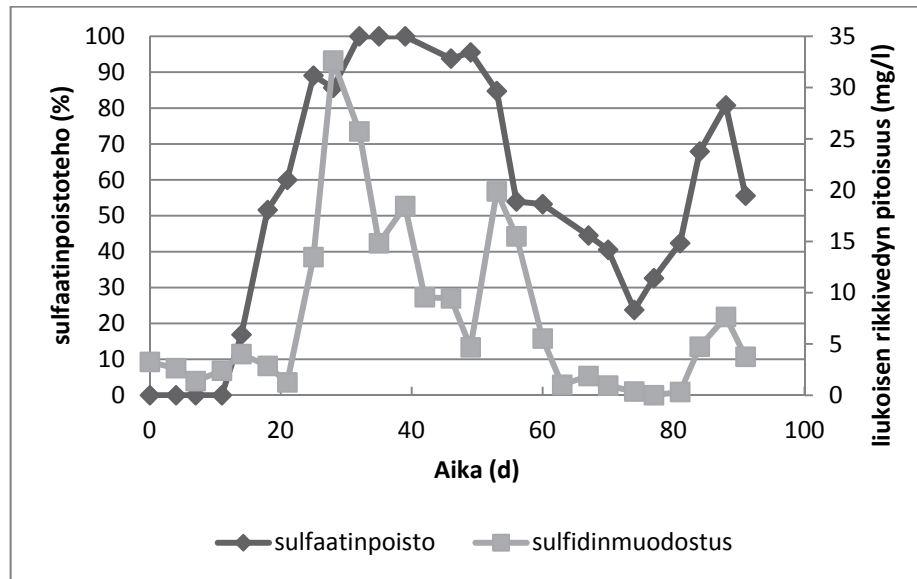
Sulfaatinpelkistystehokkuuden ja lämpötilan välinen yhteys tulee selvemmin esiin kuvassa 11. Siitä nähdään, että sulfaatinpelkistäjät reagoivat varsin herkästi pieniinkin lämpötilanmuutoksiin. Kuvan perusteella vaikuttaa siltä, että syöttöveden ollessa n. 8 °C vielä noin puolet sulfaattia poistuu vedestä. Täydelliseen sulfaatinpoistoon tarvitaan syöttöveden lämpötilaksi n. 12 °C sulfaatin alkupitoisuuden ollessa 100–150 mg/l.



Kuva 11 Sulfaatinpelkistysteho sekä syöttöveden ja purkuveden lämpötila Siilinjärven pilottireaktorissa.

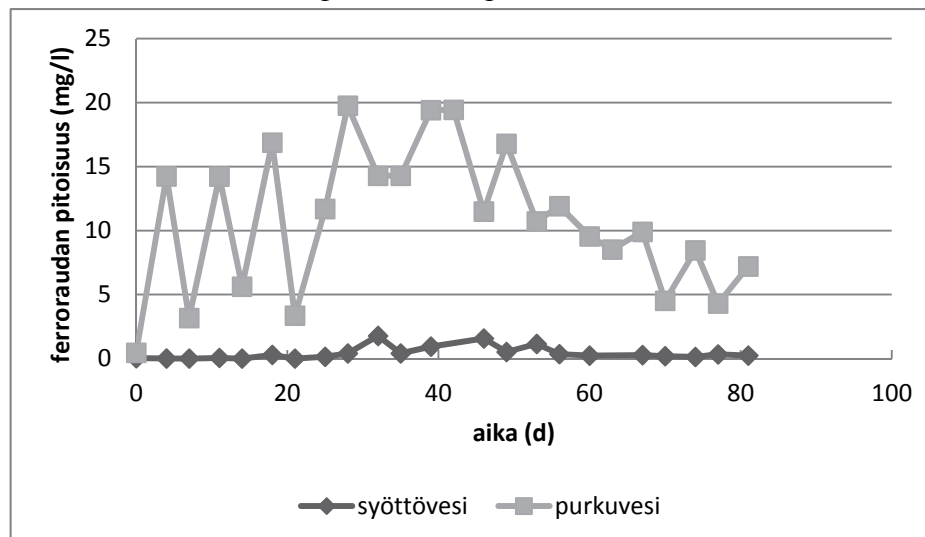
Kuten oli oletettavaa, sulfidinmuodostus seurasi sulfaatinpelkistystä. Tehokkaan sulfaatinpelkistyksen aikana (päivät 25–53) liukoisien sulfidin määrä purkuvedessä

pieneni voimakkaasti, mikä luultavasti johtui metallisulfidien saostumisesta. Sulfaatinpoiston ja sulfidinmuodostuksen välistä yhteyttä on havainnollistettu kuvassa 12.



Kuva 12 Sulfaatin poistotehokkuus ja sulfidinmuodostus Siilinjärven pilottireaktorissa.

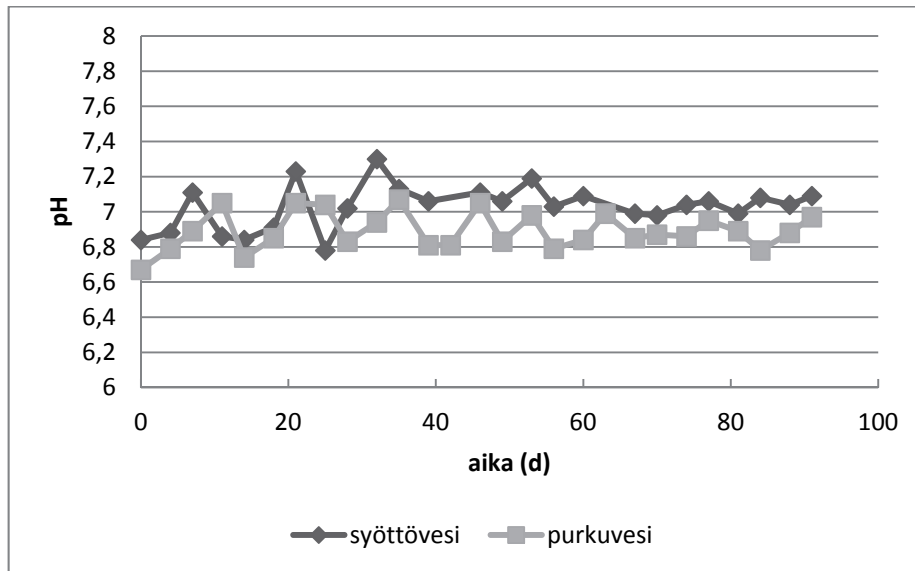
Kuvassa 13 on esitetty ferroraudan pitoisuus reaktorin syöttö- ja purkuvedessä. Ferroraudan pitoisuus purkuvedessä on selvästi korkeampi kuin syöttövedessä. Tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että rautaa liukenee veteen reaktorista tai reaktorissa käytetyistä materiaaleista. Ferroraudan pitoisuus purkuvedessä vaihteli aluksi voimakkaasti, kunnes noin päivän 25 jälkeen vaihtelut tasoittuivat hieman. Päivän 53 jälkeen pitoisuus lähti laskuun. Purkuveden sulfidipitoisuudella ja ferrorautapitoisuudella ei vaikuta olevan selkeää yhteyttä. Lämpötila näyttää kuitenkin vaikuttavan ferroraudan pitoisuuteen purkuvedessä.



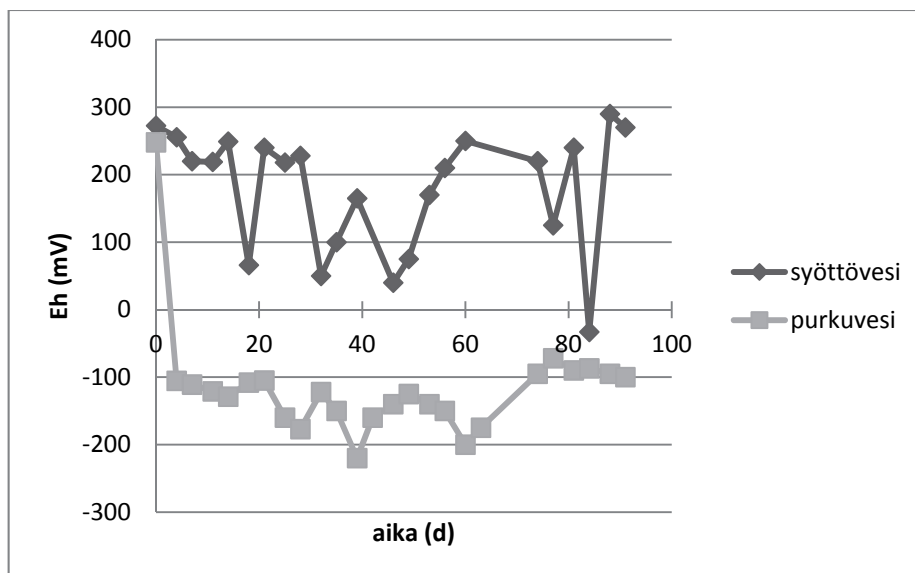
Kuva 13 Ferroraudan pitoisuus Siilinjärven pilottireaktorin syöttö- ja purkuvesissä.

Kuvasta 14 nähdään, että syöttöveden pH pysyy pääsääntöisesti välillä 6,8 – 7,2, mikä on biologisen sulfaatinpelkistyksen kannalta suotuisa pH-alue. Purkuveden pH on pääsääntöisesti hieman alempi, mutta pysyy sekin hyvin välillä 6,8 – 7,0.

Toinen reaktorin olosuhteita kuvaava tunnusluku on redox-potentiaali, joka kertoo kuinka pelkistävät olosuhteet reaktorissa vallitsevat. Kuvasta 15 nähdään, että syöttöveden redox-potentiaali on enimmäkseen positiivinen, joskin sen arvo vaihtelee välillä 0 – 200 mV. Sitä vastoin purkuveden redox-potentiaali painui muutaman ensimmäisen päivän aikana negatiiviseksi. Purkuvedellä redox-potentiaali pysyi tasaisempana kuin syöttövedellä, vaihdellen välillä -200 – -100 mV. Veden redox-potentiaalin pieneneminen reaktorin läpi kulkiessa tarkoittaa sitä, että veteen liuennut happi kului reaktorin sisällä, jolloin syntyi sulfaatinpelkistykselle otolliset olosuhteet.



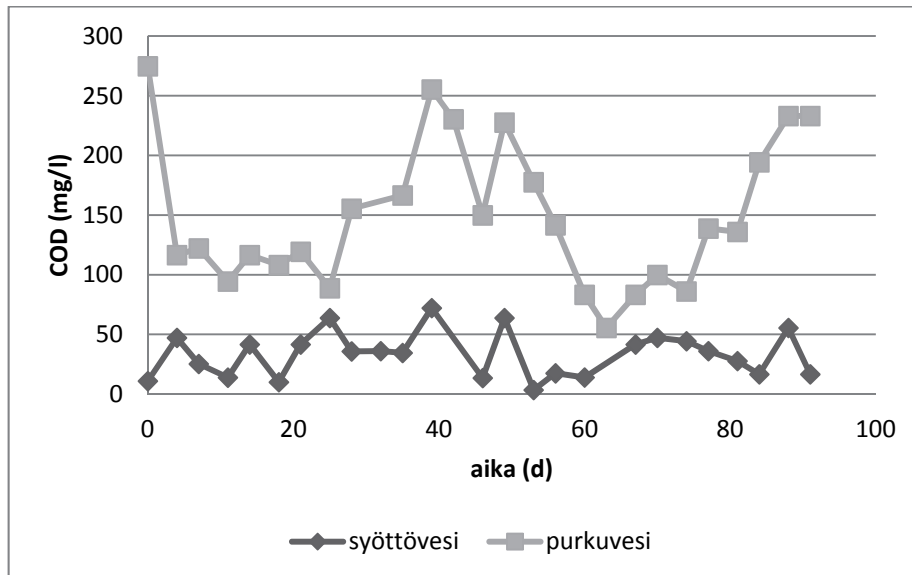
Kuva 14 Syöttö- ja purkuveden pH Siilinjärven pilottireaktorissa.



Kuva 15 Syöttö- ja purkuveden redox-potentiaali (E_h) Siilinjärven pilottireaktorissa.

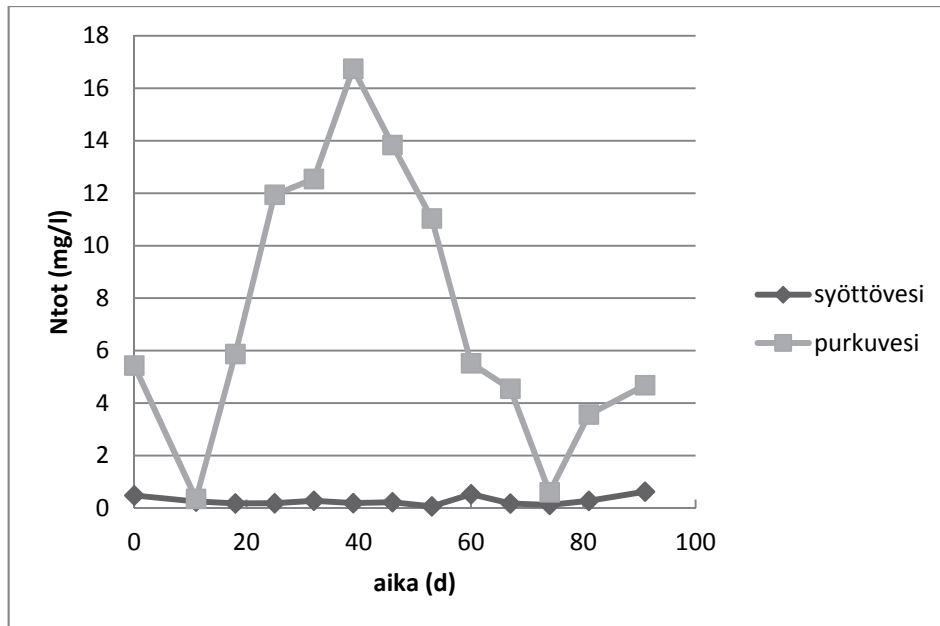
Sulfaatinpelkistyksen käyttökelpoisuuden kannalta on olennaista tarkastella itse sulfaatinpelkistyksen toimivuuden lisäksi sen aiheuttamia mahdollisia muita vaikutuksia ympäristöön. Tämän vuoksi tarkasteltiin myös orgaanisen aineksen ja typen huuhtoutumista reaktorista vesistöön. On tärkeää varmistua siitä, että biologinen seinämä ei aiheuta rehevöittävää kuormitusta lähivesistöihin. Tarkoitus on poistaa

ongelma, ei korvata sitä toisella. Kuvassa 16 on esitetty reaktorin syöttö- ja purkuvesissä olevan liukoisen orgaanisen aineksen määrä. Reaktorin syöttövesi on tyypillistä kaivosalueen vettä, jossa on hyvin vähän orgaanista ainesta. Tämä selittää osittain sen, miksi biologista sulfaatinpelkistystä ei tapahdu spontaanisti kaivosympäristössä. Jos halutaan sulfaatinpelkistystä tapahtuvan, on lisättävä orgaanista materiaalia bakteerien aktiivisuuden takaamiseksi. Kuvasta nähdään myös, että jonkin verran orgaanista ainesta huuhtoutuu reaktorista purkuveteen.

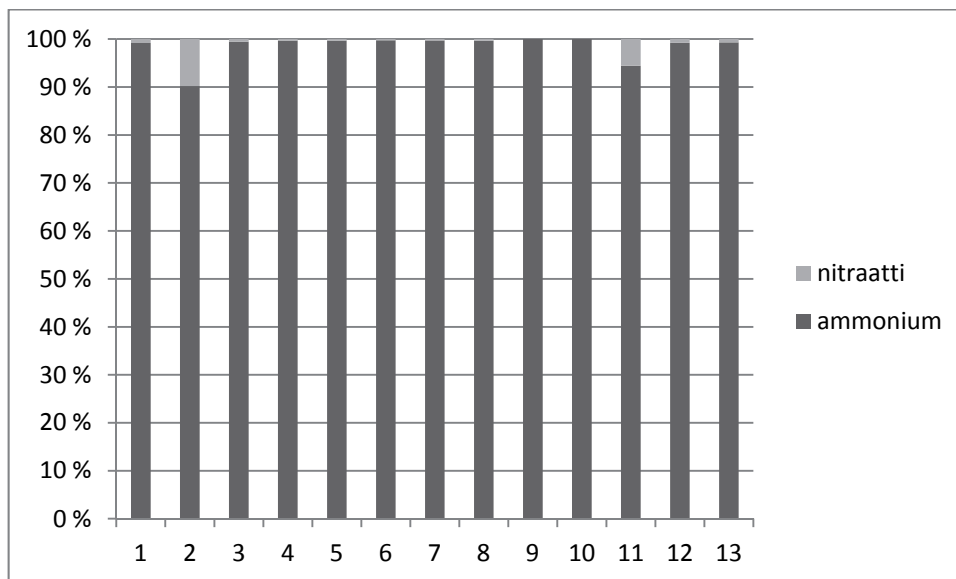


Kuva 16 Liuenneen orgaanisen aineksen määrä Siilinjärven pilottireaktorin syöttö- ja purkuvesissä suodatetuista näytteistä mitatulla COD:lla ilmaistuna.

Liuenneen orgaanisen aineksen lisäksi vesistön rehevöitymisen kannalta on olennaista selvittää reaktorimateriaalista huuhtoutuvien ravinteiden määrä. Tässä tapauksessa tutkittiin liuenneen typen kokonaismäärää reaktorin syöttö- ja purkuvesissä. Tulokset on esitetty kuvassa 17. Syöttövedessä oli oletustasi hyvin vähän typpeä. Sen sijaan purkuvedessä oli reaktorin aktiivisen toiminnan aikaan huomattavia typpipitoisuuksia. Korkeimmillaan purkuveden typpipitoisuus nousi yli 16 milligrammaan litrassa. Pääosa vapautuneesta typestä oli ammoniumtyppeä, mikä on tyypillistä anaerobisille järjestelmille (ks. kuva 18).



Kuva 17 Kokonaistyyppi Siilinjärven pilottireaktorin syöttö- ja purkuvesissä.

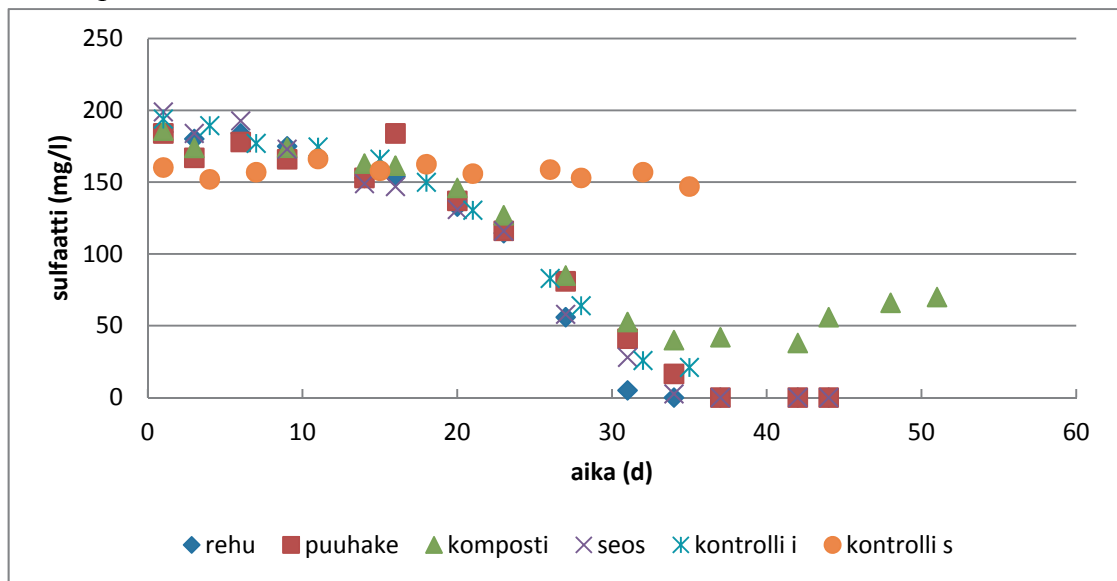


Kuva 18 Ammonium- ja nitraattityypen osuus Siilinjärven pilottireaktorin purkuveden kokonaistyyppistä eri mittauskerroilla.

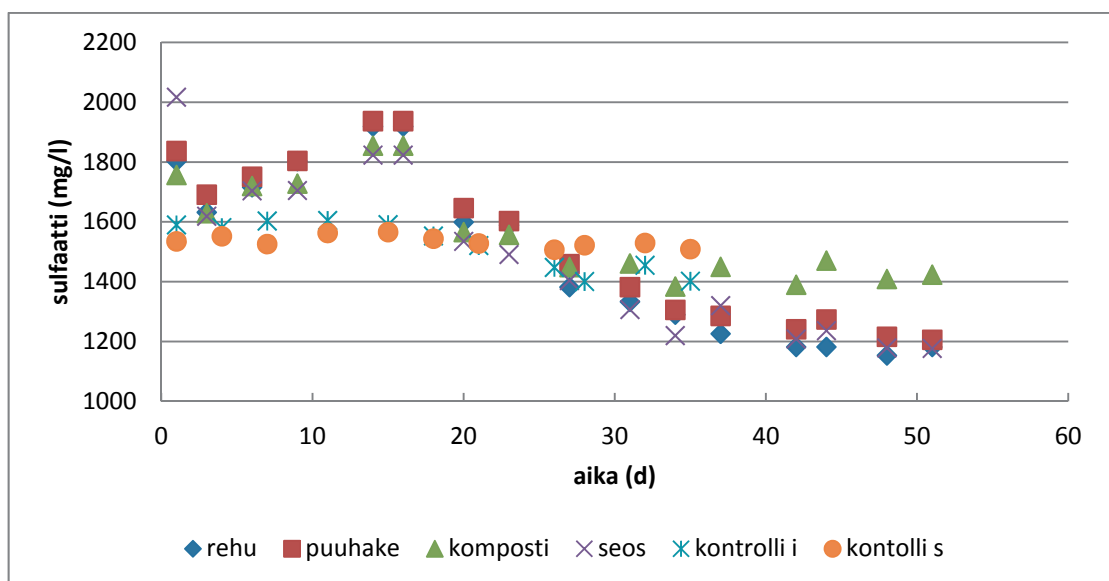
8.2 Panospullokokeet

Pullokokeissa oli olennaista selvittää kunkin elektronidonrin ja niiden seoksen soveltuvuutta biologiseen sulfaatinpelkistykseen. Tällöin oli olennaista seurata erityisesti kahta asiaa: orgaanisen aineksen kulumista ja sulfaatin poistumista liuoksesta. Kuvista 19 ja 20 nähdään, että ilman mikrobisiirrostetta (kontrolli s) pullossa ei tapahdu merkittävää sulfaatinpelkistystä. Sen sijaan pulloissa, joihin ei lisätty substraattia (kontrolli i) nähdään sulfaattipitoisuuden pienenemistä. Tämä johtuu luultavasti siitä, että mikrobisiirrostena käytetty muta sisältää jonkin verran orgaanista ainesta, joka riittää käynnistämään sulfaatinpelkistyksen. Verrattaessa matalan ja korkean

sulfaattipitoisuuden koepullojen tuloksia huomataan kuitenkin, että mikrobisiirrosten sulfaatinpelkistyskapasiteetti on rajallinen. On myös mahdollista, että inokulaatti sisältää jonkin verran sulfaattia, mikä selittäisi odotettua korkeammat sulfaattipitoisuudet kokeiden alussa. Tutkituista substraattimateriaaleista säilörehu ja puuhake vaikuttavat tulosten perusteella paremmilta sulfaatinpelkistykseen kuin kompostimateriaali, sillä niitä käyttämällä saatiin suurempi osa sulfaatista pois liuksesta. Siinä missä säilörehua sisältävissä pulloissa sulfaattipitoisuus putosi nolnaan 34 päivässä ja puuhaketta sekä seosta sisältävissä pulloissa 37 päivässä, oli kompostijätettä sisältävissä pulloissa keskimääräinen sulfaattipitoisuus 42 päivän jälkeen vielä n. 40 mg/l. Tämän jälkeen mitatut sulfaattipitoisuudet olivat jopa suurempia.

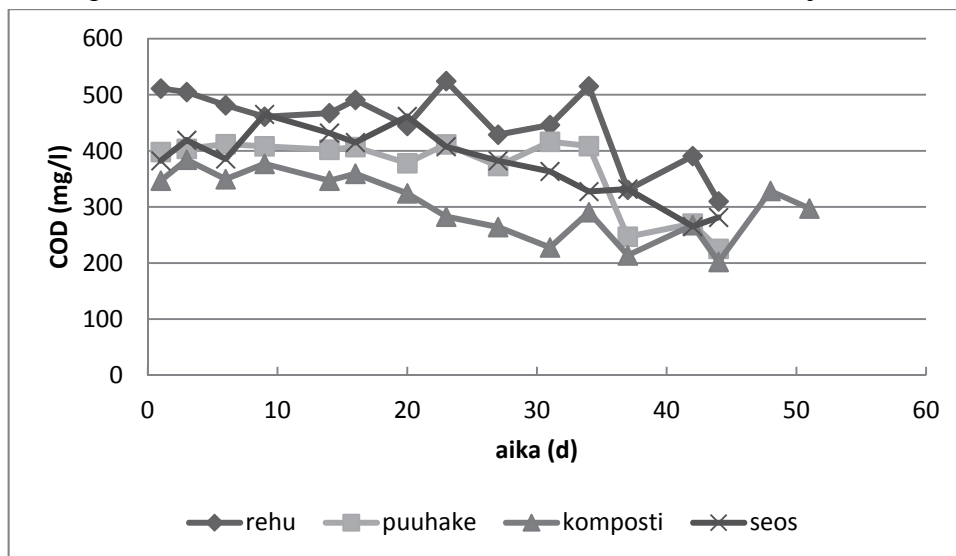


Kuva 19 Sulfaatin määrä matalan sulfaattipitoisuuden pulloissa ajan funktiona. Kontrolli i ei sisältänyt lisättyä elektronidonoreita. Vastaavasti kontrolli s ei sisältänyt lisättyä bakteerisiirrostetta.

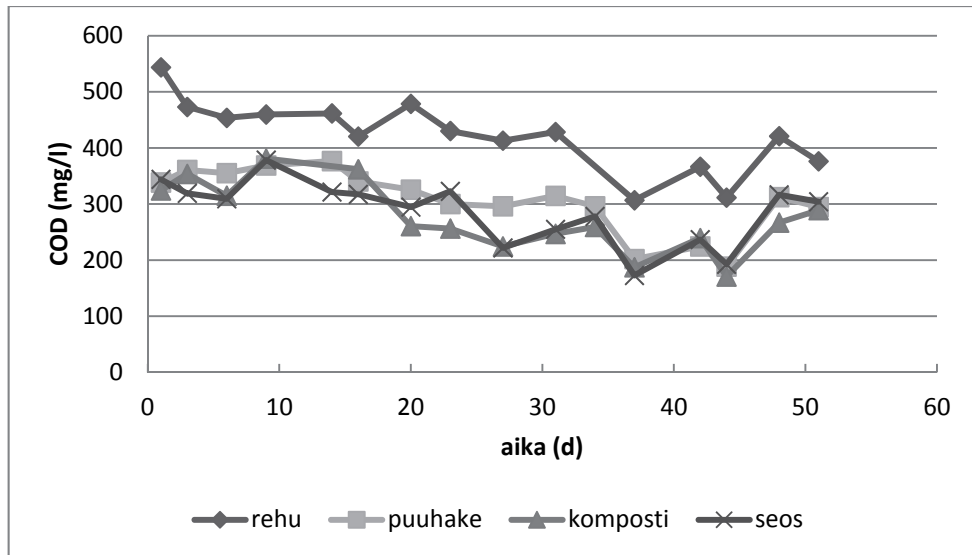


Kuva 20 Sulfaatin määrä korkean sulfaattipitoisuuden pulloissa ajan funktiona. Kontrolli i ei sisältänyt lisättyjä elektronidonoreita. Vastaavasti kontrolli s ei sisältänyt lisättyä bakteerisiirrostetta.

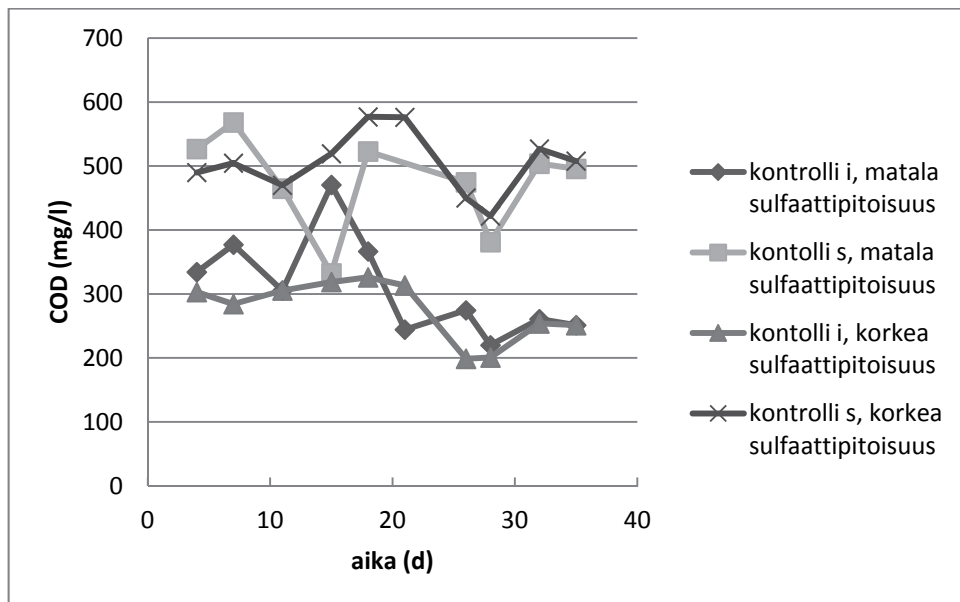
Liukoisen orgaanisen aineksen määrä pulloissa kokeen aikana on esitetty kuvissa 21, 22 ja 23. Kuvaajista käy ilmi, että orgaanisen aineksen lähtötaso oli verraten korkealla. Erityisesti säilörehua käyttäneet pullot erottuivat joukosta. Kokeen aikana orgaanisen aineksen kokonaismäärä pulloissa pienenee jonkin verran, mutta pysyy kuitenkin merkittäväällä tasolla. Kaikilla tutkituilla materiaaleilla orgaanisen aineksen määrä pieneni melko tasaisesti sekä matalalla että korkealla sulfaattipitoisuudella. Myös vastaavien kontrollien tulokset olivat samanlaisia molemmissa sulfaattipitoisuuksissa. Ilman mikrobisiirrostetta kasvatetuissa pulloissa (kontrolli s) orgaanisen aineksen määrä ei juuri muutu. Sitä vastoin substraattittomissa pulloissa (kontrolli i) orgaanisen aineksen määrä pieneni oltuaan suhteellisen vakaa noin kolmen viikon ajan.



Kuva 21 Liukoisen orgaanisen aineksen määrä matalan sulfaattipitoisuuden pulloissa ajan funktiona.



Kuva 22 Liukoisen orgaanisen aineksen määrä korkean sulfaattipitoisuuden pulloissa ajan funktiona.



Kuva 23 Liukoisen orgaanisen aineksen määrä kontrollipulloissa ajan funktiona. Kontrolli i ei sisältänyt lisättyjä elektronidonoreita. Vastaavasti kontrolli s ei sisältänyt lisättyä bakteerisiirrostetta.

Koska sekä sulfaatti että orgaaninen aines poistuivat verraten tasaisesti, voidaan sulfaatin ja orgaanisen aineksen kokonaispoistumaa arvioida vertaamalla suurinta ja pienintä mitattua pitoisuutta. Näytteenotosta johtuen liuoksen tilavuus muuttui kokeen edetessä, joten on yksinkertaisinta verrata aineiden pitoisuuksia eikä niinkään absoluuttisia määriä. Taulukossa 7 on verrattu orgaanisen aineksen poistumaa sulfaatin poistumaan eri pulloissa. Nähdään, että matalan sulfaattipitoisuuden pulloissa yksi milligramma sulfaattia vaatii pelkistyäkseen n. yhden gramman orgaanista ainetta. Sitä vastoin korkean sulfaattipitoisuuden pulloissa yksi gramma sulfaattia vaatii pelkistyäkseen 0,3–0,4 grammaa orgaanista ainetta. Kaavan 16 perusteella arvioituna yhden gramman orgaanista ainetta pitäisi pelkistää noin 1,5 grammaa sulfaattia.

Korkean sulfattipitoisuuden pulloissa sulfaatinpelkistys näyttää olleen odotettua tehokkaampaa. On mahdollista, että kiintoaineesta on liennut lisää orgaanista ainetta kokeen edetessä, jolloin orgaanisen aineksen loppupitoisuuden ja alkupitoisuuden välinen erotus ei vastaakaan orgaanisen aineksen todellista kulutusta.

Taulukko 7 *Orgaanisen aineksen ja sulfaatin poistuma panospullokoikeissa.*

	<i>matala sulfaattipitoisuus</i>			<i>korkea sulfaattipitoisuus</i>		
	$\Delta(\text{COD})$ mg/l	$\Delta(\text{SO}_4)$ mg/l	C/S	$\Delta(\text{COD})$ mg/l	$\Delta(\text{SO}_4)$ mg/l	C/S
säilörehu	214	185	1,2	237	766	0,3
puuhake	191	185	1,0	188	721	0,3
kompostijäte	182	148	1,2	210	471	0,4
seos	200	200	1,0	206	809	0,3

9 TULOSTEN TARKASTELU

Tulosten perusteella tutkitun kaltaisella reaktiivisella seinämällä voidaan hyvin puhdistaa Siilinjärven kaivoksen suotovesiä, mutta puhdistustehokkuus riippuu merkittävästi lämpötilasta. Täydelliseen sulfaatinpoistoon vaadittiin syöttöveden lämpötilaksi vähintään n. 12 °C, kun taas lämpötilan ollessa 8 °C vain n. puolet sulfaatista saatiin poistumaan. Pilottireaktorin tutkimusten aikana syöttöveden lämpötila oli alimmillaan n. 5 °C, jolloin sulfaatinpoistoteho oli n. 25 %. Tulokset saatiin käyttäen 15 päivän viipymää.

Koska suotovesien lämpötiloista ei ole dataa saatavilla, on käytettävä muita keinoja suotovesien vuotuisen lämpötilavaihtelun arvioimiseen. Vertailukohdaksi voidaan ottaa esimerkiksi Kuopion Kallavesi. Vuosina 1961–1990 Kallaveden pintalämpötila oli keskimäärin 4,5 kk vuodessa yli 12 °C ja 6,5 kk alle 5 °C (Korhonen 2002). Jos oletetaan suotovesien lämpötilan suunnilleen noudattelevan Kallaveden pintalämpötilaa, voidaan arvioida seinämän sulfaatinpelkistystehon olevan 100 % 4,5 kk vuodessa ja noin 20 % (arvio) 6,5 kk vuodessa. Olettamalla jäljelle jäävän kuukauden lämpötila sellaiseksi, että sulfaatinpelkistysteho on 50 %, saadaan sulfaatinpelkistystehon koko vuoden keskiarvoksi n. 52,5%. Seinämän tehoa voidaan parantaa pidentämällä veden viipymää rakenteen sisällä. Jos oletetaan, että kasvattamalla seinämän tilavuutta sulfaatinpelkistysteho kasvava samassa suhteessa niinä kuukausina, joina puhdistusteho on alle 100 %, kasvattamalla veden viipymää 1,5-kertaiseksi saadaan keskimääräiseksi puhdistustehoksi 60 %, kun taas kaksinkertaisella viipymällä keskimääräinen puhdistusteho on 67,5 %. Pohjois-Savon ely-keskuksen asettama tavoite sulfaatinpoistolle on 2/3, johon siis päästäisiin näillä lähtöoletuksilla kuukauden viipymällä. On kuitenkin huomioitava, että viipymän vaikutusta sulfaatinpelkistystehokkuuteen ei tutkittu. Näin ollen ei ole varmaa, että viipymän kaksinkertaistaminen todella nostaisi sulfaatinpelkistystehokkuuden halutulle tasolle. Viipymän ja lämpötilan vaikutuksesta sulfaatinpelkistystehokkuuteen tarvitaan lisää tietoa ennen kuin seinämän lopullista mitoitusta voidaan arvioida luotettavasti.

Puhdistusteho on merkittävä lähinnä rehevöitymiskehityksen pysäyttämiseksi, sillä suotovesien sulfaattipitoisuudet alittavat sekä sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön talousvedelle antamien laatusuosituksen (A 461/2000) että vesienhoidon ympäristölaatumuutosten (A 30.11.2006/1040) raja-arvot.

Kuukauden viipymä tarkoittaa käytännössä sitä, että rakennettavan seinämän kokonaistilavuuden on oltava vähintään 30-kertainen puhdistettavan veden virtaamaan nähden. Esimerkiksi Rötikönpurossa virtaama on keskimäärin n. 135 m³/d. Näin ollen Rötikönpuron vesien puhdistamiseen tarvittaisiin seinämä, jonka kokonaistilavuus on

4050 m³. Lopullisen seinämän tilavuus riippuu puhdistettavien vesien kokonaismäärästä. Mikäli seinämästä on tulossa liian suuri, voidaan harkita orgaanisen elektronidononin määrän lisäämistä pienentämällä soran osuutta seoksesta. Tällöin on kuitenkin varmistuttava siitä, ettei toimenpide heikennä seinämän toimintaedellytyksiä. Seinämärakenne voitaisiin rakentaa esimerkiksi leventämällä ja syventämällä jo olemassa olevaa puronuomaa ja täyttämällä se reaktiivisella seoksella. Hapettomien olosuhteiden takaamiseksi tulisi rakenteen päälle tehdä eristävä kerros esimerkiksi savesta.

Kirjallisuudesta löytyy suhteellisen vähän esimerkkejä sulfaatinpelkistykseen perustuvista seinämistä, joissa on saavutettu hyviä tuloksia sulfaatin poistumisesta. Seinämät ovat pääsääntöisesti olleet tehokkaita metallien poistamisessa, mutta sulfaatinpoistotehokkuutta ei ole joko raportoitu tai se on jäänyt alle 50 %:n. Joissakin tapauksissa sulfaatinpelkistys on ollut tehokasta seinämän sisällä, mutta pelkistymistuotteet ovat kulkeutuneet alavirtaan ja hapettuneet uudelleen (Ludwig et al. 2009; Ludwig et al. 2002) Reaktiivisia seinämiä, joille on ilmoitettu sekä viipymä että sulfaatinpelkistysteho löytyy Kanadasta (Benner et al. 1999; Benner et al. 2002) ja Espanjasta (Gibert et al. 2011). Näistä ensiksi mainitussa viipymä oli 90 päivää ja sulfaatinpoistoteho vaihteli 7 % ja 56 % välillä. Jälkimmäisessä puolestaan viipymä oli 1–2 päivää, mutta veden sulfaattipitoisuus alavirrassa ei merkittävästi poikennut ylävirran pitoisuudesta. Laboratoriokokeissa on saatu parempia tuloksia sulfaatinpoistosta. Esimerkiksi Zagury et al. (2002) raportoivat panoskokeista, joissa sulfaattipitoisuus oli saatu 41 päivässä pienemään tasosta 2000–3200 mg/l loppupitoisuuteen, joka oli alle 90 mg/l. Viggi et al. (2010) puolestaan raportoivat 50 % sulfaatinpoistosta kolonnikokeissa 9 päivän aikana ja 83 % sulfaatinpoistosta panoskokeissa 22 päivän aikana. Verrattuna kirjallisuudesta löytyviin esimerkkeihin, oli pilottireaktorin toiminta sulfaatin poistamisessa suhteellisen luotettavaa ja tehokasta.

Kokeen aikana reaktorista huuhtoutui orgaanista ainetta ja fosforia veteen. Syöttöveden COD-pitoisuus vaihteli välillä 3–50 mg/l kun taas purkuvedessä pitoisuus oli välillä 50–250 mg/l. Syöttöveden liukoisen kokonaistypen pitoisuus oli verraten alhainen (n. 0–0,5 mg/l). Purkuveden typpipitoisuus vaihteli suuresti kokeen aikana. Päivien 10 ja 40 välillä typpipitoisuus nousi syöttöveden tasosta yli 16 milligrammaan litrassa. Vesistöä pidetään erittäin rehevänä, mikäli sen kokonaistyppipitoisuus ylittää 1500 µg/l (Häkkinen et al. 2013), joten on todennäköistä, että pitkittyessään tämäntasoinen kuormitus aiheuttaisi ongelmia lähijärvien vedenlaadulle. Seuraavien 34 päivän aikana pitoisuus laski takaisin syöttöveden tasolle, minkä jälkeen se lähti jälleen nousuun. Jatkon kannalta olisi erityisen tärkeää selvittää jatkuuko typen huuhtoutuminen voimakkaana reaktorin pidempiaikaisessa käytössä. Mikäli osoittautuu, että fosforikuormitus pysyy merkittävällä tasolla, on selvitettävä vaihtoehtoja kuormituksen pienentämiseksi. Suomessa typenpoisto tapahtuu yleensä nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessilla (ks. esim. Paronen 2012).

Jatkossa huomioon otettavia asioita ovat mm. raudan lisäämisen tarve, seinämästä huuhtoutuvan orgaanisen aineksen ja ravinteiden vähentäminen ja

puhdistettavien suotovesien määrän selvittäminen. Rautaa voidaan joutua lisäämään, jotta kaikki seinämässä muodostuva sulfidi saadaan saostumaan. Käytännössä tämä voitaisiin toteuttaa esimerkiksi korvaamalla osa sorasta romuraudalla. Orgaanisen aineksen ja varsinkin ravinteiden huuhtoutumisen estäminen on tärkeää, jotta jo olemassa oleva rehevöitymisongelma ei entisestään pahenisi. Suotovesien kokonaismäärän selvittäminen on ensiarvoisen tärkeää, jotta puhdistusjärjestelmä voidaan mitoittaa oikein.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Pilottireaktorin toiminnasta saatujen tulosten perusteella biologiseen sulfaatinpelkistykseen perustuva reaktiivinen seinämä on hyvin toimiva vaihtoehto sulfaattipitoisten vesien puhdistamiseen sillä edellytyksellä, että veden viipymä seinämässä saadaan riittävän suureksi. Seinämän mitoitus laadittaessa on huomioitava, että lämpötila vaikuttaa suuresti biologisen sulfaatinpelkistyksen nopeuteen. Tästä syystä talvikuukaudet ovat erityisen haastavia puhdistustavoitteiden saavuttamiseksi.

Sulfaatinpelkistystä voidaan tehostaa käyttämällä mahdollisimman hyvin soveltuvia elektronidonoreita. Pilottireaktorissa käytettiin kolmen elektronidonorin, säilörehun, puuhakkeen ja kompostimateriaalin seosta. Näitä kolmea tutkittiin myös erikseen panospullokokeilla. Näistä säilörehu ja puuhake vähensivät sulfaatin määrää tehokkaammin suhteessa käytettyyn orgaanisen aineksen määrään kuin kompostimateriaali. Toisaalta, erot elektronidonorien välillä eivät olleet erityisen suuria ja tutkimuksen kesto oli lyhyt verrattuna seinämien käyttöikänsä. Lisäksi seinämän pitkäaikaisen toiminnan varmistamiseksi on hyvä käyttää myös hitaammin hajoavia elektronidonoreita. Saadut tiedot eivät olleet riittäviä, jotta voitaisiin vetää johtopäätöksiä elektronidonorien keskinäisestä paremmuudesta.

Täysimittaisen reaktiivisen seinämän lopullinen mitoitus riippuu puhdistettavien suotovesien kokonaismäärästä. Tätä varten olisi rikastushiekka-alueen suotovedet kartoitettava ja samalla selvitettävä miten suotovedet saadaan koottua yhteen pisteeseen puhdistusta varten. Vaihtoehtoisesti voidaan rakentaa useampi pienempi seinämä, mutta se todennäköisesti lisää kustannuksia. On myös syytä miettiä tarvitaanko erillinen järjestelmä seinämästä mahdollisesti huuhtoutuvan orgaanisen aineksen ja ravinteiden poistamiseksi vedestä tai voidaanko seinämärakennetta muokkaamalla vaikuttaa näiden aineiden poistumiseen. Joka tapauksessa biologinen sulfaatinpelkistys on osoittautunut toimivaksi vaihtoehdoksi vesistöihin kohdistuvan sulfaattikuorman pienentämiseksi ja siksi suositellaankin reaktiivisen seinämän käyttöönoton käytännön järjestelyjen selvittämistä ja jatkokokeiden tekemistä.

LÄHTEET

- A 214/2007. Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista.
- A 461/2000. Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista
- A 30.11.2006/1040. Valtioneuvoston asetus vesienhoidon järjestämisestä.
- Ahonen, M. 1998. Rikastushiekka-alueiden teknis-taloudellinen käyttö. Oulu, Oulun yliopisto/Geotekniikan laboratorio, Rikastushiekan läjitystekniikat väliraportti. 9 s.
- Akcil, A., Koldas, S. 2006. Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14,12–13, pp. 1139–1145.
- APHA (American Public Health Association). 1992. 3500-Fe. Washington DC.
- Geologian tutkimuskeskus. Apatiittikaivokset [www]. 2001. [viitattu 30.7.2013]. Saatavissa: <http://weppi.gtk.fi/aineistot/kaivosteollisuus/Apatiittikaivokset.htm>
- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R., Iversen, E.R., Banks, S.B. 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Earth Sciences* 32, 3, pp. 157–174.
- Barnes, L.J., Sherren, J., Janssen, F.J., Scheeren, P.J.H., Versteegh, J.H. & Koch, R.O. 1991. Simultaneous microbial removal of sulphate and heavy metals from waste water. First European Metals Conference, EMC'91: Non-ferrous metallurgy-present and future. Elsevier Science Publishers Ltd, England. pp. 391–401.
- Barton, C.D., Karathanasis, A.D. 1999. Renovation of a failed constructed wetland treating acid mine drainage. *Environmental Geology* 39, 1, pp. 39–50.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. 1997. A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage. *Ground Water Monitoring & Remediation* 17, 4, pp. 99–107.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Gould, W.D., Herbert, R.B. Jr., Ptacek, C.J. 1999. Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage. *Environmental Science & Technology* 33, 16, pp. 2793–2799.

Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Mayer, K.U. 2002. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Applied Geochemistry* 17, 3, pp. 301–320.

Brune, A., Frenzel, P., Cypionka, H. 2000. Life at the oxic-anoxic interface: microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiology Reviews* 24, pp. 691–710.

Capone, D.G., Kiene, R.P. 1988. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism. *Limnology and Oceanography* 33, 4, pp. 725–749.

Celis, L.B., Gonzales-Silva, B.M., Briones-Gallardo, R., Razo-Flores, E. 2009. Inhibition of sulfate reduction by iron, cadmium and sulfide in granular sludge. *Journal of Hazardous Materials* 172, 1, pp. 400–407.

Christensen, B., Laake, M., Lient, T. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Research* 30, 7, pp. 1617–1624.

Church, C.D., Wilkin, R.T., Alpers, C.N., Rye, R.O., McCleskey, R.B. 2007. Microbial sulfate reduction and metal attenuation in pH 4 acid mine water. *Geochemical Transactions* 8, 10.

Cord-Ruwisch, R. 1985. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Microbiological Methods* 4, 1, pp. 33–36.

Dubrovsky, N.M., Cherry, J.A., Reardon, E.J. 1985. Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district. *Canadian Geotechnical Journal* 22, 1, pp. 110–128.

Dvorak, D.H., Hedin, R.S., Edenborn, H.M., McIntire, P.E. 1992. Treatment of metal contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering* 40, 5, pp. 609–616.

Faque, G.D. 1995. Ecology of sulfate-reducing bacteria, teoksessa *Sulfate Reducing Bacteria* (ed. L. L. Barton). Plenum, New York, vol. 8, pp. 217–241.

Feller, G., Gerday, C. 2003. Psychrophilic enzymes: hot topics in cold adaptation. *Nature Reviews Microbiology* 1, pp. 200–208.

- Fortin, D., Davis, B., Southam, G., Beveridge, T.J. 1995. Biogeochemical phenomena induced by bacteria within sulfidic mine tailings. *Journal of Industrial Microbiology* 14, 2, pp. 178–185.
- Fortin, D., Goulet, R., Roy, M. 2000. Seasonal cycling of Fe and S in a constructed wetland: the role of sulfate-reducing bacteria. *Geomicrobiology Journal* 17, 3, pp. 221–235.
- Suomen ympäristökeskus. Fosforinpoistomenetelmät [www]. Päivitetty 13.06.2011. [Viitattu 22.07.2013]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/default.asp?contentid=166955&lan=FI>
- le Gall, J., Postgate, J.R. 1973. The Physiology of Sulphate-Reducing Bacteria. *Advances in Microbial Physiology* 10, pp. 81–133.
- Garrity, G.M., Bell, J.A., Lilburn, T.G. 2004. Taxonomic outline of the prokaryotes Bergey's manual of systematic bacteriology, 2nd edition, release no 5. New York, Bergeys Manual Trust, Springer. 401 p.
- Gazea, B., Adam, K., Kontopoulos, A. 1996. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering* 9, 1, pp. 23–42.
- Gibert, O., Rötting, T., Cortina, J.L., de Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J., Bolzicco, J. 2011. In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcóllar (Sw Spain). *Journal of Hazardous Materials* 191, pp. 287–295.
- Goldhaber, M.B. 2003. Sulfur-rich Sediments. *Treatise on Geochemistry* 7, pp. 257–288.
- Groudev, S., Georgiev, P., Spasova, I., Nicolova, M. 2008. Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit. *Hydrometallurgy* 94, 1–4, pp. 93–99.
- Gu, B., Watson, D.B., Wu, L., Phillips, D.H., White, D.C., Zhou, J. 2002. Microbiological characteristics in a zero-valent iron reactive barrier. *Environmental Monitoring and Assessment* 77, 3, pp. 293–309.
- Hammack, R.W., Edenborn, H.M. 1992. The removal of nickel from mine waters using bacterial sulfate reduction. *Applied Microbiology and Biotechnology* 37, 5, pp. 674–678.
- Hao, O.J., Chen, J.M., Huang, L., Buglass, R.L. 2009. Sulfate-reducing bacteria. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26, 2, pp. 155–187.

- Harris, M.A., Ragusa, S. 2001. Bioremediation of acid mine drainage using decomposable plant material in a constant flow bioreactor. 40, 10. pp. 1192–1204.
- Harrison, S.T.L., Moosa, S. 2006. Product inhibition by sulphide species on biological sulphate reduction for the treatment of acid mine drainage. Hydrometallurgy 83, 1–4, pp. 214–222.
- Hedin, R.S., Narin, R.W., Kleinmann, R.L.P. 1994. Passive treatment of coal mine drainage. U.S. Bureau of Mines, USBM Information Circular 9389. 35 s.
- Holmer, M., Storkholm, P. 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. Freshwater Biology 46, pp. 431–451.
- Hulshoff, L.W., Lens, P.N.L., Weijma, J., Stams, A.J.M. 2001. New developments in reactor and process technology for sulfate reduction. Water Science & Technology 44, 8, pp. 67–76.
- Häkkinen, M., Jylhä-Ollila, M., Karjalainen, J., Kinnunen, T., Korkiakoski, J., Marttila, T., Ojala, T., Sassi-Päkkilä, P. 2013. Vedenlaatuokituksen raja-arvot ja lähteet. Salla, Vapo Oy, Poroaavan turvetuotantoalueen yva-selostus, liite 9. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B25BB9021-2BDB-4D7B-970F-0F5AD213AA5C%7D/59563>.
- Ilmatieteen laitos. 2013. Lämpötilaennätyksiä [WWW]. [viitattu 10.9.2013]. Saatavissa: <http://ilmatieteenlaitos.fi/lampotilaennatyksia>
- Ingvorsen, K., Mogensen, G.L., Kjeldsen, K.U. 2005. *Desulfovibrio aerotolerans* sp. nov., an oxygen tolerant sulphate-reducing bacterium isolated from activated sludge. Anaerobe 11, 6, pp. 339–349.
- Isa, M.H., Anderson, G.K. 2005. Molybdate inhibition of sulphate reduction in two-phase anaerobic digestion. Process Biochemistry 40, 6, pp. 2079–2089.
- Itä-Suomen aluehallintovirasto, ympäristölupapäätös 6.8.2012, Nro. 58/2012/1, Dnro. ISAVI/113/04.08/2011. Mustin rikastehiekka-alueen vesialtaan laajennuksen vaikutusta Kolmisopen ja Syrjänlammen tilaan koskeva selvitys, Siilinjärvi.
- Johnson, D.B. 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. FEMS Microbiology Ecology 27, pp. 307–317.

- Johnson, D.B. 2003. Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 3, 1, pp. 47–66.
- Johnson, D.B. 2012. Reductive dissolution of minerals and selective recovery of metals using acidophilic iron- and sulfate-reducing acidophiles. *Hydrometallurgy* 127–128, pp. 172–177.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B. 2002. Pitfalls of passive mine water treatment. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* 1, 4, pp. 335–343.
- Johnson, D.B., Hallberg, K.B. 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, 1-2, pp. 3–14.
- Johnson, D.B., Jameson, E., Rowe, O.F., Hallberg, K.B. 2010. Sulfidogenesis and selective precipitation of metals at low pH mediated by *Acidithiobacillus* spp. and acidophilic sulfate-reducing bacteria. *Hydrometallurgy* 104, 3–4, pp. 488–493.
- Johnson, D.B., Jameson, E., Rowe, O.F., Wakeman, K., Hallberg, K.B. 2009. Sulfidogenesis at low pH by acidophilic bacteria and its potential for the selective recovery of transition metals from mine waters. *Advanced Materials Research* 71–73, pp. 693–696.
- Jørgensen, B.B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction. *Nature* 296, pp. 643–645.
- Jørgensen, B.B., Isaksen, M.F., Jannasch, H.W. 1992. Bacterial Sulfate Reduction Above 100°C in Deep-Sea Hydrothermal Vent Sediments. *Science* 258, 5089, pp. 1756–1757.
- Kaksonen, A. 2004. The Performance, Kinetics and Microbiology of Sulfidogenic Fluidized-Bed Reactors Treating Acidic Metal- and Sulfate-Containing Wastewater. *Väitöskirja*. Tampere. Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu 489. 114 s.
- Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2007. Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals. *Engineering in Life Sciences* 7, 6, pp. 541–564.
- Kalyuzhnyi, S.V., Federovich, V.V. 1998. Mathematical Modelling of Competition Between Sulphate Reduction and Methanogenesis in Anaerobic Reactors. *Bioresource Technology* 65, pp. 227–242.

Kamolpornwijit, W., Liang, L., West, O.R., Moline, G.R., Sullivan, A.B. 2003. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: column study. *Journal of Contaminant Hydrology* 66, 3–4, pp. 161–178.

Kauppinen, E. 2011. Mustin vesialtaan rakentamisen ja käytön vaikutus Kolmisopen ja Syrjänlammen tilaan - Vuosina 2007-2010 tehtyjen selvitysten keskeiset tulokset, johtopäätökset ja toimenpide-ehdotukset. Kuopio 2011, Vesi-Eko Oy. 46 s.

Kieu, H.T.Q., Müller, E., Horn, H. 2011. Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria. *Water Research* 45, 13, pp. 3863–3870.

Kleeberg, A., Dudel, G.E. 1997. Changes in extent of phosphorus release in a shallow lake (Lake Großer Müggelsee; Germany, Berlin) due to climatic factors and load. *Marine Geology* 139, 1–4, pp. 61–75.

Korhonen, J. 2002. Suomen vesistöjen lämpötilaolot 1900-luvulla. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö 566. Edita Prima Oy, Helsinki. 116 s.

Lens, P., Vallero, M., Esposito, G., Zandvoort, M. 2002. Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* 1, 4, pp. 311–325.

Li, L., Benson, C.H. 2010. Evaluation of five strategies to limit the impact of fouling in permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials* 181, 1–3, pp. 170–180.

Ludwig, R.D., Smyth, D.J.A., Blowes, D.W., Spink, L.E., Wilkin, R.T., Jewett, D.J., Weisener, C.J. 2009. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB. *Environmental Science & Technology* 43, pp. 1970–1976.

Loukola-Ruskeeniemi, K., Aaltonen, R., Alapassi, M., Karhula, M., Karhunen, E., Korhonen, I., Nyberg, P., Peltonen, P., Uusisuo, M. 2012. Suomen kaivosteollisuuden tilannekatsaus vuonna 2012. Helsinki 2012, Työ- ja elinkeinoministeriö, TEM raportteja 23/2012. 47 s.

Lovely, D.R., Phillips, E.J.P. 1987. Competitive Mechanisms for Inhibition of Sulfate Reduction and Methane Production in the Zone of Ferric Iron Reduction in Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 53, 11, pp. 2636–2641.

Ludwig, R.D., McGregor, R.G., Blowes, D.W., Benner, S.G., Mountjoy, K. 2002. A permeable reactive barrier for treatment of heavy metals. *Ground Water* 40, 1, pp. 59–66.

- Maa- ja elintarviketalouden tutkimuskeskus MTT. 2014. Silage composition and quality -statistics [www]. Saatavissa: https://portal.mtt.fi/portal/page/portal/Artturi/artturi_web_service/feed_analysis/silage_compositions_and_quality_statistics/2012/12
- Machemer, S.D., Wildeman, T.R. 1992. Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. *Journal of Contaminant Hydrology* 9, 1–2, pp. 115–131.
- Madigan, M., Martinko, J., Parker, J., 2010 *Brock Biology of Microorganisms*, 13th edition. Prentice Hall, New Jersey.
- Matlock, M.M., Howerton, B.S., Atwood, D.A. 2002. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research* 36, 19, pp. 4757–4764.
- Melgar-Ramírez, R., González, V., Sánchez, J.A., García, I. 2012. Effects of Application of Organic and Inorganic Wastes for Restoration of Sulphur-Mine Soil. *Water, Air, & Soil Pollution* 223, 9, pp. 6123–6131.
- Morita, R.Y. 1975. Psychrophilic bacteria. *Bacteriological Reviews* 39, 2, pp. 144–167.
- Myllyoja, S., Kauppila, P., Räisänen, M. L. 2011. Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Helsinki, Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 29. 213 s.
- Nedwell, D.B. 1999. Effect of low temperature on microbial growth: lowered affinity for substrates limits growth at low temperature. *FEMS Microbial Ecology* 30, 2, pp. 101–111.
- Nevatalo, L.M., Bijmans, M.F.M., Lens, P.N.L., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A. 2010. The effect of sub-optimal temperature on specific sulfidogenic activity of mesophilic SRB in an H₂-fed membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 45, pp. 363–368.
- Nürnberg, G.K. 1996. Comment: phosphorus budgets and stoichiometry during the open-water season in two unmanipulated lakes in the Experimental Lakes Area, north-western Ontario. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 53, 6, pp. 1469–1471.
- Ogram, A., Castro, H.F., Williams, N.H. 2000. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* 31, pp. 1–9.

de Pablo, J., Gibert, O., Cortina, J.L., Ayora, C. 2002. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology* 1, 4, pp. 327–333.

Paronen, P. 2012. Viinikanlahden puhdistamon typenpoisto dn-prosessilla. Opinnäytetyö. Tampere. Tampereen ammattikorkeakoulu, paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma. Saatavissa: http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/41237/Paronen_Petra.pdf?sequence=2

Parrow, M.W., Giles, R.L., Zackeru, J.C., Elliott, G.D. Fungal growth necessary but not sufficient for effective biopulping of wood for lignocellulosic ethanol applications. *International Biodeterioration & Biodegradation* 67, pp. 1–7.

PIRAMID Consortium. 2003. Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. Newcastle Upon Tyne, UK 2003, University of Newcastle Upon Tyne, European Commission 5th Framework RTD Project no. EVK1-CT-1999-000021. 166 s.

Prasad, D., Wai, M., Bérubé, P., Henry, J.G. 1999. Evaluating substrates in the biological treatment of acid mine drainage. *Environmental Technology* 20, 5, pp. 449–458.

Puhakka, J. 2002. Ympäristöbiotekniikka ja biofilmit. Teoksessa: Salkinoja-Salonen (toim.). Mikrobiologian perusteita. Mikrobiologian julkaisuja. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, Suomi. 760 s.

Rantajärvi, L. 2012. Kaivosten ympäristöhaitat pienemmiksi. *Ympäristö* 26, 2, s. 10–13.

Reinikainen, J. 2003. Reaktiiviset seinämät pilaantuneen pohjaveden käsittelyssä. Helsinki, 2003, Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 628. 85 s.

Richardson, J.P., Nicklow, J.W. 2002. *In situ* permeable reactive barriers for groundwater contamination. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 11, 2, pp. 241–268.

Saarijärvi, E., Kauppinen, E., Heitto, L., Lehtoranta, J., Ekholm, P. 2013. Onko sulfaatti rehevöittänyt Siilinjärven Kolmisopen? *Vesitalous* 2/2013.

Sagemann, J., Jørgensen, B.B., Greeff, O. 1998. Temperature dependence and rates of sulfate reduction in cold sediments of Svalbard, arctic ocean. *Geomicrobiology Journal* 15, 2, pp. 85–100.

Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M. 2014. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials* 269, pp. 98–109.

SFS 5504. 1988. Veden kemiallisen hapenkulutuksen (COD_{Cr}) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaatilla. Suomen standardoimisliitto. 4 s.

Shen, Y., Buick, R. 2004. The antiquity of microbial sulfate reduction. *Earth-Science Reviews* 64, 3–4, pp. 243–272.

Sinke, A.J.C., Cornelese, A.A., Cappenberg, T.E., Zehnder, A.J.B. 1992. Seasonal variation in sulfate reduction and methanogenesis in peaty sediments of eutrophic Lake Loosdrecht, The Netherlands. *Biogeochemistry* 16, 1, pp. 43–61.

Subramanian, S., Chockalingam, E., Sivapriya, K., Chandrasekaran, S. 2005. Rice husk filtrate as a nutrient medium for the growth of *Desulfotomaculum nigrificans*: characterisation and sulfate reduction studies. *Bioresource Technology* 96, 17, pp. 1880–1888.

Suomen ympäristökeskus. 2013. Maatalouden vesiensuojelu [www]. Julkaistu 4.9.2013. Saatavissa: http://www.ymparisto.fi/fi-FI/Vesi_ja_meri/Vesien_ja_merensuojelu/Maatalous

Työ- ja elinkeinoministeriö. 2013. Suomi kestävä kaivannaisteollisuuden edelläkävijäksi –toimintaohjelma. Helsinki 2013, Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja Konserni 15/2013. 53 s.

Työ- ja elinkeinoministeriö. 2014. Kaivosalalla orastavaa, hidasta elpymistä [www]. Helsinki 2014, Työ- ja elinkeinoministeriön toimialakatsaus 20.3.2014. 2 s. Saatavissa: http://www.temtoimialapalvelu.fi/files/2016/Kaivosala_Toimialojen_nakymat_kev_2014.pdf

Tuttle, J. H., Dugan, P. R., Randles, C. I. 1969. Microbial Sulfate Reduction and Its Potential Utility as an Acid Mine Water Pollution Abatement Procedure. *Applied Microbiology* 12, 2, pp. 297–302.

Varjos, M. 2000. Metallipitoisten jätevesien käsittely sulfaatinpelkistäjäbakteereilla: bakteerien rikastaminen ja karakterisointi. Diplomityö. Tampere 2000. Tampereen teknillinen korkeakoulu, ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma. 93 s.

Vestola, E., Mroueh, U. 2008. Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. Opas louhoskäsittelyn hallintaan. Espoo, 2008, VTT tiedotteita 2422. 58 s. + liitt. 13 s.

Viggi, C.C., Pagananelli, F., Cibalti, A., Uccelletti, D., Palleschi, C., Toro, L. 2010. Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulphate reducing bacteria in fixed bed reactors. *Water Research* 44, 1, pp. 151–158.

Vihtonen, M. Vesien rehevöitymisen vaikutukset kalakantoihin [www]. Etelä-Karjalan Kalatalouskeskus ry. 6.5.2012. Saatavissa: <<http://www.immalanjarvi.fi/wp-content/uploads/2012/05/Rehev%C3%B6itymisen-vaikutukset-kalakantoihin.pdf>>

Voutilainen, S. 2008. Yara Kemphos Oy. Tiedonanto.

Vuori, K., Bäck, S., Hellsten, S., Karjalainen, S.M., Kauppila, P., Lax, H., Lepistö, L., Londesborough, S., Mitikka, S., Niemelä, P., Niemi, J., Perus, J., Pietiläinen, O., Pilke, A., Riihimäki, J., Rissanen, J., Tammi, J., Tolonen, K., Vehanen, T., Vuoristo, H., Westberg, V. 2006. Suomen pintavesien tyypittelyn ja ekologisen luokittelujärjestelmän perusteet. Helsinki, Suomen ympäristökeskus, Suomen ympäristö 807. 151 s.

Wakeman, K.D., Erving, L., Riekkola-Vanhanen, M.L., Puhakka, J.A. 2010. Silage supports sulfate reduction in the treatment of metals- and sulfate-containing waste waters. *Water Research* 44, 17, pp. 4932–4939.

Waybrant, K.R., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. 1998. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environmental Science & Technology* 32, 13, pp. 1972–1979.

Wieder, R.K. 1989. A survey of constructed wetlands for acid coal mine drainage treatment in the Eastern United States. *Wetlands* 9, 2, pp. 299–315.

Wilkin, R.T., Barnes, H.L. 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60, 21, pp. 4167–4179.

Wilkin, R.T., Acree, S.D., Ross, R.R., Puls, R.W., Lee, T.R., Woods, L.L. 2014. Fifteen-year assessment of a permeable reactive barrier for treatment of chromate and trichloroethylene in groundwater. *Science of the Total Environment* 468–469, pp. 186–194.

Yara Suomi Oy. 2009. Mineralogical and Chemical Composition of the Phosphate Ore. 2009. Siilinjärvi, Yara Suomi Oy. Julkaisematon selvitys. 1 s.

Yara Suomi Oy. 2011. Ppt-esitys suomeksi. Siilinjärvi, Yara Suomi Oy. Julkaisematon tiedosto.

Yara Suomi Oy. 2013. Suotovedet vuosina 2009–2013. Siilinjärvi, Yara Suomi Oy. Julkaisematon taulukko.

Younger, P.L., Jayaweera, A., Elliot, A., Wood, R., Amos, P., Daughtery, A.J., Martin, A., Bowden, L., Aplin, A.C., Johnson, D.B. 2003. Passive treatment of acidic mine waters in subsurface-flow systems: exploring RAPS and permeable reactive barriers. *Land Contamination & Reclamation* 11, 2, pp. 127–135.

Zagury, G.J., Cocos, I.A., Clément, B., Samson, R. 2002. Multiple factor design for reactive mixture selection for use in reactive walls in mine drainage treatment. *Water Research*, 32, pp. 167–177.

Zagury, G.J., Kulnieks V.I., Neculita, C.M. 2006. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment. *Chemosphere* 64, 6, pp. 944–954.