



Elina Vestola & Ulla-Maija Mroueh

# Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä

| Opas louhoskäsittelyn hallintaan



# **Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä**

## **Opas louhoskäsittelyn hallintaan**

Elina Vestola & Ulla-Maija Mroueh

ISBN 978-951-38-6983-0 (nid.)  
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 978-951-38-6984-7 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)  
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

Copyright © VTT 2008

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 3, PL 1000, 02044 VTT  
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 3, PB 1000, 02044 VTT  
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 3, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland  
phone internat. +358 20 722 111, fax + 358 20 722 4374

VTT, Biologinkuja 7, PL 1000, 02044 VTT  
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 7026

VTT, Biologgränden 7, PB 1000, 02044 VTT  
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 7026

VTT Technical Research Centre of Finland, Biologinkuja 7, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland  
phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 7026

Toimitus Maini Manninen

Edita Prima Oy, Helsinki 2008

Vestola, Elina & Mroueh, Ulla-Maija. Sulfaatinpelkistykseen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. Opas louhoskäsittelyn hallintaan [In Situ Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate Reducing Bacteria – Guide to the pit lake treatment]. Espoo 2008. VTT Tiedotteita – Research Notes 2422. 58 s. + liitt. 13 s.

**Avainsanat** sulphates, reduction, pit waters, waste water processing, mines, open cut mining, microbial processes, bioreactors, environmental impacts, ditching, temperature, pH

## Tiivistelmä

Sulfaatinpelkistys on anaerobisissa vesiympäristöissä luonnollisesti esiintyvä bakteerien katalysoima prosessi, jonka tuloksena vesien sulfaatti pelkistyy ja metallit saostuvat niukkaliukoisina yhdisteinä. Sulfaatinpelkistystä voidaan hyödyntää kaivosvesien käsittelyssä erilaisina sovelluksina. Louhoskäsittelyssä kaivoksen toiminnan aikana syntynyttä ja käytön jälkeen vedellä täyttynyttä avolouhosta tai kaivoskuilua hyödynnetään bioreaktorina. Käytännön toteutuksessa louhokseen lisätään tyypillisesti bakteerilähdettä sekä tarvittaessa sopivia hiilen- ja ravinteiden lähteitä, jotka stimuloivat sulfaatinpelkistäjien toimintaa ja johtavat lisääntyneen bakteeritoiminnan kautta kaivosveden sulfaatti- ja metallipitoisuuksien alenemiseen. Näin voidaan vaikuttaa louhoksista purkautuvan veden laatuun jo ennen kuin se kulkeutuu muualle ympäristöön.

Käsittelyssä avolouhoksen tai kaivoskuilun pohjalle tai seinämiin muodostuu sopivissa olosuhteissa aktiivinen sulfaatinpelkistäjäkanta, joka saa kasvuunsa tarvitsemansa orgaanisen hiilen ja ravinteet bakteerikannan mukana lisätystä substraatista. Optimitapauksessa louhoksen pohjalle ja pohjalla oleville tarttumispinnoille muodostuu mikrobikanta, joka pystyy elättämään itse itsensä. Mikrobitoiminnan käynnistyminen vie kuitenkin aikaa, sillä mikrobit vaativat toimiakseen riittävästi orgaanista ainesta ja ravinteita, sekä tietynlaiset kasvuolosuhteet. Kaivosveden laadusta, käsittelyssä käytetystä bakteerilähteestä ja substraatista sekä muista kaivoksen ominaisuuksista riippuen louhoskäsittelyn käynnistyminen kestää tyypillisesti noin 2–3 vuotta. Käsittelyssä tarvittavan substraatin määrä riippuu käsiteltävän kaivosveden tilavuudesta, veden sulfaatti- ja metallipitoisuuksista sekä substraatin ominaisuuksista, kuten orgaanisen aineksen ja ravinteiden pitoisuuksista.

Louhoskäsittely on menetelmänä halpa ja helppo. Parhaassa tapauksessa käsittely vaatii ainoastaan sulfaatinpelkistäjäbakteereita sisältävän substraatin lisäyksen louhokseen. Käytännössä tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi pumppaamalla substraatti suoraan louhokseen umpisäiliöautoa hyödyntäen. Käsittely ei vaadi juuri lainkaan ylläpitoa, ja seurantaakin voidaan rajoittaa prosessin käynnistymisen jälkeen 1–2 kertaa vuodessa. Louhoskäsittely tarjoaakin toimiessaan tehokkaan vesienkäsittelyvaihtoehdon kaivoksen jälkihoitovaiheeseen, jolloin aktiivisten ja ylläpitoa vaativien vesienkäsittelymenetelmien käyttö ei ole mahdollista. Louhoksessa voidaan käsitellä keskitetysti myös muualta kaivosalueelta, kuten rikastushiekka-altaista ja muilta jätealueilta, johdettuja vesiä.

Vestola, Elina & Mroueh, Ulla-Maija. Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. Opas louhoskäsittelyn hallintaan [In Situ Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate Reducing Bacteria – Guide to the pit lake treatment]. Espoo 2008. VTT Tiedotteita – Research Notes 2422. 58 p. + app. 13 p.

**Keywords** sulphates, reduction, pit waters, waste water processing, mines, open cut mining, microbial processes, bioreactors, environmental impacts, ditching, temperature, pH

## Abstract

Sulphate reducing bacteria (SRB) are a diverse group of anaerobic micro-organisms that can under suitable conditions reduce sulphate to sulphide, following the reaction of sulphides and metal ions to produce relatively stable metal sulphides. Several different treatment options utilize sulphate-reducing microbial process in the treatment of acid mine drainage (AMD). One of these options include treatment method in which flooded open pits and mine shafts are used as large bioreactors to treat AMD. The idea is to stimulate bacterial growth and metabolism directly in the contaminated water body and to use the mine itself as a sedimentation basin for metal sulphide sludge formed by precipitation. In order to promote bacterial growth source of bacteria, organic carbon and nutrients is added into the open pit or mine shaft. This approach makes it possible to control the chemistry of waters discharging from the pits and shafts before their release into surrounding environment.

In the optimal case an active anaerobic sulphate reducing population is formed to the bottom and walls of the pit and the pit begins to function like many natural anaerobic aqueous environments do. However, the startup of the microbiological activity takes some time, because the microbes require sufficient amount of organic material and nutrients and specific growth conditions in order to work properly. Depending on the quality of AMD, source of bacteria and substrate material, and characteristics of the mine, the startup of the sulphate reducing process in full-scale may require up to 2–3 years. The amount of substrate material needed can be calculated based on the volume of the pit lake, metal and sulphate concentrations of AMD and the features of substrate material such as content of the organic material and nutrients.

In situ treatment of AMD is cheap and easy to operate. In the best possible case treatment will require only the addition of SRB-containing substrate material. In practice this can be conducted e.g. by pumping the substrate material directly to the flooded pit lake. This treatment option does require only few maintenance and the monitoring of the process can be limited into 1–2 times per year after the microbiological sulphate reduction has started. In situ treatment in flooded pit lakes offers an effective treatment option for AMD after the mine closure when active treatment methods can not be used. In addition, wastewaters formed in mine area such as in tailings and waste rock piles can be treated centralized.

# Alkusanat

Tämän Tekesin rahoittaman tutkimuksen tavoitteena oli tutkia erityisesti pohjoisissa olosuhteissa sulfaatinpelkistykseen perustuvien kaivosvesien käsittelymenetelmien toimivuutta. Tutkimuksessa keskityttiin avolouhoksissa ja maanalaisissa louhoksissa tapahtuvaan *in situ* -käsittelyyn, jossa vedellä täyttynyttä käytöstä poistettua louhosta hyödynnetään ison mittakaavan bioreaktorina. Tässä yhteydessä arvioitiin käsittelystä mahdollisesti aiheutuvia ympäristövaikutuksia ja niiden hallintaan soveltuvia toimenpiteitä sekä kartoitettiin tulevaisuudessa suljettavilta kaivoksilta vaadittavia vedenkäsittelytarpeita. Lisäksi tutkittiin kahden reaktiivisen materiaalin soveltuvuutta happamien kaivosvesissä yleisesti esiintyvien metallien sitomiseen. Tutkimuksen tuloksia voidaan hyödyntää kaivosvesien käsittelyratkaisujen suunnittelussa sekä kaivoksen jälkihoitoetta perustamisvaiheessa, jolloin valittu vesienkäsittelyratkaisu voidaan ottaa huomioon riittävän varhaisessa vaiheessa. Tämä raportti on tarkoitettu myös ympäristöviranomaisille päätöksenteon tueksi.

Tutkimusta rahoittivat Tekesin lisäksi Outokumpu Mining Oy, Salvor Oy, Pyhäsalmi Mine Oy ja VTT. Tutkimuksen johtoryhmään kuuluivat seuraavat henkilöt:

Asko Vesanto, Tekes

Eero Soininen, Outokumpu Mining Oy, puheenjohtaja

Martti Keppo, myöhemmin Seppo Pönni, Salvor Oy

Raija Urpelainen, Pyhäsalmi Mine Oy

Esa Mäkelä, VTT

Elina Vestola, VTT, sihteeri.

Tutkimuksen vastuullisena johtajana oli Esa Mäkelä, VTT ja projektipäällikkönä toimi tutkija Elina Vestola, VTT. Tutkimusryhmässä olivat mukana VTT:ltä erikoistutkija Ulla-Maija Mroueh, tutkija Paula Eskola ja tutkija Johanna Maukonen.

Espoossa 10.1.2008

Tekijät

# Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	4
Alkusanat.....	5
1. Johdanto.....	9
2. Kaivosvedet.....	11
3. Sulfaatinpelkistäjäbakteerit.....	14
4. Sulfaatinpelkistys.....	19
5. Sulfaatinpelkistykseen hyödyntäminen kaivosvesien käsittelyssä.....	21
5.1 Louhoskäsittely.....	21
5.2 Reaktiiviset seinämät.....	22
5.3 Suotopatjat.....	23
5.4 Bioreaktorikäsittely.....	23
5.5 Kosteikot.....	24
6. Louhoskäsittelyn toteuttaminen käytännössä.....	26
6.1 Kaivosveden laatu.....	26
6.2 Ojitus- ja muut vesien ohjailutyöt.....	30
6.3 Bakteerien, orgaanisen hiilen ja ravinteiden lähde.....	31
6.3.1 Substraattimateriaali.....	31
6.3.2 Substraatin laskeutuvuus.....	34
6.4 Toimintalämpötila.....	34
6.5 Kaivosveden pH-olosuhteet.....	35
6.6 Käsittelytoimenpiteet kaivoksella.....	37
6.7 Louhoskäsittelyn ”elinikä”.....	37
7. Louhoskäsittelyn riskien hallinta.....	40
7.1 Ympäristövaikutukset.....	40
7.1.1 Substraatin sisältämät haitalliset yhdisteet.....	40
7.1.2 Ylivuodot ja pohjaveden kulkeutuminen kaivokselta.....	43
7.1.3 Metallien uudelleenliukeneminen.....	43
7.1.4 Poikkeustilanteet.....	44
7.2 Riskienhallintatoimenpiteet.....	44
7.3 Seuranta.....	45



8. Toimenpiteet ennen louhoskäsittelyn käynnistämistä ja käsittelyn aikana.....48

Lähdeluettelo .....49

#### Liitteet

Liite 1: Seurantakohteiden tarkastelu

Liite 2. Panoskokeiden tulosten tarkastelu



# 1. Johdanto

Happamien kaivosvesien (AMD = acid mine drainage) aiheuttamat haitalliset ympäristövaikutukset ovat maailmanlaajuisesti tunnustettu ongelma. Ympäristöongelmien hallintatarve tulee lisääntymään tulevaisuudessa, kun yhä useampi kaivos suljetaan. Suljetuilta kaivosalueilta ympäristöön hallitsemattomasti purkautuvat happamat ja metallipitoiset vedet vaikuttavat haitallisesti ympäristöön kaivosalueen rajat ylittävillä alueilla (Gusek et al. 1994, Baker & Banfield 2003). Kaivosvesien aiheuttamia ongelmia pyritään ratkaisemaan erilaisin keinoin, mm. peittämällä kaivostoiminnan tuloksena syntyviä sivukivi- ja rikastushiekka-alueita sekä käsittelemällä kaivosalueen vesiä.

Kaivostoiminnan aikana kaivosalueella syntyvät vedet käsitellään tyypillisesti kemiallisesti lisäämällä veden joukkoon alkalista ainesta, kuten kalkkia tai dolomiittia, joka nostaa veden pH:ta ja saostaa metallit pääasiassa hydroksideina ja oksideina. Kemiallinen käsittely on yleensä luotettava ja hyvin toimiva vaihtoehto, mutta se ei sovi kaivostoiminnan jälkihoitovaiheeseen, sillä menetelmä vaatii jatkuvaa ylläpitoa ja seurantaa. Kaivoksen jälkihoitovaiheessa onkin tarkoituksenmukaisempaa hyödyntää menetelmiä, jotka ovat passiivisia, kustannuksiltaan alhaisia eivätkä vaadi merkittävää seuranta- tai huolto-ohjelmaa. Lupaaviksi käsittelyvaihtoehdoiksi ovat osoittautuneet sulfaatinpelkistäjäbakteerien toimintaan perustuvat menetelmät, kuten anaerobiset kosteikot, erilaiset reaktiiviset seinämäratkaisut sekä kaivosbioreaktorit (*in situ* -louhoskäsittely).

Suomessa on lukuisia vanhoja kaivoksia, joiden ympäristöä kuormittava vaikutus jatkuu myös kaivostoiminnan lopettamisen jälkeen. Toisaalta Suomen kaivostoiminta elää uutta nousukauttaan ja uusia kaivoksia tullaan avaamaan lähivuosina. Ennen kaivostoiminnan aloittamista on varauduttava myös kaivoksen jälkihoitovaiheeseen ja sen aikana toteutettaviin riskinhallintaratkaisuihin. Näihin kuuluu myös vesienkäsittelyratkaisujen suunnittelu. Yksi jälkihoitovaiheen vesienkäsittelyvaihtoehto on louhoskäsittely, jossa vedellä täytetty avolouhosta tai maanalaista louhosta hyödynnetään bioreaktorina ja kaivosvedet käsitellään *in situ* ennen niiden kulkeutumista ympäristöön.

Käytännössä louhoskäsittelyssä kaivosveden joukkoon lisätään bakteerilähdettä sekä ravinteita ja orgaanista hiiltä sisältävää substraattimateriaalia. Hyviä sulfaatinpelkistäjäbakteereita sisältäviä substraattimateriaaleja ovat mm. eläinten lanta sekä anaerobiset lietteet ja kompostimateriaalit. Käsittelyssä avolouhoksen tai kaivoskuilun pohjalle tai seinämiin muodostuu sopivissa olosuhteissa aktiivinen sulfaatinpelkistäjäkanta, joka saa kasvuunsa tarvitsemansa orgaanisen hiilen ja ravinteet bakteerikannan mukana lisätystä substraatista. Optimitapauksessa louhoksen pohjalle ja pohjalla oleville tarttumispinnoille muodostuu mikrobikanta, joka pystyy elättämään itse itsensä. Mikrobitoiminnan käynnistyminen vie kuitenkin aikaa, sillä mikrobit vaativat toimiakseen riittävästi orgaanista ainesta ja ravinteita sekä soveltuvat kasvuolosuhteet. Kaivosveden laadusta,

käsittelyssä käytetystä bakteerilähteestä ja substraatista sekä muista kaivoksen ominaisuuksista riippuen louhoskäsittelyn käynnistyminen kestää tyypillisesti noin 2–3 vuotta.

Käsittelyssä tarvittavan substraatin määrä riippuu käsiteltävän kaivosveden tilavuudesta, veden sulfaatti- ja metallipitoisuuksista sekä substraatin ominaisuuksista kuten orgaanisen aineksen ja ravinteiden pitoisuuksista. Tarvittavaa substraattilisäystä voidaan arvioida karkeasti veden sulfaattipitoisuuden ja substraatin orgaanisen hiilisisällön kautta. Yleistäen voidaan todeta, että poistettaessa 1 000 mg sulfaattia tarvitaan noin 250 mg orgaanista hiiltä.

Louhoskäsittely on menetelmänä halpa ja helppo. Parhaassa tapauksessa käsittely vaatii ainoastaan sulfaatinpelkistäjäbakteereita sisältävän substraatin lisäyksen louhokseen. Käytännössä tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi pumppaamalla substraatti suoraan louhokseen umpisäiliöautoa hyödyntäen. Käsittely ei vaadi juuri lainkaan ylläpitoa, ja seuranta voidaan rajoittaa prosessin käynnistymisen jälkeen 1–2 kertaa vuodessa. Louhoskäsittely tarjoaakin toimiessaan tehokkaan vesienkäsittelyvaihtoehdon kaivoksen jälkihoitovaiheeseen, jolloin aktiivisten ja ylläpitoa vaativien vesienkäsittelymenetelmien käyttö ei ole mahdollista. Louhoksessa voidaan käsitellä keskitetysti myös muualta kaivosalueelta, kuten rikastushiekka-altaista ja muilta jätealueilta, johdettuja vesiä.

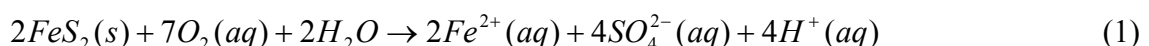
## 2. Kaivosvedet

Sulfaatti- ja metallipitoisia kaivosvesiä muodostuu pääasiassa metalli- ja hiilikaivoksilla. Hiilikaivosten kaivosvedet sisältävät tyypillisesti kohonneita raudan, mangaanin, alumiinin ja sulfaatin pitoisuuksia (Hedin et al. 1994), mutta ongelmana voi olla myös suuri kiintoainepitoisuus (TSS ja TDS) (Tiwary 2001). Muilla kaivoksilla, kuten teollisuusmineraali- ja luonnonkivikaivoksilla, ympäristövaikutukset liittyvät enimmäkseen maisemassa tapahtuviin muutoksiin ja maaperän lisääntyneeseen eroosioon. Esimerkiksi kalkkikiviaineksen louhinta kalliomurskeen valmistamista varten ei juurikaan synnytä haitallisia kaivosjätteitä eikä louhintatyö yleensä vaikuta kaivosalueen vesien laatuun heikentävästi (U.S Department of Energy 2002). Tässä raportissa kaivostoiminnalla tarkoitetaan metalli- ja hiilikaivostoimintaa.

Sulfidimineraalien louhinnassa syntyy aina toimintatavasta riippumatta sekä sivukiviä että rikastushiekkaa, jotka varastoidaan yleensä varsinaisen kaivoksen läheisyyteen. Tyypillisesti sivukivet sisältävät sekä kemiallisesti inerttejä että aktiivisia yhdisteitä (Johnson 2003), jotka voivat veden ja ilman kanssa kosketuksiin joutuessaan reagoida muodostaen ympäristölle haitallisia yhdisteitä (Antunes et al. 2002). Kaivoksilla syntyvien happamien kaivosvesien kannalta merkittävin tekijä ovat rikastushiekka-alueet (Johnson 2003). Rikastushiekka, jota syntyy erotettaessa louhitusta kiviaineksesta eli syötteestä hyödynnettäviä mineraaleja rikasteeksi (Ledin & Pedersen 1996), on tyypillisesti hyvin hienorakeista ja runsaasti sulfidimineraaleja sisältävää (Johnson 2003). Kun rikastushiekka on sään vaikutuksille alttiina, sen pinta hapettuu, jolloin muodostuu sopivat olosuhteet haitallisten yhdisteiden liukenemista ja kulkeutumista varten (Fortin et al. 1995).

Kaivosvesiä joutuu ympäristöön myös varsinaisista kaivoskuiluista tai avolouhoksista. Kaivoksen louhinnan aikana kaivosalueen pohjaveden pinta pidetään yleensä alhaisena kuivanapitopumppausten avulla (Christensen et al. 1996). Kaivostoiminnan lopettamisen jälkeen kaivoskuilut tai avolouhokset täyttyvät hiljalleen vedellä, joka voi kulkeutua ympäristöön mm. ylivuotojen seurauksena (Cragg et al. 1995).

Happamia kaivosvesiä syntyy, kun jättekivissä olevat sulfidimineraalit hapettuvat veden ja hapen läsnä ollessa (Johnson 1995) erilaisten kemiallisten ja mikrobiologisten reaktioiden kautta (Gusek et al. 1994, Schippers et al. 2001, Baker & Banfield 2003). Sulfidimalmissa yleisesti esiintyvän pyriitin ( $\text{FeS}_2$ ) hapettuminen tapahtuu hapen läsnä ollessa seuraavan reaktion kautta (Kleinmann et al. 1981, Salomons 1995, Baker & Banfield 2003):

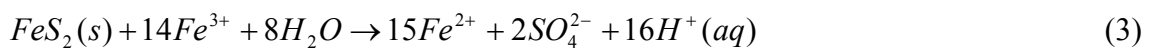


Reaktiossa muodostuu protonihappamuutta ( $\text{H}^+$ ), joka laskee liuoksen pH:ta (Peppas et al. 2000) sekä ferrorautaa ( $\text{Fe}^{2+}$ ), joka tuottaa mineraalihappamuutta ja sulfaattia ( $\text{SO}_4^{2-}$ ),

joka voi reagoida edelleen muodostaen rikkihappoa (Johnson & Hallberg 2003). Ferrirautaa ( $Fe^{3+}$ ) muodostuu, kun ferrirautaa ( $Fe^{2+}$ ) hapetetaan olosuhteissa, joissa liuoksen hapetuspotentiaali on tarpeeksi korkea (Peppas et al. 2000). Reaktio (2) kuluttaa myös osan reaktiossa (1) syntyneestä protonihappamuudesta (Peppas et al. 2000):

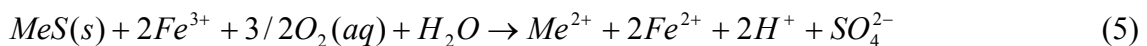


Reaktiossa (2) muodostunut ferrirautaa ( $Fe^{3+}$ ) hapettaa pyriitin ( $FeS_2$ ) reaktion (3) mukaan (Kleinmann et al. 1981). Kolmannessa reaktiossa muodostunut ferrirautaa ( $Fe^{2+}$ ) voi hapetua edelleen reaktion (2) mukaisesti ja osallistua jälleen pyriitin hapettumisreaktioon (autokatalyysi). (Peppas et al. 2000)



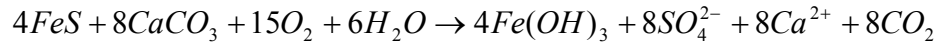
Edellä kuvatut reaktiot voivat tapahtua myös muissa mineraaleissa, kuten magneetikiiisussa ( $Fe_{1-x}S$ ), kuparihohteessa ( $Cu_2S$ ) (Salomons 1995), kuparikiiisussa ( $CuFeS_2$ ) tai arseenikiiisussa ( $FeAsS$ ) (Peppas et al. 2000).

Kahdenarvoiset metallisulfidit,  $MeS$ , joissa  $Me = Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni$  hapettuvat suorasti tai epäsuorasti hapen ja ferriraudan ( $Fe^{3+}$ ) toimesta tuottaen sulfaatteja, protonihappamuutta ja metalli-ioneja seuraavien reaktioiden mukaisesti (Peppas et al. 2000):



Metallien hapettumisreaktioiden nopeus on riippuvainen sekä pH:sta, lämpötilasta, veden ja kaasun happipitoisuuksista, raudan (III) kemiallisesta aktiivisuudesta ja suojaattomien metallisulfidien pinta-alasta että bakteerien lukumäärästä, niiden kasvunopeudesta ja saatavilla olevien ravinteiden määrästä (Salomons 1995).

Toissijaisesti happamien kaivosvesien määrään ja laatuun vaikuttavat metallisulfideissa olevat neutraloivat karbonaattimineraalit, kuten kalsiitti ( $CaCO_3$ ), dolomiitti ( $CaMg(CO_3)_2$ ) ja Sr-, Fe- tai Mg-karbonaatit (Salomons 1995). Nämä yhdisteet kykenevät neutraloimaan hapettumisreaktiossa syntyneen protonihappamuuden ( $H^+$ ) (Johnson & Hallberg 2003). Neutraloitumisreaktio tapahtuu, kun protonihappamuutta sisältävät vedet kulkeutuvat karbonaattimineraaleja sisältävien kivikerrosten läpi (Webb & Sasowsky 1994). Yhdistetty pyriitin hapettumisreaktio ja syntyneen happamuuden neutralointireaktio kalsiumkarbonaattia sisältävässä sulfidimineraalissa voidaan esittää seuraavasti (Salomons 1995):



Karbonaattien aikaansaama neutraloituminen on suhteellisen nopea prosessi, joka tuottaa lyhytaikaisen puskurikapasiteetin happamoitumista vastaan (Johnson & Hallberg 2003). Happamuus vähenee myös silikaattimineraalien reaktioiden kautta, jotka tuottavat pitkäaikaisemman puskurikapasiteetin (Salomons 1995). pH asettuu tällöin lähelle neljää (Naturvårdsverket 2002). Tapauksissa, joissa sulfidimineraalit sisältävät runsaasti puskurikapasiteettia omaavia mineraaleja, voivat syntyvät kaivosvedet olla neutraaleja tai jopa emäksisiä (Antunes et al. 2002).

Sivukivien, rikastushiekan ja muun kaivosalueen ominaisuuksista riippuen happamat kaivosvedet voivat sisältää vaihtelevia pitoisuuksia eri metalleja (Benner et al. 2002). Tällöin puhutaan veden mineraalihappamuudesta, joka on syntynyt pyriitin ja kahdenarvoisten metallisulfidien hapettumisreaktioiden (reaktiot (4) ja (5)) ja happamien olosuhteiden aiheuttaman metallioksidien ja -karbonaattien liukoisuuden kasvun seurauksena (Johnson 2003). Tyypillisimmät kaivosvesissä esiintyvät metallit ovat rauta, alumiini (Johnson & Hallberg 2003), arseeni, barium, kadmium, kupari, mangaani, molybdeeni, nikkeli, lyijy, seleeni ja sinkki (Johnson 2003).

### 3. Sulfaatinpelkistäjäbakteerit

Sulfaatinpelkistäjät (SRB = sulphate reducing bacteria) ovat monimuotoinen anaerobeja mikrobeja (Shen & Buick 2004) sisältävä mikrobiryhmä, joita löytyy laajalti anaerobisista meri- ja maaympäristöistä (Castro et al. 2000). Ominaisuuksiensa puolesta erityyppisiä sulfaatinpelkistäjiä voidaan eristää sekä todella kylmistä ympäristöistä että myös termofiilistä vesiympäristöistä, kuten kuumista lähteistä (Shen & Buick 2004). Lisäksi niitä on löydetty mm. vesistöjen pohjasedimenteistä, erityyppisistä kosteikoista (Giblin & Wieder 1992), liejukoista (Canadian Intellectual Property Office 1995), soilta ja jätevesistä (Huxtable 1986). Vaihtelevan esiintymisympäristön vuoksi sulfaatinpelkistäjien ryhmä sisältääkin todennäköisesti maailman vanhimpia eliömuotoja (Shen & Buick 2004).

Sulfaatinpelkistäjillä on merkittävä rooli luonnossa tapahtuvassa rikin kiertokulussa (Leloup et al. 2003). Tämän lisäksi ne osallistuvat moniin anaerobisissa oloissa tapahtuviin prosesseihin, kuten orgaanisen aineksen kierto, kloorattujen aromaattisten yhdisteiden hajottamiseen sekä elohopean metylointiin (Castro et al. 2000). Nämä mikrobiryhmät käyttävät sulfaattia tai muita rikkiokso-anioneita terminaalisenä elektronin vastaanottajana hapettaessaan orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä anaerobisen hengityksen aikana (Widdel & Pfennig 1981, Moosa et al. 2001).

Sulfaatinpelkistäjiä on kahta ryhmää: Epätäydelliset hapettajat, jotka hapettavat orgaanisia happoja ja alkoholeja asetaatiksi sekä täydelliset hapettajat, jotka hapettavat orgaaniset yhdisteet hiilidioksidiksi (Puhakka 2002). Ensimmäiseen ryhmään kuuluvat mm. *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobotulus*, *Desulfomonile*, *Archaeoglobus*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus* ja *Thermodesulfobacterium*. Toisen ryhmän organismeja ovat puolestaan *Desulfosarcina*, *Desulfonema*, *Desulfobacter*, *Desulfobacterium* ja *Desulfococcus* (Madigan et al. 2000).

Seuraavassa on käyty läpi tärkeimmät sulfaatinpelkistäjien kasvuun vaikuttavat tekijät.

#### Lämpötila

Useimmat mesofiiliset sulfaatinpelkistäjät kasvavat parhaiten lämpötila-alueella 28–45 °C. Vastaavasti termofiiliset bakteerisyntyiset sulfaatinpelkistäjät viihtyvät parhaiten lämpötiloissa 54–70 °C (Moosa et al. 2001) ja arkkimaisten sulfaatinpelkistäjien optimilämpötila on puolestaan yli 80 astetta (Castro et al. 2000). Kylmistä ympäristöistä on eristetty myös psykoofiilisiä sulfaatinpelkistäjiä, jotka selviävät jopa alle 10 asteessa (Isaksen & Teske 1996). Optimilämpötila-alueella sulfaatin pelkistysnopeus ja pelkistäjäbakteerien aktiivisuus on suurimmillaan (Moosa et al. 2001). Tutkimusten perusteella on osoitettu, että lämpötilan lasku johtaa suoraan sulfaatinpelkistäjien aktiivisuuden alenemiseen (Crine et al. 1999). Vastaavasti pitkät ajat liian korkeissa lämpötiloissa



vaikuttavat sulfaatinpelkistäjäbakteerien toimintaan ja voivat aiheuttaa jopa niiden tuhoutumisen (Visser et al. 1993).

## **pH**

Sulfaatinpelkistäjien toiminnan kannalta optimaalinen pH-alue on 7.0–7.8 (Moosa et al. 2001), mutta ne kykenevät selviytymään myös pH-alueella 5.0–9.0 (Barnes et al. 1991). Kaivosympäristöistä on eristetty myös asidofilisia eli haponkestäviä sulfaatinpelkistäjiä, jotka kykenevät kasvamaan hyvin happamilla pH-alueilla (pH jopa alle 3) (Johnson 2003).

## **Redox-potentiaali**

Alhainen redox-potentiaali (alle -100 mV) on ehdoton edellytys sulfaatinpelkistäjien toiminnalle (García et al. 2001, Barnes et al. 1991). Luonnonoloissa alhainen redox-potentiaali saavutetaan hapettomissa olosuhteissa sulfidi-ionien ( $S^{2-}$ ) läsnä ollessa (Barnes et al. 1991) Vaikka sulfaatinpelkistäjäbakteerit eivät kykene toimimaan aerobisissa olosuhteissa, ne voivat kuitenkin selvitä hetkellisestä happipitoisuuden kasvusta muusta ympäristöstä erillään olevissa mikroympäristöissä (Fortin et al. 1996).

## **Elektronin- ja hiilenlähde**

Sulfaatinpelkistäjät voivat käyttää lukuisia erilaisia orgaanisia yhdisteitä aineenvaihdunnassaan (Madigan et al. 2000). Sama orgaaninen aines toimii yleensä sekä hiilenettä elektroninlähteenä sulfaatinpelkistäjien aineenvaihdunnassa. Kaikki sulfaatinpelkistäjät kykenevät yleensä hyödyntämään vetykaasua ( $H_2$ ), laktaattia ja pyruvaattia. Lisäksi useimmat epätäydellisesti hapettavat sulfaatinpelkistäjät hyödyntävät malaattia, sulfo-naattia ja primaarisia alkoholeja, kuten metanolia, etanolia, propanolia ja butanolia. Täydelliseen hapetukseen kykenevät organismit käyttävät elektroninluovuttajana puolestaan rasvahappoja, laktaattia, sukkiinaattia ja bentsoaattia (Madigan et al. 2000).

Pelkistysreaktioiden aikana elektroninlähde hajoaa hapetusreaktioiden kautta joko hiilidioksidiksi tai asetaatiksi (Madigan et al. 2000). Lopputuotteen laatu on riippuvainen pelkistysreaktioon osallistuvan bakteerin tyypistä ja siten myös käytetystä elektroninlähteestä. Epätäydelliset hapettajat hapettavat elektroninlähteet asetaatiksi, kun taas täydellisessä hapetuksessa elektroninlähde hapettuu hiilidioksidiksi asti (Puhakka 2002). Taulukkoon 1 on kerätty joidenkin sulfaatinpelkistäjien käyttämiä hiilen- ja elektroninlähteitä, hapetusreaktioiden lopputuotteita sekä optimaalisia kasvulämpötiloja.

Taulukko 1. Sulfaatinpelkistäjäbakteereita ja niiden ominaisuuksia.

Organismi	Elektroninlähde	Lopputuote	Kasvulämpötila (°C)	Viite
<i>Desulfovibrio</i>	Laktaatti	Asetaatti	25–40	Barnes et al. 1991 Castro et al. 2000
<i>Desulfobulbus</i>	Laktaatti, propionaatti, etanoli	Asetaatti	25–40	Barnes et al. 1991 Castro et al. 2000
<i>Desulfococcus</i>	Laktaatti, asetaatti, etanoli, metanoli	Hiilidioksidi	28–35	Barnes et al. 1991 Castro et al. 2000
<i>Desulfobacter</i>	Asetaatti	Hiilidioksidi	10–37	Widdel & Pfennig 1981 Barnes et al. 1991 Madigan et al. 2000 Castro et al. 2000
<i>Desulfosarcina</i>	Laktaatti, asetatti, etanoli, metanoli	Hiilidioksidi	33–38	Barnes et al. 1991 Madigan et al. 2000 Castro et al. 2000
<i>Desulfonema</i>	Bentsoaatti	Hiilidioksidi	28–32	Barnes et al. 1991 Castro et al. 2000
<i>Desulfotomaculum</i>	Asetaatti, aniliini, sukkiinaatti, etanoli, fenolit	Asetaatti, hiilidioksidi	25–40, 40–65	Barnes et al. 1991 Castro et al. 2000
<i>Desulforhopalus vacuolatus</i>	Propionaatti, laktaatti, alkoholit	Asetaatti, hiilidioksidi	18–19	Isaksen & Teske 1996
<i>Thermo-desulfobacterium</i>	H <sub>2</sub> + asetaatti	Asetaatti	65–70	Castro et al. 2000
<i>Archaeoglobus</i>	H <sub>2</sub> , formaatti, glukooosi, laktaatti, pyruvaatti	Asetaatti	64–92	Madigan et al. 2000 Castro et al. 2000

## Ravinteet

Sulfaatinpelkistäjät tarvitsevat kasvaakseen ravinteita, kuten typpeä ja fosforia, sekä hivenaineita. Fosfaatit ovat parhaita fosforin lähteitä ja ammoniumsuolat parhaita typen lähteitä. Hivenaineista tärkeitä ovat mm. seleeni (Huxtable 1986) ja rauta (Madigan et al. 2000).

## Inhibiittorit

Sulfaatinpelkistäjiä inhiboivista tekijöistä tärkeimmät ovat korkea metallien (Groudev et al. 1999, McIntire et al. 1990) ja rikkivedyn pitoisuus (Visser et al. 1996), hapen läsnäolo (Peppas et al. 2000), sulfidi-ionit (Visser et al. 1996, Canadian Intellectual Property Office 1995), tietyt anionit sekä matala lämpötila, pH ja sulfaattipitoisuus (McIntire et al. 1990). Ehdoton edellytys sulfaatinpelkistäjäbakteerien toiminnalle on lisäksi sopivan hiilen- tai elektronilähteen läsnäolo (Russell et al. 2001).

Sopivissa pitoisuuksissa metallit stimuloivat sulfaatinpelkistäjien kasvua. Kun pitoisuudet kasvavat liian suuriksi, sulfaatinpelkistäjäbakteerien kasvu hidastuu ja loppuu lopulta kokonaan (Pershad & Jia 1998, Ledin & Pedersen 1996). Sulfidi-ionien läsnäollessa metallipitoisuudet voivat olla kuitenkin kohtuullisen korkeita. Sulfidit reagoivat metallien kanssa muodostaen liukenemattomia metallisulfideja ja vähentävät siten liuenneena olevien metallien pitoisuuksia (Barnes et al. 1991). Eri metallien toksisuus vaihtelee ja on riippuvainen mm. liuoksen lämpötilasta, pH:sta ja metallien hapetusasteesta (Beech et al. 1995, Hao et al. 1994). Metalliseosten yhteisvaikutus voi olla suurempi kuin yksittäisten metallien (synergia) (Hao et al. 1994).

Hyvin korkeat (yli 500 mg/l) (Barnes et al. 1991) sulfidi-ionien ( $S^{2-}$ ) pitoisuudet liuoksessa inhiboivat sulfaatinpelkistäjäbakteereita (Canadian Intellectual Property Office 1995). Myös suuret rikkivedyn ( $H_2S$ ) pitoisuudet alentavat sulfaatinpelkistäjäbakteereiden aktiivisuutta erityisesti korkeilla pH-alueilla. Esimerkiksi laktaattia hajottavien sulfaatinpelkistäjien toiminta loppuu pH-alueella 6.2–8 rikkivetypitoisuuksien ollessa 230–550 mg/l (McCartney & Oleszkiewicz 1991, Visser et al. 1996). Toisaalta vapaa rikkivety myös saostaa liuenneena olevia metalleja, jolloin sulfaatinpelkistäjien kasvun kannalta tärkeiden metallien määrä vähenee (Isa et al. 1986).

Muista yhdisteistä mm. molybdaatin ( $MoO_4^{2-}$ ) (Barnes et al. 1991, Oremland et al. 2000, Wu et al. 1991, Clancy et al. 1992), selenaanin ( $SeO_4^{2-}$ ) (Barnes et al. 1991, Huxtable 1986), arsenaatin ( $AsO_4^{3-}$ ), fluoridin ( $F^-$ ) (Barnes et al. 1991), volframaatin ( $WO_4^{2-}$ ) (Oremland et al. 2000, Huxtable 1986), tiosulfaatin ( $S_2O_3^{2-}$ ) ja tiosulfiitin ( $SO_3^{2-}$ ) (Huxtable 1986) on todettu inhiboivan sulfaatinpelkistäjien toimintaa (Parkes et al. 1989).

Taulukkoon 2 on kerätty metallien ja muiden inhibiittoreiden pitoisuuksia, joiden on havaittu olevan sulfaatinpelkistäjäbakteereille toksisia.

Taulukko 2. Sulfaatinpelkistäjille toksisten metallien ja muiden yhdisteiden pitoisuuksia.

Inhibiittori	Toksinen pitoisuus (mg/l)	Viite
Cd	104 20	McIntire et al. 1990 Hao et al. 1994
Cu	> 1000 (sopeutuksen jälkeen) 20	Groudev et al. 1999 Hao et al. 1994
Mn	> 223	McIntire et al. 1990
Ni	> 211 20	McIntire et al. 1990 Hao et al. 1994
Pb	> 5 75	McIntire et al. 1990 Hao et al. 1994
Zn	> 1000 25	Groudev et al. 1999 Hao et al. 1994
Cr(III)	60	Hao et al. 1994
S <sup>-</sup>	> 500	McIntire et al. 1990 Canadian Intellectual Property Office 1995
H <sub>2</sub> S	230–550 450	Visser et al. 1996 van Houten et al. 1994
Cl <sup>-</sup>	1000–1500	Groudev et al. 1999
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	> 10	Barnes et al. 1991 Oremland et al. 2000
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	> 3,5	Barnes et al. 1991
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	> 3,3	Barnes et al. 1991
F <sup>-</sup>	> 48	Barnes et al. 1991

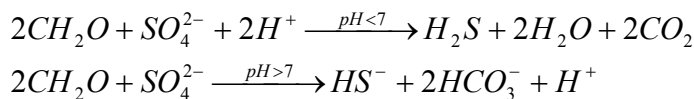
## Kilpailu ja yhteistyö

Sulfaatin pelkistys on vaihtoehtoinen kilpaileva prosessi metaanintuotannolle anaerobisissa ympäristöissä (Puhakka 2002). Sulfaatin (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) läsnä ollessa sulfaatinpelkistäjät kilpailevat metaania tuottavien bakteerien kanssa näiden reaktion seurauksena muodostuneista asetaatista ja vedystä (H<sub>2</sub>) (Stefanie et al. 1994, Visser et al. 1993). Kilpailun lopputulokseen vaikuttavat sopivien hiiliyhdisteiden määrä sekä muut liuoksen olosuhteet, kuten pH ja sulfidipitoisuus (Visser et al. 1996).

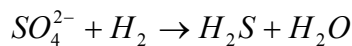
Liuoksen pH on merkittävin sulfaatinpelkistäjien ja metanogeenisten bakteerien väliseen kilpailuun vaikuttava tekijä. Neutraaleilla tai lievästi happamilla pH-alueilla (pH 6–7) metanogeenit ovat vallitseva mikrobiryhmä. pH:n noustessa (pH 8.3–8.6) sulfaatinpelkistäjät puolestaan dominoivat mikrobikasvustossa (Visser et al. 1992). Metaania tuottavien bakteerien lisäksi sulfaatinpelkistäjäbakteerit kilpailevat myös asetogeenisten bakteerien kanssa orgaanisista hapoista, kuten propionaatista ja butyraatista (Visser et al. 1996), sekä fermentatiivisten bakteerien kanssa sokereista ja aminohapoista (Kalyuzhnyi & Fedorovich 1998).

## 4. Sulfaatinpelkistys

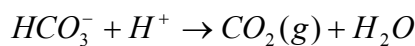
Sulfaatin pelkistyminen on energiaa tuottava bakteerien aineenvaihdunnan prosessi (Shen & Buick 2004). Kasvuun tarvitsemansa energian sulfaatinpelkistäjäbakteerit saavat hapettamalla orgaanisia yhdisteitä (esimerkiksi CH<sub>2</sub>O). Ne erottavat vetyatomit orgaanisista molekyyleista ja käyttävät sulfaattia ensisijaisena elektronin vastaanottajana (Cocos et al. 2002). Sulfaatinpelkistysreaktio voidaan esittää yksinkertaistettuna seuraavasti (Gusek et al. 1998, Peppas et al. 2000, Zaluski et al. 2003, Gazea et al. 1996):



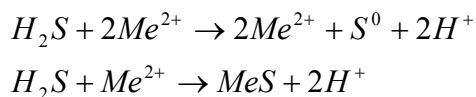
Myös molekulaarinen vety (H<sub>2</sub>) voi toimia elektronin luovuttajana (Shen & Buick 2004):



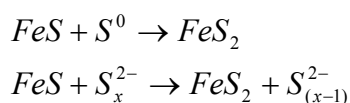
Liuoksen pH:sta riippuen rikkivety ja bikarbonaatti-ionit voivat olla erityyppisinä ioneina liuoksessa. Tyypillisesti muodostuu tasapainotila H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> ja S<sup>2-</sup> sekä CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ja CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-ionien välillä (Dvorak et al. 1992). Reaktiossa muodostuvat karbonaatti- ja bikarbonaatti-ionit reagoivat protonien kanssa ja nostavat veden pH:ta sekä lisäävät sen puskurikykyä (Dvorak et al. 1992, Cocos et al. 2002):



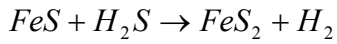
Sulfaatinpelkistysreaktioissa muodostuu runsaasti vapaata rikkivetyä, joka sitoutuu useimpien liuenneena olevien raskasmetalli-ionien ja erityisesti raudan kanssa (Shen & Buick 2004) muodostaen liukenemattomia metallikomplekseja seuraavien reaktioiden mukaisesti (Cocos et al. 2002):



Esimerkiksi rauta, sinkki, kupari ja nikkeli reagoivat jälkimmäisen reaktion mukaisesti (Waybrant et al. 2002). Pyriitin (FeS<sub>2</sub>) muodostuminen tapahtuu tästä eteenpäin kahden eri mekanismin kautta. Ensimmäisessä puolipysyvät rautasulfidit reagoivat alkuainerikin (S<sup>0</sup>) tai polysulfidien (S<sub>x</sub><sup>2-</sup>) kanssa muodostaen pyriittiä (Wilkin & Barnes 1996):

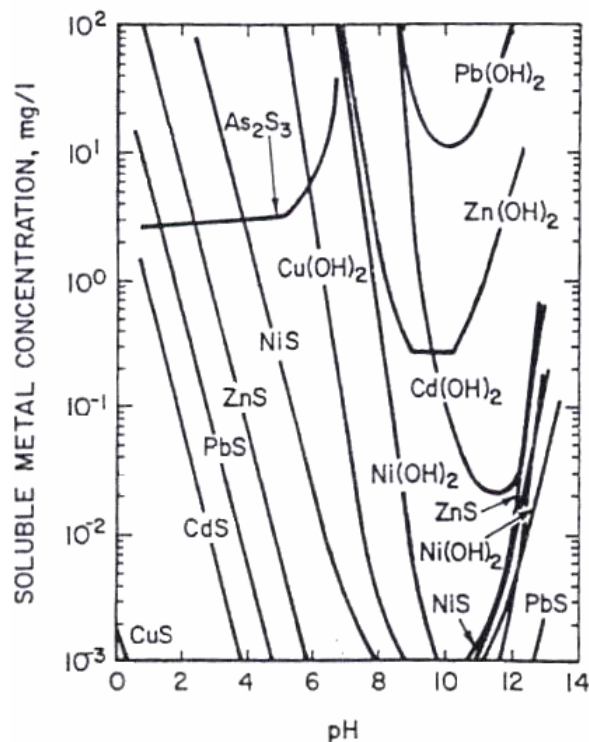


Toinen mekanismi vaatii rautasulfidin hapettumisen rikkivedyn toimesta (Wilkin & Barnes 1996):



Muodostuvien metallikompleksien saostuminen riippuu liuoksen pH:sta, metallisulfidien liukoisuudesta ja reaktioihin osallistuvien reagenssien pitoisuuksista. Biogeenista sulfidia hyödyntävä metallien saostus parantaa veden laatua pienentämällä mineraalihappamuutta. Koska reaktioissa ei muodostu vety-ioneja ( $H^+$ ), myöskään protonihappamuus ei lisääny (Hedin et al. 1994).

Kuvassa 1 on esitetty metallisulfidien ja metallihydroksidien liukoisuuden riippuvuus pH:sta. Kuvasta nähdään, missä järjestyksessä metallien voidaan olettaa saostuvan pH:n noustessa. Kupari on ensimmäinen, jonka jälkeen saostuvat kadmium, lyijy, sinkki ja nikkeli (Hammack et al. 1994). Rauta ja mangaani saostuvat vasta sen jälkeen, kun muut metallit ovat jo lähes saostuneet (Mustikkamäki 2000). Kun verrataan metallisulfidien liukoisuutta metallihydroksidien liukoisuuteen, nähdään että sulfidit saostuvat huomattavasti alhaisemmillä pH-alueilla. Sulfidit eivät myöskään liukene uudelleen pH:n noustessa reilusti emäksiselle alueelle (Canadian Intellectual Property Office 1995).



Kuva 1. Metallisulfidien ja -oksidien liukoisuuden riippuvuus pH:sta (Peters & Ku 1985, Hammack et al. 1994).

## **5. Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen kaivosvesien käsittelyssä**

Happamien kaivosvesien aiheuttamat haitalliset ympäristövaikutukset eivät lopu kaivos-toiminnan päättyessä, vaan niiden ympäristöä kuormittava vaikutus saattaa kestää useiden vuosikymmenien ajan. Kemiallinen käsittely ei sovellu pitkäaikaiseen kaivosvesipäästöjen hallintaan säännöllisen ylläpito- ja huoltotarpeen vuoksi (Gazea et al. 1996). Tästä johtuen on pyritty kehittämään suhteellisen halpoja ja helposti ylläpidettäviä käsittelymenetelmiä, joissa hyödynnetään luonnossa tapahtuvia mikrobiologisia prosesseja (Riekkola-Vanhanen & Mustikkamäki 1997). Seuraavassa on esitelty sulfaatinpelkistäjäbakteerien aktiivisuuteen perustuvia käsittelysovelluksia.

### **5.1 Louhoskäsittely**

Louhoskäsittelyssä kaivoksen toiminnan aikana syntynyttä ja käytön jälkeen vedellä täyttynyttä avolouhosta tai kaivoskuilua hyödynnetään bioreaktorina (kuva 2). Käytännön toteutuksessa louhokseen lisätään tyypillisesti bakteerilähdettä sekä tarvittaessa sopivia hiilen- ja ravinteiden lähteitä (Riekkola-Vanhanen 1999, Riekkola-Vanhanen & Mustikkamäki 1997), jotka stimuloivat sulfaatinpelkistäjien toimintaa ja johtavat lisääntyneen bakteeritoiminnan kautta sulfaatti- ja metallipitoisuuksien alenemiseen (Lyew et al. 1994). Näin voidaan vaikuttaa louhoksista purkautuvan veden laatuun jo ennen kuin se kulkeutuu muualle ympäristöön.

Käsittelyssä avolouhoksen tai kaivoskuilun pohjalle tai seinämiin muodostuu sopivissa olosuhteissa aktiivinen sulfaatinpelkistäjäkanta, joka saa kasvuun tarvitsemansa orgaanisen hiilen ja ravinteet bakteerikannan mukana lisätystä substraatista. Optimitapauksessa louhoksen pohjalle ja pohjalla oleville tarttumispinnoille muodostuu mikrobikanta, joka pystyy elättämään itse itsensä.



*Kuva 2. Vedellä täyttynyt avolouhos Hammaslahden kaivoksella. Avolouhosta hyödynnetään suuren mittakaavan bioreaktorina.*

Suomessa käytöstä poistettuja louhoksia on hyödynnetty bioreaktoreina mm. Pyhäsalmen kaivoksen satelliittina toimineessa Ruostesuon avolouhoksessa, Hammaslahden kaivoksella, Kangasjärven avolouhoksella sekä Kotalahden kaivoksella sijaitsevassa Vehkan kuilussa. Louhoskäsittelyä on käsitelty tarkemmin luvuissa 6–8.

## **5.2 Reaktiiviset seinämät**

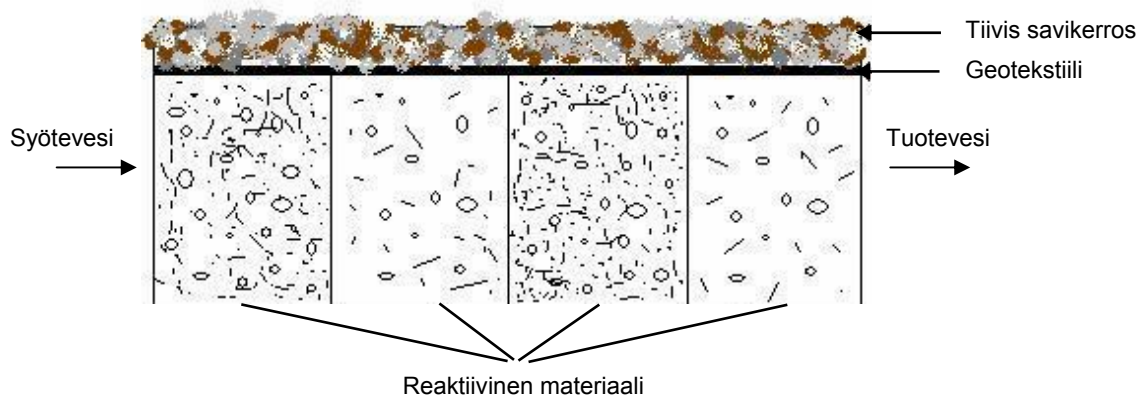
Reaktiivisten seinämien (PRB = permeable reactive barrier) avulla voidaan poistaa pohjaveteen suotautuneita haitta-aineita asentamalla pohjavesiesiintymään sopivaa materiaalia oleva seinämä, johon haitta-aineet kiinnittyvät tai jossa ne tulevat hajotetuiksi sulfaattinpelkistäjäbakteerien toimesta (Benner et al. 1997). Teoriassa mitkä tahansa haitta-aineet voidaan poistaa, jos tunnetaan haitta-aineen käyttäytyminen. Tällöin vaaditut geokemialliset ja biologiset ominaisuudet voidaan luoda sopivan reaktiivisen materiaalin avulla. Prosessit, joilla voidaan vähentää tai poistaa vedessä olevia haitta-aineita, käsittävät adsorption, saostumisen, hapettumisen, kemialliset tai mikrobiologiset muodonmuutokset sekä edellä mainittujen yhdistelmät (Puls et al. 1999).



### 5.3 Suotopatjat

Kaivosalueiden vedet eivät kokonaisuudessaan kulkeudu alueen pohjavesiin, vaan huomattava osa vesistä liikkuu myös maan pinnalla erilaisissa vesiuomissa, kuten ojissa. Näiden vesien käsittelyyn soveltuvat nk. suotopatjat, jotka voidaan asentaa esimerkiksi kaivosalueiden ympärysojiin (Riekkola-Vanhanen 1999). Suotopatjat soveltuvat suhteellisen pienten vesimäärien käsittelyyn esimerkiksi hankalien kulkuyhteyksien päässä. Suotopatjat eivät periaatteessa vaadi muuta huoltoa kuin ajoittaisen tarkkailun virtaamien ja puhdistuskyvyn seuraamiseksi. Toimintaperiaatteeltaan reaktiiviset seinämät ja patjat vastaavat toisiaan, joten reaktiivisista seinämistä saatuja käyttökokemuksia voidaan soveltaa myös suotopatjoihin (PIRAMID 2003).

Suotopatjat koostuvat yleensä peräkkäisistä osastoista, joissa olevat materiaalit luovat hyvät kasvuolosuhteet sulfaatinpelkistäjille. Bakteeritoiminnan tuloksena patjan kautta virtaavassa vedessä oleva sulfaatti pelkistyy ja metallit saostuvat suotopatjan materiaaliin (Salminen 1997). Sovelluskohteessa suotopatja on kaivettava osittain vesiuoman pohjan alapuolelle ja siten, että reaktiivisen materiaalin yläpinta on aina veden pintaa ylempänä mutta ojan ulkoreunaa alempana (Mustikkamäki 2000). Näin patjan yläpuolelle jää tilaa, joka täytetään eristekerroksilla. Näillä kerroksilla pyritään estämään hapen kulkeutumista suotopatjaan. Eristekerros voi olla mm. kasvillisuuskerros, kuten rahkasammaleesta tai järviruo'osta muodostuva kerros. Juurien tunkeutuminen saattaa kuitenkin aiheuttaa tiiveysongelmia, joten tiiviin savikerroksen ja geotekstiilin yhdistelmä saattaa olla usein toimivampi ratkaisu. Kuvassa 3 on esitetty suotopatjan rakenne ja toimintaperiaate yksinkertaistettuna.



Kuva 3. Suotopatjan rakenne ja toiminta yksinkertaistettuna.

### 5.4 Bioreaktorikäsittely

Sulfaattia ja metalleja sisältävien kaivosvesien käsittelyssä voidaan käyttää tavalliseen metanogeeniseen anaerobiseen hajotukseen tarkoitettuja bioreaktoreita (Hulshoff Pol et

al. 1998). Reaktorityypin valinta tehdään käsittelyn tavoitteeseen perustuen. Jos tavoitteena on poistaa sulfaattia ja orgaanista ainesta, tarjotaan reaktorissa suotuisat olosuhteet sekä metanogeenista hajotusta että sulfaatinpelkistystä ajatellen. Jos tarkoituksena on vaikuttaa ainoastaan sulfaatin pelkistykseen, pyritään olosuhteita muuttamalla luomaan sulfaatinpelkistäjille optimaaliset kasvuolot (Omil et al. 1996). Muihin biologisiin menetelmiin verrattuna bioreaktorit tarjoavat siten menetelmän, jota on suhteellisen helppo kontrolloida (Kaksonen 2000).

Bioreaktoreiden puhdistusteho perustuu samoihin mikrobiologisiin prosesseihin kuin muutkin biologiset menetelmät (Gusek et al. 1998, Silva et al. 2002, Jong & Parry 2003). Tarjoamalla riittävästi orgaanisia hiilen- ja elektroninlähteitä (Hulshoff Pol et al. 1998, Zaluski 2003) sekä sopivia ravinteita voidaan sulfaatinpelkistäjien aktiivisuutta lisätä (MEND 1996). Tällöin sulfaatti pelkistyy rikkivedyksi ja metallit saostuvat sulfidina (Christensen et al. 1996, de Lima et al. 1996, Kaksonen et al. 2003).

Bioreaktoreita on kahta perustyyppiä. Täyteaineellisissa reaktoreissa on täyteainetta, jonka väleihin tai päälle biomassaa pidättyy. Näitä ovat suodin- (APBF = anaerobic packed bed filter) (Jong & Parry 2003) ja leijupetireaktori (FBR = fluidized bed reactor) (Kaksonen et al. 2003). Suodinreaktoreiden ongelmana voi olla niiden tukkeutuminen (Tsukamoto et al. 2004), kun taas leijupetireaktori tarjoaa tukkeutumattoman vaihtoehdon. Täyteaineettomissa reaktoreissa, kuten lietepatjareaktoreissa (UASB = upflow anaerobic sludge bed) (Hulshoff Pol et al. 1998), bakteerit muodostavat lieteflokkeja tai -granuloita (Schmidt & Ahring 1996), jotka pidetään reaktorissa tai voidaan kierrättää erillisten selkeyttimien kautta uudelleen reaktoriin (Elliott et al. 1998, Boonstra et al. 1999).

Bioreaktoreiden etuina ovat pieni tilavaatimus, helppo käynnistettävyys ja säädeltävyys (MEND 1996), mutta kustannukset voivat nousta helposti muita mikrobiologisia menetelmiä korkeammiksi, sillä bioreaktorit vaativat jatkuvaa seuranta ja ylläpitoa (Gibert et al. 2003).

## 5.5 Kosteikot

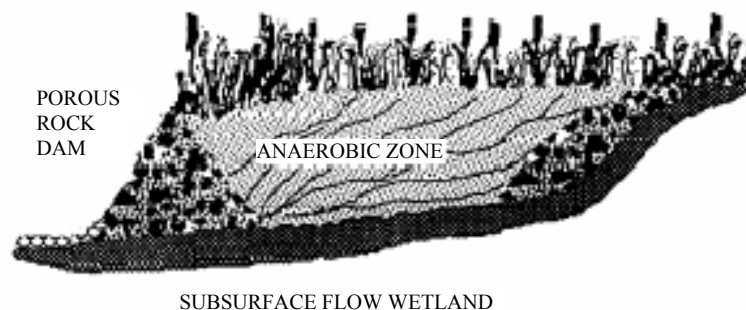
Kosteikot ovat ekologisia käsittelysystemeitä, joissa tapahtuvat lukuisat kemialliset, fysikaaliset ja biologiset prosessit muuttavat käsiteltävän veden kemiallista koostumusta (MEND 1996). Kosteikot voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: aerobisiin ja anaerobisiin kosteikkoihin. Aerobisissa kosteikoissa pyritään maksimoimaan vedessä tapahtuvat happettumisreaktiot (MEND 1996), joiden seurauksena metallit saostuvat hydroksideina, oksyhydroksideina ja oksideina ja sedimentoituvat kosteikon pohjalle (Gazea et al. 1996, Ziemkiewicz et al. 2003). Anaerobisissa kosteikoissa happipitoisuus pyritään pitämään puolestaan mahdollisimman alhaisena, jolloin vedessä tapahtuvat kemialliset ja

mikrobiologiset pelkistysreaktiot nostavat veden pH:ta ja tuottavat alkaliniteettia (MEND 1996). Kosteikon suunnittelussa tärkeintä on pyrkiä luomaan biologinen systeemi, joka elättää itsensä ja jolla on kyky selviytyä suurista veden laadun, sääolosuhteiden ja virtaamien vaihteluista (Ledin & Pedersen 1996).

Sulfaatinpelkistykseen perustuvat anaerobiset kosteikot soveltuvat parhaiten kaivosvesille, jotka ovat happamia (Gusek et al. 1994, Ziemkiewicz et al. 2003). Anaerobisissa kosteikoissa on tyypillisesti runsaasti kasvillisuutta, ja vesisyvyys on pieni. Happamuutta neutraloivaa alkaliniteettia syntyy sulfaatinpelkistäjien toiminnan seurauksena ja kalkkikiven liuotessa (Gazea et al. 1996). Toimiakseen kunnolla sulfaatinpelkistäjät vaativat orgaanisen substraatin, joka luo kosteikkoon anoksiset olosuhteet. Eniten käytettyjä substraatteja ovat kompostit, eläinten lanta, heinä, turve, puulastut ja sahanpuru (Gazea et al. 1996, Pinto et al. 2001). Joissakin tapauksissa substraattiin on sekoitettu lisäksi kalkkikiveä, joka kasvattaa alkaliniteettia entisestään (Pinto et al. 2001).

Käytännön sovelluksissa anaerobisia kosteikkoja seuraa yleensä aerobinen kosteikko, jossa veden happipitoisuus pyritään nostamaan tarpeeksi korkealle. Tällöin jäljellä olevat rauta ja alumiini saostuvat hydroksideina (PIRAMID 2003).

Kuvassa 4 on esitetty tyypillinen anaerobinen kosteikko.



*Kuva 4. Anaerobinen kosteikko (Gazea et al. 1996).*

Anaerobinen kosteikkokäsittely on ekologinen käsittelyvaihtoehto. Kosteikkokäsittelyn mahdollisia riskejä ovat kuitenkin vuodot, kuten ohivirtaukset ja maahan imeytyminen, sekä saostuneiden metallien uudelleenliukeneminen (Rose et al. 1998). Suomen oloissa ongelmaksi saattaa muodostua myös ilman alhainen lämpötila ja kosteikkojen jäätyminen talvisaikaan (MEND 1996).

## 6. Louhoskäsittelyn toteuttaminen käytännössä

Louhoskäsittelyllä tarkoitetaan käsittelymenetelmää, jossa vedellä täyttyneitä kaivoskuilua tai avolouhosta hyödynnetään bioreaktorina, ja louhoksessa ja myös muualla kaivosalueella syntyneet vedet käsitellään louhoksessa *in situ*. Käsittelyssä hyödynnetään sulfaatinpelkistäjäbakteereita, joiden toimintaa aktivoimalla pyritään alentamaan kaivosveissä yleisesti esiintyvien metallien ja sulfaatin pitoisuutta. Erilaiset anaerobiset lietteet ja mm. eläinten lanta sisältävät runsaasti sulfaatinpelkistäjäbakteereita sekä bakteerien kasvuun tarvittavia ravinteita. Hyödyntämällä käsittelyssä tämän kaltaisia substraattimateriaaleja voidaan kaivosvesiä käsitellä yksinkertaisella ja edullisella tavalla. Seuraavissa kappaleissa on käyty tarkemmin läpi louhoskäsittelyn toteuttamisessa ja seurannassa huomioitavia tekijöitä.

### 6.1 Kaivosveden laatu

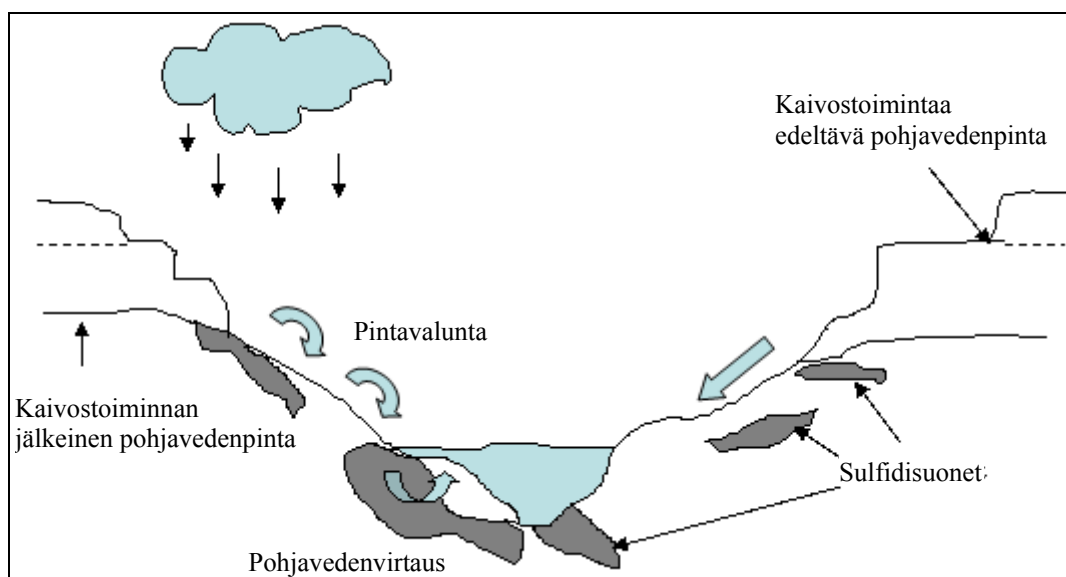
Vanhon käytöstä poistettujen ja hiljalleen vedellä täyttyneiden kaivoskuilujen ja avolouhosten veden laatu eroaa merkittävästi luonnon vesien laadusta. Näille kaivosvesille voidaan tunnistaa yhteisiä ominaispiirteitä, joita ovat mm.:

- Muodostuneet vesialtaat ovat suhteellisesti hyvin syviä, niiden maksimisyvyyden ja altaan keskimääräisen halkaisijan suhde on 10–40 %, kun luonnon vesille vastaava prosentuaalinen suhde on n. 2 % (Hamblin et al. 1999, Levy et al. 1996).
- Vesialtaiden seinämien kaltevuus on hyvin jyrkkä, jopa 45–50° (Lowrie 1997).
- Vesialtaissa on ohut sedimentoitunut kerros pohjalla, ja sedimentti on yleensä hyvin löyhää ja konsolidoitumatonta altaan nuoresta iästä johtuen (Lu et al. 2003).
- Vesien metallipitoisuudet voivat olla hyvinkin korkeita. Kaivoskuilujen ja avolouhosten seinämissä sekä muualla kaivosalueella oleva sääle altis mineraalaines hapettuu, jonka seurauksena veteen vapautuu metalleja. Mikäli vesiallas on syntynyt hiili- tai sulfidikaivostoiminnan tuloksena, on vesi yleensä myös hapanta ja sisältää kohonneita pitoisuuksia sulfaattia ja toksisia metalleja (Bachmann et al. 2001, Geller et al. 1998).
- Vesialtaiden syvyydestä ja seinämien jyrkkyydestä johtuen niissä ei ole yleensä nk. matalan veden alueita, joihin juurellista vesikasvillisuutta voisi muodostua (Lyons 1994).
- Altaissa tapahtuva primaarituotanto ja biologinen aktiivisuus on yleensä hyvin vähäistä (Doyle & Runnels 1997), mikä havaitaan mm. vesien alhaisena orgaanisen aineksen pitoisuutena.
- Vesialtaisiin muodostuu ”mikroympäristöjä”, joiden olosuhteet voivat poiketa merkittävästi ulkopuolisesta ympäristöstä (Stevens & Lawrence 1998).

Vedellä täyttynyt kaivoskuilu tai avolouhos muodostaa monimuotoisen systeemin, jossa lukuisat eri tekijät vaikuttavat kuilussa tai louhoksessa olevan veden laatuun. Merkittävien kaivosveden laatuun vaikuttava tekijä on kaivoksen mineralogia. Vesialtaiden seinämien mineralogia määrää pitkälti kaivosveden kemiallisen laadun. Mikäli seinämät sisältävät sulfidimineraaleja, kuten pyriittiä, on syntyvä vesi yleensä hapanta ja sisältää kohonneita pitoisuuksia sulfaattia ja metalleja. Joillakin kaivoksilla kiviaines voi sisältää myös neutraloivia mineraaleja, kuten kalsiittia ( $\text{CaCO}_3$ ) tai dolomiittia ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), jotka lisäävät kaivosveden puskurikapasiteettia ja neutraloivat sulfidimineraalien hapettumisen seurauksena syntyvää happamuutta (Lu et al. 2003).

Kaivosveden kemiallisen laatuun vaikuttavat kaivoksen mineralogian lisäksi erilaiset hydrologiset ja limnologiset tekijät. Hydrologisista tekijöistä kaivosveden määrää lisäävät mm. sadevesi, pintavalunta sekä pohjaveden suotautuminen vesialtaaseen. Näistä kahden ensiksi mainitun tekijän merkitys on yleensä pohjavedenvirtausta vähäisempi (Lewis 1999). Kaivosvettä poistuu altaasta puolestaan haihdunnan sekä pinta- ja pohjavesivalunnan kautta (Lu 2004). Limnologiset tekijät, kuten tuulten synnyttämä aallokko, veden sameus ja sitä kautta valon tunkeutuminen veteen, kaivoksen sijoittuminen pohjaveden suhteen, vesialtaan täyttymiseen vaikuttavat tekijät sekä kaivoksen muoto vaikuttavat kaikki veden laatuun ja siinä tapahtuviin muutoksiin. Esimerkiksi aallokko ja vesialtaan muoto voivat vaikuttaa siihen, tapahtuuko vesialtaassa vettä sekoittavaa eri vesikerrosten välistä kiertoa. Mikäli vesi ei sekoitu, muodostuu kaivokseen pysyvä kerrostuneisuus, joka omalta osaltaan vaikuttaa mm. hapetus-pelkistysolosuhteista voimakkaasti riippuvaisten metallien (mm. Fe ja Mn) pitoisuuksiin vedessä.

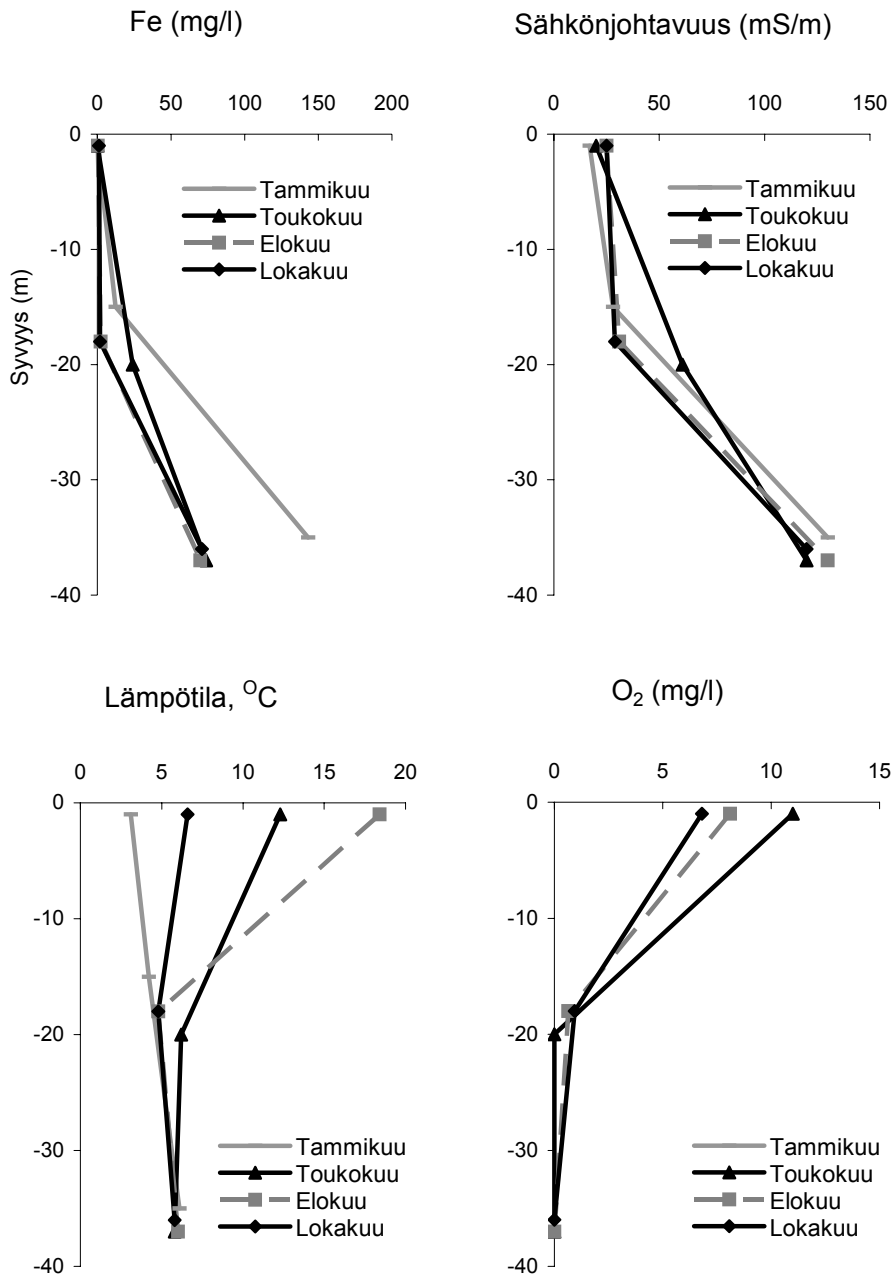
Kuvassa 5 esitetään yksinkertaistettuna kaivosveden laatuun ja määrään vaikuttavia tekijöitä.



Kuva 5. Avolouhoksessa (tai kaivoskuilussa) olevan kaivosveden laatuun ja määrään vaikuttavia tekijöitä.

Ennen louhoskäsittelyn aloittamista kaivosveden kemiallinen laatu ja siihen vaikuttavat tekijät on selvitettävä, jotta voidaan arvioida käsittelyn onnistumista kyseisessä kaivoksessa. Lisäksi kaivosveden laadun perusteella voidaan arvioida tarvittavien bakteerien ja hiilen lähteiden sekä ravinteiden määrää. Vedestä on tarkoituksenmukaista analysoida ainakin ne metallit, jotka ovat kaivoksesta louhitun malmin perusteella merkitseviä, veden sulfaattipitoisuus, pH, sähkönjohtavuus, happipitoisuus, redox-potentiaali sekä veden lämpötila. Lisäksi veden orgaanisen aineksen pitoisuus ja ravinnepitoisuudet on hyvä selvittää ennen käsittelyä. Näytteitä on suositeltavaa ottaa eri vesisyvyyksiltä, kuitenkin vähintään kolmelta eri syvyydeltä (pinnasta, pohjalta ja keskivaiheilta), jotta voidaan arvioida, kuinka veden laatu muuttuu suhteessa syvyyteen ja onko kaivosvedessä havaittavana veden tiheyseroista johtuvaa kerrostuneisuutta (meromiktinen allas). Louhoskäsittelyn onnistumisen edellytyksenä onkin, että kaivosvesi on pysyvästi kerrostunut eikä lämpötilaeroista johtuvaa vuodenaikaiskiertoa tapahdu. Näin varmistetaan, ettei kaivoksen pohjalle pääse kierron mukana hapekasta vettä, joka saattaisi tuhota siellä kasvavan sulfaatinpelkistäjäkannan (Mustikkamäki 2000).

Kuvassa 6 on esitetty Hammaslahden kaivoksen N-louhoksesta otettujen vesinäytteiden rautapitoisuus, sähkönjohtavuus sekä veden lämpötila ja happipitoisuus eri vuodenaikoina. Kuvaajista nähdään, että N-louhoksessa oleva vesi on kerrostunut siten, että arviolta 18 metrin syvyydellä voidaan havaita rajapinta, jossa veden laatu muuttuu radikaalisti. Mitatuissa parametreissa, lukuun ottamatta lämpötilaa, ei myöskään ole nähtävissä suuria vuodenaikaisvaihteluita. N-louhokseen onkin muodostunut pysyvä veden kerrostuneisuus, joka johtuu veden tiheyseroista. Veden tiheys on suurimmillaan lämpötilassa +4 °C, ja liuenneet suolat (sähkönjohtavuus) lisäävät edelleen tiheyttä (Lu 2004). Raskain vesi painuu louhoksen pohjalle, mikä havaitaan sähkönjohtavuuden kasvuna syvyyden kasvaessa.



Kuva 6. Hammaslahden kaivoksen N-louhoksen veden kerrostuneisuus.

Kuvaajista nähdään myös, että louhoksessa olevan veden rautapitoisuus on hyvin alhainen lähellä pintaa olevissa vesikerroksissa ja kasvaa syvemmälle mentäessä. Lähellä pintaa vesi on happipitoista, jolloin rauta on saostuneena hapettuneessa muodossa ferrirautana ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Syvemmälle mentäessä veden happipitoisuus alenee tasaisesti ja muuttuu lopulta hapettomaksi alimmissa vesikerroksissa, redox-potentiaalın laskiessa vastaavasti. Pelkistävässä oloissa saostunut ferrirauta pelkistyy liukoiseen muotoon ferroraudaksi ( $\text{Fe}^{2+}$ ), mikä näkyy veden rautapitoisuuden kasvuna (Lu 2004).





Louhoskäsittely onnistuu parhaiten sellaisissa louhoksissa tai kaivoskuiluissa, joissa lähellä kaivoksen pohjaa vallitsevat suhteellisen stabiilit olosuhteet, eikä alueen pinta- tai pohjavesiä pääse kulkeutumaan louhokseen hallitsemattomasti. Siksi veden virtaus kaivokseen tai kaivoksesta pois pitäisi pyrkiä minimoimaan. Lisäksi on tarkoituksenmukaista estää kaivosalueen puhtaiden valumavesien pääsy louhokseen sen täyttymisen jälkeen, jotta muodostuvien happamien ja metallipitoisten kaivosvesien määrä voidaan minimoida. Muualla kaivosalueella, kuten rikastushiekka-altaissa tai sivukivialueilla syntyvät kaivosvedet, on puolestaan joissain tapauksissa suositeltavaa johtaa avolouhokseen, jossa niiden käsittely voidaan toteuttaa keskitetysti. Käytännössä pintavesiä voidaan ohjailta mm. erilaisilla ojitustoimenpiteillä sekä patoratkaisuilla.

## 6.3 Bakteerien, orgaanisen hiilen ja ravinteiden lähde

### 6.3.1 Substraattimateriaali

Happamien kaivosvesien puhdistamisessa käytettävien bakteerien sekä mahdollisesti myös orgaanisen hiilen ja ravinteiden lähteen eli substraatin on täytettävä seuraavat ehdot: (1) sulfaatinpelkistäjien on kyettävä hyödyntämään valittua substraattia ja erityisesti siinä olevaa orgaanista hiiltä, (2) substraatin on oltava helposti saatavilla sekä (3) kustannuksiltaan mahdollisimman edullista (Dries et al. 1998). Lisäksi hyvä substraatti sisältää mielellään vähintään 30 % orgaanista ainetta, omaa puskurikapasiteettia ja sisältää luontaisen sulfaatinpelkistäjäkannan (Gusek et al. 1994). Paras bakteerilähde on sellainen, joka sisältää runsaasti erilaisia sulfaatinpelkistäjäbakteereita (White & Gadd 1996). Sekaviljelmät kykenevät puhtasviljelmiä paremmin sopeutumaan ympäristössä tapahtuviin muutoksiin johtuen eri bakteerilajien kasvuoptimien eroista (Catallo & Portier 1992, Modesto et al. 1992). Lisäksi ne pystyvät hyödyntämään tehokkaammin erilaisia hiilenlähteitä ja omaavat luontaisesti paremman vastustuskyvyn muita mikro-organismeja vastaan (Davidson et al. 1994, Madsen & Aamand 1992).

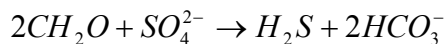
Käsittelyyn soveltuvia ja hinnaltaan edullisia sulfaatinpelkistäjäbakteereita ja orgaanista hiiltä sekä ravinteita sisältäviä substraatteja ovat mm. eläinten, kuten *sian*, *nauta-* ja *siipikarjan lanta*, anaerobiset lietteet kuten *jätevedenpuhdistamoiden mädättämöliete* ja erilaiset *kompostit*. Seuraavassa taulukossa (taulukko 3) on esitetty näille substraateille tyypillinen orgaanisen hiilen osuus sekä ravinnepitoisuudet.

Taulukko 3. Louhoskäsittelyyn soveltuvat hiilen ja ravinteiden lähteet sekä niiden orgaaninen hiilisisältö ja ravinnepitoisuudet.

Hiilen ja bakteerien lähde	Org. hiilen sisältö (TOC) (p-%)	Kok. typpi (p-%)	Kok. fosfori (p-%)	Tiheys (t/m <sup>3</sup> )	C:N:P (k-a)	Lähde
Sian lietelanta	10–36	1,9–5,6	0,4–1,2	~1 <sup>1)</sup>	100:16:3	
Naudan lietelanta	12,2	1,1–4,0	0,45–0,6	~11)	100:21:4	
Kananlanta	22,7	1,6–10,0	1,1–2,3		100:26:7	
Mädättämöliete	15,6	1,0–1,1	1,1		100:7:7	Espoon vesi 2004
Orgaaninen komposti	13,6	1,2	-		-	

<sup>1)</sup> Substraatin tiheyden voidaan olettaa olevan 1 t/m<sup>3</sup>, kun materiaali on hyvin nestepitoista

Tarvittavaa orgaanisen hiilen määrää voidaan arvioida kaivosveden sulfaattipitoisuuden perusteella. Jos oletetaan, että orgaanisen hiilen lähteenä on yksinkertainen hiiliyhdiste, esimerkiksi formaldehydi (CH<sub>2</sub>O), tapahtuu sulfaatinpelkistys seuraavan reaktion mukaisesti:



(24 mg C) (96 mg) (34 mg) (122 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Reaktiosta nähdään, että orgaanista hiiltä (TOC) tarvitaan 250 mg, mikäli halutaan poistaa 1 000 mg sulfaattia. Karkeasti arvioiden tarvittavan hiilen määrä on siis neljäsosa pelkistettävän sulfaatin määrästä. Tarvittava orgaanisen hiilen määrä voidaan laskea seuraavien yhtälöiden kautta:

$$m_{SO_4^{2-}} = [SO_4^{2-}] \cdot V_{louhos} \cdot 10^{-6}$$

$$m_{TOC} = \frac{1}{4} \cdot m_{SO_4^{2-}}$$

$$m_{materiaali} = \frac{m_{TOC}}{m - \%_{TOC}}$$

$$V_{materiaali} = \frac{m_{materiaali}}{\rho_{materiaali}},$$

jossa

[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = kaivosveden sulfaattipitoisuus, g/m<sup>3</sup>

V<sub>louhos</sub> = kaivoksen vesitilavuus, m<sup>3</sup>

m<sub>SO</sub> = kaivosvedessä olevan sulfaatin kokonaismäärä, t

- $m_{\text{TOC}}$  = kaivosveden sulfaattisisällön pelkistämiseksi tarvittava orgaanisen hiilen massa, t  
 $m_{\text{materiaali}}$  = substraatin massa, t  
 $m\text{-}\%_{\text{TOC}}$  = substraatin orgaanisen hiilen sisältö, %  
 $V_{\text{materiaali}}$  = substraatin tilavuus,  $\text{m}^3$   
 $\rho_{\text{materiaali}}$  = substraatin tiheys,  $\text{t}/\text{m}^3$ .

*Esimerkki 1. Hiilen ja bakteerilähteen käytettävän substraatin määrän arvioiminen.*

Kangasjärven avolouhoksessa on vettä noin 260 000  $\text{m}^3$ . Veden keskimääräinen sulfaattipitoisuus on noin 1 450 mg/l. Tästä seuraa, että pelkistettävän sulfaatin kokonaismäärä on noin 377 tonnia. Käytämällä edellä esitettyjä kaavoja saadaan orgaanisen hiilen (TOC) määräksi noin 94,3 tonnia. Käsitelystä hyödynnetään sian lietelantaa, jonka TOC-pitoisuus on tässä tapauksessa 22,8 %. Tämän perusteella tarvittavan lietelannan määrä on noin 413 tonnia. Sianlannan tiheyden ollessa  $\sim 1 \text{ t}/\text{m}^3$  saadaan tarvittavan sianlannan tilavuudeksi vähintään **413  $\text{m}^3$** .

Taulukosta ja laskukaavoista nähdään, että tarvittavan substraatin määrä on sitä suurempi, mitä alhaisempi substraatin orgaanisen hiilen sisältö on. Edellä esitettyjen kaavojen perusteella saadaan suuntaa antavaa tietoa tarvittavasta substraattilisäyksestä. On kuitenkin hyvä huomioida, että sulfaatinpelkistäjäbakteerit kilpailevat käyttökelpoisesta orgaanisesta hiilestä muiden anaerobisissa oloissa elävien mikrobien, kuten metanogeenien (Overmeire et al. 1994, Omil et al. 1996), asetogeenien ja fermentatiivisten (Kalyuzhnyi & Fedorovich 1998) bakteerien kanssa, joten käytännössä tarvittava substraattilisäys on teoreettisesti laskettua arviota suurempi.

Parhaiten soveltuvaa substraattimateriaalia ja optimaalista substraattilisäystä voidaan tutkia myös laboratorio-oloissa esimerkiksi panoskokein. Tuloksista saadaan tietoa mm. substraatin sisältämän orgaanisen hiilen ja ravinteiden käyttökelpoisuudesta ja riittävydestä. Lisäksi tulokset antavat tietoa niistä olosuhteista, joissa tutkittavan kaivosveden metallit saostuvat, ja veden metalli- ja sulfaattipitoisuus alenee (liite 1).

Orgaanisen hiilen lisäksi sulfaatinpelkistäjäbakteerit tarvitsevat kasvaakseen myös typpeä ja fosforia. Sulfaatinpelkistäjäbakteerien kasvun kannalta optimaalinen C:N:P-suhde on 100:7:1 (Cocos et al. 2002) tai vaihtoehtoisesti 100:5:1 (COD:N:P) (El Bayoumy et al. 1999). Vertaamalla tätä suhdetta taulukossa 3 esitettyihin koostumustietoihin ja olettamalla että  $C = \text{TOC}$  nähdään, että keskimääräinen C:N:P-suhde on esimerkiksi sianlannalle noin 100:16:3. Tämä tarkoittaa, että sulfaatinpelkistäjäbakteerien optimaalisen kasvun kannalta sianlanta sisältää ylimääräistä typpeä ja fosforia. Substraattien orgaanisen aineksen määrä onkin edellä esitetyn perusteella bakteeritoimintaa rajoittava tekijä. Kaivosveden ja substraatin ominaisuuksista riippuen **on louhoskäsittelyä joissain tapauksissa suositeltavaa tehostaa lisäämällä kaivosveden joukkoon bakteereille käyttökelpoista orgaanisen hiilen lähdettä**, esimerkiksi etanolia tai erilaisia asetaattiyhdisteitä.

Jotta tarvittavan bakteerin, hiilen ja ravinteiden lähteen määrä voidaan arvioida riittävän luotettavasti, on käsittelyssä käytettävän materiaalin koostumus suositeltavaa analysoida orgaanisen hiilen (TOC) ja ravinteiden osalta. Ravinnejakeista suositellaan analysoitaviksi kokonaistypen ja -fosforin lisäksi bakteereille ja kasveille käyttökelpoinen liukoinen typpi ( $\text{NO}_3\text{-N}$  ja  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) ja fosfori ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ).

### 6.3.2 Substraatin laskeutuvuus

Substraatin toimivuuden kannalta on olennaista myös sen laskeutuvuus. Jotta sulfaatinpelkistys käynnistyisi, on olosuhteiden oltava anaerobiset. Käytännössä kaivoksen pintavesi on happipitoista, mutta syvemmillä kaivoksessa happipitoisuus alenee, ja hapettomat olosuhteet saavutetaan yleensä jo noin 20 metrin syvyydessä riippuen mm. kaivoksen topografiasta ja kokonaissyvyydestä. Näin ollen optimaaliset olosuhteet sulfaatinpelkistykselle saavutetaan sitä nopeammin, mitä paremmin substraatti laskeutuu. Esimerkiksi sianlannan on havaittu käytännössä olevan lehmänlantaa paremmin laskeutuvaa.

## 6.4 Toimintalämpötila

Sulfaatinpelkistys on lämpötilariippuvainen prosessi, joka on nopeimmillaan bakteerien optimilämpötila-alueella (Moosa et al. 2001). Sulfaatinpelkistäjien optimilämpötilat vaihtelevat alle kymmenestä asteesta (Isaksen & Teske 1996) yli kahdeksaankymmeneen asteeseen (Castro et al. 2000), joten sopivan sulfaatinpelkistäjäkannan valikoituminen kaivoskuiluun on käsittelyn onnistumisen kannalta hyvin tärkeää.

Tsukamoto et al. 2004 tutkivat käsiteltävän veden lämpötilan vaikutusta sulfaatinpelkistäjien aktiivisuuteen. Tutkimuksissaan he selvittivät, että lämpötilan lasku 15 asteesta viiteen asteeseen ei juurikaan vaikuttanut puhdistustehokkuuteen, kun bakteerien annettiin sopeutua muuttuviin olosuhteisiin riittävän kauan (Tsukamoto et al. 2004). Riekkola-Vanhanen & Mustikkamäki 1997 puolestaan havaitsivat, että sulfaatinpelkistystä tapahtuu jopa neljässä asteessa, mutta sulfaatinpelkistäjien aktiivisuus oli tällöin alhaista ja pelkistys käynnistyi suhteellisen hitaasti. Myös Benner et al. 2002 ovat todenneet, että sulfaatinpelkistäjäbakteerien aktiivisuuteen perustuvien käsittelymenetelmien puhdistustehossa on selvästi havaittavissa vuodenaikaisvaihtelua. Keväällä sulfaatinpelkistys nopeutuu noin kuukauden kuluessa siitä, kun vesien lämpötila on lähtenyt jälleen nousuun, mutta sulfaatinpelkistys on kuitenkin huomattavasti hitaampaa kuin syksyllä, jolloin vedet ovat kesän jäljiltä vielä lämpimiä (Benner et al. 2002).

Suomen oloissa alhainen lämpötila asettaa ehtoja käsittelyn onnistumiselle, sillä pohjaviesien keskimääräinen lämpötila vaihtelee yleisesti 1,5–7 asteen välillä (Airaksinen 1978), ja talviaikaan pintavesien lämpötila laskee lähelle nollaa. Kylmien tai viileiden

kaivosvesien käsittelyssä onkin järkevää hyödyntää sellaisia sulfaatinpelkistäjäkantoja, jotka ovat sopeutuneet viileisiin olosuhteisiin (Tsukamoto et al. 2004). Esimerkiksi vesistöjen pohjasedimenteissä saattaa esiintyä sulfaatinpelkistäjäkantoja, jotka ovat sopeutuneet kylmiin olosuhteisiin.

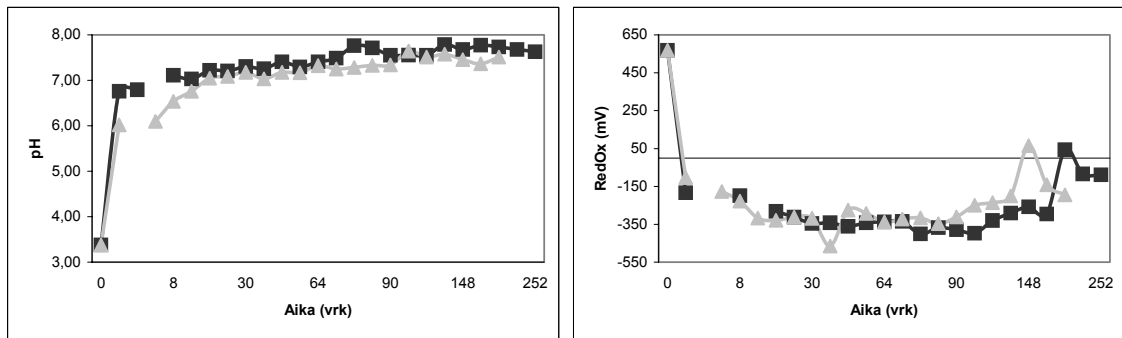
Kaivosveden lämpötilassa tapahtuvia vuodenaikaismuutoksia seurattiin kahdella suomalaisella kaivoksella (liite 1), Hammaslahden ja Kangasjärven kaivoksilla. Veden lämpötila mitattiin kaivoksella toteutettujen näytteenottojen yhteydessä. Näillä kaivoksilla pintaveden lämpötila muuttui vuodenajan mukaan, mutta syvemmillä kaivoskuilussa (yli 20 metriä) veden lämpötila pysyi läpi vuoden lähes vakioisena ja oli Kangasjärvellä n. 4–5 °C ja Hammaslahdessa 5–6 °C.

Lämpötilan osalta haasteellisimpia käsittelykohteita ovat suhteellisen matalat avolouhokset, kuten Kangasjärven avolouhos. Näissä lämpötila louhoksen pohjalla on läpi vuoden tyypillisesti 4–5 astetta, mikä hidastaa bakteeritoimintaa ja sitä kautta vähentää käsittelyn tehoa. Syvissä maanalaisissa louhoksissa lämpötila lähtee puolestaan nousuun mitä syvemmälle louhoksessa mennään. Yleistäen voidaan esittää, että Suomessa kallioperän lämpötila on sadan metrin syvyydessä noin 7–8 astetta ja jokainen 100 metrin lisäys syvyyteen nostaa kallioperän lämpötilaa noin yhden asteen. Esimerkiksi Pyhäsalmen kaivoksessa lämpötila on 1 450 metrin syvyydessä noin 22 astetta ja Outokummun alueella 2 500 metrin syvyydessä jopa 40 astetta. Yli 100 metriä syvissä maanalaisissa louhoksissa sulfaatinpelkistysprosessi onkin huomattavasti nopeampaa kuin matalissa avolouhoksissa, ja 1 000 metrin syvyydessä lämpötila on jo lähellä mesofiilisten sulfaatinpelkistäjien optimilämpötila-alueita.

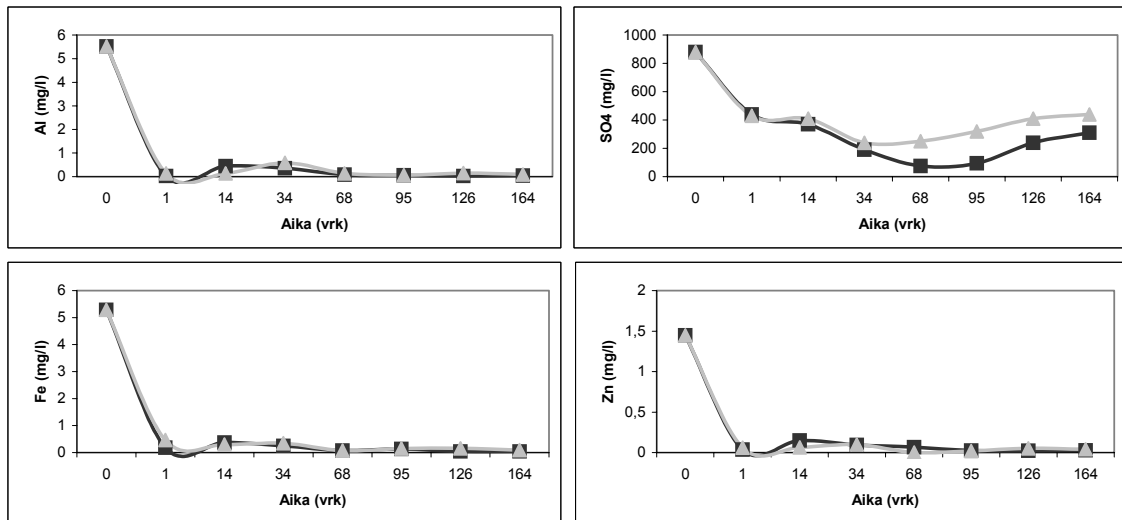
## 6.5 Kaivosveden pH-olosuhteet

Kaivosveden pH säätelee osaltaan sulfaatinpelkistykseen onnistumista. Sulfaatinpelkistäjäbakteerien optimi pH-alue on 7.0–8.3, mutta lajista riippuen ne kykenevät selviämään hyvin myös pH-alueella 5.0–9.0. Kaivosvesien pH on tyypillisesti hyvin alhainen, mikä saattaa rajoittaa tai hidastaa sulfaatinpelkistykseen käynnistymistä. Joskus onkin tarpeen esisäätää kaivosveden pH:ta esimerkiksi kalkkilisäyksellä ennen käsittelyn aloittamista.

Laboratoriossa tutkittiin veden pH:n vaikutusta sulfaatinpelkistysprosessin käynnistymiseen. Koe toteutettiin rinnakkaisissa sylintereissä, joissa testivetenä käytettiin Hammaslahden kaivosvettä, jonka pH oli kokeen alussa 3.4. Sianlannan lisäyksen (6,8 % v/v) jälkeen veden pH nousi molemmissa sylintereissä tasolle 6.0. Toisessa sylinterissä veden pH:ta nostettiin NaOH:lla vielä tasolle 7.0 ja toisessa pH:n annettiin kehittyä luonnollisesti. pH:n vaikutusta veden laadun kehittymiseen seurattiin redox-mittauksilla ja vedestä tehdyillä metalli- ja sulfaattianalyysillä (kuvat 8 ja 9).



Kuva 8. Sylintereiden veden pH:n ja redox-potentiaalin muutokset (tumman harmaa viiva = sylinterin veden pH:ta säädetty, vaalean harmaa viiva = pH:n annettua kehittyä luonnollisesti). Kuvaajien alkupiste kuvaa tilannetta ennen sianlannan lisääystä.



Kuva 9. Sylintereiden veden metalli- ja sulfaattipitoisuuksien muutokset (tumman harmaa viiva = sylinterin veden pH:ta säädetty, vaalean harmaa viiva = pH:n annettua kehittyä luonnollisesti). Kuvaajien alkupiste kuvaa tilannetta ennen sianlannan lisääystä.

Kuvista nähdään, että pH:n säädöllä ei ole ollut juuri lainkaan vaikutusta veden redox-olosuhteisiin tai metalli- ja sulfaattipitoisuuksien kehittymiseen. Eniten veden laatuun on vaikuttanut sianlannan lisäys, jonka jälkeen redox-potentiaali on laskenut, pH nousut ja metalli- ja sulfaattipitoisuudet alentuneet. Tarkastelluissa tapauksissa sianlantalaisäys oli tyypillistä Voidaankin todeta, että olosuhteissa, joissa veden lähtö-pH on jo valmiiksi korkea (yli 6.0), ei pH:n säädöllä saavuteta merkittävää lisähyötyä. Mikäli pH on alussa tätä alhaisempi, saattaa olla kannattavaa säätää kaivosveden pH esimerkiksi kalkkia käyttämällä vähintään tasolle 6.0.

## 6.6 Käsittelytoimenpiteet kaivoksella

Jos substraattina käytetään nestemäistä ainesta kuten lietelantaa, lisätään se kaivokseen pumppaamalla. Kaivokselle substraatti voidaan kuljettaa esimerkiksi umpisäiliöautolla, josta substraatti on helppo pumpata kaivosveden joukkoon (kuva 10). Mikäli substraatti on kiinteämpää, kuljetus tapahtuu esimerkiksi lava-autolla.

Louhoskäsittely on suhteellisen helppo toteuttaa käytännössä, se vaatii ainoastaan substraatin toimituksen ja tyhjennyksen kaivokseen. Pumpun kapasiteetista, säiliöauton tilavuudesta ja kaivoksen vesitilavuudesta riippuen substraatin lisäykseen kuluu aikaa muutamasta päivästä viikkoon. Esimerkiksi Kangasjärven tilavuudeltaan 260 000 m<sup>3</sup> olevan avolouhoksen substraatin pumppaus kesti kaksi päivää.



*Kuva 10. Sianlanta lisätään vedellä täyttyneeseen avolouhokseen pumppaamalla.*

## 6.7 Louhoskäsittelyn "elinikä"

Ajan kuluessa kaivoksen geokemiallinen tila kehittyy, ja erilaiset ikääntymisprosessit muuttavat sekä kaivoksen ympäristöä että alueella syntyvien vesien laatua (King et al. 1974). Metallipäästöt kaivokselta saattavat jatkua useita kymmeniä, jopa satoja vuosia, joten kaivokselle valittavan jälkihoitovaiheen vesienkäsittelyratkaisun pitäisi pysyä toimintavarmana useita kymmeniä vuosia. Ensimmäiset louhoskäsittelyyn liittyvät käsittelykokeet on aloitettu 1990-luvun alkupuolella, joten toistaiseksi käsittelystä on kokemuksia vasta noin kymmenen vuoden ajalta. Taulukossa 4 on esitetty Kotalahden kai-

voksen vedenlaatutietoja louhoskäsittelyn aloittamisen jälkeen. Kotalahdessa substraattimateriaalina hyödynnettiin sianlantaa, jota lisättiin useaan otteeseen vuosina 1996–1997.

*Taulukko 4. Kotalahden kaivoksen Vehkan kuilun veden analyysitiedot 1996–2007. Sianlantaa on lisätty useaan otteeseen vuosina 1996–1997.*

Aika	Syvyys	O <sub>2</sub> (mg/l)	pH	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Mn (mg/l)	Kiintoaines (mg/l)
19.12.1996	-50	3,6	6,7	3,1	< 0,02	2,7	960		
	-75	3,9	6,5	2,9	< 0,02	3,1	970		
	-100	3,1	6,5	2,9	< 0,02	3,2	940		
11.9.1997	-10	0	7	4,5	0,09	0,04	930	4,8	
	-20	0	6,8	4,4	0,04	0,04	1000	4,8	
	-30	0	6,9	4,7	< 0,02	0,05	1000	4,8	
	-50	0	6,7	11	< 0,02	0,46	1100	4,7	
	-70	0	6,4	23	0,06	1,5	1100	4,4	
	-100	0	6,3	23	< 0,02	1,8	1100	4,3	
19.1.1999	-10	0	7	1,6	< 0,03	0,13	210	0,57	
	-30	0	7,1	0,15	< 0,03	0,01	600	2,8	
	-70	0	6,9	10	< 0,03	0,08	720	3	
	-100	0	6,8	16	< 0,03	0,1	910	3,7	
18.12.2003	-10	0	7,4	0,041	< 0,03	0,15	120	0,31	14
	-30	0	7,4	0,045	< 0,03	0,14	130	0,3	21
	-70	0	7,5	< 0,040	< 0,03	0,11	130	0,34	17
	-100	0,15	7,5	0,041	< 0,03	0,1	130	0,33	44
21.12.2005	-10	0	7,5	< 0,040	< 0,02	0,2	110	0,19	8
	-30	0	7,5	< 0,040	< 0,02	0,15	110	0,21	7
	-70	0	7,5	< 0,040	< 0,02	0,31	150	0,18	78
	-100	0	7,5	< 0,040	< 0,02	0,078	130	0,28	20
10.12.2007	-10	0	7,5	0,55	< 0,03	0,11	110	0,28	
	-30	0	7,5	0,57	< 0,03	0,1	110	0,28	
	-70	0	7,4	1,2	< 0,03	0,09	140	0,43	
	-100	0	7,5	0,58	< 0,03	0,098	110	0,28	

Tuloksista nähdään, että veden metallipitoisuudet ja sulfaattipitoisuus ovat olleet hyvin alhaiset jo vuodesta 1999 lähtien eikä suuria muutoksia pitoisuuksissa ole tämän jälkeen havaittavissa. Mangaani ja rauta ovat saostuneet viimeisenä metallien sulfidisaostusjärjestyksen mukaisesti, ja pitoisuudet ovat lähteneet laskuun yhdessä veden sulfaattipitoisuuden kanssa. Koska vesien laatuun vaikuttavia toimenpiteitä on toteutettu viimeksi vuonna 1999, voidaan todeta, että Vehkan kuiluun on syntynyt itseään elättävä sulfaattinpelkistäjäkanta, joka on kyennyt toimimaan itsenäisesti jo useamman vuoden ajan. Mikäli olosuhteet kaivoksessa pysyvät suhteellisen muuttumattomina, on louhoskäsittely



kestävä ratkaisu myös pidemmällä aikavälillä. **Tavallista on, että käsittelyn käynnistyminen vaatii useamman substraattilisäyksen, jotta kaivokseen saadaan kertymään riittävästi orgaanista ainesta ja ravinteita bakteerien tarpeisiin.**

Tiedoista nähdään myös, että bakteeritoiminnan käynnistyminen louhoksessa vie jonkin aikaa, Kotalahden kaivoksessa ensimmäiset positiiviset muutokset veden laadussa ovat nähtävissä noin 2 vuotta käsittelyn aloittamisen jälkeen. Yleistäen voidaankin todeta, että **käsittelyn suunnittelussa on hyvä varautua siihen, että sulfaatinpelkistysprosessin käynnistyminen vie aikaa.** Veden laadusta riippuen on syytä varautua ainakin 1–3 vuoden käynnistymisaikaan.

Sulfaatinpelkistysprosessi on anaerobisissa ympäristöissä luonnollisesti esiintyvä prosessi ja myös kaivosalueilla sulfaatinpelkistys voi käynnistyä itsestään ilman erillisiä substraattilisäyksiä. Esimerkkinä voidaan esittää Outokummun Keretin kaivoksen vedenlaadussa spontaanisti tapahtuneet muutokset.

*Esimerkki 2. Keretin kaivoksen veden laadun muutokset ja spontaani louhoskäsittely.*

Keretin kaivos oli toiminnassa vuosina 1954–1989 ja sieltä louhittiin pääasiassa kupari- ja rikkirikastetta. Sivutuotteina saatiin sinkkiä ja kobolttia. Kaivostoiminnan loppumisen jälkeen yli 300 metriä syvä maanalainen louhos täyttyi vedellä ja vedestä mitattiin hyvin korkeita metalli- ja sulfaattipitoisuuksia, mm. veden sulfaattipitoisuus oli useita tuhansia milligrammoja litrassa vielä 2000-luvun alussa. Kahden viime vuoden aikana louhoksen veden laatu on kuitenkin huomattavasti parantunut ja syynä tähän on mitä todennäköisimmin louhoksessa spontaanisti käynnistynyt sulfaatinpelkistysprosessi. Tämän seurauksena louhoksen ylivuotoveden pH on noussut ja metalli- ja sulfaattipitoisuudet alentuneet (ao. taulukko) (Outokumpu Mining Oy 2007).

Ajankohta	pH	Co (mg/l)	Cu (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Zn (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)
31.5.2006	6.9	<0,006	<0,001	0,99	0,66	0,29	<0,02	870
14.9.2007	7.4	<0,01	<0,001	0,61	0,48	0,26	<0,02	274

Taulukossa esitettyjen vedenlaatutietojen perusteella nähdään, että olosuhteet louhoksessa ovat voimakkaasti pelkistävät, sillä reilun vuoden tarkkailujakson aikana sulfideina hankalimmin saostuvien raudan ja mangaanin sekä sulfaatin pitoisuudet ovat lähteneet laskuun. Mikrobien katalysoiman pelkistysprosessin ansiosta olot louhoksessa ovat muuttuneet suotuisampaan suuntaan ja oletettavaa on, että veden haitta-ainepitoisuudet pysyvät tulevaisuudessakin alhaisina.

Olot louhoksessa ovat mitä todennäköisimmin muodostuneet ajan kuluessa otollisiksi sulfaatinpelkistysprosessille, sillä kaivoksen toiminnan aikana kaivoksessa työvoimana käytettyjen hevosten lanta sekä louhoksen rakenteissa hyödynnetty puutavara jätettiin paikoilleen kaivoksen lopettamisen jälkeen. Nämä ovat siis toimineet louhoksessa sulfaatinpelkistäjien hiilen ja ravinteiden lähteenä.

## 7. Louhoskäsittelyn riskien hallinta

Sulfidi- ja hiilikaivostoiminnassa syntyneissä louhoksissa muodostuvat vedet ovat yleensä itsessään ympäristöriski niiden alhaisen pH:n ja korkeiden metalli- ja sulfaattipitoisuuksien vuoksi. Louhoskäsittelyllä pyritään estämään näiden vesien pääsy ympäristöön. Käsittelyssä hyödynnetään kuitenkin substraattimateriaaleja, joiden sisältämät ravinteet ja muut mahdollisesti haitalliset yhdisteet voivat aiheuttaa ympäristövaikutuksia, joiden hallintaan on kiinnitettävä huomiota käsittelyä toteutettaessa.

### 7.1 Ympäristövaikutukset

#### 7.1.1 Substraatin sisältämät haitalliset yhdisteet

Louhoskäsittelyä toteutettaessa on huomioitava substraattimateriaalin sisältämät ravinteet sekä mahdolliset muut haitalliset aineet. Kuten edellä on todettu, sulfaatinpelkistystä rajoittaa yleensä substraattimateriaalien orgaanisen hiilen sisältö, kun taas ravinteita (typpi ja fosfori) on ylimäärin. Jotkut substraatit, kuten eläinten lanta, sisältävät yleensä myös patogeenisia mikrobeja. Kangasjärven avolouhoksella tutkittiin substraatin (tässä tapauksessa sian lietelanta) sisältämien ravinteiden aiheuttamia pitoisuusnousuja ja patogeenisten mikrobien lukumäärää vedellä täyttyneessä avolouhoksessa sekä kaivoksen ympäristössä. Taulukossa 5 on esitetty louhoksen veden ravinnepitoisuudet ennen ja jälkeen vuonna 2005 toteutetun sianlannan lisäyksen.

*Taulukko 5. Kangasjärven avolouhoksen veden ravinnepitoisuudet ennen ja jälkeen sianlannan lisäyksen.*

##### Avolouhos 0,5 m

	<b>kok. N (mg/l)</b>	<b>kok. P (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/l)</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N (mg/l)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/l)</b>
Ennen			0,19	0,099	0,075
3 päivää myöhemmin	5,8	0,32	<b>17</b>	0,022	<b>0,27</b>
kuukausi myöhemmin	13	0,053	<b>14</b>	0,032	0,022
vuosi myöhemmin	6,6	0,01	<b>5,6</b>	0,07	0,008

##### Avolouhos 55 m

	<b>kok. N (mg/l)</b>	<b>kok. P (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/l)</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N (mg/l)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/l)</b>
Ennen			<b>1,5</b>	0,036	0,01
3 päivää myöhemmin	2,8	0,035	<b>2,8</b>	0,058	0,032
kuukausi myöhemmin	0,78	0,073	<b>2,5</b>	0,034	<b>0,05</b>
vuosi myöhemmin	4,1	0,01	<b>3,2</b>	0,05	0,007

Taulukosta 5 nähdään, että pintaveden ravinnepitoisuuksissa on tapahtunut selvä muutos sianlannan lisäyksen jälkeen. Pintaveden ammoniumtyyppipitoisuus ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) on noussut huomattavasti ja on noin 17 mg/l. Yleensä jo 1 mg/l ylittävät pitoisuudet ovat luonnonvesissä merkinä ulosteperäisestä saastumisesta, joten kaivosvedestä mitatut pitoisuudet ovat selvästi koholla. Kaivoksen pohjalla ammoniumtyyppipitoisuus on noussut tasaisesti ajan kuluessa, kun taas pintaveden ammoniumtyyppipitoisuus on vastaavasti laskenut. Tämä indikoi sitä, että heti sianlannan lisäyksen jälkeen sianlanta alkaa laskeutua kaivoksen pohjaa kohden ja ravinteiden osalta saavutetaan lopulta tilanne, jossa pintaveden ammoniumtyyppipitoisuus on huomattavasti pohjalla olevan veden pitoisuutta alhaisempi (vrt. tilanne ennen sianlantalisyästä). Veden nitraattityyppipitoisuudessa ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) ei ole havaittavissa merkittäviä muutoksia ja tämä johtuu pääasiassa siitä, että ammoniumtyyppi ei ole hapen puutteen vuoksi päässyt hapettumaan nitraattitypeksi (nitrifikaatio). Lisäksi mahdollisen nitrifikaation seurauksena muodostunut nitraattityyppi on todennäköisesti pelkistynyt happamassa ympäristössä hyvin nopeasti typpikaasuksi ( $\text{N}_2$ ).

Fosfaatti-fosforin ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) pitoisuus oli sianlantalisyksen jälkeen pintavedessä hetkellisesti koholla (yli 0,05 mg/l pitoisuus luonnonvesissä merkinä ulosteperäisestä saastumisesta), mutta hapellisissa oloissa se on sitoutunut hyvin nopeasti mm. epäorgaanisiin yhdisteisiin. Kaivoksen pohjalla pitoisuus on puolestaan hieman noussut kuukausi sianlannan lisäyksen jälkeen, sillä hapettomissa olosuhteissa jo sitoutunut  $\text{PO}_4\text{-P}$  pyrkii vapautumaan uudelleen veteen. Vuotta myöhemmin fosfaattifosforin pitoisuudet ovat palautuneet suunnilleen lähtötilanteen tasolle.

Kaivoksen ympäristöstä otetuissa vesinäytteissä (Taulukko 6) veden ammoniumtyyppipitoisuus oli koholla ainoastaan kuivatun Kangasjärven pohjalla (näytteenottopiste lähellä louhoksen reunaa) (ks. kuva 7). Luusuassa, jonne osa kaivoksen ylivuotovesistä purkautuu, ei puolestaan ollut nähtävissä pitoisuusnousua. Sianlantalisyys ei myöskään vaikuttanut muiden ravinteiden pitoisuuksiin kaivoksen vaikutusalueella.

Taulukko 6. Kaivoksen vaikutusalueelta (Luusua ja Kangasjärvi) sekä vaikutusalueen ulkopuolelta (Hoikkasuo ja Räsysisuo) otettujen vesinäytteiden ravinnepitoisuudet ennen ja jälkeen sianlannan lisäyksen.

**Luusua**

	<b>kok. N (mg/l)</b>	<b>kok. P (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/l)</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N (mg/l)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/l)</b>
Ennen			0,21	0,03	0,011
3 päivää myöhemmin	0,3	0,094	0,033	0,027	0,016
kuukausi myöhemmin	0,31	0,023	0,054	0,079	0,045
vuosi myöhemmin	0,39	0,01	0,03	0,06	0,005

**Kangasjärvi**

	<b>kok. N (mg/l)</b>	<b>kok. P (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/l)</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N (mg/l)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/l)</b>
Ennen			0,46	0,044	0,007
3 päivää myöhemmin	0,82	0,024	<b>1,4</b>	0,044	0,029
kuukausi myöhemmin	1,7	0,006	<b>2,2</b>	0,064	0,02
vuosi myöhemmin	5,7	0,01	<b>4,6</b>	0,05	0,006

**Hoikkasuo**

	<b>kok. N (mg/l)</b>	<b>kok. P (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/l)</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N (mg/l)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/l)</b>
Ennen			0,21	0,03	0,011
3 päivää myöhemmin	1,1	0,054	0,33	0,2	<b>0,057</b>
kuukausi myöhemmin	0,94	0,099	0,46	0,021	<b>0,11</b>
vuosi myöhemmin	1,2	0,014	0,02	0,05	0,007

**Räsysisuo**

	<b>kok. N (mg/l)</b>	<b>kok. P (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N (mg/l)</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N (mg/l)</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P (mg/l)</b>
Ennen			0,03	0,021	0,014
3 päivää myöhemmin	0,65	0,1	0,06	0,16	<b>0,063</b>
kuukausi myöhemmin	0,77	0,078	0,11	0,16	<b>0,13</b>
vuosi myöhemmin	0,87	0,016	0,04	0,05	0,008

Kaivosvedestä tutkittiin myös patogeenisten mikrobien lukumäärää. Kaikkien tutkittujen patogeenien (E. coli, Salmonella, enterokokit) osalta tulokset olivat negatiivisia, joten sianlannan lisäyksestä ei aiheudu patogeenien aiheuttamaa terveydellistä tai ympäristöllistä haittaa. Oletettavaa on, että avolouhoksessa olevan veden alhainen pH sekä mahdollisesti myös korkeat metallipitoisuudet ovat toksisia patogeenisille mikrobeille ja niiden vaikutuksesta patogeenit tuhoutuvat lähes heti kaivosveteen sekoittuessaan. Esimerkiksi alhainen pH (alle 6.0) inhiboi tehokkaasti Salmonellan kasvua (Fukushi et al. 2002).

Projektin aikana toteutetun seurannan tulosten perusteella voidaan todeta, että suurin käsittelystä aiheutuva riski liittyy substraattimateriaalin ravinnesisällöstä riippuen todennäköisimmin veden liukoisen ammoniumtyypipitoisuuden ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) kasvuun. Kaivosveden kemialliset ominaispiirteet säätelevät sekä nitraattitypen ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) ja fosfaattifosforin ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) pitoisuuksia että patogeenisten mikrobien lukumäärää, joten näistä ei aiheudu merkittävää haittaa ympäristölle. Louhoskäsittelyn suunnittelussa ja alueen vesien ohjailussa onkin syytä huomioida ammoniumtyypen mahdollinen purkautuminen ympäristöön heti käsittelyn alkuvaiheessa. Itse louhoksessa ammoniumtyyppi ei aiheuta ympäristöriskiä, sillä ajan kanssa ammoniumtyyppi kulkeutuu louhoksen pohjalle, jossa se toimii mikrobien ravinteiden lähteenä. Ammoniumtyypen rehevöittävä vaikutus louhosvedessä on vähäinen, sillä louhosaltaat ovat tyypiltään hyvin karuja eikä seinämien jyrkkyys edesauta kasvillisuuden muodostumista.

### **7.1.2 Ylivuodot ja pohjaveden kulkeutuminen kaivokselta**

Kaivoksen muodosta ja sijainnista sekä alueen topografiasta, sadannasta ja muista hydrologisista tekijöistä riippuen kaivoskuiluista saattaa purkautua ympäristöön ylivuotovesiä, jotka voivat sisältää mm. kohonneita metalli- ja sulfaattipitoisuuksia. Louhoskäsittelyllä pyritään vaikuttamaan nimenomaan näiden vesien laatuun jo ennen kuin ne purkautuvat muualle ympäristöön. Käsittelyssä hyödynnetään ravinnerikkaita substraatteja, joiden sisältämät ravinteet voivat ylivuotovesien mukana purkautuessaan aiheuttaa kaivoksen vaikutusalueella olevien vesien rehevöitymistä. Kun kaivos on vedellä täyttyessään saavuttanut pohjaveden luonnollisen tason, ei kaivoksen ja sen vaikutusalueella mahdollisesti olevan pohjavesiesiintymän välillä tapahdu enää merkittävää pohjaveden virtausta. Tästä johtuen ravinteet kulkeutuvat kaivoksen ympäristöön pääasiassa ylivuotovesien mukana.

### **7.1.3 Metallien uudelleenliukeneminen**

Sulfaatinpelkistäjäbakteerien toiminnan tuloksena avolouhosveden sisältämät metallit saostuvat sulfideina ja sedimentoituvat avolouhoksen pohjalla ja seinämille muodostaen ohuehkon sedimentoituneen kerroksen. Pelkistyneissä oloissa näin muodostuneet metallisulfidit pysyvät lähes liukenemattomina. Pelkistyneet olot vähentävät myös louhituilla kalliopinnoilla tapahtuvaa hapettumista ja metallien liukenemista (Heikkinen et al. 2005).

Vedellä täyttyneet avolouhokset tai kaivoskuilut ovat yleensä syviä, niiden vesi on pysyvästi kerrostunutta ja pohjaa kohden mentäessä vallitsevat tyypillisesti pelkistyneet olot. Veden tiheyseroista johtuvasta kerrostuneisuudesta seuraa, ettei vettä sekoittavaa kiertoa tapahdu ja alimpien vesikerrosten laatu pysyy suhteellisen muuttumattomana.

Tällöin pinnan happirikasta vettä ei myöskään pääse kulkeutumaan alempiin vesikerrokseen, ja pelkistyneet olot pysyvät vallitsevina. Esimerkiksi Hammaslahden N-louhoksen tapauksessa 18 metrin syvyydessä voidaan havaita rajapinta, jonka alapuolella olevat vedet eivät sekoitu ylempien hapellisten vesikerrosten kanssa.

Käsittelyn onnistumisen kannalta on tärkeää luoda sulfaatinpelkistäjäbakteereille optimaaliset pelkistävät olosuhteet tuomalla louhokseen riittävästi orgaanista ainesta sekä ravinteita. Parhaassa tapauksessa louhoksen pohjalle ja seinämille muodostuu sulfaatinpelkistäjäkanta, joka pystyy elättämään itse itsensä hyödyntämällä kuollutta biomassaa orgaanisen aineksen ja ravinteiden lähteenä. Mikäli louhoksessa tapahtuva biologinen toiminta pysyy yllä ja suhteellisen muuttumattomana, se edesauttaa metallien saostumista ja pelkistyneiden olojen ylläpitämistä (Lu 2004).

Edellä esitettyjen tekijöiden perusteella jo saostuneiden metallien uudelleenliukeneminen on hyvin epätodennäköistä, mikäli louhoksen vesi on pysyvästi kerrostunutta. Lisäksi louhitut kalliopinnat ja mahdollinen irtonainen kiviaines louhoksessa sisältävät metalleja moninkertaisesti enemmän louhoksen vedestä saostettuihin metallisulfideihin verrattuna. Suurempi liukenemisriski liittyykin louhinnassa paljastuneiden kalliopintojen liukenemiseen. Liukenemista voidaan kuitenkin vähentää säilyttämällä louhokset vedellä täyttyneenä pelkistävissä olosuhteissa, mikä on nykytietämyksen perusteella paras vaihtoehto metallipäästöjen ehkäisemiseksi.

#### **7.1.4 Poikkeustilanteet**

Kaivosvesien louhoskäsittelyssä on syytä varautua myös poikkeustilanteisiin, jotka voivat vaikuttaa sekä käsittelyn onnistumiseen että lisätä käsittelystä aiheutuvia ympäristövaikutuksia. Mm. rankkasateet ja tulvat, ympärysojien jäätyminen ja kaivosalueen läheisyydessä tehtävät rakennustyöt tai vesistöjen säätely saattavat vaikuttaa sekä alueen pohjaveden pinnan tasoon että pintavesien liikkeisiin. Louhoskäsittely soveltuu parhaiten pitkäaikaiseksi vesienkäsittelyratkaisuksi, joten kaikkia em. tekijöitä on mahdotonta ennustaa pitkälle tulevaisuuteen. Mikäli louhoskäsittelyyn vaikuttavia muutoksia kuitenkin tapahtuu alueella, on käsittely hyvä sopeuttaa uuteen vallitsevaan tilanteeseen.

## **7.2 Riskienhallintatoimenpiteet**

Erilaisilla riskienhallintatoimenpiteillä pyritään estämään louhoskäsittelystä mahdollisesti aiheutuvia ympäristövaikutuksia. Hyödynnettävissä olevat toimenpiteet ovat kuitenkin rajallisia, sillä louhoskäsittely on altis ympäristössä tapahtuville muutoksille eikä prosessia ole mahdollista säädellä samalla tavalla kuin esimerkiksi kaupallisissa reaktio-

reissa. Louhoskäsittelyn merkittävimmät riskit liittyvät substraattimateriaalien sisältämään liukoiseen ammoniumtyypeen, joka mahdollisten ylivuotovesien mukana saattaa aiheuttaa kaivoksen ulkopuolisten vesistöalueiden rehevöitymistä. Pohjaveden mukana kulkeutuvien ravinteiden ja muiden haitallisten aineiden aiheuttama riski on vähäisempi. Käytännössä louhoskäsittelyn riskejä voidaankin vähentää estämällä ylivuotovesien purkautuminen kaivoksesta tai mikäli tämä ei ole mahdollista, käsittelemällä ylivuotovedet.

Ylivuotovesien purkautumiseen voidaan vaikuttaa säätelemällä louhoksen vedenpinnan korkeutta mm. estämällä kaivosalueen puhtaiden pintavesien pääsy kaivokseen ojitus- ja muilla vesienohjailutoimenpiteillä. Lisäksi mm. ylivuotoaltaita voidaan hyödyntää mahdollisten ylivuotovesien keräilyyn rankkasateiden tai muiden poikkeuksellisten tilanteiden yhteydessä.

Tapauksissa, joissa kaivosalueen ominaisuudet ja/tai sijainti ovat sellaiset, ettei ylivuotovesien purkautumista voida estää ojitus- ja muilla vesienohjailutöillä, on louhoskäsittelyä tarkoituksenmukaista tehostaa ylivuotovesien virtausreitille rakennettavilla kosteikko- tai suotopatjaratkaisuilla (ks. luku 5). Tehostavilla toimenpiteillä kaivosvesistä voidaan poistaa metalleja ja sulfaattia sekä substraattimateriaalin mukana veteen joutuneita ravinteita ennen kuin ne kulkeutuvat muualle ympäristöön.

### 7.3 Seuranta

Louhoskäsittelyn onnistumista ja mahdollisia ympäristövaikutuksia tarkkaillaan louhoksesta ja louhoksen ympäristöstä otettavilla vesinäytteillä. Tarkkailua varten laaditaan seurantasuunnitelma, jossa esitetään näytteenottopisteiden sijainti ja lukumäärä, pisteistä analysoidut muuttujat sekä näytteenoton tiheys ja kesto. Seuraavassa on esitetty suosituksia seurantasuunnitelmaan sisällytettäväksi tekijöiksi.

#### Näytteenottopisteiden sijainti ja lukumäärä

Louhoskäsittelyn käsittelytehon seuraamiseksi on bioreaktorina hyödynnettävästä vesialtaasta (joko avolouhos tai kaivoskuilu) hyvä ottaa näytteitä vähintään kahdelta syvyydeltä, pinnalta ja läheltä pohjaa. Kaivoksen syvyyden rajoittaessa näytteenottoa voidaan toinen näyte ottaa näytteenottotavan rajoittamalta syvyydeltä. Mikäli halutaan enemmän tietoa käsittelyn etenemisestä ja pitoisuuseroista eri vesikerroksissa, voidaan ottaa 1–4 lisänäytettä eri syvyyksiltä siten, että näytteitä otetaan tiheämmin läheltä pintaa.

Käsittelyn ympäristövaikutusten seuraamiseksi vesinäytteitä otetaan soveltuvien osien kaivoksen vaikutusalueella olevista ojista tai muista vesialtaista (ks. kuva 7). Näyt-

teenottopisteet sijaitsevat tällöin kaivoksesta alavirtaan paikoissa, joissa muiden kuormituslähteiden vaikutus olisi mahdollisimman alhainen. Kaivoksen vaikutusalueen laajuudesta riippuen sopiva näytteenottopisteiden lukumäärä on 2–4.

Kaivosalueesta ja louhoskäsittelystä aiheutuvat ympäristövaikutukset on hyvä erottaa alueen muista kuormituslähteistä. Tämä toteutetaan ottamalla näytteitä kaivoksen vaikutusalueen ulkopuolelta, kaivoksesta ylävirtaan. Sopiva näytteenottopisteiden lukumäärä on alueen laajuudesta riippuen 1–4.

Kuvassa 11 on esitetty Kangasjärven avolouhoksen seurantapisteet. Punaisella merkityt kohdat ovat näytteenottopisteitä, sininen viiva kuvaa kaivosalueella kulkevaa ojaa ja punertavat viivat läheisiltä suoalueilta kaivokseen päin kulkevia oja. Näytteenottopisteistä Luusua ja Kangasjärvi ovat kaivoksen vaikutusalueella ja Räsysisuo ja Hoikkasuo kaivoksen vaikutusalueen ulkopuolella.



*Kuva 11. Kangasjärvellä toteutetun louhoskäsittelyn seurantapisteet.*

#### Analysoituvat muuttujat

Näytteenottopisteiden vesinäytteistä suositellaan analysoitaviksi ainakin kaivoksen mineralogian perusteella merkittävien ja selvästi koholla olevien metallien ja sulfaatin pitoisuudet, veden pH, sähkönjohtavuus sekä veden kokonaistypen ja -fosforin pitoisuudet sekä ammoniumtyypipitoisuus ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ). Mikäli ravinnepitoisuuksien havaitaan olevan koholla, analysoidaan myös nitraattityypen ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) ja fosfaattifosforin ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) pitoisuudet. Erityisesti analysoitavat metallit voidaan määrittellä kaivoksen toiminnan aikaisiin seurantoihin perustuen.



### Näytteenoton tiheys ja kesto

Louhoskäsittelyä käynnistettäessä ja käsittelyn alkuvaiheessa näytteitä otetaan tiheämmin. Suositeltavaa on ottaa näytteitä sekä louhoksesta että ympäristöstä ennen käsittelyä sekä heti käsittelytoimenpiteet aloittavan substraattilisäyksen jälkeen. Tämän jälkeen näytteitä otetaan louhoksesta ja ympäristöstä vähintään kaksi kertaa vuodessa seuraavien neljän vuoden ajan. Mikäli louhoskäsittelyn voidaan todeta käynnistyneen eikä käsittelystä mahdollisesti aiheutuvia ympäristövaikutuksia voida havaita tai ne ovat muuten hallinnassa, rajoitetaan näytteenottotiheys yhteen kertaan vuodessa. Jos toteutetut toimenpiteet ovat olleet riittämättömiä, jatketaan tihennettyä seuranta vielä erikseen määriteltävän ajan verran. Säännöllinen seuranta voidaan lopettaa, kun voidaan selkeästi osoittaa analyysituloksiin perustuen, että louhoskäsittely on toiminut riittävällä tasolla viisi viime vuotta eikä metalli-, sulfaatti- tai ravinnepitoisia vesiä purkaudu enää ympäristöön. Tämän jälkeen seuranta voidaan jatkaa ottamalla louhosvedestä ja ympäristön vesistä satunnaisia näytteitä.

## 8. Toimenpiteet ennen louhoskäsittelyn käynnistämistä ja käsittelyn aikana

Louhoskäsittelyä suunniteltaessa ja käynnistettäessä sekä käsittelyn aikana on otettava useita tekijöitä huomioon. Seuraavaan taulukkoon on kerätty edellisissä kappaleissa esitetyt tekijät tiivistetysti yhteen. Taulukkoa voidaan käyttää esimerkiksi louhoskäsittelyn tarkistuslistana.

*Taulukko 7. Louhoskäsittelyä käynnistettäessä sekä käsittelyn aikana huomioon otettavia tekijöitä.*

1) Kaivosveden laadun selvittäminen	Käsittelyn onnistumisen edellytyksiä arvioidaan analysoimalla kaivosveden kemiallinen laatu. Muuttujista analysoidaan ainakin veden metalli- ja $\text{SO}_4^{2-}$ -pitoisuus, pH, sähkönjohtavuus, happipitoisuus, redox-potentiaali sekä veden lämpötila. Näytteitä otetaan kolmelta eri syvyydeltä veden kerrostuneisuuden selvittämiseksi.
2) Kaivosveden laatuun vaikuttavat tekijät	Kaivosveden laatuun vaikuttavat mineralogiset, hydrologiset ja limnologiset tekijät selvitetään. Lisäksi kaivosalueen ja sen ympäristön pinta- ja pohjavesialueiden sijainti ja alueella liikkuvien vesien virtaussuunta kartoitetaan. Tässä voidaan hyödyntää esimerkiksi geokemiallisia malleja.
3) Vesienohjailutöiden suunnittelu ja toteutus	Louhoskäsittelyn onnistumisen varmistamiseksi ja ympäristövaikutusten minimoimiseksi kaivosalueella mahdollisesti toteutettavat vesienohjailutyöt suunnitellaan ja toteutetaan perustuen edellisessä kohdassa määriteltyihin alueen hydrologiaan vaikuttaviin tekijöihin.
4) Käytettävän substraatin valinta ja tarvittavan substraattilisäyksen määrä	Käsittelyssä hyödynnettävä substraattimateriaali valitaan kaivosveden kemiallisen laadun, substraatin saatavuuden ja hinnan sekä sen ravinnesisällön perusteella. Substraatin orgaanisen hiilen pitoisuus (TOC) ja ravinnepitoisuudet analysoidaan. Perustuen kaivosveden sulfaattipitoisuuteen sekä substraatin orgaanisen hiilen pitoisuuteen, substraattilisäyksen määrä lasketaan kappaleessa 6.3 esitetyllä kaavalla.
5) Seurantapisteiden valinta ja seurattavat muuttujat	Kaivosveden laatua seurataan bioreaktorina toimivassa louhoksessa, kaivosalueen vaikutusalueella sekä kaivoksen vaikutusalueen ulkopuolella. Kaivosveden kemiallisten laatutekijöiden lisäksi näytteistä analysoidaan niiden ravinnepitoisuudet. Näytteitä otetaan tiheämmin käsittelyn alussa (vähintään kaksi kertaa vuodessa, neljän vuoden ajan), jonka jälkeen näytteenottotiheyttä harvennetaan (vähintään kerran vuodessa). Säännöllinen seuranta voidaan lopettaa, kun käsittelyn on voitu osoittaa toimivan riittäväällä tasolla vähintään 5 vuoden ajan.
6) Riskeihin ja poikkeustilanteisiin varautuminen	Louhoskäsittelystä aiheutuvia riskejä voidaan vähentää ohjailemalla kaivosalueen vesiä esimerkiksi ojittamalla. Mikäli ojitustoimenpiteet eivät riittävästi estä ylivuotovesien purkautumista, on ylivuotovedet syytä johtaa purkautumisreiteille rakennettujen käsittely-yksiköiden (esim. kosteikkotai suotopatjakäsittely) kautta ympäristöön. Poikkeustilanteita varten louhoksen yhteyteen voidaan rakentaa esimerkiksi ylivuotoallas.

## Lähdeluettelo

- Airaksinen, J.U. 1978. Maa- ja pohjavesihydrologia. Kustannusosakeyhtiö Pohjoinen, Oulu, Suomi. 248 s.
- Antunes, I.M.H.R., Neiva, A.M.R. & Silva, M.M.V.G. 2002. The mineralized veins and the impact of old mine workings on the environment at Segura, central Portugal. *Chemical Geology* 190, s. 417–431.
- Bachmann, T.M., Friese, K. & Zachmann D.W. 2001. Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 73, s. 75–86.
- Baker, B.J. & Banfield, J.F. 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology* 44, s. 139–152.
- 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. S. 391–401.
- El Bayoumy, M.A., Bewtra, J.K., Ali, H.I. & Biswas, N. 1999. Sulfide production by sulfate reducing bacteria with lactate as feed in an upflow anaerobic fixed film reactor. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 112, s. 67–84.
- Beech, I.B. & Cheung, C.W.S. 1995. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 35, No. 1–3, s. 59–72.
- 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*, Vol. 17, Issue 4, s. 99–107.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. & Mayer K. 2002. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Applied Geochemistry* 17, s. 301–320.
- Boonstra, J., van Lier, R., Janssen, G., Dijkman, H. & Buisman, C.J.N. 1999. Biological treatment of acid mine drainage. In: Amils, R. & Ballester, A. (eds.). *Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21st Century*. San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Spain, June 20–23, 1999. Part B Molecular Biology, Biosorption, Bioremediation, s. 559–567.

Canadian Intellectual Property Office. 1995. Process for treating solutions containing sulfate and metal ions. Application for Canadian Patent.

Castro, H.F., Williams, N.H. & Ogram A. 2000. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiology Ecology* 31, s. 1–9.

Catallo, W.J. & Portier, R.J. 1992. Use of indigenous and adapted microbial assemblages in the removal of organic chemicals from soils and sediments. *Water Science and Technology*, Vol. 25, No. 3, s. 229–237.

Christensen, B., Laake, M. & Lien, T. 1996. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; results from a bench scale experiment. *Water Research*. Vol. 30, No. 7, s. 1617–1624.

Clancy, P.B., Venkataraman, N. & Lynd, L.R. 1992. Biochemical inhibition of sulfate reduction in batch and continuous anaerobic digesters. *Water Science and Technology*, Vol. 25, No. 7, s. 51–60.

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

Cragg, W., Pearson, D. & Cooney, J. 1995. Ethics, Surface mining and the environment. *Resources Policy*, Vol. 21, No. 4, s. 229–235.

Crine, M., Sbai, M.L., Bouayad, J. & Skalli, A. 1999. Sulphate reduction optimization in the presence of *Desulfotomaculum acetoxicans* and *Desulfobacter postgatei* species. Application of factorial design and factorial correspondance analysis methods. Teoksessa: Amils, R. & Ballester, A. (Toim.). Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21<sup>st</sup> century. San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Spain, June 20–23, 1999. Part B Molecular Biology, Biosorption, Bioremediation. S. 759–768.

Davidson, A.D., Csellner, H., Caruso, P. & Veal, D.A. 1994. Synergistic growth of 2 members from a mixed microbial consortium growing on biphenyl. *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 14, s. 133–146.

Doyle, G.A. & Runnells, D.D. 1997. Physical limnology of existing mine pit lake. *Mining Engineering*, Vol. 49, No. 12, s. 76–80.

Dries, J., Des Smul, A., Goethals, L., Grootaerd, H. & Verstraete, W. 1998. High rate biological treatment of sulfate-rich wastewater in acetate-fed EGSB reactor. *Biodegradation* 9, s. 103–111.

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*, Vol. 40, s. 609–616.

Elliott, P., Ragusa, S. & Catcheside, D. 1998. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. *Water Research*. Vol. 32, No. 12, s. 3724–3730.

Espoon vesi. 2004. Lietteen käsittely. Kuivatun lietteen laatu 2001–2003. Suomenojan puhdistamo, Espoo, Suomi.

Fortin, D., Davis, B., Southam, G. & Beveridge, T.J. 1996. Biogeochemical phenomena induced by bacteria within sulfide mine tailings. *Journal of Industrial Microbiology* 14, s. 178–185.

Fukushi, K., Babel, S. & Burakrai S. 2002. Survival of *Salmonella* spp. in a simulated acid-phase anaerobic digester treating sewage sludge. *Bioresource Technology*, Vol. 86, Issue 1, s. 53–75.

García, C., Moreno, D.A., Ballester, A., Blázquez, M.L. & González, F. 2001. Bioremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 9, s. 997–1008.

Gazea, B., Adam, K. & Kontopoulos, A. 1996. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*. Vol. 9, No 1, s. 23–42.

Geller, W., Klapper, H. & Schultze, M. 1998. Natural and antropogenic sulfuric acidification of lakes. In: Salomons, W. (ed.), *Acidic Mining Lakes, Acid Mine Drainage, Limnology and Recalamation*. Springer, Berlin, s. 3–14.

Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L. & Ayora, C. 2003. Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 78, s. 489–496.

Giblin, A.E. & Wieder, R.K. 1992. *Sulphur Cycling in Marine and Freswater Wetlands*. Teoksessa: Howarth, R.W., Stewart, J.W.B. & Ivanov, M.V. (Toim.). *Sulphur cycle on the Continents, Wetlands, Terrestrial Ecosystems and Associated Water Bodies*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England. 350 s.

Groudev, S.N., Bratcova, S.G. & Komnitsas, K. 1999. Treatment of waters polluted with radioactive elements and heavy metals by means of a laboratory passive system. *Minerals Engineering*, Vol. 12, No.3, s. 261–270.

- Gusek, J.J., Gormley, J.T. & Scheetz, J.W. 1994. Design and construction aspects of pilot-scale passive treatment systems for acid rock drainage at metal mines. Hydrometallurgy '94, Cambridge, England, July 11–15, 1994. The Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry. S. 777–793.
- Gusek, J.J., Wildeman, T.R., Miller, A. & Fricke, J. 1998. The challenges of designing, permitting and building a 1200 gpm passive bioreactor for metal mine drainage West Fork Mine, Missouri. The 15<sup>th</sup> National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation. St. Louis, MO, USA, May 17–22, 1998. S. 1–11.
- Hamblin, P.F., Stevens, C.L. & Lawrence, G.A. 1999. Simulation of vertical transport in mining pit lake. Journal of Hydraulic Engineering, Vol. 125, No. 10, s. 1029–1038.
- Hammack, R.W, Edenborn, H.M & Dvorak, D.H. 1994. Treatment of water from an open-pit copper mine using biogenic sulfide and limestone: a feasibility study. Water Research 28, s. 2321–2329.
- Hao, O.J., Huang, L. & Chen, J.M. 1994. Effects of metal additions on sulfate reduction activity in wastewaters. Toxicological and Environmental Chemistry, Vol. 46, No. 4, s. 197–212.
- Hedin, R.S., Narin, R.W. & Kleinmann, R.L.P. 1994. Passive treatment of coal mine drainage. Bureau of Mines Information Circular. United States Department of the Interior. 35 s.
- Heikkinen, P.M. & Noras, P. (toim.). 2005. Kaivoksen sulkemisen käsikirja.
- van Houten, R.T., Hulshoff Pol, L.W. & Lettinga G. 1994. Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 44, s. 586–594.
- Hulshoff Pol, L.W., Lens, P.N.L., Stams, A.J.M. & Lettinga, G. 1998. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. Biodegradation 9, s. 213–224.
- Huxtable, R.J. 1986. Biochemistry of Sulfur. Plenum Press, New York, USA. 445 s.
- Isa, Z., Grusenmeyer, S. & Verstraete, W. 1986. Sulfate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: Microbiological aspects. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 51, No. 3, s. 580–587.
- Isaksen, M.F. & Teske, A. 1996. *Desulforhopalus vacuolatus* gen. nov., sp. nov., a new moderately psychrophilic sulfate-reducing bacterium with gas vacuoles isolated from temperate estuary. Archives Microbiology 166, s. 160–168.

Johnson, D.B. 1995. Acidophilic microbial communities: Candidates for bioremediation of acidic mine effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, s. 41–58.

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* 3, s. 47–66.

Johnson, D.B. & Hallberg, K. 2003. The microbiology of acidic mine waters. *Research in Microbiology* 154, s. 466–473.

Jong, T. & Parry, D.L. 2003. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research* 37, s. 3379–3389.

Kaksonen, A. 2000. Metallipitoisten jätevesien käsittely sulfaatinpelkistäjäbakteereilla: Bioreaktoriprosessit. Diplomityö. Tampereen Teknillinen Korkeakoulu, Bio- ja Ympäristötekniikan laitos. 142 s.

Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M.-L. & Puhakka, J.A. 2003. Optimization of metal sulphide precipitation in fluidized-bed treatment of acidic wastewater. *Water Research* 37, s. 255–266.

Kalyuzhnyi, S.V. & Fedorovich, V.V. 1998. Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. *Bioresource Technology*, Vol. 65, s. 227–242.

King, D.L., Simmler, J.J., Decker, C.S. & Ogg, C.W. 1974. Acid strip mine lake recovery. *Journal Water Pollution Control Federation*, 46 (10), s. 2301–2315.

Kleinmann, R.L.P., Crerar, D.A. & Pacelli, R.R. 1981. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering*, Vol. 33, No.3, s. 300–305.

Ledin, M. & Pedersen, K. 1996. The environmental impacts of mine wastes – Roles of micro-organisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews* 41, s. 67–108.

Leloup, J., Quillet, L., Oger, C., Boust, D. & Petit, F. 2003. Molecular quantification of sulfate-reducing microorganisms (carrying *dsrAB* genes) by competitive PCR in estuarine sediments. *FEMS Microbiology Ecology* 1605, s. 1–8.

Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H. & Rock, P.A. 1996. Geochemistry and physical limnology of an acid pit lake. In: *Proceedings of International Conference on Tailings and Mine Waste 1996*. Fort Collins, Colorado. A.A Balkema Publishers, s. 479–489.

Lewis, N.M., Wangerud, K.W., Park, B.T, Fundingsland, S.D. & Jonas, J.P. 2003. Status of in situ treatment of Anchor Hill Pit Lake, Gilt Edge mine superfund site, South Dakota, USA. In: Proceedings of 6<sup>th</sup> International Conference Acid Rock Drainage. Cairns, Queensland, Australia, s. 779–788.

de Lima, A.C.F., Silva, M.M., Leite, S.G.F., Gonçalves, M.M.M. & Granato, M. 1996. Anaerobic sulphate-reducing microbial process using UASB reactor for heavy metals decontamination. Teoksessa: Sánchez, M.A., Vergara, F. & Castro, S.H. (Toim.). Clean Technology for the mining industry, University of Concepción, Concepción-Chile. S. 141–152.

Lowrie, R.L. 1997. Technologies for Environmental Protection. In: Marcus, J.J. (Ed.). Mining Environmental Handbook-Effects of Mining on the Environment and American Environmental Controls on Mining. Imperial College Press, Singapore, s. 191–282.

Lu, M., Carlsson, E. & Öhlander, B. 2003. Limnological and geochemical comparisons of two sulphide mine pit lakes. In: Proceedings of International Conference on Tailings and Mine Waste 2003. Vail, Colorado, USA. A.A. Balkema Publishers, s. 201–212.

Lu, M. 2004. Pit lakes from sulphide ore mining, geochemical and limnological characterization before treatment, after liming and sewage sludge treatments. Doctoral Thesis, Luleå University of Technology.

Lyew, D., Knowles, R. & Sheppard, J. 1994. The biological treatment of acid mine drainage under continuous flow in a reactor. Process safety and Environmental Protection, Vol. 72, No. B1, s. 42–47.

Lyons, W.B. 1994. The limnology of future pit lakes in Nevada: The importance of shape. In: Proceedings of International Conference on Tailings and Mine waste 1994. Fort Collins, Colorado, A.A. Balkema, s. 245–248.

Madigan, M.T., Martinko, J.M. & Parker, J. 2000. Brock Biology of Microorganisms. 9<sup>th</sup> Edition. Prentice Hall, Inc., New Jersey, USA. 991 s.

Madsen, T. & Aamand, J. 1992. Anaerobic transformation and toxicity of trichlorophenols in a stable enrichment culture. Applied Environmental Microbiology, Vol. 58, s. 557–561.

McCartney, D.M. & Oleszkiewicz, J.A. 1991. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. Water Research, Vol. 25, No. 2, s. 203–209.

McIntire, P.E., Edenborn, H.M. & Hammack, R.W. 1990. Incorporation of bacterial sulfate reduction into constructed wetlands for the treatment of acid and metal mine drainage. The 1990 National Symposium on Mining, University of Lexington, Kentucky, USA, May 14–18, 1990.



- Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Program. 1996. Review of passive systems for treatment of acid mine drainage. MEND Report 3.14.1. May 1996. 72 s.
- Modesto, P., Amerlynck, P., Nyns, E.J. & Naveau, H.P. 1992. Acclimatization of a methanogenic consortium to polychlorinated compounds in a fixed-film stationary bed bioreactor. *Water Science and Technology*, Vol. 25, No. 7, s. 265–273.
- Moosa, S., Nemati, M. & Harrison, S. 2001. A Kinetic study on anaerobic sulphate reduction – Effect of temperature. Teoksessa: Ciminelli V.S.T & Garcia O Jr. *Biohydro-metallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development*. Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil, September 16–19, 2001. Part B Biosorption and Bioremediation. S. 417–431.
- Mustikkamäki, U.-P. 2000. Metallipitoisten vesien biologisesta käsittelystä Outokummun kaivoksilla. *Vuoriteollisuus* 1, s. 44–47.
- Naturvårdsverket. 2002. Uppföljning av efterhandlingsprojekt inom gruvsektorn – Åtgärder, kostnader och resultat. Rapport 5190 Maj 2002.
- Omil, F., Lens, P., Hulshoff Pol, L. & Lettinga, G. 1996. Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, Vol. 31, No 7, s. 699–710.
- Oremland, R.S., Dowdle, P.R., Hoefft, S., Sharp, J.O., Schaefer, J.K., Miller, L.G., Blum, J.S., Smith, R.L., Bloom, N.S. & Wallschlaeger, D. 2000. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 18, s. 3073–3084.
- Overmeire, A., Lens, P. & Verstraete, W. 1994. Mass Transfer limitation of sulfate in methanogenic aggregates. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 44, s. 387–391.
- Parkes, R.J., Gibson, G.R., Mueller-Harvey, I., Buckingham, W.J. & Herbert, R.A. 1989. Determination of the substrates for sulphate-reducing bacteria within marine and estuarine sediments with different rates of sulphate reduction. *Journal of General Microbiology* 135, s. 175–187.
- Peppas, A., Komitsas, K. & Halikia, I. 2000. Use of organic covers for acid mine drainage control. *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 5, s. 563–574.
- Pershad, R. & Jia, C.Q. 1998. Copper toxicity on sulphate-reducing bacteria. In: Rao, S.R, Amaratunga, L.M, Richards, G.G. & Kondos, P.D. (eds.). *Waste Processing and Recycling III*. The Metallurgical Society of CIM, s. 455–465.
- Peters, R.E. & Ku, Y. 1985. Batch precipitation studies for heavy metal removal by sulfide precipitation. *AIChE Symposium Series* 81, s. 9–27.

Pinto, A.P., Wildeman, T.R. & Gusek, J.J. 2001. Remediation properties of materials to treat acid mine drainage water at gold mine operation in Brazil. The 2001 National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, Albuquerque, New Mexico, June 3–7, 2001. 7 s.

PIRAMID (Passive In-situ Remediation of Acidic Mine / Industrial Drainage). 2003. Engineering Guidelines for the Passive Remediation of Acidic and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters.

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

Puls, R.W., Blowes, D.W. & Gillham, R.W. 1999. Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. *Journal of Hazardous Materials* 68, s. 109–124.

Riekkola-Vanhanen, M. 1999. In situ bioreclamation of acid mine drainage. Teoksessa: Kuusisto, S., Isoaho, S. & Puhakka, J. (Toim.). Fourth Finnish Conference of Environmental Sciences. Tampere, Finland, May 21–22, 1999. *Environmental Science, Technology and Policy*, s. 22–25.

Riekkola-Vanhanen, M. & Mustikkamäki, U.-P. 1997. In situ bioreclamation of acid mine drainage by sulphate reducing bacteria in an open pit mine. *International Biohydrometallurgy Symposium IBS97 Biomine 97 – Biotechnology Comes of Age*. Sydney, Australia, August 4–6. 1997.

Rose, P.D., Boshoff, G.A., van Hille, R.P., Wallace, L.C.M., Dunn, K.M. & Duncan, J.R. 1998. An Integrated algal sulphate reducing high rate ponding process for the treatment of acidic mine drainage wastewaters. *Biodegradation* 9, s. 247–257.

Russell, R.A., Holden, P.J., Wilde, K.L. & Neilan, B.A. 2001. Demonstration of the use of algal biomass to drive bacterial sulfate reduction using wetland microflora. Teoksessa: Ciminelli, V.S.T. & Garcia, O. Jr. (Toim.). *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development*. Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. Part B Biosorption and Bioremediation. S. 307–315.

Salminen, K. 1997. Happamien suotovesien käsittely kalkki-turve-suotopattijassa. *Outokummun raportti 31.12.17997*. Luottamuksellinen.

Salomons, W. 1995. Environmental impacts of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52, s. 5–23.

- Schippers, A., Jozsa, P.-G., Kovacs, Z.M, Jelea, M. & Sand, W. 2001. Large-scale experiments for microbiological evaluation of measures for safeguarding sulfidic mine waste. *Waste Management* 21, s. 139–146.
- Schmidt, J.E. & Ahring, B.K. 1996. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 49, s. 229–246.
- Shen, Y. & Buick, R. 2004. The antiquity of microbial sulfate reduction. *Earth-Science Reviews* 64, s. 243–272.
- Silva, A.J., Varesche, M.B., Foresti, E & Zaiat, M. 2002. Sulphate removal from industrial wastewater using packed-bed anaerobic reactor. *Process Biochemistry* 37, s. 927–935.
- Stefanie, J.W.H., Elferink, O., Visser, A., Hulshoff Pol, L.W. & Stams, A.J.M. 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 15, No 2–3, s. 119–136.
- Stevens, C.L. & Lawrence, G.A. 1998. Stability and meromixis in a water-filled mine pit. *Limnology & Oceanography*, Vol. 43, No. 5, s. 946–954.
- Tiwary, R.K. 2001. Environmental impact of coal mining on water regime and its management. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 132, s. 185–199.
- Tsukamoto, T.K., Killion, H.A. & Miller, G.C. 2004. Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low temperature, low-pH and matrix investigations. *Water Research* 38, s. 1405–1418.
- U.S. Department of Energy. 2002. Energy and environmental profile of the U.S. Mining Industry, December 2002. Chapter 9. Limestone and Crushed Rock. Office of Energy and Efficiency and Renewable Energy, Mining Industry of the Future.
- Visser, A., Gao, Y. & Lettinga, G. 1992. Anaerobic treatment of synthetic sulfate-containing wastewater under thermophilic conditions. *Water Science and Technology*, Vol. 25, No. 7, s. 193–202.
- Visser, A., Gao, Y. & Lettinga, G. 1993. Effects of short-term temperature increases on the mesophilic anaerobic breakdown of sulfate containing synthetic wastewater. *Water Research*, Vol. 27, No. 4, s. 541–550.
- Visser, A., Hulshoff Pol, L.W. & Lettinga, G. 1996. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. *Water Science and Technology*, Vol. 33, No. 3, s. 99–110.

- Webb, J.A. & Sasowsky, I.D. 1994. The interaction of acid mine drainage with a carbonate terrane: evidence from the Obey River, north-central Tennessee. *Journal of Hydrology*, Vol. 161, Issues 1–4, s. 327–346.
- White, C. & Gadd, G.M. 1996. A comparison of carbon/energy and complex nitrogen sources for bacterial sulphate-reduction: potential applications to bioprecipitation of toxic metals as sulphides. *Journal of Industrial Microbiology*, Vol. 17, s. 116–123.
- Widdel, F. & Pfennig, N. 1981. Studies on dissimilatory sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids. *Archives of Microbiology*, Vol. 129, No. 5, s. 395–400.
- 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*, Vol. 60, No.21, s. 4167–4179.
- Wu, W.-M., Hickey, R.F. & Zeikus, J.G. 1991. Characterization of metabolic performance of methanogenic granules treating brewery wastewater: Role of sulfate-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 57, No. 12, s. 3438–3449.
- Zaluski, M.H., Trudnowski, J.M., Harrington-Baker, M.A. & Bless, D.R. 2003. Post-mortem findings on the performance of engineering SRB field-bioreactors for acid mine drainage control. 6<sup>th</sup> International Conference on Acid Rock Drainage, Cairns, Australia, July 12–18, 2003, s. 845–853.
- Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G. & Simmons, J. 2003. Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine Water and the Environment* 22, s. 118–129.

# Liite 1: Seurantakohteiden tarkastelu

## Kangasjärven avolouhos

Kangasjärven avolouhos (kuva 1.1) sijaitsee Keiteleen Kangasjärvellä noin 25 km luoteeseen Keiteleestä. Avolouhos on n. 250 metriä pitkä, ja sen leveys vaihtelee 1–8 metrin välillä. Louhoksen syvin kohta on 55 metrissä. Merkittävimmät malmimineraalit kaivoksen alueella ovat pyriitti (rikkikiisu) ja sfaleriitti (sinkkivälke). Muita löydettyjä malmeja ovat pyrhotiitti (magneettikiisu), kalkopyriitti (kuparikiisu), galeniitti (lyijyhohde), faalerti, kulta ja hopea. Outokumpu Oy:lle kuulunut Pyhäsalmen kaivos louhi sinkki-pyriittimalmia avolouhoksesta talvella 1984–1985. Louhittu malmi kuljetettiin avolouhokselta edelleen Pyhäsalmele rikastettavaksi. Louhinta loppui keväällä 1985, jonka jälkeen tilavuudeltaan keskimäärin n. 260 000 m<sup>3</sup> oleva louhos alkoi hiljalleen täyttyä vedellä.



*Kuva 1.1. Kangasjärven avolouhos (Kuva: Outokumpu Oyj).*

Louhinnan aikana kaivostoiminnan vaikutuksia vesistöön tarkkailtiin Kuopion vesipiirin hyväksymällä tavalla. Seuranta lopetettiin keväällä 1985, kun kaivostoiminnan vaikutuksia ei ollut enää havaittavissa. Laukaan kalanviljelylaitos viljeli aivan avolouhoksen vieressä sijaitsevassa Kangasjärven luonnonravintolammikossa siianpoikasia vuosina 1983–1988. Vuonna 1987 poikasten kasvatus onnistui huonosti, ja vuonna 1988 kaikki poikaset kuolivat. Vesiviranomaiset käynnistivät veden laatua kartoittavat tutkimukset syksyllä 1987, jolloin havaittiin että avolouhoksessa olevan veden sinkki- ja sulfaattipitoisuudet olivat kohonneet. Kohonneet pitoisuudet johtuivat louhokseen jääneen malmin liukenemisestä sekä läheiseltä jätexasalta louhokseen valuvista sadevesistä. Avolouhoksesta tämä kohonneita sinkki- ja sulfaattipitoisuuksia sisältävä kaivosvesi kulkeutui avolouhok-

sen poikki kulkevan ruhjevyöhykkeen kautta Kangasjärveen. Valtion eläinlääketieteellisen laitoksen lausunnon mukaan kalakuolemat aiheutuivat korkeasta sinkkipitoisuudesta.

Avolouhos kalkittiin vuoden 1989 alussa ja lopussa, jolloin vedessä liuenneena ollut sinkki saatiin saostettua muutaman milligramman pitoisuuksien tasolle. Kalkitseminen ei kuitenkaan auttanut kuin väliaikaisesti, sillä kesällä 1991 avolouhoksen pohjalla veden pH oli 10 ja sinkkipitoisuus oli toteamisrajan alapuolella, mutta pinnasta aina 45 metrin syvyyteen sinkkiä oli n. 20 mg/l ja pH oli alle 4. Koska kalkitsemisella saavutettiin vain lyhytaikaisia tuloksia, päätettiin avolouhoksessa kokeilla sulfaatinpelkistykseen perustuvaa puhdistusmenetelmää. Kangasjärven avolouhoksen erityispiirteenä on ollut, että vesi on pysynyt hapellisena aivan kaivoksen pohjalle asti, jolloin sulfaatinpelkistäjille otollisia olosuhteita ei ole päässyt muodostumaan. 1990-luvun puolivälissä louhokseen siirrettiin Kangasjärven pohjalietettä tarkoituksena lisätä happea kuluttavan aineen määrää. Vuoteen 1998 asti kaivoksen vesi pysyi hapellisena pohjaan asti, mutta myöhemmin vuonna 1998 pohjasedimentin lisäys sai aikaan hapettomien olosuhteiden muodostumisen.

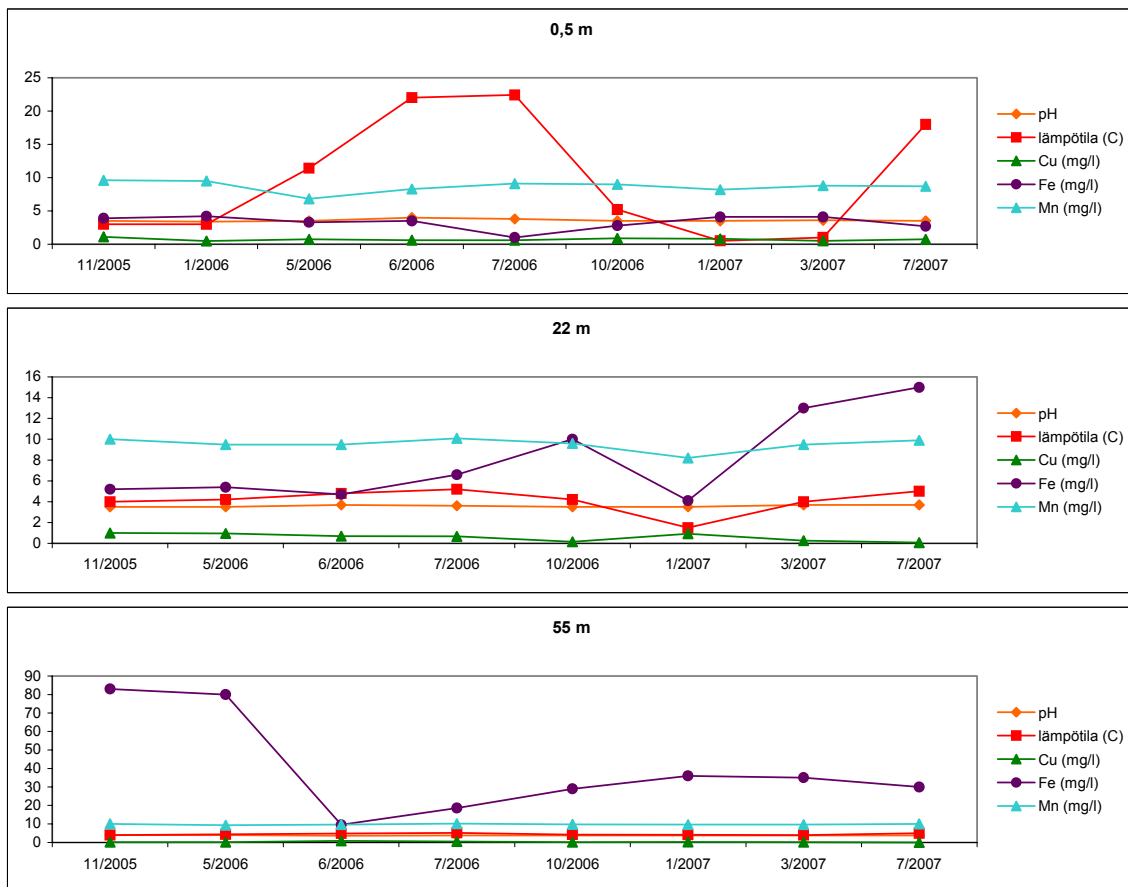
Kesällä 1998 louhokseen lisättiin sian lietelantaa sulfaatinpelkistäjäbakteerien lähteeksi ja AIV-puristenestettä ravinteeksi. Vesianalyysien perusteella voitiin todeta, että bakteeritoiminta oli käynnistynyt ja pohjan läheisen vesikerroksen sinkkipitoisuus oli laskenut pitoisuudesta 50 mg/l pitoisuuteen < 40 mg/l (Mustikkamäki 2000). Louhokseen lisättiin yhteensä noin 10–20 m<sup>3</sup> lietelantaa, mutta lisäykset jouduttiin lopettamaan, koska AIV-puristenestettä ei voitu lainsäädännöllisistä syistä johtuen enää hyödyntää. Myöhemmin havaittiin lisäksi, että louhoksen kallioseinämässä oli ohuita mikrohalkeamia, joiden kautta louhokseen pääsi suotautumaan happea. Koska hapellisissa olosuhteissa ei tapahdu sulfaatinpelkistystä, päätettiin Kangasjärven avolouhoksen kokeilu lopettaa tuloksettomana.

Vuonna 2005 Kangasjärven kaivosalueella tehtiin vesien ohjailutöitä, joiden avulla pyrittiin estämään veden virtausta avolouhoksen läpi. Avolouhoksen vieressä oleva lähes umpeenkasvanut Kangasjärvi tyhjennettiin ja avolouhoksen ympärillä tehtiin ojitustöitä, joilla pyrittiin estämään ympäristössä muodostuvien valumavesien kulkeutumista louhokseen. Alkusyöksyllä 2005 otetuissa vesinäytteissä kaivoksen syvin kohta oli hapeton eli Kangasjärven puolelta ei enää kulkeutunut hapekasta vettä avolouhokseen. Kesäkuussa 2006 avolouhokseen lisätään sianlantaa 460 m<sup>3</sup> sulfaatinpelkistykseen käynnistämistä varten.

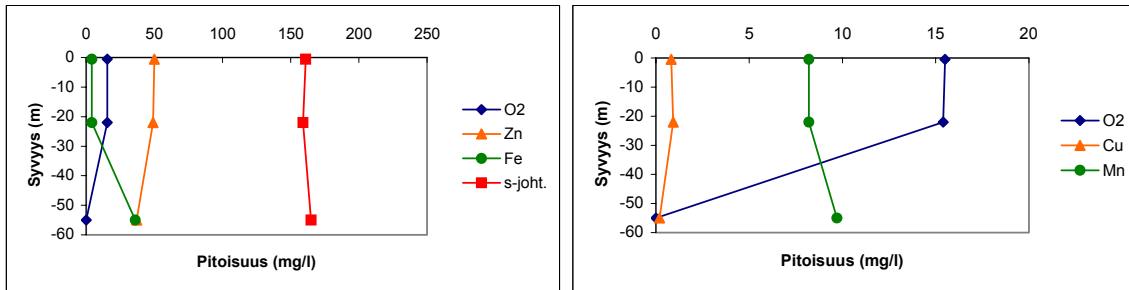
Kuvassa 1.2 on esitetty Kangasjärven avolouhoksen veden laadun seurantatulokset eri syvyyksillä. Tuloksista nähdään, että sianlannan lisäyksen (6/2006) jälkeen veden rautapitoisuus on laskenut alimmissa vesikerroksissa. Tämä indikoi veden redox-olosuhteissa tapahtuneita muutoksia, jotka vaikuttavat erityisesti veden rauta- ja mangaanipitoisuuksiin. Kuukausi lantalisäyksen jälkeen raudan pitoisuus pohjalla on kuitenkin lähtenyt

loivaan nousuun ja oletettavaa on, että raudan pitoisuus erityisesti alimmissa vesikerroksissa pysyy korkealla siihen asti, kunnes muut metallit ovat ensin saostuneet ja veden redox-potentiaali on laskenut riittävän alhaiseksi. Muiden metallien ja sulfaatin pitoisuudet ovat pysyneet suhteellisen tasaisina kaikissa vesikerroksissa. Syvyysuunnassa (kuva 1.3) voidaan havaita kerrostuneisuutta, ja pohjan hapettomissa olosuhteissa veden kemia on pintavedestä poikkeavaa.

Kangasjärven avolouhos on hyvin haasteellinen käsittelykohde, sillä vedessä on suhteellisen korkea sulfaattipitoisuus sekä alhainen pH (~ 4.0). Lisäksi louhos on matala (55 m), mistä johtuen veden lämpötila louhoksen pohjalla on läpi vuoden noin 4 astetta. Kaikki em. tekijät hidastavat sulfaatinpelkistysprosessin käynnistymistä. Oletettavaa on myös, ettei kesällä 2006 tehty sianlantalisäys ollut riittävä, joten kaivoksen pohjalle jo muodostunut bakteerikanta tarvitsee lisää orgaanista hiiltä toimiakseen paremmin.



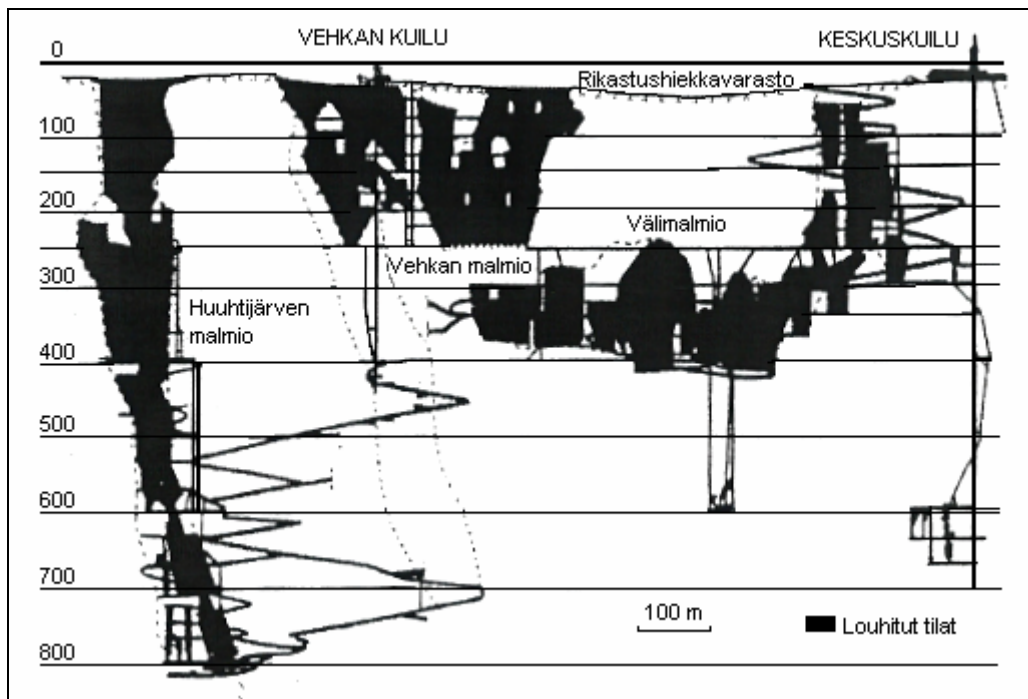
Kuva 1.2. Kangasjärven avolouhoksen veden laadun seurantatulokset eri syvyyksillä v. 2005–2007.



Kuva 1.3. Kangasjärven avolouhoksen veden laadun muuttuminen syvyysuunnassa.

## Kotalahden kaivos

Kotalahden kaivos sijaitsee Leppävirralla Oravikosken kylässä. Kaivos on tilavuudeltaan 3,5 miljoonaa m<sup>3</sup> ja syvyydeltään se on paikoin jopa 800 metriä (kuva 1.4). Kaivokselta louhitut yleisimmät malmimineraalit ovat sinkkivälke, kuparikiisu ja rikkikiisu. Kotalahden kaivos oli toiminnassa vuosina 1957–1987, ja sulkemisen jälkeen louhos täyttyi hiljalleen vedellä saavuttaen nykyisen vedenpinnan vuonna 1994.



Kuva 1.4. Kotalahden kaivoksen pituusleikkaus.

Vehkan kuiluun lisättiin vuonna 1996 sian lietelannan ja AIV-puristenesteen seosta tarkoituksena muodostaa aktiivinen sulfaatinpelkistäjäkanta kuilun pohjalle. Tällöin ylivuotoveden Ni-pitoisuus ylitti vesioikeuden asettaman rajan (1 mg/l) ja oli korkeimmillaan jopa 5 mg/l (Mustikkamäki 2000). Ensimmäinen bakteeriympin ja puristenesteen



lisäys tehtiin alkuvuodesta 1996, jolloin seosta lisättiin 200 m<sup>3</sup>. Tämän jälkeen seosta on lisätty neljään eri otteeseen viimeksi vuonna 1997 ja yhteensä noin 635 m<sup>3</sup>. Tulokset ovat olleet hyvin lupaavia, sillä uusimmat analyysitulokset indikoivat sekä pH:n nousua että metallipitoisuuksien huomattavaa alenemista lähtötilanteeseen verrattuna. Kaivoskuiluun onkin todennäköisesti muodostunut sulfaatinpelkistäjäkanta, joka pystyy elättämään itsensä ja siten puhdistamaan tehokkaasti myös louhoksen vesiä. Vehkan kuilun veden laadussa tapahtuneet muutokset vuosien 1996–2005 aikana on esitetty kootusti taulukossa 1.1. Analyysitulokset on ilmoitettu syvyyksillä 30, 70 ja 100 metriä.

*Taulukko 1.1. Veden laadun muuttuminen v. 1996–2007 Vehkan kuilussa, Kotalahden kaivoksella.*

Ajankohta	Syvyys	O <sub>2</sub> (mg/l)	pH	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Mn (mg/l)	Kiintoaine (mg/l)
19.12.1996	-50	3,6	6,7	3,1	< 0,02	2,7	960		
	-75	3,9	6,5	2,9	< 0,02	3,1	970		
	-100	3,1	6,5	2,9	< 0,02	3,2	940		
11.9.1997	-10	0	7	4,5	0,09	0,04	930	4,8	
	-20	0	6,8	4,4	0,04	0,04	1000	4,8	
	-30	0	6,9	4,7	< 0,02	0,05	1000	4,8	
	-50	0	6,7	11	< 0,02	0,46	1100	4,7	
	-70	0	6,4	23	0,06	1,5	1100	4,4	
-100	0	6,3	23	< 0,02	1,8	1100	4,3		
19.1.1999	-10	0	7	1,6	< 0,03	0,13	210	0,57	
	-30	0	7,1	0,15	< 0,03	0,01	600	2,8	
	-70	0	6,9	10	< 0,03	0,08	720	3	
	-100	0	6,8	16	< 0,03	0,1	910	3,7	
18.12.2003	-10	0	7,4	0,041	< 0,03	0,15	120	0,31	14
	-30	0	7,4	0,045	< 0,03	0,14	130	0,3	21
	-70	0	7,5	<0,040	< 0,03	0,11	130	0,34	17
	-100	0,15	7,5	0,041	< 0,03	0,1	130	0,33	44
21.12.2005	-10	0	7,5	<0,040	< 0,02	0,2	110	0,19	8
	-30	0	7,5	<0,040	< 0,02	0,15	110	0,21	7
	-70	0	7,5	<0,040	< 0,02	0,31	150	0,18	78
	-100	0	7,5	<0,040	< 0,02	0,078	130	0,28	20
10.12.2007	-10	0	7,5	0,55	< 0,03	0,11	110	0,28	
	-30	0	7,5	0,57	< 0,03	0,1	110	0,28	
	-70	0	7,4	1,2	< 0,03	0,09	140	0,43	
	-100	0	7,5	0,58	< 0,03	0,098	110	0,28	

Taulukon tuloksista nähdään seuraavaa:

- pH:n nousu on seurausta aktiivisesta bakteeritoiminnasta, joka tuottaa puskurikapasiteettia ja nostaa veden pH:ta.
- Sulfaatin, nikkelin ja mangaanin pitoisuuksien voidaan havaita lähteneen laskuun lähes heti seoksen lisäyksen jälkeen. Tämä indikoi sitä, että sulfaatinpelkistäjien pelkistystyö on lähtenyt toivotulla tavalla liikkeelle.
- Raudan pitoisuuden kasvu alimmissa vesikerroksissa johtuu raudan hapetusasteen muutoksista. Ylemmissä, hapellisissa vesikerroksissa, rauta Fe(III) on saostunut ferrihydroksidina, joka pysyy saostuneena pH-alueella 6–7. Kun veteen lisätään happea kuluttavaa ja redox-potentiaalia laskevaa AIV-puristenestettä, pelkistyy saostuneena oleva kolmenarvoinen rauta liukoiseksi ferroraudaksi, Fe(II). Koska kahdenarvoinen rauta on metallien sulfidisaostumisjärjestyksessä loppupäässä, se alkaa saostua vasta, kun muut metallit ovat pääosin saostuneet (Mustikkamäki 2000). Erityisesti alemmissa, hapettomissa vesikerroksissa rauta pysyy siten liuenneessa muodossa suhteellisen kauan (Riekkola-Vanhanen & Mustikkamäki 1997, Riekkola-Vanhanen 1999).

## Hammaslahden kaivos

Hammaslahden kaivos sijaitsee 5 km koilliseen Pyhäselästä ja 20 km Joensuusta kaakkoon. Kaivosalue koostuu kolmesta maanalaisen louhoksen kautta yhteydessä olevasta avolouhoksesta N, S ja Z, joiden yhteenlaskettu tilavuus on noin 3 miljoonaa m<sup>3</sup> sekä avolouhosten lähetyvillä olevasta rikastushiekka-alueesta (kuva 1.5). Kaivoksen yleisimmät malmimineraalit ovat pyrrotiitti (magneetikiisu), kalkopyriitti (kuparikiisu), pyriitti (rikkikiisu) ja sfaleriitti (sinkkivälke). Lisäksi esiintyy galeniittia (lyijyhohde), markasiittia, cubaniittia, faalertsia, arseenikiisua, kassiteriittiä (tinakivi), hopeaa, kultaa, ilmeniittiä, hematiittia ja magnetiittia. Hammaslahden kaivos oli toiminnassa vuosina 1976–1986, jolloin sieltä louhittiin yhteensä 7,2 miljoonaa tonnia mineraaleja. Louhinnan loputtua kaivos täyttyi hiljalleen vedellä 1990-luvun alussa.

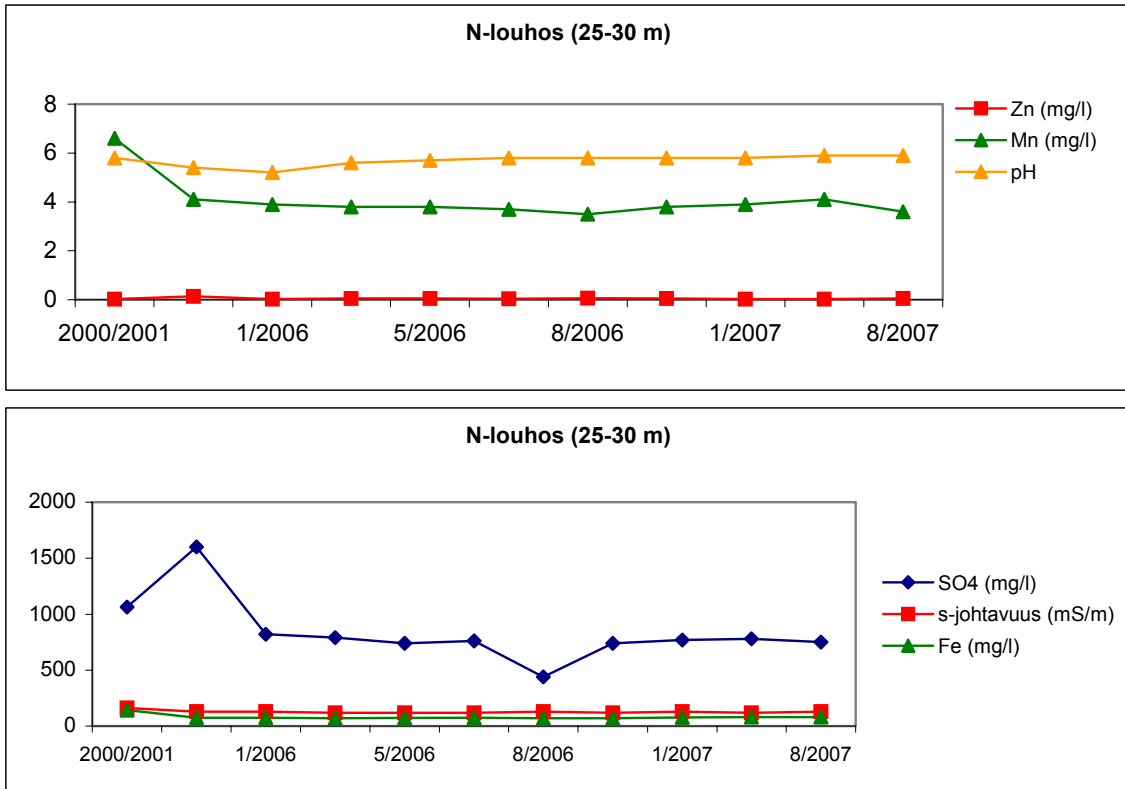


*Kuva 1.5. Hammaslahden kaivosalue. Kuva on otettu kaivoksen toiminnan aikana, jolloin louhokset on pidetty kuivina kuivanapitopumppausten avulla.*

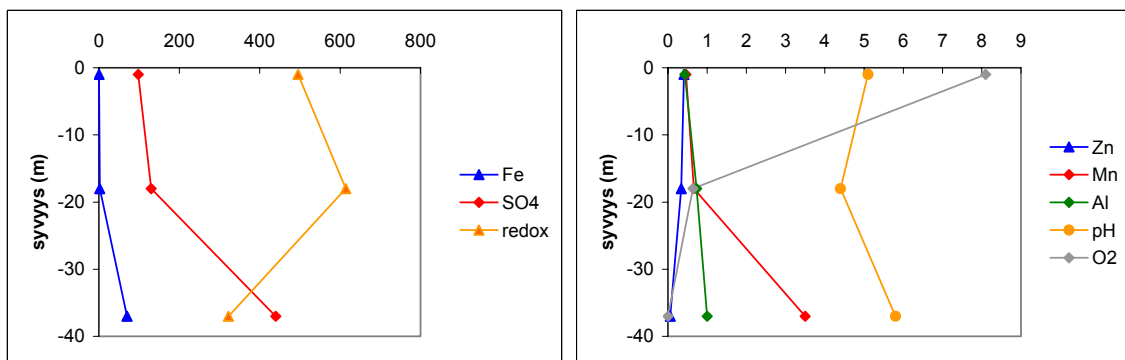
Hammaslahden kaivos sijaitsee mustaliuskekivialueella, jossa esiintyy luonnostaan hyvin korkeita rautapitoisuuksia. Hammaslahden kaivoksen ylivuotovesien ongelmana ovatkin nimenomaan liian suuret rautapitoisuudet. Myös sinkkipitoisuudet ovat koholla. Ylivuotovedet pääsevät ympäristöön pohjoisimmasta Z-louhoksesta. Kaivoksen alueella on tehty vesijärjestelyjä, joiden avulla avolouhoksista purkautuvat vedet ohjataan kosteikkojen kautta Iiksejokeen. Kosteikkokäsittelyn lisäksi kaivoksella on hyödynnetty sulfaatinpelkistykseen perustuvaa louhoskäsittelyä. Kesällä 1998 ja 2000 keskimääräiseen avolouhokseen N lisättiin yhteensä 300 m<sup>3</sup> sian lietelantaa sulfaatinpelkistäjäbakteerien lähteeksi. Vuonna 2002 samaan louhokseen lisättiin viereiseltä sahalta n. 150 m<sup>3</sup> havupuun kuoriketta bakteerien kasvualustaksi. Tämä jälkeen louhoksiin N ja S lisättiin sian lietelantaa vuonna 2004 yhteensä 1 000 m<sup>3</sup> ja N-louhokseen lisäksi n. 23 000 litraa pirtua ravinteeksi vuonna 2005.

Louhoksissa N ja S veden metallipitoisuudet ovat hienoisessa laskusuunnassa (kuva 1.6). Myös sulfaattipitoisuus on laskenut. Louhoksen Z veden laadussa ei ole puolestaan tapahtunut merkittäviä muutoksia. Syvyyden suhteen tarkasteltuna Hammaslahdessa on selvästi havaittavissa kerrostuneisuutta siten, että reilun 20 metrin syvyydessä olosuhteet muuttuvat hapettomiksi ja myös veden kemia muuttuu (kuva 1.7). Rauta-, mangaani- ja alumiinipitoisuudet kasvavat syvyyden kasvaessa ja sinkkipitoisuus alenee. Tämä johtuu redox-olosuhteiden muutoksista. Hapellisissa pintakerroksissa rauta, mangaani ja

alumiini ovat saostuneina kolmenarvoisina. Hapettomissa olosuhteissa sitoutuneena olevat metallit pelkistyvät kahdenarvoisiksi ja muuttuvat liukoiseen muotoon. Rauta, mangaani ja alumiini saostuvat uudelleen nyt sulfideina vasta, kun veden redox-olosuhteet ovat tarpeeksi pelkistävät. Sinkki saostuu em. metalleja helpommin vähemmän pelkistävässä olosuhteissa.



Kuva 1.6. Hammaslahden kaivoksen N-louhoksen veden laadun muutokset vuosina 2000–2007.



Kuva 1.7. Hammaslahden kaivoksen N-louhoksen veden laadun muuttuminen syvyyssuunnassa.

Kangasjärven avolouhoksen tapaan myös Hammaslahden kaivos on haasteellinen käsitelykohde, sillä N-louhokseen on ajettu kaivoksen sivukiviä, joista liukenee jatkuvasti lisää metalleja kaivosveteen. Kaikki louhokset ovat myös maanalaisesti yhteydessä toisiinsa veden virratessa suunnassa S- > N- > Z, ja näin ollen käsiteltävä vesitilavuus on valtava. Sianlantaa on lisätty ainoastaan louhoksiin N ja S, ja alhaisimmat metalli- ja sulfaattipitoisuudet havaitaankin louhoksessa N, jossa sulfaatinpelkistys näyttäisi hitaasti käynnistyneen.

#### Lähdeluettelo

Mustikkamäki, U.-P. 2000. Metallipitoisten vesien biologisesta käsittelystä Outokummun kaivoksilla. Vuoriteollisuus 1, s. 44–47.

Riekkola-Vanhanen, M. 1999. In situ bioreclamation of acid mine drainage. Teoksessa: Kuusisto, S., Isoaho, S. & Puhakka, J. (Toim.). Fourth Finnish Conference of Environmental Sciences. Tampere, Finland, May 21–22, 1999. Environmental Science, Technology and Policy, s. 22–25.

Riekkola-Vanhanen, M. & Mustikkamäki, U.-P. 1997. In situ bioreclamation of acid mine drainage by sulphate reducing bacteria in an open pit mine. International Biohydrometallurgy Symposium IBS97 Biomine 97 – Biotechnology Comes of Age. Sydney, Australia, August 4–6. 1997.

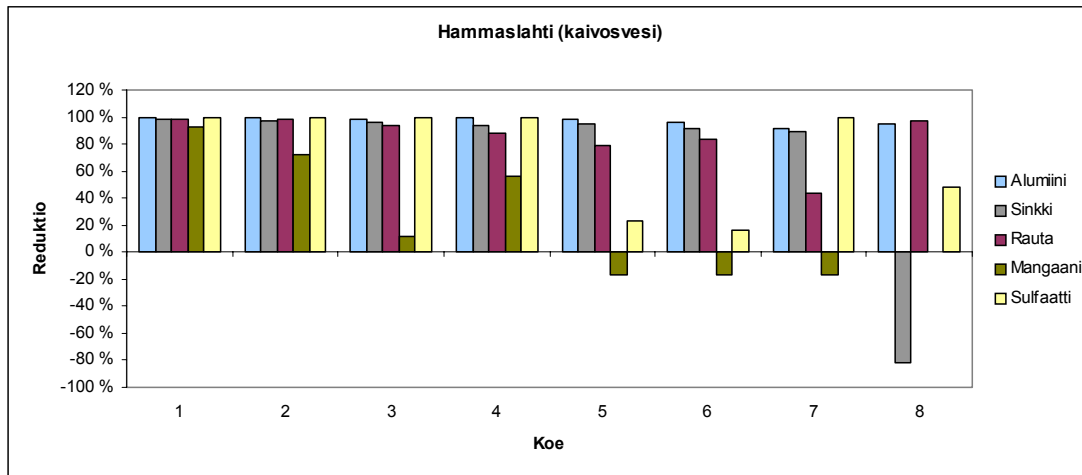
## Liite 2. Panoskokeiden tulosten tarkastelu

Panoskokeilla tutkittiin sianlannan soveltuvuutta Hammaslahdella ja Kangasjärvellä toteutettavan louhoskäsittelyn substraattimateriaaliksi. Lisäksi tutkittiin, vaaditaanko käsittelyn onnistumiseksi ravinnelisäystä tai orgaanisen hiilen lisäystä (etanoli). Kokeet toteutettiin 250 ml:n erlenmeyr-pulloissa anaerobisissa olosuhteissa. Testivetenä käytettiin Hammaslahdelta saatua kaivosvettä sekä Kangasjärven vedenlaatua jäljittelevää synteettistä kaivosvettä. Tarkempi koejärjestely on esitetty taulukossa 2.1.

*Taulukko 2.1. Panoskokeiden koejärjestely Hammaslahden ja Kangasjärven kaivosvesille.*

Näyte	Sianlanta (ml)	Typpi	Fosfori	Etanoli
Hammaslahti 1	16			
Hammaslahti 2	32			
Hammaslahti 3	64			
Hammaslahti 4	128			
Hammaslahti 5	32	x	x	
Hammaslahti 6	32	x	x	
Hammaslahti 7	32			x
Hammaslahti 8	-			
Kangasjärvi 1	16			
Kangasjärvi 2	32			
Kangasjärvi 3	64			
Kangasjärvi 4	128			
Kangasjärvi 5	32	x	x	
Kangasjärvi 6	32	x	x	
Kangasjärvi 7	32			x
Kangasjärvi 8	-			

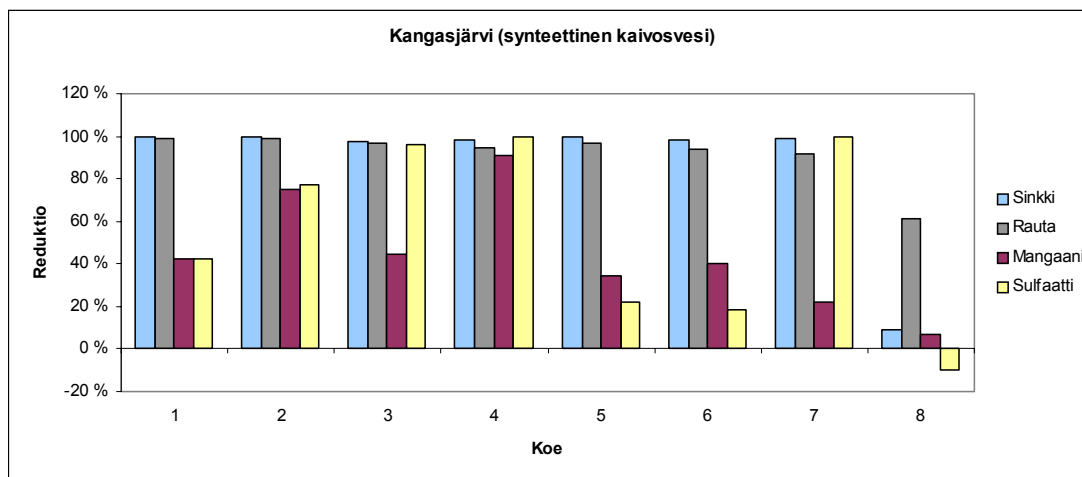
Kuvissa 2.1 ja 2.2 on esitetty panoskokeiden tulokset metallien ja sulfaatin reduktioina viiden viikon koejakson jälkeen.



Kuva 2.1. Hammaslahden testivedelle toteutettujen panoskokeiden tulokset.

Hammaslahden testiveden osalta (kuva 2.1) voidaan todeta, että koepulloissa 1 ja 2 saavutettiin parhaimmat ja tasaisimmat reduktiot tutkituille metalleille ja sulfaatille. Huonoimmat reduktiot saavutettiin puolestaan koepulloissa 5, 6 ja 7. Näissä kokeissa pulloihin lisättiin ravinteita (pullot 5 ja 6) ja etanolia (pullo 7). Hammaslahden kaivosveden tapauksessa voidaan siis todeta, että pelkkä sianlannan lisääminen riittää hyvän käsittelytuloksen saavuttamiseksi eikä lisäravinteita välttämättä tarvita. Typeä ja fosforia oli kaikissa pulloissa jäljellä, ja koepulloissa 5 ja 6 (ravinnelisäykset) ravinteita oli jopa liikaa. Pullossa 8 (nollakoe) saavutettiin myös suhteellisen hyvät reduktiot alumiinin ja raudan osalta. Tämä johtuu todennäköisesti redox-olosuhteiden muuttumisesta. Redox-potentiaali muuttui kokeen aikana 570 mV (Pt/H<sub>2</sub>) negatiiviseen suuntaan ja oli kokeen lopussa -110 mV (Pt/H<sub>2</sub>), joka on riittävän alhainen alumiinin ja raudan sulfidisaostusta ajatellen. Vedessä saattaa olla myös Hammaslahden kaivokseen muodostunutta sulfaatinpelkistäjäkantaa, joka on lähtenyt toimimaan suotuisissa oloissa. Pullossa ei kuitenkaan ollut näkyvissä sulfidi- tai hydroksidisakkaa, vaan vesi oli suhteellisen kirkasta.

Kokonaisuudessaan alumiini, sinkki ja rauta saatiin saostettua Hammaslahden vedestä suhteellisen hyvin, mangaani saostui huonommin. Sulfaatti saostui lähes täydellisesti koepulloissa 1–4 ja 7. Koepullojen 5 ja 6 huonot sulfaattireduktiot johtuvat pulloihin lisäystä typpiravinteesta ((HN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), joka nosti käsiteltävän veden sulfaattipitoisuuden kokeen alussa niin korkeaksi, etteivät bakteerit kyenneet viiden viikon koeajan aikana pelkistämään kaikkea sulfaattia sulfideiksi. Veden sulfaattipitoisuus aleni kuitenkin merkittävästi: 3 850 mg/l -> 1 200 mg/l.



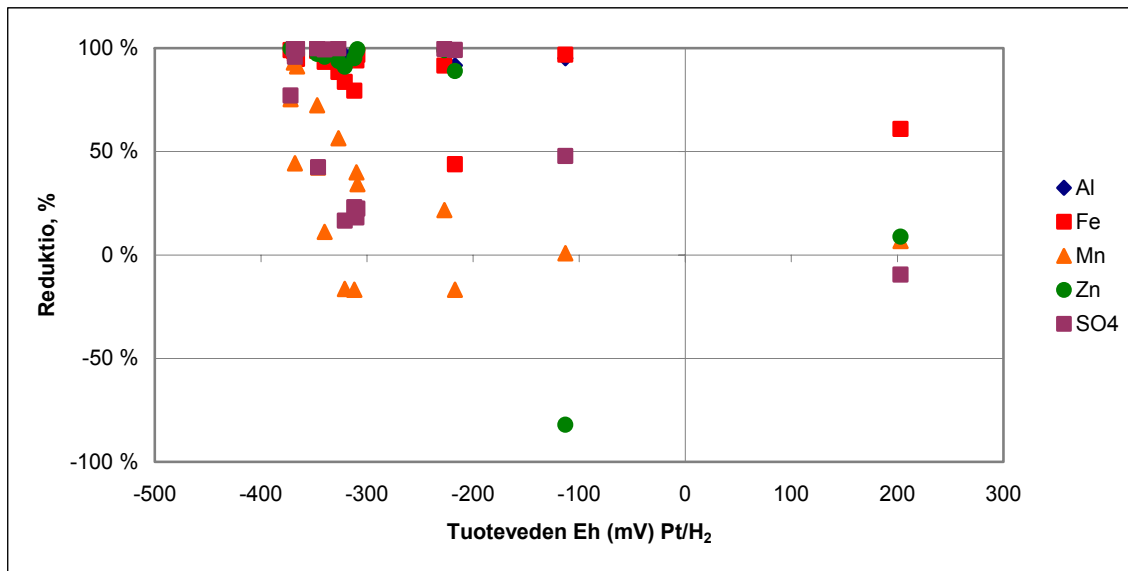
Kuva 2.2. Kangasjärven testivedelle toteutettujen panoskokeiden tulokset.

Kangasjärven kaivosvettä jäljittelevälle synteettiselle kaivosvedelle (kuva 2.2) parhaat reduktiot saavutettiin koepullossa 4, jossa oli sianlantaa 128 ml. Metallit saostuivat huonoiten koepulloissa 5 ja 6, joihin oli lisätty ravinteita. Samoin kuin Hammaslahden kaivosveden tapauksessa ravinteita oli myös riittävästi jäljellä kokeiden päätyttyä, joten ravinnelisäys on sianlantaa substraattina käytettäessä turhaa. Hammaslahden tapauksesta poiketen koepullo 8 eli nollakoe erottuu tulosten osalta selvästi huonoimpana. Raudalle saavutettu hyvä reduktio johtuu korkeasta redox-potentiaalista (+244 mV), jossa rauta on edelleen hapettuneessa muodossa ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ja saostuu vedestä hydroksideina.

Sulfaatin reduktiot ovat Kangasjärven tapauksessa hyvin mielenkiintoisia. Reduktiot kasvavat sitä mukaa, mitä enemmän pulloon on lisätty sianlantaa. Poikkeuksen tekee koepullo 7 (etanolilisäys), jossa saavutetun sulfaatin reduktion pitäisi tämän logiikan mukaan olla samalla tasolla kuin koepullossa 2 (sianlantaa lisätty molempiin koepulloihin 32 ml). Sulfaatin reduktio on kuitenkin huomattavasti parempi koepullossa, johon lisättiin etanolia kuin pelkkää sianlantaa sisältävässä koepullossa, joten synteettisen kaivosveden tapauksessa sulfaatinpelkistystä on rajoittanut saatavilla olevan orgaanisen hiilen määrä. Koska sianlanta sisältää ravinteiden lisäksi myös orgaanista ainesta, suurempi lannan määrä parantaa sulfaatin reduktioita. Tällöin tosin myös käyttämättä jääneiden ravinteiden osuus vedessä kasvaa. Joissain tapauksissa onkin suositeltavaa tehostaa louhoskäsittelyä lisäämällä kaivosveden joukkoon bakteereille käyttökelpoista orgaanisen hiilen lähdettä. Alhaisimmat sulfaatin reduktiot saavutettiin Kangasjärven tapauksessa ravinnelisäystä sisältäneissä koepulloissa 5 ja 6. Veden sulfaattipitoisuus aleni kuitenkin merkittävästi: 4 280 mg/l -> 1 200 mg/l.



Esikokeiden tuloksena saadaan käytännön tietoa olosuhteista, joissa kupari, nikkeli, rauta, mangaani ja sulfaatti saadaan poistettua vedestä. Kuvaan 2.3 on koottu kokeen lopussa tehdyt redox-mittausten tulokset sekä kyseisten aineiden analyysituloksista lasketut reduktiot.



Kuva 2.3. Metallien ja sulfaatin reduktiot esikokeissa redox-potentiaalin funktiona.

Kuvasta nähdään, että sinkki, rauta ja alumiini saostuvat lähes täydellisestä alhaisen redox-potentiaalin alueella (alle -100 mV). Rauta saostuu hyvin myös redox-potentiaalin arvoilla +200 mV. Tämä johtuu siitä, että kolmenarvoinen rauta saostuu korkean redox-potentiaalin alueella jo pH-arvoissa alle 6. Mangaani ja sulfaatti saostuvat muita aineita selvästi heikommin. Niiden täydellinen saostuminen vaatiikin vielä tätä pelkistävämät olosuhteet (jopa alle -400 mV).

Tekijä(t) Vestola, Elina & Mroueh, Ulla-Maija		
Nimeke <b>Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä</b> <b>Opas louhoskäsittelyn hallintaan</b>		
Tiivistelmä Sulfaatinpelkistys on anaerobisissa vesiympäristöissä luonnollisesti esiintyvä bakteerien katalysoima prosessi, jonka tuloksena vesien sulfaatti pelkistyy ja metalli saostuvat niukkaliukoisina yhdisteinä. Sulfaatinpelkistystä voidaan hyödyntää kaivosvesien käsittelyssä erilaisina sovelluksina. Louhoskäsittelyssä kaivoksen toiminnan aikana syntyneitä ja käytön jälkeen vedellä täytettyjä avolouhusta tai kaivoskuilua hyödynnetään bioreaktorina. Käytännön toteutuksessa louhokseen lisätään tyypillisesti bakteerilähdettä sekä tarvittaessa sopivia hiilen- ja ravinteiden lähteitä, jotka stimuloivat sulfaatinpelkistäjien toimintaa ja johtavat lisääntyneen bakteeritoiminnan kautta kaivosveden sulfaatti- ja metallipitoisuuksien alenemiseen. Näin voidaan vaikuttaa louhoksista purkautuvan veden laatuun jo ennen kuin se kulkeutuu muualle ympäristöön.  Käsittelyssä avolouhoksen tai kaivoskuilun pohjalle tai seinämiin muodostuu sopivissa olosuhteissa aktiivinen sulfaatinpelkistäjäkanta, joka saa kasvuunsa tarvitsemansa orgaanisen hiilen ja ravinteet bakteerikannan mukana lisätystä substraatista. Optimitapauksessa louhoksen pohjalle ja pohjalla oleville tarttumispinnoille muodostuu mikrobikanta, joka pystyy elättämään itse itsensä. Mikrobitoiminnan käynnistyminen vie kuitenkin aikaa, sillä mikrobit vaativat toimiakseen riittävästi orgaanista ainesta ja ravinteita, sekä tietynlaiset kasvuolosuhteet. Kaivosveden laadusta, käsittelyssä käytetystä bakteerilähteestä ja substraatista sekä muista kaivoksen ominaisuuksista riippuen louhoskäsittelyn käynnistyminen kestää tyypillisesti noin 2–3 vuotta. Käsittelyssä tarvittavan substraatin määrä riippuu käsiteltävän kaivosveden tilavuudesta, veden sulfaatti- ja metallipitoisuuksista sekä substraatin ominaisuuksista kuten orgaanisen aineksen ja ravinteiden pitoisuuksista.  Louhoskäsittely on menetelmänä halpa ja helppo. Parhaassa tapauksessa käsittely vaatii ainoastaan sulfaatinpelkistäjäbakteereita sisältävän substraatin lisäyksen louhokseen. Käytännössä tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi pumpaamalla substraatti suoraan louhokseen umpisäiliöautoa hyödyntäen. Käsittely ei vaadi juuri lainkaan ylläpitoa ja seurantaakin voidaan rajoittaa prosessin käynnistymisen jälkeen 1–2 kertaa vuodessa. Louhoskäsittely tarjoaakin toimiessaan tehokkaan vesienkäsittelyvaihtoehdon kaivoksen jälkikohotusvaiheeseen, jolloin aktiivisten ja ylläpitoa vaativien vesienkäsittelymenetelmien käyttö ei ole mahdollista. Louhoksessa voidaan käsitellä keskitetysti myös muualta kaivosalueelta, kuten rikastushiekka-altaista ja muilta jätealueilta johdettuja vesiä.		
ISBN 978-951-38-6983-0 (nid.) 978-951-38-6984-7 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		Projektinnumero 17212
Julkaisuaika Tammikuu 2008	Kieli Suomi, engl. abstr.	Sivuja 58 s. + liitt. 13 s.
Projektin nimi REMINE		Toimeksiantaja(t) Tekes, Outokumpu Mining Oy, Salvor Oy, Pyhäsalmi Mine Oy
Avainsanat sulphates, reduction, pit waters, waste water processing, mines, open cut mining, microbial processes, bioreactors, environmental impacts, ditching, temperature, pH		Julkaisija VTT PL 1000, 02044 VTT Puh. 020 722 4520 Faksi 020 722 4374

<p>Author(s) Vestola, Elina &amp; Mroueh, Ulla-Maija</p>		
<p>Title <b>In Situ Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate Reducing Bacteria</b> <b>Guide to the pit lake treatment</b></p>		
<p>Abstract Sulphate reducing bacteria (SRB) are a diverse group of anaerobic micro-organisms that can under suitable conditions reduce sulphate to sulphide, following the reaction of sulphides and metal ions to produce relatively stable metal sulphides. Several different treatment options utilize sulphate-reducing microbial process in the treatment of acid mine drainage (AMD). One of these options include treatment method in which flooded open pits and mine shafts are used as large bioreactors to treat AMD. The idea is to stimulate bacterial growth and metabolism directly in the contaminated water body and to use the mine itself as a sedimentation basin for metal sulphide sludge formed by precipitation. In order to promote bacterial growth source of bacteria, organic carbon and nutrients is added into the open pit or mine shaft. This approach makes it possible to control the chemistry of waters discharging from the pits and shafts before their release into surrounding environment.</p> <p>In the optimal case an active anaerobic sulphate reducing population is formed to the bottom and walls of the pit and the pit begins to function like many natural anaerobic aqueous environments do. However, the startup of the microbiological activity takes some time, because the microbes require sufficient amount of organic material and nutrients and specific growth conditions in order to work properly. Depending on the quality of AMD, source of bacteria and substrate material, and characteristics of the mine, the startup of the sulphate reducing process in full-scale may require up to 2–3 years. The amount of substrate material needed can be calculated based on the volume of the pit lake, metal and sulphate concentrations of AMD and the features of substrate material such as content of the organic material and nutrients.</p> <p>In situ treatment of AMD is cheap and easy to operate. In the best possible case treatment will require only the addition of SRB-containing substrate material. In practice this can be conducted e.g. by pumping the substrate material directly to the flooded pit lake. This treatment option does require only few maintenance and the monitoring of the process can be limited into 1–2 times per year after the microbiological sulphate reduction has started. In situ treatment in flooded pit lakes offers an effective treatment option for AMD after the mine closure when active treatment methods can not be used. In addition, wastewaters formed in mine area such as in tailings and waste rock piles can be treated centralized.</p>		
<p>ISBN 978-951-38-6983-0 (soft back ed.) 978-951-38-6984-7 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a>)</p>		
<p>Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back ed.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a>)</p>		<p>Project number 17212</p>
<p>Date January 2008</p>	<p>Language Finnish, English abstr.</p>	<p>Pages 58 p. + app. 13 p.</p>
<p>Name of project REMINE</p>		<p>Commissioned by Tekes, Outokumpu Mining Oy, Salvor Oy, Pyhäsalmi Mine Oy</p>
<p>Keywords sulphates, reduction, pit waters, waste water processing, mines, open cut mining, microbial processes, bioreactors, environmental impacts, ditching, temperature, pH</p>		<p>Publisher VTT Technical Research Center of Finland P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 20 722 4520 Fax +358 20 722 4374</p>

## VTT Tiedotteita – Research Notes

- 2403 Toivonen, Santtu. Web on the Move. Landscapes of Mobile Social Media. 2007. 56 p. + app. 3 p.
- 2404 Vares, Sirje & Lehtinen, Jarkko. Lasipakkausten keräysjärjestelmän tehostaminen ja lasin hyötykäytön ympäristövaikutukset. 2007. 122 s.
- 2405 Olin, Markus, Lahti, Seppo, Valli, Asko, Hasari, Heikki, Koistinen, Ari & Leppänen, Seppo. SISU. Simuloinnin ja suunnittelun uudet sovellustavat ja liiketoiminta. Projektin tavoitteet ja simulointiesimerkkien yhteenveto. 2007. 58 s.
- 2406 Häkkinen, Kai, Hemilä, Jukka, Uoti, Mikko, Salmela, Erno, Happonen, Ari, Hämäläinen, Harri, Siniluhta, Eero, Nousiainen, Jukka & Kärkkäinen, Mikko. VMI teollisuudessa. Teoriaa, teknologiaa ja sovelluksia. 2007. 142 s.
- 2407 Koskela, Mika & Haajanen, Jyrki. Business Process Modeling and Execution. Tools and technologies report for SOAMeS project. 2007. 63 p. + app. 2 p.
- 2408 Kemppi, Paul. Next generation satellite navigation systems. 2007. 61 p. + app. 2 p.
- 2409 Pulakka, Sakari, Heimonen, Ismo, Junnonen, Juha-Matti & Vuolle, Mika. Talotekniikan elinkaarikustannukset. 2007. 58 s. + liitt. 3 s.
- 2410 Mikkola, Markku & Ryyänen, Tapani. Liiketoimintamallit talotekniikan elinkaari palveluissa. 2007. 40 s.
- 2411 Kaartinen, Tommi, Laine-Ylijoki, Jutta & Wahlström, Margareta. Jätteen termisen käsittelyn tuhkien ja kuonien käsittely- ja sijoitusmahdollisuudet. 2007. 44 s. + liitt. 20 s.
- 2412 Bioetanoliala maatalouden selluloosavirroista. von Weymarn, Niklas (toim.). 2007. 44 s.
- 2413 Pietiläinen, Jorma, Kauppinen, Timo, Kovanen, Keijo, Nykänen, Veijo, Nyman, Mikko, Paiho, Satu, Peltonen, Janne, Pihala, Hannu, Kalema, Timo & Keränen, Hannu. ToVa-käsikirja. Rakennuksen toimivuuden varmistaminen energiatehokkuuden ja sisäilmaston kannalta. 2007. 173 s. + liitt. 56 s.
- 2416 Vesanto, Petri, Hiltunen, Matti, Moilanen, Antero, Kaartinen, Tommi, Laine-Ylijoki, Jutta, Sipilä, Kai & Wilén, Carl. Kierrätyspolttoaineiden ominaisuudet ja käyttö. Selvitys kierrätyspolttoaineiden laatuominaisuuksista ja soveltuvuudesta leijupolttoon. 2007. 55 s. + liitt. 4 s.
- 2417 Leinonen, Arvo. Wood chip production technology and costs for fuel in Namibia. 2007. 66 p. + app. 21 p.
- 2419 Martikainen, Antti, Pykälä, Marja-Leena & Farin, Juho. Recognizing climate change in electricity network design and construction. 2007. 106 p. + app. 29 p.
- 2421 Hostikka, Simo, Korhonen, Timo, Paloposki, Tuomas, Rinne, Tuomo, Matikainen, Katri & Heliövaara, Simo. Development and validation of FDS+Evac for evacuation simulations. Project summary report. 2007. 64 p.
- 2422 Vestola, Elina & Mroueh, Ulla-Maija. Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. Opas louhoskäsittelyn hallintaan. 2008. 58 s. + liitt. 13 s.

Julkaisu on saatavana	Publikationen distribueras av	This publication is available from
VTT PL 1000 02044 VTT Puh. 020 722 4520 <a href="http://www.vtt.fi">http://www.vtt.fi</a>	VTT PB 1000 02044 VTT Tel. 020 722 4520 <a href="http://www.vtt.fi">http://www.vtt.fi</a>	VTT P.O. Box 1000 FI-02044 VTT, Finland Phone internat. + 358 20 722 4520 <a href="http://www.vtt.fi">http://www.vtt.fi</a>