



## GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS

KUOPION YKSIKKÖ

2002

Raportti S49/0000/1/2002

Hannele Kytö, Marja Liisa Räisänen

# HAPPAMIEN, RAUTA- JA MANGAANIPITOISTEN KAIVOSYMPÄRISTÖVESIEN PUHDISTAMINEN KOSTEIKKOKÄSITTELYLLÄ

Kirjallisuusselvitys



Luonnon kosteikko, Otravaaran rikkikiisukaivos

## JOHDANTO

~~Kosteikat eli vesipöytäalut olivat suoraan ja epäsuorasti liittyneitä~~

### SISÄLLYSLUETTELO:

JOHDANTO .....	3
Happamen kaivosympäristövaluman muodostumisreaktiot .....	4
KOSTEIKON PUHDISTUSPROSESSIT .....	5
Sedimentaatio.....	6
Raudan ja mangaanin hapettuminen ja oksihydroksidien saostuminen.....	7
Ionin vaihto ja adsorptio .....	8
Kompleksoituminen orgaaniseen ainekseen .....	10
Kasvien ja levien metallien sitomiskyky .....	11
Sulfaatin mikrobiologinen pelkistyminen ja metallisulfidien saostuminen.....	12
KAIVOSYMPÄRISTÖVESIEN KÄSITTELY KOSTEIKOILLA .....	13
Aerobinen kosteikko .....	13
Anaerobinen kosteikko .....	14
Kosteikkoveden alkalisuuden lisääminen .....	14
Avoimet kalkkikivitunnelit .....	14
Poistokaivo.....	15
Hapettomat kalkkikiviojat.....	15
Kosteikon toimintakapasiteettiin vaikuttavat tekijät.....	16
Raudan ja rikin pidäytyminen kosteikkoihin.....	17
Mangaanin pidäytyminen kosteikkoihin.....	18
YHTEENVETO .....	19
Kirjallisuus.....	20

## JOHDANTO

Kosteikot eli vesiperäiset alueet ovat runsaan ja monipuolisen kasvillisuuden tyyssijoja ja niissä kohtaavat kuivan maan ja veden ekosysteemit. Siellä viihtyvät sekä maa- että vesikasvit. Erityispiirteenä on kosteikkoihin erikoistuneet kasvilajit (esim. osmankäämi, korpikaisla, vihvilät). Rehevä kasvillisuus luo hyvät kasvuolot runsaslukuiselle pieneliöjoukolle.

Kosteikkoja on luonnostaan avouomien varsilla ja järvien rannoilla. Kosteikko voidaan antaa syntyä luontaisesti patoamalla vettä painanteiseen, esimerkiksi entiselle tulvaniitylle, suopainanteeseen tai purolaaksoon siten, että veden virtausnopeus vähenee ja että varsinkin runsaamman virtaaman aikana peittää koko alueen tai suuren osan alueesta. Tällaiseen vedenjätömaalle vesikasvillisuus ja kostean paikan kasvillisuus leviää useimmiten luontaisesti, vaikkakin niitä voidaan istuttaa leviämisen nopeuttamiseksi.

Kosteikoissa kiintoaineksen, ravinteiden ja metallien puhdistusprosessit edellyttävät erilaisia olosuhteita veden kemiallisen laatuvaihtelun mukaan. Veden virtausnopeuden hidastuessa ja veden suotautuessa osittain maakerrosten läpi valumavesien kiintoainesta ja ravinteita pidättyy kosteikon maaperään. Metallien poisto perustuu mekaanisiin, kemiallisiin ja biologisiin prosesseihin. Kosteikon pintaosan hapellinen ja alaosan hapeton, pelkistävä ympäristö mahdollistaa kemiallisilta ominaisuuksiltaan erilaisten metallien sitoutumisen kosteikkosedimentteihin.

Etuna kosteikkojen käytölle metallien poistossa kaivosympäristövesistä ovat halvat investointi- ja käyttökustannukset sekä ulkopuolisen energian tarpeettomuus. Kosteikot ovat myös joustavia ja vastaanottavia mekanismeja ja ne voidaan perustaa läjitysalueiden välittömään läheisyyteen. Tällöin jätevetä ei tarvitse kuljettaa muualle puhdistettavaksi.

Suomessa kosteikkoja on käytetty tähän mennessä pääasiassa vain maatalouden ravinnepäästöjen vesistökuormituksen vähentämiseen (Rouhtula 1996). Puustisen ym. 2001 tutkimusten mukaan kosteikot soveltuvat valumavesien typen ja fosforin pidättymiseen. Heidän mukaansa kosteikoilla lisätään maaseudun maiseman monimuotoisuutta ja vesilintutiheyttä vähäjärvisillä alueilla.

Kaivannaisteollisuudessa kosteikkoja on käytetty rautasulfidipitoisten rikastushiekan ja sivukivien läjitysalueilla syntyvien happamien valumavesien puhdistamiseen. Erilaisia kosteikkosovelluksia on käytössä eniten Pohjois-Amerikan vanhoilla kaivosalueilla (Tremblay & Hogan 2000). Suomen vanhoilla kaivosalueilla kosteikkoja on luontaisesti syntynyt läjitysalueiden suotovesien purkautumiskohteisiin (Räisänen ym. 2001). Tämä kirjallisuusselvitys on osa Geologian tutkimuskeskuksen kosteikkotutkimusta, missä selvitetään kaivosympäristöjen luonnon kosteikkojen vesien puhdistusmekanismeja ja miten niitä voidaan tehostaa.

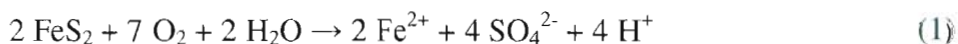


**Kuva 1.** Rautasulfidipitoisten kivien rapautuminen sivukivien läjitysalueella, Otravaaran rikkikiisukaivos, Eno. Kivikasalta valunut hapan lumen sulamisvesi on tuhonnut metsää vajaa puolen hehtaarin alalta (ks. kuvan keskiosa). Kaivos toimi vuosien 1919-23 aikana.

### *Happamen kaivosympäristövaluman muodostumisreaktiot*

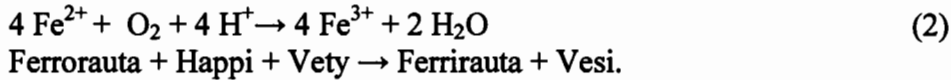
Happamalla kaivosympäristövalumalla (Acid mine drainage = AMD) tarkoitetaan rautasulfidien hapettumisen käynnistämää valumaveden happamoitumista kaivosympäristössä (kuva 1). Englanninkielisen acid mine drainage -termin ohella käytetään myös acid rock drainage -termiä (ARD), jolla on yleisempi merkitys viitaten rautasulfidipitoisen kiviaineksen hapettumisen aikaansaamaa valumavesien happamoitumista muissakin kuin kaivosympäristöissä.

Valumaveden happamuuden syntyä kuvataan rikkikiisun eli pyriitin rapautumisreaktioilla (Nordstrom & Alpers 1999). Rikkikiisu hajoaa hapan ja veden vaikutuksesta reaktioyhtälön (1) mukaan. Reaktiossa vapautuu kaksi moolia rikkihappoa yhtä moolia hapettunutta pyriittiä kohtaan.

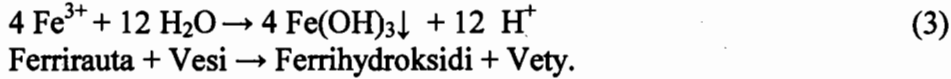


Pyriitti + Happi + Vesi → Ferrorauta + Sulfaatti + Vety.

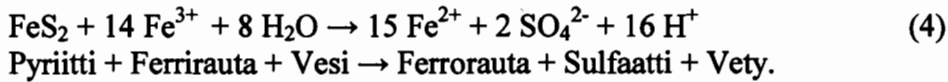
Toisessa (2) reaktiossa ferrorauta hapettuu ferriraudaksi. Ferriraudan hapettuessa ferriraudaksi muodostuu yksi mooli vetyä. Reaktionopeus on pH -riippuvainen. Happamissa olosuhteissa (pH 2 - 3) ja bakteerien puuttessa reaktio etenee hitaasti, mutta pH -arvon kohotessa lähelle viittä reaktio nopeutuu hiukan.



Kolmas (3) keskeinen reaktio on raudan hydrolyysi, missä ferrirauta saostuu. Reaktiossa vapautuu veteen kolme moolia vetyä yhtä hapettuvaa ferrorautaa kohden. Rautasaostuman muodostuminen on pH- riippuvainen (kuva 4).



Neljäs (4) reaktio on pyriitin hapettuminen ferriraudalla. Ferrirauta kehittyy reaktioissa 1 ja 2. Kyseessä on syklinen ja itsestään etenevä osa kokonaisreaktiota, mikä tapahtuu hyvin nopeasti ja jatkuu, kunnes joko ferrirauta tai rikkikiisu on käytetty loppuun. Reaktiossa ferrirauta on hapettava agentti, ei happi. Ferrirauta vaatii happamia olosuhteita ( $\text{pH} \leq 4$ ) pysyäkseen liukoisena.



Hapen ensisijainen tehtävä on ferroraudan hapettaminen, mikä puolestaan pitää yllä rikkikiisun hapettumissykliä. Sulfidien hapettumiseen hapella on toissijainen osa. Alkuvaiheessa rikkikiisun hapettimena toimii happi, ja kun pH laskee riittävän alas, ferriraudan hapettava vaikutus kasvaa happea suuremmaksi. Rautasulfidin hapettuminen on eksoterminen reaktio, mikä mahdollistaa reaktioiden olemassaolon jopa +4 °C lämpötilassa. Hapettumisnopeus on lämpötilasta riippuvainen. Optimaalinen lämpötila-alue on +28 - +30 °C. (Herbert 1999, Nordstrom & Alpers 1999)

Luonnon oloissa ferroraudan hapettumista nopeuttavat *Thiobacillus*-bakteerit. Uusimmat tutkimukset osoittavat, että bakteerien katalysoima ferroraudan hapettuminen on yhtä nopeaa kuin rikkikiisun hapettuminen ferriraudan toimiessa hapettimena. Tällöin ferroraudan hapettumisnopeus ja hapen määrä eivät ole rajoittavina tekijöinä rikkikiisun hapettumiseen (Nordstrom & Alpers 1998). Pronkin ja Johnsonin (1992) mukaan *Thiobacillus*-bakteerit voivat toimia tehokkaasti myös hapettomissa olosuhteissa ja jatkaa rautasulfidien hapettamista ferriraudan avulla (ks. myös Otwinowski 1994). Goodmanin ym. (1983) mukaan hiilidioksidi toimii bakteerikasvun ylläpitäjänä hapettomissa oloissa hapen sijaan.

## KOSTEIKON PUHDISTUSPROSESSIT

Happamien, metallipitoisten kaivosympäristövesien puhdistuminen kosteikoissa perustuu seuraaviin prosesseihin (kuva 2) (Cohen & Staub 1992, Faulkner 1994, Walton-Day 1999):

Hapellisessa pintakerroksessa

- kiintoaineksen sedimentoituminen
- raudan ja mangaanin hapettuminen ja saostuminen hydroksidipitoisina oksideina (oksihydroksideina).

Sedimenttipatjassa (hapellinen/pelkistävä)

- liuenneiden aineiden adsorboituminen kiintoainekseen
- liuenneiden aineiden kompleksoituminen orgaaniseen ainekseen
- metallien siirtyminen kasveihin ja leviin (assimilaatio).

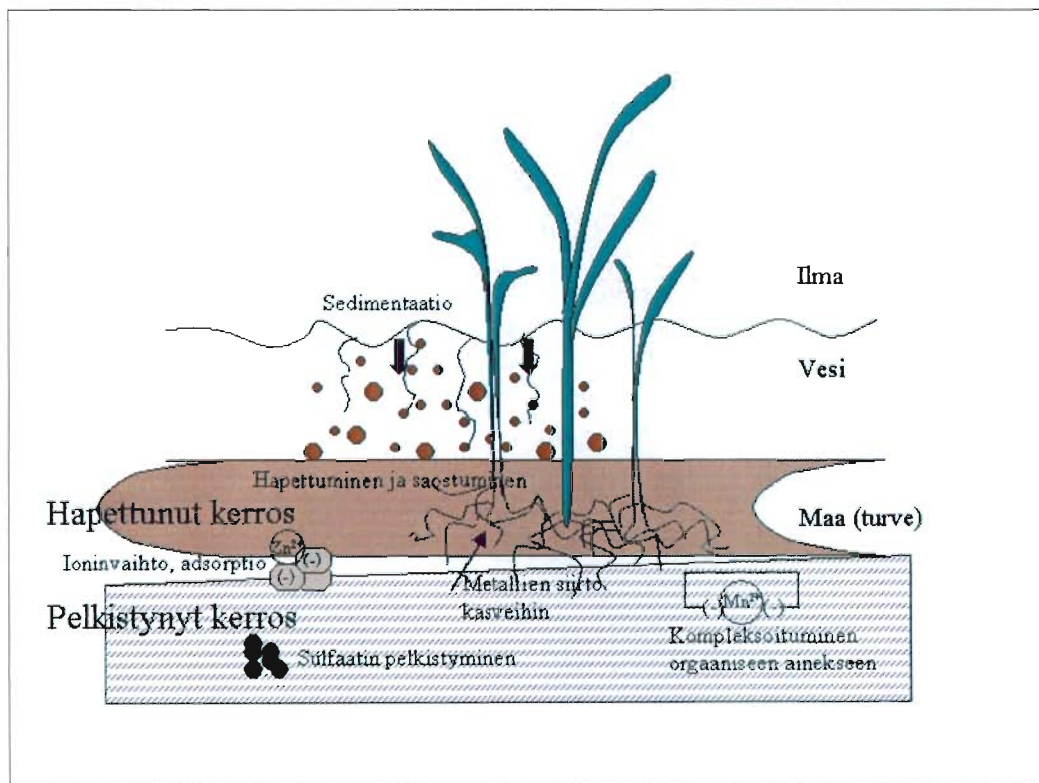
Pelkistävissä pohjakerroksessa

- sulfaatin pelkistyminen ja metallisulfidin saostuminen.

## *Sedimentaatio*

Sedimentaatioprosessi liittyy kiinteästi kosteikon hydrologisiin virtausmuotoihin. Veden virtauksen pienessä ja seisovissa vesissä vettä raskaammat partikkelit sedimentoituvat (kuvat 2 ja 3). Partikkelien pidättymistä kosteikolle edistää tiheä kasvillisuus. Vettä kevyemmät partikkelit sedimentoituvat vasta flokkuloiduttuaan (Matagi ym. 1998). Matagin ym. (1998) mukaan flokkulaatio tehostuu pH:n kohotessa, turbulenssin vähetessä ja suspendoituneen ainesmäärän kasvaessa. Levämäärällä on myös vaikutusta flokkulaatioon. Yleensä pienet partikkelit flokkuloituvat helpommin kuin suuret partikkelit.

Monissa kosteikoissa sedimentaatio voi olla merkittävin veden puhdistusmekanismi (Walton-Day 1999). Kaivosympäristön valumavesistä mitataan useimmiten suurimmat pitoisuudet raudalle, joka hapellisissa oloissa saostuu oksihydroksideina, jotka puolestaan laskeutuvat veden virtauksen pienessä (Fennessey & Mitch 1989). Useimmat luontaisesti syntyneet kosteikot toimivat rautasaostumien sedimentaatioaltaana (kuva 3).



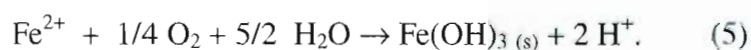
**Kuva 2.** Kaaviokuva kosteikon rakenteesta ja siellä tapahtuvista geokemiallista ja fysikaalista prosesseista (Walton-Day 1999).



**Kuva 3.** Rautasaostumien kertyminen kosteikolle, Otravaara, Eno.

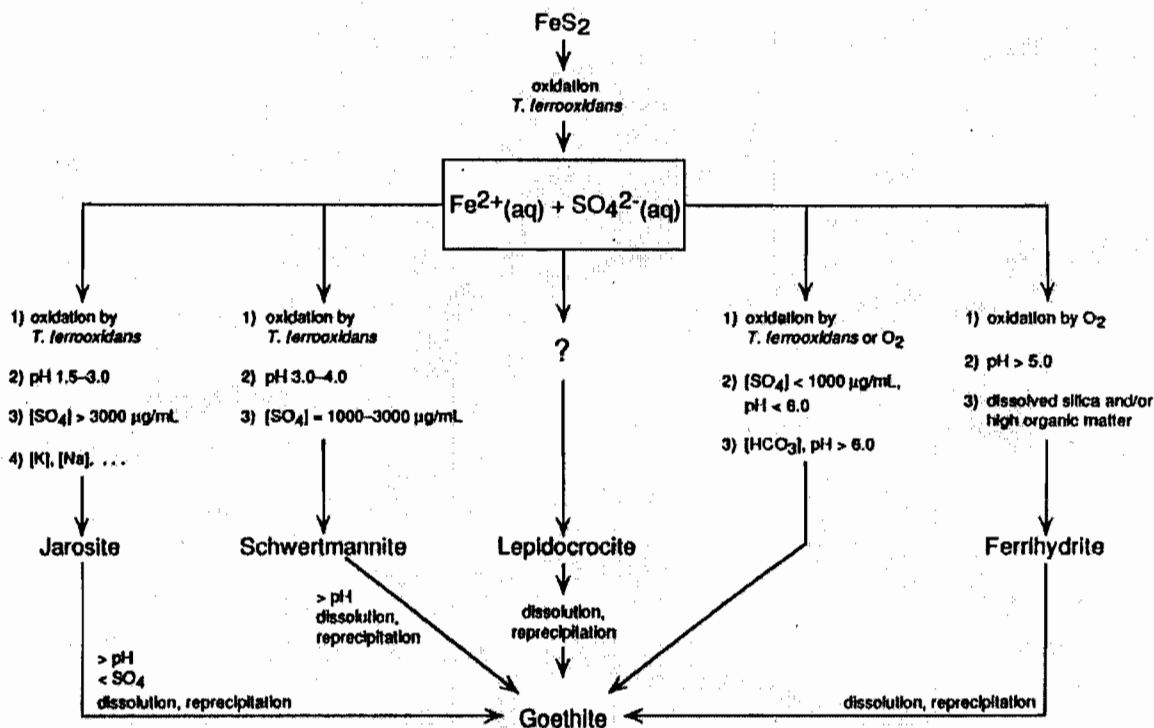
### *Raudan ja mangaanin hapettuminen ja oksihydroksidien saostuminen*

Saostuminen on yksi päämekanismeista, jonka myötä haitta-aineet poistuvat valuvesistä ja varastoituvat kosteikon sedimentteihin (kuva 3). Raudan hapettuminen ja saostuminen oksihydroksina laskee veden pH:ta, mitä kuvaa alla oleva reaktioyhtälö:



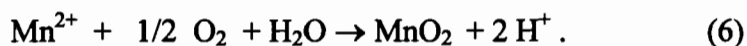
Rautasaostumat voivat olla amorfisia, huonosti kiteisiä mineraaleja, joita ovat esimerkiksi schwertmanniitti ja ferrihydriitti, tai kiteisiä mineraaleja, joista yleisimpänä esiintyy götiitti. Mineraalityyppi määräytyy veden pH:n ja sulfaattipitoisuuden mukaan kuten kuvan 4 kaavio esittää (Bigham ym. 1992).

Raudan saostumista säätelevistä tekijöistä keskeisimmät ovat veden pH, Eh-potentiaali ja mikrobipopulaatio. Raudan hapettumisen ja saostumisen aikaansaamaa pH:n laskua voidaan hillitä lisäämällä neutraloivien komponenttien määrää kosteikkoympäristössä. Kosteikon toimivuuden kannalta parhain tulos saavutetaan pH:n ollessa yli viiden ja sulfaattipitoisuuden ollessa pieni. Tällöin saostuu pysyviä, kiteisiä rautaoksihydroksideja (Walton-Day 1999).



**Kuva 4.** Rautasaostumamineraalien synty kaivosympäristöissä biogeokemiallisella mallilla esitetynä (Bigham ym. 1992).

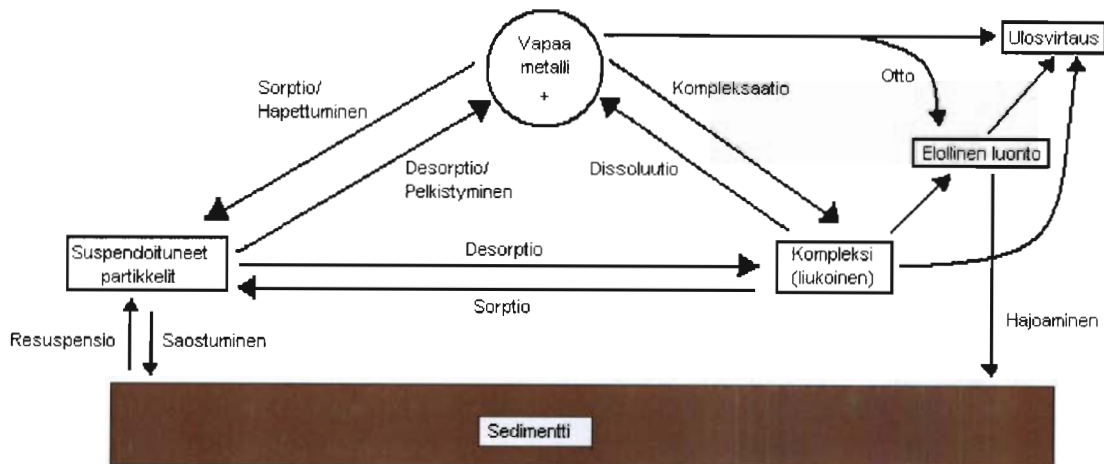
Mangaanin hapettuminen ja saostuminen kosteikon hapellisessa kerroksessa vähentää tehokkaasti veden mangaanipitoisuuksia ja samalla laskee veden pH:ta, mitä kuvaa alla oleva reaktioyhtälö.



Mangaania hapettavat bakteerit katalysoivat yllä mainittua reaktiota. Bakteerien toimivuus happamissa oloissa voi olla kuitenkin vähäistä, mikä omalta osaltaan selittää mangaanin heikkoa pidättymistä kosteikoissa (Wildeman ym. 1990). Lisäksi mangaanin hapettuminen ja saostuminen vaatii korkeampaa Eh-potentiaalia ja pH-arvoja kuin raudan hapettuminen ja saostuminen, mikä myös voi olla yhtenä syynä mangaanin heikkoon pidättymiseen kosteikoissa (Walton-Day 1999).

### ***Ionin vaihto ja adsorptio***

Kosteikoissa rautaoksihydroksidit ja orgaaninen aines ovat tärkeimpiä kiintoainepartikkeleita, joiden pintaan metallit voivat pidäytyä erilaisilla sidoksilla. Sorptio -sanaa käytetään yleisterminä, kun kuvataan liuoksessa olevan ionin sitoutumista kiintoainekseen esim. saostumamineraalin pintaan, ja kun varsinaista sitoutumistapaa ei tunneta. Desorptio on ionin irtoaminen kiintoainekseen pinnasta (kuva 5). Adsorptiossa ioni on kiinnittynään kaksikulotteisesti partikkelin pintaan (vastaten kelaattisidosta). Sen sijaan absorptiossa ioni diffundoituu uloimman kehän



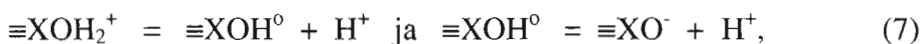
**Kuva 5.** Tavallisimmat biogeokemialliset prosessit vedenalaisessa kosteikko-ekosysteemissä (Faulkner 1994).

läpi esimerkiksi oksidipinnan adsorptiopaikeille ja aggregaattien huokostiloihin ja lopulta oksidin kiderakenteeseen. (Smith 1999).

Kiinteän aineksen pintavaraus, mikä mahdollistaa ioninvaihdon tai adsorption, muodostuu kolmella eri tavalla: 1. kemialliset reaktiot partikkelin pinnalla, 2. epäpuhtaudet kiderakenteessa, rikkoutuneet sidospinnat ja isomorfiset korvautumiset kiderakenteessa, ja 3. pinta-aktiivisen ionin sorptio. Pintavaraus voi olla joko vaihteleva ollen riippuvainen ympäröivän liuoksen koostumuksesta tai vakio, mikä on riippuvainen mineraalin kiderakenteen varausvajeesta ja riippumaton ulkopuolisen liuoksen koostumuksesta. Vakiopintavarauksen omaavia mineraaleja ovat 2:1-tyypin savimineraalit esimerkiksi smektiittiryhmän mineraalit. (Stumm & Morgan 1996, Smith 1999)

Ioninvaihdossa kationi tai anioni kiinnittyy heikoin sidoksin kiinteän partikkelin ulkopinnalle (elektrostaattiset vetovoimat) tai 2:1 savimineraalien välikerrostilaan. Monet vesipitoiset oksidimineraalit voivat omata sekä vakiopintavarauksen ja vaihtuvan pintavarauksen. Savimineraaleilla ioninvaihto perustuu useimmiten hilarakenteen varausvajeeseen, joka kompensoituu ioninvaihdossa. Ioninvaihtotilasta ionit irtoavat otollisissa oloissa esimerkiksi veden ioniväkevyyden kasvaessa tai pH:n laskiessa. Ionin vaihdosta käytetään myös nimitystä ei-spesifinen adsorptio tai fysikaalinen adsorptio. (Smith 1999, Walton-Day 1999)

Vaihtuva pintavaraus muodostuu ionisoituvien funktionaalisten ryhmien (joko orgaanisen yhdisteen tai metallioksihydroksidin) dissosiaatiassa:



missä  $\equiv\text{XOH}^0$  on pintaan sitova ryhmä ja  $\equiv\text{XOH}_2^+$  ja  $\equiv\text{XO}^-$  ovat protonin vaihtoon kykeneviä pintakomplekseja. Pintavaraus on sitä ympäröivän liuoksen pH:sta

riippuvainen. Yleisesti neutraalissa ja alkalisissa vesissä partikkelien pinnat ovat pääasiassa negatiivisesti varautuneita sitoen pääasiassa kationeja ja happamissa vesissä positiivisesti varautuneita sitoen pääasiassa anioneja. (Smith 1999)

Metallien adsorptio sedimenttipartikkelien pintaan kasvaa partikkelin raekoon pienetessä. Adsorptiossa (spesifinen adsorptio) ionit ovat kiinnittyneenä kovalenttisin sidoksin mineraalin pintarakenteeseen (kaksi- tai kolmikerroksinen), mistä ne eivät ole korvattavissa kovin helposti toisilla ioneilla. Tässä yhteydessä puhutaan pintakomplekseista, missä ioni on sitoutunut kelaattisidoksin mineraalin pintaan. Yleensä metallin spesifinen adsorptio on pH-sidonnainen. Monovalenttiset kationit sitoutuvat useimmiten ioninvaihdolla, kun taas monivalenttiset ionit pintakomplekseina. Alla olevassa taulukossa on esitetty pH-alueet, missä ovat eri metallit adsorboituvat rauta- ja alumiinioksidihydroksideihin. (Smith ym. 1998, Smith 1999, Walton-Day 1999)

**Taulukko 1.** Kaksivalenttisten metalli-ionien adsorboituminen vesipitoisiin rauta- ja alumiinioksimineraaleihin pH-alueittain (Kinniburgh & Jackson 1981).

<b>Kationi</b>	<b>kriittinen pH-alue</b>
Cu, Pb, Hg	3-5
Zn, Co, Ni, Cd	5-6,5
Mn	6,5-7,5
Mg, Ca, Sr	6,5-9

Ioninvaihto ja adsorptio toimivat useimmiten metallien poistomekanismina alkuvaiheessa (Kleinmann 1990). Pitkällä aikavälillä metallit voivat vapautua näistä sidoksista ympäristöolosuhteiden muuttuessa. Pelkistävissä oloissa isäntämineraalina oleva rautaoksidihydroksidi liukenee, minkä seurauksena siihen adsorboituneet metallit vapautuvat takaisin liuokseen.

### ***Kompleksoituminen orgaaniseen ainekseen***

Kosteikoissa orgaanista ainesta esiintyy eri hajoamismuodossa. Sen lähteenä ovat kuollut kasvi- ja eläinaines. Luontaisesti syntyneessä kosteikossa orgaanisen aineksen ominaisuudet poikkeavat rakennetun kosteikon orgaanisen aineksen ominaisuuksista siten, että luonnon kosteikoissa orgaaninen aines on syntynyt primaarisen hajoamisen tuloksena, kun taas rakennetussa kosteikossa orgaaninen aines voi olla jo pitkälle maaton turvetta. Tästä syystä metallien kompleksoitumisaste ja esiintymismuodot voivat poiketa kosteikkotyypin mukaan.

Metalli-organokomplekseilla voivat olla joko veteen liukenevia tai saostua kiinteinä partikkeleina. Olomuoto vaihtelee ympäristön pH-olojen ja orgaanisen aineksen koostumuksen mukaan (humus-/fulvohappo, Elder 1988). Tärkeimpiä metallin sitoja ovat hydroksyyli- ja karboksyylliset ligandit. Esimerkiksi mangaani-organokompleksi voi muodostua joko siten, että hydradoitunut mangaani-ioni on sitoutunut heikoilla elektrostaattisilla sidoksilla orgaaniseen ligandiin tai kovalenttisin sidoksin, jolloin hydradoitunut mangaani-ioni kiinnittynyt elektronivarauxsin ligandin happiatomiin (Bloom 1981).

### ***Kasvien ja levien metallien sitomiskyky***

Kosteikkokasvit jaetaan tavallisesti puoliksi vedessä kasvaviksi, kelluviksi, lehtijuurellisiksi ja uposkasveiksi. Pääasiassa kelluvat ja puoliksi vedessä kasvavat kosteikkokasvit ottavat raskasmetalleja juuriensa kautta, kun taas uposkasvit kuljettavat raskasmetallit lehtien ja juurien kautta. Juurelliset uposkasvit voivat uuttaa metalleja sekä vedestä että sedimenteistä, kun taas juurettomat kasvit uuttavat metalleja vain vedestä. Raskasmetallit kulkeutuvat kasviin absorption ja translokaation välityksellä. Metallit eivät varsinaisesti läpäise elävää kasvia.

Sedimentin pH, orgaanisen aineksen koostumus ja kasvin genotyyppi vaikuttavat kasvien metallien ottoon (Matagi ym. 1998). Yen ym. (2001) mukaan metallipitoisuudet ovat kuolleessa kasvimateriaalissa suurempia kuin elävissä versoissa, mutta pienempiä kuin maanalaisissa kudoksissa. Matagi ym. (1998) eivät todenneet tutkimuksissaan selviä viitteitä maan yläpuolisten kasviosien metallipitoisuuksien vuodenaikaisesta vaihtelusta, vaikkakin maanalaisten kudoksien metallikonsentraatioissa vaihtelivat huomattavasti eri näytteenottokerroilla.

Monet tutkijat ovat kuitenkin päätyneet johtopäätökseen, että kasvien merkitys metallien pidättymisessä on useimmiten välillistä (Septuga 1993). Kosteikkokasvit lisäävät veden viipymäaika kosteikossa, tarjoavat orgaanista ainesta mikro-organismien käytettäväksi ja edistävät aerobisen ja anaerobisen rajapinnan syntyä (Noller ym. 1994). Tärkeää on, että kasvien hajoamistuotteena syntynyt orgaaninen kerros luo happea kuluttavan ympäristön myös kuivina kausina (Elander ym. 1998). Esimerkiksi osmankäämik kasvusto (*Typha*-) luo juurivyöhykkeeseen pelkistävät olot, mikä tarjoaa kasvualustan sulfaatin pelkistäjäbakteerille ja siten edistää sulfidien saostumista (Sencindiver & Bhumbra 1988). Sen sijaan osmankäämin kasviosissa ei ole todettu olevan merkittäviä metallikertymiä (Sengupta 1993). Rahkasammalkasvustolla on havaittu olevan hyvä raudan sitomiskyky (Wieder & Lang 1986). Sobolewskin (1997) mukaan rahkasammalkosteikot ovat toiminnaltaan usein lyhytikäisiä niiden rajoitetun metallien sitomiskyvyn ja heikon puskurointiominaisuuden vuoksi.

Walton-Day (1999) arvioi, että kosteikkokasveihin sitoutunut metallimäärä on yleensä hyvin pieni ( $\leq 1\%$ ) verrattuna siihen määrään, joka sitoutuu sedimentteihin. Monetkaan vesikasvit eivät yleensä siedä suoraa kontaktia vahvasti happamien vesien kanssa (Noller & Parker 1996). Tästä poikkeava kosteikkokasvi on osmankäämi. Toisaalta kasvien metallin sitomiskyky ei pidetä kovin suotavana, koska kasvit ovat merkittävä osa kosteikon ravinnetjua.

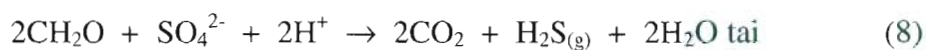
Levien osuudesta metallien pidättymiseen kosteikoilla löytyy vähän tutkimustietoa (kuva 6). Useilla levälajeilla todetaan olevan merkitystä metallien sitoijina (Tremblay & Hogan 2000). Senguptan (1993) mukaan sinivihreä *Oscillatoria*- ja vihreä *Mougeotia*-leväyhdyskunnat sitovat merkittäviä määriä esimerkiksi mangaania. Mangaani adsorboituu levän pintaan ja myös solukon sisään. Leväkasvun on havaittu vaikuttavan fotosynteesin ja hiilidioksidihengityksen kautta pH:n kohoamiseen (Sengupta 1993).



**Kuva 6.** Mikrobiologista aktiivisuutta indikoiva 'öljymäinen' kalvo (sulfaattiesteri) veden pinnalla, Otravaaran kosteikkoalue, Eno. Vihreä 'kerrostuma' veden alla on levää.

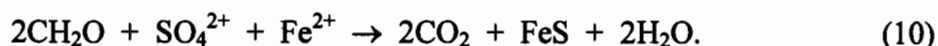
### *Sulfaatin mikrobiologinen pelkistyminen ja metallisulfidien saostuminen*

Kosteikon tärkein metallien poistomekanismi on sulfaatin mikrobiologinen pelkistyminen ja metallisulfidien saostuminen (Kleinmann 1990, Wildeman ym. 1990). Sulfaatin pelkistyminen lisää alkalisuutta ja nostaa pH:ta. Sulfaatin pelkistyminen edistää läsnä olevien pelkistyneiden metallien kuten ferroraudan saostumista sulfidina. Sulfaatin pelkistymistä kuvaa seuraavat kaksi reaktiota (Walton-Day 1999):

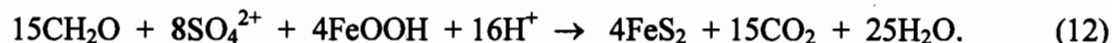
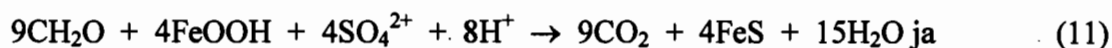


Reaktioissa mikrobit hapettavat orgaanisen aineksen ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) hiilidioksidiksi ( $\text{CO}_2$ ) ja vedeksi tai bikarbonaatiksi ja pelkistävät sulfaatin ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) rikkivetykaasuksi ( $\text{H}_2\text{S}$ , kuva 6). Mikäli pH on alle 4,5, sulfaatin pelkistys nostaa pH:ta ilman bikarbonaatin muodostumista (reaktio 8). pH:n ollessa yli 4,5, pH:n kasvu aiheutuu bikarbonaatista (reaktio 9). Trudingerin (1979) mukaan sulfaatin pelkistäjäbakteerien toiminta on vähäistä pH:n laskiessa alle 4,2.

Yllämainittuihin yhtälöihin voidaan liittää rautasulfidin muodostus, mikä toteutuu, mikäli ferrorauta on läsnä vapaana kationina (Walton-Day 1999). Alla on reaktioyhtälö, minkä mukaan myös muut 2-valenssiset metallit saostuvat monosulfidina:



Kun hapettunut rauta esiintyy oksihydroksidina, joka liukenee ja pelkistyy sedimenttipatjan alemmissa kerroksissa rautasulfidiksi, kuvaa reaktioita seuraavat kaksi yhtälöä (Walton-Day 1999):



Reaktioissa 11 ja 12 happamuus neutraloituu joko rautamonosulfidin tai rikkikiisun muodostuessa. Lisäksi orgaanisen aineksen hajoaminen ja rautaoksihydroksidin liukeneminen nostaa veden pH:ta ja alkaliniteettia. Mikäli sulfidimuodostus tapahtuu reaktion 10 mukaan, alkalisuudessa ja pH:ssa ei tapahdu muutoksia. Mikäli reaktioissa 8 ja 9 syntyvä rikkivety vapautuu kaasuna kosteikon sedimenttipatjan ja vesikerroksen läpi ilmaan, merkitsee se myös protonin ja rikin hävikkiä sedimentti-vesisysteemissä. Rikkiä voi vapautua kosteikoilta ilmaan myös metyleeni- ja dimetyleenisulfidimuodossa (Anderson & Schiff 1987). Kuvassa 6 näkyy rikkipitoisten kaasujen syntyä indikoiva 'öljymäinen' kalvo (sulfaattiesteri) vedenpinnalla. Walton-Dayn (1999) tarkastelemien tutkimusten mukaan orgaanisten rikkiyhdisteiden muodostuminen on useimmissa kaivosympäristöjen kosteikoissa vähäisempää kuin sulfidien saostuminen.

## KAIVOSYMPÄRISTÖVESIEN KÄSITTELY KOSTEIKOILLA

### *Aerobinen kosteikko*

Aerobinen kosteikko koostuu yhdestä tai useammasta laaja-alaisesta lammikosta, joissa on horisontaalinen pintavirtaus. Aerobiset kosteikoissa voidaan käsitellä tehokkaasti vain emäksisiä tai lähes neutraaleja vesiä. Metallit saostuvat hapettumisreaktioissa muodostaen oksideja ja hydroksideja. Saostuminen on tehokasta veden pH:n ollessa yli 5,5. Kosteikkojen ilmastaminen nostaa hapettumisprosessin tehokkuutta ja siten myös saostumisprosessia. Altaaseen voidaan istuttaa kosteikkokasveja kiintoaineserosion estämiseksi ulosvirtauksen mukana. Aerobinen kosteikkoallas yhdistetään usein anaerobisiin kosteikkoaltoiin esimerkiksi tehostettaessa mangaanin pidättymistä. (Nairn & Mercer 2000, Mills 2002).

Tyypillisen aerobisen kosteikon vesisyvyys on matala, 15 – 50 cm (Mills 2002). Veden syvyyden vaihtelulla voidaan vaikuttaa saostumisen tehokkuuteen ja kosteikon pitkäikäisyyteen. Vaikka matalat vesialtaat jäätyvät nopeammin talvella, ne toisaalta tehostavat hapettumista ja hapettumisreaktioita ja siten edistävät saostumista. Syvemmat vesialueet tarjoavat varaston saostumille, mutta vähentävät kasvuston diversiteettiä.

### **Anaerobinen kosteikko**

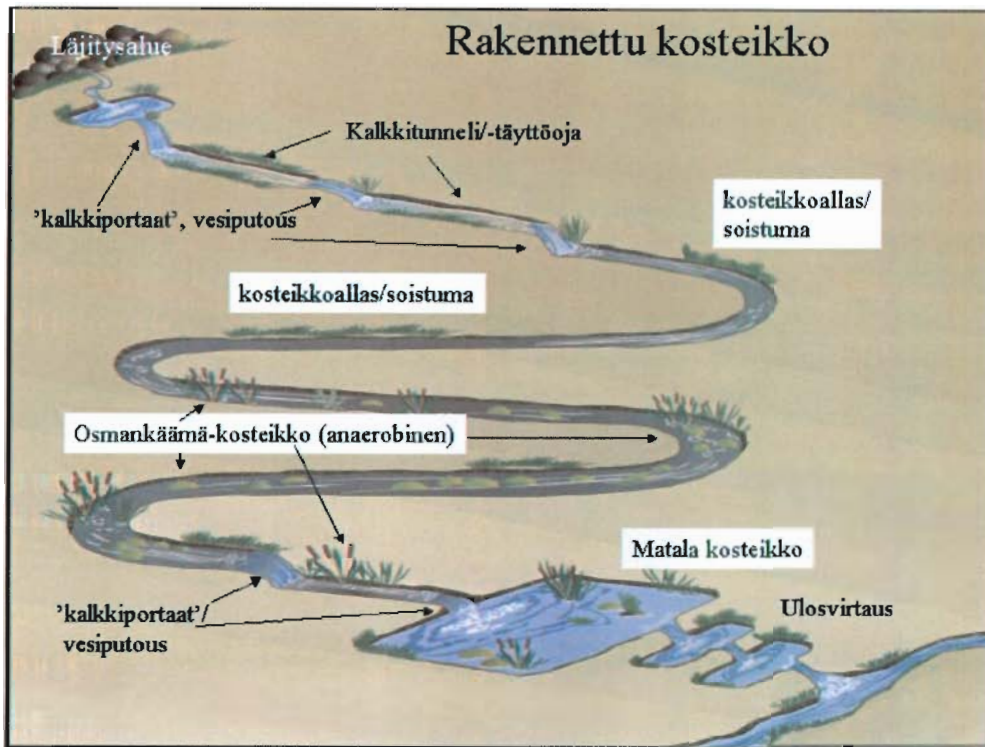
Anaerobinen kosteikko koostuu joko yhdestä suuresta altaasta tai useammasta altaasta, joissa pohjakerroksena on orgaaninen aines, turve tai kompostimaa (kansikuva, kuva 7). Vesi virtaa horisontaalisesti orgaanisen kerroksen sisässä. Rakentamalla turve- tai kompostikerros hieman korkeammaksi kuin vapaa vesipinta voidaan veden virtausta lisätä kerroksen sisällä. Pohjois-Amerikassa kompostiaineksena on käytetty yleisesti sienten kasvatusalustaa, joka sisältää n. 10 %:a kalsiumkarbonaattia. Muut käytetyt kompostimateriaalit ovat turve, puuhake, sahanpuru tai oljet. Orgaanisen kerroksen paksuus vaihtelee 30-60 cm. Alkalisuuden lisäämiseksi orgaaniseen pohjakerrokseen sekoitetaan kalkki- tai dolomiittikivimurskettä tai kivimurske sijoitetaan turvekerroksen alle. (Skousen ym. 1994, Tremblay & Hodan 2000, Mills 2002)

Anaerobisessa kosteikossa tärkeintä on luoda pelkistävät olot orgaaniseen pohjakerrokseen, mikä mahdollistaa sulfaatin pelkistymisen ja sitä kautta metallisulfidien muodostumisen ja/tai rikkivety- ja metyleenikaasujen vapautumisen (ks. teksti sivuilta 12-13). Orgaaninen pohjakerros tulee sisältää sekä hyvin maatumutta että maatumatonta orgaanista ainesta. Vuodenaikoihin liittyvä veden pinnan ja lämpötilan vaihtelulla on kontrolloiva vaikutus orgaanisen aineksen hajoamisintensiteettiin ja hapetus-pelkistyspotentiaaliin sekä sitä kautta mahdolliseen metallien irtaamiseen (Olivie-Lauquet 2001).

### **Kosteikkoveden alkalisuuden lisääminen**

#### **Avoimet kalkkikivitunnelit**

Avoim kalkkikivitunneli on yksinkertainen passiivinen käsittelymenetelmä, jolla nostetaan veden pH:ta ja alkalisuutta. Tunneli voidaan rakentaa kahdella tavalla; rakennetaan kalkkikivestä (tai dolomiitista) juoksutusoja, mihin kerätään hapan kontaminoitunut vesi tai kalkkikivilohkareet sijoitetaan suoraan kontaminoituneeseen virtaan (suotopato). Kalkkikiven peittyminen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - tai  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -iskoksella hidastaa tai jopa estää kokonaan kalkkikiven liukenemisen. Tästä syystä kalkkikiveä tarvitaan suuria määriä pitkäaikaisen käsittelykapasiteetin takaamiseksi. Myös lisäämällä veden virtausta ja turbulenssia edistetään kalkkikiven toimivuutta pitämällä saostumat suspensiossa. Veden virtausta voidaan lisätä rakentamalla vesiputouksia kalkkiojien välille (kuva 7). Kalkkikivitunnelien tai -ojien pohjalle tulee rakentaa vettä läpäisemätön kerros estämään jäteveden suotautumista pohjaveteen. (Sengupta 1993, Mills 2002)



Kuva 7. Rakennekuva moniosaisesta rakennetusta kosteikkosysteemistä (Sengupta 1993).

### Poistokaivo

Poistokaivot ovat avoimien kalkkikivitunneleiden tapaan helppo menetelmä lisätä kontaminoituneiden vesien alkalisuutta. Hapan vesi johdetaan putken kautta alavirran puolella sijaitsevaan kaivoon, joka sisältää murskattua kalkkikiveä. Putken läpi virtaavan veden hydraulinen voima aiheuttaa kalkkikiven sekoittumisen sekä hiertymisen pieniksi partikkeleiksi ja samalla estää rautaiskoksen muodostumista. Vesi virtaa kaivossa ylöspäin, tulvii ulos kaivosta takaisin virtaan. Poistokaivot vaativat säännöllisen uudelleentäytön puhtaalla kalkkikivellä, jotta puhdistussysteemi toimisi virheettömästi. (Mills 2002)

### Hapettomat kalkkikiviojat

Hapeton kalkkikivioja on haudattu kalkkikivikerros, joka rakennetaan keräämään maanalaiset kaivosvedet ja estämään niiden kosketus atmosfääriseen hapen kanssa. Hapettomuus estää metallien hapettumisen ja kalkkikiven pinnoittumisen rautaiskoksella. Kalkkikiven liukenemisprosessi lisää alkalisuutta. Hapettoman kalkkikiviojan tehtävä onkin taata alkalisuus muuttamalla hapan vesi neutraaliksi tai emäksiseksi. Kalkkikiviojan hiilidioksidi voi tehostaa kalkkikiven liukenemista ja alkalisuuden kehittymistä. (Skousen ym. 1994, Mills 2002)

Hapettomia kalkkikiviojia käytetään esikäsitteilymenetelmänä, missä kohotetaan liuoksen pH:ta ja alkalisuutta, ennen kuin liuos johdetaan aerobiseen kosteikkoon. Aerobisessa kosteikossa metallit hapettuvat ja saostuvat. Hapettomien kalkkikiviojien

alkalisuutta säätelevät liukoisuuden tasapainoreaktiot. Hapettomien kalkkikiviojien tehokkuutta ja pitkäikäisyyttä heikentää oleellisesti veden suuret ferrirauta-, alumiini- ja liunneen hapen pitoisuudet.  $Al^{3+}$ - ja  $Fe^{3+}$ -ionit aiheuttavat saostuessaan kalkkikivien pinnoittumisen ja ojan tukkeutumisen. (Skousen ym. 1994)

### ***Kosteikon toimintakapasiteettiin vaikuttavat tekijät***

Kaivosympäristössä syntyvän happaman valumaveden käsittelyyn rakennettavan kosteikon suunnittelussa tulee huomioida käsiteltävien haitta-aineiden kemialliset ominaisuudet ja määrät, jätevesien virtausnopeus ja määrä, saostumismekanismit ja niitä kontrolloivat tekijät, ilmasto ja kosteikon pohjamaaperän koostumus ja ominaisuudet sekä pohjavesiolosuhteet (Sengupta 1993, Olivie-Lauquet ym. 2001). Kosteikon koko määritellään sisään virtaavan vesimäärän ja sitä seuraavan saostumisen mukaan. Keskeistä on virtausnopeuksien minimointi ja syntyvän sedimenttiaineksen pidättymisajan maksimointi.

Kosteikot voidaan rakentaa joko pintavirtaus- tai pinnanalaiselle virtaussysteemille (Lorion 2001). Pintavirtaussysteemit vaativat enemmän maa-alaa, mutta ovat yleensä helpompia suunnitella, rakentaa ja ylläpitää kuin pinnanalaiset reaktiiviset seinämät. Pintavirtaukseen perustuvat kosteikot koostuvat tavallisesti matalista altaista, joissa kasvaa sekä kyllästyneitä että hapellisia olosuhteita sietäviä kasveja. Vesi virtaa kosteikkoon altaan toisesta päästä ja poistuu toisesta. Pinnan alaisen virtauksen omaavat kosteikot koostuvat maanalaisista jätevesivirroista, jotka kulkevat reaktiivisen seinämän (esim. hiekan ja turpeen seos) läpi. (Lorion 2001)

Kosteikkoon saapuvien virtauksien optimaaliset nopeudet riippuvat monista eri tekijöistä kuten haitta-ainepitoisuuksista, saostumismekanismista, kasvillisuuden tiheydestä ja käytettävästä pohjamaasta. Yleensä mitä suuremmat ovat veden haitta-ainepitoisuudet, sitä hitaampi tulee veden virtausnopeuden olla, jotta veden kontakti sedimentin kanssa olisi maksimaalinen (Noller & Parker 1996). Noller ja Parker (1996) suosittelevat veden virtausnopeudeksi kosteikossa 0.16 – 12 ha/1000 m<sup>3</sup>/päivä. Raudan saostumista voidaan edistää ilmastointikanavilla, esimerkiksi rakentamalla vesiputouksia (kalkkiportaita) tai kalkkitunneleita tai -suotopatoja kosteikkoalaiden välille (Skousen ym. 1994, Tremblay & Hogan 2001).

Kosteikon käyttöä ja käytön tehokkuutta voi rajoittaa systeemin riittämätön alkalisuudentuottokyky ja päästölähteestä tulevien vesien korkea happamuus sekä happamuuden kehittyminen hydrolyysin kautta. Useinkin luonnon kosteikoissa ilman kalkkilisäystä happamuuden neutralointi jää puutteelliseksi metallien tehokkaasta pidättymisestä huolimatta (Sobolewski 1997).

Metallien pidättymistä kosteikkoon voivat hidastaa kylmät olosuhteet ja liian voimakas veden virtaus ja määrä (DeBusk 1999). Lorionin (2001) mukaan liika kuivuus voi vahingoittaa kasveja sekä vakavasti rajoittaa kosteikon toimintakapasiteettia. Mikrobiaktiivisuutta voidaan parantaa lisäämällä orgaanista ainesta mikrobien energian lähteeksi. Joissakin tapauksissa metallisaostumakuori voi estää veden imeytymisen alempiin sedimenttikerrokseen (Lorion 2001). Tällaisissa tapauksissa kova kuori tulee rikkoa ja jauhaa, jotta vertikaalinen virtaus mahdollistuisi.

Kosteikon toimintakykyä heikentää myös voimakkaat vesisateet. Sateen aikainen ja jälkeinen virtauksen kasvu lyhentää jäteveden viipymisaikaa kosteikossa ja kosteikon metallinpoistosta tulee tehotonta. Sateen laimentava vaikutus saa aikaan metallipitoisuuksien pienenemisen sisään virtaavassa vedessä, mikä vähentää metallien ionin vaihtoa ja adsorptiota kosteikon sedimentteihin. (Ye ym. 2001)

### ***Raudan ja rikin pidättyminen kosteikkoihin***

Raudan ja rikin pidättyminen kosteikkosedimentteihin tapahtuu pintakerroksissa hapettumisen ja pohjakerroksissa pelkistymisen kautta. Hapellisissa kosteikon pintakerroksissa jäteveden rautaa hapettuu ja saostuu hydroksidipitoisina oksideina. Yleensä ensiksi saostuu huonosti kiteistä schwertmanniittia tai ferrihydriittiä, jotka muuttuvat myöhemmin kiteiseksi götiitiksi (Bigham ym. 1992). Hapettunut rikki, sulfaatti adsorboituu rautaoksideihin korvaten kaksi pinnan hydroksyyli ryhmää tai protonoitunutta hydroksyyli ryhmää (Parfitt & Smart 1978). Kuvassa 4 sivulla 8 on esitetty raudan saostumista kontrolloivat tekijät ja syntyvät mineraalit happamissa, sulfaattirikkaissa kaivosympäristövesissä.

Rautasaostumamineraalit toimivat adsorptiopintana myös muille metalleille (ks. Kumpulainen 2000). Adsorption tehokkuus riippuu adsorboivasta mineraalista, veden Fe-pitoisuudesta ja pH:sta (taulukko 1, sivu 10). Yleisesti sulfaatin läsnäolo tehostaa muiden metallien adsorboitumista. Esimerkiksi Websterin ym. (1998) mukaan huonosti kiteytynyt sulfaatti-rikas götiitti adsorboi tehokkaammin Cu, Zn ja Cd kuin schwertmanniitti tai ferrifydriitti. Jos vedessä on sulfaatin lisäksi suuri määrä orgaanista ainesta, kilpailevat ne kummatkin happamissa olosuhteissa oksidimineraalien adsorptiopaikoista ja metallien kompleksoimisesta (Al & Dzombak 1996).

Rautasaostumien lisäksi rikkiä pidättyy saostumalla kipsinä ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hapellisiin pintakerroksiin, jos jätevedet sisältävät runsaasti kalsiumia. Kipsi on kuitenkin melko helposti liukeneva mineraali, mistä syystä raudan sulfaattipitoiset oksidit kontrolloivat sulfaatin pidättymistä tehokkaammin kuin sulfaattisuolamineraalit (Bigham ym. 1992).

Sedimentaatioprosessissa ferrirautasaostumat hajoavat ja pelkistyvät rikkivedyksi ja/tai rikkikiisuksi. Sivulla 12-13 on kuvattu rikin ja raudan pelkistymisreaktiot. Saostuneet rautasulfidit ovat pysyviä, mikäli olosuhteet kosteikon alemmissa osissa eivät muutu hapelliseksi esimerkiksi vesipinnan laskun myötä. Walton-Dayn (1999) mukaan sulfaatin mikrobiologinen pelkistyminen on ainoa merkittävä kosteikon reaktio, jonka myötä voidaan puhdistaa suuriakin metallipitoisuuksia jätevesistä. Siihen verrattuna hapellisissa oloissa tapahtuvat saostumis- ja adsorptioreaktiot ovat rajallisia metallien poistomekanismeja.

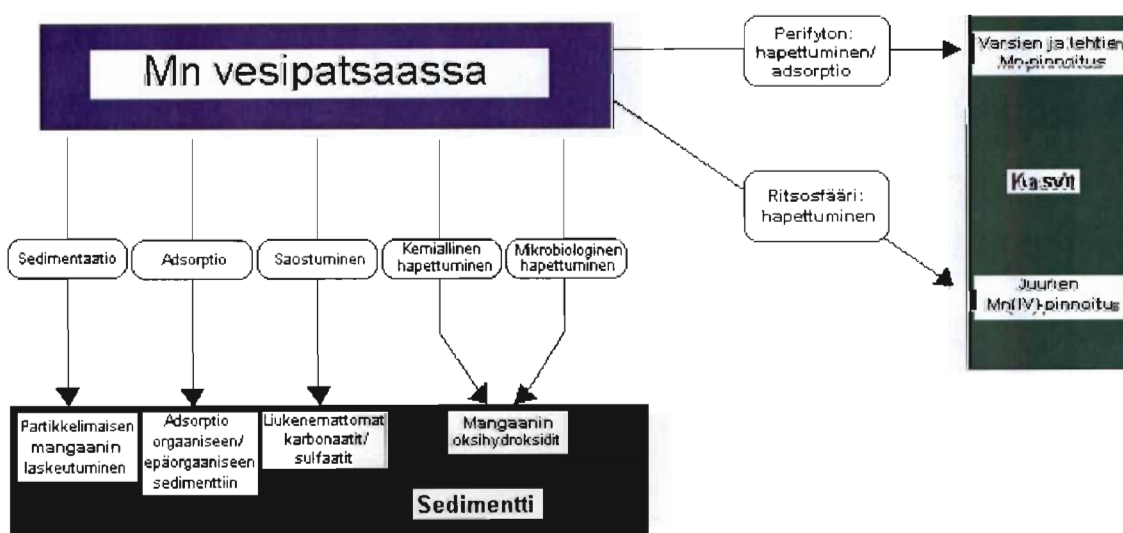
## Mangaanin pidättyminen kosteikkoihin

Mangaanin pidättymisen kosteikoissa vaikuttavat kosteikkojen koko ja pohjamaan laatu, kanavoimattomat virtausmallit, bakteeripopulaatio, kasvillisuus (korkeat putkilokasvit, sammalkerros) ja kasvilajien monipuolisuus, jäteveden pH ja rautasekä sulfaattipitoisuus (Stark & Williams 1995). Lisäksi pidättymiseen vaikuttaa olennaisesti se, esiintyykö mangaani kationina vai oksidina (Faulkner 1994). Faulknerin (1994) esittää todennäköisimmät mangaanin pidättymismekanismit keinotekoisilla kosteikoilla kuvan 8 mukaisesti.

Mangaanin poisto perustuu mangaanin adsorboitumiseen orgaaniseen ainekseen ja/tai epäorgaanisiin saostumiin, mangaanioksidien, mangaanikarbonaattien ja/tai -sulfidien muodostumiseen sedimenteissä. Pelkistävässä oloissa mangaani saostuu karbonaattina ja sulfidina seuraavien reaktioyhtälöiden mukaan (Beveridge & Doely 1989):



Hapellisissa oloissa mangaani hapettuu liukenemattomiksi hydroksidipitoiseksi oksidiksi (Beveridge & Doely 1989):



**Kuva 8.** Todennäköisimmät mangaanin poistumismekanismit keinotekoisissa kosteikoissa (Faulkner 1994).

Happamissa ja hapellisissa oloissa mangaani pysyy pääasiassa liukoisena ja voi ylläpitää alhaista pH:ta hydrolysoitumisreaktioiden kautta (Beveridge & Doyle 1989). Mangaani hapettuu vasta pH:n ollessa yli 9. Tätä alhaisemmassa pH:ssa hapettuminen on erittäin hidasta (Beveridge & Doely 1989). Mangaanispesifisten bakteerien läsnäolo nopeuttaa moninkertaisesti mangaanin hapettumista oksidiksi lievästi happamissa vesissä (pH 5-6). Myös levien on havaittu bakteerien ohella nopeuttavan mangaanin hapettumista matalissa kosteikkoaltaissa, missä valo pääsee vesikerroksen läpi orgaaniseen pohjakerrokseen (Shinners 1996).

Mangaanin pidättyminen kosteikkoihin on havaittu olevan heikkoa (Sengupta 1993). Pidättymiseen vaikuttaa merkittävästi sedimentaatioon liittyvien pelkistysreaktioiden nopeus, veden rauta- ja sulfaattipitoisuudet (Kerrick & Horner 1998). Pintakerrokseen pidättynyt mangaani pelkistyy sedimentoituessa ja vapautuu takaisin veteen. Tarutis ym. (1992) päättelivät, että jos pelkistynyt mangaani ei heti pidäty hapettomiin sedimentteihin (sulfidina tai karbonaattina), se diffundoituu sedimenttipatjan läpi kosteikon pintavesiin ja kulkeutua edelleen kosteikolta ulosvirtaaviin vesiin. Mangaanisulfidin muodostusta ei ole juurikaan havaittu tapahtuvan kosteikoissa, missä rauta saostuu sulfideina (Wieder & Lang 1986, Henrot & Wieder 1990).

Mangaanin poistossa tehokkaimpia ja käytetyimpiä kasveja ovat putkilokasvit ja niistä erityisesti osmankäämi. Senguptan (1993) tutkimuksissa on selvinnyt, että runsaasti osmankäämejä kasvavilla kosteikoilla kosteikon pohjamaan mangaanipitoisuudet olivat korkeampia kuin osmankäämittömillä kosteikoilla. Hänen mukaan kasvillisuudella ei itsessään olisi juurikaan vaikutusta mangaanin poistossa, vaan todellisuudessa mangaanin pidättymiseen vaikuttavat bakteerit ja levät, joille kasvillisuus tarjoaa suotuisat elinolosuhteet.

Mangaanin pidättymistä edistää myös veden vähäinen virtaus (Stillings ym. 1988). Sen sijaan kosteikon suuruudella ei ole havaittu olevan merkitystä mangaanin pidättymiseen (Sengupta 1993).

## YHTEENVETO

Sulfidikaivosympäristön valumavesille on tunnusomaista alhainen pH (2-4) ja suuret rauta- ja rikkipitoisuudet sekä joissakin tapauksissa myös korkeat mangaanipitoisuudet. Happamuus syntyy rautakiisujen hapettuessa ilman hapen ja sadeveden vaikutuksesta läjitysalueella (rikastushiekka, sivukivet), avolouhoksen seinämissä ja sulfidipitoista kiviainesta sisältävissä tie- tai patopenkereissä. Rautasulfidien hapettumista nopeuttaa moninkertaisesti bakteerikasvustot.

Luontaisesti syntyneitä ja rakennettuja kosteikkoja on Pohjois-Amerikassa käytetty jo vuosikymmenien ajan happamien kaivosympäristövesien puhdistamiseen. Kosteikkojen suosio vanhojen kaivosten jälkihoitomenetelmänä perustuu niiden halpisiin investointi- ja käyttökustannuksiin.

Kosteikot jaetaan toimintamekanismin perusteella aerobisiin (hapellinen) ja anaerobisiin (hapeton) kosteikkoihin. Aerobisissa kosteikoissa metallit saostuvat hapettumisreaktioissa oksideina ja hydroksideina. Niiden käyttö soveltuu vain lähes neutraaleille ja emäksisille vesille. Anaerobisten kosteikkojen tärkein puhdistus-

mekanismi perustuu sulfaattia pelkistävän bakteerin toimintaan. Pelkistysreaktioissa metallit saostuvat niukkaliukoisina sulfideina kosteikon pohjakerrokseen. Raudan ja sulfaatin pelkistyessä veden alkalisuus lisääntyy ja pH kasvaa, mistä syystä anaerobiset kosteikot soveltuvat happamien ja runsaasti metalleja sisältävien vesien puhdistamiseen. Saostumisreaktioiden lisäksi metalleja pidättyy kosteikkojen kiintoainekseen ioninvaihdon, adsorption ja kompleksoitumisen kautta.

Kosteikon koko määräytyy sisään virtaavan vesimäärän ja sitä seuraavan saostumisen mukaan. Keskeistä on virtausnopeuksien minimointi ja syntyvän sedimenttiaineksen pidättymisajan maksimointi. Suunnittelussa tulee huomioida käsiteltävien haitta-aineiden kemialliset ominaisuudet ja määrät, saostumismekanismit ja niitä kontrolloivat tekijät, kasvillisuuden luontainen leviäminen (istutustarve), kosteikon pohjamaaperän koostumus ja ominaisuudet sekä pohjavesiolosuhteet ja ilmasto (sademäärä, kasvukauden pituus). Hyvin happamien ja runsaasti rauta- ja rikkiä sisältävien vesien puhdistamista tehostetaan esimerkiksi rakentamalla eri kosteikkoaltaiden välille kalkkitunneleita tai -ojia.

## Kirjallisuus

- Andersson, R. F. & Schiff, S. L. 1987. Alkalinity generation and the fate of sulfur in lake sediments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* 44, 188-193.
- Ali, M. A. & Dzombak, D. A. 1996. Interactions of copper, organic acids, and sulfate in goethite suspensions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 5045-5053.
- Beveridge, T.J. & Doyle, R. J. 1989. *Metal Ions & Bacteria*. Library of Congress Cataloging in Publication Data. 461 s.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U. & Carlson, L., 1992. Mineralogy of precipitates formed by biochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. Teoksessa: H.C.W. Skinner & R. W. Fitzpatrick (toim.) *Biomineralization – Processes of Iron and Manganese – Modern and Ancient Environments*. Catena Verlag, Cremlingen-Destedt, Catena Supplement 21, 219-232.
- Bloom, P. R. 1981. *Metal-organic interactions in soil*. Wisconsin: Chemistry of the Soil Environment. American Society of Agronomy, Madison. Soil Science Society of American, Special Publication 40, 129-150.
- Cohen, R. R. H, Staub M. W. 1992. *Technical Manual for the Design and Operation of a Passive Mine Drainage Treatment System*. U.S. Bureau of Reclamation, 69 s.
- DeBusk, W. F. 1999. *Wastewater treatment wetland: Applications and treatment efficiency*. University of Florida, Institute of Food and Agricultural Sciences. <http://edis.ifas.ufl.edu>.
- Elander, P., Lindvall, M. & Håkansson, K. 1998. *Prevention and control of pollution from mining waste products. State of the art report*. Mimi Print. The Mistra-programme MiMi 1998:2, 29 s. (<http://www.mimi.kiruna.se>)
- Elder, J. F. 1988. *Metal biogeochemistry in surface-water systems – a review of principles and concepts*. U.S. Geological Circular 1013, 43 s.
- Faulkner, S.P. 1994. *Biochemistry of iron and manganese in constructed wetlands receiving coal-mine drainage*. Unpublished Doctor Thesis, Duke University, 270 s.
- Fennessey, W. H & Mitsch, W. J. 1989. *Design and use of wetlands for renovation of drainage from coal mines*. Teoksessa: W. J. Mitsch & S. E. Jorgensen (toim.)

- Ecological Engineering, An Introduction to Ecotechnology. New York: John Wiley and Sons, 231-253.
- Gerber, D. W., Burris, J. E. & Stone, R. W. 1985. Removal of Dissolved Iron and Manganese Ions by a Sphagnum Moss System. Wetland and Water Management on Mined Lands. Proceedings of a Conference. Oct 23-24 1985. The Pennsylvania State University, University Park. U.S.A, 365-372.
- Henrot, J. & Kelman Wieder, R. 1990. Processes of Iron and Manganese Retention in Laboratory Peat Microcosms Subjected to Acid mine Drainage. Journal of Environmental Quality, 312-320.
- Herbert, R. B. Jr. 1999. Sulfide oxidation in mine waste deposits. A review with emphasis on dysoxic weathering. Mimi Print. The MISTRA-programme MiMi 1999:1, 45 s. (<http://www.mimi.kiruna.se>)
- Kerrick, K. H. & Horner, M. 1998. Retention of manganese by a constructed wetland treating drainage from a coal ash disposal site. Proceedings of the annual meeting. American society for surface mining and reclamation 15, 272-279.
- Kinniburgh, D. G. & Jackson, M. L. 1981. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. Teoksessa: M. A. Anderson & A. J. Rubin (toim.) Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interface. Annales Arbos Science, Annales Arbor, Michigan, 91-160.
- Kleinmann, R. L. P. 1990. Biological treatment of acid mine water using constructed wetlands. Proceedings 7<sup>th</sup> U.S.-Korea Joint Workshop of Coal Utilization Technology, Pittsburgh Pa., PETC-KIER, 251-258.
- Kumpulainen, S. 2000. Hammaslahden Cu-Zn-Au kaivoksen saostumien mineralogia ja geokemia. Julkaisematon pro gradu tutkielma. Helsingin yliopisto, Geologian laitos, geologian ja mineralogian osasto, 76 s.
- Lorion, R. 2001. Constructed Wetlands: Passive Systems for Wastewater Treatment. Technology Status Report. U.S. EPA Technology Innovation Office. <http://www.estcp.org/projects/compliance/>
- Matagi, S. V., Swai, D. & Mugabe, R. 1998. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. African Journal of Tropical Hydrobiology and Fishery 8, 23-35.
- Mills, T. 2002. Passive Acid Mine Drainage. The PA Geological Survey. <http://www.dep.state.pa.us>
- Nairn, R. W. & Mercer, M. N. 2000. Alkalinity generation and metals retention in a successive alkalinity producing system. Mine Water and the Environment 19, 124-133.
- Noller, B. N., Parker, G. 1996. Design of Wetland Systems at Mining Projects in the Tropics to Control Contaminant Dispersion from Waste Water. National Engineering Conference The Darwin Summit April 21-24 1996, 347-353.
- Noller, B. N., Woods, P. H. & Ross B. J. 1994. Case studies of wetland filtration of mine waste water in constructed and naturally occurring systems in northern Australia. Water Science and Technology 29, 257-265.
- Nordstrom, D. K. & Alpers, C. N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. Teoksessa: G. S. Plumlee and M. J. Longsdon (toim.) The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, Volume 6A, 133-160.
- Parfitt, R.L. & Smart, R. St. C. 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Science Society of American Journal 42, 796-802.

- Pronk, J. T. & Johnson, D. 1992. Oxidation and reduction of iron by acidophilic bacteria. *Journal of Geomicrobiology* 10, 153-171.
- Puustinen, M., Koskiahio, J., Gran, V., Jormola, J., Majjala, T., Mikkola-Roos, M., Puumala, M., Riihimäki, J., Rätty, M. & Sammalkorpi, I. 2001. Maatalouden vesiensuojelukosteikot. Vesikot-projektin loppuraportti. Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristö, ympäristönsuojelu 499, 59 s.
- Olivie-Lauquet, G., Gruau, G., Dia, A., Riou, C., Jaffrezic, A. & Henin, O. 2001. Release of Trace Elements in Wetlands: Role of Seasonal Variability. *Water Research* 35, 943-952.
- Otwinowski, M. 1994. Qualitative analysis of chemical and biological kinetics for the acid mine drainage problem. MEND project report 1.51.1.
- Räisänen, M. L., Lestinen, P. & Kuivasaari, T. 2001. The retention of metals and sulphur in a natural wetland – preliminary results from the old Otravaara pyrite mine, eastern Finland. Securing the Future, International Conference on Mining and the Environment Proceedings June 25 – July 1, 2001 Skellefteå, Sweden, volume 2, 662-670.
- Rouhtula, J. (toim.) 1996. Kosteikkojen ja laskeutusaltaiden suunnittelu. Suomen ympäristökeskuksen moniste 11, 50 s.
- Sencindiver J. C. & Bhumbra, D. K. 1988. Effects of cattails (*Typha*) on Metal removal from mine drainage. U.S. Bureaus of Mines Circular, 359-366.
- Sengupta, M. 1993. Environmental Impacts of Mining. Monitoring, Restoration, and Control. Boca Raton, Florid: CRC Press LLC, 494 s.
- Shinners, S. 1996. An Overview of the Application of Constructed Wetland Filtration at Era Ranger Mine. National Engineering Conferences The Darwin Summit April 21-24 1996, 367-378.
- Skousen, J., Sexstone, A., Garbutt & Sencindiver, J. 1994. Acid mine drainage treatment with wetlands and anoxic limestone drains. Teoksessa: D. M. Kent (toim.) Applied wetlands science and technology. Lewis Publishers, Boca Raton Florida, 263-381.
- Smith, K. S. 1999. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. Teoksessa: G. S. Plumlee and M. J. Longsdon (toim.) The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, Volume 6A, 161-181.
- Smith, K. S., Ranville, J. F., Plumlee, G. S. & Macalady, D. L. 1998. Predictive double-layer modelling of metal sorption in mine-drainage systems. Teoksessa: E. A. Jenne (toim.) Adsorption of Metals by Geomedia. San Diego, California: Academic University Press, 521-547.
- Sobolewski, A. 1995. Development of a wetland treatment system at Keno Hill Mines, Elsa, Yukon Territory. Proceedings of the Twentieth Annual British Columbia Mine Reclamation Symposium 17-20 June Kamloops British Columbia, Canada, 64-73.
- Sobolewski, A. 1997. The capacity of natural wetlands to ameliorate water quality. A review of case studies. Proceedings of 4<sup>th</sup> International Conference on Acid Mine Drainage May 31-June 6 1997, Vancouver, Canada, volume IV, 1549-1566.
- Stark, L. R. & Williams, F. M. 1995. Assessing the performance indices and design parameters of treatment wetlands for H<sup>+</sup>, Fe and Mn retention. *Ecological Engineering* 5, 433-444.
- Stillings L. L., Gryta J. J. & Ronning T. A. 1988. Iron and manganese removal within a wetland designed for the treatment of acid mine drainage. *Proc Am Assoc Surface Mining and Reclamation*, 317-324.

- Stumm, W. & Morgan, J. J. 1996. Aquatic chemistry. 3<sup>rd</sup> Edition. New York: John Wiley and Sons, 1022 s.
- Tarutis, W. J., Unz, R. F. & Brooks, R. P. 1992. Behavior of sedimentary Fe and Mn in a natural wetland receiving acidic mine drainage. School of Forest Resources. The Pennsylvania State University, University Park. U.S.A. Applied geochemistry 7, 77-85.
- Tremblay, G. A. & Hogan, C. M. (toim.) 2000. Treatment Active and Passive. MEND Manual volume 5. MEND 5.4.2e, cd-rom, Natural Sources, Canada, 104 s.
- Trudinger, P. A. 1979. The biological sulfur cycle. Teoksessa: P. A. Trudinger & D. J. Swaine (toim.) Biochemical Cycling of Mineral-Forming Elements. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co., 293-313.
- Walton-Day, K. 1999. Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands. Teoksessa: G. S. Plumlee and M. J. Longsdon (toim.) The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, Volume 6A, 215-228.
- Webster, J. G., Swedlund, P. J. & Webster, K. S. 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. Environmental Science and Technology 32, 1361-1368.
- Wieder, R. K. & Lang, G. E. 1986. Fe, Al, Mn, and S chemistry of *Sphagnum* peat in four peatlands with different metal and sulfur input. Water, Air, and Soil pollution 29, 309-320.
- Wildeman, T. R., Machermer, S. D., Klusman, R. W., Cohen, R. R. H. & Lemke P. 1990. Metal removal efficiencies from acid mine drainage in the big five constructed wetland. Proceedings of the Mining and Reclamation and Exhibition West Virginia/Conference, 417-424.
- Ye, Z. H., Whiting, S. N., Qian, J. H., Lytle, C. M., Lin Z.-Q. & Terry N. 2001. Wetlands and Aquatic Processes. Trace Element Removal from Coal Ash Leachate by a 10-Year-Old Constructed Wetland. Journal of Environmental Quality 30, 1710-1719.