

Sinkin kerääntyminen kasveihin Orijärven vanhalla kaivosalueella

Maija Kurki

Maaperägeologia
pro gradu -tutkielma
Laajuus: 30 op

Ohjaaja:
Timo Saarinen

15.12.2022
Turku

Pro gradu -tutkielma

Pääaine: Maaperägeologia

Tekijä: Maija Kurki

Otsikko: Sinkin kerääntyminen kasveihin Orijärven vanhalla kaivosalueella

Ohjaaja: Timo Saarinen

Sivumäärä: 99 sivua

Päivämäärä: 15.12.2022

Orijärven kaivos on Salon Kiskossa vuosina 1757–1957 toiminut kuparikaivos, joka suljettiin vähäisin sulk- ja kunnostustoimenpitein. Aikaisemmat tutkimukset ovat todistaneet kaivosalueen metallipäästöjen aiheuttavan haittaa ympäristön vesistöille ja vesieliöstölle. Lisäksi kaivosalueen vesistöistä ja maaperästä on mitattu korkeita pitoisuuksia muun muassa kuparia, sinkkiä ja lyijyä. Tässä tutkimuksessa tarkastellaan ensimmäistä kertaa Orijärven kaivosalueen vaikutusta alueen kasvien sinkkipitoisuuteen.

Tutkimuksessa mitattiin sinkin rikastumista kasveihin käyttäen mikro-röntgenfluoresenssianalyysin (mikro-XRF-analyysi) menetelmiä. Pitoisuuksia analysoitiin kaivosalueelta ja sen ympäristöstä kerätyn koivun (*Betula L*), harmaalepän (*Alnus incana*), haavan (*Populus tremula*) ja puolukan (*Vaccinium vitis-idaea*) lehdissä, metsäkortteen (*Equisetum sylvaticum*) varressa ja lehdessä, sekä kuusen (*Picea abies*) ja männyn (*Pinus sylvestris*) neulasissa. Kaivosalueen etäisyyden vaikutusta näytteiden sinkkipitoisuuteen arvioitiin sijoittamalla analyysin tulokset kartalle. Lisäksi mikro-XRF-analyysin luomista alkuainekartoista tarkasteltiin sinkin jakautumista kasvien kokonaisissa lehdissä ja neulasissa.

Tulosten perusteella voidaan päätellä, että kaivosalue lisää kasveihin sitoutuneen sinkin määrää kaikissa tutkituissa kasvilajeissa. Valtaosassa näytteitä sinkkipitoisuus väheni etäisyyden kasvaessa kaivosalueeseen. Vaikka lajien välillä oli vaihtelua, lähes kaikkien näytteiden sinkkipitoisuudet olivat korkeammat kuin kontrollinäytteillä. Yksittäisissä näytteissä sinkin havaittiin rikastuvan ensisijaisesti lehtipuiden lehdissä lehtisuoniin, kuusen neulasessa johtojännesysteemin alueelle sekä metsäkortteessa varren nivelten lähistölle. Puolukan ja männyn kohdalla selkeästi sinkkiä rikastaneita rakenteita ei havaittu. Erittäin korkean sinkkipitoisuuden näytteissä sinkki oli levittäytynyt koko kasvinosaan. Kirjallisuuden ja tutkimusten tulosten pohjalta arvioitiin myös kasvilajien soveltuvuutta ja potentiaalia ympäristön fytoremediaatiossa sekä biomonitoroinnissa.

Tutkimuksessa havaittiin, että Orijärven kaivosalue on pääasiallisena syynä kasvien kohonneeseen sinkkipitoisuuteen. Kaivostoiminta voi vaikuttaa alueen kasvien sinkkipitoisuuteen vielä kymmenien vuosien jälkeen kaivostoiminnan päättymisen jälkeen.

Asiasanat: alkuainekartat, fytoremediaatio, röntgenfluoresenssianalyysi, sinkki kasveissa, kaivostoiminnan ympäristövaikutukset, Orijärven kaivos

Sisällysluettelo

| | |
|--|-----------|
| 1 Johdanto | 3 |
| 1.1 Tutkimuksen tausta | 3 |
| 1.2 Vanhat kaivosalueet Suomessa | 4 |
| 1.3 Aiemmat tutkimukset | 6 |
| 1.4 Tutkimuksen tavoitteet | 8 |
| 2 Tutkimusalue | 10 |
| 2.1 Orijärven geologia pääpiirteittäin | 10 |
| 2.2 Orijärven kaivostoiminta | 11 |
| 2.3 Orijärven kaivosalue | 12 |
| 2.3.1 Rikastushiekka-alueet | 15 |
| 2.3.2 Avolouhos ja sivukivialueet | 16 |
| 2.4 Orijärven vedenlaatu ja valuma-alueet..... | 17 |
| 2.5 Orijärven kasvillisuus | 19 |
| 3 Raskasmetallit kasveissa | 20 |
| 3.1 Raskasmetallit maaperässä | 20 |
| 3.2 Raskasmetallien vaikutus kasveihin..... | 21 |
| 3.3 Biosaatavuus | 22 |
| 3.4 Biokertyvyys..... | 23 |
| 3.4.1 Metallin sitoutuminen kasviin..... | 23 |
| 3.4.2 Metallien kulkeutuminen kasvissa | 24 |
| 3.4.3 Metallien jakautuminen ja varastointi kasvissa | 25 |
| 3.5 Sinkki | 26 |
| 3.5.1 Sinkki maaperässä | 26 |
| 3.5.2 Sinkki kasveissa | 27 |
| 3.5.3 Sinkin toksisuus ja kasvien toleranssi..... | 28 |
| 3.5.4 Sinkin biosaatavuus | 29 |
| 3.6 Kasvillisuus pilaantuneella maaperällä | 30 |
| 4 Aineisto ja menetelmät | 32 |
| 4.1 Kasvinäytteet | 32 |
| 4.2 Analyysimenetelmät..... | 36 |
| 5 Tulokset | 41 |
| 5.1 Sinkkipitoisuuden vaihtelu..... | 41 |
| 5.2 Sinkkipitoisuuden temporaalinen vaihtelu | 42 |
| 5.2.1 Koivu..... | 42 |
| 5.2.2 Haapa | 44 |
| 5.2.3 Harmaaleppä | 45 |
| 5.2.4 Mänty | 46 |
| 5.2.5 Kuusi | 47 |
| 5.2.6 Metsäkorte | 48 |
| 5.2.7 Puolukka | 49 |
| 5.3 Sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu | 50 |
| 5.4 Sinkin kerääntyminen kasvinäytteiden eri osiin | 54 |
| 6 Tulosten tulkinta | 60 |

| | |
|---|-----------|
| 6.1 Tutkimuksen virhelähteet | 60 |
| 6.2 Sinkkipitoisuuden temporaalinen vaihtelu | 61 |
| 6.3 Kaivosalueen vaikutus sinkkipitoisuuteen | 62 |
| 6.3.1 Koivu | 65 |
| 6.3.2. Haapa | 66 |
| 6.3.3 Harmaaleppä | 67 |
| 6.3.4 Mänty | 68 |
| 6.3.5 Kuusi | 69 |
| 6.3.6 Metsäkorte | 70 |
| 6.3.7 Puolukka | 71 |
| 6.4 Sinkin jakautuminen tutkituissa kasvinosissa..... | 71 |
| 6.5 Kasvien käyttömahdollisuudet fytoremediaatiossa ja biomonitoroinnissa..... | 74 |
| 7. Johtopäätökset | 77 |
| 8. Kiitokset..... | 78 |
| 9. Lähdeluettelo | 79 |

1 Johdanto

1.1 Tutkimuksen tausta

Kaivostoiminta aiheuttaa haittaa ympäristölle sekä kaivoksen perustamisen ja toiminnan aikana että toiminnan jälkeen (Lottermoser 2007). Kaivoksista aiheutuvat haitat ympäristölle ovat tämän vuoksi pitkäkestoinen ja maailmanlaajuinen ympäristöongelma. Kaivostoiminta tuottaa saastetta, joka leviää ympäristön atmosfääriin, biosfääriin, pedosfääriin ja hydrosfääriin (Kauppila *et al.* 2011). Kaivostoiminta voi vaikuttaa pistekuormituksena paikallisiin ekosysteemeihin, mutta se on haitallista myös laajemmalla alueella silloin, kun kaivostoiminnasta aiheutunut saaste kulkeutuu laajalti ympäristöönsä esimerkiksi ilma- tai vesiteitse (Lottermoser 2007). Kaivostoiminnan päätyttyä sen vaikutukset voivat säilyä ympäristölle haitallisina, sillä kaivannaisjätteiden erodoituminen, hapettuminen ja kontaminanttien kulkeutuminen ympäristöön voivat jatkua kauan ilman asiankuuluvia kaivoksen sulku- ja ympäristön kunnostamistoimenpiteitä (Heikkinen *et al.* 2008). Hapan kaivosvaluma (acid mine drainage, AMD) on yksi eniten ympäristön tilaa heikentävä kaivostoiminnasta johtuva ympäristöhaitta (Salonen *et al.* 2006, Rezaie ja Anderson 2020), joka voi kaivostoiminnan päätyttyä jatkua vuosisatoja ympäristön tilaa heikentäen (Tabelin *et al.* 2019).

Hapan kaivosvaluma syntyy kaivosalueella, kun kaivosalueen sulfidimineraalit, kuten esimerkiksi pyriitti (FeS_2) ja magneetikiisu (Fe_{1-x}S), muodostavat rikkihappoa joutuessaan kontaktiin veden ja hapen kanssa (Rezaie ja Anderson 2020). Rikkihapon muodostuminen puolestaan laskee veden pH:ta, jolloin valuma happamoituu (Lottermoser 2007). Raudan hapettuessa ja saostuessa muodostuu myös kaivosjätteen kemiallista rapautumista ja metallien liukenemista edistäviä protoneja (Kumpulainen *et al.* 2007). Hapan kaivosvaluma liuottaa kaivosalueelta haitallisia raskasmetalleja sekä rautaa, jolloin ne vapautuvat kaivoksen valuma-alueelle heikentäen näin ympäristön tilaa. Tietyt mikro-organismit (esim. *Thiobacillus ferrooxidans*) kiihdyttävät hapanta kaivosvalumaa entisestään hajottamalla sulfidimineraaleja (Schippers *et al.* 1999). Merkittävänä happaman kaivosvaluman kiihdyttäjänä ja ylläpitäjänä toimii myös ”AMD engine” – ”happaman kaivosvaluman moottori”, jonka käynnistyessä hapanta kaivosvalumaa on erittäin haasteellista pysäyttää (Lottermoser 2007). Rautasulfidimineraalin hapettuessa muodostuu sulfaatin lisäksi ferrorautaa, joka puolestaan toimii oksidanttina ja hapettaa sulfidia lisää, jolloin happea ei enää tarvita

lainkaan happaman kaivosvaluman muodostumiseksi (Tabelin *et al.* 2019). Hapetusprosessi on myös paljon nopeampi ferroraudan kuin hapen kanssa, eikä sitä rajoita enää hapen vaan raudan määrä, joten happaman kaivosvaluman moottori - prosessin vuoksi hapanta kaivosvalumaa on vaikea pysäyttää. Hapan kaivosvaluma voi näin vaikuttaa alueella jopa satoja tai tuhansia vuosia (Ek ja Renberg 2001, Heikkinen *et al.* 2008).

1.2 Vanhat kaivosalueet Suomessa

Kaivostoiminnalla on ollut moninaisia vaikutuksia Suomen ympäristöön, sillä Suomessa on toiminut yli 1000 kaivosta historian aikana, joista metallimalmikaivoksia on ollut yli 400 (Tornivaara *et al.* 2020). Suuri osa kaivoksista ovat olleet hyvin pieniä ja kaivannaismäärät vähäisiä, joten niiden ympäristövaikutukset eivät ole olleet suuria (Puustinen 2003). Suurin osa kaivoksista on kuitenkin suljettu ajan käytäntöjen mukaisesti tai ilman minkäänlaista jälkihuoltoa, jolloin hapan kaivosvaluma ja muut kaivoksesta aiheutuvat ympäristöhaitat ovat päässeet vaikuttamaan vapaasti kaivosten ympäristöihin (Salonen *et al.* 2006, Räisänen *et al.* 2013, Tornivaara *et al.* 2020). Tällä hetkellä Suomessa on toiminnassa n. 40 kaivosta (Tornivaara *et al.* 2020).

Tämänhetkinen kaivoslaki (621/2011) tai valtioneuvoston asetus kaivannaisjätteistä (190/2013) ei sisällä mitään vaateita kunnostustoimenpiteistä jo toimintansa päättäneiden, vanhojen kaivosten osalta. Niiden kunnostaminen voisi olla mahdollista esimerkiksi ympäristönsuojelulain (527/2014) nojalla, jota voidaan soveltaa kaikkeen sellaiseen toimintaan, josta aiheutuu ympäristön pilaantumista. Tästä syystä on kannattavaa tutkia jo toimintansa päättäneiden kaivosalueiden ympäristökuormitusta. Ympäristöministeriö kartoitti Euroopan kaivannaisjätedirektiivin (2006/21/EY) toimeenpanon mukaisesti Suomessa suljettujen ja hylättyjen kaivosten jätealueet käyttäen apuna EU:n komission kartoitusohjetta (Räisänen *et al.* 2013, Tornivaara *et al.* 2020). Kartoituksen perusteella nimettiin 53 suljettua tai hylättyä kaivannaisjätteen jätealuetta 37:n kaivoksen alueella, jotka voivat mahdollisesti olla ympäristöä pilaavia tai aiheuttaa vaaraa ympäristölle (Räisänen *et al.* 2013). Yksi kartoituksessa nimetyistä kaivosalueista oli tätä tutkimusta koskevan Orijärven vanhan kaivosalueen jätealueet.

Orijärven vanha kaivosalue sijaitsee Lounais-Suomessa, Varsinais-Suomen alueella Salon kunnassa, Kiskon alueella (kuva 1). Kaivos on lopettanut toimintansa vuonna 1957, mutta sen jälkitoimenpiteet ovat olleet hyvin vähäiset. Alueella sijaitsee kaksi jätealuetta, ja sen ympäristöriskeiksi arvioitiin Ympäristöministeriön kartoituksessa metallipitoinen valumavesi sekä pölyäminen (Räisänen *et al.* 2013). Uusimmassa alueen tilaa koskevassa selvityksessä (Tornivaara *et al.* 2021) todettiin alueen kuormittavan vesistöjä, mutta toisaalta kaivosalueelta ei katsottu kulkeutuvan merkittäviä määriä haitta-aineita ympäristöön pohjaveden tai pölyntymisen mukana. Myös Lähteenmäki (2016) selvitti Orijärven kaivoksen ja rikastushiekka-alueen nykytilaa ja ympäristövaikutuksia pro gradu -tutkielmassaan. Tutkimuksen mukaan kaivosalueella on merkittävät vaikutukset sen lähiympäristöön ja varsinkin Orijärveen, johon kaivosalueen pintavedet laskevat. Mitään jälkihuoltoa tai kunnostusta Orijärven kaivokselle ei ole tehty näiden tutkimusten kunnostusehdotuksista huolimatta.



Kuva 1: Tutkimusalue kartalla (Maanmittauslaitos 2022a ja Maanmittauslaitos 2022b pohjalta)

Ympäristöministeriö määritteli ohjeistuksen suljettujen ja hylättyjen kaivannaisjätealueiden kunnostustarpeen arvioinnille kaivosalueiden aiheuttamien riskien pohjalta vuonna 2020 julkaistussa raportissaan, ja tämän arvioinnin tavoitteena on riskiarvioinnin jälkeen kaivosalueiden kunnostaminen (Tornivaara *et al.* 2020). Kartoitusta varten toteutettiin KAJAK I ja II -hankkeet, joissa kartoitettiin haitallisia ympäristövaikutuksia aiheuttavia kaivosalueita (Tornivaara *et al.* 2018). Näiden hankkeiden avulla tunnistettiin 19 kaivosaluetta, joiden ympäristövaikutuksia suositeltiin selvittämään tarkemmin ja arvioida niiden kunnostustarvetta. Orijärvi on yksi tarkempaa tarkastelua vaatineista alueista, ja sen tilaa ja riskiä kartoitettiin vuonna 2021 valmistuneessa, Tornivaara *et al.* 2021 toteuttamassa KAJAK IV-hankkeessa. KAJAK IV-hankkeessa pääteltiin, että Orijärven rikastushiekka-alueet sekä valtaosa sivukivialueesta itäosia lukuun ottamatta ovat happoa tuottavia ja ne sisältävät helposti ympäristöön liukenevia haitta-aineita. Orijärven kaivosalue täytyisi hankkeen raportin mukaan kunnostaa etupäässä vesistöjen ja vesieliöstön suojelemiseksi erityisesti kaivosalueen aiheuttaman sinkkikuormituksen vuoksi. Hankkeen mukaan rikastushiekka-alueista johtuva kuormitus ei ole niin suurta, että se tulisi välittömästi kunnostaa, vaikka se katsottiinkin ympäristöään happamoittavaksi.

1.3 Aiemmat tutkimukset

Orijärven kaivoksen ympäristövaikutuksia käsitelleet aiemmat tutkimukset ovat painottuneet kaivoksen maaperän sekä läheisten vesistöjen, kuten purojen ja Orijärven eliöstön tutkimukseen. Alueen metallikuormitusta tarkastelleet tutkimukset osoittavat, että varsinkin kupari (Cu), lyijy (Pb), sinkki (Zn) ja rauta (Fe) -pitoisuudet ovat kohonneita Orijärven kaivosalueella sekä rikastushiekka-alueella aina n. 300 metrin päähän kaivannaisjätealueista (Eworum 2000). Pitoisuudet ovat koholla myös Orijärnessä, johon kaivosalueen valuma kulkeutuu pintavaluntana puroja pitkin (Salonen *et al.* 2006, Lähteenmäki 2016). Lähteenmäki kartoitti pro gradu -tutkielmassaan (2016) myös Orijärveen laskevat pahimmat kuormitusväylät, sekä rikastushiekka-aluetta osittain rajaavien patojen toimivuutta. Selvityksen mukaan padot olivat rikkonaisia, eikä niitä voitu tutkimuksessa osoittaa tehokkaiksi.

Salonen *et al.* (2006), Tuovinen *et al.* (2010), Tuovinen *et al.* (2012) sekä Lähteenmäki (2016) tutkivat Orijärven kaivoksesta ja rikastushiekka-alueilta peräisin olevan

happaman kaivosvaluman vaikutuksia Orijärven piilevälajistoon. Tutkimusten mukaan hapen kaivosvaluma oli selkeästi vaikuttanut piilevälajiston monimuotoisuuteen niin, että planktiset piilevälajit olivat hävinneet kokonaan (Tuovinen *et al.* 2012) ja osa piilevistä, sekä suuri osa Orijärven kultaleväkysteistä olivat metallikuormituksen vuoksi epämuodostuneita (Salonen *et al.* 2006). Tämän lisäksi piilevälajistoa dominoivat lajit, jotka sietävät hyvin metallikuormitusta (Cattaneo *et al.* 2004), kuten *Achnanthydium minutissimum* (Salonen *et al.* 2006, Tuovinen *et al.* 2012, Lähteenmäki 2016).

Orijärven alueella ei ole aiemmin tehty tutkimusta kaivosalueen vaikutuksesta kasveihin. Sen sijaan vuonna 2019 Australiassa tehdyssä tutkimuksessa Rincheval *et al.* (2019) käyttivät kasvien metallipitoisuuden mittaamiseen käsikäyttöistä XRF- (röntgenfluoresenssi) -mittaria, jolla mitattiin kaivostoiminnan kontaminoimalla alueella kasvavia parkkiakaasian (*Acaria mearnsii*) ja hopea-akaasian (*Acacia dealbata*) Cu, Pb ja Zn -pitoisuuksia kasvien eri osissa. Metallipitoisuudet kaivosalueen läheisyydessä olivat vaihtelevia, sillä alhaisiakin pitoisuuksia mitattiin kaivosalueen lähellä, mutta poikkeuksetta pitoisuudet olivat selkeästi pienemmät kauempana (yli 1 km) kaivosalueesta (Rincheval *et al.* 2019).

Puolassa toteutetussa tutkimuksessa mitattiin lyijyä ja sinkkiä käsittelevän metallurgisen teollisuusalueen ympäristössä kasvavien rauduskoivujen (*Betula pendula*) ja mäntyjen (*Pinus sylvestris*) raskasmetallipitoisuuksia atomiabsorptiospektrometrian (AAS) analyysimenetelmän avulla (Pajak *et al.* 2017). Tutkimuksessa havaittiin, että kohonneet metallipitoisuudet sinkin ja lyijyn osalta korreloivat maaperän kohonneiden sinkki- ja lyijypitoisuuksien kanssa 0.5–3.6 km etäisyydellä kaivoksesta ja sedimentaatiolammesta, mutta samankaltaista trendiä ei havaittu kuparin, kadmiumin tai kromin kohdalla. Myös Monterroso *et al.* (2014) tutkivat lyijy- ja sinkkikaivoksen alueen raskasmetallien kertymistä kaivosalueen kasveihin Espanjassa AAS-analyysillä. Tutkimuksen mukaan eri kasvilajien välillä oli suuria eroja raskasmetallien ja varsinkin sinkin määrässä, ja pitoisuudet vaihtelivat myös yksilöiden välillä. Tutkimuksessa todettiin, että kasvien monimuotoisuus väheni lisääntyvän maaperän metallipitoisuuden vuoksi. Lyijy, kadmium, ja elohopea eivät kertyneet toksisiin määrin kasvien taimiin, vaan tutkitut kasvilajit osasivat estää niiden adsorption tai kulkeutumisen kasvien maanpäällisiin osiin. Sinkin kerääntyminen kasveihin eri kasvilajien välillä on aiemmissa tutkimuksissa ollut vaihtelevaa. Esimerkiksi Jones (1983) analysoi tutkimuksessaan salaatin (*Lactuca sativa*) ja retiisin (*Raphanus sativus*) sinkkipitoisuuksia lähellä

ruostunutta, galvanoitua vesitornia, ja havaitsi, että suurin osa sinkistä rikastui salaatisissa juuriin, mutta retiisissä lehtiin.

Mikro-XRF-analyysimenetelmillä on aiemmin tutkittu kontaminoituneella maaperällä kasvaneiden kasvien metallipitoisuuksia, sekä selvitetty haitallisten alkuaineiden jakaumaa ja kerääntymistä kasvin osissa ja näin pystytty havaitsemaan kasvin keinoja selviytyä saastuneella maaperällä (Fittschen ja Falkenberg 2011, Fittschen *et al.* 2017). Tällaisten tutkimuksen tuloksia voidaan käyttää esimerkiksi saastuneiden alueiden fytoimediaation suunnittelussa (Fittschen ja Falkenberg 2011). Tian *et al.* (2015) selvitti lehtien kautta lisättyjen, sinkkipitoisten ravinteiden kulkeutumista auringonkukilla (*Helianthus annuus* L.) käyttäen mikro-XRF-analyysiä. Tutkimus osoitti, että mikro-XRF-analyysin avulla voitiin havaita sinkin kertyminen kasvin lehtien johtosolukkoon, vaikkei kokonaissinkkimäärä noussutkaan (Tian *et al.* 2015). Samaa kerääntymistä ei olisi voitu havaita esimerkiksi plasmamassaspektrometrilla, jossa pitoisuus lasketaan homogenisoidusta näytteestä (Tian *et al.* 2015). Fukuda *et al.* (2008) taas havaitsi mikro-XRF:n avulla, että etelänlituruohossa (*Arabidopsis hallerii*) kromi (Cr) rikastuu erityisesti lehtien trikoomeihin ja karvoihin. Mikro-XRF-analyysin avulla voidaan siis tutkia spesifisti alkuaineiden levittäytymistä kasvin osissa, joka homogenisoidusta näytteestä olisi mahdotonta.

1.4 Tutkimuksen tavoitteet

Kaivosympäristön kasvien metallipitoisuuden tutkiminen voi edistää toimia kaivosympäristön kunnostustoimenpiteissä ja antaa tietoa pilaantuneiden maiden tunnistamisesta alueen kasvillisuuden perusteella. Kasvien vähäisyys voimistaa maaperän erodoitumista, sekä lisää haitallisten aineiden kulkeutumista maaperässä (Ernst 2005). Luonnollinen kasvillisuuden palaaminen kaivosalueelle kestää yleensä kymmeniä vuosia (Lottermoser 2007). Yksi kaivosympäristön kunnostamisvaihtoehdoista on saastuneen alueen peittäminen maakerroksella, jolloin kasvit pystyvät käyttämään tätä kasvualustanaan ja samalla hidastaa alueen eroosiota (Ahmadpour *et al.* 2015, Bilal *et al.* 2015, Surriya *et al.* 2015). Tunnistamalla metalleja sietäviä lajeja voitaisiin keinotekoisesti viljellä tai istuttaa pilaantuneille alueille juuri niitä lajeja, joiden on osoitettu selviävän metallikuormituksesta huolimatta, ja näin vauhdittaa alueen tilan kunnostusta.

Mikro-XRF-analyysi on tutkimusmenetelmä, jonka avulla on mahdollista analysoida pitoisuuksien spatiaalista vaihtelua tutkittavassa näytteessä. Tämän lisäksi se on nondestrukttiivinen menetelmä, jossa näytteiden preparointitarve on pieni (Haschke 2014, Flude *et al.* 2017). Mikro-XRF-analyysin avulla näytteistä saadaan korkean resoluution alkuainekarttoja, joiden avulla voidaan tutkia alkuaineiden spatiaalista jakautumista näytteessä. Suomen eteläborealisella kasvillisuusvyöhykkeellä tällaisia tutkimuksia ei ole mikro-XRF-analyysimenetelmällä ennen tehty, ja kaivosalueiden kasvien tutkiminen mikro-XRF-menetelmin on muutenkin vähäistä. On tärkeää tutkia eri kasvilajeja, jotta voitaisiin mahdollisesti tunnistaa ne lajit, joista voitaisiin tulkita tai myöhemmin monitoroida maaperän metallipitoisuutta ja havaita kaivosalueen mahdollisia haittavaikutuksia.

Tässä tutkimuksessa keskitytään Orijärven kaivosalueella kasvaneiden kasvien sinkkipitoisuuden analysoimiseen. Sinkki (Zn) valikoitui tutkittavaksi raskasmetalliksi, sillä se on aiemmissa tutkimuksissa (Salonen *et al.* 2006, Tuovinen *et al.* 2012, Lähteenmäki 2016, Tornivaara *et al.* 2021) todettu olevan yksi eniten Orijärven kaivosalueen ympäristöön vaikuttavista metalleista. Aiemmat tutkimukset ovat keskittyneet vesieliöihin ja pintavesiin, eikä Orijärven kaivosalueen vaikutusta kasveihin ole tutkittu vielä lainkaan. Tutkimuksessa tarkastellaan sinkin rikastumista kasveihin Orijärven vanhalla kaivosalueella. Rikastumista analysoidaan koivun (*Betula L*), harmaalepän (*Alnus incana*), haavan (*Populus tremula*) ja puolukan (*Vaccinium vitis-idaea*) lehdissä, metsäkortteen (*Equisetum sylvaticum*) varressa ja lehdessä, sekä kuusen (*Picea abies*) ja männyn (*Pinus sylvestris*) neulasissa käyttäen mikro-XRF-analyysin menetelmiä. Tutkimuksessa käsitellään sinkkipitoisuuden spatiaalista vaihtelua Orijärven vanhalla kaivosalueella ja tarkastellaan, miten kaivosalueen läheisyys ja temporaalinen vaihtelu vaikuttavat kasvien sinkkipitoisuuteen. Mikro-XRF-analyysin avulla tutkitaan myös, mihin osiin analysoitavissa kasvinosissa sinkki rikastuu eri lajien näytteissä. Lisäksi yksi tutkimuksen tavoitteista on arvioida mikro-XRF-analyysimenetelmän soveltuvuutta muiden tutkimuksen tavoitteiden saavuttamiseksi.

2 Tutkimusalue

2.1 Orijärven geologia pääpiirteittäin

Orijärven massiivinen Cu-Pb-Zn-malmiesiintymä sijaitsee n. 1.9 Ga sitten muodostuneissa Svekokarelidien Svekofennisessä haarassa (Kujansuu *et al.* 1993). Alue on osa metamorfisista kivilajeista koostuvaa lehtiittivyökettä (Lukkarinen 1986). Malmiesiintymät koostuvat suurista sulfidiesiintymistä, jotka liittyvät lehtiittivyöhykkeen suprakrustisiin ja graniittisiin kiviin (Salonen *et al.* 2006). Sulfidimalmit ovat muodostuneet hydrotermisesti muuttuneista felsisistä metavulkaniiteista ja karsikivistä (Papunen 1986). Orijärven malmiesiintymät kuuluvat Keski-Ruotsista alkavan Bergslagenin metallogeenisen provinssin itäisimpiin osiin (Latvalahti 1979). Malmiesiintymä voidaan Mäkelän (1989) mukaan jakaa kahteen eri vyöhykkeeseen, jotka ovat n. 50 metrin etäisyydellä toisistaan. Zn-(Pb)-(Cu) -valtainen malmio sijaitsee kloriittikannatteisen diopsidi-tremoliitti-karsikiven yhteydessä, ja toinen vyöhyke, joka on Cu-(Zn) -valtainen, sijaitsee kordieriitti-muskoviittigneissien, kordieriitti-antofylliittikivien ja kvartsikivien yhteydessä (Mäkelä 1989). Malmimineraalit ovat kuparikiisu, lyijyhohde sekä sinkkivälke, jonka lisäksi alueella esiintyy myös pyriittiä ja magneettikiisua (Latvalahti 1979). Orijärven kallioperästä on löytynyt useita sulfidiesiintymiä suprakrustisten ja graniittisten kivilajien kanssa (Salonen *et al.* 2006). Mafiset vulkaniitit, karsikivet ja kiillegneissi sisältävät alueen kivilajeista eniten haitta-aineita ja metalleja (Tornivaara *et al.* 2021).

Tutkimusalueen pohjois- ja länsipuolen maaperä on enimmäkseen moreenipeitteistä kalliota sekä osittain hienompaa savi- ja turvemaata, varsinkin avokalliokumpujen välissä. Kaivosalueen maaperä on enimmäkseen hienoainesta, ja se vaihtelee rikastushiekka-alueen hienorakenteisesta maalajista kuten järvillejusta, hiesusta ja hiedasta varsinkin kaivosalueen läntisen puolen moreenipeitteiseen kallioon (GTK 2022).

2.2 Orijärven kaivostoiminta

Orijärven kaivoksen koko elinkaaren aikana alueelta louhittiin arviolta 1,35 Mt kiveä, josta malmin osuus on lähes 925 000 t (Puustinen 2003). Ensimmäiset kuparimalmit löydettiin Orijärven kaivosalueelta vuonna 1757, ja siitä tuli Suomen ensimmäinen kuparikaivos, jonka toiminta pysyi eri omistajien toimesta aktiivisena ja lähes yhtäjaksoisena aina 1860-luvulle saakka (Papunen 1986). Tuon ajan louhinta- ja rikastustekniikoiden avulla saatava malmi kuitenkin alkoi ehtymään, ja kaivostoiminta hiipui, vaikka kaivokselta yritettiin rikastaa myös sinkkiä sekä käyttää jätekivikasoista saatavia malmeja (Poutanen 1996). Vuonna 1907 kaivosyhtiö Finnish-American Mining Company osti kaivoksen ja louhi malmeja uudella välineillä ja tekniikoilla, joiden avulla louhittiin myös lyijyä ja sinkkiä, mutta malmeja ei löytynyt tarpeeksi louhittavaksi ja jo vaikeuksissa olleen Finnish-American Mining Companyn tilalle perustetut yhtiöt menivät konkurssiin vuonna 1914. Tämän jälkeen kaivoksella oli useita eri omistajia, ja kaivostoiminta keskittyi erityisesti sivukivikasojen hyödyntämiseen (Poutanen 1996). Orijärven kaivoksen toiminta oli jälleen aktiivista vuodesta 1932 vuoteen 1954, kunnes kaivostoiminta ei ollut enää kannattavaa ja Orijärven kaivos suljettiin lopullisesti vuonna 1957 (Poutanen 1996). Kaivostoiminnan päätyttyä päälouhoksen annettiin täyttyä vedellä, kaivoksen koneita huutokaupattiin ja osa alueen rakennuksista purettiin (Poutanen 1996).

Orijärven kaivoksella malmeja rikastettiin pääosin flotaatio- eli vaahdotusmenetelmällä sekä gravitaatiomenetelmällä (Ewurum 2000). Flotaatiomenetelmässä louhittu aines jauhetaan ja vaahdotetaan, jolloin malmimineraalit tarttuvat reagenssien avulla vaahdon pintaan, josta ne saadaan kuorittua pois (Bulatovic 2007). Tämä mahdollisti kuparin lisäksi myös sinkin rikastamisen (Tornivaara *et al.* 2021). Gravitaatiomenetelmä taas perustuu malmin ja muun aineksen tiheyseroihin. Menetelmässä pienempiin osiin rikottu kaivannaisaines erotellaan painovoimaa apuna käyttäen niin, että aines kerrostetaan liikkeen ja vesipulssien avulla, jolloin painava malmi kerrostuu omaksi kerroksekseen (Kauppila *et al.* 2011). Oli rikastustekniikka kumpi tahansa, yleensä vain muutama prosentti kaivannaismateriaalista saatiin rikastettua käyttöön, mistä johtuen suuri määrä kaivannaisjätettä on kasattu jätteenä alueen sivukivikasoihin ja rikastushiekka-alueille.

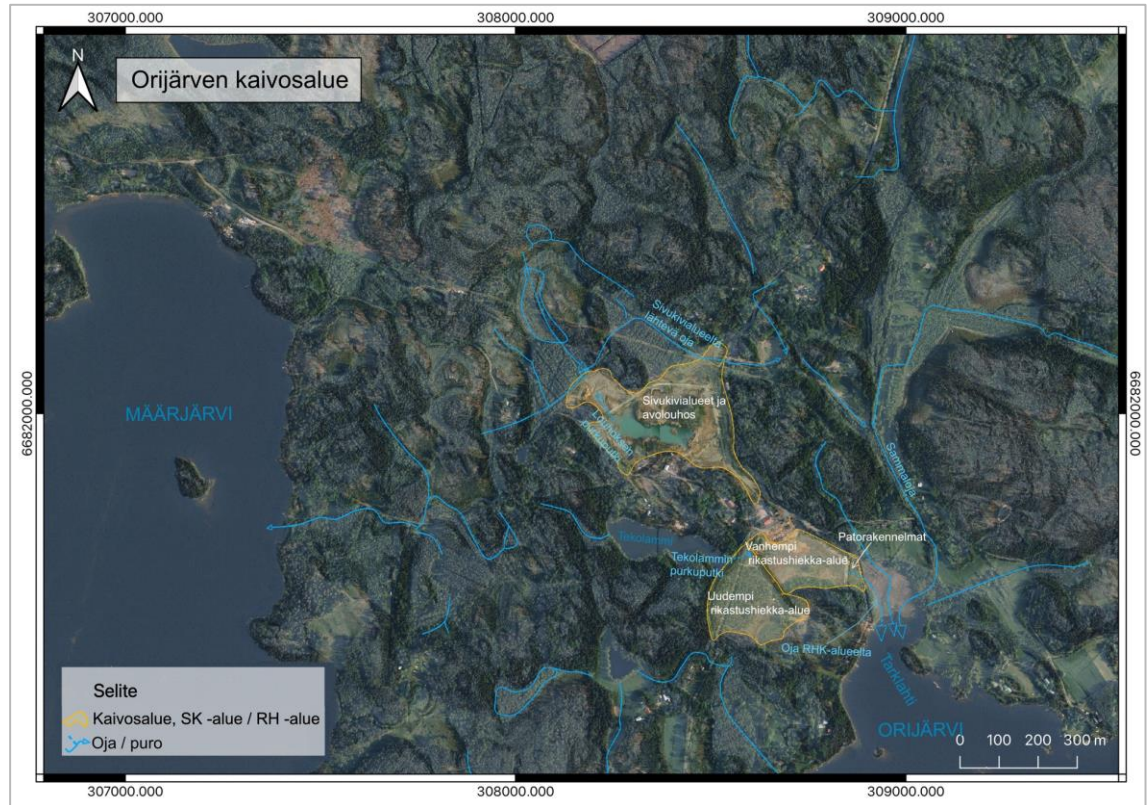
Kaivoksen sulkemisen jälkeen alueen runsaille sivukivikasosille ei tehty lainkaan minkäänlaista jälkikäsittelyä, vaan ne jätettiin ympäri kaivosaluetta täysin

suojaamattomina, eikä niille ole tehty kunnostustoimenpiteitä myöhemminkään (Tornivaara *et al.* 2021). Alueen kahdesta rikastushiekka-alueesta toinen on osittain peitetty, mutta toinen rikastushiekka-alue on vailla minkäänlaista peitettä. Alun perinkään alueen maaperää ei oltu suojattu tai esikäsitelty millään lailla (Lähteenmäki 2016). Kuusisto (1991) mukaan kaivannaisjätealueita on yritetty nurmettaa useasti, sekä alueelle on tuotu maata ja rakennettu patoja. Näistä toimista ei ole ympäristössä nykypäivänä muita todisteita kuin rikkonaiset patorakennelmat, eikä muita dokumentteja näistä toimista löydy.

Nykyisin alueella ei ole kaivostoimintaa. Kaivosalueella on jäljellä käytöstä poistuneita rakennuksia kuten torppia, taloja, työväen asuintalo, kaivostorni sekä avolouhos, useita sivukivialueita ja rikastushiekka-alueet. Alue on määritelty valtakunnallisesti merkittäväksi rakennetuksi kulttuuriympäristökohteeksi Museoviraston toimesta (Museovirasto 2009). Tämän vuoksi aluetta koskee maankäyttö- ja rakennuslaki (132/1999), joka estää kulttuuriperinnön tuhoamisen maankäytössä. Tästä johtuen kaivosalueen mahdollinen kunnostus täytyisi suorittaa museointiin soveltuvalla tavalla, eikä esimerkiksi sivukivikasojen peittäminen olisi suositeltavaa. Lisäksi osa kaivoksesta, kuten esimerkiksi alueen kaivoskuilu, sivukivikasat ja osa rikastushiekka-alueesta on suojeltu muinaismuistolain (1963/295) nojalla (Museovirasto 2020), joten niiden peittäminen, muuttaminen, poistaminen tai muunlainen kajoaminen on kielletty, ellei toteuta muinaismuistolain kajoamismenettelyä. Kajoamislupa voidaan myöntää, mikäli muinaisjäännöksen katsotaan tuottavan enemmän haittaa alkuperäiseen merkitykseensä nähden (Muinaismuistolaki 1963/295).

2.3 Orijärven kaivosalue

Kuvassa 2 esitetään Orijärven tärkeimmät pintavesien virtausreitit sekä alueen korkeusmalli. Orijärven kaivosalue on keskittynyt vedellä täytetyn avolouhoksen ympäristöön (kuva 2 ja 3). Avolouhosta ympäröivät sivukivialueet, joihin louhittuja sivukiviä on läjitetty usealle eri alueelle. Avolouhoksesta kaakon suunnassa sijaitsee rikastamon rauniot, jonka eteläpuolelle levittäytyvät kaksi rikastushiekka-aluetta. Orijärven kaivosalueen ympäristössä on tällä hetkellä kesäasutusta sekä ympärivuotista asutusta. Tarklahdella, jossa kaivosalueen pintavedet liittyvät Orijärven järveen, on pieni uimaranta ja muutamia veneitä.



Kuva 2: Orijärven kaivosalueen osat, korkeusmalli ja tärkeimmät vesien virtausreitit (Maanmittauslaitos 2022, GTK 2022)



Kuva 3: Valokuvia Orijärven kaivosalueelta: Vedellä täyttynyt avolouhos (kuva A), sivukivialuetta (kuva B), uudempaa rikastushiekka-aluetta (kuva C) ja vanhempaa rikastushiekka-aluetta (kuva D).

2.3.1 Rikastushiekka-alueet

Orijärvellä sijaitsee kaksi erillistä rikastushiekka-aluetta (kuva 2, kuva 3 C ja D), joista itäinen rikastushiekka-alue on vanhempi, ja se on muodostettu Tarklahteen ulottuvaan painanteeseen ja on kooltaan n. 3,5 ha (Tornivaara *et al.* 2021). Uudempi 4 ha:n kokoinen rikastushiekka-alue sijaitsee vanhan rikastushiekka-alueen läntisellä puolella painaumassa, jota rajaa Tekolammiin ulottuva maapato, sekä etelä-kaakkoispuolen kalliomäki (Tornivaara *et al.* 2018). Rikastushiekka-alueen ja Orijärven välillä on rantakosteikko, johon on kulkeutunut rikastushiekkaa. Tämän jatkeen koko on n. 1,5 ha (Tornivaara *et al.* 2018). Rikastushiekka-alueilta on mitattu kohonneita Cd-, Zn-, Pb-, Cu-, S-, Sb-, As- ja Co -pitoisuuksia, sekä näiden lisäksi vanhemman rikastushiekka-alueelta on mitattu korkeita Ag-, Bi-, Mo- ja W-pitoisuuksia (Tornivaara *et al.* 2021). Kaivostoiminnan kehittymisen myötä rikastustekniikat tehostuivat, joten vanhan rikastushiekka-alueen haitallisten aineiden määrä on moninkertainen verrattuna uudemman osan rikastushiekkan pitoisuuksiin (Tornivaara *et al.* 2021). Vähimmillään aines vanhalla rikastushiekka-alueella on kuitenkin rapautunut vain muutaman senttimetrin syvyydeltä, sillä hapettumista estää korkea pohjaveden pinnan taso ja kosteikkokasvillisuus (Tornivaara *et al.* 2021).

Uudemman rikastushiekka-alueen rapautuminen on hidastunut rapautuville alttiina olevien sulfidimineraalien ehtymisen seurauksena, sekä alueen kasvillisuuspeitteen hidastaessa valuman määrää alueella (Tornivaara *et al.* 2021). Toisaalta kasvillisuus mahdollistaa juurien avulla hapen pääsyn maaperän syvempiin osiin, joka osaltaan lisää aineiden hapettumista (Tornivaara *et al.* 2021). Alueen puusto on tosin paikoin kitukasvuista, jolloin myös juurten kehittyminen todennäköisesti jää heikoksi. Hapon tuotto on uudella puolella vanhaa puolta vähäisempää, ja alueelta mitattu pH on myös muita alueita korkeampi, mutta kuitenkin molemmat rikastushiekka-alueet ovat aiempien mittausten mukaan potentiaalisesti hapanta kaivosvalumaa tuottavia alueita (Tornivaara *et al.* 2021).

Rikastushiekka-alueille on kasattu n. 400 000 t rikastushiekkaa kaivoksen toiminnan aikana (Salonen *et al.* 2006). Vanhemmalle rikastushiekka-alueelle läjitetyn rikastushiekkaa sisältävän kerroksen paksuus on n. 3–5 m ja uudemmalla alueella kerroksen paksuus on n. 7–14 m (Tornivaara *et al.* 2021). Rapautunut määrä on sisältänyt noin 100 000 t kaivosjätettä, ja läheiseen Orijärveen on Salonen *et al.* (2006) arvion mukaan kulkeutunut 800 t kuparia, 5400 t sinkkiä ja 300 t lyijyä, mutta tämän

lisäksi on todennäköistä, että eri raskasmetallit ja muut haitalliset aineet ovat voineet sitoutua tai saostua rikastushiekka-alueen muihin kerroksiin (Tornivaara *et al.* 2021). Jälkitoimenpiteiden puuttuttua sulfidista rikkaat kaivosjätteet ovat saaneet vapaasti reagoida veden sekä ilmakehän kanssa useita kymmeniä vuosia.

Ilmaston muuttuminen kuivemmaksi voi laskea pohjaveden pintaa ja lisätä rapautumista syvemmälle, toisaalta runsaammat sademäärät lisäävät aineiden huuhtoutumista ympäristöön ja kiihdyttävät eroosiota. Alemmasta pohjavedenpinnasta johtuneen hapen kulkeutumisen vuoksi uudemmalla rikastushiekka-alueella rapautuminen on ollut runsainta, ja sen pinta on rapautunut n. 50 cm asti, kun taas osin vedellä saturoitunut vanhempi rikastushiekka-alue on rapautunut vain muutamasta sentistä noin 30 cm:iin (Tornivaara *et al.* 2021).

2.3.2 Avolouhos ja sivukivialueet

Vedellä täyttynyt avolouhos (kuva 2, kuva 3 A) n. 1 hehtaarin kokoinen ja n. 40 m syvyinen. Avolouhokseen ja sen tunneleihin on jätetty kaivannaisjätteitä, sekä kaivosvälineitä kuten työkaluja ja kaivosvaunuja (Poutanen 1996). Alueelle pääsy on estetty verkkoaidalla.

Sivukivialueet sijaitsevat avolouhoksen lähistöllä ja louhoksen ympärillä (kuva 2, kuva 3 B). Sivukiveä on noin 7 hehtaarin alueella yhteensä n. 0,4 Mt (Tornivaara *et al.* 2021). Sivukivien raekoko ja rapautumisaste vaihtelee suuresti, eikä alueita ole peitetty tai suojattu lainkaan. Alueen sivukivet ovat siis alttiita eroosiolle ja hapettumiselle, ja sen myötä aineiden kulkeutumiselle ympäristöön. Lisäksi sivukivikasoille on kertynyt pieniä vesialueita, jotka aiempien tutkimusten mukaan ovat happamia ($\text{pH} \leq 4,5$) (Tornivaara *et al.* 2018).

Alueen muihin kiviin verrattuna sivukivikasojen kiviaines sisältää sinkkiä, kuparia, kadmiumia ja rikkiä erittäin runsaasti (GTK 2008). Tornivaara *et al.* (2021) tutkimuksen mukaan itäpuolen sivukivikasat sisältävät enemmän sulfideja, sekä lyijyä ja kuparia sisältäviä mineraaleja, kun taas pohjoisosassa sivukivialuetta sinkkiä, kadmiumia ja rikkiä sisältävät kivet ovat runsaampia. Ewurum (2000) mukaan varsinkin Cu-, Pb- ja Zn-pitoisuudet maaperässä ovat korkeat aina 300 metrin päähän sivukivialueista.

2.4 Orijärven vedenlaatu ja valuma-alueet

Orijärven vedenlaatua on seurattu 60-luvulta lähtien (Vogt 1998). Uusimmat tutkimukset on tehty Tornivaara *et al.* (2021) toimesta, mutta 2000-luvulla vedenlaatua on mitattu useissa tutkimuksissa (Salonen *et al.* 2006, Tuovinen *et al.* 2012, Räisänen *et al.* 2013, Lähteenmäki 2016, Tornivaara *et al.* 2021). Monitoroinnin tulokset viittaavat siihen, että järven vedenlaatu on muuttunut happaman kaivosvaluman johdosta. Orijärvestä on mitattu korkeita pitoisuuksia kuparin ($20\text{--}50\ \mu\text{g l}^{-1}$), lyijyn ($1\text{--}3\ \mu\text{g l}^{-1}$), kadmiumin ($2\text{--}8\ \mu\text{g l}^{-1}$) ja sinkin ($600\text{--}1200\ \mu\text{g l}^{-1}$) kohdalla (Salonen *et al.* 2006). Orijärven pitoisuudet ovat tausta-arvoon verrattuna lyijyn osalta kymmenkertaiset, sekä kuparin, sinkin ja kadmiumin osalta satakertaiset (Lahermo *et al.* 1996).

Kaivosalue ei sijaitse pohjavesialueella, joten tästä johtuen pohjaveden laadusta on vain vähän mittaustietoja. Alueen pohjavedet sijoittuvat kallioperältään rikkonaiselle alueelle, ja on epätodennäköistä, että haitta-aineiden kulkeutuminen pohjavedessä olisi suurta. Tätä tukee myös Tornivaara *et al.* (2021) suorittamat mittaukset kahdesta kaivosta, joissa haitta-aineista vain kupari oli kohonnut toisen kaivon näytteessä, mutta tämäkin pitoisuus täytti talousveden laatuvaatimukset.

Uusimmissa pintavesimittauksissa vuodelta 2019 näytteitä otettiin sivukivi- ja rikastushiekka-alueelta, avolouhoksesta, sivukivialueen vesilämpäreistä, ja muualta ympäristöstä (Tornivaara *et al.* 2021). Tulokset olivat linjassa aiempien tutkimusten kanssa, sillä aluetta ympäröivien pintavesien puskurointikyky oli erinomainen, eli nämä läheiset pintavedet sietävät happamuutta hyvin. Kuitenkin kaivosalueen pintavesissä kuten ojissa mitattiin kohonneita pitoisuuksia Cu, Cd, Pb, SO₄ ja Zn:n osalta. Korkeimmat haitta-ainepitoisuudet mitattiin sivukivialueen ojista, joissa aineet olivat liukoisessa muodossa. Myös Orijärven vesinäytteissä Cd-, Cu-, ja Zn-pitoisuudet olivat taustapitoisuuksia korkeampia, esimerkiksi sinkin määrä oli satakertainen tausta-arvoon nähden (Tornivaara *et al.* 2021). Avolouhoksen vedessä Cu-, Zn-, Cd- ja Pb -pitoisuudet olivat myös kohonneita, ja varsinkin pinnalla pitoisuus oli pohjaa korkeampi, todennäköisesti siksi, että pohjan olosuhteet ovat pelkistävät, jolloin useat metallit ovat kiinteässä muodossa (Tornivaara *et al.* 2021).

Uudempi rikastushiekka-alue estää kaivosalueen läntisellä puolella sijaitsevan Tekolammin luontaisen pintavaluman, joten alueen valumavedet kulkeutuvat vanhan, itäisen rikastushiekka-alueen läpi purkutupkea pitkin Orijärveen (Tornivaara *et al.* 2018).

Molemmat rikastushiekka-alueet ovat samalla valuma-alueella, ja suurin osa valuma- ja suotovesistä purkautuu Orijärveen Tarklahden kohdalla (Lähtenmäki 2016, Tornivaara *et al.* 2021). On myös mahdollista, että osa sadevedestä kulkeutuu sivukivien alueelta ja rikastushiekka-alueelta pohjavedeksi (Tornivaara *et al.* 2021). Myös avolouhoksen pintavesi päätyy kallioperän ruhjeita ja vanhoja kaivostunneleita pitkin lopulta Orijärveen (Tornivaara *et al.* 2021). Aiemmin avolouhoksen ylivuotovesi ohjattiin sivukivialueelle, mutta 2010-luvun puolessa välissä putki tukkeutui (Tornivaara *et al.* 2021), eikä uutta reittiä veden ohjaukselle ole rakennettu.

Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) toimesta tehtyjen pintavesimittausten mukaan Orijärven rikastushiekan valumavedet olivat erittäin happamia $\text{pH} \leq 3$ ja valumaveden Zn-, Cu-, Co-, ja U-pitoisuudet olivat kohonneita (Kauppila ja Räisänen 2015). Yksittäiset mittaukset alueen pintavesistä antavat viitteitä siitä, että alueen pintavedet ovat happamoituneita kaivosvaluman vuoksi (Tornivaara *et al.* 2018). Sivukivikasojen lammikoiden veden pH-arvo oli $\leq 4,5$ todennäköisesti sulfidien rapautumisen vuoksi (Tornivaara *et al.* 2018). Kuitenkin jo jätekivialuetta reunustavien ojien vesi oli enää vain lievästi hapanta, sillä näytteiden pH-arvo oli $\leq 5,5\text{--}6,5$, jota voi Tornivaara *et al.* (2018) tutkimuksen mukaan selittää metsäalueen ojavesien neutraloiva vaikutus tai alueen valumasuunta, joka on pääosin ojista pois päin kohti louhosta. Tutkimuksen mukaan rikastushiekka-alueen pintavesien pH-arvo on <4 , mutta uuden, itäisen alueen pintaveden pH-arvo oli lähes neutraali 7,3.

Rikastushiekka-alueelle hapanta kaivosvalumaa estämään rakennetut padot ovat muodoltaan ja tehokkuudeltaan vaihtelevia, eivätkä ne reunusta aluetta kokonaan (Lähtenmäki 2016). Esimerkiksi koilliskulmasta patorakennelmaa valuma on täysin esteetöntä. Lähtenmäki (2016) mukaan on kuitenkin mahdollista, että padot ovat jonkin verran estäneet metallien kulkeutumista 2000-luvun aikana, mutta niiden toimivuutta ei pystytty todistamaan. Uusimmat patorakennelmat valmistuivat alueelle vuonna 2017, joka on todennäköisesti moreenista rakennettu turpeen sijaan (Tornivaara *et al.* 2021), mutta patojen ominaisuuksista ei ole saatavilla varmaa tietoa eikä niiden rakentamisesta ole löytynyt tarkempia dokumentteja. On mahdollista, että alueen patorakennelmat kuitenkin hieman lisäävät haitta-aineiden saostumista, ja ovat mahdollisesti edesauttaneet kosteikon syntymistä alueelle (Tornivaara *et al.* 2021).

Lähtenmäen (2016) mukaan Orijärven kaivosalueelta Orijärveen laskee kaksi eri kuormitusväylää, joista toinen kuljettaa hapanta kaivosvalumaa pohjoiselta

kaivosalueelta Orijärveen, ja toinen kuljettaa hapanta kaivosvalumaa rikastushiekka-alueilta ja eteläiseltä kaivosalueelta Orijärveen. Suurin kuormitus kaivosalueen pintavesiin ja Orijärveen on peräisin sivukivialueelta, koska se on altis rapautumiselle ja läjitetty kiviaines on hyvin vaihtelevaa niin geokemiallisilta kuin fyysisiltä ominaisuuksiltaan (Tornivaara *et al.* 2021). Sivukivialueen vesi on happamampaa rikastushiekka-alueen vesiin verrattuna, mikä myös lisää haitta-aineiden liukoisuutta puskurointikyvyyn ollessa heikko (Tornivaara *et al.* 2021). Haitta-aineet sitoutuvat ojan pohjasedimenttiin paremmin rikastushiekka-alueelta lähtevässä ojassa, mistä johtuen sen haitta-ainepitoisuus on sivukivialueen ojaa alhaisempi (Tornivaara *et al.* 2021).

2.5 Orijärven kasvillisuus

Orijärven kaivosalue sijaitsee hemiboreaalisella vyöhykkeellä. Tutkimusalueella on runsaasti erilaisia luontotyyppisiä kuten havumetsiä, lehtoja ja sekametsiä, sekä rikastushiekka-alueella sijaitsevaa kosteikkoa. Rikastushiekka-alueen ja jätealueen välittömässä läheisyydessä kasvillisuus on hyvin niukkaa ja sara- sekä sammalpainotteista. Suurimmaksi osaksi itäisellä rikastushiekka-alueella sekä sivukivialueilla ei kasva lainkaan aluskasvillisuutta. Puista ainoana sivukivi- ja rikastushiekka-alueilla kasvavat rauduskoivu, mänty ja kuusi, sekä yksittäisiä harmaaleppiä. Kasvillisuus runsastuu kuitenkin hyvin nopeasti rikastushiekka-alueen ja kaivannaisjätealueen ulkopuolella.

Vanhalla rikastushiekka-alueella sekä sivukivialueilla kasvavat puut olivat pienikokoisia. Maa-aineksella peitetyllä, uudella rikastushiekka-alueella puut olivat alueittain paljon suurempia, ja yksittäinen haapa kasvoi alueella koivujen ja havupuiden lisäksi. Uudella rikastushiekka-alueella aluskasvillisuutta ei ollut sammalta sekä heinä- ja sarakasveja lukuun ottamatta. Rikastushiekka-alueen eteläinen osa on kosteikkovaltaista, ja kosteikkokasvillisuus jatkuu Orijärven rantaan saakka.

Kaivosalueen ulkopuolella kasvilajien määrä lisääntyy nopeasti ja kasvit ovat suurempia kaivosalueen yksilöihin nähden. Kaivosalueen ja rikastushiekka-alueen ulkopuolinen kasvillisuus ei silmämääräisesti ole huomattavasti muuttunut, vaan alueen kasvillisuus ja sen vaihtelut edustavat alueelle tyypillistä kasvillisuutta. Alueella on myös käytössä olevia sekä autioituneita taloja ja mökkejä, joiden puutarhoiden kasvillisuus on paikoin

levittäytynyt ympäristöön. Alueella kulkee myös useita sora- ja hiekkapäälysteisiä teitä, mutta teiden käytön voidaan arvioida olevan vähäistä. Alueen autoliikenteen ja tienhuollon vaikutus kasvillisuuteen voi kuitenkin olla mahdollista.

3 Raskasmetallit kasveissa

3.1 Raskasmetallit maaperässä

Luonnossa maaperän raskasmetallit ovat yleensä hivenaineina, mutta ihmistoiminta on lisännyt raskasmetallien kertymistä ympäristöön (Kabata-Pendias 2010). Korkea raskasmetallipitoisuus maaperässä voi myös johtua alueen kallioperän malmiesiintymistä, joissa raskasmetallit voivat olla myös pääalkuaineena mineraaleissa (Gardea-Torresdey *et al.* 2005). Antropogeeninen toiminta on lisännyt viime vuosikymmeninä raskasmetallien määrää luonnossa. Nykyisin suurimmat raskasmetallien antropogeeniset lähteet ovat maatalous, teollisuus, kaupunkien päästöt, jäteteollisuus ja liikenne (Kadukova ja Kavulicova 2010).

Maaperän raskasmetallipitoisuuden toksisuus riippuu metallien liukoisuudesta ja stabiiliudesta, johon vaikuttaa moni muuttuja maaperässä. Muun muassa alhainen veden pidättyvyyskapasiteetti sekä ravinteiden (N, P) saatavuus lisää metallien toksisuutta maaperässä (Bothe ja Słomka 2017). Lisäksi bivalenttien kationeiden ja orgaanisten ligandien väliset kompleksit vaikuttavat raskasmetallin toksisuuteen (Kadukova ja Kavulicova 2010). Raskasmetallit ovat jakautuneet maaperään usein hyvin epätasaisesti ja terävarajaisestikin, oli kyseessä sitten luonnollinen tai antropogeenisestä toiminnasta aiheutunut raskasmetallipitoinen maaperä (Bothe ja Słomka 2017).

3.2 Raskasmetallien vaikutus kasveihin

Kasvit eivät voi vaihtaa kasvuympäristöään, joten kasvi joko on liian herkkä maaperän haitta-aineksen toksisuudelle ja vahingoittuu, tai kasvi pystyy kehittämään resistenssin, ja sietämään toksisuutta (Kadukova ja Kavulicova 2010). Kasvien morfologia vaihtelee suuresti eri lajien kesken, sillä ne ovat sopeutuneet erilaisiin ympäristöihin. Kaikilla kasvien lehdistä on kuitenkin suojaava uloin solukerros eli päällysketto, yhteyttämistä hoitava mesofylli, sekä vettä, sokeria ja mineraaleja kuljettava johtosolukoista muodostunut johtojänne (Pongrac *et al.* 2019). Paljassiemienisten kasvien neulaset eroavat koppisiemenisten kasvien lehdistä siinä, että niillä on johtosolukko johtojänteen ja putkisolujen välissä (Liesche *et al.* 2011).

Kasveilla on toksisuuden sietämiseen erilaisia tapoja, kuten korkea toleranssi tai ulkoinen suojaus metalleja tai muita haitallisia aineita vastaan (Hasanuzzaman *et al.* 2018). Kasvin maanalaisissa osissa kasvit voivat säädellä metallien sitoutumista muun muassa soluseinämän metallinsietokyvyn muuttamisella, kelaatioagenttien erittämällä, tai metallien sitomisella niitä sietäviin osiin (Yadav 2010). Eri kasvilajien raskasmetallien sietokyky vaihtelee eri lajien ja jopa eri yksilöiden välillä (Ernst 1996). Tämän vuoksi eri raskasmetallien vaikutusten kynnyksarvoa kasvillisuudelle on haastavaa arvioida (Bothe ja Słomka 2017).

Liian korkeat metallipitoisuudet voivat olla kasveille toksisia, jolloin ne vaikuttavat kasvin terveyteen tai kasvuun (Broadley *et al.* 2007, Kadukova ja Kavulicova 2010). Varsinkin kasville tarpeettomat metallit ovat usein kasville haitallisia eli fytotoksisia (Clemens 2006a), mutta myös organismille välttämättömät metallit suurissa määrin aiheuttavat toksisuutta (Kadukova ja Kavulicova 2010). Kasveja, jotka pystyvät rikastamaan suuren määrän metalleja soluihinsa, kutsutaan hyperakkumulaattoreiksi (Lambers 2008, Kadukova ja Kavulicova 2010, Bothe ja Słomka 2017). Metallien pitoisuus kasvissa voi olla korkeampi kuin kasvupaikan maaperässä, tai muiden lajien kasveissa, jotka kasvavat samassa habitaatissa (Gardea-Torresdey *et al.* 2005, Yang *et al.* 2005). Hyperakkumulaattorin määritteet kirjallisuudessa vaihtelevat; muun muassa Raskin *et al.* (1994) mukaan hyperakkumulaattoriksi voidaan kutsua kasvia, johon kerääntyy yli 0.1 % Ni, Co, Cu, Cr ja Pb tai 1 % Zn kuivapainosta, kun taas Gardea-Torresdey *et al.* (2005) ja Yang *et al.* (2005) lisäsivät kriteeriksi, että hyperakkumulaattorin metallipitoisuuden on ylitettävä maaperän metallipitoisuus.

Kasveja, jotka eivät hyperakkumulaattorien tavoin rikasta itseensä suuria määriä metalleja, mutta voivat kasvaa korkean metallipitoisuuden ympäristössä kutsutaan metallofyteiksi (Gardea-Torresdey *et al.* 2004, Whiting *et al.* 2004). Metallofyttikasveja voidaan käyttää myös metallien indikaattorilajeina, sillä ne ovat metallispesifejä (Baker *et al.* 2010).

Jos metallit kerääntyvät kasviin ylittäen kasvin sietämän rajan, metallin toksisuus aiheuttaa kasvissa havaittavissa olevia vasteita fytotoksisuuden aiheuttamaan stressiin (Kadukova ja Kavulicova 2010). Metallit kerääntyvät yleensä kasvien juuriin estäen juurien kasvun, mutta osa metalleista siirtyy maanpäällisiin osiin, joissa se aiheuttaa muutoksia erityisesti yhteyttämisessä (Kabata-Pendias 2010, Sarma *et al.* 2018). Fytotoksisuuden on todettu vaikuttavan myös lisääntymiseen ja se voi myöhäistää kukinta-aikaa (Ryser ja Sauder 2006, Kaur ja Garg 2021), tosin vanhat kasvit sietävät paremmin fytotoksisia metalleja (Foy *et al.* 1978). Metallit myös vaikeuttavat nuoren kasvin kasvua, ja nopeuttavat vanhan kasvin ikääntymistä (Ryser ja Sauder 2006).

3.3 Biosaatavuus

Biosaatavuus kuvaa sitä määrää, joka on potentiaalisesti organismin kuten kasvin tai elion käytettävissä. Biosaatavana oleva metallimäärä maaperässä ei ole sama, kuin metallin totaalimäärä (Vamerali *et al.* 2010), sillä biosaatavuuteen vaikuttavat sekä fysiokemialliset että fysiologiset ominaisuudet ympäristössä.

Fysiokemiallisia biosaatavuuteen vaikuttavia ominaisuuksia ovat pH, DOC (dissolved organic carbon, liennut orgaaninen hiili), veden alkaliniteetti, muut ionit, liukoiset ligandit, sitoutumispaikat kuten esimerkiksi metallin oksidit tai sulfidit hapettomassa ympäristössä (Simon-Hettich *et al.* 2001), sekä metallipitoisuus ja vesipitoisuus (Yang *et al.* 2005). Fysiologisia biosaatavuuteen vaikuttavia ominaisuuksia ovat taas kasvin soluseinämän mahdollisuus adsorptioon, orgaanisten aineiden sekä kaasujen kuten hapen ja hiilidioksidin erittyminen (Cakmak ja Marschner 1988, Simon-Hettich *et al.* 2001). Tämän lisäksi metallien liukoisuus määrittelee sen biosaatavuutta kasville, sillä heikko liukoisuus vaikeuttaa metallin sitoutumista maaperän partikkeleihin ja sitä myöten kasveihin (Clemens 2006a).

3.4 Biokertyvyys

Biokertyvyys tarkoittaa aineksen kerääntymistä eliön tai kasvin biomassaan solutasolla (Chojnacka 2010). Metallien kertyvyys kasveihin voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen Kadukova ja Kavulicova (2010) mukaan: ensimmäisenä tapahtuu metallipartikkeleiden liikkeellelähtö ja niiden sitoutuminen kasviin juurien avulla, toisena metallin siirtyminen kasvissa, sekä kolmantena metallin kulkeutuminen ja säilytys kasvin solukoissa.

3.4.1 Metallin sitoutuminen kasviin

Metallin sitoutuminen kasviin juurien kautta on merkittävää biokertyvyyden kannalta, sillä metalleista suurin osa sitoutuu kasviin ravinteiden mukana maaperästä (Kadukova ja Kavulicova 2010). Metallin sitoutumisprosessi kasvin juurissa voidaan jakaa kolmeen eri vaiheeseen: ensiksi juurten kationien vaihtoon, toiseksi solunsisäiseen metallin kuljetukseen, sekä lopuksi ritsosfääriin vaikuttamiin tapahtumiin (Kabata-Pendias 2010).

Ensiksi metallit voivat sitoutua juuriin maaperän ja juuren kationinvaihdon yhteydessä. Juurilla ei ole maanpäällisten osien tavoin suojaavaa kutikulaa, joten juuret eivät pysty suojautumaan tai säännöstelemään kontaminanttien pääsyä soluihin yhtä hyvin kuin kasvin maanpäälliset osat (Kadukova ja Kavulicova 2010). Tämän seurauksena kasville tärkeiden ravinteiden ja veden lisäksi myös haitalliset aineet kulkeutuvat juuriin niiden mukana (Kvesitadze *et al.* 2006).

Metallien juuriin kerääntymisen toisessa prosessissa lienneet metallit pääsevät juuriin joko solunsisäisesti eli apoplastisesti tai solunulkoisesti eli symplastisesti (Kvesitadze *et al.* 2006). Apoplastisessa kulkeutumisessa metalli-ionien kulkeutumiseen vaikuttaa kationienvaihtokapasiteetti (Raskin *et al.* 1994). Symplastisessa kulkeutumisessa metalli-ionien täytyy pystyä läpäisemään juuren solukalvo, jonka negatiivinen lepopotentiaali muodostaa elektrokemiallisen gradientin, joka edesauttaa metalli-ionien kulkeutumista kasviin (Raskin *et al.* 1994). Solukalvon läpi kulkeutumista säätelee solunsisäiset korkean yhtymistäipumuksen sitoutumispaikat (Kadukova ja Kavulicova 2010), ja tämän lisäksi useat orgaaniset hapot nopeuttavat raskasmetallien kulkeutumista kasviin toimimalla positiivisina reagensseina (Wu *et al.* 2010).

Kolmas juurissa tapahtuva prosessi toteutuu juurten lisäksi myös ympäröivässä maaperässä eli koko ritsosfäärissä. Kasvi voi tarpeen mukaan happamoittaa ritsosfääriään kelatoivilla ainesosilla niin, että ainesosat mobilisoituvat kasveille biosaatavaan muotoon (Zhao *et al.* 2001, Kadukova ja Kavulicova 2010). Kasvi voi myös erittää ritsosfääriin lievästi happamia karboksylaatteja metallien sitoutumisen lisäämiseksi (Clemens *et al.* 2002). Eritettävät karboksylaattit ovat pääasiassa aminohappoja, mutta koostumus vaihtelee lajin mukaan (Kabata-Pendias 2001). Ritsosfäärin happamoitumista on Yang *et al.* (2005) mukaan havaittu ennen kaikkea kuparia, nikkeliä, sinkkiä ja kadmiumia keräävissä kasveissa. Lisäksi mykorritsan ja muut juuriston bakteerit voivat vaikuttaa kasvin kykyyn sitoa metalleja (Fitz ja Wenzel 2002, Glick 2003).

3.4.2 Metallien kulkeutuminen kasvilla

Metallit kulkeutuvat kasvien juurista kasvin eri osiin samoja reittejä pitkin, sekä samoin prosessein, kuin kasvilla kulkevat tärkeät ravinteetkin (Kvesitadze *et al.* 2006). Apoplastisessa reitissä liuenneet aineet kulkeutuvat juuren soluseinän läpi ennen puusolukkoon siirtymistä, ja vasta juuren kuorikerroksen sisin kerros endodermi estää aineiden pääsyn diffuusiolla suoraan kasvin johtosolukkoon (Kadukova ja Kavulicova 2010). Tämän ansiosta kasvin soluseinämän kuljettajaproteiinit voivat tarkkailla ja kontrolloida ravinne- ja metallipitoisuutta liuoksesta, joka on siirtymässä kasvin puusolukkoon (Cabañero ja Carvajal 2007, Kadukova ja Kavulicova 2010).

Tietyistä ligandeista muodostuneet kelaatit ovat välttämättömiä joidenkin metallien kuljetukselle. Esimerkiksi raudan, sinkin ja mangaanin kulkeutuminen kasvilla nilaa pitkin tai kuparin kulkeutuminen puusolukossa ei olisi mahdollista ilman metalleja kelatoivaa nikotianamiinia, ja sitä saatetaan tarvita myös metalleja sitovien proteiinien solunsisäisessä säätelyssä (Fujita *et al.* 2006). Eri ligandien kelaatio kohdistuu eri metalleille, ja niiden pääasiallinen reitti puusolukkoon tai nilasolukkoon on riippuvainen kelaatin ominaisuuksista (Kadukova ja Kavulicova 2010).

Puusolukkoa pitkin metallit kulkeutuvat versoihin, jossa metalli kontrolloidusti detoksifoidaan ja distribuoidaan (Raskin *et al.* 1994, Clemens 2006a). Osa metalleista voivat assimiloitua niin, että ne uudelleenkuljetetaan lehdistä takaisin alempiin tai ylempiin kasvin osiin nilaa pitkin (Kvesitadze *et al.* 2006). Kabata-Pendiasin (2010)

mukaan yleisesti ottaen metalleista Ag, B, Li, Mo S, Mn, Ni, Cd ja Zn kulkeutuvat helposti kasvin maanpäällisiin osiin, kun taas Co, Cu, Cr, Pb, Hg, ja Fe sitoutuvat todennäköisemmin juuren solukoihin.

3.4.3 Metallien jakautuminen ja varastointi kasvissa

Metallien levinneisyys ja kulkeutuminen kasvin osissa vaihtelee kasvilajeittain, sekä kuljetettavan aineen mukaan (Clemens 2006a). Kun metallit ovat saavuttaneet lehdet ja johtosolukon, ne poistetaan johtosolukon nesteestä apoplastisesti tai symplastisesti kasvisoluihin säilöttäväksi (Kadukova ja Kavulicova 2010). Kasvisolut taas eristävät metalleja niin, että metallipitoisuudet pysyisivät kasvin kestämissä rajoissa, mutta kuitenkin ottamalla käyttöön tiettyjen proteiinien tarvitsemat metallit (Kadukova ja Kavulicova 2010). Mikäli metallipitoisuus on toksisella tasolla, toksinen metalli eristetään lehden solun solunesterakkuloihin (Boojarand Goodarzi 2007, Mieczek *et al.* 2009) fytokelatiinien avulla, eli ne biomineralisoituvat (Clemens 2006b). Broadhurst *et al.* (2004) mukaan myös kasvien karvat osallistuvat metallien varastointiin ja detoksifikaatioon.

Kasveilla on useita eri toimintoja, jotka akkumuloivat metalleja siten auttaen metallien sietämisessä, joista tärkein on fytokelatiinien synteesi toksisten metallien tai liian suurien ravinnemäärien vuoksi (Kadukova ja Kavulicova 2010). Toisena paljon tutkittuna metallin kerääntymisen säätelijänä toimii kationin diffuusion fasilitaattorit (Cation Diffusion Facilitator family CDF), jotka varsinkin sinkin, kadmiumin ja kobolttin tapauksessa siirtävät metalleja sytosolista kasvin solutilaan (Williams *et al.* 2000, Clemens *et al.* 2002, Blaudez *et al.* 2003).

3.5 Sinkki

3.5.1 Sinkki maaperässä

Sinkki (Zn) on maankuoren 25. yleisin alkuaine (Simon-Hettich *et al.* 2001). Sinkki luokitellaan raskasmetalliksi, sillä sen tiheys on $7.13/\text{cm}^3$. Luonnossa sinkkiä esiintyy ainoastaan divalenttina muotona Zn^{2+} (Krężel ja Maret 2016). Tästä johtuen ionimuotoisen sinkin reaktiot ovat riippuvaisia anioneista ja pH:sta, ja se pystyy muodostamaan orgaanisten ligandien kanssa erilaisia komplekseja, mutta organometalliyhdisteitä sinkki ei muodosta (Simon-Hettich *et al.* 2001).

Sinkkiä on kallioperässä monissa eri mineraali- ja kivilajeissa, joista yleisin on sinkkivälke (ZnS), josta myös Orijärven ympäristön sinkki on osittain peräisin. Sinkkiä on myös muualla alueen kallioperässä, ja kaivostoiminta on edistänyt sinkin vapautumista ympäristöön muun muassa rapauttamalla sinkkipitoista ainesta, sekä aiheuttamalla happoa tuottavat olosuhteet kaivostoiminnan jälkeen, jolloin sinkkiä ja muita raskasmetalleja on voinut päästä ympäristöön.

Luonnollisesti sinkkiä pääsee ympäristöön kallioperän rapautumisen ja eroosion kautta veteen liuenneena, sekä erilaisten magmaattisten päästöjen mukana ja metsäpaloissa ilmakehän kautta (Simon-Hettich *et al.* 2001). Ihmistoiminnasta aiheutuvat sinkkipäästöt ympäristöön ovat samansuuruiset luonnollisten päästöjen kanssa (Simon-Hettich *et al.* 2001). Sinkki on maailman neljänneksi käytetyin metalli (Kropschot ja Doebrich 2011). Antropogeenisiä sinkin lähteitä ovat muun muassa kaivostoiminta, rauta- ja terästeollisuus, galvanoinnin ja päällystysten korroosio, hiilen ja polttoaineiden palaminen, jäteteollisuus, sinkkipitoiset lannoitteet sekä karkotteet (Simon-Hettich *et al.* 2001).

Sinkki kulkeutuu helposti ilmassa pitkiäkin matkoja sitoutuen aerosolipartikkeleihin, josta se kerrostuu joko märkä- tai kuivalaskeuman avulla (Simon-Hettich *et al.* 2001). Sinkin liukoisuus on riippuvainen pH:sta. Se ei helposti liukene maaperästä, sillä se adsorptoituu orgaanisiin aineisiin ja saviin (Shuman 1975), mutta happamassa maaperässä orgaaninen pitoisuus on yleensä alhainen, jolloin myös sinkin adsorbointikyky on heikentynyt. Alhaisessa pH:ssa sinkki liukenee ionimuotoisena veteen (Hermann ja Neumann-Mahlkau 1985), ja voi myös muodostaa stabiileja

orgaanisia yhdisteitä, jotka puolestaan lisäävät sinkin liikkuvuutta ja liukoisuutta maaperässä (Simon-Hettich *et al.* 2001).

Organismeille sinkki on välttämätön hivenaine (Gupta *et al.* 2016, Kaur ja Garg 2021), ja se on biosaatavana lähes ainoastaan ollessaan liuenneena, joten sen biosaatavuuteen vaikuttavat myös kemialliset-, fysikaaliset-, ja biologiset prosessit ympäristössä. Sinkki osallistuu organismissa proteiinien ja nukleidihappojen aineenvaihduntaan sekä entsyymien solukalvon toimintaan (Simon-Hettich *et al.* 2001).

Sinkin toksisuuteen vaikuttavat abioottiset ja bioottiset tekijät. Tällaisia ovat organismin ikä, koko, ja aikaisempi altistuminen sekä veden kovuus, pH, liennut orgaaninen hiili ja lämpötila (Simon-Hettich *et al.* 2001). Tämän vuoksi pelkän sinkin määrä maaperässä ei kerro sen biosaatavuudesta tai toksisuudesta tarpeeksi, vaan on otettava huomioon myös ympäristön erilaiset ominaisuudet (Simon-Hettich *et al.* 2001).

3.5.2 Sinkki kasveissa

Kabata-Pendias (2010) mukaan kasvit adsorptioivat juuriensa avulla sinkkiä liuenneena Zn- että Zn²⁺ -muodossa, mutta sinkki sitoutuu myös kompleksisten ioniyhdisteiden, sekä sinkkiä sisältävien orgaanisten kelaattien avulla (Ferreira *et al.* 2018). Sinkin sitoutuminen kasvin juuristoon on kontrolloitua kasvin aineenvaihdunnan avulla, mutta myös aineenvaihdunnasta riippumattomat prosessit kuten juuren erittämät yhdisteet voivat liuottaa sinkkiä maaperästä kasvin käyttöön (Kabata-Pendias 2010).

Maaperässä on kuitenkin suuria geokemiallisia eroja liittyen sinkkipitoisuuteen, ja eri kasvilajeilla ja jopa saman lajin eri genotyypeillä on suuria eroja sinkin tarpeessa ja sietokyvyssä (Kabata-Pendias 2010). Yleensä maaperän useat eri raskasmetallipitoisuudet yhdessä aiheuttavat maaperän kontaminoitumisen, jonka sietäminen on näin monimutkaisempaa kasveille (Murakami ja Ae 2009).

Kabata-Pendias (2010) mukaan juurista sinkki kulkeutuu lehtiin, lehdistä oksistoon, ja lopuksi runkoon. Korkean sinkkipitoisuuden maaperässä kasveihin rikastuu suurempi pitoisuus sinkkiä kuin vähän sinkkiä sisältävässä maaperässä (Ernst 1996). Kuitenkaan ei ole tietoa siitä, minkä takia toiset kasvilajit sitovat sinkkiä toisia lajeja enemmän; yksi

mahdollinen selitys on korkean metallipitoisuuden antama suoja kasvissyöjiä vastaan (Ernst *et al.* 1990), sillä sinkkiä sietävillä kasvilajeilla kasvia syöviä hyönteisiä on havaittu esiintyvän vähemmän (Ernst *et al.* 1990). Sinkkipitoisuuden vuodenaikaisvaihtelun on selitetty johtuvan monista syistä, kuten endomykorritsan ja ektomykorritsan muutoksissa kasvin elämän ja kasvukauden aikana (Murakami ja Ae 2009).

3.5.3 Sinkin toksisuus ja kasvien toleranssi

Sinkki on korvaamaton alkuaine organismeissa varsinkin entsyymien, proteiinien, nukleidihiappojen ja proteiinien aineenvaihdunnan, sekä soluseinien kestävyyskannalta (Simon-Hettich *et al.* 2001, Broadley *et al.* 2007). Tästä johtuen liian vähäinen sinkin saanti aiheuttaa kasville muun muassa kasvuhäiriöitä ja soluvaurioita (Kaur ja Garg 2021). Liian suuri määrä sinkkiä on toksista useille organismeille (Foy *et al.* 1978, Kaur ja Garg 2021), mutta sinkki on kuitenkin huomattavasti vähemmän fytotoksinen kuin esimerkiksi Cu, Cd, Hg tai Ni (Raskin *et al.* 1994, Escuder-Gilabert *et al.* 2001). Toksisena sinkki korvaa kasvin entsyymien muita metalleja kuten rautaa ja mangaania (Kaur ja Garg 2021). Sinkin toksisuus aiheuttaa häiriöitä kasvien elintoimintoihin kuten soluhengitykseen, yhteyttämiseen ja kasvin kehitykseen, sekä aiheuttaa kasvien maanpäällisissä osissa kasvun hidastumista, kloroosia, nekroosia, pienentyntä lehtialaa, lehtien päiden käpristyneisyyttä tai lehtiasennon vääristyneisyyttä eli epinastiaa, kuivumista vedenoton vähennytyä, juurten epämuodostuneisuutta, vähentyntä kaasujenvaihtoa, ravinteiden epätasapainoa sekä vähentyntä tuottavuutta (Yadav 2010, Kaur ja Garg 2021). Liiallinen sinkki vähentää myös siementen itämistä ja lisää ATP/klorofylli -suhdetta (Gardea-Torresdey *et al.* 2005), josta seuraa merkittävä Fe-pitoisuuden lasku kasveissa (Pavlíková *et al.* 2008).

Lehteen vaikuttava sinkkipitoisuus on monilla kasvilajeilla todettu olevan 200–300 mg/kg kuiva-ainesta kohden (Davis ja Beckett 1978, van Assche *et al.* 1988), mutta sinkin fytotoksisuuden voimakkuuteen vaikuttavat kuitenkin useat muuttujat kuten kasvilaji, kasvin ja lehtien ikä, altistumistapa- ja pitoisuus sekä monet muut tekijät ympäristössä (Kabata-Pendias 2010). Organismilla voi olla myös sinkkitoleranssi (Simon-Hettich *et al.* 2001, Yadav 2010). Organismi voi kehittää toleranssin sinkille tai muulle metallille joko sopeutumalla siihen elämänsä aikana tai luonnonvalinnan kautta (Miller ja Hendricks

1996), jolloin toleranssi on myös periytyvää ja voi vaihdella eri kasvipopulaatioiden välillä riippuen kasvupaikan sinkkipitoisuudesta (Babst-Kostecka *et al.* 2016).

3.5.4 Sinkin biosaatavuus

Yleisten metallin biosaatavuuteen vaikuttavien ominaisuuksien lisäksi sinkin saatavuuteen maaperästä vaikuttavat myös kasvilaji, maaperän kosteus ja mikrobiologinen aktiivisuus, ilmasto sekä mikro- ja makroravinteiden vuorovaikutus sinkin kanssa (Lasat 2002, Sinha *et al.* 2009). Sinkin täytyy olla liukoisessa muodossa maaperässä, jotta kasvit voivat ottaa sen käyttöönsä, ja sinkin on oltava muilta ominaisuuksiltaan biosaatavana. Oikeanlaisessa ympäristössä bakteerit ja sienet pystyvät hapettamaan sinkkisulfidia malmeista niin, että lopputuloksena on veteen liukenevaa sinkkisulfaattia (Simon-Hettich *et al.* 2001). Kasvit voivat sitoa sinkkiä myös lehtien pinnoille ilmaitse kulkeutuneesta sinkistä, mikäli sinkkiä on kulkeutunut kasvin pinnalle esimerkiksi laskeuman tai lannoittamisen seurauksena (Kabata-Pendias 2010).

Korkeassa pH:ssa negatiivisesti varautuneet maaperän kolloidipartikkelit adsorptioivat enemmän sinkkiä, jolloin niiden liukoisuus on vähäisempi (Ferreira *et al.* 2018). Matalassa pH:ssa sinkki on yleensä liukoisessa muodossa ja näin helpommin biosaatavana (Broadley *et al.* 2007). Toisaalta alhaisen pH:n maaperässä sinkki on voinut huuhtoutua pois, jonka vuoksi happamilla mailla voi olla alhainen sinkkipitoisuus poisuuttumisen vuoksi (Kabata-Pendias 2010). Vähäisen orgaanisen aineksen maaperässä sinkin saatavuus määräytyy suoraan maatuviin juurien ja orgaanisen aineksen yhdisteiden ja kelaatioyhdisteiden perusteella (Kiekens 1995). Sinkin saatavuutta vähentää matala lämpötila, maaperän korkea fosforipitoisuus ja vuorovaikutus muiden mineraalien kuten raudan, kuparin ja kalsiumin kanssa (Kiekens 1995). Sinkin biosaatavuuden on yleisesti todettu olevan noin 1–10 % maaperän kokonaissinkkipitoisuudesta (Simon-Hettich *et al.* 2001).

3.6 Kasvillisuus pilaantuneella maaperällä

Kasvillisuudesta on hyötyä saastuneelle ympäristölle ja maaperälle monin eri tavoin. Fytoremediaatio, eli kontaminoituneen maan kunnostus kasvillisuuden avulla on alati suosiotaan lisäävä keino pilaantuneen ympäristön kunnostuksessa (Raskin *et al.* 1994). Fytoremediaatio ei vaadi monimutkaisia työvälineitä, se on kustannustehokas ja ekologinen keino ympäristön puhdistamisessa (Salt *et al.* 1998, Williams Araújo do Nascimento ja Xing 2006). Tämän lisäksi kasveilla on myös maisemallista arvoa, jota voidaan hyödyntää fytoremediaatiossa. Fytoremediaation on todettu olevan sinkin puhdistamiseksi ja kontrolloimiseksi tehokas keino kontaminoituneessa ympäristössä (Surriya *et al.* 2015). Fytoremediaatiossa käytetään hyväksi kasvin keinoja kasvaa kontaminoituneella maalla. Metallien rikastamisen lisäksi kasvit muun muassa tuovat varjoa, habitaatin muille organismeille, sekä hidastavat maaperän eroosiota (Lewis *et al.* 2015).

Fytoekstraktiossa käytettävät kasvit rikastavat maaperästä metalleja tai muita haitta-aineita juuriensa kautta kasvin maanpäällisiin osiin (Raskin *et al.* 1994). Huomionarvoista on kuitenkin, että kasvin maatuessa tai kasvin karikkeen, kuten lehtien pudotessa kasvista, myös metallilla rikastuneet osat palaavat takaisin maahan, jolloin karikke yhtäältä lisää maaperän pintakerroksen biomassaa, mutta toisaalta nostaa pintamaan haitta-aine- tai metallipitoisuutta (van Nevel *et al.* 2011). Metalleja rikastavien kasvien käyttö maankunnostuksessa aiheuttaa myös muita ongelmia saastuneissa ympäristössä. Van Nevel *et al.* (2011) mukaan tällaisia haittavaikutuksia ovat esimerkiksi metallien rikastuminen ruokaketjussa ja aineksen dispersio saastumattomille alueille. Tehokkainta ympäristön kannalta olisi, että haitta-aineita akkumuloivien kasvien maanpäälliset osat kerättäisiin pois kunnostettavalta alueelta (Salt *et al.* 1998). Osa kasveista ei kuljeta metalleja maanpäällisiin osiinsa, vaan sitovat ne juuriinsa (Dunn 2007). Tällaisten kasvien hyöty kontaminoituneessa ympäristössä on, etteivät ne siirrä metalleja karikkeen kautta pintamaahan, vaan sen sijaan ne immobilisoivat metallien liikettä maaperässä, ja estävät näin metallien kulkeutumisen laajemmalle alueelle ympäristössä (Raskin *et al.* 1994).

Fytolouhinta on metallia rikastuttaneiden kasvosien talteenottoa, jossa metallia akkumuloineet kasvit kerätään talteen ja käsitellään niin, että rikastunut metalli saadaan takaisin käyttöön, jotta siitä saataisiin rahallista hyötyä (van der Ent *et al.* 2018). Tässä tutkimuksessa käsiteltävä sinkki ei kuitenkaan ole yleisesti ollut fytolouhinnan kohteena,

mutta esimerkiksi Wu *et al.* (2018) osoittivat lupaavia tuloksia sinkin fytolouhinnasta maksaruoholajin *Sedum plumbizincicolan* avulla. Tutkimuksessa fytolouhittavan lajin potentiaalisuus huomattiin alun perin siitä, että laji pystyi kasvamaan kontaminoituneella kaivosalueella. Tämän tutkimuksen kasvilajeja ei ole tiettävästi käytetty fytolouhinnassa lainkaan.

Pelkkä malmin louhinta kasvien avulla ilman ympäristön kunnostustarvetta vaikuttaisi Robinson *et al.* (2009) mukaan ympäristöön kuitenkin negatiivisemmin kuin perinteinen kaivostoiminta. Tällöin kasvialan täytyisi olla paljon kaivosta suurempi, ja kasvillisuuden monokulttuurista, todennäköisesti varta vasten malmin fytolouhintaan tarkoitettua vieraslajia, jotta se olisi kannattavaa. Fytolouhinta on siis taloudellista alueella, joka on saastunut, ja jonka fytoremediaation sivutuotteena olisi mahdollista talteenottaa kasveihin rikastuneet metallit, ja tehdä näin maan kunnostuksesta hieman taloudellisesti kannattavampaa.

Kasveja voidaan myös käyttää pilaantuneen maaperän ja ympäristön tilan seurannassa eli biomonitoroinnissa (van Dijk *et al.* 2015, Bonanno *et al.* 2017). Suuri osa kirjallisuudesta perustuu aerobisesti dispersoituneiden kontaminanttien biomonitorointiin (mm. de Temmerman ja Hoenig 2004, van Dijk *et al.* 2015, Alaqouri *et al.* 2020). Ympäristön biomonitorointi on tärkeää, sillä näin voidaan myös tehdä johtopäätöksiä alueen haitallisten aineiden biosaatavuudesta (Pietrzykowski *et al.* 2014) ja tehdä epäsuoria havaintoja maaperän tilasta. Biomonitorointi kertoo maaperän kontaminanttien todellisen vaikutuksen ekosysteemille (Pietrzykowski *et al.* 2014), sillä suorat mittaukset esimerkiksi vedestä tai maaperästä eivät kerro siitä, kuinka suuri osa metallista on biosaatavana organismeille (Alexander 2000).

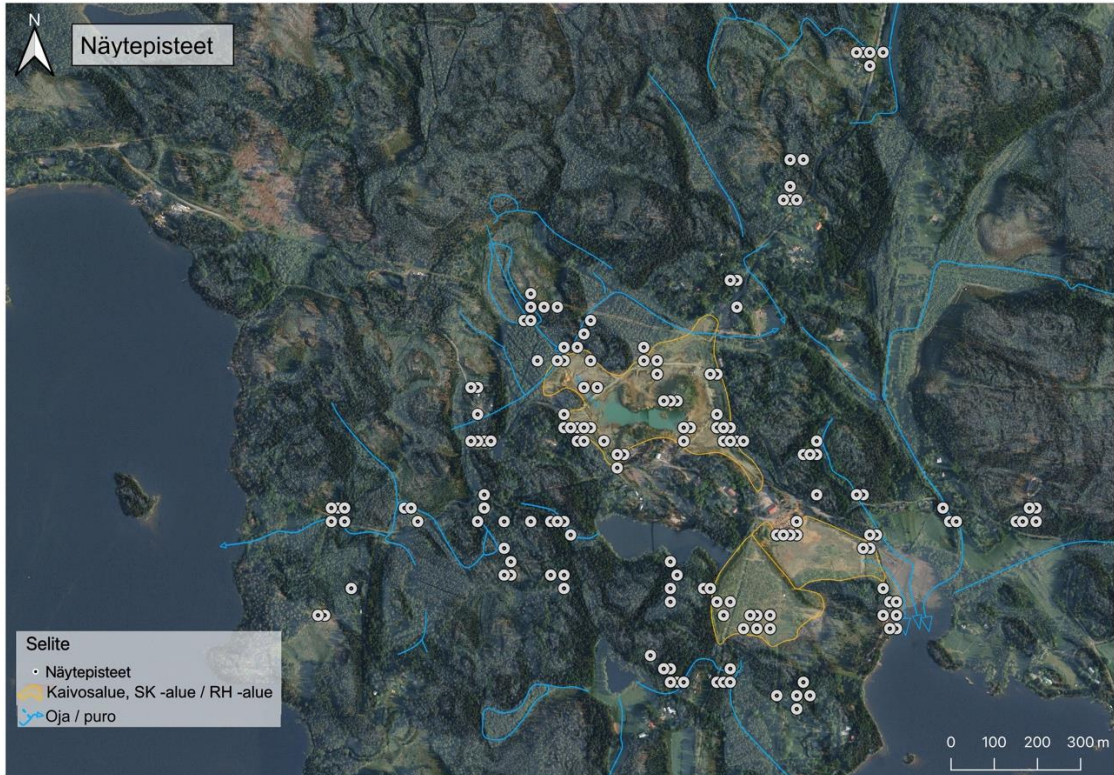
Biomonitoroinnin edellytyksenä on, että kasvilajin ja tietyn raskasmetallin tai kontaminantin välinen vuorovaikutussuhde on tiedossa, jotta kasvin haitallisten aineiden pitoisuuksia voidaan soveltaa ympäristön ja maaperän tilan tulkinnessa (Bonanno *et al.* 2017). Tästä syystä biomonitorointiin yleensä käytetään bioindikaattori- ja bioakkumulaattorikasveja (van Dijk *et al.* 2015). Haitallisiin aineisiin reagoivat indikaattorilajit nimensä mukaisesti reagoivat haitta-aineeseen havaittavissa olevin tavoin, kuten muuttamalla kukkien tai hedelmien tuottoa, nekroosilla tai muilla kasvuhäiriöillä, kun taas akkumulaattorilajit eivät ole haitta-aineille niin herkkiä, mutta kasvin osiin kerääntyvät haitta-aineita kuten raskasmetalleja niin, että määrä voidaan mitata ja analysoida (van Dijk *et al.* 2015).

Fytoremediaation etuja muihin kunnostus- ja ennallistamiskeinoihin nähden ovat muun muassa ympäristöystävällisyys ja alhaiset kustannukset, sekä mahdollinen biomassasta saatava tuotto fytolouhinnan, bioenergian tai puuntuotannon myötä (Surrya *et al.* 2015). Vaikka kasvillisuuden avulla ei olisikaan mahdollista ennallistaa kontaminoituneen alueen maaperää, voi kasvillisuudesta alueella olla muutakin hyötyä. Kasvillisuus tarjoaa elinympäristöjä eliöille, sekä se tuo maisemallista arvoa ympäristöönsä. Orijärven saastuneelle kaivosalueelle on aiemmissa tutkimuksissa esitetty eri ennallistamisvaihtoehtoja kuten kaivannaisjätteen hapettumista estäviä peittoratkaisuja, suotoveden liikkeen hidastamista ja neutralointia kosteikon tai kalkkikiviutumien avulla (Lähteenmäki 2016, Tornivaara *et al.* 2021).

4 Aineisto ja menetelmät

4.1 Kasvinäytteet

Tässä tutkimuksessa kerättiin kasvinäytteitä Orijärven vanhalta kaivosalueelta (kuva 4). Tutkimusalueena on mahdollisimman jatkuva alue Orijärven kaivoksen kaivosalueelta ja sen lähiympäristöstä. Lopulliset näytteenottopisteet valittiin alueen topografian ja hydrologian perusteella niin, että niiden otaksuttava vaikutus pintavesien valuman liikkeissä, ja niiden mukana mahdollisesti kulkeutuvan sinkin kulkeutuminen ympäristöön olisi mahdollista havaita kasvinäytteistä. Kaivosalueelta kaukaisimmat näytteenottopisteet ylittävät Lähteenmäki (2016) ja Tornivaara *et al.* (2021) mallintamat voimakkaimmin Orijärven vedenlaatua saastuttavien purojen valuma-alueet. Näytteenottopisteiden valintaan vaikuttivat myös alueella sijaitsevat yksityisalueet, joista näytteenottoa ei voitu toteuttaa. Näytteenotto pyrittiin suorittamaan mahdollisimman läheltä kunkin etukäteen suunnitellun pisteen keskustakoordinaatteja silloin, kun se oli mahdollista. Näytteitä pyrittiin ottamaan kaikilta ilmansuunnilta kaivokseen nähden. Kauimmainen etäisyys kaivosalueen välittömästä läheisyydestä on n. 1 km, ja kaikkien näytepisteiden sisälle jäävä alue on n. 1,1 km². Tutkimuksen kontrollinäytteet kerättiin alueilta, jossa ei ole ollut aiemmin kaivostoimintaa, jotta voitaisiin nähdä metallipitoisuuksien vaihtelu kaivosalueen ja kaivostoiminnasta vapaan alueen välillä. Kontrollinäytteet tutkittavista kasvilajeista kerättiin sekä kesällä että syksyllä Vuohijärven alueelta Kymenlaaksosta, sekä kesällä Hyrynsalmen alueelta Kainuusta.



Kuva 4: Kesän ja syksyn näytteidenkeruun näytepisteet tutkimusalueella

Näytteenotto suoritettiin kahtena päivänä sekä kesällä että syksyllä, jotta voitaisiin tarkastella mahdollista temporaalista vaihtelua sinkin pitoisuuksissa. Kesän näytteenottopäivät olivat 15.6.2020 ja 16.6.2020, ja syksyn näytteenottopäivät olivat 19.09.2020 ja 20.09.2020. Näytemäärät on esitetty taulukossa 1. Kasveista kerättiin näytteeksi pieni pala oksaa tai vartta, jossa oli useita lehtiä ja neulasia. Metsäkorteen tapauksessa maanpäällinen osa kasvista kerättiin kokonaan. Suurin osa näytteistä on kerätty korkeudelta, josta se on ollut mahdollista, joten näytteenottokorkeus ei ole yhtenevä näytteiden välillä. Kasvinäytteet kerättiin huolellisesti kontaminaatiota välttämällä kirjan väliin sekä numeroitiin. Näytteet vietiin näytteenoton jälkeen samana päivänä prässäykseen laboratorioon.

Taulukko 1: Kerättyjen näytteiden määrät ja keräysajankohta

| TUTKIMUKSESSA KÄYTETTÄVÄT LAJIT | | | |
|--|-------------------|-------------------|----------|
| Kasvilaji | Kesäkuun näytteet | Syyskuun näytteet | Yhteensä |
| Koivu | 42 | 52 | 94 |
| Kuusi | 40 | 42 | 82 |
| Puolukka | 23 | 27 | 50 |
| Mänty | 19 | 30 | 49 |
| Harmaaleppä | 22 | 26 | 48 |
| Metsäkorte | 15 | 25 | 40 |
| Haapa | 19 | 19 | 38 |
| Yhteensä | 180 | 221 | 401 |
| TUTKIMUKSEN ULKOPUOLELLE JÄTETYT LAJIT | | | |
| Kasvilaji | Kesäkuun näytteet | Syyskuun näytteet | Yhteensä |
| Leinikkilajit | 18 | 0 | 18 |
| Suo-orvokki | 6 | 0 | 6 |
| Pihlaja | 25 | 0 | 25 |
| Mustikka | 29 | 0 | 29 |
| Järvikorte | 5 | 0 | 5 |
| Järviruoko | 6 | 0 | 6 |
| Yhteensä | 89 | 0 | 89 |
| KAIKKI KERÄTYT LAJIT | | | |
| Kesäkuun näytteet | | Syyskuun näytteet | Yhteensä |
| 269 | | 221 | 490 |

Kesäkuussa kerättiin myös kasvilajeja, jotka jätettiin syksyn näytteidenkeruusta pois syyskuun näytteidenkeruun tehostamiseksi. Leinikkilajit (*Ranunculus L.*), suo-orvokki (*Viola palustris*), järvikorte (*Equisetum fluviatile*) ja järviruoko (*Phragmites australis*) jätettiin tutkimuksen ulkopuolelle, sillä niitä ei kasvanut tarpeeksi runsaana. Mustikka (*Vaccinium myrtillus*) ja pihlaja (*Sorbus aucuparia*) jätettiin tutkimuksesta pois, sillä lajeissa ei havaittu merkittävää sinkin kerääntymistä.

Syksyllä näytteet kerättiin läheltä kesän näytteiden koordinaatteja, mutta usein eri kohdasta näytteenottopistettä. Näytteet eivät myöskään ole samoista kasviyksilöstä sattumia lukuun ottamatta. Samojen kasviyksilöiden merkitseminen ja täsmälleen samoista näytteenkeruupisteistä luovuttiin näytteiden lukumäärän kasvattamiseksi ja näytteidenkeruun tehostamiseksi. Syksyllä samasta yksilöstä otettiin myös

kellastunut lehti tai neulanen, jos sellainen oli saatavilla, sekä metsäkortteen kohdalla kerättiin vihreä ja kellastunut yksilö samalta kasvupaikalta. Ainoastaan koivusta löydettiin tarpeeksi kellastuneita näytteitä, jotta vihreän ja kellastuneen näytteen sinkkipitoisuuden eroja voitiin vertailla, joten muiden lajien osalta ei tehty kellastuneen ja vihreän näytteen välistä vertailua.

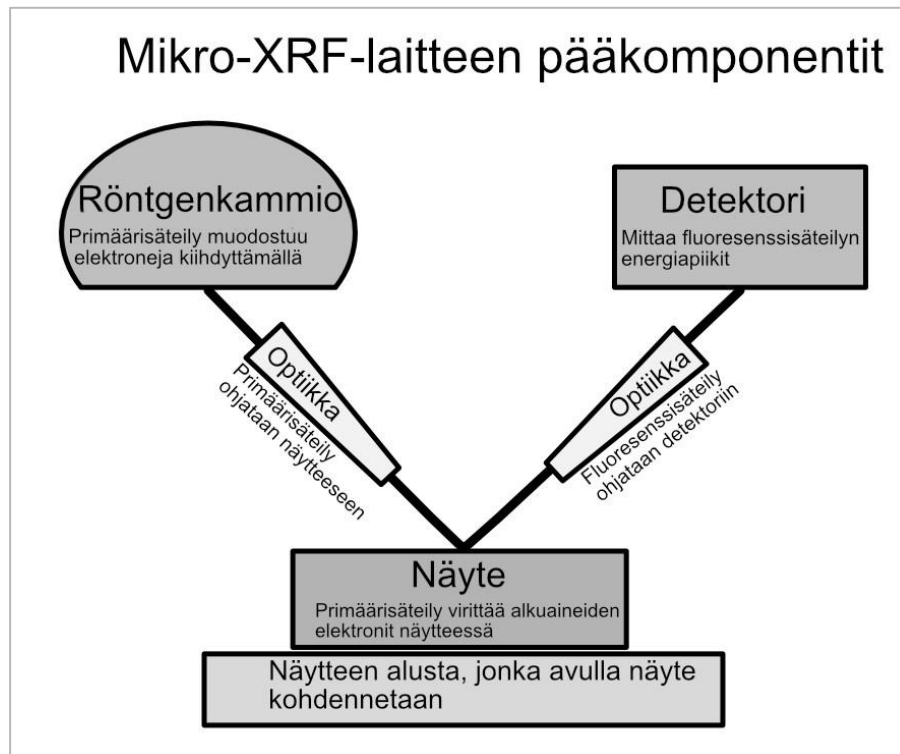
Laboratoriossa näytteet laitettiin kasviprässiin useaksi viikoksi, jotta ne kuivuisivat ja olisivat mahdollisimman tasapintaisia mikro-XRF-analyysiä varten. Prässäyksen jälkeen kasvit säilöttiin uudelleensuljettaviin muovisiin säilytyspusseihin (Amergrip). Lisäksi kasveista kirjattiin tarvittaessa ylös lisätietoja esimerkiksi poikkeuksellisen runsaasta nesteestä erittymisestä prässäyksen aikana. Näytteistä valikoitiin yksittäisiä lehtiä ja neulasia ja niistä leikattiin pieniä osanäytteitä mikro-XRF-mittausta varten, ja osanäytteet kiinnitettiin akryylilevylle kaksipuolisella teipillä. Lehtipuiden ja varpujen osanäytteiksi leikattiin neliömäiset palat lehtilavan tyviosasta mattoveistä käyttäen. Havupuista mitattiin kokonaiset neulaset (kuusi) tai puolitettu neulaspari (mänty). Metsäkortteesta leikattiin osanäytteeksi pala varresta, jossa kasvin surkastunut lehti sijaitsee. Koivun syksynäytteistä analysoitiin myös lajin kellastunut ruskalehti vihreän lehden lisäksi aina kun tällainen lehti oli kerättyä.

Osanäytteiden lisäksi jokaisesta lajista metsäkortetta lukuun ottamatta analysoitiin kokonainen lehti tai neulanen, jotta voitaisiin selvittää, mihin eri lehden tai neulasen osiin sinkki kerääntyy, ja onko sinkkipitoisuudella merkitystä siihen, mihin osiin sinkki kasvinosassa rikastuu. Kaikki mitattavat näytteet olivat toisiinsa nähden satunnaisessa lajinsisäisessä järjestyksessä, jottei mittaustilanteessa tapahtuisi painotuksia tietyn alueen näytteiden suhteen. Arvion mukaan saman paksuiset näytteet mitattiin samalla näytelevyllä.

4.2 Analyysimenetelmät

Tässä tutkimuksessa käytettiin mikro-XRF-analyysiä kasvien metallipitoisuuden selvittämiseksi. Mikro-XRF on nondestrukttiivinen menetelmä, eikä näytettä tarvitse homogenisoida analyysiä varten (Haschke 2014), joten näytteet säilyvät mahdollisimman koskemattomina. Mikro-XRF-analyysimenetelmän vaatimuksena tosin on, että analysoitavan näytteen pinnan on oltava mahdollisimman tasainen, jonka vuoksi näytteet prässättiin ennen mittauksia. Toinen rajoitus mikro-XRF-analyysissä on mikro-XRF-laitteen koko. Suurin osa näytteistä analysoitiin osanäytteinä, jotta ne mahtuisivat laitteen mittauslevylle, sekä myös mittausajan tehostamiseksi.

Mikro-röntgenfluoresenssianalyysi (mikro-XRF) perustuu siihen, että röntgenlähteellä kiihdyttävästä aineesta emittoituu fluoresenssisäteilyä. Jokaisella eri alkuaineella on oma yksilöllinen fluoresenssisäteilyn energia, josta muodostuneista energiapiikeistä voidaan tunnistaa eri alkuaineet, kun ne havaitaan laitteen detektorilla (Haschke 2014). Mikro-XRF-laitteen pääkomponentit on esitetty kuvassa 5. Mikro-XRF-laitteessa on röntgenkammio, jossa muodostetaan primäärisäteilyä kiihdyttämällä elektroneja voimakkaan sähkökentän avulla, jonka jälkeen tämä primäärisäteily ohjautuu näytteeseen säteilyä optimoivan optiikan kautta (Haschke 2014). Näytteessä primäärisäteily virittää näytteen alkuaineiden elektroneja niin, että alkuaineen elektroni poistuu sisimmältä elektronikuorelta korvautuen ulomman kuoren elektronilla, muodostaen näin jokaiselle alkuaineelle yksilöllisen fluoresenssisäteilyn energian (Haschke 2014). Muodostunut fluoresenssisäteily kulkeutuu jälleen optiikan läpi detektoriin, joka mittaa fluoresenssisäteilyn energiapiikit fotonien määrän avulla (Haschke 2014).



Kuva 5: Mikro-XRF-laitteen pääkomponentit Haschke (2014) mukaan.

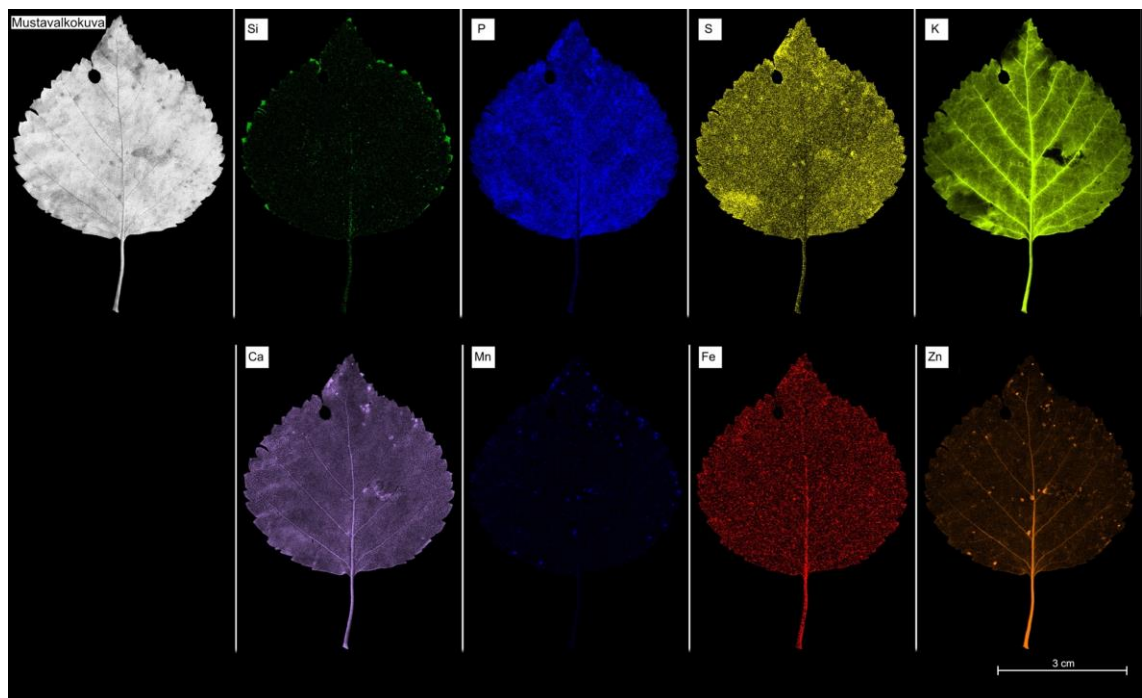
Mikro-XRF-analyysin tulokseen vaikuttaa informaatiovyvyys, joka tarkoittaa sitä syvyyttä, josta alkuaine on mahdollista mitata (Flude *et al.* 2017). Informaatiovyvyys määräytyy alkuaineen painon mukaan, ja on vaihteleva eri alkuaineiden välillä (Haschke 2014, Flude *et al.* 2017). Tämän lisäksi informaatiovyvyyteen vaikuttaa matriksi eli se, mitä materiaalia analysoitava näyte on (Haschke 2014). Mikro-XRF-analyysissä röntgensäde tunkeutuu mitattavan materiaalin sisään, ja eri painoiset alkuaineet käyttäytyvät eri tavalla. Kevyet alkuaineet voidaan mitata vain näytteen pintaosista, sillä syvältä mitattuna niiden signaalit ehtivät adsorptoitua matkalla detektoriin, eikä niitä tämän vuoksi havaita yhtä hyvin kuin raskaita alkuaineita (Flude *et al.* 2017). Tässä tutkimuksessa analysoitujen näytteiden matriksi on kevyttä orgaanisia materiaalia, ja tämän vuoksi raskaat alkuaineet kuten sinkki pystytään mittaamaan koko näytteen paksuudelta.

Tutkimuksessa käytettyä mikro-XRF-analyysiä voidaan kutsua semi-kvantitatiiviseksi menetelmäksi; mikro-XRF-analyysi tuottaa kvalitatiivista dataa alkuainekarttoina, joiden perusteella data voidaan muuttaa kvantitatiiviseksi eri keinoin. Mikro-XRF-analyysin avulla ei voida mitata tässä tutkimuksessa käytettyjen näytteiden todellisia pitoisuuksia, sillä nyt käytetyt näytteet eivät olleet homogeenisia. Tässä tutkimuksessa sinkin

pitoisuus tai määrä ei siis kuvaa näytteen todellista pitoisuutta, vaan sitä määrää fotoneja, joita laitteen detektoreihin tulee sekunnissa. Näin ollen sinkkiarvojen yksikkönä on detektorille tulevien fotonien määrä sekunnissa (counts per second per electronvolt eli cps/eV), joka kuvaa alkuaineen runsautta mitatussa kohdassa.

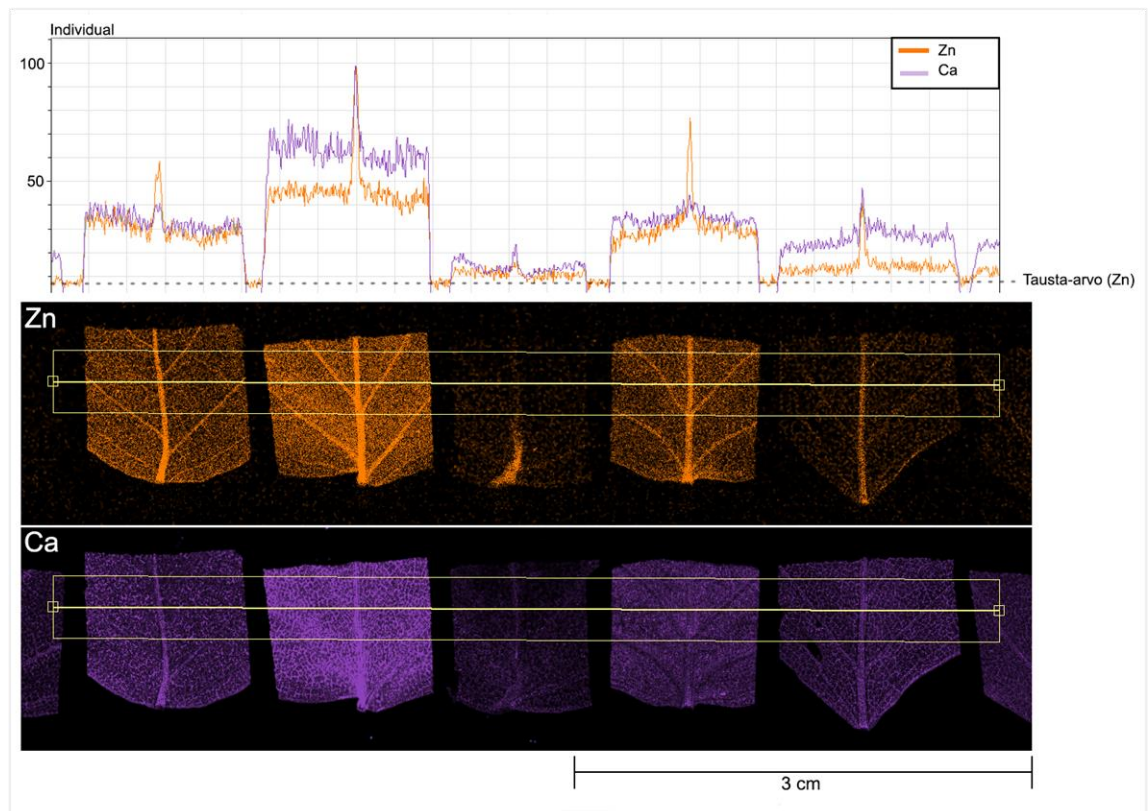
Mikro-XRF-analyysissä käytettiin M4 Tornado -mikro-XRF-spektrometriä, jossa on rodiumanodi. Ennen jokaista mittausajoa laitteen molemmat detektorit kalibroitiin käyttäen zirkoniumin standardinäytettä. Röntgenkammion alipaine oli 20 mbar, ja röntgensäteen koko 20 μm . Röntgenputken jännite oli 50 kV ja sähkövirta 600 μA . Kuvaus suoritettiin 50 μm välein 12 ms mittausajalla jokaista mittauspistettä kohden.

Mikro-XRF-analyysin tuottamassa alkuainekartassa alkuaineiden pitoisuudet on kuvattu värin kirkkauden mukaan niin, että mitä kirkkaampi väri, sitä enemmän alkuainetta mitatussa pisteessä on. Tässä tutkimuksessa näytteistä analysoitiin aluksi selkeimmin havaitut alkuaineet Si, P, S, K, Ca, Mn, Fe ja Zn. Esimerkki niiden esiintymisestä koivun lehden alkuainekartalla esitetään kuvassa 6. Tässä tutkimuksessa sinkin alkuainekarttoja tutkimalla selvitettiin kvalitatiivisesti, mihin osiin kasvin lehteä tai neulasta sinkki rikastuu.



Kuva 6: Esimerkkikuva koivun lehden mikro-XRF-analyysin tuottamista eri alkuainekartoista.

Jotta mikro-XRF-analyysin datasta saatiin kvantitatiivista, jokaisesta osanäytteen alkuainekartasta tehtiin viiva-analyysi. Viivavalinnan paksuus oli 2,14 cm. Paksuus määräytyi sen mukaan, että analysointialalla olisi mahdollisimman laaja alue häiriintymätöntä näytettä, ja sama paksuus sopisi kunkin kasvilajin jokaisen osanäytteen kokoon. Kuvassa 7 esitetään viiva-analyysimenetelmä visuaalisesti. Kuvaan on merkitty myös sinkin pleksilasista tuleva tausta-arvo, joka on n. 3–4 cps. Pleksilasin vuoksi mikään näyte ei sinkkipitoisuudeltaan ole alle tämän tausta-arvon. Esimerkkikuvassa on normalisoitu pitoisuusarvoja niin, että suurin pitoisuus saa arvon 100, ja pienin 0. Tutkimuksessa käytettiin kuitenkin todellisia cps-pitoisuuksien arvoja viiva-analyysissä.



Kuva 7: Esimerkkikuva alkuainekartan viiva-analyysistä, jonka pohjalta osanäytteen sinkkiarvot laskettiin kvantitatiiviseen muotoon (cps).

Viivatyökalu valitsee kuva-alalta viivamaisen valinnan, joten tämän jälkeen näytteet eriteltiin yhtenäisestä viivavalinnasta erillisiksi näytteiksi seuraamalla selkeästi näkyvän kalsiumin pitoisuuskäyrää. Halkeamia tai lovia sisältävät näytteet pyrittiin viivatyökalulla valitsemaan niin, ettei turmeltunut osa olisi ollut valinnan sisäpuolella, ja joskus näytevalinta tehtiin vain puolikkaan lehden osalta. Nämä poikkeukset näytteen alan

valinnassa kirjattiin ylös. Lisäksi viivadiagrammista kirjattiin ylös sinkin maksiarvo kustakin näytteestä. Excelissä viiva-analyysin arvoista laskettiin sinkin ja muiden tutkittavien alkuaineiden maksimi- ja keskiarvo kyseisen näytteen koko valinta-alalta. Trendien havaitsemiseksi näytteiden sinkkiarvot järjestettiin scatter plot -kuvaajille niin, että eri aikoina otetut näytteet esitettiin omina arvosarjoinaan. Jokainen tutkittava laji analysoitiin erikseen. Tämän lisäksi koivun näytteistä kuvattiin myös keltaisen ja vihreän lehden sinkkipitoisuudet pylväsdiagrammin avulla.

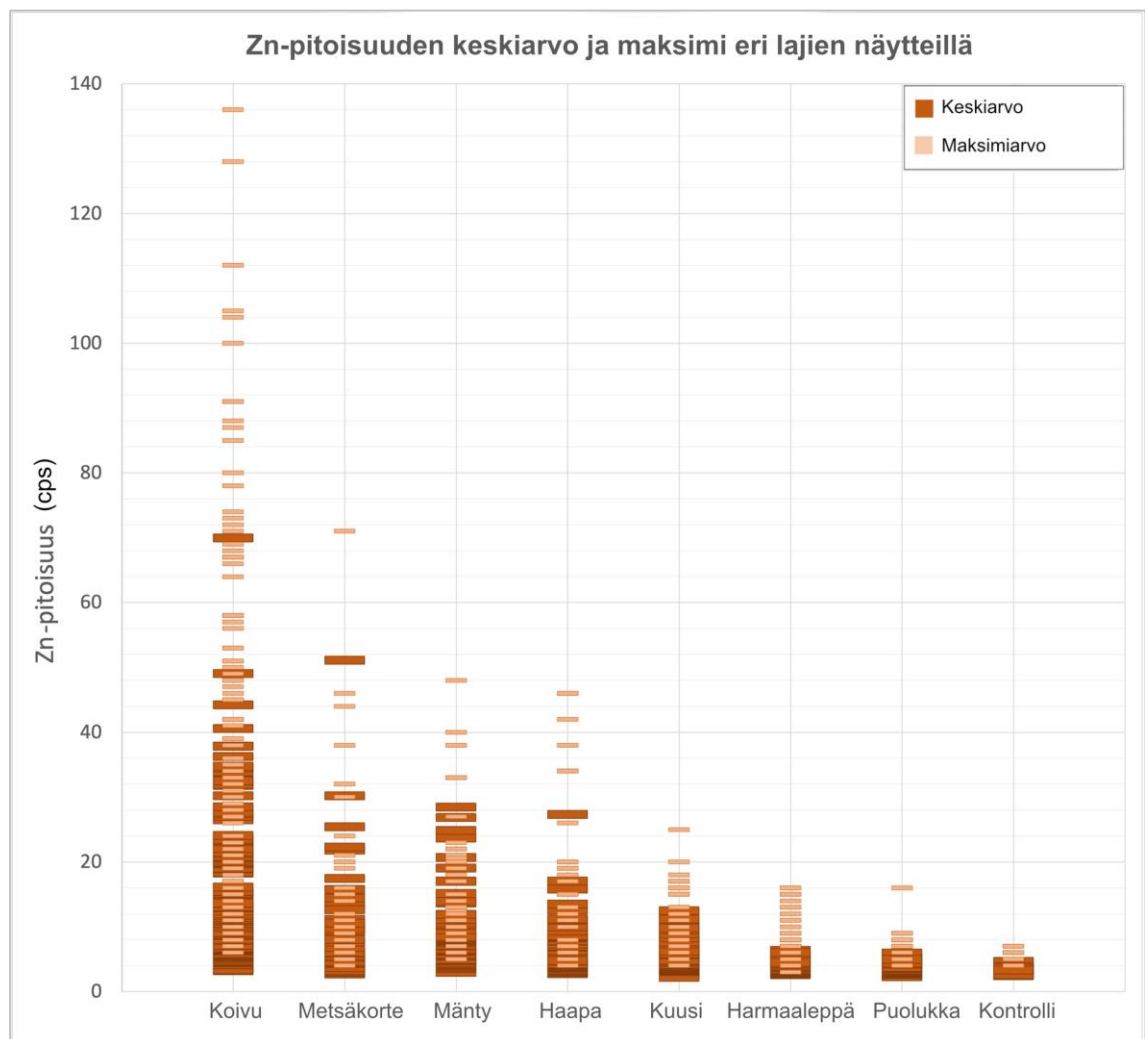
QGIS-paikkatieto-ohjelmassa näytteiden sinkkiarvot sijoitettiin kartalle lajeittain, ja ne luokiteltiin kymmeneen osioon sinkin keskiarvon mukaan, käyttäen luonnollisten luokkarajojen luokitusta. Tällaisessa luokituksessa eri osiot määräytyvät niin, että kussakin ryhmässä keskihajonta on pienempää osioiden sisällä kuin luokkien välillä. Tämänkaltainen luokittelutapa katsottiin parhaiten edustavan näytteiden sinkkipitoisuutta kartalla. Datan pohjalta jokaisesta lajista tehtiin näytepistekartta, josta voidaan tulkita sinkkipitoisuuden spatiaalista vaihtelua tutkimusalueella. Jotta kaikki mittaustulokset näkyisivät kartalla, samasta paikasta tai erittäin läheltä toisiaan kerätyt näytteet on aseteltu limittäin kartalle, joten näytepisteiden sijainnit eivät ole täysin absoluuttiset. Lajikohtaisten karttojen lisäksi kaikista näytteistä tehtiin lämpökartta, joka kuvastaa kaikkien näytteiden pitoisuuden intensiteetin tutkimusalueella.

Sinkin jakautumisen tutkimisessa yksittäisestä näytteestä käytettiin kokonaisia lehtiä tai neulasia, sekä metsäkortteesta varren nivelosaa, jossa vartta kiertävä lehti sijaitsee. Analysointi tehtiin näytteistä, joiden sinkkipitoisuus oli selkeästi koholla. Analyysiin valittiin näytteitä sekä kesän että syksyn näytteistä, jotta kasvukauden vaikutusta voidaan tulkita näytteiden sinkkipitoisuuksien jakautumisesta.

5 Tulokset

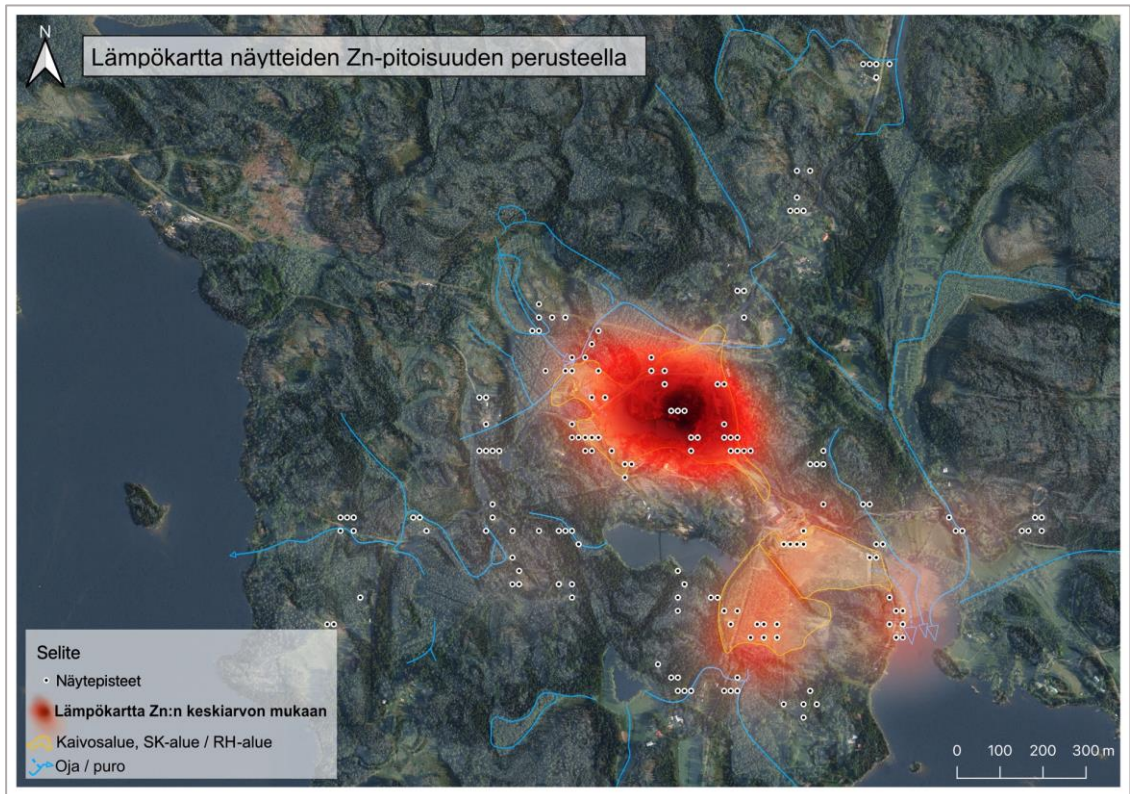
5.1 Sinkkipitoisuuden vaihtelu

Kaikkien näytteiden sinkkipitoisuuden maksimi- ja keskiarvot on esitetty kuvassa 8. Tutkittavista näytteistä koivunlehdissä mitattiin korkeimmat sinkkipitoisuudet, tämän lisäksi myös metsäkorteella, mänyllä ja haavalla mitattiin selkeästi kohonneita sinkkipitoisuuksia. Kuusella, puolukalla ja harmaaleppäällä sinkkiarvot kohosivat vähiten, mutta myös niiden maksimi- ja keskiarvopitoisuudet korkeimmillaan ylsivät yli kaikkien lajien kontrollinäytteiden sinkkipitoisuuden vaihteluvälin. Keskimäärin sinkkipitoisuuden keskiarvo näytteissä oli noin puolet maksimiarvosta kaikilla lajeilla.



Kuva 8: Sinkkipitoisuus ja niiden maksimi- ja keskiarvopitoisuuksien vaihteluvälit eri kasvilajeilla sekä kontrollinäytteillä

Kuvassa 9 kaikki näytteet on arvotettu sinkin keskiarvon mukaan niin, että lämpökartan tummuus kuvastaa sinkkipitoisuuden voimakkuutta. Kuvan lämpökartassa kaivosalue sekä sivukivialueet korostuvat, ja sinkkipitoisuuden voimakkuus näytteissä vähenee kauempana kaivosalueesta.

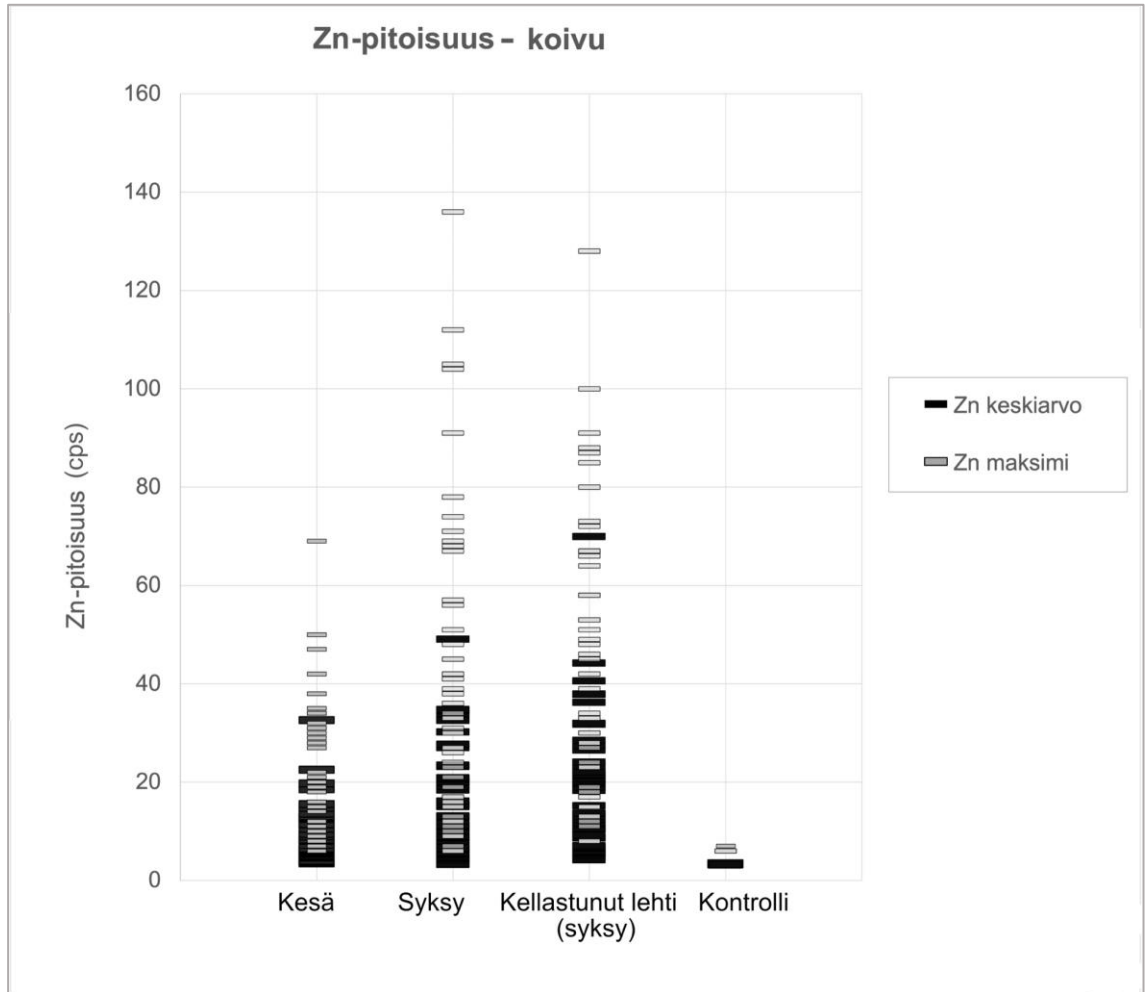


Kuva 9: Lämpökartta, jossa värin tummuus kuvaa sinkin pitoisuutta kaikilla näytteillä.

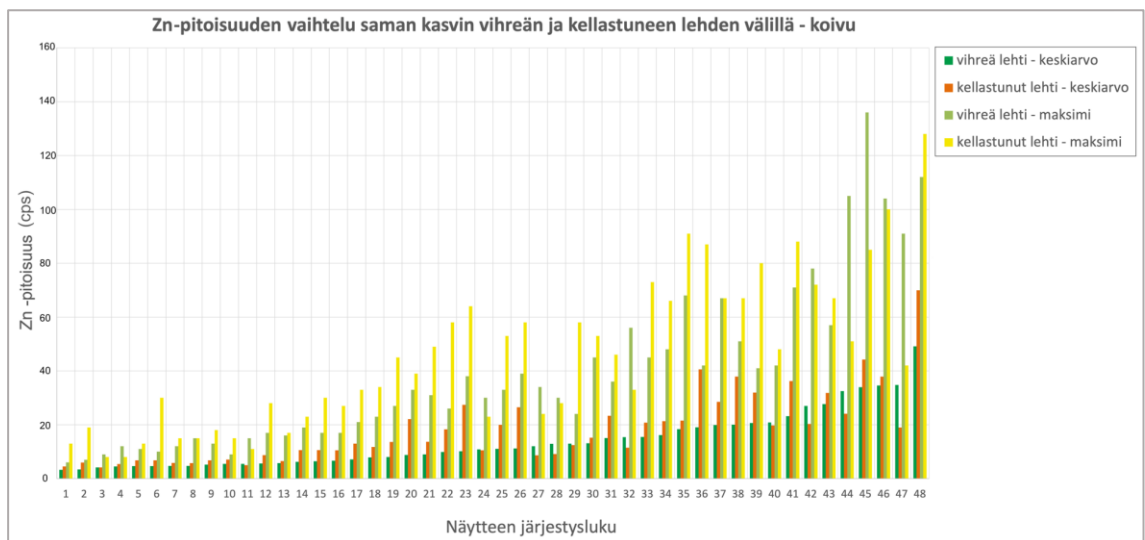
5.2 Sinkkipitoisuuden temporaalinen vaihtelu

5.2.1 Koivu

Eniten sinkkiä sisältäneet koivunäytteet on useimmiten havaittu syksyn näytteissä (kuva 10). Kontrollinäytteiden sinkkipitoisuudet ovat huomattavasti alhaisemmat ja suurimmalla osalla tutkimuksen koivunäytteistä sinkkipitoisuus on kontrollinäytteitä korkeampi. Tämän lisäksi syksyn näytteiden keskinäinen vertailu osoittaa, että lehtivihreää vähemmän sisältävät, kellastuneet lehdet sisältävät keskimäärin enemmän sinkkiä kuin saman kasvin vielä vihreät lehdet (Kuva 11).



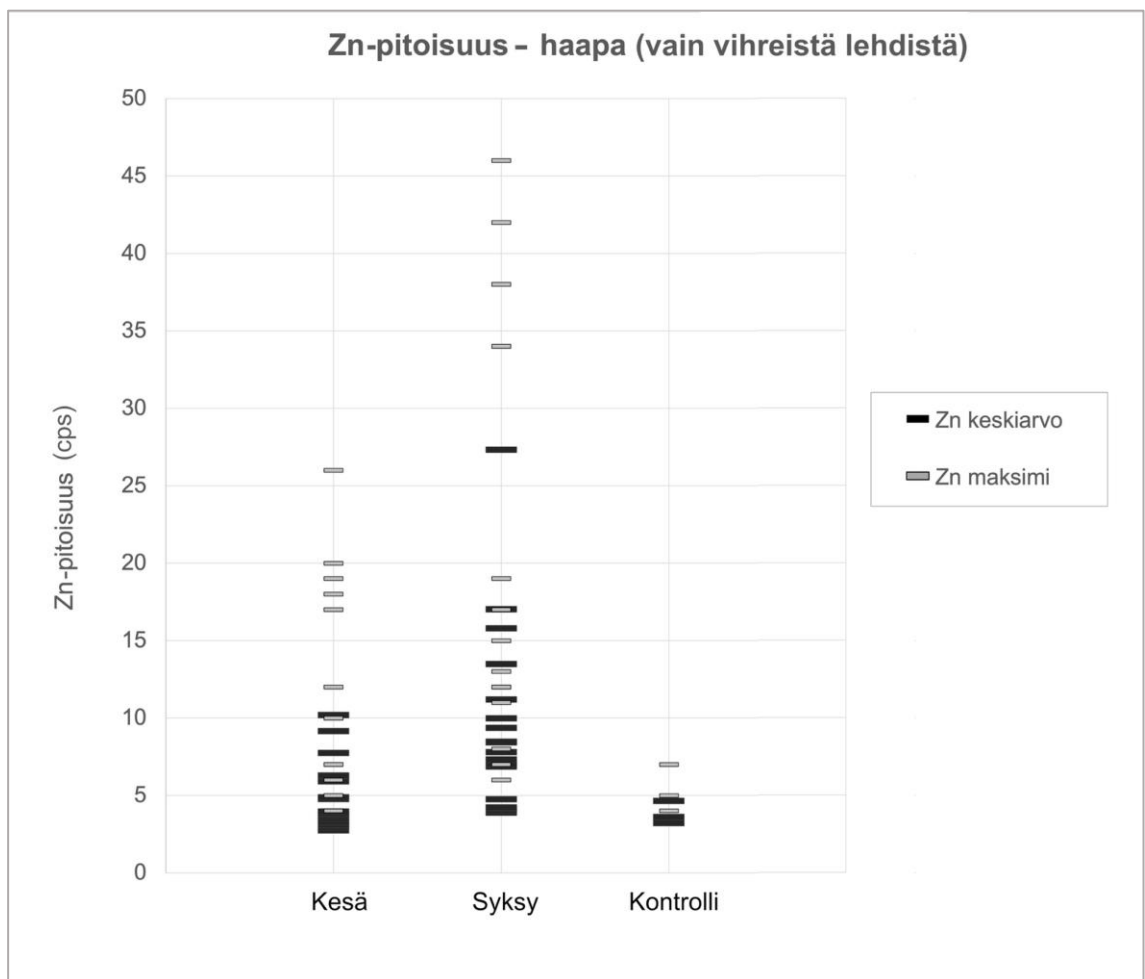
Kuva 10: Sinkkipitoisuuden vaihtelu koivun näytteissä



Kuva 11. Sinkkipitoisuuden vaihtelu koivun vihreän ja kellastuneen lehden välillä

5.2.2 Haapa

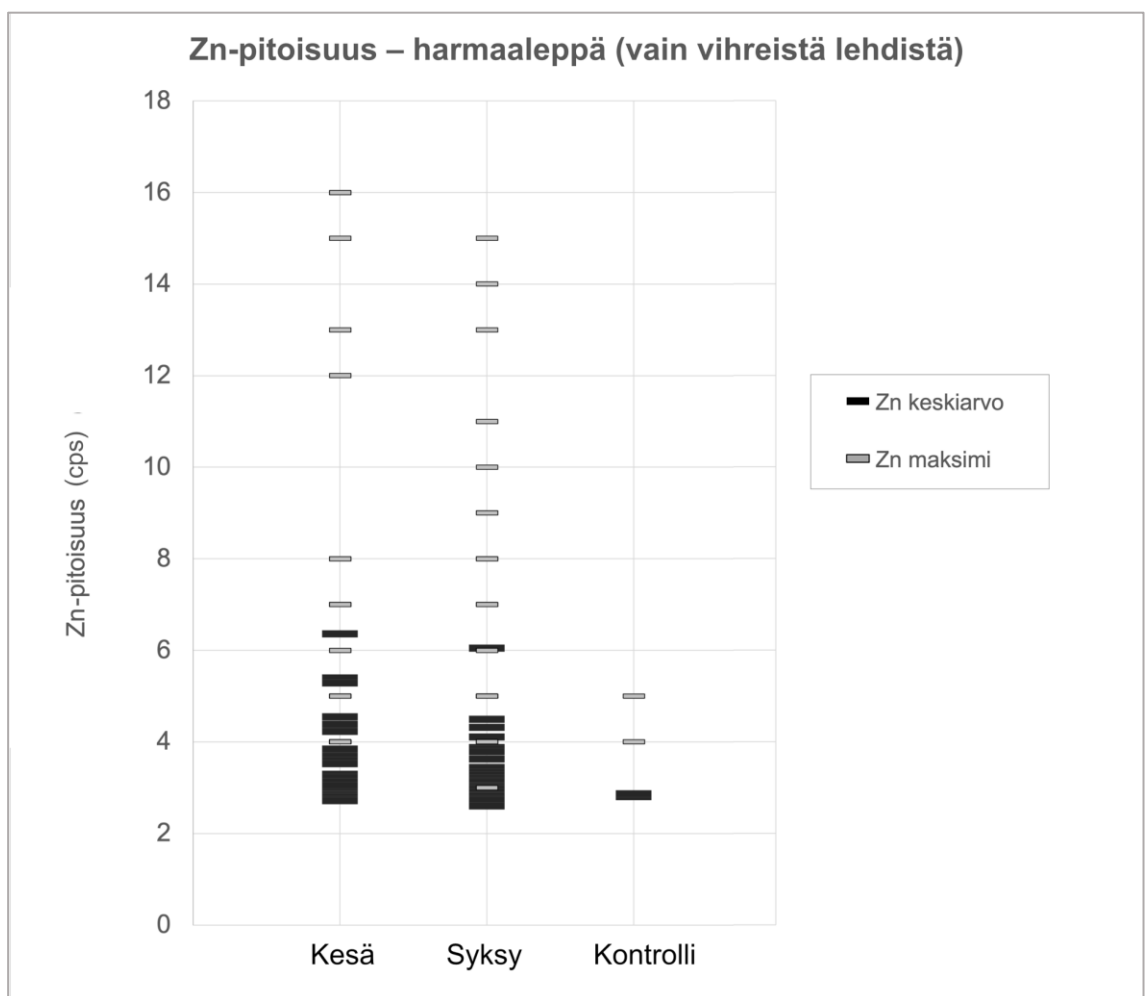
Haapanäytteiden suurimmat sinkkipitoisuudet on mitattu syksyn näytteistä, ja suurimmassa osassa kesän näytteistä sinkkipitoisuus on vähäinen verrattuna syksyn näytteisiin (kuva 12). Haavan kontrollinäytteissä sinkkipitoisuus on alhaisempi kuin tutkimuksen näytteissä.



Kuva 12. Sinkkipitoisuuden vaihtelu haavan näytteissä

5.2.3 Harmaaleppä

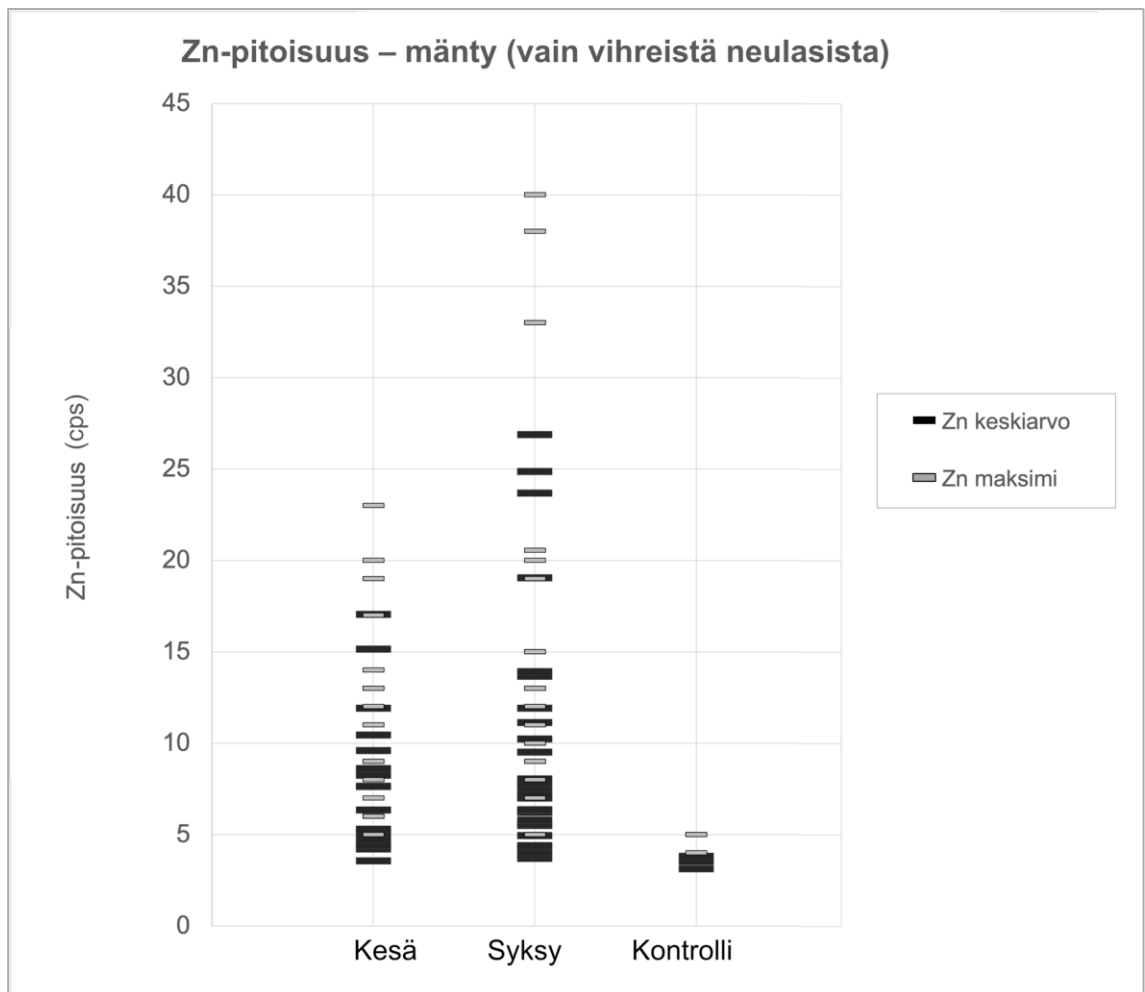
Korkeimmat harmaaleppän sinkkipitoisuudet on mitattu kesän näytteistä, mutta syksyn näytteissä on määrällisesti enemmän kohonneita sinkkipitoisuuksia kesän näytteisiin verrattuna (kuva 13). Kontrollinäytteiden sinkkipitoisuus on vähäisempi kuin suurella osalla tutkimuksen harmaaleppän näytteistä.



Kuva 13. Sinkkipitoisuuden vaihtelu harmaaleppän näytteissä

5.2.4 Mänty

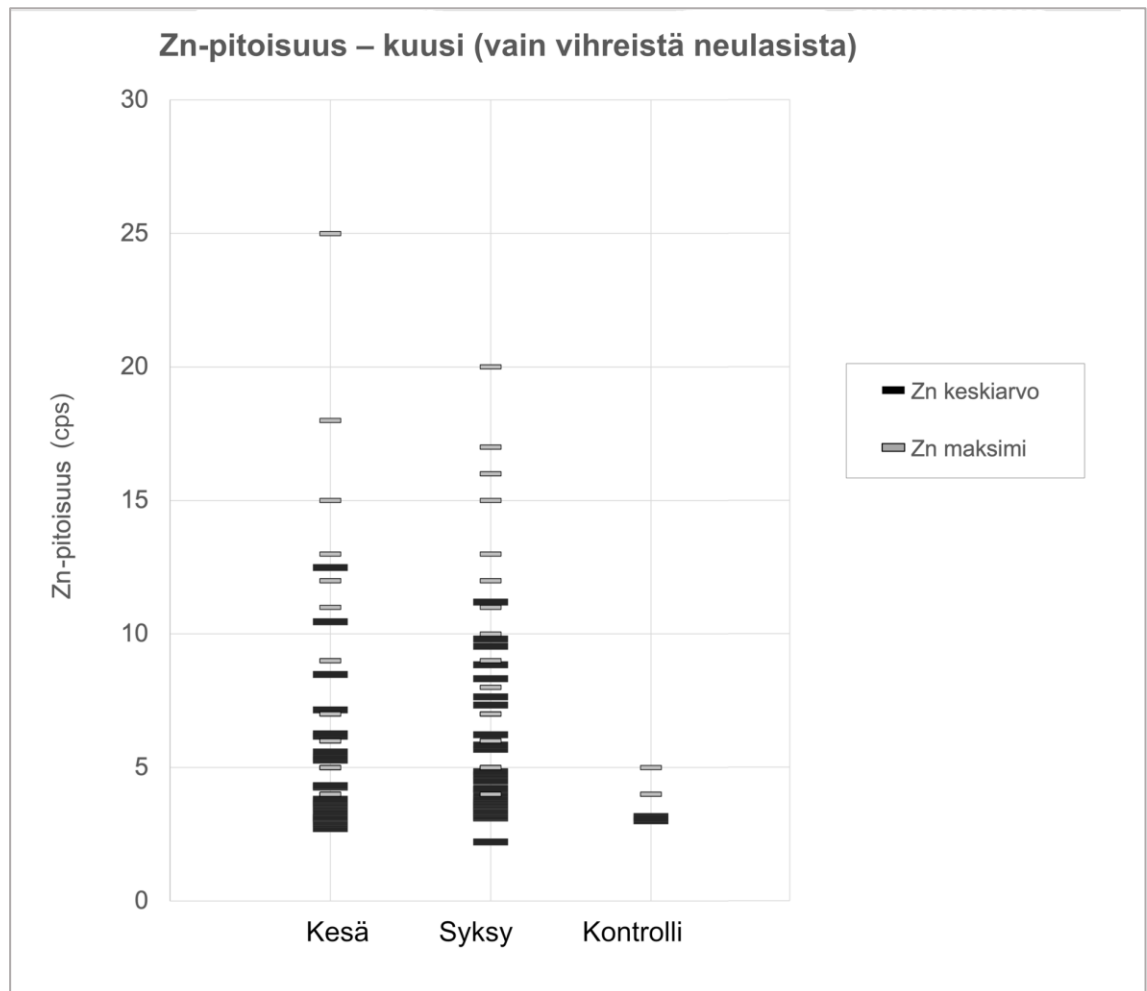
Eniten sinkkiä sisältäneet mäntynäytteet on mitattu syksyn näytteistä (kuva 14). Kontrollinäytteiden sinkkipitoisuus on alhainen, ja suurimmalla osalla tutkimuksen mäntynäytteistä pitoisuus on korkeampi.



Kuva 14. Sinkkipitoisuuden vaihtelu männyn näytteissä

5.2.5 Kuusi

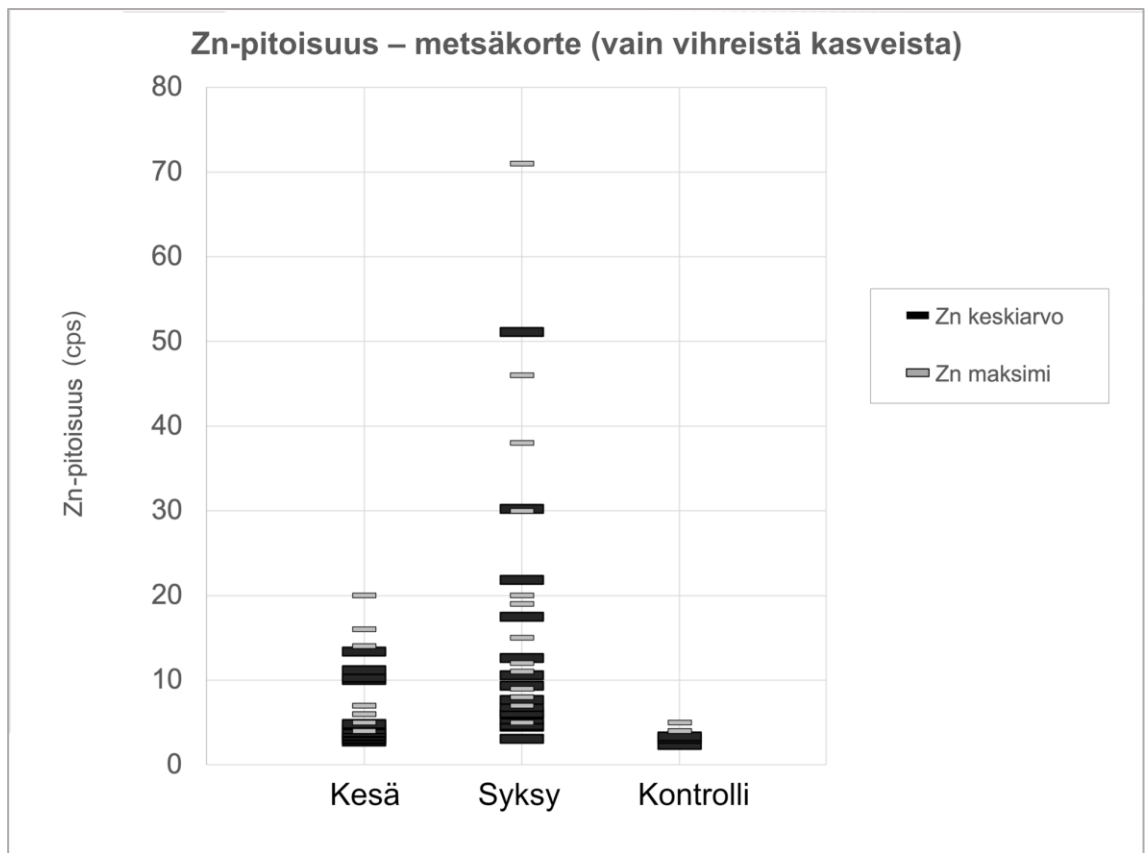
Kuusen kohdalla sinkkipitoisuuden voimakkuus ei juurikaan vaihtelee kesän ja syksyn näytteiden välillä (kuva 15). Kesän näytteissä on yksittäisiä korkeampia pitoisuuksia, mutta suurempi osa kohonneista pitoisuuksista on mitattu syksyn näytteistä. Kontrollinäytteiden pitoisuudet ovat alhaisemmat kuin suuren osan tutkimuksen kuusinäytteistä.



Kuva 15. Sinkkipitoisuuden vaihtelu kuusen näytteissä

5.2.6 Metsäkorte

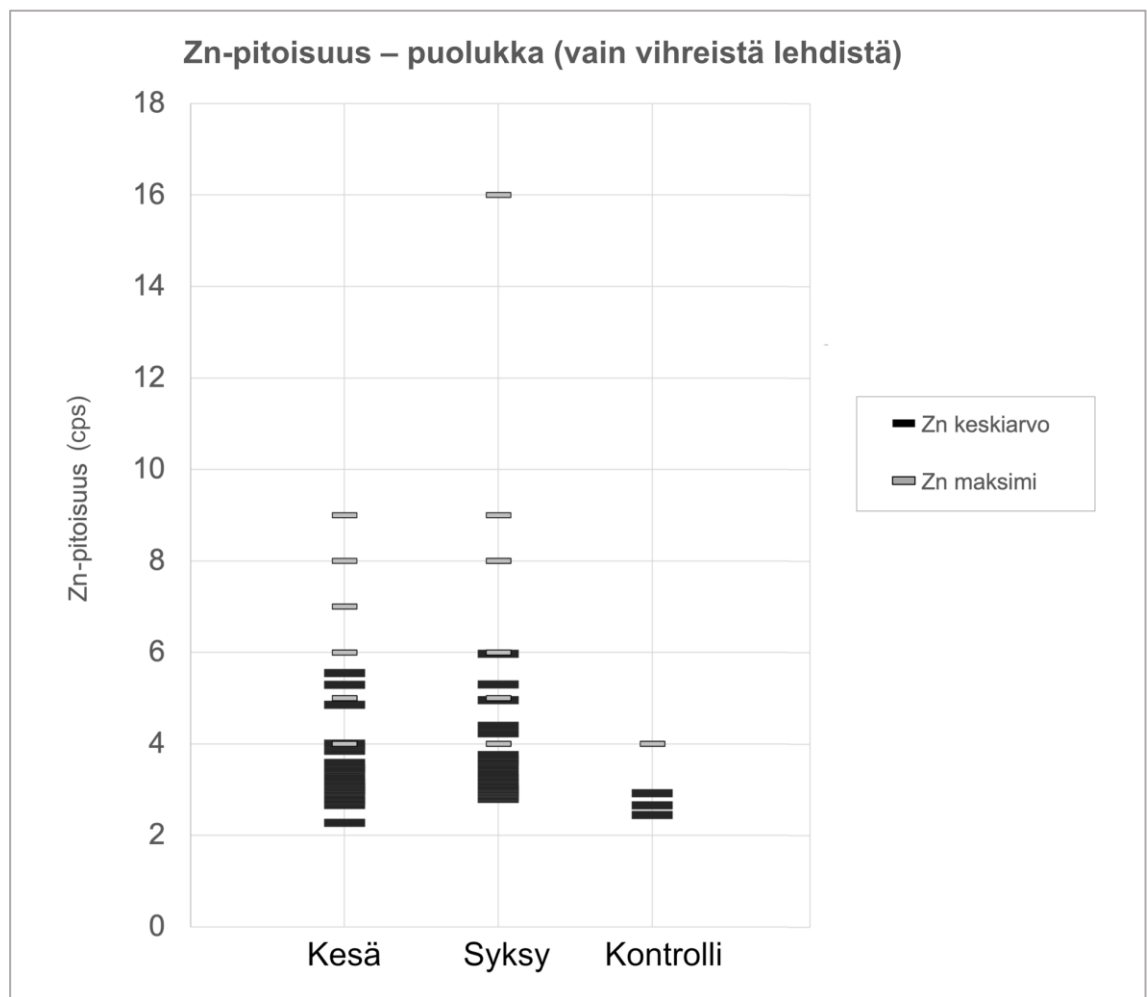
Metsäkortteen näytteiden sinkkipitoisuus on selkeästi korkeampi syksyn näytteissä (kuva 16). Suurimmalla osalla tutkimuksen metsäkortenäytteistä sinkkipitoisuus on kontrollinäytteitä korkeampi.



Kuva 16. Sinkkipitoisuuden vaihtelu metsäkortteen näytteissä

5.2.7 Puolukka

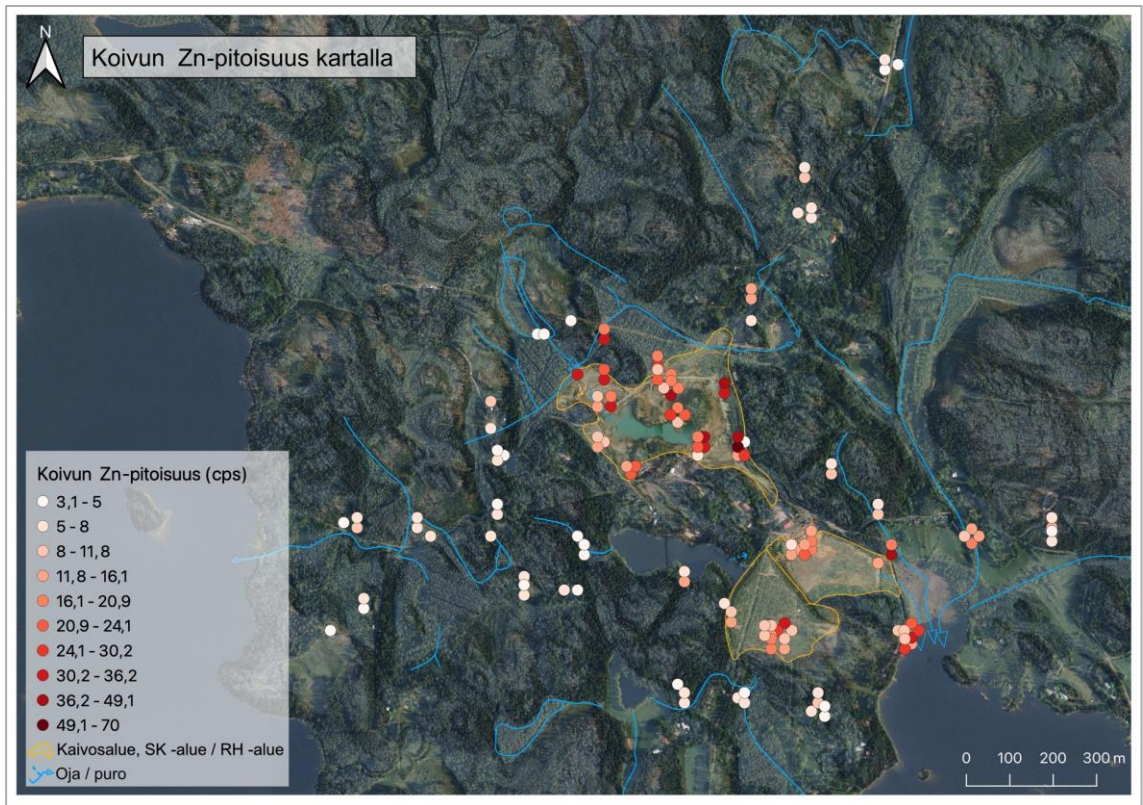
Puolukan syksyn ja kesän näytteiden välillä sinkkipitoisuus ei painotu selkeästi kumpaankaan näytteenottoaikaan (kuva 17). Vaikka sinkkipitoisuus on muihin lajeihin verrattuna alhainen lähes kaikissa näytteissä, suurimmalla osalla tutkimuksen puolukkanäytteistä on korkeampi sinkkipitoisuus kuin kontrollinäytteillä.



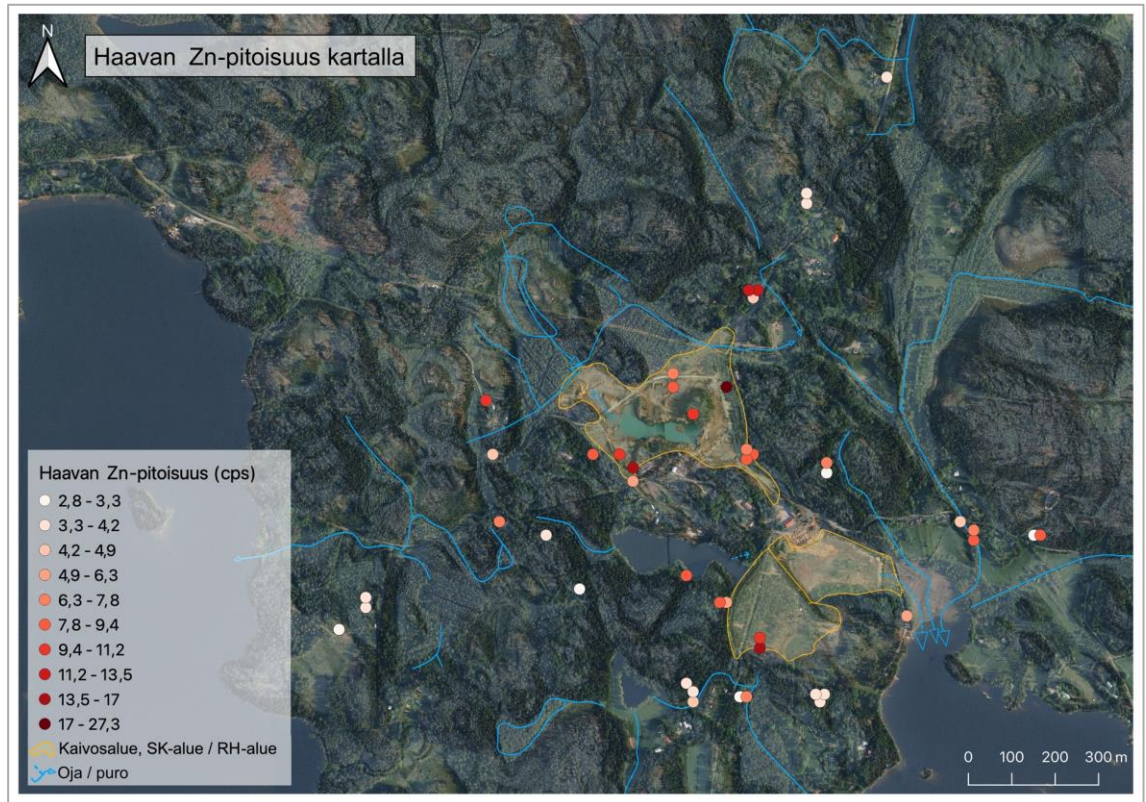
Kuva 17. Sinkkipitoisuuden vaihtelu puolukan näytteissä

5.3 Sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu

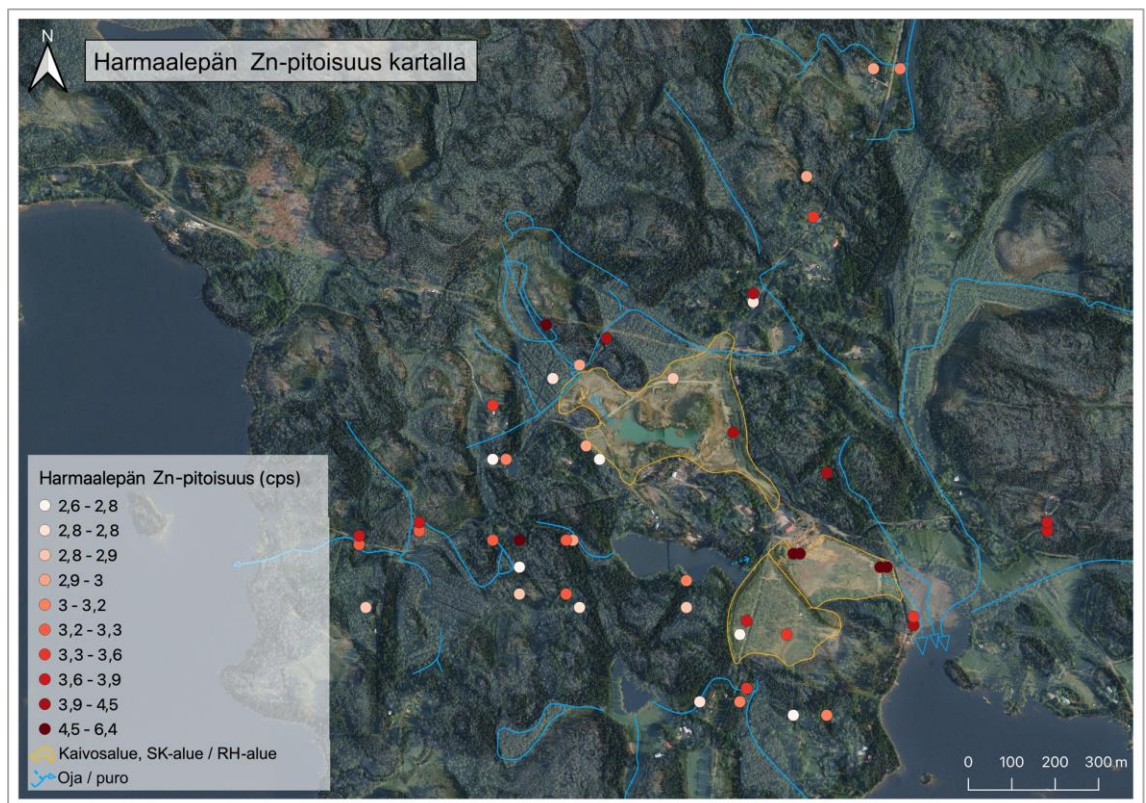
Kuvissa 18–24 esitetään sekä kesän että syksyn näytteet ja näytteiden sinkkipitoisuuden keskiarvo sijoitettuna kartalle. Sinkkipitoisuuden jakautuminen on vaihtelevaa eri lajien välillä. Suurin osa korkean sinkkipitoisuuden näytteistä kaikilla lajeilla sijoittuu sivukivi- ja rikastushiekka-alueelle, sekä rikastushiekka-alueen eteläpuolelle Tarklahden rantaan. Sinkkipitoisuuden väheneminen tapahtuu nopeasti etäisyyden kasvaessa kaivosalueeseen, varsinkin kasvilajeilla, joissa sinkkipitoisuus on korkea.



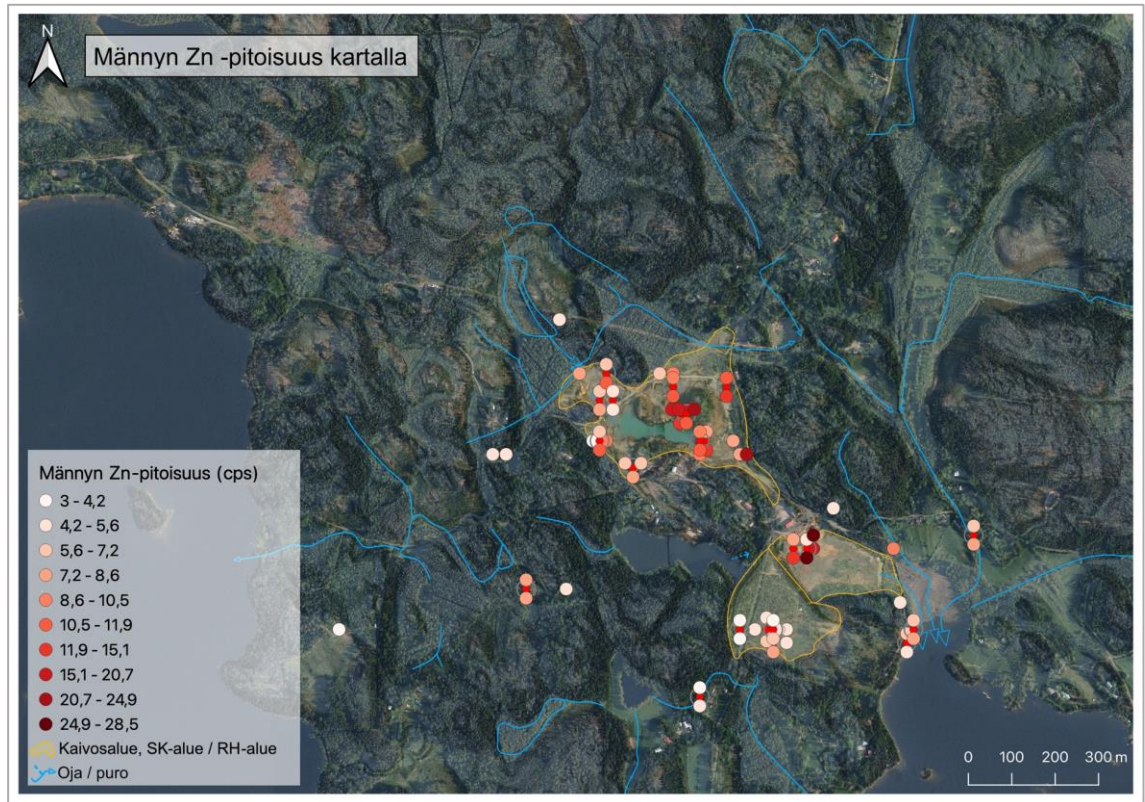
Kuva 18: Koivun sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla



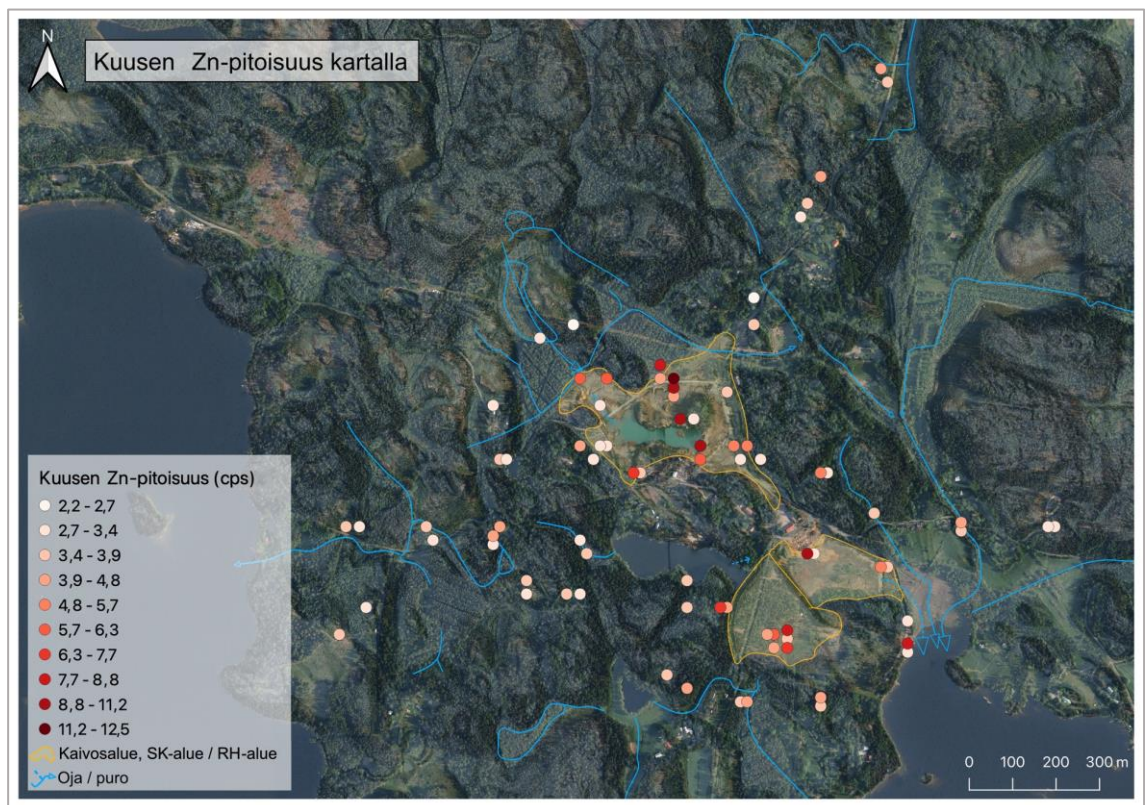
Kuva 19: Haavan sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla



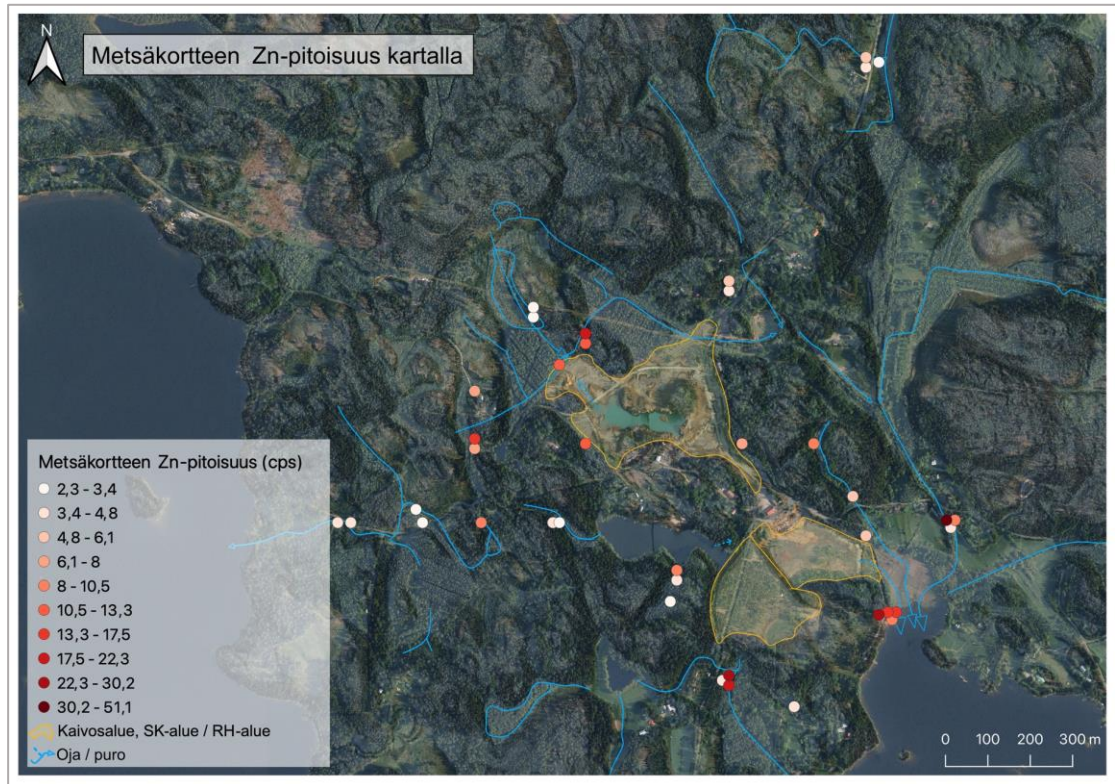
Kuva 20: Harmaalepän sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla



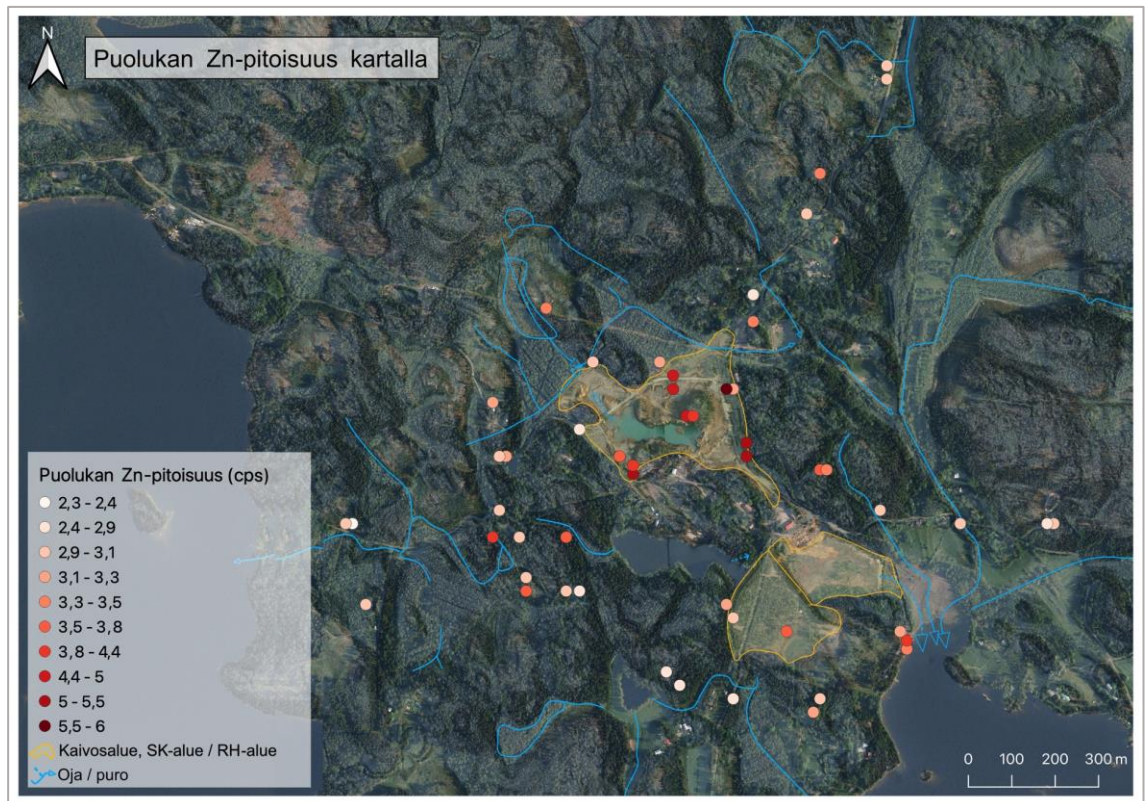
Kuva 21: Männyn sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla



Kuva 22: Kuusen sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla



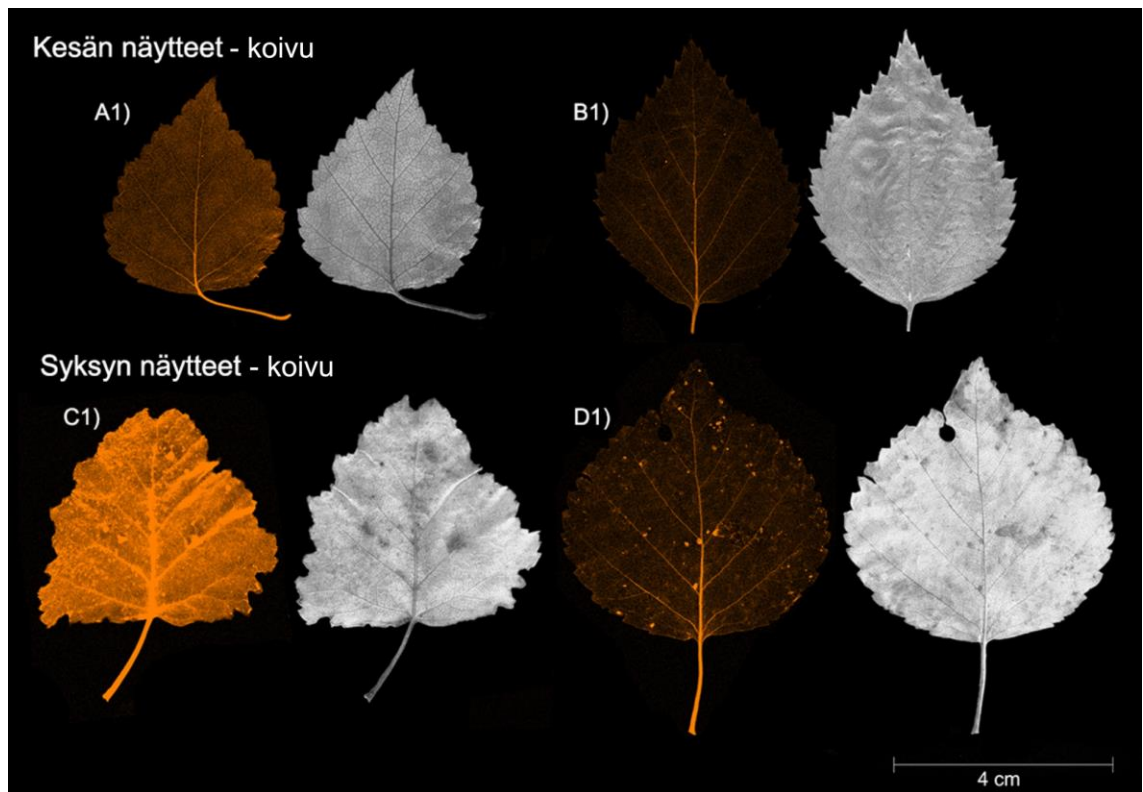
Kuva 23: Metsäkortteen sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla



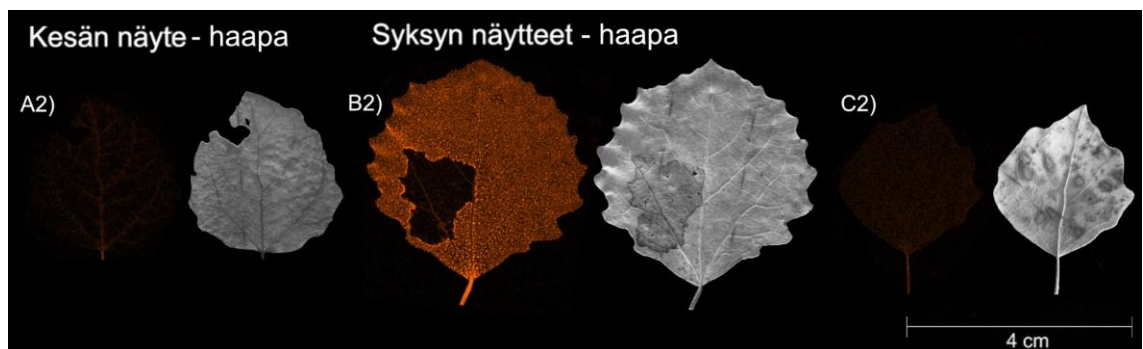
Kuva 24: Puolukan sinkkipitoisuuden spatiaalinen vaihtelu kartalla

5.4 Sinkin kerääntyminen kasvinäytteiden eri osiin

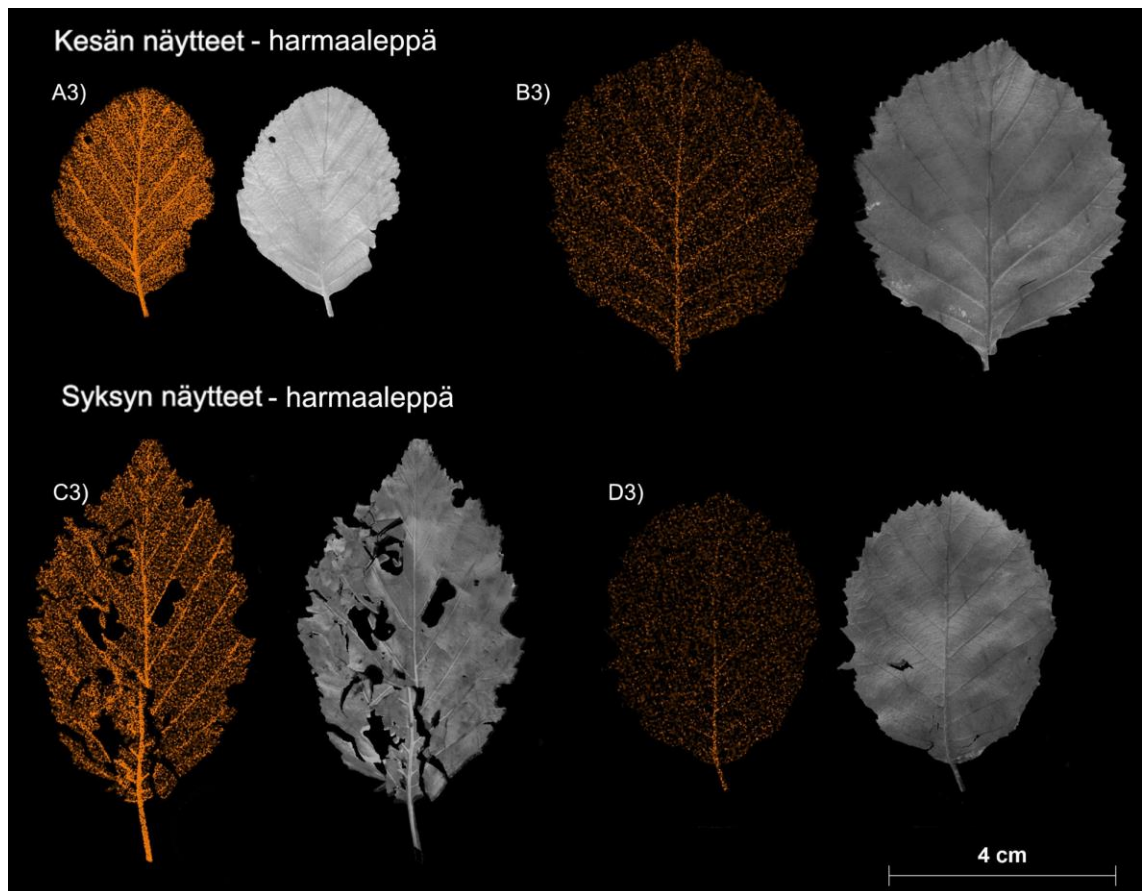
Kokonaisista lehdistä ja neulasista tehty mikro-XRF-analyysi sekä visuaalinen tarkastelu osoittavat, että sinkki kertyy lehtipuissa (kuvat 25, 26 ja 27) kesällä lehtisuoniin ja lehtiruotiin, mutta syksyn näytteissä sinkki on levinnyt myös muualle lehtien osiin. Koivun osalta kesän näytteessä A1 (kuva 25) sinkki on rikastunut laajalti kaikkialle lehden osiin, mutta lehtiruoti ja lehtisuonet varsinkin lehtilavan tyvellä korostuvat runsaamman sinkkipitoisuuden vuoksi. Myös toisessa koivun kesän näytteessä B1 sinkki on rikastunut erityisesti lehtiruotiin ja lehtisuoniin. Koivun syksyn näytteessä C1 sinkkipitoisuus on huomattavasti korkeampi kuin toisessa syksyn näytteessä D1, mutta kummassakin lehtiruoti sekä lehtisuonet korostuvat korkeamman sinkkipitoisuuden takia. Tämän lisäksi molemmissa syksyn näytteissä voidaan havaita laikkuja, joissa sinkkipitoisuus on korkea. Haavan osalta kesän näytteessä A2 (kuva 26) sinkki on rikastunut ainoastaan vähän lehtiruotiin ja erittäin vähän lehtisuoniin. Haavan syksyn näytteessä B2 sinkki on levittäytynyt kaikkialle lehtilapaan, mutta lehtiruoti erottuu voimakkaimmin, kun taas näytteessä C2 lehtilapa erottuu vain hyvin himmeästi vähäisen sinkkipitoisuuden johdosta, ja ainoastaan näytteen lehtiruoti korostuu hieman korkeamman sinkkipitoisuuden takia. Harmaalepän kokonaisissa kesän näytteissä A3 ja B3 (kuva 27) sinkkiä on rikastunut koko lehtilavan alueelle, mutta lehtisuonissa ja lehtiruodissa rikastuminen on voimakkainta. Harmaalepän syksyn näytteissä C3 ja D3 sinkin rikastuminen on hyvin samankaltaista kuin kesän näytteissä, ainoastaan hieman vähäisempää.



Kuva 25: Koivun lehtien alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä

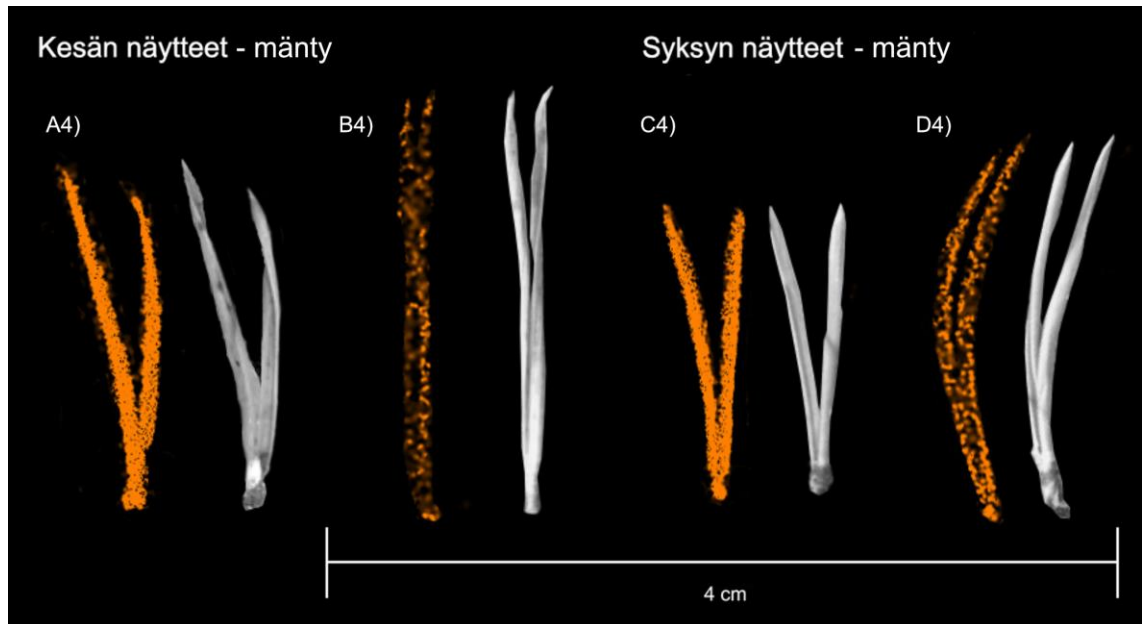


Kuva 26: Haavan lehtien alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä.

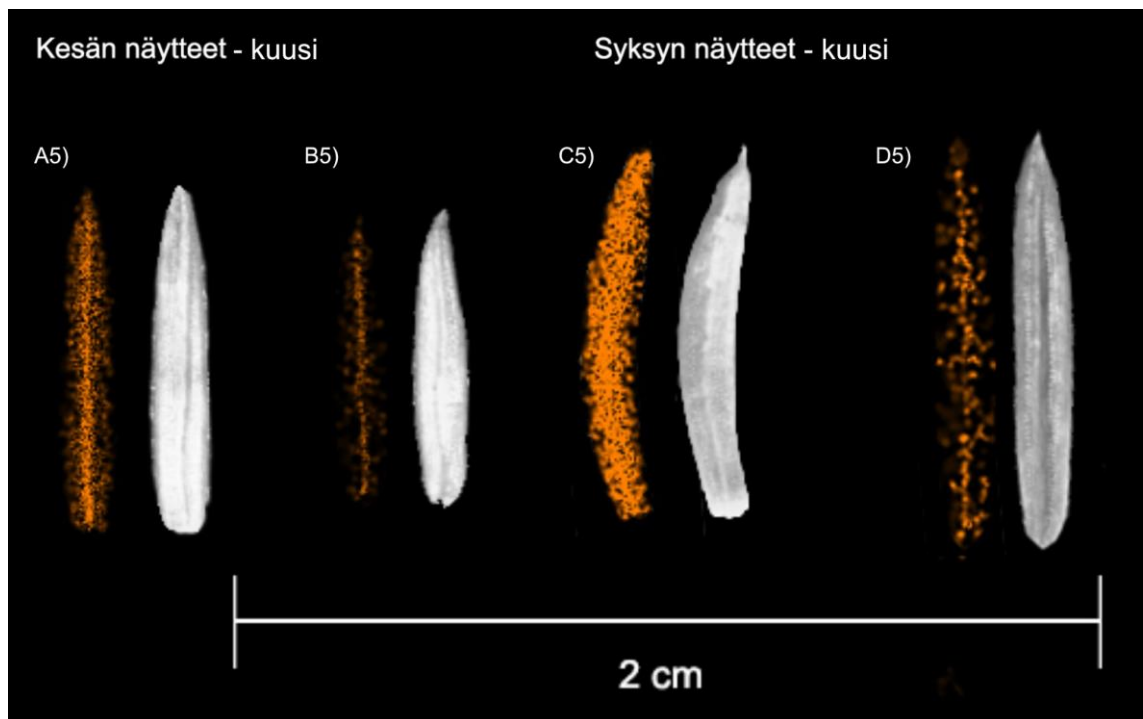


Kuva 27: Harmaaleppän lehtien alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä.

Tutkituissa havupuissa (kuva 28 ja 29) sinkki rikastuu tasaisesti koko neulasen alueelle, mikäli sinkkiä on runsaasti. Männyn osalta kesän näytteissä A4 ja B4 sinkki on rikastunut koko neulasen alueelle, mutta näytteessä B4 se on vähäisempää. Myös syksyn näytteissä C4 ja D4 sinkin rikastuminen on samankaltaista kuin kesän näytteissä. Kuusen osalta kesän näytteissä A5 ja B5 (kuva 28) sinkki on kertynyt neulasen keskialueelle, jossa johtojännesysteemi sijaitsee. Kuusen kokonaisessa syksyn näytteessä C5 (kuva 29) sinkkiä on runsaasti, ja sitä on rikastunut koko neulasen alueelle, kun taas näytteessä D5 sinkkipitoisuus on alhaisempi, jolloin sinkkiä on rikastunut eniten neulasen keskialueella kuten kesän näytteissä.

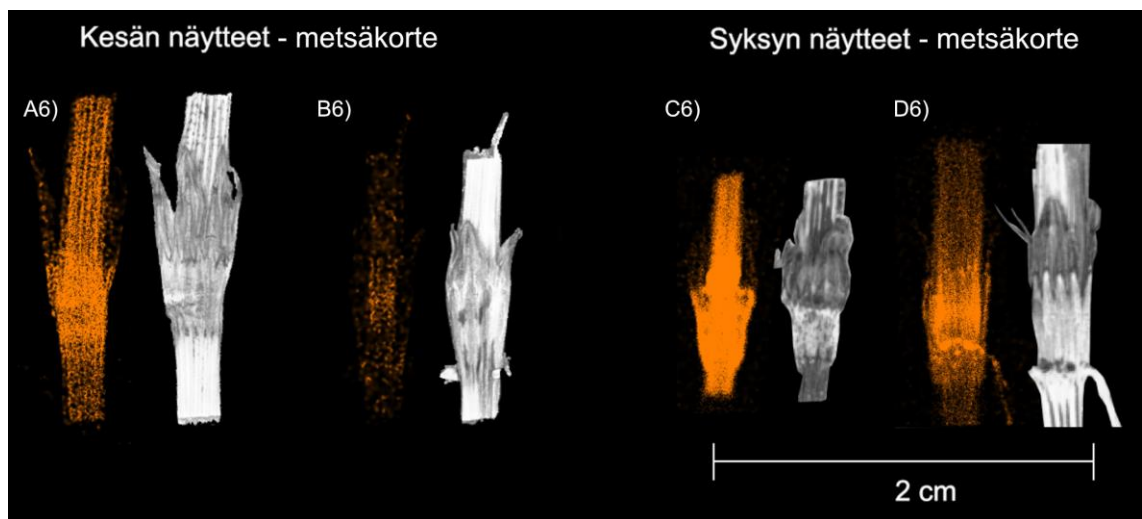


Kuva 28: Männyn neulasten alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä.



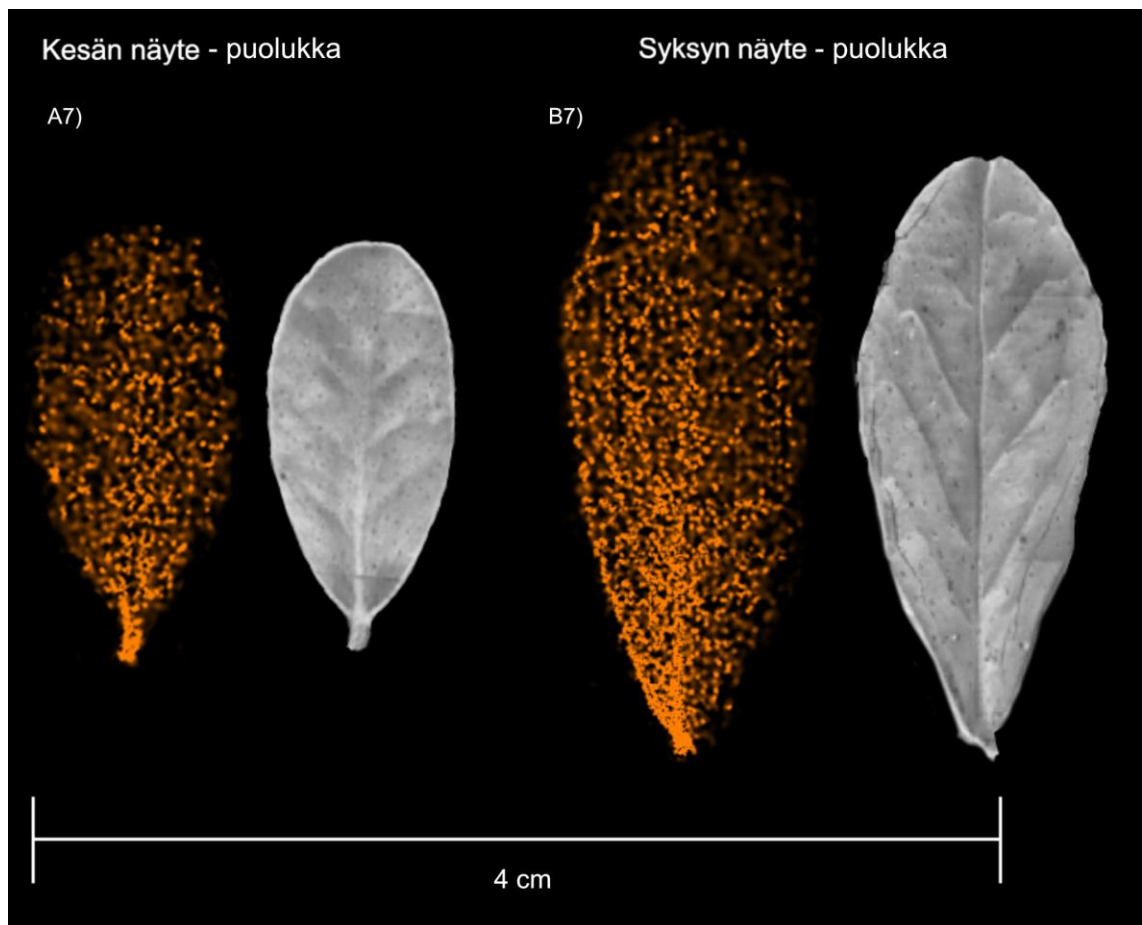
Kuva 29: Kuusen neulasten alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä.

Metsäkortteessa sinkki kertyy alhaisemman sinkkipitoisuuden näytteissä varren nivelosaan, sekä sitä kiertävään surkastuneeseen lehteen, mikrofylliin (kuva 30). Metsäkortteen osalta kesän näytteessä A6 sinkkiä on kerääntynyt kaikkialle varteen, mutta runsaimmin varren nivelosaan, kun taas näytteessä B6 sinkkiä on kerääntynyt lähes ainoastaan nivelosan alueelle. Metsäkortteen syksyn näytteessä C6 sinkkiä on rikastunut erittäin runsaasti kaikkialle näytteeseen mikrofyllin kärkiä lukuun ottamatta. Syksyn toisessa näytteessä D6 sinkki on kerääntynyt selkeimmin varren nivelosan alueelle, mutta myös muualle varren osiin.



Kuva 30: Metsäkortenäytteiden alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä.

Puolukan lehdessä sinkki rikastuu eniten lehtilavan tyveen (kuva 31). Puolukan kesän näytteessä A7 sekä syksyn näytteessä B7 sinkkipitoisuus on korkeinta lehtiruodissa ja lehtilavan tyvessä, josta pitoisuus vähenee kohti lehden kärkeä. Puolukka on männyn lisäksi ainoa näyte, josta ei ole nähtävissä mitään tiettyä kasvin rakennetta, johon sinkki erityisesti rikastuisi.



Kuva 31: Puolukan lehtien alkuainekartta, jossa oranssin värin intensiteetti kuvaa sinkin määrää. Alkuainekuvien oikealla puolella on mustavalkokuva analysoidusta näytteestä.

6 Tulosten tulkinta

6.1 Tutkimuksen virhelähteet

Tässä tutkimuksessa oli useita työvaiheita, jolloin näytteitä on konkreettisesti käsitelty eri tavoin, kuten näytteiden kerääminen, leikkaaminen ja prässääminen. Vaikka nämä työvaiheet on tehty erityisellä huolellisuudella, näytteiden kontaminaatoriskiä ei voida sulkea pois. Käsitteleminen on myös vaurioittanut osaa näytteistä aiheuttaen esimerkiksi halkeamia lehtinäytteisiin, jolloin mittaus on jouduttu suorittamaan vain osasta näytettä. Lisäksi mahdollisia tuloksiin vaikuttavia virhelähteitä ovat virheet tulosten tietojenkäsittelyssä, kuten virheet näytemerkinnöissä, data-analyysissä sekä koordinaattimerkinnöissä, vaikkakin myös nämä työvaiheet tehtiin huolellisesti ja mahdollisimman automatisoidusti.

Näytteidenkeruussa yhtenä tuloksiin vaikuttavana virhelähteenä ovat eri-ikäisistä kasviyksilöistä kerätyt näytteet, mikä voi vaikuttaa näytteen sinkkipitoisuuteen. Tutkimuksessa tutkituista ainavihannista kasvilajeista puolukasta, männystä ja kuusesta ei pyritty keräämään näytteeksi kasvinosia samanikäisistä neulasista tai lehdistä, joten näytteillä voi olla usean vuoden ikäero. Esimerkiksi neulaset voivat pysyä sekä männynssä että kuusessa 8–10 vuotta (Alaqouri *et al.* 2020), joten tutkitut neulaset voivat olla hyvin eri ikäisiä. Aiemmissa tutkimuksissa on todistettu, että ikä vaikuttaa neulasen ravinne- ja metallipitoisuuteen (mm. Suchara *et al.* 2011, Pietrzykowski *et al.* 2014, Diatta *et al.* 2016). Männynneulasissa eri metallipitoisuudet voivat vaihdella suuresti sen perusteella, tutkitaanko 1- vai 2-vuotista neulasta. Toisaalta esimerkiksi koivun ikä ei vaikuta Hrdlicka ja Kula (1998) mukaan lehtien sinkkipitoisuuteen, joten iän vaikutus sinkkipitoisuuteen on todennäköisesti voimakkainta lajeilla, joissa lehdet tai neulaset säilyvät kasvissa useita vuosia. Eri-ikäisten kasvinäytteiden aiheuttama mahdollinen virhe on siis lajista riippuvaista.

Tässä tutkimuksessa näytteitä ei pesty ennen mikro-XRF-analyysiä. Useissa tutkimuksissa kasvinäytteiden sinkkipitoisuus on osittain johtunut tomusta mitattavan näytteen pinnalla (Pajak *et al.* 2017), joskaan pestyn ja pesemättömän kasvinosan sinkkipitoisuudella ei kaikissa tutkimuksissa ole todettu olevan suurta merkitystä (Krupnova *et al.* 2021). Tämän lisäksi pesu voisi vaikuttaa aineiden liukenemiseen (Nieminen *et al.* 2004) ja näin aiheuttaa muutoksia myös sinkkipitoisuuteen ja muodostaa uuden virhelähteen.

Tutkimuksen tulkinnoissa ei ole otettu huomioon näytteiden paksuusvaihtelua. On mahdollista, että paksummissa kohdissa näytettä alkuaineiden signaali on voimakkaampi. Informaatioisyvyys vaikuttaa sinkin osalta mittaustuloksiin siten, että signaali havaitaan koko näytteen syvyydeltä. Tästä johtuen esimerkiksi lehtipuiden näytteissä sinkin lehtiruodeissa havaitut korkeat sinkkipitoisuudet voivat osittain kuvastaa myös lehtiruodin suurempaa paksuutta verrattuna muuhun näytteeseen. Kasvinäytteet olivat epähomogeenisia paksuudeltaan myös saman lajin näytteiden kesken, joten eri paksuisten lehtien ja mikro-XRF:n informaatioisyvyyden johtuvasta virhelähteen vaikutuksesta ei voinut tässä tutkimuksessa välttyä.

6.2 Sinkkipitoisuuden temporaalinen vaihtelu

Tässä tutkimuksessa kerätyt kasvinäytteet kesältä ja syksyltä eivät ole samoista kasviyksilöistä. Tästä johtuen sinkkipitoisuuden temporaalista vaihtelua ei voida tutkia kuin viitteellisesti. Tutkituista lajeista koivun, metsäkortteen, männyn ja haavan näytteissä eniten sinkkiä sisältäneet näytteet on kerätty syksyllä. Harmaalepän, kuusen, ja puolukan näytteissä ei ollut yhtä selkeää eroa syksyn ja kesän näytteiden välillä. Lisäksi koivun vihreistä ja kellastuneista syksyn lehtinäytteistä havaitaan, että sinkkipitoisuuden keskiarvo ja maksimiarvo on jokaisessa kellastuneen lehden näytteessä korkeampi.

Aiempiä tutkimuksia sinkkipitoisuuden temporaalisesta vaihtelusta tämän tutkimuksen kasvilajeilla löytyy vähän, mutta esimerkiksi koivun osalta on esitetty vaihtelevia tuloksia. Sinkkipitoisuuden on havaittu joko vähenevän (Viers *et al.* 2013) tai lisääntyvän (Kalliola *et al.* 2021) koivun kasvukauden aikana. Toisaalta esimerkiksi tutkimuksessa, jossa sinkkipitoisuus väheni, tutkitut koivut eivät kasvaneet kontaminoituneella maaperällä.

Havupuut ovat ainavihantia puita, joten tästä johtuen neulasten ikä on pidempi kuin lehtipuiden lehdillä. Tästä syystä myös neulasen ikä saattaa vaikuttaa neulasten sinkkipitoisuuteen (Lamppu ja Huttunen 2003, Kuang *et al.* 2007). Tässä tutkimuksessa kuusessa ei havaittu selkeää trendiä sinkkipitoisuuden vaihtelussa kesän ja syksyn näytteiden välillä. Männyssä sen sijaan oli hieman korkeammat sinkkipitoisuudet syksyn näytteissä, joka kuvastaa samankaltaista trendiä kuin Helmisaari (1990) tutkimuksessaan on esittänyt.

6.3 Kaivosalueen vaikutus sinkkipitoisuuteen

Visuaalisesti tarkasteltuna kaivosalueen vaikutukset olivat havaittavissa osassa kasveista näytteidenkeruun aikana. Kaikki rikastushiekka-alueella ja sivukivialueella tavatut kasvit olivat jääneet hyvin pienikokoisiksi. Monet havupuut olivat alle metrin korkuisia ja myös koivut olivat hyvin kapeita ja usein alle 2 m korkuisia. Kasvun viivästyminen ja kasvuhäiriöt ovat liiallisesta sinkinsaannista aiheutuvia vasteita kasveissa (Kaur ja Garg 2021). Kasvien koko oli selkeästi suurempi heti kaivosalueen ulkopuolella. Puiden ikää ei tässä tutkimuksessa kuitenkaan tutkittu, vaan puiden kokoon liittyvät tulokset perustuvat vain havaintoihin ja puiden arvioituun ikään. Havupuissa neulasten, ja koivuissa lehtien koko oli selkeästi pienempi kuin kaivosalueen ympärillä olevissa kasveissa. Lisäksi neulasten väri oli rikastushiekka- ja sivukivikasojen kuusissa selkeästi keltaisempi ja haaleampi. Tällaiset lehtivihreän muutokset sekä neulasten ja lehtien pienuus voivat myös johtua liiallisesta sinkinsaannista, sillä se aiheuttaa kasveille kloroosia, sekä pienentää lehtialaa (Yadav 2010, Kaur ja Garg 2021).

Mikro-XRF-analyysin tulokset vaihtelivat eri lajien välillä. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin havaita, että eniten sinkkiä sisältäneet näytteet on kerätty kaivosalueen läheisyydessä kasvavista kasveista. Kasvien sinkkipitoisuus on selkeästi korkein kontaminoituneilla alueilla myös aiempien tutkimusten perusteella (Pająk *et al.* 2017). Kaivosalueen korkea sinkkipitoisuus johtuu kaivostoiminnasta aiheutuneen maaperän happamoitumisen seurauksena alentuneesta pH:sta ja orgaanisen aineen vähäisyydestä, sillä sen seurauksena sinkki mobilisoituu ja on kasveille biosaatavassa muodossa (Kabata-Pendias 2010, Karczewska *et al.* 2013, Pająk *et al.* 2015). Kaikkien lajien kohdalla kaivoksen läheisyydestä kerätyt kasvinäytteet ylittivät sinkkipitoisuudessa sekä kaukana kaivosalueesta kasvavien kasvinäytteiden että kontrollinäytteiden sinkkipitoisuuden.

Kaikkien näytteiden pitoisuutta kuvaavan lämpökartan perusteella eniten sinkkiä kerääntyy kasveihin sivukivialueen pohjoispuolella, sekä vanhalla rikastushiekka-alueella. Tornivaara *et al.* (2021) mukaan sivukivialueiden pohjoisosan kiviaines on itäosaa sinkki- kadmium- ja rikkipitoisempaa, joten tämä saattaa selittää myös kasvien muuta aluetta suuremmat sinkkipitoisuudet. Toisaalta kaikkein suurimmat metallipitoisuudet oletettiin Tornivaara *et al.* (2021) tutkimuksessa olevan sivukivialueen länsiosassa, mutta tässä tutkimuksessa mitattu sinkki ei ole rikastunut kasvinäytteisiin

yhtä voimakkaasti länsipuolen näytteissä kuin sivukivialueen pohjois- ja itäosien näytteissä.

Uudempi rikastushiekka-alue on peitetty maa-aineksella, joka hidastaa rikastushiekka-alueen eroosiota, sekä vähentää toksisten aineiden kulkeutumista pintavaluman mukana (Křibek *et al.* 2018). Tämän seurauksena uudelta rikastushiekka-alueelta kerätyillä näytteillä sinkkipitoisuudet ovat alhaisemmat vanhaan, peittämättömään rikastushiekka-alueeseen verrattuna. Sedimenttitutkimuksissa vanhalta rikastushiekka-alueelta on mitattu korkeammat sinkkipitoisuudet kuin uudelta alueelta (Eworum 2000, Tornivaara *et al.* 2021), joten kasvit vaikuttavat tämän tutkimuksen mukaan korreloivan hyvin maaperänäytteiden sinkkipitoisuuden kanssa.

Aiemmissä tutkimuksissa selvitetty kaivosalueen pintavaluman virtausreitit (Lähteenmäki 2016, Tornivaara *et al.* 2018, Tornivaara *et al.* 2021) voidaan havaita myös sinkkiä paljon sisältävien kasvien sijainnissa. Runsaasti sinkkiä sisältävät kasvit on kerätty alueilta, jossa pahimmat kuormitusväylät sijaitsevat. Tällä voidaan ainakin osittain selittää sitä, että korkeita sinkkipitoisuuksia mitattiin myös näytteissä, jotka on kerätty kauempaa kaivosalueesta kuten Tarklahden rannalta. Alueelle rakennettujen patojen toimivuutta ei voida havaita kasvinäytteiden sinkkipitoisuuden jakautumisessa alueella, sillä pitoisuus ei merkittävästi vähene patojen eteläpuolella. Tuloksista voidaan päätellä, että alueen hydrologia ja hydrologiaan vaikuttava topografia todennäköisesti vaikuttavat kasvien sinkkipitoisuuteen, sillä korkea sinkkipitoisuus noudattelee osittain alueen pintavaluman reittejä. Varsinkin reitti kaivosalueelta Orijärveen on nähtävissä kasvien korkeammassa sinkkipitoisuuksissa. Hyvin harva sinkkiä paljon sisältäneestä kasvinäytteestä oli peräisin kaivosalueen pintavaluman virtausreittien ulkopuolelta.

Osassa aiemmista tutkimuksista on esitetty, että sinkkipitoisuus lehdissä ja neulasissa johtuu pääasiassa ilmansaasteista, jolloin atmosfäärin sinkkipartikkelit pystyvät läpäisemään lehden pinnan ja koteloitumaan lehden vahapintaan (Bi *et al.* 2018, Krupnova *et al.* 2021). Tässä tutkimuksessa ilmansaasteen vaikutusta ei voida pitää pääasiallisena sinkin kulkeutumisreittinä, sillä sinkkipitoisuuden jakautuminen on hyvin selvärajaista aiempien tutkimusten osoittamien maaperän sinkkipitoisuuksien kanssa. Maaperän sinkkipitoisuus vaikuttaa kasvin sinkkipitoisuuteen (Pajak *et al.* 2017, Krupnova *et al.* 2021), ja tästä syystä on todennäköisempää, että sinkki on kulkeutunut kasveihin maaperän kautta. Ilmansaasteen vaikutus leviäisi laajemmalle, eikä sinkkipitoisuuden väheneminen tapahtuisi spatiaalisesti niin tarkkarajaisesti.

On mahdollista, että osa sinkkipitoisuudesta voisi olla ilmansaasteen kautta kertynyttä. Silloin alle 10 mikrometrin kokoiset partikkelit keskittyvät ilmarakojen lähelle (Krupnova *et al.* 2021) ja niistä suurin osa sijaitsee lehden parenkymmisolukossa (Krupnova *et al.* 2021). Eri analyysitavalla, esimerkiksi SEM (scanning electron microscope) olisi mahdollista selvittää sinkkipartikkelien morfologinen muoto, jonka avulla niiden alkuperän voisi selvittää. Krupnovat *et al.* 2021 mukaan pyöreät hiukkaset pystyvät läpäisemään lehden pinnan parhaiten.

Tulosten perusteella voidaan kuitenkin todeta, että on todennäköistä, että kaivosalue on pääasiallinen sinkkipitoisuuden aiheuttaja näytteissä. Pohjoisimmat näytepisteet olivat lähellä valtatieä, lisäksi alueella kulkee pieniä hiekkateitä. Näytteiden sinkkipitoisuudet eivät selkeästi ole kohonneita suhteessa tien läheisyyteen, vaikka tieliikenteen on havaittu lisäävän kasvien sinkkipitoisuutta (Krupnova *et al.* 2021), mutta tässä tutkimuksessa kaivosalueet vaikuttavat tätäkin enemmän sinkin runsauteen kasveissa.

Näytteenottoalue oli kasvupaikkojen ominaisuuksiltaan hyvin vaihtelevaa, joten alueen heterogeenisyys on todennäköisesti myös vaikuttanut kasvien vaihteleviin sinkkipitoisuuksiin koko näytteenottoalueella. Kaivosalueen ulkopuolisten alueiden sinkin biosaataavuuteen vaikuttavat muun muassa maaperän orgaanisen aineksen määrä, savipitoisuus sekä pH (Pietrzykowski *et al.* 2014). Eri kasvupaikkojen sinkin biosaataavuus voi siis vaihdella suuresti, joten myös näytteenottoalueen kasvupaikkojen maaperän ominaisuudet ja hydrologia vaikuttavat kasveista mitattuun sinkin määrään sekä kasvien havaittuihin kasvuhäiriöihin. Huolimatta kasvupaikan vaikutuksesta sinkin biosaataavuuteen, voi tulosten perusteella havaita kaivosalueen läheisyyden vaikuttavan voimakkaasti kasvien sinkkipitoisuuteen. Kasvupaikan ominaisuuksien vaihtelun voidaan kuitenkin olettaa vaikuttavan esimerkiksi kasvilajien sisäiseen vaihteluun tutkituissa kasveissa.

6.3.1 Koivu

Koivunäytteet, joista mitattiin korkeita sinkkipitoisuuksia, olivat näytteenottohetken havaintojen mukaan selvästi pienikokoisempia kuin muut koivuyksilöt. Myös lehtien koko oli silmämääräisesti pienempi, vaikka lehtien kokoa ei tässä tutkimuksessa tarkkaan mitattu. Myöhäinen kukinta-aika oli nähtävissä Orijärvellä kesäkuun näytteenoton aikana, sillä osassa rikastushiekka-alueen koivuista oli vielä avautumattomat norkot jäljellä ja useissa puissa osa lehdistä oli vasta puhjenneita. Kaivosalueen ulkopuolella lehdistä ei ollut enää norkkoja, ja lehdet olivat paljon kehittyneempiä. Turun yliopiston keräämän siitepölytiedotuksen (2020) mukaan koivun kukinta-aika vuonna 2020 alueella alkoi 28.4. ja päättyi 5.6. Tämän perusteella kaivosalueen koivun kukinta oli arviolta ainakin kaksi viikkoa jäljessä. Kaivosalueen koivujen viivästynyttä kukinta-aikaa ja kasvun viivästymistä voidaan selittää liiallisella sinkkipitoisuudella (Kozlov 2005, Kaur ja Garg 2021).

Koivu sietää maaperän raskasmetallipitoisuutta hyvin, ja pystyy tämän vuoksi kasvamaan kontaminoituneella maaperällä (Eltrop *et al.* 1991), sillä koivun toleranssi sinkkipitoisuudelle on korkea (Denny ja Wilkins 1987, Křibek *et al.* 2020). Tämän vuoksi koivun lehdistä on myös aiemmissa tutkimuksissa havaittu erittäin korkeita sinkkipitoisuuksia alueilla, joissa myös maaperän sinkkipitoisuus on korkea (Pajak *et al.* 2017). Vaikka koivulajeja ei kirjallisuudessa yleensä kutsuta hyperakkumulaattoreiksi, osa aiemmista tutkimuksista puoltaisi tätä nimitystä, sillä koivut pystyvät keräämään lehtiinsä useita tuhansia mg/kg sinkkiä, ja yleisesti hyperakkumulaattoriksi kutsutaankin lajeja, joissa metallipitoisuus on yli 1000 mg/kg (Dmuchowski *et al.* 2014).

Adriano (1986) mukaan koivuissa on luonnollisestikin korkea sinkkipitoisuus, jonka vuoksi eri lajien sinkkipitoisuuksien vertailussa koivu on osittain myös tästä syystä korostunut paljon sinkkiä sisältävänä lajina. Tutkimuksen kontrollinäytteet eivät kuitenkaan sisältäneet sinkkiä tausta-arvoa korkeampia määriä, joten koivun luontaisella sinkkipitoisuudella ei voida selittää tässä tutkimuksessa mitattuja korkeita sinkkipitoisuuksia. Sinkin pitoisuus koivussa on metabolisesti säännöstellä (Dmuchowski *et al.* 2014). Jos sinkkipitoisuus on maaperässä koivulle vaarallisen korkea, sinkin rikastuminen hidastuu, sillä koivu estää sen kerääntymisen erilaisilla mekanismeilla, kuten solunsisäisellä lokeroinnilla ja estämällä metallien talteenoton mykorritsan avulla (Křibek *et al.* 2020).

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 18) voidaan havaita, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden näytteet sijoittuvat hyvinkin selkeärajaisesti kaivosalueen läheisyyteen. Kaikista suurimmat koivun sinkkipitoisuudet on mitattu sivukivialueen kaakkoispuolelta sekä itäiseltä reunalta ja Tarklahden rannasta. Kohonneita sinkkipitoisuuksia on kaikkialla kaivosalueella. Koivun juuret ulottuvat syvälle maaperään, yli 2,5 metrin syvyyteen (Laitakari 1935), joten ne läpäisevät esimerkiksi rikastushiekka-alueen rapautuneen osan ja yltävät rapautumattomaan kerrokseen, josta haitta-aineet eivät ole lienneet pois kuten pintakerroksista. Tämä osaltaan selittää koivun korkeaa sinkkipitoisuutta alueella.

Sinkkipitoisuus laskee koivuissa heti kaivosalueen ulkopuolella, mutta myös näissä näytteissä sinkin pitoisuus on useimmiten korkeampi kuin kontrollinäytteissä. Näytteenottopisteiden välillä on jonkin verran vaihtelua, mutta yleisesti sinkkipitoisuus on kaivosalueella korkeampi kuin sen ulkopuolella. Nämä löydökset ovat yhteneväiset aiempien tutkimusten kanssa, sillä mm. Dmuchowski *et al.* (2014), Norouzi *et al.* (2015) ja Krupnova *et al.* (2021) on todennut koivun lehtien sinkkipitoisuuden vähenevän selkeästi etäisyyden kasvaessa sinkin lähteeseen.

6.3.2. Haapa

Liian suuren sinkkipitoisuuden on todettu vähentävän haavan yhteyttämiskykyä, sekä aiheuttavan vaurioita, kuten nekroosia niissä rakenteissa, joihin sinkkiä ja muita raskasmetalleja on kulkeutunut (Hermle *et al.* 2007). Durand *et al.* (2011) mukaan suuri sinkkipitoisuus ei kuitenkaan aiheuta muutoksia haavan tuottamaan biomassan määrään. Haavan rungon tai lehtien koko ei myöskään juurikaan muutu, vaikka haapa kasvaisi kontaminoituneella maaperällä (Kozlov ja Zverev 2022). Näytteenoton yhteydessä tehtyjen havaintojen mukaan Orijärven kaivosalueen haavat eivät selkeästi olleet kasvuhäiriöisiä, toisin kuin esimerkiksi koivu, kuusi ja mänty. Toisaalta haapoja ei kasvanut kaivosalueella kuin vain muutamia. Tästä johtuen lähes jokainen näyte on kerätty kaivosalueen ulkopuolella.

Aiemmissä tutkimuksissa sinkin on havaittu kerääntyvän erityisesti haavan maanpäällisiin osiin, kuten lehtiin sekä kaarnaan (Durand *et al.* 2010, Durand *et al.* 2011). Haapalajeilla on todettu olevan korkea toleranssi raskasmetalleihin (van Nevel *et al.* 2011), eikä maaperän happamuus suuresti vaikuta haapaan sitoutuneen sinkin

määrään (Hermle *et al.* 2007). Haapa on siis hyvin sinkkiä sietävä laji, joka pystyy kasvamaan myös kontaminoituneella maaperällä. Vaikka se rikastaisikin sinkkiä osiinsa, se ei aiheuta haapaan suuria negatiivisia vaikutuksia.

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 19) voidaan havaita, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden haapanäytteet sijaitsevat lähellä kaivosaluetta, mutta korkeita sinkkiarvoja mitattiin myös kauempana. Suurimmat havaitut sinkkiarvot ovat näytteillä, jotka on kerätty uudelta rikastushiekka-alueelta, sivukivialueen lounais- ja koillisreunalta, sekä kaivosalueen pohjoispuolelta. Sinkkipitoisuus laskee näytteissä etäisyyden lisääntyessä kaivosalueeseen nähden, vaikka sinkkipitoisuudessa on hieman vaihtelevuutta läheisten näytteiden välillä. Tulosten perusteella voidaan tulkita, että tutkittujen haapojen sinkkipitoisuus on riippuvainen kaivosalueen läheisyydestä.

6.3.3 Harmaaleppä

Harmaaleppä kasvaa paljon vesovana ja nopeakasvuisena (Saarsalmi ja Hytönen 2004), ja se sietää hyvin erilaisia kasvuympäristöjä (Bélanger *et al.* 2015). Harmaaleppä ja leppien suvun (*Alnus*) erityispiirteenä on tyypin sidonta maahan juurinyströiden avulla, jotka muodostuvat symbioosissa *Frankia*-bakteerin kanssa (Bélanger *et al.* 2015). Toisaalta tämän symbioosin on todettu heikkenevän voimakkaasti kontaminoituneessa maaperässä (Lorenc-Plucińska *et al.* 2013).

Harmaaleppä lehtien sinkkipitoisuus on tässä tutkimuksessa osoittautunut alhaiseksi muihin lajeihin verrattuna. Tämä voidaan selittää osin sillä, että sinkin on havaittu rikastuvan harmaaleppä juuriin, jolloin lehtien sinkkipitoisuus on pysynyt normaalilla tasolla kontaminoituneessakin maaperässä (Rosselli *et al.* 2003, Lorenc-Plucińska *et al.* 2013). Tässä tutkimuksessa harmaaleppä lehtien sinkkipitoisuus oli kaivosalueella kuitenkin selkeästi korkeampi kontrollinäytteisiin verrattuna, huolimatta näytteiden alhaisesta sinkkipitoisuudesta muihin tutkittuihin lajeihin nähden. Tulos on eriävä verrattuna esimerkiksi Rosselli *et al.* (2003) tutkimuksen tuloksiin, jossa harmaaleppä lehtien sinkkipitoisuus ei eronnut kontrollinäytteiden pitoisuuksissa lainkaan.

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 20) voidaan havaita, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden harmaaleppä näytteet eivät selkeästi

rajoitu kaivosalueen läheisyyteen. Suurimmat havaitut sinkkiarvot ovat näytteillä, jotka on kerätty vanhalta rikastushiekka-alueelta, mutta myös kauempaa sivukivialueen pohjois- ja lounaispuolelta. Sinkkipitoisuus on vaihtelevaa kaikkialla näytteenottoalueen näytteissä, ja kaivosalueen läheisyys korostuu sinkkipitoisuudessa vain vähän, mutta pitoisuudet ovat kuitenkin kontrollinäytteitä korkeampia.

6.3.4 Mänty

Mänty voi kasvaa hyvin köyhäravinteisella ja happamalla maaperällä (Baumann *et al.* 2006, Kuznetsova *et al.* 2010) joka osaltaan selittää sitä, että Orijärven kaivosalueella mänty oli koivun ja kuusen lisäksi ainoa laji, joka kasvoi vanhalla rikastushiekka-alueella ja kaivosalueen sivukivikasojen päällä. Kaivosalueen männyn neulaset olivat useimmiten hyvin pienikokoisia, jonka voidaan tulkita johtuvan liiallisen sinkkipitoisuuden aiheuttamasta kasvun häiriintymisestä (Ivanov *et al.* 2020, Kaur ja Garg 2021). Alueen puut olivat myös pensasmaisia ja pienikokoisia, joka myös voi johtua korkeasta sinkkipitoisuudesta (Yadav 2010, Kaur ja Garg 2021). Lisäksi kaivosalueen mäntyjen neulasten tyvellä oli kerääntyneenä runsaasti valkoista ainesta, joka todennäköisesti oli hartsia, sillä mikro-XRF-analyysin perusteella laikut eivät sisältäneet sinkkiä.

Useat aiemmat tutkimukset ovat myös havainneet kohonneita sinkkipitoisuuksia männnyissä alueilla, jotka ovat kontaminoituneita antropogeenisen toiminnan vuoksi (mm. Yilmaz ja Zengin 2004, Pająk *et al.* 2015, Diatta *et al.* 2016, Kandziora-Ciupa *et al.* 2016). Tämän tutkimuksen mäntynäytteiden sinkkipitoisuus on kuitenkin alhaisempi kuin koivulla, minkä myös Pająk *et al.* (2017) havaitsi tutkimuksessaan. Samassa tutkimuksessa sinkkipitoisuuden havaittiin olevan kaivosalueella selkeästi korkeampi kuin kontrollinäytteissä. Havainto on tämän tutkimuksen tulosten kanssa yhteneväinen.

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 21) voidaan havaita, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden männyn näytteet on kerätty kaivosalueen läheisyydestä. Suurimmat havaitut sinkkiarvot ovat näytteillä, jotka on kerätty sivukivialueen keskiosasta, pohjoispuolelta ja kaakkoisosasta, sekä vanhemman rikastushiekka-alueen pohjoisosasta. Sinkkipitoisuus vähenee etäisyyden kasvaessa kaivosalueeseen. Lisäksi uudella rikastushiekka-alueella sinkkiarvot ovat alhaiset, kuten myös sivukivialueen läntisessä reunassa. Toisaalta hieman kohonneita

sinkkipitoisuuksia on havaittavissa myös kauemmissa näytteissä, mutta suurimmat sinkkipitoisuudet sijoittuvat silti kaivosalueelle ja sen läheisyyteen.

6.3.5 Kuusi

Kuusen neulasten sinkkipitoisuuden on aiemmissa tutkimuksissa todettu korreloivan maaperän sinkkipitoisuuden kanssa varsinkin alhaisen pH:n maaperässä (Wyttenbach ja Tobler 2000). Verrattuna muihin tutkimuksen puihin kuusen sinkkipitoisuus on toiseksi alhaisin, joka on linjassa Hermle *et al.* (2006) tutkimuksen tulosten kanssa siinä, että kuusen sinkkipitoisuus on koivun ja haavan sinkkipitoisuuksia vähäisempi.

Kuusen on todettu selviävän monenlaisissa ympäristöissä, ja kuten muutkin havupuut, kuusi sitoo metalleja neulasiinsa myös ilmaitse (Korzeniowska *et al.* 2021). Hermle *et al.* (2006) mukaan korkea sinkkipitoisuus ei aiheuta kuuselle kasvuhäiriöitä. Tämän tutkimuksen kuusinäytteet olivat kuitenkin sivukivi- ja rikastushiekka-alueella erittäin pienikokoisia myös neulasten koon osalta. Havainnon perusteella voidaan todeta, että kaivosalue ja sitä myötä sen kontaminantit vaikuttavat kuusen kasvuun negatiivisesti.

Kuusta kasvoi sivukivi- ja rikastushiekka-alueella, sillä kuusen on todettu sietävän sinkkikuormitusta hyvin (Hermle *et al.* 2006). Sinkki kerääntyy kuusella neulasiin (Wyttenbach ja Tobler 2000, Reimann *et al.* 2007). Kuten männyllä, myös kuusella neulaset pysyvät puussa useita vuosia, jonka on todettu vaikuttavan neulasten sinkkipitoisuuteen vaihtelevasti; aiemmat tutkimukset esittävät, että sinkkipitoisuus vanhenevissa neulasissa voi joko laskea (Suchara *et al.* 2011), lisääntyä tai pysyä samana (Wyttenbach ja Tobler 2000).

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 22) havaitaan, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden näytteet on kerätty kaivosalueelta. Suurimmat havaitut sinkkiarvot ovat näytteillä, jotka on kerätty sivukivialueen pohjois- ja eteläpuolelta, sekä molemmilta rikastushiekka-alueilta. Läheisiltä kasvupaikoilta kerätyissä kuusinäytteissä on havaittavissa kuitenkin pitoisuseroja, ja osassa sivukivi- ja rikastushiekka-alueen kuusinäytteistä mitattiin alhaisiakin sinkkipitoisuuksia. Tulosten perusteella voidaan olettaa, että kuusinäytteiden sinkki on kaivosalueesta peräisin, sillä sinkkipitoisuus vähenee etäisyyden kasvaessa kaivosalueeseen. Sinkkipitoisuuden

vähenneminen ei ole kuitenkaan tarkkarajaista, ja kohonneita sinkkipitoisuuksia on havaittavissa kauimmissakin näytteissä.

6.3.6 Metsäkorte

Kortelajien on havaittu usein kolonisoivan ensimmäisenä saastuneita alueita, sillä ne voivat sietää hyvin korkeita metallipitoisuuksia (Levei *et al.* 2013). Metsäkortteiden kyvystä kasvaa kontaminoituneella maalla on tehty aiemmin hyvin niukasti tutkimuksia, joten tässä verrataan tutkimuksen tuloksia muihinkin kortesuvun lajeihin.

Korte-suvun (*Equisetum L.*) tutkimusten tulokset ovat olleet vaihtelevia, ja myös tämän tutkimuksen tuloksista poikkeavia. Levei *et al.* (2013) tutkimuksessa kortteissa esiintyneet sinkkipitoisuudet pysyivät alhaisina, eikä niitä siksi voi kutsua sinkin akkumulaattoreiksi. Alhaiset pitoisuudet kertovat kuitenkin kortteiden kyvystä sietää korkeita metallipitoisuuksia, vaikkeivat kortteet kyseisessä tutkimuksessa metalleja rikastaneetkaan. *Equisetum ramosissimumin* havaittiin olevan dominantti laji Pb-Zn-rikastushiekka-alueilla Yang *et al.* (2016) tutkimuksessa. Tutkimuksen kasveissa myös sinkkipitoisuus oli korkea, mutta tämä pitoisuus oli alhaisempi maanpäällisissä osissa kuin kasvin juurissa. Tässä tutkimuksessa metsäkortteeseen rikastunut sinkkipitoisuus oli toiseksi korkein tutkituista lajeista, joten sen sinkkipitoisuus on huomattava tutkittujen lajien kesken. Lisäksi sinkin voidaan todeta rikastuvan runsaasti myös metsäkortteen maanpäällisiin osiin.

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 23) voidaan havaita, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden metsäkortteen näytteet keskittyvät kaivosalueen läheisyyteen. Korkeimmat sinkkipitoisuudet on mitattu näytteistä, jotka on kerätty Tarklahden rannasta sekä sivukivialueen läheisyydestä. Lisäksi korkeita pitoisuuksia esiintyi kauempana rikastushiekka-alueen itäpuolella. Sinkkipitoisuus vähenee etäisyyden lisääntyessä kaivosalueeseen, muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Kaivosalueen läheisyys vaikutti metsäkortteen spatiaaliseen jakautumiseen alueella. Myös Dulya *et al.* (2015) mukaan maaperän toksisuus vaikuttaa herkästi metsäkortteen spatiaaliseen jakautumiseen. Tämän tutkimuksen tulokset osoittavan saman tulkinnan, sillä metsäkortetta ei kasvanut lainkaan varsinaisella kaivosalueella. Toisaalta maaperän kontaminanttien sijaan syynä voi olla myös metsäkortteen

vaatimukset kasvupaikan ravinteikkuudesta, joka kaivosalueen maaperästä oletettavasti puuttuu.

6.3.7 Puolukka

Aiempien tutkimusten tulokset sinkin kerääntymisestä puolukkaan ovat olleet vaihtelevia. Kandziora-Ciupa *et al.* (2017) osoittivat tutkimuksessaan, että kontaminoituneella maaperällä kasvavissa puolukoissa on korkeampi sinkkipitoisuus. Taulavuori *et al.* (2013) mukaan taas maaperän metallipitoisuudella ei juuri ole vaikutusta puolukan sinkkipitoisuuteen. Tässä tutkimuksessa puolukan sinkkipitoisuus oli alhaisin tutkittavien kasvilajien kesken. Sinkin pitoisuuden on todettu olevan korkein juurissa (Kandziora-Ciupa *et al.* 2017), mikä voi selittää tämän tutkimuksen puolukan lehtien alhaista sinkkipitoisuutta.

Karttaan sijoitettujen näytepisteiden sinkkiarvojen perusteella (kuva 24) voidaan havaita, että keskiarvoltaan korkean sinkkipitoisuuden puolukkanäytteet keskittyvät selkeästi kaivosalueen läheisyyteen. Korkeimmat puolukan sinkkipitoisuudet on mitattu näytteistä, jotka on kerätty sivukivialueen itä- ja pohjoispuolelta. Kaivosalueen etäisyyden lisääntyessä myös sinkkipitoisuus näytteissä laskee. Hieman kohonneita sinkkipitoisuuksia mitattiin näytteissä, jotka sijaitsevat avolouhoksen länsipuolella, Tarklahden rannassa ja uudemmalla rikastushiekka-alueella. Vaikka sinkkipitoisuus puolukassa on tutkituista näytteistä alhaisin, voi kaivosalueen vaikutuksen silti havaita puolukan sinkkipitoisuuden vähenemisessä etäisyyden lisääntyessä kaivosalueeseen.

6.4 Sinkin jakautuminen tutkituissa kasvinosissa

Sinkin rikastuminen ja jakautuminen eri osiin näytettä vaihteli tutkituissa kasvinosissa lajin mukaan. Aiempia tutkimuksia sinkin levittäytymisestä tutkittujen lajien lehtiin tai neulasiin käyttäen samankaltaisia menetelmiä löytyi vain koivun (Kalliola *et al.* 2021) ja haavan (Carvalho *et al.* 2016) osalta, joten suurinta osaa nyt saaduista tuloksista ei voida verrata aiempaan tutkimustietoon.

Koivun lehdessä (kuva 25) sinkin rikastuminen on samankaltaista kuin Kalliola *et al.* (2021) tutkimuksessa, jossa myös havaittiin sinkin kerääntyvän ensisijaisesti lehtisuoniin

(kuva 25, mm. näytteet B1, D1). Sinkkipitoisuuden ollessa erittäin korkea sinkki kerääntyy myös muualle lehtilapaan, mutta lehtisuonet ovat yhä korostuneena sinkin runsaan kerääntymisen vuoksi (kuva 25, mm. näytteet A1, C1). Voimakkainta sinkkipitoisuus on keskisuonen kohdalla. Tutkimuksen tulosten perusteella havaittiin myös, että sinkkipitoisuus on korkeampi syksyn lehdissä, joista lehtivihreä on jo kadonnut. Sinkkipitoisuus oli lehtilavassa laukukkaampaa ja epäsäännöllisempää kuin kesän näytteissä.

Haavan lehtien kesän ja syksyn näytteillä havaittiin suuri ero sinkin rikastumisessa (kuva 26). Näytteissä, joissa sinkkipitoisuus on alhaisempi, sinkki kerääntyy lehtisuoniin sekä lehtikantaan (kuva 26, näyte A2), kuten myös Carvalho *et al.* (2016) tutkimuksessaan havaitsi. Toisin kuin muilla lehtipuilla, haavalla syksyn näytteissä, joissa sinkkipitoisuus on korkea, sinkki näyttää olevan alhaisempi näytteiden lehtisuonissa. Syksyn näytteiden lehtisuonet eivät erotu näytteestä selkeästi kuin muilla lajeilla (kuva 26, näytteet B4 ja C4). Korkean sinkkipitoisuuden lehdissä sinkkipitoisuus siis lisääntyy tasaisesti kaikkialla lehdessä, ainoastaan lehtilavan tyvi keskisuonen lähetyillä korostuu korkeamman sinkkipitoisuutensa vuoksi.

Harmaalepän lehdissä, kuten muissakin tutkituissa lehtipuiden lehdissä, sinkki rikastuu aluksi lehtiruotiin ja lehtisuoniin niin, että varsinkin keskisuoni korostuu myös alhaisemman sinkkipitoisuuden näytteissä (kuva 27, näytteet B3 ja D3). Korkeamman sinkkipitoisuuden näytteissä sinkki on levittäytynyt kaikkialle lehdessä, mutta kuitenkin niin, että lehtiruoti ja lehtisuonet korostuvat muuta lehtilapaa korkeamman sinkkipitoisuuden vuoksi (kuva 27, näytteet A3 ja C3).

Männyn neulasissa sinkki kerääntyy tasaisesti kaikkialle neulasessa (kuva 28). Neulasten keskiosassa voidaan havaita olevan vain hieman vähemmän sinkkiä reunaosiin verrattuna, mutta tämä johtuu todennäköisemmin männynneulasnäytteen epätasaisuudesta ja paksuusvaihtelusta. Pongrac *et al.* 2019 tutkimuksessa männyn neulasten poikkileikkausten PIXE-analyysissä havaittiin sinkin kertyvän erityisesti neulasen keskelle johtojännesysteemiin, mutta tässä tutkimuksessa vastaavaa ei havaittu, mahdollisesti johtuen mikro-XRF-analyysin huomattavasti alhaisemman resoluution vuoksi. Sinkkipitoisuus on korkea männyn neulasten lisäksi neulasten tupissa. Syynä voi olla se, että ne keräävät helpommin sadeveden ja tuulen kuljettamaa pölyä ympäristöstä karhean pintansa ansiosta (Kuang *et al.* 2007). Männynneulasten tupissa oleva sinkkipitoisuus on todennäköisesti näytteen pinnalla tai pintaosissa.

Männyn neulasten tupet sitovat raskasmetalleja myös erittämiensä aineiden avulla, kuten pihkan sisältämän terpentiinin sekä vahan avulla, jota tuppi erittää neulasta voimakkaammin (Kuang *et al.* 2007). Tämä voi olla syynä myös tässä tutkimuksessa havaittuun korkeaan sinkkipitoisuuteen neulasten tupissa.

Kuusen neulasissa sinkki kertyy neulasten keskiosaan (kuva 29, näytteet A5, B5 ja D5), mutta sinkkipitoisuuden ollessa erittäin korkea sinkkipitoisuus levittyy koko neulaseen (kuva 29, näyte C5). Todennäköisesti sinkki rikastuu neulasen keskiosan johtojännesysteemiin kuten Pongrac *et al.* (2019) tutkimuksessaan havaitsi. Tutkimus tosin käsitteli männyn neulasia, mutta voidaan tulkita, että kuusen neulasissa voi mahdollisesti olla samankaltainen mekaniikka sinkin kulkeutumisessa.

Tutkittujen lehtipuiden ja havupuiden näytteissä sinkkiä rikastuu selkeimmin niihin rakenteisiin, jotka kuljettavat ravinteita kasveissa. Tutkituilla lehtipuilla lehtien johtojänneet sijaitsevat lehtisuonissa ja lehtiruodissa (Pallardy *et al.* 2008), ja varsinkin kesän näytteissä ensisijaisesti kuljetusreitteihin on rikastunut eniten sinkkiä, kuten lehtisuoniin ja korkeimman hierarkian johtojänneisiin. Tämän jälkeen sinkkipitoisuus leviää myös sekundäärisiin ja sitä alemman hierarkian johtojänneisiin, kuten esimerkiksi haavan syksyn näytteissä on nähtävissä. Neulasilla johtojännesysteemi kulkee neulasen keskiosassa (Pallardy *et al.* 2008), ja sen korostunut sinkkipitoisuus on havaittavissa varsinkin kuusen näytteissä. Lehtisuonten ja havupuiden keskiosan korostuminen voi osittain johtua myös näytteen paksuusvaihtelusta, jolloin näytteen paksuimmista osista mitatun sinkin signaali on voimakkaimmillaan. Sinkin voimakasta rikastumista on kuitenkin mitattu myös ohuemmissa osissa näytteitä, joten paksuuden voidaan tulkita ennemminkin vahvistavan sinkin pitoisuuden havaintoa paksummissa rakenteissa, mutta ei niinkään vääristävän sinkin jakautumisen reittejä tutkituissa kasvinäytteissä.

Metsäkortteen osanäytteissä sinkki on rikastunut runsaimmin kasvin varren nivelosaan ja sitä ympäröivään surkastuneeseen lehteen eli mikrofylliin ja sen tuppeen, mutta mikrofyllin hammaslaitaisissa reunaosissa sinkkipitoisuus pysyy vähäisenä (kuva 30). Sinkkipitoisuuden ollessa korkea sinkki levittyy myös muualle kasvin varteen (kuva 30, näyte C2). Kortekasveissa mikrofyllin tuppi suojaa kasvin nivelosaa, johon muodostuu kasvuvyöhykkeitä, jossa sijaitsee varren uusimmat ja siksi heikoimmat kasvisolukot (Vasco *et al.* 2013). Tutkimusten tulosten perusteella voidaan päätellä, että sinkki mahdollisesti rikastuu ensiksi tähän uusimpaan osaan tai sen läheisiin rakenteisiin, josta se sinkkipitoisuuden noustessa kuljetetaan myös muualle kasviin,

varsinkin jos sinkkipitoisuus on korkea. On myös mahdollista, että metsäkortteen kasvukausi vaikuttaa sinkin rikastumiseen kasvin rakenteissa, mutta tässä tutkimuksessa kasvukauden vaikutusta ei havaittu tutkituissa näytteissä.

Puolukan lehtiin rikastunut sinkki levittäytyy lehteen tyvestä alkaen kohti lehtilavan ulointa kärkeä, jolloin pitoisuus on korkein tyvellä ja lehtiruodissa, sekä vähäisin lehtilavan kärjessä (kuva 31). Lehtiruodin lisäksi mikään puolukanlehden rakenne ei korostu sinkkipitoisuutensa vuoksi, vaan levittäytyminen on tasaista, mutta vähenevää kohti lehtilavan kärkeä. Puolukan näytteissä havaittua sinkin rikastumisen tasaisuutta ja pitoisuuden vähenevyyttä lehtilavan kärjessä voidaan selittää näytteiden epätasaisuudella, jolloin mikro-XRF-analyysiä ei ole voitu suorittaa tarpeeksi tasaisesta näytteestä. Tämän lisäksi puolukan sinkkipitoisuus oli kaikissa näytteissä vain n. 1–2 cps korkeampi kuin taustapitoisuus, joten on mahdollista, että näytteen todellinen sinkkipitoisuus on nähtävissä vain osassa näytettä, kuten lehtiruodin tyvellä lehtilavassa.

Tässä tutkimuksessa ei tutkittu samoja kasviyksilöitä, joten ei voida varmuudella tehdä johtopäätöksiä siitä, vaikuttaako sinkin jakautumiseen kasvukausi vai sinkin korkea pitoisuus. Kasvukausi voisi kuitenkin selittää ainakin osittain sinkin rikastumisen tapoja tutkituilla kasvilajeilla, sillä saman vuodenajan kasvinäytteiden piirteet sinkin rikastumisessa olivat samankaltaisia eri yksilöiden välillä.

6.5 Kasvien käyttömahdollisuudet fytoimediaatioissa ja biomonitoroinnissa

Lehtipuut sopivat hyvin metallien fytoekstraktioon, sillä niiden lehdet eivät ole ainavihantia, vaan ne putoavat kasvukauden päätteeksi. Mikäli lehtipuulaji rikastaa haitallisia aineita lehtiinsä, riskinä on kuitenkin pintamaan kontaminoituminen, ellei puiden metallipitoisia lehtiä ja karikkeita korjata ympäristöstä pois (Kadukova ja Kavulicova 2010).

Puut soveltuvat yleensä hyvin ympäristön biomonitorointiin, sillä näytteitä saadaan usein laajalta alueelta monitoroitavaa aluetta (Moreno *et al.* 2003). Lisäksi ne säilövät alkuaineita ilmasta, vedestä, sekä maaperästä, ja nämä alkuaineet voivat säilyä puussa pitkän aikaa (Maňkovská *et al.* 2004). Lisäksi eri puulajeja on helppo tunnistaa ja ne elävät pitkään, mikä mahdollistaa vuosikymmenten pituisen monitoroinnin samasta

yksilöstä (Kandziora-Ciupa *et al.* 2016). Tästä syystä esimerkiksi havupuun neulaset ovat tehokkaita biomonitoroinnissa, sillä niiden neulaset säilyvät puussa lähes 10 vuotta (Bertolotti *et al.* 2014), joten niiden kontaminanttipitoisuus heijastelee lähihistorian saastuneisuushistoriaa. Havupuiden neulasten ikä voi kuitenkin vaikuttaa tulokseen (Lamppu ja Huttunen 2003), sillä iän myötä neulasten vahakerros kuluu, ja näin ollen vanhemmat neulaset sitovat varsinkin ilmankehän epäpuhtauksia helpommin.

Koivu sopii käytettäväksi metallien fytoekstraktiossa tarpeeksi syvälle ulottuvien juurien ja nopeahkon kasvutahtinsa takia, sekä sen kyvystä kasvaa kontaminoituneella alueella (Marguí *et al.* 2007). Lisäksi Dmuchowski *et al.* (2014) mukaan sinkki rikastuu koivussa lehtien lisäksi puun varteen sekä kaarnaan. Koivun käytöstä fytoimediaatiossa on aiempien tutkimusten mukaan lupaavia tuloksia (mm. Dmuchowski *et al.* 2014, Lewis *et al.* 2015, Pająk *et al.* 2017).

Haavan tuottama biomassa on suuri, ja lisäksi sinkki kerääntyy sen lehtiin ja kaarnaan, jonka ansiosta se on tehokas kasvi fytoekstraktoimaan sinkkiä kontaminoituneesta maaperästä (van Nevel *et al.* 2011). Toisaalta korkea sinkkipitoisuus voi vähentää haavan korkeuskasvua ja sitä myöten myös biomassan määrää (Hermle *et al.* 2006). Haavan on todettu lisäävän pintamaan sinkkipitoisuutta, koska sinkkipitoinen biomassa lehtien ja muun karikkeen lomassa päätyy takaisin maan pinnalle, jolloin myös pintamaan sinkkipitoisuuden on todettu nousseen (van Nevel *et al.* 2011). Tämän lisäksi haavan juuret ulottuvat syvälle maaperään, joka lisää maaperän hapettumista ja näin lisää aineiden liukenevuutta (Heikkinen *et al.* 2008).

Tutkimuksen kolmas lehtipuulaji harmaaleppä satoi toiseksi vähiten sinkkiä lehtiinsä tutkituista lajeista. Leppälajeja on kuitenkin käytetty saastuneiden ympäristöjen kunnostuksessa vähäisten kasvuvaatimustensa ja typensidontakykynsä vuoksi (Lorenc-Plucińska *et al.* 2013). Leppälajit eivät myöskään siirrä lehtien mukana metalliyhdisteitä maan pinnalle, vaan ne sitovat ne juuriinsa (Rosselli *et al.* 2003, Lorenc-Plucińska *et al.* 2013), joka selittää vähäisen rikastumisen lehtiin myös tässä tutkimuksessa. Tämän vuoksi leppälajit myös estävät metallien liikettä maaperässä (Bélanger *et al.* 2015). Leppälajien sitoma tyyppi hyödyttää myös muita kasveja, ja voisi siksi mahdollistaa kontaminoitumisesta johtuneen ravinneköyhän maan sekundäärisen sukkession (Bélanger *et al.* 2015).

Mäntyä käytetään yleisesti passiivisessa saastuneisuuden biomonitoroinnissa, sillä ainavihantina ne voivat kerätä saasteita useiden vuosien ajan neulasiinsa (Parzych ja Jonczak 2014, Diatta *et al.* 2016). Männyllä on myös mahdollisuus passiiviseen sekä aktiiviseen yhdisteiden sitomiseen ilmakehästä, jonka vuoksi ne sopivat erityisesti ilmakehän saasteiden biomonitorointiin (Kuang *et al.* 2007, Mingorance *et al.* 2007). Lisäksi männynneulasten tupet ovat hyviä bioindikaattoreita raskasmetallipitoisuudesta (Kuang *et al.* 2007). Mäntyä tulisi kuitenkin välttää haavan tavoin fytoimediaatiossa, sillä sen juuret ulottuvat syvälle, jolloin ne voivat hapettaa maakerroksia lisäten aineiden liukenevuutta (Heikkinen *et al.* 2008).

Čeburnis ja Steinnes (2000) mukaan kuusen neulaset eivät ole luotettavia ainakaan atmosfääriin kautta tulevien metallikuormituksen biomonitoroinnissa, sillä ne eivät korreloineet sammaltutkimuksissa saatuihin ilmakehän metallipitoisuuksiin. Lisäksi tämän tutkimuksen mukaan kuuseen rikastuu sinkkiä vähemmän kuin useaan muuhun tutkittuun lajiin. Fytoimediaatiossa kuusta on käytetty sitomaan pintamaan metalleja ja estämään niiden liikettä maaperässä, sillä kuusen juuriston on todettu sitovan tehokkaasti maaperän kontaminantteja, kuten sinkkiä (Čeburnis ja Steinnes 2000).

Kuten tutkimuksen havupuut, myös puolukka on ainavihanta, ja sen lehdet säilyvät kasvissa useita vuosia ja tästä syystä myös puolukkaa on käytetty biomonitoroinnissa (Pöykiö *et al.* 2005, Taulavuori *et al.* 2013). Puolukan avulla voidaan erityisesti seurata metsänpohjan tilaa (Kandziora-Ciupa *et al.* 2017). Sinkkipitoisuuden monitorointiin puolukan lehdet eivät tämän tutkimuksen tulosten perusteella sovellu, sillä sinkki ei rikastu niihin voimakkaasti.

Kirjallisuudesta ei löytynyt viitteitä metsäkortteen käytöstä fytoimediaatiossa, mutta muita kortesuvun lajeja on käytetty ympäristön fytoimediaatiossa onnistuneesti usean tutkimuksen mukaan (mm. Matanzas *et al.* 2017, Randelovic *et al.* 2019, Dwirani *et al.* 2020). Tutkimuksen metsäkortenäytteet rikastivat korkean määrän sinkkiä huomioon ottaen, että sitä ei kasvanut lainkaan kaivosalueella. Metsäkorte pystyy kasvamaan hyvin monenlaisissa ympäristöissä, kuten muun muassa tienpientareilla ja peltomailla, mutta myös esimerkiksi karuissa korpimetsissä ja soistuvissa metsissä (Hackman *et al.* 1998, Piirainen *et al.* 1999). Metsäkortteen kyky kasvaa monenlaisilla kasvupaikoilla sekä runsas sinkin rikastuminen kasvin maanpäällisiin osiin voisi viitata sen soveltuvuuteen fytoimediaatiossa, mutta todellisen potentiaalin selvittämiseksi tarvittaisiin laajempia lisätutkimuksia.

7. Johtopäätökset

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli tarkastella sinkin rikastumista seitsemän eri kasvilajin valituissa kasvinosissa, sekä Orijärven vanhan kaivosalueen vaikutusta kasvinosien sinkkipitoisuuteen, pitoisuuden temporaalista vaihtelua, sekä mikro-XRF-analyysin menetelmien soveltuvuutta tämänkaltaisessa tutkimuksessa.

Mikro-XRF-analyysi sopi tutkimuksen menetelmäksi hyvin, ja tutkimus tuotti uutta tietoa muun muassa sinkin jakautumisesta tutkituissa kasvinosissa. Analyysimenetelmän erinomaisuus tässä tutkimuksessa oli sen mahdollisuudet saada korkean resoluution kuvia alkuaineiden spatiaalisesta jakautumisesta analysoiduissa näytteissä. Analyysin etuna oli myös näytteiden erittäin vähäinen preparointitarve, sekä suhteellisen nopea analysointiaika. Tämän vuoksi oli mahdollista analysoida lähes 500 eri kasvinäytettä tehokkaasti. Mikro-XRF-analyysin tuhoamattoman luonteensa vuoksi analysoidut kasvinäytteet säilyivät vahingoittumattomina, joten niitä on mahdollista käyttää mahdollisissa jatkotutkimuksissa.

Mikro-XRF-analyysimenetelmän avulla oli mahdollista analysoida sinkin rikastumista tutkittavien kasvilajien neulasissa ja lehdissä. Sinkkipitoisuuden ollessa koholla sinkin havaittiin rikastuvan lehtipuilla lehtisuoniin ja lehtiruoteihin, kuusella neulasen keskelle johtojännesysteemin lähelle, männyssä kaikkialle neulasessa sekä neulasten tuppeen, metsäkortteella kasvin varren nivelkohtaan ja puolukalla lehtikantaan. Korkean sinkkipitoisuuden näytteissä sinkki oli levittäytynyt kaikkialle tutkittuun kasvinosaan, mutta rikastumistavoissa ja voimakkuuksissa oli eroja kasvilajien välillä. Temporaalista vaihtelua kasvinosien sinkkipitoisuuden jakautumisessa havaittiin erityisesti koivun, metsäkortteen, männyn ja haavan näytteissä, kun taas kuusen, harmaalepän ja puolukan näytteissä eroa ei havaittu. Sinkin kulkeutumista kasvinosiin tulisi tutkia tulevaisuudessa tarkemmin seuraamalla samassa kasvuyksilössä tapahtuvaa sinkin rikastumista kasvukauden aikana, jotta temporaalisesta vaihtelusta saataisiin tarkempia tuloksia.

Tässä tutkimuksessa havaitun sinkin rikastumisen ja aiemman kirjallisuuden perusteella voidaan todeta, että kasvit voivat olla erittäin tehokkaita kontaminoitujen alueiden ennallistamisessa ja biomonitoroinnissa, mutta tarkemmat, lajispesifit tutkimukset olisivat tarpeen, jotta kasvilajien todellinen potentiaali esimerkiksi juuri Orijärven kohdalla voitaisiin selvittää.

Orijärven kaivosalueella suurimmat sinkkipitoisuudet kasvinosista mitattiin näytteistä, jotka on kerätty sivukivialueen pohjois- ja itäpuolelta. Tämän lisäksi vanhalta rikastushiekka-alueelta ja Tarklahden rannasta kerätyistä kasvinäytteistä mitattiin korkeita sinkkipitoisuuksia. Kasvien sinkkipitoisuuden voidaan havaita noudattelevan alueen pintavaluman reittejä sekä korreloivan aiemmissa tutkimuksissa selvitetyn maaperän sinkkipitoisuuden kanssa. Temporaalista vaihtelua ei tutkittu samoista kasviyksilöistä, mutta tulokset antoivat viitteitä siitä, että varsinkin koivun, metsäkortteen, männyn ja haavan näytteissä sinkkipitoisuus oli korkeampi syksyllä kerätyissä näytteissä. Kasvinäytteiden sinkkipitoisuuksissa oli eroja kasvilajien välillä, mutta jokaisessa kasvilajissa kohonneita sinkkipitoisuuksia havaittiin kaivosalueen läheisyydestä. Valtaosassa näytteitä sinkkipitoisuus väheni etäisyyden kasvaessa kaivosalueeseen, ja lähes kaikkien näytteiden sinkkipitoisuus oli korkeampi kuin kontrollinäytteissä. Tämän tutkimuksen tulosten pohjalta voidaan todeta, että Orijärven kaivosalue vaikuttaa sen lähiympäristön kasvien sinkkipitoisuuteen. Tuloksista voidaan huomata, kuinka kaivostoiminta vaikuttaa alueen ympäristön kasveihin vielä vuosikymmenienkin jälkeen kaivostoiminnan päätyttyä.

8. Kiitokset

Haluan erityisesti kiittää graduohjaajaani professori FT Timo Saarista gradututkielmani tarkkanäköisestä ja huolellisesta ohjaamisesta sekä avusta mikro-XRF-analysaattorin käytössä. Kiitän FT Eila Hietaharjua tekstin tarkastamisesta ja korjausehdotuksista sekä professori FT Risto Kalliolaa kasvifysiologiaa koskevien osioiden tarkastuksesta ja työni kommentoimisesta. Lisäksi haluan kiittää ystävääni Mirjami Häkkistä, jonka apu näytteidenkeruussa oli korvaamaton. Olen kiitollinen läheisilleni, jotka jaksoivat lukea tutkielmaani sen eri vaiheissa ja kannustaa minua tämän työn teossa.

9. Lähdeluettelo

Adriano, D.C. 1986: Trace elements in the terrestrial environment. Springer, New York. 533 s.

Ahmadpour, P., Ahmadpour, F., Sadeghi, S.M., Tayefeh, F.H., Soleimani, M. ja Abdu, A. 2015: Evaluation of Four Plant Species for Phytoremediation of Copper-Contaminated Soil. Teoksessa Khalid R., Hakeem, M., Sabir, M., Öztürk, A. ja Ruhi M. (toim.): Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges. Academic press. S. 147-205.

Alaqouri, H.A.A., Genc, C.O., Aricak, B., Kuzmina, N., Menshikov, S. ja Cetin, M. 2020: The possibility of using Scots pine needles as biomonitor in determination of heavy metal accumulation. Environmental Science and Pollution Research 27, 20273–20280.

Alexander, M. 2000: Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. Environmental Science & Technology 2000 34 (20): 4259-4265.

Babst-Kostecka, A. A., Waldmann, P., Frérot H. ja Vollenweider, P. 2016: Plant adaptation to metal polluted environments—Physiological, morphological, and evolutionary insights from *Biscutella laevigata*. Environmental and Experimental Botany 127: 1–13.

Baker, A., Ernst, van der Ent, A., Malaisse, F. ja Ginocchio, R. 2010: Metallophytes: the unique biological resource, its ecology and conservational status in Europe, central Africa and Latin America. Ecology of Industrial Pollution. Cambridge University Press: 7–40.

Baumann, K., Rumpelt, A., Schneider, B.U., Marschner, P. ja Hüttl, R.F. 2006: Seedling biomass and element content of *Pinus sylvestris* and *Pinus nigra* grown in sandy substrates with lignite. Geoderma 136: 573–578.

Bélanger, P.A., Bellenger, J.P. ja Roy, S. 2015: Heavy metal stress in alders: Tolerance and vulnerability of the actinorhizal symbiosis. Chemosphere 138: 300–308.

Bertolotti, G., Rada, E.C. Ragazzi, M., Chisté, A. ja Gialanella, S. 2014: A multi-analytical approach to the use of conifer needles as passive samplers of particulate matter and organic pollutants. *Aerosol Air Quality Research* 14: 677–685.

Bi, C. Zhou, Y., Chen, Z., Jia, J. ja Bao, X. 2018: Heavy metals and lead isotopes in soils, road dust and leafy vegetables and health risks via vegetable consumption in the industrial areas of Shanghai, China. *Science of the total environment* 619–620: 1349–1357.

Bilal, T., Malik, Tahir, I., Kumar, M., Varma, A. ja Rehman, R. 2015: Phytoremediation: An Eco-Friendly Green Technology for Pollution Prevention, Control and Remediation. Teoksessa Khalid R., Hakeem, M., Sabir, M., Öztürk, A. ja Ruhi M. (toim.): *Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges*. Academic press. s.107–129.

Blaudez, D., Kohler, A., Martin, F., Sanders, D. ja Chalot, M. 2003: Poplar Metal Tolerance Protein 1 Confers Zinc Tolerance and Is an Oligomeric Vacuolar Zinc Transporter with an Essential Leucine Zipper Motif. *The Plant cell* 15 (12): 2911–2928

Bonanno, G., Borg, J.A. ja di Martino, V. 2017: Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment. *Science of the Total Environment* 576: 796–806.

Boojar, M.M.A. ja Goodarzi, F. 2007: The copper tolerance strategies and the role of antioxidative enzymes in three plant species grown on copper mine. *Chemosphere* 67 (11): 2138–2147.

Bothe, H. ja Słomka, A. 2017: Divergent biology of facultative heavy metal plants. *Journal of plant physiology* 219: 45–61.

Broadhurst, C.L., Chaney, R.L., Angle, J. S., Erbe, E.F. ja Mangel, T.K. 2004: Nickel Localization and Response to Increasing Ni Soil Levels in Leaves of the Ni Hyperaccumulator *Alyssum murale*. *Plant Soil* 265(1-2): 225–242.

Broadley, M. R., White, P.J., Hammond, J.P., Zelko, I. ja Lux, A. 2007: Zinc in plants: Tansley review. *The New phytologist* 173(4): 677–702.

Bulatovic, S.M. 2007: Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice. Volume 1: Flotation of sulphides ores. Elsevier B.V. 442 s.

Cabañero, F.J. ja Carvajal, M. 2007: Different cation stresses affect specifically osmotic root hydraulic conductance, involving aquaporins, ATPase and xylem loading of ions in *Capsicum annuum*, L. plants. *Journal of Plant Physiology*, 164(10): 1300–1310.

Cakmak, I. ja Marschner, H. 1988: Increase in Membrane Permeability and Exudation in Roots of Zinc Deficient Plants. *Journal of Plant Physiology*, 132(3): 356–361.

Carvalho, M. R., Woll, A. ja Niklas, K.J. 2016: Spatiotemporal distribution of essential elements through *Populus* leaf ontogeny. *Journal of Experimental Botany*, 67(9): 2777–2786.

Cattaneo, A., Couillard, Y., Wunsam, S. ja Courcelles, M. 2004: Diatom taxonomic and morphological changes as indicators of metal pollution and recovery in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology*, 32(2): 163–175.

Čeburnis, D. ja Steinnes, E. 2000: Conifer needles as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: comparison with mosses and precipitation, role of the canopy. *Atmospheric Environment* (1994): 34(25): 4265–4271.

Chojnacka, K. 2010: Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environment International*, 36(3): 299–307.

Clemens, S. 2006a: Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants. *Biochimie*, 88(11): 1707–1719.

Clemens, S. 2006b: Evolution and function of phytochelatin synthases. *Journal of Plant Physiology*, 163(3): 319–332

Clemens, S., Palmgren, M.G. ja Krämer, U. 2002: A long way ahead: Understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science*, 7(7): 309–315.

Davis, R.D. ja Beckett, P.H.T. 1978: Upper critical levels of toxic elements in plants: II. Critical levels of copper in young barley, wheat, rape, lettuce and ryegrass, and of nickel and zinc in young barley and ryegrass. *The New Phytologist*, 80(1): 23–32.

Denny, H.J. ja Wilkins, D.A. 1987: Zinc Tolerance in *Betula* Spp. I. Effect Of External Concentration Of Zinc On Growth And Uptake. *The New Phytologist*, 106(3): 517–524.

Diatta, J., Nawracała, J., Andrzejewska, A., Chudzińska, E. ja Duczmal-Czernikiewicz, A. 2016: Biogeochemical assessment of a Zn-contaminated site using scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles as phytoindicators. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(6): 2315–2326.

Dmuchowski, W., Gozdowski, D., Bragoszewska, P., Baczewska, A.H. ja Suwara, I. 2014. Phytoremediation of zinc contaminated soils using silver birch (*Betula pendula* Roth). *Ecological Engineering*, 71: 32–35.

Do Nascimento, C. W. A. ja Xing, B. 2006: Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Scientia Agricola*, 63(3): 299–311.

Dulya, O., Mikryukov, V.S. ja Hlystov, I.A. 2015: Interspecific differences in determinants of plant distribution in industrially polluted areas: Endogenous spatial autocorrelation vs. environmental parameters. *Plant and Soil*, 394(1–2): 329–342.

Dunn, C.E. 2007: Biogeochemistry in mineral exploration. *Handbook of exploration and environmental geochemistry*. Vol 9. Elsevier Science & Technology. 460 s.

Durand, T.C., Baillif, P., Albéric, P., Carpin, S., Label, P., Hausman, J.-F. ja Morabito, D. 2011: Cadmium and Zinc are differentially distributed in *Populus tremula* x *P. alba* exposed to metal excess. *Plant Biosystems*, 145(2): 397–405.

Durand, T.C., Hausman, J.F., Carpin, S., Alberic, P., Baillif, P., Label, P. ja Morabito, D. 2010: Zinc and cadmium effects on growth and ion distribution in *Populus tremula* x *Populus alba*. *Biologia Plantarum*, 54(1): 191–194.

Dwirani, F., Ariesmayana, A., ja Nurhakim, I. 2020: The efficiency of the phytoremediation process combination of horsetail plants (*Equisetum hyemale*) and natural filtration media to reduce the concentration of iron (Fe) in the leachate of Cilowong's Landfill Area of Banten Province. *Journal of Physics: Conference Series*, 1477(5): 52060–.

Ek, A.S. ja Renberg, I. 2001: Heavy metal pollution and lake acidity changes caused by one thousand years of copper mining at Falun, central Sweden. *Journal of Paleolimnology*, 26(1): 89–107.

Eltrop, L., Brown, G., Joachim, O. ja Brinkmann, K. 1991: Lead tolerance of *Betula* and *Salix* in the mining area of Mechernich/Germany. *Plant and Soil* 131: 275–285.

van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A.J.M. ja Morel, J.L. (toim.) 2018: *Agromining: Farming for Metals*. Springer International Publishing. 311 s.

Ernst, W.H.O. 1996: Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, 11(1): 163–167.

Ernst, W.H.O. 2005: Phytoextraction of mine wastes – Options and impossibilities. *Chemie Der Erde*, 65: 29–42.

Escuder-Gilabert, L., Martín-Biosca, Y., Sagrado, S., Villanueva-Camañas, R.M. ja Medina-Hernández, M.J. 2001: Biopartitioning micellar chromatography to predict ecotoxicity. *Analytica Chimica Acta*, 448(1): 173–185.

Ewurum, M. 2000: Environmental impacts of mining - A case study of Orijärvi Mine. *Pro Gradu-tutkielma, Turun yliopisto, Geologian laitos*: 57 s.

Ferreira, P. A. A., Lourenzi, C. R., Tiecher, T., Tiecher, T. L., Ricachenevsky, F. K., Brunetto, G., Giachini, A. J. ja Soares, C. R. F. S. 2018: Physiological, Biochemical Changes, and Phytotoxicity Remediation in Agricultural Plant Species Cultivated in Soils Contaminated with Copper and Zinc. *Teoksessa Hasanuzzaman, M., Nahar, K. ja Fujita, M. (toim.): Plants under metal and metalloid stress: responses, tolerance and remediation*. Springer Nature, Singapore Pte. S. 29–76.

Fittschen, U.E.A. ja Falkenberg, G. 2011: Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(8): 567–580.

Fittschen, U.E.A., Kunz, H.H., Höhner, R., Tyssebotn, I.M.B. ja Fittschen, A. 2017: A new micro-X-ray fluorescence spectrometer for in vivo elemental analysis in plants. *X-Ray Spectrometry*, 46(5): 374–381.

Fitz, W.J. ja Wenzel, W.W. 2002: Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: Fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99(3): 259–278.

Flude, S., Haschke, M. ja Storey, M. 2017: Application of benchtop micro-XRF to geological materials. *Mineralogical Magazine*, 81(4): 923–948.

Foy, C.D., Chaney, R.L. ja White, M.C. 1978: The Physiology of Metal Toxicity in Plants. *Annual Review of Plant Physiology*, 29(1): 511–566.

Fujita, M., Fujita, Y., Noutoshi, Y., Takahashi, F., Narusaka, Y., Yamaguchi-Shinozaki, K. ja Shinozaki, K. 2006: Crosstalk between abiotic and biotic stress responses: a current view from the points of convergence in the stress signaling networks. *Current Opinion in Plant Biology*, 9(4): 436–442.

Fukuda, N., Hokura, A., Kitajima, N., Terada, Y., Saito, H., Abe, T. ja Nakai, I. 2008: Micro X-ray fluorescence imaging and micro-X-ray absorption spectroscopy of cadmium hyper-accumulating plant, *Arabidopsis halleri* ssp. *gemmifera*, using high-energy synchrotron radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8: 1068-1075.

Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J. R., de La Rosa, G. ja Parsons, J.G. 2005: Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17): 1797–1810.

Gardea-Torresdey, J.L., Peralta-Videa, J. R., Montes, M., de La Rosa, G. ja Corral-Diaz, B. 2004: Bioaccumulation of cadmium, chromium and copper by *Convolvulus arvensis* L.: Impact on plant growth and uptake of nutritional elements. *Bioresource Technology*, 92(3): 229–235.

Glick, B.R. 2003: Phytoremediation: Synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment. *Biotechnology Advances*, 21(5): 383–393.

GTK 2008: Rock Geochemical Database of Finland, version 1.1. Geological Survey of Finland, Espoo.

<https://esrifinland.maps.arcgis.com/home/item.html?id=d143be14ebd34f48b585debd36c8aa80>. Viitattu 10.8.2022.

GTK 2022: Maankamara, digitaalinen kartta. Geologian tutkimuskeskus.

<https://gtkdata.gtk.fi/maankamara/>. Viitattu 20.05.2022.

Gupta, N., Ram, H. ja Kumar, B. 2016: Mechanism of Zinc absorption in plants: uptake, transport, translocation and accumulation. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 15(1): 89–109.

Hackman, W., Hämet-Ahti, L., Koistinen, M., Lampinen, R., Suominen, J., ja Uotila, P. 1998: Retkeilykasvio (4. painos.). Luonnontieteellinen keskusmuseo, kasvimuseo, Helsinki. 656 s.

Hasanuzzaman, M., Nahar, K. ja Fujita, M. (toim.) 2018: Plants under metal and metalloid stress: responses, tolerance and remediation. Springer Nature, Singapore Pte. Limited. 424 s.

Haschke, M. 2014: Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy - Instrumentation and Applications. Springer Series in Surface Sciences. Springer: 55: 367 s.

Heikkinen, P., Noras, P. ja Salminen, R.(toim.) 2008: Mine closure handbook: environmental techniques for the extractive industries. Geologian tutkimuskeskus, Espoo: 169 s.

Helmisaari, H. 1990: Temporal variation in nutrient concentrations of *Pinus sylvestris* needles. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 5(1-4):177-193.

Hermann, R. ja Neumann-Mahlkau, P. 1985: The mobility of zinc, cadmium, copper, lead, iron and arsenic in ground water as a function of redox potential and pH. *The Science of the Total Environment*, 43(1): 1–12.

Hermle, S., Günthardt-Goerg, M.S. ja Schulin, R. 2006: Effects of metal-contaminated soil on the performance of young trees growing in model ecosystems under field conditions. *Environmental Pollution* (1987): 144(2): 703–714.

Hermle, S., Vollenweider, P., Gunthardt-Goerg, M. S., McQuattie, C.J. ja Matyssek, R. 2007: Leaf responsiveness of *Populus tremula* and *Salix viminalis* to soil contaminated with heavy metals and acidic rainwater. *Tree Physiology*, 27(11): 1517–1531.

Hrdlicka, P. ja Kula, E. 1998: Element content in leaves of birch (*Betula verrucosa* Ehrh.) in an air polluted area. *Trees*, 13(2): 68–73.

Ivanov, Y. V., Ivanova, A.I., Kartashov, A. V. ja Kuznetsov, V. V. 2020: Phytotoxicity of short-term exposure to excess zinc or copper in Scots pine seedlings in relation to growth, water status, nutrient balance, and antioxidative activity. *Environmental Science and Pollution Research International*, 28(12): 14828–14843.

Jones, R. 1983: Zinc and cadmium in lettuce and radish grown in soils collected near electrical transmission (hydro) towers. *Water, Air and Soil Pollution* 19: 389–395.

Kabata-Pendias, A. 2010: Trace Elements in Soils and Plants, Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press: 520 s.

Kadukova, J. ja Kavulicova, J. (toim.) 2010. Phytoremediation and Stress. Evaluation of heavy metal-induced stress in plants. Nova Science Publishers, New York: 143 s.

Kaivannaisjätedirektiivi 2006/21/EY. EUR-Lex: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:02006L0021-20090807>. Viitattu 8.8.2022.

Kaivoslaki 621/2011. Finlex: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110621>, viitattu 8.8.2022.

Kalliola, R., Saarinen, T. ja Tanski, N. 2021: Seasonal variations of foliar element distributions of silver birch in different habitats. *Silva Fennica*, 55(1): id 10444.

Kandziora-Ciupa, M., Ciepał, R., Nadgórska-Socha, A. ja Barczyk, G. 2016:

Accumulation of heavy metals and antioxidant responses in *Pinus sylvestris* L. needles in polluted and non-polluted sites. *Ecotoxicology*, 25(5): 970–981.

Kandziora-Ciupa, M., Nadgórska-Socha, A., Barczyk, G. ja Ciepał, R. 2017:

Bioaccumulation of heavy metals and ecophysiological responses to heavy metal stress in selected populations of *Vaccinium myrtillus* L. and *Vaccinium vitis-idaea* L. *Ecotoxicology*, 26(7): 966–980.

Karczewska, A., Gałka, B., Gersztyn, L. ja Popielas, K. 2013: Effects of forest litter

on copper and zinc solubility in polluted soils - Examined in a pot experiment.

Fresenius Environmental Bulletin 22(4): 949–954.

Kauppila, P., Räisänen, M. L. ja Myllyoja, S. (toim.) 2011:

Metallimalmikaivostoiminnan parhaat ympäristökäytännöt. Suomen ympäristö 29.

Suomen ympäristökeskus. Helsinki. 215 s.

Kauppila, P. ja Räisänen, M. L. 2015: Effluent chemistry of closed sulfide mine

tailings – influence of ore type. Teoksessa: Brown, A., Bucknam, C., Carballo, M.,

Castendyk, D., Figueroa, L., Kirk, L., McLemore, V., McPhee, J., O’Kane, M., Seal, R.,

Wiertz, J., Williams, D., Wilson, W. ja Wolkersdorfer, C. (toim.): 10th International

Conference on Acid Rock Drainage & IMWA Annual Conference. S. 1–10.

Kaur, H. ja Garg, N. 2021: Zinc toxicity in plants: a review. *Planta*, 253(6): 129–129.

Kiekens, L. 1995: Zinc. Teoksessa: Alloway, B.J. (toim.): *Heavy Metals in Soils*, 2nd

Edition. Blackie Academic and Professional, London. S. 284-305.

Korzeniowska, J., Krąż, P. ja Dorocki, S. 2021: Heavy metal content in the plants

(*Pleurozium schreberi* and *picea abies*) of environmentally important protected areas of the tatra national park (the central western carpathians, poland). *Minerals*, 11(11):

1231.

Kozlov, M. V. 2005: Pollution resistance of mountain birch, *Betula pubescens* subsp.

czerepanovii, near the copper–nickel smelter: natural selection or phenotypic

acclimation? *Chemosphere*, 59(2): 189–197.

Kozlov, M. V. ja Zverev, V. 2022: Suitability of European Aspen (*Populus tremula*) for Rehabilitation of Severely Polluted Areas. *Russian Journal of Ecology*, 53(3): 181–190.

Krężel, A. ja Maret, W. 2016: The biological inorganic chemistry of zinc ions. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 611: 3–19.

Kříbek, B., Míková, J., Knésl, I., Mihaljevič, M. ja Sýkorová, I. 2020: Uptake of trace elements and isotope fractionation of Cu and Zn by birch (*Betula pendula*) growing on mineralized coal waste pile. *Applied Geochemistry*, 122: 104741.

Kříbek, B., Sracek, O., Mihaljevič, M., Knésl, I. ja Majer, V. 2018: Geochemistry and environmental impact of neutral drainage from an uraniumiferous coal waste heap. *Journal of Geochemical Exploration*, 191: 1–21.

Kropschot, S.J. ja Doebrich, J.L. 2011: Uses of Zinc. *geology.com*: <https://geology.com/usgs/uses-of-zinc/>. Viitattu 15.6.2022.

Krupnova, T.G. Rakova, O. V., Gavrilkina, S. V., Antoshkina, E.G., Baranov, E. O., Dmitrieva, A.P. ja Somova, A. V. 2021: Extremely high concentrations of zinc in birch tree leaves collected in Chelyabinsk, Russia. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(7): 2551–2570.

Kuang, Y. W., Wen, D.Z., Zhou, G.Y. ja Liu, S.Z. 2007: Distribution of elements in needles of *Pinus massoniana* (Lamb.) was uneven and affected by needle age. *Environmental Pollution* 145(1): 146–153.

Kujansuu, R., Uusinoka, R., Herola, E. ja Stén, C.-G. 1993. Tammisaaren kartta-alueen maaperä. Suomen geologinen kartta 1:100,000: maaperäkartojen selitykset 2014: 90 s.

Kumpulainen, S., Carlson, L. ja Räisänen, M.L. 2007: Seasonal variations of ochreous precipitates in mine effluents in Finland. *Applied Geochemistry*, 22(4): 760–777.

Kuusisto, E. 1991: Metalli- ja rikkimalmikaivosten ja -louhosten jätealtaiden ja jätekasojen vaikutusta ympäristöön tutkivaan hankkeeseen liittyvä esiselvitys. Geologian tutkimuskeskus, Espoo: 89 s.

Kuznetsova, T., Mandre, M., Klõšeiko, J. ja Pärn, H. 2010: A comparison of the growth of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in a reclaimed oil shale post-mining area and in a Calluna site in Estonia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 166(1–4): 257–265.

Kvesitadze, G., Khatisashvili, G., Ramsden, J.J. ja Sadunishvili, T. 2006: *Biochemical Mechanisms of Detoxification in Higher Plants*, 1. Aufl. ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 262 s.

Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R. 1996: Suomen geokemian atlas, osa 3. Ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 150 s.

Laitakari, E. 1935: Koivun juuristo. *Acta Forestalia Fennica*, 41:1–126.

Lambers, H. 2008: *Plant physiological ecology*, 2nd ed. Springer Verlag, New York: 571 s.

Lamppu, J. ja Huttunen, S. 2003: Relations between Scots pine needle element concentrations and decreased needle longevity along pollution gradients. *Environmental Pollution*, 122(1): 119–126.

Lasat, M.M. 2002: Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality*, 31(1): 109–120.

Latvalahti, U. 1979: Cu-Zn-Pb ores in the Aijala-Orijarvi area, southwest Finland. *Economic Geology* 74: 1035–1059.

Leegood, R.C. 2008: Roles of the bundle sheath cells in leaves of C3 plants. *Journal of Experimental Botany*, 59(7): 1663–1673.

Leštan, D., Luo, C. ja Li, X. 2008: The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review. *Environmental Pollution*, 153(1): 3–13.

Levei, E., Frentiu, T., Ponta, M., Tanaselia, C. ja Borodi, G. 2013: Characterization and assessment of potential environmental risk of tailings stored in seven impoundments in the Aries River basin, Western Romania. *Chemistry Central Journal*, 7(1): 5–5.

Lewis, J., Qvarfort, U. ja Sjöström, J. 2015: *Betula pendula*: A Promising Candidate for Phytoremediation of TCE in Northern Climates. *International Journal of Phytoremediation*, 17(1): 9–15.

Liesche, J., Martens, H.J. ja Schulz, A. 2011: Symplasmic transport and phloem loading in gymnosperm leaves. *Protoplasma*, 248(1): 181–190.

Lorenc-Plucińska, G., Walentynowicz, M. ja Niewiadomska, A., 2013: Capabilities of alders (*Alnus incana* and *A. glutinosa*) to grow in metal-contaminated soil. *Ecological Engineering*, 58: 214–227.

Lottermoser, B. 2007: *Mine Wastes - Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 2nd ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 304 s.

Lukkarinen, H. 1986. The Leptite zone in the Orijärvi-Aijala area, southwestern Finland. Teoksessa: Laitala, M. (toim.) 17e Nordiska Geologmötet, 1986: excursion guide, excursion A 1: Precambrian geology, southern Finland. Opas 14. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. S. 9–15.

Lähteenmäki, T. 2016: Orijärven kaivoksen rikastushiekka-alueen Orijärveen kohdistuvan ympäristövaikutuksen nykytilan selvitys. Pro Gradu-tutkielma, Helsingin yliopisto, Geotieteiden ja maantieteen laitos, Geologian oppiaine: 73 s.

Maanmittauslaitos 2022a. Avoimet kartta-aineistot.

<https://asiointi.maanmittauslaitos.fi/karttapaikka/>. Viitattu 20.06.2020.

Maanmittauslaitos 2022b. Paikkatietoikkuna.

<https://kartta.paikkatietoikkuna.fi/?lang=fi>. Viitattu 20.06.2020.

Maňkovská, B., Godzik, B., Badea, O., Shparyk, Y. ja Moravčík, P. 2004: Chemical and morphological characteristics of key tree species of the Carpathian Mountains. *Environmental pollution* 130: 41–54.

Matanzas, N., Sierra, M. J., Afif, E., Díaz, T. E., Gallego, J. R., ja Millán, R. 2017: Geochemical study of a mining-metallurgy site polluted with As and Hg and the transfer of these contaminants to *Equisetum* sp. *Journal of Geochemical Exploration*, 182: 1–9.

Marguí, E., Queralt, I., Carvalho, M.L. ja Hidalgo, M. 2007: Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution* 145: 179–184.

Miller, M.P. ja Hendricks, A.C. 1996: Zinc Resistance in *Chironomus riparius*: Evidence for Physiological and Genetic Components. *Journal of the North American Benthological Society*, 15(1): 106–116.

Mingorance, M.D. Valdés, B. ja Oliva, S.R. 2007: Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environment International*, 33(4): 514–520.

Mleczek, M., Rissmann, I., Rutkowski, P., Kaczmarek, Z. ja Golinski, P. 2009: Accumulation of selected heavy metals by different genotypes of *Salix*. *Environmental and Experimental Botany*, 66(2): 289–296.

Monterroso, C., Rodríguez, F., Chaves, R., Diez, J., Becerra-Castro, C., Kidd, P.S. ja Macías, F. 2014: Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain. *Applied Geochemistry* 44: 3–11.

Moreno, E., Sagnotti, L. Dinarès-Turell, J., Winkler, A. ja Cascella, A. 2003: Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmospheric environment* 37: 2967–2977.

Muinaismuistolaki 1963/295. Finlex.

<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1963/19630295>. Viitattu 10.8.2022.

Murakami, M. ja Ae, N. 2009: Potential for phytoextraction of copper, lead, and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* [L.] Merr.), and maize (*Zea mays* L.). *Journal of Hazardous Materials*, 162(2): 1185–1192.

Museovirasto 2009: Valtakunnallisesti merkittävät rakennetut kulttuuriympäristöt RKY –Orijärven kaivosyhdyskunta. Verkkosivusto.
http://www.rky.fi/read/asp/r_kohde_det.aspx?KOHDE_ID=2060. Viitattu 9.8.2022.

Museovirasto 2020: Salo –kiinteä muinaisjäännös –Orijärven kaivos. Kulttuuriympäristön palveluikkuna. Verkkosivusto.
https://www.kyppi.fi/palveluikkuna/mjreki/read/asp/r_kohde_det.aspx?KOHDE_ID=1000006726. Viitattu 10.08.2022.

Mäkelä, U. 1989: Geological and geochemical environments of Precambrian sulphide deposits in southwestern Finland. *Suomalainen tiedeakatemia*, Helsinki: 102 s.

Nieminen, T. M., Derome, J. ja Saarsalmi, A. 2004: Applicability of needle chemistry for diagnosing heavy metal toxicity to trees. *Water, Air, and Soil Pollution*, 157(1-4): 269–279.

Norouzi, S., Khademi, H., Faz Cano, A. ja Acosta, J.A. 2015: Using plane tree leaves for biomonitoring of dust borne heavy metals: A case study from Isfahan, Central Iran. *Ecological Indicators*, 57, 64–73.

Pajał, M., Gąsiorek, M., Cygan, A. ja Wanic, T. 2015: Concentrations of Cd, Pb and Zn in the top layer of soil and needles of scots pine (*Pinus sylvestris* L.): A case study of two extremely different conditions of the forest environment in Poland. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24: 71-76.

Pajał, M., Halecki, W. ja Gąsiorek, M. 2017: Accumulative response of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and silver birch (*Betula pendula* Roth) to heavy metals enhanced by Pb-Zn ore mining and processing plants: Explicitly spatial considerations of ordinary kriging based on a GIS approach. *Chemosphere* 168: 851–859.

Pallardy, S. G. ja Kozlowski, T. T. 2008: *Physiology of woody plants* (3rd ed.). Elsevier Science & Technology. 469 s.

Papunen, H. 1986: Geology and ore deposits of southwestern Finland. Teoksessa: Gaál, G. (toim.) 17e Nordiska Geologmötet, 1986: Excursion guide, excursion C 3: Metallogeny and ore deposits in South Finland Precambrian geology, southern Finland. Opas 16. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. S. 8-18.

Parzych, A. ja Jonczak, J., 2014: Pine needles (*Pinus sylvestris* L.) as bioindicators in the assessment of urban environmental contamination with heavy metals. *Journal of Ecological Engineering*, 15(3): 29–38.

Pavlíková, D., Pavlík, M., Staszková, L. Motyka, V., Száková, J., Tlustoš, P. ja Balík, J. 2008: Glutamate kinase as a potential biomarker of heavy metal stress in plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70(2): 223–230.

Pietrzykowski, M., Socha, J. ja van Doorn, N.S. 2014: Linking heavy metal bioavailability (Cd, Cu, Zn and Pb) in Scots pine needles to soil properties in reclaimed mine areas. *Science of the Total Environment* 470–471: 501–510.

Piirainen, M., Piirainen, P., Vainio, H., ja Nieminen, M. 1999: Kotimaan luonnonkasvit. WSOY, Porvoo. 511 s.

Pongrac, P., Baltrenaite, E., Vavpetič, P., Kelemen, M., Kladnik, A., Budič, B., Vogel-Mikuš, K., Regvar, M., Baltrenas, P. ja Pelicon, P. 2019: Tissue-specific element profiles in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Trees*, 33(1): 91–101.

Poutanen, P. 1996: Suomalaisen kuparin ja sinkin juurilla: Orijärven kaivos 1757–1957: Outokumpu, Espoo. 147 s.

Pöykiö, R., Mäenpää, A., Perämäki, P., Niemelä, M. ja Välimäki, I. 2005: Heavy metals (Cr, Zn, Ni, V, Pb, Cd) in lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea* L.) and assessment of human exposure in two industrial areas in the Kemi-Tornio region, Northern Finland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48(3): 338–343.

Puustinen, K. 2003: Suomen kaivosteollisuus ja mineraalisten raaka-aineiden tuotanto vuosina 1530–2001, historiallinen katsaus erityisesti tuotantolukujen valossa. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 581 s.

Randelovic, D., Mihailovic, N., ja Jovanovic, S. 2019: Potential of Equisetum ramosissimum Desf. for remediation of antimony flotation tailings: a case study. International Journal of Phytoremediation, 21(7): 707–713.

Raskin, I., Kumar, P. N., Dushenkov, S. ja Salt, D.E. 1994: Bioconcentration of heavy metals by plants. Current Opinion in Biotechnology, 5(3): 285–290.

Reimann, C., Arnoldussen, A., Boyd, R., Finne, T.E. Koller, F., Nordgulen, Ø. ja Englmaier, P. 2007: Element contents in leaves of four plant species (birch, mountain ash, fern and spruce) along anthropogenic and geogenic concentration gradients. The Science of the Total Environment, 377(2): 416–433.

Rezaie, B. ja Anderson, A. 2020: Sustainable resolutions for environmental threat of the acid mine drainage. Science of the Total Environment 717: 137211.

Rincheval, M., Cohen, D.R. ja Hemmings, F.A. 2019: Biogeochemical mapping of metal contamination from mine tailings using field portable XRF. Science of the Total Environment 662: 404–413.

Robinson, B.H. Bañuelos, G., Conesa, H. M., Evangelou, M.W.H. ja Schulin, R. 2009: The phytomanagement of trace elements in soil. Critical Reviews in Plant Sciences, 28(4): 240–266.

Rosselli, W., Keller, C. ja Boschi, K. 2003: Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. Plant and Soil, 256(2): 265–272.

Ryser, P. ja Sauder, W.R. 2006: Effects of heavy-metal-contaminated soil on growth, phenology and biomass turnover of Hieracium piloselloides. Environmental Pollution, 140(1): 52–61.

Räisänen, M.L. Tornivaara, A., Haavisto, T., Niskala, K. ja Silvola, M. 2013: Suljettujen ja hylättyjen kaivosten kaivannaisjätealueiden kartoitus. Ympäristöministeriön raportteja 24. Ympäristöministeriö. 48 s.

Saarsalmi, A. ja Hytönen, J. 2015: Harmaaleppä energiapuuna. Metsätieteen aikakauskirja, 2015(3). id 6925. 12 s.

Salonen, V. P., Tuovinen, N. ja Valpola, S. 2006: History of mine drainage impact on Lake Orijärvi algal communities, SW Finland. *Journal of Paleolimnology*, 35(2): 289–303.

Salt, D.E., Smith, R.D. ja Raskin, I. 1998: Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology*, 49(1): 643–668.

Sarma, R. K., Gowtham, I., Bharadwaj, R. K. B., Hema, J. ja Sathishkumar, R. 2018. Recent Advances in Metal Induced Stress Tolerance in Plants: Possibilities and Challenges. Teoksessa Hasanuzzaman, M., Nahar, K. ja Fujita, M. (toim.): *Plants under metal and metalloids stress: responses, tolerance and remediation*. Springer Nature, Singapore. S. 1–29.

Schippers, A., Rohwerder, T. ja Sand, W. 1999: Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: Implications for bioleaching and biodepyritization of coal. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 52(1): 104–110.

Shuman, L.M. 1975: The Effect of Soil Properties on Zinc Adsorption by Soils. *Soil Science Society of America Journal* 39: 454–458.

Simon-Hettich, B., Wibbertmann, A., Wagner, D., Tomaska, L. ja Malcolm, H. 2001: Environmental Health Criteria 221: ZINC. United Nations Environment Programme, International Labour Organization ja World Health Organization, Geneva. <https://incem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm>. Viitattu 20.05.2022

Sinha, S., Basant, A., Malik, A. ja Singh, K.P. 2009: Iron-induced oxidative stress in a macrophyte: A chemometric approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(2): 585–595.

Suchara, I., Sucharova, J., Hola, M., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P. ja Englmaier, P. 2011: The performance of moss, grass, and 1- and 2-year-old spruce needles as bioindicators of contamination: A comparative study at the scale of the Czech Republic. *Science of the Total Environment* 409: 2281–2297.

Surriya, O., Sarah Saleem, S., Waqar, K. ja Gul A. 2015: Phytoremediation of soils: prospects and Challenges. *Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges*. 13-48.

Tabelin, C., Sasaki, A., Igarashi, T., Tomiyama, S., Villacorte-Tabelin, M., Ito, M. ja Hiroyoshi, N. 2019: Prediction of acid mine drainage formation and zinc migration in the tailings dam of a closed mine, and possible countermeasures. *MATEC Web of Conferences* 268: 06003.

Taulavuori, K., Laine, K. ja Taulavuori, E. 2013: Experimental studies on *Vaccinium myrtillus* and *Vaccinium vitis-idaea* in relation to air pollution and global change at northern high latitudes: A review. *Environmental and Experimental Botany*, 87: 191–196.

de Temmerman, L. ja Hoenig, M. 2004: Vegetable Crops for Biomonitoring Lead and Cadmium Deposition. Kluwer Academic Publishers: *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49(1-3): 121–135.

Tian, S., Lu, L. Xie, R., Zhang, M., Jernstedt, J.A. Hou, D., Ramsier, C. ja Brown, P.H. 2015: Supplemental macronutrients and microbial fermentation products improve the uptake and transport of foliar applied zinc in sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants. studies utilizing micro-X-ray fluorescence. *Frontiers in Plant Science*, 5: 1–9.

Tornivaara, A., Räisänen, M. L., Kovalainen, H. ja Kauppi, S. 2018: Suljettujen ja hylättyjen kaivosten kaivannaisjätealueiden jatkokartoitus (KAJAK II). Suomen ympäristökeskuksen raportteja 12/2018. Suomen ympäristökeskus. 155 s.

Tornivaara, A., Turunen, K., Lahtinen, T., Heino, N., Pasanen, A., Reinikainen, J., Jouttijärvi, T., Häkkinen, J., Karjalainen, N. ja Viitasalo, M. 2020: Suljettujen ja hylättyjen kaivannaisjätealueiden kunnostustarpeen arviointi. Ympäristöministeriön julkaisuja 2020:16. 193 s.

Tornivaara, A., Reinikainen, J., Turunen, K., Lahtinen, T., Viitasalo, M. ja Karjalainen, N. 2021: Geologian tutkimuskeskus Kiertotalousratkaisut Espoo Kaivannaisjätealueiden kunnostustarpeen arviointi Orijärven suljetulla kaivosalueella. Tilaustyöraportti, Pirkanmaan ELY-keskus. Geologian tutkimuskeskus, Espoo. 118 s.

Tuovinen, N., Weckström, K. ja Salonen, V.-P. 2012: Impact of mine drainage on diatom communities of Orijärvi and Määrjärvi, lakes in SW Finland. *Boreal Environment Research* 17: 437–446.

Turun yliopiston siitepölytiedotus 2020: Aerobiologinen seuranta-aineisto Turun keräyspisteestä.

Valtioneuvoston asetus kaivannaisjätteistä 190/2013. Finlex.
<https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2013/20130190>, viitattu 8.8.2022.

Vamerali, T., Bandiera, M. ja Mosca, G. 2010: Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(1): 1–17.

Van Assche, F., Cardinaels, C. ja Clijsters, H. 1988: Induction of enzyme capacity in plants as a result of heavy metal toxicity: Dose-response relations in *Phaseolus vulgaris* L. treated with zinc and cadmium. *Environmental Pollution. Environmental Pollution*, 52(2): 103–115.

Van Dijk, C., Van Doorn, W. ja Van Alfen, B. 2015: Long term plant biomonitoring in the vicinity of waste incinerators in The Netherlands. *Chemosphere*, 122: 45–51.

Van Nevel, L., Mertens, J., Staelens, J., De Schrijver, A., Tack, F.M.G., de Neve, S., Meers, E. ja Verheyen, K. 2011: Elevated Cd and Zn uptake by aspen limits the phytostabilization potential compared to five other tree species. *Ecological Engineering*, 37(7): 1072–1080.

Vasco, A., Moran, R. C. ja Ambrose, B. A. 2013: The evolution, morphology, and development of fern leaves. *Frontiers in Plant Science*, 4: 345–345.

Viers, J., Prokushkin, A.S., Pokrovsky, O.S., Auda, Y., Kirdeyanov, A.V., Beaulieu, E., Zouiten, C., Oliva, P. ja Dupré, B. 2013: Seasonal and spatial variability of elemental concentrations in boreal forest larch foliage of Central Siberia on continuous permafrost. *Biogeochemistry* 113(1–3): 435–449.

Vogt, H. 1998. Kiskon Määr- ja Orijärven vedenlaadun ja tilan tutkimus vuonna 1996–1997. Ekologitoimisto Ympäristötutkimus, H, Vogt. Raportti 20.11. 27 s.

Whiting, S. N., Reeves, R.D., Richards, D., Johnson, M.S., Cooke, J.A., Malaisse, F., Paton, A., Smith, J.A.C., Angle, J.S., Chaney, R.L., Ginocchio, R., Jaffré, T., Johns, R., McIntyre, T., Purvis, O., W., Salt, D.E., Schat, H., Zhao, F.J. ja Baker, A.J.M. 2004: Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration Ecology*, 12(1): 106–116.

Williams, L.E., Pittman, J.K. ja Hall, J.L. 2000: Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants. *BBA - Biomembranes*, 1465(1): 104–126.

Wu, G., Kang, H., Zhang, X., Shao, H., Chu, L. ja Ruan, C. 2010: A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: Issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1): 1–8.

Wu, L., Hu, P., Li, Z., Zhou, T., Zhong, D. ja Luo, Y. 2018: Element Case Studies: Cadmium and Zinc. Teoksessa: van der Ent, A., Echevarria, G., Baker, A.J.M. ja Morel, J.L. (toim.): *Agromining: Farming for Metals*. Springer International Publishing, pp. 283–296.

Wytttenbach, A. ja Tobler, L. 2000: The concentrations of Fe, Zn and Co in successive needle age classes of Norway spruce [*Picea abies* (L.) Karst.]. *Trees* 14: 198–205.

Yadav, S.K. 2010: Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76(2): 167–179.

Yang Q., Zeng X., Zeng J., Kuang W. ja Liu D. 2016: Heavy Metal Enrichment and Bioaccumulation of *Equisetum ramosissimum* in Pb-Zn Tailings. *Academia Journal of Scientific Research* 4(10): 368-375.

Yang, X., Feng, Y., He, Z. ja Stoffella, P.J. 2005: Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 18(4): 339–353.

Yilmaz, S. ja Zengin, M. 2004: Monitoring environmental pollution in Erzurum by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Environment International*, 29(8): 1041–1047.

Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527. Finlex.

<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527>. Viitattu 8.8.2022.

Zhao, F. J., Hamon, R. E. ja McLaughlin, M. J. 2001: Root Exudates of the Hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* Do not Enhance Metal Mobilization. *The New Phytologist*, 151(3): 613–620.