

Orijärven kaivoksen raskasmetallipäästöjen kulkeutuminen vesistöreitillä

Satu Virtanen

Maaperägeologia

pro gradu -tutkielma

Laajuus: 30 op

Ohjaaja: Timo Saarinen

24.05.2023 Turku

Pro gradu -tutkielma

Pääaine: Maaperägeologia

Tekijä: Satu Virtanen

Otsikko: Orijärven kaivoksen raskasmetallipäästöjen kulkeutuminen vesistöreitillä

Ohjaaja: Timo Saarinen

Sivumäärä: 70 sivua

Päivämäärä: 24.05.2023

Salon Kiskossa sijaitseva Orijärven kuparikaivos oli Suomen suurin kuparikaivos, kun se avattiin vuonna 1757. Kaivos suljettiin vuonna 1957 ilman merkittäviä sulk- tai kunnostustoimenpiteitä. Aiemmissa tutkimuksissa on tarkasteltu esimerkiksi kaivostoiminnan vaikutusta Orijärven ja Määrjärven piileviin, raskasmetallien pitoisuuksia Orijärven sedimentissä sekä vedenlaatua alueen järvissä. Raskasmetallien pitoisuudet ovat tutkimuksissa olleet koholla sekä Orijärven sedimentissä että valuma-alueen järvissä. Muista valuma-alueen järvistä ei kuitenkaan ole aikaisemmin otettu kattavaa sedimenttisarjaa kaivosalueen historiallisten raskasmetallipäästöjen kulkeutumisen selvittämiseksi.

Tässä tutkimuksessa on analysoitu kuudesta eri järvestä HTH Kajak - pintasedimenttinäytteenottimella otettuja näytteitä. Näytteistä mitattiin röntgenfluoresenssimenetelmän (mikro-XRF ja pXRF) raskasmetallien kulkeutumista Orijärven kaivosalueelta Määrjärven, Seljänalaisen, Finnsjön, Degersjön järvien kautta Pohjanpitäjänlahteen. Raskasmetallipitoisuuksia analysointiin jokaisen valuma-alueella sijaitsevan järven sedimenteistä.

Tulosten perusteella voidaan päätellä kuparin, lyijyn, rikin ja sinkin kulkeutuneen kaivokselta eteenpäin veden virtauksen mukana järviin alempiin vesistöihin. Metallien pitoisuudet vesistöjen sedimentissä ovat jopa 1000-kertaisia taustapitoisuuksiin verrattuna. Raskasmetallien suurimmat pitoisuudet ovat noin 6–8 cm syvyydellä sedimentissä, eli ne sijoittuvat ajallisesti lähelle kaivoksen sulkemista. Pitoisuudet ovat kuitenkin selkeästi koholla myös pintasedimentissä, mikä tarkoittaa, että raskasmetallien kulkeutuminen kaivosalueelta vesistöihin jatkuu edelleen. Tutkimus antaa viitteitä erityisesti sinkin kulkeutumisesta aina Pohjanpitäjänlahdelle saakka.

Kaivostoiminnan vaikutukset järviin voivat siis jatkua edelleen kaivoksen sulkemisen jälkeen. Ne eivät rajoitu vain kaivoksen välittömässä läheisyydessä olevaan alueeseen, vaan ne voivat kulkeutua vesistöjen mukana kauemmas.

Asiasanat: järvisedimentit, kaivostoiminnan ympäristövaikutukset, kupari, lyijy, Orijärven kaivos, raskasmetallit, röntgenfluoresenssianalyysi, sinkki

Sisällys

1.	JOHDANTO	1
1.1	Tutkimuksen taustat	1
1.2	Aiemmat tutkimukset	2
1.3	Järvisedimentit	5
1.4	Hapan kaivosvaluma	5
1.5	Raskasmetallit järvissä	6
1.6	Tutkimuksen tavoitteet	7
2.	TUTKIMUSALUE	8
2.1	Orijärven alueen geologia	8
2.2	Kaivoshistoria alueella	9
2.3	Kaivosalue	10
2.4	Valuma-alueen järvet	11
2.5	Näytepisteet	14
3.	MENETELMÄT JA AINEISTO	16
3.1	Sedimenttinäytteenotto	16
3.2	Sedimenttinäytteiden esikäsittely	16
3.3	Hehkutushäviöanalyysi	17
3.4	pXRF	18
3.5	mikro-XRF	18
4.	TULOKSET	20
4.1	Orijärvi	20
4.1.1	Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella	20
4.1.2	Mikro-XRF	21
4.2	Määrjärvi	22
4.2.1	Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella	22
4.2.2	Mikro-XRF	23
4.3	Seljänalanen	26
4.3.1	Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella	26
4.3.2	mikro-XRF	27
4.4	Finnsjön	29
4.4.1	Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella	29
4.4.2	Mikro-XRF	30
4.5	Degersjön	32
4.5.1	Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella	32
4.5.2	Mikro-XRF	33
4.6	Pohjanpitäjänlahti	35

4.6.1	Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella.....	35
4.6.2	Mikro-XRF.....	36
5.	TULOSTEN TULKINTA.....	38
5.1	Kaivosvaluman erottuminen reitin järvissä.....	38
5.1.1	Kupari.....	39
5.1.2	Lyijy.....	43
5.1.3	Rikki	48
5.1.4	Sinkki.....	52
5.2	Virhelähteet.....	56
6.	JOHTOPÄÄTÖKSET	59
7.	KIITOKSET.....	61
8.	LÄHTEET	62

1. JOHDANTO

1.1 Tutkimuksen taustat

Suomessa on toiminut kaiken kaikkiaan 1032 kaivosta vuosien 1590–2001 aikana (Puustinen 2003). Uuden kaivoslain (621/2011) mukaan vastuu kaivostoiminnan aikaisten ympäristövaikutusten seuraaminen sekä niiden vähentäminen kuuluu kaivostoiminnan harjoittajalle. Laki käsittää sen voimassaolon jälkeen toiminnassa olleet kaivokset, mikä tarkoittaa lukuisten aiemmin toiminnassa olleiden kaivosten jääneen sen asettamien vaatimusten ulkopuolelle. Suomessa on tällä hetkellä 37 ympäristölle mahdollisesti haittaa aiheuttavaa suljettua kaivosaluetta, jotka vaativat lisäselvityksiä niiden tilan selvittämiseksi. Näistä Orijärven alueella sijaitsee kolme: Orijärvi, Aijala ja Metsämonttu (Räisänen et al. 2013). Orijärven kaivos on suljettu aikanaan käytännössä ilman lähes minkäänlaisia sulkutoimenpiteitä (Salonen et al. 2006, Räisänen et al. 2013). Orijärven kaivosalue on kuitenkin päätetty kunnostaa, ja kunnostussuunnitelma tullaan laatimaan vielä tämän vuosikymmenen aikana (Tornivaara et al. 2020).

Orijärven kaivosalueen vaikutusta ympäristöön on tutkittu paljon esimerkiksi kairaamalla sedimenttinäytteitä Orijärvestä (Salonen et al. 2006, Tornivaara et al. 2021). Orijärvestä on suora valumayhteys merenlahteen neljän reitillä olevan järven kautta. Muita valuma-alueen järviä ei ole kuitenkaan tutkittu yhtä tarkasti kuin Orijärveä. Mahdollisuus kaivospäästöjen kulkeutumisesta Orijärveä pidemmälle on olemassa. Viitteitä kaivospäästöjen kulkeutumisesta ovat antaneet lukuisat tutkimukset, joissa esimerkiksi ketjun alapuolisten järvien metallipitoisuudet ovat olleet selkeästi koholla verrattuna keskimääräisiin, suomalaisten järvien taustapitoisuuksiin (mm. Tallberg ja Zwerver 2019).

Orijärveen ja Määrjärveen keskittyneissä aiemmissa tutkimuksissa on todettu järvien vesieliöstön ja veden laadun selvästi kärsineen, ja Orijärvestä ympäristöindikaattoreina käytettävät piilevät ovat kadonneet käytännössä kokonaan. Tutkimuksissa Orijärvessä havaitut piilevät olivat vähälajisia ja osittain vaurioituneita (Salonen et al. 2006, Tuovinen et al. 2012). Hylätystä kaivosmalmien prosessoinnista aiheutuneesta kaivosjätteestä eli rikastushiekasta on rapautuessa

sadevesien ja purojen virtauksen seurauksena kulkeutunut Orijärveen kaivostoiminnan ollessa käynnissä ja sen jo päätyttyä yhteensä jopa 800 tonnia kuparia, 5 400 tonnia sinkkiä ja 300 tonnia lyijyä (Salonen et al. 2006).

Koska raskasmetallipitoisuuksia ei kuitenkaan ole aiemmin kattavasti mitattu muista alueen järvisedimenteistä, ei ole tarkkaa tietoa, kuinka kauas metallivalumat vesistöissä ovat kulkeutuneet. Pirkanmaan ELY-keskuksen teettämässä viimeaikaisessa raportissa (Tornivaara et al. 2021) suositetaan kaivoksen ympäristövaikutusten seurannan jatkamista alueen säännöllisen tarkkailun muodossa. Raportti suosittaa myös kaivosalueen kunnostustoimien aloittamista sen aiheuttamien ympäristöpäästöjen vähentämiseksi.

Pintavesien metallipitoisuuksien mittaushistoria ulottuu 1970-luvulle saakka, eli tietoa metallipitoisuuksista pintavesissä kaivoksen toiminta-aikana ei ole saatavilla (Tuovinen et al. 2012). Sedimenteistä on kuitenkin mahdollista selvittää kaivosalueen pidemmän aikajakson vaikutukset järviin, koska ne arkistoiivat kronologisessa järjestyksessä pohjaan laskeutuneen materiaalin (Boyle 2001). Tällöin vesistöjen mennyttä tilaa voidaan verrata nykyiseen tilaan, ja arvioida metallipäästöjen muuttumista pidemmällä aikavälillä. Tutkimusta järven historiallisesta tilasta voidaan hyödyntää myöhemmin arvioidessa mahdollisten kunnostustoimenpiteiden tehokkuutta alueella.

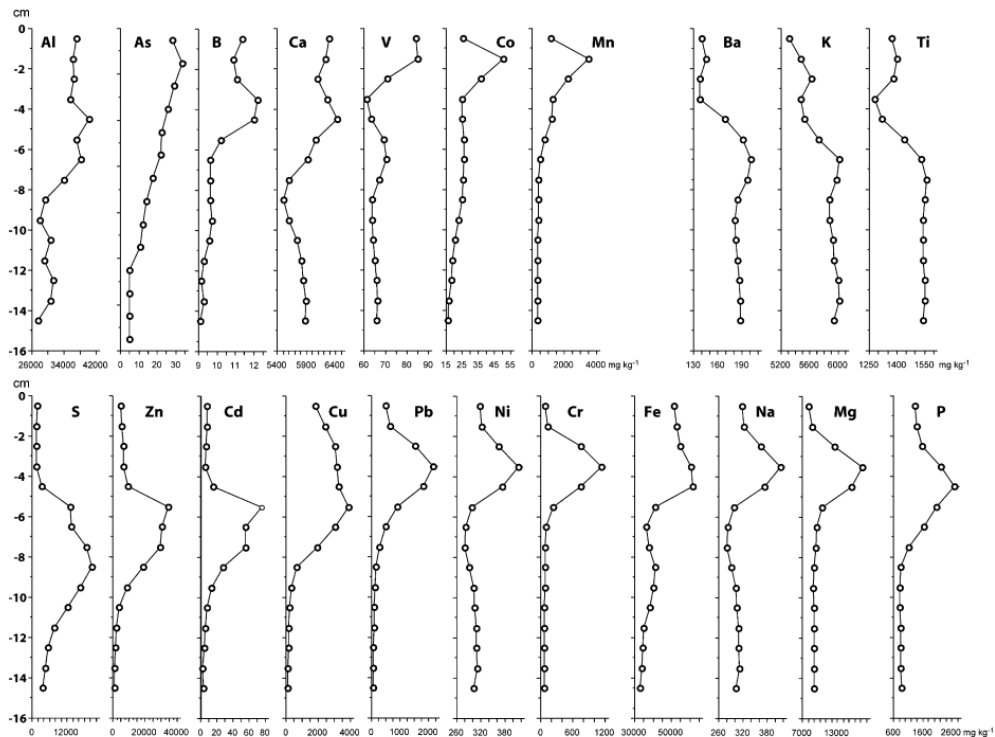
1.2 Aiemmat tutkimukset

Aiemmat tutkimukset Orijärven alueella ovat keskittyneet Orijärven nykytilan ja kunnostustarpeen selvittämiseen, piileväanalyysiin sekä vedenlaadun seurantaan järvissä ja läheisissä puroissa kaivoksen valuma-alueella (Ewurun 2000, Salonen et al. 2006, Tuovinen et al. 2012, Räisänen et al. 2013, Lähteenmäki 2016, Tornivaara et al. 2021).

Orijärvestä otettujen sedimenttinäytteiden perusteella on todettu kaivostoiminnan vaikutusten Orijärveen olevan erityisen suuria (Salonen et al. 2006). Järveen kohdistunut suurin metallikuorma on liitetty flotaatio- eli vaahdotustekniikan käyttöön kaivoksella 1900-luvun alussa sekä louhinnasta syntyneen sivukiven läjittämiseen käsittelemättömänä ja suojaamattomana kaivoksen jätealueelle. Happaman kaivosvaluman aiheuttaman saastumisen seurauksena levät ovat

kadonneet kokonaan Orijärvestä pahimman kuormituksen aikaan 1950- ja 1960-luvuilla, ja myös valtaosa ympäristön tilan indikaattoreina käytettävistä piilevälajeista on kadonnut järvestä tällöin kokonaan. Harvat runsaimman kuormituksen aikana järvessä säilyneet piilevät ovat olleet epämuodostuneita, tai peittyneitä metallisella kuorella (Salonen et al. 2006). Vesistöreitin seuraavan järven Määrjärven piileväkannassa on myös havaittavissa muutoksia, tosin ei yhtä selkeitä kuin Orijärvessä (Tuovinen et al. 2012). Määrjärvessä otetuissa näytteissä piilevälajiston monipuolisuus on kärsinyt Orijärvestä tulevan kaivosvaluman seurauksena. Määrjärvestä ei löydetty Orijärven tapaan epämuodostuneita piileviä (Tuovinen et al. 2012).

Salonen et al. (2006) selvitti tutkimuksessaan myös metallien pitoisuuksia Orijärven pohjasedimentissä (Kuva 1). He havaitsivat alumiinin (Al), arseenin (As), boorin (Bo), kalsiumin (Ca), vanadiumin (V), koboltin (Co) ja mangaanien (Mn) pitoisuuksien kohoavan sedimentissä sen pintaa kohti mentäessä. Bariumin (Ba), kaliumin (K) ja titaanin (Ti) pitoisuudet taas ovat olleet laskussa sedimentin pintaa kohti mentäessä. Valtaosa järvessä esiintyvistä metalleista kuitenkin esiintyy suurimpina pitoisuuksinaan 15 cm pitkän sedimenttinäytesarjan pintaosissa. Näitä metalleja ovat suoraan malmin käsittelyyn liittyvät metallit, kuten rikki (S), sinkki (Zn), kadmium (Cd), kupari (Cu) sekä lyijy (Pb). Näiden kaivostoiminaan liittyvien metallien pitoisuudet ovat erittäin korkeita. Korkein havaittu sinkin pitoisuus näytteessä on 3,4 %, kuparin 0,39 % ja lyijyn 0,29 %.



Kuva 1. Metallipitoisuudet Orijärven sedimentissä Salonen et al. 2006 mukaan

Lähteenmäen (2016) tutkimuksessa selvitettiin purojen Orijärveen tuomaa metallikuormitusta. Tutkimuksessa todettiin rikastushiekka-alueelta Orijärveen virtaavien purojen kuljettavan raskasmetalleja järveen. Alueella oli useita patoja, mutta ne olivat riittämättömiä estämään veden virtauksen järveen. Osa puroista myös virtasi täysin esteettömästi suoraan Orijärveen (Lähteenmäki 2016). Purojen lisäksi mahdollinen kuormituksen aiheuttaja Orijärveen kaivosalueelta on sadeveden aiheuttama pintavaluma rikastushiekka-alueelta. Avolouhoksen purkupuutken tukkiuduttua 2010-luvulla louhoksen vesillä ei ole ollut havaittavissa olevaa purkautumispaikkaa, joten on mahdollista, että louhoksesta ylivirtaava vesi liikkuu eteenpäin kallioruhjeita pitkin (Tornivaara et al. 2021).

Alempana järvireitillä Antskogin joen ja Finnsjön järven pohjoisosien tutkimuksessa vuonna 2000 sedimenttinäytteissä havaittiin kohonneita metallipitoisuuksia. Anskunjoessa alavirtaan päin mentäessä Al, Ca, K ja Mg -pitoisuudet pienenevät puoleen, kun mentiin pois päin Antskogin ruukkialueelta. Anskunjoessa Ag, Cd, Cu ja Pb -pitoisuuksien havaittiin olevan jopa kymmenkertaisia ja Zn-pitoisuuden jopa viisinkertainen suomalaisiin taustapitoisuuksiin verrattuna (Åström ja Nylund 2000). Åström ja Nylund (2000) liittävät nämä kohonneet pitoisuudet Antskogin ruukin toimintaan vertailemalla ruukissa käytetyn malmin kemiallista koostumusta

sedimentin kohonneisiin pitoisuuksiin. Eskolan (1914) mukaan Anskun ruukissa käsitelty malmi sisälsi suuria määriä kuparikiisua, lyijyhohdetta ja sinkkivälkettä, sekä todennäköisesti korkeita pitoisuuksia muita sulfideihin liittyviä hivenaineita kuten kadmiumia ja hopeaa.

1.3 Järvisedimentit

Järvien pohjaan kertyy sedimenttiainesta jatkuvasti. Järvien syvänteissä virtaukset ovat yleensä vähäisiä, joten niiden energia ei riitä kuljettamaan pois pohjaan kertaalleen kerrostunutta sedimenttiainesta (Smol 2009). Näitä syvänteitä, joihin sedimentti voi kerrostua, kutsutaan järvien akkumulaatiovyöhykkeiksi (Håkanson ja Jansson 1983). Kerrostumisen lain (”Law of Superposition”) mukaan missä tahansa häiriintymättömässä sedimenttisarjassa syvimmälle sijoittuneet sedimentit ovat vanhimpia, ja pintaa kohti mentäessä päälle on kerrostunut jatkuvasti nuorempaa materiaalia (Smol 2009). Tämän kronologisen prosessin ansiosta sedimenteistä on mahdollista tutkia järvien historiallisia olosuhteita tutkimalla kerrostuneen sedimentin fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia sekä sedimenttiin tallentuneita mikrofossiileja (Smol 2009).

Keskimääräinen sedimentaationopeus suomalaisissa järvissä on 1–3 mm vuodessa (Alasaarela & Rantala 1990). Sedimentaationopeus kuitenkin vaihtelee suuresti eri järvien välillä. Orijärven pintasedimentin kerrostumisnopeus on 1,4 mm vuodessa (Salonen et al. 2006). Muiden alueen järvien sedimentaationopeudesta ei löytynyt tutkimustietoa. Orijärvi, Määrjärvi, Seljänalanen ja Degersjön ovat kuitenkin kaikki vähähumuksisia, keskikokoisia ja suhteellisen syviä järviä.

1.4 Hapan kaivosvaluma

Sulfidimineraaleja esiintyy luontaisesti maankuoressa. Niiden esiintyvyys vaihtelee erilaisissa geologisissa ympäristöissä. Sulfidimineraalien pitoisuus on erityisen suuri metallimalmiesiintymissä, fosfaattimalmeissa, öljyliuskeissa, kivihiilikerroksissa sekä joissain mineraalihieloissa. Kaivostoiminnassa nämä sulfidimineraalit hapettuvat, ja voivat sitä kautta päätyä ympäristöön. Sulfidimineraalit altistuvat hapettumiselle muun muassa sivukivikasoissa, avolouhoksissa, maanalaisissa kaivannoissa ja rikastushiekka-alueilla (Lottermoser 2007).

Sulfidimineraalit altistuvat hapelle joutuessaan kosketuksiin joko ilmakehän tai happipitoisen veden kanssa. Hapettuneet sulfidimineraalit muodostavat rikkihappoa joutuessaan kosketuksiin veden kanssa. Kun rikkihappo pääsee vesistöihin, laskee se veden pH:ta. Tämä prosessi aiheuttaa happaman kaivosvaluman (AMD), joka on nykyisin yksi kaivosalueiden suurimmista ympäristöhaasteista. Kaivosalueelta liukenee haitallisia raskasmetalleja veteen, ja ne kulkeutuvat eteenpäin aiheuttaen haittaa ympäristölle. Happaman kaivosvaluman luoman ympäristöhaasteen vakavuutta lisää se, että hapan kaivosvaluma itsessään on autokatalyyttinen reaktio, eli kerran käynnistynyt prosessi ruokkii ja kiihdyttää itse itseään happamoitumisen myötä, ja on täten vaikea pysäyttää prosessin kerran alettua (Lottermoser 2007).

Happaman kaivosvaluman vaikutukset ovat yleensä vakavimpia ensimmäisen muutaman vuosikymmenen aikana siitä, kun sulfidien hapettuminen on päässyt alkamaan (Demchak et al. 2004, Lambert et al. 2004), joskin joissain äärimmäisissä tapauksissa happaman kaivosvaluman vaikutukset voivat jatkua jopa tuhansia vuosia (Lottermoser 2007, Heikkinen et al. 2008).

1.5 Raskasmetallit järvissä

Metalleja esiintyy luontaisesti maankuoressa. Ihmiskunnan teollinen kehitys on vaatinut jatkuvissa määrin lisää metalleja, ja kaivostoiminta on lisääntynyt voimakkaasti etenkin 1900-luvulla (Nriagu 1988). Kaivostoiminnan seurauksena maankuoressa olevat metallit vapautuvat päästöinä ympäristöön (Nriagu 1996).

Raskasmetalleille ei ole olemassa yhtä selkeää määritelmää. Pääsääntöisesti raskasmetallit määritellään kuitenkin niiden tiheyden mukaan, ja yleisimmin raskasmetalleilla tarkoitetaan metalleja, joiden tiheys on yli 5 g/cm^3 (Järup 2003).

Järviin kulkeutuu metalleja useita reittejä pitkin. Suurin osa metalleista kulkeutuu vesistöihin veden pintavalumana maata pitkin, pohjaveden mukana sekä ilmakehään päätyneiden saasteiden laskeumana. Jotkut metallit pienissä määrin ovat useiden eliöiden elinehto, mutta suurina pitoisuuksina metallit aiheuttavat haittaa eliöille ja ympäristölle (Smol 2009). Välttämättömiä metalleja elämälle ovat esimerkiksi kupari ja sinkki. Ilman niitä eliöt kärsivät puutostiloista, mutta näillä välttämättömilläkin metalleilla on ihannetaso, jonka ylittäessä ne kääntyvät haitallisiksi ympäristölleen. Ei-välttämättömiä metalleja ovat sen sijaan esimerkiksi

lyijy ja kadmium. Eliöt voivat sietää näitä ei-välttämättömiä metalleja tiettyihin pitoisuuksiin saakka, mutta jossain vaiheessa niiden pitoisuuksien kasvu tekee niistä toksisia ja lopulta kuolettavia eliöille (Förstner ja Wittman 1981). Raskasmetallit bioakkumuloituvat eliöihin. Tämä tarkoittaa, että ne kertyvät eliöihin nopeammin, kun eliöt pystyvät niitä erittämään. Tällöin eliöön kertyvä raskasmetallin määrä voi olla suurempi kuin raskasmetallin määrä ympäristössä. Prosessina juuri bioakkumulaatio tekee raskasmetalleista erityisen vaarallisia eliöille (Baby et al. 2010).

Sedimenttiin kerrostuminen ei kuitenkaan tarkoita sitä, että metallit pysyisivät jatkossa muuttumattomina ja liikkumattomina sedimenttikerroksessa. Sekä biologiset että kemialliset prosessit voivat liikuttaa sedimentteihin kerrostuneita metalleja joko sedimentin sisällä, tai jopa takaisin veteen, josta ne alun perin kerrostuivat (James 1978). Myös ihmistoiminta voi sekoittaa järveen kerrostuneita sedimenttejä.

1.6 Tutkimuksen tavoitteet

Orijärven tilaa on selvitetty monipuolisesti jo aiemmissa tutkimuksissa (esim. Ewurun 2000, Salonen et al. 2006, Tuovinen et al. 2012, Lähteenmäki 2016), mutta kattavaa sedimenttinäytesarjaa vesistöreitien kaikista järvistä ei ole otettu aikaisemmin. Osassa alueen vesistöjä on tarkkailtu vedenlaatua 1970-luvulta alkaen, ja metallipitoisuudet ovat olleet merkittävästi koholla taustapitoisuuksiin verrattuna (Tallberg ja Zwerver 2019). Koska vedenlaatumittaukset ovat alkaneet vasta kaivostoiminnan päättymisen jälkeen, ei kaivostoiminnan aikaisista järviin kohdistuneista ympäristövaikutuksista ole saatavilla tietoa.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää, onko Orijärven suljetulta kaivosalueelta kulkeutunut sen toimintahistorian aikana tai sulkemisen jälkeen raskasmetalleja veden mukana valumana järvireitin vesistöihin. Sedimenttinäytteitä analysoimalla voidaan saada tietoa järvien olosuhteista ennen vedenlaatumittauksien aloittamista, Analysoimalla raskasmetallipitoisuuksia sedimentin eri kerroksista voidaan havaita pitoisuuksien temporaalinen ja spatiaalinen vaihtelu.

Tutkimuksessa on tarkoitus verrata mikro-XRF- ja pXRF-laitteilla mitattuja pitoisuuksia, jotta voitaisiin kattavasti selvittää sekä mahdollisten metallipäästöjen

tarkat pitoisuudet että niiden tarkempi jakautuminen sedimentin sisällä. Mikro-XRF-laitteella voidaan havainnollistaa visuaalisesti alkuaineen runsauden vaihtelu yhden järven sedimentin eri kerroksissa jopa muutamien kymmenien mikrometrien tarkkuudella. pXRF-laitteella taas saadaan luotettavampaa tietoa pitoisuuksien vaihtelusta järvien välillä, sillä pXRF-analyysia varten näyte homogenisoidaan jauhamalla ja tämän seurauksena metallipitoisuus voidaan mitata luotettavasti.

Tässä tutkimuksessa keskitytään tärkeimpien alueella tunnettujen kaivosmetallien kulkeutumisen selvittämiseen. Tutkimuksessa tarkastellaan kuparin, lyijyn, rikin ja sinkin kulkeutumista järvireitillä, sillä näiden alkuaineiden osalta on aiemmin havaittu kaivosalueen ympäristössä, vesistöissä ja kasvillisuudessa selkeästi kohonneita pitoisuuksia (Eworum 2000, Salonen et al. 2006, Tuovinen et al. 2012, Lähteenmäki 2016, Tornivaara et al. 2021, Kurki 2022). Rikastushiekka-alueelta on aiemmissa tutkimuksissa osoitettu kulkeutuneen Orijärveen rapautumisen seurauksena yhteensä jopa 800 tonnia kuparia, 5 400 tonnia sinkkiä ja 300 tonnia lyijyä (Salonen et al. 2006). Tiedossa ei kuitenkaan ole, kuinka suuri osa metalleista on sedimentoitunut Orijärveen, ja kuinka suuri osa on kulkeutunut virtausten mukana järviketjun alempiin järviin. Koska Orijärven kaivos on sulfidimalmikaivos (Eskola 1963), tarkastellaan tuloksissa myös rikin pitoisuuden vaihtelua raskasmetallipitoisuuksien lisäksi.

2. TUTKIMUSALUE

2.1 Orijärven alueen geologia

Lähialueen kaivosteollisuudessa hyödynnetyt malmiesiintymät, eli Aijalan Cu-Zn-esiintymä, Metsämontun Zn-Pb-esiintymä ja Orijärven Zn-Cu-esiintymä sijaitsevat lounaisen Suomen lehtiittivöhykkeellä. Alueen on tulkittu olevan prekambrikautinen saarikaarimuodostelma, ja sen sisältämät sulfidimalmit kuuluvat samaan metallogeniseen provinssiin Keski-Ruotsista löytyvien sulfidimalmuodostelmien kanssa (Eskola 1963).

Orijärven alueella on neljä tunnettua malmiota. Ne ovat paksuudeltaan noin 20 m ja niiden pituus vaihtelee 50–150 m välillä. Malmiot sijaitsevat 50 m etäisyydellä

toisistaan, ja ovat jakautuneet kahteen eri vyöhykkeeseen. Alueella on myös useita hiertovyöhykkeitä sekä siirroksia (Latvalahti 1979, Ehlers 1997)

Alueelta löytyvät malmimineraalit ovat kuparikiisu, sinkkivälke, lyijyhohde, rikkikiisu ja magneettikiisu. Orijärven Zn-Pb-Cu-malmi esiintyy kvartsikivien, antofylliittien ja kiillegneissien yhteydessä, ja Zn-Pb-Cu-malmi diopsidi-tremoliittikarsikivessä (Papunen 1986, Mäkelä 1989).

Maaperältään alue sisältää runsaasti hiekkaista moreenia ja jossain määrin savea, silttiä ja turvesuota (Salonen et al. 2006). Valuma-alue on pitkälti metsien peitossa. Lidar-mallia hyödyntäen Orijärven valuma-alueen kooksi on määritelty 12 km² (Lähteenmäki 2016). Veden viipymä Orijärvessä on keskimäärin neljä vuotta (Vogt 1998).

2.2 Kaivoshistoria alueella

Orijärven kaivos sijaitsee Kiskossa, nykyisen Salon kunnan alueella Varsinais-Suomessa. Alueella on harjoitettu kaivostoimintaa jo 1700-luvulta alkaen. Orijärvi on perustushetkellään ollut Suomen suurin kuparikaivos. Alueella sijaitsee myös kaksi muuta kaivosta, Aijalan ja Metsämontun kaivokset. Näistä kaivoksista on kaivettu esimerkiksi kuparia, sinkkiä ja lyijyä (Latvalahti 1979).

Orijärven kaivos on perustettu vuonna 1754, ja sen toiminta päättyi lopullisesti vuonna 1954. Kaivoksen toiminta-aikana siitä ehdittiin louhia yli miljoona tonnia kiviainesta (Mäkelä 1982, Räisänen et al. 2013). Louhitusta kiviaineksesta malmin osuus on ollut noin 925 000 tonnia (Puustinen 2003). Alun perin louhittava malmi oli pääsääntöisesti kuparia. Alusta alkaen sinkki kuitenkin pyrittiin keräämään tarkasti sivuun, sillä se vaikeutti kuparisulattojen tuotantoprosessia. Aluksi kerättyä sinkkiä ei kuitenkaan hyödynnetty muutoin. Kun suuret, kuparipitoiset esiintymät oli hyödynnetty, ajautui kaivos taloudellisiin hankaluuksiin. Kaivoksen kannattavuutta yritettiin parantaa 1800-luvun lopulla myymällä ja hyödyntämällä jo aiemmin kaivoksesta louhittua sinkkiä, mutta yritykset epäonnistuivat (Poutanen 1996).

Vuonna 1907 kaivoksen osti kaivosyhtiö Finnish-American Mining Company, joka ehti louhia alueella lyijyä ja sinkkiä ennen kuin ajautui konkurssiin vuonna 1914. Tämän jälkeen kaivoksen omistaja vaihtui tiuhaan, ja kaivostoiminta alueella

keskittyi pääosin jo olemassa olevien sivukivikasojen hyödyntämiseen (Poutanen 1996).

Lopullisesti Orijärven kaivos suljettiin 1957, kun kaivoksen silloinen omistaja Outokumpu totesi toiminnan kannattamattomaksi. Tällöin louhoksen annettiin täyttyä vedellä ja iso osa kaivosinfrastruktuuria purettiin alueelta (Poutanen 1996). Sivukivikasa jätettiin täysin peittämättä (Tornivaara et al. 2021) ja myös alueen maaperä on pääosin suojaamatta ja käsittelemättä (Lähteenmäki 2016). Toinen alueella sijaitseva rikastushiekkakasa on puutteellisesti peitetty, ja toista rikastushiekka-aluetta ei ole missään vaiheessa peitetty ollenkaan (Lähteenmäki 2016).

Kaivostoiminnan lisäksi alueella on toiminut ruukkeja, joissa on käsitelty sekä lähistöltä louhittua että kauempaa tuotua malmia. Antskogin ruukki perustettiin Anskunjoen varrelle vuonna 1630 (Oy Antskogin Ruukki AB, 2023). Anskunjoki laskee Finnsjön järveen. Ruukin alkuaikoina siinä sulatettiin kotimaisista malmeista ruukin läheltä ”Antskogin rautavuoreksi” kutsutusta esiintymästä löytyvää malmia sekä Lohjan Ojamon malmia. Tällöin ruukin päämalmina on kuitenkin toiminut Ruotsin Utön malmi (Oy Antskogin Ruukki AB, 2023). Antskogin ruukin toiminta hiipui hetkellisesti 1649, kun Fiskarsin ruukki valmistui paremmalle paikalle lähemmäs merta. 1800-luvulla ruukissa rouhittiin myös Orijärven kaivoksen kuparimalmia. Ruukin toiminta oli vaihtelevaa koko sen olemassaolon ajan, ja omistajat vaihtuivat moneen kertaan. Lopullisesti teollinen toiminta Antskogin ruukissa päättyi vuonna 1959 (Oy Antskogin Ruukki AB, 2023).

Fiskarsin ruukki perustettiin Fiskarsinjoen suulle 1649. Toimintansa alkuaikoina Fiskarsin ruukin raaka-aineena oli lähinnä Ruotsin Utön kaivoksen rautamalmi. Rautamalmin käsittely ruukissa hiipui 1700-luvulla, ja ruukki siirtyi hiljalleen kuparin käsittelyyn. Ruukissa alettiin käsitellä Orijärven kaivoksen kuparimalmia 1760-luvulla (Särkkä 1935).

2.3 Kaivosalue

Orijärven suljetulla kaivosalueella on nykypäivänä kaivostoiminnan seurauksena kaksi rikastushiekka-aluetta, läjitettyjä sivukiviä, varppikasoja sekä vedellä täyttynyt avolouhos (Lähteenmäki 2016). Rikastushiekan määrä vanhalla kaivosalueella on

arviolta noin 1,00 Mt (Räisänen et al. 2013). Rikastushiekka on kasattu kahdelle eri alueelle, josta idässä sijaitsee vanhempi ja suurempi jätealue, kooltaan noin 8 ha (Tornivaara et al. 2018). Alue on peittämätön ja kasviton (Tornivaara et al. 2018), ja sille läjitetty rikastushiekka on hapettunut noin 60 cm syvyyteen (Tuovinen 2002). Vanhan rikastushiekka-alueen ja Orijärven väliin on muodostunut rantakosteikko, jonne on valunut rikastushiekkaa jätealueelta (Tornivaara et al. 2018). Uudempi, kooltaan noin 4 ha rikastushiekan jätealue sijaitsee vanhan rikastushiekka-alueen länsipuolella. Uudempi alue on peitetty maa-aineksella ja sillä kasvaa nykyisin mänty- ja koivupuustoa (Tornivaara et al. 2018).

Sivukiven määrä alueella on arviolta noin 0,40 Mt (Räisänen et al. 2013). Osa sivukivestä on käytetty louhoksen täyttöön ja maarakentamiseen alueella (Tornivaara et al. 2018). Jäljelle jääneet sivukivet on läjitetty päälouhoksen itä-, koillis- ja pohjoispuolelle kalliolle, eikä niitä ole peitetty eikä maisemoitu (Tornivaara et al. 2018).

Suljetulla kaivosalueella on useita puroja ja lammikoita, joista on mitattu kohonneita metallipitoisuuksia (Tuovinen et al. 2012, Lähteenmäki 2016, Tornivaara et al. 2016, Tornivaara et al. 2021). Orijärven laskevia, mahdollista kuormitusta aiheuttavia puroja ei ole padottu kattavasti, vaan jätealueelta tulevalla valumalla on suora pääsy Orijärven (Tuovinen et al. 2012, Lähteenmäki 2016).

2.4 Valuma-alueen järvet

Orijärven kohdistuneesta happamasta kaivosvalumasta huolimatta järven pintaveden pH on pysytellyt lähellä neutraalia 1970-luvulta saakka ja on jopa korkeampi kuin taustapitoisuudet Suomessa keskimäärin (Tuovinen et al. 2012).

Metallipitoisuudet ja sähkönjohtavuus ovat kuitenkin olleet selkeästi koholla koko mittaushistorian ajan. Kun vedenlaadun seuranta alueella 1970-luvulla alkoi, sinkin pitoisuus Orijärvessä oli jopa 1000-kertainen taustapitoisuuksiin verrattuna. Vaikka raskasmetallipitoisuudet ovatkin olleet viime aikoina jatkuvassa hienoisessa laskussa, ovat etenkin sinkin pitoisuudet yhä noin satakertaisia tausta-arvoihin nähden (Tuovinen et al. 2012). Ympäröivän kalkkikivipitoisen kallioperän on päätelty edesauttavan järven pH:n säilymistä neutraalina. Kaikkien tutkittujen mereen laskevien järvien pH on lähellä neutraalia, jonka seurauksena myös

biomassan määrä järvissä on ehkä hieman yllättäenkin pysynyt runsaana ja järven tila ei ole päässyt yhtä huonoksi, kun se potentiaalisesti olisi voinut päästä (Tallberg ja Zwerver 2019). Vuonna 2019 tehdyssä vedenlaadun seurantamittauksessa Orijärvestä mitattu kadmiumin pitoisuus $0,8 \mu\text{g/l}$ ylittää ympäristön laatunormin sallitun enimmäispitoisuuden, joka on $0,45 \mu\text{g/l}$. Tämän seurauksena Orijärven veden kemiallinen tila on luokiteltu ”hyvää huonommaksi” (Tornivaara et al. 2021).

Määrjärven pinta-ala on $5,8 \text{ km}^2$ ja virtaama $0,37 \text{ m}^3/\text{s}$ (Vesihallitus 1977). Myös Määrjärvestä otetuista vesinäytteistä on havaittavissa kohonneita metallipitoisuuksia (Tuovinen et al. 2012). Erityisesti sinkin pitoisuus on koholla, ja se on korkeimmillaan 1970-luvulla vedenlaadun seurannan alkaessa ollut jopa satakertainen taustapitoisuuksiin nähden. Myös lyijyn, kuparin ja kadmiumin pitoisuudet ovat koholla. Vuonna 2008 tehdyssä mittauksessa järven pH 7,3 on lähellä neutraalia, mutta sähkönjohtavuus $6,8 \text{ mS m}^{-1}$ on taustapitoisuuksia korkeampi (Tuovinen et al. 2012). Määrjärvessä vuoden 2019 kadmiumin pitoisuus ylitti ympäristönormin suosituksen (Tornivaara et al. 2021). Järven piilevissä on myös selkeästi havaittavissa happaman kaivosvaluman vaikutus, mutta kaivosvaluman vaikutukset järven piileviin eivät ole yhtä voimakkaita kuin Orijärveen (Tuovinen et al. 2012).

Seljänalainen (Kuva 2) on melko kirkasvetinen ja vähähumuksinen järvi. Kooltaan se on keskikokoinen pinta-alan ollessa $2,6 \text{ km}^2$ ja keskisyvyyden 12,7 m. 70 % järven valuma-alueesta on metsää. Järven tila on pohjaeliöstön perusteella määritelty erinomaiseksi (Mettinen 2022). Kuitenkin erityisesti veden sinkkipitoisuus on selvästi koholla taustapitoisuusarvoihin verrattuna (Tallberg ja Zwerver 2019).



Kuva 2. Seljänalanen.

Finnsjön järvi (Kuva 3) on tutkittavista järvistä selvästi pienin. Järvestä ei ole syvyystietoja, mutta tässä tutkimuksessa näytteenoton yhteydessä käsikäyttöisellä pienellä kaikuluotaimella saatujen mittaustulosten mukaan järven syvyys monilla kohdin on noin 4,0–4,4 m.



Kuva 3. Finnsjön.

Degersjön (Kuva 4) pinta-ala on 5,6 km² ja virtaama 0,82 m³/s (Vesihallitus 1977). Se on suuri, melko kirkasvetinen ja vähähumuksinen järvi, jonka keskisyvyys on 8,1 m. Valuma-alueella esiintyy pääsääntöisesti vesistöjä ja metsää, ja vain pieni osa viljelysmaata. Pohjaeläimistöön perustuen järven pohja on keskimääräisen rehevöitynyt ja keskiravinteinen (Mettinen 2022). Pohjaeläimistön perusteella järven pohjan tila voidaan määritellä kohtalaisen hyväksi. Järven syvänteiden indikaattorilajien runsauteen perustuvan määrittelyn myötä järven syvänteiden tila voidaan osalta määritellä välttäväksi. Kaiken kaikkiaan järven ekologisen tilan on kuitenkin arvioitu olevan hyvä (Mettinen 2022). Degersjönin fosforipitoisuus on muita valuma-alueen järviä korkeampi, mikä myös viittaa jonkinasteiseen rehevöitymiseen. Järven pohjan läheltä otettujen suodattamattomien vesinäytteiden kromi-, kupari- ja lyijypitoisuudet olivat noin kolmin-nelinkertaisia ja sinkkipitoisuus noin kymmenkertainen verrattuina läheltä otettuun taustapitoisuusnäytteeseen Simijärvestä (Tallberg ja Zwerver 2019).



Kuva 4. Degersjön

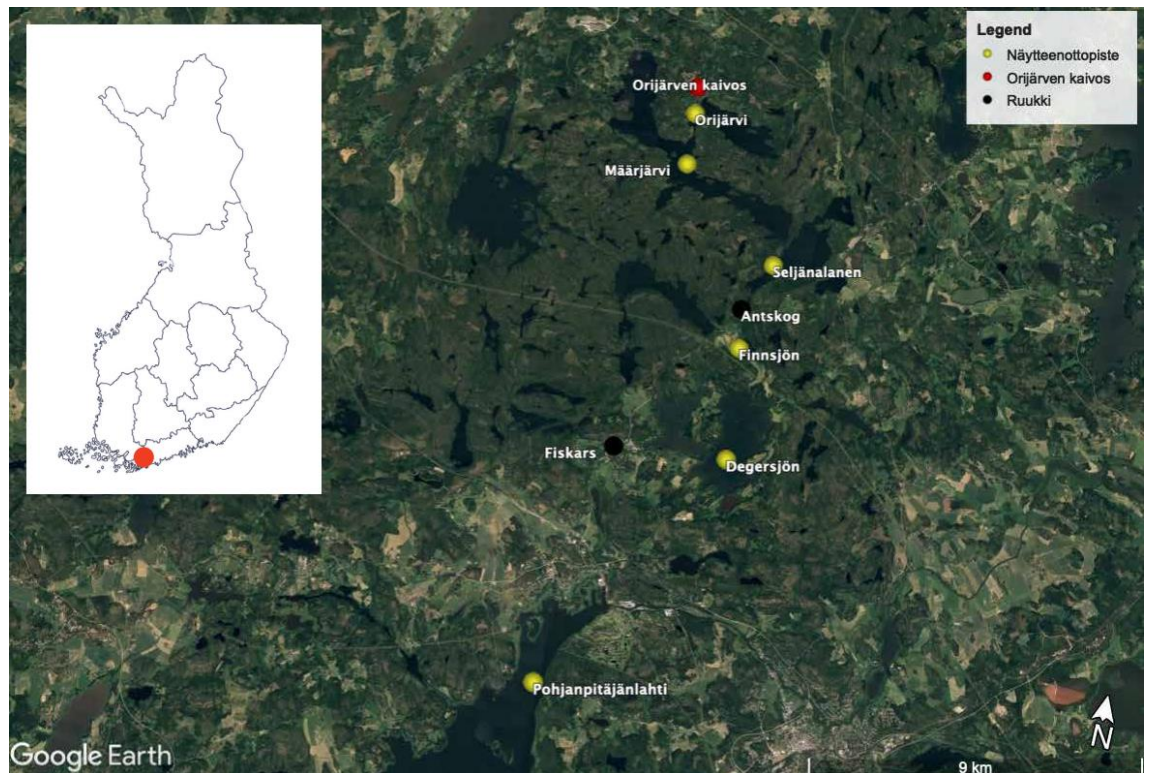
2.5 Näytepisteet

Näytepisteet (Taulukko 1, Kuva 5) valittiin olemassa olevien kartta- ja syvyystietojen mukaan Maanmittauslaitoksen karttapaikka.fi sivuston karttojen perusteella ennen näytteenottoa.

Taulukko 1. Näytepisteiden mitatut vedensyvyudet ja koordinaatit ETRS-TM35FIN-järjestelmässä.

Näytepiste	Koordinaatti N	Koordinaatti E	Veden syvyys (m)
Orijärvi	6680876.220	308771.265	10,4
Määrjärvi	6679347.761	308744.337	31,6
Seljänalanen	6676806.637	311628.338	24,8
Finnsjön	6674288.237	311022.756	4,3
Degersjön	6671133.807	311140.044	21,4
Pohjanpitäjänlahti	6664289.470	306881.421	14,8

Osassa järvistä syvänteitä oli useampi, jolloin näytepiste pyrittiin valitsemaan siltä reitiltä, jossa veden virtaus järven läpi suoraviivaisimmillaan kulkisi. Merenlahden näytepiste valittiin hieman sivusta ensimmäisestä selkeästä syvänteestä, koska syvänte osui suoraan laivaväylän kohdalle. Pisteiden siirtämisellä sivuun väylältä pyrittiin välttämään suurin väylän aiheuttama sedimentin sekoittuminen.



Kuva 5. Orijärven kaivos, näytteenottopisteet sekä alueen ruukit kartalla. Taustakartta: Google Earth.

3. MENETELMÄT JA AINEISTO

3.1 Sedimenttinäytteenotto

Sedimenttinäytteet järvireitin viidestä järvestä sekä merenlahdesta otettiin toukokuussa 2021 ja helmikuussa 2022 HTH Kajak - pintasedimenttinäytteenottomella.

Toukokuussa 2021 otettiin näytteet Peräpohjanlahdelta, Degersjöstä, Finnsjöstä ja Seljänalasesta. Näytteet otettiin veneestä näytteenottosuunnitelman mukaisista syvänteistä. Jokaisesta näytepisteestä otettiin yhteensä kolme rinnakkaista näytettä. Jokaiselta näytepisteeltä yhden näytteen pinnasta otettiin osanäyte muovisella 60 ml ruiskulla, josta oli sahattu kärki irti. Ruisku työnnettiin näytteeseen pystysuorassa ja nostettiin sitten ylös. Ruiskun pohja teipattiin kiinni näytteen pitämiseksi ruiskun sisällä. Ruiskulla saatiin noin 8–9 cm pituisia näytteitä.

Kaksi muuta rinnakkaisnäytettä siivutettiin 1 cm välein uudelleensuljettaviin muovipusseihin pakkaamalla molemmista näyteputkista näyte vastaavalta syvyydeltä samaan pussiin. Ottamalla kaksi näytettä saatiin tarpeeksi materiaalia pXRF-analyysia varten. Siivuttamalla koko otettu näyte saatiin näytemateriaalia 30 cm syvyydelle asti, eli tällä menetelmällä päästiin käsiksi syvemmällä olevaan sedimenttiainekseen kuin pelkkiä ruiskuja käyttämällä.

Orijärvestä ja Määrjärvestä näytteet otettiin helmikuussa 2022. Näytteet otettiin jään päältä noin metrin etäisyydellä toisistaan olevista avannoista. Osanäyte pinnasta otettiin samalla menetelmällä kuin toukokuussa 2021. Näytteet siivutettiin välittömästi niiden jäätyksen ehkäisemiseksi, ja vasta siivutuksen valmistuttua otettiin seuraava näyte. Näytteenoton jälkeen näytteet vietiin kylmähuoneeseen säilytykseen.

3.2 Sedimenttinäytteiden esikäsittely

Muoviruiskussa olevat sedimenttinäytteet shokkijäädytettiin käyttämällä nestemäistä typpeä (-196 °C), jotta nopean jäätyksen seurauksena näytteissä tapahtuisi mahdollisimman vähän veden laajenemista ja rakenteen muuttumista jäädytysprosessin seurauksena. Shokkijäädytetyt näytteet siirrettiin kouruissa

pakastekuivaimeen, jossa niitä kuivattiin 24 tunnin ajan kosteuden poistamiseksi. Kun näytteet olivat kuivuneet, sekoitettiin epoksiseos ja näytteet imeytettiin epoksiin. Epoksin imeyttämisen jälkeen näytteiden annettiin kuivua viikon, jonka jälkeen näyte hiottiin pinnaltaan tasaiseksi ja liimattiin kiinni lasilevyyn analyysija varten.

Uudelleensuljettaviin, muovisiin pusseihin näytteenoton yhteydessä pakatut näytteet kuivattiin kuivatusuunissa. Näytteet asetettiin kuivatusuuniin upokkaissa, ja niitä kuivattiin 105 °C lämpötilassa 21 tunnin ajan.

Kun näytteet oli kuivattu, halkaistiin jokaisesta niistä irti pieni pala myöhemmin tapahtuvaa hehkutushäviömittausta varten ja suljettiin se mahdollisimman ilmatiiviisti pieneen uudelleensuljettavaan pussiin. Tästä jäljelle jäänyt näytemateriaali jauhettiin Pulverisette 9 -laitteella tungsteenipannussa. Nopeutena käytettiin 1200 RPM ja jokaista näytettä jauhettiin 2 minuutin ajan.

Näytteet jauhettiin järjestyksessä, jossa yhden näytepisteen näytteet käsiteltiin peräkkäin aloittaen syvimpänä olleesta näytteestä (29–30 cm), jolloin mahdollinen kontaminaatio näytteiden välillä tapahtui syvemmältä pintaa kohti. Tähän järjestykseen päädyttiin sen hypoteesin perusteella, että pintaosissa metallien pitoisuudet olisivat korkeammat kuin 30 cm syvyydessä.

Kun näytteet oli kaikki jauhettu, pakattiin jauhe muovipurkkeihin pXRF-mittauksia varten. Purkkien pohjalle asetettiin 4 µm paksuinen kalvo ja näyte paineltiin astiaan muovilusikan avulla, jonka jälkeen se suljettiin kannella.

3.3 Hehkutushäviöanalyysi

Hehkutushäviömittauksilla (LOI, loss on ignition) pyritään selvittämään näytteen orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen määrä. Hehkutuksessa näytteestä palaa pois orgaaninen aines, ja jäljelle jää epäorgaaninen mineraaliaines. Laskemalla hehkutuksessa vähentyneen painon prosentuaalinen osuus näytteen alkuperäisestä kuivapainosta, saadaan selville orgaanisen aineksen prosentuaalinen osuus näytteessä. Mitä suurempi hehkutushäviö on, sitä suurempi näytteen orgaanisen aineksen pitoisuus on.

Aiemmin muovipusseihin pakatut kokonaisesta näytteestä halkaistut osanäytteet käytettiin hehkutushäviöanalyysihin. Näytteitä hehkutettiin uunissa 2 tunnin ajan 550 °C lämpötilassa orgaanisen aineksen poistamiseksi.

3.4 pXRF

Muovisiin, 4 mikrometrin paksuisella kalvolla peitettyihin purkkeihin asetetut kuivatut ja jauhetut näytteet analysoitiin käsikäyttöisen pXRF-laitteen avulla. pXRF on menetelmänä nondestruktiivinen eli se säästää näytteen mahdollisia jatkoanalyysjä varten, ja sen avulla näytteen geokemia on analysoitavissa lyhyessä ajassa kaikki laitteelle tarpeeksi raskaat alkuaineet kerrallaan (Kalnicky ja Singhvi 2001).

Olympus Vantan käsikäyttöinen XRF-analysaattori kiinnitettiin mittauskammioon, jonka sisällä mittaukset tehtiin. Näyte asetettiin kammioon ohut kalvopuoli XRF-laitteen mittaussensoria kohden ja analyysi tehtiin tämän kalvon läpi. Mittaukseen käytettiin XRF-laitteen omaa Soil-ohjelmaa, joka on suunniteltu maaperänäytteiden alkuainepitoisuuksien mittaamiseen. Soil-ohjelma analysoi näytettä yhteensä 90 s ajan. Tämä 90 kokonaissäteilytysohjelma koostui kolmesta, 30 s kestävästä osasta. Ensimmäinen näistä säteilytysjaksoista tehtiin 50 kV:n tehoisella röntgensäteellä, toinen 30 kV:n teholla ja kolmas 15 kV:n teholla.

Mäkinen ja Saarelainen (2019) ovat selvittäneet käsikäyttöisen XRF-laitteen soveltuvuutta metallipitoisuuksien mittaamiseen vertailemalla ICP-OES-menetelmällä tehtyihin pitoisuusmäärittäyksiin. Tutkimuksessa havaittiin, että näytteiden sisäinen tarkkuus (precision) oli suhteellisen hyvä, kun taas ulkoinen tarkkuus (accuracy) vaihteli riippuen alkuaineesta. Huonoin se oli raudalla, kaliumilla ja alumiinilla. Paras ulkoinen tarkkuus taas tutkimuksen mukaan oli vanadiumilla, kuparilla, lyijyllä, nikkelillä ja sinkillä.

3.5 mikro-XRF

Mikro-röntgenfluoresenssianalyysi menetelmänä perustuu fluoresoivaan säteilyyn. Röntgenlähde emittoi fluoresoivaa säteilyä, joka kohdistetaan näytteeseen. Säteily heijastuu takaisin detektoriin. Alkuaineiden yksilöllisten fluoresenssisäteilyn perusteella ne voidaan tunnistaa vertailemalla detektorin havaitsemia

energiapiikkejä alkuaineiden tunnettuihin, yksilöllisiin fluoresenssisäteilyn piikkeihin (Haschke 2014).

Menetelmänä mikro-XRF on nondestruktiivinen (Haschke 2014), joten näytteet säilyvät mahdollisia jatkoanalyysia varten muuttumattomina. Mikro-XRF-analyysilla voidaan tuottaa tarkkoja visuaalisia 2D -alkuainekarttoja, joiden avulla on tarkoitus selvittää alkuaineiden spatiaalinen vaihtelu eri järvistä otettujen näytteiden ja eri syvyydellä olevan sedimenttiaineksen välillä. Mikro-XRF-analyysilla voidaan tehdä luotettavasti myös kvantitatiivisia analyysia, jos näyte on homogeeninen ja riittävän paksu. Tässä tutkimuksessa käytetyt, epoksiin imeytetyt näytteet ovat kuitenkin liian ohuita ja heterogeenisiä, joten kvantitatiiviset määritykset niistä eivät ole luotettavia. Yhdistämällä pXRF- ja mikro-XRF-laitteilla tehdyt analyysit saadaan tarkempi kokonaiskuva metallipitoisuuksien vaihteluista järvien välillä ja niiden sisällä eri aikoina.

Epoksilla imeytetyt tasapaksuiseksi hiottu sedimenttinäytteet analysoitiin M4 Tornado mikro-XRF laitteella, joka on varustettu kahdella SD-detektorilla ja polykapillaarilinssillä, jonka avulla röntgensäde saadaan alle 20 µm kokoiseksi. Röntgenputkessa on rodiumanodi ja analyysissä käytettiin 50 kV jännitettä ja 600 mikroamperin virtaa. Mittaukset tehtiin 20 mBar alipaineessa. Mittausaika analyysipistettä kohti oli 20 ms ja mittaukset tehtiin 25 µm välein.

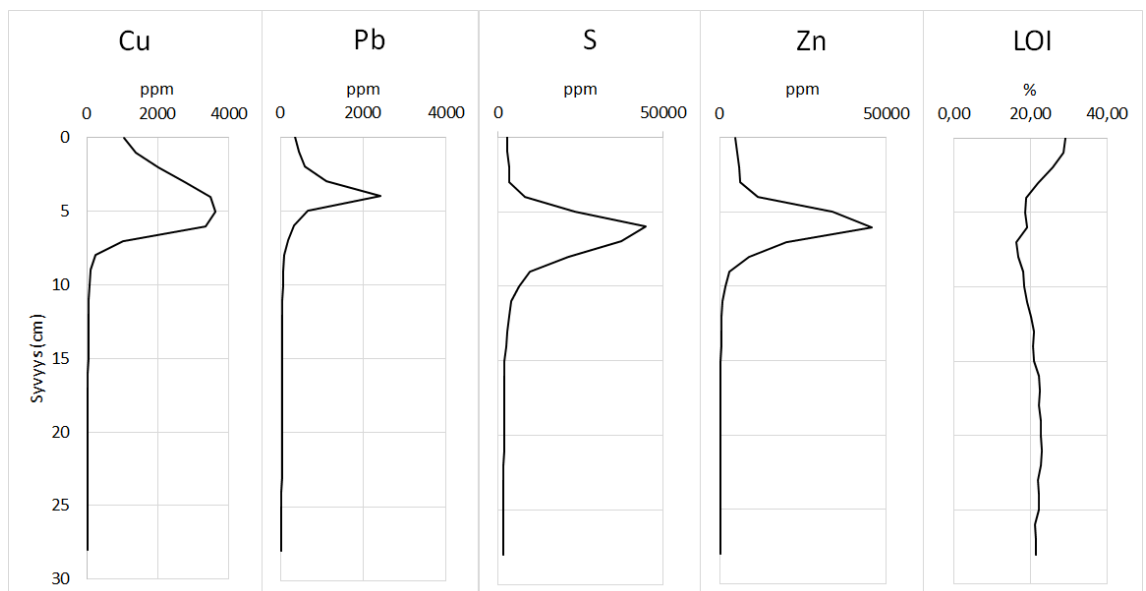
Analyysin jälkeen tuloksista luotiin laitteen omalla M4 Tornado -ohjelmalla alkuainekartat, jossa alkuaineet on esitetty eri väreillä ja kunkin värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellisen pitoisuuden vaihtelua kyseisen näytteen sisällä.

4. TULOKSET

4.1 Orijärvi

4.1.1 Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella

Orijärvessä orgaanisen aineksen määrä pysyy melko tasaisena noin 20 % suuruisena syvyyksillä 16–28 cm. Orgaanisen aineksen määrä laskee hitaasti syvyydellä 16 cm, jonka jälkeen se saavuttaa minimin syvyydellä 7 cm. Tämän jälkeen pitoisuus lähtee uudelleen kasvuun. Pitoisuus laskee uudelleen lyhyesti syvyyksillä 4 cm ja 5 cm. Pinnalla orgaanisen aineksen pitoisuus saavuttaa 30 % (Kuva 6).



Kuva 6. Hehkutushäviö (LOI) sekä pXRF-menetelmällä mitatut alkuainepitoisuudet Orijärven sedimenttinäytteessä.

Orijärvessä lyijyn pitoisuus pysyy matalana, kunnes alkaa kohota syvyydellä 7 cm. Lyijyn pitoisuus on suurimmillaan 4 cm syvyydessä, jossa pitoisuus on 2416 ppm. Pitoisuus laskee tämän jälkeen pintaa kohti mentäessä, mutta jää korkeammaksi kuin mitä se oli ennen lyijyn maksimia.

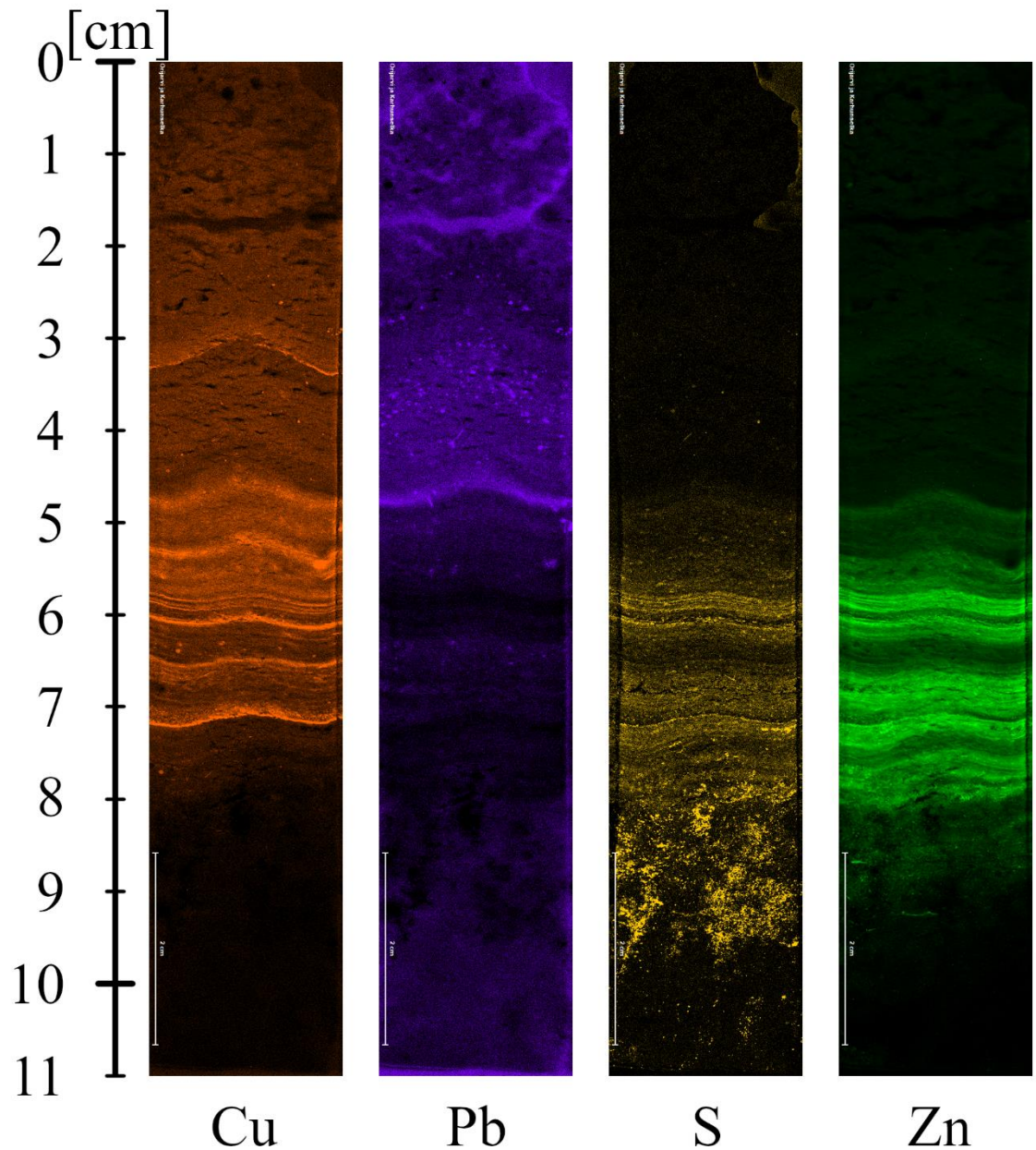
Rikin pitoisuus kohoaa Orijärvessä voimakkaasti alkaen syvyydeltä 11 cm saavuttaen lähes 45000 ppm pitoisuuden 6 cm syvyydellä. Tämän jälkeen pitoisuus laskee voimakkaasti syvyydelle 3 cm saakka, ja jatkaa hidasta laskua pintaa kohden (Kuva 6).

Sinkin pitoisuus Orijärvessä pysyy verrattain pienenä, kunnes se alkaa kohota nopeasti syvyydellä 10 cm. Syvyydellä 7 cm sinkin pitoisuus saavuttaa korkeimman arvonsa, joka on noin kymmenkertainen aiempiin pitoisuuksiin verrattuna. Syvyydelle 4 cm päästäessä sinkin pitoisuus on laskenut merkittävästi sen korkeimmasta esiintymästä, mutta on yhä syvyyttä 7 cm edeltäviä pitoisuuksia selvästi korkeammalla.

4.1.2 Mikro-XRF

Kuparin (Cu) pitoisuus näytteessä syvyydellä 8–11 cm on liian pieni erottuakseen mikro-XRF-mittauksista visualisoidussa alkuainekartassa, mutta lähemmäs näytteen keskiosaa mentäessä pitoisuus nousee. Syvyyksillä 3–7 cm kuparia esiintyy selkeästi erottuvina rikastumiskerroksina. Pintaa kohden pitoisuus laskee (Kuva 7).

Lyijyä (Pb) esiintyy näytteessä heti syvyydellä 11 cm, mutta pitoisuus kasvaa selkeästi syvyydellä 5 cm. Lyijyä esiintyy näytteessä pintaan saakka. Rikin (S) esiintyminen näytteessä alkaa pohjalta ensin täplämäisenä, ja pintaa kohden mentäessä rikin pitoisuus nousee ja se näkyy sedimentissä selkeinä kerroksina. Näytteen puolivälin kohdalla pitoisuus vähenee äkillisesti. Syvyyksillä 0–6 cm rikkiä on vain satunnaisina pistemäisinä esiintyminä. Sinkin (Zn) pitoisuus nousee hiljalleen alkaen syvyydeltä 11 cm, ja muodostaa selkeän, runsaspitoisen esiintymän syvyydelle 5–8 cm. Tämän jälkeen sinkin pitoisuus putoaa.



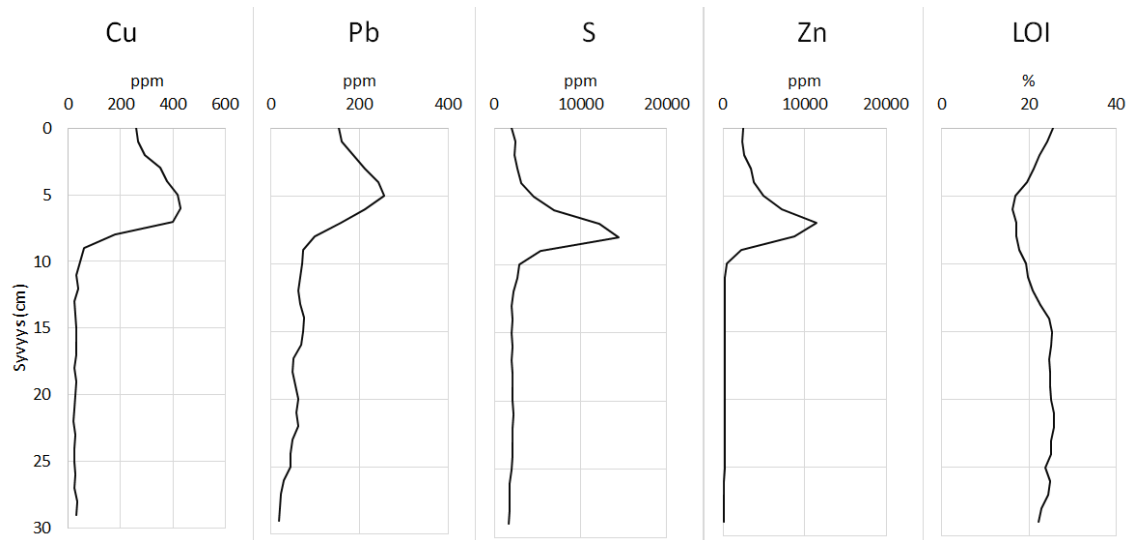
Kuva 7. Mikro-XRF-analyysin tulokset Orijärven sedimenttinäytteestä 2D-alkuainekarttana, jossa värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellista runsautta näytteessä.

4.2 Määrjärvi

4.2.1 Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella

Määrjärvessä orgaanisen aineksen pitoisuus nousee muutaman sentin matkalla välillä 25–30 cm (Kuva 9). Tämän jälkeen pitoisuus pysyy suhteellisen tasaisena syvyydelle 14 cm asti. Tämän jälkeen pitoisuus laskee melko runsaasti, lähes kymmenen prosenttiyksikön verran tultaessa syvyydelle 5 cm. Sen jälkeen

orgaanisen aineksen määrä järvessä nousee melko tasaisesti pintaan saakka ollen 25 % lähimpänä pintaa olevassa näytteessä.



Kuva 8. Hehkutushäviö (LOI) sekä pXRF-menetelmällä mitatut alkuainepitoisuudet Määrjärven sedimentinäytteessä.

Lyijyn pitoisuus Määrjärvestä kohoaa 29 cm syvyydestä alkaen hitaasti 8 cm syvyyteen saakka, jonka jälkeen pitoisuus lähtee kohoamaan voimakkaammin (Kuva 9). Korkeimmillaan pitoisuus on 4 cm syvyydessä, jonka jälkeen se laskee pintaa kohti mentäessä jääden kuitenkin korkeammaksi kuin syvyyksillä 8-29 cm.

Määrjärvestä rikin pitoisuus alkaa kohota syvyydellä 9 cm, ja saavuttaa maksimin syvyydellä 8 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee ensin nopeammin ja sitten hidastuen kohti pintaa (Kuva 9).

Sinkin pitoisuus Määrjärvestä pysyy matalana, kunnes se alkaa kohota syvyydellä 10 cm. Korkein pitoisuus löytyy syvyydeltä 6 cm (Kuva 9).

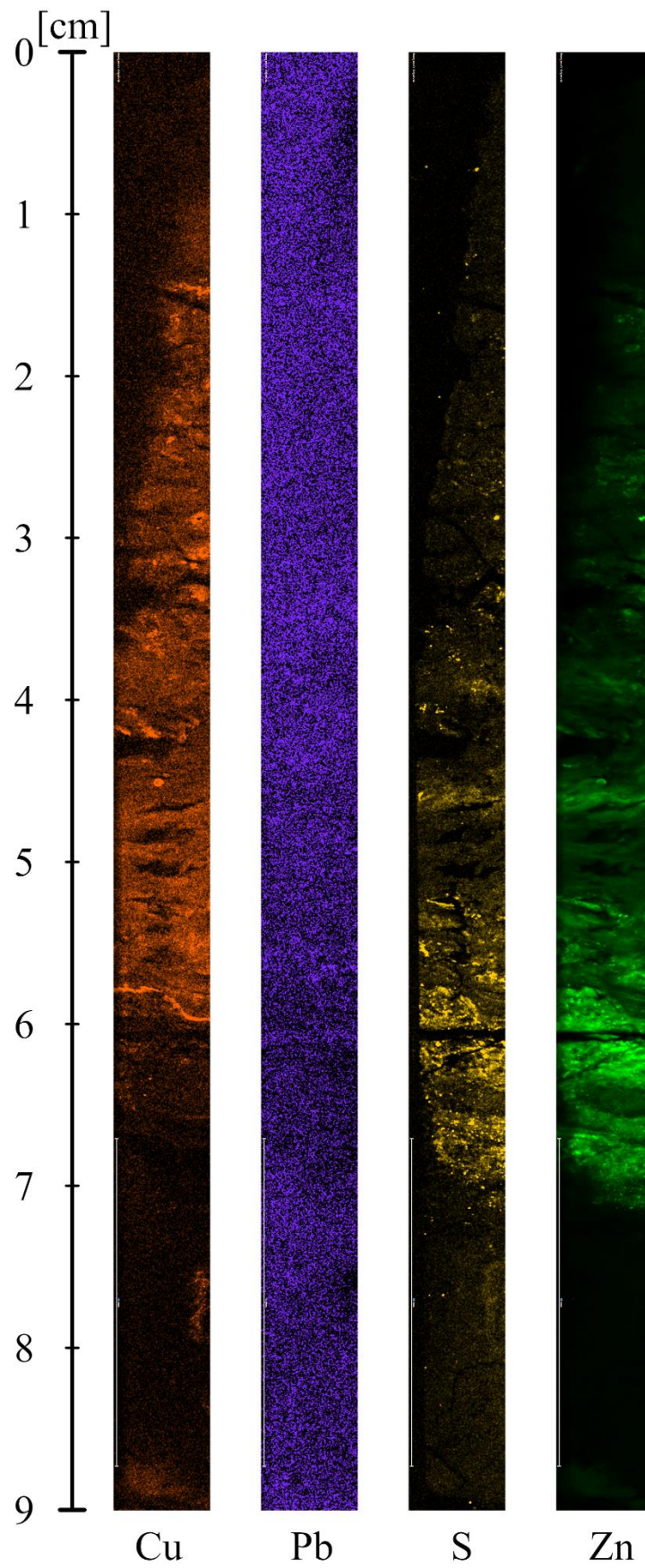
4.2.2 Mikro-XRF

Mikro-XRF-analyysissa Määrjärven sedimentinäyte on epoksipreparaatin valmistuksessa päässyt taittumaan yläreunasta, jonka seurauksena ylhäällä vasemmalla on kolo, jonka alkuainepitoisuuksia ei pystytä tässä analyysissa selvittämään (Kuva 10). Kuparia (Cu) esiintyy näytteessä syvyydeltä 9 cm saakka. Kuparin pitoisuus kuitenkin nousee selkeästi noin 6 cm syvyydellä. Näillä kohdin esiintyy myös runsaspitoinen ohut kuparin ympäristöään suuremman pitoisuuden

kerros. Ylöspäin sedimentissä mentäessä kuparin kokonaispitoisuus pienentyy hieman. Kuparia esiintyy ylöspäin mentäessä myös saostumina. Sedimentin päällimmäisessä senttimetrissä ei ole havaittavissa näkyviä pitoisuuksia kuparia.

Lyijy (Pb) esiintyy kuvassa pelkkänä kohinana, mikä tarkoittaa, ettei selkeitä mikro-XRF-analyysillä havaittavissa olevia muutoksia esiinny kyseisessä näytteessä.

Näytteen pohjalla rikkiä (S) esiintyy yksittäisinä pieninä saostumina. Noin 7 cm syvyydessä rikin pitoisuus kohoaa ja säilyy kohonneena muutaman senttimetrin matkan. Tämän jälkeen rikkiä esiintyy yksittäisinä saostumina, jokseenkin hieman tiheämmin kuin 8–9 cm syvyydessä. Sinkkiä (Zn) ei esiinny havaittavia pitoisuuksia syvyydellä 7–9 cm. 7 cm syvyydellä sinkin pitoisuus äkillisesti kasvaa. Pitoisuus pysyttelee suurena noin kahden senttimetrin matkalla, jonka jälkeen se hiljalleen laskee pintaa kohti mentäessä. Aivan pintasedimentissä ei ole havaittavissa sinkkiä.

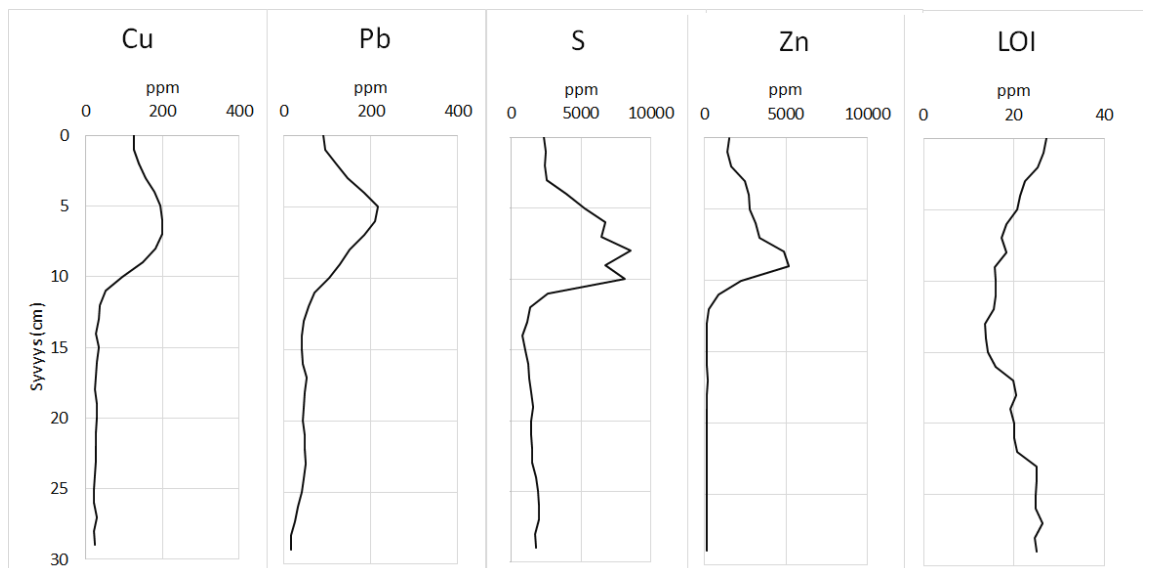


Kuva 9. Mikro-XRF-analyysin tulokset Määrjärven sedimentinäytteestä 2D-alkuainekarttana, jossa värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellista runsautta näytteessä.

4.3 Seljänalanen

4.3.1 Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella

Seljänalaisessa orgaanisen aineksen pitoisuus pysyttelee tasaisena lähellä 25 % näytteen syvyyksillä 23–29 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee äkillisesti noin viidellä prosenttiyksiköllä siirryttäessä syvyydeltä 23 cm syvyydelle 22 cm. Tämän pudotuksen jälkeen pitoisuus pysyy tasaisena noin 20 % tuntumassa syvyydelle 17 cm saakka ja laskee sen jälkeen nopeasti taas noin viidellä prosenttiyksiköllä syvyyksillä ja saavuttaen matalimman arvonsa syvyydellä 13 cm, pitoisuuden ollessa vajaa 14 % (Kuva 10).



Kuva 10. Hehkutushäviö (LOI) sekä pXRF-menetelmällä mitatut alkuainepitoisuudet Seljänalasan sedimenttinäytteessä.

Seljänalaisessa lyijyn pitoisuuden kohoaminen alkaa 11 cm syvyydestä, ja saavuttaa maksimin 5 cm syvyydellä. Tästä pitoisuuden määrä laskee pintaa kohti mentäessä.

Rikin pitoisuus alkaa kohota syvyydellä 13 cm. Järvessä ei ole yhtä selkeää kerrosta rikin esiintymiselle, mutta korkeimmat pitoisuudet löytyvät syvyyksiltä 6–10 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee pintaa kohden.

Sinkin pitoisuus Seljänalasessa pysyy matalana, kunnes se alkaa kohota syvyydellä 12 cm. Sinkki saavuttaa korkeimman pitoisuutensa syvyydellä 9 cm.

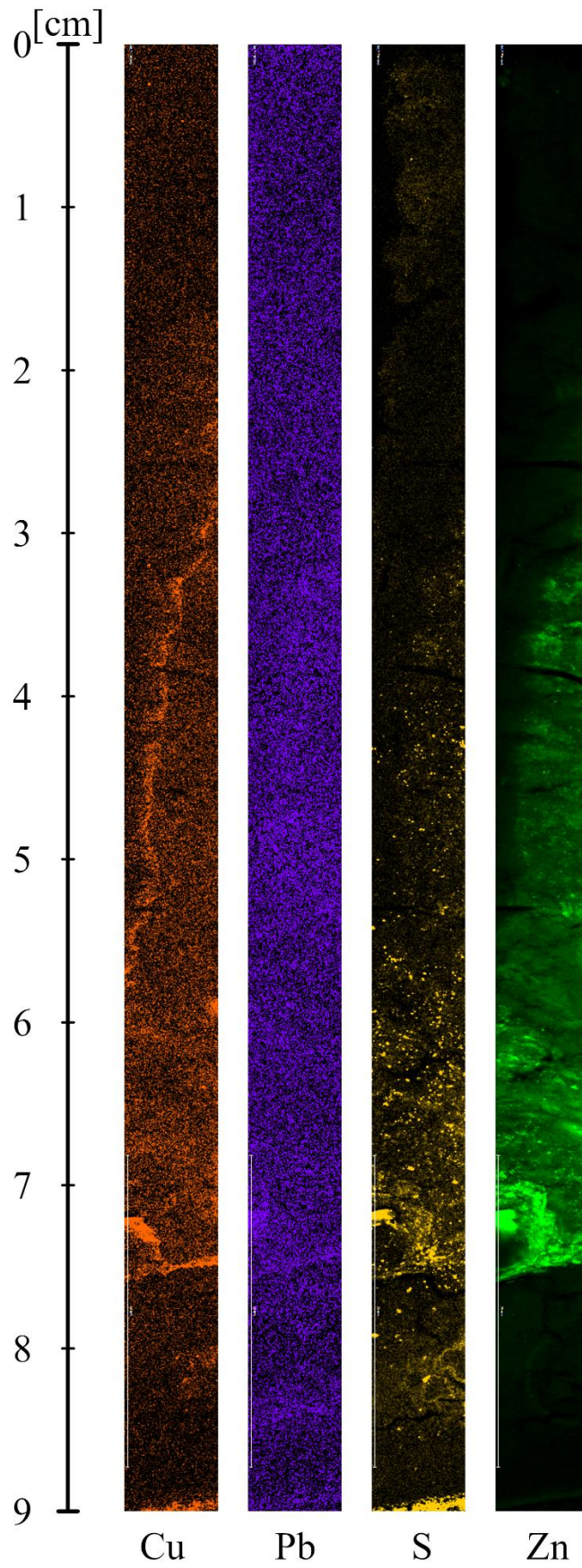
4.3.2 mikro-XRF

Mikro-XRF-analyysissa kuparin (Cu) pitoisuus kasvaa hitaasti näytteen pohjalta ylöspäin mentäessä (Kuva 11). Noin 7,5 cm syvyydellä on selkeä korkeamman kuparipitoisuuden kerros. Tämän jälkeen kuparipitoisuus pysyy tasaisena, joskin pohjaosia hieman suurempana. Kuparin pitoisuus hiipuu näytteen pintaosissa.

Lyijy (Pb) näyttäytyy mikro-XRF-analyyseissa pääosin pelkkänä kohinana, joka tarkoittaa, ettei selkeitä, havaittavissa olevia pitoisuuden muutoksia ole havaittavissa sedimenttinäytteessä tällä analyysimenetelmällä.

Rikki (S) esiintyy melko runsaslukuisina saostumina näytteen alemmassa puolikkaassa, korkeimpien pitoisuuksien ollessa noin 7,5 cm syvyydellä. Noin 3 cm syvyydellä rikki katoaa näytteestä lähes kokonaan, ja taas 1 cm syvyydellä sen pitoisuus kasvaa hiukan.

Sinkkiä (Zn) ei voida mikro-XRF-mittausten pohjalta havaita näytteen syvyyksillä 8–9 cm, mutta noin syvyydellä 7,5 cm sinkin pitoisuus nousee suureksi hyvin selkeärajaisena. Tämän sinkin rikastumiskerroksen jälkeen pitoisuus hiipuu hiljalleen pintaa kohti mentäessä, ja pinnassa ei ole havaittavissa enää sinkin pitoisuuksia.

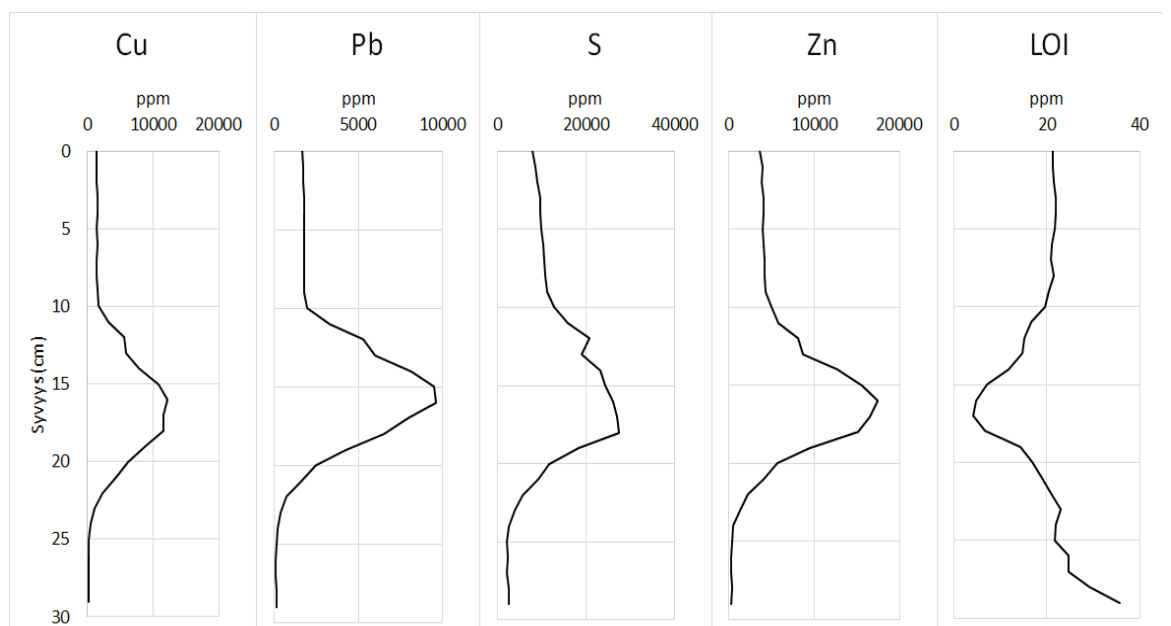


Kuva 11. Mikro-XRF-analyysin tulokset Seljänalasan sedimentinäytteestä 2D-alkuainekarttana, jossa värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellista runsautta näytteessä.

4.4 Finnsjön

4.4.1 Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella

Finnsjössä orgaanisen aineksen pitoisuus on korkein syvyydellä 29 cm, jossa sen pitoisuus on yli 35 %. Pitoisuus laskee tästä hyvin nopeasti syvyydelle 26 cm saakka, jossa se saavuttaa tason 21 %. Pitoisuus pysyy tällä tasolla parin senttimetrin ajan aina syvyydelle 23 cm, jonka jälkeen se lähtee uudelleen laskuun. Matalimman arvonsa pitoisuus saavuttaa syvyydellä 17 cm, jossa se on enää noin 4 %, mikä on kaikkien näytepisteiden matalin tulos. Tämän jälkeen orgaanisen aineksen pitoisuus nousee syvyydelle 8 cm, jossa se saavuttaa vastaavat lukemat kuin ennen suurta pudotusta. Tämän jälkeen pitoisuus pysyy melko tasaisena ilman suuria vaihteluja pintaan saakka, eikä edes aivan pintanäytteessä ole havaittavissa orgaanisen aineksen määrän kasvua (Kuva 12).



Kuva 12. Hehkutushäviö (LOI) sekä pXRF-menetelmällä mitatut alkuainepitoisuudet Finnsjön sedimentinäytteessä.

Finnsjön järvessä lyijyn pitoisuus alkaa kohota syvyydellä 24 cm, ja saavuttaa korkeimmat pitoisuudet syvyydellä 15–16 cm, ollen lähes 10000 ppm. Pitoisuus laskee syvyydelle 10 cm saakka, jonka jälkeen se pysyy tasaisesti hieman 2000 ppm alapuolella aina sedimentin pintaan saakka.

Finnsjön järvessä rikin pitoisuus alkaa kohota syvyydellä 24 cm. Rikin korkeimmat pitoisuudet esiintyvät välillä 15–18 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee syvyydelle

10 cm saakka, ja pysyy melko lähellä samaa tasoa sedimentin pintaan saakka, kuitenkin laskien hieman pintaa kohti mentäessä.

Finnsjön järvessä sinkin pitoisuus alkaa kohota syvyydellä 24 cm ja saavuttaa huippunsa syvyydellä 16 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee syvyydelle 9 cm saakka, jonka jälkeen se pysyy lähellä samaa tasoa sedimentin pintaan saakka.

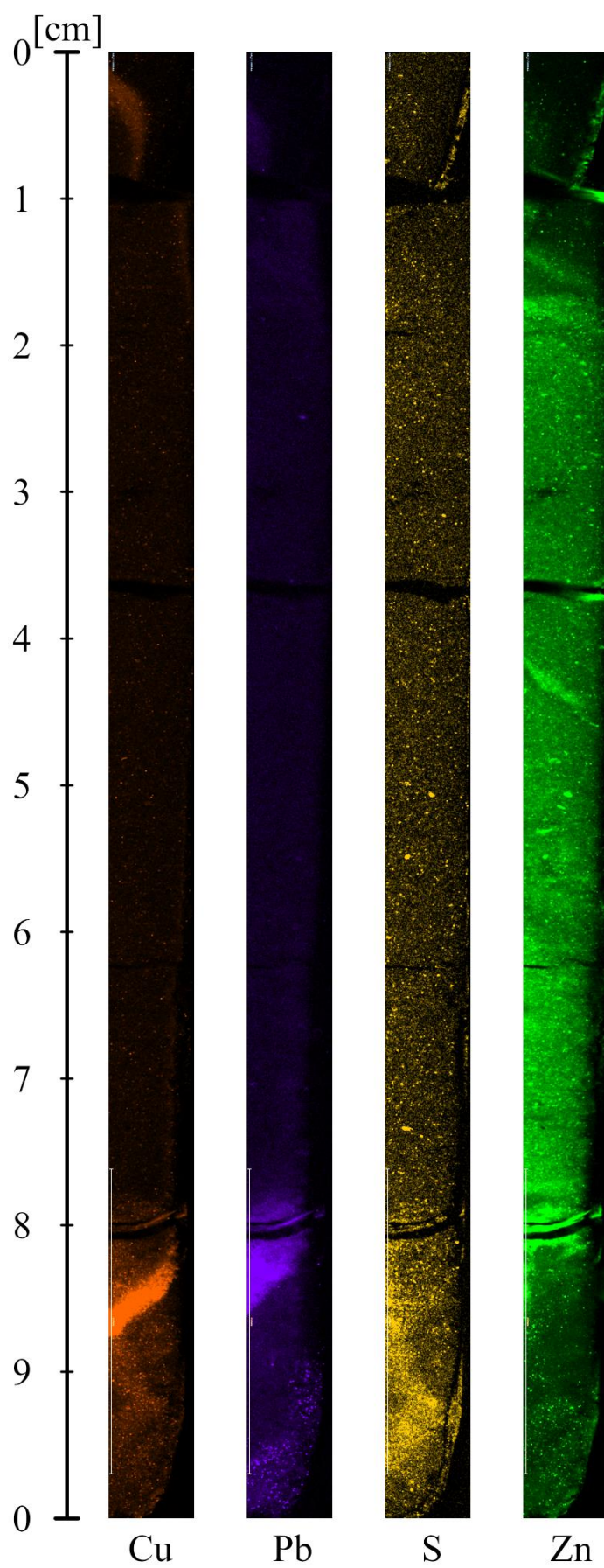
4.4.2 Mikro-XRF

Kuparia (Cu) esiintyy eniten näytteen pohjaosissa, jonka jälkeen suhteellinen pitoisuus laskee ja kuparia esiintyy harvakseltaan enää pieninä, pistemäisinä saostumina. Lähellä pintaa näytteen vasempaan reunaan on rikastunut kuparia (Kuva 13).

Lyijyä (Pb) esiintyy heti näytteen syvyydellä, mutta noin 8 cm syvyydellä se saavuttaa suurimman pitoisuutensa yksittäisenä saostumakerroksena. Tämän jälkeen lyijyn pitoisuus on suhteellisesti pienempi, eikä selkeää lyijyesiintymää ole havaittavissa.

Rikin (S) pitoisuus on korkeimmillaan syvyydellä 9 cm, ja se laskee pintaa kohti mentäessä. Rikki ei muodosta selkeitä kerroksia missään vaiheessa näytettä, vaan esiintyy tasaisen pistemäisinä muodostumina näytteen matkalla.

Sinkin (Zn) pitoisuudet taas ovat matalampia 9 cm syvyydellä, ja kohoavat 8 cm syvyydellä maksimiinsa. Tämän jälkeen pitoisuudet pysyvät suhteellisen korkeina, muodostaen muutaman selkeämmän rikastumiskerroksen sinkille. Pitoisuus laskee taas 1,5 cm syvyydellä.

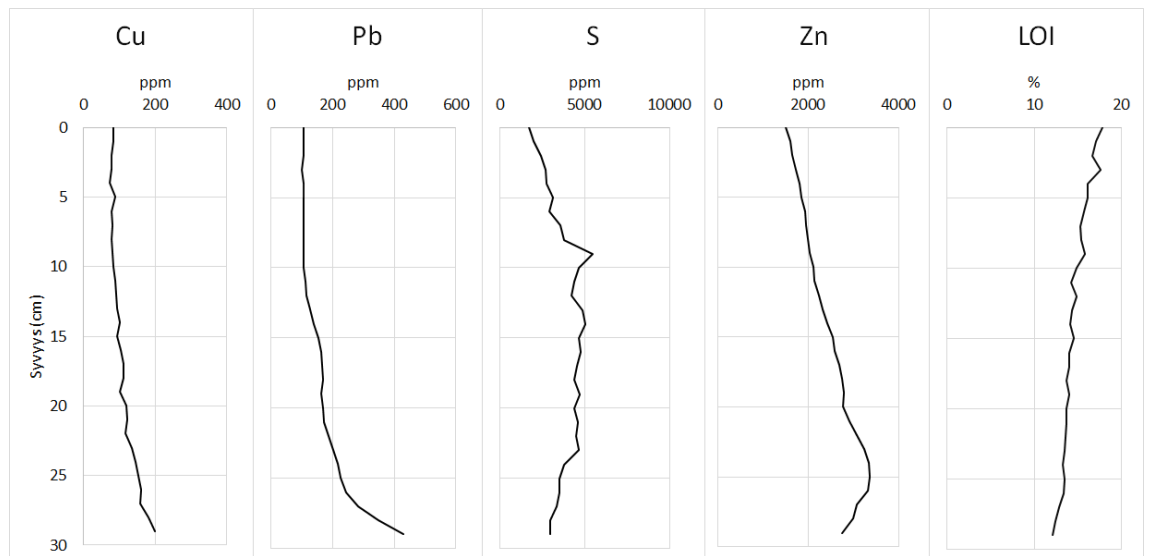


Kuva 13. Mikro-XRF-analyysin tulokset Finnsjön sedimentinäytteestä 2D-alkuainekarttana, jossa värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellista runsautta näytteessä

4.5 Degersjön

4.5.1 Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella

Degersjössä orgaanisen aineksen pitoisuus (Kuva 14) on koko näytteen mitalla vain vähän vaihteleva. Näytteen syvyydellä 29 cm orgaanisen aineksen pitoisuus on noin 12 %, jonka jälkeen se kohoaa hitaasti ja tasaisesti pintaa kohden nousten hetkellisesti 3 cm syvyydessä. Pinnalla pitoisuus saavuttaa hieman vajaan 18 % pitoisuuden orgaanista ainesta, mikä tarkoittaa pitoisuuden kohonneen noin kuuden prosenttiyksikön verran koko 30 cm matkalla.



Kuva 14. Hehkutushäviö (LOI) sekä pXRF-menetelmällä mitatut alkuainepitoisuudet Degersjön sedimenttinäytteessä.

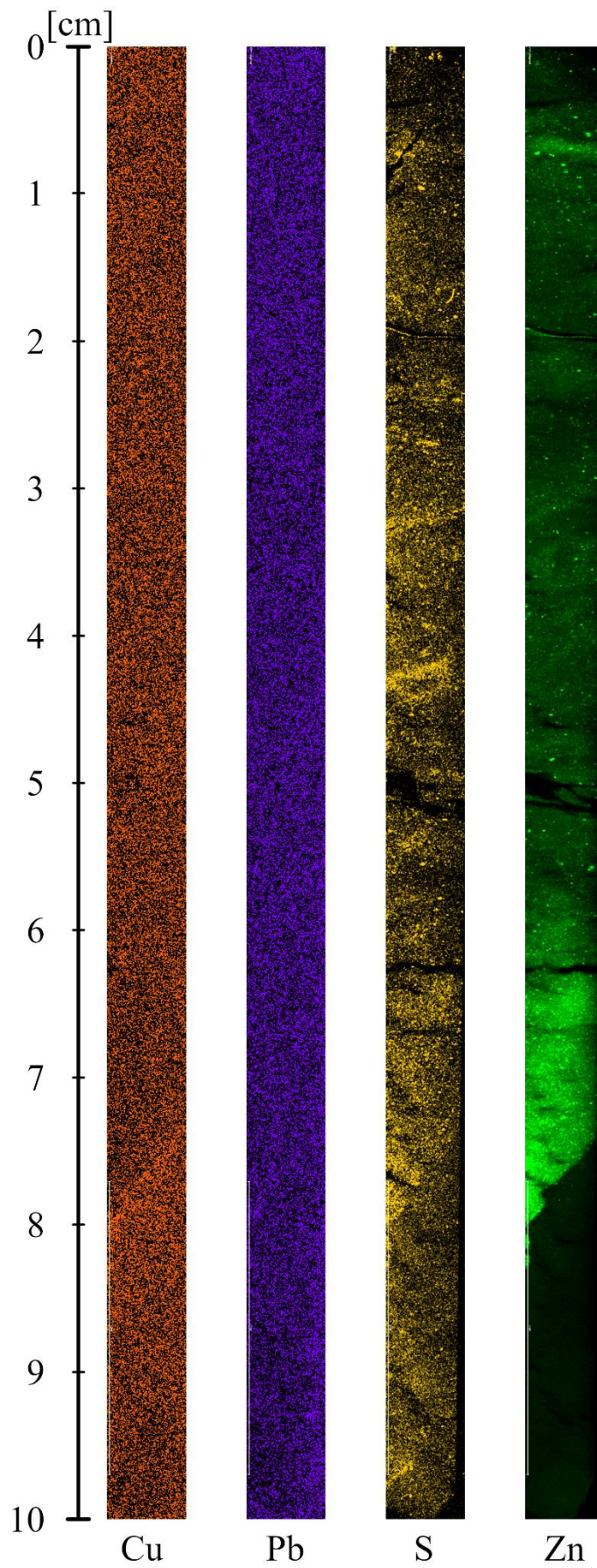
Degersjön järvessä lyijyn pitoisuus on korkeimmillaan pohjasedimentissä. Pitoisuus laskee ensin jyrkemmin syvyydelle 26 cm saakka, ja jatkaa tämän jälkeen loivempaa tasaista laskua pintaa kohden syvyydelle 9 cm saakka. Syvyydellä 9 cm pitoisuuden lasku tasoittuu, ja pitoisuus pysyy melko samana sedimentin pintaan saakka.

Degersjön rikkipitoisuus pysyy melko tasaisesti 2000–5000 ppm koko matkalla. Välillä 0–9 cm pitoisuus on kuitenkin laskenut hieman sedimentin syvemmistä osista.

Degersjön järvessä sinkin pitoisuus saavuttaa korkeimman arvonsa lähellä sedimenttinäytteen pohjaa, syvyydellä 24–26 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee tasaisesti kohti pintaa mentäessä.

4.5.2 Mikro-XRF

Degersjön järven sedimenttinäytteistä mitattujen alkuaineiden pitoisuudet pysyttelevät pääsääntöisesti hyvin tasaisina läpi koko sedimentin (Kuva 15). Kupari (Cu) ja lyijy (Pb) näyttäytyvät mikro-XRF-analyyseissa pääosin pelkkänä kohinana, joka tarkoittaa, ettei selkeitä, havaittavissa olevia pitoisuuden muutoksia ole sedimenttinäytteessä. Raudan (Fe) ja rikin (S) pitoisuudet ovat havaittavissa koko näytteessä, eikä selkeitä piikkejä tai aukkoja ole. Alkuaineista muihin verrattuna poikkeavasti käyttäytyy sinkki (Zn), jolla ei ole syvyydellä 8–10 cm havaittavissa olevia pitoisuuksia. Kuitenkin 8 cm syvyydellä sinkin pitoisuus nousee nopeasti, ja pysyy verrattain korkeana parin senttimetrin matkalla. Tämänkin jälkeen sinkkiä esiintyy, mutta pienempinä pitoisuuksina. Noin 0,5 cm pinnasta sinkillä on havaittavissa yksi voimakkaampi esiintymiskerros.

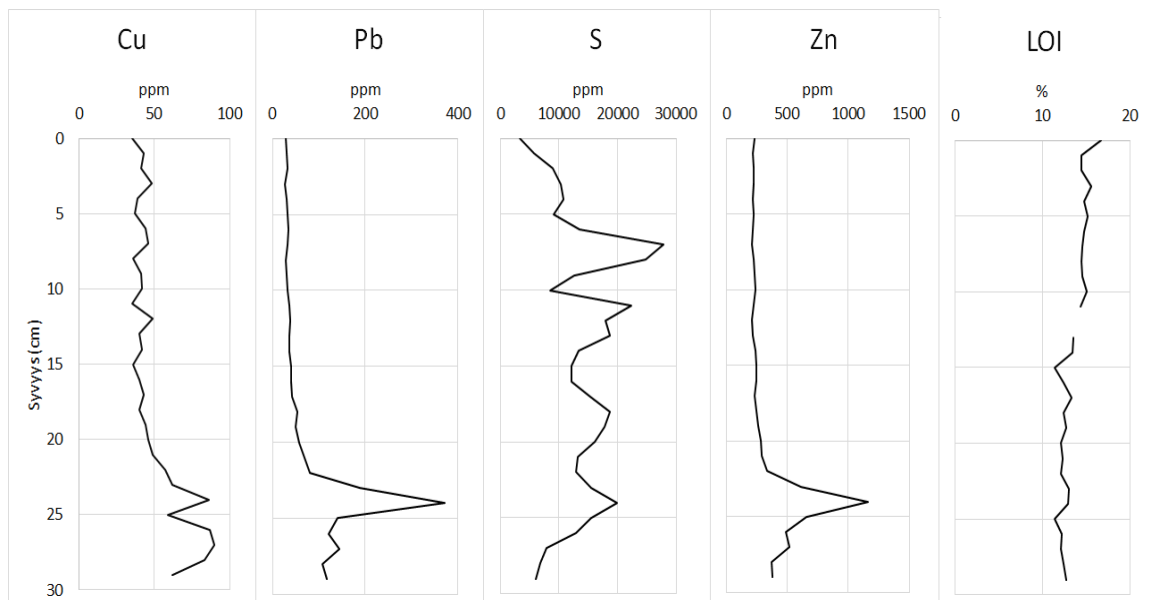


Kuva 15. Mikro-XRF-analyysin tulokset Degersjön sedimentinäytteestä 2D-alkuainekarttana, jossa värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellista runsautta näytteessä.

4.6 Pohjanpitäjänlahti

4.6.1 Hehkutushäviö ja alkuainemittaukset pXRF-laitteella

Pohjanpitäjänlahden sedimenttinäytteessä orgaanisen aineksen pitoisuus on syvyydellä 29 cm hieman alle 13 %, josta se hitaasti laskee 1,5 prosenttiyksiköllä syvyydelle 25 cm saakka. Tämän jälkeen pitoisuus nousee taas hieman tultaessa syvyydelle 24 cm ja 23 cm, ja sitten laskee 12 % pitoisuuteen päästäessä syvyydelle 20 cm. Seuraavan viiden senttimetrin matkalla orgaanisen aineksen pitoisuus nousee hitaasti noin 1,5 prosenttiyksikköä, kunnes laskee taas hieman välillä 14 cm - 16 cm. Tämän jälkeen pitoisuus nousee taas hyvin hitaasti ja tasaisesti syvyydelle 10 cm saakka, jos huomiotta jätetään puuttuva syvyys 12 cm. Data puuttuu syvyydeltä 12 cm näytteen tuhouduttua hehkutusprosessissa. 10 cm syvyyden jälkeen pitoisuus pysyy tasaisena syvyydelle 4 cm saakka, ja kohoaa sitten hetkellisesti syvyydellä 3 cm. Pitoisuus laskee vielä hieman syvyyksillä 3 cm ja 2 cm, kunnes nousee pintanäytteessä (0 cm) (Kuva 16).



Kuva 16. Hehkutushäviö (LOI) sekä pXRF-menetelmällä mitatut alkuainepitoisuudet Pohjanpitäjänlahden sedimenttinäytteessä.

Pohjanpitäjänlahdessa lyijyn pitoisuus on syvyydellä 29 cm korkeampi verrattuna näytteen pintaosiin. Pitoisuus nousee hyvin äkillisesti huippuunsa syvyydellä 24 cm.

Tämän jälkeen pitoisuus laskee ensin nopeasti ja pysyy sitten melko tasaisena, laskien aavistuksen pintaa kohti mentäessä.

Rikin pitoisuus nousee ensin syvyydelle 24 cm saakka, ja sen jälkeen pitoisuus nousee ja laskee vuorotellen muodostaen useita piikkejä. Korkeimmillaan se on syvyydellä 7 cm. Tämän jälkeen pitoisuus laskee pintaa kohden mentäessä.

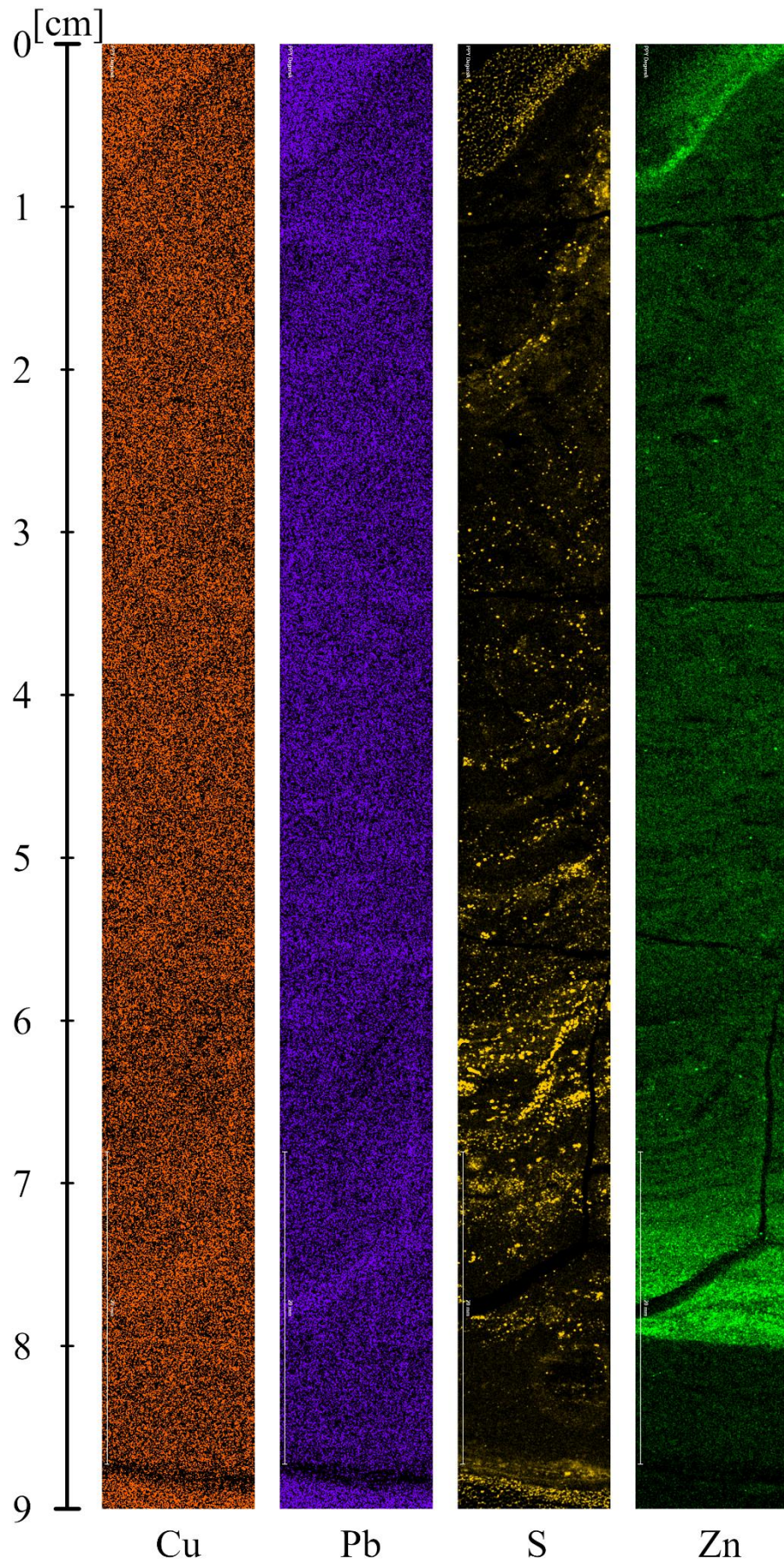
Sinkin pitoisuudet ovat kauttaaltaan pieniä, joskin pieni pitoisuuden nousu ympäröiviin pitoisuuksiin verrattuna esiintyy syvyydellä 24 cm, jossa pitoisuus hetkellisesti kohoaa noin kolminkertaiseksi edeltäviin pitoisuuksiin verrattuna.

4.6.2 Mikro-XRF

Kupari (Cu) ja lyijy (Pb) näyttäytyvät mikro-XRF-analyyseissa pääosin pelkkänä kohinana, joka tarkoittaa, ettei selkeitä, havaittavissa olevia pitoisuuden muutoksia ole sedimentinäytteessä (Kuva 17).

Rikki (S) esiintyy näytteessä pistemäisinä saostumina eikä aiempien alkuaineiden tapaan selkeänä ja tasaisena. Rikin pitoisuus nousee noin 6–7 cm syvyydellä. Noin 1,5 cm syvyydellä rikkiä taas on havaittavissa muuta näytettä vähemmän, jonka jälkeen pitoisuus kohoaa taas pintaa kohti noustessa.

Sinkkiä (Zn) on vähän näytteen alimmassa senttimetrissä, jonka jälkeen sen pitoisuudessa tapahtuu terävä nousu 8 cm syvyydellä. Tämä terävä nousu sisältää samalla myös koko näytteen suurimman sinkin pitoisuuden. Nousun jälkeen sinkki vähenee melko nopeasti, ja pysyy sitten tasaisena lähes koko näytteen matkan. Pinnassa on havaittavissa uusi rikastunut kerros sinkkiä.



Kuva 17. Mikro-XRF-analyysin tulokset Pohjanpitäjänlahden sedimenttinäytteestä 2D-alkuainekarttana, jossa värin intensiteetti kuvaa alkuaineen suhteellista runsautta näytteessä.

5. TULOSTEN TULKINTA

5.1 Kaivosvaluman erottuminen reitin järvissä

Veden viipymä Orijärvestä on 4 vuotta ja Määrjärvestä 6 vuotta (Vogt 1998).

Muiden järvien osalta veden viipymä ei ole tiedossa.

Orijärven kaivos on aiempien tutkimusten mukaan toiminut Orijärven saastumisen lähteenä (esim. Salonen et al. 2006). Orijärven kaivosalue ei kuitenkaan ole ainoa mahdollinen päästölähde ketjun järveen, ja onkin mahdollista, että osa päästöistä on laskeutunut järveen muita reittejä. Etenkin järvien lyijy- ja rikkipitoisuudet voivat kohota myös ilmaperäisen laskeuman seurauksena (Mäkinen ja Saarelainen 2019).

Salonen et al. (2006) ajoittivat Orijärven samasta syvänteestä otetun sedimenttinäytteen ^{137}Cs -menetelmää hyödyntäen. Ajoituksessa on käynyt ilmi, että vuoden 1986 Tšernobylin ydinonnettomuuteen liittyvä cesium-piikki on ollut näytteessä tutkimuksen tekoaikaan noin 3 cm syvyydessä. Cesiumin aktiivisuuskäyrään perustuen sedimenttiin syvemmälle kuin 15 cm kerrostunut aines on vanhempaa kuin 1880-luvulta. C^{137} -aktiivisuus saavuttaa taustapitoisuuden noin 7 cm syvyydessä, joka täten edustaa myöhäistä 1940-lukua. Koska tähän tutkimukseen käytetty sedimenttinäyte on otettu hieman eri paikasta ja sedimenttinäytteenottoon liittyy aina hieman mahdollisuutta sedimentin sekoittumiseen, ei cesium-ikien voi olettaa pätevän täsmällisesti tässä tutkimuksessa käsiteltyyn näytteeseen. Arvoja voi kuitenkin pitää suuntaa antavina, sillä tässä tutkimuksessa sedimentin ajoittamiselle ei ollut mahdollisuuksia. Sedimentin havaitulla kerrostumisnopeudella 1,4 mm/v (Salonen et al. 2006) sedimenttiä olisi pitänyt kerrostua noin 2 cm Salosen et al. (2006) tutkimuksesta nykypäivään.

Metalleja päätyy jatkuvasti ympäristöön erilaisten luonnollisten prosessien, kuten rapautumisen, seurauksena. Ihmistoiminta voi kuitenkin kiihdyttää metallien kerääntymistä ympäristöön. Tarkastelemalla metallien pitoisuuksien muutoksia järvissä sekä vertaamalla näitä pitoisuuksia Suomen järvien taustapitoisuuteen, voidaan havaita järvireitin sedimentin metallipitoisuuksien olevan niin korkealla, etteivät luonnolliset prosessit voi selittää pitoisuuksien kohoamista. Tässä

kappaleessa on tarkasteltu metalleja, jotka tämän tutkimuksen mukaan ovat havaittavasti kulkeutuneet vesistöreitillä Orijärveä pidemmälle.

Alla olevassa taulukossa on esitetty keskikokoisten järvien joidenkin alkuaineiden luonnolliset taustapitoisuudet Suomessa perustuen Mäkisen ja Saarelaisen (2019) raporttiin (Taulukko 2)

Taulukko 2. Keskikokoisten järvien luontaiset alkuaineiden pitoisuudet Suomessa (keskiarvo). Mäkisen ja Saarelaisen (2019) mukaan.

Cu	Pb	S	Zn
ppm	ppm	ppm	ppm
25	6	2062	115

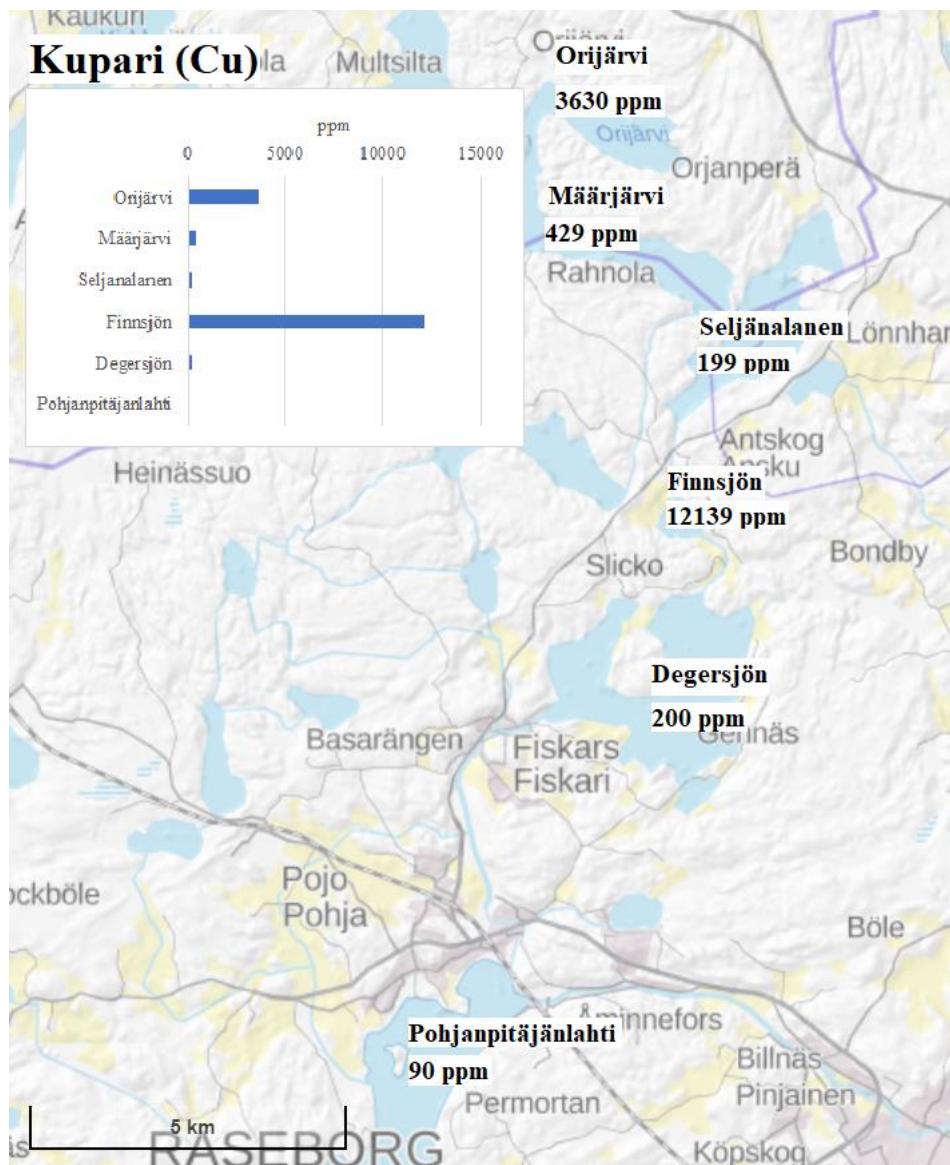
5.1.1 Kupari

Orijärven kaivoksen päämetalli, kupari, esiintyy kaivoksessa kuparikiisun (CuFeS) muodossa (Papunen 1986, Mäkelä 1989). Maailmanlaajuisesti jopa 65 % kuparipäästöistä on seurausta kuparimalmin käsittelystä sulatoissa (Nriagu 1989). Kuparintuotannon suurimmat ympäristövaikutukset liittyvät siitä aiheuttamiin rikkioksidipäästöihin (SO²) sekä kuparintuotannon aiheuttamiin muiden hivenaineiden päästöihin (As, Cd, Hg) sulatoista (Nriagu 1989).

Kupari on elämälle välttämätön alkuaine. Se kuitenkin muuttuu toksiseksi pitoisuuden kohotessa liikaa (Förstner ja Wittman 1981). Kupari on nisäkkäille yleensä melko harmitonta, mutta se on erittäin toksista vesieliöstölle – nisäkkäät voivat sietää jopa 10- tai 100- kertaisia kuparipitoisuuksia kaloihin ja äyriäisiin verrattuna (Förstner ja Wittman 1981). Leviin verrattuna nisäkkäät voivat sietää jopa 1000-kertaisia kuparin pitoisuuksia (Hodson et al. 1979).

Salosen et al. (2006) tutkimuksessa mitattiin Orijärven sedimentissä kuparin korkeimmaksi pitoisuudeksi 0,39 %, kun tässä tutkimuksessa kuparin korkein havaittu pitoisuus oli 0,36 % (Kuva 17). Kuparin taustapitoisuus keskikokoisissa suomalaisissa järvissä on 0,0025 % (Taulukko 2), eli pitoisuudet ovat satakertaisia tähän nähden. Kuparin suurin pitoisuus Orijärvessä on pXRF-mittausten perusteella havaittavissa 6 cm syvyydessä, mikä aiemmin samasta syvänteestä tehtyjen ajoitusten mukaan sijoittuu 1940-luvun jälkeiseen aikaan (Salonen et al. 2006). Tehdyissä pXRF-mittauksissa voidaan havaita kuparin pitoisuuden olevan koholla

myös aivan sedimentin pintaosissa, mikä viittaa siihen, että kuparin päästöt alueelta järveen jatkuvat edelleen tänä päivänä, vaikkei kaivostoimintaa alueella olekaan. pii



Kuva 17. Kuparin (Cu) suurimmat pitoisuudet järvisedimenteissä kullakin näytepisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Vastaavasti kuin Orijärvessä, voidaan Määrjärven sedimentin pinnan kuparipitoisuuksien havaita olevan edelleen koholla. Orijärven kuparipitoisuuden lasku on ollut nopeampaa kuin Määrjärvessä, ja pintasedimentissä Orijärven kuparipitoisuus onkin enää nelinkertainen verrattuna Määrjärveen, kun maksimipitoisuuden kohdalla ero oli lähes kymmenkertainen.

Seljänalasan järvessä kuparin pitoisuus alkaa hiljalleen kohota syvyydellä 12 cm, ja saavuttaa maksiminsa syvyydellä 7–8 cm. Kuparin suurin pitoisuus esiintyy näissä kolmessa ensimmäisessä reitin järvessä lähes samalla syvyydellä, joten Orijärven kaivos on päästölähteenä todennäköinen. Mikro-XRF-mittauksissa Seljänalasesta on

havaittavissa kuparin pitoisuuden äkillinen nousu, joka ei ole tallentunut pXRF-tuloksiin yhtä tarkasti. Äkillinen nousu viittaa ulkoiseen päästölähteeseen sen sijaan, että pitoisuudet olivat vain taustapitoisuuksia alueen kallioperästä.

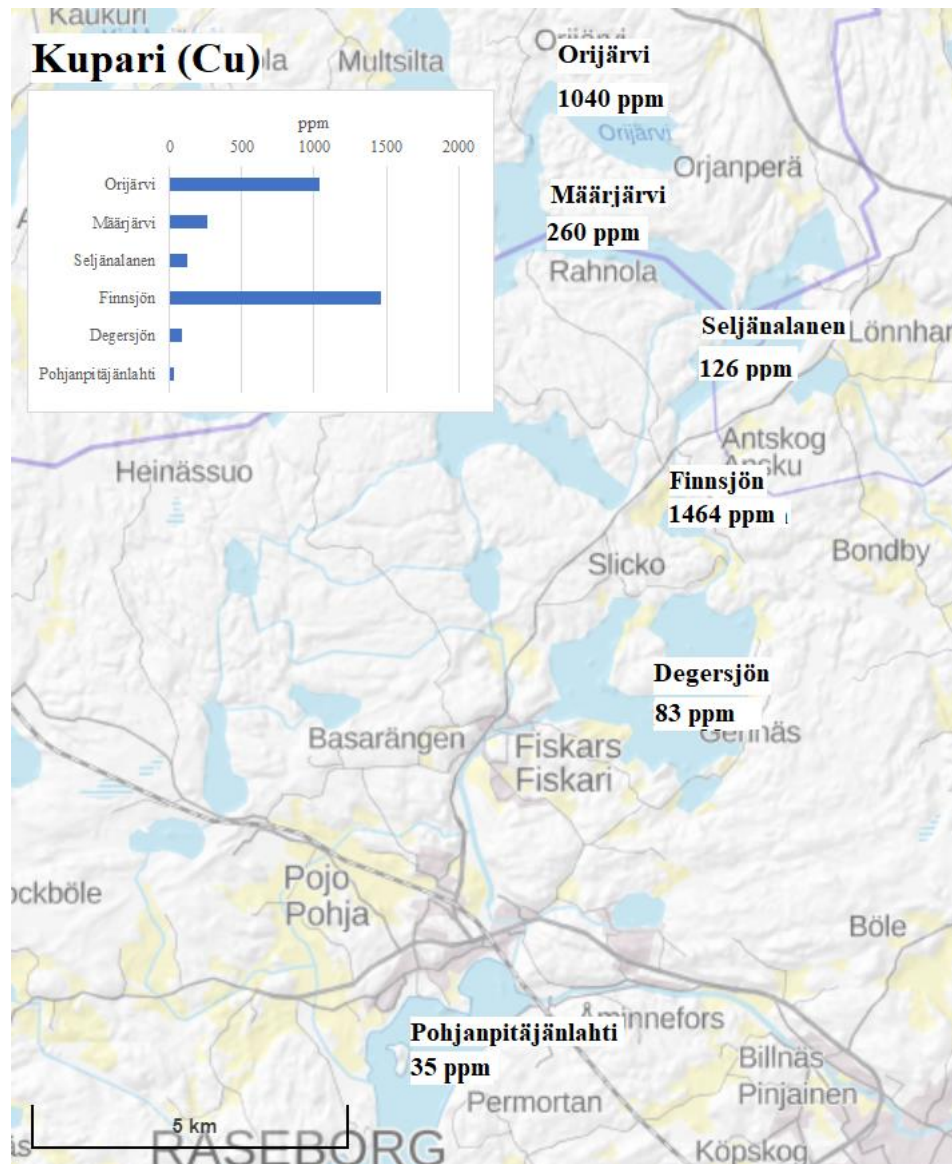
Finnsjön järven sedimenttinäytteessä kuparin suurin pitoisuus esiintyy huomattavasti aiempia järviä syvemmällä. Järvessä syvyydellä 17 cm on kuparin suurin esiintymä (12139 ppm, noin 1,21 %). Pitoisuus on poikkeuksellisen suuri jopa suhteutettuna muihin tarkasteltuihin järviin, sillä se on noin kolminkertainen Orijärven korkeimpaan kuparipitoisuuteen verrattuna. Verrattuna taustapitoisuuksiin (0,0025 %), kuparin suurin arvo on noin 500-kertainen keskimääräiseen suomalaiseen järveen verrattuna. Järven pääasialliseksi saastuttajaksi on aiemmissa tutkimuksissa todettu Antskogin ruukki, joka on toiminut järven yläjuoksulla (Åström ja Nylund 2000). Finnsjön järven kuparipitoisuutta on hankala liittää Orijärven kaivokseen, sillä ilman tarkempia tutkimuksia Antskogin ja Orijärven päästöjä tutkimuksessa on haasteellista erotella.

Degersjön järvessä kuparin pitoisuus on korkeimmillaan näytteen syvyydellä 29 cm, ja laskee sitten tasaisesti kohti pintaa. Kuparin pitoisuudessa ei ole havaittavissa selkeitä piikkejä, jotka kertoisivat äkillisestä kaivostoiminnan aiheuttamasta saastumisesta järvessä.

Pohjanpitäjänlahden sedimenttinäytteessä esiintyy Degersjön järven kaltaisesti kuparin korkeampia pitoisuuksia sedimentin pohjaosissa. Koska alueella on ollut runsaasti teollisuutta, kaivostoimintaa ja ruukkeja, on näitä pitoisuuksia mahdotonta liittää tarkasti mihinkään tiettyyn päästölähteeseen. On myös mahdollista, että Degersjön järven sedimentaationopeus on niin suuri, että Finnsjön järven ja Pohjanpitäjänlahden sedimenteissä esiintyvät kuparin, sinkin ja lyijyn maksimit esiintyvät Degersjössä syvemmällä kuin tässä tutkimuksessa otettu 30 cm pituinen näyte.

Pintasedimentin kuparipitoisuuksia (Kuva 18) tarkasteltaessa kuparin pitoisuus Orijärvessä on selkeästi koholla ollen 1040 ppm. Tämän jälkeen pitoisuus pienenee neljännekseen tästä Määrjärveen mentäessä. Seljänalaiseen mentäessä pitoisuus pienenee taas puoleen verrattuna Määrjärven pitoisuuteen. Orijärven kuparipitoisuus ylittää taustapitoisuuden (Taulukko 2) noin 40-kertaisesti, Määrjärvessä noin 10-kertaisesti ja Seljänalaisessa noin 4-kertaisesti. Koska sedimentti kerrostuu kronologisessa järjestyksessä ja pintasedimentti on viimeisimpänä kerrostunutta

(Smol 2009), voidaan päätellä kuparipäästöjen Orijärvestä jatkuvan yhä. Tämän tutkimuksen perusteella kupari virtaa siis edelleen vesistöreitillä ainakin Seljänelaseen saakka. Finnsjön järven pintasedimentissä on korkeimmat kuparipitoisuudet järvireitin kaikista pintasedimentinäytteistä, johtuen todennäköisesti pääasiallisesti Antskogin ruukin toiminnan aikana Anskunjokeen kerrostuneen sedimentin suurista metallipitoisuuksista (Åström ja Nylund 2000). Degersjössä pintasedimentin pitoisuus on lievästi koholla, joka saattaa johtua joko Antskogin ruukista tai Orijärven kaivoksesta, mutta tässä tutkimuksessa päästölähteiden aiheuttamaa saastuttamisen määrää on mahdotonta erotella. Pohjanpitäjänlahden pintasedimentissä kuparin pitoisuus palaa lähelle taustapitoisuuksia.



Kuva 18. Pintasedimentin kuparipitoisuudet (Cu) järvisedimenteissä kullakin näytepisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Ominaisuuksiltaan kupari on pääsääntöisesti melko liikkumaton metalli maaperässä. Se adsorboituu helposti sekä orgaaniseen ainekseen, karbonaatteihin, savimineraaleihin sekä raudan ja mangaanin oksideihin ja hydroksideihin (Kabata-Pendias ja Pendias 1992). Suurimpia kuparin liikkuvuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat liuenneen orgaanisen aineksen pitoisuus, pH ja kuparin kokonaispitoisuus. Sekä kationisen että anionisen kuparin liukenevuus vähenee selkeästi, kun pH saavuttaa tason 7–8 (Ponizowsky et al. 2006). pH onkin merkittävin yksittäinen tekijä, joka vaikuttaa kuparin liukoisuuteen (Chuan et al. 1996). Pelkistävässä olosuhteissa erityisesti raudan ja mangaanin oksideihin sitoutunut kuparin liukenevuus lisääntyy (Chuan et al. 1996). Järvireitin tutkittujen vesinäytteiden pH on pysytellyt pitkään lähellä neutraalia (Tallberg ja Zwerver 2019), joka vähentää riskiä kuparin liikkumiselle sedimentistä.

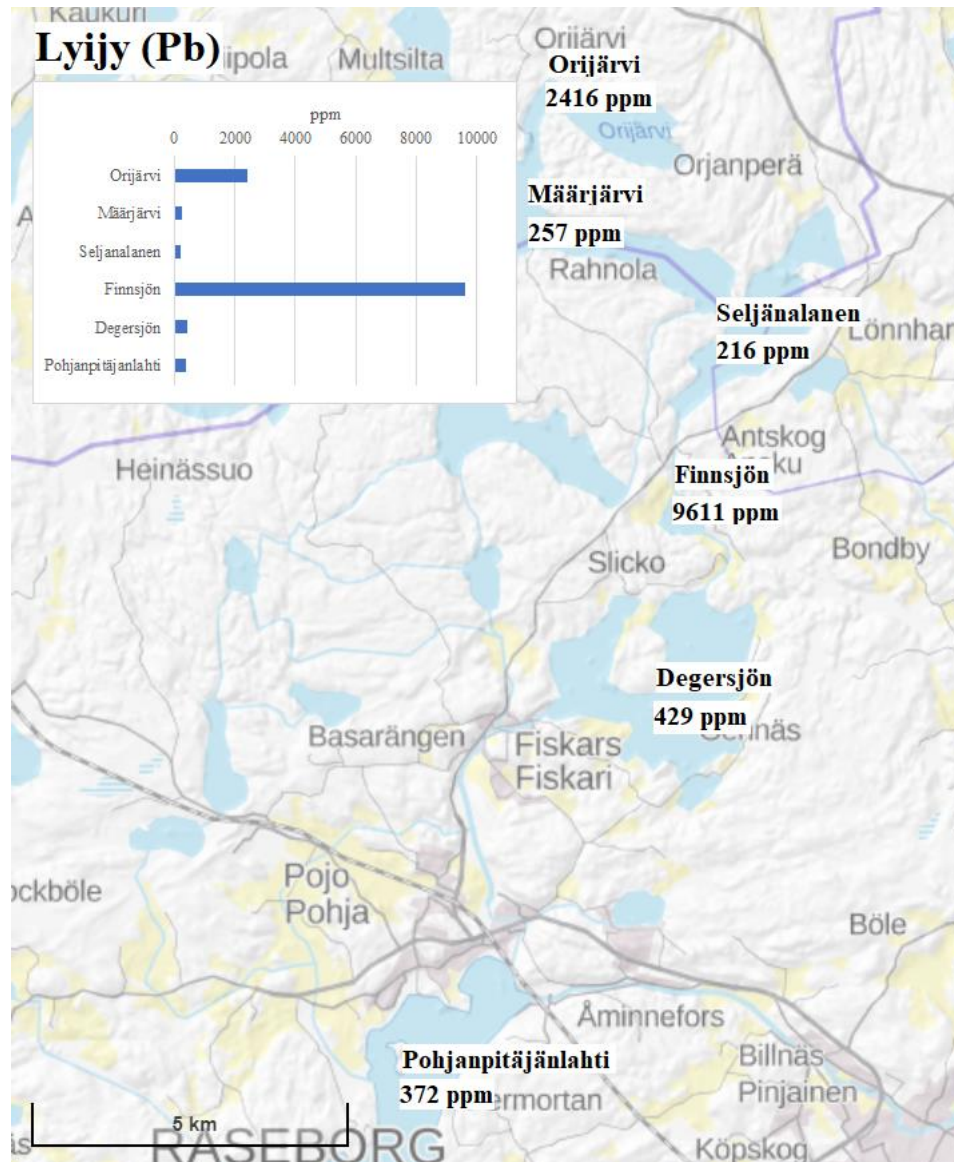
Kuparin biosaatavuus riippuu monista ympäristötekijöistä, kuten pH:sta, redox-potentiaalista, sedimentin tyypistä, veden kovuudesta sekä orgaanisen aineksen pitoisuudesta. Ihmistoiminta nostaa biosaatavan kuparin pitoisuutta ympäristössä saastutuslähteiden lähistöllä tuottamalla päästöjä, jotka vaikuttavat ympäristön kemialliseen tilaan (Flemming ja Trevors 1989).

5.1.2 Lyijy

Lyijy on sinertävä tai hopeanharmaa pehmeä metalli. Orijärven kaivoksessa se esiintyy lyijyhohteen (PbS) muodossa (Papunen 1986, Mäkelä 1989). Lyijy ja sinkki esiintyvät lähes aina kaivoksissa yhdessä, mutta niiden käyttötarkoitukset ja vaikutukset ympäristöön ovat erilaisia (Dudka ja Adriano 1997).

Orijärvessä lyijyn suurin pitoisuus esiintyy syvyydellä 5 cm, eli myöhemmin kuin kuparin suurin pitoisuus (Kuva 19). Sama havainto voidaan tehdä sekä mikro-XRF-että pXRF-analyyseissa. Salosen et al. (2006) mittauksiin perustuen lyijyn korkein pitoisuus Orijärvessä oli 0,29 %. Tässä tutkimuksessa lyijyn korkein havaittu pitoisuus oli 0,24 %. Erot pitoisuuksissa voivat johtua esimerkiksi näytteenottopisteiden eroavaisuuksista tai eri analyysimenetelmistä tutkimuksissa, mutta pitoisuudet ovat kuitenkin suuruusluokaltaan samankaltaisia, eli tulokset molemmista tutkimuksista ovat vertailtavissa keskenään. Kaivostoiminnalla voidaan havaita olleen selkeä ja vakava vaikutus Orijärven sedimentin lyijypitoisuuksiin.

Lyijypitoisuudet ovat luontaisiin taustapitoisuuksiin (Mäkinen ja Saarelainen 2019) verrattuna jopa 400-kertaisia.



Kuva 19. Lyijyn (Pb) suurimmat pitoisuudet järvisedimenteissä kullakin näytepisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

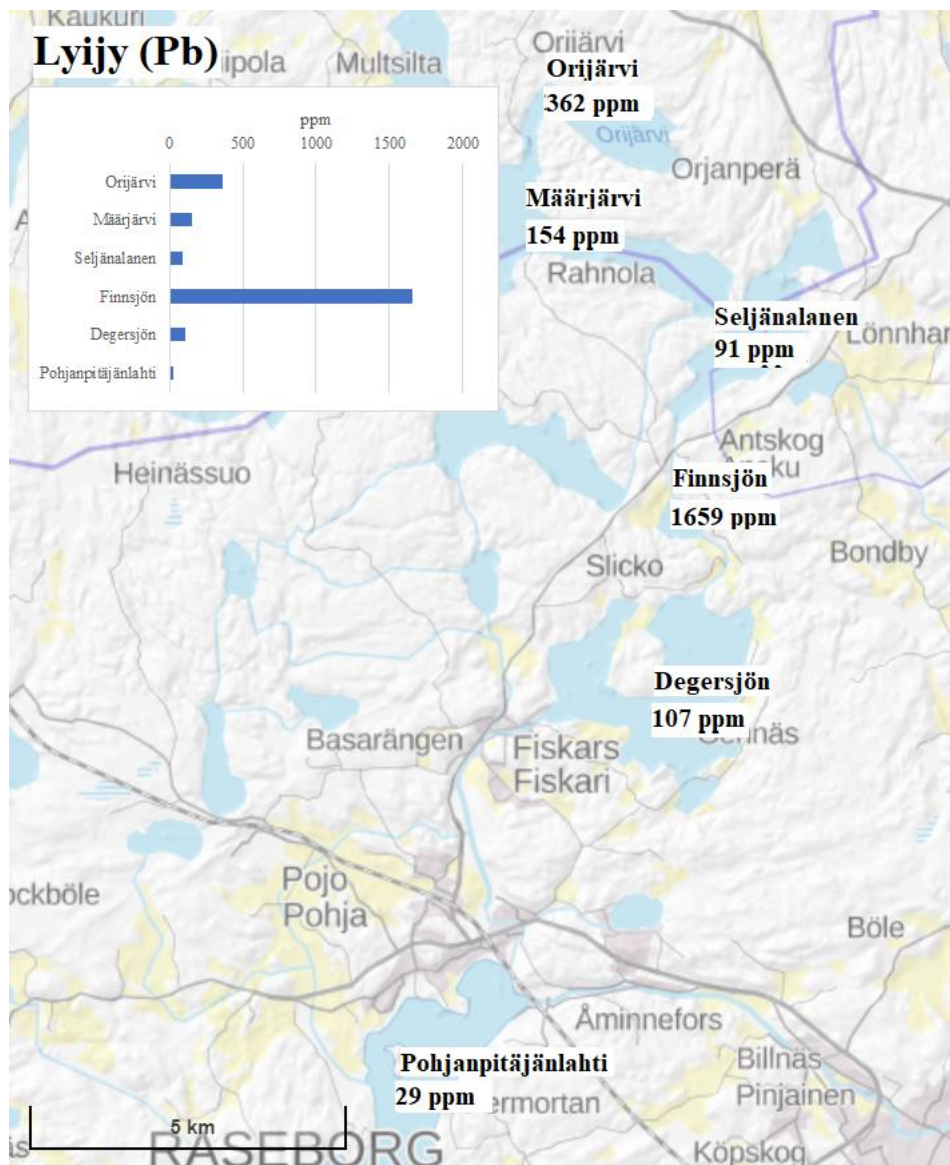
Orijärvessä on selkeä lyijyn rikastumiskerros noin 5 cm syvyydellä. Lähellä samaa syvyyttä Määrjärvessä ja Seljänalaisessa on havaittavissa lyijyn pitoisuuden kohoamista, vaikka pitoisuudet ovat enää noin 10 % Orijärven pitoisuuksista. Myös Määrjärven ja Seljänalaisen pitoisuudet ovat kuitenkin yhä yli 30-kertaisia Suomen keskikokoisten järvien taustapitoisuuksiin (Mäkinen ja Saarelainen 2019, taulukko 2) verrattuna, eli järvisedimentin kontaminoituminen on selkeästi havaittavissa.

Näitä reitillä Orijärven jälkeen sijaitsevia järviä vertaillessa pitoisuus on hieman suurempi lähempänä Orijärveä olevassa Määrjärvessä. On siis perusteltua olettaa,

että lyijyn valuma on kulkeutunut vesiteitse Orijärvestä Määrjärven kautta Seljänalaiseen asti. Muissa reitin järvissä Orijärven kaivoksen aiheuttamaa lyijyn pitoisuuden nousua ei voida tämän tutkimusaineiston perusteella havaita. Finnsjön järvessä huomattavasti Orijärveä syvemmällä on havaittavissa poikkeuksellisen korkea lyijyn pitoisuus. Tällä syvyydellä lyijyn pitoisuus (9611 mg/kg) on nelinkertainen Valtioneuvoston asetuksen (214/2007) vaarallisen jätteen raja-arvoon 2 500 mg/kg verrattuna. Aiempien tutkimuksien perusteella tämän aiheuttaja on Antskogin ruukki järveen laskevan joen yläjuoksulla (Åström ja Nylund 2000). Degersjön ja Pohjanpitäjänlahden sedimenteissä lyijyn pitoisuudet ovat korkeampia näytteen pohjaosissa, mutta näitä päästöjä ei voida ilman sedimentin ajoitusta liittää Orijärven kaivokseen tai Antskogin ruukkiin, sillä on mahdollista, että alueella on toiminut Orijärven kaivosta edeltävä lyijyä tuottava saastuttaja tai pitoisuudet ovat peräisin kauempaa tulemasta ilmaperäisestä laskeumasta.

Järvien pintasedimentissä eli syvyydellä 0–1 cm (Kuva 20) Orijärven lyijypitoisuus on 362 ppm. Määrjärvessä lyijyn pitoisuus on 154 ppm, eli pitoisuus laskee puoleen Orijärveen verrattuna. Seljänalassa lyijyn pitoisuus on 91 ppm eli noin kolmanneksen Määrjärveä alempi. Lyijyn pitoisuus siis laskee kauemmas Orijärvestä mentäessä, mutta säilyy koholla taustapitoisuuteen (6 ppm) verrattuna (Mäkinen ja Saarelainen 2019, Taulukko 2) verrattuna. Finnsjön järven pintasedimentissä lyijyn pitoisuus on 1659 ppm, eli lähes 300-kertainen taustapitoisuuksiin verrattuna. Degersjössä pintasedimentin pitoisuus on 109 ppm, eli lähes 20-kertainen taustapitoisuuksiin nähden. Pohjanpitäjänlahdella pintasedimentin lyijypitoisuus on 29 ppm, eli mitattujen näytteiden pienin.

Lyijyn korkeat pitoisuudet sedimentissä viittaavat siihen, että lyijyä kulkeutuu järvoreitillä edelleen. Koko järviketjun matkalla lyijyn pitoisuudet pintasedimentissä ovat selkeästi koholla, eli lyijy kulkee veden mukana Orijärvestä Määrjärveen ja Seljänalaseen. Finnsjön järven erittäin korkea lyijypitoisuus on todennäköisesti peräisin pääosin Antskogin ruukin jäljiltä Anskunjokeen kerrostuneesta lyijystä (Åström ja Nylund 2000). Tämä lyijypitoisuus vaikuttaa tulosten perusteella kulkeutuvan edelleen Degersjön järveen.



Kuva 20. Pintasedimentin lyijypitoisuudet (Pb) järvisedimenteissä kullakin näytenpisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Kemiallisita ominaisuuksiltaan lyijy-yhdisteet ovat pääsääntöisesti heikosti vesiliukoisia, lukuun ottamatta lyijynnitraattia, lyijykloridia ja lyijykloraattia. Lyijy muodostaa vakaita kemiallisia yhdisteitä (World Health Organisation 1989) ja toimii hyvänä saastumisen indikaattorina sen helpon analysoinnin sekä tehokkaan sedimenttiin arkistoitumisen vuoksi (Bränvall et al. 1999). Orgaaniset ja mineraalipitoiset ainekset pystyvät sitomaan lyijyn nopeasti maaperään, jossa se voi kiinnittyä tiukasti savimineraalin rakenteeseen (Krzaklewski ja Pietrzykowski 2002). Ympäristössä lyijy on siis tiukasti sidottu sedimenttiin, mikä vähentää sen saatavuutta eliöille (World Health Organisation 1989). Aiempien tutkimusten perusteella lyijy myös kerrostuu nopeasti sedimenttiin (Jaffe and Hites 1986), joten

lyijypitoisen sedimenttikerroksen ikä vastaa läheisesti myös päästön ikää.

Mahdollisia jatkotutkimuksia ajatellen ajoittamalla korkeimman lyijypitoisuuden sisältämä kerros Finnsjön järvessä, voitaisiin siis saada melko luotettava tieto kyseisen paikallisen lyijypäästön iästä.

Lyijyn mobiliteettia maaperässä saattaa kuitenkin lisätä muutama eri tekijä.

Aiempien tutkimusten perusteella mikro-organismien toiminta voi vapauttaa sedimenttiin sitoutunutta lyijyä (Kabata-Pendias ja Pendias 1992). Selkeimmäksi lyijyn mobiliteetin lisääjäksi on kuitenkin Chuan et al. (1996) tutkimuksessa määritellyt pH-arvon lasku, mutta myös redox-potentiaalin kasvulla havaittiin yhteys lyijyn mobiliteetin lisääntymiseen. Muutokset redox-potentiaalissa olivat kuitenkin tutkimuksessa osoitettavissa selkeästi pienemmäksi vaikuttavaksi tekijäksi mobiliteetin lisäämisessä, kuin mitä pH-arvo oli. Pelkistävässä olosuhteissa merkittävä lyijyn liukoisuutta lisäävä tekijä oli rautahydrokseihiin ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) sitoutuneen raskasmetallin liukeneminen (Chuan et al. 1996). Pohjautuen aiempaan tutkimukseen (Jaffe and Hites 1986, Kabata-Pendias ja Pendias 1992, Krzaklewski ja Pietrzykowski 2002) lyijyn alhaisesta mobiliteetista voidaan kuitenkin olettaa, että pääosa järvien sedimenttiin sitoutuneesta lyijystä pysyy nykyisissä neutraalin pH:n (Tallberg ja Zwerver 2019) olosuhteissa sedimentissä melko stabiilina eikä päädy uudelleen järviveteen. Lyijyn alhainen mobiliteetti selittää myös sen, miksi lyijyn suurin pitoisuus useassa järvessä esiintyy sinkin ja kuparin jälkeen. Koska mobiliteetti on alhainen, on lyijyn rapautuminen kaivosjätealueelta ollut hitaampaa, kuin sinkin ja kuparin.

Voidaan kuitenkin olettaa, että erityisesti pH:n mahdollinen lasku tulevaisuudessa voisi lisätä lyijyn mobiliteettia merkittävästikin (Chuan et al. 1996), jonka takia vedenlaadun monitoroinnin jatkaminen alueella on olennaista ympäristöriskien minimoimiseksi.

Lyijy päättyy ympäristöön pääsääntöisesti ilmakehän kautta (Nriagu 1978).

Lyijyasaastetta ympäristöön päättyy lyijypitoisista polttoaineista, lyijymalmien sulatuksesta sekä hiilen ja öljyn poltosta (World Health Organisation 1989). Lyijyllä on neljä eri stabiilia isotooppia, joiden suhteista voidaan päätellä, onko lyijy peräisin luontaisista alueen esiintymistä tai ihmistoiminnan aiheuttamasta saastumisesta (Brown 1962, Bränvall et al. 1999, Eades et al 2002). Tässä tutkimuksessa havaitut pitoisuudet ovat kuitenkin niin merkittävästi suurempia kuin lyijyn taustapitoisuudet

keskimäärin (Mäkinen ja Saarelainen 2019), että voidaan olettaa niiden olevan peräisin ihmistoiminnasta myös ilman isotooppianalyyssejä.

Veteen liuenneena lyijy on myrkyllistä selkärangattomille vesieliöille yli 40 mg/l pitoisuuksina makeiden vesien eliöille ja yli 500 mg/l pitoisuuksina merieliöille (World Health Organisation 1989). Lyijyllä ei ole tunnettuja positiivisia vaikutuksia elämälle, minkä takia kaikki lyijyn pitoisuudet ovat haitallisia elämälle (Förstner ja Wittman 1981).

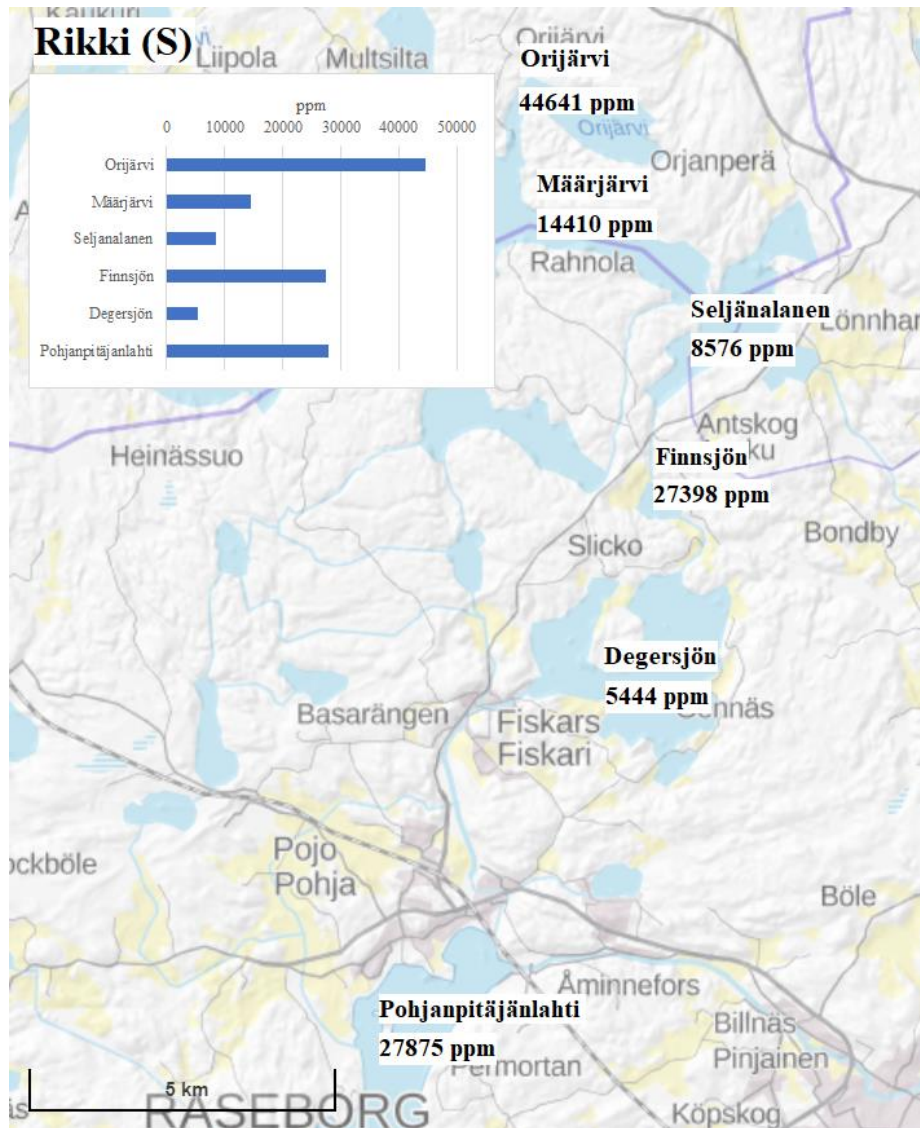
Lyijyä on päätenyt saasteena ilmakehään jo keskiajalla ennen teollistumisen alkamista. Ruotsissa tehtyjen järvisedimenttitutkimusten mukaan vuosina 1200–1530 kerrostuneissa sedimenteissä on havaittavissa keskiaikaisen kaivostoiminnan vaikutus sekä malmin sulatus, jota on keskiajalla harjoitettu esimerkiksi Saksan Harz-vuorilla. Teollistumiseen 1800-luvulla ei liittynyt odotettua suurta lyijyn kasvua, mutta lyijypitoisten polttoaineiden laaja käyttö toisen maailmansodan jälkeen oli selkeästi nähtävissä sedimenteissä kohonneina lyijypitoisuuksina (Bränvall et al. 1999). Onkin mahdollista, että osa sedimentin lyijypitoisuudesta on peräisin ilmansaasteiden aiheuttamasta laskeumasta järviin, eikä kaivosteollisuus ole ollut ainoa lyijypäästöjen aiheuttaja alueella.

5.1.3 Rikki

Rikki on yleinen mineraali maankuoressa sen kokonaispitoisuuden ollessa 0,1 % (Brasted 1961). Rikkiä päätyy ympäristöön tavallista suurempia määriä ihmistoiminnan, kuten fossiilisten polttoaineiden käytön sekä sulfidimalmikaivostoiminnan seurauksena (Brown 1982). Sulfidipitoisten kivien rapautuminen ja rikin lisääntynyt pitoisuus ilmakehässä on lisännyt myös järviin päätyvää rikin kuormaa, sillä ilmakehän rikki voi laskeutua vesistöihin joko sateiden mukana tai kuivalaskeumana (Berner 1971). Suurin rikin päästöjen lähde vesistöihin on kuitenkin hapan kaivosvaluma (Brown 1982).

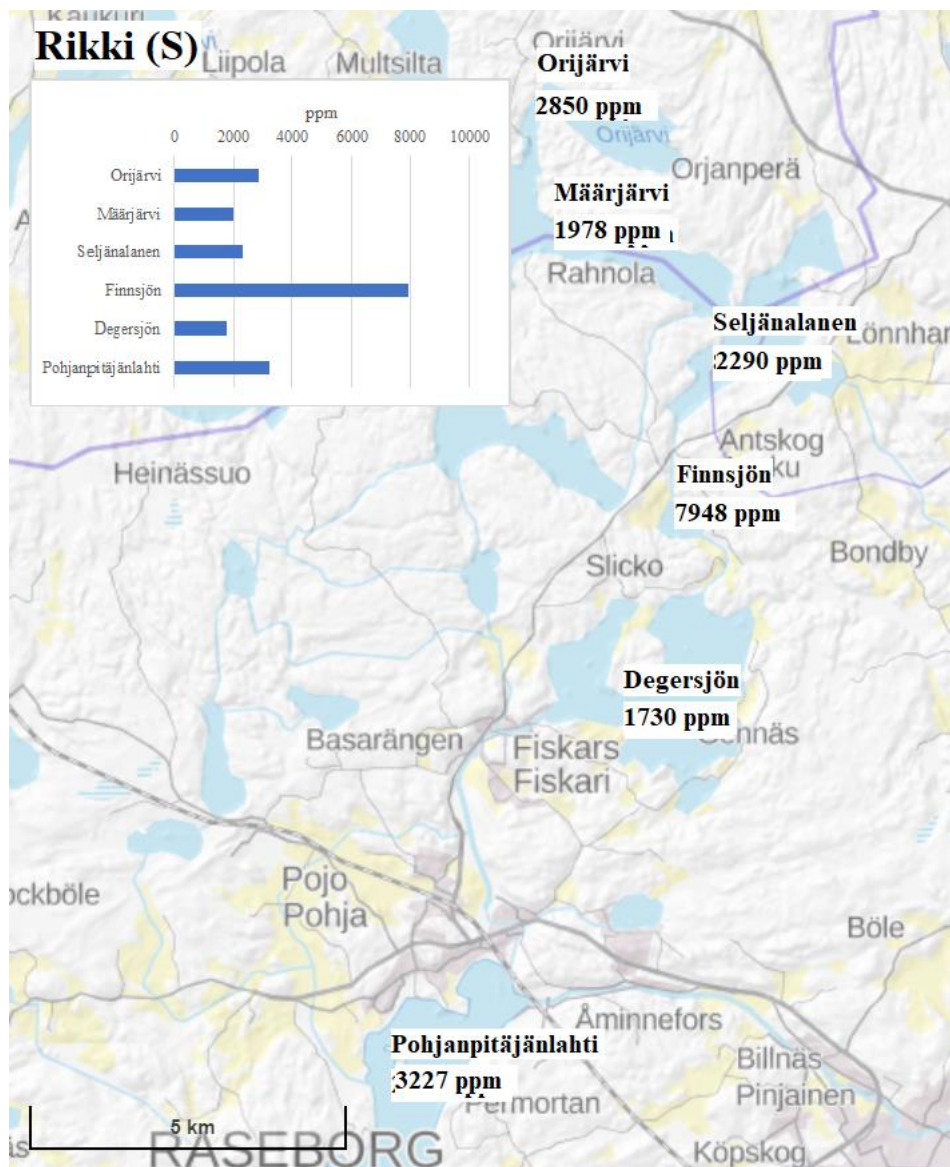
Orijärven sedimenttinäytteessä on havaittavissa merkittävä rikin pitoisuuden nousu, joka mittauksen perusteella ulottuu myös Määrjärveen saakka samalla syvyydellä näytteessä (Kuva 21). Rikin pitoisuus on koholla samalla syvyydellä myös Seljänalaisessa, jossa rikki esiintyy matalampina ja pitkäkestoisempina pitoisuuksina kuin Orijärvessä ja Määrjärvessä. Tämän perusteella voidaan sanoa Orijärven veden

mukana tulleiden rikkipäästöjen kulkeutuneen ainakin Määrjärveen, mutta todennäköisesti myös Seljänalaiseen. Finnsjön järvessä on korkeiden metallipitoisuuksien kanssa samalla syvyydellä esiintyvä rikin pitoisuuden kohoaminen, joka voidaan liittää Antskogin ruukin päästöihin. Degersjön sedimenttinäytteen perusteella rikkiä ei ole kuitenkaan kulkeutunut merkittävässä määrin eteenpäin Finnsjön järvestä vesiteitse, sillä Degersjössä rikin pitoisuus on pysynyt melko tasaisena koko sedimentin matkalla (1730–5444 ppm). Pohjanpitäjänlahdessa rikin suurin pitoisuus esiintyy samalla syvyydellä Orijärven rikin suurimman pitoisuuden kanssa, mutta muiden järvireitillä olevien muuttujien takia on mahdotonta tämän tutkimuksen perusteella liittää tätä pitoisuutta Orijärven kaivoksesta tulleeseen valumaan. Koska kyseessä on merisedimentti, on rikin pitoisuus myös luontaisesti eri kuin järvessä. Reitin jokaisessa järvessä rikin pitoisuus on kuitenkin selvästi korkeampi, kuin Suomen keskikokoisten järvien taustapitoisuus keskimäärin (Mäkinen ja Saarelainen 2019, taulukko 2), mikä kertoo kaivostoiminnan ja teollisuuden vaikutuksesta alueen vesistöihin.



Kuva 21. Rikin (S) suurimmat pitoisuudet järvisedimenteissä kullakin näytepisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Pintasedimentissä rikin pitoisuus (Kuva 22) on Orijärvessä jonkin verran korkeampi verrattuna Määrjärveen, Seljänalaiseen ja Degersjöhön. Ero ei kuitenkaan ole yhtä merkittävä, kuin tutkimuksessa tarkasteltavien raskasmetallien osalta. Finnsjön järven pintasedimentissä rikin pitoisuus sen sijaan on Orijärveen nähden yli kaksinkertainen.



Kuva 22. Pintasedimentin rikkipitoisuudet (S) järvisedimenteissä kullakin näytenpisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Sulfaatti (SO_4^{2-}) ja sulfidit (S^{2-}) ovat merkittävimpiä rikin muodostamia saastuttajia vesistöihin (Brown 1982). Sulfaatit ovat rikkihapon suoloja, ja ne ovat pääsääntöisesti hyvin vesiliukoisia (Karamäki 1983). Kun pH, lämpötila, orgaanisen aineksen saatavuus ja hapen puute saavuttavat sopivan tason, vesistöjen sulfaatinpelkistäjäbakteerit voivat tuottaa erittäin myrkyllistä rikkivetyä (H_2S) vesistöihin päätyneestä sulfaattikuormasta (Almgren ja Hagström 1974). Orgaaninen aines voi myös aiheuttaa rikkivedyn muodostumista, kun orgaaniset rikin yhdisteet hajoavat (Almgren ja Hagström 1974). Sulfaatti-ioni itsessään ei ole myrkyllinen vesistöissä, mutta sen toksisuuden vesiliöille aiheuttaa yleensä siihen liittyvät kationit, kuten H^+ sekä sulfaatin hajoaminen myrkyllisiksi sulfideiksi

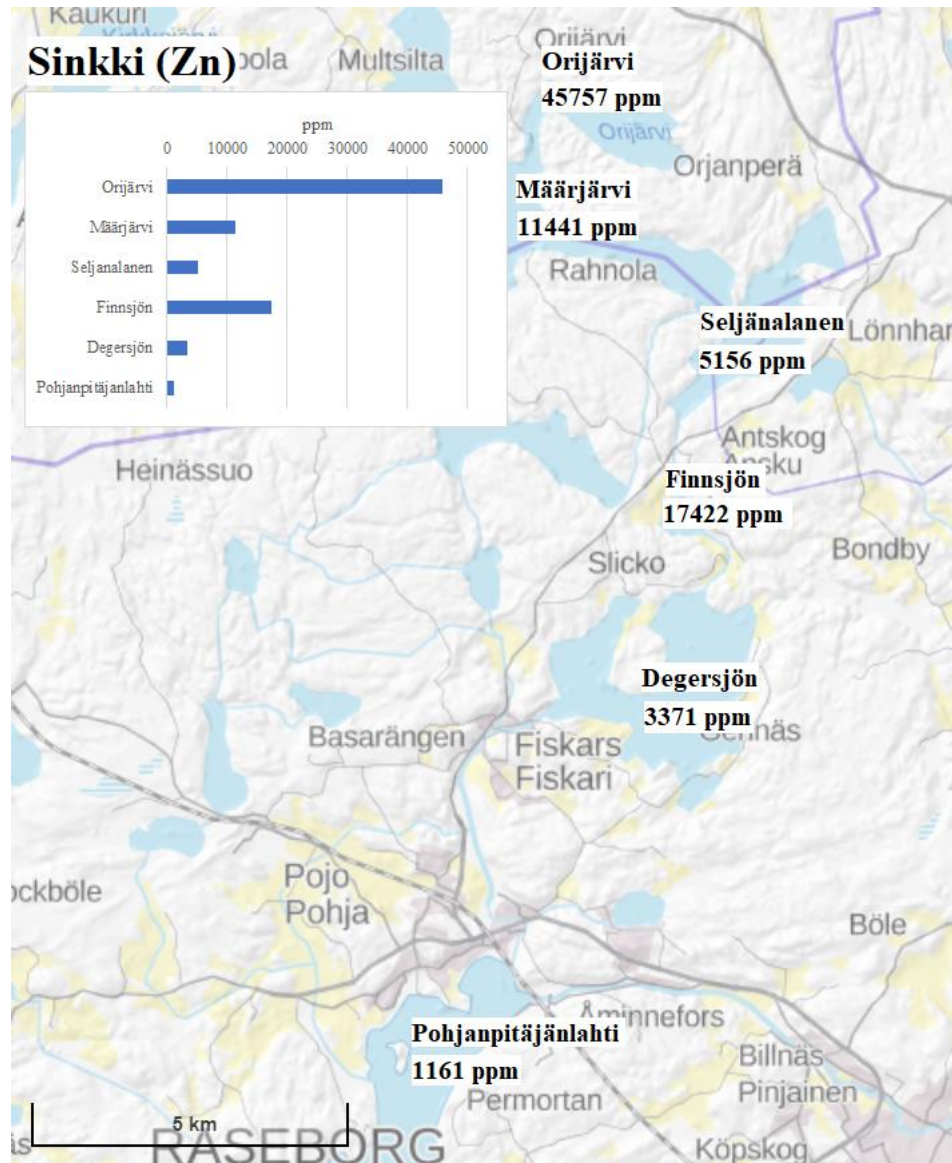
bakteeritoiminnan seurauksena (Brown 1982). Rikki laskee vesistöissä pH-arvoja, jonka seurauksena myös metallien liukeneminen ympäristöön kiihtyy (Lottermoser 2007). Esimerkiksi jo sedimentoitunut sinkki muuttuu biosaatavaksi ja aktiiviseksi maaperässä, jos rikki laskee maaperän pH:ta (Alloway 2012). Aiempien alueella tehtyjen vedenlaatumittausten perusteella veden pH on pysynyt kaivosvalumasta huolimatta neutraalina (Tallberg ja Zwerver 2019). Täten sedimenttiin sitoutunut rikki voi pysyä sedimentissä stabiilina, jos pH vesistöissä ei lähde laskuun ulkoisien tekijöiden takia. Finnsjön järven kohdalta vedenlaatutietoja ei ole saatavissa, joten myöskään rikin liikkuvuudesta sedimentin ja vesipatsaan välillä ei voida tämän tutkimuksen perusteella saada varmaa tietoa. Finnsjön pintasedimentin rikkipitoisuus on kuitenkin selkeästi koholla, joka lisää riskiä rikin hapettumiselle, rikkihapon tuotolle ja veden pH:n laskulle. pH:n laskeminen alueella johtaisi mahdolliseen rikin vapautumiseen sedimentistä, joka kiihdyttäisi myös muiden haitallisten metallien liukenemista veteen.

5.1.4 Sinkki

Orijärven kaivoksessa sinkki esiintyy pääosin sinkkivälkkeenä, joka on yksi yleisimmistä maankuoren sinkkiä sisältävistä mineraaleista. Sinkki on 25. yleisin mineraali maankuoressa, sitä esiintyy runsaasti luonnossa ja sen osuus on 0,02 % maankuoresta on (Budavari 1989). Sinkki on pienissä määrin elämälle välttämätön alkuaine, mutta sen liian suuret pitoisuudet muuttuvat haitalliseksi (Förstner ja Wittman 1981).

Kaivosteollisuus on sinkin suurin päästölähde ympäristöön. Toiseksi suurimpana päästölähteenä sinkille toimii maatalous (Kabata-Pendias 2000). Orijärven valumareitin alueen järvien valuma-alasta kuitenkin vain hyvin pieni osuus on maatalousmaan peitossa (Tallberg ja Zwerver 2019), jonka seurauksena voidaan päätellä maatalouden päästöjen olevan suhteessa vähäisempiä näihin järviin. Sinkillä on suuri potentiaali kulkeutua ilmateitse kauas päästölähteiltään. Se sitoutuu aerosolipartikkeleihin, ja kerrostuu lopulta maahan ilmaperäisenä laskeutuvana (Simon-Hettich et al. 2001). Orijärven kaivosalueella sinkin kulkeutumista on havaittu tapahtuvan vesireittejä pitkin, sillä järvireitillä sinkin pitoisuudet ovat selvästi kohonneita (Tallberg ja Zwerver 2019). Sinkin on myös havaittu rikastuneen kasveihin kaivosalueella (Kurki 2022).

Orijärven suurin sinkkipitoisuus löytyy syvyydeltä 7 cm (Kuva 23). Tässä tutkimuksessa suurin mitattu sinkin pitoisuus oli 4,6 %, kun Salosen et al. (2006) mittausten perusteella suurin sinkin pitoisuus oli 3,4 % saman syvänteen sedimenttinäytteestä.



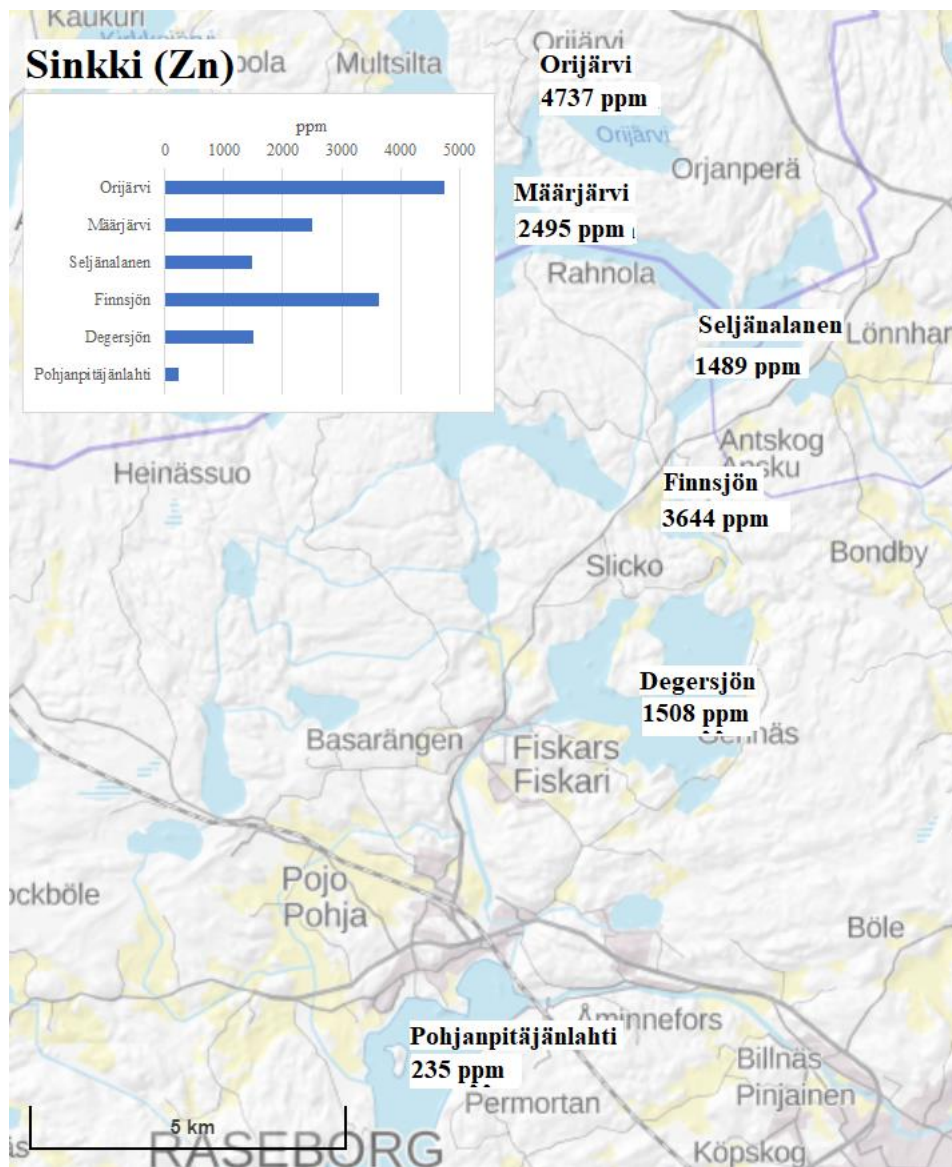
Kuva 23. Sinkin (Zn) suurimmat pitoisuudet järvisedimenteissä kullakin näytepisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Tässä tutkimuksessa tehtyjen pXRF-mittausten perusteella havaittiin syvyyksille 8–10 cm osuva sinkin rikastumiskerros Orijärvessä, Määrjärvessä sekä Seljänalaisessa. Äkillinen sinkin nousu näillä syvyyksillä erottuu samalla kohdin myös mikro-XRF-mittauksissa näiden järvien sedimenttinäytteistä. Sinkki on siis kulkeutunut Orijärvestä vesiteitse ainakin näihin järviin saakka, sillä muuta tunnettua suurua

sinkin päästöjä aiheuttavaa saastuttajaa ei ole toiminut näiden järvien rannalla samaan aikaan Orijärven kaivoksen kanssa. Reitin seuraavissa järvissä, Finnsjössä ja Degersjössä, sekä Pohjanpitäjänlahdessa sinkkipitoisuuden äkillinen nousu samalla syvyydellä on havaittavissa mikro-XRF-mittauksien alkuainekartassa, mutta ei erotu selkeästi pXRF-mittauksissa. Degersjön järvessä mikro-XRF-näytteen äkillinen sinkin nousu tapahtuu noin 7 cm syvyydellä. Esiintymissyvyys vastaa metallipiikkejä Orijärvessä, Määrjärvessä ja Seljänalaisessa, mutta ilman tarkempaa sedimentin ikämääritystä tätä pitoisuuden kohoamista on mahdoton liittää Orijärven kaivokseen. Aiemmin alueella tehdyt tutkimukset (esim. Salonen et al. 2006) ovat osoittaneet sinkin olevan yksi merkittävin ympäristöhaittoja aiheuttava raskasmetalli alueella. On siis teoriassa mahdollista, että juuri sinkki olisi kulkeutunut pidemmälle, kuin muut kaivoksen metallipäästöt. Sinkin pitoisuudet ovat kuitenkin edelleen tausta-arvoihin verrattuna koholla Degersjön järvessä (Tallberg ja Zwerver 2019).

Mikro-XRF-analyyseissa havaittiin kaikissa vesistöissä äkillisesti kohoavia sinkin pitoisuuksia noin 6–8 cm syvyydellä. Tämä yhdistettynä aiemmissa vedenlaatututkimuksissa havaittuihin kohonneisiin sinkkipitoisuuksiin (Tallberg ja Zwerver 2019) antaa viitteitä, että sinkki on voinut kulkeutua veden mukana Orijärven kaivosalueelta merelle saakka. Tähän viittaa erityisesti päästöjen sijoittuminen samalle syvyydelle. Koska Finnsjön järvessä mitattiin tässä tutkimuksessa jopa Orijärveä suurempia pitoisuuksia, on hankala osoittaa juuri Orijärven kaivoksen olevan varma saastuttaja Finnsjön järven alapuolisissa vesistöissä.

Järvistä otettuja pintasedimenttinäytteitä tarkasteltaessa havaitaan selkeästi sinkin pitoisuuden muutokset mentäessä kauemmas Orijärvestä (Kuva 24). Sinkin pitoisuus Orijärven pintasedimentissä on 4737 ppm, joka on taustapitoisuuksiin (Taulukko 2) nähden 40-kertaisesti suurempi. Määrjärvessä pitoisuus laskee arvoon 2495 ppm, joka on noin puolet Orijärvestä ja noin 20-kertainen taustapitoisuuksiin verrattuna. Seljänalasessa sinkin pitoisuus on 1489 ppm, joka on noin kolmanneksen Orijärven sinkkipitoisuudesta ja noin 10-kertainen taustapitoisuuksiin verrattuna. Koska pintasedimentti on viimeisimpänä kerrostunutta sedimenttiä (Smol 2009), voidaan päätellä, että Orijärven kaivosalueelta virtaa edelleen veden mukana sinkkipäästöjä ainakin Seljänalaseen asti.



Kuva 24. Pintasedimentin sinkkipitoisuudet (Zn) järvisedimenteissä kullakin näytepisteellä perustuen pXRF-mittauksiin. Taustakartta MML.

Finnsjön järvestä sinkin pitoisuus pintasedimentissä on 3644 ppm, ja Degersjössä 1508 ppm. Koska Finnsjön järvestä pitoisuus nousee edelliseen järveen verrattuna, voidaan näiden järvien välillä päätellä olevan toinen sinkkipäästöjä tuottava saastuttaja, eli aikaisempiin tutkimuksiin pohjautuen Anskogin ruukin aiheuttamat päästöt Anskunjoen purosedimenttiin (Åström ja Nylund 2000). Koska pintasedimentin sinkkipitoisuudet ovat koholla myös Degersjössä, voidaan päätellä järveen päätyvän edelleen sinkkiä joko Orijärven kaivoksesta tai Anskunjoen sedimentistä. Pohjanpitäjänlahdessa merkittävää sinkin pitoisuuden kohoamista pintasedimentissä ei voida havaita.

Sinkki on alkuaineena pääosin melko mobiili. Neutraalissa pH:ssa se voi kuitenkin sitoutua savipartikkeleihin (Merian 2000). Sinkkisulfaatin (ZnSO_4) on havaittu lisäävän sekä kadmiumin, lyijyn että kromin mobiliteettia maaperässä (Rolka ja Wyszowski 2021). Hapettomissa sedimenteissä sinkin pääasiallinen esiintymismuoto on sinkkisulfidi (Casas ja Crecelius 1994) ja hapekkaassa pintasedimentissä sinkki assosioituu rauta- ja mangaanihydroksideihin savilajitteen (clay fraction) komponentteina tai vaihtoehtoisesti pinnoitteena muiden mineraalien pinnalla (US National Academy of Sciences 1977). Sinkki on sedimentissä hieman kuparia epävakampi metalli, mutta säilyy kuitenkin suhteellisen hyvin kerrostuttuaan sedimenttiin (Huisman et al. 2009). Jos pH laskee maaperässä selvästi happaman puolelle, on sedimenttiin sitoutunut sinkki aktiivista ja biosaatavaa. Neutraaleissa pH-olosuhteissa sinkki säilyy edelleen potentiaalisesti aktiivisena ja biosaatavana (Alloway 2012). Sinkin mobiliteettia lisää selvästi pH-arvon lasku, mutta myös redox-potentiaalin kasvulla havaittiin yhteys sinkin mobiliteetin lisääntymiseen, vaikka vaikutus olikin selkeästi pienempi kuin pH-arvon laskun aiheuttama mobiliteetin lisäys (Chuan et al. 1996).

Onkin todennäköistä, että juuri sinkin kuparia ja lyijyä mobiilimpi luonne on kuljettanut sinkkipäästöjä kauemmas Orijärven kaivosalueelta, kuin muita kaivoksesta aiheutuneita metallipäästöjä. Sinkkipitoisuuden nousu havaitaan myös lyijyä ja kuparia syvemmillä sedimentissä, mikä johtuu todennäköisesti osaltaan sinkin suuremmasta mobiliteetista.

Vesistöjen neutraalin pH:n (Tallberg ja Zwerwer 2019) vuoksi on todennäköistä, että iso osa potentiaalisesti mobiilista sinkistä on edelleen sitoutuneena sedimenttiin. Jos järvien pH laskee, on sinkki liikkuvamman luonteensa seurauksena todennäköisesti ensimmäinen merkittävä raskasmetalli, jonka biosaatavuus ja kokonaispitoisuus vesistöissä lisääntyy.

5.2 Virhelähteet

Näytteenottovaiheessa mahdolliset virheet koostuvat pääosin näytteenottovälineen ominaisuuksista. Kaksi siivutettavaksi tarkoitettua näytettä toukokuussa 2021 otetuista näytteistä otettiin kerralla ja kuljetettiin veneen kyydissä rannalle siivutettavaksi. On mahdollista, että etenkin pinnalla olevat vesipitoiset kerrokset ovat jonkin verran päässeet sekoittumaan kuljetuksen aikana. Näytteen

sekoittuminen pyrittiin välttämään jättämällä näytteen pinnalle vettä näytteenottovaiheessa. Näytteen pinta nostettiin näyteputken pinnan tasoon vasta rannalla, kun näytteenotin oli kiinnitetty siivutustelineeseen. Tällöin veden paino näytteen päällä vähensi mahdollisesti hieman pintakerroksien sekoittumista.

Finnsjön järvestä ei ollut olemassa olevia syvyystietoja, joten järvestä yritettiin etsiä syvännettä käsikäyttöisen kaikuluotaimen avulla. Järvi oli kuitenkin tasaisen syvä kaikissa mitatuissa pisteissä, joten joko syvännettä ei löydetty tai sellaista ei ole olemassa. Koska järvi oli myös suhteellisen matala jokaisella mittauskerralla (<5 m), sedimentti on voinut päästä sekoittumaan eikä välttämättä ole kronologisesti kerrostunutta.

Siivuttaessa HTH Kajak -kairan omalle siivutustasolle jää aina pieni määrä edellistä näytettä, jolloin pientä kontaminaatiota perättäisten kerrosten välillä tapahtuu väistämättä. Koska näytetason irrottaminen jokaisen siivutuksen välissä heiluttaisi ja sekoittaisi näytettä turhaan, pyrittiin siivutustaso pyyhkimään aina mahdollisimman puhtaaksi lastalla. Lasta, jolla näyte pyyhittiin tasolta muovipussiin, huuhdeltiin vedellä pyyhkäisyjen välillä, mutta on mahdollista, että pieniä määriä näytettä jäi myös lastaan.

Veneestä otettujen näytteiden näytepiste ei myöskään ole täysin tarkka, koska vene liikkuu aina tuulen mukana. Kovin tuuli oli Finnsjön järven näytepisteellä, jossa tuulennopeus oli 4 m/s. Koska näytteitä on jokaiselta pisteeltä kolme, ovat nämä toteutuneet näytepisteet todellisuudessa hieman eri kohdissa kuin suunniteltu piste. Vene pyrittiin kuitenkin siirtämään aina uutta näytettä ottaessa mahdollisimman tarkalleen samaan kohtaan käyttäen kiintopisteitä rannalla.

Helmikuussa 2022 otetut näytteet on otettu jäältä, ja silloin todellinen näytepiste koordinaatteineen on tarkemmin tiedossa. Tällöin rinnakkaiset näytteet on otettu kahdesta avannosta, jotka on tehty noin metrin päähän toisistaan, joten näytepisteet ovat todennäköisesti lähempänä toisiaan kuin veneestä otetuissa näytteissä. Koska näytteet samasta näytepisteestä ja samoilta syvyyksiltä on siivutettu ja pakattu samaan pussiin, ovat näytteet sekoituksia kahden pisteen näytemateriaaleista.

Analyysien kohteena ollessa näytteiden raskasmetallipitoisuudet, käytettiin välineinä muovisia työkaluja niin pitkälle kuin mahdollista. Kaikki prosessin aikana käytetyt lastat, lusikat ja sudit ovat olleet muovisia. Näytteiden murskaamiseen käytetty laitteen osat ovat metallisia, josta saattaa irrota metallia näytteisiin.

pXRF-analyyseissä laitteen ja näytteen välissä on ohut kalvo, joka saattaa heikentää signaalia.

Hehkutushäviömittauksissa näytteitä säilytettiin suljetuissa muovipusseissa. On mahdollista, että näytteet ovat ennen hehkuttamista päässeet imemään itseensä jonkin verran ilmankosteutta, jolloin myös kosteus on poistunut hehkutuksessa ja tämä kosteus on nostanut näennäistä orgaanisen aineksen määrää todellisuutta korkeammaksi, koska kosteus on tällöin myös haihtunut hehkutuksen aikana. Koska näytemateriaalia oli rajallisesti, on näytekoko hehkutushäviömittauksiin myös ollut pieni, joka lisää mahdollisuutta, että pienempi näyte ei täysin vastaa näytteen kokonaiskoostumusta.

Mikro-XRF-analyyseja varten preparaatteja valmistettaessa näyte ei vuorokauden pakastekuivauksen seurauksena kuivunut täysin näytteen keskiosiin saakka jokaisessa järvessä. Tämän takia osaa epoksipreparaateista ei voitu analysoida näytteen koko leveydeltä, vaan analysoinnissa on silloin otettu huomioon vain se reuna näytettä, joka oli kokonaan kuivunut ja johon epoksi on päässyt imeytymään oikein. Näytteissä on myös pakastamisen seurauksena tapahtunutta halkeilua poikittaissuunnassa.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän tutkimuksen tarkoituksena on laajentaa tietoa Orijärven kaivosvaluman kulkeutumisesta valuma-alueen järvien, Määrjärven, Seljänalaisen, Finnsjön ja Degersjön kautta Pohjanpitäjänlahteen.

Mikro-XRF- ja pXRF-mittaustulosten yhdistäminen metallipäästöjen jäljittämiseksi toimi tutkimuksessa hyvin. pXRF-mittauksilla saatiin selvä käsitys pitoisuuksien kokoluokasta eri järvissä sekä sedimentin eri kerroksissa. Mikro-XRF-analyyseilla taas oli mahdollista hahmottaa vielä tarkemmin esimerkiksi metallipäästöjen ilmaantumisen äkillisyys sedimentissä, silloin kun pXRF-laiteella voitiin saada käsitys ainoastaan pitoisuuksien muutosten kokoluokasta pidemmällä aikaskaalalla.

Tutkimuksessa havaittiin, että Orijärven kaivoksesta on aiheutunut metallien päästöjä jo aiemmissa tutkimuksissa metallien saastuttamaksi todetun Orijärven lisäksi myös ainakin Määrjärveen sekä Seljänalaiseen. Metalleista erityisen selvästi havaittiin sinkin, kuparin ja lyijyn kulkeutuminen näihin vesistöihin. Näissä järvissä voitiin havaita kyseisten metallien pitoisuuksien olevan korkeimpia Orijärvessä, ja vähenevän pois päin kaivosalueelta kuljettaessa.

Vertailemalla metallien maksimipitoisuuksia sekä pintasedimentin metallipitoisuuksia, havaittiin raskasmetalleja kulkeutuneen reitillä sekä historiallisesti että yhä nykypäivänä. Pitoisuuksien kulkeutuminen on vähentynyt kaivoksen sulkemisen jälkeen, mutta sekä kuparin, lyijyn että sinkin pitoisuudet ovat koholla jokaisen järven viimeaikaisessa pintasedimentissä.

Orijärven kaivosalueen päästöjen analysointia tutkimuksen järviketjun loppupäässä hankaloitti Finnsjön järvessä havaittu laaja metallipitoinen kontaminoituminen, jonka lähteeksi oli aikaisemmissa tutkimuksissa osoitettu Antskogin ruukki järveen laskevan joen yläjuoksulla (Åström ja Nylund 2000). Kun järvireitille lisättiin toinen selkeä päästölähde, oli alempana järviketjussa näkyvä metallipitoisuuksien vaihtelu tässä tutkimuksessa käytetyin menetelmin haastavaa osoittaa olevan peräisin jostain tietystä päästölähteestä.

Toinen tutkimusten tulosten tarkempaa tulkintaa rajoittava tekijä oli järvisedimentin ajoituksen puuttuminen. Tämä tarkoittaa, ettei tutkimuksesta voida päätellä,

kattaako 30 cm pitkä näyte kaikissa järvissä saman aikavälin. Koska myöskään järvien sedimentaationopeudet eivät ole tiedossa, ei niiden perusteella voida myöskään tehdä arviota siitä, kuinka pitkän aikavälin sedimenttinäyte kattaa. Sedimentin ikämääryyksillä voitaisiin saada selville tarkemmin, milloin metallipäästöt ovat kerrostuneet vesistön sedimenttiin. Erityisen kiinnostavaa olisi ajoittaa Finnsjön järvessä Orijärveä syvemmällä esiintyvä erityisen korkeiden metallipitoisuuksien esiintymiskerros, jotta se voitaisiin tarkemmin liittää alueen kaivos- ja ruukkitoiminnan historian vaiheisiin.

Finnsjön järvestä mitattu korkein lyijyn pitoisuus on nelinkertainen Valtioneuvoston asetuksen (214/2007) vaarallisen jätteen raja-arvoon verrattuna.

Raskasmetallipitoisuuksien poikkeuksellisen korkeiden arvojen vuoksi järven alueelle voidaan suositella jatkotutkimusten toteuttamista. Tässä tutkimuksessa järvestä otettiin näyte vain yhdestä pisteestä. Järven tilan tarkemmaksi selvittämiseksi useamman sedimenttinäytteen geokemialliset analyysit antaisivat tarkemman kuvan metallien määrästä järven sedimentissä.

Koska pitoisuudet raskasmetalleille ja rikille ovat koholla myös aivan Finnsjön pintasedimentissä eikä järvessä ole suoritettu vedenlaadun mittauksia, olisi veden mahdollisten metallipitoisuuksien mittaaminen suotavaa. Raskasmetallien ja rikin korkea pitoisuus pintasedimentissä yhdistettynä järven matalaan syvyyteen lisää riskiä raskasmetallien liukenemiselle sedimentistä veteen.

Orijärven kaivoksesta voidaan osoittaa kulkeutuneen metallipäästöjä ainakin Määrjärveen ja Seljänalaiseen. Erityisesti sinkin osalta päästöjen kulkeutumisesta koko reitin läpi merenlahteen saakka on olemassa, mutta näitä päästöjä ei voitu tällä tutkimuksella osoittaa varmasti juuri vesiteitse Orijärvestä tulleiksi.

7. KIITOKSET

Erityisesti tahtoisin kiittää graduohjaajaani professori Timo Saarista työn ohjaamisesta, avusta näytteiden esikäsittelyn kanssa ja opastuksesta mikro-XRF-analysaattorin käyttöön. Tahdon kiittää myös Eila Hietaharjua käytännön avusta useassa näytteiden käsittelyyn liittyvässä vaiheessa sekä kommenteista tekstin kirjoitusvaiheessa. Tahdon kiittää myös Esa Heilimoa perehdytyksestä ja ohjeistuksesta pXRF-laitteen käytössä. Lisäksi tahdon kiittää Tapio Suomista ja Janni-Kaisa Syrjästä avusta näytteenotossa. I would also like to sincerely thank Lena Friedrich from University of Innsbruck and Gryphen Goss from University of Yale for their contribution that allowed me to create better maps and images for this thesis.

8. LÄHTEET

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

Alasaarela, E. & Rantala, L. 1990. Mataluus ja vedenkorkeuden muutokset. Teoksessa Ilmavirta, V. (toim.), Järvien kunnostuksen ja hoidon perusteet. Yliopistopaino. 152–158 s.

Alloway, B.J. ed., 2012. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (Vol. 22). Springer Science & Business Media.

Almgren, T. and Hagström, I., 1974. The oxidation rate of sulphide in sewerage. Water Research, 8(7), pp.395-400.

Baby, J., Raj, J.S., Biby, E.T., Sankarganesh, P., Jeevitha, M.V., Ajisha, S.U. and Rajan, S.S., 2010. Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 4(4).

Becker, A., Klöck, W., Friese, K., Schreck, P., Treutler, H.C., Spettel, B. and Duff, M.C., 2001. Lake Süßer See as a natural sink for heavy metals from copper mining. Journal of Geochemical Exploration, 74(1-3), pp.205-217.

Brown, J.S., 1962. Ore leads and isotopes. Economic Geology, 57(5), pp.673-720.

Brown, K.A., 1982. Sulphur in the environment: a review. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 3(1), pp.47-80.

Bränvall, M.L., Bindler, R., Emteryd, O. and Renberg, I., 2001. Four thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments. *Journal of paleolimnology*, 25, pp.421–435.

Budavari, S. 1989: *The Merck Index*. Rahway, NJ, Merck & Co Inc, pp 1597–1598.

Casas, A.M. and Crecelius, E.A., 1994. Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 13(3), pp.529–536.

Chuan, M. C., G. Y. Shu, and J. C. Liu, 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, and Soil Pollution* 90. 543-556.

Demchak J, Skousen J, McDonald LM (2004) Longevity of acid discharges from underground mines located above regional water table. *J Environ Qual* 33:656–668

Dudka, S. and Adriano, D.C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review. *Journal of environmental quality*, 26(3), pp.590-602.

Eades, L.J., Farmer, J.G., MacKenzie, A.B., Kirika, A. and Bailey-Watts, A.E., 2002. Stable lead isotopic characterisation of the historical record of environmental lead contamination in dated freshwater lake sediment cores from northern and central Scotland. *Science of the Total Environment*, 292(1-2), pp.55-67.

Ehlers, C. 1997. The Orijärvi area, SW Finland. Geological Survey of Finland, Guide 44, 26–28. http://tupa.gtk.fi/julkaisu/opas/op_044_pages_026_028.pdf

Eskola, P., 1914. On the Petrology of the Orijaärvi Region in southwestern Finland. Bull. Comm. Geol. Finlande 40, 1± 277.

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

Flemming, C.A. and Trevors, J.T., 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. Water, air, and soil pollution, 44, pp.143–158.

Förstner, U. and Wittmann, G.T., 1981. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Science & Business Media. 506 s.

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

Huisman, J., Oonk S. ja Slomp C.P. 2009. Geochemistry as an Aid in Archaeological Prospection and Site Interpretation: Current Issues and Research Directions. Archaeol. Prospect. 16, ss. 35–51.

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

Håkanson, L. and Jansson, M., 1983. Principles of lake sedimentology (Vol. 316). Berlin: Springer-verlag.

Jaffe R. and Hites R. A. 1986. Fate of hazardous waste derived organic compounds in Lake Ontario. *Environ. Sci. Tech.* 20,267-274

James, R. O. 1978. Effects of heavy metals on aquatic life. Canberra, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation.

Kabata-Pendias, A., 2000. Trace elements in soils and plants. CRC press.

Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), s.167-182.

Kaivoslaki 621/2011. Finlex: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110621>, viitattu 18.11.2022.

Kalnicky, D.J. ja Singhvi, R. 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83 (2001), ss. 93–122.

Karamäki, E.M., 1983. Epäorgaaniset kemikaalit. Tietoteos. 305s.

Krzaklewski, W. and Pietrzykowski, M., 2002. Selected physico-chemical properties of zinc and lead ore tailings and their biological stabilisation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141, s. 125-141.

Kurki, M. 2022. Sinkin kerääntyminen kasveihin Orijärven vanhalla kaivosalueella. Pro Gradu-tutkielma, Turun yliopisto, Maantieteen ja geologian laitos. 99 s.

Lambert DC, McDonough KM, Dzombak DA. 2004. Long-term changes in quality of discharge water from abandoned coal mines in Uniontown Syncline, Fayette County, PA, USA. *Water Res* 38. s. 277–288.

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

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

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.

Merian, E., Anke, M., Ihnat, M. and Stoeppler, M., 2004. *Elements and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance* (No. Ed. 2). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Mettinen, A. 2022. Pohjaeläimistön seuranta Uudenmaan järvillä 2019–2021.

Mäkelä, U. 1982. Orijärven malmin jatkumismahdollisuuksista. Outokumpu Oy:n malminetsinnän raportit, 001/2014, 2023/UM/1982. 83 p

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

Mäkinen, J. ja Saarelainen, J. 2019. KaiHali -hankkeen taustaraportti. Euroopan aluekehitysrahasto. 59 s.

Naturvårdsverket, 1995. Branschkartläggningen: en översiktlig kartläggning av efterbehandlingsbehovet i Sverige. Rapport 4393. Naturvårdsverkets förlag. ISBN 91-620-4393-5.

Nriagu, J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning?. *Environmental pollution*, 50(1-2), pp.139-161.

Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338, pp.47–49.

Nriagu, J.O., 1996. A history of global metal pollution. *Science*, 272(5259), pp.223-223.

Oy Antskogin Ruukki AB, 2023. www.antskog.com. Viitattu 23.5.2023.

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.

Ponizovsky, A.A., Thakali, S., Allen, H.E., Di Toro, D.M. and Ackerman, A.J., 2006. Effect of soil properties on copper release in soil solutions at low moisture content. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(3), pp.671-682.

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

Reinikainen, J., 2007. Maaperän kynnys- ja ohjearvojen määrittämisperusteet. Suomen ympäristökeskus.

Rolka, E. and Wyszowski, M., 2021. Availability of trace elements in soil with simulated cadmium, lead and zinc pollution. *Minerals*, 11(8), p.879.

Räisänen, M.L., Tornivaara, A., Haavisto, T., Niskala, K. and Silvola, M., 2013. Suljettujen ja hylättyjen kaivosten kaivannaisjätealueiden kartoitus. 196 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.

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://incchem.org/documents/ehc/ehc/ehc221.htm>. Viitattu 16.03.2023

Smol, J.P. 2009. Pollution of lakes and rivers: a paleoenvironmental perspective. 2. painos. ss. 1-72

Steingraber, L.F., Ludolphy, C., Metz, J., Germershausen, L., Kierdorf, H. and Kierdorf, U., 2022. Heavy metal concentrations in floodplain soils of the Innerste River and in leaves of wild blackberries (*Rubus fruticosus* L. agg.) growing within and outside the floodplain: the legacy of historical mining activities in the Harz Mountains (Germany). *Environmental Science and Pollution Research*. 14 s.

Särkkä, T.J. 1935. Fiskars: Kolmesataa vuotta raudanjalostusta ja teollisuuskulttuuria Suomessa. Kotimaisen Työn r.y. Julkaisuja no. 29, Helsinki.

Tallberg, P. ja Zwerver, S. 2019. Orijärven kaivoksen metallien vaikutukset kasviplanktoniin ja kasviplanktontulosten käyttö järvien tilan seurannassa. ELY-keskus. 24 s.

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. 2002. Orijärven kuparikaivoksen vaikutus Ori- ja Määrjärven piilevästään. Pro Gradututkielma. Turun yliopisto, maaperägeologian osasto, 55 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.

US National Academy of Sciences. 1977: Inorganic solutes. Drink Water Health, 1: 205–316.

Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista (214/2007)

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

World Health Organization, 1989. Lead: environmental aspects. World Health Organization. 79 s.

Åström, M. and Nylund, K., 2000. Impact of historical metalworks on the concentrations of major and trace elements in sediments: a case study in Finland. *Applied geochemistry*, 15(6), pp.807–817.