



**TALVIVAARAN KAIVOKSEN
JÄTEVESIEN VAIKUTUKSET
VASTAANOTTAJAVESISTÖJEN
ORGAANISEN AINEEN
KÄYTTÄYTYMISEEN**

Jenni Uotila

Opinnäytetyö
Joulukuu 2013
Laboratorioalan
koulutusohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

UOTILA, JENNI:

Talvivaaran kaivoksen jätevesien vaikutukset vastaanottajavesistöjen orgaanisen aineen käyttäytymiseen

Opinnäytetyö 64 sivua, joista liitteitä 6 sivua
Joulukuu 2013

Talvivaaran kaivos sijaitsee Sotkamon kunnassa Itä-Suomessa ja se on aloittanut toimintansa vuonna 2009. Lyhyen toimintansa aikana yhtiö on tullut tunnetuksi lukuisista ympäristöongelmistaan, joista suurin sattui marraskuussa 2012, kun kipsisakka-altaasta vuosi satoja tuhansia kuutioita metallipitoista jätevettä vastaanottaviin vesistöihin.

Talvivaara käyttää tuotannossaan ensimmäisenä maailmassa biokasaliuotusta nikkelille, jossa metallit liuotetaan malmista bakteerien avulla. Prosessi koostuu neljästä vaiheesta, jotka ovat louhinta, nelivaiheinen murskaus, biokasaliuotus sekä metallien talteenotto. Alun perin menetelmä valittiin, koska sen oletettiin olevan edullinen ja ympäristöstävällinen. Metallien louhinnasta, liuotuksesta sekä vesien käsittelystä päätyy kaivokselta lähteviin vesiin korkeita pitoisuuksia metalleja, kuten rautaa tai alumiinia sekä anioneja, pääasiassa sulfaattia. Vesistöihin päässeet metallit saostavat vastaanottajavesistöjen humusaineita.

Humuksen pitoisuus järveden orgaanisesta aineesta on 50 %. Se koostuu monimutkaisista hiiliyhdisteistä, eikä sille ole pystytty määrittämään tarkkaa rakennekaavaa. Humus vaikuttaa vesistöissä väriin, valon kulkuun ja ravinteisiin. Sitä voidaan määrittää usealla eri tavalla. Yksinkertaisia menetelmiä ovat veden väriluvun ja liunneen orgaanisen hiilen määrittäminen (DOC, dissolved organic carbon). Tarkempaa tietoa saadaan kromatografisilla menetelmillä, joista yleisin on molekyylikokojakauman määrittäminen SEC-menetelmällä.

Työ tehtiin Tampereen Teknisellä Yliopistolla ja sen tavoitteena oli selvittää Talvivaaran vuoto- ja neutralointivesien mahdollisia vaikutuksia Oulunjoen- ja Vuoksenvesistöjen orgaanisen aineen käyttäytymiseen. Tutkimusaika sijoittuu kipsisakka-altaan vuodon jälkeiseen aikaan. Näytteistä mitattiin pH, sameus, väri, liunnut orgaaninen hiili sekä sähkönjohtokyky. Lisäksi tutkittiin näytteiden molekyylikokojakaumaa SEC-menetelmällä sekä sulfaatin määrää ja sen vaikutusta kromatogrammiin.

Saadut tulokset vahvistavat edelleen TTY:llä aikaisemmin tehtyjen kandidaatintöiden tuloksia humuksen vähittäisestä saostumisesta metallipitoisten jätevesien vaikutuksesta. Molekyylikokojakaumatuloksista nähtiin selvästi humuksen väheneminen edellisiin tutkimuksiin verrattuna. Sulfaatin todettiin myös aiheuttavan häiriötä kromatogrammiin molekyylikokojakaumaa määritettäessä. Jäteveden sähkönjohtokyky oli erittäin korkea ja DOC-pitoisuus matala etenkin kaivosalueen lähivesistöissä. Tuloksissa oli selvästi nähtävissä sekä vuoto- että juoksutusvesien negatiiviset vaikutukset kaivoksen lähialueen vastaanottajavesistöihin.

Asiasanat: humus, sulfaatti, HPSEC, Talvivaara, kaivosteollisuus

ABSTRACT

Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Science

UOTILA, JENNI:

Wastewater Effects of Talvivaara Mine to Behaviour of Organic Matter in Recipient Water System

Bachelor's thesis 64 pages, appendices 6 pages
December 2013

The Talvivaara mine is situated in Sotkamo Eastern Finland and has started its operations in 2009. The company has been known for its several environmental problems during short operations, most of which took place in November 2012, when the gypsum pond leaked and thousands of cubic meters of waste water reached the recipient water system.

In production Talvivaara uses the world's first bioheapleaching for nickel, in which metals are being dissolved from the ore with the help of bacteria. The process consists of four-stages and includes quarrying, crushing, bioheapleaching and recovery of metals. Originally the process was chosen, because it was supposed to be economic and environmental friendly. Metal quarrying, leaching and water treatment will end up departing from the mine waters of high concentrations of metals such as iron or aluminum, as well as anions, mainly sulphate. Metals that end up in the recipient water system will precipitate the humic substances in water.

In organic material concentration of humus in lake water is about 50 %. It consists of complex carbon compounds and it has not been possible to determine the exact structure of the formula. In water system humus has an influence of colour, light path and nutrients. It can be determined in several different ways. The simplest method is to determine the colour or dissolved organic carbon of water. Chromatographic methods give more detailed information. The most common chromatographic method is to determine molecular size distribution with SEC-method.

The Bachelor's thesis was made at Tampere University of Technology (TUT) and the aim was to find out the possible effects of leak- and neutralizing water on the behavior of organic material in Oulunjoen- and Vuoksen water system. The research was carried out after gypsum pond leak. In addition to pH, muddiness, colour, dissolved organic carbon and conductivity, also molecular size distribution, sulphate amount and its effect on chromatogram were measured.

The results further confirm the previous results of TUT Bachelor's Theses results in humus gradual precipitation of metal-containing waste water impact. Compared to the previous survey there were still a clear decrease of humus in the results of molecular size distribution. Also the disruptive effect of sulphate also showed in chromatograms when measuring molecular size distribution. Conductivity of waste water was very high and DOC concentration low especially in lakes near the mine. The results clearly showed the negative effects of both leak and drawing water on the water system of the neighbouring area of the mine.

Key words: humus, sulphate, HPSEC, Talvivaara, mining industry

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TEOREETTINEN TAUSTA	8
2.1	NOM ja humus.....	8
2.2	Humuksen analysointi- ja karakterisointimenetelmiä.....	9
2.2.1	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia	11
2.2.2	SEC-menetelmä.....	12
2.2.3	Muut menetelmät	14
2.3	Sulfaatin analysointi ja vaikutus vesistöihin.....	15
3	MATERIAALIT JA MENETELMÄT.....	17
3.1	Talvivaara	17
3.1.1	Tuotantoprosessi	18
3.1.2	Kipsisakka-altaan vuoto	20
3.2	Tutkittavat näytteet	21
3.3	Analyysimenetelmät	24
3.3.1	Perusparametrit	24
3.3.2	HPSEC	25
3.3.3	Ionikromatografia.....	26
3.4	Sulfaatin määrittäminen SEC-menetelmällä	26
3.4.1	Lineaarisuus ja tarkkuus.....	27
3.4.2	Määrittämis- ja toteamisraja.....	27
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	28
4.1	Perusparametrit	28
4.1.1	pH, väri ja liuennut orgaaninen hiili	28
4.1.2	Sähkönjohtokyky ja sameus	35
4.2	HPSEC	39
4.2.1	Standardit	39
4.2.2	Molekyylikokojakauma.....	40
4.3	Sulfaatin analysointi	48
4.3.1	Lineaarisuus ja tarkkuus.....	48
4.3.2	Määrittämis- ja toteamisraja.....	50
4.3.3	HPSEC ja IC	51
5	JOHTOPÄÄTÖKSET	54
	LÄHTEET.....	56
	LIITTEET	59
	Liite 1. Näytepaikat ja näytteenottoajat.....	59
	Liite 2. Näytteiden pH-tulokset.....	60

Liite 3. Näytteiden väri-tulokset.....	61
Liite 4. Näytteiden DOC-tulokset.	62
Liite 5. Näytteiden sähkönjohtokyky-tulokset.	63
Liite 6. Näytteiden sameus-tulokset.	64

1 JOHDANTO

Kaivosteollisuus ja etenkin metallimalmien louhinta on Suomessa kasvava toimiala, johtuen metallien suuresta kysynnästä. Vuonna 2012 Suomessa oli 50 kaivoslain alaista kaivosta ja louhosta. Erityisesti Itä- ja Pohjois-Suomen työllisyyteen kaivosteollisuuden lisääntymisellä on ollut positiivinen vaikutus.

Metallimalmikaivoksista selvästi suurin Suomessa on Talvivaaran kaivos Sotkamossa. Koska ala on kasvava, ovat myös ympäristöongelmat lisääntyneet selvästi ja niihin on alettu kiinnittää enemmän huomiota juuri Talvivaarassa ilmenneiden ongelmien vuoksi. Ympäristön kannalta Talvivaaran kaivos on haasteellisempi moneen muuhun kaivokseen verrattuna sen vuoksi, että malmikivet sisältävät paljon rikkiyhdisteitä ja avolouhinnan määrä on suurempi kuin muualla. Myös uusi, Suomessa vielä melko tuntematon malmien rikastusmenetelmä, biokasaliuotus, aiheuttaa toimintaan omat haasteensa.

Merkittävimmät ympäristöhaitat aiheutuvat yleensä kaivosten jätevesien laskemisesta tahallisesti tai onnettomuuden yhteydessä vastaanottaviin vesistöihin. Jätevesien suuret metallipitoisuudet aiheuttavat vesistöissä esiintyvän humuksen saostumista. Humuksen määrän ja laadun karakterisointiin on olemassa useita menetelmiä, kuten väriluvun määrittäminen, COD ja TOC ja kromatografisista menetelmistä yleisimmin käytetty HPSEC-UV-tekniikka, jolla voidaan tutkia humuksen molekyylikokojakaumaa.

Työn tavoitteena oli selvittää Talvivaaran vuoto- ja neutralointivesien mahdollisia vaikutuksia Oulunjoen- ja Vuoksenvesistöjen orgaanisen aineen käyttäytymiseen. Tutkimuksella haluttiin vahvistaa Makkosen (2013) ja Hallisen (2013) kandidaatintöiden tuloksia, joissa tutkittiin Talvivaaran kaivoksen metallipitoisten jätevesien vaikutuksia Talvivaaran vastaanottajavesistöihin. Työn tarkoituksena oli määrittää näytteistä perusparametreja sekä molekyylikokojakaumaa ja verrata aiemmin saatuja tuloksia uusien näytteiden tuloksiin. Tutkimuksessa vertailtiin kahta eri menetelmää (HPSEC ja IC) sulfaatin määrittämisessä sekä kiinnitettiin huomiota erityisesti sulfaatin aiheuttamaan häiriöön molekyylikokojakauma-kromatogrammeissa.

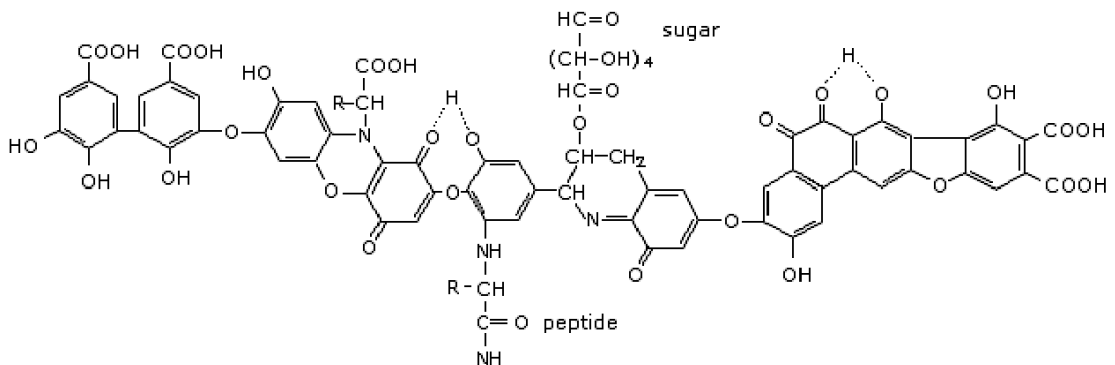
Opinnäytetyö toteutettiin kesän 2013 aikana Tampereen Teknisellä Yliopistolla, Kemian ja biotekniikan laitoksella. Opinnäytetyön ohjaajina toimivat professori Tuula Tuhkanen (Jyväskylän yliopisto) sekä opettajaohjaaja Outi Heiniö (Tampereen ammattikorkeakoulu).

2 TEOREETTINEN TAUSTA

2.1 NOM ja humus

Orgaanista ainesta on kaikissa vesissä, joko liuenneena tai partikkelimuodossa ja se näkyy vesistöissä ja soissa kelta-ruskeana värinä. Orgaaninen materiaali vedessä on peräisin joko luonnosta tai ihmisen aiheuttamasta toiminnasta, kuten teollisuuden tuotteista, maanviljelyksen kemikaaleista tai lääkaineista. (vanLoon & Duffy 2011, 271, 273.) Luonnon orgaaniseksi aineeksi (NOM, natural organic matter) kutsutaan maa-ainesta, jota muodostuu kuolleiden puiden, kasvien, eliöiden ja mikrobien hajoamisessa. Lisäksi NOM voidaan jaotella eri fraktioihin sen perusteella ovatko ne humusaineita vai ei. Humusaineet ovat hydrofobisempi ryhmä ja siihen kuuluvat humushapot sekä fulvohapot. Ei-humusaineita ovat esimerkiksi aminohapot, proteiinit ja hiilihydraatit. (Matilainen 2007, 4.) Järvivesissä humusyhdisteiden osuus orgaanisesta aineksestä on noin 50 %, puroissa ja joissa 40-70 %. (Kurri 2011, 3, Bergerin & Kaukosen 1984, 73 mukaan).

Humus koostuu suurimolekyylisistä ja monimutkaisista hiiliyhdisteistä, eikä sille ole olemassa yhtä tiettyä rakennekaavaa. Tutkimuksien mukaan yli puolet humuksesta on hiiltä. Hiilen lisäksi humuksessa on happea (35-40 %), vetyä (4-5 %) sekä typpeä (1-2 %). Monet metallit kuten rauta, alumiini, nikkeli ja kalsium, esiintyvät usein humukseen sitoutuneena ja metallien lisäksi humus saattaa sisältää myös muita aineita. Humusainneiden rakenne muuttuu jatkuvasti, minkä vuoksi humukselle ei ole pystytty määrittämään tarkkaa rakennekaavaa. Kuviossa 1 on esitetty yksi mahdollinen vaihtoehto humushapon rakennekaavaksi. (Matilainen 2007, 5-6; Kurri 2011, 6.)



KUVIO 1. Humushapon rakennekaava (Kurri 2011, 11, Stevensonin 1994, 443 mukaan).

Haastavan rakenteen vuoksi humus on jaoteltu liukoisuuden perusteella kolmeen kategoriaan, joita ovat fulvohapot, humushapot ja humiini. Fulvohapot liukenevat veteen kaikilla pH-arvoilla ja niiden molekyylikoko on välillä 50-5000 Da (Dalton). Humushapot taas eivät liukene veteen happamissa oloissa ($\text{pH} < 2$). Humushappojen molekyylikoko on selvästi fulvohappoja suurempi ja voi olla jopa 1 000 000 Da. Humiini ei liukene veteen millään pH-arvolla ja on pienen pitoisuutensa vuoksi selvästi vähiten tutkittu ryhmä. (vanLoon ym. 2011, 275; Kurri 2011, 9, 11-12.)

Humus vaikuttaa vesistöissä veden väriin, valon kulkuun, ravinteisiin sekä happamuuteen. Raudan sitoutuminen humukseen aiheuttaa vesiin ruskeaa väriä, jonka vuoksi valon kulku vesissä hidastuu ja vesi lämpenee, koska se sitoo valoa tehokkaammin. Kun valo ei pääse alimpiin vesikerroksiin, aiheutuu kerrostumista, joka taas vaikuttaa heikentävästi järvien happi- ja ravinnepitoisuuksiin. (Kurri 2011, 13.)

2.2 Humuksen analysointi- ja karakterisointimenetelmiä

Humusta on tutkittu paljon, mutta edelleen hyviä ja toistettavia menetelmiä humuksen karakterisointiin on vähän. Nykyisillä menetelmillä humuksesta ei saada tarpeeksi tietoa, minkä vuoksi humuksen rakenteen määrittäminen on vaikeaa. Humusaineiden tutkimiseen on kehitetty useita eri menetelmiä. Ongelmana monessa menetelmässä on humuksen analysointi ilman häiritseviä tekijöitä. (Kurri 2011, 4.) Analysointiin käytettäviä yksinkertaisia menetelmiä ovat veden värin määrittäminen, absorbanssimittaukset UV-Vis – alueella, orgaanisen hiilen määrittäminen (TOC), kemiallinen hapenkulutus sekä kaliumpermanganaatin kulutus. Taulukossa 1 on yksinkertaisia humuspitoisuuden mittaussmenetelmiä. (Leskelä, Pienimäki & Pekkala 2010, 2-3.)

TAULUKKO 1. Humuspitoisuuden mittaamenetelmät (Leskelä ym. 2010, 3).

Menetelmä	Selitys	Sisältö
TOC (mg C/l)	Orgaaninen kokonaishiili	Kaikki näytteen sisältämä hiili
DOC (mg C/l)	Liennut orgaaninen hiili	Orgaaninen hiili, joka suodattuu tiettyä huokoskokoa olevan suodattimen läpi
COD_{Mn} (mg O₂/l)	Kemiallinen hapenkulutus	KMnO ₄ :n aiheuttama orgaanisen aineen kemiallinen hajoaminen. Dikromaattia (COD _{Cr}) käytetään teollisuuden vesiin ja se on voimakkaampi hapetin kuin mangaani
KMnO₄ (mg/l)	Kaliumpermanganaatin kulutus	KMnO ₄ :n aiheuttama orgaanisen aineen kemiallinen hajoaminen, COD _{Mn} ≈ KMnO ₄ / 3,95 ≈ DOC.
Veden väri (mg Pt/l)	Veden väriä verrataan standardin väriin	Suodatetun näytteen väriä verrataan PtCl ₆ ⁻² standardiliuoksen tai kiekon väriin.
Veden absorbanssi	Absorbanssin mittaus	Suodatetun veden absorbanssi mitataan. Käytettyjä aallonpituuksia ovat esim. 254, 400, 420 tai 436 nm.

Taulukon 1 menetelmillä voidaan mitata humuksen määrää, mutta niiden avulla ei saada tietoa näytteen ominaisuuksista tai alkuperästä (Matilainen 2007, 17). Jos humuksesta halutaan saada tarkempaa ja yksityiskohtaisempaa tietoa, käytetään kehittyneempiä tekniikoita, joissa tutkitaan yhdisteiden molekyylipainoja sekä funktionaalisia ryhmiä. Tällaisia humuksen karakterisointitekniikoita ovat muun muassa NMR (ydinmagneettinen resonanssi), IR (infrapunaspektrometria), UV-Vis-spektrometria sekä hyvin yleisesti käytössä oleva SEC (kokoekskluusiokromatografia), jota käytetään nestekromatografiin yhdistettynä. (Frimmel 2001, 307.) Jotkut menetelmät vaativat myös humusaineiden esikäsittelyä, joista yleisimmät ovat eristäminen hartsien avulla, fraktioiminen ultrasuodattamalla tai kromatografisesti sekä näytteen hajotus pienempiin osiin (Kurri 2011, 24).

2.2.1 Korkean erotuskyvyn nestekromatografia

Korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) on yksi käytetyimmistä kromatografisista analyysimenetelmistä. Se on tehokas erotusmenetelmä, jolla voidaan analysoida suurimolekyylisiä yhdisteitä kuten lääkeaineita tai proteiineja. Jokainen yhdiste eluoituu annetuissa olosuhteissa omalla ajalla, joten menetelmä mahdollistaa usean yhdisteen yhtäaikaista tutkimista samasta näytteestä. Edellytyksenä HPLC:n käytölle on se, että yhdiste saadaan liukenemaan. HPLC:n etuja ovat sen nopeus ja tarkkuus sekä korkea erotuskyky. (Meyer 2010, 5.)

HPLC-laitteiston pääosat ovat eluenttisäiliö, pumppu, injektorit, kolonni sekä detektorit. Pumpun tehtävänä on pumpata eluenttia tasaisella, valitulla virtausnopeudella laitteen läpi. Kolonnin virtausnopeus on yleensä 0,05 – 5 ml/min. Eluentti kulkee injektorin läpi ja kuljettaa näytteen kapillaareja pitkin kolonniin. Injektorit voivat olla automaattisia tai näyte voidaan syöttää myös käsin. (Riekkola & Hyötyläinen 2000, 136-137.)

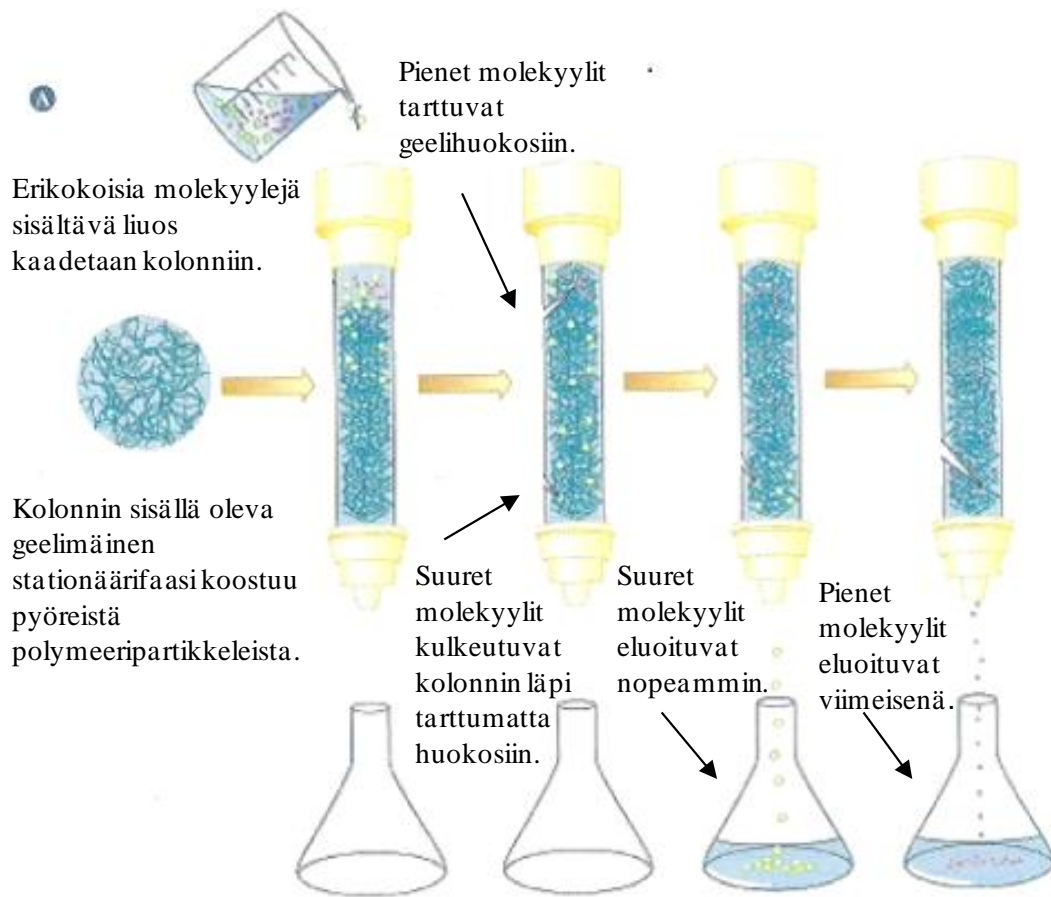
Kolonnit on useimmiten valmistettu ruostumattomasta teräksestä ja niiden pituus voi vaihdella muutamista sentteistä jopa 50:n senttimetriin. Erotus on sitä nopeampi, mitä lyhyempi kolonni on. Lämpötila ei ole nestekromatografiassa niin merkittävä kuin kaasukromatografiassa, vaan uunin tarkoitus on termostoida kolonni ja eluentti vakio- lämpötilaan. Kolonnissa oleva stationäärifaasi koostuu tiiviisti pakatuista partikkeleista, joiden koostumus vaihtelee sen mukaan, millaista sovellusta käytetään. Faasin rakenne voi olla huokoinen tai ei-huokoinen, partikkelit voivat olla muodoltaan pyöreitä tai epä-säännöllisiä ja ne jaetaan kolmeen eri kokoryhmään. Yleisin materiaali stationääri-faaseissa on silika, johon sidotaan kemiallisesti jokin yhdisteryhmä. Paras erotuskyky saadaan aikaan pyöreillä ja tasaisilla partikkeleilla, koska ne pystytään pakkaamaan tiiviisti. (Riekkola & Hyötyläinen 2000, 141, 144-145.)

Kolonniin päästyään näyte eluoituu ja kulkeutuu detektorille. Näytteen eri komponentit pitäytyvät stationäärifaasissa eri ajan, jonka jälkeen ne saapuvat eri aikaan detektoitavaksi. Detektorit lähettävät signaalin tietokoneelle, josta nähdään näytteen kromatogrammi. Aineen pitoisuus on sitä suurempi, mitä suurempi pinta-ala piikillä on. Nestekromatografiassa ei ole varsinaista yleisdetektoria, kuten kaasukromatografiassa, vaan voidaan käyttää useita eri detektoreita kuten massaspektrometria, UV-VIS-, fluoresenssi-, taitekerroin-, johtokyky –tai infrapunadetektoria. Näistä yleisin ja useimmiten käytetty on

UV-VIS-detektori, jota voidaan käyttää silloin, kun yhdiste absorboi valoa ultraviolettii- tai näkyvän valon aallonpituuksilla. Detektori on herkkä ja sitä eivät häiritse lämpötilan tai eluentin koostumuksen vaihtelut. Myös UV-VIS-detektoreita on erilaisia, joista monipuolisin on diodirividetkatori, jolla pystytään mittaamaan yhtäaikaaisesti useammalla aallonpituudella. (Riekkola & Hyötyläinen 2000, 154-156.)

2.2.2 SEC-menetelmä

Kokoeksklusiokromatografia (SEC, Size Exclusion Chromatography) eroaa täysin muista HPLC-metodeista, sillä sen erottuminen perustuu kemiallisen vuorovaikutuksen sijaan fysikaaliseen seulontaan (Miller, 2005, 226). SEC on yksi nestekromatografian alalajeista ja on tehokas ja yleisesti käytetty menetelmä orgaanisen aineen määrittämiseen. Menetelmä perustuu eroihin näytteiden molekyylipainossa. SEC-kolonne erottelee molekyylit koon mukaan siten, että ensimmäisenä eluoituvat suurimmat molekyylit ja viimeisenä pienimmät, jotka tarttuvat helpommin kiinni kolonnissa oleviin geelihuokosiin. Näytteet eivät vaadi esikäsittelyä ja tulokset antavat sekä kvantitatiivista että kvalitatiivista tietoa yhdisteiden molekyylipainosta. Menetelmänä SEC on nopea ja analyysiin vaadittava näytemäärä on pieni. (Szabo & Tuhkanen 2010, 779.) Kuvassa 1 on esitetty SEC-menetelmän periaate Campbellin ja Farrelin teoksen mukaan (Campbell & Farrel 2009, 121).



KUVA 1. Kokoeksklusiokromatografiassa pienemmät molekyylit tarttuvat helpommin kiinni kolonnin huokosiin ja eluoituvat tämän vuoksi viimeisenä (Campbell & Farrel 2009, 121, muokattu).

Menetelmää arvosteltiin aluksi sen vuoksi, että liuoksen ja geelin vuorovaikutuksella oli epätoivottuja vaikutuksia tuloksiin. Nykyään kuitenkin kolonnimateriaaleja on kehitetty siten, etteivät ne reagoi tutkittavan aineen kanssa, jolloin mahdolliset haittavaikutukset ovat jääneet hyvin vähäisiksi ja HPSEC:stä onkin tullut hyvin luotettava menetelmä molekyylikoon analysoinnissa. Menetelmässä käytettävät kolonnit ovat nykyään silika- tai polymeeripohjaisia. (Matilainen 2007, 18.) Stationäärifaasissa tärkeää on, että se on inertti, kemiallisesti kestävä ja huokoskooltaan tasalaatuinen. Eluentin ollessa vesipohjainen, käytetään pakkausmateriaalina usein sulfonoitua styreenidivinylibentseeniä, mutta myös polyamidit, polykarbonaatit ja orgaaniset faasit ovat mahdollisia. (Riekkola & Hyötyläinen 2000, 174.)

Tutkittaessa orgaanista materiaalia SEC-menetelmällä, yksi tärkeimmistä vaiheista on eluentin valinta. Valintaan vaikuttaa orgaanisen aineen rakenne sekä varaus ja lisäksi geelin ja orgaanisen aineen vuorovaikutukset keskenään. Eluentivaihtoehtoja on tämän

vuoksi useita, mutta tutkimuksien mukaan suomalaiselle humuspitoiselle järvivedelle hyvä eluentti on 0,01 M natriumasetaattiliuos. Eksklusiokromatografiassa ei yleensä käytetä gradienttia. (Matilainen 2007, 19.)

Myös detektointiin on olemassa useita eri vaihtoehtoja, kuten fluoresenssi tai MALS (multi-angle light scattering). Useimmiten käytetään UV-VIS-detektoria, jossa on esimerkiksi fluoresenssidetektoriin verrattuna huomattavasti parempi resoluutio. UV-detektoreita on laajalti saatavissa, ne ovat yksinkertaisia sekä nopeita käyttää ja analyysiin vaadittava näytemäärä on pieni. Niiden käyttöä rajoittaa se, että ne detektoivat ainoastaan valitulla aallonpituudella. Yleisimmin käytetty aallonpituus mitattaessa humusaineita on 254 nm. Nykyään on kehitetty myös yhdistelmädetektoreita. Niiden hankintaa laboratorioon rajoittaa lähinnä taloudelliset syyt. (Matilainen 2007, 19-20.)

2.2.3 Muut menetelmät

Yksinkertaisin humuksen määrittämiseen käytettävä tekniikka on veden väriluvun määrittäminen, joka korreloi humuksen määrän kanssa. Veden väriä voidaan määrittää värikiekon avulla. Tulos ilmoitetaan yksikössä mg Pt/l. Vesi on kirkasta, kun sen väri on alle 10 mg Pt/l ja erittäin humuspitoista tuloksen ollessa yli 100 mg Pt/l. (Valtion ympäristöhallinto, 2011c.) Haittapuolena värin määrittämisessä on se, että veden väriin vaikuttaa humuksen lisäksi myös muut aineet, kuten metallit, planktoni sekä teollinen jäte (American Public Health Association ym. 1995, 2-1). Toinen helppo ja toistettava menetelmä humuksen määrittämiseen on veden kemiallinen hapenkulutus (COD_{Mn}). Mitä suurempi kemiallinen hapenkulutus on, sitä enemmän vedessä on humusta. (Leskelä ym. 2010, 3.)

Näytteen humuspitoisuutta voidaan määrittää näytteestä myös DOC (dissolved organic carbon)- tai TOC (total organic carbon) -mittauksilla. DOC:n määrittäminen eroaa TOC:n määrittämisestä siinä, että näyte suodatetaan, jolloin määritetään näytteeseen liuenneita orgaanista hiiltä eikä kokonaishiiltä. Menetelmä on tarkka, mutta sillä ei pystytä määrittämään pelkästään humuksessa olevaa hiiltä, vaan hiili voi olla peräisin myös aminohapoista tai hiilihydraateista. Yhtenä menetelmänä veden humuspitoisuutta määritettäessä voidaan käyttää myös valon absorbanssia, jonka hyvänä puolena on se, että pitoisuuksia

pystytään mittaamaan jatkuvasti, jolloin saadaan tietoa humuspitoisuuden vaihtelusta tietyllä ajanjaksolla. (Leskelä ym. 2010, 3-4.)

2.3 Sulfaatin analysointi ja vaikutus vesistöihin

Bioliuotusprosessissa käytettävä sulfidimalmi sekä rikkihappo lisäävät Talvivaaran kaivoksen vastaanottajavesistöjen sulfaattipitoisuuksia. Sulfaattia liukenee vesistöön malmijätteestä, joita syntyy metallimalmin louhimisesta. Sulfaattia kulkeutuu vesistöihin myös muista kaivoksista, asutuksen jätevesistä sekä teollisuudesta. Merivesissä sulfaattipitoisuus voi olla jopa 3 g/l, kun taas järvidesien pitoisuudet pysyttelevät yleensä muutamissa milligrammoissa litrassa. Talvivaaralla on velvoite tarkkailla sulfaattikuormitusta, mutta sillä ei ole raja-arvoa sulfaattipäästöille. Vuonna 2011 kuormitus oli 13 000 tonnia. (Kauppi ym. 2013, 21-22; Jukkala 2008, 10.)

Sulfidia voidaan mitata jätevesistä helposti yksinkertaisella ja luotettavalla UV-menetelmällä. Se ei välttämättä ole yhtä herkkä kuin muut menetelmät, mutta ei myöskään vaadi näytteen esikäsittelyä, eikä siihen vaikuta häiritsevät tekijät kuten orgaaniset yhdisteet. Sulfaatin mittaamiseen ei vielä tällä hetkellä ole saatavilla yksinkertaista UV-menetelmää, koska kyseinen ioni ei absorboi. (Thomas & Burgess 2007, 131.)

Sulfaattiyhdisteet liukenevat hyvin veteen, jolloin vesien laatua pystytään tutkimaan tehokkaasti määrittämällä sulfaatin pitoisuus. Haasteita sulfaatin määrittämiseen tuo sen kyky reagoida mielellään muiden yhdisteiden kanssa. Sulfaattia voidaan analysoida lähes minkälaisesta vesinäytteestä tahansa, kuten meri-, joki-, jäte-, järvi- tai käyttövesistä. Myös menetelmiä sulfaatin määrittämiseen on useita. Sulfaatin analysointiin voidaan käyttää spektrometrisia, kromatografisia, sähkökemiallisia tai gravimetrisiä menetelmiä. Gravimetrisesti sulfaatti voidaan määrittää bariumsulfaattina, sähkökemiallisista menetelmistä yleisin on potentiometrinen määrittäminen ja spektrometrisesti yleisin käytettävä menetelmä on plasmaemissiotekniikka. Useimmiten sulfaattia määritetään vesiliuoksesta kromatografisesti ionikromatografian (IC) avulla. (Jukkala 2008, 11, 54-55, 60-61, 71.)

Epäorgaanisten ja orgaanisten ionien määrittämiseen käytetään ionikromatografiaa. Se on nestekromatografian sovellus, jossa stationäärifaasina käytetään ioninvaihtomateriaalia,

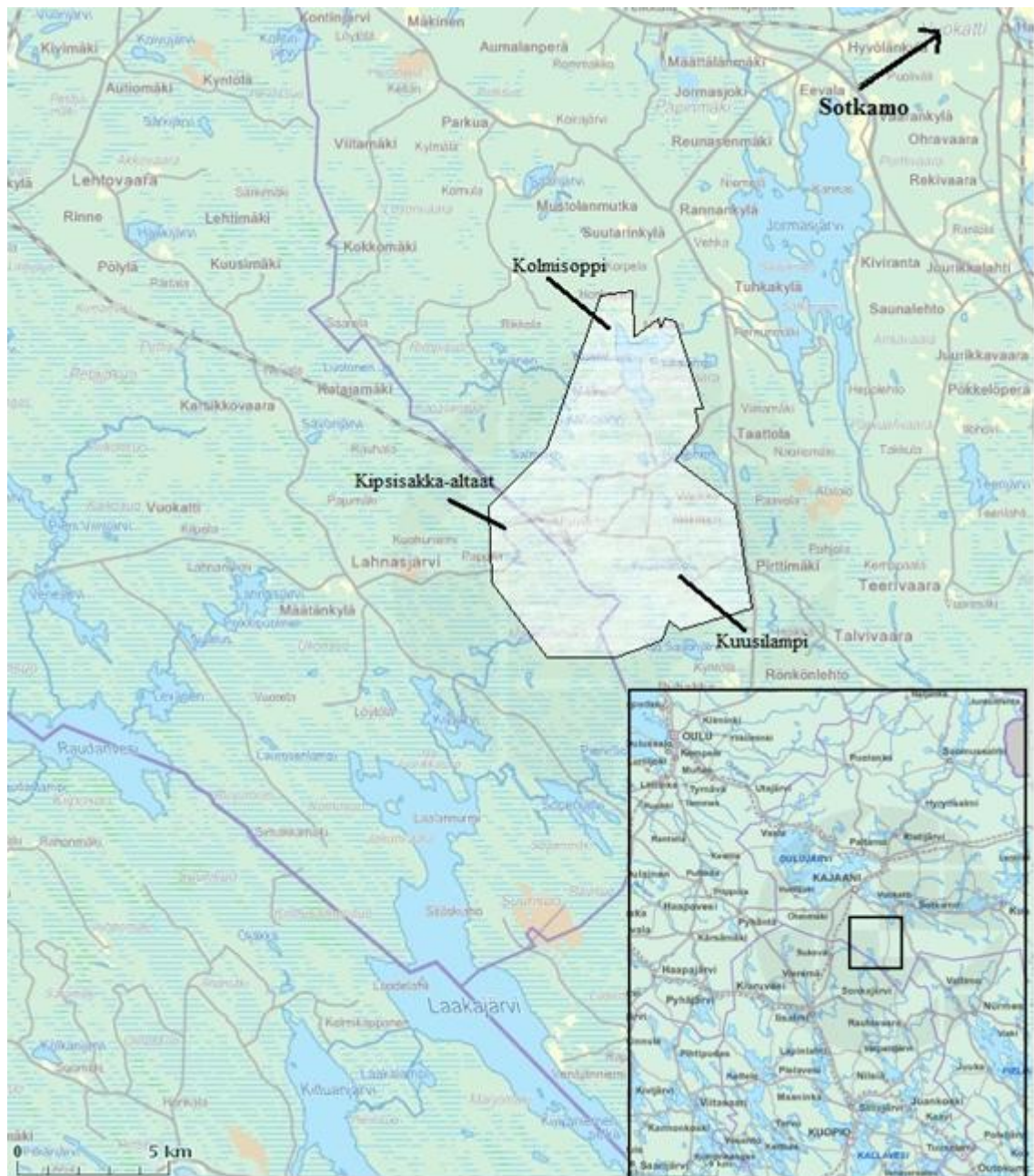
jonka pintaan on sidottu sulfonoituja tai aminoryhmiä sisältäviä polymeerihelmiä. Ionikromatografi toimii hyvin samalla tavalla kuin mikä tahansa kromatografisovellus. Näyte kulkeutuu eluentin mukana kolonniin, josta se useimmiten supressorin kautta päätyy detektorille. Yleisin detektori käytettäessä ionikromatografia on johtokykydetektori, joka mittaa liuoksen sähkönjohtokykyä. Sen kanssa käytetään myös usein supressorikolonia. Supressori muuntaa eluentin johtokyvyn heikommaksi, mikä taas parantaa detektorin herkkyyttä. Mikäli supressoria ei käytetä, tulee valitun eluentin johtokyvyn olla matala. (Riekkola & Hyötyläinen 2000, 172-173.)

Sulfaatin vaikutuksesta vesistöihin on vielä melko vähän tietoa, joten sitä ei myöskään osata pitää erityisen haitallisena tai vaarallisena. Sulfaatin on todettu häiritsevän ainakin kalojen lisääntymistä ja mädin hedelmöittymistä. Sulfaatti saattaa myös voimistaa fosforin vapautumista järven pohjasta, mikä taas aiheuttaa järvien rehevöitymistä. Sekä sulfaatti että natrium aiheuttavat myös vesien suolaantumista, mikä edistää järviveden kerrostuneisuutta ja vaikuttaa järvien syys- ja kevätkiertoihin. Osasta Talvivaaran lähi-alueen vesistä on mitattu jopa satakertaisia sulfaattipitoisuuksia. Tämä on aiheuttanut jo muun muassa pohjaeliöiden osittaisen tuhoutumisen kaivosta lähimpänä sijaitsevilla vesistöissä. Ympäristölle sulfaatti aiheuttaisi pahimman uhan, mikäli se alkaisi pelkistyä vaaralliseksi rikkivedyksi. (Kauppi ym. 2013, 21-22; Kervinen 2012.)

3 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

3.1 Talvivaara

Talvivaaran kaivos sijaitsee Itä-Suomessa Sotkamon kunnassa noin 35 kilometrin päässä Kajaanista. Kaivosalue on pinta-alaltaan noin 60 km² ja sijaitsee harvaan asutulla, aiemmin luonnontilaisella alueella. (Kauppi ym. 2013, 7; Kekkonen ym. 2012, 6.) Kuvassa 2 on kartta kaivosalueesta.



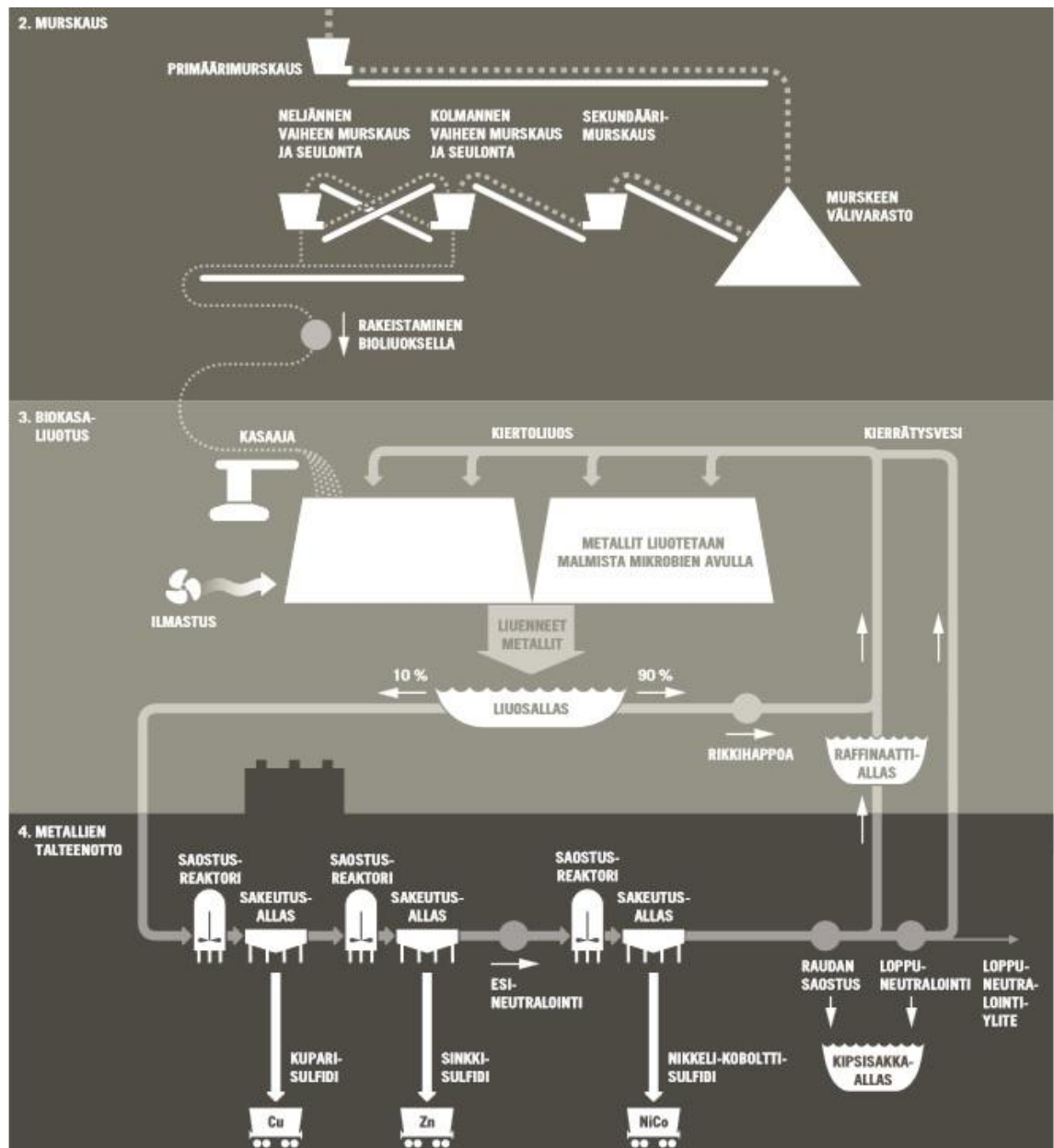
KUVA 2. Talvivaaran kaivosalue. (Maanmittauslaitos 2013, muokattu)

Yhtiö on perustettu maaliskuussa 2003 ja kaupallinen tuotanto kaivoksella on alkanut vuonna 2009. Alueella sijaitsevat Kuusilammen ja Kolmisopin monimetalliesiintymät ovat Euroopan suurimpia sulfidisen nikkelin varantoja ja yhtiö on keskittynyt ensisijaisesti nikkelin ja sinkin tuotantoon. Yhtiö hyödyntää toiminnassaan biokasaliuotusta, jolla metalleja pystytään rikastamaan matalapitoisestakin malmista kannattavasti. Menetelmää pidettiin aluksi edullisena ja ympäristöystävällisenä, mutta kaivoksen jatkuvista ympäristöongelmista on voitu todeta, että näin ei ole. Myös kemikaalien kulutus prosessissa on erittäin suurta, mikä taas nostaa kustannuksia. (Kauppi ym. 2013, 7; Kekkonen ym. 2012, 6-7.)

Kaivosalueella sijaitseva Kolmisoppijärvi (kuva 2) toimii raakaveden lähteenä ja ylijäämävedet johdetaan loppuneutraloinnin jälkeen jälkikäsittely-yksiköistä vesistöihin. Toiminnasta aiheutuneet merkittävimmät ympäristövaikutukset ovat aiheutuneet juuri ylijäämävesien juoksutuksista vesistöihin ja lisäksi rikkivedyn päästöjen hajuhaitoista sekä louhinnasta ja malminkäsittelystä aiheutuneesta melusta sekä pölystä. Talvivaaran kaivoksen lisäksi alueen vesiä kuormittaa kolme turvetuotantoaluetta. (Kauppi ym. 2013, 7; Kekkonen ym. 2012, 12.)

3.1.1 Tuotantoprosessi

Talvivaaran tuotantoprosessi on jaettu neljään vaiheeseen, jotka ovat louhinta, materiaalinkäsittely, biokasaliuotus ja metallien talteenotto. Kuvassa 3 on Talvivaaran tuotantoprosessi. (Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj 2012, 6, 19.) Kuvasta puuttuu prosessin ensimmäinen vaihe eli louhinta.



KUVA 3. Talvivaaran tuotantoprosessin vaiheet (Talvivaaran kaivososakeyhtiö Oyj 2012, 19).

Kaivoksen louhinnassa käytetään menetelmänä avolouhosta ja louhintamäärä vuodessa on noin 45 miljoonaa tonnia. Louhinnan jälkeen malmi seulotaan ja murskataan nelivaiheisesti lopulliseen kokoonsa. Murskattu malmi agglomeroidaan eli rakeistetaan happamalla rikkihappo-liuoksella (PLS-liuos), jolloin pienemmät malmihiukkaset kiinnittyvät karkeampien pinnalle ja muodostuu tasakokoisia rakeita. Kasat läpäisevät paremmin vettä ja ilmaa, kun ne muodostuvat tasakokoisista rakeista. Syntyneet rakeet kasataan 10 metriä korkeiksi aumoiksi ja viedään ensimmäisen vaiheen bioliuotukseen. (Kekkonen ym. 2012, 14-15.)

Bioliuotuksessa metallit liuotetaan malmista mikrobien avulla, joita sulfidimalmeissa kasvaa luonnostaan. Prosessin edellytyksenä on, että kasat läpäisevät hyvin niiden läpi kierrätettävää kasteluliuosta sekä ilmaa, jota mikrobit tarvitsevat toimintaansa. Bioliuotus on kaksivaiheinen prosessi. Primääriliuotus kestää noin 1,5 vuotta ja sekundääriliuotus 2-3 vuotta. Sekundääriliuotuksen tarkoitus on saada liuotettua ensimmäisessä vaiheessa huonosti liuenneet malmit kasan kaltevilta reunoilta ja kasojen sisällä olevista saostumista. Kun metallipitoisuus on tarpeeksi suuri, liuos siirretään metallien talteenotolaitokselle. Siellä metallit saostetaan rikkivedyn avulla metallisulfideina, kuten kuvasta 3 voidaan nähdä. Metallisulfidit ovat prosessin lopputuote, joka myydään edelleen jatkojalostettavaksi. Talvivaaran kaivoksella ensimmäiset primääriliuotuskasat tehtiin kesällä 2008 ja vuonna 2010 ensimmäiset malmit siirrettiin sekundääriliuotukseen. (Kekkonen ym. 2012, 15-17.)

Bioliuotuksesta saostukseen tuleva hapan PLS-liuos täytyy neutraloida prosessin aikana. Liuos esineutraloidaan ennen nikkelin ja koboltin saostusta kalkkikivilietteellä, sillä muuten saostus olisi liian hidasta. Tästä prosessista muodostuu kipsisakkaa. Syntynyt kipsisakka suodatetaan ja ohjataan joko kipsisakka-altaalle tai takaisin bioliuotukseen. Nikkelin ja koboltin jälkeen saostetaan rauta ja alumiini, jolloin muodostuu happoa, joka neutraloidaan kalkkikivellä. Syntyneet sakat erotetaan ja ohjataan kipsisakka-altaalle. Suurin osa jäljelle jääneestä liuoksesta ohjataan takaisin bioliuotukseen, mutta pieni määrä menee loppuneutralointiin, jonka tarkoitus on saostaa loput liuoksessa olevat metallit, kuten mangaani ja magnesium. Loppuneutraloinnista ns. yliteliuos johdetaan jälkikäsitteilyyn, jossa vesi puhdistetaan ja johdetaan vesistöihin. Metallien talteenotosta johdettiin vuonna 2010 kipsisakka-altaaseen yhteensä 495 000 tonnia sakkaa. (Kekkonen ym. 2012, 18-20.)

3.1.2 Kipsisakka-altaan vuoto

Ensimmäinen kipsisakka-allas otettiin Talvivaarassa käyttöön vuonna 2009 ja uudet lohkot vuonna 2011. Talvivaaran kipsisakka-altaassa on kipsiä, jota syntyy metallien talteenotossa, rautasakkaa, uraania, sulfaattia sekä metallipitoista sakkaa, jota syntyy loppuneutraloinnissa. Hieman ennen vuotta lokakuussa, vuosi kipsisakka-altaaseen myös raffinaattiliuosta, mikä on metalliliuosta. Tästä johtuen sulfaatti- ja metallipitoisuudet olivat vuodon sattuessa normaalia suuremmat. (Kauppi ym. 2013, 13-14.)

Marraskuussa 2012 Talvivaaran kaivoksella sattui vuoto, joka kesti noin kymmenen päivää. Vuoto havaittiin 4. marraskuuta ja se jatkui marraskuun 15. päivään asti. Vuoto-kohtia, joista vesi pääsi virtaamaan kaivosalueelle, oli useita. Jätevettä pystyttiin varastamaan maapohjaisiin turva-altaisiin, kaivosalueen ulkopuolelle. Pohjoiseen Oulunjoen vesistöön jätevettä virtasi noin 20 000 m³ ja etelään Vuoksen vesistöön vielä enemmän noin 200 000 m³. Vuodon aikana sekä sen jälkeen käytettiin erilaisia neutralointikemikaaleja kuten kalkkia ja lipeää, joiden tarkoitus oli saostaa metalleja niin kaivosalueen sisällä kuin ulkopuolisissa vesistöissä. (Kauppi ym. 2013, 26.)

Etelään suuntautunut vuoto oli selvästi suurempi kuin pohjoisen vuoto. Etelän padoista juoksutettiin aluksi puhtaampaa vettä pois, jotta niihin voitiin varastoida vuotovesiä. Patojen täytyttyä aloitettiin juoksutukset vesistöön. Tämän vuoksi metallipitoisuudet vesissä nousivat hitaasti juoksutusten edetessä. Suurimmillaan vuoto Lumijoen suuntaan oli 3000-4000 m³/tunnissa. Yhteensä sekä etelän että pohjoisen vesistöihin pääsi vuodon seurauksena yli 2000 kg nikkeliä, 1000 kg sinkkiä, 70 kg uraania, 60 kg kobolttia ja lisäksi noin 150 tonnia rautaa ja mangaania. Esimerkiksi nikkelpäästö oli noin seitsemänkertainen ja sinkkipäästö kymmenkertainen verrattuna vuoden 2010 kokonaiskuorimitukseen. (Kauppi ym. 2013, 26- 27.)

Huhtikuun alussa 2013 Talvivaarassa sattui uusi kipsisakka-altaan vuoto, jolloin vuoto-kohta oli marraskuussa vuotaneen ykköslohkon viereisessä kakkoslohkossa. Vuotokohta paikannettiin nopeasti, minkä ansiosta vuoto saatiin tukittua pian. Vuotaneen veden määräksi arvioitiin noin 400 000 m³, kun altaan vesitilavuus oli noin 620 000 m³. Vuotovedet saatiin talteen turvapadoille, jossa ne puhdistettiin. (Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj 2013a.)

3.2 Tutkittavat näytteet

Talvivaaran lähivesistöjen näytteitä ovat aiemmin omissa kandidaatintöissään tutkineet Eero Makkonen ja Joonas Hallinen Tampereen Teknilliseltä Yliopistolta. Makkonen aloitti työnsä keväällä 2012 ja Hallinen jatkoi tutkimusta syksyllä 2012. Makkosen työn aiheena oli Talvivaaran jätevesien metallipitoisuuden vaikutus alapuolisten vesistöjen orgaanisen aineen käyttäytymiseen, missä hän perustelee tutkimuksen jatkamista sillä, että näytteiden molekyylikokojakaumasta on selvästi nähtävissä NOM:n määrän pieneminen ja suurten fraktioiden väheneminen (Makkonen 2013, 22-23). Hallisen tutki-

muksen aiheena taas oli Talvivaaran kipsisakka-altaan vuoto 2012 ja hänen tuloksensa tukevat edelleen Makkosen esittämää hypoteesia humuksen saostumisesta (Hallinen 2013, 33-34). Kuviossa 2 on esitetty aikajanana eri tutkimukset ja lisäksi kuvaajaan on merkitty kipsisakka-altaan vuodot.



KUVIO 2. Aikajana, jossa on esitetty tähänastiset tapahtumat ja tutkimukset keväästä 2012 alkaen.

Tässä työssä tarkasteltavat näytteet (47 kpl) on otettu maalis-heinäkuussa 2013 ja saatuja tuloksia on vertailtu tulosten tarkastelussa myös Makkosen ja Hallisen saamiin tuloksiin. Näytteet ovat peräisin Oulujoen- sekä Vuoksenvesistöistä, joihin Talvivaara laskee puhdistettuja jätevesiä. Eteläisellä reitillä, kaivospiirin ulkopuolella, lähin järvi on Ylä-Lumijärvi, mistä laskee Lumijoki Kivijärveen ja edelleen Kivijoki Laakajärveen sekä Laakajoki Kiltuanjärveen. Pohjoisella eli Oulunjoenreitillä kaivoksen jälkikäsitteily-yksikön jälkeen ensimmäisenä vastaanottajajärvenä on Salminen, minkä jälkeen tulevat Kalliojärvi, Kalliojoki, Kolmisoppi, Tuhkajoki, Jormasjärvi, Jormasjoki sekä Nuasjärvi. (Kauppi ym. 2013, 7.)

Taulukossa 2 ovat näytepaikat ja niiden etäisyydet Talvivaarasta. Lastukoski ja Melalahti toimivat vertailupaikkoina, jotka sijaitsevat yli 100 kilometrin päässä kaivosalueesta. Taulukossa 2 esitettävien paikkojen lisäksi tutkittavina olivat myös Salminen, Pirttipuro ja Härkäpuro, joista Härkäpuro sijaitsee kaivospiirin alueella Härkä- ja Kuusilammen välissä, Salminen kipsisakka-altaan läheisyydessä ja Pirttipuro lähellä Kuusilammen avolouhosta. Pirttipuro laskee Talvijokeen, joka taas laskee edelleen Jormasjärveen. Etäisyydet on laskettu tehdasalueesta. Kuvaan 4 on merkitty näytepaikat, lukuun ottamatta Lastukoskea ja Melalahtea. Ne sijaitsevat yli 100 kilometriä kaivoksesta etelään ja toimivat tutkimuksessa vertailupaikkoina.

TAULUKKO 2. Näytepaikat ja niiden etäisyydet Talvivaarasta.

Vuoksen vesistö	Etäisyys Talvivaarasta (km)	Oulujoen vesistö	Etäisyys Talvivaarasta (km)
Lumijärvi	5	Tuhkajoki	5
Kivijärvi	10	Jormasjoki	10
Laakajärvi	20		
Kiltuanjärvi	25		
Lastukoski	100		
Melalahti	150		



KUVA 4. Tutkimuksen näytepaikkojen sijainnit (Maanmittauslaitos 2013, muokattu).

3.3 Analyysimenetelmät

Näytteistä määritettiin pH, sameus, sähkönjohtokyky, väri, liuenneen orgaanisen hiilen määrä (DOC, dissolved organic carbon) sekä molekyylikokojakauma ja sulfaatti HPSEC-menetelmällä. Lisäksi muutamasta näytteestä määritettiin sulfaattia ionikromatografilla. Analyysit suoritettiin Tampereen Teknillisellä Yliopistolla, Kemian ja biotekniikan laitoksen laboratorioissa kesällä 2013. Näytteitä ei kestäväoity ja ne säilytettiin analyysien välillä pimeässä ja viileässä.

3.3.1 Perusparametrit

Näytteiden pH mitattiin suodattamattomista näytteistä WTW 3210 pH-mittarilla. Sähkönjohtavuudella mitataan liuenneiden suolojen määrää vesissä. Merivedet ovat järvi- ja suolaisempia, joten myös niiden sähkönjohtokyky on suurempi. Sähkönjohtavuutta voivat lisätä esimerkiksi sulfaatti tai kloridit, jätevedet sekä peltolannoitus. Sähkönjohtavuuden yksikkö on joko mS/m (millisiemens/metri) tai $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mikrosiensenttimetri). (Valtion ympäristöhallinto 2011b.) Näytteiden johtokyky mitattiin suodattamattomista näytteistä WTW LF 95/SET –mittarilla.

Näytteistä määritettiin ns. ”todellinen väri” eli ne suodatettiin 0,45 μm :n suodattimella ennen määrittämistä, jolloin saatiin tietää väri, joka aiheutuu vedessä liuenneina olevista värillisistä aineista (Valtion ympäristöhallinto 2011c). Määrittämiseen käytettiin komparaattorimenetelmää ja Lovibond Daylight 2000 –mittaria.

Kirkkaus on erittäin tärkeä tekijä, kun puhutaan veden kunnosta. Veden sameuteen vaikuttavat suspendoituneet materiaalit, kuten savi, liete tai mikroskooppiset organismit. Sameutta määritetään mittaamalla valonsirontaa ja sen yksikkö on NTU (nephelometric turbidity unit). Näytettä verrataan standardin aiheuttamaan valonsirontaan samoissa olosuhteissa. Sameus on sitä suurempi, mitä suurempi on sironneen valon intensiteetti. (American Public Health Association ym. 1995, 2-8.) Näytteet määritettiin suodattamattomina HACH 2100A –sameusmittarilla.

Näytteiden liuennut orgaaninen hiili määritettiin standardin SFS-EN 1484 mukaan, suodattamalla näyte 0,45 µm:n suodattimella. (SFS-EN 1484 1997). Laitteena käytettiin Shimadzu TOC-5000 –laitetta, johon oli yhdistetty Shimadzu ASI-5000 autosampler.

3.3.2 HPSEC

Näytteiden molekyylikokojakaumaa määritettiin HP1100-nestekromatografilla, jossa kolonnina käytettiin SEC-kolonnia (size exclusion chromatography). Työssä käytettiin TSKgel G3000SW 7,5mm x 30cm kolonnia, joka oli pakattu 10 µm geelipartikkeleilla. Detektorina laitteessa oli UV-Vis diodirividetktori (DAD, Diode Array Detector) ja aallonpituutena käytettiin 254 nm. Eluenttina oli 0,01 molaarinen natriumasetaatti, joka suodatettiin 0,45 µm:n kalvosuodattimella. Samaa metodia on käytetty aiemmin NOM-tutkimuksissa ja se on todettu toimivaksi humuksen määrittämisessä. (Szabo & Tuhkanen 2010, 780.) Näytteet suodatettiin 0,45 µm:n ruiskusuodatuksella näytepulloihin, laitteen tukkiutumisen estämiseksi. Taulukossa 3 on esitetty analyysissä käytettävät parametrit.

TAULUKKO 3. SEC:n parametrit molekyylikokojakauman ja sulfaatin määrittämisessä.

Laitteisto	HPLC, HP1100
Menetelmä	HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography)
Kolonne	TSKgel G3000SW 7,8mm × 30,0 cm
Eluentti	0,01M natriumasetaatti
Ajoaika	15 minuuttia
Injektio-tilavuus	20 ul
Virtausnopeus	1,0 ml/min
Aallonpituus	254 nm (humus), 200 nm (sulfaatti)
Detektori	UV-Vis diodirividetktori

Laitteella ajettiin myös molekyylikokostandardiliuokset, joihin käytettiin polystyreeni-sulfonaatteja (PSS ja Fluka). Standardit olivat molekyyli-painoltaan 210, 2220, 3600, 4300, 6800 ja 13 000 Da (Dalton). Lisäksi määritettiin tyhjättilavuus (void volume) Blue Dextranilla (1 000 000 Da) sekä läpäisytilavuus (permeation volume) asetonilla (58 Da). (Szabo ym. 2010, 780.)

Kromatogrammit integroitiin käyttämällä ohjelman automaattista integrointia ja tulosten analysoinnissa käytettiin piikkien pinta-aloja. Ensimmäisenä eluoitunut piikki viittaa suurimman molekyylikoon fraktioon ja viimeinen piikki pienimpään fraktioon. Kaikki-

en piikkien kokonaiskorkeus kertoo koko NOM:n määrän näytteessä. (Matilainen 2007, 28.)

3.3.3 Ionikromatografia

Osasta näytteitä määritettiin sulfaattipitoisuutta HPSEC:n lisäksi myös ICS-1600 ionikromatografilla. Kolonnina oli IonPac AS4A-SC anioninvaihtokolonne ja laitteessa oli myös ASRS-300 -supressori. Eluenttina oli 1,9 mM natriumkarbonaattia ja 1,7 mM natriumvetykarbonaattia. Ajoaika menetelmässä oli 20 minuuttia ja virtausnopeus oli 1,0 ml/min. Detektorina oli johtokykydetektori. Menetelmäparametrit on esitetty myös taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Ionikromatografian parametrit sulfaatin määrittämiseen.

Laitteisto	ICS-1600
Kolonne	IonPac AS4A-SC anion exchange column, 30 °C
Supressori	ASRS-300 supressor (2 mm)
Eluentti	1.9 mM Na ₂ CO ₃ ja 1.7 mM NaHCO ₃
Ajoaika	20 min
Injektio-tilavuus	10 ul
Virtausnopeus	1,0 ml/min
Detektori	johtokykydetektori

Näytteet suodatettiin 0,45 µm:n ruiskusuodatuksella ennen mittausta. Osa näytteistä laimennettiin 100-kertaisesti MilliQ-vedellä, sillä SEC-tulosten perusteella osa näytteistä sisälsi huomattavan määrän sulfaattia. Näytteet laitettiin 5 ml:n näyteputkiin, joista poistettiin ilmakuplat. Standardeja ei valmistettu, vaan tulosten analysoinnissa käytettiin aiemmin koneelle ajettua sulfaattistandardisuoraa.

3.4 Sulfaatin määrittäminen SEC-menetelmällä

Sulfaattia määritettiin näytteistä molekyylikokojakauman tapaan HP-1100-nestekromatografilla, SEC-kolonnilla. Myös parametrit sulfaatin määrittämisessä olivat samat, ainoastaan aallonpituudeksi muutettiin 200 nm (ks. taulukko 3, 23). Standardiliuokset valmistettiin natriumsulfaatista ja niiden pitoisuudet olivat 0,7; 1,0; 2,0; 3,0;

4,0; 5,0; 6,0 ja 7,0 g/l. Standardit mitattiin kolmena eri päivänä viikon aikana, samoissa olosuhteissa ja samoilla parametreilla.

3.4.1 Lineaarisuus ja tarkkuus

Menetelmän lineaarisuutta määritettiin standardisuoran avulla. Tuloksista piirrettiin kuvaajat, johon y-akselille tuli piikin pinta-ala ja x-akselille standardin laskennallinen pitoisuus. Kuvaajien avulla laskettiin korrelaatiokertoimet sekä residuaalit eli jäännökset lineaarisen regression menetelmälle, joiden avulla määritettiin menetelmän lineaarisuutta. Residuaalit laskettiin kalibrintipisteille ja niistä piirrettiin kuvaaja. Mikäli pisteet ovat jakautuneet tasaisesti viivan molemmin puolin, voidaan kalibrintisuoraa pitää lineaarisena. (Dong 2006, 231-232, Jaarinen & Niiranen 2008, 25.)

Mittaustarkkuudella tarkoitetaan sitä, kuinka lähelle näytteen mitattu ja laskennallinen arvo saadaan määritettyä. Mittaustarkkuus ilmoitettiin muodossa mittaustulos \pm keskihajonta. (Dong 2006; 232.) Ensimmäisessä ajossa jokainen standardi ajettiin kolme kertaa, jolloin saatiin laskettua päivän sisällä tapahtuva vaihtelu mittaustuloksille. Näistä kolmesta yhden päivän aikana tehdyistä mittauksista laskettiin keskiarvo, jota käytettiin kahden muun päivän mittaustuloksien kanssa päivien välisen vaihtelun laskemiseen.

3.4.2 Määrittys- ja toteamisraja

Kaksi tärkeää arvoa, jotka menetelmän validoinnissa tulee määrittää, ovat toteamisraja (LOD, limit of detection) sekä määrittysraja (LOQ, limit of quantitation). Toteamisraja on näytteen pienin pitoisuus tai määrä, joka voidaan detektoida ja joka eroaa selvästi nollanäytteestä. Määrittysraja on analyytin pienin pitoisuus, joka antaa vasteen, mikä voidaan määrittää tietyllä luotettavuustasolla. LOQ on yleensä noin kolme kertaa LOD. Sekä LOD että LOQ voidaan määrittää standardisuoran kulmakertoimen ja leikkauspisteen avulla. (Snyder, Kirkland & Glajch 1997, 695; Dong 2006, 232, 234.)

4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

4.1 Perusparametrit

Näytteenottopaikat ja -ajat maalis-heinäkuulta ovat liitteessä 1. Näytteenottopaikat ovat kaikissa kuvioissa siten, että Talvivaarasta kauimpana olevat pisteet ovat reunimmaisina, vasemmalla puolella ovat Oulunjoen näytteet ja oikealla puolella Vuoksenjoen näytteet. Ensimmäisiin kuvaajiin on myös piirretty nuolet, jotka osoittavat suunnan. Salmiinen, Härkäpuro ja Pirttipuro on sijoitettu keskelle, sillä ne sijaitsevat lähimpänä kaivosaluetta. Tuloksissa on esitetty pH, DOC, sameus, väri sekä sähkönjohtokyky siten, että ensin on taulukoitu uudet, maalis-heinäkuussa otetut näytteet, jonka jälkeen tuloksia on vertailtu Makkosen (2013) ja Hallisen (2013) aiemmin saatuihin tuloksiin.

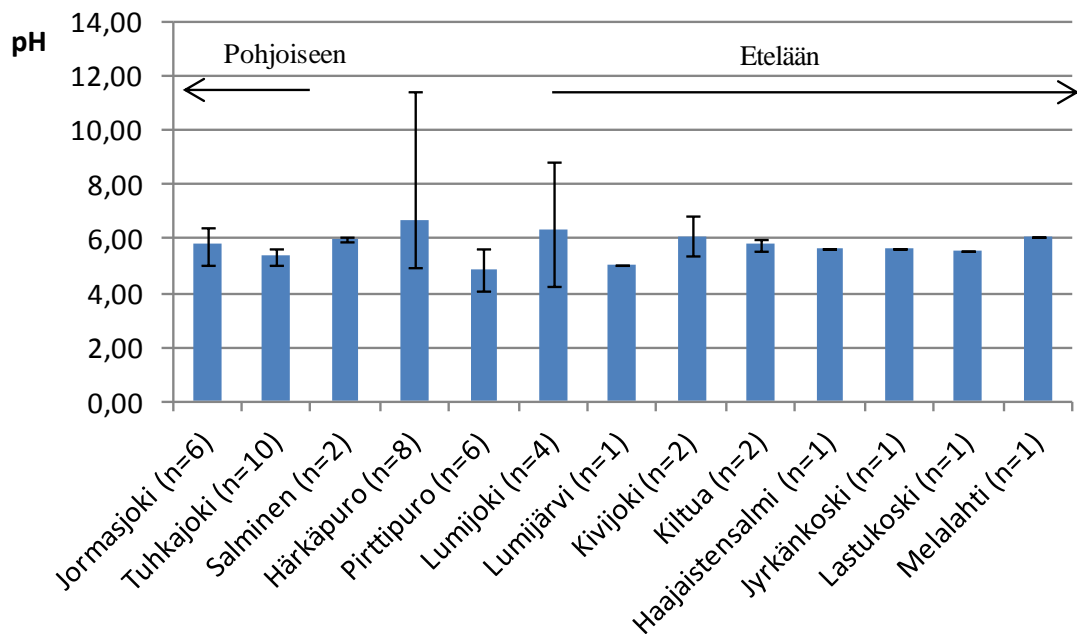
Kuvioissa 3, 5, 7, 9, 10 ja 12 on esitetty pylväskaaviona maalis-heinäkuun näytteistä mitatut pH-arvot, sameus, väriluku, DOC ja sähkönjohtokyky. Siniset palkit vastaavat näytteistä mitattujen tulosten keskiarvoa ja mustilla palkeilla on esitetty tulosten vaihteluväli. Näytepaikan perään on taulukossa kirjoitettu, kuinka monesta näytteestä keskiarvo on laskettu. Kaikkien näytteiden tulokset mittauksista on esitetty liitteissä 2, 3, 4, 5 ja 6.

Kuvioissa 4, 6, 8, 11 ja 13 on eri näytepaikkojen pH-arvoja, DOC-arvoja, väriluku, sameus sekä sähkönjohtokyky kaikista kolmesta tutkimuksesta. Tuloksissa on tarkasteltu ainoastaan yhden mittauksen tulosta, ei keskiarvoja näytepaikkojen tuloksista. Vaihe 1 viittaa Makkosen tutkimukseen, mihin näytteet on otettu toukokuussa 2012, vaihe 2 Hallisen tutkimukseen välillä loka-marraskuu 2012 ja helmi-maaliskuu 2013 ja tämä tutkimus on vaihe 3, mihin näytteet on valittu toukokuulta 2013.

4.1.1 pH, väri ja liuennut orgaaninen hiili

Kuten kuviosta 3 voidaan todeta, on pH melko samalla tasolla lähes kaikissa näytepisteissä. Ainoastaan Pirttipuron ja Lumijärven tulokset eroavat selvästi muista, ollen keskiarvoltaan noin 5. Pirttipuroon ei Talvivaaraan mukaan johdeta lainkaan vesiä, toisin

kuin Härkäpuroon. Salmisen pH on noussut selvästi syksyllä mitatuista näytteistä, mikä voitaneen selittää kipsisakka-altaan vuodon jälkeisillä vesien kalkituksilla.

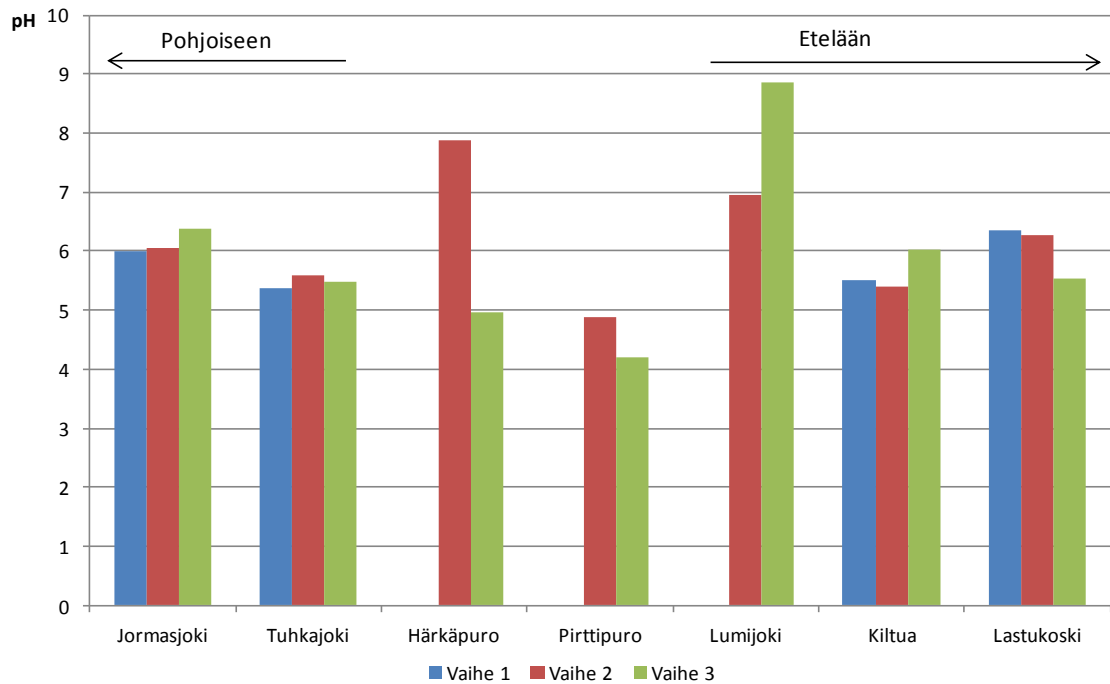


KUVIO 3. Näytteistä mitattujen pH-arvojen keskiarvot ja vaihteluvälit Oulujoen (pohjoiseen) ja Vuoksen vesistön valuma-alueille (etelään).

Härkäpuron näytteissä, ei keskiarvoon otettu lainkaan kahta näytettä, jotka olivat 11.6. ja 19.6. otettuja, koska arvot poikkesivat niin paljon muiden näytteiden tuloksista. pH:t olivat näissä näytteissä 10,9 ja 11,5. Arvot on huomioitu kuitenkin vaihteluvälissä, josta nähdäänkin, että suurimman ja pienimmän pH-arvon välillä on Härkäpuron näytteissä yli 6:n yksikön heitto. Härkäpuron korkeisiin pH-arvoihin voi olla syynä vesien kalkitseminen, mikä saattaa hetkellisesti nostaa pH:ta. Tulokset ovat olleet korkeita myös edellisissä tutkimuksissa ja vaihteluväli on ollut silloinkin suuri (Hallinen 2013, 15).

Lumijoen neljässä näytteessä oli melko suurta vaihtelua. Maaliskuussa otetuissa näytteissä pH oli hieman yli 4, kun huhti-toukokuun näytteissä pH oli noussut jo kahdeksaan. Tähän syynä on hyvin todennäköisesti kipsisakka-altaan vuoto, jonka seurauksena vesiä neutraloitiin kalkilla, joka nostaa pH-arvoja. Myös Hallisen tutkimuksessa (2013, 15) Lumijoen pH talvella 2013 on ollut noin 4, joten pH:n nousu on tapahtunut kipsisakka-altaan vuodon jälkeen.

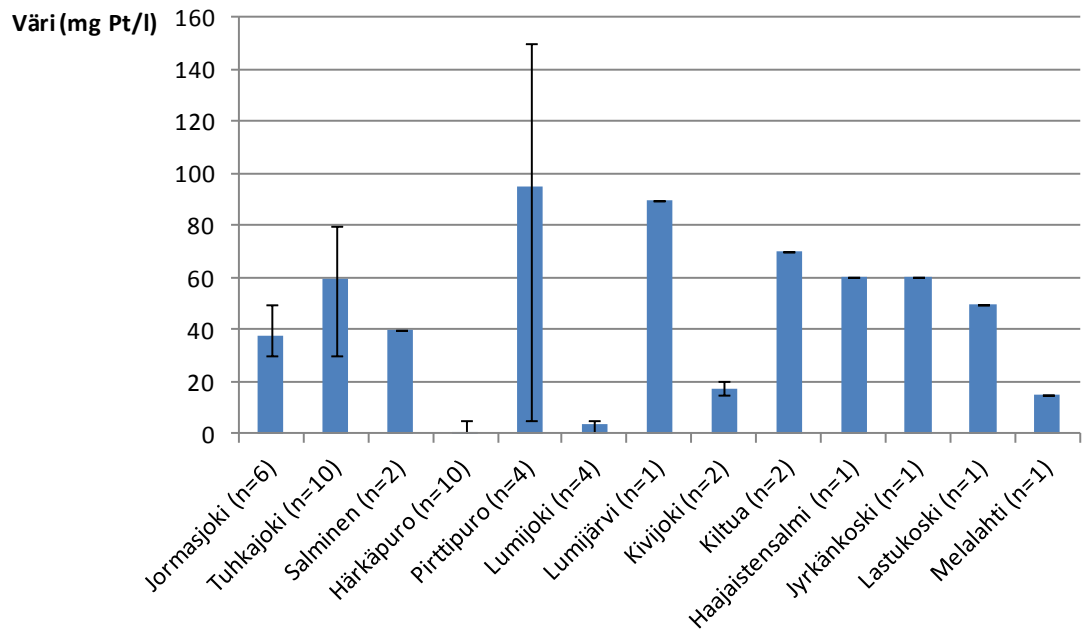
Kuten kuvioista 4 nähdään, ovat Jormasjoen sekä Tuhkajoen näytteiden pH-arvot pysyneet melko samoina kaikissa kolmessa tutkimuksessa. Makkosen tutkimuksessa ei ollut lainkaan Härkäpuron, Pirttipuron eikä Lumijoen näytepisteitä, jotka edustavat aikaa ennen kipsisakka-altaiden vuotoa, joten niiden kohdalla vertailua on tehty ainoastaan Hallisen ja tämän tutkimuksen välillä. Selvästi eniten heittelyä tuloksissa on Härkäpuron ja Lumijoen näytteissä. Muuten tulokset ovat pysyneet tasaisina.



KUVIO 4. pH-arvojen vertailua eri tutkimusten välillä.

Kuten kuvioista 3 todettiin, Härkäpurossa pH:n vaihtelu on ollut erittäin suurta, johtuen varmasti suurimmaksi osaksi kalkituksesta. Lumijoki taas on ensimmäisenä näytepaikkana Vuoksen vesistöissä, jolloin siihen vaikuttaa eniten vesien neutraloinnit sekä esimerkiksi vuotopäästöt. Tämän vuoksi pH vaihtelee Härkäpuron tavoin melko paljon. Lastukosken pH on muuttunut hieman happamammaksi, mutta muutos on kuitenkin sen verran pieni ja näytepaikka sijaitsee melko kaukana kaivoksesta, joten on vaikea sanoa johtuuko pH:n lasku Talvivaaran toimista vai mahdollisesti jostain muusta.

Kuviosta 5 nähdään, että veden värin vaihtelu eri näytepisteiden välillä on suurta. Väri-luku näyttää pienenevän mentäessä kauemmaksi Talvivaarasta, mikä kertoo siitä, että humus saostuu metallipitoisten jätevesien vaikutuksesta. Veden väriluvulle on annettu myös viitearvot. Keskiarvo Suomen vesistöissä on 50 mg Pt/l ja vesi on kirkasta väri-luvun ollessa alle 15 mg Pt/l (Valtion ympäristöhallinto 2011c).

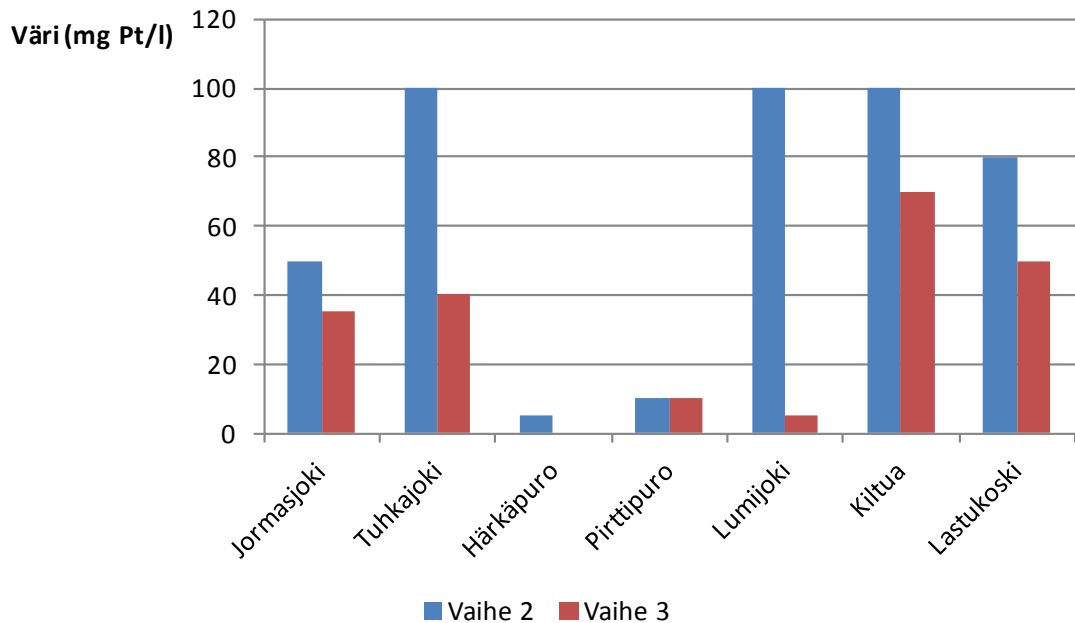


KUVIO 5. Näytteistä mitattujen värilukujen keskiarvot ja vaihteluvälit.

Etenkin Pirttipurossa, Jormasjoessa ja Tuhkajoessa vaihtelu on ollut suurta. Muiden osalta väriluvut ovat olleet eri näytteenottoaikoina lähes samat. Salmisessa luku on selvästi noussut syksyn tuloksista, jolloin väriluvuksi mitattiin vain 10. Pirttipuron tuloksista on jätetty pois toukokuussa mitatut tulokset, jotka olivat 5 ja 10, koska ne vääristäisivät keskiarvotulosta liikaa. Vaihteluvälissä tulokset on kuitenkin huomioitu. Pirttipuron vaihtelu on ollut suurta myös Hallisen tutkimuksessa (2013, 17), mutta tulokset ovat aiemmin olleet huomattavasti pienempiä. Tämä viittaisi siihen, että mahdollisesti myös Pirttipuroon pääsee ajoittain metallipitoista jätevettä, joka aiheuttaa suuret vaihtelut. Syynä pieniin värilukuihin voi olla myös sulamisvedet, mitkä laimentavat vesiä.

Lumijoessa väriluku on edelleen pysynyt pienenä kuten kevään 2013 tuloksissakin, mihin syynä on todennäköisesti juoksetettavien vesien vaikutus veden orgaaniseen ainekseen. Keväällä syynä voivat olla myös sulamisvedet, jotka kirkastavat vesiä. Lumijoen jälkeen Kiltuan, Haajaistensalmen, Jyrkänkosken sekä Lastukosken näytepaikkojen väriluvut ovat melko lähellä toisiaan sekä Ympäristöhallinnon (2011c) antamaa keskiarvoa. Kivijoen ja Melalahden tulokset taas ovat selvästi pienemmät, alle 20 mg Pt/l. Tästä voidaan päätellä, että juoksetusvedet eivät vaikuta kauimmaisten näytepaikkojen orgaanisen aineksen saostumiseen yhtä vahvasti kuin Lumijoen, mikä on kaivokselta lähettävässä ensimmäinen näytepaikka.

Kuviosta 6 nähdään, että värilukujen vaihtelu on ollut suurta tutkimusten välillä ja luvut ovat selvästi pienentyneet syksyn 2012 ja alkuvuoden 2013 tuloksista. Makkosen tutkimuksessa ei ollut mitattu lainkaan näytteiden värilukuja, joten vertailu on tehty ainoastaan Hallisen ja tämän tutkimuksen välillä. Hallisen Tuhkajoen ja Jormasjoen näytteet on otettu ennen ensimmäistä kipsisakka-altaan vuotoa, joten etenkin niissä näkyy selvästi metallien saostava vaikutus orgaaniseen ainekseen.

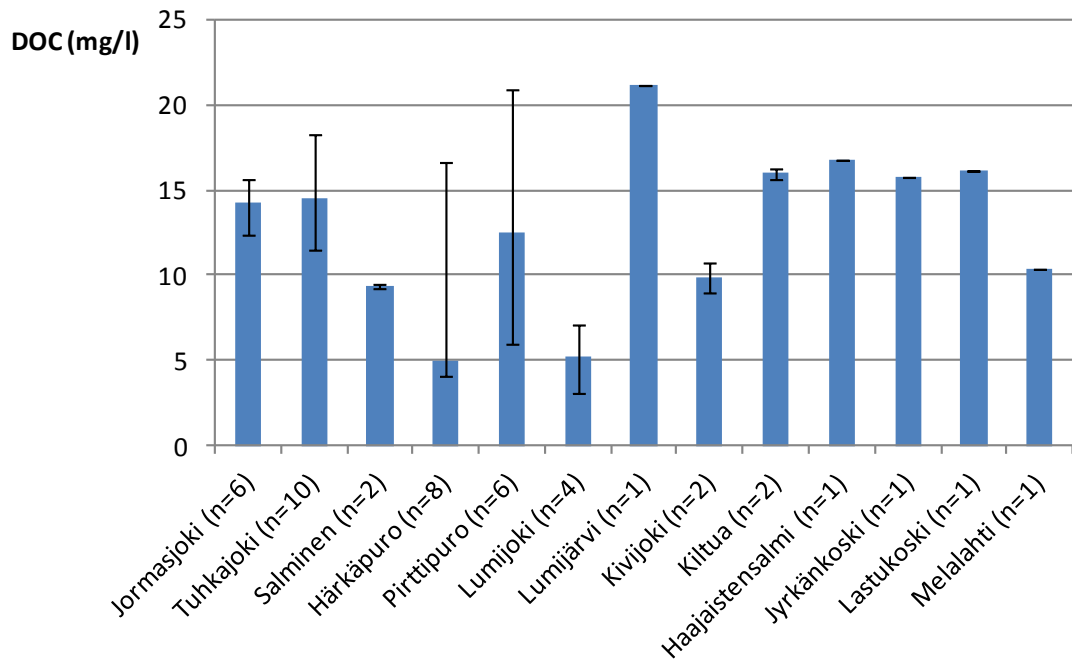


KUVIO 6. Värilukujen vertailua eri tutkimusten välillä.

Myös Hallisen Lumijoen näyte on otettu marraskuun kipsisakka-altaan vuodon alussa, jolloin vuodon vaikutukset eivät ole vielä nähtävillä, toisin kuin toukokuussa otetussa näytteessä, jossa väriluku on jo lähellä nollaa. Myös Kiltuan ja Lastukosken väriluvut ovat laskeneet selvästi alkuvuoden 2013 arvoista. Tähän saattaa olla osittaisena syynä myös sulamisvedet. Etenkin kaivosalueella sijaitsevan Härkäpuron väriluku on ollut hyvin pieni koko ajan, mikä kertoo siitä, että orgaanisen aineen määrä vedessä on vähäinen. Pirttipuron tulokset ovat vaihdelleet selvästi Härkäpuroa enemmän, mikä nähdään myös kuviosta 5, vaikka tässä vertailussa arvo on molemmissa mittauksissa sama.

DOC-pitoisuus ja väri kertovat molemmat veden orgaanisen aineen määrästä. Jos verrataan kuvioita 5 ja 7, voidaan todeta että nämä arvot ovat selvästi yhteydessä toisiinsa. DOC:n määrä on pieni Härkäpuron ja Lumijoen näytteissä, noin 5 mg/l, kuten oli myös näiden näytepaikkojen väriluku. Lumijärnessä taas DOC-pitoisuus on suuri, yli 20 mg/l, kuten oli värilukukin (90 mg Pt/l). Härkäpuron suuri vaihteluväli selittyy sillä, että jäl-

leen kahdessa näytteessä oli selvästi suurempi DOC-pitoisuus kuin muissa, joten niitä ei otettu lainkaan keskiarvon laskentaan. Näytteet olivat samat, joissa oli erittäin korkea pH, joten näytteidenoton aikana on selvästi tapahtunut jotain, mahdollisesti ylijäämävesien juoksumus, koska useammat arvot heittelevät niin paljon muista mitatuista näytteistä.

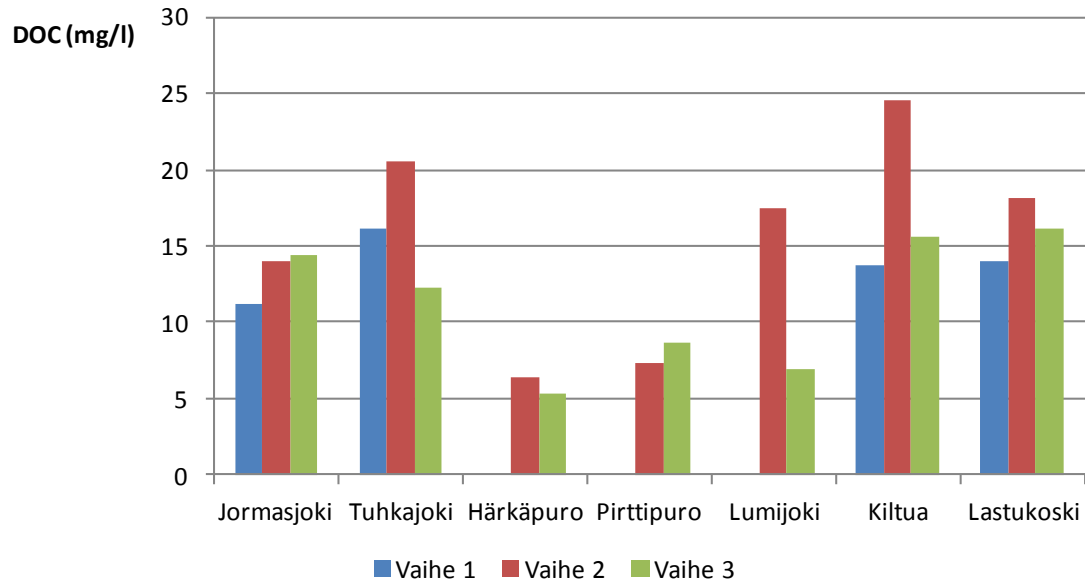


KUVIO 7. Näytteistä mitattujen DOC-pitoisuuksien keskiarvot ja vaihteluvälit.

Eniten eroavuutta DOC-pitoisuudessa verrattuna väriarvoon on Pirttipuron, Kivijoen ja Jormasjoen näytteissä. Erityisesti Pirttipuron DOC-pitoisuus on hyvin pieni verrattuna sen väriarvoon. Toisaalta myös vaihteluväli on erittäin suuri sekä DOC-pitoisuudessa että väriarvossa, mikä selittää osittain tuloksia. Aiemmassa Hallisen tutkimuksessa (2013, 18) DOC-pitoisuuden vaihteluväli on ollut Jormasjoessa erittäin suuri, mutta se on nyt selvästi tasoittunut ja pienempi.

Kiltuan, Haajaistensalmen, Jyrkänkosken ja Lastukosken DOC-pitoisuudet myötäilevät mitattuja värilukuja, eikä niissä ole havaittavissa mitään selkeää eroa. Tosin näytteitä on otettu näistä paikoista vain kaksi tai yksi, jolloin myöskään vaihtelua ei pystytä tarkastelemaan samalla tavalla kuin esimerkiksi Tuhkajoen näytteistä.

Kuviossa 8 on esitetty DOC-pitoisuuksia samoista näytepaikoista eri tutkimusten välillä. Suurimmassa osassa näytteistä voidaan todeta, että DOC-pitoisuudet ovat selvästi pienentyneet ja muutamassa näytteessä pitoisuudet ovat pysyneet melko samoina.



KUVIO 8. DOC-pitoisuuksien vertailua eri tutkimusten välillä.

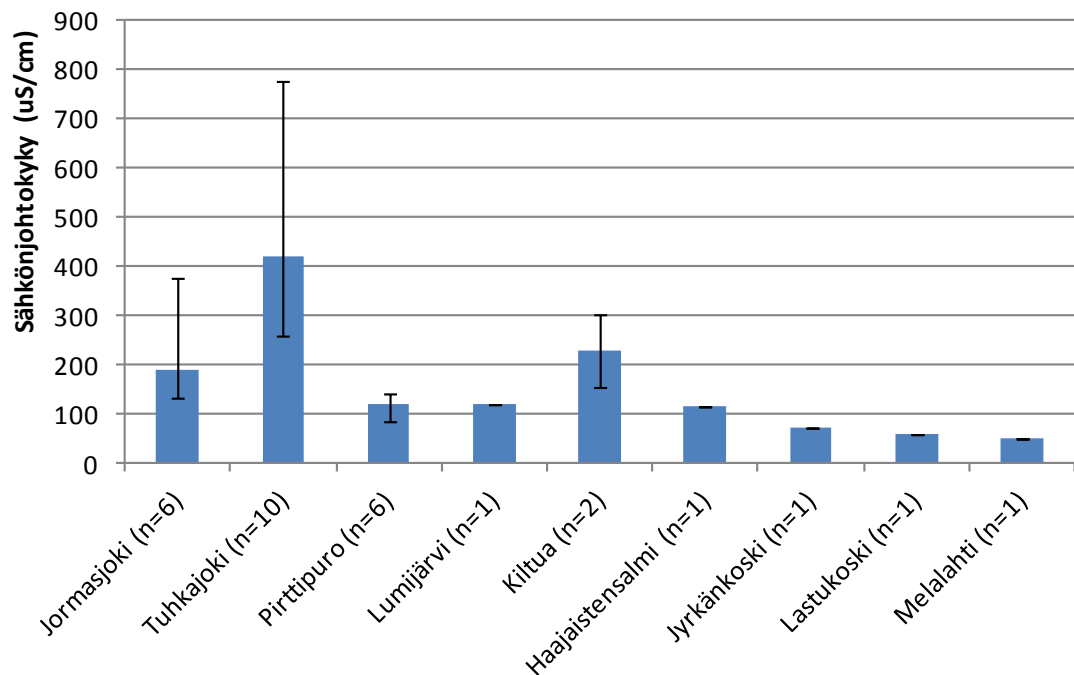
Kaikista tasaisimpana pitoisuudet ovat pysyneet Jormasjoessa, koska sitä edeltäneen Jormasjärven tilavuus on suuri ja se puskuroiden veden laadun vaihteluja. Pohjoisella reitillä voidaan nähdä myös se, että Makkosen ja Hallisen näytteiden välillä näkyy selvä pitoisuuden lasku mentäessä kauemmaksi Talvivaarasta, mutta uudemmissa näytteissä tilanne näyttäisi tasoittuvan, eivätkä erot ole enää niin suuret. Myös Hallinen toteaa tutkimuksessaan (2013, 19), että kevään näytteiden osalta Jormasjoen ja Tuhkajoen erot DOC-pitoisuuksissa eivät ole enää yhtä suuret kuin syksyn näytteissä ja tämä voidaan todeta myös kuvioista 7.

Härkäpuron ja Pirttipuron näytteissä pitoisuudet ovat edelleen pysyneet pieninä eli orgaanisen aineksen määrä näissä kaivosalueen puroissa on vähäinen. Lumijoen kohdalla on tapahtunut selvästi suurin muutos DOC-pitoisuudessa, mihin yhtenä syynä on varmasti humuksen saostuminen metallipitoisten jätevesien vaikutuksesta. Myös Kiltuan pitoisuus on pienentynyt selvästi. Molemmat näytteet on otettu Kiltuan voimalan näytteenottopisteeltä, joten suureen vaihteluun saattaa löytyä syy esimerkiksi kanavan virtaamista ja myös sulamisvesistä, sillä Hallisen näyte on otettu helmikuussa ja tämän tutkimuksen näyte toukokuussa. Vertailupaikka Lastukosken DOC-pitoisuudet ovat

pysyneet hyvin tasaisina tarkasteluvälillä, joten kaivoksen vaikutukset eivät ylety vielä ainakaan kovin selkeästi sinne asti.

4.1.2 Sähkönjohtokyky ja sameus

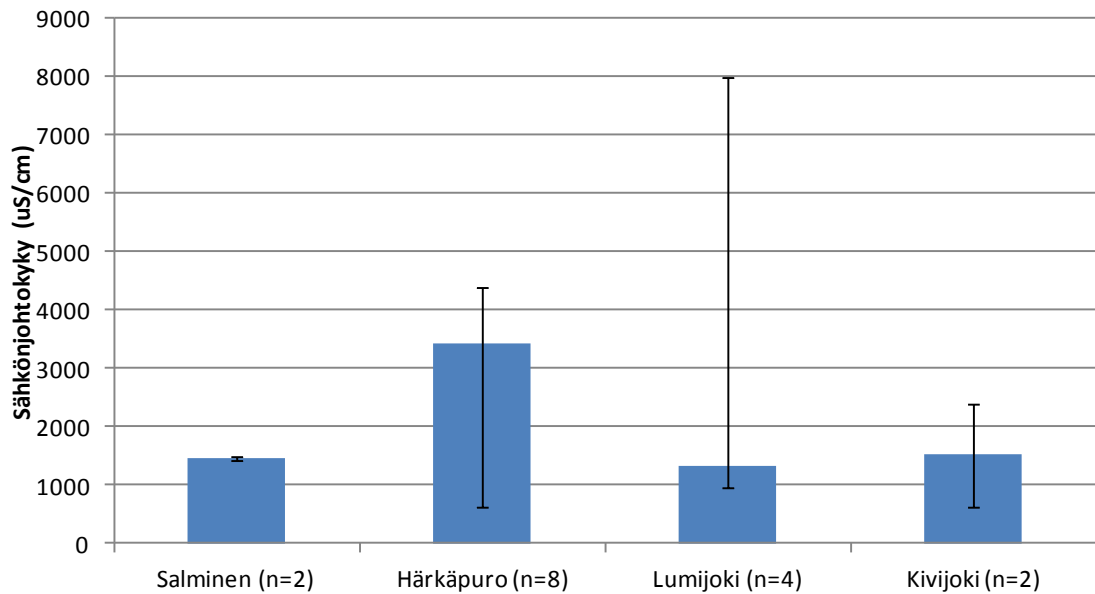
Näytteiden sähkönjohtokyky on esitetty kahdessa eri kuviossa, koska erot olivat huomattavan suuret näytepaikkojen välillä. Kuviossa 9 ovat näytepaikat, missä johtokyky oli selvästi alhaisempi, kuin kuviossa 10 olevien Salmisen, Härkäpuron, Lumijoen ja Kivijoen näytepaikkojen. Suomen sisävesissä sähkönjohtokyky on yleensä 50-100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Valtion ympäristöhallinto 2011b). Kuten kuvioista 9 voidaan todeta, ainoastaan Jyrkänkosken, Lastukosken ja Melalahden sähkönjohtokyky on alle 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Muiden näytepaikkojen osalta se vaihtelee välillä 100-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja Tuhkajoen yhdestä näytteestä on mitattu myös lähes 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sekä Tuhkajoen että Jormasjoen näytteissä vaihteluväli on ollut melko suuri.



KUVIO 9. Näytteistä mitattujen sähkönjohtokykyjen keskiarvot ja vaihteluvälit.

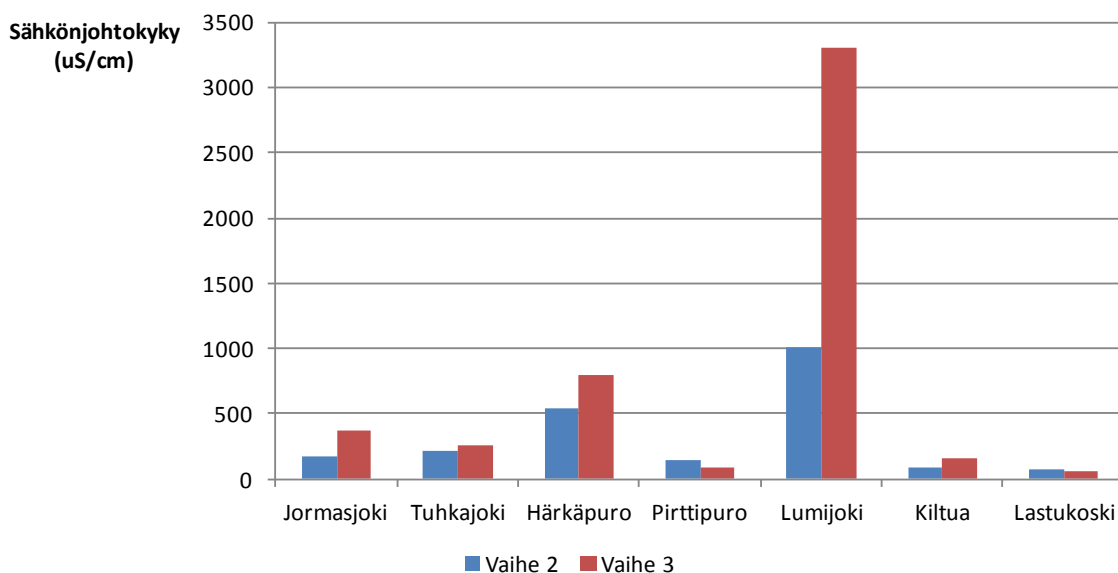
Kuviossa 10 olevista näytepaikoista mitattiin myös erittäin suuria sulfaattipitoisuuksia, joten sulfaatti on yksi selittävä tekijä alueen vesistöjen korkeaan sähkönjohtokykyyn. Sähkönjohtokyky on selvästi korkeampi kaivoksen lähistöllä sijaitsevissa näytepaikoissa ja laskee kauemmaksi mentäessä. Tämä viittaa siihen, että juoksuvedet nostavat

lähivesistöjen sähkönjohtokykyä. Etenkin Lumijoessa ja Härkäpurossa vaihtelu on ollut erittäin suurta ja pitoisuudet hälyttävän korkeita, Lumijoesta mitattu suurin arvo oli lähes 8000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja Härkäpurostakin yli 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Salmisessa, joka sijaitsee lähellä kipsisakka-allasta, vaihtelu ei ole suurta, mutta johtokyky on tasaisesti korkea. Kivijoes- ta mitatut korkeat arvot ovat mielenkiintoisia, koska Lumijärven, josta Kivijoki laskee, sähkönjohtokyky ei ole ollut kovinkaan korkea.



KUVIO 10. Näytteistä mitattujen sähkönjohtokykyjen keskiarvot ja vaihteluvälit.

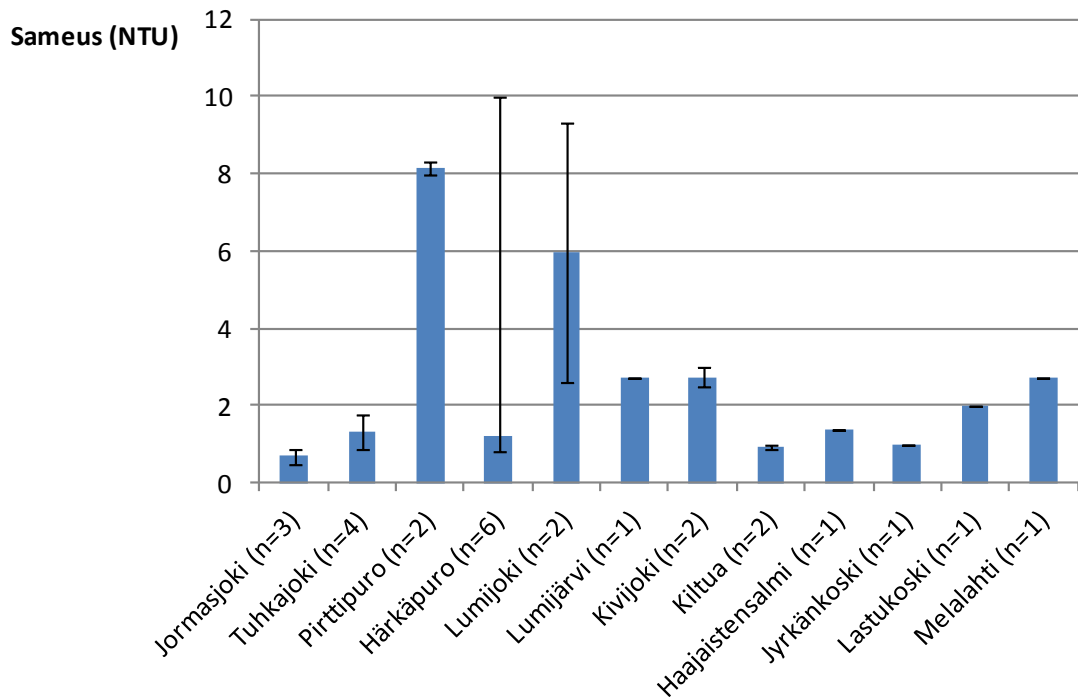
Kuviossa 11 on tehty vertailua alkuvuoden 2013 ja toukokuun 2013 tuloksista. Kuvioista voidaan nähdä, että Lumijoen sähkönjohtokyky on näytepaikoista selvästi korkein ja toukokuussa se on noussut erittäin korkeaksi. Yhtenä syynä tähän voi olla kipsisakka- altaan vuoto ja lisäksi juoksutusvedet, jotka ohjautuvat ensimmäisenä Lumijokeen. Myös Härkäpurossa johtokyky on ollut molemmilla mittauskerroilla yli 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mikä johtuu varmasti myös sen sijainnista kaivosalueella. Tuhkajoen ja Jormasjoen tulokset ovat myös normaaliarvoja korkeammat, mikä todennäköisesti johtuu siitä, että ne sijaitsevat lähempänä kaivosta kuin esimerkiksi Kiltua, jonka tulokset ovat jo lähellä normaaliarvoja.



KUVIO 11. Sähkönjohtokyvyn vertailua eri tutkimusten välillä.

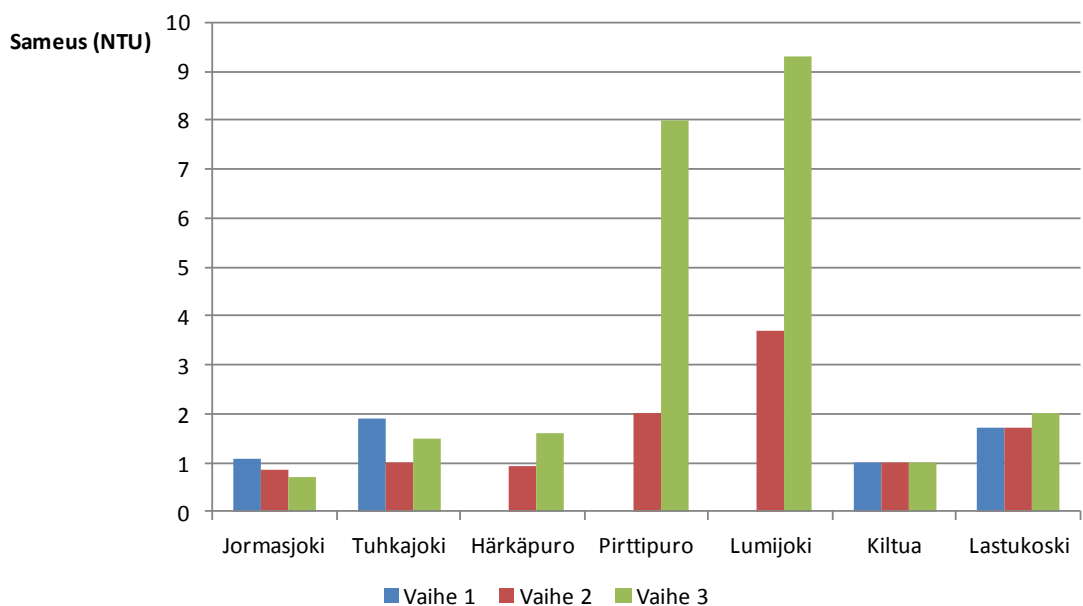
Kevään ensimmäisestä näyte-erästä ei mitattu lainkaan sameuden arvoja, joten sameuden tarkastelussa on vähemmän näytepaikkoja, kuin muissa tarkasteltavissa parametreissa. Lisäksi Härkäpuron kahdessa näytteessä oli jälleen muista näytteistä poikkeavat tulokset, joten ne on huomioitu ainoastaan vaihteluvälissä. Kuviosta 12 voidaan nähdä, että Pirttipuron ja Lumijoen sameuden-arvot ovat selvästi muita näytteenottoaikoja korkeammat. Härkäpurossa on mitattu korkein sameuden arvo, joka oli 10 NTU.

Muiden näytepaikkojen osalta sameus on ollut alhainen ja Oulunjoen virtausreitillä sameus vähenee, kun mennään kauemmaksi kaivoksesta. Kaivokselta lähtevät juoksutusvedet ovat erittäin sameita. Hallisen tutkimuksen mukaan (2013, 13) kipsisakka-altaan veden sameus on ollut mitattaessa 80 NTU. Tämä kertoo siitä, että juoksutusvedet laimenevat edetessään vesistöissä, eivätkä aiheuta sameutta enää kauempana sijaitseviin vesistöihin. Myös humuksen saostuminen ja juoksutusvesien sisältämän aineksen laskeutuminen pohjaan, voivat olla syynä siihen, että vain kaivoksen lähivesistä mitataan korkeita sameusarvoja.



KUVIO 12. Näytteistä mitattujen sameuden arvojen keskiarvot ja vaihteluvälit.

Kuviossa 13 on vertailtu kolmesta eri tutkimuksesta saatuja sameuden arvoja keskenään. Tulokset ovat hyvin tasaisia keskenään, ainoastaan Pirttipuron ja Lumijoen näytteissä on tapahtunut selvä nousu. Toisaalta Lumijoen uusista näytteistä on myös mitattu selvästi pienempiä arvoja, kuin kuviossa 13 oleva 9 NTU, joten syynä korkeaan arvoon voi olla se, että kaivokselta on juoksutettu suurempi määrä vesiä, mikä on hetkellisesti nostanut sameuden korkeammaksi. Muuten tuloksissa ei ole tapahtunut suurempia muutoksia.



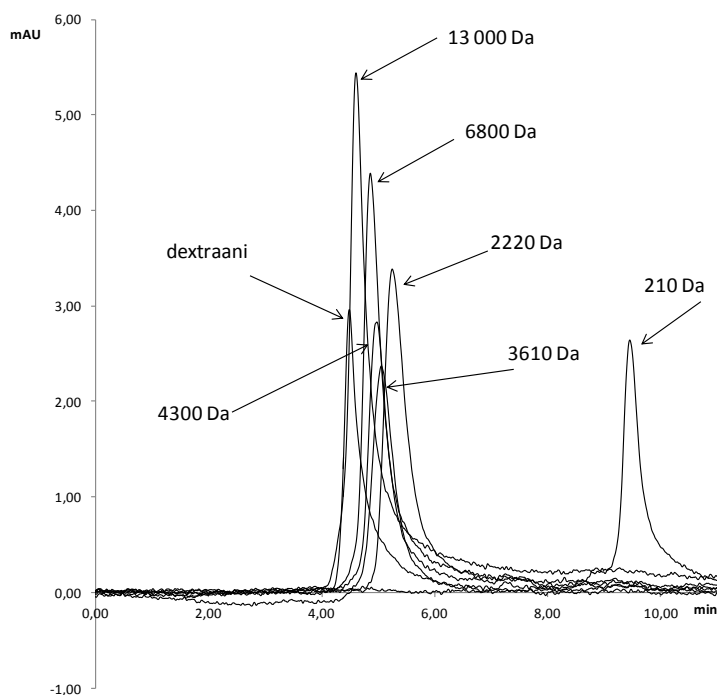
KUVIO 13. Sameuden arvojen vertailua eri tutkimusten välillä.

4.2 HPSEC

Nestekromatografilla ajettujen molekyylikokostandardien perusteella saatiin ryhmiteltyä näytteiden kromatogrammeista saadut piikit kolmeen ryhmään, niiden molekyylikoon perusteella. Standardit on esitetty omassa kappaleessaan sekä kuvaajana että taulukoituna. Näytteiden molekyylikokojakaumaa tarkasteltaessa hyödynnettiin piikkien pinta-aloja, samoin kuin aiemmissa tutkimuksissa, jotta tuloksia oli helppo vertailla keskenään.

4.2.1 Standardit

Kuviossa 14 on esitetty laitteella ajettut molekyylikokostandardit. Kuvaajasta puuttuu asetoin piikki, joka eluoitui näytteistä viimeisenä. Asetoin piikki oli selvästi muita näytteitä korkeampi, piikki hänti, eikä se ehtinyt eluoitua kokonaan 15 minuutin ajoaikana. Pitoisuus oli siis liian suuri. Ensimmäisenä eluoitui dextraani, mistä voitiin laskea tyhjätilavuus (virtausnopeus * retentioaika), mikä on 4,497 ml. Asetoni eluoitui viimeisenä ja sen retentioajan perusteella saatiin laskettua läpäisytilavuus (virtausnopeus * retentioaika), joka on 11,653 ml. Dextraanin jälkeen näytteet eluoituivat molekyylikooltaan isoimmasta pienimpään, viimeisenä selvästi myöhemmin muista pienin standardi 210 Da. Standardisuoran yhtälöksi saatiin $y = -0,2975x + 5,1755$ ja korrelaatiokerroin suoralle oli 0,9549. Standardeja olisi voinut olla myös välille 210 – 2220 Da, jotta piikit olisivat jakaantuneet tasaisemmin, kuviosta näkisi selkeämmin kunkin standardin retentioajan ja myös standardisuorasta olisi tullut parempi. Retentioajat näytteille on esitetty taulukossa 5.



KUVIO 14. Molekyylirikostandardit ja dextraani.

TAULUKKO 5. Molekyylirikostandardien, dextraanin ja asetonin retentioajat.

Molekyylirikoko (Da)	Retentioaika (min)
dextraani (1 000 000 Da)	4,497
13 000	4,612
6800	4,866
4300	4,977
3610	5,061
2220	5,255
210	9,466
asetoni	11,653

4.2.2 Molekyylirikokojakauma

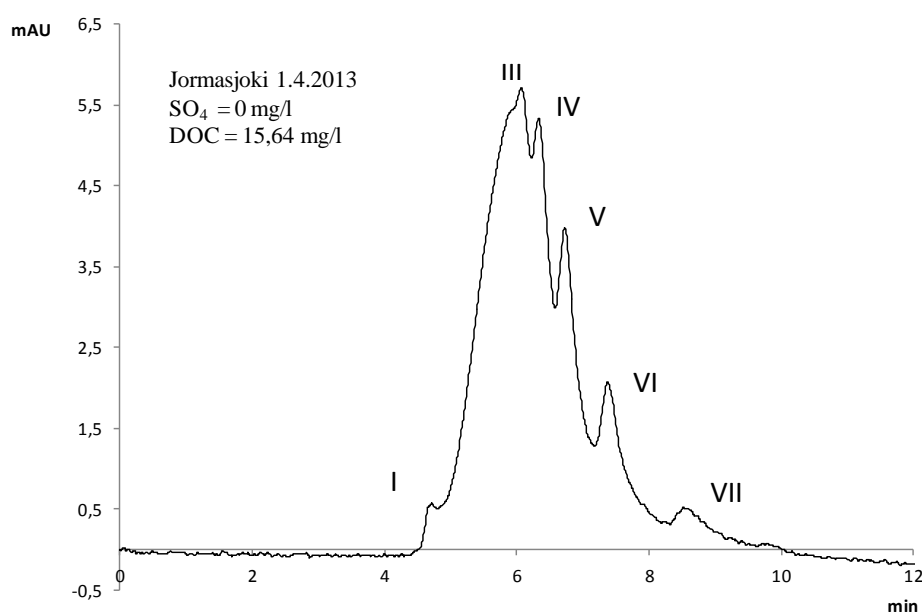
Näytteiden SEC-kromatogrammeja tarkasteltaessa, niistä pystyttiin erottamaan yhteensä seitsemän piikkiä eri retentioajoilla. Piikit sijoituivat välille 4,7 – 8,5 minuuttia. Piikeille laskettiin standardisuoran avulla molekyylipainot, joiden perusteella ne jaettiin kolmeen osaan, korkea molekyylipaino (HMW, high molecular weight), välimolekyylipaino (IMW, intermediate molecular weight) sekä alhainen molekyylipaino (LMW, low

molecular weight). Jaottelu tehtiin Szabon ja Tuhkasen (2010, 784) artikkelista löytyvän jaottelun perusteella. Piikit I, II, III ja IV (MW 1900-6300 Da) kuuluvat HMW-ryhmään, piikit V ja VI (MW 900-1600 Da) IMW-ryhmään ja piikki VII (MW <500 Da) on alhaisen molekyylipainon ryhmä. Taulukossa 6 on esitetty piikkien molekyyli-painojen keskiarvot, keskihajonnat sekä retentioaikojen keskiarvo 15 tarkasteltavalle näytteelle. Kuten taulukosta 6 voidaan nähdä, on ensimmäisen piikin molekyyli-paino selvästi suurempi.

TAULUKKO 6. Näytteiden piikkien molekyyli-painojen keskiarvot \pm keskihajonnat.

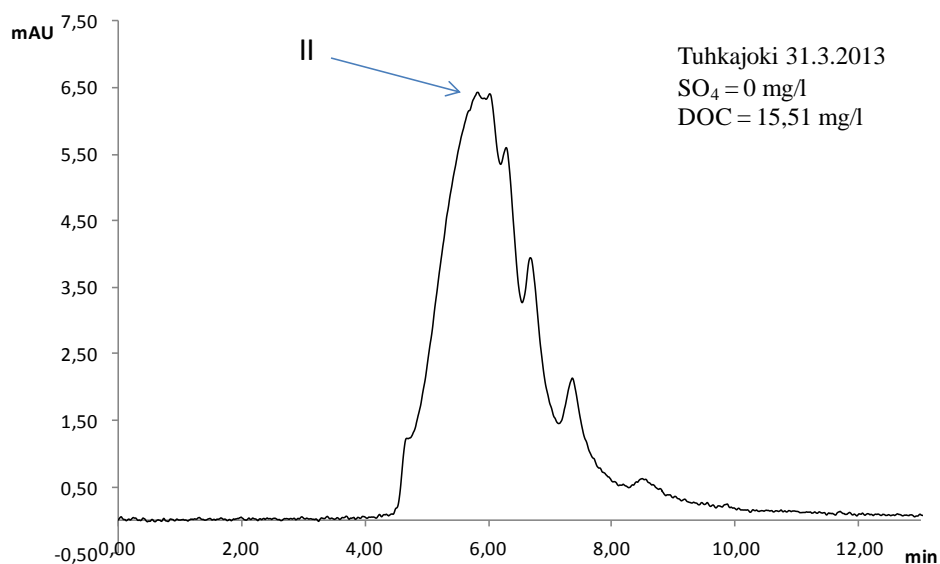
	MW ^a (molecular weight)	Retentioaika (min)
Piikki I	6136 \pm (241)	\approx 4,7
Piikki II	2723 \pm (75)	\approx 5,8
Piikki III	2398 \pm (28)	\approx 6,0
Piikki IV	2011 \pm (21)	\approx 6,3
Piikki V	1534 \pm (18)	\approx 6,7
Piikki VI	974 \pm (28)	\approx 7,3
Piikki VII	448 \pm (14)	\approx 8,5

Kuviossa 15 on esitetty Jormasjoen näyte. Kuvioon on merkitty piikit I ja III-VII. Jormasjoen näytteessä ei ollut lainkaan piikkiä II. Piikit I ja I haluttiin esittää ominaan, koska niillä oli selvästi eri retentioaika ja molekyyli-painossakin oli selvä ero. Jormasjoen kromatogrammi on esimerkki näytteestä, minkä sulfaattipitoisuus on pieni ja DOC-pitoisuus suuri (yli 15 mg/l).



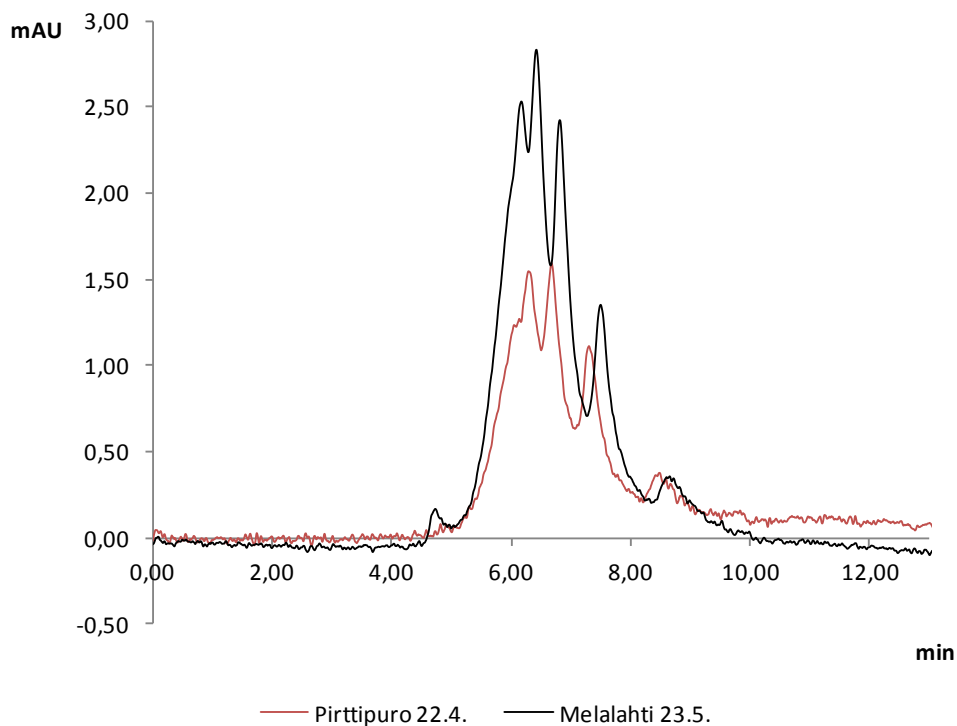
KUVIO 15. Jormasjoen SEC-kromatogrammi, johon on merkitty piikit I ja III-VII.

Kuvioon 16 on merkitty Tuhkajoen näytteessä esiintynyt piikki II. Kuten kuviosta voidaan todeta, ei Tuhkajoen näytteessä taas ollut lainkaan piikkiä retentioajalla 4,7 minuuttia. Myös Tuhkajoen näytteessä sulfaattipitoisuus on pieni ja DOC-pitoisuus suuri (yli 15 mg/l).



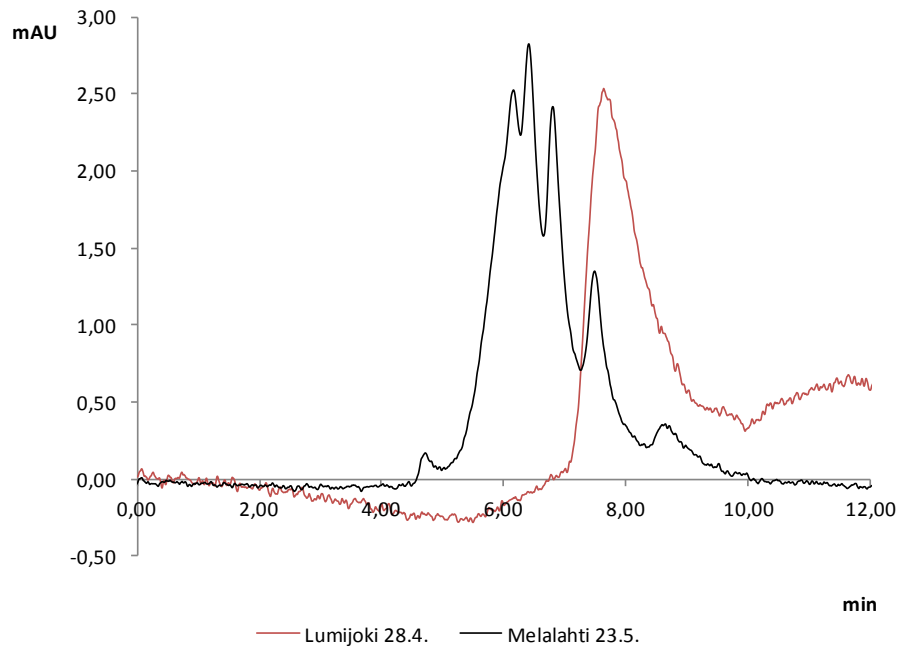
KUVIO 16. Tuhkajoen SEC-kromatogrammi, jossa ensimmäinen piikki retentioajalla 5,8 minuuttia.

Kuviossa 17 on esitetty Melalahden ja Pirttipuron SEC-kromatogrammit aallonpituudella 254 nm. Melalahden vertailupaikka sijaitsee noin 100 km:n päässä Talvivaarasta, kun taas Pirttipuro sijaitsee aivan kaivoksen läheisyydessä. Kuten kuviosta 17 nähdään, on Pirttipuron kuvaaja korkeudeltaan huomattavasti matalampi. Tämä kertoo siitä, että humuksen määrä Pirttipurossa on pienempi kuin Melalahdessa. Tämän lisäksi kromatogrammissa ei ole lainkaan piikkejä I, II tai III. Tämä viittaa siihen, että juoksutus- ja vuotovesien suuret metallipitoisuudet kompleksoituvat humuksen kanssa ja etenkin humuksen isojen fraktioiden kanssa. Pirttipuron näyte on otettu noin kaksi viikkoa huhtikuun kipsisakka-altaan vuodon jälkeen.



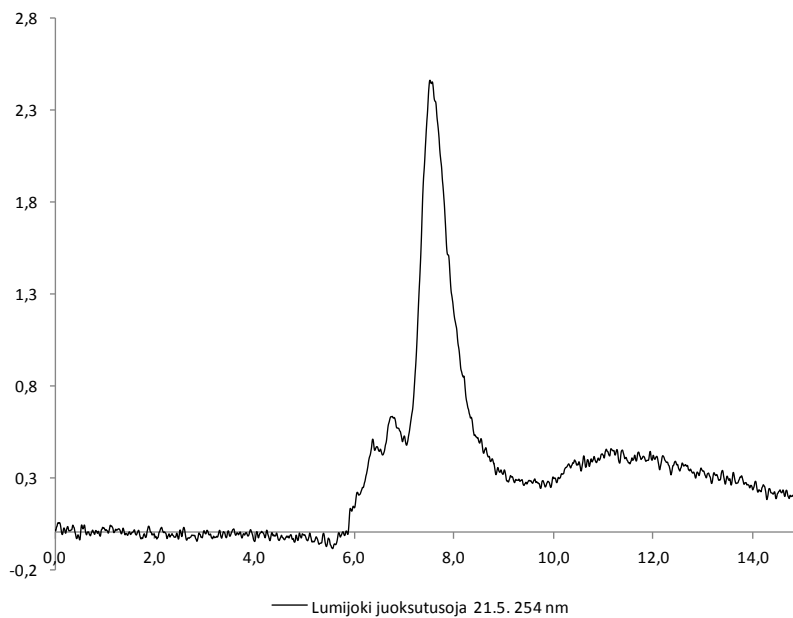
KUVIO 17. Melalahden ja Pirttipuron SEC-kromatogrammit aallonpituudella 254 nm.

Kuviossa 18 on esitetty Lumijoen näytteen SEC-kromatogrammi, jota on verrattu jälleen Melalahden kromatogrammiin aallonpituudella 254 nm. Kuten kuviosta nähdään, ei Lumijoen kuvaaja muistuta lainkaan normaalia SEC-kuvaajaa, mistä voidaan päätellä näytteessä olevan jokin häiritsevä tekijä. Lumijoen näytteestä löytyi aallonpituudella 200 nm mitattaessa piikki 10 minuutin kohdalla, mikä viittaa suureen sulfaattipitoisuuteen näytteessä. Lumijoen näytepaikka sijaitsee heti ensimmäisenä Vuoksenjoen vesistöissä, joten kromatogrammia häiritseviä yhdisteitä saattaa näytteessä olla muitakin kuin sulfaatti.



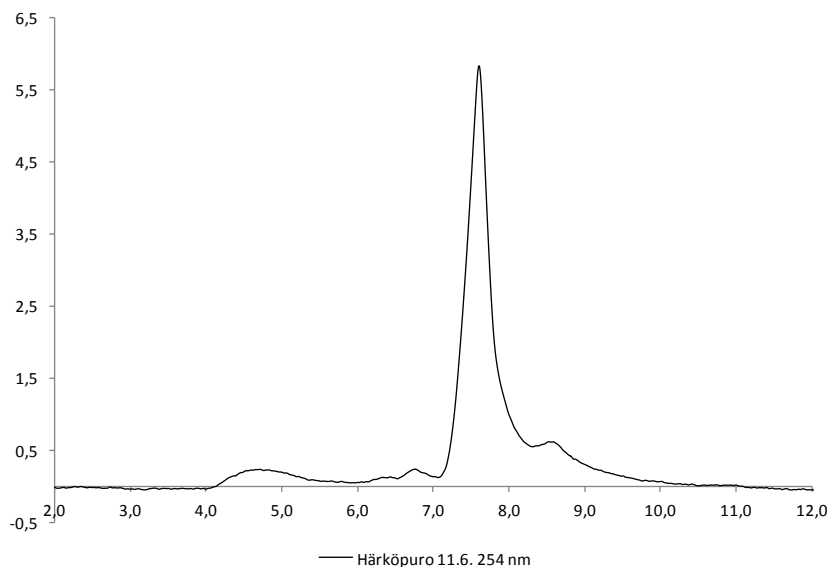
KUVIO 18. Melalahden ja Lumijoen sec-kromatogrammit aallonpituudella 254 nm.

Kuviossa 19 on esitetty Lumijoen juoksutusojan näytteen kromatogrammi aallonpituudella 254 nm. Näytteen DOC-pitoisuus on pieni (alle 7 mg/l) ja sulfaattipitoisuus suuri.



KUVIO 19. Lumijoen näyte, missä on pieni DOC-pitoisuus ja suuri sulfaattipitoisuus.

Kuviossa 20 on Härkäpuron näytteen kromatogrammi aallonpituudella 254 nm. Näytteen DOC-pitoisuus on suuri (yli 15 mg/l), samoin kuin sulfaattipitoisuus.

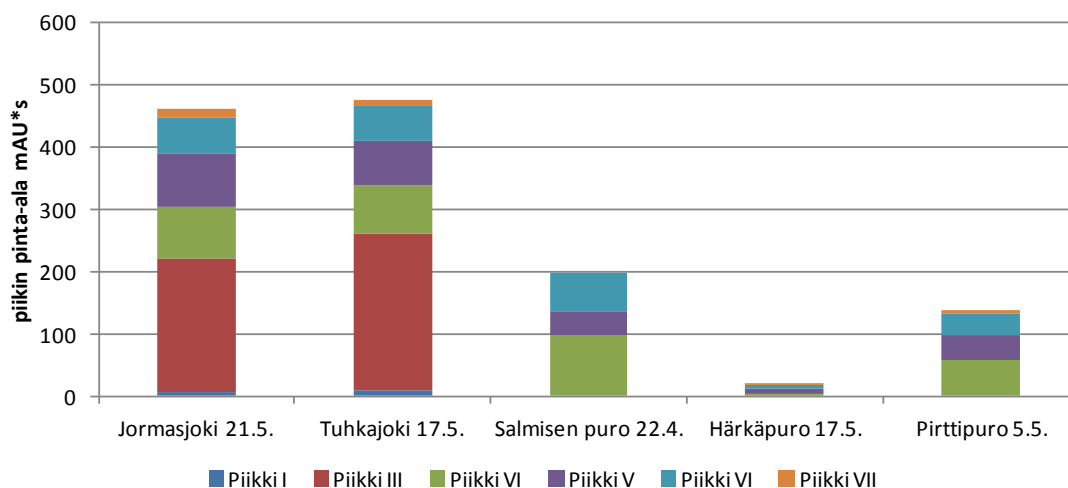


KUVIO 20. Härkäpuron näyte, jossa sekä DOC- että sulfaattipitoisuus on suuri.

Kuviossa 21 on esitetty humusmolekyylien kokojakauma piikin pinta-alan avulla Tuhkajoen ja Jormasjoen näytteistä, mitkä kuuluvat Oulujoen vesistöön ja lisäksi kolmesta kaivosalueen lähivesistöstä Salmisenpurosta, Härkäpurosta ja Pirttipurosta. Kuten kuvioista nähdään, Salmisenpuron, Härkäpuron ja Pirttipuron näytteistä puuttuu kokonaan kaksi ensimmäistä piikkiä, mitkä ovat siis molekyylikooltaan suurimmat ja lisäksi piikin kokonaispinta-ala on selvästi pienempi kuin Jormasjoen tai Tuhkajoen. Tämä viittaa siihen, että metallipitoiset vuotovedet ovat saostaneet purojen humusta tai kaivosalueelta tulevat ei-humuspitoiset vedet laimentavat puroja, jolloin orgaanisen aineksen määrä vedessä vähenee. Salmisenpuron, Härkäpuron ja Pirttipuron kromatogrammeja oli myös selvästi vaikeampi tulkita kuin Jormasjoen ja Tuhkajoen. Nollaviiva oli selvästi epätaisempi ja piikit huonompia, mikä todennäköisesti johtuu vuotovesien aiheuttamasta häiriöstä.

Kun tarkastellaan Makkosen tutkimuksessa (2013, 19) esitettyjä tuloksia Jormasjoen ja Tuhkajoen molekyylikokojakaumasta, voidaan todeta, että piikkien kokonaispinta-ala on näytteissä selvästi suurempi, kuin kuviossa 21 esitettyjen näytteiden. Makkosen kevään 2012 Tuhkajoen näytteessä, piikkien kokonaispinta-ala on yli 750 mAU*s, kun kevään 2013 näytteissä ala on enää alle 500 mAU*s. Myös Hallisen tutkimuksessa (2013, 25) Tuhkajoen piikin kokonaispinta-ala on lähes 700 mAU*s ja Jormasjoenkin

yli 500 mAU*s. Tämä siis tukee edelleen Makkosen työssä esitettyä väitettä siitä, että humus saostuu metallipitoisten jätevesien vaikutuksesta ja laskeutuu vesistöjen pohjiin. Kuviosta 21 voidaan huomata vielä se, että toisin kuin edellisissä tutkimuksissa Tuhkajoen ja Jormasjoen näytteiden välillä ei ole enää kovin isoa eroa kokonaispinta-alassa. Edelleen voidaan kuitenkin nähdä suurempien molekyylifraktioiden vähittäinen piene-
neminen mentäessä kauemmaksi kaivosalueelta.

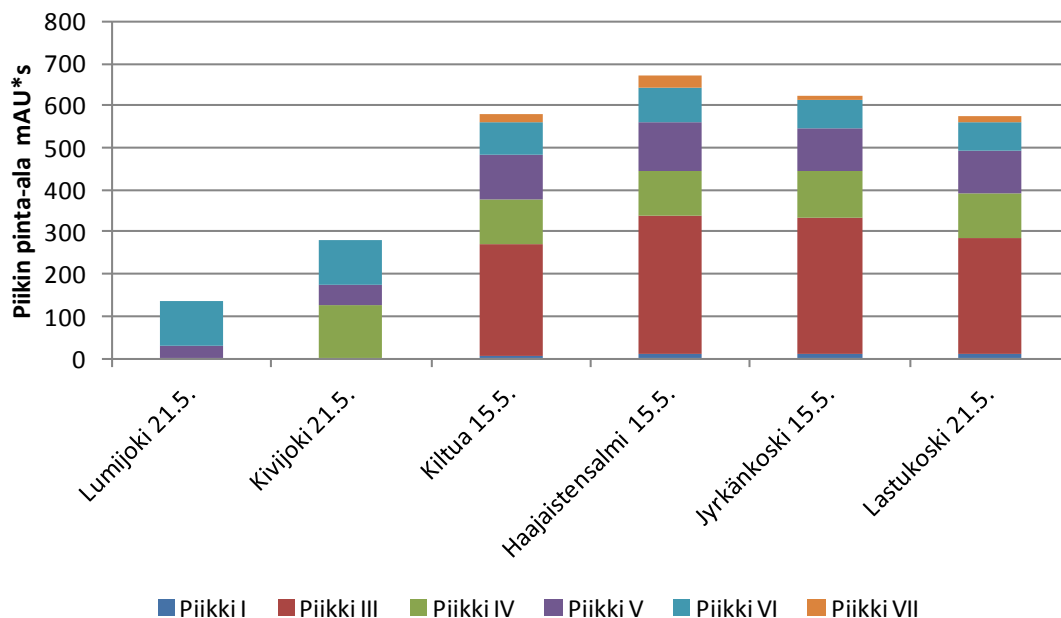


KUVIO 21. Oulunjoen ja kaivosalueen näytteiden humusmolekyylien kokojakaumat.

Kuviossa 22 on esitetty Vuoksenjoen vesistön näytteiden humusmolekyylien kokojakaumaa piikkien pinta-alojen avulla. Lumijoen ja Kivijoen näytteistä nähdään se, että molemmista puuttuu kokonaan suurimmat molekyylifraktiot ja piikkien kokonaispinta-
alat ovat selvästi pienemmät kuin Kiltuan, Haajaistensalmen, Jyrkänkosken sekä Lastu-
kosken näytteiden, mikä kertoo vähäisestä humuksen määrästä näytteissä. Näytteiden
kuvaajat ovat hyvin samankaltaiset kuin kuvion 21 Salmisen puron ja Pirttipuron. Kun
verrataan Lumijoen näytettä Makkosen tutkimuksen (2013, 24) Lumijoen näytteeseen,
mikä on otettu juuri ensimmäisen kipsisakka-altaan vuodon aikana syksyllä 2012, hu-
omataan selvä ero piikin pinta-alassa. Ennen vuodon vaikutuksia, pinta-alaksi saatiin yli
1200 mAU*s, kun se nyt on enää vähän yli 100 mAU*s. Lumijoen näytteestä, voidaan
siis nähdä erittäin selvästi vuotovesien vaikutus humuksen vähenemiseen.

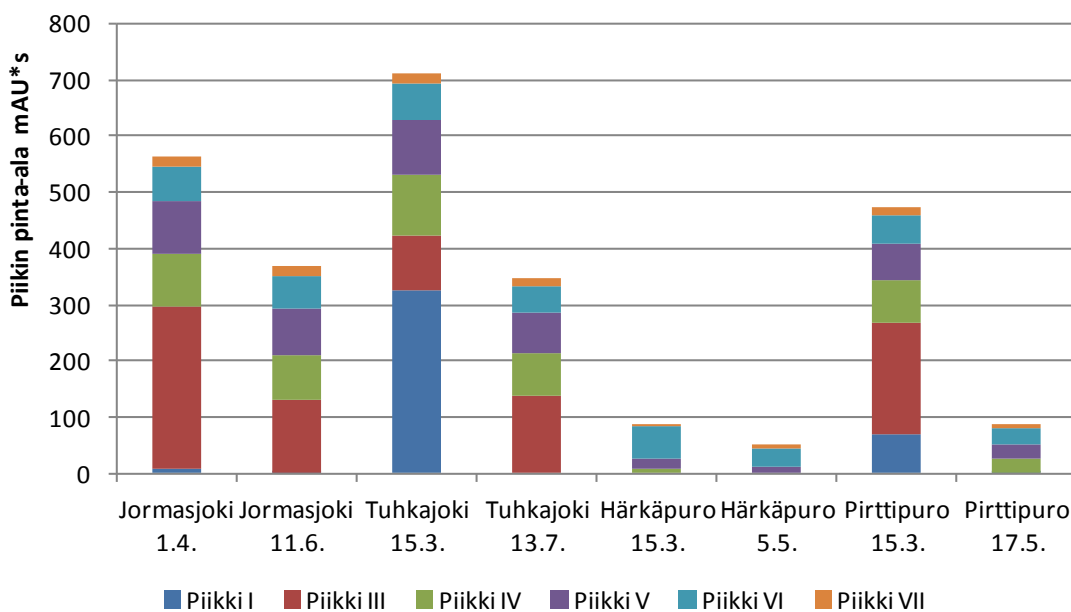
Kiltuan, Haajaistensalmen, Jyrkänkosken ja Lastukosken näytteissä ei ole kovinkaan
suuria eroavaisuuksia toisiinsa nähden ja näytteistä löytyy myös kaikkia molekyyliko-
kofraktioita. Jos tarkastellaan Makkosen tuloksia (2013, 26), voidaan myös näissä näyt-
teissä nähdä selvä humuksen kokonaispitoisuuden lasku vertailtaessa piikkien koko-

naispinta-aloja. Sekä Kiltuan, Haajaistensalmen että Jyrkänkosken näytteiden pinta-alat ovat Makkosen tutkimuksessa selvästi yli 1000 mAU*s, kun ne nyt ovat kaikissa alle 700 mAU*s.



KUVIO 22. Vuoksenjoen vesistön näytteiden humusmolekyylien kokojakaumat.

Kuviossa 23 on esitetty Jormasjoen, Tuhkajoen, Härkäpuron ja Pirttipuron näytepaikkojen humusmolekyylien kokojakaumat kahdelta eri päivältä kevään tuloksista. Ensimmäinen näyte on otettu ennen huhtikuun kipsisakka-altaan vuotoa ja toinen sen jälkeen. Pienin muutos on tapahtunut Härkäpuron näytteissä, missä molemmissa mittauksissa humuksen määrä on ollut erittäin vähäinen verrattuna muihin näytteisiin. Muissa näytteissä muutos on ollut suurempi ja humusmolekyylien määrä on laskenut selvästi. Etenkin Pirttipuron näytteessä muutos on erittäin suuri. Tuhkajoen ja Jormasjoen näytteistä nähdään myös sama, kuin kuviossa 21 eli mentäessä kaivokselta kauemmaksi, humuksen määrä ja laskee. Etenkin Tuhkajoen näytteessä suurempien fraktioiden määrä on selvästi pienentynyt. Näihin tuloksiin ovat toisaalta saattaneet vaikuttaa myös sulamisvedet, jotka saattavat aiheuttaa vesien laimentumista.



KUVIO 23. Näytteiden humusmolekyylien kokojakaumien vertailua eri päivinä.

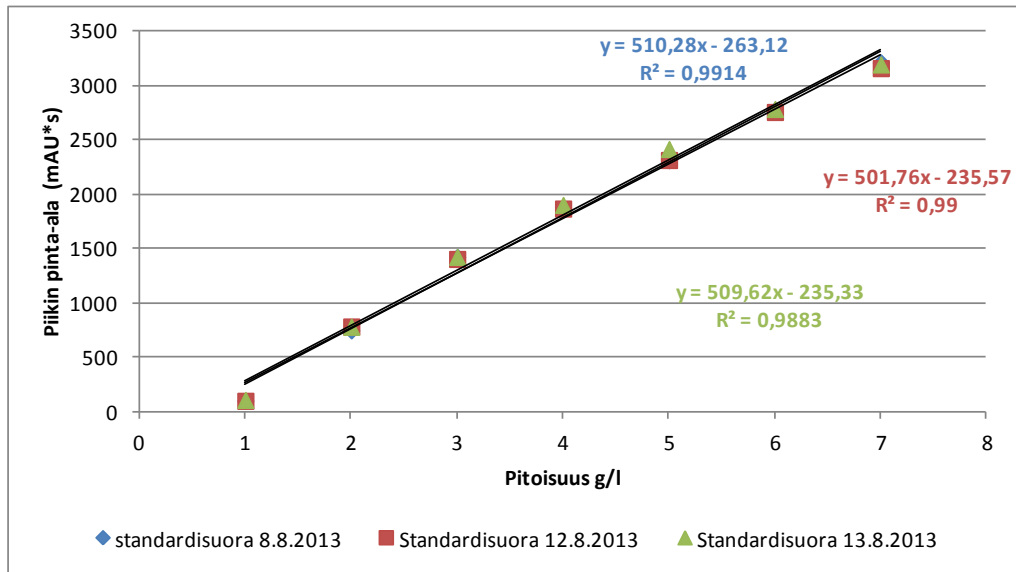
4.3 Sulfaatin analysointi

Sulfaattia määritettiin näytteistä kahdella eri laitteella, jotka olivat ionikromatografi ja nestekromatografi. Lineaarisuus, tarkkuus, määrittämis- ja toteamisrajat määritettiin ainoastaan SEC-menetelmästä. Tarkoituksena oli vertailla kahta erilaista menetelmää keskenään, mistä IC on tarkoitettu nimenomaan ionien määrittämiseen ja tarkastella korreloivatko saadut tulokset toisiaan. Siitä huolimatta, että sulfaatti-ionin ei pitäisi absorboida UV-alueella, havaittiin tässä työssä sulfaatin häiritsevä vaikutus kromatogrammiin mitattaessa näytteiden molekyylikokojakaumaa HPLC-laitteella, SEC-kolonnilla sekä UV-detektorilla.

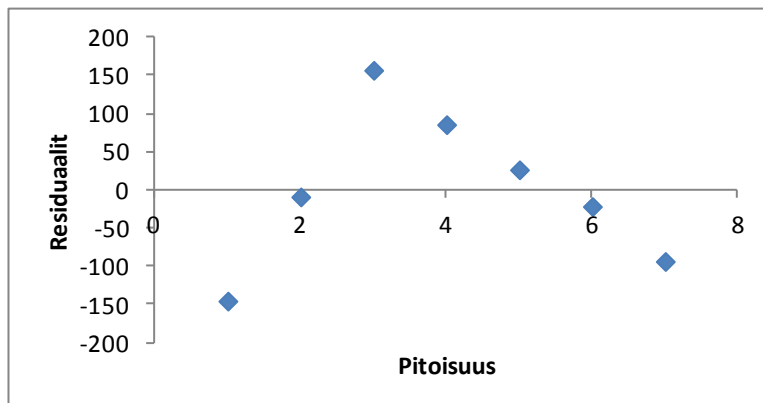
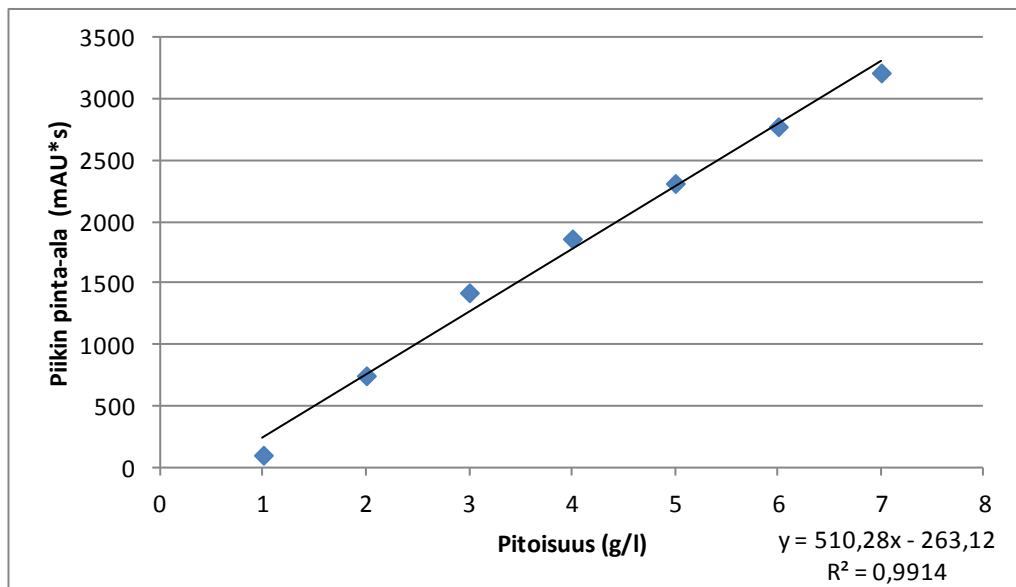
4.3.1 Lineaarisuus ja tarkkuus

Menetelmän lineaarisuutta määritettiin kahdeksalla standardilla, jotka olivat välillä 0,7-7 g/l. Korrelaatiokertoimien arvoksi saatiin standardisuorien perusteella vähintään 0,9883, kuten kuvioista 24 nähdään. Pienin standardi ei antanut lainkaan signaalia, joten menetelmää voidaan pitää lineaarisena välillä 1-7 g/l. Kuvioista 25 voidaan kuitenkin nähdä, että kalibrointipisteiden avulla lasketut residuaalit, eivät sijoitu kovinkaan tasai-

sesti nollaviivan läheisyyteen ja korrelaatiokertoimet voisivat myös olla huomattavasti parempia, joten lineaarisuuden määrittäminen on hankalaa.



KUVIO 24. Eri ajojen standardisuorat.



KUVIO 25. 1.ajon standardisuora ja residuaalit.

Taulukossa 7 on esitetty standardisuoran avulla lasketut määritetyt pitoisuudet kaikille standardeille. Taulukosta 7 nähdään, että päivän sisällä ja päivien välillä tehdyissä mittauksissa ei ole kovinkaan suuria eroja keskiarvoissa. Päivän sisällä tehtyjen mittausten tulokset ovat hieman lähempänä laskettua pitoisuutta kuin päivien välillä, mutta taas keskihajonta on pienempi päivien välillä tehdyissä mittauksissa. Tulokset poikkeavat laskennallisesta pitoisuudesta eniten pienimmällä pitoisuudella ja lisäksi pitoisuuksilla 3 ja 7 g/l.

TAULUKKO 7. Standardien määritetyt pitoisuudet, keskiarvo \pm keskihajonta.

Pitoisuus (g/l, n=3)	Päivän sisällä (g/l)	Päivien välillä (g/l)
1	0,71 \pm (0,003)	0,68 \pm (0,025)
2	1,98 \pm (0,063)	2,00 \pm (0,026)
3	3,31 \pm (0,100)	3,28 \pm (0,026)
4	4,17 \pm (0,032)	4,19 \pm (0,017)
5	5,05 \pm (0,125)	5,12 \pm (0,082)
6	5,96 \pm (0,044)	5,95 \pm (0,019)
7	6,82 \pm 0,077	6,77 \pm (0,041)

4.3.2 Määrittys- ja toteamisraja

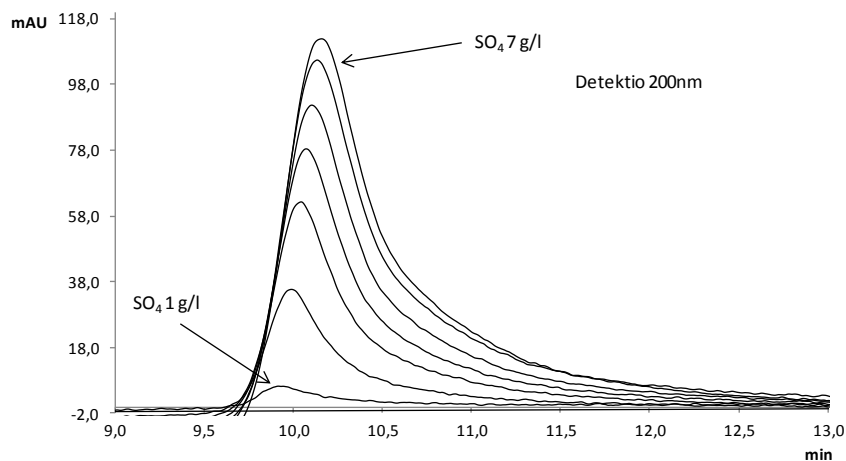
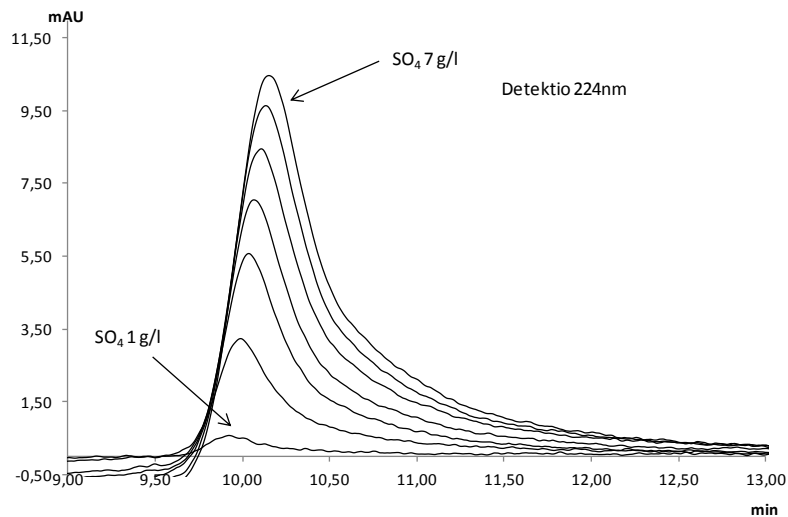
Määrittys- ja toteamisraja voidaan laskea menetelmälle usealla eri tavalla. Tässä työssä käytettiin kaavoja 1 ja 2 (United States Food and drug Administration 2005). Kaikkien standardisuorien kulmakertoimista sekä y-akselin leikkauspisteistä laskettiin keskihajonta, mikä kerrottiin 3:lla toteamisrajan määrittämiseksi ja 10:llä määrittysrajan laske-
miseksi.

$$Toteamisraja (LOD) = \frac{3 * kulmakertoimen keskihajonta}{y - akselin leikkauspisteiden keskihajonta} \quad (1)$$

$$Määrittysraja (LOQ) = \frac{10 * kulmakertoimen keskihajonta}{y - akselin leikkauspisteiden keskihajonta} \quad (2)$$

Käyttämällä kaavaa 1 saatiin toteamisrajaksi 0,89 g/l, mikä on siis menetelmän pienin havaittava pitoisuus, joka voidaan selvästi erottaa nolosta. Määrittysrajaksi saatiin kaavan 2 avulla 2,97 g/l, joka taas on menetelmän pienin luotettavasti määritettävä pitoisuus. Määrittysrajan alle jääneet tulokset voidaan ilmaista tulos alle määrittysrajan, vaikka se voitaisiin määrittää numeerisesti.

Kuviossa 26 on esitetty vielä sulfaattistandardien kromatogrammit kahdella eri aallonpituudella SEC-menetelmällä mitattuna. Sulfaattihiikki saatiin näkyviin molemmilla aallonpituuksilla, mutta erityistä huomiota kannattaa kiinnittää signaali-asteikkoon. Siitä voidaan nähdä, että aallonpituudella 200 nm, saadaan huomattavasti suurempi signaali verrattuna aallonpituuteen 224 nm, jota esimerkiksi Szabo (2010, 781) käytti tutkimuksessaan nitraatin määrittämiseen kaivovesistä SEC-menetelmällä. Kuvioista voidaan myös nähdä, että piikit häntivät, joten niiden integrointi samalla tavalla oli hankalaa.



KUVIO 26. SEC-menetelmällä mitatut sulfaattistandardit aallonpituudella 224 nm ja 200 nm.

4.3.3 HPSEC ja IC

Koska SEC-menetelmä ei ole tarkoitettu ionien määrittämiseen, haluttiin saatuja tuloksia vertailla ionikromatografilla mitattuihin näytteiden sulfaattipitoisuuksiin. SEC-

menetelmällä sulfaattia mitattaessa valittiin kaksi näytettä. Toisen näytteen (Härkäpuro) molekyylikokojakaumakromatogrammissa näkyi selvästi sulfaatin tai mahdollisesti muiden yhdisteiden aiheuttama häiriö ja lisäksi aallonpituudella 200 nm havaittiin suuri piikki kromatogrammissa. Toiseksi näytteeksi valittiin Kiltua, mikä sijaitsee selvästi Härkäpuroa kauempana kaivosalueelta ja minkä molekyylikokojakaumakromatogrammissa ei ollut häiriötä. Molempiin näytteisiin tehtiin sulfaattipitoisuuden lisäykset, 1, 3 ja 5 g/l.

Taulukossa 8 on esitetty SEC-menetelmällä standardisuoran avulla lasketut sulfaattipitoisuuksien keskiarvot ja keskihajonnat molemmille näytteille. Myös näytteitä mitattiin useampana päivänä standardien tapaan, jotta nähtäisiin väheneekö sulfaatti näytteistä säilytyksen aikana. Härkäpuron näytteestä on esitetty taulukossa myös puhtaan näytteen tulos. Kiltuan näytteessä ei havaittu SEC:llä sulfaattia ilman lisäystä. Kuten taulukosta voidaan nähdä, tulokset ovat päivän sisällä ja päivien välillä tehdyissä mittauksissa melko lähellä toisiaan, joten ainakaan lyhyessä ajassa vähenemistä ei tapahdu.

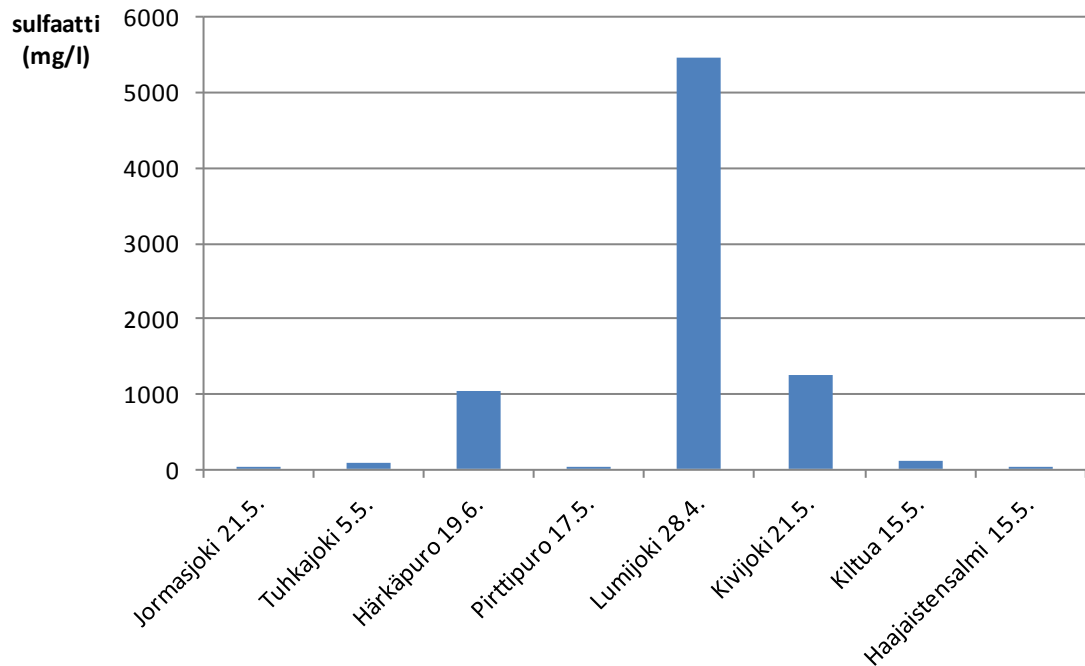
TAULUKKO 8. Härkäpuron ja Kiltuan näytteiden sulfaattipitoisuudet, keskiarvo \pm keskihajonta.

Lisäys (g/l, n=3)	Päivän sisällä (g/l)	Päivien välillä (g/l)
1 (Härkäpuro)	2,29 \pm (0,065)	2,27 \pm (0,020)
3	4,06 \pm (0,116)	4,04 \pm (0,026)
5	5,63 \pm (0,201)	5,66 \pm (0,041)
ei lisäystä	1,15 \pm (0,037)	1,13 \pm (0,018)
1 (Kiltua)	0,90 \pm (0,043)	0,87 \pm (0,027)
3	3,54 \pm (0,043)	3,48 \pm (0,071)
5	5,14 \pm (0,093)	5,18 \pm (0,034)

Kuviossa 27 on esitetty näytteistä mitattuja sulfaattipitoisuuksia ionikromatografilla. Kuvioista nähdään, että Lumijoen näytteessä huhtikuussa sulfaattipitoisuus on yli 5 g/l ja määrä on muihin näytteisiin verrattuna moninkertainen. Myös Kivijoen näytteessä sulfaattia on selvästi muita paikkoja enemmän. Myös Pöyryn suorittamien mittauksien mukaan Lumijoen sulfaattipitoisuus huhtikuussa nousi yli 5 g/l, mihin yhtenä syynä, on maaliskuun lopulla aloitetut ylimäärävesien juoksutukset etelän vesistöihin. Juoksutusreitti ohitti kokonaan Ylä-Lumijärven ja laski suoraan Lumijokeen. (Pöyry 2013.)

Härkäpuron näytteestä sulfaattia mitattiin noin 1 g/l, mikä on hyvin lähellä SEC:llä mitattua tulosta, kuten taulukosta 8 nähdään. Härkäpuron suuri sulfaattipitoisuus selittyy

sen sijainnilla lähellä kaivosaluetta. Pohjoiseen päin mentäessä voidaan huomata, että Tuhkajoen ja Jormasjoen näytteissä sulfaattipitoisuus on selvästi pienempi, alle 100 mg/l. Tämä johtuu osittain varmasti siitä, että vuodon yhteydessä selvästi suurempi määrä vuotovesiä pääsi Vuoksenvesistöön ja maaliskuun alussa aloitetut ylimäärävesien juoksutukset kulkivat ennen Tuhkajokeen saapumista useamman vesistön läpi (Talvi-vaaran Kaivososakeyhtiö Oyj 2013b).



KUVIO 27. Ionikromatografilla mitattuja näytteiden sulfaattipitoisuuksia.

Jos vertaillaan SEC-menetelmällä ja ionikromatografilla saatuja tuloksia keskenään, suurin ero on se, että ionikromatografilla myös pienet (alle 100 mg/l) pitoisuudet saadaan mitattua, toisin kuin SEC:llä, jossa toteamisrajakin oli lähes 1 g/l. SEC-tuloksiin voivat vaikuttaa myös muut näytteestä löytyvät yhdisteet, jotka saattavat eluoitua samaan aikaan ja absorboida samalla aallonpituudella. Myös Szabo (2010, 783) totesi tutkiessaan nitraatin määrittystä SEC:llä, että pitoisuudet olivat selvästi suuremmat kuin IC:llä mitattaessa ja totesi tämän johtuvan muista yhdisteistä, jotka eluoituvat päällekkäin nitraatin kanssa. Sulfaatin voidaan siis todeta suurina pitoisuuksina aiheuttavan merkittävän häiriön SEC-analyysiin, mikä saattaa aiheuttaa virhetulkintoja tuloksiin.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Selkeimmät erot tuloksissa ovat Hallisen tutkimuksen tapaan liuenneen orgaanisen aineen määrässä sekä sähkönjohtokyvyssä, kun vertaillaan kaivoksen läheisyydessä sijaitsevia näytepaikkoja kauempina oleviin. Etenkin Salmisen, Härkäpuron ja Lumijoen sähkönjohtokyky oli hälyttävällä tasolla ja noussut selvästi viime tutkimuksesta (kuvio 10). Myös DOC-tulokset ja väritulokset etenkin Lumijoessa ja Härkäpurossa viittaavat vähäiseen orgaaniseen aineen määrään, mikä tukee Makkosen tutkimuksen väitettä siitä, että humus muodostaa metallien kanssa järvien pohjaan laskeutuvia komplekseja.

Kun tarkastellaan molekyylikokojakauman tuloksia (kuvio 23), voidaan selvästi nähdä että jo muutamassa kuukaudessa suuremmat fraktiot ovat selvästi vähentyneet kaivoksen pohjoispuolen näytteissä sekä kaivosalueen näytteissä, mikä johtuu hyvin todennäköisesti maaliskuun juoksutuksista. SEC-tulosten perusteella voidaan todeta myös se, että humuksen kokonaismäärä on laskenut selvästi kaikissa näytepaikoissa. Myös tämä tukee edelleen aiempien tutkimuksien tuloksia ja väitettä siitä, että erityisesti humuksen suuret fraktiot saostuvat jätevesien vaikutuksesta.

Joidenkin näytteiden molekyylikokojakaumista kävi selvästi ilmi muiden kuin määritettävien yhdisteiden häiritsevä vaikutus tuloksiin. Useammasta näytteestä mitattiin suuria pitoisuuksia sulfaattia, mikä aiheuttaa selvästi virhettä ja häiriötä kromatogrammiin aallonpituudella 254 nm (kuvio 20). Aiemmissä tutkimuksissa myös nitraatin on todettu näkyvän SEC-tuloksissa ja aiheuttavan häiriötä.

Sulfaatti-pitoisuuden määrittämiseen SEC-menetelmää ei kuitenkaan voida pitää kovin luotettavana, sillä määrittämis- ja toteamisrajat ovat liian korkeat ja tuloksiin vaikuttavat myös näytteen muut mahdolliset yhdisteet. Jotta sulfaatti-pitoisuus saadaan HPSEC:llä näkyviin aallonpituudella 200 nm, on pitoisuuden oltava lähes 1 g/l, kun ionikromatografilla päästään pitoisuuksiin mg/l. SEC-tuloksia voidaan kuitenkin pitää suuntaa antavina, kun määritetään vesien sulfaattipitoisuuksia.

Analyysit suoritettiin ohjeiden ja standardien mukaisesti. Virhettä tuloksiin on saattanut aiheuttaa se, ettei analyysieja pystytty suorittamaan heti, vaan määrittäykset tehtiin jopa kuukausi näytteenoton jälkeen, jolloin muutokset näytteissä ovat mahdollisia. Näytteitä

säilytettiin ennen määrittämiä kylmässä ja pimeässä. Mikäli tutkimuksia edelleen jatketaan, olisi hyvä, että analyysit pystyttäisiin tekemään mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen, jolloin näytteiden säilytyksestä ei aiheutuisi tuloksiin virheitä tai muutoksia. Myös näytepaikkoja voitaisiin edelleen lisätä ja kuten Hallinenkin toteaa omassa tutkimuksessaan, näytteitä olisi hyvä ottaa vesistä eri syvyyksistä, jolloin saataisiin paremmin tietoa veden kerrostuneisuudesta. Seuraavassa tutkimuksessa kannattaisi myös määrittää näytteistä metallipitoisuuksia, kuten edellisissä tutkimuksissa on määritetty, sillä niistä tuloksista saadaan myös hyödyllistä tietoa vesien kunnosta.

Talvivaaran vastaanottajavesistöissä voidaan nähdä selviä vaikutuksia kipsisakka-altaan vuodoista, juoksutusvesistä sekä vesistöjen neutraloinneista. Tulokset viittaavat siihen, että jätevesien vaikutukset ovat nähtävissä etenkin kaivoksen lähialueen vesistöissä, mutta myös kauempana kaivoksesta voidaan jo nähdä muutoksia. Edellisiin tutkimuksiin verrattuna etenkin molekyylikokojakauman ja sen suurten fraktioiden selvä pieneeminen, vesien korkea ja kohonnut sähkönjohtokyky sekä orgaanisen hiilen määrän väheneminen ovat selviä merkkejä vesistöissä tapahtuvista muutoksista. Kaivoksen toiminnasta aiheutuvat lopulliset vaikutukset nähdään kuitenkin vasta vuosien päästä ja sen vuoksi onkin tärkeää jatkaa edelleen vesistöjen tilan aktiivista seuraamista.

LÄHTEET

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 1995. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 19.painos. Washington: American Public Health Association.

Berger, M. & Kaukonen, M-R. 1984. Humus – raakavesiemme erikoisuus. Otaniemi: Teknillinen korkeakoulu. 73.

Campbell, M. & Farrel S. 2009. Biochemistry. 7.painos. Brooks/Cole, Cengage Learning.

Dong, M. 2006. Modern HPLC for Practicing Scientists. 1.painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.

Frimmel, F. 2001. Aquatic Humic Substances. Teoksessa Hofrichter, M. & Steinbüchel, A. Biopolymers. Helsinki/Münster: Wiley-VCH. 301-320.
http://www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf/v01_kap10.pdf

Hallinen, J. 2013. Talvivaaran kipsisakka-altaan vuoto 2012. Tampereen teknillinen yliopisto. Kemian ja biotekniikan laitos. Kandidaatin työ.

Heikkinen, K. ja Alasaarela, E. 1988. Happamoituneiden vesistöjen neutralointi, kirjallisuuskatsaus. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja 18.

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008 Laboratorion analyysitekniikka. 5-6. painos. Helsinki: Edita.

Jukkala, J. 2008. Sulfidi – ja sulfaatti-ionien pitoisuuksien analysointi vesiliuoksista. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Epäorgaanisen ja analyttisen kemian osasto. Pro gradu –tutkielma ja erikoistyö.

Kauppi, S., Mannio, J., Hellsten, S., Nystén, T., Jouttijärvi, T., Huttunen, M., Ekholm, P., Tuominen, S., Porvari, P., Karjalainen, A., Sara-Aho, T., Saukkoriipi, J. & Maunula, M. 2013. Arvio Talvivaaran kaivoksen kipsisakka-altaan vuodon haitoista ja riskeistä vesiympäristölle. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2013. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Kekkonen, J., Laksio, A., Lehtinen, K., Taipale, T., Kettunen, R., Sassi-Päkkilä, P., Karjalainen, J., Hosiokangas, J., Ojala, T., Virolainen, M., Eerikäinen, K., Sopanen, S., Nurminen, M., Kautto, K., Tammivuori, R., Lepola, A., Kukkonen, R., Kautto, M., Herkkola, H., Vyhtinen, K., Hilla, V., Ruokonen, E., Väänänen, A., Sirviö, V., Hämäläinen, A., Palmu, L., Tuoma, J., Pekkala, P., Tyni, A., Hyppölä, T., Voutilainen, J. 2012. Kaivoksen laajennuksen ympäristövaikutusten arviointiohjelma. Lahti: Talvivaaran kaivososakeyhtiö Oyj. 204 s.

Kervinen, K. 2012. Järvien eliöstö kärsii vähemmästäkin sulfaatista kuin Talvivaaran päästöt. Yle Uutiset luonto. Päivitetty 10.5.2012. Luettu 20.6.2013.
http://yle.fi/uutiset/jarvien_eliostokarsii_vahemmastakinsulfaatista_kuin_talvivaaran_paaastot/6085751

- Kurri, A-K. 2011. Humuksen karakterisointi ja analytiikka. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos. Soveltavan kemian osasto. Pro gradu –tutkielma ja erikoistyö.
- Leskelä, A., Pienimäki, M. & Pekkala, M. 2010. Selvitys turvetuotannon humuspäästöistä ja humuksen merkityksestä vesistöissä. Pöyry Finland Oy. Luettu 14.10.2013.
http://www.turveinfo.fi/sites/default/files/ymparisto/5036-humusselvitys_080610.pdf
- Leskelä, A., Pienimäki, M. & Pekkala, M. 2010. Pöyry Finland Oy. Selvitys turvetuotannon humuspäästöistä ja humuksen merkityksestä vesistöissä. Luettu 15.9.2013.
http://www.turveinfo.fi/sites/default/files/ymparisto/5036-humusselvitys_080610.pdf
- Maanmittauslaitos. 2013. Kansalaisen karttapaikka. Luettu 20.10.2013.
<http://kansalaisen.karttapaikka.fi/kartanhaku/osoitehaku.html?e=406643&n=7195132&scale=8000000&lang=fi&mode=tausta>
- Makkonen, E. 2013. Talvivaaran jätevesien metallipitoisuuden vaikutus alapuolisten vesistöjen orgaanisen aineen käyttäytymiseen. Tampereen teknillinen yliopisto. Kemian ja biotekniikan laitos. Kandidaatin työ.
- Matilainen A. 2007. Removal of the natural organic matter in the different stages of the drinking water treatment process. Tampereen teknillinen yliopisto. Bio- ja ympäristötekniikan laitos. Väitöskirja.
- Meyer, V. 2010. Practical High-Performance Liquid Chromatography. 5.painos. John Wiley and Sons, Ltd.
- Miller, J. 2005. Chromatography: Concepts and Contrasts. 2.painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Pöyry. 2013. Talvivaaran kaivoksen pintavesien tarkkailu v. 2013. Talvivaara Sotkamo Oy. Luettu 31.10.2013. Talvivaara_vesistot_lausunto-19.pdf.
- Riekkola, M-L. & Hyötyläinen, T. 2000. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. Helsinki: Helsingin Yliopisto.
- SFS-EN 1484 1997. Vesianalyysi. Ohjeita orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) ja liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrittämiseen. Helsinki, Suomen standardisoimisliitto (SFS ry). 19 s.
- Snyder, L., Kirkland, J. & Glajch, J. 1997. Practical HPLC Method development. 2. painos. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Szabo, H. & Tuhkanen, T. 2010. The application of HPLC–SEC for the simultaneous characterization of NOM and nitrate in well waters. Elsevier. Chemosphere 80. 779-786.
- Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj. 2012. Kovia haasteita. Suuria parannuksia. Vuosikertomus 2011. Luettu 9.10.2013.
http://www.talvivaara.com/files/talvivaara/AR%202011%20%2B%20parts/Talvivaara_Vuosikertomus_2011.pdf
- Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj. 2013a. Paikan päällä -blogi. Julkaistu 9.4.2013. Luettu 15.10.2013. <http://paikanpaalla.fi/vuotokohta-tukittu-tilanne-on-hallinnassa/>

Talvivaaran Kaivososakeyhtiö Oyj. 2013b. Paikan päällä –blogi. Julkaistu 6.3.2013. Luettu 30.10.2013. <http://paikanpaalla.fi/talvivaara-on-aloittanut-vesien-johtamisen-oulujoen-vesistoon/>

Thomas, O. & Burgess, C. 2007. UV-visible spectrophotometry of water and wastewater. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry* Vol 27. 115-131.

United States Food and Drug Administration. 2005. The International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use. *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1)*. Luettu 31.10.2013. <http://private.ich.org/LOB/media/MEDIA417.pdf>

vanLoon, G. & Duffy, S. 2011. *Environmental chemistry, a global perspective*. 3. painos. New York: Oxford University Press Inc.

Valtion ympäristöhallinto. 2011a. Miten humus vaikuttaa vesiympäristössä? Päivitetty 17.6.2011. Luettu 8.8.2013. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=11696&lan=fi>

Valtion ympäristöhallinto. 2011b. Sähkönjohtokyky. Päivitetty 17.6.2011. Luettu 27.8.2013. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=12883&lan=fi>

Valtion ympäristöhallinto. 2011c. Veden väri. Päivitetty 17.6.2011. Luettu 3.7.2013. <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=12874&lan=fi>

LIITTEET

Liite 1. Näytepaikat ja näytteenottoajat.

Oulujoen vesistö	Näytteenottopäivät	Vuoksen vesistö	Näytteenottopäivät
Härkäpuro	15.3. 22.3. 31.3. 5.5. 17.5. 11.6. 19.6. 24.6.	Lumijoki /Lumijärvi	19.3.22.3. 28.4. 21.5. 21.5.
Pirttipuro	15.3. 22.3. 31.3. 22.4. 5.5. 17.5.	Kivijoki	23.4. 21.5.
Salminen/Salmisen puro	22.4. 22.4.	Kiltua/Kiltua voimala	15.5. 15.5.
Tuhkajoki	15.3. 22.3. 31.3. 5.4. 13.4. 22.4. 5.5. 17.5. 19.6. 13.7.	Haajaistensalmi	15.5.
Jormasjoki	1.4. 15.4. 23.4. 21.5. 7.6. 11.6.	Jyrkäkoski	15.5.
		Lastukoski , Melalahti	21.5. 23.5.

Liite 2. Näytteiden pH-tulokset.

Näytepaikka	pH	Näytepaikka	pH
Jormasjoki 1.4.	5,08	Härkäpuro (juoksutus) 22.3.	6,49
Jormasjoki 15.4.	5,46	Härkäpuro 31.3.	6,39
Jormasjoki 23.4.	5,55	Härkäpuro 5.5.	4,97
Jormasjoki 21.5.	6,38	Härkäpuro 17.5.	6,09
Jormasjoki 7.6.	6,24	Härkäpuro 11.6.	11,48
Jormasjoki 11.6.	6,43	Härkäpuro 19.6.	10,9
Tuhkajoki 15.3.	5,58	Härkäpuro 24.6.	6,06
Tuhkajoki 22.3.	5,67	Härkäpuro 13.7.	6,2
Tuhkajoki 31.3.	5,42	Salminen 22.4.	5,9
Tuhkajoki 5.4.	5,03	Salmisen puro 22.4.	6,1
Tuhkajoki 13.4.	5,17	Lumijärvi 21.5.	5,02
Tuhkajoki 22.4.	5,38	Lumijoki 19.3.	4,41
Tuhkajoki 5.5.	5,43	Lumijoki 22.3.	4,22
Tuhkajoki 17.5.	5,48	Lumijoki 28.4.	7,89
Tuhkajoki 19.6.	5,54	Lumijoki (juoksu- tusoja) 21.5.	8,86
Tuhkajoki 13.7.	5,2	Kivijoki 23.4.	5,42
Pirttipuro 15.3.	5,63	Kivijoki 21.5.	6,82
Pirttipuro 22.3.	5,6	Kiltua (syvä) 15.5.	5,56
Pirttipuro 31.3.	5,29	Kiltua (voimala) 15.5.	6,03
Pirttipuro 22.4.	4,13	Haajaistensalmi 15.5.	5,64
Pirttipuro 5.5.	4,21	Jyrkänkoski 15.5.	5,63
Pirttipuro 17.5.	4,09	Lastukoski 21.5.	5,53
Härkäpuro 15.3.	6,2	Melalahti 23.5.	6,1
Härkäpuro 22.3.	6,34		

Liite 3. Näytteiden väri-tulokset.

Näytepaikka	väri (mg Pt/l)	Näytepaikka	väri (mg Pt/l)
Jormasjoki 1.4.	40	Härkäpuro (juoksutus) 22.3.	0
Jormasjoki 15.4.	40	Härkäpuro 31.3.	5
Jormasjoki 23.4.	40	Härkäpuro 5.5.	0
Jormasjoki 21.5.	35	Härkäpuro 17.5.	0
Jormasjoki 7.6.	30	Härkäpuro 11.6.	0
Jormasjoki 11.6.	30	Härkäpuro 19.6.	0
Tuhkajoki 15.3.	65	Härkäpuro 24.6.	0
Tuhkajoki 22.3.	80	Härkäpuro 13.7.	0
Tuhkajoki 31.3.	80	Salminen 22.4.	40
Tuhkajoki 5.4.	80	Salmisen puro 22.4.	40
Tuhkajoki 13.4.	75	Lumijärvi 21.5.	90
Tuhkajoki 22.4.	70	Lumijoki 19.3.	5
Tuhkajoki 5.5.	40	Lumijoki 22.3.	5
Tuhkajoki 17.5.	40	Lumijoki 28.4.	0
Tuhkajoki 19.6.	35	Lumijoki (juoksu- tusoja) 21.5.	5
Tuhkajoki 13.7.	30	Kivijoki 23.4.	20
Pirttipuro 15.3.	90	Kivijoki 21.5.	15
Pirttipuro 22.3.	100	Kiltua (syvä) 15.5.	70
Pirttipuro 31.3.	150	Kiltua (voimala) 15.5.	70
Pirttipuro 22.4.	40	Haajaistensalmi 15.5.	60
Pirttipuro 5.5.	10	Jyrkänkoski 15.5.	60
Pirttipuro 17.5.	5	Lastukoski 21.5.	50
Härkäpuro 15.3.	5	Melalahti 23.5.	15
Härkäpuro 22.3.	0		

Liite 4. Näytteiden DOC-tulokset.

Näytepaikka	DOC (mg/l)	Näytepaikka	DOC (mg/l)
Jormasjoki 1.4.	15,64	Härkäpuro (juoksutus) 22.3.	5,19
Jormasjoki 15.4.	14,92	Härkäpuro 31.3.	4,36
Jormasjoki 23.4.	15,65	Härkäpuro 5.5.	5,29
Jormasjoki 21.5.	14,45	Härkäpuro 17.5.	4,13
Jormasjoki 7.6.	12,35	Härkäpuro 11.6.	16,63
Jormasjoki 11.6.	12,91	Härkäpuro 19.6.	11,01
Tuhkajoki 15.3.	18,28	Härkäpuro 24.6.	4,44
Tuhkajoki 22.3.	17,89	Härkäpuro 13.7.	4,34
Tuhkajoki 31.3.	15,51	Salminen 22.4.	9,52
Tuhkajoki 5.4.	16,86	Salmisen puro 22.4.	9,27
Tuhkajoki 13.4.	14,76	Lumijärvi 21.5.	21,1
Tuhkajoki 22.4.	14,03	Lumijoki 19.3.	3,83
Tuhkajoki 5.5.	11,97	Lumijoki 22.3.	3,08
Tuhkajoki 17.5.	12,29	Lumijoki 28.4.	7,16
Tuhkajoki 19.6.	11,55	Lumijoki (juoksu- tusoja) 21.5.	6,96
Tuhkajoki 13.7.	12,28	Kivijoki 23.4.	10,81
Pirttipuro 15.3.	16,48	Kivijoki 21.5.	8,97
Pirttipuro 22.3.	16,06	Kiltua (syvä) 15.5.	16,29
Pirttipuro 31.3.	20,95	Kiltua (voimala) 15.5.	15,65
Pirttipuro 22.4.	6,01	Haajaistensalmi 15.5.	16,73
Pirttipuro 5.5.	8,71	Jyrkänkoski 15.5.	15,74
Pirttipuro 17.5.	6,72	Lastukoski 21.5.	16,12
Härkäpuro 15.3.	6,06	Melalahti 23.5.	10,42
Härköpuro 22.3.	5,75		

Liite 5. Näytteiden sähkönjohtokyky-tulokset.

Näytepaikka	johtokyky (uS/cm)	Näytepaikka	johtokyky (uS/cm)
Jormasjoki 1.4.	164,4	Härkäpuro (juoksutus) 22.3.	3730
Jormasjoki 15.4.	166,1	Härkäpuro 31.3.	4320
Jormasjoki 23.4.	158,5	Härkäpuro 5.5.	629
Jormasjoki 21.5.	375	Härkäpuro 17.5.	790
Jormasjoki 7.6.	133,8	Härkäpuro 11.6.	3030
Jormasjoki 11.6.	145,5	Härkäpuro 19.6.	3250
Tuhkajoki 15.3.	283	Härkäpuro 24.6.	3690
Tuhkajoki 22.3.	303	Härkäpuro 13.7.	4380
Tuhkajoki 31.3.	318	Salminen 22.4.	1506
Tuhkajoki 5.4.	335	Salmisen puro 22.4.	1445
Tuhkajoki 13.4.	364	Lumijärvi 21.5.	118,3
Tuhkajoki 22.4.	408	Lumijoki 19.3.	1003
Tuhkajoki 5.5.	469	Lumijoki 22.3.	973
Tuhkajoki 17.5.	260	Lumijoki 28.4.	7980
Tuhkajoki 19.6.	671	Lumijoki (juoksu- tusoja) 21.5.	3310
Tuhkajoki 13.7.	779	Kivijoki 23.4.	619
Pirttipuro 15.3.	129	Kivijoki 21.5.	2410
Pirttipuro 22.3.	128	Kiltua (syvä) 15.5.	304
Pirttipuro 31.3.	141	Kiltua (voimala) 15.5.	155,6
Pirttipuro 22.4.	112	Haajaistensalmi 15.5.	115,7
Pirttipuro 5.5.	86,7	Jyrkänkoski 15.5.	73,4
Pirttipuro 17.5.	155,5	Lastukoski 21.5.	58,5
Härkäpuro 15.3.	1379	Melalahti 23.5.	49,6
Härköpuro 22.3.	3700		

Liite 6. Näytteiden sameus-tulokset.

Näytepaikka	väri (mg Pt/l)	Näytepaikka	väri (mg Pt/l)
Jormasjoki 1.4.		Härkäpuro (juoksutus) 22.3.	
Jormasjoki 15.4.		Härkäpuro 31.3.	
Jormasjoki 23.4.		Härkäpuro 5.5.	1,4
Jormasjoki 21.5.	0,7	Härkäpuro 17.5.	1,6
Jormasjoki 7.6.	0,5	Härkäpuro 11.6.	7
Jormasjoki 11.6.	0,9	Härkäpuro 19.6.	10
Tuhkajoki 15.3.		Härkäpuro 24.6.	0,85
Tuhkajoki 22.3.		Härkäpuro 13.7.	1,0
Tuhkajoki 31.3.		Salminen 22.4.	
Tuhkajoki 5.4.		Salmisen puro 22.4.	
Tuhkajoki 13.4.		Lumijärvi 21.5.	2,7
Tuhkajoki 22.4.		Lumijoki 19.3.	
Tuhkajoki 5.5.	1,8	Lumijoki 22.3.	
Tuhkajoki 17.5.	1,5	Lumijoki 28.4.	2,6
Tuhkajoki 19.6.	0,9	Lumijoki (juoksu- tusoja) 21.5.	9,3
Tuhkajoki 13.7.	1,0	Kivijoki 23.4.	3
Pirttipuro 15.3.		Kivijoki 21.5.	2,5
Pirttipuro 22.3.		Kiltua (syvä) 15.5.	0,9
Pirttipuro 31.3.		Kiltua (voimala) 15.5.	1,0
Pirttipuro 22.4.		Haajaistensalmi 15.5.	1,4
Pirttipuro 5.5.	8	Jyrkänkoski 15.5.	1,0
Pirttipuro 17.5.	8,3	Lastukoski 21.5.	2,0
Härkäpuro 15.3.		Melalahti 23.5.	2,7
Härkäpuro 22.3.			