

Kaivosvesien muuttamien vesistöjen kunnostaminen - uudet kokeelliset menetelmät

Kirjallisuuskatsaus

Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

Tero Luukkonen

Sisällysluettelo

1. Johdanto	2
2. Raskasmetallit ja sedimentit.....	3
2.1. Sedimenttien <i>in situ</i> -käsittely	5
2.1.1. Sedimenttien päällystys.....	6
2.1.2. Inertit päällystemateriaalit	7
2.1.3. Adsorbentit sedimenttien päällystyksessä	8
2.1.4. Adsorbentin sekoittaminen sedimenttiin.....	10
2.1.5. Sedimenttien <i>in situ</i> -käsittelyssä käytetyt ja siihen potentiaalisesti sopivat adsorbentit.....	10
3. Sulfaatin aiheuttama pysyvä kerrostuneisuus.....	15
3.1. Happipitoisuuden lisäys kiinteillä peroksideilla.....	15
3.1.1. Kalsiumperoksidin valmistus	16
4. Lähteet.....	17

1. Johdanto

Tämä kirjallisuuskatsaus on osa Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen (KaiHali, <http://www.syke.fi/hankkeet/kaihali>) -projektiin kuuluvaa Kaivosvesien muuttamien vesistöjen aktiiviset puhdistusmenetelmät -työpakettia. Työpakettin toteuttaa Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy.

Kaivosvesien mukana ympäristöön voi päästä metalleja ja puolimetalleja, joista osa on haitallisia. Näitä nimitetään usein raskasmetalleiksi, millä tarkoitetaan lainsäädännön näkökulmasta kaikkia antimoni-, arseeni-, kadmium-, kromi(VI)-, kupari-, lyijy-, elohopea-, nikkeli-, seleeni-, telluuri-, tallium- ja tinayhdisteitä, mukaan luettuina nämä metallit metallisessa muodossa (2000/532/EY). Lisäksi purkuvesien mukana ympäristöön pääsee sulfaattia (SO_4^{2-}), joka on peräisin sulfidimineraalien hapettumisesta ja rikkipitoisista prosessikemikaaleista. Sulfaatti ei itsessään ole myrkyllistä, mutta se voi pelkistyä eliöille haitalliseksi sulfidiksi (S^{2-}), joka edelleen matalassa pH:ssa esiintyy rikkivetynä (H_2S). Jos kaivoksen purkuvesien laskuvesistöt ovat pieniä tilavuuksiltaan ja virtaamiltaan, suuret sulfaattipäästöt voivat aiheuttaa vesistöjen suolaantumista ja pysyvää kerrostuneisuutta. Vesienkäsittelyllä raskasmetallien ja sulfaatin pitoisuudet lasketaan ympäristölupaehtojen mukaiselle tasolle, jolloin niiden ympäristövaikutusten voidaan olettaa olevan pieniä. Poikkeustilanteissa vesistöihin voi kuitenkin päätyä suuria pitoisuuksia raskasmetalleja ja sulfaattia.

Kaivosvesien käsittelyn yhteydessä aktiiviset menetelmät määritellään jatkuvaa kemikaalien syöttöä, mittauksia sekä mekaanisilla laitteilla tapahtuvaa veden ja kemikaalien sekoitusta sisältäviksi (Lottermoser 2010). Vastaavasti passiivisilla menetelmillä tarkoitetaan luontaisten biologisten ja geokemiallisten prosessien sekä painovoimaisen virtauksen hyödyntämistä (Lottermoser 2010). Passiivisten menetelmien edut liittyvät pienempiin ylläpito- ja huoltotarpeeseen sekä käyttökuluihin (Johnson & Hallberg 2005).

Tässä kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan kahdentyyppisiä käsittelyvaihtoehtoja: 1) adsorbenttien hyödyntäminen sedimenttien raskasmetallien sitomisessa ja 2) kiinteiden peroksidien käyttö sedimenttien ja alusveden hapen lähteenä. Kumpikaan mainituista vaihtoehdoista ei ole varsinaisesti aktiivinen menetelmä, koska adsorbenttien syöttö tehdään kertaluontoisesti ja kiinteiden peroksidien syöttövälikin on vähintään kuukausia. Lisäksi tarkasteltavissa käsittelyvaihtoehdoissa veden luontaista tilaa pyritään häiritsemään mahdollisimman vähän esimerkiksi sekoittamalla.

2. Raskasmetallit ja sedimentit

Raskasmetallit voivat esiintyä vesistöissä veteen liuenneena, kolloideissa, suspensioissa tai sitoutuneena pohjasedimentteihin. Sedimentit voivat sitoa sopivissa olosuhteissa yli 99 % vesistöön päätyvistä raskasmetalleista, mutta kemiallisten olosuhteiden muuttuessa osa raskasmetalleista voi liueta takaisin veteen (Salomons & Stigliani 2012, Zoumis et al. 2001). Sedimentit toimivat siis merkittävänä raskasmetallien nieluna ja sekundäärilähteenä. Näistä syistä johtuen vesistöjen raskasmetallien hallintaan tähtäävä tutkimus keskittyykin suurelta osin tarkastelemaan juuri sedimenttejä.

Raskasmetallien liikkuvuuteen vaikuttavista tekijöistä tärkeimmät ovat pH, orgaanisen aineen määrä ja hapetus-pelkistyspotentiaali (*oxidation-reduction potential*, ORP). Kun pH laskee, kilpailu H^+ :n ja raskasmetallikationien välillä kasvaa, mikä johtaa raskasmetallien lisääntyvään liukenemiseen. Sedimenteissä metalleille ja puolimetalleille voidaan määrittää pH-raja-arvo, jonka alapuolella metallit liukenevat (

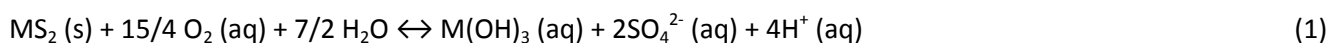
Taulukko 1).

Taulukko 1. Sedimenteissä esiintyvien metallien ja puolimetalien liukoisuuden raja-arvo (Peng et al. 2009).

Metalli	pH-raja-arvo ^a
Zn	6,0 – 6,5
Cd	6,0
Ni	5,0 – 6,0
As	5,5 – 6,0
Cu	4,5
Pb	4,0
Al	2,5
Fe	2,5

^a Raja-arvon alittuessa metallit liukenevat.

Orgaaninen aines, kuten humusyhdisteet, voi sitoa raskasmetalleja kiinteisiin faaseihin (raskasmetallien liikkuvuus vähenee) tai vesiliukoisiin komplekseihin (liikkuvuus lisääntyy) (Sekaly et al. 1999). ORP:n muutoksen vaikutus liittyy ensisijaisesti sulfidien (S^{2-} , *acid volatile sulfides*, AVS) hapettumiseen. Sulfidit saostavat tehokkaasti useita raskasmetalleja, kuten kadmiumia, kuparia tai lyijyä. Kun ORP nousee, eli usein käytännössä liuenneen hapen pitoisuus nousee, sulfidien hapettuminen sekä orgaanisen aineen hajoaminen kiihtyvät. Sulfidien hapettumisessa myös pH laskee (reaktio 1), jolloin aiheutuu sekundäärinen metallien vapautuminen.



Sedimenteissä raskasmetallit voivat esiintyä useissa muodoissa. Eräs yleisesti käytetty uuttotesti (Tessier et al. 1979) jaottelee sedimenttien raskasmetallit viiteen fraktioon (Taulukko 2). Fraktiot 1 ja 2 ovat biosaatavia jakeita, jotka voivat päätyä suoraan ravintoketjuihin. Fraktiot 3 ja 4 taas edustavat jakeita, jotka ovat

stabiilimpia, mutta joista raskasmetallit voivat vapautua olosuhteiden muuttuessa. Fraktio 5 edustaa pysyvää jaetta, joka ei aiheuta ympäristölle vaaraa.

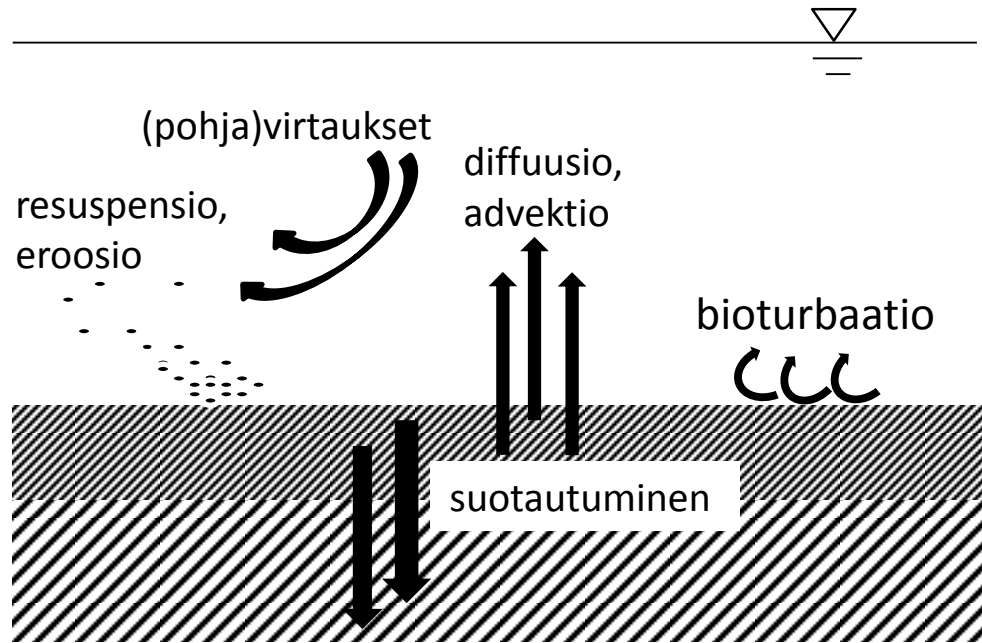
Taulukko 2. Neljävaiheisen uuttotestin avulla määritettävät raskasmetallifraktiot (Tessier et al. 1979).

Fraktio	Uuttokäsittely	Tulkinta
1. Vaihdeettavissa oleva fraktio	1 M MgCl ₂ (pH 7.0) tai 1 M CH ₃ COONa (pH 8,2) 1 h ajan.	Helposti liikkuvaan muotoon vapautuvat raskasmetallit
2. Karbonaateihin sitoutunut fraktio	1 M CH ₃ COONa (pH 5.0, säädetään CH ₃ COOH:lla) 5,5 h ajan.	Herkkiä pH:n vaihteluille.
3. Mn- ja Fe-oksidiin sitoutunut fraktio	25 % CH ₃ COOH-liuoksella, joka sisältää 0.04 M NH ₂ OH·HCl 96 °C:ssa, 6 h ajan.	Voivat liueta hapetus-pelkistysolosuhteiden muuttuessa
4. Orgaaniseen aineeseen sitoutunut fraktio	0.02 M typpihapolla ja 30 % H ₂ O ₂ :lla pH:ssa 2, 85 °C:ssa, 2 h ajan. Tämän jälkeen 30 % H ₂ O ₂ :n lisäys ja kuumennus 85 °C:ssa 3 h. Jäähdytyksen jälkeen 3,2 M CH ₃ COONH ₄ (20 % HNO ₃ :ssa) lisätään, laimennetaan näyte ja sekoitetaan 30 min.	Voivat vapautua orgaanisen aineen hajotessa / hapettuessa
5. Jäännösfraktio	Refluksointi kuningasvedellä 2 h ajan. ^a	Jäljelle jäävä stabiili fraktio

^a = alkuperäisessä menetelmässä viimeinen uuttovaihe HF-HClO₄:lla.

Kemiallisten tekijöiden ohella hydrologiset ilmiöt vaikuttavat metallien liikkuvuuteen. Kuva 1 on esitetty joitain tärkeimpiä mekanismeja:

- epäpuhtaudet voivat suotautua sedimentistä vesikerrokseen tai pohjaveteen
- pohjaeliöstö aiheuttaa bioturbaatiota
- epäpuhtaudet liikkuvat vesikerroksessa advektion ja diffuusion vaikutuksesta
- erilaiset (pohja)virtaukset aikaansaavat pohjan pinta-aineksen resuspensiota ja eroosiota.



Kuva 1. Sedimentin epäpuhtauksien remobilisaatiomekanismeja (Jacobs & Förstner 2001).

Lähestymistavat kontaminoituneen sedimentin käsittelyssä voidaan jaotella seuraavasti (Zhang et al. 2016):

1. **Luontainen puhdistuminen ja seuranta:** sedimentti aiheuttaa matalan riskin ja luonnolliset biologiset ja geokemialliset prosessit voivat korjata tilanteen.
2. **In situ -käsittely:** sedimentit jätetään vesistöön, mutta ne eristetään inertillä päällysteellä, adsorbenteilla tai sedimentin sekaan sekoitetaan adsorbenttia.
3. **Ex situ -käsittely:** sedimenttien poisto vesistöstä ruoppaamalla, käsittely ja mahdollisesti palauttaminen takaisin.

Luontainen puhdistuminen on usein riittämätöntä, ellei kyseessä ole hyvin kevyesti kontaminoitunut sedimentti. Raskasmetallien tapauksessa luontaiset prosessit eivät käytännössä poista haitta-aineita ympäristöstä (vrt. orgaanisten haitta-aineiden hajoaminen). Yleisin valinta saastuneen sedimentin kunnostamiseen on ruoppaus ja sen jälkeen tapahtuva käsittely, erityisesti mikäli kontaminaatiotaso on suuri (Peng et al. 2009, Zhang et al. 2016). Ruoppaukseen liittyy kuitenkin useita huonoja puolia: ruoppauksen ja käsittelyn kustannukset ovat suuret; sedimenteissä olevat epäpuhtaudet voivat vapautua veteen ruoppauksen aikana ja usein sedimenttejä ei saada puhdistettua täysin (Zhang et al. 2016). Näistä syistä johtuen paikanpäällä eli *in situ* -menetelmät ovat herättäneet kiinnostusta. Ne ovat suhteellisen vähän vesiympäristöä häiritseviä ja kustannuksiltaan edullisempia.

2.1. Sedimenttien *in situ* -käsittely

Sedimenttien paikanpäällä tapahtuva käsittely voidaan jakaa kolmeen vaihtoehtoon: sedimentin eristämiseen (engl. *capping*), sedimentin päällystämiseen adsorbentilla (engl. *active barrier system* tai *active capping*) tai

adsorbenttien sekoittamiseen sedimentin sekaan. Sedimentin eristäminen inertillä päällysteellä (esim. hiekka) perustuu ensisijaisesti haitta-aineiden kulkeutumisen estämiseen ja hidastamiseen (Mohan et al. 2000). Päällysteenä voidaan käyttää myös aktiivisia materiaaleja, eli adsorbentteja (Ghosh et al. 2011). Adsorbenttien käyttö päällysteenä tai sekoittaminen sedimentin sekaan perustuu haitallisten yhdisteiden liukoisuuden, liikkuvuuden ja biosaatavuuden vähentämiseen saostumisen tai sorption kautta (Peng et al. 2009). Huomattavaa on, että mainitut sedimenttien *in situ* -käsittelymenetelmät eivät poista haitta-aineita vesistöistä, vaan vaikuttavat niiden stabiilisuuteen ja biosaatavuuteen.

Taulukko 3 on esitetty yleistason vertailu aktiivisten ja passiivisten materiaalien välillä päällystettäessä sedimenttejä.

Taulukko 3. Passiivisten ja aktiivisten päällysteiden vertailu (Zhang et al. 2016).

	Passiivinen päällyste	Aktiivinen päällyste
Materiaalit	Inertit materiaalit: hiekka, siltti, savi, murskattu kiviaines, ruopattu materiaali	Adsorbentit ja ioninvaihtimet: esim. apatiitti, zeoliitit, aktiivihili, biopolymeerit, Fe ⁰ (metallinen rauta, hapetusaste 0)
Paksuus	Noin 30 – 100 cm	Noin 10 – 30 cm
Toimintaperiaate	Fysikaalinen eristäminen; sedimentin haitta-aineiden stabilointi; haitta-aineiden kulkeutumisen esto vesikerrokseen	Fysikaalinen ja kemiallinen eristäminen; orgaanisten yhdisteiden hajoaminen; metalli-ionien sitominen; haitta-aineiden kulkeutumisen esto vesikerrokseen
Teknologian valmiusaste	Sovelletaan käytännössä	Käytännön sovellus vasta alkutasolla
Kenttätestauksen taso	Kenttäkokeita tehty runsaasti	Rajallinen määrä kenttäkokeita

2.1.1. Sedimenttien päällystys

Sedimenttien päällystys soveltuu parhaiten kohteisiin, joissa ei ole voimakkaita pohjavirtauksia, laivaliikennettä ja joissa ei ole tarvetta ruopata pohjaa (Azcue et al. 1998). Kontaminoituneiden sedimenttien päällystykseen mitoittamiseen vaaditaan runsaasti tietoja: muun muassa vesistön hydrologiset tiedot, pohjanmuodot, veden virtausnopeus, sedimenteissä olevien haitta-aineiden laatu ja määrä ja sedimentin ominaisuudet (syvyys, partikkelikoko, orgaanisen aineen määrä jne.) (Mohan et al. 2000). Sedimenttien päällystykseen mitoittamisen periaatteet ja yhtälöt on esitetty esimerkiksi Mohan et al. (2000) tutkimuksessa. Mitoituksessa huomioitavia asioita ovat muun muassa:

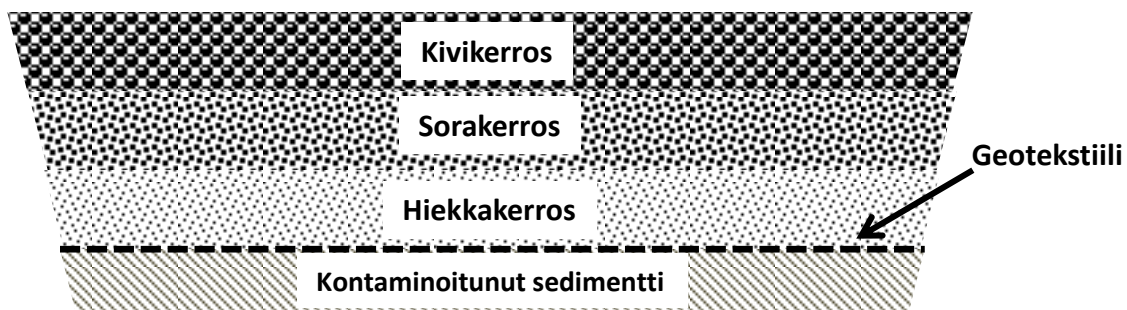
- **Sedimentin kokoonpainuminen** lisättävän painon vuoksi (huokosveden ja orgaanisen aineen poispuristuminen).

- **Päällysteen paksuus.** Vaikuttavia tekijöitä ovat sedimentin ominaisuudet, kontaminaation määrä ja haluttu suojaustaso.
- **Kemikaalien kulkeutuminen** päällysteiden läpi.
- **Suojautuminen virtauksilta, aalloilta, jäältä jne.**

Sedimenttien päällystämiseen liittyy kuitenkin joitakin ongelmia: sedimentistä vapautuvat kaasut voivat aiheuttaa päällysteen siirtymistä; päällystämällä voi olla vaikutusta pohjaveden liikkeisiin pohjasedimenttien läpi; vesistön pohjanmuodot ja syvyys muuttuvat; haitta-aineiden siirtyminen eristemateriaalin läpi voi olla vaikeasti hallittavissa ja päällystäminen voi tuhota olemassa olevan pohjaekosysteemin. Mainitut ongelmat korostuvat inerttien päällystemateriaalien tapauksessa, koska päällystekerrokset ovat paksumpia kuin aktiivisia päällystemateriaaleja käytettäessä.

2.1.2. Inertit päällystemateriaalit

Eräs esimerkki rakenteesta, jolla sedimenttejä voidaan päällystää, on esitetty Kuva 2 (Mohan et al. 2000). Esimerkin mukaisessa rakenteessa ei ole käytetty adsorbenttilisäystä, vaan rakenne perustuu kontaminoituneen sedimentin tehokkaaseen fysikaaliseen ja kemialliseen eristämiseen inertillä päällysteellä. Sedimentin päällystäminen myös siirtää bioturbaatiokerroksen kontaminoituneesta sedimentistä päällystetyn kerroksen pintaan, mikä vähentää epäpuhtauksien vapautumista (Azcue et al. 1998).



Kuva 2. Esimerkki sedimenttien eristävässä päällystyksessä käytettävästä rakenteesta (Mohan et al. 2000).

Geotekstiilin tehtävä on erottaa hiekkakerros sedimentistä, estää sedimentin ja hiekan sekoittuminen päällysteen lisäämisvaiheessa ja estää sedimentin resuspendoituminen (Mohan et al. 2000). Geotekstiilin on oltava kuitenkin riittävän läpäisevä, jotta se ei pidätä pohjasta vapautuvia kaasuja ja vaikuta pohjaveden liikkeeseen (Azcue et al. 1998). Geotekstiilin päällä oleva hiekkakerros toimii ennen kaikkea eristävänä kerroksena kemiallisia muutoksia ja bioturbaatiota vastaan (Mohan et al. 2000, Peng et al. 2009). Eristävän hiekkakerroksen paksuudet ovat vaihdelleet välillä 0,2 – 6,1 m, mutta usein lähtökohdaksi suositeltu paksuus on 0,5 m, josta 0,3 m toimii kemiallisena eristeenä ja 0,2 m eristeenä bioturbaation vaikutukselle (Azcue et al. 1998, Jacobs & Förstner 2001, Mohan et al. 2000). Hiekan päälle sijoitettava sorakerros estää päällimmäisen kivikerroksen läpi pääsevien hydraulisten voimien (esim. vesipyörteet) vaikutuksen hiekkakerrokseen.

Päällimmäisenä oleva kivikerros toimii suojaavana kerroksena. Suojaavan kivikerroksen paksuus voi olla esimerkiksi 0,3 m (Mohan et al. 2000).

Taulukko 4 on esitetty esimerkkejä kenttäkokeista, jotka ovat perustuneet sedimenttien eristämiseen inerteillä materiaalilla.

Taulukko 4. Esimerkkejä sedimenttien päällystykseen kenttäkokeista (Azcue et al. 1998).

Kohde	Haitta-aineet	Päällyste	Päällysteen paksuus [cm]	Päällystetty pinta-ala [ha]	Vedensyvyys [m]
Denny Way, Puget Sound, WA, USA	Pb, Hg, Zn, PAH, PCB	Hiekka	-	1,2	6–18
Eagle Harbor, Puget Sound, WA, USA	Hg, PAH	Ruopattu hiekka	-	28	-
Hamilton Harbor, Lake Ontario, Kanada	Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Cd, As, Hg, PAH	Hiekka	35	1	12–17
Sheboygan Falls, WI, USA	PCB	Sora, geotekstiili	-	0,4	1,5
Massena, NY, USA	PCB	Hiekka, sora, kivi	15 + 15 + 15	0,7	-

PAH = polymaromaattiset hiilivedyt, PCB = polyklooratut bifenyylit

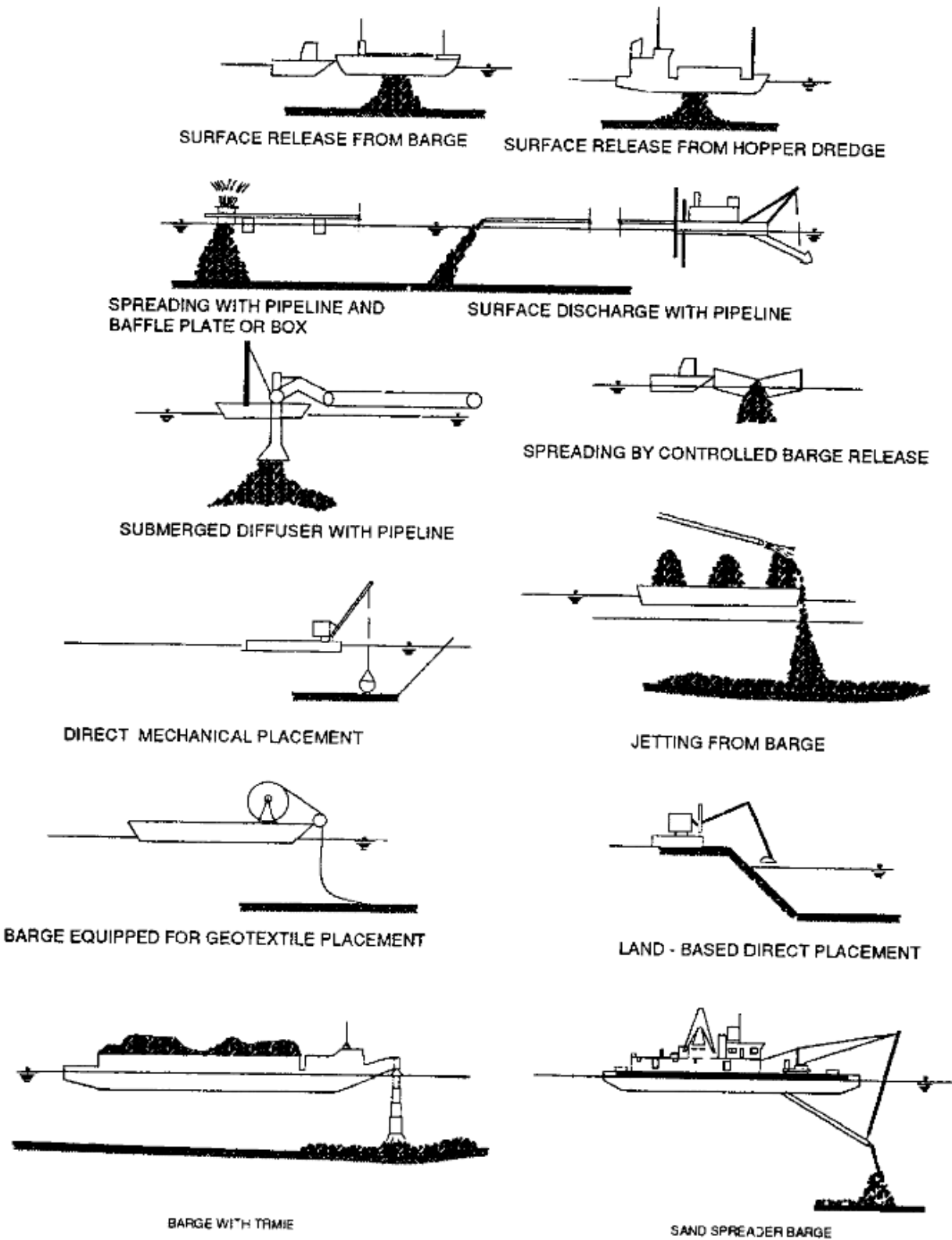
2.1.3. Adsorbentit sedimenttien päällystyksessä

Adsorbentteja voidaan käyttää sedimentin päällystyksessä samoin kuin inerttejä päällystemateriaaleja. Adsorbentteja voidaan tarvittaessa granuloida, jotta niiden muodostama päällystekerros on riittävän läpäisevä, eikä se muodosta hydraulista estettä (Jacobs & Förstner 2001). Adsorbenttien levittämiseen sedimentin pintaan päällysteeksi on käytetty esimerkiksi lautaslevittimiä tai valuputkea (**Kuva 3**) (Ghosh et al. 2008, Palermo et al. 1998).

Eräässä esimerkissä syötetyn adsorbentin määrä oli 2,7 kg/m², jolloin sedimentin päällystykseen kokonaiskustannukseksi (sis. mm. aktiivihilipohjaisen pelletin valmistuksen, raaka-aineet, myynnin katteen, levityksen kustannukset) saatiin noin 36 €/m² (Ghosh et al. 2008). Tämän arvioitiin olevan halvempi kustannus kuin sedimenttien ruoppaus ja käsittely *ex situ* (Ghosh et al. 2008). Merkittävin tekijä sedimentin päällystykseen kulurakenteessa on käytettävän päällystemateriaalin hinta, joka edellisessä esimerkissä oli suhteellisen korkea (Jacobs & Förstner 2001). Kenttäkokeilla jokisedimentissä osoitettiin 15 cm kerroksella adsorbentteja (hiekkapatiitti-seos, biopolymeeri tai organosavi) olevan selkeä vaikutus metallien biosaatavuuteen, mikä osoittaa

Tero Luukkonen
Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

aktiivisilla päällystemateriaaleilla tarvittavan kerrospaksuuden olevan selkeästi pienempi kuin käytettäessä pelkkää hiekkaa (Knox et al. 2012).



Kuva 3. Granuloidun adsorbentin levittämiseen soveltuvia menetelmiä (Palermo et al. 1998).

Adsorbenttien lisäämisessä on käytetty myös patentoitua geotekstiilimattoa (*reactive core mat, RCM*, <http://www.cetco.com/en-us/Applications/Environmental-Products/Sediment-Remediation>), jossa adsorbentti sijoitetaan kahden vettäläpäisevän geotekstiilin väliin. Tällainen mattorakenne sopii erityisesti helposti kelluvien adsorbenttien lisäämiseen (Zhang et al. 2016).

2.1.4. Adsorbenttien sekoittaminen sedimenttiin

Adsorbenttien sekoittaminen sedimenttiin on vaihtoehto sedimentin päällystämiseksi. Seostettavat adsorbenttien määrät ovat olleet tyypillisesti 2 - 5 % ja seostussyvyys 10 - 30 cm sedimentin pinnasta (Ghosh et al. 2011). Adsorbenttien sekoittaminen sedimentin sekaan häiritsee vesistön luonnollista tilaa vähemmän ja menetelmä on edullinen verrattuna ruoppausta vaativiin menetelmiin (Peng et al. 2009). Käytettävien adsorbenttien yleisiä vaatimuksia ovat: edullinen hinta, hyvä saatavuus, hyvä haitta-aineiden sitomiskyky, fysikaalinen ja kemiallinen stabiilisuus ja hydraulinen johtokyky (Jacobs & Förstner 1999).

Kadmiumin ja lyijyn sitomiseen sedimentissä tutkittiin useita luonnonmateriaaleja ja kaupallisia adsorbentteja: aktivoitu alumina, ioninvaihtohartsit (Amberlite), apatiitti, titanosilikaatti-impregnoitu aktiivihili, bariitti, bentoniitti, kitosaani, aktiivihili, ioninvaihdinimpregnoitu aktiivihili, punalieju, titanosilikaattimineraali ja tiolimodifioitu mesohuokoinen tukiaine, joista kaksi jälkimmäistä toimivat tehokkaimmin (> 90 % poistoteho kun pH 4,5 – 8,0) (Kwon et al. 2010). Kun adsorbenttilisätyt sedimentit käsiteltiin uuttotestillä (ks. Taulukko 2), biosaatavien fraktioiden osuus väheni merkittävästi. Samanlaisia tuloksia saavutettiin kalsiumpitoisilla sepioliitti- ja attapulgiittimineraaleilla: kadmiumin ja lyijyn biosaatavuus väheni kun mineraalien annos oli yli 5 % (sedimentin kuivapainosta) (Yin & Zhu 2016).

2.1.5. Sedimenttien *in situ* -käsittelyssä käytetyt ja siihen potentiaalisesti sopivat adsorbentit

Seuraavissa kappaleissa on käyty läpi joitain yleisesti tutkittuja ja käytettyjä materiaaleja sedimenttien päällystyksessä tai niiden seostamisessa. Osaa mainituista materiaaleista ei ole tutkittu sedimenttien käsittelyssä, mutta ne voivat mahdollisesti soveltua käyttötarkoitukseen.

Apatiitti

Apatiittia, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ tai $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_3(\text{F},\text{OH})$, on tutkittu useiden metallien ja puolimetallien (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, U) sitomiseen vesiliuoksista ja maa-aineksista (Corami et al. 2007, Elouear et al. 2008, Seaman et al. 2001, Tica et al. 2011, Xu et al. 1994). Apatiitin todettiin hidastavan merkittävästi (laskennallisesti jopa satoja vuosia tyypillisillä pohjaveden virtausnopeuksilla) haitallisten metallien ja puolimetallien (As, Cd, Se, Pb, Zn) vapautumista sedimentistä kun sitä käytettiin päällystemateriaalina (Dixon & Knox 2012). Luonnonapatiitti sisältää usein epäpuhtauksia (As, Cr, U) ja saattaa vapauttaa fosfaattia, mikä voi vähentää sen käyttökelpoisuutta (Zhang et al. 2016). Biologissa apatiittia (esim. kalanruodot) on ehdotettu vähemmän epäpuhtauksia sisältäväksi apatiitin lähteeksi (Zhang et al. 2016). Apatiittia käytettiin jokisedimenttien peittämisen kenttäkokeessa, jossa sitä seostettiin hiekkaan, biopolymeeriin tai orgaanisilla funktionaalisilla ryhmillä modifioituun saveen (Knox et al. 2012). Toisaalta, Apatiitin todettiin olevan suhteellisen epätehokas kadmiumin (< 50 % poistoteho) ja lyijyn (< 80 % poistoteho) sitomisessa vedestä kun alkupitoisuus oli 100 µg/L (Kwon et al. 2010). Apatiitin hinta on noin 130 €/t (Ghosh et al. 2008)

Zeoliitit

Zeoliitit ovat kiteisiä hydratoituneita alumiinisilikaattirakenteita, joissa on vaihdettavissa olevia alkali- tai maa-alkalimetalleja. Niiden yleinen kaava on $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot qH_2O$ (Meier 1986). Zeoliittien on osoitettu soveltuvan useiden kationisten metallien ja epämetallien sitomiseen. Esimerkiksi lyijyn osoitettiin sitoutuvan chabasiittiin tehokkaasti (Jacobs & Förstner 1999). Zeoliitit soveltuvat myös ammoniumin (NH_4^+) ja sopivasti modifioituna myös fosfaatin (PO_4^{3-}) sitomiseen (Gibbs & Özkundakci 2011). Luonnonzeoliitin hintataso on noin 320 €/t.

Geopolymeerit

Geopolymeerit ovat amorfisia alumiinisilikaattiyhdisteitä, jotka muistuttavat kemialliselta koostumukseltaan zeoliitteja (Davidovits 1991). Geopolymeerien käyttöä adsorbenttina vedenkäsittelyssä on tutkittu mm. raskasmetalleille, väriaineille ja ammoniumille (Chen et al. 2013, Cheng et al. 2012, Jin et al. 2011, Li et al. 2006, López et al. 2014a, López et al. 2014b, López et al. 2014b, Luukkonen et al. 2016a, Luukkonen et al. 2016b, Mužek et al. 2014, Zhang & Liu 2013). Geopolymeerien käyttö perustuu kationinvaihtoon ja niiden kationinvaihtokapasiteetin on osoitettu olevan suurempi kuin tyypillisillä luonnonzeoliiteilla (Luukkonen et al. 2016b, Wang et al. 2007). Geopolymeerien valmistus on prosessiteknisesti suhteellisen yksinkertaista (matala lämpötila); vaatii vain yleisesti saatavia ja edullisia kemikaaleja (esim. NaOH ja Na-silikaatti) ja useita teollisia sivuvirtoja voidaan käyttää lähtömateriaalina (mm. masuunikuona ja lentotuhka) (Davidovits 2011). Geopolymeeritekniologiaa on käytetty myös erilaisten raskasmetallipitoisten kiintoaineiden, kuten rikastushiekan ja maalilietteen, stabilointiin: näissä sovelluksissa geopolymeerimassaa on sekoitettu kontaminoituneen kiintoaineen kanssa ja annettu kovettua (Van Jaarsveld et al. 1997). Raskasmetallien liukoisuus on pientä muodostuneesta rakenteesta, mitä on selitetty fysikaalisella kapseloitumisella sekä adsorptiolla (Van Jaarsveld et al. 1997, Van Jaarsveld et al. 1999). Geopolymeerejä ei ole tutkittu sedimenttien *in situ* -stabilointiin, mutta edellä viitatus aineiston perusteella ne vaikuttavat lupaavilta materiaaleilta tähän sovellukseen. Lisäksi geopolymeerien hinta on arvioitu edulliseksi verrattuna muihin mahdollisiin sedimenttien käsittelyssä sopiviin materiaaleihin (Ghosh et al. 2008, Luukkonen et al. 2015).

Aktiivihili

Aktiivihiltä on tutkittu runsaasti sellaisenaan ja modifioituna, mutta lähinnä orgaanisten haitta-aineiden (kuten PAH- ja PCB-yhdisteet) sitomiseen (Cho et al. 2009, McLeod et al. 2007, Millward et al. 2005, Tomaszewski et al. 2007). Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen sedimenteissä orgaaniset yhdisteet eivät ole yleensä ongelma. Aktiivihili toimii heikosti kadmiumin poistossa vesiliuoksesta, mutta paremmin lyijyn sitomisessa (alkupitoisuudet olivat 100 µg/L) (Kwon et al. 2010). Kun aktiivihilen impregnoitiin ioninvaihtohartsia tai titanosilikaattia, sen lyijyn- tai kadmiumin poistoteho parantui (Kwon et al. 2010). Elohopean ja metyylielohopean biosaataavuus vähentyi kun sedimenttiin sekoitettiin aktiivihiltä (Gilmour et al. 2013). Aktiivihilen hinta on noin 200 - 1000 €/t riippuen laadusta ja puhtausasteesta.

Metallinen rauta (Fe^0)

Metallisen raudan (Fe^0), eli nollavalenttisen raudan, käyttö epäpuhtauksien poistossa perustuu sen kykyyn pelkistää epäpuhtauksia (mm. kromi, arseeni, orgaaniset yhdisteet) vähemmän toksiseen tai helpommin hajoavaan muotoon. Lisäksi Fe^0 itse hapettuu muodostaen Fe^{2+} tai Fe^{3+} , mitkä voivat edelleen saostaa epäpuhtauksia. Metallista rautaa on käytetty reaktiivisissa seinämissä ja lisäaineena sedimenttien päällystämässä (Zhang et al. 2016). Tehokkaampi vaihtoehto on nanokokoinen metallinen rauta, jolloin materiaalin spesifinen pinta-ala (m^2/g) on merkittävästi suurempi (Zhang et al. 2016).

Savimineraalit

Bentoniittia tutkittiin kadmiumin ja lyijyn sitomisiin, mutta se ei ollut sovelluksessa tehokas (Kwon et al. 2010). Bentoniittia on modifioitu vaihtamalla sen ioninvaihtopaikoille alkyyliammoniumpohjaista pinta-aktiivista ainetta (Arquad ZHT-75) ja muodostuneen materiaalin osoitettiin toimivan Cr(VI):n poistossa (Sarkar et al. 2010). Edellä kuvatulla tavalla modifioituja savia kutsutaan organosaviksi (ioninvaihtopaikoille vaihdettu orgaanisia ryhmiä, kuten kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä). Tällöin niiden pinta muuttuu hydrofiiliseksi ja niiden orgaanisten haitta-aineiden sitomiskyky parantuu (Zhang et al. 2016). Kaupallinen tuote AquaBlok (<http://www.aquablok.com/>) perustuu savimineraalilla (esim. bentoniitti) ja polymeereillä päällystettyihin partikkeleihin, joilla voidaan muodostaa vettä lähes läpäisemätön kerros savimineraalin turvotessa (Zhang et al. 2016). AquaBlokien hinta on noin 300 €/t.

Muut materiaalit

Kalsiittia ($CaCO_3$) ja kipsiä ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) on käytetty sedimenttien päällystyksessä sitomaan fosfaattia, mikä perustuu niukkaliukoisten Ca-P-yhdisteiden muodostumiseen (Zhang et al. 2016). Kalsiitin hintataso on noin 270 €/t. Kipsiä vastaavasti muodostuu teollisuuden sivutuotteena, jollaisena sitä on saatavana hyvin edulliseen hintaan. Kipsisakkojen hyödynnettävyyttä vähentävät keraasostuneet epäpuhtaudet, kuten raskasmetallit. Toisaalta, fosfaatti ei ole kaivosvaikutteisten vesistöjen ongelma yleensä.

Aktivoidulla aluminalla (Al_2O_3) saavutettiin yli 90 % Cd-poisto kun pH oli yli 8 ja yli 80 % Pb-poisto kun pH oli 6–7 (Kwon et al. 2010). Molempien metallien alkupitoisuus oli 100 $\mu g/L$. Aktivoitu alumina on yleinen arseeninpoistoadsorbentti juomavedenkäsittelyssä (Lin & Wu 2001). Aktivoidun aluminan hinta on noin 3600 €/t, mikä saattaa rajoittaa sen käyttöä (Ghosh et al. 2008).

Kaupallista ioninvaihtohartsia (Amberlite) tutkittiin sedimenttien stabilointiin. Hartsit toimi erinomaisesti kadmiumin (> 90 % reduktio) ja lyijyn (> 90 % kun pH < 6) poistossa kun alkupitoisuus oli 100 $\mu g/L$ (Kwon et al. 2010). Ioninvaihtohartsin käyttöä kuitenkin rajoittaa sen hinta: 10 000 – 14 000 €/t (Ghosh et al. 2008). Sedimenttien käsittelyssä kaupallisten ioninvaihtohartsien regeneroitavuutta ei voida hyödyntää.

Biopolymeereillä (kuten selluloosa, ligniini, kitiini ja kitosaani) on useita metalleja sitovia funktionaalisia ryhmiä ja niiden on osoitettu pystyvän alentamaan siirtymämetallipitoisuuksia $\mu g/L$ -tasolle (Zhang et al. 2016). Biopolymeerejä käytettiin jokisedimenteillä tehdyssä kenttäkokeessa (Knox et al. 2012).

Tero Luukkonen
Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

Teolliset sivutuotteet

Masuunikuonaa on käytetty ruopattujen sedimenttien stabiloinnissa, mikä perustuu pääasiassa kuonan tarjoamaan puskurointikykyyn (Barth et al. 2007). Tutkimuksessa erityisesti bariumin, nikkelin ja sinkin vapautuminen vähentyi masuunikuonan lisäyksen seurauksena, kun taas kuparin vapautuminen lisääntyi.

Taulukko 5. Aktiivisten päällyste- tai seosmateriaalien käytön tutkimustuloksia.

Haitta-aine	Pitoisuus [mg/kg]	Matriisi	Adsorbentti	Suuntaa-antava hinta [€/t]	Koetyyppi	Annosmäärä	Käyttötapa	Lähde
Pb ²⁺	128,3	Jokisedimentti	ATS ^a	Ei saatavilla	Laboratorio	3 % ^c	Sekoitus	(Kwon et al. 2010)
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Cd ²⁺ : 912,8 Pb ²⁺ : 128,3	Jokisedimentti	Thiol-SAMMS ^b	540 000	Laboratorio	3 % ^c	Sekoitus	(Kwon et al. 2010)
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Cd ²⁺ : 18,7 Pb ²⁺ : 199	Sedimentti	Kalsiumpitoinen sepioliitti ja attapulgiitti	Ei saatavilla	Laboratorio	2,5–10 % ^c	Sekoitus	(Yin & Zhu 2016)
Hg, Me-Hg	10–50 (kok. Hg)	Jokisuisto- ja makean veden sedimentti	Aktiivihiili	1000	Laboratorio	2–7 % ^c	Sekoitus	(Gilmour et al. 2013)
Hg, Me-Hg	10–50 (kok. Hg)	Jokisuisto- ja makean veden sedimentti	Thiol-SAMMS ^b	540 000	Laboratorio	2–7 % ^c	Sekoitus	(Gilmour et al. 2013)
Hg, Me-Hg	n. 1000	Jokisedimentti	Bauksiitti	320	Laboratorio	25 % ^c	Sekoitus	(Randall et al. 2013)
As, Cd, Cr, Mo, Pb, Sb, Zn	0,70–58,9	Jokisedimentti	Apatiitti:hiekka (1:1)	64	Kenttä	15 cm kerros	Päällyste	(Knox et al. 2012)
As, Cd, Cr, Mo, Pb, Sb, Zn	0,70–58,9	Jokisedimentti	Biopolymeeri + Apatiitti:hiekka (1:1)	Ei saatavilla	Kenttä	5 + 10 cm kerros	Päällyste	(Knox et al. 2012)
As, Cd, Cr, Mo, Pb, Sb, Zn	0,70–58,9	Jokisedimentti	Biopolymeeri + Apatiitti:hiekka (1:1) + organosavi	Ei saatavilla	Kenttä	5 + 5 + 5 cm kerros	Päällyste	(Knox et al. 2012)

^a = kaupallinen titanosilikaatti (valmistaja: Engelhard / BASF); ^b = kaupallinen tiolimodifioitu mesohuokoinen materiaali (valmistaja: Steward Environmental Solutions); ^c = % sedimentin kuivapainosta.

3. Sulfaatin aiheuttama pysyvä kerrostuneisuus

Tiheydeltään luonnonvesiä suurempi jäte- tai purkuvesi voi aiheuttaa vesistöön pysyvän kerrostuneisuuden muodostumista. Tällöin vähäsuolainen pintavesi ja runsassuolainen alusvesi muodostavat suolaisuuden harppauskerroksen (eli halokliinin) erottamat kerrokset. Kerrostuneisuus estää veden sekoittumisen ja aiheuttaa vesistön pohjaan lopulta happivajeen. Happivajeella on suoraa vaikutusta vesieliöstöön, mutta tällöin myös anoksinen sulfaatin pelkistys voi käynnistyä ja muodostuva sulfidi on eliöstölle toksista. Lisäksi hapettomat ja pelkistävät olosuhteet voivat aiheuttaa sedimentteihin sitoutuneen fosforin vapautumisen (ns. sisäinen fosforikuorma) veteen fosfaattina. Koska fosfori on useissa vesistöissä minimiravinne, voi esimerkiksi leväkasvusto lisääntyä voimakkaasti ja aiheuttaa rehevöitymistä.

Sulfaattipitoinen vesi voi aiheuttaa edellä kuvattua kerrostuneisuutta ja happivajasta alusvedessä. Tällöin vettä voidaan sekoittaa mekaanisesti kerrostumisen poistamiseksi. Vaihtoehtoisesti happipitoisuutta voidaan nostaa veden ilmastuksella tai voidaan käyttää kemiallisia hapenlähteitä, kuten kiinteitä peroksiedeja. Kemialliset hapenlähteet toiminevat parhaiten lyhytaikaisena toimenpiteenä happivajauksen aiheuttamien vahinkojen torjunnassa. Sekoittamisessa ja kemiallisten hapenlähteiden käytössä on kuitenkin riskinä mahdollisesti sedimentteihin sitoutuneiden raskasmetallien vapautuminen sulfidin hapettumisen seurauksena.

Esimerkiksi eräässä kenttäkokeessa raskasmetalleja ja sulfideja sisältävää sedimenttiä ilmastettiin ennen kemiallista stabilointia (fosfaatti, kalkki ja flokkulantit), ruoppausta, kuivausta ja korkean lämpötilan kompostointia (Guangwei et al. 2009). Ilmastuksen seurauksena havaittiin sulfidien (AVS, *acid volatile sulfides*) määrän laskevan noin 1/100 osaan (tasolta 3500 mg/kg tasolle 32 mg/kg) ja liukoisen kuparin, sinkin ja lyijyn pitoisuuksien kasvavan selkeästi. Tällöin vaihdettavissa oleva fraktio (ks. Taulukko 2) kasvoi.

3.1. Happipitoisuuden lisäys kiinteillä peroksiedeilla

Kalsiumperoksidi (CaO₂) on hitaasti happea luovuttava kiinteä peroksidi. Sitä on tutkittu muun muassa jätevesilietteen (Zhang et al. 2015), kontaminoituneiden maa-ainesten (Cassidy & Irvine 1999), pohjaveden (Chevalier & McCann 2008) ja järvisedimenttien (Nykänen et al. 2012) käsittelyssä. Kalsiumperoksidikäsittelyn seurauksena veden happipitoisuus lisääntyy, pH ja alkaliniteetti nousevat ja aerobinen bioremediaatio voimistuu (Cassidy & Irvine 1999, Nykänen et al. 2012). Lisäksi sillä voi olla suoraa tai vetyperoksidin muodostumisen aiheuttamaa orgaanisia yhdisteitä tai esimerkiksi arseenia hapettavaa vaikutusta (Olyaie et al. 2012, Zhang et al. 2015).

Veden kanssa kosketukseen joutuessaan kalsiumperoksidi hajoaa reaktioiden 1 tai 2 ja 3 mukaisesti.



Hajoamistuotteina muodostuu kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja happea (O_2), jotka nostavat veden pH:ta, alkaliniteettia ja liuenneen hapen pitoisuutta. Muodostuva vetyperoksidi hajoaa vedessä reagoidessaan metalli-ionien, orgaanisen aineen tai lähes kaikilla aerobisilla mikrobeilla esiintyvän katalaasientsyymin kanssa. Vetyperoksidin hajotessa muodostuu happea vettä vettä.

Nykänen *et al.* (2012) tutkivat laboratorio- ja kenttäkokeilla granuloidun kalsiumperoksidin käyttöä sedimenttien ja järviveden liuenneen hapen pitoisuuden lisäämiseen. Kenttäkoe toteutettiin lisäämällä granuleita soutuveneestä lampeen (Rapulampi N 6687325, E 333463, pinta-ala 2500 m^2 , keskisyvyys 1,5 m). Laboratoriokokeissa käytettiin annosmääriä 12,5 ja 75 g/m^2 ja kenttäkokeessa annosmäärää 50 g/m^2 . Happipitoisuus nousi laboratoriokokeissa 2 – 5 mg/L sedimentin yläpuolisessa vedessä ja korkeintaan 5 mg/L sedimentissä kun käytettiin 75 g/m^2 annostusta. Sedimentissä happipitoisuuden nousu oli voimakkainta pinnassa (0 – 10 mm) ja vaikutus näkyi koko 14 viikon koejakson ajan. Kenttäkokeessa happipitoisuuden nousu näkyi vasta 20 viikon kuluttua jäiden sulamisen jälkeen: tällöin alusveden happipitoisuus oli noin 8 mg/L (verrokkilammessa noin 1 mg/L) ja sedimentissä noin 5 – 6 mg/L (verrokkilammessa n. 3 mg/L). Laboratorioolosuhteissa suurempi annosmäärä (75 g/m^2) nosti pH:ta sedimentissä ja vedessä 2 – 2,5 yksikköä, mutta pH:n tai alkaliniteetin muutoksia ei havaittu kenttäkokeessa. Mikrobimäärissä (heterotrofiset aerobiset bakteerit) havaittiin kasvua suuremmalla annosmäärällä laboratoriokokeissa, mutta ei selkeää muutosta kenttäkokeessa verrattuna verrokkilampeen. Orgaanisen aineen määrä sedimentissä laski tasolta 14 – 18 % tasolle 4 % kenttäkokeessa, mikä viittaa 50 g/m^2 lisäävän bakteeritoimintaa. Sedimentin orgaanisen aineen määrä voi olla tärkeä tekijä määritettäessä oikeaa CaO_2 :n annostasoa (Hanh *et al.* 2005).

3.1.1. Kalsiumperoksidin valmistus

Kalsiumperoksidin yhdeksi eduksi mainitaan sen helppo valmistettavuus kuumentamalla kalsiumoksidia vetyperoksidin kanssa (Cassidy & Irvine 1999). Seuraavassa on kuvattu joitain yleisimpiä kirjallisuudessa esitettyjä synteessimenetelmiä kalsiumperoksidille.

Kalsiumperoksidioktahydraatin dehydratointi

Kalsiumperoksidia voidaan valmistaa dehydratoimalla kalsiumperoksidioktahydraattia, $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, jonka valmistamiseen on useita keinoja:

- Vesiliukoisen kalsiumsuolan (esim. nitraatti tai kloridi), ammoniakkin ja vetyperoksidin välinen reaktio: esimerkiksi 20 % kalsiumkloridia, joka sisältää $\text{CaCl}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4$, lisätään viilennettyyn (0 – 4 °C) vetyperoksidi-ammoniakkiliuokseen (2,5 % H_2O_2 ja 2 % NH_3).
- Vesiliukoisen kalsiumsuolan, alkalimetalliperoksidin ja viilennetyn vetyperoksidin reaktio: 31 g H_2O_2 lisätään 1660 g 2 °C veteen.
- Laimean vetyperoksidin ja kalsiumoksidin välinen reaktio.

Kalsiumperoksidioktahydraatin, $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, dehydratatio tehdään kuumentamalla $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -vesiliuosta 50 °C:ssa, suodatetaan sakka ja vakuumikuivataan 100 °C:ssa. Kalsiumperoksidioktahydraatin synteessissä olosuhteiden tulee olla: pH 10 – 10,5, kalsiumperoksidioktahydraattisiemenkiteitä läsnä, vapaan vetyperoksidin määrä 0,2 – 0,5 g/L.

CaO₂-nanopartikkelit

CaO₂-nanopartikkeleita on ehdotettu käytettäväksi tavallisen kalsiumperoksidin sijaan. Tällöin etuna saavutetaan suurempi reaktionopeus, johtuen suuremmasta pinta-alasta tilavuutta kohti. CaO₂-nanopartikkeleiden valmistus aloitettiin lisäämällä 3 g CaCl 30 mL:aan tislattua vettä, lisäämällä tähän 15 mL ammoniakiliuosta (1 M) ja 120 mL PEG 200:ta. Seokseen lisättiin 15 mL 30 % vetyperoksidia nopeudella 3 tippaa / min. Synteesi suoritettiin jatkuvasti sekoittaen, avoimessa lasireaktorissa (V = 250 mL) ja huoneenlämpötilassa. Liuosta sekoitettiin 2 h. Tämän jälkeen lisättiin NaOH-liuosta kunnes pH nousi 11,5:een. Muodostuva saostuma erotettiin sentrifugaamalla ja sitä huuhdeltiin NaOH-liuoksella. Lopuksi sakkaa huuhdeltiin tislattulla vedellä kunnes saavutettiin pH 8,4. Saostuma kuivattiin uunissa 80 °C:ssa 2 h ajan. (Khodaveisi et al. 2011)

4. Lähteet

- 2000/532/EY (2000) Komission päätös, tehty 3 päivänä toukokuuta 2000, jätteistä annetun neuvoston direktiivin 75/442/ETY 1 artiklan a alakohdan mukaisen jäteluettelon laatimisesta tehdyn komission päätöksen 94/3/EY ja vaarallisista jätteistä annetun neuvoston direktiivin 91/689/ETY 1 artiklan 4 kohdan mukaisen vaarallisten jätteiden luettelon laatimisesta tehdyn neuvoston päätöksen 94/904/EY korvaamisesta. Virallinen lehti 226: 0003 - 0024.
- Azcue J, Zeman A & Forstner U (1998) International review of application of subaqueous capping techniques for remediation of contaminated sediments. Proceedings of the 3rd International Congress for Environmental Geotechnics, Lisbon.
- Barth E, Sass B & Chattopadhyay S (2007) Evaluation of blast furnace slag as a means of reducing metal availability in a contaminated sediment for beneficial use purposes. Soil and Sediment Contamination: An International Journal 16(3): 281-300.
- Cassidy DP & Irvine RL (1999) Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil. Journal of Hazardous Materials 69(1): 25-39.
- Chen Y, Tong Y, Pan R & Tang J (2013) The research on adsorption behaviors and mechanisms of geopolymers on Sr²⁺, Co²⁺ and Cs⁺. Advanced Materials Research 704: 313-318.
- Cheng TW, Lee ML, Ko MS, Ueng TH & Yang SF (2012) The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. Applied Clay Science 56: 90-96.
- Chevalier L & McCann CD (2008) Feasibility of calcium peroxide as an oxygen releasing compound in treatment walls. International Journal of Environment and Waste Management 2(3): 245-256.
- Cho Y, Ghosh U, Kennedy AJ, Grossman A, Ray G, Tomaszewski JE, Smithenry DW, Bridges TS & Luthy RG (2009) Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment. Environmental Science & Technology 43(10): 3815-3823.

Tero Luukkonen
Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

Corami A, Mignardi S & Ferrini V (2007) Copper and zinc decontamination from single-and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 146(1): 164-170.

Davidovits J (2011) *Geopolymer chemistry & applications*. Saint-Quentin, Institut Geopolymere.

Davidovits J (1991) Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37(8): 1633-1656.

Dixon KL & Knox AS (2012) Sequestration of metals in active cap materials: A laboratory and numerical evaluation. *Remediation Journal* 22(2): 81-91.

Elouear Z, Bouzid J, Boujelben N, Feki M, Jamoussi F & Montiel A (2008) Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials* 156(1): 412-420.

Ghosh U, Reed B, Kwon S, Thomas J, Bridges T, Farrar D, Magar V & Levine L (2008) Rational selection of tailored amendment mixtures and composites for in situ remediation of contaminated sediments. SERDP Project ER-1491.

Ghosh U, Luthy RG, Cornelissen G, Werner D & Menzie CA (2011) In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environmental Science & Technology* 45(4): 1163-1168.

Gibbs M & Özkundakci D (2011) Effects of a modified zeolite on P and N processes and fluxes across the lake sediment–water interface using core incubations. *Hydrobiologia* 661(1): 21-35.

Gilmour CC, Riedel GS, Riedel G, Kwon S, Landis R, Brown SS, Menzie CA & Ghosh U (2013) Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology* 47(22): 13001-13010.

Guangwei Y, Hengyi L, Tao B, Zhong L, Qiang Y & Xianqiang S (2009) In-situ stabilisation followed by ex-situ composting for treatment and disposal of heavy metals polluted sediments. *Journal of Environmental Sciences* 21(7): 877-883.

Hanh D, Rajbhandari B & Annachatre A (2005) Bioremediation of sediments from intensive aquaculture shrimp farms by using calcium peroxide as slow oxygen release agent. *Environmental Technology* 26(5): 581-590.

Jacobs P & Förstner U (2001) Managing contaminated sediments. *Journal of Soils and Sediments* 1(4): 205-212.

Jacobs PH & Förstner U (1999) Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Water Research* 33(9): 2083-2087.

Jin M-, Jin Z- & Huang C- (2011) Immobilization of heavy metal Pb 2+ with geopolymer. *Huanjing Kexue/Environmental Science* 32(5): 1447-1453.

Johnson DB & Hallberg KB (2005) Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338(1): 3-14.

Tero Luukkonen

Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

Khodaveisi J, Banejad H, Afkhami A, Olyaie E, Lashgari S & Dashti R (2011) Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 192(3): 1437-1440.

Knox AS, Paller MH & Roberts J (2012) Active capping technology—New approaches for in situ remediation of contaminated sediments. *Remediation Journal* 22(2): 93-117.

Kwon S, Thomas J, Reed BE, Levine L, Magar VS, Farrar D, Bridges TS & Ghosh U (2010) Evaluation of sorbent amendments for in situ remediation of metal-contaminated sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29(9): 1883-1892.

Li L, Wang S & Zhu Z (2006) Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 300(1): 52-59.

Lin T & Wu J (2001) Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water Research* 35(8): 2049-2057.

López FJ, Sugita S & Kobayashi T (2014a) Cesium-adsorbent geopolymer foams based on silica from rice husk and metakaolin. *Chemicals Letters* 43(1): 128-130.

López FJ, Sugita S, Tagaya M & Kobayashi T (2014b) Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation. *Journal of Material Science Chemical Engineering* 2: 16-27.

Lottermoser BG (2010) *Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts*. Heidelberg, Springer.

Luukkonen T, Sarkkinen M & Kempainen K (2015) Geopolymeerien vedenkäsittelysovellukset: ammoniumtyypen, sulfaatin ja metallien poisto. Kajaani, Kajaanin Ammattikorkeakoulun julkaisu, Sarja B.

Luukkonen T, Runtti H, Niskanen M, Tolonen E, Sarkkinen M, Kempainen K, Rämö J & Lassi U (2016a) Simultaneous removal of Ni(II), As(III), and Sb(III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers. *Journal of Environmental Management* 166: 579-588.

Luukkonen T, Sarkkinen M, Kempainen K, Rämö J & Lassi U (2016b) Metakaolin geopolymer characterization and application for ammonium removal from model solutions and landfill leachate. *Applied Clay Science* 119, Part 2: 266-276.

McLeod PB, van den Heuvel-Greve, Martine J, Luoma SN & Luthy RG (2007) Biological uptake of polychlorinated biphenyls by *Macoma balthica* from sediment amended with activated carbon. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(5): 980-987.

Meier WM (1986) Zeolites and zeolite-like materials. *Pure & Applied Chemistry* 58(10): 1323-1328.

Millward RN, Bridges TS, Ghosh U, Zimmerman JR & Luthy RG (2005) Addition of activated carbon to sediments to reduce PCB bioaccumulation by a polychaete (*Neanthes arenaceodentata*) and an amphipod (*Leptocheirus plumulosus*). *Environmental Science & Technology* 39(8): 2880-2887.

Tero Luukkonen

Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

Mohan R, Brown M & Barnes C (2000) Design criteria and theoretical basis for capping contaminated marine sediments. *Applied Ocean Research* 22(2): 85-93.

Mužek MN, Svilovic S & Zelic J (2014) Fly ash-based geopolymeric adsorbent for copper ion removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment* 52(13-15): 2519-2526.

Nykänen A, Kontio H, Klutas O, Penttinen O-, Kostia S, Mikola J & Romantschuk M (2012) Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide. *Science of the Total Environment* 429: 317-324.

Olyae E, Banejad H, Afkhami A, Rahmani A & Khodaveisi J (2012) Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles. *Separation and purification technology* 95: 10-15.

Palermo M, Maynard S, Miller J & Reible D (1998) Guidance for in-situ subaqueous capping of contaminated sediments. Chicago, Great Lakes National Program Office.

Peng J, Song Y, Yuan P, Cui X & Qiu G (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 161(2): 633-640.

Randall PM, Yates BJ, Lal V, Darlington R & Fimmen R (2013) In-situ subaqueous capping of mercury-contaminated sediments in a fresh-water aquatic system, Part II-evaluation of sorption materials. *Environmental Research* 125: 41-51.

Salomons W & Stigliani W (2012) Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses, Springer Science & Business Media.

Sarkar B, Xi Y, Megharaj M, Krishnamurti GS, Rajarathnam D & Naidu R (2010) Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad® 2HT-75 organoclays. *Journal of Hazardous Materials* 183(1): 87-97.

Seaman JC, Arey JS & Bertsch PM (2001) Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality* 30(2): 460-469.

Sekaly AL, Mandal R, Hassan NM, Murimboh J, Chakrabarti C, Back M, Gregoire D & Schroeder W (1999) Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the binding of Ni (II), Pb (II), Cu (II), Cd (II), and Al (III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions. *Anal Chim Acta* 402(1): 211-221.

Tessier A, Campbell PG & Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7): 844-851.

Tica D, Udovic M & Lestan D (2011) Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments. *Chemosphere* 85(4): 577-583.

Tomaszewski JE, Werner D & Luthy RG (2007) Activated carbon amendment as a treatment for residual DDT in sediment from a superfund site in San Francisco Bay, Richmond, California, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(10): 2143-2150.

Tero Luukkonen
Kajaanin Ammattikorkeakoulu Oy

Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ & Lorenzen L (1997) The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* 10(7): 659-669.

Van Jaarsveld JGS, Van Deventer JSJ & Schwartzman A (1999) The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics. *Minerals Engineering* 12(1): 75-91.

Wang S, Li L & Zhu ZH (2007) Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 139(2): 254-259.

Xu Y, Schwartz FW & Traina SJ (1994) Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces. *Environ Science & Technology* 28(8): 1472-1480.

Yin H & Zhu J (2016) In situ remediation of metal contaminated lake sediment using naturally occurring, calcium-rich clay mineral-based low-cost amendment. *Chemical Engineering Journal* 285: 112-120.

Zhang A, Wang J & Li Y (2015) Performance of calcium peroxide for removal of endocrine-disrupting compounds in waste activated sludge and promotion of sludge solubilization. *Water Research* 71: 125-139.

Zhang C, Zhu M, Zeng G, Yu Z, Cui F, Yang Z & Shen L (2016) Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment. *Environmental Science and Pollution Research*: 1-17.

Zhang Y & Liu L (2013) Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. *Particuology* 11(3): 353-358.

Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L & Calmano W (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* 266(1): 195-202.