

# ALUSVEDEN POISJOHTAMISEN UUSI SOVELLUS JÄRVIEN KUNNOSTUKSESSA – KYMIJÄRVEN SEDIMENTTITUTKIMUS 2017

Juha Niemistö  
Soila Silvonen  
Tom Jilbert  
Leena Nurminen  
Jukka Horppila

Helsingin yliopisto, ympäristötieteiden laitos

## SISÄLLYSLUETTELO

<b>1. JOHDANTO</b> .....	2
<b>2. AINEISTO JA MENETELMÄT</b> .....	4
<b>2.1 Näytteenottopisteet ja tutkimuksen ajoittuminen</b> .....	4
<b>2.2 Happi- ja lämpötilaprofiilit sekä vesinäytteet</b> .....	4
<b>2.3 Sedimentin huokosvesinäytteet</b> .....	5
<b>2.4 Sedimenttinäytteet</b> .....	6
<b>3. TULOKSET</b> .....	7
<b>3.1 Vesipatsas</b> .....	7
<b>3.2 Sedimentti</b> .....	9
<b>3.2.1 Orgaaninen aines</b> .....	9
<b>3.2.2 Huokosvesi</b> .....	9
<b>3.2.3 Pohjanläheinen vesi vs. pintasedimentti</b> .....	10
<b>3.2.4 Fosforin diffuusio sedimentistä veteen</b> .....	11
<b>3.2.5 Sedimentin muut mineraalit ja fosforin vapautumisen taustalla olevat prosessit</b> .....	12
<b>4. TULOSTEN TARKASTELU</b> .....	13
<b>4.1 Lämpötilakerrostuneisuuden vaikutus happi- ja fosforipitoisuuksiin</b> .....	13
<b>4.2 Fosforin vapautumiseen vaikuttavat mekanismit ja prosessit alusveden pumppauksen kannalta</b> .....	15
<b>5. Yhteenveto</b> .....	16
<b>6. Kirjallisuus</b> .....	17

## 1. JOHDANTO

Vesistöjen rehevöityminen on merkittävä ympäristöongelma, josta aiheutuu ekosysteemipalveluille monenlaisia haittavaikutuksia. Näitä ovat esimerkiksi sinileväkukinnat, veden samentuminen, esteettiset haitat sekä muutokset kalakannoissa. Syynä sisävesistöjen rehevöitymiseen on tavallisesti liiallinen fosforikuormitus (Schindler, 2012).

Rehevöityneiden järvien kunnostuksessa pyritään vähentämään järveen kohdistuvaa ravinnekuormaa vaikuttamalla valuma-alueelta kulkeutuvaan ulkoiseen kuormitukseen ja/tai järviekosysteemin sisällä kiertävään fosforiin eli sisäiseen kuormitukseen. Ulkoiseen kuormitukseen kohdistuvat toimenpiteet ovat pitkällä aikavälillä tärkein kunnostuskeino, sillä siten kontrolloidaan järviekosysteemiin kertyvän uuden fosforin määrää. Voimistunut sisäinen ravinnekuormitus kuitenkin hidastaa usein järven toipumista rehevöitymisestä vielä pitkään ulkoisen kuormituksen vähentämisen jälkeen (esim. Søndergaard ym., 2003), joten sisäiseen kuormitukseen kohdistuvilla toimenpiteillä voidaan pyrkiä nopeuttamaan järven karuuntumista. Järvien kunnostus on kuitenkin hyvin haasteellista, ja vain harvoilla kunnostusprojekteilla on saatu aikaan pysyviä positiivisia muutoksia rehevöityneeseen järviekosysteemiin (Søndergaard, ym. 2007; Hanson ym., 2016). Vesistöön aikojen saatossa kertynyt fosfori kiertää systeemissä erilaisin mekanismein, joita on vaikea täysin estää. Osalla kunnostusmenetelmistä pyritään sitomaan fosforia sedimenttiin ja rajoittamaan siten sen päätymistä perustuottajien käyttöön. Esimerkkejä tällaisista menetelmistä ovat alusveden hapetus ja ilmastus sekä fosforin kemiallinen saostaminen (Cooke ym., 2005). Tällöin fosfori ei kuitenkaan poistu systeemistä ja se voi ajan myötä siirtyä takaisin kiertoön vesipatsaaseen. Lisäksi fosforia ei näillä menetelmillä saada talteen, vaan se varastoituu vesistöihin. Tämä on ongelmallinen tilanne, sillä fosfori on arvokas luonnonvara, jonka varannot maailmassa ovat rajalliset (Elser & Bennett, 2011).

Suurin osa vesiekosysteemin ravinteista on yleensä sedimentissä (Pettersson, 1998), joten sedimenttiä poistamalla on mahdollista tehokkaasti poistaa myös fosforia ekosysteemistä. Sedimentin ruoppaus on kuitenkin yleensä hyvin kallis toimenpide, ja lisäksi ongelmana ovat siitä aiheutuvat haittavaikutukset, kuten veden samentuminen sekä mahdollisten ympäristömyrkkyjen vapautuminen veteen (Viinikkala ym., 2010). Ruopattun sedimentin sijoitus ja käsittely on usein myös haasteellista (Viinikkala ym., 2010; Bormans ym., 2016). Fosforin poistamiseen on tämä vuoksi lukuisilla järvillä käytetty ravinteikkaan alusveden johtamista alajuoksulle (Nürnberg, 2007). Suomessa menetelmää on käytetty noin kymmenellä järvellä (Ulvi, 2005). Tällöin fosforia ei kuitenkaan useimmiten saada talteen, ja ravinteet siirtyvät seuraavaan vesistöön aiheuttaen siellä mahdollisesti ongelmia.

Tämä tutkimus on esiselvitystyö uudenlaisen fosforinpoistomenetelmän testaamista ja kehittämistä varten. Menetelmä on alusveden poisjohtamisen uusi sovellus, jossa edellä mainitut

ongelmat voidaan välttää. Siinä järven fosforipitoista alusvettä pumpataan rannalla sijaitsevan ravinnesuodattimen läpi ja johdetaan sitten kosteikon kautta takaisin järveen. Suodattimiin jäänyt fosfori saadaan näin uusiokäyttöön samalla kun järven fosforivarastot hiljalleen vähenevät. Menetelmän keskeisenä ajatuksena on käyttää sisäisen kuormituksen ilmiötä hyväksi sen sijaan, että sitä yritettäisiin estää. Koska vesi johdetaan suodattamisen jälkeen takaisin järveen, pumpattava vesimäärä ei ole sidoksissa järven luonnolliseen virtaamaan. Toisaalta käsitelty vesitilavuus aikayksikköä kohti jää usein alhaisemmaksi kuin alusveden pois johtamisessa (Nürnberg, 2007).

Menetelmää tutkitaan Lahden Kymijärvellä, johon kohdistui voimakasta ulkoista ravinnekuormitusta 1960- ja 1970-luvuilla. Vaikka ulkoista kuormitusta on vähennetty huomattavasti, järvi ei ole toipunut rehevöitymisestä vaan siellä esiintyy yhä säännöllisesti sinileväkukintoja, ja syvänteissä on kerrostuneisuuskausien aikana hapettomia jaksoja. Ekologiselta luokitukseltaan järvi on nykyään vain välttävässä tilassa. Tämä johtuu todennäköisesti huomattavasta sisäisestä ravinnekuormituksesta, joka ilmenee mm. alusveden fosforipitoisuuden nousuna kerrostuneisuuskausien loppuvaiheessa hapen ehdyttyä syvänteistä.

Sisäistä kuormitusta on pyritty hillitsemään Kymijärvellä erilaisin keinoin. Rekolanpohjan syvänteeseen asennettiin kesällä 2008 Mixox-hapetin, joka kierrättää vesimassoja tuoden vähähappiseen alusveteen hapekasta päällysvettä (Kauppinen, 2015). Hapetus on kuitenkin osoittautunut tehottomaksi kunnostuskeinoksi Kymijärvellä, sillä Rekolanpohjan syvänteissä on esiintynyt hapetusjaksojen aikanakin hapettomuutta loppukesällä. Järven tila ei ole parantunut hapetusta edeltävään aikaan verrattuna. Lisäksi kesällä 2012 Lapinkiven syvänteessä tehtiin kemikaalikäsittely fosforia sitovalla Phoslock-aineella (Tolonen, 2013). Käsittelyllä ei ollut merkittävää vaikutusta Kymijärven vedenlaatuun.

Koska sisäiseen kuormitukseen kohdistuvat toimenpiteet eivät ole toimineet Kymijärven tilan parantamisessa, järvi soveltuu hyvin uuden kunnostusmenetelmän tutkimiseen. Sekoitushapetus lopetettiin vuoden 2016 jälkeen, ja uuden menetelmän testaamista varten tehtiin avovesikaudella 2017 tämä tutkimus sen selvittämiseksi, kuinka paljon fosforia sedimentissä ja huokosvedessä on, miten fosforipitoisuudet vaihtelevat kesän mittaan ja kuinka suuri osa siitä on potentiaalisesti veteen vapautuvaa. Lisäksi 2017 kerätty aineisto toimii vertailuaineistona, kun alusveden puhdistuksen vaikutuksia seurataan tulevina vuosina.

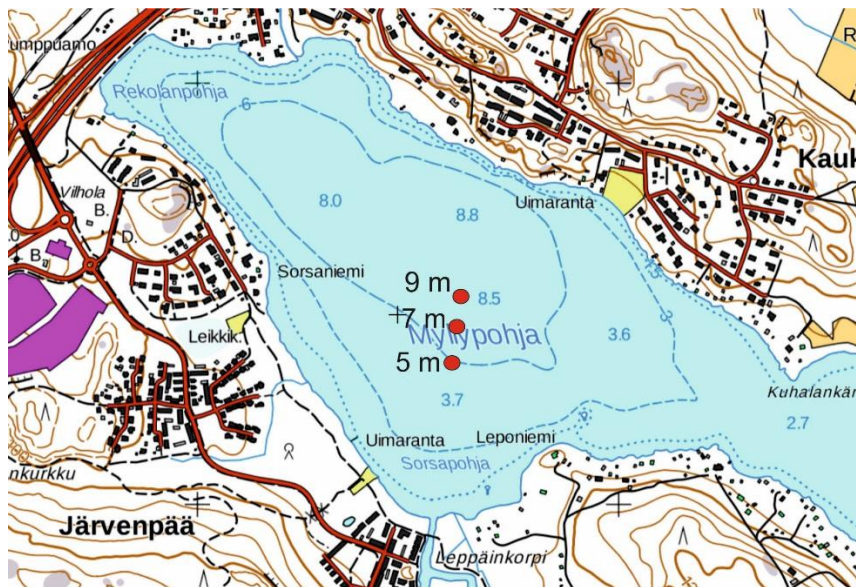
Vesi-Eko Oy on tehnyt aiemmin sedimentin laatuun liittyviä määrittämiä (kokonais- ja Fe-hydroksideihin sitoutunut P, Fe, kuiva-ainepitoisuus, hehkutushäviö) Lapinkiven syvänteessä (Kauppinen, 2011). Tässä tutkimuksessa määritettiin Rekolanpohjan syvänteestä sedimentin huokosveden liukoisen fosforin ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), raudan (Fe), mangaanin (Mn), sulfaatin ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ja kalsiumin (Ca) pitoisuudet. Samojen mineraalien ja yhdisteiden pitoisuudet määritettiin myös sedimentin

kiintoaineesta. Kyseisten mineraalien ja yhdisteiden huokosvesipitoisuuksien ja kiinteän faasin pitoisuuksien avulla saadaan tietoa fosforin vapautumisprosesseista, labiilin fosforin määrästä eri sedimenttikerroksissa sekä fosforin diffuusionopeudesta vesipatsaaseen. Sedimenttikerroksista määritettiin myös sedimentin yleisiä ominaisuuksia (vesipitoisuus, hehikutushäviö) sekä huokoisuus, joka on tarpeellinen parametri fosfaatin diffuusionopeuden määrittämiseksi. Lisäksi määritettiin vesipatsaan kokonais- ja liukoisen fosforin pitoisuusvaihtelut kesän kuluessa, jotta alusveden pumppauksen ajoitus ja teho voidaan suunnitella mahdollisimman hyvin.

## 2. AINEISTO JA MENETELMÄT

### 2.1 Näytteenottopisteet ja tutkimuksen ajoittuminen

Kymijärven pohjasedimentin fosforivarastojen ja huokosveden fosforipitoisuuden selvittämiseksi sedimentti- ja huokosvesinäytteitä otettiin Rekolanpohjan syvänteestä touko-syyskuussa. Näytteenottopisteitä oli kolme ja ne sijaitsivat eri syvyysvyöhykkeillä (5, 7 ja 9 m) (kuva 1). Näytteenottopäiviä oli lämpötilakerrostuneisuuden alkuvaiheesta syystäyskiertoon asti (päivämäärät 9.5., 5.6., 5.7., 2.8., 22.8., 12.9.). Samalla mitattiin vesipatsaan lämpötila- ja happiprofiilit sekä otettiin vesinäytteitä veden fosforipitoisuuden selvittämiseksi. Lisäksi tehtiin vesinäytteenotto sekä lämpötila- ja happimittaukset 9 m syvyysvyöhykkeeltä 27.6., 18.7. ja 11.8.



Kuva 1. Tutkimuksen näytteenottopisteet Lahden Kymijärven Rekolanpohjassa (sisältää Maanmittauslaitoksen Maastotietokannan 09/2017 aineistoa).

### 2.2 Happi- ja lämpötilaprofiilit sekä vesinäytteet

Vesipatsaan happi- ja lämpötilaprofiilit mitattiin yllä mainittuina kuutena näytteenottopäivänä jokaiselta syvyysvyöhykkeeltä pinnasta pohjaan 0,5 m välein CTD-sondilla (YSI-6600V2, YSI Corporation, Yellow Springs, OH, USA). Vesinäytteet otettiin pinnasta pohjaan metrin kerroksissa

Limnos-noutimella (tilavuus 7,5 l), ja lisäksi sedimentinäytteenottojen yhteydessä otettiin sedimenttiprofiilin päältä pohjanläheisestä vedestä (10 cm sedimentin pinnan yläpuolelta) lappoletkun avulla näyte. Muina kolmena näytteenottopäivänä mitattiin happi- ja lämpötilaprofiilit sekä otettiin vesinäytteet vain 9 m pisteeltä. Vesinäytteistä suodatettiin kentällä erilliset 20 ml osanäytteet ruiskusuodattimella (huokoskoko 0,2  $\mu\text{m}$ ). Nämä osanäytteet kestävöitiin pipetoimalla niihin 200  $\mu\text{l}$  4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -liuosta. Vesinäytteistä määritettiin kokonaisfosforipitoisuus ja suodatetuista osanäytteistä liukoisen fosforin pitoisuus laboratoriossa Lachat Quickchem 8000 –analysointilaitteella.

### **2.3 Sedimentin huokosvesinäytteet**

Jokaisella näytteenottokerralla kultakin syvyysvyöhykkeeltä nostettiin sedimenttiprofiili HTH corer –näytteenottomella (Renberg & Hansson, 2008; putken halkaisija 90 mm). Huokosvesinäytteet otettiin sedimenttiprofiileista Rhizon-suodattimilla (huokoskoko 0,2  $\mu\text{m}$ , Rhizosphere Research Products, Netherlands) hyödyntäen vakuumikoeputkia tai ruiskuja (kuva 2) (Seeber-Elverfeldt ym., 2005). Näytteet otettiin 1–10 cm syvyydeltä 1 cm:n resoluutiolla. Lisäksi 5.6. ja 22.8. nostettiin jokaiselta pisteeltä myös toiset sedimenttiprofiilit, joista otettiin huokosvesinäytteet 1-30 cm syvyydeltä 2 cm välein. Laboratoriossa jokaisesta huokosvesinäytteestä pipetoitiin 1 ml osanäyte erillisiin koeputkiin. Osanäytteet kestävöitiin lisäämällä niihin 9 ml 0,04 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -liuosta, minkä jälkeen näytteiden liukoisen fosforin pitoisuus määritettiin Lachat Quickchem 8000 –analysointilaitteella. Toinen 1 ml osanäyte jokaisesta koeputkesta kestävöitiin typpihapolla (10  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$ ) ja niistä määritettiin liukoiset Fe-, Mn-,  $\text{SO}_4\text{-S}$ , Ca- ja myös  $\text{PO}_4\text{-P}$  -pitoisuudet ICP-OES laitteella.



Kuva 2. Huokosvesinäytteenotto sedimentistä Rhizon-menetelmällä vakuumputkia hyödyntäen.

## 2.4 Sedimenttinäytteet

Kultakin syvyysvyöhykkeeltä otettiin sedimenttinäytteenottojen yhteydessä lisäksi sedimenttiprofiili (HTH corer, halkaisija 90 mm), joka siivutettiin 1 cm siivuihin. Siivutus tehtiin 9.5., 5.7., 2.8. ja 12.9. 10 cm sedimenttisyvyyteen asti ja 5.6. sekä 22.8. 30 cm asti. Laboratoriossa jokaisesta siivusta määritettiin sedimentin vesipitoisuus sekä orgaanisen aineen pitoisuus hehkutushäviönä. Sedimentin vesipitoisuus määritettiin punnitsemalla kustakin sedimenttinäytteestä kaksi rinnakkaista osanäytettä (Precisa 303A –analyysivaaka), kuivaamalla ne 105 °C lämpötilassa ja punnitsemalla uudelleen. Tämän jälkeen näytteitä hehkutettiin 550 °C:ssa 2 tuntia, minkä jälkeen ne punnittiin vielä orgaanisen aineen pitoisuuden määrittämiseksi (SFS, 1990). Jokaisesta siivusta otettiin myös osanäyte lasimaljoihin, ja nämä osanäytteet kuivattiin 60 °C lämpötilassa. Kuivuneet näytteet jauhettiin huumareissa tasakoosteisiksi, ja niistä määritettiin märkäpolton (65 % HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) jälkeen P-, Fe, Mn- S- ja Ca-pitoisuus ICP-OES -laitteella (huom. tulokset liitetään raporttiin helmikuussa 2018).

Pintasedimentin (0-1 cm) huokoisuus ( $\Phi$ ) laskettiin Sarazinin ym. (1995) mukaan kaavalla

$$\Phi = \left[ 1 + \frac{W_s}{2,5(W_t - W_s)} \right]^{-1}, \text{ jossa}$$

$W_s$  = sedimentin kuivamassa (mg)

$W_t$  = sedimentin kokonaismassa (mg),

minkä jälkeen sedimentin diffuusiokerroin ( $D_{\text{sed}}$ ) laskettiin seuraavasti (mm. Clavero ym., 1992):

$$D_{\text{sed}} = \frac{D_i * \Phi^3}{1,28}, \text{ jossa}$$

$D_i$  = lämpötilakorjattu (Lewandowski & Hupfer, 2005) fosfaatin ( $\text{PO}_4$ ) molaarinen diffuusiokerroin ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

Liukoisen fosforin diffuusionopeus ( $J$ ) pintasedimentistä vesipatsaaseen laskettiin Fick'n I diffuusiolain mukaan (mm. Berner, 1980):

$$J = \Phi \times D_{\text{sed}} \times \frac{dc}{dx}, \text{ jossa}$$

$dc$  = pintasedimentin huokosveden ja pohjanläheisen veden fosfaatin ( $\text{PO}_4$ ) konsentraatioero ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ )

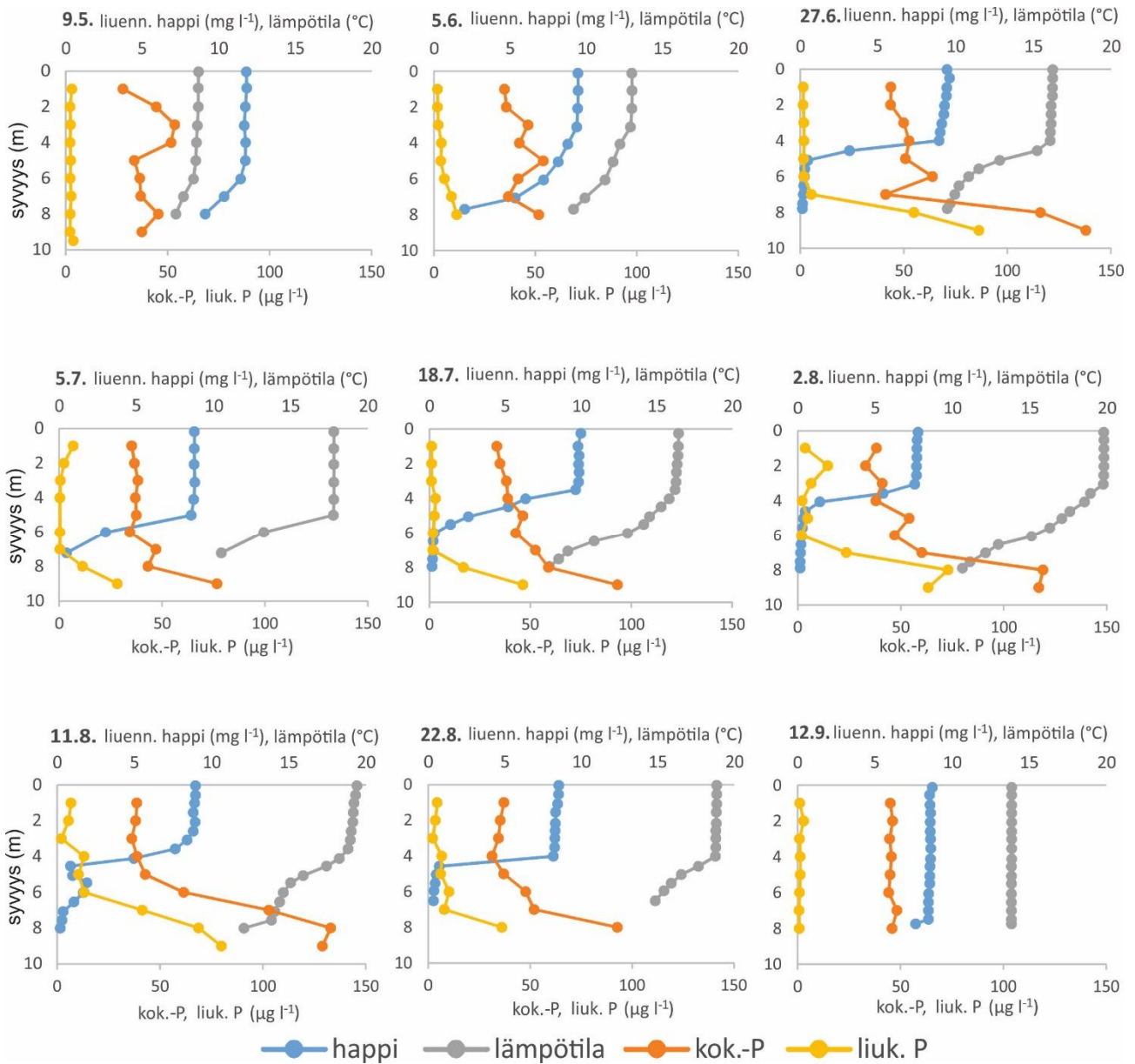
$dx$  = diffuusioetäisyys (cm)

### 3. TULOKSET

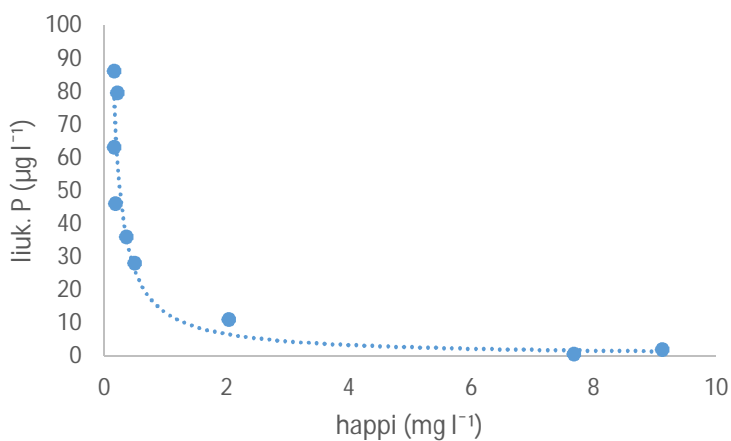
#### 3.1 Vesipatsas

Kymijärvi kerrostui kesäkuun aikana ja 27.6. oli muodostunut jyrkkä lämpötilagradientti päällysveden ollessa noin  $16^\circ\text{C}$  ja alusveden  $10\text{--}11^\circ\text{C}$ . Happipitoisuus laski harppauskerroksessa jyrkästi ja alusvesi oli tällöin jo hapetonta ( $<0,5 \text{ mg l}^{-1}$ ) (kuva 3). Päällysveden paksuus vaihteli kesän aikana välillä 3–5 m ja lämpötila oli korkeimmillaan elokuun alussa noin  $20^\circ\text{C}$ . Alusveden lämpötila oli korkeimmillaan noin  $15^\circ\text{C}$ . Alusvesi pysyi kerrostuneisuuden ajan pääosin hapettomana (kuva 3). Elokuun 11. päivä havaittu lievä happipitoisuuden nousu harppauskerroksen alapuolelle johtui siitä, että Mixox-hapetin oli laitettu epähuomiossa hetkeksi päälle edellisenä päivänä (kuva 3).

Päällysveden kokonaisfosforipitoisuus vaihteli tutkimusjakson aikana välillä  $30\text{--}45 \mu\text{g l}^{-1}$ . Alusvedessä pitoisuudet nousivat kerrostuneisuuden aikana (27.6.–22.8.) (kuva 3) ollen korkeimmillaan  $140 \mu\text{g l}^{-1}$ . Myös liukoisen fosforin pitoisuudet olivat suurimman osan kerrostuneisuuskaudesta huomattavasti suuremmat alusvedessä kuin päällysvedessä (kuva 3). Päällysveden pitoisuus oli läpi tutkimusjakson  $< 15 \mu\text{g l}^{-1}$ , kun taas 8–9 m syvyydessä liukoista fosforia oli korkeimmillaan yli  $80 \mu\text{g l}^{-1}$ . Alusvedessä esiintyi runsaasti liukoista fosforia, kun veden happipitoisuus oli alle  $2 \text{ mg l}^{-1}$  (kuva 4).



Kuva 3. Vesipatsaan lämpötila- ja happiprofiilit sekä ja liukoisen fosforin ja kokonaisfosforin profiilit Rekolanpohjan syvänteessä (piste 9 m) tutkimusajanjaksolla vuonna 2017.



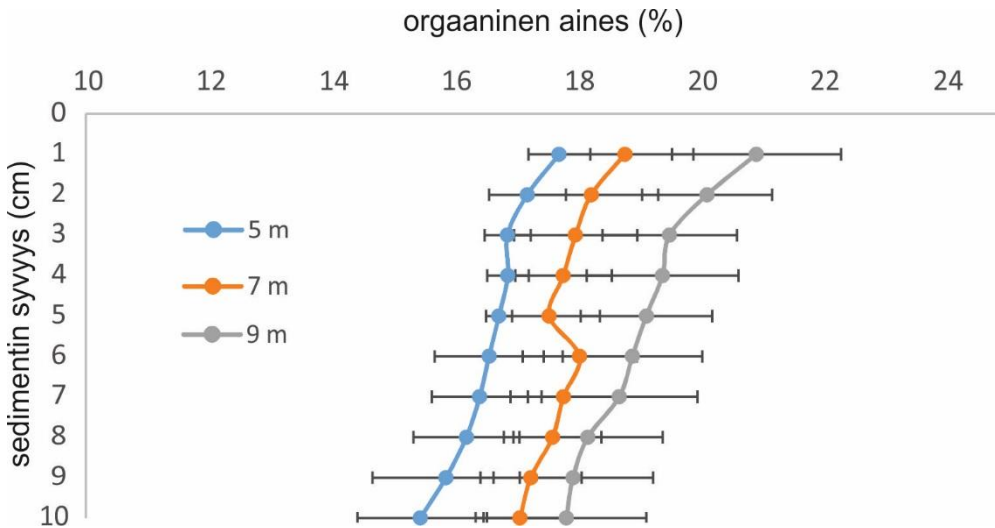
Kuva 4. Alusveden liukoisen fosforin pitoisuuden riippuvuus veden happipitoisuudesta Rekolanpohjan syvänteessä touko-syyskuussa 2017.



## 3.2 Sedimentti

### 3.2.1 Orgaaninen aines

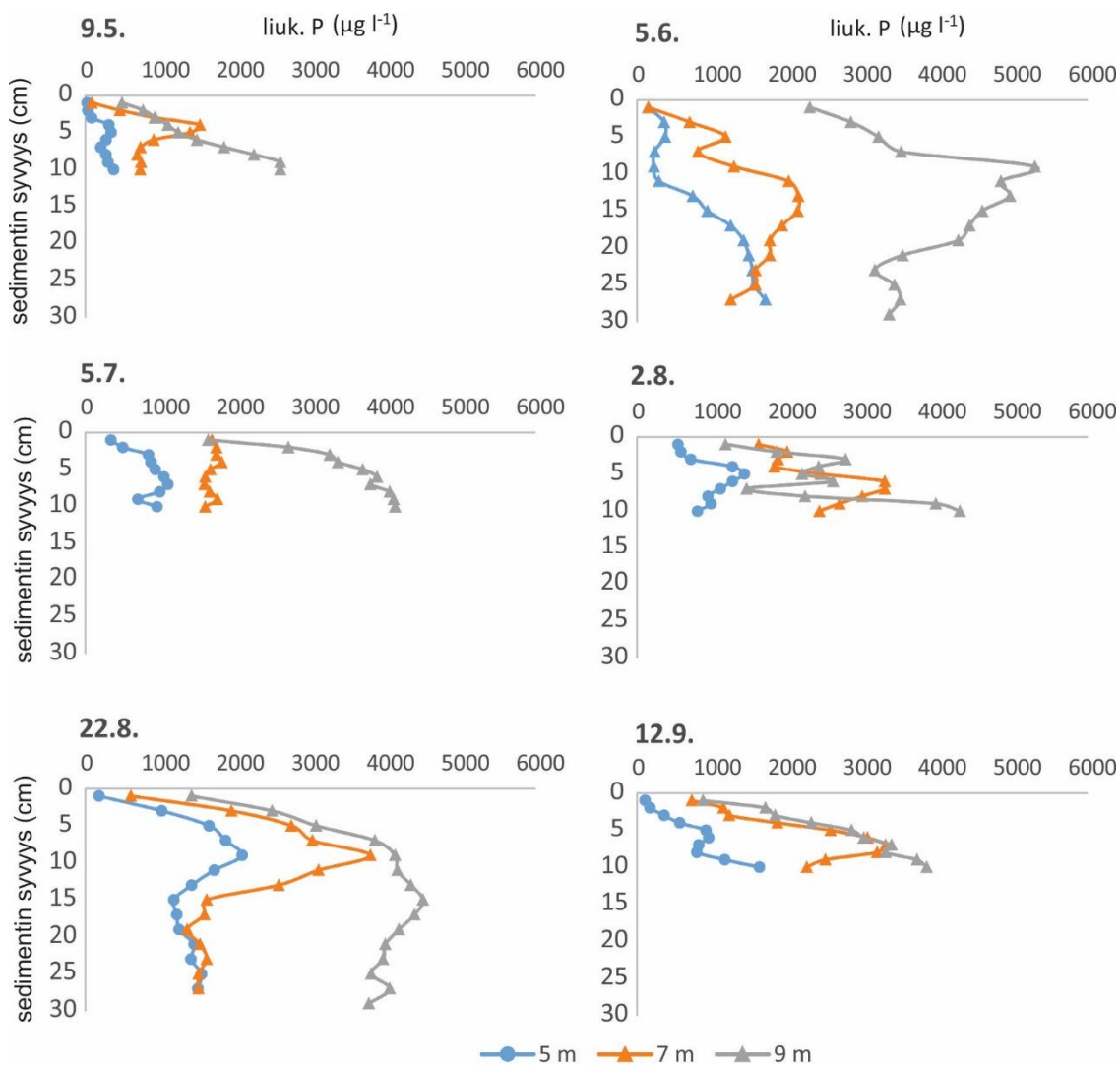
Pintasedimentin (0-1 cm) keskimääräinen orgaanisen aineen pitoisuus oli tutkimusjakson aikana 5 m näytepisteellä 18 %, 7 m pisteellä 19 % ja syvänteessä 21 % (kuva 5). Orgaanisen aineen pitoisuuden keskiarvo oli jokaisella näytepisteellä alhaisempi sedimentin syvemmissä kerroksissa kuin pinnalla.



Kuva 5. Sedimenttikerroksen 1–10 cm orgaanisen aineen pitoisuudet (keskiarvot±keskihajonnat) eri näytteenotuspisteillä koko näytteenottoauden (touko-syyskuu) tulokset yhdistettynä.

### 3.2.2 Huokosvesi

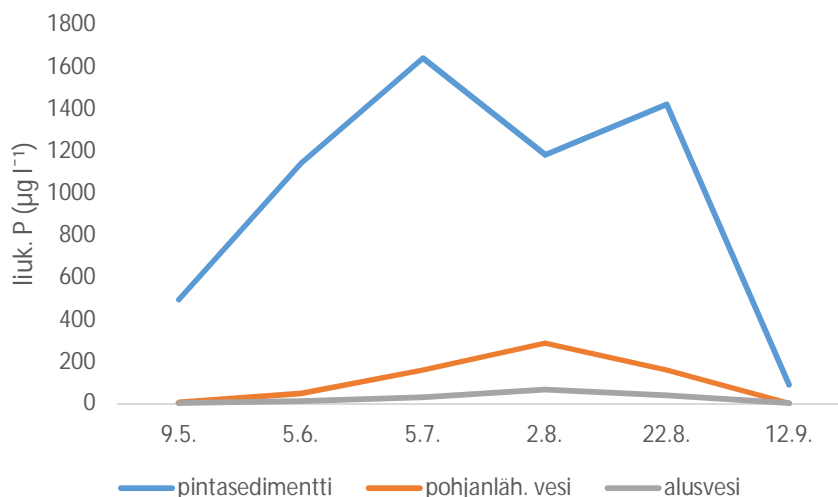
Sedimentin huokosvedessä liukoisen fosforin ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) pitoisuus vaihteli näytteenotto­syvyydestä ja -päivästä riippuen välillä  $30\text{--}5300 \mu\text{g l}^{-1}$  (kuva 6). Kaikkina näytteenottoajankohtina suurimmat pitoisuudet sedimentissä olivat syvänteen (9 m) kohdalla noin 10 cm syvyydessä. Syvänteessä pintasedimentinkin (0–1 cm) huokosveden fosfaattipitoisuus oli jokaisella mittauskerralla vähintään noin  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$  (kuva 6); poikkeuksena vain lämpötilakerrostumista edeltävä näytteenottopäivä 9.5., jolloin pitoisuus oli noin  $500 \mu\text{g l}^{-1}$  (kuva 6). Pitoisuudet nousivat elokuuhun asti kaikilla mittauspisteillä.



Kuva 6. Sedimentin huokosveden fosfaattipitoisuuden kehitys sedimentin eri kerroksissa kullakin näytepisteellä tutkimusjakson aikana.

### 3.2.3 Pohjanläheinen vesi vs. pintasedimentti

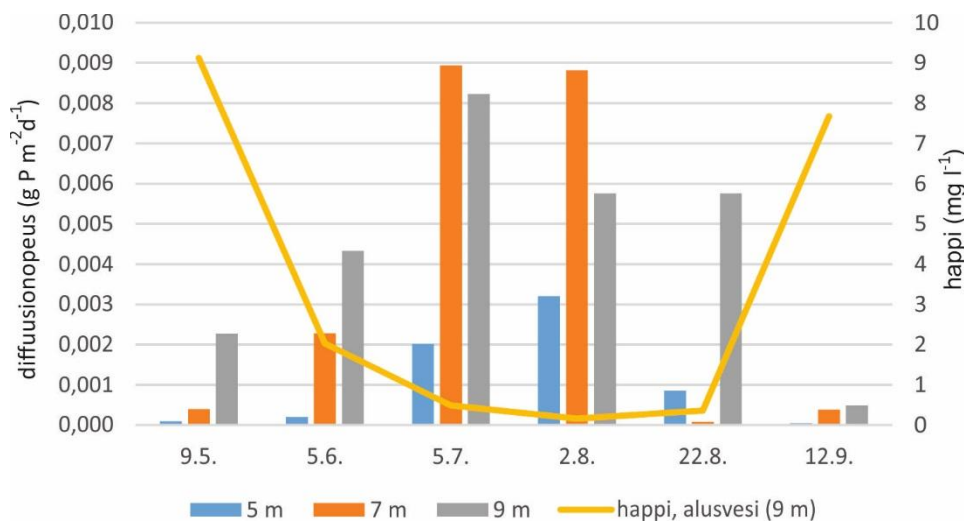
Syvimmän näytepisteen (9 m) pohjanläheisen veden liukoisen fosforin pitoisuus seurasi pienellä viiveellä sedimentin pintakerroksen (0-1 cm) huokosveden fosforipitoisuutta tutkimusajanjaksona (kuva 7). Myös alusveden (tässä: vesipatsaan alin metri) pitoisuuksissa oli havaittavissa samanlainen kehitys, joskin pitoisuudet olivat pohjanläheistä vettä pienempiä. Pintasedimentin huokosveden liukoisen fosforin pitoisuus oli suurimmillaan 5.7. ( $1640 \mu\text{g l}^{-1}$ ), kun taas pohjanläheisen veden sekä alusveden pitoisuusmaksimi mitattiin 2.8. (pohjanläheinen vesi:  $290 \mu\text{g l}^{-1}$ ; alusvesi:  $60 \mu\text{g l}^{-1}$ ) (kuva 7). Kahdella matalammalla pisteellä (5 m ja 7 m) huokosveden, pohjanläheisen veden ja alusveden (alin metri) pitoisuuksissa oli havaittavissa samanlainen trendi joskin heinä-elokuussa havaitut pitoisuusmaksimit olivat alhaisempia kuin pisteellä 9 m.



Kuva 7. Pintasedimentin, pohjanläheisen veden sekä vesipatsaan alimman metrin (alusvesi) liukoisen fosforin pitoisuuden kehitys Rekolanpohjan syvänteessä (9 m) tutkimusajanjakson aikana.

### 3.2.4 Fosforin diffuusio sedimentistä veteen

Fosforin diffuusio pintasedimentistä pohjanläheiseen veteen oli voimakkainta aikavälillä 5.7.–22.8., jolloin syvänteen alusvesi oli hapetonta (kuva 8). Syväntepisteessä fosforin diffuusionopeus oli kyseisellä aikavälillä  $0,005\text{--}0,008\text{ g m}^{-2}\text{ d}^{-1}$ . Diffuusio oli muihin näytepisteisiin nähden voimakkaampaa syvänteen kohdalla kaikkina ajankohtina lukuun ottamatta 5.7. ja 2.8. tehtyjä mittauksia, jolloin 7 m näytepisteen kohdalla lukemat olivat korkeampia ( $0,008\text{--}0,009\text{ g m}^{-2}\text{ d}^{-1}$ ).

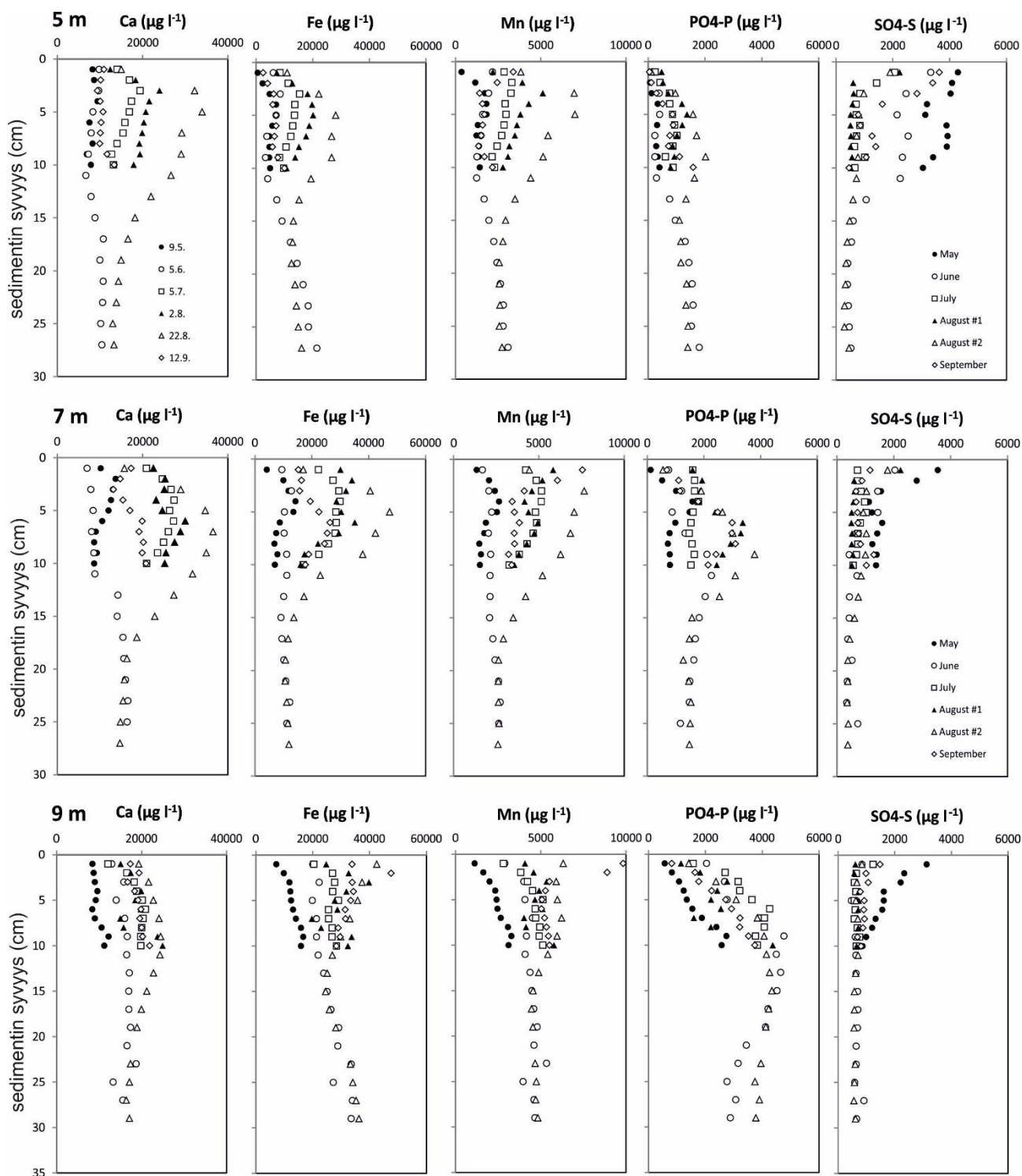


Kuva 8. Fosfaatin laskennallinen diffuusio sedimentistä vesipatsaaseen eri näytepisteillä sekä syvänteen alimman vesikerroksen (8–9 m) happipitoisuus tutkimusajanjakson aikana. Laskelmissa on käytetty kunkin näytepisteen pohjanläheisen veden liukoisen fosforin pitoisuuksia.

### 3.2.5 Sedimentin muut mineraalit ja fosforin vapautumisen taustalla olevat prosessit

Liukoisen fosforin ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) lisäksi huokosvedestä määritettiin myös muita mineraaleja, joiden perusteella voidaan arvioida, mitkä prosessit vaikuttavat fosforin vapautumiseen sedimentistä. Koska liukoisen fosforin pitoisuudet on jo esitetty edellä, seuraavaksi käsitellään huokosveden tuloksia kalsiumin (Ca), raudan (Fe), mangaanin (Mn) ja sulfaatin ( $\text{SO}_4$ ) pitoisuuksien osalta. Samojen alkuaineiden ja yhdisteiden pitoisuudet tullaan määrittämään myös sedimentin kuiva-aineen osalta ja raportoimaan myöhemmin (arvio helmikuu 2018). Kyseiset tiedot auttavat arvioimaan sedimentin kokonaisfosforivarantoja sekä potentiaalisesti vapautuvaa osaa varannoista.

Kuten liukoisen fosforin kohdalla, sekä liukoisen raudan että mangaanin pitoisuudet nousivat kesän edetessä pisteillä 5 m ja 7 m ja suurimmat huokosveden konsentraatiot mitattiin elokuussa noin 5 cm syvyydellä sedimentissä. Pisteellä 9 m, joka meni hapettomaksi aikaisemmin kuin matalammat pisteet, kehitys oli samankaltainen, mutta suurimmat konsentraatiot mitattiin jo heinäkuussa ja hieman lähempänä sedimentin pintaa 1–2 cm syvyydessä (kuva 9). Fosfaatin korkeimmat pitoisuudet havaittiin kaikilla näytteenottopisteillä syvemmällä sedimentissä kuin raudan ja mangaanin. Sulfaatin konsentraatioiden kehitys oli päinvastainen kuin fosfaatin, raudan ja mangaanin, eli sen pitoisuudet laskivat kesän edetessä ja alhaisimmat pitoisuudet mitattiin syvimmällä pisteellä (kuva 9). Myös sulfaatin tunkeutuvuus sedimenttiin laski kesän mittaan (kuva 9). Kalsiumpitoisuudet näyttivät kehittyvän samankaltaisesti kuin raudan ja mangaaninkin pitoisuudet.



Kuva 9. Liukoisen kalsiumin (Ca), raudan (Fe), mangaanin (Mn), fosfaatin (PO<sub>4</sub>-P) ja sulfaatin (SO<sub>4</sub>-S) pitoisuudet (µg l<sup>-1</sup>) sedimentin huokosvedessä eri näytteenottopisteillä kesällä 2017.

## 4. TULOSTEN TARKASTELU

### 4.1 Lämpötilakerrostuneisuuden vaikutus happi- ja fosforipitoisuuksiin

Tutkimusjakson aikana lämpötilat olivat keskimääräistä alhaisempia kuin aikaisempina hapetettuina vuosina. Viileä kesä näkyi myös myöhäisenä kerrostuneisuuden muodostumisena. Hapetusvuosina

2008–2016 Rekolanpohjan syvänteen päänlysveden lämpötila oli elokuun mittauksissa noin 18–22 °C ja pohjanläheisen veden (1 m pohjasta) 15–19 °C (Kauppinen, 2016), kun taas vuonna 2017 päänlysvesi oli elokuussa (2.8., 11.8. ja 22.8.) lämpötilaltaan 19–20 °C ja pohjanläheinen vesi 11–12 °C. Päänlysv- ja alusveden lämpötilaerot olivat siten hapetuksen aikana keskimäärin pienempiä kuin hapetuksen lopettamisen jälkeisenä vuonna. Alusveden lämpiäminen on tyypillistä Mixox-hapettimia käytettäessä (Salmi ym. 2014, Niemistö ym. 2016). Päänlysveden kokonaisfosforipitoisuus oli keskimäärin samalla tasolla hapetusjakson aikana (noin 30–45 µg l<sup>-1</sup>; Kauppinen, 2016) kuin vuonna 2017, joten hapetuksen lopettaminen ei ainakaan ensimmäisenä vuotena vaikuttanut tähän.

Pintasedimentin huokosveden sekä pohjanläheisen veden liukoisen fosforin pitoisuuden nousu kerrostuneisuuskauden aikana liittyi alusveden hapettomuuteen; fosfaattia sitova kolmenarvoinen rauta pelkistyi kahdenarvoiseksi, ja siihen sitoutunutta fosforia vapautui veteen (Mortimer, 1942). Sedimentin huokosveteen liuennutta fosforia diffundoitui edelleen pitoisuuserojen ajamana pohjanläheiseen veteen ja alusveteen nostaten niiden fosforipitoisuuksia kesän edetessä.

Bernerin (1980) kaavan avulla laskettujen liukoisen fosforin diffuusionopeuksien perusteella fosforia vapautui Rekolanpohjan syvänteen sedimentistä vesipatsaaseen jonkin verran myös ennen kerrostuneisuuden muodostumista. Koska fosforin diffuusio sedimentistä veteen on kuitenkin vahvasti yhteydessä alusveden hapettomuuteen, liukoista fosforia näytti siirtyvän merkittävässä määrin vesipatsaaseen vasta, kun alusveden happipitoisuus oli <2 mg l<sup>-1</sup>. Näin ollen laskennalliset diffuusioarvot olivat selkeästi korkeimpia vähähappisena/hapettomana ajanjaksona 5.6.–22.8. Kymijärvi kerrostui ja alusveden happivarannot hupenivat kesäkuun aikana, ja syystäyskierto alkoi syyskuun alkupuolella. Siten tuloksellisin ajanjakso fosforin poistamiseen alusvettä pumpaamalla on vuoden 2017 mittauksen perusteella noin 2,5 kuukautta, kesäkuun puoliväli – elokuun loppu. Jos kevään ja alkukesän lämpötilat ovat korkeampia, kerrostuneisuus ja alusveden hapettomuus kehittyvät jo aikaisemmin pidentäen mahdollista pumppauskautta.

Hapettomien olojen merkityksestä johtuen fosforin diffuusionopeus sedimentistä pohjanläheiseen veteen oli pääosin voimakkainta syväntepisteen (9 m) kohdalla. Poikkeuksena olivat kuitenkin näytteenottopäivät 5.7. ja 2.8., jolloin fosforin laskennallinen diffuusio oli voimakkaampaa 7 m näytepisteellä kuin syvänteessä. Tärkeimpänä syynä olivat matalamman alueen suuremmat pitoisuuserot. Kyseisinä ajankohtina pohjanläheinen vesi oli liukoisen fosforin suhteen laimeampaa 7 m kuin 9 m syvyydessä, ja lisäksi 2.8. pintasedimentin huokosvedessä oli 7 m pisteellä liukoista fosforia noin 500 µg l<sup>-1</sup> enemmän kuin 9 m pisteellä. Lisäksi fosforin diffuusionopeus riippuu sedimentin ja pohjanläheisen veden pitoisuuserojen sekä happipitoisuuden ohella merkittävästi myös veden lämpötilasta, joka vaikuttaa veden viskositeettiin (Lewandowski & Hupfer, 2005). Alusveden

lämpötila oli ainakin 2.8. tehdyissä mittauksissa 7 m syvyydessä noin 2 °C korkeampi kuin 9 m syvyydessä, joten tämä vaikutti osaltaan matalamman pisteen suurempiin diffuusiolukemiin.

#### **4.2 Fosforin vapautumiseen vaikuttavat mekanismit ja prosessit alusveden pumppauksen kannalta**

Lämpötilakerrostuneisuuden ja hapettomuuden muodostuminen sekä pohjanläheinen lämpötila ja fosfaatin konsentraatiogradientti alusveden ja huokosveden välillä määrittävät sedimentistä vesipatsaaseen diffundoituvan fosfaatin määrän. Kymijärvellä suunniteltu alusveden poisjohtaminen syvänteestä aiheuttaa todennäköisesti pohjanläheisen veden laimenemista fosfaatin suhteen, koska alusvesi korvautuu ylemmistä vesikerroksista tulevalla alhaisemman konsentraation vedellä (Nürnberg, 2007). Näin ollen sedimentin ja pohjanläheisen veden liukoisen fosforin pitoisuusero kasvaa, joka puolestaan tehostaa fosforin diffuusiota. Käytetyn laskukaavan mukaan konsentraatioeron kaksinkertaistumisen myötä myös diffuusionopeus kaksinkertaistuu. Konsentraatioeron lisäksi alusveden poisto todennäköisesti nostaa myös pohjanläheisen veden lämpötilaa (Nürnberg, 2007) jonkin verran, mikä osaltaan voimistaa diffuusiota (Lewandowski & Hupfer, 2005). Jos lämpötila nousee esimerkiksi 10:stä 15:een °C:een, diffuusionopeus kasvaa noin 15 %. Koska alusvettä pumpatessa lämpötilan harppauskerros todennäköisesti siirtyy syvemmälle, on vettä poisjohtava pumppu turvallisinta sijoittaa syvänteeseen lähelle pohjaa. Alusveden poisto ja palauttaminen kosteikon kautta päällysveteen saattavat heikentää järvioltaan kerrostuneisuutta (Nürnberg, 2007). Rekolanpohjan tapauksessa suunnitellut pumppausvirtaamat, 5–15 l s<sup>-1</sup>, ovat kuitenkin pieniä suhteessa järvioltaan pinta-alaan. Näin ollen ei ole olemassa vaaraa siitä, että järvioltaan joutuisi täyskiertoon kesken pumppauskauden ja fosfaatin diffuusio hidastuisi pohjanläheisen veden hapettuessa.

Alusveden pumppauksen tavoitteena on, että vedenottoalueen sedimentin fosforivarannot köyhtyvät pidemmällä aikavälillä. Pumpun sijoittaminen syvänteeseen on tärkeää, sillä kyseisellä alueella fosforivarannot ovat suurimmillaan. Lisäksi on todennäköistä, että alusvettä pumpattaessa ravinteita siirtyy syvänteeseen myös järvioltaan muista osista horisontaalisesti, koska pohjaan laskeutuvalla materiaalilla on taipumuksena fokuoita syvänteisiin (esim. Wilson, 1938; Tutin, 1955; Likens & Davis, 1975). Etenkin löyhä orgaaninen aine kulkeutuu herkästi matalilta alueilta resuspendoituttuaan syvemmille alueille. Kymijärvelläkin syvänteen sedimentin orgaanisen aineksen pitoisuudet olivat korkeampia kuin matalilla alueilla.

Huokosvedestä määritettyjen liukoisten mineraalipitoisuuksien perusteella sedimentissä olevan orgaanisen aineksen anaerobinen hajotus tehostuu kesän edetessä alusveden lämpötilan noustessa ja hapen pitoisuuden laskiessa. Rauta- ja mangaanipitoisuuksien nousu ja

sulfaattipitoisuuden lasku huokosvedessä olivat selvä indikaatio Fe- ja Mn-oksidiin sekä sulfaatin pelkistymisestä mineralisaatioprosesseissa (Froelich ym., 1979). Koska selkeitä muutoksia konsentraatioissa tapahtui sedimentin pinnan lisäksi myös syvemmissä kerroksissa, kyse ei ollut vain pinnalle kasvukauden mittaan laskeutuneen uuden orgaanisen aineen mineralisoinnista vaan myös vanhemman syvemmälle hautauneen aineksen hajotuksesta. Lisäksi fosfaatin konsentraatiomaksimi oli johdonmukaisesti syvemmällä sedimentissä kuin liukoisen raudan tai mangaanin. Tämän perusteella raudan ja mangaanin oksidien pelkistyminen ei todennäköisesti ollut pääsyy fosfaattipitoisuuksien nousulle vaan oletettavasti orgaanisen aineksen mineralisointi muun muassa metanogeeniprosessissa (esim. Reed ym., 2011; Egger ym., 2016), joka tehostui kesäkaudella lämpötilan nousun myötä. Kalsiumin pitoisuuksien nousu johtui mahdollisesti Fe- ja Mn-oksidiin pelkistymisestä, koska pitoisuusmaksimit havaittiin samoilla sedimentin syvyyksillä. Sedimentin puskurikyvyn ja pH-arvojen mittausten puuttuessa on kuitenkin vaikea sanoa varmasti, mitkä prosessit vaikuttivat kalsiumin vapautumiseen huokosveteen, ja tämä asia tullaan selvittämään vuoden 2018 seurannassa.

Kunnostusprojektin kannalta on hyvä asia, että fosforin vapautuminen näyttäisi johtuvan orgaanisen aineksen mineralisaatiosta, joka diffuusion ohella on lämpötilariippuvainen prosessi, sillä alusveden pumppaaminen todennäköisesti nostaa pohjanläheistä lämpötilaa ja näin ollen tehostaa molempia prosesseja.

## 5. Yhteenveto

Lämpötilakerrostuneisuuden muodostuminen kesäkuun aikana johti nopeasti alusveden hapettomuuteen ja fosfaattifosforipitoisuuden nousuun. Laskennalliset diffuusionopeudet olivat suurimmillaan pisteillä 7 ja 9 m aikavälillä 5.7.–22.8., jolloin alusvesi oli selkeästi hapetonta.

Kesällä 2017 alusveden pumppaukseen sopiva aika oli noin 2,5 kuukautta. Fosforipitoisuuksien ja diffuusionopeuksien perusteella alusvettä kannattaisi pumpata järvioltaan syvimmältä alueelta. Suunniteltujen pumppausvirtaamien, 5–15 l s<sup>-1</sup>, ei pitäisi vaikuttaa voimakkaasti järvioltaan kerrostuneisuuteen eikä varsinkaan rikkoa sitä.

Huokosveden liukoisten mineraalipitoisuuksien (Fe, Mn, SO<sub>4</sub>-S ja Ca) perusteella alusveden lämpötilan noustessa ja hapen pitoisuuden laskiessa kesän edetessä sedimentissä olevan orgaanisen aineksen anaerobinen hajotus tehostuu ja se on näin ollen merkittävin tekijä fosfaatin vapautumiselle. Alusveden pumppaus johtaa todennäköisesti pohjanläheisen veden lämpötilan lievään nousuun, mikä puolestaan voimistaa sekä diffuusiota että orgaanisen aineksen mineralisaatiota. Fosforin diffuusio tulee voimistumaan myös siksi, että pohjanläheinen vesi korvautuu pumppauksessa ylempien kerrosten vedellä, jonka fosfaattipitoisuus on alhaisempi.



## 6. Kirjallisuus

- Berner, R.A. (1980). *Early diagenesis: A theoretical approach* (No. 1). Princeton University Press.
- Bormans, M., Maršálek, B. & Jančula, D. 2016. Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review. *Aquatic Ecology* 50: 407–422.
- Clavero, V., Fernández, J.A. & Niell, F.X. (1992). Bioturbation by *Nereis* sp. and its effects on the phosphate flux across the sediment–water interface in Palmones River estuary. *Hydrobiologia* 235: 387–392.
- Cooke, G. D., Welch, E. B., Peterson, S. A. & Nichols, S. A. (2005). *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 3rd edition. Taylor & Francis, Boca Raton, London. ISBN 1-56670-625-4.
- Egger, M., Kraal, P., Jilbert, T., Sulu-Gambari, F., Sapart, C. J., Röckmann, T. & Slomp, C. P. 2016. Anaerobic oxidation of methane alters sediment records of sulfur, iron and phosphorus in the Black Sea. *Biogeosciences*, 13: 5333–5355.
- Elser, J. & Bennett, E. (2011). A broken biogeochemical cycle. *Nature* 478: 29–31.
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G. P., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., & Dauphin, P. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1075–1090.
- Hanson, M. A., Herwig, B. R., Zimmer, K. D. & Hansel-Welch, N. (2016). Rehabilitation of shallow lakes: time to adjust expectations? *Hydrobiologia* 787: 45–59.
- Kauppinen, E. (2011). Kymijärven Nastolan puoleisen Lapinkiven syvänteen kemikaalikäsittelyn esiselvitys. Vesi-Eko Oy/Water-Eco Ltd.
- Kauppinen, E. (2015). Kymijärven Mixox-hapetus vuonna 2015. Vesi-Eko Oy/Water-Eco Ltd.
- Kauppinen, E. (2016). Kymijärven Mixox-hapetus vuonna 2015. Vesi-Eko Oy/Water-Eco Ltd.
- Lewandowski, J., & Hupfer, M. (2005). Effect of macrozoobenthos on two-dimensional small-scale heterogeneity of pore water phosphorus concentrations in lake sediments: A laboratory study. *Limnology and Oceanography*, 50(4): 1106–1118.
- Likens, G. E., & Davis, M. B. (1975). Post-glacial history of Mirror Lake and its watershed in New-Hampshire, U.S.A. an initial report. *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Verh.* 19: 982–993.
- Mortimer, C. H., (1942): The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. II. – *J. Ecol.* 30: 147–201.
- Niemistö, J., Köngäs, P., Härkönen, L. and Horppila, J. (2016). Hypolimnetic aeration intensifies phosphorus recycling and increases organic material sedimentation in a stratifying lake: Effects through increased temperature and turbulence. *Boreal Environment Research*, 21:571–587.
- Nürnberg, K. (2007). Lake responses to long-term hypolimnetic withdrawal treatments. *Lake and Reservoir Management*, 23: 388–409.
- Pettersson, K. (1998). Mechanisms for internal loading of phosphorus in lakes. *Hydrobiologia* 373/374: 21–25.

- Reed, D. C., Slomp, C. P. & Gustafsson, B. G. (2011). Sedimentary phosphorus dynamics and the evolution of bottom–water hypoxia: A coupled benthic–pelagic model of a coastal system, *Limnology & Oceanography*, 56: 1075–1092.
- Renberg, I. & Hansson, H. (2008). The HTH sediment corer. *Journal of Paleolimnology* 40: 655–659.
- Salmi P., Malin I. & Salonen K. (2014). Pumping of epilimnetic water into hypolimnion improves oxygen but not necessarily nutrient conditions in a lake recovering from eutrophication. *Inland Waters* 4: 425–434. doi: 10.5268/IW-4.4.631
- Sarazin, G., cois Gaillard, J. F., Philippe, L., & Rabouille, C. (1995). Organic matter mineralization in the pore water of a eutrophic lake (Aydat Lake, Puy de Dôme, France). *Hydrobiologia*, 315(2): 95–118.
- Schindler, D. W. (2012). The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society B* 279: 4322–4333.
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Feseker, T. & Kölling, M. (2005). Rhizon sampling of porewaters near the sediment–water interface of aquatic systems. *Limnology and Oceanography: methods* 3: 361–371.
- SFS 3008, Suomen standardisoimisliitto. 1990. Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen.
- Søndergaard, M., Jensen, J. P., Jeppesen, E. (2003). Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506: 135–145.
- Søndergaard, M., Jeppesen, E., Lauridsen, T. L., Skov, C., Van Nes, E. H., Roijackers, R., Lammens, E. & Portielje, R. (2007). Lake restoration: successes, failures and long-term effects. *Journal of Applied Ecology* 44: 1095–1105.
- Tolonen, K. (2013). Alusveden hapetuksen ja PHOSLOCK-käsittelyn vaikutukset Kymijärven syvänpohjaeläimistöön - vuoden 2012 tulokset. Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus. Tutkimusraportteja 48/2013.
- Tutin, W. (1955). Preliminary observations on a year's cycle of sedimentation in Windermere, England. *Mem. 1st. Ital. Idrobiol.* 8(suppl.): 467–484.
- Ulvi, T. (2005). Alusveden poisto. s. 203–210 teoksessa T. Ulvi & E. Lakso (toim.): *Järvien Kunnostus*, Edita Prima Oy, Helsinki. ISBN 951-37-4337-3.
- Viinikkala, J., Mykkänen, E. & Ulvi, T. (2005). Ruoppaus. s. 211–226 teoksessa T. Ulvi & E. Lakso (toim.): *Järvien Kunnostus*, Edita Prima Oy, Helsinki. ISBN 951-37-4337-3.
- Wilson, L. T. (1938). The accumulated sediment in Tippecanoe Lake and a comparison with Winona Lake. *Proc. Indiana Acad. Sci.* 47: 234–253.