

**HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI**

Vähä-Tiilijärven sisäisen fosforikuormituksen selvittäminen

Väliraportti 2019-2020 tutkimuksista – Diffuusiolaskelmat, sedimentin ja huokosveden alkuainepitoisuudet ja fosforia sisältävät jakeet

Helsingin yliopisto, Ekosysteemit ja ympäristö –tutkimusohjelma

Apulaisprof. Tom Jilbert, tohtorikoulutettava Siqi Zhao



Sisällysluettelo

1. Johdanto	2
2. Menetelmät.....	3
2.1 Tutkimusalue, näytteenotto ja määrittämenetelmät	3
2.2 Diffuusiolaskut.....	6
2.3 Sedimentin ajoitus ja fosforin hautautumisnopeudet	6
3. Tulokset ja tarkastelu	6
3.1 Sedimenttiprofiilien korrelointi	6
3.2 Sedimentin vesipitoisuus ja hehkutusjäännös	7
3.3 Alustava ajoitus Zn-profiilien perusteella, sedimentaationopeudet ja massa-akkumulaationopeudet .	8
3.4 Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet, fosforifraktiot, varannot ja hautautumisnopeudet	9
3.5 Muiden alkuaineiden pitoisuudet sedimentissä	11
3.6 Huokosvesiprofiilit.....	13
3.7 Fosforin diffuusionopeudet ja sisäisen kuormituksen rooli Vähä-Tiilijärven ravinnekiertoissa.....	14
3.8 Yleinen tulkinta.....	16
4. Johtopäätökset	19
5. Tulevat tulokset	20
6. Lähdeluettelo.....	20

1. Johdanto

Tässä projektissa tutkitaan Hollolan Vähä-Tiilijärven sedimentin fosforidynamiikka osana Päijät-Hämeen Vesijärvisäätiön koordinoimaa Vesienhoidon toimenpiteet Lahden seudulla 2019-20 - hanketta. Hanketta rahoittaa Hämeen ELY-keskus Vesiensuojelun tehostamisohjelman varoista sekä Hollolan kunta. Päijät-Hämeen Vesijärvisäätiö tekee sedimenttitutkimuksen yhteistyössä Tom Jilbertin (Helsingin yliopisto) tutkimusryhmän kanssa.

Projektin päätavoite on selvittää, missä määrin sisäinen fosforikuormitus vaikuttaa Vähä-Tiilijärven ravinnedynamiikkaan. Monissa rehevissä järvissä sedimenteissä tuotettu liukeneva fosfori vaikuttaa merkittävästi perustuotantoon ja siten vedenlaatuun. Fosfori kuljetetaan diffuusion kautta sedimentin huokosvesistä alusveteen, ja sieltä turbulenssin kautta valovyöhykkeeseen. Sisäinen

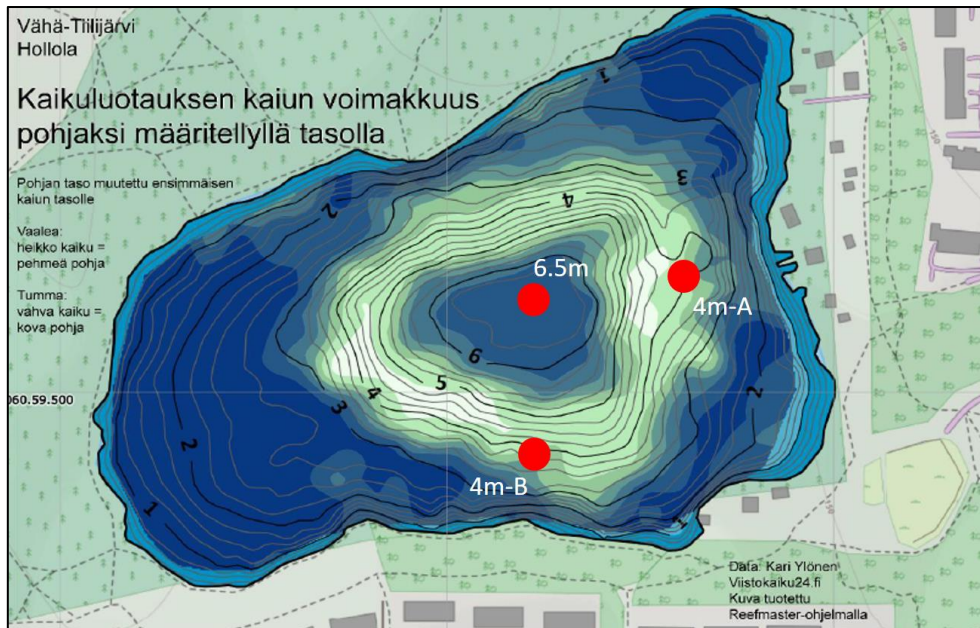
kuormitus voi joissain tapauksissa tuoda jopa enemmän fosforia järven vesipatsaaseen kuin ulkoinen kuormitus valuma-alueelta. Siksi järvien ravinnebudjettien rakentamisessa on olennaista saada arvioita fosforin sisäisestä kuormituksesta. Vuosien 2019-2020 seurantaohjelman vesikemiatulokset osoittavatkin, että sisäinen kuormitus voi olla aktiivinen Vähä-Tiilijärvessä (Vento, 2020). Tässä projektissa selvitetään fosforin diffuusion suuruus Vähä-Tiilijärven eri syvyysvyöhykkeissä ja seurataan sen kausiluonteista vaihtelevuutta. Lisäksi selvitetään sedimentin kuiva-aineen fosforivarannot ja niiden kemialliset jakeet, jotta voidaan tutkia sisäisen kuormituksen pitkäaikaista potentiaalia, sekä fosforin hautautumisnopeutta sedimenttiin.

2. Menetelmät

Sisäistä fosforikuormitusta voidaan arvioida sedimentin huokosveden fosforipitoisuuksien perusteella laskemalla sedimentti-vesi-rajapinnan diffuusionopeuksia. Sisäisen fosforikuormituksen arviointi kyseisellä menetelmällä hyötyy myös muiden fosforin kiertoon vaikuttavien aineiden (esim. ammonium-typen) määrittämisestä huokosvedestä. Niiden avulla voidaan päätellä, mitkä prosessit sedimentissä ovat fosforin vapautumisen kannalta merkittävimpiä. Sedimentin kuiva-aineesta määritetyn fosforin jakeet ja pitoisuusprofiilit, sekä muiden alkuaineiden pitoisuudet, kertovat sisäisen kuormituksen pitkäaikaisesta potentiaalista sekä historiallisista muutoksista järven biogeokemiallisissa kierroissa.

2.1 Tutkimusalue, näytteenotto ja määritysmenetelmät

Projektissa otettiin sedimenttinäytteitä kolmesta pisteestä Vähä-Tiilijärvessä (kuva 1). Näistä kaksi sijaitsee 4 m:n ja yksi 6,5 m:n syvyydessä järven keskeisessä syvänteessä. 4m-syvyysalue valittiin mahdollisesti tärkeänä sedimenttiakkumulaatiovyöhykkeenä Viistokaiku24:n kirjoittaman raportin perusteella (Ylönen, 2019, kuva 1), jossa kaikuluotausten data osoitti erityisen pehmeää pohjaa.



Kuva 1. Kaikuluotauksen kaiun voimakkuus pohjaksi määritellyllä tasolla (Ylönen, 2019). Alkuperäisen tulkinnan mukaan siniset värit osoittavat kovempia pohjia, vihreät/valkoiset värit pehmeämpiä pohjia. Sedimenttitutkimuksen näytteenottopisteet on merkitty punaisella.

Näytteet otettiin neljä kertaa (Taulukko 1). Ensimmäisenä näytteenottopäivänä ei ollut mahdollista käydä 6,5m-pisteessä ohuen ja epäjatkuvan jääpeitteen vuoksi. Helmikuun näytteenottopäivänä koko järvi oli jäässä ja näytteet otettiin avantojen kautta. Muina päivinä näytteet otettiin soutuveneeltä. Jokaisessa näytteenotossa käytettiin HTH-näytteenotinta (putken halkaisija 90 mm), jolla saatiin 20-30 cm -pitkiä kairauksia pintasedimentistä alaspäin. Helmikuussa otettiin myös *Livingstone* pitkäkairauksia (2-4 m) kahdesta pisteestä.

Taulukko 1. Näytteenoton aikataulu. HTH = lyhyt sedimenttinäyte (20-30 cm); Liv. = pitkä sedimenttinäyte (2-4 m).

	4m-A	4m-B	6,5m
4.11.2019	HTH	HTH	
5.3.2020	HTH, Liv.	HTH, Liv.	HTH
2.7.2020	HTH	HTH	HTH
14.8.2020	HTH	HTH	HTH

HTH-sedimenttiputkista otettiin huokosvesinäytteitä Rhizon-suodattimilla 2,0 cm:n välein (huokoskoko 0,2 µm, Rhizosphere Research Products, Netherlands) hyödyntäen vakuumikoeputkia (Seeberg-Elverfeldt ym., 2005). Alusvesinäyte otettiin samalla tavalla sedimentin pinnan yläpuolelta suoraan sedimenttiputkesta. Typpihapolla säilöttyjen näytteiden (10 µl 65 % HNO₃ / 1 ml näytettä) liukoisen fosforin sekä raudan (Fe), mangaanin (Mn) ja rikin (S) pitoisuudet määritettiin ICP-OES – laitteella. Rinnakkaisilta näytteiltä 4m-B sekä 6m-näytteenottopisteestä mitattiin ammoniumtyppi (NH₄) spektrofotometrisesti. NH₄-näytteet säilytettiin jäässä ennen analyysia. Livingstone-sedimenttiputkista huokosvesinäytteet otettiin 10 cm:n välein ja prosessoitiin samalla tavalla kuin HTH-näytteet.

HTH-sedimenttikairaukset siivutettiin 1-2 cm:n välein vesipitoisuuden, hehkutusjäännöksen, ja kuiva-aineen alkuainepitoisuuksien määrittämiseksi. Vesipitoisuus, joka määritettiin punnitsemalla kuivatun ja tuoreen näytteen massaero (SFS, 1990), on tärkeä tieto sedimentin huokoisuuden eli porositeetin laskemiseksi. Porositeetti vaikuttaa sedimentin huokosveden liukoisten aineiden diffuusionopeuksiin (ks. diffuusiolaskujen kaavat). Hehkutusjäännös määritetään punnitsemalla hehkutetun (550°C, 4 t.) ja kuivatun näytteen massaero (SFS, 1990), mikä osoittaa karkeasti sedimentin orgaanisen aineksen pitoisuutta. Kuivatut osanäytteet jauhettiin myös huumareissa tasakoosteisiksi, ja niistä määritettiin märkäpolton (65 % HNO₃) jälkeen P, Fe, Mn, S ja sinkki (Zn)-pitoisuudet ICP-OES – laitteella.

Samoista sedimenttinäytteistä, joista määritettiin alkuaineiden pitoisuudet, määritettiin myös fosforin fraktiot (NaOH-utolla irtoava, HCl-utolla irtoava ja konsentroitua HNO₃-utolla irtoava P). NaOH uutaa Al/Fe-oksidiin ja hydroksidiin sitoutuneen fosforin sekä osan orgaanisesta fosforista, joten se kuvastaa melko hyvin hapettomissa oloissa kemiallisesti ja mineralisaation vuoksi potentiaalisesti vapautuvan fosforin määrää sedimentissä (Ruban ym., 1999; Psenner ym., 1984; Golterman ym. 1969).

Veden lämpötilaa ja liuenneen hapen pitoisuutta mitattiin 6,5m-pisteestä pääprojektin puitteissa 2–3 kertaa kuukaudessa 2019–2020. Vesipatsaan lämpötilan ja liuenneen hapen pitoisuuden avulla kartoitettiin lämpötilakerrostuneisuutta ja hapetus-pelkistysoloja sedimentin pinnalla, koska nämä ovat merkittäviä tekijöitä fosfaatin vapautumisen kannalta.

2.2 Diffuusiolaskut

Diffuusionopeudet (F) sedimentti–vesi-rajapinnassa laskettiin perustuen Fickin I lakiin:

$$F = -\frac{\Phi \cdot D}{\theta^2} \frac{dC}{dz} \quad (\text{mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}), \text{ jossa}$$

dC = fosfaatin konsentraatioero etäisyydellä x ($\mu\text{g cm}^{-3}$)

dx = diffuusioetäisyys (cm) (tässä lähinnä 1 cm)

D = fosfaatin diffuusikerroin sedimentissä (sedimentin pH-oloissa, n. 6–7, fosfaatti muodossa H_2PO_4^- , lämpötila otettu huomioon) (Li ja Gregory, 1974; Lewandowski ja Hupfer, 2005)

Φ = porositeetti, Sarazin ym. (1995) mukaan,

$$\Phi = \left[1 + \frac{m_d}{2.5(m_w - m_d)} \right]^{-1}$$

θ = tortuositeetti, Boudreau (1997) mukaan, $\theta^2 = 1 - \ln(\Phi^2)$

2.3 Sedimentin ajoitus ja fosforin hautautumisnopeudet

Sedimenttinäytteet otettiin mahdollista $^{137}\text{Cs}/^{210}\text{Pb}$ ajoitusta varten. Alustava indikaatio sedimentaationopeudesta saatiin kuitenkin suoraan sedimentin Zn-pitoisuusprofiileista, joissa havaittiin selkeä piikki. Sinkin laskeuma Etelä-Suomessa oli korkeimmillaan 1970-luvulla ja tämän jäljet ovat usein näkyvissä järvisedimenttiprofiileissa (Verta ym., 1989; Jilbert ym., 2020). Vähä-Tiilijärven sedimentissä Zn-piikin oletettiin osoittavan vuotta 1975, eli samaa ajankohtaa kuin vastaava Zn-piikki lähellä sijaitsevan Vesijärven sedimenteissä (Jilbert ym., 2020). Tämän perusteella laskettiin sedimentaationopeudet päällimmäisissä sedimenttikerroksissa. Porositeetin- ja kuiva-aineen tiheyden avulla laskettiin seuraavaksi fosforin massa-akkumulaationopeudet lukitus-syvyydessä (syvyys, jonka alla kaikki sedimentissä oleva fosfori hautautuu pysyvästi, Carey & Rydin, 2011). ^{137}Cs ja ^{210}Pb mittauksia näillä näytteillä ei ole vielä tehty. Vesijärvisäätiö ja Tom Jilbertin ryhmä keskustelevat niiden hyödyllisyydestä Zn-tulosten valossa.

3. Tulokset ja tarkastelu

3.1 Sedimenttiprofiilien korrelointi

Sedimentin dataa tarkasteltaessa huomattiin, että sedimentin pintakerrokset puuttuivat joistakin profiileista. Tämä todennäköisesti johtuu Vähä-Tiilijärven sedimentin pehmeystä, mikä vaikeuttaa HTH-laitteen asianmukaista toimintaa. Siksi kyseessä olevien sedimenttiprofiilien

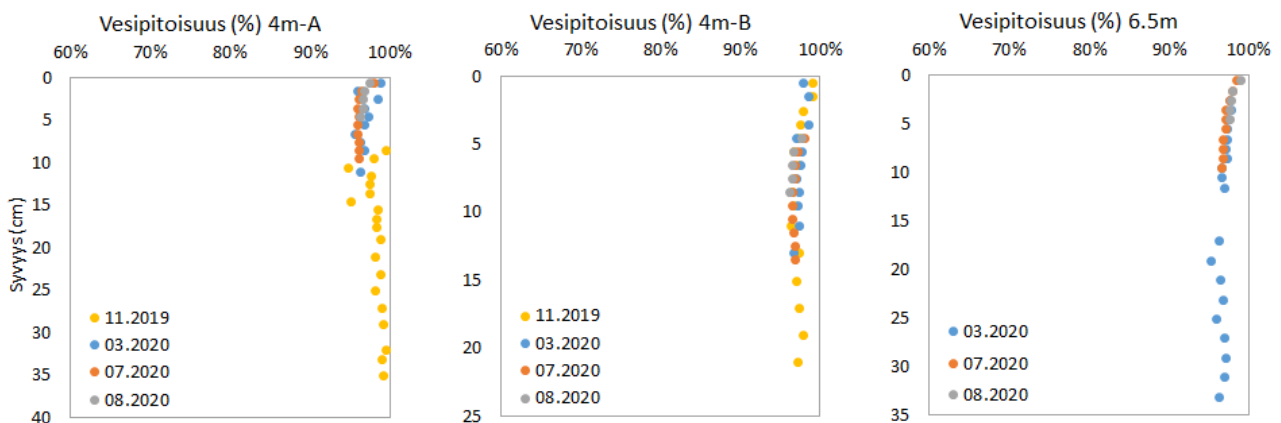
syvyysasteikot säädettiin, kunnes eri näytteenottohetkien profiilit sopivat yhteen. Puuttuvien kerrosten paksuudet osoitetaan Taulukossa 2.

Taulukko 2. Puuttuvien pintasedimenttikerrosten paksuudet HTH-näytteissä

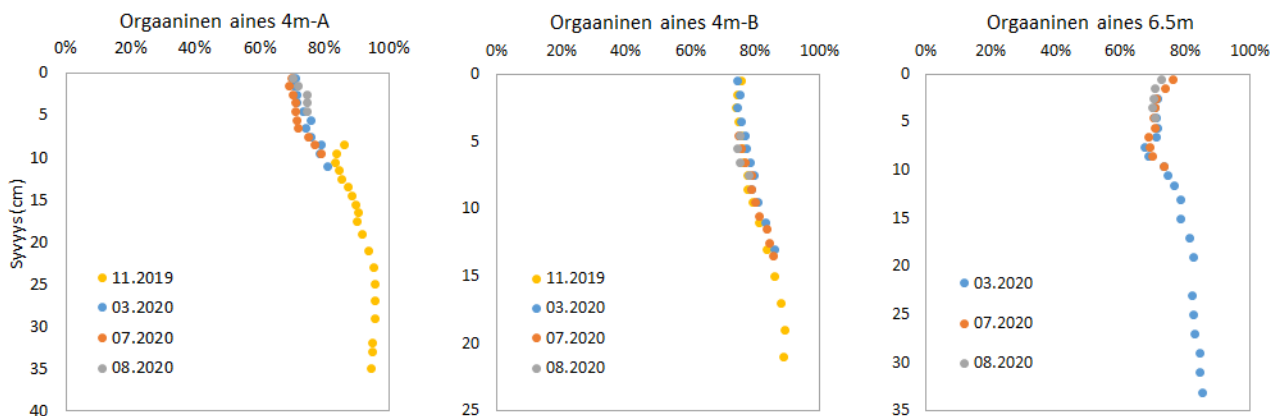
	4m-A	4m-B	6,5m
4.11.2019	8 cm	0 cm	
5.3.2020	0 cm	0 cm	2 cm
2.7.2020	0 cm	4 cm	0 cm
14.8.2020	0 cm	4 cm	0 cm

3.2 Sedimentin vesipitoisuus ja hehkutusjäännös

Sedimentit olivat kaikissa kolmessa näytteenottopisteessä erittäin märkiä ja löysiä. Kuvassa 1 näkyviä eroja sedimentin pehmeudessa ei siis havaittu selkeästi sedimenttinäytteissä. Kaikissa profiileissa vesipitoisuudet olivat koko profiilin läpi >95 % (kuva 2). Hehkutusjäännökseen perustuvat orgaanisen aineksen pitoisuudet olivat yleensä korkeita (60-90 %) ja nousivat syvyyden myötä sedimentissä (kuva 3). Korkeat arvot osoittavat erittäin orgaanista koostumusta Vähä-Tiilijärven sedimentissä.



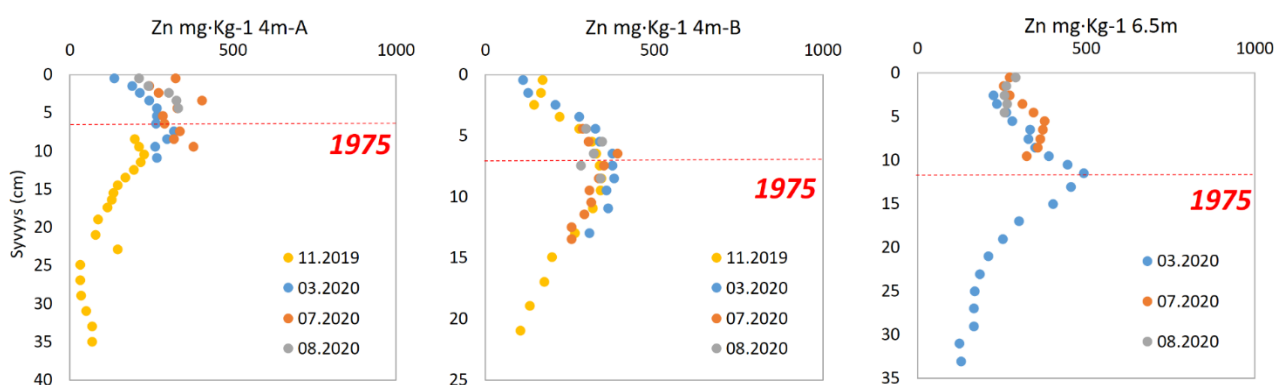
Kuva 2: Vesipitoisuusprofiilit. Huomaa, että profiilien syvyysasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.



Kuva 3: Kuiva-aineen orgaanisen aineksen (100% – hehkutusjäännös) pitoisuusprofiilit. Huomaa, että profiilien syvyysasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.

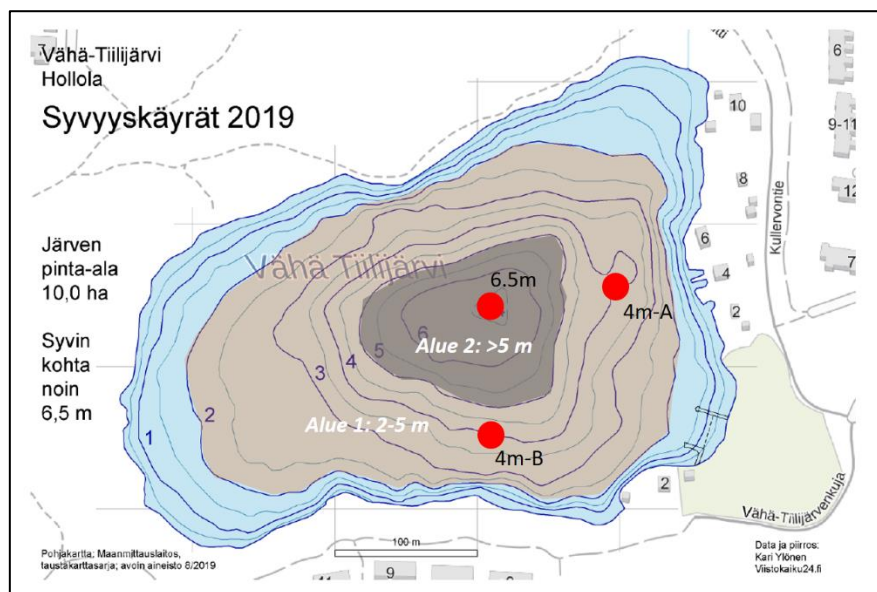
3.3 Alustava ajoitus Zn-profiilien perusteella, sedimentaationopeudet ja massa-akkumulaatio- nopeudet

Sinkin laskeuma Etelä-Suomessa oli korkeimmillaan 1970-luvulla (Verta ym., 1989; Jilbert ym., 2020). Vähä-Tiilijärven sedimentissä näkyy kaikissa kolmessa näytteenottopisteessä selkeä Zn-pitoisuuspiikki (400-500 mg/kg). Piikin syvyys on 4m-A ja 4m-B pisteissä 7 cm pinnan alla, ja 6,5 m-pisteessä 12 cm pinnan alla (kuva 4). Jos piikin oletetaan osoittavan vuotta 1975, sen syvyyden perusteella voidaan laskea, että sedimentaationopeus on suunnilleen 0,16 cm/v 4 m pisteissä, ja 0,27 cm/v 6,5 m pisteessä. Nopeudet vastaavat alhaisempia Suomen järvissä mitattuja arvoja (Ilus & Saxen, 2005).



Kuva 4. Sedimentin sinkki- (Zn) pitoisuusprofiilit. Huomaa, että profiilien syvyysasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.

Massa-akkumulaationopeudet laskettiin porositeetin avulla olettaen, että sedimentin kiinteän faasin tiheys oli $1,7 \text{ g/cm}^3$. Tämä arvo laskettiin sen perusteella, että kuiva-aineen orgaanisen aineksen pitoisuus (kuva 3) oli päälimmississä sedimenttikerroksissa (0-10 cm) keskimäärin 75 % (tiheys $1,4 \text{ g/cm}^3$) ja muiden komponenttien pitoisuus 25 % (tiheys $2,65 \text{ g/cm}^3$). Näiden perusteella massa-akkumulaationopeudet laskettiin olevan 4m-A ja 4m-B pisteissä $0,0049 \text{ g/cm}^2/\text{v}$, ja 6,5m pisteessä $0,0082 \text{ g/cm}^2/\text{v}$. Jos sedimentaation oletetaan karkeasti tapahtuvan syvyysvyöhykkeessä 2-5 m (Alue 1 kuvassa 5) samalla nopeudella kuin 4m-pisteissä, ja syvyysvyöhykkeessä $>5 \text{ m}$ (Alue 2 kuvassa 5) samalla nopeudella kuin 6,5m-pisteessä, koko massa-akkumulaationopeus Vähä-Tiilijärven sedimenteissä olisi 3600 kg/v (Taulukko 3), josta suurin osa on orgaanista ainetta. Tässä laskelmassa sedimentaation matalilla alueilla (0-2 m) oletetaan olevan nolla.

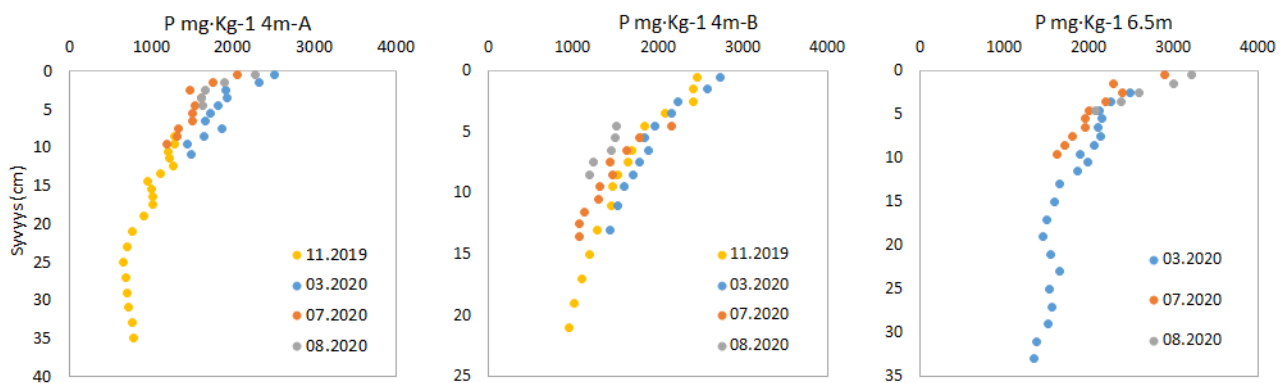


Kuva 5. Syvyysalueet, joille massa-akkumulaatiot ja fosforin hautautumisnopeudet laskettiin. Alueen 1 pinta-ala on 54000 m^2 . Alueen 2 pinta-ala on 11900 m^2 . Kartta: Ylönen, 2019.

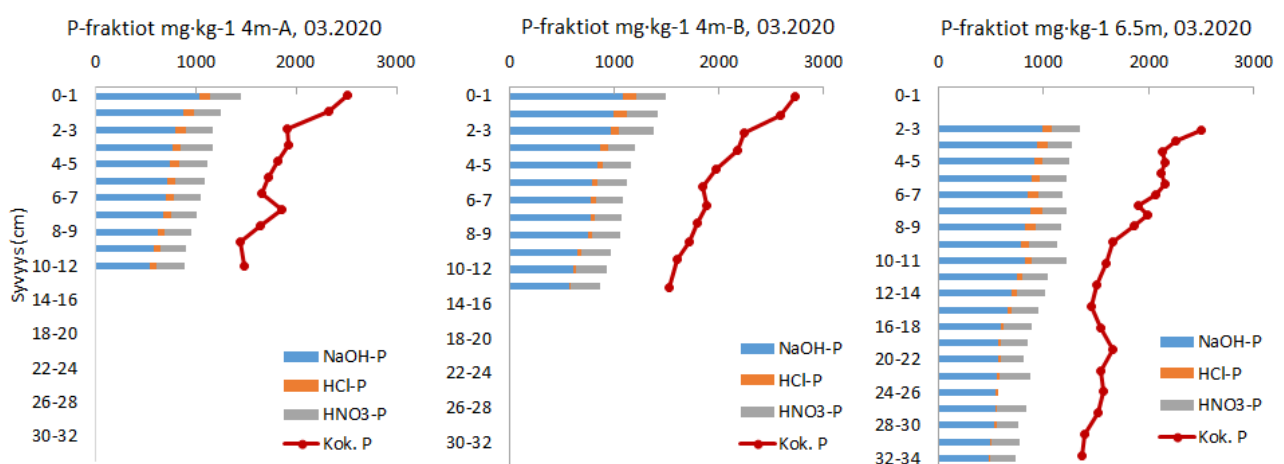
3.4 Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet, fosforifraktiot, varannot ja hautautumisnopeudet

Sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet näyttävät selkeää rikastumista pintakerroksissa (kuva 6). Pintasedimentin arvot ovat $2000\text{-}3000 \text{ mg/kg}$ HNO_3 -uutolla irtoavaa P:tä. Arvot ovat vertailukelpoisia reheviin järviin Lahden alueella, kuten Vesijärvi (Jilbert ym., 2020) sekä Kymijärvi (Silvonen ym., 2020). Fosforin fraktiointi osoittaa, että suurin osa mitatuista fraktioista on NaOH-

uutolla irtoava P, eli Fe-P, Al-P tai labiili orgaaninen P (kuva 7). Laboratoriokokeet osoittivat lisäksi, että NaOH-P fraktio voisi olla vielä mitattua suurempi sen takia, että osa NaOH-liuennesta fosforista saostuu näytteiden hapotuksessa ennen analysointia. Kokeissa tämä saostuma hajotettiin erikseen konsentroidulla HNO₃-uutolla ja sen fosforipitoisuus lisättiin NaOH-P arvoihin. Tämän jälkeen fraktioiden summat tulivat lähelle kokonaisfosforin arvoja osoittaen, että alkuperäiset NaOH-arvot ovat suunnilleen 2 x aliarvioitu. Todennäköisesti näiden näytteiden suuret orgaanisen aineksen pitoisuudet vaikuttivat fraktiointimenetelmän sopivuuteen. Tämä havainto myös antaa ymmärtää, että orgaaninen P on tärkeä osa NaOH-P:stä tässä systeemissä.



Kuva 6. Sedimentin kokonaisfosfori- (konsentroidu HNO₃-uutolla irtoava P) pitoisuusprofiilit. Huomaa, että profiilien syvyyssasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.



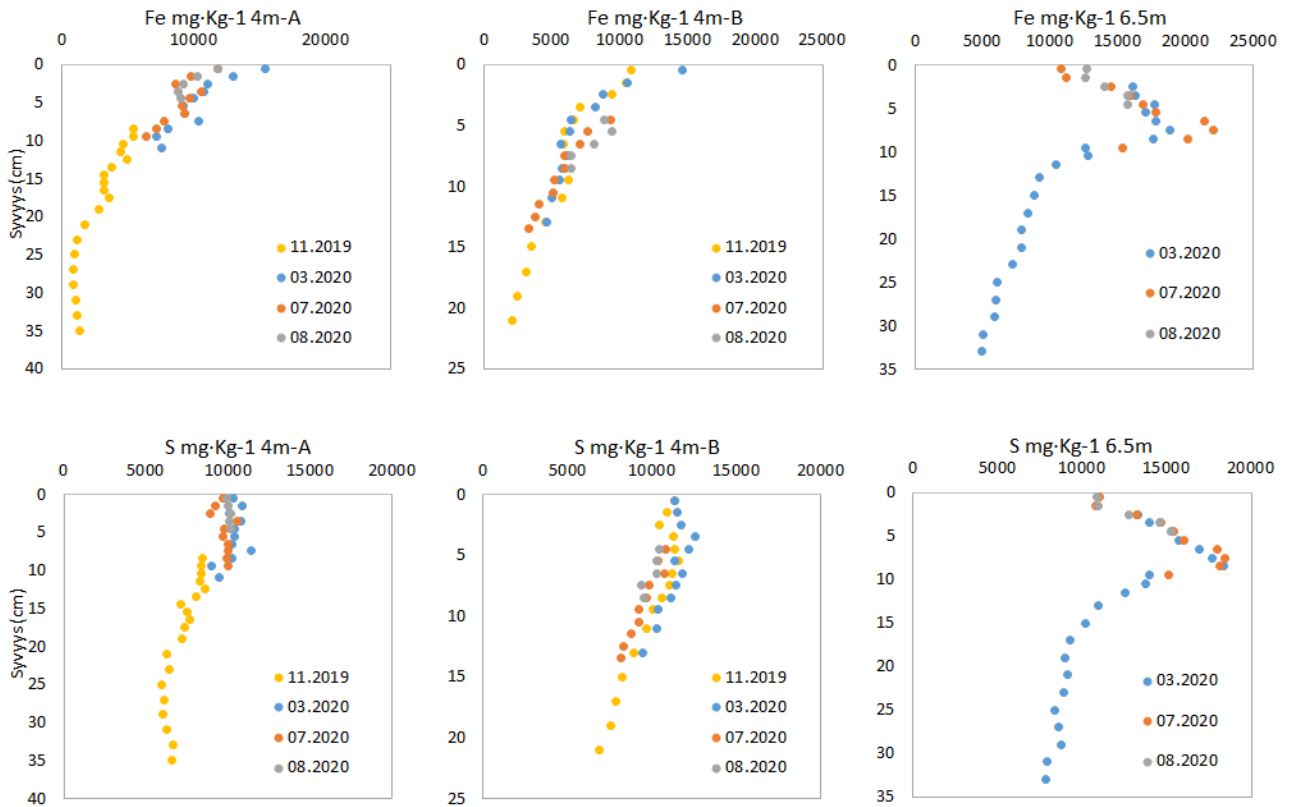
Kuva 7. Sedimentin fosforifraktiot maaliskuun näytteenotossa. Todellisten NaOH-P arvojen oletetaan olevan noin 2x suurempia kuin tässä kuvassa näkyvät. Huomaa, että profiilien syvyyssasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.

Hyödyllinen tapa arvioida pintasedimentin potentiaalisesti mobilisoituvan fosforivarannon suuruus on laskea NaOH-P:n kokonaisuudessa sedimentin *aktiivisessa kerroksessa* (pintasedimentin kerros, jossa diogeneettiset prosessit voivat vapauttaa fosforia huokosveteen). Tämän kerroksen usein oletetaan olevan 10 cm (Silvonen ym., 2020). Havainto, että fosforin kuiva-ainepitoisuudet stabilisoituvat tämän syvyyden alla (kuva 6), tukee tätä lähestymistapaa Vähä-Tiilijärvessä. Näin ollen mobilisoituvan fosforivarannon lasketaan olevan Alue 1:llä 363 kg, Alue 2:lla 145 kg ja yhteensä 508 kg (Taulukko 3). Näissä arvioissa oletetaan, että todelliset NaOH-P arvot ovat 2 x suurempia kuin mitattuna (katso kuva 7 ja siihen liittyvät selitykset).

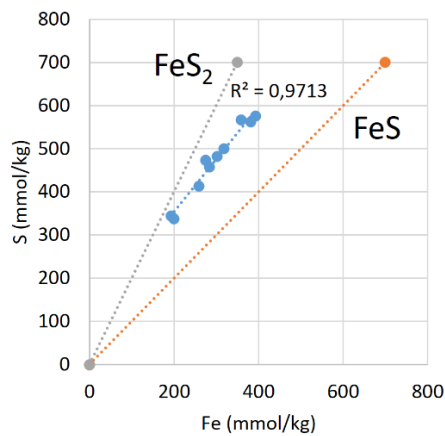
Fosforin hautautuminen on olennainen prosessi, jolla fosfori poistetaan järven aktiivisista biogeokemiallisista kierroista. Hautautumisnopeudet voidaan laskea fosforin kuiva-ainepitoisuusprofiilien avulla, jos massa-akkumulaationopeudet tiedetään. Periaate on, että fosforipitoisuus *lukitussyvydessä* osoittaa fosforin määrää, joka hautautuu pysyvästi sedimenttiin. Lukitussyvyys on tavallisesti otettu olevan reaktiivisen kerroksen pohjalla, eli 10 cm sedimentin pinnan alla. Tarkempi arvio reaktiivisen fosforin hautautumisesta lasketaan NaOH-P pitoisuuden perusteella olettaen, että muut fosforifraktiot eivät vaikuta merkittävästi järven ravinnekiertoihin. Vähä-Tiilijärvessä laskettiin fosforin hautautumisnopeudet seuraavasti: Alue 1: 3,0 kg/v; Alue 2: 1,4 kg/v; yhteensä 4,4 kg/v (Taulukko 3). Näissä arvioissa oletetaan, että todelliset NaOH-P arvot ovat 2 x suurempia kuin mitatut (katso kuva 7 ja siihen liittyvät selitykset).

3.5 Muiden alkuaineiden pitoisuudet sedimentissä

Sedimentin rauta- ja rikkipitoisuudet näyttävät samanlaisia profiileja. 4m-A ja 4m-B pisteissä niiden pitoisuudet nousevat kohti sedimentin pintaa. 6,5m-pisteessä molemmat näyttävät selkeitä piikkejä 8 cm sedimentin pinnan alla (kuva 8). Piikit ovat selvästi korkeammalla sedimentin patsaassa kuin Zn-piikki osoittaen, että raudan ja rikin rikastumismaksimi sattui viimeisen neljän vuosikymmenen aikana. Raudan ja rikin hyvä korrelaatio osoittaa, että sedimentti sisältää sulfidimineraaleja. Sulfidimineraalien koostumus on luultavasti FeS:n (makinawite) ja FeS₂:n (pyriitti) sekoitus, kuten korrelaatiokaavio (kuva 9) osoittaa. Kaaviossa raudan ja rikin pitoisuudet rikastumismaksimissa (5-10 cm, 6m-näytteenottopiste) näytetään molaarisilla yksiköillä.



Kuva 8. Sedimentin rauta- (Fe) ja rikki- (S) pitoisuusprofiilit. Huomaa, että profiilien syvyysasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.



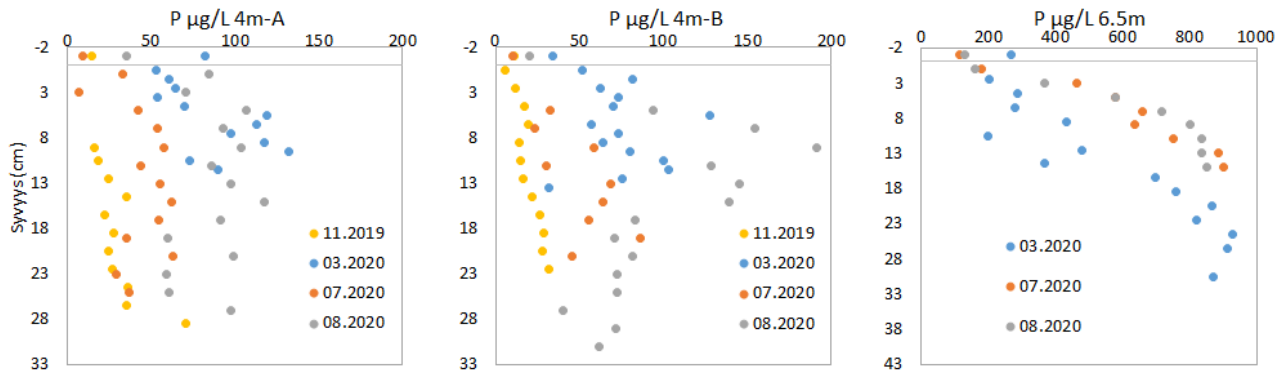
Kuva 9. Rauta- (Fe) ja rikki- (S) pitoisuudet rikastumismaksimissa 6m-näytteenottopisteessä (5-10 cm). FeS:n ja FeS₂:n koostumukset näytetään linjoilla. Mitä lähempänä linjaa näytteet esiintyvät, sitä enemmän kyseistä sulfidimineraalia näytteet sisältävät.

Taulukko 3. Sedimentaationopeus, massa-akkumulaationopeus, sedimentin NaOH-P varanto sekä hautautumisnopeus, ja P:n diffuusionopeudet sedimentti-vesi-rajapinnalla eri syvyyssyöhykkeissä Vähä-Tiilijärvessä.

	Zn- maksimi (cm)	Sedimentaatio- nopeus (cm/v)	Massa- akkumulaatio- nopeus (kg/v)	NaOH-P varanto 0-10 cm (kg)	NaOH-P hautautumis- nopeus (kg/v)	P diffuusio sedimentti- vesi- rajapinnalla (kg/v)
Alue 1, 54000 m ² (4m-A ja 4m-B pisteiden keskiarvot)	7	0,16	2624	363	3,0	1,33
Alue 2, 11900 m ² (6,5m- pisteen arvot)	12	0,27	976	145	1,4	0,57
Yhteensä			3600	508	4,4	1,89

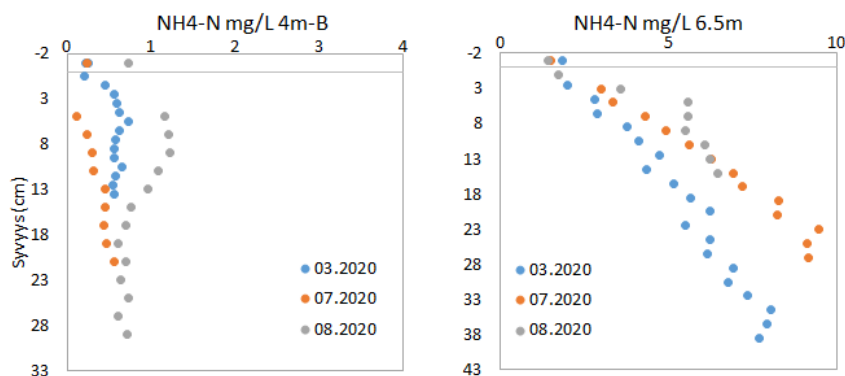
3.6 Huokosvesiprofiilit

Fosforipitoisuus huokosvedessä tyypillisesti nousee syvyyden myötä sedimentin patsaassa seurauksena fosforia mobilisoitavista prosesseista, kuten orgaanisen aineksen hajoaminen. 4m-näytteenottopisteissä huokosveden fosforipitoisuudet olivat jatkuvasti alhaisia (< 200 µg/L), vaikka elokuussa 4m-B pisteessä pitoisuudet nousivat lähelle 200 µg/L:aa (kuva 10). Huokosveden fosforipitoisuudet 6,5m-pisteessä olivat suhteellisen korkeita (kaikissa profiileissa pitoisuudet nousivat kohti >800 µg/L:aa päällimmäisessä 20 cm:ssä) ja ne olivat korkeimmillaan elokuussa. Kaikki arvot ovat kuitenkin merkittävästi alhaisempia kuin rehevissä järvissä Lahden alueella (esim. Kymijärven syvänteessä mitattiin vuonna 2017 4000-5000 µg/L huokosveden fosforimaksimissa, Silvonen ym., 2020).



Kuva 10. Huokosveden fosfori-pitoisuusprofiilit. Huomaa, että profiilien syvyysasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.

Ammoniumtyypen pitoisuudet 4m-B ja 6,5m-pisteiden huokosvedessä näyttävät samanlaisia profiileja kuin fosfori (kuva 11). NH_4 pitoisuudet ovat korkeampia 6m-pisteessä kuin 4m-B pisteessä, ja molemmissa pisteissä pitoisuudet olivat suurimmillaan elokuussa.



Kuva 11. Huokosveden ammoniumtyyppi- (NH_4) pitoisuusprofiilit 4m-B ja 6,5m näytteenottopisteissä. Huomaa, että profiilien syvyysasteikot säädettiin taulukon 2 perusteella.

3.7 Fosforin diffuusionopeudet ja sisäisen kuormituksen rooli Vähä-Tiilijärven ravinnekiirroissa

Hetkelliset diffuusionopeudet laskettiin käyttäen pitoisuusgradienttia sedimentti–vesi-rajapinnalla (Taulukko 4). Näissä laskelmissa pitoisuusgradientti määritetään alusvesinäytteen ja päällimmäisen huokosvesinäytteen välillä (mikäli mahdollista, käytettiin 1 cm-syvyyden näytettä). Ollen suurimmillaan $0,3 \text{ mg P/m}^2/\text{vrk}$ hetkelliset diffuusionopeudet olivat kaikissa näytteenotto –pisteissä ja –hetkillä pieniä verrattuna samalla tavalla laskettuihin arvoihin rehevissä järvissä Lahden alueella (esim. Kymijärven syvänteessä mitattiin vuonna 2017 $1,0\text{--}9,0 \text{ mg P/m}^2/\text{vrk}$, Silvonen ym., 2020).

Taulukko 4. Fosforin hetkelliset diffuusionopeudet (mg P/m²/vrk) sedimentti–vesi-rajapinnalla. Negatiiviset arvot osoittavat, että alusvesinäytteen fosforipitoisuus oli korkeampi kuin päällimmäisen huokosvesinäytteen, osoittaen vastakkaisen suuntaista diffuusiota.

	4m-A	4m-B	6,5m
4.11.2019	0,00063	-0,02219	N/A
5.3.2020	-0,12191	0,07224	-0,09064
2.7.2020	0,14236	0,02743	0,31457
14.8.2020	0,33241	0,09814	0,16187

Sedimenttipatsaan keskimääräisen diffuusionopeuden määrittämiseksi laskelmat toistettiin käyttäen huokosveden fosforipitoisuusgradientteja koko 0-10 cm -kerroksen läpi. Tämä lähestymistapa kertoo, kuinka nopeasti fosfori yleisesti vapautuu sedimentin patsaassa sekä diffundoituu kohti sedimentin pintaa. Riippuen olosuhteista nämä arvot voivat olla joko korkeampia tai alhaisempia kuin hetkelliset diffuusionopeudet sedimentti–vesi-rajapinnalla. Vähä-Tiilijärvessä sedimenttipatsaan diffuusionopeudet olivat samaa suuruusluokkaa kuin sedimentti–vesi-rajapinnalla, vaikka johdonmukaisesti positiivisia (Taulukko 5). Suurimmat nopeudet nähtiin 6,5m-näytteenottopisteessä (johdonmukaisesti 0,3–0,4 mg P/m²/vrk ja suurimmillaan elokuussa).

Taulukko 5. Fosforin diffuusionopeudet (mg P/m²/vrk) sedimentin patsaassa (0-10 cm). Arvo puuttuu 4m-A pisteestä 4.11.2019 sedimentin näytteenoton ongelmien takia (Taulukko 2).

	4m-A	4m-B	6,5m
4.11.2019		0,010	
5.3.2020	0,089	0,333	0,361
2.7.2020	0,052	0,079	0,333
14.8.2020	0,048	0,166	0,417

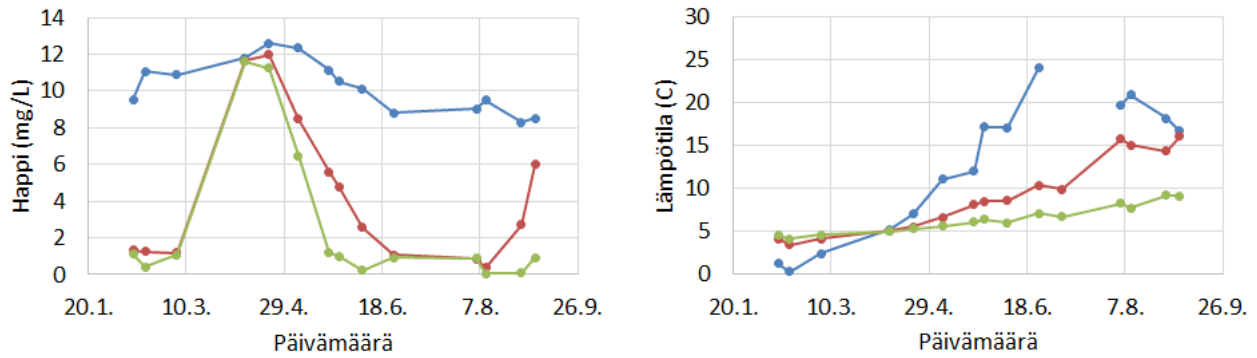
Käyttäen sedimentti–vesi-rajapinnan mitattujen diffuusionopeuksien keskiarvoja voidaan laskea, että sisäisen kuormituksen vuotuinen kokonaismäärä on Alue 1:lla 1,33 kg/v, Alue 2:lla 0,57 kg/v ja yhteensä 1,89 kg/v.

3.8 Yleinen tulkinta

Tulokset osoittavat, että sisäinen fosforikuormitus tuo suunnilleen 1,89 kg/v fosforia sedimentistä alusveteen. Yhtäläisyydet fosforin ja ammoniumtyypen profiileissa osoittavat, että orgaanisen aineksen hajoaminen on tärkeä prosessi fosforin vapautumisessa, vaikka osa fosforista voi tulla myös Fe-oksidoista, jotka pelkistyvät samoissa hajoamisreaktioissa. Kyseessä oleva fosfori on luultavasti lähinnä fosfaatti-muodossa ($\text{PO}_4\text{-P}$), kun se diffundoituu sedimentin pinnan läpi. Näin ollen on opetuksellista verrata diffuusionopeuden suuruutta vesipatsaan liukoisien fosforin määrään. Seurantaohjelman vesikemiatulosten perusteella pintaveden $\text{PO}_4\text{-P}$ pitoisuudet olivat 2019- ja 2020-aikana keskimäärin 1,6 $\mu\text{g/L}$, ja alusveden 3,3 $\mu\text{g/L}$ (olettaen, että kaikki alle määritysrajan $<2 \mu\text{g/l}$ olleet arvot olivat 1 $\mu\text{g/l}$). Käyttäen hypsografista käyrää voidaan karkeasti laskea, että järven hetkellinen $\text{PO}_4\text{-P}$ varanto on yhteensä 0,6 kg. Tämän perusteella voidaan päätellä, että sisäinen kuormitus tuo vuodessa noin 3,2 kertaa järven hetkellistä $\text{PO}_4\text{-P}$ varantoa vastaavan määrän. Jos koko 1,89 kg/v $\text{PO}_4\text{-P}$:tä otetaan talteen biomassaan, tämä vastaisi noin 194 kg orgaanisen aineksen tuotantoa (olettaen C:P suhde 106:1 ja orgaanisen aineksen koostumus CH_2O).

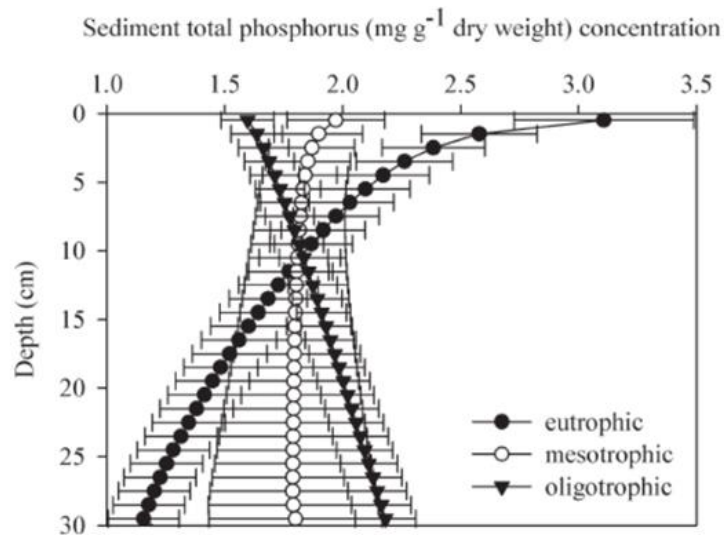
Tarkennetun VEMALA-mallin simulaatioissa ulkoinen (kokonais)fosforikuormitus Vähä-Tiilijärveen on 3,35 kg/v (Vento, 2020). Jos oletetaan, että 10% kokonaisfosforista on $\text{PO}_4\text{-P}$ -muodossa (arvio perustuu keskimääräiseen suhteeseen Vähä-Tiilijärven vesikemiatatassa 2019-2020), tämä vastaa 0,34 kg/v $\text{PO}_4\text{-P}$:tä. Näin ollen ulkoinen $\text{PO}_4\text{-P}$ kuormitus olisi suunnilleen 5,6 kertaa pienempi kuin tässä tutkimuksessa mitattu sisäinen $\text{PO}_4\text{-P}$ kuormitus, vaikka ulkoinen kokonaisfosforikuormitus on 1,78 kertaa suurempi.

Diffuusionopeudet olivat korkeimmillaan järven syvänteessä, jossa olosuhteet ovat optimaalisia fosforin vapautumiseen. 6,5m-pisteessä happipitoisuus oli lähellä nollaa sekä talven että kesän kerrostuneisuuskaudella (kuva 12). Hapettomat olosuhteet stimuloivat fosforin vapautumista sen takia, että pintasedimentin rautaoksidit pelkistyvät hajoamisreaktioissa vapauttaen niihin sitoutunutta fosforia orgaanisen fosforin hajoamisen lisäksi. Ammoniumtyypen profiilit osoittavat kuitenkin, että myös orgaanisen aineksen suora hajoaminen oli tehokkaampaa 6,5m-pisteessä (kuva 11). Tämä johtuu luultavasti siitä, että reaktiivinen kasviplanktonin tuottama orgaaninen aines fokusoidaan syvänteeseen sen vajotessa vesipatsaan läpi. Diffuusionopeudet olivat korkeimmillaan elokuussa, jolloin lämpötilakin oli korkeimmillaan, stimuloiden hajoamisprosesseja.



Kuva 12. Happi- ja lämpötila- olosuhteet 0,5 m (sininen), 4 m (punainen) ja 6 m (vihreä) - syvyyksissä Vähä-Tiilijärvessä vuonna 2020.

Pintasedimenttien fosforin rikastuminen (kuva 6) voisi periaatteessa osoittaa, että järveen tuleva ulkoinen kuormitus on jossain vaiheessa lisääntynyt verrattuna luonnolliseen tilanteeseen. Profiilit muistuttavat sekä muodoltaan että pitoisuudeltaan tyyppisiä rehevien järvien sedimenttien fosforipitoisuuksia, kuten kuvattuna yli sadan Euroopan ja Pohjois-Amerikan järven tutkimuksessa (Carey & Rydin, 2011, kuva 13). ”Rehevissä” järvissä fosfori mobilisoidaan sedimentissä tehokkaasti orgaanisen aineksen hajoamisessa, ja siten se jää sedimentin pintaan eikä helposti hautaudu. Seurantaohjelman vesikemiadata osoittaa, että nykypäivän Vähä-Tiilijärveä ei luokiteltaisi vielä reheväksi, mutta sedimenttiprofiilit antavat ymmärtää, että nykyinen tilanne on muuttunut jossain määrin verrattuna menneisyyteen. Tässä tulkinnassa täytyy ottaa huomioon, että kyseessä olevan rehevöitymisprosessin aikaväli voi olla vuosikymmeniä tai jopa vuosisata. Siksi valuma-alueen pitkäaikainen kaupungistuminen on todennäköisin syy järven tilan muuttumiseen.



Kuva 13. Rehevien ("eutrophic") järvien sedimenttien tyypillisten fosforiprofiilien kuvattiin Careyin & Rydinin (2011) tutkimuksessa olevan muodoltaan ja pitoisuudeltaan samanlaisia kuin mitä havaittiin Vähä-Tiilijärvessä (kuva 6).

Sedimentin rauta- ja rikki- profiilit tukevat tulkintaa, että järven tila on muuttunut merkittävästi viime vuosisadan aikana. Molempien alkuaineiden pitoisuudet nousevat kohti sedimentin pintaa 4m-A ja 4m-B pisteissä, ja näyttävät selkeitä piikkejä 8 cm pinnan alla 6m-pisteessä. Rikkipitoisuuden yleinen nousu osoittaa, että sulfaatin talteenotto sulfidimineraaleihin on nopeutunut tässä periodissa. Tämä voi periaatteessa johtua jatkuvasta rehevöitymisestä, joka stimuloi hapen kulutusta alusvedessä ja siten sulfaatin pelkistystä. Toisaalta toinen tärkeä tekijä tässä systeemissä on luultavasti raudan tulo suuruus. Raudan ja rikin suhteelliset pitoisuudet osoittavat, että melkein kaikki sedimentin rauta on sitoutunut sulfidimineraaleihin tarkoittaen, että raudan tulo rajoittaa sulfidimineraalien tuotantoa sulfaatin pelkistyksen jälkeen. Rautapitoisuuden yhdensuuntainen nousu rikin kanssa antaa ymmärtää, että epäorgaanisen materiaalin (mm. Fe-oksidiin) tulo järveen on lisääntynyt kovasti viime vuosisatojen aikana, ja että tämä tekijä on määrittänyt rikin talteenoton sulfidimineraaleihin. Havainto, että epäorgaanisen materiaalin tulo on lisääntynyt, sopii hyvin hehkutusjäännösprofiileihin (kuva 3), joissa orgaanisen aineksen osuus sedimentin massasta on selvästi laskenut samassa periodissa. Epäorgaanisen materiaalin tuloon voi vaikuttaa esimerkiksi rakentaminen valuma-alueella sekä uimarannan hoito.

Raudan vaikutus voisi myös selittää, miksi sedimentin rikkimaksimi on selvästi nuorempi kuin Zn-maksimi, vaikka näiden alkuaineiden laskeumahistoria Lahden alueella on samanlainen (Jilbert ym.,

2020). On kuitenkin vaikea selittää, miksi 6m-pisteessä havaitaan selkeä Fe-S piikki, kun taas 4m-pisteissä pitoisuudet nousevat kohtuullisesti sedimentin pintaan. Tämä voi mahdollisesti johtua järven sisäisistä uudelleenjakautumisprosesseista, jotka vaikuttavat raudan kiertoon hapettomissa akkumulaatiosyvänteissä (Jilbert & Slomp, 2013).

4. Johtopäätökset

Tästä tutkimuksesta voidaan päätellä, että:

- Sisäinen fosforikuormitus on aktiivinen prosessi Vähä-Tiilijärvessä. Fosfori vapautuu orgaanisen aineksen hajoamisessa sedimentin päällimmäisissä kerroksissa, ja diffundoituu fosfaattina ($\text{PO}_4\text{-P}$) ylöspäin sedimentin pinnan läpi alusveteen.
- Sisäinen kuormitus tuo suunnilleen 1,89 kg/v fosforia fosfaattina ($\text{PO}_4\text{-P}$) järven vesipatsaaseen. Ulkoinen kokonaisfosforikuormitus tuo 3,35 kg/v, vaikka luultavasti vain pieni osa tästä (10 %) tulee fosfaattina. Näin ollen sisäinen kuormitus on järven tärkein suora fosfaatin lähde.
- Sisäinen kuormitus on suurimmillaan hapettomassa syvänteessä kesän kerrostuneisuuskauden lopussa, jolloin sekä happi- että lämpötilaolosuhteet stimuloivat fosforin vapautumista orgaanisesta aineksesta sekä rauta-oksidoista.
- Pintasedimentin fosforin rikastuminen voi periaatteessa osoittaa, että järvi on rehevöitynyt jossain määrin viime vuosisadan aikana verrattuna sen luonnolliseen tilanteeseen. Rehevöityminen ja siihen liittyvät pelkistävämmät olosuhteet selittäisi fosforin jatkuvan mobilisaation sedimentin pintaan.
- Pintasedimentin (0-10 cm) NaOH-P varanto on noin 500 kg, josta suurimman osuuden muodostaa todennäköisesti orgaaninen P. Tästä noin 1 % (5 kg NaOH-P) hautautuu lukitusyvyyden läpi joka vuosi. Ollen suurempi kuin ulkoinen kokonaisfosforikuormitus tämä voi osoittaa, että pitkäaikaisen rehevöitymisen maksimi on jo ohi.
- Pintasedimentin NaOH-P varanto on kuitenkin edelleen niin suuri (noin 250 kertaa suurempi kuin vuotuinen sisäinen kuormitus), ja sedimentaationopeus niin hidas, että sedimentin vaikutuksen järven tilaan ei odoteta muuttuvan lähitulevaisuudessa. Alusveden mahdollinen lämpeneminen ilmastonmuutoksen vuoksi voisi jopa nostaa sisäisen kuormituksen määrää.

5. Tulevat tulokset

Tässä projektissa mitattiin tai voidaan vielä mitata muutamia parametreja, joita ei raportoitu tässä väliraportissa. Lista näistä ja niiden statuksesta on seuraava:

Sedimentin C ja N pitoisuudet sekä C/N suhde: Näytteet mitataan lähitulevaisuudessa. Tulokset osoittavat orgaanisen aineksen koostumusta ja sen temporaalisia muutoksia, esimerkiksi rehevöitymisen seurauksena. **Tulokset lisätään loppuraporttiin.**

Livingstone-pitkäkairausten profiilit: Huokosvesinäytteet mitattiin jo mutta eivät ole olennaisia tätä raporttia varten. Sedimenttinäytteet mitataan vuonna 2021. **Tuloksia ei lisätä loppuraporttiin.**

HTH-kairausten huokosveden Fe, Mn, S-pitoisuusprofiilit: Näytteet mitattiin jo mutta eivät ole olennaisia tätä raporttia varten. **Tuloksia ei lisätä loppuraporttiin.**

¹³⁷Cs ja ²¹⁰Pb ajoitusmittaukset: Näytteitä ei ole vielä mitattu. Zn-pitoisuusprofiilit osoittavat kuitenkin tarpeeksi hyvin sedimentaationopeudet tätä raporttia varten. Päätös mittauksista tehdään lähitulevaisuudessa, mutta joka tapauksessa tulokset eivät tule ennen vuoden 2020 loppua, joten niitä **ei lisätä loppuraporttiin.**

6. Lähdeluettelo

Boudreau, B. P. (1997). Diagenetic models and their implementation. Springer.

Carey, C.C., Rydin, E. (2011). Lake trophic status can be determined by the depth distribution of sediment phosphorus. *Limnology and Oceanography* 56(6): 2051–2063.

Golterman, H. L., Bakels, C. C., & Jakobs-Mögelin, J. (1969). Availability of mud phosphates for the growth of algae. *Internationale Vereinigung Für Theoretische Und Angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 17(1): 467–479.

Illus, E. & Saxen, R. (2005). Accumulation of Chernobyl-derived ¹³⁷Cs in bottom sediments of some Finnish lakes. *Journal of Environmental Radioactivity* 82 (2): 199–221.

Jilbert, T., Jokinen, S., Saarinen, T., Mattus-Kumpunen, U., Simojoki, A., Saarni, S., Salminen, S., Niemistö, J. and Horppila, J. (2020). Impacts of a deep reactive layer on sedimentary

phosphorus dynamics in a boreal lake recovering from eutrophication *Hydrobiologia*.
DOI: 10.1007/s10750-020-04289-9.

Jilbert, T. & Slomp, C. P. (2013). Iron and manganese shuttles control the formation of authigenic phosphorus minerals in the euxinic basins of the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 107: 155–169.

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.

Li, Y.-H., and S. Gregory (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 708–714.

Psenner, V.R., Pucsko, R. & Sager, M. (1984). Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds in lake sediments - An attempt to characterize ecologically important fractions. *Arch. Hydrobiol/Suppl.*, 70(1): 111–155.

Ruban, V., López-Sánchez, J. F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., & Quevauviller, P. (1999). Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(1): 51–56. <https://doi.org/10.1039/a807778i>

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.

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.

Silvonen, S., Niemistö, J., Csibrán, A., Jilbert, T., Torma, P., Krámer, T., Nurminen, L. & Horppila, J. (2020). A biogeochemical approach to evaluate the optimization and effectiveness of hypolimnetic withdrawal. *Science of the total environment*, 2020.

SFS 3008, Suomen standardisoimisliitto. (1990). Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen.

Verta, M. Tolonen, K. & Simola, H. (1989) History of heavy metal pollution in Finland as recorded by lake sediments. *Science of the total environment* 87–88: 1-18.

Ylönen, K. (2019). Vähä-Tiilijärven viistokaikuraportti (raportti).