

KaiHali -hankkeen taustaraportti

Jari Mäkinen ja Jouko Saarelainen





Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



KaiHali -hankkeen taustaraportti

Kirjoittajat: Jari Mäkinen¹⁾ ja Jouko Saarelainen¹⁾

¹⁾ GTK

Rahoittaja/toimeksiantaja: Euroopan aluekehitysrahasto

Taitto: Tiina Laamanen, SYKE

Kannen kuva: Nuasjärven syvänteestä 2017 otettu sedimenttinäyte, jossa erottuu selvästi alinna lähes luonnontilainen vaalea osa, joka vaihettuu tummemmaksi (teollinen aikakausi) ja punertavaksi pinnalta. Tumma osa sisältää mm. runsaasti sulfidista rikkiä, minkä vuoksi väri on mustaa. Pintaosan punertava väri johtuu raudan saostumisesta hapellisesta vedestä. Putken sisäpinnalla näkyy, kuinka seinämäkitka on siirtänyt putken kontaktissa olevaa ainesta syvemmälle.

Julkaisuvuosi: 2019

SISÄLLYS

1 Katsaus Suomen järvisedimenttien geokemialliseen koostumukseen	4
1.1 Johdanto	4
1.2 Järvisedimentit Suomessa	4
1.3 Metallien pitoisuustasojen geokemiallista taustaa	19
2 Järvisedimenttien aistinvarainen tunnistaminen	31
2.1 Yleistä suomen järvistä ja järvisedimenteistä	31
2.2 Järvisedimentin tunnistaminen	32
2.2.1 Hieno hieta	33
2.2.2 Hiesu	33
2.2.3 Savi	33
2.2.4 Liejusavi, liejuhiesu ja liejuinen hieno hieta	34
2.2.5 Sulfidisavi	34
2.2.6 Liejut	34
2.2.7 Järvinuta	35
2.3 Kotkanlahden sedimenttisarja	37
3 Käsikäyttöisen XRF-kenttäanalyysointilaitteen soveltuvuus järvisedimenttinäytteiden koostumusmäärittämiseen	39
Jari Mäkinen	39
4 Mesokosmoskokeet ja sedimentin huokosvesi	55
4.1 Menetelmät	55
4.2 Tulokset	55
5 Mesokosmostutkimusten yhteydessä suoritettavat inkubaatiokokeet	57
5.1 Menetelmät	57
5.2 Tulokset	57

1 Katsaus Suomen järvisedimenttien geokemialliseen koostumukseen

Jari Mäkinen

1.1 Johdanto

Järvisedimentit edustavat geologisella aikajanalla nuorimpia muodostumia, ja Suomessa ne kattavat koko jääkauden jälkeisen ajanjakson. Järvisedimenttien muodostuminen on alkanut, kun allas on maankohoamisen myötä erkaantunut merestä ja prosessi etenee ranikkoalueilla jatkossakin (Siira 2017). Tästä syystä sedimenttien ikä on suurin korkeimmilla alueilla olevissa järvissä, jotka ovat ensimmäisenä erkaantuneet merestä, mutta kuitenkin kaikissa järvissä nuorin pintaosa edustaa resentiä ainesta – eli järvisedimenttien ympäristöään kuvaava ”tallenne” jatkuu.

Koska veden mukana altaaseen akkumuloitunut aines edustaa kaikkea järvessä ja valuma-alueelta kertynyttä eloperäistä ja epäorgaanista ainesta, voidaan sedimenttejä tutkia monelta kannalta. Lisäksi ainesta akkumuloituu ilmaperäisten partikkeleiden muodossa. Yleisin ympäristötutkimuksia palveleva menetelmä on sedimenttien geokemiallinen analysointi ja valtaosa näytteenotosta kohdistuu sedimentin pintaosiin, koska yleensä mielenkiinto kohdistuu ihmistoiminnan vaikutuksiin järven valuma-alueella. Tarkoituksena on arvioida päästöjen mukana kulkeutuneiden alkuaineiden ja yhdisteiden haitallisuutta eliöstölle ja ihmisille. Joskus pitoisuuksia on syytä verrata luonnontilaiseen tasoon, jolloin näyte otetaan syvemmältä sedimentistä. Geokemiallinen tutkimus jakautuu edelleen moniin menetelmiin ja niistä jäljempänä.

Myös järven ekologista tilaa voidaan selvittää sedimenttinäytteistä ja yleisimpiä menetelmiä ovat piilevä- ja erilaiset mikrofossiilitutkimukset. Ekologisten tutkimustulosten yhdistäminen geokemialliseen sedimenttiaineistoon antaa varsin monipuolisen kuvan altaassa tapahtuneista muutoksista (esim. Smol 2008). Tässä yhteydessä keskitytään kuitenkin sedimenttien geokemiallisten ominaisuuksien kuvaamiseen Suomessa.

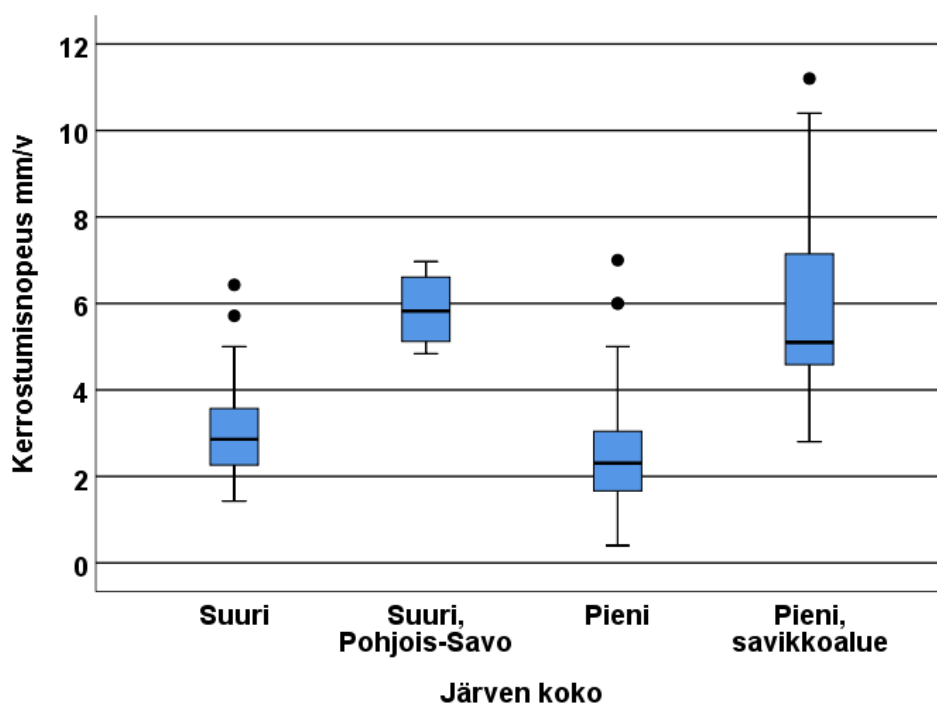
1.2 Järvisedimentit Suomessa

Karkeasti määriteltynä Suomen järviin kerrostuneet sedimentit ovat peräisin maaperän hienorakeisesta kiintoaineksesta sekä sen päällä olevasta orgaanisesta aineksesta. Lisäksi orgaanista ainesta syntyy vedessä biologisen toiminnan yhteydessä ja osa siitä vajoaa altaan pohjalle, muodostaen sedimentin autogeenisen fraktion. Orgaanista ainesta on eniten metsäisillä ja turvetta paljon sisältävillä valuma-alueilla järvissä, mutta akkumulaationopeuteen vaikuttaa myös morfologiset tekijät (Rantala 2017). Reittivesistöissä orgaanisen aineksen määrä ja kiintoaineksen akkumulaationopeus on latvavesistöissä suurinta mutta akkumulaationopeus pienenee siirryttäessä reittivesistöissä alaspäin kohti suurempia vesistöjä. Orgaanisen aineksen väheneminen johtuu hiiltä kuluttavista prosesseista, joissa hiili mineralisoituu CO₂:si. Sedimentin aktiivisimmassa pintaosassa mineralisoituminen etenee hapen avulla ja etenee syvemmillä nitrifikaatiossa, mangaanin pelkistämisessä, raudan pelkistämisessä, sulfaatin pelkistämisessä ja metanogeneesissä (Froelich ym. 1979). Myös akvaattinen ekosysteemi käyttää tarjolla olevia ravinteita ja muuttaa sedimentin koostumusta sekä kemiallisesti että bioturbaation kautta.

Koko sedimenttikerroksen mittakaavassa aineksen hiilipitoisuus lisääntyy kohti pintaa, koska Suomen maaperä on soistunut vuosituhansien myötä ja sedimentoituvan aineksen hiilipitoisuus on lisääntynyt. Samana ajanjaksona myös valuma-alueilla on tapahtunut maannostumisesta johtuvia muutoksia, minkä vuoksi kiilteisiin sitoutuneiden happoliukoisten alkuaineiden pitoisuudet pääsääntöisesti pienenevät kohti sedimentin pintaosaa (Mäkinen & Pajunen 2005, Fig. 7).

Sedimentin akkumulaationopeutta voidaan tarkastella sekä paksuuden (mm/v) että aineksen painon ($\text{g/m}^2/\text{v}$) mukaan. Pajusen (2004) mukaan kiintoaineksen luontainen akkumulaationopeus Suomen järvissä on keskimäärin $31 \text{ g/m}^2/\text{v}$ ja vertikaalisuunnassa raportoitiin yleensä alle yhden mm akkumulaationopeuksia. Samansuuruisia mutta vaihtelevia akkumulaationopeuksia (mm/v) raportoivat myös Valpola ja Ojala (2006) sekä Saarinen (2000). On kuitenkin mahdollista, että alavilla ja hienorakeisia maalajeja sisältävillä valuma-alueilla voi akkumulaationopeus olla poikkeuksellisen suuri.

Viimeaikainen akkumulaationopeus metsäisillä valuma-alueilla olevissa pienjärvisissä on keskimäärin $74 \text{ g/m}^2/\text{v}$, Mäkinen (2015). Konsolidoitumisesta johtuen resentin ja luontaisen akkumulaationopeuden vertaaminen kerrospaksuuksina ei ole täysin relevanttia, mutta joka tapauksessa kuvassa 1 on esitetty 224 järven akkumulaationopeudet millimetreinä (geodata@gtk.fi). Aikamerkkinä (1986) on käytetty Chernobyl-laskeuman ^{137}Cs -maksimia sedimenttiprofiilissa. Pienissä ja suurissa ($> 10 \text{ km}^2$) järvisissä akkumulaationopeus on n. $2\text{--}3 \text{ mm/v}$, mutta maanviljelysvaltaisilla savikkoalueilla ja Pohjois-Savon suurjärvisissä akkumulaationopeus on n. $5\text{--}6 \text{ mm/v}$. Mikäli altaassa on lyhyt viipymä tai tuulten aiheuttamat pohjavirtaukset erodoivat pohjaa, ei altaassa ole välttämättä paljonkaan häiriintymättömälle kerrostumiselle suotuisia alueita. Tai sitten allas on niin madaltunut niin, että se on käytännössä jo ”täynnä” sedimenttiä.



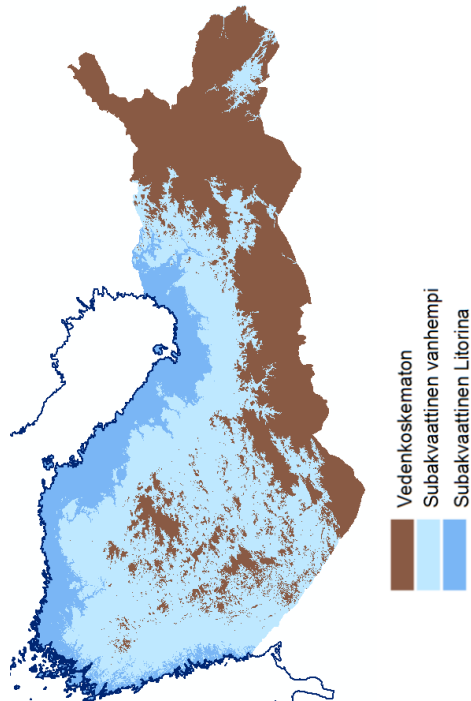
Kuva 1. Resentti (post 1986) kerrostumisnopeus (mm/v) Suomen eri kokoisissa järvisissä: **Suuri** $> 10 \text{ km}^2$, **Suuri, Pohjois-Savo** = suuret Pohjois-Savon järvet, **Pieni** $< 10 \text{ km}^2$, **Pieni, savikkoalue** = pienet, savikkoalueella olevat järvet, joiden valuma-alueella on maankäyttö voimakasta. Mainittakoon, että **Pienissä järvisissä** on neljä tapausta, joissa kerrostumisnopeus on $6\text{--}7 \text{ mm/v}$ (kuvassa näkyvissä vain kaksi pistettä). Ne ovat syviä ja jyrkkäreunaisia järviä, joissa sedimentin fokuusoituminen on tehokasta. Havaintojen lukumäärä em. järjestyksessä: $n = 23, 4, 160$ ja 34 .

Maaperän keskimääräinen koostumus heijastuu sedimenttien minerogeenisissa ja epäorgaanisissa komponenteissa. Suomen yleisin maalaji on moreeni, joten moreenivoittoisilla ja supra-akvaattisilla alueilla sedimenttien koostumus on voimakkaimmin sidoksissa moreenin hienoaineksen koostumukseen (Kuvat 2 ja 3). Esimerkiksi puro- ja järvisedimenttien nikkelpitoisuudet vastaavat kohtalaisen hyvin moreenin nikkelpitoisuuksia (Kuva 4). Moreenin hienoainespitoisuudella ja pienvesistöjen rehevyystasolla on myös yhteys (Tammelin & Kauppila 2018). Tilanne on kuitenkin erilainen subakvaattisilla alueilla, missä maaperän pintaosa koostuu jääkauden jälkeen veteen kerrostuneesta aineksesta; ts. siirrytään moreenialueilta hieta, hiesu ja savikkomaille. Näitä veteen kerrostuneita kivennäismaalajeja on moreenin jälkeen toiseksi eniten Suomessa ja niiden määrä lisääntyy kohti rannikkoalueita. Jääkauden jälkeen veteen kerrostunut aines on myös peräisin moreenista, mutta suuriin postglasiaalisiin altaisiin kerrostuessaan se on homogenoitunut ja kemiallinen koostumus on keskiarvoistunut. Siksi savikkoalueilla järvisedimenttien koostumusvaihtelu on vähäisempää kuin moreenialueilla (Kts. Fig. 11, 12, Mäkinen 2004), ellei kysymyksessä ole sulfidisavi tai muu kemiallisesti erityinen maalaji (Nordmyr ym. 2008). Koska hienorakeisten maalajien osuus valuma-alueella kasvaa reittivesistöissä kohti alavirtaa, lisääntyy samalla savimineraalien osuus järvisedimenteissä. Tämä puolestaan heijastuu samansuuntaisena, useiden metallien pitoisuuksien lisääntymisenä, koska valtaosa happoliukoista metalleista on sitoutunut savekseen ja kiillemineraaleihin (Taulukko 1). Lisäksi sedimentin hiilipitoisuuden pienetessä kohti alavirtaa, kasvaa myös sedimenttien pH samassa suhteessa (Kuva 5).

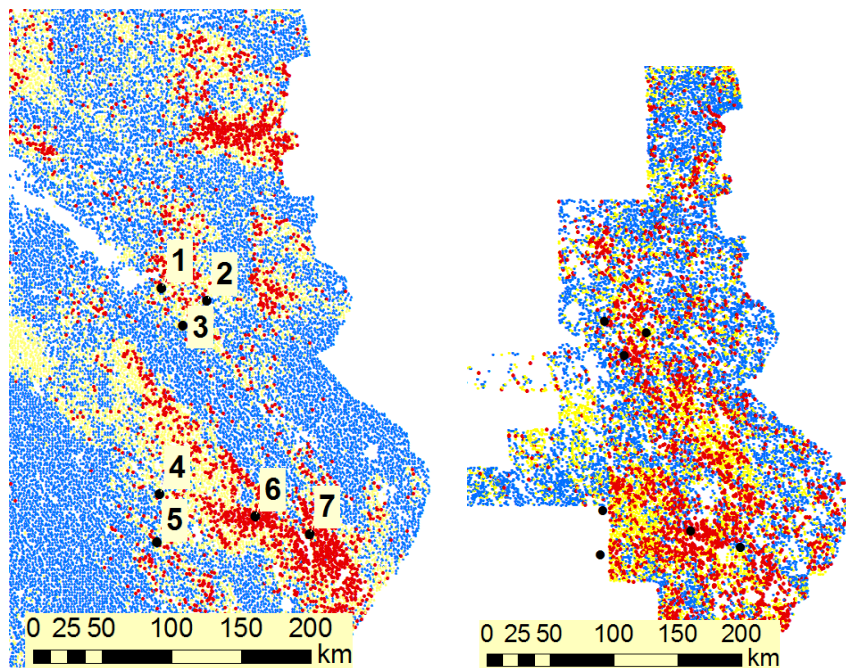
Taulukko 1. Suomen ja Ruotsin (SWE) järvien keskimääräiset luontaiset pitoisuudet: x = keskiarvo, Md = mediaani. Suomen järvet on jaettu kokonsa mukaan kolmeen ryhmään: 1 = pienet järvet, 2 = keskikokoiset järvet, 3 = suuret järvet. Mäkinen & Pajunen (2005), ^a Mäkinen (2003). (SWE) = Swedish Environmental Protection Agency, 2000. Environmental quality criteria. Lakes and Watercourses, Report 5050, Kalmar, Sweden, Table 24.

Tyyppi		Al	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	N	Na
		%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%	%	%
1	x	1.89	133	0.45	9	35	20	2.79	0.23	0.37	0.07	0.99	0.02
1	Md	1.77	111	0.45	7	27	18	2.04	0.14	0.26	0.05	0.9	0.02
2	x	2.21	215	0.47	15	46	25	6.23	0.26	0.45	0.21	1.31	0.03
2	Md	2.26	221	0.42	14	45	23	5.04	0.2	0.36	0.1	1.17	0.03
3	x	2.61	281	0.43	22	51	28	8.67	0.31	0.55	0.43	1.67	0.04
3	Md	2.59	226	0.38	20	54	26	8.07	0.3	0.49	0.36	1.43	0.04
SWE					15	15	15						

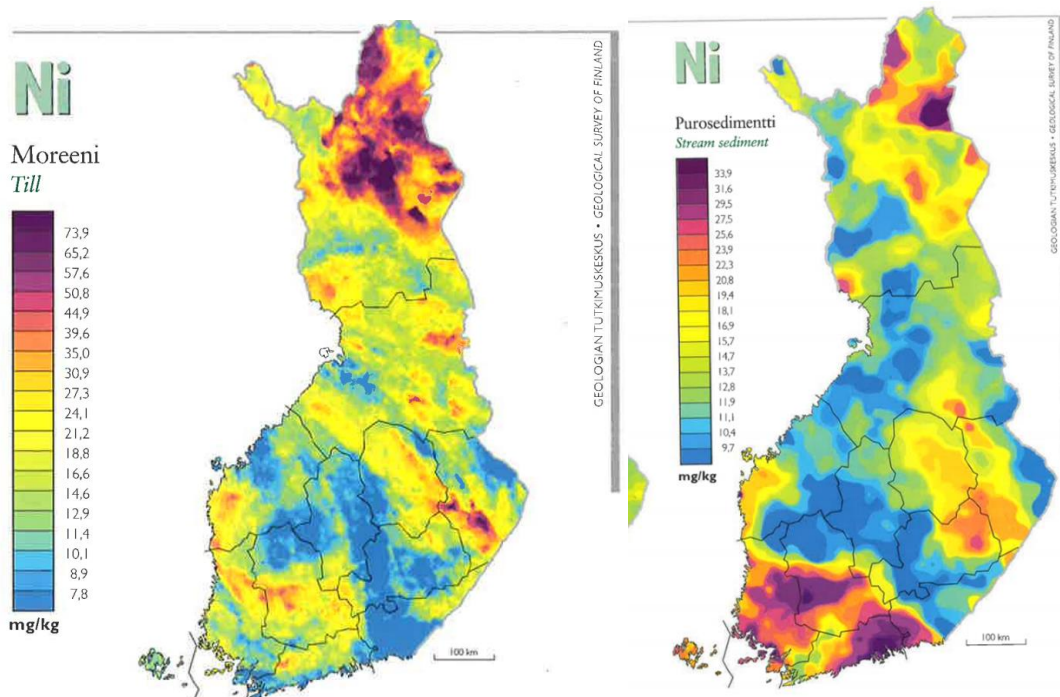
Tyyppi		Ni	P	S	Sr	Ti	V	Zn	C	As	Pb	Cd	Area
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%				km2
1	x	15	1391	2359	30	818	35	83	14.33				88
1	Md	12	1252	2014	31	660	35	80	11.43				1
2	x	20	1656	2062	31	913	50	115	10.88	5	6	0.4	235
2	Md	17	1515	1885	29	853	52	114	8.65				43
3	x	23	1969	1399	31	1133	61	127	6.97				332
3	Md	20	1807	1234	29	1064	64	125	6.08				174
SWE		10					20	100		8	5	0.3	



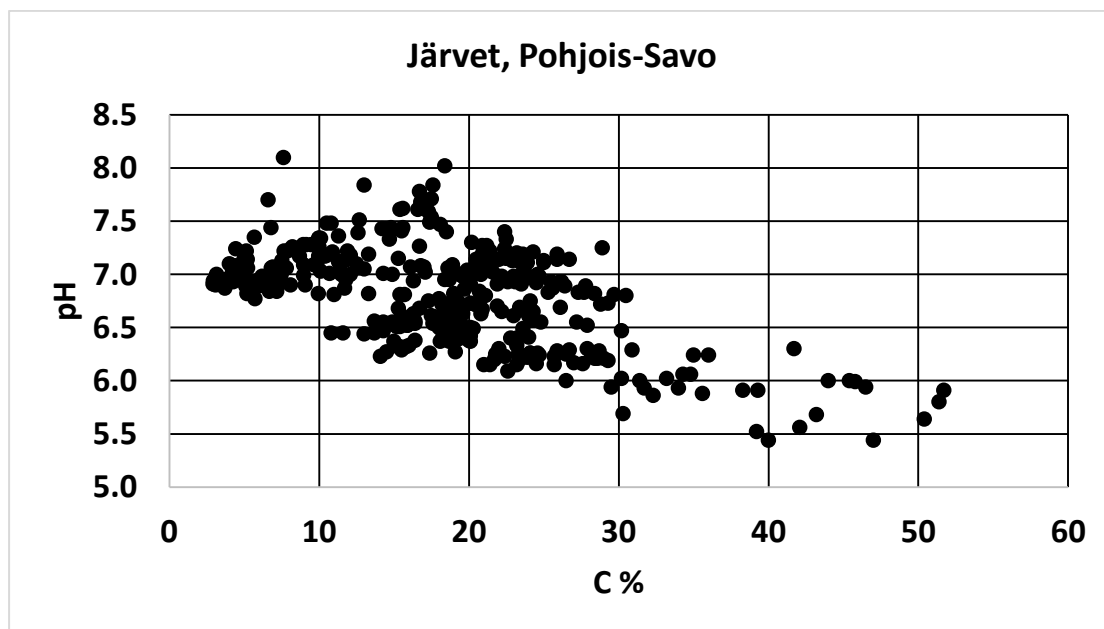
Kuva 2. Vedenkoskemattomat ja subakvaattiset alueet Suomessa (GTK).



Kuva 3. Nikkelipitoisuus moreenissa (vasemmalla) ja järvisedimentteissä (oikealla) Itä-Suomen alueella. Moreenin pitoisuusrajat: sininen < 20 mg/kg, keltainen = 21–35, punainen > 35 mg/kg. Järvisedimenttien pitoisuusrajat: sininen < 25 mg/kg, keltainen = 26–50 mg/kg ja punainen > 50 mg/kg, n = 15306. Numeroidut kohteet: 1 = Kajaani, 2 = Sotkamo, 3 = Terrafame, Sotkamon kaivos, 4 = Kuopio 5 = Kotalahden kaivos, 6 = Outokummun kaivos, 7 = Joensuu. Aineisto: GTK, Tenhola (1988).

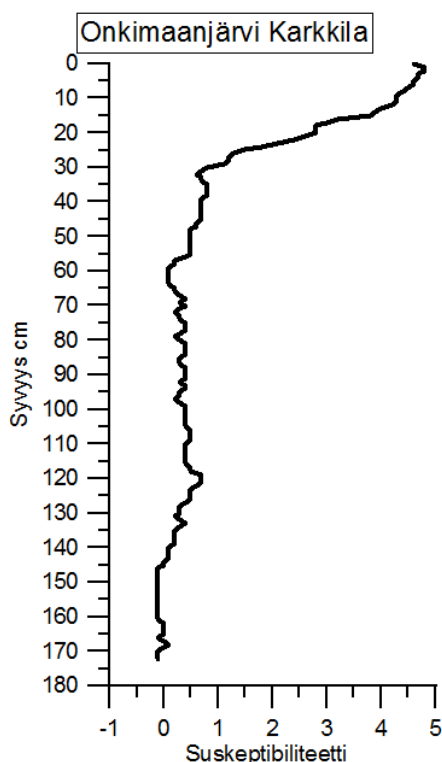


Kuva 4. Moreenin hienoaineksen (< 60 μm) nikkelpitoisuus ja purosedimenttien nikkelpitoisuus (Lahermo ym. 1996).



Kuva 5. Hiilipitoisuuden ja pH:n riippuvuus sedimentin pintaosassa Pohjois-Savon järvissä.

Teollistuneella kaudella on ojitus ja maanmuokkaus lisääntynyt merkittävästi lähes kaikilla valuma-alueilla, minkä vuoksi kiintoainesta ja erilaisia alkuaineita/yhdisteitä on kulkeutunut enenevässä määrin järviin. Samalla akkumulaationopeudet ovat kasvaneet ja sedimentin kemiallinen koostumus on muuttunut, mikä näkyy mm. voimakkaana sedimentin susceptibiliteettiarvojen kasvuna (Kuva 6).



Kuva 6. Sedimentin susceptibiliteettiarvot Karkkilassa sijaitsevan Onkimaanjärven sedimenttiprofilissa. Noin 30 cm yläpuolella on minerogeenisen aineksen osuus sedimentissä lisääntynyt merkittävästi. Kysymys on maankäytön lisääntymisestä valuma-alueella viime vuosikymmenien aikana, minkä vuoksi minerogeenista ainesta on kulkeutunut altaaseen moninkertaisesti luonnontilaan verrattuna.

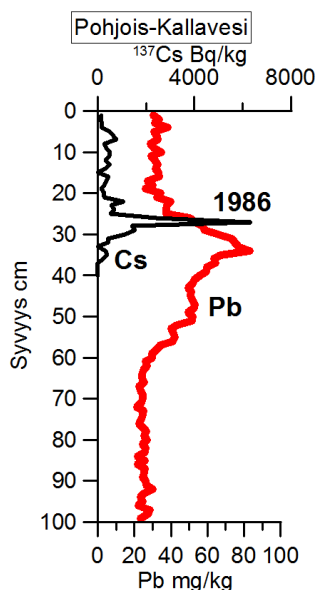
Maanmuokkauksen myötä rapautumattoman, kiilteitä runsaasti sisältävän aineksen suhteellinen osuus kasvaa huuhtoutuvassa ja sedimentoituvassa aineksessa, minkä vuoksi useiden kiilteisiin sitoutuvien alkuaineiden (Al, Cr, Fe, K, Na, Ni ja Zn) pitoisuudet kohoavat tällöin sedimenteissä. Koska tapahtumaan liittyy yleensä voimistunut sedimentaatio, laimentaa se muista lähteistä tulleiden ainesten geokemiallista signaalia (Itkonen & Salonen 1994, Mäkinen ym. 2010, Kauppila et al. 2016).

Luonnontilaan verrattuna on pintasedimenttien geokemiallinen koostumus muuttunut myös ilmaperäisen laskeuman vaikutuksesta. Ilmaperäinen laskeuma näkyy järvisedimenttien koostumuksessa kaikkialla Suomessa erityisesti kohonneina elohopea, lyijy- ja rikkipitoisuuksina. Suurimmillaan laskeuma oli 1970, mikä näkyy Pb-pitoisuusmaksimeina sedimentin pintaosassa (Kuva 8, Bindler ym. 2001b, Mannio 2001). Tällä hetkellä lyijyn ja rikin pitoisuusmaksimit sijoittuvat liki kymmenen sentin syvyyteen, riippuen akkumulaationopeudesta. Päästöjen vähennyttyä 1980-luvun jälkeen pitoisuudet pienenevät kohti sedimentin pintaosaa. Teollistuneen aikakauden muutokset sedimenteissä ovat usein havaittavissa silmämääräisesti, sillä suurissa järvissä yleensä sedimentti vaihettuu alhaalta päin n. 50 cm matkalla vaaleansävyisestä tummemmaksi kohti pintaa (Kuva 7). Maksimipitoisuudet kasvavat kohti Eteläistä Suomea, koska kaukolaskeuma on peräisin Keski-Euroopasta (Poikolainen et al. 2004). Lyijykuormitusta on tullut Skandinavian alueelle kuitenkin jo 2000 vuoden ajan, joten täysin luonnontilaista sedimenttiä saattaa olla vasta metrien syvyydellä. Elohopean pitoisuudet ovat sedimentin pintaosissa suurimmillaan

runsaasti humusta sisältävissä järvissä (Munthe ym. 2007, Itkonen 2013a). Toisaalta mustaliuskealueilta kulkeutuu sedimentteihin normaalia enemmän Hg ja Cd (Loukola-Ruskeeniemi ym. 1991). Radioaktiivisesta laskeumasta mainittakoon ^{137}Cs , jota Chernobyl-onnettomuuden aikana kulkeutui myös Suomen alueelle v. 1986 ja sitä voidaan käyttää ajoitusmenetelmänä (Kuva 8).



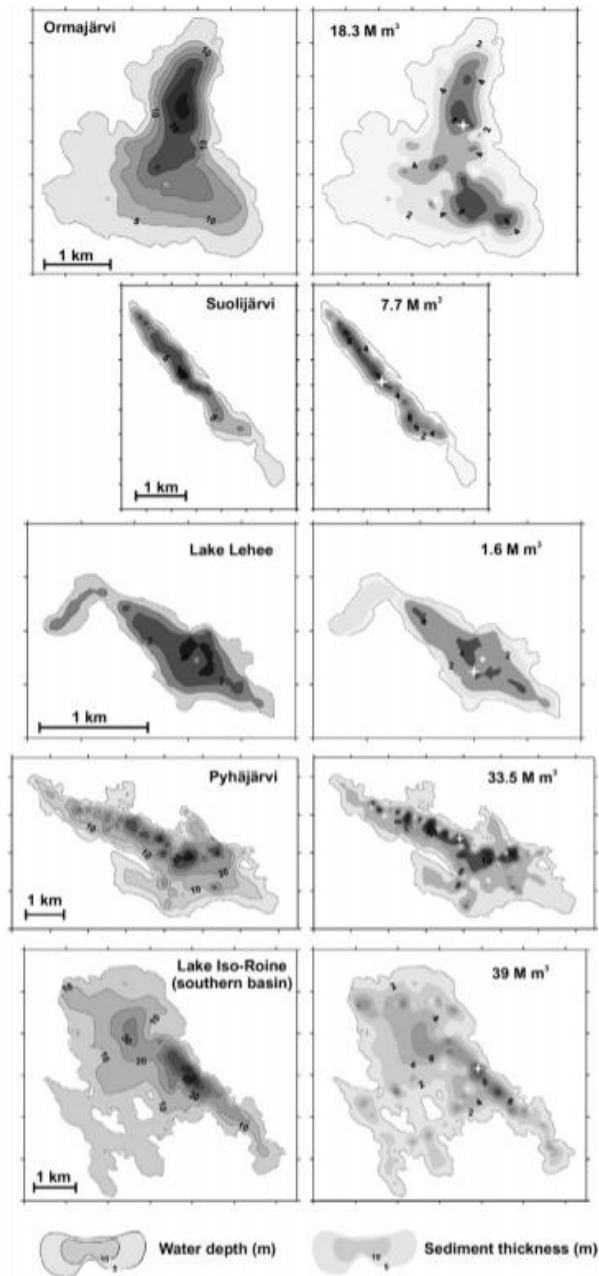
Kuva 7. Nuasjärven syvänteestä 2017 otettu sedimenttinäyte, jossa erottuu selvästi alinna lähes luonnontilainen vaalea osa, joka vaihettuu tummemmaksi (teollinen aikakausi) ja punertavaksi pinnalta. Tumma osa sisältää mm. runsaasti sulfidista rikkiä, minkä vuoksi väri on mustaa. Pintaosan punertava väri johtuu raudan saostumisesta happellisesta vedestä. Putken sisäpinnalla näkyy, kuinka seinämäkitka on siirtänyt putken kontaktissa olevaa ainesta syvemmälle.



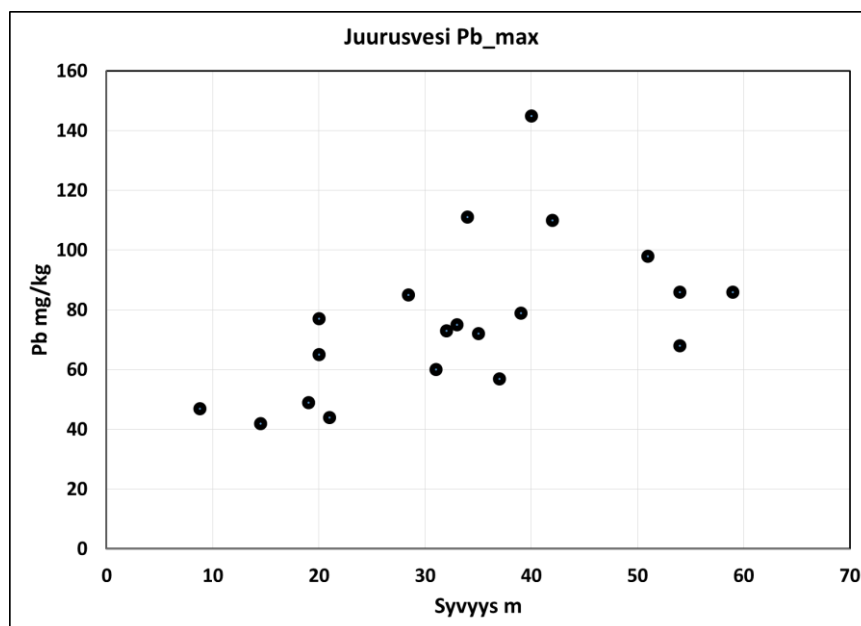
Kuva 8. Cesiumaktiivisuus (^{137}Cs) ja lyijypitoisuudet (Pb) Pohjois-Kallaveden sedimenttiprofiilissa. v. 1986 aikana syntynyt ^{137}Cs -maksimi on 27 cm syvyydellä ja Pb-maksimi 34 cm syvyydellä. Lyijyttömään polttoaineeseen siirtyminen 1980-luvulla vähensi ilmaperäisen lyijyn laskeumaa maailmanlaajuisesti.

Järvaltaaseen kulkeutuessaan ainekset/kuormitus sedimentoituu ja fokuoituu pääsääntöisesti altaan syvimpiin kohtiin (Kansanen ym. 1991, Kuva 9) ja samalla useiden useiden raskasmetallien pitoisuudet lisääntyvät syvyyden myötä (Kuva 10). Altaiden monimuotoisuudesta johtuen akkumulaatioalue ja sen laatu voivat kuitenkin vaihdella (vrt. Håkansson 2004, Fig. 3.25, Itkonen 1998) mutta sedimentoitumi-

nen on tehokkainta, jos syväne on pienialainen ja jyrkkäreunainen. Tällöin sedimenttiin voi syntyä selvää kerroksellisuutta tai jopa vuosilustoja. Pienissä syvyyksissä uudellekerrostuminen on voimakkainta ja kulkeutumisvyöhykkeen sedimenttiin ei juurikaan synny silminnähtävää kerroksellisuutta. Koska sedimentin rakenteeseen vaikuttaa pohjavirtausten lisäksi bioturbaatio, voi eräänlaisena yleissääntönä todeta, että veden kesäkerroksellisuuden syvyys edustaa tiettyä rajaa sedimentin rakenteen välillä (Zolitschka et al. 2015).

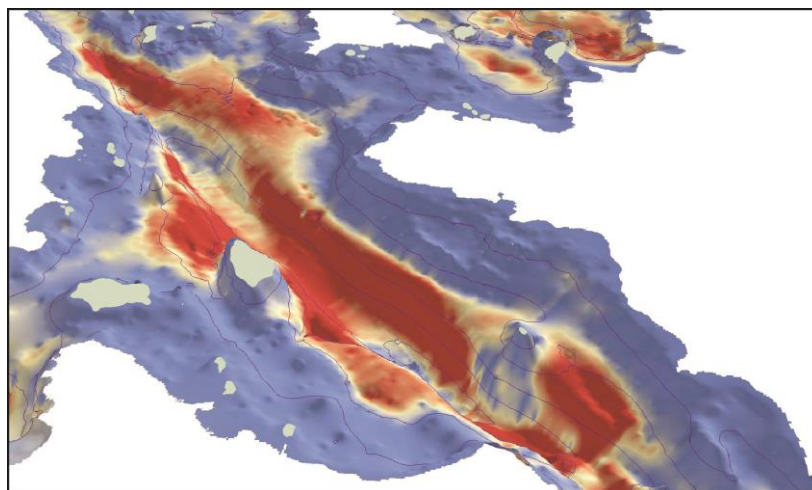


Kuva 9. Veden syvyys ja sedimentin paksuus viidessä Etelä-Suomalaisessa järvessä. Akkumulaationopeus on ollut voimakkainta järven syvänealueilla. (Valpola & Ojala 2006).



Kuva 10. Syvyyden ja Pb-maksimipitoisuuden välinen riippuvuus Siilinjärven Juurusvedellä (Vrt. Kuva 17). Suurimpia pitoisuuksia esiintyy altaan syvimmissä osissa. Arvot edustavat sedimentin sisällä (10–17 cm) olevia pitoisuuksia, jotka ovat syntyneet 1970-1980-luvuilla ilmaperäisten päästöjen vaikutuksesta. Sedimenttiprofiilit jaettu 1 cm mittaisiin osiin.

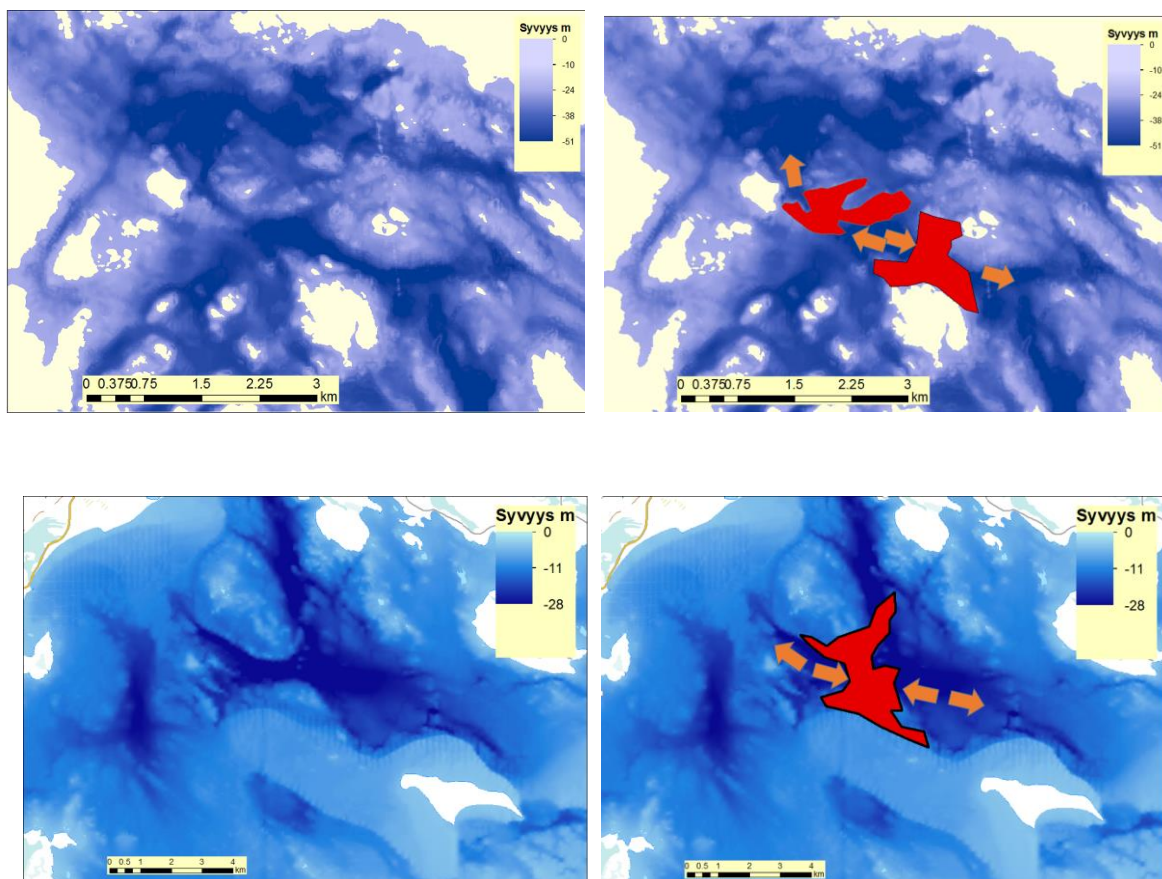
Pajusen (2004) mukaan suurissa järvissä akkumulaatiopohjan osuus on n. 30–40 %. Suurissa järvissä tuulten aiheuttamat pohjavirtaukset voivat kuitenkin aiheuttaa yllättäviä akkumulaatio/eroosiovaihteluita ja joskus on mahdollista, että altaan syvimät kohdat ovat eroosioalueita ja aines fokuoituu syvänteiden reunoille virtausten minimikohtiin (Kuva 11). On myös tapauksia, joissa metallikuormitus on kertynyt voimakkaimmin altaan matalille (< 4 m) alueille (Bindler et al. 2001a).



Kuva 11. 3D-esitys Pyhäsalmen Pyhäjärven sedimentti/eroosioalueista. Kuvan mukaan altaan syvimät alueet edustavat eroosioalueita kun taas syvänteen keskiosan rinteessä esiintyy suuria akkumulaationopeuksia. Jakauma on syntynyt pitkittäin syvänteessä virtaavien pohjavirtausten vaikutuksesta.

Suuri osa Suomen järvistä on syntynyt luode-kaakko-suuntaisiin ruhjevyöhykkeisiin, joten niille on ominaista tuulten aiheuttaman aallokon ja voimakkaimpien pohjavirtausten eteneminen juuri tässä suunnassa. Mikäli pitkänomaisessa altaassa esiintyy kapenemia tai kynnyksiä, pyrkii virtausnopeus lisääntymään niissä, mikä lisää pohjaeroosion voimakkuutta. Tässä tapauksessa, vaikka pohjan syvyys

olisi suuri, pohjavirtaukset erodoivat sedimentin pois. (Kuva 12). Tällöin syvänteessä esiintyy liejun tilalla rauta-mangaanisaostumia.

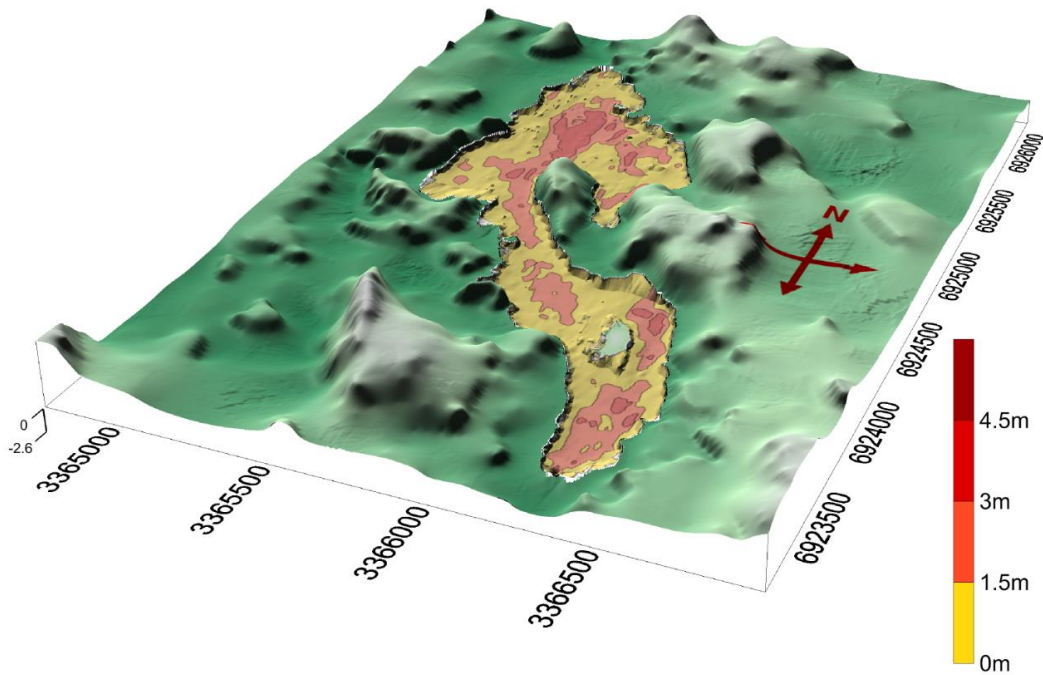


Kuva 12. Eroosioalueet (punaisella) Pohjois-Kallavedellä (ylempi) ja Oulujärven Ärjänselällä (alempi). Eroosioalueet sijaitsevat pitkänomaisten syvänteiden kapeimmissa kohdissa, missä itä-länsi-suuntaisten pohjavirtausten nopeudet kasvavat ja siten estävät sedimentin akkumuloitumisen.

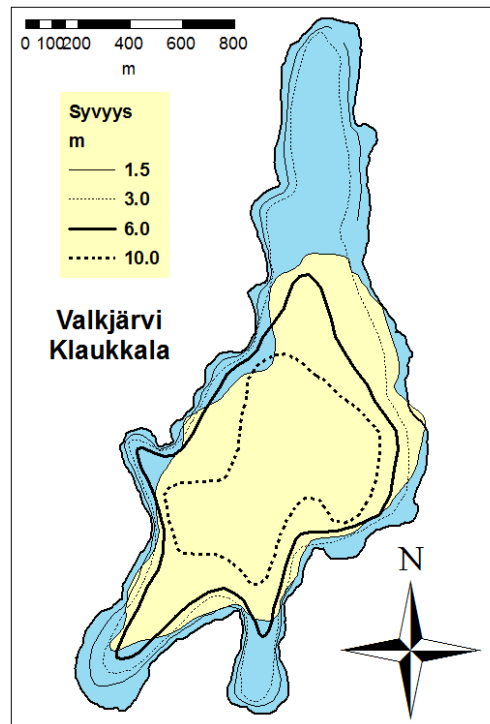
Toinen pitkänomaiselle altaalle tyypillinen piirre on eroosioalueen sijoittuminen pitkänomaisiin päätyihin. Tämä siksi, että veden virtausnopeus on suurin altaan pituussuunnassa, jolloin vesi pakkautuu voimakkaimmin pitkänomaiseen päätyyn ja synnyttää pohjanläheistä turbulenssia. Samasta syystä puoliympyrän muotoisessa lahdessa eroosioalue sijoittuu todennäköisimmin lahden keskikohtaan.

Mikäli eroosio/akkumulaatioalueen raja määräytyy pohjavirtausten mukaan, on mahdollista, että tuulten suunnan ja voimakkuuden muuttuessa tai vedenpinnan säännöstelyn myötä on myös eroosio/akkumulaatioalueen raja muuttunut vuosikymmenten saatossa. Tällöin eroosioalueelle on alkanut akkumuloitua liejua, ja voi syntyä kerrossarja, jossa rauta-mangaaninoduleja sisältävän kerroksen päällä on vaihtelevan paksuinen kerros liejua.

Kuitenkin pienissä järävissä on akkumulaatioalueen osuus yleensä hyvin suuri ja usein liejun kertyminen alkaa lähes välittömästi rannasta (Kuva 13). Paikoin näyttää, että akkumulaatioalueen yläraja sijoittuu pienissä järävissä keskisyvyyden vaiheille (Valkjärvi, Kuva 14). Käytännön esimerkkejä sedimentaatiomallinnuksista on laatinut Itkonen (2013b, 2014).



Kuva 13. 3D-esitys liejun paksuudesta Keuruun Martinjärveltä (Kauppila et al. 2016).



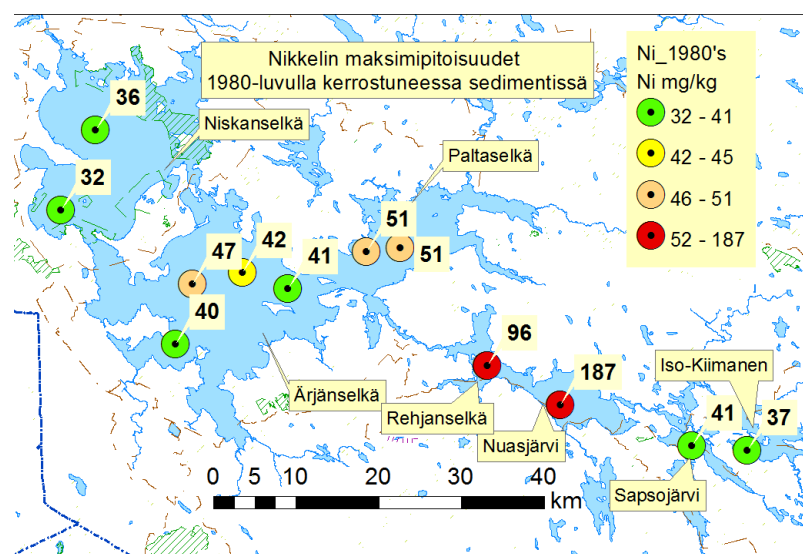
Kuva 14. Liejun (keltainen) esiintyminen Valkjärvi Klaukkalassa. Liejun akkumulaatioalue alkaa n. 6 m syvyydellä, joka on järven keski­syvyys.

Kaivostoiminnasta on kertynyt erilaisia metallipäästöjä sedimentin pintaosiin. Suomessa toimineet kaivokset ovat suurimmaksi osaksi sulfidisia monimetallikaivoksia, minkä vuoksi niiden alapuolisissa vesistöissä on yleisimmin kohonneena yksi tai useampi metalli (Co, Cu, Ni ja Zn) ja rikki. Pistemäisestä

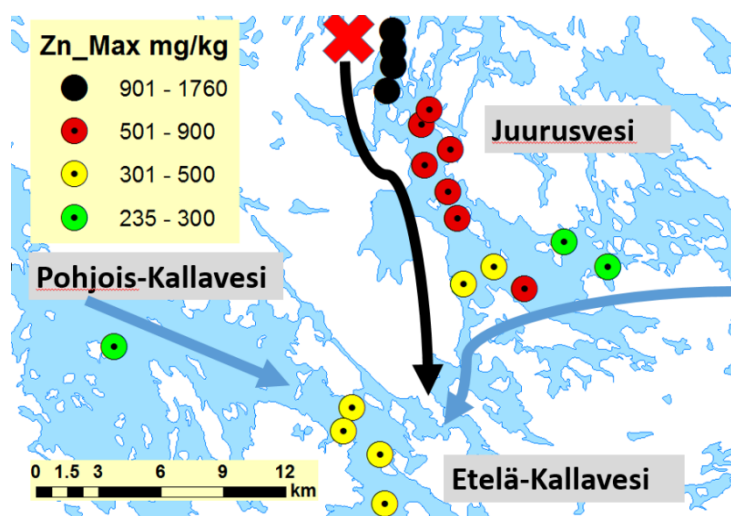
lähteestä tuleva kuormitus näkyy luonnollisesti voimakkaimpana kuormituslähteen läheisyydessä ja/tai pienissä järvissä mutta pitoisuudet pienenevät siirryttäessä suurempiin vesistöihin johtuen tehokkaammasta sekoittumisesta ja laimenemisesta (Kuvat 15 ja 16, Håkansson 2004, Fig. 3.41) Kuormituksen leviäminen järvioltaassa on kuitenkin tehokasta, joten kuormitus näkyy todennäköisesti ainakin jossakin määrin koko järven alueella, vaikka kuormituslähte sijaitsee lähellä luusuaa (Kuva 18). Avoimessa altaassa leviäminen on tasaisinta, mutta altaan rikkonaisuuden lisääntyessä kuormitus jää parhaiten paikallisen kuormituslähteen tai veden kulkeutumisreitit läheisyyteen. Virtauksen voimistuessa, päästöjen kulkeutuminen reittivesistöissä ylävirtaan on kuitenkin rajallista (Kuva 17).



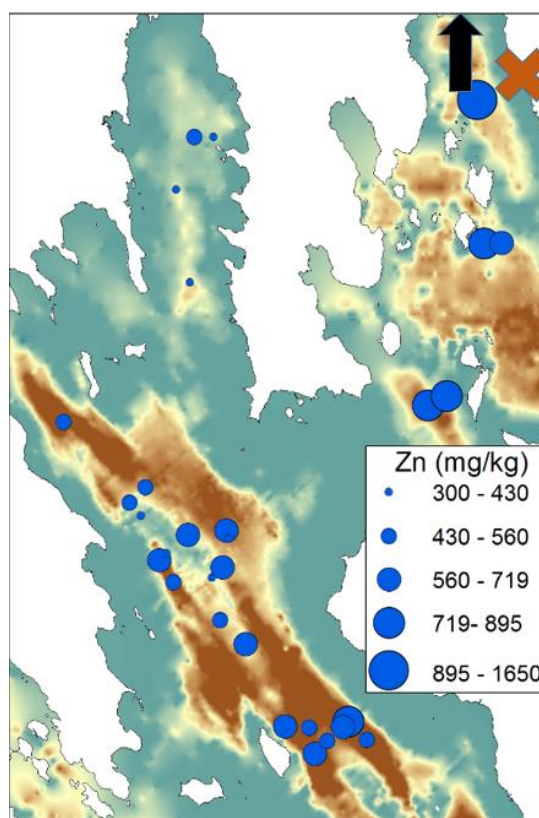
Kuva 15. Nikkelipitoisuudet sedimentin pintaosassa (0–2 cm) v. 2015. Näytteet kerätty Talvivaaran kaivoksen velvoitetarkkailutuloksista (Terrafame Oy, 2016). Tulosten mukaan suurimpia pitoisuuksia esiintyy pienissä ja kaivoksen läheisyydessä olevissa järvissä. Etäisyyden kasvaessa pitoisuudet pienenevät kohti alavirtaa.



Kuva 16. Järvisedimenttien maksimi nikkelpitoisuudet (Ni) 1980-luvulla kerrostuneessa sedimenttiaineksessa. Kuvan mukaan itäpuoleisissa Sapsojärvessä ja Iso-Kiimasessa nikkelpitoisuus on taustan tasolla: n. 39 mg/kg. Nuasjärven kohdalla nikkelpitoisuus kohosi kaivostoiminnan johdosta maksimissaan tasolle 187 mg/kg. Siirryttäessä Nuasjärven itäpuolelta Rehjänselälle ja edelleen Oulujärven Paltaselälle maksiminikkelipitoisuudet ovat jo puolittuneet molemmilla kerroilla. Arjänselälle ja Niskanselälle siirryttäessä nikkelpitoisuudet ovat jo luontaisella tasolla.

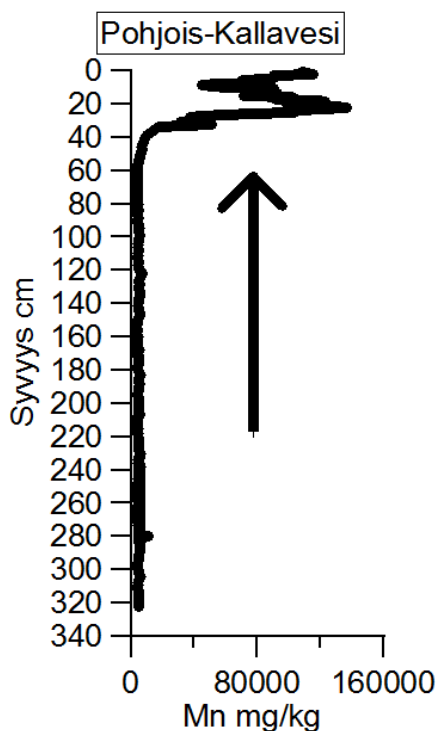


Kuva 17. Sinkin maksimisinkkipitoisuuksien esiintyminen Juurusvedellä ja Kallavedellä. Siilinjärven rikkihappotehtaan läjitysalueella olevasta pasutekasasta (punainen rasti) on kulkeutunut ja sedimentoitunut sinkkipitoista ainesta Juurusveteen n. 30 v. sitten, joten maksimipitoisuudet esiintyvät n. 10–17 cm syvyydellä sedimentin pinnasta. Suurimpia pitoisuuksia tavataan kaivoksen läheisyydessä, mutta pitoisuudet pienenevät etelään päin. Kuormitus etenee Juurusvedeltä Etelä-Kallavedelle (musta nuoli), jossa esiintyy vielä hieman kohonneita sinkkipitoisuuksia. Juurusveden itäosa ja Pohjois-Kallavesi edustavat tausta-alueita, joista vedet virtaavat Etelä-Kallaveteen (siniset nuolet). Kuvassa 10 esitetty aineisto edustaa Juurusveden alueelta kerättyjä sedimentinäytteitä.



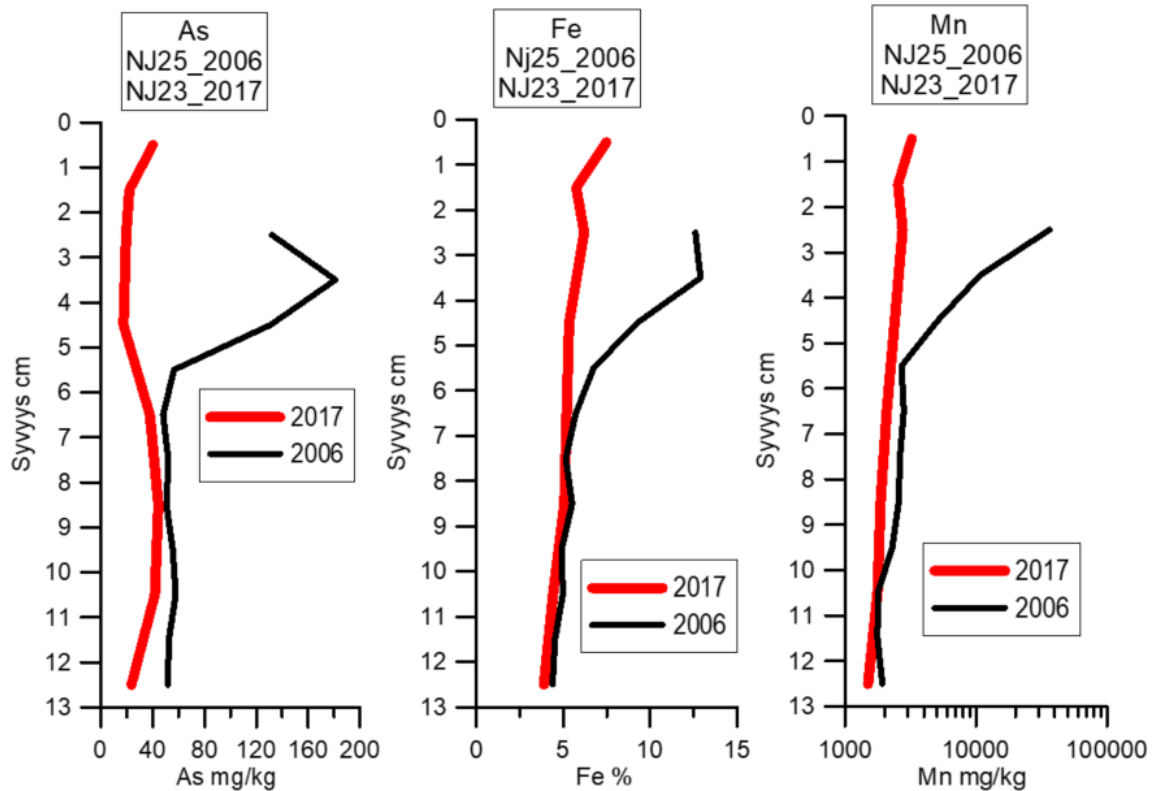
Kuva 18. Sinkkipitoisuudet (Zn) sedimentin pintaosassa Pyhäsalmen Pyhäjärvellä. Sinkki on peräisin Pyhäsalmen kaivokselta (punainen rasti) lähellä järven luusuaa (musta nuoli). Vaikka kuormitus on kohdistunut lähelle luusuaa, on sinkkiä sisältävää ainesta kulkeutunut käytännössä koko järven alueelle. Järvisedimenttien sinkkipitoisuus tausta-alueella on 260 mg/kg. Pohjakartta kuvaa sedimenttiaineksen paksuutta (vrt. kuva 11).

Vaikka suuri osa järveen kulkeutuneesta kuormituksesta on kiinteänä partikkelimuodossa (happoliukoinen, EPA 3051), on siitä kuitenkin osa helposti liukenevassa, ei-kiteisessä muodossa (Kuva 23). Partikkeleihin sitoutunut kidemuotoinen aines jää sedimentoitumisen jälkeen paikalleen, mutta helppoliukoinen fraktio osallistuu sedimentissä tapahtuviin reaktioihin, muuttavat olomuotoaan ja mahdollisesti diffundoituvat kohti sedimentin pintaa. Mm. rauta, mangaani ja fosfori kulkeutuvat kohti sedimentin pintaa ja keskittyvät siihen suuriksi pitoisuuksiksi. Hyvän happitilanteen omaavissa järvissä suurimmat pitoisuudet sijoittuvat yleensä sedimentin pintaan n. 1 cm kerrokseksi, mutta joskus Mn:n rikastumisvyöhyke voi olla useiden cm:n vahvuinen (Kuva 19).



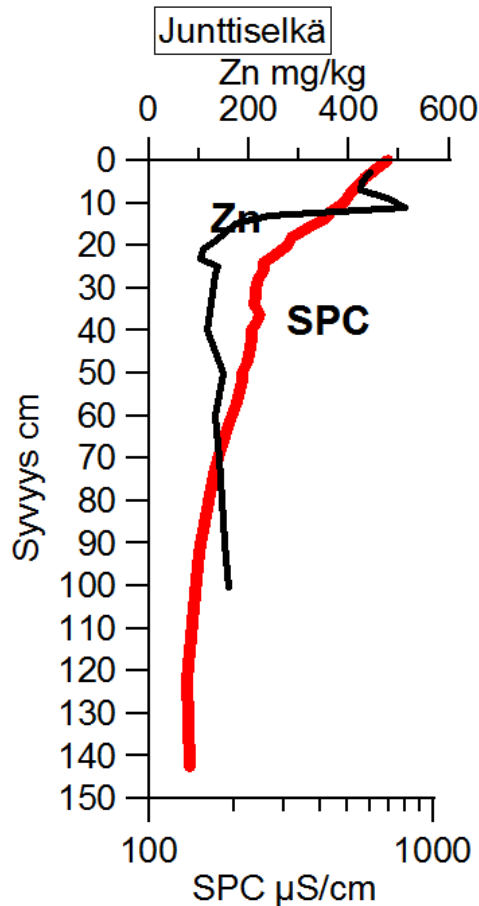
Kuva 19. Mangaanipitoisuudet Pohjois-Kallaveden sedimenttiprofiilissa. Mangaani on diffundoitunut alemmista sedimenttikerroksista kohti pintaa (nuoli), jolloin suurimmat pitoisuudet esiintyvät sedimentin pinnassa 0–30 cm syvyydellä.

Alkuaineiden pidättyminen/rikastuminen sedimentin pintaosaan saattaa kuitenkin estyä jos alusvesi muuttuu hapettomaksi tai sulfaattikuormitus lisääntyy. Tällaisia alkuaineita ovat As, Fe, Hg, Mn, P ja Zn. Tällöin sedimenttiprofiilin tyypilliset alkuainemaksimit pintaosassa ovat loiventuneet, mikä tarkoittaa aineiden lisääntyntä diffundoitumista sedimentistä alusveteen (Kuva 20).



Kuva 20. Nuasjärven sedimenttiprofiileja vuosilta 2006 ja 2017. Näytteenotokohdat sijaitsevat syvänteessä missä on velvoitetarkkailupiste Nj23 (Mäkinen 2017). Alusvedestä tehdyn mittaussarjan mukaan sulfaattikuormitus on alkanut syvänteessä jo 1990 luvun alkupuolella, mutta kohonneita Mn-pitoisuuksia on todettu alusvedessä vasta v. 2009 ja sen jälkeen. Mn on siten pystynyt sitoutumaan v. 2006 vielä sedimenttiin, jolloin pintaosassa esiintyy tyypillinen As, Fe ja Mn-pitoisuusmaksimi. V. 2017 sulfaattikuormitus on kestänyt jo pitkään, minkä seurauksena sedimentissä ylöspäin diffundoituvat ainekset eivät ole enää sitoutuneet sedimentin pintaosaan pitoisuusmaksimeiksi vaan ovat kulkeutuneet sedimentistä alusveteen. Muutos näkyy vertikaalisen pitoisuusgradientin loivenemisena. Näyteprofiilien vertikaalinen asema on sidottu 1980-luvulle ajoittuvan Ni-maksimin mukaan. V. 2006 Ni-maksimi on ollut 4–5 cm syvyydessä ja v. 2017 se on ollut Syvyysväliillä 5–7 cm.

Toisaalta on mahdollista, että suuren kuormituksen vuoksi osa alkuaineista diffundoituu sedimentin sisään syvemmälle, kuin mitä ainesta on partikkelimuodossa hautautunut (Kuva 21). Helpoimmin syväälle huokosvedeen diffundoituvia alkuaineita ovat Ca, Na ja rikki tietyissä olosuhteissa. Vähiten mobiili alkuaine on Pb. Huokosvedessä tapahtuvia muutoksia edesauttaa mm. veden ja sedimentin lämpötilaeroihin pohjautuva konvektio (Lappalainen 1982). Koska sedimentin pintaosa on vuorovaikutuksessa yläpuolisen veden kanssa, heijastuvat vuodenaikaismuutokset alusveden ja sitä kautta sedimentin helpoliukoisten faasien ja huokosveden koostumukseen. Hapettomana ajanjaksona redox-sensitiivisten aineiden liukoisuus sedimentissä kasvaa ja ne pyrkivät diffundoitumaan sedimentistä veteen (vrt. Kuva 19), mutta toisaalta voimakas alusvedestä tuleva kuormitus pyrkii kohottamaan huokosveden pitoisuuksia (vrt. ed.)



Kuva 21. Pyhäsalmen kaivoksen sinkkikuormitus (Zn, musta) näkyy sedimentin pintaosassa n. 15 cm yläpuolella kohonneina pitoisuuksina kiintoaineksessa. Sähkönjohtavuus (SPC, punainen) sen sijaan on taustastaan nähden koholla noin 100 cm syvyyteen saakka, mikä osoittaa kaivosvesien mukana tulleiden elektrolyyttien suotautuneen syvemmälle, vaikka kaivoskuormitteen kiintoaineksen sedimentaatioisyvyys on rajoittuu pintaosiin.

1.3 Metallien pitoisuustasojen geokemiallista taustaa

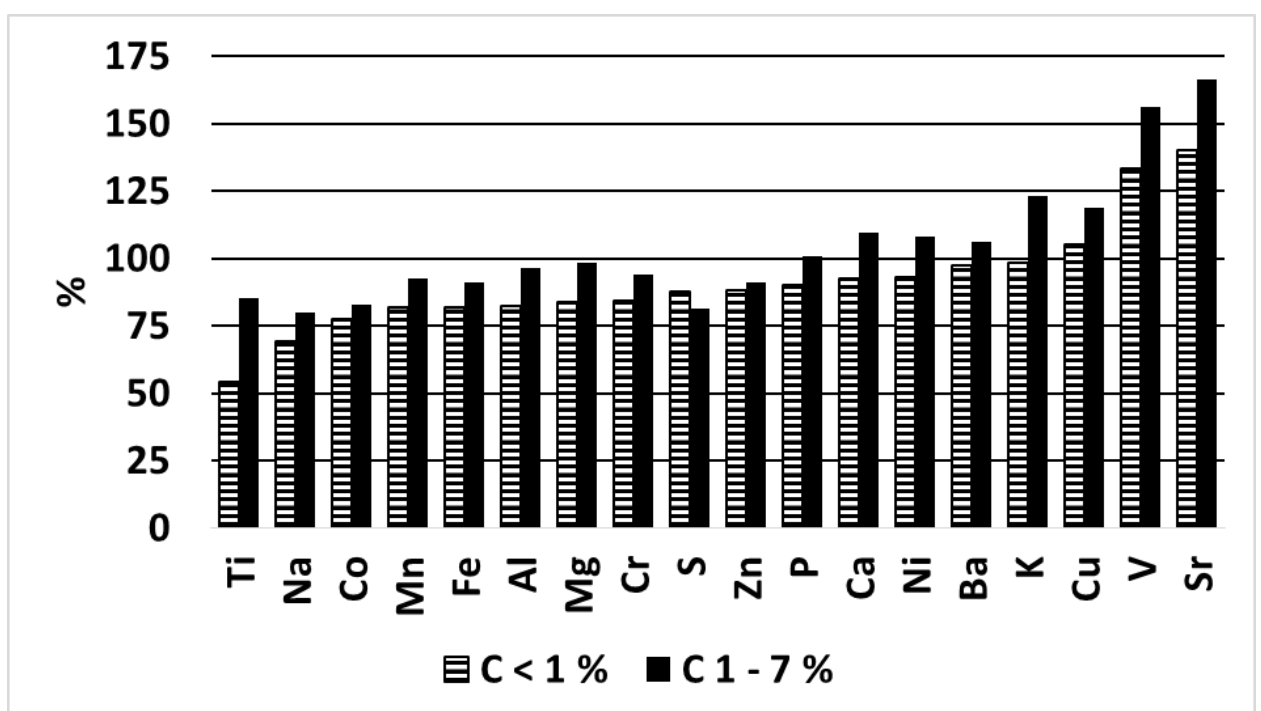
Sedimentin geokemiallinen laadun arviointi perustuu alkuaineiden pitoisuuksiin, joita suhteutetaan tiettyihin raja-arvoihin. Laadunarvioinnin perusteet vaihtelevat analyysimenetelmien mukaan, ja ne korostavat eri asioita. Yleisimmin laadunormit perustuvat totaaliuuttoon (perkloorihappo/fluorivetyhappouutto, ISO 14869-1:2001, Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002) tai osittaisuuttoon (kuningasvesi tai typpihappouutto, EPA3051).

Koska sedimentin laatuun vaikuttavat sekä päästöt että luontainen vaihtelu, on tarkastelussa otettava huomioon muutamia sedimentin alkuperään, raakokoon ja geokemiallisen koostumusvaihteluun liittyviä tekijöitä. Lähtökohtaisestihan Suomen järvisedimenttien mineraaliaines on peräisin jääkausien aikana kerrostuneesta moreenista, minkä vuoksi niillä on monia yhteisiä geokemiallisia ja mineralogisia ominaisuuksia.

Ensinnäkin moreenin hienoaineksessa useiden ympäristöseurannan kannalta tärkeitten metallien osuus osittaisuutossa on n. puolet suhteessa totaaliuuttoon (Koljonen 1992). Toisekseen happoliukoisten alkuaineiden pitoisuudet Suomen järvisedimenttien pintaosassa ovat hieman suurempia kuin moreenin hienoaineksessa (< 0.06 mm) keskimäärin. Fe ja Mn:n suuret pitoisuudet sedimentissä selittyvät osin myös saostumisreaktioiden kautta. Kuitenkin muutamien alkuaineiden osalta (Mg, K, Cu ja Ni) pitoisuudet ovat samaa luokkaa (Mäkinen 2004). Erot johtuvat raakoon vaihteluista, sillä moreenin hienoaineksessa

(< 0,06 mm) savespitoisuus on suurimmaksi osaksi 5–20 % (Lintinen 1995) kun taas järvisedimenteissä mineraaliaineksen savespitoisuus on keskimäärin 56 % (Kuvat 24 ja 25, Pajunen 2004). GTK:n keräämän maaperäaineiston mukaan Lahden pohjoispuoleisella alueella olevien hienorakeisten sedimenttien savespitoisuus on keskimäärin 25 % (Mäkinen 2004, Fig. 13). Rantataron (1996) mukaan postglasiaali ja merivaiheen sedimenteissä saveksen määrä on 48–80 % ja osittaisuutolla määritettyjen metallipitoisuuksien osuus kokonaispitoisuudesta on n. 60–90 %. Voidaan siten todeta, että raekoko vaikuttaa merkittävimmin koostumukseen niin moreenin hienoaineksessa kuin veteen kerrostuneissa sedimenteissä ja että osittaisuutolla määritetyt järvisedimenttien pitoisuudet ovat totaaliuuttoon verrattuna alhaisempia. Kuitenkin Smedes et al. (2000) mukaan hienorakeisten sedimenttien metallipitoisuudet ovat joskus lähes samat, käytettäessä joko kokonais- tai osittaisuuttoa (EPA3051). Ruotsin merisedimenteissä totaaliuutosta määritetyt Co, Cr ja Ni-pitoisuudet ovat 14, 80 ja 33 mg/kg, ja vastaavat pitoisuudet typpihappoutolla ovat 12, 40 ja 30 mg/kg (Swedish Environmental Protection Agency, 2000b, Table 34).

Suomessa metallien riskitasojen arviointiin on käytetty osittaisuuttoa sekä maaperä- että sedimenttiaineksessa, koska näin korostuu ei-silikaattisen aineksen osuus. Tarkoituksesta riippuen uuttomenetelmät ovat kuitenkin erilaiset, sillä PIMA-asetuksen mukaiset raja-arvot määritetään kuningasvesiuutolla (Ympäristöhallinnon ohjeita 2014) ja ruoppattavien/läjitettyjen sedimenttien ohjearvot perustuvat typpihappouttoon (Ympäristöhallinnon ohjeita 2015). Osittaisuuttomenetelmän valinta vaikuttaa kuitenkin tulokseen, koska typpihappoutolla määritetyt metallipitoisuudet ovat joko pienempiä tai suurempia verrattuna kuningasvesiuutolla saatuihin pitoisuuksiin (Kuva 22, Taulukko 2). Eri osittaisuutolla määritetyt pitoisuustasot järvisedimenteillä eivät siten ole täysin vertailukelpoisia. Lisäksi mainittakoon, että ruoppaus/läjitysohjeessa typpihappoutolla mitatut pitoisuudet suhteutetaan standardisedimentin koostumukseen.



Kuva 22. Typpihappoutolla määritettyjen alkuainepitoisuuksien %-osuus kuningasvesiuutolla määritetyistä pitoisuuksista (Vrt. Taulukko 2).

Taulukko 2. Järvisedimenttien pitoisuuksia typpihappoutolla (X_T, mg/gk, n = 19) kuningasvesiuutolla (X_K, mg/kg, n = 13) määritettynä. Näytteet jaettu kahteen ryhmään: kuroutumista edeltävä (C < 1%) ja kuroutumisen jälkeinen ajanjakso (C > 1 %). Luontaista ainesta edustavat sedimenttinäytteet Pyhäsalmen Pyhäjärveltä (Pajunen 2004). Typpihappoutolla määritettyjen pitoisuuksien keskiarvotaso suhteessa (%) kuningasvesiuutolla määritettyyn tasoon kuvassa 22.

	Al_T	Ba_T	Ca_T	Co_T	Cr_T	Cu_T	Fe_T	K_T	Mg_T
C ≥ 1 %	23284	183	6081	13	55	37	32900	4888	9053
C < 1%	24238	162	7086	16	61	42	36777	5987	11675
	Mn_T	Na_T	Ni_T	P_T	S_T	Sr_T	Ti_T	V_T	Zn_T
C ≥ 1 %	736	546	31	1012	655	35	1337	61	103
C < 1%	662	662	33	753	169	37	1470	69	82

	Al_K	Ba_K	Ca_K	Co_K	Cr_K	Cu_K	Fe_K	K_K	Mg_K
C ≥ 1 %	24421	171	5709	16	60	31	36726	4158	9676
C < 1%	29446	166	7665	21	73	40	44977	6094	13992
	Mn_K	Na_K	Ni_K	P_K	S_K	Sr_K	Ti_K	V_K	Zn_K
C ≥ 1 %	796	705	29	1005	791	21	1857	41	112
C < 1%	806	952	35	848	195	26	2748	53	92

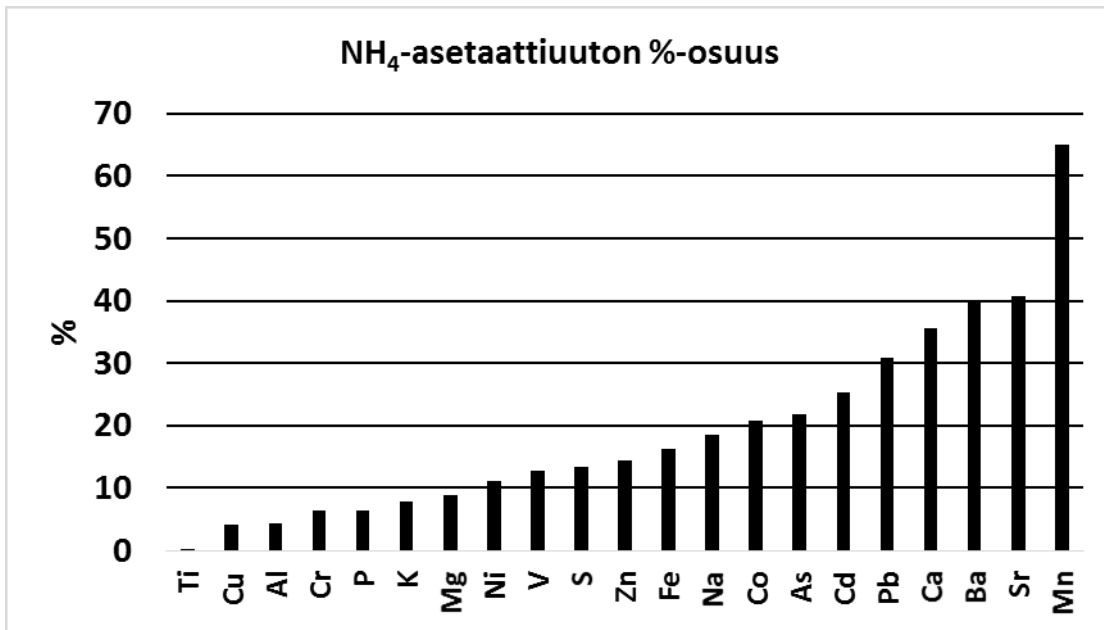
Myös Ruotsin järvisedimenttistandardit perustuvat typpihappoutolla määritettyihin pitoisuuksiin (Swedish Environmental Protection Agency, 2000a, 2000b). Voidaan yleisesti todeta, että Suomen järvisedimenteissä Cr, Cu ja Ni-pitoisuudet ovat suurempia kuin Ruotsissa (Taulukko 3). Sen sijaan Pb-pitoisuudet ovat Ruotsin pintasedimenteissä keskimäärin suurempia johtuen suuremmasta ilmakulkeutumisesta Keski-Euroopasta. Mainittakoon, että vedenlaatukartoituksen mukaan Suomen järvesivesissä on korkeammat Ni-pitoisuudet (Skjelkvåle ym. 2001), mikä on yhtenevä sedimenttiaineistojen suhteen.

Taulukko 3. Pintasedimenttien keskiarvokoostumukset Suomen ja Ruotsin järvissä. Aineisto GTK, Swedish Environmental Protection Agency, 2000a, Table 24.

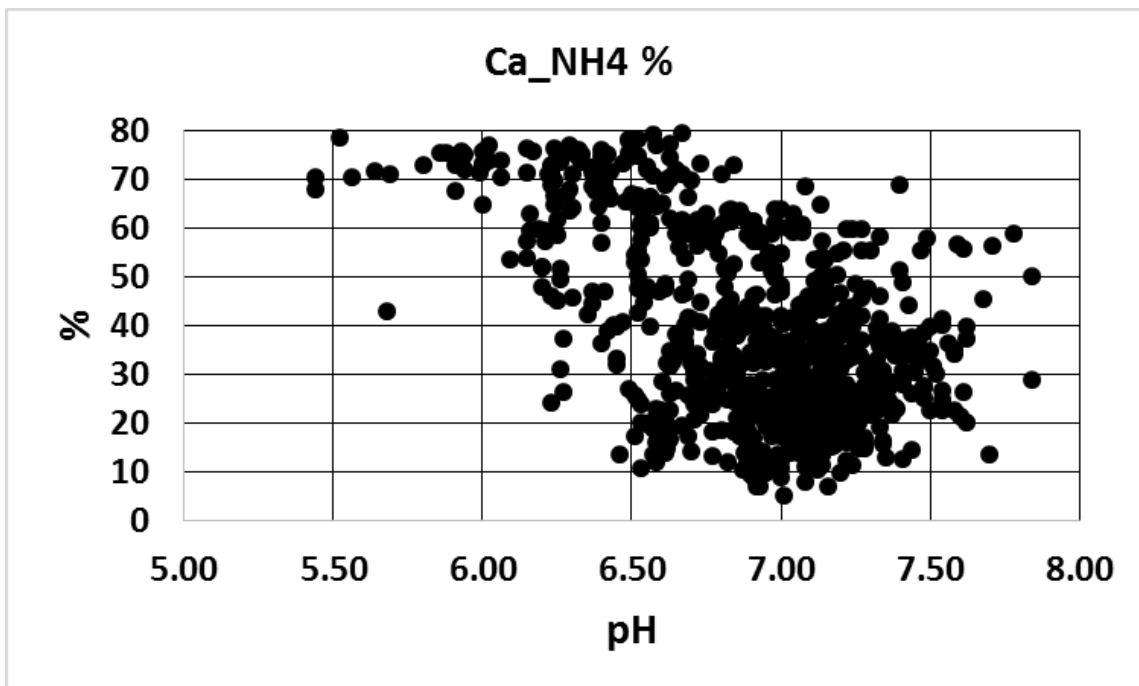
	As	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Hg	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Suomi, pintasedimentti			46	15	25	23	41		143
Ruotsi, pintasedimentti	10	1.1	15		18	10	65	0.15	195

Sedimenttianalytiikassa käytetään myös em. happouuttojen lisäksi vähäisemmän uuttopotentiaaloin omaavia menetelmiä. Eräs tällainen on SEM/AVS-menetelmä, jossa mitataan suolahappoon liukenevien fraktioiden pitoisuuksia. SEM- AVS-menetelmällä määritettyjen rikin ja metallien pitoisuudet Suomesta kerätyissä sedimenttinäytteissä on n. 50 % ja n. 23 % verrattuna happoliukoiseen fraktioon (Mäkinen & Kauppila 2013). Vastaavasta aineistosta NH₄-asetatiuutolla määritetyssä fraktiossa vastaavat arvot olivat 15 ja 11 % (Vrt. Kuva 23a).

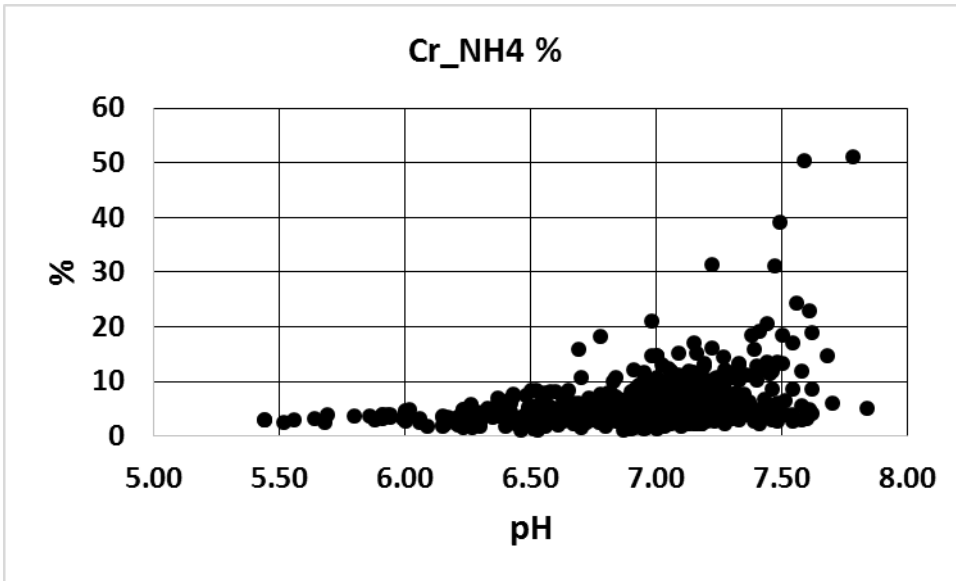
Hiilipitoisuudella, pH:lla ja sedimentin koostumuksella on riippuvuuksia myös alkuaineiden liukoisuusiin. Puolikiteinen, NH₄-asetatilla uutettu aines sisältää suhteellisesti eniten Ca, Ba, Sr ja Mn (Kuva 23a). Kuitenkin S:n ja useiden metallien NH₄-asetatilla uutetun aineksen %-osuus lisääntyy pH:n kasvaessa, mutta esim. Ca:n %-osuus pienenee (Kuvat 23b–23i). Pb:n NH₄-asetatilla uutetun aineksen %-osuus on suurimmillaan pH-välillä 6,5–7,0 (Kuva 23g).



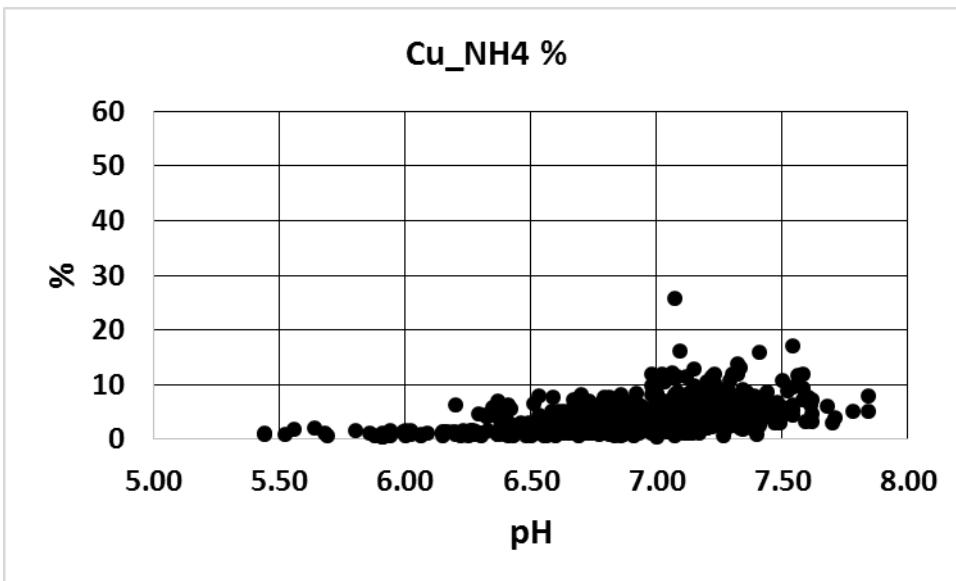
Kuva 23a. Ammoniumasetattiutolla määritettyjen alkuaineiden %-osuus typpihappoutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. 1M ammoniumasetattiutto, pH 4. Pohjois-Savon ja Kainuun järvistä kerätty sedimenttiaineisto, n = 924.



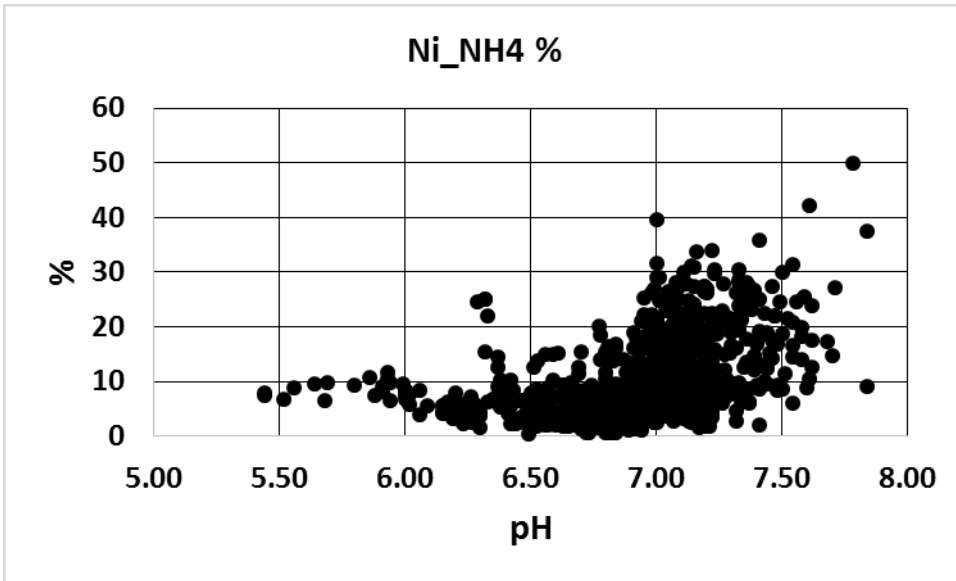
Kuva 23b. Ammoniumasetattiutolla määritetyn kalsiumin %-osuus typpihappoutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



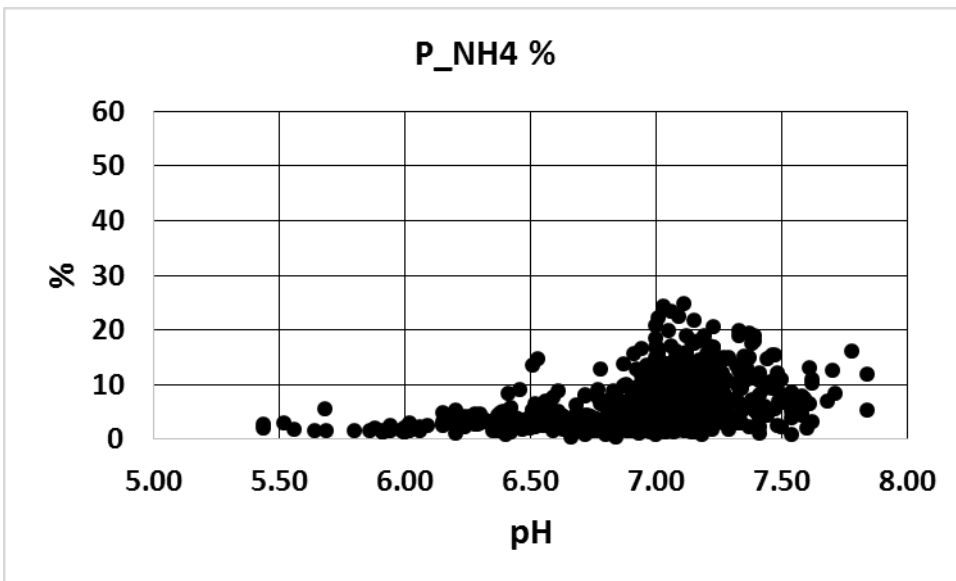
Kuva 23c. Ammoniumasetaattiutolla määritetyn kromin %-osuus typpihappouutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



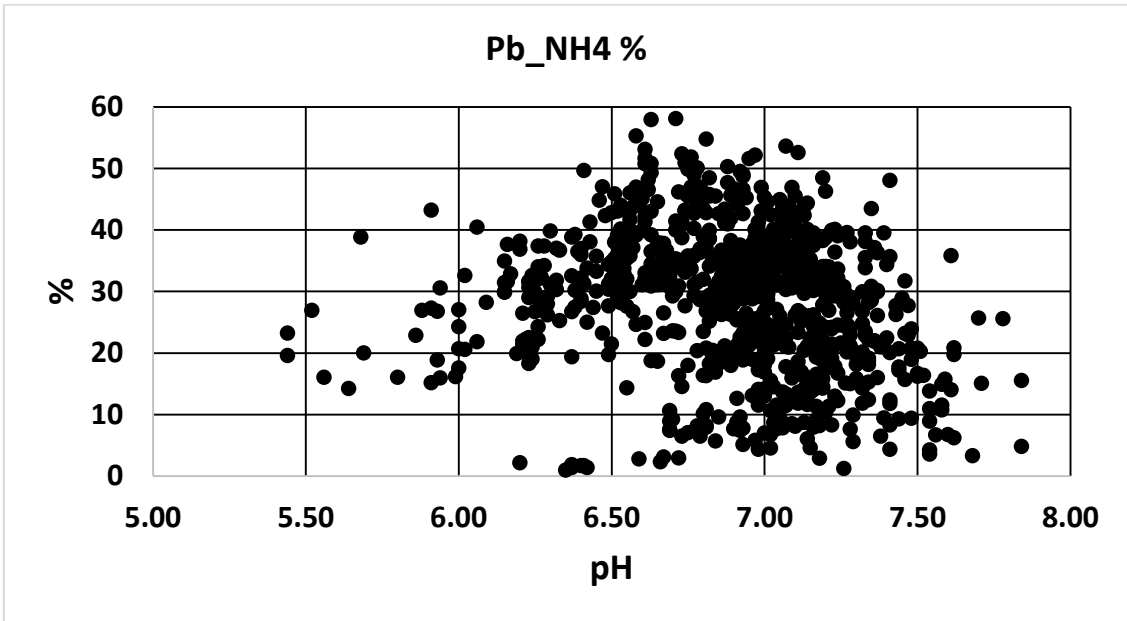
Kuva 23d. Ammoniumasetaattiutolla määritetyn kuparin %-osuus typpihappouutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



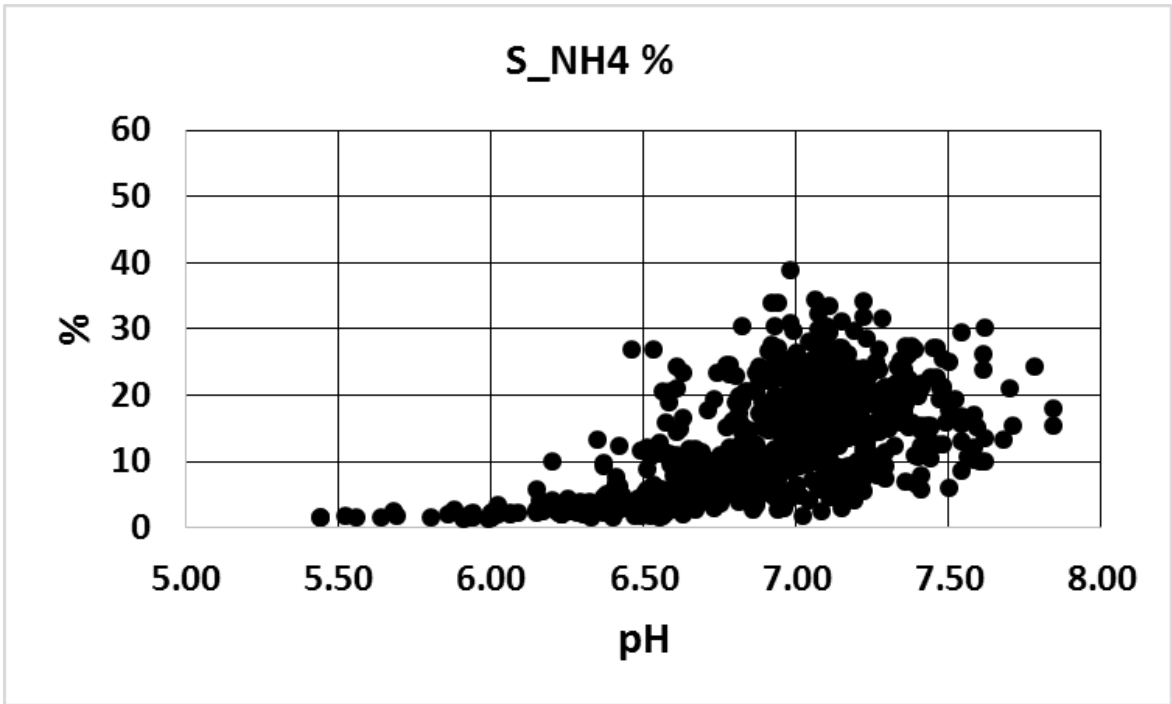
Kuva 23e. Ammoniumasetaattiutolla määritetyn nikkelin %-osuus typpihappoutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



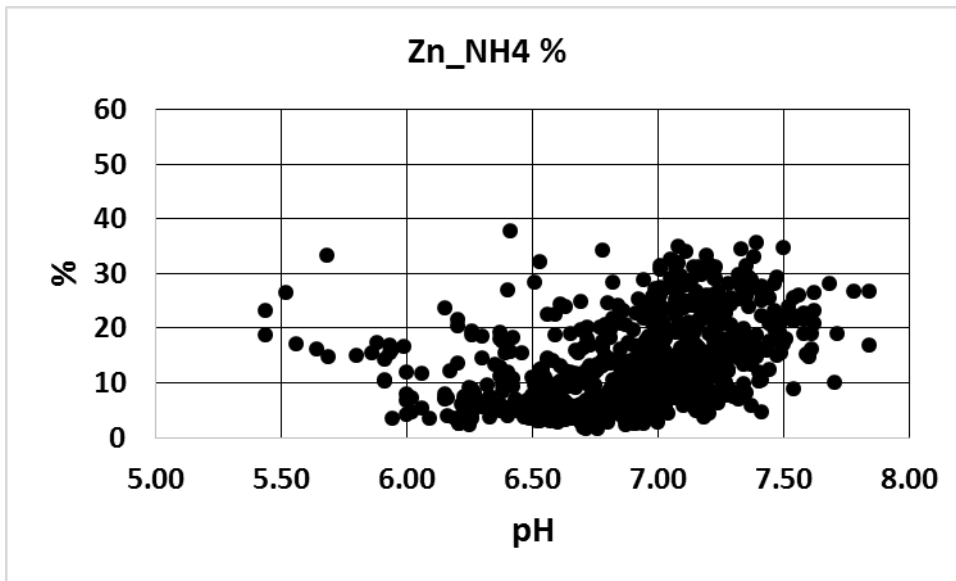
Kuva 23f. Ammoniumasetaattiutolla määritetyn fosforin %-osuus typpihappoutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



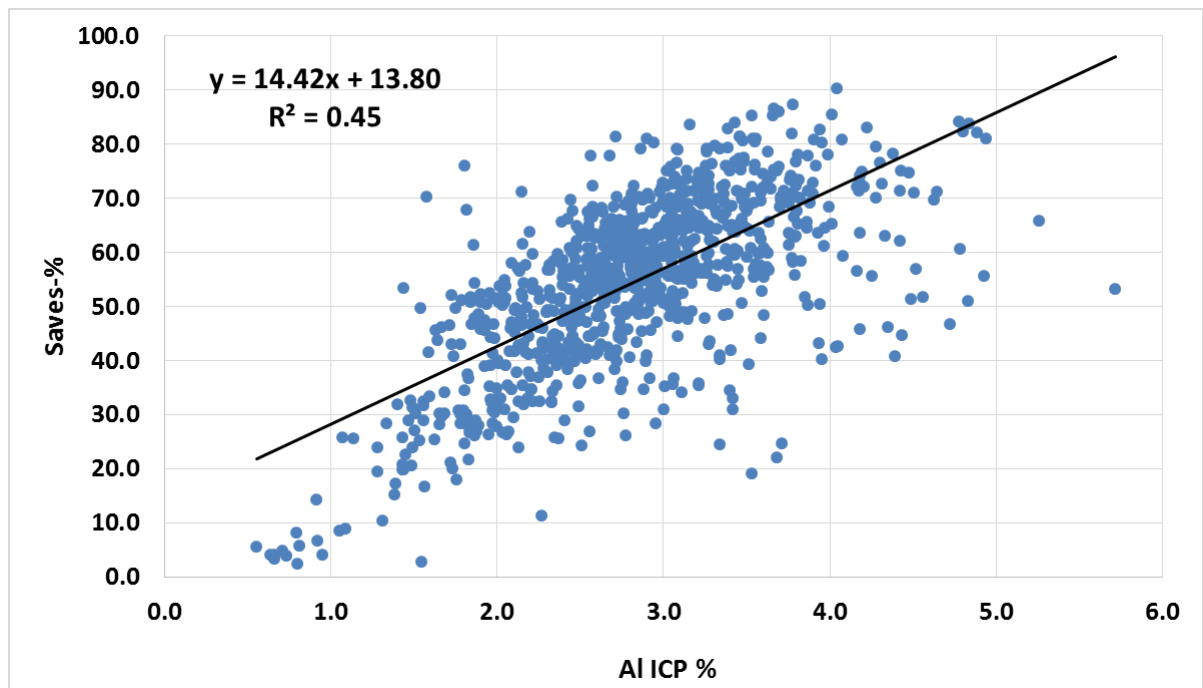
Kuva 23g. Ammoniumasetaattiuutolla määritetyn lyijyn %-osuus typpihappoutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



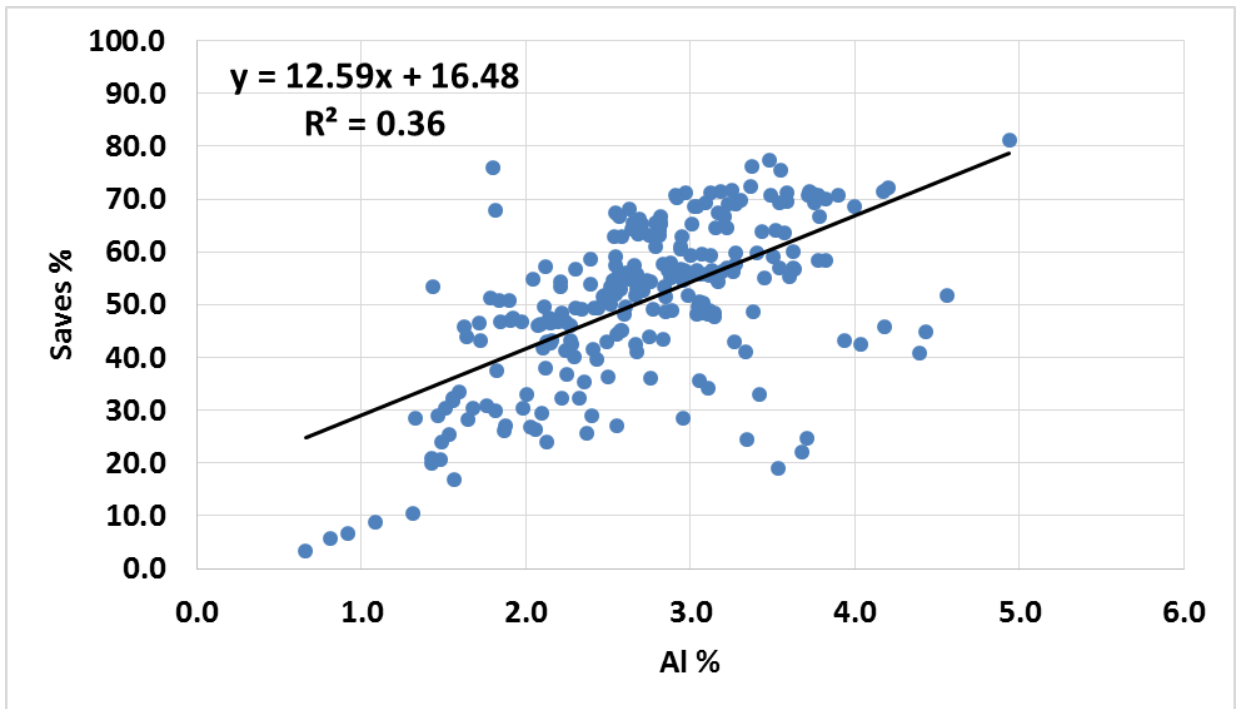
Kuva 23h. Ammoniumasetaattiuutolla määritetyn rikin %-osuus typpihappoutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



Kuva 23i. Ammoniumasetattiutolla määritetyn sinkin %-osuus typpihappuutolla (EPA 3051) määritetyistä pitoisuuksista. Vrt. Kuva 23a.



Kuva 24. Sedimentin savespitoisuuden (< 2 μm) ja alumiinipitoisuuden (Al ICP %) välinen riippuvuus. Saves- ja alumiinipitoisuudet on normeerattu koostumukseen, jossa orgaanisen aineksen määrä on 0 %. Aineistossa sekä ennen kuroutumista kerrostuneet sedimentit (C < 1 %) ja kuroutumisen jälkeen kerrostuneet sedimentit (C > 1 %). Savespitoisuuden mediaani on 56 %. Näytteiden happoliukoisten alkuaineiden pitoisuudet on määritetty EPA3051, menetelmällä, ja savespitoisuus sedigrafilla (Pajunen et al. 2000). n = 955.



Kuva 25. Sedimentin savespitoisuuden (< 2 μm) ja alumiinipitoisuuden (Al %) välinen riippuvuus. Savespitoisuuden mediaani on 53 %. Saves- ja alumiinipitoisuudet on normeerattu koostumukseen, jossa orgaanisen aineksen määrä on 0 %. Aineistossa kuroutumisen jälkeen kerrostuneet sedimentit (C > 1 %). n = 250.

KIRJALLISUUS

- Bindler, R., Renberg, I., Bränvall, M-L, Emteryd, O. & El-Daoushy, F., 2001a. A whole-basin study of sediment accumulation using stable lead isotopes and flyash particles in an acidified lake, Sweden. *Limnol. Oceanogr.*, 46(1), 2001, 178–188.
- Bindler, R., Olofsson, C., Renberg, I. & Frech, W., 2001b. Temporal trends in mercury accumulation in lake sediments in Sweden. *Water Air Soil Pollut. Focus* 1, 343–355.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Updated. In: Canadian Environmental Quality Guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. & Maynard, V., 1979: Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075-1090.
- Häkansson, L., 2004. Lakes: form and function. The Blacburn Press. ISBN-10: 1-930665-24-5.
- Itkonen, A., 1998. Geologian tutkimuskeskuksen järvisedimenttihankeeseen havaintopaikkojen valinnasta ja sedimenttikertymien laskennasta. Geologian tutkimuskeskus, Väli-Suomen aluetoimisto. Raportti 86/2018, www.gtk.fi
- Itkonen, A., 2013a. Itä-Suomen järvisedimenttien haitta-ainekartoitus. FCG, Suunnittelu ja Tekniikka. Etelä-Savon Elinkeino-, Liikenne- ja Ympäristökeskus, Pohjois-Savon Elinkeino-, Liikenne- ja Ympäristökeskus, Pohjois-Karjalan Elinkeino-, Liikenne- ja Ympäristökeskus. Tutkimusraportti 88 s.
- Itkonen, A., 2013b. Modeling of the Sedimentary Bottom Dynamics: Experiences from Finland. E-047, in: A.K. Bullard and E.A. Stern (Conference Chairs), Remediation of Contaminated Sediments—2013. Seventh International Conference on Remediation of Contaminated Sediments (Dallas, TX; February 4–7, 2013). ISBN 978-0-9819730-6-7, ©2013 Battelle Memorial Institute, Columbus, OH. www.battelle.org/sedimentscon.
- Itkonen, A., 2014. Ruoppausmassojen yhteisläjitys: pohjadynaaminen malli. FGC, Raportti, Turun Satama. P21763P001. <http://aleksis.naantali.fi/poytakirjat/kokous/20152398-1-1.PDF>
- Itkonen, A. & Salonen, V-P., 1994. The response of sedimentation in three varved lacustrine sequences to air temperature, precipitation and human impact. *Journal of Paleolimnology* 11, 323–332.
- Kansanen, P.H., Jaakkola, T., Kulmala, S. & Suutarinen, R., 1991. Sedimentation and distribution of gamma-emitting radionuclides in bottom sediments of southern Lake Päijänne, Finland, after the Chernobyl accident. *Hydrobiologia* 222, 121–140.
- Kauppila, T., 2006. Sediment-based study of the effects of decreasing mine water pollution on a heavily modified, nutrient enriched lake. *Journal of Paleolimnology* 35, 25–37.
- Kauppila, T., Ahokas, T., Nikolajev-Wikström, Mäkinen, J., Tammelin, M. & Meriläinen, J., 2016. Aquatic effects of peat extraction and peatland forest drainage: a comparative sediment study of two adjacent lakes in Central Finland. *Environmental Earth Sciences* 75, 1473.
- Kauppila, T., Mäkinen, J. & Solismaa, L., 2017. Sediment and pore water properties across the chemocline of a mine water-impacted boreal lake during winter stagnation and autumn overturn. In: Wolkersdorfer, C, Sartz, L., Sillanpää, M. & Häkkinen A (eds.) 13th International Mine Water Association Congress – Mine Water & Circular Economy, June 25–30, 2017 Lappeenranta, Finland.
- Koljonen, T., 1992. The Geochemical Atlas of Finland. Part 2: Till. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. & Salminen, R., 1996. Suomen Geokemian Atlas. osa 3: Ympäristökemia – purovedet ja –sedimentit. Geologian tutkimuskeskus 1996.
- Lappalainen, K. M., 1982. Convection in bottom sediments and its role in material exchange between water and sediments. *Hydrobiologia* 86, 105–108.
- Leppänen, J., Weckström, J. & Korhola, A., 2017. Multiple mining impacts induce widespread changes in ecosystem dynamics in a boreal lake. *Sci. Rep.* 7 (10581) <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11421-8>.
- Lintinen, P., 1995. Origin and physical characteristics of till fines in Finland. Geological Survey of Finland, Bulletin 379.
- Loukola-Ruskeeniemi, K., Uutela, A., Tenhola M. & Paukola T., 1998. Environmental impact of metalliferous black shales at Talvivaara in Finland, with indication of lake acidification 9000 years ago. *Journal of Geochemical Exploration* 64: 395-407
- Mannio, J., 2001. Responses of headwater lakes to air pollution changes in Finland. *Monographs of the Boreal Environment Research*, 18, 48 s.

- Mäkinen, J., (2003) Natural arsenic and lead concentration levels in Finnish lake sediments. In: Honkanen JO, Koponen PS (eds.) Sixth Finnish conference of environmental sciences. Joensuu, May 8–9, 2003. Current perspectives in environmental science and technology. Finnish society for environmental sciences, pp 84–87.
- Mäkinen, J., 2004. A comparison of the geochemistry of aquatic sediments and the fine (<63 µm) till fraction in Finland. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5, 2005, 159–167.
- Mäkinen, J. & Pajunen, H., 2005. Correlation of carbon with acid-soluble elements in Finnish lake sediments: two opposite composition trends. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5, 169–181.
- Mäkinen, J., 2015. Main geochemical characteristics of boreal high humus catchment/lake sediment system. Goldschmidt Congress, 2015. Prague.
- Mäkinen J., 2017. Terrafame Oy:n purkuvesien leviäminen ja käyttäytyminen Sotkamon Nuasjärvellä. Geologian tutkimuskeskus GTK/69/03.01/2017 50404-40098.
- Mäkinen, J., Kauppila, T., Loukola-Ruskeeniemi, K., Mattila, J. & Miettinen, J., 2010. Impacts of point source and diffuse metal and nutrient loading on three northern boreal lakes. *Journal of Geochemical Exploration* 104, 47–60.
- Mäkinen, J. & Kauppila, T., 2013. Arvio Suomen järvi- ja jokisedimenttien keskimääräisistä AVS- ja SEM-pitoisuuksista sekä vertailu eri uuttomenetelmien soveltu vuudesta metallien riskinarviointiin. Summary: Estimation of average AVS and SEM concentrations in Finnish lake and river sediments and comparison of different leaching methods for metal risk assessment. *Geologian tutkimuskeskus, arkistoraportti 1/2013*.
- Munthe, J., Wänberg, I., Rognerud, S., Fjeld, E., Verta, M., Porvari, P. & Meili, M., 2007. Mercury in Nordic ecosystems. IVL Report B1761.
- Nordmyr, L., Åström, M. & Peltola, P., 2008. Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76, 141–152.
- Pajunen, H., 2004. Järvisedimentit kuiva-aineen ja hiilen varastona. *Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti 160. Geologian tutkimuskeskus*. 2004
- Poikolainen, J., Kubin, E., Piispanen, J. & Karhu, J., 2004. Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985–2000. *Science of the Total Environment* 318, 171–185.
- Rantala, M., 2017. Spatio-temporal perspectives on aquatic carbon dynamics and limnecological change in climate-sensitive lakes. Academic dissertation. Department of Geosciences and Geography A50. Helsinki 2017.
- Rantataro, J., 1996. Anthropogenic impact on recent sediment in Jätkäsaari harbour basin, Helsinki, Finland: A comparison with the geochemistry of unpolluted glacial clay. *Geologian tutkimuskeskus, Tutkimusraportti - Geological Survey of Finland, Report of Investigation*. 134. 47 pages, 35 figures, 6 tables and I appendix.
- Saarinen, T., 2000. Palaeomagnetic dating of sediment of lake Oulujärvi, Pielinen and Yli-Kitka. *Geological Survey of Finland, Special Paper* 29, 35–37.
- Siira, O-P., 2017. Developmental features of lacustrine basins on the uplift coast of the Bothnian Bay. *Acta Universitatis Ouluensis. A, Scientiae rerum naturalium*. 688.
- Skjelkvåle, B.L., Andersen, T., Fjeld, E., Mannio, J., Wilander, A., Johansson, K., Jensen, J.P. & Moiseenko, T., 2001. Heavy metal surveys in Nordic lakes: Concentrations, geographic patterns and relation to critical limits. *Ambio* 30: 2-10.
- Smedes, F., Davies, I.M., Wells, D., Allan, A. & Besada, V., 2000: Interlaboratory study on sieving and normalisation of geographically different sediments. QUASH, round 5; Report, QUASH Project Office, FRS Marine Laboratory
- Smol, J.P., 2008. *Pollution of lakes and rivers. A paleoenvironmental perspective*. Wiley. ISBN-13:978-1-4051-5913-5
- Swedish Environmental Protection Agency, 2000a. Environmental quality criteria. Lakes and Watercourses, Report 5050, Kalmar, Sweden.
- Swedish Environmental Protection Agency, 2000b. Environmental quality criteria. Coasts and Seas. Report 5052, Kalmar, Sweden.
- Tammelin, M. & Kauppila, T., 2018. Factors controlling recent diatom assemblages across a steep local nutrient gradient in central-eastern Finland. *Hydrobiologia* 799, 309–325.
- Tenholma, M., 1988. Alueellinen geokemiallinen järvisedimenttikartoitus Itä-Suomessa. *Tutkimusraportti 78. Geologian tutkimuskeskus* 1988.
- Terrafame Oy., 2016. Terrafame Oy osa VII: sedimentin laatu ja Nuasjärven purkupuutken vaikutustarkkailu.
- Vallius, H., 2015. Quality of the surface sediments of the northern coast of the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 99, 250–255.

- Valpola, S. & Ojala, A., 2006. Post-glacial sedimentation rate and patterns in six lakes of the Kokemäenjoki upper watercourse, Finland. *Boreal Environmental Research* 11, 195–211.
- Väänänen, K., 2017. Adverse effects of metal mining on boreal lakes: metal bioavailability and ecological risk assessment. Publications of the University of Eastern Finland. Dissertations in Forestry and Natural Sciences., no 284. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-61-2615-9>
- Wallin, J., 2018. Aquatic Effects and Risk Assessment of Multi-metal Leachates from Metal Mining and Acid Sulphate Soils. JYU Dissertations 9. <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-39-7527-2>
- Ympäristöhallinnon ohjeita, 2014. Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. Ympäristöhallinnon ohjeita 6, 2014. 235 s.
- Ympäristöhallinnon ohjeita, 2015. Sedimenttien ruoppaus- ja läjitysohje. Ympäristöhallinnon ohjeita 1, 2015, 72 s.
- Zolitschka, B., Francus, P., Ojala, A. & Schimmelmann A., 2015. Varves in lake sediments – a review. *Quaternary Science Reviews*. 117, 1–41.

2 Järvisedimenttien aistinvarainen tunnistaminen

Jouko Saarelainen

2.1 Yleistä suomen järvistä ja järvisedimenteistä

Järvien kehitys Suomessa alkoi heti jääkauden päätyttyä noin 12 000 vuotta sitten, kun maa paljastui sulavan mannerjäätikön alta. Vanhimmat järvet ovat Itä-, Koillis- ja Kaakkois-Suomessa. Nämä järvet olivat aluksi jään reunan eteen muodostuneita jääjärviä. Jään sulettua näistä jääjärivistä muotoutui vähitellen nykyisen kaltaisia järviä. Eteläinen ja keskinen Suomi peittyivät mannerjään sulamisen edistyessä aivan eteläisen – ja kaakkoisen Suomen alueelta aluksi Baltian jääjärven ja tämän vaiheen jälkeen keskeistäkin Suomesta muinaisen Yoldiameren peittoon. Hitaasti maan kohoamisen myötä ja meren peräytyessä nykyiset järviolueet jäivät laajan yhtenäisen Ancylusjärven peittoon. Vähittäisen ja hitaan maan kohoamisen seurauksena sekä monien eri välivaiheiden kautta Suomen järvet ovat saaneet nykyisen muotonsa.

Järvien pohjalla on samanlaisia jääkautisia irtaimia maalajeja kuin niitä ympäröivillä maa-alueillakin. Järvien alla alinna olevaa kallioperää peittää lähes kauttaaltaan moreeni vanhimpana maalajina. Paikoin alueilla, joissa on harjuja, pohjan alimpana maalajina on soraa ja hiekkaa. Suurin osa näistä moreeni-, sora- ja hiekkapohjista on kuitenkin peittynyt näitä nuorempien sedimenttien alle. Tällaisia sedimenttejä ovat hieno hieta, hiesu ja savi, jotka ovat syntyneet heti jääkauden loppuvaiheessa jäätiköltä tulleiden sulavesien kuljettamasta hienorakeisesta mineraaliaineksesta. Vanhimmat savet ja hiesut ovat nk. vuosikerrallisia lustosedimenttejä, joiden lustorakenteessa kuvastuu muinaisen mannerjäätikön sulamisen vuotuisrytmi. Nämä kerrostumat syntyivät Baltian jääjärven ja Yoldiameren kerrostumiksi. Näitä hie- man nuoremmat savet ja hiesut ovat yleensä homogeenisiä ja pääasiassa Ancylusjärven kerrostumia. Nuorimmat savet ja hiesut järvioltaissa sisältävät usein orgaanisesta aineksesta peräisin olevaa sulfidia. Tällaisia kerrostumia kutsutaan sulfidisaviksi ja -hiesuiksi. Järvien pohjalla päällimmäisenä on yleensä orgaanispitoisia sedimenttejä mm. liejusavia ja erilaisia liejuja. Nämä kerrostumat ovat syntyneet jääkauden jälkeen ja kerrostuminen jatkuu edelleen, kun kasvillisuusjäänteiden aines sedimentoituu. Yleensä raja orgaanispitoisten sedimenttien ja puhtaasti mineraalipitoisten sedimenttien välillä on selkeä.

Järvioltaiden sedimentaatio-olosuhteet ovat kuitenkin vaihdelleet suuresti jääkauden jälkeen. Esimerkiksi lasku-uoman sijainti on vaikuttanut maankohoamisen aiheuttamiin järvioltaan kallistumisen vaikutuksiin sedimentaatioissa. Maankohoamisen seurauksena järvien laskusuunnat ja virtaukset ovat voineet vaihtua luoteesta kaakkoon tai ainakin pohjasuhteet ja sedimentaatioaltaat ovat muuttuneet maankohoamisen takia. Nämä muutokset ja lisäksi tyrskyjen synnyttämät rantavoimat ovat kuluttaneet ja kuljettaneet sedimenttejä toistuvasti. Jääkauden jälkeen pienissä järvissä ja suljetuissa lahdissa on kerrostunut ja kerrostuu yleensä orgaanista liejua, kun samanaikaisesti isommissa järvissä avoimilla rannoilla tyrskyt huuhtovat irtainta mineraaliainesta syvemmälle. Ainoastaan ulappa-alueilla ja pienissä suljetuissa järvioltaissa sedimentoitumisolosuhteet voivat olla rauhalliset eikä aaltoliike häiritse sedimentoitumista. Matalissa vesissä ja alueilla, joissa on pohjavirtauksia, voi pohjakerrostumissa olla ajallisesti pitkiäkin aukkoja. Viime vuosisatoina ihmisen toiminta on myös muuttanut järvien sedimentoitumisolosuhteita ja sedimentaatiota.

2.2 Järvisedimentin tunnistaminen

Järvisedimentin aistinvarainen tunnistaminen on yleensä alustava maalajin tunnistamistapa ja mahdollinen tarkempi tunnistaminen tapahtuu laboratoriotekniikalla. Mutta useimmiten kokenut maalajin tunnistaja päätyy aistinvaraisella tunnistuksella riittävän tarkkaan maalajin ja sedimentin tunnistukseen, eikä tällöin laboratoriotekniikkaa tarvita. Sedimentin ominaisuuksista rakeisuus, vesipitoisuus ja humuspitoisuus ovat yleensä ensisijaiset ominaisuudet, jotka on syytä analysoida laboratoriossa, jos ollaan epävarmoja sedimentin fyysisestä laadusta. Sedimentin laatua voidaan arvioida aistinvaraisesti mm. rakeisuuden, tiheyden, rakenteen, värin, hajun, plastisuuden, vesipitoisuuden ja orgaanisen aineksen esiintymisen suhteen. Esimerkiksi hienorakeinen maa, jossa on runsaasti humusta, ei ole muovailtavaa, vaan murtuu ja repeilee helposti. Humus sitoo vettä, ja runsaasti humusta sisältävä maa on usein märkää ja kutistuu voimakkaasti kuivuessaan.

Sedimentin tunnistamisessa arvioidaan ensiksi onko arvioitava näyte luonnontilainen, luonnonmaata vai esimerkiksi jonkin ihmistoiminnan synnyttämä tai muuten luonnontilaisesta muuttunut. Luonnontilaisuuden arvioinnin jälkeen on tärkeää selvittää onko näytteessä orgaanista maa-ainesta tai onko näyte peräti kokonaan orgaanisperäistä. Seuraavaksi voidaan arvioida hienon ja karkean maa-aineksen määrää esimerkiksi selvittämällä tarttuuko märkä maa-aines yhteen. Hiedan ja hienon hiedan erottaminen toisistaan märkänä saattaa olla vaikeaa, jolloin näytteen kuivaaminen helpottaa merkittävästi tulkintaa. Raekoon perusteella tunnistamista voidaan helpottaa esim. koeputkissa olevien vertailunäytteiden avulla. Sedimentin nimeäminen tapahtuu humuspitoisuuden ja lajitekoon perusteella. Tässä yhteydessä sedimenteistä ja maalajeista puhutaan ja nimetään RT-luokituksen mukaisesti ja keskitytään veteen kerrostuneisiin hienorakeisiin sedimentteihin. Veteen kerrostuneeksi orgaaniseksi sedimentiksi maalaji katsotaan silloin, kun humuksen osuus (hehikutushäviö) on yli 6 %. Tällöin sedimentti on lieju. Suurehkojen järvien järviliejujen humuspitoisuus on yleensä 6–40 %. Pienissä järvissä ja suljetuissa altaissa sekä lahdissa on liejuja ja mutaa, joiden humuspitoisuus voi olla yli 40 %. Mikäli humuspitoisuus on 2–6 % silloin sedimentti on liejuinen, esim. liejuinen savi. Raekoon perusteella sedimentti on savea silloin, kun sedimentti sisältää savilajitetta ($\varnothing < 0,002$ mm) vähintään 30 painoprosenttia. Hiesun raekoko on 0,02–0,002 mm ja hienon hiedan 0,02–0,06 mm.

Yleispiirteisesti voidaan sanoa, että järvisedimenttikerrostumassa eloperäisen aineksen osuus kasvaa kohti pintaa. Tyypillisimmillään jääkauden jälkeen vedenkoskemilla, muinaisen Itämeren ja suurten jääjärvien peittämällä alueilla järvien pohjalle kerrostuneen luonnontilaisen häiriintymättömän sedimentin kerrosjärjestys on seuraavanlainen: Alinna kallioperän ja moreenin päällä on joko jääjärveen tai muinaiseen Itämereen kerrostunut lustosavi tai -hiesu. Tämän kerrostuman päällä on enemmän tai vähemmän homogeeninen savi tai hiesu, joka vaihtuu vähitellen sulfidia sisältäväksi sedimentiksi tai liejuiseksi saveksi tai -hiesuksi. Seuraavaksi kerrostuma vaihtuu liejuksi ja lopulta mahdollisesti järvimudaksi. Aktiivisen ihmistoiminnan alueilla pinnimäisenä voi olla sedimentti, jossa näkyy häiriörakenteita. Tällainen sedimentti voi olla mutaa, liejua, liejusavea tai savea ja hiesua sekä näiden sekamuotoja. Läheskään aina järvisedimentit eivät esiinny edellä kuvatun kaltaisina mallisarjoina. Esimerkiksi sedimenttikerrostuman eloperäistä ainesta sisältävä pintaosa suurissa järvissä on usein liejusavea ja yläosa saviliejua. Pienissä järvissä liejusavi voi puuttua kokonaan ja joissakin järvissä orgaanista ainesta sisältävä osa sedimenttikerroksesta on kokonaan liejua.

2.2.1 Hieno hieta

Hieno hieta on samoin kuin hiesu ja savi hienorakeisiin kerrostumiin kuuluva maalaji. Se on kerrostunut jääkauden jälkeen silloisen Itämeren ja jääjärvien peittämille alueille, niiden rantavyöhykkeille ja virtaaviin paikkoihin. Hienoa hietaa on varsinkin harjuympäristössä sekä jokien suistojen läheisyydessä. Myös vuosikerrallisen sedimentin karkea, kevättulvan aikana kerrostunut osuus on usein hienoa hietaa.

Hienon hiedan karkean pään rakeet voivat juuri ja juuri olla näkyviä. Yksittäiset rakeet ovat pyörityneitä. Hieno hieta on yleensä huonosti lajittunutta ja siinä on tavallisesti runsaasti hiesu- ja karkeampaa hietalajitetta sekä myös hieman savilajitetta mukana. Hieno hieta on väriltään kellanharmaata tai vaalean harmaata. Märkänä ja kosteana hieno hieta on jonkin verran juoksevaa. Kuivana hieno hieta on pölyvää ja karkean pulverimaista. Aines voi olla irtonaista ja kuohkeaa, joskus myös kokkareista.

2.2.2 Hiesu

Hiesu samoin kuin savi on kerrostunut jääkauden jälkeen silloisen Itämeren ja jääjärvien peittämille alueille. Hiesu on kerrostunut savea matalampaan veteen mannerjäätikön sulavesien mukana tuomasta lietteestä. Hiesu on hyvin yleinen sedimentti jääkauden loppuvaiheen ja jääkauden jälkeisen ajan alkuvaiheen kerrostumissa. Aivan jääkauden loppuvaiheessa kerrostuneissa hiesuissa esiintyy vuosikerrallista lustorakennetta. Muutoin rakenne on yleensä homogeeninen.

Rakeita ei voi nähdä paljain silmin. Savilajitteen määrä on noin 20–30 %, mutta hietalajitetta ei yleensä ole yhtään. Märkänä hiesun väri on harmaasta lähes mustaan, mutta kuivana valkean harmaata. Hiesu on käsiä tahraavaa niin märkänä kuin kuivanakin, aines on myös pulverimaista. Tuoreena hiesukappale voi olla aluksi kova ja hauras, mutta taputeltaessa ja venyteltäessä se muuttuu hytkyväksi ja kittimäiseksi. Tällöin se murtuu venytettäessä helposti ja vaivatta vesi erottuu pinnalle. Hiesu ei ole muovailtavaa eikä sitkeää. Pieni veden lisääminen hiesuun saa sen juoksevaksi. Hiesusta ei saa käsissä muovattaessa ehyttä 2 mm läpimittaista pillimäistä, ohutta rihmaa niin kuin savesta. Kuivana hiesu on erittäin pölyvää ja jauhomaista, sen pystyy hienontamaan sormien välissä ja leikkauspinta on jauhomainen.

2.2.3 Savi

Suomen savet ovat kerrostuneet jääkauden jälkeen silloisen Itämeren ja jääjärvien peittämille alueille. Savi on kerrostunut syvään veteen (yli 20 m vettä) mannerjäätikön sulavesien mukana tuomasta lietteestä. Myös savi on hiesun tapaan hyvin yleinen sedimentti jääkauden loppuvaiheen ja jääkauden jälkeisen ajan alkuvaiheen kerrostumissa. Aivan jääkauden loppuvaiheessa kerrostuneissa savissa esiintyy vuosikerrallista lustorakennetta. Lustorakenteessa keväällä ja alkukesällä voimakkaan sulamisen aikaan syntynyt luston karkeampi osuus on yleensä vaaleaa hiesua ja jopa hienoa hietaa, ja hienorakeinen luston tumma saviosa on talvella kerrostunutta. Lustosavessa yksi lusto kuvastaa yhdessä vuodessa muodostunutta kerrostumaa. Muutoin savien rakenne on yleensä homogeeninen erityisesti mineraalisen sedimentisarjan yläosassa.

Saven ominaisuuksissa on selvä ero kuivana ja kosteana. Märkänä ja kosteana savi on muovailtavaa eikä kovin tahraavaa (vrt. hiesu) ja sitkeää. Kosteana savesta pystyy pyörittämään alle 2 mm:n paksuista rihmaa saven murtumatta. Lihavassa savessa (yli 50 % alle 0,002 mm rakeita) rihman voi pyörittää alle 1 mm paksuiseksi. Kuiva savi on koossa pysyvää, varsin kovaa, eikä sitä pysty helposti murskaamaan sormien välissä. Kuiva leikkauspinta on kiiltävä. Saven väri vaihtelee saven karkeamman osuuden vaa-

leanharmaasta tummanharmaaseen ja hienoin savilajite on tummanharmaata ja jopa hyvin tummaa tai joskus tumman ruskean harmaata. Keskisessä Suomessa ja Pohjanmaalla saven värissä voi esiintyä myös punertavaa tai punaruskeaa sävyä. Kosteana pelkistyneessä tilassa savi on sinisävyistä.

2.2.4 Liejusavi, liejuhiesu ja liejuinen hieno hieta

Liejusavi, liejuhiesu ja liejuinen hieno hieta ovat järvisedimenttejä, jotka sisältävät pääainekseen savi-, hiesu- tai hieno hietalajitetta, mutta se sisältää myös 2–6 % eloperäistä kasvien ja eläinten jätteistä syntynyttä ainesta. Liejusavet ovat kuitenkin yleisempiä kuin muut tämän ryhmän sedimentit, sillä lieju- ja savipartikkeleiden kerrostumisolosuhteet ovat lähimpänä toisiaan. Liejuisuus antaa sedimenttiin vihertävästä, rusehtavaan tai jopa mustaan vaihtelevia värisävyjä päävärin ollessa kuitenkin harmaa. Liejusavi on jossain määrin muovailtavaa, mutta muovailtaessa ja murrettaessa helposti repeilevää. Tuore liejusavi on joustavan tuntuista, pehmeätä ja jopa hyytelömäistä. Kuivuuksaan se kutistuu voimakkaasti ja halkeilee sekä murenee koviksi kappaleiksi ja muruiksi tai ryyneiksi. Liejusaven rakoilu on päinvastoin kuin lihavalla savella yleensä pysyvä ja murut vedessä kestäviä. Liejusavet saattavat sisältää myös sulfidiraidoitusta ja muita kemiallisia saostumia, kuten vivianiittia. Liejupitoisuuden määrittäminen aistihavainnoin on varsin epävarmaa ja luotettava tulos sedimentin orgaanisen aineksen määrästä saadaan vain laboratoriokokein.

2.2.5 Sulfidisavi

Suomen järvissä sulfidisavia esiintyy Itämeren rannikkoseudun järvien pohjasedimenteissä noin 80–90 m mpy. tason alapuolella. Myös Sisä-Suomen järvisedimenteissä on sulfidipitoisia savi- ja hiesusedimenteitä. Sulfidipitoisuus sedimenttiin syntyi, kun jääkauden jälkeen vesistöt rehevoityivät kuolleista ja pohjalle maatuista kasvinosista. Hapettomissa pohjaolosuhteissa muodostui rikkiyhdisteitä ja näin savipartikkeleiden kanssa syntyi rikkipitoista sulfidisavea tai sulfidipitoista savea.

Sulfidipitoinen savi on usein väriltään mustaa ja siinä on rikin aiheuttama mädäntyneen kananmunan haju. Sulfidipitoisuus ilmenee rannikkoalueen järvien sedimenteissä paksuna yhtenäisenä kerroksena ja sisämaan järvissä nuorimmissa savissa pistemäisesti, raitoina tai ohuina kerroksina. Sedimentti on yleensä myös liejupitoista, mutta näin ei aina välttämättä ole. Mikäli sedimentti on mustaa ja haisee selkeästi rikkivedylle, tilanne on melko selkeä ja voidaan olettaa sedimentin olevan sulfidipitoista. Aina sulfidisavi ei kuitenkaan haise tai muuten ilmennä sille tyypillisiä ominaisuuksia, joten aistinvarainen tunnistaminen ei välttämättä ole aukoton tunnistamismenetelmä.

2.2.6 Liejut

Veteen kerrostuneeksi orgaaniseksi sedimentiksi eli liejuksi kutsutaan ainesta silloin, kun humuksen osuus on yli 6 painoprosenttia ja loput on mineraaliainesta. Kun humuspitoisuus on 6–15 %, puhutaan saviliejusta, ja kun humuspitoisuus on yli 15 % kutsutaan sedimenttiä liejuksi. Lieju on syntynyt hajaan-tuneista kasvi- ja eläinjätteistä osittain siten, että tämä materiaali on kulkeutunut hienojen kivennäisainesten ohessa sedimentoitumispaikalleen peittäen pohjaa tai on osittain paikalleen kerrostunutta kasvi- ja eläinjätettä.

Lieju on väriltään vihertävää, likaisen vihreää, ruskehtavaa tai tummaa jopa mustan sävyistä. Kuivuuksaan lieju vaaleenee. Lieju ei ole juuri muovailtavaa, vaan se murtuu ja repeilee helposti. Se ei ole sitkeää, mutta tuntuu joustavalta ja kimmoiselta. Kuiva lieju on kovaa, sarvimaista ja kevyttä. Savilieju, jonka humuspitoisuus on 6–15 %, on humuspitoisempaa liejua tiiviimpää ja väriltään harmahavaa

saviaineksen takia. Saviliejun ja liejun erottaminen toisistaan aistinvaraisesti on vaikeaa, joten kyseinen sedimentti voidaan nimetä yleensä vain liejuksi.

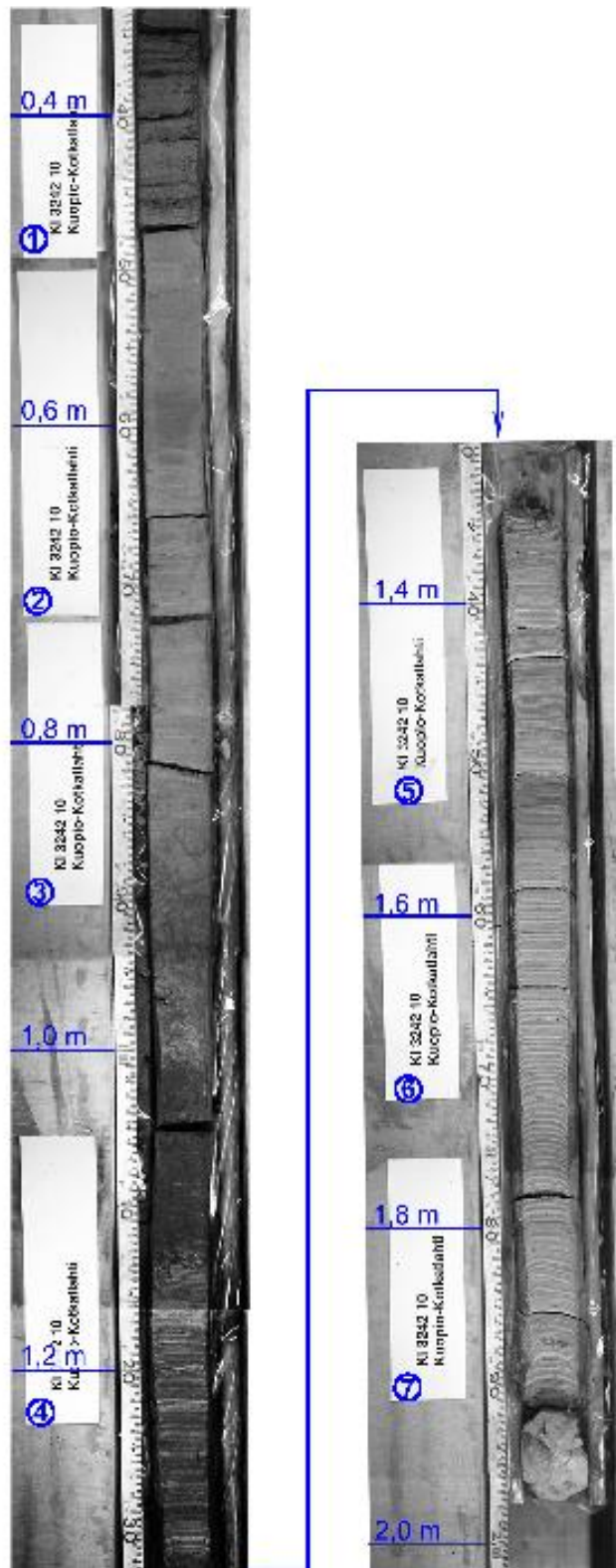
Yleisiä liejutyyppejä ovat myös karkeadetrituslieju ja hienodetrituslieju. Karkeadetrituslieju on matalaan veteen syntynyt sedimentti, joka koostuu karkeista kasvien näkyvistä jäänteistä, muista eliöjäänteistä ja mineraaliaineksesta. Väriltään se on ruskeaa ja vihertävään vivahtavaa. Hienodetrituslieju kerrostuu edellistä syvempään veteen ja on karkeadetritusliejua hienojakoisempaa. Väriltään se on vihertävää tai ruskean vihertävää. Mineraaliainesta on enemmän kuin karkeadetritusliejussa. Esimerkiksi piilevälieju ja levälieju ovat eräitä hienodetritusliejutyyppejä.

Liejuihin luettavia ovat myös kalkkilieju ja simpukkamaa. Lisäksi järvisedimenttien yhteydessä voi esiintyä erilaisia kemiallisia saostumia kuten limoniittia (rautaoksidi) eli järvimalmia, sideriittiä eli rautakarbonaattia ja vivianiittia eli rautafosfaattia.

2.2.7 Järvimuta

Järvimuta on syntynyt liuenneista orgaanisesta aineksesta saostumalla pohjaan tummissa happamissa vesissä. Kerrostumisalueiden ympäristössä on yleensä runsaasti soita, ja kerrostumisaltaat ovat yleensä pieniä järviä tai lampia tai suljettuja altaita ja rauhallisia lahtia.

Järvimuta on väriltään ruskeaa tai mustanruskeaa ja jopa lähes mustaa kolloidista humusta. Muutoin mudan ominaisuudet ovat hyvin samat kuin yleensä liejujen. Kivennäisaineksen määrä mudassa on tavallisesti vähäisempi kuin liejussa. Humuksen osuus mudassa voi olla 80% – 90%. Joissakin tapauksissa soilta erodoituneen ja järveen sedimentoituneen turpeen voi erehdyttävästi tulkita järvimudaksi.



Kuva 1. Sedimentisarja Kallaveden vesistöön kuuluvan Sotkanselän Kotkatlahden pohjasta.

2.3 Kotkatlahden sedimenttisarja

Kotkatlahden sedimenttisarja on otettu nk. Kullenberg-mäntäluotaimella jatkuvana näytesarjana. Luotainmallilla saadaan pohjan vesipitoisista liejusedimenteistä hyvälaatuisia, lähes häiriintymättömiä näytteitä (Kuva 1). Tässä tapauksessa työskentely Kullenbergluotaimella on tapahtunut talviolosuhteissa jäältä käsin. Kesäolosuhteissa luotainta voidaan käyttää lautalta tai alukselta käsin. Parhaimmillaan näytesarja saadaan koko jääkauden jälkeistä aikaa edustavasta kerrostumasta yksittäisen näytteen ollessa pisimmillään jopa yli kymmenmetrinen. Häiriintymättömästä mäntäkairanäytteestä voidaan tutkia kerrosjärjestystä ja sedimentin ominaisuuksia hyvin yksityiskohtaisesti. Usein jopa alle millimetrin paksuiset, ohuet kerrokset ja muut pienet yksityiskohdat ovat selvästi havaittavissa.

Tämä kuvan näytesarja on noin kahden metrin mittainen ja kuvasta puuttuu noin 35 cm mittainen aivan pohjan pintaosan nuorin, täysin vetinen, löyhä sedimentti. Pintaosan täysin löyhän sedimentin ottoon soveltuvia näytteenottimia Kullenbergin mäntäluotaimen lisäksi ovat esimerkiksi nk. Limnosnäytteenotin tai nk. jääsormi-näytteenotin sekä nk. loukkunäytteenottimet. Tämän kuvassa olevan näytesarjan näytteenottopaikka on tuulille ja myrskyille altis ja vesisyvyys on vain noin kolme metriä. Tämän takia alueen sedimentistä puuttuu tai on kulunut lähes kokonaan paksut nuoret kerrostumat. Kuvan sedimentti alkaa pinnasta puuttuvan löyhän sedimentin alta useita tuhansia vuosia vanhasta, Kallavettä vanhemman vesistövaiheen, Suursaimaan sedimentistä. Kuvassa sedimentin nuorin osa, 0,35–0,48 m on vihreänharmaata sulfidiraitaista liejua tai liejusavea. Sulfidiraitaisuus ja humuspitoisuus kuvastavat kasvillisuusjäänteiden sedimentoitumista mineraaliaineksen sekaan. Tämän kerrostuman alla on syvyydellä 0,48–0,87 m vaihtuva sarja Suursaimaan sedimentistä muinaisen Ancylusjärven sedimenttiin. Sedimentti on osittain rakenteetonta, tasaisen harmaata hiesua tai savea, jossa on paikoin ohuita sulfidiraitoja. Pohjaosassaan tämä kerrostuma on mikrokerroksellista tai mikrolustoista savea. Syvyydellä 0,87–1,01 m Ancylusedimentti on harmaata savea, jossa on havaittavissa ”matorakenteita”, jotka ovat tyypillisiä Ancyluskerrostumille. Rakenteiden alkuperäksi on arveltu pohjaeläinten synnyttämiä koukeroisia jälkiä sedimentissä. Tämän kerrostuman alla syvyydellä 1,01–1,12 m on kerrostuman savisin osa; lihava savi, joka on tasarakeista ja yläosastaan väriltään punaharmaata Ancylusjärvi- ja Yoldiamerivaiheen taitteessa kerrostunutta savea. Saven punaharmaan värin arvellaan olevan peräisin Muhoksen muodostuman punertavista savikivistä. Tämän kerrostuman alapuolella syvyydellä 1,12–1,93 m on jääkauden loppuvaiheessa Yoldiamereen kerrostunutta harmaata kerrallista lustosavea. Paksuimmat lustot ovat kerrostuman pohjaosassa ja ne ohenevat vähitellen ylöspäin. Nämä lustot kuvastavat sedimentin kerrostumisen vuosittaisrytmiä. Vaalea kerros kuvastaa kevään ja alkukesän nopeaa kerrostumista ja on samalla rakeisuudeltaan tummana näkyvää loppukesän ja talven lusto-osuutta karkeampaa. Kuten kuvasta näkyy, lustorakenne on näytteenotossa taipunut alaspäin näytteenottoputken seinämän synnyttämän kitkan takia. Kaikkein pohjimmaisena on näyteputkeen jäänyt syvyydeltä 1,93–1,97 m tiivis ja kivinen pohjamoreeni, johon näytteenottimen uppoaminen on pysähtynyt.

KIRJALLISUUS

- Aaltonen, V.T., Aarnio, B., Hyypä, E., Kaitera, P., Keso, L., Kivinen, E., Kokkonen, P., Kotilainen, M., Sauramo, M., Tuorila, P. ja Vuorinen, J., 1949. Maaperäsanaston ja maalajien luokituksen tarkistus v. 1949. Maataloustieteellinen aikakauskirja 21. Eripainos. ss. 37-54.
- Haavisto, M. (toim.) 1983. Maaperäkartan käyttöopas. Geologinen tutkimuslaitos. Opas 10. 80 s.
- Heikkinen, S. 2009. Happamien sulfaattimaiden haitat hallintaan. Rannikkoseudun happamat sulfaattimaat ovat yksi Suomen suurimmista ympäristöongelmista. Eripainos. Geofoorumi 2/2009. Geologian tutkimuskeskus.
- Koivisto, M. 2004. Jääkaudet. Porvoo 233 s.
- Kornerup, A. ja Wanscher, J. H., 1961. Värien kirja. Suom. toim. Hirvonen, K., 1961. Porvoo. 260 s.
- Kukkonen, E. 1978. Keiteleen järvioltaan sedimenttisarja ja siinä esiintyvä punaharmaa savikerros. Geologi 30, n:o 2. ss. 13-17.
- Lappalainen, E., Sten, C-G. ja Häikiö, J., 1984. Turvetutkimusten maasto-opas. Espoo. 62 s.
- Rantamäki, M., Jääskeläinen, R. ja Tammirinne, M. 1982 Geotekniikka. Otakustantamo, Espoo. 293 s.
- Taipale, K. ja Saarnisto, M. 1991. Tulivuorista jääkausiin: Suomen maankamaran kehitys. Porvoo. 416 s.

3 Käsikäyttöisen XRF-kenttäanalysaattorin soveltuvuus järvisedimenttinäytteiden koostumusmäärittäisiin

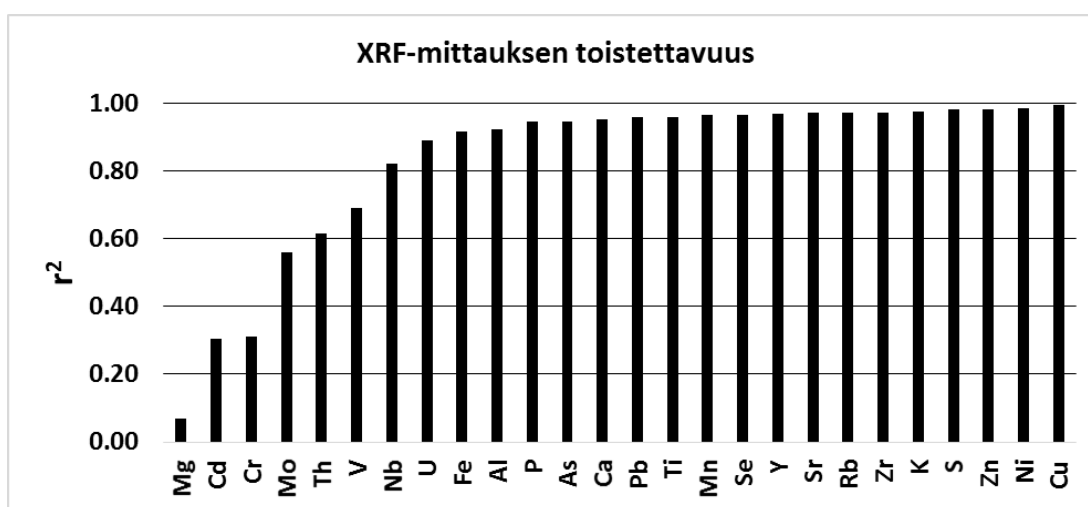
Jari Mäkinen

Käsikäyttöisen XRF-laitteen (Olympus Innov-X Delta Dynamic XRF DP-6000, Geochem-ohjelma) toistettavuutta ja analyysitarkkuutta selvitettiin toistomittauksilla ja vertaamalla mittaustuloksia ICP-OES-menetelmällä tehtyihin pitoisuusmäärittäisiin (EP3051, typpihappouutto, Labtium Oy). Näytteet olivat Pyhäsalmen Pyhäjärveltä, Junttiselältä, Talvivaaran kaivoksen länsipuolella olevasta Kivijärvestä sekä Sotkamon Nuasjärvestä. Näytteet hienonnettiin vasaroimalla ja laitettiin ohuella muovikalvolla varustettuun mittausampulliin. Ohut muovikalvo mahdollistaa röntgensäteiden läpäisevyyden häiriintymättä näytteeseen. Sedimenttien hiilipitoisuus oli 5–18 %. Toistomittauksiin käytettyjen näytteiden lukumäärä oli 150 ja ICPOES-XRF-analyysivertailussa käytettyjen näytteiden lukumäärä 88.

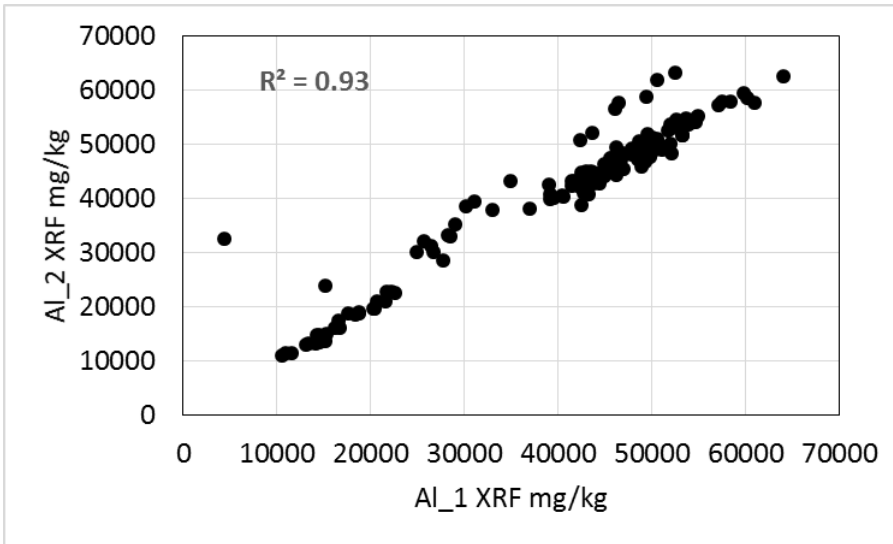
Tulosten mukaan mittausten toistettavuus oli pääsääntöisesti hyvä. Vain Mg, Cd, Cr, Mo, Th, V ja Nb-toistomäärittäyksissä r^2 oli < 0.9 (Kuva 1–27).

XRF-menetelmällä mitattuja tuloksia verrattiin ICPOES-menetelmällä tehtyihin pitoisuusmäärittäisiin ja tarkkuus määritettiin joko sisäisenä tarkkuutena (precision) tai ulkoisena tarkkuutena (accuracy). XRF-määrittäysten sisäinen tarkkuus oli suhteellisen hyvä, sillä P, Mn, Fe, Zn, Al, S, Cu, K, Ni ja U-mittaustulosten (XRF- ja ICPOES) r^2 oli > 0.9 , V, Ca ja Pb:n kohdalla r^2 oli 0,36–0,72 (kuvat 28–41). Pb:n kohdalla yksi mittauspoikkeama näyttää vaikuttavan suhteellisen merkittäväsi r^2 lukuarvoon.

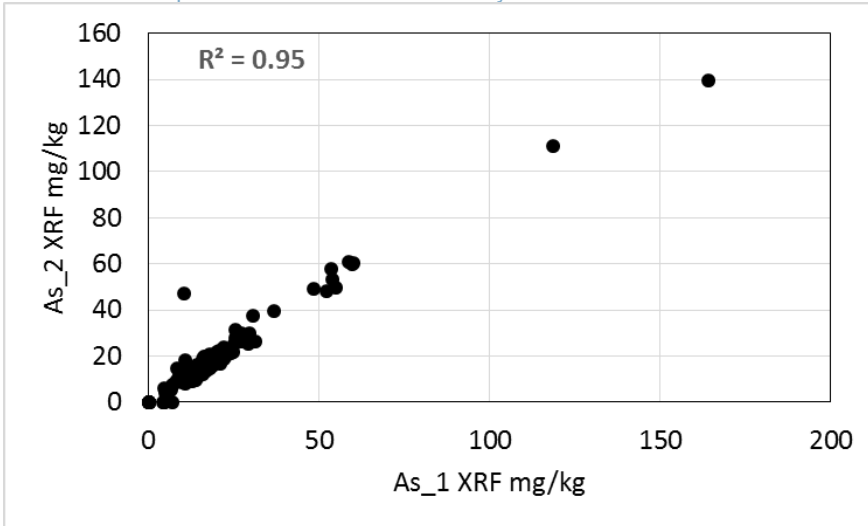
Ulkoisen tarkkuus sen sijaan vaihteli eri alkuaineiden suhteen voimakkaasti, mikä osittain johtuu analyysimenetelmien erilaisuudesta. XRF-menetelmä mittaa kokonaispitoisuuksia mutta ICPOES-menetelmä typpihappoon liukenevaa fraktiota. Koska suuri osa silikaattisesta raudasta, alumiinista ja kaliumista on sitoutunut typpihappoon liukenemattomiin mineraaleihin, olivat XRF-laitteella mitatut tulokset siten systemaattisesti suurempia kuin ICPOES-menetelmällä määritetyt tulokset. Näinollen näiden alkuaineiden ulkoinen tarkkuus oli vähäisin (Taulukko 1). Paras ulkoinen tarkkuus saavutettiin V, U, Cu, Pb Ni ja Zn-mittauksissa.



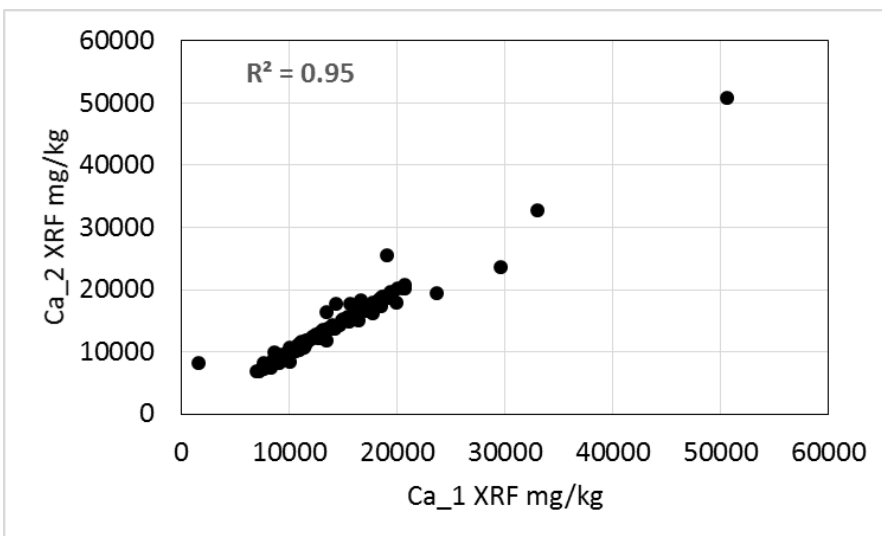
Kuva 1. XRF-mittausten toistettavuus.



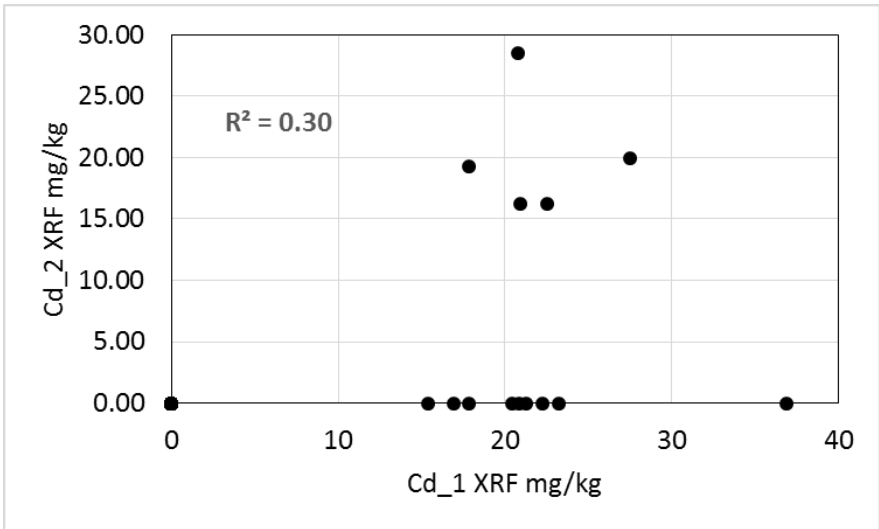
Kuva 2. Alumiinipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



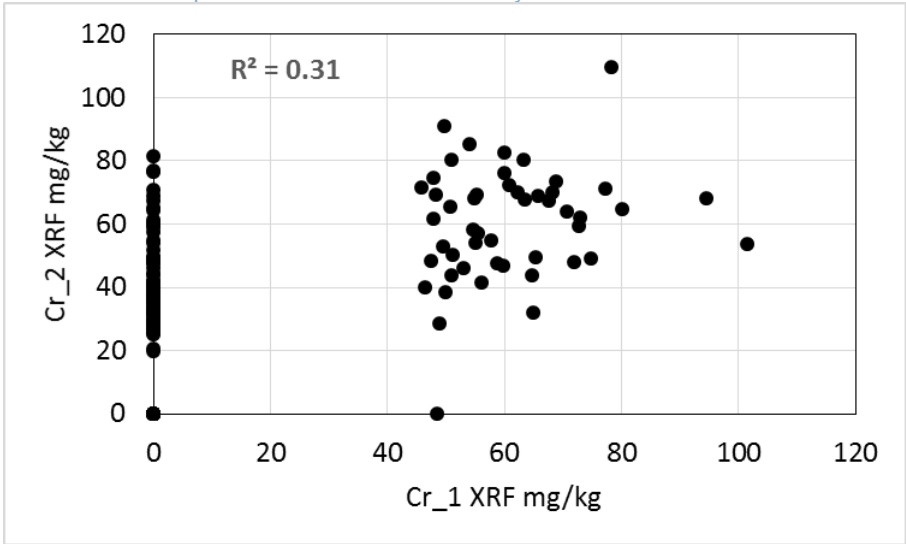
Kuva 3. Arseenipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



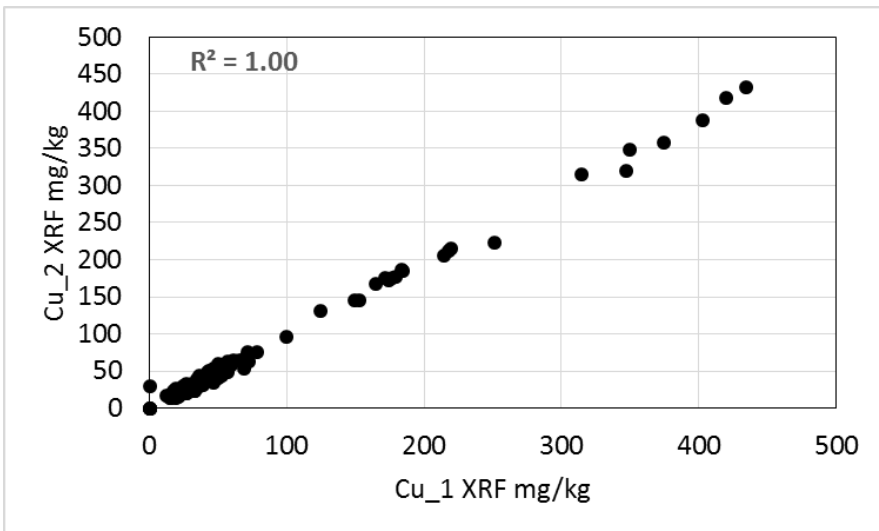
Kuva 4. Kalsiumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



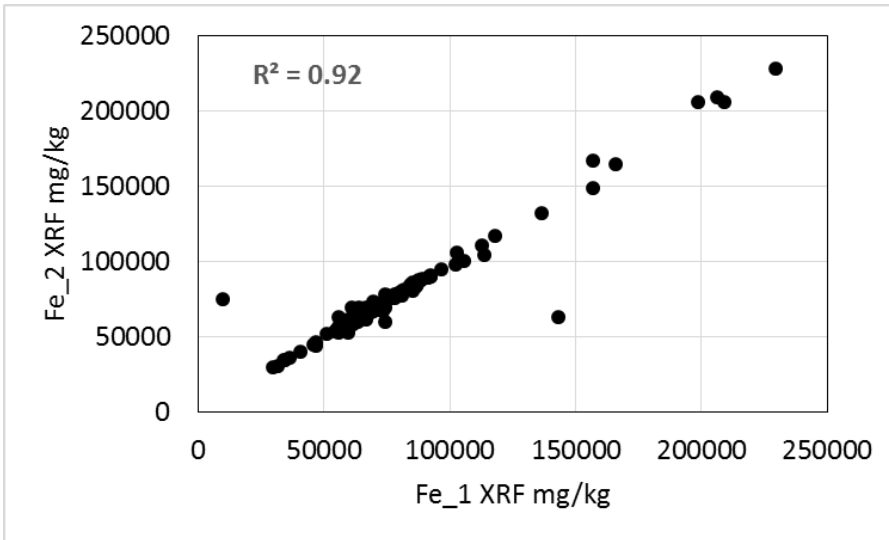
Kuva 5. Kadmiumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



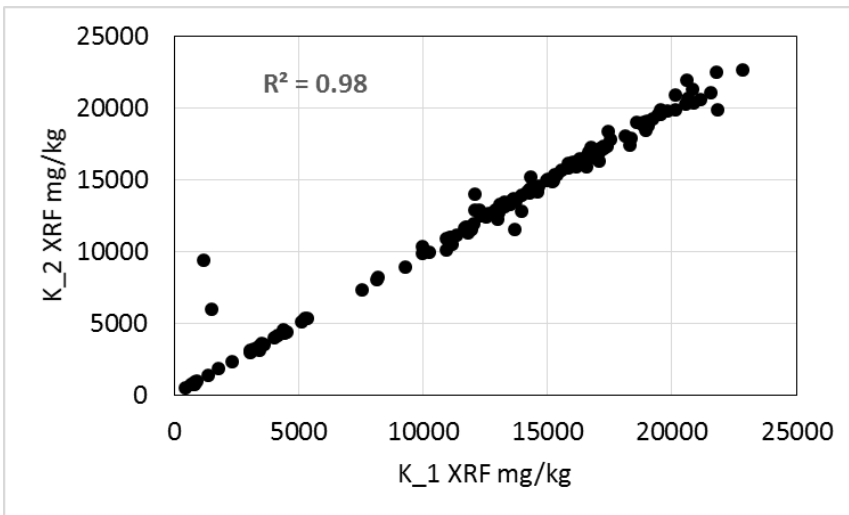
Kuva 6. Kromipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



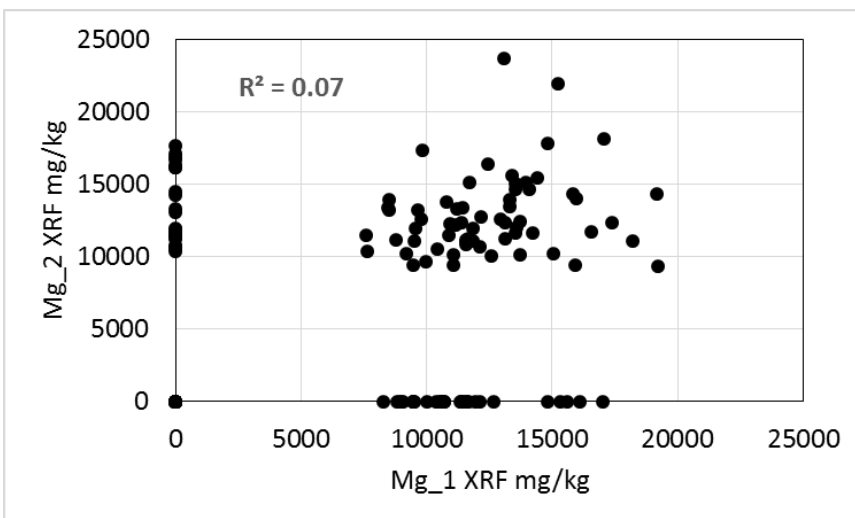
Kuva 7. Kuparipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



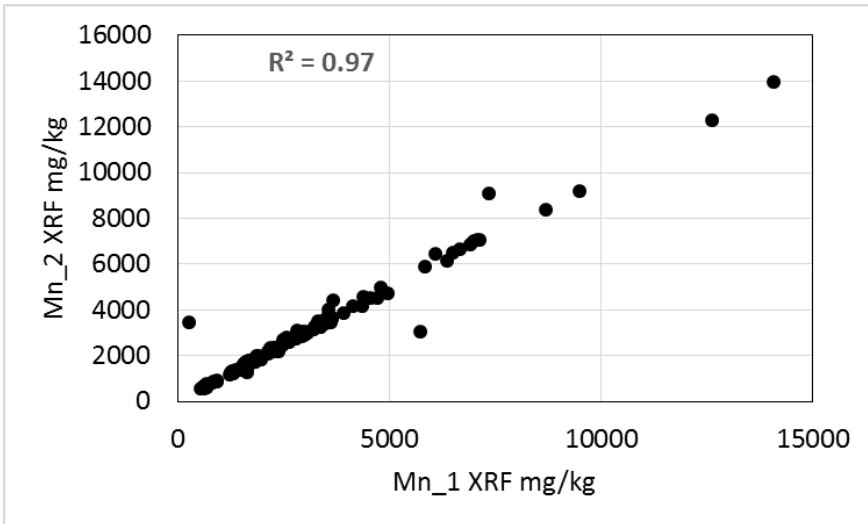
Kuva 8. Rautapitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



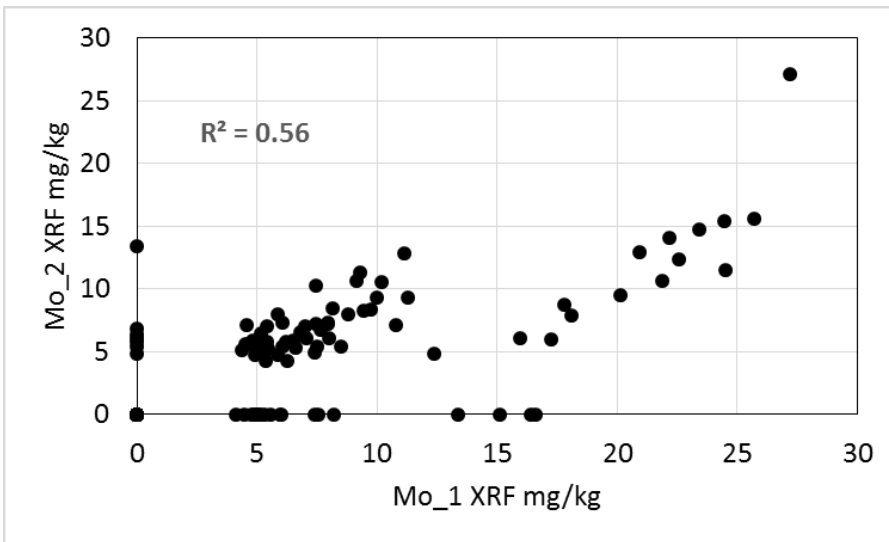
Kuva 9. Kaliumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



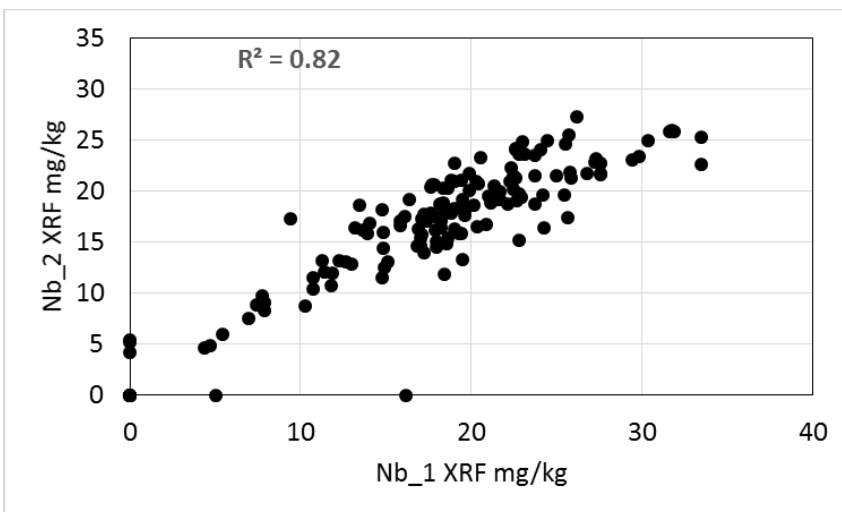
Kuva 10. Magnesiumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



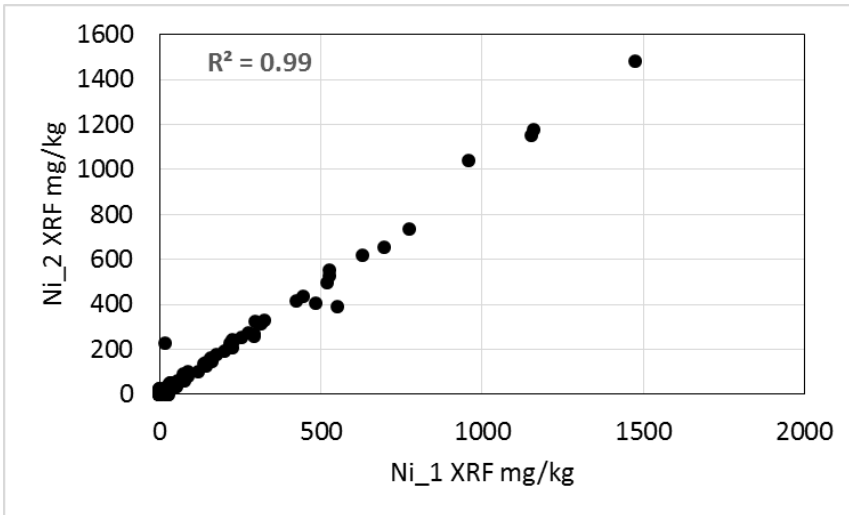
Kuva 11. Mangaanipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



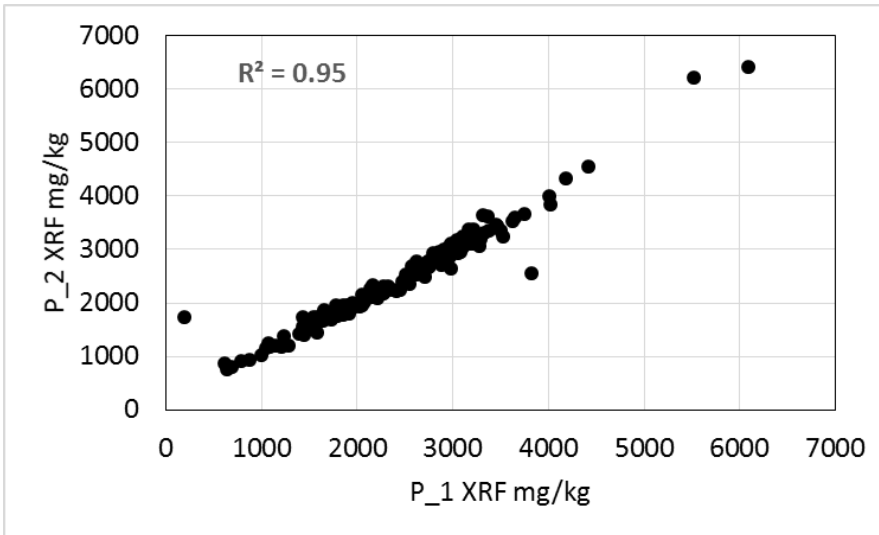
Kuva 12. Molybdeenipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



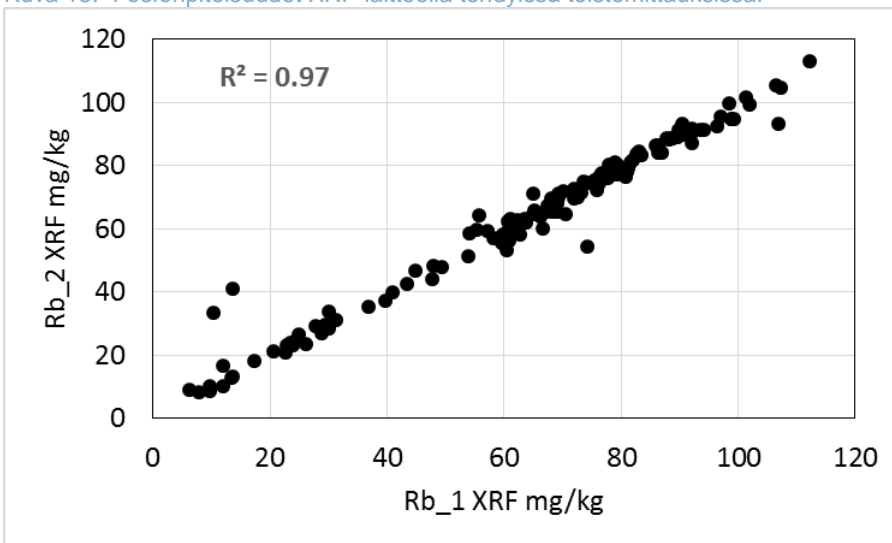
Kuva 13. Niobiumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



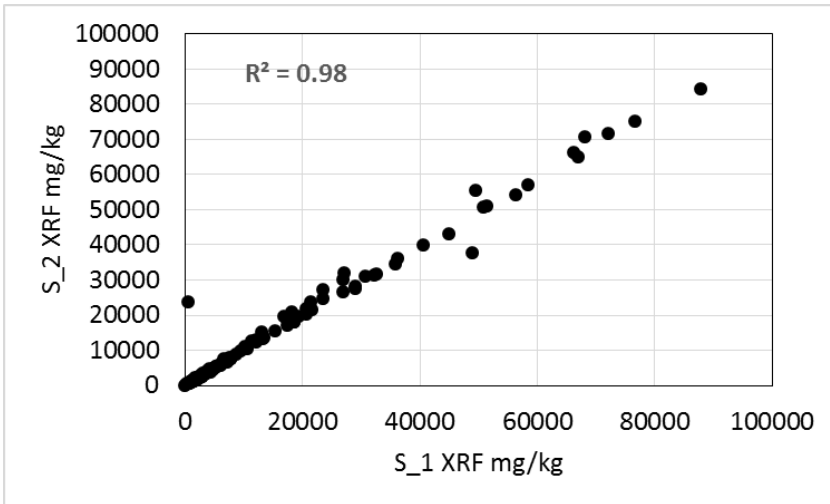
Kuva 14. Nikkeliipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



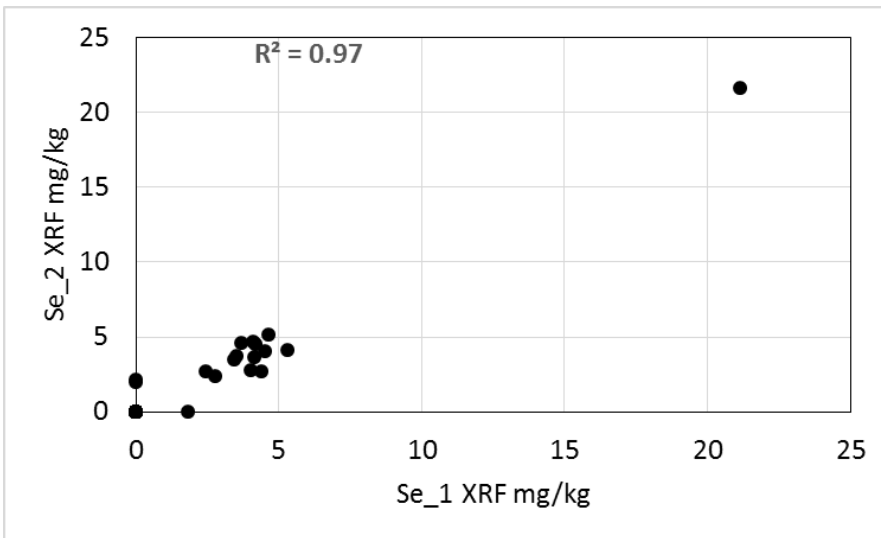
Kuva 15. Fosforipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



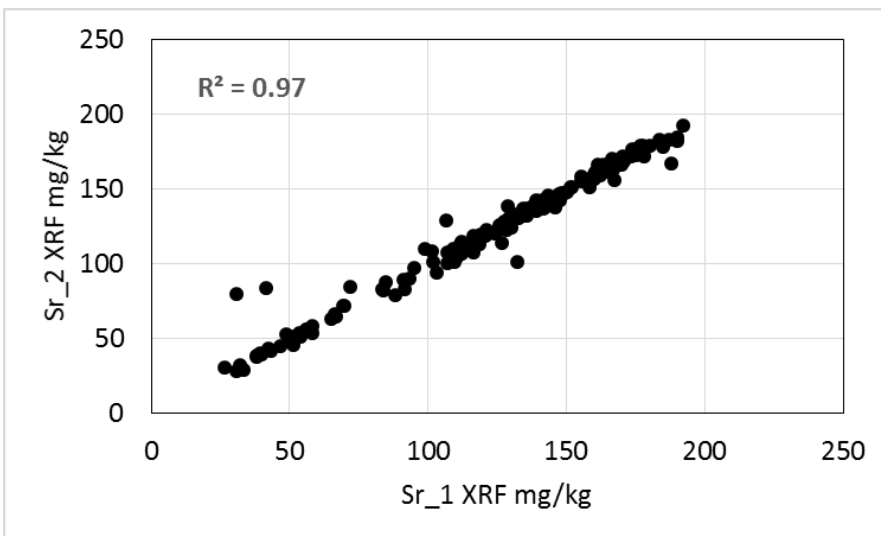
Kuva 16. Rubidiumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



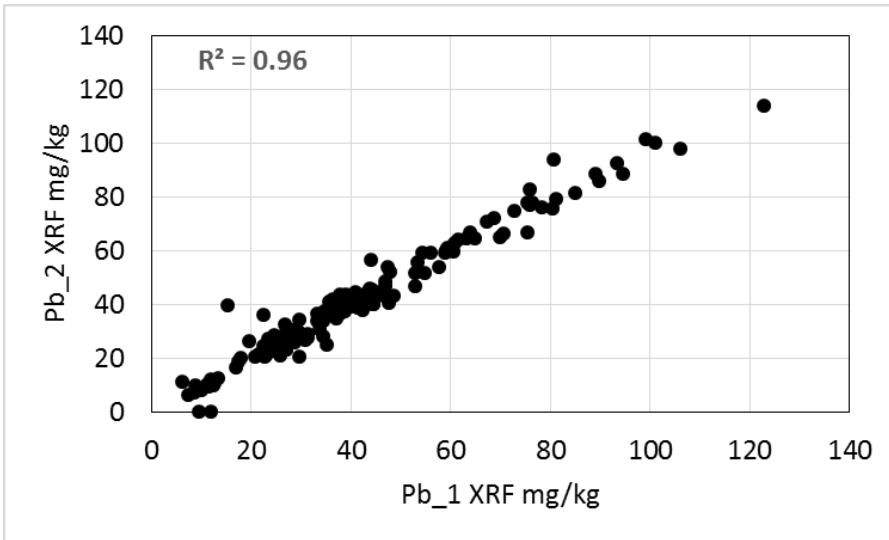
Kuva 17. Rikkipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



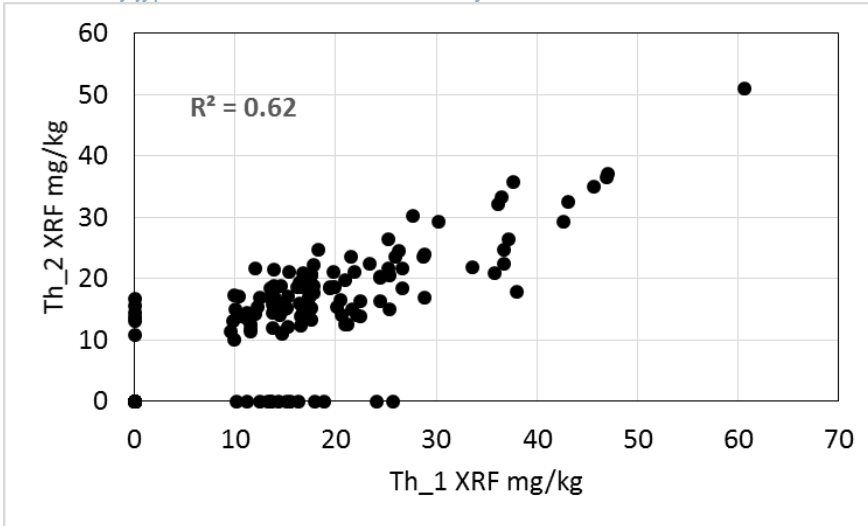
Kuva 18. Selenipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



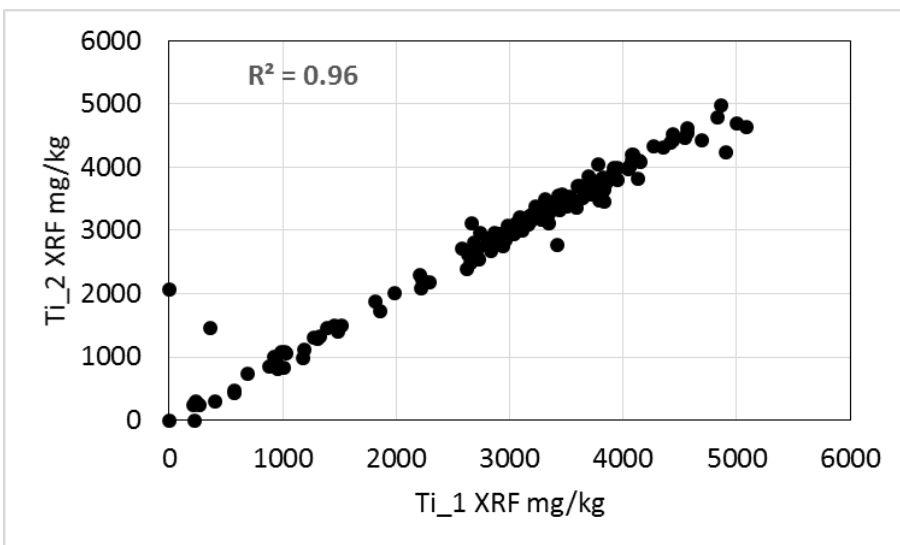
Kuva 19. Strontiumipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



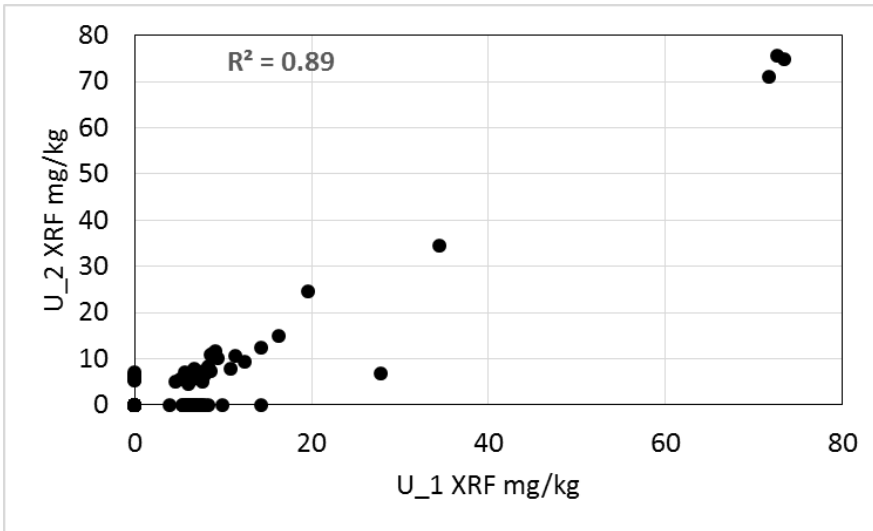
Kuva 20. Lyijypitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



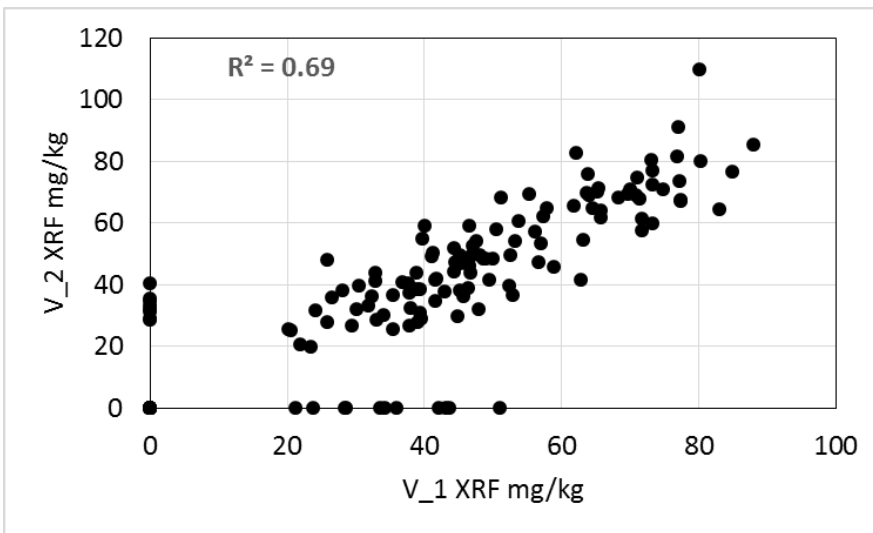
Kuva 21. Toriumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



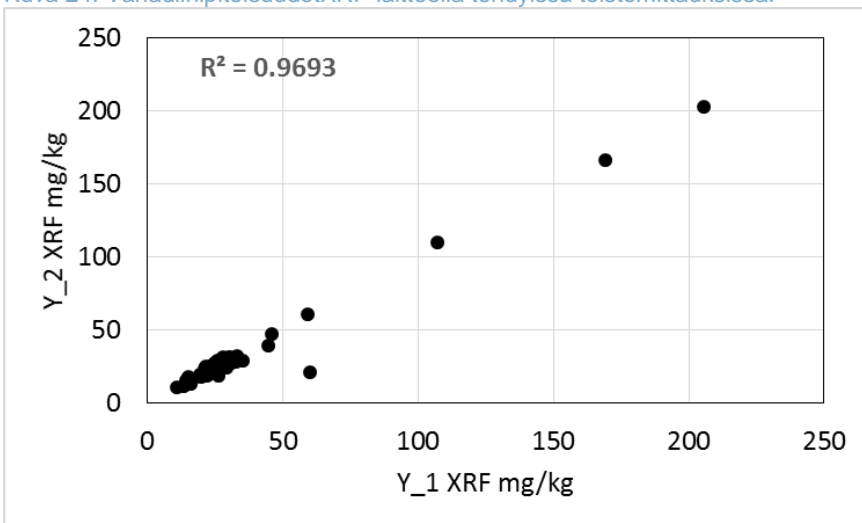
Kuva 22. Titaanipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



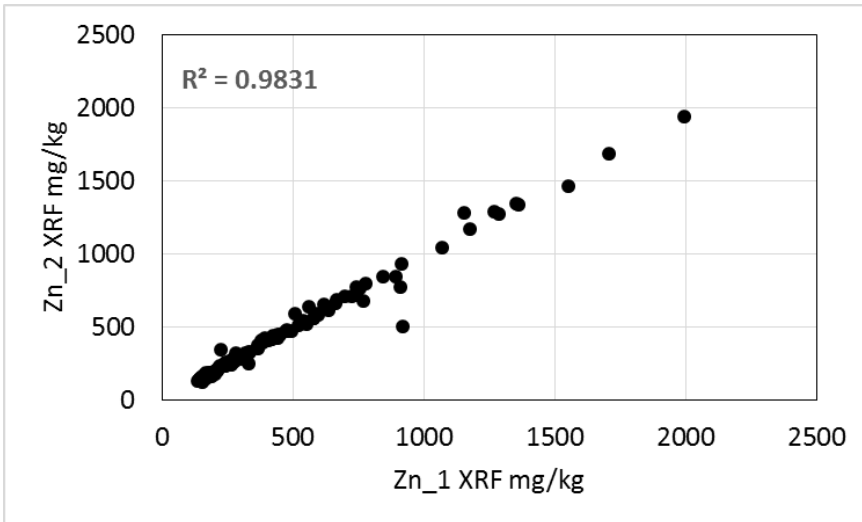
Kuva 23. Uraanipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



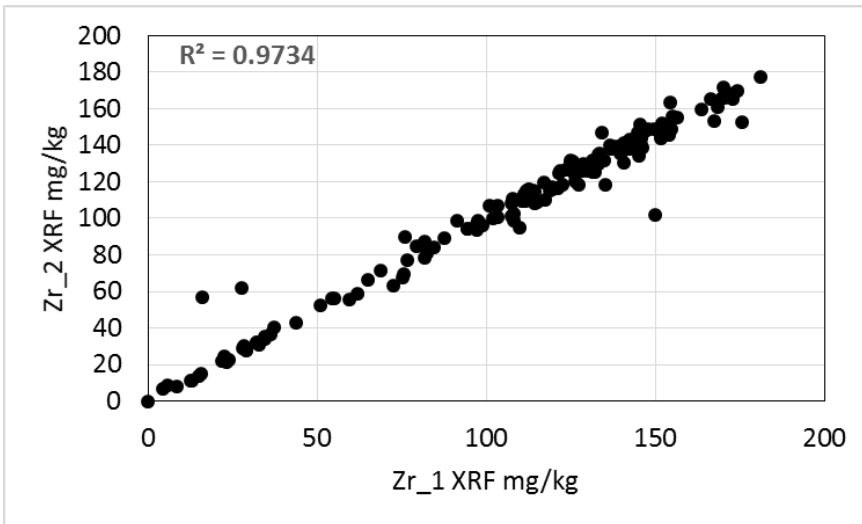
Kuva 24. Vanadiinipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



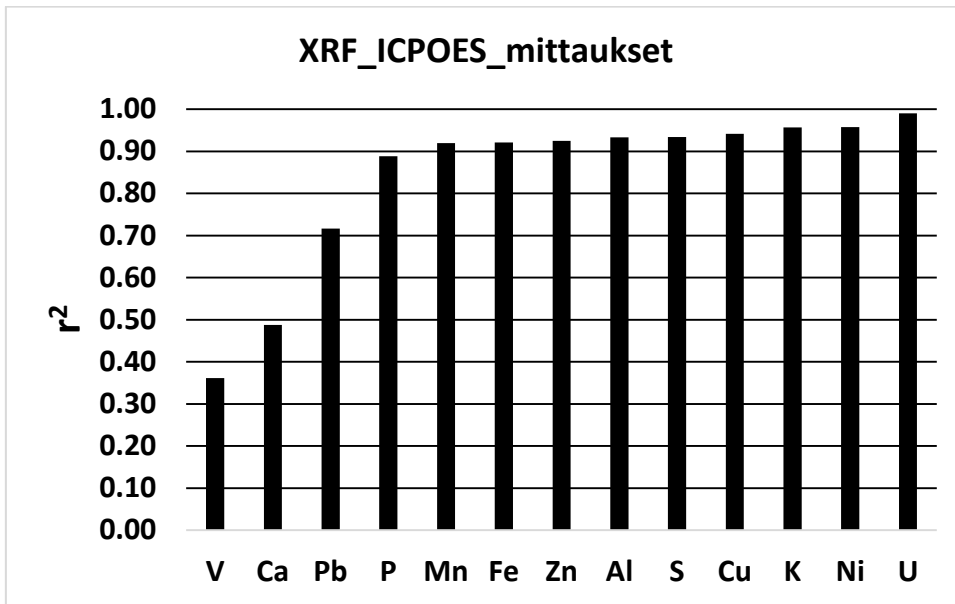
Kuva 25. Yttriumpitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



Kuva 26. Sinkkipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



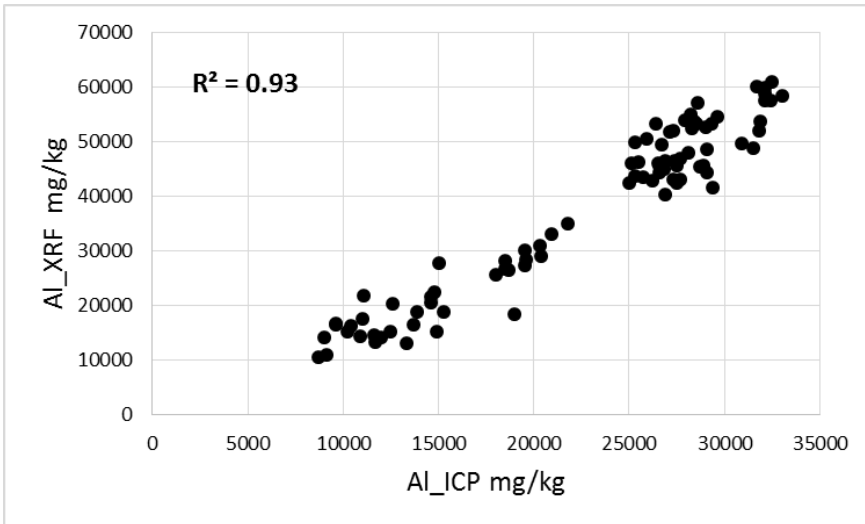
Kuva 27. Zirkoniuipitoisuudet XRF-laitteella tehdyissä toistomittauksissa.



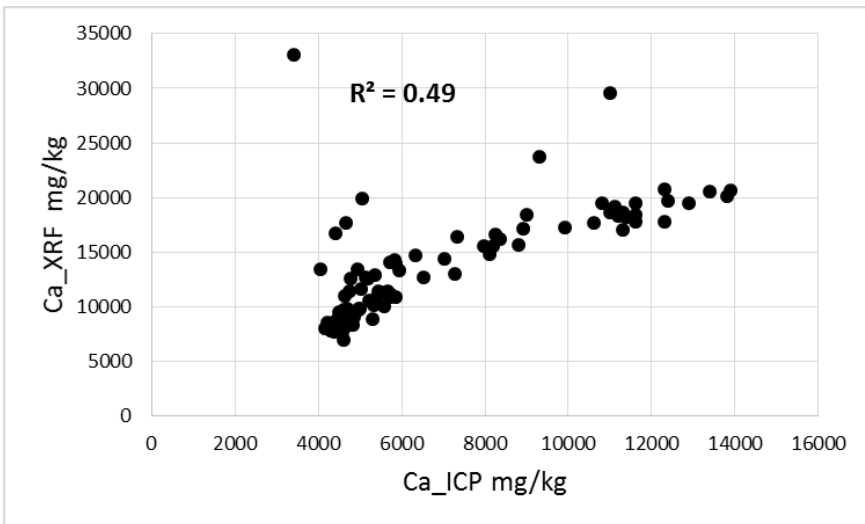
Kuva 28. XRF- ja ICPOES-mittausten sisäinen tarkkuus (precision). n= 88. Uraanin mittauksia on 13 kpl.

Taulukko 1. ICPOES -menetelmällä mitatun alkuaineen pitoisuus vähennetty XRF -laitteella mitatusta pitoisuudesta. Kaikien paitsi V:n kohdalla ICPOES-pitoisuudet ovat pienemmät kuin XRF-laitteella mitatut pitoisuudet. Yksikkö mg/kg. Fe, Al ja K:n kohdalla ulkoinen tarkkuus (accuracy) oli vähäisin ja V, Cu, Pb, Ni ja Zn:n kohdalla paras.

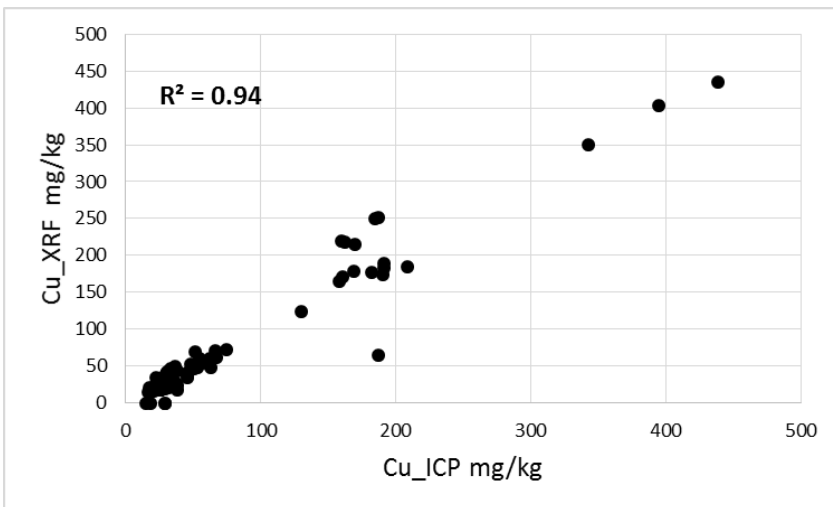
V_XRF - V_ICPOES mg/kg	-28
Cu_XRF - Cu_ICPOES mg/kg	0
Pb_XRF - Pb_ICPOES mg/kg	10
Ni_XRF - Ni_ICPOES mg/kg	24
Zn_XRF - Zn_ICPOES mg/kg	84
P_XRF - P_ICPOES mg/kg	432
Mn_XRF - Mn_ICPOES mg/kg	604
S_XRF - S_ICPOES mg/kg	5534
Ca_XRF - Ca_ICPOES mg/kg	6853
K_XRF - K_ICPOES mg/kg	9088
Al_XRF - Al_ICPOES mg/kg	15025
Fe_XRF - Fe_ICPOES mg/kg	15532



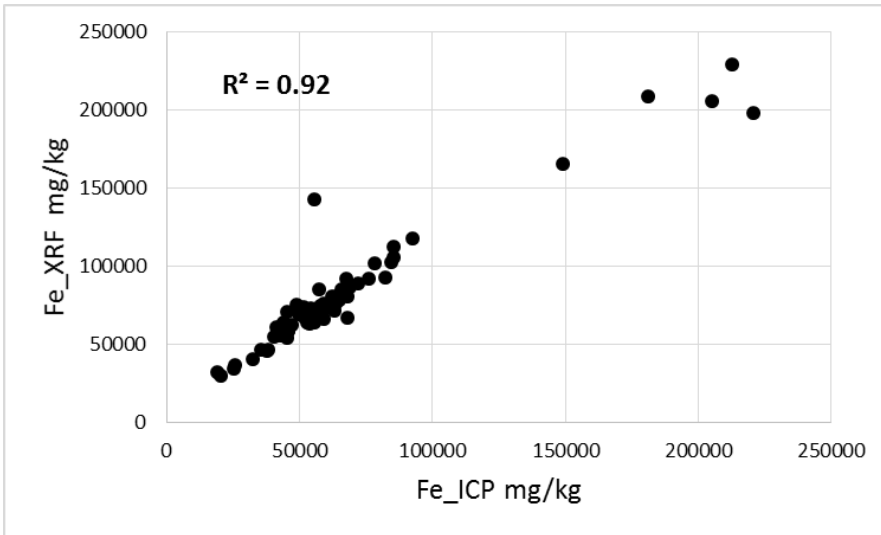
Kuva 29. Alumiinipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



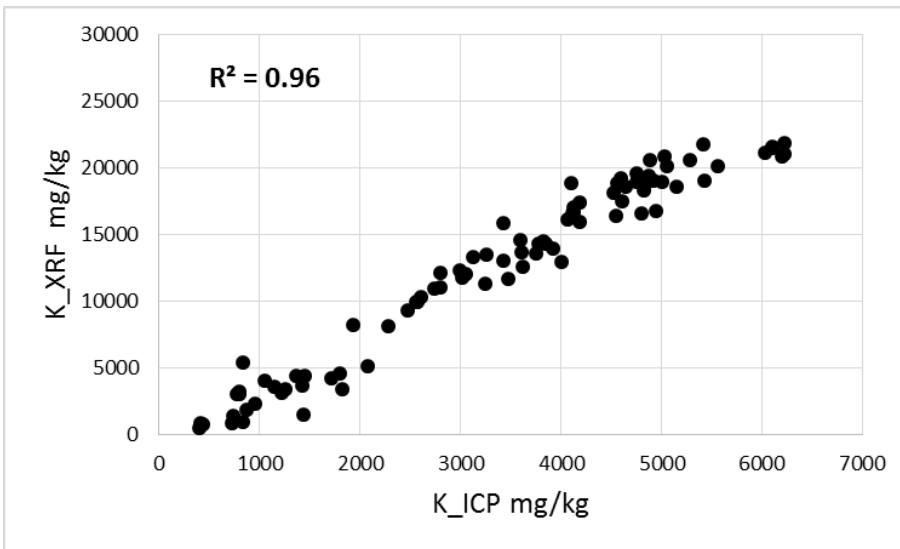
Kuva 30. Kalsiumpitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



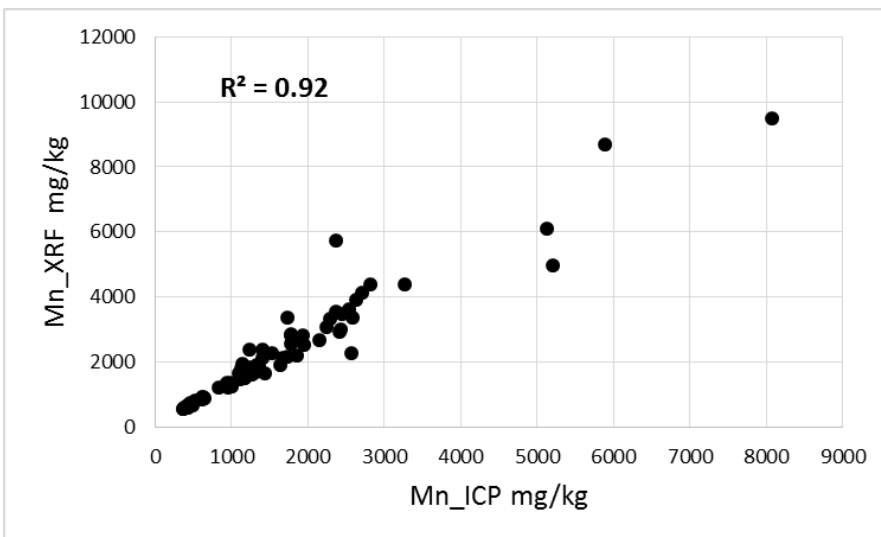
Kuva 31. Kuparipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



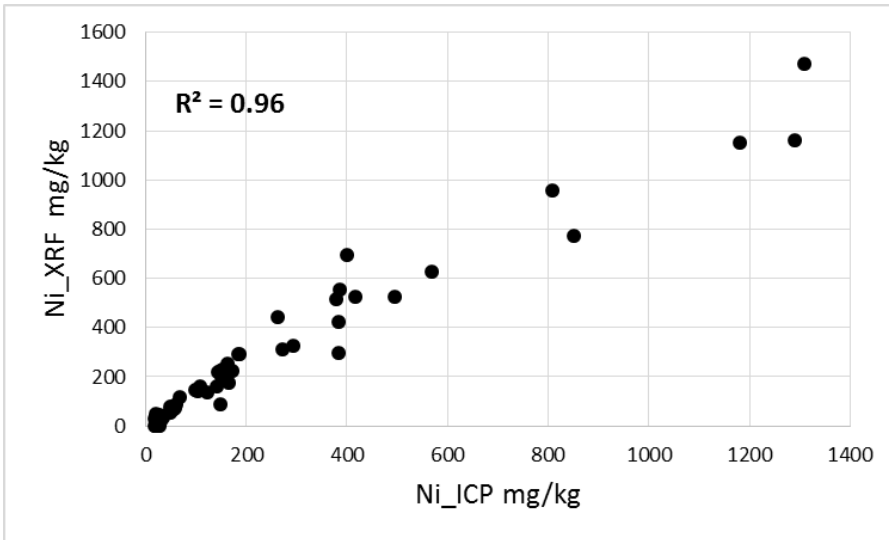
Kuva 32. Rautapitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



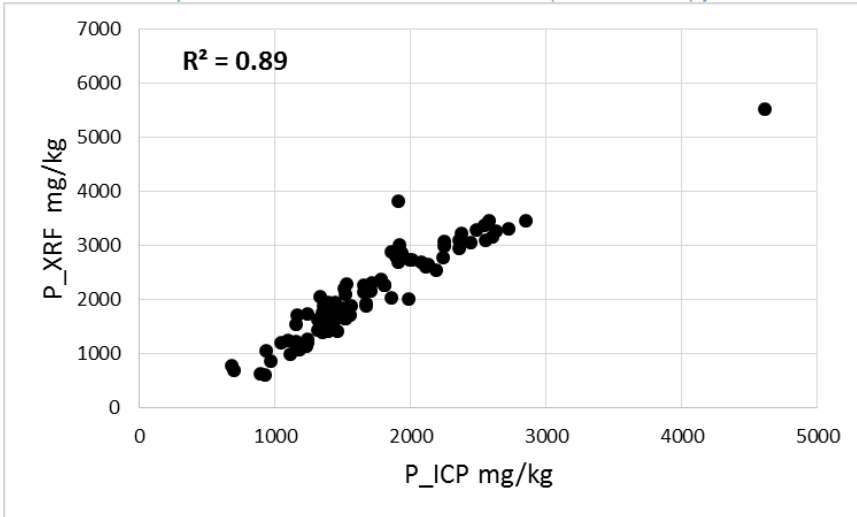
Kuva 33. Kaliumipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



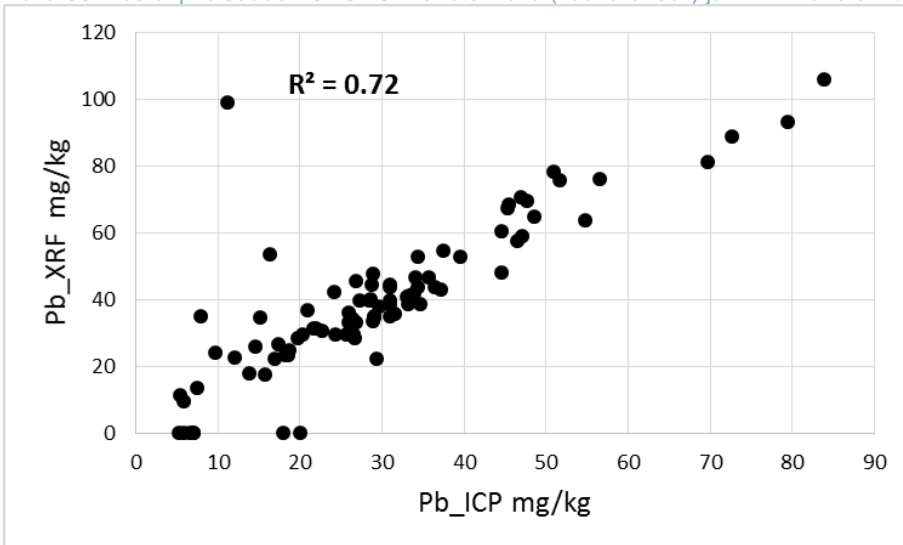
Kuva 34. Mangaanipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



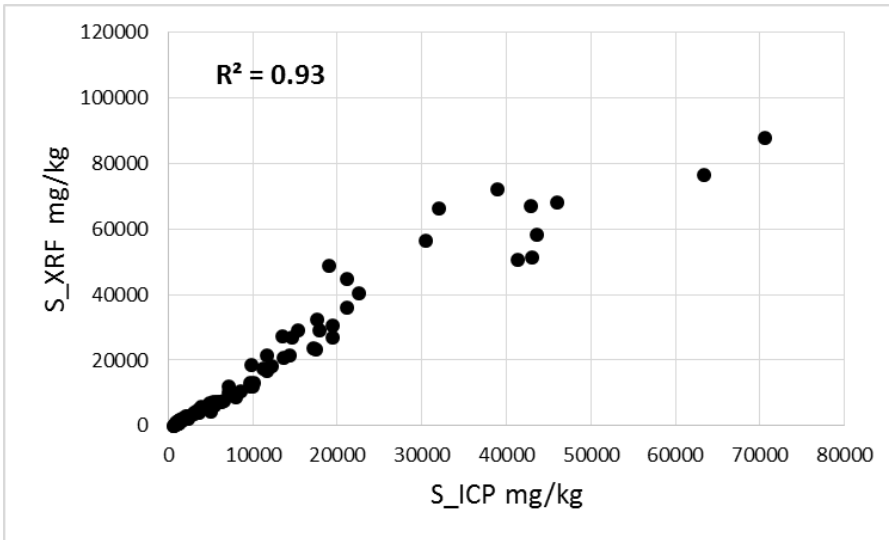
Kuva 35. Nikkelipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



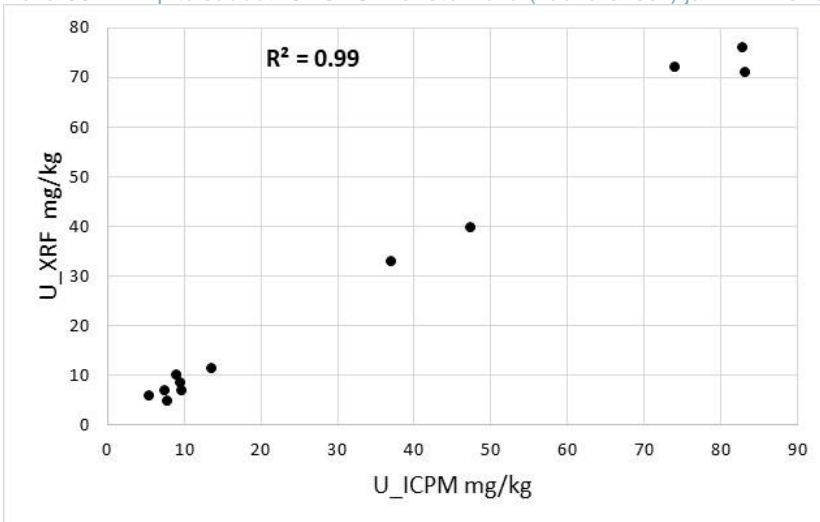
Kuva 36. Fosforipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



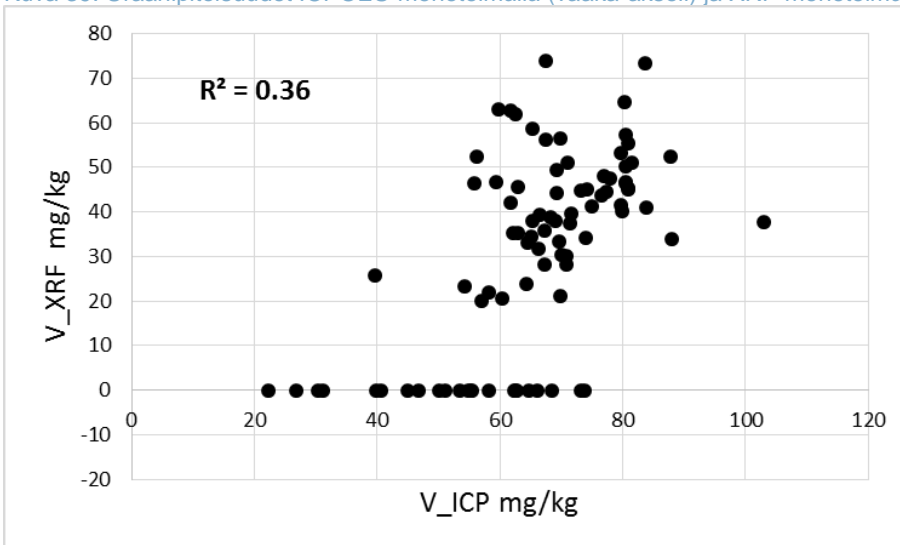
Kuva 37. Lyijypitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



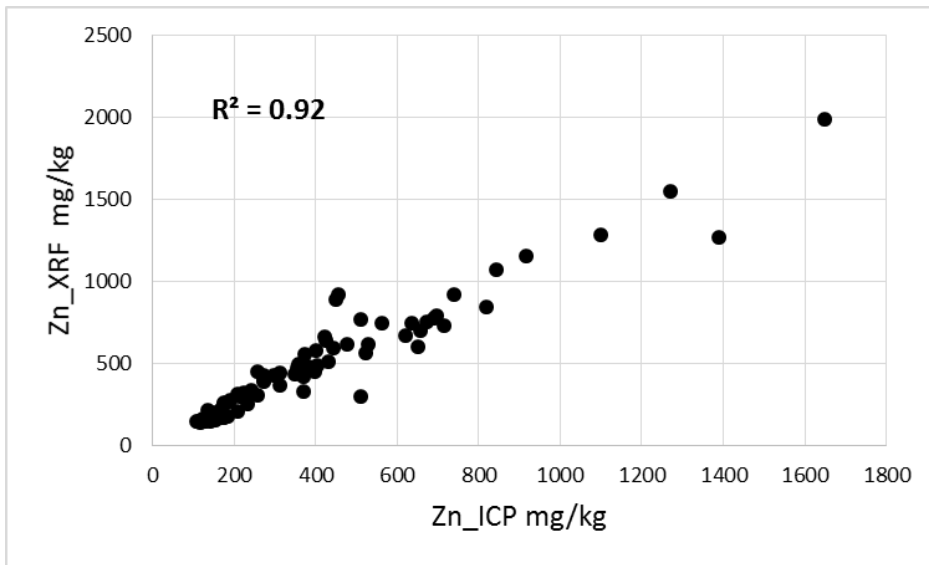
Kuva 38. Rikkipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



Kuva 39. Uraanipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



Kuva 40. Vanadiinipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.



Kuva 41. Sinkkipitoisuudet ICPOES-menetelmällä (vaaka-akseli) ja XRF-menetelmällä (pystyakseli) mitattuna.

4 Mesokosmoskokeet ja sedimentin huokosvesi

Jari Mäkinen

4.1 Menetelmät

Mesokosmoskokeita tehtiin Talvivaaran kaivoksen lounaispuolella olevalta Kivijärveltä ja koejärjestyksen on kuvannut tarkemmin Karppinen ym. (2019). Koejärjestyksiä oli kaksi: 1) kerrostunutta ja hapetonta vettä sekoitettiin hapellisen veden kanssa mesokosmoskoksessa ja 2) sama menettely tehtiin sirottelamalla sedimentin pinnalle kuonaa (BF, Blast Furnace, Kutuniva ym. 2019, Takaluoma ym. 2019). Kokeet suoritettiin kahdessa osassa (Koe_1 ja Koe_2) syksyllä 2017.

Tämän tutkimuksen tarkoitus oli selvittää hapettamisen ja kuonan vaikutusta huokosveden koostumukseen. Selvitystä varten pintasedimentinäytteitä (0–5 cm) otettiin 1) mesokosmoslaitteiston sisältä, joka oli hapetettu pinnasta pohjaan; 2) mesokosmoslaitteiston sisältä, joka oli hapetettu pinnasta pohjaan ja jossa oli sedimentin pinnalla BF ja 3) mesokosmoslaitteiston ulkopuolelta, jossa sedimentin pinta oli hapettoman ja kaivoskuormitteisen veden alapuolella. Sedimentinäytteenotto suoritettiin Kajaknäytteenottomella (diam. 60 mm) ja huokosvesi kerättiin kentällä, kestävästi ja lähetettiin analysoitavaksi (Labtium Oy, ICP-OES, ICP-MS).

4.2 Tulokset

Huokosveden koostumuksissa ei esiintynyt selvää systemaattisuutta kun tuloksia verrattiin mesokosmosoksen ulkopuolelta (HV_1, HV_2) ja mesokosmosoksen sisältä (HV_MK_1, HV_MK_2) otettujen näytteen väliltä (Taulukko 1). Ainoastaan As ja P-pitoisuudet olivat pienemmät hapetetun mesokosmosoksen sisällä alhaisempia kun mesokosmosoksen ulkopuolella.

Sen sijaan kuonan sirottelu sedimentin pinnalle tuotti systemaattisempia eroja pintasedimentissä olevan huokosveden koostumukseen. Tulosten mukaan BF-käsittely alensi huokosveden Al, As, Mn, Ni, Ca, Fe ja Mg-pitoisuuksia suhteessa muihin koejärjestelyihin. Sen sijaan huokosveden K ja P-pitoisuudet lisääntyivät BF-käsittelyllä.

Taulukko 1. Pintasedimentin (0–5 cm) huokosveden koostumuksia Kivijärvellä syksyllä 2017. HV_1 = huokosvesi mesokosmoslaitteiston ulkopuolelta (Koe_1), HV_MK_1 = huokosvesi mesokosmosoksen sisältä, jossa alusvesi on hapetettu (Koe_1), HV_MK_1_BF = huokosvesi mesokosmosoksen sisältä, jossa alusvesi on hapetettu ja sedimentin pintaan on siroteltu kuonaa (BF) (Koe_1). Vastaava koejärjestely tehtiin toisen kerran (HV_2 jne.).

	Al	As	Mn	Ni	P	Zn	Ca	Fe	K	Mg
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
HV_1	317	0.2	36200	7.6	333	7	130	67	6.5	141
HV_MK_1	176	<0.05	27600	0.7	189	14	105	83	6.1	112
HV_MK_1_BF	195	0.1	32600	2.6	338	7	122	62	6.5	132
HV_2	212	0.3	37400	4.1	202	4	140	71	6.3	169
HV_MK_2	241	<0.05	38400	5.6	138	8	141	76	6.6	171
HV_MK_2_BF	196	0.1	22900	0.1	342	6	120	33	21.6	151

KIRJALLISUUS

- Karppinen, A., Hadzic, M., Laamanen, T., Turunen, J., Leinonen, K. & Nilivaara-Koskela, R. 2019 Kerrostuneisuuden purkaminen turvallisesti. Laamanen, T., Mäkinen, J., Koivuhuhta, A., Nilivaara-Koskela, R., Karppinen, A. & Hellsten, S. Toim.). Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen. KaiHali-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 2019.
- Kutuniva, J., Mäkinen, J., Kauppila, T., Karppinen, A., Hellsten, S., Luukkonen, T. & Lassi, U. 2019. Geopolymers as potential active capping materials for in situ remediation of metal-contaminated sediments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, Number: 102852.
- Takaluoma, E., Kemppainen, K. & Käsmä, M. 2019. Kaivosvesien muuttamien vesistöjen puhdistusmenetelmät. (Laamanen, T., Mäkinen, J., Koivuhuhta, A., Nilivaara-Koskela, R., Karppinen, A. & Hellsten, S. Toim.). Kaivosvesiä vastaanottavien vesistöjen hallinta ja kunnostaminen. KaiHali-hankkeen loppuraportti. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 2019.

5 Mesokosmostutkimusten yhteydessä suoritettut inkubaatiokokeet

Jari Mäkinen

5.1 Menetelmät

Mesokosmoskokeiden yhteydessä tehtiin myös inkubaatiokokeita, joilla haluttiin selvittää hapettumisen ja kuonan (BF, Blast Furnace, Kutuniva et al. 2019) vaikutusta sedimentin huokosveden koostumukseen. Näytteet sijoituivat järvelle asennetun mesokosmoslaitteiston ulkopuolelle n. 5 m syvyyteen. Sedimenttiä kerättiin n. 2 l ja se koostui pintasedimenttikokoomanäytteestä (0–3 cm), edustaen kaivos-toiminnan aikaista ainesta. Lisäksi näytteenottoa sijaitsi kemokliinin alapuolella. Lisäksi otettiin alusvesinäyte Kivijärven eteläpuoleisesta syvänteestä 9 m syvyydestä.

Kokoomanäyte kuljetettiin laboratorioon hapettomassa tilassa, homogenoitiin ja siitä otettiin huokosvesinäyte, joka kuvasi lähtötilannetta. Alusvedestä otettiin myös lähtötilannetta vastaava näyte. Vesinäytteistä tehtiin monialkuainemääritys, jossa oli mm. metallit ja DOC (ICP-MS ja ICP-OES, Labtium Oy).

Seuraavaksi kokoomanäytettä laitettiin 100 ml muoviampulleihin 50 ml. Koejärjestelyitä oli kolme: 1) Osa näytteistä säilytettiin sellaisenaan; 2) osassa sedimentin päälle laitettiin Kivijärvestä kerättyä alusvettä 50 ml ja 3) osaan näytteiden päälle siroteltiin kuonaa. Näytteitä säilytettiin n. 5 °C lämpötilassa 3 kk. Haihtumisen estämiseksi ampullien korkit kierrettiin löysästi kiinni ja ampullit asetettiin vedellä täytettyyn astiaan, jonka päällä oli muovikalvo. Inkuboinnin jälkeen kunkin koejärjestelyn ampulleista kerättiin huokosvesinäytteet ja tehtiin vastaavat määritykset kuin lähtötilanteessa.

5.2 Tulokset

Taulukossa 1 on esitetty yhteenveto alusveden ja huokosveden koostumuksista lähtötilanteesta ja inkuboinnin jälkeen. Tulosten mukaan sedimentin huokosveden koostumus lähtötilanteessa on hyvin samanlainen kuin alusveden koostumus. Ainoastaan Ni-pitoisuus on alusvedessä pienempi kuin huokosvedessä. Inkuboinnin jälkeen tapahtui muutoksia huokosveden koostumuksessa, jotka osittain liittyivät näytteen hapettumiseen ja myös alusveden ja huokosveden väliseen tasapainottumiseen. Yleispiirteenä voidaan todeta, että hapettumisen myötä huokosveden As, Fe, U ja Zn-pitoisuudet ja myös DOC (Dissolved Organic Carbon) pienenevät. Reaktiot ovat siten kuluttaneet orgaanista hiiltä. Toisaalta huokosveden Al, Ca, Mg, Mn, P ja S-pitoisuudet ovat lisääntyneet hapettumisen aikana.

Kuonan (BF) lisääminen sedimentin pinnalle pienensi selvästi huokosveden Ba, Co, Ni, Fe, Mg ja Mn-pitoisuuksia. Sen sijaan K, P, V ja Zn-pitoisuudet lisääntyivät huokosvedessä. Samansuuntaisia tuloksia saatiin kun BF-käsittely tehtiin mesokosmoskoksessa (vrt. ed.).

Taulukko 1. Alusveden ja huokosveden koostumuksia Kivijärven sedimenteistä. Lähtötilanne AV = alusveden koostumus lähtötilanteessa, Lähtötilanne HV = pintasedimentin (0–3 cm) huokosveden koostumus lähtötilanteessa, Inkubointi HV = huokosveden koostumus 3 kk hapettamisen jälkeen, Inkubointi HV + AV = huokosveden koostumus 3 kk hapettamisen jälkeen kun sedimentin päällä on ollut alusvettä, Inkubointi + BF = huokosveden koostumus 3 kk hapettamisen jälkeen kun sedimentin päällä on ollut kuonaa (BF).

	As	Ba	Co	Ni	P	U	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	S	DO
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Lähtötilanne AV	0.7	46	5	3	588	4.9	8.0	6.1	0.4	115	58	6	149	35	1600	1470	41
Lähtötilanne HV	1.1	54	7	39	229	4.3	8.1	8.7	0.4	113	57	7	144	33	1550	1450	37
Inkubointi HV	0.3	55	11	65	372	0.6	6.2	<0.2	0.9	178	47	10	181	49	1760	1830	22
Inkubointi HV + AV	<0.05	45	5	32	458	0.7	7.5	<0.2	0.9	149	28	8	160	37	1660	1700	18
Inkubointi + BF	<0.05	24	1	14	598	3.9	15.9	22	1.0	107	2	21	49	3	1770	1500	

KIRJALLISUUS

Kutuniva, J., Mäkinen, J., Kauppila, T., Karppinen, A., Hellsten, S., Luukkonen, T. & Lassi, U. 2019. Geopolymers as potential active capping materials for in situ remediation of metal-contaminated sediments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7, Number: 102852.