



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **RAUTAKULKEUMA KALIMENJOEN VALUMA- ALUEELLA**

Joonas Määttä

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Diplomityö

Heinäkuu 2019



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **RAUTAKULKEUMA KALIMENJOEN VALUMA- ALUEELLA**

Joonas Määttä

Ohjaajat: M. Saari, H. Marttila, A-K. Ronkanen

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Diplomityö

Heinäkuu 2019

# TIIVISTELMÄ

## OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Ympäristötekniikan koulutusohjelma		Pääaineopinnojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Määttä, Joonas		Työn ohjaaja yliopistolla Saari M., DI Marttila H., TkT Ronkanen A-K., TkT	
Työn nimi Rautakulkeuma Kalimenjoen valuma-alueella			
Opintosuunta Vesi- ja yhdyskuntatekniikka	Työn laji Diplomityö	Aika Heinäkuu 2019	Sivumäärä 68 s., 3 liitettä
Tiivistelmä			
<p>Rauta on yksi yleisimmistä alkuaineista kallioperässä. Kallioperästä rapautunut rauta esiintyy maaperässä ja vesistöissä joko liukoisessa Fe<sup>2+</sup>-muodossa tai niukkaliukoisessa Fe<sup>3+</sup>-muodossa. Vedessä runsas rautapitoisuus aiheuttaa ongelmia vesiekosysteemille sekä virkistyskäytölle. Akuutin myrkytysriskin lisäksi hapellisessa ympäristössä muodostuva runsas rautasakka aiheuttaa ongelmia sekä eliöstölle että ihmiskäytölle. Rautasakka kerrostuu pohjakasvuston pinnoille, mikä heikentää niillä elävien pieneliöiden elinmahdollisuuksia. Pieneliöiden kautta vaikutukset siirtyvät ravintoketjun ylemmille tasoille. Virkistyskäytölle rautasakka on haitallista, sillä se värjää hyvin herkästi kaiken minkä kanssa joutuu kosketuksiin. Ongelma on yleistynyt, sillä pohjoisella havumetsävyöhykkeellä vesistöjen rautapitoisuudet ovat kasvaneet viime vuosikymmeninä.</p> <p>Tämän diplomityön tarkoituksena oli selvittää rautakulkeuman lähteitä ja muodostumista pohjoisella havumetsävyöhykkeellä vallitsevissa olosuhteissa. Aiheen käsittely tapahtui erityisesti Kalimenjoen valuma-alueen näkökulmasta. Lähtöaineistona käytettiin Kalimenjoen KaliVesi-projektiin liittyvän näytteenoton vedenlaatuanalyysijä ja näytteitä. Kyseiseen projektiin liittyen järjestettiin myös kaksi laajaa näytteenottokertaa kesällä 2018, jolloin vesinäytteitä kerättiin koko valuma-alueelta. Kaikista näytteistä analysoitiin väri, sameus, sähkönjohtavuus ja pH, joita käytettiin kuvaamaan raudan pitoisuutta vedessä. Lisäksi tutkittiin vedenlaatuparametrien ja valuma-alueen maankäytön jakauman yhteyttä jakamalla alue pienempiin alivaluma-alueisiin.</p> <p>Raudan ja värin välillä havaittiin paikoin vahva ja selkeä yhteys. Maankäytön muodoista ojitetun turvemaan osuudella havaittiin selvää yhteyttä veden rautapitoisuuteen. Muutoin hajonta oli suurta eikä millään muulla maankäytön muodolla havaittu selvää vaikutusta rautapitoisuuteen.</p> <p>Tulokset viittaavat siihen, että Kalimenjoen valuma-alueella turvemaiden osuus on merkittävin yksittäinen rautakulkeuman lähde. Rauta on merkittävä tekijä veden värin muodostumisessa ja veden väri voi paikoin ilmentää vesistön rautapitoisuutta. Rautakulkeuman synty on kuitenkin monimutkainen ilmiö ja usealla maankäytöllisellä tekijällä on vaikutuksensa siihen. Kokonaisuus muodostuu näistä pienemmistä osista, jolloin yhteisvaikutus voi kasvaa suureksi. Alivaluma-aluejaon hyödyntäminen valuma-alueanalyyysissä onkin suositeltavaa. Sen avulla on mahdollista kohdentaa rautakulkeumaa kontrolloivat toimet kriittisimmille alueille.</p>			
Muita tietoja			

# ABSTRACT FOR THESIS

University of Oulu Faculty of Technology

Degree Programme (Bachelor's Thesis, Master's Thesis) Environmental Engineering		Major Subject (Licentiate Thesis)	
Author Määttä, Joonas		Thesis Supervisor Saari M., M.Sc Marttila H., D.Sc Ronkanen A-K., D.Sc	
Title of Thesis Transport of iron in the river Kalimenjoki catchment			
Major Subject Water Resources and Civil Engineering	Type of Thesis Master's Thesis	Submission Date July 2019	Number of Pages 68 p., 3 App.
<b>Abstract</b> <p>Iron is one of the most common elements in the bedrock. Iron exists in soil and water bodies either in soluble Fe<sup>2+</sup> - or in low soluble Fe<sup>3+</sup>-form. The abundant iron content of the water causes problems for the aquatic ecosystem and for the recreational use. In addition to the acute risk of poisoning, the iron precipitate formed in oxygen-rich environment causes problems for both biota and human use. The iron dregs are deposited on the surface of the undergrowth, which weakens the viability of the micro-organisms living on them. The effects are passed on to the upper levels of the food chain. For recreational use, the iron dregs are harmful because of its ability to dye almost everything. The problem is becoming more common, as iron levels in the northern coniferous forest zone have increased in recent decades.</p> <p>The purpose of this thesis was to study the sources and formation of iron drift in the northern coniferous forest zone. The topic was discussed especially from the point of view of the river Kalimenjoki. Water quality analyzes and samples related to the sampling of the KaliVesi project were used as starting material. Two large sampling sessions were also organized for this project in the summer of 2018, where water samples were collected from the entire catchment area. All samples were analyzed for color, turbidity, electric conductivity and pH, which allowed us to use color as surrogate for iron concentration. In addition, the connection between water quality parameters and the land use distribution of the catchment area was studied by dividing the catchment area into smaller sub-catchment areas.</p> <p>There was a strong and clear connection between the iron and the color. In the land use analysis, there was a clear connection between the share of drained peatlands and the iron content of the water. Otherwise, the dispersion was high and no other form of land use had a clear effect on iron content.</p> <p>The results suggest that portion of peatland is the most significant single source of iron drift in the Kalimenjoki catchment. Iron is an important factor in water colorization and color of the water can in some cases reflect the iron content of the water body. However, the emergence of iron transport is a complex phenomenon and many land use-based factors have an impact on it. It is therefore advisable to utilize sub catchment division in river basin analysis. It makes it possible to target the activities that control the iron drift to the most critical regions.</p>			
Additional Information			



# SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto .....	5
2 Pintavesien rautapitoisuus ja siihen vaikuttavat tekijät.....	7
2.1 Raudan olomuodot ja siihen vaikuttavat tekijät (pH, pelkistyspotentiaali, orgaaninen aines).....	7
2.2 Valuma-alueet tekijät .....	12
2.2.1 Kallioperä ja maaperä .....	12
2.2.2 Maankäyttö .....	13
2.3 Hydrologia.....	17
3 Raudan ympäristövaikutukset .....	21
4 Kalimenjoen valuma-alue .....	25
4.1 Tutkimusalueen määrittely.....	25
4.2 Kalimenjoen aiemmat selvitykset ja tutkimukset .....	30
5 Tutkimusmenetelmät.....	33
5.1 Säännöllisten mittausten menetelmät.....	33
5.2 Sameus- ja värimittausten menetelmät.....	34
5.3 Vuosien 2017 ja 2018 alueellisten mittausten menetelmät .....	35
5.4 Vedenlaatuaineiston tarkastelumenetelmät.....	35
5.5 Muut menetelmät .....	37
6 Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	38
6.1 Raudan ja sameuden vuodenaikaisvaihtelu.....	38
6.2 Raudan ja värin vuodenaikaisvaihtelu .....	43
6.3 Vedenlaadun alueellinen vaihtelu .....	47
6.4 Rautapitoisuuden vaikuttavat tekijät .....	53
7 Johtopäätökset ja yhteenveto.....	58
Lähdeluettelo.....	60

## LIITTEET

Liite 1. Vuosien 2017-2018 säännöllisen näytteenoton lisätiedot.

Liite 2. Kesän 2018 näytteenottopäivien tulokset taulukoituna.

Liite 3. Kesän 2018 näytteenottopisteet kartalla.

# 1 JOHDANTO

Viime vuosikymmeninä on havaittu raudan pitoisuuden asteittaista kasvamista erityisesti pohjoisen havumetsävyöhykkeen sisämaan vesistöissä (Neal ym., 2008; Sarkkola ym., 2013; Björnerås ym., 2017). Tutkimuksissa vesien rautapitoisuuden nousuun on löydetty useampiakin syitä, ja esimerkiksi orgaanisen aineksen pitoisuuden samanaikaista kasvua on pidetty merkittävänä tekijänä myös raudan määrän lisääntymiseen (Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014). Myös hydrologisten tekijöiden ja maaperäolosuhteiden muutoksia on pidetty merkittävänä tekijöinä rautapitoisuuden kasvussa. (Arvola ym., 2010; Ekström ym., 2016)

Rautapitoisuuden kasvun lisäksi on havaittu, että veden värin tummumisella on samansuuntaisia trendejä (Sarkkola ym., 2013; Ekström ym., 2016; Björnerås ym., 2017). Orgaanisten yhdisteiden on tiedetty vaikuttavan veden väriin, mutta viime vuosina myös raudan merkitystä vettä tummentavana tekijänä on alettu ymmärtää paremmin (Kritzberg ja Ekström, 2012; Xiao ym., 2013, 2015). Rauta ja orgaaniset yhdisteet liittyvätkin usein yhdessä veden tummumiseen, sillä näiden yhdessä muodostavat kompleksit ovat selvästi tummempia kuin muut orgaaniset hiiliyhdisteet (Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014).

Rauta kuuluu maankuoren yleisimpiin alkuaineisiin. Suomen maaperässä raudan pitoisuus on keskimäärin myös yhtä korkea kuin kallioperässä (Koljonen, 1992). Raudan liukenemiseen maaperästä vesistöön vaikuttavat kuitenkin monet muut tekijät eikä maaperän rautapitoisuuden ja vesien rautapitoisuuden välillä voida havaita yhteyttä (Lahermo ym., 1996). Vesistöjen rauta on pääosin kuitenkin peräisin maa- ja kallioperästä, joten muun muassa maaperäolosuhteet, maankäytölliset toimenpiteet sekä alueellinen hydrologia ovat merkittäviä vaikutustekijöitä raudan liikkuvuuteen (Sarkkola ym., 2013).

Tämän työn tarkoituksena on selvittää erilaisten vedenlaadullisten parametrien sekä maankäytöllisten tietojen yhteyttä vesistön rautapitoisuuteen turvevaltaisella valuma-alueella. Veden laadullisista parametreista tutkitaan värin, sameuden, pH:n sekä sähkönjohtavuuden yhteyttä rautapitoisuuteen. Työssä tutkittava vesistö on Kalimenjoki,

joka sijaitsee Oulun keskustan pohjois- ja itäpuolella. Tutkimusta varten suoritetaan valuma-alueen kattavia näytteenottoja sekä hyödynnetään pitkäaikaista näytteenottotietokantaa.

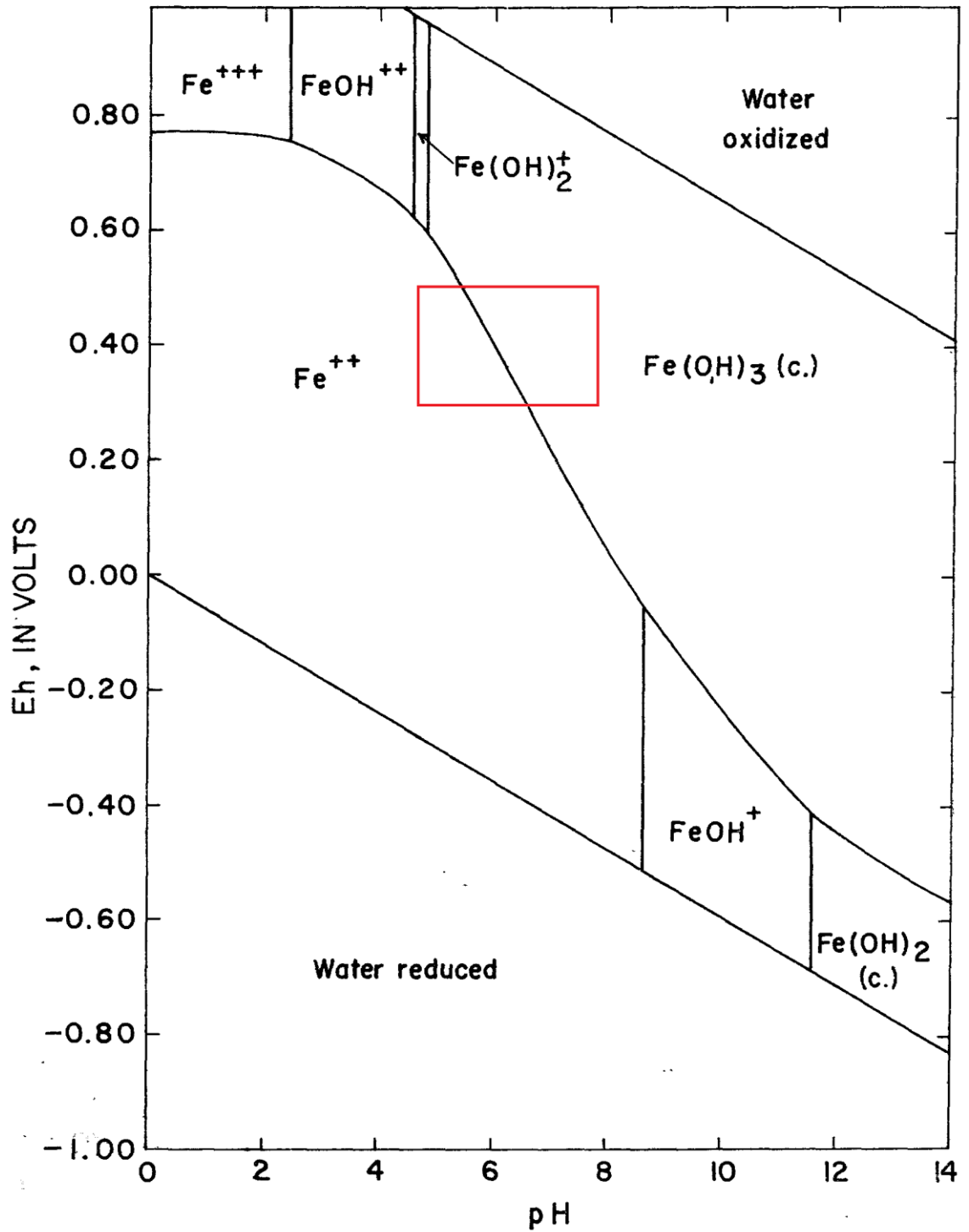
## 2 PINTAVESIEN RAUTAPITOISUUS JA SIIHEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

### 2.1 Raudan olomuodot ja siihen vaikuttavat tekijät (pH, pelkistyspotentiaali, orgaaninen aines)

Rauta on siirtymämetalli eli se voi esiintyä useammassa valenssimuodossa. Luonnonvesissä näitä raudan muotoja ovat kahdenarvoinen  $Fe^{2+}$  ja kolmenarvoinen  $Fe^{3+}$ . Myöhemmin näihin muotoihin viitataan myös yksinkertaisemmin termeillä Fe(II) ja Fe(III) sekä ferrorauta ja ferrirauta. Fe(II) on raudan pelkistynyt ja Fe(III) hapettunut muoto. Fe(II) ja Fe(III) toimivat luonnonvesissä hapetus-pelkistysreaktioissa elektronin vastaanottajana tai luovuttajina. Sekä raudan hapettumis- että pelkistymisreaktiot ovat energiaa tuottavia, joten yleisyytensä vuoksi nämä reaktiot ovat merkittäviä mikrobien aineenvaihdunnassa. (Hem ja Cropper, 1962; Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002)

Hapettomissa olosuhteissa Fe(II) on raudan vallitseva muoto ja se on luonnollisissa olosuhteissa erittäin liukoinen ja sen saostumistuotteita syntyy vasta erittäin korkeilla, yli 5 mg/l pitoisuuksilla. Hapellisissa olosuhteissa Fe(III) on vallitseva raudan hapettumisaste. Fe(III) hapettuu tai reagoi erittäin herkästi veden kanssa muodostaen oksideja ja hydroksideja, jotka puolestaan saostuvat hyvin nopeasti. (Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002)

Raudan ionimuoto riippuu ennen kaikkea ympäristön hapen määrästä. Ympäristön hapetus- ja pelkistysastetta kuvaa pelkistyspotentiaali. Mitä suurempi positiivinen arvo pelkistyspotentiaalilla on, sitä hapettavammat ympäristön olosuhteet ovat. Toissijaisesti raudan ionimuoto on lisäksi riippuvainen ympäristön happamuudesta eli pH:sta. Pelkistyspotentiaalın ja pH:n vaikutus raudan olomuotoon on esitetty kuvassa 1. Todellisuudessa luonnon pintavesissä yleensä vallitsevat olosuhteet ovat sellaiset, että pelkistyspotentiaali on +0,30-0,50 ja pH on 5-8. Tämä alue on merkitty kuvaan 1 punaisella. (Hem ja Cropper, 1962)



Kuva 1. Raudan olomuotojen pysyvyys pH:n ja pelkistyspotentiaalın funktiona. (Hem ja Cropper, 1962)

Raudan hapetusaste on riippuvainen pH-arvosta siten, että pH:n laskiessa liukoisen ferroraudan hapettumisreaktio hidastuu (kuva 1). Reaktion hidastuminen on merkittävää jo pH:n laskiessa alle 7. Tämän vuoksi jo lähes neutraalissa ja hapekkaassa ympäristössä rauta voi pysyä pelkistyneessä Fe(II) muodossaan. PH:n laskiessa lähelle 5:ttä, raudan hapettumisreaktiot hidastuvat jo niin merkittävästi, että pelkistyneen ferroraudan pitoisuus voi hapekkaissa mutta happamissa olosuhteissa olla huomattavan suuri. (Vuori, 1995; Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002)

Raudan pelkistyminen maaperän hapettomissa olosuhteissa voi tapahtua kahdella tapaa, joko suoraan rautaa pelkistävien mikrobien toiminnan kautta tai kemiallisesti raudan reagoitessa sulfaatinpelkistyksessä syntyvien rikkiyhdisteiden kanssa. Useat tekijät vaikuttavat siihen, kummalla tavalla pelkistyminen tapahtuu. Mikrobiologinen raudanpelkistys tapahtuu bakteerin aineenvaihdunnan kautta eli hajottaessaan orgaanista ainesta bakteerit siirtävät vapaita elektroneja raudan pelkistämiseen. Vaihtoehtoisesti orgaanisen aineksen tilalla näiden bakteerien aineenvaihdunnassa voi toimia myös vety tai rikki. Mikrobiologinen raudanpelkistys on mahdollista hapettomissa olosuhteissa, joissa hajotettavan orgaanisen aineksen määrä on suhteellisen vähäinen. Tällöin rautaa pelkistävien bakteerien aineenvaihdunnassa syntyviä vapaita elektroneja on suhteellisen vähän eli vapaita elektroneja on vähemmän kuin mitä esimerkiksi sulfaatinpelkistys vaatisi. (Lovley, Holmes ja Nevin, 2004; Jones ja Marshall, 2006)

Raudanpelkistäjäbakteerit kykenevät siis toimimaan korkeammassa pelkistyspotentiaalissa kuin mitä sulfaatinpelkistys tai metanogeneesi vaatisi. Näin ollen raudan pelkistäjäbakteerien toiminta estää sulfaatinpelkistyksen lisäksi tehokkaasti myös metaanin muodostumisen. Toisaalta runsas nitraattipitoisuus useimmiten estää rautaa pelkistävää bakteeritoiminnan sedimenteissä ja maaperässä, sillä nitraatinpelkistyksen vaatima pelkistyspotentiaali on korkeampi kuin rautayhdisteillä, jolloin hapettomissa olosuhteissa mikro-organismien ensisijainen aineenvaihduntapolku on nitraatin pelkistys. (Lovley, Holmes ja Nevin, 2004; Jones ja Marshall, 2006)

Raudanpelkistysbakteerit pelkistävät amorfisia rautakomplekseja tehokkaasti, minkä vuoksi ferrirauta pelkistyy ennemmin mikrobiologisesti kuin kemiallisesti. Bakteerien mikrobiologista pelkistystä rajoittaa kuitenkin rautayhdisteiden kompleksisuus, sillä

raudanpelkistäjäbakteerit kykenevät tehokkaasti pelkistämään vain heikoimmin järjestäytyneitä ja reaktiivisia rautayhdisteitä, kuten oksideja ja hydroksideja. Kiteytyneemmät rautayhdisteet hajoavat pääosin vain mikrobisessa sulfaatinpelkistyksessä syntyvien rikkiyhdisteiden seurauksena, joskin myös nämä reaktiot ovat hitaita. Kun mikrobiologinen raudanpelkistys hidastuu, koska sopivia rautayhdisteitä ei ole riittävästi saatavilla, orgaanista ainesta alkavat hajottaa sulfaatinpelkistäjäbakteerit sekä metaania muodostavat bakteerit. (Lovley, Holmes ja Nevin, 2004; Jones ja Marshall, 2006; Ekholm ja Lehtoranta, 2012)

Maaperässä orgaaninen aines hajoaa pääasiassa erilaisten mikrobien aineenvaihdunnan prosessien tuloksena (Hayes ja Clapp, 2001). Ajan kuluessa biologisten hajotusprosessien jälkeen orgaanisesta aineksesta jäljelle jäävä osuus koostuu pääosin humusaineista, joiden yleisnimityksenä käytetään humusta (Hayes ja Clapp, 2001). Humus on biologisesti reagoimaton osa orgaanista ainesta (Hayes ja Clapp, 2001). Humuksen määrällä on merkittävä vaikutus raudan liukenemiseen ja pysyvyyteen vesistöissä, koska sillä on voimakas taipumus muodostaa komplekseja raudan kanssa. Erityisesti humuksen liukoinen osa (partikkelikoko alle 0,2 µm) on herkkä sitoutumaan rautapartikkeleihin. Muodostaessaan komplekseja liukoisen Fe(II) raudan kanssa, orgaaninen aines edesauttaa raudan pysymistä liukoisessa muodossa. Tällöin rauta ei pääse hapettumaan ja saostumaan niukkaliukoiseksi hydroksideiksi, vaikka ympäristön hapelliset olosuhteet sitä edellyttäisivät. (Stumm ja Morgan, 1981; McKnight ym., 1992; Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002; Gaffney, White ja Boulton, 2008)

Toisaalta liukoinen orgaaninen aines sitoutuu herkästi myös hapettuneen Fe(III) raudan ja rautahydroksidien sekä oksidien kanssa muodostaen komplekseja. Rautahydroksidien ja orgaanisen aineksen kompleksit vaikuttavat merkittävästi myös hapettuneen Fe(III) raudan pysyvyyteen vesiliuoksessa. Nämä kompleksit voivat esiintyä hyvin pienessä partikkelikoossa (alle 0,2 µm). Nämä orgaanisen aineksen yhdisteet estävät rautahydroksidien saostumisen, mikä muuten olisi hapellisissa olosuhteissa nopeaa ja tämän seurauksena rautahydroksidit voivat liikkua vesistöissä hyvinkin pitkälle ennen partikkelikoon kasvamista ja saostumista. (McKnight ym., 1992; Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002; Karlsson ja Persson, 2012; Neubauer ym., 2013)

Määrän lisäksi ympäristön happamuudella on vaikutusta orgaanisen aineksen kykyyn sitoutua rautayhdisteisiin. Pienten oja- ja jokiverkoston happamassa ( $\text{pH} < 6$ ) vedessä suuri osa hapettuneesta raudasta voi olla orgaaniseen ainekseen sitoutuneena. Pidemmällä jokiverkostoissa veden pH:n nousee usein lähelle neutraalia, jolloin orgaanisen aineksen sitoutuminen raudan kanssa heikkenee. Tällöin hapettunut rauta irtaantuu sidoksesta ja muodostaa hydroksidiyhdisteitä. Rautahydroksidit kasaantuvat herkästi suuremmiksi yhdisteiksi ja niiden saostuminen lisääntyy, kun taas raudan ja orgaanisen aineksen kompleksit pysyvät helpommin pienemmässä partikkelikoossa ja kulkeutuvat siten pidemmälle vesistöön. (Lofts, Tipping ja Hamilton-Taylor, 2008; Neubauer ym., 2013)

Orgaanisen aineksen laatu vaikuttaa sen kykyyn sitoa rautayhdisteitä (Stumm ja Morgan, 1981; McKNlght ym., 1992). Humuksen reaktiiviset ryhmät ovat pääosin humushappoja tai fulvohappoja. Etenkin fulvohapoilla, joissa on runsaasti aromaattisia osia, on suurempi kyky muodostaa rautakomplekseja (McKNlght ym., 1992; Björnerås ym., 2017). Rautaan sitoutuvat fulvohappomolekyylit sisältävät myös runsaammin rikkiä, typpeä sekä aminohappoja, mikä edesauttaa rautakompleksien muodostumista (McKNlght ym., 1992). Raudan on havaittu sitoutuvan pääosin orgaanisen aineksen karboksyyli- ja fenoliryhmiin. (McKNlght ym., 1992; Karlsson ja Persson, 2012)

Raudan ja liukoisen orgaanisen aineksen muodostamilla komplekseilla on vaikutusta myös raudan mikrobiologiseen hapetukseen ja pelkistykseen. Orgaanisen ainekseen sitoutuneet Fe(II)- ja Fe(III) molekyylit ovat huomattavasti paremmin mikrobitoininnan käytettävissä kuin kiderakenteelliset rautayhdisteet, mikä edistää huomattavasti raudan pelkistymistä, mutta myös hapetusta. Rautaan sitoutunut orgaaninen aine voi hapetustilanteesta riippuen toimia raudan pelkistäjänä tai hapettajana. Orgaanisen ainekseen liittynyt rauta toisaalta myös rajoittaa raudan kemiallisia hapetus-pelkistysmuutoksia, mikä voi edesauttaa mikrobiologista hapetusta ja pelkistystä. Nopeissa hapetus-pelkistysolosuhteiden muutoksissa orgaaniseen ainekseen sitoutunut rauta on helpon bakteeritoiminnan käytettävissä. (Pédrot ym., 2011; Kügler ym., 2019)



## 2.2 Valuma-alue tekijät

### 2.2.1 Kallioperä ja maaperä

Rauta on yksi yleisimpiä metalleja maankuoressa ja sen pitoisuusosuus maankuoren massasta on keskimäärin 3,3 % (Koljonen, 1992). Suomen maaperän kiviaineksessa raudan osuus on myös noin 3,3%, mutta se tosin vaihtelee alueellisesti riippuen maaperän koostumuksesta (Koljonen, 1992). Maaperässä rauta esiintyy tyypillisimmin erilaisissa oksidi- ja sulfidiyhdisteissä. Näistä yleisimpiä ovat magnetiitti  $Fe_3O_4$ , hematitiitti  $Fe_2O_3$ , magneettikiisu  $FeS_2$  ja rikkikiisu  $FeS$ . Rautaa on runsaasti myös silikaateissa, joita ovat muun muassa oliviini ja erilaiset kiilteet, kuten biotiitti. (Lahermo ym., 1996)

Lahermon ym. (1996) mukaan suurin osa maaperästä liukenevasta raudasta on peräisin helposti hajoavista mineraaleista, kuten silikaateista ja biotiitista. Myös sulfidiyhdisteiden rapautuminen on hapellisissa olosuhteissa suhteellisen helppoa, kun taas raudan oksidimineraalien hajoaminen on hidasta. Mineraaleista rapautuva liukoinen rauta hapettuu nopeasti hapekkaissa olosuhteissa ja saostuu hydroksideina tai oksihydraatteina. Vesistöihin kulkeutuva rauta onkin lähtöisin näistä maaperän ja sedimenttien sekundäärisistä rautasaostumista, joihin mineraaleista vapautunut rauta on päätynt. Tuoreet heikosti järjestäytyneet ja hienojakoiset sekundääriset rautasaostumat ovat liukoisempia kuin vanhemmat oksihydraatit, joiden kiderakenne on järjestäytyneempi. (Lahermo ym., 1996)

Jokien sedimenteistä on havaittu, että raudan reaktiivisimmat jakeet, kuten oksidiyhdisteet ovat rikastuneet maa-aineksen hienojakoisimman osuuden joukkoon. Nämä oksidiyhdisteet ovat pääosin peräisin helpoimmin rapautuvista alumiinisilikaattimineraaleista. Hienojakoisen maa-aineksen savipartikkelit sitovat rautaa vahvasti sähköstaattisen vetovoiman johdosta. (Poulton ja Raiswell, 2005)

Mustaliuskeet ovat kivilajeja, jotka sisältävät usein korkeita pitoisuuksia sulfaattia, hiiltä grafiitin muodossa sekä raskasmetalleja rikastuneina pitoisuuksina. Näiden aineiden keskinäinen suhde ja määrät vaihtelevat kuitenkin huomattavasti eri mustaliuske-esiintymien kohdalla riippuen muun muassa esiintymän tiheydestä. Korkean sulfaatti- ja

grafiittipitoisuuden mustaliuskejaksot voivat olla paikoin kymmeniä tai satoja kilometrejä pitkiä Itä- ja Pohjois-Suomessa. Mustaliuske on selkeästi helpommin rapautuva kivilaji verrattaessa esimerkiksi felsisiin kivilajeihin, joita on myös yleisesti suomalaisessa maaperässä. Felsiset kivilajit koostuvat vaaleista mineraaleista ja sisältävät runsaammin kevyitä alkuaineita. Lisäksi felsisten kivilajien raskasmetallipitoisuudet ovat yleensä hyvin pieniä. Mustaliuskeiden rapautuessa kallioperään sitoutunut sulfaatti vapautuu ja hapettuessaan muodostaa rikkihappoa. Tämä happamoituminen voimistaa myös raskasmetallien liukoisuutta ja siten mustaliuskekallioperän rapautuessa on riski metallipitoisen happaman valuman muodostumiselle. (Hyvönen ym., 2013; Mäkilä ym., 2015)

Mustaliuskepitoisen kallioperän yläpuolista maaperää tutkimalla on havaittu, että sillä on selkeä vaikutus yläpuolisen turvemaan sulfaatti- ja metallipitoisuuteen. Yleisesti mustaliuskekallioperän yläpuolisessa turvemaassa on selkeästi kohonneet pitoisuudet sulfaattia ja rautaa sekä muita raskasmetalleja kuin vastaavan tyyppisessä turvemaassa, jonka alapuolella on felsinen kallioperä. Turpeen alkuainepitoisuuksiin vaikuttavat merkittävästi myös alueen hydrologiset olosuhteet sekä kaltevuus ja korkeuserot. Hydrologiset ominaisuudet ja korkeuserot ovat myös vahvasti linkittyneet toisiinsa ja niillä on myös merkittävä vaikutus suossa muodostuvan turpeen ja suon tyyppiin. Sulfaatti- ja metallipitoisuudet voivat siten olla selkeästi erilaiset riippuen vallitsevasta suotyyppistä. Saravaltaisessa syvempien kerrosten turpeessa pitoisuudet ovat suurempia kuin rahkavaltaisessa pintaturpeessa. Yhdessä nämä ominaisuudet aiheuttavat poikkeamia siihen, mitä alkuainepitoisuudet voisivat alueen geologian perusteella olla. Täten mustaliuskekallioperän alueella turvemaiden ojitusten ylläpito ja turpeen nostotoimenpiteet voivat aiheuttaa merkittävän riskin happaman valuman ja metallipitoisen valumaveden päätyemisestä vesistöihin. (Räisänen ja Nikkarinen, 2000; Mäkilä ym., 2015)

### **2.2.2 Maankäyttö**

Geohydrologisten tekijöiden ohella maankäytön vaikutus raudan kulkeutumiseen vesistöihin on merkittävä. Vesistön rautapitoisuudet korreloivat vahvasti varsinkin valuma-alueen turvepitoisuuden sekä myös viljelysalan kanssa. Vesistöjen

rautapitoisuudet ovat selvästi suuremmat turve- ja/tai maatalousmaalla verrattuna metsävaltaiseen maahan. (Palviainen ym., 2015)

**Maatalousmaan** metsiä suuremmille rautapäästöille löytyy useita syitä. Pellot ovat yleensä savipitoisilla mailla, joissa rauta ja mangaani on sitoutunut savipartikkeleihin. Maaperää on muokattu paljon viljelystä varten, joten eroosio pääsee vaikuttamaan maahan helpommin kuin metsässä. Erityisesti eroosio pääsee vaikuttamaan korkean sadannan ja valunnan aikaan, kuten keväällä, kun maassa ei juurikaan ole siltä suojaavaa kasvillisuutta. Myös syksyllä pellot ovat sadonkorjuun ja kyntämisen seurauksena alttiita syksyn runsaammille sateille sekä sen myötä eroosiolle. Pellot on ojitettu yleensä tehokkaasti, jolloin valumavedet ohjautuvat tehokkaasti alapuoliseen vesistöön. Lisäksi kuivatus lisää maaperän raudan hapettumista. Rannikkoseuduilla maatalousmaat sijaitsevat usein happamilla sulfaattimailla, joiden happamuutta lisäävä vaikutus vaikuttaa metallien liukenemiseen. Maatalousvaltaisen valuma-alueen valumavesien rautapitoisuudet korreloivat hyvin kiintoaineksen pitoisuuden kanssa, joten rauta kulkeutuu sieltä pääosin kiintoainekseen sitoutuneena. (Palviainen ym., 2015; Mattsson ym., 2017)

**Turvepitoisen** valuma-alueen rautapitoisuuteen vaikuttaa selkeimmin humuspitoisuus, sillä usein veden rautapitoisuus korreloi orgaanisen aineksen pitoisuuden kanssa (Kortelainen ym., 2006; Palviainen ym., 2015). Turvemaat ovat merkittävin vesistöjen raudan lähde valuma-alueilla, joissa maatalousmaan osuus on vähäinen (Kortelainen ja Saukkonen, 1998; Dillon ja Molot, 2005). Turvemaassa pohjaveden korkeat pinnat ylläpitävät hapettomia, pelkistäviä olosuhteita turvemaassa, mikä edesauttaa raudan pysymistä liukoisessa muodossa. (Kritzberg ja Ekström, 2012) Turvemaassa orgaanisen aineksen hajoaminen on tehokkainta pintakerroksissa, joissa on enemmän happea tarjolla (Heikkinen, 1990). Näin ollen humuksen tuotanto heikkenee turpeessa alaspäin mentäessä ja rautapitoisuus puolestaan päinvastaisesti kasvaa (Heikkinen, 1990). Turvemaiden ojitukset erilaisen maankäytön vuoksi ovat riskitekijä rautakulkeuman lisääntymiselle, sillä se muuttaa aiemmin hapettomia turvekerroksia hapellisiksi. Turvemaita on Suomessa ojitettu paljon erityisesti metsätalouden tarpeisiin (Kortelainen ja Saukkonen, 1998).

**Metsävaltaisen** valuma-alueen vesistöjen rautapitoisuudet ovat huomattavasti vähäisempiä kuin turve- tai maatalousmaan kohdalla (Palviainen ym., 2015). Luonnollisesti metsien maaperässä vallitsee pääosin hapekkaat olosuhteet, joissa rauta rikastuu vaikealiukoisina oksideina ja hydroksideina (Palviainen ym., 2015). Valuma-alueen maan tasaisuus sekä pohjoiset, kylmät ilmasto-olosuhteet, joissa haihdunta on vähäisempää, lisäävät osaltaan turvemaiden yleisyyttä Suomen pohjois- ja itäosissa, mikä vaikuttaa alueen rautakulkeumaan (Kortelainen ym., 2006). Pohjaveden pinnan korkeuden vaihtelu vaikuttaa raudan olomuodon muutokseen ja sitoutumiseen orgaanisen aineksen kanssa, mikä vaikuttaa rautakulkeuman syntyyn (Heikkinen, 1990; Kritzberg ja Ekström, 2012).

Metsävaltaisilla alueilla metsänhoidollisilla toimenpiteillä, kuten ojituksella, avohakkuilla ja lannoituksilla on vaikutusta rautapäästöihin alapuoliseen vesistöön. Aivan kuten turvemaiden kohdalla myös metsävaltaisilla valuma-alueilla turvemaiden osuus on merkittävin rautapitoisuuteen vaikuttava tekijä (Kortelainen ja Saukkonen, 1998; Sarkkola ym., 2013). Menneinä vuosikymmeninä metsänhoidollisilla valuma-alueilla on lisätty puuntuotantoa ojittamalla runsaasti soita (Kortelainen ja Saukkonen, 1998). Tämänkaltaisilla metsänhoidollisilla alueilla on havaittu olevan suuremmat rautapäästöt alapuolisiin vesistöihin, kuin vastaavilla luonnontilaisilla valuma-alueilla (Kortelainen ym., 2006). Myös Ahtiainen (1990) on vastaavasti Nurmes-tutkimuksessaan havainnut, että avohakkuilla ja etenkin ojituksella on merkittävä lisäävä vaikutus purovesien rautapitoisuuteen. Nurmes-tutkimuksessa rautapitoisuus on avohakkuiden ja ojitusten seurauksena kasvanut jopa 1,5-3 kertaiseksi alueilla, joilla ojitukset on johdettu suoraan alapuoliseen puroon (Ahtiainen, 1990). Kuitenkin alueilla, joilla ojitetun hakkuualueen ja puron väliin on jätetty metsäinen suojavaoähyke, rautapitoisuudet ovat nousseet huomattavasti vähemmän (Ahtiainen, 1990). Myös vanhojen, vuosikymmeniä sitten tehtyjen metsäojaverkostojen kunnostuksella ja puhdistuksella on havaittu olevan lähes samansuuruinen lisäys alapuolisen vesistön rautapitoisuuteen kuin uusilla ojituksilla (Manninen, 1998).

Suomessa on paljon aikanaan metsätalousskäyttöön ojitettua turvemaata, joista osa sijaitsee myös mustaliuskekallioperän alueella. Näillä metsätaloussmailla ojitusten ylläpito ja hakkuut nostavat selvästi alapuoliseen ojiin ohjautuvan valumaveden

kiintoaine- ja rautapitoisuutta useiksi vuosiksi eteenpäin. Kiintoaine- ja rautapitoisuudet kasvavat myös felsisen kallioperän alueella tapahtuvissa turveperäisten metsien hakkuissa, mutta mustaliuskealueen suomaan pitoisuudet ovat usein selkeästi korkeampia, jolloin samansuuruinen kasvuvaikutus vaikuttaa voimakkaammin vedenlaatuun. Lisäksi kokopuuhakkuu kasvattaa ojien rautapitoisuutta voimakkaammin kuin vastaaventyyppisen suometsän runkopuuhakkuu. Kasvaneet pitoisuudet tasoittuvat vuosien mittaan, mutta vielä neljäkin vuotta hakkuun jälkeen kiinto- ja rautapitoisuudet ovat hakkuuta edeltävää aikaa korkeammalla tasolla. (Ukonmaanaho ym., 2016)

Mustaliuskeen ohella merkittävä riski monien maankäyttömuotojen kohdalla ovat happamat sulfaattimaat, joita esiintyy varsin laajasti Suomen länsirannikolla. Määritelmällisesti happamia sulfaattimaita muodostuu myös mustaliuskealueilla, joissa kallioperä on päässyt rapautumaan ja happamoittamaan yläpuolisen maaperän. Tässä yhteydessä happamilla sulfaattimailla tarkoitetaan kuitenkin vanhan Litorinameren pohja-alueita, jotka muodostavat nykyisen Suomen länsirannikon. Näissä savipohjaisissa sedimenteissä on runsaasti sitoutuneena vanhaan merenpohjaan saostuneita rautasulfideja. (Hadzic ym., 2014; Hannukkala ym., 2015)

Happamien sulfaattimaiden riski maankäytössä on samankaltainen kuin mustaliuskealueiden kohdalla. Pohjaveden pinnan alla ollessaan sulfaattimaat eivät aiheuta riskiä ympäristölle, mutta päästessään kosketuksiin hapen kanssa, rautasulfidit hapettuvat sulfaateiksi, jotka edelleen veden kanssa reagoivat muodostaen rikkihappoa. Rikkihapon muodostumisen seurauksena maaperän pH laskee jopa alle 4 ja happamassa ympäristössä metallien liukeneminen veteen on nopeaa. Kun runsaampi pintavalunta aikanaan huuhtoo näitä maakerroksia, syntyy hapanta metallipitoista valumaa alueen alapuolisiin vesistöihin. Tämän vuoksi happamat sulfaattimaat muodostavat happaman valunnan riskin erityisesti toimenpiteissä, joissa maaperää kuivataan ojittamalla. Metsätalous, maatalous, turvetuotanto sekä myös infrarakentaminen ovat esimerkkejä maankäytön toimenpiteistä, joissa ojitusta usein tarvitaan. (Hadzic ym., 2014; Hannukkala ym., 2015)

Suomen länsirannikolla sulfidikerrosten esiintymissyvyys vaihtelee jonkin verran. Sen vuoksi happamien sulfaattimaiden maankäyttöä suunniteltaessa tulee selvittää kuinka

syvältä sulfidikerrokset alkavat, sillä ojitussyvyys määrittelee pitkälti kuivatussyvyyden. Metsätaloudessa kunnostusojituksen syvyys täytyy määritellä tapauskohtaisesti siten, että ojituksen syvyys on matalampi kuin sulfidikerrosten alkamissyvyys. Maataloudessa sääätosalaojitus lisättyä säätokastelulla olisi parempi ratkaisu kuin perinteinen ojitus. Sääätosalaojissa pohjaveden pinta pysyy tavoitellulla tasolla säätoikaivon avulla ja säätokastelun avulla riittävä pohjaveden taso kuivilla jaksoilla ylläpidettäisiin pumppauksen avulla. (Hannukkala ym., 2015). Turvetuotannossa ojitussyvyys on usein hieman maltillisempi ja ohutkin turvekerros sulfaattimaiden päällä estää niiden laajamittaisen hapettumisen. Sulfaattimailla sijaitsevilla turvetuotantoalueilla tulisi kuitenkin kiinnittää huomiota alueen tulevan maankäytön suunnitteluun ja välttää ojitussyvyyden syventämistä esimerkiksi maatalouskäytön vuoksi (Hadzic ym., 2014).

Pohjaveden pinnan korkeuden säätö esimerkiksi sääätosalaoituksen avulla estää sulfidikerrosten edelleen hapettumisen ja vähentää useiden metallien liukenemistä. Pohjaveden nousun aiheuttamat hapettomat olosuhteet mahdollistavat maaperän pelkistävien reaktioiden käynnistymisen, millä on pH:ta nostava vaikutus. PH:n noustessa useiden raskasmetallien, kuten alumiinin liukoisuus vähenee. Raudan kohdalla tilanne on toinen. Mikäli maaperässä on runsaasti rautaa ja erityisesti heikosti järjestäytyneitä rautahydroksideja sekä bakteeritoiminnan energialähteeksi orgaanista ainesta, raudan pelkistyminen lisääntyy selvästi. Tehokas mikrobiologinen raudanpelkistys estää sulfaatinpelkistymisen, jolloin pelkistynyt rauta ei pääse saostumaan rautasulfideina. Näin ollen pohjaveden korkeuden säätäminen happaman valuman estämiseksi lisää raudan kulkeutumista alapuolisiin vesistöihin. (Virtanen ym., 2014)

## 2.3 Hydrologia

Runsas sadanta sekä lisääntynyt valunta muuttavat maaperän olosuhteita. Aiemmissä tutkimuksissa on havaittu, että lisääntynyt ilman lämpötila ja sadanta ovat yhteydessä siihen, että maaperän vesipitoisuus on kasvanut ja sitä kautta hapettomat olosuhteet ovat lisääntyneet (Kritzberg ja Ekström, 2012; Ekström ym., 2016). Erityisesti kevään ja syksyn sademäärien on havaittu lisääntyneen (Kritzberg ja Ekström, 2012; Sarkkola ym., 2013; Ekström ym., 2016). Tällöin maaperän vesipitoisuuden kasvu, pohjaveden pinnan nousu ja hapettomat olosuhteet luovat hyvän ympäristön pelkistävän mikrobiotoiminnan

lisääntymiselle (Kritzberg ja Ekström, 2012; Sarkkola ym., 2013). Pelkistävän mikrobitoiminnan seurauksena maaperässä olevien rautayhdisteiden, kuten oksidien ja oksihydroksien pelkistyminen liukoiseksi raudaksi kiihtyy (Ekström ym., 2016). Rautayhdisteiden pelkistyminen vaikuttaa osaltaan myös siihen, että rautayhdisteisiin sitoutuneen humuksen liukeneminen lisääntyy (Knorr, 2013).

Sademäärällä ja sitä kautta valunnalla on merkittävä suora vaikutus vesistöihin kulkeutuvan liuenneen orgaanisen aineksen eli humuksen määrään. Koska orgaaninen aines muodostaa kompleksisia yhdisteitä raudan kanssa, sademäärällä ja valunnalla on sitä kautta epäsuora vaikutus myös raudan huuhtoutumiseen vesistöihin. Kuivat jaksot aiheuttavat valunnan vähenemisen ja sen seurauksena vesistöihin huuhtoutuva humuskuorma vähenee. Raudan pitoisuus vähenee kuitenkin vielä voimakkaammin kuivilla jaksoilla (Dillon ja Molot, 1997, 2005). Se viittaa siihen, että kuivuuden aiheuttamalla pohjavesien pinnanlaskulla on merkittävä vaikutus raudan liukenemiseen, kun taas humuksen liukeneminen on suuremmin riippuvainen sadannasta ja virtaamasta (Dillon ja Molot, 1997, 2005). Vastaavasti runsaamman sadannan jaksoilla raudan pitoisuus kasvaa enemmän suhteessa humuksen pitoisuuteen (Dillon ja Molot, 1997, 2005). Sateiset jaksot nostavat pohjaveden korkeutta. Pohjaveden pinnan noustessa aiemmin hapelliset maaperän osat muuttuvat hapettomiksi, mikä edesauttaa raudan pelkistymistä liukoiseksi Fe(II) raudaksi. Pohjavesi on myös kosketuksissa syvempiin maakerroksiin, joissa on orgaanisen aineksen hajoamisen seurauksena runsaammin vapaata rautaa, joka liukenee veteen (Dillon ja Molot, 2005; Prairie, Tranvik ja Weyhenmeyer, 2014).

Pohjoisella havumetsävyöhykkeellä myös vuodenaikojen vaikutus virtaamaan on merkittävä. Talvella maaperä on usein edelleen jäässä ja iso osa sateesta tulee lumena, jolloin sadannan vaikutus jokien virtaamaan on vähäisempi. Tällöin iso osa pienten jokien virtaamasta voi olla lähtöisin pohjavedestä, jossa liukoinen Fe(II) rauta on vallitseva raudan olomuoto (Dahlqvist ym., 2007). Hapelliseen jokiveteen virratessaan pohjavedessä oleva rauta hapettuu nopeasti hydroksideiksi. Tällöin vesistöön kulkeutuva rauta on pääosin eriasteisina hydroksidiyhdisteinä (Dahlqvist ym., 2007). Pohjoiselle havumetsävyöhykkeelle tunnusomaista on myös kevään lumensulamisen aiheuttama virtaamapiikki, jolloin tilanne on samankaltainen kuin runsaan sadannan jaksoilla eli

pintavalunnan osuus virtaamasta on suuri (Dahlqvist ym., 2007). Tällöin runsas pintavalunta huuhtoo maan pintakerroksia, joissa orgaanisen aineksen määrä on suuri ja raudan määrä suhteellisesti vähäisempi (Ingri ym., 2006; Dahlqvist ym., 2007).

Metsävaltaisilla valuma-alueilla on havaittu suurimmat rautapitoisuudet erityisesti runsaamman sadannan jaksoilla keväisin ja syksyisin (Björkvald ym., 2008; Ekström ym., 2016). Näillä alueilla myös liunneen orgaanisen aineksen määrä on suurimmillaan sateisemmilla jaksoilla keväisin ja syksyisin (Björkvald ym., 2008; Ekström ym., 2016). Mineraalipitoisella maaperällä oleva metsämaa on pääosin hapellista, jolloin raudan oksidi- ja hydroksidiyhdisteet ovat todennäköisesti saostuneet pintamaakerrokseen (Björkvald ym., 2008; Palviainen ym., 2015). Runsa sadanta huuhtoo maan pintakerrosta, jossa näitä komplekseja on runsaasti ja tämän vuoksi sekä raudan että humuksen pitoisuus nousee (Björkvald ym., 2008; Ekström ym., 2016).

Suovaltaisella valuma-alueella sadannan ja virtaaman vaikutus on usein päinvastainen kuin metsävaltaisella valuma-alueella. Kesällä ja talvella alivirtaaman aikaan rautapitoisuudet turvemaan valuma-vesissä tyypillisesti kasvavat, kun taas keväällä ja syksyllä runsaamman sadannan aikaan pitoisuudet ovat matalammat (Heikkinen, 1990; Björkvald ym., 2008). Tämä johtuu siitä, että turvemaassa orgaanisen aineksen hajoaminen kuluttaa happea ja muodostaa syvemmissä kerroksissa hapettomia olosuhteita (Heikkinen, 1990). Orgaanisen aineksen hajotessa, siihen sitoutunut rauta saostuu näihin turvemaan syvempiin kerrokseen, joiden hapettomissa olosuhteissa se pelkistyy liukoiseksi Fe(II) raudaksi (Heikkinen, 1990). Kuivien jaksojen aikaan valunta turvemailta tulee näistä syvemmistä turvekerroksista, joista se kulkeutuu uomiin, puroihin ja jokiin. Merkittävä osuus raudasta on tällöin liunneessa muodossa tai sitoutuneena orgaaniseen ainekseen pieninä komplekseina (Heikkinen, 1990; Björkvald ym., 2008). Sateisina kausina uomien virtaama vuorostaan koostuu usein soiden pintakerroksen vedestä, joissa on enemmän orgaanista ainesta, mutta suhteessa vähemmän rautaa. (Heikkinen, 1990; Björkvald ym., 2008)

Paikoin Suomessa on myös hyvin turvevaltaisillakin alueilla havaittu rautapitoisuuden kasvua lisääntyvän sadannan vaikutuksesta (Sarkkola ym., 2013; Mattsson ym., 2017). Erityisesti syksyn runsas sadanta kasvattaa maaperän vesipitoisuutta, kun haihdunta on



vähäistä (Sarkkola ym., 2013; Mattsson ym., 2017). Tämä lisää raudan kulkeutumista paitsi turvemaassa, myös mineraalipohjaisessa metsämaassa (Sarkkola ym., 2013; Mattsson ym., 2017). Menneiden vuosikymmenten soiden ojituksella voi olla vaikutusta siihen, että paikoin turvevaltaisillakin alueilla raudan kulkeutuminen kasvaa selvästi sadannan lisääntyessä (Mattsson ym., 2017).

Prairien ym. (2014) mukaan myös järvet ja muut vesistöaltaat vaikuttavat merkittävästi raudan ja varsinkin rauta-humuskompleksien kulkeutumiseen vesistöissä. Raudan määrä suhteessa orgaanisen hiilen kokonaismäärän vähenee kun valuma-alueen järvisyys kasvaa (Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014; Xiao ym., 2015). Järvissä veden pidempi viipymäaika lisää erityisesti rauta-humusyhdisteiden partikkelikoon kasvamista ja sedimentaatiota, mikä vähentää niiden osuutta alajuoksun vedessä (Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014; Xiao ym., 2015).

### 3 RAUDAN YMPÄRISTÖVAIKUTUKSET

Huomattava osa raudan ekologisista vaikutuksista vesistöissä liittyy epäsuorasti raudan taipumukseen sitoutua liuenneeseen orgaaniseen ainekseen. Raudan ja orgaanisen aineksen muodostamat kompleksit vaikuttavat merkittävästi veden väriin eli yhdisteet absorboivat valoa (Xiao ym., 2013; Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014). Prairie ym., (2014) ovat havainneet, että lisääntyvä rautapitoisuus vaikuttaa lisäävän orgaanisen aineksen absorptiokykyä vain tiettyyn pitoisuuteen asti. Tietyn kynnyspitoisuuden jälkeen orgaaninen aines on saturoitunut raudasta eikä enää muodosta raudan kanssa komplekseja, jolloin osa raudasta saostuu oksidi- ja hydroksidiyhdisteinä (Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014; Xiao ym., 2015).

Kun raudan pitoisuus suhteessa orgaanisen hiilen pitoisuuteen kasvaa, rautayhdisteiden valon absorptio alkaa vaikuttaa veden väriin enemmän kuin orgaanisten yhdisteiden valon absorptio. Xiaon ym. (2015) tutkimuksen perusteella veden tummasta väristä keskimäärin noin 30 % on peräisin raudasta ja loput muodostaa pääosin orgaaninen aines. Kun orgaanisia yhdisteitä on vedessä paljon, ne pääosin määräävät veden värin. Puolestaan silloin, kun orgaanisen hiilen määrän (TOC) suhde raudan määrään on pieni, rautapitoisuus on merkittävin vettä tummentava tekijä. Rauta muodostuu veden värin päätekijäksi, kun TOC/rauta-suhde on alle 4,5. (Xiao ym., 2015)

Rauta-humuskompleksien valon absorbointikyky on havaittu vaihtelevan huomattavasti erilaisten vesistöjen ja valuma-alueiden välillä. Siihen vaikuttavat monet tekijät, joista tärkein on luonnollisesti raudan pitoisuus, mutta kuten aiemmin on todettu, orgaanisen aineksen koostumuksella on myös merkitystä. Suurissa järvissä, joissa veden viipymäaika on pidempi, orgaanisten kompleksien hajoamisella valon vaikutuksesta sekä sedimentaatiolla on vaikutusta vähäisempään valon absorptioon. (Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014; Xiao ym., 2015)

Kun rauta-humuskompleksit absorboivat valoa, veden väri tummuu ja sen seurauksena myös yhteyttävien eliöiden valon saanti voi heikentyä. Tällä on vaikutusta planktoneliöiden selviytymiseen ja levinneisyyteen varsinkin vesistön syvemmissä kerroksissa ja sitä kautta vaikutus ulottuu koko vesistön ravintoketjuun (Palviainen ja

Finér, 2013). Koska tummempi vesi absorboi enemmän auringonvaloa, myös sen lämpötila nousee erityisesti pintavesissä, jolloin vesistön lämpötilakerrostuneisuus lisääntyy. Voimakkaat lämpötilaerot estävät tehokkaan hapen kulkeutumisen pohjakerroksiin, jolloin sinne voi syntyä happikatoa (Sutela ym., 2007).

Sekä raudan hydroksidiyhdisteet että raudan ja orgaanisen aineksen kompleksit absorboivat herkästi muita metalleja, kuten alumiinia, lyijyä, sinkkiä tai mangaania. Näin rautayhdisteiden mukana muidenkin metallien liikkuvuus vesistöissä kasvaa (Dahlqvist ym., 2007). Toisaalta kun metallit tai muut haitalliset yhdisteet ovat sidoksissa rauta- ja humusyhdisteiden kanssa, ne eivät ole pääse vaikuttamaan eliöihin yhtä helposti kuin ollessaan vapaasti liukoisessa muodossa (Palviainen ja Finér, 2013).

Fosforikuormitus on merkittävä tekijä vesistöjen rehevöitymisessä yhdessä typpikuormituksen kanssa, sillä nämä ravinteet ovat useissa vesielinympäristöissä rajoittavia tekijöitä mikrobien ja kasvien kasvulle. Viime vuosikymmeninä fosforikuormitus vesistöihin on lisääntynyt muun muassa tehomaatalouden ja lannoitteiden tehokäytön vuoksi. (Le Moal ym., 2019)

Raudalla on merkittävä vaikutus erityisesti fosforin kiertoon vesi- ja maaympäristöissä. Erityisesti raudan heikommin järjestäytyneet muodot, kuten oksidit ja hydroksidit muodostavat komplekseja fosforin kanssa samoin kuin humuksen kanssa. Siispä raudan hapettuessa ja saostuessa hydroksideina ja oksideina, nämä yhdisteet sitovat herkästi fosfaattiyhdisteitä, jotka tämän seurauksena saostuvat sedimentteihin. Rautahydroksidien kyky sitoa fosforia on raportoitu olevan alhaisimmillaan sitä luokkaa, että yhdisteiden rauta/fosforisuhde on 4/1. Mikäli fosforia on kuitenkin merkittävästi vedessä, jossa raudan hapettuminen ja hydroksidien muodostuminen tapahtuu, fosfori voi sitoutua myös hydroksidien rakenteeseen. Näin muodostuvien hydroksidien fosforipitoisuus voi olla korkeampikin, jopa rauta/fosforisuhdeella 2/1. (Gunnars ym., 2002; Maranger ym., 2006; Ekholm ja Lehtoranta, 2012)

Fosforin vapautumiseen vesistöjen sedimenteistä puolestaan vaikuttaa voimakkaasti rautayhdisteiden hapetus-pelkistysolosuhteet pohjan sedimenteissä. Mikrobisen raudanpelkistykseen seurauksena oksidi- ja hydroksidiyhdisteiden rauta pelkistyy ja sen

seurauksena pelkistynyt rauta sekä vapautuva fosfori pääsevät vapaasti virtaamaan huokosvedessä sedimentin hapekkaisiin pintakerrokseen, joissa rauta jälleen hapettuessaan muodostaa oksidi- ja hydroksidiyhdisteitä. Nämä yhdisteet puolestaan sitovat jälleen fosforia ja kompleksit sedimentoituvat pohjalle. Näin raudan hapetus-pelkistyskierto edesauttaa fosforin sisäistä kiertoa vesistöissä. Toisessa vaihtoehdossa rauta pelkistyy kemiallisesti sulfaatin pelkistymisen rinnalla ja pelkistynyt rauta saostuu niukkaliukoisina sulfidiyhdisteinä. Tällöin ainoastaan rautakomplekseista vapautunut fosfori virtaa kohti hapekkaita sedimentin pintakerroksia, mutta pelkistynyt rauta sitoutuu sedimentteihin. Näin vesistön sisäinen fosforikuormitus voi myös kasvaa raudan erilaisen kierron seurauksena. (Maranger ym., 2006; Ekholm ja Lehtoranta, 2012)

Kuten aikaisemmin on todettu raudan pelkistyminen sedimenteissä voi tapahtua kahdella tapaa, joko suoraan rautaa pelkistävien mikrobien toiminnasta tai kemiallisten reaktioiden kautta sulfaatinpelkistymisen seurauksena. Raudanpelkistysbakteerien toiminta maaperässä on ensisijaista verrattuna sulfaatinpelkistäjäbakteerien ja metaania tuottavien bakteerien toimintaan, joten mikäli sopivia rautayhdisteitä on riittävästi, sulfaatinpelkistystä ei juurikaan tapahdu. Näin raudan hapetuspelkistyskierto vaikuttaa myös sulfaatin kiertoon ja myös voimakkaan kasvihuonekaasun, metaanin syntyyn. (Lovley, Holmes ja Nevin, 2004)

Runsaalla rautapitoisuudella on sekä suoria että epäsuoria vaikutuksia vesieliöihin. Suoria vaikutuksia arvioitaessa tulisi raudan eri muodot pyrkiä erittelemään toisistaan. Suoran ja akuutin vaikutuksen riskit liittyvät nimenomaisesti liuenneeseen epäorgaanisessa muodossa olevaan  $Fe^{2+}$ -rautaan. Kuitenkin tavallisilla erotusmenetelmillä eroteltuna liuenneessakin jaoksessa voi olla hyvin merkittävä osa hienojakoisia orgaanisen aineksen ja raudan komplekseja. Tämä tekee suoran myrkytysvaikutuksen arvioimisen raudan pitoisuuksista haastavaksi, sillä orgaanisesti sitoutunut rauta ei yleensä aiheuta akuuttia riskiä eliöille. (Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002)

Jopa 1-2 mg/l rautapitoisuuksien on kuitenkin havaittu lisäävän joidenkin selkärangattomien eliöiden kuolleisuutta ja aiheuttavan suoraa haittaa esimerkiksi kalojen kiduksille. Erityisesti liukoinen  $Fe^{2+}$ -rauta sekä hienojakoiset kolloidiset rautayhdisteet pääsevät kulkeutumaan kalojen kiduksiin tai ruuan mukana suolistoon, joiden pinnoilla

se saostuu. Esimerkiksi ravinnon kautta solujen rautapitoisuus voi kasvaa, mikä voi solujen aineenvaihdunnassa edesauttaa hydroksyyliiradikaalien muodostumista, millä puolestaan on tuhoisia vaikutuksia kudoksille. Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto (EPA) on määrittänyt luonnonvesien rautapitoisuuden haitallisuuden rajaksi juuri 1 mg/l (Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002). EPA:n mukaan tätä korkeammilla pitoisuuksilla voi olla kenttätutkimuksen perusteella haitallisia vaikutuksia vesistöjen eliöstölle. (Peuranen ym., 1994; Vuori, 1995)

Epäsuorasti raudan saostumistuotteet muuttavat ja heikentävät vesistöalueiden biologista elinympäristöä. Näihin saostumistuotteisiin kuuluvat raudan oksidi/hydroksidiyhdisteet sekä raudan ja orgaanisen aineksen kompleksit. Riittävän suurilla rautapitoisuuksilla ja luonnollisissa olosuhteissa rautayhdisteet saostuvat pohjakasvustoon ja muihin vesieliöstön kasvualustoille. Tämän seurauksena kasvustoja ravintonaan käyttävien selkärangattomien eliöiden määrä ja levinneisyys laskee. Kun selkärangattomien eliöiden määrä laskee rajusti tai romahtaa, sillä on vaikutuksia myös ylemmäs ravintoketjuun. (Vuori, 1995)

Myös USA:ssa on muutamissa tutkimuksissa selvitetty kokonaisrautapitoisuuden yhteyttä pohjakasvuston, selkärangattomien ja kalojen määrään ja levinneisyyteen. Runsas rautapitoisuus vaikuttaa suorimmin nimenomaan pohjakasvuston ja pienten selkärangattomien levinneisyyteen ja määrään. Näiden eliöiden väheneminen vaikuttaa sitten myös ylemmäs ravintoketjuun, kuten kaloihin. Myös eri eliölajien sensitiivisyys vaihtelee huomattavasti, mutta jo noin 2 mg/l kokonaisraudan pitoisuuksilla kaikkein herkimmät lajit lähes häviävät. Toiset lajit sietävät suuriakin rautapitoisuuksia selkeästi paremmin. Kun pitoisuus ylitti 4 mg/l, pohjakasvuston, selkärangattomien ja kalojen populaatiot olivat vähentyneet huomattavasti. (Linton ym., 2007; Hayer, Holcomb ja Chipps, 2013)

## 4 KALIMENJOEN VALUMA-ALUE

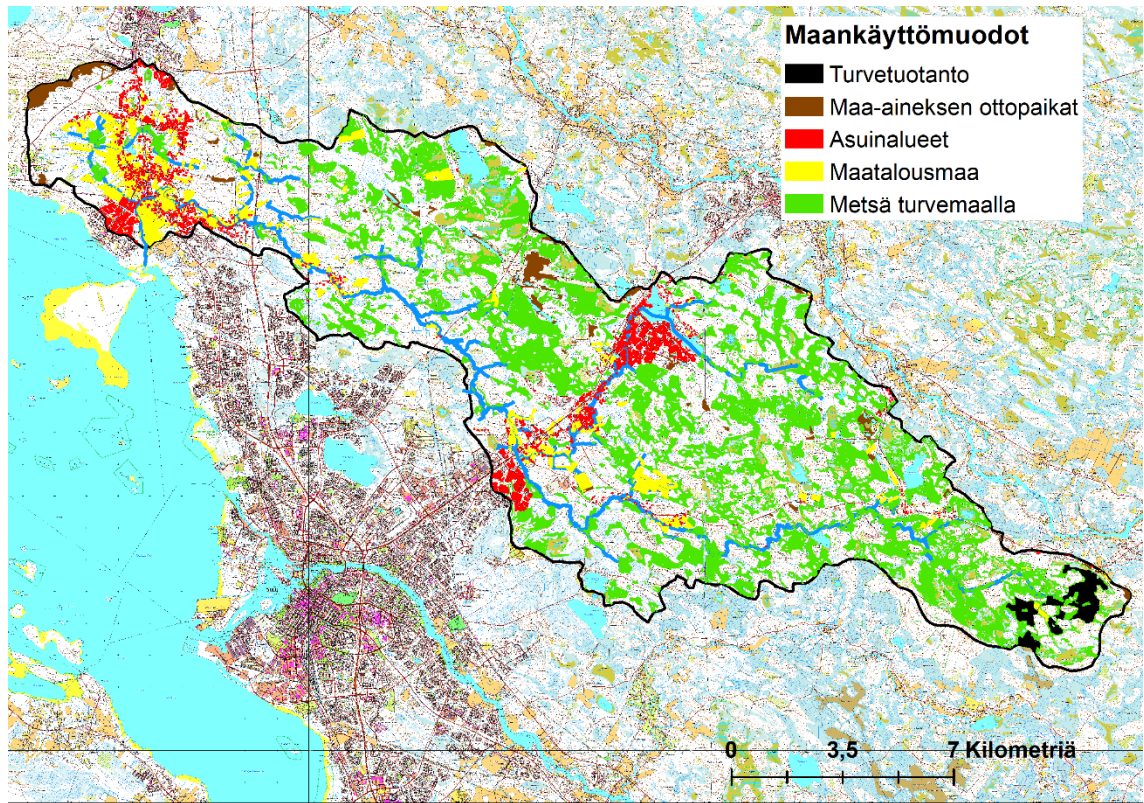
### 4.1 Tutkimusalueen määrittely

Kalimenjoki sijaitsee Pohjois-Pohjanmaalla Oulun kaupungin alueella ja se on luokiteltu keskisuureksi turvemaavaltaiseksi joeksi. Maakuntakaavan mukaan Kalimenjoki on arvokas pienvesistö ja se kuuluu Oulujoen-Iijoen vesienhoitosuunnitelmaan. Joen alkupäässä ovat Ylikiimingin alueella sijaitsevat Murtokankaan, Takasuon ja Hautasuon turvetuotantoalueet. Joen alajuoksu laskee mereen Oulussa Kellon kaupunginosassa. Merkittävimmät sivu-uomat ovat Tiuranoja, Nurmesoja, Himottuoja sekä Jäälinoja, joka johtaa Jäälin alueella sijaitsevan Jäälinjärven laskuvedet Kalimenjokeen. Jäälinjärven valuma-alue on noin neljäsosa koko Kalimenjoen valuma-alueesta. Muita suuria järviä valuma-alueella ovat Hämeenjärvi, Lylykkäänjärvi, Valkiaisjärvi, Saarisenjärvi sekä Kalimenlampi. (Lehtoranta, Seppälä ja Martinmäki, 2013)

Kalimenjoen valuma-alueella sijaitsee joitakin luonnonsuojelualueita. Luonnontilainen suoypäristö Kummunlammet-Uikulanjärvi sijaitsee Hämeenjärven ja Alakylän eteläpuolella. Se kuuluu Natura ohjelmaan, kuten myös Kellon kaupunginosassa Kalimenjoen suisto. Lisäksi Valkiaisjärven itäpuolella ja Kalimenjoen eteläpuolella Saviharjun kohdalla sijaitsee Harakkasuon luonnonsuojelualue. Asemakaavan mukainen suojelualue, Huutilampi sijaitsee Heikinharjussa Kalimenjoen eteläpuolella. (Vola, 2011; Lehtoranta, Seppälä ja Martinmäki, 2013)

Kalimenjoen valuma-alueen koko on 225,3 km<sup>2</sup>. Tästä maatalousmaan osuus on vain noin 4 % ja maatalousalueet sijaitsevat pääosin joen latvaosalla. Valuma-alueesta noin 81 km<sup>2</sup> on turvemaata, mikä vastaa noin 36 % kokonaispinta-alasta (SYKE, 2018c). Turvemaasta suurin osa eli noin 59 km<sup>2</sup> on ojitettu pääasiassa metsätaloukseen (SYKE, 2018c). Lisäksi turvetuotantoalueiksi luokiteltavaa pinta-alaa alueella on noin 211 ha (SYKE, 2018c). Rakennettuja asuinalueita on noin 4,5% kokonaisalasta ja suurimmat asutuskeskittymät ovat Jäälissä Jäälinjärven lähistöllä sekä alavirrassa Kellossa. Teollisuusalueet (sisältäen muun muassa maa-ainospaikat) kattavat noin 3,8 % kokonaispinta-alasta. Rautakulkeuman kannalta keskeisien maankäytön muotojen

jakautumista Kalimenjoen valuma-alueella on havainnollistettu kuvassa 2. (SYKE, 2018a)



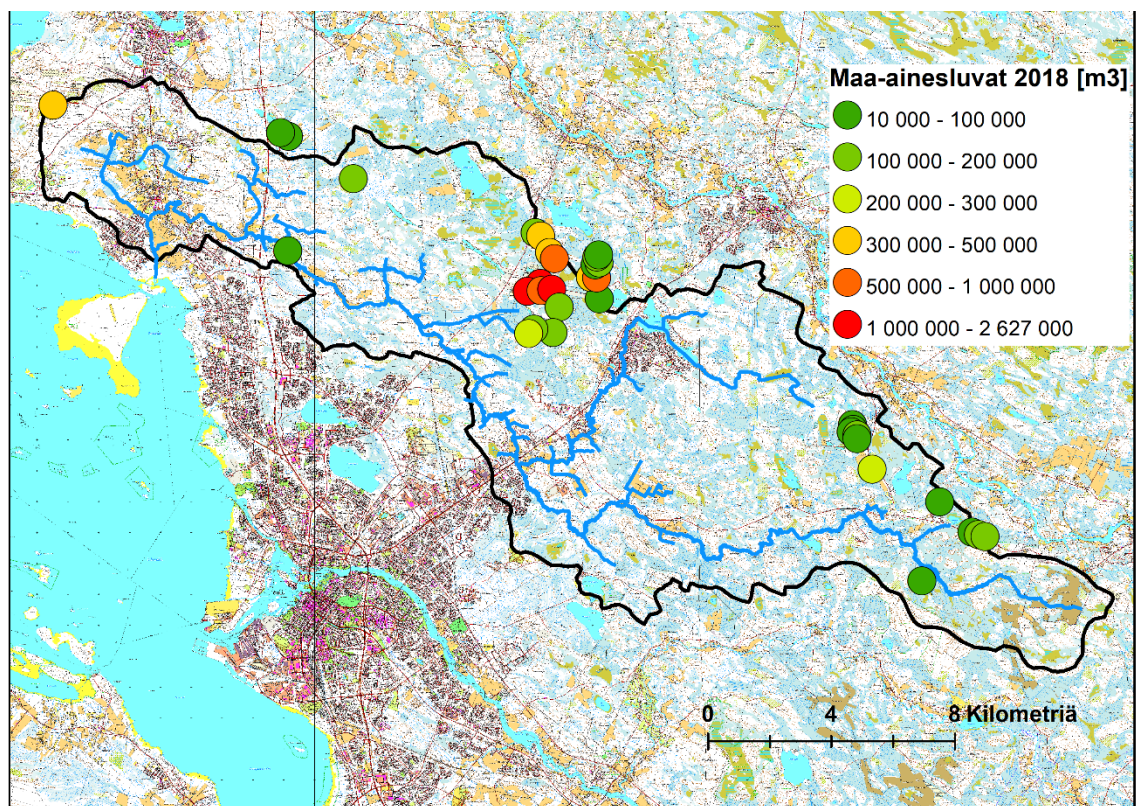
Kuva 2. Maankäytön jakautuminen Kalimenjoen valuma-alueella (Maanmittauslaitos, 2018; SYKE, 2018a).

Kuvasta 2 nähdään, että noin 59 km<sup>2</sup> :n ala ojitettua suometsää jakaantuu hyvin tasaisesti ympäri valuma-alueen. Maatalous-/peltomaa puolestaan on keskittynyt lähinnä joen loppupäähän Kellon alueelle. Turvetuotanto on keskittynyt valuma-alueen latvaosiin aiemmin mainituille alueille. Suurimmat asutuskeskittymät sijaitsevat Jäälissä Jäälinjärven eteläpuolella, Heikinharjussa Jäälinhaaran risteyskohdassa sekä joen loppupäässä Kellossa. Jonkin verran Jäälinjärven sekä varsinkin Kalimenkylän ympäristössä on vielä haja-asutusta, joiden alueella ei ole kunnallista jätevesiviemäröintiä.

Kalimenjoen valuma-alueella on varsin laajoilla alueilla maa-aineksen ottoa (kuva 2). Maa-aineksen ottoalueet muodostavat noin 1,9 % kokonaispinta-alasta (SYKE, 2018a).



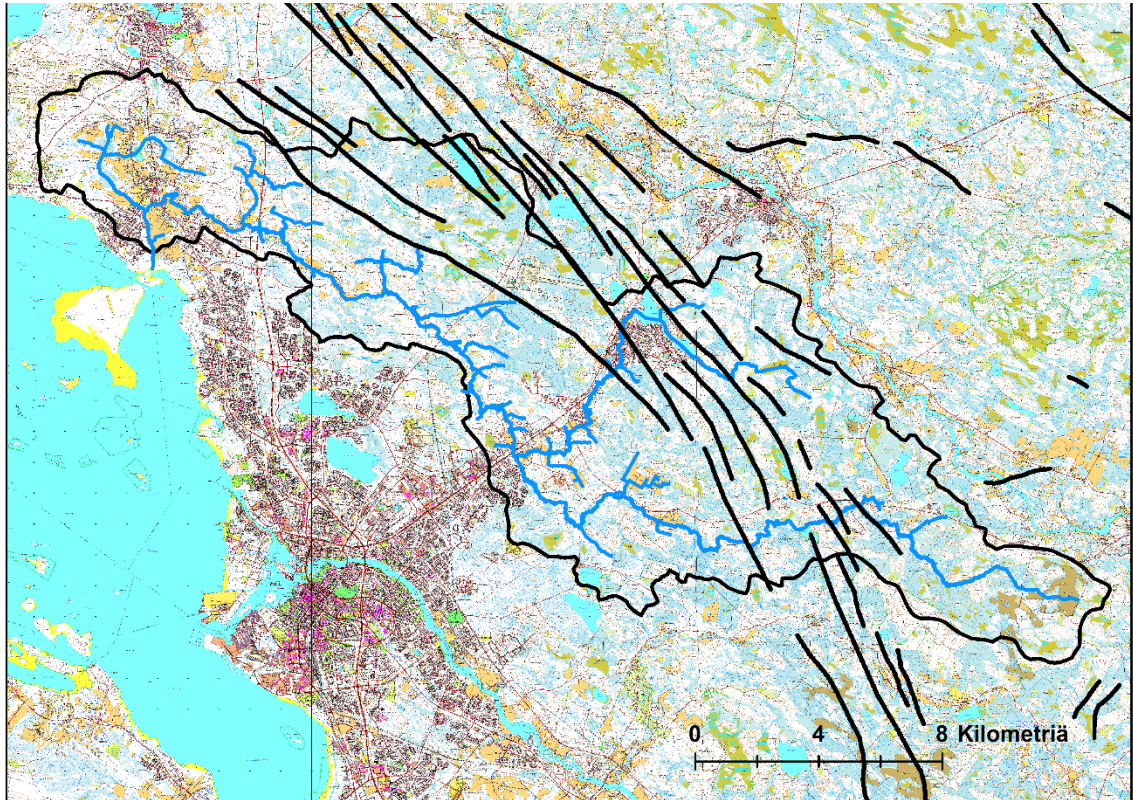
Vuonna 2018 valuma-alueella tai sen välittömässä läheisyydessä oli 33 voimassa olevaa maa-aineksen ottolupaa (SYKE, 2018b). Suurin osa eli 19 näistä kohteista on Vasikkasuon alueella, joka sijaitsee Jäälinjärven luoteispuolella. Toinen suurempi keskittymä maa-aineksen otossa on aivan alueen latvaosissa. Maa-aineksen ottolupien sijainti ja ottomäärät on esitetty kuvassa 3. Lisäksi Vasikkasuon alueella on läjitetty ylijäämämaita ja ViherRengas Järvenpää Oy myös kompostoi Oulun Veden jätevesilietettä alueella (Pöyry Finland Oy, 2018).



Kuva 3. Maa-aineksen ottoluvat Kalimenjoen valuma-alueella sekä luvassa määritellyt ottomäärät [m<sup>3</sup>] (Maanmittauslaitos, 2018; SYKE, 2018b).

Geologisen tutkimuskeskuksen kallioperätutkimusten mukaan Kalimenjoen valuma-alueen poikki kulkee mustaliuskeita sisältäviä kalliojuosteita (kuva 4).





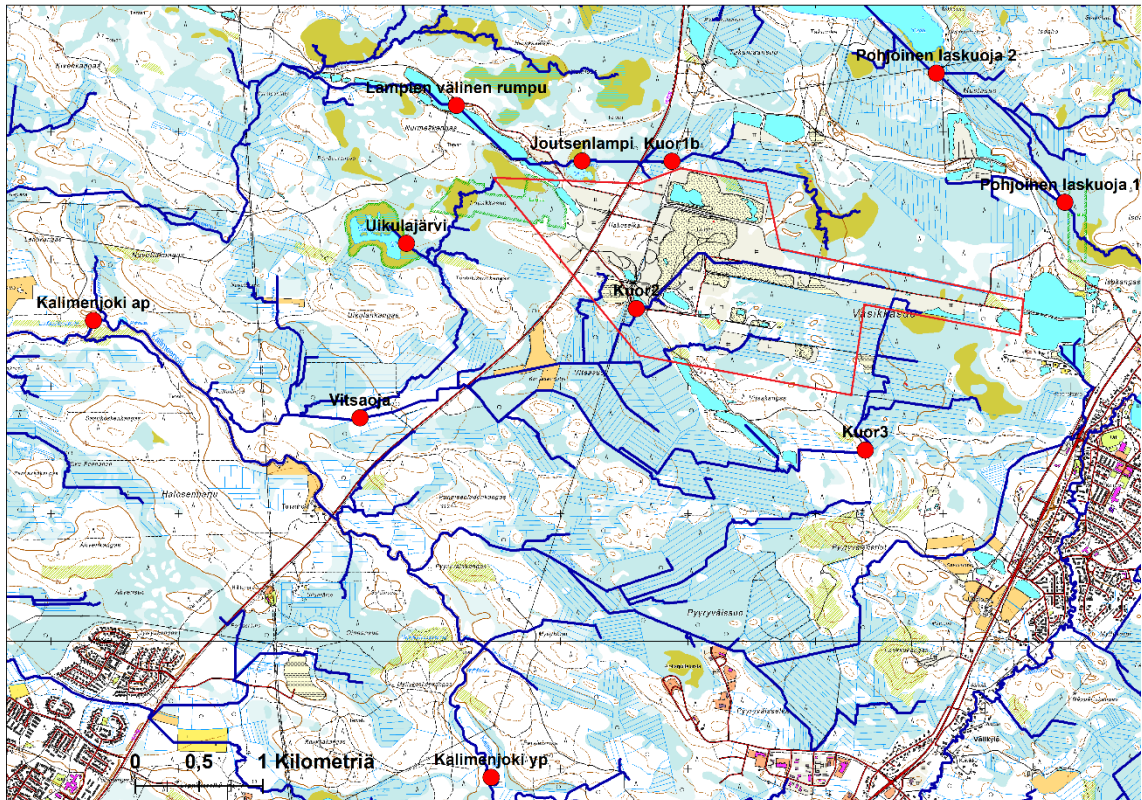
Kuva 4. Mustaliuskejuosteiden sijainti Kalimenjoen valuma-alueella. Merkitty kuvaan mustilla viivoilla. (GTK, 2018; Maanmittauslaitos, 2018)

Kalimenjoen valuma-alueella **Vasikkasuolla** sijaitsee mittakaavaltaan ja maa-ainesmääriltään suuri maa-aineksen ottoalue (kuva 3). Vasikkasuon alueella on tehty maa- ja kalliokiviainesten ottamisen yleissuunnitelma vuonna 2002. Suunnitelman mukaan Vasikkasuon alue on kokonaispinta-alaltaan 12,8 km<sup>2</sup>. Aktiivisessa käytössä oleva louhosalue on 130 ha. Hiekka ja sora-alueita on puolestaan 96 ha. Suunnitelman mukainen arvioitu mahdollisesti louhittavan materiaalin määrä on 33 milj. m<sup>3</sup> ja hiekka sekä sora ainesta on arviolta 6,1 milj. m<sup>3</sup>. (PSV - Maa ja Vesi, 2002)

Vuoden 2018 lopulla alueella oli voimassa olevia maa-aineksen ottolupia 19 kappaletta. Vasikkasuon alue sijaitsee vedenjakajalla, joten näistä 19 luvasta 11 sijoittuu Kalimenjoen valuma-alueelle ja loput 8 ovat puolestaan Kiiminkijoen valuma-alueella. Yhteensä näiden 8 luvan mukaiset ottomäärät hiekalle/soralle olivat 1,8 milj. m<sup>3</sup> ja kalliokiven louhintaan noin 7 milj. m<sup>3</sup>. (SYKE, 2018b)

Vasikkasuon yleissuunnitelmassa alueen geologisia olosuhteita on arvioitu aiemmin tehtyjen tutkimusten sekä uusien kartoitusten avulla. Näiden kallioperätutkimusten perusteella alueella on kahdentyyppistä kiviainesta. Alueen keskiosissa kiviaines on pääosin fylliittiä, kiilleliusketta ja grauvakkaa ja tämä aines on ei-magneettista ja huonosti sähköä johtavaa. Alueen etelä- ja koillisosissa on havaittu mittauksissa myös magneettikiisu- ja grafiittipitoisia fylliittivyöhykkeitä, jotka ovat magneettisia ja sähköä johtavia. (PSV - Maa ja Vesi, 2002) GTK:n mustaliuskeaineiston mukaan Vasikkasuon alue sijaitsee kahden mahdollisen mustaliuskejakson välimaastossa, joten on mahdollista, että mustaliuskeita esiintyy alueen eteläosien kallioperässä (kuva 4). Yleissuunnitelman kallioperätutkimusten sekä muiden tutkimusten perusteella mustaliuskealueet on pyritty tarkasti rajaamaan siten, ettei näillä alueilla harjoitettaisi kallioulouhintaa (PSV - Maa ja Vesi, 2002).

Vasikkasuon alueen vesistövaikutusten seuranta suorittaa Pöyry Finland Oy. Vesistöseuranta on sisältänyt 3 näytteenotokertaa vuosittain yhteensä 8 pisteestä Kalimenjoen valuma-alueella. Näistä pisteistä 3 on louhosalueen vesien purkupaikoilta, joista kahdesta vesi laskee etelän kautta läntiseen suuntaan virtaavaan Vitsaojaan ja siitä edelleen Kalimenjokeen. Kolmannen kuormituspisteen kautta vesi laskee alueen pohjoisemmasta osasta suoraan läntiseen suuntaan läheiseen Joutsenlampeen virtaavaan ojaan. Joutsenlammesta vedet virtaavat oja pitkin pohjavesialtaisiin, joita on alueella useampia. Pohjavesialtaista vedet virtaavat luonnollisesti pieniä metsäojia pitkin Kalimenjoen suuntaan. Lisäksi vesistötarkkailun mittauspisteisiin kuuluu kaksi pistettä Kalimenjoesta, yksi ennen Vitsaojan liittymiskohtaa ja yksi sen jälkeen (Pöyry Finland Oy, 2018). Vasikkasuon vesistötarkkailun pisteet on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Vasikkasuon vesistötarkkailun näytteenottopisteet (pääasiainen louhosalue kuvassa punaisella) (Maanmittauslaitos, 2018; Pöyry Finland Oy, 2018).

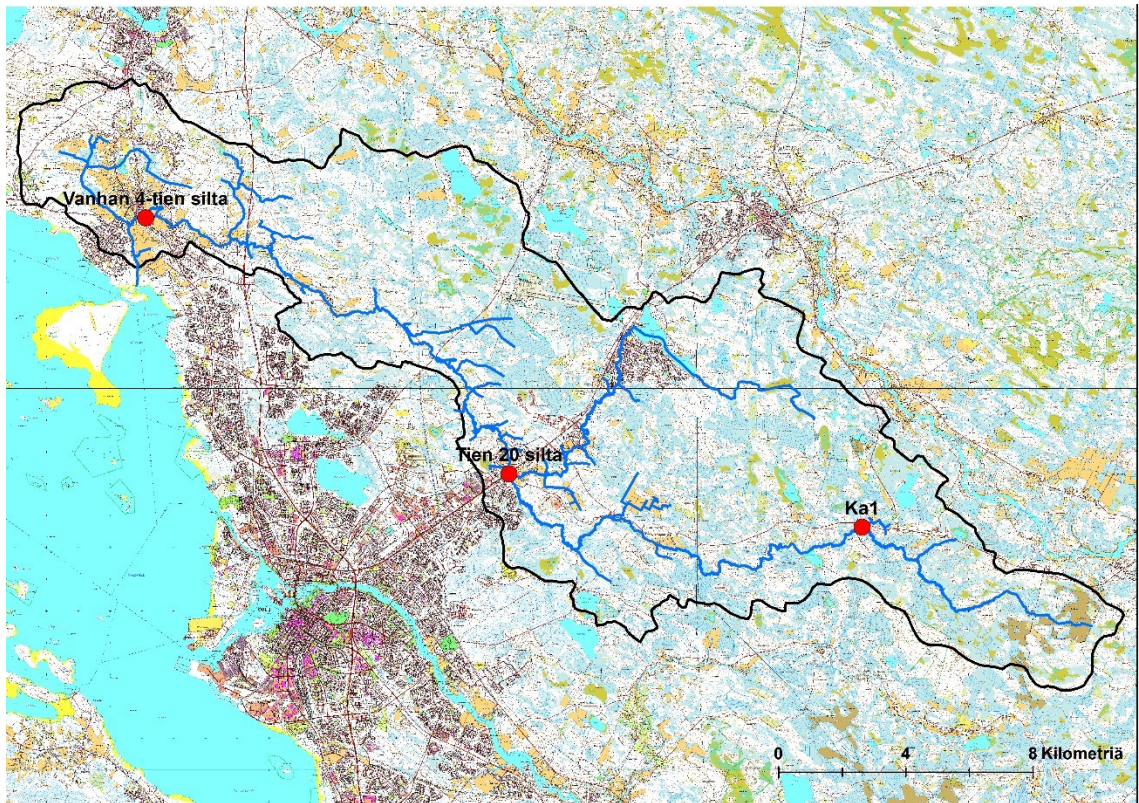
## 4.2 Kalimenjoen aiemmat selvitykset ja tutkimukset

Kalimenjoen tilasta on tehty perusselvitys vuonna 2011. Perusselvityksen rahoitukseen ja koordinointiin kootussa ohjausryhmässä oli edustajia Pohjois-Pohjanmaan ELY-keskuksesta, Oulun seudun ammattikorkeakoulusta, Oulun seudun ympäristötoimesta, Haukiputaan kunnasta sekä Jäälin ja Kellon kyläyhdistyksistä. Perusselvityksessä on selvitetty vesistön tilaa kuormittavia tekijöitä, veden laadun muutoksia ja alueen virkistyskäyttöä sekä luontoarvoja on arvioitu. (Vola, 2011)

Kalimenjoen perusselvityksessä pidemmän aikavälin veden laadun muutosta on arvioitu vesistöhavainnoista kolmelta eri pisteeltä, jotka olivat vanhan 4-tien sillan kohdalla, tien 20 sillan kohdalta sekä joen yläjuoksulta pisteestä Ka1 (kuva 6). Pisteistä ensimmäinen on joen alajuoksulla, toinen keskivaiheilla ja viimeisin yläjuoksulla. Tiedot on poimittu



Hertta - ympäristötietopalvelusta. Vesinäytetietoja on ollut saatavilla vaihtelevasti riippuen pisteestä ja analysoiduista tiedoista. Alajuoksulta näytteitä on ollut vuosilta 1998-2010 ja yläjuoksulta vuosilta 1995-2009. Lisäksi tien 20 sillalta näytteitä on vuosilta 2000-2007. Näytteenottotiedoista on tutkittu kokonaistypen, kokonaisfosforin, pH:n sekä kiintoainepitoisuuden vaihtelua edellä mainittuina vuosina. (Vola, 2011)



Kuva 6. Kalimenjoen perusselvityksen mittauspisteitä (Vola, 2011; Maanmittauslaitos, 2018).

Kalimenjoen perusselvityksessä esitettyjen vesinäytteiden perusteella pH arvot ovat olleet varsinkin yläjuoksun mittauspisteellä useina vuosina selkeästi alle 6 ja muutamina vuosina jopa alle 5. Kokonaisfosforipitoisuuden huippuarvot kyseisellä mittausjaksolla ovat olleet kesäaikaan yläjuoksulla 48–97  $\mu\text{g/l}$  ja alajuoksulla 50–70  $\mu\text{g/l}$ . Kokonaistypen huippuarvot ovat olleet kesäaikaan yläjuoksulla 450 - 1600  $\mu\text{g/l}$  ja alajuoksulla 440 - 1100  $\mu\text{g/l}$ . Perusselvityksessä on vedenlaatutietojen perusteella kolmen näytteenottopisteen mediaanien mediaaniksi määritelty typen kohdalla 650  $\mu\text{g/l}$ , fosforin kohdalla 46  $\mu\text{g/l}$ . Lisäksi pH arvojen minimien mediaani on ollut 4,7. Kiintoaineen osalta tätä arviointia ei

ole tehty. Mediaanin perusteella Kalimenjoen tilaa on kuvailtu ekologisen luokituksen mukaisesti typpipitoisuuden perusteella hyväksi, fosforipitoisuuden perusteella tyydyttäväksi ja pH minimien perusteella huonoksi. Ekologisen kokonaisluokituksen perusteella Kalimenjoen tila on luokiteltu välttäväksi, mikä johtuu korkeasta fosforipitoisuudesta sekä ajoittaisesta happamuudesta. (Vola, 2011)

Suomen ympäristökeskuksen ylläpitämän Hertta-ympäristötietopalvelun mukaan Pohjois-Pohjanmaan ELY-keskus on päivittänyt Kalimenjoen tilaa koskevaa arviotaan viimeksi vuonna 2014. Vuosina 2011-2012 Kalimenjoella on suoritettu levä- ja pohjaeläin näytteenottoa. Lisäksi sähkökoekalastusta on suoritettu vuosina 2011-2012. Näiden näytteenottojen ja koekalastuksen pohjalta Kalimenjoen biologiseksi/ekologiseksi luokaksi on arvioitu tyydyttävä. Lisäksi vuosien 2006-2012 vesinäytteiden pohjalta on arvioitu Kalimenjoen fysikaalis-kemiallista tilaa. Havaintopaikkoina ovat toimineet vanhan 4-tien silta, Kalimeenoja Lehitkoski sekä Kalimeenoja Parsiaismaa. PH-minimien keskiarvo on ollut 5,6, mikä ollut hyvä. Kokonaisfosforipitoisuuden keskiarvona on ollut 56 µg/l ja kokonaistyppipitoisuuden keskiarvona 828 µg/l, mitkä ilmentävät tyydyttävää tilaa. Näiden arvojen perusteella Kalimenjoen fysikaalis-kemiallinen tila on arvioitu tyydyttäväksi. (SYKE, 2014)

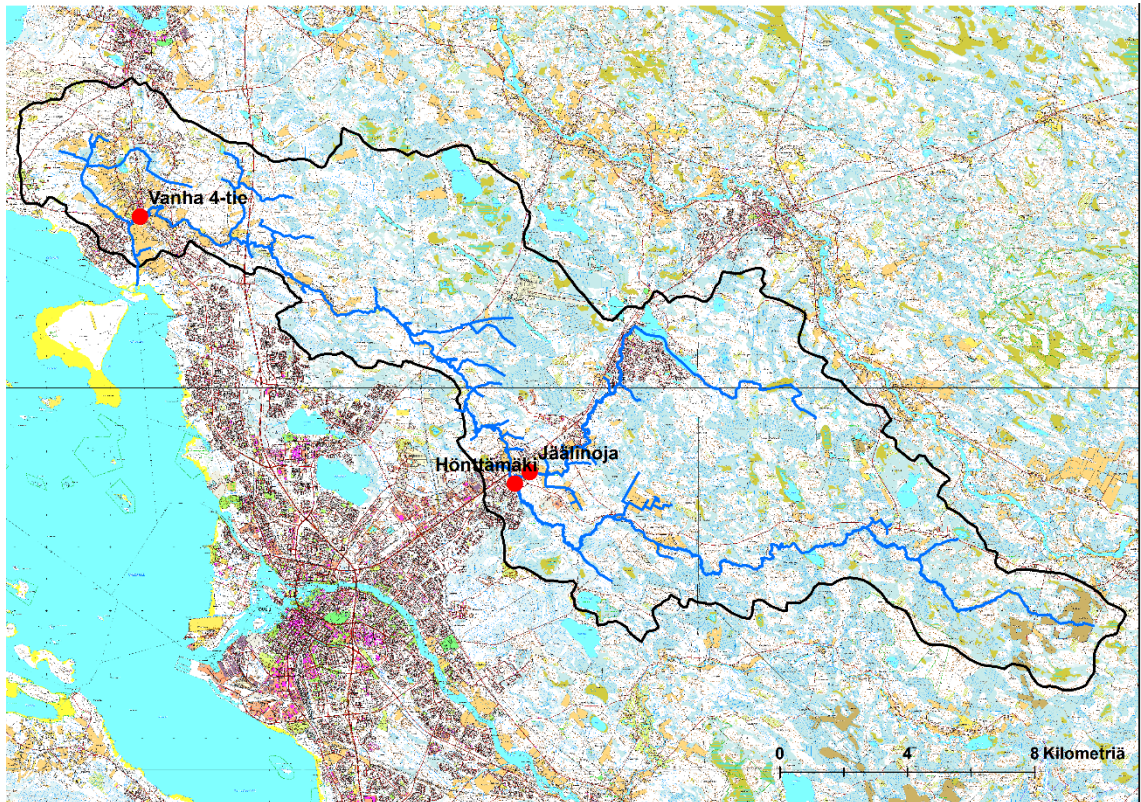
## 5 TUTKIMUSMENETELMÄT

### 5.1 Säännöllisten mittausten menetelmät

Säännöllistä ympärivuotista näytteenottoa tehtiin Kalimenjoella 2017-2018 kolmessa eri pisteessä, jotka olivat Hönttämäki, Jääliinoja ja Vanha 4-tie (kuva 7). Näistä mittaustuloksista tässä työssä on käsitelty veden kokonaisrautapitoisuutta, liukoisen raudan pitoisuutta, TOC-pitoisuutta sekä sameusarvoa. Näytteet analysoitiin Eurofins Ahma Oy Oulun ja Rovaniemen laboratorioissa. Näytteistä on määritetty veden rautapitoisuus kahdella eri menetelmällä, joiden tulokset ovat kuitenkin vertailukelpoisia. Ensimmäinen menetelmä on ISO 17294-2:2016 standardin mukainen ICP-MS -massaspektrometrimenetelmä (ISO 17294, 2016). Toinen käytetty menetelmä on ISO 11885:2007 standardin mukainen ICP-OES- optinen spektrometrimenetelmä (ISO 11885, 2007).

Edellä mainittujen näytteiden sameuden analysointiin on käytetty standardin ISO 7027-1:2016 mukaista optista turbidimetriä (ISO 7027, 2016).





Kuva 7. Säännöllisen näytteenoton pisteet vuosina 2017-2018 (Maanmittauslaitos, 2018)

## 5.2 Sameus- ja värimittausten menetelmät

Vuosien 2017-2018 säännöllisen näytteenoton vesinäytteet analysoitiin värin ja sameuden osalta myös Oulun yliopiston Vesi, energia ja ympäristötekniikan tutkimusyksikön välineistöllä. Sameuden mittauksessa käytettiin Hach Ratio/XR - digitaalista sameusmittaria. Tämän sameusmittarin toiminta perustuu valon hajontaan tai sirontaan tutkittavan näytteen partikkeleissa. Näytteiden väri analysoitiin käyttämällä Lovibond Nessleriser 2150 - laitteistoa, joka on visuaalinen värianalysointilaitteisto. Toiminta perustuu siihen, että tutkittavaa näytettä verrataan visuaalisesti laitteiston väriskaalaan. Laitteiston väriskaala rajoittuu arvoon 250 mgPt/l, joten mikäli näytteet olivat tätä tummempia väritään, niistä muodostettiin laimennusliuos.

### **5.3 Vuosien 2017 ja 2018 alueellisten mittausten menetelmät**

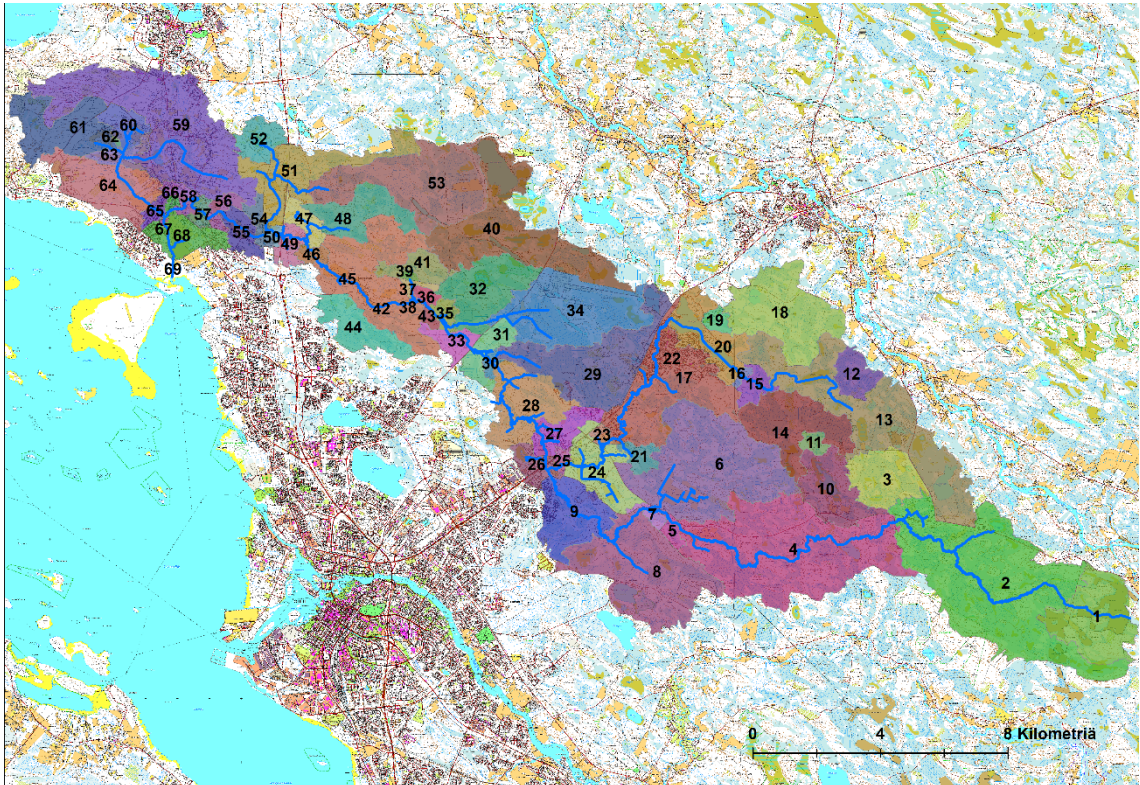
Kesän 2018 aikana järjestettiin paikallisten asukkaiden avustuksella kaksi näytteenottopäivää. Ensimmäinen näytteenottopäivä järjestettiin 19.6.2018 ja toinen 15.8.2018. Kesän 2018 näytteenottopäivinä aktiiviset asukkaat ja muut kiinnostuneet yksityishenkilöt suorittivat varsinaisen näytteenoton. Näytteenottoon oli selkeä ohjeistus, mutta itse näytteenoton henkilöt suorittivat omatoimisesti. Lisäksi vuosina 2017 ja 2018 suoritettiin yhteensä kolme alueellista näytteenottokierrosta Kalimenjoella. Vuosien 2017 ja 2018 alueellisten näytteenottojen sekä näytteenottopäivien näytteistä analysoitiin pH, sähkönjohtavuus (EC), sameus sekä väri. PH ja sähkönjohtavuus mitattiin käyttämällä WTW Multi 350i -kenttämittaria. Sameus ja väri mitattiin käyttämällä edellä kuvattuja sameus- ja värilaitteistoja.

### **5.4 Vedenlaatuaineiston tarkastelumenetelmät**

Kokonaisuudessaan kaikista tässä työssä käytetystä vedenlaatuaineistosta analysoitiin raudan suhdetta eri vedenlaatuparametreihin, kuten väri, sameus, sähkönjohtavuus ja pH.

Kesän 2018 alueellisesti laajojen näytteenottopäivien vedenlaatuaineistoa havainnollistettiin ArcGIS-ohjelman avulla. Kartoittamalla näytteiden sijainti, kyettiin vertailemaan vedenlaatuparametrien vaihtelua alueellisesti. ArcGIS-ohjelman ArcHydro-työkalun avulla Kalimenjoen valuma-alue jaettiin alivaluma-alueisiin perustuen vuosien 2017-2018 näytteenottopäivien pisteisiin (kuva 8).





Kuva 8. Alivaluma-aluejako kesän 2018 näytteenotuspisteiden mukaan (Maanmittauslaitos, 2018).

Alueellisten näytteenottojen näytteistä ei analysoitu rautapitoisuutta. Muusta vedenlaatuaineistosta kuitenkin havaittiin selvää korrelaatiota raudan ja värin välillä (kuva 16). Tämän pohjalta vuosien 2017-2018 alueellisten näytteenottojen rautapitoisuutta arvioitiin raudan ja värin korrelaation avulla. Rautapitoisuus muodostettiin yhtälössä (1) esitetyn korrelaatiokaavan mukaisesti

$$Fe \left[ \frac{mg}{l} \right] = 20,841 \cdot väri \left[ \frac{mgPt}{l} \right] - 463,25 \quad R^2 = 0,88 \quad (1)$$

Näin ollen vedenlaadullisia parametrejä vertailtiin maankäytön tietoihin alivaluma-alueittain. Vedenlaatuaineistona käytettiin vuosien 2017-2018 alueellisten

näytteenottojen tuloksia ja vedenlaatuparametreista analyysissä olivat rauta, väri, sameus, sähkönjohtavuus sekä pH.

## 5.5 Muut menetelmät

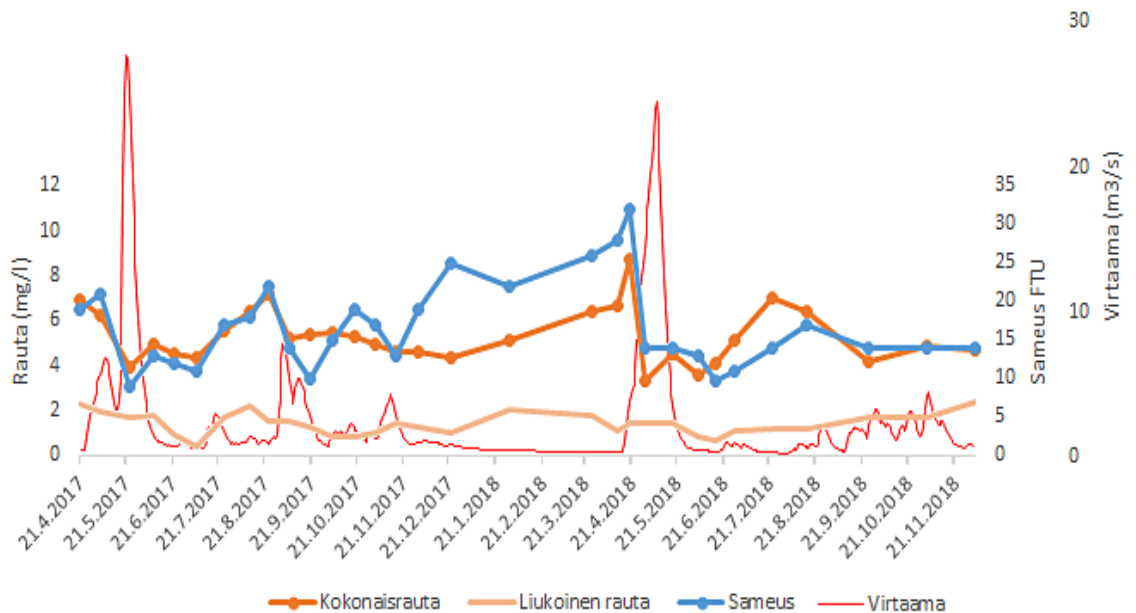
Työssä on käytetty myös Kiimingin-Jäälin vesienhoitoyhdistykseltä saatu vedenlaatuaineistoa Jäälin alueelta. Nämä näytteet ovat Kiimingin-Jäälin vesienhoitoyhdistyksen ottamia ja näytteitä on otettu vuosien 2011-2018 välillä yhteensä 13 eri pisteestä. Näytteet on analysoinut Eurofins Ahma Oy. Näistä tuloksista on tässä työssä tarkasteltu veden väriä ja rautapitoisuutta.

Hydrologisten vaikutusten arvioimiseksi työssä on käytetty Kalimenjoen mallinnettua virtaamadataa. Virtaamadata on koottu Suomen ympäristökeskuksen WSFS-Vesistömallijärjestelmästä.

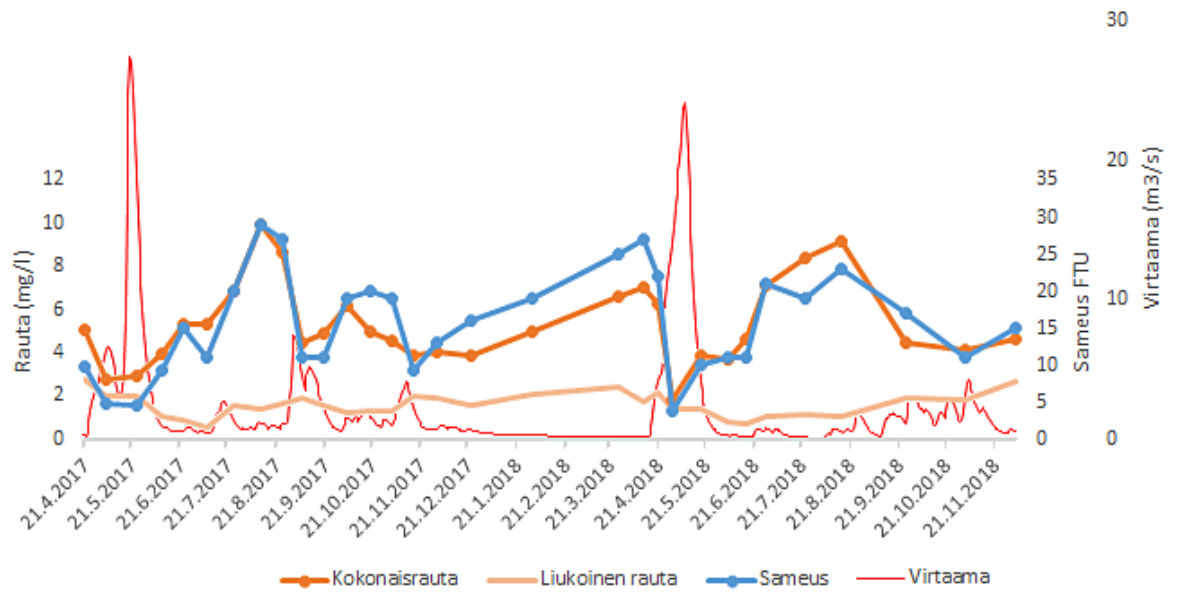
## 6 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

### 6.1 Raudan ja sameuden vuodenaikaisvaihtelu

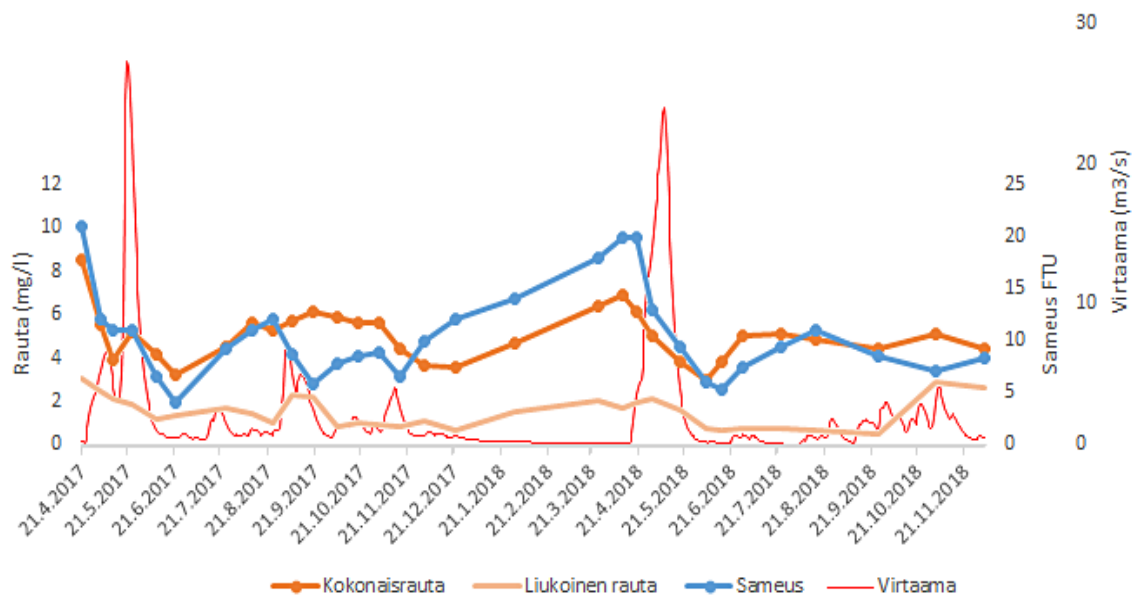
Vuosien 2017-2018 säännöllisen näytteenoton ääriarvot sekä keskiarvot löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä 1. Kuvissa 9-11 on esitetty sameuden ja rautapitoisuuden vuodenaikaisvaihtelua kolmella mittauspisteellä; Vanhan 4-tien varressa, Hönttämällä, sekä Jäälinojan loppupäässä (kuva 7).



Kuva 9. Kokonaisrauta, liukoinen rauta, sameus ja virtaama Vanhan 4-tien mittauspisteessä 2017-2018 (SYKE, 2018d).



Kuva 10. Kokonaisrauta, liukoinen rauta, sameus ja virtaama Hönttämäen mittauspisteessä 2017-2018 (SYKE, 2018d).



Kuva 11. Kokonaisrauta, liukoinen rauta, sameus ja virtaama Jääliojan mittauspisteessä 2017-2018 (SYKE, 2018d).

Vuosien 2017-2018 aikana näillä kolmella pisteellä (Vanha 4-tie, Hönttämäki ja Jäälinoja) rautapitoisuus vaihteli välillä 1,8-9,95 mg/l. Rautapitoisuuden keskiarvo oli noin 5,2 mg/l. Liukoisen raudan pitoisuus vaihteli välillä 0,39-3,05 mg/l ja keskiarvo oli noin 1,5 mg/l. Sameus puolestaan vaihteli välillä 4-32 FTU ja keskiarvo oli noin 14,7 FTU.

Kalimenjoella raudan ja sameuden vuodenaikaisvaihtelun suunnat ovat samansuuntaisia lähinnä kesä/syksyaikaan huhti/toukokuusta syyskuuhun. Loppusyksyn ja talven aikana raudan ja sameuden yhteys on heikompi, kun veden sameus kasvaa selvästi rautapitoisuutta enemmän. Samaan aikaan veden humuspitoisuus laskee (kuva 12). Tämä voi johtua siitä, että syksyllä ja talvella raudan sitoutuminen humukseen on vähäisempää, jolloin veden rautapitoisuudesta suurempi osuus koostuu raudan hydroksidiyhdisteistä. Hydroksidiyhdisteiden partikkelikoko myös kasvaa hapettumisen edetessä helpommin kuin rauta-humusyhdisteiden. Tämän seurauksena myös veden sameus kasvaa suhteessa enemmän kuin rautapitoisuus.

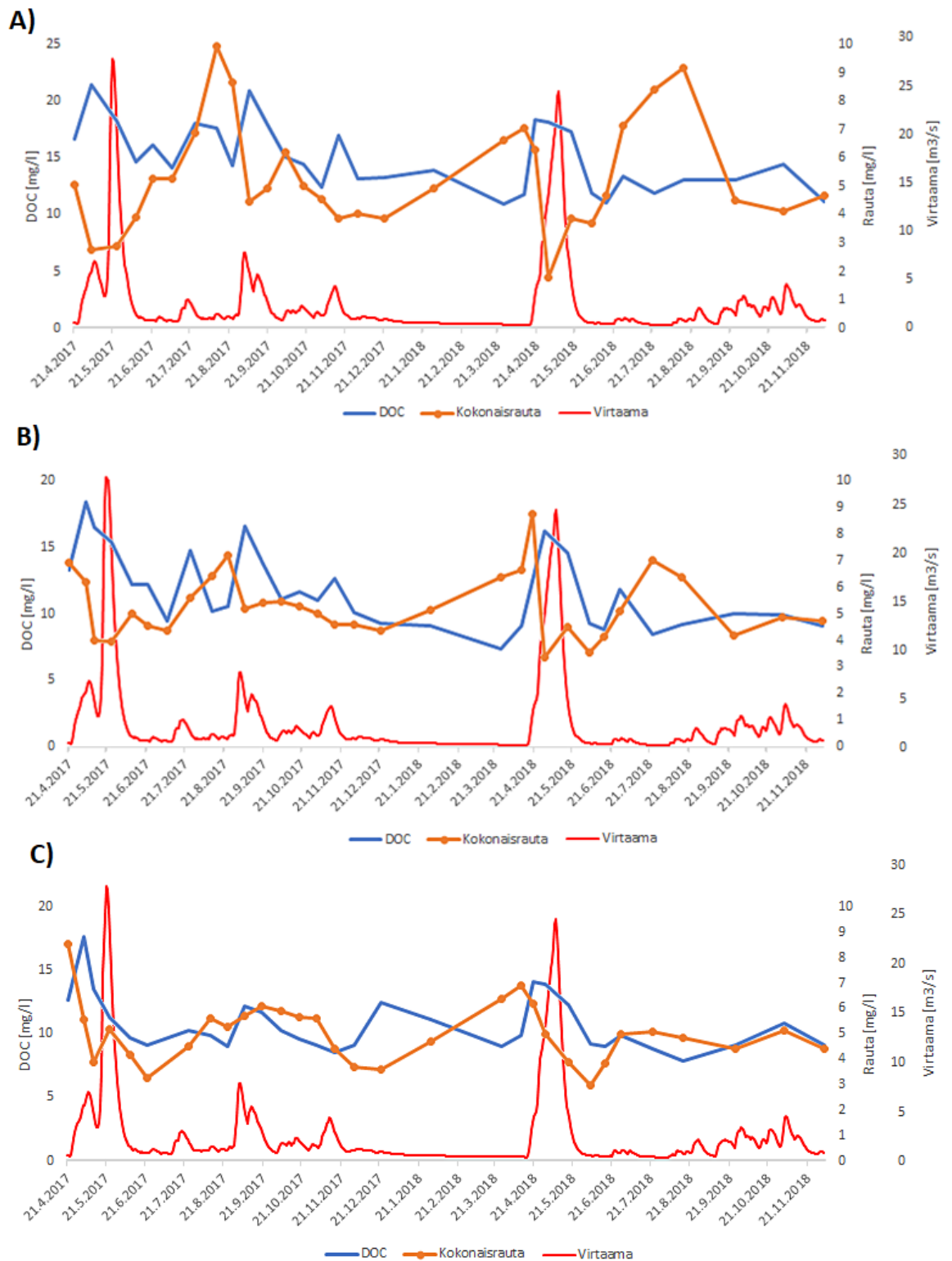
Kalimenjoen vedenlaatuaineistosta käy ilmi, että suurimmat rautapitoisuudet on mitattu keväällä noin kuukautta ennen huippuvirtaamaa tai kesällä kuivaan aikaan. Kevään huippuvirtaaman aikaan voidaan rautapitoisuudessa havaita selkeä sulamisvesien aiheuttama laimennusvaikutus. Myös syksyn/alkutalven sateisina jaksoina on havaittavissa rautapitoisuuden laskua. Heikkisen mukaan turvevaltaisen valuma-alueen suurimmat rautapitoisuudet ovat talviaikaan, kun rauta ei korreloi orgaanisen aineksen kanssa ja merkittävä osuus veden rautapitoisuudesta on tällöin eriaisteisina raudan hydroksidiyhdisteinä (Heikkinen, 1990).

Kuten aiemmista osioista on käynyt ilmi, Kalimenjoen valuma-alue on hyvin turvevaltaista maaperää. Koko valuma-alueesta noin 40 % on turveperäistä maata. Lisäksi tästä pinta-alasta valtaosa eli noin 73 % on ojitettu. Kalimenjoen valuma-alueella onkin laaja pienten purojen ja ojien verkosto, joista iso osa on turvemaalla. Näissä pienissä ojissa perusvirtaama talvella ja kesän kuivina jaksoina on hyvin vähäistä. Kuivilla jaksoilla pintavaluntaa ei ole, joten ojiin ja uomiin päätyvä vesi on peräisin maan syvemmistä kerroksista. Syvemmissä turvekerroksissa raudan suhteellinen määrä kasvaa, joten näistä kerroksista virtaava vesi liuottaa mukaansa runsaammin rautaa. Kun

turvemaa on ojitettu suoraan luonnolliseen uomaan, raudan siirtyminen eteenpäin on tehokkaampaa kuin luonnollisessa suoympäristössä. Niinpä kuivilla jaksoilla rautapitoisuus kasvaa tasaisesti samaan tapaan kuin turvemailla on havaittu myös aikaisemmin (Heikkinen, 1990).

Turvevaltaisilla valuma-alueilla turvepohjaiset maat (ojitetut- ja ojittamattomat) ovat merkittävin rautakulkeuman lähde (Kortelainen ja Saukkonen, 1998; Dillon ja Molot, 2005). Joillakin metsänhoidollisilla toimenpiteillä, kuten ojituksilla on usein rautakulkeumaa lisäävä vaikutus. Itse ojittamisen lisäksi merkittävä tekijä voi olla myös se, kuinka ojitus on tehty. Suoraan luonnolliseen uomaan ojittamalla, kuivatusvedet pääsevät suoraan virtaamaan puroon. Mutta mikäli ojitus on tehty jättäen niin sanottuja metsävyöhykkeitä puskuriksi kuivatusojien ja luonnollisen puron väliin, vaikutukset alapuoliseen vesistöön eivät ole niin suuria (Ahtiainen, 1990; Kortelainen ja Saukkonen, 1998).

Kalimenjoella humuksen pitoisuus vaihtelee voimakkaasti sademäärän ja sitä kautta pintavalunnan mukaan (kuva 12). Suhteessa raudan pitoisuus vaihtelee sademäärän vaikutuksesta huomattavasti vähemmän ja etenkin kuivilla jaksoilla trendit ovat päinvastaisia, sillä rautapitoisuus kasvaa humuspitoisuuden vähentyessä. Tältä osin raudan ja humuksen trendit ovat samansuuntaisia kuin turvevaltaisilla valuma-alueilla on havaittu aiemminkin (Heikkinen, 1990). Kuitenkaan Kalimenjoella raudan ja humuksen korrelaatio ei ole yhtä selvää kesäaikaan kuin aikaisemmissa tutkimuksissa (Heikkinen, 1990). Kalimenjoella humuspitoisuuden trendit eroavat selvästi myös sameuden trendeistä. Tämän perusteella voidaan päätellä, että myös raudan ja raudan hydroksidiyhdisteiden osuus vettä sameuttavana tekijänä on Kalimenjoella merkittävä.

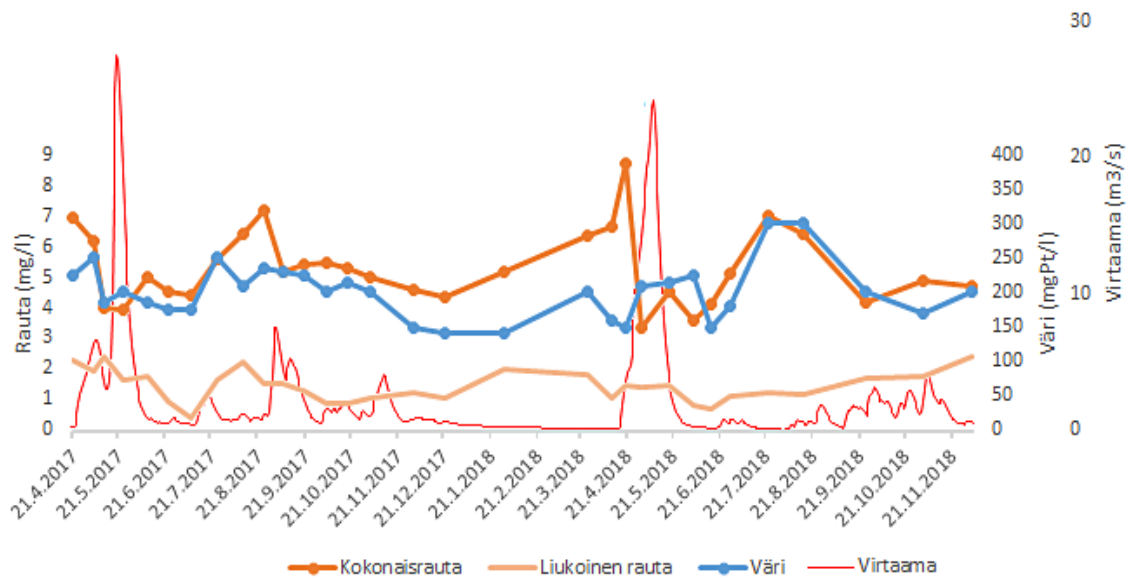


Kuva 12. Liuenneen organisen aineksen (DOC), kokonaisraudan sekä virtaaman vaihtelu A) Hönttämäen, B) Vanhan 4-tien ja C) Jääliinojan mittauspisteissä (SYKE, 2018d).



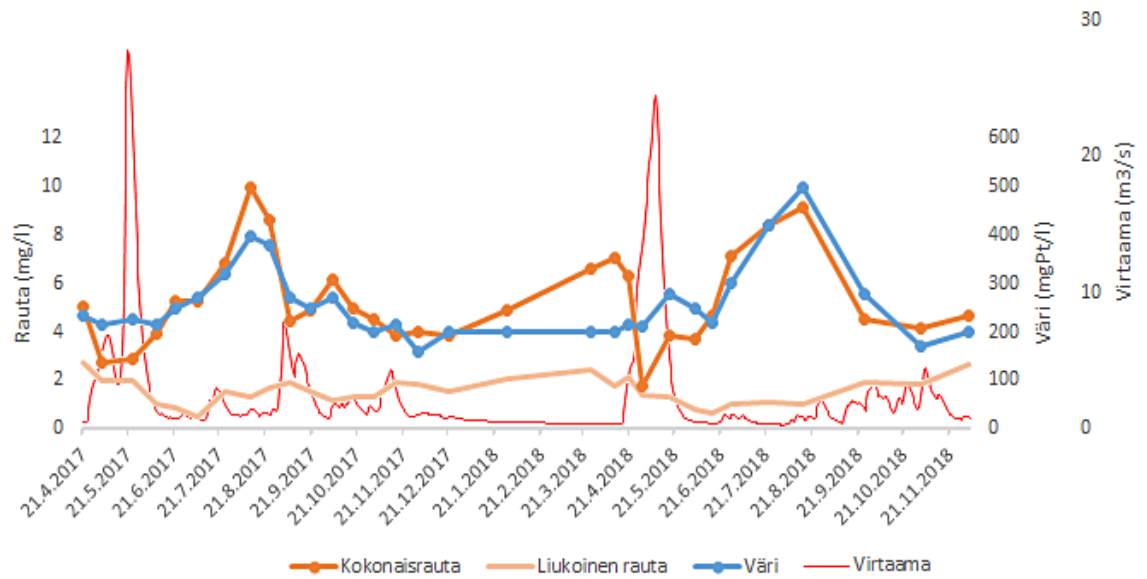
## 6.2 Raudan ja värin vuodenaikaisvaihtelu

Kuvissa 13-15 on esitetty värin ja rautapitoisuuden vuodenaikaisvaihtelua kolmella mittauspisteellä; Hönttämällä, Jääliinojan loppupäässä sekä vanhan 4-tien varressa (kuva 7).

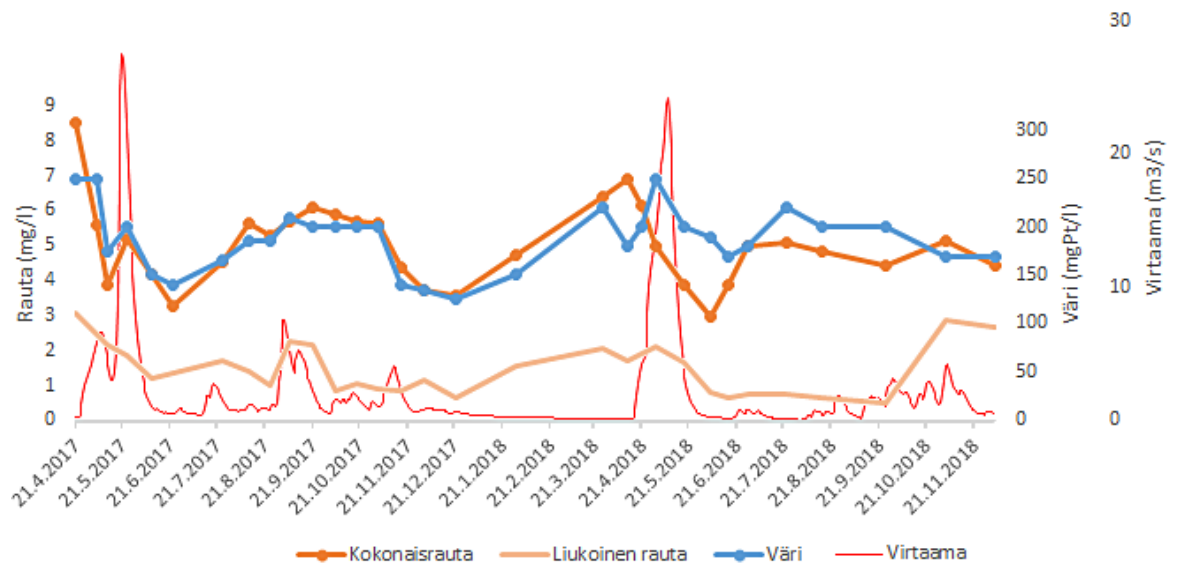


Kuva 13. Kokonaisrauta, liukoinen rauta, väri ja virtaama vanhan 4-tien mittauspisteessä 2017-2018 (SYKE, 2018d).





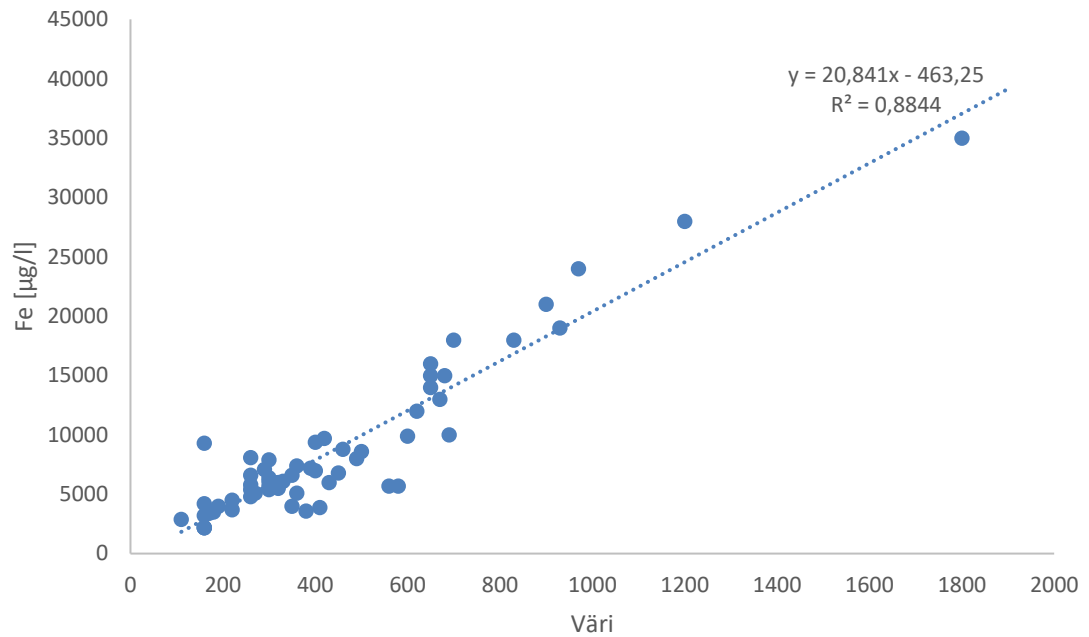
Kuva 14. Kokonaisrauta, liukoinen rauta, väri ja virtaama Hönttämäen mittauspisteessä 2017-2018 (SYKE, 2018d).



Kuva 15. Kokonaisrauta, liukoinen rauta, väri ja virtaama Jäälinojan mittauspisteessä 2017-2018 (SYKE, 2018d).

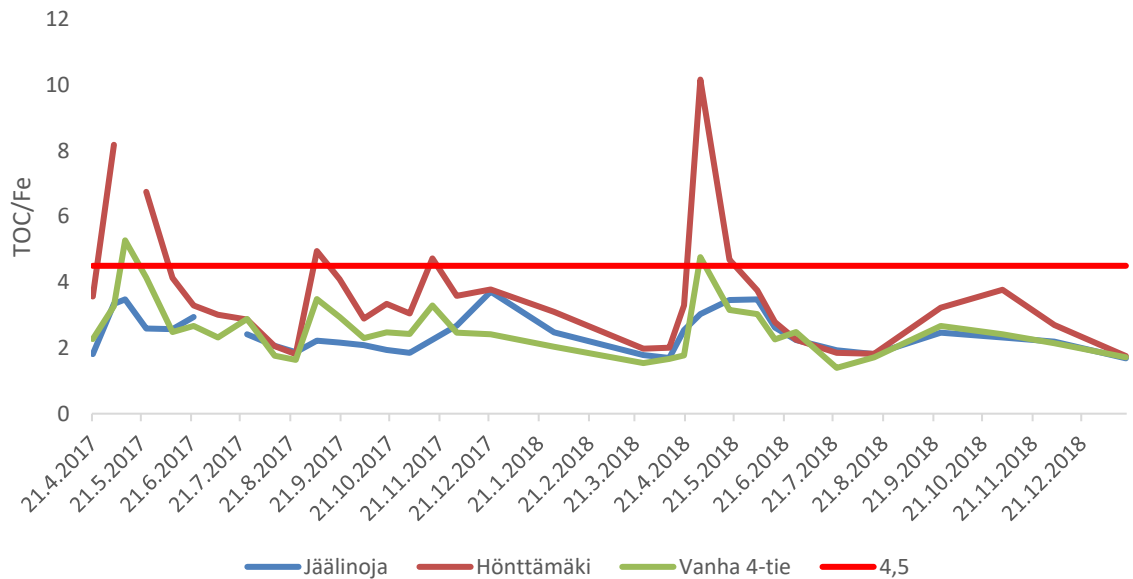
Vuosien 2017-2018 aikana näillä kolmella pisteellä (Vanha 4-tie, Hönttämäki ja Jäälinoja) veden väri vaihteli välillä 40-500 mgPt/l ja keskiarvo oli 208 mgPt/l. Suurimmat väriarvot mitattiin kuivien jaksojen aikana, jolloin myös rautapitoisuus oli korkea. Raudan ja värin vaihtelussa voidaan havaita samankaltaista käyttäytymistä kuin raudan ja sameuden välillä. Sulan maan aikaan touko-marraskuussa värin ja raudan trendit vaikuttavat hyvin samansuuntaisilta. Kun taas talviaikaan rautapitoisuuden kasvu ei lisää veden väriä samaan tapaan kuin kesä/syksyaikaan. Poikkeuksena on Jäälinojan mittauspiste, jossa värin ja raudan trendit näyttävät pysyvän melko samansuuntaisina läpi vuoden. Syy tähän vuodenaikaisvaihteluun veden värissä voi liittyä myös orgaanisen ainekseen sitoutuneen raudan määrän vaihteluun. Kuten aiemmin on jo todettu, turvevaltaisilla valuma-alueilla sulan maan aikaan merkittävä osa raudasta on sitoutunut orgaanisen ainekseen. Aiemmissa tutkimuksissa on havaittu, että juuri orgaaniseen ainekseen sitoutunut rauta vaikuttaa tummentavana tekijänä veden väriin (Xiao ym., 2013). Raudan ja liuenneen orgaanisen aineksen trendit ovat talviaikaan päinvastaisia, mikä kertoo siitä, että pienempi osa raudasta on sitoutunut orgaaniseen ainekseen talviaikaan kuin kesäaikaan (kuva 12).

Kiimingin-Jäälin vesienhoitoyhdistyksen näytteissä rautapitoisuus vaihteli välillä 2,2-35,0 mg/l ja keskiarvo oli 8,7 mg/l. Väri puolestaan vaihteli välillä 110-1900 mgPt/l ja keskiarvo oli noin 460 mgPt/l. Näissä Jäälin alueella otetuissa näytteissä värin ja raudan yhteys oli selkeää (kuva 16). Jäälinhaaran näytteenottoalueella on suoperäistä eli turvemaata kokonaisuudessaan noin 46 % ja tästä alasta noin 76 % on ojitettua turvemaata. Koko Kalimenjoen valuma-alueella suoperäistä maata on vastaavasti keskimäärin 40 %, ja tästä alasta ojitettua suomaata on 73 %. Osalla Kalimenjoen valuma-alueesta nämä turvemaan osuudet ovat jopa korkeampia.



Kuva 16. Raudan ja värin korrelaatio Jäälän vesienhoitoyhdistyksen näytteissä.

Kalimenjoen veden TOC/Fe-suhde on suurimman osan vuodesta alle 4,5 ja suhde vaihtelee välillä 1,4-10,2 (kuva 17). Suurimmillaan TOC/Fe-suhde on keväällä huippuvirtaaman aikaan sekä syksyllä runsaampien sateiden aikaan. Talvella ja kesällä matalan virtaaman aikaan suhde on pienimmillään. Aiemmin on havaittu, että kun TOC/Fe-suhde on alle 4,5, rautaa on suhteessa orgaanisiin hiiliyhdisteisiin niin paljon, että rautapitoisuus on tärkein veden väriä tummentava tekijä (Xiao ym., 2015). Kalimenjoella kevään lumen sulamisen eli yliveden aikaan myös veden orgaanisen aineksen ja kiintoaineen pitoisuus on suuri, erityisesti joen latvaosissa. Vastaavasti yliveden aikaan raudan pitoisuus ja osuus laskee. Tämä on tyypillistä suovaltaisille valuma-alueille ja vastaavaa on havaittu aiemmissä tutkimuksissa (Björkvald ym., 2008; Mattsson ym., 2017).

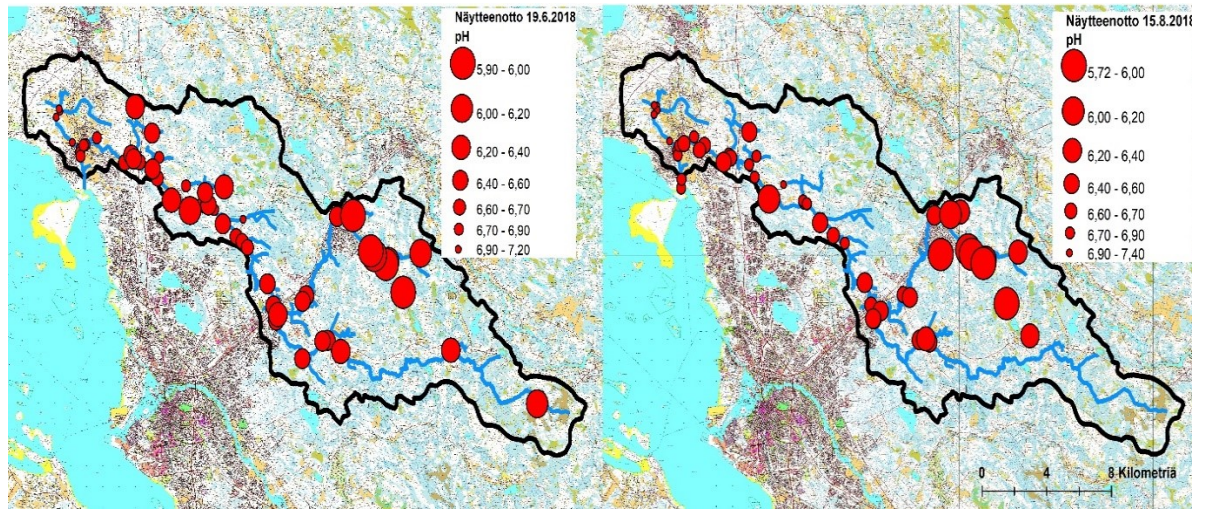


Kuva 17. TOC/FE-suhdeluvun ajallinen vaihtelu Kalimenjoella vuosina 2017-2018.

Kalimenjoen valuma-alueella veden värillä ja raudalla on selvä yhteys ja paikoin vahvaa korrelaatiota (kuva 16). Vastaavasti raudan ja sameuden välillä yhteys on heikompi eikä myöskään alueellisesta vedenlaatuaineistosta löytynyt vastaavaa korrelaatiota. Lisäksi vedenlaatuaineiston perusteella voidaan todeta, että pääosan vuotta Kalimenjoella rautapitoisuus on suuri suhteutettuna orgaanisen aineksen määrään, poikkeuksena lähinnä kevättulvat (kuva 17). Vedenlaatuaineiston perusteella voidaankin arvioida, että Kalimenjoella rautapitoisuus on pääosin merkittävin tekijä veden värin muodostumisessa, sillä pohjoisella havumetsävyöhykkeellä rauta ja orgaaniset yhdisteet ovat merkittävimmät tekijät, jotka vaikuttavat vesistöjen värin tummuuteen (Kritzberg ja Ekström, 2012; Xiao ym., 2013, 2015; Weyhenmeyer, Prairie ja Tranvik, 2014).

### 6.3 Vedenlaadun alueellinen vaihtelu

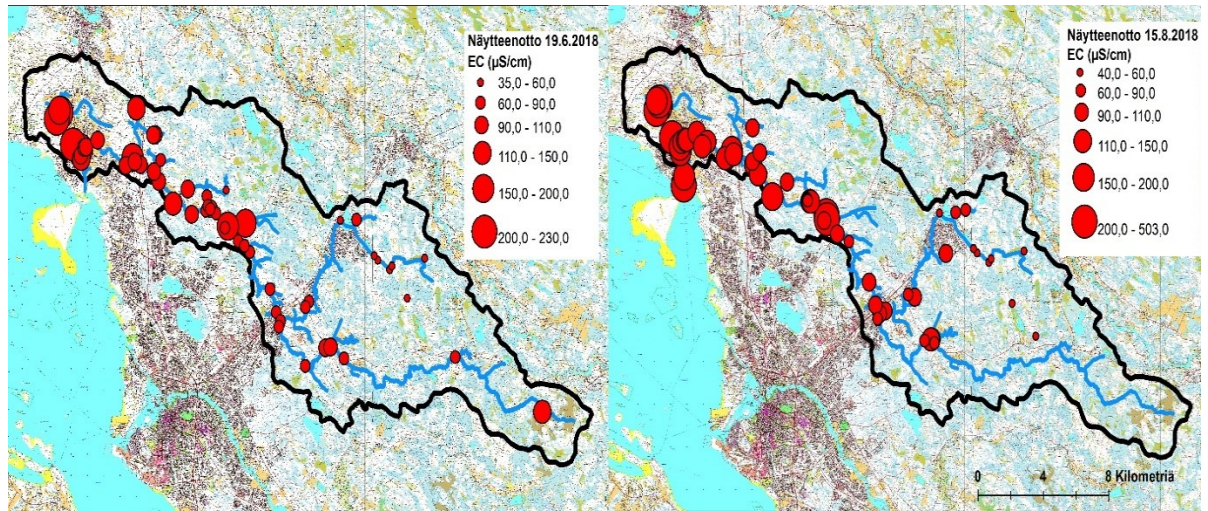
Kesän 2018 näytteenottokampanjoiden tulokset löytyvät kootusti liitteestä 2. Näytteenottokampanjoiden pisteiden sijoittuminen Kalimenjoen valuma-alueella on esitetty liitteessä 3. Tässä kesän 2018 näytteiden pH, sähkönjohtavuus, väri ja sameus on esitetty vertailun mahdollistavina kuvapareina (kuvat 18-21).



Kuva 18. Kesän 2018 näytteenottopäivien pH:n vaihtelu alueellisesti (Maanmittauslaitos, 2018).

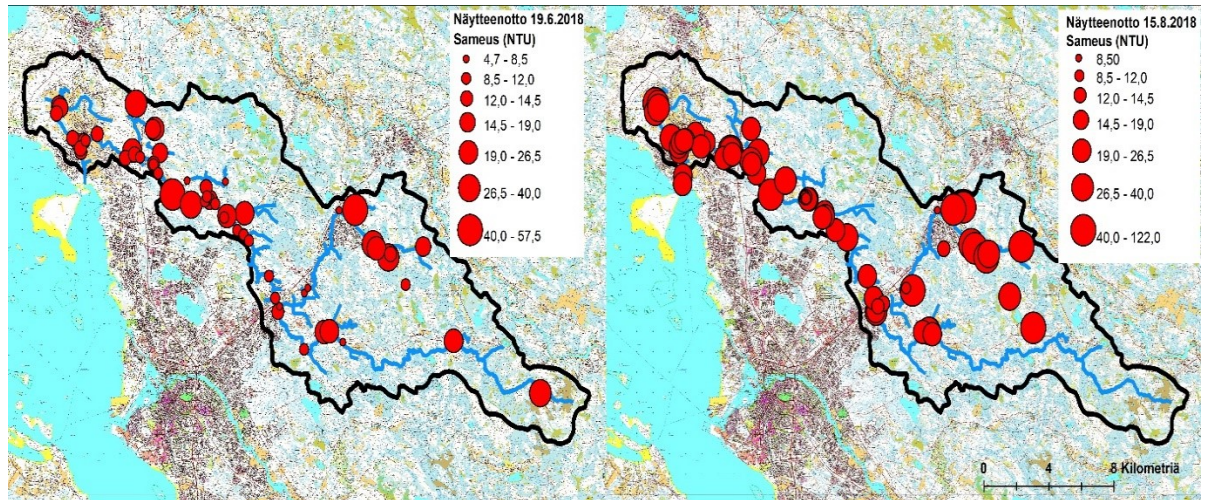
Kesäkuun näytteenotossa pH vaihteli välillä 5,9-7,2. Keskiarvo oli 6,6 ja mediaani 6,6. Elokuun näytteenotossa pH vaihteli välillä 5,7-7,4. Keskiarvo oli 6,6 ja mediaani 6,7. Kahden näytteenottopäivän otannan pohjalta Kalimenjoen valuma-alueella pH:n vaihteluväli on melko pieni jopa verrattaessa sivuojien arvoja pääuoman arvoihin (kuva 18). Pääpiirteissään pH vaihtelee valuma-alueella hieman alle 6:n arvoista hieman päälle 7 arvoihin. Matalimmat pH arvot mitattiin joen päähaaran alkupäästä sekä Jäälinojan sivu-uomista. Pääuoman puskurointikyky vaikuttaa olevan kohtuullisen hyvä, koska pääuoman pH arvot ovat pääosin selkeästi yli 6:n, vaikka sivuojista virtaisikin hieman happamampaa vettä. Latvaosien laajoilta suoalueilta sekä turvetuotantoalueelta on ajoittaisissa poikkeustapauksissa virrannut hyvinkin hapanta vettä Kalimenjokeen (Pöyry Finland Oy, 2018). Myös aiemmissa arviointiraporteissa mainitaan, että Kalimenjoen ajoittaiset hyvin happamat piikit ovat ilmentävät huonoa tilaa vesistön pH:n suhteen (Hakola ym., 2014). Näiden kahden mittauksen perusteella on kuitenkin vaikea arvioida yksittäisten happamien piikkien todennäköisyyttä ja esiintymistä.





Kuva 19. Kesän 2018 näytteenottopäivien sähkönjohtavuuden vaihtelu alueellisesti (Maanmittauslaitos, 2018).

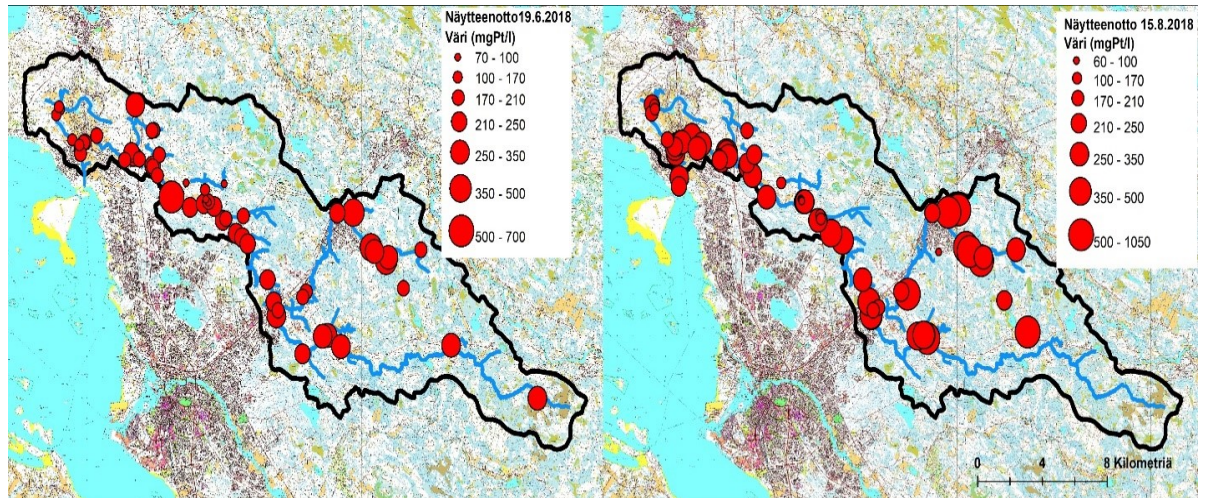
Elokuun näytteenotoissa veden sähkönjohtavuus oli astetta korkeampi kuin kesäkuun näytteenotossa (kuva 19). Kesäkuun näytteenotossa sähkönjohtavuus vaihteli välillä 35-230  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Keskiarvo oli noin 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ja mediaani 91  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Elokuussa sähkönjohtavuus vaihteli välillä 40-503  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Keskiarvo oli 134  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ja mediaani 116  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Elokuun näytteiden sähkönjohtavuudet olivat astetta korkeammat kuin kesäkuussa ja suurimmassa osassa elokuun näytteitä sähkönjohtavuus ylitti 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Yleisesti sähkönjohtavuus pääuomassa kasvoi joen alaosissa ja selittyi meren läheisyydellä. Yleisesti Suomen sisävesissä sähkönjohtavuus on tyypillisesti 50-100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , kun taas Itämeren lahdissa se on noin 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Keski-Suomen ELY-keskus, 2013). Suurimmillaan Itämeren sähkönjohtavuus on noin 10 000-12 000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ja suolaisemmissa merissä arvot voivat olla tätäkin suurempia (Keski-Suomen ELY-keskus, 2013). Tässä työssä käytetystä vedenlaatuaineistosta on käynyt kokonaisuudessaan ilmi, että Kalimenjoella veden sähkönjohtavuuden muutokset eivät korreloi veden rautapitoisuuden tai värin kanssa, joten sähkönjohtavuuden vaihtelusta ei voida vetää suuria johtopäätöksiä.



Kuva 20. Kesän 2018 näytteenottopäivien sameuden vaihtelu alueellisesti (Maanmittauslaitos, 2018).

Kesäkuun näytteenottopäivänä veden sameus vaihteli välillä 4,7-57,5 NTU. Keskiarvo oli 17,1 NTU ja mediaani 12,5 NTU. Elokuun näytteenottopäivänä sameus vaihteli välillä 8,5-122 NTU. Keskiarvo oli 30,1 NTU ja mediaani 23,3 NTU. Veden sameudessa on näkyvissä sama trendi kuin sähköjohtavuudessaakin eli elokuussa sameus oli koko alueella selkeästi suurempi kuin kesäkuussa (kuva 20). Suurimmat sameusarvot mitattiin elokuussa Jäälinojan sivu-uomista, vaikkakin lähes yhtä suuria arvoja mitattiin myös alajuoksulla Kellon alueella.





Kuva 21. Kesän 2018 näytteenottopäivien värin vaihtelu alueellisesti (Maanmittauslaitos, 2018).

Kesäkuun näytteenotossa väri vaihteli välillä 70-700 mgPt/l. Keskiarvo oli 230 mgPt/l ja mediaani 200 mgPt/l. Elokuun näytteenotossa väri vaihteli välillä 60-1050 mgPt/l. Keskiarvo oli noin 320 mgPt/l ja mediaani 300 mgPt/l. Veden värissä on havaittavissa samanlaista vaihtuvuutta kuin sameudessa, eli väriarvot ovat selkeästi suurempia elokuun näytteissä kuin kesäkuun näytteissä (kuva 21). Alueellisesti suurimmat arvot mitattiin joen latvaosista sekä Jäälinhaaran pienissä sivu-uomissa. Elokuun näytteenotossa varsin suuria väriarvoja mitattiin kuitenkin myös joen alajuoksulla.

Hydrologisten olosuhteiden muutokset ovat voineet vaikuttaa värin ja sameuden selkeään kasvuun elokuun näytteenotossa verrattuna kesäkuun näytteenottoon. Kesäkuun 2018 sademäärä ja lämpötila olivat Oulun alueella hyvin lähellä pitkäaikaista keskiarvoa. Näin ollen kesäkuun olosuhteita voidaan kuvailla tavanomaisiksi. Heinäkuu puolestaan oli erittäin lämmin ja kuiva, sillä keskilämpötila oli 4 astetta normaalia korkeampi ja sademäärä vain 30 % pitkäaikaisesta keskiarvosta. Elokuussa sademäärät nousivat 10 % yli pitkäaikaisen keskiarvon, mutta lämpötila pysytteli edelleen tavallista korkeampana. Lämpötilan ollessa korkea, pintahaihdunta on runsasta, eikä sateiden vaikutus maaperän vesipitoisuuteen ole niin merkittävä. (Ilmatieteen laitos, 2018)



Toiseksi sameuden ja värin kasvuun voi olla syynä aivan luonnollinen vuodenaikaisvaihtelu turvevaltaisilla valuma-alueilla, mikä on nähtävissä Kalimenjoellakin (kuvat 9-11 ja 13-15). Rautapitoisuus, sameus sekä väri ovat pienimmillään alkukesästä kevään yliveden jälkeen. Kesän aikana rautapitoisuus, sameus ja väri taas asteittain nousevat. Kesällä lämpimään aikaan pohjaveden pinta laskee runsaamman haihdunnan ja etenkin pitkien kuivien jaksojen aikana, joita kesällä 2018 oli. Pintavalunnan ollessa vähäistä, veden on täytynyt tulla syvemmistä maakerroksista, joissa varsinkin turvemaidella rautapitoisuus on suurempi ja humuksen määrä suhteessa vähäisempi (Heikkinen, 1990). Tämä näkyy myös Kalimenjoen orgaanisen kokonaishiilen ja raudan suhteessa, joka laskee myös selvästi kesän edetessä (kuva 17). Kesäaikaan Kalimenjoen pieniin pintapuroihin ja -ojiin päätyessään rauta todennäköisesti saostuu hydroksideina tai orgaaniseen ainekseen sitoutuneena, sillä niissä ei kuivaan aikaan ole merkittävää virtaamaa. Sateen tullessa pintavalunta lisääntyy ja huuhto maaperän pintakerroksissa olevaa rautaa sekä ojien pohjille kertynyttä rautaa mukaansa. Näin ollen elokuun näytteenoton sameuden ja värin kasvuun vaikuttaneista tekijöistä yksi on rautapitoisemman valunnan päätyminen veteen. Tämä osaltaan osoittaa myös, että rauta on Kalimenjoella merkittävä tekijä sekä veden värin että sameuden muodostumisessa.

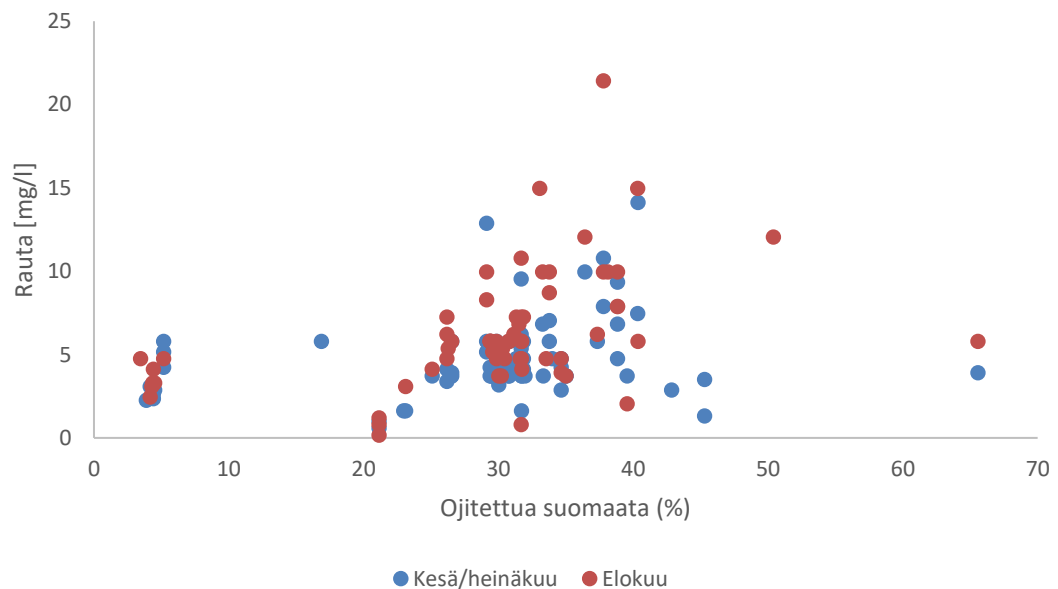
Kuvista 20 ja 21 on syytä huomata, että myös aivan Kalimenjoen alajuoksulla mitattiin elokuun näytteenotossa selkeästi suurempia sameus- ja väriarvoja, mutta maankäytön jakauma on alueilla hieman erilainen kuin yläjuoksulla. Alajuoksun veden laadussa näkyy tietysti myös koko yläjuoksun vaikutus, mutta paikallisella maankäytöllä on siihen vaikutusta. Kalimenjoen alajuoksulla turvemaiden osuus on vähäisempi, mutta siellä on suhteellisen paljon asutusta Kellon kaupunginosassa sekä selkeästi suuri osuus myös maatalousmaata (kuva 2). Erityisesti ympärivuotisen kiintoainekuormituksen kannalta maatalousmaan osuus on merkityksellinen. Savipartikkeleihin on sitoutunut myös runsaasti rautaa. (Palviainen ym., 2015; Mattsson ym., 2017). Elokuun alkupuolella oletettavasti suurinta osaa peltomaasta peittää vähintäänkin jonkinlainen kasvusto, minkä perusteella voisi olettaa, että maaperän eroosio ei ole ollut voimakkaimmillaan. Kuitenkin pitkä ja todella kuiva jakso heinäkuussa oli kuivattanut maaperää ja siten oli voinut altistaa maaperää eroosiolle tavallista enemmän. Näin ollen

maatalousmaalta tulevan kuormituksen vaikutus on voinut näkyä elokuun näytteenotossa suurempina väri- ja sameusarvoina erityisesti alajuoksulla.

Yhtälön 1 mukaisesti laskettuna vuosien 2017-2018 alueellisen vedenlaatuaineiston tuloksissa rautapitoisuus vaihteli välillä 0,45-20,9 mg/l. Keskiarvo oli 5,48 mg/l ja mediaani 4,85 mg/l.

## 6.4 Rautapitoisuuden vaikuttavat tekijät

Alueellisesta vedenlaatuaineiston parametreistä (väri, sameus, sähkönjohtavuus, pH) ainoastaan värillä havaittiin yhteyttä maankäytön parametreihin. Tarkemmassa analyysissä erityisesti ojitetun turvemaan ja veden värillä havaittiin positiivista yhteyttä (kuva 22).



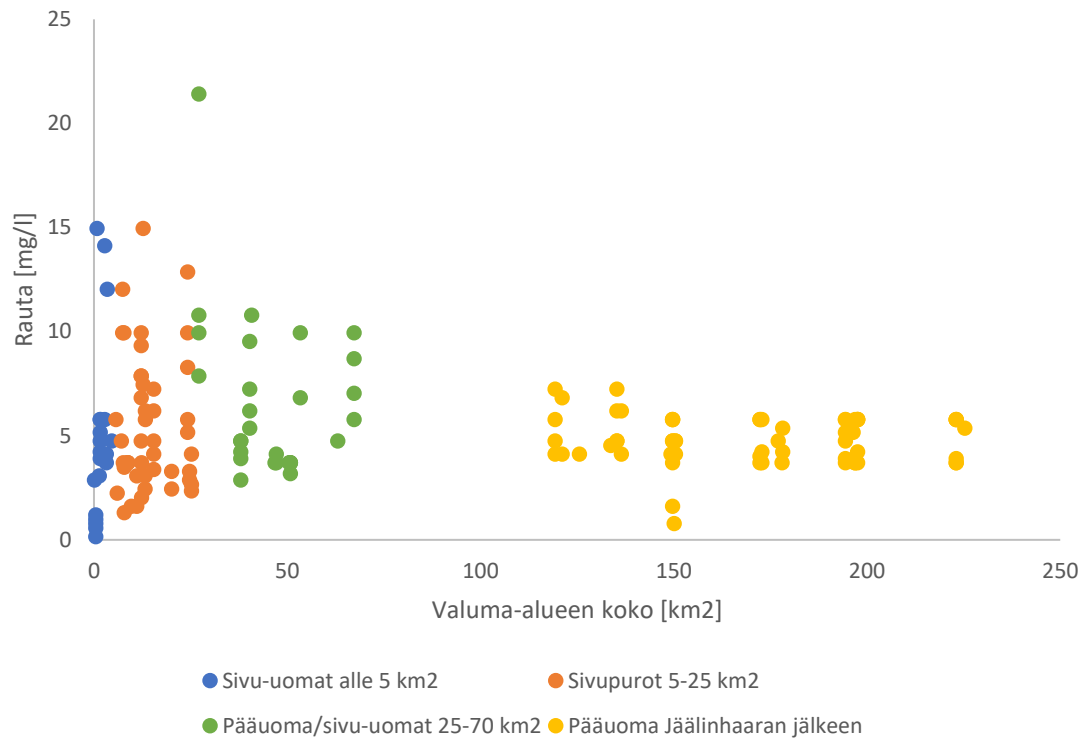
Kuva 22. Kalimenjoen rautapitoisuus ja näytteenottopaikan osavaluma-alueen ojitetun turvemaan osuus vuosien 2017-2018 alueellisissa näytteenotoissa.

Kalimenjoen vedenlaatuaineiston perusteella valuma-alueella ojitetun turvemaan ja raudan välillä on positiivista korrelaatiota (kuva 22). Tarkennettuna voitaisiin todeta, että kun ojitettua turvemaata on valuma-alueen kokonaispinta-alasta yli 30 %, alueelta

laskevan veden rautapitoisuudessa esiintyy suurempaa hajontaa ja monin paikoin pitoisuudet ovat korkeita. Vuosien 2017-2018 alueellisessa näytteenottoaineistossa on kuitenkin muutama mittauspiste ja tulos, jotka selkeästi eroavat muusta aineistosta (kuva 22). Kaksi näytettä, joiden väriarvo on alhainen, vaikka ojitetun turvemaan osuus on noin 65 %, ovat samasta pienestä suo-ojasta valuma-alueelta numero 12 (kuva 8). Turvemaassa valunta voi erityisesti kuivaan aikaan tulla syvemmistä turvekerroksista, joissa vesi on hapetonta. Näin ollen alueelta tulevassa vedessä rauta on todennäköisesti liukoisessa muodossa tai humukseen sitoutuneena pieninä partikkeleina (mm. Lydersen, Löfgren ja Arnesen, 2002). Tällöin suurikaan raudan määrä ei vielä merkittävästi tummenna veden väriä.

Lisäksi muutaman Kellon alueelta otetun näytteen värin mukaan arvioitu rautapitoisuus on yllättävän korkea (noin 5 mg/l) suhteessa ojitetun suomaan osuuteen (< 5 %). Lähes samoista pisteistä on vertailunäytteitä, joiden väriarvot ovat selvästi alhaisemmat. Kellon alueella rautapitoisuuteen ja erityisesti veden väriin vaikuttavat useat muutkin tekijät kuin turvemaat. Kellon alueen maatalousmaan valumavesien ja asutuksen hulevesien vaikutus voi paikallisesti nostaa varsinkin kiintoainekuormitusta (mm. Palviainen *ym.*, 2015). Kiintoaineeseen on sitoutunut usein myös rautaa (Palviainen *ym.*, 2015).

Yksi merkittävä tekijä suuriin rautapitoisuuden vaihteluihin tämän työn vedenlaatuaineistossa on näytteenottoaikkojen vaihtelevuus ja erilaiset virtaamaolosuhteet. Osa näytteistä on otettu hyvinkin pienistä puroista, kun taas osa näytteistä on peräisin suuremmista sivu-uomista tai pääuomasta, joissa vesimäärä sekä virtausolosuhteet ovat selkeästi suurempia. Kalimenjoen alueellisesta vedenlaatuaineistosta voidaan havaita, että mitä pienempi puro/oja on kyseessä, sitä suurempaa on rautapitoisuuden vaihtelu (kuva 23). Suurin osa suurista rautapitoisuuksista on mitattu sivuojista, joiden valuma-alueen koko on luokkaa 5-25 km<sup>2</sup> eli ne keräävät vettä kuitenkin kohtalaisen laajalta alalta. Lisäksi vedenlaatuaineistosta käy ilmi, että suurimmat rautapitoisuudet tulevat Kalimenjokeen joen yläjuoksulta tai Jäälinhaarasta (kuva 23). Tässä on syytä huomata myös pitoisuuden laimeneminen pääuomassa, sillä suurikin pitoisuus hyvin pienestä ojasta laimenee nopeasti pääuoman vesimäärässä.



Kuva 23. Raudan pitoisuus valuma-alueen koon mukaisesti jaoteltuna (kesät 2017-2018)

Kokonaisuudessaan veden väri ja rautapitoisuus ovat kuitenkin monimutkainen ilmiö ja siihen vaikuttavat monet muutkin tekijät kuin ojitetun turvemaan osuus alueen pinta-alasta. Tässä työssä käytetystä alueellisesta vedenlaatuaineistosta ja maankäytön muodoista selkeää yhteyttä havaittiin vain värillä ja turvemaan osuudella. Muiden parametrien kohdalla hajontaa oli huomattavasti enemmän eikä mitään selkeää yhteyttä voitu havaita.

GTK:n aineiston perusteella Kalimenjoen valuma-alueen poikki kulkee mustaliuskeita sisältäviä kalliijuosteita (GTK, 2018). Mustaliuskejuosteet kulkevat valuma-alueen latvaosien ja Jäälän alueen poikki (kuva 4). Mustaliuskeessa on selvästi suurempia pitoisuuksia metalleja ja sulfaattia kuin muussa suomalaisessa kallioperässä (Mäkilä ym., 2015). Aiemmin mustaliuskekallioperän alueilla yläpuolisessa turvemaassa on havaittu kohonneita pitoisuuksia rautaa ja muita metalleja (Mäkilä ym., 2015). Erityisesti ojitukset ja muut maaperän kuivatustoimenpiteet ovat näillä alueilla riski, sillä mustaliuskeiden

sisältämä sulfaatti muodostaa hapettuessaan rikkihappoa (Räisänen ja Nikkarinen, 2000; Mäkilä ym., 2015). Rikkihapon aiheuttama happamoituminen lisää metallien liukoisuutta maaperässä (Räisänen ja Nikkarinen, 2000; Mäkilä ym., 2015). Mustaliuskekallioperällä voikin olla vaikutusta Kalimenjoen latvaosien suurempiin rauta- ja väriarvoihin.

Kalimenjoella kokonaisraudan pitoisuudet ovat alimmillaankin vuosien 2017-2018 aikana vähintään tasoa 1,8-3,3 mg/l kaikilla kolmella säännöllisellä mittauspisteellä. Suurimmat arvot ovat olleet lähes 10 mg/l. Liunneen raudan osuus puolestaan on vaihdellut välillä 0,4-2,8 mg/l. Alueellisen vedenlaatuaineiston perusteella paikoin rautapitoisuudet ovat vieläkin korkeampia. Aiempien tutkimusten pohjalta voidaan todeta, että vesistön rautapitoisuuden vaikutukset riippuvat hyvin paljon raudan olomuodosta. Liukoisessa muodossa oleva epäorgaaninen Fe(II) muodostaa merkittävimmän akuutin myrkytysvaikutuksen riskin vesieliöstölle. Myös kolloidinen ja etenkin hyvin hienojakoinen orgaanisen ainekseen sitoutunut rauta voi kulkeutua joihinkin kudoksiin, kuten kalojen kiduksiin ja saostua niiden pinnoille. Kuten aiemmin on todettu, suoraa myrkytysvaikutusta on vaikea arvioida edes liukoisen raudan pitoisuudesta, sillä liukoinen jaos sisältää huomattavan paljon myös hyvin pieniä kolloidisia rautayhdisteitä, jotka eivät ole akuutisti vaarallisia. (Vuori, 1995)

Vesistön suuren rautapitoisuuden epäsuora vaikutus ekologiaan muodostuu siitä, että rautayhdisteet saostuvat hapekkaassa ja lähes neutraalissa ympäristössä lähes kaikille pohjakasvuston ja muun vesiympäristön pinnoille. Kalimenjoen kokonaisraudan pitoisuus on ollut keskimäärin yli 5 mg/l vuosien 2017-2018 aikana. Aiemmissä tutkimuksissa näin suurilla kokonaisraudan pitoisuuksilla on havaittu merkittävää vaikutusta pohjakasvustoon, selkärangattomiin eliöihin sekä kaloihin. Näiden eliöiden levinneisyys ja määrä on ollut huomattavasti pienempi ja joissain tapauksissa jopa romahtanut (Vuori, 1995; Linton ym., 2007; Hayer, Holcomb ja Chipps, 2013).

Viimeisimmässä arvioissa vuonna 2014 Kalimenjoen tila on arvioitu fysikaalis-kemiallisesti ja ekologisesti tyydyttäväksi (Suomen ympäristökeskus, 2014). Tämä arvio ei niinkään kiinnitä huomiota esimerkiksi veden rautapitoisuuteen tai sameuteen, mikäli sen ei ole silloin havaittu merkittävästi haittaavan vesistön ekologista tilaa. Voimakkaat vaikutukset vesistön ekologiaan aiheuttavat kuitenkin myös virkistyskäyttöisiä

haittavaikutuksia vesistön käyttöön. Lisäksi veden sameus ja väri voivat haitata merkittävästi vesistön virkistyskäyttöä, vaikka vaikutukset ekologiaan eivät olisikaan vakavia. Nykyään ei erikseen tehdä arviota vesistön käyttökelpoisuudesta ihmisen näkökulmasta, vaan edellä mainittu ekologinen luokitus on ainoa arvio vesistön tilasta. Vanhojen käyttökelpoisuusluokitusten pohjalta voidaan kuitenkin arvioida vesistön käyttökelpoisuutta ihmisille. Vuosien 2017-2018 näytteiden perusteella Kalimenjoella rautapitoisuuden osaltaan aiheuttama vesistön väriarvo (ka 208) ja sameus (ka 14) heikentävät selvästi vesistön käyttökelpoisuutta virkistyskäyttöön. Yleisen vesistön käyttökelpoisuusluokituksen (Mitikka, 2015) mukainen arvo olisi tämän perusteella välttävä.

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

Rauta on Suomen maaperässä hyvin yleinen metalli ja erityisesti Pohjanmaan rannikolla pitoisuudet ovat Suomen suurimpia (Koljonen, 1992). Raudan maaperäpitoisuudestaan ei voi kuitenkaan vetää suoria johtopäätöksiä raudan pitoisuuteen vesistöissä, sillä raudan vesistöihin kulkeutumiseen vaikuttavat useat tekijät.

Tämän työn tavoitteena oli raudan kulkeutumisen arviointi Kalimenjoen valuma-alueella. Tässä työssä raudan pitoisuuden ja muiden vedenlaadullisten parametrien välille haettiin yhteyttä. Tutkituista parametreistä paras yhteys rautapitoisuuteen oli värillä. Erityisesti yläjuoksulla sekä päähaarassa että Jäälinojan haarassa värillä ja raudalla on selkeä yhteys. Kalimenjoen valuma-alueella väriä voikin tietyin varauksin hyödyntää rautapitoisuuden arvioinnissa.

Raudan kulkeutuminen vesistöihin on hyvin valuma-aluekohtaista. Maankäytön eri muodoilla on merkittävä vaikutus raudan liukenemiseen vesistöihin. Kalimenjoen valuma-alueella maankäyttö on varsin moninaista, vaikka merkittävä osa alueesta onkin turvepohjaista maata. Tulosten perusteella maankäytön muodoista ainoastaan turvemaiden osuudella oli merkittävää yhteyttä veden rautapitoisuuteen. Yläjuoksulla päähaarassa ja Jäälinojassa turvemaiden osuus on vielä suurempi kuin Kalimenjoen valuma-alueella keskimäärin, mikä näkyy tuloksissa värin ja raudan positiivisena korrelaationa. Alajuoksulla muiden maankäyttömuotojen vaikutus heijastuu tuloksissa, mikä näkyy raudan ja värin heikompana korrelaationa. Raudan kulkeutuminen on ilmiönä kuitenkin moninainen, eikä se aiheudu pelkästään turvemaista.

Kalimenjoella rautapitoisuus vaihtelee ajallisesti siten, että kuivina aikoina rautapitoisuus kasvaa asteittaisesti, kun taas yliveden aikaan rautapitoisuus laskee merkittävästi. Tämä havainto on linjassa aiempien tutkimustulosten kanssa.

Rauta muodostaa vesistöissä saostuessaan ruosteenpunaista sakkaa, millä on monia sekä ekologisia että virkistyskäytöllisiä haittavaikutuksia. Ekologinen elinympäristö tukahtuu runsaan rautasakan alla ja vesistön virkistyskäyttö on paikoin mahdotonta. Luonnollisten vesistöjen runsaan rautakulkeuman ehkäiseminen olisikin ensiarvoisen tärkeää näiden

vaikutusten välttämiseksi. Rautapitoisen maaperän alueella turvemetsätalouden ja kaiken muun maankäytön suunnittelussa tulisi kiinnittää erityistä huomiota vesiensuojeluun ja rautakulkeuman ehkäisyyn. Muun muassa turhia ojitus- ja kuivatustoimenpiteitä tulisi välttää.



## LÄHDELUETTELO

Ahtiainen, M., (1990) Avohakkuun ja metsäojituksen vaikutukset purovesien laatuun, Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja - sarja A 45. Vesi- ja ympäristöhallinto.

Arvola, L., Rask, M., Ruuhijärvi, J., Tulonen, T., Vuorenmaa, J., Ruoho-Airola, T. ja Tulonen, J., (2010) ”Long-term patterns in pH and colour in small acidic boreal lakes of varying hydrological and landscape settings”, *Biogeochemistry*, 101(1), ss. 269–279. doi: 10.1007/s10533-010-9473-y.

Björkvald, L., Buffam, I., Laudon, H. ja Mörth, C. M., (2008) ”Hydrogeochemistry of Fe and Mn in small boreal streams: The role of seasonality, landscape type and scale”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12), ss. 2789–2804. doi: 10.1016/j.gca.2008.03.024.

Björnerås, C., Weyhenmeyer, G. A., Evans, C. D., Gessner, M. O., Grossart, H. P., Kangur, K., Kokorite, I., Kortelainen, P., Laudon, H., Lehtoranta, J., Lottig, N., Monteith, D. T., Nöges, P., Nöges, T., Oulehle, F., Riise, G., Rusak, J. A., Räike, A., Sire, J., Sterling, S. ja Kritzberg, E. S., (2017) ”Widespread Increases in Iron Concentration in European and North American Freshwaters”, *Global Biogeochemical Cycles*. doi: 10.1002/2017GB005749.

Dahlqvist, R., Andersson, K., Ingri, J., Larsson, T., Stolpe, B. ja Turner, D., (2007) ”Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. doi: 10.1016/j.gca.2007.09.016.

Dillon, P. J. ja Molot, L. A., (1997) ”Effect of landscape form on export of dissolved organic carbon, iron, and phosphorus from forested stream catchments with thin tills was a function only of peatland coverage boundaries”, *Water Resources Research*, 33(11), ss. 2591–2600.

Dillon, P. J. ja Molot, L. A., (2005) ”Long-term trends in catchment export and lake retention of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, total iron, and total

phosphorus: The Dorset, Ontario, study, 1978–1998”, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. Wiley-Blackwell, 110(G1). doi: 10.1029/2004JG000003.

Ekholm, P. ja Lehtoranta, J., (2012) ”Does control of soil erosion inhibit aquatic eutrophication?”, *Journal of Environmental Management*, 93(1), ss. 140–146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.010>.

Ekström, S. M., Regnell, O., Reader, H. E., Nilsson, P. A., Löfgren, S. ja Kritzberg, E. S., (2016) ”Increasing concentrations of iron in surface waters as a consequence of reducing conditions in the catchment area”, *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(2), ss. 479–493. doi: 10.1002/2015JG003141.

Gaffney, J. W., White, K. N. ja Boulton, S., (2008) ”Oxidation state and size of Fe controlled by organic matter in natural waters”, *Environmental Science and Technology*, 42(10), ss. 3575–3581. doi: 10.1021/es702880a.

GTK, (2018) Hakku - karttatietopalvelu. Geologian tutkimuskeskus. Saatavissa: <https://hakku.gtk.fi/fi/locations/search> (Viitattu: 27. kesäkuuta 2018).

Gunnars, A., Blomqvist, S., Johansson, P. ja Andersson, C., (2002) ”Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5), ss. 745–758. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00818-3.

Hadzic, M., Postila, H., Nystrand, M., Pahkakangas, S., Karppinen, A., Arola, M., Nilivaara-koskela, R. ja Saukkoriipi, J., (2014) Sulfaattimailla syntyvän happaman kuormituksen ennakointi- ja hallintamenetelmät, Suomen ympäristökeskuksen raportteja 17/2014. SYKE.

Hakola, J., Heikkinen, M.-L., Heiskari, J., Jutila, T., Korhonen, J., Kurttila, T., Marttila, T., Neumann, A., Pirinen, T., Sivonen, M. ja Suorsa, J., (2014) Ylijäämämaiden sijoitusalueet ja alueiden jälkikäyttö uuden Oulun alueella - Ympäristövaikutusten arviointiselostus.

Hannukkala, A., Hirvasniemi, H., Hökkä, H. ja Kouri, P., (2015) Happamat sulfaattimaat Perämerenkaaren alueella ja niiden haittojen ehkäiseminen maa- ja metsätaloudessa, Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 66/2015. Luonnonvarakeskus.

Hayer, C.-A., Holcomb, B. M. ja Chipps, S. R., (2013) ”Associations Between Iron Concentration and Productivity in Montane Streams of the Black Hills, South Dakota”, *Prairie Naturalist*, 45(1–2), ss. 68–76.

Hayes, M. H. B. ja Clapp, C. E., (2001) ”Soils issues”, *Soil Science*, 166(11), ss. 723–737. doi: 10.1097/01.ss.0000117789.98510.30.

Heikkinen, K., (1990) ”Seasonal changes in iron transport and nature of dissolved organic matter in a humic river in northern Finland”, *Earth Surface Processes and Landforms*. Wiley-Blackwell, 15(7), ss. 583–596. doi: 10.1002/esp.3290150702.

Hem, J. D. ja Cropper, W. H., (1962) ”Chemistry of Iron in Natural Water”, Report US Geological Survey, ss. 1–31. doi: 10.1063/1.3035572.

Hyvönen, E., Airo, M. L., Arkimaa, H., Lerssi, J., Loukola-Ruskeeniemi, K., Vanne, J. ja Vuoriainen, S., (2013) ”Airborne geophysical, petrophysical and geochemical characteristics of Palaeoproterozoic black shale units in Finland: Applications for exploration and environmental studies”, *Tutkimusraportti - Geologian Tutkimuskeskus*, (198), ss. 59–61.

Ilmatieteen laitos, (2018) Lämpötila- ja sadetilastoja vuodesta 1961 [verkkodokumentti]. Ilmatieteen laitos. Saatavissa: <https://ilmatieteenlaitos.fi/tilastoja-vuodesta-1961> (Viitattu: 12. maaliskuuta 2019).

Ingri, J., Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D. C., Widerlund, A., Andersson, P., Gustafsson, Ö., Forsling, W. ja Öhlander, B., (2006) ”Iron isotope fractionation in river colloidal matter”, *Earth and Planetary Science Letters*, 245(3–4), ss. 792–798. doi: 10.1016/j.epsl.2006.03.031.

ISO 11885, 2007. Water quality - Determination of selected elements by inductively

coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). 2<sup>nd</sup> edition. ISO, 28 s.

ISO 17294-2, 2016. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). 2<sup>nd</sup> edition. ISO, 31 s.

ISO 7027-1, 2016. Water quality - Determination of turbidity - Part 1: Quantitative methods. ISO, 9 s.

Jones, J. G. ja Marshall, K. C., (2006) *Advances in Microbial Ecology*, *The Journal of Animal Ecology*. doi: 10.2307/4514.

Karlsson, T. ja Persson, P., (2012) "Complexes with aquatic organic matter suppress hydrolysis and precipitation of Fe(III)", *Chemical Geology*, 322–323, ss. 19–27. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.06.003.

Keski-Suomen ELY-keskus, (2013) *Seuranta-aineiston tulkintaohjeita [verkkodokumentti]*. Keski-Suomen ELY-keskus. Saatavissa: [https://www.ymparisto.fi/fi-FI/TASOhanke/Veden\\_laadun\\_seuranta/Vesinaytteenotto](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/TASOhanke/Veden_laadun_seuranta/Vesinaytteenotto) (Viitattu: 24. maaliskuuta 2019).

Knorr, K. H., (2013) "DOC-dynamics in a small headwater catchment as driven by redox fluctuations and hydrological flow paths - Are DOC exports mediated by iron reduction/oxidation cycles?", *Biogeosciences*, 10(2), ss. 891–904. doi: 10.5194/bg-10-891-2013.

Koljonen, T., (1992) *Suomen Geokemian Atlas, Osa 2: Moreeni*. Geologian tutkimuskeskus, 218 s. ISBN 951-690-379-7

Kortelainen, P., Mattsson, T., Finér, L., Ahtiainen, M., Saukkonen, S. ja Sallantausta, T., (2006) "Controls on the export of C, N, P and Fe from undisturbed boreal catchments, Finland", *Aquatic Sciences*, 68(4), ss. 453–468. doi: 10.1007/s00027-006-0833-6.

Kortelainen, P. ja Saukkonen, S., (1998) "Leaching of nutrients, OC and Fe from Finnish forestry", *Water air and soil pollution*, ss. 239–250.

Kritzberg, E. S. ja Ekström, S. M., (2012) "Increasing iron concentrations in surface waters &ndash; a factor behind brownification?", *Biogeosciences*, 9(4), ss. 1465–1478. doi: 10.5194/bg-9-1465-2012.

Kügler, S., Cooper, R. E., Wegner, C., Frieder, J., Wichard, T. ja Küsel, K., (2019) "Iron-organic matter complexes accelerate microbial iron cycling in an iron-rich fen", *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 646, ss. 972–988. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.258.

Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. ja Salminen, R., (1996) *Suomen Geokemian Atlas, Osa 3: Ympäristögeokemia - purot ja sedimentit*. Geologian tutkimuskeskus, 150 s. ISBN 951-690-678-8

Lehtoranta, V., Seppälä, E. ja Martinmäki, K., (2013) *Asukkaiden näkemykset ja halukkuus osallistua vesienhoitoon Kalimenjoen valuma-alueella, Suomen ympäristökeskuksen raportteja 18/2013*. SYKE.

Linton, T. K., Pacheco, M. A. W., McIntyre, D. O., Clement, W. H. ja Goodrich-Mahoney, J., (2007) "Development of bioassessment-based benchmarks for iron", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(6), ss. 1291–1298. doi: 10.1897/06-431.1.

Lofts, S., Tipping, E. ja Hamilton-Taylor, J., (2008) "The chemical speciation of Fe(III) in freshwaters", *Aquatic Geochemistry*, 14(4), ss. 337–358. doi: 10.1007/s10498-008-9040-5.

Lovley, D. R., Holmes, D. E. ja Nevin, K. P., (2004) "Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction", *Advances in Microbial Physiology*, 49(2), ss. 219–286. doi: 10.1016/S0065-2911(04)49005-5.

Lydersen, E., Löfgren, S. ja Arnesen, R. T., (2002) "Metals in Scandinavian surface waters: Effects of acidification, liming, and potential reacidification", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(2–3), ss. 73–295. doi: 10.1080/10643380290813453.

Maanmittauslaitos, (2018) Paituli - avoin paikkatietopalvelu. Maanmittauslaitos. Saatavissa: <https://avaa.tdata.fi/web/paituli> (Viitattu: 10. toukokuuta 2018).

Mäkilä, M., Nieminen, T. M., Säätuvuori, H., Loukola-Ruskeeniemi, K. ja Ukonmaanaho, L., (2015) "Does underlying bedrock affect the geochemistry of drained peatlands?", *Geoderma*. Elsevier B.V., 239–240, ss. 280–292. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.11.002.

Manninen, P., (1998) "Effects of forestry ditch cleaning and supplementary ditching on water quality", *Boreal Environment Research*, 3(1), ss. 23–32.

Maranger, R., Canham, C. D., Pace, M. L. ja Papaik, M. J., (2006) "A spatially explicit model of iron loading to lakes", *Limnology and Oceanography*. Wiley-Blackwell, 51(1), ss. 247–256. doi: 10.4319/lo.2006.51.1.0247.

Mattsson, T., Lehtoranta, J., Ekholm, P., Palviainen, M. ja Kortelainen, P., (2017) "Runoff changes have a land cover specific effect on the seasonal fluxes of terminal electron acceptors in the boreal catchments", *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 601–602, ss. 946–958. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.237.

McKnlght, D. M., Aiken, G. R., Thorn, K. A., Bencala, K. E., Zellweger, G. W. ja Feder, G. L., (1992) "Sorption of Dissolved Organic Carbon by Hydrous Aluminum and Iron Oxides Occurring at the Confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado", *Environmental Science and Technology*, 26(7), ss. 1388–1396. doi: 10.1021/es00031a017.

Mitikka, S., (2015) Yleinen käyttökelpoisuusluokitus [verkkodokumentti]. SYKE. Saatavissa: [https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat\\_ja\\_tilastot/Vesien\\_tila](https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Vesien_tila) (Viitattu: 13. huhtikuuta 2019).

Le Moal, M., Gascuel-Oudou, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefebvre, A. ja Pinay, G., (2019) "Eutrophication: A new wine in an old bottle?", *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 651, ss. 1–11. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.139.

Neal, C., Lofts, S., Evans, C. D., Reynolds, B., Tipping, E. ja Neal, M., (2008) ”Increasing iron concentrations in UK upland waters”, *Aquatic Geochemistry*, 14(3), ss. 263–288. doi: 10.1007/s10498-008-9036-1.

Neubauer, E., Köhler, S. J., Von Der Kammer, F., Laudon, H. ja Hofmann, T., (2013) ”Effect of pH and stream order on iron and arsenic speciation in boreal catchments”, *Environmental Science and Technology*, 47(13), ss. 7120–7128. doi: 10.1021/es401193j.

Palviainen, M. ja Finér, L., (2013) Kunnostusojituksen vaikutus vesistöjen humuskuormitukseen, TASO-julkaisuja. Kopijyvä Oy.

Palviainen, M., Lehtoranta, J., Ekholm, P., Ruoho-Airola, T. ja Kortelainen, P., (2015) ”Land Cover Controls the Export of Terminal Electron Acceptors from Boreal Catchments”, *Ecosystems*, 18(2), ss. 343–358. doi: 10.1007/s10021-014-9832-y.

Pédrot, M., Boudec, A. Le, Davranche, M., Dia, A. ja Henin, O., (2011) ”How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction?”, 359, ss. 75–85. doi: 10.1016/j.jcis.2011.03.067.

Peuranen, S., Vuorinen, P. J., Vuorinen, M. ja Hollender, A., (1994) ”The effects of iron, humic acids and low pH on the gills and physiology of brown trout (*Salmo trutta*)”, *Annales Zoologici Fennici*, 31(4), ss. 389–396.

Poulton, S. W. ja Raiswell, R., (2005) ”Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments”, *Chemical Geology*, 218(3), ss. 203–221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.01.007>.

Pöyry Finland Oy, (2018) Käyttötarkkailun vuosiyhteenveto 2017.

PSV - Maa ja Vesi, (2002) Vasikkasuon maa- ja kalliainesten ottamisen yleissuunnitelma.

Räisänen, M.-L. ja Nikkarinen, M., (2000) ”Happamoitumisen seurausvaikutukset peltojen ravinnetilaan ja vesien laatuun mustaliuskekallioperäalueilla”, *Vesitalous*, 6

(2000), ss. 9–16.

Sarkkola, S., Nieminen, M., Koivusalo, H., Laurén, A., Kortelainen, P., Mattsson, T., Palviainen, M., Piirainen, S., Starr, M. ja Finér, L., (2013) ”Iron concentrations are increasing in surface waters from forested headwater catchments in eastern Finland”, *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 463–464, ss. 683–689. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.072.

Stumm, W. ja Morgan, J. J., (1981) *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2nd edition. Wiley cop, 780 s. ISBN 0-471-04831-3

Suomen ympäristökeskus, (2014) Hertta - ympäristötietopalvelu. SYKE. Saatavissa: <https://wwwp2.ymparisto.fi/scripts/hearts/welcome.asp> (Viitattu: 14. huhtikuuta 2019).

Sutela, T., Olin, M., Vehanen, T. ja Rask, M., (2007) Hajakuormituksen vaikutukset järvien ja jokien kalastoon ja ekologiseen tilaan, Kala- ja riistaraportteja 411. Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos.

SYKE, (2014) Avoimet ympäristötietojärjestelmät. SYKE. Saatavissa: <https://wwwp2.ymparisto.fi/scripts/kirjaudu.asp> (Viitattu: 10. kesäkuuta 2018).

SYKE, (2018a) Lapiro - paikkatietojen avoin latauspalvelu. SYKE. Saatavissa: <http://paikkatieto.ymparisto.fi/lapiro/latauspalvelu.html> (Viitattu: 15. kesäkuuta 2018).

SYKE, (2018b) Maa-ainestenottoluvat ja kiviainesvarannot. SYKE. Saatavissa: <http://syke.maps.arcgis.com/apps/PublicInformation/index.html?appid=008be7c63d6041ff9b0dbcfadcbafbd2> (Viitattu: 17. kesäkuuta 2018).

SYKE, (2018c) Paikkatieto ojitetusta suopinta-alasta. SYKE.

SYKE, (2018d) WSFS - Vesistömallijärjestelmä. SYKE.

Ukonmaanaho, L., Starr, M., Kantola, M., Laurén, A., Piispanen, J., Pietilä, H., Perämäki,



P., Merilä, P., Fritze, H., Tuomivirta, T., Heikkinen, J., Mäkinen, J. ja Nieminen, T. M., (2016) "Impacts of forest harvesting on mobilization of Hg and MeHg in drained peatland forests on black schist or felsic bedrock", *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(4). doi: 10.1007/s10661-016-5210-x.

Virtanen, S., Simojoki, A., Hartikainen, H. ja Yli-Halla, M., (2014) "Response of pore water Al, Fe and S concentrations to waterlogging in a boreal acid sulphate soil", *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 485–486(1), ss. 130–142. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.071.

Vola, K., (2011) Kalimenjoen perusselvitys [verkkodokumentti]. Saatavissa: <https://sites.google.com/site/kalimenjokikuntoon/kalimenjoen-perusselvitys> (Viitattu: 28. toukokuuta 2018).

Vuori, K.-M., (1995) "Direct and indirect effects of iron on river ecosystems", *Annales Zoologici Fennici*, 32(3), ss. 317–329. doi: 0003-445X.

Weyhenmeyer, G. A., Prairie, Y. T. ja Tranvik, L. J., (2014) "Browning of boreal freshwaters coupled to carbon-iron interactions along the aquatic continuum", *PLoS ONE*, 9(2), s. e88104. doi: 10.1371/journal.pone.0088104.

Xiao, Y.-H., Sara-Aho, T., Hartikainen, H. ja Vähätalo, A. V., (2013) "Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter", *Limnology and Oceanography*, 58(2), ss. 653–662. doi: 10.4319/lo.2013.58.2.0653.

Xiao, Y., Räike, A., Hartikainen, H. ja Vähätalo, A. V., (2015) "Iron as a source of color in river waters", *Science of the Total Environment*, The. Elsevier B.V., 536, ss. 914–923. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.06.092.

## LIITTEET

Liite 1. Vuosien 2017-2018 säännöllisen näytteenoton lisätiedot.

Taulukko 1. Vuosien 2017-2018 säännöllisen näytteenoton ääriarvot sekä keskiarvot.

	Fe total (mg/l)	Fe liukoinen (mg/l)	Sameus	Väri	pH
<b>Keskiarvo</b>					
Vanha 4-tie	5,26	1,46	17	193	6,7
Hönttämäki	5,32	1,59	16	248	6,6
Jäälinoja	5,01	1,52	11	183	6,8
<b>Minimi</b>					
Vanha 4-tie	3,36	0,39	8	40	6,1
Hönttämäki	1,80	0,49	4	60	5,9
Jäälinoja	2,99	0,51	4	40	6,3
<b>Maksimi</b>					
Vanha 4-tie	8,74	2,39	32	300	7,5
Hönttämäki	9,95	2,77	29	500	7,2
Jäälinoja	8,52	3,05	21	250	7,7

Liite 2. Kesän 2018 näytteenottopäivien tulokset taulukoituna.

Taulukko 2. Näytteenottopäivän 19.6.2018 tulokset.

Näyte	Karttanumero	Sameus	Väri	EC	pH
TK1	1	12.7	200	97.4	6.7
TK2	2	24	220	162	6.6
TK3	3	39.5	270	133	6.35
TK4	4	21	200	97	6.7
TK5	5	15.8	200	87.2	6.9
TK6	6	10.4	70	76	6.6
TK7	7	12	200	91	6.6
TK8	8	10.5	220	84	6.6
TK9	9	23.6	200	173	7.1
TK10	10	7.5	100	110	6.9
TK11	11	35.5	250	94	6.2
TK12	12	57.5	700	115	6.4
TK13	13	11.7	200	94	6.6
ET1	14	11.4	200	101	6.9
ET2	15	12.3	200	110	6.9
ET3	16	13.3	200	102	6.9
AR1	17	18.1	200	91	6.6
AR2	18	11.5	200	93	6.7
AR3	19	13.5	160	78	6.5
AR4	20	11	220	90	6.8
AR5	21	17.3	100	74	6.9
TV1	22	12.5	225	92	6.5
TV2	23	11.8	200	93	6.7
TV3	24	12.3	225	93	6.6
OE1	25	35	300	116	6.2
OE2	26	21	300	73	6.4
OE3	27	7	280	69	6.3
OE4	28	24.4	350	106	6.6
MV5/1	29	13.2	300	69	6.6
MV4x1	30	6.3	200	78	6.6
MV4x2	31	8.2	200	78	6.4
PR1	32	10.5	250	72	6.5
PR2	33	6.5	200	70	6.5
PR3	34	11.4	220	84	6.5
PR4	35	10.9	220	82	6.6
BYS1	36	32.3	380	53	6

<b>BYS2</b>	37	12.5	300	41	6.2
<b>BYS3</b>	38	26.5	300	48	6
<b>BYS4</b>	39	36	400	47	6
<b>BYS5</b>	40	53	500	81	6
<b>BYS6</b>	41	18.9	210	47	6.1
<b>BYS7</b>	42	9.6	200	44	5.9
<b>BYS8</b>	43	4.7	225	43	6.5
<b>SS1</b>	44	5	100	35	6.3
<b>SS2</b>	45	11.6	220	90	6.8
<b>SS3</b>	46	26	190	188	7.1
<b>SS4</b>	47	11.9	250	84	6.7
<b>PM1</b>	48	14.5	160	225	7.2
<b>PM2</b>	49	13.5	140	213	7.1
<b>PM3</b>	50	12.4	200	111	6.9
<b>PM4</b>	51	12.3	200	98	6.8
<b>Joonas</b>	52	25	350	107	6.6
<b>EA1</b>	53	15.2	150	230	7
<b>EA2</b>	54	14.8	170	228	7
<b>EA3</b>	55	17	130	170	7
<b>SK1</b>	56	11	240	83	6.7
<b>SK5</b>	57	10.7	220	84	6.7

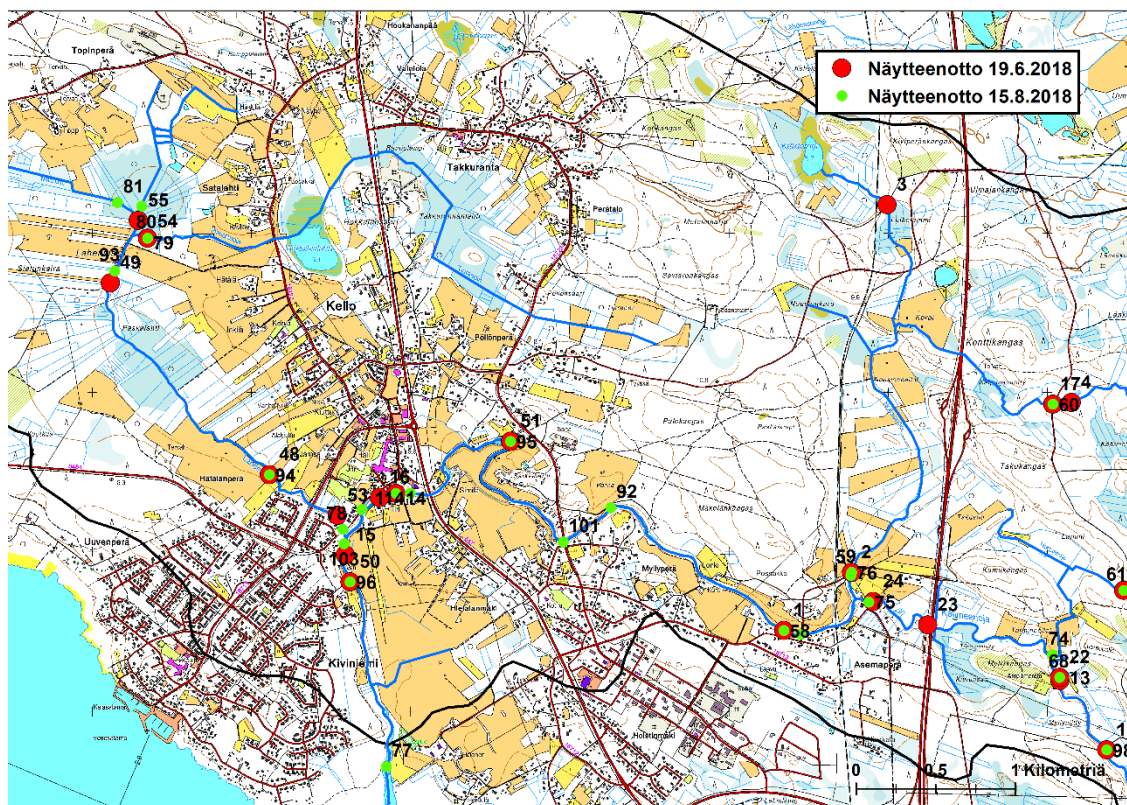
Taulukko 3. Näytteenottopäivän 15.8.2018 tulokset.

Näyte	Karttanumero	Sameus	Väri	EC	pH
TK1	58	20,5	250	132	6,7
TK2	59	38,5	320	170	6,8
TK4	60	25,7	200	110	6,6
TK5	61	30,0	220	100	6,8
TK6	62	11,5	80	77	6,8
TK7	63	21,0	300	140	6,9
TK8	64	21,3	320	104	6,6
TK9	65	22,5	120	325	7,3
TK10	66	28,5	170	101	7,0
TK12	67	46,5	300	160	6,1
TK13	68	21,5	300	129	6,9
MH1	69	38,0	500	76	6,8
MH2	70	23,0	370	103	6,7
MH3	71	24,0	160	330	7,3
MH4	72	13,5	60	74	6,9
MH5	73	22,7	300	139	6,7
MH6	74	29,5	250	101	6,8
MH7	75	20,2	280	131	6,7
MH8	76	41,0	370	180	6,8
EA1	77	20,3	280	161	6,8
EA2	78	36,0	220	259	6,9
EA3	79	28,0	140	323	7,3
EA4	80	28,5	170	213	7,4
EA5	81	44,5	250	153	7,1
BYS1	82	41,0	300	40	6,3
BYS2	83	34,5	250	50	6,0
BYS3	84	55,0	700	60	5,9
BYS4	85	122,0	1050	60	5,9
BYS5	86	79,5	600	86	6,3
BYS6	87	79,0	600	85	6,0
BYS7	88	8,5	250	51	6,4
BYS8	89	13,9	100	92	5,7
BYS9	90	43,0	740	59	5,8
BYS10	91	38,0	320	51	6,0
HL1	92	22,0	280	135	6,7
PM1	93	32,5	180	267	7,0
PM2	94	31,5	180	249	6,9
PM3	95	21,0	300	141	6,8
PM4	96	21,5	300	157	6,8
PM5	97	19,5	220	503	6,9
AR1	98	22,0	300	128	6,8
AR2	99	23,5	300	144	6,7
AR3	100	9,0	60	74	6,8
AR4	101	20,2	270	134	6,6
AR5	102	22,2	300	134	6,4
ET1	103	21,5	300	154	6,8

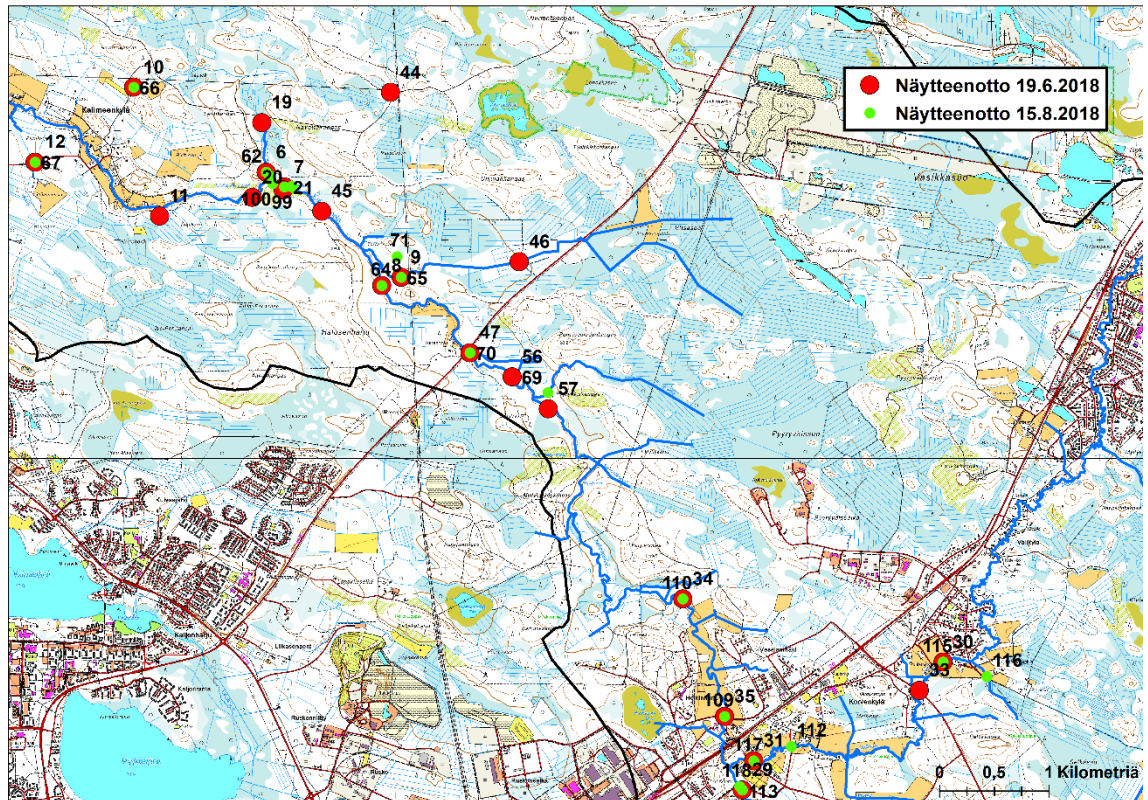
**LIITE 2 (4)**

<b>ET2</b>	104	20,5	300	150	6,8
<b>ET3</b>	105	19,7	300	149	6,8
<b>PR1</b>	106	22,7	500	76	6,6
<b>PR2</b>	107	22,5	540	72	6,5
<b>PR3</b>	108	34,9	400	123	6,6
<b>PR4</b>	109	22,0	370	99	6,6
<b>PR5</b>	110	23,0	350	100	6,6
<b>Joonas</b>	111	52,5	500	77	
<b>Jäälinoja</b>	112	13,5	200	102	6,6
<b>Hönttämäki</b>	113	27,6	500	85	6,6
<b>Vanha 4-tie</b>	114	20,3	300	145	6,7
<b>MV4/1</b>	115	12,0	220	89	6,6
<b>MV4/2</b>	116	51,0	740	98	6,4
<b>MV5/1</b>	117	13,2	200	101	6,6
<b>MV5/2</b>	118	26,5	440	85	6,4
<b>MV5/3</b>	119	34,2	400	121	6,4
<b>MV6/1</b>	120	46,5	600	60	6,4

Liite 3. Kesän 2018 näytteenottokampanjoiden pisteet kartalla.

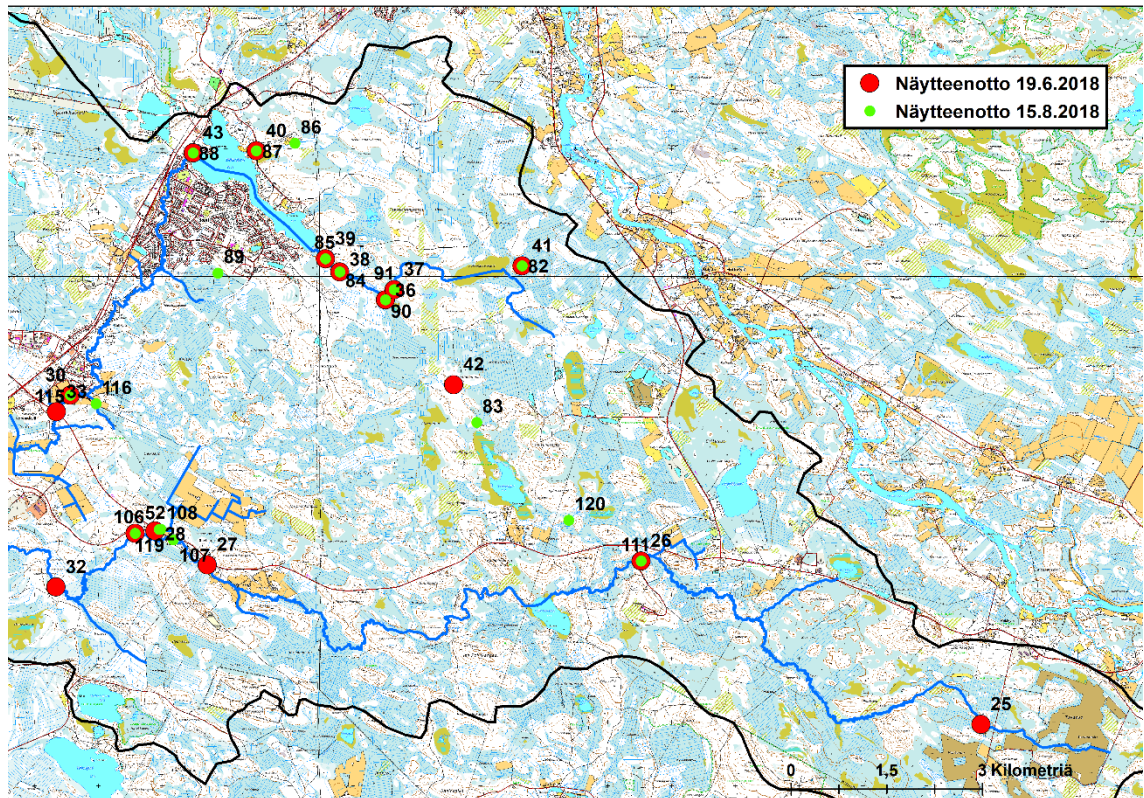


Kuva 24. Kalimenjoen alajuoksu näytteenottopisteet kartalla (Maanmittauslaitos, 2018).



Kuva 25. Kalimenjoen keskiosan näytteenottopisteet kartalla (Maanmittauslaitos, 2018).





Kuva 26. Kalimenjoen yläjuoksun näytteenottopisteet kartalla (Maanmittauslaitos, 2018).