

PÄIJÄT-HÄMEEN VESIJÄRVISÄÄTIÖ

VESIJÄRVEN ENONSELÄN RAVINNEKUORMITUKSEN KEMIALLISTEN VÄHENTÄMISTOIMENPITEIDEN SUUN- NITTELU

Projektinnumero: 101017323-001



Sisältö

1.	Johdanto	4
2.	Työn sisältö, käytetyt aineistot ja menetelmät	5
2.1.	Vesijärven sisäisen kuormituksen lähteet	5
2.2.	Mahdollisten kemikaalivaihtoehtojen haarukointi	5
2.3.	Mahdolliset lisäkokeet	5
2.4.	Alustava laskelma tarvittavasta kemikaalimäärästä	6
2.5.	Kemikaalikäsittelyn kustannuslaskelma	6
3.	Tulokset ja tulosten tarkastelu	6
3.1	Enonselän sisäinen kuormitus	6
3.2	Enonselän sedimentin kuormituspotentiaali	10
3.3	Työpajan tuloksia ja johtopäätöksiä	12
3.4	Kemikaalivaihtoehdot	17
3.5	Mahdolliset lisäkokeet	20
3.6	Kemikaalikäsittelyn kustannuslaskelma	20
3.7	Kemikaalikäsittelyyn liittyvät riskit	24
4.	Johtopäätökset ja toimenpide-ehdotukset	25
5.	Lähteet	28

AFRY Finland Oy (www.afry.fi)

Projektityöryhmä

Projektipäällikkö, Sisäisen kuormituksen arviointi: Juha Niemistö (FT), limnologi

Projektipäällikön varahenkilö, Kemikaalikäsittelyn eri vaihtoehdot: Anneli Wichmann (FM), kemisti

Kemikaalikäsittelyn asiantuntija-arviot: Emma-Tuulia Nurmesniemi (FT) ja Anne-Mari Aurola (TkL)

Paikkatietoaineisto ja tuloskartat: Eemeli Hurmerinta (Ins. AMK)

Yhteystiedot

Jaakonkatu 3

01621 Vantaa

Y-tunnus 0625905-6

Puh. +358 405156571

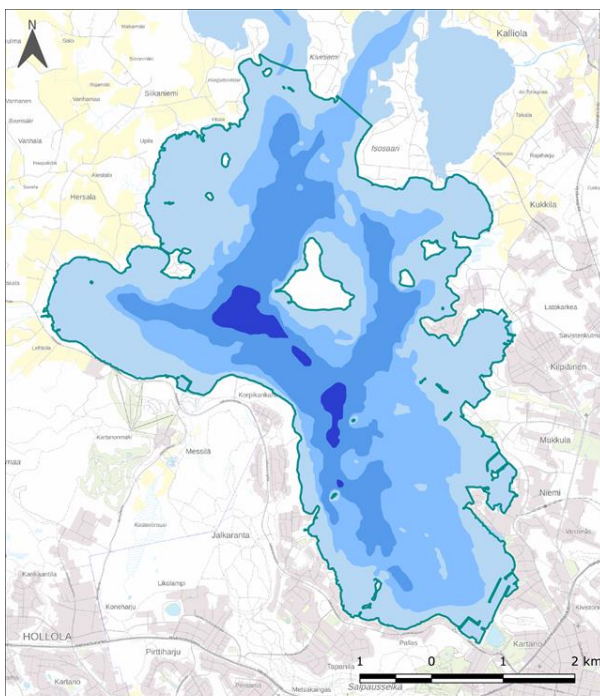
Sähköposti: juha.niemisto@afry.com

1. Johdanto

Enonselkä on yksi Lahden Vesijärven järviältaista. Enonselkä (pinta-ala 26 km², keskisyvyys 6,8 m, suurin syvyys 33 m) rehevöityi voimakkaasti 1970-luvulla pääasiassa Lahden kaupungin yhdyskuntajätevesien kuormituksen vuoksi (Salonen ym. 2020). Järviältaan tilan parantamiseksi ja sinileväkukintojen hillitsemiseksi on vuosien saatossa toteutettu useita hankkeita sisältäen esimerkiksi bio-manipulaatiota, ulkoisen kuormituksen hallintaa sekä sekoitushapetusta (Salonen ym. 2020, Horppila ym. 1998). Ulkoisen kuormituksen hillitsemiseksi on toteutettu runsaasti toimia, mutta sekoitushapetushankkeen ja poistokalastuksen lisäksi sisäisen kuormituksen hallintaan ei ole suunnattu muita suoria toimia.

Enonselkä on lämpötilakerrostunut yleensä kesä-syyskuun ajan ja harppauskerros sijaitsee noin 10 m syvyydessä. Näin ollen noin 83 % pinta-alasta on kerrostumatonta. Kerrostuneet syvänealueet kärsivät happikadosta, josta on seurauksena sisäistä ravinnekuormitusta (Salonen ym. 2020). Happikatoa ja sisäistä ravinnekuormitusta esiintyy myös talvisin. Myös kerrostumattomilta alueilta voi vapautua fosforia vesipatsaaseen esimerkiksi virtausten ja aallokon aiheuttaman sedimentin resuspensoitumisen johdosta tai diffuusion kautta tilanteissa, joissa sedimentti-vesi-rajapinnan olosuhteet muuttuvat pelkistyneiksi mineralisaatioprosessien kuluttaessa hapettuneita yhdisteitä (Boström ym. 1982). Lisäksi ajoittainen resuspensio voi voimistaa sedimentin pinnalla orgaanisen aineksien hajotuksessa vapautuvan fosforin siirtymistä vesipatsaaseen.

Päijät-Hämeen Vesijärvisäätiön tilauksesta olemme laatineet selvityksen Vesijärven sisäisen ravinnekuormituksen kemiallisten vähentämistoimenpiteiden mahdollisuuksista ja riskeistä sekä koonneet tähän raporttiin lisätietoa sekä selvitystä vaativia tekijöitä. Suunnittelualue kattaa Enonselän pääaltaan. Vähäselkä ja Paimelanlahti on rajattu työn ulkopuolelle (Kuva 1-1). Suunnitelma sisältää Enonselän sisäisen fosforikuormituksen arvion, mahdollisten kemikaalivaihtoehtojen kuvauksen, alustavan laskelman tarvittavista kemikaalimääristä sekä kustannuksista ja lisäksi arvion mahdollisesti tarvittavista lisätutkimuksista ja -selvityksistä.



○ Aluerajaus
Syvyysalueet
 ■ alle 6 m
 ■ 6-10 m
 ■ 10-20 m
 ■ yli 20 m

2. Työn sisältö, käytetyt aineistot ja menetelmät

2.1. Vesijärven sisäisen kuormituksen lähteet

Sisäisen fosforikuormituksen ja kemiallisen käsittelyn kannalta olennaisia alueita Vesijärven Enonselällä pyrittiin tunnistamaan viimeaikaisten tutkimustulosten ja muun relevantin kirjallisuuden ja tiedon avulla. Viimeaikaista tutkimustietoa koottiin sedimentin kokonaisfosforin ja eri fosforijakeiden pitoisuuksista sekä alueellisesta jakautumisesta (Jilbert ym. 2020, Mattus-Kumpunen 2015, Niemistö ym. 2019, Tammeorg julkaisematon). Sisäisen kuormituksen arvioimiseksi hyödynnettiin alueellisia tietoja sedimentin huokosveden fosfaattipitoisuuksista ja sisäisen kuormituksen potentiaalista myös syvempien sedimenttikerrosten osalta (Jilbert ym. 2020). Lisäksi hyödynnettiin tietoja vesipatsaan ravinnepitoisuuksien muutoksista avovesikaudella (Niemistö ym. 2019). Olennaista tietoa sisäisen kuormituksen kannalta merkittävistä pohja-alueista antoivat myös viimeaikaiset seuranta tiedot järven vesikemiasta (esim. eri syvyysvyöhykkeiden happitilanne sekä päällysveden kokonaisfosforipitoisuudet) (mm. EMMI-järjestelmä, Kuoppamäki julkaisematon). Tutkimustuloksia sedimentaatiosta ja sedimentin resuspensiosta käytettiin myös merkittävien kuormitusalueiden kartoittamisessa (Niemistö ym. 2019) samoin kuin Enonselän sedimenttikerrostumien laadusta kertovia kaiku luotaustuloksia (Hämäläinen, 2018). Ulkoisen kuormituksen osuus vesipatsaan fosforisisällön muutoksissa pyrittiin myös ottamaan huomioon sisäisen kuormituksen ja sen hallinnan arvioinnissa.

Edellä mainittua aineistoa tarkennettiin ja täydennettiin tutkijoiden kanssa pidettävän työpajan perusteella. Työpajaan osallistui Vesijärvisäätiön edustajien ja AFRY Finland Oy:n asiantuntijoiden lisäksi 5 henkilöä. Kolme henkilöä, jotka eivät voineet osallistua, kommentoivat aihepiiriä tai kemikaalikäsittelylle vaihtoehtoisia toimenpiteitä etukäteen sähköpostitse. Työpajaan osallistuvien henkilöiden avulla kerättiin kemikaalikäsittelyn suunnittelemisen kannalta relevanttia tietoa, arvioitiin mahdollisia puutteita ja luotiin kokonaiskuva sisäisen kuormituksen merkittävimmistä alueista. Lisäksi koottiin tutkijayhteisön ratkaisu- ja toimenpide-ehdotuksia suunnitelmien eteenpäin viemiseksi.

Tässä työssä on esitetty kirjallisuuskartoitukseen ja työpajassa koostettuun tietoon perustuen arviot Enonselän sisäisen fosforikuormituksen määrästä syvyysvyöhykkeittäin käyttäen karkeana jakona kesäajan kerrostuneisuutta sekä hapettomaksi meneviä alueita. Kuormitusarvioiden taustana käytettiin vuonna 2009 mitattuja vesipatsaan kokonaisfosforipitoisuuksia. Kyseisenä vuonna Enonselällä ei vielä ollut Mixox-hapettimia ja kesäkerrostuneisuus oli melko tavanomainen. Ravinneytyt oli otettu koko vesipatsaasta 10 metrin syvyisistä kerroksista kokoomanäytteinä (ks. Niemistö ym. 2019).

Pintasedimentin fosforipitoisuudet (usean vuoden tiedoista kokooma) on esitetty paikkatietoaineistona kartalla, jossa on esitetty myös syvyyskäyrät. Lisäksi karttakuvana on esitetty kesän 2020 hapettomat pohja-alueet laajimmillaan (vuoden 2020 data, 18. elokuuta, Kuoppamäki julkaisematon) ja GTK:n luotusaineistoon (Hämäläinen 2018) perustuen on arvioitu sedimentin eroosio- ja akkumulaatioalueita.

2.2. Mahdollisten kemikaalivaihtoehtojen haarukointi

Kirjallisuuskatsauksessa koostettiin viimeisin tieteellinen näkemys eri metallikoagulanttien sekä mahdollisten muiden kemikaalien käytöstä vesistökuunnostuksesta. Kemiallisen käsittelyn tulosten kestoa ja käsittelyn uusimistarvetta arvioitiin niin ikään kirjallisuusperusteisesti. Katsauksessa keskityttiin erityisesti labiiliin fosforin sitomiseen sekä mahdolliseen uudelleenliukenemiseen, mikäli syvänteiden redox-tila muuttuu pelkistäväksi. Kirjallisuuskatsauksen perusteella koottiin Enonselälle mahdollisesti sopivat kemikaalit ja esitettiin niiden hyötyjä ja haittoja. Lisäksi työssä hyödynnettiin muiden kemiallisen saostuksen kohteena olleiden vesistöjen tuloksia.

2.3. Mahdolliset lisäkokeet

Tyypillisesti kemikaaliannostus määräytyy käsiteltävän veden ominaisuuksien perusteella, jotta käsittelyn tuloksena saadaan mahdollisimman pysyvä sakka. Näin ollen kyseeseen tulevat esimerkiksi saostuskokeet ja käsittelyn veden analyysit. Lisäksi mahdollisia lisäkokeita pohdittiin työpajan ja kemikaalivaihtoehtojen selvityksen pohjalta.

2.4. Alustava laskelma tarvittavasta kemikaalimäärästä

Alustava laskelma kemikaalimäärästä tehtiin vesipatsaan kokonaisfosforipitoisuuksien sekä sedimentin mobiilin fosforin pitoisuuksien ja arvioidun käsiteltävän vesimäärän tai sedimentin perusteella. Vesipatsaan alkaliteetti on myös erittäin merkittävä tekijä kemikaalimäärän mitoituksessa.

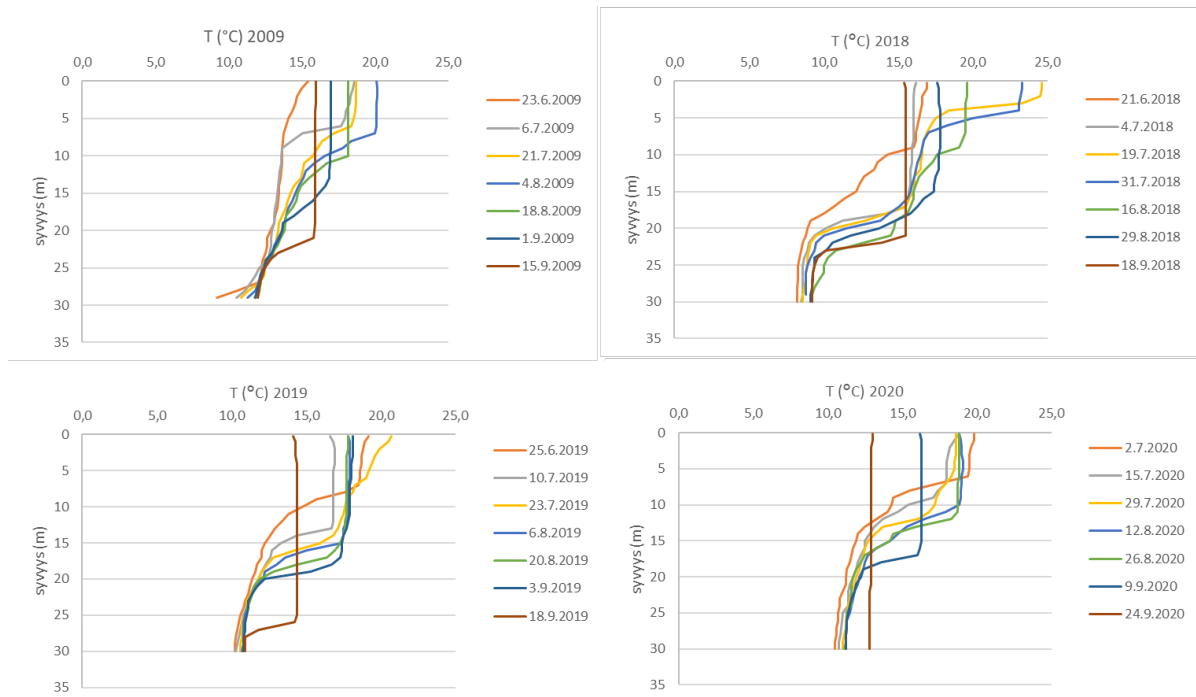
2.5. Kemikaalikäsittelyn kustannuslaskelma

Laskelma kemikaalikäsittelyn kustannuksista tehtiin kohdan 2.4 pohjalta saatujen tuloksen perusteella sekä tiedustelulla kemikaalikäsittelyä tekeville tahoille. Laskelmassa arvioitiin myös seurantarve ennen ja jälkeen käsittelyn. Kustannuslaskelmassa ei otettu huomioon mahdollisia purkupaikkojen parannustöitä, mahdollisia jätekustannuksia (kuolleiden kalojen keräily ja toimitus jätteenkäsittelyyn) ym. vastaavia, joiden arviointi vaatisi pidemmällä olevaa hankesuunnittelua.

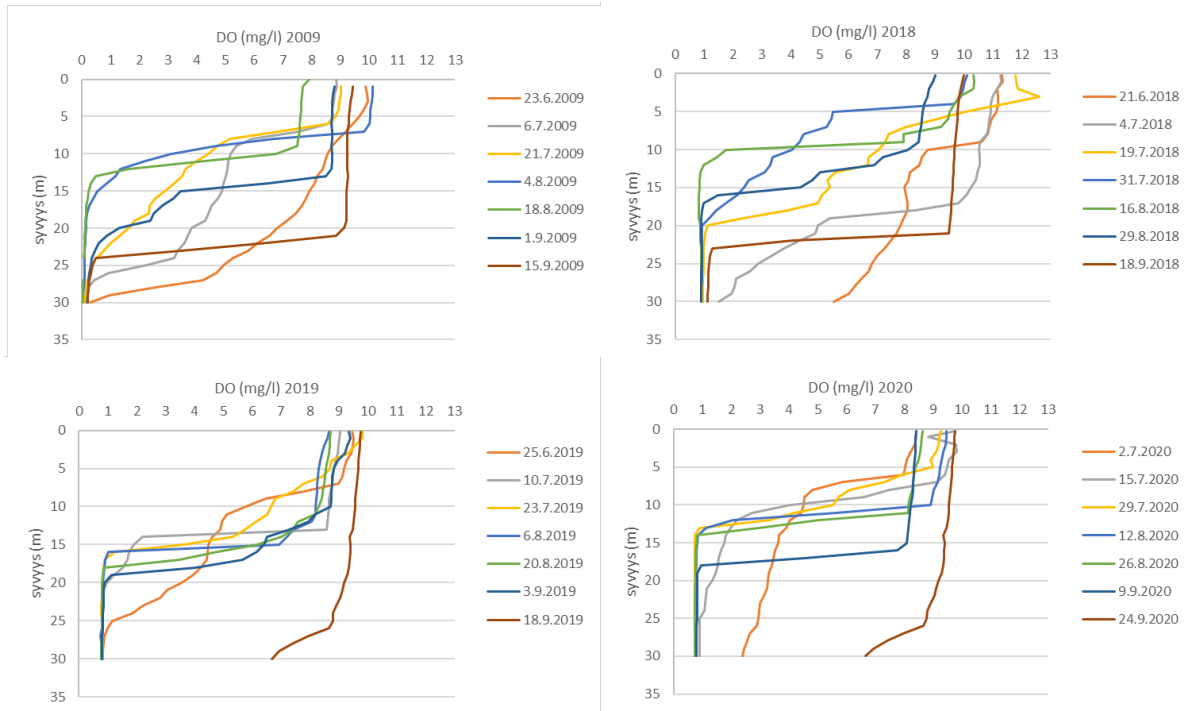
3. Tulokset ja tulosten tarkastelu

3.1 Enonselän sisäinen kuormitus

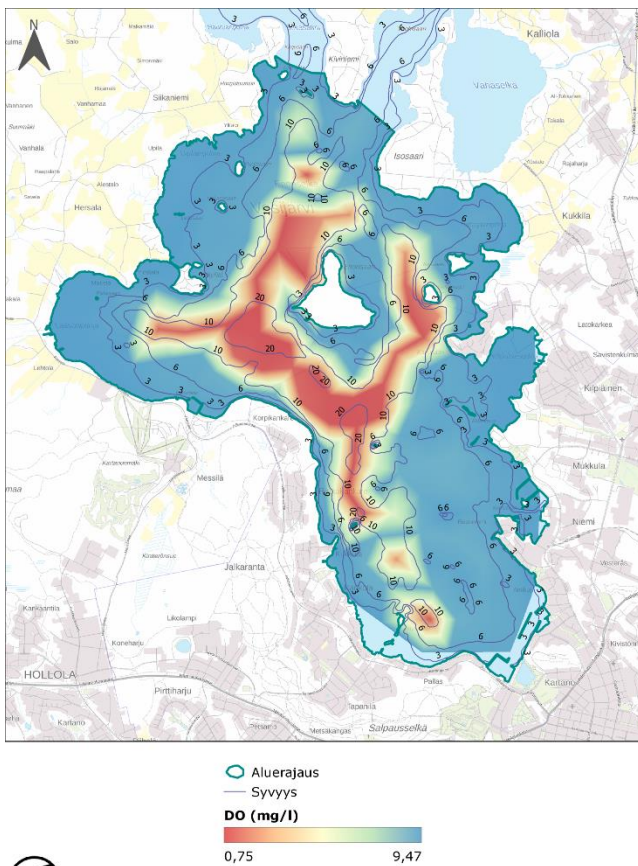
Enonselän sisäisen ravinnekuormituksen määrän arvioinnissa käytettiin vuoden 2009 mittauksia vesipatsaan kokonaisfosforipitoisuuksista Lankiluodon syvänteeltä, sillä kyseiseltä vuodelta on olemassa mittauksia vesipatsaan jokaisesta vesikerroksesta (Niemistö ym. 2019). Lämpötilan ja liuenneen happipitoisuuden perusteella vuoden 2009 olosuhteet olivat melko samankaltaiset kuin viime vuosina 2018–2020 (Kuva 3-2 ja Kuva 3-4), joten vesipatsaan pitoisuuksien voidaan olettaa edustavan tavallista kesäkerrostuneisuuden aikaista kehittymistä ja sisäisen kuormituksen tasoa. Vastaavia mittauksia on olemassa myös vuosilta 2010, 2011 ja 2016, mutta näinä vuosina vesipatsaan kerrostuneisuus ei ollut normaali käynnissä olleen hapetuskunnostuksen ja Mixox-hapettimien sekoittavan vaikutuksen vuoksi (Niemistö ym. 2019).



Kuva 3-1. Lämpötila kerrostuneisuuskaudella Lankiluodon syvänteellä vuosina 2009 sekä 2018–2020.



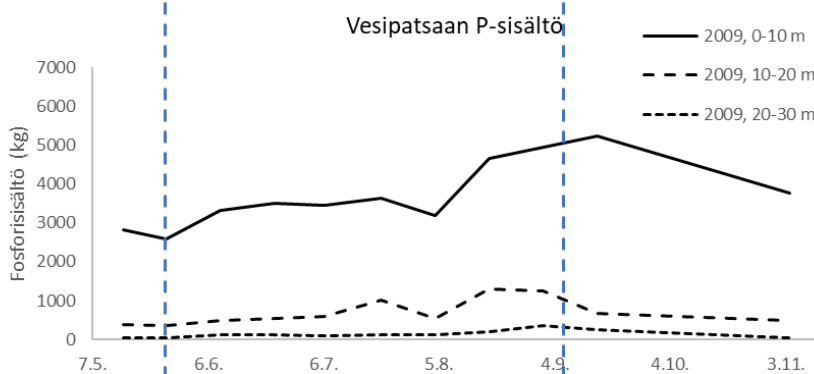
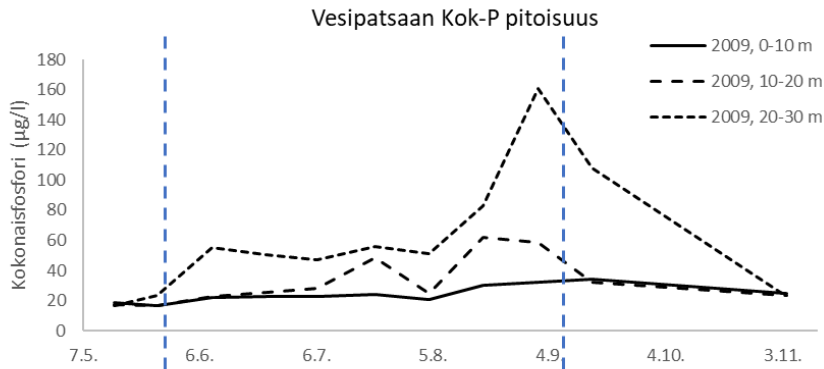
Kuva 3-2. Liuenneen hapen (DO) pitoisuus (mg/l) kerrostuneisuuskaudella Lankiluodon syvänteellä vuosina 2009 sekä 2018–2020.



Kokonaisfosforipitoisuudet lähtivät avovesikaudella 2009 kevään täyskierron jälkeen nousuun päällysvesikerroksessa 0–10 m ja syvyydellä 10–20 m kesäkuun alkupuolella. Päällysvesikerroksen pitoisuus nousi 17:stä $\mu\text{g/l}$ korkeimmillaan syyskuun puolivälissä mitattuun 34:ään $\mu\text{g/l}$. Syvyydellä 10–20 m pitoisuus vaihteli välillä 17–62 $\mu\text{g/l}$ ja korkein pitoisuus mitattiin elokuun puolivälissä. Syvimmän vesikerroksen 20–30 m pitoisuus lähti kasvamaan toukokuun puolivälissä ja oli korkeimmillaan syyskuun alussa vaihteluvälin ollessa 17–160 $\mu\text{g/l}$ (Kuva 3-4). Vaikka pitoisuusmuutokset olivat päällysvesikerroksessa muita syvyyksiä alhaisemmat, oli fosforisisällön muutos suuremmasta tilavuudesta johtuen tässä kerroksessa selvästi suurempi. Kevään alhaisimman ja kerrostuneisuuskauden suurimman pitoisuuden eroa vastaavat fosforisisällön muutokset olivat eri syvyyskerroksissa seuraavat: 0–10 m: 2427 kg; 10–20 m 938 kg; 20–30 m: 332 kg (Kuva 3-4). Näitä vastaavat keksimääräiset kuormitusarvot pinta-alayksikköä ja päivää kohden olivat vastaavasti: 0–10 m: 0,83 $\text{mg/m}^2 \text{ d}$; 10–20 m 2,86 $\text{mg/m}^2 \text{ d}$; 20–30 m: 4,34 $\text{mg/m}^2 \text{ d}$.

Ulkoisen kuormituksen määrän Enonselällä on arvioitu olevan luokkaa 0,23-0,45 $\text{mg/m}^2 \text{ d}$ (Horppila ym. 2016). Suoraan 0–10 m vesikerroksen kesäkauden 2009 kuormituslukuun verrattuna ulkoinen kuormitus muodostaisi tästä 30–50 %. Ulkoisen kuormituksen luvut on kuitenkin laskettu vuotuisen ravinnekuormituksen pohjalta ja suurin osa ulkoisesta kuormituksesta tulee valuntapiikkien aikaan yleensä syksyisin ja keväisin. Näin ollen sen suora vaikutus kerrostuneisuuskaudella havaittuun ravinnepitoisuuden nousuun on selvästi pienempi. Luonnollisesti pitkällä aikavälillä ulkoisella kuormituksella on ratkaiseva merkitys järven ravinnekierrolle, sillä aina osa kuormituksesta jää sisäiseen kiertoön ennen pysyvää sedimentoimista.

On hyvä huomioida, että vaikka vuoden 2009 vesipatsaan fosforisisällön muutoksia voidaan pitää lämpötilakerrostuneisuuden ja happitilanteen puolesta melko edustavina myös viime vuosiin verrattuna, saattaa vuosien välinen vaihtelu silti olla suurta ja sisäinen kuormitus kesän mittaan jakautua myös hieman eri tavalla. Esimerkiksi vuonna 2015 kesäkuun 2.–26. päivän välisenä aikana Enonselän 0–10 m vesipatsaan fosforisisältö kasvoi 4435 kg, mikä vastaa ravinnevuota 7,11 $\text{g/m}^2 \text{ d}$ (Kauppinen 2015). Vesipatsas ei ollut tällöin vielä selvästi kerrostunut, joten todennäköisin syy fosforisisällön nousulle oli kasviplanktonin kevätkukinnan orgaanisen aineksen hajoamisen ja sedimentin resuspensoitumisen yhteisvaikutus. Kesäkuun lopussa mitattiin koko kesän korkeimmat kokonaisfosforipitoisuudet päällysvesikerroksessa.

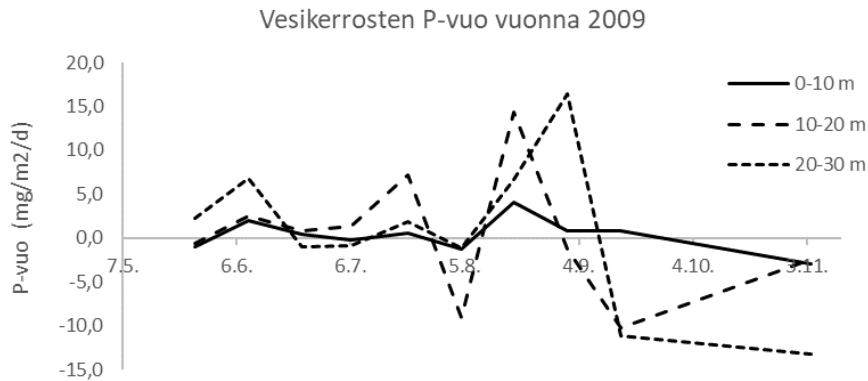


Kuva 3-4. Enonselän vesipatsaan eri vesikerrosten ravinnepitoisuus ja fosforisisältö Lankiluodon syvänteellä kesällä 2009. Sisäisen kuormituksen jakso rajattu karkeasti sinisellä katkoviivalla.

Kuva 3-5 kesän 2009 pitoisuusmuutokset eri vesikerroksissa on kuvattu fosforivuona noin kahden viikon näytteenottojaksoissa. Päälyysvesikerroksessa vuo vaihteli välillä $-3,0-4,0 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$. Kerroksessa 10–20 m vaihteluväli oli $-10,2-14,3 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ ja kerroksessa 20–30 m $-11,2-16,4 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$.

Sisäisessä kuormituksessa vesipatsaan fosforipitoisuutta nostaa sedimentistä peräisin olevat ravinteet. Vapautumiseen vaikuttavia prosesseja ovat mineralisaatio sekä siihen liittyvä redox-olojen muuttuminen, diffuusio, aallokon ja virtausten aiheuttama resuspensio ja bioturbaatio (kalat ja pohjaeläimet) (Boström ym. 1982). Myös ulkoinen kuormitus voi nostaa vesipatsaan pitoisuutta, mutta koska vesipatsaan eri vesikerrosten pitoisuudet nousivat Enonselällä kesän aikana hyvin nopeasti ajanjaksolla, jolloin valunnat olivat alhaisia, oli sisäinen kuormitus selkeästi pitoisuusnousun syynä. Syvemmissä vesikerroksissa, jotka kerrostuneisuuskaudelle menivät hapettomaksi, merkittävin prosessi oli redox-riippuvainen rautaoksidien pelkistymisestä ja liukenemistä johtuva fosforin vapautuminen (Boström ym. 1982) sekä ylemmistä kerroksista sedimentoitava aines. Matalammilla kerrostumattomilla alueilla taas orgaanisen aineksen mineralisaatiolla ja mekaanisesti pintasedimenttiä sekoittavilla tekijöillä, kuten resuspensiolla ja bioturbaatiolla oli todennäköisesti suurempi merkitys. Syvänealueiden hapettomuudesta johtuva sisäinen kuormitus näkyi myös ylemmissä vesikerroksissa kerrostuneisuuden loppupuolella ja etenkin täyskierron sekoittaessa vesimassoja, mutta se ei riittä selittämään läpi kerrostuneisuuskauden tapahtuvaa fosforisisällön kasvua eikä varsinkaan määrää. Jos kerrostuneisuuskaudella havaittu koko vesipatsaan fosforisisällön muutos olisi peräisin harppauskerrosta syvemmillä sijaitsevilta alueilta ($>10 \text{ m}$), olisi ravinnevuon pitänyt olla $7,74 \text{ mg/m}^2 \text{ d}$ kesäkuun alusta syyskuun puoliväliin saakka. Näin ollen iso osa päälyysvesikerroksen ravinnesisällön kasvusta on peräisin syvyysvyöhykkeen 0–10 m sedimenteistä. Eri vesikerrokset ovat luonnollisesti vuorovaikutuksessa keskenään ja myös alusveden ravinteita voi siirtyä kerrostuneisuuskaudella päälyysvedeen (Saggio & Imberger 2001), mutta ennen syystäyskiertoa merkitys ei ole vielä välttämättä kovin suurta. Ylemmistä vesikerroksista sen sijaan sedimentoituu materiaalia ja ravinteita

alempiin kerroksiin nostaen niiden ravinnesisältöä. Vesikerroksissa, joista ravinteita laskeutuu takaisin sedimenttiin tai alempiin kerroksiin, sedimentaatio näkyy joidenkin jaksojen negatiivisena ravinnevuona (Kuva 3-5). Muita tekijöitä, jotka vaikuttavat negatiivisten vuojaksojen esiintymiseen ovat vesikerrosten sekoittuminen ja ulosvirtaus järvioltaasta. Vesikerrosten sekoittumisen vaikutus on havaittavissa etenkin syystäyskierron aikaan syvyyksissä 10–20 ja 20–30 m (Kuva 3-5) ja täyskierrolla on todennäköisesti sisäisessä ravinnekuormituksessa vapautunutta fosforia laajemmille alueille siirtävä vaikutus.



Kuva 3-5. Fosforivuo ($\text{mg}/\text{m}^2 \text{ d}$) eri vesikerroksissa Enonselällä kesällä 2009.

3.2 Enonselän sedimentin kuormituspotentiaali

Sedimentin kokonaisfosforipitoisuus sekä sedimenttikerroksen syvyys, jonka fosfori on aktiivisessa kierrossa vesipatsaan kanssa, vaihtelee alueittain. Enonselällä suurimmat sedimentin kokonaisfosforipitoisuudet esiintyvät syvänteissä (poikkeuksena järvioltaan itälaidan piste, jossa kova savipohja ja hyvin rauta/fosforipitoista materiaalia, mahd. järvimalmia) (Kuva 3-6). Koska syvänteiden nettosedimentaatio on matalia alueita suurempaa ja lisäksi syvänteisiin fokuoitetu resuspension vuoksi kevyttä fosforipitoista orgaanista ainesta, on niiden pitoisuudet järven muita syvyysvyöhykkeitä korkeammat (Evans 1994, Niemistö ym. 2019).

Sedimentin fosfori voidaan jakaa eri jakeisiin peräkkäisillä kemiallisilla uutoilla. Uuttojen perusteella voidaan arvioida eri jakeiden eli fraktioiden vapautumisherkkyyttä erilaisissa olosuhteissa. Yksi yleisesti käytetty peräkkäisten uuttojen menetelmä on jakaa sedimentin fosfori seuraavasti (Hietjes and Lijklema, 1980):

$\text{NH}_4\text{Cl-P}$: liuennut ja heikosti adsorboitunut P

NaOH-P : metallioksideihin sitoutunut P

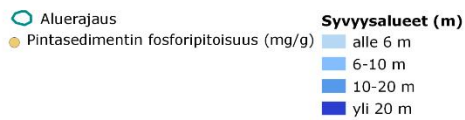
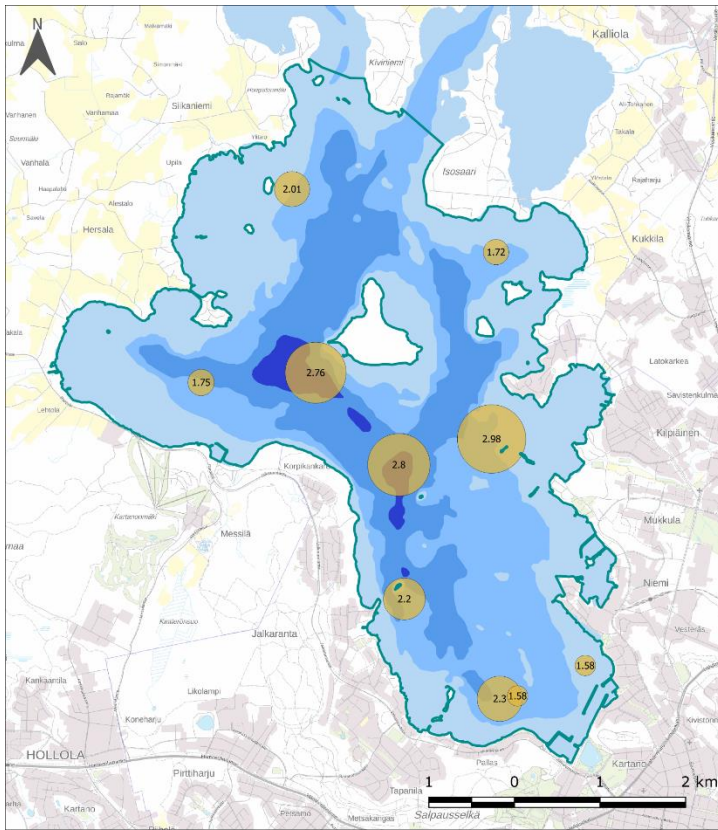
HCl-P : kalsiumsidonnainen P

Kun edellä mainitut jakeet vähennetään kokonaisfosforipitoisuudesta (esim. Bengtsson ja Enell 1990), saadaan ns. residuaalifosfori (Res-P), joka sisältää vaikeasti hajotettavassa orgaanisessa aineksessa olevan sekä mineraalirakenteissa olevan fosforin.

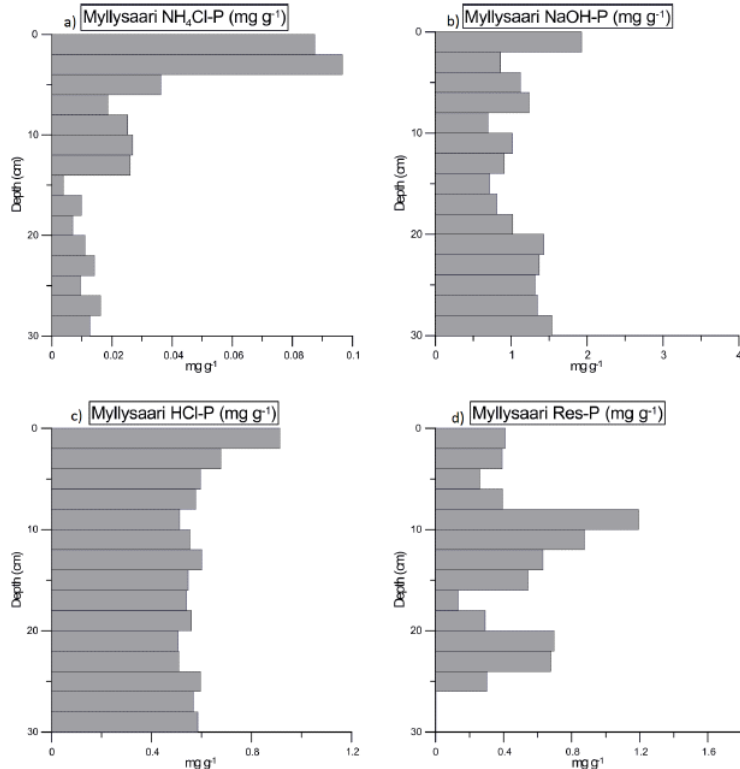
Enonselän Myllysaaren syvänteen sedimentin fosforijakeet eriteltynä edellä mainitun fraktiointimenetelmällä on esitetty Kuva 3-7. Suurin osa pintasedimentin fosforista on sitoutuneena metallioksideihin (NaOH-P , n. 2 mg/g). Seuraavaksi suurin fraktio HCl-P (n. 0,85 mg/g) ei käytännössä vapaudu luonnonolosuhteissa. $\text{NH}_4\text{Cl-P}$:n fraktion pitoisuus on alhaisin (n. 0,1 mg/g), mutta se on perustuottajille helposti käyttökelpoisessa muodossa (Kuva 3-7).

Sisäisen fosforikuormituksen kannalta olennaisin on sedimentin sisältämä ns. labiili/mobiili fosfori, joka pitää sisällään $\text{NH}_4\text{Cl-P}$:n, tuoreeseen orgaaniseen ainekseen sitoutuneen fosforin (vapautuu mineralisaatiossa) sekä rautasidonnaisen fosforin (Fe-P , vapautuu hapettomissa oloissa) (Schütz ym. 2017) eli osan edellä mainitusta NaOH-P -fraktiosta. Myllysaaren syvänteen sedimentin fraktiointin perusteella ei tiedetä mobiilin fosforin määrää vaan sekä Fe-P :n että tuoreen orgaanisen aineksen fosforin pitoisuus tulisi määrittää erikseen (esim. Reitzel ym. 2005). Lisäksi järvioltaan kemiallisen

käsittelyn suunnittelussa mobiilin fosforin alueellinen jakautuminen, myös sedimentin eri syvyyksillä, tulisi määrittää, jotta valitun kemikaali annostelu voidaan arvioida oikein eri alueilla.



Kuva 3-6. Enonselän pintasedimentin kokonaisfosforipitoisuuksia (mg/g kuiva-ainetta) (tiedot Horppila ym. 2016, Tammeorg julkaisematon).



Kuva 3-7. Enonselän Myllysaaren syvänteen sedimentin fosforijakeet (mg/g kuiva-ainetta) (muokattu Mattus-Kumpunen 2015).

Rautasidonnaisesta fosforista Enonselällä on muutamia mittauksia järvioltaan eteläosasta (ks. Kuva 3-6, pisteet, joissa TP arvo 2,3 tai 1,58 mg/g) ja määritysten mukaan Fe-P on ollut pintasedimentissä (0–3 cm) välillä 0,47–0,93 mg/g veden syvyyksillä 7-14 m. Näiden arvojen perusteella voidaan karkeasti arvioida tarvittavia kemikaalimääriä, jotka on esitetty kappaleessa 3.6, ottaen huomioon, että alueellisen jakautumisen sekä tuoreen orgaanisen aineksen fosforin osalta ei ole riittävästi vielä tietoa.

Syvännealueilla aktiivisen sedimenttikerroksen paksuus voi olla huomattava. Esimerkiksi Lankiluodon syvänteen sedimenttitutkimusten perusteella 40–60 cm syvästä sedimenttikerrosta vapautuu edelleen fosforia, joka diffundoituu kohti sedimentin pintaa (Jilbert ym. 2020). Huokosveden pitoisuuksien ja diffuusiolaskelmien perusteella syvänealueen (>10 m) sedimentin fosforivuo kohti sedimentin pintaa on 0,87 mg/m² d, joka vastaisi vuota 0,19 mg/m² d koko järvioltaan pinta-alaa kohden laskettuna. Syvällä sedimentissä fysikaalis-kemialliset olosuhteet vaihtelevat vähän ja näin ollen ravinnevuon voidaan olettaa olevan samankaltainen ympäri vuoden (Jilbert ym. 2020). Pitkällä aikavälillä syvemmistä sedimenttikerroksista kohti sedimentin pintaa siirtyvä fosfori vapautuu myös vesipatsaaseen. Tämä on merkittävä ravinnekuorma verrattuna sekä ulkoiseen kuormitukseen (0,23–0,42 mg/m² d) että eri syvyysvyöhykkeiden ravinnevuovarvoihin (0,83–4,34 mg/m² d), joita on esitetty edellisessä kappaleessa 3.1.

Koko Enonselän järvioltaan laajuisesti tietoa aktiivisesti fosforia vapauttavan sedimenttikerroksen paksuudesta ei ole riittävästi ja tiedon täydentämiseksi tarvitaan lisää mittauksia kiintoaineen kokonaisfosforin ja huokosveden liukoisesta fosforista sekä eri fosforijakeiden pitoisuuksista eri syvyysvyöhykkeiltä.

3.3 Työpajan tuloksia ja johtopäätöksiä

Lahdessa pidettiin Vesijärvisäätiön ja Lahden kaupungin ympäristöpalveluiden edustajien sekä AFRY Finland Oy:n asiantuntijoiden ja Vesijärven pitkäaikaisten tutkijoiden kesken 7.10.2021 työpaja -osikolla:

”Vesijärven Enonselän ravinnekuormituksen kemiallisten vähentämistoimenpiteiden toteutettavuuden ja soveltuvuuden suunnittelu sekä hyötyjen ja riskien arviointi”

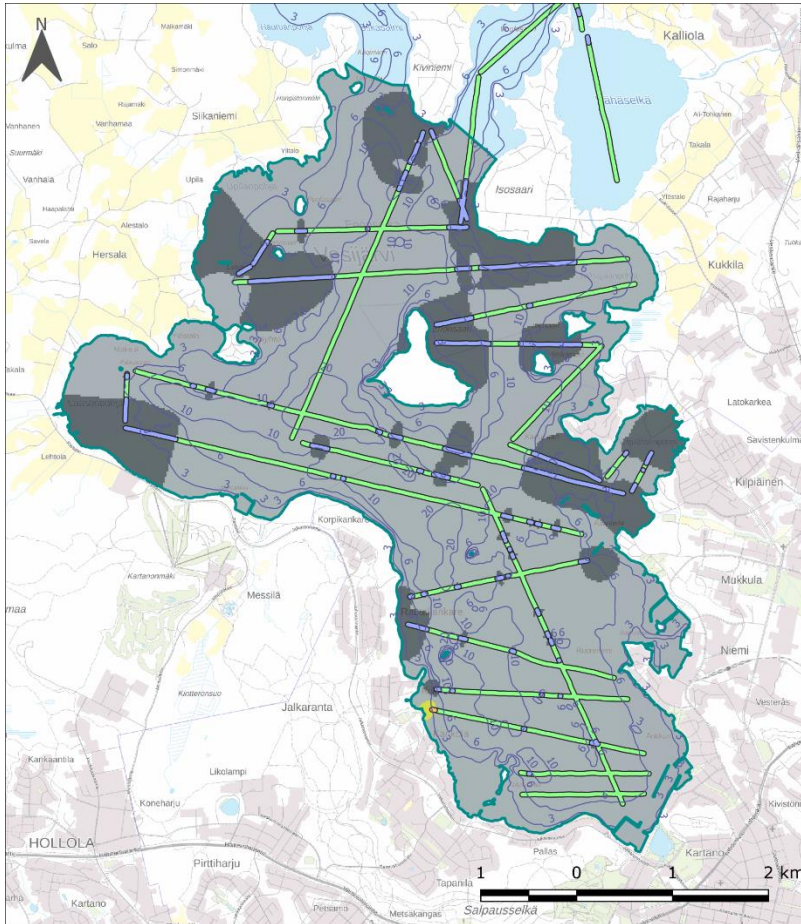
Työpajassa keskusteltiin seuraavista teemoista:

- Käsiteltävien alueiden rajaaminen: sisäisen kuormituksen alueellinen jakautuminen, määrä ja vähentämistarve
- Käsittelyvaihtoehdot: ajankohta, kesto, toistotarve
- Käsittelyn vaikutukset eliöstöön (kalat, pohjaeläimet, plankton) ja vesikasveihin
- Käsittelyn vaikutukset herkkiin alueisiin, mm. pohjavesi/vedenotto
- Käsittelyn aikainen/jälkeinen seuranta

Edellä mainittujen teemojen aiheista keskityttiin enimmäkseen sisäisen kuormituksen määrittämiseen, alueelliseen jakautumiseen ja puuttuvan tiedon arviointiin, koska niillä on suurin merkitys kemiallisen käsittelyn toteutettavuuden ja soveltuvuuden suunnittelussa sekä riskien arvioinnissa. Työpajassa läpikäytyt sisäisen kuormituksen laskelmat ja sedimentin kuormituspotentiaali on pitkälti esitetty kappaleissa 3.1 ja 3.2. Näiden lisäksi keskusteluissa pohdittiin, onko Enonselältä löydettävissä sisäisenkuormituksen kannalta erityisiä alueita, joihin keskittymällä käsittelyllä saataisiin tehokkain vaikutus. Tässä yhteydessä esiteltiin GTK:n kaikuluotausaineistoon perustuva (Hämäläinen 2018) Enonselän pintasedimentin materiaalien karttakuva, jonka perusteella voidaan karkeasti arvioida merkittäviä eroosio- ja akkumulaatioalueita (Kuva 3-8).

Pohjan pintamateriaalin perusteella on tunnistettavissa selkeitä eroosioalueita järvioltaalla paikoissa, joissa savi on vallitsevana. Näiltä alueilta löyhä, helposti aallokon ja virtausten vaikutuksesta liikkeelle lähtevä materiaali fokuoitetuu syvemmille alueille ja siksi sedimentin pinta on enimmäkseen suuremman koheesoin omaavaa savea. Kyseisillä alueilla sedimentin resuspensoitumista tapahtuu useammin kuin syvemmillä alueilla, mutta näiden alueiden kemiallinen käsittely ei välttämättä ole tehokasta sisäisen kuormituksen hallinnan kannalta, koska myös muodostunut kemikaaliflokki resuspensoituu herkästi ja kulkeutuu syvemmälle. Toisaalta flokki sitoo fosforia myös alueella, jonne se on kulkeutunut.

Merkittävin syvyysvyöhyke fosforin vapautumisen ja päällysveden pitoisuuksien nousun taustalla saattaa olla lähellä harppauskerroksen alareunaa olevat alueet eli n. 8–15 m syvyinen vyöhyke, joka on ajoittain vuorovaikutuksessa päällysveden kanssa ja johon fokuoitetuu tuoretta orgaanista materiaalia laajoilta matalilta alueilta. Kyseisellä vyöhykkeellä voimakas mineralisaatio voi johtaa sedimentin pinnan hapettomuuteen, vaikka pohjanläheisessä vesipatsaassa olisi vielä hapetta. Lisäksi loppukesästä alusvesi saattaa olla hapetonta syvänteistä 10–12 m syvyysalueille saakka, joten myös alhaisissa happioloissa tapahtuva fosforin vapautuminen voi olla voimakasta. Voimakkaampien tuulten aiheuttamien virtausten vaikutuksesta mineralisaatiossa ja vähähappisissa oloissa vapautuneet ravinteet voisivat sekoittua päällysveteen. Tämä ilmiö on saattanut olla syynä myös ke-säkuussa 2015 havaittuun voimakkaaseen päällysveden fosforisisällön nousuun.



Kuva 3-8. GTK:n (Hämäläinen 2018) kaikuluotausaineiston perusteella interpoloitu pintasedimentin laatu Enonselällä.

Esimerkki käsittelyssä tarvittavasta kemikaalimäärästä

Työpajassa esiteltiin esimerkin omaisesti karkeita arvioita alumiinikloridin annostelutarpeesta tämänhetkisten tietojen valossa. Myös käsittelyn vaikutuksen kestoa arvioitiin kirjallisuuden perusteella (kemikaalivaihtoehdoista ja -määristä lisää kappaleissa 3.4-3.6).

Alumiinikloridikäsittelyn vaikutuksen kestoa (longevity) arvioitiin seuraavan monimuuttuja- regressiomallin perusteella (Huser ym. 2016, Kuva 3-9):

$\text{Log Longevity} = -0,5 + 1,30 \times \text{Log (Al-dose)} - 0,79 \times \text{Log (WA:LA)} + 0,37 \times \text{Log (OI)}$, jossa

Al-dose = kemikaaliannos (g Al/m²)

WA:LA = valuma-alueen pinta-ala : järven pinta-ala

OI (Osgood index) = $Z_m/A^{0,5}$, (Z_m =järven keskisyvyys, A=pinta-ala)

Kyseisen mallin arvio alumiinikloridiannoksen 20 g Al/m² vaikutuksesta (P-pitoisuusalenema vähintään 50 % heti käsittelyn jälkeen havaitusta pitoisuuden muutoksesta) olisi 7 vuotta.

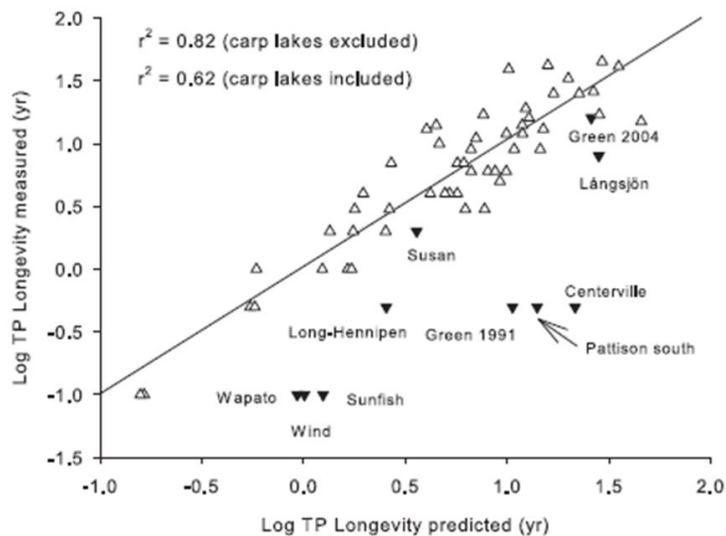
Jos arvio Enonselän sedimentin mobiilin fosforin määrästä 0-3 cm pintasedimenttikerroksessa perustuu rautasidonnaisen fosforin määrään, 0,47-0,93 mg/g (Tammeorg julkaisematon), olisi tarvittava alumiinikloridiannos 21–41 g Al/m² käytettäessä Al:mobiili-P -suhdetta 11:1 (massasuhde)

(esim. Huser 2012). Jos vastaavasti oletetaan, että aktiivisen sedimentin paksuus on koko järvi-
 taalla n. 15 cm ja mobiilin fosforin määrä perustuu edellä esitettyihin Fe-P:n pitoisuuksiin, olisi tar-
 vittava alumiinikloridiannos 103–203 g Al/m². On tärkeää muistaa, että mobiilin fosforin todellisen
 määrän arvioinnissa pitää ottaa huomioon myös NH₄Cl-P -jäte sekä tuoreen orgaanisen aineksen
 sisältämä fosfori, joista ei ole vielä alueellisesti tai sedimentissä vertikaalisesti riittävästi tietoa. Koko
 Enonselän sedimentin mobiilin fosforin hallinta vaatii todennäköisesti niin suuria kemikaalimääriä,
 ettei kertakäsittely ole vaihtoehto. Useampana vuonna toteutettavan vähäisemmän käsittelyn avulla
 voitaisiin hallita negatiivisia vedenlaatuvaikutuksia (esim. pH:n lasku) ja seurata tavoiteltua vaiku-
 tusta, vesipatsaan fosforipitoisuuden laskua. Pienemmän kertakäsittelyn etuna voi myös olla pa-
 rempi mikroflokkien muodostuminen ja siitä seuraava suurempi fosforisidonta kemikaalimassaa koh-
 den sekä alhaisempi kemikaalin kokonaistarve.

On hyvä huomata, että edellä esitelty Huserin ym. (2016) malli on melko karkea ja kemikaalikäsit-
 telyn vedenlaatuvaikutusten arvioimiseksi on olemassa huomattavasti kehittyneempiäkin malleja.
 Yksi esimerkki sellaisesta on MyLake-malli. Kyseinen malli sisältää järven olennaisimmat biogeoke-
 mialliset prosessit sekä sedimenttimoduulin (vesi-sedimentti-rajapinnan vuorovaikutus) ja ottaa si-
 mულაatioissa huomioon esimerkiksi seuraavia tekijöitä (Markelov ym. 2019):

- Päivittäinen vertikaalinen lämpötila- ja tiheyskerrostuneisuus
- Jää- ja lumipeitteen ajallinen kehitys
- Sedimentti-vesi-rajapinnan vuorovaikutus
- P – kasviplankton dynamiikka (sisältäen sedimentaation)

Malliin on sisällytettävissä myös käsittelystä (esim. Al, Fe) riippuvat vedenlaatuvaikutukset. Enon-
 selän osalta tarkempien vedenlaatuvaikutusten ennustaminen tarvitsisi aiemmin mainittua lisätietoa
 mobiilin fosforin määristä ja sedimentin fosforijakeista (esim. Al-P ja Fe-P erikseen, huokosveden
 pH).



Kuva 3-9. Huser ym. (2016, muokattu) monimuuttujaregressiomallin kuvaaja. Mallilla voidaan arvi-
 oida alumiinikloridin vaikutuksen kestoja järven vesipatsaan fosforipitoisuuksiin sijoittamalla malliin
 käsittelyannos (Al dose), valuma-alueen ja järven pinta-alan suhde (WA:LA) sekä morfologinen in-
 deksi (Osgood index), joka ottaa huomioon järven keskisyvyyden (Z_m) ja pinta-alan (A) neliöjuuren
 suhteen (Z_m/A^{0.5}). Kuvaaja piirretty järviaineistolle, jossa ei esiinny karppeja (mustat kolmiot karp-
 pijärviä).

Työpajan yhteenveto

Perustuen kappaleissa 3.1, 3.2 ja 3.3 esitettyihin tuloksiin ja työpajan aikana käytyihin keskustelui-
 hin koottiin seuraavanlaisia päätelmiä:



- o Kemiallisen käsittelyn annostuksen oikea mitoitus on erittäin tärkeää sekä käsittelyn onnistumisen että ympäristöllisten ja taloudellisten näkökulmien kannalta. Mitoitus on kirjallisuuden mukaan paras tehdä sedimentin mobiilin fosforin (huokosveden P + löyhästi adsorboitunut P, rautasidonnainen P + tuoreen orgaanisen aineksen P) määrän perusteella. Työpajassa totesimme, että mobiilin fosforin määrästä Enonselällä ei vielä ole riittävästi tietoa. Tiedossa on sekä alueellisia että vertikaalisia puutteita; aktiivisen sedimenttikerroksen paksumutta eri alueilla ei tiedetä.
- o Enonselän sedimentin mobiilin fosforin hallinta vaatii todennäköisesti niin suuria kemikaalimääriä, ettei kertakäsittely ole vaihtoehto. Useampana vuonna toteutettavan vähäisemmän käsittelyn avulla voitaisiin hallita negatiivisia vedenlaatuvaikutuksia (pH:n lasku, vapautuvat suolat) ja seurata fosforipitoisuuksien kehittymistä.
- o Enonselältä on tunnistettavissa alueita, joiden sisäinen kuormitus pinta-alayksikköä kohden on muita alueita voimakkaampaa, esim. kerrostuvat alueet, mutta käsittelyn keskittäminen vain näille alueille ei todennäköisesti johda haluttuihin vedenlaatuvaikutuksiin, koska matalien alueiden sisäinen kuormitus on ratkaisevassa asemassa päällysveden ravinnepitoisuuksien kannalta. Sedimenttien käsittelyn voisi kuitenkin aloittaa kerrostuvilta alueilta ja niiden läheisyydestä, jolloin mahdolliset negatiiviset vaikutukset eliöstöön olisivat vähäisemmät.
- o Paras ja turvallisin lähestymistapa arvioida sedimentin mobiilin fosforin perusteella määritetyn annostuksen vedenlaatuvaikutuksia on mallinnus. Esimerkiksi MyLake-malliin, joka sisältää sedimentti-vesi-rajapinnan biogeokemialliset reaktiot ja vesipatsaan kerrostuneisuuden sekä sedimentaation ja klorofyllipitoisuuden kehittymisen, on mahdollista sisällyttää kemiallinen käsittely (sedimenttimoduuliin lisätään haluttu mineraali). Tällainen mallinnus antaisi yksittäiseen pienialaiseen järvessä tehtyyn kokeeseen verrattuna huomattavasti paremman kuvan siitä, mitä vedenlaatuvaikutuksia käsittelyllä voisi olla.
- o Vasta kun on arvioitu riittävä käsittelyannostus fosforin sitomisen kannalta, voidaan siirtyä arvioimaan käsittelyn muita kemiallisia sekä ekologistia vaikutuksia. Merkittävimpiä ekologisia vaikutuksia voisi aiheuttaa alumiinikloridin kohdalla pH:n lasku. Kloridipitoisuuksien nousun ei nähty olevan kovin suuri riski (lisää aiheesta muiden kemikaalien osalta kappaleessa 3.4).
- o Mahdollisesti järvessä tehtävillä tai järven sedimentillä tai vedellä tehtävillä kokeilla saadaan myös tärkeää tietoa. On hyödyllistä tietää, miten kohteen sedimentti käsittelyyn reagoisi. Tärkeää olisi myös tietää, miten kemikaaliflokki reagoi resuspensioon, joka on merkittävässä asemassa Enonselän sisäisessä kuormituksessa. Työpajassa keskusteltiin esimerkiksi ideasta, jossa koekäsittelyala kattaisi useamman syvyydsvyöhykkeen ja sedimentin kemialla seuraamalla kemikaalin resuspensoitumista voisi jäljittää. Enonselältä on tunnistettavissa selkeitä eroosioalueita, joita ei lähtökohtaisesti kannattaisi käsitellä, koska kemikaaliflokki kulkeutuisi nopeasti syvemmille alueille. Yleisesti ottaen matalimpien alueiden käsittelyssä on teoreettinen riski, että kemikaali saturoituu sedimentin pinnalla fosforilla ja resuspensoituaan järven pinnan lähelle voisi korkeassa pH:ssa vapauttaa fosforia (tämä alumiinikemikaalin tapauksessa). Tätä riskiä ei katsottu kovin suureksi päällysveden viimeaikaisen pH-tasovaihtelun perusteella.
- o Järvessä mahdollisesti tehtävät kokeet kannattaisi toteuttaa syvänteellä, joka ei sijaitse lähellä pohjavesialueita järvioltaan lounaiskulmassa. Koska Enonselältä suodatuu suuria määriä vettä pohjaveteen, olisi käsittelykemikaalin tai sen liukoisten suolojen/mineraalien pitoisuusnousut laskettava sekä aineiden mahdollinen kulkeutuminen selvitettävä perusteellisesti esimerkiksi mallintamalla.
- o Yleisesti todettiin, että kesäkerrostuneisuuden säilyttäminen on tärkeää, sillä usein voimakkaan kerrostuneisuuden vuosina Enonselän vedenlaatu on ollut melko hyvä. Voimakkaimpien leväkukintojen kesinä muodostumassa oleva kerrostuneisuus on usein purkautunut (ainakin osin) alkukesästä tuulten vaikutuksesta. Tämä korostaisi resuspension vaikutusta sisäisen kuormituksen taustalla. Enonselällä vuosien välinen vaihtelu vedenlaadussa on suurta ja kunnostuksen tavoitteena voisi varsin hyvin olla hyvien vuosien kaltainen tila ja voimakkaan tilavaihtelun vähentäminen. Siihen sisäisen kuormituksen hallinnalla voisi olla mahdollisuudet, unohtamatta ulkoista kuormitusta, jonka vähentämiseksi tehdään jatkuvasti paljon töitä.

- o Enonselän viipymä on melko pitkä (6-9 vuotta), joten sen puolesta kemiallisella käsittelyllä on mahdollisuudet onnistua sisäisen fosforikuormituksen ja sinileväkukintojen esiintymistodennäköisyyden vähentämisessä. Järven on todettu olevan toipumistilassa, jossa fosforin pysyvää sedimentoitumista pois aktiivisesta kierrosta voisi olla mahdollista nopeuttaa kemiaalikäsitteilyllä.
- o Työpajassa keskusteltiin myös siitä, että kustannustehokasta menetelmää ravinteiden talteen ottamiseksi alusvedestä tai sedimentistä ei vielä ole olemassa, mutta aiheen tiimoilta on tehty hyvää tutkimustyötä viime aikoina. Alusveden poisto/puhdistaminen voisi toimia syvänteiden osalta, mutta ei kerrostumattomilla alueilla, josta iso osa vesipatsaan kuormituksesta on peräisin. Vain syvänteiden ravinteiden poistoon keskittymällä vaikutus järven sisäisen kokonaiskuormituksen kannalta jäisi vähäiseksi tai vaatisi erittäin pitkän ajan.

3.4 Kemikaalivaihtoehdot

Rauta- ja alumiinikoagulantit

Rauta- ja alumiinikoagulantteja, joita käytetään vesilaitoksilla talousveden tuotannossa raakaveden humuksen poistoon ja jätevedenpuhdistamoilla fosforin saostamiseen, on käytetty maailmanlaajuisesti useiden vuosikymmenten ajan myös vesistökunnostuksessa. Taulukkoon 3-1 on koottu yleisimmät Suomessa talousveden tuotannossa ja jätevedenpuhdistuksessa käytettävät rauta- ja alumiinikoagulantit ja niiden ominaisuuksia sekä arvioitu niiden haittoja ja hyötyjä vesistökunnostuksessa.

Lisättäessä hapanta rauta- tai alumiinikoagulanttia veteen, veden pH laskee sitä jyrkemmin mitä vähemmän alkaliteettia eli puskurikapasiteettia vedellä on. Rauta- tai alumiinikoagulantin vaikutus alkaliteettiin ja pH:hon riippuu sen sisältämän hapon tai emäksisyyden määrästä (Edzwald 2010). Riippuen alkaliteetista ja käytettävästä rauta- tai alumiinikoagulantista ja sen määrästä vesistökunnostuksessa, pH:n liiallisen laskun estämiseksi voidaan joutua käyttämään puskuriliuosta (Sarvilinna & Sammalkorpi 2010). Käytännössä kuitenkin puskuriliuoksen käyttö voi osoittautua erittäin vaikeaksi ja kalliiksi.

Rautakoagulantit poistavat fosforia keraasaostamalla/adsorboimalla ferrihydroksidiflokkiin ja voivat poistaa fosforia saostamalla ferrifosfaattina. Hapettomissa olosuhteissa ferrosulfaatti ei toimi, sillä ferrorauta (Fe^{2+}) ei hapetu ferriraudaksi (Fe^{3+}) ja edelleen saostu. Rautakoagulanttien käytössä fosforin sidonnan pysyvyys on huono, sillä hapettomissa olosuhteissa rautaan sitoutunut fosfori liukenee osittain takaisin veteen (Álvarez-Manzaneda ym. 2019). Lisäksi hapettomissa oloissa ferri- tai ferrosulfaatista peräisin oleva sulfaatti voi pelkistyä muodostaen myrkyllistä rikkivetyä, mutta toisaalta myös saostua ferrosulfidina, joka on pelkistävissä olosuhteissa pysyvä. Käytettäessä ferrikloridia, lisää se kloridin määrää vedessä.

Alumiinikoagulantit poistavat fosforia keraasaostamalla/adsorboimalla alumiinihydroksidiflokkiin ja voivat poistaa fosforia saostamalla alumiinifosfaattina. Alumiinikoagulantit soveltuvat rautakoagulantteja paremmin vesistökunnostukseen, sillä ne toimivat myös hapettomissa olosuhteissa. Kuitenkin alumiinisulfaatista peräisin oleva sulfaatti voi hapettomissa olosuhteissa pelkistyä muodostaen myrkyllistä rikkivetyä. Lisäksi sulfaatti sitoo pysyvästi sedimentin rautaa sulfideina ja laskee luontaista fosforin sidontakapasiteettia. Polyalumiinikloridin etuna muihin taulukon 3-1 koagulantteihin verrattuna on sen pienempi alkaliteetin kulutus johtuen sen emäksisyydestä. Mitä emäksisempi polyalumiinikloridi on, sitä vähemmän alkaliteettia se kuluttaa. Alumiiniin sitoutunut fosfori voi vapautua, mikäli pH laskee alle 6 tai nousee yli 8. Jos veden pH laskee alle 6, alumiini voi esiintyä liukoisina myrkyllisinä alumiini-ioneina (Álvarez-Manzaneda ym. 2019). Käytettäessä polyalumiinikloridia vesistökunnostuksessa, lisää se kloridin määrää vedessä. Lisäksi alumiinikoagulanttien muodostaman alumiinihydroksidin fosforin adsorptiokapasiteetti heikkenee ajan kuluessa (Álvarez-Manzaneda ym. 2019). Humuksen on havaittu vähentävän fosfaatin adsorptiota alumiinihydroksidiin (de Vicente ym. 2008). Alumiinikoagulanttikäsittelyllä saavutettujen vedenlaadun parannusten kesto on vaihdellut muutamista kuukausista jopa 20 vuoteen (Huser ym. 2016). Monet tekijät kuten alumiinikoagulantin annostusmäärä (riippuen laskentatavasta mahdollinen yli- tai aliannostelu), käsiteltävä järvi (matala polymiktinen tai syvä kerrostunut), morfologia, orgaanisen hiilen määrä ja pH vaikuttavat käsittelyn tulosten keston (Huser ym. 2016).

Taulukko 3-1 Yleisimmät alumiini- ja rautakoagulantit

	Ferrosulfaatti	Ferrisulfaatti	Ferrikloridi	Alumiini-sulfaatti	Polyalumiini-kloridi
Olomuoto	Kiinteä	Nestemäinen (saatavilla myös kiinteä tuote, liuotettava)	Nestemäinen	Nestemäinen/Kiinteä (liuotettava)	Nestemäinen
Väri	Vaaleanvihreä	Punaruskea	Tummanruskea	Kirkas/vaaleanruskea neste, vaalea kiinteä aine	Kellertävä
Esimerkki-tuotteet	Ferrosulfaatti 175, Coppe-ras A	PIX-322/105/115, FESU-200/600	PIX-111, Plus-järn S 314, Ferri-91	ALG, Alumiini-sulfaatti, ALS-50/230	PAX-XL60/100, VODA PAC-118
Metalli-pitoisuus	18,30 %	11,5-12,8 %	8,8-14 %	9 %	7,5-9,3 %
pH	3-4 (vesi: 50 g/l, 20°C)	<1	<1	1-2	<1-1,5
Vapaa happo		<0,2-1 % (H ₂ SO ₄)	<0,6-2 % (HCl)	-1-0 % (H ₂ SO ₄)	-
Emäksisyys	-	-	-	-	40-43 %
Tiheys	1000 ± 100 kg/m ³ (kiinteä) / 1200 kg/m ³ (kyll. liuos)	1500-1610 kg/m ³	1420 kg/m ³	1290 ± 30 kg/m ³	1310-1390 ± 30 kg/m ³
Vaikutus veden pH:hon, alkaliteettiin ja johtokykyyn	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
Toimivuus happomissa olosuhteissa	Ei toimi happomissa olosuhteissa	Huono toimivuus happomissa olosuhteissa	Huono toimivuus happomissa olosuhteissa	Toimii happomissa olosuhteissa	Toimii happomissa olosuhteissa
Adsorboituneen fosforin vapautuminen happomissa olosuhteissa	Adsorboitunut fosfori vapautuu happomissa olosuhteissa	Adsorboitunut fosfori vapautuu happomissa olosuhteissa	Adsorboitunut fosfori vapautuu happomissa olosuhteissa	Adsorboitunut fosfori ei vapaudu happomissa olosuhteissa	Adsorboitunut fosfori ei vapaudu happomissa olosuhteissa
Fosforin adsorptiokapasiteetin heikkeneminen				Fosforin adsorptiokapasiteetti heikkenee ajan kuluessa	Fosforin adsorptiokapasiteetti heikkenee ajan kuluessa
Kloridipitoisuuden nousu	ei	ei	kyllä	ei	kyllä
Sulfaattipitoisuuden nousu	kyllä	kyllä	ei	kyllä	ei

Kalsiumpohjaiset kemikaalit

Kalsiumpohjaisia yhdisteitä on käytetty vesistökunnostuksessa kipsikäsittelyssä ja kalkituksessa. Taulukkoon 3-2 on koottu vesistökunnostuksessa käytettyjä kalsiumpohjaisia kemikaaleja ja niiden ominaisuuksia.

Taulukko 3-2 Kalsiumpohjaiset kemikaalit

	Kipsi	Rautakipsi	Kalsiitti	Dolomiitti	Kalsium-oksidi	Kalsium-hydrok-sidi	Happi-kalkki
kemiallinen kaava	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O + Fe(OH) ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	CaO	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂ + CaO ₂

	Kipsi	Rautakipsi	Kalsiitti	Dolomiitti	Kalsium- oksidi	Kalsium- hydrok- sidi	Happi- kalkki
liukenemi- nen veteen	liukenee hi- taasti	liukenee hi- taasti	liukenee hitaasti	liukenee hi- taasti	liukenee nopeasti	liukenee nopeasti	liukenee nopeasti
vaikutus veden pH- arvoon	Ei nosta ve- den pH: ta eliöstölle hai- tallisen kor- keaksi	Ei nosta ve- den pH: ta eliöstölle haitallisen korkeaksi	Ei nosta veden pH: ta eliöstölle haitallisen korkeaksi	Ei nosta veden pH: ta eliös- tölle haital- lisen korke- aksi	Riski, että veden pH nousee eliöstölle haitallisen korkeaksi	Riski, että veden pH nousee eliöstölle haitallisen korkeaksi	Riski, että veden pH nousee eliöstölle haitallisen korkeaksi

Kipsikäsitelyssä voidaan käyttää luonnonmineraalikipsiä tai teollisuuden sivuvirtakipsiä tai rautakipsiä. Kipsikäsitelyssä kipsi laskeutuu sedimentin pinnalle. Kipsikerros vähentää resuspensiota ja siten sisäistä kuormitusta. Kipsikerros vähentää myös sedimentin hapenkulutusta, jonka seurauksena sedimentin pintakerroksen ja alusveden happipitoisuus nousee. Rautakipsin rauta voi saostaa fosforia ferrifosfaattina tai muodostaa ferrihydroksidia, johon fosfori voi adsorboitua. Pelkistävässä olosuhteissa kipsistä peräisin oleva sulfaatti voi pelkistyä muodostaen rikkivetyä, mutta toisaalta rautakipsiä käytettäessä myös saostua ferrosulfidina, joka on pysyvä pelkistävässä olosuhteissa.

Järvien kalkitusta voidaan käyttää torjumaan happamoitumishaittoja. Kalkitus saatetaan joutua toisinaan aika ajoin vaikutuksen ylläpitämiseksi. Suomessa valtaosa vesistökalkituksista on toteutettu 1980-luvulla ja nykyään vesistökalkitus on vähäistä. Kalkitukset suoritettiin tyypillisesti suoralla järvikalkituksella levittämällä kalsiumkarbonaatti jauheena talvella jään päälle. Muita kalkitustapoja ovat suora järvikalkitus veden pinnalle, valuma-alueen kosteikkojen kalkitus, järveen virtaavien vesien jatkuvatoiminen kalkitus tai eri tapojen yhdistelmät. (Ulvi & Lakso 2005)

Kalkituksessa käytetään yleisimmin kalsiumkarbonaattia, mutta joissakin tapauksissa on käytetty myös dolomiittia, kalsiumoksidia, kalsiumhydroksidia tai happikalkkia. On olemassa myös kalkkiteollisuuden sivuvirtoja, joissa on todettu fosfaatin adsorptiokykyä, kuten esim. puolipoltettu dolomiitti. Kalkitus nostaa veden pH:ta ja alkaliteettia. Lisäksi veden kalsiumpitoisuus nousee. Käytettäessä kalsiumoksidia tai -hydroksidia kalkitukseen, kalkista peräisin oleva kalsium voi saostaa fosforia kalsiumfosfaattiyhdisteinä, mikäli pH nousee riittävän korkeaksi. Tällöin on kuitenkin vaarana, että veden pH-arvo nousee eliöstölle haitallisen korkeaksi. Kalsiumoksidia ja -hydroksidia onkin käytetty lähinnä alunamailta tulevien hyvin happamien vesien käsittelyssä. Kalkituksessa kalsiumkarbonaatilla veden pH-arvo ei nouse eliöstölle haitallisen korkeaksi. Happikalkkia on kokeiltu Suomessa Lahden Likolammen pöyhintäkäsittelyn yhteydessä vuonna 2002. (Ulvi & Lakso 2005) Happikalkin sisältämä kalsiumperoksidi hajoaa vedessä vapauttaen happea. Kalsiumperoksidipohjaista kemikaalia on kokeiltu Työtjärvellä 2009, mutta raportista ei ilmene onko kyseessä puhdas kalsiumperoksidi vai kalsiumperoksidia sisältävä kemikaali (Lehmijoki 2015).

Kalkin liukeneminen veteen riippuu mm. kalkin laadusta, kalkin hienousasteesta, veden pH:sta ja lämpötilasta. Kalkin liukenemistä veteen edistää, jos se levitetään etukäteen pieneen vesimäärään sekoitettuna kalkkimaitona. Lisäksi veden hiilidioksidipitoisuus vaikuttaa kalsiumkarbonaatin liukenemiseen. Kalkkikiven pintaan saostuva rauta-humussakka laskee kalkkikiven reaktiivisuutta. Hienojakoinen kalkkijauhe liukenee veteen tehokkaimmin. Kalsiumkarbonaatti liukenee hitaasti, kun taas kalsiumoksidi ja kalsiumhydroksidi liukenevat nopeasti. Dolomiitti liukenee hitaammin kuin kalsiumkarbonaatti. (Heikkinen & Alasaarela 1988)

Kalsiumkarbonaatti voi myös adsorboida fosfaattia. Kalsiumkarbonaatin ominaisuudet kuten ominaispinta-ala vaikuttavat adsorptioon kuten myös veden pH ja muut yhdisteet vedessä. Sitoutuminen adsorptiolla ei kuitenkaan ole yhtä pysyvää kuin sitoutuminen kersaostamalla tai saostamalla kalsiumfosfaattiyhdisteitä kuten hydroksyyliapatiittimineraalia. Fosforin kersaostuminen ja saostuminen kalsiumfosfaattiyhdisteinä vaatii kuitenkin mm. ylilylläiset olosuhteet ja riittävän korkean pH:n. (Bańkowska-Sobczak ym. 2019)

Kalsiumpohjaisten kemikaalien käyttö on suunniteltava niin, että saadaan oikeat sedimentaatio-ominaisuudet ja niin, että kalsiumpohjaiset kemikaalit liukenevat halutun ajan kuluessa. Kalsiumpohjaisia kemikaaleja voidaan käyttää myös yhdessä alumiinikoagulanttikäsittelyn kanssa. (Blomqvist 2020)

Muut kemikaalit

Muita vesistökuunnostuksessa käytettyjä kemikaaleja ovat mm. lantaania sisältävä bentoniittisavi ja kuparisulfaatti. Australiassa kehitetty Phoslock sisältää 95 % bentoniittia ja 5 % lantaania (Su ym. 2021). Lantaania sisältävää bentoniittisavea on käytetty Suomessa mm. Lahden Kymijärven ja Siilinjärven Ahmolammen käsittelyyn 2010-luvulla. Kymijärvellä käsitelty syvännealue oli hyvin pieni järven koko pinta-alaan nähden ja eikä näin ollen perustunut koko järvioltaan mobiiliin fosforin määrään. Phoslockilla tehdyissä 48 h laboratorionäytöksissä Ruoveden Jouttenuksen Joutsiniemen syvänneen pohjanläheisellä vedellä ei havaittu selkeitä muutoksia fosfaattipitoisuuteen eikä fosforin kokonaispitoisuuteen (Virtanen 2021). Lantaani voi saostaa fosforia rhabdophane-mineraalina ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Savipeitto toimii myös vesistökuunnostusmenetelmänä vähentäen sedimentin hapenkulutusta ja fosforin vapautumista veteen (Ulvi & Lakso 2005). Phoslock toimii pH-välillä 5–9 ja myös hapettomissa olosuhteissa (Su ym. 2021). Phoslock-kemikaalia on käytetty myös yhdessä polyalumiinikloridin kanssa (Su ym. 2021).

Kuparisulfaattia on käytetty Suomessa 1970-luvulla Bodominjärven kuunnostuksessa levänpoistoon, jotta vettä voitiin käyttää vesilaitoksella raakavetenä.

Tutkimusasteella olevat kemikaalit

Tutkimusasteella olevia kemikaaleja ovat mm. magneettiset partikkelit sekä Kemiran kehittämä amorfinen rautaoksidi CFH-12. Amorfisen rautaoksidin etuna verrattuna rauta- ja alumiinikoagulantteihin on, ettei se vaikuta veden pH-arvoon (Fuchs ym. 2018). Magneettisten partikkelien etuna on mahdollisuus fosforin talteenottoon, sillä käytön jälkeen fosforia adsorboineet magneettiset partikkelit voidaan erottaa vedestä magneettierotuksella. Magneettisiin partikkeleihin adsorboitunut fosfori voidaan desorboida käsittelemällä emäksisellä liuoksella, jolloin se voisi olla mahdollisesti hyödynnettävissä esim. lannoitteena. (Álvarez-Manzaneda ym. 2019)

Lisäksi korkeaemäksistä polyalumiinikloridia PAX-XL19 on tutkittu laboratorionäytöksissä. Laboratorionäytöksissä PAX-XL19:n on havaittu poistavan tehokkaasti fosforia ja vaikuttavan vähemmän veden pH:n ja alkaliteettiin kuin matalaemäksisempi polyalumiinikloridi PAX-XL100. Kuitenkin korkeaemäksistä polyalumiinikloridin käyttöä vesistökuunnostuksessa tulisi tutkia lisää, sillä sitä ei ole käytetty vesistökuunnostuksessa ja siten sen vaikutuksista järvessä ei ole kokemusta (Virtanen 2021).

Soveltuvuus Vesijärvelle

Polyalumiinikloridin etuna muihin metallikoagulantteihin on sen vähäisempi vaikutus käsiteltävän veden alkaliteettiin. Lisäksi rautakoagulanttien huono toimivuus hapettomissa olosuhteissa sekä se, että alumiinisulfaatista peräisin olevan sulfaatti voi pelkistyä hapettomissa olosuhteissa sulfidiksi ja edelleen muodostaa rikkivetyä tai sitoa pysyvästi rautaa, tekevät polyalumiinikloridista niitä potentiaalisemman vaihtoehdon. Kalsiumpohjaisia kemikaaleja on käytetty yleisemmin happamoitumishaittojen torjuntaan kuin fosforin poistoon, vaikka niillä voikin olla vaikutusta myös fosforin poistossa. Kalsiumpohjaisten kemikaalien yhteiskäytöstä polyalumiinikloridin kanssa ei ole riittävästi kokemusta Suomessa, vaan se vaatisi lisää tutkimusta. Polyalumiinikloridi on yleisesti käytetty kemikaali. Phoslock:lla tehdyistä käsittelyistä on vielä vähän kokemuksia Suomessa. Phoslock:lla on vähäisempi vaikutus käsiteltävän veden alkaliteettiin ja pH:n kuin metallikoagulanteilla ja näin ollen se kemiallisilta ominaisuuksiltaan olisi toimiva vaihtoehto.

3.5 Mahdolliset lisäkoeket

Kemikaaliannostuksen selvittämiseksi tehdään perinteisesti saostuskoe käsiteltävällä vedellä. Koeksessa tarkastellaan erityisesti muodostuvan flokin laskeutuvuutta sameuden perusteella sekä pH:n muutosta. Mikäli annostelu perustuisi vesipatsaan sisältämän fosforimäärän ja veden muiden ominaisuuksien sijaan sedimentin pintakerroksen mobiiliin fosforin määrään, pitäisi saostuskokeessa käyttää ennalta määrättyä kemikaaliannostusta, ja tutkia annoksen vaikutusta sekä vedenlaatuun että muodostuvan flokin ominaisuuksiin. Liian suuren kemikaaliannoksen käyttäminen saattaa johtaa vedenlaadun romahtamisen lisäksi myös laskeutumisominaisuuksiltaan heikkolaatuiseen flokkiin, jolloin kemiallisen käsittelyn tavoite saattaa jäädä saavuttamatta. Em. kokeiden jälkeen on suositeltavaa testata menetelmää vielä pilot-mittakaavassa luonnonolosuhteissa ennen täyden mittakaavan käsittelyä.

3.6 Kemikaalikäsittelyn kustannuslaskelma

Tarvittavan kemikaalimäärän arvio

Edellä esitellyistä kemikaaleista kemiallisin perustein potentiaalisimpia vaihtoehtoja Enonselän käsittelyyn ovat polyalumiinikloridi ja lantaania sisältävä bentoniittisavi (PhosLock).

Kemikaalikäsittelyssä tarvittavan polyalumiinikloridiannostuksen määrää arvioitiin neljällä eri laskentamenetelmällä. Kappaleessa 3.3 on kuvattu menetelmä kemikaaliannostuksen laskemiseksi sedimentin mobiiliin fosforipitoisuuden perusteella (tässä tapauksessa karkeasti vain Fe-P:n pitoisuuteen perustuen). Tämän lisäksi kemikaaliannostusta arvioitiin Enonselän syvänealueiden alkaliteetin, kemiallisen hapenkulutuksen (COD_{Mn}) ja fosforipitoisuuksien perusteella (EMMI-järjestelmä). EMMI-järjestelmän näytteenottopisteistä Lankiluodolta vuosina 2018–2020 ja Enonselältä vuosina 2019–2021 eri vesikerroksista mitatuista pitoisuuksista laskettiin vuosikeskiarvot. Näistä laskettiin edelleen syvyysuhteilla painotetut vuosikeskiarvot, joiden minimi- ja maksimiarvoja käytettiin kemikaaliannostuksen laskennassa (Taulukko 3-3). Eri laskentatavoilla laskettujen polyalumiinikloridin annostusmäärien alkaliteetin kulutusta verrattiin Enonselän syvänealueiden alkaliteettiarvoon. Myös polyalumiinikloridin annostusmäärän vaikutusta Enonselän kloridipitoisuuteen arvioitiin.

Polyalumiinikloridin vaikutusta käsiteltävän veden alkaliteettiin voidaan laskennallisesti arvioida sen emäksisyyden ja annostuksen perusteella (Edzwald 2010). Polyalumiinikloridin annostus veteen laskee veden pH:ta ja pH:n laskiessa laskee bikarbonaattipitoisuus (alkaliteetti käytännössä seurausta veden sisältämästä bikarbonaattipitoisuudesta). PAX-XL100 polyalumiinikloridin emäksisyys on 43 %.

Taulukko 3-3 Lankiluoto vuosien 2018–2020 ja Enonselkä vuosien 2019–2021 syvyysuhteilla painotettujen vuosikeskiarvojen minimi- ja maksimiarvot (EMMI-järjestelmä)

	pH	Alkali- teetti (mmol/l)	COD_{Mn} (mg O_2 /l)	P-tot (μ g/l)	PO_4 -P (μ g/l)	Cl^- (mg/l)
min	7,5	0,57	3,4	23,2	3,8	7,2
max	7,8	0,60	5,5	30,3	8,9	7,5

Polyalumiinikloridin annostusmäärää arvioitiin sedimentin mobiiliin fosforipitoisuuden perusteella (tässä tapauksessa karkeasti vain Fe-P:n pitoisuuteen perustuen). Jos arvio Enonselän sedimentin mobiiliin fosforin määrästä 0-3 cm pintasedimenttikerroksessa perustuu rautasidonnaisen fosforin määrään, 0,47-0,93 mg/g (Tammeorg julkaisematon), olisi tarvittava annos 21-41 g Al/m² käytettäessä Al:mobiili-P suhdetta 11:1 (massasuhte) (esim. Huser 2012). Jos vastaavasti oletetaan, että aktiivisen sedimentin paksuus on koko järvioltaalla n. 15 cm ja mobiiliin fosforin määrä perustuu edellä esitettyihin Fe-P:n pitoisuuksiin, olisi tarvittava annos 103–203 g Al/m². Keskimääräiset syvyysuhteilla painotetut annostukset olisivat 24 g Al/m² (3 cm sedimenttikerros) ja 120 g Al/m² (sedimentin paksuus 15 cm). Jos oletetaan, että käsiteltäisiin 5-15 m syvät alueet, vastaavat polyalumiinikloridin annostukset olisivat 105 ja 516 g/m³. Annostus kertakäsittelynä ei olisi mahdollinen, sillä arvion mukaan kemikaaliannostus kuluttaisi käsiteltävästä vedestä kaiken alkaliteetin. Jos pienemmällä annostusmäärällä käsiteltäisiin vain syvyysvyöhyke 5-15 m eikä koko vesimassaa, arvio veden jäännösalkaliteetista olisi 0,33 mmol/l. Laskentapa antaa arvion polyalumiinikloridin (PAX-XL100) maksimimäärästä, joka olisi 33 600 t (15 cm sedimenttikerros). Annostus 105 g/m³ vastaa polyalumiinikloridin (PAX-XL100) kokonaismäärää 6900 t (3 cm sedimenttikerros). Kloridipitoisuutta vedessä kemikaalikäsittelyn jälkeen arvioitiin huomioiden Enonselän viipymän (6-9 vuotta) aikana tehdyissä käsittelyissä lisätyn polyalumiinikloridin annostusmäärän mukainen kloridin määrä. Arvio veden kloridipitoisuudesta olisi 15,6 mg/l (3 cm sedimenttikerros) ja 20,5-29,2 (15 cm sedimenttikerros).

Karkea arvio polyalumiinikloridin annostelumäärästä (g/m³) saadaan kertomalla veden alkaliteettiarvo sadalla (Ulvi & Lakso 2005). Laskentatavalla karkea arvio polyalumiinikloridin annostuksesta olisi 56 g/m³. Tällä annostusmäärällä arvio veden jäännösalkaliteetista olisi 0,44 mmol/l, mikäli käsiteltäisiin vain syvyysvyöhyke 5–15 m eikä koko vesimassaa. Arvio veden kloridipitoisuudesta tällä annostusmäärällä käsittelyn jälkeen olisi 11,8 mg/l.

Annostusmäärää arvioitiin myös fosforin kokonaispitoisuuden perusteella käyttäen Al:P massasuhteena 11:1 (n. 10:1 moolisuhteena). Jotta kemiallisella käsittelyllä saavutettaisiin pysyvä muutos käsiteltävän järven fosforitasapainoon, olisi Al:P-moolisuhteen oltava suurempi kuin 10 (Jensen ym. 2015). Laskentavan perusteella arvio polyalumiinikloridin annostuksesta olisi 2,5–3 g/m³. Tämä laskentatapa kuitenkin aliarvioi tarvittavan polyalumiinikloridin määrän. Näin pienellä annostuksella vaikutus alkaliteettiin jäisi arvion mukaan vähäiseksi ja käsiteltävän veden jäännösalkaliteetti olisi 0,54 mmol/l. Mikäli käsiteltäisiin vain syvyysvyöhyke 5–15 m eikä koko vesimassaa, arvio veden jäännösalkaliteetista olisi 0,55 mmol/l. Tällä annostusmäärällä arvio veden kloridipitoisuudesta käsittelyn jälkeen olisi 8-8,2 mg/l.

Polyalumiinikloridin annostusmäärää arvioitiin myös COD_{Mn}-pitoisuuden perusteella. Talousveden valmistuksessa käytettävän polyalumiinikloridin annostuksen määrää voidaan arvioida kertomalla raakaveden TOC-pitoisuus kokeelliseen dataan perustuvalla kertoimella (Edzwald 2010). Tätä laskentatapaa sovellettiin käyttämällä TOC-arvon sijasta COD_{Mn}-arvoa. Vaikka organisen hiilen kokonaismäärää kuvaava TOC ja kemiallisesti hapenkulutusta kuvaava COD_{Mn} ei vastaakaan täsmälleen toisiaan, voidaan niiden olettaa olevan riittävällä tarkkuudella samoja luonnonvesissä. Laskennan perusteella polyalumiinikloridin annostus olisi 66–107 g/m³. Arvio käsiteltävän veden jäännösalkaliteetista 66 g/m³ annostuksella olisi 0,17 mmol/l. Mikäli käsiteltäisiin vain syvyysvyöhyke 5–15 m eikä koko vesimassaa tällä annostusmäärällä, arvio veden jäännösalkaliteetista olisi 0,42 mmol/l. Annostus 107 g/m³ ei olisi kertakäsittelynä mahdollinen, sillä arvion mukaan se kuluttaisi käsiteltävästä vedestä kaiken alkaliteetin eli puskurikyvyn. Jos suuremmalla annostuksella käsiteltäisiin vain syvyysvyöhyke 5–15 m eikä koko vesimassaa tällä annostusmäärällä, arvio veden jäännösalkaliteetista olisi 0,33 mmol/l. Arvio veden kloridipitoisuudesta käsitellyn jälkeen olisi 12,6 mg/l (PAX-XL100 annostus 66 mg/l) ja 15,8 (PAX-XL100 annostus 107 mg/l).

Taulukossa 3-4 on esitetty eri laskentamenetelmillä arvioidut kemikaaliannostukset, arvio jäännösalkaliteetista huomioiden kemikaalin kuluttama alkaliteetti ja arvio kloridipitoisuudesta.

Taulukko 3-4 Eri laskentamenetelmillä arvioidut kemikaaliannostukset ja jäännösalkaliteettiarvot sekä arvio kloridipitoisuudesta.

Laskenta-peruste	Sedimentin mobiili-P (3cm)	Sedimentin mobiili-P (15cm)	Vesipatsaan kok-P (min)	Vesipatsaan kok-P (max)	Alkaliteetti (min)	TOC-pitoisuus (min)	TOC-pitoisuus (max)
Alumiiniannostus (g/m ³)	10	48	0,2	0,3	5	6	10
Polyalumiinikloridin (PAX-XL100) annostus (g/m ³)	105	516	2,5	3	56	66	107
Jäännösalkaliteetti (mmol/l)	0,33	-0,56	0,55	0,54	0,44	0,42	0,33
Kloridipitoisuus (mg/l)	15,6	20,5-29,2	8	8,2	11,8	12,6	15,8
Huomioita	Antaa arvion mahdollisesta kertaannostuksen määrästä	Annostus kertakäsittelynä ei mahdollinen	Aliarvioi tarvittavan kemikaaliannostuksen	Aliarvioi tarvittavan kemikaaliannostuksen	Antaa arvion mahdollisesta kertaannostuksen määrästä	Antaa arvion mahdollisesta kertaannostuksen määrästä	Antaa arvion mahdollisesta kertaannostuksen määrästä

Phoslock

Phoslockin annosmäärä arvioitiin materiaalitoimittajan ilmoittaman PhosLock: fosfori -suhteella 1000 kg:11 kg perusteella. Laskennassa käytettiin fosforimääränä arvioitua sedimentin mobiiliin fosforin osuutta sedimenttikerroksien paksuuksilla 3 ja 15 cm ja koko järviältä pinta-alalla. Laskennan tulokset on esitetty taulukossa 3-5. Metallikoagulanteista poiketen Phoslock-käsittely voitaisiin toteuttaa kertakäsittelynä, sillä kemikaalitoimittaja ei ole ilmoittanut haitallisista vaikutuksista. Tosin liukaisen lantaanin mahdollisista pitoisuuksista eri kemikaalimäärillä pitäisi ensin saada varmuus.

Taulukko 3-5 Phoslockin annosmäärä perustuen Enonselän pinta-alaan.

Laskentaperuste	Fe-P / g/m ²	Pinta-ala / m ²	Mobiilin P:n määrä / kg	Phoslock / P-kilo	Phoslock / tn
Sedimentin mobiili-P (3 cm)	3,7	26 000 000	96 116	91	8 738
Sedimentin mobiili-P (15 cm)	18,5	26 000 000	480 578	91	43 689

Kustannusarvio

Kemikaalikäsittelyn kustannuksia arvioitiin tarvittavan kemikaalin osalta sedimentin mobiilin fosforipitoisuuden perusteella (tässä tapauksessa karkeasti vain Fe-P:n pitoisuuteen perustuen) lasketuille polyalumiinikloridin (PAX-XL100) kokonaisannostusmäärille 6 900 t (3 cm sedimenttikerros) ja 33600 t (15 cm sedimenttikerros) niin, että kertakäsittely olisi 3700 t (alkaliteetin perusteella laskettu kerta-annostusmäärä) ja käsittely toistettaisiin joka toinen vuosi eli 2 kertaa, kun kohteena on 3 cm sedimenttikerros tai 9–10 kertaa, kun kohteena on 15 cm sedimenttikerros.

Vertailuksi otettiin Phoslock, jolle myös arvioitiin tarvittava annos sedimentin rautaan sitoutuneen fosforimäärän perusteella. Koska Phoslock-käsittely on periaatteessa mahdollista toteuttaa kertakäsittelynä, arvioitiin kustannukset sekä 3 cm sedimenttikerroksen P-määrällä että 15 cm kerroksen P-määrällä.

Kummassakaan tapauksessa kustannusarvio ei sisällä kemikaalin levittämisen tmv. kustannuksia. Taulukossa 3-6on esitetty alustava kustannusarvio polyalumiinikloridille (PAX-XL100) nykyisen tiedon perusteella. Hinnassa ei oteta huomioon kemikaalin välivarastointia Vesijärven läheisyydessä. Välivarastointia pidetään kuitenkin tärkeänä kemikaalin nopean toimituksen ja lastin purkamisen sekä saatavuuden varmistamiseksi. Mikäli kemikaalin välivarasto on pienempi kuin 1000 t, on lupaviranomainen paikallinen pelastustoimi.

Taulukossa 3-7on esitetty alustava kustannusarvio Phoslockille nykyisen tiedon perusteella. Hinta sisältää ainoastaan kemikaalin hinnan eikä esim. toimituskustannuksia. Phoslock toimitetaan 1,050 t suursäkeissä ja suursäkin hinta määräytyy kokonaiskemikaalimäärän perusteella siten, että kokonaiskemikaalimäärän ollessa 44 000 t (15 cm sedimenttikerros) suursäkin hinta on 1 700 € alv 0 % ja kokonaiskemikaalimäärän ollessa 8 800 t (3 cm sedimenttikerros) suursäkin hinta on 2 000 € alv 0 %.

Taulukko 3-6 Polyalumiinikloridin kustannusarvio nykyisen tiedon perusteella.

Kemira PAX-XL 100 BULK	15 cm sedimenttikerroksen perusteella	3 cm sedimenttiker- roksen perusteella
Kemikaalin määrä (t/käsittely)	3 700	3 700
Käsittelyjen määrä	9–10	2
Kemikaalin kokonaismäärä (t)	33 600	6 900
Hinta toimitettuna (€/t alv 0 %)	250	250
Hinta toimitettuna/käsittely (€ alv 0 %)	925 000	925 000
Kokonaishinta toimitettuna (€ alv 0 %)	8 400 000	1 725 000

Taulukko 3-7 PhosLockin kustannusarvio nykyisen tiedon perusteella.

Phoslock	15 cm sedimenttikerroksen perusteella	3 cm sedimenttiker- roksen perusteella
Kemikaalin kokonaismäärä (t)	44 000	8 800
Kemikaalia suursäkissä (t)	1,05	1,05
Kemikaalin hinta (€ alv 0 % /suursäkki) ilman toimituskuluja	1 700	2 000
Kemikaalin kokonaishinta (€ alv 0 %) ilman toimituskuluja	71 239 000	16 762 000

3.7 Kemikaalikäsittelyyn liittyvät riskit

Polyalumiinikloridikäsittelyn merkittävin riski vesiekosysteemin eliöiden kannalta on veden alkaliteetin kulutus ja mahdollinen pH:n lasku. Alhainen pH häiritsee mm. kalojen lisääntymistä ja lisää myrkyllisten raskasmetallien liukenemista veteen ja akkumuloitumista eliöstöön. Alhaisessa pH:ssa alumiini voi sakkautua kalojen kiduksiin ja vaikeuttaa hapensaantia. Veden pH:n laskun lisäksi polyalumiinikloridikäsittelyssä muodostuvat mikroflokkit voivat vaikuttaa eläinplanktonyhteisöön häiritsemällä mm. vesikirppujen ravinnonsaantia. Myös kloridipitoisuuksien nousu voi aiheuttaa maakean veden eliöstölle ongelmia noustessaan lajien toleranssirajojen yli. Monet sisävesien lajit tosin elävät myös murtovedessä, joten kloridipitoisuuksien ei oleteta nousevan käsittelyn johdosta eliöille haitalliselle tasolle.

PhosLock sisältää lantaania, jolla on liukoisena myrkyllisiä vaikutuksia eliöstölle (eläinplankton, pohjaeläimet, kalat). Toisaalta PhosLockia käytettäessä lantaani ei juuri esiinny liukoisena, joten sen haitalliset vaikutukset vähenevät selvästi. Tehtyjen toksisuustestien tulokset vaihtelevat riippuen siitä, millaisilla lantaania sisältävillä yhdisteillä ne on tehty (mm. Herrmann ym 2016). Toisaalta liukoisellakin lantaanilla tehdyissä kokeissa on saatu samoilla eliöryhmillä eroavia tuloksia (Spears ym. 2013). Koska esimerkiksi veden alkaliteetilla ja DOC-pitoisuudella voi olla vaikutusta lantaanin käyttäytymiselle ja vaikutuksille, olisi liukoisen lantaanin pitoisuuksia arvioitava/testattava kohdejärven olosuhteissa, kun tarvittavat annostelumäärät on sisäisen kuormituksen potentiaalin perusteella määritetty. Joitain lyhytaikaisia haitallisia vaikutuksia PhosLock-käsittelyjen yhteydessä on havaittu esimerkiksi eläinplanktonin ja vesihyönteisten kohdalla, ja ne on tavallisesti liitetty samassa yhteydessä käytetyn toisen kemikaalin (esim. FeCl_3 ja PAC) ja PhosLockin yhteisvaikutuksiin (mm. saviaineksen flokkiutuminen ja vesikirppujen laidunnuksen vaikeutuminen) (Van Oosterhout & Lüring 2011). Yleisesti liukoisen lantaanin pitoisuudet ovat jääneet selvästi eliöille haitallisten tasojen alle ja PhosLockia käytettäessä ei ole havaittu negatiivisia vaikutuksia ekosysteemeille pitkäaikaisseurantojen perusteella (mm. Spears ym. 2016, Waajen ym. 2016a, b; 2017a, b).

Oikea kemikaaliannostuksen mitoitus on ensiarvoisen tärkeää, jotta yliannostuksella ei suotta rasitettaisi kohdevesistön eliöstöä. Mitoituksen edellytyksenä on sedimentin mobiiliin fosforin varantojen ja potentiaalisen sisäisen kuormituksen selvittäminen. Ennen tätä ei voida määrittää fosforivarantojen pitkäaikaiseen sidontaan tarvittavaa kemikaalimäärää eikä täten myöskään arvioida käsittelyn mahdollisia haitallisia vaikutuksia kokonaisuudessaan (mm. alkaliteetin kulutus, pH:n lasku, kloridin tai liukoisen lantaanin pitoisuus käsittelyn jälkeen)

Vesistöjen kemiallinen käsittely on kallista kaikki kustannukset huomioiden (mm. itse kemikaali, kuljetus- ja varastointikustannukset, käsittelyn suorittaminen, seuranta), joten tämänkin kannalta oikea mitoitus on tärkeässä asemassa. Toisaalta, jos käsittely on alimitoitettu suhteessa sedimentin mobiiliin fosforin määrään tai ei kohdennu oikeille alueille (Enonselällä matalat alueet ja transportaatioalueet), voivat kustannukset olla korkeita, mutta pitkäaikaisia vaikutuksia ei saavuteta.

Enonselän ollessa kyseessä on tärkeää ottaa huomioon myös pohjavesiasiat, sillä järvioltaasta suotautuu suuria määriä vettä Salpausselän suuntaan ja Jalkarannan alueella on tärkeä vedenotamo. Polyalumiinikloridia käytettäessä tulisi selvittää kloridipitoisuuksien nousua ja kloridin mahdollista kulkeutumista pohjaveteen esimerkiksi mallintamalla. Riskin pienentämiseksi kemikaaliannostuksen oikea mitoitus on tärkeää, ettei suotta nosteta kloridipitoisuuksia. Toisaalta sedimentin mobiiliin fosforin sidonta voi vaatia niin suuria kemikaalimääriä, ettei se pohjaveden näkökulmasta ole mahdollista kloridipitoisuuksien nousun vuoksi. PhosLockin osalta tärkeää olisi mallintaa lantaanin mahdollinen kulkeutuminen, kun tarvittava kemikaalimäärä on saatu tarkemmin määritettyä.

Kemikaalin kuljetuksessa, käsittelyssä ja varastoimisessa tulee ottaa huomioon kemikaaliturvallisuustekijät kemikaalista riippuen. Varaston sijainnilla on merkitystä logistiikan kustannuksiin. Suurin kerralla toimitettava erä on täysperävaunukuorma (40–50 t), joka on myös kustannustehokain toimituserä. Tärkeää on myös kemikaalin saatavuuden eli tuotantokapasiteetin varmistaminen.

4. Johtopäätökset ja toimenpide-ehdotukset

Tähän lukuun on kerätty tiivistetysti raportin päätulokset ja niihin pohjautuvat toimenpide-ehdotukset perusteluineen.

Sisäisen kuormituksen arviot perustuen vuoden 2009 vesipatsaan pitoisuusmuutoksiin syvyysvyöhykkeittäin:

Alla esitetyt fosforivuot ja vesipatsaan fosforisisällön määrät sekä muutokset perustuvat kevään alhaisimman ja kerrostuneisuuskauden suurimman pitoisuuden eroon. Kevään/alkukesän kokonaisfosforipitoisuus oli noin 17–18 µg/l, joka vastaa ekologisen luokittelun hyvän ja tyydyttävän luokkarajaa.

Fosforivuot ja vesipatsaan fosforisisältö

- o 0–10 m: 0,83 mg/m² d (jopa 7,11 mg/m² d kesäkuussa 2015)
 - vesipatsaan fosforisisällön nousu oli suurimmillaan noin 2500 kg (kesäkuussa 2015 noin 4500 kg)
 - kerroksen koko fosforisisältö tällöin n. 5250 kg (kesäkuussa 2015 n. 7250 kg)
- o 10–20 m 2,86 mg/m² d
 - fosforisisällön nousu oli suurimmillaan noin 940 kg
 - kerroksen koko fosforisisältö tällöin n. 1300 kg
- o 20–30 m: 4,34 mg/m² d
 - fosforisisällön nousu oli suurimmillaan noin 330 kg
 - kerroksen koko fosforisisältö tällöin n. 370 kg

Syvännealueiden syvien sedimenttien (40-60 cm) vaikutus sisäiseen kuormitukseen läpi vuoden (Jilbert ym. 2020):

- o Syvyysalue > 10 m: 0,87 mg/m² d
- o Syvännealueiden syvien sedimenttien fosforivuo laskettuna koko Enonselän pinta-alueelle: 0,19 mg/m² d
- o Olosuhteet ovat läpi vuoden syvällä sedimentissä samankaltaiset, joten yllä mainittujen kuormituslukujen voidaan olettaa pätevän ympäri vuoden.

Ulkoinen kuormitus Enonselällä (vuosien 2009–2011 ja 2016 arviot): 0,23-0,45 mg/m² d

- o Vaikka ulkoinen kuormitus tulee järveen enimmäkseen korkeiden valuntojen aikaan keväällä ja syksyllä eikä suoraan vaikuta vesipatsaan ravinnepitoisuuksien nousuun kerrostuneisuusajankana, tuo se kuitenkin järvivaltaiseen vuosittain merkittävän määrän fosforia, josta osa jää aina sisäiseen kiertoon.

Merkittävät alueet

- o Päälysveden pitoisuuksien kannalta matalat alueet ja transportaatiovyöhyke ovat merkittävimpiä sisäisenkuormituksen lähteitä, kerrostuneisuuskauden loppupuolella ja sen purkauksessa myös syvänteiden sedimenteistä vapautunut fosfori on merkittävässä asemassa

Puuttuva tieto

- o Enonselän sedimentin mobiilin fosforin määrän kattava selvittäminen alueellisesti ja ajallisesti on tarpeellista
 - NH₄-Cl-P, Fe-P, ja tuore org.-P määrä mitattava aktiivisesti fosforia vapauttavassa kerroksessa ja määritettävä huokosvesiprofiilit syvyysvyöhykkeittäin avovesikaudella (PO₄-P, liukoinen Fe, Al, Mn, sulfaatti)
 - Vaikuttaa arvioon sisäisen kuormituksen potentiaalista, kemikaaliannoksen määrästä ja käsittelyn kestosta
- o Huokosveden fosfaattipitoisuudet ja diffuusiolaskut avovesikaudella eri syvyysvyöhykkeillä tarkentavat sisäisen kuormituksen alueellisia arvioita. Lisäselvitykset voitaisiin toteuttaa esim. seuraavilla alueilla
 - syvyysvyöhykkeet 5-30 m, 5 näytteenottopistettä, n. kuusi näytteenottokertaa avovesikaudella

- sedimenttiprofiilit n. 0-30 cm (syvimmissä syvänteissä mahdollisesti 60 cm)

Tarvittavat lisäselvitykset/mallinnukset

- Lisäkokeet sedimentillä/vedellä, syvännealueella:
 - Saostuskoe kohteen vedellä laboratoriossa valitulla kemikaalilla: flokin muodostuminen ja pH:n muutokset
 - Valitun kemikaalin vaikutuksen mittaaminen kohteen sedimentillä (eri syvyysvyöhykkeet). Laboratoriokokeiden lisäksi transektikoe valitulla kemikaalilla syvännealueella
 - esim. 5-30 m syvyysvyöhykkeelle n. 5 näytteenottopistettä, joista seurataan käsittelyn jälkeistä sedimenttikemiaa, lähinnä fosforin sitoutumista Al- ja Fe-jakeisiin
- Mallinnukset (ennen järvessä tehtäviä kokeita)
 - Valitun kemikaalin lisäämisen vaikutuksen arviointi mallintamalla, esim. My-Lake-malli
 - Pohjavesialueiden huomiointi, valitun kemikaalin suojojen kulkeutumisen mallintaminen

Kemikaalivaihtoehdot

- Vesistökuunnostuksissa yleisesti käytetty polyalumiinikloridi on kirjallisuustarkastelun perusteella suositeltavin vaihtoehto.
- Polyalumiinikloridin etuna on sen muita metallikoagulantteja vähäisempi vaikutus käsiteltävän veden alkaliteettiin ja siten myös vesiekosysteemiin.
- Polyalumiinikloridin haittana on veden kloridipitoisuuden lisääntyminen. Tämä on erityisesti otettava huomioon pitkäviipymäisissä järvissä, mikäli kemiallinen käsittely toistettaisiin useana peräkkäisenä vuotena.
- Phoslockin etuna on sen metallikoagulantteja vähäisempi vaikutus käsiteltävän veden alkaliteettiin ja pH:hon.
- Phoslockilla tehdyistä käsittelyistä on vielä vähän kokemusta Suomessa.
- Liukoisien lantaanin pitoisuuksista voidaan saada hyvä arvio vasta, kun arvio tarvittavasta kemikaalimäärästä saadaan tarkennettua lisäselvitysten myötä.

Arvio kemikaalin kulutuksesta ja kustannuslaskelma (polymalumiinikloridi ja PhosLock)

Polyalumiinikloridi

- Huserin ym. (2016) monimuuttujaregressiomallin perusteella: 20 g Al/m², käsittelyn vaikutus noin 7 vuotta. Arvio ei perustu mobiilin fosforin määrään sedimentissä.
- Vain Fe-P (≈mobiili-P) -pitoisuuksiin (0,47-0,93 mg/g syvyyksillä 7-14 m) perustuva arvio tarvittavasta kemikaalimäärästä, kun tarvittavan alumiinin määrä suhteessa mobiiliin P:n määrään 11:1 (massasuhde)
 - käsiteltävä mobiili-P 0-3 cm syvyydellä sedimentissä: 21-41 g Al/m². Eri syvyysvyöhykkeiden Fe-P pitoisuuksien perusteella laskettu pinta-alapainotettu PAX-XL100 kokonaisannostusmäärä 6 900 t, jonka hinta-arvio 1 725 000 € alv. 0 %.
 - käsiteltävä mobiili-P 0-15 cm syvyydellä sedimentissä: 103-203 g Al/m². Eri syvyysvyöhykkeiden Fe-P pitoisuuksien perusteella laskettu pinta-alapainotettu PAX-XL100 kokonaisannostusmäärä 33 600 t, jonka hinta-arvio 8 400 000 € alv. 0 %.
 - PAX-XL100 kerta-annostusmäärä (alkaliteetin perusteella) 3 700 t
- Käsittely, jolla lyhytaikainen, yhden kesäkauden sisäisen kuormituksen sitova vaikutus:
 - 2500-4500 kg fosforimäärän sitominen, joka pitäisi fosforipitoisuuden alkukeseän tasolla n. 18 µg/l: PAX-XL100 annostusmäärä 296-533 t. Tälle annostusmäärälle ei todennäköisesti päde annettu hinta-arvio (€/t alv.0 %), koska annostusmäärä on huomattavasti pienempi kuin taulukossa 3-6 esitetty ja kemikaaliltilaus olisi määrältään pienempi.

Phoslock

- o Käsiteltävä mobiili-P 0-3 cm syvyydellä sedimentissä: PhosLock annostusmäärä 8 738 t (1000 kg PhosLock / 11 kg fosforia), jonka hinta-arvio 16 762 000 € alv. 0 % ilman toimituskustannuksia.
- o Käsiteltävä mobiili-P 0-15 cm syvyydellä sedimentissä: PhosLock annostusmäärä 43 689 t, jonka hinta-arvio 71 239 000 € alv. 0 % ilman toimituskustannuksia.
- o yhden kesäkauden sisäisen kuormituksen, 2500-4500 kg fosforimäärän sitominen: 227-409 t, jonka hinta-arvio 476 000-857 000 € alv. 0 % ilman toimituskustannuksia.

Toimintaehdotukset, joilla pyritään kemikaalimäärän oikeaan mitoitukseen, ekologisten vaikutusten minimointiin ja hyvän seurannan varmistamiseen

- o Sedimentin mobiilin fosforin varantojen määrittäminen ja kemikaalikäsittelyn mitoitus sen mukaisesti on ensiarvoisen tärkeää.
- o Kemikaalikäsittelyn vaikutusten (P-pitoisuus, Chl-a pitoisuus, vaikutuksen kesto) mallintaminen MyLake-mallilla, sekä polyalumiinikloridin tapauksessa kloridin kulkeutumisen mallintaminen tai Phoslockin tapauksessa liukoisen lantaanin pitoisuuksien arviointi.
- o Laboratoriokokeet Enonselän sedimentillä ja vedellä:
 - sedimentin sidontakapasiteetin muutoksen määrittäminen, mikroflokkien muodostuminen vedessä ja alkaliteetin muutokset polyalumiinikloridin kohdalla
 - Phoslockin osalta lisäksi käsittelyn vaikutus liukoiseen La-pitoisuuteen Enonselän alkaliteetissa ja DOC pitoisuudessa. La-pitoisuutta voidaan arvioida tarkemmin vasta, kun annostus on määritetty todellisen mobiilin fosforimäärän perusteella.
- o Mikäli edellä mainittujen toimenpiteiden jälkeen kemiallinen käsittely on todettu mahdolliseksi toteuttaa tavoitteiden ja riskien puolesta sekä taloudellisesta näkökulmasta, järven käsittely kannattaisi aloittaa syvänealueiden reunoilta kerrostuneisuusaikaan: ensin esimerkiksi yhden syvänteen reuna-alueiden käsittely, ns. transektiokoe jossa seurataan sedimentin sidontakapasiteettia muutamalla näytteenotolla ennen käsittelyä ja sen jälkeen.
- o Jatkossa järvioltaan käsittely kannattaisi toteuttaa vain osittain yhtenä vuotena: toistuvat käsittelyt pitkällä aikavälillä esimerkiksi joka toinen vuosi. Kohdealueena n. 5-15 m syvät alueet.
- o Pienempi toistuvasti tehty käsittely voi johtaa tehokkaampaan fosforin pidättymiseen kemikaalimassaa kohden ja näin ollen pienempään tarvittavaan kemikaalin kokonaismäärään ja kustannuksiin.
- o Pienempi toistuvasti tehty käsittely mahdollistaa hyvän vesikemian ja sekä eliöstön seurannan ja auttaa välttämään negatiivisia vaikutuksia, kuten alkaliteetin ja pH:n laskua (polyamiinikloridi) tai liukoisen lantaanin haitallisten pitoisuuksien esiintymistä.
- o Kemikaalin levitysmenetelmät:
 - Sekä polyalumiinikloridi että PhosLock levitetään yleisesti vesipatsaaseen. Annostuksen mitoitus tehdään sedimentin mobiilin fosforin perusteella, eikä valittu levitysmenetelmä sinänsä vaikuta kokonaisannostukseen. Toki polyalumiinikloridin kohdalla veden alkaliteetti rajoittaa kerta-annostuksen määrää.
 - Koska sisäinen kuormitus on peräisin sedimentistä ja juuri tähän ravinnevarastoon pyritään vaikuttamaan, olisi pohjanläheisen veden käsittely mahdollisesti paras vaihtoehto, mikäli tämä on teknisesti ja flokinmuodostuksen kannalta mahdollista. Tällä olisi todennäköisesti pienin vaikutus alkaliteettiin ja näin ollen järven eliöstölle.
 - Järven eliöstön kannalta paras levitysjankkohta olisi syksyllä. Jos levitys tehtäisiin kesällä, niin voisi olla turvallisinta käsitellä vain transportaatioalueita ja harppauskerroksen alapuolisia alueita.
 - Kemikaalilevityksen teknisen toteutuksen mahdollisuuksia tulisi tiedustella käsittelyä tekevilta tahoilta siinä vaiheessa, kun oikea annostus pystytään tarkemmin arvioimaan.

5. Lähteet

- Álvarez-Manzaneda, I., Baun, Anders, Cruz-Pizarro, L, de Vicente, I. 2019. Ecotoxicity of novel phosphorus adsorbents used for lake restoration. *Chemosphere* 222: 469-478.
- Bańkowska-Sobzak, A., Blazejczyk, A., Eiche, E., Fischer, U. Popek; Z. 2020. Phosphorus inactivation in lake sediments using calcite materials and controlled resuspension – mechanism and efficiency. *Minerals*, 10, 223.
- Bengtsson L. & M. Enell, 1990. Chemical analysis. In Berglund, B. (ed), *Handbook of Holocene palaeoecology and palaeohydrology* J Wiley & Sons, New York, 423–448.
- Blomqvist, S. 2011. Förbättra fosforbindningen i östersjöns botten. *Kemivärlden biotech med kemisk tidskrift*. Nr 5.
- Boström, B., M. Jansson & C. Forsberg, 1982. Phosphorus release from lake sediments. *Archiv für Hydrobiologie – Beiheft Ergebnisse der Limnologie* 18: 5–59.
- de Vicente, I., Jensen H.S., Andersen, F.Ø. 2008. Factors affecting phosphate adsorption to aluminum in lake water: Implications for lake restoration. *Science of the total environment* 389: 29-36.
- Edzwald, J.K. 2010 *Water quality and treatment a handbook on drinking water*. McGraw Hill.
- Evans, R.D. 1994. Empirical evidence of the importance of sediment resuspension in lakes. *Hydrobiologia* 284:5–12.
- Heikkinen, K., Alasaarela, E. 1988. *Happamoituneiden vesistöjen neutralointi. Vesi- ja ympäristöhallitus*, Helsinki.
- Herrmann, H., Nolde, J., Berger, S., Heise, S., 2016. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124, 213–238. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2015.09.033>
- Hieltjes, A. & L. Lijklema, 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality* 9: 405–407.
- Horppila, J., Niemistö, J. ja Silvonen, S. 2016. *Vesijärven sisäisen fosforikuormituksen kehitys hapatuksen aikana*. Helsingin yliopisto, Ympäristötieteiden laitos Tutkimusraportti, s. 17.
- Horppila, J., H. Peltonen, T. Malinen, E. Luokkanen & T. Kairesalo, 1998. Top-down or bottom-up effects by fish: Issues of concern in biomanipulation of lakes. *Restoration Ecology* 6: 20–28.
- Huser, B. J., S. Egemose, H. Harper, M. Hupfer, H. Jensen, K. M. Pilgrim, K. Reitzel, E. Rydin & M. Futter, 2016. Longevity and effectiveness of aluminum addition to reduce sediment phosphorus release and restore lake water quality. *Water Research* 97: 122-132.
- Huser, B. 2012. Variability in phosphorus binding by aluminum in alum treated lakes explained by lake morphology and aluminum dose. *Water Research* 46: 4697-4704.
- Hämäläinen, J. 2018. *Vesijärven sedimenttitutkimukset kaikeluotaamalla 2018*. Geologian Tutkimuskeskus (GTK). s. 8.
- Jensen, H.S., Ritzel, K. & Egemose, S. 2015. Evaluation of aluminum treatment efficiency on water quality and internal phosphorus cycling in six Danish lakes. *Hydrobiologia* 751: 189–199.
- Jilbert, T., Jokinen, S., Saarinen, T., Mattus-Kumpunen, U., Simojoki, A., Saarni, S. Sarianna, S. Niemistö, J. Horppila J. 2020. Impacts of a deep reactive layer on sedimentary phosphorus dynamics in a boreal lake recovering from eutrophication. *Hydrobiologia*, 847:4401–4423, <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04289-9>.

- Kauppinen, E. 2015. Vesi-Eko Oy, Vesijärven Mixox-hapetus vuonna 2015, vuosiraportti. s 15, liitteet 3 kpl.
- Lehmijoki, A. 2015. Työtjärven kunnostussuunnitelma. Päijät-Hämeen Vesijärvisäätiö.
- Markelov et al. 2019: Coupling Water Column and Sediment Biogeochemical Dynamics: Modeling Internal Phosphorus Loading Climate Change Responses, and Mitigation Measures in Lake Vansjø, Norway. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, DOI: 10.1029/2019JG005254
- Mattus-Kumpunen, U. 2015. Turun yliopisto, Pro Gradu -tutkielma, The phosphorus profile of the sediments in different basins of Lake Vesijärvi. s. 57.
- Niemistö, J., Silvonen, S. and Horppila, J. (2019). Effects of hypolimnetic aeration on the quantity and quality of settling material in a eutrophied dimictic lake, *Hydrobiologia*, DOI: 10.1007/s10750-019-04160-6.
- Reitzel, K., Hansen, J., Andersen, F.O., Hansen, K.S., Jensen, H.S., 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environmental Science & Technology* 39 (11): 4134-4140.
- Saggio A. & Imberger J. 2001. Mixing and turbulent fluxes in the metalimnion of a stratified lake. *Limnology and Oceanography* 46: 392–409.
- Salonen, K., Sarvala, J., Horppila, J., Keto, J., Malin, I., Malinen, T., Niemistö, J., Ruuhijärvi, J. (2020). Development of Lake Vesijärvi through four decades of remediation efforts. *Hydrobiologia*, 847: 4601–4619. <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04338-3>
- Sarvilinna, A., Sammalkorpi, I. 2010. Rehevöityneen järven kunnostus ja hoito. Suomen ympäristökeskus, Helsinki.
- Schütz, J., Rydin, E. & Huser B. J. 2017. A newly developed injection method for aluminum treatment in eutrophic lakes: Effects on water quality and phosphorus binding efficiency Lake and Reservoir Management, 33:2, 152-162, DOI: 10.1080/10402381.2017.1318418
- Spears, B.M., Mackay, E.B., Yasserli, S., Gunn, I.D.M., Waters, K.E., Andrews, C., Cole, S., de Ville, M., Kelly, A., Meis, S., Moore, A.L., Nürnberg, G.K., van Oosterhout, F., Pitt, J.-A., Madgwick, G., Woods, H.J., Lürling, M., 2016. A meta-analysis of water quality and aquatic macrophyte responses in 18 lakes treated with lanthanum modified bentonite (PHOSLOCK®). *Water Res.* 97, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.020>
- Spears, Bryan M., Lürling, M., Yasserli, S., Castro-Castellon, A.T., Gibbs, M., Meis, S., McDonald, C., McIntosh, J., Sleep, D., van Oosterhout, F., 2013. Lake responses following lanthanum-modified bentonite clay (Phoslock®) application: an analysis of water column lanthanum data from 16 case study lakes. *Water Res.* 47, 5930–42. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.016>
- Su, L., Zhong, C., Gan, L., He, X., Yu, J., Zhang, X., Liu, Z. Effects of lanthanum modified bentonite and polyaluminium chloride on the environmental variables in the water and sediment phosphorus form in lake Yanglan, China. *Water* 2021, 13, 1947. <https://doi.org/10.3390/w13141947>
- Ulvi, T., Lakso, E. 2005. Järvien kunnostus. Edita Prima Oy, Helsinki.
- Van Oosterhout, F., Lürling, M., 2011. Effects of the novel “Flock & Lock” lake restoration technique on *Daphnia* in Lake Rauwbraken (The Netherlands). *J. Plankton Res.* 33, 255–263. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbq092>
- Virtanen, L. 2021. Kemikaloinnin kehittäminen rehevöityneiden järvien kunnostusmenetelmänä. Diplomityö, LUT.

Waajen, G., Pauwels, M., Lürling, M., 2017a. Effects of combined flocculant – Lanthanum modified bentonite treatment on aquatic macroinvertebrate fauna. *Water Res.* 122, 183–193. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.05.075>

Waajen, G., van Oosterhout, F., Douglas, G., Lürling, M., 2016a. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant – Lanthanum modified bentonite treatment. *Water Res.* 97, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.034>

Waajen, G., Pauwels, M., Lürling, M., 2017a. Effects of combined flocculant – Lanthanum modified bentonite treatment on aquatic macroinvertebrate fauna. *Water Res.* 122, 183–193. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2017.05.075>

Waajen, G., van Oosterhout, F., Lürling, M., 2017b. Bio-accumulation of lanthanum from lanthanum modified bentonite treatments in lake restoration. *Environ. Pollut.* 230, 911–918. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.046>

Waajen, G., van Oosterhout, F., Douglas, G., Lürling, M., 2016a. Management of eutrophication in Lake De Kuil (The Netherlands) using combined flocculant – Lanthanum modified bentonite treatment. *Water Res.* 97, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.034>

Waajen, G., van Oosterhout, F., Douglas, G., Lürling, M., 2016b. Geo-engineering experiments in two urban ponds to control eutrophication. *Water Res.* 97, 69–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.070>