



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Nautajärven rauta- ja mangaanisaostumat

Tutkimus keskiholoseenin aikaisesta saostumisprosessista

Marcus Petäjä

Geologia (maaperägeologia)

Pro gradu -tutkielma

Laajuus: 30 op

14.8.2025

Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Pro gradu -tutkielma

Pääaine: Geologia

Tekijä(t): Marcus Petäjä

Otsikko: Nautajärven rauta- ja mangaanisaostumat - Tutkimus keskioholoseenin aikaisesta saostumisprosessista

Ohjaaja(t): Antti Ojala ja Eila Hietaharju

Sivumäärä: 117 sivua + liitteet 7 sivua

Päivämäärä: 14.8.2025

Tutkimuksessa pyritään selvittämään Pirkanmaan Orivedellä sijaitsevan Nautajärven lustoissa olevien, poikkeuksellisen suuria rauta- ja mangaaniesiintymien kerrostumis-, saostumis-, syntyprosesseja vuosien 3 088 ja 3 300 eaa. välillä. Tutkimuksessa käytetään Nautajärvestä vuonna 2013 kairattuja lustosedimenttisarjoja, jotka ulottuvat yli 355 cm syvyyteen. Nautajärveen kerrostuu klastis-biogeenisiä lustosedimenttejä. Tarkoituksena on myös tutkia, millaiset olosuhteet tuolloin ovat vallinneet varsinkin ilmaston osalta. Ilmasto on suurin yksittäinen tekijä klastis-biogeenisten lustojen muodostumisessa vaikuttaen suoraan talvien kestoon ja tätä myötä lumen ja valunnan määriin edelleen järven kemiallisiin olosuhteisiin ja lopulta lustojen kerrostumisolosuhteisiin.

Tutkimus toteutettiin käyttämällä μ XRF- ja tilastoanalyysijä jo valmiiksi valmistettuihin epoksinäytteisiin Nautajärven lustoista. Tutkimusmenetelmiin kuuluivat alkuaineiden suhteellisten pitoisuuksien määrittäminen, korrelaatio- ja regressioanalyysi sekä sedimenttisarjasta jo aiemmin julkaistun tutkimusaineiston käsittely. μ XRF-menetelmällä kerättiin alkuaineita koskevat tiedot ja tilastoanalyysillä käsiteltiin μ XRF:sta saatuja tietoja selvittämällä raudan ja mangaanin riippuvuussuhdetta muihin alkuaineisiin, viitteellisiä syy-seuraus-suhteita alkuaineiden alkuperästä sekä kerrostumista suhteessa hydrologiseen vuoden kiertoon.

Tulosten perusteella voidaan päätellä, että raudan ja mangaanin saostumista järven pohjasedimenttiin tapahtui lähes koko tutkimusjakson aikana ympärivuotisesti, suurin vaikuttaja oli ilmastolliset olosuhteet ja saostuminen tapahtui olemassa olevien geokemiallisten prosessien mukaisesti. Raudan ja mangaanin saostuminen järven pohjalle oli erityisen voimakasta vuosien 3088, 3061, 3093, 3120, 3167, 3200, 3243 ja 3300 eaa aikana, jolloin Nautajärven sedimenttisarjassa esiintyy voimakkaita Fe/Mn rikkaita laminaatioita sekä niistä koostuvia pallomaisia noduuleita.

Avainsanat: holoseeni, ilmastonmuutos, lustosedimentti, mangaani, meromiktia, Nautajärvi, rautasaostuma, sedimentti

Sisällysluettelo

1. Johdanto.....	5
2. Järven sedimentaatio.....	7
2.1. Sedimenttien koostumus ja luokittelu.....	7
2.2. Sedimentin litogeeniset partikkelit.....	11
2.3. Lustosedimentit.....	11
2.4. Fe ja Mn sedimentaatio.....	17
3. Tutkimusalue.....	26
3.1. Rannansiirtyminen.....	27
3.2. Hydrologia.....	28
3.3. Ilmasto ja kasvillisuus.....	34
3.4. Geologia.....	38
3.4.1. Kallioperä.....	38
3.4.2. Maaperä ja maapeitteen paksuus.....	39
3.5. Nautajärvi ja järvisedimenttikerrostumat.....	41
3.6. Ihmisen toiminta valuma-alueella.....	43
4. Menetelmät.....	45
4.1. Sedimenttien kairaaminen, esikäsittely ja kronologia.....	45
4.2. Sedimenttien epoksi-imeyttäminen.....	46
4.3. Röntgenfluoresenssimenetelmä.....	47
4.4. Röntgentiheys.....	48
4.5. SEM-EDS-kuvat.....	49
4.6. Tilastolliset menetelmät.....	50
5. Tulokset.....	51
5.1. Röntgenfluoresenssi- ja röntgentiheysmenetelmät.....	52
5.1.1. Horisontti Å4-Å7.....	54
5.1.2. Horisontti Å7-AA2.....	58
5.2. Tilastoanalyysi.....	62
5.2.1. Rauta ja mangaani.....	63
5.2.2. Rauta, mangaani ja magnesium.....	66
5.2.3. Rauta, mangaani ja pii.....	66
6. Keskustelu.....	68

6.1. Ilmastotekijät.....	69
6.1.1. Auringon ja maan kiertoradan muutokset.....	70
6.1.2. Merivirtojen muutokset.....	72
6.1.3. Holoseeniepookin ilmasto ja Nautajärven sedimentaatio	74
6.2. Sedimentaatiota ohjaavat tekijät ja Nautajärven sedimentin kerrostuminen....	76
6.2.1. Nautajärven lustorakenne ja valunnan merkitys.....	77
6.2.2. Mineraaliaineksen lähtökohdat	84
6.3. Nautajärven vesipatsaan kerrostuneisuus ja täyskierrot	86
6.3.1. Meromiktia.....	88
6.3.2. Raudan ja mangaanin saostuminen Nautajärnessä	91
6.4. Muutokset Nautajärven lustojen ominaispiirteissä ja paksuudessa.....	92
6.5. Mahdolliset virhetekijät.....	95
7. Loppupäätelmät ja yhteenveto.....	95
8. Kiitokset.....	98
Lähdeluettelo.....	99
Liitteet 1–4	

1. Johdanto

Vuosittain kerrostuneita sedimenttirakenteita eli laminoituneita lustokerrostumia löydetään yleensä holoseenin aikana syntyneistä järvistä. Näistä lustoista voidaan laskea luontainen kronologinen jatkumo, josta voidaan saada tarkasti ajoitettua tietoa vallinneista ilmasto-olosuhteista paleoympäristöissä (Zolitschka et al. 2015).

Etelä-Suomessa sijaitseva Nautajärvi sopii tällaiseen tutkimukseen hyvin. Järveen on muodostunut lustoja viimeisen 9 900 vuoden ajan. Tämä viittaa järven hypolimnionissa, eli sen vesimassan alimmassa kerroksessa, holoseenin aikana tapahtuneeseen jatkuvaan kausiluonteiseen hypoksiaan eli hapen hyvin alhaiseen määrään (Ojala ja Alenius 2005). Runsas raudan ja mangaanin satunnaiset saostumat sedimenttisekvenssissä viittaavat hienovaraiseen vaihteluun järven sedimentoitumisessa (Ojala et al. 2013), jotka mahdollisesti liittyvät hypolimneettisen järven hapen määrän ja vesipatsaan sekoittumisen kausivaihteluihin (Gälman et al. 2009, Neugebauer et al. 2022, Żarczyński et al. 2022). Näin ollen Nautajärvi on hyvä paikka tutkia myös järvivesien limnologisessa kierrossa tapahtuneita muutoksia holoseeniepookin aikana.

Nautajärven sedimenttisekvenssi tarjoaa mahdollisuuden tutkia järven happipitoisuuden ja vedenkierron muutoksia sekä mahdollisia tekijöitä kausiluonteisesta vuosittaiseen sedimenttiaineksen hajoamiseen. Nautajärven lustosekvenssin avulla voidaan pyrkiä parantamaan ymmärrystä järvivesien kiertoliikkeestä ja sedimentaatioon vaikuttaneista tekijöistä holoseenin lämpömaksimin (HTM - Holocene Thermal Maximum) aikana. HTM on hyvä analogia myös meneillään olevaan muutokseen ilmasto-olosuhteiden kautta. Järvien kiertoliikkeen vaihteluita ja luonnetta holoseeniepookin aikana voidaan tutkia paleoproksien, kuten lustojen ja niiden μ XRF-analyysien perusteella (Ojala ja Alenius 2005, Lincoln et al. 2025). Paleoproksien avulla voidaan myös arvioida mahdollisia syitä valuma-alueilla ja järvissä tapahtuvien, kiertoon liittyvien prosessien muutosten, osalta.

Tulevaisuutta kuvaavien ilmastoennusteiden perusteella ilmastonmuutoksella odotetaan olevan huomattava vaikutus boreaaliin (pohjoisiin) järviin, jolloin nykyistä korkeammat lämpötilat ja pidemmät kesäkaudet lisäävät järven vesipatsaan lämpökerrostumista sekä

järvivesien sekoittumisjärjestelmien muuttumista (Shatwell et al. 2019, Woolway ja Merchant 2019, Mesman et al. 2021, Woolway 2023). Tämä voi vaikuttaa järven hapettuneisuuteen ja trofiatasoon eli ravinteiden määrään järvessä (Wetzel 2001, Jansen et al. 2024). Tämä taas puolestaan vaikuttaa merkittävästi veden laatuun ja järvien biodiversiteettiin (Sarkkola et al. 2013, Taipale et al. 2016, Knoll et al. 2018, Krzeminski et al. 2019, Riise et al. 2023).

Tällä hetkellä on kuitenkin vielä vähän empiirisiä todisteita, joiden avulla voidaan luotettavasti ennustaa, miten boreaalisen järven kiertojärjestelmät reagoivat lämpimämpään ilmastoon. Näin ollen järvien olosuhteiden mahdollisia kynnyksarvoja ja mekanismeja, jotka voivat vaikuttaa näihin muutoksiin, on haastavaa täysin ymmärtää. Analysoimalla järvien aiempia reaktioita lämpimämpiin ilmasto-olosuhteisiin paleoproksien avulla voimme parantaa ymmärrystämme järvien ekosysteemien luonnollisista prosesseista ja luoda keinoja lieventää tulevia muutoksia.

Tämän tutkimuksen fokuksessa on holoseeniepookin lämpömaksimi (HTM), joka ajoittuu noin 5 000–3 000 eaa. (7–5 ka BP). Ajanjakso on viimeisin esiteollinen kausi, jolloin on ollut nykyistä lämpimämmät kesät pohjoisessa (Bova et al. 2021) ja tarjoaa siten analogian ymmärtää pohjoisten järvien reagointia lämpimämpiin ilmasto-olosuhteisiin. Sedimenttiaineistoihin perustuvien tulosten analysointi sekoitusjärjestelmän muutoksiin vaikuttaneiden tekijöiden määrittämiseksi on osoittautunut vaikeaksi, johtuen ensisijaisesti näytteenoton, sekä kronologian ja proksitietojen tarkkuuksien rajoituksista koskien järvivesien kiertoa (Mishra 2023).

Lustosedimentit ovatkin osoittautuneet hyviksi tiedon lähteiksi tämäntyyppisissä tutkimuksissa kolmesta syystä: (I) Luston säilyminen riippuu kausiluonteisesta sedimentoitumisasteesta, josta saadaan tietoa valuma-alueen ja vesipatsaan happipitoisuuksia mittaamalla (Zolitschka et al. 2015). Siksi luston rakenteen vaihteluilla voidaan rekonstruoida järvien vedenkierron muutoksia ja hypolimneettistä hapettumista (Dräger et al. 2017, Salminen et al. 2019). (II) Sellaisten sedimenttien geokemiallisen koostumuksen profiili, joissa on erityisesti redox-herkkien alkuaineita, kuten Fe, Mn ja S, voivat antaa tietoa hypolimneettisen hapetuksen ja vedenkierron vaihteluista ajan suhteen (Gälman et al. 2009, Dräger et al. 2016, Zarczynski et al. 2019). (III) Tarkat lustokronologiat mahdollistavat proksitietoihin perustuvan rekonstruoinnin sekä vankat

alueelliset vertailut muihin hyvin ajoitettuihin ympäristö- ja ilmastoarkistoihin. Tämä edesauttaa tutkimuksia, joissa selvitetään, reagoivatko järven vesikierron vaihtelut ja hypolimneettinen hapetus järvessä tapahtuviin paikallisiin prosesseihin, tai voivatko ne olla yhteneväisiä ilmastonvaihtelun kanssa.

Tämä työ perustuu Nautajärven sedimenttisarjaan, jonka avulla tutkitaan veden kiertoliikkeeseen ja valuntaan liittyviä kausittaisia vaihteluita sekä ja ilmaston kehitystä pohjoisella boreaalisella vyöhykkeellä keskiholoseenin aikana. Nautajärven sedimentti toimii eräänlaisena luonnon valuntatapahtumien arkistona, koska siitä kerätyt ja kerättävät tiedot auttavat ymmärtämään valunnan ja ilmastonvälistä yhteyttä pitkällä aikavälillä. Tutkimuksen tavoitteena on kuvata Fe ja Mn saostumia osana klastis-biogeenisten lustojen muodostumisprosessia. Tutkimuksessa kerätään tietoa mm. mihin vuodenaikoihin saostuminen tapahtuu, miten saostuminen tapahtuu, sekä erityisesti mitä saostumat kertovat ympäristön- ja ilmastonmuutoksesta kyseisellä ajanjaksolla. Tulokset toimivat näin ollen myös yhtenä vertauspisteinä muille järvilustotutkimuksille Suomessa ja Fennoskandiassa. Lopuksi pyritään löytämään selityksiä tulevaisuuden lämpenemisskenaarioille pohtimalla, miten Nautajärven järviveden kiertodynamiikan pohjalta voidaan luoda ennusteita siitä, kuinka pohjoiset järvet tulevat reagoimaan tulevaisuudessa tapahtuvaan ilmastonlämpenemiseen.

2. Järvien sedimentaatio

Hiekka ja muta ovat järvisedimenttien yleisimpiä komponentteja. Kuitenkin lähes mikä tahansa muut sedimentit voivat kerääntyä lakustriinisiin ympäristöihin kuten kalkkikivet, evaporiitit ja orgaaniset materiaalit. Järvessä elävät kasvit ja eläimet voivat myös säilyä fossiileina järvisedimenteissä. Sedimenttejä voidaan luokitella eri tavoin tilanteesta ja /tai tutkimustavoitteesta riippuen. Alla on kaksi tyypillistä tapaa, joissa sedimenttien koostumusta ja kulkeutumistapaa käytetään luokittelun perusteina.

2.1. Sedimenttien koostumus ja luokittelu

Syntyvän perusteella järvisedimentit voidaan luokitella koostumukseltaan (I) klastisiksi, (II) biogeenisiksi ja (III) autigeenisiksi sedimenteiksi (Håkanson ja Jansson

1983). (I) Klastinen eli detritaalinen ja minerogeeninen sedimentti, johon kulkeutuu muualta tulevia silikaattirikkaita klastisia hiukkasia joko valunnan, rinteistä irtoavan aineksen tai ilmakehän kerrostamismekanismien, kuten hiekkapölyn ja vulkaanisen tuhkan mukana. (II) Biogeeninen sedimentti, joka syntyy orgaanisen aineksen tuotannosta ja biomineralisaatiosta, jonka sisässä jotkut eliöt muodostavat järven vesimassaan ja valuma-alueelle biogeenisestä piidioksidista eli opaalista tai karbonaateista koostuvia luurankoja, jotka ovat puolestaan epäorgaanisia. Eliöiden kuoltua niiden biomassasta kulkeutuu tyypillisesti ns. mikrobisilmukan läpi, jossa suurin osa orgaanisesta aineksesta hapettuu metabolisesti eli uudelleenmineralisoituu. Vain pieni määrä orgaanista ainesta tulee osaksi kertyvää sedimenttiä, jossa se on jatkuvan biohajoamisen ja varhaisen diageneesin tilassa (Zolitschka et al. 2015).

Merkittävä osa järvisedimenteissä olevasta piistä on kuitenkin litogeenistä alkuperää eli siliklastisia hiukkasia (Bertrand 2024). Järvissä tapahtuva eloperäisen aineksen aerobinen ja dysaerobinen heterotrofinen hajoaminen vähentää järvisedessä liuennutta happea. (III) Autigeeniset saostusedimentit, joihin muodostuu kiteytyvää hiukkasmateriaalia vesimassassa tapahtuvan mineraalien kemiallisen saostumisen avulla ylikyllästyksen aikana, joka usein, mutta ei aina, liittyy haihtumiseen. Tyypillisten endogeenisten mineraalien, kuten kalsiitin, kipsin tai haliitin, saostuminen riippuu liukoisuustuotteesta ja osallistuvien ionien pitoisuuksista vesiliuoksessa (Zolitschka et al. 2015).

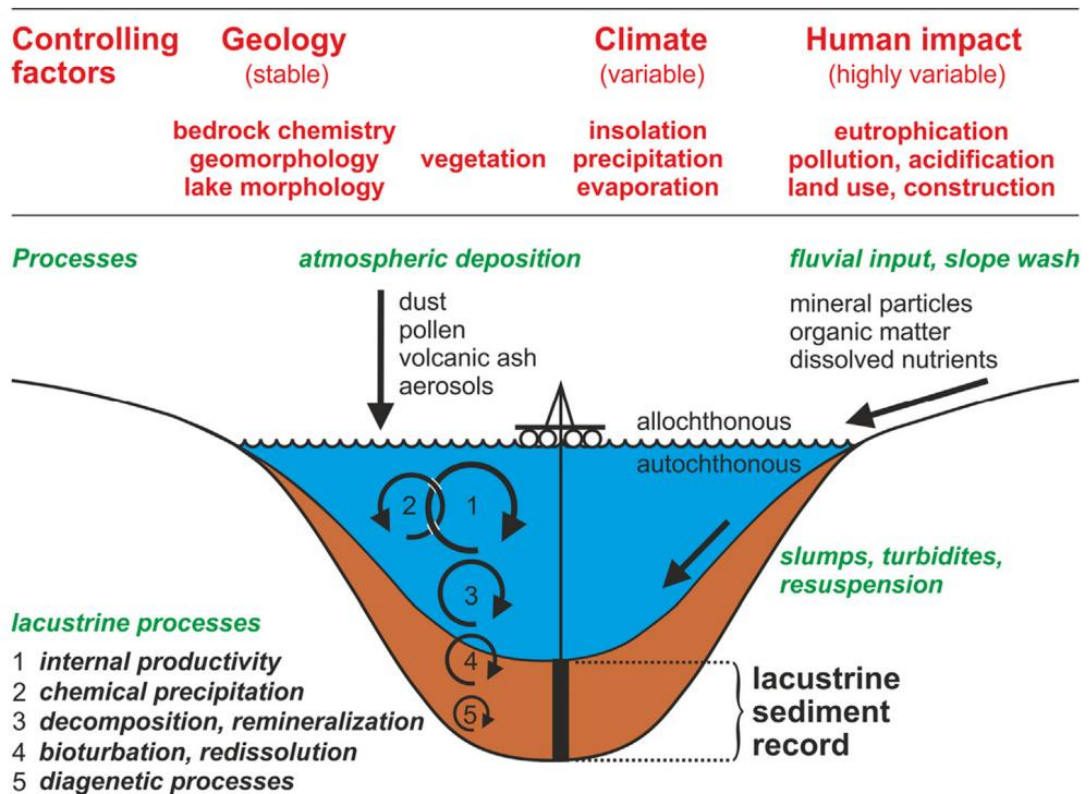
Toinen tapa luokitella järvisedimenttejä on niiden alkuperä ja kulkeutumistapa, joita on kaksi. 1. Autoktonisiksi eli järven sisäisten mekanismien ja sademäärän tuottamiksi itse altaan sisällä. 2. Allohtonisiksi eli valuma-alueelta järveen kulkeutuneena materiaalina. Vaikka klastisten, biogeenisten ja endogeenisten tai autoktonisten ja allohtonisten komponenttien muodostumiseen tarvittavat ympäristöolosuhteet olisivat osiltaan rajoittuneet, valtaosa järvisedimenteistä on lähes aina näiden seoksia (Anderson ja Dean 1988).

Geologiset tekijät (Kuva 1) voivat selittää järvien välisiä eroja erilaisilla valuma-alueilla. Yksittäisen alueen geologia on kuitenkin yleensä vakaa, eikä se muuta kerrostumisprosesseja järven elinaikana. Poikkeuksena tähän on isostasias eli maankohoaminen, missä järvi kuroutuu itsenäiseksi altaaksi laajemmasta järvioltaasta tai merestä. Tätä esiintyy varsinkin mannerjäätiköityneillä alueilla kuten Suomessa. Koska

valuma-alueella ja rantavyöhykkeellä ei ole ollut kasvillisuutta heti kuroutumisen jälkeen, on suurempia määriä erodoitunutta ainesta kulkeutunut esteettä järveen. Se on aiheuttanut koostumukseltaan vaihtelevan mineraaliaineksen määrän sedimentoituessaan useamman sadan ja tuhannen vuoden aikana sen jälkeen, kun järvet olivat jo eristäytyneet. Tätä järjestelmää tasapainotti kasvillisuuden vakiintuminen, joka lisäsi biogeenisen aineksen määrää lustoissa (Ojala ja Alenius 2005, Valpola ja Ojala 2006).

Tropiikin ulkopuolella kausittaiset ilmastolliset erot ovat selvempiä kuin useimmat pitkäaikaiset ilmastolliset vaihtelut (Zolitschka et al. 2015). Lämpötila ja sademäärä vaikuttavat suoraan järvien ja niiden valuma-alueiden fysikaalisiin ja kemiallisiin prosesseihin. Valuma-alueella tapahtuvat prosessit kontrolloivat autoktonista biologista tuottavuutta ja endogeenisten mineraalien haihtumista kuljettamalla ravinteita, minerogeenisiä pienhiukkasia ja orgaanista ainesta valuma-alueelta järveen (Zolitschka et al. 2015).

Ilmaston vaikutukset puolestaan vaihtelevat pidemmällä aikavälillä kuin geologiset tekijät. Vuosikymmenten, vuosisatojen ja vuosituhansien aikana tapahtuneet vaihtelut olivat holoseenikaudella maltillisia. Esiholoseenilla Pleistoseeniepookin voimakkaammat maapallon rataparametrienvaihtelut aiheuttivat jääkauden, sekä interglasiaaliset olosuhteet, jotka hallitsivat ilmasto (Wanner et al. 2008).



Kuva 1. Lakustriiniset lustosedimenttien syntyä kontrolloivat tekijät: (Controlling factors) geologia (kallioperän geokemia, geomorfologia, järven morfologia), ilmasto (aurion säteily, sadanta ja haihtuminen), kasvillisuus ja ihmisen toiminta (rehevöityminen, saastuminen, happamoituminen, maankäyttö ja rakentaminen) sekä prosessit: ilman kasaama aines (pöly, siitepöly, vulkaaninen tuhka ja aerosolit), jokien ja valuma-alueiden kuljettama aines (mineraalit, orgaaninen aines ja liuenneet ravinteet) ja maanvieremät, turbidiitit, uudelleenlietteytyminen ja järven sisällä tapahtuvat prosessit: 1) sisäinen tuottavuus, 2) kemiallinen saostuminen, 3) hajoaminen ja uudelleenmineralisointi, 4) bioturbaatio ja uudelleenliukeneminen ja 5) diageneettiset muutokset. Järven ulkopuolella ja pinnalla vaikuttaa alloktoninen materiaali ja järven sisällä autoktoninen. Järven pohjaan syntyy em. voimien, prosessien ja kontrolloivien tekijöiden muodostamat, aiheuttamat ja synnyttämät sedimenttikerrokset, josta näytteet otetaan ja kerätään (Zolitschka ja Enters 2009).

Holoseeniepookin aikana ilmasto ohjasi pääasiassa maaperän ja kasvillisuuden kehittymistä järvien valuma-alueilla. Se vaikutti valunnan määrään, liukoisten alkuaineiden, kuten ravinteiden, vapautumiseen ja minerogeenisten hiukkasten määrään ja niiden kulkeutumiseen vedenjakajasta järveä kohti. Ilmaston aiheuttama lämpötilan muutos ja ravinteiden määrä järvessä aiheuttivat vaihtelua järven autoktonisessa biologisessa aktiivisuudessa (Zolitschka et al. 2015).

2.2 *Sedimentin litogeeniset partikkelit*

Mannerjäätiköityneillä alueilla kuten Suomessa glasiaalieroosion tuottamat litogeeniset komponentit ovat olennainen osa sedimentaatioprosessia boreaalisissa järvissä. Suomessa olennainen lähde litogeenisille komponenteille on kiteinen kallioperä.

Litogeenisten eli siliklastisten hiukkasten osuus järvisedimenteissä on yleensä määritetty erotuksella: 100 % – orgaaninen materia – opaalit – karbonaatit. Litogeeniset hiukkaset ovat yleensä niitä, jotka pitävät sisällään suurimman osan epäorgaanisista alkuaineista, kuten Al, Fe, K, Na ja Ti, merkittävien pii- ja kalkkimäärien lisäksi. Epäorgaanisten geokemiallisten alkuaineiden pitoisuutta sedimentin litogeenisissä osissa hallitsee enimmäkseen mineralogia. Tämän vuoksi irtosedimenttinäytteiden puhtaasti litogeenisten alkuaineiden pitoisuudet heijastavat litogeenisen osuuden runsautta, mutta niihin vaikuttavat voimakkaasti myös muutokset sedimentin raekoossa ja/tai alkuperässä. Näistä prosesseista vähiten kärsiviä, eli litogeenisiä parhaiten edustavia alkuaineita, kutsutaan konservatiivisiksi alkuaineiksi. Järven sedimenteissä alumiinia, titaania, rubidiumia ja skandiumia pidetään yleisesti konservatiivisina, ja siksi niitä voidaan käyttää arvioitaessa kairausnäytteiden alaosien muutoksissa litogeenisten hiukkasten osuudessa (Boes et al. 2011). Litogeenisten hiukkasten runsauden muutosten tarkka kvantifiointi on erityisen tärkeää laskettaessa detritaalisten sedimenttien vuota, jota käytetään usein vedenjakajahydrologian ja eroosion rekonstruoimiseen (Arnaud et al. 2016).

2.3 *Lustosedimentit*

Ilmaston vuodenaikaiset vaihtelut voivat tuottaa vuoden aikana kausittain vastakkaisia ja luonteenomaisia kerrostuvan sedimentin laadun ja määrän eroavaisuuksia sedimentaatioaltaissa paitsi maapallon keskileveyksillä ja napa-alueilla, mutta myös joillakin subtrooppisilla ja trooppisilla alueilla. Tässä luvussa annetaan yleinen määritelmä vuosittain kerrostuville sedimenteille, joilla selkeytetään ja yhdenmukaistetaan termin "lusto" käyttöä (Ojala et al. 2012).

Kaikissa lustotyypeissä on vähintään kaksi eri vuodenaikana kerrostuvaa laminaatiota, joiden väri, koostumus, rakenne ja/tai paksuus ovat selvästi toisistaan eroavia.

Kausiluonteisten laminaatioiden peräkkäisyys kuvastaa toistuvaa vuosikiertoa sedimentaatioissa, jolla on paikasta ja alueesta riippuvia erilaisia ominaisuuksia (Zolitschka et al. 2015). Useissa tutkimuksissa on tultu siihen tulokseen, että lustosedimenttejä esiintyy yleisesti järvissä, joiden syvyys on yli 10 m (Saarnisto 1986, Ojala et al. 2000) ja esiintyy harvoin järvissä, joiden syvyydet vaihtelevat 5–7 m välillä (Ojala et al. 2000, Zillen et al. 2003).

Lustorakenteisten sedimenttien esiintymisen helpottamiseksi on veden maksimisyvyyden (Z_{\max}) ja järven pinta-alan (A) perusteella kehitetty yhtälö, jota kutsutaan "suhteellisen syvyyden" (Z_r) integroiduksi morfometriseksi parametriksi (Hutchinson 1957). Sitä on käytetty, kun luonnehdittu järviä, joissa on havaittu lustoja (O'Sullivan 1983):

$$Z_r = 50Z_{\max} \times (\sqrt{\pi} \div \sqrt{A})$$

Yhtälö 1, jossa Z_r ilmaisee Z_{\max} :n prosentteina järven keskihalkaisijasta.

Lustosedimenttejä löytyy siis todennäköisemmin suhteellisen syvistä järvistä, joiden pinta-alat ovat pieniä, kuin matalista järvistä, joiden pinta-alat ovat suuria (Saarnisto 1986, Larsen et al. 1998, Tylmann W. et al. 2013a). Ihanteellinen järvi lustosedimenttien synnylle on syvälle uurtunut valuma-alue, jota ympäröivät korkea maasto ja metsät, jotka rajoittavat aeolisen (tuuliperäisen) sekoittumisen vaikutusta. Nämä olosuhteet voivat edistää kausittaista kerrostumista eli dimiktisyyttä, tai jopa pysyvästi kerrostuneen vesipatsaan syntyä järvessä, jonka pohjassa on hapenpuute, eli meromiktisyyttä (Zolitschka et al. 2015).

Vuosittain kerrostuvien sedimenttien kerrostumiskierto ei tyypillisesti noudata kalenterivuoden kulkua, vaan se on sopusoinnussa hydrologisen vuoden kanssa, esimerkiksi halliten klastisten lustojen muodostumista lokakuusta syyskuuhun (Zolitschka et al. 2015). Toisaalta kerrostumiskiertoa voi säädellä fenologinen (eliöiden toiminnan ja käyttäytymisen vuodenaikainen ja vuosittainen vaihtelu) kierto keväästä seuraavan vuoden talveen, joka kerrostaa biogeenista ainesta lustoihin. Lustokerrostumat eivät ole seurausta hiukkasten jatkuvasta ja hitaasta kertymisestä. Sen sijaan lustojen yksityiskohtia ohjaavat peräkkäiset kerrostumistapahtumat, jotka kertovat valuntatapahtumista, kuten lumen sulamisesta ja sademäärästä, leväkukinnoista tai

voimakkaista sadejaksoista, joissa sadevesi on sisältänyt runsaasti kalsiittia (whiting). Yleisimmin lustot syntyvät vuodenaikojen kierron seurauksena. Satunnaisia poikkeuksia löytyy mutta ne ovat vähäpätöisiä ja harvinaisia (Stockhecke et al. 2012).

Klastiset eli valtaosaltaan minerogeenistä ainesta sisältävät lustosedimentit ovat yleisiä kylmissä ilmasto-olosuhteissa, kuten napa- ja alppialueilla, ja ne ovat tyypillisiä proglasiaalisille järville, jotka ovat muodostuneet (I) patoavan moreenin vaikutuksesta sulavan tai vetäytyvän jäätikön aikana, (II) jäätikön patoavaa seinää vasten, tai (III) sulamisveden, joka on jäänyt loukkuun jäätikön seinämää vasten olevaan isostaattiseen painaumaan, joka on ollut jäätikköä ympäröivässä kallioperässä ja periglasiaalisille (jäätikön edustan kylmät ja kuivat olosuhteet) järville. Pakkasen aiheuttaman rapautumisen suuri määrä ja kasvillisuuden puute synnyttävät suuria määriä minerogeenistä ainetta, joka kuluu helposti ja kulkeutuu järviin. Sedimentin kuljetus liittyy läheisesti vuotuiheen jäätymis-sulamiskiertoon sekä lumen sulamiseen liittyvän valunnan määrään ym. ympäristöissä (Hardy et al. 1996, Cockburn ja Lamoureux 2008), tai lumi- ja jäätikkösulan yhdistelmään proglasiaalisissa ympäristöissä (Ridge et al. 2012).

Sulamisveden valunnan lisäksi kesäsateet tuottavat valuntoja. Koska kemiallinen rapautuminen ja kasvillisuuden määrä on vähäistä, ovat kylmillä alueilla sijaitsevat järvet oligotrofisia, ja niissä on runsaasti minerogeenisiä sedimenttejä (Lapointe et al. 2012).

Klastiset lustot muodostuvat kausittainen valumaveden mukanaan kuljettamasta suspendoituneesta eli lietteisestä sedimentistä, joka valuu järveen, jossa vesimassa on kerrostunutta (Sturm 1979). Järviveden tiheys, jota pääasiassa säätelee veden lämpötila suhteessa virtausveden tiheyteen määrittää, suhteessa suspensiossa tulevaan virtaukseen määrää kulkeutuuko kerrostuva sedimentti järveen yli, väli- vai alivirtauksena (Smith ja Ashley 1985, Francus et al. 2008).

Yli- ja välivirtaukset aiheuttavat suspensiossa olevan aineksen jakautumisen koko järveen, kun taas pohjanmyötäiset alivirtaukset tuottavat merkittävämpiä kerrostumia järven suistoalueelle lähemmäksi jokisuita. Järveen päästyään puroveden virtausnopeus muuttuu turbulenttiseksi, mikä vähentää sen kantokapasiteettia. Näin ollen karkeammat hiukkaset, kuten hiekka ja karkea liete, kerrostuvat välittömästi joen sisäänvirtauskohtaan muodostaen mm. deltoja, kun taas hieno liete ja savi jäävät suspensioon pidemmäksi

aikaa, ja kulkeutuvat sekä jakautuvat tasaisemmin koko järven alueelle. Kylmemmässä ilmastossa savihiukkaset saattavat jäädä suspensioon, kunnes järvi on jääpeitteen alla seuraavan talven aikana, jolloin turbulenssia ei voi syntyä, ja hienorakeiset savet voivat kerrostua. Näin ollen klastiset lustot koostuvat tyypillisesti sekä karkearakeisesta ala- että hienorakeisesta ylälaminasta. Karkearakeisia lisälaminaatioita havaitaan satunnaisesti, ja ne voivat liittyä joko peräkkäisiin sulamistapahtumiin, kuten kylmiin ajanjaksoihin, jotka keskeyttävät sulamisen. Tai suhteellisen lyhyeen kesään, jolloin vedenpinta avoin vain vähän aikaa. Siksi tällaisissa ympäristöissä oleva savipäällisen (clay cap) on tärkein kriteeri sille, että järvessä tunnistettavia vuosilustoja (Ringberg ja Erlström 1999, Cockburn ja Lamoureux 2008).

Endogeeniset (myös evaporiittiset, eli mineraalit, joita voidaan löytää vesiliukoisista suolakerrostumista) sedimentin komponentit saavat alkunsa vesimassassa kemiallisen saostumisen kautta, joka voi olla biologisesti ja fyysisesti tuotettua (Last 2001). Näitä mineraaleja ei pidä sekoittaa autogeenisiin mineraaleihin kuten pyriittiin (FeS_2), sideriittiin (FeCO_3) tai vivianiittiin ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), jotka ovat syntyneet sedimentaation jälkeisestä diagenettisestä muutoksesta. Yleisin järvessä muodostuva endogeeninen mineraali on kalsiitti (CaCO_3), jota esiintyy alueilla, joissa on kalkkikivivaltainen kallioperä. Endogeenistä kalsiittia sisältäviä lustoja esiintyy useimmiten sekalaisissa lustotyypeissä (Zolitschka et al. 2015). Fyysisesti synnytettyjä endogeenisiä mineraaleja on runsaasti. Lustosedimentteihin kerrostuu usein myös vesimassaan muodostuneita mangaania ja rautaa sisältäviä saostumia, kun kausittainen vedenkierto varsinkin syksyllä hapettaa hypolimnionia (Nuhfer et al. 1993).

Hydrologisesti tasapainotilaisissa tai suljetuissa kerrostumisympäristöissä endogeeniset lustot ovat usein evaporiitteja. Järviveden voimakas haihtuminen esimerkiksi kuivissa tai puolikuivissa ilmasto-olosuhteissa lisää suolapitoisuutta, ja voi muuttaa pH:ta. Evaporiitteja alkaa syntyä heti, kun esimerkiksi suolaliuosten kylläisyys (liukoisuustuote $K_{sp} = [\text{A}^+]^a [\text{B}^-]^b$, jossa K_{sp} on liukoisuustuetteen vakio, A^+ on kationi vesiliuoksessa, B^- on anioni vesiliuoksessa ja a, b ovat a: ja b:n suhteellisia väkevyysyksiä) ylittyy. Kalsiitti puolestaan voi saostaa fysikokemiallisesti puolikuivissa kuivissa ilmasto-olosuhteissa (Gac et al. 1977). Evaporiittiset lustot voivat sisältää myös aragoniittia (CaCO_3), kipsiä ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tai haliittia (NaCl), ja ne koostuvat tyypillisesti vaaleantummista partikkeleista. Vaalean laminaatin katsotaan johtuvan kuivan kesän aikana saostavasta

suolasta, kun taas tumma laminaatti liittyy valumatapahtumiin, joissa minerogeenisten jyvien ja orgaanisen detrituksen seos muodostuu kylmempien ja kosteampien talvien aikana. Evaporiittisia laminaatteja löytyy myös vuorotellen tuulen puhaltaman siltin ja hiekkalaminaattien yhteydessä (Francus et al. 2013a)

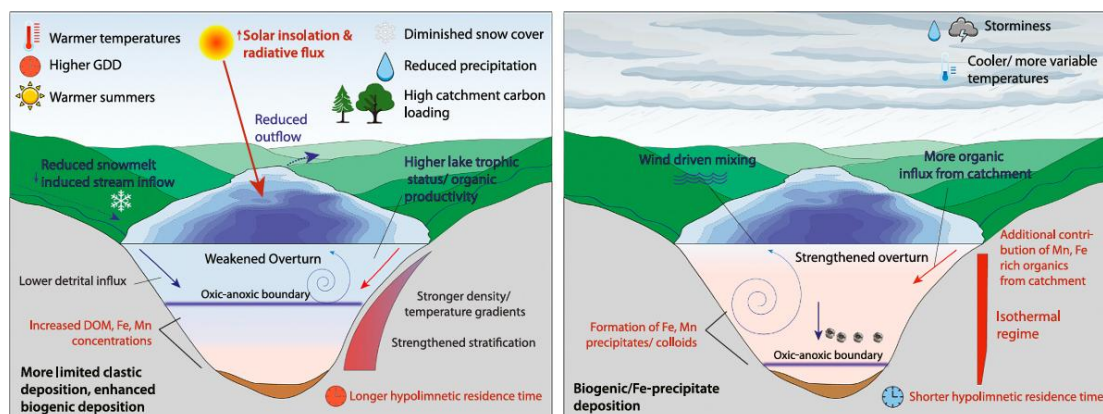
Fennoskandiassa, kuten esimerkiksi Nautajärvellä, esiintyy runsaasti järviä, joihin on muodostunut klastis-biogeenisiä lustoja (Ojala et al. 2000, Zillén et al. 2003). Lustoista voidaan havaita kaksi pääyksikköä: vaalea mineraaliaineksesta koostuva laminaatio, joka edustaa kevään tulvavesien kerrostamaa alloktonista materiaalia, ja tumma orgaanista materiaalia sisältävä laminaatio, joka on kerrostunut klastisen laminaation päälle kesän, syksyn ja lopulta talven jääpeitteen aikana (Renberg 1982, Petterson 1993, Snowball 1999, Tiljander 2003, Ojala ja Alenius 2005).

Vahvat vuodenaikojen väliset vaihtelut, kuukausia kestänyt jääpeite ja kevättulvat sekä kesän että talven vesipatsaan kerrostuneisuus (dimiktisyys), ovat tärkeimmät syyt klastis-biogeenisten lustojen muodostumiseen ja säilymiseen. Voidaan myös olettaa, että kausiluonteisesti epäsäännölliset tapahtumat, kuten rankkasateet, voivat johtaa valuma-alueella alloktonisen aineksen pulsseihin, joka aiheuttavat ohuita minerogeenisiä kerroksia valuma-alueen lustojen rakenteisiin (Petterson 1993, Tiljander 2003). Nämä satunnaiset jaksot tapahtuvat todennäköisimmin syksyllä, mutta näin syntyneet kerrokset ovat usein vaikeasti erotettavissa ilman korkearesoluutioisia mikroskooppitutkimuksia. Kevään sulavesivalunnan kerrostama materiaali koostuu pääasiassa mineraalien rakeista, lietteen ja saven jäänteistä ja niiden väliin kerrostuneesta hienorakeisesta matriksista, joka on yleensä tunnistamatonta orgaanista ainetta. Kerrostumien mineraloginen koostumus on enimmäkseen sekoitus maasälpä ja kvartsia sekä muita mineraaleja, kuten biotiittia ja kloriittia. Detrituksen rakeet ovat muodoiltaan epäsäännöllisen kulmikkaita ja ovat siten helposti erotettavissa orgaanisista hiukkasista ja hajanaisista Mn/Fe-saostumista (Ojala et al. 2025).

Fennoskandiassa esiintyvät klastis-biogeeniset sekä biogeeniset lustot sisältävät usein endogeenisiä komponentteja lustoissaan, erityisesti raudan ja mangaanin saostumia vesimassan happipitoisuuden ja hapetuspelkistyspotentiaalin vuodenaikaisten muutosten seurauksena (Zolitschka et al. 2015, Lincoln et al. 2025). Esimerkiksi, Nautajärvestä tuli HTM:n aikana herkempi hapetus- ja sekoitusvoimakkuuksien muutoksille (Lincoln et al.

2025). Näiden muutosten taustalla oli lämpimämpi ilmasto, joka lisäsi orgaanista ainesta ja redox-herkkien metallien liukoisuutta vesimassassa vahvistaen järveden kerrostumista ja heikentäen dimiktisiä kiertokulkumalleja. Lisättyinä ja verrattuina HTM:n heikentyneeseen vedenkiertoon (Kuva 2), ovat erilliset ja selkeät vaiheet, jotka ovat lisääntyneet hapettuminen ja rautarikkaiden lustojen muodostuminen, joita ei tapahdu, kun veden lämpötila on alhaisempi. Tämä on johtunut sekoittumisjärjestelmän väliaikaisesta vahvistumisesta, joka on ollut seurausta ilmastollisesta vaihtelusta ja myrskyisyydestä eri puolilla Etelä-Skandinaviaa.

Nämä havainnot osoittavat, että vaikka lämpimämmät olosuhteet heikentävät boreaalisen järven kiertokulkua, ne voivat myös tehdä niistä entistä alttiimpia lyhytaikaisille vallitsevissa ilmasto-olosuhteissa ja sääoloissa tapahtuville vaihteluille, joilla voi olla merkittäviä vaikutuksia järveden laatuun ja vedessä oleviin ekosysteemeihin. Tällaiset havainnot korostavat järven herkkyyden vaihtelevaa ja dynaamista luonnetta lyhyen aikavälin ilmastollisiin muutoksiin. Ne myös korostavat mahdollisuutta, että vastaavia muutoksia tulee tapahtumaan tulevissa ilmaston lämpenemistä käsittelevissä mallinuksissa (Lincoln et al. 2025).



Kuva 2. Vasemmalla heikentynyt holoseenin termisen maksimin (HTM) aikainen järveden sisäinen kierto (weakened overturn) kerrostuneessa järvestä (oxic-anoxic boundary) 7,5–5,5 Ka sitten, jolloin lämpötilat olivat korkeampia, GDD oli suurempi, kesät lämpimämpiä, auringon säteily (solar insolation) ja säteilyvirta (radiative flux) olivat koholla, lumipeitteet pienentyneet (diminished snow cover), sadanta vähentynyt (reduced precipitation), valuma-alueella hiilen kuormitus suurempaa (high catchment carbon loading) ja ulosvirtauksen määrät vähentyneet (reduced outflow). Vähentyneet sulamisvesien (reduced snowmelt) määrät aiheuttivat järveen pienemmän sisäänvirtauksen (stream inflow), joka puolestaan laski kulumisjätteen (detrital influx) määrään tuloa järveen. Maa- ja kallioperässä lämpötilagradientti (lämpötilaero – temperature gradient) oli suurempi syvyyden suhteen, ja kerroksellistuminen (stratification)

voimakkaampaa. Nämä tekijät aiheuttivat yhdessä liuenneen orgaanisen aineksen (DOM), raudan (Fe) ja mangaanin (Mn) konsentraatioiden kasvaneet määrät, ja heikentynyt veden kierto järvessä kasvatti aikaa, jonka aines vietti hypolimnionissa (longer hypolimnetic residence time). Klastisen kerrostumisen (clastic deposition) määrä väheni, kun taas biogeenisen aineksen kasvoi (biogenic deposition).

Oikealla HTM:n aikaisen voimistuneen järiveden kierto (strengthened overturn), jossa tuulen aiheuttama sekoittuminen (wind driven mixing), myrskyisyys (storminess), viileämmät ja vaihtelevammat ilman lämpötilat (cooler/more variable temperatures), orgaanisen aineksen, sekä Fe- ja Mn-rikkaan, valuma-alueelta tulevan orgaanisen aineksen määrän kasvu (organic influx from catchment) auttoivat yhdessä kalloperässä vallinneiden isotermisten olosuhteiden (isothermic regime) synnyttämään Fe- ja Mn-saostumia ja kolloideja, laskemaan hapellisen ja hapettoman kerroksen rajaa järven vedessä syvyyden suhteen, lyhentämään aineksen hypolimnionissa oleskeluaikaa ja muodostamaan biogeenisiä ja Fe-saostumia sisältäviä kerrostumia (biogenic/Fe-precipitate deposition) (Lincoln et al. 2015).

2.4. Fe ja Mn sedimentaatio

Seuraavassa tarkastellaan lähemmin raudan (*Fe*) ja mangaanin (*Mn*) kulkeutumista ja kerrostumista geologisessa ympäristössä, koska niiden saostumat ja paikoin korkeat pitoisuudet Nautajärven sedimentissä vuosien 3 038–3 300 eaa välillä olivat tämän tutkielman kohteena. Niiden lähtöaineksen, koostumuksen, kerrostumisen ja saostumisen tarkastelu on siis paikallaan prosessin tapahtumien selvittämistä varten.

Pääosa mangaanista on kivien tummissa päämineraaleissa, kuten pyrokseeneissa ja amfiboleissa sekä biotiitissa, joissa se voi korvata rautaa ja magnesiumia. Siksi mangaania on runsaasti gabroissa (0,14 %), mutta vain vähän graniiteissa. Rautapitoiset sedimenttikivet ovat sedimenttikivilajeja, joissa on 15 % tai enemmän rautaa. Useimmat sedimenttikivet sisältävät rautaa kuitenkin vaihtelevissa määrin. Suurin osa näistä kivistä muodostui prekambrisena aikana 3 800–539 Ma, varhaisella paleotsooisella 539–419 Ma ja keskimmaisella sekä myöhäisellä mesotsooisella 205–66 Ma maailmankaudella. Ne muodostavat kuitenkin vain pienen osan kaikista sedimenttikivistä.

Rautapitoiset sedimenttikivet voivat sisältää rautamineraaleja seuraavista ryhmistä: oksidit, karbonaatit ja silikaatit. Joitakin esimerkkejä rautapitoisten kivien mineraaleista, jotka sisältävät oksideja, ovat limoniitti (vesipitoinen rautaoksidisaostuma $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), hematiitti (raudan ja hapen yhdiste Fe_2O_3) ja magnetiitti (Fe_3O_4) (Jackson 1997). Esimerkki rautapitoisessa kivessä olevasta mineraalista, joka sisältää

karbonaatteja, on sideriitti (FeCO_3) ja esimerkki silikaattia sisältävistä rautapitoisista, kivissä olevista mineraaleista, on kamosiitti. Magmakivilajeista rautarikkaita ovat mafiset kivilajit, jotka koostuvat mm. oliviinista $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ja pyrokseeneista, jotka sisältävät rautaa. Yleisimmät mangaania sisältävät mineraalit ovat brauniitti ($\text{Mn}_2+\text{Mn}_3+6\text{SiO}_{12}$), hausmanniitti (Mn_3O_4), manganiitti ($\text{MnO}(\text{OH})$), mangaanisälpä eli rodokrosiitti (MnCO_3) ja ruskokivi eli pyrolusiitti (MnO_2) (Middleton 2003).

Suomen kallioperän yleisin kivilaji on graniitti, joka koostuu mm. biotiitista ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$), joka sisältää rautaa, näin olleen rauta on peräisin kallioperästä. Rautaa uuttuu pohjaveden avulla kallion sisäisistä raoista liueten Fe^{2+} -ioneina veteen (Kuva 3). Jos pohjavesiolosuhteet ovat hapettomia, pysyy rauta niissä liukoisena. Rauta hapettuu Fe^{2+} -ioneiksi liueten takaisin veteen, jos olosuhteet ovat hapettomat. Tällaista rautaa, joka liukenee pohjaveteen, on hiekassa, on myös sorassa ja moreenissa. Rautaa huuhtoutuu eroosiomateriaalien mukana pinta- ja pohjavesivalumina sekä virtaavan veden voimasta maaperästä. Jokien aiheuttama eroosio irrottaa mukaansa savea ja lietteitä. Koska rauta sitoutuu herkästi orgaanisiin happoihin, on humusta sisältävä vesi rautapitoisuudeltaan korkeampaa. Happi pelkistää veteen liuenneet Fe^{2+} -ionit niukkaliukoiseksi Fe^{3+} -ioneiksi, joka puolestaan saostuu vesistöissä oleviin sedimentteihin rautahydoksidi-ionina ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) (Pribula 1991, Gianguzza 2013).

Rauta kertyy järvien ja soiden pohjalle järvimalmiksi (limoniitti) lietessaan ja saostuessaan. Vedessä rauta (Kuva 3 ja 4) reagoi hapen kanssa muodostaen reaktioketjun: $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 12\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rauta(III)hydroksidi) tai $4\text{FeO}(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{O}$ (liittymis- eli additioreaktiossa, jossa molekyyliin liitetään vettä, muodostunutta hydratoitunutta rauta(II)oksidia) (Kuva 4). Raudan pitoisuudet vaihtelevat jokien vesissä kallio- ja maaperän koostumusten mukaan. Yleisimmät pitoisuudet ovat 0,5–1,0 ppm eli 500–1 000 mg/l väliltä keskiarvon ollessa 0,7 mg/l = 700 µg/l (Pribula 1991, Gianguzza 2013).

Kullakin vesistöllä on rautapitoisuudelle oma, sille tyypillinen arvonsa. Raudan vähäisimmät pitoisuudet pintavesissä, 50–200 µg/l, esiintyvät yleensä kirkkaissa vesissä, kun taas raudan määrä on suurempi humusvesissä, joissa rauta on sitoutunut humusyhdisteisiin. Tällaisissa vesissä keskimääräisenä arvona pidetään 400–600 µg/l

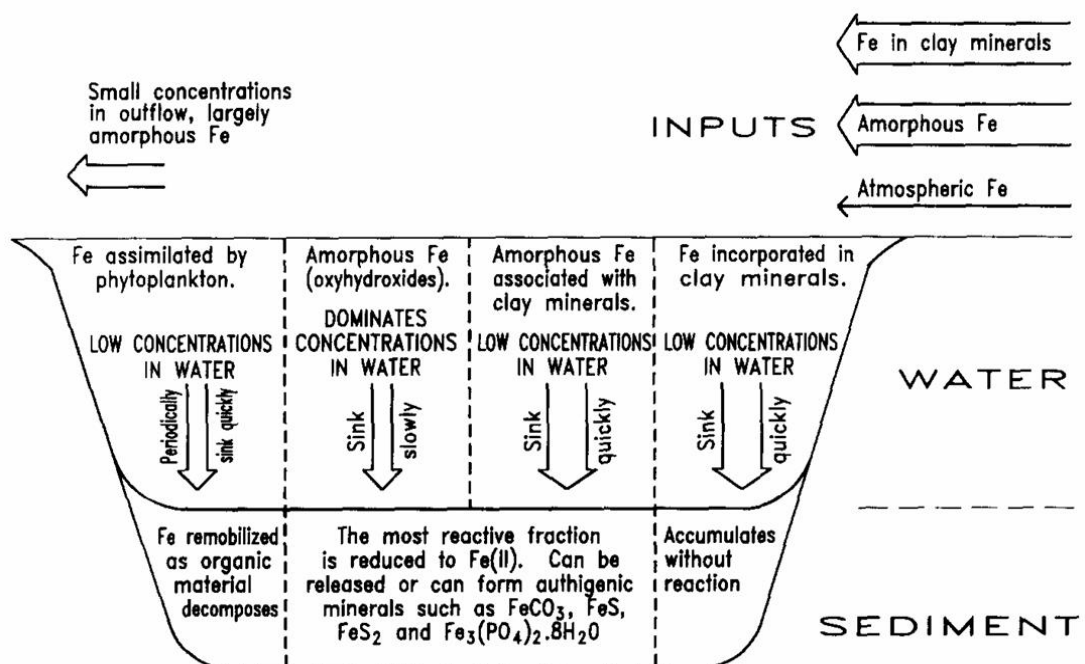
mutta esimerkiksi suovesissä, jotka ovat erittäin tummia humusvesiä, rautapitoisuus voi olla $1\ 000\ \mu\text{g/l} = 1,0\ \text{mg/l}$ (Oravainen 1999).

Suomessa pohjavesi sisältää rautaa keskimäärin noin $0,5\text{--}10\ \text{mg/l} = 500\text{--}10\ 000\ \mu\text{g/l}$. Koska rauta liukenee maa-aineksen huuhtoutuessa sitä tehokkaammin, mitä suuremmasta hienoaineksen määrästä on kyse, lisää eroosio näin ollen rautapitoisuuden määrää. Sateen ja kevättulvien aikaan syntyvät erittäin sameat jokivedet voivat sisältää rautaa noin $3\text{--}6\ \text{mg/l} = 3\ 000\text{--}6\ 000\ \mu\text{g/l}$ väliltä, tai ylittää nämä rajat. Kaivovesissä Fe-pitoisuus on noin 40 mikrogrammaa litrassa ($\mu\text{g/l}$) mutta pitoisuudet voivat kohota myös $30\ 000\text{--}40\ 000\ \mu\text{g/l}$. Rautarikkaat kaivovedet sisältävät usein myös paljon mangaania (Lahermo et al. 1999).

Suurin osa järveen tulevasta raudasta on savimineraalien sisällä tai niihin yhteydessä, ja se vajoaa nopeasti sedimenttiin (Kuva 3). Savimineraalien sisällä oleva rauta kerääntyy sedimenttinä ilman reaktiota, mutta amorfiset rautahydroksidit, jotka joko liittyvät saveen mineraaleina tai vapaina partikkeleina, jotka ovat saatavilla pelkistämiseen ferroraudaksi, mikäli sedimentaatio vähenee riittävästi. Mossbauer-spektroskopiolla ja märkäkemialla tehdyt tutkimukset ovat osoittaneet, että erittäin pelkistävässä järvisedimentissä, jossa on enemmän kuin kolmasosa rautaa, ja joka ei ole läsnä savimineraaleissa, on amorfisessa muodossa Fe(III) Fe(II):n sijaan (Hilton et al. 1986). Tämä on sopusoinnussa muiden havaintojen kanssa, joiden mukaan rautaoksidit ja sulfidit voivat olla rinnakkain anoksisissa vesipylväissä (Davison 1993, Davison ja Dickson 1984).

Fe(II):n ja Fe(III): rinnakkaiselo voi selittyä sillä, että on olemassa laaja valikoima oksihydroksidihiukkasia, joista osa on reaktiivisempia ja siten ne ovat pelkistyneet nopeammin kuin muut hiukkaset (Davison 1993). Rautasulfideilla on havaittu usein myös kyllästämistä (Davison 1991). Ferroraudan pitoisuutta huokoisissa vesissä säätelee usein mineraalifaasien liukoisuus. Havainto, jonka mukaan ioniaktiivisuustuote ylittää liukoisuustuotteen, ei kuitenkaan anna suoraa näyttöä mineraalin muodostumisesta, sillä usein voi esiintyä esimerkiksi kompleksoitumisesta ja kineettisistä tekijöistä johtuvaa ylikyllästymistä. Ferromangaaniesiintymät tai kyhmyt voivat muodostua useista prosesseista, kuten hajoavien levien tuottamasta raudasta ja mangaanista (Lundgren ja Dean 1979), mutta tärkein muodostuminen makeassa vedessä liittyy Fe(II):n ja Mn(II):N hapettumisesta sedimentin pinnalla (Callender ja Bowser 1976).

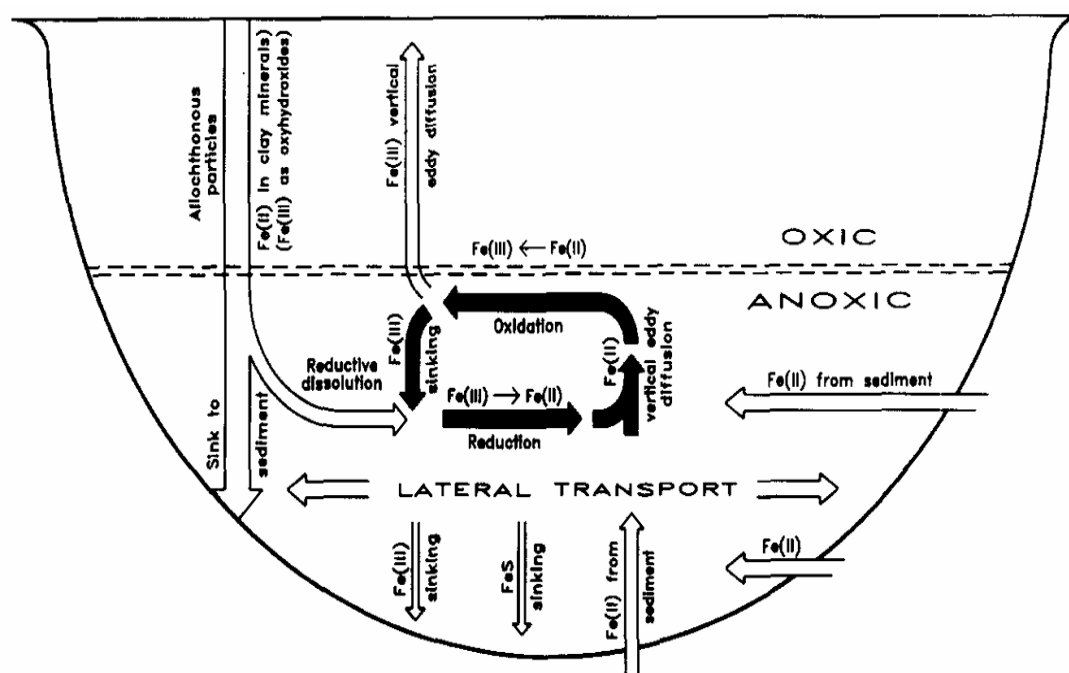
Ilmakehän raudanlähteet muodostavat hyvin pienen osan sekä suurten (Salomons ja Förstner 1984) että pienten (Davison et al. 1980) järvien materiaalin syötöistä (Kuva 4). Rautaa voi kuitenkin esiintyä suurina pitoisuuksina (200 µg/l) sumussa. Valokemiallisten prosessien ja alhaisen pH:n (3–7) vuoksi, se voi olla pääasiassa Fe(II):na (Behra ja Sigg 1990). Tällainen aines voi vaikuttaa voimakkaasti vedenpinnan mikrokerroksen kemiaan. Jopa erittäin tuottoisassa järvessä kasviplanktoniin liittyvä rautapitoisuus pintavesissä ei koskaan ole yli 20 % raudan koko määrästä, ja raudan osuus, joka on sedimentoitunut kasviplanktoniin, on myös erittäin pieni (Davison et al. 1982, Heaney et al. 1986).



Kuva 3. Merkittäviä raudan kulkeutumiskeinoja järvissä, joissa järven pohjan vesi on hapetonta (Davison 1993).

Järvisedimentit sisältävät paljon saostunutta rautaa. Riippuu pohjalla olevan veden happitilanteesta, kuinka rauta liukenee veteen. Niukasti liukoinen Fe^{3+} pelkistyy runsasliukoiseksi Fe^{2+} hapettomissa olosuhteissa. Hapettomassa, lämpötilojen suhteen kerrostuneessa järvessä, voi rautapitoisuus kohota 1–10 mg/l = 1 000–10 000 µg/l välille riippuen raudan pelkistysasteesta. Rauta hapettuu pohjalla olevaan veteen vapautuneena

Järviveden täyskiertojen yhteydessä. Samalla se sitoo osan liuenneesta fosforista takaisin sedimentteihin.



Kuva 4. Merkittäviä raudan reittejä järvissä, joissa on hyvin hapettuneet vesipylväät (Davison 1993).

Suomen alueella tyypillisissä kivilajeissa kuten graniitissa mangaanipitoisuudet ovat pieniä verrattuna maankuoreen keskimäärin. Mangaania enemmän sisältävät kivilajit ovat jakautuneet epätasaisesti maankuoressa, jossa tavanomaista suurempia määriä on havaittavissa mm. Australiassa (Groote Eylandtin esiintymä) ja Kalaharin aavikolla. Lisäksi kivilajien rapautumisominaisuudet vaihtelevat. Kalliopohjan ominaisuudet muodostavan perustan maaperän mangaanimäärille. Suomalaisista kivilajeista vähän mangaania sisältää esimerkiksi graniitti (400 mg/kg) ja paljon esimerkiksi gabrot (>1 000 mg/kg) (Kousa et al. 2017).

Porakaivojen vesissä mangaanin pitoisuus on noin 20–30 µg/l, kun se muunlaisissa kaivoissa on noin 2–3 µg/l. Pitoisuudet voivat kuitenkin kohota 4 000–5 000 µg/l (Komulainen 2014, Kousa et al. 2021). Mangaani pidättyy yleensä pintamaassa orgaaniseen ainekseen ja pohjamaassa oksideihin ja hydroksideihin. Mangaanin kokonaismäärien maassa on havaittu korreloivan maan savespitoisuuden, orgaanisen aineksen ja maan kokonaisraudan kanssa (Mäntylähti 1981, Kabata-Pendias ja Pendias 2001). Suurin osa maan sekundaarisista mangaanimineraaleista esiintyy heikosti kiteytyneinä oksideina tai oksihydroksideina, tavallisesti yhdessä raudan kanssa (Post

1999). Mangaani- ja rautaoksidit muodostavat tyypillisesti amorfisia rakenteita, joissa on sekaisin useita eri oksidimineraaleja (Kabata-Pendias ja Pendias 2001).

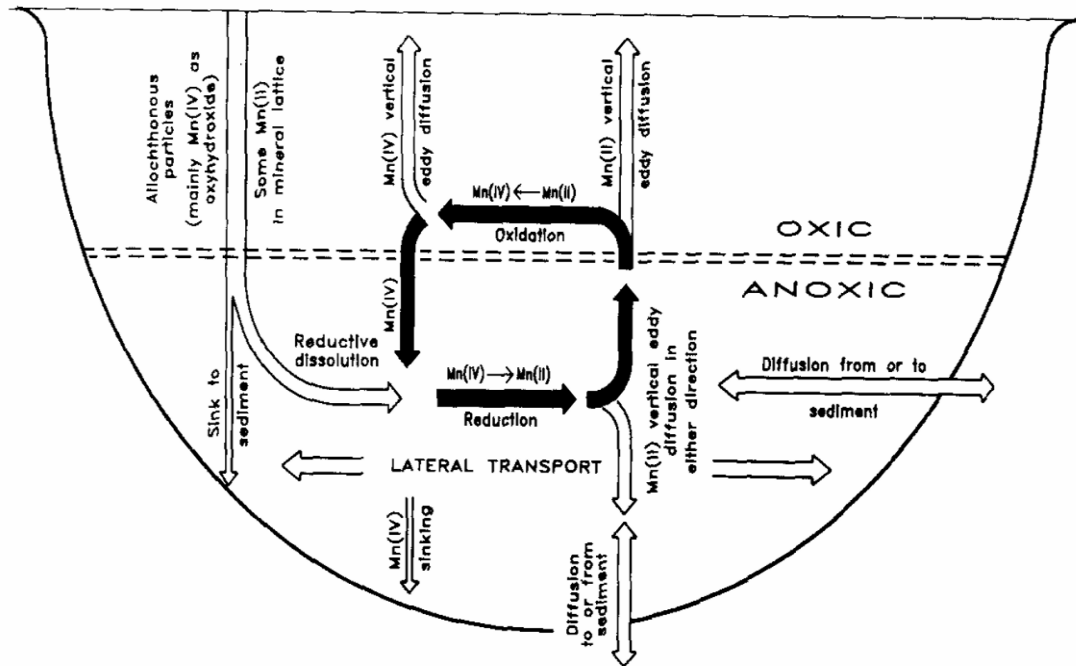
Mangaanin tärkein kulkeutumismuoto ekosysteemiin on maaperän rapautuminen (Kuva 5). Happamissa olosuhteissa alkuainetta tulee ekosysteemiin myös valunnan ja eroosion kautta. Suora sadanta kuljettaa ekosysteemiin vain vähän mangaania (Watmough et al. 2007). Maan pH sekä raudan määrä vaikuttavat mangaanin muodostamien oksidimineraalien kiderakenteeseen (Ebingerin ja Schultzen 1990).

Mangaanikierron pääpiirteet hapellisen ja hapettoman kerrosten rajan sijaitessa vesipylväs on esitetty kuvassa 5. Huomattavat erot verrattuna raudan kiertokulkuun johtuvat Mn(II):n hitaammasta hapettumisnopeudesta verrattuna Fe(II):een ja mangaanioksihydroksidien herkemmästä pelkistymisestä verrattuna raudan vastineisiinsa, tekee vesipylvään sisällä tapahtuvasta pelkistävästä liukenemisestä tärkeää (Davison 1993).

Mangaanihiukkaset, jotka ovat tulleet järveen sisäänvirtauksen kautta, vajoavat vesipatsaan läpi. Koska ne koostuvat pääasiassa reaktiivisista oksihydroksideista, ovat ne valmiita pelkistykseen kohdatessaan hapettoman veden järven pohjalla. Riippuu useammista tekijöistä, pelkistyvätkö hiukkaset heti tullessaan anoksiseen veteen vai vajotessaan sedimenttiin, kuten pelkistys- ja uppoamisnopeudesta. Tällaisten hiukkasten liukeneminen muutaman metrin säteellä hapellisen ja hapettoman rajalta, on osoitettu tapahtuvan järvissä, jotka pysyvät hapettomia kausivaihteluista huolimatta (Davison et al. 1981).

On myös havaittu, että osa välittömästi pelkistysvyöhykkeen yläpuolella olevasta hiukkasmuodossa olevasta mangaanista on helposti pelkistyvää eli reaktiivista, kun taas vastaavaa reaktiivista mangaania ei löydy pelkistysvyöhykkeen alapuolelta (De Vitre et al. 1988). Jos mangaanihiukkaset uppoavat vesipatsaan läpi, ja saavuttavat sedimentin, on todennäköistä, että ne pelkistyvät nopeasti ja Mn(II) vapautuu. Tämä johtuu siitä, että pelkistyksen intensiteetti on todennäköisesti suurempi sedimentin ja veden rajapinnassa, ja lisäksi hiukkaset ovat siellä loukussa, ja niiden on oltava siellä, kunnes ne joko pelkistyvät tai ne sisällytetään sedimenttiin. Näin ollen tällaisessa ympäristössä on

epätodennäköistä, että mangaania säilyisi paljon sedimentin sisällä, lukuun ottamatta pientä osaa mineraalihilojen sisältämästä alloktonisesta mangaanista (Davison 1993).



Kuva 5. Merkittäviä mangaanin kulkeutumisreittejä järvisä, joissa järven pohjan vesi on hapetonta (Davison 1993).

Mn(II) hapetusnopeus on hitaampi verrattuna Fe(II), ja ilmeisesti alttiimpi pelkistämään mangaanioksihydroksideja verrattuna rautahydroksideihin, mikä tekee pelkistävästä liukenemisestä vesipatsaan sisällä tärkeämmän prosessin. Mangaanihiukkaset, jotka kulkeutuvat järveen, vajoavat vesipylvään läpi. Koska ne koostuvat pääasiassa reaktiivisista oksihydroksideista, niistä useimmat ovat alttiita pelkistymiselle, kun ne kohtaavat järven hapettoman pohjaveden. Jos hiukkaset pelkistyvät välittömästi, ne kulkeutuvat anoksiseen veteen tai, ne vajoavat sedimenttiin. Tämä riippuu eri tekijöistä, kuten pelkitymis ja uppoamisnopeuksista (Kuva 6). Tällainen hiukkasten liukeneminen muutaman metrin säteellä oksisen ja hapettoman rajalta, on osoitettu tapahtuvan kausittaisissa ja hapettomissa järvisä (Kuva 7) (Davison et al. 1981).

Mangaanin yleiset reitit järveen, jossa on hyvin hapettunut vesipylväs, hallitsevat redox-muunnokset (Kuva 6). Mangaanin jakautuminen, joissa hiukkas- ja liukoisten muotojen välillä, on hyvin vaihtelevaa. Yleensä mangaanin mineraalipitoisuus on paljon pienempi kuin raudan, joten hilan sisälle hyvin sitoutuneen mangaanin osuus on yleensä pieni.

Loppuosa hiukkasmateriaalista koostuu helposti pelkistyvistä mangaanioksidoista, jotka liittyvät usein järvenpintaan. Suorasta ilmakehästä järven pinnalle laskeutuvan mangaanin määrä on yleensä mitätön (Eisenreich 1980).

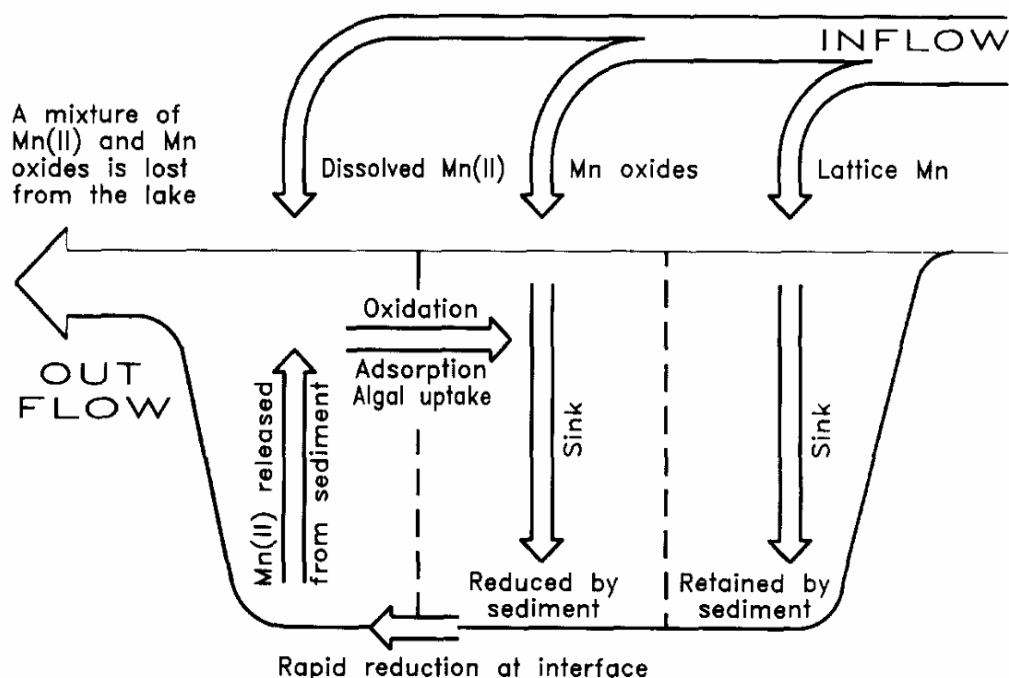
Mangaanioksidit vähenevät helposti kohdatessaan pelkistävän sedimentin. Vähentyminen tapahtuu siis sedimentin pinnassa. Heti yläpuolella olevassa vedessä pystysuuntainen kuljetus on tyypillisesti 103–105 kertaa nopeampaa kuin molekyyli-diffuusio sedimenteissä. Näin ollen suurin osa tuotetusta Mn(II) palautuu nopeasti vesipylvääseen. Hyvin sekoittuneessa järjestelmässä Mn(II) on laimennettuna ja jakautuneena koko järveen niin tehokkaasti, etteivät pitoisuusgradientit ole ilmeisiä. Mn(II), joka on tuotettu joko sedimentin ja veden rajapinnassa tapahtuvassa reaktiossa, tai sisään virtauksesta, voi hapettua tietyn muotoiseksi tai, epätodennäköisemmin, adsorboitua pinnalle (Davison 1993).

Myös kasviplanktonin sisään ottaman mangaanin kertymistä voi esiintyä. Vaikka levät saattavat sisältää huomattavia Mn-pitoisuuksia, 0,2–1 mg^{-g}¹, (Salomons ja Förstner 1984), tämä yleensä ei juurikaan vaikuta Mn:n kokonaiskiertoon (Sholkovitz ja Copland 1982a). Liukoinen ja hiukkasmuotoinen mangaani poistuu järvestä jatkuvasti ulosvirtauksen mukana. Mineraaleihin sitoutunut mangaanihiukkanen ei pelkisty helposti, ja pysyy todennäköisesti sedimentin sisällä. Mangaanin eri muotojen määrä, jotka ovat säilyneet järven sedimenteissä tai hävinneet ulosvirtauksessa, riippuu monista eri tekijöistä, kuten niiden keskimääräisestä oleskeluajasta vedessä, järven syvyydestä ja hapetusreaktion nopeudesta (Davison 1993). Sedimenteistä havaittavat Fe- ja Mn-fraktiot auttavat ymmärtämään kerrostumisaikaisia geokemiallisia prosesseja ja kerrostumisolosuhteita sekä mahdollisia myöhempiä diogeneettisiä muutoksia (Templeton et al. 2000).

Yhteenvetona raudan ja mangaanin kulkeutumiseen ja kerrostumiseen liittyvistä prosesseista voidaan todeta, että niiden liikkuvuus riippuu niiden adsorptoitumisesta mineraaleihin (esimerkiksi savet, oksidit, oksi(hydr)oksidit), hapettumistilasta tai orgaanisista ligandeista (atomi, funktionaalinen ryhmä tai ioni, joka on yksi kovalenttisen sidoksen tyyppi joka on luovuttanut yhden tai useamman elektroneistaan koordinaatiosidokselle tai yhdelle tai useammalle keskusatomille tai -

ionille) ja niiden sulautumisesta eri mineraaleihin. Myös bakteerit katalysoivat raudan ja mangaanin mineraalisaostumista ja liuottumista (Brandt et al. 2017).

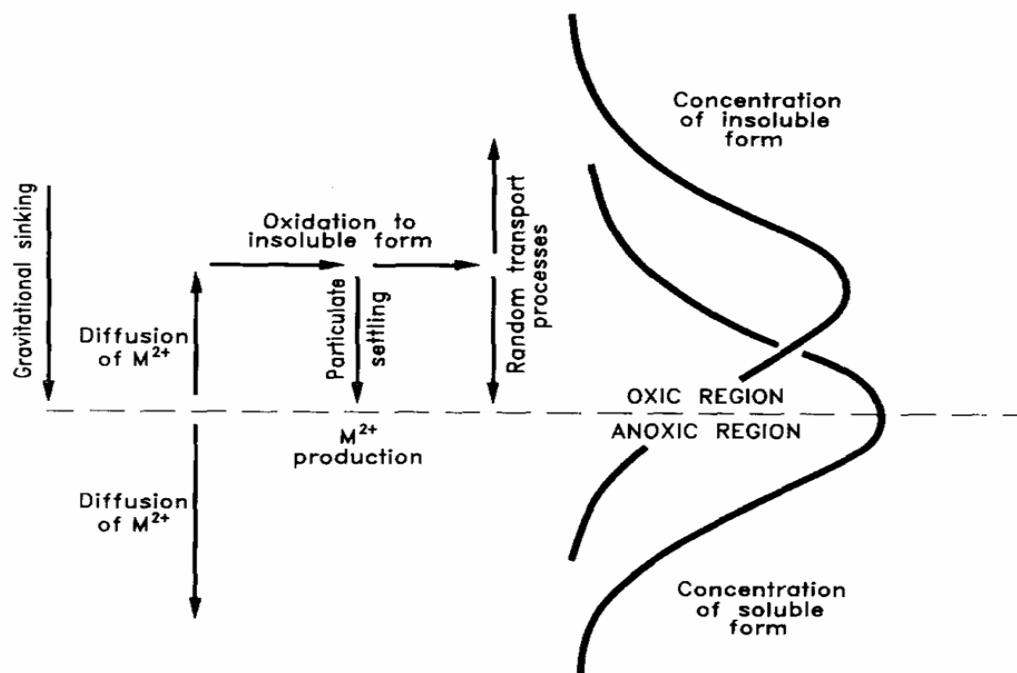
Muutokset ympäristöolosuhteissa, kuten redox-vaihtelut, veden tuottavuus, rehevöityminen, maaperästä ja valuma-alueelta peräisin olevat litogeeniset eroosiosyötteet ja huuhtoutuminen voivat vaikuttaa raudan ja mangaanin ositukseen (Kuva 7). Raudan ja mangaanin fraktiointia on sovellettu järvisedimentteihin arvioitaessa Fe:n ja Mn:n lähteitä, liikkuvuutta, reittejä ja järvien kerrostumis- ja jälkikerrostumismekanismeja sekä muita ulkoisia prosesseja (White ja Gubala 1990, Sobczynski ja Siepak 2001, Adekola 2010).



Kuva 6. Mangaanin merkittävät reitit järvissä, joissa vesipatsaat ovat hyvin hapettuneet (Davison 1993).

Muutokset ympäristöolosuhteissa, kuten redox-vaihtelut, veden tuottavuus, rehevöityminen, maaperästä ja valuma-alueelta peräisin olevat litogeeniset eroosiosyötteet ja huuhtoutuminen voivat vaikuttaa raudan ja mangaanin ositukseen.

Raudan ja mangaanin fraktiointia on sovellettu järvisedimentteihin arvioitaessa Fe:n ja Mn:n lähteitä, liikkuvuutta, reittejä ja järvien kerrostumis- ja jälkikerrostumismekanismeja sekä muita ulkoisia prosesseja (White ja Gubala 1990, Sobczynski ja Siepak 2001, Adekola 2010).



Kuva 7. Käsitteellinen malli raudan ja mangaanin redox-vetoiseen kiertoon, jossa esitetään hiukkas- ja liukoisten muotojen kaavamaiset pitoisuusprofiilit (Davison 1993)

3. Tutkimusalue

Nautajärvi (ETRS89: 61°48 N 24°40 E) on pieni (0,17 km²) vuodenaikaisesti kerrostunut, keskimäärin kymmenen metriä syvä järvi Etelä-Suomessa (Korkkonen et al. 2017) (Kuva 8). Järven maksimisyvyys on 20 m (Kuva 11) ja se sijaitsee 103,7 metriä merenpinnan korkeudesta (m a.s.l.) (Taulukot 1 ja 2). Nautajärvi sijaitsee järvien muodostamassa ketjussa suuremman valuma-alueen sisällä. Vesi Nautajärvestä kulkeutuu sen eteläpuolella olevan Pitkäveden kautta Äväntäjärven altaaseen. Järven pinta-ala on 17 ha ja se on noin 800 m pitkä ja 350 m leveä. Nautajärvi sijaitsee keskellä neljä eri mäkeä. Se kuuluu Äväntäjärven kanssa samaan kalliomurrokseen (Kuvat 10 ja 12). Järvessä ei ole saaria, ja sen rantaviivalla on pituutta 2 km. Järven rantoja reunustavat metsämaat (Maanmittauslaitos).

Taulukko 1. Nautajärven perushydrografia (Nautajärven tietoja syvyysluotauksen, kaikuluotauksen ja sedimenttitutkimusten perusteella SURFER:illa ajetusta datasta) (Ojala ja Alenius 2005).

Järven pinta-ala (m ²)		169 960
Järven vesimassan tilavuus (m ³)		1 712 613
Järven keskisyvyys (m)		10,1
Järven max syvyys (m)		20

Taulukko 2. Sedimenttimittaukset Nautajärvestä (Nautajärven tietoja syvyysluotauksen, kaikuluotauksen ja sedimenttitutkimusten perusteella SURFER:illa ajetusta datasta) (Ojala and Alenius 2005).

Sedimenttipinnan pinta-ala (m ²)	171 971
Sedimentin tilavuus (m ³)	387 181
Sedimentin keskipaksuus (m)	2,25
Sedimentin maksiimi paksuus (m)	5,9

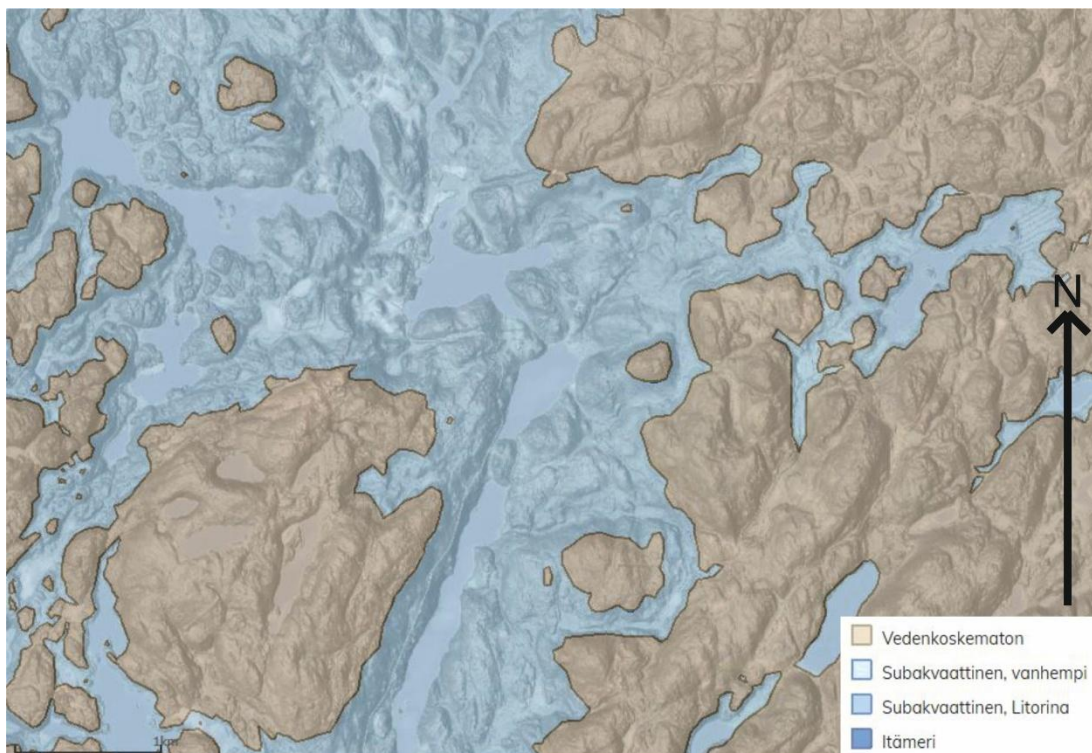


Kuva 8. Nautajärvi lähivesineen topografisessa kartassa (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

3.1. Rannansiirtyminen

Nautajärvi muodostui Fennoskandian mannerjäätikön varhaisen holoseeniepookin peräytymisen ja sitä seuranneen kuroutumisen Itämeren altaasta glasioisostaattisen nousun kautta Ancylusjärvi faasin aikana 7 625 eaa. (9 625 BP) (Ojala et al. 2005). Järvi sijaitsee siis Litorinameri-faasia edeltäneellä subakvaattisella alueella mutta sen

ympäristössä on paljon järven pintaa korkeammalla olevia supra-akvaattisia alueita (Kuva 9).

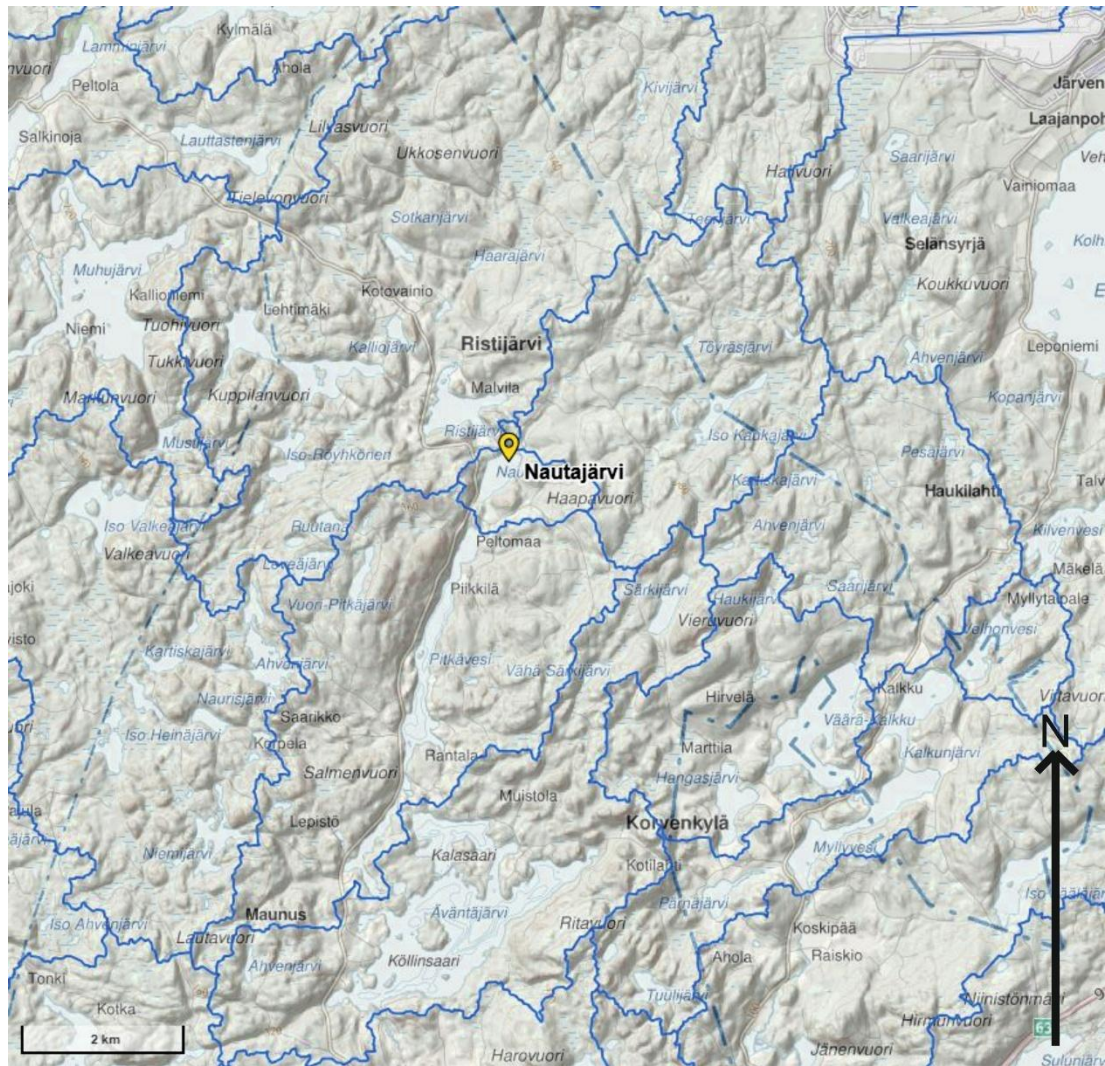


Kuva 9. Karttaan sinisellä merkitty alue on Litorinameri-faasia edeltänyttä subakvaattista aluetta ja vaaleanruskealla merkitty supra-akvaattista aluetta (1:100 000) (Ojala et al. 2013 ja Rannasiirtymiskartta © Geologian tutkimuskeskus CC 4.0).

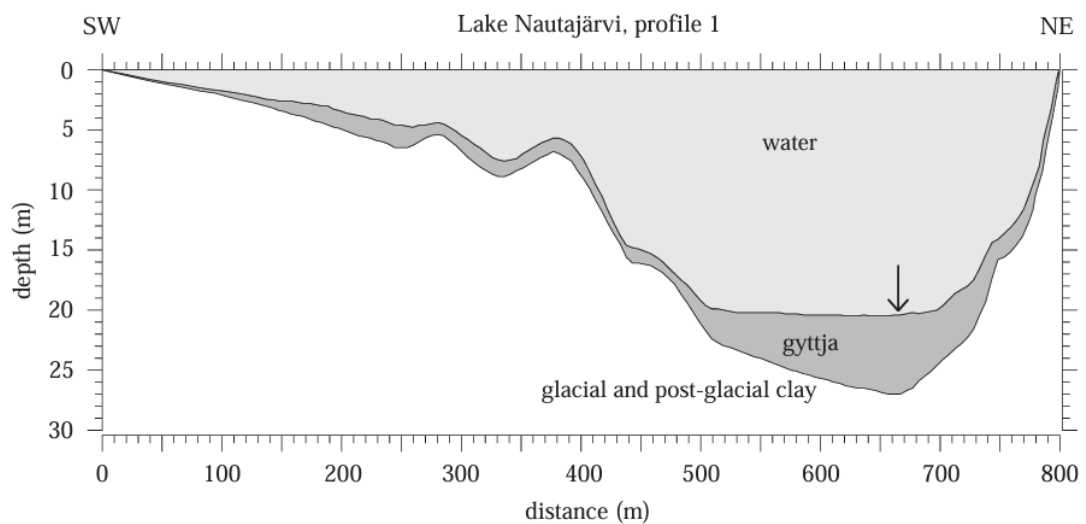
3.2. Hydrologia

Järveä ruokkii pohjoisessa sijaitseva viereinen Ristijärvi ja kaksi ympäröivää valuma- aluetta ojittavaa puroa. Nautajärvi sijaitsee Kokemäenjoen vesistössä Längelmäveden alueella. Tarkemmin ottaen Längelmäveden ja Hauhon reittien valuma-alueella, joka puolestaan sijaitsee Äväntäjärven valuma-alueella (Kuva 10). Nautajärven, jonka vesi tulee Ristijärvestä, on läpivirtausjärvi Äväntäjärvelle.

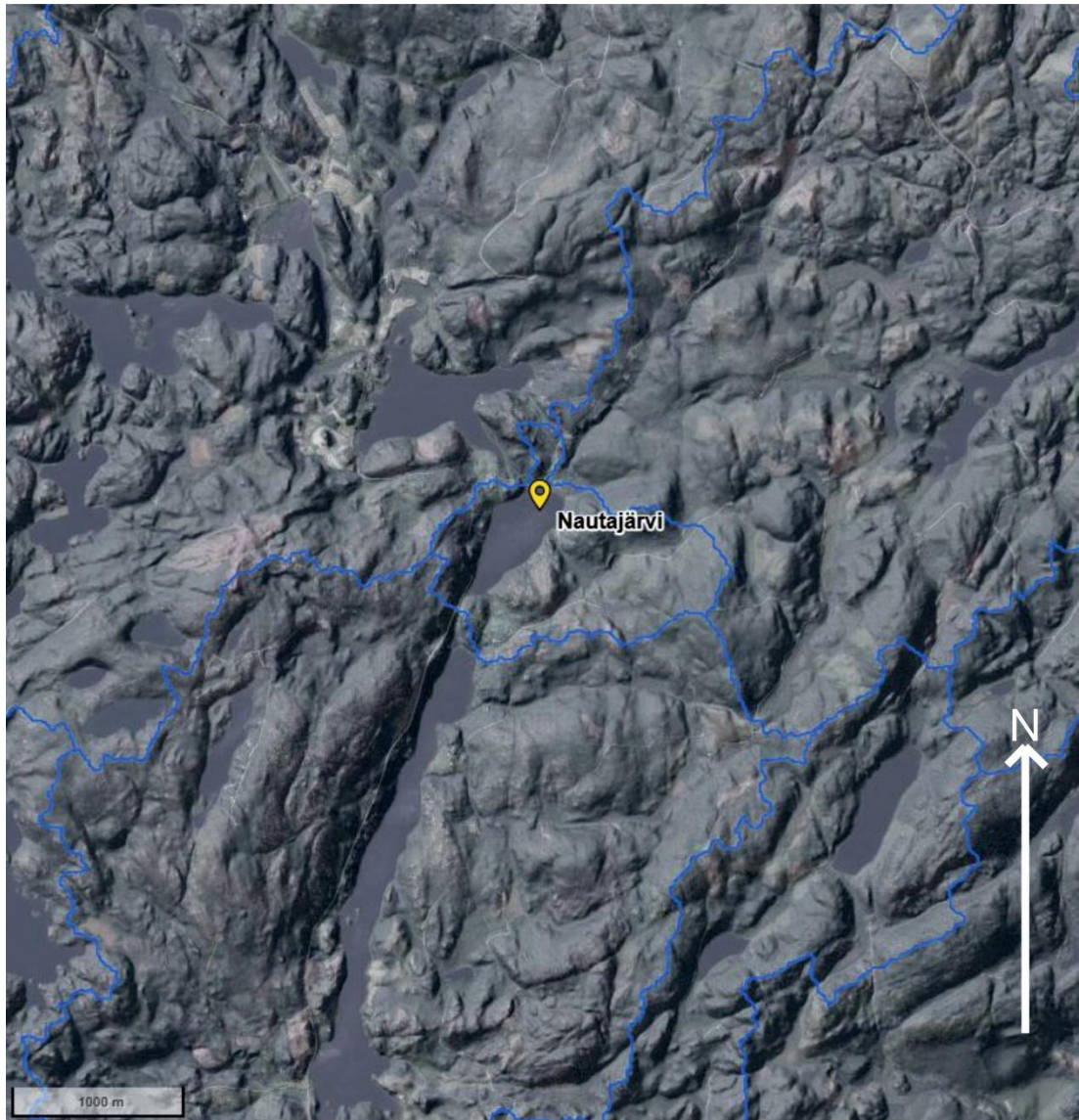
Pohjoisesta Nautajärveen laskee metsäoja, joka kuljettaa vettä Teerijärveltä, Kytösuolta ja Isolta Kaukajärveltä. Ainut virtaus ulos Nautajärvestä on laskuoja, jonka alku sijaitsee järven eteläpäässä, ja loppu 400 metrin päässä Äväntäjärvestä. Tällä laskuojalla on pudotusta 6,6 metriä (Syke).



Kuva 10. Nautajärven valuma-alue (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

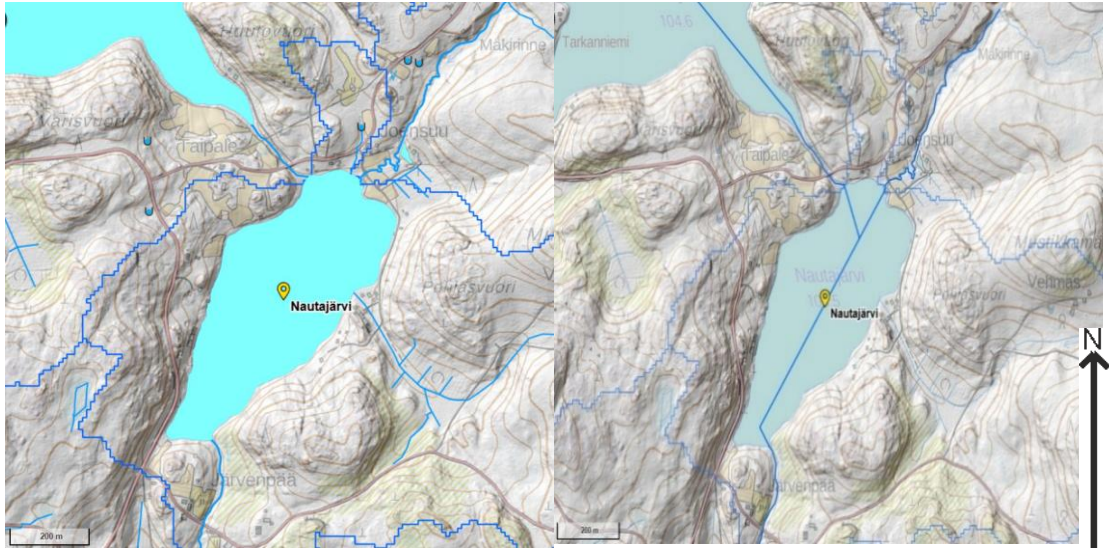


Kuva 11. Nautajärven profiili lounaasta (vasemmalta) koilliseen (oikealle) ja näytteidenottoaika (nuoli). Gyttja eli jääkauden jälkeen kerrostunut lieju sijaitsee jääkauden aikana ja sen jälkeen muodostuneen saven päällä (Ojala et al. 2013).



Kuva 12. Nautajärvi lähivesineen topografisessa ilmakuvassa valuma-alueellaan (Ilmakuva © Maanmittauslaitos CC 4.0).

Koillisesta virtausnopeus järveen on keskimäärin 196 cm/s vaihdellen 34 ja 308 cm/s välillä nopeuden kasvaessa yläjuoksua kohti. Ristijärvestä Nautajärveen virtaavassa uomassa nopeus on 40–387 cm/s, nopeuden kasvaessa kohti Nautajärveä uomansuulla (Kuva 13). Nautajärvestä etelään vesi virtaa uomansuulla 634 cm/s päätyen Pitkäveteen 171 cm/s nopeudella (Kuvat 14 ja 15). Virtausmallissa kaltevuus Nautajärven ympärillä on pääsääntöisesti 11,2–15,1 % välillä. Järven rantojen kaltevuudet vaihtelevat keskimäärin noin 24,5 ja 31,9 % välillä (Kuva 16)



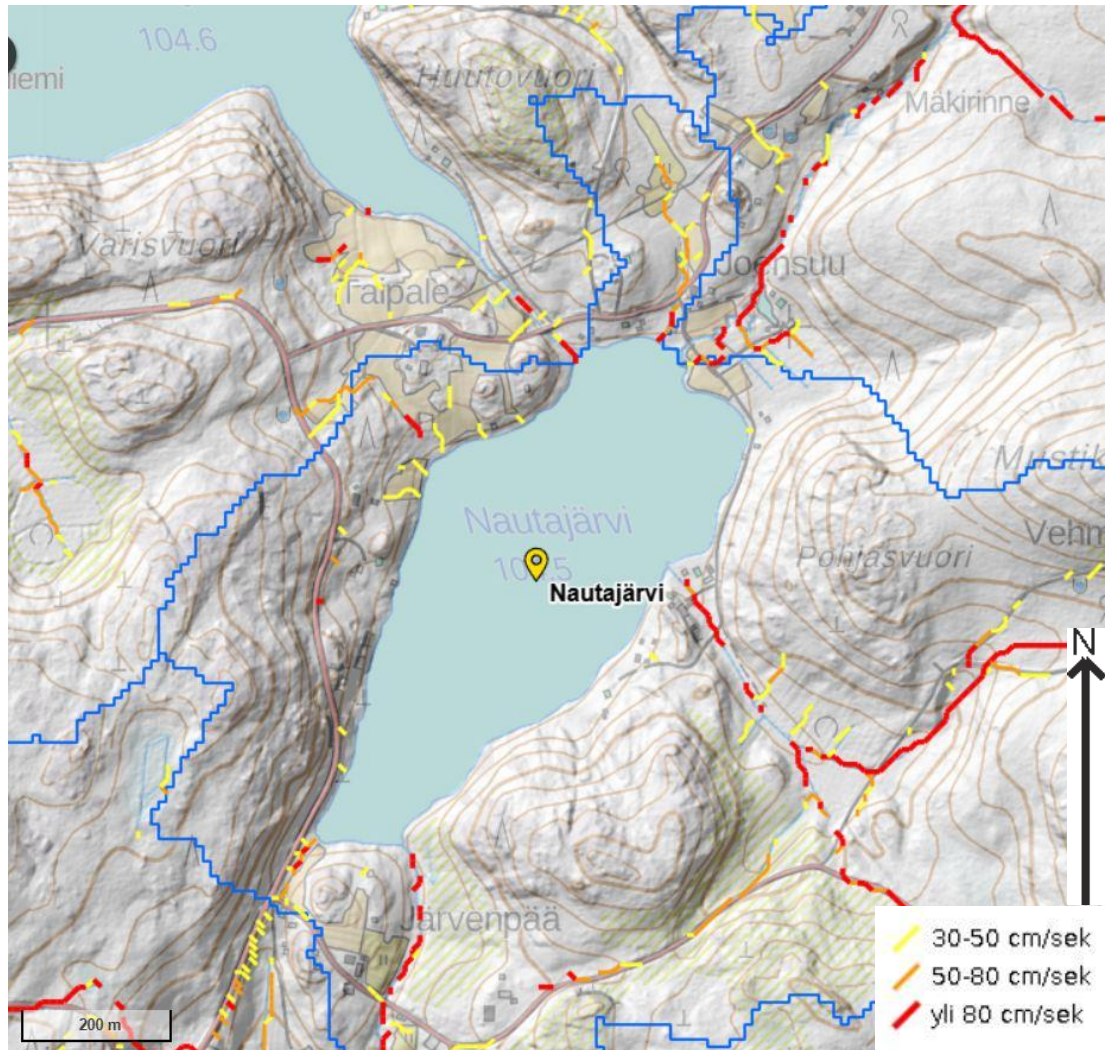
Kuva 13. Nautajärven hydrografia sinne virtaavine uomineen (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).



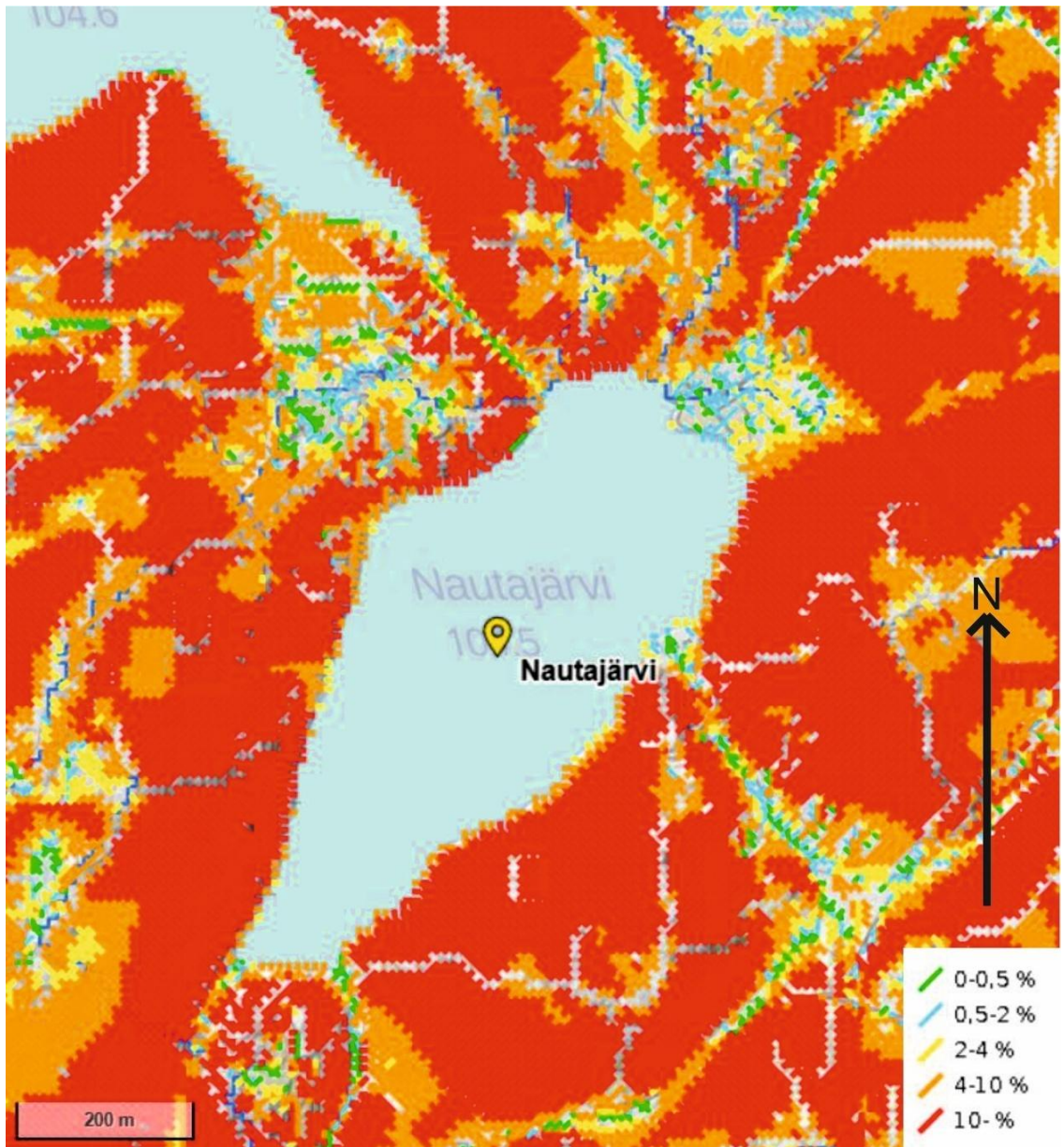
Kuva 14. Nautajärven valuma-alueen kapeat virtausvedet kuvassa mustalla (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

Nautajärven pintavesien yläpuolisten valuma-alueiden pinta-alat on laskettu erikseen kolmannen jakovaiheen valuma-aluejaon perusteella jokaiselle valuma-alueelle.

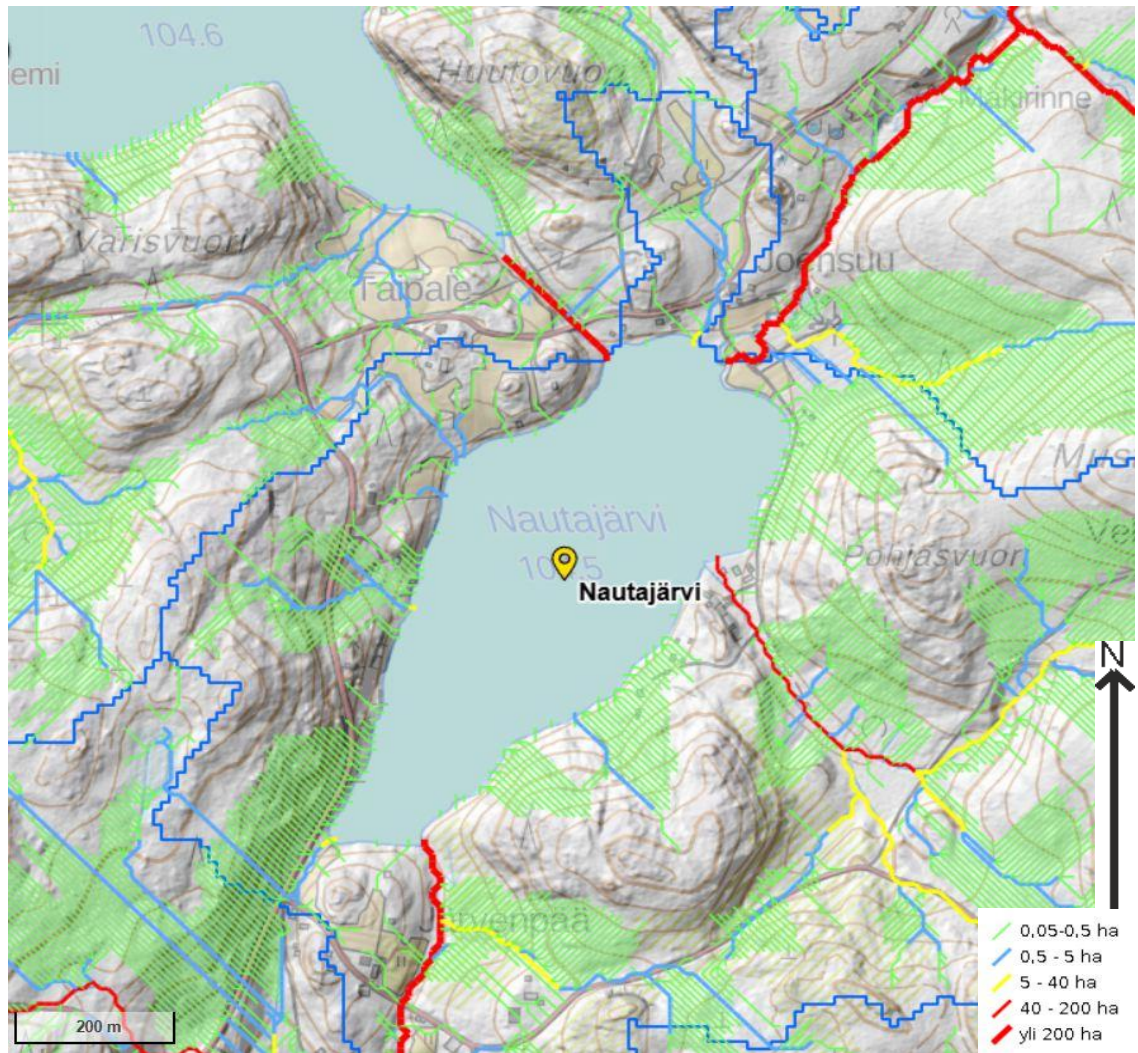
Nautajärven alueella näiden em. pinta-alat vaihtelevat pääosin 40 ja yli 200 ha välillä. Vain vähän niistä jää alle 40 ha (Kuva 17).



Kuva 15. Nautajärven uomien virtausnopeudet (Pohjakartta ja virtausnopeudet © Maanmittauslaitos CC 4.0).



Kuva 16. Nautajärven ympäristön vuoden keskimääräiset virtausnopeudet prosentteina (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

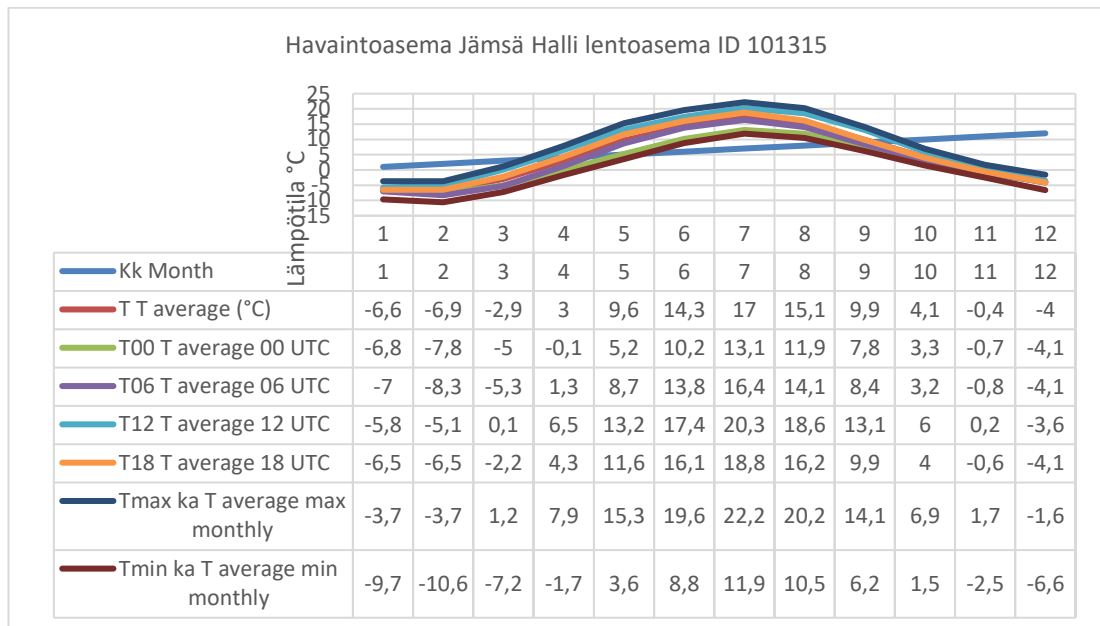


Kuva 17. Nautajärven pintavesien yläpuolisten valuma-alueiden pinta-alat (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

3.3. Ilmasto ja kasvillisuus

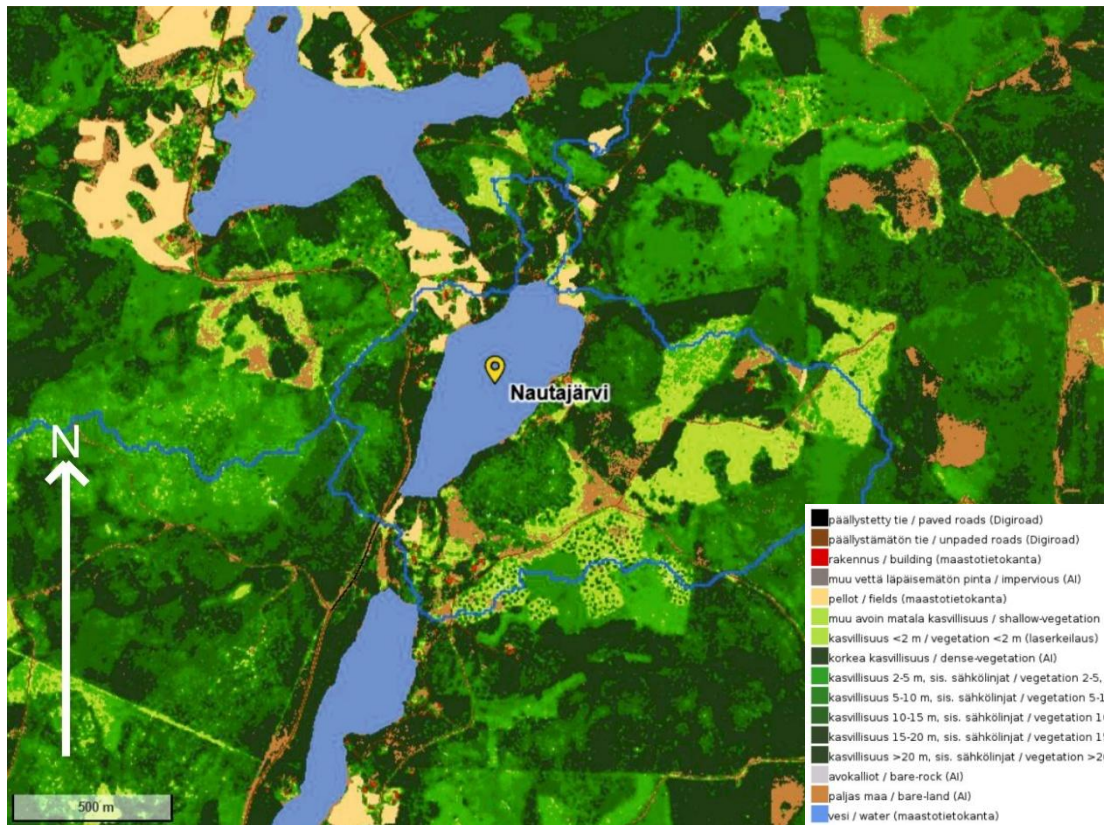
Nautajärven valuma-alueen kasvillisuutta hallitsevat mänty- ja kuusipuut, jotka ovat ominaisia eteläiselle borealiselle kasvillisuusvyöhykkeelle. Nykyään paikallinen ilmasto, jota on tutkittu Hallin sääasemalla kahdeksan kilometriä Nautajärvestä koilliseen, on mannermainen. Keskimääräinen vuotuinen sademäärä vaihteli noin 500 ja 700 mm:n välillä vuosina 1990–2011, josta noin 30 % satoi lumena (Jokinen et al. 2021). Vuoden keskilämpötila on +4°C. Lämpimintä alueella on heinäkuussa, jolloin lämpötilat kohoavat 15–22°C:een, ja kylmimmät lämpötilat, -12 ja -4°C välillä, tammikuun ja helmikuun välisenä aikana (Kuva 18). Tyypillisesti järvi on jääpeitteinen neljä kuukautta vuodessa, joulukuun puolivälistä toukokuun puoliväliin. Ensimmäinen kierto tapahtuu keväällä, kun talven jääpeite sulaa, järven pinta paljastuu subaerialiseksi ja vesimassasta

tulee isoterminen. Kesäisin korkeammat lämpötilat saavat aikaan lämpökerrostumisen, joka säilyy syksyyn asti (Lincoln et al. 2025). Tällöin järven pintalämpötilat jäähtyvät ja lisääntyvät sateet, tuulet ja myrskyt edistävät toista kierrosta. Talvella järvi on jäässä ja käänteisesti kerrostunut hypolimnionin ollessa hapeton. Lustojen säilyminen osoittaa, ettei bioturbaatio ole päässyt sekoittamaan sedimentoitumista. Tämä johtunee järven dimiktisyydestä, jossa anoksia säilyy sedimentin ja veden rajapinnassa talvisin jääpeitteen sekä kesän kerrostumisen aikana (Lincoln et al. 2025).

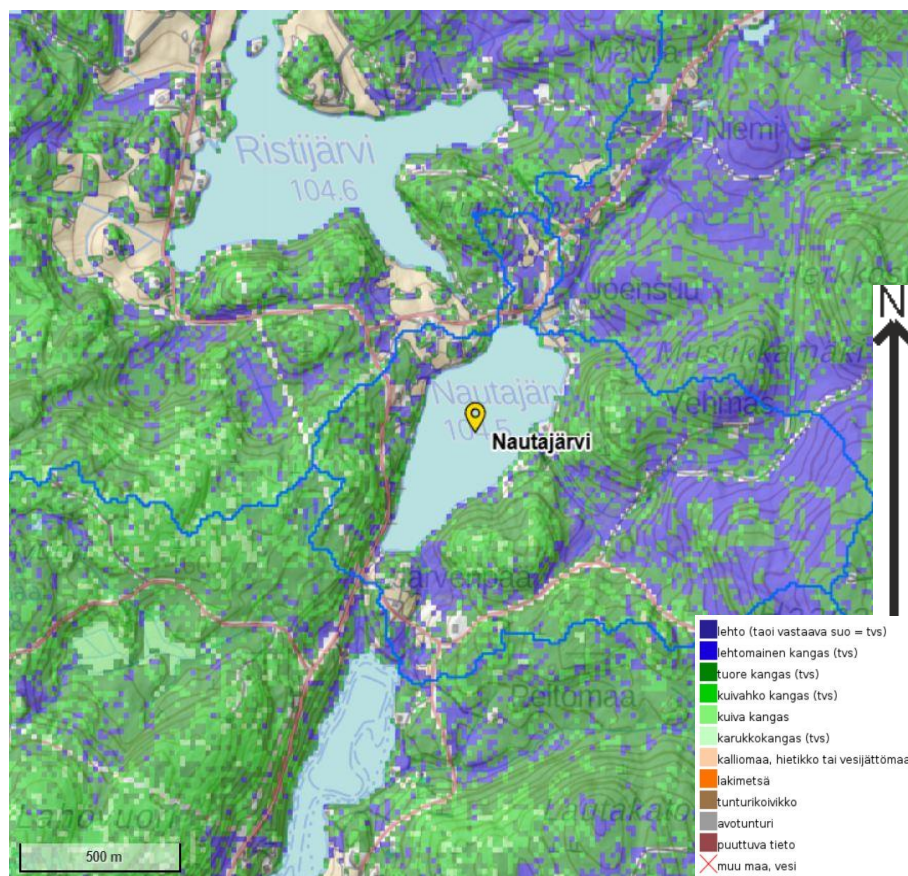


Kuva 18. Nautajärven vuotuinen lämpötilavaihtelu vuosilta 1991–2020 (Hallin mittausasema).

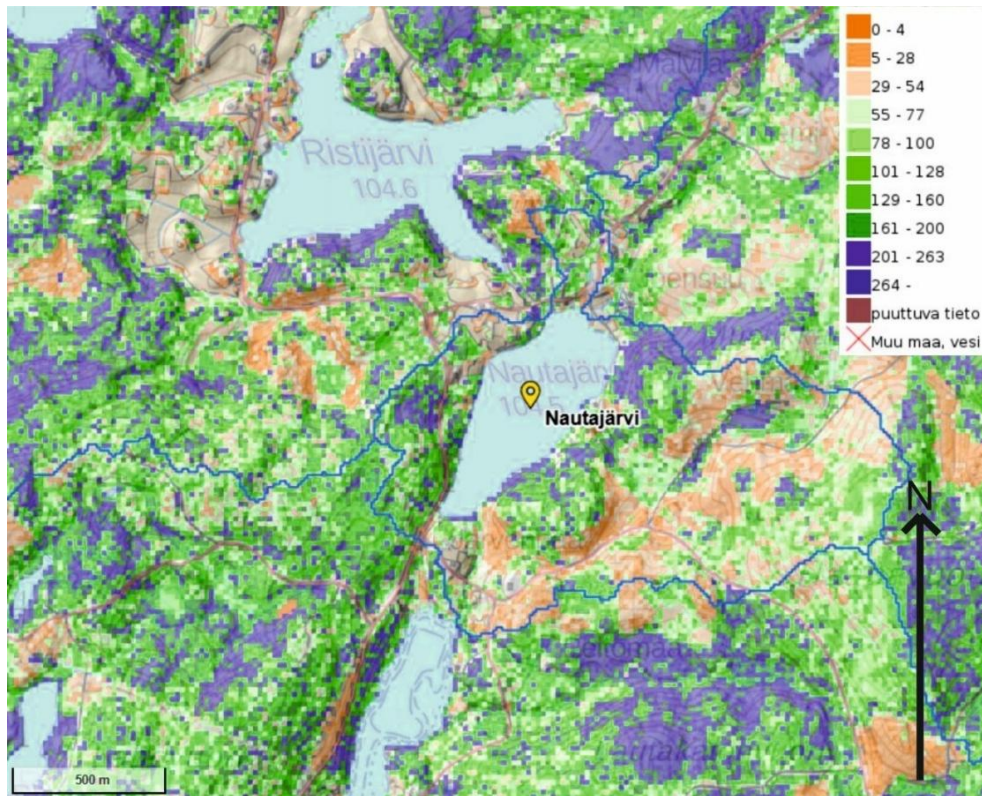
Alueen puusto koostuu lähes täysin sulkeutuneista havumetsistä, avoimista kankaista ja kalliomaista (Kuva 26). Viimeksi mainittua alueella on runsaasti avokalliona. Alueella on myös harvapuustoisia metsiä ja pensastoja, ja puuston määrä Nautajärven valuma-alueen ympärillä vaihtelee noin 50–200 m³/ha välillä (Kuvat 19–22) (Syke).



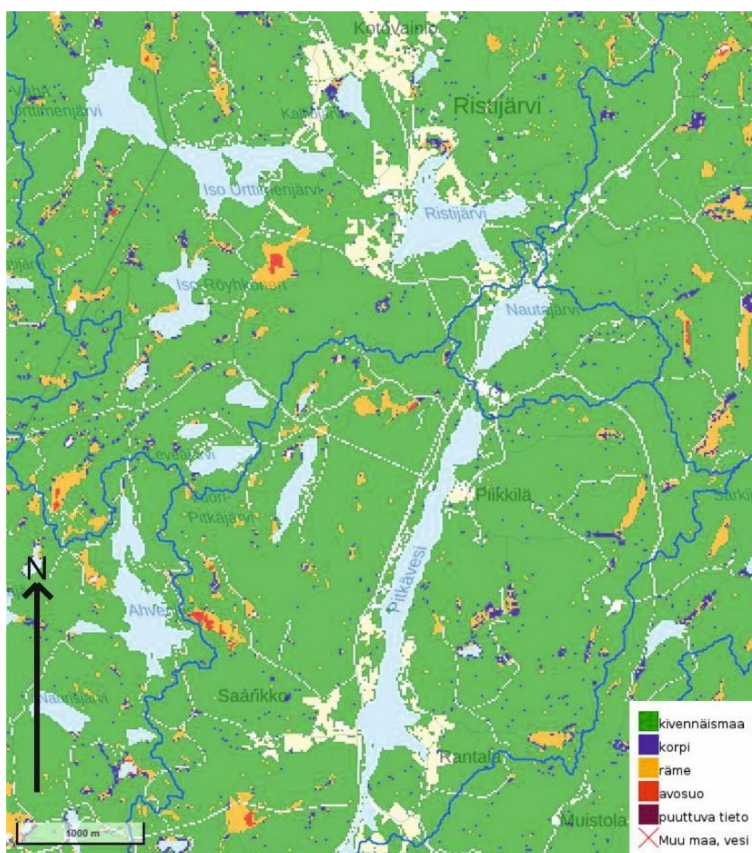
Kuva 19. Nautajärven alueen maapeite ja maankäyttömuodot (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).



20. Nautajärven ympäristön kasvupaikat (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).



Kuva 21. Puuston tilavuus Nautajärven ympärillä m^3/ha (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

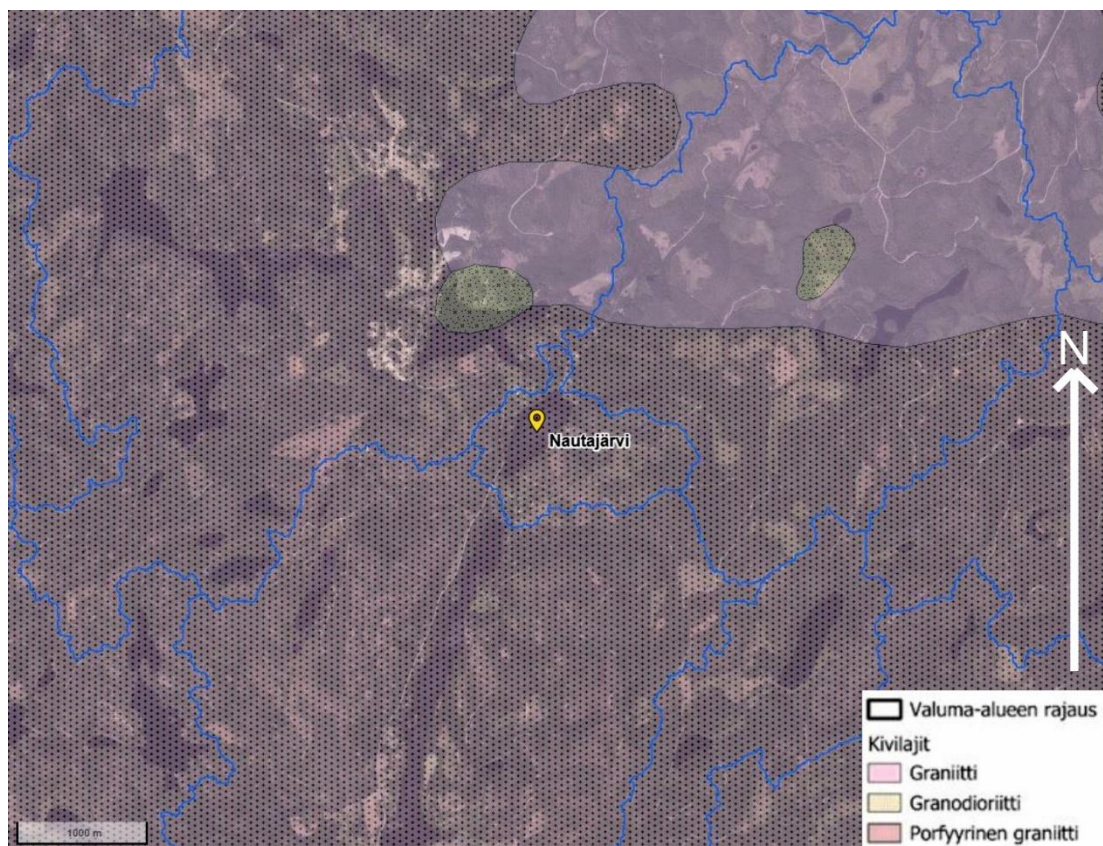


Kuva 22. Nautajärven ympäristön soistuneiden kasvupaikkojen päätyypit (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

3.4. Geologia

3.4.1. Kallioperä

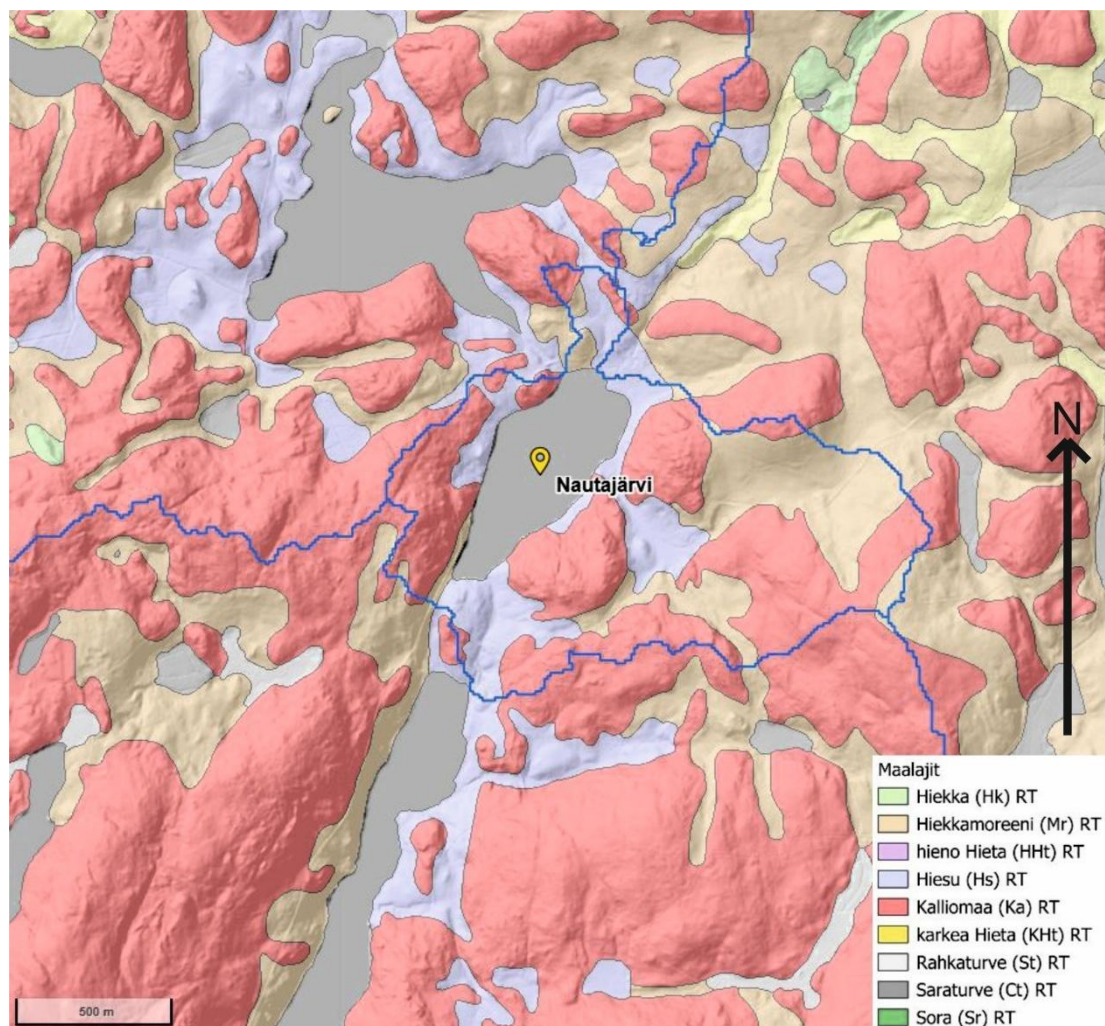
Tutkimusalueen kallioperä koostuu proterotsoisen eonin (2 500–542 Ma) paleoproterotsoisen maailmankauden (2 500–1 500 Ma) kahden alajakson, Oroseira 3 (1 910–1 880 Ma) ja Oroseira 3 (1 880–1 870 Ma) aikana tapahtuneen Myöhäisen Svekofennisen (1 860–1 800 Ma) orogenian synnyttämistä vulkaniiteista ja sedimenteistä, jotka ovat sittemmin metamorfoituneet erilaisiksi gneisseiksi, liuskeiksi ja migmatiiteiksi (Kuva 23). Kankaanpäästä Luhankaan sijoittuva Tampereen liuskevyöhyke, on Oriveden, Tampereen ja Ylöjärven kohdilla leveimmillään. Liuskevyöhyke koostuu tulivuorikaaresta, joka syntyi alityöntövyöhykkeen päälle. Tällöin muodostuneet purkauskerrostumat tiivistyivät ajan kuluessa ohuemmiksi vöiksi mannertörmäyksen aiheuttamana.



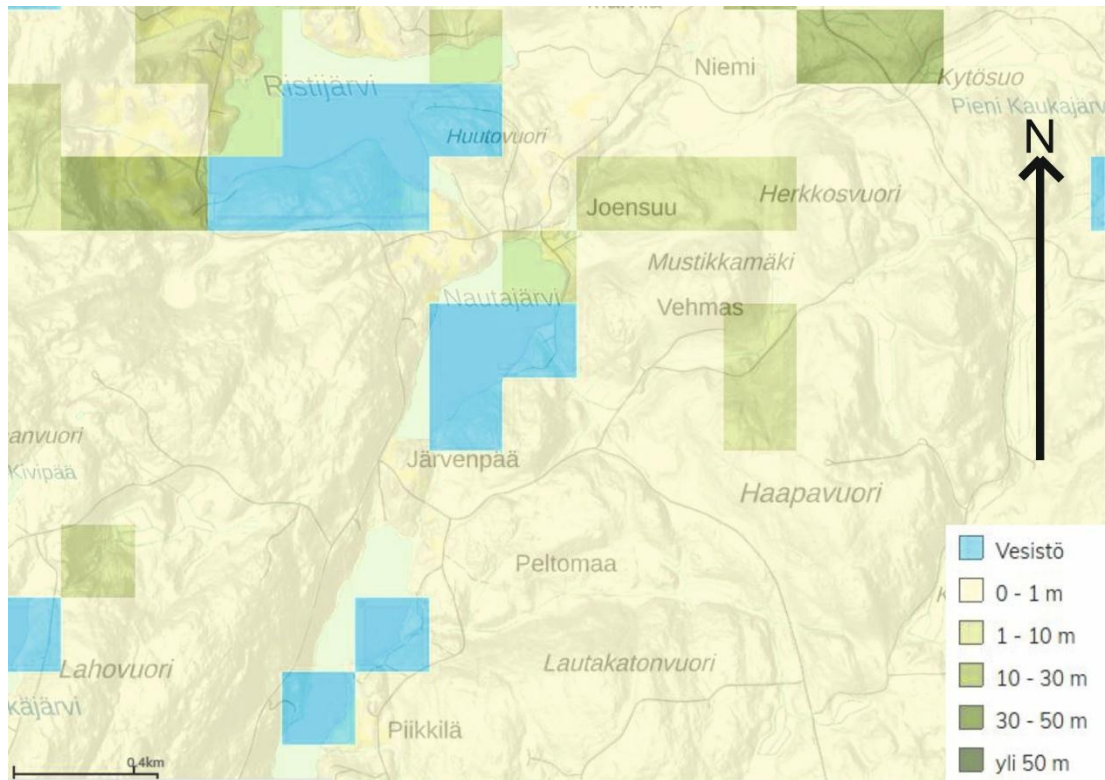
Kuva 23. Nautajärven valuma-alueen kallioperä 1: 200 000 (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0 ja kallioperä © Geologian tutkimuskeskus CC 4.0).

3.4.2. Maaperä ja maapitteen paksuus

Tutkimusalueen maaperä koostuu pääsääntöisesti kahdesta eri maalajista: I) jäätikköjen kuljettamasta, kasaamasta ja kerrostamasta hiekkamoreenista, joka on keskikarkean maalajiryhmän maalaji ja sekalajitteinen kivennäismaalaji (Kuva 24). Hiekkamoreeni sisältää yli 50 % 0,2 mm:n läpimittaista ainesta ja enintään 5 % savea (raekoko alle 0,002 mm). II) samalla tavoin jäätikön mekaanisesti tuettamasta hiesusta, joka on hiekkamoreenia hienompaa ainesta, ja jonka raekoko on 0,002–0,02 mm. Maanpinnan paksuus vaihtelee 0–10 m välillä (Kuva 25). Maa-aines kulkeutuu valuma-alueelta järveen purojen, jokien ja pintavalunnan välityksellä (Sandgren ja Snowball 2001). Maalajit valuma-alueella vaikuttavat siihen, millaista maa-ainesta järven pohjaan pääsee kertymään, ja ne vaikuttavat myös veden laatuun (Cieslewicz & Gonet 2004).



Kuva 24. Nautajärven valuma-alueen maaperä 1:20 000. Luokitus RT eli rakennustekninen (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0 ja maaperä © Geologian tutkimuskeskus CC 4.0).



Kuva 25. Nautajärven alueen maanpeitteen paksuus (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0 ja kallioperä © Geologian tutkimuskeskus CC 4.0).



Kuva 26. Nautajärven ympäristön kalliisuus. Kalliopaljastumat on esitetty beesin värisillä polygoneilla (Pohjakartta © Maanmittauslaitos CC 4.0).

3.5. Nautajärvi ja järvisedimenttikerrostumat

Järvet toimivat hiilivarastoina pitkällä aikavälillä. Järvet ovat Suomessa muodostuneet jääkauden jälkeen 10 ka. Ne ovat hiilivarastoina kasvillisuuteen ja maaperään verrattuna selvästi suurempia (Kortelainen et al. 2004). Järven sedimenttien C/N-suhteet voivat kuvastaa maa- ja leväperäisen hiilen osuutta, joka edistää sedimentin kertymistä (Kaushal ja Binford 1999).

Nautajärvi on mesotrofinen ja hieman hapan (pH 5,8). Nautajärven keskellä oleva sedimenttikerrostuma koostuu klastis-bioogeenisistä lustoista, jotka ovat tyypillisiä holoseenijän borealisille järville eri puolilla Fennoskandiaa (Renberg 1981, Ojala ja Alenius 2005, Zolitschka et al. 2015). Lustot koostuvat kahdesta primaarilaminaatista, jotka edustavat edellä kuvattua järven kiertoa ja kausittaista sedimentaatiodynamiikkaa (Ojala et al. 2013).

Detritaalirikas laminaatti koostuu valuma-alueelta peräisin olevista normaalisti lajittuneista kalimaasälvistä, kvartsirikkaista mineraaleista ja biogeenisistä piidioksidista, jonka määrään vaikuttaa ensisijaisesti lumen määrä ja sulavesien purkautumisen voimakkuus (Ojala ja Alenius 2005, Ojala et al. 2013, Korhonen et al. 2017). Amorfista, orgaaniselta ainekselta rikasta kerrosta, säätelee järven sisäinen tuottavuus ja allohtonisen aineksen kulkeutuminen virtaavista puroista kesällä (Ojala et al. 2013, Saarni et al. 2016). Järvet pystyvät sitomaan sekä varastoimaan hiiltä sedimentteihin tuhansien vuosien ajaksi (Taulukot 3 ja 4) (Holmberg et al. 2021).

Taulukko 3. Nautajärven C/N-suhteet +503P-menetelmällä raudan ja mangaanin määrien kannalta merkittäviltä vuosilta (laskettu ko. vuosille Ojala 2002 pohjalta).

C/N-suhde	C/N %-suhde	Vuosi eaa.
0,2572	0,08	3 076,5
0,9241	0,48	3 132
1,1766	0,38	3 185
1,0556	0,58	3 273,5

Taulukko 4. Hiilen määrä Nautajärvässä keskimäärin, alle 18,5 metrin ja yli 18,5 metrin syvyyksiltä syvyyслуotauksen, kaikuluotauksen ja sedimenttitutkimusten perusteella SURFER:illa ajetusta datasta.

hiilen määrä, todellinen + malli (kg C)	8 425 959	
kertymä (kg C/m ²)	49,00	
kertymä (kg C/m ² /a)	4,95	
kertymä (g C/cm ³)	0,022	
Vesisyvyys >18.5 m		%
veden pinta-ala	21 298	12,53
sedimentin pinta-ala	21 336	12,41
sedimentin tilavuus (m ³)	95 578,9	24,69
Sedimentin keskipaksuus (m)	4,49	
hiilen määrä, todellinen (kg C)	2 490 529	29,56
kertymä (kg C/m ²)	116,73	
kertymä (g C/m ² /a)	11,79	2,96
kertymä (g C/cm ³)	0,026	1,28
28 % isompi hiilen kertymä per yksikkö syvänteessä		
Vesisyvyys <18.5 m		%
veden pinta-ala	148 662	87,47
sedimentin pinta-ala	150 635	87,59
sedimentin tilavuus (m ³)	291 602	75,31
Sedimentin keskipaksuus (m)	1,94	
hiilen määrä, malli 1 (kg C)	5 935 430	70,44
kertymä, malli 1 (kg C/m ²)	39,40	
kertymä, malli 1 (g C/m ² /a)	3,98	
kertymä (g C/cm ³)	0,020	

Aikaisemmat lusto- ja siitepölytutkimukset Nautajärven sedimenttisarjasta osoittavat, että tarkan tiedon saanti järvilustoista tuhansien vuosien mittakaavassa ilmastonmuutoksissa vaatii kausiluontoisia menneiden sateiden ja lämpötilavaihteluiden rekonstruktioita, joissa verrataan keskenään kausiluontoisia lustotietoja. Saadut tiedot kertovat matalista, mutta nousevista varhaisholoseenin (7 500–6 500 eaa.) kesälämpötiloista Ojala et al. 2008). GDD:ssa (growing degree-days) GDD on lämpökertymän mitta, jota käytetään ennustamaan kasvien ja eläinten kehitysnopeuksia, kuten päivämäärää, jolloin kukka kukkii, hyönteinen nousee lepotilasta tai sato saavuttaa kypsyyden (de Reaumur 1735).

GDD lasketaan ottamalla lämmön integraali peruslämpötilan T_{base} yläpuolella kasvityypin mukaan:

$$\int (T(t) - T_{base}) dt,$$

Yhtälö 2, jossa integrointi tapahtuu aikaväliltä $T(t) > T_{base}$ (Prentice et al. 1992).

GDD sijoittuu HTM:ssa noin 5 500–2 500 eaa. (7 500–4 500 BP), mutta orgaaniset lustot yhdessä rekonstruoitujen kasvillisuuden koostumuksen muutosten kanssa osoittavat, että HTM:n aikana oli suuntaus kohti mannermaista ilmastoa, jonka keskikesän enimmäislämpötilat olivat 4 500–2 500 eaa. Molemmista saadut tiedot kertovat HTM-jäähtymisen alkaneen noin 2 500 eaa. samanaikaisesti valuma-alueen eroosion ja mineraalien järveen valunnan kanssa, mikä viittaa vähitellen kylmempään ja/tai pidempään talveen, jolloin lumen nettokertymä oli suuri (Ojala et al. 2008).

3.6. Ihmisen toiminta valuma-alueella

Nautajärven valuma-alueella ainut merkittävä tuotanto- ja teollisuuslaitos on koillisessa Hallin lentokentän yhteydessä oleva lentokoneiden osia valmistava tehdas. Järven läheisyydessä ei ole turvesuota, vaikka vuotuisen orgaanisen (DS) ja mineraaliaineksen (LS) laskeuman välillä olisi odotettavissa parempi korrelaatio, jos pääosa orgaanisesta aineksesta olisi peräisin valuma-alueelta. Nautajärven siitepölyaineiston perusteella varhaisimmat merkit ihmisen toiminnasta alueella on ajoitettu vuoteen 294 jaa (Kosonen 2012). On viitteitä siitä, että biologinen primäärituotanto eli autoktoninen tuotanto on Nautajärven klastis-orgaanisten lustojen tärkein orgaanisen aineksen lähde, ainakin ennen ihmisen toimintaa. Myös jaksot, joissa detritaalimineraalien virta on ollut suurempi, osoittavat huonompaa korrelaatiota DS:n ja LS:n välillä. Titaanin ja hiilen kertymisen välillä ei ole korrelaatiota ($r^2=0,0012$) noin viimeisen 10 000 vuoden aikana, mikä osoittaa samaa. Alkutuotantokauden voimakkuuden ja pituuden vaihteluiden pitäisi näin ollen selittää DS-tulva-arvojen vaihtelut ja kokonaishiilen kertyminen ainakin jossain määrin. Nämä liittyvät kasvukauden ilmastokomponentteihin. Lisäksi huono ja vaihteleva korrelaatio DS:n ja LS:n välillä ilmentää koko lustokerrostuman rajoittuneisuutta lustoista kertovissa tiedoissa (Ojala ja Alenius 2005).

Tällaisen suuntauksen jälkiä on löydetty Korttajärvestä ja Judesjönistä Ruotsista (Renberg et al. 1984). Orgaanisen aineksen kertymisen (DS) lisääntyminen vastaa vaihetta, jossa *Picea* vähenee selvästi, ja *Poaceae* ja *Rumex* lisääntyvät noin vuodesta 294 lähtien aina vuoteen 603 asti, mikä mahdollisesti kertoo varhaisimmista merkeistä ihmisen toiminnasta alueella. Orgaanisen aineksen lisääntynyt laskeuma vähäisen valuma-alueen eroosion (alhaisen detritaalin mineraaliainestulvan) aikana liittyy todennäköisesti kahteen tekijään, jotka ovat pidempiä leudommista talvista johtuvia avovesikausia, ja ihmisen toiminnasta johtuvasta valuma-alueen lisääntyneestä ravinteiden tulvasta. Molemmat näistä ovat voineet tehostaa järven alkutuottavuutta, ja siten lisätä orgaanisen aineksen kertymistä (Ojala ja Alenius 2005).

On osoitettu pienimuotoisen maankäytön alkaneen jo vuodesta 600 lähtien. Varhaisimmalla sedimentistä löydetyllä viljasiitepölyllä, *Secalella*, jota sedimenteistä on löytynyt, on viljelyn alkaminen ajoitettu lustokronologialla vuoteen 881. Tätä seurasi myöhemmin maataloustoiminnan huomattava voimistuminen vuoden 1 427 tienoilla, mikä näkyy *Secalen*, *Rumexin*, *Juniperusin*, *Isoëtesin* ja *Poacean* kasvavissa siitepölyn määrissä sekä arboreaalisena, eli puista lähtöisin olevana, siitepölyn vähenemisenä (Ojala ja Alenius 2005).

Tulokset vastaavat hyvin muita lähistöllä tehtyjä maataloustutkimuksia (Tiljander et al. 2003). Noin vuodesta 1 550 lähtien *Isoëtesin* itiöt lisääntyvät äkillisesti, mikä todennäköisesti viittaa peltojen eroosioon ja maankäyttöön järvioltaan ympärillä. On todennäköistä, että vuosina 1 420–1 470 tapahtunut mineraali aineksen määrän kasvu, jonka huippu on ajoitettu vuodelle 1 460, on ensimmäinen merkittävä muutos sedimentaatiossa, joka voi liittyä maankäyttöön. 1 800- ja 1 900-luvuilla, joilta saadut siitepöly- ja puuhiilitiedot viittaavat intensiiviseen maankäyttöön, on sedimentaatiolle ollut ominaista myös lisääntynyt suurempien mineraaliainemäärien kerrostuminen järveen (Ojala ja Alenius 2005).

4. Metodit

4.1. Sedimenttien kairaminen, esikäsitteily ja kronologia

Laminaatioita sisältäviä järvisedimenteitä kairatessa, on otettava huomioon seuraavat perusasiat. Ensiksi kairaus on suoritettava siellä, missä lustot ovat parhaimman laatuista (Lamoureux 1999). Borealisessa ympäristössä tämä kohta sijaitsee yleensä järven syvimmällä alueella, koska siellä sedimentin kertyminen on tasaista ja eläimistö, joka kaivautuu, puuttuu (Pettersson et al. 1993). Toiseksi tulisi kairata useita rinnakkaisia ja häiriintymättömiä näytteitä. Ja kolmanneksi lustojen tulisi alkaa heti pinnasta. Lustosedimenttien muodostumisen ja laatuun vaikuttavat useat tekijät kuten järven morfometria, vedenjakajan topografia, mineraalirakeiden vuosittainen virtaus ja orgaanisen aineksen kasautuminen (Renberg 1982, Ojala et al. 2000).

Rinnakkaisia näytteitä tarvitaan lustotutkimusten toistamiseen ja leikkauspisteiden peittämiseen pitkissä jatkuvissa näytteissä. Tässä tutkimuksessa on hyödynnetty sedimenttisarjoja, jotka on kairattu käyttäen neljää erilaista kairaustekniikkaa (Ojala ja Tiljander 2003, Ojala ja Alenius 2005). Sedimentin aivan ylimmän osan kairaamiseen käytettiin kiilan muotoista jääsormeaa (Renberg 1981b) ja kevyttä tangoilla operoitavaa Livingstone-tyyppisen mäntäkairaa <2 m pitkien näytteiden saamiseksi. Pidempien näytteiden (2–8 m) kanssa käytettiin raskaampia laitteita, kuten Kullenberg-tyyppistä mäntäkairaa ja PP-mäntäkairaa, joka on kehitetty Geologian tutkimuskeskuksessa (GTK) Putkisen ja Saarelaisen toimesta (Putkinen ja Saarelainen 1998). Verrattuna Kullenbergin kairaamiseen, jota käytetään yleisesti pitkien näytteiden kairaamiseen syvistä järvistä, on PP-mäntäkaira kevyempi ja turvallisempi. Se myös toimii helpommin matalissa vesissä, ja yleensä sillä saadaan talteen parempilaatuisia näytteitä.

Tuoreista sedimenttinäytteistä tehtiin ennen osanäytteenottoa tarkka kuvaus sedimentin litologiasta ja magneettisen susceptibiliteetin mittaukset, joiden tuloksia hyödynnettiin myös tässä tutkimuksessa. Tässä tutkimuksessa käytetty Nautajärven sedimenttikronologia perustuu aikaisempaan lustokronologiaan sekä paleomagneettiseen ajoitukseen (Ojala ja Saarinen 2002, Ojala ja Tiljander 2003). Rinnastus aikaisempaan tutkimukseen ja sedimenttikronologiaan tehtiin tunnettujen ja nimettyjen

merkkiorisonttien, kuten Alimmainen Savijärven 4 700 eaa., Nautajärven 4 855 eaa. ja Korttajärven 4 900 eaa. avulla (Ojala ja Tiljander 2003). Merkkiorisontit ovat tyypillisesti paksumpia mineraaliaineksen laminaatioita tai useamman laminaation yhdistelmiä.

4.2. Sedimenttien epoksi-imeyttäminen

Tässä työssä käytettiin vesi-asetoni-epoksi-vaihtomenetelmän modifikaatiota, jotta voitiin tehdä jatkuvan sarjan kyllästettyjä lohkoja. Päällekkäisistä sedimenttilaatoista otettiin näytteitä käyttämällä alumiinialustoja, jotka olivat kooltaan 1 x 1,3 x 12 cm (Lamoureux 1994). Laatat sijoitettiin liuotinta kestäväan polyeteeni- tai polypropeenimuovialustaan (Clark 1988). Jokaisen alustan pohja oli päällystetty joko paperiarkilla tai puuvillakankaalla, jotta voitiin edistää nesteiden vaihtoa näytteen alla. Ensin sedimentin huokosvesi vaihdettiin asetoniin, jonka jälkeen laatat peitettiin asetonilla ja niiden kannet suljettiin tiukasti. Asetoni vaihdettiin 7–8 kertaa seuraavien 3–4 päivän aikana. Kuivatusvaiheen jälkeen alustat sijoitettiin eksikaattoriin, jossa ne olivat upotettuna nelikomponenttisessä Spurrin alhaisen viskositeetin epoksissa (Taulukko 5).

Taulukko 5. Spurrin epoksihartsin sekoitussuhteet (Lamoureux 1995).

Vinylcyclohexene dioxide (VCD)	10,0 g
Diglysidyl ether of polypropyleneglycol (D.E.R)	4,0 g
Nonenyl succinic anhydride (NSA)	26,0 g
Dimethylaminoethanol (DMAE)	0,2 g

Upotus tehtiin eksikaattorilla alhaisessa paineessa, jotta voitiin minimoida epoksin tarvitsema tilavuus. Hartsia lisättiin tasolle, jossa pintasedimentti paljastuu, mikä mahdollisti, että asetoni haihtui. Kun taas puolestaan epoksi sekoittui sedimenttiin sen alapuolelta alhaalta ja sivuilta (Lotter ja Lemcke 1999).

Paine laskettiin huolellisesti, jotta asetoni ei aiheuttanut kuplimista näytteissä eikä tuhonnut niitä. Säännölliset ilman pumppaus- ja tuuletusjaksot otettiin käyttöön, jotta saavutettiin asetoniin parempi läpäisy näytteissä. Näytteet säilytettiin eksikaattorissa alhaisessa paineessa kahden päivän ajan. Hartsia lisättiin aamuisin kuitenkin paljastumatta näytteen pintaa. Ensimmäisen päivän aikana epoksihartsia vaihdettiin kerran

keskipäivällä ja sitten iltapäivällä. Yön yli näytteet olivat hartsilla peitettynä. Tämä toistui seuraavan päivänä. Kolmantena päivänä paine poistettiin eksikaattorissa, ja näytteet sijoitettiin uuniin 601 asteeseen 48 tunnin ajaksi. Ohuemmat näytteet (0,7 x 1,7 x 11,5 cm) upotettiin yhdessä päivässä. Epoksihartsit vaihdettiin 3–4 kertaa seitsemän tunnin aikana, ja täysin peitetyt näytteet jätettiin eksikaattorissa olevaan tyhjiöön yöksi.

4.3. Röntgenfluoresenssimenetelmä

Näytteet analysoitiin röntgenfluoresenssimenetelmällä (μ XRF), jotta niistä saatiin tiedot tutkittavien alkuaineiden esiintyvyydestä lustoissa. Työssä käytettiin Brukerin M4 Tornado spektrometriä.

Kun materiaaleja altistetaan lyhytaaltoisille röntgensäteille tai gammasäteille, niissä olevat atomit voivat ionisoitua. Ionisaatio koostuu yhden tai useamman elektronin poistumisesta atomista, ja se voi tapahtua, jos atomi altistuu säteilylle, jonka energia on suurempi kuin sen ionisaatioenergia. Röntgensäteet ja gammasäteet voivat olla riittävän korkeaenergisiä poistaakseen elektroneja atomin sisemmiltä orbitaaleilta. Elektronin poistuminen tekee tällöin atomin elektronisesta rakenteesta epävakaa, ja korkeammilla orbitaaleilla olevat elektronit siirtyvät alemmille orbitaaleille täyttääkseen jäljelle jääneen tyhjän tilan. Elektronin siirtymisessä energia vapautuu fotonin muodossa, jonka energia on yhtä suuri kuin mukana olevien kahden orbitaalin energiatason erotus. Siten materiaali synnyttää säteilyä, jolla on jäljellä oleville atomeille ominainen energiamäärä. Termiä fluoresenssi käytetään ilmiöistä, joissa tietyn energiatason säteilyn absorptio johtaa eri energiatason säteilyn ns. uudelleenemissioon (de Viguerie et al. 2009)

Jokainen näistä siirroksista tuottaa fluoresoivan fotonin, jonka ominaisenergia on sama kuin alku- ja loppuorbitaalien energiaero. Tämän fluoresoivan säteilyn aallonpituus voidaan laskea Planckin laista:

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

Yhtälö 3. Planckin laki, jossa λ on säteilyn aallonpituus, h on Planckin vakio, c on valonnopeus ja E on energia.

Fluoresenssisäteilyä voidaan analysoida joko lajittelemalla fotonien energiamäärä (energiadispersiivinen analyysi) tai erottamalla säteilyn aallonpituudet (aallonpituusdispersiivinen analyysi). Lajiteltuna, kunkin ominaissäteilyn voimakkuus on suoraan verrannollinen materiaalin alkuaineen määrään. Tässä tutkimuksessa on käytetty jälkimmäistä menetelmää.

Sedimenttinäytteiden epäorgaanisen geokemiallisen koostumuksen analysointi aallonpituusdispersiivisellä menetelmällä μ XRF vaatii lasihelmien, puristettujen pellettien tai irtonaisten jauheiden valmistusta (Rydberg 2014). Kaikissa tapauksissa näytteiden tulee olla ensin ilma- tai pakastenäytteitä sekä kuivattu ja homogenoitu akaattilaastilla tai pallomyllyllä (Loring ja Rantala 1992).

Parhaan mahdollisen resoluution saavuttamiseksi näytteen tulisi olla mahdollisimman ohut, filmin ja tarkennuksen välinen etäisyys mahdollisimman pitkä tai sekä näytteen että filmin tulisi hitaasti siirtyä kapean valotusikkunan ohi). Röntgenkuvaus voidaan saada tuoreista, jäädytetyistä tai upotetuista sedimenttinäytteistä. On tärkeää, että laminaatit ovat suoria ja kohtisuorassa röntgensäteeseen nähden (Algeo et al. 1994). Jotta saavutettiin paras mahdollinen erotuskyky ja säilytettiin näytteiden väliset tiheysvaihtelut, käytettiin vakiona kaksi millimetriä paksuja viipaleita, jotka oli sahattu upotetuista sedimenttilaatoista (Tidwell ja Glass, 1994).

4.4. Röntgentiheys

Työssä hyödynnettiin myös aikaisempia tuloksia röntgen kuvantamisen ja kuvankäsittelyn analytiikoista (Tiljander et al. 2002, Ojala and Alenius 2005). Röntgenkuvaus on hyvä metodi korkearesoluutioisiin sedimenttitutkimuksiin, joka ei häiritse itse näytettä (Saarinen ja Saarnisto 1998). Röntgenkuva on varjokuva kohteesta, joka on sijoitettu röntgensäteiden reitille, anodin ja filmin väliin. Emittoitujen säteilyn määrä riippuu putkivirrasta, putkijännitteestä ja altistusajasta, kun taas röntgensäteiden absorptio riippuu näytteen atomielementtien paksuudesta, tiheydestä ja luonteesta. Varjon muoto riippuu röntgensäteiden ja/tai näytteen ja filmin välisestä kulmasta (Bouma 1969).

Röntgenradiografia on tärkeä ja erityisen hyödyllinen työkalu ohuiden (< 1 mm) laminoitujen klastis-orgaanisten lustosedimenttien dokumentoinnissa (Tiljander et al. 2002). Tiheillä minerogeenisilla kerroksilla on suurempi kyky absorboida röntgensäteitä kuin orgaanisilla kerroksilla, minkä vuoksi röntgenfilmissä näkyy vaaleampi varjo. Röntgensäteen kartiomaisen luonteen vuoksi valotuskulma vaihtelee ulospäin suoraan röntgenlähteen alapuolelta. Tämä kulma riippuu kuitenkin röntgenlähteen ja näytteen välisestä etäisyydestä, vaikka asteittainen suttaantuminen ja resoluution menetys näytteen päitä kohti mentäessä, on väistämätöntä (Bouma et al. 1969).

Parhaan mahdollisen resoluution saavuttamiseksi näytteen tulisi olla mahdollisimman ohut, filmin ja tarkennuksen välinen etäisyys mahdollisimman pitkä tai sekä näytteen että filmin tulisi hitaasti siirtyä kapean valotusikkunan ohi). Röntgenkuvaus voidaan saada tuoreista, jäädytetyistä tai upotetuista sedimenttinäytteistä. On tärkeää, että lustorakenne ja lustojen laminaatiot ovat suoria ja kohtisuorassa röntgensäteeseen nähden (Algeo et al. 1994). Jotta saavutettiin paras mahdollinen erotuskyky ja säilytettiin näytteiden väliset tiheysvaihtelut, käytettiin vakiona kaksi millimetriä paksuja viipaleita, jotka oli sahattu upotetuista sedimenttilaatoista (Tidwell ja Glass, 1994).

Digitaalisen kuvantamisen ja kuva-analyysin tekniikoiden käytön ensisijaisia tavoitteita vuosittain kerrostuvien sedimenttien tutkimuksessa ovat lustorakenteiden karakterisointi, laminaatiopaksuuksien mittaaminen, röntgentiheyden vaihtelujen mittaaminen ja lustojen lukumäärän laskeminen (lustokronologia) (Tiljander et al. 2002). Vaikein vaihe kuva-analyysin käytössä on saada alhaisen kohinan ja korkean resoluution kuvia lustojen sekvensseistä. Jos käytetään kuvansuodatusta, on varottava pienentämästä lustojen tarjoaman informaation määrää (Cooper 1998). Yleinen röntgenfilmien kuvausmenetelmä perustuu Agfa Duoscan -skannerin korkeaan optiseen resoluutioon (25 mm). Nautajärven lustotutkimuksissa kuvia on digitoitu tuoreista sedimenttipinnoista, epoksi-imeytettyjen näytteiden kiillotetuista sivuista ja röntgenkuvista (mm. Saarnisto et al. 1977, Renberg 1981, Tiljander et al. 2002, Ojala ja Alenius 2005).

4.5. SEM-EDS-kuvat

Työssä hyödynnettiin myös elektronimikroskoopilla aikaisemmin tuotettuja analyysejä, jotka tehtiin GTK:n tutkimuslaboratoriossa epoksi-imeytetyistä sedimenttinäytteistä

tutkitulta ajanjaksolta (Ojala, julkaisematon). Analyysit toteutettiin matalan tyhjiön pyyhkäisyelektronimikroskoopilla SEM (Jeol JSM-5900) ja siihen yhdistetyllä energiadisersiivisellä röntgenspektroskopiolla EDS (Oxford Instruments X-Max 80 mm²) ja BSEI:n (backscattered electron image) avulla otettuja SEM-EDS-kuvia apuna käyttäen.

4.6. Tilastolliset menetelmät

Korrelaatioanalyysi valittiin ensimmäiseksi analyysiksi sen vuoksi, että sitä voitiin tässä tapauksessa käyttää suuntaa antavana metodina. Jos raudalle ja mangaanille löytyy vahva keskinäinen riippuvuus muttei riippuvuutta minkään muun tutkitun alkuaineen kanssa, voidaan tehdä alkuun oletus, että rauta ja mangaani ovat mahdollisesti lähtöisin samasta lähteestä ja ovat mahdollisesti kerrostuneet yhtä aikaa.

Tilastotieteessä ja todennäköisyyslaskennassa korrelaatio on käsite, jolla kuvataan riippuvuutta kahden muuttujan välillä. Korrelaatiokerroin on satunnaismuuttujien välistä lineaarista riippuvuutta kuvaava numeerinen mitta. Jos muuttujat ovat riippumattomia, ei niiden välillä ole korrelaatiota. Korrelaatiokerroin muodostetaan, kun standardoidaan kovarianssi muuttujien välille $[-1, 1]$, joka tehdään jakamalla kovarianssi muuttujien keskihajontojen tulolla. Laskuissa käytetyt yksiköt eivät vaikuta korrelaatiokertoimeen. Korrelaatiokertoimen poiketessa nolasta kasvavassa määrin, tulee muuttujien välinen riippuvuus voimakkaammaksi. Kun korrelaatiokertoimen arvoksi saadaan 1, tarkoittaa se muuttujien välillä olevan täydellinen lineaarinen riippuvuus. Arvon ollessa -1 , on riippuvuus täydellisesti negatiivinen. Tällöin voi toisen muuttujan arvon laskea lineaarisesti toisen arvosta. Näin ollen voitiin aluksi tarkastella, oliko raudan ja mangaanin sekä raudan ja muiden alkuaineiden, että mangaanin ja muiden alkuaineiden välillä riippuvuutta.

Lineaarinen regressioanalyysi valittiin tilastomenetelmien päätyökaluksi siksi, että sen avulla voidaan ottaa kantaa siihen, mikä on tutkittavien kohteiden syy-seuraus-suhde, tai sillä voidaan ainakin olettaa jonkin olevan osittain seurausta jostakin, eli selitettävän muuttujan arvojen odotetaan vaihtelevan tietyn matemaattisen muodon mukaisesti, kun selittävän muuttujan arvo muuttuu. Näin ollen regressioanalyysillä on mahdollista selvittää tutkittavien muuttujien välisen riippuvuuden lisäksi muuttujien välinen

matemaattinen yhteys ja sen muoto. Näin ollen regressioanalyysiä käyttämällä saataisiin tarkempi vahvistus sille, että rauta ja mangaani olisivat lähtöisin samasta paikasta ja erodoituneet sekä kulkeutuneet että kasautuneet yhdessä. On kuitenkin tässäkin kohtaa muistettava, että varsinaisen ja lopullisen syy-seuraus-suhteen selvittäminen vaatii yleensä aina kokeellisen tutkimuksen, jossa selittävää tekijää manipuloimalla tuotetaan muutosvastemuuttujassa.

Lineaarista regressioanalyysiä käytettäessä halutaan selittää vastemuuttujan vaihtelua yhden tai useamman muuttujan avulla. Käytettyjen muuttujien olisi hyvä olla jatkuvia ja likimain normaalijakautuneita. Kaksiluokkaiset muuttujat käyvät selittäviksi tekijöiksi eri luokkia merkittäessä luvuilla 0 ja 1. Perusolettamus lineaarisessa regressioanalyysissä on vastemuuttujan lineaarinen riippuvuus selittävästä muuttujasta. Arvioidaan yhtälön $y = \alpha + \beta x$ tuntemattomat parametrit α , β , kun selitettävän muuttujan y_i ja selittävän muuttujan x_i havainnot $i = 1, \dots, n$ on havaittu. Yhtälö kirjoitetaan: $y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i$, missä ε_i on mallin jäännösvirhe eli residuaali. Mallin parametrejä estimoitaessa pienimmän neliösumman menetelmällä, on estimaatit valittava siten, että minimoidaan residuaalien neliöiden summa.

Pienimmän neliösumman menetelmällä pyritään matemaattisella optimoinnilla löytämään paras sovite aineistolle. Menetelmässä määrätään käytettyjen regressiokertoimien estimaattorit minimoimalla jäännös- eli virhetermien neliösumma. Näillä estimaateilla voidaan muodostaa estimoitu regressiosuora. Tämä on malli, joka kuvaa selitettävän muuttujan vaihtelua. PNS-menetelmällä saadaan visuaalisesti havainnoimalla laskemaan pystysuuntainen etäisyys havaintopisteille regressiosuorasta (Mellin 2006). Työssä käytettiin SAS Enterprise Guide ja SPSS tilasto-ohjelmaa, jolla kaikki kolme tilastoanalyysiä tehtiin.

5. Tulokset

Nautajärven sedimenttisarjasta tutkittiin ajanjakso vuosien 3 300–3 027 eaa. välillä, joka vastaa syvyydeltään ~306,4–325,3 cm. Työssä käytetyt syvyydet ovat Ojala & Alenius 2005, jotka vertautuvat Lincoln et al. (2025) syvyyksiin välille ~305–326 cm. Syvyyksissä ei ole merkittävää eroavaisuutta (~1 %) esim. vuoden 3 167 eaa. välillä, jossa

Ojala & Alenius 2005 syvyys on noin 316,1 cm ja Lincoln et al. 2025 syvyydeksi saadaan arvioilta noin 317,36 cm. Tutkimusten syvyydet ja vuosiluvut voidaan myös sitoa toisiinsa myös luston paksuuden avulla. Esimerkiksi Ojala & Alenius 2005 antaa vuoden 3 100 eaa. paksuudeksi 0,66 mm, silmämääräisesti arvioituna Lincoln 2025 osuu samalle alueelle.

Tutkittavissa horisonteissa on havaittavissa vuotuinen, kaksiosainen kerrostumisprosessi. Vaaleat alueet ovat mineraalikerroksia, jotka edustavat kevään tulvavesien kerrostamia alloktonisia materiaaleja. Tummat kerrokset taas ovat orgaanista materiaalia, joka on kerrostunut kronologisesti vaalean kerroksen jälkeen.

5.1. Röntgenfluoresenssi- ja röntgentiheysmenetelmät

Mineraaliaineksen lisäksi rauta ja mangaani erottuvat röntgenkuvissa selvästi valkoisena (Kuvat 28–34 ja 40–44). Selkeintä raudan ja mangaanin kerrostumia on havaittavissa kahdeksan kappaletta tutkimusalueen sisällä: vuosien 3 038 (Å3B), 3 061 (Å4), 3 093 (Å5), 3 120 (Å6), 3 167 (Å7), 3 200 (Ö), 3 243 (AA) ja 3 300 (AA2) eaa. kohdilla. Suurimmat kerrostumiset ovat tapahtuneet vuosien 3 167, 3 200 ja 3 243 eaa. kohdilla.

Tuloksia on verrattu eri kohdin tutkimusaluetta toiseksi edeltävään blokkiin Z9-Z11 ja AB2-ABD (Kuva 29). Horisonttia Å4-Å7 (30–34) tarkasteltaessa voidaan havaita, että raudan ja mangaanin kerrostumistiheydet vuosilustoissa kasvavat mentäessä kohti vuoden 3 167 eaa. huippua verrattuna horisonttiin Å7-AA2 (Kuvat 40–44), jossa ne pysyvät suhteellisen tasaisina noin 333 cm syvyydelle asti.

Raudan ja mangaanin suurta määrää ym. horisonteissa voidaan tarkastella myös vertaamalla niitä muihin samasta näytteestä otettuihin horisontteihin. Esimerkiksi horisontissa Z9-Z11 raudan ja mangaanin määrä on verrattain alhainen.

Vertaamalla myös esimerkiksi horisonttiin AB2-ADB, nähdään raudan ja mangaanin kerrostumisen olevan suurempaa.

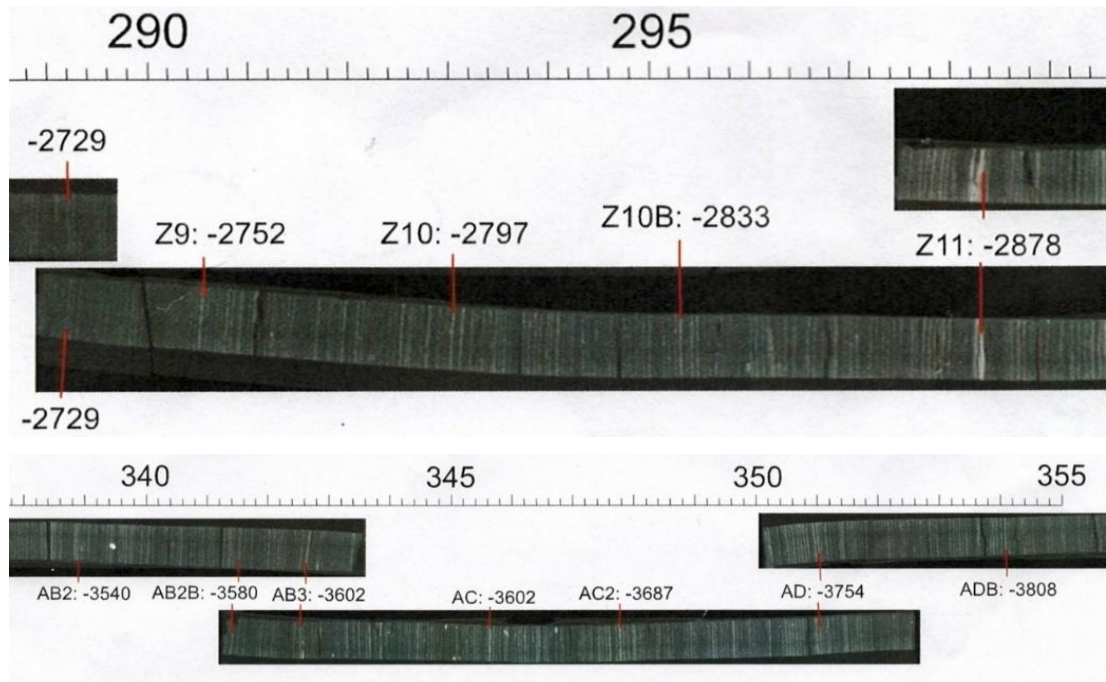
Röntgenkuvissa yksi pikseli vastaa syvyydeltään 0,00254 senttimetriä. Tulokset on ilmoitettu käyttäen yksikköä cps/eV = eli counts per second jaettuna elektronivoltilla (Kuvat 36–39 ja 45–49).



Kuva 27. Koko ClimECO 3 (b) Core A -näytteen röntgenanalyysi vuosien 47 ja 3 08 väliltä, joka vastaa syvyyttä ~138,9–354,1 cm (Ojala 2013).



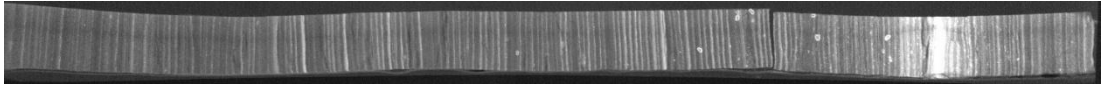
Kuva 28. Röntgenkuvat tutkittavista horisonteista vuosien 3 027-3 300 eaa. väliltä, joka vastaa ~306,4–325,3 cm syvyyttä (Ojala et al. 2013).



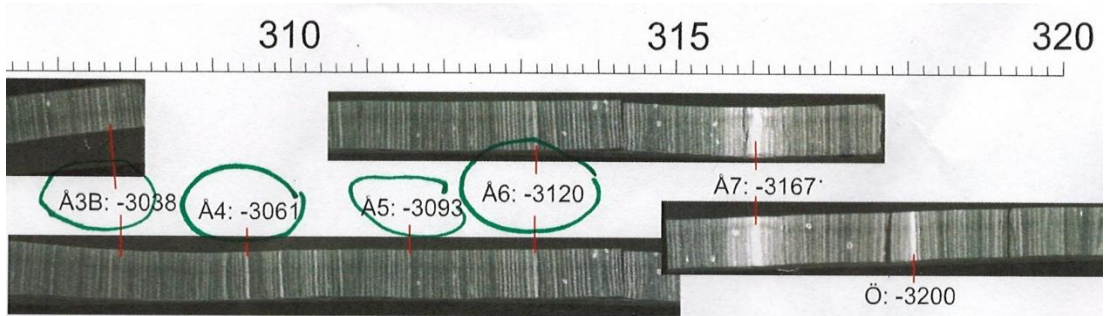
Kuva 29. Röntgenkuvat horisontit Z9-Z11 vuosien 2 729–2 878 väliltä, jotka vastaavat ~289,2–298,3 cm syvyyttä ja AB2-ADB vuosien 3 540 ja 3 808 eaa. väliltä, jotka vastaavat ~338,8–354,1 cm syvyyttä, joihin tutkimusalueetta on verrattu.

5.1.1. Horisontti Å4-Å7.

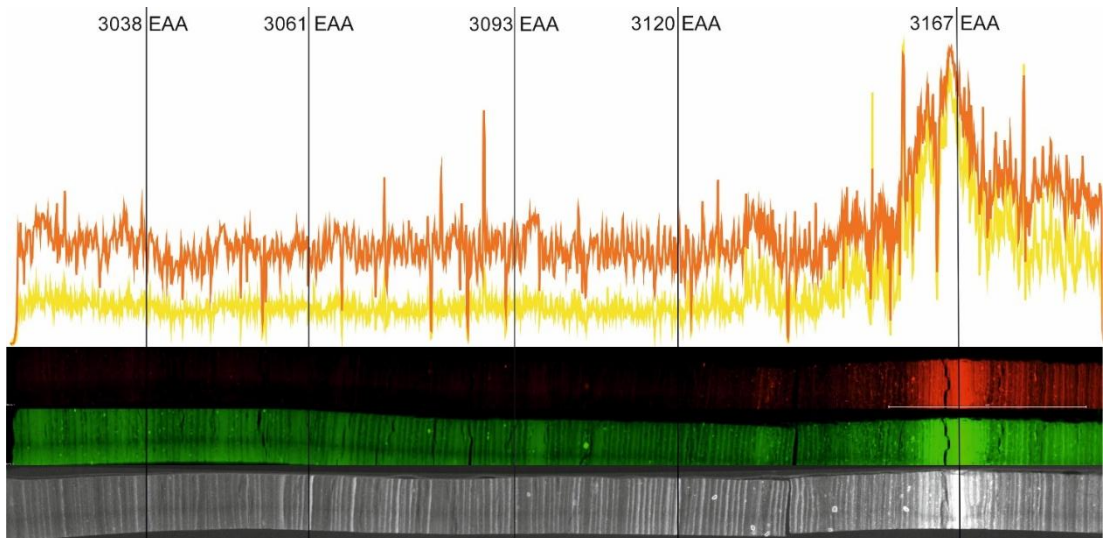
Raudan arvoksi tulee vuoden 3 167 eaa. tienoille 8 299 ja mangaanin 642 cps/eV. Tarkempi line scan -analyysi vuoden 3 167 tienoilta antaa kohdaltaan raudalle arvon 8 287 cps/eV ja mangaanille 693 cps/eV (Kuvat 36 ja 38). Merkittävä pudotus tutkittujen alkuaineiden määrissä voidaan havaita tapahtuneen noin 20 vuotta ennen vuoden 3 167 eaa. huippua. Tämä selittyyneen blokissa olevalla lustonkerrostuman halkeamisella, joka on syntynyt työstövaiheessa (Kuvat 30–34). Suhteellisen määrän analyysissä (line data) prosentteina raudalle saatiin keskiarvoksi 37,85 ja mangaanille vastaavasti 19,1 (Kuva 35). Trendi on kummallekin alkuaineelle kohoava mitä enemmän mennään ajassa taaksepäin ja mitä syvemmälle mennään. Keskiarvot ja trendi kuitenkin kertovat, että vuosien 3 038 ja 3 090 välillä raudan määrä pysyy keskimäärin reilussa $\frac{1}{3}$:ssa ja mangaanin $\frac{1}{5}$:ssa mitattujen alkuaineiden määristä.



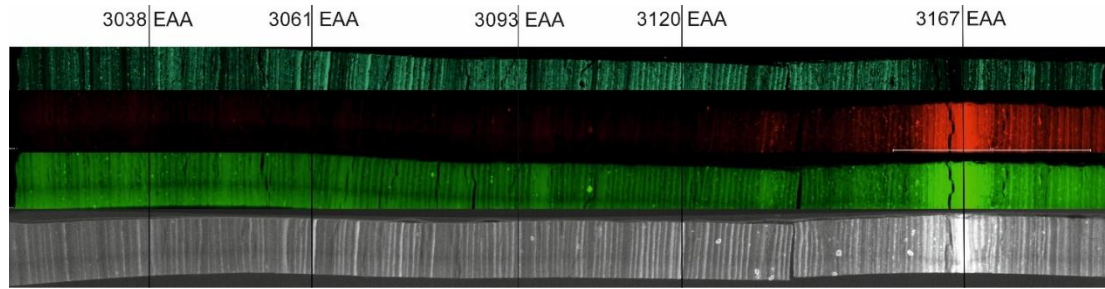
Kuva 30. Röntgenkuva horisontista Å4-Å7 vuosilta 3 027–3 193 eaa., joka vastaa ~306,3–317,7 cm syvyyttä (Ojala 2013).



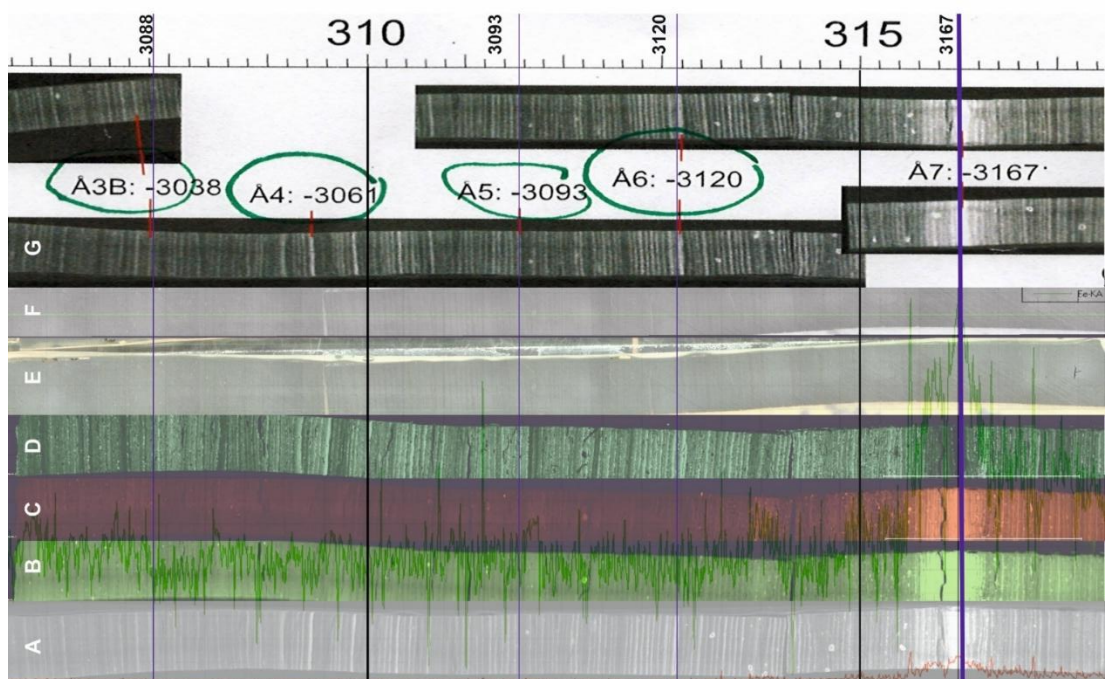
Kuva 31. Röntgenkuva horisontista Å4-Å7 lustoista vuosilukuineen (3 027–3 193 eaa.) ja syvyyksineen (~306,3–317,7 cm) (Ojala 2013).



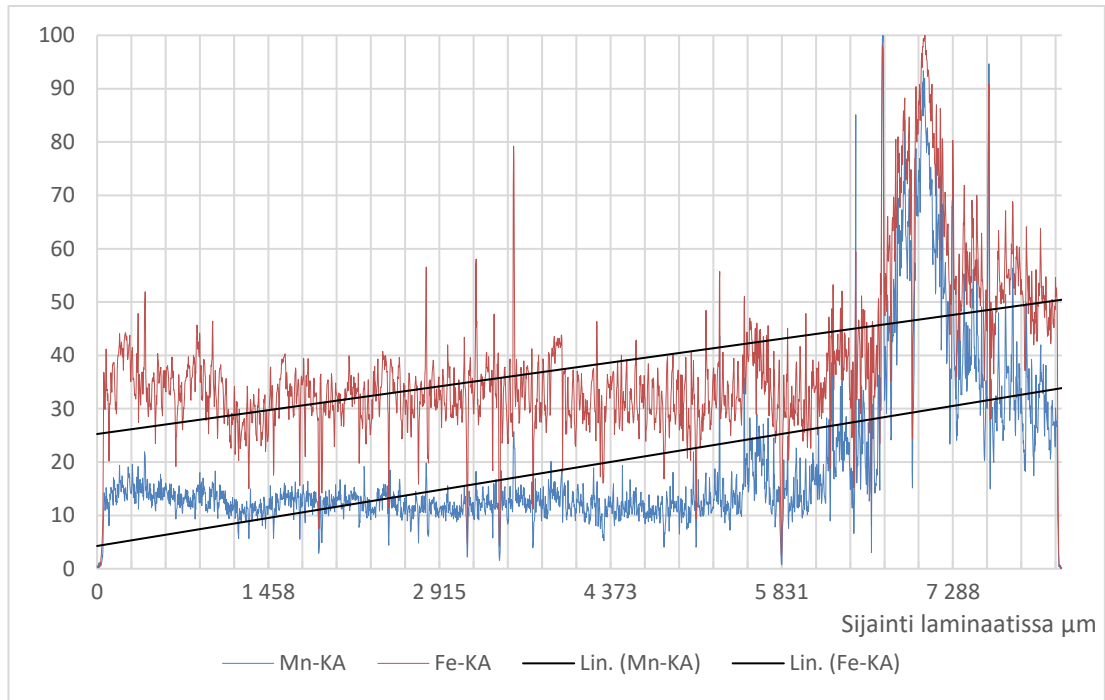
Kuva 32. Röntgenkuvat horisontista Å4-Å7 vuosilta 3 027–3 193 eaa. ja ~306,3–317,7 cm syvyydeltä. Ylimpänä raudan (punainen) ja mangaanin (keltainen) määrät graafisesti esitettynä. Kolmanneksi ylimpänä röntgenkuvana Mn punaisena, toiseksi ylimpänä Fe vihreänä ja alimpana röntgenkuva ilman väritystä.



Kuva 33. Röntgenkuva ja μ XRF-kuvat horisontista Å4-Å7 vuosilta 3 027–3 193 eaa. ja ~306,3–317,7 cm syvyydeltä Raudan ja mangaanin määrä kuvallisessa vertailussa piin määrään horisontissa Å4-Å7. Ylhäältä alas: Si, Mn, Fe ja röntgenkuva.



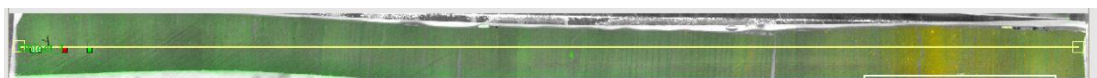
Kuva 34. Röntgenkuva horisontista Å4-Å7 vuosilta 3 027–3 193 eaa. ja ~306,3–317,7 cm syvyydeltä A. μ XRF-kuva. B. Fe:n määrä. C. Mn:n määrä. D. Piin määrä. E. μ XRF-mosaikkikuva. F. Kohta, josta arvot (1) on otettu. G. Merkittävät kohdat vuosilukuineen ja syvyyksineen horisontissa. Taustalla ylempi käyrä kuvastaa raudan määrää ja alempi mangaanin määrä kohdasta (1), josta line scan -analyysi on tehty.



Kuva 35. Raudan ja mangaanin suhteellinen määrä horisontissa Å4-Å7 syvyyden (μm) suhteen.



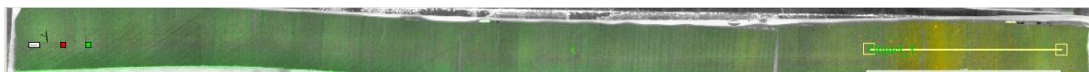
Kuva 36. μXRF :lla tehty line scan -analyysi. Saadut raudan ja mangaanin arvot horisontista Å4-Å7 vuosilta 3 027–3 193 eaa. ja ~306,3–317,7 cm syvyydeltä.



Kuva 37. μXRF :lla tehty line scan -alue raudan määrää mitattaessa horisontista Å4-Å7 vuosilta 3 027–3 193 eaa. ja ~306,3–317,7 cm syvyydeltä. Viivan pituus on 2 775 pikseliä.



Kuva 38. μ XRF:lla tehty tarkempi line scan -analyysi huippuvuoden 3 167 eaa. (~316,1 cm syvyydeltä) kohdalta.

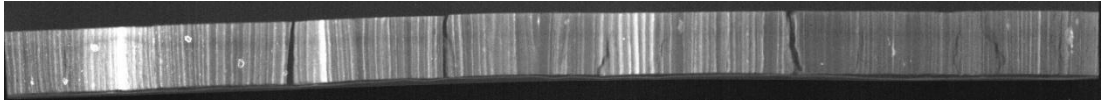


Kuva 39. Kohta, josta tarkempi line scan -analyysi on tehty μ XRF:lla Fe-horisontista vuoden 3 167 eaa. (~316,1 cm syvyydeltä). Viivan pituus on 501 pikseliä.

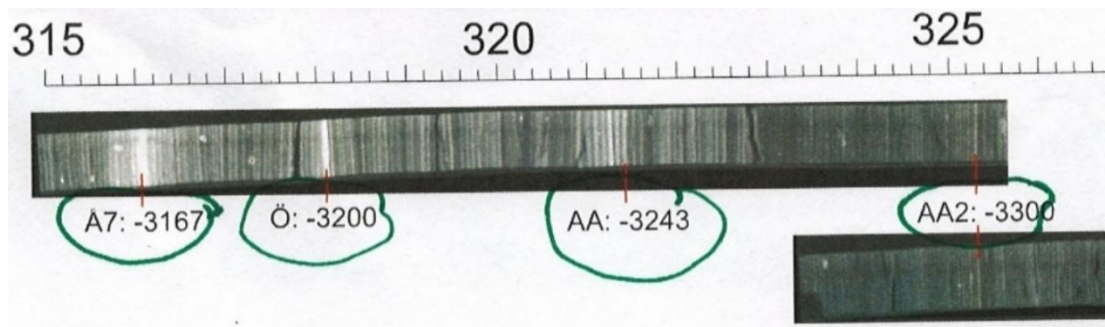
5.1.2 Horisontti Å7-AA2

Horisontti Å7-AA2 (Kuvat 40–44) käsitellään kuten horisontti Å4-Å7 edellä. Määrän suhteellisessa analyysissä prosentteina raudan keskiarvoksi saadaan 42,85 ja mangaanille 25,62 (Kuva 45). Trendi on kummallekin alkuaineelle laskeva. Vaikka kummankin alkuaineen suhteellinen osuus kasvaa verrattuna blokkiin Å4-Å7, mangaanin noin ¼:n ja raudan yli 40 %:n, eivät niiden määrät kasva merkittävästi.

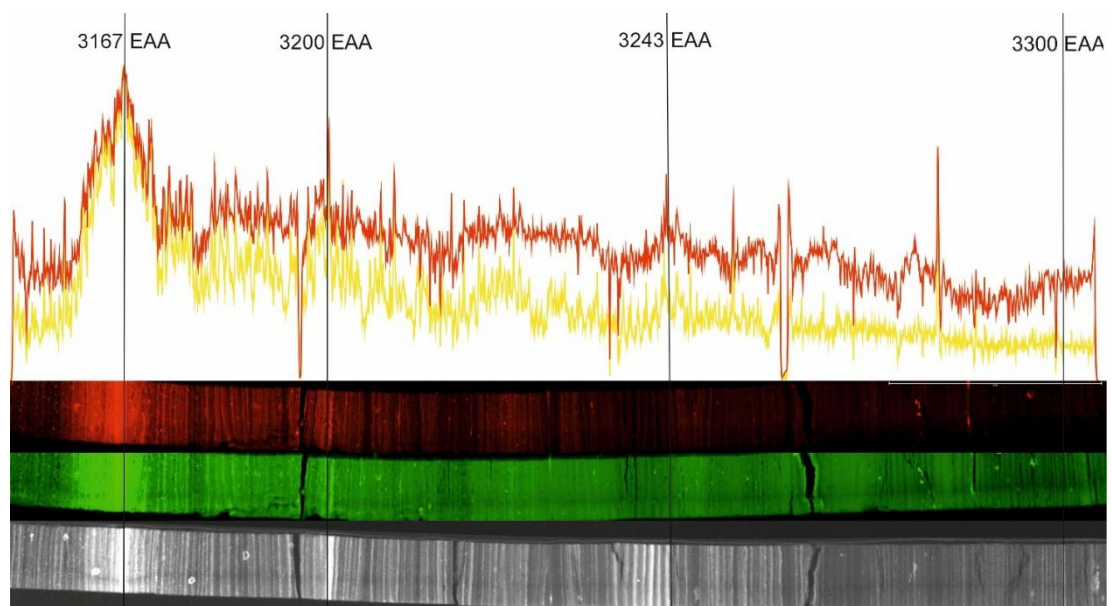
Line scan -analyysistä saadut arvot raudalle tulee vuoden 3 167 eaa. tienoille 8 362 ja mangaanille 623 cps/eV. Alhaiset arvot selittynevät tässäkin blokissa työstövaiheessa syntyneellä lustonkerrostuman halkeamisella. (Kuvat 46–49).



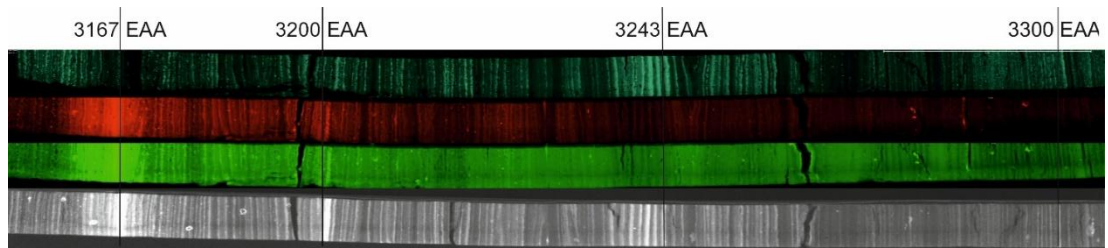
Kuva 40. Röntgenkuva horisontista Å7-AA2 vuosien 3 148–3 307 eaa. väliltä, joka vastaa ~314,9–325,6 cm syvyyttä (Ojala 2013).



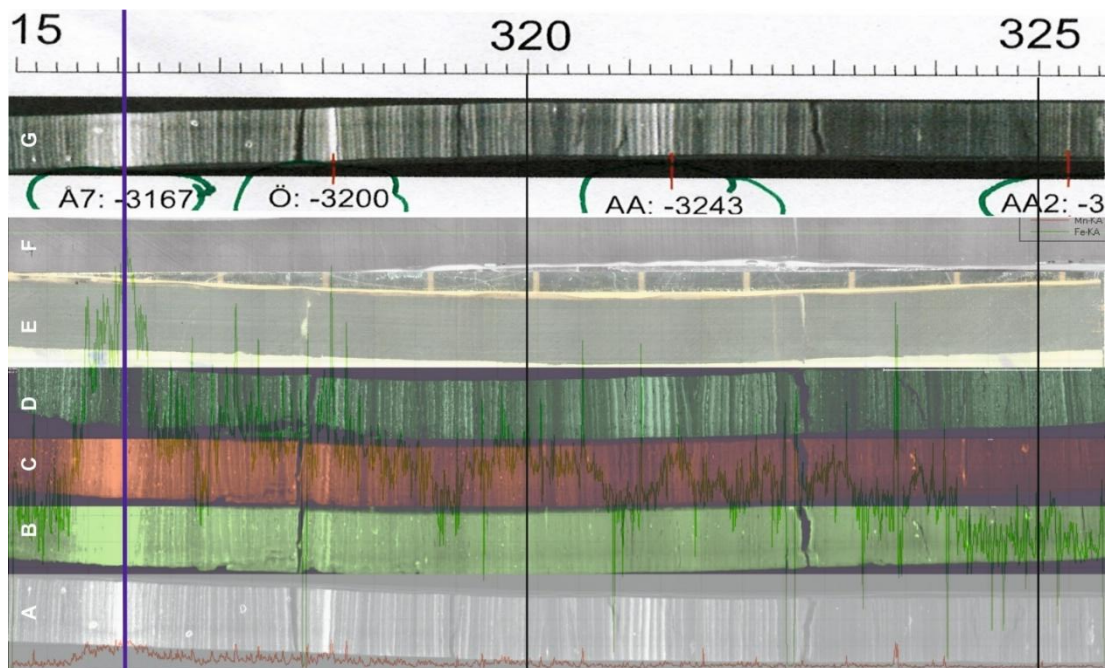
Kuva 41. Röntgenkuva horisontin Å7-AA2 lustoista vuosilukuineen (3 148–3 307 eaa.) ja syvyyksineen (~314,9–325,6 cm) (Ojala 2013).



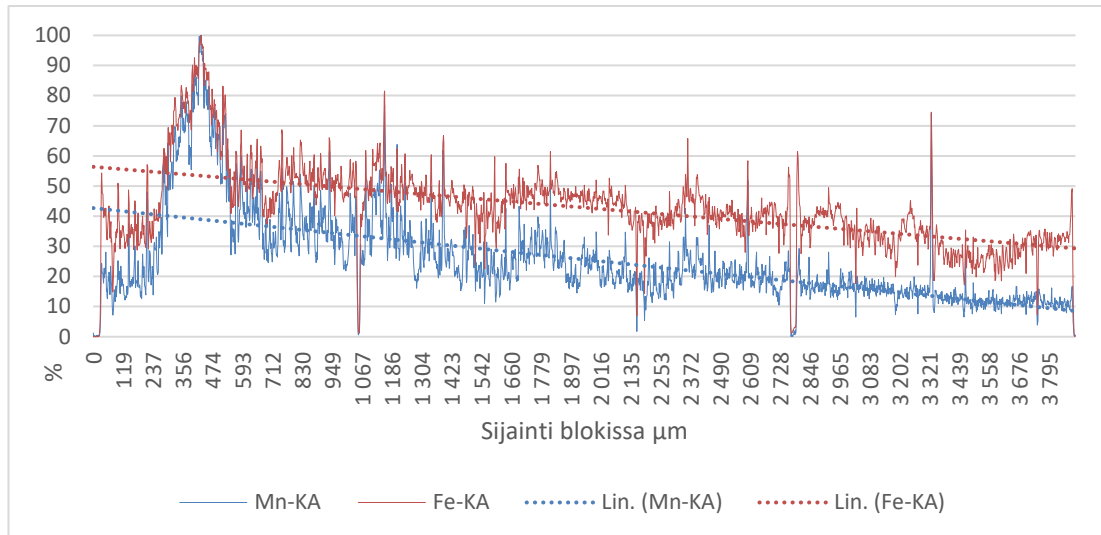
Kuva 42. Röntgenkuva horisontista Å7-AA2 vuosien 3 148–3 307 eaa. väliltä, joka vastaa ~314,9–325,6 cm syvyydeltä. Ylimpänä raudan (punainen) ja mangaanin (keltainen) määrät graafisesti esitetynä. Kolmanneksi ylimpänä röntgenkuvana Mn punaisena, toiseksi ylimpänä Fe vihreänä ja alimpana röntgenkuva ilman väritystä.



Kuva 43. Röntgenkuva ja μ XRF-kuva horisontista Å7-AA2 vuosien 3 148–3 307 eaa. väliltä, joka vastaa ~314,9–325,6 cm syvyydeltä. Raudan ja mangaanin määrä kuvallisessa vertailussa piin määrään horisontissa Å4-Å7. Ylhäältä alas: Si, Mn, Fe ja röntgenkuva.



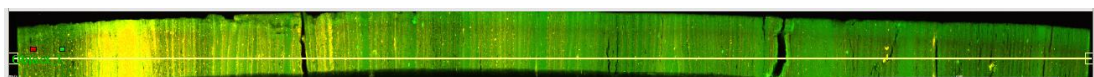
Kuva 44. Röntgenkuva horisontista Å7-AA2 vuosien 3 148–3 307 eaa. väliltä, joka vastaa ~314,9–325,6 cm syvyydeltä. A. μ XRF-kuva. B. Fe:n määrä. C. Mn:n määrä. D. Piin määrä. E. μ XRF-mosaikkikuva. F. Kohta, josta arvot (1) on otettu. G. Merkittävät kohdat vuosilukuineen ja syvyyksineen horisontissa. Taustalla ylempi käyrä kuvastaa raudan määrää ja alempi mangaanin määrä kohdasta (1), josta line scan -analyysi on tehty.



Kuva 45. Raudan ja mangaanin suhteellinen osuus horisontissa Å7-AA2 syvyyden (μm) suhteen.



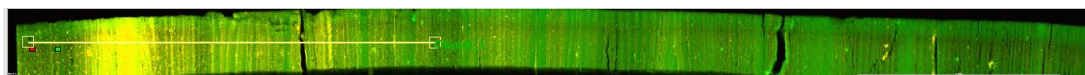
Kuva 46. μXRF :lla tehty line scan -analyysi vuosien 3 148–3 307 eaa. väliltä, joka vastaa $\sim 314,9$ – $325,6$ cm syvyyttä.



Kuva 47. μXRF :lla tehty line scan -alue raudan määrää mitattaessa huippuvuoden 3 167 eaa. ($\sim 316,1$ cm) kohdalta. Viivan pituus on 2 687 pikseliä.



Kuva 48. μ XRF:lla tehty tarkempi line scan -analyysi huippuvuoden 3 167 eaa. (~316,1 cm) tienoilta.



Kuva 49. Kohta, josta tarkempi line scan -analyysi on tehty μ XRF:lla Fe-horisontista vuoden 3 167 eaa. (~316,1 cm syvyydeltä).

5.2. Tilastoanalyysi

Aluksi tehtiin korrelaatioanalyysi. Se suoritettiin kaikille μ XRF-analysoituille alkuaineille, jotka olivat Al, Fe, K, Ka, Mn, P, Ti, S ja Si. Fe-Mg ja Mn-Mg väliseksi korrelaatiokertoimeksi saatiin yksi, kun kaikkien muiden alkuaineiden suhteen korrelaatiokertoimet Fe ja Mn kanssa ovat lähellä nollaa. Korrelaatioanalyysin tuloksia käytettiin suuntaa antavana regressioanalyysien suhteen, ja näin ollen tilastoanalyysit tehtiin kahteen tutkittavaan pääalkuaineeseen sekä magnesiumiin.

Pyrittiin myös selvittämään, ovatko rauta ja mangaani sidoksissa piihin. Tämä kertoisi siitä, että rauta ja mangaani olisivat osa silikaattirikkaita klastisia eli detritaalisia minerogeenisiä sedimenttejä, jotka olisivat tulleet Nautajärveen muualta mm. valunnan mukana. Tilastoanalyysin tiedot on otettu μ XRF-analyysin yhteydessä tuotetusta tilastoaineistosta (line data), joka kertoo alkuaineiden esiintymisestä näytteessä (cps/eV).

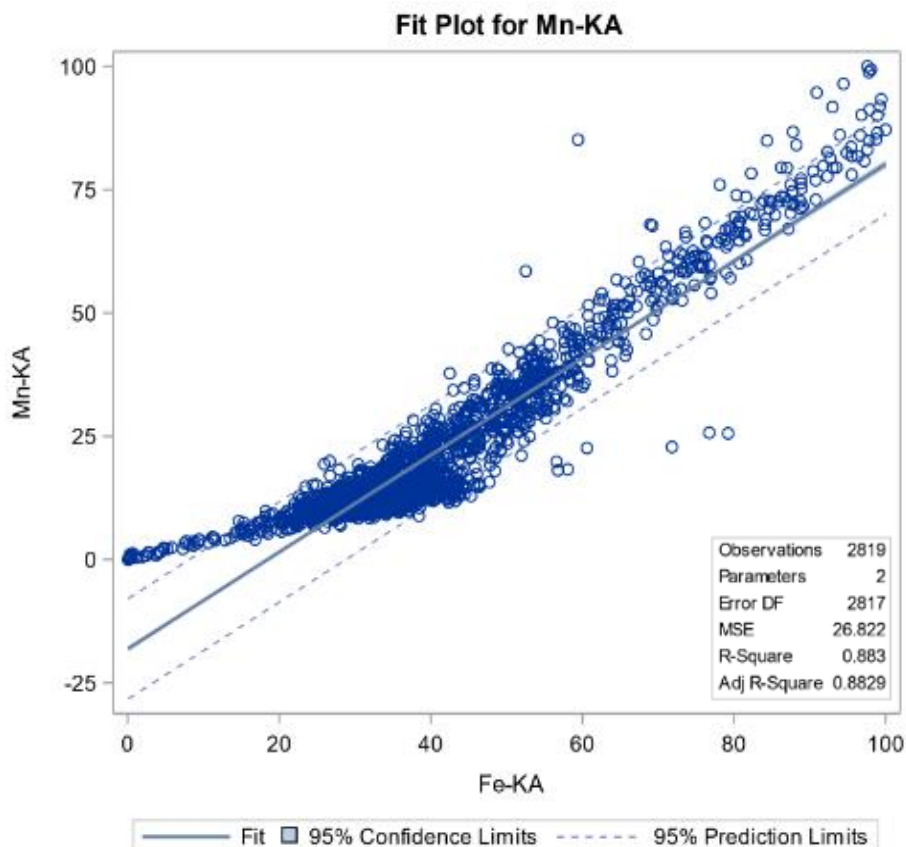
5.2.1. Rauta ja mangaani

Aluksi tehtiin regressioanalyysi yhdellä selittäjällä. Koska työssä tutkitaan raudan ja mangaanin suhdetta, valittiin ne ensimmäiseksi.

Selitettävänä muuttujana Mn-Ka ja selittävänä muuttujana Fe-Ka (Taulukko 6). Koska $Pr > 0,0001$, t-arvo on 66,39, ja kulmakerroin lähes yksi ($b \approx 0,98$) voidaan tulkita, että raudan määrällä on positiivinen yhteys mangaanin määrään. Tätä tukee myös luottamusväli, joka sijoittuu 0,97 ja 0,996 väliin (Kuva 50).

Taulukko 6. ANOVA-taulukko, jossa selitettävänä tekijänä on mangaani.

Number of Observations Read		2819					
Number of Observations Used		2819					
Analysis of Variance							
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F		
Model	1	570132	570132	21256.5	<.0001		
Error	2817	75556	26.82159				
Corrected Total	2818	645688					
Root MSE	5.17896	R-Square	0.8830				
Dependent Mean	19.06859	Adj R-Sq	0.8829				
Coeff Var	27.15962						
Parameter Estimates							
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t	95 % Confidence Limits	
Intercept	1	-18.13817	0.27320	-66.39	<.0001	-18.67387	-17.60247
Fe-KA	1	0.98311	0.00674	145.80	<.0001	0.96989	0.99633



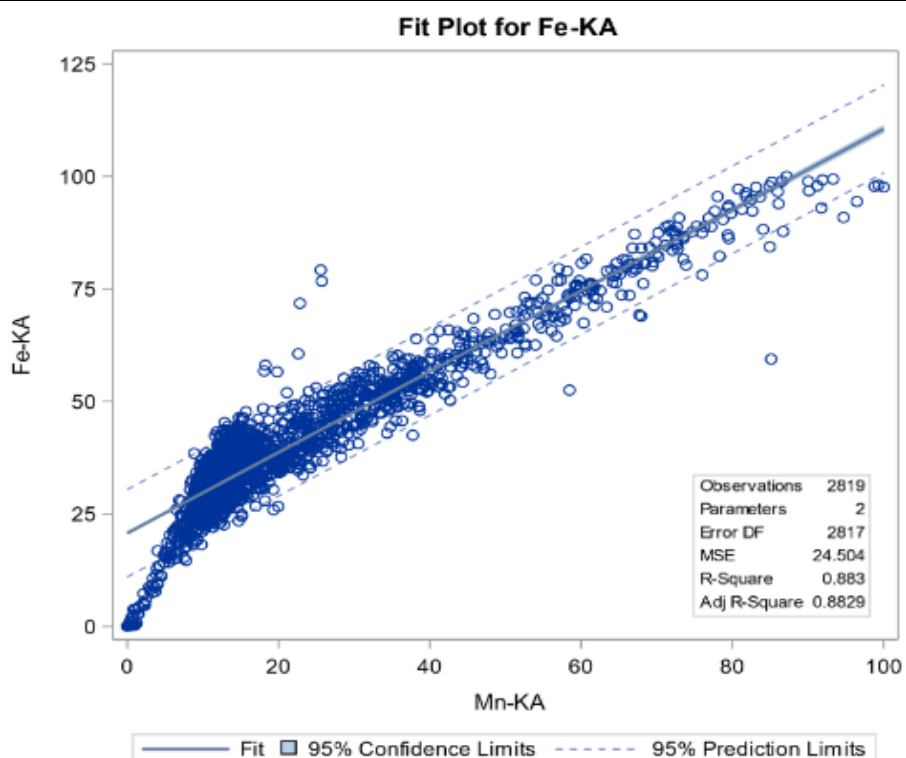
Kuva 50. Regressiosuora 95 prosentin luottamusväleinen mangaanin ollessa selittävänä tekijänä.

Vaihdettaessa selitettäväksi muuttujaksi rauta, saadaan $Pr > 0,0001$ ja t -arvoksi 138,88. Regressiosuoran yhtälöksi tulee siis $Fe-Ka = 20,71943 + 0,89815 * Mn-Ka$, jossa arvo 0,89815 on regressiosuoran kulmakerroin. Koska arvo on erittäin lähellä ykköstä ($b \approx 0,9$), voidaan tulkita, että mangaanin määrällä on positiivinen vaikutus raudan määrään (Taulukko 7 ja Kuva 51).

Taulukko 7. ANOVA-taulukko, jossa selitettävänä tekijänä on rauta.

Number of Observations Read	2819				
Number of Observations Used	2819				
Analysis of Variance					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	520861	520861	21256.5	<.0001
Error	2817	69027	24.50367		

Corrected Total	2818	589888					
Root MSE	4.95012	R-Square	0.8830				
Dependent Mean	37.84591	Adj R-Sq	0.8829				
Coeff Var	13.07966						
Parameter Estimates							
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t	95 % Confidence Limits	
Intercept	1	20.71943	0.14997	138.16	<.0001	20.42537	21.01350
n-KA		0.89815	0.00616	145.80	<.0001	0.88607	0.91023



Kuva 51. Regressiosuoran sirontakuvio 95 prosentin luottamusväleinen raudan ollessa selittävänä tekijänä.

Regressioanalyysin perusteella mangaanin poikkeuksellisen suuri määrä on sidottu raudan poikkeuksellisen suureen määrään. Kuvia ja tilastoanalyysjä vertaamalla voidaan todeta, että ainakin näitten metodien perusteella kohonneet rauta- ja mangaaniarvot liittyvät toisiinsa kiinteästi.

5.2.2. Rauta, mangaani ja magnesium

Seuraavaksi suoritettiin usean selittäjän regressioanalyysi, jossa selitettäväksi muuttujaksi valittiin rauta ja selittäviksi muuttujiksi mangaani ja magnesium, koska magnesiumille saatiin täysi korrelaatio (Taulukko 8). Magnesiumin osalta Pr on yli 0,0001 (0,0061), t-arvo -2,75 ja kulmakerroin -0,02, voidaan todeta, että se ei vaikuta positiivisesti raudan määrään, vaikka sen korrelaatiokerroin onkin yksi. Koska korrelaatio ei kerro syy-seuraus-suhteesta kuten regressioanalyysi, voidaan todeta, että ko. metallilla ei ole ollut vaikutusta raudan määrään.

Taulukko 8. Usean selittäjän regressioanalyysi, jossa selitettävänä muuttujana on rauta.

Number of Observations Read	2819					
Number of Observations Used	2819					
Analysis of Variance						
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F	
Model	2	521046	260523	10656.7	<.0001	
Error	2816	68842	24.44689			
Corrected Total	2818	589888				
Root MSE	4.94438	R-Square	0.8833			
Dependent Mean	37.84591	Adj R-Sq	0.8832			
Coeff Var	13.06450					
Parameter Estimates						
Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	t Value	r > t	95 % Confidence Limits
Intercept	1	20.88287	0.16119	29.56	.0001	20.56682 21.19893
Mn-KA	1	0.89807	0.00615	145.95	.0001	0.88600 0.91013
Mg-K	1	-0.01953	0.00711	-2.75	0.0061	-0.03347 -0.00558
Test of First and Second Moment Specification						
DF	Chi-Square	Pr > ChiSq				
5	42.50	<.0001				

5.2.3. Rauta, mangaani ja pii

Regressioanalyysin perusteella ei voida todeta, että Si olisi sidoksissa kahteen muuhun tutkittuun pääalkuaineeseen, koska p-arvoksi saadaan <0,001, joka on alle yleisesti pidetyn raja-arvon 0,05 eli alkuaineiden välillä on merkitseviä eroja, ja selitysasteeksi (R Square) 0,046, eli selitystaso on vain 4,6 %, joka on hyvin matala (Taulukko 10 ja Kuva 52). Näin ollen aines on todennäköiseltä alkuperältään endogeenista ja minerogeenista.

Taulukko 10. ANOVA-taulukko, histogrammi ja sirontakuvioregressioanalyysistä, jossa selitettävä muuttuja on pii.

Variables Entered/Removed^a

Model	Variables Entered	Variables Removed	Method
1	Fe-KA, Mn-KA ^b	.	Enter

a. Dependent Variable : Si-K

b. All requested variables entered.

Model Summary^b

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics	
					R Square Change	F Change
1	,215 ^a	,046	,045	12,090668262927600	,046	65,072

Model Summary^b

Model	df1	df2	Change Statistics	
			Sig.	F Change
1	2	2694	<,001	

a. Predictors: (Constant), Fe-KA, Mn-KA

b. Dependent Variable : Si-K

ANOVA^a

Model	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1 Regression	19025,002	2	9512,501	65,072	<,001 ^b
Residual	393820,394	2694	146,184		
Total	412845,396	2696			

a. Dependent Variable : Si-K

b. Predictors: (Constant), Fe-KA, Mn-KA

Coefficients^a

Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients		Sig.
	B	Std. Error	Beta	t	
1 (Constant)	22,719	1,037		21,901	<,001
Mn-KA	-,350	,038	-,448	-9,291	<,001
Fe-KA	,255	,043	,288	5,975	<,001

Coefficients^a

Model	95,0 % Confidence Interval for B	
	Lower Bound	Upper Bound
(Constant)	20,685	24,753
Mn-KA	-,424	-,276
Fe-KA	,171	,339

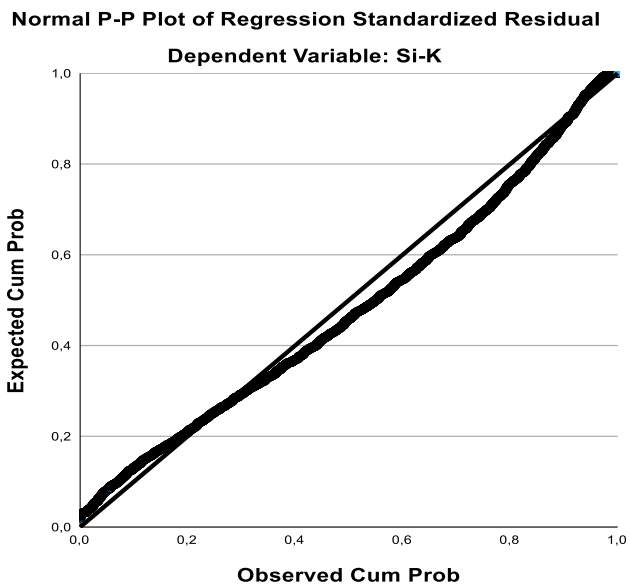
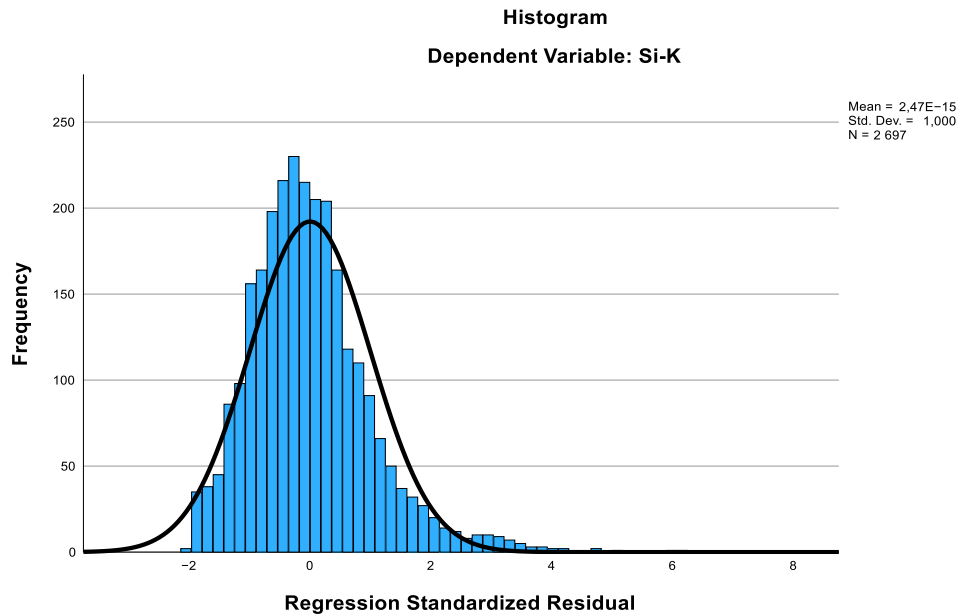
a. Dependent Variable : Si-K

Residuals Statistics^a

	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	N
Predicted Value	12,42050361633301	31,30909729003906	24,66381529816644	2,656454711946016	2697

Residual	-24,846330642700195	74,678901672363280	,0000000000000030	12,086182761655472	2697
Std. Predicted Value	-4,609	2,502	,000	1,000	2697
Std. Residual	-2,055	6,177	,000	1,000	2697

a. Dependent Variable : Si-K



Kuva 52. histogrammi ja sirontakuvio regressioanalyysistä, jossa selitettävä muuttuja on pii.

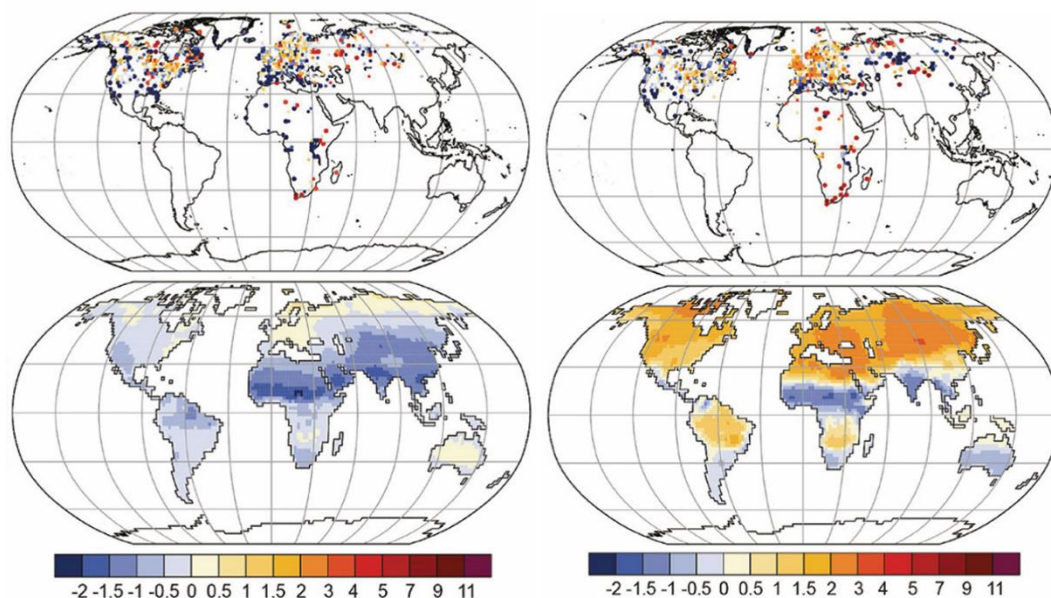
6. Keskustelu

Tiedetään, että eri tekijät järviympäristöissä ohjaavat sedimentaatiota ja kerrostuvan sedimentin koostumusta sekä geokemiallisia ominaispiirteitä (Håkansson ja Jansson 1983). Niistä tärkeimmät ovat pitkät- ja lyhytaikaiset ilmastonmuutokset, limnologiset muutokset ja sedimentaatiota ohjaavat hydrologiset muutokset. Ilmastonmuutokseen

vaikuttavat erityisesti muutokset maan kiertoradassa ja auringonsäteilyssä sekä vaikutukset, jotka syntyvät merivirtojen kosteuden- ja lämmönsiirron muutoksissa (Hurrell et al. 2003, Antonsson et al. 2008, Giesecke et al. 2008, Borzenkova et al. 2015). Seuraavassa tarkastellaan tärkeimpiä muuttujia ja niiden vaikutuksia Nautajärven sedimentaatioon sekä raudan ja mangaanin esiintymiseen sedimenttisarjassa.

6.1 Ilmastotekijät

Tiedetään, että eri aikoina eri alueilla alueilla pohjoisella pallonpuoliskolla, olivat ilmasto-olosuhteet nykyistä lämpimämpiä (Kuva 53). Esimerkiksi Seppä ja Birks (2001) raportoivat heinäkuun keskilämpötilan saavuttaneen maksimin Suomen Lapissa 6 200–5 000 eaa. (8 200–7 000 cal. BP), kun taas Koc ja Jansen (1994) ovat määrittäneet pohjoisten merien paleoarkistoista HTM:n ulottuneen vuosien 6 000 ja 3 000 eaa. välille (8 000–5 000 cal. BP). Nautajärven paleoarkistoissa hiilen ja detritaalisin aineksen kokonaiskertymä on korkeimmillaan vuosien 5 000–3 000 eaa. (7 000–5 000 cal. BP) (Ojala ja Alenius 2005, Ojala et al. 2008). Tämä kertoo huomattavan korkeasta vaihtelusta kerrostumisessa HTM:n aikana. Sen sijaan tutkimusaikana voidaan saaduista tuloksista todeta, että kerrostuminen on ollut kohtalaisen tasaista.



Keskilämpötila-anomalia kylmimmän kuukauden ajan. Keskilämpötila-anomalia lämpimimmän kuukauden ajan.

Kuva 53. Pintalämpötilojen (°C) poikkeavuuksien mallidatan vertailu keskiholoseenin, 4 500–3 500 eaa., aikana. Kuvan yläosat ovat siitepölyanalyysiin perustuvia rekonstruktioita (Bartlein et al. 2011), joissa

on määritelty poikkeavuuksia verrattuna nykyhetkeen (Bartlein et al. 2011). Kuvan alaosat ovat vastaavia pintalämpötilapoikkeamia, joita on mallinnettu Paleoclimate Modelling Intercomparison Project Phase 2:ssa ja 3:ssa (PMIP2 ja PMIP3) (Hallitustenvälisen ilmastomuutospaneelin viides arviointiraportti).

Itämeren valuma-alueen ilmaston vaihtelu viimeisten 12 000 vuoden aikana on johtunut ulkoisten ilmastotekijöiden muutoksista tai sisäisesti ilmastojärjestelmän eri osien epälineaarista dynamiikasta ja vuorovaikutuksesta. Last Glacial Maximumissa (LGM) ja myöhemmin holoseenikaudella alkaneen deglasiaation aikana tärkeimmät ulkoiset ilmastotekijät olivat vaihtelut maan kiertoradassa, muutokset auringon säteilyssä, vulkaaninen aktiivisuus, maanpeitteen ominaisuuksien muutos ja kasvihuonekaasujen pitoisuus ilmakehässä. Aurinkoa lähimmän kiertoradan pisteen, perihelin, paikan vaihtelut, maan akselin kaltevuus ja elliptisen kiertoradan eksentrisyys uudelleenjakavat saapuvan aurinkoenergian vuodenaikojen ja leveysasteiden suhteen (Borzenkova et al. 2015).

6.1.1. Auringon ja maan kiertoradan muutokset

Holoseenikauden jäätiköiden etenemisestä ja vetäytymisestä saatua tietoa, jäätikön pisimmälle edenneen reunan sijaintia ja lähimmäksi sitä päässyttä uutta etenemistä, on käytetty todisteena, 2 600 vuotta kestävästä, auringon ohjaamasta ilmastosyklistä (Bray 1968). Jäätiköiden etenemiset ajoitettiin käyttäen puiden vuosirenkaita, jäkälämittausta ja radiohiiliajoituksia. Jäätikön liikkeet viimeisen 13 700 vuoden aikana viittasivat 2 600 vuoden väleihin ilmastosykleissä. Keston pituuden määrittämiseksi käytettiin myös aurinkoindeksiä, joka perustui auringonpilkkuihin, auringonpilkkujaksojen pituuksiin ja aineistoihin revontulista. Nämä tutkimukset tehtiin ajanjaksolta 700-luvulta nykypäivään ja χ^2 -testi yhdisti jääkauden tapahtumat auringon aktiivisuuteen pistemäärällä 28,6 p-arvon ollessa $<0,001$ (Bray 1968).

Auringon minimi (solar minimum) on auringon 11-vuotisen auringonkierron säännöllinen jakso, jolloin aurinko on vähiten aktiivinen vähiten. Tällöin auringonpilkkujen ja auringonpurkausten määrä vähenee. Maksimissa (solar maximum) auringonpilkkujen ja protuberanssien määrä taas puolestaan on suuri. Suuret minimi (GSM – Solar Grand Minima/Maxima) tapahtuvat, kun useat auringon syklit keskimääräistä vähäisempää aktiivisia vuosikymmenien tai vuosisatojen aikana ja

auringon 11-vuotinen syklisyys on harvempaa. Suurten maksimien aikana toiminta on taas päinvastaista (Moussas et al. 2005).

Aurinko viettää keskimäärin noin kymmenen vuoden aikana $\sim 3/4$ ajasta kohtalaisen voimakkaan magneettisuuden tilassa. Loppuosa kuluu suuren minimin (noin 17 %) tai suuren maksimin (9 % tai 22 %) tilassa. Suurten minimien/ esiintymien ei ole pitkäaikaisen syklisen vaihtelun seurausta, vaan on määriteltävissä stokastisilla/kaottisilla prosesseilla, eli suurten minimien ja maksimien esiintyminen ei kerro hallitsevasta jaksollisesta käyttäytymisestä. Suurten minimien näyttävät esiintyvän peräkkäin noin 2 400 vuoden näennäisissä jaksoissa, ja tällöinkin heikosti. Myöskään suuren maksimin esiintymisessä ei voida havaita selvää jaksollisuutta (Usoskin et al. 2007).

Auringon säteilyvoimakkuus eli tietyn alueen saama säteilyn tehon määrä fotoneina tai muina alkeishiukkasina, ilmaistuna tyypillisesti watteina neliometriä kohti W/m^2 ja ilmakehän ylempiin kerroksiin yltävä auringon energia (ns. aurinkovakio), vaihtelee myös kaikkien aikaskaalojen välillä auringon sisäisen dynamiikan vuoksi. Auringon säteilyä menneinä aikoina voidaan rekonstruoida suunnilleen ja ajoittaa analysoimalla kosmogeennisten isotooppien, kuten beryllium-10:n (^{10}Be) pitoisuuksia napajään ytimistä, ja hiili-14:n (^{14}C) pitoisuuksia puiden renkaista, ja viimeisten 400 vuoden aikana raportoitujen auringonpilkkujen lukumäärästä (Crowley 2000, Borzenkova et al. 2015).

Koska maan akselin kaltevuus ja kiertoradan eksentrisyys vaihtelevat pidemmällä aikaskaalalla, tärkein muutos kiertoradassa, verraten lyhyen holoseenikauden aikana, oli perihelin siirtyminen 10 000 vuoden takaisesta heinäkuusta nykyiseen sijaintiinsa tammikuun alkuun. Näin ollen pohjoisten korkeiden leveysasteiden kesät ovat saaneet viime vuosituhansien aikana yhä vähemmän auringon säteilyä, lineaarisen trendin ollessa negatiivisempi kuin $-5W m^{-2}$ tuhatta vuotta kohti Itämeren alueen leveysasteilla (noin $60^\circ N$). Sen sijaan talvi, kevät ja syksy ovat saaneet yhä enemmän auringon säteilyä holoseenin aikana (Kuva 53) (Borzenkova et al. 2015).

6.1.2. Merivirtojen muutokset

Meriveden liikehdintään vaikuttavat ainakin tuulet, jotka liikuttavat pinnanläheisiä vesiä, ja merenpohjan ja rannikoiden muodot, jotka vaikuttavat virtaussuuntiin. Virtauksista, jotka liittyvät veden tiheyden erojen muutoksiin, jossa kylmä ja suolainen, joka on tiheämpää ja raskaampaa, pyrkii sijoittumaan makean ja lämpimän veden, joka on kevyempää, alle, kutsutaan termohaliiniseksi kiertoliikkeeksi. Vesi virtaa pinnan lähellä lämpimiltä alueilta viileämmille alueille, joilta viileä vesi taas virtaa lähempänä pohjaa takaisin lämpimille alueille. Lämpöä merten pintakerrokseen tulee ilmakehästä, jota virtaukset puolestaan merissä. Kylmien merivirtojen varrella sijaitsevat maa-alueet ovat yleensä kuivempia, ja lämpimien virtojen varrella olevat kosteampia. Tämä johtuu siitä, että lämpimien merivirtojen alueella haihtuminen on voimakasta, mikä lisää sateita maalle. Kylmien merivirtojen alueella kosteus puolestaan tiivistyy jo merellä ja sataa siellä alas (Rahmstorf 2006).

Suomen ilmastoon vaikuttaa eniten Pohjois-Atlantin kierto liike AMOC (Atlantic Meridional Overturning Circulation) (Broecker 1991, Bryden ja Imawaki 2001, Rhein et al. 2011), ja sitä ajavat tuuli ja veden tiheuserot. Lähellä päiväntasaajaa oleva lämmin pintavesi virtaa pohjoiseen. Samalla se luovuttaa lämpöä ilmakehään ja siten tihenee, jolloin se painuu kohti pohjaa. Vastaavasti pohjoisesta tuleva kylmä merivesi virtaa etelään lähempänä pohjaa. AMOC:n merkittävimmät lämpimät merivirrat ovat Golfvirta ja Pohjois-Atlantin merivirta. Lämpimältä Karibianmereltä lähtevä Golfvirta kuljettaa lämmintä vettä koilliseen pitkin Pohjois-Amerikan itärannikkoa, mistä vesi jatkaa matkaansa Pohjois-Atlantin merivirtana edelleen pohjoisemmas kohti Pohjois-Eurooppaa. Tämän lämmön ansiosta pohjoinen Eurooppa on lämpimämpi kuin muut samoilla leveyspiireillä olevat maat, kuten Kanada. Tätä vastoin Jäämeren kylmä merivesi on tiheämpää ja virtaa etelään siksi syvemmillä (Stommel 1965).

Fennoskandian ilmastoon vaikuttaa myös Pohjois-Atlantin oskillaatio (North Atlantic Oscillation - NAO), joka on Pohjois-Atlantin yllä sijaitseva sääilmiö, jossa Islannin alajuoksun ja Azorien yläjuoksun välinen ilmanpaineen ero (SLP) vaihtelee. Islannin matalan ja Azorien korkean voimakkuuden vaihteluiden kautta se hallitsee läntisten tuulien lujutta ja suuntaa sekä myrskyrajojen sijaintia Pohjois-Atlantin yli (Hurrell 1995, Hurrell et al. 2003).

Pysyvä matalapaine Islannin yllä ja pysyvä korkeapaine Azorien yllä ohjaavat läntisten tuulien suuntaa ja voimaa Eurooppaa kohti. Suuri paine-ero näiden kahden paikan välillä (NAO+) johtaa länsituulten lisääntymiseen ja näin ollen viileisiin kesiin ja leutoihin ja kosteisiin talviin Keski-Euroopassa ja Atlantin puoleisella rannikolla. Jos indeksi on alhainen (NAO-), länsituulet ovat heikkoja, Pohjois-Euroopan alueet kärsivät kylmistä ja kuivista talvista ja myrskyt kulkevat etelään kohti Välimerä (Scaife et al. 2014).

Kuitenkin NAO:-n kaltainen ilman kiertotila on vallinnut keskiholoseenilla samaan, kun kesät ovat kärsineet korkeista lämpötiloista ja kuivuudesta noin 5 000–3 000 eaa. (7 000–5 000 cal. BP). Tämän katsotaan johtuvan äärimmäisestä tapauksesta, jossa Fennoskandian yllä on kesän aikana ollut jatkuvasti tukkiva korkeapainekeskus (Antonsson et al. 2008). Lakustriinisten karbonaattien ja selluloosan määrästä järvisedimenteissä tehdyissä viimeaikaisissa analyyseissä Etelä-Suomesta, jotka käsittelevät $\delta^{18}\text{O}$ -tietoa, viittaavat myös holoseenikauden kesien lämpöhuipun olleen noin 4 000–3 000 eaa. (6 000–5 000 cal. BP), joka vastaa järvivesien mataluuksia Pohjois-Suomen tuolloin (Korhola et al. 2005). Vaikka NAO:-n kaltaisen kierron vaikutus on ollut suurta koko HTM:n aikana, keskiholoseenin aikana voidaan havaita siirtymä kohti huomattavasti pienempiä alueellisia $\delta^{18}\text{O}$ -arvoja noin 3 500 eaa. (6 500 cal. BP). HTM:n näennäinen ilmastollinen heterogeenisuus ei yleensä biologisissa aineistoissa, mikä osoittaa, että kyseessä on voinut olla suuri muutos NAO:-n talven aikaisessa kierrossa. Puiden siitepölyistä kootuista tiedoista on voitu havaita lämpötilan tuntuvan ja pitkäkestoisen laskun alkamisesta tammikuun lämpötiloissa, joka on myös alkanut noin 3 500 eaa. (6500 cal. BP). Tällöin on siis mantereellinen ilmasto alkanut vaikuttaa (Giesecke et al. 2008).

Fennoskandiassa korostuu holoseenikauden aikana kaksi merkittävää ilmiötä ilmastossa: 1) Lämpötilan rekonstruktiot osoittavat, että äkillisiä ilmaston viilenemisiä on esiintynyt keskimäärin 400–450 vuoden kestoisina hyvin vaihtelevina aikoina hyvin vaihtelevalla jaksollisuudella. Pohjois-Euroopan ilmaston epäharmonisen vaihtelun kertoo Pohjois-Atlantin kiertoliikkeen pohjoisimman osan viilenemistä. Tämä aiheuttaa heikentymistä virran kelluvuudessa samalla, kun länsirannikon mukainen virta hidastuu makean veden vuoksi, mikä johtuu pohjoisen lämpöadvektion edistämän pakkajään sulamisesta. 2) Kahden jäätikön muodostuminen ja niiden laajeneminen Pohjois-Folgefonnassa ja Lyngenin niemimaalla Norjassa, jotka alkoivat 4 000 ja 2 000 eaa., vastaavasti korostaa

muutosta ilmakehän kierrossa, joka tapahtui keskiholoseeninaikana (Pinault ja Pereira 2021).

6.1.3. Holoseeniepookin ilmasto ja Nautajärven sedimentaatio

Pohjoisen pallonpuoliskon viileneminen ja lisääntynyt ilmastollinen epävakaumus, joka oli tyypillistä myöhäiselle holoseenikaudelle, alkoi noin vuoden 3 500 eaa. jälkeen. Lämpötilat Itämeren valuma-alueella alkoivat laskea noin 3 000–2 500 eaa. (5 000–4 500 cal BP) samaan aikaan, kun auringonsäteilyn määrä kesien aikana väheni maan kiertoradassa tapahtuneiden kvasisyklisten muutosten vuoksi (Borzenkova et al. 2015). Kanadassa sijaitsevasta Lake Walkerista tehdyssä tutkimuksessa (Nzekwe et al. 2021), jossa tutkittiin myöhäisen holoseenin ilmastovaihtelua järvien lustoista, havaittiin, että järvi sisälsi Nautajärven tapaan järvilustoja, jotka ajoitettiin aikavälille 1 130–320 eaa. (3 230–2 320 ±20 cal BP), ja että lustosedimenttien säilyminen yleensä paranee syvyyden kasvaessa. Havainto on samanlainen, kun verrataan Kinder et al. 2013 tekemään tutkimukseen. Lustolaskennan virheellisyys puolestaan laskee syvyyden kasvaessa, mikä viittaa lustolaminaattien parempaan säilymiseen (Tylmann W. et al. 2012, Zolitschka et al. 2015, Nzekwe et al. 2018), mikä johtuu mahdollisesti suotuisista morfologisista tekijöistä, kuten suuremmasta suhteellisesta syvyydestä, pohjan läheisen vesipatsaan hapettomuudesta ja sedimenttien pienemmästä sekoittumispotentialista (Larsen ja MacDonald 1993, Larsen et al. 1998).

Keskiholoseenin aikana tapahtui voimakas ilmastovaihtelun viileneminen noin vuoden 3 800 eaa. mennessä, joka johti suhteellisen pitkäkestoiseen 3 800–2 000 eaa. (5 800–4 000 cal BP) viileään kauteen, jolloin lämpötilat pysyttelivät jatkuvasti alle Holoseenin keskiarvojen. Aika oli myös koko Holoseenin kylmin ja tänä aikana kesät olivat erityisen viileitä noin 3 800, 3 000 ja 2 800 eaa. (5 800, 5 000 ja 4 200 cal BP) (Korhola et al. 2002).

Tästä ilmastovaihtelusta Pohjois-Fennoskandiassa on huomattavaa näyttöä. Siitepölytodisteet osoittavat, että männyn puuraja alkoi vetäytyä pohjoisimmassa Fennoskandiassa näihin aikoihin (Hyvärinen 1975 ja Seppä 1996), kun taas Pohjois-Ruotsissa jäätiköt aktivoituivat uudelleen (Karlén 1988). Suomessa tehtyjen dendrokronologisten tutkimusten perusteella löytyy puulustorekistereistä viitteistä vuosittaisen vaihtelun lisääntymisestä noin vuodesta 3 800 eaa (5 800 cal BP) eteenpäin,

mikä viittaa epävakauden lisääntymiseen ilmastossa (Zetterberg et al. 1996 ja Eronen et al. 1999). Lämpötilan laskua suurin piirtein näihin aikoihin tukevat lisäksi tiedot Länsi-Norjan jäätiköiden vaihteluiden ja suhteellisen tasapainoviivan (ELA) vaihteluista, jotka viittaavat siirtymiseen leudoista ja kosteista talvista kohti kylmiä ja kuivia talvia noin 4 000 eaa. (6 000 cal BP) (Nesje et al. 2000). Grönlannista GISP2-projektissa kairatuista jääkairanäytteistä saadut tuulen puhaltaman merisuolan kemiallisista indikaattoreista saadut tiedot viittaavat siihen, että ilmaston viileneminen alkoi noin 4 100 eaa. (6 100 cal BP), ja kesti noin vuoteen 3 000 eaa. (5 000 cal BP) asti (O'Brien et al. 1995).

Nautajärven sedimenttisarjassa HTM:n aikana vuosien 3 350–3 280 ja 3 230–3 100 eaa. kohdalla kerrostuneiden Fe-rikkaiden lustojen säilymiseen ovat vaikuttaneet mahdollisesti väliajoin tapahtuneet vakauden muutokset ilmastossa (Andrews et al. 2021, Helama et al. 2021, van Dijk et al. 2024, Salonen et al. 2024) ja myrskyisyys Euroopan keskikorkeiden leveysasteiden yli (Yu 2003, Goslin et al. 2018, Pouzet et al. 2018 ja Uscinowicz et al. 2022), jotka vaikuttivat vesipatsaan kerrostuneisuuteen ja veden kiertojärjestelmiin Nautajärvessä. Näistä ilmastopoikkeamista vallitsevimpia ovat noin 3 400–3 000 eaa. tapahtuneet ilmaston viilenemiset, jotka liittyvät Grand Solar Minima - tapahtumien sarjaan (Steinhilber et al. 2009), Pohjois-Atlantin merenpinnan lämpötilan laskuun (Andrews et al. 2021) ja jään kalliosta rapauttaman soran määrän huippuihin (Bond Event 4) (Bond et al. 2001). Tämä ilmastollinen anomalia, jota kutsutaan 5,2 ka:n tapahtumaksi (Roland et al. 2015), osuu yhteen kolmeen selkeimpään PC2-arvoissa kasvun aiheuttavan tekijän, raudan saostumisen ja Nautajärvellä tapahtuneen kolloidisen Fe ja Mn partikkelien kerrostumisen kanssa (Kuvat 57 ja 58), mikä kertoo samanaikaisista muutoksista lustojen muodostumisessa HTM:n ilmastollisesti epävakaiden vaiheiden aikana (Lincoln 2025).

Myös Larocca ja Axford 2021 toteavat, että jäätiköt uudistuivat ja kasvoivat keskimmäisen ja myöhäisen holoseeniepookin välillä, noin 6 ka:n kohdalla tai sitä ennen. Kaksi voimistunutta kasvujaksoa tapahtui 4,5 ja 3 ka:n välillä sekä 2 ka:n jälkeen, mikä todennäköisesti viittaa kasvaneen jaksoihin. On voitu havaita voimakasta alueellista ja ajallista vaihtelua varhais- ja keskivoloseenin lämpenemisen ajoituksessa sekä keski- ja myöhäisholoseenin aikaisen jäähtymisen ajoittamisessa.

Witak et al. 2005 keräävät piilevätiedot Reykjanesin harjanteelta Islannista ja Skalfjördista Färsearilta, kertovat ilmaston epävakauden lisääntymisestä ja viilenemisjaksoista, jotka ovat lisääntyneet, sekä myrskyisyyden ja sademäärän kasvusta noin 5 000 (3 000 eaa.) alkaen. Tätä seuranneille kausille oli ominaista lisääntynyt sykloniaktiivisuus Pohjois-Atlantilla.

6.2. Sedimentaatiota ohjaavat tekijät ja Nautajärven sedimentin kerrostuminen

Suotuisat olosuhteet sedimenttien kerrostumiselle klastisissa ympäristöissä ovat vuodenaikojen vaihtelun mukainen sedimentaatio, riittävät sedimentaationopeudet, kausittainen tai pysyvä anoksia ja suhteellisen syvä järviallas (O'Sullivan 1983, Larsen ja MacDonald 1993, Larsen et al. 1998, Schnurrenberger et al. 2003, Tylmann W. et al. 2012, Jenny et al. 2013, Zolitschka et al. 2015, Nzekwe et al. 2018). Klastisissa sekä klastis-biogeenisissa lustoissa on havaittu, että hieno ja lietepitoinen kerros sisältää yleensä enemmän sellaisia alkuaineita, jotka yleensä tulkitaan kertovan detritaalisena aineksen kerrostumisesta, kuten Si, Ti ja Rb, kun taas savipitoinen kerros on yleensä rauta- ja mangaanirikkaampi (Cuven et al. 2010).

Suomalainen kallioperä koostuu pääasiassa graniitista ja gneissistä, jotka rapautuvat mekaanisesti ja kemiallisesti. Rauta- ja mangaanipitoiset mineraalit ovat, todennäköisesti ja suurimmalta osin, lähtöisin graniitin ilmentymistä, jotka jäätikkö on rapauttanut ja kuljettanut moreenia muodostaen.

Rauta- ja mangaanirikkaan sedimentin kerrostumisprosessin vuodenaikojen suhteen voi jakaa neljään osaan sedimentin lähteen ja kulkeutumisen sekä kerrostumisprosessien perusteella: (I) sedimentti on irtautunut kallioperästä rapautumisen ja moreenista huuhtoutumisen avulla, ja kulkeutunut järveen kevään aikana. (II) Fe/Mn-riikkaat sedimentit ovat lähtöisin humuksesta ja/tai muusta orgaanisesta materiaalista ja päätyneet järveen liukenemisen ja kulkeutumisen seurauksena sadekaudella. (III) Sedimentin redox-rajapinnasta pelkistyen (Fe(II), Mn (II)) kesällä ja talvella (hapettomuus). (IV) Veden sekoittuessa oksidien (Fe(OH)₃, MnO₂) uudelleensaostuessa syksyllä ja keväällä. Pinta- ja pohjavesissä Suomessa esiintyvien korkeiden rauta- ja mangaanipitoisuuksien vaikutukset niiden sedimentaatioprosessien suhteen voidaan myös jakaa neljään osaan alkuaineiden lähteen perusteella: (I) kallioperästä ja moreenista kemiallisen ja

fysikaalisen rapautumisen myötä vapautuneet Fe- ja Mn-mineraalit. (II) Pohjavesien metallipitoisuuksiin vaikuttavat, akvifereihin kulkeutuvat, liukoiset Fe^{2+} ja Mn^{2+} -ionit. (III) Sulfaattimaista peräisin olevat metallit, jotka ovat happamuuden ja liuottavien olosuhteiden myötä päätyneet vesistöihin. (IV) Maaperän muokkauksen aiheuttama pintakerrosten häiriintyminen, joka lisää metallien vapautumista.

6.2.1. Nautajärven lustorakenne ja valunnan merkitys

Nautajärven laminaatioiden eli luston eri kerroksien koostumusta, rakennetta, raudan alueellista jakautumista ja koostumusta ja mangaanin saostumista sedimenttisekvenssissä voidaan tarkastella yksityiskohtaisemmin kuvallisesti mikrosedimentologian näkökulmasta. Matalan tyhjiön pyyhkäisyelektronimikroskoopilla SEM (Jeol JSM-5900) ja siihen yhdistetyllä energiadiispersiivisellä röntgenspektroskopiolla EDS (Oxford Instruments X-Max 80 mm^2) ja BSEI:n (backscattered electron image) avulla otettuja SEM-EDS-kuvia apuna käyttäen voidaan havaita mm. mustia ympyröitä kevätvalunnan tuoman minerogeenisen aineksen seassa. Kyseiset ympyrät ovat todennäköisimmin piileviä. Tämä kertoo mm. sen, että aines on bio- ja endogeenisen ja klastisen eli minerogeenisen sekä autoktonisen että alloktonisen aineksen sekoitusta, kuten useimmissa järvissä Suomessa (Kuvat 54 ja 55).

SEM-EDS-kuvista voidaan myös selvästi havaita, että kevätvalunnan mukana on tullut paljon vaaleaa, mineraalipitoista ainesta, joka erottuu luston matriksissa. Tämä aines on selvästi muotoutumattomampaa (vähemmän pyöreää/selvästi kulmikasta ja terävää) ja karkearakeisempaa verrattuna kesän ja syksyn aikana kerrostuneeseen hyvin hienorakeiseen materiaaliin. Laminaatioissa on siis nähtävissä karkeamman sedimentin kerrostuminen sulamiskauden alkupuolella, kun hienempi aines jää asetumaan talven ajaksi, järven pinnan jäätyessä. Hienempi aines koostuu suurimmalta osin savesta.

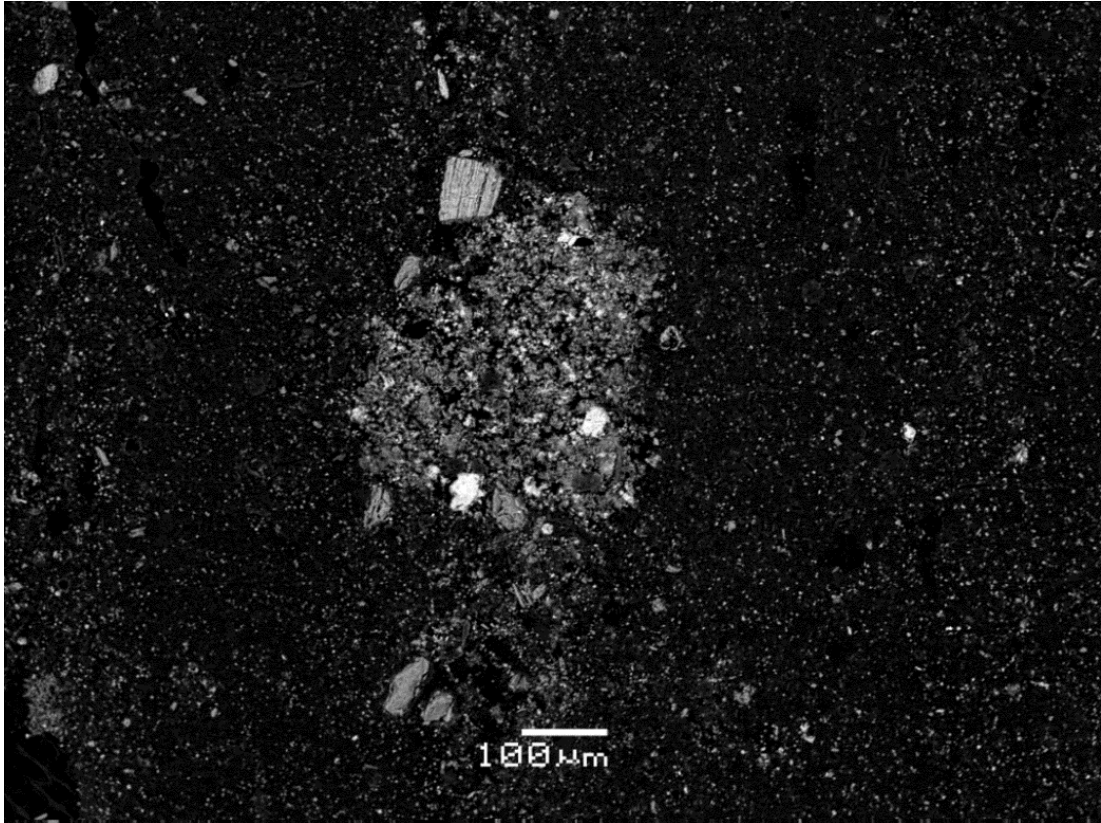
Savimineraaleja muodostuu yleisesti maasälpien ja muiden silikaattimineraalien hajoamistuotteina. Ne ovat fyllosilikaatteja, joiden kiderakenne on samanlainen kuin kiilteillä, ja koostumukseltaan ne ovat aluminosilikaatteja. Kidekerrokset koostuvat piidioksidista, jonka alumiini- ja magnesiumionit, joiden happiatomit yhdistävät levyt toisiinsa. Savimineraalien pieni koko ja liuskeinen muoto tarkoittaa, että ne jäävät suspensioon melko heikoissa veden virtauksissa ja asettuvat vasta, kun virtaus on hyvin

hidas tai paikallaan. Savihiukkasia esiintyy siksi suspendoituneina kuormina useimmissa vesi- ja ilmavirroissa, ja ne kerrostuvat vasta virtauksen loputtua.

Kun hiukkaset joutuvat kosketuksiin toistensa kanssa, pyrkivät ne tarttumaan yhteen. Tämän johtuu osittain siitä, että kahdella liuskeisella hiukkasella, joilla on pieni pintajännitysvaikutus, on välissään ohut vesikalvo. Yhteen tarttuminen on myös seurausta savimineraalien välisestä sähköstaattisesta vaikutuksesta, joka johtuu mineraalirakenteen epätäydellisistä sidoksista. Näiden koossapysyvien ominaisuuksien seurauksena savimineraalit suspensiossa pyrkivät flokkuloimaan ja näin ollen muodostavat pieniä aggregaatteja yksittäisistä hiukkasista (Pejrup 1991).

Tiedetään, että (I) klastisen hiukkasen pyöreys kertoo sen abraasion asteesta. (II) Hiukkasen pallomaisuus heijastaa suurelta osin kerrostumisolosuhteita kerrostumishetkellä (Pettijohn 1957). (III) Pallomaisuus ja pyöreys kertovat lajitteluprosessin voimakkuudesta, ja näitä muotoja voidaan käyttää kerrostumisympäristöjen luokitteluun (Shepard 1963, Griffiths 1967).

Hiekasta Suomessakin yleisesti löytyvien mineraalien tiheys on noin 2,6 tai 2,7 g/cm³. Kevätvalunnan tuoma materiaali on myös heikommin lajittunutta kuin muiden vuoden aikojen. Esimerkiksi kvartsin (SiO₂) tiheys on 2,65 g/cm³. Useimmat hiekkakivet sisältävät yleensä alle yksi prosenttia sellaisia mineraaleja, joiden tiheys on suurempi kuin 2,85 g/cm³.



Kuva 54. SEM-BSEI-kuva klastis-biogeenisestä lustosta Nautajärven sedimentistä vuoden 3 185 eaa. paikkeilta (Ojala 2001).

Tarkasteltaessa kuvan 55 ainesta voidaan huomata, että suuremmat rakeet ovat jonkin verran pallomaisia mutta eivät kovin pyöreitä. Jos käytetään esimerkkinä kuvan 55 suorakulmion muotoista partikkelia₁ (joka on ympyröity kuvassa 55 valkoisella) apuna, voidaan Stokesin lain avulla laskea aineksen asettumisnopeus järven sedimenttiin.

$$w = \frac{RgD^2}{18\mu}$$

Yhtälö 4. Stokesin laki, jossa w on sedimentaationopeus, R on partikkelin tiheys vedessä, g on putoamiskiihtyvyyys, D on hiukkasen halkaisija ja μ on väliaineen viskositeetti. Oletetaan partikkelin olevan kvartssia mineraalin yleisyyden vuoksi, ja käytetään kuvan mittakaavaa arvioitaessa sen halkaisijaa, joksi saadaan näin $50 \mu\text{m}$ eli $0,00005$ metriä. Kvartseille tiheys vedessä on $1,65 \text{ g/cm}^3$ ja väliaineen eli veden viskositeetti on $1,0020 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 20°C :ssa. Tällöin saadaan $[1 650 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot (0,00005 \text{ m})] / 18 \cdot 0,001002 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 0,0022 \text{ m/s}$ eli $2,2 \text{ mm/s}$. Myös Rubeyn (1933) kaavalla $\omega = F_1 \cdot \sqrt{(R \cdot g \cdot d)}$, jossa $F_1 = \sqrt{\{(2/3) + [36v^2 / (R \cdot g \cdot d^3)] - [36v^2 / (R \cdot g \cdot d^3)]\}}$ saadaan tulokseksi

0,0022 m/s. Laskeutumisnopeuden avulla voidaan laskea Reynoldsin luku, dimensioton (luku, jolla ei ole fysikaalista yksikköä) suhdeluku virtausmekaniikassa.

$$Re = \frac{\rho * v * L}{\mu}$$

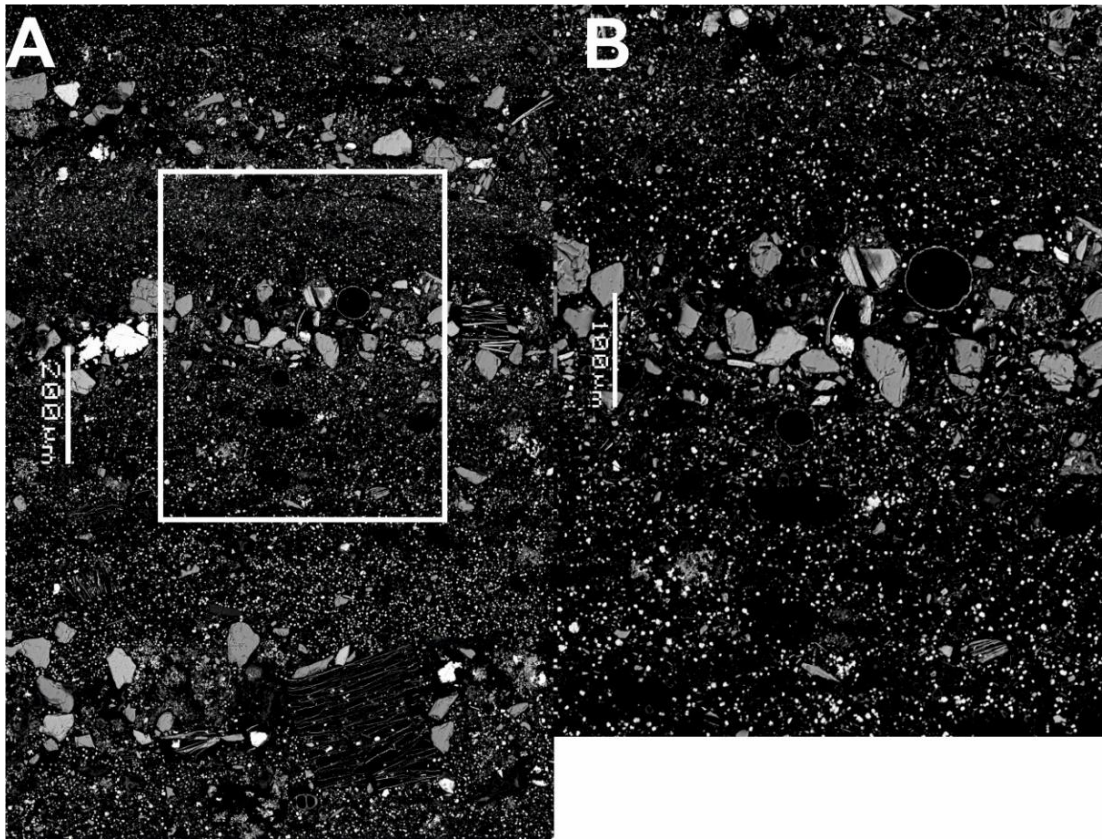
Yhtälö 5. Reynoldsin luku, jossa ρ on nesteen tiheys, v on laskeutumisnopeus, L on partikkelin halkaisija ja/tai pituus ja μ on nesteen (veden) viskositeetti. Tulokseksi saadaan 0,11, mikä vahvistaa Stokesin lain avulla saatua tulosta, kun laskeutumisnopeus sijoitetaan Rousen kvartsiartikkeleille laatimaan diagrammiin (Liite 3). Tulos vastaa myös Rzaşa ja Owczarzak 2013 tekemää granulometristä analyysiä, jossa esimerkkihiukkanen₁ saa nopeuden $2,30 \times 10^{-3}$ cm/s 20°C:ssa.

Kun tuloksia tarkastellaan Hjulströmin diagrammiin (Liite 4) verraten, nähdään, että siltti- ja savipartikkelit ovat kulkeutuneet suspensiossa, jolloin oletetusti partikkelien välinen kitka on vaikuttanut niiden raekokoon ja laskeutumisnopeuteen. Koska saadut tulokset sijoittuvat hyvin em. diagrammeille voidaan tehdä oletus, että sedimentaatioympäristö siihen vaikuttavine voimineen on ollut pääosin tyypillinen, rauhallinen ja tasainen.

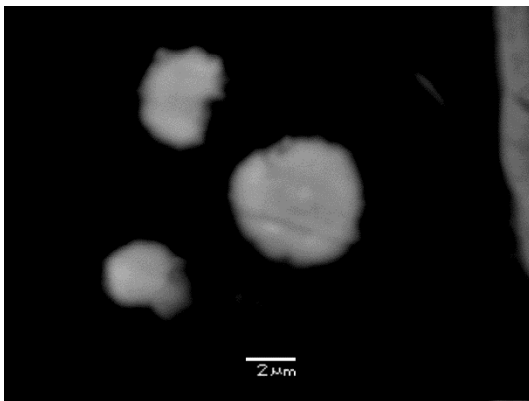
Harmaasävyarvoja tarkasteltaessa (Kuva 59), joiden keskiarvoksi saatiin 85,5, voidaan perustella vaaleamman, kevätvaluntojen aikana tulleen, mineraalirikkaamman aineksen määrän olevan suurempi kuin kesän aikana kerrostuneen materiaalin. Nämä tuloksen yhdessä viittaavat vahvasti, että valunnan määrä oli suurempi, joka näin ollen kertoo suuremmasta lumen määrästä ja edelleen kylmemmästä talvesta. Tämä sopii hyvin yhteen jo olemassa olevan ilmastotiedon kanssa.



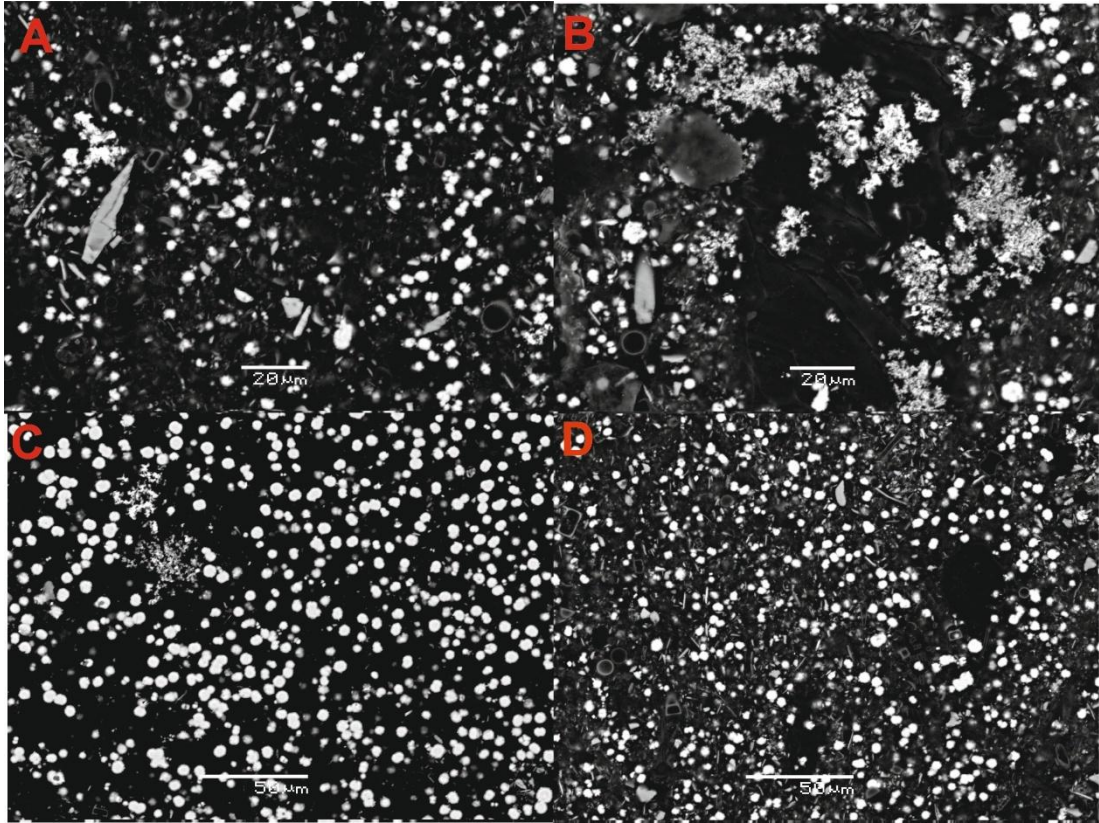
Kuva 55. Ylemmässä SEM-BSEI-kuvassa kohdissa B ja C vuoden 3 201 eaa. kevät- ja kesävalunnat Nautajärven lustosedimentin klastisessa laminaatiossa (Ojala 2001). Alemmassa kuvassa valkoisella ympyröity partikkeli, jota käytettiin virtausnopeuslaskuun.



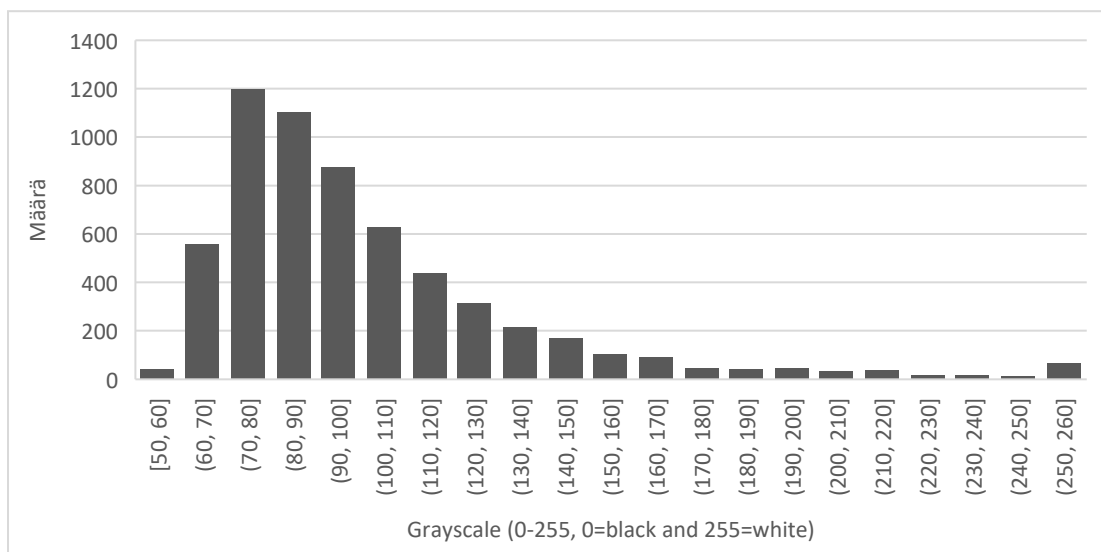
Kuva 56. A. SEM-BSEI-kuva ruskeasta rautavärjätystä ja kolloidipitoisesta yksiköstä 314–315 cm 3 200 eaa. (5200 BP) (Ojala 2001 ja Lincoln et al. 2025). Kuvassa B lähempi otos. Kuvanottoalue rajattu kuvassa A valkoisella viivalla. Kuvassa B näkyy, että klastinen laminaatio on tapahtunut ja lustovuosi on täynnä Fe/Mn-saostumia (Ojala 2001). Kuvasta voidaan havaita myös piileviä kevätvalunnan tuoman minerogeenisen aineksen seassa.



Kuva 57. SEM BSEI-lähikuva Fe-kolloideista (Ojala 2001).



Kuva 58. SEM-BSEI-kuvassa kolloideja lustolaminaatissa. Kuvassa A minero- ja biogeenisen aineksen jakauma on suhteellisen homogeeninen. Kuvassa B näkyy, kuinka Fe on saostunut myös orgaanisen aineksen kasaumien ympärille (Ojala 2001). Kuvan C harmaasävykuvat osoittavat, että tiheät (valkoiset) pallomaiset kolloidit/saostumat ovat läsnä koko lustovuoden ajan, joskin kulmikkaat klastiset hiukkaset kevään minerogeeniselle kerrokselle ominaisissa klastipitoisissa laminaatioissa säilyvät edelleen (Lincoln et al. 2025). Kuvassa D voidaan havaita oikealla suurempi biogeenisen aineksen keskittymä muuten hyvin homogeenisessa laminaatissa.



Kuva 59. Harmaasävyarvot vuosien 3 063–3 303 eaa. väliltä syvyyden (cm) suhteen.

6.2.2. *Mineraaliaineksen lähtökohdat*

Nautajärven valuma-alueella on eroosion määrä lisääntynyt 5 400–5 200 eaa. ja 4 400–4 000 eaa., mikä viittaa ankariin talviin ja/tai normaalia suurempaan lumisateeseen aikana, jolloin Skandinavian jäätikkö on edennyt (Karlén 1976, Karlén ja Kuylenstierna 1996). Kuitenkaan tutkimusaikana ei ole ollut ankaria talvia, jotka olisivat vaikuttaneet valuma-alueella tapahtuneeseen eroosioon sitä kasvattamalla (Ojala ja Alenius 2005).

Mineraaliaineslaskeuman huippu vuonna 5 400 eaa. on todennäköisesti seurausta 8,2 ka tapahtuneesta normaalia korkeammasta kevätpurkausjaksosta. Siitepölyaineistossa on huomattava kasvu Isoëtes-siitepölyhiukkasten määrässä, joka näkyy selvästi vuodesta 5 185 eaa. eteenpäin. Valuma-alueelta on siis voinut kulkeutua suurempia määriä detritaalia Nautajärveen. Tämä liittyy todennäköisesti järveen syötetyn mineraaliaineksen määrän kasvulla. Tätä tukevat siitepölytutkimukset Etelä-Suomesta, joissa havaittiin Isoëtes-siitepölyn määrän kasvaneen. Tämä viittaa lisääntyneeseen eroosioon ja siitä johtuva mineraaliaineksen kertyminen järven pohjaan siten, että nämä tekijät ovat mahdollistaneet olot suotuisammiksi Isoëtekselle (Vuorela 1980).

Detrituksesta havaitut lisääntyneet mineraaliarvot vuosien 4 400–4 000 eaa. välillä liittyvät lisääntyneeseen biologiseen tuotantoon, mikä näkyy orgaanisen aineksen ja kokonaiskertymän vuotuisina määrinä. Tämä myös taas viittaa melko kylmiin talviin, jolloin on satanut kohtalaisesti, tai paljon lunta, sekä alkutuotannon kasvuun, joka johtuu pidemmästä ja lämpimämmästä kasvukaudesta, että jyrkkiin olosuhdevaihteluihin talven ja kesän välillä. Tämä puolestaan edustaa siirtymistä valtameriolosuhteista kohti mannermaista ilmastoympäristöä, jossa paikallinen vaihtelu olosuhteissa on Etelä-Suomen keskiosissa suurempaa (Ojala ja Alenius 2005).

Edellä kuvatut prosessit kertovat eroosioaineksen kulkeutumiselle suosivista olosuhteista. Tämä puolestaan mahdollistaa sen, että rauta ja mangaani ovat tulleet järveen ainakin sen valuma-alueelta. Nautajärven lustotiedot, joiden mukaan valuma-alueiden eroosio on ollut voimakasta vuosien 3 850 ja 3 250 eaa. välisenä aikana, tukevat tätä väittämää. Tämä tapahtuma näyttää olevan suhteellisen samanaikainen pohjoisen Skandinavian kuivempien ja vakaiden ilmasto-olosuhteiden huipentuessa (Barnekow 1999, Eronen et al. 1999). On myös olemassa todisteita siitä, että keskisen Etelä-Norjan

merijäätiköt olivat pieniä, tai ne puuttuivat kokonaan tänä aikana, mikä viittaisi lumisateen vähentyneeseen määrään (Nesje et al. 1994). Ajanjaksoa seurasi ilmastollinen siirtymä kohti kosteampia olosuhteita, mikä todennäköisesti liittyi Skandinaviassa alueiden välillä tapahtuneiden erojen kasvuun (Ojala ja Alenius 2005).

Johnson et al. 2013 Baltian jääjärven valunnasta (BIL – Baltic Ice Lake) Billingenvuorella tekemässä tutkimuksessa verrattiin mm. raudan määrää ennen ja jälkeen valuntatapahtuman. Lustoista löydettiin selvä ero näiden ajankohdan välille. Kuivatuksen jälkeisissä lustoissa kokonaisrautapitoisuus oli noin 40 000–57 000 mg/kg kuivapainona kuin ennen valuntaa syntyneissä lustoissa, noin 29 000–40 000 mg/kg kuivapainona.

Fe-rikkaiden lustojen säilyminen HTM:ssa vuosien 3 350–3 280 ja 3 230–3 100 eaa. heijastelee lisääntyntä Fe-saostumisen ja kolloidin muodostumisen vaihetta vesipatsaassa, sen ollessa korkean trofian sekä klastisen aineksen alhaisen sisäänvirtauksen tilassa. Fe:n ja Mn:n saostumien kasaantuminen lustojen sisällä voidaan tulkita muodostuvan muiden boreaalisten järvien tavoin (Anthony 1977, Ballo et al. 2023): huippukertymän osuessa yhteen kevään ja/tai syksyn vesikierron hypolimnisen kumpuamisen ja hapettumisen kanssa (Davison 1993). Saostumat eivät kuitenkaan ole tapahtuneet alueellisesti samoina ajankohtina. Esimerkiksi Nautajärven luoteispuolella sijaitsevassa Ristijärvessä, josta vesi virtaa Nautajärveen, ovat rautarikkaat laminaatiot kerrostuneet mm. vuosina 4 688, 3 996–3 927, 3 823 ja 3025–3013 eaa. magneettisten susceptibiliteettimittausten perusteella (Einola 2025). Tänä ajanjaksona viereisissä järvissä tapahtui samankaltaisia muutoksia, mutta ei välttämättä ihan samoina vuosina. Järvet siis reagoivat ympäristön pakotteeseen hivenen eri tahdissa johtuen mm. vesimassan määrästä ja hydrologisesta vasteesta.

Lustoissa on mitattavissa olevaa ilmastotietoa, joka kertoo lumisateen vaikutuksen valuma-alueella tapahtuvan valunnan suuruuteen, ja siten sedimenttiaineksen kulkeutumiseen ja luston paksuuteen (Tomkins et al. 2010). Rautapitoisia kolloidisia lustoja muodostuu vain silloin, kun järvien sedimentaatiota hallitsee voimakkaimmin orgaaninen aines, joka on pohjasedimentissä mahdollisimman pitkään, jotta hypolimniset vedet tyydyttyisivät redox-herkillä metalli-ioneilla (Lincoln et al. 2025). Kuvista voidaan myös havaita, että rautakolloidit ovat läsnä lustoissa koko vuoden ajan. Kun tähän lisätään tilastoanalyysin tulos piin suhteen sekä μ XRF-analyysin tulokset, voidaan todeta, että

nämä tulokset yhdessä tukevat olettamusta, että runsaat rauta- ja mangaanimäärät eivät olisi kerrostuneet järviin tasaisesti aina jonkun tietyn vuodenajan mukaan vaan enemmänkin ympäri vuoden.

6.3. Nautajärven vesipatsaan kerrostuneisuus ja täyskierrot

Siirtymä orgaanista ainesta sisältäviin ja Fe-Mn-rikkaisiin lustoihin johtui todennäköisesti järven vesipatsaan heikentyneestä kiertojärjestelmästä, jossa kerrostumisjaksot olivat määrällisesti kasvaneet ja ajallisesti pidentyneet, joka puolestaan vähensi vesipatsaassa tapahtuvan täyskierron tiheyttä. Tähän vaikutti kolme ensisijaista mekanismia, jotka liittyivät HTM:n ilmastolliseen vaihteluun.

Ensinnäkin alimmat PC1-arvot (Principal Component Analysis – Tilastomenetelmä, jota Lincoln et al. 2025 käytti sedimenteistä) HTM:n aikana aiheuttivat biologisen aineksen tuottavuuden kasvua ja orgaanisen liuenneen materiaalin (DOM – Diluted Organic Matter) muodostumista vesipylvääseen, joka puolestaan synnytti paksuimmat biogeeniset laminaatiot. Tätä edistivät lämpimämmät kasvukaudet (Ojala et al. 2008) ja useammat antisykloniset lämpimät aallot ilmakehässä (Antonsson et al. 2008, Mauri et al. 2015, Salminen et al. 2023). HTM ajoittui myös samaan aikaan, kun lehtipuupeitteen (Ojala ja Alenius 2005) ja turvemaiden pinta-alat kasvoivat eri puolilla Etelä-Suomea (Korhola 1995) ja Länsi-Venäjällä (Novenko et al. 2021). Tämä edisti edelleen DOM:n määrän kasvua järviveteen hajoamisen kautta sekä maaperän kasvua ja siitä johtuvaa liukenemista järven sisään virtaaviin puroihin (Shah et al. 2022). Fe:n, Mn:n ja orgaanisen hiilen biogeokemialliset syklit liittyvät läheisesti järviin, mikä tarkoittaa, että korkeat DOM-pitoisuudet edistävät liukoisten metalliryhmittymien muodostumista vesipatsaaseen (Xiao ja Riise 2021). Fe- ja Mn-liuoksien tiheyksien vuoksi nämä yhdisteet ovat geokemiallisesti keskittyneitä ja väkevöityvät eniten hypolimnisiin vesiin (Scholtysik et al. 2020). Tällöin syntyy kemiallisesti tuotettu tiheyden muutoksen nousu, joka edelleen vahvistaa järvien kerrostumista (Lincoln et al. 2025).

Toiseksi kuivemmat ja/tai lämpimämmät HTM:n aikaiset talvet lyhensivät jääpeiteajan kestoja, ja siten vähensivät talven kerrostumisen voimakkuutta ja pituutta (Couture et al. 2015). Tämä siirtäisi järven vesikiertoa dimiktisestä kohti monomiktisempää järjestelmää, jossa on yksi täyskierto vuodessa (Woolway ja Merchant 2019, Mesman et

al. 2021). Vaikka leudot talvet vähentäisivät kerrostumista, myös vähäinen valuma-alueen lumipeite heikentäisi kevään vesikierron laajuutta. Tämä pienentäisi yleisesti ottaen vesipatsaan kiertoa ja järven virtausta, joka johtaisi taas siihen, että Fe- ja Mn-rikastettu aines viihtyisi kauemmin hypolimnisisissä vesissä (Lincoln et al. 2025).

Kolmanneksi DOM:n suurilla pitoisuuksilla, korkeilla raudan ja mangaanin arvoilla ja alhaisella PC1-arvoilla, joita kaikkia havainnollistavat korkeat PC2-arvot (Principal Component 2 – hypolimninen oksidaatio), olisi HTM:n aikana ollut merkittävä vaikutus järviveden läpinäkyvyyteen, biogeenisten laminaattien paksuuteen ja Fe-rikkaisiin lustoihin. On selvästi todettu, että orgaanisen aineksen korkea määrä sekä korkea rautapitoisuus johtavat läpinäkymättömämpiin pintavesiin (Couture et al. 2015 ja Blanchet et al. 2022). Tämä rajoittaa lämmön virtaamista syvempiin vesiin, kasvattaen pystysuuntaista lämpögradienttia ja mataloittaen järvivesien sekoittumissyvyyttä (Tichá et al. 2023).

Yhdessä nämä muutokset ovat kaikki johdonmukaisia heikomman, meromiktisemmän vedenkierron (vähentynyt / epätäydellisempi dimiktinen kierrostiheys vesipatsaan läpi) kanssa, joka on kemiallinen kerrostumisen aiheuttamana, korkeamman trofisen tilan ja HTM:n aikana tapahtuneen hypoksisen hypolimnionin pystysuuntaisen laajenemisen, kanssa. Nämä hypolimnisen hapettumisen lisääntymiset voidaan olettaa tehokkaamman järviveden sekoituksen eli holomiksiksen aiheuttamiksi (Zarczynski et al. 2022, Ballo et al. 2023), kun Nautajärvi ei ole ollut jäätyneenä. Tämä on seurausta ilmaston alueellisen vaihtelun aiheuttavista mekanismeista (Lincoln et al. 2025).

Jäähtymis- ja myrskysykli viittaavat ilmakehän suojauskyvyn intensiteetissä tilapäisesti tapahtuneisiin heikkenemisiin kevät- ja syyskuukausien aikana, jolloin lämpötilat laskivat, sademäärä ja äärimmäiset tuulennopeudet kasvoivat koko eteläisessä Skandinaviassa (Kautz et al. 2021). Tällaiset olosuhteet tehostavat suoraan järvien sekoittumista (I) heikentämällä lämpimien kerrosten syntyä vesipatsaassa (Jennings et al. 2012, Andersen et al. 2020), (II) muuttamalla valunnan määrää ja kestoja (de Eyto et al. 2016), 3) lisäämällä tuulen nopeuseroja järven pinnalla (Dräger et al. 2017, Andersen et al. 2020).

Jäähtyminen ja myrskyisyys vaikuttaisivat myös järven valuma-alueeseen (I) lisäämällä lumen määrää ja näin ollen kevättulvien voimakkuutta (Ojala ja Alenius 2005), ja (II) tehostamalla valuma-alueiden eroosiota ja allogeenisen orgaanisen aineksen kulkua järveen (Jeppesen et al. 2021). Yhdessä nämä olosuhteet luovat tarvittavat olosuhteet DOM-, Fe- ja Mn-pitoisuuksien kasvuille järvivedessä (Klante et al. 2021, Salminen et al. 2023) sekä veden stabiiliteetin vähentämiseksi ja redox-ajan alentamiseksi (Andersen et al. 2020). Näissä olosuhteissa Fe-, Mn- ja kolloidiset pitoisuudet, voimistuneen sekoitusvaiheen aikana, lisääntyisivät huomattavasti, sillä tyydyttyneiden hypolimnisten vesien redox-herkät ionit kumpuavat, hapettuvat ja saostuvat redox-ajan yli (Woolway et al. 2018 ja Ballo et al. 2023). Näin ollen Nautajärven kiertokulku muuttui toistuvasti heikomman meromiktisen ja vahvemman dimiktisen vaiheen välillä HTM:n aikana vallinneen ilmastollisen epävakauden vuoksi. Keski- ja myöhäisholoseenilla lustojen muodostaminen oli klastis-biogeenisempää, joka kertoo viileämmistä ja kosteammista olosuhteista sekä vakaammasta hypoksiasta Nautajärven hypolimnionissa (Lincoln et al. 2025).

6.3.1. Meromiktia

Meromiktinen järvi voi muodostua, kun järviällä on epätavallisen syvä ja jyrkkäsivuinen järven pinta-alaan verrattuna, tai koska järven alempi kerros on erittäin suolainen ja tiheämpi kuin ylemmät vesikerrokset (Stewart et al. 2009). Meromiktisissa järvissä vesipatsaan kerrostuneisuus voi olla joko endogeeninen tai ektogeeninen (Wetzel 2001). Syynä tällaiseen käytökseen on yleisimmin kemiallinen meromiktia, joka aiheutuu, kun raskaampi suolainen vesi kertyy järven pohjalle. Jos sadanta lisääntyy, syntyy lisää happea, jolloin rautasaostumat poistuvat.

Näin ollen meromiktia on osaltaan myös mahdollinen selittävä tekijä raudan ja mangaanin poikkeuksellisen suurille määrille tutkituissa Nautajärven sedimenttisyvyyksissä. Heikentynyt täyskierto mahdollisesti johti tilanteeseen, että Nautajärvi lähestyi meromiktiaa HTM:n aikana.

Meromiktiassa järven alin vesikerros eli hypolimnion ei osallistu järven jokavuotiseen keväiseen ja syksyiseen täyskiertoon. Meromiktiset järvet voidaan yleensä jakaa kolmeen lohkokon tai kerrokseen. Pohjakerrosta nimitetään monimolimnioniksi, jossa järven vedet

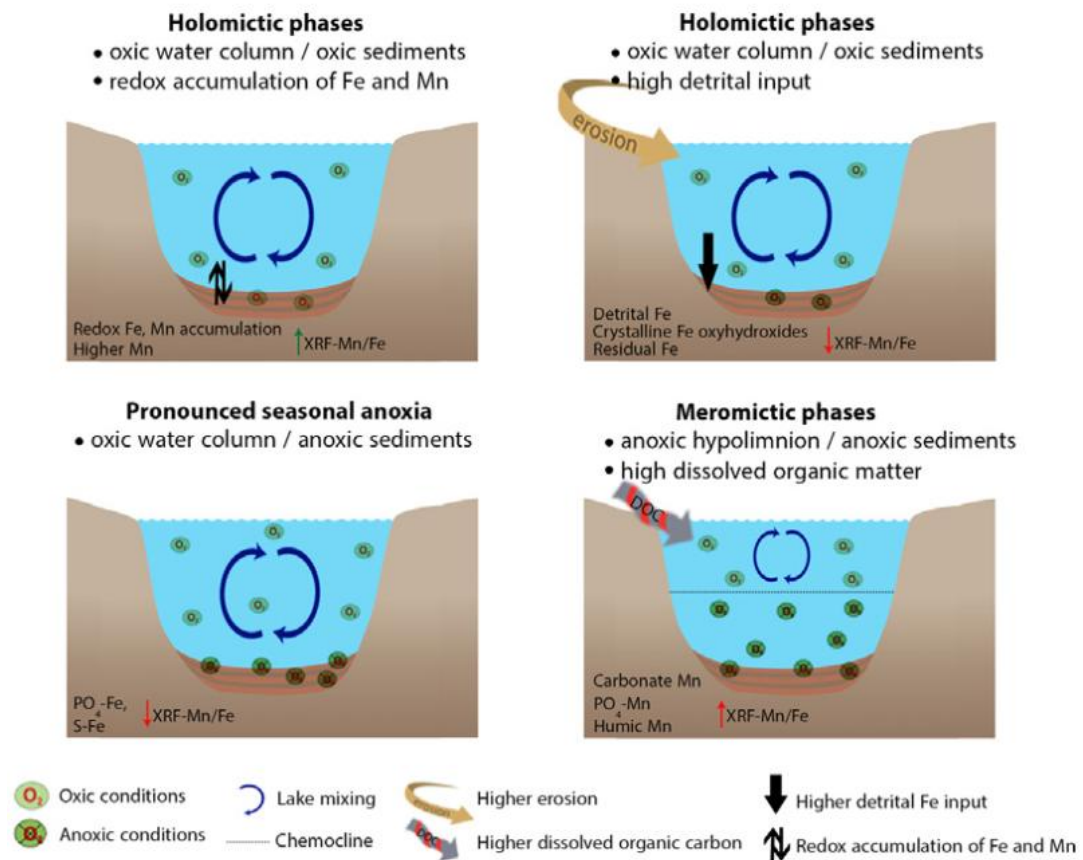
kiertävät vain vähän ja ovat yleensä hypoksisia ja suolapitoisempia kuin muualla järvessä. Ylin kerros on miksolimnion, ja se käyttäytyy olennaisesti holomiktisen järven tavoin, jossa epilimnion ja hypolimnion sekoittuvat ainakin kerran vuodessa (Kuva 60). Välissä oleva alue on kemokliini eli kemolimnioni (Walker 1974). Suomessa tällaisia järviä ovat ainakin Muoniossa sijaitseva Pakasaivo (Johansson 2015) ja Somerolla sijaitseva suppajärvi Vähä-Pitkusta (Joki-Heiskala 2005, Leppäranta et al. 2021).

Lustoja sisältävien meromiktisten järvien maantieteellinen jakauma on riittävä laaja lustokalibroituja ja paleoilma-olosuhteiden tietojen keräämiseksi alueilta, joihin vaikuttivat erilaiset ilmamassat ja ilmastojärjestelmät. Suurin epävarmuutta aiheuttava tekijä sedimentoituneita ja meromiktisiä järviä paleoilma-olosuhteiden tietojen osalta vertailtaessa on niiden sedimenttikerrostumien laatu ja täydellisyys (Anderson et al. 1985).

Pysyvästi kerrostuneissa eli meromiktisissä järvissä hypolimnion on aina hapeton toisin kuin vain kesäkuukausina kerrostuvissa, monomiktisissä ja dimiktisissä järvissä, jotka sekoittuvat sisäisesti kokonaan keväällä ja syksyllä. Kausiluonteisen anoksian kehittyminen näissä järvissä riippuu hajoamisnopeudesta, orgaanisen aineksen määrästä ja hypolimnionin koosta. Järvissä, jotka eivät ole liian syviä (< 30 m), mutta jotka kehittävät nopeasti vakaan stratifikaation, on pieni hypolimnion, joka voi deoksigenoitua helposti. Syvemmissä järvissä (> 30 m) ei välttämättä ole aikaa keväällä ja kesällä deoksigenoida hypolimnionia. Matalat järvet, jotka ovat alttiita tuulenpuuskien kausittain aiheuttamalle sekoittumiselle, pysyvät yleensä hyvin hapettuneina; Suomen järvien keskisyvyys on seitsemän metriä, kun Nautajärven on kymmenen metriä, syvimmän kohdan ollen 20 metriä. Talvella jääpeite toimii ns. happiesteenä ja voi johtaa vesipylvään deoksigenoitumiseen (Davison 1993).

Makri et al. 2021 on osoittanut, että lyhyen ja pitkän aikavälin muutokset pohjaveden hapetuksessa, jota säätelee pitkäaikainen kausittainen kerrostuminen tai riittämätön sekoittuminen, voivat vaikuttaa huomattavasti Fe:n ja Mn:n kertymiseen sedimentteihin. Tuloksena meromiktiasta on yleensä alusveden happikato, jolloin vesimassa puolestaan rikastuu raudasta. Tätä on edeltänyt keskiholoseenissa (7–5 ka) vähenneet sadannat, jolloin on ollut kuivempaa. Tällöin hapettoman kerroksen paksuus on lähtenyt kasvamaan. Tämä selittää raudan suuren määrän. Myös orgaanisen aineksen tuottavuuden kasvu laskee hypolimnionissa olevan liunneen hapen määrää, jolloin aiemmin dimiktiset

järvet voivat tulla meromiktisiksi tai ainakin hapettomiksi kesän aikana ja alkaa muodostua ja säilöä lustoja (Wehrli et al. 1997).



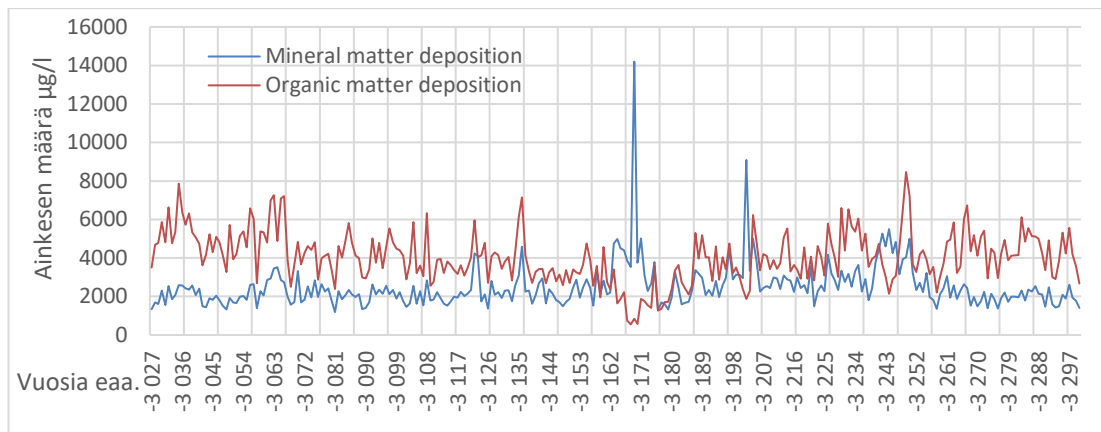
Kuva 60. Holomiktisen ja meromiktisen järven kemialliset erot pääpiirteissään. (Makri et al. 2021).

Esimerkiksi Ruoveden Valkiajärvestä, jonka syvin kohta on 26 metrissä, kairattujen lustonäytteiden perusteella järven laminaatit ovat säilyneet järven meromiktisen luonteen vuoksi. Kerrostunut vesimassa estää järveden sekoittumisen ja biologisen toiminnan järven pohjassa (Ojala ja Saarnisto 1999). Alin kerros vesipatsaassa eli monimolimnion, sisältää suhteellisen suuria pitoisuuksia liuenneita alkuaineita kuten Ca, Fe, K, Na ja Si. Monimolimnion on täysin hapeton. Kemokliini sijaitsee 17 metrin syvyydessä. Kemokliinin yläpuolella miksolimnion, jossa on 93 % vesimassasta. Se käy läpi kevään ja syksyn vedenkiertoja, kuten dimiktisissä järvissä tapahtuu (Meriläinen, 1970). Keväinen vedenkierto on yleensä epätäydellinen, ja jääpeitteen sulamisen jälkeen vesipatsaan lämpökerrostumat palaavat paikoilleen. Järven meromiktisyyttä lisäävät myös pitkä aineksen viipymäaika, suojaisa sijainti ja liuenneen raudan runsaus monimolimnionissa (Ojala ja Saarnisto 1999).

6.3.2. Raudan ja mangaanin saostuminen Nautajärvessä

Raudan ja mangaanin välisenä erona on mm. se, että mangaani hapettuu ja pelkistyy vaikeammin rautaan verrattuna. Näiden kahden alkuaineen pelkistyneet ionit ovat helposti liukenevia, vaikka ne hyvin herkästi sedimentoituvat oksideina. Sekä raudan että mangaanin pelkistyminen on yhdenmukaista sedimentin ja sen läheisissä vesikerroksissa tapahtuvaan hajotustoimintaan. Näin ollen raudan ja mangaanin suhdetta voidaan käyttää arvioitaessa järven hapetus-pelkistyssuhteita. Niiden suhteen kasvu puolestaan taas tarkoittaa sitä, että hapetus-pelkistys-tasapaino kääntyy pelkistävään suuntaan. Suhteen lasku taas kertoo paranevasta hapetustilasta järvestä (Makri et al. 2021). Nautajärvessä Fe/Mn-suhde on laskenut tutkimusalueella vuotta 3 185 eea. kohti noin kolmasosaan (14 %) verrattuna vuoteen 3 076 eea. tultaessa (43 %), jonka jälkeen se on lähtenyt nousuun (Liite 2). Tämä on voinut aiheuttaa järvestä rehevöitymistä.

Kun hyödynnetään järven keskeltä, sen syvimmästä kohdasta, missä hapettomuus alkaa täyskiertojen aikana, otetuista näytteistä tehtyä kemiallista tutkimusta, antaa se vuosien 3 076,5–3 273,5 eea. raudan keskiarvoksi 76 000 mg/kg ja mangaanin 3 492,5 mg/kg (Kuva 61 ja Taulukko 11).



Kuva 61. Mineraaliaineksen ja orgaanisen aineksen ($\mu\text{g/l}$) vaihtelu ajan suhteen (eaa.) (Ojala & Alenius 2005).

Taulukko 11. Geokemiallinen analyysi 503P (typpihappo liuotus, mikroaaltouuni tekniikalla) Nautajärvestä (Ojala ja Francus 2002).

Näytetunnus	L02002429	L02002430	L02002431	L02002432
Näyte nro	112	113	114	115

Syvyys	287,15	290,95	294,25	300,6
Lustovuosi eaa.	3 076,5	3 132	3 185	3 273,5
Fe mg/kg + 503P	62 800	62 400	104 000	74 800
Mn mg/kg + 503P	1 460	1 950	7 710	2 850
C (%)	9,8	8,76	8,83	10,9
N (%)	0,81	0,69	0,65	0,86
C g/m ² /vuosi	31,51	16,88	27,34	19,84
N g/m ² /vuosi	2,61	1,33	2,01	1,57
Fe/Mn-suhde	43	32	14	26

Rauta todennäköisesti saostunut ollessaan veteen korkeasti tai alhaisesti konsentroituneena (FeIII) tai sidoksissa savipartikkeleihin (FeII). Konsentroituneena rauta ei ole ollut kidemuotoisena ja se on ollut sekoittuneena H₂- ja O₂-kaasuihin. Reaktiivisin osa raudasta (FeIII) on joko reagoanut saostuessaan tai ei. Fe(III) on redusoitunut FeII:si rautasulfidia muodostaen $\text{Fe(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{FeS(s)}$. FeS on uponnut ja saostunut anoksisessa ympäristössä. Rautasulfidi ei liukene veteen vaan happoihin reagoiden niiden kanssa vapauttamalla rikkivetyä, esimerkiksi: $\text{FeS(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{S (g)} + \text{FeSO}_4 \text{ (aq)}$. Mangaani on todennäköisimmin tullut Nautajärveen pääosin alloktionisena ja oksihydroksisena mangaanioksidina MnO₂ Mn(IV). Osa siitä on tullut myös muodossa MnO Mn(II) haliittisina kiteinä. Mn(IV) on uponnut oksisesta pintaosasta anoksisen pohjaosaan.

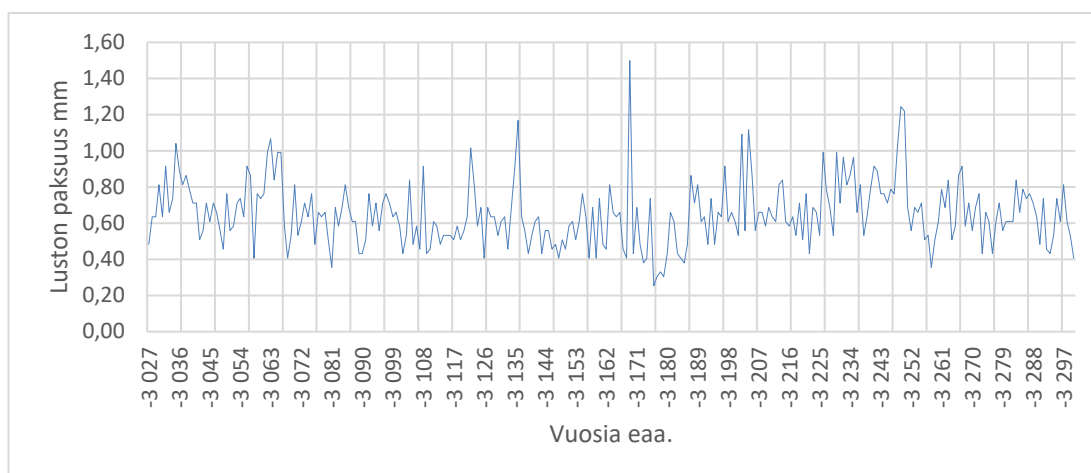
6.4. Muutokset Nautajärven lustojen ominaispiirteissä ja paksuudessa

Järvilustokronologioiden kehittämiseen ei ole olemassa standardimenetelmää. Useimmat tutkimukset sisältävät useita näytteitä lopullista kronologiaa varten, jotta voidaan ottaa huomioon erot sedimentaatioissa järven eri osissa (Lamoureux ja Bradley 1996, Hughen et al. 2000). Vaihtelevia menetelmiä käytetään näytteiden käsittelyyn, jotta voidaan määrittää lustojen ja laminaatioiden paksuudet. Järvissä, joiden sedimentaationopeus on alhainen, on suurempi mahdollisuus sille, että lustoja määritetään vähemmän kuin niitä todellisuudessa on, verrattuna järviin, joiden sedimentaationopeus on suuri (Sprowl 1993, Lamoureux ja Bradley 1996, Lamoureux ja Gilbert 2004). Lisäksi järven sisällä liikkuvan veden virtauksen muuttuminen ja sedimentin hajaantuminen voi vaikuttaa luston paksuuteen. Näin ollen syntyy vaihtelua järven eri alueilta kairattujen ytimien välille (Lamoureux 1999).

Nautajärven sedimenttisarjassa nyt tutkitulle HTM vaiheelle on tyypillistä suhteellisen suuri detritaalin sisään virtaus ja redox-herkkien alkuaineiden kertymisen väheneminen. Ajankohta 3 000 eaa. osuu suurin piirtein yhteen boreaalisten kesälämpötilojen alueellisten alenemisten, sekä laajalle levinneen siirtymisen kohti viileämpiä ja kosteampia olosuhteita pohjoisilla leveysasteilla holoseenikauden keskivaiheilla, kanssa (Ojala et al. 2008, Seppä et al. 2009, Sejrup et al. 2016). Tällaiset pohjoiset leveysasteet ovat Fennoskandiassa alueita, jotka ovat herkkiä Pohjois-Atlantilla tapahtuvien merivirtausten aiheuttamille ilmastovaihteluille, sekä mannermaisesta ilmastosta aiheuttamille kesän korkeammille lämpötilalle (Sejrup et al. 2016). Viime aikoina on esitetty, että tämä tapahtui NAO:n kanssa, jolla oli vaikutuksia hydrokliemattisten olosuhteiden vaihteluun eteläisestä Skandinaviasta Siperiaan asti (Columbu et al. 2023, Czymzik et al. 2023).

Luston paksuuksia ja mineraalisen- ja orgaanisen aineksen määriä tarkasteltaessa Nautajärvestä, voidaan havaita, että esimerkiksi huippuvuonna 3 167 eaa. luston paksuus on tutkimusvuosien keskiarvoa (0,63 mm) alempi (0,46 mm). Tutkimusvuosien keskiarvo ei myöskään merkittävästi eroa koko ajan kaikkien vuosien yhteenlasketusta keskiarvosta (0,65 mm). Minimiarvoksi lustojen paksuudelle saadaan 0,25 mm vuodelta 3 176 eaa. ja maksimiarvoksi 1,5 mm vuodelta 3 169 (Kuva 71). Mineraaliaineksen keskiarvo tutkimusvuosilta on 2 804 µg/l, joka on suurempi kuin kaikilta vuosilta laskettu keskiarvo 2 519 µg/l. Suhdeluvuksi tulee näin ollen 0,9. Orgaanisen aineksen vastaavat luvut ovat 3 482 µg/l, 3 977 µg/l ja 0,88 (Kuva 62, Taulukko 12 ja Liite 1).

Nautajärven lustojen paksuudet sijoittuvat suurimmaksi osaksi 0,4–0,8 mm. Keskiarvoiksi Nautajärven lustopaksuuksista on saatu 0,65 mm (Ojala & Alenius 2005) ja $0.60 \pm 0.20\sigma$ mm (5 000–3 000 eaa.) sekä $0.57 \pm 0.23\sigma$ mm (3 000–nykyhetki eli 5 000–72 Cal BP) (Lincoln et al. 2025). Tuloksia keskenään vertailtaessa havaitaan, etteivät ne poikkea toisistaan merkittävästi. Ruoveden Valkiajärven lustot ovat kerrostuneet erittäin tasaisesti noin vuodesta 5 000 eaa. nykyhetkeen. Niiden paksuuksista on tehty kaksi mittausta, joiden tulokset eroavat toisistaan vain 2,9 %, ja keskiarvoksi on saatu $0,3 \text{ mm yr}^{-1}$ (Alapieti ja Saarnisto 1981, Ojala ja Saarnisto 1999). Näiden tulosten perusteella voidaan olettaa, että vaikka holoseenin aikainen ilmasto on ollut epävakaa, se ei ole merkittävästi vaikuttanut sedimentaatioprosesseihin; kerrostuminen on kohtalaisen tasaista, joka kertoo ennemminkin muutosten asteittaisuudesta kuin rajuudesta.



Kuva 62. Lustojen paksuus (mm) suhteessa vuosiin (eaa.) (Ojala ja Alenius 2005)

Taulukko 12. Luston paksuus ja mineraali- ja orgaanisen aineksen määrä vuosina, jolloin rautaa ja mangaania esiintyy merkittävästi (Tehty ICP-AES eli Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry-menetelmällä ja ne sisälsivät kaksi senttimetriä sedimenttiä eli ne edustavat 20–30 vuoden keskiarvoa.) (Ojala ja Alenius 2005).

Vuosi eaa.	3038	3061	3 093	3 120	3 167	3 200	3 243	3 300
Luston paksuus mm	0,86	0,76	0,58	0,56	0,46	0,61	0,76	0,41
Mineraaliaineksen määrä µg/l	2 356	2 849	2 112	2 140	3 851	3 116	4 598	1 409
Orgaanisen aineksen määrä µg/l	6 314	4 801	3 753	3 470	793	3 004	3 052	2 671

HTM:n aikana järvi oli alttiimpi väliaikaisille viilentymisille ja voimistuneille myrskyisyyksille. Nämä häiriöt kasvattivat järvessä tapahtuvan järveden sekoitusjärjestelmän syvyyttä. Ne lisäsivät valuma-alueella tapahtunutta eroosiota ja orgaanisen aineksen kuljetusta sekä edistivät rautapitoisten ja kolloidisten lustojen sedimentaatiota. HTM:n aikana kohonneen alttiuden voidaan katsoa johtuvan lisääntyneestä orgaanisen aineksen ja redox-elementtien kasaantumisesta, tehden hypolimnionin vähemmän vakaaksi tehokkaammalle järveden sekoittamiselle. Nämä havainnot viittaavat siihen, että tulevaisuuden lämpenemisskenaariot voivat johtaa vastaaviin alttiuksiin ilmaston epävakaiden vaiheiden aiheuttamille muutoksille, boreaalisten järvien järvidesien sekoittumisjärjestelmien herkkyyksissä (Lincoln et al. 2025).

Tarkasteltaessa aineksen pyörityneisyyttä, voidaan havaita, että aines on muodoltaan osittain hyvin suorakulmaista pyöreän sijaan. Jos otetaan lähempään tarkasteluun esimerkiksi kuvassa 55 näkyvä pitkulainen rae, jonka pituus on noin 50 µm eli 0,05 mm, olisi Hjulströmin digrammin (Liite 4) mukaan veden virtausnopeuden ollut ainakin 0,3

cm/s, jotta aines olisi voinut kerrostua. Kuljetukseen tarvittavan nopeuden on tullut sijaita 0,4–11 cm/s välillä, ja eroosiota varten 11–1 000 cm/s.

6.5. Mahdolliset virhetekijät

Mahdolliset virhetekijät tutkimuksessa liittyvät sedimentin kairausvaiheeseen ja laboratoriossa tehtyisiin työvaiheisiin sekä mahdollisiin väriin tulkintoihin. Epäselvät ja rikkoutuneet lustot sekä blokit ovat lustolaskennassa ja niiden analysoinnissa ja tarkastelussa epävarmuutta aiheuttavia tekijöitä. Nämä vaikeuttavat myös tulkintoja lustojen määriä laskettaessa. Tällaisia ovat esimerkiksi yli kymmenestä vuosilustosta koostuvat paksummat laminaatiot, jotka liittyvät erilaisiin yksittäisiin tapahtumiin valuma-alueella, kuten esimerkiksi levien kukintaan tai sateisiin. Päinvastoin ohuet laminaatiot voivat olla taas seurausta aineksen tiivistymisestä. Tällöin niiden havaitseminen voi olla vaikeaa. Laminaatit myös voivat osittain kokonaan puuttua (Zolitschka et al. 2015). Myös tarkemman graafisen ja geokemiallisen tiedon puute vaikeuttaa selkeiden johtopäätösten tekoa. Selkeät kuvat, joissa lustovuodet ovat selvästi ajoitettu, sekä geokemialliset analyysit raudan ja mangaanin määristä, tukisivat μ XRF- ja tilastoanalyysijä niistä saatujen tulosten tulkinnan osalta.

7. Loppupäätelmät ja yhteenveto

Nautajärven valuma-alueella on tapahtunut voimakas eroosio, joka sijoittuu vuosien 3 850 eaa. ja 3 250 välille. Se tekee esimerkiksi vuoden 3 167 eaa. Fe-Mn-huipusta tämän tapahtuman mahdollista jatkumoa.

Kylmänä kautena talvet ovat pidempiä ja lunta sataa enemmän. Näin ollen keväällä valunta on suurempaa, jolloin myös valuma-alueen eroosio kasvaa. Näin ollen valunta voi irrottaa ja kuljettaa materiaalia paikasta toiseen enemmän kuin leudompina talvien aikana. Kun voimakas eroosiokausi yhdistetään Holoseenin kylmiin talviin, jotka itsessään aiheuttavat fyysistä rapautumista, voidaan olettaa erodoituneen aineksen määrän olleen mahdollisesti tavanomaisesti suurempaa. Tällöin on mahdollista, että myös normaalia suurempia määriä rautaa ja mangaania on päässyt irtoamaan niin kalliosta kuin jo tuolloin muodostuneesta maaperästä. Kuitenkin maaperässä ja sen pintamaannoksessa

on oletettavasti ollut tarpeeksi rautaa ja mangaania, joten kallioperästä holoseenin aikana irronnut rauta on vähäisemmässä roolissa.

Lumen ja sitä myötä myötä kevätvalunnan ollessa suuri, voidaan myös olettaa, että vesimassat ovat voineet helpommin kuljettaa raskaampiakin materiaaleja mukanaan Nautajärveen. Tämä on voinut myös mahdollistaa kauempaa kulkeutuneen aineksen kerrostumisen.

Kuitenkin mineraaliaineksen pyörityttömyys ja suorakulmaisuus kertoo, että aines ei ole voinut kulkeutua kovin pitkää matkaa, sillä muutoin se olisi altistunut niin veden kemialliselle kulutuksellekin kuin aineksen keskinäisen pyörimisliikkeen aiheuttamalle kitkalle sekä virtauksen pohjamateriaalin aiheuttamalle kitkalle. Näin ollen voidaan olettaa, että aines on tullut järveen kohtalaisen läheltä sitä sen valuma-alueelta.

Suomessa myös isostasia on ollut vaikuttava tekijä. Kun maa on kohonnut, on se ollut ns. paljasta: ei kasvillisuutta ja altis veden, ilman ja lämpötilan fyysiselle ja kemialliselle rapauttamiselle. Kuten tiedetään, Nautajärvi muodostui glasioisostaattisen nousun myötä Ancylusjärven faasin aikana, ja muinaisen meren pohjalle kerrostuneet savet ovat uudelleen erodoituneet ja kerrostuneet Nautajärven pohjalle.

Tämän lisäksi järven pienet C/N-suhteet tutkittujen vuosien välillä kertovat ajanjaksoista, jolloin Nautajärven sedimentit ovat saaneet levistä suurimman osan orgaanisesta aineksestaan. Koska kemiallinen rapautuminen ja kasvillisuuden määrä on ollut vähäistä, nousee fyysinen rapautuminen merkittävämpään osaan. Tuolloin kylmällä alueella sijainnut Nautajärvi olisi näin ollen muodostunut oligotrofiseksi, eli järven sedimentit ovat olleet minerogeenisiä.

Kuitenkin toisaalta, vaikka eroosio on ollutkin huomattava osa prosessia, onko sen merkitys tutkitulla aikavälillä ollut merkittävä, jos jääkauden rapautumistuotteet ovat jo olemassa maaperässä ja maannoksessa. Tätä ei varmuudella tiedetä. Jos rapautumistuotteet ovat olleet jo olemassa, on kulkeutumisella tällöin ollut prosessissa erodoitumista suurempi rooli. Korkeasta virtausnopeudesta kertova minerogeenisen aineksen pyörityttömyys vihjaa suhteellisen nopeaan valuma-aikaan, joka voi hyvin sijoittua yhden vuodenajan keskimääräisen keston. Kuitenkin laminaatioiden tasaisuus

kertoo, että mahdollinen korkea virtausnopeus on ollut säännöllistä, mikä johtuu mahdollisesti kohtalaisen tasaisista ja säännöllisistä ilmasto-olosuhteista Nautajärven alueella. Vaikka keskiajalta on ilmastossa havaittu epävakausta, ilmasto-olojen vaihteluiden voimakkuuksien eroavaisuuksia ei välttämättä voida päätellä kerrostumien paksuuksista, jotka tukevat enemmänkin voimakkuuksien asteittaisuutta. Ei voida myöskään selkeästi todeta nykyisen Nautajärvestä saatavilla olevan tiedon perusteella suoraan ja täysin vastaansanomattomasti, että ilmastossa tapahtuneet muutokset, vaihtelut ja häiriöt eivät olisi olleet suurin yksittäinen tekijä, joka vaikutti niin raudan ja mangaanin rapautumiseen, kuljetukseen ja kasautumiseen sekä niiden sedimentaatioprosessiin. Kahdeksan suurempaa rauta- ja mangaanikertymä vuosien 3 088 ja 3 300 eaa. välillä voidaan päätellä kertovan todennäköisimmin tuolloin vallinneista kylmistä talvista, valunnan suuresta määrästä ja järviveden sekoittumisesta.

Tilastoanalyysin perusteella voitiin todeta, että koska havaittavaa riippuvuutta piihin ei ollut, eivät rauta ja mangaani ole todennäköisesti tulleet paljon kauempaa valuma-alueelta. Kun tähän lisätään μ XRF-analyysin tulokset sekä kuvista havaittavat ympärivuotiset rautakolloidit lustoissa, voidaan todeta, että nämä tulokset yhdessä tukevat olettamusta, että runsaat rauta- ja mangaanimäärät eivät olisi kerrostuneet järviin tasaisesti aina jonkun tietyn vuodenajan mukaan vaan enemmänkin ympärivuotisesti. Korkea korrelaatiokerroin magnesiumin, raudan ja mangaanin välillä voidaan selittää sillä, että on tullut järveen muiden yhdisteiden kanssa, sillä se ei esiinny luonnossa vapaasti sellaisenaan. Yleensä rauta- ja mangaanipitoiset mineraalit sisältävät myös magnesiumia, varsinkin mafisissa mineraaleissa. Raudan ja mangaanin todennäköisten saostumisprosessien ja yllä olevien tulosten kanssa voitaneen myös todeta, että Nautajärven kemialliset prosessit, kuten ilmasto-olosuhteiden aiheuttama tilapäinen meromiktia, ovat vaikuttaneet jossain määrin runsaiden rauta- ja mangaanisaostumien synnyssä.

Lustot ovat niin graafisesti ja mittaustuloksellisesti kuin silmämääräisestikin havainnoituina paksuudeltaan kohtalaisen homogeenisia tutkitulla alueella. Tämä kertoo suhteellisen rauhallisista olosuhteista järven sisällä. Eli vaihtelut meromiktian ja dimiktian välillä eivät ole olleet nopeita tai dramaattisia vaan enemmänkin asteittaisia. Tämä kertoo myös siitä, että vaikka ilmasto-olosuhteet ovat olleet vaihtelevia, niiden vaihtelu on kuitenkin ollut kohtalaisen tasaista ja asteittaista.

Tulevaisuudessa voidaan tutkia esimerkiksi, kuinka mm. arktinen oskillaatio on vaikuttanut Nautajärven sedimentoitumiseen. Myös lisää geokemiallista ja -fysikaalista tutkimusta järvestä olisi hyvä tehdä, jotta voidaan luoda yhä tarkempia ilmastomalleja ja -mallinnuksia, jotka voivat auttaa niin nykyhetkessä kuin tulevaisuudessa tapahtuvien ilmastonmuutosten määrittelyssä ja mahdollisessa hallinnassa sekä ennen kaikkea niiden ennakoinnissa.

8. Kiitokset

Haluan kiittää Antti Ojalaa, joka työn ohjaajana auttoi sen teossa, Eila Hietaharjua työn tarkastamisesta ja Tapio Suomista μ XRF-analyysin tekemisessä.

Tutkimus liittyy Nautajärven lustotutkimuksiin, joita on tehty vuosien varrella mm. osana Suomen Akatemian rahoittamia tutkimusprojekteja. Tutkimus liittyy myös Celia Martin-Puertasin johtamaan UKRI-FLF hankkeeseen, jossa parhaillaan tutkitaan lustojärviä ilmastoindikaattoreina Espanja-Saksa-Puola-Suomi alueilla .

Lähdeluettelo

Adekola, F.A., Abdus-Salam, N., Bale, R.B. and Oladeji, I.O., 2010. Sequential extraction of trace metals and particle size distribution studies of Kainji Lake sediment, Nigeria. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 22(1), pp.43-49.

Alapieti, T.U.O.M.O. and Saarnisto, M.A.T.T.I., 1981. Energy dispersive X-ray microanalysis of laminated sediments from Lake Valkiajärvi, Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 53, pp.3-9.

- Algeo, T.J., Phillips, M., Jaminski, J. and Fenwick, M., 1994. High-resolution X-radiography of laminated sediment cores. *Journal of Sedimentary Research*, 64(3).
- Andersen, I.M., Williamson, T.J., González, M.J. and Vanni, M.J., 2020. Nitrate, ammonium, and phosphorus drive seasonal nutrient limitation of chlorophytes, cyanobacteria, and diatoms in a hyper-eutrophic reservoir. *Limnology and Oceanography*, 65(5), pp.962-978.
- Anderson, R.Y., 1985. *Meromictic lakes and varved lake sediments in North America* (No. 1607). US Government Printing Office.
- Anderson, R.Y. and Dean, W.E., 1988. Lacustrine varve formation through time. *palaeogeography, Palaeoclimatology, palaeoecology*, 62(1-4), pp.215-235.
- Andrews, J.T., Smik, L., Belt, S.T., Sicre, M.A. and Mccave, I.N., 2021. Ocean surface and bottom water conditions, iceberg drift and sediment transport on the North Iceland margin during MIS 3 and MIS 2. *Quaternary Science Reviews*, 252, p.106722.
- Anthony, R.S., 1977. Iron-rich rhythmically laminated sediments in Lake of the Clouds, northeastern Minnesota 1. *Limnology and Oceanography*, 22(1), pp.45-54.
- Antonsson, K., Chen, D. and Seppä, H., 2008. Anticyclonic atmospheric circulation as an analogue for the warm and dry mid-Holocene summer climate in central Scandinavia. *Climate of the Past*, 4(4), pp.215-224.
- AR5 Synthesis Report: Climate Change 2014: The Synthesis Report (SYR) of the IPCC Fifth Assessment Report (AR5) an overview of IPCC Fourth Assessment Report (AR4) in 2007.
- Arnaud, F., Magand, O., Chapron, E., Bertrand, S., Boës, X., Charlet, F. and Mélières, M.A., 2006. Radionuclide dating (²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am) of recent lake sediments in a highly active geodynamic setting (Lakes Puyehue and Icalma—Chilean Lake District). *Science of the Total Environment*, 366(2-3), pp.837-850.
- Ballo, E.G., Bajard, M., Støren, E. and Bakke, J., 2023. Using microcomputed tomography (μ CT) to count varves in lake sediment sequences: Application to Lake Sagtjernet, Eastern Norway. *Quaternary Geochronology*, 75, p.101432.
- Barnekow, L., 1999. Holocene tree-line dynamics and inferred climatic changes in the Abisko area, northern Sweden, based on macrofossil and pollen records. *The Holocene*, 9(3), pp.253-265.
- Bartlein, P.J., Harrison, S.P., Brewer, S., Connor, S., Davis, B.A.S., Gajewski, K., Guiot, J., Harrison-Prentice, T.I., Henderson, A., Peyron, O. and Prentice, I.C., 2011. Pollen-based continental climate reconstructions at 6 and 21 ka: a global synthesis. *Climate Dynamics*, 37, pp.775-802.

- Behra, P. and Sigg, L., 1990. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. *Nature*, 344(6265), pp.419-421.
- Bertrand, M., 2024. *Caractérisation des propriétés hydrogéologiques des calcaires de Barrois : approche couplée hydrochimique et hydrogéophysique* (Doctoral dissertation, Université Bourgogne Franche-Comté).
- Blanchet, C.C., Arzel, C., Davranche, A., Kahilainen, K.K., Secondi, J., Taipale, S., Lindberg, H., Loehr, J., Manninen-Johansen, S., Sundell, J. and Maanan, M., 2022. Ecology and extent of freshwater browning-What we know and what should be studied next in the context of global change. *Science of the Total Environment*, 812, p.152420.
- Boës, X., Rydberg, J., Martinez-Cortizas, A., Bindler, R. and Renberg, I., 2011. Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti, Zr, Al, and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments. *Journal of paleolimnology*, 46, pp.75-87.
- Borzenkova, I., Zorita, E., Borisova, O., Kalniņa, L., Kisieliene, D., Koff, T., Kuznetsov, D., Lemdahl, G., Sapelko, T., Stančikaitė, M. and Subetto, D., 2015. Climate change during the Holocene (past 12,000 years). *Second assessment of climate change for the Baltic Sea basin*, pp.25-49.
- Bouma, J., Hoeks, J., Van der Plas, L. and Van Scherrenburg, B., 1969. Genesis and morphology of some alpine podzol profiles. *Journal of Soil Science*, 20(2), pp.384-398.
- Bova, S., Rosenthal, Y., Liu, Z., Godad, S.P. and Yan, M., 2021. Seasonal origin of the thermal maxima at the Holocene and the last interglacial. *nature*, 589(7843), pp.548-553.
- Brandt, F.E., Holm, P.M. and Søger, N., 2017. South-to-north pyroxenite–peridotite source variation correlated with an OIB-type to arc-type enrichment of magmas from the Payenia backarc of the Andean Southern Volcanic Zone (SVZ). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172, pp.1-25.
- Bray, J. Glaciation and Solar Activity since the Fifth Century BC and the Solar Cycle. *Nature* 220, 672–674 (1968).
- Broecker, W., 1991. *The Great Ocean Conveyor*, *oceanog*, 4, 79–89
- Bryden, H.L. and Imawaki, S., 2001. Ocean heat transport. *International Geophysics*, 77, pp.455-474.
- Callender, E.D.W.A.R.D. and BOWSER, C.J., 1976. Freshwater ferromanganese deposits. In *Au, U, Fe, Mn, Hg, Sb, W, and P Deposits* (pp. 341-394). Elsevier.
- Cieslewicz, J. and Gonet, S.S., 2004. Properties of humic acids as biomarkers of lake catchment management. *Aquatic Sciences*, 66, pp.178-184.

Clark, J.S., 1988. Particle motion and the theory of charcoal analysis: source area, transport, deposition, and sampling. *Quaternary research*, 30(1), pp.67-80.

Cockburn, J.M. and Lamoureux, S.F., 2008. Hydroclimate controls over seasonal sediment yield in two adjacent High Arctic watersheds. *Hydrological Processes: An International Journal*, 22(12), pp.2013-2027.

Cockburn, J.M. and Lamoureux, S.F., 2008. Inflow and lake controls on short-term mass accumulation and sedimentary particle size in a High Arctic Lake: implications for interpreting varved lacustrine sedimentary records. *Journal of Paleolimnology*, 40, pp.923-942.

Columbu, A., Zhorniyak, L.V., Zanchetta, G., Drysdale, R.N., Hellstrom, J.C., Isola, I., Regattieri, E. and Fallick, A.E., 2023. A mid-Holocene stalagmite multiproxy record from southern Siberia (Krasnoyarsk, Russia) linked to the Siberian High patterns. *Quaternary Science Reviews*, 320, p.108355.

Cooper, M.C., 1998. The use of digital image analysis in the study of laminated sediments. *Journal of Paleolimnology*, 19, pp.33-40.

Couture, R.M., de Wit, H.A., Tominaga, K., Kiuru, P. and Markelov, I., 2015. Oxygen dynamics in a boreal lake responds to long-term changes in climate, ice phenology, and DOC inputs. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(11), pp.2441-2456.

Crowley, T.J., 2000. Causes of climate change over the past 1000 years. *Science*, 289(5477), pp.270-277.

Cuven, S., Francus, P. and Lamoureux, S.F., 2010. Estimation of grain size variability with micro-X-ray fluorescence in laminated lacustrine sediments, Cape Bounty, Canadian High Arctic. *Journal of Paleolimnology*, 44, pp.803-817.

Czymzik, M., Tjallingii, R., Plessen, B., Feldens, P., Theuerkauf, M., Moros, M., Schwab, M.J., Nantke, C.K., Pinkerneil, S., Brauer, A. and Arz, H.W., 2023. Mid-Holocene reinforcement of North Atlantic atmospheric circulation variability from a western Baltic Lake sediment record. *Climate of the Past*, 19(1), pp.233-248.

Davison, W., 1981. Supply of iron and manganese to an anoxic lake basin. *Nature*, 290(5803), pp.241-243.

Davison, W., Woof, C. and Rigg, E., 1982. The dynamics of iron and manganese in a seasonally anoxic lake; direct measurement of fluxes using sediment traps. *Limnology and oceanography*, 27(6), pp.987-1003.

Davison, W. and Dickson, D.P.E., 1984. Mössbauer spectroscopic and chemical studies of particulate iron material from a seasonally anoxic lake. *Chemical geology*, 42(1-4), pp.177-187.

- Davison, W., Grime, G.W., Morgan, J.A.W. and Clarke, K., 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, 352(6333), pp.323-325.
- Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Science Reviews*, 34(2), pp.119-163.
- de Eyto, E., Jennings, E., Ryder, E., Sparber, K., Dillane, M., Dalton, C. and Poole, R., 2016. Response of a humic lake ecosystem to an extreme precipitation event: physical, chemical, and biological implications. *Inland Waters*, 6(4), pp.483-498.
- de Réaumur, R.A.F., 1735. Observation du thermometer, faites à Paris pendant l'année 1735, compares avec celles qui ont été faites sous la ligne, à l'Isle de France, à Alger et en quelques-unes de nos isles de l'Amérique. *Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris (1735)*.
- De Viguierie, L., Sole, V.A. and Walter, P., 2009. Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395, pp.2015-2020.
- De Vitre, R.R., Buffle, J., Perret, D. and Baudat, R., 1988. A study of iron and manganese transformations at the O₂S (-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): a multimethod approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6), pp.1601-1613.
- Dräger, N., Brauer, A., Brademann, B., Tjallingii, R., Słowiński, M., Błaszkiwicz, M. and Schlaak, N., 2016. Spontaneous self-combustion of organic-rich lateglacial lake sediments after freeze-drying. *Journal of Paleolimnology*, 55, pp.185-194.
- Dräger, N., Theuerkauf, M., Szeroczyńska, K., Wulf, S., Tjallingii, R., Plessen, B., Kienel, U. and Brauer, A., 2017. Varve microfacies and varve preservation record of climate change and human impact for the last 6000 years at Lake Tiefer See (NE Germany). *The Holocene*, 27(3), pp.450-464.
- Ebinger, M.H. & Scultze, D.G. 1990. The influence of pH on the synthesis on mixed FeMn oxide minerals. *Clay minerals* 25:507–518.
- Einola, L., 2025. Ilmaston ja ympäristönmuutosten vaikutus Ristijärven sedimentaatioon ja sedimentin kertymiin–vertailu Nautajärven lustosarjaan.
- Eisenreich, S.J., 1980. Atmospheric input of trace metals to Lake Michigan. *Water, air, and soil pollution*, 13, pp.287-301.
- Eronen, M., Lindholm, M., Saastamoinen, S. and Zetterberg, P., 1999. Variable Holocene climate, treeline dynamics and changes in natural environments in northern Finnish Lapland. *Chemosphere-Global Change Science*, 1(4), pp.377-387.
- Eronen, M., Lindholm, M., Saastamoinen, S. and Zetterberg, P., 1999. Variable Holocene climate, treeline dynamics and changes in natural environments in northern Finnish Lapland. *Chemosphere-Global Change Science*, 1(4), pp.377-387.

Francus, P., Bradley, R.S., Lewis, T., Abbott, M., Retelle, M. and Stoner, J.S., 2008. Limnological and sedimentary processes at Sawtooth Lake, Canadian High Arctic, and their influence on varve formation. *Journal of Paleolimnology*, 40, pp.963-985.

Francus, P., Von Suchodoletz, H., Dietze, M., Donner, R.V., Bouchard, F., Roy, A.J., Fagot, M., Verschuren, D. and Kröpelin, S., 2013. Varved sediments of Lake Yoa (Ounianga Kebir, Chad) reveal progressive drying of the Sahara during the last 6100 years. *Sedimentology*, 60(4), pp.911-934.

Gianguzza, A., Pelizzetti, E. and Sammartano, S. eds., 2013. *Chemistry of marine water and sediments*. Springer Science & Business Media.

Giesecke, T.A.E.B., Bjune, A.E., Chiverrell, R.C., Seppä, H., Ojala, A.E.K. and Birks, H.J.B., 2008. Exploring Holocene continentality changes in Fennoscandia using present and past tree distributions. *Quaternary Science Reviews*, 27(13-14), pp.1296-1308.

Goslin, J., Fruergaard, M., Sander, L., Gałka, M., Menviel, L., Monkenbusch, J., Thibault, N. and Clemmensen, L.B., 2018. Holocene centennial to millennial shifts in North-Atlantic storminess and ocean dynamics. *Scientific Reports*, 8(1), p.12778.

Grachev, A.M., Novenko, E.Y., Grabenko, E.A., Alexandrin, M.Y., Zazovskaya, E.P., Konstantinov, E.A., Shishkov, V.A., Lazukova, L.I., Chepurnaya, A.A., Kuderina, T.M. and Ivanov, M.M., 2021. The Holocene paleoenvironmental history of Western Caucasus (Russia) reconstructed by multi-proxy analysis of the continuous sediment sequence from Lake Khuko. *The Holocene*, 31(3), pp.368-379.

Griffiths, J.C., 1967. Scientific method in analysis of sediments.

Gälman, V., Rydberg, J., Shchukarev, A., Sjöberg, S., Martínez-Cortizas, A., Bindler, R. and Renberg, I., 2009. The role of iron and sulfur in the visual appearance of lake sediment varves. *Journal of Paleolimnology*, 42, pp.141-153.

Hall, R.I. and Smol, J.P., 1996. Paleolimnological assessment of long-term water-quality changes in south-central Ontario lakes affected by cottage development and acidification. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 53(1), pp.1-17.

Hardy, D.R., Bradley, R.S. and Zolitschka, B., 1996. The climatic signal in varved sediments from Lake C2, northern Ellesmere Island, Canada. *Journal of Paleolimnology*, 16, pp.227-238.

Heaney, S.I., Smyly, W.J.P. and Talling, J.F., 1986. Interactions of physical, chemical and biological processes in depth and time within a productive English lake during summer stratification. *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie*, 71(4), pp.441-494.

Helama, S., Stoffel, M., Hall, R.J., Jones, P.D., Arppe, L., Matskovsky, V.V., Timonen, M., Nöjd, P., Mielikäinen, K. and Oinonen, M., 2021. Recurrent transitions to Little Ice Age-like climatic regimes over the Holocene. *Climate dynamics*, 56, pp.3817-3833.

- Hilton, J., Lishman, J.P. and Allen, P.V., 1986. The dominant processes of sediment distribution and focusing in a small, eutrophic, monomictic lake. *Limnology and Oceanography*, 31(1), pp.125–133.
- Hjulström, F., 1935. *Studies of the morphological activity of rivers as illustrated by the River Fyris* (Doctoral dissertation, The Geological institution of the University of Upsala).
- Holmberg, M., Akujärvi, A., Anttila, S., Autio, I., Haakana, M., Junttila, V., Karvosenoja, N., Kortelainen, P., Mäkelä, A., Minkkinen, K. and Minunno, F., 2021. Sources and sinks of greenhouse gases in the landscape: Approach for spatially explicit estimates. *Science of the total environment*, 781, p.146668.
- Hughen, K.A., Southon, J.R., Lehman, S.J. and Overpeck, J.T., 2000. Synchronous radiocarbon and climate shifts during the last deglaciation. *Science*, 290(5498), pp.1951-1954.
- Hurrell, J.W., 1995. Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: Regional temperatures and precipitation. *Science*, 269(5224), pp.676-679.
- Hurrell, J.W., Kushnir, Y., Ottensen, G. and Visbeck, M., 2003. An overview of the North Atlantic oscillation. *Geophysical monograph-American geophysical union*, 134, pp.1-36.
- Hyvärinen, H., 1975. Absolute and relative pollen diagrams from northernmost Fennoscandia. *Fennia-International Journal of Geography*, 142(1).
- Håkanson, L. and Jansson, M., 1983. *Principles of lake sedimentology* (Vol. 316). Berlin: Springer-verlag.
- Jackson, Julia A., 1997, *Glossary of Geology*, American Geologic Institute, Ventura Publisher, Alexandria, VA, pp. 335–336
- Jansen, J., Simpson, G.L., Weyhenmeyer, G.A., Härkönen, L.H., Paterson, A.M., del Giorgio, P.A. and Prairie, Y.T., 2024. Climate-driven deoxygenation of northern lakes. *Nature Climate Change*, 14(8), pp.832-838.
- Jennings, E., Jones, S., Arvola, L., Staehr, P.A., Gaiser, E., Jones, I.D., Weathers, K.C., Weyhenmeyer, G.A., CHIU, C.Y. and De Eyto, E., 2012. Effects of weather-related episodic events in lakes: an analysis based on high-frequency data. *Freshwater Biology*, 57(3), pp.589-601.
- Jenny, J.P., Arnaud, F., Dorioz, J.M., Covex, C.G., Frossard, V., Sabatier, P., Millet, L., Reyss, J.L., Tachikawa, K., Bard, E. and Pignol, C., 2013. A spatiotemporal investigation of varved sediments highlights the dynamics of hypolimnetic hypoxia in a large hard-water lake over the last 150 years. *Limnology and Oceanography*, 58(4), pp.1395-1408.
- Jeppesen, E., Pierson, D. and Jennings, E., 2021. Effect of extreme climate events on lake ecosystems. *Water*, 13(3), p.282.

Johnson, M.D., Kylander, M.E., Casserstedt, L., Wiborgh, H. and Björck, S., 2013. Varved glaciomarine clay in central Sweden before and after the Baltic Ice Lake drainage: a further clue to the drainage events at Mt Billingen. *GFF*, 135(3–4), pp.293–307.

Johansson, Peter: Pakasaivo, geologinen nähtävyys ja haltioiden koti. Metsähallitus 2015.

Joki-Heiskala, Päivi: Iso- ja Vähä-Pitkustan vedenlaatu. *Teoksessa: Iso- ja Vähä-Pitkustan hoitosuunnitelma*, s. 7. (Someron vesienhoitosuunnitelma. Osaraportti IV) Somero: Someron kaupunki, 2005.

Jokinen, P., Pirinen, P., Kaukoranta, J.P., Kangas, A., Alenius, P., Eriksson, P., Johansson, M. and Wilkman, S., 2021. Tilastoja Suomen ilmastosta ja merestä 1991–2020.

Kabata-Pendias, A., 2001. Trace metals in soils - a current issue in Poland. *Acta Universitatis Wratislaviensis. Prace Botaniczne*, 79, pp.13-20.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2000. *Trace elements in soils and plants*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL.

Kansanen, P.H. and Jaakkola, T., 1985, January. Assessment of pollution history from recent sediments in Lake Vanajavesi, southern Finland. I. Selection of representative profiles, their dating and chemostratigraphy. In *Annales Zoologici Fennici* (pp. 13-55). Finnish Academy of Sciences, Societas Scientiarum Fennica, Societas pro Fauna et Flora Fennica and Societas Biologica Fennica Vanamo.

Karlén, W. and Kuylenstierna, J., 1996. On solar forcing of Holocene climate: evidence from Scandinavia. *The Holocene*, 6(3), pp.359-365.

Karlén, W., 1976. Lacustrine sediments and tree-limit variations as indicators of Holocene climatic fluctuations in Lappland, northern Sweden. *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography*, 58(1-2), pp.1-34.

Karlén, W., 1988. Scandinavian glacial and climatic fluctuations during the Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 7(2), pp.199-209.

Kaushal, S. and Binford, M.W., 1999. Relationship between C: N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. *Journal of Paleolimnology*, 22, pp.439-442.

Kautz, L.A., Martius, O., Pfahl, S., Pinto, J.G., Ramos, A.M., Sousa, P.M. and Woollings, T., 2021. Atmospheric blocking and weather extremes over the Euro-Atlantic sector—a review. *Weather and Climate Dynamics Discussions*, 2021, pp.1-43.

- Kinder, M., Tylmann, W., Enters, D., Piotrowska, N., Poreba, G. and Zolitschka, B., 2013. Construction and validation of calendar-year time scale for annually laminated sediments—an example from Lake Szurpily (NE Poland). *GFF*, 135(3-4), pp.248-257.
- Klante, C., Larson, M. and Persson, K.M., 2021. Brownification in Lake Bolmen, Sweden, and its relationship to natural and human-induced changes. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 36, p.100863.
- Knoll, L.B., Williamson, C.E., Pilla, R.M., Leach, T.H., Brentrup, J.A. and Fisher, T.J., 2018. Browning-related oxygen depletion in an oligotrophic lake. *Inland Waters*, 8(3), pp.255-263.
- Koc, N. and Jansen, E., 1994. Response of the high-latitude Northern Hemisphere to orbital climate forcing: Evidence from the Nordic Seas. *Geology*, 22(6), pp.523-526.
- Koinig, K.A., Shotyk, W., Lotter, A.F., Ohlendorf, C. and Sturm, M., 2003. 9000 years of geochemical evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake—the role of climate, vegetation, and land-use history. *Journal of Paleolimnology*, 30, pp.307–320.
- Komulainen, H. Juomaveden mangaaniin liittyy terveystarve. Suomen Ympäristö- ja Terveystieteen Kustannus Oy 17.03.2014.
- Korhola, A., Tolonen, K., Turunen, J. and Jungner, H., 1995. Estimating long-term carbon accumulation rates in boreal peatlands by radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 37(2), pp.575-584.
- Korhola, A., Vasko, K., Toivonen, H.T. and Olander, H., 2002. Holocene temperature changes in northern Fennoscandia reconstructed from chironomids using Bayesian modelling. *Quaternary Science Reviews*, 21(16-17), pp.1841-1860.
- Korhola, A., Tikkanen, M. and Weckström, J., 2005. Quantification of Holocene lake-level changes in Finnish Lapland using a cladocera–lake depth transfer model. *Journal of Paleolimnology*, 34, pp.175–190.
- Korhonen, K.T., Ihalainen, A., Ahola, A., Heikkinen, J., Henttonen, H.M., Hotanen, J.P., Nevalainen, S., Pitkänen, J., Strandström, M. and Viiri, H., 2017. Suomen metsät 2009–2013 ja niiden kehitys 1921–2013.
- Kosonen, E., 2012. Recent changes in sedimentation pattern in the Lake Nautajärvi (Finland) varved section. *Quaternary International*, 279, p.253.
- Kousa, A., Backman, B., Komulainen, H. & Hartikainen, S. 2017. Kaivoveden mangaani. Kaima Projekti. GTK Arkistoraportti 95/2016.
- Kousa, A., Komulainen, H., Hatakka, T. *et al.* Variation in groundwater manganese in Finland. *Environ Geochem Health* 43, 1193–1211 (2021).

- Krzeminski, P., Tomei, M.C., Karaolia, P., Langenhoff, A., Almeida, C.M.R., Felis, E., Gritten, F., Andersen, H.R., Fernandes, T., Manaia, C.M. and Rizzo, L., 2019. Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review. *Science of the Total Environment*, 648, pp.1052–1081.
- Lahermo, P., Tarvainen, T., Hatakka, T., Backman, B., Juntunen, R., Kortelainen, N., Lakoma, T., Nikkarinen, M., Vesterbacka, P., Väisänen, U. and Suomela, P., 2002. Tuhat kaivoa–Suomen kaivovesien fysikaaliskemiallinen laatu vuonna 1999.
- Lamoureux, S.F., 1994. Embedding unfrozen lake sediments for thin section preparation. *Journal of Paleolimnology*, 10, pp.141-146.
- Lamoureux, S.F., 1999. Catchment and lake controls over the formation of varves in monomictic Nicolay Lake, Cornwall Island, Nunavut. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 36(9), pp.1533-1546.
- Lamoureux, S.F. and Bradley, R.S., 1996. A late Holocene varved sediment record of environmental change from northern Ellesmere Island, Canada. *Journal of Paleolimnology*, 16, pp.239-255.
- Lamoureux, S.F. and Gilbert, R., 2004. A 750-yr record of autumn snowfall and temperature variability and winter storminess recorded in the varved sediments of Bear Lake, Devon Island, Arctic Canada. *Quaternary Research*, 61(2), pp.134-147.
- Lapointe, F., Francus, P., Lamoureux, S.F., Saïd, M. and Cuven, S., 2012. 1750 years of large rainfall events inferred from particle size at East Lake, Cape Bounty, Melville Island, Canada. *Journal of Paleolimnology*, 48, pp.159-173.
- Larocca, L.J. and Axford, Y., 2021. Glaciers and ice caps through the Holocene: A pan–Arctic synthesis of lake–based reconstructions. *Climate of the Past Discussions*, 2021, pp.1-45.
- Larsen, C.P. and MacDonald, G.M., 1993. Lake morphometry, sediment mixing and the selection of sites for fine resolution palaeoecological studies. *Quaternary Science Reviews*, 12(9), pp.781-792.
- Larsen, C.P.S., Pienitz, R., Smol, J.P., Moser, K.A., Cumming, B.F., Blais, J.M., Macdonald, G.M. and Hall, R.I., 1998. Relations between lake morphometry and the presence of laminated lake sediments: A re-examination of Larsen and Macdonald (1993). *Quaternary Science Reviews*, 17(8), pp.711-717.
- Last, W.M. and Smol, J.P., 2001. *Tracking environmental change using lake sediments. Volume 1: basin analysis, coring, and chronological techniques* (pp. xxiv+-548).
- eppäranta, Matti & Arvola, Lauri & Huttula, Timo: *Suomalainen järvikirja*, s. 223, 265–273. Helsinki: Minerva, 2021.

- Lincoln, P., Tjallingii, R., Kosonen, E., Ojala, A., Abrook, A.M. and Martin-Puertas, C., 2025. Disruption of boreal lake circulation in response to mid-Holocene warmth; evidence from the varved sediments of Lake Nautajärvi, southern Finland. *Science of the Total Environment*, 964, p.178519.
- Loizeau, J.L., Span, D., Coppee, V. and Dominik, J., 2001. Evolution of the trophic state of Lake Annecy (eastern France) since the last glaciation as indicated by iron, manganese and phosphorus speciation. *Journal of Paleolimnology*, 25, pp.205-214.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-science reviews*, 32(4), pp.235-283.
- Lotter, A.F. and Lemcke, G., 1999. Methods for preparing and counting biochemical varves. *Boreas*, 28(2), pp.243-252.
- Makri, S., Wienhues, G., Bigalke, M., Gilli, A., Rey, F., Tinner, W., Vogel, H. and Grosjean, M., 2021. Variations of sedimentary Fe and Mn fractions under changing lake mixing regimes, oxygenation and land surface processes during Late-glacial and Holocene times. *Science of the Total Environment*, 755, p.143418.
- Mauri, A., Davis, B.A., Collins, P.M. and Kaplan, J.O., 2015. The climate of Europe during the Holocene: a gridded pollen-based reconstruction and its multi-proxy evaluation. *Quaternary Science Reviews*, 112, pp.109–127.
- Mellin, Ilkka: Tilastolliset menetelmät, 2007.
- Meriläinen, J., 1970, January. On the limnology of the meromictic Lake Valkiajärvi, in the Finnish Lake District. In *Annales Botanici Fennici* (pp. 29-51). Societas Biologica Fennica Vanamo.
- Merkt, J., Lüttig, G. and Schneekloth, H., 1971. Vorschlag zur Gliederung und Definition der limnischen Sedimente.
- Mesman, J.P., Ayala, A.I., Goyette, S., Kasparian, J., Marcé, R., Markensten, H., Stelzer, J.A., Thayne, M.W., Thomas, M.K., Pierson, D.C. and Ibelings, B.W., 2021. Drivers of phytoplankton responses to summer storms in a stratified lake: a modelling study.
- Mesman, J.P., Ayala, A.I., Goyette, S., Kasparian, J., Marcé, R., Markensten, H., Stelzer, J.A., Thayne, M.W., Thomas, M.K., Pierson, D.C. and Ibelings, B.W., 2022. Drivers of phytoplankton responses to summer wind events in a stratified lake: A modeling study. *Limnology and Oceanography*, 67(4), pp.856-873.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical geology*, 114(3-4), pp.289-302.

- Middleton, Gerard V. (and others), 2003, *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, pp. 124–125, 130–133, 159–160, 367–368, 376–384, 486–489, 555–557, 701–702
- Mishra, R.K., 2023. Fresh water availability and its global challenge. *British Journal of Multidisciplinary and Advanced Studies*, 4(3), pp.1-78.
- Moussas, X., Polygiannakis, J.M., Preka-Papadema, P. and Exarhos, G., 2005. Solar cycles: A tutorial. *Advances in Space Research*, 35(5), pp.725-738.
- Mäntylähti, V., 1981. Determination of plant-available manganese in Finnish soils. *Agricultural and Food Science*, 53(7), pp.391-508.
- Naeher, S., Gilli, A., North, R.P., Hamann, Y. and Schubert, C.J., 2013. Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland. *Chemical Geology*, 352, pp.125-133.
- Nesje, A., Dahl, S.O., Løvlie, R. and Sulebak, J.R., 1994. Holocene glacier activity at the southwestern part of Hardangerjøkulen, central-southern Norway: evidence from lacustrine sediments. *The Holocene*, 4(4), pp.377-382.
- Nesje, A., Lie, Ø. and Dahl, S.O., 2000. Is the North Atlantic Oscillation reflected in Scandinavian glacier mass balance records. *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association*, 15(6), pp.587-601.
- Neugebauer, I., Dinies, M., Plessen, B., Dräger, N., Brauer, A., Brückner, H., Frenzel, P., Gleixner, G., Hoelzmann, P., Krahn, K.J. and Pint, A., 2022. The unexpectedly short holocene humid period in northern Arabia. *Communications Earth & Environment*, 3(1), p.47.
- Nuhfer, E.B., Anderson, R.Y., Bradbury, J.P. and Dean, W.E., 1993. Modern sedimentation in Elk Lake, Clearwater County, Minnesota teoksessa: Bradbury, J.P., Dean, W.E. and Bradbury, J.P. eds., 1993. *Elk Lake, Minnesota: evidence for rapid climate change in the north-central United States* (Vol. 276). Boulder, CO, USA: Geological Society of America.
- Nzekwe, O.P., Francus, P., St-Onge, G., Lajeunesse, P., Fortin, D., Gagnon-Poiré, A., Philippe, É.G. and Normandeau, A., 2018. Recent sedimentation in three adjacent fjord-lakes on the Québec North Shore (eastern Canada): facies analysis, laminae preservation, and potential for varve formation. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 55(2), pp.138-153.
- Nzekwe, O.P., Lapointe, F., Francus, P., St-Onge, G., Lajeunesse, P., Fortin, D., Jenny, J.P., De Coninck, A., Philippe, É.G. and Labarre, T., 2022. A new~ 900-year varved record in Lake Walker, Québec North Shore, eastern Canada: insight on late Holocene climate mode of variability. *Journal of Paleolimnology*, pp.1-23.

O'Brien, S.R., Mayewski, P.A., Meeker, L.D., Meese, D.A., Twickler, M.S. and Whitlow, S.I., 1995. Complexity of Holocene climate as reconstructed from a Greenland ice core. *Science*, 270(5244), pp.1962-1964.

Ojala, A.E. and Saarnisto, M., 1999. Comparative varve counting and magnetic properties of the 8400-yr sequence of an annually laminated sediment in Lake Valkiajärvi, Central Finland. *Journal of Paleolimnology*, 22, pp.335-348.

Ojala, A.E., Saarinen, T. and Salonen, V.P., 2000. Preconditions for the formation of annually laminated lake sediments in southern and central Finland. *Boreal Environment Research*, 5(3), pp.243-255.

Ojala, A., 2001. *Varved lake sediments in southern and central Finland: long varve chronologies as a basis for Holocene palaeoenvironmental reconstructions* (p. 41). Espoo: Geological Survey of Finland.

Ojala, A.E. and Francus, P., 2002. Comparing X-ray densitometry and BSE-image analysis of thin section in varved sediments. *Boreas*, 31(1), pp.57-64.

Ojala, A.E. and Saarinen, T., 2002. Palaeosecular variation of the Earth's magnetic field during the last 10000 years based on the annually laminated sediment of Lake Nautjärvi, central Finland. *The Holocene*, 12(4), pp.391-400.

Ojala, A.E. and Alenius, T., 2005. 10 000 years of interannual sedimentation recorded in the Lake Nautjärvi (Finland) clastic-organic varves. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219(3-4), pp.285-302.

Ojala, A.E.K., Heinsalu, A., Saarnisto, M., Tiljander, M., 2005. Annually laminated sediments date the drainage of the Ancylus Lake and early Holocene shoreline displacement in central Finland. *Quaternary International* 130, 63-73.

Ojala, A.E., Heinsalu, A., Kauppila, T., Alenius, T. and Saarnisto, M., 2008. Characterizing changes in the sedimentary environment of a varved lake sediment record in southern central Finland around 8000 cal. yr BP. *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association*, 23(8), pp.765-775.

Ojala, A.E., 2011. Sediment lithostratigraphy and past changes in sedimentary environment in isolated lakes in Satakunta region.

Ojala, A.E., Francus, P., Zolitschka, B., Besonen, M. and Lamoureux, S.F., 2012. Characteristics of sedimentary varve chronologies—a review. *Quaternary Science Reviews*, 43, pp.45-60.

Ojala, A.E., Kosonen, E., Weckström, J., Korkonen, S. and Korhola, A., 2013. Seasonal formation of clastic-biogenic varves: the potential for palaeoenvironmental interpretations. *Gff*, 135(3-4), pp.237-247.

- O'sullivan, P.E., 1983. Annually-laminated Lake sediments and the study of Quaternary environmental changes—a review. *Quaternary Science Reviews*, 1(4), pp.245-313.
- Pejrup, M., 1991. The influence of flocculation on cohesive sediment transport in a microtidal estuary.
- Petterson, G., Renberg, I., Geladi, P., Lindberg, A. and Lindgren, F., 1993. Spatial uniformity of sediment accumulation in varved lake sediments in northern Sweden. *Journal of Paleolimnology*, 9, pp.195-208.
- Pettijohn, F.J., 1957. Paleocurrents of Lake Superior Precambrian quartzites. *Geological Society of America Bulletin*, 68(4), pp.469-480.
- Pinault, J.L. and Pereira, L., 2021. What speleothems tell us about long-term rainfall oscillation throughout the Holocene on a planetary scale. *Journal of Marine Science and Engineering*, 9(8), p.853.
- Pouzet, P., Maanan, M., Piotrowska, N., Baltzer, A., Stéphan, P. and Robin, M., 2018. Chronology of Holocene storm events along the European Atlantic coast: New data from the Island of Yeu, France. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment*, 42(4), pp.431-450.
- Prentice, I.C. and Webb III, T., 1998. BIOME 6000: reconstructing global mid-Holocene vegetation patterns from palaeoecological records. *Journal of Biogeography*, 25(6), pp.997-1005.
- Pribula, A., 1991. The elements, their origin, abundance, and distribution (Cox, PA). *Journal of Chemical Education*, 68(4), p.A112.
- Rahmstorf, S., 2006. Thermohaline ocean circulation. *Encyclopedia of quaternary sciences*, 5(18), p.191.
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G. and Carignan, R., 1986. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environmental science & technology*, 20(8), pp.836-840.
- Renberg, I., 1981. Formation, structure and visual appearance of iron-rich, varved lake sediments: With 3 figures in the text. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 21(1), pp.94-101.
- Renberg, I. and Hellberg, T., 1982. The pH history of lakes in southwestern Sweden, as calculated from the subfossil diatom flora of the sediments. *Ambio;(Norway)*, 11(1).
- Renberg, I., 1990. A 12600-year perspective of the acidification of Lilia Oresjon, southwest Sweden. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 327(1240), pp.357-361.

- Rhein, M., Kieke, D., Hüttl-Kabus, S., Roessler, A., Mertens, C., Meissner, R., Klein, B., Böning, C.W. and Yashayaev, I., 2011. Deep water formation, the subpolar gyre, and the meridional overturning circulation in the subpolar North Atlantic. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 58(17-18), pp.1819-1832.
- Ridge, J.C., Balco, G., Bayless, R.L., Beck, C.C., Carter, L.B., Dean, J.L., Voytek, E.B. and Wei, J.H., 2012. The new North American Varve Chronology: A precise record of southeastern Laurentide Ice Sheet deglaciation and climate, 18.2-12.5 kyr BP, and correlations with Greenland ice core records. *American Journal of Science*, 312(7), pp.685-722.
- Riise, G., Haaland, S.L. and Xiao, Y., 2023. Coupling of iron and dissolved organic matter in lakes—selective retention of different size fractions. *Aquatic Sciences*, 85(2), p.57.
- Ringberg, B. and Erlström, M., 1999. Micromorphology and petrography of Late Weichselian glaciolacustrine varves in southeastern Sweden. *Catena*, 35(2-4), pp.147-177.
- Roland, T.P., Daley, T.J., Caseldine, C.J., Charman, D.J., Turney, C.S.M., Amesbury, M.J., Thompson, G.J. and Woodley, E.J., 2015. The 5.2 ka climate event: Evidence from stable isotope and multi-proxy palaeoecological peatland records in Ireland. *Quaternary Science Reviews*, 124, pp.209-223.
- Rouse, H., 1939. *An analysis of sediment transportation in the light of fluid turbulence* (Vol. 25). Washington, DC: US Department of Agriculture, Soil Conservation Service.
- Rydberg, J., 2014. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy as a fast, non-destructive and cost-effective analytical method for determining the geochemical composition of small loose-powder sediment samples. *Journal of Paleolimnology*, 52, pp.265-276.
- Rzasa, S. and Owczarzak, W., 2013. Methods for the granulometric analysis of soil for science and practice. *Polish Journal of Soil Science*, 46(1).
- Saarinen, T., 1999. Palaeomagnetic dating of Late Holocene sediments in Fennoscandia. *Quaternary Science Reviews*, 18(7), pp.889-897.
- Saarni, S., Muschitiello, F., Weege, S., Brauer, A. and Saarinen, T., 2016. A late Holocene record of solar-forced atmospheric blocking variability over Northern Europe inferred from varved lake sediments of Lake Kuninkaisenlampi. *Quaternary Science Reviews*, 154, pp.100-110.
- Saarnisto, M., Huttunen, P. and Tolonen, K., 1977, January. Annual lamination of sediments in Lake Lovojärvi, southern Finland, during the past 600 years. In *Annales Botanici Fennici* (pp. 35-45). SOCIETAS BIOLOGICA FENNICA VANAMO.
- Saarnisto, M., 1986. Annually laminated sediments. *Handbook of Holocene Paleohydrology*, pp.343-370.

- Saarnisto, M., Eriksson, B. and Hirvas, H., 1999. Tepsankumpu revisited—pollen evidence of stable Eemian climates in Finnish Lapland. *Boreas*, 28(1), pp.12–22.
- Salminen, S., Saarni, S., Tammelin, M., Fukumoto, Y. and Saarinen, T., 2019. Varve distribution reveals spatiotemporal hypolimnetic hypoxia oscillations during the past 200 years in Lake Lehmilampi, eastern Finland. *Quaternary*, 2(2), p.20.
- Salminen, P.E. and Kurhila, M., 2023. New age constraints for metasedimentary rocks in southern Finland. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 95(2).
- Salomons, W., Förstner, U., Salomons, W. and Förstner, U., 1984. Sediments and the transport of metals. *Metals in the Hydrocycle*, pp.63-98
- Salonen, J.S., Schenk, F., Williams, J.W., Shuman, B., Lindroth Dauner, A.L., Wagner, S., Jungclaus, J., Zhang, Q. and Luoto, M., 2025. Patterns and drivers of Holocene moisture variability in mid-latitude eastern North America. *Nature Communications*, 16(1), p.3582.
- Sandgren, P., Snowball, I.F., Hammarlund, D. and Risberg, J., 1999. Stratigraphic evidence for a high marine shoreline during the late Weichselian deglaciation on the Kullen Peninsula, southern Sweden. *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association*, 14(3), pp.223-237.
- Sandgren, P. and Snowball, I.A.N., 2001. The Late Weichselian sea level history of the Kullen Peninsula in northwest Skåne, southern Sweden. *Boreas*, 30(2), pp.115–130.
- Sarkkola, S., Nieminen, M., Koivusalo, H., Laurén, A., Kortelainen, P., Mattsson, T., Palviainen, M., Piirainen, S., Starr, M. and Finér, L., 2013. Iron concentrations are increasing in surface waters from forested headwater catchments in eastern Finland. *Science of the Total Environment*, 463, pp.683-689.
- Scaife, A.A., Arribas, A., Blockley, E., Brookshaw, A., Clark, R.T., Dunstone, N., Eade, R., Fereday, D., Folland, C.K., Gordon, M. and Hermanson, L., 2014. Skillful long-range prediction of European and North American winters. *Geophysical Research Letters*, 41(7), pp.2514-2519.
- Schnurrenberger, D., Russell, J. and Kelts, K., 2003. Classification of lacustrine sediments based on sedimentary components. *Journal of Paleolimnology*, 29, pp.141-154.
- Scholtysik, G., Dellwig, O., Roeser, P., Arz, H.W., Casper, P., Herzog, C., Goldhammer, T. and Hupfer, M., 2020. Geochemical focusing and sequestration of manganese during eutrophication of Lake Stechlin (NE Germany). *Biogeochemistry*, 151(2), pp.313-334.
- Sejrup, H.P., Seppä, H., McKay, N.P., Kaufman, D.S., Geirsdóttir, Á., de Vernal, A., Renssen, H., Husum, K., Jennings, A., and Andrews, J.T., 2016. North Atlantic-Fennoscandian Holocene climate trends and mechanisms. *Quaternary Science Reviews*, 147, pp.365-378.

- Seppä, H., 1996. 1996: Post-glacial dynamics of vegetation and treelines in the far north of Fennoscandia. *Fennia* 174, 1–96.
- Seppä, H. and Birks, H.J.B., 2001. July mean temperature and annual precipitation trends during the Holocene in the Fennoscandian tree-line area: pollen-based climate reconstructions. *The Holocene*, 11(5), pp.527-539.
- Seppä, H., Alenius, T., Bradshaw, R.H., Giesecke, T., Heikkilä, M. and Muukkonen, P., 2009. Invasion of Norway spruce (*Picea abies*) and the rise of the boreal ecosystem in Fennoscandia. *Journal of Ecology*, 97(4), pp.629-640.
- Shah, N.W., Baillie, B.R., Bishop, K., Ferraz, S., Högbom, L. and Nettles, J., 2022. The effects of forest management on water quality. *Forest Ecology and Management*, 522, p.120397.
- Shatwell, T., Thiery, W. and Kirillin, G., 2019. Future projections of temperature and mixing regime of European temperate lakes. *Hydrology and Earth System Sciences*, 23(3), pp.1533-1551.
- Shepard, F.P., Goldberg, E.D. and Inman, D.L., 1963. *Submarine geology* (pp. 267-268). New York: Harper & Row.
- Sholkovitz, E.R. and Copland, D., 1982. The major-element chemistry of suspended particles in the north basin of Windermere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(10), pp.1921-1930.
- Smith, N.D. and Ashley, G., 1985. Proglacial lacustrine environment.
- Sobczynski, T. and Siepak, J., 2001. Speciation of heavy metals in bottom sediments of lakes in the area of Wielkopolski National Park. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10(6), pp.463-474.
- Sprowl, D.R., 1993. On the precision of the Elk Lake varve chronology.
- Steinhilber, F., Beer, J. and Fröhlich, C., 2009. Total solar irradiance during the Holocene. *Geophysical Research Letters*, 36(19).
- Stewart, K. M.; Walker, K. F.; Likens, G. E. (1 January 2009), "Meromictic Lakes", in Likens, Gene E. (ed.), *Encyclopedia of Inland Waters*, Oxford: Academic Press, pp. 589–602, retrieved 12 April 2024.
- Stockhecke, M., Sturm, M., Brunner, I., Schmincke, H.U., Sumita, M., Kipfer, R., Cukur, D., Kwiecien, O. and Anselmetti, F.S., 2014. Sedimentary evolution and environmental history of Lake Van (Turkey) over the past 600 000 years. *Sedimentology*, 61(6), pp.1830-1861.
- Stommel, H.M., 1965. *The Gulf Stream: a physical and dynamical description*. University of California Press.

- Strum, M., 1979. Origin and composition of clastic varves. In *Moraines and varves; origin, genesis, classification, Proceedings of an INQUA symposium on genesis and lithology of Quaternary deposits, Zurich, 1979* (pp. 281-285).
- Taipale, S.J., Vuorio, K., Strandberg, U., Kahilainen, K.K., Järvinen, M., Hiltunen, M., Peltomaa, E. and Kankaala, P., 2016. Lake eutrophication and brownification downgrade availability and transfer of essential fatty acids for human consumption. *Environment International*, 96, pp.156-166.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P. and Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 72(8), pp.1453-1470.
- Tichá, A., Vondrák, D., Moravcová, A., Chiverrell, R. and Kuneš, P., 2023. Climate-related soil saturation and peatland development may have conditioned surface water brownification at a central European lake for millennia. *Science of The Total Environment*, 858, p.159982.
- Tidwell, V.C. and Glass, R.J., 1994. X ray and visible light transmission for laboratory measurement of two-dimensional saturation fields in thin-slab systems. *Water Resources Research*, 30(11), pp.2873-2882.
- Tiljander, M., Ojala, A.E.K., Saarinen, T., Snowball, I.F., 2002. Documentation of the physical properties of annually laminated (varved) sediments at a sub-annual resolution and their environmental interpretation. *Quaternary International* 88, 5– 12
- Tiljander, M.I.A., Saarnisto, M., Ojala, A.E. and Saarinen, T., 2003. A 3000-year palaeoenvironmental record from annually laminated sediment of Lake Korttajarvi, central Finland. *Boreas*, 32(4), pp.566-577.
- Tomkins, J.D., Lamoureux, S.F., Antoniades, D. and Vincent, W.F., 2010. Autumn snowfall and hydroclimatic variability during the past millennium inferred from the varved sediments of meromictic Lake A, northern Ellesmere Island, Canada. *Quaternary Research*, 74(2), pp.188-198.
- Tylmann, K. and Uścińowicz, S., 2022. Timing of the last deglaciation phases in the southern Baltic area inferred from Bayesian age modeling. *Quaternary Science Reviews*, 287, p.107563.
- Tylmann, W., Szpakowska, K., Ohlendorf, C., Woszczyk, M. and Zolitschka, B., 2012. Conditions for deposition of annually laminated sediments in small meromictic lakes: a case study of Lake Suminko (northern Poland). *Journal of Paleolimnology*, 47, pp.55-70.
- Tylmann, W., Zolitschka, B., Enters, D. and Ohlendorf, C., 2013. Laminated lake sediments in northeast Poland: distribution, preconditions for formation and potential for paleoenvironmental investigation. *Journal of Paleolimnology*, 50, pp.487-503.

- Usoskin, I.G., Solanki, S.K. and Kovaltsov, G.A., 2007. Grand minima and maxima of solar activity: new observational constraints. *Astronomy & Astrophysics*, 471(1), pp.301-309.
- Valpola, S.E. and Ojala, A.E., 2006. Post-glacial sedimentation rate and patterns in six lakes of the Kokemäenjoki upper watercourse, Finland. *Boreal environment research*, 11(3), p.195.
- van Dijk, E.J., Jungclaus, J., Sigl, M., Timmreck, C. and Krüger, K., 2024. High-frequency climate forcing causes prolonged cold periods in the Holocene. *Communications Earth & Environment*, 5(1), p.242.
- Vuorela, I., 1980. Microspores of Isoetes as indicators of human settlement in pollen analysis.
- Walker, K.F., 1974. The stability of meromictic lakes in central Washington 1. *Limnology and Oceanography*, 19(2), pp.209-222.
- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T.J., Cubasch, U., Flückiger, J., Goosse, H., Grosjean, M., Joos, F., Kaplan, J.O. and Küttel, M., 2008. Mid-to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27(19-20), pp.1791-1828.
- Watmough, S.A., Eimers, M.C. and Dillon, P.J., 2007. Manganese cycling in central Ontario forests: response to soil acidification. *Applied geochemistry*, 22(6), pp.1241-1247.
- Wehrli, B., Lotter, A.F., Schaller, T. and Sturm, M., 1997. High-resolution varve studies in Baldeggersee (Switzerland): project overview and limnological background data. *Aquatic Sciences*, 59, pp.285-294.
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. gulf professional publishing.
- White, J.R. and Gubala, C.P., 1990. Sequentially extracted metals in Adirondack Lake sediment cores. *Journal of Paleolimnology*, 3, pp.243-252.
- Witak, M., Wachnicka, A., Kuijpers, A., Troelstra, S., Prins, M.A. and Witkowski, A., 2005. Holocene North Atlantic surface circulation and climatic variability: evidence from diatom records. *The Holocene*, 15(1), pp.85-96.
- Woolway, R.I., Verburg, P., Lenters, J.D., Merchant, C.J., Hamilton, D.P., Brookes, J., de Eyto, E., Kelly, S., Healey, N.C., Hook, S. and Laas, A., 2018. Geographic and temporal variations in turbulent heat loss from lakes: A global analysis across 45 lakes. *Limnology and Oceanography*, 63(6), pp.2436-2449.
- Woolway, R.I., Merchant, C.J., Van Den Hoek, J., Azorin-Molina, C., Nöges, P., Laas, A., Mackay, E.B. and Jones, I.D., 2019. Northern hemisphere atmospheric stilling accelerates lake thermal responses to a warming world. *Geophysical Research Letters*, 46(21), pp.11983-11992.

- Woolway, R.I., 2023. The pace of shifting seasons in lakes. *Nature communications*, 14(1), p.2101.
- Xiao, Y. and Riise, G., 2021. Coupling between increased lake color and iron in boreal lakes. *Science of the Total Environment*, 767, p.145104.
- Yu, S.Y., 2003. Centennial-scale cycles in middle Holocene sea level along the southeastern Swedish Baltic coast. *Geological Society of America Bulletin*, 115(11), pp.1404-1409.
- Żarczyński, M., Wacnik, A. and Tylmann, W., 2019. Tracing lake mixing and oxygenation regime using the Fe/Mn ratio in varved sediments: 2000 year-long record of human-induced changes from Lake Żabińskie (NE Poland). *Science of the Total Environment*, 657, pp.585-596.
- Żarczyński, M., Zander, P.D., Grosjean, M. and Tylmann, W., 2022. Linking the formation of varves in a eutrophic temperate lake to meteorological conditions and water column dynamics. *Science of the Total Environment*, 842, p.156787.
- Zetterberg, P., Eronen, M. and Lindholm, M., 1996. Construction of a 7500-year tree-ring record for Scots pine (*Pinus sylvestris*, L.) in northern Fennoscandia and its application to growth variation and palaeoclimatic studies. In *Growth Trends in European Forests: Studies from 12 Countries* (pp. 7-18). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Zillén, L., Snowball, I., Sandgren, P. and Stanton, T., 2003. Occurrence of varved lake sediment sequences in Varmland, west central Sweden: lake characteristics, varve chronology and AMS radiocarbon dating. *Boreas*, 32(4), pp.612-626.
- Zolitschka, B. and Enters, D., 2009. Lacustrine sediments. In *Encyclopedia of paleoclimatology and ancient environments* (pp. 486-488). Springer, Dordrecht.
- Zolitschka, B., Francus, P., Ojala, A.E. and Schimmelmann, A., 2015. Varves in lake sediments—a review. *Quaternary Science Reviews*, 117, pp.1-41.

Liitteet

Liite 1. Mineraali- ja orgaanisen aineksen määrät joka vuodelta tutkimusajankohdan 3 027–3 300 eaa. ajalta (Ojala 2005)

Age (AD/BC)	Varve thickness (mm)	Mineral matter deposition µg/l	Organic matter deposition µg/l			
-3027	0,48	1348	3497			
-3028	0,64	1690	4685			
-3029	0,64	1600	4775			
-3030	0,81	2301	5859			
-3031	0,64	1556	4819			
-3032	0,91	2544	6636			
-3033	0,66	1861	4769			
-3034	0,74	2067	5328			
-3035	1,04	2596	7859			
-3036	0,89	2568	6357			
-3037	0,81	2426	5734			
-3038	0,86	2356	6314			
-3039	0,79	2573	5332			
-3040	0,71	2069	5071	Å3B	-3038	307,7
-3041	0,71	2408	4732			
-3042	0,51	1486	3614			
-3043	0,56	1444	4166			
-3044	0,71	1901	5239			
-3045	0,61	1824	4296			
-3046	0,71	2040	5100			
-3047	0,66	1809	4821			
-3048	0,56	1503	4107			
-3049	0,46	1325	3265			
-3050	0,76	1929	5721			
-3051	0,56	1683	3927			
-3052	0,58	1659	4206			
-3053	0,71	1997	5143			
-3054	0,74	2019	5376			
-3055	0,64	1824	4551			
-3056	0,91	2603	6577			
-3057	0,86	2633	6037			
-3058	0,41	1389	2691			
-3059	0,76	2274	5376			
-3060	0,74	2062	5333			
-3061	0,76	2849	4801			
-3062	0,99	2944	7001			
-3063	1,07	3455	7255	Å4	-3061	309,4
-3064	0,84	3526	4889			
-3065	0,99	2853	7092			
-3066	0,99	2736	7209			
-3067	0,58	1984	3881			
-3068	0,41	1573	2507			
-3069	0,53	1701	3654			

-3070	0,81	3320	4840			
-3071	0,53	1682	3673			
-3072	0,61	1845	4275			
-3073	0,71	2515	4625			
-3074	0,64	1956	4419			
-3075	0,76	2832	4818			
-3076	0,48	1979	2866			
-3077	0,66	2642	3988			
-3078	0,64	2259	4116			
-3079	0,66	2417	4213			
-3080	0,51	1758	3342			
-3081	0,36	1189	2381			
-3082	0,69	2273	4612			
-3083	0,58	1851	4014			
-3084	0,69	2056	4829			
-3085	0,81	2345	5815			
-3086	0,69	2110	4775			
-3087	0,61	1981	4139			
-3088	0,61	2129	3991			
-3089	0,43	1346	2989			
-3090	0,43	1406	2929			
-3091	0,51	1705	3395			
-3092	0,76	2628	5022			
-3093	0,58	2112	3753			
-3094	0,71	2353	4787			
-3095	0,56	2138	3472	A5	-3093	311,6
-3096	0,71	2555	4585			
-3097	0,76	2115	5535			
-3098	0,71	2331	4809			
-3099	0,64	1893	4482			
-3100	0,66	2227	4403			
-3101	0,58	1749	4116			
-3102	0,43	1451	2884			
-3103	0,53	1642	3713			
-3104	0,84	2554	5861			
-3105	0,48	1623	3222			
-3106	0,58	2266	3599			
-3107	0,46	1533	3057			
-3108	0,91	2844	6336			
-3109	0,43	1788	2547			
-3110	0,46	1841	2749			
-3111	0,61	2220	3900			
-3112	0,58	1906	3959			
-3113	0,48	1630	3215			
-3114	0,53	1531	3824			
-3115	0,53	1722	3633			
-3116	0,53	1982	3373			
-3117	0,51	1938	3162			
-3118	0,58	2243	3622			
-3119	0,51	2021	3079			
-3120	0,56	2140	3470			
-3121	0,64	2337	4038			

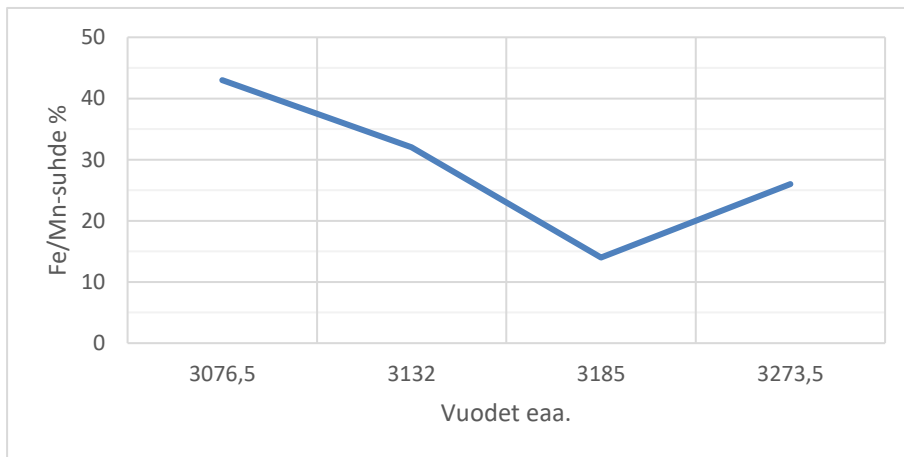
-3122	1,02	4242	5958	Å6	-3120	313,2
-3123	0,81	4122	4038			
-3124	0,58	1737	4128			
-3125	0,69	2109	4776			
-3126	0,41	1379	2701			
-3127	0,69	2802	4083			
-3128	0,64	2096	4279			
-3129	0,64	2227	4148			
-3130	0,53	1915	3440			
-3131	0,61	2299	3821			
-3132	0,64	2321	4054			
-3133	0,46	1757	2833			
-3134	0,69	2579	4306			
-3135	0,91	3066	6114			
-3136	1,17	4589	7141			
-3137	0,64	2258	4117			
-3138	0,56	2305	3305			
-3139	0,43	1628	2707			
-3140	0,53	2072	3283			
-3141	0,61	2694	3426			
-3142	0,64	2943	3432			
-3143	0,43	1641	2694			
-3144	0,56	2365	3245			
-3145	0,56	2142	3468			
-3146	0,46	1801	2789			
-3147	0,48	1712	3133			
-3148	0,41	1492	2588			
-3149	0,51	1727	3373			
-3150	0,46	1880	2710			
-3151	0,58	2468	3397			
-3152	0,61	2873	3247			
-3153	0,51	1935	3165			
-3154	0,61	2467	3653			
-3155	0,76	2893	4757			
-3156	0,64	2461	3914			
-3157	0,41	1524	2556			
-3158	0,69	3303	3582			
-3159	0,41	2122	1958			
-3160	0,74	2820	4575			
-3161	0,48	2106	2739			
-3162	0,46	2211	2379			
-3163	0,81	4752	3408			
-3164	0,66	4983	1647			
-3165	0,64	4506	1869			
-3166	0,66	4401	2229			
-3167	0,46	3851	739			
-3168	0,41	3531	549			
-3169	1,50	14198	847	Å7	-3167	316
-3170	0,43	3755	580			
-3171	0,69	5014	1871			
-3172	0,48	3080	1765			
-3173	0,38	2281	1544			

-3174	0,41	2675	1405			
-3175	0,74	3787	3608			
-3176	0,25	1280	1270			
-3177	0,30	1695	1365			
-3178	0,33	1605	1710			
-3179	0,30	1332	1728			
-3180	0,43	1948	2387			
-3181	0,66	3272	3358			
-3182	0,61	2478	3642			
-3183	0,43	1596	2739			
-3184	0,41	1680	2400			
-3185	0,38	1724	2101			
-3186	0,48	2297	2548			
-3187	0,86	3374	5296			
-3188	0,71	3179	3961			
-3189	0,81	2976	5184			
-3190	0,61	2077	4043			
-3191	0,64	2332	4043			
-3192	0,48	2043	2802			
-3193	0,74	2801	4594			
-3194	0,48	1977	2868			
-3195	0,66	2590	4040			
-3196	0,64	2951	3424			
-3197	0,91	4427	4753			
-3198	0,61	2893	3227			
-3199	0,66	3129	3501			
-3200	0,61	3116	3004			
-3201	0,53	2959	2396			
-3202	1,09	9088	1877	Ö	-3200	318,1
-3203	0,56	3329	2281			
-3204	1,12	4998	6222			
-3205	0,86	3840	4830			
-3206	0,56	2262	3348			
-3207	0,66	2432	4198			
-3208	0,66	2535	4095			
-3209	0,58	2442	3423			
-3210	0,69	2995	3890			
-3211	0,64	2945	3430			
-3212	0,61	2393	3727			
-3213	0,81	3088	5072			
-3214	0,84	2881	5534			
-3215	0,61	2821	3299			
-3216	0,58	2232	3633			
-3217	0,64	2985	3390			
-3218	0,53	2439	2916			
-3219	0,71	2583	4557			
-3220	0,51	2172	2928			
-3221	0,76	3587	4063			
-3222	0,43	1493	2842			
-3223	0,69	2276	4609			
-3224	0,66	2571	4059			
-3225	0,53	2275	3080			

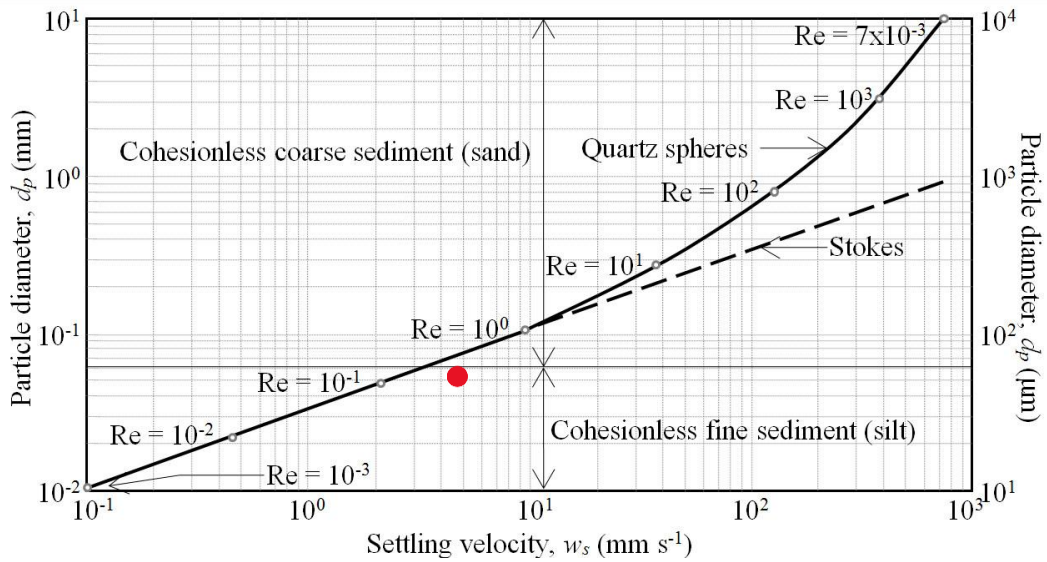
-3226	0,99	4163	5782			
-3227	0,79	3186	4719			
-3228	0,69	2851	4034			
-3229	0,53	2341	3014			
-3230	0,99	3343	6602			
-3231	0,71	2750	4390			
-3232	0,97	3169	6521			
-3233	0,81	2506	5654			
-3234	0,86	3312	5358			
-3235	0,97	3641	6049			
-3236	0,66	2250	4380			
-3237	0,81	2899	5261			
-3238	0,53	1812	3543			
-3239	0,64	2423	3952			
-3240	0,79	3810	4095			
-3241	0,91	4440	4740			
-3242	0,89	5272	3653			
-3243	0,76	4598	3052			
-3244	0,76	5506	2144			
-3245	0,71	4251	2889	AA	-3243	321,4
-3246	0,79	4837	3068			
-3247	0,76	3150	4500			
-3248	1,04	3930	6525			
-3249	1,24	4030	8465			
-3250	1,22	4992	7248			
-3251	0,69	3214	3671			
-3252	0,56	2339	3271			
-3253	0,69	2699	4186			
-3254	0,66	2226	4404			
-3255	0,71	3226	3914			
-3256	0,51	1950	3150			
-3257	0,53	1819	3536			
-3258	0,36	1359	2211			
-3259	0,51	2101	2999			
-3260	0,61	2415	3705			
-3261	0,79	3050	4855			
-3262	0,69	1941	4944			
-3263	0,84	2575	5840			
-3264	0,51	1875	3225			
-3265	0,58	2307	3558			
-3266	0,86	2646	6024			
-3267	0,91	2444	6736			
-3268	0,58	1519	4346			
-3269	0,71	1965	5175			
-3270	0,56	1492	4118			
-3271	0,69	1762	5123			
-3272	0,76	2240	5410			
-3273	0,43	1399	2936			
-3274	0,66	2147	4483			
-3275	0,61	1855	4265			
-3276	0,43	1377	2958			
-3277	0,61	1903	4217			

-3278	0,71	2211	4929			
-3279	0,56	1718	3892			
-3280	0,61	1994	4126			
-3281	0,61	1989	4131			
-3282	0,61	1962	4158			
-3283	0,84	2306	6109			
-3284	0,66	1785	4845			
-3285	0,79	2351	5554			
-3286	0,74	2256	5139			
-3287	0,76	2536	5114			
-3288	0,71	2139	5001			
-3289	0,64	2107	4268			
-3290	0,48	1478	3367			
-3291	0,74	2471	4924			
-3292	0,46	1588	3002			
-3293	0,43	1424	2911			
-3294	0,53	1487	3868			
-3295	0,74	2084	5311			
-3296	0,61	1888	4232			
-3297	0,81	2598	5562			
-3298	0,61	1943	4177			
-3299	0,53	1780	3575			
-3300	0,41	1409	2671			

Liite 2. Fe/Mn-suhteet Nautajärvessä tutkimusvuosilta Ojala 2002 tietojen pohjalta.



Liite 3. Partikkelien halkaisija laskeutumisnopeuden ja Stokesin lain funktiona kvartsille (Rouse 1939). Punainen piste kertoo silttipartikkelin avulla tehtyjen laskujen antaman tuloksen.



Liite 4. Hjulströmin diagrammi (1935). Punainen piste kertoo silttipartikkelin avulla tehtyjen laskujen antaman tuloksen.

