

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

**Eesti mereala põhjasetete uraani ja molübdeeni sisaldused ning nende roll
merepõhja redokstingimuste selgitamisel**

Daniel Lahtvee

Juhendaja: Martin Liira

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Allkiri, kuupäev

Tartu 2023

Annotatsioon

Eesti mereala põhjasetete uraani ja molübdeeni sisaldused ning nende roll merepõhja redokstingimuste selgitamisel

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli leida Eesti merealalt kogutud põhjasetete proovidest uraani ja molübdeeni sisaldused ning tuvastada kas kahe elemendi sisaldustega on võimalik selgitada merepõhja redokstingimusi. Kogutud proovide analüüsimisel selgus, et uraani rikastuskordaja (U-EF) ei ole parameetrina merepõhja setete redoksklasside määramisel sama täpne kui molübdeeni rikastuskordaja (Mo-EF), kuna uraani rikastuskordaja on vähem tundlik muutustele keskkonna redokstingimustes. Varasemalt kogutud lahustunud hapniku tulemustega võrreldes on võimalik uraani ja molübdeeni rikastuskordajate abil tuvastada hapnikuvaeseid keskkondi ja selle abil kirjeldada ka varem esinenud redokskeskkondi.

Märksõnad: Merepõhja setted, uraan, molübdeen, redokstingimused

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Abstract

Uranium and molybdenum contents of the bottom sediments of the Estonian sea area and their role in explaining the redox conditions of the seafloor

The aim of this bachelor's thesis was to determine the concentrations of uranium and molybdenum in sediment samples collected from the Estonian marine area and to investigate whether the levels of these two elements can explain the redox conditions of the seafloor. Upon analyzing the collected samples, it was found that the uranium enrichment factor (U-EF) is not as precise as the molybdenum enrichment factor (Mo-EF) in determining the redox classes of seafloor sediments since the uranium enrichment factor is less sensitive to changes in environmental redox conditions. By comparing the results of the enrichment factor analysis with previously obtained data on dissolved oxygen, it is possible to identify oxygen-deficient environments using uranium and molybdenum enrichment factors and thus describe past redox conditions.

Keywords: Seafloor sediments, uranium, molybdenum, redox conditions

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

Töös kasutatud lühendid	4
1. Sissejuhatus.....	5
2. Taust.....	6
2.1 Läänemeri	6
2.1.1 Läänemere geoloogia	6
2.1.2 Läänemere keskkonnaprobleemid	10
2.1.3 Hüpoksia Läänemeres	11
2.2 Keskkonna redokstingimused	12
2.3 Molübdeeni geokeemia ja käitumine merekeskkonnas	13
2.4 Uraani geokeemia ja käitumine merekeskkonnas.....	14
3. Materjalid ja meetodika	15
4. Tulemused ja arutelu.....	18
4.1 Uraani rikastuskordajad	19
4.2 Molübdeeni rikastuskordajad.....	21
4.3 Redoksklasside määramine	23
5. Kokkuvõte ja järeldused	29
Summary	31
Tänuavaldused	33
Kasutatud kirjandus	34
Veebiviited.....	38
Lisad.....	39

Töös kasutatud lühendid

Mo – Molübdeen

U – Uraan

Al - Alumiinium

TM – *Trace metal* – Jälgelement

EF – *Enrichment factor* - Rikastuskordaja

PAAS - *Post-Archean Australian shale* – Post-Arhaikumi Austraalia kiltkivi

UCC - *Upper Continental Crust* – Ülemine kontinentaalne maakoor

PNU - *Particulate Non-Lithogenic Uranium* – Mittelitogeensete tahkete osakeste uraan

TM_{XS} - *Excess trace metal content* – Üleliigsete jälgelementide sisaldus

1. Sissejuhatus

Läänemeri on üks maailma suurimaid sisemeresid, ning on väga oluline kohalikule piirkonnale nii majanduslikus kui ka keskkondlikus mõistes. Läänemere rannikualade majandus on väga mitmekesine, hõlmates mitmeid tööstusharusid, nagu näiteks turism, laevandus, kalandus ja põllumajandus. Samas aga seisab seetõttu Läänemere piirkond silmitsi mitmete keskkonnaprobleemidega, mis võivad mõjutada nii piirkonna majandust kui ka elanikkonna tervist ja heaolu. (HELCOM, 2018)

Suurim keskkonnaprobleem Läänemeres on eutrofeerumine, mida tekitab fosfori ja lämmastiku liigne sissekanne jõgedest. Selle tulemusel toimub vetikate vohamine, vee hägustumine ja primaarproduktiooni suurenemine (HELCOM, 2018). Orgaanilise aine suur vohamine toob endaga kaasa aga koguseliselt suurema lagunemise ning intensiivsema hapnikutarbimise. Seetõttu on põhjalähedamastes kihtides kiire tekkima hapnikupuudus e hüpoksia (Pinckney et al., 2001)

Lisaks otsesele lahustunud hapniku mõõtmisele, on võimalik hapnikutaseme vähenemist tuvastada ka redokstundlike jälgelementide, näiteks molübdeeni (Mo) (Manheim, 1961; Curtis, 1966) ja uraani (U) (Koczy, 1957) sisaldustest merepõhja setetes. Molübdeeni ja uraani on kasutatud hapnikusisalduse vähenemise rekonstrueerimiseks kuni mitme miljoni aasta vanustes settekeskkondades (Tribovillard et al., 2012; Jilbert ja Slomp, 2013; Paul et al., 2023)

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks on määrata varasemalt Läänemerest, Eesti territoriaalmerest ja majandusvööndist kogutud merepõhja setteproovidest molübdeeni ja uraani sisaldused, leida seoseid olemasolevate mõõdetud lahustunud hapnikusisalduse andmetega ja kirjeldada vastavate piirkondade merepõhja redokstingimusi.

2. Taust

2.1 Läänemeri

Läänemeri on riimveeline ja poolsuletud veekogu. Läänemere pindala on umbes 393 000 km², kui lisada ka Taani väinad, ulatub see kuni 420 000 km²-ni. Läbi Taani väinade on Läänemeri ühendatud Põhjamerega. Läänemerel on endast tervelt neli korda suurema pindalaga valgala – umbes 1 748 300 km². Läänemerd ümbritseb üheksa riiki Eesti, Läti, Leedu, Soome, Rootsi, Taani, Saksamaa, Poola ja Venemaa. (Uscinowicz, 2011)

Läänemere soolsus on tavapäraest meredest madalam, kuid kõrgem kui mageveelistes ökosüsteemides. Kõrgeimad soolsuse sisaldused on Taani väinade ümbruses Saksamaa, Taani ja Rootsi rannikutel 0,8-1%. Läänemere keskosas on soolsus 0,6-0,8% ümbruses. Ida- ja põhjasuunal liikudes soolsus väheneb ning langeb kuni 0,1%. Veevahetuseks kulub Läänemeres umbes 25-40 aastat ning see muudab Läänemere veel täiendavalt tundlikuks inimtegevuse suhtes. Arvatakse, et Läänemeri on üks reostatumaid meresid maailmas. (Tuuling et al., 2011)

2.1.1 Läänemere geoloogia

Läänemeri hõlmab ala, mille geoloogiline struktuur on sarnane seda ümbritseva maismaaga. Põhjaosa asub Eelkambriumi Balti kilbi all, lõunaosa aga Eelkambriumi Ida-Euroopa platformil. Väike osa Läänemere edelaosas aga asub Paleosoikumi Lääne-Euroopa platformil, mis on Ida-Euroopa platformist eraldatud Teisseyre-Tornquisti tsooniga. (Rosentau et al., 2017) (Uscinowicz, 2011)

Läänemeri on võrreldes teiste meredega madal meri, kesmise sügavusega u 54 m ja selle sügavaim punkt (459m) asub Stockholmi ja Ojamaa vahel Landsorti süvikus (Leppäranta ja Myrberg, 2009). Taani väinad on aga samas väga madalad, ulatudes ainult üksikutes kohtades sügavamale kui 20 meetrit. Läänemeres asuvad basseinid on jaotatud oma merepõhja sügavuste erinevuse poolest ning lihtsasti tuvastatavad. Suurimad basseinid maksimaalsete sügavustega on järgmised: Arkona (53m), Bornholm (105m), Gdanski (114m), Ida- (249m),

Lääne- (459m) ja Põhja-Ojamaa (150m), Riia laht (51m), Botnia laht (293m) ja Soome laht (123m) (Tuuling et al., 2011).

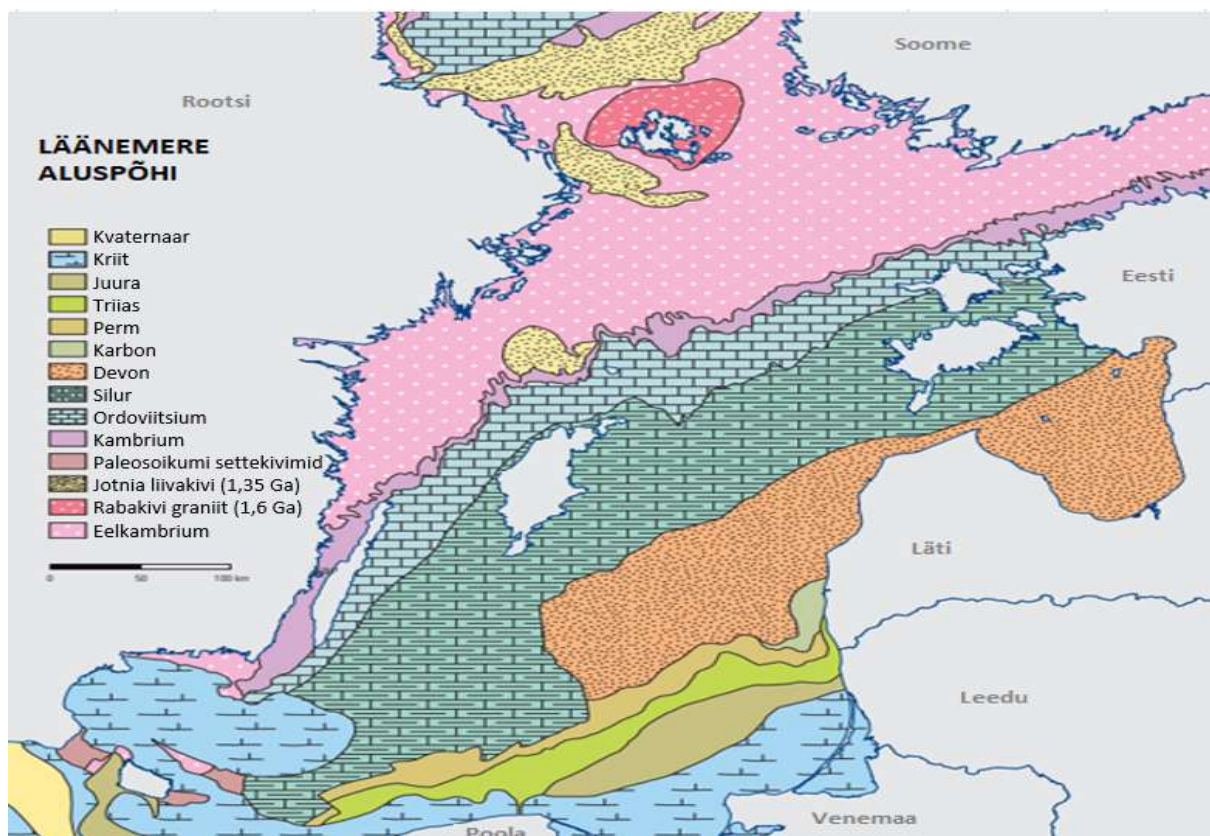
Nendes Läänemere osades, mis asuvad Balti kilbil, avanevad rannikualadel ja põhjakõrgendikel Eelkambriumi (peamiselt Proterosoikumi) kristalsed kivimid. Eelkambriumi kivimeid leidub Kvaternaari setete all Botnia lahes, Soome lahe põhjarannikul Saaristomere piirkonnas ja Rootsi idarannikul, samuti Kattegati idakaldal. Proterosoikumi vanuses Jotnia liivakivid esinevad Botnia lahes ja Botnia meres, Läänemere kilbi lohkudes ning on lokaalselt paljandunud ka rannikul proterosoikumi tardkivimite peal (Lundqvist ja Bygghammar, 1994).

Kristalne aluskord kujunes peamiselt Svekofenni orogeneesi ajal. Kõige nooremad aluskorra kivimid 1,15 kuni 0,95 Ga asuvad Botnia lahe edelapoolses osas, kõige vanemad kivimid 3,5-2,7 Ga asuvad aga põhjarannikul. Aluskord koosneb ümbertöödeldud Arhaikumi ajastu mikrokontinentidest, Paleoproterosoikumi saarkaarest ja settebasseinidest koos mahuka magmatismi mõjul tekkinud graniitse rabakivi intrusioonidega. (Korja et al., 2006)

Eelkambriumis hakkasid tekkima esimesed settebasseinid, kui settima hakkasid Ediacara savid ja liivad. Kuna aga pealiskorra ja aluskorra tekke vahele jääb pikk ajavahemik, siis vahepealsel ajal toimunud erosiooni tulemusel tekkisid suures ulatuses tasandatud alad. (Tuuling et al., 2011)

Kambriumis kattusid Läänemere suured alad saviste ja liivaste setetega. Vara-Ordoviitsiumis jäid alad Lapeteuse ookeani läänealadele ja Baltika kontinent triivis põhja sunnas, lähenedes ekvaatorile. Selle tulemusel asendus terrigeenne sedimentatsioon karbonaatse sedimentatsiooniga Ordoviitsiumi keskel. (Tuuling et al., 2011)

Kambriumi, Ordoviitsiumi ja Siluri kivimid paljanduvad paralleelsete kihtidena alates Soome lahe lõunaosast üle suure osa Läänemere keskosa, kuni Bornholmini. Kambriumi ja Ordoviitsiumi kivimeid võib leida ka Botnia mere ja lahe keskosades (Uscinowicz, 2011)



Joonis 1. Läänemere aluspõhi (kohandatud Tuuling et al. (2011) järgi).

Ida-Euroopa platvormi aladel on põhja ja loodesuunal Kvaternaari setete all Kambriumi settekivimid, lõunas aga Neogeensed setted. Kesk-Läänemere põhjaosas asuvad Paleosoikumi settekivimid vahetult kvaternaarisetete all, idaosas aga katavad Paleosoikumi kivimeid Mesosoikumi ja Kainosoikumi settekivimid ja setted. (Tuuling et al., 2011)

Aluskorra kivimite peal paiknevad varapaleosoikumi (Kambriumi, Ordoviitsiumi ja Siluri) ajastul kurrutatud settekivimid. Paleosoikumi kivimeid katavad Mesosoikumi ja lokaalselt Paleotseeni kihistud. Läänemere põhjas, Teisseyre-Tornquisti vööndist läänes, on Kvaternaari setete all Mesosoikumi ja Paleotseeni setteid. (Tuuling et al., 2011)

Kvaternaari lademed Läänemeres koosnevad peamiselt Pleistotseeni liustiku-, liustiku-fluviaalsetest ja järvesetetest ning Holotseeni järve- ja meresetetest. Pleistotseeni setete paksus Läänemeres on väga erinev. Kõige õhemad pleistotseeni lademed, mille paksus on alla 10 m, esinevad piirkondades, kus domineeris liustikuerosioon. Pleistotseeni lademete suuremad paksused esinevad lokaalselt, näiteks aluspõhja kivimites sügavates tunnelorgudes.

Pleistotseeni liustiku setted Läänemere suurtel aladel on ühe kihina, mis pärineb viimasest jääajast (Rosentau et al., 2017)

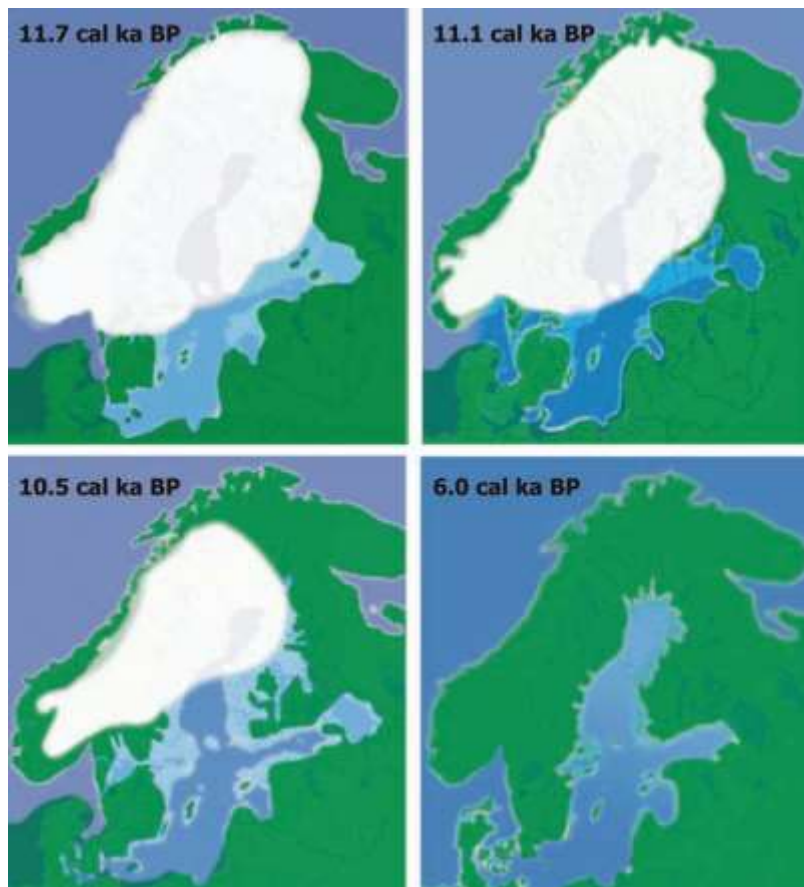
Jääajajärgne (Hilisleistotseeni ja Holotseeni) settekatte ja stratigraafilised üksused on üldiselt ühesugused kogu Läänemere alal. Settebasseinide põhjas olevad mudased ja savised liustikujärgsed setted moodustavad kolm suuremat litostratigraafilist üksust: liustiku-järve päritolu pruun Läänemere savi (Balti jääjärv), riimveelise ja järvelise päritoluga hall Balti savi (Joldia meri ja Antsüluse meri) ja mere- ja riimveelise päritoluga oliivhalli muda (Litoriina ja Hilis-Litoriina meri) (Joonis 2). (Rosentau et al., 2017)

Umbes 16 000 aastat tagasi algas Läänemere teke Weichseli jäämassiivi sulamise ja taandumise jää alt paljanenud Läänemere nõkku (Andren et al., 2011). Balti jääpaisjärvel oli alguses üks väljavool, võimas juga lähedal asuvas praeguses Öresundi piirkonnas Lõuna-Rootsis Mt Billingeni lähistel. Veetase oli tõusnud maailmamere tasemest 25 m kõrgemaks, seejärel langes meretase 1-2 aasta jooksul kiirelt maailmamere tasemeni. Kirjeldatud katastroofilist sündmust tuntakse ka Billingeni sündmusena (Björck, 1995).

Pärast seda sündmust algas Joldiamere staadium umbes 11 600 aastat tagasi. Selles staadiumis oli Joldiamerel hea ühendus ookeaniga tänu tõusvale mereveetasemele ning soolsus tõusis. Siiski, kuna maakõrgenemine jätkus, muutus ühendus järk-järgult kitsamaks ja madalamaks, eraldades Joldiamere ookeanist. (Rosentau et al., 2017)

Maapinna kiire glatsioisostaatilise kerke tõttu ei püsinud ookeaniga ühendus kaua ning umbes 10 700 aastat tagasi kujunes Antsülusjärv. Veetase tõusis umbes 500 aasta jooksul ning kõrgeimat veetaset näitavad selgelt Eesti ja Läti rannikute reljeefis nähtavad rannamoodustised. (Andren et al., 2011)

Järgnes Litoriinamere staadium. Skandinaavia sai selles staadiumis jäävabaks ja Läänemeri lõpetas värskete sulavveede saamise. Mereveetaseme tõus jätkus globaalsete tegurite tõttu, kuid soolase vee sisaldus Läänemeres vähenes. Mereveetaseme kõikumisi ja soolsuse suurenemist mõjutasid kohalikud maakõrgenemised. Litooriina meri on endiselt kestev ja seda tuntakse ka Limnea mere nime all, millele on iseloomulik vähenenud soolsus. (Rosentau et al., 2017)



Joonis 2. Läänemere basseini jääaja järgne areng vahelduvate järve- ja merestaadiumidega. (Andren et al., 2011). Kohandatud Rosentau et al. (2017) järgi.

2.1.2 Läänemere keskkonnaprobleemid

Läänemeri on ühendatud Atlandi ookeaniga läbi kitsaste Taani väinade ja see muudab veevahetuse väga aeglaseks (Tuuling et al., 2011). Suuremad hapnikurikka vee sisevoolud olid üsna tavalised, keskmiselt kuus korda kümne aasta jooksul, viimastel aastatel on aga sagedus vähenenud drastiliselt ning suuremate sissevoolude sagedus on ainult üks kuni kaks korda kümne aasta jooksul (Matthäus ja Franck, 1992). Hapnikurikka ookeanivee sissevoolu vähesus põhjustab aga hüpoksiliste kui ka anoksiliste tingimuste teket põhjalähedastes veekihtides. (Uscinowicz, 2011)

Suurim keskkonnaprobleem Läänemeres on eutrofeerumine, mida tekitab fosfori ja lämmastiku liigne sissekanne jõgedest. Selle tulemusel toimub aga vee hägustumine ja primaarproduktiooni suurem tootlikus. (HELCOM, 2018)

Eutrofeerumine ehk ökosüsteemi orgaanilise ainega varustatuse suurenemine toitainete rikastamise kaudu on tingitud lämmastiku ja fosfori liigsest kättesaadavusest esmatootjatele (vetikad, sinivetikad, põhjaelustik ja makrotaimestik). Selle varajased tundemärgid on suurenenud primaarproduksioon, mis väljendub suurenenud klorofüll-a kontsentratsioonis veesambas ja/või põhjavetikate kasvus, samuti muutustes organismide ainevahetuses. Suurenenud primaarproduksioon võib kaasa tuua vee läbipaistvuse vähenemise ja orgaanilise materjali sadestumise suurenemise, mis omakorda suurendab hapnikutarbimist merepõhjas ja võib viia hapniku ammendumiseni. Need muutused võivad omakorda mõjutada erinevate liikide arvu ja toiduvõrgustiku vastastikmõju, kuna eutrofeerunud tingimustes kasu saavaid liike soositakse otseselt või elupaikade kvaliteedi ja toitumistingimustele avalduva mõju kaudu. (Cloern, 2001; HELCOM, 2018)

Orgaanilise aine suur vohamine toob endaga kaasa suurema lagunemise ning intensiivsema hapnikutarbimise. Seetõttu on põhjalähedamastes kihtides kiire tekkima hapnikupuudus e hüpoksia. (Pinckney et al., 2001)

Atlandi ookeani põhjaosa soolasem ja tihedam vesi voolab Taani väinades üle mitmete madalate sillide, et ventileerida vett allpool halokliini, seda protsessi juhivad meteoroloogilised meretaseme kõikumised (Gustafsson, Andersson, 2001). Tiheda soolase vee sissevool toob vee põhjakihtidesse uut hapnikuvarusid, kuid suurendab samal ajal kihistumist, luues suuremaid hüpoksilisi põhjaalasid (Conley et al., 2002)

Eelkõige on sügavamate vete ventilatsioon tingitud sündmustest, mis on seotud suure soolasisaldusega vee (>17) suurema sissevooluga, mida nimetatakse suurteks Läänemere sissevooludeks, mida on toimunud viimasel kolmel aastakümnel vähe (Kabel et al., 2012).

2.1.3 Hüpoksia Läänemeres

Hüpoksia tekib, kui hapnikutarbimine on põhjalähedamastes kihtides on suurem, kui hapniku lisandumine hapnikurikkamast veekogust, atmosfäärist ja fotosünteesi teel. Suur mõjutaja on ka füüsiline keskkond: sise- või aeglase veevahetusega veekogud, kuhu hapnikurikkam vesi ei jõua või veevahetus on aeglane. (Virtanen et al., 2019)

Inimtegevuse mõjutused on ka siinkohal suured, maakasutuse muutumise mõjul (põlluharimine väetistega) suureneb toitainete sissekanne ümbruskonna veekogudesse. Selle tagajärjel suureneb nendes veekogudes eutrofikatsioon ning toimub hapnikusisalduse vähenemine. (Rabalais et al., 2010)

Hetkel Läänemeres leviv hüpoksia on tekkinud kliimamuutuste ja eutrofikatsiooni koosmõjul, mille tulemusel on hüpoksia levik aastatel 1961-2000 olnud vahemikus 12 000 – 70 000 km², keskmiselt u 49 000 km² (Conley et al., 2009; Kabel et al., 2012).

2.2 Keskkonna redokstingimused

Mitmete suurte rannikualade põhjalähedastes veekihtides on tuvastatud madalaid lahustunud hapniku kontsentratsioone (Diaz ja Rosenberg, 2008; Breitburg et al., 2018). Lahustunud hapniku (O₂) kahanemise kvantifitseerimise lävesid on kirjanduses laialdaselt arutatud ning need on erinevad bioloogilistes ja sedimentoloogilistes uuringutes (Diaz ja Rosenberg, 1995; Levin et al., 2009; Naqvi et al., 2010). Hiljuti avaldatud settekeskkonna redokslävede ülevaade soovib klassifitseerimiseks neljaetapilist hapnikutaseme sisalduse vähenemise skeemi (tabel 1).

Tabel 1. Keskkonna redoksklassid (kohandatud Paul et al. (2023) järgi)

Redoksklassid	Lahustunud hapniku (O ₂) kontsentratsioon		Vesiniksulfiidi (H ₂ S) kontsentratsioon
	(mL L ⁻¹)	(µM)	(µM)
Oksiline	> 0.5–2	~60–90	0
Düsoksiline (“hüpoksiline”)	0.7–0.2	~15	0
Suboksiline	0	0	0
Euksiiniline	0	0	> 0 (~11 µM)

Rannikualadel toimuv hapniku vähenemise levik on tugevalt seotud inimese põhjustatud mittekliimatiliste (eutrofeerumine) ja kliimatiliste mõjudega (temperatuuri tõus), mis suurendavad orgaanilise aine tootmist ja lagundamist ning veemassi kihistumist (Diaz ja Rosenberg, 2008; Bindoff et al., 2019). Hapnikusisalduse vähenemine viib põhjaloomastiku arvukuse, mitmekesisuse ja biomassi vähenemiseni (Diaz ja Rosenberg, 1995).

Alates 1960. aastatest tehtud seire- ja uuringutöödega on ülemaailmselt tuvastatud umbes 700 hüpoksilist rannikuala ja veel 230 piirkonda, millel on oht hüpoksia tekkeks (Diaz et al., 2019). Võib arvata, et vähese seiremahu tõttu ületab hüpoksiliste rannikualade arv kindlasti 700-t (Altieri et al., 2017; Diaz et al., 2019). Kuigi mõningad piirkonnad näitavad hüpoksiast taastumise märke (Conley et al. 2009; Diaz et al., 2019) põhjustab madala hapnikutasemega alade levimise tempo tõsist mõju primaarproduksioonile, mereloomastikule ja biogeokeemilistele tsüklitele. Kõik eelnev muudab hapnikusisalduse vähenemise vees üheks kõige olulisemaks rannikuökosüsteemide muutuste põhjustajaks (Breitburg et al., 2018; Diaz et al. 2019; Bindoff et al., 2019). Hetkel pole hüpoksia ruumiline ja ajaline areng rannikuvetes hästi jälgitav, kuna keskkonnaseire on puudulik ja olemasolevaid andmeid on vähe (Gregoire et al., 2021).

Uued investeeringud ülemaailmsetesse (Global Ocean Oxygen Database ja Atlas GO2DAT) (Gregoire et al., 2021) ja Euroopa (EMODnet) merevaatlusvõrkudesse ja hapnikutingimuste andmebaasidesse, samuti ka biogeokeemilistest protsessidest parem arusaamine, aitavad hõlbustada rannikumerede hüpoksia vähendamise strateegiate väljatöötamist (Rabalais et al., 2010; Breitburg et al., 2018).

Lisaks otsesele lahustunud hapniku mõõtmisele, saab hapnikutaseme vähenemist tuvastada redoks-tundlike jälgelementide, näiteks molübdeeni (Mo) (Manheim, 1961; Curtis, 1966) ja uraani (U) (Koczy, 1957) hulgast merepõhja setetes. Molübdeeni ja uraani on kasutatud hapnikusisalduse vähenemise rekonstrueerimiseks kuni mitme miljoni aasta vanustes settekeskkondades (Algeo ja Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2012; Jilbert ja Slomp, 2013).

2.3 Molübdeeni geokeemia ja käitumine merekeskkonnas

Molübdeen esineb merevees lahustunud molübdaadina MoO_4^{2-} ; Mo(VI) keskmise kontsentratsiooniga 110 nM (Bertine ja Turekian, 1973). Molübdaadi viibeaeg ookeanis on u 440 tuhat aastat (Miller et al., 2011). Hapnikurikastes tingimustes on Mo(VI)-l madal afiinsus veesambas teiste komponentide suhtes, välja arvatud raua (Fe)- ja mangaani (Mn) (oksü)(hüdro)oksiididega, millele molübdeen võib adsorbeeruda (Bertine ja Turekian, 1973). Fe- ja Mn (oksü)(hüdr)oksiidid on võimelised molübdeeni tõhusalt veest sette pinnale juhtima (Wagner et al., 2017) MoO_4^{2-} vabaneb tagasi ümbritsevasse poorivette, kui Fe- ja Mn

(oksü)(hüdr)oksiidid lahustuvad redutseerivates tingimustes (Algeo ja Maynard, 2004; Helz ja Vorliceck, 2019).

2.4 Uraani geokeemia ja käitumine merekeskkonnas

Uraan esineb merevees lahustunud uranüülina (UO_2^{2+} ; UVI), mille keskmine merevee kontsentratsioon on 13 nM ja keskmine viibeaeg ookeanis 520 tuhat aastat (Dunk et al., 2002). Hapnikurikastes tingimustes moodustab uranüül koos karbonaadiga vähereageerivaid uranüülkomplekse $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (Klinkhammer ja Palmer, 1991).

Erinevalt molübdeenist pärineb autigeenne uraan sette- ja veekihi vahelisest tsoonist, olenemata vee põhjakihtide redoksseisundist (Algeo ja Maynard, 2004) või pinnavees moodustunud mittelitogeense uraani (PNU) settimisest (Zheng et al., 2002). Hapnikuvaese veesamba all olevates setetes võib PNU moodustada olulise osa kogu uraani kogusest, samas kui hapnikurikka vee all olevates setetes on PNU fraktsioon tühine (Zheng et al., 2002)

Püsiv uraani eraldumine nõuab aga redutseerivaid tingimusi, et muuta lahustuv ja mittereaktiivne U^{VI} lahustumatuks ja reaktiivseks uraniniidiks (Klinkhammer ja Palmer, 1991)

Setetes esineb uraan stabiilse kristalliinse uraniniidina või labiilse monomeerse „mitteuraniniidina“ mis tavaliselt seob end orgaaniliste ainete ja orgaanilise süsinikkatega savidega. Oma labiilse mineraalstruktuuri tõttu on monomeersel UIV-l kalduvus oksüdeeruda lahustunud oksüdeerijate (nt O_2) või tahkete ainete, nt Fe- ja Mn(oksü)(hüdr)oksiidide mõjul (Wang, 2013) ja remobiliseeruda UVI-na (Alessi et al., 2012) ja seejärel difundeerub ülespoole veesambasse või allapoole settesse (Morford et al., 2009).

3. Materjalid ja metoodika

Antud uurimistöös kasutati merepõhja setteläbilõigete proove, mis oli varsemalt kogutud kolme Eesti Geoloogiateenistuse meregeoloogiliste ekspeditsioonide käigus, projektide 17065 „Merepõhja setete keskkonnaseisundi hindamise ja metoodika arendamine ja rakendamine“ (2020-2022) ja RE.4.07.22-0016 „Eesti Läänemere ava osa põhjasetete keskkonnaseisundi hindamise metoodika rakendamine ja alusandmete kogumine“ (2022-2024) raames.

Proovivõtt toimus Tallinna Tehnikaülikooli uurimislaevaga Salme, kasutades GEMAX-tüüpi pehmete põhjasetete settepuuri. Proovid koguti Soome lahe suudmest, Liivi lahest, Suurest väinast, Väinamerest ning Läänemere avaosa kahest jaamast vastavalt Saaremaast ja Hiiumaast läänes. (Joonis 3, tabel 2).

Soome lahe suudmest valitud jaamade asukoht põhines varasemal põhjasetete uurimisel SedGoF projekti raames (Suuroja et al., 2016). Liivi lahe jaamade piirkond valiti eelnevalt publitseeritud uuringute põhjal (Tsyrlunikov et al., 2012) tänapäevaste setete akumulatsiooni alal. Aasta 2022 ekspeditsiooniga koguti varasemalt vähe uuritud Läänemere avaosa põhjasetet proove, Eesti mereala sügavaimatest piirkondadest. Projekte kaasrahastas Keskkonna-investeeringute Keskus. Ekspeditsioonid toimusid 14.-16.09.2020, 05.-07.07.2021 ja 11.-13.09.2022. Jaamadest kogutud setteläbilõiked viilutati uurimislaeval kohe pärast proovivõttu 1 cm kaupa ja jagati alamproovideks. Setteproove hoiti külmas Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna sedimentoloogia laboris.

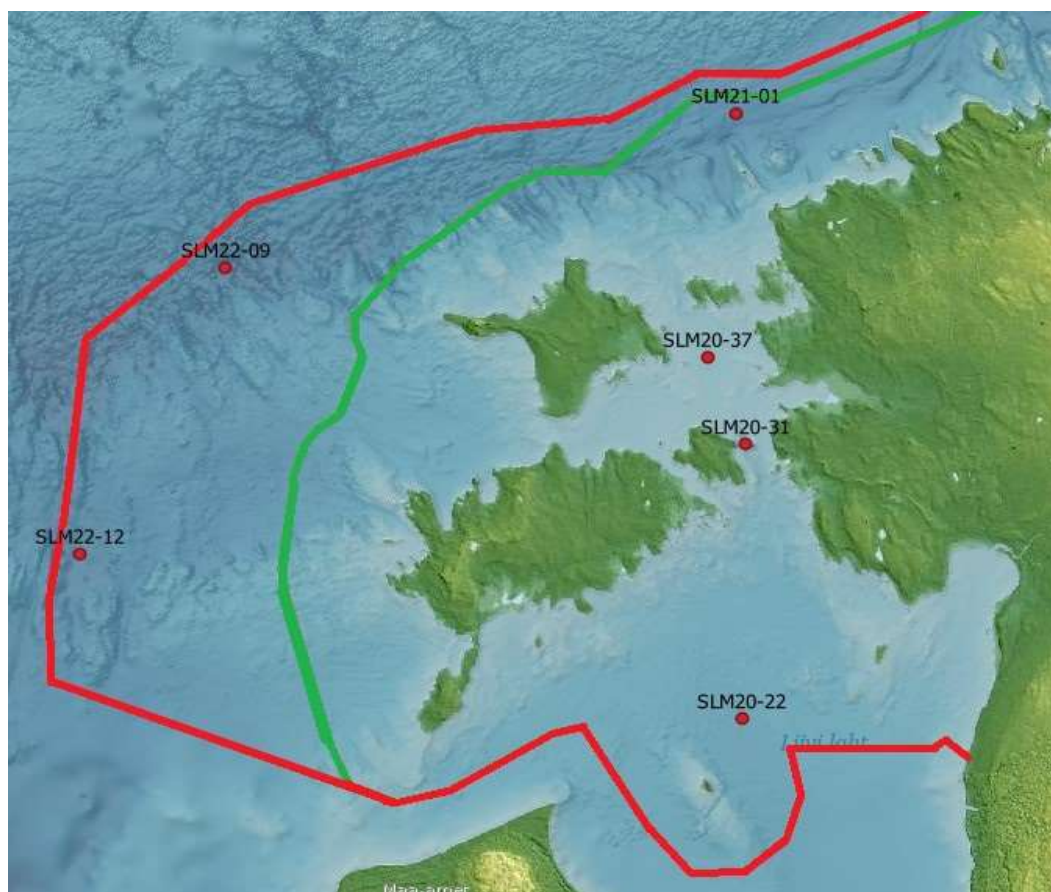
Tabel 2. Proovivõtujaamade asukohad (L-EST97 (EPSG:3301)).

Piirkond	Jaam	X-koordinaat	Y-koordinaat	Vee sügavus	Sette läbilõike paksus
Läänemere avaosa- Saaremaa	SLM22-12	6469857	295242	154 m	52 cm
Läänemere avaosa- Hiiumaa	SLM22-09	6547484	332382	174 m	49 cm
Suur väin	SLM20-31	6499563	464835	23,4 m	11 cm
Väinameri	SLM20-37	6523196	455109	8,4 m	13 cm
Liivi laht	SLM20-22	6425147	463831	41,7 m	20 cm
Soome lahe suue – Osmussaar	SLM21-01	6589387	462375	99,3 m	35 cm

Proovidel mõõdeti veesisaldused, mille jaoks hoiti proove 24 tundi ahjus 105°C juures. Kõikidest jaamadest saadud proovide keemilise koostise mõõtmiseks kasutati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna induktiivsidestatud plasma massispektromeetrit (ICP-MS).

Proovid Suure väina, Väinamere, Liivi lahe ning Soome lahe suudme jaamadest (SLM20-31; SLM20-37; SLM20-22 ja SLM21-01) oli varasemalt analüüsitud põhielementide suhtes lahustades 0,2 g proovi 8 ml Aqua Regia (3:1 HCl:HNO₃) lahuses (Ausmeel, 2022; Liira et al., 2022).

Käesoleva uurimustöö jaoks täiendati olemas olevaid andmeid kahe Läänemere avaosast Eesti mereala jaama proovidega (SLM22-12; SLM22-09). Proovid valmistati ette jahvatades uhmriga eelnevalt ahjus kuivanud proovid. Setteproovide põhielementide analüüsiks lahustati ligikaudu 0,2 g proovi 8 ml soolhappe (HCl) lahuses, kasutades selleks mikrolainemineralisaatorit Anton Paar Multiwave Pro rootoriga 24HVT80. Lahustamise kvaliteedikontrolliks kasutati SRM (NIST) 2711a (Montana II soil) referentsstandardit. Mikrolainetöötuse järel lahjendati proove 100 korda, kasutades selleks 2% HNO₃ lahust. Proovide analüüsid teostati kasutades Agilent 8800 ICP-MS massispektromeetrit.



Joonis 3. Proovivõtujaamade asukohad. Punase joonega on tähistatud Eesti majandusvööndi piir, rohelise joonega on märgitud Eesti territoriaalmere piir (aluskaardid Maa-amet ja Baltic Sea Bathymetry Database).

4. Tulemused ja arutelu

Paljud jälgelemendid on tuvastatavad detriitsetes setetes (Wignall ja Myers, 1988), seetõttu saab ainult detriitsetes fraktsioonides (autigeensetes rikastumises) taastada settimise ajal valitsenud redoksseisundit ning saada teavet rikastumise kohta. Kolm laialdaselt aktsepteeritud meetodit autigeensete rikastunud jälgmetallide hindamiseks on:

- 1) Jälgelemendi ja alumiiniumi suhe – TM/Al-suhe (Bennet ja Canfield, 2020)
- 2) Jälgelemendi rikastuskordaja – TM-EF (Calvert ja Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2004)
- 3) Üleliigsete jälgelementide sisaldus – (TM_{XS}) (Scholz, 2013; Jokinen et al., 2020)

TM/Al suhte arvutamiseks kasutatakse valemit

TM_{rikastuskordaja} = Jälgelemendi kontsentratsioon / Alumiiniumi kontsentratsioon

kus jälgelemendi rikastuskordaja saamiseks jagatakse jälgelemendi kontsentratsioon alumiiniumi kontsentratsiooniga (Bennet ja Canfield, 2020).

Üleliigsete jälgelementide sisaldust arvutatakse valemiga

$$\mathbf{TM_{XS} = M_{proof} - M_{BG}/Al_{BG} \times Al_{proof},}$$

Kus M_{proof} on mõõdetud molübdeeni või uraani sisaldus, Al_{proof} on mõõdetud alumiiniumi sisaldus ja M_{BG}/Al_{BG} näitab molübdeeni või uraani autiogeenset tausta. (Jokinen et al., 2020)

Normaliseerimiseks kasutatakse peamiselt kahte „keskmist kiltkivimit“: *Post-Archean Australian shale* (PAAS) (Taylor ja McLennan, 1995) ja *upper continental crust* (UCC) (McLennan, 2001; Rudnick ja Gao, 2014)

Antud töös kasutati UCC väärtusi, et tuvastada erinevusi settimis-redokskeskkondade vahel nende jälgelementide rikastumise järgi. (Paul et al., 2023)

Esmalt normaliseeriti molübdeeni ja uraani sisaldused alumiinisumi suhtes, et eristada autigeenset rikastumist kohalike setete taustast. Seejärel jagati proovide Mo/Al ja U/Al suhted UCC suhtega, et arvutada molübdeeni ja uraani rikastuskordajad. (Calvert ja Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2004)

$$TM-EF = (TM/Al)_{\text{proov}} / (TM/Al)_{\text{referents}}$$

TM_{proov} on mõõdetud molübdeeni või uraani sisaldus, Al_{proov} on mõõdetud alumiiniumi sisaldus ja $TM/Al_{\text{referents}}$ esindab molübdeeni ja uraani globaalset UCC suhet alumiiniumi suhtes (Paul et al., 2023)

Referentsväärtusteks on kasutatud (Tribovillard et al. 2006) töös antud tulemusi kus leiti, et UCC väärtused on alumiiniumil 80 400 µg/g, molübdeenil 1,5 µg/g ja uraanil 2,8 µg/g. Molübdeeni ja uraani rikastuskordajate tulemused on toodud lisades 1-6.

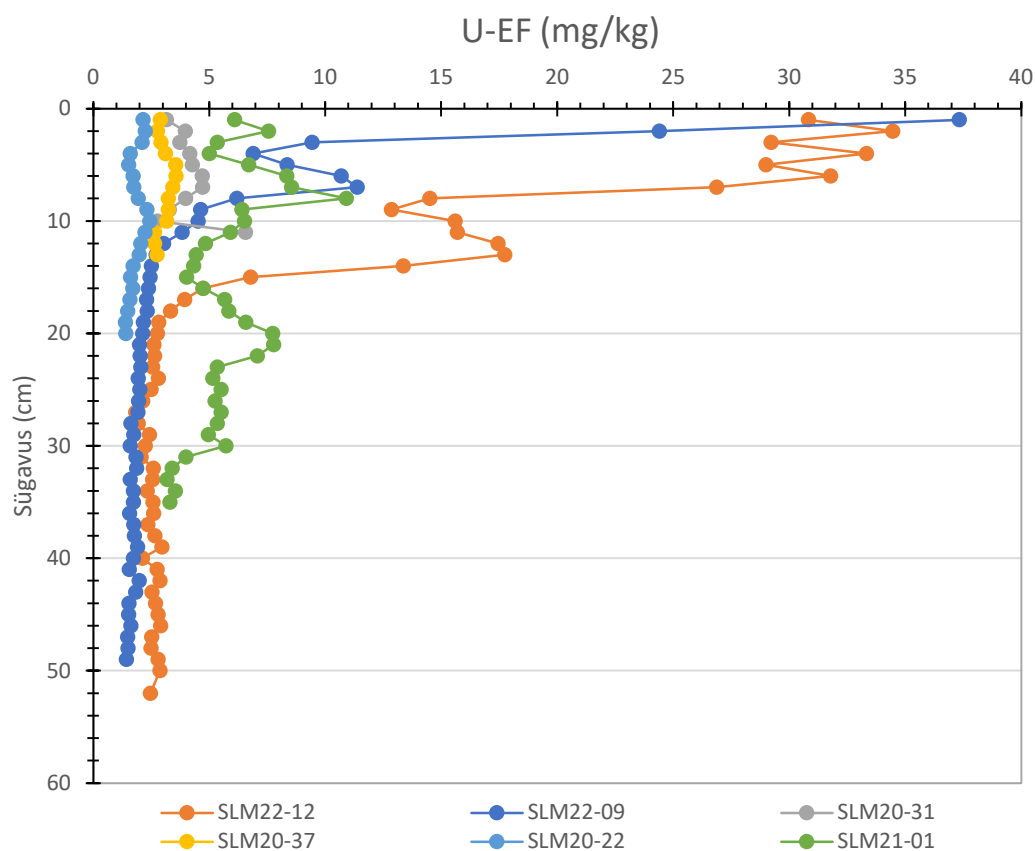
4.1 Uraani rikastuskordajad

Proovivõtujaamadest saadud proovide uraani rikastuskordajate tulemused ning varieeruvus on välja toodud joonisel 4 ja joonisel 5. SLM22-12 kogutud setteläbilõige oli paksusega 52 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 51 proovi vahemikus 0 – 52 cm. Tulemused jäid vahemikku 1,83 – 34,47 mg/kg. Kõige kõrgemad tulemused olid sügavusvahemikus 0 – 7cm. Seejärel kõikus 8 – 14 cm peal 13,36 – 17,73 ning seejärel langes settes molübdeeni sisaldus ja alates 17 cm-st stabiliseerus ning varieerus 1,83 – 3,94 mg/kg vahel. Kõrged tulemused setteläbilõike ülemises osas võivad viidata sealsele hapnikuvaesele keskkonnale.

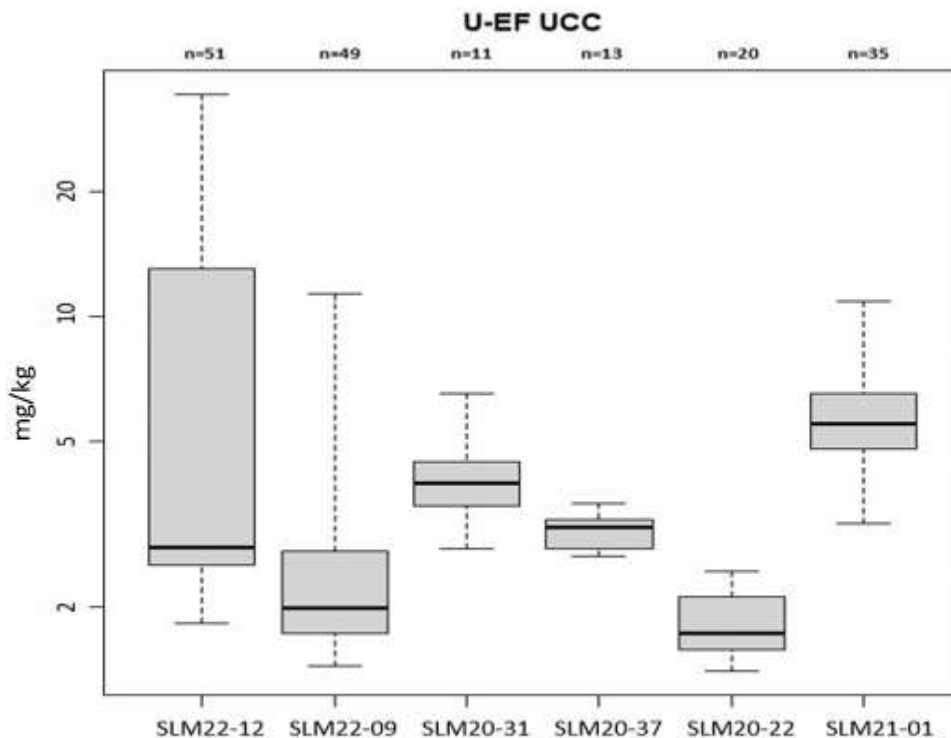
Proovivõtujaamast SLM22-09 kogutud setteläbilõige oli paksusega 49 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 49 proovi vahemikus 0-49 cm. Tulemused jäid vahemikku 1,44 – 37,33 mg/kg. Sarnaselt proovivõtujaamale SLM22-12 olid kõige kõrgemad tulemused setteläbilõike ülemises osas (0-2 cm), mis samuti viitavad sealsetele hapnikuvaesetele tingimustele. Proovivõtutulemused viitavad, et varasemalt on proovivõtujaamas olnud stabiilsed tingimused, kuid hiljuti on toimunud uraani rikastuskordaja järsk tõus.

Proovivõtujaamast SLM20-31 kogutud setteläbilõige oli paksusega 11 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 11 proovi vahemikus 0 – 11 cm. Tulemused jäid vahemikku 2,77 – 6,56 mg/kg. Proovivõtujaamast SLM20-37 kogutud setteläbilõige oli paksusega 13 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 13 proovi vahemikus 0 – 13 cm. Tulemused jäid vahemikku 2,65 – 3,57 mg/kg. Seega varieerusid mõlemas proovivõtujaamas tulemused vähe ning keskkonnatingimused proovivõtujaamades on olnud stabiilsed. Proovivõtujaamast SLM20-22 kogutud setteläbilõige oli paksusega 20 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 20 proovi vahemikus 0 – 20 cm. Tulemused varieerusid vähe ning jäid vahemikku 1,40 – 2,44 mg/kg, seetõttu võib väita, et selles proovivõtujaamas on keskkonnatingimused olnud samuti stabiilsed.

Proovivõtujaamast SLM21-01 kogutud setteläbilõige oli paksusega 35 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 35 proovi vahemikus 0 – 35 cm. Tulemused jäid vahemikku 3,18 – 10,91 mg/kg ja kõige suurem uraanirikastuskordaja oli 8 cm sügavusel, mis võib viidata juba varem esinenud hapnikuvaestele tingimustele proovivõtujaamas.



Joonis 4. Uraani rikastuskordajate (mg/kg) tulemused proovivõtujaamades



Joonis 5. Uraani rikastuskordajate (mg/kg) tulemuste varieeruvus proovivõtujaamades

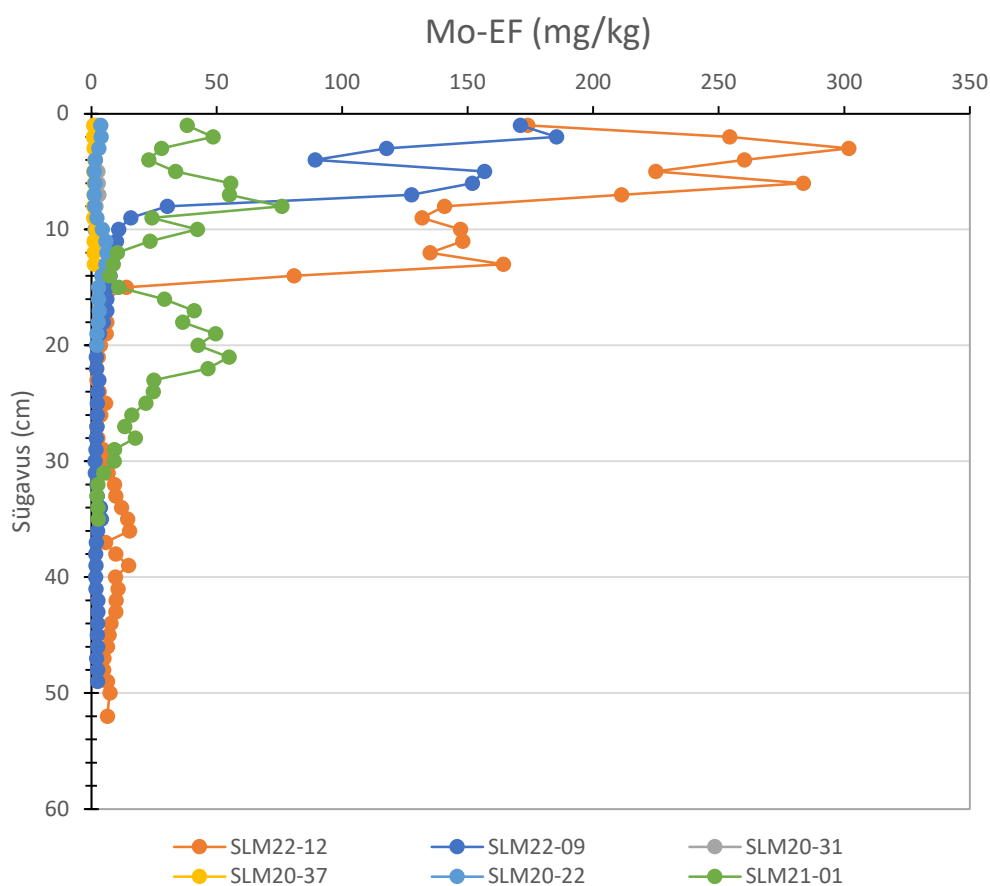
4.2 Molübdeeni rikastuskordajad

Proovivõtujaamadest saadud proovide molübdeeni rikastuskordajate tulemused ning varieeruvus on välja toodud joonisel 6 ja joonisel 7. Proovivõtujaamast SLM22-12 kogutud setteläbilõike oli paksusega 52 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 51 proovi vahemikus 0 – 52 cm. Tulemuseid jäid vahemikku 2,07 – 301,76 mg/kg. Sarnaselt uraani rikastuskordaja tulemustele proovivõtujaamas SLM22-12 olid kõige kõrgemad tulemused olid setteläbilõike ülemises kihis, sügavusvahemikus 0 – 14 cm. See viitab samuti hapnikuvaesele keskkonnale proovivõtujaamas. Seejärel langes settes molübdeeni sisaldus ja vahemikus 15 – 52 cm kõikus molübdeeni rikastuskordaja 2,07 – 15,19 mg/kg vahel.

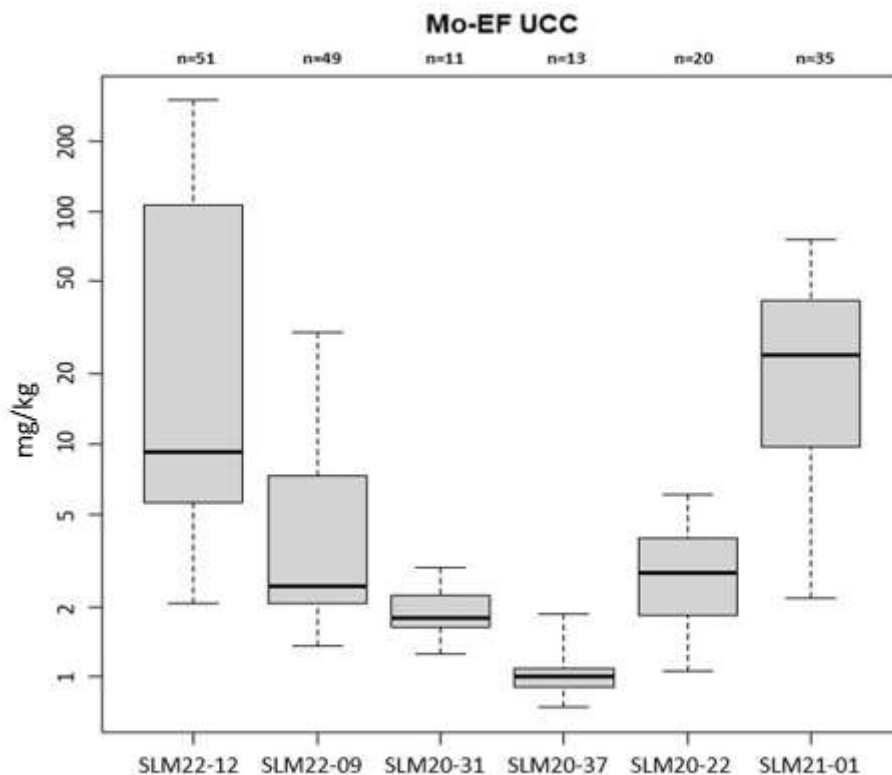
Proovivõtujaamast SLM22-09 kogutud setteläbilõike oli paksusega 49 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 49 proovi vahemikus 0 – 49 cm. Tulemuseid jäid vahemikku 1,35 – 185,34 mg/kg. Kõige kõrgemad tulemused olid sügavusvahemikus 0 – 7 cm, mis sarnaselt uraani rikastuskordaja tulemustele näitab, et proovivõtujaamas võivad olla hapnikuvaesed tingimused. Vahemikus 8 – 49 cm kõikus molübdeeni rikastuskordaja 1,35 – 30,16 mg/kg.

Proovivõtujaamast SLM20-31 kogutud setteläbilõige oli paksusega 11 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 11 proovi vahemikus 0 – 11 cm. Tulemused jäid vahemikku 1,25 – 2,93 mg/kg. Proovivõtujaamast SLM20-37 kogutud setteläbilõige oli paksusega 13 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 13 proovi vahemikus 0 – 13 cm. Selles jamas olid kõikidest jaamadest väikseimad molübdeeni rikastuskordajad jäädes vahemikku 0,74 – 1,85 mg/kg. Proovivõtujaamast SLM20-22 kogutud setteläbilõige oli paksusega 20 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 20 proovi vahemikus 0 – 20 cm. Tulemused jäid vahemikku 1,06 – 6,08 mg/kg. Kõige kõrgemad tulemused olid 10 – 14 cm vahel. Nende jaamade madalad ja stabiilsed tulemused viitavad ka stabiilsetele keskkonnatingimustele.

Proovivõtujaamast SLM21-01 kogutud setteläbilõige oli paksusega 35 cm. Setteläbilõikest analüüsiti 35 proovi vahemikus 0 – 35 cm, tulemused jäid vahemikku 2,17 – 55,51 mg/kg. Proovivõtujaamas olid kõige madalamad tulemused vahemikus 12 – 15cm. Kõrgeimad tulemused 0 – 11 cm ja 16 – 28 cm. See näitab, et hapnikuvaesed tingimused võivad olla juba varem esinenud.



Joonis 6. Molübdeeni rikastuskordajate (mg/kg) tulemused proovivõtujaamades



Joonis 7. Molüdeeni rikastuskordajate (mg/kg) tulemuste varieeruvus proovivõtujaamades

4.3 Redoksklasside määramine

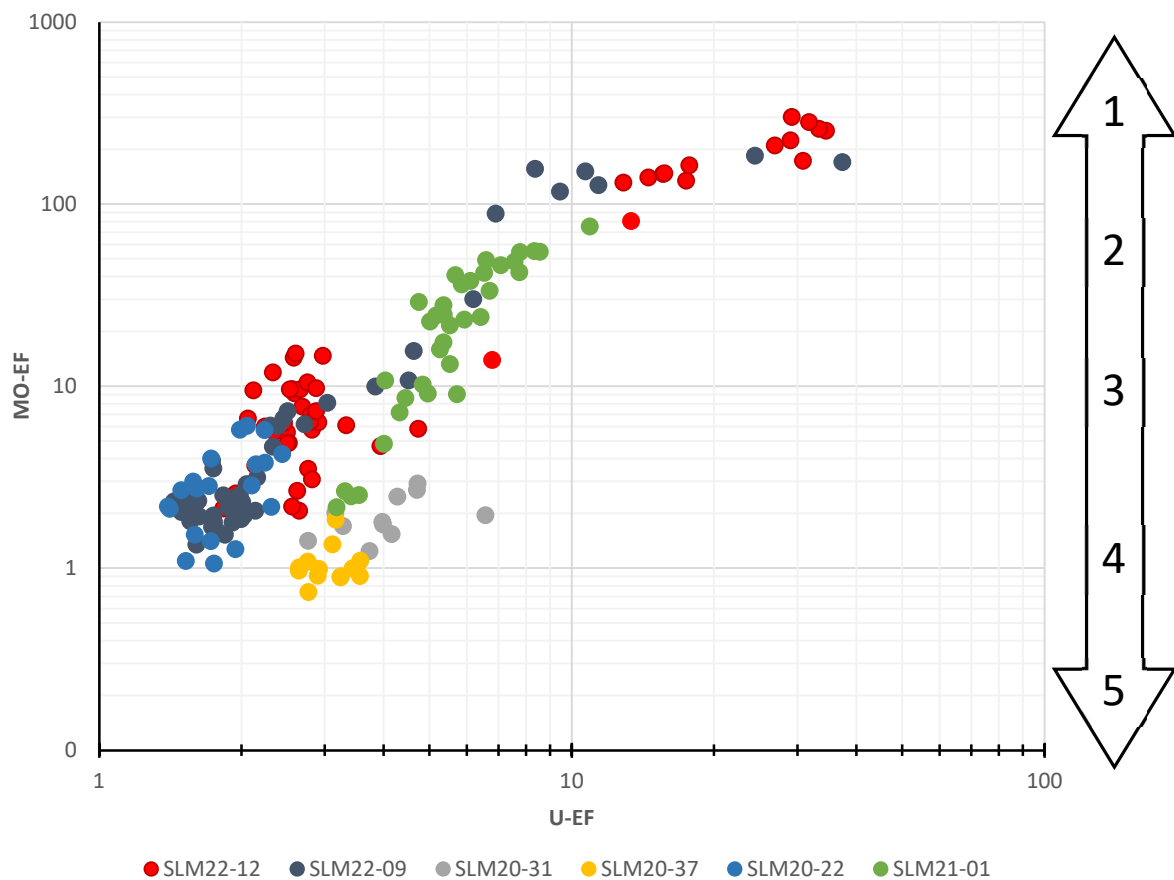
Tulemuste analüüsiks jaotati uurimiskohtade tulemused viite redoksklassi. Redoksklassid põhinevad Paul et al. (2023) settekeskkondade redoksklasside klassifikatsioonile.

Klassid jaotusid järgnevalt:

- 1) püsivalt euksiiniline (redoksklass 1);
- 2) (eba)regulaarselt euksiiniline (redoksklass 2);
- 3) (eba)regulaarselt suboksiline (redoksklass 3);
- 4) (eba)regulaarselt düsoksiline (redoksklass 4);
- 5) püsivalt oksiline (redoksklass 5).

Proovivõtujaamades redoksklassidesse jaotamiseks ja parema võrreldavuse huvides, kasutati Paul et al. (2023) mudelit. Tabel 3 ja joonis 8 näitavad, kuidas on jaotatud töös kasutatud proovivõtujaamades tulemused redoksklassidesse.

Redoksklassi 5 paigutub proovivõetupunkt SLM20-37, seega on Väinameres püsivalt oksiline keskkond. Redoksklassi 4 paigutub proovivõetupunkt SLM20-22, ning sellest tulenevalt võib pidada Liivi lahte (eba)regulaarselt düsoksiliseks. Redoksklassi 3 ei paigutu ühtegi proovivõetupunkti. Redoksklassi 2 kuulub proovivõetupunkt SLM21-01 Soome lahe suudmes Osmussaarest põhjas. Seal valitsev keskkond on (eba)regulaarselt euksiiniline. Püsivalt euksiinilisse keskkonda paigutuvad punktid SLM22-12 ja SLM22-09, mis mõlemad asuvad Läänemere avaosas, vastavalt Saaremaast ja Hiiumaast ida suunal.

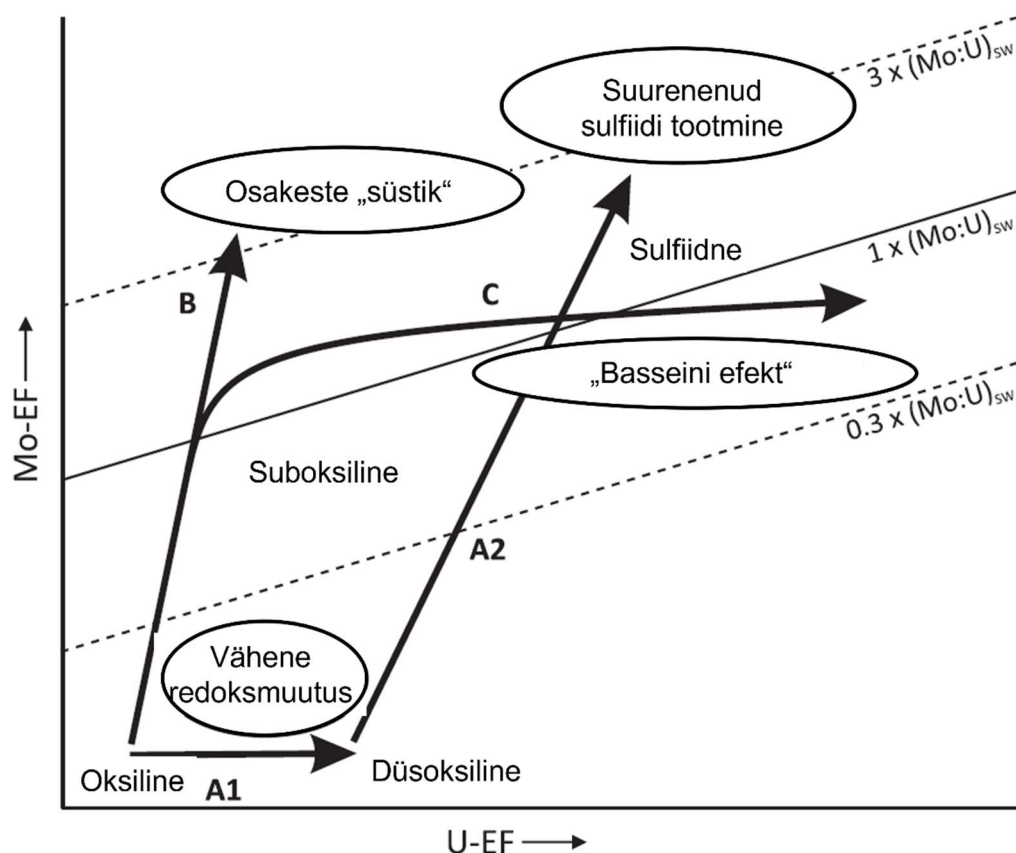


Joonis 8. Proovivõetajaamade jaotus redoksklassidesse.

Tabel 3. Proovivõetajaamade jaotused redoksklassidesse

	Redoksklass	Vastav O ₂ (mL L ⁻¹)
SLM22-12	1	0
SLM22-09	1	0
SLM20-31	4	0.7–0.2
SLM20-37	5	> 0.5–2
SLM20-22	4	0.7–0.2
SLM21-01	2	0

Algeo ja Tribovillard (2009) eristasid kolme peamist kontrolli, mis mõjutavad Mo ja U suhtelist rikastumist setetes: (A) bentose redoksvariatsioonid (keskmised põhjalähedase vee redokstingimused ja varieeruvuse aste), (B) tahkete osakeste Fe/Mn oksü(hüdro)oksiidi „süstiku” töö ja (C) veemassi keemia muutused, mis on seotud veemassi vahetuse piiratusega („basseini efekt“) (joonis 9).



Joonis 9. Mo-EF ja U-EF kovariatsioonimustrid, modifitseeritud Algeo ja Tribovillard (2009) ning Paul et al., 2023 järgi.

Nelja musta noolega (A1, A2, B ja C) on tähistatud joonisel 9 peamised rikastumise protsesse. Vastavalt kontseptuaalsele mudelile (Paul et al., 2023) kajastuvad väiksemad põhjavee oksüdatsiooni varieeruvused (A1) esmalt uraani rikastumiskordajas (U-EF), hiljem, suurenenud orgaanilise aine lagunemine ja sulfiidi vabanemine poorivette toovad kaasa nii molübdeeni rikastumiskordaja (Mo-EF) kui ka U-EF-i suurenemise, mis omakorda viib järsu Mo-EF vs U-EF gradienti suurenemiseni (A2). Protsessid B ja C mõjutavad peamiselt Mo-EF-

i. Osakeste „süstik“ transpordiks nimetatud protsess (protsess B), kus Fe/Mn (oksü)(hüdro)oksiidide osakesete abil võib suurendada molübdeeni transporti veesambast settevee piirini, soodustades Mo-EF-i suurenemist U-EF-i suhtes isegi kergelt redutseerivates süsteemides. Tugevalt sulfiidsetes ja (pool)piiratud basseinides võib molübdeeni sidumist settesse piirata kaks tegurit: 1) ebapiisav veeressurss basseinis ja kiirendatud molübdeeni eemaldamine geokeemiliste lülitiga (nn. „basseini reservuaari efekt“, Algeo, 2004, Algeo ja Lyons, 2006) ning 2) tasakaal raudmolübdeeni sulfiidide kontsentratsioonidel kõrge sulfiidi kontsentratsiooniga (Helz, 2021). Mõlemad mõjud võivad piirata maksimaalselt saavutatavat Mo-EF-i, samal ajal kui U-EF-id jätkavad tõusu.

Soome lahe suudme, Osmussaare jaamas (SLM21-01) on jälgitav Mo ja U rikastuskordajate võrdeline suurenemine (joonis 8, lisa 6), mis viitab A2 protsessile (joonis 9), ehk Soome lahe piirkonna sulfiidsele keskkonnale, kus siiski ei esine molübdeeni sidumist piiravaid tegureid. Väinamere ja Suure väina jaamdes SLM20-37 ja SLM20-31 on täheldatav Mo rikastuskordaja vähesem muutlikus (joonis 8) võrreldes U rikastuskordajaga (joonis 8, lisa 3,4) mis viitab vähesele redoksmuutlikusele põhjalähedases vees (joonis 9).

Liivi lahe jaama (SLM20-22) proovide Mo ja U rikastuskordajate analüüsil ilmnes, et läbi kogu läbilõike U-EF varieerus suhteliselt vähe jäädes 1,40 ja 2,44 vahele (joonis 4, 5; Lisa 5). Samal ajal kui Mo-EF varieerus oluliselt suuremates piirides jäädes 1,10 ja 6,08 vahele (joonis 6, 7; Lisa 5). Selline Mo eelistatud rikastumine U suhtes võib viidata täiendavale Mo transpordimehhanismile mereveest settesse. Näiteks osakeste nn. „süstik“ transport Fe/Mn (oksü)(hüdro)oksiidide abil (protsess B joonis 9) võib antud juhul olla tõenäoline, sest Liivi laht on tuntud laia Fe-Mn konkretsioonid leviku poolest (Baturin ja Dubinchuk, 2009; Ojap, 2021).

Huvitav on, et Läänemere avaosa jaamad SLM22-09 ning SLM22-12 (vastavalt Hiiumaast ning Saaremaast läänes), mis mõlemad on klassifitseeritavad redoksklassi 1 (joonis 8, tabel 3), näitavad erinevat Mo ja U rikastumise protsesse. Kui Saaremast läänes olevas avamere jaamas (SLM22-12) toimub võrdeline Mo ja U rikastuskordajate suurenemine (joonis 8, lisa 1), mis viitab sulfiidsele keskkonnale, kus suurenenud orgaanilise aine lagunemine ja sulfiidi vabanemine poorivette toovad kaasa nii molübdeeni rikastumiskordaja (Mo-EF) kui ka U-EF-i järsu suurenemise (protsess A2, joonis 9). Siis avamere jaamas SLM22-09 (Hiiumaast läänes) toimub Mo-EF ning U-EF võrdeline suurenemine kuni U-EF väärtuseni ca 11, millest alates

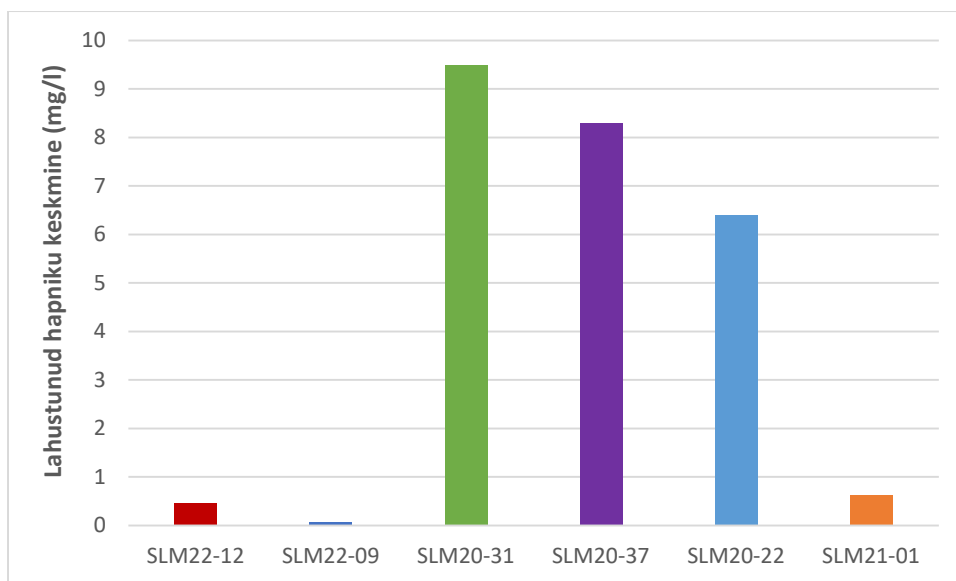
U-EF kasvab oluliselt kiiremini võrrelduna Mo-EF (joonis 8, lisa 2). See tulemus viitab antud jaamas tugevalt sulfiidsele keskkonnale ning piiratud Mo sidumisele settesse. Mis võib olla põhjustatud kas vähesest Mo juurdekandest piirkonda (nn. „basseini reservuaari efekt“), ja/või tasakaal raudmolübdeeni sulfiidide kontsentratsioonidel kõrge sulfiidi kontsentratsiooniga (Algeo, 2004; Algeo ja Lyons, 2006; Helz, 2021).

Antud uurimustöös leitud Mo ja U rikastuskordajate (joonis 5, joonis 7) analüüs viitab, et U rikastuskordajate tulemuste varieeruvus piirkondade vahel on oluliselt väiksem võrrelduna Mo-EF väärtustega samadest piirkondadest. Veelgi enam U-EF andmed näitavad Väinamere ning Suure väina piirkonnas väärtusi mis on samas vahemikus Osmussaare piirkonna jaamaga ning ületavad oluliselt Läänemere avaosa jaamade väärtusi.

Sarnast anomaaliat näitas ka Paul et al., 2023 tulemused. Neid tulemusi kinnitab ka käesolev uurimustöö, et merepõhja setete redoksklasside määramisel on U-EF vähem sobilikum parameeter kui Mo-EF. See võib olla seotud U rikastumiskordaja vähemale tundlikkusele väiksematele muutustele keskkonna redokstingimustes (Paul et al., 2023).

Lisaks on keskkonnaseire infosüsteemi (KESE) andmebaasist võrdluseks võetud proovivõtupunktide läheduses asuvatest punktidest varasemalt võetud lahustunud hapniku proovid võimalikult ligilähedastest sügavustest. (lisa 7)

Jooniselt 9. on nähtav, et võrreldes molübdeeni ja uraani rikastuskordajate tulemusi hapnikusisaldustega KESE andmebaasist selgub, et kõrgemate rikastuskordajatega proovivõtupunktides on lahustunud hapnik märgatavalt madalam, mis viitab hapnikuvaestele keskkondadele proovivõtujaamades SLM22-12, SLM22-09 ja SLM21-01. Proovivõtujaamades SLM20-31, SLM20-37 ja SLM20-22, kus proovides esinesid madalamad rikastuskordajad on allolevalt jooniselt näha, et lahustunud hapnik on kõrgem ja seega on proovivõtujaamades hapnikurikkamad keskkonnad. Sellest tulenevalt on võimalik uraani ja molübdeeni rikastuskordajate abil tuvastada hapnikuvaeseid keskkondi ja selle abil kirjeldada varasemalt esinenud redokskeskkondi.



Joonis 9. Põhjalähdase merevee lahustunud hapniku sisaldused proovivõtujaamades (KESE andmed).

5. Kokkuvõte ja järeldused

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti varasemalt Eesti merealalt erinevate proovivõtujaamade põhjasetetest kogutud proovidest uraani ja molübdeeni sisaldusi, eesmärgiga leida seoseid olemasolevate mõõdetud lahustunud hapnikusisalduse andmetega ja kirjeldada nende piirkondade merepõhja redokstingimusi. Uurimistöös kasutati merepõhja setete proove, mis olid varasemalt kogutud kolme Eesti Geoloogiateenistuse meregeoloogiliste ekspeditsioonide käigus. Proovidel mõõdeti veesisaldused, mille jaoks hoiti proove 24 tundi ahjus 105°C juures. Kõikidest jaamadest saadud proovide keemilise koostise mõõtmiseks kasutati induktiivsidestatud plasma massispektromeetrit (ICP-MS). Seejärel arvutati mõlemal elemendil looduslikust foonist eristamiseks redokskordajad.

Saadud andmetest koostati Paul et al. (2023) töö eeskujul graafik jaotamaks proovivõtujaamade tulemused redoksklassidesse järgnevalt: Redoksklassi 5 paigutub proovivõtupunkt SLM20-37, seega on Väinameres püsivalt oksiline keskkond. Redoksklassi 4 paigutub proovivõtupunkt SLM20-22, ning sellest tulenevalt võib pidada Liivi lahte (eba)regulaarselt düsoksiliseks. Redoksklassi 3 ei paigutu ühtegi proovivõtupunkti. Redoksklassi 2 kuulub proovivõtupunkt SLM21-01 Soome lahe suudmes Osmussaarest põhjas. Seal valitsev keskkond on (eba)regulaarselt euksiiniline. Püsivalt euksiinilisse keskkonda paigutuvad punktid SLM22-12 ja SLM22-09, mis mõlemad asuvad Läänemere avaosas, vastavalt Saaremaast ja Hiiumaast ida suunal.

Kovariatsioonimustrite analüüsist selgus, et Osmussaare jaamas (SLM21-01) Soome lahe suudmes on jälgitav uraani (U) ja molübdeeni (Mo) rikastuskordajate võrdeline suurenemine, mis viitab sulfiidsele keskkonnale piirkonnas. Selles keskkonnas ei esine aga tegureid, mis piiraksid molübdeeni sidumist setetesse. Väinamere ja Suure väina jaamades (SLM20-37 ja SLM20-31) on täheldatav väiksem muutlikkus molübdeeni rikastuskordajas võrreldes uraani rikastuskordajaga, mis viitab väiksemale redoksmuutlikkusele lähedal asuvas vees. Liivi lahe jaama (SLM20-22) proovide analüüs näitas, et uraani rikastuskordaja varieerus läbilõikes suhteliselt vähe, samas kui molübdeeni rikastuskordaja varieerus oluliselt suuremates piirides. Selline eelistatud molübdeeni rikastumine uraani suhtes võib viidata täiendavale transpordimehhanismile mereveest settesse, näiteks osakeste transportimisele Fe/Mn (oksü)(hüdro)oksiidide abil.

Samas Läänemere avaosa jaamades (SLM22-09 ja SLM22-12) esines erinevaid molübdeeni ja uraani rikastumise protsesse. Ühes jaamas (SLM22-12) toimus võrdeline rikastumine, mis viitab sulfiidsele keskkonnale, samas kui teises jaamas (SLM22-09) oli uraani rikastuskordaja järsu kasvu järel suurem erinevus molübdeeni rikastuskordajaga, mis viitab sulfiidsele keskkonnale ja piiratud molübdeeni sidumisele settesse.

Rikastuskordajate analüüsi tulemused näitavad, et uraani (U) rikastuskordaja väärtused on piirkonniti vähem varieeruvad võrreldes molübdeeni (Mo) rikastuskordaja väärtustega. Uraani rikastuskordaja tulemused Väinamere ja Suure väina piirkonnas on sarnased Osmussaare piirkonna jaamaga, ületades oluliselt Läänemere avaosa jaamade väärtusi. Nii käesolevas uurimistöös kui ka Paul et al., 2023 tulemused uurimuses leiti, et uraani rikastuskordaja (U-EF) ei ole parameetrina merepõhja setete redoksklasside määramisel sama täpne kui molübdeeni rikastuskordaja (Mo-EF), kuna uraani rikastuskordaja on vähem tundlik muutustele keskkonna redokstingimustes.

Võrreldes molübdeeni ja uraani rikastuskordajate tulemusi hapnikusisaldustega KESE andmebaasist selgub, et kõrgemate rikastuskordajatega proovivõtupunktides on lahustunud hapnik märgatavalt madalam, mis viitab hapnikuvaestele keskkondadele proovivõtujaamades SLM22-12, SLM22-09 ja SLM21-01. Proovivõtujaamades SLM20-31, SLM20-37 ja SLM20-22, kus proovides esinesid madalamad uraani ja molübdeeni rikastuskordajad viitab sellele, et lahustunud hapnik on kõrgem ja seega on proovivõtujaamades hapnikurikkamad keskkonnad. KESE andmebaasist leitavate lahustunud hapniku tulemustega võrreldes on võimalik uraani ja molübdeeni rikastuskordajate abil tuvastada hapnikuvaeseid keskkondi ja selle abil kirjeldada varem esinenud redokskeskkondi.

Summary

In this bachelor's thesis, the uranium and molybdenum contents of sediment samples collected from different sampling stations in the Estonian sea area were studied to find correlations with existing data on dissolved oxygen levels and describe the redox conditions of the seafloor in these areas. Sediment samples previously collected during three geological expeditions by the Estonian Geological Survey were used in the study. Water content of the samples was measured by heating them at 105°C for 24 hours. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to measure the chemical composition of all samples collected from the stations. Redox coefficients were then calculated for both elements to distinguish them from the natural background.

Based on the results, a graph was prepared following the example of Paul et al., 2023 to divide the sampling station results into redox classes as follows: Sampling point SLM20-37 is located in Redox class 5, indicating a permanently oxic environment in the Gulf of Finland. Sampling point SLM20-22 falls in Redox class 4, which suggests that the Gulf of Riga is (ir)regularly dysoxic. No sampling point falls into Redox class 3. Sampling point SLM21-01 at the mouth of the Gulf of Finland in Osmussaare belongs to Redox class 2, where the environment is (ir)regularly euxinic. Points SLM22-12 and SLM22-09, both located to the east of Saaremaa and Hiiumaa respectively in the open Baltic Sea, fall into the permanently euxinic environment.

The analysis of covariance patterns revealed that in the Osmussaare station (SLM21-01) at the mouth of the Gulf of Finland, there is a proportional increase in uranium (U) and molybdenum (Mo) enrichment factors, indicating a sulfidic environment in the region. However, there are no factors limiting the binding of molybdenum to sediments in this environment. In the Väinameri sea and Suur Strait stations (SLM20-37 and SLM20-31), there is observed lower variability in the molybdenum enrichment factor compared to the uranium enrichment factor, suggesting lower redox variability in the nearby water. The analysis of samples from Gulf of Riga station (SLM20-22) showed relatively little variation in the uranium enrichment factor throughout the cross-section, while the molybdenum enrichment factor varied significantly. This preferred enrichment of molybdenum over uranium may indicate an additional transport mechanism of molybdenum from seawater to sediments, such as particle transport facilitated by Fe/Mn (oxy)(hydro)oxides.

In contrast, the Baltic Sea stations (SLM22-09 and SLM22-12) exhibited different processes of molybdenum and uranium enrichment. In one station (SLM22-12), proportional enrichment occurred, indicating a sulfidic environment, while in the other station (SLM22-09), there was a larger difference between the uranium and molybdenum enrichment factors following a sharp increase in the uranium enrichment factor, suggesting a sulfidic environment and limited binding of molybdenum to sediments.

The analysis of enrichment factors indicates that uranium (U) enrichment factor values are less variable across regions compared to molybdenum (Mo) enrichment factor values. Uranium enrichment factor values in the Väinameri and Suur Väin regions are similar to the Osmussaare station, significantly exceeding the values in the Baltic Sea stations. Both this study and the results of Paul et al., 2023 confirm that the uranium enrichment factor (U-EF) is less accurate as a parameter for determining sediment redox classes compared to the molybdenum enrichment factor (Mo-EF), as the uranium enrichment factor is less sensitive to changes in environmental redox conditions.

Comparing the results of the uranium and molybdenum enrichment factors with the dissolved oxygen levels from the Estonian Environmental Monitoring Centre (KESE) database, it was found that sampling stations with higher enrichment factors have significantly lower dissolved oxygen levels, indicating oxygen-depleted environments at stations SLM22-12, SLM22-09 and SLM21-01. In contrast, stations SLM20-31, SLM20-37 and SLM20-22 with lower uranium and molybdenum enrichment factors suggest higher dissolved oxygen levels and thus more oxygen-rich environments. By using the uranium and molybdenum enrichment factors in comparison with the dissolved oxygen results from the KESE database, it is possible to identify oxygen-depleted environments and describe past redox environments.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada juhendajat Martin Liirat, kes toetas töö valmimist oma põhjalike nõuannetega. Lisaks tänab Markus Ausmeelt, kes juhendas proovide ettevalmistamiseks vajalikke protseduure, Päärn Paistet ICP-MS analüüside teostamise eest ja Liisa-Mai Lahtveed uurimistöö vormistamise nõuannete eest.

Kasutatud kirjandus

- Alessi, D. S, B Uster, ja H Veeramani. 2012. „Quantitative separation of monomeric U(IV) from UO₂ in products of U(VI) reduction“. *Environ. Sci. Technol.* 46 (11).
- Algeo, T.J, ja J.B Maynard. 2004. „Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems“. *Chemical Geology* 206 (3–4).
- Altieri, A.H, S.B Harrison, ja et al. 2017. „Tropical dead zones and mass mortalities on coral reefs“. *PNAS* 111 (14).
- Andren, T, S Björck, E Andren, D.J Conley, L Zillen, ja J Anjar. 2011. „The Development of the Baltic Sea Basin During the Last 130 ka“. *The Baltic Sea Basin*, 75–97. Berlin: Springer-Verlag.
- Ausmeel, M. 2022. „Fosfori esinemisvormid Läänemere põhjasetetes“. Tartu: Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.
- Bennet, W.W, ja D.E Canfield. 2020. „Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments“. *Earth-Science Reviews* 204.
- Bertine, K.K, ja K.K Turekian. 1973. „Molybdenum in marine deposits“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37 (6): 1415–34.
- Bindoff, N.L, ja et al. 2019. „Changing Ocean, Marine Ecosystems, and Dependent Communities“. *The Ocean and Cyrosphere in a Changing Climate*. Cambridge University Press.
- Björck, S. 1995. „A review of the history of the Baltic Sea, 13.0 - 8.0 ka BP“. *Quaternary International* 27: 19–40.
- Breitburg, D, L.A Levin, A Oschlies, M Greegoire, ja et al. 2018. „Declining oxygen in the global ocean and coastal waters“. *Science* 359.
- Calvert, S.E, ja T.F Pedersen. 1993. „Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record“. *Marine Geology* 113 (1–2): 67–68.
- Cloern, J. 2001. „Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem“. *Marine Ecology Progress Series* 210: 223–53.
- Conley, D.J, S Björck, E Bonsdorff, ja et al. 2009. „Hypoxia-Related Processes in the Baltic Sea“. *Environ. Sci. Technol.* 43: 3412–20.

- Conley, D.J, C Humborg, L Rahm, O.P Savchuk, ja F Wulff. 2002. „Hypoxia in the Baltic Sea and basin-scale changes in phosphorus biogeochemistry“. *Environ Sci Technol* 36: 5315–20.
- Curtis, C.D. 1966. „The incorporation of soluble organic matter into sediments and its effect on trace-element assemblages“. *Advances in Organic Geochemistry*, 1–8.
- Diaz, R.J, R Rosenberg, ja K Sturdivant. 2019. „Ocean deoxygenation : everyone’s problem“. IUCN Global Marine and Polar Programme.
- Diaz, R.J, ja R Rosenberg. 1995. „Marine benthic hypoxia: a review of its ecological effects and the behavioural responses of benthic macrofauna“. *Oceanography and marine biology* 33.
- Diaz, R.J ja R Rosenberg. 2008. „Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems“. *Science* 321: 926–29.
- Dunk, R.M, R.A Mills, ja W.J Jenkins. 2002. „A reevaluation of the oceanic uranium budget for the Holocene“. *Chemical Geology* 190 (1–4): 45–67.
- Gregoire, M. 2021. „A global ocean oxygen database and atlas for assessing and predicting deoxygenation and ocean health in the open and coastal ocean“. *Sec. Ocean Observation* 8.
- HELCOM. 2018. „State of the Baltic Sea - Second HELCOM holistic assessment 2011-2016“. Baltic Sea Environment Proceedings 155.
- Helz, G.R, ja T.P Vorlicek. 2019. „Precipitation of molybdenum from euxinic waters and the role of organic matter“. *Chemical Geology* 509: 179–93.
- Jilbert, T, ja C.P Slomp. 2013. „Rapid high-amplitude variability in Baltic Sea hypoxia during the Holocene“. *Geology* 41 (11): 1183–86.
- Jokinen, S.A, K Koho, J.J Virtasalo, ja T Jilbert. 2020. „Depth and intensity of the sulfate-methane transition zone control sedimentary molybdenum and uranium sequestration in a eutrophic low-salinity setting“. *Applied Geochemistry* 122.
- Kabel, K, M Moros, C Porsche, T Neumann, F Adolphi, T.J Andersen, H Siegel, et al. 2012. „Impact of climate change on the Baltic Sea ecosystem over the past 1,000 years“. *Nature Climate Change* 2: 871–74.
- Klinkhammer, G.P, ja M.R Palmer. 1991. „Uranium in the oceans: Where it goes and why“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (7): 1799–1806.

- Koczy, F.F. 1957. „Zur geochemie des urans im ostseebecken“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 11 (1–2): 86–102.
- Korja, A, R Lahtinen, ja N Nironen. 2006. „The Svecofennian orogen; A collage of microcontinets and island arcs“. *Geological Society* 32: 561–78.
- Leppäranta, M, ja K Myrberg. 2009. *Physical oceanography of the Baltic sea*. Springer.
- Levin, L.A, W Ekau, A.J Gooday, F Jorissen, J.J Middelburg, S.W.A Naqvi, C Neira, N.N Rabalais, ja J Zhang. 2009. „Effects of natural and human-induced hypoxia on coastal benthos“. *Biogeosciences* 6: 2063–98.
- Liira, M, M Ausmeel, S Suuroja, A Veski, ja I Tuuling. 2022. „Merepõhja setete keskkonnaseisundi hindamise meetodika arendamine ja rakendamine“. Eesti Geoloogiateenistus. <https://fond.egt.ee/fond/egf/9598>.
- Lundqvist, T, ja B Bygghammar. 1994. „The Swedish Precambrian“. *Geology, National atlas of Sweden*, 16–21.
- Manheim, Frank T. 1961. „A geochemical profile in the Baltic Sea“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 25 (1): 52–70.
- Matthäus, W, ja H Franck. 1992. „Characteristics of major Baltic inflows – a statistical analysis“. *Cont Shelf Res* 12: 1375–1400.
- McLennan, S.M. 2001. „Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and uppercontinental crust“. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (4).
- Miller, C.A, B Peucker-Ehrenbrink, ja B.D Walker. 2011. „Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22): 7146–79.
- Morford, J.L, ja W.R Martin. 2009. „Uranium diagenesis in sediments underlying bottom waters with high oxygen content“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (10): 2920–37.
- Naqvi, S.W.A, H.W Bange, L Farias, P.M.S Monteiro, M.I Scranton, ja J Zhang. 2010. „Marine hypoxia/anoxia as a source of CH₄ and N₂O“. *Biogeosciences* 7: 2159–90.
- Paul, K.M, N.A.G.M van Helmond, C.P Slomp, S.A Jokinen, J.J Virtasalo, H.L Filipsson, ja T Jilbert. 2023. „Sedimentary molybdenum and uranium: Improving proxies for deoxygenation in coastal depositional environments“. *Chemical Geology* 615: 1–18.

- Pinckney, J.L, H.W Paerl, P Tester, ja T.L Richardson. 2001. „The role of nutrient loading and eutrophication in estuarine ecology“. *Environmental Health Perspectives* 109: 699–706.
- Rabalais, N.N, R.J Diaz, L.A Levin, R.E Turner, D Gilbert, ja J Zhang. 2010. „Dynamics and distribution of natural and human-caused hypoxia“. *Biogeosciences* 7: 585–619.
- Rosentau, A, O Bennike, S Uscinowicz, ja G Miotk-Szpiganowicz. 2017. „The Baltic Sea Basin“. *Submerged Landscapes of the European Continental Shelf: Quaternary Paleoenvironments*, 103–33. John Wiley & Sons, Ltd.
- Rudnick, R.L, ja S Gao. 2014. „Composition of the Continental Crust“. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* 4: 1–51.
- Scholz, F. 2013. „The manganese and iron shuttle in a modern euxinic basin and implications for molybdenum cycling at euxinic ocean margins“. *Chemical Geology* 355: 56–68.
- Suuroja, S, A Heinsalu, T Alliksaar, H Tõnisson, U Lips, A Lepland, A Kask, et al. 2016. „Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel (SedGoF)“. Eesti Geoloogiakeskus.
- Zheng, Y, R.F Anderson, ja A van Geen. 2002. „Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (17): 3085–92.
- Taylor, S.R, ja S.M McLennan. 1995. „The geochemical evolution of the continental crust“. *Reviews of Geophysics* 33 (2): 241–65.
- Tribovillard, N, T.J Algeo, ja et al. 2012. „Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum–uranium covariation—Applications to Mesozoic paleoceanography“. *Chemical Geology* 324–325: 46–58.
- Tribovillard, N, T.J Algeo, T.W Lyons, ja A Riboulleau. 2006. „Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update“. *Chemical Geology* 232 (1–2): 12–32.
- Tribovillard, N, A Riboulleau, T.W Lyons, ja F Baudin. 2004. „Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales“. *Chemical Geology* 213 (4): 385–401.
- Tsyrlunikov, A, I Tuuling, V Kalm, T Hang, ja T Floden. 2012. „Late Weichselian and Holocene seismostratigraphy and depositional history of the Gulf of Riga, NE Baltic Sea“. *Boreas* 41 (4): 673–89.
- Tuuling, I, H Bauert, S Willmann, ja G.E Budd. 2011. *The Baltic Sea – geology and geotourism highlights*. Tallinn: NGO GEOGuide Baltoscandia.

- Uscinowicz, S. 2011. *Geochemistry of Baltic Sea surface sediments*. Polish Geological Institute.
- Virtanen, E.A, A Norkko, A.N Sandman, ja M Viitasalo. 2019. „Identifying areas prone to coastal hypoxia – the role of topography“. *Biogeosciences* 16: 3183–95.
- Wagner, M, A Chappaz, ja T.W Lyons. 2017. „Molybdenum speciation and burial pathway in weakly sulfidic environments: Insights from XAFS“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206: 18–29.
- Wang, Z. 2013. „Uraninite oxidation and dissolution induced by manganese oxide: A redox reaction between two insoluble minerals“. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100: 24–40.
- Wignall, P.B, ja K.J Myers. 1988. „Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach“. *Geology* 16: 452–55.

Veebiviited

- Keskkonnaseire infosüsteem, <https://kese.envir.ee/kese/welcome.action> (10.05.2023).
- Maa-amet, <https://xgis.maaamet.ee/xgis2/page/app/maainfo> (05.05.2023).
- Baltic Sea Bathymetry Database, <http://data.bshc.pro> (05.05.2023).

Lisad

Lisa 1. Jaama SLM22-12 (Läänemere avaosa, Saremaast läänes) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koore koostise (UCC) suhtes. *(järgneb)*

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
1	76,84	25,44	23691,52	173,85	30,83
2	116,43	29,46	24547,48	254,23	34,47
3	149,36	26,99	26529,99	301,76	29,21
4	144,25	34,50	29713,93	260,20	33,34
5	143,38	34,51	34175,36	224,88	28,99
6	169,29	35,42	32000,09	283,56	31,78
7	123,45	29,33	31330,60	211,19	26,88
8	99,08	19,09	37764,70	140,63	14,52
9	78,46	14,29	31922,85	131,74	12,86
10	90,22	17,87	32900,05	146,98	15,60
11	102,53	20,31	37138,89	147,98	15,70
12	87,96	21,24	34936,42	134,94	17,45
13	102,72	20,72	33550,65	164,10	17,73
14	56,17	17,37	37325,00	80,67	13,36
15	12,04	11,00	46506,49	13,88	6,79
16	5,64	8,53	51724,37	5,85	4,73
17	4,54	7,10	51717,60	4,71	3,94
18	6,30	6,40	55179,97	6,12	3,33
19	5,98	5,44	55335,69	5,79	2,82
20	3,50	5,13	53186,53	3,53	2,77
21	2,77	5,08	55586,69	2,67	2,62
22	2,03	4,85	52628,54	2,07	2,65
23	2,31	5,05	56638,86	2,19	2,56
24	3,02	5,15	52408,84	3,09	2,82
25	5,48	4,56	52413,93	5,60	2,50
26	3,37	3,66	49174,61	3,67	2,14
27	2,13	3,40	53314,67	2,14	1,83
28	2,33	3,28	48336,18	2,59	1,95
29	3,34	3,32	39325,69	4,56	2,43
30	4,69	3,25	41659,41	6,03	2,24
31	5,82	3,37	46805,97	6,66	2,07
32	6,45	3,40	37643,69	9,19	2,59
33	6,77	3,34	37470,63	9,69	2,56
34	9,45	3,44	42397,34	11,94	2,33
35	10,37	3,47	38602,52	14,40	2,58
36	11,00	3,52	38812,42	15,19	2,61
37	4,63	3,60	44008,79	5,63	2,35

Lisa 1. Jaama SLM22-12 (Läänemere avaosa, Saremaast läänes) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koore koostise (UCC) suhtes.

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
38	6,79	3,50	37722,04	9,64	2,66
39	9,02	3,39	32779,61	14,76	2,97
40	8,53	3,55	48106,85	9,50	2,12
41	7,40	3,62	37733,40	10,51	2,76
42	6,11	3,36	33472,39	9,79	2,88
43	6,75	3,31	37554,49	9,64	2,53
44	5,38	3,49	37228,91	7,75	2,69
45	4,79	3,57	36600,00	7,01	2,80
46	4,12	3,52	34771,55	6,35	2,91
47	3,73	3,59	40870,77	4,90	2,52
48	3,61	3,47	39790,83	4,86	2,50
49	4,31	3,53	36279,57	6,37	2,79
50	4,94	3,62	36158,40	7,32	2,88
52	5,09	3,71	43254,48	6,31	2,46

Lisa 2. Jaama SLM22-09 (Läänemere avaosa, Hiiumaast läänes) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koostise (UCC) suhtes. (järgneb)

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
1	76,28	31,11	23931,47	170,86	37,33
2	103,52	25,45	29939,18	185,34	24,41
3	74,41	11,15	33919,49	117,58	9,44
4	58,72	8,48	35305,56	89,15	6,90
5	103,70	10,34	35490,05	156,61	8,36
6	96,97	12,74	34247,57	151,77	10,68
7	74,73	12,45	31402,34	127,55	11,39
8	22,10	8,47	39265,04	30,16	6,19
9	12,36	6,81	42224,00	15,69	4,63
10	9,10	7,12	45211,59	10,79	4,52
11	8,20	5,90	44093,51	9,97	3,84
12	6,68	4,65	43971,78	8,14	3,04
13	5,22	4,27	45131,15	6,20	2,72
14	6,61	4,22	48371,30	7,33	2,50
15	5,51	3,80	44391,68	6,66	2,46
16	5,04	3,70	44485,48	6,07	2,39
17	5,08	3,58	44687,18	6,09	2,30
18	3,93	3,66	45092,47	4,67	2,33
19	2,76	3,52	46779,71	3,16	2,16
20	1,80	3,48	46624,15	2,07	2,14
21	1,64	3,28	47165,26	1,87	2,00
22	1,81	3,49	49463,86	1,96	2,03
23	2,58	3,40	47542,33	2,90	2,05
24	2,09	3,17	46778,47	2,39	1,95
25	2,03	3,29	47008,57	2,32	2,01
26	1,94	3,14	46042,11	2,26	1,96
27	1,92	3,28	48928,42	2,10	1,93
28	1,90	3,00	52822,02	1,93	1,63
29	1,67	3,03	49609,04	1,80	1,75
30	1,46	3,23	57707,98	1,35	1,61
31	1,37	3,08	47862,59	1,53	1,85
32	2,00	3,25	49585,46	2,17	1,88
33	2,42	3,24	58291,94	2,22	1,59
34	3,51	3,22	53089,21	3,54	1,74
35	3,71	3,05	50558,78	3,93	1,73
36	2,43	3,04	55508,02	2,35	1,57
37	1,80	3,00	49388,68	1,95	1,74

Lisa 2. Jaama SLM22-09 (Läänemere avaosa, Hiiumaast läänes) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koostise (UCC) suhtes.

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
38	1,47	3,09	49809,06	1,59	1,78
39	1,59	3,19	47821,36	1,79	1,91
40	1,72	3,30	54634,39	1,69	1,73
41	2,06	3,30	60778,06	1,82	1,56
42	2,17	3,17	45846,69	2,54	1,99
43	2,36	3,19	50058,67	2,53	1,83
44	2,66	3,19	59284,42	2,41	1,54
45	2,40	3,07	57485,94	2,23	1,54
46	2,36	3,03	53662,88	2,36	1,62
47	2,25	3,07	59087,70	2,04	1,49
48	2,76	3,17	60337,47	2,45	1,51
49	2,73	3,14	62559,77	2,34	1,44

Lisa 3. Jaama SLM20-31 (Suur väin) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koostise (UCC) suhtes.

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
1	0,51	1,49	13559,77	2,02	3,16
2	0,31	1,29	9309,72	1,80	3,98
3	0,20	1,10	8487,25	1,25	3,73
4	0,21	1,06	7313,34	1,54	4,16
5	0,41	1,31	8829,29	2,48	4,27
6	0,44	1,44	8792,33	2,70	4,70
7	0,47	1,40	8517,46	2,93	4,72
8	0,33	1,42	10235,64	1,75	3,98
9	0,42	1,51	13197,40	1,71	3,28
10	0,53	1,93	20069,71	1,42	2,77
11	0,24	1,53	6681,86	1,96	6,56

Lisa 4. Jaama SLM20-37 (Väinameri) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koostise (UCC) suhtes.

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
1	0,18	1,06	10530,18	0,91	2,90
2	0,24	1,70	17599,97	0,74	2,77
3	0,30	1,64	16140,30	1,00	2,92
4	0,39	1,67	15409,04	1,36	3,11
5	0,24	1,74	14034,97	0,91	3,56
6	0,32	1,95	15710,65	1,10	3,57
7	0,31	1,98	16575,12	1,00	3,44
8	0,29	1,95	17251,67	0,91	3,25
9	0,34	2,30	20440,16	0,90	3,24
10	0,76	2,41	21895,82	1,85	3,17
11	0,54	2,63	28460,39	1,01	2,65
12	0,52	2,62	28410,64	0,97	2,65
13	0,50	2,38	24727,07	1,09	2,76

Lisa 5. Jaama SLM20-22 (Liivi laht) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koostise (UCC) suhtes.

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
1	2,39	2,56	34187,67	3,74	2,15
2	2,22	2,43	31178,15	3,82	2,24
3	1,72	2,37	32384,04	2,85	2,10
4	1,24	2,41	43461,50	1,53	1,59
5	0,89	2,32	43655,10	1,10	1,52
6	1,17	2,66	44313,51	1,42	1,72
7	0,91	2,80	45973,84	1,06	1,75
8	1,04	2,94	43523,70	1,28	1,94
9	1,60	3,18	39405,59	2,18	2,31
10	3,47	3,71	43712,52	4,26	2,44
11	4,99	3,62	46454,86	5,76	2,24
12	5,89	3,71	51905,55	6,08	2,05
13	5,41	3,47	50136,75	5,78	1,99
14	4,25	3,40	56615,84	4,02	1,72
15	2,96	3,24	57793,12	2,75	1,61
16	2,91	3,27	54967,93	2,83	1,71
17	3,03	2,97	54000,69	3,00	1,58
18	2,88	2,98	57286,37	2,69	1,49
19	2,41	2,87	58965,95	2,19	1,40
20	2,27	2,81	57092,04	2,13	1,41

Lisa 6. Jaama SLM21-01 (Soome lahe suue, Osmussaarest põhjas) Mo, U ja Al sisaldused (mg/kg) eri sügavustel ning vastavad Mo ja U rikastuskordajad keskmise kontinentaalse koostise (UCC) suhtes.

Intervall (cm)	Mo	U	Al	Mo-EF UCC	U-EF UCC
1	22,94	6,86	32307,79	38,05	6,10
2	26,96	7,86	29855,79	48,40	7,56
3	14,61	5,22	28027,85	27,94	5,35
4	11,02	4,53	25966,13	22,75	5,01
5	16,06	6,00	25715,41	33,48	6,70
6	25,25	7,08	24381,29	55,51	8,34
7	24,31	7,07	23716,49	54,94	8,56
8	30,14	8,09	21304,49	75,82	10,91
9	10,93	5,43	24327,58	24,08	6,41
10	17,33	5,00	22036,24	42,15	6,52
11	10,48	4,96	24076,14	23,34	5,92
12	4,83	4,26	25278,48	10,25	4,84
13	4,15	3,99	25735,96	8,65	4,45
14	3,24	3,64	24162,28	7,19	4,32
15	5,31	3,70	26367,11	10,79	4,03
16	14,94	4,55	27562,36	29,06	4,75
17	17,88	4,62	23401,30	40,96	5,67
18	15,68	4,72	23147,18	36,32	5,85
19	23,08	5,73	25004,23	49,48	6,58
20	18,20	6,20	22999,77	42,41	7,74
21	28,35	7,51	27743,85	54,77	7,77
22	26,22	7,47	30296,10	46,39	7,08
23	15,92	6,42	34400,65	24,80	5,36
24	14,55	5,71	31760,69	24,56	5,16
25	11,74	5,59	29063,97	21,66	5,52
26	9,28	5,70	31111,59	15,99	5,26
27	7,90	6,13	31899,46	13,28	5,52
28	10,62	6,06	32503,47	17,51	5,35
29	5,58	5,65	32718,39	9,15	4,96
30	4,84	5,70	28612,03	9,07	5,72
31	2,93	4,52	32410,98	4,84	4,00
32	1,46	3,72	31291,64	2,49	3,41
33	1,32	3,62	32692,20	2,17	3,18
34	1,37	3,58	29009,63	2,54	3,55
35	1,54	3,58	31078,35	2,66	3,31

Lisa 7. Keskkonnaseire infosüsteemi andmed

Punkti ID	X-koordinaat	Y-koordinaat	Veesügavus	Proovivõtuaeg	Lahustunud hapnik (mg/l)
A1	6483914	320180	82	29.01.2021	0,6
A2	6483914	320180	82	26.08.2022	0,39
A3	6483914	320180	81	30.06.2021	0,42
B1	6547468	332586	174	30.06.2021	0,01
B2	6547468	332586	174	30.08.2021	0,03
B3	6547468	332586	173	06.05.2020	0,2
C1	6500750	465337	5	25.09.2019	9,5
D1	6519959	454742	8	14.08.2020	8,46
D2	6519959	454742	8	11.08.2021	8,14
E1	6425439	457472	38	28.06.2021	6,41
F1	6591078	440446	93	22.05.2021	-0,02
F2	6591078	440446	82	26.10.2022	1,47
F3	6591078	440446	83	25.08.2022	0,3
F4	6591078	440446	87	01.02.2022	0,78

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Daniel Lahtvee,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Eesti mereala põhjasetete uraani ja molübdeeni sisaldused ning nende roll merepõhja redokstingimuste selgitamisel,

mille juhendajaks on Martin Liira,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Daniel Lahtvee

Tartus, 19.05.2023