

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

Magistritöö geoloogias (30 EAP)

Fosfori esinemisvormid Läänemere põhjasetetes

Markus Ausmeel

Juhendajad: Martin Liira,
Sten Suuroja,
Aivo Lepland

Kaitsmisele lubatud:

Juhendajad:

Allkiri, kuupäev

TARTU 2022

Fosfori esinemisvormid Läänemere põhjasetetes

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli välja selgitada fosfori esinemisvormid Läänemere pindmistest põhjasetetes kahes piirkonnas: Soome lahe suudmes ja Liivi lahes, ning seeläbi hinnata põhjasetete fosfori mõju Läänemere keskkonnaseisundile. Varasema ulatusliku toitainete sissekande tagajärjel on fosfori akumulunud merepõhja setetesse, kust see võib soodsatel tingimustel järk-järgult veesambasse tagasi vabaneda. Soome lahe suudme ning Liivi lahe põhjasetete analüüsimisel selgus, et soodsatel tingimustel mobiilseks muutuva fosfori osakaal on märkimisväärne, et mõjutada Läänemere keskkonnaseisundit veel aastakümneteks.

Märksõnad: Läänemeri, eutrofeerumine, merepõhja setted, fosfori fraktsioneerimine, mobiilne fosfor

CERCS kood: P420 Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Phosphorus speciations in the Baltic Sea sediments

The aim of this master's thesis was to find the forms of phosphorus in the surface sediments of the Baltic Sea in two regions: the mouth of the Gulf of Finland and the Gulf of Riga, and through it assess the impact of sedimentary phosphorus on the environmental status of the Baltic Sea. As a result of past extensive nutrient discharges, phosphorus has accumulated in seabed sediments, from which it can now be gradually released back into the water column under favorable conditions. The analysis of the bottom sediments of the mouth of the Gulf of Finland and the Gulf of Riga has shown that a significant proportion of sedimentary phosphorus can be re-mobilized under favorable conditions which may affect the environmental conditions of the Baltic Sea for decades to come.

Keywords: Baltic Sea, eutrofication, sediments, phosphorus fractionation, mobile phosphorus

CERCS code: P420 Petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	5
2. Läänemeri.....	6
2.1. Geoloogia.....	6
2.2. Keskkonnaprobleemid	8
2.2.1. Hüpoksia	9
2.2.2. Eutrofeerumine.....	9
2.3. Läänemere setted	10
2.4. Fosfor Läänemeres.....	11
2.4.1. Fosfori fraktsioonid.....	12
2.4.2. Akumulatsiooni ja erosiooni piirkonnad	13
2.4.3. Varasem uuritus	14
3. Materjalid ja meetodika.....	15
3.1. Fosfori fraktsioneerimine	18
4. Tulemused.....	22
4.1. Soome lahe suudme setete kirjeldus.....	22
4.1.1. Granulomeetriline koostis.....	22
4.1.2. Toitainete sisaldus.....	23
4.1.3. Fosfori fraktsioonid.....	24
4.2. Liivi lahe setete kirjeldus	27
4.2.1. Granulomeetriline koostis.....	28
4.2.2. Toitainete sisaldused.....	29
4.2.3. Fosfori fraktsioonid.....	30
5. Arutelu	34
5.1. Settekeskkond	34
5.1.1. Võrdlus varasemaga.....	36
5.2. Fosfor	37
6. Kokkuvõte ja järeldused.....	43
Summary	45
Tänuavaldused	47

Kasutatud materjalid	48
Veebiviited	55
Lisad.....	56

1. Sissejuhatus

Läänemeri on üks kõige rohkem inimtegevusest mõjutatud meresid maailmas. See on geoloogiliselt noor, suhteliselt madal (Tuuling *et al.*, 2011), poolsuletud ja järjest halveneva veevahetusega riimveeline veekogu, mille valgala elab umbes 85 miljonit inimest (Uścinowicz, 2011). Seega peab niigi äärmiselt õrn ja keskkonnamõjude suhtes tundlik Läänemere ökosüsteem lisaks keerulistele looduslikele tingimustele hakkama saama ka valgala elavate inimeste mõjutustega. Kõige tõsisemaks keskkonnaprobleemiks Läänemeres peetakse eutrofeerumist (HELCOM, 2018a).

Eurofeerumine on protsess, kus veekogu rikastub inimtekkeliste toitainetega: peamiselt fosfori- ja lämmastikuühenditega, mille rohkus toob kaasa fütoplanktoni ja vetikate suurema vohamise (Elken *et al.*, 2018; HELCOM, 2018a) ja sellele järgneva lagunemise, mis omakorda põhjustab veekvaliteedi halvenemist ja põhjalähedastes veekihtides hapniku vaegust ehk hüpoksiat (Pinckney *et al.*, 2001). Fosfori sissekanne valgalt Läänemerre peaaegu kuuekordistus aastatel 1850 - 1980 (Gustafsson *et al.*, 2012). Kuigi fosforikoormus valgalt Läänemerre on peale 1990. aastat vähenenud (HELCOM, 2011), pole veekvaliteet siiani paremaks läinud (Gustafsson *et al.*, 2012). Varasema ulatusliku toitainete sissekande tagajärjel on fosfor akumulunud merepõhja setetesse, kust see võib soodsatel tingimustel järk-järgult vette tagasi vabaneda (Uścinowicz, 2011).

Antud magistritöö peamiseks eesmärgideks on (1) määrata Soome lahe suudme ja Liivi lahe setteläbilõigetest peamised fosfori esinemisvormid ning nende sisaldused, (2) hinnata potentsiaalselt mobiilse ehk eutrofeerumist põhjustava fosfori hulka ja (3) kirjeldada antud piirkondade keskkonnaseisundit. Selle jaoks ekstraheeritakse setetest erinevad fosfori esinemisvormid ning nende sisaldused mõõdetakse ICP-MS meetodil. Lisaks uuritakse setete üldist keemilist koostist ICP-MS ja IRMS meetoditel ning leitakse setete orgaanilise aine sisaldused ja granulomeetrilised koostised.

2. Läänemeri

Läänemeri on poolsuletud riimveeline veekogu, mis on igast küljest ümbritsetud maismaaga. Põhjamerega on see ühendatud läbi kitsaste ja madalate Taani väinade. Läänemere pindala koos Taani väinadega on umbes 418 500 km². Läänemere valgala on pindala umbes 1 748 300 km², mida on üle nelja korra rohkem mere enda pindalast. Valgalal paikneb üheksa kõrgelt industrialiseeritud riiki: Eesti, Läti, Leedu, Poola, Saksamaa, Taani, Rootsi, Soome ja Venemaa, kus elab kokku umbes 85 miljonit inimest. Vastavalt Helsingi komisjonile eristatakse Läänemeres hüdrograafilisi tingimusi ja kaldajoont arvestades järgmisi piirkondi: Botnia laht, Botnia meri, Saaristomeri, Soome laht, Liivi laht, Belti meri, Sund ja Kattegat. (Uścinowicz, 2011)

2.1. Geoloogia

Läänemeri on üsna madal, keskmiselt vaid 52 meetrit sügav, ja varieeruva merepõhja morfoloogiaga, kus erineva tekkega süvikud ja orud vahelduvad astangute ja platoodega. Läänemere kõige sügavam punkt asub Ojamaa saarest põhja pool, Landsorti süvikus (459 m). Ülejäänud Läänemere süvikud on tunduvalt madalamad (kuni 301 m). Läänemere nõo ebatasane reljeef, mis on tunduvalt vanem kui Läänemeri ise, on kujunenud mitmete erosiooniliste, tektooniliste ja glatsioisostaatiliste protsesside koosmõjul. (Tuuling *et al.*, 2011)

Suurem osa Läänemere aluskorrast koosneb Svekofenni orogeeni erinevates faasides (1,95 - 1,75 Ga tagasi) tekkinud kristalsetest kivimitest. Kõige vanemad Läänemere all levivad aluskorra kivimid (3,5 - 2,7 Ga) asuvad väga väikesel alal Botnia lahe põhjarannikul ning kõige nooremad (1,14 - 0,95 Ga) asuvad selle kõige edelapoolsemas osas. Sealse aluskorra moodustavad Svekonorra orogeneesi ajal tekkinud vulkaaniliste saarkaarte kompleksid. Lisaks on Läänemere aluskorra geoloogilist ehitust mõjutanud 1,67 - 1,44 Ga tagasi esinenud magmaliselt aktiivne periood, mille käigus tekkisid graniitse rabakivi

intrusioonid. Esimesed settebasseinid tekkisid Läänemere piirkonnas alles hilises Eel-Kambriumis, kui hakkasid settima Ediacara liivad ja savid. See tähendab, et aluskorra moodustumise ja pealiskorra kujunema hakkamise vahele jäi üsna pikk paus, mille jooksul toimunud intensiivne erosioon jättis endast maha laiaulatuslikult tasandatud kristalsete kivimitega ala. (Tuuling *et al.*, 2011)

Kambriumis jätkus mere pealtung idast ja lõunast, kus suured Läänemere alad kattusid saviste ja liivaste setetega. Vara-Ordoviitsiumis, kui suurem osa Läänemere aladest jäid lapetuse ookeani lääneserva, hakkas Baltika kontinent järk-järgult põhjapoole triivides lähenema ekvatoriaalsetele laiuskraadidele. Seoses sellega asendus Ordoviitsiumi keskel terrigeenne sedimentatsioon karbonaatse sedimentatsiooniga. Ordoviitsiumi lõpu poole hakkas Paleo-Balti basseini lõunapoole taanduma, taganedes Eesti aladelt Siluri lõpuks. (Tuuling *et al.*, 2011)

Kambriumi, Ordoviitsiumi ja Siluri kivimid avanevad paralleelsete vöönditena alates Soome lahe lõunaosast ja Lääne-Eesti saartest üle suure osa Läänemere keskosa, kuni Bornholmi basseini. Kambriumi ja Ordoviitsiumi kivimid levivad ka Botnia mere ja lahe keskosades. (Norling, 1994; Sigmond, 2002; Uścińowicz, 2011)

Läänemere alad, mis olid Siluri ajastul asunud Baltika kontinendi äärealadel, jäid Devoni ajastu alguses Baltika, Põhja-Ameerika ja Avaloonia laama ühinemisel moodustunud Laurussia laama keskossa. Vahepeal intensiivselt kulutatud alad jäid Kesk-Devonis lühikeseks perioodiks taas vee alla. Hilisem mere aeglane taandumine jättis kogu praeguse Läänemere nõo lõunaossa, Devoni basseini aladele, maha paksult erinevaid terrigeenseid setteid. Suurem osa neist on erinevad liivakivid. Paleo-Balti basseini areng lõppes Alam-Karbonis, kui Läänemere ala muutus maismaaks ja varasemad setteprotsessid asendusid intensiivse erosiooniga. (Tuuling *et al.*, 2011)

Paleosoikumi lõpust kuni Pliotseenini oli praeguse Läänemere ala kõige lõunapoolsem osa suuremal või vähemal määral mõjutatud erinevate

settebasseinide ulatusest (Tuuling *et al.*, 2011). Permi lõpu, Triiase ja Juura ajastu kivimid paiknevad väga piiratud aladel Läti, Leedu, Poola ja Lõuna-Rootsi rannikualadel. Kriidi ja Paleogeeni ajastu kivimid on laialt levinud Läänemere lõunarannikul ja Taani väinades. (Tuuling *et al.*, 2011; Norling, 1994; Sigmond, 2002; Uścinowicz, 2011)

Läänemere põhjaosa mõjutas sel ajal juba Devoni lõpus alanud ja üle 350 miljoni aasta kestnud erosioon, mis jättis endast maha mitmeid erinevaid kulutusstruktuure. Märkimisväärsed on suured aluspõhja astangud ja kirde-edela suunaline kuesta-reljeef, mida lõikavad suured põhja-lõuna suunalised liustikuorud. Tänapäevane Läänemeri hakkas moodustuma umbes 13000 - 14000 aastat tagasi, kui Läänemere nõkku kogunes mandrijää kilbi sulavesi. (Tuuling *et al.*, 2011)

2.2. Keskkonnaprobleemid

Riimveeline Läänemeri on küll ühendatud ookeaniga, täpsemalt Põhjamerega, kuid ainult läbi kitsaste Taani väinade, seega on veevahetus aeglane ja koguseliselt piiratud (Tuuling *et al.*, 2011). Põhjalähedastes veekihtides esineb nii hüpoksilisi kui ka anoksilisi tingimusi, mis on põhjustatud hapnikurikka ookeanivee sissevoolusündmuste vähesusest (Uścinowicz, 2011). Hapnikurikka merevee suured sissevoolu sündmused on tavaliselt toimunud keskmiselt 5 - 7 korda 10 aasta jooksul, kuid viimastel aastakümnetel on selliste suurte sissevoolu sündmuste sagedus vähenenud umbes ühe korrani kümnendi kohta (Matthäus ja Franck, 1992). Läänemere pindmise kihi soolsus on kõige kõrgem Taani väinade vahetus läheduses ning väheneb põhja ja ida suunas kuni kümnekordselt. Läänemerre kandub magevett valgalalt jõgedega üle 3 % selle kogumahust (ca 21 000 km³) aastas. Magevesi jääb oma madalama tiheduse tõttu ülemisse riimveelisesse veekihti, sügavamates kihtides lasub vesi soolsusega kuni 2 %. Riimveelist ja soolasemat veekihti eraldab halokliin, umbes 50 - 70 m sügavusel. (Tuuling *et al.*, 2011)

Läänemere veeringes ületab aurustumine sademete hulga (Tuuling *et al.*, 2011). Lisaks mõjutavad hüdroloogilisi tingimusi ka globaalsed kliimamuutused, mille tõttu tõuseb suviti merevee pinnatemperatuur ja talviti väheneb jääkatte pindala (Uścinowicz, 2011). Merevee kõrgemad temperatuurid soodustavad primaarproduksiooni, mis omakorda süvendab hapnikupuuduse teket (Uścinowicz, 2011). Kõik see kokku tingib Läänemere riimveelisuse ja ka suure tundlikkuse keskkonnaprobleemidele.

2.2.1. Hüpoksia

Hüpoksia on merevee põhjakihtide seisund, kus hapniku sisaldus ühes liitris merevees on vähem kui 2 mg ($O_2 < 2 \text{ mg/l}$) ning millel on tõsised tagajärjed ökosüsteemide toimimisele (Diaz *et al.*, 2008). Hüpoksia, mis on plahvatuslikult kiiresti hakanud levima alates 1960. aastatest, tagajärjel tekivad n-ö surnud tsoonid (Diaz *et al.*, 2008). Hüpoksia mitte ainult ei hävita merepõhja elustikku (Vaquer-Sunyer *et al.*, 2008), vaid muudab ka toitainete biokeemilisi tsükleid (Mortimer, 1941; Smith *et al.*, 1989).

Hüpoksilised tingimused hakkavad tekkima siis, kui hapniku sisaldus merevees ei ole piisav, et varustada elutegevust. Seega kaob tasakaal hapnikuvarustust tagavate füüsikaliste protsesside ja hapnikku tarbivate bioloogiliste protsesside vahel. Hapnikuvarustuse tagavad aktiivne veevahetus ja vertikaalsed segunemisprotsessid, mis on seotud kliima, atmosfääriringluse ja okeanograafiliste tingimustega. Läänemere avaosa veesammas on tugevalt kihistunud ja püsiv halokliin takistab veesamba vertikaalset segunemist ning hapnikurikka pinnavee transporti Läänemere põhja. (Conley *et al.*, 2009)

2.2.2. Eutrofeerumine

Merekeskkonna üks olulisemaid ja pikaajalisemaid probleeme on tänapäeval inimtegevusest põhjustatud eutrofeerumine, mida tekitab lämmastiku ja fosfori liigne sissekanne, mis toob kaasa vetikate ning primaarproduksiooni suurema

vohamise ja vee hägustumise (Elken *et al.*, 2018; HELCOM, 2018a). Suurem orgaanilise aine vohamine toob paratamatult kaasa ka selle suurema lagunemise ja intensiivse hapnikutarbimise, mille tagajärjel võib tekkida ja süveneda põhjalähedastes veekihtides hapnikudefitsiit ehk hüpoksia (Pinckney *et al.*, 2001). On tõestatud, et inimtegevus on alates 1950. aastatest põhjustanud fosfori- ja lämmastikukoormuse suurenemist Läänemere vees, muutes sellega looduslike elementide aineringlust ja häirides ökosüsteemide toimimist (Carpenter, 2005; HELCOM, 2018a). Sügavamates veekihtides võib eutrofeerumine kaasa tuua täieliku hapniku kadumise ehk anoksia ($O_2 = 0$ mg/l) (Emeis *et al.*, 2000). Kuna orgaanilise aine lagunemine anoksilistes tingimustes on piiratud, on Läänemere süvikute hapnikuvaeste alade merepõhja setted kõrgema orgaanilise aine sisaldusega (Leipe *et al.*, 2011). Alates 1960. aastatest täheldatud sette orgaanilise aine mitmekordne tõus on selge märk pidevalt jätkuvast eutrofeerumisest ja n-ö surnud tsoonide levikust Läänemeres (Heinsalu *et al.*, 2021; Diaz ja Rosenberg, 2008).

2.3. Läänemere setted

Heinsalu *et al.* (2021) kohaselt oli kuni 20. sajandi keskpaigani Läänemere setete põhikomponentide koostis ühtlane. Orgaanilise aine (LOI 550) sisaldus jäi alla 10 %, orgaanilise süsiniku (C_{org}) sisaldus jäi vahemikku 2,7 - 3,3 % ning lämmastiku ($N_{üld}$) sisaldus jäi vahemikku 0,35 - 0,40 %. Sette lõimisest enamuse moodustasid aleuriidiosakesed (kuni 75 %), saviosakeste osakaal jäi valdavalt 20 - 40 % piiresse. Alates 1960. aastatest leiab settekoostises aset selge muutus, kus järsult suureneb orgaanilise aine sisaldus, ulatudes tänapäevastes setetes kuni 35 %-ni. (Heinsalu *et al.*, 2021)

$C_{org}/N_{üld}$ aatomsuhte vahemik 6 - 10 viitab, et orgaaniline aine pärineb vetikate biomassist (Meyers, 1994; Tyson, 1995). Pidev orgaanilise aine suurenenud akumulatsioon setetes viitab jätkuvalle toitainete (ennekõike fosfori ja lämmastiku) ülekoormusele ja eutrofeerumisele (Heinsalu *et al.*, 2021).

Märkimisväärne muutus toimub ka granulomeetrilises koostises, kus tõuseb peenliiva ja langeb savi fraktsiooni sisaldus (Heinsalu *et al.*, 2021).

Soome lahe keskkosa settekoostises hakkab muutus toimuma juba 1930. aastatest, mis eriti intensiivistub alates 1980. aastatest. C_{org} sisaldused tõusid 2 - 3 %-lt 20. sajandi alguses 7 - 8 %-ni 20. sajandi lõpus. $N_{\text{üld}}$ sisaldused tõusid sajandiga 0,3 %-lt 1,3 %-ni. $C_{org}/N_{\text{üld}}$ aatomsuhe jääb vahemikku 8 - 10. (Suuroja *et al.*, 2016)

Soome lahe suudmest, on Suuroja *et al.* (2016) määranud sette orgaanilise aine sisaldused, mis sügavamal kui 20 cm jäävad 7 - 8 % piiresse. Kõrgemal tõusevad sisaldused peaaegu 15 %-ni. Granulomeetrilisest koostisest Soome lahe suudmes moodustas u 60 % savi fraktsioon ja 30 - 40 % aleuriidi fraktsioon. Lisaks on Suuroja *et al.* (2016) dateerinud Soome lahe setete vanust ja settimiskiirust. 20. sajandi esimesel poolel jäi Soome lahe suudmes keskmine settimiskiirus vahemikku 0,20 - 0,35 cm/a, mis on viimase paarikümne aastaga tõusnud vahemikku 0,40 - 0,70 cm/a. (Suuroja *et al.*, 2016)

2.4. Fosfor Läänemeres

Fosfor (P) on keemiline element, aatomiarvuga 15, mida suure reaktsioonivõime tõttu Maal lihtainena ei eksisteeri. Vees esineb fosfor anorgaaniliselt lahustunud fosfaatidena (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), kus erinevate vormide osakaal sõltub vee pH-st. Fosfori sisaldus mõjutab primaarproduktiooni hulka vees, aga ka liigilist mitmekesisust, mereökosüsteemi struktuuri ja mere süsinikuringet. (Elken *et al.*, 2018)

Fosfor on koos lämmastikuga kõige tähtsam Läänemere ökosüsteemide primaarproduktioone mõjutav biogeen (HELCOM, 2018a). Fosfaatidena omastavad fosforit veest fütoplankton ja autotroofsed bakterid (Elken *et al.*, 2018). Enamus lahustunud anorgaanilise fosfori tarbimisest toimub eufootses

pinnakihis, mistõttu fosfori anioonide sisaldused sügavuse suunas suurenevad (Elken *et al.*, 2018).

Fosfor jõuab merevette jõgedest, põldudelt, olme- ja tööstusreoveest ning organismide lagunemisel. Lisaks vabaneb fosfor merevette ka põhjasetetest, kuhu see varasemate sissekannetega on kogunenud (veekogu sisemine fosforikoormus). Osa fosforist võib setetest hüpoksilistel tingimustel vabaneda ja seeläbi kaasa tuua intensiivsema veekogu eutrofeerumise. (Elken *et al.*, 2018)

Fosfori sissekanne Läänemerre kasvas peaaegu 6 korda aastatel 1850 - 1980 (13-lt 75 tuhande tonnini aastas) (Gustafsson *et al.*, 2012). Kuigi fosforikoormus valgalalt Läänemerre vähenes aastatel 1990 - 2006 45 % võrra (HELCOM, 2011), pole fosfaatide kontsentratsioonid pinnavees (Läänemere avaosas, Soome ja Liivi lahes) jätkuvalt vähenema hakanud (Gustafsson *et al.*, 2012).

Praegune aastane fosfori sissekanne Läänemerre on umbes 30900 tonni (aastal 2014) sh Soome lahte 4374 t/a ja Liivil lahte 2316 t/a. Ligikaudu 22300 tonni sellest (72 %) kantakse sisse jõgedega. Soome lahte kantakse jõgedega 3707 t/a (85 %) ja Liivi lahte 1660 t/a (72 %). Eesti jõgedest jõuab Läänemerre aastas ainult 292 tonni fosforit (1,3 % jõelisest sissekandest). (HELCOM, 2018b)

2.4.1. Fosfori fraktsioonid

Fosfor esineb mere setetes erinevates keemilistes vormides ehk fraktsioonides. Fosfori fraktsioonid jagunevad mobiilseteks ja mitte-mobiilseteks. Mobiilsete fosfori vormidega seotud fosfor võib soodsatel tingimustel kergelt settest põhjalähedasse veesambasse (tagasi) vabaneda. Mobiilse fosfori sisaldused tavaliselt langevad settes sügavuse suunas. Mitte-mobiilne fosfor, olles ladestunud settesse, üldjuhul enam tagasi mere fosforiringesse ei vabane. Selle sisaldused varieeruvad tavaliselt väikestes piirides. (Uścinowicz, 2011)

Mobiilsed fosfori vormid on labiilne fosfor, mis on sette poorivees või nõrgalt seotud orgaaniliste molekulidega ($\text{NH}_4\text{-Cl-rP}$), ja peamiselt redokssensitiivsete kandjatega, eelkõige raua ja mangaani oksühüdraatidega (BD-rP), seotud fosfor (Jensen ja Thamdrup, 1993; Uścińowicz, 2011). Mitte-mobiilsed on fosfori vormid, mis on apatiitsed ehk seotud kaltsiumiga (HCl-rP), seotud alumiiniumi oksiididega või mitteredutseeritava rauaga (NaOH-rP) või seotud erinevate orgaaniliste fosforivormide ja (biogeensete) polüfosfaatidega (NaOH-nrP) (Hupfer *et al.*, 2004; Ahlgren *et al.*, 2005; Baldwin, 2013; Uścińowicz, 2011).

Erinevad fosfori vormid settes annavad informatsiooni fosfori sidumisvõimest, küllastusastmest ja ka võimalikust veekogu sisemisest fosforikoormusest (Barik *et al.*, 2019). Läänemeres peetakse sageli peamiseks sisemiseks fosforiallikaks raua ja mangaani oksühüdraatidega seotud fosforit (Jensen *et al.*, 1995; Conley *et al.*, 2002; Mort *et al.*, 2010), kus fosfor vabaneb settest veesambasse enamasti hapnikuvaestes tingimustes (Mortimer, 1941; Ingall ja Jahnke, 1994), kuid Soome rannikualadel on täheldatud ka rauaga ja mangaaniga seotud fosfori vabanemist oksilistes tingimustes (Suomela *et al.*, 2005; Lukkari *et al.*, 2009). Fosfor vabaneb settest füüsikaliste, keemiliste ja bioloogiliste protsesside koosmõjul, kus esimese etapina läheb lahustumise, mineralisatsiooni, desorptsiooni või bioloogiliste protsesside tagajärjel tahkes faasis olev fosfor sette poorivette ja teises etapis pooriveest veesambasse tänu difusioonile, sette resuspensioonile, bioturbatsioonile või gaaside eraldumisele (Enell ja Löfgren, 1988).

2.4.2. Akumulatsiooni ja erosiooni piirkonnad

Fosfori esinemise piirkonnad meres saab settetüübi järgi jaotada kahte kategooriasse (Puttonen *et al.*, 2014). Esiteks akumulatsioonialad (A-alad), kus esinevad pehmed peeneteralised setted ja mida iseloomustab järk-järgult sügavuse suunas vähenev veesisaldus, suhteliselt kõrge ($> 10 \text{ \%/(dw)}$) ja sügavuse suunas vähenev orgaanilise aine sisaldus ning peaaegu pidev kaasaegne setete akumulatsioon (Puttonen *et al.*, 2014). Kaasaegne

settimiskiirus Soome lahe akumulatsiooni aladel jääb vahemikku 0,33 - 0,75 cm/a (Suuroja *et al.*, 2016). Teiseks erosiooni- või transpordialad (E/T-alad), kus esinevad jämedateralisemad ja kõvemad setted ja kus setete kuhjumine on häiritud lainete ja/või hoovuste tegevusest (Puttonen *et al.*, 2014).

2.4.3. Varasem uuritus

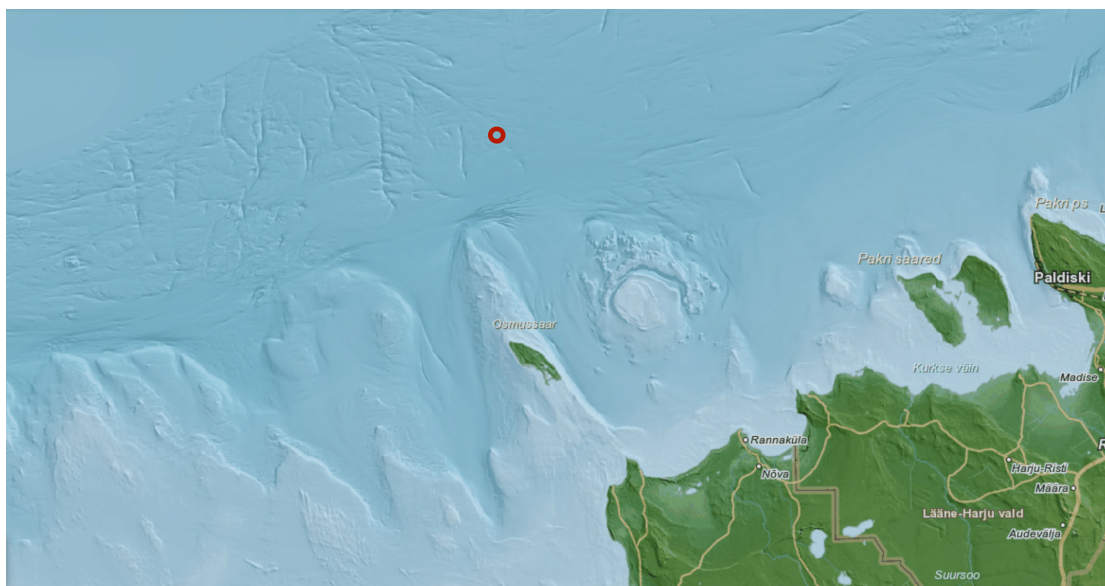
Varasemalt on erinevaid fosfori fraktsioone Läänemere merepõhja setetes uuritud Eesti mereala lähistelt Edela-Soomes, Lääne-Uusimaa saarestikus ja Ahvenamaal ning piki Svealandi rannikut Rootsis, kokku ca 20 000 km² suurusel alal (Puttonen *et al.*, 2014). Eesti merealade põhjasetete fosfori erinevate fraktsioonide sisaldusi ja fosforikoormust on uuritud väga vähesel määral.

3. Materjalid ja metoodika

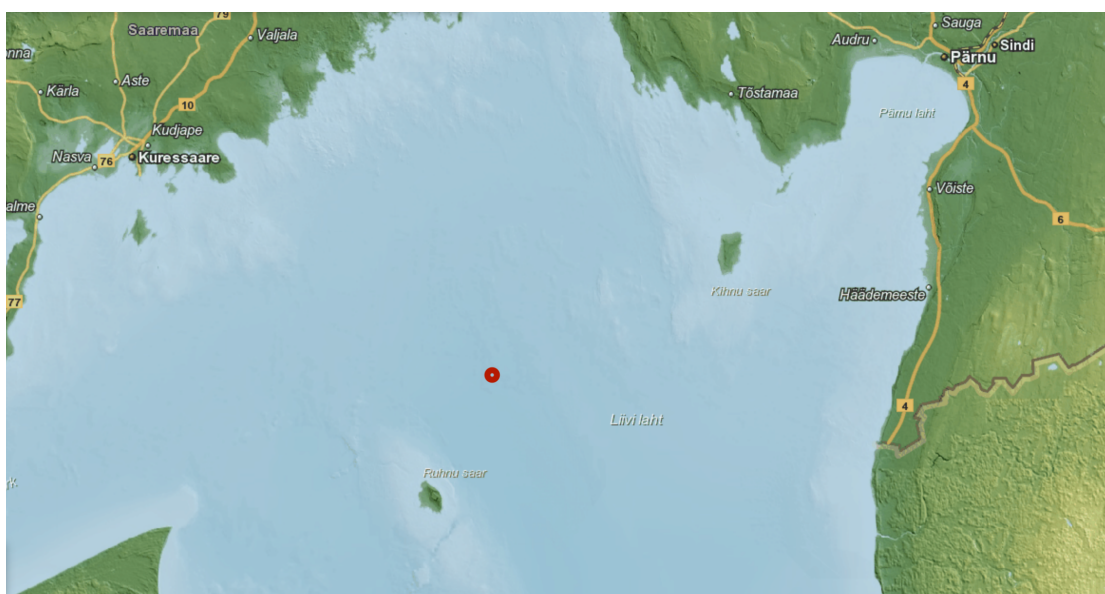
Uuritavad proovid koguti kahe Eesti Geoloogiateenistuse ekspeditsiooni käigus, projekti 17065 „Merepõhja setete keskkonnaseisundi hindamise ja metoodika arendamine ja rakendamine” raames uurimislaeval Salme, GEMAX-tüüpi pehmete põhjasetete settepuuriga kolmest Soome lahe suudme (joonis 1, tabel 1) ja kolmest Liivi lahe (joonis 2, tabel 1) jaamast. Soome lahe suudme jaamade asukoht valiti piirkonda, kus varasemalt on põhjaseteid uuritud SedGoF projekti (2016) raames (Suuroja *et al.*, 2016). Liivi lahe jaamade piirkond valiti eelnevalt publitseeritud uuringutest lähtuvalt (Tsyrunnikov *et al.*, 2012) tänapäevaste setete akumulatsiooni ala piirkonda. Kusjuures Soome lahe suudme jaamad asusid üksteisest vähem kui 100 m kaugusel ja Liivi lahe jaamad üksteisest vähem kui 200 m kaugusel. Projekti kaasrahastab Keskkonnainvesteeringute Keskus. Ekspeditsioonid toimusid 14. - 16.09.2020 ja 05. - 07.07.2021. Mõlemast jaamast kogutud settesüdamikud viilutati vahetult peale proovivõttu uurimislaeval 1 cm kaupa ja jagati alamproovideks. Setteproove säilitati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna sedimentoloogia labori külmkapis ca 4 °C juures. Ülevaatlikult on läbiviidud analüütilist programmi kujutatud tabelis 2.

Tabel 1. Proovivõtujaamade asukohad (L-EST97 (EPSG: 3301)).

Piirkond	Jaam	X-koordinaat	Y-koordinaat	Vee sügavus (AHIS, 2022)	Sette läbilõike paksus
Soome lahe suue	SLM21-01	6589387	462375	99,3 m	46 cm
	SLM21-02	6589379	462465	99,2 m	44 cm
	SLM21-03	6589345	462452	99,1 m	39 cm
Liivi laht	SLM20-21	6425198	463735	41,7 m	33 cm
	SLM20-22	6425147	463831	41,7 m	35 cm
	SLM20-23	6425019	463817	41,2 m	33 cm



Joonis 1. Soome lahe suudme jaamade asukoht, 06.07.2021 (1:250 000; Maaamet, 2022).



Joonis 2. Liivi lahe jaamade asukoht, 15.09.2020 (1:500 000; Maaamet, 2022).

Kõikide jaamade uuritavatele proovidele teostati granulomeetriline analüüs laserdifraktsiooni meetodil, kasutades mõõtmiseks instrumenti Mastersizer 3000, koos märgdispersiooniseadmega Hydro EV. Lisaks määrati veesisaldused, mille jaoks hoiti proove 24 tundi ahjus 105 °C juures, orgaanilise aine sisaldused (LOI 550), mille jaoks hoiti kuivatatud proove 3 tundi ahjus 550 °C juures, ja

karbonaatide sisaldused (LOI 950), mille jaoks hoiti samu proove veel 2 tundi ahjus 950 °C juures (lisad 7 ja 8).

Keemilist koostist mõõdeti induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodil jaamade SLM21-01 ja SLM20-22 proovidest. Setteproovide põhielementide analüüsiks lahustati 0,2 g proovi 8 ml Aqua Regia (3:1 HCl:HNO₃) lahuses, kasutades Anton Par Multiwave Pro mikrolainemineralisaatorit 24HVT80 rootoriga. Lahustamise kvaliteedikontrollina kasutati USGS SGR1b (*green river shale*) standardit. Peale mikrolainetöötlust lahjendati proove 100 korda, kasutades 2 % HNO₃ lahust. Proovide analüüsimine teostati Agilent 8800 ICP-MS spektromeetriga, kasutades NoGas, He, H₂ ja O₂ reaktsioonirežiime. Sisestandardina kasutati ¹¹⁵In ja kvaliteedikontrolliks NIST 1643f lahust. SGR1b saagised elementide piires, mis on Aqua Regias lahustuvad, jäid valdavalt 90 - 110 % piiresse.

Orgaanilise süsiniku ja lämmastiku sisaldust ning stabiilsete isotoopide suhteid määراتi jaamade SLM21-01 ning SLM20-22 proovidest isotoopsuhte massispektromeetria (IRMS) meetodil, IRMS Delta V Plus + Flash HT+ Conflo IV spektromeetriga, mis oli kalibreeritud vastavalt järgmistele IAEA rahvusvahelistele standartitele: IAEA N-1, IAEA N-2, USGS25, IAEA CH 3 ja IAEA CH 6.

Setteläbilõike SLM20-21 (Liivi laht) dateerimiseks mõõdeti proovides radionukleidi tseesium-137 (¹³⁷Cs) kontsentratsiooni Soome Geoloogiateenistuse laboris. Läänemere piirkonnas vastab üldiselt ¹³⁷Cs suurim kontsentratsioon läbilõikes 1986. aasta Tšernobõli katastroofi sündmusele, andes läbilõikes ajalise reeperi. Gammakiirgust (aatomituuma energiaseisundi muutumisest tingitud elektromagnetkiirgust) määراتi digitaalse Brightspec Multi Channel Analyzer (bMCA) abil, mis sisaldas 1024 mõõtekanalit. Detektor oli suur neljatolline NaI(Tl) süvenditüüpi stsintillatsioonidetektor, mille maht oli 823,7 cm³. Mõõtmised tehti 10 cm paksuse vaskkattega pliikatte sees. Mõõtmisaeg oli 60 minutit.

Tabel 2. Läbiviidud analüütiline programm.

Piirkond	Soome lahe suue			Liivi laht		
Jaam	SLM21-01	SLM21-02	SLM21-03	SLM20-21	SLM20-22	SLM20-23
Fosfori fraktsioneerimine (ICP-MS)			X	X		
Põhielementide määramine (ICP-MS)	X				X	
Kergete elementide määramine (IRMS)	X				X	
Orgaanilise aine määramine (LOI550)	X	X	X	X		
Karbonaatide määramine (LOI950)	X	X	X	X		
Lõimiseanalüüs (laserdifraktsioon)	X	X	X	X	X	X
Dateerimine (^{137}Cs)				X		

3.1. Fosfori fraktsioneerimine

Fosfori fraktsioneerimine teostati käesoleva töö autori poolt, Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna sedimentoloogia laboris jaamade SLM21-03 ja SLM20-21 proovidest. Liivi lahe setteproove analüüsiti üle ühe, see tähendab vahemikes 0 - 1 cm, 2 - 3 cm, 4 - 5 cm jne ning Soome lahe suudme setteproove analüüsiti üle kolme, see tähendab vahemikes 0 - 1 cm, 4 - 5 cm, 8 - 9 cm jne. Setteproovides leiduvate erinevate fosfori vormide (tabel 3) tuvastamiseks kasutati Psenner *et al.* poolt (1988) kirjeldatud ja Hupfer *et al.* poolt (1995) modifitseeritud fosfori fraktsioneerimise meetodit, mis põhineb sette keemilisel etapiviisilisel ekstraheerimisel neutraalse, redutseeriva, aluselise ja happelise lahusega (Psenner *et al.*, 1988; Hupfer *et al.*, 1995). Erinevates etappides lahustunud

fosfori kontsentratsioonid määrati induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodil.

Fraktsioneerimiseks võeti 13-milliliitristesse katsutitesse 100 - 130 mg homogeniseeritud tahket veeküllastunud proovi. Esimeses etapis leiti labiilne fosfor ($\text{NH}_4\text{Cl-rP}$; tabel 3), kus igale setteproovile lisati 10 ml 1 M NH_4Cl lahust ja asetati kaheks tunniks loksutisse. Seejärel proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min). Lahustest 2,5 ml, mis filtreeriti ja hapestati 0,15 ml konts. HNO_3 lahusega, võeti analüüsimiseks. Ülejäägid valati uutesse katsutitesse ja hoiustati. Tahke jäägiga teostati sama protsess teist korda ning mõlemal korral mõõdetud fosfori sisaldused summeeriti.

Teises etapis leiti raua- ja mangaaniühenditega seotud fosfor (BD-rP ; tabel 3), kus esimese etapi settejäägile lisati 10 ml 0,11 M bikarbonaat-ditioniidi (BD) lahust ja asetati 30 minutiks 40 °C juurde veevanni. Selleks, et säiliksid lahuse redutseerivad omadused, tuli see valmistada vahetult enne settejäägile lisamist. Seejärel proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min) ning lahused valati keeduklaasidesse ja asetati loksutisse, et toimuks proovide aereerimine. Settejääke loputati 5 ml BD-lahusega, tsentrifuugiti uuesti ning saadud ekstrakt lisati keeduklaasidesse. Seejärel aereeriti lahuseid 15 minutit ja võeti analüüsimiseks 2,5 ml, mis filtreeriti ja hapestati 0,15 ml konts. HNO_3 lahusega.

Kolmandas etapis leiti alumiiniumiühenditega seotud fosfor (NaOH-rP ; tabel 3), kus teise etapi settejäägile lisati 10 ml 0,1 M NaOH lahust ning asetati 16 tunniks loksutisse. Seejärel proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min) ning saadud lahusest 2,5 ml, mis filtreeriti ja hapestati 0,15 ml konts. HNO_3 lahusega, võeti analüüsimiseks ning ülejäänu valati uutesse katsutitesse ja hoiustati.

Neljandas etapis leiti biogeenne orgaaniline fosfor (NaOH-nrP ; tabel 3). Selleks võeti 1 ml kolmandas etapis üle jäänud ekstrakti, millele lisati 0,2 ml 0,5 M HCl lahust, 3,8 ml ülipuhast vett ja 1 ml 5 % $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ lahust. Saadud lahused asetati üheks tunniks õhukindlalt suletud klaasist katseklaasides ahju 120 °C juurde. Jahutatud proovidest võeti analüüsimiseks 2,5 ml, mis filtreeriti ja hapestati

0,15 ml konts. HNO_3 lahusega. Ülejääk valati katsutitesse ning hoiustati. Orgaanilise fosfori sisaldus on neljandas ja kolmandas etapis mõõdetud fosfori sisalduste vahe.

Viimases, viiendas etapis leiti kaltsiumiga seotud fosfor (HCl-rP; tabel 3), kus kolmanda etapi settejäägile lisati 10 ml 0,5 M HCl lahust ning asetati loksutisse 24 tunniks. Seejärel proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min) ning saadud lahusest 2,5 ml, mis filtreeriti ja hapestati 0,15 ml konts. HNO_3 lahusega, võeti analüüsimiseks ning ülejääk valati ümber uutesse katsutitesse ja hoiustati.

Järjestikuste ekstraktisoonilahuste fosfori sisalduse analüüs teostati Agilent 8800 ICP-MS spektromeetriga, kasutades sisestandardina ^{115}In ning mõõtmised teostati kasutades O_2 reaktsioonirežiimi, kus fosforit kvantifitseeriti reaktsiooniproduktina $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$. Filtreeritud ja hapestatud ekstraktisoonilahuseid lahjendati enne analüüsi 20 korda.

Tabel 3. Fosfori fraktsioonid.

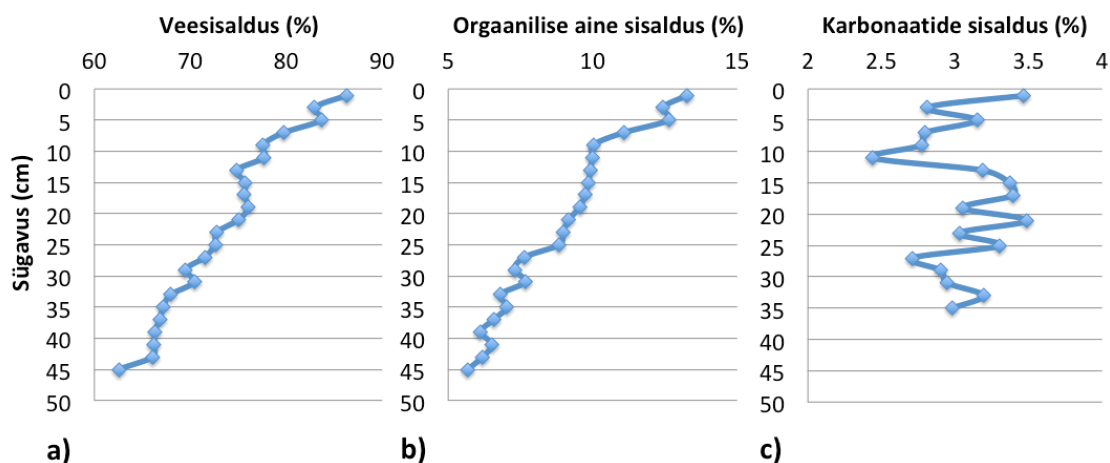
Fraktsioon	Lühend	Kirjeldus
$\text{NH}_4\text{Cl-rP}$	Lab-P	Nõrgalt seotud, poorivees olev ja osakeste pinnale adsorbeerunud fosfor (Jensen ja Thamdrup, 1993; Uścinowicz, 2011).
BD-rP	Fe-P	Peamiselt raua ja mangaani oksühüdraatidega seotud fosfor (Jensen ja Thamdrup, 1993).
NaOH-rP	Al-P	Alumiiniumoksiididega või mitteredutseeritava rauaga seotud fosfor (Hupfer <i>et al.</i> , 2004; Ahlgren <i>et al.</i> , 2005; Baldwin, 2013).
NaOH-nrP	Org-P	Erinevad orgaanilised fosforivormid ja (biogeensed) polüfosfaadid (Hupfer <i>et al.</i> , 2004; Ahlgren <i>et al.</i> , 2005; Baldwin, 2013).
HCl-rP	Ca-P	Apatiitne ehk kaltsiumiga seotud fosfor (Uścinowicz, 2011).

Peale ICP-MS analüüside teostamist arvutati saadud kontsentratsioonid ümber fosfori kontsentratsioonideks kuiva sette kohta (mg/kg(dw)). Kuivaine sisalduse määramiseks oli eelnevalt mõõdetud iga proovi veesisaldus.

4. Tulemused

4.1. Soome lahe suudme setete kirjeldus

Soome lahe suudmest kogutud setteproovid olid hallikaspruuni kuni rohekashalli värvi ning kogutud setteläbilõiked olid paksustega 46, 44 ja 39 cm (tabel 1). Jaamade keskmine veesisaldus 0 - 45 cm sügavusel varieerus vahemikus 62,5 - 86,3 %, vähenedes sügavuse suunas (joonis 3a, lisa 7). Keskmine orgaanilise aine sisaldus sügavusvahemikus 0 - 45 cm jäi vahemikku 5,7 - 13,3 %, vähenedes sügavuse suunas (joonis 3b, lisa 7). Keskmine karbonaatide sisaldus sügavusvahemikus 0 - 35 cm jäi vahemikku 2,4 - 3,5 %, olles kõige kõrgem 20 - 21 cm sügavusel ja kõige madalam 10 - 11 cm sügavusel (joonis 3c, lisa 7).

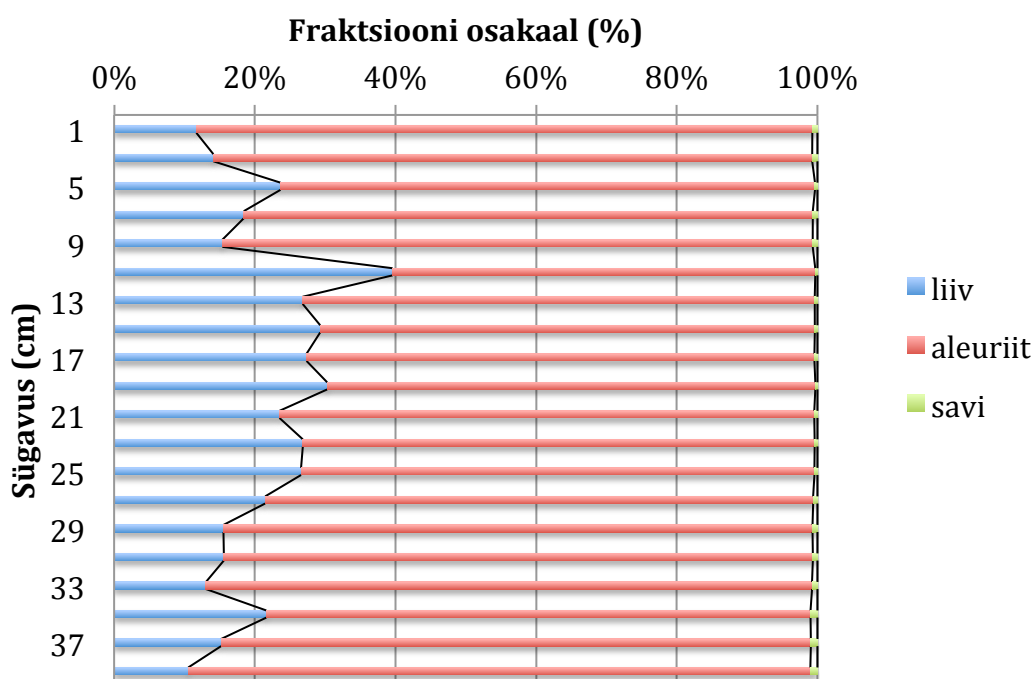


Joonis 3. Soome lahe suudme jaamade setete keskmine vee- (a), orgaanilise aine (LOI 550; b) ja karbonaatide (LOI 950; c) sisaldus sügavuse suunas.

4.1.1. Granulomeetriline koostis

Soome lahe suudme jaamade proovidele tehtud granulomeetrilisest analüüsist selgus, et sügavusel 0 - 39 cm koosnesid piirkonna setted keskmiselt 21,3 % ulatuses liiva fraktsioonist (63 - 2000 μm), 78,1 % ulatuses aleuriidi fraktsioonist (2 - 63 μm) ja 0,6 % ulatuses savi fraktsioonist (< 2 μm). Liiva fraktsiooni keskmine sisaldus varieerus vahemikus 10,5 - 39,6 %, olles madalaim esimeses

ja viimases intervallis ning kõige kõrgem 10 - 11 cm sügavusel (joonis 4). Aleuriidi fraktsiooni keskmine sisaldus varieerus vahemikus 60,1 - 88,4 %, olles vastupidiselt liiva fraktsioonile kõige madalam 10 - 11 cm sügavusel ja kõige kõrgem 38 - 39 cm sügavusel (joonis 4). Savi fraktsiooni keskmine sisaldus varieerus vahemikus 0,3 - 1,0 %, olles madalaim 18 - 19 cm sügavusel ja kõrgeim 38 - 39 cm sügavusel (joonis 4).

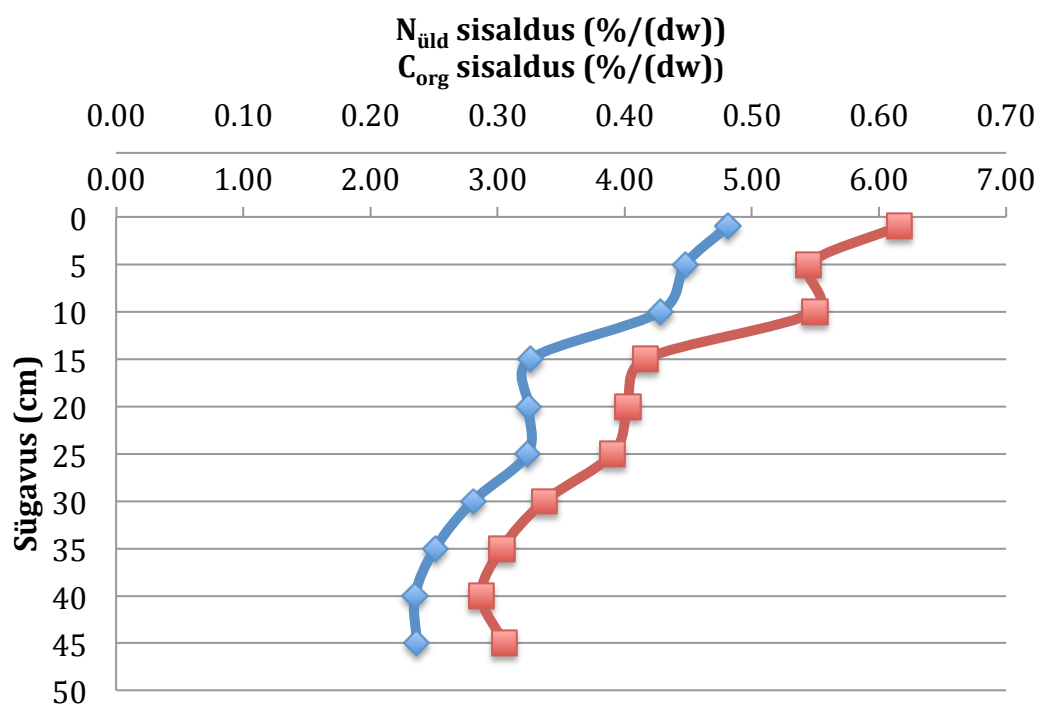


Joonis 4. Soome lahe suudme jaamade SLM21-01, SLM21-02 ja SLM21-03 keskmine granulomeetriline koostis.

4.1.2. Toitainete sisaldus

Kergetest elementidest määrati Soome lahe suudme jaama SLM21-01 proovidest orgaanilise süsiniku (C_{org}) ja lämmastiku ($N_{\text{üld}}$) sisaldused ning nende stabiilsete isotoopide $\delta^{13}C_{org}$ ja $\delta^{15}N$ väärtused sügavustelt 0 - 45 cm, 4 - 5 cm intervallidega. Orgaanilise süsiniku sisaldused sette kuivmassist varieerusid vahemikus 2,35 - 4,81 %. Lämmastiku sisaldused sette kuivmassist varieerusid vahemikus 0,29 - 0,62 %. Mõlemal juhul ilmnis üldine sisalduste vähenemine sügavuse suunas,

kus väärtused olid kõige madalamad 39 - 40 cm sügavusel ja kõige kõrgemad sette kõige ülemises intervallis (joonis 5, lisa 5).



Joonis 5. Nüüd (punane, ülemine horisontaalne skaala) ja Corg (sinine, alumine horisontaalne skaala) sisaldused Soome lahe suudme jaama SLM21-01 proovides.

4.1.3. Fosfori fraktsioonid

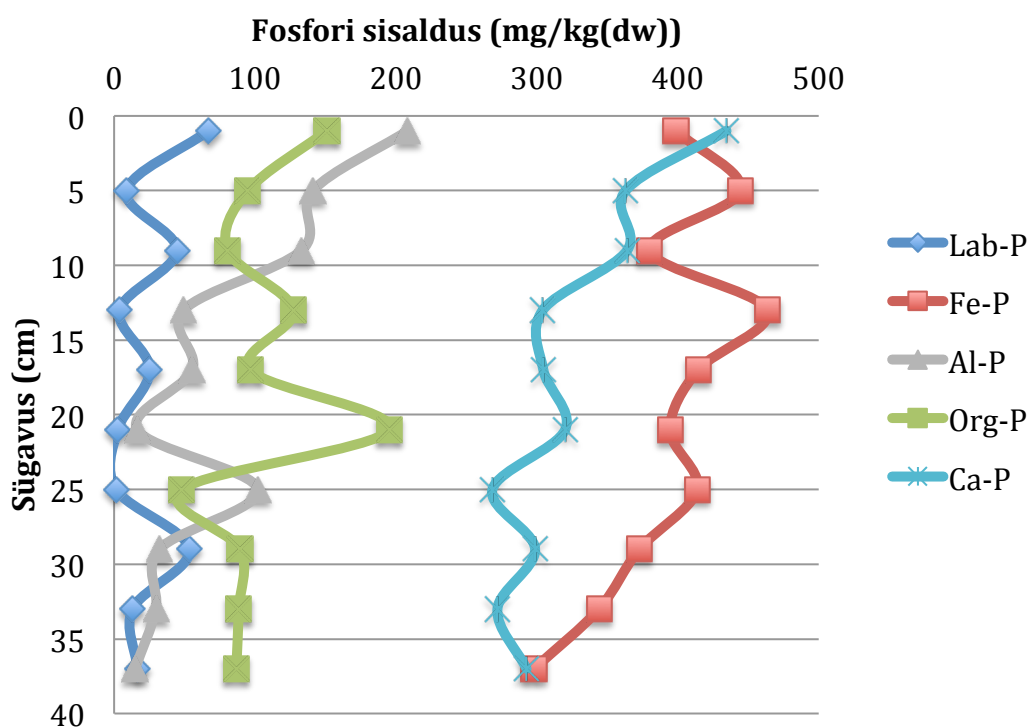
Labiilse fosfori sisaldused Soome lahe suudme jaama SLM21-03 proovides jäid vahemikku 1,5 - 66,9 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli sette ülemises intervallis ja kõige madalam 24 - 25 cm sügavusel (joonis 6, lisa 1). Labiilse fosfori sisaldustes on näha langustrendi kuni 25 cm sügavuseni, peale mida on sisaldused taas veidi kõrgemad.

Raua- ja mangaaniühenditega seotud fosfori sisaldused jäid vahemikku 298,0 - 463,4 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli 12 - 13 cm sügavusel ja kõige madalam 36 - 37 cm sügavusel (joonis 6, lisa 1). Fe-P sisaldused on suhteliselt stabiilsed kuni 24 - 25 cm sügavuseni, peale mida hakkavad need langema.

Alumiiniumiühenditega seotud fosfori sisaldused jäid vahemikku 14,8 - 208,4 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli ülemises intervallis ja kõige madalam 36 - 37 cm sügavusel (joonis 6, lisa 1). Al-P sisaldustes on näha selget langustrendi kuni 21 cm sügavuseni, peale mida sisaldused kuuekordistuvad sügavuseni 25 cm. Seejärel hakkab sügavuse suunas toimuma taas fosfori sisalduste langus.

Orgaanilise fosfori sisaldused jäid vahemikku 47,9 - 195,3 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus on 20 - 21 cm sügavusel ja kõige madalam 24 - 25 cm sügavusel (joonis 6, lisa 1). Org-P sisaldused käituvad anomaalselt sügavusvahemikus 21 - 25 cm, vähenedes üle nelja korra. Ülejäänud sügavuste põhjal on näha aeglast langustrendi fosfori sisalduste muutumises sügavuse suunas.

Aapatiitse fosfori sisaldused jäid vahemikku 268,4 - 434,6 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli sette ülemises intervallis ja kõige madalam 24 - 25 cm sügavusel (joonis 6, lisa 1). Ca-P sisaldustes on näha langustrendi kuni 25 cm sügavuseni, peale mida sisaldused stabiliseeruvad.

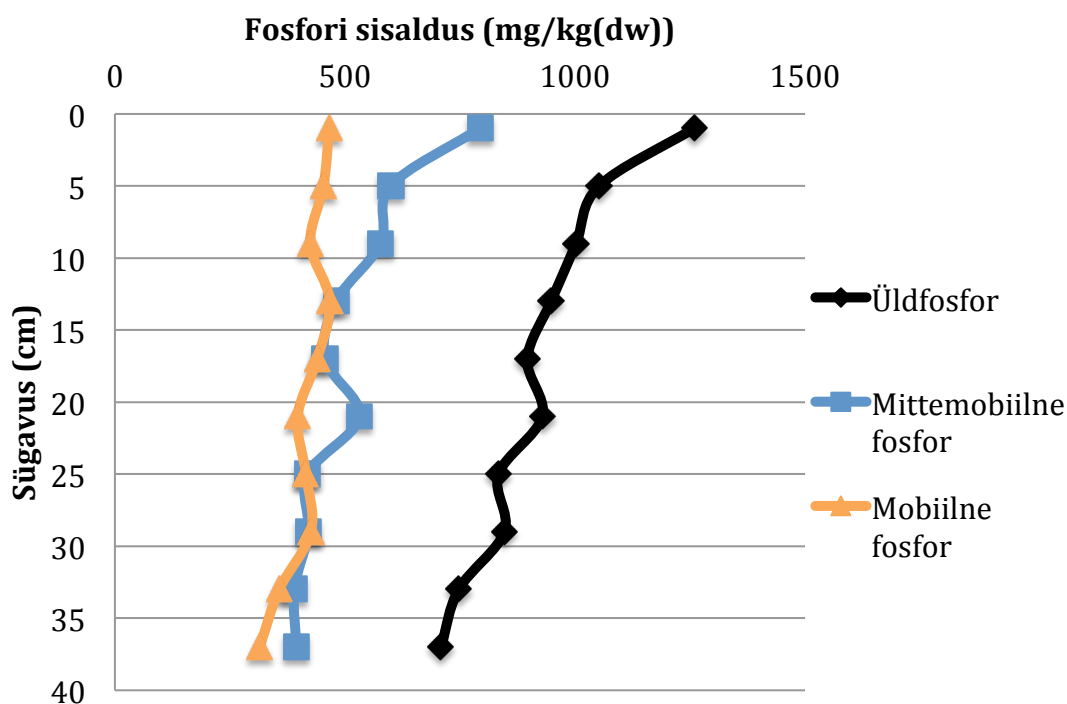


Joonis 6. Soome lahe suudme setete fosfori fraktsioonide sisaldused jaamas SLM21-03.

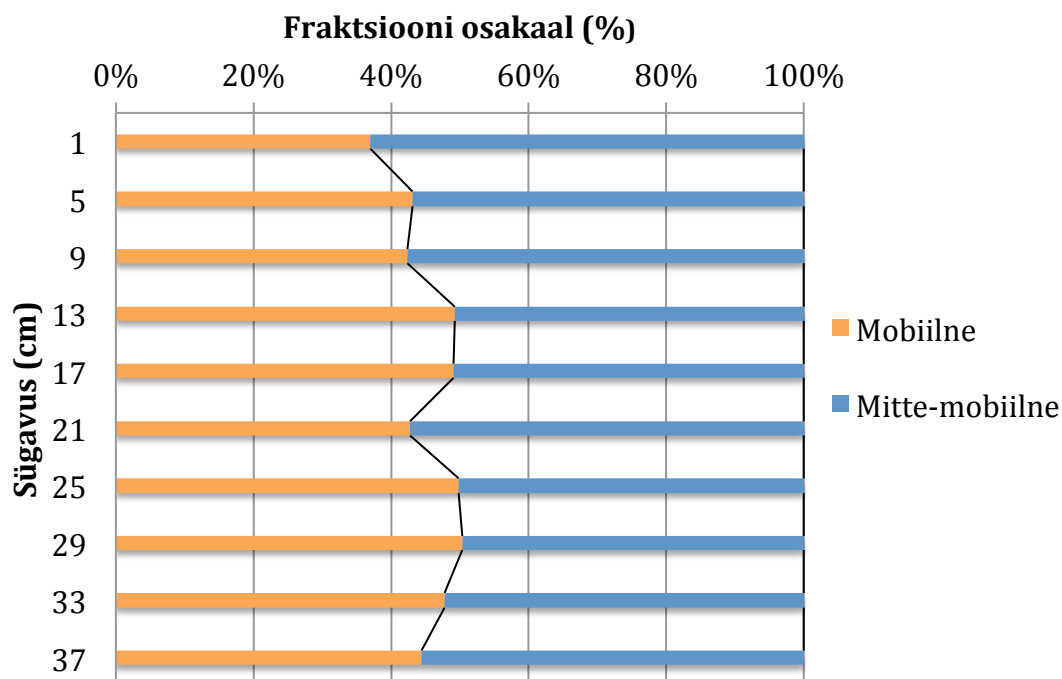
Üldfosfori sisaldused, milleks on antud töös loetud erinevate fosfori fraktsioonide summa, jäi vahemikku 708,8 - 1259,5 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli setete ülemises intervallis ja kõige madalam 36 - 37 cm sügavusel (joonis 7).

Mobiilse fosfori sisaldused Soome lahe suudme jaama SLM21-03 setetes jäid vahemikku 314,6 - 467,3 mg/kg(dw) (joonis 7) ja vähenesid üldiselt sügavuse suunas, moodustades 37,0 - 50,3 % sette üldfosforist (joonis 8). Mobiilse fosfori sisaldused olid kõige kõrgemad 12 - 13 cm sügavusel ja kõige madalamad kõige sügavamalt mõõdetud intervallis. Mobiilse fosfori osakaal seevastu oli kõige suurem 28 - 29 cm sügavusel ja kõige väiksem kõige ülemises intervallis.

Mitte-mobiilse (sh orgaanilise) fosfori sisaldused Soome lahe suudme jaama SLM21-03 setetes jäid vahemikku 390,1 - 793,8 mg/kg(dw) (joonis 7) ja vähenesid üldiselt sügavuse suunas, moodustades 49,7 - 63,0 % sette üldfosforist (joonis 8). Mitte-mobiilse fosfori sisaldused olid kõige kõrgemad ülemises intervallis ning kõige väiksemad 32 - 33 cm sügavusel.



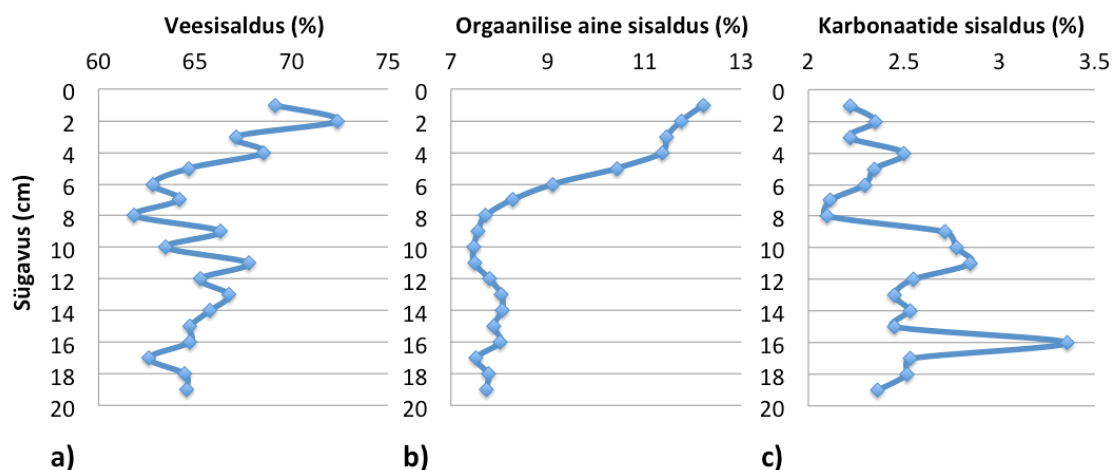
Joonis 7. Soome lahe suudme setete üld-, mitte-mobiilse (sh orgaanilise) ja mobiilse fosfori sisaldused jaamas SLM21-03.



Joonis 8. Soome lahe suudme setete mobiilse ja mitte-mobiilse fosfori osakaal jaamas SLM21-03.

4.2. Liivi lahe setete kirjeldus

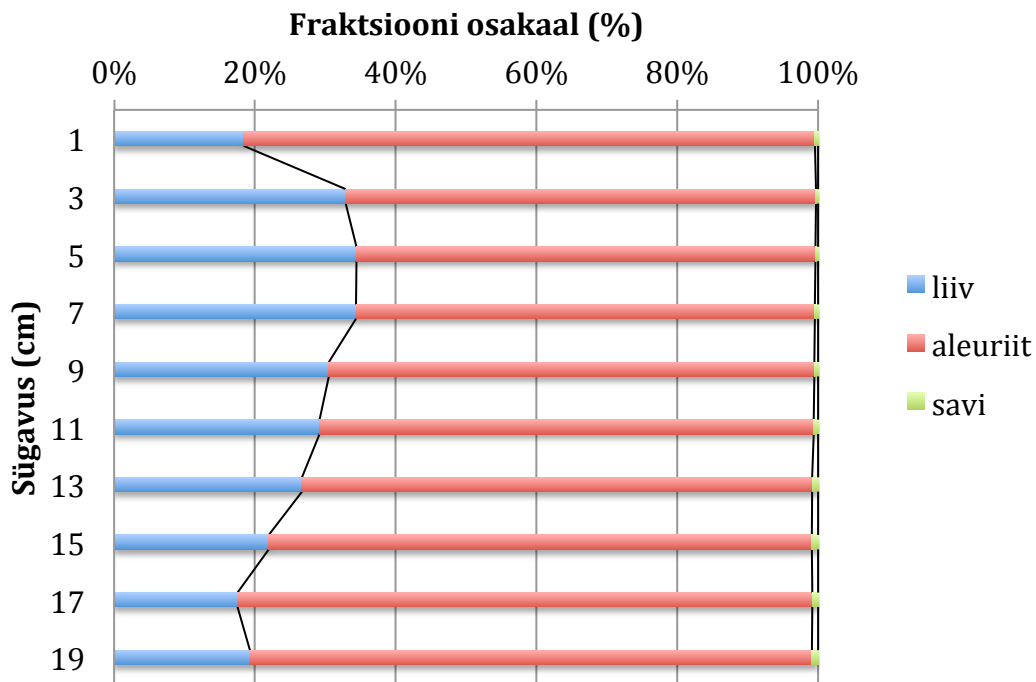
Liivi lahest kogutud setteproovid olid pruunikat kuni rohekashalli värvi ning kogutud setteläbilõiked olid paksustega 33, 35 ja 33 cm. Kogutud setteproovide veesisaldus jaama SLM20-21 proovides sügavusel 0 - 19 cm varieerus vahemikus 61,8 - 72,4 %, vähenedes üldiselt sügavuse suunas (joonis 9a, lisa 8). Orgaanilise aine sisaldus jäi vahemikku 7,5 - 12,2 %, vähenedes sette ülemises osas ja stabiliseerudes 8 cm sügavusel (joonis 9b, lisa 8). Karbonaatide sisaldus jäi vahemikku 2,1 - 3,4 %, kasvades sügavuse suunas (joonis 9c, lisa 8).



Joonis 9. Liivi lahe jaama SLM20-21 setete vee- (a), orgaanilise aine (LOI 550; b) ja karbonaatide (LOI 950; c) sisaldused sügavuse suunas.

4.2.1. Granulomeetriline koostis

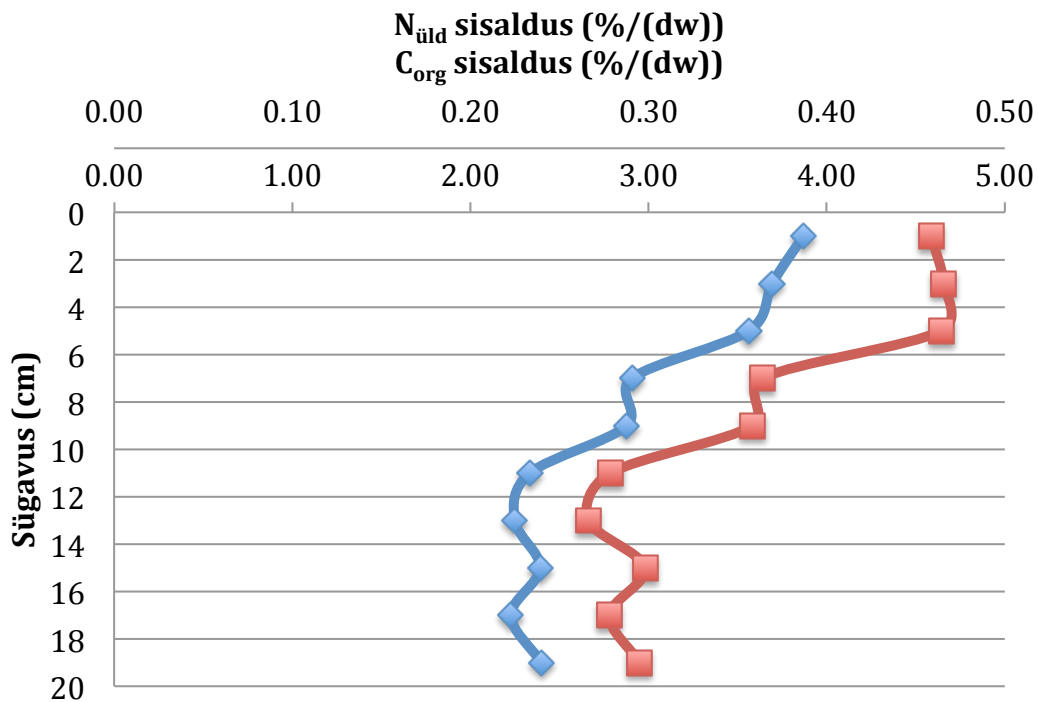
Liivi lahe jaama proovidele tehtud lõimiseanalüüsist selgus, et sügavusel 0 - 19 cm koosnesid piirkonna setted keskmiselt 26,5 % ulatuses liiva fraktsioonist (63 - 2000 μm), 72,9 % ulatuses aleuriidi fraktsioonist (2 - 63 μm) ja 0,6 % ulatuses savi fraktsioonist (< 2 μm). Liiva fraktsiooni keskmine sisaldus varieerus vahemikus 17,5 - 34,4 %, olles madalaim esimeses ja kahes alumises intervallis ning kõige kõrgem 4 - 7 cm sügavusel (joonis 10). Aleuriidi fraktsiooni keskmine sisaldus varieerus vahemikus 65,2 - 81,6 %, olles vastupidiselt liiva fraktsioonile kõige madalam 4 - 7 cm sügavusel ja kõige kõrgem esimese ja kahes alumises intervallis (joonis 10). Savi fraktsiooni keskmine sisaldus varieerus vahemikus 0,3 - 0,9 %, olles madalaim 2 - 3 cm sügavusel ja kõrgeim 13 - 19 cm sügavusel (joonis 10).



Joonis 10. Liivi lahe jaamade SLM20-21, SLM20-22 ja SLM20-23 setete keskmine granulomeetriline koostis.

4.2.2. Toitainete sisaldused

Kergetest elementidest määrati Liivi lahe jaama SLM20-22 proovidest lämmastiku ($N_{\text{üld}}$) ja orgaanilise süsiniku (C_{org}) sisaldused ning nende stabiilsete isotoopide $\delta^{13}C_{\text{org}}$ ja $\delta^{15}N$ suhted sügavustelt 0 - 19 cm. Orgaanilise süsiniku sisaldused sette kuivmassist varieerusid vahemikus 2,23 - 3,87 %. Lämmastiku sisaldused sette kuivmassist varieerusid vahemikus 0,27 - 0,47 %. Mõlemal juhul ilmnes üldine sisalduste vähenemine sügavuse suunas, kus väärtused olid ühtlaselt kõrged 1 - 5 cm sügavusel, millele järgnes langus kuni 11 cm sügavuseni, peale mida väärtused stabiliseerusid (joonis 11, lisa 6).



Joonis 11. $N_{\text{üld}}$ (punane, ülemine horisontaalne skaala) ja C_{org} (sinine, alumine horisontaalne skaala) sisaldused Liivi lahe jaama SLM20-22 proovides.

4.2.3. Fosfori fraktsioonid

Labiilse fosfori sisaldused Liivi lahe jaama SLM20-21 proovides jäid vahemikku 11,3 - 137,2 mg/kg(dw). Lab-P sisaldused olid kõige kõrgemad 0 - 3 cm sügavusel, millele järgnes peaaegu viie kordne sisalduste langus ja sisalduste stabiliseerumine alates 4 - 5 cm sügavuselt (joonis 12, lisa 2).

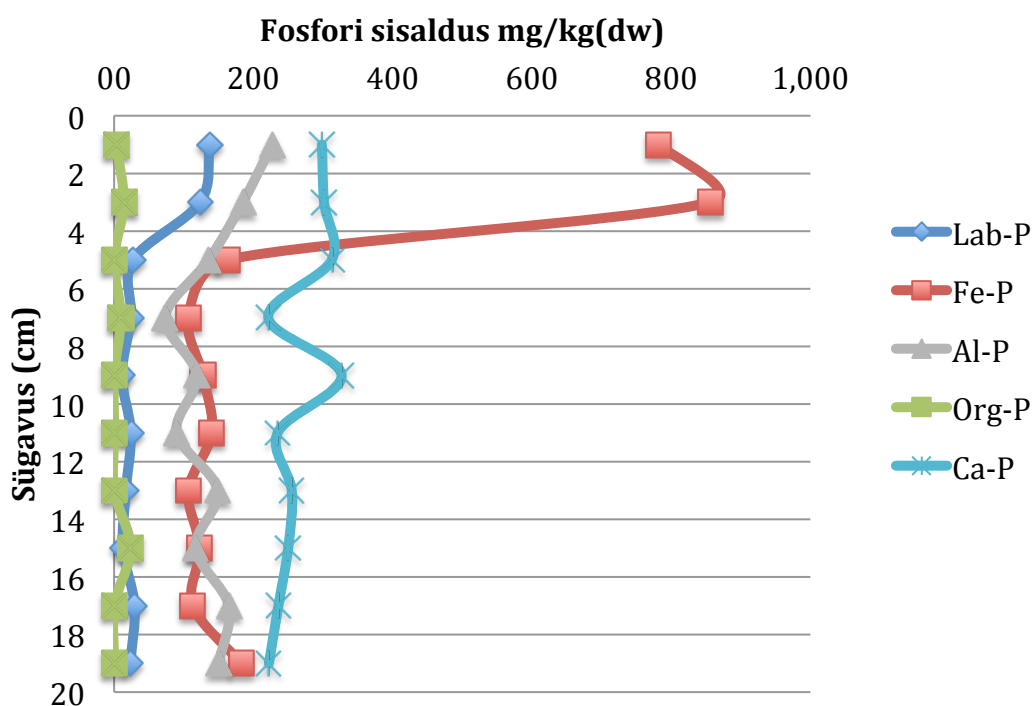
Raua- ja mangaaniühenditega seotud fosfori sisaldused jäid Liivi lahes vahemikku 106,4 - 856,5 mg/kg(dw). Sarnaselt labiilse fosfori sisaldustele olid Fe-P sisaldused kõrgeimad 0 - 3 cm sügavusel, millele järgnes järsk sisalduste langus ning stabiliseerumine alates 4 - 5 cm sügavuselt (joonis 12, lisa 2).

Alumiiniumiühenditega seotud fosfori sisaldused jäid vahemikku 73,4 - 227,1 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli sette ülemises intervallis ja kõige

madalam 6 - 7 cm sügavusel. Al-P sisaldustes on näha selget langustrendi kuni 7 cm sügavuseni, millele järgneb sisalduste astmeline tõus (joonis 12, lisa 2).

Orgaanilise fosfori sisaldused olid Liivi lahe setete mitmes intervallis väga madalad, jäädes vahemikku 0 - 23,6 mg/kg(dw). Kõige kõrgemad Org-P sisaldused jäid settes 14 - 15 cm sügavusele (joonis 12, lisa 2).

Apatiitse fosfori sisaldused jäid vahemikku 221,3 - 326,7 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus jäi settes 8 - 9 cm sügavusele ning kõige madalam 6 - 7 cm sügavusele. Ca-P sisaldustes on märgata kerget tõusu 0 - 5 cm jooksul, millele järgneb suur sisalduste kõikumine 6 - 11 cm sügavusel ning stabiliseerumine ja sisalduste langus alates 12 cm sügavuselt (joonis 12, lisa 2).



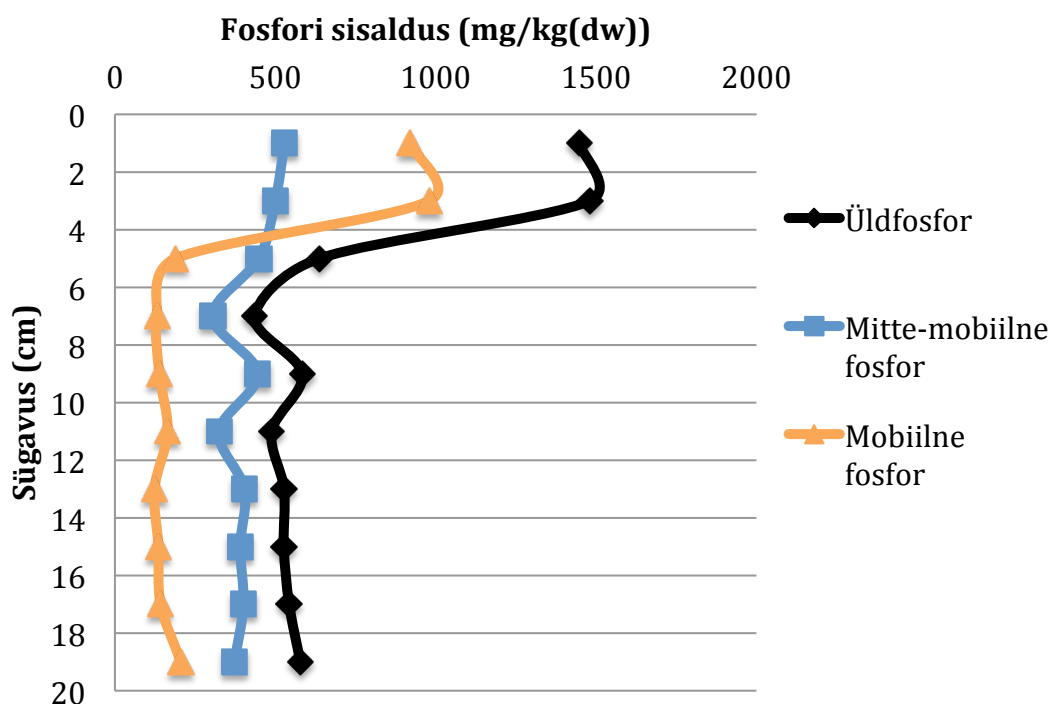
Joonis 12. Liivi lahe setete fosfori fraktsioonide sisaldused jaamas SLM20-21.

Üldfosfori sisaldused, mille jaotumine sügavuse suunas oli sarnane labiilse ning raua ja mangaani ühenditega seotud fosfori sisaldustega, jäid Liivi lahe setetes vahemikku 435,4 - 1480,3 mg/kg(dw). Sisaldused olid kõige kõrgemad 0 - 3 cm

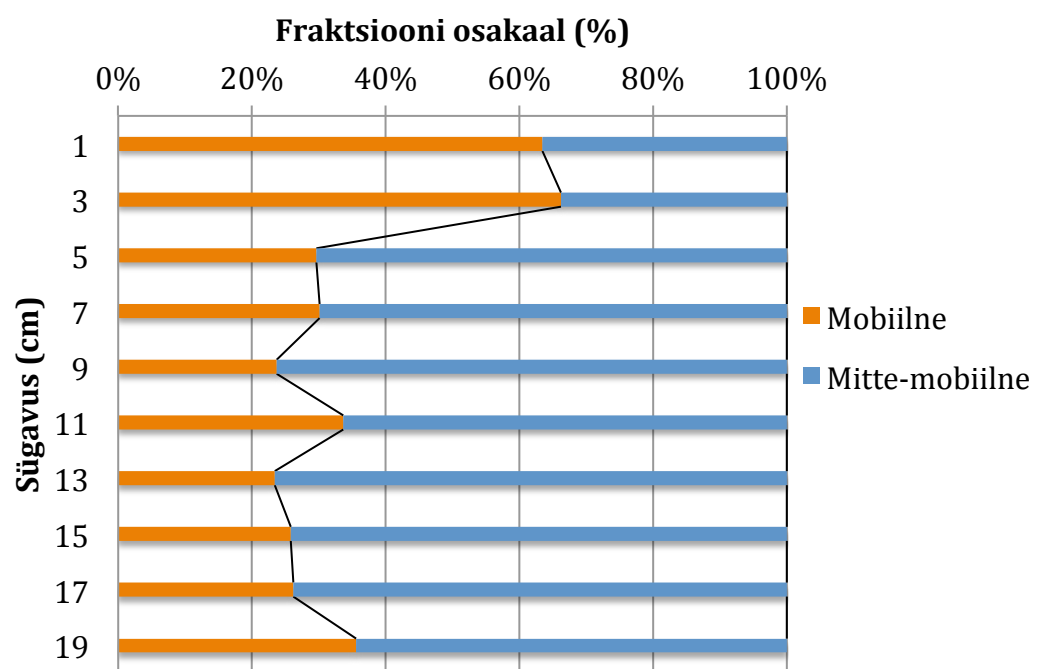
sügavusel, millele järgnes sisalduste järsk langus sügavuseni 6 - 7 cm ning peale mida hakkasid sisaldused taas aegalselt tõusma (joonis 13).

Mobiilse fosfori sisaldused Liivi lahe setetes olid väga kõrged sügavusel 0 - 3 cm, jäädes vahemikku 919,1 - 980,2 mg/kg(dw) (joonis 13) ja moodustades 63,5 - 66,2 % üldfosforist (joonis 14). Alates 4 cm sügavuselt jäid mobiilse fosfori sisaldused 123,4 - 205,4 mg/kg(dw) piiresse (joonis 13), moodustades 23,4 - 35,5 % üldfosforist (joonis 14).

Mitte-mobiilse (sh orgaanilise) fosfori sisaldused Liivi lahe setetes jäid vahemikku 304,3 - 528,7 mg/kg(dw) ja vähenesid üldiselt sügavuse suunas (joonis 13), moodustades 33,8 - 76,6 % üldfosforist (joonis 14). Üldisest langustrendist eristusid sügavusvahemikud 6 - 7 cm ja 10 - 11 cm trendist madalamate väärtustega.



Joonis 13. Liivi lahe setete üld-, mitte-mobiilse (sh orgaanilise) ja mobiilse fosfori sisaldused jaamas SLM20-21.



Joonis 14. Liivi lahe setete mobiilse ja mitte-mobiilse fosfori osakaal jaamas SLM20-21.

5. Arutelu

5.1. Settekeskkond

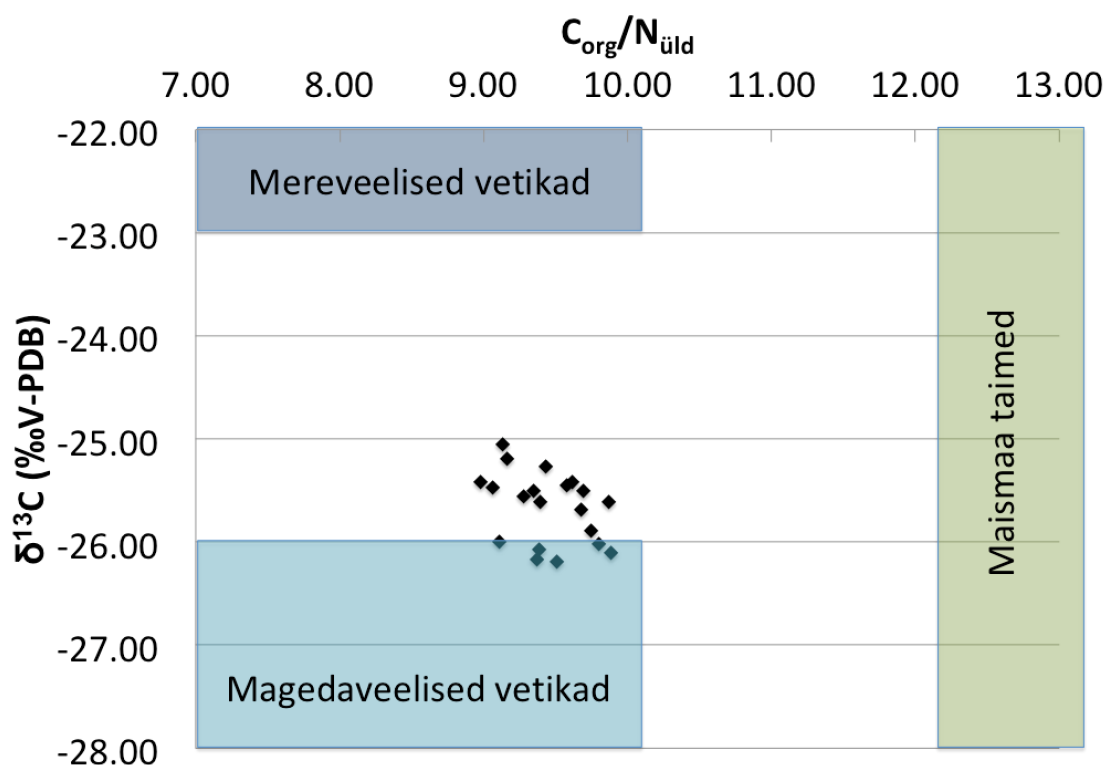
Läänemere keskkonnaseisundi paremaks hindamiseks uuriti esmalt üldist Läänemere settekeskkonda kahes piirkonnas: Soome lahe suudmes (joonis 1) ja Liivi lahes (joonis 2). Saadud tulemusi võrreldi omavahel ning varasemalt uurituga.

Orgaanilise aine (LOI 550) sisalduste muutumises on Soome lahe suudme ja Liivi lahe setete võrdluses näha sarnast trendi, kus setete 4 - 5 ülemises sentimeetris on orgaanilise aine sisaldused kõige kõrgemad ja võrdlemisi stabiilsed (11,4 - 12,2 %/(dw) Liivi lahes ja 12,4 - 13,3 %/(dw) Soome lahe suudmes (joonised 3b ja 9b). Stabiilsele ülemisele osale järgneb järsk sisalduste langus ning stabiliseerumine 8 - 9 cm sügavusel. Liivi lahe setetes jääb stabiliseerunud orgaanilise aine sisaldus 8 %/(dw) ümbrusse ja Soome lahe suudme setetes 9 - 10 %/(dw) ümbrusse. Alates 25 cm sügavuselt toimub Soome lahe suudme setetes taas järsem orgaanilise aine sisalduste langus, mis 45 cm sügavusel jõuab alla 6 %/(dw). Karbonaatide sisaldustes on Liivi lahe setetes sügavuse suunas näha väikest tõusutrendi, seevastu Soome lahe suudme setetes on sisaldused stabiilsed.

Sarnaselt orgaanilise aine (LOI 550) sisalduste muutumisele settes, muutuvad ka orgaanilise süsiniku (C_{org}) ja lämmastiku ($N_{üld}$) sisaldused (joonised 5 ja 11). Mõlema piirkonna C_{org} ja $N_{üld}$ sisaldused langevad astmeliselt sügavuse suunas ja stabiliseeruvad Liivi lahe setetes 10 - 11 cm sügavusel, ning Soome lahe suudme setetes 34 - 35 cm sügavusel. Stabiliseerunult jäävad C_{org} sisaldused Liivi lahe setetes 2,2 - 2,4 %/(dw) piiresse ja Soome lahe suudme setetes 2,3 - 2,6 %/(dw) piiresse. Stabiliseerunud $N_{üld}$ sisaldused jäävad Liivi lahe setetes 0,27 - 0,30 %/(dw) piiresse ja Soome lahe suudme setetes 0,29 - 0,31 %/(dw) piiresse. Stabiliseerunud sisaldused näitavad eeldatavasti looduslikku fooni.

Setteläbilõigete dateerimine annab täiendavat informatsiooni loodusliku fooni selgitamiseks. Varasemalt on Soome lahe suudmes setteläbilõikeid dateeritud SedGoF projekti raames (Suuroja *et al.*, 2016). Käesoleva uurimustöö Soome lahe jaamad asuvad samas piirkonnas ja seega on võimalik kasutada SedGoF projektis määratud settimismäärasid, mis pindmiste settete jaoks on keskmiselt 0,67 cm/a. Sellest lähtuvalt on käesoleva töö Soome lahe suudme läbilõigete ajaline ulatus (lisa 9) kuni aastani ca 1921 (35 cm). Liivi lahes jaama SLM20-21 läbilõike dateerimiseks kasutati raidonukliid ^{137}Cs kontsentratsiooni mõõtmisi (lisa 10), Läänemere piirkonnas vastab üldiselt ^{137}Cs suurim kontsentratsioon läbilõikes 1986. aasta Tšernobõli katstroofi sündmusele, mis jaamas SLM20-21 registreeriti 6 cm sügavusel. Rakendades seda ajalist reeperit ja eeldades stabiilset settekeskkonda on võimalik hinnata keskmist settimiskiirust, mis antud Liiv lahe jaamas on 0,18 cm/a ($\pm 0,03$ cm). Sellest lähtuvalt on kogu uuritud setteläbilõike ajaline ulatus kuni aastani ca 1911 (33 cm).

Orgaanilise aine päritolu saab määrata $C_{\text{org}}/N_{\text{üld}}$ aatomsuhtena, mida mõõdetakse tavaliselt koos $\delta^{13}C_{\text{org}}$ väärtustega. Kui $C_{\text{org}}/N_{\text{üld}}$ aatomsuhe jääb vahemikku 6 - 10, viitab see veekogusisesele ehk autohtoonsele vetikalisele päritolule (Meyers, 1994; Tyson, 1995). Kui aatomsuhe on suurem kui 12, siis on suure tõenäosusega tegemist maismaalise ehk allohtoonse päritoluga (Prahl *et al.*, 1980). Soome lahe suudme setetes jääb $C_{\text{org}}/N_{\text{üld}}$ suhe vahemikku 9,1 - 9,7 ning Liivi lahe setetes vahemikku 9,0 - 9,9, mis kinnitab mõlemal juhul setete autohtoonse vetikalise päritolu (joonis 15). Kui vetikaid on palju, avaldavad need märkimisväärsed mõju $\delta^{13}C_{\text{org}}$ väärtustele, kuid kuna vetikate $\delta^{13}C_{\text{org}}$ väärtuste vahemik on samuti suur, võib nende olulisust olla raske hinnata (Lamb *et al.*, 2006). Magedaveeliste vetikate $\delta^{13}C_{\text{org}}$ väärtused on reeglina madalamad (-26 kuni -30 ‰) (Schidlowski *et al.*, 1983; Meyers, 1994) kui mereliste vetikate $\delta^{13}C_{\text{org}}$ väärtused (-16 kuni -23 ‰) (Haines, 1976; Meyers, 1994). Soome lahe suudme ja Liivi lahe setete $\delta^{13}C_{\text{org}}$ väärtused jäävad vastavalt vahemikku $-25,1$ kuni $-26,0$ ‰ (V-PDB) ning $-25,4$ kuni $-26,2$ ‰ (V-PDB), mis on põhjendatavad Läänemere madala soolsusega (joonis 15).



Joonis 15. Soome lahe suudme ja Liivi lahe setete $C_{org}/N_{\text{üld}}$ aatomsuhte ja $\delta^{13}C_{org}$ (‰ V-PDB) vaheline seos.

Granulomeetriliselt koostiselt on mõlema piirkonna setetes valdav aleuriitne materjal. Savi fraktsiooni osakaal on mõlemal juhul tühine, jäädes 0 - 1 % piiresse. Liiva fraktsiooni sisaldused on mõlema piirkonna ülemises intervallis võrdlemisi madalad (alla 20 %) ning tõusevad Liivi lahes 4 - 7 cm sügavusel peaaegu 35 %-ni ja Soome lahes 10 - 11 cm sügavusel peaaegu 40 %-ni. Peale seda on mõlemas piirkonnas täheldatav liiva fraktsiooni sisalduse langus.

5.1.1. Võrdlus varasemaga

Soome lahe suudme proovivõtu piirkonnast on varasemalt settimiskeskonda uuritud SedGoF projekti (2016) raames (Suuroja *et al.*, 2016). Orgaanilise aine sisalduse muutus sette ülemises osas (Suuroja *et al.*, 2016) on sarnane antud töös leitud sisalduste muutustega, kus sette ülemises 5 sentimeetris on sisaldused kõige kõrgemad (ca 14 - 15 %), millele järgneb järsk sisalduste langus ning stabiliseerumine alates umbes 10 cm sügavusel, peale mida jäävad

sisaldused ca 8 - 10 % piiresse. Antud töös leitud orgaanilise aine sisalduse järsemat langust alates 25 cm sügavuselt varasemalt (Suuroja *et al.*, 2016) leitud ei ole. Kuna Läänemere süvikute hapnikuvaesed alad on kõrgema merepõhja sette orgaanilise aine sisaldusega (Leipe *et al.*, 2011), viitab Soome lahe suurem orgaanilise aine sisaldus hapnikuvaesematele tingimustele mere põhjas, võrreldes Liivi lahega.

Huvitavalt näitavad granulomeetrilised tulemused võrreldes varasemalt tehtud uuringutega erinevat pilti, kus savi fraktsiooni sisaldus moodustab Soome lahe suudme proovivõtu piirkonna setetest ca 50 - 60 % (Suuroja *et al.*, 2016). Antud töös on leiti, et savi fraktsiooni sisaldus jäi valdavalt alla 1 %. Antud küsimus vajab täpsemat selgitamist ja kasutatud meetodite võrdlust.

Liivi lahe granulomeetiline koostis seevastu langeb suhteliselt hästi kokku varasemate uurimistulemustega. Stiebrinš ja Väling (1996) poolt koostatud Liivi lahe põhjasetete leviku kaardilt (1:200 000) selgub, et antud töö uuringupunktid jäävad merelise muda (peenliiv ja peliitaleuriit) ja segasetete (liivane aleuriit ja peliitaleuriitne liiv) levikuala piirile (Stiebrinš ja Väling, 1996). Seda kinnitavad ka hilisemad uuringud, mille põhjal asub antud töö uuringupiirkond valdavalt Post-Litoriina orgaaniliste mudade (jütja) leviku alal (Tsyruльников, *et al.*, 2012; Tsyruльников, *et al.*, 2008).

Kokkuvõtlikult võib väita, et antud töös kasutatud proovid nii Soome lahe suudme ala kui ka Liivi lahe piirkonnast on kogutud aleuriitse materjali akumulatsiooni aladelt, kus orgaaniline aine on peamiselt autohtoonset päritolu.

5.2. Fosfor

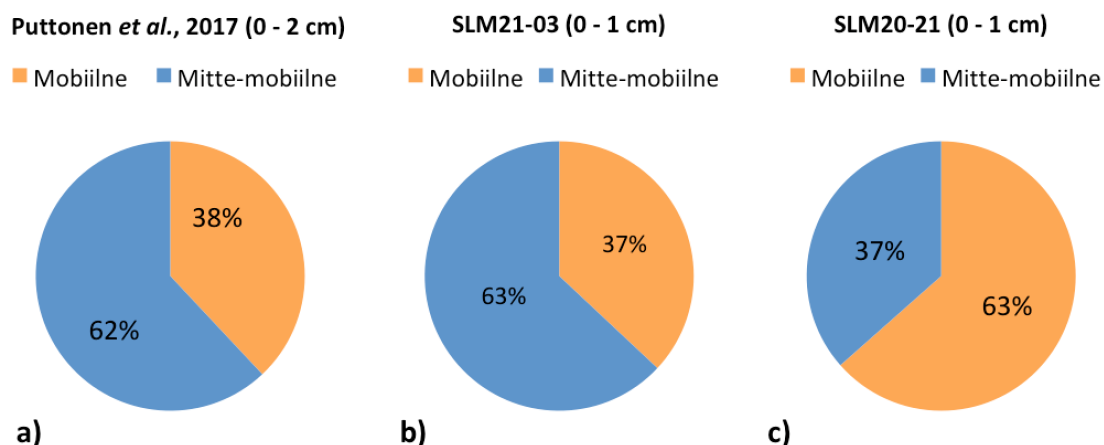
Mobiilne fosfor võib soodsatel tingimustel kergelt settest põhjalähedastesse veekihtidesse (tagasi) vabaneda (Mortimer, 1941; Ingall ja Jahnke, 1994). See koosneb labiilsest ning raua ja mangaani oksühüdraatidega seotud fosforist

(Jensen *et al.*, 1995; Conley *et al.*, 2002; Mort *et al.*, 2010). Mobiilse fosfori sisaldused ja selle muutumine on Soome lahe suudme ja Liivi lahe setetes väga erinevad. Soome lahe suudme setteid iseloomustab aeglane, astmeline mobiilse fosfori sisalduse vähenemine sügavuse suunas. Liivi lahe setetes seevastu on mobiilse fosfori sisaldused kõrged 0 - 3 cm sügavusel, millele järgneb väga järsk langus ja stabiliseerumine alates 4 cm sügavuselt (joonised 4 ja 10).

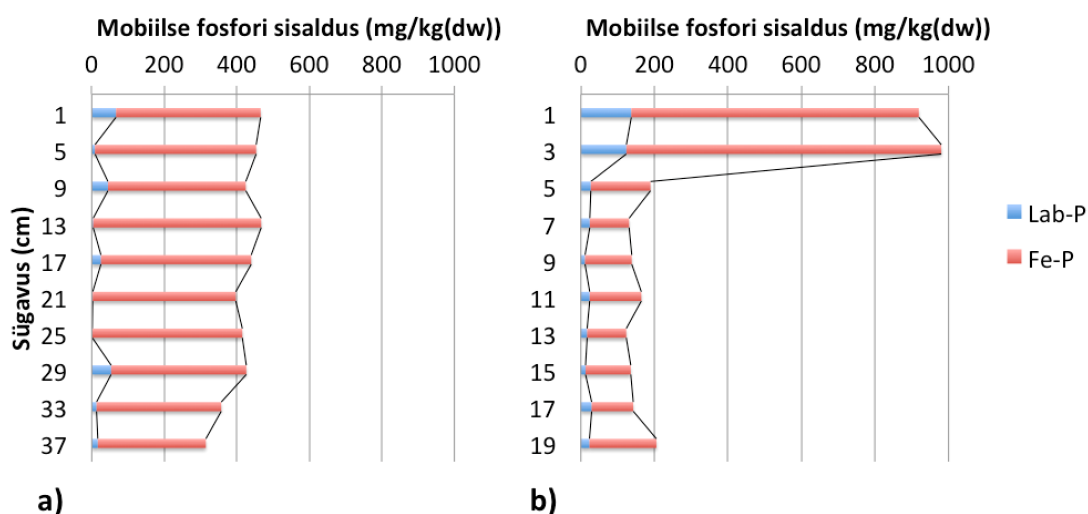
Mobiilse fosfori osakaal kõikidest mõõdetud fraktsioonidest oli Soome lahe suudme setete kõige ülemises intervallis 37 % ning Liivi lahe setete kõige ülemises intervallis 63 % (joonis 16). Alates 4 cm sügavuselt jääb mobiilse fosfori osakaal Liivi lahe setetes vahemikku 23 - 36 % ning Soome lahe suudme setetes vahemikku 42 - 51 %.

Mõlemal juhul, nii Soome lahe suudme kui ka Liivi lahe setete mobiilsest fosforist moodustab enamuse raua ja mangaani oksühüdraatidega seotud fosfor. Labiilset fosforit on keskmiselt vastavalt 5,7 % ja 13,7 % mobiilsest fosforist (joonis 17).

Läänemere piirkonnas on fosfori fraktsioneerimist tehtud vähe. Antud töö piirkondadele lähim merepõhja setete fosfori fraktsioneerimine on tehtud Puttonen *et al.* (2014) poolt Edela-Soome ja Ida-Rootsi rannikumere setetest. Nende tulemused näitavad, et üldfosfori sisaldused akumulatsioonialade ülemistes sette intervallides (0 - 2 cm) jäävad vahemikku 570 - 6420 mg/kg(dw) (Puttonen *et al.*, 2014). Antud töös leiti, et Soome lahe suudme setete ülemises intervallis (0 - 1 cm) oli fosfori sisaldus 1259,5 mg/kg(dw) ning Liivi lahe setete ülemises intervallis (0 - 1 cm) 1447,8 mg/kg(dw). Mobiilset fosforit oli Puttonen *et al.* (2017) hinnangul sette pinnakihi keskmiselt 38 % kõikidest ekstraheeritud fraktsioonidest, mis langeb kokku antud töös Soome lahe suudme setetest mõõdetud tulemustega (joonis 16).



Joonis 16. Mobiilse ja mitte-mobiilse fosfori fraktsiooni osakaalu võrdlus Soome lahe suudme setete (b; jaamas SLM21-03) ja Liivi lahe setete (c; jaamas SLM20-21) ülemises (0 - 1 cm) intervallis ja Puttonen *et al.* (2017) leitud keskmine mobiilse ja mitte-mobiilse fosfori fraktsiooni jaotus A-alade pinnakihis (a; 0 - 2 cm).

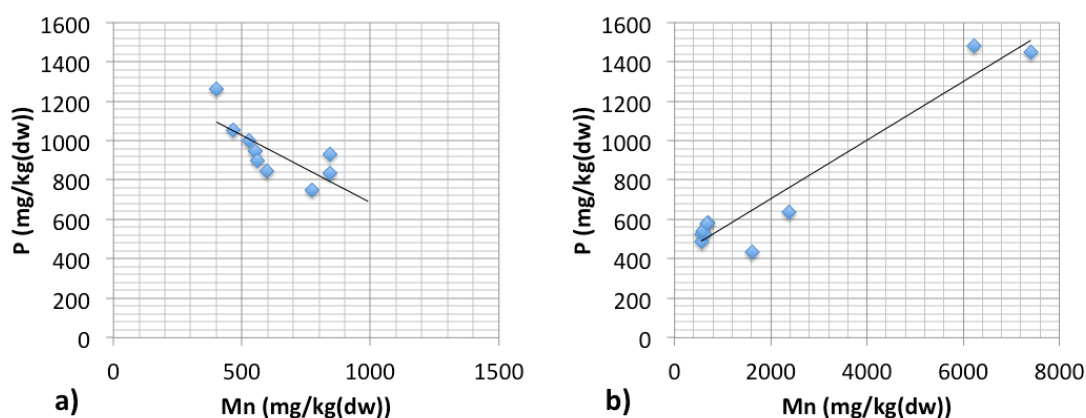


Joonis 17. Mobiilse fosfori sisaldused ja jaotumine Soome lahe suudme (a) ja Liivi lahe (b) setetes.

Liivi lahe setete pinnakihi väga kõrge mobiilse fosfori sisaldus võib viidata raua-mangaani konkretsioonide sisaldumisele settes. Liivi lahe jaam SLM20-21 jääb Baturin ja Dubinchuk (2009) poolt koostatud Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide morfoloogiliste tüüpide leviku kaardil koorikulaadsete konkretsioonide levikuala piirile (Baturin ja Dubinchuk, 2009). Kuigi konkretsioone visuaalselt settes näha

ei olnud, võivad konkretsioonid settes esineda erineval kujul väikeste, kuni 1,2 mm suuruste agregaatidena (Baturin ja Dubinchuk, 2009 cit. Varentsov ja Blazhchishin, 1976). Seega võivad konkretsioonid uuritud piirkonnas setetes paikneda hajusalt, mõjutades siiski keemiliselt ümbritsevat settekeskkonda. Ojap (2021) on leidnud, et fosfori sisaldused Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonides jäävad vahemikku 0,5 - 1,6 %/(dw) (Ojap, 2021), mis on kuni kaks suurusjärku suurem leitud mobiilse fosfori sisaldusest Liivi lahe setetes.

Kõrge fosfori sisaldus Liivi lahe setetes korreleerub Mn sisaldustega ($R^2 = 0,93$; joonis 18b), mis kinnitab, et Fe-Mn konkretsioonid kontrollivad fosfori hulka Liivi lahe setetes. Mangaani sisaldused on otseselt seotud Fe-P sisaldustega ($R^2 = 0,92$), teiste fraktsioonide ja mangaani sisalduste vahel otsest korrelatsiooni ei esine. Soome lahe suudme setetes P ja Mn sisalduste (joonis 18a) vahel samasugust seost ei esine ja Mn sisaldused pinnakihtides on suurusjärgu võrra madalamad kui Liivi lahes ($R^2 = 0,55$; joonis 18a). Pole ka teada, et Soome lahe suudme piirkonnas Fe-Mn konkretsioone esineks (Suuroja *et al.*, 2016), mis on põhjendatav hapnikuvaese merepõhja keskkonnaga.



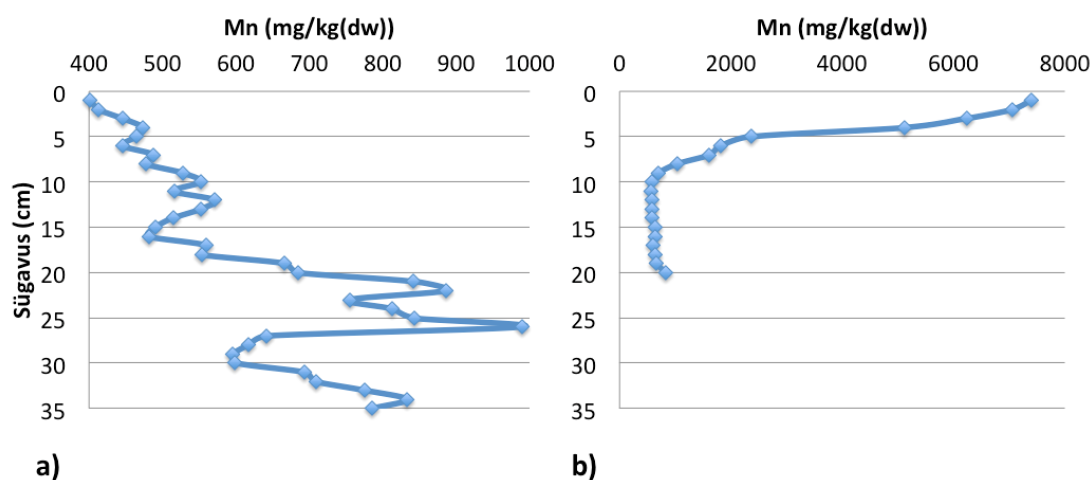
Joonis 18. Fosfori sisalduste sõltuvus mangaani sisaldustest Soome lahe suudme (a; $R^2 = 0,55$) ja Liivi lahe (b; $R^2 = 0,93$) setetes.

Ainus teatav sarnasus kahe uuringupiirkonna setete vahel paistab välja mitte-mobiilse fosfori sisalduste muutumises, kus sisaldused üldiselt vähenevad aeglaselt sügavuse suunas. Mitte-mobiilsest fosforist moodustab enamuse

apatiitne fosfor, keskmiselt vastavalt 63,6 % ja 64,5 % Soome lahe suudme ja Liivi lahe setetes.

Liivi lahe setetes orgaanilist fosforit peaaegu ei esine, jäädes alla 1 % kogu fosforist. Soome lahe suudme setetes on orgaanilist fosforit keskmiselt 11,5 % kogu fosforist. Kuna orgaaniline aine anoksilistes tingimustes ei lagune (Leipe *et al.*, 2011), viitab see Soome lahe suudme hapnikuvaesematele tingimustele.

Soome lahe sette fosfori erinevates fraktsioonides eristuvad anomaalsete fosfori sisaldusega 2 intervalli: 20 - 21 cm ning 24 - 25 cm. Labiilse fosfori sisaldused on vahemikus 20 - 25 cm kõige madalamad. Fe-P sisaldused on stabiilsed kuni 25 cm sügavuseni, peale mida hakkavad need langema. Al-P sisaldustes ilmneb 24 - 25 cm sügavusel üldisest langustrendist mitu korda kõrgem fosfori sisaldus. Orgaanilise fosfori sisaldused on 20 - 21 cm sügavusel kõrgeimad ja 24 - 25 cm sügavusel madalaimad, eristudes drastiliselt muidu selgest langustrendist. Samuti on apatiitse fosfori sisaldused madalaimad 24 - 25 cm sügavusel (joonis 6). Sette intrevall 20 - 25 cm sügavusel võib markeerida episoodi, kui eelnevalt hapnikuline ja Mn-oksiide sisaldav merepõhi muutus hapnikuvabaks ja osa reduktiivselt üleslahustunud Mn-oksiididest fikseeriti Mn-karbonaatidena. Mn-rikkam intrevall (joonis 19a) kattub osaliselt ka kõrgemate karbonaatide sisaldusega (joonis 3c).



Joonis 19. Mangaani sisalduste muutus sügavuse suunas Soome lahe suudme (a) ja Liivi lahe (b) setetes.

Liivi lahe setete fosfori mobiilsetes fraktsioonides paistab välja vahemik 3 - 4 cm, mille jooksul mobiilse fosfori sisaldus väheneb 5 korda. Mitte-mobiilsetest fraktsioonidest paistab välja sügavusvahemik 6 - 7 cm, kus esinevad Al-P ja Ca-P kõige väiksemad sisaldused (joonis 12). Mangaani sisalduste muutumine Liivi lahe setetes sügavuse suunas (joonis 19b) toetab mobiilsete fosfori fraktsioonide sisalduste muutust 3 - 4 cm sügavusel ning võib viidata ka redokspiiri esinemisele Liivi lahe setetes umbes 7 - 8 cm sügavusel (joonis 19b). Täpsemaks redokspiiri määramiseks oleks vaja teha täiendavat uurimist sealhulgas sette poorivee keemilise koostise analüüse.

Aastane fosfori sissekanne Läänemerre on umbes 30900 tonni (HELCOM, 2018b), mis tähendab, et keskmiselt lisandub ühele ruutkilomeetrile 75 kg fosforit aastas. Soome lahte, mille aastane fosfori sissekanne on umbes 4374 tonni (HELCOM, 2018b), lisandub ühele ruutkilomeetrile keskmiselt 150 kg fosforit aastas. Liivi lahte, mille aastane fosfori sissekanne on umbes 2316 tonni (HELCOM, 2018b), lisandub ühele ruutkilomeetrile keskmiselt 130 kg fosforit aastas.

Antud töö tulemustest selgub, et Soome lahe suudmest uuritud setted sisaldavad 0 - 37 cm sügavusel mobiilset fosforit keskmiselt 104 t/km². Liivi lahe setted 0 - 19 cm sügavusel sisaldavad mobiilset fosforit keskmiselt 55 t/km². Kõige ülemises intervallis (0 - 1 cm) on Soome lahe suudme setetes mobiilset fosforit 1,76 t/km² ja Liivi lahe setetes 7,69 t/km².

Seega kui fosfori sissekanne Läänemerre täielikult pidurduks, tagaks ainuüksi sette kõige ülemises intervallis olev mobiilne fosfor Soome lahe suudme alal samasuguse fosforikoormuse umbes 12 aastaks ning Liivi lahe alal umbes 60 aastaks. Kuigi tegemist on väga suurte üldistustega, annab see siiski aimu võimalikust maksimaalsest settest lähtuvast toitainete koormusest Läänemerele. Mobiilse fosfori fraktsiooni vabanemine settest veesambasse sõltub mitmetest tingumustest, eelkõige põhjalähedase veekihi redokstingimustest kui ka mobiilse fosfori vabanemiskineetikast (Puttonen *et al.*, 2016).

6. Kokkuvõte ja järeldused

Käesolevas töös uuriti Eesti rannikumere pindmiste põhjasetete erinevaid fosfori fraktsioone ning nende sisaldusi, üldist keemilist ja orgaanilist koostist ning lõimist. Töö eesmärgiks oli hinnata, kui suur osa setetesse akumuliseerunud fosforist on potentsiaalselt mobiilne ja milline on selle mõju Läänemere keskkonnaseisundile. Selle jaoks teostati setetest fosfori fraktsioneerimine, mille käigus ekstraheeriti setet järjest tugevamate lahustega (Psenner *et al.*, 1988; Hupfer *et al.*, 1995) ja lahustunud fosfori sisalduste määramiseks mõõdeti proove ICP-MS meetodil. Setete üldist keemilist koostist uuriti ICP-MS ja IRMS meetoditel, orgaanilise aine ja karbonaatide sisaldused leiti LOI meetodil ja granulomeetrilised koostised laserdifraktsiooni meetodil.

Fosfori fraktsioneerimisel tuvastati setetest viis erinevat fosfori fraktsiooni, millest kaks (Lab-P ja Fe-P) võivad soodsatel merevee tingimustel muutuda mobiilseks ja settest järk-järgult vette tagasi vabaneda. Mobiilsete fosfori fraktsioonide sisaldused on mõlemas uuringupiirkonnas kõrgemad sette ülemises osas ja vähenevad sügavuse suunas. Kui Soome lahe suudme setetes toimub mobiilse fosfori sisalduste muutumine sügavuse suunas aeglaselt aga stabiilselt, siis Liivi lahe setete mobiilse fosfori sisaldused on väga kõrged sette ülemises 0 - 3 sentimeetris, peale mida sisaldused vähenevad järsult ning stabiliseeruvad. Varasemate Läänemeres tehtud uuringutega võrdluses (Puttonen *et al.*, 2014) on Soome lahe suudme setete pindmise intervalli mobiilse fosfori osakaal väga sarnane. Liivi lahe setete pindmises intervallis on mobiilse fosfori osakaal on aga peaaegu kaks korda suurem. Väga kõrged mobiilse fosfori sisaldused sette ülemistes intervallides on Liivi lahes seotud Fe-Mn konkretsioonide levikuga, millele viitavad ka väga kõrged Mn sisaldused settes.

Hinnanguliselt jätkub ainuüksi sette kõige ülemises intervallis (0 - 1 cm) olevast mobiilsest fosforist Läänemere jätkuvaks eutrofeerumiseks, ilma uue fosfori sissekandeta veel, aastakümneteks. Läänemere keskkonnaseisundi hindamisel ja muutuste prognoosimisel, kui ka erinevate tegevuste planeerimisel, tuleks võtta

arvesse põhjasetete mobiilse ehk potentsiaalselt eutrofeerumist põhjustava fosfori hulka.

Summary

This thesis presents geochemical and grain-size data with the focus on different phosphorus fractions in the shallow sediment cores from two study areas in the Estonian sector of the Baltic Sea. The main aim of the study was to assess how much of the phosphorus accumulated in sediments is potentially mobile and what is its impact on the environmental status of the Baltic Sea. Phosphorus speciation analyses were carried out on sediment samples by sequential extraction using increasingly stronger solvents. (Psenner *et al.*, 1988; Hupfer *et al.*, 1995). The fractions were measured by ICP-MS to determine the phosphorus content of the solution. The general chemical composition of the sediments was examined by ICP-MS and IRMS, the content of organic matter and carbonates was determined by LOI and the grain-size compositions by laser diffraction.

Five phosphorus fractions were extracted from the sediments, two of which (Lab-P and Fe-P) may become mobile and be released into the water column under certain environmental conditions. Concentrations of mobile phosphorus fractions are higher in the upper part of the sediment cores in both study areas and decrease towards depth. While the sediments in the western part of the Gulf of Finland exhibit minor down core decrease of mobile phosphorus concentrations, the concentrations of mobile phosphorus in the sediments of the Gulf of Riga are very high in the upper 0 - 3 cm, below which the concentrations decrease sharply and stabilize. Compared to previous studies in the Baltic Sea (Puttonen *et al.*, 2014), the mobile phosphorus fraction in the surface interval in the western part of the Gulf of Finland is very similar. However, the mobile phosphorus fraction is almost twice as high in the surface interval of sediments in the Gulf of Riga. Very high concentrations of mobile phosphorus in the upper intervals of sediments are related to the ubiquitous occurrence of Fe-Mn concretions in the Gulf of Riga, consistent with very high concentrations of Mn in studied sediments.

It is estimated that remobilisation of phosphorus from the uppermost sediment interval (0 - 1 cm) can provide a flux causing eutrophication the Baltic Sea for

decades without new phosphorus discharges from surrounding areas. The amount of mobile phosphorus in sediments should be taken into account when assessing the state of the environment in the Baltic Sea, as well as when planning different activities.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada juhendajaid Martin Liirat, Sten Suuroja ning Aivo Leplandi, samuti Päärn Paistet, kes oli suureks abiks laboritööde juures. Lisaks soovib töö autor tänada uurimislaev Salme meeskond, Eesti Geoloogiateenistuse meregeoloogia ekspeditsioonide liikmeid, Holar Seppa, Peeter Somelari ning Keskkonnainvesteeringute Keskust.

Kasutatud materjalid

Ahlgren, J., Tranvik, L., Gogoll, A., Waldebäck, M., Markides, K., Rydin, E. (2005). Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by ³¹P NMR. *Environmental Science & Technology* 39, No 3: 867–872.

DOI: <https://doi.org/10.1021/es049590h>

Baldwin, D. S. (2013). Organic phosphorus in the aquatic environment. *Environmental Chemistry* 10, No 6: 439–454.

DOI: <https://doi.org/10.1071/EN13151>

Barik, S. K., Bramha, S., Bastia, T. K., Behera, D., Mohanty, P. K., Rath, P. (2019). Distribution of geochemical fractions of phosphorus and its ecological risk in sediment cores of a largest brackish water lake, South Asia. *International Journal of Sediment Research* 34, No 3: 251–261.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.11.004>

Baturin, G. N., Dubinchuk, V. T. (2009). Composition of ferromanganese nodules from Riga Bay (Baltic Sea). *Oceanology* 49: 111–120.

DOI: <https://doi.org/10.1134/S0001437009010135>

Carpenter, S. R. (2005). Eutrophication of aquatic ecosystems: Bistability and soil phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102, No 29: 10002–10005.

DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0503959102>

Conley, D. J., Humborg, C., Rahm, L., Savchuk, O. P., Wulff, F. (2002). Hypoxia in the Baltic Sea and Basin-Scale Changes in Phosphorus Biogeochemistry. *Environmental Science & Technology* 36, No 24: 5315–5320.

DOI: <https://doi.org/10.1021/es025763w>

Conley, D. J., Björck, S., Bonsdorff, E., Carstensen, J., Destouni, G., Gustafsson, B. G., Hietanen, S., Kortekaas, M., Kuosa, H., Meier, H. E. M., *et al.* (2009). Hypoxia-

Related processes in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology* 43, No 10: 3412–3420.

DOI: <https://doi.org/10.1021/es802762a>

Diaz, R. J., Rosenberg, R. (2008). Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. *Science* 321, No 5891: 926–929.

DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1156401>

Elken, J., Lips, U., Keevallik, S., Lips, I., Raudsepp, U. (2018). Füüsikaline okeanograafia. Läänemeri. TTÜ kirjastus, Tallinn.

ISBN 9789949833276

Emeis, K. C., Struck, U., Leipe, T., Pollehne, F., Kunzendorf, H., Christiansen, C. (2000). Changes in the C, N, P burial rates in some Baltic Sea sediments over the last 150 years—relevance to P regeneration rates and the phosphorus cycle. *Marine Geology* 167, No 1–2: 43–59.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(00\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00015-3)

Enell, M., Löfgren, S. (1988). Phosphorus in interstitial Water: Methods and Dynamics. *Phosphorus in Freshwater Ecosystems*: 103–132.

DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-009-3109-1_8

Gustafsson, B. G., Schenk, F., Blenckner, T., Eilola, K., Meier, H. E. M., Müller-Karulis, B., Neumann, T., Ruoho-Airola, T., Savchuk, O. P., Zorita, E. (2012). Reconstructing the Development of Baltic Sea Eutrophication 1850–2006. *AMBIO* 41: 534–548.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s13280-012-0318-x>

Haines, E. B. (1976). Stable carbon isotope ratios in the biota, soils and tidal water of a Georgia salt marsh. *Estuarine and Coastal marine Science* 4, No 6: 609–616.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0302-3524\(76\)90069-4](https://doi.org/10.1016/0302-3524(76)90069-4)

Heinsalu, A., Alliksaar, T., Liiv, M., Kallaste, T., Urtson, K., Karpin, V., Suuroja, S., Tuuling, I., Veski, A. (2021). Merepõhja geoloogia: geofüüsikalised kaugseire meetodid ja setteuringud: 1–58. Tallinna Tehnikaülikooli geoloogia instituut.

HELCOM. (2011). Fifth Baltic Sea pollution load compilation (PLC-5). *Baltic Sea Environment Proceedings 128*: 1–217.

HELCOM. (2018a). HELCOM Thematic assessment of eutrofication 2011-2016. *Baltic Sea Environment Proceedings 156*: 1–102.

HELCOM. (2018b). Sources and pathways of nutrients to the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings 153*: 48.

Hupfer, M., Gächter, R., Giovanoli, R. (1995). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sciences 57*: 305–324.

DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00878395>

Hupfer, M., Rube, B., Schmieder, P. (2004). Origin and diagenesis of polyphosphate in lake sediments: a ³¹P-NMR study. *Limnology and Oceanography 49, No 1*: 1–10.

DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.1.0001>

Ingall, E., Jahnke, R. (1994). Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta 58, No 11*: 2571–2575.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90033-7)

Jensen, H. S., Thamdrup, B. (1993). Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Proceedings of the Third International Workshop on Phosphorus in Sediments. Developments in Hydrobiology 84*: 47–59.

DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-011-1598-8_4

Jensen, H. S., Mortensen, P. B., Andersen, F. O., Rasmussen, E., Jensen, A. (1995). Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Limnology and Oceanography* 40, No 5: 908–917.

DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.5.0908>

Lamb, A. L., Wilson, G. P., Leng, M. J. (2006). A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews* 75, No 1–4: 29–57.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>

Leipe, T., Tauber, F., Vallius, H., Virtasalo, J., Uścińowicz, S., Kowalski, N., Hille, S., Lindgren, S., Myllyvirta, T. (2011). Particulate organic carbon (POC) in surface sediments of the Baltic Sea. *Geo-Marine Letters* 31: 175–188.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s00367-010-0223-x>

Lukkari, K., Leivuori, M., Vallius, H., Kotilainen, A. (2009). The chemical character and burial of phosphorus in shallow coastal sediments in the northeastern Baltic Sea. *Biogeochemistry* 94: 141–162.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9315-y>

Matthäus, W., Franck, H. (1992). Characteristics of major Baltic inflows—a statistical analysis. *Continental Shelf Research* 12, No 12: 1375–1400.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(92\)90060-W](https://doi.org/10.1016/0278-4343(92)90060-W)

Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, No 3–4: 289–302.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)

Mort, H. P., Slomp, C. P., Gustafsson, B. G., Andersen, T. J. (2010). Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, No 4: 1350–1362.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.11.016>

Mortimer, C. H. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology* 29, No 2: 280–329.

DOI: <https://doi.org/10.2307/2256395>

Norling, E. (1994). Bedrock of Swedish continental shelf. *National atlas of Sweden – Geology*: 38–43. Geological Survey of Sweden.

Ojap, J. M. (2021). Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineroloogiline analüüs. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.

Pinckney, J. L., Paerl, H. W., Tester, P., Richardson, T. L. (2001). The role of nutrient loading and eutrophication in estuarine ecology. *Environmental Health Perspectives* 109, No 5.

DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.01109s5699>

Prahl, F. G., Bennett, J. T., Carpenter, R. (1980). The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, No 12: 1967–1976.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90196-9)

Psenner, R., Boström, B., Dinka, M., Pettersson, K., Pucsko, R., Sager, M. (1988). Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Advances in Limnology* 30: 98–103.

Puttonen, I., Mattila, J., Jonsson, P., Karlsson, O. M., Kohonen, T., Kotilainen, A., Lukkari, K., Malmaeus, J. M., Rydin, E. (2014). Distribution and estimated release of sediment phosphorus in the northern Baltic Sea archipelagos. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 145: 9–21.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.04.010>

Puttonen, I., Kohonen, T., Mattila, J. (2016). Factors controlling phosphorus release from sediments in coastal archipelago areas. *Marine Pollution Bulletin* 108, No 1–2: 77–86.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.059>

Puttonen, I. (2017). Phosphorus in the Sediments of the Northern Baltic Sea Archipelagos—Internal P Loading and Its Impact on Eutrophication. Environmental and Marine Biology, Faculty of Science and Engineering, Åbo Akademi University, Turku, Finland.

Schidlowski, M., Hayes, J. M., Kaplan, I. R., (1983). Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulphur, hydrogen and nitrogen. In: Scholf, J. W. (Ed.). *Earth's Earliest Biosphere, Its Origin and Evolution. Princeton University Press*, Princeton.

Sigmond, E. M. O. (2002). Geological map, land and sea areas of Northern Europe, scale 1:4 mln. Geological Survey of Norway.

Smith, S. V., Hollibaugh, J. T. (1989). Carbon-controlled nitrogen cycling in a marine “macrocosm”: an ecosystem scale model for managing coastal eutrophication. *Marine Ecology Progress Series* 52, No 2: 103–109.

Stiebrīņš, O., Vāling, P. (1996). Bottom sediments of the Gulf of Riga. Geological Survey of Latvia, Geological Survey of Estonia, Riga.

ISBN 9984-9130-0-7

Suomela, J., Gran, V., Helminen, H., Lagus, A., Lehtoranta, J., Sipura, J. (2005). Effects of sediment and nutrient enrichment on water quality in the Archipelago Sea, northern Baltic: An enclosure experiment in shallow water. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65, No 1–2: 337–350.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.05.021>

Suuroja, S., Heinsalu, A., Alliksaar, T., Tõnisson, H., Lips, U., Lepland, A., Kask, A., Petersell, V., Pajusaar, S., Liiv, M., *et al.* (2016). Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel (SedGoF): 1–256. Eesti Geoloogiakeskus.

Tsyrlunikov, A., Tuuling, I., Hang, T. (2008). Streamlined topographical features on and offshore the Gulf of Riga as evidence of Late Weichselian glacial dynamics. *Geological Quarterly* 52, No 1: 81–89.

Tsyrlunikov, A., Tuuling, I., Kalm, V., Hang, T., Floden, T. (2012). Late Weichselian and Holocene seismostratigraphy and depositional history of the Gulf of Riga, NE Baltic Sea. *Boreas* 41, No 4: 673–689.

DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1502-3885.2012.00257.x>

Tuuling, I., Bauert, H., Willman, S., Budd, G. E. (2011). The Baltic Sea – geology and geotourism highlights. NGO GEOGuide Baltoscandia, Tallinn.

ISBN 978-9985-9973-8-3

Tyson, R. V. (Ed.). (1995). Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies. Chapman and Hall, London.

ISBN 978-94-010-4318-2

Uścinowicz, S. (Ed.). (2011). Geochemistry of baltic sea surface sediments. Polish Geological Institute - National Research Institute, Warsaw.

ISBN 978-83-7538-814-5

Varentsov, I., Blazhchishin, A. I. (1976). Ferromanganese Nodules in Geology of Baltic Sea. *Mokslas, Vilnyus*: 307–348. [in Russian].

Vaquer-Sunyer, R., Duarte, C. M. (2008). Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105, No 40: 15452–15457.

DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0803833105>

Veebiviited

AHIS (avalik HIS), <https://his.vta.ee:8443/HIS/Avalik?REQUEST=Main> (16.04.2022).

Maa-amet, <https://xgis.maaamet.ee/xgis2/page/app/maainfo> (21.05.2022).

Lisad

Lisa 1. Soome lahe suudme setete fosfori fraktsioonide sisaldused (mg/kg(dw)) jaamas SLM21-03.

Intervall (cm)	Lab-P	Fe-P	Al-P	Org-P	Ca-P
1	66,9	398,8	208,4	150,9	434,6
5	8,8	444,6	141,1	94,9	363,0
9	44,6	380,1	133,0	80,6	364,0
13	3,8	463,4	49,3	127,3	304,2
17	25,3	414,4	55,4	96,5	304,6
21	2,6	394,5	16,4	195,3	320,1
25	1,5	413,8	102,1	47,9	268,4
29	53,5	372,7	32,1	89,5	298,7
33	13,1	344,0	29,6	88,5	272,0
37	16,6	298,0	14,8	86,7	292,7

Lisa 2. Liivi lahe setete fosfori fraktsioonide sisaldused (mg/kg(dw)) jaamas SLM20-21.

Intervall (cm)	Lab-P	Fe-P	Al-P	Org-P	Ca-P
1	137,2	781,8	227,1	2,8	298,8
3	123,7	856,5	184,8	13,8	301,4
5	27,1	162,2	136,0	0,0	312,6
7	24,2	106,8	73,4	9,6	221,3
9	11,3	127,1	118,6	0,0	326,7
11	24,0	140,4	89,8	0,0	234,8
13	17,0	106,4	148,7	0,0	255,0
15	12,7	123,0	117,0	23,6	250,0
17	29,4	113,1	164,6	0,1	235,9
19	23,3	182,1	150,4	0,0	222,3

Lisa 3. Soome lahe suudme setete põhielementide sisaldused (mg/kg(dw))
jaamas SLM21-01.

Intervall (cm)	Na	Mg	Al	S	K	Ca	Mn	Fe
1	24589,4	13189,6	32307,8	12351,0	15235,8	10004,7	401,9	37938,8
2	17771,7	12870,2	29855,8	14474,8	13138,7	10617,0	413,4	38465,8
3	19129,6	12093,8	28027,9	12137,6	13245,4	9724,9	445,2	37848,1
4	24339,9	12189,7	25966,1	14258,3	12746,3	10148,6	473,8	37696,4
5	16326,8	11404,3	25715,4	11501,6	12512,3	9104,4	464,7	36711,3
6	17509,3	9528,6	24381,3	12444,8	12710,7	6127,9	446,1	35463,6
7	15529,7	10484,8	23716,5	12096,7	11849,4	8087,0	488,2	37684,0
8	19132,0	9945,0	21304,5	12954,1	10514,6	7941,0	477,8	34742,3
9	14921,4	10462,3	24327,6	13819,6	12479,5	9139,6	527,3	38064,5
10	15239,0	8938,4	22036,2	16742,0	11643,0	7187,2	552,4	38986,7
11	14591,2	9439,8	24076,1	14988,8	12498,2	6743,8	516,0	40732,3
12	13769,5	9766,9	25278,5	12488,6	12744,4	7358,4	571,0	40140,1
13	9591,0	9890,9	25736,0	7882,6	11998,3	7460,2	551,6	34991,4
14	7363,6	8637,0	24162,3	7519,7	11571,3	4839,3	514,3	32536,2
15	7970,4	8975,4	26367,1	7778,7	12393,5	3903,0	490,1	34206,6
16	13013,0	9341,8	27562,4	11300,2	12363,5	4049,1	481,5	36780,5
17	11967,9	8992,3	23401,3	25620,7	11190,5	5037,1	559,9	45615,5
18	7644,6	7814,9	23147,2	17069,3	11387,2	4283,6	554,4	38716,9
19	11524,7	8998,1	25004,2	17621,1	11749,8	5552,6	666,4	40020,8
20	7892,0	9149,6	24143,5	15645,0	11511,9	6696,2	685,3	38888,0
21	8528,0	9330,4	26489,0	19651,4	13015,1	7580,9	841,7	41982,4
22	11319,4	10861,2	30296,1	20049,1	13348,9	8083,3	886,2	42187,6
23	8962,3	10928,8	34400,6	16225,3	15635,7	6406,5	754,6	42942,5
24	10443,6	10746,0	31760,7	21899,7	13887,6	5860,3	811,9	45421,6
25	8794,0	10769,5	29064,0	19091,4	13079,7	7052,0	842,6	42872,6
26	7908,8	10437,4	31111,6	27187,7	14361,6	6190,9	989,6	44556,8
27	8468,6	10370,5	31899,5	15747,6	15323,8	4615,4	640,7	40993,1
28	9220,9	10741,8	32503,5	16279,9	14473,5	4383,9	617,3	42261,2
29	10052,9	10630,9	32718,4	16512,2	14573,8	4459,4	595,9	41226,8
30	6553,7	8867,6	28612,0	13178,7	14715,0	4638,5	598,9	39333,4
31	8786,1	11355,7	32411,0	14271,3	15029,1	6287,6	692,7	42369,2
32	6853,3	11412,9	31291,6	15031,2	14469,7	6870,4	708,4	42188,3
33	6978,1	11340,9	32692,2	16941,1	14673,0	7245,2	774,8	43516,7
34	6421,4	11317,6	29009,6	15300,0	13652,7	7187,6	832,8	41474,3
35	6425,7	11541,3	31078,4	13807,5	14631,9	7252,5	785,2	41030,8

Lisa 4. Liivi lahe setete põhielementide sisaldused (mg/kg(dw)) jaamas SLM20-22.

Intervall (cm)	Na	Mg	Al	S	K	Ca	Mn	Fe
1	5184,6	14793,3	34187,7	1062,1	13120,3	12659,3	7397,2	42006,8
2	4450,7	14922,1	31178,1	829,7	12053,2	13409,4	7048,1	42100,5
3	4473,1	15615,4	32384,0	894,5	12673,6	15347,2	6233,6	39458,7
4	5683,7	19211,5	43461,5	1534,5	18183,2	21374,3	5126,1	45689,4
5	5882,9	19557,3	43655,1	1515,0	17908,5	20926,7	2368,4	46475,7
6	5853,7	19714,0	44313,5	2370,0	17201,5	20519,9	1821,7	44066,9
7	5142,4	18929,4	45973,8	2947,0	17241,2	20413,1	1606,0	40556,3
8	4890,1	18595,7	43523,7	3586,7	16378,5	20585,0	1043,9	39111,6
9	4438,4	18539,7	39405,6	3436,4	15330,0	22676,1	698,6	35309,0
10	4723,0	17565,0	43712,5	4024,4	16472,8	18049,8	573,6	37407,5
11	4404,4	16439,6	46454,9	5982,2	17339,2	13604,2	560,1	42175,5
12	4887,9	16969,0	51905,5	9424,1	19691,9	13407,5	582,0	47072,6
13	4879,0	16846,6	50136,7	13644,9	19580,6	12397,8	572,7	48939,5
14	5200,7	17298,6	56615,8	13333,7	21118,5	12260,2	582,3	50408,8
15	5545,2	17441,0	57793,1	11269,5	21545,9	12839,6	639,8	47825,9
16	5361,9	17135,1	54967,9	9350,2	20603,7	12791,1	645,8	46401,9
17	5061,1	17878,2	54000,7	11448,7	21064,3	13739,2	596,6	46747,3
18	5421,5	17878,7	57286,4	13063,0	22256,8	13147,1	630,4	48776,8
19	5433,3	17369,0	58965,9	13050,0	22539,8	13243,1	665,8	48565,7
20	6317,5	17774,9	57092,0	13068,4	22048,6	11971,5	827,4	48406,0

Lisa 5. Soome lahe suudme setete orgaanilise süsiniku, lämmastiku ja nende isotoopide sisaldused jaamas SLM21-01.

Intervall (cm)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air N₂)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ V-PDB)	N_{üld} (%/(dw))	C_{org} (%/(dw))	C_{org}/N_{üld} aatomsuhe
1	4,52	-25,06	0,62	4,81	9,13
5	4,10	-25,42	0,54	4,48	9,62
10	4,09	-26,00	0,55	4,28	9,11
15	4,48	-25,19	0,42	3,26	9,16
20	3,69	-25,27	0,40	3,24	9,43
25	3,31	-25,50	0,39	3,24	9,69
30	3,42	-25,89	0,34	2,81	9,75
35	3,46	-25,68	0,30	2,51	9,67
40	3,45	-25,45	0,29	2,35	9,58
45	3,58	-25,47	0,31	2,37	9,06

Lisa 6. Liivi lahe setete orgaanilise süsiniku, lämmastiku ja nende isotoopide sisaldused jaamas SLM20-22.

Intervall (cm)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air N₂)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ V-PDB)	N_{üld} (%/(dw))	C_{org} (%/(dw))	C_{org}/N_{üld} aatomsuhe
1	8,37	-25,62	0,46	3,87	9,87
3	8,17	-25,56	0,47	3,69	9,28
5	7,87	-25,41	0,46	3,56	8,98
7	7,18	-25,50	0,36	2,91	9,35
9	7,10	-25,61	0,36	2,88	9,39
11	5,58	-26,02	0,28	2,33	9,80
13	4,62	-26,10	0,27	2,25	9,88
15	4,52	-26,08	0,30	2,39	9,39
17	4,20	-26,17	0,28	2,23	9,37
19	4,00	-26,19	0,30	2,40	9,51

Lisa 7. Soome lahe suudme setete keskmised vee-, orgaanilise aine ja karbonaatide sisaldused.

Intervall (cm)	Veesisaldus (%)	Orgaanilise aine sisaldus (%)	Karbonaatide sisaldus (%)
1	86,28	13,27	3,46
3	82,94	12,42	2,81
5	83,65	12,63	3,15
7	79,78	11,08	2,79
9	77,55	10,02	2,77
11	77,71	9,99	2,44
13	74,87	9,91	3,19
15	75,73	9,86	3,37
17	75,64	9,73	3,39
19	76,00	9,55	3,05
21	75,05	9,17	3,49
23	72,77	8,98	3,03
25	72,58	8,84	3,30
27	71,50	7,63	2,71
29	69,52	7,29	2,91
31	70,45	7,67	2,94
33	67,98	6,79	3,20
35	67,19	7,03	2,98
37	66,81	6,58	
39	66,28	6,13	
41	66,22	6,52	
43	66,03	6,18	
45	62,53	5,69	

Lisa 8. Liivi lahe jaama SLM20-21 vee-, orgaanilise aine ja karbonaatide sisaldused.

Intervall (cm)	Veesisaldus (%)	Orgaanilise aine sisaldus (%)	Karbonaatide sisaldus (%)
1	69,15	12,21	2,22
2	72,37	11,77	2,35
3	67,12	11,45	2,22
4	68,54	11,36	2,50
5	64,67	10,42	2,35
6	62,82	9,11	2,30
7	64,21	8,27	2,12
8	61,84	7,72	2,10
9	66,30	7,56	2,72
10	63,45	7,47	2,77
11	67,76	7,48	2,85
12	65,25	7,80	2,55
13	66,76	8,04	2,45
14	65,78	8,05	2,53
15	64,74	7,88	2,45
16	64,73	8,02	3,35
17	62,58	7,52	2,53
18	64,47	7,77	2,52
19	64,56	7,73	2,36

Lisa 9. Soome lahe suudme jaama SLM21-03 setteläbilõike dateerimistulemused vastavalt Suuroja *et al.* (2016).

Intervall (cm)	Aasta	Intervall (cm)	Aasta
1	2021	19	1988
2	2020	20	1985
3	2019	21	1983
4	2018	22	1980
5	2018	23	1978
6	2017	24	1975
7	2016	25	1969
8	2016	26	1963
9	2015	27	1957
10	2014	28	1951
11	2013	29	1945
12	2011	30	1941
13	2009	31	1937
14	2006	32	1933
15	2002	33	1929
16	1998	34	1925
17	1994	35	1921
18	1990		

Lisa 10. Liivi lahe jaama SLM20-21 ^{137}Cs dateerimise tulemused.

Intervall (cm)	^{137}Cs (Bq/kg)	$\pm$ (Bq/kg)	Aasta
1	39	8,1	2020
2	50	8,2	2013
3	43	7,5	2006
4	40	7,4	2000
5	52	7	1993
6	58	7,8	1986
7	39	5,9	1979
8	16	3,5	1972
9	0		1966
10	0		1959
11	0		1952
15	0		1945
19	0		1938
23	8	3,6	1932
27	3	3,8	1925
31	3	3,7	1918
33	5	4,6	1911

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Markus Ausmeel,

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

Fosfori esinemisvormid Läänemere põhjasetetes,

mille juhendajad on Martin Liira, Sten Suuroja ja Aivo Lepland,

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.

Markus Ausmeel

27.05.2022