

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Teravmägede fjordide põhjasetete geokeemiline analüüs

Greete Sumin

Juhendajad: Martin Liira,
Markus Ausmeel

Tartu 2024

Teravmägede fjordide põhjasetete geokeemiline analüüs

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida Arktikas, Teravmägede pindmiste merepõhjasetete geokeemilist koostist ning liustike sulamise mõju toiteainete ringlusele kahes fjordis: Raudfjordenis ja Kongsfjordenis ning šelfimeres. Arktikas toimuvate kliimamuutuste tõttu kiireneb liustike sulamine ning fjordid on suurenenud setete sissekande mõju all, mistõttu fosfori sisaldused ja vormid settes võivad muutuda. Fosfor on oluline toitaineline merepõhja setetes. Fjordide ja šelfimere põhjasetete analüüsimisel selgus, et fosfori mobiilsetest vormidest on suurem osakaal labiilsel fosforil, mis viitab, et setted on värsked ja rauaga seotud fosfori osakaal on väike. Selgus ka, et orgaanilise süsiniku sisaldused suurenesid fjordides liustikuservast eemale liikudes, mis viitab sellele, et orgaaniline süsinik kantakse liustiku sulaveega avamere suunas.

Märksõnad: Teravmäed, merepõhja setted, fosfori fraktsioneerimine, orgaaniline süsinik, toitained

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Geochemical analysis of the bottom sediments in Svalbard fjords.

This bachelor's thesis aimed to study the geochemical composition of the surface seabed sediments of Svalbard, in the Arctic and the effects of glacial melting on nutrient cycling in two fjords: Raudfjorden and Kongsfjorden and on the shelf sea. Due to climate change in the Arctic, glacial melting is accelerating and the fjords are under the influence of increased sediment input, resulting in changes in phosphorus concentrations and forms. Phosphorus is an important nutrient in seabed sediments. Analysis of the fjords and shelf sea sediments showed that labile phosphorus is the most abundant mobile form of phosphorus, indicating that the sediments are fresh and the proportion of phosphorus bound to iron is low. Organic carbon concentrations were also found to increase from the inner fjord to the outer, suggesting that organic carbon is being transported away from the glacier by glacial meltwater.

Keywords: Svalbard, marine sediments, phosphorus fractionation, organic carbon, nutrients

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

Sissejuhatus.....	4
1. Teravmägede geoloogiline ehitus.....	5
2. Fjordide geoloogiline ja keskkonna kirjeldus	9
2.1. Kongsfjorden.....	9
2.2. Raudfjorden.....	10
3. Kliimamuutuste mõju Arktika merekeskkonnale.....	11
4. Materjalid ja meetodid	13
4.1. Fosfori fraktsioneerimine	16
5. Tulemused.....	18
5.1. Setete kirjeldus	18
5.2. Granulomeetriline koostis	19
5.3. Mineraloogiline koostis.....	20
5.4. Keemiline koostis.....	21
5.5. Toitainete sisaldus	22
5.6. Fosfori fraktsioonid.....	25
6. Arutelu.....	28
6.1. Settekeskkonna kirjeldus.....	28
6.2. Orgaanilise aine päritolu	29
6.3. Fosfor	31
7. Kokkuvõte.....	35
Summary	37
Tänuavaldused	39
Kasutatud kirjandus	40
Lisad.....	46

Sissejuhatus

Arktika on viimastel aastakümnetel soojenenud rohkem kui neli korda kiiremini kui ülejäänud maailm ning Teravmägede piirkonnas on soojenemise kiirus olnud üle seitsme korra kiirem võrreldes globaalse keskmisega (Rantanen *et al.*, 2022). Fjordides toimub kiire orgaanilise süsiniku mattumine ning seetõttu on neil oluline roll kliimatingimuste reguleerimisel (Jørgensen *et al.*, 2022). Lisaks moodustavad fjordide setted 11% kogu maailma aastasest meresüsiniku matmisest (Berner, 1982). Kliimamuutused Arktikas mõjutavad ka toitainete kättesaadavust ja primaarproduksiooni (Halbach *et al.*, 2019) ning Arktikas võib primaarproduksioon olla toitainetega piiratud (Arrigo & Van Dijken, 2015). Toitainete kättesaadavust mõjutab ka toitainete sisendi muutumine, mis on tingitud ookeanide tsirkulatsioonimustrite, kihistumise ja maismaalt tulevate sulaveevoogude muutustest (Tremblay *et al.*, 2015).

Tulevikus toimuvate primaarproduksiooni muutuste ennustamiseks on vaja teada fosfori sissekande ja vähenemise põhjuseid (Tessin *et al.*, 2020). Primaarproduksioon mõjutab tervet Arktika ökosüsteemi ja võib tekitada süsiniku mattumisega seotud kliimamuutuseid. Fosforit peetakse peamiseks mereelustikku piiravaks toitaineks, sest sel puudub arvestatav gaasilise faasi vorm ning seega, erinevalt näiteks lämmastikust, atmosfääri näol pidev fosfori allikas puudub (Tyrrell, 1999). Siiski on teadmised mere ökosüsteemi fosfori tsükli kohta veel lünklikud (Tessin *et al.*, 2020). Lahustunud fosfor jõuab ookeanidesse jõgede ja jäätranspordi kaudu ja osa sellest mattub settesse (Froelich *et al.*, 1982). Gröönimaal tehtud uurigu kohaselt jõuab fosfor merre ka liustike sulavee kaudu (Hawkings *et al.*, 2016). Fosfori tsükkel bentilises keskkonnas on oluline, sest fosfor võib akumulereuda settesse, kuid võib sobivatel tingimustel ka veesambasse tagasi liikuda (Tessin *et al.*, 2020). Kui orgaaniline aine mineraliseerub, vabanevad lahustunud mitteorgaaniline ja orgaaniline fosfor sette poorivette (Tessin *et al.*, 2020).

Käesoleva bakalaureusetöö peamiseks eesmärgideks on (1) kirjeldada Teravmägede fjordide põhjasetete geokeemilist koostist, (2) selgitada Teravmägede fjordide põhjasetete fosfori sisaldusi ja fosfori fraktsioonide omavahelisi suhteid ning (3) täpsustada orgaanilise süsiniku päritolu fjordide põhjasetes.

1. Teravmägede geoloogiline ehitus

Teravmäed (ingl Svalbard) on Norra haldusalas olev saarestik Põhja-Jäämeres (joonis 1). Arktilise kliima tõttu on seal väga vähe taimestikku, lisaks on paljud alad kaetud liustikega, mistõttu on Teravmäed geoloogiliselt eriline koht ning selle geoloogiline ehitus ja kivimiline koostis on suhteliselt hästi jälgitav. Lisaväärtuse annab ka see, et kivimitesse lõikuvad fjordid ja orud avavad kolmemõõtmeliselt läbilõike kivimitest. (Elvevold *et al.*, 2007)

Teravmägede aluskord tekkis Eel-Kambriumist Silurini, umbes 4,5 miljardit kuni 420 miljonit aastat tagasi (joonis 2). See koosneb põhiliselt tard- ja moondekivimitest (joonis 3). Teravmägede läänepoolses osas levivad aluskorras fülliit, kvartsiit, lubjakivi ning mõned vulkaanilised kivimid. Teravmägede põhja- ja kirdeosas esineb enim gneiss, migmatiit, graniit, marmor ja kvartsiit. Need jagunevad kaheks plokiks: allpool on umbes 1,75 miljardi aasta vanused graniitsed gneisid ning ülemises kihis on nooremad kildad. Teravmägede kõige kõrgema tipu aluskord koosneb jämedateralisest graniidist, mille vanus on 432 miljonit aastat. (Elvevold *et al.*, 2007)

Peale Kaledoonia orogeneesi, umbes 490 — 390 miljonit aastat tagasi, olid Teravmäed väga pikka aega maailmamere tasemest allpool. Selle aja jooksul Kaledoonia mäeahelik kulutati ning liiv, muda ja kruus settisid mäestiku jalamil, mis hiljem muutusid kihilisteks settekivimiteks. Kaledoonia mäetekkefaasi hilise staadiumi laialt levinud setted, *Old Red* liivakivimid, paiknevad Teravmägede põhjaosas. Need on punast värvi aleuroliidid ja liivakivid ning konglomeraadid, mis sisaldavad ka savikilta ja karbonaatkivimeid. Värvuse annab kivimile hematit, mis sisaldab rauda ning mille järgi võib öelda, et setend on tekkinud kuivas kõrbelaadses kliimas. (Elvevold *et al.*, 2007)

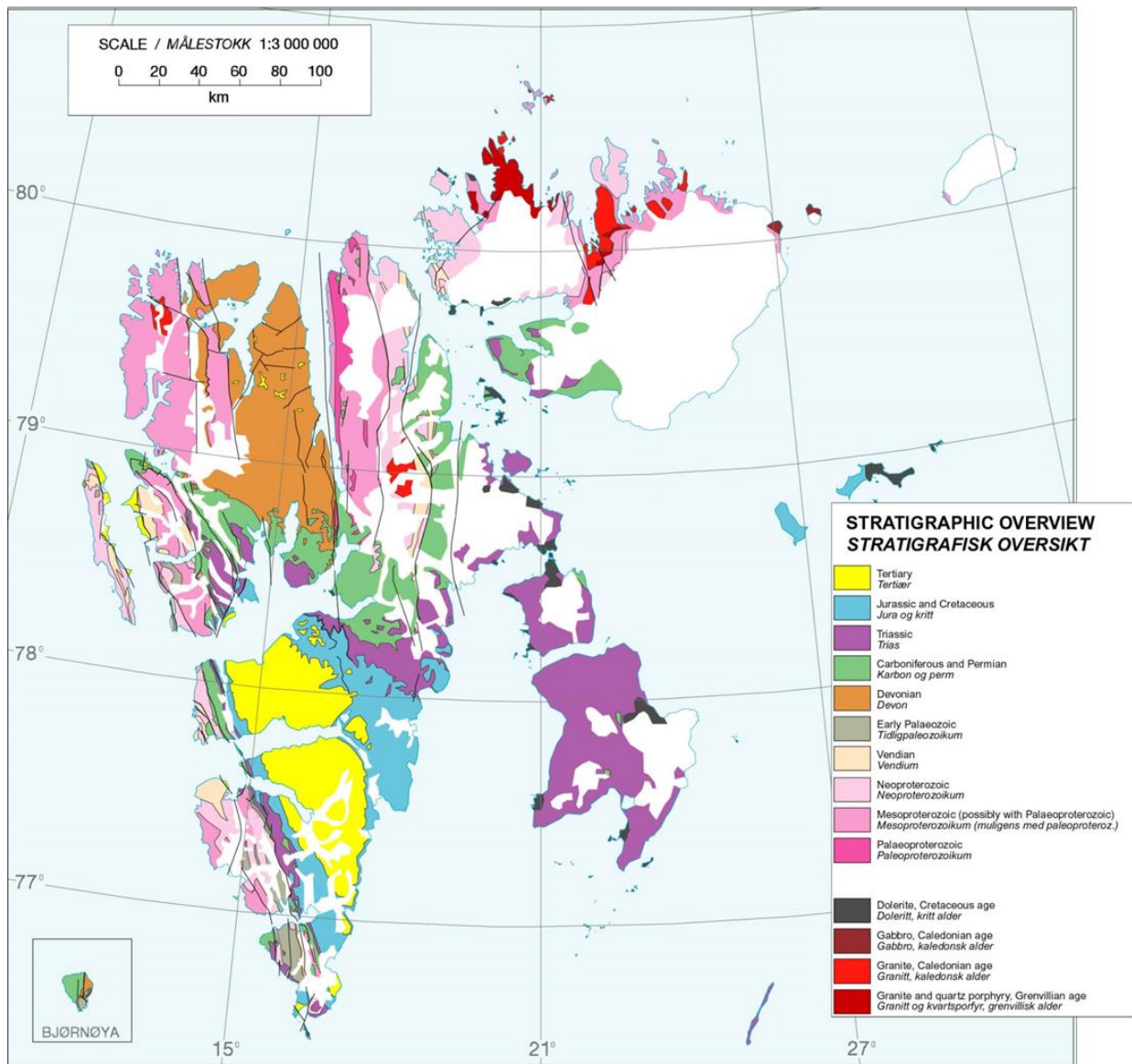
Karboni ja Permi ajastutel, umbes 359 — 251 miljonit aastat tagasi, moodustusid setted, mis paiknevad Teravmägede kirdeosas ning moodustavad platoo-kujulisi mägesid. Valdavalt liivakividest koosnevad mäed sisaldavad söe, fossiilse lubjakivi, dolomiidid, kipsi ja anhütriidi vahekihte, mis moodustusid soojas kliimas sulfiidirikkas vees. (Elvevold *et al.*, 2007)

Mesosoikumis, umbes 252 — 66 miljonit aastat tagasi, moodustusid põhiliselt savikildad, aleuriidid, liivakivid, harva ka lubjakivid. Need asuvad Teravmägede kesk- ja lõunaosas. Setete põhjal võib järeldada, et sellel ajastul oli niiske parasvööteline kliima. Triiase ja Juura ajastutel tekkisid tumedad savikildad, mis sisaldavad ka naftat. (Elvevold *et al.*, 2007)

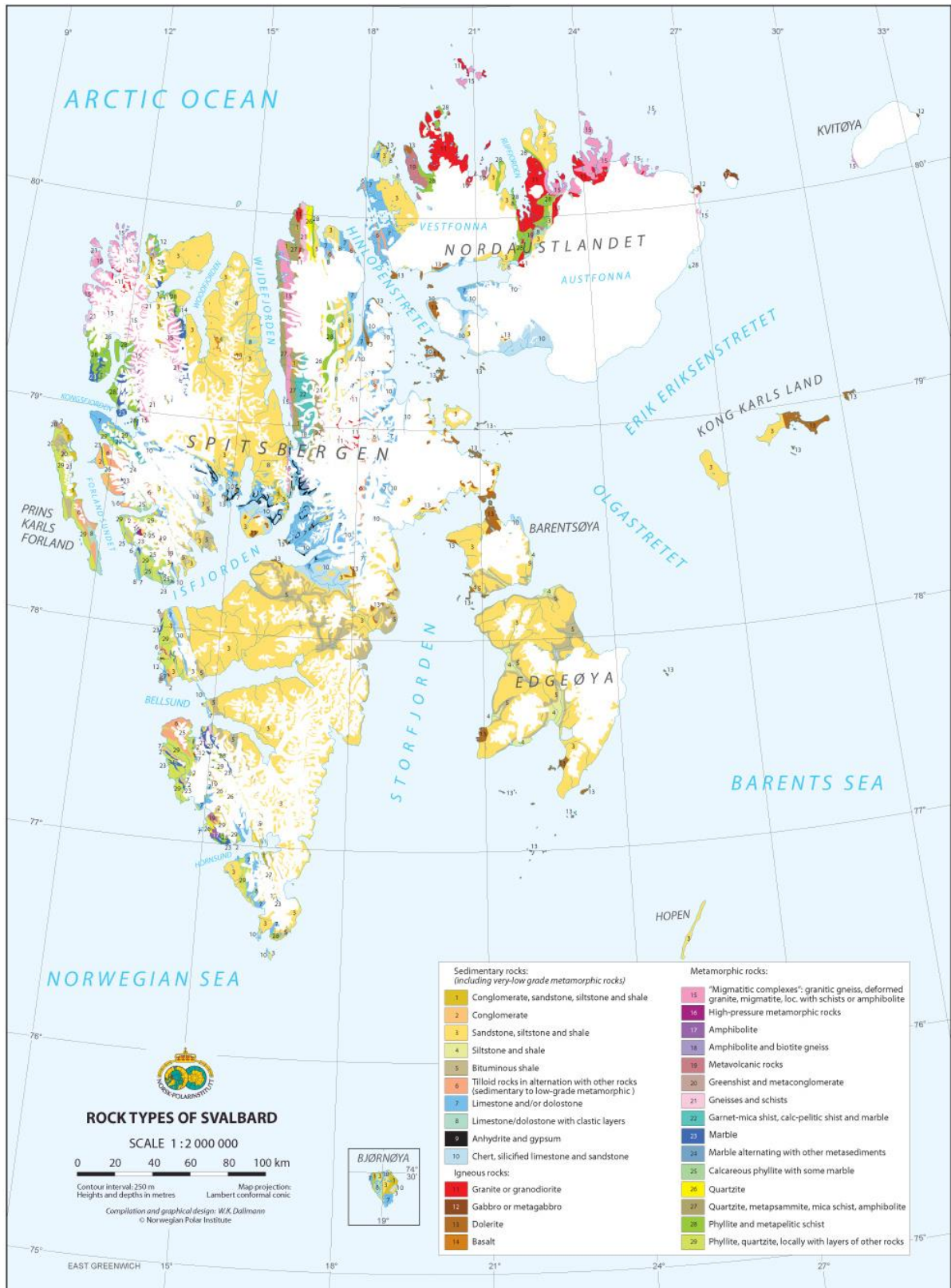
Kvaternaari ajastu algas umbes 2,5 miljonit aastat tagasi ja kestab tänaseni. Sellel perioodil olid Teravmäed mitmel korral jääga kaetud, kuid liustike põhjustatud erosiooni tõttu on suurem osa eelnevalt tekkinud setetest erodeeritud. Kvaternaaris moodustusid tüüpilised liustike erosioonile iseloomulikud setted, peamiselt moreen, liiv ja kruus. (Elvevold *et al.*, 2007)



Joonis 1. Teravmägede asukohakaart (Furian, 2024).



Joonis 2. Teravmægede aluspõhja geoloogia (Dallmann, 2015).



Joonis 3. Teravmägede kivimitüübid (Dallmann, 2015).

2. Fjordide geoloogiline ja keskkonna kirjeldus

2.1. Kongsfjorden

Kongsfjorden asub Teravmägede lääneosas ja on orienteeritud suunaga kagust loodesse. Fjord on 26 km pikk ning selle laius varieerub 4 ja 10 km vahel. Fjordi rannajoone pikkus on 89,6 km, millest 15,9 km katab Kongsbreen, mis on Kongsfjordeni kõige aktiivsem liustik (Kotwicki *et al.*, 2004). Lääne-Teravmägede hoovusega transporditakse fjordi suur kogus sooja ja soolast merevett. Magevesi jõuab fjordi peamiselt liustike sulavee kaudu (Svendsen *et al.*, 2002).

Kliimamuutused mõjutavad fjordi nii mere poole avatud otsast kui ka siseosast, mis on kokkupuutes liustikuga, seega on fjord tundlik kliimamuutuste suhtes. Liustike sulamine mõjutab fjordis merevee äravoolumustrit ning Atlandi ning Arktika ookeanide vee temperatuuri ja soolsuse muutused põhjustavad muutusi fjordi veevahetusprotsessides. Aastane magevee äravool Kongsfjordenis on 1,4 km³. (Svendsen *et al.*, 2002)

Batümeetria põhjal on võimalik Kongsfjorden jaotada kaheks suuremaks basseiniks, mida eraldab 30 m kõrgune kõrgendik merepõhjas. Fjordi sisemist osa, mille suurim sügavus on 94 m, mõjutab tugevalt liustiku sulavesi. Fjordi välimine osa on kuni 400 m sügavune ning on avatud ümbritsevale merealale. (Kotwicki *et al.*, 2004)

Magevesi jõuab Kongsfjordenisse viie liustiku sulaveest ning lõunarannikul asuvast hargnenud jõgede võrgustikust. Veevahetus toimub intensiivsemalt fjordi välimises osas ning aeglasemalt fjordi siseosas. Magevee kogusisaldus Kongsfjordenis ulatub 0,03 km³ kuni 0,42 km³, mis on 0,1% kuni 1,5% fjordi mahust. (Promińska *et al.*, 2017)

Kongsfjordenist põhja pool levivad Proterosoikumi vanusega metamorfseid kivimid, peamiselt marmorid ja vähesel määral kvartsiidid (Svendsen *et al.* 2002). Kongsfjordeni lõunaosas on Hilis-Paleosoikumi kivimid ning kaguosas esineb mõningaid Proterosoikumi metamorfseid kivimeid (vilgukivimid, marmorid, fülliidid, kvartsiidid) (Dallmann, 2015; Svendsen *et al.* 2002). Fjordisüsteemi rannikuosa moodustavad kvaternaari vanusega tahked setted, moreen ning ranniku- ja fluviaalsed setted (Dallmann, 2015; Choudhary *et al.*, 2020).

2.2. Raudfjorden

Raudfjorden asub Teravmägede põhjaosas ja on orienteeritud lõunast põhja suunas. Fjord on 22 km pikk ning 5 km lai ning selle maksimaalne sügavus on 233 m. Fjord koosneb ühest basseinist, mis on fjordi siseosas eraldatud põhja-lõuna suunalise neemega kaheks osaks. (Holte & Gulliksen, 1998)

Raudfjordeni ida- ja lääneosa on väga erineva geoloogilise ehitusega, sest murrang jookseb mööda fjordi. Läänepoolses osas on vanemad kristalsed kivimid ning idapoolses osas Devoni punased liivakivid. (Dallmann, 2015)

Võrreldes Kongsfjordeniga on Raudfjorden madalam ja kitsam ning veevahetus on väiksem. Raudfjorden on mõjutatud kahest sellesse suubuvast liustikust: Chauveaubreenist ja Raudfjordbreenist, mis sulavad aeglasemalt kui Kongsfjordeni liustikud. (Błaszczuk *et al.* 2009)

3. Kliimamuutuste mõju Arktika merekeskkonnale

Arktikas on viimastel aastakümnetel olnud üldine soojenemine üle nelja korra kiirem, kui ülejäänud maailmas, tänu erinevatele kliima tagasiside mehhanismidele, mida tuntakse Arktika amplifikatsiooni nähtuse nime all (Rantanen *et al.*, 2022). Eriti kiire on olnud soojenemise tempo Euraasia mandri loode osas, Teravmägede ja Novaja Zemlja saarestike piirkonnas, kus soojenemise kiirus on olnud üle seitsme korra kiirem võrrelduna globaalse keskmisega (Rantanen *et al.*, 2022). Aasta keskmine veetemperatuur Teravmägede fjordides on alates 1970. aastatest tõusnud umbes 3 °C võrra, mis soodustab merre suubuvate liustikute iga-aastast kiirenevat sulamist (Rudnicka-Kępa *et al.*, 2024). Fjordides toimub kiire orgaanilise süsiniku mattumine ning seetõttu on neil oluline roll kliimatingimuste reguleerimisel (Jørgensen *et al.*, 2022). Orgaanilise materjali settimine ja pikaajaline hoiustamine setetes on oluline süsiniku ülemaailmses ringluses (Jørgensen *et al.*, 2022). Atmosfääri süsinikdioksiidi kontsentratsiooni kontrollib orgaanilise süsiniku mattumine setetesse (Baroni *et al.*, 2020) ning meresetetes on kõige suurem süsinikuvaru Maal (Emerson & Hedges, 1988). Smith *et al.* (2015) hinnangul moodustavad fjordide setted ligikaudu 11% kogu maailmas aastas maetud meresüsinikust (~18 Mt orgaanilist süsinikku). Pindalaühiku kohta on fjordide orgaanilise süsiniku mattumismäär sada korda suurem kui maailma ookeanide keskmine ning fjordide setted sisaldavad kaks korda rohkem orgaanilist süsinikku kui ookeani tõusualades olevad biogeensed setted (Berner, 1982).

Arktikas toimuvad kliimamuutused mõjutavad toitainete sissekannet ning primaarproduksiooni (Halbach *et al.*, 2019). Kui mage ja madalama tihedusega liustikualune sulavesi fjordi liigub, tõuseb see pinnale ning võtab endaga kaasa suures koguses ümbritsevat fjordivett (Holland & Jenkins, 1999), mis toob kaasa ka toitainete pinnale liikumise ning primaarproduksiooni hoogustumise footilises tsoonis (Meire *et al.*, 2017).

Liustike sulamise ja jõgede äravoolu suurenemise tõttu suureneb ka fosfori transport fjordidesse ning toob kaasa kõrgemad fosfori akumulatsioonide määrad setetes, mõjutades toitainete ringlust ja primaarproduksiooni. Uuringud näitavad, et Arktika fjordid, nagu Gröönimaal ja Teravmägedel, on kliimamuutuste tõttu suurenenud murenemise ja settimise protsesside tõttu fosfori akumulatsiooni tulipunktid Arktikas. (Meire *et al.*, 2016; Koziarowska *et al.*, 2018; Meire *et al.*, 2023)

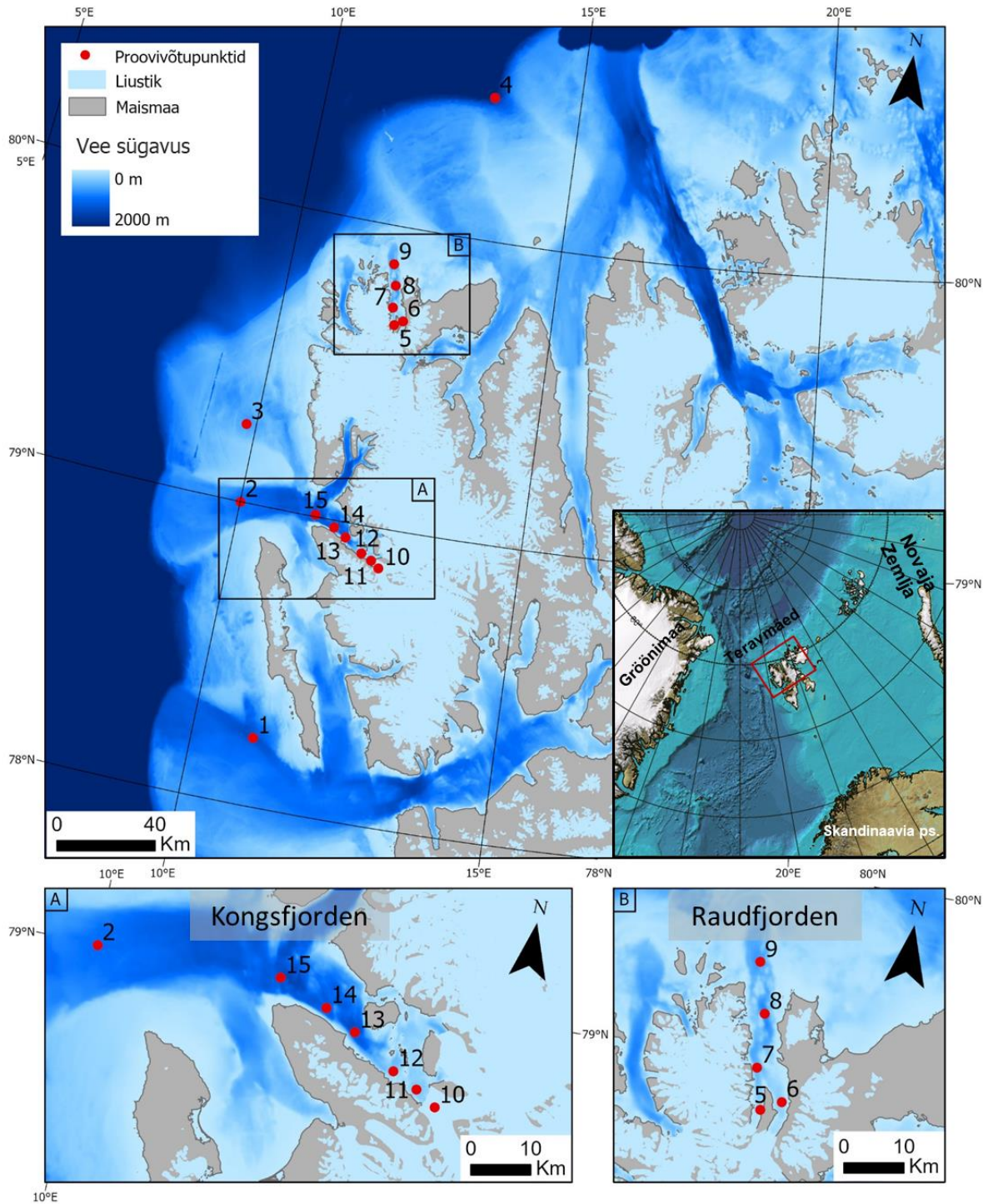
Liustike sulavesi mõjutab fütoplanktoni produktsiooni ka suurenenud hõljumi sisalduse tõttu liustike serva lähedal, kus väheneb vee läbipaistvus ja footilise tsooni ulatus. Huvitavalt kaasneb selle protsessiga põhjasetete rikastumine toitainetega liustiku servast kaugemal, mis võib olla põhjustatud otseselt sulamisvee väljavoolu või kaudselt liustike aluse väljavoolu kaudu. Kongsfjordenis mõõdetud tulemuste põhjal on leitud, et liustike aluse tõusuveega üles paisatud toitained võivad primaarset produktsiooni suvel suurendada kuni 24%. Lisaks on leitud, et Kongsfjordenis on põhiline toitainete allikas tõusuvesi ning liustike sulavesi on väiksem toitainete allikas. (Halbach *et al.*, 2019)

4. Materjalid ja meetodid

Uuritavad proovid koguti 2023. aasta septembris toimunud ekspeditsiooni käigus uurimislaeval Helmer Hanssen. Proovid koguti kolmest erinevast piirkonnast: Teravmägedest lääne- ja põhjapoole jäävast šelfimerest, Raudfjordenist ja Kongsfjordenist – kokku 15 jaamast (tabel 1, joonis 4). Proovide kogumiseks kasutati haardkoppa. Setteproove säilitati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna külmuurumis.

Tabel 1. Proovivõtujaamade asukohad.

Piirkond	Jaam	Y-koordinaat	X-koordinaat	Vee sügavus (m)
Šelfimeri	HH23-01	78,2307° N	11,0183° E	369
	HH23-02	78,9998° N	10,0024° E	260
	HH23-03	79,2574° N	9,82278° E	179
	HH23-04	80,4698° N	13,2849° E	461
Raudfjorden	HH23-05	79,6758° N	12,1109° E	48
	HH23-06	79,6916° N	12,2589° E	61
	HH23-07	79,7317° N	12,0271° E	136
	HH23-08	79,8052° N	12,0125° E	220
	HH23-09	79,8733° N	11,9081° E	181
Kongsfjorden	HH23-10	78,8681° N	12,5840° E	67
	HH23-11	78,8882° N	12,4340° E	96
	HH23-12	78,9076° N	12,2505° E	76
	HH23-13	78,9504° N	11,9303° E	350
	HH23-14	78,9765° N	11,6986° E	321
	HH23-15	79,0055° N	11,3367° E	366



Joonis 4. Proovivõtupunktid ja asukohakaart koos vee sügavuste andmetega (Jakobsson *et al.*, 2020). Fjordidest on transektid suurendatult välja toodud Kongsfjordenis: jaamad 10 – 15 (A) ning Raudfjordenis: jaamad 5 – 9 (B). Šelfimerest võeti proovid jaamadest 1 – 4.

Kõikide proovide granulomeetrist koostist mõõdeti laserdifraktsiooni meetodiga, selleks kasutati Mastersizer 3000 instrumenti koos märgdispersioniseadmega Hydro EV. Enne mõõtmist lisati orgaanilise materjali eemaldamiseks proovidele 30% vesinikperoksiidi. Hiljem eemaldati aine proovist tsentrifuugimise teel ja MilliQ veega loputades. Lisaks määrati veesisaldused, mille jaoks hoiti proove 24 tundi ahjus 105 °C juures ja orgaanilise aine sisaldused kuumutuskaos meetodil (LOI 550), mille jaoks hoiti kuivatatud proove 3 tundi ahjus 550 °C juures ning karbonaatide sisaldused (LOI 950), mille jaoks hoiti samu proove veel 2 tundi ahjus 950 °C juures. Veesisaldused on väljendatud protsendina märja sette kohta ning orgaanilise aine ja karbonaatide sisaldused protsendina kuiva sette kohta.

Orgaanilise süsiniku ja lämmastiku sisaldusi ning stabiilsete isotoopide suhteid määrati isotoopsuhte massispektromeetria (IRMS) meetodil. Analüüsiks võeti 105 °C juures kuivatatud ja ühtlaseks uhmerdatud materjal ning eemaldati karbonaatne osa 10% HCl lahusega. Hape eemaldati proovist tsentrifuugimise teel ja MilliQ veega loputades. Proove kuivatati 70 °C juures ning pakiti 7 mg kaupa spetsiaalsetesse kapslitesse. IRMS analüüs teostati IRMS Delta V Plus + Flash HT+ Conflo IV spektromeetriga, mis oli kalibreeritud IAEA rahvusvaheliste standardite suhtes (IAEA N-1, IAEA N-2, USGS25, IAEA CH 3 ja IAEA CH 6).

Keemilist koostist mõõdeti induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodil. 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 NIST SRM 2711a (Montana II Soil) standardit. Peale mikrolainetöötlust lahjendati proove 100 korda, kasutades 2% HNO₃ lahust. Proove analüüsiti Agilent 8800 ICP-massispektromeetriga, kasutades NoGas, He, H₂ ja O₂ reaktsioonirežiime. Sisestandardina kasutati ¹¹⁵In ja kvaliteedikontrolliks NIST 1643f lahust.

Mineraloogilise koostise määramiseks pressiti uhmerdatud proovid preparaateideks spetsiaalsetele alumiiniumalustele ning analüüsiti röntgendifraktomeetria (XRD) meetodil, selleks kasutati Bruker D8 Advance difraktomeetrit, Cu K α kiirgust ja LynxEye detektorit vahemikus 3 – 70° 2 Θ . Mineraloogilist koostist interpreteeriti Rietveldi algoritmipõhise programmiga Topaz.

4.1. Fosfori fraktsioneerimine

Fosfori fraktsioonide leidmiseks kasutati sette järjestikuse ekstraheerimise meetodit (Psenner *et al.* 1988; Hupfer *et al.* 1995), milleks kasutati neutraalset, redutseerivat, aluselist ja happelist lahust. Erinevates etappides lahustunud fosfori kontsentratsioonid määrati induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodil.

Fosfori fraktsioneerimiseks kaaluti 13-milliliitristesse katsutitesse 100 – 130 mg märga setet. Esimeses etapis leiti labiilne fosfor (Lab-P), selleks lisati igale setteproovile 10 ml 1 M NH_4Cl lahust ja pandi kaheks tunniks loksutisse. Seejärel proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min). Lahused filtreeriti, hapestati ning lahjendati 20 korda 2% HNO_3 lahusega. Ülejäägid valati uutesse katsutitesse ning hoiustati. Tahke jäägiga korrati sama protsessi teist korda ning lahjendused segati kokku.

Teises etapis leiti raua- ja mangaaniühenditega seotud fosfor (Fe-P), selleks lisati esimese etapi settejäägile 10 ml 0,11 M bikarbonaat-ditioniidi (BD) lahust ja asetati 30 minutiks 40 °C juurde veevanni. Lahus tuli teha vahetult enne settejäägile peale panemist, et selle redutseerivad omadused ei kaoks. Proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min) ning lahused valati ümber keeduklaasidesse ja asetati loksutisse, et toimuks proovide aereerimine. Settejääke loputati 5 ml BD-lahusega, tsentrifuugiti uuesti ning saadud ekstrakt lisati keeduklaasidesse. Seejärel aereeriti ekstrakte 15 minutit ning analüüsiks need filtreeriti, hapestati ja lahjendati 20 korda 2% HNO_3 lahusega. Ülejäägid valati uutesse katsutitesse ning hoiustati.

Kolmandas etapis leiti orgaaniline ja alumiiniumiühenditega seotud fosfor (Al+Org-P), selleks lisati teise etapi settejäägile 10 ml 0,1 M NaOH lahust ja asetati loksutisse 16 tunniks. Proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min) ning saadud lahustest eraldati 1 ml, millele lisati 0,2 ml 0,5 M HCl lahust, 3,8 ml MilliQ vett ja 1 ml 5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ lahust. Saadud lahused pandi õhukindlalt suletud klaaspudelites üheks tunniks ahju 120 °C juurde. Jahutatud proovid filtreeriti, hapestati ning lahjendati 20 korda 2% HNO_3 lahusega. Ülejäägid valati uutesse katsutitesse ning hoiustati.

Neljandas etapis määrati kaltsiumiga seotud fosfor (Ca-P), selleks lisati kolmanda etapi settejäägile 10 ml 0,5 M HCl ja asetati loksutisse 24 tunniks. Peale seda proovid tsentrifuugiti (10 min, 3000 p/min) ning filtreeriti, hapestati ning lahjendati 20 korda 2% HNO_3 lahusega. Ülejääk valati ümber uutesse katsutitesse ja hoiustati.

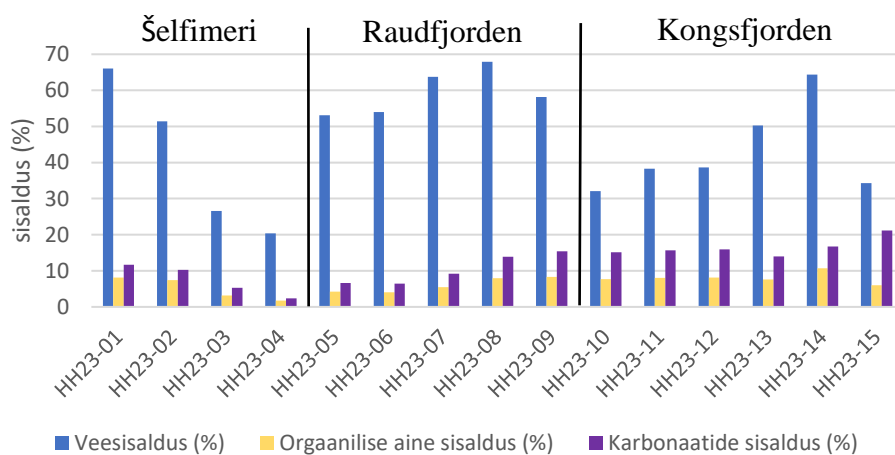
Fosfori sisalduste analüüs teostati Agilent 8800 ICP-massispektromeetriga, sisestandardina kasutati ^{115}In ning mõõtmised teostati O_2 reaktsioonirežiimiga, kus fosforit kvantifitseeriti reaktsiooniproductina $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$. Peale ICP-MS analüüside teostamist arvutati saadud kontsentratsioonid ümber fosfori kontsentratsioonideks kuiva sette massiühiku kohta (mg/kg(dw)). Kuivaine sisalduse määramiseks kasutati veesisaldust, mis oli eelnevalt iga proovi kohta mõõdetud.

5. Tulemused

5.1. Setete kirjeldus

Analüüsitud sete kirjelduse tulemused on leitavad jooniselt 5 ning lisas 1.

Fjordidest kogutud setteproovid olid helepruuni kuni tumepruuni värvi ning analüüsimiseks kasutati 0 – 1 cm pinnakihi proovi. Jaamade keskmine veesisaldus Raudfjordenis varieerus vahemikus 53,2 – 67,9% ning Kongsfjordenis 32,1 – 64,4%. Mõlemas fjordis suurenesid sisaldused fjordi seest välja liikudes, välja arvatud viimastes jaamades (HH23-09; HH23-15) fjordide välimises osas, mille sisaldus veidi vähenes (joonis 5, tabel 1). Šelfimeres jäid sisaldused vahemikku 20,4 – 66,1%. Keskmised orgaanilise aine sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 4,1 – 8,3% ning Kongsfjordenis vahemikku 6,0 – 10,7%, mõlemal juhul suurenesid sisaldused fjordi välimise osa suunas (joonis 5, tabel 1). Šelfimeres jäid sisaldused vahemikku 1,7 – 8,1%. Keskmised karbonaatide sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 6,4 – 15,4% ning Kongsfjordenis 14,0 – 21,1%. Šelfimeres jäid sisaldused vahemikku 2,4 – 11,6%.

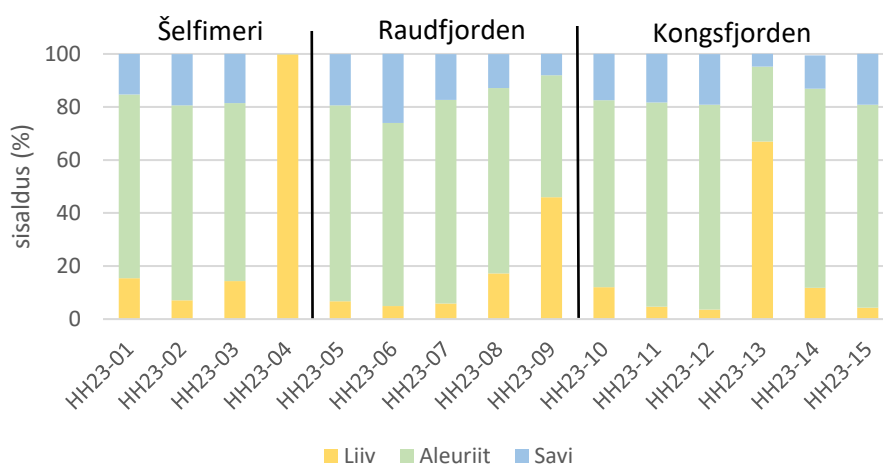


Joonis 5. Proovide veesisaldused märja sette kohta ja orgaanilise aine (LOI 550) ning karbonaatide (LOI 950) sisaldus kuiva sette kohta, šelfimeres, Raudfjordenis ja Kongsfjordenis. Jaamade täpsed asukohad on välja toodud tabelis 1 ja joonisel 3.

5.2. Granulomeetriline koostis

Analüüsitud proovide granulomeetriline koostis on välja toodud joonisel 6 ja lisa 2.

Proovidele tehtud granulomeetrilisest analüüsist selgus, et Raudfjordenis koosnesid setted keskmiselt 16,1% liiva fraktsioonist (63 – 2000 μm), 67,2% aleuriidi fraktsioonist (2 – 63 μm) ja 16,7% savi fraktsioonist (<2 μm) (joonis 6, lisa 2). Kongsfjordenis koosnesid setted keskmiselt 17,2% liiva fraktsioonist, 67,4% aleuriidi fraktsioonist ja 15,2% savi fraktsioonist. Šelfimeres koosnesid setted keskmiselt 34,2% liiva fraktsioonist, 52,5% aleuriidi fraktsioonist ja 13,3% savi fraktsioonist. Liiva fraktsiooni sisaldused varieerusid Raudfjordenis vahemikus 4,9 – 46,0%, Kongsfjordenis 3,5 – 67,0% ning šelfimeres 7,1 – 99,9%. Liiva sisaldused kasvasid Raudfjordenis liustiku äärest avamere suunas, Kongsfjordenis oli suurim sisaldus jaamas HH23-13 (joonis 6, lisa 2). Aleuriidi fraktsiooni sisaldused varieerusid Raudfjordenis vahemikus 46,1 – 76,8%, Kongsfjordenis vahemikus 28,2 – 77,3% ja šelfimeres vahemikus 0,1 – 69,4%. Raudfjordenis vähenesid aleuriidi sisaldused liustiku servast avamere suunas, välja arvatud jaamas HH23-07, kus oli kõige kõrgem aleuriidi sisaldus. Kongsfjordenis olid aleuriidi sisaldused üsna stabiilsed, ainult jaamas HH23-13 olid sisaldused teiste proovidega võrreldes palju madalamad (joonis 6, lisa 2). Savi fraktsiooni sisaldused varieerusid Raudfjordenis vahemikus 8,0 – 26,0%, Kongsfjordenis vahemikus 4,8 – 19,2% ning šelfimeres vahemikus 0,0 – 19,4%. Savi sisaldused Raudfjordenis vähenesid liustiku servast avamere suunas (joonis 6, lisa 2).



Joonis 6. Šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setete granulomeetriline koostis (%).

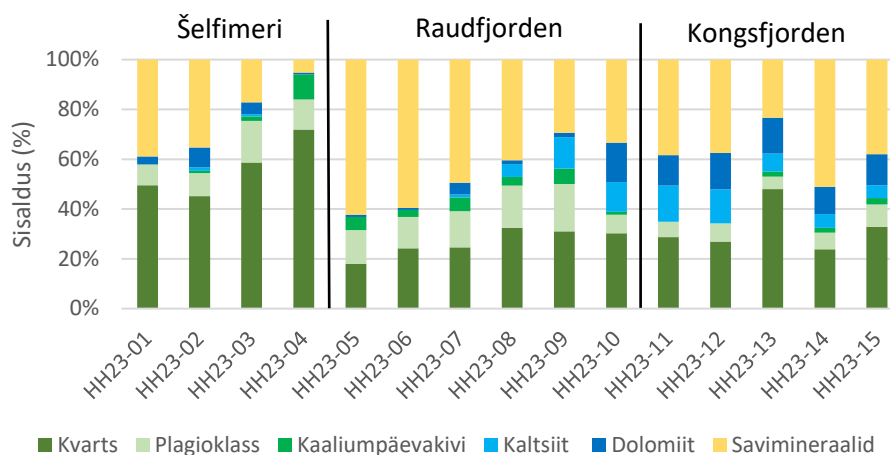
5.3. Mineraloogiline koostis

Analüüsitud proovide mineraloogiline koostis on välja toodud joonisel 7 ja lisa 3. Tulemused on esitatud poolkvantitatiivsel kujul kuivmassi (*dry weight* - dw) kohta

Kvartsi sisaldused Raudfjordeni proovides jäid vahemikku 17,0 – 31,5% ja plagioklassi sisaldused vahemikku 12,0 – 18,4%, mõlemal juhul toimus sisalduste kasvamine liustikust eemale liikudes (joonis 7, lisa 3). Kaaliumpäevakivi sisaldused jäid vahemikku 2,7 – 6,0%, kaltsiidi sisaldused vahemikku 0,0 – 12,3% ja dolomiidi sisaldused vahemikku 0,7 – 4,6%. Savimineraalide (kloriit, kaoliniit, vilgud, illiit, smektiit) sisaldused jäid vahemikku 28,5 – 58,7%, ühtlane langus toimus liustiku servast avamere poole liikudes (joonis 7, lisa 3).

Kongsfjordenist võetud proovides olid kvartsi sisaldused vahemikus 27,5 – 46,8%, plagioklassi sisaldused vahemikus 4,9 – 8,8% ning kaaliumpäevakivi sisaldused jäid vahemikku 0,0 – 2,4%. Kvartsi sisaldus Kongsfjordenis oli kõige kõrgem jaamas HH23-13 ning madalamad sisaldused olid jaamades HH23-12 ja HH23-14 (joonis 7, lisa 3). Kaltsiidi sisaldused jäid Kongsfjordenis vahemikku 5,0 – 13,9% ning dolomiidi sisaldused vahemikku 10,2 – 15,3%. Savimineraalide sisaldused jäid vahemikku 22,8 – 48,0%, suurim sisaldus oli jaamas HH23-14 ning madalaim jaamas HH23-13 (joonis 7, lisa 3).

Šelfimeres jäid kvartsi sisaldused vahemikku 44,6 – 69,3%, plagioklassi sisaldused vahemikku 8,2 – 16,0% ning kaaliumpäevakivi sisaldused olid vahemikus 0,0 – 9,8%. Kõigi kolme mineraali madalaimad sisaldused olid jaamades HH23-01 ja HH23-02, mis asuvad maismaale lähemal (joonis 7, lisa 3). Kaltsiidi sisaldused jäid šelfimeres vahemikku 0,0 – 1,5% ning dolomiidi sisaldused vahemikku 0,8 – 7,8%. Mõlemal juhul olid suurimad sisaldused jaamas HH23-02 ning madalaimad sisaldused jaamas HH23-04 (joonis 7, lisa 3). Savimineraalide sisaldus jäi vahemikku 5,0 – 38,1%, sisaldus vähenes põhjast lõuna suunas (joonis 7, lisa 3).

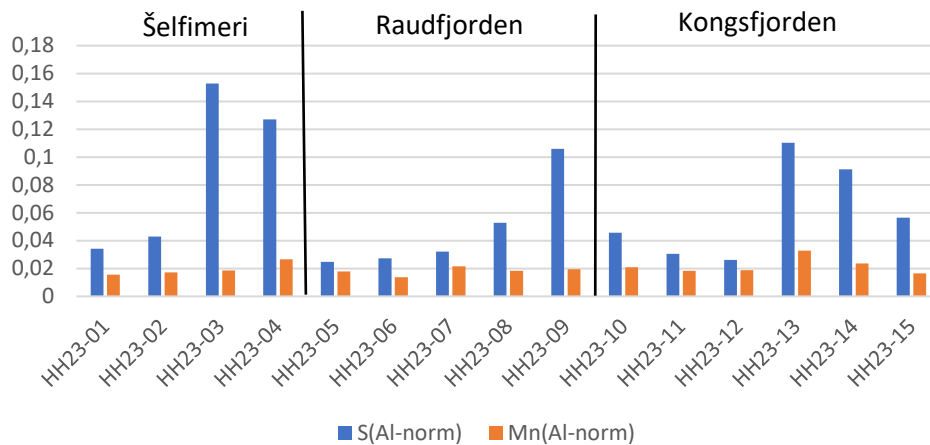


Joonis 7. Šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setete mineraloogiline koostis (%).

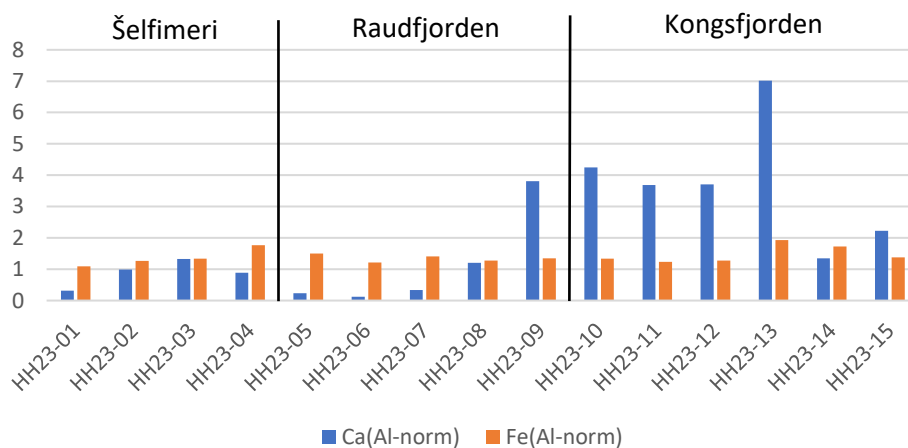
5.4. Keemiline koostis

Analüüsitud proovide keemiline koostis on välja toodud joonistel 8 ja 9 ning lisa 4. Kõik sisaldused on antud kuivmassi (*dry weight - dw*) kohta.

Eristamaks settematerjali sissekande määra erinevust ajas ja tagamaks erinevate jaamade tulemuste omavaheline võrreldavus, on kõik keemiliste elementide sisaldused (peale fosfori, süsiniku ja lämmastiku) esitatud alumiiniumiga normaliseeritud kujul. Uuritud piirkondades olid alumiiniumiga normaliseeritud raua sisaldused väga sarnastes piirides. Raudfjordenis jäid sisaldused vahemikku 1,21 – 1,50, Kongsfjordenis vahemikku 1,23 – 1,93 ning šelfimeres vahemikku 1,10 – 1,76 (joonis 8, lisa 4). Normaliseeritud kaltsiumi sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 0,12 – 3,81, Kongsfjordenis vahemikku 1,34 – 7,02 ning šelfimeres vahemikku 0,31 – 1,29 (joonis 8, lisa 4). Normaliseeritud mangaani sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 0,01 – 0,02, Kongsfjordenis vahemikku 0,02 – 0,03 ning šelfimeres vahemikku 0,02 – 0,03 (joonis 9, lisa 4). Normaliseeritud väävli sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 0,03 – 0,11, Kongsfjordenis vahemikku 0,03 – 0,11 ja šelfimeres vahemikku 0,04 – 0,15 (joonis 9, lisa 4). Väävli sisaldused kasvasid Raudfjordenis liustiku servast avamere suunas ning Kongsfjordenis olid väävli sisaldused madalamad liustiku poolsetes jaamades ning avamere poolsetes suuremad.



Joonis 8. Šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setete alumiiniumi suhtes normaliseeritud väävli (S(Al-norm)) ja mangaani (Mn(Al-norm)) sisaldused kuivmassi kohta (dw).

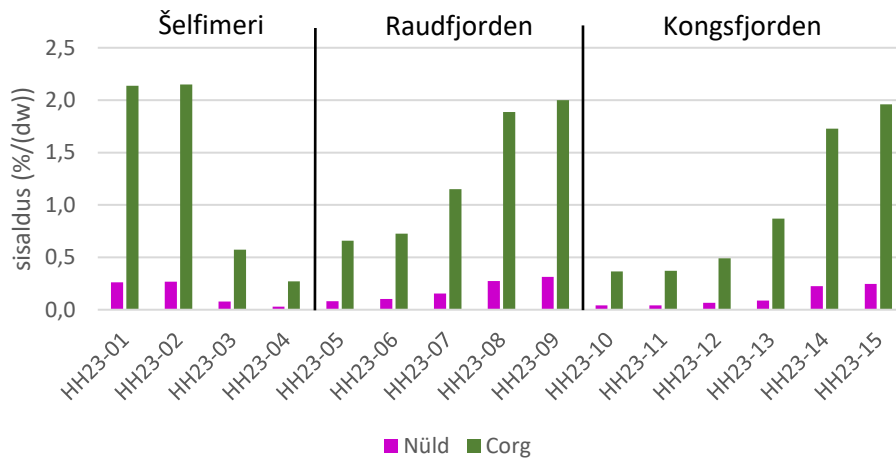


Joonis 9. Šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setete alumiiniumi suhtes normaliseeritud kaltsiumi (Ca(Al-norm)) ja raua (Fe(Al-norm)) sisaldused kuivmassi kohta (dw).

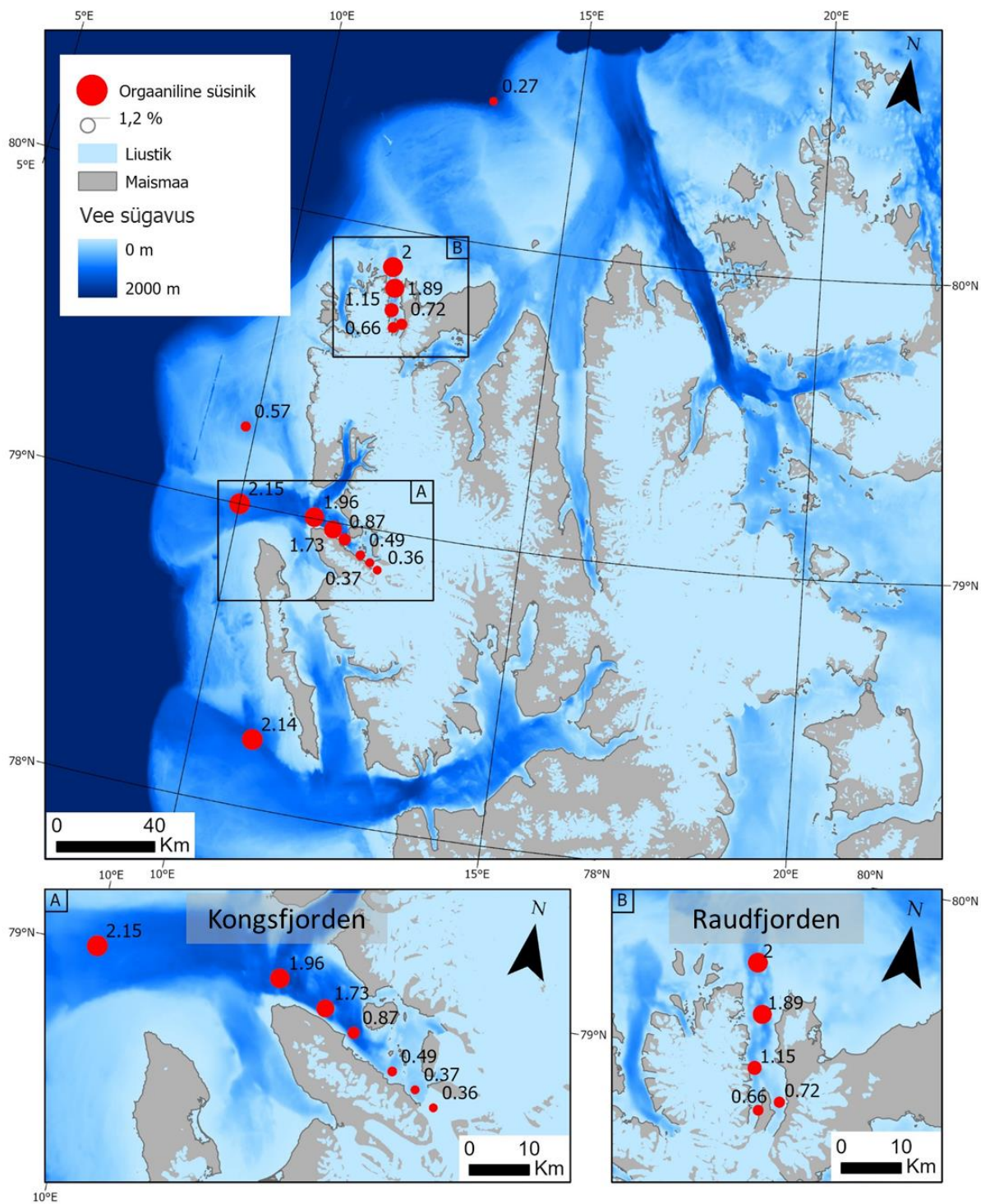
5.5. Toitainete sisaldus

Analüüsitud proovide keemiline koostis on välja toodud joonistel 10 ja 11 ning lisas 5. Kõik toitainete sisaldused on antud kuivmassi (*dry weight* - dw) kohta.

Kergetest elementidest määrati orgaanilise süsiniku sisaldused (C_{org}) ja lämmastiku ($N_{üld}$) sisaldused ning nende stabiilsete isotoopide $\delta^{13}C_{org}$ ja $\delta^{15}N$ väärtused. Orgaanilise süsiniku sisaldused varieerusid šelfimerest võetud proovides vahemikus 0,27 – 2,14%, Raudfjordenis vahemikus 0,66 – 2,00% ja Kongsfjordenis vahemikus 0,36 – 1,96% (joonised 10 ja 11, lisa 5). Lämmastiku sisaldused sette kuivmassist varieerusid Raudfjordenis vahemikus 0,08 – 0,31%, Kongsfjordenis vahemikus 0,04 – 0,25% ja šelfimeres vahemikus 0,03 – 0,27% (joonis 10, lisa 5). Mõlema fjordi puhul ilmnes sisalduste suurenemine liustiku eest avamere poole liikudes (joonis 10). Orgaanilise süsiniku stabiilse isotoobi $\delta^{13}C_{org}$ sisaldused jäid šelfimeres vahemikku -22,47 kuni -23,98 ‰, Raudfjordenis vahemikku -22,78 kuni -23,76 ‰ ning Kongsfjordenis -22,52 kuni -25,53 ‰ (lisa 5).



Joonis 10. Šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setete üldlämmastiku ja orgaanilise süsiniku sisaldused kuivmassi (dw) kohta.



Joonis 11. Orgaanilise süsiniku sisaldused kogutud proovides (%) kuivmassi kohta.

5.6. Fosfori fraktsioonid

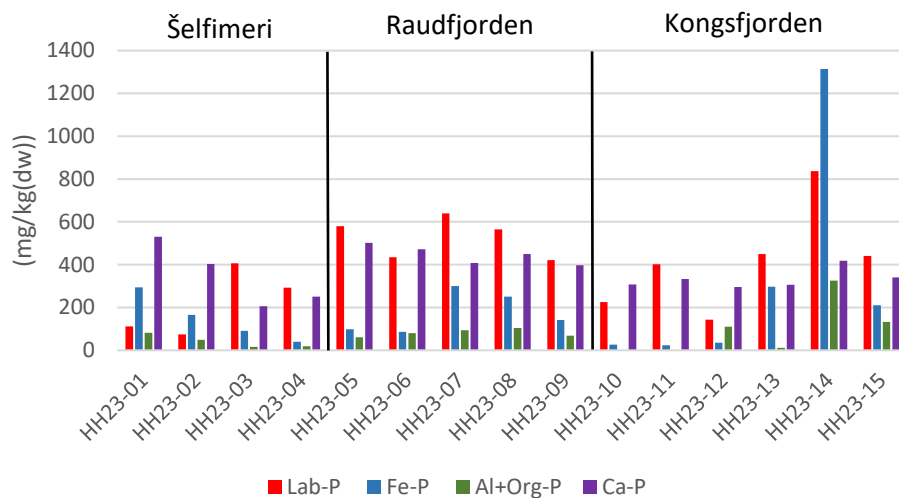
Analüüsitud proovide fosfori fraktsioonide sisaldused on välja toodud joonistel 12 ja 13 ning lisa 6. Kõik fraktsioneerimise tulemused on antud kuivmassi (*dry weight* - dw) kohta.

Labiilse fosfori sisaldused Raudfjordenis jäid vahemikku 421,1 – 639,2 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 143,1 – 837,6 mg/kg(dw) ja šelfimeres vahemikku 74,3 – 406,25 mg/kg(dw) (joonis 12, lisa 6).

Raua- ja mangaaniühenditega seotud fosfori sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 86,3 – 299,6 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 23,9 – 1314,5 mg/kg(dw) ja šelfimeres vahemikku 40,1 – 293,5 mg/kg(dw). Kõige suurem Fe-P sisaldus oli Raudfjordenis proovivõtupunktis HH23-07, mis asub fjordi keskel ning madalaimad sisaldused oli punktides HH23-05 ja HH23-06, mis asuvad liustiku lähedal (joonis 12, lisa 6). Kongsfjordenis oli suurim Fe-P sisaldus punktis HH23-14, mis asub fjordi suudme lähedal ning madalaim punktides HH23-10 ja HH23-11, mis asuvad fjordi avamerepoolses osas.

Alumiiniumiühenditega seotud ja orgaanilise fosfori sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 60,5 – 104,2 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 0,0 – 324,9 mg/kg(dw) ja šelfimeres 16,4 – 49,2 mg/kg(dw). Raudfjordenis suurenesid Al+Org-P sisaldused ühtlaselt liustiku poolt avamere suunas, välja arvatud viimases punktis (HH23-09), kus toimus langus (joonis 12, lisa 6). Kongsfjordenis oli suurim Al+Org-P sisaldus punktis HH23-14, mis asub fjordi suudme lähedal ning madalaimad sisaldused fjordi liustiku poolses osas asuvates punktides (HH23-14 ja HH23-15).

Kaltsiumiga seotud fosfori sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 397,8 – 501,3 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 295,8 – 417,9 mg/kg(dw) ja šelfimeres vahemikku 206,3 – 530,5 mg/kg(dw). Raudfjordenis vähenesid Ca-P sisaldused ühtlaselt liustiku servast fjordi suudme poole liikudes (joonis 12, lisa 6). Kongsfjordenis oli suurim Ca-P sisaldus punktis HH23-14, mis asub fjordi suudme lähedal ning madalaim sisaldus punktis HH23-13.



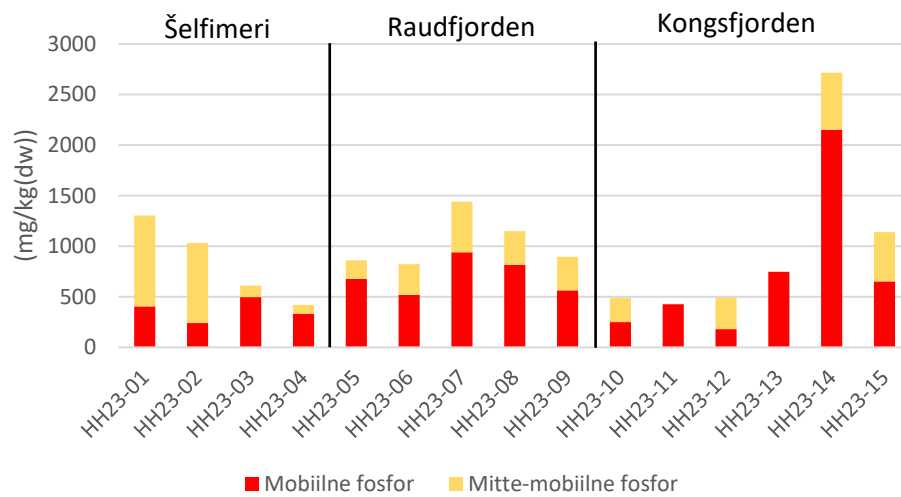
Joonis 12. Fosfori fraktsioonide sisaldused (labiilne (Lab-P), rauaga seotud (Fe-P), alumiiniumi ja orgaanilise ainega seotud (Al+Org-P) ning kaltsiumiga seotud (Ca-P) fosfor) šelfimeri, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setetes.

Kogufosfori sisaldused jäid Raudfjordenis vahemikku 822 – 1439 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 426 – 2717 mg/kg(dw) ning šelfimeres vahemikku 420 – 1305 mg/kg(dw). Šelfimeres langes kogufosfori sisaldus lõunast põhja poole, Raudfjordenis oli suurim kogufosfori sisaldus fjordi keskosas ja sisaldused langesid mõlemas suunas. Kongsfjordenis olid fjordist välja liikudes üsna stabiilselt suurenevad kogufosfori sisaldused, kuid jaamas HH23-14 oli trendist mitu korda kõrgem kogufosfori sisaldus (joonis 13, lisa 6).

Mobiilse fosfori sisaldused analüüsitud proovides jäid Raudfjordenis vahemikku 520 – 938 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 179 – 2152 mg/kg(dw) ning šelfimeres vahemikku 240 – 496 mg/kg(dw). Kõige kõrgem sisaldus oli jaamas HH23-14. Raudfjordenis oli suurim mobiilse fosfori sisaldus jaamas HH23-7 (joonis 13).

Mitte-mobiilse (sh orgaanilise) fosfori sisaldused Raudfjordenis jäid vahemikku 184 – 500 mg/kg(dw), Kongsfjordenis vahemikku 1 – 565 mg/kg(dw) ja šelfimeres vahemikku 87 – 900 mg/kg(dw). Raudfjordenis tõusid esimeses kolmes liustiku poolses jaamas mitte-mobiilsete fosfori fraktsioonide sisaldused avamere suunas ning liustiku suudme poolsetes jaamades sisaldused langesid. Kongsfjordenis olid jaamades HH23-11 ja HH23-13 väga madalad mitte-

mobiilsete fraktsioonide sisaldused ning kõige suuremad sisaldused olid fjordi suudme poolsetes jaamades (joonis 13).



Joonis 13. Šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setete mobiilse ja mitte-mobiilse (sh. orgaanilise) fosfori osakaalud kogufosfori sisaldustest.

6. Arutelu

6.1. Settekeskkonna kirjeldus

Granulomeetiline koostis oli šelfimere, Raudfjordeni ja Kongsfjordeni setetes valdavalt aleuriitne, välja arvatud kolmes proovis, kus oli suur liiva sisaldus: šelfimeres jaamas HH23-04, Raudfjordenis jaamas HH23-09 ning Kongsfjordenis jaamas HH23-13. Liiva sisaldus korreleerus oodatult kvartsi sisaldusega. Aleuriidi ja savimineraalide sisalduste vahel oli ka korrelatsioon. Varasemalt Vishnu Sagar *et al.* (2021) Kongsfjordeni põhjasetetes mõõdetud granulomeetiline koostis näitas, et fjord koosneb põhiliselt liiva ja savi fraktsioonidest. Liiva sisaldus jäi vahemikku 32,0 – 65,8% ning savi sisaldus vahemikku 15,8 – 40,0%, aleuriidi sisaldus oli üsna madal, jäädes vahemikku 12,9 – 34,3% (Vishnu Sagar *et al.*, 2021). Antud töös analüüsitud tulemused näitasid, et fjordi setted koosnesid põhiliselt aleuriidi fraktsioonist (joonis 6, lisa 3), mis sarnaneb Kumar *et al.* (2018) mõõdetud granulomeetiline koostise tulemustele.

Vishnu Sagar *et al.* (2021) mõõdetud tulemused näitasid Kongsfjordenis pöördvõrdelist seost liiva ja savi fraktsiooni vahel: savi sisaldused suurenesid avamere suunas. Peenemaid setteid on võimalik hõljuvate osakestena liustikuveega pikemalt transportida kui jämedaid, seega sellised tulemused olid oodatud (Dallmann, 2015). Antud töös oli Raudfjordenis selgelt näha vastupidist trendi, kuid Kongsfjordenis selge korrelatsioon puudus. Arvatavasti on tulemuste erinevus seotud proovide kogumise meetoodika erinevusest: antud töös analüüsiti 0 – 1 cm pinnakihi proove, kuid Vishnu Sagar *et al.* (2021) töös kasutati sügavamalt kogutud proove.

Shi *et al.* (2018) poolt Kongsfjordenis mõõdetud mineraloogiline koostis näitas, et kaoliniidi sisaldus väheneb liustiku servast eemale liikudes ning sisaldused on madalamad ka liustike jõgede suudmete lähedal. Antud töös saadud tulemused näitavad selget kaoliniidi sisalduste vähenemist Raudfjordenis liustiku servast eemale liikudes, Kongsfjordenis selget trendi polnud. Savimineraalide sisaldused korreleerusid oodatult alumiiniumi sisaldusega ning kaltsiidi ja dolomiidi sisaldused korreleerusid kaltsiumi sisaldustega. Karbonaatsete mineraalide sisaldus setetes võib Kongsfjordenis pärineda fjordisüsteemi valgatal leiduvatest karbonaatidest, konglomeraatidest ja lubjarikkast liivakivist (Kumar *et al.*, 2018).

Keskmine orgaanilise süsiniku sisaldus oli Raudfjordenis 1,28% ning Kongsfjordenis 0,96%. Tulemused sarnanesid Vishnu Sagar *et al.* (2021) mõõdetud sisaldustega, mis jäid

Kongsfjordenis vahemikku 0,26 – 2,17%. Suurimad C_{org} sisaldused (Raudfjordenis 2,00% ja Kongsfjordenis 1,96%) jäid fjordide välimisse ossa, mis ühtib ka varasemalt Vishnu Sagar *et al.* (2021) mõõdetud tulemustega. Orgaanilise süsiniku sisaldused olid suuremad fjordide välimises osas, sest liustiku sulavesi kannab orgaanikat sisaldava sulavee liustikuservast eemale (Choudhary *et al.*, 2020). Liustike taandumise tõttu toimub liustiku pooltes fjordi osas terrigeense materjali settimine ja moodustub värske sete, mis lahjendab merelise orgaanika sisaldust (Koziorowska *et al.*, 2016). See võib olla täiendav põhjus, miks liustiku pooltes fjordi osas on väike orgaanilise süsiniku sisaldus. Vastupidiselt antud töö tulemustele leiti Koziorowska *et al.* (2016) uuringus, et C_{org} sisaldused olid kõige kõrgemad fjordide liustike poolsetes jaamades, mis viitab sellele, et liustikud on olulised orgaanilise materjali allikad Adventfjordis ja Horsundis, mis asuvad Teravmägede lõunaosas.

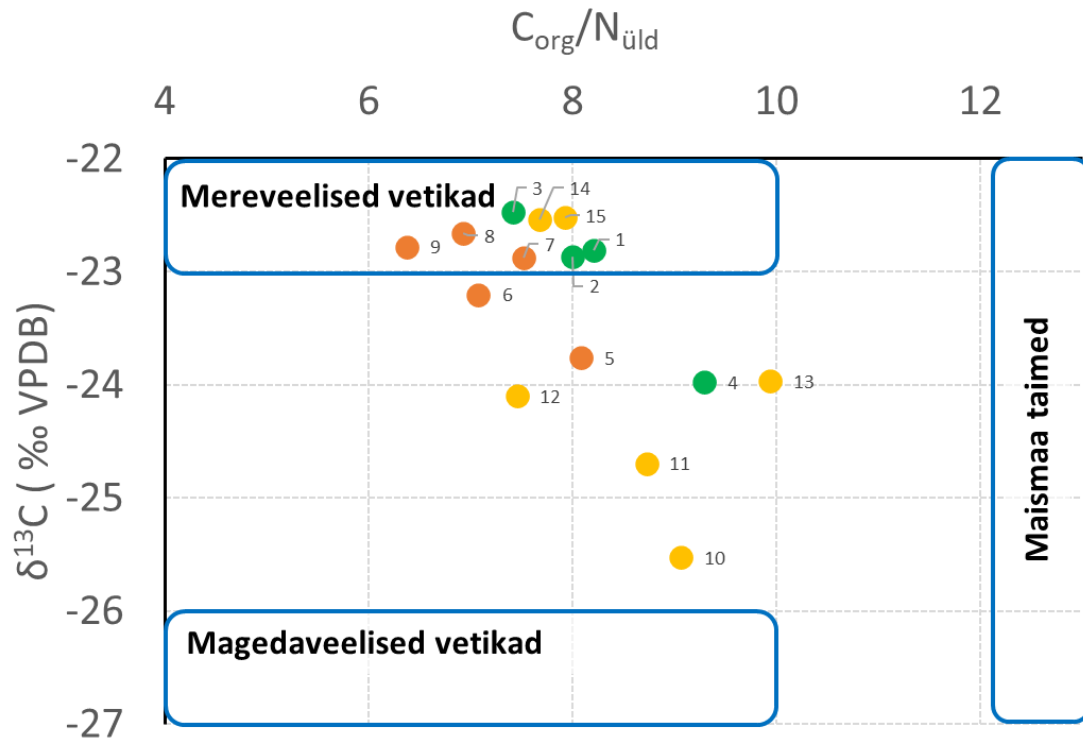
Üldiselt sõltub orgaanilise aine sisaldus meresetetes, eriti fjordides, proovivõtujaamade asukohast. Jõed ja liustikud kannavad fjordidesse maismaalt pärinevat orgaanilist ainet ja primaarproduktioonirikkad alad lisavad merelist orgaanikat (Zajączkowski & Włodarska-Kowalczyk, 2007; Carroll *et al.*, 2008). Liustikest või liustike poolt toidetavatest jõgedest tuleneva mageda vee juurdevooluga kantakse fjordidesse orgaanilist materjali (Zajączkowski & Włodarska-Kowalczyk, 2007), mis muudab vee hägusaks ning sellega kaasneb madal primaarne produktioon (Koziorowska *et al.*, 2016).

6.2. Orgaanilise aine päritolu

Orgaaniline aine meresetes võib pärineda mitmetest allikatest: sissekandena maismaalt või merevees moodustunud ainenähtena, sealjuures on oluline vahe, kas orgaaniline aine vees on moodustunud magedas või soolases vees (Meyers, 1994). Orgaanilise aine päritolu setetes määratakse $C_{org}/N_{üld}$ suhtega (Meyers, 1994). Autohtonsete ehk veekogusiseste vetikate $C_{org}/N_{üld}$ suhe jääb tavaliselt vahemikku 6 – 10, samas kui maismaaliste ehk allohtonsete taimede $C_{org}/N_{üld}$ suhe on 12 ja rohkem (Prah *et al.*, 1980). Raudfjordenis jäi suhe vahemikku 6,4 – 8,1 ja Kongsfjordenis 7,5 – 9,9, mis kinnitab, et mõlemal juhul on tegemist autohtonse vetikalise päritoluga setetega (joonis 14, lisa 5).

Orgaanilise süsiniku isotoopsuhte ($\delta^{13}C_{org}$) väärtuste põhjal saab eristada setete orgaanilise aine päritolu. Mereliste vetikate $\delta^{13}C_{org}$ väärtused on reeglina vahemikus -16‰ kuni -23‰ ning magedaveeliste $\delta^{13}C_{org}$ väärtused vahemikus -26‰ kuni -30‰ (Meyers, 1994).

Raudfjordenis jäid $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused vahemikku -22,7 kuni -23,8 ‰ ning Kongsfjordenis vahemikku -22,5 kuni -25,5 ‰. Mõlemas fjordenis suurenevad $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ tulemused liustiku lähedastest jaamadest avamere poole (joonis 14, lisa 5). See on arvatavasti seotud liustikust pärineva magevee suuremale mõjule liustiku lähedastes jaamades.



Joonis 14. Proovide $C_{\text{org}}/N_{\text{üld}}$ aatomsuhte ja $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ V-PDB) vaheline seos, mille põhjal saab määrata orgaanilise aine päritolu. Šelfimere proovid on märgitud rohelisega, Raudfjordeni proovid oranžiga ja Kongsfjordeni proovid kollasega. Proovi punktide numeratsioon vastab jaamade numeratsioonile.

6.3. Fosfor

Kogufosfori sisaldused fjordides (joonis 13) olid üsna sarnased varasemalt Kongsfjordenis nii Vishnu Sagar *et al.* (2021) mõõdetud tulemuste (600 – 1100 mg/kg(dw)) kui ka Zhu *et al.* (2014) mõõdetud tulemustega (300 – 1900 mg/kg). Antud töö tulemustes eristus proov HH23-14, kus oli teiste sama fjordi proovidega võrreldes keskmiselt 4 korda rohkem fosforit.

Fjordides suurenesid kogufosfori sisaldused liustiku servast avamere poole liikudes, sarnaselt varasemalt Zhu *et al.* (2014) mõõdetud kogufosfori sisaldustega Kongsfjordenis. Setete keskkond muutub stabiilsemaks liustiku äärest fjordi keskosa suunas, sest liustiku poolseid setteid mõjutab liustiku tegevus, samas kui fjordi keskosas vee sügavus suureneb ning liustiku sulaveed enam settimist nii palju ei mõjuta (Zhu *et al.*, 2014). Liustiku põhjustatud vee ringluse tõttu toimub setete resuspendeerimine ning transport, mis mõjutab setete stabiilsust (Włodarska–Kowalczyk & Pearson, 2004). Seega fosfor saab paremini settida liustikust kaugenedes nagu on ka näha antud töö tulemustes.

Suurenenud primaarproduktiooniga veelade merepõhjas toimub aktiivne biokeemiline ringlus setetes, mille tulemuseks on fosfori akumulatsioon. Mida rohkem labiilset orgaanilist ainet merepõhja settib, seda rohkem saab oksilistes tingimustes fosfor peale orgaanilise aine lagunemist läbi aktiivse redoksreaktsiooni talletuda merepõhja setetes, peamiselt rauaga seotud fraktsiooni. (Tessin *et al.*, 2020)

Isegi kui fosfor on hetkel talletatud merepõhja setetes, ei pruugi see seal olla püsiv pikema aja jooksul, sest Arktikas toimuvad kiired muutused, mis tõenäoliselt mõjutavad fosfori tsüklit. Orgaanilise aine transport mere põhja kontrollib bentilise fosfori ringlust, sest see toob kaasa orgaaniliselt seotud fosforit ning suurendab setete oksüdeerumisvajadust, mis soodustab reaktiivse raua redutseerimist ja sellega seotud fosfori remobiliseerimist. Merejää vähenemine ning toitainete sisalduse muutumine toovad tõenäoliselt kaasa muutused primaarproduktioonis ning värsket orgaanilise aine settimises. (Tessin *et al.*, 2020)

Arktikas suureneb klorofüll ja primaarproduktioon (Arrigo & Van Dijken, 2015) ning ennustatakse, et kõige suurem kasv tulevikus leiab aset Euraasia piires, sealhulgas Barentsi mere põhjaosas (Vancoppenolle *et al.*, 2013). Sellega kaasneks suurenenud fosfori ja raua sissekanne fjordidesse ning on tõenäoline, et tulevikus toimuvad muutused liustike sulavees hakkavad mõjutama nii Fe kui ka P tsüklit (Tessin *et al.*, 2020).

Fosfor esineb merelistes setetes erinevates fraktsioonides, mis jagunevad mobiilseteks ja mitte-mobiilseteks. Mitte-mobiilne fosfor ladestub setetesse ning veesambasse tagasi ei vabane, selle vormid on kaltsiumi ja alumiiniumiga seotud fosfor. Mobiilsed fosfori vormid on labiilne fosfor ning rauaga seotud fosfor. Rauaga seotud fosfor muutub mobiilseks redutseeruvates tingimustes. Suurem primaarproduktioon toob kaasa suurema orgaanilise aine hulga settimise merepõhja, kus toimub selle lagunemine, mille käigus vabanevad toitained ning kulub ka hapnikku. Kui suurem osa hapnikust saab ära tarbitud, muutuvad merepõhja redokstingimused ja Fe^{3+} faasidega seotud fosfor saab vabaneda veesambasse. (Uścińowicz, 2011; Tessin *et al.*, 2020)

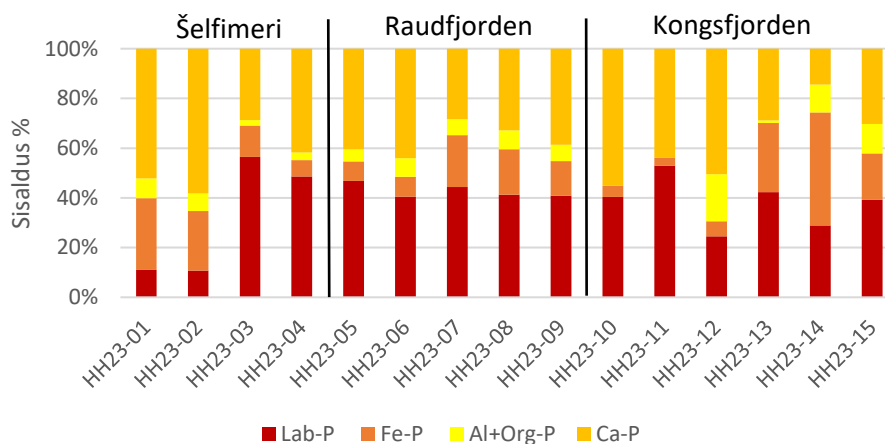
Kui kogufosfori sisaldused jäid üldiselt varasemalt meresettes määratud sisalduste piiridesse, siis erinevate fosfori fraktsioonide omavahelised suhted erinesid olulisel määral. Eelkõige oli suurenenud labiilse fosfori hulk võrrelduna rauaga seotud fosforiga. Antud juhul on võimalikuks põhjuseks kliimamuutustest põhjustatud suurenenud sette sissekanne ning sellega seotud labiilse P hulk. Kui normaalmerelistes süsteemides konverteeritakse vähemalt osa labiilsest fosforist rauaga seotud fosforiks (Slomp *et al.*, 1996), siis antud uuringu tulemused viitavad selle protsessi pärsitusele Arktika keskkondades ning selle mõju kogufosfori ringele Arktika fjordides nõuab eraldi tähelepanu.

Analüüsitud proovides oli näha, et liustiku lähedal olevates proovides oli labiilse fosfori sisaldus palju suurem (85 – 95%) võrreldes rauaga seotud fosforiga, kuid liustikust eemale liikudes kasvas ka rauaga seotud fosfori sisaldus ning labiilse fosfori sisaldus vähenes (39 – 75%) (joonis 15). See võib olla põhjustatud sellest, et liustiku serva pool on värsked setted ning pole veel tekkinud sobivad tingimused, et fosfor saaks seostuda raua ühenditega. Seega liustike aktiivsus mõjutab oluliselt fosfori fraktsioonide kontsentratsioonide ruumilist varieeruvust. Kuna kõikides uuritud proovides olid raua sisaldused sarnased (joonis 9, lisa 4) on vähetõenäoline, et vähene rauaga seotud fosfori osakaal on seotud vähese raua sisaldusega. Kui võrrelda tulemusi šelfimeriga, siis kahes proovis (HH23-01 ja HH23-02), mis asuvad maismaale lähemal, oli mobiilse fosfori osakaal väiksem ning mobiilsest fosforist oli šelfimeres enamuse seotud rauaga (joonis 15).

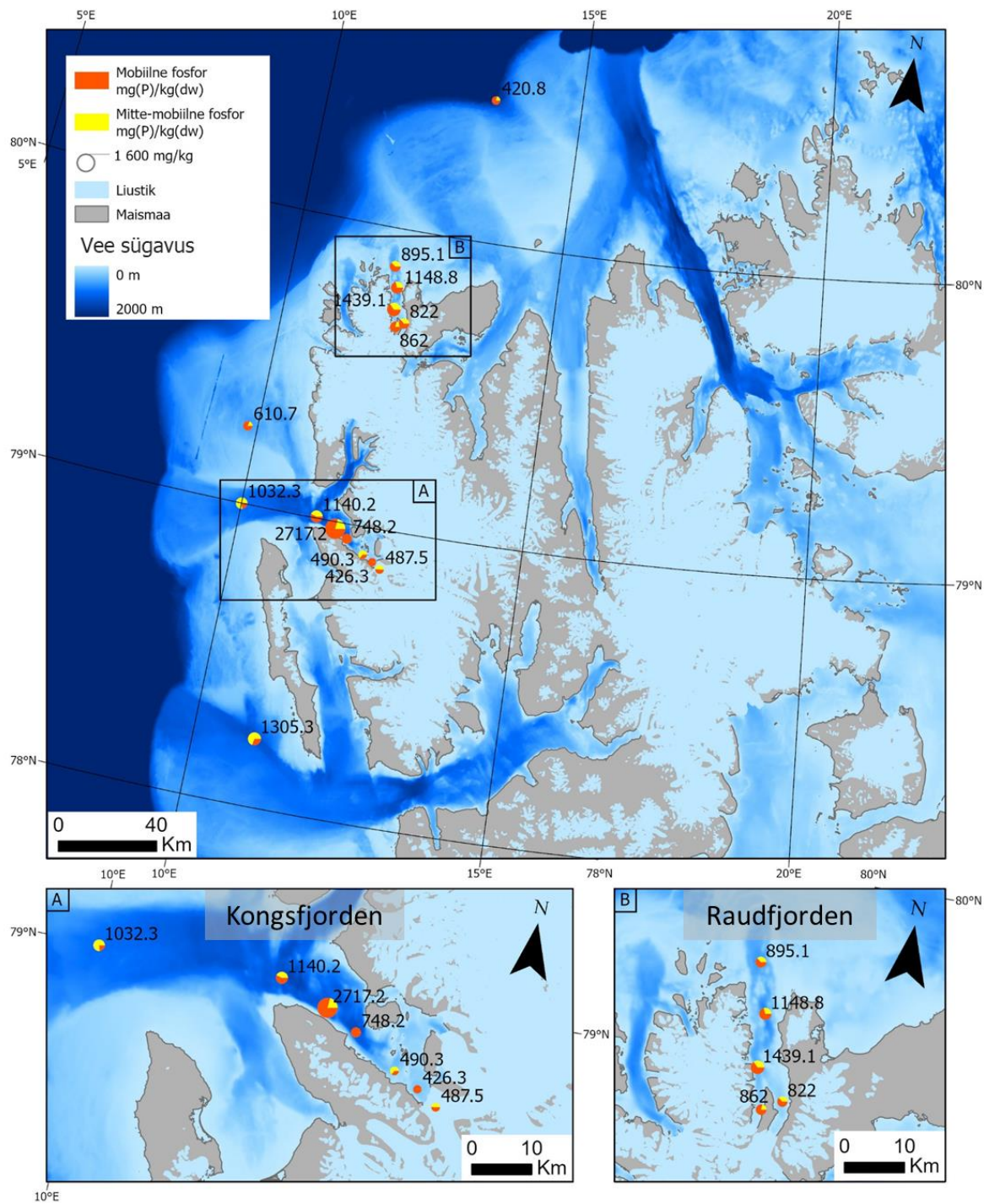
Zhu *et al.* (2014) uuringus selgus, et orgaanilise fosfori sisaldused olid Kongsfjordeni keskosas palju kõrgemad kui anorgaanilise fosfori sisaldused, kuid liustiku poole liikudes sisaldused ühtlustusid. Orgaanilise fosfori sisaldused olid fjordi keskosas kuus korda kõrgemad kui liustiku lähedal, samas kui anorgaanilise fosfori sisaldused muutusid üsna

vähe. Tulemused näitavad, et liustike sulamine võib mõjutada bioloogilist aktiivsust ning orgaanilise fosfori üleminekut setetes. (Zhu *et al.*, 2014)

Mobiilne fosfor moodustab kogufosforist Raudfjordenis 68%, Kongsfjordenis 73% ja šelfimeres 43%, seega fjordides on mobiilse fosfori sisaldus umbes 1,6 korda suurem kui šelfimeres (joonis 16).



Joonis 15. Nelja fosfori fraktsioon jaotus fjordides ja šelfimerel. Labiilne (Lab-P; punasega) ja rauaga seotud (Fe-P; oranžiga) fosfori fraktsioonid on potentsiaalselt mobiilsed. Alumiiniumiga seotud ja orgaaniline (Al+Org-P; kollasega) ning kaltsiumiga seotud (Ca-P; tumekollasega) fraktsioonid on mitte-mobiilsed.



Joonis 16. Mobiilsete (punasega) ja mitte-mobiilsete (kollasega) fosfori fraktsioonide suhe ning kogufosfori sisaldused proovides (mg/kg(dw)).

7. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöös uuriti Teravmägede fjordide põhjasetete geokeemilist koostist ning fosfori sisaldusi ja fosfori fraktsioonide omavahelisi suhteid, lisaks määrati orgaanilise süsiniku päritolu setetes. Töö eesmärgiks oli hinnata, kuidas kliima soojenemisega kaasnevad muutused fjordide põhjaseteid mõjutavad. Töös analüüsiti 15 proovi, mis koguti Kongsfjordenist, Raudfjordenist ja šelfimerest. Analüüsideks kasutati 0 – 1 cm pinnakihi proovi. Proovide granulomeetrist koostist mõõdeti laserdifraktsiooni meetodiga, orgaanilise aine ja karbonaatide sisaldused leiti kuumutuskao (*Loss of Ignition* – LOI) meetodil, orgaanilise süsiniku ja lämmastiku sisaldusi ning stabiilsete isotoopide suhteid määrati IRMS meetodil, keemilist koostist mõõdeti ICP-MS meetodil ning mineraloogilise koostise määramiseks analüüsiti proove XRD meetodil. Fosfori fraktsioonide leidmiseks kasutati sette järjestikust ekstraheerimist, mille käigus eraldati järjest tugevamate lahustega erinevad fosforivormid. Erinevates etappides lahustunud fosfori kontsentratsioonid määrati ICP-MS meetodil.

Fjordide ja šelfimere põhjasetete analüüsimisel selgus, et rauaga seotud fosforiga võrreldes on suurem osakaal labiilsel fosforil, mis viitab, et fosfor pole jõudnud rauaga koos settida, sest setted on värsked ning sobivaid tingimusi pole tekkinud. Selgus ka, et orgaanilise süsiniku sisaldused suurenesid fjordides liustikuservast eemale liikudes, mis viitab sellele, et orgaaniline süsinik kantakse liustiku sulaveega liustikust eemale. Lisaks toimub liustike taandumise tõttu liustiku poolses fjordi osas terrigeense materjali settimine ja moodustub värsked sete, kuhu mereline orgaanika ei jõua settida ning seetõttu on liustiku poolses fjordi osas on väiksem orgaanilise süsiniku sisaldus.

Orgaanilise aine päritolu setetes määrati $C_{org}/N_{üld}$ suhtega, Raudfjordenis jäi suhe vahemikku 6,4 – 8,1 ja Kongsfjordenis 7,5 – 9,9, mis kinnitab, et mõlemas fjordis on orgaanilise aine allikaks veekogusisesed vetikad ja maismaalt pole orgaanikat sisse kantud. Orgaanilise süsiniku isotoopsuhte ($\delta^{13}C_{org}$) väärtuste põhjal eristati setete merelist ja mandrilist päritolu. Mõlemas fjordis suurenevad $\delta^{13}C_{org}$ tulemused liustiku lähedastest jaamadest avamere poole, mis näitab, et liustikust tulenev mage vesi on avaldanud mõju liustiku lähedal olevatele jaamadele ning liustikust eemale liikudes on mageda vee mõju väiksem ja setetes on rohkem merelist orgaanikat.

Arktikas toimuvad väga kiired muutused kliima soojenemise tagajärjel, mistõttu kiireneb liustike sulamine ning suureneb setete sissekanne fjordidesse. See toob kaasa muutused primaarses produktsioonis ning toiteainete ringes. Fosfor on oluline toitaine, kuid kliimamuutuste mõjust Arktika fosfori ringele on veel vähe teada ning edasised uuringud on vajalikud.

Geochemical analysis of the bottom sediments in Svalbard fjords

Greete Sumin

Summary

The main objectives of this thesis were (1) to describe the geochemical composition of fjord sediments in Svalbard, (2) to analyse the phosphorus contents of Svalbard fjord sediments and the relationships between phosphorus fractions, and (3) to specify the origin of organic carbon in the fjord sediments. The aim of this study was to assess the impact of climate change on the fjord sediments.

The Arctic has been warming more than four times faster than the rest of the world in recent decades, and the Svalbard region has been warming more than seven times faster than the global average (Rantanen *et al.*, 2022). Fjords are subject to rapid burial of organic carbon and therefore play an important role in regulating climatic conditions (Jørgensen *et al.*, 2022). Fjord sediments account for about 11% of the total annual global burial of marine carbon (Bernier, 1982). In addition, climate change in the Arctic is affecting nutrient inputs and primary production (Halbach *et al.*, 2019).

The study analysed 15 samples, that were collected from Kongsfjorden, Raudfjorden, and shelf sea. For the analyses, 0 – 1 cm of surface layer sample was used. The granulometric composition of the samples was measured by laser diffraction, the organic matter and carbonate contents were determined by LOI (Loss of Ignition), the organic carbon and nitrogen contents, and stable isotope ratios were determined by IRMS, the chemical composition was measured by ICP-MS, and the mineralogical composition was analysed by XRD. For the determination of phosphorus fractions, a sequential extraction of the sediments was used to separate the different phosphorus forms by successively stronger solubilisation.

The analysis of the fjords and shelf sea sediments showed that, compared to iron-bound phosphorus, labile phosphorus has a higher content, indicating that phosphorus has not been able to settle with iron because the sediments are fresh and suitable oxygen-depleted conditions have not developed.

It was also found that organic carbon concentrations increased in the fjords as they moved away from the glacier margin, suggesting that organic carbon is transported away from the glacier by glacial meltwater. In addition, as the glaciers recede, terrigenous material settles in

the glacier side fjord and fresh sediment is formed where marine organic matter cannot settle as quickly, resulting in lower organic carbon concentrations in the glacier side fjord.

The origin of the organic matter in the sediments was determined by the C_{org}/N_{tot} ratio, which ranged from 6.4 to 8.1 in Raudfjorden and from 7.5 to 9.9 in Kongsfjorden, confirming that in both fjords the source of organic matter is intracoastal algae and that there is no terrestrial input of organic matter. A distinction was made between the marine and continental origin of the sediments based on the organic carbon isotope ratios ($\delta^{13}C_{org}$). In both fjords, $\delta^{13}C_{org}$ values increase from stations close to the glacier toward the open sea, indicating that fresh water from the glacier has had an impact on stations close to the glacier and when moving away from the glacier, the impact of fresh water is smaller and more marine organics are present in the sediments.

The Arctic is undergoing very rapid changes as a result of climate warming, which is accelerating the melting of glaciers and increasing sediment input into fjords. This will lead to changes in primary production and nutrient cycling. Phosphorus is an important nutrient, but little is known about the impact of climate change on the Arctic phosphorus cycle, and further research is needed.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid Martin Liirat ja Markus Ausmeelt, lisaks ka Riko Noormetsa (UNIS), uurimislaeva R/V Helmer Hanssen meeskonda, Teravmägede Ülikooli (UNIS) Meregeoloogia kursuse AG-211 üliõpilasi ning kogu laevapere, abi eest proovide kogumisel. Samuti Holar Seppa abi eest isotoopsuhete massispektromeetrilisel (IRMS) analüüsimisel, Peeter Paaverit induktiivsidestatud plasma massispektrometria (ICP-MS) analüüside eest ning Peeter Somelari ja Jaan Aruväli abi eest röntgendifraktomeetria (XRD) analüüsidel ja difraktogrammide interpreteerimisel.

Kasutatud kirjandus

- Arrigo, K. R. & Van Dijken, G. L. (2015). Continued increases in Arctic Ocean primary production. *Progress in Oceanography*, **136**, 60–70.
<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.05.002>
- Baroni, I. R., Palastanga, V., & Slomp, C. P. (2020). Enhanced organic carbon burial in sediments of oxygen minimum zones upon ocean deoxygenation. *Frontiers in Marine Science*, **6**. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00839>
- Berner, R. A. (1982). Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean; its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science*, **282(4)**, 451–473. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.451>
- Błaszczuk, M., Jania, J. A. and Hagen, J. O. (2009). Tidewater glaciers of Svalbard: recent changes and estimates of calving fluxes. *Polish Polar Research*, **2**, 85–142.
- Carroll, J., Zaborska, A., Papucci, C., Schirone, A., Carroll, M. L. and Pempkowiak, J. (2008). Accumulation of organic carbon in western Barents Sea sediments. *Deep-sea Research. Part 2. Topical Studies in Oceanography*, **55(20–21)**, 2361–2371.
<https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2008.05.005>
- Choudhary, S., Nayak, G. N., & Khare, N. (2020). Source, mobility, and bioavailability of metals in fjord sediments of Krossfjord-Kongsfjord system, Arctic, Svalbard. *Environmental Science and Pollution Research International*, **27(13)**, 15130–15148.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-07879-1>
- Dallmann, W.K. (2015). Geoscience atlas of Svalbard, Norra: Norsk Polarinstitut.
ISBN 8276663125
- Elvevold, S., Dallmann, W., Blomeier, D. (2007). Geology of Svalbard, Norra: Norsk Polarinstitut.
- Emerson, S., & Hedges, J. I. (1988). Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography*, **3(5)**, 621–634.
<https://doi.org/10.1029/pa003i005p00621>

- Froelich, P. N., Bender, M. L., Luedtke, N. A., Heath, G. R. and DeVries, T. (1982). The marine phosphorus cycle. *American Journal of Science*, **282(4)**, 474–511. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.474>
- Furian, P. H. (2024). <https://www.istockphoto.com/vector/arctic-region-polar-region-around-north-pole-gray-political-map-gm1306498868-397062146?clarity=false> (viimati vaadatud: 24.05.2024)
- Halbach, L., Vihtakari, M., Duarte, P., Everett, A., Granskog, M. A., Hop, H., Kauko, H. M., Kristiansen, S., Myhre, P. I., Pavlov, A. K., Pramanik, A., Tatarek, A., Torsvik, T., Wiktor, J. M., Wold, A., Wulff, A., Steen, H., & Assmy, P. (2019). Tidewater glaciers and bedrock characteristics control the phytoplankton growth environment in a fjord in the Arctic. *Frontiers in Marine Science*, **6**. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00254>
- Hawkings, J., Wadham, J., Tranter, M., Telling, J., Bagshaw, E., Beaton, A., *et al.* (2016). The Greenland Ice Sheet as a hot spot of phosphorus weathering and export in the Arctic. *Global Biogeochemical Cycles*, **30(2)**, 191–210. <https://doi.org/10.1002/2015gb005237>
- Holland, D. M., & Jenkins, A. (1999). Modeling thermodynamic Ice–Ocean interactions at the base of an ice shelf. *AMETSOC*. [https://doi.org/10.1175/1520-0485\(1999\)029<1787:MTIOIA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(1999)029<1787:MTIOIA>2.0.CO;2)
- Holte, B., & Gulliksen, B. (1998). Common macrofaunal dominant species in the sediments of some north Norwegian and Svalbard glacial fjords. *Polar Biology*, **19(6)**, 375–382. <https://doi.org/10.1007/s003000050262>
- Hupfer, M., Gächter, R., Giovanoli, R. (1995). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sciences*, **57(4)**, 305–324. <https://doi.org/10.1007/BF00878395>
- Jakobsson, M., Mayer, L. A., Bringensparr, C., Castro, C. F., Mohammad, R., Johnson, P., *et al.* (2020). The International Bathymetric Chart of the Arctic Ocean Version 4.0. *Scientific Data*, **7(1)**, 176. <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0520-9>

- Jørgensen, B. B., Wenzhöfer, F., Egger, M., & Glud, R. N. (2022). Sediment oxygen consumption: Role in the global marine carbon cycle. *Earth-science Reviews*, **228**, 103987. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.103987>
- Koziorowska, K., Kuliński, K., & Pempkowiak, J. (2016). Sedimentary organic matter in two Spitsbergen fjords: Terrestrial and marine contributions based on carbon and nitrogen contents and stable isotopes composition. *Continental Shelf Research*, **113**, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2015.11.010>
- Koziorowska, K., Kuliński, K., Pempkowiak, J. (2018). Deposition, return flux, and burial rates of nitrogen and phosphorus in the sediments of two high-Arctic fjords, *Oceanologia*, **60**(4), 431-445. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2018.05.001>.
- Kotwicki, L., Szymelfenig, M., De Troch, M., & Zajączkowski, M. (2004). Distribution of meiofauna in Kongsfjorden, Spitsbergen. *Polar Biology*, **27**(11), 661–669. <https://doi.org/10.1007/s00300-004-0625-1>
- Kumar, P., Pattanaik, J., Khare, N., & Balakrishnan, S. (2018). Geochemistry and provenance study of sediments from Krossfjorden and Kongsfjorden, Svalbard (Arctic Ocean). *Polar Science*, **18**, 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.polar.2018.06.001>
- Meire, L., Mortensen, J., Meire, P., Juul-Pedersen, T., Sejr, M. K., Rysgaard, S., Nygaard, R., Huybrechts, P., & Meysman, F. J. R. (2017). Marine-terminating glaciers sustain high productivity in Greenland fjords. *Global Change Biology*, **23**(12), 5344–5357. <https://doi.org/10.1111/gcb.13801>
- Meire, L., Mortensen, J., Rysgaard, S., Bendtsen, J., Boone, W., Meire, P., & Meysman, F. J. R. (2016). Spring bloom dynamics in a subarctic fjord influenced by tidewater outlet glaciers (Godthåbsfjord, SW Greenland). *Journal of Geophysical Research. Biogeosciences*, **121**(6), 1581–1592. <https://doi.org/10.1002/2015jg003240>
- Meire, L., Paulsen, M. L., Meire, P., Rysgaard, S., Hopwood, M. J., Sejr, M. K., *et al.* (2023). Glacier retreat alters downstream fjord ecosystem structure and function in Greenland. *Nature Geoscience*, **16**(8), 671–674. <https://doi.org/10.1038/s41561-023-01218-y>
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, **114**(3–4), 289–302. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)

- Prahl, F. G., Bennett, J., & Carpenter, R. (1980). The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **44(12)**, 1967–1976.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90196-9)
- Promińska, A., Cisek, M., & Walczowski, W. (2017). Kongsfjorden and Hornsund hydrography – comparative study based on a multiyear survey in fjords of west Spitsbergen. *Oceanologia*, **59(4)**, 397–412.
<https://doi.org/10.1016/j.oceano.2017.07.003>
- 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.
- Rantanen, M., Karpechko, A. Yu., Lipponen, A., Nordling, K., Hyvärinen, O., Ruosteenoja, K., *et al.* (2022). The Arctic has warmed nearly four times faster than the globe since 1979. *Communications Earth & Environment*, **3(1)**, 168
<https://doi.org/10.1038/s43247-022-00498-3>
- Rudnicka-Kępa, P., Bełdowska, M., & Zaborska, A. (2024). Enhanced heavy metal discharges to marine deposits in glacial bays of two Arctic fjords (Hornsund and Kongsfjorden). *Journal of Marine Systems*, **241**, 103915.
<https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2023.103915>
- Shi, F., Shi, X., Su, X., Fang, X., Wu, Y., Cheng, Z., & Yao, Z. (2018). Clay minerals in Arctic Kongsfjorden surface sediments and their implications on provenance and paleoenvironmental change. *Acta Oceanologica Sinica*, **37(5)**, 29–38.
<https://doi.org/10.1007/s13131-018-1220-6>
- Slomp, C. P., Epping, E. H. G., Helder, W., & Van Raaphorst, W. (1996). A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *Journal of Marine Research*, **54(6)**, 1179–1205.
<https://doi.org/10.1357/0022240963213745>
- Smith, R., Bianchi, T. S., Allison, M. A., Savage, C., & Galy, V. (2015). High rates of organic carbon burial in fjord sediments globally. *Nature Geoscience*, **8(6)**, 450–453.
<https://doi.org/10.1038/ngeo2421>

- Svendsen, H., Beszczynska-Møller, A., Hagen, J. O., Lefauconnier, B., Tverberg, V., Gerland, S., *et al.* (2002). The physical environment of Kongsfjorden–Krossfjorden, an Arctic fjord system in Svalbard. *Polar Research*, **21(1)**, 133–166.
<https://doi.org/10.3402/polar.v21i1.6479>
- Zajączkowski, M. and Włodarska-Kowalczyk, M. (2007). Dynamic sedimentary environments of an Arctic glacier-fed river estuary (Adventfjorden, Svalbard). I. Flux, deposition, and sediment dynamics. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **74(1–2)**, 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.04.015>
- Zhu, R., Ding, W., Hou, L. and Wang, Q. (2014). Matrix-bound phosphine and phosphorus fractions in surface sediments of Arctic Kongsfjorden, Svalbard: Effects of glacial activity and environmental variables. *Chemosphere*, **103**, 240–249.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.011>
- Tessin, A., März, C., Kędra, M., Matthiessen, J., Morata, N., Nairn, M., *et al.* (2020). Benthic phosphorus cycling within the Eurasian marginal sea ice zone. *Philosophical Transactions - Royal Society*, **378(2181)**, 20190358.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0358>
- Tremblay, J.-É., Anderson, L. G., Matrai, P., Coupel, P., Bélanger, S., Michel, C., *et al.* (2015). Global and regional drivers of nutrient supply, primary production and CO₂ drawdown in the changing Arctic Ocean. *Progress in Oceanography*, **139**, 171–196.
<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2015.08.009>
- Tyrrell, T. (1999). The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature*, **400(6744)**, 525–531. <https://doi.org/10.1038/22941>
- Uścińowicz, S. (2011). Geochemistry of baltic sea surface sediments. Varssavi: Polish Geological Institute - National Research Institute. ISBN 978-83-7538-814-5
- Vancoppenolle, M., Bopp, L., Madec, G., Dunne, J., Ilyina, T., Halloran, P. R., *et al.* (2013). Future Arctic Ocean primary productivity from CMIP5 simulations: Uncertain outcome, but consistent mechanisms. *Global Biogeochemical Cycles*, **27(3)**, 605–619.
<https://doi.org/10.1002/gbc.20055>
- Vishnu Sagar, M.K., Kannan, V.M., Gopikrishna, V.G., Krishnan, K.P., Mohan, M. (2021). Geochemistry and distribution of Metals in the Sediments of Kongsfjorden, Svalbard,

Arctic. Regional Studies in *Marine Science*, **44**, 101729.

<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101729>

Włodarska–Kowalczyk, M. and Pearson, T. H. (2004). Soft-bottom macrobenthic faunal associations and factors affecting species distributions in an Arctic glacial fjord (Kongsfjord, Spitsbergen). *Polar Biology*, **27(3)**, 155–167.

<https://doi.org/10.1007/s00300-003-0568-y>

Lisad

Lisa 1. Proovide vee-, orgaanilise aine (LOI550) ja karbonaatide sisaldused (LOI950).

Proov	Veesisaldus (%)	Orgaanilise aine sisaldus (%)	Karbonaatide sisaldus (%)
HH23-01	66,06	8,13	11,64
HH23-02	51,45	7,38	10,30
HH23-03	26,57	3,18	5,26
HH23-04	20,36	1,72	2,38
HH23-05	53,14	4,21	6,63
HH23-06	54,02	4,09	6,40
HH23-07	63,74	5,49	9,15
HH23-08	67,90	7,95	13,86
HH23-09	58,12	8,34	15,44
HH23-10	32,12	7,67	15,16
HH23-11	38,26	8,07	15,64
HH23-12	38,68	8,15	15,98
HH23-13	50,25	7,57	13,96
HH23-14	64,37	10,72	16,75
HH23-15	34,34	5,99	21,16

Lisa 2. Proovide granulomeetiline koostis (%).

Proov	Liiv	Aleuriit	Savi
HH23-01	15,38	69,36	15,28
HH23-02	7,13	73,50	19,36
HH23-03	14,28	67,18	18,54
HH23-04	99,87	0,13	0,00
HH23-05	6,72	73,88	19,39
HH23-06	4,86	69,16	25,98
HH23-07	5,859	76,79	17,34
HH23-08	17,18	69,92	12,88
HH23-09	45,94	46,09	7,97
HH23-10	12,02	70,48	17,50
HH23-11	4,64	77,06	18,30
HH23-12	3,53	77,27	19,19
HH23-13	67,00	28,17	4,83
HH23-14	11,75	75,13	12,53
HH23-15	4,37	76,53	19,10

Lisa 3. Proovide mineraloogiline koostis (%).

Proov	Kvarts	Plagioklass	K-päevakivi	Kaltsiit	Dolomiit	Haliit	Savimineraalid
HH23-01	48,5	8,2	0,0	0,0	3,2	1,7	38,1
HH23-02	44,6	9,2	0,8	1,5	7,8	1,0	34,9
HH23-03	56,2	16,0	1,8	0,8	4,6	3,5	16,4
HH23-04	69,3	11,7	9,6	0,0	0,8	3,0	5,0
HH23-05	17,0	12,6	5,0	0,0	0,8	5,1	58,6
HH23-06	23,0	12,0	2,7	0,0	0,7	2,8	56,7
HH23-07	23,9	14,2	5,4	1,1	4,6	2,0	48,2
HH23-08	31,5	16,5	3,3	5,0	1,5	2,3	39,3
HH23-09	30,1	18,4	6,0	12,3	1,7	2,4	28,5
HH23-10	29,5	7,2	1,1	11,7	15,3	1,0	32,5
HH23-11	27,5	5,9	0,0	13,9	11,7	1,4	36,8
HH23-12	26,0	7,0	0,0	13,2	14,1	0,9	36,2
HH23-13	46,8	4,9	2,1	7,0	14,0	1,0	22,8
HH23-14	22,4	6,3	1,8	5,2	10,2	4,5	48,0
HH23-15	32,0	8,8	2,4	5,0	12,2	2,0	37,0

Lisa 4. Proovide keemiline koostis (mg/kg/dw)).

Proov	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe
HH23-01	13407,1	36749,4	1718,4	1301,0	1254,3	12223,5	11473,7	569,3	40250,4
HH23-02	16234,9	23510,7	1301,0	1027,9	1011,0	8530,8	23237,4	402,3	29702,9
HH23-03	9424,6	10131,7	949,5	606,4	1548,0	4268,0	13468,6	188,4	13514,3
HH23-04	4989,8	6493,0	836,4	416,4	824,1	2193,2	5743,9	172,1	11449,8
HH23-05	23828,7	43017,5	681,4	857,7	1066,5	19951,0	10219,6	764,0	64684,6
HH23-06	20292,5	41991,3	1052,5	817,7	1150,2	17176,7	5168,1	575,4	50781,3
HH23-07	18877,8	36759,8	966,3	1434,8	1184,9	16196,6	12430,1	794,3	51677,5
HH23-08	17268,6	31603,0	897,5	1144,4	1670,7	12923,1	38088,4	581,5	40319,2
HH23-09	12028,7	18503,0	431,7	890,7	1959,9	8086,9	70427,3	361,8	24879,0
HH23-10	27363,2	22071,7	1023,8	483,2	1009,5	9433,2	93680,5	458,8	29617,7
HH23-11	26066,2	26750,3	1057,7	422,0	816,5	11188,1	98598,2	492,3	32904,9
HH23-12	27306,1	26520,5	776,5	485,9	693,2	10953,5	98385,4	497,0	33740,0
HH23-13	21819,7	10149,2	773,5	743,8	1119,5	4439,5	71253,0	334,0	19591,7
HH23-14	23742,0	28920,0	618,1	2712,9	2638,1	12154,9	38878,3	686,1	49967,5
HH23-15	25558,9	28406,3	1006,7	1135,8	1603,6	11004,8	63158,8	471,3	39031,4

Lisa 5. Proovide orgaanilise süsiniku, lämmastiku ja nende isotoopide sisaldused.

Proov	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air N₂)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ ‰ VPDB	Nüüd (%/(dw))	C_{Org} (%/(dw))	C_{Org}/Nüüd aatomsuhe
HH23-01	8,26	-22,81	0,26	2,14	8,21
HH23-02	7,45	-22,87	0,27	2,15	8,00
HH23-03	18,08	-22,47	0,08	0,57	7,42
HH23-04	16,19	-23,98	0,03	0,27	9,29
HH23-05	11,08	-23,76	0,08	0,66	8,08
HH23-06	9,12	-23,20	0,10	0,72	7,08
HH23-07	8,68	-22,87	0,15	1,15	7,52
HH23-08	8,09	-22,66	0,27	1,89	6,92
HH23-09	7,71	-22,78	0,31	2,00	6,37
HH23-10	11,30	-25,53	0,04	0,36	9,06
HH23-11	11,26	-24,69	0,04	0,37	8,72
HH23-12	11,81	-24,10	0,07	0,49	7,45
HH23-13	9,31	-23,96	0,09	0,87	9,94
HH23-14	8,73	-22,53	0,23	1,73	7,67
HH23-15	6,72	-22,52	0,25	1,96	7,92

Lisa 6. Setete fosfori fraktsioonide ja kogufosfori sisaldus (mg/kg(dw)).

Proov	Lab-P	Fe-P	Al+Org-P	Ca-P	Kogufosfor
HH23-01	111,7	293,5	81,4	530,5	1305,3
HH23-02	74,3	166,2	49,2	403,7	1032,3
HH23-03	406,3	90,4	16,4	206,3	610,7
HH23-04	293,2	40,2	18,7	251,5	420,8
HH23-05	579,9	98,4	60,5	501,3	862,0
HH23-06	434,2	86,3	80,9	472,3	822,0
HH23-07	639,2	299,6	94,0	407,6	1439,1
HH23-08	564,9	250,5	104,2	450,1	1148,8
HH23-09	421,1	141,9	67,7	397,8	895,1
HH23-10	225,2	25,7	0,0	307,7	487,5
HH23-11	402,0	23,9	0,0	333,0	426,3
HH23-12	143,5	35,8	110,4	295,8	490,3
HH23-13	450,1	296,9	11,1	306,6	748,2
HH23-14	837,6	1314,5	324,9	417,9	2717,2
HH23-15	440,8	210,2	133,1	340,0	1140,2

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Greete Sumin,

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

Teravmägede fjordide põhjasetete geokeemiline analüüs,

mille juhendajad on Martin Liira ja Markus Ausmeel,

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 4.0, 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.

Greete Sumin

27.05.2024