

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

Kristjan Arold

**Triigi objekti merepõhja setete kirjeldamine  
mineraloogiliste, keemiliste ning stabiilsete  
isotoopmeetoditega**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Martin Liira

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2018

## Sisukord

Sissejuhatus .....	4
1. Taust .....	6
1.1 Triigi objekt.....	6
1.2 Mudavulkaanid .....	8
1.3 Merepõhja gaasilehtrid.....	10
1.4 Läänemere peamised keemilised ja mineraloogilised komponendid .....	11
2. Materjal ja meetodika .....	14
2.1 Mineraloogilised analüüsid röntgendifraktsioon meetodil (XRD).....	16
2.2 Keemilised analüüsid röntgenfluorestsentsmeetodil (XRF).....	16
2.3 Stabiilsete isotoopide ( $C^{13}$ ; $N^{15}$ ; $O^{18}$ ) massispektroskoopiline analüüs (IRMS).....	16
3. Tulemused .....	18
3.1 Mineraloogiline koostis.....	18
3.2 Keemiline koostis.....	20
3.3 Stabiilsed isotoobid.....	22
4. Arutelu .....	25
Kokkuvõte .....	30
Summary.....	31
Tänuavaldused .....	32
Kasutatud kirjandus .....	33
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.	36

## **Triigi objekti merepõhja setete kirjeldamine mineraloogiliste, keemiliste ning stabiilsete isotoopmeetoditega**

Käesolevas bakalaureusetöös kirjeldatakse Triigi objekti mineraloogilist, keemilist ja stabiilsete isotoopide ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) koostist ning võimalikku tekkemehhanisme. Triigi objekt on Väinameres paiknev objekt, mis koosneb 80 meetrise läbimõõduga langatusest, mille keskel on ca. 35 meetrise läbimõõduga kerge. Töö põhineb 2017. aasta juunis objektilt võetud settematerjali analüüsimisel erinevatel geokeemilistel meetoditel: mineraloogilised analüüsid röntgendifraktsioon meetodil (XRD), keemilised analüüsid röntgenfluorestsents meetodil (XRF), stabiilsete isotoopide massispektroskoopiline analüüs (IRMS); Töö tulemused näitavad, et Triigi objekti puhul on tegemist antud piirkonnale iseloomulikele tüüpiliste meresetetega ja objekti orgaanilise materjali koostis viitab merevetikalist päritolule.

Märksõnad: *Triigi objekt, Kvaternari geoloogia, rüugearmid, mudavulkaanid, merepõhja geostruktuurid, geokeemia, XRD, XRF, IRMS, meresetted, mineraloogia, isotoopanalüüs*

**P420** Petroloogia, mineroloogia, geokeemia

### **Study of Triigi structure with mineralogical, geochemical and stable isotope methods**

The aim of this Bachelor's thesis is to analyse and describe mineralogical, chemical and stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) composition of Triigi structure and to propose a possible formation mechanism for Triigi structure. The Triigi structure is situated in the Väinameri strait, in the Baltic Sea between Estonian islands of Saaremaa and Hiiumaa. The structure is made up of a depression of ca 80 meters in diameter with ca 35 meters cross mound situating at centre of the depression. Given thesis is based on analysis of surface (>0,5m) sediments from Triigi structure. The sediments were analysed with following geochemical methods XRD, XRF, IRMS. The results of given study indicates that sediments from Triigi structure are of typical composition for given area of Baltic Sea sediments and majority of the organic material originates from marine algal activity within the Triigi object.

Keywords: *Triigi structure, Quaternary geology, pockmarks, mud volcanoes, seafloor geostructures, geochemistry, XRD, XRF, IRMS, sea sediments, mineralogy, isotope analysis*

## Sissejuhatus

Triigi objekt on Väinameres, Põhja-Saaremaa rannikust 4 km kaugusel paiknev positiivne merepõhja struktuur asukohaga 58°37,502 N ja 23°43,828 E (Suuroja ja Suuroja, 2017). Pudedates merelistes setetes, keset siledat merepõhja, paikneb 80 m läbimõõduga ümmargune alang, mille keskel on umbes 35 meetrise läbimõõduga kerge. Kerke ümber asub vagumus, mille sügavus on ca 0,2–0,3 m ja kuhje kõrgus umbes 0,4 m ümbritseva ala suhtes. Objekt asub ca 8 meetri sügavusel merepinnast. Lisaks on objekti moodustavates setetes märkimisväärne hulk gaasi (Lumiste, K. 2017). Triigi objekt avastati 2002. aastal Veeteede ameti hüdrograafia osakonna välitööde käigus hüdrograafialaevaga Eva-320.

Veeteede amet ja Eesti Geoloogikeskuse poolt on Triigi objekti avastamisjärgselt põhjalikult kaardistatud kasutades erinevaid seismoakustilisi meetodeid. Aastal 2017 uuris Kaarel Lumiste Triigi objekti oma magistritöös seismoakustilise pidevsondeerimise meetodil. Lumiste leidis, et Triigi objekti näol on tegemist aktiivse liitrõugearmiga (*pockmark*), mis on tekkinud mitme väiksema rõugearmi liitumise tagajärjel ning objekti keskosa on gaasi poolt kergitatud merepõhi ehk nn "*seabed doming*". Lisaks täheldati, et objekt koosneb peamiselt pudedatest merelistest setetest, esineb gaasiilminguid, eriti langatuse alal Antsülusjärve, Litoriina ning nüüdisaegsetes merelistes setetes. Objekti teket seostati liustiku dünaamikaga, kuna setetes esineb suurenenud orgaanikasisaldus ning magnetomeetriliste mõõtmiste tulemused viitavad regionaalse magnetvälja anomaalia esinemisele Triigi objekti läheduses. Lisaks on Triigi objekti olemuseks pakutud ka militaarset päritolu plahvatuse kraatrit, meteoriidikraatrit ja traalpüügi tagajärge.

Triigi objekti batümeetria meenutab lisaks rõugearmile ka mudavulkaani. Mudavulkaan ehk sals on peeneteralisest setendist koosnev lame- või tüvikoonuseline kuhik, mille tipus avanevast lõõrist purskub suurenenud rõhust tulenevalt pidevalt või aeg-ajalt muda, gaasi ja naftasegust vett. Mudavulkaanid tekivad tüüpiliselt siis, kui sügavamad päritolu ülespressiv kuum vee-fluidisegu seguneb muda- ja pinnasetetega.

Käesolevatöö eesmärgiks on uurida Saaremaa põhjaranniku lähedal asuva nn. „Triigi objekti“ ja sellega piirnevate setete mineraloogilist ja keemilist koostist, ning stabiilseid isotoope, selgitamaks objekti võimalikke tekkemehhanisme.

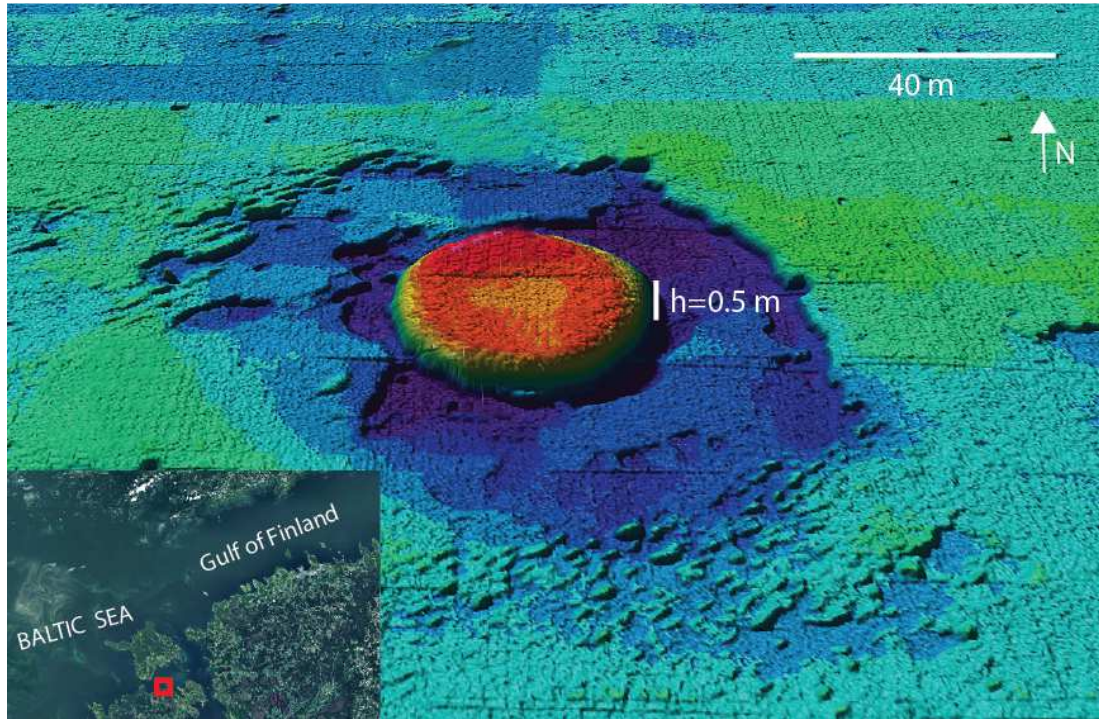
# 1. Taust

## 1.1 Triigi objekt

Triigi objekt on ringikujuline (Joonis 1) positiivne merepõhja pinnavorm Saaremaa põhjarannikust umbes 5 km lõunas, Soela väinas koordinaatidega 58°37,502 N ja 23°43,828 E (Joonis 1, 2) (Suuroja ja Suuroja, 2017). Objekt on keset siledat merepõhja 80 m läbimõõduga ümmargune alang, mis koosneb pudedatest merelistest setetest ja mille keskel asub umbes 35 meetrise läbimõõduga kerge. Kerke keskosa kõrgus on ca 0,4 m ümbritsevast merepõhjast ja keskosa ümbritseva osa sügavus ca 0,3–0,4 m merepõhjast. Objekti setetes on täheldatud märkimisväärset hulgal orgaanika ja gaasi olemasolu. (Lumiste, 2017)

Triigi objekti olemust on uuritud ja spekuleeritud alates avastamisest (Karpin, 2014; Suuroja ja Suuroja, 2014; Lumiste, 2017; Suuroja ja Suuroja, 2017), kuid täpsemate selgitusteni pole veel jõutud.

Triigi objekti geneesiks on pakutud mitmeid erinevaid teooriaid, nende hulgas meteoriidiplahvatust, militaarset päritolu plahvatuse tagajärge (Suuroja ja Suuroja, 2017), nõrkade pinnaste iseeneslikku kollapseeerumist nn. „*Collapsing soils*“, liitrõugearmi (Lumiste, 2017) ja mudavulkanismi.

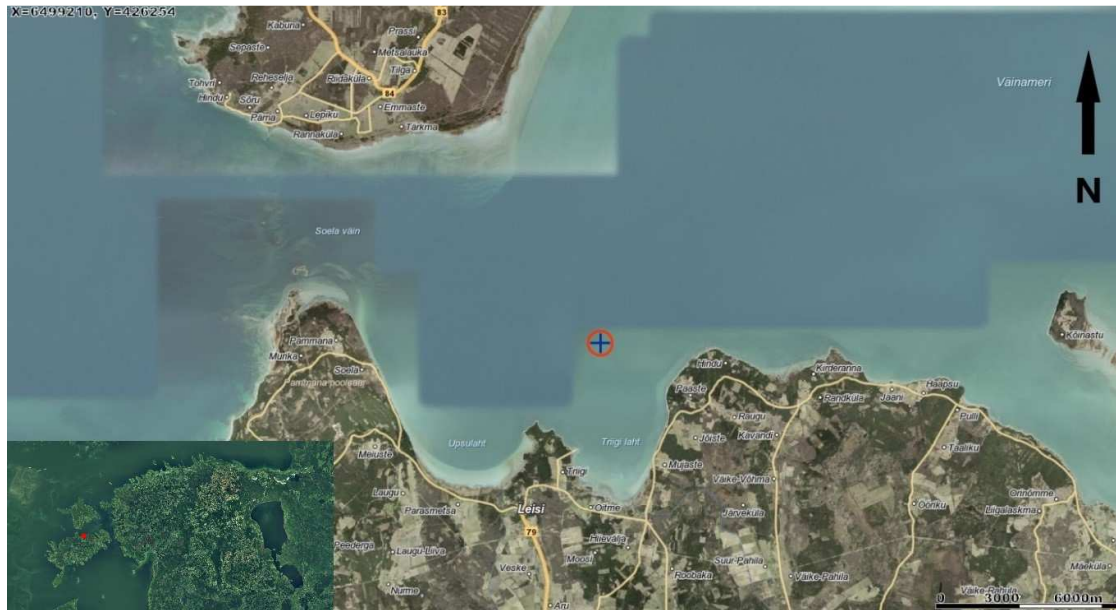


Joonis 1. Triigi objekti asukoht ja batümeetriline skeem (VTA, avaldamata andmed)

Põhjalikumalt on objekti uuritud Kaarel Lumiste poolt, kes 2017. a kirjeldas Triigi objekti ja seda ümbritseva ala geoloogilise läbilõiget kasutades seisreaktiivset pidevsondeerimise meetodit. Kõrgesagedusliku profilaatori *chirp* ja keskmise sagedusega profilaatori *boomer* abil suutis ta koostada väga detailse pildi ala geoloogilisest läbilõikest. Antud uurimismeetoditega saadud profiilidest suudeti hea detailsusega eristada viit erinevat akustilist üksust: aluspõhi, moreen, viirsavi, Antsülusjärve-, Litoriina- ja nüüdisaegsed meresetted. Lumiste täheldas, et Triigi objektil leidis gaasiilminguid Antsülusjärve, Litoriina ning nüüdisaegsetes merelistes setetes. Viirsavi pindmistes kihtides leiti kulutuskanaleid, mille teket seostati põhjahoovuste poolt põhjustatud erosiooniga, ning objekti all viirsavi alumistes kihtides tulid nähtavale mitmed normaalmurrangud. Lisaks täheldas Lumiste, et uuringualal lokaalset magnetvälja anomaaliat ei levi ning objekti ei ole tekkinud intrusiivsete aluskorra struktuuride tagajärjel.

Töös jõuti järeldusele, et Triigi objekti puhul võib tegemist olla aktiivse liitrõugearmiga, mille struktuuri nõgu on tekkinud mitme väiksema rõugearmi liitumise tagajärjel, ning objekti keskosa on gaasi poolt kergitatud merepõhi. Lisaks leiti objekti läheduse mitmeid väiksemõõtmelisi rõugearme (Lumiste, 2017).

Autorile teadaolevalt ei ole käesolevaks hetkeks detailsemaid analüüse, sh. geokeemilisi uuringuid Triigi objektil veel teostatud.



Joonis 2. Triigi objekti asukoht Väinameres märgitud ristiga (Maaamet, 2018).

## 1.2 Mudavulkaanid

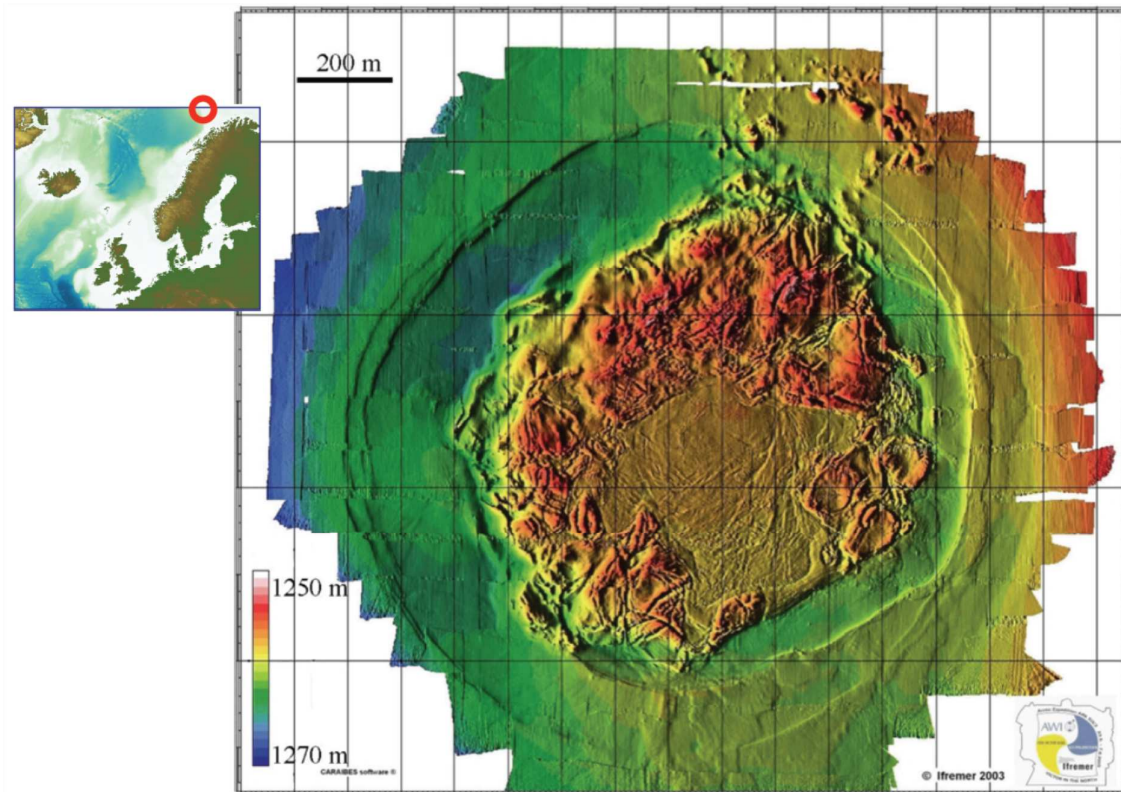
Triigi objekt sarnaneb morfoloogiliselt mudavulkaaniga (Joonis 3), kuigi oma mõõtmetelt jääb ta tavapärasele merepõhja mudavulkaanidele alla. Mudavulkaan ehk sals on peeneteralisest setendist koosnev lame- või tüvikoonuseline kuhik, mille tipus avanevast lõõrist purskub suurenenud rõhust tulenevalt pidevalt või aeg-ajalt muda, gaasi ja naftasegust vett. Mudavulkaanid tekivad tüüpiliselt siis kui kuum vee-fluidisegu seguneb muda- ja pinnasetetega. Mudavulkaanid on tihti seotud subduktsioonivöönditega. Maal on kindlaks tehtud subduktsioonivöönditega seotud mudavulkaane ca 700. Siiski arvatakse Maal subduktsioonivööndite ja ookeanipõhjalise mandrite lahknemisega seonduvate mudavulkaanide arvuks ca 10 000 (Pipkin, et al., 2006). (Wikipedia: autori tekst, 2017) Põhja-Norra mandrilava serval Barentsi mere edelaosas asuv mudavulkaan Haakon Mosby (Joonis 3) on üks näide tüüpilisest merepõhja mudavulkaanist (Edy, et al., 2003).

Mudavulkaanid ei ole klassikalises mõistes vulkaanid – nendest ei emiteeru ei laavat, ega tuhka. Mudavulkanismiga seotud temperatuurid on üsnagi madalad – esinevad temperatuurid varieeruvad tavaliselt vahemikus 2–100 °C, merepõhjaliste mudavulkaanide

puhul võivad temperatuurid langeda ka jäätumispunkti lähedale. Mudavulkaanid varieeruvad kõrguselt 1–2 meetrist 700 meetrini ja läbimõõdult 1–2 meetrist kuni 10 kilomeetrini. (Kioka, Ashi, 2015; Wikipedia: autori tekst, 2017)

Mudavulkaanid purskavad või väljutavad üldjuhul gaase (peamiselt metaani) ja poolvedelat mudast massi. Mudavulkaanide poolvedel mudane väljutis on tavaliselt tekkinud sügava maasisese vee soojenemisel, milles on aegamööda lahustunud maakoore sügavuses leiduvad mineraale, erinevad happeid, süsivesikuid, gaase ja tahket materjali. Antud materjal koosneb tavaliselt suuresti vesinikkarbonaatide rikkast vee-gaasi-fluidi segust ja rohkest kogusest metaanist – üldjuhul moodustab umbes 86% mudavulkaanide gaasilisest väljutisest metaan, emiteeritava gaasi osakaalult järgnevad süsinikdioksiid ja lämmastik. Mudavulkaanid tekivad kui poolvedel vesinikkarbonaatidest rikastunud mudane väljutis surub ennast maasisemuses valitseva suurema lokaalse rõhu erinevusest tulenevalt mööda geoloogilist murranguvööndit või läbi lõhesüsteemi ülespoole tekitades mudavulkaanilise purske või mudavoolu. 2018. a mai seisuga pole teadaolevalt Eestis ega naaberterritooriumitel mudavulkanismiga seotud aktiivsust täheldatud. (Wikipedia: autori tekst, 2017)

Viimaste kümnenditega on hüppeliselt kasvanud mereliste mudavulkaanide uuritavus tulenevalt mudavulkanismi seotusele fossiilsete maavaradega ja kiirele arengule geofüüsikaliste uurimismeetodite valdkonnas. Mudavulkaanide poolt väljutatav metaan on tihti seotud gaashüdraatidega, mis omakorda indikeerivad sügavuses leiduva fossiilkütuse (nafta ja maagaasi) potentsiaalset olemasolu merepõhjalistes maakoore kihtides. Samas vastupidiselt võivad merelised mudavulkaanid tõsiselt häirida ookeanipõhja puurimist ning maavara kaevandavate puurtornide ja merepõhjaliste torujuhtmete paigutust. Lisaks emiteerivad merelised mudavulkaanid litosfäärilise atmosfääri suures koguses metaani, võimendades sellega keskkonnaprobleeme – kasvuhooneefekti ja globaalset soojenemist. Mereliste mudavulkaanidega seotud piirkondade sedimentatsioonilist ehitust on võimalik konstrueerida mudavulkaanide poolt väljutatava materjali uurimisega (Umberta ja Michela, 2012). (Wikipedia, autori tekst, 2017)



Joonis 3. Haakon Mosby mudavulkaani batümeetriline skeem (Edy et al. 2004).

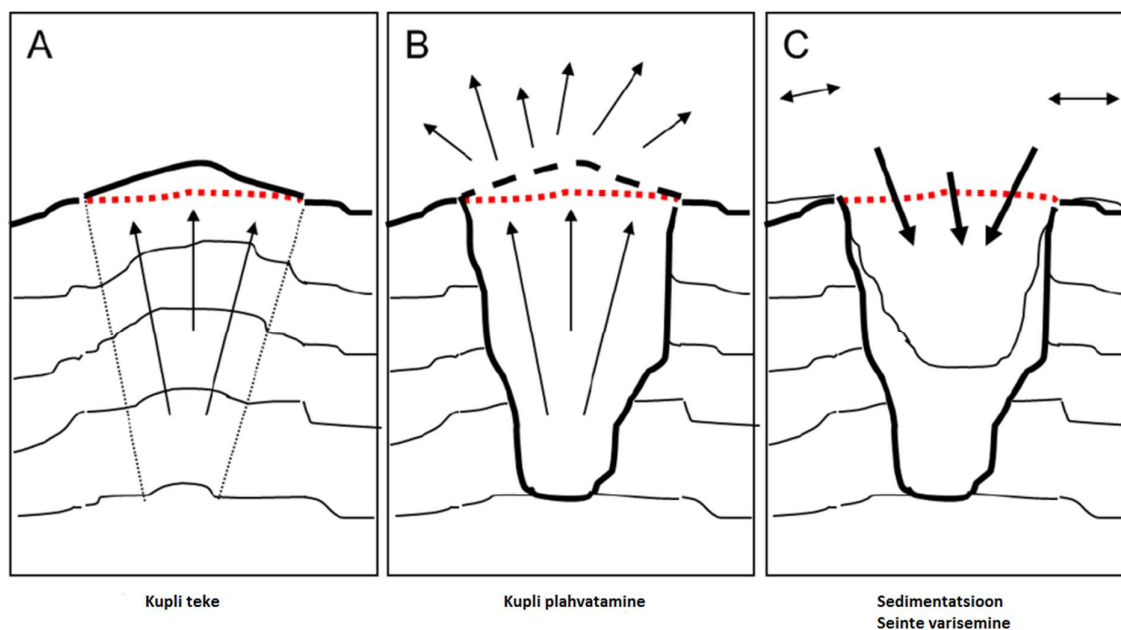
### 1.3 Merepõhja gaasilehtrid

Merepõhja gaasilehtrid ehk nn. „rõugearmid“ on geoloogilised negatiivsed lehtrikujulised, pealtvaates ümarad merepõhja struktuurid, mille diagenees on pudedatest setetest gaas- ja vedelfluidide vertikaalse liikumise otsene tagajärg. Gaasi ja vedelfluidide vertikaalsuunaline ülesliikumine pindmistesse setetesse ja nende akumulatsioon tekib suurenenud poorirõhu, mille tagajärjel tekib esmalt merepõhja kuplilaadne kergitus/kuhje (Joonis 4). Aja möödudes, kui poorirõhu vähenemise tagajärjel kuppel variseb või kasvamise tagajärjel kuppel „plahvatab“ moodustub koonusekujuline, tavaliselt lamedapõhjaline ja pealtvaates ümar struktuur e. rõugearm (Joonis 4). (Lumiste, 2017)

Rõugeamid avastati esmakordselt 1960ndate lõpupoole koos geofüüsikalise kaardistustehnoloogia kiire arenguga Nova Scotia ranniku lähedal Kanadas (King ja MacLean, 1970). Rõugearmide diameeter jääb üldjuhul 15 kuni 45 meetri vahele ja need on 5 kuni 10 m

sügavad, rõugearme on leitud ka Põhjamerest, kuid nende päritolu täpne tekkemehhanismi dünaamika on siiani ebaselge (Hovland, et al., 2002).

Rõugearme on leitud maailma eri paigus, valdavalt esinevad rõugearmid ookeanites, kuid rõugearme on leitud ka järvedest ja meredest, küll aga pole tavaline rõugearmi teke maismaal. Läänemerest on leitud rõugearme Soome lahe idaosas ning Eckernförde ja Gdański lahtedes (Lumiste, 2017; Brodecka, et al., 2013; Hovland ja Judd, 1988; Zhamoida et al., 2014). Ka Eestis territoriaalvetest on leitud rõugearmidele sarananevaid struktuure, mis on arvatavasti tekkinud gaasiilmingute tagajärjel. Selliseid struktuure on leitud Pakri saarte lähedalt (Suuroja, et al., 2013).



Joonis 4. Rõugearmi tekkeskeem (Hovland ja Judd, 1988 järgi).

#### 1.4 Läänemere peamised keemilised ja mineraloogilised komponendid

Keemilistest ühenditest esineb Läänemere setetes üldjuhul rohkeim räni ( $\text{SiO}_2$ ), mis esineb nii kvartsi, silikaatsel ja alumiiniumsilikaatsel kujul. Keskmine  $\text{SiO}_2$  sisaldus Läänemeres on >51% saviliivade ja <89% liivade puhul (Blazhchishin, 1982). Toetudes 1993 ICES/HELCOM “Sediment Baseline Study” projekti uuringutulemustele on Ava-Läänemere põhjapoolse osa  $\text{SiO}_2$  sisaldus aleuriit-savi setetes on 31,7%, kui Soome lahe kirdeosas on see 70,2%. Lisaks terrigeensele ränile, sisaldavad Läänemere setted ka biogeenset päritolu amorfset räni, mis

pärineb diatomeede eksoskelettidest (Blazhchishin, 1982), keskmiselt 1% liivastes setetes ja 2,2% aleuriitsavi kihtides setetes. (Uścinowicz, 2011)

Läänemere keskmine alumiiniumoksiidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sisaldus on otseselt seotud savimineraalidega, seega on suurimad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldused savistes setetes ja väikseimad hästi homogeenseerinud liivasetetes. Läänemere keskmine savisisaldus on *ca* 0,3% homogeensetes hästi sorteeritud liivasetetes ja kuni *ca* 18% savides (Blazhchishin, 1982). (Uścinowicz, 2011)

Titaan (Ti) on levinud element Läänemere pinnasetetes, mis esineb mitme erineva mineraalina ja on valdavalt terrigeenset päritolu. Läänemere puhul on levinumad titaanium-mineraalid rutiil, ilmeniit ja leukokseen, lisaks esineb Ti ka endomorfsel kujul biotiidis. Titaanoksiidi ( $\text{TiO}_2$ ) kontsentratsioon pinasetetes varieerub <0.1% kuni 1.2% (Blazhchishin, 1982) ja pole seotud terasuurusega. Läänemere puhul suurim titaaniumoksiidi ( $\text{TiO}_2$ ) sisaldus aleuriitsavi setete puhul esineb Botnia Meres – 0,72%, ja väikseim Lääne-Gotlandi Basseinis – 0,13% (Perttilä, 2003). (Uścinowicz, 2011).

Läänemeres leiduv raud on peamiselt sisse kantud jõgedega ja ranniku erosiooniprotsessidega. Peamine osa sissekantud rauast on pärit Pleistotseeni rannikusetetest, mainimata ei saa ka jätta leetmuldade osakaalu. Mineraalsel kujul esineb raud tavaliselt hematidi, biotiidi ja glaukoniidi koostises. Savis ja kolloidfraktsioonides esineb raud pigem hüdroksiididena. Läänemere setetes esineb raud ja mangaan hajutatud kujul raud-mangaani konkretsioonides olles peamiselt terrigeenset päritolu. Autigeenset päritolu raud esineb mineraalsel kujul valdavalt püriidi, hüdrotroiliidi, markasiidi ja vivianiidina, millede tekkele aitab kaasa anaeroobne keskkond, tekivad pigem põhjavee kihtides, tüüpiliseks tekkepaigaks Ida-Gotlandi Bassein (Alvi ja Winterhalter, 2001). Läänemere suurimad rauasisaldused on seotud aleuriit-savi setetega olles 1,9% Ida-Gotlandi Basseinis, 3,5% Farö Basseinis ja 9,8 – 12.1% Botnia mere lõunaosas. See eest Ida-Gotlandi aleuriitsavides esineb anomaalselt väike raua sisaldus. (Uścinowicz, 2011)

Sarnaselt rauale on Läänemeres leiduv mangaan valdavalt pärit mullast ja erodeeritud Pleistotseeni setetest ning rannikuerosiooniga ning jõgesid pidi Läänemerre kantud. Vastupidiselt rauale on Läänemere põhjaosa jõgede poolt sisse kantud mangaani osakaal märgatavalt suurem kui lõunaosa jõgede puhul (Blazhchishin, 1982). Uścinowicz, 2011 kirjeldas, et mangaanoksiidi (MnO) sisaldus peamistes Läänemere basseinide peeneteralistes setetes on valdavalt 0,29% Gdanski basseini idapoolse osa aleuriit-savis; 16,0 – 16,6% keskbasseinis põhjapoolses osas ja Botnia lahe lõunaosas. (Uścinowicz, 2011)

Läänemeres leiduv kaltsiumkarbonaat ( $\text{CaCO}_3$ ) võib olla nii terrigeenset kui ka biogeneetilist päritolu. Terrigeensel kujul Ca esineb kaltsiidi, dolomiidina ning biogeensel karbonaadi kujul karbi detriididena, mõlemad esinenemismvormid on mehaanilise jõu poolt kergelt hävima. Kuna Läänemeri on valdaval karbonaadi suhtes alaküllastunud toimub ka pidev karbonaadi lahustumine. Läänemere valdav  $\text{CaCO}_3$  kontsentratsiooni foon jääb liivas ja aleuriitsavi setetes siiski alla 1%. Sellegipoolsest Läänemere Põhjapoolses osas, täpsemalt Saaremaa ja Hiiumaa piirkonnas, kus paljanduvad Siluri ja Ordoviitsiumi lubjakivid esineb pinnasetetes  $\text{CaCO}_3$  sisaldus kuni 5%-ni. (Uścinowicz, 2011)

## 2. Materjal ja meetodika

Töös iseloomustatakse Triigi objekti setete mineraalset koostist röntgendifraktsioonanalüüsi meetodil (XRD), keemilist koostist röntgenfluoretsents meetodil (XRF) ja stabiilsete isotoopide ( $C^{13}$ ,  $N^{15}$ ,  $O^{18}$ ) isotoopsuhteid mass-spektromeetri meetodil (IRMS).

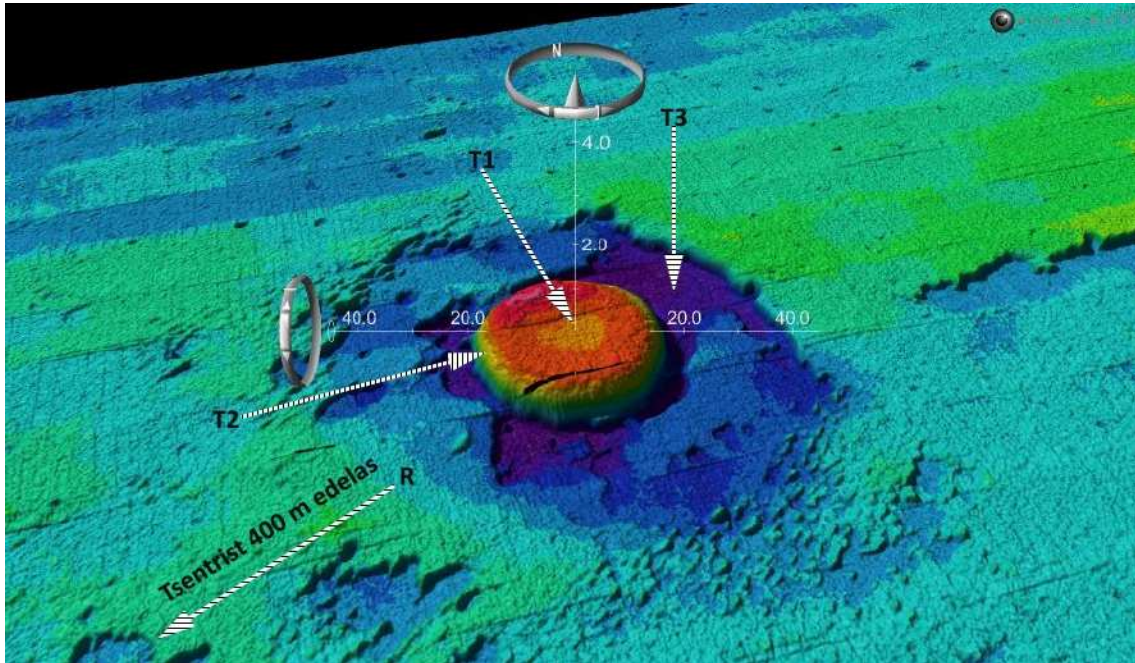
Proovimaterjali kogumiseks sukelduti Triigi objektile 22. juunil 2017. aastal ja koguti 0.5 m läbilõiked 4-st erinevast asukohast: (Tabel 1; Joonis 5, 6) objekti keskelt (T1), objekti kerke välimiselt äärelt (T2), objekti ümbritsevalt langatuselt (T3) ning võeti referentsproov (R), mis on pärit Triigi objektist 400m edelast. Referentsproovi võeti iseloomustamiseks Väinamere tavalist, rikkumata meresette koostist, võrrelduna Triigi objekti meresetetelega. Puursüdamikke hoiustati temperatuuril ~6-7°C juures Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas.

Objekti tsentris (T1 – tsentrist) on 0,5 m musta orgaanikarikast peliitset aleuriiti, millest allpool esineb kreemikasvalge viirsavi. Objekti tsentrist 20 m lääne pool (T2 – kerke servalt) on ülevalt alla 0,3 m musta orgaanikarikast peliitset aleuriiti ja 0,2m kreemikas-valget viirsavi (ülaosas 0,1m savi, allpool 0,1m peliitset aleuriiti). Objekti ümbritsevas süvendis (T3 – langatuselt) on ülevalt alla 0,2 m musta peliitset aleuriiti ja 0,3 m peliitset savi. Objekti tsentrist ligikaudu 400 m edelasse (R – referents) on ülevalt alla 10 cm kreemikasvalget savi, 0,3 m helehalli peliitset aleuriiti ja 0,10 m liivakat aleuriiti. (Suuroja ja Suuroja, 2017)

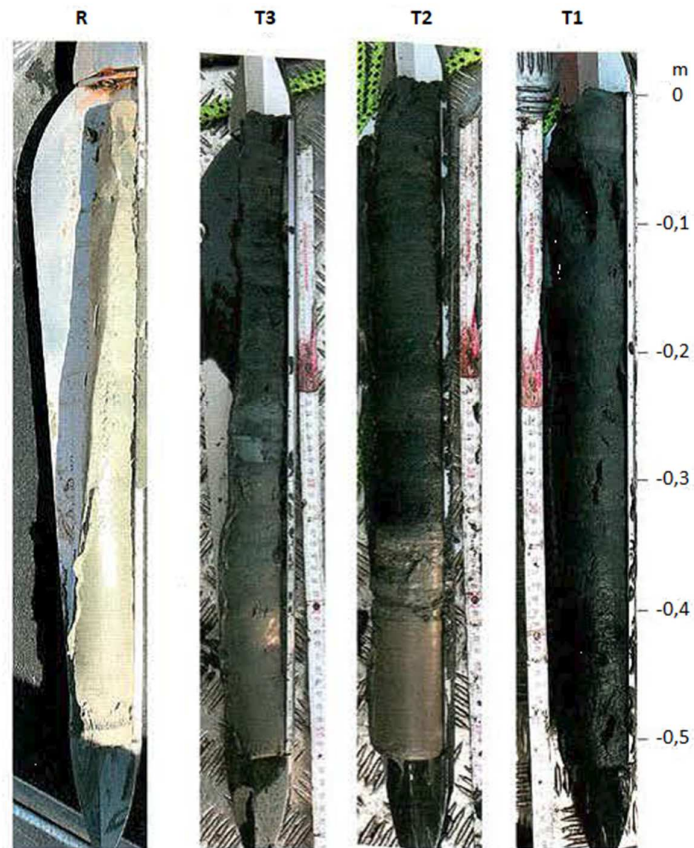
Kogutud 0,5 m proovisüdamikud jagati kolmeks alaprooviks, kust võeti keskmistatud settematerjali proovid (Tabel 1), kokku 12 individuaalset proovi. Algne proovimaterjal kuivatati 5 ööpäeva 50 °C juures, seejärel uhmerdati.

Tabel 1. Triigi objekti proovide tähistused ja sügavusvahemikud

Tsentrist (T1)		Kerke servast (T2)		Langatuselt (T3)		Referents (R)	
Proov	Sügavus (m)	Proov	Sügavus (m)	Proov	Sügavus (m)	Proov	Sügavus (m)
T11	0,00 - 0,17	T21	0,00 - 0,18	T31	0,00 - 0,17	R1	0,00 - 0,17
T12	0,17 - 0,34	T22	0,18 - 0,30	T32	0,17 - 0,34	R2	0,17 - 0,34
T13	0,34 - 0,50	T23	0,30 - 0,50	T33	0,34 - 0,50	R3	0,34 - 0,50



Joonis 5. Proovivõtu asukohad Triigi objekti merepõhja batümeetria skeemil (VTA, avaldamata andmed).



Joonis 6. Triigi objekti puursüdamide läbilõiked (Suuroja ja Suuroja, 2017 – järgi).

## 2.1 Mineraloogilised analüüsid röntgendifraktsioon meetodil (XRD)

Algsed proovid, mida kuivatati 5 ööpäeva 50°C juures uhmerdati ahhaatuhmris homogeense <10 µm terasuurusega materjaliks. Saadud proovimaterjalist valmistati pulberpreparaadid terasalustele. Kokku valmistati 12 proovipreparaati.

Proovipreparaadid mõõdeti Tartu Ülikooli geokeemia tuumiklaboris Bruker D8 Advance difraktomeetriga kasutades Ni-filtreeritud CuKα kiirgust, mõõtmisvahemikku 3-75 kraadi 2θ. Kvantitatiivne ja kvalitatiivne kogusette mineraloogiline koostis modelleeriti programmiga Siroquant-3, mis põhineb kogudifraktogrammi Rietveld'i analüüsil.

## 2.2 Keemilised analüüsid röntgenfluorestsentsmeetodil (XRF)

Proovide keemiline koostis analüüsiti röntgenfluorestsentsanalüüsi (XRF) meetodil. Enne keemilise analüüsi viidi läbi proovimaterjalide kuumutuskao (LOI – *loss on ignition*) hindamine, mille tarbeks kaaluti uhmerdatud materjal ca 1 g kaupa keraamilistele alustele, kuumutati 1000 °C juures 2h, et tagada materjalis olnud kergete elementide (eelkõige süsinik ja vesinik) lendumine. Peale kuumutuskao hindamist proovimaterjal kaaluti uuesti ja arvutati kergete elementide osakaal proovis (Tabel 2). Saadud uhmerdatud ja kuumutatud proovimaterjalist valmistati 12 proovipreparaati keemilise analüüsi (XRF) tarbeks. Röntgenfluorestsentsanalüüs teostati seadmega Rigaku Primus II XRF Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas.

## 2.3 Stabiilsete isotoopide (C<sup>13</sup>; N<sup>15</sup>; O<sup>18</sup>) massispektroskoopiline analüüs (IRMS)

Stabiilsete isotoopide massispektroskoopiline analüüs tarbeks valmistati algselt uhmerdatud proovimaterjalist kaks komplekti proove, üks kogusüsiniku ja teine orgaanilise süsiniku määramiseks. Karbonaatse faasi eemaldamiseks lahustati proovid 10% HCl lahusega. Karbonaatse faasi <sup>13</sup>C ja <sup>18</sup>O isotoopide määramiseks kasutati mineraloogilise analüüsi käigus identifitseeritud proove, kus karbonaadi sisaldus oli vähemalt >5,4%. Mittekarbonaatse süsiniku ja hapniku eraldamiseks lahustati proovid eelnevalt 99% fosforhappes.

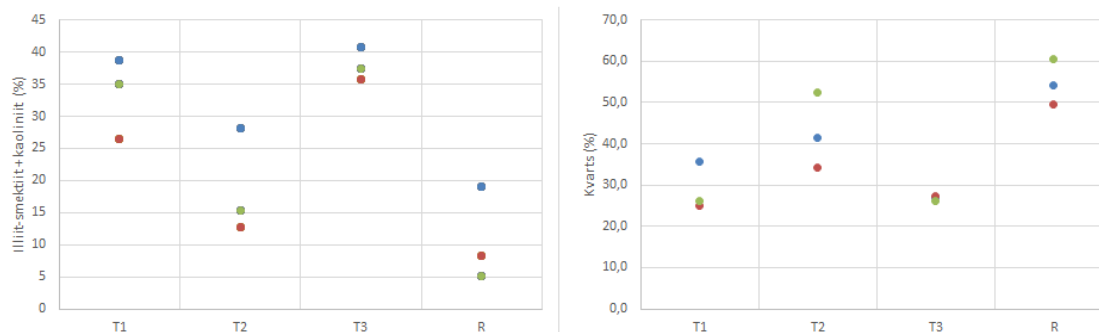
Hiljem mõõdeti ja pakiti proovid 15 mg kaupa tinatopsidesse ja analüüsiti Tartu Ülikooli isotoopsuhte massi-spektroskoopia tuumiklaboris. Analüüs teostati Thermo Delta V Advance mass-spektromeeril. Süsiniku ja hapniku stabiilsete isotoopide suhete ( $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$ ) väljendamisel kasutati standardit V-PDB ning lämmastiku stabiilsete isotoopide puhul väljendati suhet ( $\delta^{15}\text{N}$ ) õhu lämmastiku suhtes (‰ õhk  $\text{N}_2$ ).

### 3. Tulemused

#### 3.1 Mineraloogiline koostis

Analüüsitud proovimaterjalide mineraloogiline koostis on esitatud Tabelis 2. Referentsproovides varieerus kvartsi sisaldus 49 – 60% piires, samal ajal kui Triigi objekti proovides oli kvartsi sisaldus oluliselt väiksem (26 – 52%). Vastavalt on savimineraalide (illiit-smektiidi ja kaoliniidi) sisaldus Triigi objekti proovides keskmiselt ca 3 kordas suurem referentsproovide (R) suhtes, olles kõrgeimad objekti tsentris (T1) ja langatusel (T3).

Proovide mineraloogilises koostises on täheldatav mineraalse materjali kvantitatiivne regionaalne tsonaalsus (Joonis 7). T1 ja T3 proovides on ca 1,75 korda suurem kontsentratsioon savimineraale kui T2 ja R proovides, see eest on kvartsisisaldus antud suhtes ligilähedaselt pöördvõrdeline. Kuigi objekti keskmine dolomiidi sisaldus on väga sarnane referentsüdamikule (R), esineb erinevus südamikes eri sügavustel. Kerke serva (T2) proovisüdamikus on märgataval väiksem dolomiidi kontsentratsioon referentsproovi (R) suhtes.



Joonis 7. Kvartsi ja savimineraalide (illiit-smektiidi+kaoliniidi) sisaldused proovides kvantitatiiv-regionaalse tsonaalsuse näitena.

Triigi objektilt võetud proovide (T1, T2, T3) kloriidi sisaldus (3,7 – 10,9%) on kuni 3 korda suurem kui referentsproovis (2%). K-päevakivi, plagioklass, amfibooli, püriidi ja kipsi kontsentratsioonid on sarnased objektilt võetud proovides ja referentsproovides. Vähesel määral esineb haliiti T1, T3 ja R proovides. Väikeses kontsentratsioonis, 5-7% anataasi esines T1 ja T3 proovides. Veidi, 2,4% kaltsiiti leidis langatuselt T33 proovis (0,35 – 0,50 m) ja kerke serva proovides: T22 – 1,3%; T23 – 0,5%. Ainult kerke serva (T21 ja T22) proovides esines ca 1% aragoniiti.

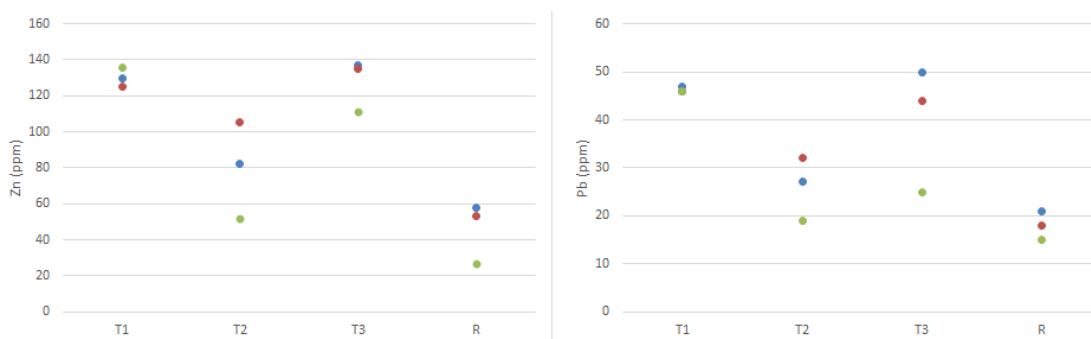
Tabel 2. Proovimaterjalide mineraloogiline koostis.

	Proov	Sügavus (m)	Kvarts	K-päevakivi	Plagioklass	Dolomiit	Illiid-smektiit	Kloriid	Kaoliniit	Püriit	Amfibool	Anataas	Haliit	Kaltsiid	Kips	Aragoniit
Tsentrist (T1)	T11	0,17-0,34	35,7	13,8	10,5	3,7	23,5	4,3	3,0	1,8	2,3	0,0	tr,	-	1,0	-
	T12	0,34-0,50	25,1	11,2	8,8	5,3	34,2	4,8	4,5	1,3	2,7	0,7	tr,	-	1,0	-
	T13	0,00-0,17	26,1	6,6	9,5	5,6	29,9	10,9	5,1	2,2	2,6	0,0	tr,	-	1,1	-
Kerke servast (T2)	T21	0,00-0,18	41,4	16,8	13,1	2,2	10,2	6,5	2,5	1,4	1,4	-	-	1,3	1,7	1,5
	T22	0,18-0,30	34,1	6,5	15,5	2,4	23,3	6,7	4,8	1,7	2,2	-	-	0,5	1,5	0,7
	T23	0,30-0,50	52,5	9,8	11,1	2,9	13,1	3,8	2,2	1,8	2,0	-	-		0,8	
Langatus (T3)	T31	0,00-0,20	27,0	11,0	11,3	3,3	30,7	4,3	5,0	2,9	1,9	0,5	0,6	0,0	1,3	-
	T32	0,20-0,35	27,4	6,8	11,2	5,4	35,7	3,7	5,0	2,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,9	-
	T33	0,35-0,50	26,2	6,5	15,0	3,0	32,0	7,5	5,5	0,0	1,9	0,0	0,0	2,4	0,0	-
Referents (R)	R1	0,00-0,17	54,3	13,7	13,6	3,8	6,9	2,0	1,3	1,2	1,4	-	tr,	-	1,4	-
	R2	0,17-0,34	49,6	7,3	10,4	5,2	16,2	1,9	2,8	1,9	3,0	-	tr,	-	1,3	-
	R3	0,34-0,50	60,4	14,8	11,5	2,9	4,6	2,0	0,6	0,9	0,9	-	-	-	1,2	-

### 3.2 Keemiline koostis

Analüüsitud proovimaterjalide keemiline koostis on esitatud Tabelis 3.

Võrreldes referentsproovidega on Triigi objekti proovides märgatavalt suuremas kontsentratsioonis erinevaid komponente, valdavalt raskemetalle. Suurenenud kontsentratsioonid Triigi objekti proovides referentsproovide suhtes esinevad järgmiste komponentide suhtes:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ , Ba, Sr, Cr, Rb, Zn, As, Pb ja Th. Siingi esineb piirkonniti erinevate (peamiselt raskemetallide) komponentide vahel sarnane tsonaalsus eespool kirjeldatule kvartsi–savi tsonaalsusele (Joonis 8). Objekti keskelt (T1) ja langatuselt (T3) võetud proovid sarnanevad keemilise koostise poolest ja nendes esineb kõrgeim metallide sisaldus aga samas madalaim  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{SO}_3$  sisaldus. Samas kerke servast (T2) võetud proovides on vastupidiselt väiksem metallide sisaldus ning kõrgem  $\text{SiO}_2$  ja  $\text{SO}_3$  sisaldus, keemiliselt sarnaneb langatuselt pärit puursüdamik pigem referentsproovidele.



Joonis 8. Zn ja Pb sisaldused kvantitatiiv-regionaalse tsonaalsuse näitena.

Tähelepanuväärne on Triigi objekti setetes on kõrgemad  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5%),  $\text{MnO}$  (0,05%), Cr (77 ppm), Zn (113 ppm), As (10 ppm) ja Pb (37 ppm) kontsentratsioonid võrreldes referentsmaterjaliga. Samas kui  $\text{CaO}$  (3%),  $\text{MgO}$  (3,2%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (1,25%),  $\text{K}_2\text{O}$  (3,7%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,16%),  $\text{SO}_3$  (2,5%), Ba (430 ppm) ja Sr (120 ppm) sisaldused olid erinevates proovides komponendi piires sarnased.

Tabel 3. Proovimaterjalide keemiline koostis. LOI - loss on ignition, kergemate elementide kui F osakaal proovis.

	Proov	Komponent →	SiO2	Al2O3	TiO2	Fe2O3	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	P2O5	SO3	Ba	Sr	Cr	Rb	Zn	As	Pb	Th	LOI	
		Ühik →	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Wt%
		Sügavus (m) →																					
Tsentrist (T1)	T11	0,17-0,34	52,45	14,19	0,71	5,74	0,06	2,93	3,73	1,26	3,85	0,18	2,84	417	111	86	143	130	12	47	12	11,97	
	T12	0,34-0,50	55,20	13,34	0,66	5,22	0,05	3,03	3,52	1,25	3,75	0,16	2,81	415	110	72	135	125	12	46	10	10,94	
	T13	0,00-0,17	52,54	14,29	0,72	6,12	0,05	2,98	3,66	1,24	3,83	0,17	1,96	425	109	81	140	136	12	46	13	12,34	
Kerke servast (T2)	T21	0,00-0,18	59,43	11,85	0,57	4,22	0,05	4,21	3,08	1,29	3,66	0,18	2,75	437	136	65	122	82	8	27	9	8,63	
	T22	0,18-0,30	57,20	14,88	0,70	5,53	0,06	2,55	3,48	1,34	4,06	0,16	2,25	448	118	83	138	105	9	32	12	7,71	
	T23	0,30-0,50	63,53	11,67	0,54	3,84	0,04	3,23	3,07	1,20	3,71	0,15	3,38	436	113	56	116	52	5	19	9	5,57	
Langatuselt (T3)	T31	0,00-0,20	52,64	13,72	0,69	5,81	0,05	2,80	3,60	1,25	3,77	0,17	3,27	415	108	80	140	137	13	50	12	12,16	
	T32	0,20-0,35	52,38	14,32	0,71	5,98	0,05	2,93	3,72	1,22	3,84	0,16	2,31	427	108	80	140	135	11	44	13	12,27	
	T33	0,35-0,50	55,17	16,60	0,82	7,39	0,08	3,60	3,50	1,50	4,42	0,17	0,25	598	147	89	167	111	7	25	15	6,40	
Referents (R)	R1	0,00-0,17	64,17	11,88	0,55	3,74	0,04	3,40	2,95	1,23	3,79	0,17	2,45	454	137	54	116	58	7	21	9	5,54	
	R2	0,17-0,34	61,60	11,11	0,55	3,93	0,04	3,80	3,30	1,16	3,58	0,14	3,55	435	111	56	119	53	5	18	8	7,16	
	R3	0,34-0,50	73,33	8,37	0,38	2,00	0,03	3,19	2,30	1,28	3,50	0,18	2,39	469	113	47	97	27	4	15	7	2,97	

### 3.3 Stabiilsed isotoobid

Kogutud proovimaterjalide stabiilsete isotoopide väärtused on toodud Tabelites 4, 5 ja 6.

Triigi objekti proovidest (T1, T2, T3) sisaldas orgaanilist päritolu süsinikku (Tabel 4) enim proovimaterjal, mis oli pärit tsentrist (keskmine sisaldus – 2,36%), kus orgaanilise süsiniku sisaldus vähenes sügavuse kasvades. Väikseim orgaanilise süsiniku sisaldus esines objekti langatuse proovist T32, kus orgaanilise süsiniku sisaldus puudus, ning proovis T33, kus orgaanilise süsiniku sisaldus oli 0,34%. Samal ajal oli langatuselt pärit proovis T31 orgaanilise süsiniku sisaldus (2,70%) samaväärne objekti tsentrist pärit T11 (2,71%) proovimaterjaliga. Madalad orgaanilise süsiniku sisaldused olid ka referentsproovi kõige sügavamas proovis (R3), kus vastav sisaldus oli 0,37%.

Referentsproovide ja Triigi objekti proovide kogusüsiniku (Tabel 5)  $\delta^{13}\text{C}$  (‰ V-PDB) saadud väärtused olid sarnased, varieerudes -11‰ kuni -18‰. Sarnased olid ka orgaanilise süsiniku Triigi objekti proovid ja referentsproovid, kus  $\delta^{13}\text{C}$  (‰ V-PDB) väärtused varieerusid -21‰ kuni -27‰, olles valdavalt ca 23‰ (Tabel 4). Kõigi proovide orgaanilise süsiniku  $\delta^{13}\text{C}$  (‰ V-PDB) väärtuseks kujunes -23,08‰. Negatiivseima orgaanilise süsiniku  $\delta^{13}\text{C}$  väärtusega prooviks osutus T33 – -26,96‰ (‰ V-PDB).

Lämmastiku (N) sisaldus oli suurim objekti tsentrist (T1) võetud proovides, olles keskmiselt 0,33%. Analüüsitud proovidest vähim lämmastiku sisaldus esines referentsproovides (R), kus keskmiseks lämmastiku sisalduseks kujunes 0,14%. Triigi objekti kerke servast (T2) võetud proovides esines keskmiselt ca 0,18% lämmastikku, lämmastikusisaldus langeb sügavuse kasvades. Objekti langatuselt (T3) pärit setetest esines 0,37% lämmastikku ainult sügavusvahemikus 0,00-0,20 m (T33).

Referentsproovide kui ka Triigi objektilt võetud proovide keskmised lämmastiku isotoopsuhted olid samas suurusjärgus ja sarnased. Mõõdetud proovide  $\delta^{15}\text{N}$  (‰ air  $\text{N}_2$ ) isotoopsuhted jäid valdavalt suurusjärku 6.00 – 10.00‰, olles keskmise väärtusega 8,56‰.

Mõõdetud karbonaatses  $\delta^{13}\text{C}$  (‰V-PDB) suhtest (Tabel 6) lähtuvalt esines 0,17-0,35 m sügavusest referentsproovis (R2) suurim  $\delta^{13}\text{C}$  (‰V-PDB) väärtus 1,19‰, objektilt võetud proovide väärtus jäi -0,30‰ kuni 0,50‰ vahemikku. Mõõdetud  $\delta^{18}\text{O}$  (‰V-PDB) isotoopsuhted olid see eest kõikides proovides omavahel üsnagi sarnased, jäädes vahemikku -3,9‰ kuni -5,3‰.

Tabel 4. Orgaanilise süsniku proovide isotoopanalüüsi tulemused.

	Proov	Sügavus (m)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air $\text{N}_2$ )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)	N (%)	C (%)
Tsentrist (T1)	T11	0,17-0,34	6,40	-23,06	0,38	2,71
	T12	0,34-0,50	9,54	-22,62	0,31	2,21
	T13	0,00-0,17	7,95	-22,31	0,30	2,17
Kerke servast (T2)	T21	0,00-0,18	8,17	-23,25	0,24	1,70
	T22	0,18-0,30	10,86	-23,61	0,20	1,42
	T23	0,30-0,50	8,80	-22,50	0,09	0,78
Langatuselt (T3)	T31	0,00-0,20	6,06	-22,51	0,37	2,70
	T32	0,20-0,35	5,43	-22,01	0,00	0,00
	T33	0,35-0,50	–	-26,96	–	0,34
Referents (R)	R1	0,00-0,17	9,32	-22,64	0,15	1,09
	R2	0,17-0,34	6,29	-22,60	0,23	1,59
	R3	0,34-0,50	–	-22,93	–	0,37

Tabel 5. Kogusüsiniku proovide isotoopanalüüsi tulemused.

	Proov	Sügavus (m)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰ air N <sub>2</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)	N (%)	C (%)
Tsentrist (T1)	T11	0,17-0,34	6,01	-18,38	0,34	2,90
	T12	0,34-0,50	7,47	-16,74	–	–
	T13	0,00-0,17	5,69	-17,10	–	–
Kerke servast (T2)	T21	0,00-0,18	7,68	-16,32	0,21	2,20
	T22	0,18-0,30	7,13	-18,36	0,17	1,57
	T23	0,30-0,50	8,95	-14,23	0,10	1,31
Langatuselt (T3)	T31	0,00-0,20	4,39	-18,36	0,35	3,09
	T32	0,20-0,35	8,86	-17,05	–	–
	T33	0,35-0,50	–	-10,93	–	0,71
Referents (R)	R1	0,00-0,17	12,19	-15,51	0,12	1,31
	R2	0,17-0,34,	7,85	-13,67	0,15	1,77
	R3	0,34-0,50	–	-11,42	–	0,73

Tabel 6. Karbonaatse faasi  $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$  väärtused.

	Proovi nr	Sügavus (m)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB)
Tsentrist (T)	T12	0,17-0,34	0,50	-4,49
Kerke servast (T2)	T21	0,00-0,18	0,30	-5,03
Langatuselt (T3)	T33	0,35-0,50	0,37	-5,32
Referents (R)	R2	0,17-0,34	1,19	-3,92

## 4. Arutelu

Toetudes 1993 ICES/HELCOM "Sediment Baseline Study" projekti uuringutulemustele esineb Läänemere setetes suurim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldus savistes (savifraktsioon <60%) Botnia lahe setetes, kus keskmiseks  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisalduseks on 16.4%. See eest väiksem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldus on Lääne-Gotlandi Basseinis (savi ja aleuriidi sisaldus *ca* 1:1), kus keskmine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldus varieerub 7.1% kuni 8.7%. Antud uurimustöös uuritud setete alumiiniumoksiidi sisaldus varieerus 8,37 ja 16,60% vahel, jäädes valdavalt *ca* 13,9% ligi, mis kajastab antud piirkonnale tüüpilisi väärtusi.

Kõrgenenud  $\text{TiO}_2$  sisaldus Läänemere keskmise (>0,35%) suhtes viitab peamiselt raskete mineraalide sisaldusele setetes – rutiil, ilmeniit, ja leukokseen, mis tavaliselt esinevad madalaveelistes hästi sorteeritud peeneteralistes setetes (Uścinowicz, 2011). Lisaks sellele võivad  $\text{TiO}_2$  sisaldused olla kõrgenenud autogeenset päritolu raudfosfaatide tekke arvelt (Blazhchishin, 1982). Triigi objektil esineb valdavalt *ca* 0,7% titaaniumoksiidi ( $\text{TiO}_2$ ), kuid mineraloogilisest analüüsist ei kajastunud rutiili, ilmeniiti ega leukokseeni. Sellest annab järeldada, et Triigi objekti proovides esinev titaaniumoksiid on seotud autogeense raudfosfaadi tekkega.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ja Rb komponentide kõrgenenud sisaldused viitavad rannikuerosioonist tulenevale maismaaliste elementide sissekandele. CaO ja Sr kõrgenenud kontsentratsioone on võimalik seostada karbonaatsete kodadega molluskite elutegevusega. Kõrgenenud tsink (Zn) ja nikkel (Ni) on sageli seotud orgaanilisse ainesse – sisaldus setetes viitab bioloogilisele elutegevusele (Schulz, H., Zabel, M., 2006).

Lokaalselt esinev ja anomaalselt kõrged  $\text{FeO}_3$ , Zn, Pb ja Cr sisaldused Triigi objekti proovides (T1, T2, T3) sarnanevad kvantitatiivsete väärtuste poolst „Trace metals in some organisms from the shouthern Baltic” uurimuse alusel olnud/käimasolevale aktiivsele zoo/fütoplanktoni elutegevusele (Brzezińska, Trzosińska, Żmijewska, 1984).

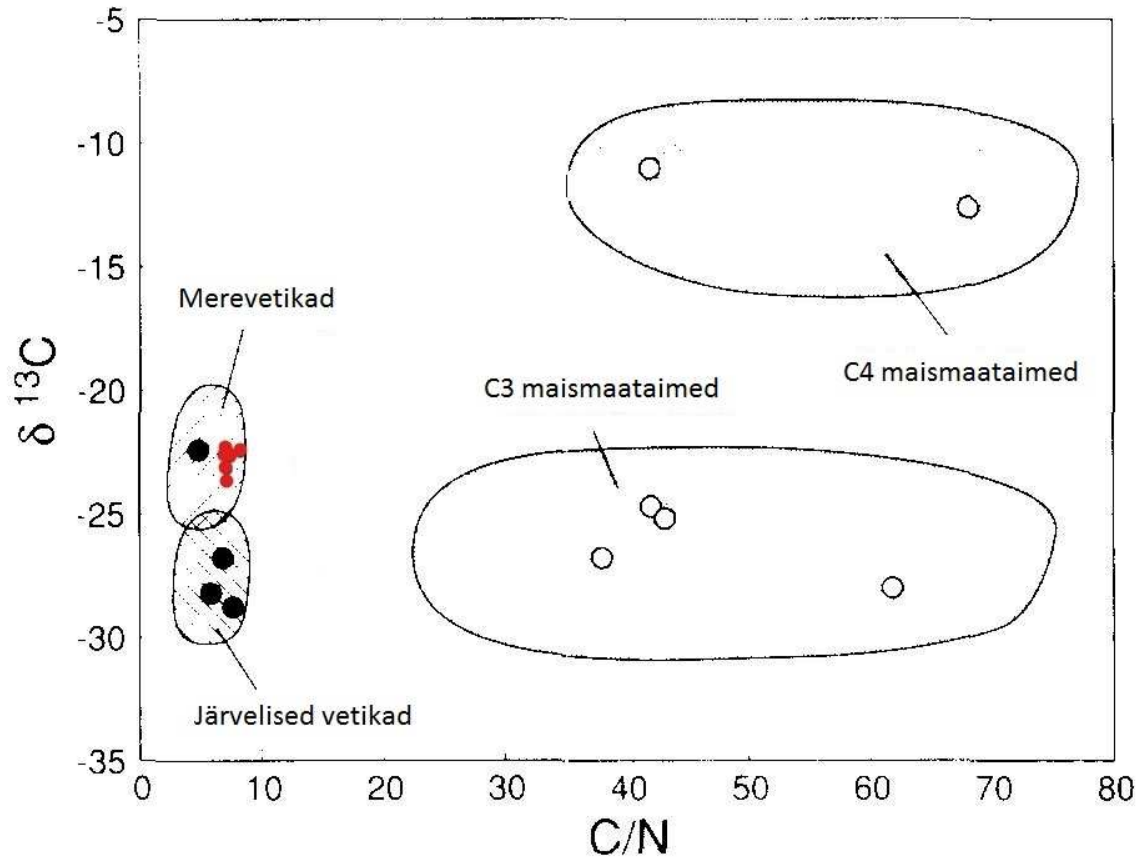
Toetudes 1993 ICES/HELCOM "Sediment Baseline Study" uuringutulemustele on mineraloogiliselt ja keemiliselt Triigi objekti ja referentsproovide (T1, T2, T3,) puhul tegemist tavaliste aleuriit-saviste Läänemere liivasetetega (Perttilä, M. (ed.), 2003).

Meresetetes oleva orgaanilise ainese päritolu kindlaks tegemiseks on üheks laialt levinud meetodiks settematerjali orgaanilise süsiniku ning lämmastiku omavahelise suhte hindamine koos orgaanilise süsiniku  $\delta^{13}\text{C}$  väärtusega. Süsinik-lämmastik (C/N) suhte alusel on võimalik eristada vetikalist ja maismaalist päritolu orgaanilist materjali setetes. Vetikate puhul esinev tüüpiline C/N vahekord jääb väärtusena tavaliselt 4 ja 10 vahele, kuid vaskulaarsete maismaataimedede on C/N suhteväärtus  $\geq 20$  (Meyers, P.A., 1994).

Merelist päritolu orgaanilisel materjalil iseloomustavad  $\delta^{13}\text{C}$  väärtused -22 kuni -20 ‰ (Joonis 7). Enamus maismaataimedede poolt toodetud (C3 fotosünteesi rada) orgaanilise materjali  $\delta^{13}\text{C}$  väärtused erinevad mereliste vetikate poolt toodetud orgaanilise süsiniku isotoopväärtustest ca 7 ‰. Antud erinevusest tulenevalt on võimalik jälgida rannikualadel orgaanilise materjali distributsiooni. Küll aga võib antud meetod osutada ebatäpseks rannikualadel, kus lisaks mereliste vetikatest pärinevale materjalile esineb lisaks arvestatavas koguses maismaaliste C3 ja C4 taimedest pärit orgaanilise süsiniku sissekanne. (Meyers, P.A., 1994)

Lämmastik (N) on mikroorganismidele, bakteritele ja taimedele tähtis makroelement. Erinevad organismid eelistavad elutegevuseks erinevat lämmastikusisaldust keskkonnas. Samas seob kindel organismi tüüp/liik oma elutegevusega biomassi kindla hulga süsinikku, mis on kindlas proportsioonis keskkonna (setete) lämmastikusisaldusega. Üle 95% fotosünteesivatest maismaa taimeliikidest kasutavad süsiniku sidumiseks "Calvini" tsüklit (C3 fotosünteesi rada), mis põhjustab 20-30%  $^{13}\text{C}$  fraktsioneerumise (O'Leary, 1988). Vähem levinumad C4 tüüpi fotosünteesivad taimed kasutavad süsiniku sidumiseks "Hatch-Slack" tsüklit, mis põhjustab ligikaudu  $^{13}\text{C}$  fraktsioneerumise vahemikus 10‰ kuni 16‰ (O'Leary, 1988). Tulenevalt võimaldab C/N suhe  $\delta^{13}\text{C}$  isotoopsuhtesse täpsemalt määratleda taimse orgaanilise materjali päritolu (Joonis 7, Meyers, P.A., 1994). Nii Triigi objektilt, kui ka referentsproovidest kogutud orgaaniline materjal on süsinik-lämmastik (C/N) suhte, ning orgaanilise materjali  $\delta^{13}\text{C}$  väärtuste põhjal merevetikalist päritolu, esindades tüüpilist mereveelise sette orgaanilist ainet (Joonis 7).

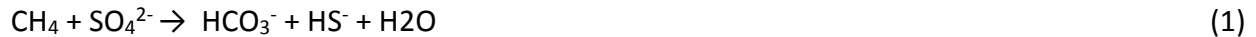
Käesolevas töös uuritud meresetete saadud C/N ja  $\delta^{13}\text{C}$  tulemuste põhjal ei viita miski orgaanilise süsiniku sissekandele maismaalt ega ka sügavamatest merepõhja kihtidest.



Joonis 7. Merelist, järvelist ja maismaalist päritolu vetikate distinktiivsed C/N suhted vastavuses orgaaniliste  $\delta^{13}\text{C}$  (V-PDB) isotoopväärtustega, punasega toodud Triigi objekti tulemused. Mustade ja valgete ringidega tähistatud andmed Meyers, 1994 järgi.

Suurenenud metaani emissioonidega merepõhjas tarbitakse eraldunud metaan valdavalt anaeroobsete metaani oksüdeerivate bakterite poolt, mis elavad sümbioosis metanotroofsete arhedega, kasutades hapniku allikana tavaliselt merevees lahustunud sulfaatiooni ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).  $\text{CH}_4$  oksüdeerimisel saadusteks on vesinikkarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ja vesiniksulfiidi ( $\text{HS}^-$ )ioon. (Knittel ja Boetius, 2009)

Reaktsiooni põhimõtteline võrrand on välja toodud valemis (1):

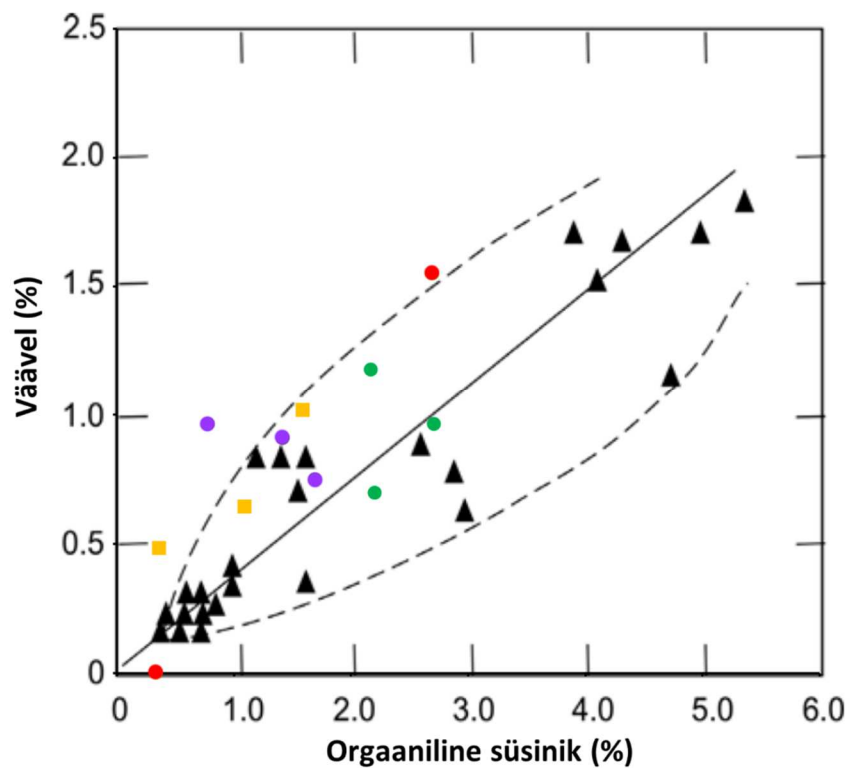


(Knittel ja Boetius, 2009)

Antud protsessi nimetatakse AOM (*anaerobic oxidation of methane*). Reaktsiooni tulemusena suureneb pooriveses karbonaatioonide osakaal, mis võib kulgeda karbonaatide üleküllastumiseni ning diskreetsete faaside väljasettimiseni. Tähelepanuväärne on, et AOM protsessi tagajärjel välja settinud karbonaatset faasi iseloomustavad normaalsest taustväärtusest oluliselt erinevad  $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$  väärtused, nt. vastavalt  $-40\text{‰}$  –  $-54\text{‰}$  ja  $3\text{‰}$  –  $4\text{‰}$  (Bohrmann, et al., 1998). Samas normaalmerelistes tingimustes settinud Balti basseini Siluri lubjakivide ja dolomiitide puhul esineb tüüpiline  $\delta^{13}\text{C}$  puhul väärtus  $0.3$  kuni  $-3.2\text{‰}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$  puhul  $-3.6$  kuni  $-6.7\text{‰}$  (Eensaar, et al. 2007). Triigi objektil ja referentsproovides analüüsitud karbonaatsete faaside  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-3,9$  kuni  $-5,3\text{‰}$ ) ja  $\delta^{18}\text{O}$  ( $0,3\text{‰}$  kuni  $1,19\text{‰}$ ) väärtused sarnanevad Eesti aluspõhja karbonaatsete kivimite vastavate väärtusvahemikega.

AOM protsessi tagajärjel tekkinud vaba vesiniksulfiid ( $\text{HS}^-$ ) seotakse lõpuks settes oleva rauaga püriidi koostisesse. Keskkonnatingimused nagu soolsus ja hapnikusisaldus veelises keskkonnas mõjutavad orgaanilise süsiniku ja püriitse väevli akumulierumist setetes (Wang, et al., 2015).

Triigi objekti ja referentsproovide orgaanilise süsiniku ja väevli suhte alusel (Joonis 8) on tegu normaalsete merekeskkonna setetega. Siiski proovid T23, T31, R3 indikeerivad mõningal määral anoksilist keskkonda. Proovid T32, T11, T22 aga viitavad magedaveelisele keskkonnale, mis võib olla tingitud antud Läänemere piirkonnale iseloomulikust madalast soolsusest.



Joonis 8. Tänapäevaste merede püriitse vääveli ja orgaanilise süsiniku normaalsuhe (mustaga) merelistes settes (Berner ja Raiswell, 1983). Triigi objekti vastav suhe: roheliste punktidega – T1; lillade punktidega – T2; punaste punktidega – T3; kollaste ruutudega – R (referents). Trendijoonest ülespoole jäävad anoksilise keskkonna väärtused, allapoole jäävad väärtused iseloomustavad mageveelist keskkonda.

## Kokkuvõte

Triigi objekt on Väinameres, Põhja-Saaremaa rannikust 4 km kaugusel paiknev positiivne merepõhja struktuur. Kaheksa meetri sügavusel merepinnast pudedates merelistes setetes keset siledat merepõhja paikneb 80 m läbimõõduga ümmargune alang, mille keskel on umbes 35 meetrise läbimõõduga kerge. Kerke ümber asub vagumus, mille sügavus on *ca* 0,2–0,3 m ja kuhje kõrgus umbes 0,4 m ümbritseva ala suhtes. Objekti on põhjalikumalt uuritud 2017. aastal seismoakustilisel pidevsondeerimise meetodil Kaarel Lumiste poolt, kes pakkus, et Triigi objekti puhul on tegemist merepõhja liit-gaasilehtriga e. liit-rõugearmiga (*pockmark*). Lisaks meenutab Triigi objekt morfoloogiliselt mudavulkaani.

Antud bakalaureusetöö eesmärk oli uurida Saaremaa põhjaranniku lähedal asuva nn. „Triigi objekti“ ja sellega piirnevate setete mineraloogilist ja keemilist koostist ning stabiilseid isotoope, selgitamaks võimalikke objekti tekkemehhanisme. Tulemustest kajastus, et Triigi objekti merelise kuni 0,5 m pinnasetted on mineraloogiliselt, keemiliselt ja stabiilsete isotoopide isotoop-suhetest tulenevad iseloomulikud antud piirkonna normaalsetele meresetetele. Küll aga leidis keemiliselt Triigi objektil ilminguid terrigeensete settekomponentide sissekandest ja objekti tsentris esines ilminguid anoksilisest veekeskkonnast. Objektile esines kvantitatiivselt erinevate keemiliste ja mineraloogiliste settekomponentide piirkondlik tsonaalsus, mis viitab mingisugusel ajahetkel toimunud settetingimuste muutumisele.

Keemilise ja stabiilsete isotoopide analüüsi tulemusi interpreteerides leiti, et Triigi objektile esinev orgaaniline süsinik ning objektile kõrge koguses akumulunud  $\text{FeO}_3$ , Zn, Pb, Cr on peamiselt merevetikalist päritolu.

Kuna saadud tulemused kajastasid Väinamere piirkonnale tüüpilisi meresetteid, ei ole alust arvata, et Triigi objekti puhul võiks tegu olla mudavulkaani või gaasilehtriga. Triigi objekti puhul võib tegu olla antropogeenset päritolu merepõhja struktuuriga, nt. militaarset päritolu plahvatuse tagajärjega.

## Summary

The Triigi structure is situated in the Väinameri strait, in the Baltic Sea between Estonian islands of Saaremaa and Hiiumaa. The structure is made up of a depression of ca. 80 meters in diameter with ca. 35 meters cross mound situating at center of the depression. Compared to the surrounding area the depression is about 0,4 m deep and the center mound is about 0,4 higher. The Triigi structure has previously been mapped and studied (Lumiste, 2017) – study proposed that Triigi object is likely an active composite pockmark. From morphological aspect Triigi object is fairly similar with typical submarine mud volcanoes.

The aim of this Bachelor's thesis was to analyse and describe mineralogical, chemical and stable isotope ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) composition of Triigi structure and to propose a possible formation mechanism for Triigi structure. The given study based on a mineral, chemical and stable-isotope ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) composition analysis of Triigi structure surface (>0,5 m) sediments indicates that these marine sediments are typical for Triigi object location, with some minor exceptions. First, there was evidence of introduction of terrigenous material into Triigi structure, secondly, there was some subtle evidence of occurrence of anoxic water environment. Additionally, with some mineralogical and chemical constituents there seemed to occur quantitative regional zonation between different areas of the Triigi structure, which refers to a changes in a sedimentary environment.

Interpretation of results from chemical and stable-isotope analysis lead to finding that organic carbon and higher concentrations of  $\text{FeO}_3$ , Zn, Pb, Cr from Triigi object surface sediments originates mainly from marine algae.

Results from this study indicated typical marine sediments for Väinamere area – there is no evidence to support theory that Triigi structure is a mud volcano or a seafloor pockmark. The results rather support the theory that Triigi structure is of anthropogenic origin (e.g. explosion of a military origin).

## **Tänuavaldused**

Välitööde teostamise ning proovimaterjali kogumise eest soovin tänada Sten Suuroja, Riho Mõtlepa, Argo Jõelete, Hannes Tõnissoni ja Kristjan Roonit.

Proovide tegemise ja analüüsimise eest soovin tänada Jaan Aruvälja, Holar Seppa, Peeter Somelari ja Kalle Kirsimäed.

Suur tänu juhendale Martin Liirale tubli toetuse ja kannatlikkuse eest!

## Kasutatud kirjandus

Alvi, K., Winterhalter B., 2001. Authigenic mineralization in the temporary anoxic Gotland Deep, the Baltic Sea. *Baltica*, 14: 74–83.

Arata, K., Juichiro, A., 2015. Episodic massive mud eruptions from submarine mud volcanoes examined through topographical signatures. *Geophysical Research Letters*, 42.

Berner, R. and Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulphur in sediments over Phanerozoic time: A new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 855-862.

Blazhchishinb A.I., 1982. Główne składniki chemiczne osadów dennych Morza Bałtyckiego: Geologia Morza Bałtyckiego. Wyd. Geol., Warszawa: 257–289.

Bohrmann, G., Greinert, J., Suess, E., Torres, M., 1998. Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, 26: 647-650.

Brodecka, A., Majewski, P., Bolałek, J., Kluses, Z., 2013. Geochemical and acoustic evidence for the occurrence of methane in sediments of the Polish sector of the southern Baltic Sea. *Oceanologia*, 55 (4): 951–978.

Brzezińska, A., Trzosińska, A., Żmijewska W., 1984. Trace metals in some organisms from the Southern Baltic, *Oceanologia*, 18: 79-94.

Edy, C. , Bisquay, H. , Foucher, J. P. , Opderbecke, J. , Simeoni, P. , Allais, A. G. , Beyer, A. , Jerosch, K. and Rathlau, R., 2004. Microbathymetry of Hakon Mosby Mud Volcano (HMMV). EGU General Assembly 2004, France.

Eensaar, J., Pani, T., Gaškov, M., Sepp, H., Kirsimäe, K., 2017. Stable isotope composition of hypogenic speleothem calcite in Kalana (Estonia) as a record of microbial methanotrophy and fluid evolution. *Geological Magazine*, 154: 57–67.

Hovland, M., Judd, A.G., 1988. Sea Bed Pock-Marks and Seepages, Impact on Geology. Graham and Trotman Ltd., London.

Hovland, M., Gardner, J. V., Judd, A. G., 2002. The significance of pockmarks to understanding fluid flow processes and geohazards. *Geofluids*, 2: 127-136.

Hovland, M., Judd, A., 1988. *Seabed Pockmarks and Seepages. Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*: 293. Graham and Trotman, London.

Lumiste, K., 2017. Triigi objekti uuring seisreakustiliste pidevsondeerimise meetodil. Magisritöö Tartu Ülikool.

King L. H., MacLean B., 1970. Pockmarks on the Scotian Shelf. *Geological Society of America Bulletin*, 81(10): 3141–8.

Knittel, K., Boetius, A., 2009. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process". *Annual review of microbiology*, 63: 311-34.

Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114 (Issues 3–4): 289-302.

O'Leary, M. H., 1988. Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience*, 38 (5): 328–336.

Perttilä, M. (ed.), 2003. Contaminants in the Baltic Sea sediments, Results of the 1993 ICES/HELCOM Sediment Baseline Study, Meri Report Series of the Finnish Institute of Marine Research, No. 50: 1–69.

Pipkin, W. P., Trent, D. D., Hazlett, R., Bierman, P., 2006. *Geology and the Environment*: 162-163; Pearson.

Schulz, H. (ed.), Zabel, M. (ed.), 2006. *Marine Geochemistry*. 2nd edition; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Suuroja, K., Ploom, K., Kaljuläte, K., Morgen, E., Suuroja, S., 2013. Pakri (6244) Kaardilehe Merepõhja Täiendavad Geoloogilis-Geofüüsikalised Uuringud. Aruanne. Tallinn. lk32.

Suuroja, K., Suuroja S., 2017. Triigi uurimise esialgsed tulemused. Eesti Geoloogiakeskuse toimetised, 13/1: 32–38.

Tinivella, U., Giustiniani, M., Nemeth K. (ed.), 2012. An Overview of Mud Volcanoes Associated to Gas Hydrate System. Updates in Volcanology – New Advances in Understanding Volcanic Systems.

Uścińowicz, S. (ed.), 2011. Geochemistry of Baltic Sea surface sediments. Polish Geological Institute – National Research Institute. Warsaw.

Veeteede amet n.d., Soela väina hüdrograafiline uuring, avaldamata.

Wang M., Cai F., Li Q., Liang J., Yan G. J., Dong G., Wang F., Shao H. B. and Hu G. W., 2015. Characteristics of authigenic pyrite and its sulfur isotopes influenced by methane seep at Core A, Site 79 of the middle Okinawa Trough. Science China Earth Sciences, 58: 2145–2153.

Zhamoida, V., Grigoriev, A., Ryabchuk, D., Amantov, A., Pimenov, N., Kropachev, Y., Neevin, I., Sergeev, A., Kanapatsky, T., 2014. Pockmarks of the eastern Gulf of Finland (Baltic Sea) - geology, morphology and genesis. Geophysical Research Abstracts Vol. 16.

## **Veebiviited**

Arold, K., 2017. Mudavulkaan, Wikipedia, <https://et.wikipedia.org/wiki/Mudavulkaan>

Maa-amet, 2018. Maa-ameti geoportaal, <http://geoportaal.maaamet.ee/est/>

# **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Kristjan Arold,

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

**Triigi objekti merepõhja setete kirjeldamine mineraloogiliste, keemiliste ning stabiilsete isotoop uurimismeetoditega**

mille juhendaja on Martin Liira

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2018**