

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

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

**Soome lahe põhjasetete poorivee geokeemia ja anaeroobse metaani  
oksüdeerumise potentsiaali hindamine poorivee sulfaadiprofiilidest**

Krete Roopõld

Juhendaja: Martin Liira

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

/allkiri, kuupäev/

TARTU 2023

## **Soome lahe põhjasetete poorivee geokeemia ja anaeroobse metaani oksüdeerumise potentsiaali hindamine poorivee sulfaadiprofiilidest**

Käesoleva bakalaureuse töö eesmärgiks oli uurida Soome lahe põhjasetete poorivee keemilist koostist lääne-ida suunalisel profiilil ning analüüsida anaeroobse metaani oksüdatsiooni toimumist Soome lahes. Uuringu tulemused näitasid esmakordselt, et Eesti merealadel, Soome lahe lääneosas, kus on orgaanilise muda akumulatsiooniala, toimub pinnalähedases settes (sügavus <10 cm) kiire sulfaadi reduktsioon, viidates metaani tootmisele ja AOM-i toimumisele põhjasetetes. Idapoolses Soome lahes pole orgaanilise muda esinemine läbilõikes piisavalt ulatuslik, et toita orgaanika lagunemist ja metaani tootmist pinnalähedases settes. Ühest uuringu jaamast leiti raua-mangaani konkretsioone. Selle jaama lahustunud raua vertikaalne profiil viitab raua sissevoolule sügavalt settest.

Märksõnad: Merepõhja setted, poorivesi, Läänemeri, sulfaadi reduktsioon, metaani anaeroobne oksüdatsioon

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

## **Assessment of porewater geochemistry and potential anaerobic methane oxidation in the bottom sediments of the Gulf of Finland based on porewater sulfate profiles**

This bachelor's thesis aimed to study the porewater geochemistry of Gulf of Finland marine sediments along an East-West profile and assess the potential of anaerobic oxidation of methane. The results of this study demonstrated for the first time that rapid sulfate reduction occurs near the sediment surface (at depths <10 cm) in Estonian waters in the western Gulf of Finland. This indicates methane production and anaerobic oxidation of methane in the bottom sediments. In the eastern Gulf of Finland, the occurrence of organic mud is not extensive enough to support methanogenesis in near-surface sediments. Iron-manganese concretions were found in one study area. The vertical profile of dissolved iron concentrations in this station's porewater suggests an iron inflow from deeper sediment.

Keywords: Marine sediments, porewater, Baltic Sea, sulfate reduction, anaerobic oxidation of methane

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

# Sisukord

<b>1. Sissejuhatus .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Läänemeri ja põhjasetete geokeemilised süsteemid .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Läänemeri ja Soome laht ning nende keskkonnaseisund .....</b>	<b>5</b>
2.1.1. Asend, üldine kirjeldus.....	5
2.1.2. Läänemere nõgu .....	5
2.1.3. Läänemere areng pärast viimast mandrijäätumist .....	7
2.1.4. Kvaternaari setted Läänemeres .....	8
2.1.5. Läänemere keskkonnaseisund .....	9
2.1.6. Soome laht.....	10
<b>2.2. Geokeemilised protsessid põhjasetetes .....</b>	<b>11</b>
2.2.1. Meresetted ja poorivesi .....	11
2.2.2. Orgaanilise ainese lagunemine meresetetes .....	11
2.2.3. Metaani anaeroobne oksüdatsioon (AOM) .....	16
<b>3. Materjalid ja meetodid.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Välitööd.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Laboritööd.....</b>	<b>21</b>
<b>4. Tulemused .....</b>	<b>22</b>
4.1. Setteläbilõigete kirjeldus .....	22
4.2. Poorivee keemia .....	27
<b>5. Arutelu .....</b>	<b>34</b>
5.1. Setteläbilõigete kirjelduste analüüs .....	34
5.2. Poorivee analüüs .....	35
5.3. Anaerobse metaani oksüdatsiooni (AOM-i) hindamine sulfaadiprofiilide alusel ..	38
<b>6. Kokkuvõte .....</b>	<b>47</b>
<b>Summary .....</b>	<b>49</b>
<b>Tänuavaldused .....</b>	<b>51</b>
<b>Kasutatud kirjandus.....</b>	<b>52</b>
<b>Lisad.....</b>	<b>57</b>

# 1. Sissejuhatus

Läänemeri on poolsuletud riimeveeline meri, mis on tugevalt mõjutatud inimtegevusest. See on tundlik keskkond, mille peamised keskkonnaprobleemid on hüpoksia levik ning eutrofeerumine, millega kaasneb suurendatud orgaanilise ainese akumulatsioon põhjasetetes. Orgaaniline aine hakkab settes lagunema esmalt erinevate elektronaktseptorite toel. Nende ammendumisel hakatakse settes tootma metaani. Metaan on tugev kasvuhoonegaas, mille emissioonid panustavad kliima soojenemisse. Kliimamuutused võivad omakorda suurendada metaani emissioone erinevates keskkondades, mille tõttu on oluline mõista metaanivoolude mehhanisme ka Läänemeres.

Anaeroobne metaani oksüdeerumine (AOM) sulfaadi poolt on üks peamisi mehhanisme, mis takistab metaanivoolu setetest veesambasse. Kirjeldatud protsess on võimalik tuvastada põhjasetete poorivee analüüsimisel. AOM-i toimumist saab hinnata poorivee vertikaalsest sulfaadiprofiilist.

Eesti merealadel ei ole põhjasetete poorivett varasemalt uuritud. Käesoleva bakalaureuse töö eesmärk on uurida põhjasetete poorivee keemilist koostist Soome lahes lääne-ida suunalisel profiilil, koostada poorivee vertikaalsed geokeemilised profiilid ning analüüsida anaeroobse metaani oksüdatsiooni toimumist sulfaadiprofiilide alusel. Lisaks koostatakse veesisalduse profiilid ning orgaanilise süsiniku sisalduse profiilid tahkest faasist. Uuringus lähtutakse hüpoteesist, et merepõhja setete poorivee analüüsi abil on võimalik hinnata metaani teket ja selle oksüdatsiooni efektiivsust.

## **2. Läänemeri ja põhjasetete geokeemilised süsteemid**

### **2.1. Läänemeri ja Soome laht ning nende keskkonnaseisund**

#### **2.1.1. Asend, üldine kirjeldus**

Läänemeri on Põhja-Euroopas asuv riimveeline kontinentaalne meri, mille pindala on 386 000 km<sup>2</sup> (Tuuling, 2011, p. 5). Läänemeri asub vahemikus 53°–66° põhjalaiust ning 10°–30° idapikkust (Rosentau et al., 2017, p. 103). Läänemere sügavus on tugevalt varieeruv. Keskmine sügavus on 54 meetrit, kuid Gotlandist põhjas asuvas Landsorti süvikus ulatub see 459 meetrini, mis on ühtlasi Läänemere sügavaim punkt (HELCOM, n.d.). Läänemeri on ühendatud Taani väinade kaudu Põhjamerega, mille soolsus on 35%. Läänemere pinnavee soolsus muutub järkjärguliselt Taani väinadest kaugenedes väiksemaks. Taani väinades on soolsus umbes 8–10% ning Läänemere keskosas 6–8%. Botnia ning Soome lahe kaugmistes osades on põhimõtteliselt tegu juba mageveega. Läänemere madalat soolsust põhjustavad peamiselt kolm tegurit: kitsas ühendus ookeaniga läbi Taani väinade, rohkete jõgede sissevool ning kliimast tulenev kõrge sademete hulk ja madal aurumine. Läänemere suurim soolsus asub süvavees. Halokliinist sügavamal võib soolsus ulatuda 15–20%-ni. Halokliin on suure soolsusgradiendiga veekiht veesambas, kus soolsus muutub hüppeliselt. Läänemere põhjaosas on halokliin 50 meetri sügavusel ning lõunaosas asub see 70 meetri sügavusel. (Tuuling, 2011, p. 7) Termokliin, mis on kõrge temperatuurigradiendiga kiht veesambas, asub Läänemeres ligikaudu 30 m sügavusel (Björck, 1995, p. 20).

#### **2.1.2. Läänemere nõgu**

Kuigi praeguse Läänemere areng algas viimase mandrijää taandumisega umbes 14 000 aastat tagasi, on Läänemere nõgu sellest oluliselt vanem. Nõo reljeefi on mõjutanud nii tektoonilised, kulutuslikud kui glatsioisostaatilised protsessid. (Tuuling, 2011, p. 9). Läänemeri katab nii Fennoskandia kilbi peamiselt Proterosoikumi kristalseid kivimeid kui Ida-Euroopa platvormi settekivimeid (Rosentau et al., 2017, p. 107). Viimaste hulka kuuluvad savikivimid, liivakivid, aleuroliidid, lubjakivimid, dolokivimid ja evaporiidid. Need kivimid kujunesid Ediacarast kuni Kriidi ajastuni madalmerede ja laguunide setetest, jõe-, delta- ja järvesetetest ning muudest kontinentaalse päritoluga setetest. (Tuuling, 2011,

pp. 18–19) Läänemere edelaosa asub aga Paleosoikumi Lääne-Euroopa platvormil, mis on Ida-Euroopa platvormist eraldatud tektooniliselt Teisseyre-Tornquisti tsooni kaudu (Rosentau et al., 2017, p. 107). Geoloogilises ajas kõikus merevee tase Läänemere piirkonnas pidevalt ning merekeskkonnad vaheldusid maismaaliste keskkondadega. Läänemere piirkonna põhjapoolne osa oli alates Devonist peamiselt maismaa ning allus tugevale kulutusele üle 400 miljoni aasta. Selle tulemusena reljeef tasandus. (Tuuling, 2011, p. 20)

Kainosoikumi alguses suurenes pinnaerosioon tänu Atlandi ookeani avanemise tulemusena alanud kontinendi tektoonilisele tõusule. Tugevnenud erosioon võimaldas sügavate kanjonorgude tekke, mida loetakse Läänemere nõo kujunemise alguseks. (Tuuling, 2011, pp. 20–21) Suurimaks kulutavaks jõeks loetakse Eridanose jõge, mis tõenäoliselt jooksis läbi Botnia lahe Taani väinadeni. Üheks Eridanose lisajõeks oli nn. Ürg-Neeva, mis voolas läbi praeguse Soome lahe ning kulutas ulatusliku Balti klindi, mis kulgeb Kirde-Eesti rannikult Ölandini. Ka Saaremaast Gotlandini ulatava Siluri klindi kulutas üks Eridanose lisajõgedest. (Tuuling, 2011, pp. 22–31) Lisaks aluskivimi astangutele leidub sellest ürgsest jõgede süsteemist tõendeid Kainosoikumi vanuste deltatsetete näol Põhja-Poolas, Põhja-Saksamaal ning Põhjameres. Settekomplekside vanusteks on vastavalt 25 Ma, 15 Ma ja 12-1,0 Ma. See viitab setete transpordile idast läände ja järkjärguliselt lääne suunas edasi liikuvale deltale Miotseenis. (Tuuling, 2011, pp. 21–22)

Kvaternaari jäätumiste tulemusena on Läänemere alapid viimase 3–2,5 miljoni aasta jooksul kulutatud mandriliustike poolt. Liustikukeeled liikusid eelistatult juba olemasolevates orgudes, kulutades ning süvendades neid veelgi. Võttes ka arvesse liustiku peamiselt lõuna-suunalist liikumist Läänemere aladel, liikusid liustikukeeled just põhja-lõunasuunalistes orgudes. (Tuuling, 2011, pp. 31–33) Lisaks orgude süvendamisele jätsid liustikud maha ka rohkelt glatsiaalseid setteid ning reljeefivorme, näiteks vööri, otsamoreene, moreentasandikke, oose ja deltasid (Winterhalter et al., 1981, p. 54).

Mandrijää taandumine ja kadumine põhjustas glatsioisostaatilise tõusu. Viimasel, Weichseli jäätumisel oli mandrijää kõige paksem Botnia lahe lääneosas ning mandrijää paksus vähenes sealt radiaalselt. Seetõttu oli ka Botnia lahe piirkonnas maakoore enam alanenud. (Tuuling, 2011, pp. 34–38) Jääaja lõppedes algas glatsioisostaatiline tõus, mis kestab tänaseni, maksimaalselt ca. 1 cm/a Botnia lahe lääneosas (Poutanen, n.d.). Kuna Läänemere põhjaosa

tõuseb enim, on Holotseeni jooksul Läänemere oru veemass nihkunud lõuna suunas (Tuuling, 2011, pp. 34–38).

### **2.1.3. Läänemere areng pärast viimast mandrijäätumist**

Tänase Läänemere areng algas viimase Skandinaavia mandrijää sulamisega umbes 16 000 aastat tagasi, kui mandrijää piir oli jõudnud Läänemere lõunaaladeni. Läänemere põhjaaladeni jõudis see piir umbes 10 500 aastat tagasi. (Rosentau et al., 2017, p.111) Läänemeri on läbinud mitmeid arenguetappe, mille eristamise aluseks on vahelduvad järvelised ja merelised keskkonnad (Rosentau et al., 2017, p.115).

Esimeseks Läänemere staadiumiks loetakse Balti jääpaisjärve 16 000–11 700 aastat tagasi (Rosentau et al., 2017, p.115). See mageveekogu kujunes taanduva liustiku ees ning toitus selle sulaveest (Björck, 1995, p. 21). Kuni 12 000 aastat tagasi jooksis järve väljavoolujõgi ookeani läbi Öresundi piirkonna Rootsi ja Taani vahel ning veetase järves oli võrdne maailmamere tasemega (Björck, 1995, p. 21; Rosentau et al., 2017, p. 116). Tänu glatsioisostaatilisele maapinna tõusule väljavool Öresundist katkes ning Läänemere veetase hakkas kerkima meretasemest kõrgemale (Björck, 1995, p. 22). Balti jääpaisjärve staadiumi lõpuks loetakse Billingeni katastroofi. Taanduv liustik vabastas Lõuna-Rootsis asuva Billingeni piirkonna. Madala reljeefi tõttu kujunes sealt intensiivne väljavool ookeani. Billingeni katastroofi jooksul langes veetase Balti jääpaisjärves mõne aastaga ligi 25 meetrit. (Tuuling, 2011, p. 42)

Joldiamere staadiumil, mis leidis aset 11 700–10 700 aastat tagasi, oli Läänemeri ühendatud ookeaniga läbi väinade Lõuna-Rootsis ja Taanis (Rosentau et al., 2017, p. 117). Tänu globaalsele soojenemisele ja liustike sulamisele tõusis maailmamere tase 10–12 m mõjutades seega ka Joldiamere veetaset. Jätkuv glatsioisostaatiline tõus põhjustas aga ookeaniga ühenduses olevate väinade kitsenemise ja madaldumise, mis lõppes ookeaniühenduse katkemise ning seega ka Joldiamere staadiumi lõpuga. (Tuuling, 2011, p. 43)

Soolase ookeanivee sissevoolu katkemisel algas magedaveelise Antsülusjärve staadium, mis kestis 10 700-st kuni 9 800 aastani tagasi (Rosentau et al., 2017, p. 117). Antsülusjärve staadiumi esimesel poolel oli veetase mõjutatud mandriliustiku sulavee jätkuvast sissevoolust ning kallutatud isostaatilisest maatõusust. Järve lõunakallastel toimus

intensiivne transgressioon, sest sulavee sissevool ületas oluliselt isostaatilise tõusu. Antsülusjärve põhjakaldad kogesid aga regressiooni, sest seal oli isostaatilise maatõusu efekt veel oluliselt tugevam. (Tuuling, 2011, pp. 43–44) Sellise kallutatud isostaatilise tõusu tagajärjel kujunes umbes 9 200 aastat tagasi järve lõunapiirkonnas väljavool ookeani, mille tulemusel veetase võrdsustus maailmamere tasemega (Björck, 1995. pp.32–35; Rosentau et al., 2017, p. 117).

9 800 aastat tagasi algas soolase vee sissevool Läänemerre. See sündmus markeerib Litoriinamere staadiumi algust. (Rosentau et al., 2017, p. 117) Esimesed 3000 aastat Litoriinamere algusest maailmamere veetase tõusis Põhja-Ameerika ja Antarktika liustike sulamise tagajärjel (Tuuling, 2011, p.44). Sellel perioodil oli soolase vee sissevool Läänemerre suur ning sellest kujunes riimveeline, suurenenud primaarse produktsiooniga veekogu (Rosentau et al., 2017, p. 117). Umbes 5000-6000 aastat tagasi veetaseme tõus peatus, tuues kaasa vähenenud soolase vee sissevoolu Taani väinade kaudu ning Läänemere soolsus hakkas selle tõttu vähenema (Tuuling, 2011, p. 44). Tänapäevane Läänemere staadium on Limneameri, mis algas 4 500 aastat tagasi ning eristatakse Litoriinamerest vähenenud soolsuse ja settelise koostise muutuse järgi (Rosentau et al., 2017, p. 118).

#### **2.1.4. Kvaternaari setted Läänemeres**

Kvaternaaris mõjutasid Läänemere ala mitmed jäätumised, mille tulemusena kaeti Läänemere nõgu Pleistotseenis glatsiaalsete, glatsiofluviaalsete ja glatsiolakustriliste setetega. Pärast viimast jääaega kujunes Läänemerest ulatuslik settebassein. Holotseenis settisid lakustrilised ja merelised setted. Pleistotseeni lõpu ja holotseeni setted on peamiselt savid ja aleuriidid ning need jagunevad kolme litostratigraafilisse üksusesse: pruun Balti savi, hall Balti savi ning oliiv-hall Balti muda. Esimene neist kujunes Balti jääpaisjärve glatsiolakustrilistes tingimustes ning sellesse üksusesse kuuluvad viirsavid, lamineeritud või massiivsed savid. Suurimad pruuni savi paksused ulatuvad 10 meetrini ning paiknevad Läänemere lõunaosas, kust Balti jääpaisjärv kujunema hakkas. Hall Balti savi pärineb Joldiamere ja Antsülusjärve staadiumitest, kui valitsesid järvelised ja riimveelised tingimused. Selle kihi paksus ulatub 5–8 meetrini. Balti muda kujunes Litoriinamere ja Limneamere staadiumitel merelises ja riimveelises keskkonnas. Muda paksus võib üldiselt ulatuda 4–5 meetrini. Tänapäevane keskmine muda akumulatsiooni kiirus Läänemeres on 0,5–2 mm aastas. Läänemere setteläbilõikes võib leiduda ka liiva ja kruusa. Need on kujunenud

settebasseini nõlvadel ning rannikulähedastel aladel. Eriti levinud on liiv ja kruus Kesk- ja Hilis-Holotseenis. (Rosentau et al., 2017, pp. 109–110)

### **2.1.5. Läänemere keskkonnaseisund**

Läänemere keskkonnaseisundit loetakse üheks halvimaks maailmas (Finnish Meteorological Institute, 2022). Halva keskkonnaseisundi looduslikuks eelduseks on aeglane veevahetus – kogu vee vahetamiseks kulub 25–40 aastat. Lisaks on Läänemere riimveeline keskkond ja ökosüsteem väga tundlikud igasuguste antropogeensete muutuste suhtes. (Dobrzycka-Kraheil & Bogalecka, 2022) Läänemere valgala on 1,7 miljonit km<sup>2</sup> ning sellesse jäävad suured põllumajanduspiirkonnad ning ulatuslikud metsad, sood ja järved. Valgalal elab üle 85 miljoni inimese. Läänemeri on ka üks tihedama laevaliiklusega meresid. (HELCOM, n.d.) Suure ümbritseva populatsiooni ja majandustegevuse tagajärjel jõuab Läänemerre suurel hulgal tööstuslikke, põllumajanduslikke ja munitsipaalsete jäätmeid. Nende hulka kuuluvad näiteks väetised, mikroprügi, raskmetallid, klooritud süsivesinikud, pestitsiidid ja farmaatsiatooted. (Dobrzycka-Kraheil & Bogalecka, 2022)

Inimeste intensiivse tegevuse tõttu Läänemeres ja selle valgalal kannatab Läänemeri ulatusliku eutrofeerumise all. Liigne lämmastiku ja fosfori sissevool põhjustab suurenenud primaarproduksiooni. Selle tulemuseks on vee hägustumine ja hapnikutaseme langus, mis mõjutavad ökosüsteemi liigilist koosseisu ning toiduahelaid. Toitainete allikaks on näiteks põllumajanduslikud alad ja veepuhastusjaamad. Lämmastiku sissevool toimub ka läbi atmosfääri, kuhu see kuhjub peamiselt põletamisprotsessides energia ja transpordi sektorites. Toitainete sissevool suurenes peamiselt 1950ndatest kuni 1980ndate teise pooleni. Alates 1980ndatest on tänu poliitilistele püüdlustele lämmastiku ja fosfori sissevoolu tasemed alanenud. Kliima soojenemine eeldatavasti aga võimendab eutrofikatsiooni, tehes oluliseks edasise tegevuse toitainete sissevoolu vähendamiseks. (HELCOM, 2018)

Läänemere sügavamates osades levib hüpoksia (Hansson & Viktorsson, 2021). Hüpoksiline on keskkond, kus on hapniku (O<sub>2</sub>) sisaldus alla 2 mg/l (Conley et al., 2009). Hüpoksia on küll ajalooliselt looduslik seisund, mille põhjustajaks on topograafiast tulenev aeglane veevahetus ookeaniga, kuid antropogeenne tegevus ja eutrofikatsioon on selle ulatust suurendanud. Suure jõgede sissevoolu tulemusel toimub Taani väinade kaudu peamiselt magedama vee väljavool. Soolase ja hapnikurikka ookeanivee sissevoolu sündmused on harvad ning vajavad kindlaid veetaseme, tuule- ja ilmastikutingimusi. (Hansson &

Viktorsson, 2021) Soolase ja mageda riimvee tiheduste erinevuse tõttu on Läänemeri permanentselt kihistunud. Ülemine riimveeline kiht on soolsusega 7–8 g/kg ja alumine soolsusega 11–13 g/kg. Kihte eraldab range halokliin, mis jääb enamasti 60–80 m sügavusele. (Conley et al., 2009) Ülemist kihti segatakse pidevalt atmosfääriga ning seetõttu on see üldiselt hapnikuga hästi varustatud. Põhjakihit aga ei ole mõjutatud pinnakihtide segamisest. Orgaanika lagundamine süvavees tarbib vees olevat hapnikku. (Hansson & Viktorsson, 2021) Kui füüsiliste protsesside kaudu (veemasse segunemine) lisanduv hapniku hulk on madalam kui bioloogiliselt tarbitav hapniku hulk, hapnikutase alaneb ning loob lõpuks hüpoksilised tingimused (Conley et al., 2009). Ekstreemsemates olukordades võib merepõhjas kujuneda isegi anoksia (lahustunud O<sub>2</sub> sisaldus on 0). 2021. aasta sügisel kannatas süvavee hüpoksia all 31% Läänemerest ning anoksia all 20%. (Hansson & Viktorsson, 2021) Viimase sajandi jooksul on hüpoksilised alad laienenud kümnekordselt (Conley et al., 2009). Madal hapnikusisaldus ja hüpoksia on üha suurenev probleem, sest suured soolase vee sissevoolu sündmused toimuvad aina harvemini ning eutrofeerumine toob kaasa suurema orgaanilise materjali sissekande. (Hansson & Viktorsson, 2021)

#### **2.1.6. Soome laht**

Soome laht asub Läänemere kirdeosas. See on lääne-ida suunaliselt välja venitatud ning keskmise sügavusega 37 m (Soomere et al., 2009). Soome lahe idaosa on väga madal, keskosa on umbes 60 m. Lõunakallas on järsk ning põhjakallas pigem lauge. Soolase vee sissevool läänest ja suur mageda vee sissevool peamiselt idas asuvatest jõgedest loovad lääne-ida suunalise soolsuse gradiendi. (Alenius et al., 1998) Soome lahe idaosas asuv Neeva jõgi on Läänemere suurim mageda vee sissevooluallikas ning selle suudmealal on pinnavee soolsus nullilähedane. Soome lahe läänepoolses osas on pinnavee soolsus ligi 7‰. Põhjalähedase merevee soolsuse lääne-ida suunaline gradient tuleneb peamiselt topograafiast. Suurim põhjavee soolsus on Soome lahe lääneosas, kus on ka sügavused suurimad ning esineb permanentne halokliin. Tüüpiliselt ulatub halokliinist allpool soolsus 8–9‰-ni. (Alenius et al., 1998).

Soome lahe mahutavus on 1103 km<sup>3</sup>, mis on 5% kogu Läänemere ruumalast. Soome lahe valgala on aga 20% kogu Läänemere valgala. See tähendab, et maismaa mõju veekeskkonnale on suur ning Soome laht on reostuse suhtes väga tundlik. (Alenius et al., 1998) Lisaks on reostuse ja toitainete sissevool Soome lahte suur ning seega on ka eutrofikatsioon ulatuslik (HELCOM, 2018). Sügavamatel aladel lääneosas esineb ka

hüpoksia. Kuigi üldiselt võiks arvata, et soolase ookeanivee sissevoolu sündmused vähendavad hüpoksiat Läänemeres, tuues sisse hapnikurikast vett, siis Soome lahes on olukord vastupidine. Soome lahes asub halokliin põhja lähedal ning kui toimub soolase süvavee vee juurdevool, halokliin tugevneb. Kuna primaarproduksioon on suur ja halokliini alla jääva vee ruumala väike, kulutatakse hapnik kiiresti hüpoksia tasemeni. Stagnatsiooniperioodil, kui soolase vee sissevool puudub, on stratifikatsioon nõrgem ning see toob kaasa hüpoksia vähenemise. (Conley et al., 2009)

## **2.2. Geokeemilised protsessid põhjasetetes**

### **2.2.1. Meresetted ja poorivesi**

Merepõhja setted on osakeste kogu, mis on settinud merede või ookeani põhja (Schulz & Zabel, 2006, p. 28). Merepõhja setted võib päritolu järgi jagada nelja gruppi: terrigeensed, biogeensed, hüdrogeensed ja kosmogeensed setted. Terrigeensed setted pärinevad maismaalt ning satuvad meredesse kivifragmentidena. Biogeensed setted on toodetud organismide poolt ning hüdrogeensed setted sadenevad välja otse mere- või ookeaniveest. Kosmogeensed setted pärinevad avakosmosest ning nende olulisus on meresetete koostises väga väike. (Schulz & Zabel, 2006, p. 1)

Oluline osa merepõhja setetest on tahke faasi vahele jääv pooriruumi täitev poorivesi ja gaas (Schulz & Zabel, 2006, p. 28). Poorivee koostis sõltub seda katva merevee koostisest ja lahustunud gaasidest, meresetete läbilaskvusest, ning tahke faasi keemilisest koostisest. Poorivesi on keskkonnaks keemilistele reaktsioonidele, mis omakorda mõjutavad poorivee keemilist koostist. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 75–76) Järgnev peatükk keskendub ühele olulisemale poorivesis toimuvale protsessile: orgaanilise ainese lagundamine mikroorganismide toel.

### **2.2.2. Orgaanilise ainese lagunemine meresetetes**

Olulisemad geokeemilised protsessid põhjasetetes on seotud orgaanika lagundamisega. Keemiliselt koosneb orgaaniline aines valdavalt orgaanilisest süsinikust, hapnikust, vesinikust, fosforist ja lämmastikust. Suurem osa orgaanilisest ainesest tekib veesamba eufootilises ehk hästi valgustatud tsoonis vetikate jm fütoplanktoni fotosünteesi käigus.

(Middelburg et al., 1993; Schulz & Zabel, 2006, p. 88) Vähesel määral kantakse orgaanilist ainet meredesse ka maismaalt jõgede jm kaudu (Schulz & Zabel, 2006, p. 133). Kuna orgaaniline süsinik on redutseeritud olekus, vabaneb selle oksüdeerumisel energiat, mida mereelustik oma elutegevuseks kasutab (Middelburg et al., 1993). Suurem osa orgaanilisest ainesest lagundatakse juba veesambas süsihappegaasiks ja toitaineteks ning ainult väike osa jõuab mere põhja (Schulz & Zabel, 2006, pp. 88, 128, 272). Ka mere põhja jõudnud organikast ainult väike osa säilib settekeskkonnas, sest enamus tarbitakse merepõhjas erinevate bioloogiliste, geokeemiliste ja biogeokeemiliste protsesside käigus. (Schulz & Zabel, 2006, p. 88)

Põhjaseteteni jõudnud orgaanilist ainet hakatakse seal elavate mikroorganismide poolt lagundama redoksreaktsioonide käigus. Need reaktsioonid toimuvad poorivee keskkonnas ning elektronaktseptoritena (oksüdeerijatena) kasutatakse poorivees leiduvaid keemilisi ühendeid. Energeetiliselt efektiivsemad protsessid toimuvad esimesena settepiiri lähedal. Kuna vastavat elektronaktseptorit kasutatakse aktiivselt, siis selle sisaldus sügavuse suurenedes ammendub. Seejärel hakatakse kasutama järgmist elektronaktseptorit, kuni ka see pooriveest otsa saab. Nii kujunevad merepõhjasetete poorivees erinevad redokstsoonid ning tsoonide energeetiline efektiivsus väheneb sügavuse suunas (joonis 1). Vastavad peamised oksüdeerijad sügavuse suunas on lahustunud hapnik ( $O_2$ ), mangaanoksiidid ( $MnO_2$ ), nitraat ( $NO_3^-$ ), rauaoksiidid ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) ja sulfaat ( $SO_4^{2-}$ ). Reeglina ei jää sulfaadi ammendumisel poorivette enam oksüdeerijaid ning algab orgaanilise ainese anoksiline lagunemine, mille üheks saaduseks on tugev kasvuhoonegaas metaan ( $CH_4$ ). (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

<b>Oksüdatsioon lahustunud hapniku poolt</b> $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2 \rightarrow$ $106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ HNO}_3 + 122 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	(1)	-3190 kJ/mol
<b>Oksüdatsioon mangaani oksiidide poolt</b> $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2 + 472 \text{ H}^+ \rightarrow$ $236 \text{ Mn}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 8 \text{ N}_2 + 366 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	(2)	-3090 kJ/mol
<b>Oksüdatsioon nitraadi poolt</b> $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 84.8 \text{ HNO}_3 \rightarrow$ $106 \text{ CO}_2 + 42.4 \text{ N}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 148.4 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	(3)	-2750 kJ/mol
<b>Oksüdatsioon raudoksiidide poolt</b> $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 212 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 848 \text{ H}^+ \rightarrow$ $424 \text{ Fe}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 530 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	(4)	-1410 kJ/mol
<b>Oksüdatsioon sulfaadi poolt</b> $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 53 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow$ $106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 53 \text{ S}^{2-} + 106 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	(5)	-380 kJ/mol
<b>Metaani tootmine</b> $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) \rightarrow$	(6)	-350 kJ/mol

**Joonis 1.** Orgaanilise ainese lagundamistsoonid, vastavad reaktsioonid ja Gibbsi vabaenergia väärtused (Schulz & Zabel, 2006, p. 89)

Järgnevalt seletatakse lahti igas redokstsoonis toimuvad reaktsioonid.

### 1. Lahustunud hapnik ( $\text{O}_2$ )

Kõige ülemises settekihis on elektronaktseptoriks lahustunud hapnik. Põhjalähedases vees olev lahustunud hapnik jõuab meresetete ülemisse kihti läbi molekulaarse difusiooni ning bioturbatsiooni. Hapnik on eelistatuim elektronaktseptor, sest selle redutseerumine on orgaanika lagundamiseks kõrgeima energeetilise kasuteguriga reaktsioon, mille käigus vabaneb 3190 kJ/mol. Selle reaktsiooni tulemusena lagundatakse orgaaniline aines süsihappegaasiks, nitraatideks ja fosfaatideks. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

### 2. Mn-oksiidid ( $\text{MnO}_2$ )

Energeetilise aktiivsuse poolest järgmises tsoonis oksüdeeritakse orgaanilist ainet mangaani oksiidide poolt. Selle reaktsiooni käigus tekib energiat 3090 kJ/mol. Mangaani oksiidid asuvad settekeskkonna tahkes faasis. Selle reaktsiooni saadusteks on süsihappegaas, fosfaat, lämmastik ja lahustunud mangaan-ioonid. Mangaan-ioonid transporditakse

difusiooni või bioturbatsiooni läbi oksilisse tsooni, kus see jällegi oksüdeerub ja sadeneb. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

### 3. Nitraat ( $\text{NO}_3^-$ )

Järgmises tsoonis kasutatakse elektronaktseptoritena pooriveses leiduvaid nitraat-anioone, mis on oksilises tsoonis toimunud lagunemise üks saadustest. Nitraaditsoonis toimuva reaktsiooni tulemusteks on süsihappegaas, fosfaat, lämmastik ja ammoonium ning selle käigus vabaneb energiat 2750 kJ/mol. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

### 4. Fe-oksiidid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ja $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Järgmises tsoonis on elektronaktseptoriteks rauaoksiidid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Siin on energeetiline kasutegur juba oluliselt väiksem, kui eelmistes tsoonides ning toodetav energia on 1410 kJ/mol. Selles tsoonis toimuva reaktsiooni saadusteks on süsihappegaas, fosfaat, ammoonium ning lahustunud raua-ioonid. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

### 5. Sulfaat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Selles tsoonis kuulub elektronaktseptori roll lahustunud sulfaadi anioonile. Sulfaat on tüüpiline merevees esinev anioon ning seetõttu leidub seda ka pooriveses. Orgaanilise ainese lagundamise saadusteks selles tsoonis on süsihappegaas, fosfaat, ammoonium ja sulfiidid. Reaktsiooni käigus vabaneb energiat ainult 380 kJ/mol. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

### 6. Anaeroobne lagunemine

Kui kõik elektronaktseptorid on ammendunud, algab mikroorganismide toel orgaanika anaeroobne lagundamine, kus energiat vabaneb 350 kJ/mol. Selle tulemuseks on lisaks süsihappegaasile, fosfaadile ja ammooniumile metaan. Tiheduste erinevuse tõttu hakkab tekkinud gaasiline metaan liikuma settes ülespoole, kus seda hakatakse sulfaatide toel lagundama. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 89–90)

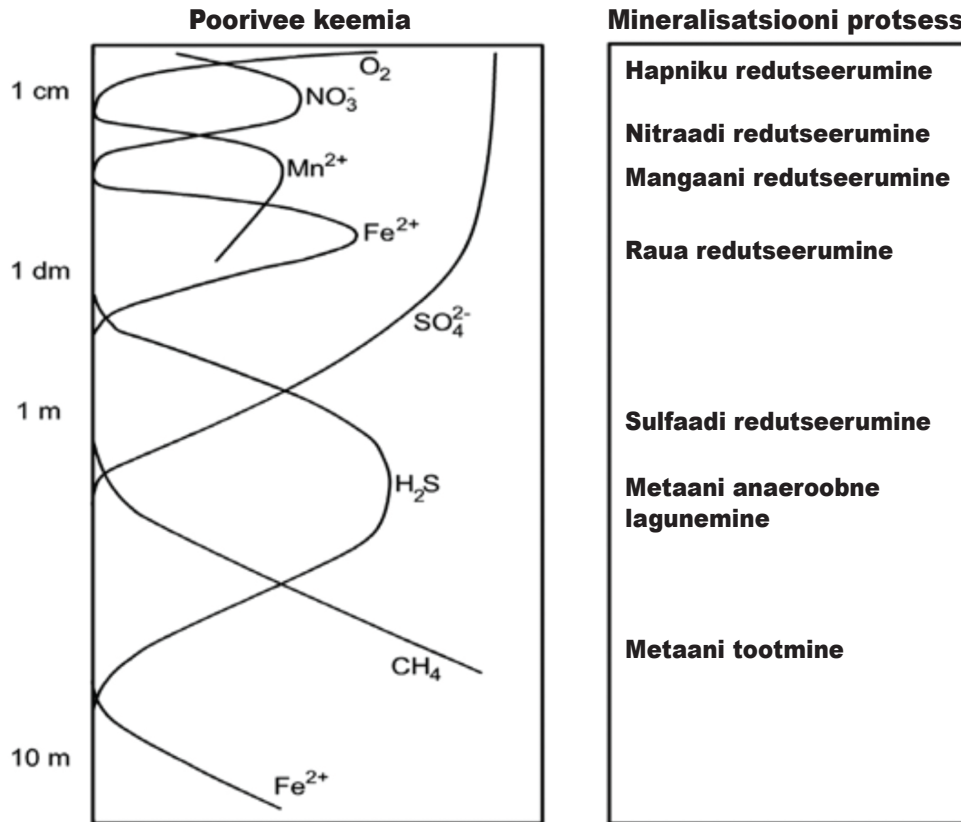
Kõikides tsoonides on üheks saaduseks süsihappegaas. Süsihappegaas lahustub vees ning reageerib veega. Selle reaktsiooni tulemuseks on vees lahustuv süsihape ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), mis jaguneb vesinikioonideks, bikarbonaadiks ( $\text{HCO}_3^-$ ) ja karbonaatiooniks ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Kui vees leidub kaltsiumit, võib see reageerida karbonaatioonidega, mille tulemusel sadeneb tahke  $\text{CaCO}_3$ . (Mitchell et al., 2009)

Kirjeldatud 6 tsooni on eristatud termodünaamika järgi. Reaalsuses ammenduvad esimesed neli elektronaktseptorit kiiresti. Seetõttu on nende reaktsioonide sügavuseline ulatus väike. Oksilise tsooni paksus sõltub tugevalt hapniku transpordist põhjalähedasest veest settesse. Kui põhjalähedane vesi on hapnikuvaene, on ka sette oksiline tsoon õhuke, jäädes mõne mm-i kuni mõne cm-i vahele. (Schulz & Zabel, 2006, p. 273) Mn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ja Fe redutseerimise tsoonid on samuti reeglina õhukesed, sest vastavad reaktsioonid on piiratud elektronaktseptorite madala kättesaadavuse tõttu (Schulz & Zabel, 2006, p. 273).

Kuna sulfaadi kontsentratsioon merevees ja seega ka poorivees on kõrge, on sulfaadi redutseerimise tsoon enamasti oluliselt paksem, kui eelnevad tsoonid. Sulfaat on pärast kloriidi kontsentratsioonilt teine anioon merevees. Ookeanis on sulfaadi kontsentratsioon 25 mM või 2,71 g/kg. (Schulz & Zabel, 2006, p. 271) Riimveelises Läänemeres jäävad sulfaadi sisaldused 8-16 mM juurde Taani väinades ning selle sisaldus üldiselt väheneb põhja ja ida suunas. Soome lahe idapoolsemas otsas jäävad sulfaadi sisaldused juba oluliselt madalamale tasemele (~3 mM). (Alenius et al., 1998)

Sulfaadi redutseerimise tsooni ulatus on ka tugevalt mõjutatud orgaanilise ainese settimise kiirusest ja massist. (Schulz & Zabel, 2006, p. 273) Sulfaadi redutseerumine domineerib eriti suure primaarproduktiooniga ja/või hapnikuvaestes meredes (Schulz & Zabel, 2006, p. 275).

Anaeroobne lagunemine sõltub sarnaselt sulfaadi redutseerumisega orgaanilise ainese settimise kiirusest. Kuna madalmeredes settib orgaanilist ainet rohkem, on nende tsoonide panus orgaanika lagundamisesse ka suurem. On oluline mainida, et tsoonide tegelikud sügavused ja nende efektiivsused orgaanika lagundamisel on väga varieeruvad, sõltudes tugevalt mere või ookeani sügavusest, primaarproduktioonist, veemasside ringlusest jms. (Schulz & Zabel, 2006, p. 276–277).



**Joonis 2:** Geokeemilised tsoonid kvaasi-logaritmilisel skaalal. Tõelised sügavused on laialt varieeruvad ning üldiselt suurenevad liikudes madalmerest süvamereni. (Schulz & Zabel, 2006 p. 272)

### 2.2.3. Metaani anaeroobne oksüdatsioon (AOM)

Sulfaatide ammendumisega meresetete pooriveest on kõik hapnikukandjad otsas ning algab orgaanilise ainese lagundamine anaeroobselt. Selle protsessi tulemuseks on metaan. Metaan on keemiliselt stabiilne ühend, mille lagundamiseks  $CO_2$ -ks on vaja mikrobioloogilisi katalüsaatoreid ehk et metaani lagunemine toimub mikroorganismide toel. (Schulz & Zabel, 2006, p. 279) Meresetetes toimub peamiselt metaani anaeroobne oksüdatsioon (AOM – *anaerobic oxydation of methane*).

Metaani tsoonis toodetud metaan liigub settes ülespoole. Jõudes sulfaadi tsooni alumisse ossa, hakkab metaan oksüdeeruma sulfaadi kui elektronaktseptori toel. Seda tsooni, mille alumiseks piiriks on sulfaadi ammendumine ning ülemiseks piiriks metaani täielik oksüdatsioon (metaani ammendumine), nimetatakse sulfaadi-metaani ülemineku tsooniks

(SMT – *sulfate-methane transition*). (Schulz & Zabel, 2006, p. 279) Metaani anaeroobset lagunemist sulfaadi toel iseloomustab järgnev valem:



(Schulz & Zabel, 2006, p. 279)

Nagu ka orgaanika lagunemise tsoonide puhul, SMT tsooni paksus varieerub, sõltudes settetüübist, veesügavusest, orgaanika sissevoolust jm (Schulz & Zabel, 2006, p. 280). On leitud piirkondi kus, sulfaadi-metaani ülemineku tsoonis panustab AOM üksi kogu sulfaadi redutseerimisse ning orgaanilist ainet seal enam ei lagundata (Niewöhner et al., 1998).

AOM on globaalselt oluline protsess, mis metaani lagundamisega hoiab ära suure osa metaani juurdevoolust merepõhja setetest veesambasse (Niewöhner et al., 1998). Ookeani äärealadel jõuab keskmiselt 5% orgaanilisest ainesest tsooni, kus see lagundatakse metaaniks (Schulz & Zabel, 2006, p. 283). Sellistes piirkondades toimub AOM ainult sulfaaditsooni alumises osas kuni metaani ammendumiseni. Piirkondades, kus toimub erakordselt suur metaani toomine, võib kogu sulfaadi tsooni ainsaks süsiniku allikaks olla metaan ning metaan võib liikuda ka ülemistesse redokstsoonidesse. Kui ka seal kogu metaani ära ei lagundata, liigub metaan settekeskkonnast edasi veesambasse. (Boetius & Suess, 2004; Schulz & Zabel, 2006, p. 283)

Metaan salvestab soojust atmosfääri 25 korda tõhusamalt kui CO<sub>2</sub>, mis tähendab, et see on 25 korda tõhusam kasvuhoonegaas võrreldes CO<sub>2</sub>-ga (IPCC, 2007). Metaani kontsentratsioon atmosfääris on alates tööstusrevolutsioonist rohkem kui kahekordistunud ning 2023. aasta jaanuariks oli selleks 1922 ppb (NOAA, n.d.). Globaalne metaani emissioon on umbes 500–600 Tg aastas (Reay et al., 2018). Metaani allikaid jagatakse looduslikeks ning antropogeenseteks. Looduslike allikate alla kuuluvad näiteks liigniisked alad, järved ning teatud geoloogilised protsessid, kusjuures domineerivad liigniiskete alade emissioonid (177–284 Tg aastas). Antropogeensed emissioonid tulevad peamiselt põllumajandusest (130 Tg aastas) ning energia tootmisest (100 Tg aastas). (Reay et al., 2018) Metaaniemissioonide allikaid ning kliimamuutuste mõju metaanivoolude suurusle ei ole veel piisavalt uuritud, et ennustada metaanivoolude ulatust tulevikus (Saunio et al., 2016). Küll aga on tõenäoline et soojeneva kliimaga metaani emissioonid paljudest looduslikest allikatest (näiteks liigniisked alad, mullad ning veekeskkonnad) suurenevad, mis omakorda panustavad kliima soojenemisse. (Reay et al., 2018).

### 3. Materjalid ja meetodid

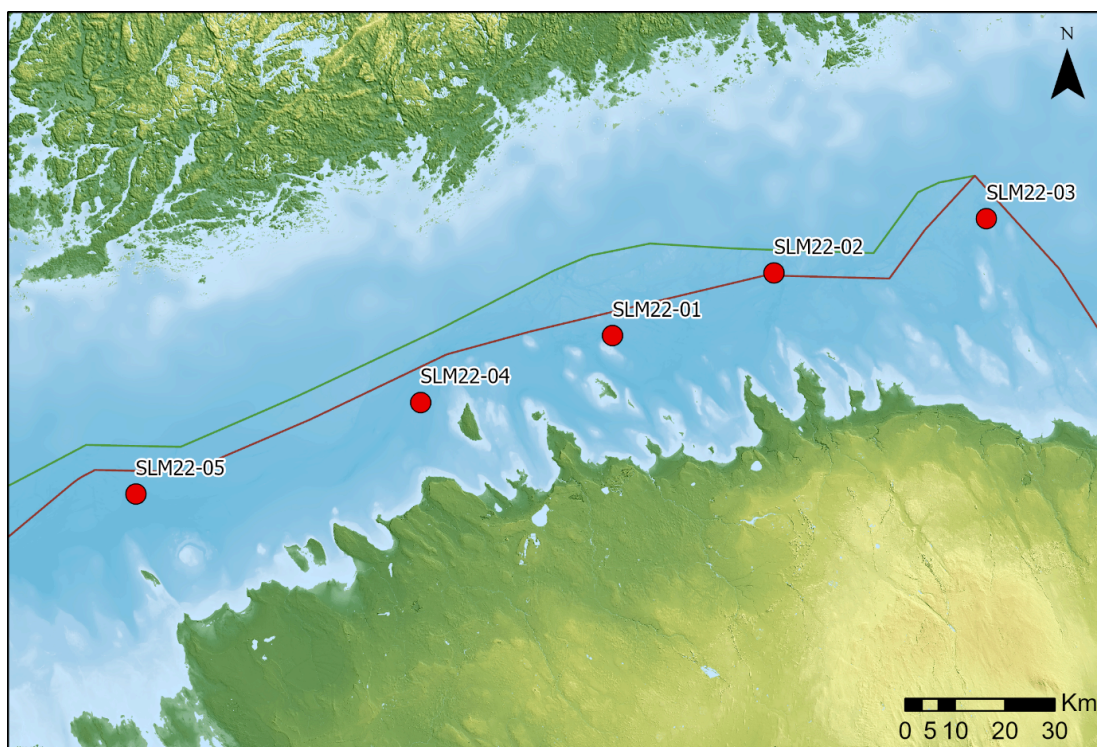
#### 3.1. Välitööd

Käesolevas uurimistöös analüüsitakse Soome lahe pooriveeproove. Proovid koguti kahe meregeoloogilise ekspeditsiooni käigus uurimislaeval Salme. Esimene ekspeditsioon toimus vahemikus 11. juuli – 14. juuli 2022, teine vahemikus 11. september – 13. september 2022. Esimesel ekspeditsioonil koguti proovimaterjal jaamadest SLM22-01–04, teisel jaamast SLM22-05.

Jaamade asukohad on märgitud joonisel 3. Jaamad on valitud ligikaudselt lineaarsel profiilil Soome lahe keskosas ida lääne suunaliselt ca Vaindloo saarest Osmussaareni. Tabelis 1 on märgitud jaamade koordinaadid, proovide võtmise ajad ning veesügavused jaamades.

**Tabel 1:** Proovivõtu jaamade koordinaadid, proovi võtmise aeg ning veesügavus.

Jaam	$\phi$	$\lambda$	kuupäev	kellaeg	veesügavus (m)
<b>SLM22-01</b>	59,72341	25,03043	11.07.2022	16:40	95,3
<b>SLM22-02</b>	59,83067	25,61027	11.07.2022	19:38	78,3
<b>SLM22-03</b>	59,91667	26,36667	11.07.2022	23:08	82,3
<b>SLM22-04</b>	59,60703	24,34516	12.07.2022	18:45	81,3
<b>SLM22-05</b>	59,44197	23,33583	11.09.2022	13:58	98,3



**Joonis 3.** Proovivõtu jaamade asukohad. Punase joonega on tähistatud Eesti Vabariigi territoriaalmere piir ja rohelisega majandusvööndi piir (aluskaart: Maa-amet 2023).

Setteproovid koguti pehmete põhjasetete settepuuriga, millega saab korraga koguda kaks südamikku. Üks südamik viilutati sentimeetri kaupa alaproovideks. Teisest südamikust võeti *rhizon*-itega poorivee proovid ning seejärel südamik külmutati arhiivi jaoks. *Rhizon*'id on peened, ca 2,5 mm diameetriga hüdrofiilsest poorsest polümeerist torud, mis torgatakse setteproovi sisse. Vaakumi tekitamisel *rhizon*'isse, liigub poorivesi läbi *rhizon*'i toru proovikogujasse. *Rhizon*'id on ketud inertse membraaniga, mille poorisuurus on 0,15 µm, mis tagab veeproovide filtreerimise enne analüüsi. (Schulz & Zabel, 2006, pp. 99–100) Nii on võimalik koguda poorivee proove ilma setteproovi ennast hävitamata.

Igast jaamast kogutud settesüdamiku peal olevast veekihist võeti merepõhja lähedase vee proov ning 10 poorivee proovi. Poorivee proovide saamiseks jagati vastavalt saadud südamiku paksusele 10 *rhizon*-it sügavusesti nii, et läbilõike ülemises osas oleks proove tihedamalt, kuid et kogu läbilõike ulatus oleks siiski esindatud. Teise ekspeditsiooni ajal kogutud südamikust (jaamast SLM22-05) võeti *rhizon*'itega proovid peaaegu igal cm-l. Joonisel 4 on kujutatud *rhizon*-itega SLM22-02 jaama südamikust poorivee proovide võtmist. Antud töös tekitati vaakum 10 ml süstaldega, kuhu omakorda kogunes ka poorivee proov.



**Joonis 4.** Settesüdamikud jaamast SLM22-02. Parempoolsest proovist võetakse *rhizon*-itega poorivee proove. Vasakpoolne proov kirjeldatakse ning hiljem viilutatakse alamproovideks.

Igast kogutud poorivee proovist eraldati 5 ml proovi, mis hapestati hilisemaks keemilise koostise analüüsiks. Hapestamiseks lisati 5 ml proovile ca 0,2 ml (6 tilka) kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$  hapet, et viia pH tasemele  $< 1$ . Proovi osa, mis jäi alles pärast 5 ml eraldamist, säilitati hilisemaks pH, elektrijuhtivuse ja anioonide sisalduste mõõtmiseks.

### 3.2. Laboritööd

Tartu Ülikooli geoloogia osakonna laboris mõõdeti kogutud poorivee proovide pH ja elektrijuhtivus. Ioonkromatograafia (IC) Dionex ICS-1000 mõõdeti anioonide Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ja saldsused.

Ioonkromatograafi analüüsil loodi kalibreerimisgraafikud 6-komponendilise standardlahusega lahjendustega 1:100, 1:20, 1:10 ja 1:5. Poorivee proovid jaamadest SLM22-01–04 lahjendati analüüsiks milliQ veega suhtele 1:250. 6 proovi 4. jaamast (04-1, 04-7, 04-15, 04-20, 04-25, 04-30) mõõdeti ka 1:100 lahjendusega, et määrata fosfaadi kontsentratsioonid, mis 1:250 lahjendusega ei olnud määratavad. SLM22-05 jaama proove analüüsiti lahjendusega 1:200.

Poorivee keemilist koostist analüüsiti induktiivsidestatud plasma massispektromeetriaga (ICP-MS) Agilent 8800x Tartu Ülikooli geoloogiaosakonna geokeemia tuumiklaboris. ICP-MS-iga analüüsiti hapestatud poorivee proove (ca 0,2 ml HNO<sub>3</sub> hapet 5 ml proovi kohta).

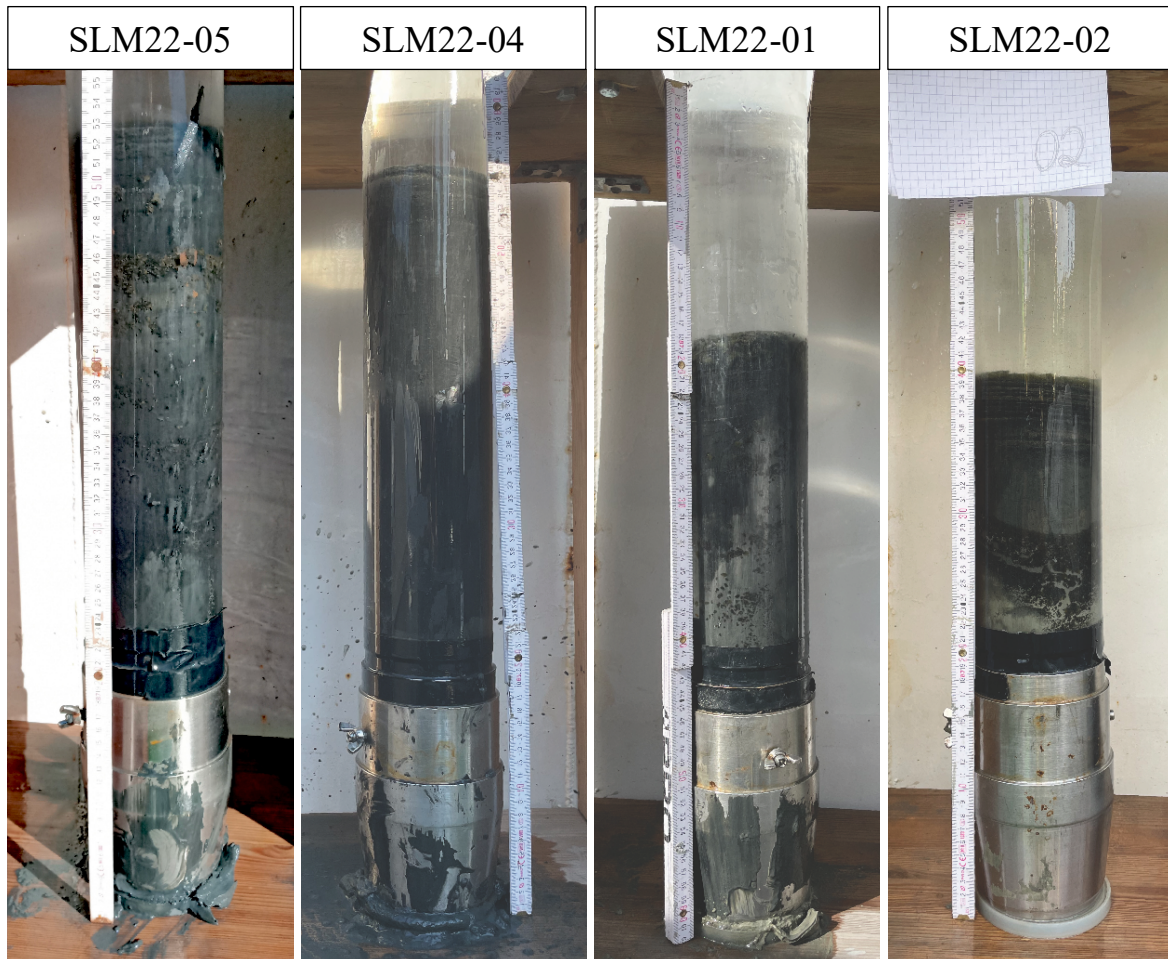
Tartu Ülikooli geoloogia osakonna sedimentoloogia laboris määrati kuumutamisel 105 °C setteproovide veesisaldus. Valitud proovidest määrati orgaanilise süsiniku sisaldused ning süsiniku stabiilsete isotoopide suhted isotoopsuhte massispektromeetria (IRMS) meetodil, IRMS Delta V Plus + Flash HT+ Conflo IV spektromeetriga, mis oli kalibreeritud vastavalt järgmistele IAEA rahvusvahelistele standartitele: IAEA N-1, IAEA N-2, USGS25, IAEA CH 3 ja IAEA CH 6.

## 4. Tulemused

### 4.1. Setteläbilõigete kirjeldus

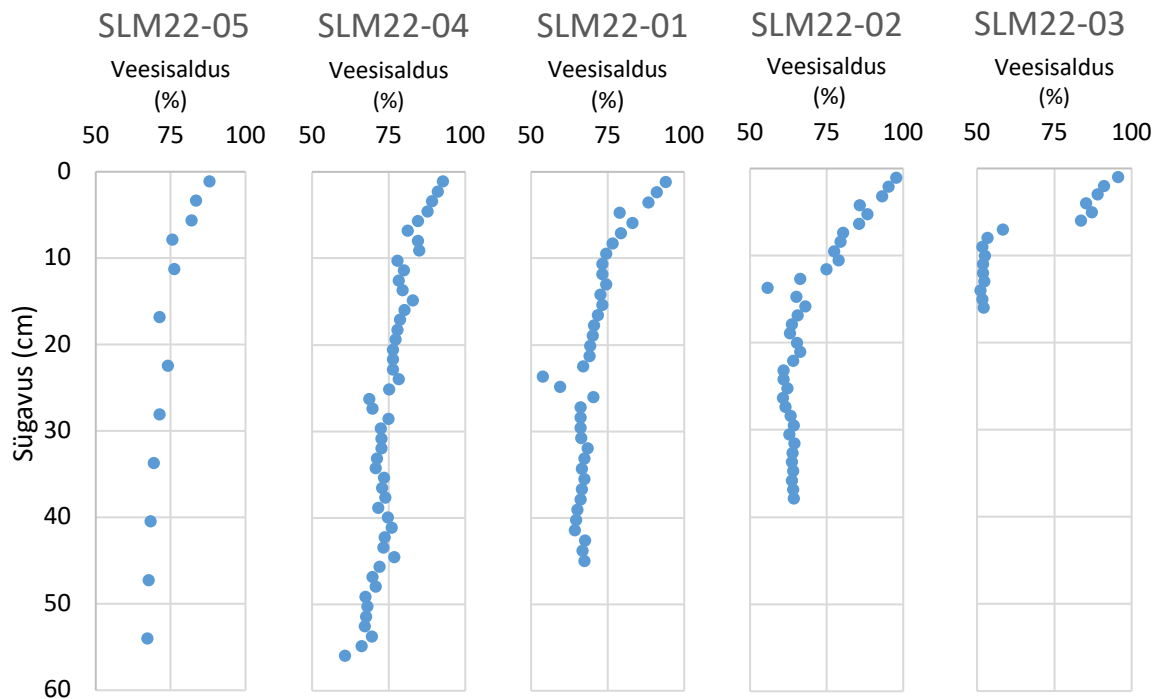
Proovid koguti jaamadest SLM22-05, SLM22-04, SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 (järjestatud läänest itta) ning saadud südamike paksus oli vastavalt 54 cm, 56 cm, 45 cm, 40 cm ning 16 cm (joonis 3, tabel 1). Seega eksisteerib selge lääne-ida-suunaline südamiku paksuse gradient – lääne poole liikudes südamiku paksus suureneb. Joonisel 5 on kujutatud jaamade SLM22-05, SLM22-04 SLM22-01 ja SLM22-02 setteläbilõiked. Jaamadest SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 kogutud setteläbilõikeid iseloomustab tume rohekashall värvus, mis sügavuse suunas läheb heledamaks. Jaamade SLM22-05 ja SLM22-04 südamikud olid tumehallid kuni mustad. Jaamade SLM22-05, SLM22-04, SLM22-01, SLM22-02 setteläbilõigete ülemist 4 kuni 7 cm-it iseloomustab selge kihilisus, kus vahelduvad tumehallid ja helehallid kihid, kusjuures helehallid kihid on peenemad kui tumehallid. Heledate kihtide paksused on mm-skaalas. Tumehallide kihtide paksus varieerub mm-skaalast cm-skaalani. Jaamast SLM22-03 saadud setteläbilõige oli liiga õhuke (16 cm), et seda proovikogumistoru läbipaistvast osast näha oleks. Seetõttu ei olnud võimalik potentsiaalset kihilisust tuvastada.

Viilutamisel sentimeetri kaupa, loodi setteproovid. Setteproovide arv võis erineda tegelikust setteläbilõike paksusest, sest antud töö toimus pardal, kus erinevad faktorid nagu lainetus, instrumendi kalle jm segasid viilutamisprotsessi täpsust. SLM22-05 jaamast saadi 54 cm-ne läbilõige, kuid viilutatud proovide arv oli 48. SLM22-04 jaamast saadud läbilõike paksus oli 56 cm, viilutatud proovide arv 49. Jaamades SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 olid need väärtused vastavalt 45 ja 38; 40 ja 38; 16 ja 16. Eeldati, et selline viga oli igas jaamas ühtlane ning seetõttu normaliseeriti proovide sügavused tegelikule läbilõike paksusele.



**Joonis 5.** Südamikud jaamadest SLM22-05, SLM22-04, SLM22-01 ja SLM22-02 järjestatult läänest itta. Vt ka joonis 3 (jaamade asukohtade kaart). (Idapoolseima jaama SLM22-03 südamik ei ole lisatud, sest see oli liiga õhuke, et ulatuda proovikogumistoru läbipaistva osani)

Setteläbilõigetes olid domineerivad setted muda, savikas muda ning savi. Jaamades SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 esines teatud sügavustel ka liivafraktsiooni. Joonis 6 kujutab jaamade SLM22-05, SLM22-04, SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 setteläbilõigete veesisalduse profiile. Veesisalduste väärtused proovides on toodud tabelina lisades 1–5.



**Joonis 6.** Jaamade SLM22-05, SLM22-04, SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 setteläbilõigete veesisalduse profiilid järjestatult läänest itta.. SLM22-05 jaama läbilõikest mõõdeti veesisaldus iga 2–6 cm tagant, teistest läbilõigetest igal cm-l.

Läänepoolseima jaama, SLM22-05 setteläbilõiget iseloomustab ulatuslik must kuni tumehall muda, mille savikus kergelt kasvab sügavuse suunas. Veesisaldus ülemistes kihis on hinnatud 87,9%-le. Seejärel väheneb see 71,1%-le 16,9. cm-ks. Kuni läbilõike alumiste kihtideni püsib veesisaldus 70% juures.

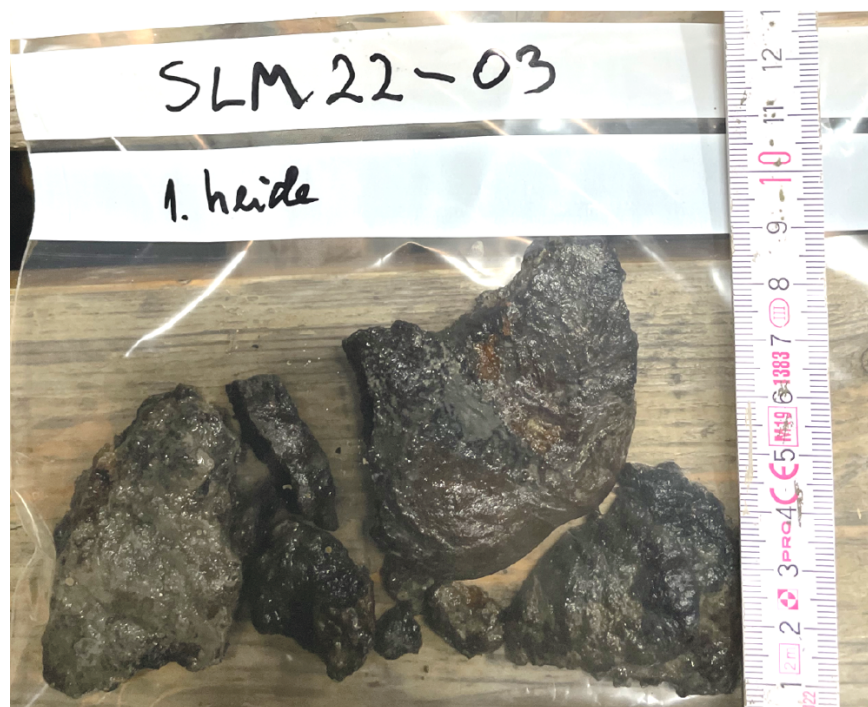
SLM22-04 jaama setteläbilõige on sarnane SLM22-05 jaama omaga. Selles esinevaks setteks on kergelt savikas must kuni tumehall muda, kusjuures savikus kasvab sujuvalt sügavuse suunas. Veesisaldus samal ajal väheneb sügavuse suunas 92,6%-lt 60,8%-le.

Jaama SLM22-01 südamikus on esimesel ca. 5 cm tumehall muda. Edasi savikus mudas kasvab ning sette värvus muutub rohekas-tumepruuniks. Sügavustel 24–26 cm esineb tumehall orgaanikarikas liivsavi jämeliivaga. Edasi muutub liivafraktsioon peenemaks ning alates 30. cm-st võib olla tegu viirsaviga. Veesisalduse profiilil on näha kiiret veesisalduse vähenemist 93,9%-lt 73,2%-le ülemise 10 cm jooksul. Edasi veesisaldus tõuseb vaikselt ning 41,5 cm sügavusel on veesisaldus 63,3%. 23,5.–26. cm-l on profiilis näha anomaaliat, kus

veesisaldus näib olevat oluliselt madalam võrreldes ümbritseva settega. Samas sügavusvahemikus esines savis suurel hulgal jämeliiva.

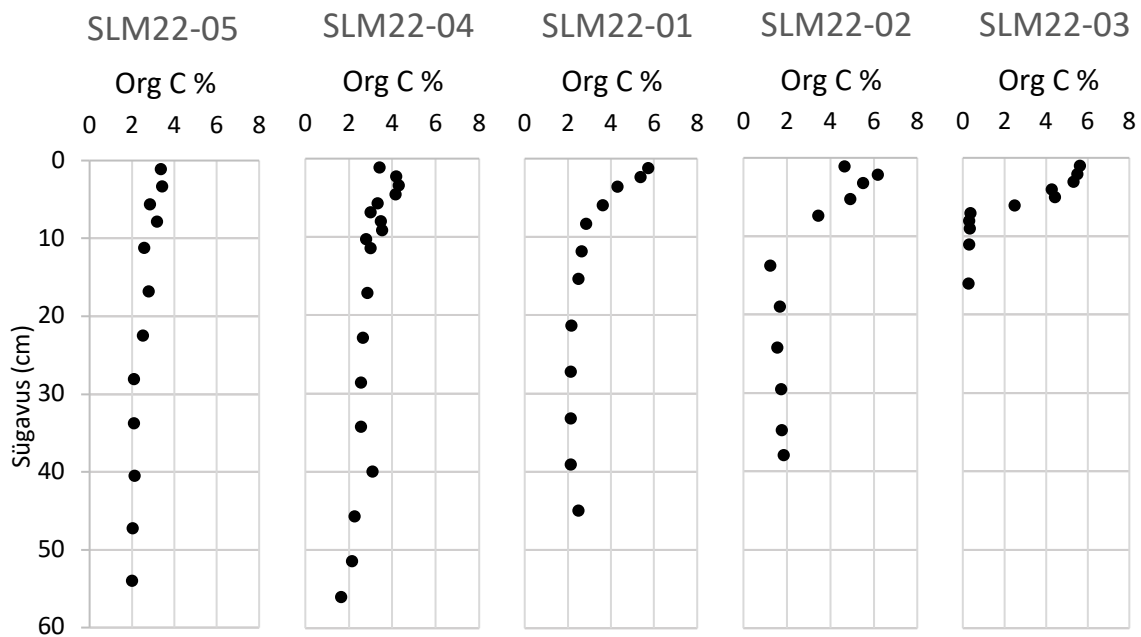
SLM22-02 jaamas esines esimesel 6,5 cm-il rohekaspruun muda. Edasi kuni 14,5. cm-ni ilmuvad rohekaspruuni muda sees mustad laigud ning savikus kasvab. 12.–16. cm-l esineb settes ka peenliiva fraktsiooniga settosakesi ning 13 cm-l leidub üksikuid päevakivi kruusa osakesi. Alates 17. cm-st on setteprofiilis puhas hall savi. Veesisaldus väheneb kiirelt profiili ülemisest otsast 12. cm-ni 97,8%-lt 74,9%-ni. Sellele järgneb 4 cm-ne anomaalse veesisalduse väärtustega vahemik, mis ühtib peenliiva fraktsiooni esinemisega settes. Alates 16. cm-st püsivad veesisalduse väärtused mõningate kõikumistega 63% ümber.

SLM22-03 jaamast saadi ainult 16 cm-ne südamik. Ülemised 5 cm-l esines orgaanikarikas muda ning veesisaldus vähenes 95,8%-lt 87,1%-ni. 6. cm-l leidis lisaks mudale ka savi ning kuni 2-cm läbilõikega raua-mangaani konkretsioone. Joonisel 7 on kujutatud samast jaamast kogutud suuremad raua-mangaani konkretsioonid. 7. cm-il on läbilõikes savi jämeliivaga ning alates 8. cm-st on setteks hall savi. Veesisalduse profiilis on 6. ja 7. cm vahel näha selget hüpet 83,7%-st 58,4%-le. Alates 8. cm-st on püsib veesisalduse väärus keskmiselt 52% juures.



**Joonis 7.** Jaama SLM22-03 piirkonnast kogutud raua-mangaani konkretsioonid.

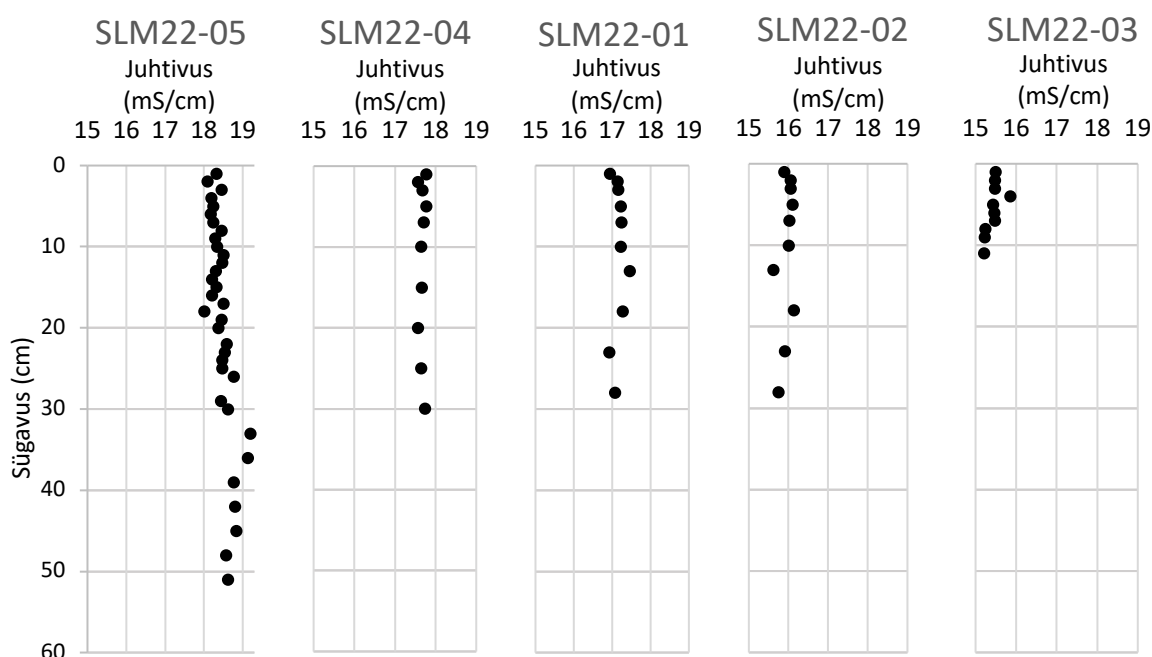
Kõikides jaamades orgaanilise süsiniku (org C) sisaldus väheneb sügavuse suunas (joonis 8, lisa 1–5). Jaamade SLM22-05 ja SLM22-04 org C profiilid on lineaarse iseloomuga. Jaama SLM22-05 läbilõikes väheneb orgaanilise süsiniku sisaldus 3,34%-lt 2,0%-le sügavuseks 54 cm. Jaamas SLM22-04 toimub org C vähenemine umbes 4%-lt 1,66%-le sügavuseks 56 cm. Ülemisel 10 cm-il esineb kerget kõikumist ning 40. cm-il orgaanilise süsiniku sisaldus kaldub üleüldisest trendist pisut kõrgemale. SLM22-01 läbilõike ülemisel 8 cm-il orgaanilise süsiniku hulk langeb kiiresti 5,73%-lt 2,84%-le. Edasi kuni läbilõike lõpuni püsib org C sisaldus keskmiselt 2,3% juures. Jaama SLM22-02 läbilõikes sarnaselt SLM22-01-ga on ülemises lõigus kiire orgaanilise süsiniku hulga vähenemine, millele järgneb stabiilne alumine lõik. Küll aga on ülemisel cm-l veidi madalam org C% väärtus. Alates 2,1. cm-st kuni 13,7. cm-ni langeb org C väärtus 6,16%-lt 1,23%-le misjärel püsib org C stabiilselt 1,7% ümber. SLM22-03 läbilõikes on 6.–7. cm-l järsk üleminek orgaanikarikkast settest peaaegu nullilähedaste org C % väärtusteni. Sellest üleval pool org C väärtused vähenevad 5,64-lt 4,42 cm-le.



**Joonis 8.** Setteläbilõigete orgaanilise süsiniku sisaldused kuivas proovis massiprotsentides järjestatult läänest itta.

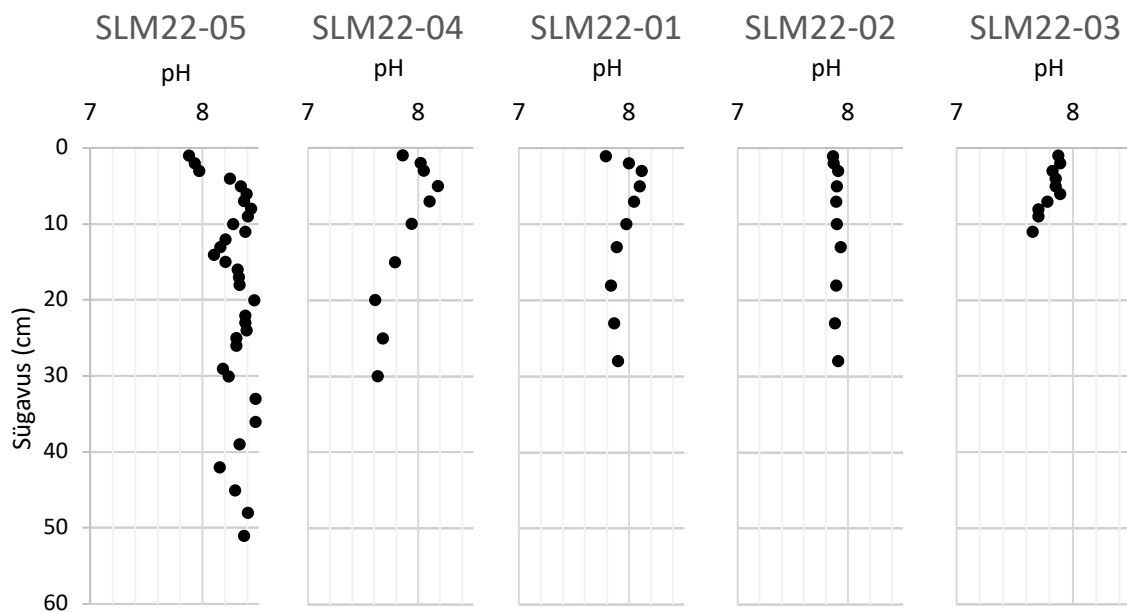
## 4.2. Poorivee keemia

Proovi elektrijuhtivus peegeldab proovi soolsust. Põhjalähedase vee elektrijuhtivus üldiselt vähenes läänest itta. Jaamades olid põhjalähedase vee elektrijuhtivuse väärtused läänest itta vastavalt 19,0 mS/cm, 16,9 mS/cm, 16,2 mS/cm, 15,0 mS/cm ja 15,2 mS/cm. Poorivee elektrijuhtivuse profiilid on näidatud joonisel 9 ning väärtused tabelites lisades 6–7. Poorivee profiilide keskmine elektrijuhtivus, sarnaselt põhjalähedasele veele, selgelt väheneb liikudes läänepoolseimast jaamast idapoolseimasse. Profiilide siseselt püsib soolsus ühtlane mõne üksiku kõrvalekaldumisega.



**Joonis 9.** Poorivee elektrijuhtivuse profiilid jaamades järjestatult läänest itta.

Põhjalähedase vee pH väärtused jaamades olid 7,58, 7,61, 7,40, 7,85 ja 7,65 lääne-ida-suunalises järjekorras. Setteläbilõigete poorivee pH profiilid on joonisel 10 ning lisades 6–10 on vastavad väärtused tabelites. Läänepoolsemates jaamades (SLM22-05, SLM22-04, SLM22-01) toimus esimestel 3–10 cm-tel pH tõus, millele järgnes 5–15 cm paksusel kihil toimuv langus. Kui SLM22-04 ja SLM22-01 jaamades pH väärtused pärast langust üldjoontes stabiliseerusid vastavalt keskmistele väärtustele 7,64 ja 7,88, siis SLM22-05 jaamas järgnes sügavuse suunas pH langusele jälle tõus, seejärel jälle langus jne. SLM22-02 profiilil on pH väärtused stabiilsed, keskmiselt 7,89. Jaamas SLM22-03 oli pH väärtus esimesel 6 cm-l ühtlane ning keskmiselt 7,83. Seejärel pH langes väärtusele 7,65 11. cm-ks.

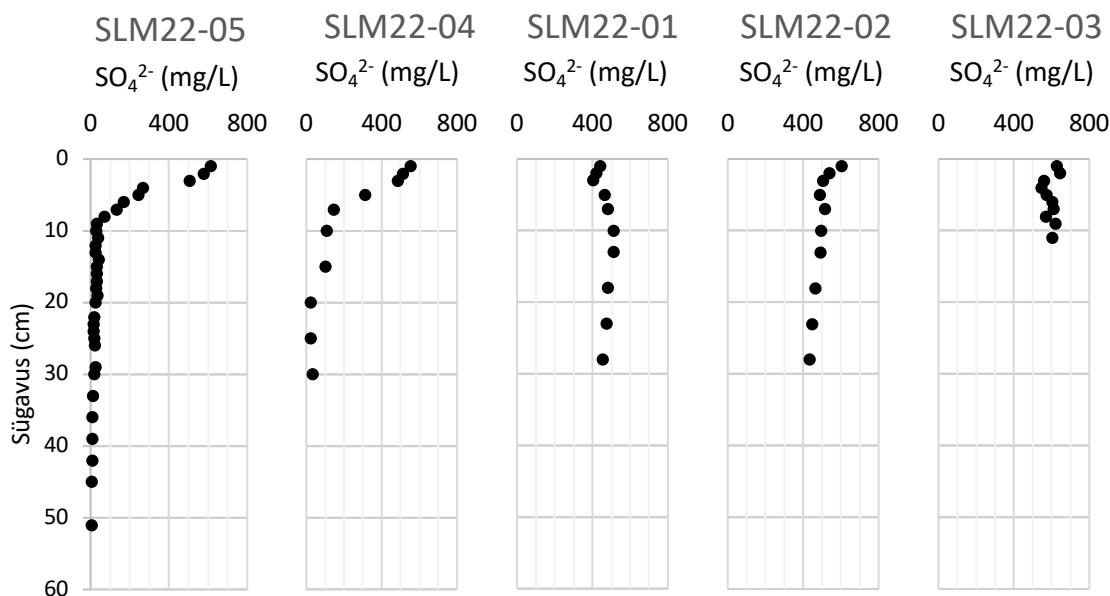


**Joonis 10.** Poorivee pH profiilid jaamades järjestatult läänest itta.

Poorivee anioonide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sisaldused mõõdeti ionkromatograafia (lisa 6–10). Fosfaat-aniooni ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) tuvastati ainult SLM22-05 ja SLM22-04 proovidest peamiselt suurematel sügavustel, kus sisaldused olid suuremad. Antud tulemused näitasid selget trendi:  $\text{PO}_4^{3-}$  kontsentratsioon poorivees suureneb sügavuse suunas.  $\text{Cl}^-$  ja  $\text{Br}^-$  sisaldused ei järginud läbilõikes ühtegi trendi. SLM22-05 jaamas oli põhjalähedase vee  $\text{Cl}^-$  sisaldus 5,78 g/L ning keskmine  $\text{Cl}^-$  sisaldus poorivees 5,56 g/L. SLM22-04 jaamas olid põhjalähedase veeproovi ja poorivee keskmine väärtused vastavalt 5,52 g/L ja 6,00 g/L, SLM22-01 jaamas 5,97 g/L ja 5,80 g/L, SLM22-02 jaamas 4,87 g/L ja 5,18 g/L ning SLM22-03 jaamas 5,06 g/L ja 5,02 g/L.

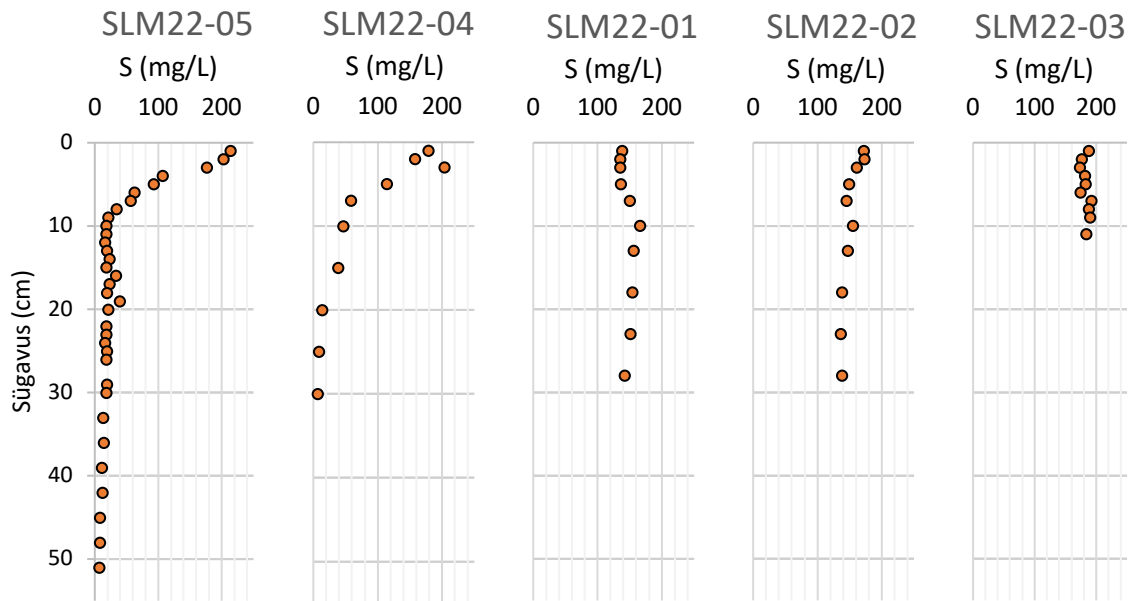
Sulfaatioonide sisaldused läbilõikes on kujutatud joonisel 11. Pinnalähedase vee  $\text{SO}_4^{2-}$  kontsentratsioonid jaamades varieerusid 760 ning 685 mg/L vahel (keskmiselt 725 mg/L). Kahes läänepoolseimas jaamas (SLM22-05 ja SLM22-04) vähenesid sulfaadi sisaldused lineaarselt esimese 9 ja 7 cm jooksul ning seejärel püsisid stabiilselt madalatel kontsentratsioonidel. SLM22-05 jaamas alanes sulfaatioonide sisaldus 611,5 mg/L-lt esimesel cm-l 29,7 mg/L-le 9. cm-l. Sügavamal püsis  $\text{SO}_4^{2-}$  kontsentratsioon keskmiselt 21 mg/L-i ligikal, kusjuures  $\text{SO}_4^{2-}$  sisaldus sellel lõigul siiski aeglaselt vähenes. SLM22-04 jaama südamikku poorivees toimus lineaarne sulfaadi sisalduse alanemine ülemisel 7 cm-l 553,3 mg/L-lt (1 cm sügavusel) 147,6 mg/L-le (7 cm sügavusel). Edasi kuni 15. cm-ni olid antud väärtused 100 mg/L ligikal ning seejärel kuni 30. cm-ni keskmiselt 27 mg/L. Jaamades

SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 oli esimesel 4 cm-l näha  $\text{SO}_4^{2-}$  kontsentratsiooni alanemist, kuid seejärel väärtused stabiliseerusid umbes 500 mg/L juures. SLM22-01 ja SLM22-03 jaamades kontsentratsioon tõusis kergelt enne stabiliseerumist. SLM22-03 läbilõikes olid  $\text{SO}_4^{2-}$  sisalduse muutused profiilis kõige väiksemad ning alates 5. cm-st stabiliseerus sisaldus 600 mg/L juures.



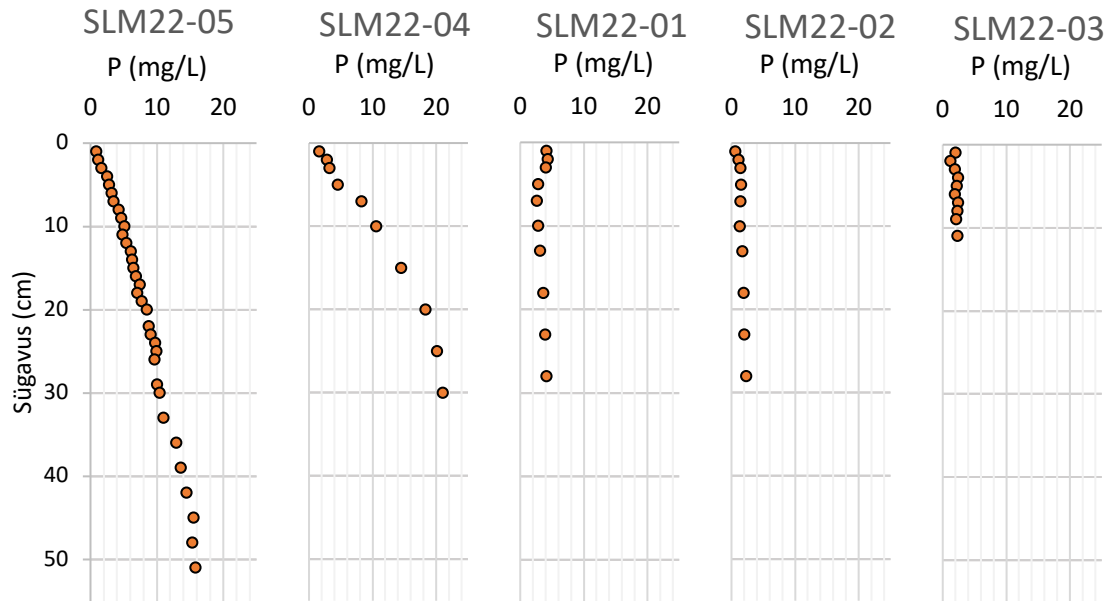
**Joonis 11.** Setteläbilõigete sulfaatioonide sisaldused poorivees lääne-ida suunalises järjekorras mõõdetud IC-ga.

ICP-MS-iga mõõdeti poorivee proovide põhielementide P, S, Fe, Mn, sisaldusi (lisa 11–15). Väavli profiilid (joonis 12) on kujult väga sarnased  $\text{SO}_4^{2-}$  profiilidega (joonis 11). Jaamades SLM22-05 ja SLM22-04 toimus väavli sisalduse vähenemine lineaarselt esimese vastavalt 9 ja 7 cm jooksul, mille järgnes lõik, kus S kontsentratsioonid olid madalad kuni nullilähedased. SLM22-05 jaamas oli 1. cm-l väavli kontsentratsioon 214,1 mg/L, mis vähenes järsult ja lineaarselt 20,95 mg/L-le 9. cm-ks. Sügavamal vähenesid S-i kontsentratsioonid aeglaselt 17,9 mg/L-lt (10. cm-l) 7,0 mg/L-le (51. cm-l). SLM22-04 jaamas alanes väavli sisaldus 180,0 mg/L-lt 58,78 mg/L-le 1.–7 cm vahel. Kolmandal cm-l esines anomaalselt suur S-i kontsentratsioon 204,2 mg/L. 7. cm-st kuni profiili lõpuni vähenes väavli kontsentratsioon aeglaselt 7,24 mg/L-ni. Kolmes idapoolsemas jaamas muutusid väavli sisaldused profiilis peamiselt esimesel 10 cm jooksul, kuid üldiselt olid muutused minimaalsed.



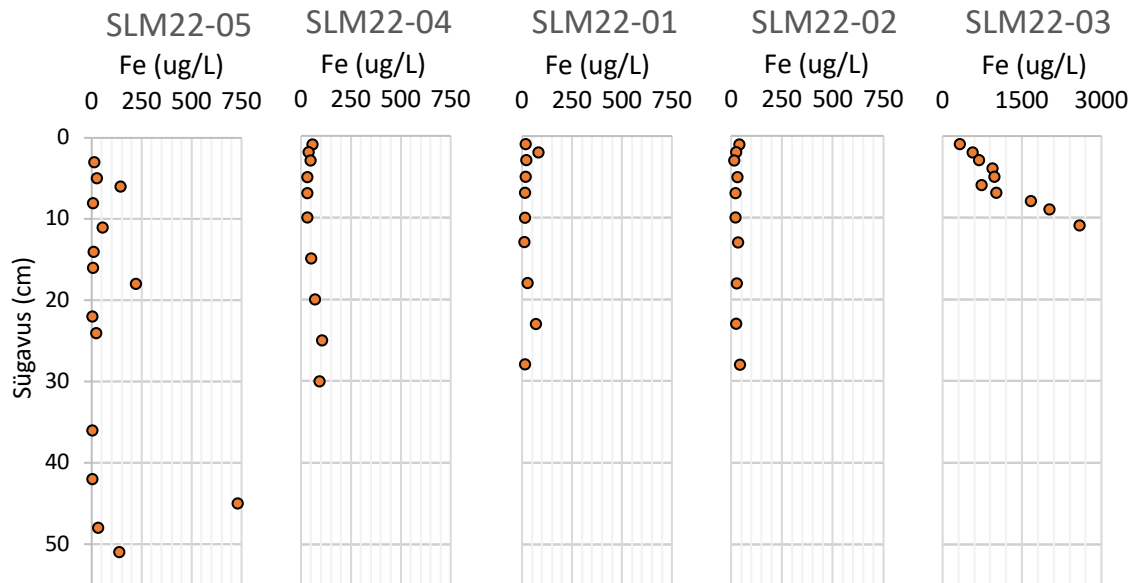
**Joonis 12.** Setteläbilõigete väävlisaldused poorivees lääne-ida suunalises järjekorras mõõdetud ICP-MS-ga.

Fosforisisalduse profiilid on näidatud joonisel 13. P kontsentratsioonid jaamade SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 profiilides oluliselt ei muutunud, kusjuures peamised muutused toimusid esimese 5 cm jooksul. Keskmine P sisaldus jaamas SLM22-01 oli 3,59 mg/L, jaamas SLM22-02 1,54 mg/L ning jaamas SLM22-03 2,11 mg/L. Kahes läänepoolsemas jaamas SLM22-05 ja SLM22-04 fosfori sisaldus poorivees tõusis sügavuse suurenedes peaaegu lineaarselt. SLM22-05 jaama profiilil oli näha P kontsentratsiooni kasvamist 0,82 mg/L-lt 15,77 mg/L-le 51. cm-ks. SLM22-04 jaamas tõusis kontsentratsioon 1,66 mg/L-lt 21,11 mg/L-le 30. cm-ks.



**Joonis 13.** Setteläbilõigete fosfori sisaldused poorivees lääne-ida suunalises järjekorras mõõdetud ICP-MS-ga.

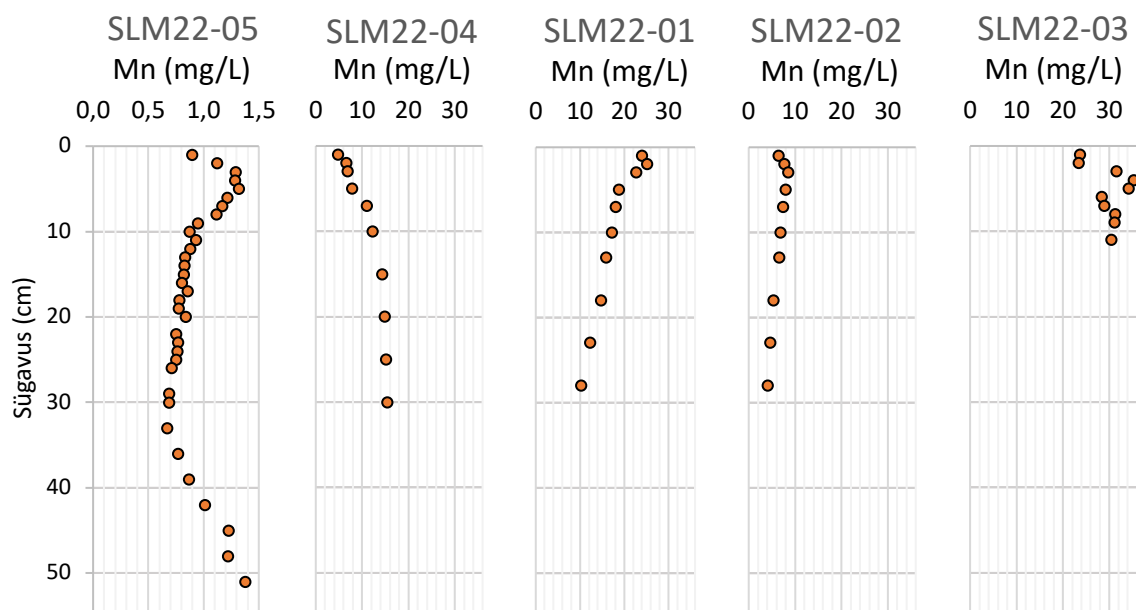
Kogu lahustunud raua sisaldus (joonis 14) on poorivee profiilides üldiselt ühtlaselt madal (<100 µg/L). Erandiks on jaama SLM22-03 profiil, kus on näha märkimisväärset Fe sisalduse tõusu sügavuse suurenedes. 1. cm-l on Fe sisaldus poorivees 321 µg/L ning 11. cm-ks on see lineaarselt tõusnud väärtuseni 2582 µg/L. 6. cm-l, kus Fe-sisaldus eelmisega võrreldes pisut langeb, esineb väike kõrvalekalle lineaarsest tõusust. Jaamas SLM22-05 esinevad sügavustel 6, 18, 45 ja 51 cm anomaalselt kõrged raua väärtused.



**Joonis 14.** Setteläbilõigete raua sisaldused poorivees lääne-ida suunalises järjekorras mõõdetud ICP-MS-ga. NB! SLM22-03 x-telje väärtuste skaala erineb.

Lahustunud mangaani sisalduste profiilid on jaamati väga erinevad (joonis 15). SLM22-05 jaama Mn väärtused on tervelt suurusjärgu võrra madalamad ülejäänud jaamade väärtustest. Esimesel 3 cm-l Mn sisaldus tõuseb 0,82 mg/L-lt 1,29 mg/L-le. 6. cm-l hakkavad väärtused langema. 10. cm-ks on Mn sisaldus 0,87 mg/L. Sellele järgneb aeglasem langus ning 33. cm-ks on Mn sisaldus vähenenud 0,67 mg/L-le. Alates 34. cm-st kuni profiili lõpuni Mn kontsentratsioonid jälle tõusevad. 51. cm-ks on need tõusnud üle esimese sentimeetri taseme.

SLM22-04 jaamas Mn sisaldus tõuseb sügavuse suurenedes 4,75 mg/L-lt 15,45 mg/L-ni. SLM22-01 ja SLM22-02 jaama puhul on näha algul kerge tõusu ning seejärel väärtused langevad. SLM22-01 jaamas on 1. cm-l Mn sisaldus 24,03 mg/L ning profiili lõpus, 28. sentimeetril 10,21 mg/L. SLM22-02 jaamas tõuseb Mn sisaldus 1. ja 3. cm vahel 6,40 mg/L-lt 8,45 mg/L-le. Sellele järgneb kontsentratsiooni langus 4,06 mg/L-le 28. cm-ks. 3. jaama poorives on teisega võrreldes kõrgemad Mn sisaldused, jäädes 23 ja 36 mg/L vahele. Esimesel 4 cm-l sisaldus järgib tõusvat profiili. 5.-6. cm-l toimub kiirem langus.



**Joonis 15.** Setteläbilõigete mangaani sisaldused poorivees lääne-ida suunalises järjekorras mõõdetud ICP-MS-ga. NB! SLM22-01 x-telje väärtuste skaala erineb.

## 5. Arutelu

### 5.1. Setteläbilõigete kirjelduste analüüs

Setteläbilõigetes ilmsid suured muutused liikudes Soome lahes idast lääne poole. Idapoolsemad jaamad olid üldiselt tihedamad ja savikamad, millele viitas nii heledam sette värvus, madalam veesisaldus kui ka väiksem settepuuriga saadud läbilõike paksus (pehmete setete puur läbib tihedamat setet halvemini ning saadud läbilõige on õhem). Kahest läänepoolsemast jaamast (SLM22-04 ja SLM22-05) saadud läbilõiked olid see-eest paksud ning tumehalli kuni musta värvusega (joonis 5). Üldiselt olid jaamad SLM22-04 ja SLM-05 settelise koosseisu mõttes väga homogeensed, koosnedes vaid mustast mudast, mille veesisalduse üsna ühtlane vähenemine sügavuse suunas tuleneb kompaktatsioonist ning orgaanilise süsiniku sisalduse ühtlane langus on orgaanilise ainese lagunemise tulemuseks mikroorganismide poolt. Kolme idapoolsema jaama (SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03) läbilõiked olid oluliselt vaheldusrikkamad. Näha oli üleminekut orgaanikarikkast mudast setteläbilõike ülemises osas savi ja aleuriidini läbilõike alumises osas. Jaamades SLM22-01 ja SLM22-02 oli see üleminek ühtlane, SLM22-03 jaamas aga väga järsk. Setteläbilõigetes esines teatud sügavustel ka liiva ning kruusaosakesi. SLM22-03 jaamas esines ka raua-mangaani konkretsioone.

Setteläbilõigete kirjeldustest võib järeldada, et jaamade SLM22-04 ja SLM22-05 piirkonnad on kogunud püsivat orgaanilise ainese settimist pika aja jooksul ning neid piirkondi võib liigitada akumulatsioonialade hulka. Arvatavasti intensiivistus jaamades SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 orgaanilise ainese akumulatsioon oluliselt hiljem. Varasemalt võis antud piirkondades settimine olla häiritud ka veemasside liikumisest ning põhjahoovustest. Setteläbilõigetes esinevad liiva- ja kruusaosakesed viitavad ka võimalikele tormisündmustele. Settekeskkonnast põhjustatud muutused peegelduvad ka jaamade SLM22-01, SLM22-02 ja SLM22-03 orgaanilise süsiniku sisalduse profiilides (joonis 8). Kõrge (5–6%) orgaanilise süsiniku sisaldus setteläbilõike ülemistel sentimeetritel langes kiirelt esimese 10 cm jooksul umbes 2%-le jaamades SLM22-01 ja SLM22-02 ning nullilähedasele sisaldusele jaamas SLM22-03. Settekeskkonna muutus idapoolsetes jaamades läheb kokku Läänemere arenguga viimase sajandi jooksul, kus orgaanilise ainese sedimentatsioon on kasvanud (Emeis et al., 2000; Uścińowicz, 2011, p. 175). See on

eelkõige juhtunud väetiste suurenenud sissekande tõttu, mis tõhustab primaarproduktiooni ning põhjustab eutrofikatsiooni (HELCOM, 2018; Uscinowicz, 2011, p. 175).

Nagu varasemalt mainitud, SLM22-04 ja SLM22-05 jaamades oli orgaanilise süsiniku sisalduse vähenemine ühtlane, SLM22-04 jaamas 4%-lt 1,66%-le 56. cm-ks ning SLM22-05 jaamas 3,34%-lt 2,0%-le sügavuseks 54 cm. Seega SLM22-04 jaamas vähenes org C sisaldus läbilõike jooksul 58,5%, mis vastab umbes 1% ühe cm kohta. SLM22-05 jaama läbilõikes vähenes org C sisaldus 40,1%, mis on umbes 0,75% ühe cm kohta. Võrreldes läänepoolsete jaamadega (SLM22-04 ja SLM22-05), on idapoolsete jaamade ülemistel cm-tel org C sisaldus märkimisväärselt suurem, jäädes umbes 6% kanti. Selliseid numbreid võiks seletada see, et läänepoolsetes jaamades toimub aktiivsem orgaanilise ainese lagundamine juba veesambas ja pinnalähedases settes.

## 5.2. Poorivee analüüs

*Elektrijuhtivus:*

Elektrijuhtivuse profiilid (joonis 9) on küllaltki ootuspärased. Sügavuse suunas suuri muutusi ei toimu. Küll aga on näha selget lääne-ida-suunalist gradienti. Läänest ida poole liikudes, elektrijuhtivus väheneb. Selline gradient on oodatav, sest Soome lahte toimub soolase vee sissevool läänest ja mageda vee sissevool idast ning see peegeldub mõningal määral ka põhjalähedase vee soolsuses (Alenius et al., 1998).

*pH:*

pH väärtused varieerusid väärtuste 7,40 ja 8,51 vahel (joonis 10). Kolmes läänepoolsemas jaamas toimus ülemistes kihtides kiire pH tõus, mida on täheldatud ka näiteks Gdanski lahe poorivees Łukawska-Matuszewska & Graca (2018) poolt. pH tõus on omane sulfaati redutseerivatele setetele, kus tekib H<sub>2</sub>S, mis seejärel sadeneb FeS<sub>2</sub>-na (Berner et al., 1970; Łukawska-Matuszewska & Graca, 2018). Kui SLM22-04 ja SLM22-01 jaamade läbilõigetel pH väärtus sarnaselt Łukawska-Matuszewska & Graca (2018) tulemusele tõusu järel langes ning stabiliseerus, siis SLM22-05 jaamas ilmnes pH tõusu ja languse episoodilisus vertikaalses profiilis. Selline tulemus võib olla seotud sedimentatsiooni intensiivsuse episoodilisusega, kuid selle seletus nõuab täpsemaid uuringuid ja selgitusi. Kahes

idapoolsemas jaamas (SLM22-02 ja SLM22-03) pH väärtused sügavuse suunas ei muutunud.

#### *Sulfaat ja väävel:*

Kuigi kõigis jaamades sulfaadi sisaldus ülemistel cm-tel pisut langes, siis ainult kahes läänepoolsemas jaamas, SLM22-04 ja SLM22-05 on näha sulfaadi täielikku või peaaegu täielikku redutseerumist vastavalt 7 ja 9 cm jooksul (joonis 11). See tähendab, et nendest sügavustest allpool saab settes võimalikuks metaani tootmine (Schulz & Zabel, 2006, p. 278). Lineaarselt ja kiiresti langevad väärtused sulfaadi tsoonis on indikatsiooniks sellele, et lisaks organoklastilisele sulfaadi reduktsioonile ( $SR_{org}$ ) toimub ka AOM. Kui orgaaniline aines on mikroorganismidele üsna raskesti kättesaadav energiaallikas ning  $SR_{org}$  on aeglane protsess, siis metaani lagundatakse kiiresti, mis võimaldab sellist kiiret sulfaadi reduktsiooni, mida me läänepoolsetes jaamades näeme (Borowski et al., 1996).

Kuna sulfaadi reduktsioonil tekib  $H_2S$  (valem 7), võiks eeldada, et poorivees leidub lisaks sulfaatselle väävlile ka sulfiidset väävlit, mille maksimum peaks asuma sulfaadi-metaani ülemineku tsooni (SMT) sügavusel. Viimase tuvastamiseks mõõdeti ICP-MS-ga kogu väävli sisaldus (joonis 12).  $SO_4^{2-}$  ja S profiilide kujud on iga jaama puhul väga sarnased, mis viitab sellele, et valdav enamus väävlit poorivees on sulfaatne väävel. Ka graafikuid lahutades ei suudetud  $H_2S$ -i esinemist kindlaks teha. Sulfiid, mis poorivette on tekkinud, settib tõenäoliselt kiiresti raud-sulfiidina, mis ei mõjuta pH-d ja leelisust, kuid mille tõttu ei leia me pooriveest sulfiidi (Berner et al., 1970). Selle kinnitamiseks oleks vajalik teostada täiendavaid sette tahke faasi analüüse.

Hüpoksia esinemine ja tõenäoliselt kiirem orgaanilise ainese settimine loovad head tingimused metaani produktsiooniks ning AOM-i toimumiseks kahes läänepoolses jaamas. Ida pool on põhjalähedane vesi tõenäoliselt hapnikurikkam ning orgaanika lagunemine pole sulfaadi tsoonini jõudnud. Lisaks muutusid settimistingimused nendes jaamades küllaltki hiljuti, mistõttu ei pruugi seal leiduda piisavalt orgaanilise ainest, et sulfaati redutseerivad mikroorganismid nendes piirkondades ulatuslikult esineda saaksid. Mikrobiaalsed uuringud on vajalikud, et viimast tõestada.

### *Fosfor:*

Lahustunud fosforiühendid tekivad poorivette orgaanika lagunemisel. Respiratsioonil laguneb orgaaniline fosfor anorgaanilisteks ühenditeks nagu fosfaat kujul  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Schulz & Zabel, 2006, p. 220). Lahustunud fosfori sisaldus tõuseb sügavuse suunas ainult jaamades SLM22-04 ja SLM22-05, kus ühtlasi toimub ka kiire sulfaadi reduktsioon (joonis 13). SLM22-04 jaamas oli P sisaldus 30. cm-ks 21,11 mg/L ja SLM22-05 jaamas 30. cm-ks 10,41 mg/L ning 51. cm-ks 15,77 mg/L. Sarnaseid, sügavuse suunas suureneva kontsentratsiooniga peaaegu lineaarseid fosfaadi profiile on uuritud näiteks Gdanski süvikust Graca et al. (2006) poolt. Lineaarne profiil kujuneb difusioonivoolu tõttu sette pooriveest merevette (Graca et al., 2006). Ülejäänud antud töös uuritud jaamades püsis P sisaldus läbilõike jooksul ühtlaselt <5 mg/L väärtuste juures. Fosfori profiilid võivad viidata sellele, et idapoolsetes jaamades ulatuslikku orgaanilise ainese respiratsiooni ei toimu.

### *Raud ja mangaan:*

Lahustunud raua sisalduse profiilidest erineb kõige enam idapoolsem jaam, SLM22-03 (joonis 14). See on ühtlasi jaam, kus esines 6. cm sügavusel settes raua-mangaani konkretsioone (joonis 7). Kui teistes jaamades olid Fe sisaldused poorivees üldiselt <100  $\mu\text{g/L}$  (v.a. mõned anomaalsed väärtused jaamas SLM22-05), siis jaamas SLM22-03 oli Fe sisaldus poorivees ülemisel cm-l juba 321  $\mu\text{g/L}$  ning kasvas väärtusele 2582  $\mu\text{g/L}$  11. cm-ks. Sügavuse suunas kasvavad väärtused võiksid viidata lahustunud Fe sissevoolule sügavamast settest. Samal sügavusel, kus esinesid konkretsioonid, Fe kontsentratsioon poorivees langes. Tõenäoliselt on sellel sügavusel Fe seotud konkretsioonidesse. Ka SLM22-03 jaama mangaani sisaldused (23–36 mg/L) on võrreldes teiste jaamadega suuremad (joonis 15). Erinevalt raua profiilist, otsest viidet sügavusest tulevale mangaani voolule antud Mn profiilist välja ei saa lugeda. Jaama SLM22-03 poorivee keemia võib aidata mõista Soome lahes ja mujal Läänemeres esinevate raua-mangaani konkretsioonide tekkimise tagamaid. Selle täpsem selgitus nõuab aga lähemat uurimist.

Lahustunud mangaani sisalduse profiilid olid üldiselt jaamati väga erinevad ning nende tõlgendamist antud töö ei kata. Küll aga on tähelepanuväärne, et SLM22-05 jaamas on Mn sisalduse väärtused suurusjärgu võrra madalamad kui ülejäänud neljas jaamas. Antud jaamas esineb episoodiline hüpoksia (Kõuts et al., 2021), mille tõttu võib Mn suures osas olla pooriveest välja settinud (Lenz et al., 2015).

### 5.3. Anaerobse metaani oksüdatsiooni (AOM-i) hindamine sulfaadiprofiilide alusel

Anaerobse metaani oksüdatsiooni (AOM-i) osakaalu sulfaaditsoonis on võimalik hinnata sulfaadiprofiili kuju alusel. Uuringute tulemusel on leitud, et intensiivsem AOM muudab sulfaadi reduktsiooni (SR) profiili logaritmilisest lineaarseks. (Borowski et al., 1996; Schulz & Zabel, 2006, p. 284) See seos on väärtuslik vahend metaani voolude hindamiseks settekeskkonnas, sest metaani kontsentratsiooni otsene mõõtmine setteproovist on keeruline metaani madala lahustuvuse tõttu atmosfääritingimustel (Schulz & Zabel, 2006, p. 280).

Ficki difusiooniseaduse kohaselt on difusioonivoog ( $J$ ) proportsionaalne aine kontsentratsioonigradiendiga ( $\partial C / \partial x$ ) läbi valemi:

$$J = -D \cdot \frac{\delta C}{\delta x} \quad (8)$$

kus  $D$  on materjalile omane difusioonikoefitsent, mis sõltub ka temperatuurist (Fick, 1855; Schulz & Zabel, 2006). Settes saab difusioon toimuda vaid poorivee ruumis, mille tõttu tuleb valemisse lisada sette poorsus ( $\phi$ ). Diffusioonikoefitsent setteosakeste vahelises poorivees ( $D_{sed}$ ) on madalam kui diffusioonikoefitsent „vabas“ merevees. Seega difusioonivoog pooriruumis on arvutatav valemiga:

$$J_{sed} = -\phi \cdot D_{sed} \cdot \frac{\delta C}{\delta x} \quad (9)$$

Poorivee difusioonikoefitsent ( $D_{sed}$ ) on võrdeline temperatuurist sõltuva merevee difusioonikoefitsendiga ( $D^{sw}$ ) ning pöördvõrdeline poorsusest tuletatava reaalse diffusiooniteekonna käänullisusega ( $\theta^2$ ).

$$D_{sed} = \frac{D^{sw}}{\theta^2} \quad (10)$$

(Schulz & Zabel, 2006, pp. 79–82)

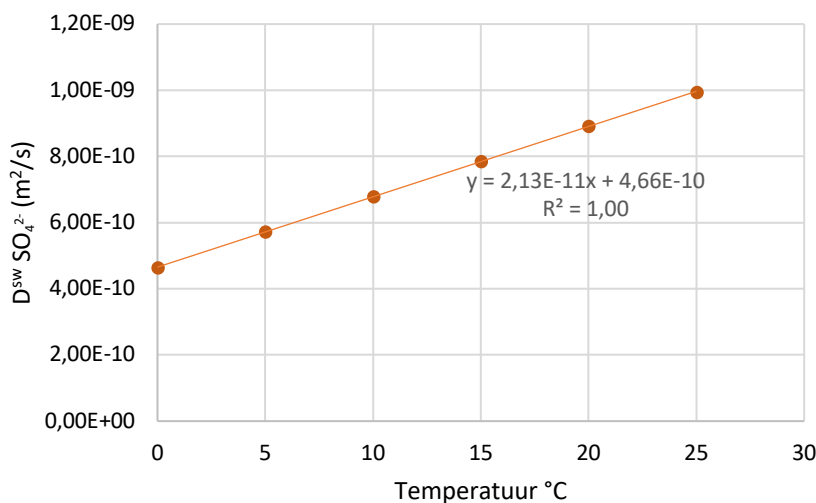
Käänullisus on arvutatav valemiga

$$\theta^2 = 1 - \ln(\phi^2) \quad (11)$$

(Boudreau, 1997, p 132).

$SO_4^{2-}$  difusioonikoefitsendi sõltuvus temperatuurist on näidatud joonisel 16.

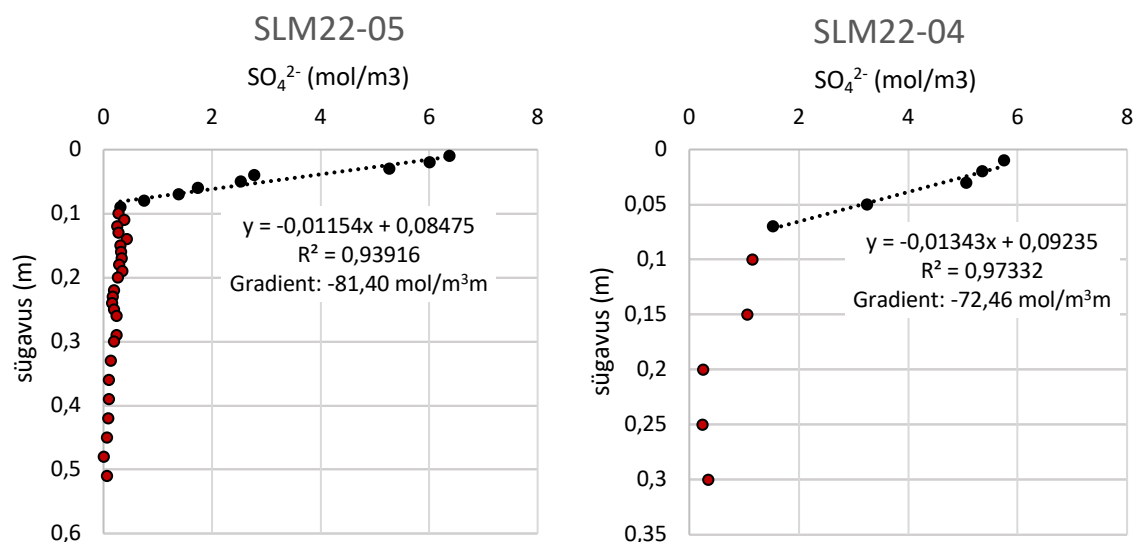
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> difusioonikoefitsent merevees  
(Schulz & Zabel, 2006)



**Joonis 16.** SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> difusioonikoefitsendi sõltuvus temperatuurist (Schulz & Zabel, 2006, p. 81)

Sulfaadi difusioonivoolust on võimalik arvutada, kui palju süsinikku on vaja, et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sellisel määral redutseerida. Kui sulfaat reageeriks sette pooriveses ainuüksi orgaanilise ainesega, oleks valemi 5 põhjal on orgaanilise süsiniku ja sulfidi suhteks 106/53. Kui sulfaat reageeriks ainult metaaniga, oleks suhteks 1/1 (valem 7).

Käesolevas uuringus oli sulfaadiprofiilide ülemised osad lineaarsed kahes jaamas: SLM22-05 ning SLM22-04. SLM22-05 jaama lineaarne lõik on 1.–9. cm vahel ning kirjeldatav tõusuga -0,01154 m<sup>3</sup>m/mol ja kontsentratsioonigradiendiga -81,40 mol/m<sup>3</sup>m (joonis 17). SLM22-04 jaama sulfaadiprofiil on lineaarselt kirjeldatav sügavustel 1–7 cm ning on tõusuga -0,01343 m<sup>3</sup>m/mol ja kontsentratsioonigradiendiga -72,46 mol/m<sup>3</sup>m (joonis 17). SLM22-04 jaama profiilil lineaarne lõik ei ulatu päris nullilähedaste SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> väärtusteni, vaid kuni 147,6 mg/L-ni. Nullilähedaste väärtusteni jõuab sulfaadiprofiil alles 20. cm-ks. Selline profiil võib olla indikatsiooniks ajas muutuvale süsteemile, kuid järgnevates arvutustes eeldame ajas püsivaid tingimusi (*steady state* süsteemi).



**Joonis 17.** Jaamade SLM22-5 ja SLM22-04 sulfaatioonide sisaldused koos trendijoonega ülemiste 9 ja 7 cm kohta vastavalt. Trendijoonega seotud punktid on tähistatud musta värviga, ülejäänud punasega.

Antud töös eeldame, et poorsus on võrdne veesisaldusega. Põhjusel, et sette veesisaldus lineaarse sulfaadiprofiiliga lõigul oli üsna suur (>70%), ei tekita selline eeldus suurt viga lõpphinnangus. SLM22-05 jaamas oli maksimaalne poorsus seega 0,88 ning minimaalne poorsus lineaarses sulfaadi reduktsiooni tsoonis 0,75 (Lisa 1). Keskmise poorsus selles tsoonis on 0,82. Valemit 11 rakendades arvutati järgmised käänulisused:

$$\theta_{max}^2 = 1,26$$

$$\theta_{min}^2 = 1,58$$

$$\theta_{kesk}^2 = 1,40$$

Keskkonnaseire Infosüsteemi KESE andmebaasi (<https://kese.envir.ee/kese>) andmete põhjal on 2018–2020 aastate põhjalähedase vee keskmine temperatuur SLM22-04 jaama lähistel 6,0 °C, olles muide aastaringselt üsna stabiilne (KESE, n.d.; lisa 16). Sellisel juhul on difusioonikoefitsent merevees ( $D^{sw}$ )  $5,938 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (joonis 16). Kasutades valemit 10 sette difusioonikoefitsendi määramiseks saame tulemuseks:

$$D_{sed,max} = 4,73 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{sed,min} = 3,77 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{sed,kesk} = 4,25 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> difusioonivoolu kõikidel juhtudel arvutati valemist 9, kasutades kontsentratsioonigradienti 81,40 mol/m<sup>3</sup>m.

$$J_{sed,max} = -0,88 * 4,73 * 10^{-10} \frac{m^2}{s} * -81,40 \frac{mol}{m^3 m} = 3,39 * 10^{-8} \frac{mol}{m^2 s}$$

$$J_{sed,min} = -0,75 * 3,77 * 10^{-10} \frac{m^2}{s} * -81,40 \frac{mol}{m^3 m} = 2,30 * 10^{-8} \frac{mol}{m^2 s}$$

$$J_{sed,kesk} = -0,82 * 4,25 * 10^{-10} \frac{m^2}{s} * -81,40 \frac{mol}{m^3 m} = 2,84 * 10^{-8} \frac{mol}{m^2 s}$$

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aastase voolu saamiseks korrutati tulemus 31536000 (s/a)-ga.

$$J_{sed,max} = 1,068 \frac{mol}{m^2 a}$$

$$J_{sed,min} = 0,726 \frac{mol}{m^2 a}$$

$$J_{sed,kesk} = 0,895 \frac{mol}{m^2 a}$$

Saadud väärtused tähistavad SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aastast difusioonivoolu mereveest sette pooriruumi. Eeldusel, et difundeerunud sulfaadi reduktsioon toimus vaid orgaanilise ainese lagundamisel (SR=SR<sub>org</sub>), on aastas oksüdeeritud C<sub>org</sub> mass ühe ruutmeetri kohta:

$$R_{ox,Corg,max} = 1,068 \frac{mol}{m^2 a} * \frac{106}{53} * 12 \frac{g}{mol} = 25,64 \frac{g C}{m^2 a}$$

$$R_{ox,Corg,min} = 0,726 \frac{mol}{m^2 a} * \frac{106}{53} * 12 \frac{g}{mol} = 17,42 \frac{g C}{m^2 a}$$

$$R_{ox,Corg,kesk} = 0,895 \frac{mol}{m^2 a} * \frac{106}{53} * 12 \frac{g}{mol} = 21,47 \frac{g C}{m^2 a}$$

Kui sulfaadi reduktsioon toimus antud lõigul vaid anaeroobsel metaani lagunemisel (SR=AOM), on aastas oksüdeeritud CH<sub>4</sub> massid ühe ruutmeetri kohta järgmised:

$$R_{ox,CH4,max} = 1,068 \frac{mol}{m^2 a} * \frac{1}{1} * 16 \frac{g}{mol} = 17,09 \frac{g CH_4}{m^2 a}$$

$$R_{ox,CH4,min} = 0,726 \frac{mol}{m^2 a} * \frac{1}{1} * 16 \frac{g}{mol} = 11,61 \frac{g CH_4}{m^2 a}$$

$$R_{ox,CH4,kesk} = 0,895 \frac{mol}{m^2 a} * \frac{1}{1} * 16 \frac{g}{mol} = 14,32 \frac{g CH_4}{m^2 a}$$

Eeldusel, et poorsus on võrdne veesisaldusega, on SLM22-04 jaama lineaarse sulfaadiprofiiliga lõigus maksimaalne poorsus 0,93, minimaalne poorsus 0,81 ning keskmine poorsus 0,87. Valemi 11 järgi on vastavad käänullisused:

$$\theta_{max}^2 = 1,15$$

$$\theta_{min}^2 = 1,42$$

$$\theta_{kesk}^2 = 1,28$$

Keskkonnaseire Infosüsteemi KESE andmebaasi (<https://kese.envir.ee/kese>) andmete põhjal on 2018.–2020. aastate keskmine põhjalähedase vee temperatuur jaama SLM22-04 piirkonnas on umbes 5,7 °C (KESE, n.d.; lisa 17). Merevee difusioonikoefitsent ( $D^{sw}$ ) sellel temperatuuril on  $5,874 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (joonis 16). Difusioonikoefitsent settes arvutati valemiga 11:

$$D_{sed,max} = 5,13 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{sed,min} = 4,13 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{sed,kesk} = 4,59 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Sulfaadi maksimaalne, minimaalne ja keskmine difusioonivool arvutati valemiga 9, kasutades kontsentratsioonigradienti  $72,46 \text{ mol}/\text{m}^3\text{m}$ .

$$J_{sed,max} = -0,93 * 5,13 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} * 72,46 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{m}} = 3,46 * 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$J_{sed,min} = -0,81 * 4,13 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} * 72,46 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{m}} = 2,43 * 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$$J_{sed,kesk} = -0,87 * 4,59 * 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} * 72,46 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{m}} = 2,90 * 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$$

$\text{SO}_4^{2-}$  aastase voolu saamiseks korrutatati tulemus 31536000 (s/a)-ga.

$$J_{sed,max} = 1,090 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

$$J_{sed,min} = 0,765 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

$$J_{sed,kesk} = 0,913 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

Saadud on maksimaalne, minimaalne, ja keskmine väärtus, mis tähistab  $\text{SO}_4^{2-}$  aastast difusioonivoolu mereveest sette pooriruumi. Eeldusel, et sulfaadi reduktsioon sette poorives toimus vaid orgaanilise ainese lagundamisel ( $\text{SR}=\text{SR}_{\text{org}}$ ), on aastas oksüdeeritud  $\text{C}_{\text{org}}$  mass ühe ruutmeetri kohta:

$$R_{\text{ox,Corg,max}} = 1,090 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}} * \frac{106}{53} * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{26,16} \frac{\text{g C}}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

$$R_{\text{ox,Corg,min}} = 0,765 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}} * \frac{106}{53} * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{18,36} \frac{\text{g C}}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

$$R_{\text{ox,Corg,kesk}} = 0,913 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}} * \frac{106}{53} * 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{21,92} \frac{\text{g C}}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

Juhul kui sulfaadi reduktsioon toimus antud lõigul vaid metaani anaeroobsel oksüdeerumisel ( $\text{SR}=\text{AOM}$ ), on aastas oksüdeeritud  $\text{CH}_4$  massid ruutmeetri kohta järgmised:

$$R_{\text{ox,CH}_4,\text{max}} = 1,090 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}} * \frac{1}{1} * 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{17,44} \frac{\text{g CH}_4}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

$$R_{\text{ox,CH}_4,\text{min}} = 0,765 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}} * \frac{1}{1} * 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{12,24} \frac{\text{g CH}_4}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

$$R_{\text{ox,CH}_4,\text{kesk}} = 0,913 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ a}} * \frac{1}{1} * 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{14,61} \frac{\text{g CH}_4}{\text{m}^2 \text{ a}}$$

Sulfaadi difusioonivooluks arvutati sulfaadi graafikute (joonis 17) põhjal 0,726–1,068 mol/m<sup>2</sup>a jaamas SLM22-05 ning 0,765–1,090 mol/m<sup>2</sup>a jaamas SLM22-04. Kuna sulfaat difundeerub settesse seetõttu, et seda settes redutseeritakse, on sulfaadi difusioonivool hinnanguliselt võrdne sulfaadi reduktsiooni (SR) kiirusega. Kõige kasutatud meetod aga SR kiiruse hindamiseks on inkubatsioon <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ga, kus lisatakse setteläbilõike proovile stabiilse isotoobiga <sup>35</sup>S märgistatud sulfaati ning määratakse selle jagunemine pärast kindlat inkubatsiooniperioodi (Canfield et al., 2005). Tabelis 2 on toodud välja antud töös määratud sulfaadi reduktsiooni kiirused ning muudes uuringutes määratud difusioonivoolud. Piker et al. (1998) näitel (Tabel 2) on difusioonivoolust ning <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> inkubatsioonist määratud sulfaadi reduktsiooni kiirused erinevad ning seega saab võrrelda ainult ühesugusel meetodil mõõdetud tulemusi.

**Tabel 2.** Sulfaadi reduktsiooni kiirused jaamades SLM22-05 ja SLM22-04 ning varasemad uuringud Läänemerest ja mujalt.

Allikas	Asukoht	Sulfaadi reduktsioon (SR)	Analüüsi meetod
		mol/m <sup>2</sup> a	
Käesolev töö	SLM22-05 max	1,068	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> difusioonivool
	SLM22-05 min	0,726	
	SLM22-05 kesk	0,895	
Käesolev töö	SLM22-04 max	1,090	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> difusioonivool
	SLM22-04 min	0,765	
	SLM22-04 kesk	0,913	
Canfield et al. (2005)	Estuaarid	2,6	Inkubatsioon <sup>35</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ga
Canfield et al. (2005)	Šelfi akumulatsioonialad	1,7	Inkubatsioon <sup>35</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ga
Thang et al. (2013)	Himmerfjärden	1,46–1,92	Inkubatsioon <sup>35</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ga
Treude et al. (2005)	Eckernförde laht	1,5–3,8	Inkubatsioon <sup>35</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ga
Jørgensen et al. (2019)	Bornholmi settebassein	0,26–0,82	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> difusioonivool
Jørgensen et al. (2019)	Kattegati laht	0,192	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> difusioonivool
Piker et al. (1998)	Gotlandi süvik (sept. 1995)	0,62	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> difusioonivool
Piker et al. (1998)	Gotlandi süvik (sept. 1995)	2,6	Inkubatsioon <sup>35</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ga

Käesolevas töös saadud sulfaadi reduktsiooni kiirused jaamades SLM22-05 ja SLM22-04 on väärtuselt väga sarnased, mis viitab, et vastavates Soome lahe piirkondades toimuvad sarnased diagenetilised protsessid. Need kiirused ühtivad Läänemere lõunaaladelt Bornholmi lähedalt (Jørgensen et al., 2019) mõõdetud suurustega ning on lähedased ka Gotlandi süviku andmetega (Piker et al., 1998). Läänemerega piirnevas Kattegati lahes on SR kiirus juba oluliselt madalam (Jørgensen et al., 2019). Selline erinevus Läänemere ja Kattegati lahe vahel on viide soolsuse, veeringe ja veeringe stratifikatsiooni mõjule sulfaadi reduktsiooni kiirusele.

Antud töös kogutud andmete põhjal ei ole võimalik määrata täpset AOM-i intensiivsust, kuna ei ole teada, kui suure osa sulfaadi reduktsioonist (SR) moodustas SR<sub>org</sub> ning kui suure osa AOM. Seega arvatud 11,61–17,09 gCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>a (SLM22-05) ja 12,24–17,44 gCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>a (SLM22-04) on hinnangulised maksimaalsed võimalikud CH<sub>4</sub> oksüdeerimise intensiivsuse väärtused. Tabel 3 võtab kokku arvutuste tulemused maksimaalsete Corg voolu ning AOM-i kiiruste kohta jaamades SLM22-05 ja SLM22-04. Ühtlasi on tabelis toodud välja

varasemate uuringute hinnangud AOM-le. Thang et al. (2013) ja Treude et al. (2005) on kasutanud AOM-i mõõtmiseks setteproovi inkubeerimist <sup>14</sup>C-ga märgistatud metaaniga ning Jørgensen et al. (2019) ja Piker et al. (1998) hindasid AOM-i, mudeldades CH<sub>4</sub> profiile ning difusioonivoolusid.

**Tabel 3.** Sulfaadi reduktsiooniks vajalik orgaanilise süsiniku (C<sub>org</sub>) vool ja AOM-i intensiivsus (AOM) eeldusel, et kummagi oksüdeerumine on 100% sulfaadi reduktsioonist (SR), ning varasemate uuringute hinnangud AOM-ile koos mõõtmiste meetoditega.

Allikas	Asukoht	C <sub>org</sub>	AOM		Meetod	
		gC/m <sup>2</sup> a	molCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> a	gCH <sub>4</sub> /m <sup>2</sup> a		
Käesolev töö	SLM22-05 max	25,64	eeldus: 100% SR = SR <sub>org</sub>	1,068	17,09	eeldus: 100% SR = AOM
	SLM22-05 min	17,42		0,726	11,61	
	SLM22-05 kesk	21,47		0,895	14,32	
Käesolev töö	SLM22-04 max	26,16		1,090	17,44	
	SLM22-04 min	18,36		0,765	12,24	
	SLM22-04 kesk	21,92		0,913	14,61	
Thang et al. (2013)	Himmerfjärden		0,3	4,8	<sup>14</sup> C-metaani inkubatsioon	
Treude et al. (2005)	Eckernförde laht		0,30–0,55	4,8–8,8	<sup>14</sup> C -metaani inkubatsioon	
(Jørgensen et al., 2019)	Bornholmi settebassein		0,09–0,51	1,5–8,2	CH <sub>4</sub> voolu mudeldamine	
(Jørgensen et al., 2019)	Kattegati laht		0,09	1,5	CH <sub>4</sub> voolu mudeldamine	
Piker et al. (1998)	Gotlandi süvik (sept. 1995)		0,13	1,6	CH <sub>4</sub> voolu mudeldamine	

Käesolevas töös sette tahkest faasist mõõdetud org C väärtused (joonis 8; lisa 1; lisa 2) näitavad, et ülal pool SMT-d vähenevad orgaanilise süsiniku kontsentratsioonid jaamas SLM22-05 23 % ning jaamas SLM22-04 12%. Seega peab SR<sub>org</sub> siiski panustama sulfaadi reduktsiooni ning AOM on <100% SR-st. Läänemerest varem mõõdetud AOM-i osakaalud SR-st on üsna varieeruvad. Thang et al. (2013) leidsid, et Rootsis Himmerfjärdeni lahes on 20% SR-st AOM. Jørgensen et al. (2019) leidis, et Bornholmi juures on 36–62% kogu SR-st AOM.

Seega on Soome lahes AOM väiksem kui arvatud 11,61–17,09 gCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>a (SLM22-05) ja 12,24–17,44 gCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>a (SLM22-04), kuid täpsemate väärtuste määramiseks on vajalikud lisanduvad uuringud. Siiski näitavad antud töö tulemused esmakordselt Eesti merealal sulfaadi kiire reduktsiooni ja AOM-i olemasolu ning metaanivoolu esinemist Soome lahe setetes.

Sulfaadibarjäär ning seega ka AOM-i tsoon on jaamades SLM22-05 ja SLM22-04 väga õhuke, vastavalt 9 ja 7 cm. AOM on üks olulisemaid mehhanisme, mis takistab metaani jõudmist settest veesambasse (Hinrichs & Boetius, 2003). Soome lahe sulfaadibarjäär on õhuke sulfaadi madala sisalduse tõttu Läänemeres. Metaan jõuab tõenäoliselt difundeeruda küllaltki pinna lähedale ning seetõttu on AOM-i süsteem väga tundlik ning on võimalik, et osa SMT-st allpool tekkivat metaani jõuab ka veesambasse.

Eutrofikatsioon ning hüpoksia levik on ajas suurenenud ning sama trendi on oodata tulevikus (Hansson & Viktorsson, 2021; HELCOM, 2018). See põhjustab suurenenud orgaanilise ainese sedimentatsiooni kiiruse tõusu, mis omakorda loob paremad tingimused metaani geneesiks settes. Kuigi kliimamuutuste mõju Läänemere soolsusele ei ole veel teada ning tuleviku stsenaariumid varieeruvad, on võimalik, et soolsus alaneb sademete hulga tõusu tõttu (Lehmann et al., 2022). Madalam soolsus tähendab ka madalamat sulfaadi sisaldust merevees, mis muudab AOM-i vähem tõhusaks (Nauhaus et al., 2005). Kuigi on tõendeid, et sulfaadi kontsentratsiooni vähenedes hakkab AOM töötama läbi teiste elektronaktseptorite nagu nitraat, ning raua ja mangaani oksiidid (Segarra et al., 2013), siis selle toimumise potentsiaal Läänemeres ei ole teada ning on võimalik, et suurem osa metaani jõuaks juba veesambasse ning sealt ka edasi atmosfääri. Viimane põhjustaks täiendavat kliima muutumist metaani kui tõhusa kasvuhoonegaasi kontsentratsiooni suurenemise läbi atmosfääris. Seetõttu on oluline uurida metaani geneesi ning AOM-i süsteeme Soome lahe ja Läänemere setetes. Soome lahes tuleks teha ka põhjasetete gaasifaasi analüüs, millega saaks teada reaalse metaanivoolu kiiruse ning AOM-i potentsiaali.

## 6. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureuse töö eesmärgiks oli uurida Soome lahe põhjasetete poorivee keemilist koostist ning analüüsida anaeroobse metaani oksüdatsiooni toimumist Soome lahes. Töös analüüsiti põhjasetete poorivett viiest jaamast, mis asuvad Soome lahes lääne-ida-suunalisel profiilil ca Osmussaarest Vaindlooni. Veesügavused jaamades jäid 78 ja 99 m vahele. Pehmele põhjasetete puuriga saadi kahe meregeoloogilise ekspeditsiooni käigus 16–56 cm paksused setteläbilõiked.

Ilmnesid selged lääne-ida suunalised muutused põhjasetete koostises ning poorivee keemias. Ida poole liikudes muutus sete üldiselt tihedamaks ning savikamaks. Idapoolsete jaamade profiilid viitavad, et orgaanilise ainese sedimentatsiooni kiirus on ajas suurenenud. Kõige idapoolsemas jaamas Vaindloo lähedal leiti hiljutine settimiskeskonna muutus, kus varem oli settimine tõenäoliselt põhjahoovuse tõttu pärsitud, kuid hiljuti on hakanud settima orgaaniline muda, mille paksus on 5–6 cm.

Idapoolseimast jaamast võetud setteproovid sisaldasid ka raua-mangaani konkreetsioone. Selles jaamas esinesid oluliselt suuremad Fe ja Mn sisaldused poorivees ülejäänud jaamadega võrreldes. Poorivee Fe sisalduse profiil viitab sellele, et lahustunud Fe võib pärineda sügavalt settest.

Soome lahe lääneosa, mis oli töös esindatud kahe jaamaga, on orgaanilise muda akumulatsiooniala. Läbilõikes domineerib must kuni tumehall muda, mille orgaanilise süsiniku sisaldus ühtlaselt väheneb kogu profiili jooksul ning poorivees suureneb lahustunud fosfori sisaldus sügavuse suunas. Need faktorid viitavad orgaanilise ainese lagundamisprotsessidele.

Käesolev töö näitas esmakordselt, et Eesti merealadel, Soome lahe lääneosas toimub kiire sulfaadi reduktsioon, mis on tõenäoliselt põhjustatud kombineeritult anaeroobsest metaani oksüdeerimisest (AOM) ning orgaanilise ainese lagundamisest. Sulfaadi-metaani ülemineku tsooni (SMT) sügavuseks oli nendes jaamades 7 ja 9 cm ning sulfaadi reduktsiooni kiiruseks vastavalt 0,765–1,090 mol/m<sup>2</sup>a ja 0,726–1,068 mol/m<sup>2</sup>a.

Sulfaadibarjäär Soome lahe lääneosas on väga õhuke (<10 cm) ning seega ka väga tundlik. Töös arvatati ka sulfaadi difusiooni kiirusest maksimaalsed AOM-i kiirused eeldusel, et sulfaadi reduktsioon ülal pool SMT-d on täielikult põhjustatud AOM-st. Need väärtused olid

12,24–17,44 gCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>a ja 11,61–17,09 gCH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>a, mis on suure tõenäosusega üle hinnatud, sest sulfaadi reduktsiooni panustab lisaks AOM-le ka orgaanilise ainese oksüdeerumine.

Põhjalikumad uuringud on vajalikud selgitamaks metaani geneesi ning AOM-i ulatust ja mehhanisme Soome lahes. Selleks oleks vaja läbi viia gaasifaasi ning tahke faasi analüüsid ning lisaks mikrobioloogilised analüüsid.

# **Assessment of porewater geochemistry and potential anaerobic methane oxidation in the bottom sediments of the Gulf of Finland based on porewater sulfate profiles**

Krete Roopõld

## Summary

The objective of this bachelor's thesis was to study the porewater geochemistry of Gulf of Finland marine sediments and assess the potential of anaerobic oxidation of methane. The study analyzed sediment cores from five stations along an East-West profile in the Gulf of Finland.

The cores were collected with a multicorer during two expeditions. The water depths at the study sites were between 78 and 99 m. The depths of the attained core samples measured 16–56 cm. Rhizons were used to collect pore water samples. Anion concentrations in porewater were measured with ion chromatography and elemental concentrations of S, P, Fe and Mn were analyzed with ICP-MS. Additionally, IRMS was used to measure organic carbon concentrations in the sediment solid phase.

Clear East-West directional changes were observed in the composition of sediments and porewater chemistry. At the three easternmost stations, the sediment profiles suggest an increase in organic mud sedimentation rates over time. In the easternmost station, near Vaindloo, organic matter started to accumulate relatively recently and was previously completely hindered, likely by bottom water currents. The easternmost station also contained iron-manganese concretions and showed significantly larger Fe and Mn concentrations in the pore water. The Fe profile suggests a flux of dissolved iron from deep within the sediment.

The accumulation of organic mud dominates the western Gulf of Finland. Thick (54 and 56 cm) black mud cores were attained at the westernmost stations. Organic carbon concentration steadily decreases with depth at both stations while P content in porewater increases, suggesting degradation of organic matter. Sulfate profiles of these stations show linear sulfate reduction until the depths of 7 and 9 cm at rates of 0,765–1,090 mol/m<sup>2</sup>yr and 0,726–1,068 mol/m<sup>2</sup>yr respectively. Assuming that the total sulfate reduction is exclusively powered by anaerobic oxidation of methane (AOM), the AOM rates are 11,61–17,44

$\text{gCH}_4/\text{m}^2\text{yr}$ . These values, however, are an overestimation since the organic carbon profiles show that in addition to AOM, organoclastic sulfate reduction also played a role in the total sulfate reduction.

The results of this study showed for the first time that rapid sulfate reduction, methane production and anaerobic oxidation of methane occur in the Estonian seas. Further studies are necessary to determine the mechanisms and extent of methane production and AOM in the Gulf of Finland.

## **Tänuavaldused**

Töö autor soovib tänada juhendaja Martin Liirat ning TTÜ meresüsteemide instituuti ja Prof. U. Lipsu, Eesti Geoloogiateenistust ning Sten Suuroja, tänu kellele sai teoks ekspeditsioon Salme uurimislaeval, mille jooksul tööks vajalikud proovid koguti. Lisaks soovib töö autor tänada uurimislaev Salme meeskonda, Päärn Paistet ja Holar Seppa.

## Kasutatud kirjandus

Alenius, P., Myrberg, K., & Nekrasov, A. (1998). The physical oceanography of the Gulf of Finland: A review. *Boreal Environment Research*, 3.

Berner, R. A., Scott, M. R., & Thomlinson, C. (1970). Carbonate Alkalinity in the Pore Waters of Anoxic Marine Sediments<sup>1</sup>. *Limnology and Oceanography*, 15(4), 544–549. <https://doi.org/10.4319/lo.1970.15.4.0544>

Björck, S. (1995). A Review of the History of the Baltic Sea, 13.0-8.0 ka BP. *Quaternary International*, 27, 19–40. [https://doi.org/10.1016/1040-6182\(94\)00057-C](https://doi.org/10.1016/1040-6182(94)00057-C)

Boetius, A., & Suess, E. (2004). Hydrate Ridge: A natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates. *Chemical Geology*, 205(3), 291–310. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.034>

Borowski, W. S., Paull, C. K., & Ussler, W. (1996). Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 24(7), 655. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1996\)024<0655:MPWSPI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0655:MPWSPI>2.3.CO;2)

Boudreau, B. (1997). *Diagenetic models and their implementation: Modelling transport and reactions in aquatic sediments* (Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1997). Springer. DOI:10.1007/978-3-642-60421-5

Canfield, D. E., Erik Kristensen, & Bo Thamdrup. (2005). The Sulfur Cycle. In D. E. Canfield, E. Kristensen, & B. Thamdrup (Eds.), *Advances in Marine Biology* (Vol. 48, pp. 313–381). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2881\(05\)48009-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2881(05)48009-8)

Conley, D. J., Björck, S., Bonsdorff, E., Carstensen, J., Destouni, G., Gustafsson, B. G., Hietanen, S., Kortekaas, M., Kuosa, H., Markus Meier, H. E., Müller-Karulis, B., Nordberg, K., Norkko, A., Nürnberg, G., Pitkänen, H., Rabalais, N. N., Rosenberg, R., Savchuk, O. P., Slomp, C. P., ... Zillén, L. (2009). Hypoxia-Related Processes in the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*, 43(10), 3412–3420. <https://doi.org/10.1021/es802762a>

Dobrzycka-Kraheil, A., & Bogalecka, M. (2022). The Baltic Sea under Anthropopressure—The Sea of Paradoxes. *Water*, 14(22), Article 22. <https://doi.org/10.3390/w14223772>

Emeis, K.-C., Struck, U., Leipe, T., Pollehne, F., Kunzendorf, H., & Christiansen, C. (2000). Changes in the C, N, P burial rates in some Baltic Sea sediments over the last 150 years—Relevance to P regeneration rates and the phosphorus cycle. *Marine Geology*, *167*(1), 43–59. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(00\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(00)00015-3)

Fick, A. (1855). V. On liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, *10*(63), 30–39. <https://doi.org/10.1080/14786445508641925>

Graca, B., Witek, Z., Burska, D., Białkowska, I., Łukawska-Matuszewska, K., & Bolalek, J. (2006). Pore water phosphate and ammonia below the permanent halocline in the south-eastern Baltic Sea and their benthic fluxes under anoxic conditions. *Journal of Marine Systems*, *63*(3), 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2006.06.003>

Hansson, M., & Viktorsson, L. (2021). Oxygen Survey in the Baltic Sea 2021—Extent of Anoxia and Hypoxia, 1960-2021 | SMHI. *Report Oceanography*, *72*. <https://www.smhi.se/publikationer/oxygen-survey-in-the-baltic-sea-2021-extent-of-anoxia-and-hypoxia-1960-2021-1.184040>

HELCOM. (2018). *Thematic assessment of eutrophication 2011-2016. Baltic Sea Environment Proceedings* (No. 156).

Hinrichs, K.-U., & Boetius, A. (2003). The Anaerobic Oxidation of Methane: New Insights in Microbial Ecology and Biogeochemistry. In G. Wefer, D. Billett, D. Hebbeln, B. B. Jørgensen, M. Schlüter, & T. C. E. van Weering (Eds.), *Ocean Margin Systems* (pp. 457–477). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-05127-6\\_28](https://doi.org/10.1007/978-3-662-05127-6_28)

IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp

- Jørgensen, B. B., Beulig, F., Egger, M., Petro, C., Scholze, C., & Røy, H. (2019). Organoclastic sulfate reduction in the sulfate-methane transition of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 254, 231–245. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.016>
- Kõuts, M., Maljutenko, I., Elken, J., Liu, Y., Hansson, M., Viktorsson, L., & Raudsepp, U. (2021). Recent regime of persistent hypoxia in the Baltic Sea. *Environmental Research Communications*, 3(7), 075004. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/ac0cc4>
- Lehmann, A., Myrberg, K., Post, P., Chubarenko, I., Dailidienė, I., Hinrichsen, H.-H., Hüseyin, K., Liblik, T., Meier, H. E. M., Lips, U., & Bukanova, T. (2022). Salinity dynamics of the Baltic Sea. *Earth System Dynamics*, 13(1), 373–392. <https://doi.org/10.5194/esd-13-373-2022>
- Lenz, C., Jilbert, T., Conley, D. J., & Slomp, C. P. (2015). Hypoxia-driven variations in iron and manganese shuttling in the Baltic Sea over the past 8 kyr. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(10), 3754–3766. <https://doi.org/10.1002/2015GC005960>
- Łukawska-Matuszewska, K., & Graca, B. (2018). Pore water alkalinity below the permanent halocline in the Gdańsk Deep (Baltic Sea)—Concentration variability and benthic fluxes. *Marine Chemistry*, 204, 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.05.011>
- Middelburg, J. J., Vlug, T., Jaco, F., & van der Nat, W. A. (1993). Organic matter mineralization in marine systems. *Global and Planetary Change*, 8(1–2), 47–58. [https://doi.org/10.1016/0921-8181\(93\)90062-S](https://doi.org/10.1016/0921-8181(93)90062-S)
- Mitchell, M. J., Jensen, O. E., Cliffe, K. A., & Maroto-Valer, M. M. (2009). A model of carbon dioxide dissolution and mineral carbonation kinetics. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 466(2117), 1265–1290. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0349>
- Nauhaus, K., Treude, T., Boetius, A., & Krüger, M. (2005). Environmental regulation of the anaerobic oxidation of methane: A comparison of ANME-I and ANME-II communities. *Environmental Microbiology*, 7(1), 98–106. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2004.00669.x>

Niewöhner, C., Hensen, C., Kasten, S., Zabel, M., & Schulz, H. D. (1998). Deep Sulfate Reduction Completely Mediated by Anaerobic Methane Oxidation in Sediments of the Upwelling Area off Namibia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), 455–464. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00055-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00055-6)

Piker, L., Schmaljohann, R., & Imhoff, J. (1998). Dissimilatory sulfate reduction and methane production in Gotland Deep sediments (Baltic Sea) during a transition period from oxic to anoxic bottom water (1993-1996). *Aquatic Microbial Ecology*, 14, 183–193. <https://doi.org/10.3354/ame014183>

Reay, D. S., Smith, P., Christensen, T. R., James, R. H., & Clark, H. (2018). Methane and Global Environmental Change. *Annual Review of Environment and Resources*, 43(1), 165–192. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-102017-030154>

Rosentau, A., Bennike, O., Uścińowicz, S., & Miotk-Szpiganowicz, G. (2017). The Baltic Sea Basin. In *Submerged Landscapes of the European Continental Shelf: Quaternary Paleoenvironments* (pp. 103–133). <https://doi.org/10.1002/9781118927823.ch5>

Saunio, M., Jackson, R. B., Bousquet, P., Poulter, B., & Canadell, J. G. (2016). The growing role of methane in anthropogenic climate change. *Environmental Research Letters*, 11(12), 120207. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/12/120207>

Schulz, H. D., & Zabel, M. (Eds.). (2006). *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6>

Segarra, K. E. A., Comerford, C., Slaughter, J., & Joye, S. B. (2013). Impact of electron acceptor availability on the anaerobic oxidation of methane in coastal freshwater and brackish wetland sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 115, 15–30. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.029>

Soomere, T., Leppäranta, M., & Myrberg, K. (2009). Highlights of the physical oceanography of the Gulf of Finland reflecting potential climate changes. *Boreal Environment Research*, 14, 14.

Thang, N. M., Brüchert, V., Formolo, M., Wegener, G., Ginters, L., Jørgensen, B. B., & Ferdelman, T. G. (2013). The Impact of Sediment and Carbon Fluxes on the Biogeochemistry of Methane and Sulfur in Littoral Baltic Sea Sediments (Himmerfjärden, Sweden). *Estuaries and Coasts*, 36(1), 98–115. <https://doi.org/10.1007/s12237-012-9557-0>

Treude, T., Krüger, M., Boetius, A., & Jørgensen, B. B. (2005). Environmental control on anaerobic oxidation of methane in the gassy sediments of Eckernförde Bay (German Baltic). *Limnology and Oceanography*, 50(6), 1771–1786. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.6.1771>

Tuuling, I. (Ed.). (2011). *The Baltic Sea: Geology and geotourism highlights*. NGO GeoGuide Baltoscandia, 2011.

Uścińowicz, S. (2011). Geochemistry of Baltic Sea surface sediments. In *Polish Geolog. Inst.-National Res. Inst., Warsaw*.

Winterhalter, B., Flodén, T., Ignatius, H., Axberg, S., & Niemisto, L. (1981). Chapter 1 Geology of the Baltic Sea. In *Elsevier Oceanography Series* (Vol. 30). Elsevier.

## **Veebiviited**

Finnish Meteorological Institute. (2022, September 20). *Seas—Finnish Meteorological Institute*. Loetud: 23. oktoober 2022, <https://en.ilmatieteenlaitos.fi/seas>

HELCOM. (n.d.). *Baltic facts and figures*. Helsinki Commission. Loetud: 23. oktoober 2022, [http://archive.iwlearn.net/helcom.fi/environment2/nature/en\\_GB/facts/index.html](http://archive.iwlearn.net/helcom.fi/environment2/nature/en_GB/facts/index.html)

KESE. (n.d.). Keskkonnaseire Infosüsteem. Loetud: 13. mai 2023, <https://kese.envir.ee/kese/listParameterValueNew.action?backAction=menu>

NOAA. (n.d.). *Global Monitoring Laboratory—Carbon Cycle Greenhouse Gases*. Loetud: 16. mai 2023, [https://gml.noaa.gov/ccgg/trends\\_ch4/](https://gml.noaa.gov/ccgg/trends_ch4/)

Poutanen, M. (n.d.). *Land uplift*. National Land Survey of Finland. Loetud 16. mai 2023, <http://www.maanmittauslaitos.fi/en/research/interesting-topics/land-uplift>

## Lisad

### Lisa 1. Setteproovide veesisaldused ja C<sub>org</sub> sisaldused jaamas SLM22-05

<i>proov</i>	<i>sügavus (cm)</i>	<i>veesisaldus (%)</i>	<i>C<sub>org</sub> (%)</i>
<i>SLM22-05-1</i>	0–1,13	87,94	3,34
<i>SLM22-05-3</i>	2,25–3,38	83,33	3,42
<i>SLM22-05-5</i>	4,50–5,63	81,86	2,84
<i>SLM22-05-7</i>	6,75–7,88	75,48	3,16
<i>SLM22-05-10</i>	10,13–11,25	76,11	2,57
<i>SLM22-05-15</i>	15,75–16,88	71,14	2,77
<i>SLM22-05-20</i>	21,38–22,50	74,05	2,50
<i>SLM22-05-25</i>	27,00–28,13	71,20	2,09
<i>SLM22-05-30</i>	32,63–33,75	69,39	2,09
<i>SLM22-05-36</i>	39,38–40,50	68,15	2,11
<i>SLM22-05-42</i>	46,13–47,25	67,65	2,01
<i>SLM22-05-48</i>	52,88–54,00	67,17	2,00

## Lisa 2. Setteproovide veesisaldused ja Corg sisaldused jaamas SLM22-04 (järgneb)

<i>proov</i>	<i>sügavus (cm)</i>	<i>veesisaldus (%)</i>	<i>Corg (%)</i>
SLM22-04-1	0–1,14	92,61	3,41
SLM22-04-2	1,14–2,29	90,99	4,18
SLM22-04-3	2,29–3,43	89,05	4,30
SLM22-04-4	3,43–4,57	87,59	4,15
SLM22-04-5	4,57–5,71	84,59	3,32
SLM22-04-6	5,71–6,86	81,30	3,01
SLM22-04-7	6,86–8,00	84,52	3,49
SLM22-04-8	8,00–9,14	84,92	3,52
SLM22-04-9	9,14–10,29	77,81	2,79
SLM22-04-10	10,29–11,43	80,05	2,99
SLM22-04-11	11,43–12,57	78,33	
SLM22-04-12	12,57–13,71	79,50	
SLM22-04-13	13,71–14,86	82,82	
SLM22-04-14	14,86–16,00	80,25	
SLM22-04-15	16,00–17,14	78,67	2,85
SLM22-04-16	17,14–18,29	77,91	
SLM22-04-17	18,29–19,43	77,27	
SLM22-04-18	19,43–20,57	76,50	
SLM22-04-19	20,57–21,71	76,42	
SLM22-04-20	21,71–22,86	76,50	2,65
SLM22-04-21	22,86–24,00	78,21	
SLM22-04-22	24,00–25,14	75,07	
SLM22-04-23	25,14–26,29	68,62	
SLM22-04-24	27,29–27,43	69,76	
SLM22-04-25	27,43–28,57	75,04	2,55
SLM22-04-26	28,57–29,71	72,47	
SLM22-04-27	29,71–30,86	72,73	
SLM22-04-28	30,86–32,00	72,72	
SLM22-04-29	32,00–33,14	71,20	
SLM22-04-30	34,29–34,29	70,67	2,57
SLM22-04-31	34,29–35,43	73,57	
SLM22-04-32	35,43–36,57	72,82	
SLM22-04-33	36,57–37,71	73,99	
SLM22-04-34	37,71–38,86	71,49	
SLM22-04-35	38,86–40,00	74,75	3,10
SLM22-04-36	40,00–41,14	75,89	
SLM22-04-37	41,14–42,29	73,68	
SLM22-04-38	42,29–43,43	73,25	
SLM22-04-39	43,43–44,57	76,91	
SLM22-04-40	44,57–45,71	72,03	2,26
SLM22-04-41	45,71–46,86	69,71	

## Lisa 2. Setteproovide veesisaldused ja Corg sisaldused jaamas SLM22-04

<i>proov</i>	<i>sügavus (cm)</i>	<i>veesisaldus (%)</i>	<i>Corg (%)</i>
<i>SLM22-04-42</i>	46,86–48,00	70,72	
<i>SLM22-04-43</i>	48,00–49,14	67,45	
<i>SLM22-04-44</i>	49,14–50,29	68,03	
<i>SLM22-04-45</i>	50,29–51,43	67,53	2,14
<i>SLM22-04-46</i>	51,43–52,57	67,27	
<i>SLM22-04-47</i>	52,57–53,71	69,43	
<i>SLM22-04-48</i>	53,71–54,86	66,08	
<i>SLM22-04-49</i>	54,86–56,00	60,80	1,66

### Lisa 3. Setteproovide veesisaldused ja $C_{org}$ sisaldused jaamas SLM22-01

<i>proov</i>	<i>sügavus (cm)</i>	<i>veesisaldus (%)</i>	<i>C<sub>org</sub> (%)</i>
SML22-01-1	0–1,18	93,87	5,73
SML22-01-2	1,18–2,37	90,98	5,37
SML22-01-3	2,37–3,55	88,26	4,31
SML22-01-4	3,55–4,74	78,97	
SML22-01-5	4,74–5,92	83,14	3,62
SML22-01-6	5,92–7,11	79,21	
SML22-01-7	7,11–8,29	76,57	2,84
SML22-01-8	8,29–9,47	74,56	
SML22-01-9	9,47–10,66	73,23	
SML22-01-10	10,66–11,84	73,30	2,64
SML22-01-11	11,84–13,03	74,42	
SML22-01-12	13,03–14,21	72,69	
SML22-01-13	14,21–15,39	73,21	2,50
SML22-01-14	15,39–16,58	71,76	
SML22-01-15	16,58–17,76	70,55	
SML22-01-16	17,76–18,95	70,14	
SML22-01-17	18,95–20,13	69,24	
SML22-01-18	20,13–21,32	69,08	2,16
SML22-01-19	21,32–22,50	66,88	
SML22-01-20	22,50–23,68	53,83	
SML22-01-21	23,68–24,87	59,39	
SML22-01-22	24,87–26,05	70,33	
SML22-01-23	26,05–27,24	66,12	2,14
SML22-01-24	27,24–28,42	66,14	
SML22-01-25	28,42–29,61	66,10	
SML22-01-26	29,61–30,79	66,45	
SML22-01-27	30,79–31,97	68,47	
SML22-01-28	31,97–33,16	67,48	2,15
SML22-01-29	33,16–34,34	66,57	
SML22-01-30	34,34–35,53	67,49	
SML22-01-31	35,53–36,71	66,63	
SML22-01-32	36,71–37,89	66,14	
SML22-01-33	37,89–39,08	65,04	2,15
SML22-01-34	39,08–40,26	64,63	
SML22-01-35	40,26–41,45	64,34	
SML22-01-36	41,45–42,63	67,68	
SML22-01-37	42,63–43,82	66,82	
SML22-01-38	43,82–45,00	67,34	2,49

#### Lisa 4. Setteproovide veesisaldused ja C<sub>org</sub> sisaldused jaamas SLM22-02

<i>proov</i>	<i>sügavus (cm)</i>	<i>veesisaldus (%)</i>	<i>C<sub>org</sub> (%)</i>
SLM22-02-1	0–1,05	97,75	4,63
SLM22-02-2	1,05–2,11	95,15	6,16
SLM22-02-3	2,11–3,16	93,01	5,50
SLM22-02-4	3,16–4,21	85,69	
SLM22-02-5	4,21–5,26	88,33	4,90
SLM22-02-6	5,26–6,32	85,61	
SLM22-02-7	6,32–7,37	80,43	3,43
SLM22-02-8	7,37–8,42	79,52	
SLM22-02-9	8,42–9,47	77,37	
SLM22-02-10	9,47–10,53	78,79	
SLM22-02-11	10,53–11,58	74,93	
SLM22-02-12	11,58–12,63	66,25	
SLM22-02-13	12,63–13,68	55,78	1,23
SLM22-02-14	13,68–14,74	65,04	
SLM22-02-15	14,74–15,79	68,09	
SLM22-02-16	15,79–16,84	65,52	
SLM22-02-17	16,84–17,89	63,53	
SLM22-02-18	17,89–18,95	62,93	1,67
SLM22-02-19	18,95–20,00	65,30	
SLM22-02-20	20,00–21,05	66,37	
SLM22-02-21	21,05–22,11	63,95	
SLM22-02-22	22,11–23,16	60,80	
SLM22-02-23	23,16–24,21	60,95	1,56
SLM22-02-24	24,21–25,26	62,22	
SLM22-02-25	25,26–26,32	60,61	
SLM22-02-26	26,32–27,37	61,57	
SLM22-02-27	27,37–28,42	63,17	
SLM22-02-28	28,42–29,47	64,23	1,73
SLM22-02-29	29,47–30,53	62,88	
SLM22-02-30	30,53–31,58	64,50	
SLM22-02-31	31,58–32,63	63,77	
SLM22-02-32	32,63–33,68	63,61	
SLM22-02-33	33,68–34,74	64,12	1,74
SLM22-02-34	34,74–35,79	63,57	
SLM22-02-35	35,79–36,84	64,00	
SLM22-02-36	36,84–37,89	64,21	1,85

## Lisa 5. Setteproovide veesisaldused ja $C_{org}$ sisaldused jaamas SLM22-03

<i>proov</i>	<i>sügavus (cm)</i>	<i>veesisaldus (%)</i>	<i>C<sub>org</sub> (%)</i>
SLM22-03-1	0–1,00	95,75	5,64
SLM22-03-2	1,00–2,00	91,07	5,50
SLM22-03-3	2,00–3,00	89,08	5,30
SLM22-03-4	3,00–4,00	85,23	4,28
SLM22-03-5	4,00–5,00	87,13	4,42
SLM22-03-6	5,00–6,00	83,65	2,49
SLM22-03-7	6,00–7,00	58,36	0,36
SLM22-03-8	7,00–8,00	53,53	0,31
SLM22-03-9	8,00–9,00	51,86	0,32
SLM22-03-10	9,00–10,00	52,55	
SLM22-03-11	10,00–11,00	51,92	0,29
SLM22-03-12	11,00–12,00	51,96	
SLM22-03-13	12,00–13,00	52,40	
SLM22-03-14	13,00–14,00	51,08	
SLM22-03-15	14,00–15,00	51,70	
SLM22-03-16	15,00–16,00	52,18	0,27

**Lisa 6. SLM22-05 jaama pooriveeproovide elektrijuhtivus, pH ja anioonide sisaldused**

<i>proov</i>	<i>sügavus</i>	<i>juhtivus</i>	<i>pH</i>	<i>Cl</i>	<i>Br-</i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>
	<b>cm</b>	<b>µS/cm</b>		<b>g/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
SLM22-05-0	PLV	19031	7,58	5,777	49,03	760,13	n.d.
SLM22-05-1	1	18319	7,88	5,789	54,29	611,50	n.d.
SLM22-05-2	2	18082	7,93	5,612	52,65	577,23	n.d.
SLM22-05-3	3	18454	7,97	5,677	62,09	505,09	n.d.
SLM22-05-4	4	18179	8,24	5,394	60,01	266,93	n.d.
SLM22-05-5	5	18229	8,34	5,657	57,05	243,01	n.d.
SLM22-05-6	6	18168	8,39	5,616	55,57	166,94	n.d.
SLM22-05-7	7	18233	8,37	5,782	57,52	132,17	n.d.
SLM22-05-8	8	18458	8,43	5,507	58,49	71,14	n.d.
SLM22-05-9	9	18278	8,4	5,499	57,94	29,65	n.d.
SLM22-05-10	10	18335	8,27	5,292	58,01	26,00	n.d.
SLM22-05-11	11	18508	8,38	5,542	56,36	36,84	n.d.
SLM22-05-12	12	18475	8,2	5,549	59,33	24,22	n.d.
SLM22-05-13	13	18305	8,16	5,600	57,00	25,58	n.d.
SLM22-05-14	14	18204	8,1	5,597	61,07	41,25	n.d.
SLM22-05-15	15	18320	8,2	5,606	59,02	29,64	15,37
SLM22-05-16	16	18201	8,31	5,615	56,08	30,51	n.d.
SLM22-05-17	17	18500	8,32	5,605	59,58	31,69	17,50
SLM22-05-18	18	18013	8,33	5,519	56,73	26,80	17,76
SLM22-05-19	19	18452	8,51	5,553	50,38	32,38	17,42
SLM22-05-20	20	18365	8,46	5,588	57,52	24,75	19,26
SLM22-05-22	22	18585	8,38	5,449	52,12	18,10	20,06
SLM22-05-23	23	18534	8,38	5,538	52,84	15,94	23,83
SLM22-05-24	24	18472	8,39	5,554	57,29	14,95	24,20
SLM22-05-25	25	18464	8,3	5,523	60,84	17,65	24,54
SLM22-05-26	26	18758	8,3	5,589	57,86	22,17	24,92
SLM22-05-29	29	18436	8,18	5,616	53,98	22,99	22,14
SLM22-05-30	30	18620	8,23	5,558	60,63	18,41	28,61
SLM22-05-33	33	19186	8,47	5,661	55,61	12,56	24,86
SLM22-05-36	36	19129	8,47	5,565	61,26	9,34	35,42
SLM22-05-39	39	18769	8,33	5,226	57,63	8,67	35,01
SLM22-05-42	42	18799	8,15	5,836	58,12	7,57	37,30
SLM22-05-45	45	18832	8,29	5,538	60,34	5,85	40,89
SLM22-05-48	48	18573	8,4	5,220	56,88	n.d.	35,22
SLM22-05-51	51	18618	8,37	5,561	59,67	5,23	38,06

PLV – põhjalähedane vesi

n.d. – ei tuvastatud (*not detected*)

**Lisa 7. SLM22-04 jaama pooriveeproovide elektrijuhtivus, pH ja anioonide sisaldused**

<i>proov</i>	<i>sügavus</i>	<i>juhtivus</i>	<i>pH</i>	<i>Cl</i>	<i>Br-</i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>
	<b>cm</b>	<b>µS/cm</b>		<b>g/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-04-0</i>	PLV	16850	7,61	5,523	56,08	722,59	n.d.
<i>SLM22-04-1</i>	1	17777	7,86	6,079	44,67	553,27	8,75
<i>SLM22-04-2</i>	2	17567	8,02	6,039	47,81	515,07	n.d.
<i>SLM22-04-3</i>	3	17672	8,05	6,101	79,84	486,39	n.d.
<i>SLM22-04-5</i>	5	17770	8,18	6,345	57,45	312,77	n.d.
<i>SLM22-04-7</i>	7	17704	8,10	5,915	61,36	147,56	23,38
<i>SLM22-04-10</i>	10	17648	7,94	6,159	69,29	111,43	n.d.
<i>SLM22-04-15</i>	15	17654	7,79	5,766	63,45	102,34	36,16
<i>SLM22-04-20</i>	20	17566	7,61	6,006	72,40	24,13	54,07
<i>SLM22-04-25</i>	25	17644	7,68	5,714	51,32	23,83	48,97
<i>SLM22-04-30</i>	30	17746	7,63	5,894	43,13	33,83	62,21

PLV – põhjalähedane vesi

n.d. – ei tuvastatud (*not detected*)

**Lisa 8. SLM22-01 jaama pooriveproovide elektrijuhtivus, pH ja anioonide sisaldused**

<i>proov</i>	<i>sügavus</i>	<i>juhtivus</i>	<i>pH</i>	<i>Cl</i>	<i>Br-</i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>
	<b>cm</b>	<b>µS/cm</b>		<b>g/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-01-0</i>	PLV	16191	7,40	5,967	61,67	757,80	n.d.
<i>SLM22-01-1</i>	1	16950	7,79	5,801	30,59	440,63	n.d.
<i>SLM22-01-2</i>	2	17143	8,00	5,740	94,30	423,23	n.d.
<i>SLM22-01-3</i>	3	17157	8,12	5,750	40,68	405,39	n.d.
<i>SLM22-01-5</i>	5	17219	8,10	5,837	52,96	467,16	n.d.
<i>SLM22-01-7</i>	7	17236	8,05	6,069	46,73	481,13	n.d.
<i>SLM22-01-10</i>	10	17225	7,98	5,912	50,83	513,46	n.d.
<i>SLM22-01-13</i>	13	17457	7,89	5,737	62,38	514,69	n.d.
<i>SLM22-01-18</i>	18	17275	7,84	5,846	35,04	484,15	n.d.
<i>SLM22-01-23</i>	23	16922	7,87	5,710	48,02	475,81	n.d.
<i>SLM22-01-28</i>	28	17070	7,90	5,573	30,78	455,11	n.d.

PLV – põhjalähedane vesi

n.d. – ei tuvastatud (*not detected*)

**Lisa 9. SLM22-02 jaama pooriveeproovide elektrijuhtivus, pH ja anioonide sisaldused**

<i>proov</i>	<i>sügavus</i>	<i>juhtivus</i>	<i>pH</i>	<i>Cl<sup>-</sup></i>	<i>Br<sup>-</sup></i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>
	<b>cm</b>	<b>µS/cm</b>		<b>g/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-02-0</i>	PLV	14967	7,85	4,874	40,04	684,59	n.d.
<i>SLM22-02-1</i>	1	15883	7,86	5,484	35,93	605,39	n.d.
<i>SLM22-02-2</i>	2	16050	7,87	5,224	37,23	538,66	n.d.
<i>SLM22-02-3</i>	3	16054	7,91	5,444	56,64	505,80	n.d.
<i>SLM22-02-5</i>	5	16091	7,90	5,032	39,42	487,59	n.d.
<i>SLM22-02-7</i>	7	16014	7,89	5,251	53,55	515,89	n.d.
<i>SLM22-02-10</i>	10	16002	7,90	5,001	78,39	496,66	n.d.
<i>SLM22-02-13</i>	13	15608	7,93	5,120	49,90	491,28	n.d.
<i>SLM22-02-18</i>	18	16126	7,89	5,009	49,43	465,68	n.d.
<i>SLM22-02-23</i>	23	15908	7,88	5,054	36,86	447,18	n.d.
<i>SLM22-02-28</i>	28	15742	7,91	5,198	73,83	433,65	n.d.

PLV – põhjalähedane vesi

n.d. – ei tuvastatud (*not detected*)

**Lisa 10. SLM22-03 jaama pooriveeproovide elektrijuhtivus, pH ja anioonide sisaldused**

<i>proov</i>	<i>sügavus</i>	<i>juhtivus</i>	<i>pH</i>	<i>Cl<sup>-</sup></i>	<i>Br<sup>-</sup></i>	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	<i>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></i>
	<b>cm</b>	<b>µS/cm</b>		<b>g/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-03-0</i>	PLV	15201	7,65	5,061	49,90	700,25	n.d.
<i>SLM22-03-1</i>	1	15496	7,87	4,985	41,93	627,10	n.d.
<i>SLM22-03-2</i>	2	15480	7,89	5,118	44,78	643,29	n.d.
<i>SLM22-03-3</i>	3	15483	7,82	4,762	21,14	559,44	n.d.
<i>SLM22-03-4</i>	4	15863	7,85	4,972	34,95	547,12	n.d.
<i>SLM22-03-5</i>	5	15441	7,85	5,051	47,77	573,15	n.d.
<i>SLM22-03-6</i>	6	15471	7,89	5,106	44,64	603,28	n.d.
<i>SLM22-03-7</i>	7	15480	7,78	4,891	43,40	611,89	n.d.
<i>SLM22-03-8</i>	8	15250	7,70	4,960	51,50	570,83	n.d.
<i>SLM22-03-9</i>	9	15233	7,70	5,373	32,08	620,35	n.d.
<i>SLM22-03-11</i>	11	15219	7,65	5,023	56,75	602,77	n.d.

PLV – põhjalähedane vesi

n.d. – ei tuvastatud (*not detected*)

**Lisa 11. SLM22-05 jaama pooriveeproovide elementide S, P, Fe ja Mn sisaldused**

<i>proov</i>	<i>sügavus</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
	<b>cm</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>µg/L</b>	<b>mg/L</b>
SLM22-05-0	PLV	258,12	n.d.	177,67	0,17
SLM22-05-1	1	214,09	0,82	<LOD	0,89
SLM22-05-2	2	202,18	1,14	<LOD	1,12
SLM22-05-3	3	176,01	1,57	12,46	1,29
SLM22-05-4	4	106,46	2,43	<LOD	1,29
SLM22-05-5	5	92,27	2,80	25,05	1,32
SLM22-05-6	6	62,59	3,10	143,13	1,22
SLM22-05-7	7	56,30	3,44	<LOD	1,17
SLM22-05-8	8	34,35	4,15	6,94	1,12
SLM22-05-9	9	20,95	4,58	<LOD	0,95
SLM22-05-10	10	17,90	5,09	<LOD	0,87
SLM22-05-11	11	17,85	4,79	53,38	0,93
SLM22-05-12	12	16,33	5,33	<LOD	0,88
SLM22-05-13	13	18,60	6,03	<LOD	0,83
SLM22-05-14	14	22,75	6,19	7,48	0,83
SLM22-05-15	15	18,44	6,41	<LOD	0,82
SLM22-05-16	16	32,68	6,77	6,80	0,80
SLM22-05-17	17	22,92	7,36	<LOD	0,85
SLM22-05-18	18	19,10	7,01	219,09	0,78
SLM22-05-19	19	39,41	7,72	<LOD	0,78
SLM22-05-20	20	21,28	8,41	<LOD	0,84
SLM22-05-22	22	17,73	8,75	2,80	0,75
SLM22-05-23	23	18,19	9,04	<LOD	0,77
SLM22-05-24	24	16,22	9,70	20,43	0,76
SLM22-05-25	25	18,99	9,88	<LOD	0,75
SLM22-05-26	26	17,73	9,58	<LOD	0,71
SLM22-05-29	29	19,03	9,99	<LOD	0,69
SLM22-05-30	30	17,92	10,41	<LOD	0,69
SLM22-05-33	33	13,15	10,95	<LOD	0,67
SLM22-05-36	36	13,92	12,84	3,61	0,77
SLM22-05-39	39	11,37	13,56	<LOD	0,87
SLM22-05-42	42	12,33	14,43	3,58	1,01
SLM22-05-45	45	7,76	15,46	728,82	1,23
SLM22-05-48	48	7,94	15,29	32,13	1,22
SLM22-05-51	51	7,00	15,77	135,74	1,38

PLV – põhjalähedane vesi

n.d. – ei tuvastatud (*not detected*)

<LOD – allpool tuvastuspiiri

**Lisa 12. SLM22-04 jaama pooriveeproovide elementide S, P, Fe ja Mn sisaldused**

<i>Proov</i>	<i>Sügavus</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
	<b>cm</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>µg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-04-1</i>	1	179,96	1,66	57,67	4,75
<i>SLM22-04-2</i>	2	158,23	2,86	38,75	6,56
<i>SLM22-04-3</i>	3	204,22	3,20	46,49	6,81
<i>SLM22-04-5</i>	5	114,43	4,53	30,21	7,85
<i>SLM22-04-7</i>	7	58,72	8,29	30,38	10,95
<i>SLM22-04-10</i>	10	47,34	10,62	32,16	12,26
<i>SLM22-04-15</i>	15	39,48	14,50	50,52	14,33
<i>SLM22-04-20</i>	20	14,66	18,30	70,51	14,86
<i>SLM22-04-25</i>	25	9,27	20,13	105,39	15,16
<i>SLM22-04-30</i>	30	7,24	21,11	93,06	15,45

**Lisa 13. SLM22-01 jaama pooriveeproovide elementide S, P, Fe ja Mn sisaldused**

<i>Proov</i>	<i>Sügavus</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
	<b>cm</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>µg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-01-1</i>	1	137,68	4,14	18,11	24,03
<i>SLM22-01-2</i>	2	135,02	4,39	82,06	25,11
<i>SLM22-01-3</i>	3	135,14	4,02	21,13	22,77
<i>SLM22-01-5</i>	5	135,89	2,88	16,96	18,84
<i>SLM22-01-7</i>	7	150,33	2,66	13,98	18,05
<i>SLM22-01-10</i>	10	166,48	2,88	13,89	17,22
<i>SLM22-01-13</i>	13	156,17	3,12	9,92	15,90
<i>SLM22-01-18</i>	18	154,35	3,69	27,97	14,71
<i>SLM22-01-23</i>	23	151,23	3,97	68,29	12,26
<i>SLM22-01-28</i>	28	141,69	4,11	14,95	10,21

**Lisa 14. SLM22-02 jaama pooriveeproovide elementide S, P, Fe ja Mn sisaldused**

<i>Proov</i>	<i>Sügavus</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
	<b>cm</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>µg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-02-1</i>	1	172,34	0,63	40,40	6,40
<i>SLM22-02-2</i>	2	173,04	1,10	24,99	7,60
<i>SLM22-02-3</i>	3	161,60	1,46	16,69	8,45
<i>SLM22-02-5</i>	5	149,26	1,48	29,72	7,90
<i>SLM22-02-7</i>	7	145,61	1,47	22,21	7,40
<i>SLM22-02-10</i>	10	155,44	1,33	20,11	6,74
<i>SLM22-02-13</i>	13	147,22	1,71	34,26	6,55
<i>SLM22-02-18</i>	18	138,63	1,91	28,96	5,27
<i>SLM22-02-23</i>	23	136,78	2,05	26,15	4,62
<i>SLM22-02-28</i>	28	138,92	2,29	42,13	4,06

**Lisa 15. SLM22-03 jaama pooriveeproovide elementide S, P, Fe ja Mn sisaldused.**

<i>Proov</i>	<i>Sügavus</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
	<b>cm</b>	<b>mg/L</b>	<b>mg/L</b>	<b>µg/L</b>	<b>mg/L</b>
<i>SLM22-03-1</i>	1	187,53	2,04	321,00	23,63
<i>SLM22-03-2</i>	2	176,65	1,20	558,58	23,34
<i>SLM22-03-3</i>	3	173,60	1,97	680,31	31,50
<i>SLM22-03-4</i>	4	182,12	2,40	934,31	35,24
<i>SLM22-03-5</i>	5	182,82	2,28	969,16	34,12
<i>SLM22-03-6</i>	6	174,81	1,98	729,48	28,33
<i>SLM22-03-7</i>	7	191,96	2,41	1011,89	28,87
<i>SLM22-03-8</i>	8	188,02	2,29	1662,74	31,30
<i>SLM22-03-9</i>	9	189,60	2,16	2015,30	31,05
<i>SLM22-03-11</i>	11	184,02	2,33	2582,02	30,36

## Lisa 16. Mereveetemperatuurid sügavustel 88–93 m jaama SLM22-05 piirkonnas (järgneb)

Andmed on mõõdetud 2018-2020 aastatel toimunud TTÜ Meresüsteemide instituudi ja TÜ Eesti Mereinstituudi avamere- ja mereseirete jooksul. Allikas: Keskkonnaseire infosüsteem KESE

<i>Seireaeg</i>	<i>Seirekoha x L-EST97</i>	<i>Seirekoha y L-EST97</i>	<i>Proovi sügavus (m)</i>	<i>Temperatuur (C°)</i>
11.01.2018 07:00	6576547,15	458250,293	90	6,054
11.01.2018 07:00	6576547,15	458250,293	89	6,054
11.01.2018 07:00	6576547,15	458250,293	88	6,052
16.04.2018 17:52	6576547,15	458250,293	92	6,091
16.04.2018 17:52	6576547,15	458250,293	91	6,082
16.04.2018 17:52	6576547,15	458250,293	90	6,079
16.04.2018 17:52	6576547,15	458250,293	89	6,078
16.04.2018 17:52	6576547,15	458250,293	88	6,071
29.05.2018 00:02	6576547,15	458250,293	90	6,057
29.05.2018 00:02	6576547,15	458250,293	89	6,054
29.05.2018 00:02	6576547,15	458250,293	88	6,054
09.07.2018 19:00	6576547,15	458250,293	93	6,038
09.07.2018 19:00	6576547,15	458250,293	92	6,021
09.07.2018 19:00	6576547,15	458250,293	91	6,001
09.07.2018 19:00	6576547,15	458250,293	90	5,997
09.07.2018 19:00	6576547,15	458250,293	89	5,977
09.07.2018 19:00	6576547,15	458250,293	88	5,968
27.08.2018 01:05	6576547,15	458250,293	90	5,532
27.08.2018 01:05	6576547,15	458250,293	89	5,443
27.08.2018 01:05	6576547,15	458250,293	88	5,391
25.10.2018 03:47	6576547,15	458250,293	91	5,679
25.10.2018 03:47	6576547,15	458250,293	90	5,679
25.10.2018 03:47	6576547,15	458250,293	89	5,634
25.10.2018 03:47	6576547,15	458250,293	88	5,619
22.01.2019 20:34	6576547,15	458250,293	91	5,95
22.01.2019 20:34	6576547,15	458250,293	90	5,949
22.01.2019 20:34	6576547,15	458250,293	89	5,94
22.01.2019 20:34	6576547,15	458250,293	88	5,926
17.04.2019 12:00	6576547,15	458250,293	90	6,004
17.04.2019 12:00	6576547,15	458250,293	89	6,003
17.04.2019 12:00	6576547,15	458250,293	88	5,996
30.05.2019 21:52	6576547,15	458250,293	91	5,952
30.05.2019 21:52	6576547,15	458250,293	90	5,948
30.05.2019 21:52	6576547,15	458250,293	89	5,937
30.05.2019 21:52	6576547,15	458250,293	88	5,916

## Lisa 16. Mereveetemperatuurid sügavustel 88–93 m jaama SLM22-05 piirkonnas

<i>Seireaeg</i>	<i>Seirekoha x L-EST97</i>	<i>Seirekoha y L-EST97</i>	<i>Proovi sügavus (m)</i>	<i>Temperatuur (C°)</i>
15.07.2019 18:41	6576547,15	458250,293	91	5,942
15.07.2019 18:41	6576547,15	458250,293	90	5,939
15.07.2019 18:41	6576547,15	458250,293	89	5,93
15.07.2019 18:41	6576547,15	458250,293	88	5,881
17.09.2019 19:03	6576547,15	458250,293	88	5,547
31.01.2020 06:22	6576547,15	458250,293	91	6,182
31.01.2020 06:22	6576547,15	458250,293	90	6,171
31.01.2020 06:22	6576547,15	458250,293	89	6,155
31.01.2020 06:22	6576547,15	458250,293	88	6,136
05.05.2020 22:31	6576547,15	458250,293	90	6,282
05.05.2020 22:31	6576547,15	458250,293	88	6,262
05.05.2020 22:31	6576547,15	458250,293	89	6,272
01.06.2020 22:12	6576547,15	458250,293	89	6,34
01.06.2020 22:12	6576547,15	458250,293	88	6,339
01.06.2020 22:12	6576547,15	458250,293	91	6,345
01.06.2020 22:12	6576547,15	458250,293	90	6,343
13.07.2020 16:40	6576547,15	458250,293	88	5,747
13.07.2020 16:40	6576547,15	458250,293	89	5,748
13.07.2020 16:40	6576547,15	458250,293	90	5,768
13.07.2020 16:40	6576547,15	458250,293	91	5,802
24.08.2020 20:44	6576547,15	458250,293	88	6,287
24.08.2020 20:44	6576547,15	458250,293	89	6,33
30.10.2020 00:30	6576547,15	458250,293	91	6,38
30.10.2020 00:30	6576547,15	458250,293	90	6,336
30.10.2020 00:30	6576547,15	458250,293	89	6,255
30.10.2020 00:30	6576547,15	458250,293	88	6,169
<i>Keskmine temperatuur:</i>				<b>6,00</b>

## Lisa 17. Mereveetemperatuurid sügavustel 88–93 m jaama SLM22-04 piirkonnas (järgneb)

Andmed on mõõdetud 2018-2020 aastatel toimunud TTÜ Meresüsteemide instituudi ja TÜ Eesti Mereinstituudi avamere- ja mereseirete jooksul. Allikas: Keskkonnaseire infosüsteem KESE

<i>Seireaeg</i>	<i>Seirekoha x L-EST97</i>	<i>Seirekoha y L-EST97</i>	<i>Proovi sügavus (m)</i>	<i>Temperatuur (C°)</i>
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	82	5,63
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	81	5,629
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	80	5,628
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	79	5,626
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	78	5,621
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	77	5,609
08.01.2018 21:05	6607935,65	519761,674	76	5,605
19.04.2018 05:18	6607935,65	519761,674	78	5,945
19.04.2018 05:18	6607935,65	519761,674	77	5,89
19.04.2018 05:18	6607935,65	519761,674	76	5,822
01.06.2018 03:53	6607935,65	519761,674	79	6,026
01.06.2018 03:53	6607935,65	519761,674	78	6,026
01.06.2018 03:53	6607935,65	519761,674	77	6,025
01.06.2018 03:53	6607935,65	519761,674	76	6,02
12.07.2018 14:33	6607935,65	519761,674	80	5,908
12.07.2018 14:33	6607935,65	519761,674	79	5,907
12.07.2018 14:33	6607935,65	519761,674	78	5,895
12.07.2018 14:33	6607935,65	519761,674	77	5,891
12.07.2018 14:33	6607935,65	519761,674	76	5,889
22.08.2018 09:48	6607935,65	519761,674	80	5,411
22.08.2018 09:48	6607935,65	519761,674	79	5,408
22.08.2018 09:48	6607935,65	519761,674	78	5,399
22.08.2018 09:48	6607935,65	519761,674	77	5,372
22.08.2018 09:48	6607935,65	519761,674	76	5,354
23.10.2018 22:58	6607935,65	519761,674	81	5,266
23.10.2018 22:58	6607935,65	519761,674	80	5,217
23.10.2018 22:58	6607935,65	519761,674	79	5,2
23.10.2018 22:58	6607935,65	519761,674	78	5,17
23.10.2018 22:58	6607935,65	519761,674	77	5,13
23.10.2018 22:58	6607935,65	519761,674	76	5,079
25.01.2019 11:35	6607935,65	519761,674	81	5,921
25.01.2019 11:35	6607935,65	519761,674	80	5,918
25.01.2019 11:35	6607935,65	519761,674	79	5,911
25.01.2019 11:35	6607935,65	519761,674	78	5,91
25.01.2019 11:35	6607935,65	519761,674	77	5,909

## Lisa 17. Mereveetemperatuurid sügavustel 88–93 m jaama SLM22-04 piirkonnas

<i>Seireaeg</i>	<i>Seirekoha x L-EST97</i>	<i>Seirekoha y L-EST97</i>	<i>Proovi sügavus (m)</i>	<i>Temperatuur (C°)</i>
25.01.2019 11:35	6607935,65	519761,674	76	5,908
15.04.2019 15:11	6607935,65	519761,674	81	5,808
15.04.2019 15:11	6607935,65	519761,674	80	5,808
15.04.2019 15:11	6607935,65	519761,674	79	5,807
15.04.2019 15:11	6607935,65	519761,674	78	5,807
15.04.2019 15:11	6607935,65	519761,674	77	5,807
15.04.2019 15:11	6607935,65	519761,674	76	5,806
31.05.2019 04:18	6607935,65	519761,674	78	5,764
31.05.2019 04:18	6607935,65	519761,674	77	5,751
31.05.2019 04:18	6607935,65	519761,674	76	5,747
18.07.2019 08:56	6607935,65	519761,674	81	5,547
18.07.2019 08:56	6607935,65	519761,674	80	5,542
18.07.2019 08:56	6607935,65	519761,674	79	5,539
18.07.2019 08:56	6607935,65	519761,674	78	5,511
18.07.2019 08:56	6607935,65	519761,674	77	5,386
18.07.2019 08:56	6607935,65	519761,674	76	5,363
17.09.2019 13:37	6607935,65	519761,674	78	5,176
17.09.2019 13:37	6607935,65	519761,674	77	5,173
17.09.2019 13:37	6607935,65	519761,674	76	5,155
24.11.2019 00:00	6607935,65	519761,674	81	5,571
24.11.2019 00:00	6607935,65	519761,674	80	5,559
26.01.2020 21:31	6607935,65	519761,674	80	5,336
26.01.2020 21:31	6607935,65	519761,674	79	5,301
26.01.2020 21:31	6607935,65	519761,674	78	5,221
26.01.2020 21:31	6607935,65	519761,674	77	5,206
26.01.2020 21:31	6607935,65	519761,674	76	5,19
05.05.2020 17:27	6607935,65	519761,674	77	6,285
05.05.2020 17:27	6607935,65	519761,674	76	6,267
04.06.2020 23:47	6607935,65	519761,674	77	6,239
04.06.2020 23:47	6607935,65	519761,674	78	6,24
04.06.2020 23:47	6607935,65	519761,674	76	6,238
16.07.2020 02:35	6607935,65	519761,674	76	5,752
16.07.2020 02:35	6607935,65	519761,674	78	5,758
16.07.2020 02:35	6607935,65	519761,674	77	5,751
27.08.2020 13:43	6607935,65	519761,674	76	6,078
27.08.2020 13:43	6607935,65	519761,674	77	6,089
27.08.2020 13:43	6607935,65	519761,674	78	6,094
20.10.2020 13:23	6607935,65	519761,674	76	6,068
20.10.2020 13:23	6607935,65	519761,674	77	6,11
20.10.2020 13:23	6607935,65	519761,674	78	6,125
<i>Keskmine temperatuur:</i>				<b>5,69</b>

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

Mina, Krete Roopõld,

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

### **Soome lahe põhjasetete poorivee geokeemia ja anaeroobse metaani oksüdeerumise potentsiaali hindamine poorivee sulfaadiprofilidest**

mille juhendajaks on Martin Liira,

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

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

*Krete Roopõld*  
**Tartus, 19.05.2023**