

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT
GEOGRAAFIA OSAKOND

Magistritöö loodusgeograafias

**Poorivee rõhk ja isotoopkoostis kui pinnasevee liikumise
indikaatorid jääjärvesetetes**

Jako Niit

Juhendajad: PhD Tiit Hang
PhD Marko Kohv
TÜ geoloogia osakond

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Osakonna juhataja:

Tartu 2014

Sisukord

Sissejuhatus.....	3
1. Teoreetiline taust	5
1.1. Viirsavi	5
1.2. Stabiilsed isotoobid	6
1.3. Deuteeriumi ekstsess	7
1.4. Vee keemiline koostis.....	8
1.5. Ioonkromatograafia	9
1.6. Varasem uuritus	10
2. Materjal ja meetodika	13
2.1. Välitööd	14
2.2. Laboratoorsed tööd.....	17
2.2.1. Poorivee pressimine isotoopanalüüsiks	17
2.2.2. Poorivee ioonkoostise analüüs	18
3. Tulemused	20
3.1. Poorivee isotoopkoostis	20
3.2. Poorivee ioonkoostis	21
4. Arutelu	27
4.1. Poorivee keemia	27
4.2. Pinnavee keemia.....	30
4.3. Isotoopkoostis	30
5. Järeldused	39
Kokkuvõte.....	41
Summary.....	43
Tänuõnad	45
Kasutatud kirjandus	46
Lisad	51

Sissejuhatus

Isotoopuuringud loodusteadustes on läbi teinud kiire arengu ja neid kasutatakse üha laialdasemalt näiteks paleokliima, erinevate settimiskeskondade kirjeldamise, kivimite ja setete vanuse aga ka põhjavee päritolu, liikumise ja saastatuse uurimisel. Näiteks on ^{18}O sisalduse muutuse järgi Gröönimaa liustikust pärit jääsüdamikus taastatud kliimamuutusi 123 000 aastase perioodi kohta Maa geoloogilises minevikus. ^{18}O sisaldus setetes või vees sõltub kliimaatilistest tingimustest aga eelkõige temperatuurist. Erinevatest geoloogilistest arhiividest nagu liustikud ja meresetted saadud isotoopkoostise tulemused võimaldavad korreleerida erinevaid andmeid ning teha üldistusi suuremate alade kliimatingimuste kohta väga pikal ajaskaalal. Eriti vee ja jää analüüsid on kergesti ja kiiresti teostatavad, mistõttu on just sellesuunalised uuringud väga intensiivsed ja lisanud palju uut Maa geoloogilise mineviku, kliima ja maastike arengu kohta.

Põhjavee või setetes leiduva poorivee uuringud on näidanud, et nende isotoopkoostise alusel on võimalik selgitada ka vee päritolu ja hinnata settimiskeskonda. Nii on Eesti põhjaveeuuringud tõestanud, et Kambrium-Vendi põhjaveekompleksi vesi pärineb suure tõenäosusega viimasest, Weichseli liustikust (Raidla, 2010). Setete poorivee isotoopuuringutega Eestis alustati Tartu Ülikooli geoloogia ja geograafia osakonnas mõned aastad tagasi, kui autor oma bakalaureuseprojekti (Niit, 2011) raames töötas välja savist poorivee pressimise meetodika ning analüüsis Sauga viirsaviläbilõike poorivett. Seda tööd jätkas T. Mäger (Mäger, 2013) viirsavi läbilõike analüüsiga Pärnu linnast. Mõlemas uuringus oli üheks tööhüpoteesiks, et hilisjäaaegse tekkega viirsavi poorivee isotoopkoostis peegeldab settimisaegseid tingimusi jääjärves. Teada on savi kui väga peeneteralise sette halb veejuhtivus, mida näitavad ka esialgsed seireandmed poorivee rõhumuutuste kohta Pärnumaa viirsavides, kus savilasundi kesk- ja alumises osas poorivee rõhu olulisi muutusi ei toimu. Samas savilasundi ülemises kuni 3 m paksuses kihis on poorirõhu muutused selgelt seotud sademete hulgaga. Need andmed viitavad väga aeglasele, kui üldse, vee liikumisele savis ja olid aluseks nimetatud tööhüpoteesi püstitamisel. Nimetatud tööde tulemused paraku seadsid kahtluse alla viirsavi poorivee settimisaegse/liustikulise päritolu, kuid tõid esile ka mitu väga huvitavat tulemust. Näiteks on teineteisest ca 7 km kaugusel ja 8 m erineval absoluutkõrgusel paiknevate setteläbilõigete poorivees hapniku ja vesiniku isotoopide sisalduse vertikaalne muutlikkus ja muutuse amplituud väga sarnased, kusjuures puuduvad selged jäljed eeldatava

pinnaveega segunemise kohta läbilõigete ülemises osas. Kuna viirsaviläbilõikeid oli võimalik omavahel ka ajaliselt korreleerida (Hang ja Kohv, 2013), siis oli üllatav, ka poorivee isotoopkoostise väga sarnane muutlikkus teineteisest kaugel paiknevates läbilõigetes, mis veelgi enam seab kahtluse alla vee vertikaalse segunemise. Ka deuteeriumi ja raske hapniku isotoobi suhtediagrammide graafiku tõus (3,47) jääb oluliselt alla globaalse sademetevee vastavale näitajale (8,86), mille interpretatsioon samuti nõuab täiendavat, eelkõige poorivee keemilist, uuringut. Kuna refereeritud tööde veeproovid olid enamuses säilinud, siis määrati käesoleva uuringu raames poorivee katioonide ja anioonide sisaldus eesmärgiga toetada vee isotoopkoostise kujunemise, muutlikkuse ja vee võimaliku päritolu interpretatsioone. Teiseks eesmärgiks oli leida võimalikke seoseid setete stratigraafiast tuletatud settimiskeskonna muutuste (Hang ja Kohv, 2013) ja poorivee isotoop- ja keemilise koostise muutuste vahel. Autori käsutuses olid ka poorivee rõhu muutuste pikaajalise seire andmed, millede analüüs võimaldab teha järeldusi vee võimaliku liikumise kohta savilasundis. Kuna viirsavis peegeldub aastane liustiku sulamistsükkel, siis on tegemist väga täpse geoloogilise arhiiviga. Paraku ei ole seni selge Eestis laialdaselt leviva viirsavi settimisaeg, ebaselge on settimistingimused ja/või nende muutused jääjärves. Nimetatud parameetrid aitaksid aga mõista viimase jäätumise liustiku taandumise iseloomu ning jääjärvede arengut Eesti alalt.

1. Teoreetiline taust

1.1. Viirsavi

Jääjärvelised viirsavid on omanäolised kihilise tekstuuriga setted, mis peegeldavad aastase settimiskeskkonna sesoonset muutlikkust (Brodzikowski ja van Loon, 1991). Soojal aastaajal kui liustiku sulamine oli intensiivsem, kanti jääjärve rohkem setteid ja suuremad liiva- ja aleuriidiosakesed settisid põhja suhteliselt kiiresti moodustades heledama nn suvekihi. Talvise jääkatte all valitsevate rahulikes hüdrodünaamilistes tingimustes settisid põhja ka peened saviosakesed moodustades tumedama talvekihi. Suve- ja talvekiht kokku moodustavad ühe aastavarvi. Sõltuvalt sulamise intensiivsusest kujunevad ka erineva paksusega sesoonsed kihid ja aastavarvid. Seega peegeldab kihtide paksuse muutus kaudselt ka kliimatingimusi. Kuid mitte ainult, sest kihtide paksus konkreetses läbilõikes sõltub ka liustikuserva kaugusest. Liustikule lähemal on setteid rohkem ja kujunevad paksud suvekihi ülekaaluga nn proksimaalsed varvid. Vastavalt liustikuserva taandumisele jääb aga setteid konkreetsel uuringualal järjest vähemaks ja varvipaksus setteläbilõike ülemise osa suunas väheneb. Perioodilised varvipaksuse muutused aga peegeldavad kas intensiivsema sulamise ja suurema sette sissekanne perioode või isegi liustikuserva ajutist pealetungi. Kuna liustiku sulamine ja sealt tulenev setete sissekanne peegeldavad kaudselt ka kliimatingimusi, siis on varvipaksuste muutus tavaliselt sarnane ulatuslikel aladel ja selle alusel võimalik ka teineteisest kaugel paiknevate setteläbilõigete korrelatsioon. See omakorda aga võimaldab kirjeldada settimistingimuste muutusi, liustiku taandumise iseloomu ja kiirust laialdastel aladel. Seetõttu on viirsavid maateadustes harvaesineva täpsusega geoloogiline arhiiv, mille jätkuvad sedimentoloogilised kui kronoloogilised uuringud kahtlemata lisavad teavet hilisjääaja keskkonnasündmuste ja paleogeograafia kohta.

Pärnu piirkonnas on viirsavilasund jaotatud viieks erinevaks intervalliks, mis eristuvad varvipaksuste, setete füüsikalise-mehaaniliste omaduste ja koostise alusel (Hang et al. 2007). Kompleks A on viirsavilasundi ülaosas paiknev kuni 2 meetri paksune külmumis- ja kuivamisjälgedega murenemiskoorik. Kompleks B on savilasundi ülemine osa, mis on maksimaalselt 6 meetrit paks. Selle varvid on üldiselt õhukesed, talvekihid on paksemad kui suvekihid. B kompleksi paksus on muutlik ja võib kohati isegu puududa. Kompleks C on enamasti B all lasuv maksimaalselt 6 m paksune viirsavi kiht, kuid sõltuvalt A ja B lasundi olemasolust võib kompleks C olla ka viirsavi lasundi ülemiseks osaks. C kompleksi

nimetatakse üleminekukompleksiks, kuna tema ülemises osas on talvekiht suvekihist paksem, aga sügavamal on suvekiht talvekihist paksem. D kompleks ei ole nii ühtlaselt levinud kui B ja C ning enamasti puudub temas selge varvilisus ja setted on halvemini sorteeritud. E kompleks on kuni 9 m paksune Pärnu piirkonna viirsavilasundi kõige alumine osa. Varvid on paksud ning suve ja talvekihid on ligikaudu võrdse paksusega (Mets, 2005 cit: Niit, 2011).

1.2. Stabiilsed isotoobid

Sõna „isotoop“ on pärit kreeka keelest, *isos* = võrdne ja *topos* = asukoht, mis arvatavasti viitab Perioodilisuse Tabelis elementide tavalisele asukohale. Aatom koosneb tuumast, mis on ümbritsetud elektronidega. Tuum on ehitatud prootonitest (Z) ja neutronitest (N), mis moodustavad enamuse aatomi massist. Prootonitel on positiivne laeng (Z^+), elektronid on laetud negatiivselt (e^-) ja neutron on ilma laenguta (N). Aatomnumber (Z) on kindlaks tehtud prootonite ja elektronide summa kaudu. Aatommass on prootonite ja neutronite summa (Dawson ja Brooks, 2001 cit: Niit, 2011).

1931. aasta uurimistöö tulemusena pidas Harold Urey võimalikuks, et stabiilsed hapniku isotoobid võivad fraktsioneeruda ka looduslike protsesside käigus. Ta pakkus välja, et taolised muutused toimuvad näiteks kaltsiumkarbonaadi moodustumisel ookeanides ja fraktsioneerimise tulemus sõltub väga oluliselt temperatuurist (Faure, 1986). Tänapäeval on stabiilse hapniku isotoobi sisalduse määramine leidnud erinevaid väljundeid geoloogiliste protsesside ja keskkonningimuste uurimisel (Niit, 2011). Kolme stabiilse hapniku isotoobi ja kahe stabiilse vesiniku isotoobi tõttu on vee molekulil 9 erinevat isotoopset konfiguratsiooni. Erineva koostistega molekulidel on erineva massi tõttu ka erinev aururõhk. Sellest johtuvalt on divesinikust ja kõige tavalisemast ^{16}O hapnikust moodustunud vesi oluliselt kõrgema aururõhuga kui suurema massiga D_2^{18}O . Tulemuseks on see, et veeaur on rikastunud H_2^{16}O -ga ja alles jäänud vesi on rikastunud D_2^{18}O -ga (Faure, 1986)

Korrelatsioon $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ vahel on globaalsel skaalal hästi teada ja seda nimetatakse GMWL (Global Meteoric Water Line). See on defineeritud Rozanski et al. (1993) poolt kui:

$$\delta^2\text{H}=8 \delta^{18}\text{O} + 10\%$$

Kuid kohalikul skaalal võib sademete hapniku ja vesiniku isotoopkoostis olla GMWL-st erinev, seda nimetatakse LMWL (Local Meteoric Water Line) (Ingraham, 1998). $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$

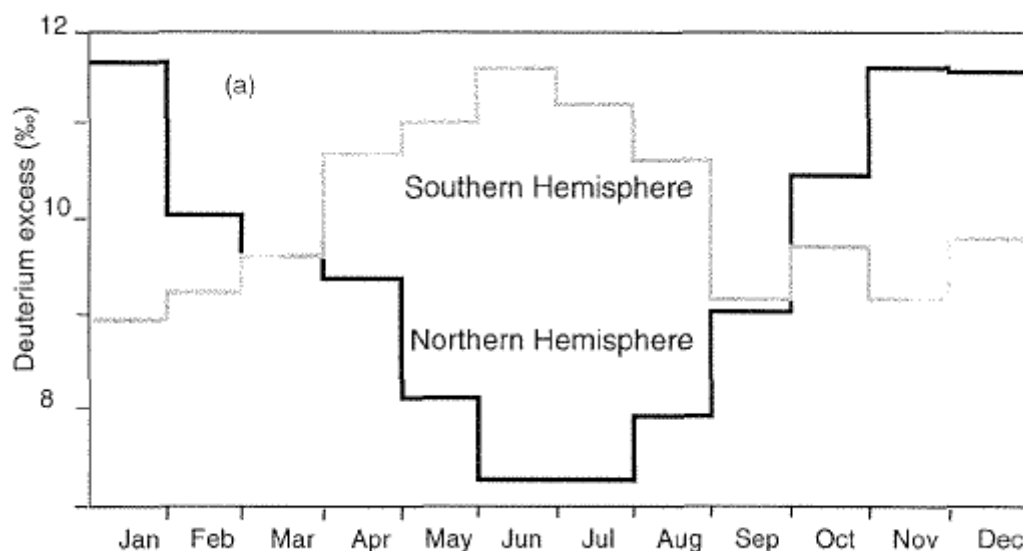
väärtused esitatakse tavaliselt suhtena SMOW (Standard Mean Ocean Water) või VSMOW (Vienna-SMOW) standardile. VSMOW ja SMOW vahe seisneb selles, et VSMOW puhul on mõõtmised kalibreeritud vastavalt IAEA (International Atomic Energy Agency) nõuetele (Kendall ja Caldwell, 1998). Tänapäeval on VSMOW laialdaselt tunnustatud etalon. VSMOW-i poolt on defineeritud suhted: $^2\text{H} / ^1\text{H} = 155,76 \pm 0.1 \text{ ppm}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2005.20 \pm 0.43 \text{ ppm}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 379.9 \pm 1.6 \text{ ppm}$ (Comité International des Poids et Mesures, 2005). $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ väärtused muutuvad laiuskraadi suurenedes üha negatiivsemateks, see on põhjustatud nii temperatuuri langemisest kui ka sademete hulga suurenemisega. Mõlemad faktorid põhjustavad veeauru ammendumist deuteeriumist ja hapnik-18-st (Faure ja Mensing, 2005). Enamustes vähese soolsusega põhjavetes on ^{18}O ja ^2H suhe keemiliste, füüsikaliste või geoloogiliste protsesside abil vähe muutunud ning põhjavesi jälgib keskmist sademevee isotoopkoostist (Drever, 2003).

Enamasti kasutatakse isotoopkoostise uurimiseks *Isotope Ratio Mass Spectrometer*'it. Massispektromeeter (IRMS) on instrument, mis eraldab laetud aatomid olenevalt nende massi ja laengu suhtele ja liikumisele tugevas magnetväljas (Dawson ja Brooks, 2001).

1.3. Deuteeriumi ekstsess

Deuteeriumi ekstsess on defineeritud $d(\text{‰}) = \delta^2\text{H} - 8 * \delta^{18}\text{O}$, kus $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ on deuteeriumi ja hapnik-18 kontsentratsioon vees (Dansgaard, 1964). Deuteeriumi ekstsess on laialdaselt kasutusel mineviku ja tänapäeva kliima uurimisel. D-ekstsess on ^{18}O ja ^2H suhteline osakaal vees ja seda saab interpreteerida kui hälvet globaalsest sademejoonest (*Mean Water Line*; $d=10$). Kui hapnik-18 ja deuteerium on kesk- ja kõrgete laiuste mandrilistel aladel hästi korreleerunud sademeala õhutemperatuuriga, siis deuteeriumi ekstsess on sõltuv õhuniiskusest, õhutemperatuurist ja merepinna temperatuurist (Merlivat ja Jouzel, 1979). Põhjapoolkeral on suvel d väärtus madalam kui talvel. See on põhjustatud suhtelise õhuniiskuse erinevusest võrreldes ookeni pinna temperatuuriga. Suvel on suhteline õhuniiskus kõrge ja talvel madalam, mis tekitab suvel madala ning talvel kõrge d väärtuse (Jouzel et al., 1997).

Kui veekogu pinnalt aurustub vett, küllastub allesjäänud vesi ^{18}O ja deuteeriumiga, mis omakorda muudab $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$ väärtusi ning nende korrelatsiooni trend jääb 4 - 6 vahemikku. Veeproovid maapinna pindmisest osast võivad olla trendiga 2 - 5, kusjuures madalaimad väärtused esinevad kuivemas pinnases (Barnes ja Allison, 1988).



Joonis 1. Deuteeriumi eksessi sesoonne varieeruvus (Jouzel et al., 1997).

Põhjavee varude täiendamine toimub läbi pinnavee liikumise ja otseste sademete imbumisel läbi pinnase. Läbi pinnase imbumine on see, mis sageli toob kaasa sademete ja põhjavee vahelise isotoopkoostise erinevuse.

1.4. Vee keemiline koostis

Katioonid on positiivse elektrilaenguga ioonid. Tüüpilised vees leiduvad katioonid on Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} . Anioonid on negatiivse elektrilaenguga ioonid, tüüpiliselt leiduvad vees Cl^- , F^- , I^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- . Lisaks neile leidub vees ka erinevaid metalle, mis enamasti käituvad nagu katioonid. Mõned vees leiduvad metallid on Cu, Zn, Pb, Li, Mg (Idaho Museum, 2014). Vee soolsust arvutatakse anioonide ja katioonide kokku liitmisel kasutades ühikuna mg/l või ‰ (De Craen et al., 2006).

Lumi ja vihm sisaldavad samu ioone, mis esinevad pinna- ja põhjavees (Tabel 1). Naatrium-, kaalium-, kloriid- ja sulfaatioon satuvad atmosfääri merepinnalt aurustumise teel. Kaltsium, magneesium ja karbonaatioon satuvad atmosfääri koos tolmuaga. Kuid suurem osa sulfaadist ja nitraadist satuvad atmosfääri tööstusheitmetega. Lämmastikuühendid atmosfääris pärinevad põllumajandustootmisest ja nitraatioon moodustub atmosfääri alumistes kihtides õhulämmastiku ja osooni ühinemisel (Põhjaveekomisjon, 1998).

Tabel 1. Sademetevee keemiline koostis Eestis 1960-1975 (Põhjaveekomisjon, 1998).

Sademed	Komponentide sisaldus, mg/l								
	Mineraalsus	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Lumi	6,4–34,6	0,2–8,0	0,0–1,0	0,0–2,5	0,3–1,2	0,0–23,2	0,0–15,8	0,7–6,0	0,0–4,0
	18,20	3,50	0,40	0,90	0,60	8,20	4,90	2,00	1,40
Vihm	4,8–45,5	0,2–7,4	0,1–3,7	0,0–5,5	0,0–3,7	0,0–35,0	2,3–10,5	0,5–5,5	0,0–8,0
	31,50	4,10	1,50	3,00	1,40	17,10	4,50	4,80	3,00
Keskmine	23,00	3,70	0,80	1,70	0,90	11,20	4,60	3,00	2,00

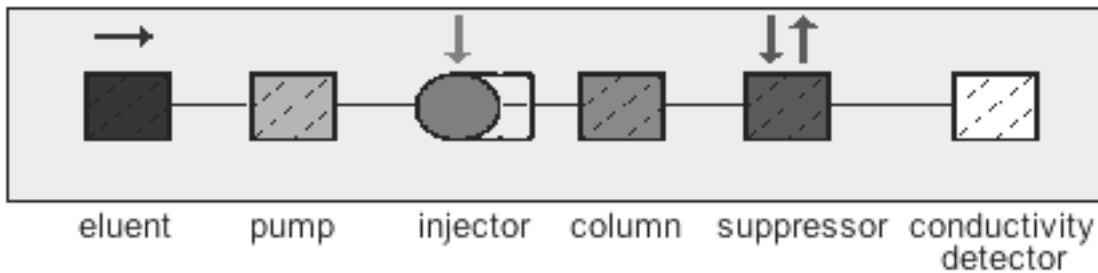
Kui sademevesi on läbinud allapoole valgudes aeratsioonivöö pinnases, siis saavutab vesi selle piirkonna maapinnalähedasele põhjaveele iseloomuliku keemilise koostise, sealhulgas Na⁺, Cl⁻ ja SO₄²⁻ sisalduse 2 - 20 mg/l. Sügavamal ja aeglase veevahetusega vöös on nende komponentide sisaldus tunduvalt suurem (Põhjaveekomisjon, 1998).

Balti Jääpaisjärve soolsus oli ligikaudu 2 - 3 ‰, Antsülusjärve staadiumis hakkas soolsus tõusma ning staadiumi lõpuks oli soolsus ligikaudu 5 ‰. Eustaatilise veetaseme tõusu tõttu tekkis Antsülusjärve staadiumi lõpus u 8500 a.t. ühendus ookeaniga ja Läänemere arengus algas Litoriaamere staadium (8500 - 5000 a.t.). Sel perioodil esines mitmeid soolase vee sissetunge ja ka soolsuse vähenemise sündmusi. Grigoriev et al. (2011) eristavad Gdanski piirkonnas 4 Litoriaamere transgressiooni, ning mõnesaja aasta jooksul võis soolsus varieeruda kuni 9 ‰. Praeguse Läänemere suurim soolsus oli ligikaudu 5080 a.t. u 17 ‰, kuid ka 4640 a.t. võis soolsus olla veel 16 ‰. Arvatakse, et merevee soolsus Eesti looderannikul oli sel ajal 8 – 15 ‰ (Eesti Entsüklopeedia, 2011). Litoriaamere lõppu tähistab soolsuse langemine ühtlasele 12 ‰ tasemele (Grigoriev et al., 2011). Tänapäeval on vee pinnakihi soolsus Taani väinades 8 – 10 ‰ ja Läänemere avaosas 6 – 7 ‰ ning väheneb Soome ja Põhjalahe sopi suunas (Eesti Entsüklopeedia, 2011).

1.5. Ioonkromatograafia

Ioonkromatograaf on laialdaselt kasutusel veeökosüsteemide hindamisel ning toidu ja keemiaproduktide ioonkoostise leidmisel. Ioonkromatograaf on väga levinud, sest sellega on võimalik korruga analüüsida suurt hulka erinevaid katioone või anioone. Ioonkromatograafi peamised osad on esitatud Joonisel 2. Eluent on vedelik, mis kannab endaga uuritavad ained

läbi kolonni. Eluendid on üldiselt karbonaadi põhised, mis on suurema paindlikkusega, aga levinud on ka hüdroksiidipõhised eluendid. Levinud on nii suppressoriga ja ilma suppressorita kromatograafid. Suppressor on seade kolonni ja detektori vahel, mis suurendab anioonide tundlikkust ja vähendab taustajuhtivust. Ilma suppressorita kromatograafi eelis tuleb esile nõrkade hapete analüüsimisel. Anioonide uurimiseks on ionkromatograafia peamine meetod, sest taolisele lihtsusele, tundlikkusele või valikuvõimalustele alternatiive on väga vähe.

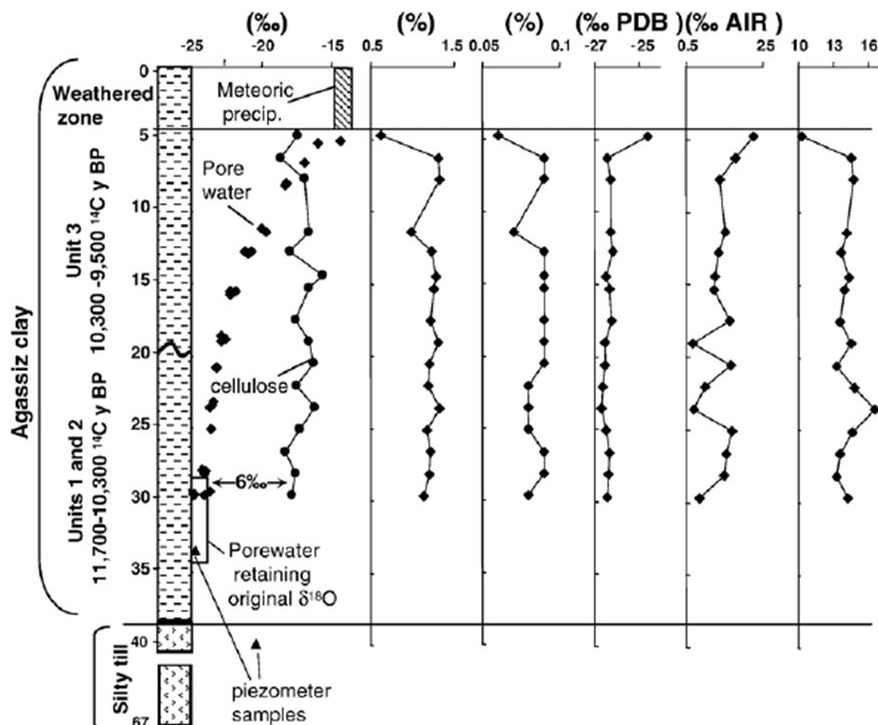


Joonis 2. Suppressoriga ionkromatograafi tööpõhimõte. Vasakult paremale: eluent – pump – proovi sisestaja – kolonn – suppressor – detektor.

Uuritav proov pumbatakse kolonni ning seal toimub erineva laenguga molekulide separeerimine. Membraani seinad tõmbavad suurema laenguga molekule tugevamini ja seega liiguvad need läbi kolonni aeglaselt. Väiksema laenguga ionid liiguvad vabamalt ja jõuavad detektorisse varem (Metrohm, 2009).

1.6. Varasem uuritus

Ameerika Ühendriikides asunud Agassize jäajärve kohta on tehtud mitmeid uuringuid. Agassize järv tekkis sarnaselt Balti Jäापaisjärvele mandrijää serva ette ja sealgi asuvad järve olemasolu kinnitavad servamoodustiste kompleksid ja jäajärvelised viirsavid. Umbes 37 meetrisest puuraugust saadud isotoopkoostise tulemused näitasid, et viirsavi alumises osas on poorivee $\delta^{18}\text{O}$ väärtus $-24,5 \pm 0,5\%$, millest uurijad järeldavad jäापaisjärve aegse vee olemasolu (Birks et al., 2007). Uurijad (Birks et al. 2007) rõhutavad sette poorivee ja settes leiduva tselluloosi isotoopkoostise erinevust.



Joonis 3. Poorivee isotoopkoostise vertikaalne muutlikkus Agassize jääjärves settinud savis (Birks et al., 2007).

Tselluloosi $\delta^{18}\text{O}$ positiivsemad väärtused tulenevad sellest, et fütoplankton elas iidse veekogu pinnakihis ning mandrijää servalt alla voolav külm vesi tekitas kihistumise. Fütoplanktoni suremisel langesid need põhja ja tekkis tselluloosi ja poorivee erinevus (Joonis 3). Toodust võib järeldada suure jääjärve vee ligikaudset $\delta^{18}\text{O}$ väärtuste vahemikku -16 kuni -25 ‰.

Belgias Boomi savi uuringutel mõõtsid De Craen et al. (2006) 500 meetri sügavusest Essen-1 puuraugust poorivee keemiat ja isotoopkoostist. Leiti, et vee soolsus suureneb sügavusega lineaarselt, olles kõige sügavamal 7,8 g/l. Isotoopkoostised jäid $\delta^{18}\text{O}$ puhul 5,61 – 6,41 ‰ vahele ning $\delta^2\text{H}$ puhul 37,7 – 46,2 ‰, soolsuse kasvamisel muutusid positiivsemaks. Samasugust trendi näitavad ka Kanada savirikka moreeni uuringud. Hendry ja Woodbury (2007) uuring käsitles 40 m sügavust savirikka moreeni (35% saviosakesi) läbilõiget ning sealt võeti piesomeetrite abil hapniku isotoopide proovid. Ülemine 3 meetrit moreeni oli lõheline ja oksüdatsioonivõõndis, seejärel aleuriitne savi, mille veejuhtivus on mõõdetud 0,8 m 10 000 aastaga. Uuritud poorivee $\delta^{18}\text{O}$ väärtused jäid vahemikku -18 ‰ kuni -24 ‰. Ülemises 10 m langes $\delta^{18}\text{O}$ -18 ‰ kuni -22 ‰, seejärel langemine pidurdus ning läbilõike alumise 5 meetri puhul jäi $\delta^{18}\text{O}$ muutumatuks.

Antarktika jääjärvede vee keemilise koostise uuringus selgus, et enamuse mineraalsus on väga madal – umbes 0,1 mg/l, kuid ühe järve mineraalsus oli 1475 mg/l (Shrivastava et al., 2011).

Autorid arvasid, et see võib olla põhjustatud merevee mõjust, kuid järve asukoht välistas selle ning autorid seostasid kõrge Cl- ja SO₄²⁻ kontsentratsiooni jääjärve vee vanusega (Gibbs, 1970).

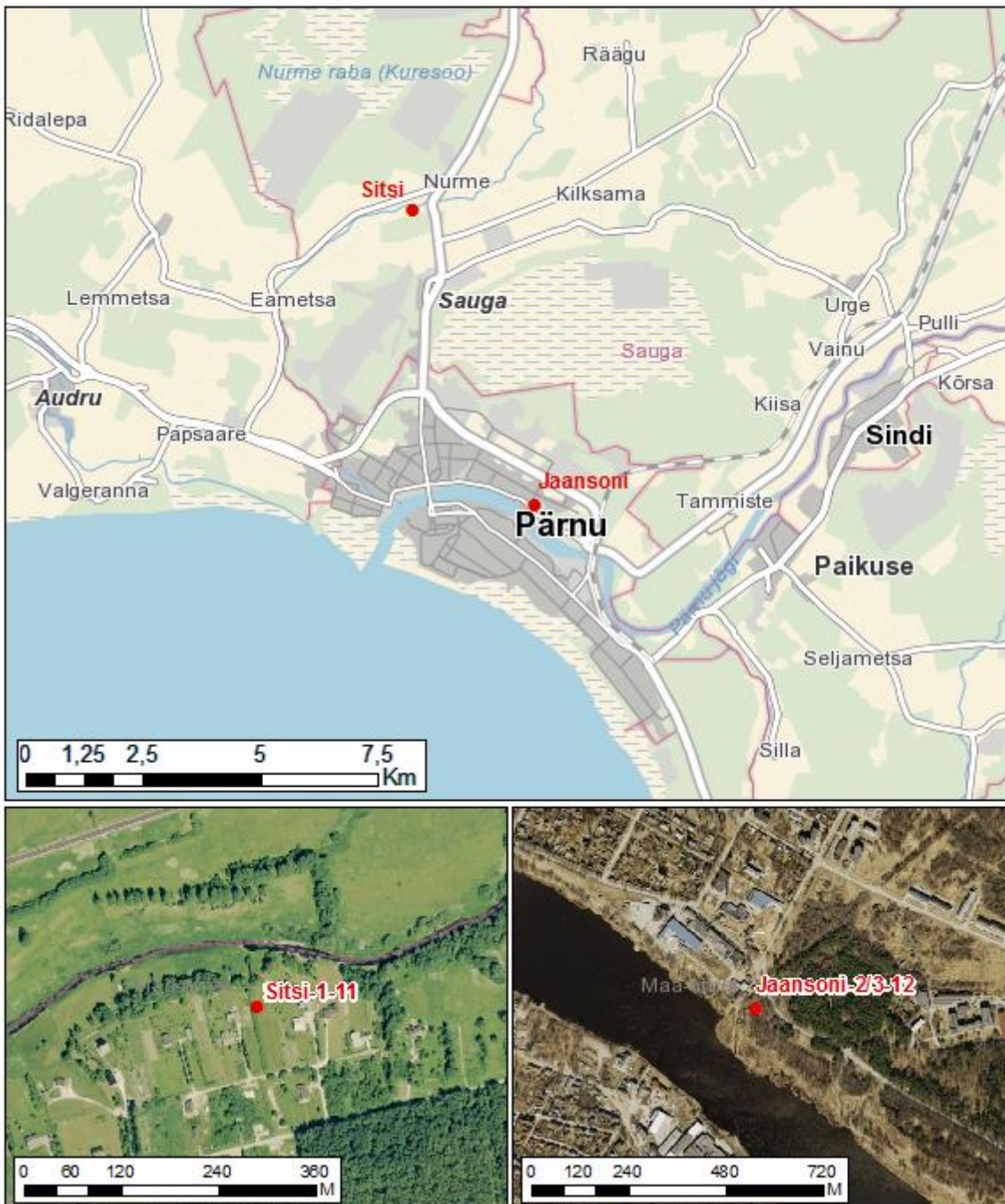
Leiti, et teistest suurema soolsusega järv on vanem ning väga pika viibeajaga, seega on olnud aega setetest sooli välja leostuda (Shrivastava et al., 2011).

Uuringu käigus mõõdeti liustikust pärit vee keemilist koostist. Vett võeti liustiku erinevatest osadest voolavatest ojadest - idapoolsest liustiku osast, läänepoolsest liustiku osast, mis voolas mööda moreeni mäestikust alla ning kolmas oja voolas välja otse jääjärvest, mis asus täpselt liustikuserva ees. Peamised ioonid olid Ca²⁺, HCO₃⁻, Na⁺ ja SO₄²⁻. Arvutuste käigus leiti, et 1 - 4 % kõikidest ionidest on pärit atmosfäärist, ülejäänud osa setetest. Suurima kontsentratsiooniga oli Ca²⁺ 2,0 - 2,8 mg/l, Na⁺ puhul 0,2 - 0,5 mg/l. Kõige väiksemad kontsentratsioonid olid kohe liustikuserva ees olevast jääjärvest välja voolavas vees ning suurimad läänepoolsest liustikust pärit vees (Bruckner, 2008).

Mammuti hammaste emailist eraldatud hapniku isotoopkoostis näitas, et 24 000 aastat tagasi oli Eesti aladel sademetevee keskmine δ¹⁸O väärtus -13,9 ± 0.6 ‰ (Arppe ja Karhu, 2010). Puurmani aladelt leitud mammuti hamba vanus langeb samasse ajavahemikku Balti Jääpaisjärve tekkimisega ning selle δ¹⁸O on -15.3 ± 0.1‰. Olles umbes 5 ‰ negatiivsem kui tänapäevased sademed, aasta keskmised temperatuurid jäid Läti ja Eesti aladel -6 kuni -4 °C lähedale (Arppe ja Karhu, 2010). Tänapäevase Eesti vete ¹⁸O analüüs on näitanud, et Eesti põhjavee keskmine δ¹⁸O on -10,8 kuni -12,8 ‰ (Punning et al., 1987)

Pärnu piirkonna viirsavid on mitmekülgset uuritud. Viirsavidega seotud maalihete uuringute ja seotud savi geotehniliste omaduste ülevaated on esitanud M. Kohv (2011) ja P. Talviste (2014). Hang ja Kohv (2013) on andnud ülevaate varvokronoloogilistest uuringutest ja kirjeldanud viirsavide settimisaegset settekeskkonda Balti Jääpaisjärves. Uurimuses leiti, et piirkonnas saab eristada kahte tüüpi varviseeriaid – distaalset ja proksimaalset osa Pandivere-Neva mandijää servamoodustiste suhtes (Hang ja Kohv, 2013). Pärnu piirkonna viirsavide litoloogiat on kõige põhjalikumalt uurinud E. Pirrus (1968), ning teda on hiljem täiendanud mitmed uuringud. Kersna (2009) bakalaureusetöö põhines viirsavi nihketugevuse ning niiskusesisalduse analüüsil. Sauga jõe äärne prooviala on uuritud mitmete geotehniliste uurimuste raames. M. Kohvi (2011) doktoritöö uuringualad kattuvad käesoleva magistritöö Sauga ja Pärnu jõe äärsete uuringualadega. K. Mets (2005) bakalaureusetöö uuris merevee keemilist jälge Pärnu viirsavides ning selle uuringu käigus leiti, et viirsavi leovesi sarnaneb merevee ioonkoostisele.

2. Materjal ja metoodika



Joonis 4. Sitsi 1-11 ja Jaansoni-2/3-12 asukohad (Maa-amet, 2014).

Pärnu viirsavibasseini kohati kuni 30m paksune savilasund laiub Pärnu ümbruses ja Pärnu lahe põhjas. Käesoleva töö aluseks olnud läbilõiked on puuritud kahelt poolt Pandivere-Neva (13 500 – 13 300 a.t.) servamoodustiste vööndit. (Hang, 2001; Kalm, 2006). Pärnu madalikku iseloomustab lauge reljeef, kus absoluutkõrgused ulatuvad harva 20 meetrini, jäädes valdavalt 5-10 m vahemikku. Devoni liivakivi pind on umbes 10 kuni 15 meetrit merepinnast allpool

(Hang et al., 2007). Pinnakatte paksus Pärnu ümbruses on umbes 20 - 60 m. Pärnu alale viimasest jääajast jäetud pinnakatte levinum sete on moreen. Aluspõhja pealispinnaga sarnaselt on ka moreeni pind kaldu lõuna suunas. Hilis-Weichseli glatsiaalsed setted on enamasti ainus olemasolev osa pinnakattest, sest iga järgnev jääliustiku pealetung hävitas eelnenud jäätumise või jäävaheaja setted. Seetõttu lasub noorim moreen Pärnumaal peaaegu kõikjal vahetult aluspõhja kivimite peal (Hang et al., 2008). Hilis-Weichseli sinakas-hallikas moreen on kaetud kuni 30 m paksuse jääjärvelise päritoluga viirsavide või aleuriidiga (Pirrus, 2001; Hang et al., 2007). Jääjärveliste setete peal lasub kuni 10 m paksusega, enamuses siiski õhema kihina Holotseeni mereliste liivade ja aleuriidi kiht. Uuringuala kattis pärast liustiku sulamist ulatuslik mageveeline Balti jääpaisjärv, mille põhja settisid jääjärvelised (glatsiolakustrilised) liiv, aleuriit ja savi. Balti jääpaisjärve lõppu peetakse $11\,690 \pm 10$ varviaastat BP, kui Kesk-Rootsis Billingeni ümbruses tekkis ühendus ookeaniga ning jääpaisjärve tase alanes umbes 25 meetri võrra (Vassiljev ja Saarse, 2013). Tasast reljeefi uuringualal liigestavad paljud jõeorud ja ojade sängid (Pai, 2010).

Viirsavi on Sauga jõega piirneval alal u 10 ning Jaansonu uuringualal u 11 m. Viirsavi paksuse suur muutlikkus on tingitud lamava moreeni pealispinna väga liigestatud reljeefist (Hang et al., 2011).

2.1. Välitööd

Proovid Sitsi poorivee isotoopkoostise määramiseks võeti 2011. aasta kevadel Pärnumaalt, Sauga jõe vasakult kaldalt asukohaga N 58°26'39,7", E 24°29'23,9" (Joonis 4) J. Niit (2011) bakalaureusetöö raames. Kohalikul oli määravaks varasemad uuringud (Niit, 2011). Nimelt paikneb uuringuala 2005. aasta suure nn Sauga maalihke kõrval, kus lihke tekkepõhjuste selgitamiseks on teostatud geoloogiline uuring (Kohv et al., 2010), mis haaras nii savilasundi paksust, varvianalüüsi kui ka geotehnilisi omadusi. Samuti on proovivõtukohta kõrval savisse installeeritud 6 automaatset piesomeetrit savi poorivee rõhu muutuste jälgimiseks (Niit, 2011).

Jaansonu poorivee isotoopkoostise andmed pärinevad T. Mägeri (2013) magistriltööst. Proovid koguti 2012. aasta juulis Pärnu linnas, Pärnu jõe paremal kaldal asukohaga N 58°23'11,2", E 24°31'55,4" (Joonis 4). Koha valikul sai määravaks see, et antud asukohas on ka varem läbi viidud viirsavi uuringuid ja läbilõike litoloogia on detailselt teada. Samas paikneb ka

puurkaev, kus pikaajaliselt on monitooritud savialuse põhjavee taseme muutusi (Talviste, 2004) ning konkreetsest kohast pärinevad ka korduvad savi niiskusesisalduse uuringud (Mäger, 2013).

Mõlemas töös kasutati proovide võtmiseks vene tüüpi soopuuri, mida opereeriti mehaanilise puurseadme *Dando Terrier 2002* abil. Vene tüüpi soopuur on meetri pikkune ja 10 cm läbimõõduga otstest suletud puurkann, mis on kaetud ümber pikitelje liikuva metall-lehega. Puurseadme abil surutakse puurkann 1 meetri kaupa settesse ning väljaulatuvatest varrastest pööratakse kannu pool ringi ümber paigalseisva lehe. Selle tulemusena jäävad puurkannu meid huvitava sügavusvahemiku puurimisest deformeerumata setted (Hang et al., 2002). Uuritud setteläbilõigete litoloogiline kirjeldus on esitatud Tabelis 2.

Tabel 2. Sitsi-1-11 (Niit, 2011) ning Jaanson-2/3-12 (Mäger, 2013) setteläbilõike litoloogiline kirjeldus.

Sitsi-1-11 N 58°26'39,7" ja E 24°29'23,9"; 10 m ü.m.		Jaanson-2/3-12 N 58°23'11,2" E 24°31'55,4"; 2 m ü.m.	
sügavus (m) kirjeldus		sügavus (m) kirjeldus	
0-2,4	Kuivamis ja külmumisjälgedega, massiivne tihe aleuriit-peliit, vähesest veesisaldusest tingituna raskesti puuritav	0-2,0	Valkja tooniga kuiv peenliiv kojafragmentidega, sügavuse suunas muutub hallikamaks ning terasuurus jämedamaks. Vähesest veesisaldusest tingituna raskesti puuritav.
2,4-3,05	Suure niiskusesisaldusega savi. Sügavuse suurenedes on võimalik eristada pruunika tooniga õhukesi ebaselgeid varve.	2,0-6,0	Viirsavi. Õhukesed varvid, milles selgesti eristatavad suve- ja talvekihid. Varvide paksus 4 – 79 mm. Suvekihid sisaldavad üksikuid aleuriidikihte ning talvekihtides esineb massiivne peliit. Varvid on nii suve- kui talvekihtides tumeda hallikaspruuni värvusega.
3,05 - 4,86	Tume hallikas-pruun viirsavi, varvid õhukesed ja mõnes intervallis raskesti piiritletavad	6,0 – 7,8	Varvid muutuvad paksemaks. Suvekihid on hallikaspruuni algusega ning üldise tumeda hallikaspruuni värvusega. Talvekihtides esineb massiivne, tume hallikaspruun peliit.

4,86 – 8,28	Suure niiskusesisaldusega viirsavi. Varvide paksus 46-171 mm. Suve- ja talvekihid on hallikaspruuni kuni tumeda hallikaspruuni värvusega. Suvekihid sisaldavad üksikuid aleuriitseid lamelle.	7,8 – 12,0	Paksud varvid. Suvekihid sisaldavad rohkelt aleuriitseid kihte. Suve- ja talvekihid on kergesti eristatavad. Varvide värvus on tume hallikaspruun ning suvekihtide puhul esineb hele hallikaspruun värvus. 8 m sügavusel selgelt eristatav punakaspruuni värvi talvekihiga varv. 8,25 – 9,40 m varvid puuduvad (diamiktoni kiht).
8,28 – 10,3	Viirsavi. Paksud varvid. Terves sügavusvahemikus leidub varve kus suvekihis esineb hajusalt liivaterasid. Suvekihid algavad heledama hallikaspruuni aleuriitse kihiga, kuid üldiselt on suvekihtide värvus tume hallikaspruun. Talvekihid on tumeda hallikaspruuni värvusega savi. Savikus väheneb sügavuse suurenedes.		
10,3 - 11,3	10,97-11,28 m hajusalt levivate liivateradega lõik. 10,74-10,89 m värvimuutusega varvi punakaspruun talvekiht. 10,89-11,3 m hallika värvusega suure niiskusesisaldusega suvekiht Pruunikas-hall saviliiv moreen, üksikud veerised. Kontakt lasuva viirsaviga järsk		
11,3+			

2.2. Laboratoorsed tööd

2.2.1. Poorivee pressimine isotoopanalüüsideks

Poorivee eraldamiseks valiti proovivõtu intervallid nii, et vertikaalselt oleks esindatud kogu viirsaviläbilõige. Niit (2011) töö raames valiti proovid proovid eelkõige talvekihist ning kuna oli teadmatus, kui suurt proovi on piisava vee (2 ml) saamiseks, siis üritati võtta võimalikult suur hulk viirsavi. Kus sesoonsete kihtide väikese tuseduse tõttu üksikute kihtide proovimine ei olnud võimalik, seal võeti nn üldproovid, mis sisaldasid nii saviseid talve kui ka aleuriitseid suvekihte (Niit, 2011). Jaansonil läbilõike puhul võeti võimaluse korral proovid sama varvi aleuriitsest suvekihist ja savisest talvekihist. Õhemate varvide puhul võeti üldproov kogu varvist ning läbilõike ülemise osa puhul hõlmas proov kahe juhul ka mitut varvi. Lisaks võeti kolm proovi läbilõikes esinevast ca 1 m paksusest savidiamiktoni (savimoreeni) kihist (Mäger, 2013) Kokku analüüsiti Jaansonil läbilõikest 34 proovi poorivett ning 2 proovi pinnavett. Sitsil läbilõikes analüüsiti 20 poorivee proovi ja 3 proovi pinnavett (Lisa 3).

Poorivee eraldamine pressimise kaudu toimus TÜ geoloogia osakonnas 2011. ja 2012. aastal. Press valmistati Niit (2011) bakalaureusetöö raames Kelln et al. (2001) esitatud jooniste põhjal aga pressi sisemine mõõt valiti vastavalt olemasoleva keraamilise filtri mõõtmetele. Silindri välisdiameeter oli 60 mm, sisediameeter 42 mm ja kogupikkus 82 mm (Niit, 2011).

Pressimisprotsess nägi välja järgmiselt: mehaanilise pressi koostisosad seadistati õiges järjekorras töökorda ja sinna sisse sisestati uuritav proov. Filtreerimiseks kasutati keraamilist filtrit poori läbimõõduga 7 mm ning ülddiameetriga 42 mm. Et keraamilist filtrit puhtana hoida, lisati savi ja keraamilise filtri kokkupuutepinna vahele kahekordne paberist filter. Kummirõngas asetati paberfiltri peale, mis takistas savi võimalikku sattumist eraldatavasse vette. Enne pressimist kaaluti iga proov koos pressiga. Surve tekitamiseks kasutati hüdraulilist pressi *Herzog Laboratory Press TP20*. Bakalaureusetöö raames autor katsetas pressimisel survet vahemikus 5 kuni 100 kN/cm², kuid rõhu suurendamine vee eraldumise kiirust ei mõjutanud vaid põhjustas filtri purunemise. Vee eraldumise kiiruseks erinevatel rõhkudel saadi 5 - 20 minutiga ja pigem sõltus see proovi veesisaldusest ja lõimisest (Niit, 2011).

Mäger (2013) kasutas Jaansonil uuringuala viirsavide poorivee eraldamiseks samat pressi ning leidis, et mõistlik on kasutada survet vahemikus 5 kuni 10 kN/cm².

Isotoopkoostiseks vajaliku proovi maht oli 2 ml, mis imeti pressist süstlaga ning sisestati 2 ml mahuga anumasse. Proovid säilitati 4° C temperatuuriga külmikus. Kuivaks pressitud proov ja pressimisanum kaaluti uuesti. Pärast iga pressimist puhastati pressimisanum esmalt

destilleeritud veega ja seejärel piiritusega. Keraamiline filter pesti läbi destilleeritud veega kasutades vaakumpressi. Vaakumpress töötas umbes 15 minutit, sest samaväärne aeg läks ka mehaanilise pressi all vee filtrist läbi imbumiseks. Destilleeritud vee eemaldamiseks keraamilisest filtrist hoiti viimast u 30 minutit 105 ° C temperatuuriga ahjus (Niit, 2011).

Poorivee isotoopanalüüsid tehti Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituudi isotoopgeoloogia laboratooriumis, kus kasutati *Picarro-L2120 Isotopic Water Analyzer*'it.

2.2.2. Poorivee ionkoostise analüüsid

Poorivee ionkoostise laboratoorsed tööd tehti 2014.a. Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas ning selleks kasutati eelnevalt kirjeldatud Sitsi ja Jaansoni uuringuala poorivett. Kokku analüüsiti Jaansoni läbilõikest 34 proovi poorivett ning 2 proovi pinnavett. Sitsi läbilõikest 17 proovi poorivett ning 3 proovi pinnavett (Lisa 1 ja Lisa 2). Analüüsimiseks kasutati *Dionex ICS-1000 Ion Chromatography System* ionkromatograafi. Seade määrab anioone ja katioone eraldi. Enne mõõtmise alustamist tuli ionkromatograafi tasakaalustada umbes 30 minutit. Selle ajaga pumpab masin endast läbi eluentu ja mõõdab elektrijuhtivust. Anioonide puhul pidi mõõtmise alustamiseks juhtivus olema alla 30 mikrosiimensit (μS) ja rõhk 111-112 baari. Kationide puhul pidi juhtivus olema alla 5 μS ja rõhk umbes 71 bar.

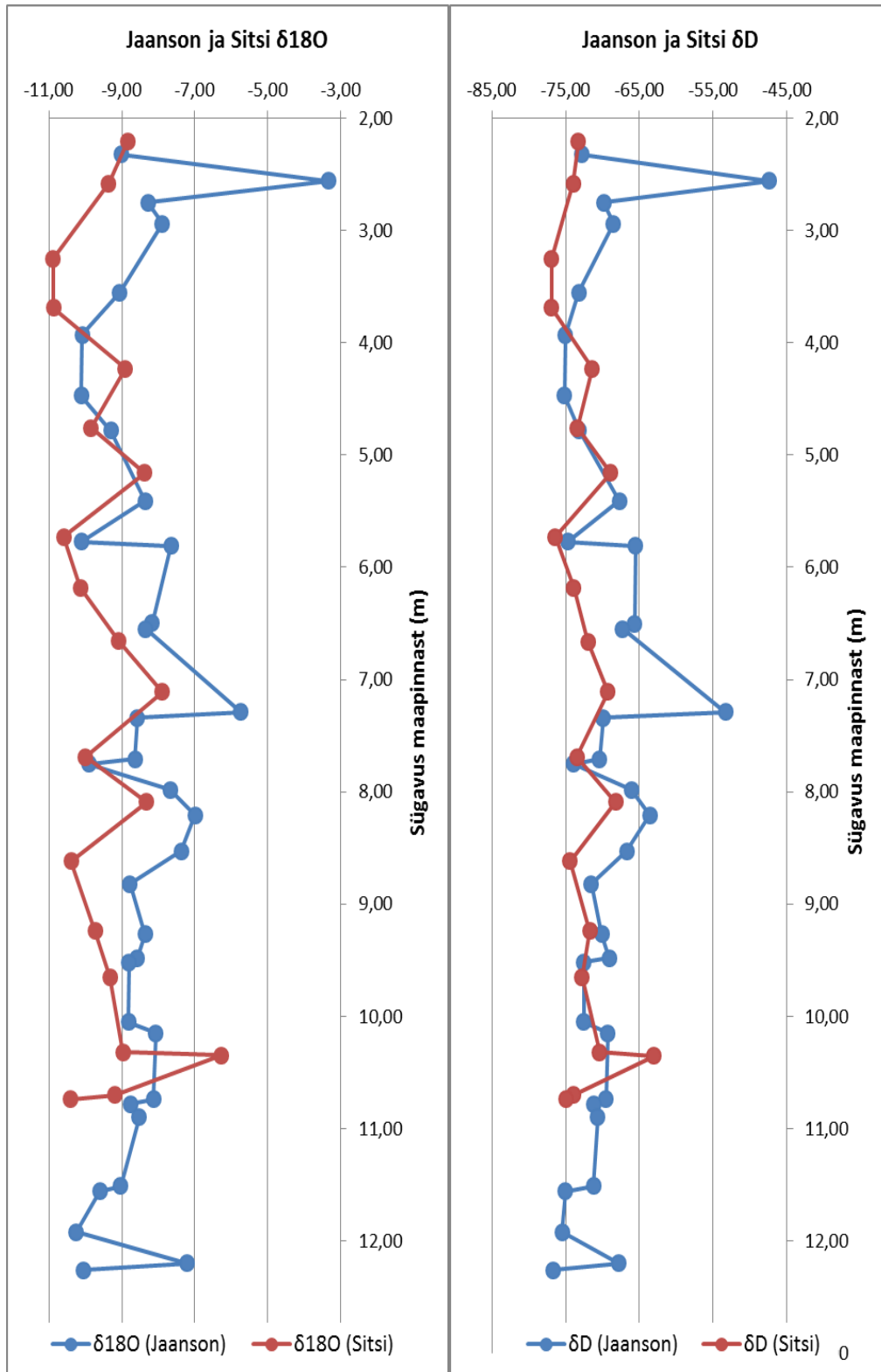
Seejärel valmistati 6 standardit, mille alusel hakkas ionkromatograaf proovide väärtuseid võrdlema. Selleks kasutati *Dionex Seven Anion Standard-II*, mida lahjendati MilliQ veega. Lahjendused olid anioonide puhul 1:200, 1:100, 1:50, 1:20, 1:10, 1:5. Kationide puhul kasutati *Combined Six Cation Standard-II*-t ning lahjendused 1:50, 1:20, 1:10, 1:5, 1:2. Standardid ja hiljem ka analüüsivad proovid sisestati aparati 1 ml süstlaga. Standardite alusel tehti kalibreerimiskaala. Anioonide puhul tehti 6 punkti alusel ning kationide puhul 5 punkti alusel lineaarne trend ja saadud tulemused sobitatakse trendile. Igat proovi mõõtis masin anioonide puhul 13 minutit ning kationide puhul 14 minutit.

Kuna savi pressimisest saadud vett oli maksimaalselt 2 ml ja enamasti umbes 1,5 ml, siis mõlemate, nii anioonide kui kationide määramiseks sellest kogusest ei jätkunud. Kuna aparaat kasutab reaalseks mõõtmiseks vaid 25 mikrolitrit (μL) vett, siis otsustati proovida, kas väiksema proovi sisestamine on võimalik. Katsetati kraaniveega ning sisestati masinasse 1 ml, seejärel 0,5 ml ning 0,2 ml. Tulemused olid väga sarnased ja sai tehtud otsus, et väga väikeste savivee koguste puhul kasutatakse 0,5 või 0,2 ml. Samuti olid mõned poorivee

proovid saanud vigastada ja ära auranud, neid uuringus ei kasutatud. Kokku analüüsiti 56 proovi ning selgus, et enamuse kloriidi ja sulfaadi väärtused olid kalibreerimisskaalast mitmekümnekordselt väljas. Tulemuste kontrolliks tehti nendest proovidest lahjendused ja analüüsiti uuesti. 5 proovi puhul tehtud 10 kordne lahjendus ja 50 proovi puhul 100 kordne lahjendus. Automaatpipeti abil oli võimalik teha nii väikesest kogusest 100 kordne lahjendus kasutades 0,1 ml proovi ning 9,9 ml MilliQ vett. Katioonide analüüsimisel kasutati 43 proovi puhul anioonide analüüsimiseks tehtud 100 kordset lahjendust.

3. Tulemused

3.1. Poorivee isotoopkoostis



Joonis 5. Jaanson-2/3-12 ja Sitsi-1-11 isotoopkoostis ‰ VSMOW skaalas (Niit, 2011; Mäger, 2013).

Jaansoni ja Sitsi läbilõike isotoopkoostise tulemusest annab ülevaate Joonis 5, täpsemad tulemused on esitatud Lisas 3. Jaansoni läbilõikes varieerus $\delta^{18}\text{O}$ vahemikus -10,25 kuni -3,33 ‰. Keskmise väärtus oli -8,46 ‰. $\delta^2\text{H}$ väärtused jäävad -76,74 ja -47,35 ‰ vahele, keskmiselt -69,49 ‰ (Joonis 5). Deuteeriumi eksessi väärtused on maksimaalselt 6,6 ning minimaalselt -20,7 (Lisa 3). Jaansoni pinnavee $\delta^{18}\text{O}$ tulemused olid väikese varieeruvusega ning jäid vahemikku -10,09 kuni -9,56 ‰, $\delta^2\text{H}$ väärtused -73,65 kuni -68,43 ‰ ning d 7,1 - 8,1 (Lisa 3). Sitsi uuringualal oli minimaalne $\delta^{18}\text{O}$ väärtus -10,89, maksimaalne -6,27 ‰ ning keskmine -9,37 ‰. $\delta^2\text{H}$ keskmine väärtus oli -72,5 ‰, minimaalne tulemus -76,9 ning maksimaalne -63,0 ‰ (Joonis 5). d väärtused olid vahemikus -12,8 ja 10,2 (Lisa 3). Sitsi pinnavee isotoopanalüüs näitas $\delta^{18}\text{O}$ väärtuseid -13,34 kuni -11,65 ‰. Pinnavee $\delta^2\text{H}$ väärtused olid -97,8 kuni -83,9 ‰ ning d 8,9 - 9,5 (Lisa 3).

3.2. Poorivee ioonkoostis

Jaansoni 2-12 anioonide sisaldused on esitatud Joonisel 6. Fluoriidisisaldus jäi vahemikku 0,1 – 16,53 mg/l. Niidu oja ja Pärnu jõe väärtused olid oluliselt madalamad ja jäid vahemikku 0,11 – 0,16 mg/l. Jaansoni kloriidisisaldus oli anioonidest kõige suurema kontsentratsiooniga jäädes 20,48 – 1217,96 mg/l vahele. Sama piirkonna pinnavees olid väärtused 19,37 – 37,73 mg/l. Poorivees leidis nitritit vaid proovides J-23 ja J-39 olles vastavalt 1,40 ja 10,73 mg/l. Niidu oja nitritisaldus oli 0,6 mg/l ning Pärnu jões nitrit puudus. Bromiidisisaldus oli ühtlaselt väike, väikseim kontsentratsioon oli 0,74 ning suurim 9,69 mg/l. Sarnaselt nitritiga esines pinnaveeproovides bromiidi vaid Niidu ojas 0,30 mg/l. Nitraadisisaldus jäi vahemikku 0 – 22,21 mg/l. Pinnavees leidis nitraati ühtlaselt 2,75 – 2,82 mg/l. Fosfaati Jaansoni 2-12 pooriveest ei leitud, kuid Niidu oja vesi sisaldas fosfaati 0,47 mg/l. Sulfaati oli poorivees mõningate eranditega ühtlaselt palju. Väärtused jäid vahemikku 15,41 – 964,24 mg/l. Pinnavees oli sulfaati 14,38 – 15,43 mg/l.

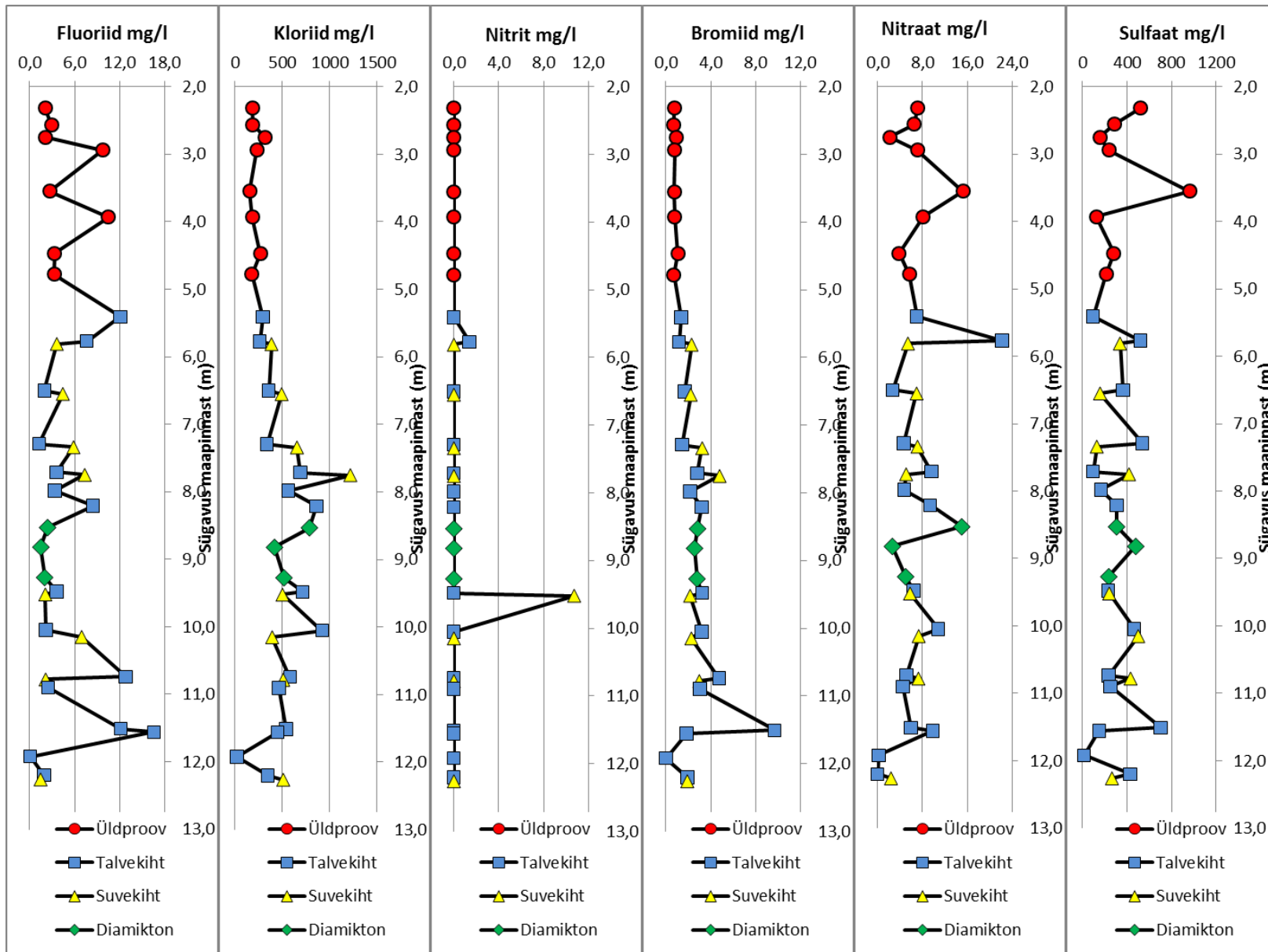
Jaansoni 2-12 kationide sisaldus on esitatud Joonisel 7. Liitiumi sisaldused olid väikesed, 0,06 – 8,11 mg/l ning pinnavees liitium puudus. Naatrium oli kationidest suurima kontsentratsiooniga jäädes vahemikku 15,82 – 985,19 mg/l. Niidu ojas oli Li sisaldus 27,65 ning Pärnu jões 13,45 mg/l. Ammooniumi kõikides proovides ei leidunud, ammooniumi oli maksimaalselt proovis J-3 sisaldusega 30,33 mg/l. Pinnavees oli ammooniumi vaid 0,42 – 0,58 mg/l. Kaaliumi leidis kõige enam proovis J-23 171,42 mg/l ning kõige vähem 2,01

proovis J-7 (Lisa 1). Pärnu jõe ja Niidu oja väärtustes on suur erinevus. Niidu ojas 10,90 mg/l ning Pärnu jões 2,33 mg/l. Magneesiumi sisaldab Jaanson 2-12 kõige enam 217,42 mg/l ning kõige vähem 1,22 mg/l juba eelnevalt mainitud proovis J-7. Pärnu jões on Mg iooni 18,64 ning Niidu ojas 12,90 mg/l. Kaltsiumi leidub kõige rohkem 188,94 mg/l proovis J-6 ning kõige vähem 4,28 mg/l proovis J-7. Pinnavee Ca sisaldus on küllaltki suur 41,34 – 69,99 mg/l (Tabel 3). Jaanson-2/3-12 läbilõike keskmine mineraalsus oli 1428 mg/l.

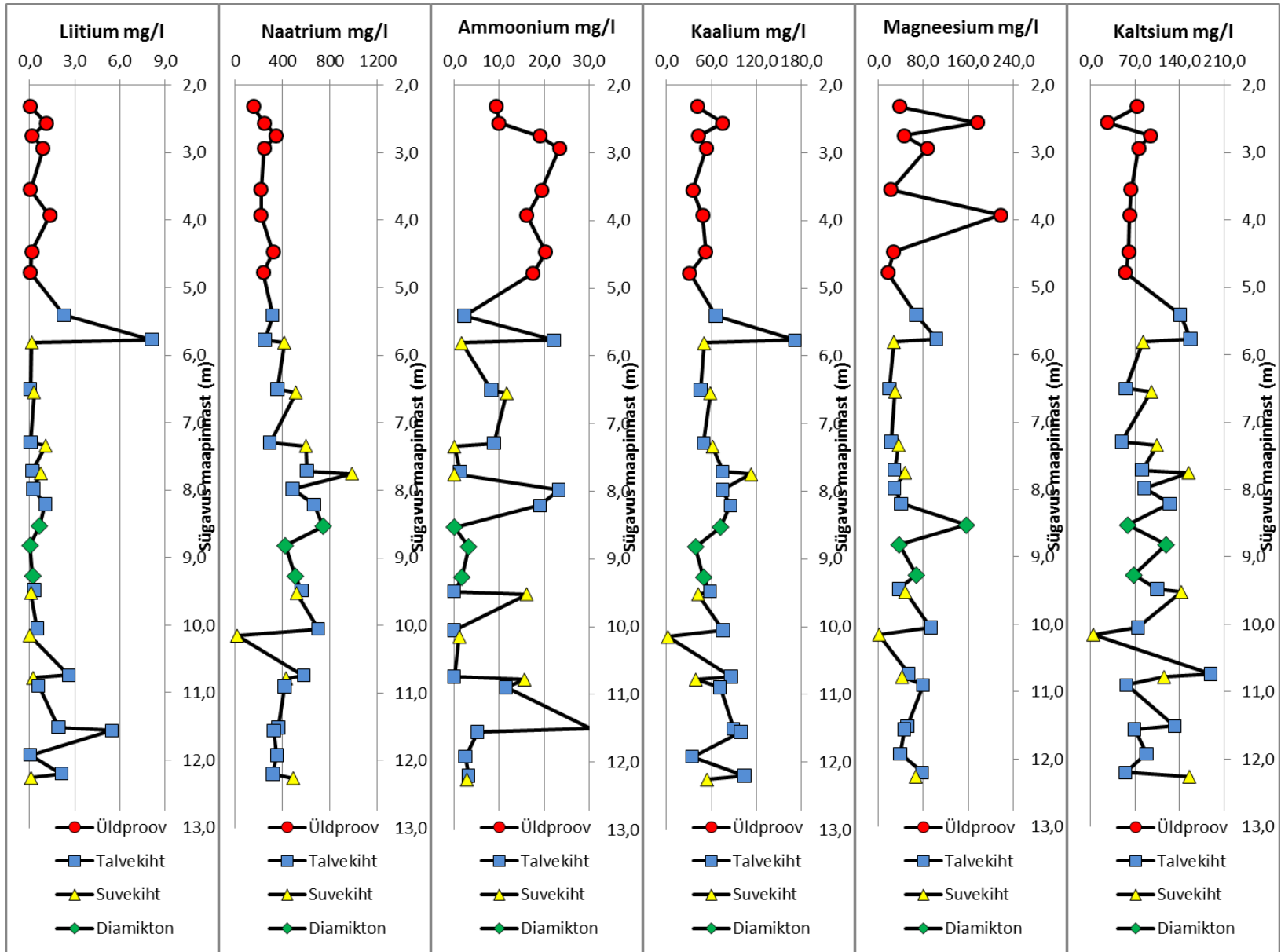
Tabel 3. Jaanson 2/3-12 ja Sitsi 1-11 pinnavee analüüside tulemused mg/l.

Anioonid	F-	Cl-	NO₂-	Br-	NO₃-	PO₄³⁻	SO₄²⁻
Niidu oja	0,16	37,73	0,60	0,30	2,82	0,47	15,43
Pärnu jõgi	0,11	19,37	n.a.	n.a.	2,75	n.a.	14,38
Sitsi jõgi	0,06	2,86	n.a.	n.a.	6,19	n.a.	12,90
Sitsi kraav	0,16	5,51	n.a.	n.a.	4,08	n.a.	28,12
Sitsi raba	n.a.	33,25	n.a.	n.a.	5,40	n.a.	110,64
Katioonid	Li+	Na+	NH₄⁺	K+	Mg²⁺	Ca²⁺	
Niidu oja	n.a.	27,65	0,58	10,90	12,90	41,34	
Pärnu jõgi	n.a.	13,45	0,42	2,33	18,64	69,99	
Sitsi jõgi	n.a.	2,79	0,36	1,92	9,46	42,84	
Sitsi kraav	0,01	9,45	0,42	2,33	43,37	101,15	
Sitsi raba	n.a.	19,34	0,41	2,31	17,02	41,36	

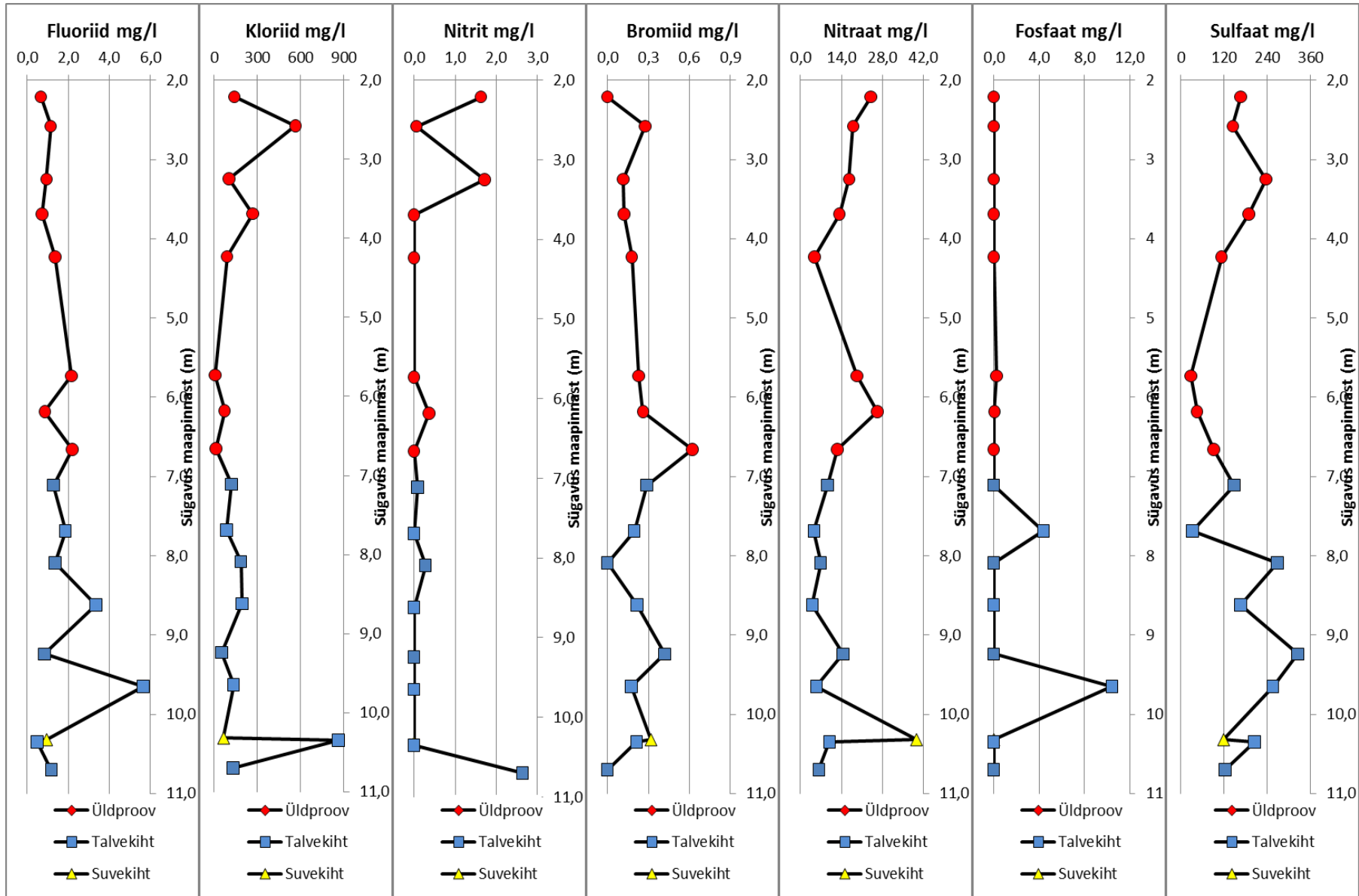
Sitsi 1-11 puuraugu poorivee anioonide sisaldused on Joonisel 8. Liitiumi sisaldus oli vahemikus 0,78 – 17,70 mg/l. Sauga jões ja Sitsi rabas Li ei leidunud, Sitsi kraavis 0,01 mg/l. Naatriumi leidis küllaltki ühtlaselt 100 – 200 mg/l vahel, erandina väikseim väärtus 13,94 mg/l. Ammooniumi on kõige rohkem pinnalähedases proovis S-29 36,75 mg/l, väikseim kontsentratsioon asub 4,23 - 4,20 m sügavusel ning seal on NH₄ 2,28 mg/l. Pinnavee NH₄ sisaldused jäävad 0,40 mg/l lähedale. Kaaliumi kontsentratsioon on ühtlaselt 50 mg/l lähedal, ühe erandina on proovis S-24 kaaliumiiooni vaid 3,41 mg/l. Pinnavee kaaliumisisaldus on vahemikus 1,92 – 2,33 mg/l jäädes samasse skaalasse erandliku S-24 prooviga. Magneesium käitub puuraugus sarnaselt kaaliumile. Ühtlase fooni 30 – 50 mg/l taustal tuleb esile proov S-24 vaid 2,04 mg/l magneesiumiiooniga. Pinnavesi on väga suure Mg sisaldusega Sitsi kraavis – 43,37 mg/l, Sauga jões on magneesiumi ligikaudu 5 korda vähem. Kaltsiumi varieeruvus on küllaltki suur. Suurimal juhul on 10,35 m sügavusel 167,84 mg/l ning väikseim kontsentratsioon 6,09 mg/l. Kaltsiumi sisaldus pinnavees varieerub sarnaselt Mg²⁺ pinnavee proovidega (Tabel 3). Suurima sisaldusega on Sitsi kraav ning teised pinnavee proovid on oluliselt väiksema Mg sisaldusega. Sitsi-1-11 läbilõike keskmine mineraalsus oli 667 mg/l.



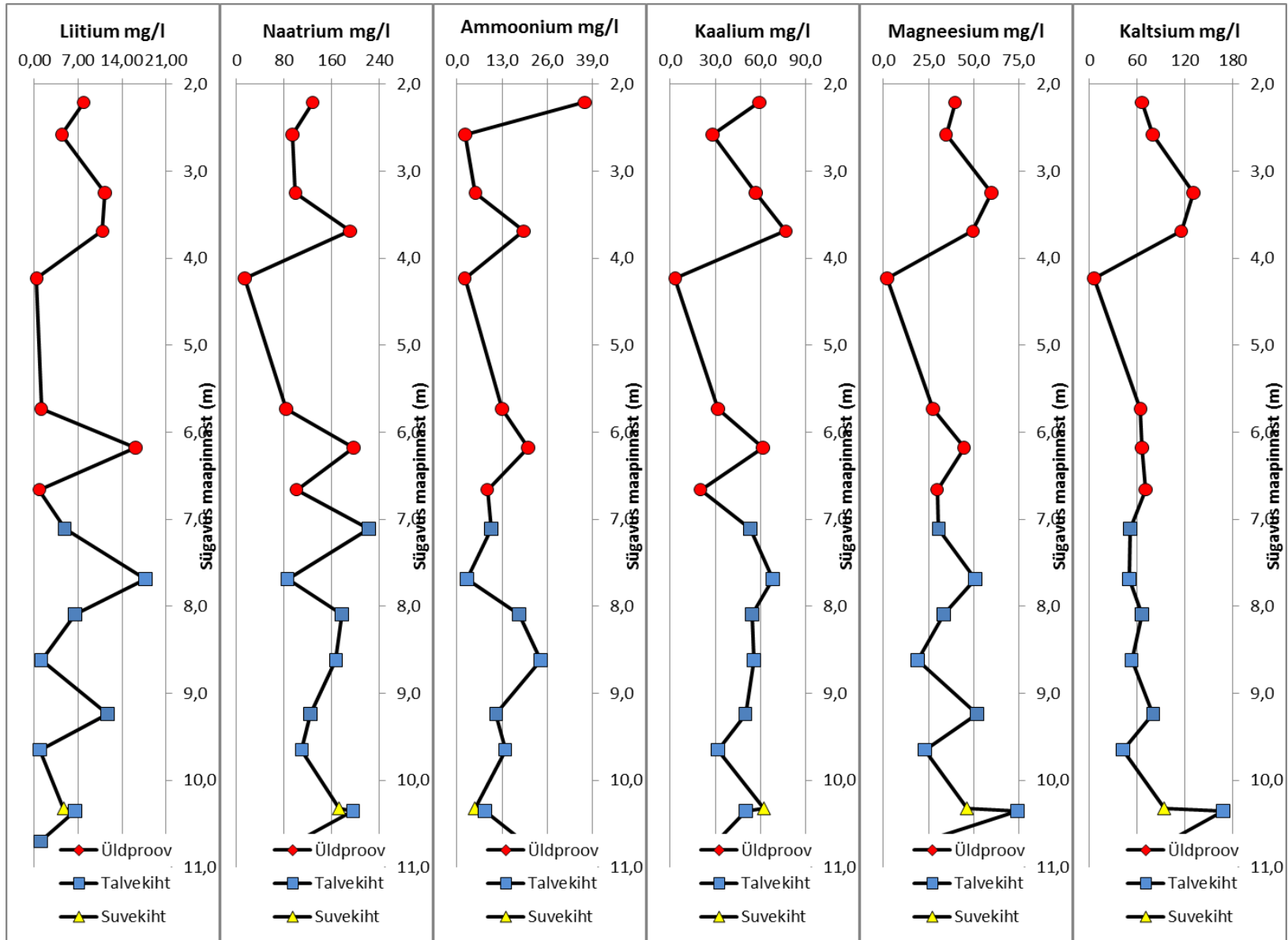
Joonis 6. Jaanson-2/3-12 läbilõike poorivee anioonide sisaldused mg/l.



Joonis 7. Jaanson-2/3-12 läbilõike poorivee katioonide sisaldused mg/l.



Joonis 8. Sitsi-1-11 läbilõike poorivee anioonide sisaldused mg/l.



Joonis 9. Sitsi-1-11 läbilõike poorivee katioonide sisaldused mg/l.

4. Arutelu

4.1. Poorivee keemia

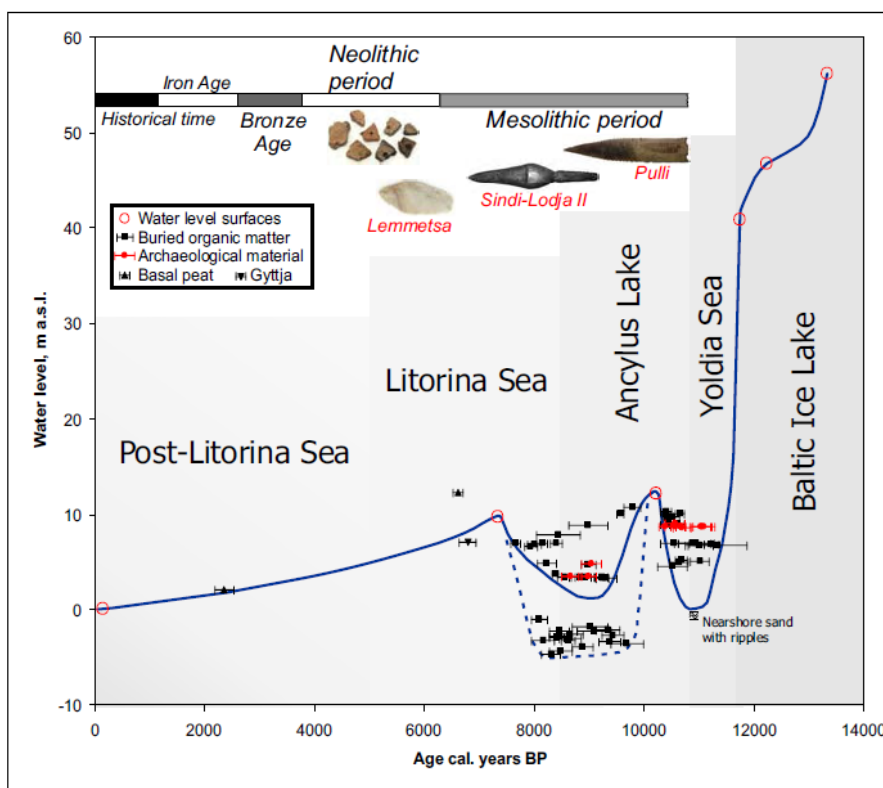
Poorivee keemilise analüüsi tulemusest selgub, et Sitsi poorivesi on madalama mineraalainete sisaldusega kui Jaansonu uuringuala poorivesi. Seda võiks seletada sellega, et Sitsi vaatlusala tõusis kerkis Läänemerest ligikaudu 8 000 aastat varem kui Jaansonu (Rosentau et al., 2011) ning võimaliku merevee mõju tõenäosus on oluliselt väiksem (Joonis 10). K. Mets (2005) analüüsis eri piirkondade viirsavi leovee ionkoostist. Vooremaa viirsavi leovee sulfaadisisaldus oli 14 - 16 mg/l ning kõrgus merepinnast 56 m. Käesoleva uuringu käigus mõõdetud Sitsi sulfaadisisaldus oli 50 - 300 mg/l (Joonis 8), kõrgus merepinnast 10 m. Audru kõrgus merepinnast on ligikaudu sama, mis Sitsil ning sulfaadisisaldus 30-230 mg/l (Mets, 2005). Jaansonu asub vaid 2 ü.m.p. ning sulfaadisisaldus 100 - 1000 mg/l (Joonis 6). Vooremaa viirsavi pole soolasest veest kindlasti mõjutatud olnud ning sellega võib ka seletada väikest mineraalsust. Teiste puhul kehtib reegel, et mida madalamal puurauk asub, seda suurem on ka mineraalainete sisaldus vees. Kahjuks tuleb toodud väärtustesse suhtuda ettevaatusega, sest viidatud leovee analüüsi juures ei ole teada, kui palju destilleeritud vett saviproovidele lisati ja leovee analüüsi tulemused on võrreldavad vaid omavahel.

Anioonide ja katioonide sisalduse summeerimisel selgub, et vee mineraalainete sisaldus on üle 2,4 g/l, mis on ligilähedane Värskas mineraalveele (Põhjaveekomisjon, 1998). Võrdluseks on Belgias, Boomi savist pressitud poorivee mõõdetud mineraalsused nii kõrged alles 160 – 170 m sügavusel (De Craen et al., 2006). Käesoleva töö poorivesi pärineb maksimaalselt 11-12 m sügavuselt ning võib arvata, et ainult sademetevee poolt kivimitest soolade välja leostumise puhul Sitsi ja Jaansonu poorivesis nii suurt mineraalsust ei saaks tekkida.

Poorivee rõhk on 5 - 10 m vahemikus väga stabiilne (Joonis 13). Näib, et see mõjutab ka vee ionide kontsentratsioone. Näiteks Sitsi poorivee kaltsium (Joonis 9), kloriid ja nitrit (Joonis 8), mille puhul on näha viirsavilasundi keskel madalamaid väärtusi kui savi peal asusvas aleuriidis.

Poorivee ionkoostise varieeruvused on mõlema läbilõike puhul väga suured, mis on esmapilgul ebatavaline. Seaduspärasustena võib välja tuua selle, et sama aastavarvi suvekivi ionide kontsentratsioonid on mitmel juhul suuremad kui talvekivis. See on hästi visualiseeritud Ca graafikul, kus sügavusel 5,38 - 5,41 m asuva proovi J-24-st sügavamal on

muutuste amplituud määratud suve ja talvekihtide erinevustest (Joonis 6). Sarnast efekti on mägata ka fluoriidi, kloriidi, bromiidi (Joonis 5) ja naatriumi, kaaliumi, kaltsiumi (Joonis 6) puhul. Kersna (2009) andmetel on suvekihi niiskusesisaldused väiksemad kui talvekihis ning materjali terasuuruse erinevuse tõttu võib samast kohast võetud proovide veesisaldus erineda kuni 15 - 25 %. Üldiselt on Pärnu ja ka Rootsi piirkonna viirsavidele tüüpiline niiskusesisalduse vähenemine sügavuse suurenedes (Kattel, 1989; Kullenberg, 1954). Selline tulemus osaliselt toetab merevee mõju Jaansoni viirsavis. Suure veesisalduse ja väiksemate pooride tõttu on mereveel talvekihtidesse raskem imbuda ning see võib olla väiksema mineraalsuse põhjuseks.



Joonis 10. Läänemere veetasemete muutuse kõver Pärnu ümbruse jaoks (Rosentau et al. 2011). Sitsi vaatlusala paikneb 10 m ja Jaansoni vaatlusala 2 m kõrgusel üle meretaseme.

Viirsavi mõlemal uuringualal on settinud Balti jääpaisjärves samal ajal, selle erinevusega, et Jaansoni uuringualal algas settimine ca 90 a varem (Joonis 11). Setete stratigraafiast kirjeldatud settimiskeskonnad mõlemal uuringualal oli sarnane (Hang ja Kohv, 2013). Seega ajalisest ja settimiskeskkonnast tingitud erinevusi poorivee koostises ei tohiks olla. Sitsi vaatlusala (10 m ü.m.) vabanes Läänemere vee alt juba Antsülsjärve staadiumi ajal (Joonis 10), õigemini on olnud üle ujutatud vaid lühikest aega Antsülsjärve transgressiooni (12 m

ü.m.) ajal ca 10 200 a.t. (Rosentau et al., 2011). Sealt alates on Sitsi vaatlusalal maapind ulatunud üle meretaseme. Soolaseveelise Litoriinamere transgressiooni ajal (~7 200 a.t.) ulatus veetase Pärnu ümbruses 8 m ü.m.p. (Rosentau et al. 2011; Eronen, 1983) ja Sitsi vaatlusala oli ka siis maismaa. Kuigi viirsavilasund ulatus ka allpoole Litoriinamere taset, on soolase vee imbumine uuringuala savikihti vähetõenäoline. Samas on Jaansonis vaatlusala vabanenud Läänemere vee alt u 1 000 – 1 500 a.t. ja olnud üle ujutatud kogu Litoriinamere perioodi kestvuse jooksul. Seega on settimisjärgne paleogeograafiline situatsioon eri vaatlusaladel olnud erinev, mistõttu on üllatav nii Sitsi kui Jaansonis poorivee isotoopkoostise andmete sarnane vertikaalne muutlikkus kui ka muutuse amplituud (Joonis 5) ning samuti nende korrelatsioon siiani üleujutatud Riia lahe viirsavide poorivee vastavate tulemustega (Mäger, 2013).

Kuna savis on poorid väikesed, siis on ka soolasel mereveel raske mikropooridele ligi pääseda ning savis võis mikropoorides säilida väiksema mineraalsusega vesi, mis ka käesoleva uuringu tulemusi võib mõjutada. Seda toetab ka Kelln et al., (2001) uuring, kus selgus, et erineva meetodiga viirsavist poorivee eraldamisel esinesid mingil määral erinevad tulemused ning eelkõige oli see seotud vee jaotumisest erinevatesse reservuaaridesse.

Tüüpiliste merevees sisalduvate ionide kontsentratsioon sügavuse suurenedes pigem kasvab, siis võib arvata, et sademete läbi uhtumisel pinnasest on poorivee soolsus üha vähenenud. Sellisele teooriale viitab see, et kõige suurem soolsus on kõige hilisemalt Läänemerest kerkinud kohtades, kus sademetevesi ei ole veel jõudnud nii palju mineraale ära viia.

Läänemere põhjast võetud viirsavi poorivee andmed näitasid, et Balti jääpaisjärv võis sisaldada merevett juba alfaasis. Viirsavi vee soolsused on ülemises osas väga kõrged (15 ‰), kuid ka 15 m sügavusel endiselt kõrged 6 ‰. Kõige vanemad varvid olid alati madalama soolsusega ning seda seletati jääkilbi lähedusest tingitud magevee sissevooluga (Kullenberg, 1954). Kahjuks on see uuring väga vana ja puudus laiaulatuslik arutelu.

Nitraat, nitrit ja ammoonium on peamiselt elutegevusega kaasas käiv ioon ning jääjärves suurt elutegevust ei saanud esineda. Lisaks on Sitsi läbilõikes on nende ionide sisaldus suurem kui Jaansonis. Seda võiks seletada sellega, et Sitsi puurauk (Joonis 4) asub elumajade ja kartulipõldude läheduses ning väetiste jäägid võisid imbuda poorivette. Samas paikneb ka Jaansonis puurauk tiheda inimtegevusega alal Pärnu linnas.

Balti jääpaisjärve peetakse mageveekoguks, kuid magevee definitsiooni ei ole üheselt kokku lepitud. Vett peetakse mageveeks üldiselt siis, kui selle soolsus on alla 0,5 ‰, kuid leidub

andmeid ka 1 ‰ mageveest. Jaansoni puuraugus on keskmine soolsus kõrgem, umbes 1,5 ‰, kuid Sitsi puhul on vee soolsus 0,66 ‰ ja seda võiks liigitada ka mageveeks.

Liitiumi sisaldus on mõlema puuraugu pooriveses 0 - 17 mg/l, mis on kordades kõrgem kui ookeanivee keskmine (0,14 – 0,27 mg/l) (Enclabs, 2014). Seega liitiumi sattumist poorivette ainult otseselt merevee mõjuna ei seleta. Liitium on üldiselt väga raske liikuvusega, kuid murenemise käigus võib liitium savimineraalidest vette sattuda (Geochemical Atlas of Europe, 2006). Kuna Sitsi uuringuala ei ole soolase merevee mõjualas olnud, siis peab küllaltki suure mineraalsuse põhjuseid otsima veevahetuse kiirusest. Aeglane veevahetus põhjustab vees suurema ionide sisalduse (Põhjaveekomisjon, 1998).

4.2. Pinnavee keemia

Eestis mõõdetud lume Cl⁻ sisaldus jääb Põhjaveekomisjoni andmetel 0,7 – 6,0 mg/l vahele. Kevadel Sitsi kraavist võetud proov koosnes väga suures osas lumesulaveest ja ka mõõdetud tulemus (5,51 mg/l) sobib eespool mainitud vahemikku (Tabel 3). Ka nitraadi ja kaaliumi sisaldus pinnavee proovides on Eesti sademetele sarnane (Tabel 3). Suured erinevused tekivad teiste katioonide puhul. Lume kaltsiumisisaldus jääb keskmiselt 3,5 mg/l lähedale, kuid Sitsi kraavist mõõdetud tulemused näitasid 101,15 mg/l kontsentratsiooni, mis äratub kahtlusi, kuid kahjuks on raske seletada, kas tegemist on välise reostuse või mõõteaparaadi veaga.

Sitsi raba suured Ca, Mg, SO₄ (110,64, 41,36 ja 17,02 mg/l) sisaldused on huvitavad, sest rabades on mineraalainete hulk väga väike (U.S. Environmental Protection Agency, 2001). Rabad toituvad suures osas sademeteveest ja Indoneesias tehtud uuring näitas, et kaltsiumi ja magneesiumi sisaldus jääb isegi 2,5 m sügavusel turba sees vahemikku 0,34 – 2,14 mg/l (Sulistiyanto et al., 2007). Saadud tulemused Sitsi lähedalt on mitmekümneid kordi suuremad, mis esitab hulga küsimusi. Kas tõesti on sealne vesi nii suure mineraalsusega või on põhjuseks mõõtmisviga või ka võimalik reostus.

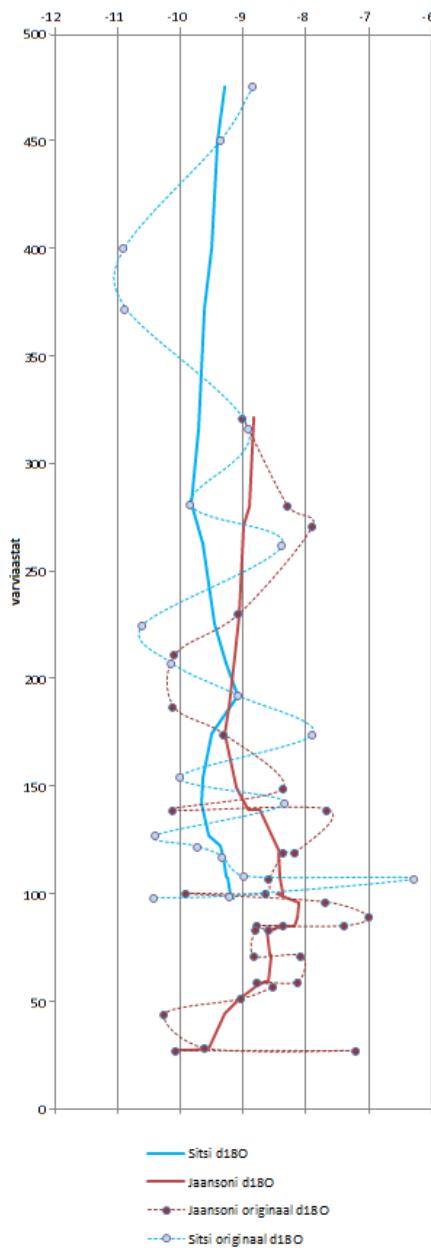
4.3. Isotoopkoostis

Isotoopkoostise uuring näitab (Joonis 5), et viirsavi poorivesi on oluliselt positiivsemate väärtustega kui tüüpiline mandrijää, mis jääb -20 kuni -24 ‰ VSMOW vahemikku (Punning et al., 1987). Seega võib väita, otsesene mandrijää sulavesi Pärnu viirsavides ei esine.

Kelln et al., (2001) panid tähele poorivee $\delta^{18}\text{O}$ väärtuste erinevusi piesomeetritest kogutud proovide ja mehaanilisel pressimisel saadud poorivee väärtuste vahel. Erinevus oli minimaalne, kuid see vihjab, et vesi võib olla jaotunud erinevatesse vee ja savi reservuaaridesse, mistõttu on kohati säilinud settimisaegne vesi ja kohati võib see olla segunenud noorema veega. Vesi võib pinnases olla nii vaba kui seotud veena. Erinevad vee olekud pinnases on gravitatsiooniline vesi, mikropoorides olev vesi ehk kapillaarvesi ning mineraalide struktuuri täielikult seotud vesi. Savirikas pinnases on hügroskoopsusvesi kinnitunud molekulaar- ja elektrostaatiliste jõudude toimel ja on oluliselt väiksema liikumisega kui vaba vesi. Katsete tulemusena leiti, et mehaanilisel pressimisel saadud vesi sisaldas endas liikuva ja vähem liikuva vee segu (Kelln et al., 2001). On tõenäoline, et pinnases oleval veel on sõltuvalt tüübist erinev isotoopkoostis (Kelln et al., 2001). Sama efekt võis toimuda ka käesoleva töö raames toimunud poorivee analüüsidel nii isotoopkoostise kui ka ioonkoostise puhul.

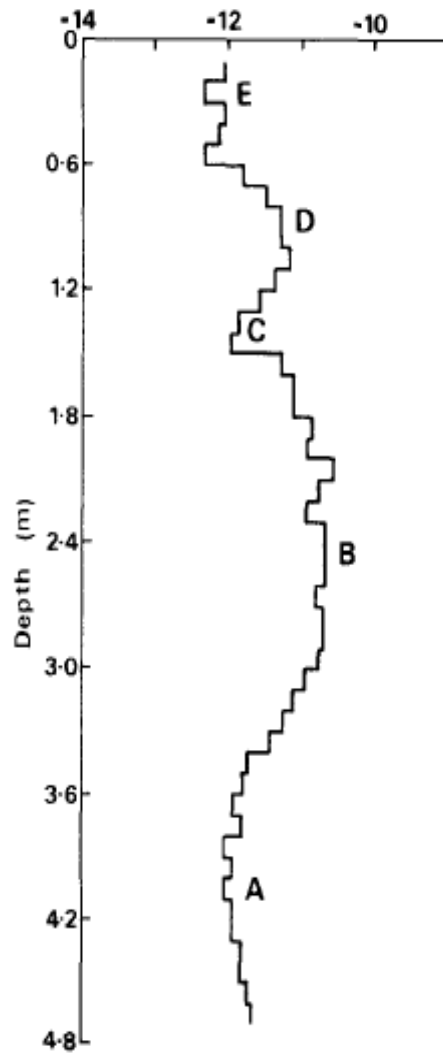
Isotoopkoostise puhul on märgata lühikese läbilõike puhul väga suurt varieeruvust (Joonis 5). Hooajalise temperatuuritsükliga aladel on vihmavee isotoopkoostisel erinevad väärtused ja on seega nõ märgistatud. Joonisel 11 on kujutatud Saxena (1987) poolt läbi viidud uuringut ja tähtedega on eristatud talve miinimumi ja suve maksimumi. Sitsi ja Jaansonu uuringualadel esineb taoline vertikaalne muutumine ilma silumiseta vaid ülemises osas (Joonis 5), kus on pragude ja suuremate pooridega setted. Jaansonu poorivesi on võetud suvel ja ülemises 5 meetris on näha positiivsemaid väärtusi. Sitsi puhul on graafik vastupidine ning see on ka loogiline, sest Sitsi proovid võeti kevadel ja läbilõike ülemise osa vesi on negatiivsem lumesulavesi. Viirsavis ja sügavamal hooajaline muutlikkus kaob ebahütlase difusiooni tõttu. Silumisega (Joonis 10) on võimalik Sitsi ja Jaansonu muutlikkus teha ühtlasemaks ning ilmnevad sarnasused Saxena (1987) tööga.

Silutud d18O Jaansoni ja Sitsi andmestik



Joonis 11. Silutud Jaansoni ja Sitsi isotoopkoostise andmed.

δ_{18} (‰) rel. to SMOW



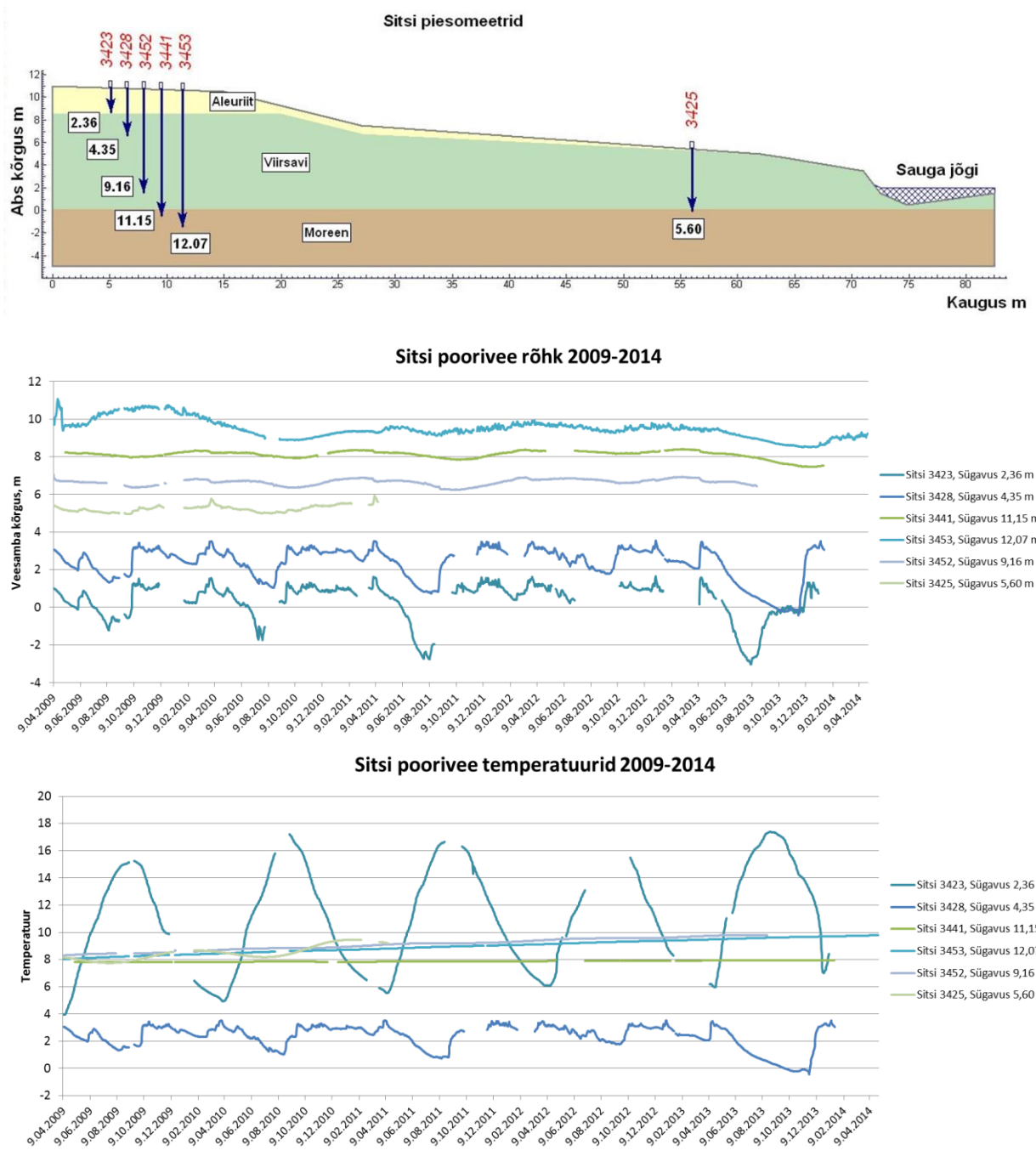
Joonis 12. Mullavee $\delta^{18}\text{O}$ profiil uuringualal Roots (Saxena 1987).

Isotoopkoostise peamiseks mõjutajaks on temperatuurist sõltuv fraktsioneerumine (Faure ja Mensing, 2005). Poorivee temperatuuri muutuseid ajas ja sügavuti illustreerib Joonis 12. Kõige kõrgemal asuv piesomeeter 3423 on väga suure varieeruvusega, suvel 14 - 17 ning talvel 4 - 6 kraadi (°C). Silmnähtavat muutlikkust näitab ka 4,35 m sügavusel asuv piesomeeter. Sügavamal asuvad piesomeetrid on praktiliselt stabiilse temperatuuriga. Piesomeeter 3441 varieerub 5 aasta jooksul vaid 0,18 °C. Teiste viirsavis asuvate

piesomeetrite temperatuuri muut on 1 - 2 kraadi, kuid sesoonseid tsükleid ei esine. Väga põnevaks aga on ühtlane temperatuuri tõus ajas (Joonis 12). 5 aastaga ligi 2 kraadine temperatuuri tõus on väga suur. Võib-olla on põhjuseks viimaste aastate soojad suved. Kuna temperatuurierinevused on viirsavimassiivi sees väga väikesed, siis olulist fraktsioneerumist see siiski ei tohiks põhjustada.

Jooniselt 5 on näha, et Jaansoni ja Sitsi puuraukudest võetud poorivee proovid on ülemise ~5 meetri juures vastandlike väärtustega. Näiteks 3 meetri sügavusel on Sitsi proov -11 ‰ ja Jaansoni proov umbes -8 ‰. 5 meetri sügavusel proovid ühtlustuvad ja hakkavad muutuma sarnaselt. Kui võrrelda Joonist 5 Joonisega 13, siis on näha, et ka poorirõhust tagasi arvatud veesamba kõrgus savis on muutlik ülemise 4 - 5 m puhul. 9,16 m sügavusel viirsavi sees on veesamba kõrguse muutlikkus vaid mõnikümme sentimeetrit. Viirsavi väga head veepidamist kinnitab ka piesomeetrite 3428 ja 3425 erinevus. Mõlemad piesomeetrid asusid sarnasel sügavusel (4,35 ja 5,60 m), kuid veesamba kõrguse muut oli väga erinev. Piesomeetri 3428 veesamba 5 aastane muut oli ligikaudu 4,6 meetrit kuid 3425 vaid 1 meeter. Erinevuse põhjuseid võiks seletada piesomeetri suhtelisest sügavusest viirsavis. Puuraugust 3423 oleva piesomeetri peal asub umbes 2,5 meetrit aleuriiti ja 1,6 meetrit viirsavi, kuid 3425 asub täielikult viirsavis. Lisaks on näha, et 12,07 meetri sügavusel asuv piesomeeter näitab oluliselt suuremat aastast varieerust, kui kõrgemal asuvad 11,15 ja 9,16 m sügavusel asuvad piesomeetrid. Kuna sügavaimal asuv piesomeeter asub moreeni sees, ning moreen on oluliselt suurema veejuhtivusega ja teada on survele vee olemasolu savikihi all, siis võib moreenis eeldada intensiivsemat vee liikumist kui savis (Joonis 13).

5 aastane veetaseme varieeruvus on suurim maapinnale kõige lähemal asuvatel piesomeetritel 3423 ja 3428, mille muutlikkus on kuni 4,6 m. Mõõtmisperioodi jooksul olid alumises viirsavi osas poorirõhud väga stabiilsed (Joonis 13). Poorirõhu sünkroonne muutumine uuringuala ülemises 4 meetris viitab vett juhtivate pragude olemasolule. Kalm et al., 2006 on leidnud, et viirsavi veejuhtivus on ligikaudu 1^{-10} m/s. Praod sügavamale viirsavi kompleksi ei ulatu kuna viirsavi veesisaldus on väga lähedal või isegi ületab viirsavi vedelat piiri. Seda ideed toetab väga stabiilne poorirõhk viirsavi sügavamates osades, mis viitab väga aeglasele veevahetusele või isegi veevahetuse puudumisele (Kohv ja Hang, 2011).

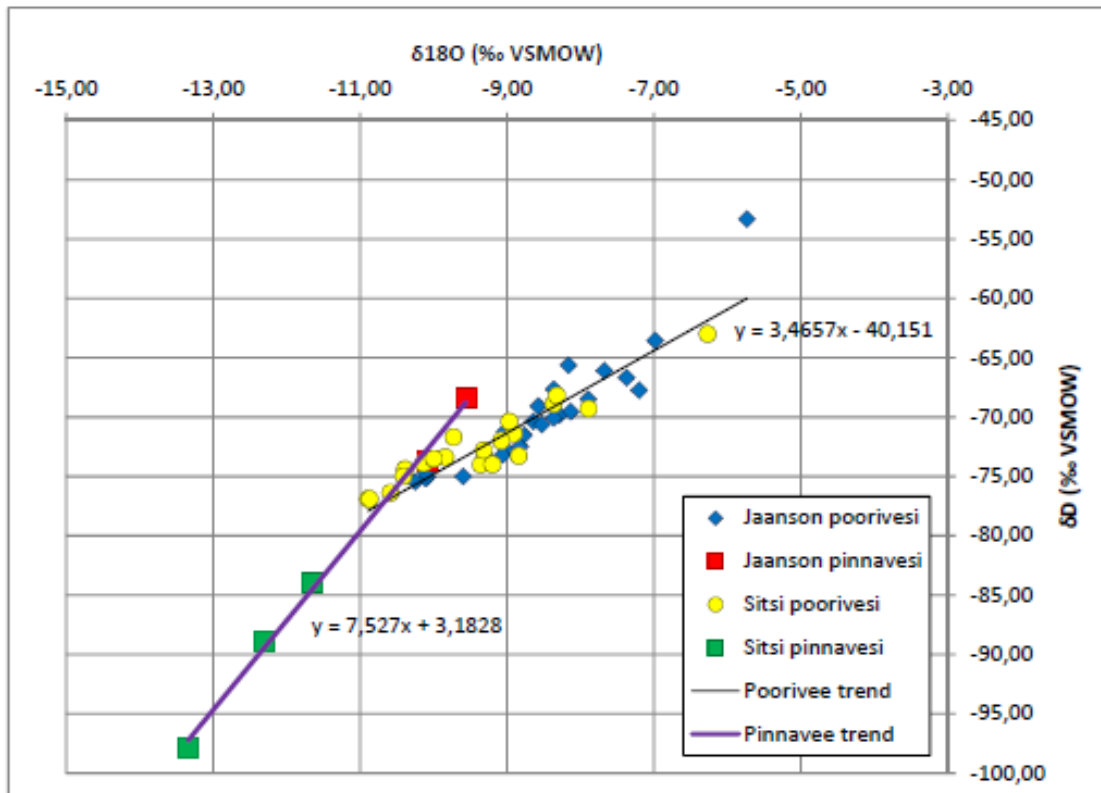


Joonis 13. Sitsi automaatpiesomeetrite asukohad (Kohv ja Hang, 2011) ning poorirõhu ja temperatuuri andmed 2009-2014.

Zimmermann et al. (1967) demonstreeris, et deuteriumi rikastumine veega küllastunud pinnase pooriveses vähenes eksponentsiaalselt sügavuse suurenedes (Barnes ja Allison, 1988), sama on kirjeldanud ka Birks et al. (2007) Agassize savi kohta. Sitsi ja Jaansonil läbilõikes sellist fenomeni ei täheldatud (Joonis 5).

Sitsi 11-1 proovid võeti 2011. a märtsis ning pinnavee d väärtused jäid vahemikku 8,9 - 9,5 (Lisa 3). Jaansoni 12 proovid võeti 2012. a juulis ning pinnavee d väärtused jäid 7,1 - 8,1 vahele (Lisa 3). Mõlemad tulemused sobivad Jouzel et al. (1997) artiklis esitatud deuteeriumi ektssessi graafikule (Joonis 1) suurepäraselt, kuid viirsavi pooriveest saadud tulemused erinevad kardinaalselt (Lisa 3). Poorivee ja pinnavee $\delta^{18}\text{O}$ ning $\delta^2\text{H}$ väärtused olid sarnased, kuid deuteeriumi ektssessi puhul tulid sisse olulised erinevused. Sitsi viirsavi poorivee d keskmine väärtus oli 2,49 ning Jaansoni puhul -1,81. Deuteeriumi ektssess tähendab praktiliselt $^{18}\text{O}/\text{D}$ omavahelist suhet ning nende trendi tõus on oluline näitaja. Sitsi ja Jaansoni kombineeritud poorivee d tõus oli 3,47, pinnaveel 7,5 (Joonis 13). Barnes ja Allison (1988) demonstreerisid, et pinnases on $^{18}\text{O}/\text{D}$ trendi väärtus 2 - 5 võimalik, kuid madalamad väärtused esinevad peamiselt kuivemates pinnastes. Antarktika tingimustes on leitud, et mandrijää vee puhul tähendab 8-st väiksem $^{18}\text{O}/\text{D}$ trend seda, et sademed on sadanud vedelas olekus ja siis jäätunud (Knight, 2006).

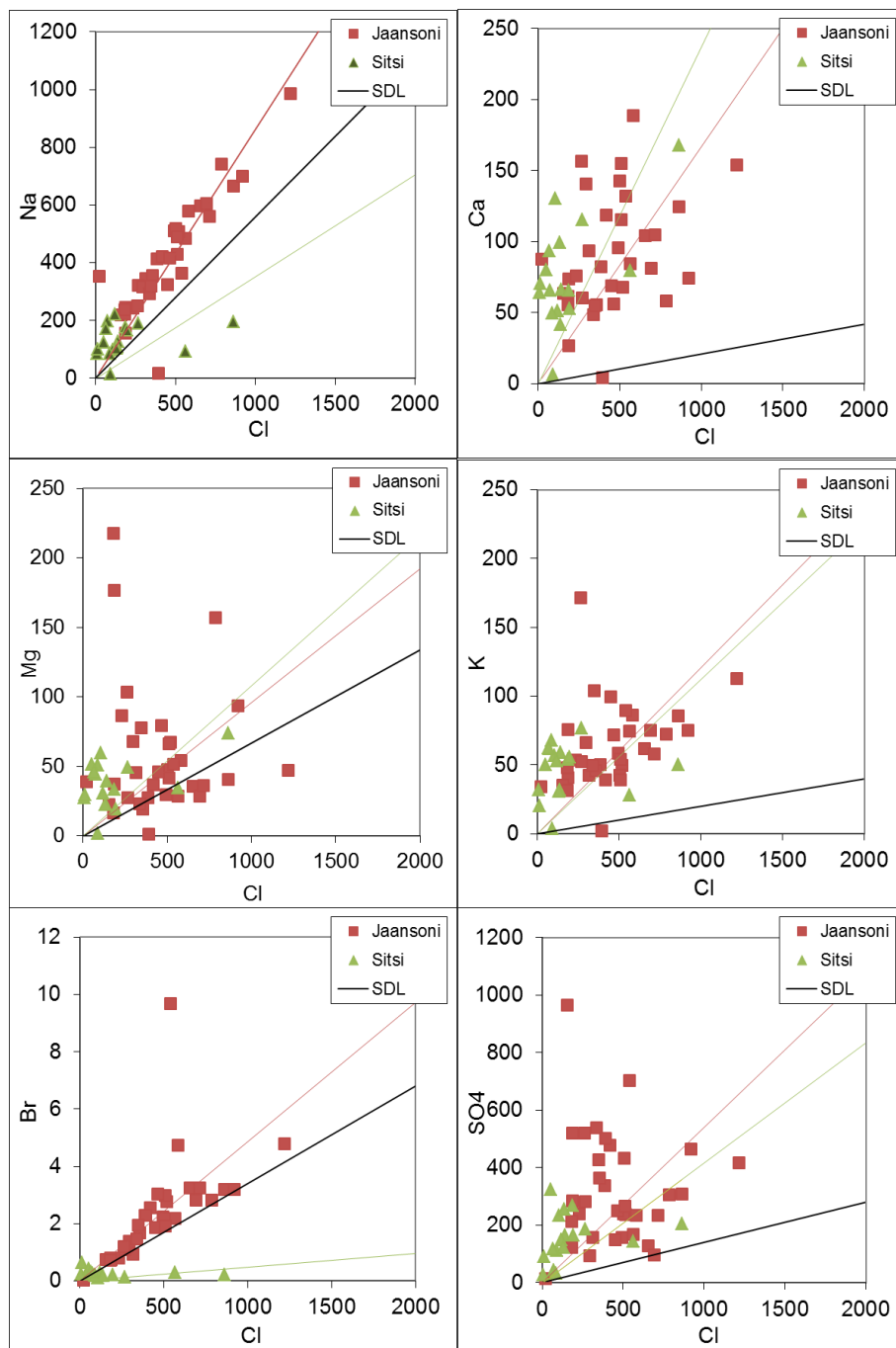
Allison et al., (1983) katsetasid vee isotoopkoostise sõltuvust erinevatesse materjalidesse imbumisel. Aurumise mõju all oleva veeanuma peale asetati kuiv poorne materjal ning leiti, et mida paksem on kattev materjal, seda madalama tõusuga tuli $^{18}\text{O}/\text{D}$ suhtediagramm (Allison et al., 1983). Poorsesse materjalisse imbumisel muutub vee $^{18}\text{O}/\text{D}$ suhe ning see väljendub omavahelise trendijoone tõusus. Viirsavi ja aleuriitse pinnase niiskusesisaldus on väga suur ja pinnas on enamuse läbilõike pikkusest küllastunud, vaid ülemine osa võib alluda sarnasele fraktsioneerumisele. Katsetatud on ka raske ja kerge vee imbumist pinnasesse. Uurimuste käigus on selgunud, et difusioon on erinev, kuid väga minimaalselt. Vedelas olekus jääb nende erinevus 1 % piiresse ning veeauru puhul 0,5 % (Mills, 1973). Seega nii drastilist erinevust raske ja kerge vee difusiooni erinevusega ei seleta. Garvelmann et al. (2012) leidsid sarnaselt käesolevale tööle, et pinnavee d väärtused jäid GMWL piiresse ning poorivee $^{18}\text{O}/\text{D}$ trend oli GMWL-st erinev. Eelnevalt mainitud uuringus jäi $^{18}\text{O}/\text{D}$ trendi tõus 6,6 kuid Sitsi ja Jaansoni suhte summeerimise puhul on sama väärtus 3,4 (Joonis 14). Seda seletati pinnase ülemises osas toimuva aurumisega ning selle tulemusena raskete isotoopide rikastumisega. Garvelmann et al. (2012) poorivesi oli pärit leostunud mullast ning viirsaviga võrreldes on poorid ning tekstuur erinev.



Joonis 14. $\delta^{18}\text{O}$ ja $\delta^2\text{H}$ sisalduse suhtediagramm Jaanson ja Sitsi aladelt (Niit, 2011; Mäger, 2013).

Käesoleva töö poorivee madalaid $^{18}\text{O}/\text{D}$ suhtearve võiks seletada sellega, et ülemises 1-6 meetris toimub aktiivne aurumine ning vee edasine ilbumine sügavamale viirsavisse on raskendatud. Seda kinnitavad stabiilsed poorirõhud (Joonis 13). Seega on võimalik, et sademete- ja pinnavesi jääb ülemises osas nõ lõksu ja isotoopkoostis muutub sademete omast erinevaks. Seejärel imbub vesi vertikaalselt väga aeglaselt sügavamale ja on aastate jooksul muutunud viirsavi poorivee $^{18}\text{O}/\text{D}$ suhte omanäoliseks, mida kirjeldab sademete veele sarnane $\delta^{18}\text{O}$ ning $\delta^2\text{H}$, kuid nende suhtediagrammi tõus erineb GMWL märgatavalt. Garvelmann et al. (2012) uuringu poorivesi on kõrgema $^{18}\text{O}/\text{D}$ suhtediagrammi tõusuga, sest seal toimub vee ilbumine oluliselt kiiremini ning selle isotoopkoostis ei jõua palju muutuda.

Merevee ioonkoostise suhtearvud on väga hästi teada. Näiteks Na/Cl suhe on umbes 0,56 ning Br/Cl suhe 0,0034. Käesolevas töös saadud viirsavi poorivee andmed näitavad üldiselt kõrgemaid suhtarve kui merevees ja selle päritolu poorivees on raske seletada (Joonis 15).



Joonis 15. Sitsi ja Jaansoni poorivee ionkoostise suhtediagrammid, SDL on tüüpilise merevee ionide suhte trend.

Vaid Br suhe on ligikaudu sama, kui merevees. Eriti kõrge on Ca/Cl suhe, mis erineb merevee trendist märgatavalt. Üheks võimaluseks sellist ionkoostist seletada on Raidla et al., (2012) poolt kirjeldatud Eesti põhjavees toimunud katioonivahetus, kus savimineraalides on Na ionid vahetunud Mg, Ca ja K vastu. Käesolevas töös selget katioonivahetust ei esine. Kuigi Na ioone on mereveega võrreldes liiga palju, ei ole selle arvelt Mg, Ca ja K suhe klooriga vähenenud ning nende suhe on isegi veel kõrgem kui naatriumil (Joonis 15). Tundub, et vesi

on viirsavist teised ioonid välja leostunud ja sellega muutnud poorivee mereveest erinevaks. Soolase merevee mõju Jaansonil alal kinnitab Na/Cl väga hea korrelatsioon, Sitsi poorivee puhul nii selget trendi ei esine (Joonis 15).

Ainult isotoopkoostist uurides, ei saaks poorivett otseselt liustikust sulanud veeks pidada, sest liustikuvesi on üldiselt oluliselt madalama $\delta^{18}\text{O}$ väärtusega ja jääb enamasti -20 kuni -24 ‰ vahemikku (Punning et al., 1987). Viirsavi on settinud ulatuslikus jääjärves, mis valdavalt toitub jää sulaveest, aga kuhu jõudsid ka sademete ja pinnaveed. Lisaks toimub nii suures veekogus oluline vee aurumine ja segunemine, mida samas hinnata on keerukas, kuid mis võis oluliselt mõjutada ka vee isotoopkoostist. Oletades mandrijää sulavee segunemist sademete veega, siis võiks jääjärve vesi olla kõrgemate $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega, kuid aasta keskmised sademed olid Balti jääpaisjärve ajal Eesti aladel ikka veel ligikaudu -15 kuni -16 ‰ (Arppe ja Karhu, 2010). Viirsavi pooriveest pärit andmed jäävad -8 kuni -11 ‰ vahemikku, sellise vee saamiseks mandrijää ja sademete vee segunemisega, eeldaks sarnaseid sademeid nagu on tänapäevases Kesk-Euroopas. Viirsavi settimise ajal valdasid Eesti aladel suurema osa aastast miinuskraadid ja positiivsete väärtusega $\delta^{18}\text{O}$ on väga ebatõenäolised. Agassize järve vee modelleerimisel leiti, et mandrijää ja sademete osakaal veebilansis oli algusaastadel 1/5.

Jääjärve elutsükli lõpuks u 2 000 a jooksul sademetevee ja sulavee osa võrdsustus mis peegeldub positiivsemates $\delta^{18}\text{O}$ väärtustes (Birks et al., 2007). Vastavalt praegustele interpretatsioonidele toimus viirsavi settimine Pärnu piirkonnas väga lähedal liustikuservale ja kõigest u 580 aasta jooksul. Sellise ajavahemiku jooksul muutus sademetevee osakaal Agassize jääpaisjärve veebilansis 18%-lt 21%-ni ning seega väga suurt Balti Jääpaisjärve vee isotoopkoostise muutust nii lühikese aja jooksul ei tohiks esineda.

Kokkuvõtteks tuleb nentida, et Pärnu viirsavi poorivee keemiline uuring ei toeta vaieldamatut mereveega segunemist, millisele võimalusele viitasid varasemad poorivee isotoopkoostise uuringud (Niit, 2011; Mäger, 2013). Merevee olulise mõju korral oleksime oodanud märksa suuremaid erinevusi teineteisest kaugel ja eri kõrgusel ning erineval ajal Läänemere alt vabanenud läbilõigetest. Poorivee keemiline käekiri on pigem seotud savi sisese ioonvahetusega, mida selgelt demonstreerib näiteks liitiumi suur sisaldus või ka Na ja Cl mereveest erinevad kõrged kontsentratsioonid. Pärnu viirsavi poorivee isotoopkoostise eeldatavast jääjärvevee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustest positiivsemad väärtused ning $^{18}\text{O}/\text{D}$ suhte trendi erinevus globaalsest sademevee trendist võivad olla põhjustatud aeglasest ja ebahütlasest sademete- ja pinnaveega segunemisest või ka $\delta^{18}\text{O}$ fraktsioneerumisest aurumise tagajärjel savi poorsemas ja lõhelises ülemises osas ning hilisemas vee segunemises.

5. Järeldused

Käesoleva magistritöö põhilisteks järeldusteks on:

1. Viirsavi poorivesi on oodatust suurema mineraalsusega ning Sitsi uuringualaioonkoostis erineb Jaansoni omast märgatavalt, suure tõenäosusega on Jaansoni ala viirsavi mineraalsus põhjustatud soolase Litorinamere mõjust. Sitsi keskmine soolade sisaldus on 667 mg/l ning Jaansonil 1428 mg/l.
2. Peamised poorivee ioonid olid Jaansoni uuringualal Na, Cl ja SO₄, mille maksimaalsed kontsentratsioonid olid 985,19 mg/l, 1217,96 mg/l ning 964,24 mg/l. Sitsi poorivees leidis kõige rohkem samuti Na, Cl ja SO₄, maksimaalselt vastavalt 222,00 mg/l, 861,76 mg/l ning 323,64 mg/l.
3. Pinnaveeioonkoostis sarnaneb sademeveele, erandiks oli keskmisest kõrgemate Ca, Mg, SO₄ väärtustega Sitsi raba proov.
4. Ei leitud otseseid seoseid litoloogiast tuletatud jääjärve settimiskeskkonna muutuste ja poorivee keemilises ja isotoopkoostise muutustes.
5. Nii isotoopkoostise kuiioonkoostise suure varieeruvuse põhjusteks võib pidada seda, et viirsavi on mikrotasandil väga heterogeenne. Sademevee imbumisel sügavale viirsavisse ei pääse vesi kõikidesse mikropooridesse ning tekib olukord, kus väikestes pooridesse jääb vesi kauem pidama. Seda kinnitab fakt, et läbilõikes on proove, kus ~10 cm serteintervallis on mitmekordneioonkoostise erinevus.
6. Sitsi ja Jaansoni läbilõigete vertikaalne sügavus ning savi kuivamine ja lõhenemine mõjutavad poorirõhku ning see omakorda poorivee isotoopkoostist ja keemilist koostist. Mõlema läbilõikeioon- ja isotoopkoostise andmetes tuleb esile 4 - 6 m sügavusel asuv litoloogiline piir, millest sügavamale muutuvad poorivee karakteristikud, sest sellest tasemest kõrgemal on võimalik intensiivsem vee liikumine/segunemine.
7. Otseselt liustiku sulamisvee omadustele Pärnu piirkonna viirsavi poorivesi ei vasta ning tegemist on peamiselt setetes muutunud sademetevee ja vana poorivee segunemisega. Viirsavi erineva suurusega poorides võib olla säilinud vanem vesi mida näitab liitiumi välja leostumine aga ka Na ja Cl mereveest märksa kõrgemad sisaldused.
8. Kuigi poorirõhud on viirsavilasundi keskel väga stabiilsed, võib poorivee keemilise ja isotoopuuringu andmeil eeldada aeglast ja ebahühtlast vee liikumist ja poorivee segunemist.

9. Poorivee $^{18}\text{O}/\text{D}$ omavahelise suhte graafiku tõusu võiks seletada pinnase ülemises osas toimuva vee aktiivse aurumisega, mis hiljem imbub väga aeglaselt sügavamale viirsavisse ning muudab kogu viirsavi poorivee isotoopkoostist.
10. Jaansonis poorivee ioonkoostis oli oluliselt suurem kui Sitsis, see kinnitab fakti, et ala viirsavi oli aastatuhandeid soolase merevee mõjualas ja soolane vesi imbus viirsavisse.

Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli toetada eelnevalt tehtud Pärnu piirkonna viirsavide poorivee isotoopkoostise uuringuid vee keemilise analüüsiga ning arutleda vee ioonkoostise, võimaliku päritolu ja isotoopkoostise muutumise üle. Teise eesmärgiks oli leida võimalikke seoseid setete stratigraafiast tuletatud settimiskeskkonna muutuste ja poorivee isotoop- ja keemilise koostise muutuste vahel. Proovid viirsavi poorivee isotoop- ja ioonkoostise määramiseks on kogutud Sauga alevikust ja Pärnu linnast. Isotoopkoostise andmed pärinevad autori bakalaureusetöö ning T. Mäger (2013) magistritööst, ioonkoostis leiti samade poorivee proovide analüüsimisel ioonkromatograafia TÜ Geoloogia osakonnas.

Pinnavee proovide ioonkoostis on enamasti sarnane Eesti sademete keskmistele väärtustele. Erandiks on Sitsi lähedal asuva raba kõrval olevast kraavist võetud proovi Ca, Mg, SO₄ kõrged väärtused (110,64, 41,36 ja 17,02 mg/l). Kuna rabade vesi toitub peamiselt sademeveest ning on enamasti väga väikese mineraalsusega, võis esineda mõne teise tundmatu vee sissevool või ioonkromatograafi eksimus.

Poorivee ioonkoostise tulemused näitasid väga suurt mineraalsust. Peamisteks ionideks olid Jaansoni poorivees Na, Cl ja SO₄, mida leidis maksimaalselt vastavalt 985,19 mg/l, 1217,96 mg/l ning 964,24 mg/l. Sitsi poorivees leidis kõige rohkem samuti Na, Cl ja SO₄, maksimaalselt vastavalt 222,00 mg/l, 861,76 mg/l ning 323,64 mg/l. Jaansoni proovide väga suured sisaldused on suure tõenäosusega põhjustatud Litoriiinamere vee mõjust. Ioonkoostis oli sügavusskaalas väga muutlik. Sügavuse suurenedes kasvasid Jaansoni läbilõike Cl, Br ja Na kontsentratsioonid. Nii Jaansoni kui Sitsi teiste ionide puhul selget vertikaalset trendi ei esinud. Tulemused näitavad, et viirsavi litoloogiline ehitus avaldab mõju vee liikumisele setetes ning see omakorda mõjutab isotoopkoostist, ioonkoostist ning poorirõhku. Suure tõenäosusega on poorivee isotoop- ja ioonkoostise suure varieeruvuse põhjuseks vee jagunemine erineva lõimise makro ja mikropooridesse.

Uuringu käigus leiti, et tegemist ei ole otseselt liustiku sulaveega, sest poorivesi omab tänapäevastest jääjärvedest oluliselt kõrgemaid isotoopkoostise ning ioonkoostise väärtuseid. Lisaks ei saa pidada võimalikuks, et jääjärve vesi oli sademete ja pinnavee mõjutustest muutunud tänapäevaste sademete isotoopkoostisega sarnaseks. Balti jääpaisjärve eksisteerimise ajal olid ka sademed oluliselt negatiivsemad (-15 %) kui tänapäeval ning sademevee segunemisel mandrijää sulaveega (-20 kuni -24 %) ei saaks isotoopkoostis tõusta poorivee kontsentratsioonideni (-9 kuni -10 %).

Niit (2011) ja Mäger (2013) tööde raames jäi segaseks $^{18}\text{O}/\text{D}$ omavahelise suhte trendi erinemine GMWL-st. Käesolevas töös leiti, et suure tõenäosusega saab seda seletada pinnase ülemises osas toimuva aurumise käigus muutunud vee valgumisega sügavamale viirsavisse.

Summary

Isotopic content and pressure of pore water as indications of water movement in glaciolacustrine clays

Jako Niit

The main aim of this thesis was to analyze chemical composition of pore water, which was extracted from proglacial varved clays. Studied clay sites are located in western Estonia, in the Pärnu city and Sauga parish. Laboratory experiments were done at the Department of Geology, Tartu University using Dionex ICS-1000 Ion Chromatography System.

The results of the analysis showed that chemical composition of surface water is similar to average Estonian precipitation water, except sample from Sitsi bog area, where Ca, Mg, SO₄ values (110,64, 41,36 ja 17,02 mg/l) were significantly higher than expected. Bog water mainly originates from precipitation and is expected to have far less ions than experiments revealed. These high ion concentrations are probably caused by inflow of unknown water or ion chromatograph measurement error.

Pore waters extracted from varved clays showed extremely high ion content. Main ions in Jaansoni core were Na, Cl ja SO₄, concentrations were 985,19 mg/l, 1217,96 mg/l ning 964,24 mg/l respectively. Pore waters from Sitsi area showed lower mineral content, but main ions were the same - Na, Cl ja SO₄ (222,00 mg/l, 861,76 mg/l and 323,64 mg/l). Jaansoni area's pore water high ion contents are probably due to influence of Litorina Sea. Interestingly, the ion content showed very large variability in vertical scale. Cl, Br ja Na ions from Jaansoni core tend to increase downwards. Rest of the measured ions did not show distinct linear trend. Ions tend to vary in response to lithological structure of varved clays. Different intervals of varved clay seem to affect water movement, and this in turn affects isotopic and ion content and pore water pressure. Author suggests that large variability in pore water chemistry and isotope content may be caused by water dividing into micro- and macropores.

Possibility of finding unaltered ice lake water should be now dismissed, because pore water has far higher ion- and isotopic composition than expected from ice lake water. During the existence of the Baltic Ice Lake, $\delta^{18}\text{O}$ isotopic composition of precipitation was about -15 ‰ (Arppe & Karhu, 2010), typical meltwater varies in the range of -20 to -24 ‰ (Punning et al.,

1987). Sitsi and Jaanson pore water showed average $\delta^{18}\text{O}$ values -9 to -10 ‰ and even mixing of precipitation and meltwater should not express such high values.

Previous works by author (Niit, 2011) and Mäger (2013) found that the slope of pore water $^{18}\text{O}/\text{D}$ relationship was significantly lower (3,47 compared to 8,86) than Global Meteoric Water Line (GMWL), whereas surface water samples were very similar to GMWL. In this thesis author found that this phenomenon is likely caused by intense transpiration of pore water in upper 0 - 5 metres of clay, followed by slow vertical diffusion.

Tänuõnad

Sooviksin tänada eelkõige juhendajat Tiit Hangu ja Marko Kohvi aktiivse aitamise ja nõuannete eest. Lisaks tänuõnad Martin Liirale ionkromatograafi kasutamise selgeks õpetamise eest ning Enn Karrole ja Kalle Kirsimäele vee ionkoostise interpreteeringutel kaasa aitamisel.

Kasutatud kirjandus

Arppe, L., Karhu, J.A., 2010. Oxygen isotope values of precipitation and the thermal climate in Europe during the middle to late Weichselian ice age. *Quaternary Science Reviews*, 29, issues 9-10: 1263-1275.

Allison, G.B., Barnes, C.J. and Hughes, M.W., 1983. The distribution of deuterium and oxygen-18 in dry soils: II. Experimental. *J. Hydrol.*, 64: 377-397.

Barnes, C.J., Allison, G.B., 1988. Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *J. Hydrol.* 100: 143-176.

Birks, S.J., Edwards, T.W.D., Remenda, V.H., 2007. Isotopic evolution of Glacial Lake Agassiz: New insights from cellulose and porewater isotopic archives. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 246: 8–22.

Brodzikowski, K., van Loon, A.J., 1991. *Glacigenic Sediments*. Elsevier, Amsterdam, 674 pp.

Bruckner, M.Z., 2008. *Biochemistry and hydrology of three alpine proglacial environments resulting from glacier retreat*. Magistritöö, Montana State University, 124 pp.

Dansgaard, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468

De Craen, M., Wemaere, I., Labat, S., Van Geet, M., 2006. Geochemical analyses of Boom Clay pore water and underlying aquifers in the Essen-1 borehole. SCK•CEN external report (REPORT SCK•CENER-19), Belgium, 24 pp.

Drever, J.I., 2003. *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils: Treatise on Geochemistry, Second Edition, Volume 5*, 624 pp.

Eronen, M., 1983. Late Weichselian and Holocene shore displacement in Finland. In: Smith DE & Dawson AG (eds) *Shorelines and isostasy*. Institute of British Geographers, Special Publication 16, Academic Press, New York, pp. 183–207.

Faure, G., 1986. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons Inc, Canada, 589 pp.

Faure, G., Mensing, T. M., 2005. Isotopes: principles and applications. John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 897 pp.

Garvelmann, J., Külls, C., Weiler, M., 2012. A porewater-based stable isotope approach for the investigation of subsurface hydrological processes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16, 631–640.

Gibbs, R.J., 1970. Mechanisms Controlling World's Water Chemistry. *Science*, 170: 1080-1090.

Grigoriev, A., Zhamoida, V., Spiridonov, M., Sharapova, A., Sivkov, V., Ryabchuk, D., 2011. Late-glacial and Holocene palaeoenvironments in the Baltic Sea based on a sedimentary record from the Gdansk Basin. *Clim. Res.*, 48: 13-21.

Hang, T., 2001. Proglacial sedimentary environment, varve chronology and Late Weichselian development of the Lake Peipsi, eastern Estonia. *Quaternaria A*, 11: 1-44.

Hang, T., Miidel, A. ja Kalm, V. 2002. Soopuuriga Peipsil. *Eesti Loodus*, 7/8: 34-38.

Hang, T., Talviste, P., Reinson, R., Kohv, M., 2007. Proglacial sedimentary environment in Pärnu area, western Estonia as derived from the varved clay studies. In: Johansson, P. & Sarala, P. (eds) *Applied Quaternary research in the central part of glaciated terrain*, Geological Survey of Finland, Special Paper, 46: 79-86.

Hang, T., Ojala, A., Kohv, M. & Tuvikene, T. 2011. Varve chronology and proglacial sedimentary environment in Pärnu area western Estonia. In: Johansson, P., Lunkka, J.P. & Sarala, P. (eds.) *Late Pleistocene Glacigenic Deposits from the Central part of the Scandinavian Ice Sheet to Younger Dryas End Moraine Zone*. Geological Survey of Finland, Rovaniemi, pp 94–95.

Hendry, M.J., Woodbury, A.D., 2007. Clay Aquitards as Archives of Holocene Paleoclimate: $\delta^{18}\text{O}$ and Thermal Profiling. *Ground Water*, 46 (6): 683-691.

Ingraham, N. 1998: Isotopic variations in precipitation. In: *Isotope tracers in catchment Hydrology*, Kendall, C. and McDonnell, J. J. (eds.), Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, pp. 87-118.

Jouzel, K., Froelich, K., Schotterer, U., 1997. Deuterium and oxygen-18 in present-day precipitation: data and modelling. *Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques*, 42(5): 747-763.

Kalm, V., Hang, T., Talviste, P., Kohv, M., 2006. Sauga maalihke geoloogiline uuring kindlustustööde lähteandmete saamiseks. Report, manuscript in Department of Geology, University of Tartu (In Estonian), 35 pp

Kattel, T., 1989. Pärnu viirsavide ruumiline muutlikus. Diplomitöö, käsikiri TÜ Loodus- ja tehnoloogiateaduskond, geoloogia osakond, Tartu, 51 pp.

Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998. Fundamentals of isotope Geochemistry. In: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* C. Kendall and J. J. McDonnell (Eds.) Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp 51-86.

Kersna, H., 2009. Pärnu viirsavi geotehniliste omaduste muutused ajas. Bakalaureusetöö, käsikiri TÜ Geoloogia osakond, Tartu, 57 pp.

Kohv, M., 2011. Landslides in clayey soils of western Estonia. Doktoritöö, käsikiri TÜ Loodus- ja tehnoloogiateaduskond, geoloogia osakond, Tartu, 116 pp.

Kohv, M., Hang, T., 2011. Pore pressure fluctuations within quasi-stable slopes in southwestern Estonia and their influence on slope stability, Manuscript.

Knight, P., 2006. *Glacier Science and Environmental Change*, Wiley-Blackwell, 544 pp.

Kullenberg, B., 1954. On the presence of sea water in the Baltic ice-lake. *Tellus* VI, 3:221-228.

Merlivat, L. and Jouzel, J. 1979. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *J. Geophys. Res.* 84: 5029 – 5033.

Mills, R., 1973. Self diffusion in normal and heavy water in the range 1-45°C. *J. Phys. Chem.*, 77: 685-688.

Punning, J.-M., Toots, M., Vaikmäe, R., 1987. Oxygen-18 in Estonian Natural Waters. *Isotopenpraxis*, 23, 232–234.

Põhjaveekomisjon, 2004. Eesti Põhjavee Kasutamine ja Kaitse. Tallinn, 80 pp.

Raidla, V., Kirsimäe, K., Vaikmäe, R., Kaup, E., Martma, T., 2012. Carbon isotope systematics of the Cambrian–Vendian aquifer system in the northern Baltic Basin: Implications to the age and evolution of groundwater. *Applied Geochemistry* 27, 2042–2053.

Remenda, V.H., Cherry, J.A., Edwards, T.W.D., 1994. Isotopic composition of old ground water from Lake Agassiz: implications for late Pleistocene climate. *Science*, 226: 1975–1978.

Rosentau, A., Veski, S., Kriiska, A., Aunap, R., Vassiljev, J., Saarse, L., Hang, T., Heinsalu, A., Oja, T., 2011. Palaeogeographic model for the SW Estonian coastal zone of the Baltic Sea. In *The Baltic Sea Basin*. Harff, J., Björck, S., Hoth, P. (eds.). Springer, 165–188.

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L. and Gonfiantini, R. 1993: Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate Change in Continental isotopic Records*. American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 78: 1-36.

Saxena, R.K., 1987. Oxygen-18 fractionation in nature and estimation of groundwater recharge. Doctoral Thesis, Uppsala University, Dep. Phys. Geogr., Div. Hydrol., Rep. Ser. A, No. 40, 152 pp.

Shrivastava, P., Asthana, R., Javed Beg, M., Ravindra, R., 2011. Ionic Characters of Lake Water of Bharti Promontory, Larsemann Hills, East Antarctica. *Journal Geological Society of India*, 78: 217-225.

Sulistiyanto, Y., Vasander, H., Jauhiainen, J., Rieley, J.O., Limin, S.H., 2007. Mineral Nutrient Content of Water at Different Depths in Peatland in Central Kalimantan, Indonesia. CARBOPEAT project, 6 pp.

Talviste, P., 2004. Raport nr. 04–04–0365. Pärnu survelise veehorisondi veetaseme monitooring aastatel 1993–2004. Monitooringu andmed ja vaatlusread. Geotehniline raport, käsikiri IPT Projektijuhtimine OÜ.

Talviste, P., 2014. Temporal changes in weak natural and artificial soils – influence on geotechnical characteristics. *Dissertationes Geologicae Universitatis Tartuensis*, 36, 203 pp.

U.S. Environmental Protection Agency, 2001. Chemistry of some *Sphagnum*-Dominated Peatlands in Western Washington. In: Sphagnum Bog Report. pp 1 - 39.

Zimmermann, U., Ehhalt, D. and Munnich, K.O., 1967. Soil-water movement and evapotranspiration: changes in the isotopic composition of the Water. Proc. IAEA Symp. Isot. Hydrol., IAEA Vienna, pp 567-585.

Internetiallikad

Eesti Entsüklopeedia, 2011: <http://entsyklopeedia.ee/artikkel/1%C3%A4%C3%A4nemeril> (viimati külastatud 16.04.2014)

Enclabs, 2014: <http://www.enclabs.com/lithium.html> (viimati külastatud 22.04.2014)

Geochemical Atlas of Europe, 2006: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (viimati külastatud 15.05.2014)

Idaho Museum, 2014: <http://imnh.isu.edu/digitalatlas/hydr/basics/main/chmtxt.htm> (viimati külastatud 16.04.2014)

Maa-amet, 2014: <http://kaart.maaamet.ee/wms/alus?> (Viimati külastatud 14.05.2014)

Metrohm, 2009: http://www.metrohm.co.uk/Downloads/Basic_Theories_IC.pdf (viimati külastatud 16.04.2014)

Lisad

Lisa 1. Pooiri- ja pinnavee anioonide kontsentratsioonid mg/l.

Proov	Sügavus maapinnast m	F-	Cl-	NO2-	Br-	NO3-	PO ₄ ³⁻	SO42-
J-32	2,29-2,32	2,11	185,1	n.a.	0,76	7,11	n.a.	519,38
J-31	2,53-2,56	2,91	186,35	n.a.	0,74	6,53	n.a.	284,02
J-30	2,72-2,75	2,10	313,42	n.a.	0,94	2,18	n.a.	158,27
J-29	2,92-2,94	9,70	231,08	n.a.	0,78	7,11	n.a.	238,62
J-28	3,52-3,55	2,71	155,65	n.a.	0,75	15,21	n.a.	964,24
J-27	3,90-3,93	10,48	182,91	n.a.	0,80	8,11	n.a.	122,99
J-26	4,43-4,47	3,36	267,7	n.a.	1,08	3,87	n.a.	281,86
J-25	4,75-4,78	3,28	180,71	n.a.	0,72	5,67	n.a.	211,74
J-24	5,38-5,41	12,08	295,12	n.a.	1,37	7,00	n.a.	94,86
J-23	5,74-5,77	7,61	263,13	1,40	1,19	22,21	n.a.	519,78
J-22	5,78-5,81	3,63	385,08	n.a.	2,29	5,41	n.a.	336,82
J-21	6,47-6,50	1,99	356,17	n.a.	1,68	2,69	n.a.	363,71
J-20	6,52-6,55	4,43	492,5	n.a.	2,22	6,96	n.a.	157,99
J-19	7,26-7,29	1,28	337,63	n.a.	1,45	4,67	n.a.	537,69
J-18	7,32-7,34	5,85	654,4	n.a.	3,24	7,12	n.a.	128,30
J-17	7,68-7,71	3,62	691,15	n.a.	2,81	9,63	n.a.	95,44
J-16	7,73-7,75	7,34	1217,96	n.a.	4,78	5,09	n.a.	417,93
J-15	7,95-7,98	3,38	564	n.a.	2,18	4,75	n.a.	166,83
J-14	8,19-8,21	8,44	861,76	n.a.	3,20	9,39	n.a.	309,27
J-13	8,50-8,53	2,40	786,44	n.a.	2,83	15,01	n.a.	306,87
J-12	8,79-8,82	1,52	417,22	n.a.	2,56	2,64	n.a.	478,96
J-11	9,24-9,27	2,01	517,67	n.a.	2,78	5,00	n.a.	236,48
J-10	9,46-9,48	3,62	714,26	n.a.	3,23	6,40	n.a.	233,04
J-39	9,50-9,52	2,10	501,85	10,73	2,17	5,79	n.a.	240,35
J-38	10,02-10,05	2,20	920,93	n.a.	3,18	10,82	n.a.	465,17
J-7	10,13-10,15	6,93	392,78	n.a.	2,28	7,33	n.a.	500,45
J-6	10,72-10,74	12,79	581,59	n.a.	4,74	5,16	n.a.	233,64
J-37	10,76-10,78	2,14	508,73	n.a.	2,98	7,28	n.a.	431,81
J-36	10,88-10,90	2,47	464,94	n.a.	3,02	4,48	n.a.	249,37
J-3	11,48-11,51	12,14	538,91	n.a.	9,69	5,96	n.a.	704,15
J-1	11,88-11,92	16,53	449,74	n.a.	1,86	9,85	n.a.	150,68
J-35	12,12-12,15	0,10	20,48	n.a.	0,01	0,24	n.a.	15,41
J-34	12,17-12,20	1,92	348,09	n.a.	1,95	n.a.	n.a.	426,74
J-33	12,20-12,26	1,48	509,44	n.a.	1,91	2,39	n.a.	265,04
Niidu oja		0,16	37,73	0,60	0,30	2,82	0,47	15,43
Pärnu jõgi		0,11	19,37	n.a.	n.a.	2,75	n.a.	14,38
S29	2,21-2,17	0,67	139,44	1,63	n.a.	24,00	n.a.	165,49

S28	2,58-2,55	1,15	564,00	0,06	0,28	17,97	n.a.	144,00
S26	3,25-3,22	0,94	104,14	1,72	0,11	16,58	n.a.	235,44
S25	3,69-3,65	0,73	268,02	n.a.	0,12	13,31	n.a.	187,81
S24	4,23-4,20	1,37	90,07	n.a.	0,18	4,86	n.a.	112,91
S21	5,73-5,71	2,16	5,86	n.a.	0,23	19,30	0,25	27,30
S20	6,18-6,16	0,86	72,67	0,36	0,26	26,16	0,06	44,68
S19	6,66-6,64	2,20	12,72	n.a.	0,62	12,61	n.a.	90,55
S17	7,11-7,08	1,28	119,91	0,08	0,29	9,20	n.a.	148,14
S15	7,69-7,67	1,86	87,20	n.a.	0,20	4,66	4,38	32,72
S14	8,09-8,06	1,37	185,34	0,28	n.a.	6,96	n.a.	268,07
S11	8,62-8,60	3,34	193,92	n.a.	0,22	4,08	n.a.	165,75
S9	9,24-9,21	0,85	50,65	n.a.	0,42	14,59	n.a.	323,64
S7	9,65-9,62	5,65	135,13	n.a.	0,17	5,51	10,43	255,24
S5	10,32-10,28	0,95	66,05	n.a.	0,32	39,55	n.a.	118,61
S4	10,35-10,32	0,49	861,76	n.a.	0,21	9,91	n.a.	204,50
S3	10,70-10,68	1,18	131,47	2,64	n.a.	6,30	n.a.	122,88
Sitsi jõgi		0,06	2,86	n.a.	n.a.	6,19	n.a.	12,90
Sitsi kraav		0,16	5,51	n.a.	n.a.	4,08	n.a.	28,12
Sitsi raba		n.a.	33,25	n.a.	n.a.	5,40	n.a.	110,64

Lisa 2. Poori- ja pinnvee katioonide kontsentratsioonid mg/l.

Proov	Sügavus maapinnast m	Li+	Na+	NH4+	K+	Mg2+	Ca2+
J-32	2,29-2,32	0,07	154,54	9,42	40,95	37,26	73,75
J-31	2,53-2,56	1,09	245,09	10,02	75,36	176,59	26,85
J-30	2,72-2,75	0,20	345,7	19,00	42,61	45,70	93,59
J-29	2,92-2,94	0,89	243,32	23,39	53,33	86,72	75,69
J-28	3,52-3,55	0,06	219,49	19,44	35,37	22,64	63,37
J-27	3,90-3,93	1,35	220,3	16,13	48,19	217,42	61,18
J-26	4,43-4,47	0,15	320,3	20,34	52,44	27,58	60,20
J-25	4,75-4,78	0,07	237,82	17,50	31,18	16,56	55,31
J-24	5,38-5,41	2,27	315,8	2,27	66,25	67,73	140,80
J-23	5,74-5,77	8,11	250,55	22,12	171,42	103,52	156,66
J-22	5,78-5,81	0,16	413,34	1,60	50,13	27,36	82,53
J-21	6,47-6,50	0,06	354,88	8,24	45,58	19,38	55,57
J-20	6,52-6,55	0,29	511,21	11,67	58,46	29,65	95,56
J-19	7,26-7,29	0,09	293,28	8,87	49,75	22,94	48,83
J-18	7,32-7,34	1,07	596,57	n.a.	61,72	35,97	104,17
J-17	7,68-7,71	0,21	604,03	1,29	74,98	28,75	81,00
J-16	7,73-7,75	0,75	985,19	n.a.	112,88	47,28	153,92
J-15	7,95-7,98	0,26	484,44	23,28	74,73	28,52	84,54

J-14	8,19-8,21	1,06	665,82	19,07	85,34	40,57	124,76
J-13	8,50-8,53	0,65	741,71	n.a.	72,11	156,79	58,32
J-12	8,79-8,82	0,05	421,59	3,18	39,00	36,84	118,48
J-11	9,24-9,27	0,22	507,18	1,67	49,74	67,58	67,86
J-10	9,46-9,48	0,33	559,49	n.a.	58,14	36,14	104,68
J-39	9,50-9,52	0,11	517,94	16,11	42,37	47,69	142,52
J-38	10,02-10,05	0,52	700,26	n.a.	75,12	93,51	74,47
J-7	10,13-10,15	0,02	15,82	1,14	2,01	1,22	4,28
J-6	10,72-10,74	2,60	578,63	n.a.	86,05	54,06	188,94
J-37	10,76-10,78	0,25	429,37	15,63	39,11	42,01	115,39
J-36	10,88-10,90	0,59	414,57	11,53	71,47	79,43	56,21
J-3	11,48-11,51	1,94	362,92	30,33	89,25	51,60	132,07
J-1	11,88-11,92	5,48	324,29	5,16	99,41	46,01	68,99
J-35	12,12-12,15	0,06	352,34	2,49	34,36	39,20	87,68
J-34	12,17-12,20	2,13	319,91	3,16	104,04	78,02	54,78
J-33	12,20-12,26	0,10	489,62	2,81	54,00	66,44	155,13
Niidu oja		n.a.	27,65	0,58	10,90	12,90	41,34
Pärnu jõgi		n.a.	13,45	0,42	2,33	18,64	69,99
S-29	2,21-2,17	7,87	128,06	36,75	59,24	39,65	66,23
S-28	2,58-2,55	4,38	93,72	2,46	28,08	34,71	79,54
S-26	3,25-3,22	11,25	99,14	5,35	56,78	59,78	130,39
S-25	3,69-3,65	10,87	190,31	19,15	76,69	49,48	115,28
S-24	4,23-4,20	0,36	13,94	2,28	3,41	2,04	6,09
S-21	5,73-5,71	1,11	83,69	13,00	31,77	27,49	64,15
S-20	6,18-6,16	16,13	196,53	20,46	61,58	44,63	65,58
S-19	6,66-6,64	0,78	100,73	8,74	20,21	29,70	70,45
S-17	7,11-7,08	4,83	222,00	9,92	53,06	30,62	51,42
S-15	7,69-7,67	17,70	85,87	3,00	68,03	50,83	49,83
S-14	8,09-8,06	6,53	177,10	17,93	54,22	33,55	65,58
S-11	8,62-8,60	1,10	166,85	24,11	55,63	19,16	52,97
S-9	9,24-9,21	11,68	124,52	11,29	50,02	51,76	79,90
S-7	9,65-9,62	0,84	109,49	13,94	31,71	22,86	41,89
S-5	10,32-10,28	4,69	172,05	5,16	62,17	46,15	93,64
S-4	10,35-10,32	6,52	195,46	8,14	50,09	74,00	167,84
S-3	10,70-10,68	1,04	103,30	18,84	30,99	22,90	99,44
Sitsi jõgi		n.a.	2,79	0,36	1,92	9,46	42,84
Sitsi kraav		0,01	9,45	0,42	2,33	43,37	101,15
Sitsi raba		n.a.	19,34	0,41	2,31	17,02	41,36

Lisa 3. Poori- ja pinnavee isotoopkoostise andmed (VSMOW).

Proov	Sügavus maapinnast	Varv	$\delta^{18}O$	δD	d	Tüüp
J-32	2,32	321	-9,00	-72,78	-0,7	Üldproov
J-30	2,75	280	-8,29	-69,82	-3,5	Üldproov
J-29	2,94	271	-7,89	-68,50	-5,4	Üldproov
J-28	3,55	230	-9,06	-73,21	-0,7	Üldproov
J-27	3,93	211	-10,09	-75,07	5,6	Üldproov
J-26	4,47	187	-10,11	-75,18	5,7	Üldproov
J-25	4,78	174	-9,30	-73,14	1,3	Üldproov
J-24	5,41	149	-8,36	-67,69	-0,8	Talv
J-23	5,77	139	-10,11	-74,74	6,1	Talv
J-22	5,81	139	-7,65	-65,52	-4,3	Suvi
J-21	6,50	119	-8,17	-65,64	-0,3	Talv
J-20	6,55	119	-8,35	-67,29	-0,5	Suvi
J-18	7,34	107	-8,58	-69,94	-1,3	Suvi
J-17	7,71	100	-8,64	-70,38	-1,2	Talv
J-16	7,75	100	-9,90	-73,94	5,3	Suvi
J-15	7,98	96	-7,67	-66,11	-4,7	Talv
J-14	8,21	89	-6,98	-63,56	-7,7	Talv
J-13	8,53	85	-7,37	-66,69	-7,7	Diamikton
J-12	8,82	85	-8,77	-71,54	-1,4	Diamikton
J-11	9,27	85	-8,36	-70,09	-3,2	Diamikton
J-10	9,48	83	-8,58	-69,08	-0,5	Talv
J-39	9,52	83	-8,80	-72,57	-2,2	Suvi
J-38	10,05	71	-8,82	-72,51	-1,9	Talv
J-7	10,15	71	-8,07	-69,30	-4,7	Suvi
J-6	10,74	59	-8,13	-69,56	-4,5	Talv
J-37	10,78	59	-8,77	-71,17	-1,0	Suvi
J-36	10,90	57	-8,53	-70,64	-2,4	Talv
J-3	11,51	51	-9,03	-71,23	1,0	Talv
J-1	11,92	44	-10,25	-75,45	6,6	Talv
J-35	12,15	28	-9,60	-75,01	1,8	Talv
J-34	12,20	27	-7,20	-67,76	-10,1	Talv
J-33	12,26	27	-10,07	-76,74	3,8	Suvi
S-29	2,21	475	-8,84	-73,3	-2,6	Üldproov
S-28	2,58	450	-9,36	-74,0	0,9	Üldproov
S-26	3,25	400	-10,89	-76,9	10,2	Üldproov
S-25	3,69	372	-10,87	-76,9	10,1	Üldproov
S-24	4,23	316	-8,91	-71,4	-0,1	Üldproov
S-23	4,76	281	-9,84	-73,4	5,3	Üldproov
S-22	5,16	262	-8,37	-68,9	-1,9	Talv

S-21	5,73	225	-10,59	-76,4	8,3	Talv
S-20	6,18	207	-10,14	-73,9	7,2	Talv
S-19	6,66	192	-9,08	-72,0	0,6	Talv
S-17	7,11	174	-7,89	-69,3	-6,2	Talv
S-15	7,69	154	-10,00	-73,5	6,5	Talv
S-14	8,09	142	-8,32	-68,2	-1,6	Talv
S-11	8,62	127	-10,39	-74,4	8,8	Talv
S-9	9,24	122	-9,73	-71,7	6,1	Talv
S-7	9,65	117	-9,32	-72,8	1,8	Talv
S-5	10,32	108	-8,97	-70,4	1,3	Suvi
S-4	10,35	107	-6,27	-63,0	-12,8	Talv
S-3	10,70	99	-9,20	-74,0	-0,4	Talv
S-1	10,74	98	-10,41	-75,0	8,3	Talv
Niidu oja			-9,56	-68,43	8,1	
Pärnu jõgi			-10,09	-73,65	7,1	
Sitsi jõgi			-13,34	-97,8	8,9	
Sitsi kraav			-11,65	-83,9	9,3	
Sitsi raba			-12,3	-88,9	9,5	

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____,
(*autori nimi*)

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

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____,
(*juhendaja nimi*)

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

Tartus, **19.05.2014**