



Pro gradu -tutkielma
Maantiede
Luonnonmaantiede

RAUDAN ESIINTYMISMUODOISTA POHJOISEN ITÄMEREN SEDIMENTEISSÄ

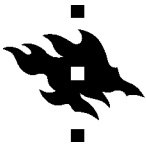
Sanna Kujansuu

2014

Ohjaajat:
Olli Ruth
Mirja Leivuori
Kaarina Lukkari

HELSINGIN YLIOPISTO
GEOTIETEIDEN JA MAANTIETEEN LAITOS
MAANTIETEEN OSASTO

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen tdk		Laitos/Institution – Department Geotieteiden ja maantieteen laitos	
Tekijä/Författare – Author Sanna Kujansuu			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Raudan esiintymismuodoista pohjoisen Itämeren sedimenteissä			
Oppiaine / Läroämne – Subject Maantiede			
Työn laji/Arbetets art – Level Pro gradu -tutkielma		Aika/Datum – Month and year Kesäkuu 2014	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 71 s. + 3 liitettä
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>Raudan esiintymismuodoilla, etenkin rautaoksidoilla, on tärkeä merkitys fosforin ja monen hivenaineen geokemialliseen kiertoon sedimentissä. Hapellisissa olosuhteissa sedimentin rautaoksidit sitovat fosforia ja hivenaineita. Sen sijaan hapettomissa olosuhteissa rautaoksidit liukenevat, jolloin niihin sitoutuneet hivenaineet ja fosfori vapautuvat. Fosforin vapautuminen sedimentistä ja kulkeutuminen vesipatsaaseen voi pahentaa Itämeren rehevöitymisongelmaa entisestään sisäisen kuormituksen kautta. Tämän työn tavoitteena onkin selvittää ja saada uutta tietoa siitä, miten raudan esiintymismuodot ja niiden määrä vaihtelevat Itämeren happiolosuhteiltaan erilaisilla merialueilla ja mitä merkitystä tällä voi olla Itämeren rehevöitymisen kannalta.</p> <p>Vesi- ja sedimenttinäytteet kerättiin huhtikuussa 2006 tutkimusalus R/V Arandalla ja lokakuussa 2006 tutkimusalus Geomarilla. Näyteasemat sijaitsivat Perämerellä, Selkämerellä, varsinaisen Itämeren pohjoisosalla ja Suomenlahdella. Vesi- ja sedimenttinäytteitä otettiin useilta eri syvyyksiltä. Vesinäytteistä määritettiin lämpötila ja suolaisuus sekä hapen, rikkivedyn ja fosfaattifosforin pitoisuudet. Kaikilta näyteasemilta mitattiin sedimentin hapetus-pelkistyspotentiaali ja pH. Sedimenttinäytteistä analysoitiin raudan, mangaanin, fosforin, rikin, typen ja hiilen kokonaispitoisuudet sekä raudan esiintymismuotoja. Raudan esiintymismuotojen määrittäminen tehtiin sekventiaalisella uuttomenetelmällä, jossa erotettavat neljä esiintymismuotoa olivat 1) karbonaatteihin sitoutunut rauta (sideriitti ja ankeriitti) tai hapossa haihtuviin sulfideihin sitoutunut rauta (AVS), 2) helposti pelkistyvät raudan oksidit (ferrihydiitti ja lepidokrokiitti, 3) pelkistyvät raudan oksidit (goethiitti, hematiitti, akaganeiitti) ja 4) magnetiitti.</p> <p>Tulokset osoittavat, että tutkittujen asemien erilaiset pohjanläheisen veden happiolosuhteet näkyvät raudan esiintymismuotojen, etenkin rautaoksidien pitoisuuksien vaihteluna sedimentissä. Perämeren ja Selkämeren asemien sedimenteissä on hyvien pohjanläheisen veden happiolosuhteiden johdosta runsaasti helposti pelkistyviä ja pelkistyviä raudan oksideja etenkin sedimentin pintakerroksissa. Sen sijaan ajoittain hapettoman Suomenlahden ja etenkin pitkään hapettomana olleen varsinaisen Itämeren pohjoisosan asemien sulfidissa sedimenteissä helposti pelkistyviä ja pelkistyviä raudan oksideja on vähän. Itämeren rehevöitymisen ja sisäisen kuormituksen näkökulmasta Perämeren ja Selkämeren asemilla runsaasti rautaoksidoita sisältävät hapelliset sedimentit voivat toimia fosforin ja muiden hivenaineiden sijoittajina. Sen sijaan Suomenlahden asemalla rautaoksidien määrä sedimentissä voi vaihdella ajoittaisen hapettomuuden takia ja pitkään hapettomalla varsinaisen Itämeren pohjoisosan asemalla fosforia sitovia raudan oksideja on vähän, jolloin fosforia vapautuu sedimentistä veteen ja voi sekoittua tuottavaan kerrokseen levien käytettäväksi.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Happiolosuhteet, Itämeri, raudan oksidit, rauta, rehevöityminen, sedimentti, uutto			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Helsingin yliopiston Kumpulan kampuskirjasto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Science		Laitos/Institution – Department Department of Geosciences and Geography	
Tekijä/Författare – Author Sanna Kujansuu			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Forms of iron in the sediments of the northern Baltic Sea			
Oppiaine / Läroämne – Subject Geography			
Työn laji/Arbetets art – Level Master's thesis	Aika/Datum – Month and year June 2014	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 71 p. + 3 appendixes	
Tiivistelmä/Referat – Abstract			
<p>The forms of iron, especially iron oxides, are significant in the geochemical cycle of phosphorus and many trace elements in the sediment. In aerobic conditions, the iron oxides of the sediment bind phosphorus and trace elements. In anaerobic conditions, on the other hand, iron oxides dissolve, in which case the bound trace elements and phosphorus are released. When phosphorus is released from the sediment and migrates to a water column, this may further aggravate the eutrophication problem of the Baltic Sea through internal load. Thus, the goal of this thesis is to clarify and gain new information on how the forms of iron and their amount vary in the sea areas of the Baltic Sea with different oxygen conditions and what significance this may have with regard to the eutrophication of the Baltic Sea.</p> <p>Water and sediment samples were collected in April 2006 on board the research vessel R/V Aranda and, in October 2006, on board the research vessel Geomari. The sample stations were situated in the Bothnian Bay, the Bothnian Sea, the northern part of the Baltic Sea Proper, and the Gulf of Finland. Water and sediment samples were collected from several different depths. Of the water samples, temperature and salinity as well as the concentrations of oxygen, hydrogen sulphide and phosphate phosphorus were determined. In all the sample stations, the oxidation-reduction potential and pH of the sediment were measured. Of the sediment samples, the overall concentrations of iron, manganese, phosphorus, sulphur, nitrogen, and carbon as well as the forms of iron were analysed. The analysis of the forms of iron was carried out with a sequential leaching method, in which the four separated forms were: 1) iron bound in carbonates (siderite and ankerite) or iron bound in acid-volatile sulfide (AVS), 2) easily reduced iron oxides (ferrihydrite and lepidocrite), 3) reducing iron oxides (goethite, hematite, akaganeite) and 4) magnetite.</p> <p>The results show that the different oxygen conditions in the water near the bottom in the studied stations can be seen as variation of the forms of iron in the sediment, especially regarding iron oxide concentrations. The sediments of the Bothnian Bay and Bothnian Sea have, due to good oxygen conditions in the water near the bottom, plenty of easily reduced and reducing iron oxides, especially in the sediment's surface layers. Instead, in the sulfidic sediments of the occasionally anaerobic Gulf of Finland and especially the northern part of the Baltic Sea Proper, which has been anaerobic for a long time, there are few easily reduced and reducing iron oxides. From the point of view of internal load and the eutrophication of the Baltic Sea, the aerobic sediments containing plenty of iron oxides in the stations of the Bothnian Bay and the Bothnian Sea could act as binders of phosphorus and other trace elements. Instead, in the station of the Gulf of Finland the amount of iron oxides in the sediment can vary due to the occasional anaerobic state and, in the station in the northern part of the Baltic Sea Proper that has been anaerobic for a long time, there are few phosphorus binding iron oxides, in which case phosphorus is released from the sediment to the water and can mix with the productive layer to be used by algae.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Oxygen conditions, the Baltic Sea, iron oxides, iron, eutrophication, sediment, leaching			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Kumpula Campus Library of the University of Helsinki			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

1	Johdanto	4
1.1	Itämeri maantieteellisenä alueena	5
2	Raudan geokemia ja esiintyminen luonnossa.....	8
2.1	Raudan kulkeutuminen ja esiintyminen meriympäristössä	8
2.2	Raudan geokemiallinen kierto sedimentti-vesirajapinnassa	9
2.3	Raudan yhdisteitä.....	10
2.3.1	Rautaoksidit.....	10
2.3.2	Raudan sulfidit ja karbonaatit	11
2.3.3	Reaktiivinen rauta	12
3	Itämeren sedimenttityypit ja sedimentaatio.....	14
3.1	Merisedimenttien luokittelu.....	14
3.2	Sedimentaatio.....	15
4	Tutkimusalue.....	17
5	Aineistot ja menetelmät.....	20
5.1	Näytteenotto.....	20
5.2	Vesipatsaasta tehdyt määritykset	22
5.3	Sedimenteistä tehdyt määritykset	22
5.3.1	Sedimenttikuvaus ja sedimentin ajoitus.....	22
5.3.2	Redox- ja pH-määritykset sekä sedimentaationopeus.....	22
5.3.3	Hiilen, typen, rikin, raudan, mangaanin ja fosforin kokonaismääritykset	22
5.3.4	Raudan esiintymismuotojen määrittäminen	23
5.4	Rautauuttotulosten laatutiedot	25
5.5	Tilastolliset menetelmät	26
6	Tulokset	27
6.1	Tutkittujen asemien sedimenttien kuvaus.....	27
6.2	Vesipatsaasta analysoidut tulokset.....	29
6.3	Sedimenteistä analysoidut tulokset.....	31
6.3.1	Redox-potentiaali ja pH-arvo.....	31
6.3.2	Raudan, mangaanin, fosforin, rikin, hiilen ja typen kokonaispitoisuudet.....	32
6.3.3	Raudan uuttotulokset.....	35
6.3.3.1	Karbonaattirauta tai hapossa haihtuvat sulfidit (AVS).....	35
6.3.3.2	Helposti pelkistyvät raudan oksidit	36
6.3.3.3	Pelkistyvät raudan oksidit	38
6.3.3.4	Magneetiitti	39
7	Tulosten tarkastelu	41
7.1	Tutkittujen asemien sedimentin ja veden happitilanne lähellä pohjaa	41
7.2	Sedimentin alkuaineiden kokonaispitoisuudet.....	44
7.2.1	Orgaaninen aines ja fosfori	44
7.2.2	Metallien kokonaispitoisuudet	47
7.3	Rautauuttojen tarkastelu	48
7.3.1	Helposti pelkistyvät ja pelkistyvät raudan oksidit	48
7.3.1.1	Rautaoksidien merkitys fosforin sitojana.....	52
7.3.2	Karbonaattirauta tai hapossa haihtuvat sulfidit (AVS)	53
7.3.3	Magneetiitti	55
7.4	Tulosten luotettavuuden tarkastelu	55
8	Johtopäätökset	58
	KIITOKSET.....	62
	LÄHTEET	63
	LIITTEET	71

1 Johdanto

Rauta on yksi pääalkuaineista, jotka ottavat osaa sedimentin (kerrostuneen maa-aineksen) biogeokemiallisiin prosesseihin. Rauta osallistuu hapetus-pelkistysreaktioiden kautta monien alkuaineiden kiertoon ja vaikuttaa veden laatuun alkuaineita sitomalla ja vapauttamalla. (Haese 2006). Raudalla onkin merkittävä rooli Itämeren ekosysteemissä etenkin sisäisen kuormituksen osalta (HELCOM 2013a).

Raudan esiintymismuodoista (oksihydr)oksidit ovat tärkeässä roolissa fosforin sekä haittaja hivenaineiden pidättymisessä sedimenttiin. Pelkistävissä olosuhteissa muun muassa hapettomissa sedimenteissä ja orgaanisen aineksen hajotessa varhaisessa diagenesissä, eli sedimentin hautautuessa ja kerrostuessa, raudan (oksihydr)oksidimineraalit liukenevat. (Oksihydr)oksidien liuetessa niihin liittyvät alkuaineet vapautuvat sedimentin huokosveteen ja mahdollisesti sedimentin vesimassaan, jossa ne voivat esimerkiksi osaltaan voimistaa rehevöitymistä ja haitallisten metallien aiheuttamaa kuormitusta ekosysteemissä. Toisaalta, sedimentistä ylöspäin kohti vesipatsasta kulkeutuvan liukoisen raudan hapettuessa uudelleen sedimentin pintaosaan saostuva rauta/mangaani-(oksihydr)oksidikerros voi tehokkaasti sitoa sedimentistä vapautuvia alkuaineita ja estää niiden pääsyn yläpuoliseen veteen (Burdige 1993). Hapettomissa ja sulfidipitoisissa sedimenteissä, jotka ovat tyypillisiä myös monilla merialueilla Itämerellä, (oksihydr)oksideista vapautunut rauta taas reagoi sulfidin kanssa muodostaen metastabiileja rautasulfideja ja lopulta pyriittiä (Boesen & Postma 1988). Rautasulfidien muodostuessa esimerkiksi sedimentin kyky pidättää fosforia vähenee (Krom & Berner 1980), mutta toisaalta monet hivenmetallit muodostavat raudan tavoin niukkaliukoisia sulfidimineraaleja tai saostuvat rautasulfidien kanssa. Rautasulfidien muodostuminen myös estää pohjaeläimille myrkyllisen rikkivedyn vapautumisen sedimentin huokosvedestä yläpuoliseen veteen (Jørgensen 1980).

Reaktiivisella raudalla tarkoitetaan raudan muotoja, jotka kykenevät reagoimaan sedimentin huokosveden sulfidin kanssa muodostaen lopulta pyriittiä (FeS_2). Rautamineraalien reaktiivisuus sulfidin suhteen vaihtelee suuresti mineralogian ja kiteytymisasteen mukaan (Canfield 1989; Poulton et al. 2004). Reaktiivisen raudan roolia selvitettäessä on usein päädytty kemialliseen sekventiaaliseen uuttoon raudan eri esiintymismuotojen erottamiseksi. Tässä työssä käytetään Poultonin ja Canfieldin (2005) kehittämää uuttomenetelmää, josta keskitytään neljään ensimmäiseen uuttovaiheeseen,

menetelmän toteuttamiseen ja soveltamiseen erityyppisiin Itämeren viimeaikaisiin sedimentteihin. Kokeellisessa osiossa määritettävät neljä raudan esiintymismuotoa ovat: 1) karbonaatteihin sitoutunut rauta (sideriitti ja ankeriitti) tai happoliukoisiin sulfideihin sitoutunut rauta (AVS), 2) helposti pelkistyvät raudan oksidit (ferrihydriitti ja lepidokrokiitti), 3) pelkistyvät raudan oksidit (goethiitti, hematiitti, akaganeiitti) ja 4) magnetiitti.

Raudan pitoisuuksien ja esiintymismuotojen ajatellaan ainakin osittain selittävän merialueiden välisiä eroja esimerkiksi rehevöitymisen suhteen. Raudan kokonaispitoisuudet Itämerellä tunnetaan suhteellisen hyvin (Brügmann 1986; Ingri & Ponter 1986; Niemistö et al. 1978; Borg & Jonsson 1996), kun taas tietämys raudan esiintymismuotojen määrästä on puutteellista, etenkin pohjoisella Itämerellä. Tämän työn tavoitteena on selvittää ja saada uutta tietoa:

1. miten raudan ja erityisesti reaktiivisen raudan esiintymismuodot ja määrä vaihtelevat erilaisissa ympäristöolosuhteissa Itämeren sedimenteissä ja
2. mitä merkitystä tällä voi olla Itämeren veden laadun, erityisesti rehevöitymisen, kannalta.

Tutkimuskohteiksi on valittu neljä ympäristöolosuhteiltaan erilaista asemaa Itämeren alueelta: Perämeri (asema BO3), Selkämeri (asema EB1), varsinaisen Itämeren pohjoisosa (asema NCB) ja Suomenlahti (asema BZ1). Vastaavanlaisella menetelmällä tehtyä tutkimusta raudan esiintymismuodoista ei ole ennen tätä työtä julkaistu Itämeren alueen sedimenteistä.

Raudan esiintymismuotojen selvittämiseksi on olemassa useita erilaisia (uutto)menetelmiä. Niihin voi tutustua paremmin muun muassa seuraavissa tutkimuksissa: Mehra ja Jackson (1960), Chester ja Hughes (1967), Tessier et al. (1979), Phillips ja Lovley (1987), Heron et al. (1994), Kostka ja Luther (1994) ja Hyacinthe et al. (2006).

1.1 Itämeri maantieteellisenä alueena

Itämeri sai alkunsa noin 15 000 vuotta sitten, kun Veiksel-jääkauden aikainen mannerjäätikkö oli perääntynyt Itämeren etelärannikon tienoille. Mannerjään perääntyessä edelleen seurasivat Baltian jääjärvi-, Yoldiameri-, Ancylusjärvi- ja Litorinameri-vaihe, joiden aikana yhteys valtameriin vaihteli ja siten myös altaan veden suolaisuus ja lajisto. Nykyisen kaltainen Itämeri syntyi noin 2000 vuotta sitten. Jäätikön aiheuttama painauma

kallioperässä palautuu edelleen aiheuttaen maankohoamisilmiön etenkin Itämeren pohjoisosissa (Winterhalter et al. 1981; Wohlfarth et al. 2008).

Itämeri on pieni matala allas, joka on yhteydessä Pohjanmereen matalien (18 m) Tanskan salmien kautta. Itämeren pinta-ala on noin 393 000 km², mutta sen valuma-alue on yli nelinkertainen tähän verrattuna, noin 1 650 000 km² (Winterhalter et al. 1981; Myrberg et al. 2006). Itämeren keskimääräinen syvyys on hieman yli 50 metriä ja syvin kohta löytyy varsinaisen Itämeren alueelta Landsortin syvänteestä (459 m). Kaikkiaan Itämeren valuma-alueella elää lähes 85 miljoonaa ihmistä, joista lähes 15 miljoonaa asuu 10 kilometrin säteellä Itämeren rannikosta (HELCOM 2002).

Itämeren tilaan vaikuttavat luonnolliset ja ihmisen toimista johtuvat tekijät. Luonnollisia Itämeren ekologiaan ja tilaan vaikuttavia tekijöitä ovat alhainen suolapitoisuus, mataluus ja pieni vesitilavuus, veden suolaisuuskerrostuneisuus ja rannikoilla rantaviivan rikkonaisuus sekä saarien suuri määrä. Itämeren pieni vesitilavuus ja voimakas veden kerrostuneisuus huonontavat sen sietokykyä ulkoiselle kuormitukselle. Korkea väkimäärä ja tehokas maatalous Itämeren laajalla valuma-alueella kuormittavat merta muun muassa ravinteiden ja useiden muiden haitallisten aineiden muodossa. Ravinteiden aiheuttamasta kuormituksesta johtuen Itämeren merkittävä ongelma onkin sen rehevöityminen (HELCOM 2009). Larsson et al. (1985) arvioivat, että fosforikuorma Itämereen oli 1980-luvulla noin kahdeksankertaisesti ja typpikuorma noin nelinkertaisesti korkeampi kuin mitä se oli 1900-luvun alussa. Itämeren merialueiden rehevöitymisastetta käsittelevässä julkaisussa (vuodet 2001–2006) Perämeren avomerialueen ei katsota olevan rehevöitynyt, kun taas Selkämeren avomerialue arvioidaan rehevöityneeksi, koska siellä klorofylli-a:n pitoisuudet ovat kasvaneet luontaisesta. Suomenlahden ja varsinaisen Itämeren avomerialueet on luokiteltu rehevöitymisasteeltaan pahasti rehevöityneiksi (HELCOM 2009). HELCOM:n (2013b) mukaan ravinteiden kuormitus Itämereen on vähentynyt 1980-luvun lopusta lähtien ja vuodesta 1994 vuoteen 2010 mennessä Itämereen kulkeutuva typpikuorma oli vähentynyt 16 prosenttia ja fosforikuorma 18 prosenttia. Kuitenkin Itämeren avomerialueiden katsotaan olevan rehevöityneitä vuosien 2007–2011 aineiston perusteella (HELCOM 2014).

Itämeri voidaan jakaa luonnonmaantieteellisesti neljään osa-alueeseen: 1) Itämeren valuma-alue, jonka laajalla alueella vaihtelevat ilmastolliset ja maantieteelliset olot vaikuttavat jokien valuntaan ja valumaveden kemialliseen koostumukseen. Suurimpia

Itämereen laskevia jokia ovat Suomenlahteen laskeva Neva ja varsinaiseen Itämereen laskeva Veiksel. Jokien virtaamissa on suuria kausittaisia vaihteluja. Suurin virtaama osuu usein kevättulvan kohdalle. 2) Rannikkoalue, joka rajoittuu ulkosaaristoon. Rannikkoalueelle purkautuu maalta jokien tuoma kuormitus. Veden viipymäaika ja kuormituksen ominaisuudet voivat vaihdella merkittävästi rannikkoalueiden mukaan. Rannikkovyöhykettä voidaan pitää tietynlaisena ”puhdistuslaitoksena” ennen veden kulkeutumista avoveteen. 3) Siirtymäalue sijoittuu rannikkovyöhykkeen ja syvän veden välimaastoon. Tällä alueella hieno materiaali resuspendoituu myrskyjen ja virtausten voimasta syvyyden ollessa alle 50 metriä. Alueella on vaikea ennustaa ja kuvata vesidynamiikan olosuhteita ja kuormituksen leviämistä sekä suspendoituneiden ja liuenneiden aineiden käyttäytymistä. 4) Syvänveden alue sijoittuu alueelle, jossa aaltojen vaikutus ei enää vaikuta pohjaan saakka. Vyöhykkeellä on jatkuvaa hienoaineksen sedimentaatiota. Alue on monien saasteiden ”loppusijoituspaikka”, ja näillä alueilla tavataan alhaisia happipitoisuuksia (Häkanson 1991).

2 Raudan geokemia ja esiintyminen luonnossa

Rauta (Fe) on maankuoren neljänneksi yleisin alkuaine hapen, piin ja alumiinin jälkeen. Maankuoressa hapen osuus on 47 painoprosenttia, piin 28, alumiinin 8 ja raudan 5 painoprosenttia. Yleisimmät rautamineraalit ovat oksidit, hydroksidit ja sulfidit. Rautaa on myös sitoutuneena useisiin silikaatteihin (Håkanson & Jansson 1983). Rautaoksidien osuus mantereisessa kuoressa on noin 6,3 painoprosenttia ja merellisessä kuoressa noin 8,5 painoprosenttia (Ronov & Yaroshevsky 1969).

Raudan geokemia on hyvin monimutkaista. Siihen vaikuttavat muun muassa hapetus-pelkistysolosuhteet, joilla on huomattava merkitys raudan kiertokulussa. Rauta esiintyy kahdella hapetusasteella, hapettuneena ferrirautana (Fe^{III}) ja pelkistyneenä ferrorautana (Fe^{II}). Hapettunut ferrirauta on merivedelle tyypillisissä olosuhteissa alhaisen liukoisuuden johdosta lähinnä partikkelimaisessa muodossa, muodostaen rautaoksideja ja hydroksideja (Stumm & Morgan 1996). Ferrirauta on liukoinen vain poikkeuksellisen happamissa olosuhteissa ($\text{pH} < 3$), jotka voivat syntyä sulfidien hapetusprosessissa muodostuvasta rikkihaposta (Lahermo et al. 1996). Pelkistynyt ferrorauta on ferrirautaa liukoisempi ja voi esiintyä pelkistyneen sedimenttikerroksen huokosvedessä tai adsorboituneena partikkeliainekseen (Ferro 2003). Rautayhdisteiden liukoisuuteen vaikuttaa myös orgaanisten kompleksien muodostuminen (Stumm & Morgan 1996). Ferrorauta muodostaa niukkaliukoisia mineraaleja, kuten sideriittiä, monosulfideja ja pyriittiä (Burdige 1993). Rauta toimii fosforin, typen ja silikaatin lisäksi myös ravinteena, ja se voi olla kasvua rajoittava tekijä valtamerissä (Haese 2006, Bhatia et al. 2013).

2.1 Raudan kulkeutuminen ja esiintyminen meriympäristössä

Rauta kulkeutuu valtameriin pääasiassa jokien mukana kiinteässä muodossa (Martin & Meybeck 1979). Poultonin ja Raiswellin (2002) mukaan joet kuljettavat valtameriin rautaa kiintoainekseen sitoutuneena 625–962 teragrammaa (eli miljoonaa tonnia) vuodessa. Martin ja Meybeck (1979) arvioivat, että jokien kuljettaman kiintoainekseen sitoutuneen raudan osuus on 733 teragrammaa ja liuenneen raudan 1,5 teragrammaa. Itämereen rautaa kulkeutuu jokien mukana liuenneessa ja suspendoituneessa muodossa yhteensä 290 000 tonnia vuosittain (Brügmann 1986). Mäkiähon (2007) mukaan raudan keskimääräinen kokonaisuormitus oli vuosina 1990–2005 Suomesta Perämereen 63 000–70 000 tonnia, Selkämereen 14 000–16 000 tonnia, Suomenlahteen 10 000–12 000 tonnia ja Suomesta Itämereen yhteensä 110 000–120 000 tonnia vuodessa.

Merivedessä liuenneen raudan pitoisuus on pieni johtuen termodynaamisesti stabiilin ferriraudan hydrolyysistä, joka johtaa niukkaliukoisten raudan hydroksidien ja oksidien muodostumiseen (Sunda 2001). Valtameren pintaosissa liuenneen raudan pitoisuus vaihtelee 0,02 ja 1 nmol/l välillä (Bruland & Rue 2001). Itämeressä Gotlannin syvänteessä, 5 metrin syvyydessä, liuenneen raudan (Fe^{II}) pitoisuus vaihteli esimerkiksi touko-elokuun 2008 aikana 2,7–7,0 nmol/l (Breitbarth et al. 2009). Talvella 2001–2002 Perämerellä, Selkämerellä ja Suomenlahdella liuenneen raudan pitoisuudet koko vesipatsaassa olivat enimmäkseen 179–716 $\mu\text{mol/l}$. Pitoisuudet olivat korkeimmat lähellä teollisuutta ja jokien estuaareissa sekä Selkämerellä yli 100 metriä syvien pohjien yläpuolisessa vedessä (Ronkainen 2002).

Sedimentit koostuvat detritaalisesta, eli rapautumisen ja kulutuksen jälkeen jääneistä, sekä uudelleen muodostuneista autigeenisistä, eli sedimentissä syntyneistä rautaoksidoista (rautamineraaleista). Sedimentoituneet rautamineraalit ovat sitoutuneina oksideihin, karbonaatteihin, savisilikaatteihin ja sulfideihin. Raudan osuus sedimentissä vaihtelee suuresti kivityypin mukaan. Savikivessä rautaa on noin 50 g/kg, hiekkakivessä noin 10 g/kg ja karbonaattisissa kivissä noin 4 g/kg. Viimeaikaisissa kerrostuneissa syvän meren sedimenteissä rautapitoisuus on alhainen karbonaateissa (noin 9 g/kg), mutta korkea savessa (noin 65 g/kg) (Cornell & Schwertmann 2003). Itämeren pintasedimentin liejuserostumissa raudan kokonaismäärä on noin $290\,000 \cdot 10^3$ tonnia (Brügmann 1986). Itämeren hapellisissa sedimenteissä esiintyy rauta-mangaanikonkreetioita, joiden rautapitoisuus voi olla jopa yli 20 prosenttia. Pelkistävässä olosuhteissa rauta-mangaanikonkreetiot liukenevat (Winterhalter et al. 1981).

2.2 Raudan geokemiallinen kierto sedimentti-vesirajapinnassa

Raudan geokemiallinen kierto sedimentin ja veden rajapinnassa on monimutkainen tapahtumasarja, johon vaikuttavat muun muassa mikrobiologinen toiminta, happamuus (eli pH), hapetus-pelkistysolosuhteet, hiilidioksidipitoisuus sekä epäorgaaniset ja orgaaniset komplekseja muodostavat yhdisteet (Lahermo et al. 1996). Raudan geokemiallinen kierto sedimentti-vesirajapinnassa on osa laajempaa hapetus-pelkistysprosessia sedimentissä, joka tyypillisesti liittyy orgaanisen aineksen hapettumiseen (hajotukseen). Prosessi etenee hapetus-pelkistyspotentiaalın mukaisessa järjestyksessä, jossa ensin orgaaninen aines hapettuu liuenneen hapen pelkistyessä. Hapen kuluttua loppuun orgaanisen aineksen hajotus jatkuu hyödyntäen terminaalaisia elektronien vastaanottajia seuraavassa

järjestyksessä: nitraatti (NO_3^-) pelkistyy typeksi (N_2), mangaani (Mn^{4+}) kahdenarvoiseksi mangaaniksi (Mn^{2+}), rauta (Fe^{3+}) kahdenarvoiseksi raudaksi (Fe^{2+}), sulfaatti (SO_4^{2-}) sulfidiksi (S^{2-}) ja lopuksi hiilidioksidi (CO_2) pelkistyy metaaniksi (CH_4) (Froelich et al. 1979). Ideaalitulanteessa hapetus-pelkistysprosessi etenee sedimentissä vertikaalisesti hapellisesta pinnasta kohti hapettomampia syvempiä sedimenttikerroksia. Käytännössä kuitenkin esimerkiksi pohjaeläinten kaivamat käytävät sekoittavat sedimenttiä. Pohjaeläinten toiminta voi siis hapettaa muuten pelkistyneitä sedimenttikerroksia (Aller 1988).

Sedimentistä huokosveteen pelkistyneissä olosuhteissa liuennut rauta joko diffuntoituu sedimentin pintaosiin ja saostuu uudelleen hapellisissa olosuhteissa rautahydroksideiksi, saostuu hapettomissa olosuhteissa sulfideina tai sitoutuu rautarikkaisiin savimineraaleihin (Mortimer 1971; Poulton & Raiswell 2002). Raudan hapetus-pelkistysreaktiot vaikuttavat ja ovat avainasemassa monen alkuaineen, kuten fosforin, rikin, hiilen, ja useiden haitta- ja hivenmetallien biogeokemiallisessa kierrossa (Burdige 1993). Hapellisissa olosuhteissa rautahydroksidit sitovat sekä fosforia että haitta- ja hivenmetalleja, kun taas hapettomissa olosuhteissa rauta pelkistyy ferriraudasta liukoiseksi ferroraudaksi ja vapauttaa ferriraudan (oksihydr)oksideihin sitoutuneen fosforin ja haitta- ja hivenmetallit huokosveteen (Mortimer 1941). Esimerkiksi fosfaatti voi vapautua ja sitoutua raudan kierron seurauksena useaan otteeseen ennen hautautumista pysyvästi sedimenttiin (Sundby et al. 1992).

2.3 Raudan yhdisteitä

2.3.1 Rautaoksidit

Rautaoksidit koostuvat raudasta ja hapestä ja/tai hydroksidista (OH^-), ja ne esiintyvät oksidi-, hydroksidi- tai (oksihydr)oksidiyhdisteinä. Rautaoksidien ominaispinta-ala on usein suurempi kuin $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mikä tekee niistä tehokkaita adsorboijia liuenneille ioneille, molekyyille ja kaasuille. Rautaoksidien liukoisuus on alhainen (Fe^{III}) tai hyvin alhainen (Fe^{II}) (Cornell & Schwertmann 2003). Sekä raudan että mangaanin oksidit keräävät haitta- ja hivenaineita, joko adsorboimalla niitä oksidien pinnalle tai sitomalla suoraan kiderakenteeseen (Burdige 1993).

Raudan (oksihydr)oksidimineraaleja ovat esimerkiksi goethiitti, lepidokrokiitti, akaganeiitti sekä ferrihydriitti. Raudan oksidimineraaleja ovat esimerkiksi hematiitti ja magnetiitti. Goethiittia ($\alpha\text{-FeOOH}$) esiintyy luonnossa yleisesti, ja se on yksi

termodynaamisesti pysyvimmistä rautahydroksideista. Se on siis joko ensimmäinen rautahydroksidi, joka muodostuu, tai monien kemiallisten reaktioiden lopputuote. Goethiitin väri vaihtelee tummanruskeasta mustaan tai keltaiseen kiteisyyden mukaan (Cornell & Schwertmann 2003). Itämeren sedimenteissä goethiittia esiintyy yleisesti yhdessä sideriitin ja pyriitin kanssa (Uzciniowicz et al. 2003). Lepidokrokiitti (γ -FeOOH) on väriltään oranssi ja usein kahdenarvoisen raudan hapetustuote. Sitä esiintyy kivessä ja kallioperässä, maaperässä, eläin- ja kasvikunnassa sekä ruosteessa. Akaganeitiitti (β -FeOOH) on harvinainen mineraali, jota esiintyy luonnossa lähinnä klooririkkaissa ympäristöissä, kuten kuumissa suolavesiesiintymissä ("hot brines") ja ruosteessa meriympäristöissä. Väriltään se vaihtelee vaaleanruskeasta ruskeaan. Ferrihydriitti ($\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$) on yleinen maan pintakerroksissa ja väriltään punaruskea. Jollei ferrihydriitti ole stabiiloitunut, se muuntuu ajan kuluessa stabiilimmaksi raudan oksidiksi. Ferrihydriitti onkin tärkeä lähtöaine pysyvämpiä ja paremmin kiteytyneitä rautaoksideoita varten (Cornell & Schwertmann 2003). Heikosti kiteytyneet rautaoksidit muodostavat 20 prosenttia tai vähemmän merisedimentissä olevasta raudasta (Thamdrup 2000).

Hematiitti (α - Fe_2O_3) esiintyy yleisesti maa- ja kallioperässä, ja se on vanhin tunnettu rautaoksidimineraali. Mineraalin väri vaihtelee verenpunaisesta hohteiseen harmaaseen kiteisyyden mukaan. Hematiitti on, samoin kuin goethiitti, termodynaamisesti pysyvä yhdisteinä hapellisissa olosuhteissa usein muiden rautaoksidien muuntumisen lopputuote. Samanlaisen termodynaamisen pysyvyyden johdosta goethiitti ja hematiitti usein esiintyvät myös yhdessä. Magnetiitti Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) on väriltään musta mineraali. Sen rakenne sisältää sekä raudan hapettuneen että pelkistyneen muodon. Magnetiitti on tärkeä rautamalmi, ja magneettisuutensa ansiosta sitä käytetään paleomagneettisissa tutkimuksissa (Cornell & Schwertmann 2003). Sedimentissä magnetiitti on usein alkuperältään detritaalista, mutta sitä voi muodostua myös autigeenisesti (Burdige 1993).

2.3.2 Raudan sulfidit ja karbonaatit

Vetykloridihappoon (HCl) liukenevia sulfidimineraaleja nimitetään hapossa haihtuviksi sulfideiksi (acid volatile sulphide, AVS) (Berner 1984; Rickard & Morse 2005). AVS sisältää kaikki hapossa haihtuvat sulfidit, kuten liunneen sulfidin, mahdolliset klusterit sekä kolloidiset muodot ja partikkelimuodot (Rickard & Morse 2005). Hapettomissa sedimenteissä elävät bakteerit pelkistävät sulfaattia rikkivedyksi (H_2S) hajottaessaan orgaanista ainesta. Rikkivety reagoi raudan reaktiivisten (oksihydr)oksidimineraalien

kanssa muodostaen rautasulfidimineraaleja (AVS), kuten mackinawiittia (FeS) ja greigiittia (Fe₃S₄). AVS-mineraalit reagoivat edelleen alkuainerikin kanssa muodostaen lopulta rikkikiisua eli pyriittiä (FeS₂) (Berner 1984; Rickard & Morse 2005). Pyriitin muodostumiseen tarvitaan täysin pelkistyneet sedimenttiolosuhteet. Se, kuinka paljon pyriittiä muodostuu, riippuu orgaanisen aineen ja reaktiivisen raudan määrästä sedimentissä sekä liuenneen sulfaatin saatavuudesta (Berner 1984). Usein sedimenteistä määritetään AVS ja CRS (kromilla pelkistettävä rikki) eri reaktiivisuusasteen selville saamiseksi (Canfield et al. 1986; Poulton & Canfield 2005).

Karbonaatit muodostuvat metallista ja karbonaatti-ionista. Rautakarbonaattimineraaleja ovat muun muassa sideriitti (FeCO₃) (Schneider et al. 2006). Sideriitin koostumuksesta noin 48 prosenttia on rautaa, ja se muodostuu ainoastaan diageneesin aikana (Berner 1971). Sideriitin lisäksi ankeriitti (Ca (Fe, Mg, Mn) (CO₃)₂) on rautakarbonaattimineraali (Cornell & Schwertmann 2003).

2.3.3 Reaktiivinen rauta

Reaktiivisella raudalla tarkoitetaan raudan muotoja, jotka kykenevät reagoimaan sulfidin kanssa muodostaen erilaisia rautasulfideja ja lopulta pyriittiä (Berner 1970). Raudan muodoista nimenomaan raudan oksideilla on tärkein osuus varhaisessa diageneettisessä pyriitin muodostuksessa (Canfield 1989). Rautamineraalien reaktiivisuuteen vaikuttaa muun muassa sen kiteytymisaste: mitä kiteisempi, sen pysyvämpi ja hitaampi reaktiivisuus (Poulton et al. 2004). Raudan erittäin reaktiiviset oksidit esiintyvät usein rautapitoisten alumiinisilikaattien kanssa esiintyen esimerkiksi niiden pintakuoppien täytteenä. Pieni osa niistä esiintyy myös erillisinä rautaoksideina. Heikosti kiteytyneet ja hyvin kiteytyneet rautaoksidit ovat laajalti muodostuneet mineraalien pintaosiin ja kertyneet hienompaan raekokoon. Myös orgaaninen aines sekä erittäin reaktiivinen rauta esiintyvät hienommassa raekokoluokassa (Poulton & Raiswell 2005).

Raudan esiintymismuodot sedimentissä voidaan jakaa reaktiivisuuden mukaan esimerkiksi kolmeen eri luokkaan: 1) erittäin reaktiivinen rauta, 2) heikosti reaktiivinen rauta ja 3) ei-reaktiivinen rauta. Erittäin reaktiivinen rauta koostuu (oksihydr)oksideista, kuten ferrihydriitistä, lepidokrokiitista, goethiitista ja hematiitista (Poulton & Canfield 2005). Mineraalit, joilla on alhainen kiteisyys (ferrihydriitti ja lepidokrokiitti), reagoivat sulfidin kanssa minuuteissa tai tunneissa, ja kiteisemmät (goethiitti, magnetiitti ja hematiitti) kymmenissä päivissä (Canfield 1989; Poulton et al. 2004). Heikosti reaktiivinen rauta

koostuu rautapitoisten verkkosilikaattien lisäksi magnetiitista sekä rautakarbonaateista, kuten sideriitistä ja ankeriitista. Ei-reaktiivinen rauta on puolestaan rautasilikaattia. Kaikkien edellä mainittujen raudan esiintymismuotojen on havaittu rikastuvan hienompaan raekokeroon (Poulton & Canfield 2005). Raudan reaktiivisuutta on tutkittu, koska se voi joissakin sedimenteissä rajoittaa muodostuvan pyriitin määrää ja toisaalta sulfidin reaktiivisuus raudan mineraaleja kohtaan voi merkittävässä määrin kontrolloida huokosveden sulfidipitoisuuksia (Canfield 1989).

3 Itämeren sedimenttityypit ja sedimentaatio

Itämeren alueen kallioperää luonnehtivat pohjoisosissa vanhempi prekambriinen peruskallio ja etelässä nuorempi fanerotsooisien aikakauden sedimenttikivi. Rajapinta kulkee siten, että Suomen rannikko ja suurin osa Ruotsin rannikosta koostuvat prekambriesta kallioperästä ja Baltian maiden sekä eteläisen Itämeren rannikot koostuvat lähinnä fanerotsooisista sedimenttikivistä. Kallioperää peittää kvartaarikautinen maaperäkerros, jonka ylimmät kerrokset ovat muodostuneet viimeisimmän jääkauden jälkeen, 10 000–20 000 vuotta sitten (Mälkki 1998). Yleisesti ottaen peruskalliota peittää glasiaalinen moreeni, jonka paksuus vaihtelee muutamasta metrillä kymmeneen metriin (Winterhalter 1992). Perämerellä sedimentin paksuus on yli 10 metriä, Selkämerellä 40–50 metriä ja Gotlannin syvänteessä yli 30 metriä (Voipio & Leinonen 1984).

3.1 Merisedimenttien luokittelu

Merisedimentit voidaan luokitella niiden alkuperän mukaan litogeenisiin, biogeenisiin ja hydrogeenisiin sedimentteihin. Litogeeniset sedimentit koostuvat maa- ja kallioperästä rapautuneista partikkeleista, jotka kulkeutuvat mereen jokien, jäätiköiden ja tuulen mukana. Merisedimentissä hienojakeinen litogeeninen sedimenttiaines on määrältään runsain, noin 70 prosenttia. Biogeeninen sedimentti koostuu pääasiassa kalkki-, pii-, tai fosfaattipitoisten organismien jäänteistä ja yleisesti orgaanisesta materiaalista. Biogeeninen materiaali muodostuu paikan päällä tai kulkeutuessaan vesipatsaan läpi merenpohjaan. Hydrogeeniset sedimentit ovat muodostuneet merivedestä tai huokosvedestä saostumalla sekä sedimentaatioprosesseissa (Seibold & Berger 1982).

Berner (1981) luokittelee sedimenttiympäristöt perustuen liuenneen hapen ja liuenneen sulfidin esiintymiseen autigeenisen mineralisaation aikana. Hän jakaa sedimenttiympäristöt hapelliseen ja hapettomaan riippuen mitattavissa olevan liuenneen hapen määrästä. Mitattavissa olevan liuenneen sulfidin määrästä riippuen hapettomat ympäristöt voidaan edelleen jakaa sulfidisiin ja ei-sulfidisiin. Edelleen hapettomat ei-sulfidiset ympäristöt voidaan jakaa post-hapellisiin, jossa ei tapahdu sulfaatin pelkistystä, ja metaaniseen ympäristöön, jossa täydellisen sulfaatin pelkistymisen seurauksena tapahtuu metaanin muodostumista. Varhaisen diageeneisin aikana sedimenttiympäristöt seuraavat toisiaan järjestyksessä: hapellinen – post-hapellinen – sulfidinen – metaaninen. Diageeneesi käsittää muutokset, jotka tapahtuvat, kun sedimentti on kontaktissa yläpuolisen veden kanssa, mutta myös muutokset, jotka tapahtuvat, kun sedimentti ei ole enää suorassa kontaktissa

yläpuolisen veden kanssa. Diageneettiset prosessit muuttavat sedimentin koostumusta, rakennetta ja minerologiaa ja johtavat lopulta sedimenttikivien muodostumiseen (Brownlow 1979).

Akustisella luotauksella kerätyn tiedon perusteella Itämeren sedimentit voidaan jakaa kolmeen erilaiseen pohja-alueeseen ja niiden sekoituksiin. Näitä ovat: 1) kova pohja, jossa esiintyy pohjamoreenia ja peruskallion paljastumia, 2) hiekkapohja, jossa esiintyy karkeampaa materiaalia, soraa sekä 3) pehmeä pohja, jonka koostumus on liejua, savea ja silttiä (Winterhalter et al. 1981). Viimeaikaiset, heikosti kokoonpuristuneet sedimentit eroavat akustisesti niiden alla olevista tiiviimmistä sedimenteistä (Winterhalter 1992). Ne muodostavat löyhän pintakerroksen, joka voi helposti liikkua paikasta toiseen pohjanläheisten virtausten takia. Siten jatkuva häiriintymätön kerrostuminen voi tapahtua vain alueilla, joissa pohjan läheiset virtaukset ovat heikot (Winterhalter 2001). Itämeren viimeaikaiset liejusavet koostuvat pääasiassa terrigeenisistä mineraaleista ja vähemmässä määrin autigeenisistä mineraaleista. Yleisempiä terrigeenisistä mineraaleja ovat kvartsi, maasälpä, illiitti ja kloriitti. Itämerellä havaittuja autigeenisistä mineraaleja ovat muun muassa rodokrosiitti, viteriitti, sideriitti, goethiitti, pyriitti ja kalsiumsulfaatti (Uzciniowicz et al. 2003).

Merenpohjan alueet voidaan jakaa edelleen eroosiopohjiin, transportaatiopohjiin ja akkumulaatiopohjiin. Eroosiopohjalla tarkoitetaan aluetta, jossa hienojakoinen materiaali ei kerrostu merenpohjaan. Transportaatiopohjilla materiaalin kerrostuminen on epäjatkuvaa, ja akkumulaatiopohjilla materiaalin kerrostuminen on jatkuvaa. Rannikkoalueen pohjat ovat usein eroosio- ja transportaatiopohjia, kun taas akkumulaatiopohjia esiintyy avomerialueilla. Lisäksi rikkonaisilla rannikkoalueilla erityisesti estuaareissa voi olla paljon pieniä akkumulaatioalueita (Vallius 1999; Carman & Cedervall 2001).

3.2 Sedimentaatio

Merenpohjaan sedimentoitava aines koostuu alloktionisesta eli valuma-alueelta tulevasta ja autoktonisesta eli vedessä muodostuneesta aineksestä (Håkanson & Jansson 1983). Alloktioniset ainekset (allogeeniset tai detritaaliset) kuvastavat sedimenttiaineksen lähtöaluetta sekä kuljetuksen aikaisia tapahtumia, ja autoktoniset ainekset (autigeeniset mineraalit) kuvastavat kerrostumisympäristöä ja kovettumisprosesseja (Uusinoka 1981). Pohjan sedimenttikerrostuma voi lähteä uudelleen liikkeelle esimerkiksi pohjan läheisten

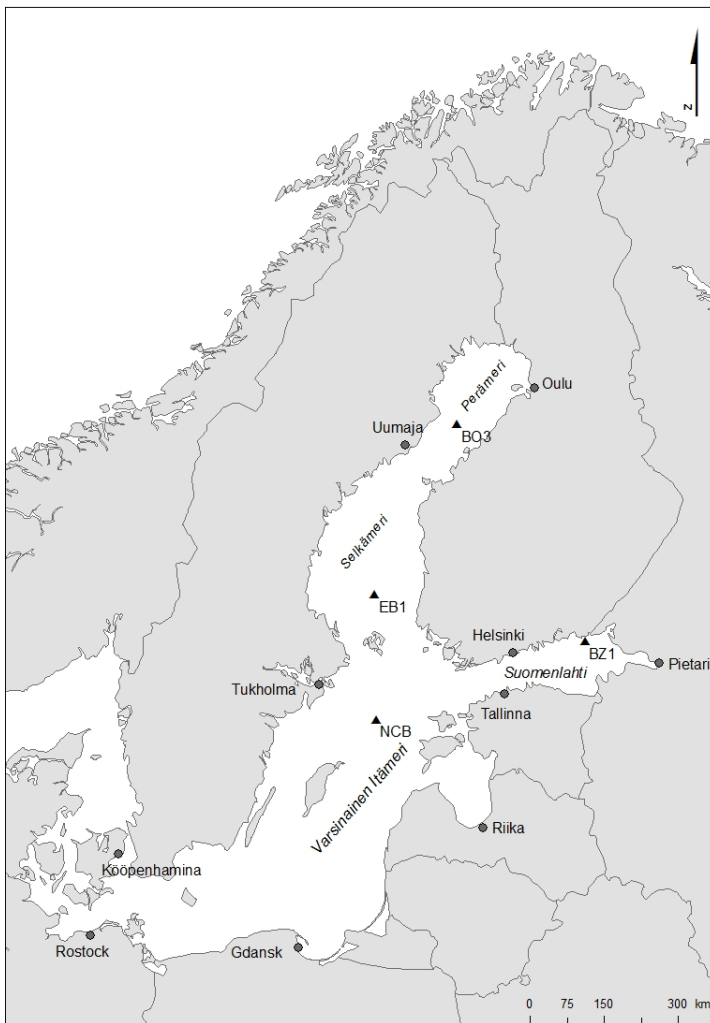
virtausten mukana ja laskeutua taas pohjaan rauhallisemmissa sedimentaatio-olosuhteissa (Håkanson & Jansson 1983; Perttilä 2006).

Merialueiden välillä on suuriakin eroja sedimentaationopeuksissa. Mattilan et al. (2006) mukaan koko Itämeren alueella sedimentin akkumulaationopeus vaihtelee 60 ja 6160 g/m²/a välillä. Keskimääräinen sedimentaationopeus Perämerellä on 500 g/m²/a ja Selkämerellä yli kaksi kertaa enemmän, 1200 g/m²/a. Tässä työssä mukana olleista merialueista hitain sedimentaationopeus on varsinaisella Itämerellä 180 g/m²/a. Suomenlahdella sedimentaationopeus on vähän nopeampaa kuin Perämerellä, 690 g/m²/a. Vastaavasti sedimentin pintaosasta (0–2 cm) mitattu kertyminen vuosittain on Perämerellä 3,5 mm/a, Selkämerellä 6,2 mm/a, Varsinaisella Itämerellä 2,6 mm/a ja Suomenlahdella 5,6 mm/a (Mattila et al. 2006). Sedimentaationopeus Itämerellä voi vaihdella sekä ajallisesti että paikallisesti. Rehevöitymisen seurauksena kasvanut perustuotanto on lisännyt orgaanisen aineksen sedimentaatiota (Jonsson & Carman 1994). Paikallisia muutoksia sedimentaatioon aiheuttavat erilaiset valuma-alueelle tai merenpohjaan kohdistuvat toiminnot, kuten ruoppaus (HELCOM 2010).

Sedimentin ajoitukseen käytetään ¹³⁷Cs-aktiivisuuden määrittystä, missä ¹³⁷Cs-pitoisuuden huippuarvot kuvastavat sedimentissä vuotta 1986, eli laskeumaa Tšernobylin onnettomuuden jälkeen (Kankaanpää et al. 1997). Perämeren asemalla vuosi 1986 on noin 7 cm:n, Selkämeren asemalla noin 9 cm:n ja varsinaisen Itämeren asemalla noin 4 cm:n syvyydessä (Lukkari et al. 2012). Suomenlahden asemalla vuosi 1986 sijoittuu noin 9 cm:n syvyyteen sedimentissä (Lukkari et al. 2009).

4 Tutkimusalue

Itämerta ja sen olosuhteita tarkasteltaessa on huomioitava, että se ei ole vain yksi meri, vaan koostuu erilaisista altaista, joissa on omat erityispiirteensä. Tutkimusalue sijaitsee Perämeren, Selkämeren, varsinaisen Itämeren pohjoisosan ja Suomenlahden avomerialueilla. Kuvaan 1 on merkitty merialueilla sijaitsevat näytteenottoasemat: Perämeri (BO3), Selkämeri (EB1), varsinaisen Itämeren pohjoisosassa (NCB) ja Suomenlahti (BZ1). Näytteenottoaikkaa tarkoittava sana ”asema” ja aseman nimi (koodi) ovat yleisesti käytössä Itämeren tutkimukseen liittyvässä kirjallisuudessa, joten käytän samoja termejä myös tässä työssä. Asemat sijaitsevat akkumulaatiopohjilla, ja ne on valittu kaikuluotausten, aiempien tutkimusten ja erilaisten ympäristöolosuhteiden perusteella. Valitut asemat eivät edusta koko merialuetta, koska merialueiden sisäisiä eroja ei ole tutkittu.



Kuva 1. Itämeren merialue ja tutkitut asemat: BO3 (Perämeri), EB1 (Selkämeri), NCB (varsinaisen Itämeren pohjoisosassa) ja BZ1 (Suomenlahti) (SYKE Shoreline source: Esri Data & Maps 2008).

Pohjanlahdella sijaitseva matala 20 metrin kynnys, Merenkurkku jakaa Pohjanlahden kahteen altaaseen: pohjoisempaan Perämereen ja eteläisempään Selkämereen. Perämeren (asema BO3) pinta-ala on 36 260 km² ja keskisyvyys 43 metriä. Vastaavasti Selkämeren (asema EB1) pinta-ala on 79 256 km² ja keskisyvyys 68 metriä (HELCOM 1996; Sarvala & Sarvala 2005). Pohjanlahdessa vesi virtaa kohti pohjoista Suomen rannikkoa pitkin ja palaa etelään Ruotsin rannikkoa myötäillen. Jokien tuoma makea vesi luo Perämerestä estuaarin, jossa pintaveden suolapitoisuus on alhainen, 3,5 PSU, ja jokien suuaukoilla vallitsee makean veden olot. Selkämerellä jokien tuoman makean veden merkitys suolapitoisuuden säätelyssä on vähäisempi, sillä varsinaiselta Itämereltä tulee altaaseen enimmäkseen vain suolaista pintavettä, joka nostaa pintaveden suolapitoisuuden Selkämeren pohjoisosissa noin 5 PSU:een ja eteläosissa noin 6 PSU:een (HELCOM 1996; HELCOM 2002; Sarvala & Sarvala 2005). Säännöllisten täyskiertojen yhteydessä koko vesimassan happipitoisuus tasoittuu pohjaa myöten, ja hapettomia oloja ei ole mitattu Pohjanlahden avomerellä (Niemistö et al. 1978; HELCOM 1996; Sarvala & Sarvala 2005). Pohjanlahden yleisesti hyvästä happitilanteesta huolimatta Selkämerellä syvien vesien happipitoisuus on kuitenkin ollut selkeästi laskussa (Alenius & Hietala 2008). Pohjanlahtea luonnehtii maankohoaminen, joka on suurimmillaan Merenkurkun alueella (10 mm/vuosi) ja yleisesti Pohjanlahdella keskimäärin 7 mm/vuosi. Maankohoaminen paljastaa aiempia sedimentaatioalueita eroosiolle, minkä seurauksena sedimentin ikä vaihtelee vanhoista glasiaalisista kerrostumista tähänhetkisiin lieju- tai silttikerrokseen (Winterhalter et al. 1981; Winterhalter 1992).

Varsinainen Itämeri (asema NCB) on pinta-alaltaan 211 069 km², ja sen keskisyvyys on 65 metriä. Varsinainen Itämeri on merialueista laajin, ja sen osuus koko Itämeren pinta-alasta on noin puolet. Varsinaisella Itämerellä vallitsee pysyvä suolapitoisuuden kerrostuneisuus. Tämä johtuu ajoittaisista Tanskan salmien kautta tulevasta suolaisen veden virtauksista Pohjanmereltä sekä lähialtaiden (Suomenlahti, Pohjanlahti ja Riianlahti) ja jokien tuomasta makeasta vedestä. Vesimassojen väliin muodostuu harppauskerros (halokliini), jossa suolaisuuden vertikaalimuutos on suhteellisen suuri. Raskaamman suolaisen veden ja kevyemmän makean veden aiheuttama kerrostuneisuus (eli tiheyserot vesimassojen välillä) estää veden vertikaalisen sekoittumisen ja johtaa pohjan happiongelmiin (Kullenberg 1981; HELCOM 1996).

Varsinaisen Itämeren ja Suomenlahden (asema BZ1) välillä ei ole Pohjanlahden altainen tapaan erottavaa kynnystä, joten muutokset varsinaisella Itämerellä heijastuvat myös Suomenlahteen (Winterhalter et al. 1981). Virtaamaltaan suurin Itämereen laskeva joki, Neva Suomenlahden itäpäässä, laskee pintaveden suolapitoisuuden lähelle makean veden olosuhteita. Suomenlahden läntisessä osassa suolapitoisuus on noin 6 PSU (Ehlin 1981; HELCOM 2004). Suomenlahden pinta-ala on 29 600 km² ja keskisyvyys 38 metriä. Suomenlahden pohja mataloituu itää kohti mentäessä. Syvyys keskivaiheilla on 60–80 metriä ja lähellä Nevanlahtea 20–40 metriä. Suomenlahdella veden kierto tapahtuu vastapäivään: varsinaiselta Itämereltä vesi virtaa eteläistä rannikkoa myöten itään ja palaa pohjoista rannikkoa pitkin länteen (HELCOM 1996).

5 Aineistot ja menetelmät

5.1 Näytteenotto

Työssä käytetyt vesi- ja sedimenttinäytteet kerättiin tutkimusalus R/V Arandalla huhtikuussa 2006 kolmelta eri asemalta: Perämereltä (BO3), Selkämereltä (EB1) ja varsinaisen Itämeren pohjoisosasta (NCB). Lisäksi vesi- ja sedimenttinäytteitä kerättiin Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) tutkimusalus Geomarilla saman vuoden lokakuussa yhdeltä Suomenlahden asemalta (BZ1). Taulukossa 1. on yleisten asematietojen lisäksi esitetty pohjan yläpuolelta mitatun veden ja sedimentin happiolosuhteet.

Taulukko 1. Näyteasemien tiedot.

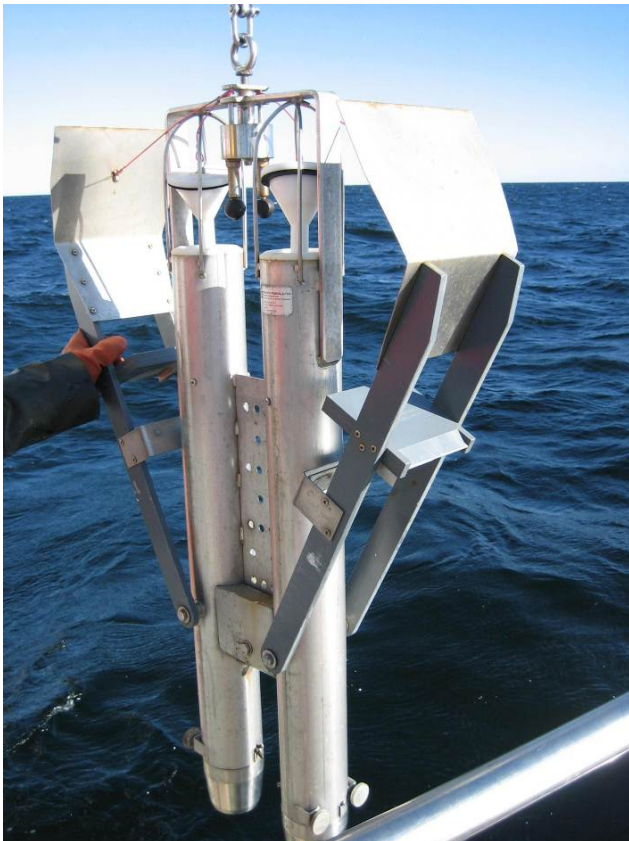
Näyte- asema	Merialue	Leveysaste	Pituusaste	Syvyys (m)	Päivä- määrä	Happiolosuhteet: vesi/sedimentti
BO3	Perämeri	64°17.97'	22°20.78'	110	22.4.2006	hapellinen/hapellinen
EB1	Selkämeri	61°04.01'	19°43.80'	131	20.4.2006	hapellinen/hapellinen
NCB	varsinaisen Itämeren pohjoisosa	58°49.10'	20°15.17'	176	19.4.2006	sulfidinen/sulfidinen
BZ1	Suomenlahti	60°24.64'	27°36.32'	41	4.10.2006	hapellinen/sulfidinen

R/V Arandalla kerättiin CTD-luotaimen liitetyillä vesinäytteenottimilla vesinäytteet happipitoisuuden, rikkivedyn sekä fosfaattifosforin määrittystä varten useilta eri syvyyksiltä aina 5 m:iin pohjan yläpuolelta. Alimmat vesinäytteet pohjan yläpuolisesta vedestä (1 m pohjan yläpuolelta) otettiin Hydro-Bios –noutimella. R/V Arandan asemilta mitattiin myös vesipatsaan lämpötila ja suolaisuus. Geomarilla kerättiin vesinäyte happipitoisuuden määrittystä varten vain pohjanläheisestä vedestä (5 cm pohjan yläpuolelta). Lisäksi mitattiin lämpötila ja suolaisuus koko vesipatsaasta.

Sedimenttinäytteitä otettiin raudan eri esiintymismuotojen uuttoa varten sekä metallien ja ravinteiden kokonaispitoisuuksien (rauta, mangaani, rikki, fosfori, typpi ja hiili) määrittystä varten 15:ltä eri syvyydeltä (syvyydet 0–12 cm, 14–15 cm, 19–20 cm ja 24–25 cm). Sedimenttinäytteet kerättiin kaksiputkisella Gemax-sedimenttinoutimella (kuva 2). Raudan uuttoa varten otetut näytteet käsiteltiin typpi-atmosfäärissä näytteiden hapettumisen minimoimiseksi, sillä pelkistyneessä sedimentissä oleva ferrorauta hapettuu herkästi ilmakehän hapen vaikutuksesta ferriraudaksi (Mortimer 1942, 1971). Sedimentin

hapettuminen voidaan estää käsittelemällä sedimenttinäytteitä argon- tai typiatmosfäärissä (Krom & Berner 1980; Wiltshire 1991; Jensen & Thamdrup 1993).

Raudan uuttoa varten otetut rinnakkaiset näyteputket sedimentteineen siirrettiin siivutuspyöydälle heti näytteenoton jälkeen ja peitettiin isolla kaasutiiviillä pussilla, joka liitettiin tiiviisti toiseen pussiin. Pussit suljettiin ja täytettiin typellä (N_2 , puhtaus 99,5 %), kunnes O_2 -pitoisuus oli 5–10 %. Happipitoisuutta seurattiin happidetektorilla. Sedimentin pinnalla ollut vesi poistettiin ja sen jälkeen sedimentti leikattiin yhden senttimetrin paksuisiksi siivuiksi 15:ltä eri syvyydeltä (syvyydet 0–12 cm, 14–15 cm, 19–20 cm ja 24–25 cm). Saman noston kahden rinnakkaisen näyteputken siivut yhdistettiin vastaavilta syvyyksiltä ja laitettiin tiiviisiin muoviastioihin sekä edelleen kaasutiiviisiin pusseihin, jotka imettiin tyhjäksi ilmasta ja täytettiin typpikaasulla (N_2). Pussit suljettiin tiiviisti vakuumlaitteistolla ja säilytettiin tutkimusaluksen kylmäkaapissa (+4°C) pimeässä. Tämän näytteenotto- ja säilytysmenetelmän on todettu suojaavan sedimentin hapettumiselta (Lukkari et al. 2007).



Kuva 2. Gemax®-sedimenttinoudin (tekijän ottama).

Metallien ja ravinteiden (rauta, mangaani, rikki, fosfori, typpi ja hiili) kokonaispitoisuuksien määrittämistä varten otetut sedimenttinäytteet siivutettiin, kuten edellä, ilman N₂-atmosfääriä. Siivutuksen jälkeen näytteet pakattiin heti tiiviisiin muoviasiastioihin ja pakastettiin välittömästi (-18°C).

5.2 Vesipatsaasta tehdyt määritykset

Vesipatsaan suolaisuus, lämpötila ja liukoinen happi määritettiin laivalla CTD-luotaimella (Sea-Bird Electronics SBE 911plus, SBE 13 hapelle) sekä fosfaattifosfori autoanalysointilaitteella (Lachat QuickChem 8000) Hansenin ja Koroleffin (1999) menetelmien mukaan. Määrittämiskokonaissuureille oli 0,05 µmol/l. Happipitoisuus määritettiin käyttäen Winklerin menetelmää (Grasshoff 1983). Happen määrittämiskokonaissuureille oli 0,14 ml/l. Rikkivedyn määrittämiskokonaissuureille tehtiin Fonseliuksen et al. (1999) menetelmän mukaan, ja sen määrittämiskokonaissuureille oli 0,3 µmol/l.

5.3 Sedimenteistä tehdyt määritykset

5.3.1 Sedimenttikuvaus ja sedimentin ajoitus

Sedimenttikuvaukset on tehty visuaalisesti laivalla halkaistusta sedimenttinäytteestä sekä sedimenttinäytteenottimen putken läpi GTK:n toimesta.

5.3.2 Redox- ja pH-määritykset sekä sedimentaationopeus

Sedimentin hapetus-pelkistyspotentiaali eli redox- ja pH-määritykset tehtiin samassa tasossa olevilla elektrodeilla (SenTix ORP redoxille, SenTix Sur pH:lle ja TFK lämpötilalle). Mittaukset aloitettiin 5 cm sedimentin pinnan yläpuolelta ja jatkettiin yhden senttimetrin välein alaspäin 9 cm:iin asti (Perämeren asemalla, BO3, 10 cm:iin asti). Redox-arvot on lämpötilakorjattu, ja ne ovat suuntaa-antavia, eli ne eivät ole absoluuttisia tuloksia (Stumm & Morgan 1996; Drever 2002).

5.3.3 Hiilen, typen, rikin, raudan, mangaanin ja fosforin kokonaismääritykset

Hiilen, typen ja rikin kokonaismääritykset tehtiin Pirkanmaan ympäristökeskuksen laboratoriossa. Hiilen määrittämiskokonaissuureille perustuu standardiin SFS-EN 13137 ja rikin standardiin ISO/DIS 15178. Typpipitoisuuden määrittämiskokonaissuureille tehtiin Pirkanmaan ympäristökeskuksen laboratorion sisäisen menetelmän mukaisesti. Kaikissa määrittämiskokonaissuureissa käytettiin LECO CNS-2000-alkuaineanalysointilaitteita. Tällä tutkimusalueella kokonaishiilipitoisuus kuvastaa

käytännössä orgaanisen hiilen pitoisuutta, sillä epäorgaanisen hiilen pitoisuus on tutkimusalueiden sedimenteissä vähäinen (Conley et al. 1997).

Merentutkimuslaitoksen laboratoriossa määritettiin raudan, mangaanin ja fosforin kokonaispitoisuus sedimenttien typpihappohajotusmenetelmän (Loring & Rantala 1992) avulla. Kylmäkuivattu (Edwards Super Modulyo) ja homogenisoitu (Pulverisette 5) sedimenttiaines hajotettiin mikroaaltouunissa (CEM-2000) ACV-TEF -hajotusastioissa 120 psi:n paineessa 10 ml:n typpihappoliuoksessa (60 % HNO₃, suprapur-laatu) 45 minuutin ajan, jolloin metallit liukenivat nestefaasiin. Näytteet laimennettiin 50 ml:ksi Milli-Q-vedellä (ioninvaihtomenetelmällä ja ultrasuodatuksella puhdistettu vesi) ja kaadettiin säilytysastioihin, jossa ne saivat stabilisoitua yön yli ennen analysointia. Tällöin mahdollinen kiintoaines laskeutui astian pohjalle eikä häirinnyt analysointia. Hajotuksen jälkeen näytteiden raudan, mangaanin ja fosforin kokonaispitoisuus määritettiin ICP-OES (IRIS Intrepid II)-laitteistolla. Jokaisessa näytesarjassa oli mukana kaupalliset sertifioidut referenssimateriaalit SRM 2704 (NIST) ja MESS-2 (NRCC) laadun varmistamiseksi. Kokonaisrautaa käsittelevissä tuloksissa on huomioitava, että menetelmällä ei saada kvantitatiivisesti liuotettua silikaatteja eikä tiettyjä muita oksideja. Tällöin niihin sitoutuneiden metallien pitoisuuksia ei saada täydellisesti määritettyä käytetyllä menetelmällä (Loring & Rantala 1992). Määrittämysraja raudalle oli 35,8 µmol/g, mangaanille 0,1 µmol/g ja fosforille 1,6 µmol/g. Referenssimateriaalin SRM 2704 saanto raudalle ja mangaanille oli 91 %. Referenssimateriaalin MESS-2 saanto raudalle oli 87 %, mangaanille 88 % ja fosforille 90 %.

5.3.4 Raudan esiintymismuotojen määrittäminen

Reaktiivisen raudan määrittämisessä käytettiin mukaillen Poultonin ja Canfieldin (2005) kehittämää uuttomenetelmää, jossa keskityttiin neljään ensimmäiseen uuttovaiheeseen. Kokeellisessa osiossa määritettävät neljä esiintymismuotoa olivat: 1) karbonaateihin sitoutunut rauta (sideriitti ja ankeriitti) tai happoliukoisiin sulfideihin sitoutunut rauta (AVS), 2) helposti pelkistyvät oksidit (ferrihydriitti ja lepidokrokiitti), 3) pelkistyvät oksidit (goethiitti, hematiitti ja akaganeiitti) ja 4) magnetiitti. Poultonin ja Canfieldin (2005) uuttomenetelmästä poiketen käytettiin tuoretta ja typpi-atmosfäärissä käsiteltyä sedimenttiä kuivatun sedimentin sijaan. Poultonin ja Canfieldin (2005) saamien tulosten mukaan raudan saantoprosentti vaihteli 95 ja 104 %:n välillä kaikissa uuttovaiheissa. Uuton tarkempi kuvaus on esitetty taulukossa 2, ja uuton menetelmäohje on liitteessä 2.

Jokaisessa uuttosarjassa oli mukana raudalle ja 24 muulle alkuaineelle sertifioitua kaupallista referenssimateriaalia (Buffalo River Sediment 8704) ja nollanäytteitä uuton luotettavuuden arvioimiseksi.

Taulukko 2. Työssä käytetyn raudan uuttomenetelmän uuttovaiheet uuttoliuksineen ja uuttoaikoineen sekä uuttuvine esiintymismuotoineen.

Uuttovaihe	Uuttoliuos	Uuttoaika	Uuttuva esiintymismuoto
I	Natriumasetaatti	24 h	Karbonaattirauta (sideriitti ja ankeriitti) tai hapossa haihtuvat sulfidit (AVS)
II	Hydroksyyliamiinihydrokloridi	48 h	Helposti pelkistyvät raudan oksidit (ferrihydriitti ja lepidokrokiitti)
III	Natriumditioniitti	2 h	Pelkistyvät raudan oksidit (goethiitti, akaganeiitti, hematiitti)
IV	Ammoniumoksalaatti	6 h	Magnetiitti

Kaikki työssä käytetyt pullot ja putket olivat happopestyjä (10 % -HNO₃, pro analyysi -laatu). Liuosten valmistuksessa käytettiin Milli-Q-vettä, ja reagenssit olivat puhtausluokaltaan vähintään pro analyysi -laatua. Uuttoliukset tehtiin happopestyihin pulloihin ja ennen uuton aloitusta kaikki uuttoliukset kuplitettiin typpellä puoli tuntia hapen poistamiseksi liuoksesta.

Tuoreille sedimenttinäytteille tehtiin kuiva-ainemääritys typpikaapissa halogeenikuivaimella varustetulla vaa'alla (OHAUS®). Tätä kuiva-ainemääritykseen käytettyä menetelmää on verrattu SFS-ISO 11465-standardin kanssa ja se on todettu luotettavaksi (Lukkari et al. 2007). Tuoreilla näytteillä tehtiin uuttoihiin laskettiin kuiva-ainetta vastaava määrä sedimenttiä kuiva-aineprosentin avulla (liite 1).

Tuoreita sedimenttinäytteitä käsiteltiin typpikaapissa, ja sen ulkopuolella näytteet olivat pakattuina suojakaasuun (N₂). Lisäksi näytteet pidettiin viileinä. Sedimenttinäytteet punnittiin kaapin typpiatmosfäärissä (O₂ < 5 %) näyteputkiin, joissa niihin lisättiin myös tarvittava uuttoliuos. Tämän jälkeen näyteputket pakattiin typpikaasulla täytettyyn kaasutiiviiseen muovipussiin ja laitettiin huoneilmassa olleeseen ravistelijaan uuttoaajaksi. Näytteet sentrifugoitiin (4000 rpm, 15 min, Megafuge 2.0R Heraeus SEPATECH) ja erotettu uuttoliuos kaadettiin varovasti muovipulloihin typpiatmosfäärissä niin, että

erotettu sedimentti jäi uuttopotkeen. Tämän jälkeen uuttopotkiin lisättiin seuraava uuttoliuos ja uuttoa jatkettiin taulukon 2 mukaisesti.

Uutetut liokset suodatettiin imusuodatuksella (Nuclepore, PC membraanisuodatin, huokoskoko 0,40 µm, halkaisija 47 mm), minkä jälkeen ne kestävästi typpihapolla (65 % HNO₃, suprapur-laatu) pH < 2:een ja säilytettiin jääkaapissa. Analysointia varten näytteet lähetettiin Jyväskylän yliopiston ympäristöntutkimuskeskuksen akkreditoituun (T142 EN ISO/IEC 17025) Ambiotica-laboratorioon.

5.4 Rautauuttotulosten laatutiedot

Raudan määrittäminen eli pienin pitoisuus, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella (Ehder 2005), oli 0,17 µmol/g. Rautauuttojen mukana oli nollanäytteitä, joissa oli pelkkä uuttoliuos. Nollanäytteiden rautapitoisuudet olivat <5 % jokaisen uuttovaiheen pienimmästä näytteestä, eikä niitä siksi ole otettu tuloksissa huomioon.

Rinnakkaisia näytteitä sisältäneiden rautauuttotulosten avulla määritettiin mittaustuloksen toistettavuus eli tuloksen täsmällisyys, joka saavutetaan, kun mittaustulokset tehdään samoissa olosuhteissa lyhyen ajan sisällä (Ehder 2005). Toistettavuus saatiin laskemalla rinnakkaisten mittaustulosten keskiarvo ja keskiarvosta suhteellinen poikkeama. Suhteelliset poikkeamat summattiin yhteen laskemalla toistettavuus 95 %:n luottamusvälille (suhteellisten poikkeamien keskiarvo + 2*suhteellisten poikkeamien keskihajonta). Toistettavuuden laskemisessa oli mukana rautauuttotulosten lisäksi myös referenssinäytteiden tulokset. Rautauuttotulosten toistettavuus oli 95 %:n luotettavuustasolla ensimmäisessä uuttovaiheessa (natriumasetaatti) 16 %, toisessa uuttovaiheessa (hydroksyyliamiinihydrokloridi) 10 %, kolmannessa uuttovaiheessa (natriumdioniitti) 9 % ja neljännessä uuttovaiheessa (ammoniumoksaaliitti) 10 %.

Referenssimateriaalin (Buffalo River Sediment 8704) tuloksista laskettiin saantoprosentit. Saannolla tarkoitetaan menetelmän tehoa havaita tutkittavan aineen osuus kokonaismäärästä (Ehder 2005). Saantoprosentit laskettiin jakamalla todellinen saanto (referenssimateriaalin tulosten saannot) teoreettisella saannolla (referenssimateriaalin tiedetty kokonaisraudan pitoisuus). Saantoprosentit eri uuttovaiheille suhteessa raportoituun kokonaisrautaan olivat ensimmäiselle uuttovaiheelle (natriumasetaatti) keskimäärin 9 % (n=11; vaihteluväli 7–10 %), toiselle uuttovaiheelle (hydroksyyliamiinihydrokloridi) keskimäärin 8 % (n=11; vaihteluväli 7–10 %),

kolmannelle uuttovaiheelle (natriumditioniitti) keskimäärin 13 % (n=11; vaihteluväli 11–19 %) ja neljännelle uuttovaiheelle (ammoniumoksaatti) keskimäärin 5 % (n=11; vaihteluväli 4–6 %). Kaikissa neljässä uuttovaiheessa uuttui yhteensä keskimäärin 34 % referenssimateriaalissa raportoidusta kokonaisraudasta.

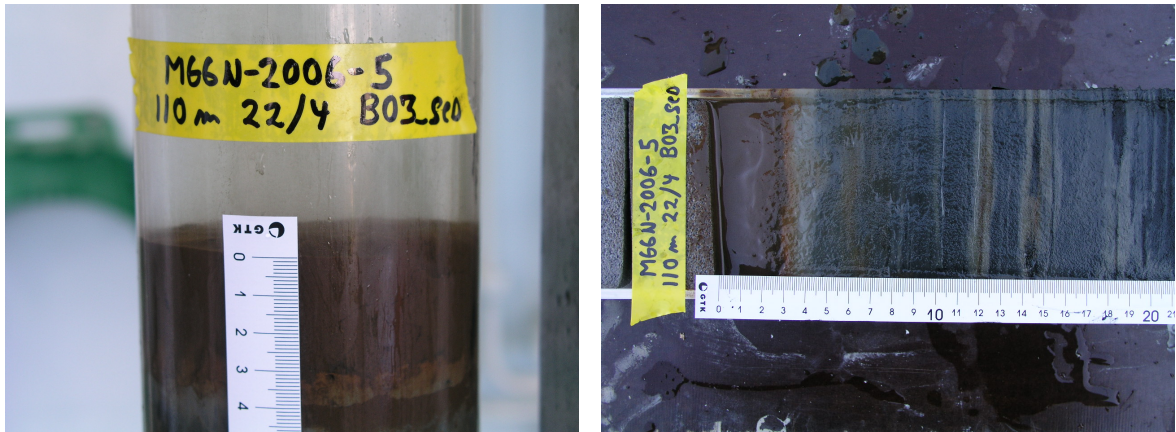
5.5 Tilastolliset menetelmät

Rautauuttotulosten pintasedimenteille (0–4 cm) tehtiin parittainen, kaksisuuntainen t-testi. Testiin valittiin lähes samaa sedimentaationopeutta edustavat asemat: Perämeri (BO3), Selkämeri (EB1) ja Suomenlahti (BZ1). Epävarmuutta tuloksiin aiheuttaa kuitenkin bioturbaation aiheuttama sedimentin sekoittuminen Pohjanlahden (BO3 ja EB1) sedimenteissä.

6 Tulokset

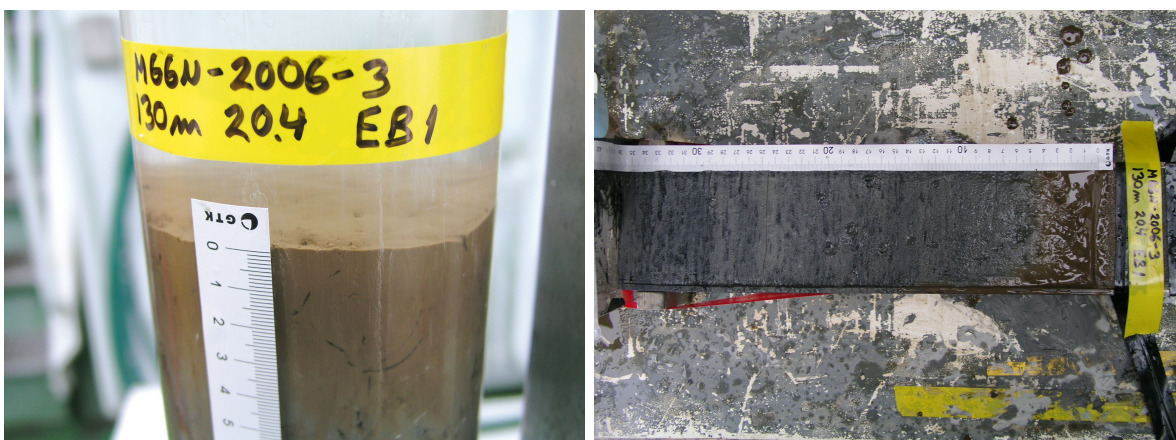
6.1 Tutkittujen asemien sedimenttien kuvaus

Kaikilla asemilla sedimentti oli jääkauden jälkeen kerrostunutta geologisesti viimeaikaista eli viimeisimpinä vuosikymmeninä tai -satoina kerrostunutta liejusavea, jossa pintakerroksena oli saviliejuja. Lisäksi kaikilla asemilla sedimentin pintaosa oli erittäin vesipitoinen ja siten koostumukseltaan löyhä.



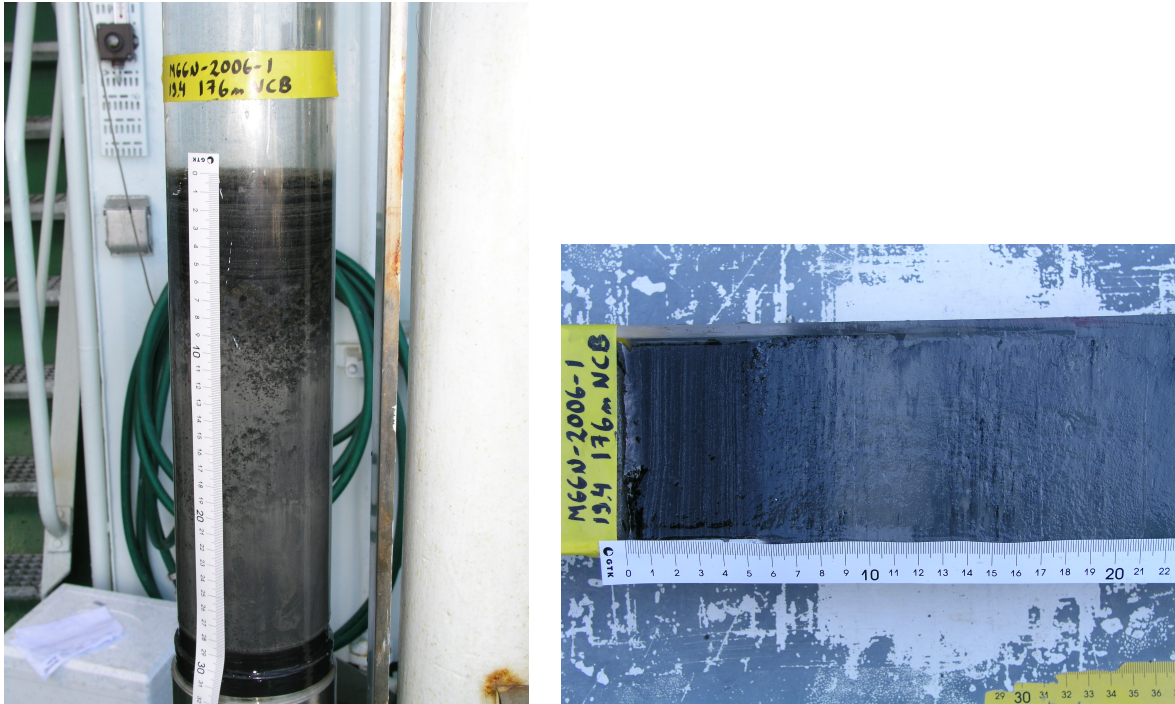
Kuva 3. Perämeren aseman (BO3) sedimenttinäyte putken läpi tarkasteltuna ja halkaistuna. Kuvat: Aarno Kotilainen/GTK.

Perämeren asemalta (BO3) otetussa näytteessä oli sedimentin pinnassa ja syvemmissä kerroksissa bioturbaation aiheuttamia pohjaeläinten käytäviä. Sedimentin hapettuneen ruskean pinnan paksuus oli noin 3,1 cm. Sedimenttipatsas oli kokonaisuudessaan kerroksellista saviliejuja. Syvemmällä (19–35) cm oli mustaa kerroksellista (laminoitunutta) liejusavea (kuva 3).



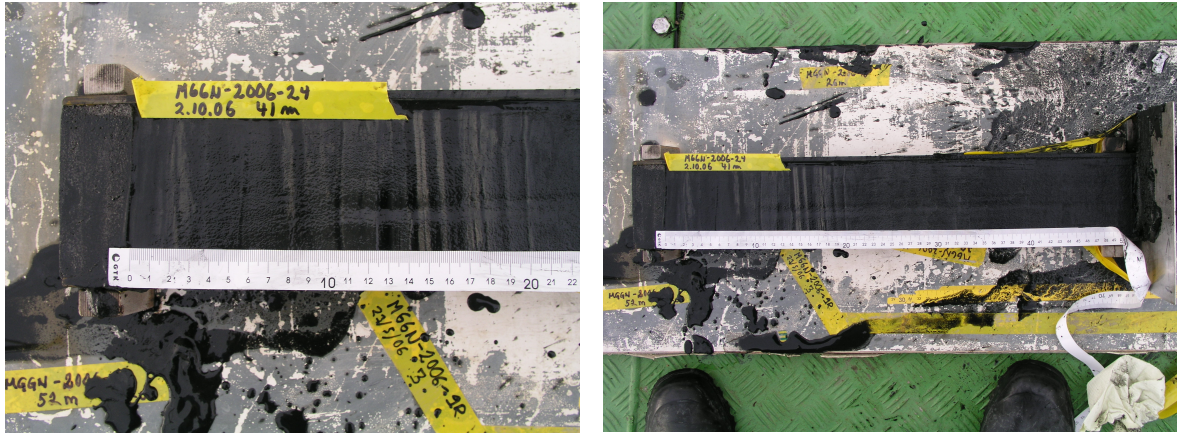
Kuva 4. Selkämeren aseman (EB1) sedimenttinäyte putken läpi tarkasteltuna ja halkaistuna. Kuvat: Aarno Kotilainen/GTK.

Kuvassa 4 Selkämeren asemalta (EB1) otetussa sedimenttinäytteessä erottuu hapettunut ruskea pinta, joka ulottui noin 5 cm:iin asti. Sedimentissä havaittiin eläviä pohjaeläimiä (esimerkiksi *Pontoporeia femorata* eli merivalkokatka). Sedimentin pinnassa ja sisällä oli pohjaeläinten tekemiä reikiä aina 15 cm:n syvyyteen asti. Syvyyksien 5 ja 36 cm:n välillä sedimentti oli laikukasta liejusavea, jossa pohjaeläinten aiheuttamia jälkiä oli runsaasti.



Kuva 5. Varsinaisen Itämeren aseman (NCB) sedimenttinäyte putken läpi tarkasteltuna ja halkaistuna. Kuvat: Aarno Kotilainen/GTK.

Varsinaisen Itämeren asemalla (NCB) sedimentin pinta oli hapeton (kuva 5). Pinta oli väriltään ruskehtavan vihreä, ja mahdollisesti orgaanista ainesta sisältävät partikkelit olivat kasumina. Sedimentin pinnasta 5 cm:iin saakka sedimentti oli kerroksellista liejusavea ja sen jälkeen osin kerroksellista liejusavea, jossa harmaat ja mustat osuudet erottuivat. Sedimenttinäyte myös haisi selkeästi rikkivedylle.



Kuva 6. Suomenlahden aseman (BZ1) sedimentinäyte putken läpi tarkasteltuna ja halkaistuna. Kuvat: Aarno Kotilainen/GTK.

Suomenlahden aseman (BZ1) hapettuneen, vihertävän ruskean sedimentin pinnan paksuus oli noin 0,2 cm. Sedimentin pintakerros oli osin häiriintynyt tai kulunut. Sedimentin pinnasta noin 20 cm:iin asti sedimentti oli kerroksellista liejusavea, jossa vaalean oliivinharmaat ja mustat laminaat vuorottelivat. Sen jälkeen aina 50 cm:iin asti sedimentti oli osin kerroksellista, pääosin mustaa liejusavea, jossa oli pohjaeläinten aiheuttamia sekoittuneita alueita (kuva 6). Sedimentinäytteessä oli havaittavissa selvää rikkivedyn hajua.

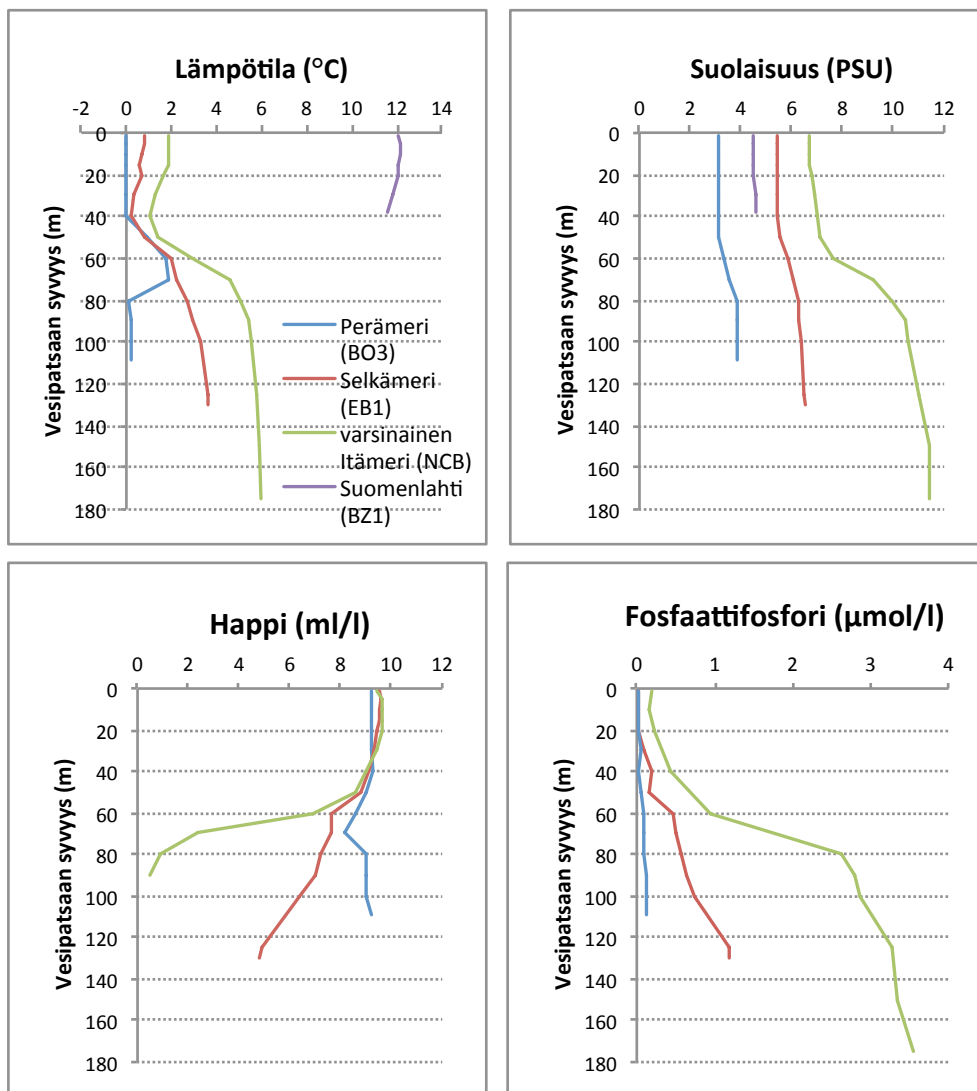
6.2 Vesipatsaasta analysoidut tulokset

R/V Arandan matkan aikana (huhtikuussa 2006) oli jääpeitettä Suomen rannikkoalueilla, Suomenlahden itäosissa, Viron länsirannikolla ja Perämerellä. Perämerellä oli 20–40 cm:n paksuista ajojäättä, jota luonnehti ahtautunut, päällekkäin ajautunut jää. Selkämeri ja Varsinainen Itämeri olivat avovesialuetta. Samoin Geomarin matkan aikana, lokakuussa 2006 Suomenlahden asemalla ei ollut jäätä.

Suomenlahdella (BZ1) pintaveden lämpötila oli 12,0 °C, Varsinaisella Itämerellä (NCB) 1,9 °C, Selkämerellä (EB1) 0,8 °C ja Perämerellä (BO3) – 0,05 °C (kuva 7). Veden lämpötila oli alhaisin noin 40 metrin syvyydessä Suomenlahdella (11,5 °C), varsinaisella Itämerellä (1,1 °C) ja Selkämerellä (0,2 °C). Perämeren veden lämpötila oli tällä syvyydellä – 0,04 °C.

Veden lämpötila nousi 40 metrin jälkeen syvemmälle mentäessä ja oli pohjan yläpuolisessa vedessä 6,0 °C varsinaisella Itämerellä ja 3,6 °C Selkämerellä. Perämerellä veden

lämpötila nousi 70 metrin syvyyteen asti (1,9 °C), jonka jälkeen lämpötila laski ja pysyi pohjaan saakka 0,2 °C tuntumassa.



Kuva 7. Mittauspaikkojen vedenlaatu eri syvyyksiltä.

Suomenlahdella (BZ1) suolapitoisuus oli noin 4,5 PSU läpi koko mitatun vesipatsaan. Varsinaisella Itämerellä (NCB) suolapitoisuus vaihteli pintaveden 6,7 PSU ja pohjan yläpuolisen veden 11,5 PSU välillä. Selkämeren (EB1) ja Perämeren (BO3) pintaveden ja pohjan yläpuolisen veden suolapitoisuuden vaihtelu oli vähäisempää. Selkämerellä suolapitoisuus vaihteli 5,4 ja 6,5 PSU välillä ja Perämerellä 3,1 ja 3,9 PSU välillä (kuva 7).

Pintaveden happipitoisuus oli kaikilla asemilla > 9,2 ml/l (kuva 7). Pohjan yläpuolisessa vedessä happipitoisuus oli Selkämerellä (EB1) 4,8 ml/l ja Perämerellä (BO3) 9,2 ml/l. Varsinaisella Itämerellä (NCB) veden happipitoisuus oli 90 m:n syvyydessä 0,5 ml/l (kuva

7), ja yli 100 m syvemmältä vedestä analysoitiin rikkivetyä. Rikkivedyn pitoisuus oli 17 $\mu\text{mol/l}$ pohjan yläpuolisessa vedessä (mittausvyvyys 175 m). Suomenlahdella (BZ1) happipitoisuus oli pohjanläheisessä vedessä noin 8,2 ml/l.

Fosfaattifosforipitoisuus oli korkein koko vesipatsaassa varsinaisella Itämerellä (NCB), pintavedessä 0,2 $\mu\text{mol/l}$ ja pohjan yläpuolisessa vedessä 3,6 $\mu\text{mol/l}$. Selkämerellä (EB1) ja Perämerellä (BO3) pintaveden fosfaattifosforipitoisuudet olivat alhaiset, 0,02 ja 0,01 $\mu\text{mol/l}$ luokkaa. Pohjan yläpuolisen veden fosfaattifosforipitoisuus oli Selkämerellä 1,2 $\mu\text{mol/l}$ ja Perämerellä alhaisin, 0,1 $\mu\text{mol/l}$ (kuva 7).

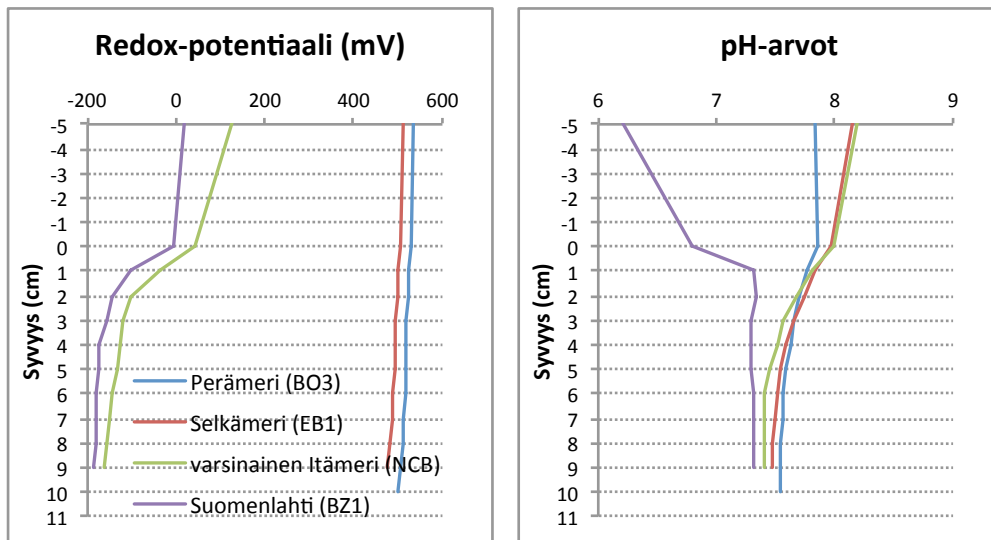
6.3 Sedimenteistä analysoidut tulokset

Kaikki sedimenteistä analysoidut tulokset on esitetty kuiva-ainepitoisuutta kohti (DW = dry weight). Raudan uuttotulosten pitoisuudet on esitetty kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvona (paitsi Suomenlahdelta, jossa rinnakkaisnäytettä ei tehty). Liitteessä 3 on esitetty raudan uuttotulosten keskiarvot ja suhteelliset poikkeamat.

6.3.1 Redox-potentiaali ja pH-arvo

Perämerellä (BO3) redox-potentiaali vaihteli pohjanläheisen veden (5 cm pohjan yläpuolelta) +535 mV ja sedimentistä 10 cm:n syvyydestä mitatun +502 mV välillä. Selkämerellä (EB1) redox-potentiaali vaihteli vastaavasti +513 ja +474 mV välillä. Varsinaisella Itämerellä (NCB) redox-potentiaali vaihteli pohjanläheisen veden +125 mV ja sedimentistä mitatun syvimmän kohdan (9 cm) -165 mV välillä. Asemista alhaisin redox-potentiaali mitattiin Suomenlahdella (BZ1), jossa vaihtelu oli +20 ja -185 mV välillä (kuva 8).

Perämeren (BO3), Selkämeren (EB1) ja varsinaisen Itämeren (NCB) pH-arvot vaihtelivat pohjanläheisessä vedessä 7,8 ja 8,2 välillä. Suomenlahdella (BZ1) pH-arvo oli pohjanläheisessä vedessä muita asemia happamampi, 6,2. Sedimentin syvemmissä osissa (9–10 cm syvyydessä) kaikkien asemien pH-arvot olivat 7,3 ja 7,5 välillä (kuva 8).

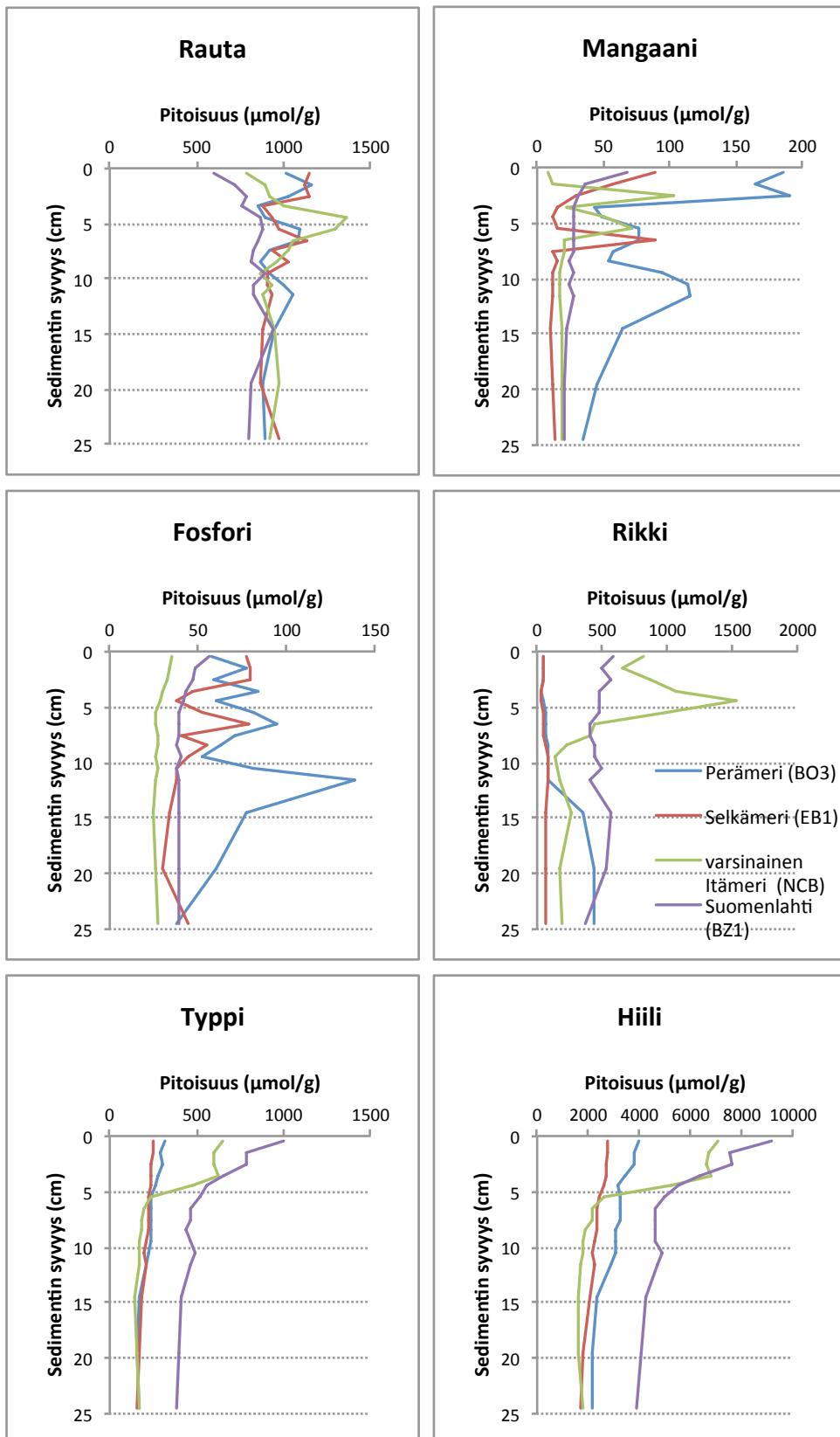


Kuva 8. Redox ja pH-tulokset. Kuvassa y-akselin 0-piste kuvaa veden ja sedimentin rajapintaa.

6.3.2 Raudan, mangaanin, fosforin, rikin, hiilen ja typen kokonaispitoisuudet

Kaikilla asemilla raudan kokonaispitoisuus vaihteli 601 ja 1360 $\mu\text{mol/g}$ välillä (kuva 9). Perämerellä (BO3) ja Selkämerellä (EB1) rautapitoisuuden vaihtelu oli samanlaista, noin 851–1149 $\mu\text{mol/g}$. Varsinaisella Itämerellä (NCB) alhaisin rautapitoisuus oli pintasedimentissä noin 781 $\mu\text{mol/g}$ ja korkein 1360 $\mu\text{mol/g}$ 5 cm:n syvyydessä. Suomenlahdella (BZ1) mitattiin asemista alhaisimmat rautapitoisuudet, vaihtelu 601 ja 939 $\mu\text{mol/g}$ välillä.

Kuvassa 9 mangaanin kokonaispitoisuus vaihteli kaikilla asemilla 9 ja 190 $\mu\text{mol/g}$ välillä. Tähän asemien suureen pitoisuuseroon vaikuttaa Perämeren (BO3) sedimentin pintakerroksesta (0–3 cm) mitatut yli määrittäysrajan menevät tulokset (165–190 $\mu\text{mol/g}$), jotka olivat kuitenkin luotettavia (Kinnunen 2013). Mangaanipitoisuus oli yleisesti korkein sedimentin pintakerroksissa (poikkeuksena varsinaisen Itämeren asema, NCB). Selkämeren (EB1) mangaanipitoisuus laski tasaisesti kohti syvempiä kerroksia, paitsi 6–7 cm:n syvyydessä oli selvä pitoisuuden piikki, noin 89 $\mu\text{mol/g}$. Varsinaisen Itämeren (NCB) mangaanipitoisuudet olivat alhaiset aivan pintakerroksissa (0–2 cm), mutta huomattavan korkea, noin 103 $\mu\text{mol/g}$, pitoisuus mitattiin heti 3 cm:n syvyydessä. Suomenlahden (BZ1) mangaanipitoisuus oli sedimentin pintakerroksessa 68 $\mu\text{mol/g}$ ja vaihteli hyvin vähän heti pintakerroksen alapuolella koko sedimenttiprofiilissa.



Kuva 9. Metallien ja ravinteiden kokonaispitoisuudet sedimenteissä.

Fosforin kokonaispitoisuus vaihteli noin 25 ja 138 $\mu\text{mol/g}$ välillä kaikilla asemilla (kuva 9). Perämerellä (BO3) fosforipitoisuudet olivat asemista korkeimmat, etenkin syvemmissä kerroksissa, jossa syvyydessä 11–12 cm mitattiin 138 $\mu\text{mol/g}$:n pitoisuus. Selkämerellä (EB1) korkein fosforipitoisuus mitattiin sedimentin pintakerroksista, ja se oli noin 79 $\mu\text{mol/g}$. Varsinaisella Itämerellä (NCB) ja Suomenlahdella (BZ1) mitatut fosforipitoisuudet pysyivät lähes samoina, noin 26 $\mu\text{mol/g}$ ja 39 $\mu\text{mol/g}$, pinnasta syvimpiin kerrokseen asti. Näillä asemilla sedimentin pintaosan fosforipitoisuus oli hieman muita kerroksia korkeampi.

Kaikilla asemilla rikin kokonaispitoisuus vaihteli 37 ja 1528 $\mu\text{mol/g}$ välillä (kuva 9). Perämeren (BO3) rikkipitoisuudet olivat 12 cm:n syvyyteen asti myös noin 60 $\mu\text{mol/g}$:n luokkaa, ja sen alapuolella pitoisuus nousi ollen syvemmissä kerroksissa 343–437 $\mu\text{mol/g}$. Rikin pitoisuudet Selkämerellä (EB1) olivat noin 37–84 $\mu\text{mol/g}$. Varsinaisen Itämeren (NCB) korkein rikkipitoisuus (1528 $\mu\text{mol/g}$) mitattiin 5 cm:n syvyydestä. Rikin pitoisuudet vaihtelivat Suomenlahdella (BZ1) 374 ja 593 $\mu\text{mol/g}$ välillä.

Typen kokonaispitoisuus vaihteli 143 ja 1000 $\mu\text{mol/g}$ välillä kaikilla asemilla (kuva 9). Typen pienimmät pitoisuudet mitattiin Selkämereltä (EB1). Sedimentin pintakerroksen pitoisuus oli 250 $\mu\text{mol/g}$, ja syvimmän (25 cm) kerroksen pitoisuus oli 157 $\mu\text{mol/g}$. Typpipitoisuus vaihteli vain vähän koko tutkitussa sedimenttipatsaassa. Perämerellä (BO3) sedimentin pintakerroksen typpipitoisuus oli hieman Selkämeren pitoisuutta korkeampi, 321 $\mu\text{mol/g}$. Syvimmän analysoidun kerroksen pitoisuus oli kuitenkin lähes sama kuin Selkämerellä, 164 $\mu\text{mol/g}$. Varsinaisella Itämerellä (NCB) sedimentin pinnan typpipitoisuus oli 650 $\mu\text{mol/g}$. Vielä 4 cm:n syvyydessä pitoisuus oli 628 $\mu\text{mol/g}$, mutta sen alapuolella pitoisuus laski selvästi. Suurimmat sedimentin typpipitoisuudet mitattiin Suomenlahdella (BZ1). Sedimentin pinnan typpipitoisuus oli 1000 $\mu\text{mol/g}$, ja sen alapuolella typpipitoisuus pieneni vähitellen sedimentissä syvemmälle mentäessä ja oli 25 cm:n syvyydessä 378 $\mu\text{mol/g}$.

Kuvassa 9 hiilen kokonaispitoisuus vaihteli kaikilla asemilla 1582 ja 9159 $\mu\text{mol/g}$ välillä. Perämeren (BO3) sedimentin pinnan hiilen pitoisuus, 3996 $\mu\text{mol/g}$, oli lähes puolet vähemmän kuin Varsinaisen Itämeren (NCB) pinnan pitoisuus. Perämeren sedimentissä syvemmälle mentäessä hiilipitoisuus pieneni tasaisesti ja oli 25 cm:n syvyydessä 2165 $\mu\text{mol/g}$. Pienimmät hiilipitoisuudet mitattiin Selkämeren (EB1) sedimentistä. Myös sedimentin pintakerroksen ja syvimältä (25 cm) mitatun hiilipitoisuuden ero oli tällä

asemalla pienin. Selkämeren sedimentin pinnan hiilipitoisuudeksi mitattiin 2748 $\mu\text{mol/g}$, ja syvimmän näytteen mittaaminen antoi tulokseksi 1665 $\mu\text{mol/g}$. Hiilipitoisuuden väheneminen oli tasaista läpi sedimenttipatsaan.

Varsinaisella Itämerellä (NCB) sedimentin pinnan hiilipitoisuus oli 7077 $\mu\text{mol/g}$ ja vielä 5 cm:n syvyydessä 5245 $\mu\text{mol/g}$ (kuva 9). Tämän alapuolella hiilipitoisuus pieneni selvästi 6 cm:n syvyydessä (2581 $\mu\text{mol/g}$), ja pieneneminen jatkui sedimentissä syvemmälle mentäessä (25 cm:ssä pitoisuus 1748 $\mu\text{mol/g}$). Suurimmat sedimentin hiilipitoisuudet mitattiin Suomenlahdella (BZ1), missä pinnan hiilipitoisuus oli 9159 $\mu\text{mol/g}$. Hiilipitoisuus pieneni tasaisesti syvemmälle mentäessä ja oli 25 cm:n kohdalla alle puolet (3913 $\mu\text{mol/g}$) pinnan pitoisuuksista.

6.3.3 Raudan uuttotulokset

Raudan uuttotulokset esitellään uuttomenetelmän mukaisessa järjestyksessä (ks. taulukko 2 ja liite 2).

6.3.3.1 Karbonaattirauta tai hapossa haihtuvat sulfidit (AVS)

Uuton ensimmäisessä vaiheessa uutettiin karbonaattirautaa tai hapossa haihtuvia sulfideja (AVS) natriumasetaattiliuoksella. Karbonaattiraudan tai AVS-jakeessa uutuvan raudan pitoisuudet vaihtelivat kaikilla asemilla 22 ja 271 $\mu\text{mol/g}$ välillä (kuvat 10 ja 11). Perämeren (BO3) sedimentissä karbonaattirautaa tai AVS:ää edustava ensimmäinen jae vaihteli paljon, noin 55 ja 271 $\mu\text{mol/g}$ välillä ja kasvoi syvyyden myötä. Sedimentin pintakerroksissa karbonaattirautaa tai AVS:ää oli noin 72 $\mu\text{mol/g}$ ja syvemmällä 170–261 $\mu\text{mol/g}$.

Selkämerellä (EB1) sedimentin karbonaattirauta- tai AVS-rautapitoisuuksien vaihtelu syvyyksien välillä oli vähäistä (noin 51–108 $\mu\text{mol/g}$). Maksimipitoisuus, noin 108 $\mu\text{mol/g}$, oli 10 cm:n syvyydessä. Varsinaisella Itämerellä (NCB) sedimentin karbonaattirauta- tai AVS-rautapitoisuus (pinnassa 108 $\mu\text{mol/g}$) kasvoi hieman syvemmälle mentäessä saavuttaen maksimipitoisuuden 5 cm:n syvyydessä (166 $\mu\text{mol/g}$), minkä jälkeen pitoisuus vaihteli vain hieman 22 ja 110 $\mu\text{mol/g}$ välillä.

Suomenlahden (BZ1) karbonaattirauta- tai AVS-rautapitoisuus vaihteli noin 149 ja 229 $\mu\text{mol/g}$ välillä 0–12 cm:n syvyyksissä. Maksimipitoisuus oli 5 cm:n syvyydessä (229 $\mu\text{mol/g}$). Syvemmällä sedimentissä, 15, 20 ja 25 cm:n syvyydessä, pitoisuudet olivat pienempiä, noin 81–101 $\mu\text{mol/g}$. Perämerellä, Selkämerellä ja Suomenlahdella

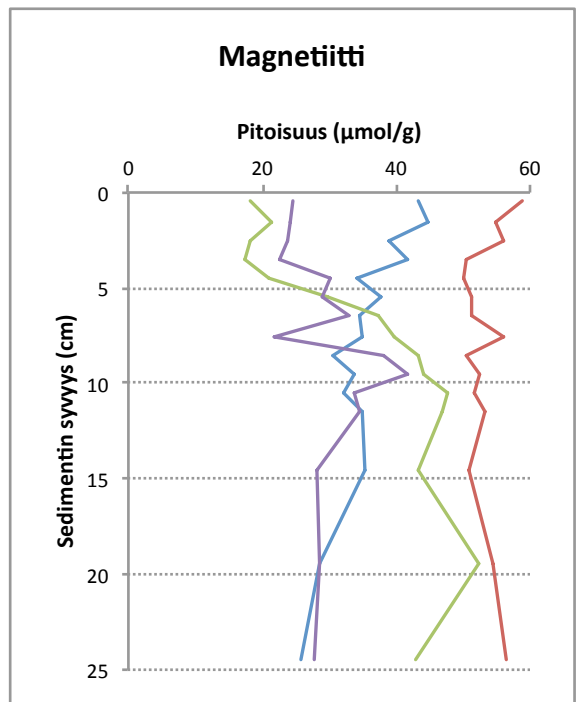
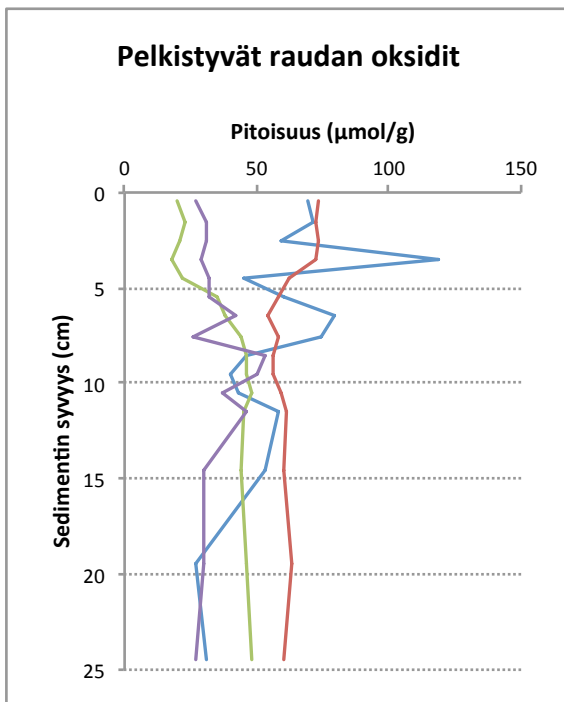
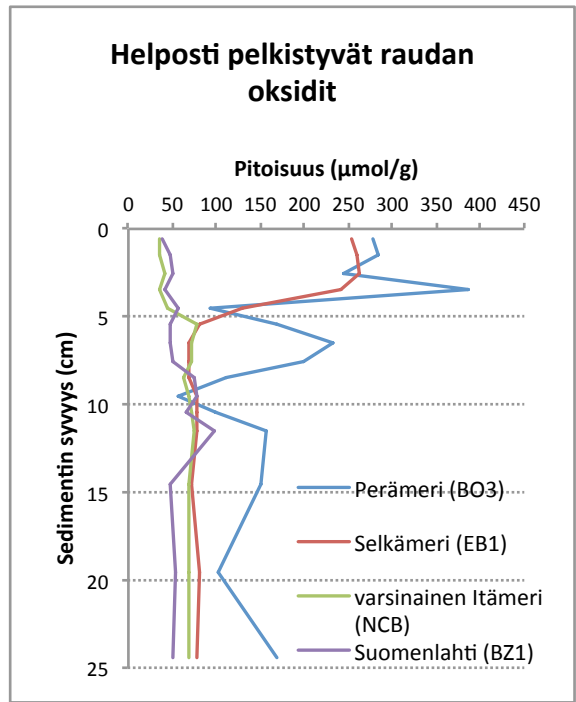
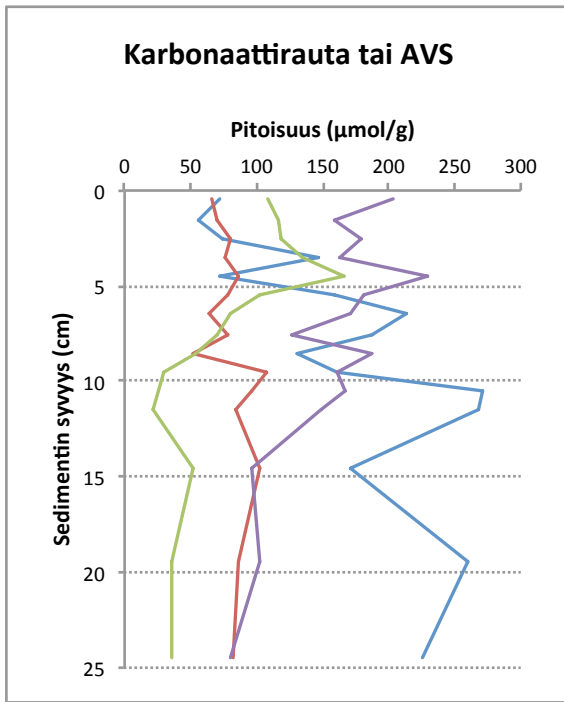
pintasedimenttien (0–4 cm) karbonaattiraudan tai AVS-jakeessa uuttuvan raudan pitoisuuksien ero oli Selkämeren ja Suomenlahden pintasedimenttien välillä erittäin merkitsevä (n=8, p<0,001) ja Perämeren ja Suomenlahden välillä merkitsevä (n=8, p<0,05).

6.3.3.2 Helposti pelkistyvät raudan oksidit

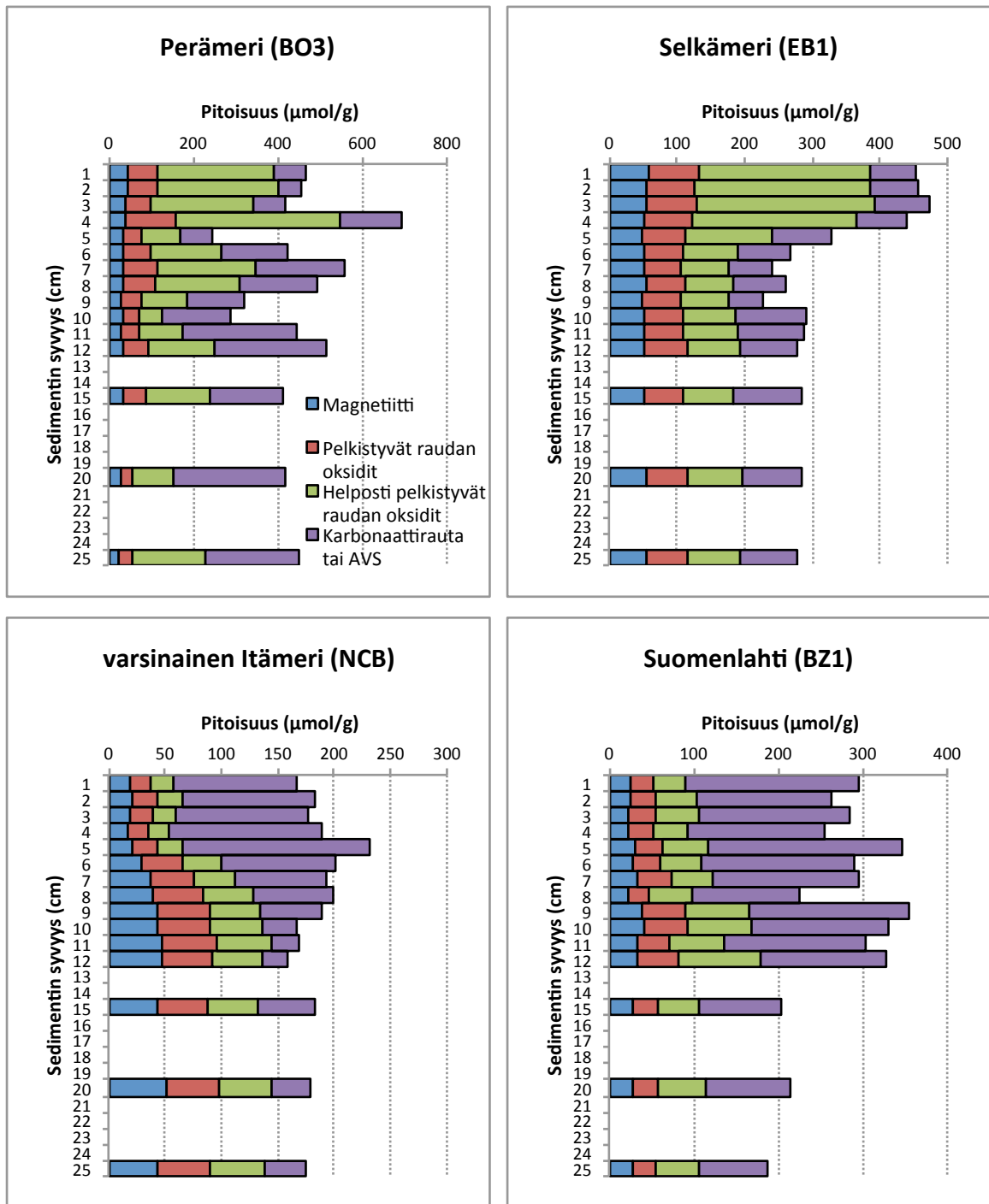
Uuton toisessa vaiheessa uutettiin raudan helposti pelkistyviä oksideja hydroksyyliamiinihydrokloridiliuoksella. Helposti pelkistyvien raudan oksidien pitoisuudet vaihtelivat kaikilla asemilla 35 ja 386 µmol/g välillä (kuvat 10 ja 11). Perämerellä (BO3) helposti pelkistyvien oksidien pitoisuudet olivat korkeat. Siellä sedimentin pintaosan (0–4 cm) pitoisuudet erottuivat korkeampina (246–386 µmol/g) muihin syvyyksiin nähden. Selkeä maksimipitoisuus oli 3–4 cm:n syvyydessä (386 µmol/g), ja syvemmällä sedimentissä pitoisuudet olivat 101–170 µmol/g.

Selkämerellä (EB1) erottuivat selkeästi sedimentin pintaosan (0–4 cm) korkeammat helposti pelkistyvien raudan oksidien pitoisuudet syvempien näytesyvyyksien pienemmistä pitoisuuksista. Sedimentin pintakerroksessa pitoisuus vaihteli vähän 242–263 µmol/g ja 5 cm:stä syvemmälle mentäessä pitoisuus väheni noin kolmasosaan pinnan pitoisuuksista (69–80 µmol/g). Varsinaisella Itämerellä (NCB) helposti pelkistyviä rautaoksideja uuttui kauttaaltaan vähän. Sedimentin pintakerroksessa (0–5 cm) oli pienimmät pitoisuudet, noin 40 µmol/g, ja syvemmissä kerroksissa pitoisuudet vaihtelivat 70 µmol/g:n molemmin puolin.

Suomenlahdella (BZ1) helposti pelkistyvien raudan oksidien pitoisuudet olivat myös alhaisia; maksimipitoisuus noin 98 µmol/g oli 12 cm:n syvyydessä. Muutoin pitoisuudet vaihtelivat 39 ja 75 µmol/g välillä. Suomenlahden helposti pelkistyvien oksidien vähäinen pitoisuus pintasedimenteissä (0–4 cm) verrattuna Pohjanlahden korkeampiin pitoisuuksiin oli Suomenlahden ja Perämeren välillä merkitsevä (n=8, p<0,05) ja Suomenlahden ja Selkämeren välillä erittäin merkitsevä (n=8, p<0,001).



Kuva 10. Rautauuttotulokset jakeiden mukaan.



Kuva 11. Rautauuttotulokset asemittain.

6.3.3.3 Pelkistyvät raudan oksidit

Kolmannessa uuttovaiheessa uutettiin vaikeammin pelkistyviä raudan oksideja natriumdioniittiliuoksella. Näiden rautayhdisteiden pitoisuusvaihtelut eri syvyyksillä olivat samansuuntaisia (etenkin Perämerellä, BO3), mutta pitoisuudet alempia kuin toisessa uuttovaiheessa uutettujen helposti pelkistyvien raudan oksidien pitoisuudet (kuvat

10 ja 11). Pelkistyvien raudan oksidien pitoisuudet vaihtelivat kaikilla asemilla 18 ja 119 $\mu\text{mol/g}$ välillä. Perämeren sedimentissä pelkistyvien raudan oksidien pitoisuudet vaihtelivat syvyyksittäin, sedimentin pinnan noin 70 $\mu\text{mol/g}$:sta syvempien kerrosten alle 30 $\mu\text{mol/g}$:n. Selvä maksimipitoisuus, kuten helposti pelkistyvien oksidien kohdalla, oli 3–4 cm:n syvytydessä, noin 119 $\mu\text{mol/g}$.

Selkämerellä (EB1) pelkistyviä oksideja uuttui eri syvyyksiltä varsin tasaisesti. Pinnan pitoisuudet olivat noin 70 $\mu\text{mol/g}$ ja syvemällä sedimentissä noin 60–63 $\mu\text{mol/g}$. Varsinaisella Itämerellä (NCB) pelkistyvät rautaoksidipitoisuudet jäivät alle 48 $\mu\text{mol/g}$:n kaikissa syvyyksissä. Sedimentin pintaosan pitoisuudet olivat 5 cm:iin saakka noin 20 $\mu\text{mol/g}$ kasvaen syvemälle mentäessä ja saavuttaen maksimin, noin 48 $\mu\text{mol/g}$ 11 ja 25 cm:n syvyyksissä.

Suomenlahden (BZ1) pelkistyvien oksidien maksimipitoisuus (noin 53 $\mu\text{mol/g}$) oli 9 cm:n syvytydessä. Näytesyvyyksien keskivaiheilla pitoisuudet olivat suurempia, ja pinnan ja syvimmän kohdan pitoisuudet olivat molemmat noin 27 $\mu\text{mol/g}$. Vastaavasti kuin helposti pelkistyvien raudan oksidien kohdalla, Suomenlahden pelkistyvien raudan oksidien pitoisuus pintasedimenteissä (0–4 cm) oli merkitsevästi ($n=8$, $p<0,05$) pienempi kuin Perämerellä ja erittäin merkitsevästi ($n=8$, $p<0,001$) pienempi kuin Selkämerellä.

6.3.3.4 Magnetiitti

Neljännessä uuttovaiheessa ammoniumoksaluattioksella erotettavaa magnetiittia oli vähän kaikilla syvyyksillä jokaisella asemalla; pitoisuudet jäivät alle 59 $\mu\text{mol/g}$ (kuvat 10 ja 11). Perämerellä (BO3) magnetiitin määrä laski syvemälle sedimentissä mentäessä; pinnan pitoisuus oli 43 $\mu\text{mol/g}$ ja syvimmän näytesyvytyden (25 cm) pitoisuus 26 $\mu\text{mol/g}$.

Korkein magnetiittipitoisuus mitattiin Selkämeren (EB1) pintasedimentistä, 59 $\mu\text{mol/g}$. Selkämeren magnetiitin määrä oli lähes samansuuruinen koko sedimenttipatsaassa (50–59 $\mu\text{mol/g}$). Varsinaisella Itämerellä (NCB) magnetiitin määrä kasvoi selvästi syvemälle sedimentissä mentäessä. Sedimentin pinnassa pitoisuus oli noin 18 $\mu\text{mol/g}$ ja syvemällä sedimentissä yli 40 $\mu\text{mol/g}$.

Suomenlahdella (BZ1) korkein magnetiittipitoisuus oli 10 cm:n syvytydessä, noin 42 $\mu\text{mol/g}$. Sedimentin pintaosissa ja syvemmissä näytesyvytyksissä pitoisuudet olivat lähes samat, pinnassa noin 25 mg/g ja syvemällä noin 28 $\mu\text{mol/g}$.

Vaikka magnetiitin pitoisuus vaihteli vain vähän asemien välillä, niin Perämeren ja Selkämeren pintasedimenttien (0–4 cm) välillä ero oli merkitsevä ($n=8$, $p<0,05$). Perämeren ja Suomenlahden sekä Selkämeren ja Suomenlahden välillä pitoisuusero oli erittäin merkitsevä ($n=8$, $p<0,001$).

7 Tulosten tarkastelu

Asemien väliset maantieteelliset erot ja Suomenlahden aseman muista asemista poikennut näytteenottoaika vaikuttivat erityisesti läheltä pohjaa mitattuihin happituloksiin. Itämeren pohjoisimmassa osassa sijaitseva Perämeri oli näytteenottohetkellä huhtikuussa vielä jäässä. Siellä meriveden lämpötila oli hieman pakkasen puolella (noin $-0,05$ °C) vesipatsaan pintaosasta aina 40 metrin syvyyteen asti. Perämerä eteläisemmällä ja jo jäistä vapautuneella Selkämerellä pintaveden lämpötila oli hieman Perämerä korkeampi. Näillä alueilla vesimassan vertikaalinen lämpötilaprofiili oli myös ajankohtaan nähden tyypillinen. Vesipatsas oli kerrostunut, ja termokliini eli lämpötilan harppauskerros oli noin 40–60 metrin syvyydessä. Eteläisimmällä asemalla, varsinaisella Itämerellä veden lämpötila oli asemista korkein, mutta myös vuodenaikaan nähden kyseiselle alueelle tyypillinen. Siellä vesipatsas oli kerrostunut voimakkaimmin lämpötilan ja etenkin suolaisuuden suhteen. Suomenlahdella veden lämpötila poikkesi muista asemista syksyisen näytteenottoajankohdan takia. Siellä vesipatsas oli sekoittunut ja lämpötila oli jokseenkin sama pinnasta pohjaan, kuitenkin niin että lämpimintä oli pinnassa. Samoin vesipatsaan sekoittumisen johdosta myös veden selvä suolaisuuskerrostuneisuus puuttui Suomenlahdelta (Cruise report 2006).

Varsinaisella Itämerellä pintaveden fosfaattipitoisuus oli alhainen kevätkukinnan seurauksena. Sen sijaan fosfaattipitoisuus syvemmällä vesipatsaassa oli täällä asemista korkein johtuen vesipatsaan kerrostuneisuudesta ja sen estämästä veden vertikaalisesta sekoittumisesta ja alhaisista happipitoisuuksista syvemmällä vedessä. Vastaavasti Perämerellä, jossa veden happipitoisuus oli korkein, fosfaattipitoisuus syvemmällä vesipatsaassa oli alhaisin (Cruise report 2006). Asemien happiolosuhteita tarkastellaan yksityiskohtaisemmin seuraavassa luvussa.

7.1 Tutkittujen asemien sedimentin ja veden happitilanne lähellä pohjaa

Perämerellä (BO3) pohjan yläpuolisen veden happipitoisuus oli korkein, mutta myös Selkämeren (EB1) ja Suomenlahden (BZ1) läheltä pohjaa mitatut happipitoisuudet olivat selvästi yli 2 ml/l, jonka ajatellaan kuvaavan hapellisia olosuhteita (Conley et al. 2002). Perämerellä ja Selkämerellä hyvä happitilanne johtunee siitä, että siellä halokliini on heikko, jolloin vesi pääsee termokliinin rikkoutuessa sekoittumaan vertikaalisesti keväisin ja syksyisin, jolloin hapekasta pintavettä kulkeutuu pohjaan asti (Grasshoff & Voipio 1981). Pohjanlahdella ei ole koskaan havaittu hapettomia pohjia (Merentutkimuslaitoksen

seuranta-aineisto s.a.; Niemistö et al. 1978; Alenius & Hietala 2008). Kuitenkin Raateoja (2013) on todennut, että viimeisen kahden vuosikymmenen aikana Selkämeren syvän veden happipitoisuus on hieman heikentynyt. Suomenlahden hyvän happitilanteen taustalla saattaa puolestaan olla se, että sieltä näytteet otettiin syksyllä, jolloin vesimassa oli sekoittunut ja pohjalle oli tullut hapekasta vettä. Varsinainen Itämeri (NCB) poikkesi happiolosuhteiltaan muista asemista, sillä siellä vesipatsaan voimakas suolaisuuskerrostuneisuus eli halokliini, noin 60–80 m:n syvyydessä, estää hapekkaan pintaveden kulkeutumisen pohjaan asti. Tämä on tyypillistä kyseiselle merialueelle (Kullenberg 1981). Varsinaiselta Itämereltä saatujen tulosten mukaan happi oli kulunut loppuun jo hyvissä ajoin ennen pohjaa, noin 100 m:n syvyydessä, kun pohjan syvyys oli 176 m (Cruise report 2006). Hapen sijasta 100 m:n syvyydestä alkaen aina alimpaan mittausvyönteeseen asti vedestä mitattiin rikkivetyä. Tämä viittaa siihen, että sedimentissä ja pohjan yläpuolisessa vedessä vallitsi voimakkaasti pelkistyneet olosuhteet, sillä mikrobiologinen hajotus oli kuluttanut hapen loppuun, minkä seurauksena sulfaatti-ionit pelkistyivät rikkivedyksi (Berner 1970).

Perämerellä (BO3) ja Selkämerellä (EB1) vesipatsaan kerrostuneisuuden puuttumisen johdosta vesipatsas oli sekoittunut ja hapettuneisuutta kuvaava redox-potentiaali oli korkea (yli +470 mV) sekä pohjan yläpuolisessa vedessä että läpi koko mitatun sedimenttipatsaan (Perämerellä 10 cm ja Selkämerellä 9 cm). Redox-potentiaalin noin 200–240 mV:ssa ajatellaan kuvastavan rajaa, jossa ferrirauta pelkistyy ferroraudaksi (Mortimer 1942; Boström et al. 1982). Perämeren ja Selkämeren sedimenttien korkeaa redox-potentiaalia selittänee pohjan yläpuolisen veden hyvien happiolosuhteiden lisäksi sedimenttinäytteessä olleet elävät pohjaeläimet, jotka sekoittivat sedimenttiä aina 15 cm:iin asti (Selkämerellä) tuoden hapellista pohjan läheistä vettä myös syvempiin sedimenttikerrokseen. Selkämeren sedimenttinäytteessä havaittu merivalkokatka ja muut näytteessä esiintyneet pohjaeläimet indikoivat myös hapellisia olosuhteita (Valkokatkat 2010). Suomenlahdella (BZ1) sen sijaan, huolimatta hyvästä happipitoisuudesta pohjanläheisessä vedessä, redox-potentiaali oli siinä alhainen (noin +20 mV) ja laski edelleen nopeasti sedimentin pinnan alapuolella. Tämä viittaa siihen, että sedimentin orgaanisen aineksen hajotus on kuluttanut happea sedimentti-vesirajapinnasta, mikä näkyy redox-potentiaalin laskuna. Lisäksi Kaasalainen et al. (in prep.) havaitsivat korkeita pitoisuuksia vapaata rikkivetyä (> 1 mmol/l) heti sedimentti-vesirajapinnan alapuolella. Hapettomalla varsinaisella Itämerellä (NCB) redox-potentiaali oli myös alhainen pohjanläheisessä vedessä ja sedimentin syvemmissä

kerroksissa. Esimerkiksi Mortimerin (1971) mukaan sedimentin korkea orgaanisen aineksen määrä on yhteydessä siihen, että redox-potentiaali laskee voimakkaimmin 1–2 cm:n syvyydessä. Lähes kaikilla asemilla redox-potentiaali laskikin voimakkaimmin heti sedimentin pinnan alla, mutta Suomenlahdella ja varsinaisella Itämerellä lasku oli voimakkainta. Näillä asemilla alhaiseen redox-potentiaaliin vaikuttaa se, että asemilla mitattiin myös korkeimmat kokonaishiilipitoisuudet, eli mikrobiologisesti hajotettavaa orgaanista ainesta oli paljon. Suomenlahdella happitilanne oli varsinaisen Itämeren tilannetta parempi, mutta redox-potentiaali oli alhaisempi. Varsinaisella Itämerellä vapaata rikkivetyä oli Suomenlahtea vähemmän heti sedimentti-vesirajapinnan alapuolella, noin 200 $\mu\text{mol/l}$ (Kaasalainen et al. in prep.). Varsinaisen Itämeren korkeampaa redox-potentiaalia saattaa selittää myös mittaukseen liittyvä epätarkkuus ja näytteessä ollut rikkivety sekä näytteen mahdollinen hapettuminen ennen mittausta.

Perämeren (BO3) ja Selkämeren (EB1) hyvä pohjan yläpuolisen veden happitilanne näkyi myös sedimenttinäytteissä, joiden pinnalla oli paksu ruskea kerros (> 3 cm). Mortimerin (1971) mukaan ruskea pinta kuvastaa hapellista sedimenttiä, vaikkakin väri on vain suuntaa antava. Sedimentin ruskea väri viittaa siihen, että siinä voi esiintyä raudan yhdisteitä goethiittiä, akaganeiittiä ja ferrihydriittiä (Cornell & Schwertmann 2003). Suomenlahden (BZ1) pelkistyneemmän sedimenttinäytteen pinnassa sen sijaan erottui vain noin 0,2 cm paksu ruskea kerros. Tähän vaikuttaa se, että voimakas orgaanisen aineksen hajotus on kuluttanut sedimentistä happea, jolloin pelkistyneen kerroksen rajapinta on noussut sedimentissä ylöspäin. Varsinaisella Itämerellä (NCB) tumman harmaan hapettoman sedimentin pinnalla oli myös ohut ruskehtavan vihreä kerros. Rautahydroksidien sijasta tämä voi kuitenkin olla kuollutta orgaanista ainesta (ks. kuva 5 ja sedimentin kuvaus s. 28). Varsinaisen Itämeren pohjoisosan hapettomat olosuhteet pohjan läheisessä vedessä ovat alkaneet ja jatkuneet jo 1950-luvulta lähtien (Vallius & Kunzendorf 2001) ja kuvastuivat myös varsinaisen Itämeren sedimentin yleisesti tummana värinä ja pintaosan (0-5 cm) laminoituneina rakenteina. Laminoita voi syntyä hapettomilla alueilla, joilla ei ole pohjaeläimiä. Tällöin pohjaan vajoava materiaali saa kerrostua rauhassa ilman pohjaeläinten aiheuttamaa bioturbaatiota muodostaen laminoita. Jonssonin et al. (1990) mukaan varsinaisen Itämeren pohja-alueilla laminoituneiden sedimenttien peittämä pinta-ala on laajentunut vuodesta 1940 lähtien, ja laminoituneet sedimentit kattavat nyt noin kolmasosan alueen pohjasta. Suppeampina alueina laminoituneita sedimenttejä esiintyy myös Suomenlahdella (Morris et al. 1988) ja rannikoilla (Persson &

Jonsson 2000). Myös lämpötilakerrostuneisuuden aiheuttama ajoittainen hapettomuus pohjan läheisessä vedessä voi aiheuttaa laminoituneita kerroksia matalien rannikkoalueiden sedimenttiin (Virtasalo et al. 2005).

7.2 Sedimentin alkuaineiden kokonaispitoisuudet

7.2.1 Orgaaninen aines ja fosfori

Orgaanisen aineksen määrää kuvaavat kokonaishiili- ja typpipitoisuudet olivat kaikilla asemilla sedimentin pintaosissa korkeimmat ja pitoisuudet pienenevät sedimentissä syvemmälle mentäessä. Ero orgaanisen aineksen määrässä sedimentin pintaosan ja syvemmän kerroksen välillä johtuu muun muassa sedimentaationopeuden muutoksista ja orgaanisen aineksen hajotusprosessista. Sedimentin pinnassa orgaaninen aines on tuoreempaa ja syvemmällä vanhaa, joten syvällä hajotusprosessi on edennyt pidemmälle (Kemp 1971). Laskeva profiili voi johtua myös osittain rehevöitymisen aiheuttamasta orgaanisen aineksen sedimentaation kasvusta. Jonssonin ja Carmanin (1994) mukaan varsinaisella Itämerellä 1,7-kertaisesti kasvanut orgaanisen aineksen sedimentaatio vuosien 1920–1980 aikana ja pohjaeläinten puuttuminen kuvastavat selkeää rehevöitymistä. Alueellisia eroja orgaanisen aineksen pitoisuuksissa oli kuitenkin havaittavissa. Perämeren (BO3) ja Selkämeren (EB1) kokonaishiilipitoisuudet pintasedimentissä olivat huomattavasti alhaisemmat verrattuna varsinaisen Itämeren (NCB) ja Suomenlahden (BZ1) vastaaviin, ja Selkämerellä kokonaishiilipitoisuudet olivat Perämeren alhaisemmat. Tätä saattaa selittää orgaanisen aineksen erilainen kuormitus näillä merialueilla. Vuonna 2000 mitattu orgaanisen aineksen kuormitus (BOD_7 = biokemiallinen hapenkulutus mitattuna vedessä olevien mikro-organismien käyttämällä hapen määrällä 7 päivän aikana 20 °C lämpötilassa) oli hieman vähäisempi Perämereen (noin 156 000 t/v) kuin Selkämereen (noin 163 000 t/v) (HELCOM 2004). Petterssonin et al. (1997) mukaan vuosina 1991–1993 Suomesta ja Ruotsista laskevien jokien yhteensä tuoma vuosittainen orgaanisen hiilen kokonaiskuormitus oli kuitenkin korkeampi Perämereen (790 000 t/v) kuin Selkämereen (600 000 t/v). Suomesta Perämereen laskevissa joissa orgaanista kokonaishiiltä kulkeutuu kaksinkertainen määrä verrattuna Ruotsista laskeviin jokiin. Vastaavasti Selkämereen suurin orgaanisen kokonaishiilen kuorma tulee Ruotsista laskevista joista. Ero jokien tuoman orgaanisen kokonaishiilen määrän välillä johtuu eroista maaperän koostumuksessa; Suomen maapeitettä hallitsevat metsät ja suot, Ruotsissa metsät ja vuoristot, joista tulee vähän orgaanista ainesta (Pettersson et al. 1997).

Eroja Perämeren (BO3) ja Selkämeren (EB1) pintasedimentin kokonaishiilipitoisuudessa saattaa selittää myös osittain runsaampi pohjaeläinmäärä Selkämeren sedimentissä Perämereen verrattuna ja siten suurempi orgaanisen aineksen kulutus (Andersin et al. 1977). Lisäksi Selkämeren syvänteisiin kulkeutuu aaltojen ja merivirtojen aiheuttaman eroosion ja transportaation mukana sedimenttiainesta (Winterhalter 1972; Brydsten 1993).

Suomenlahden itäosassa sijaitseva asema (BZ1) on selkeimmin antropogeenisen, eli ihmisten toiminnasta aiheutuvan kuormituksen vaikutuksessa. Suomenlahdella vuonna 2000 mitattu orgaanisen aineksen (BOD₇) kuormitus, noin 240 000 t/v, oli Pohjanlahtea korkeampi (HELCOM 2004). Suomenlahden korkea kokonaishiilipitoisuus johtuneet Pietariin laskevan Nevan tuomasta suuresta ravinnekuormasta (HELCOM 2003) sekä Kymijoen tuomasta orgaanisen kokonaishiilen kuormituksesta (HELCOM 1998). Lisäksi aseman sijainti lähellä rantaa ja mataluus vaikuttivat sedimentin korkeaan orgaanisen aineksen pitoisuuteen ja laatuun. Rannan läheisyys vaikuttaa siten, että orgaanisessa aineksessa on enemmän alloktonista ainesta. Aseman mataluus vaikuttaa taas siihen, että orgaaninen aines ei ehdi hajota ennen laskeutumista pohjaan. Varsinaisella Itämerellä vuonna 2000 mitattu orgaanisen aineksen (BOD₇) kuormitus oli merialueista korkein, noin 420 000 t/v (HELCOM 2004). Tämän tutkimuksen yhteydessä saatujen tulosten perusteella myös orgaanisen aineksen pitoisuus varsinaisen Itämeren (NCB) sedimentissä oli korkea. Osa orgaanisesta aineksesta ehtii kuitenkin jo osittain hajota syvässä vesipatsaassa ennen laskeutumistaan pohjaan (Froelich et al. 1982), ja myös suurempi osa orgaanisesta aineksesta on paikalla muodostunutta, autoktonista eli helpommin hajoavaa.

Kaikilla asemilla sedimentin kokonaishiilen ja -typen pitoisuuksia kuvaavat vertikaaliset profiilit olivat samansuuntaiset, vaikkakin typen pitoisuudet olivat hiilipitoisuuksia alhaisemmat (ks. kuva 9). Orgaanisen aineksen muodostumiseen tarvitaan hiiltä, typpeä ja fosforia moolisuhteessa 106:16:1. Tämän ns. Redfieldin suhdeluvun mukaan kasviplanktonin perustuotanto kuluttaa ravinteita samassa suhteessa (Redfield et al. 1963). Kasviplanktonkukinnan jälkeen vesimassassa oleva orgaaninen aines laskeutuu ja hajoaa, minkä seurauksena sedimenttiin painuneen aineksen hiilen määrä suhteessa typpeen kasvaa, koska typpiyhdisteitä hajotetaan nopeammin kuin hiiliyhdisteitä (Burdige & Martens 1988; Wakeham 2002). Varsinaisella Itämerellä (NCB) kokonaishiilen pitoisuudessa oli selvä muutos noin 5 cm:n kohdalla, jossa sedimentin yläosa oli

laminoitunutta ja alaosa homogeenisempää. Vastaavanlaisen hiilipitoisuuden muutoksen havaitsivat myös Vallius ja Leivuori (2001) samalta alueelta otetuissa näytteissä.

Vuonna 2000 arvioitu fosforin kokonaiskuormitus Perämereen, noin 3451 t/v, ja Selkämereen, noin 2769 t/v, olivat huomattavasti pienempiä kuin varsinaiseen Itämereen, noin 16 046 t/v ja Suomenlahteenkin noin 6029 t/v (HELCOM 2005). Kuitenkin kokonaisfosforin määrä hapellisissa Perämeren (BO3) ja Selkämeren (EB1) sedimenteissä oli koko sedimenttiprofiilissa korkeampi kuin ajoittain hapettomalla Suomenlahdella (BZ1) ja hapettomalla varsinaisella Itämerellä (NCB). Perämeren ja Selkämeren korkeampia kokonaisfosforipitoisuuksia sedimentissä selittävät hapelliset olot ja fosforia sitovien rautaoksidien suuri määrä sedimentissä (ks. myöhemmin kpl 7.3.1.1) (Mortimer 1941; Winterhalter et al. 1981). Myös Niemistön et al. (1978) tutkimuksessa havaittiin, että Selkämeren hapelliset pintasedimentit olivat rikastuneet raudan ja fosforin suhteen. Pohjanlahden sedimenttejä koskevissa tutkimuksissa kokonaisfosforista suurimman osan onkin todettu olevan rautaoksideihin sitoutunutta epäorgaanista fosforia ja tietyillä syvyyksillä sen osuus kokonaisfosforista on yli puolet (Lukkari et al. 2012; Slomp et al. 2013; Lukkari in prep.). Varsinaisella Itämerellä orgaanisen aineksen ja fosforin kuormitus oli korkea, mutta sedimentissä fosforia sitovien rautaoksidien ja kokonaisfosforin määrä oli Perämeren ja Selkämeren asemiin verrattuna vähäinen. Varsinaisella Itämerellä kokonaisfosforista suuremman osan on todettu olevan orgaanista fosforia (Lukkari et al. 2012; Lukkari in prep.). Mortin et al. (2010) tekemässä tutkimuksessa varsinaisen Itämeren pohjoisilla ja eteläisillä sekä Kattegattin merialueilla, orgaaninen fosfori oli merkittävin fosforin hautautumismuoto sedimenteissä. Orgaanisen fosforin suurta osuutta näissä sedimentissä selittää osin se, että pelkistyneissä oloissa epäorgaanista fosforia on vapautunut veteen rautaoksidifaasista (Rydin et al. 2011; Lukkari in prep.). Tätä tukevat myös tässä tutkimuksessa vesipatsaasta analysoidut tulokset (ks. kuva 7), joissa varsinaisen Itämeren pohjan yläpuolisen veden fosfaattifosforipitoisuus oli paljon korkeampi kuin Pohjanlahdella. Suomenlahdella kokonaisfosforin määrä sedimentissä oli Pohjanlahtea vähäisempi mutta korkeampi kuin varsinaisella Itämerellä. Suomenlahdella korkea orgaanisen aineksen määrä ja alhainen rautaoksidien pitoisuus sedimentissä viittaavat siihen, että kokonaisfosfori koostui pääosin orgaanisesta fosforista rautaoksideihin sitoutuneen fosforin sijaan. Tätä tukee Lukkarin et al. (2009) tekemä tutkimus vastaavalta Suomenlahden asemalta, jossa orgaanisen fosforin osuus kokonaisfosforista oli noin 60 %.

7.2.2 Metallien kokonaispitoisuudet

Selkämerellä (EB1) ja Perämerellä (BO3) mitattiin korkeimmat kokonaisrautapitoisuudet sedimentin pintaosissa. Syvemmälle sedimenttiin mentäessä selkeää suuntausta pitoisuuden muutoksessa ei ollut, vaan pitoisuus vaihteli paljon. Tätä saattaa selittää muutokset sedimentaationopeudessa ja sedimentoituneen materiaalin laadussa. Pitoisuuden vaihteluun voi vaikuttaa myös etenkin Selkämerellä bioturbaation aiheuttama sedimentin sekoittuminen. Lukkari et al. (2008) havaitsivat myös sedimentaationopeuden muutoksista ja bioturbaation vaikutuksesta johtuneita raudan pitoisuuden vaihteluita Suomenlahden jokisuistoissa mitatuissa sedimenttiprofiileissa. Niemistö et al. (1978) julkaisivat samansuuruisia kokonaisrautatuloksia vastaavalta Selkämeren asemalta, sekä sedimentin pintaosasta (0–4 cm) että syvemmältä sedimentistä (10–25 cm).

Varsinaisella Itämerellä (NCB) raudan ja rikin kokonaispitoisuudet kasvoivat sedimentissä syvemmälle mentäessä. Bernerin (1970) mukaan tämä osoittaa rautasulfidien ja edelleen pyriitin muodostumista. Varsinaisella Itämerellä raudan korkein pitoisuus oli 4–5 cm:n syvyydessä ja Valliuksen ja Leivuoren (2001) samalta asemalta vuosina 1997–1998 tehdyssä tutkimuksessa raudan korkein pitoisuus mitattiin 5–6 cm:n syvyydessä. Suomenlahdella (BZ1) kokonaisrautapitoisuudet olivat tämän tutkimuksen asemista alhaisimmat. Mäkiäho (2007) selvitti raudan kuormitusta vuosina 1990–2005 Suomesta Itämereen, ja hänen tutkimuksensa mukaan raudan kuormitus oli pienintä Suomenlahteen.

Selkämerellä (EB1) mangaanin pitoisuus oli korkea sedimentin hapettuneimmissa pintaosissa, mutta myös syvemmällä sedimentissä (6–7 cm:n syvyydessä) oli selkeästi korkeampi piikki mangaanipitoisuudessa. Selkämeren pohjan yläpuolisen veden hyvä happipitoisuus ja korkea redox-potentiaali viittaavat siihen, että hapelliseen pintaosaan on todennäköisesti saostunut mangaanioksideja (Anschutz et al. 2005). Selkämerellä ja myös Perämerellä (BO3) syvemmällä sedimentissä mitattu mangaanin korkein pitoisuus kuvastanee vanhaa redox-rajapintaa. Sedimentaation seurauksena redox-rajapinta kulkeutuu syvemmälle sedimenttiin, jolloin mangaanin rikastumiskohta sedimentissä voi näkyä vanhan redox-rajapinnan kohdalla (Burdige 1993). Myös sedimentin hapettuneisuuden muutokset ja pohjaeläinten aiheuttama bioturbaatio vaikuttavat hapen kulkeutumiseen ja siten redox-rajapinnan vaihteluun sedimentissä (Aller 1988). Perämeren ja Selkämeren redox-tuloksissa ei ole kuitenkaan nähtävissä selkeää redox-potentiaalimutosta pohjaeläinten aiheuttamien käytävien ja siten muodostuneen mosaiikkimaisen

sedimenttirakenteen johdosta. Varsinaisella Itämerellä (NCB) mangaania oli vähiten sedimentin pintaosassa muihin asemiin verrattuna. Tämä johtuu ilmeisesti mangaanioksidien pelkistymisestä ja liukenemisestä pohjan hapettomissa olosuhteissa. Vastaavasti selkeitä rikastumiskohtia oli syvyyksillä 2–3 ja 5–6 cm. Mangaanin rikastumiskohdat sedimentissä olivat mahdollisesti mangaanikarbonaattia. Alvi ja Winterhalter (2001) havaitsivat vastaavanlaisia mangaanikarbonaatin rikastumiskohtia syvällä Gotlannin syvänteen hapettomassa sedimentissä. Sedimentaationopeus varsinaisella Itämerellä on alhainen muihin asemiin verrattuna ja mangaanin rikastumiskohdat edustavat vanhempaa muodostumisajankohtaa, kuin mitä Perämerellä ja Selkämerellä syntyneet rikastumiskohdat edustavat, sillä niissä sedimentaationopeus on suurempaa. Valliuksen ja Leivuoren (2001) samalta varsinaisen Itämeren asemalta tehdyssä tutkimuksessa (vuosina 1997–1998) mangaanin selkeä rikastumiskohta mitattiin 5–6 cm:n syvyydestä.

7.3 Rautauuttojen tarkastelu

7.3.1 Helposti pelkistyvät ja pelkistyvät raudan oksidit

Koko tutkituissa sedimenttiprofileissa helposti pelkistyvät rautaoksidit muodostivat Perämerellä (BO3) ja 7–49 % ja Selkämerellä (EB1) 7–31 % kokonaisraudasta ja vastaavasti pelkistyvät rautaoksidit 3–15 % ja 5–9 % kokonaisraudasta, mikä kuvastaa sedimentin rautayhdisteiden hapettuneisuutta. Perämerellä ja Selkämerellä hyvä pohjan yläpuolisen veden happipitoisuus, sedimentin paksu hapettunut ruskea pintakerros ja liuennut happi 2 ja 0,5 cm:n syvyyteen asti sedimentin pintakerroksessa (Kaasalainen et al. in prep.) näkyivät helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien korkeina pitoisuuksina sedimentin pintaosissa. Syvemmistä pelkistyneistä kerroksista diffundoitunut liukoinen ferrorauta hapettuu hapellisessa pintakerroksessa ja saostuu siihen uusina rautahydroksideina (Mortimer 1971). Ferroraudan hapettuminen voi tapahtua erittäin nopeasti (jopa minuuteissa) hapellisissa olosuhteissa (Davison & Seed 1983). Sedimentin pintakerroksen alapuolella, noin 4 cm:n syvyydessä, helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien pitoisuudet laskivat etenkin Selkämerellä. Pitoisuuden lasku johtuu hapekkaan pintakerroksen alapuolella olevista pelkistyneistä olosuhteista, joissa ferrirauta muuttuu liukoiseksi ferroraudaksi (Mortimer 1971). Helposti pelkistyvien rautaoksidien pitoisuuden lasku sedimentissä oli suhteessa suurempaa kuin pelkistyvien rautaoksidien. Tämä johtui todennäköisesti siitä, että helposti pelkistyvien rautaoksidien, eli ferrihydriitin

ja lepidokrokiitin, rauta on alttiimpaa pelkistymään (minuuteissa ja päivissä) kuin pelkistyvien rautaoksidien eli goethiitin, akaganeiitin ja hematitiin rauta, joiden pelkistyminen mitataan kymmenissä päivissä (Canfield 1989; Poulton et al. 2004; Poulton & Canfield 2005). Vaikka Perämerellä helposti pelkistyvät ja pelkistyvät raudan oksidit muodostivat sedimentin pintakerroksessa (0–3 cm) 32–37 % kokonaisraudasta, korkeimmat helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien yksittäiset pitoisuudet analysoitiin 3–4 cm:n syvyydestä, missä ne muodostivat yli puolet, 64 % kokonaisraudasta. Sedimentissä kyseinen syvyys erottui kellertävän ruskeana kerroksena. Tämä väri kuvastaakin Cornellin ja Schwertmannin (2003) mukaan rautaoksidien väriä.

Perämerellä myös syvemmissä kerroksissa, 6–7 ja 11–12 cm:n syvyydessä sedimenttikuvassa erottui ruskehtavia kerroksia. Kyseisillä syvyyksillä helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien pitoisuudet olivat myös korkeampia. Rautaoksideista syvemmällä merisedimentissä ovat raportoineet myös muun muassa Sundby et al. (1992) Kanadan rannikon (Gulf of St. Lawrence), Jensen ja Thamdrup (1993) Kattegatin ja Skagerrakin sekä Slomp et al. (1996) Pohjanmeren sedimenteistä. Kokonaismangaanin tavoin korkeat rautaoksidipitoisuudet sedimentin syvemmissä kerroksissa kuvastavat mahdollisesti vanhoja redox-rajapintoja, joihin rautaoksidit ovat rikastuneet (Burdige 1993). Selkämerellä ja Perämerellä pohjaeläinten aiheuttama bioturbaatio ja siten hapen kulkeutuminen pintasedimentin alapuolelle ovat ylläpitäneet hapellisia olosuhteita sedimentissä ja selittänevät osaltaan rautaoksidien rikastumisen sedimentin ylempiin kerroksiin. Hapen kulkeutumisen lisäksi pohjaeläimet kuljettavat ja sekoittavat myös sedimenttipartikkeleita (Aller 1988; Norkko et al. 2012), jolloin rautaoksideja siirtyy sedimentin pintakerroksista syvemmälle sedimenttiin.

Varsinaisella Itämerellä (NCB) rikkivedyn läsnäolo 100 m:n alapuolella vesipatsaassa ja sedimentin huokosvesissä (Kaasalainen et al. in prep.) kuvasti hapettomia ja voimakkaasti pelkistyneitä olosuhteita. Hapettomat olosuhteet heijastuivat sedimentin rautauuttotuloksissa helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien alhaisena määränä suhteessa kokonaisrautaan. Varsinaisella Itämerellä koko tutkitussa sedimenttiprofiilissa helposti pelkistyvät raudan oksidit muodostivat vain noin 4–9 % ja pelkistyvät noin 2–6 % kokonaisraudasta. Varsinaisella Itämerellä noin 5 cm:n alapuolella helposti pelkistyviä ja pelkistyviä rautaoksideja uuttui kuitenkin hieman enemmän kuin pinnasta. Tätä selittänee sedimenttimateriaalin laadun muutos, joka näkyy selkeänä rajapintana noin 5 cm:n

kohdalla. Yläpuolinen osuus on orgaanispitoisempaa ja laminoitunutta (hapetonta) ja alapuolinen osuus homogeenisempaa materiaalia, joka on hitaan sedimentaation takia vanhaa (Vallius & Kunzendorf 2001; Winterhalter 2001). On mahdollista, että rautaoksidien suurempaa kokonaismäärää selittää tässä kerroksessa pidemmälle kiteytyneet ja rakenteeltaan kestävämmät rautaoksidit (Jensen & Thamdrup 1993; Postma 1993). Varsinaisen Itämeren sedimentin pintaosan pelkistyneet olosuhteet aiheuttivat sen, että reaktiiviset eli helposti pelkistyvät ja pelkistyvät rautaoksidit olivat puolestaan muuttuneet liukoiseen muotoon ja reagoineet sedimentin sulfidin kanssa muodostaen rautasulfideja (FeS), jolloin rautaa ei enää liukene pohjan läheiseen veteen (Berner 1970).

Huolimatta hyvästä pohjanläheisen veden happipitoisuudesta Suomenlahdella (BZ1) helposti pelkistyvien rautaoksidien osuus oli koko sedimenttiprofilissa vain 5–13 % ja pelkistyvien vain 3–6 % kokonaisraudasta. Näitä Suomenlahden alhaisia rautaoksidipitoisuuksia selitti se, että sedimentin pintaosan ohuen hapellisen kerroksen alla sedimentti oli pelkistynyt. Tähän viittasivat muun muassa huokosvesien korkeat sulfidipitoisuudet (Kaasalainen et al. in prep.) ja alhainen redox-potentiaali heti sedimentin pintakerroksen alapuolella. Sulfidin läsnäolo huokosvedessä kertoo, että orgaanisen aineksen hajotus sedimentissä on jo kuluttanut hapen ja muita hapettimia, kuten rauta- ja mangaaniyhdisteitä sekä nitraattia (vrt. Froelich et al. 1979). Näytteenottohetkellä Suomenlahdella, joka sijaitsee suhteellisen matalalla, vesi oli sekoittunutta. Se on kuitenkin voinut olla lämpötilakerrostunut aiemmin kesällä, koska pohjanläheinen vesi on toisinaan hapeton matalillakin alueilla (Virtasalo et al. 2005; Kotilainen et al. 2007). Lisäksi, vaikka pohjanläheisessä vedessä olisi vähän happea, sen alapuolella sedimentissä voi vallita pelkistyneet olosuhteet, jos orgaanisen aineksen hajotus on voimakasta (Lukkari et al. 2009). Tällä asemalla sedimentin tummanharmaa ja musta väri kuvastaa Bernerin (1970) mukaan myös sedimentin pelkistyneisyyttä.

Itämerellä on tehty sedimentin rautauuttoja, mutta käytetyt menetelmät myös rautaoksidien erottamiseen ovat erilaisia, kuin mitä tässä työssä on käytetty. Esimerkiksi Mort et al. (2010) selvittivät amorfisten ja kiteytyneempien rautaoksidien esiintymistä hapellisen Kattegatin ja ajoittain hapellisten Juutinrauman ja Arkonan sedimenteistä. He havaitsivat, että hapellisella (kuten tässä tutkimuksessa Pohjanlahden asemilla BO3 ja EB1) ja ajoittain hapellisilla (hapellisena aikana) pohjilla sitraattiditioniittikarbonaatti- ja askorbaattiliuoksilla uutetut rautaoksidit rikastuivat sedimentin pintaosaan. Myös Slompin

et al. (2013) tutkimuksessa Selkämeren hapellisilla pohjilla todettiin rautaoksidien rikastuminen sedimentin pintakerrokseen. Lisäksi yhdellä heidän tutkimuspisteellään, joka sijaitsi hyvin lähellä tässä tutkimuksessa olevaa Selkämeren asemaa (EB1), sedimentin pintakerroksen sitraattiditioniittibikarbonaatti- ja askorbaattiliuoksilla uutettujen rautaoksidien pitoisuus oli samaa luokkaa ja sedimenttiprofiilit samansuuntaisia kuin tässä tutkimuksessa saaduissa helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien tuloksissa Selkämeren asemalta. Tässä tutkimuksessa ajoittain hapettomalla Suomenlahdella (BZ1) ei rautaoksidien kertymistä sedimentin pintaosaan havaittu, mutta Lukkari et al. (2009) havaitsivat samalla asemalla sedimentin pinnassa pelkistyviä rautaoksideja.

Tässä työssä käytettyä Poultonin ja Canfieldin (2005) menetelmää vastaavalla rautaoksidien erottelumenetelmällä on tehty muutamia tutkimuksia muualla kuin Itämerellä. Esimerkiksi Kraalin et al. (2012) tutkimuksessa pohjoisella Arabianmerellä sijainneella harjanteella (Murray Ridge) helposti pelkistyvät ja pelkistyvät rautaoksidit muodostivat merkittävimmän osuuden kokonaisraudasta hapellisilla mutta myös vähähappisilla tutkimuspisteillä. Lisäksi he havaitsivat rautaoksidien rikastumiskohdan syvemmällä sedimentissä, joka Kraalin et al. (2012) mukaan kuvastaa muutosvaihetta pohjanläheisen veden redox-olosuhteissa. Sen sijaan Zhun et al. (2012) tuloksissa Itä-Kiinan mereltä erityisesti helposti pelkistyvien oksidien osuus oli vähäinen muihin raudan esiintymismuotoihin nähden. Myös verrattaessa sedimentin pintaosan (0–4 cm) rautaoksidipitoisuuksia tässä työssä saatuihin tuloksiin Zhun et al. (2012) ilmoittamat pitoisuudet olivat alhaiset. Tämä viittaa siihen, että pohjanläheinen happipitoisuus oli alhainen, mutta Zhun et al. (2012) tutkimuksessa veden happipitoisuutta ei mainittu.

Itämeren sedimenteistä tehtyjen rautauuttojen vertaamista muissa sedimenttiympäristöissä tehtyihin tuloksiin hankaloittaa se, että tutkimusten näytemateriaali, näytteenotto ja -käsittely sekä käytetyt uuttomenetelmät ovat usein erilaiset. Esimerkiksi näyte voi olla lähtöisin erilaisesta ympäristöstä, kuten joki- ja jäätikkösedimenteistä. Usein myös näytteen käsittely tapahtuu hapellisessa ympäristössä ja näyte jäädytetään, sulatetaan ja edelleen kuivataan ennen käyttöä. Lisäksi tulokset riippuvat siitä, mitä reagensseja uuttomenetelmissä on käytetty eri jakeiden erotteluun. Ongelmana on myös se, että samasta tai eri menetelmästä on käytetty vain yhtä jaetta tai uuttoa ei ole tehty sekventiaalisesti.

7.3.1.1 Rautaoksidien merkitys fosforin sitojana

Rautaoksidien tehokas kyky sitoa fosforia hapellisissa oloissa (Mortimer 1941) heijastui Pohjanlahdella pohjan yläpuolisen veden alhaisina fosfaattipitoisuuksina ja Perämeren ja Selkämeren asemilta tehdyissä sedimentin fosforiuuton (Jensen & Thamdrup 1993; Lukkari et al. 2007) tuloksissa, joissa Pohjanlahden pintasedimentistä löytyi paljon rautaoksideihin sitoutunutta fosforia (Lukkari in prep.). Perämerellä tämän rautaoksideihin sitoutuneen fosforin pitoisuus sedimentin syvyysprofiilissa noudattelikin pääpiirteissään tässä tutkimuksessa analysoitujen helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien sedimenttiprofiilia. Rautaoksidien ja niihin sitoutuneen fosforin hautautuminen sedimenttiin voi johtua muun muassa raudan epätäydellisestä pelkistymisestä sedimentissä (Lovley & Phillips 1986; Postma 1993). Selkämerellä rautaoksideihin sitoutuneen fosforin korkeimmat pitoisuudet mitattiin runsaasti pelkistyviä rautaoksideja sisältäneistä sedimentin pintakerroksista (Lukkari et al. 2012; Lukkari in prep.). Vastaavasti Slompin et al. (2013) tekemässä tutkimuksessa Selkämeren hapellisella pohja-alueella sedimentin pintaosa oli rikastunut rautaoksideihin sitoutuneella fosforilla, jonka osuus kokonaisfosforista oli jopa 80 %.

Sen sijaan hapettomalla varsinaisella Itämerellä (NCB) vähän pelkistyviä rautaoksideja sisältäneessä sedimentissä myös rautaoksideihin sitoutuneen fosforin osuus oli sedimenttiprofiilissa kauttaaltaan vähäinen (vrt. Lukkari et al. 2012; Lukkari in prep.), mikä näkyi myös tässä tutkimuksessa sedimentin yläpuoliseen veteen vapautuneena liukoisena fosfaattina. Mort et al. (2010) havaitsivat varsinaisen Itämeren pohjoisilla ja eteläisillä sekä Kattegattin merialueilla paljon rautaoksideihin sitoutunutta fosforia sedimentin pintakerroksissa hapellisilla ja ajoittain hapettomilla alueilla. Sen sijaan hapettomalla ja sulfidisella pohjoisella Gotlannin altaan tutkimuspisteellä, joka vastasi lähinnä tässä tutkimuksessa varsinaisen Itämeren asemaa (NCB), rautaoksideihin sitoutuneen fosforin määrä oli vähäinen.

Tässä työssä saatujen helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksiditulosten perusteella voidaan todeta, että Perämeren (BO3) ja Selkämeren (EB1) runsaasti rautaoksideja sisältävät pintasedimentit voivat sitoa tehokkaasti fosforia. Pohjanlahden sedimenttien onkin todettu toimivan fosforin ”nieluna” eli poistajana ravinnekierrosta, jolloin sedimentistä vapautuvan fosforin pääsy takaisin vesipatsaaseen ja edelleen levien käytettäväksi estyy (Niemistö et al. 1978; Lukkari et al. 2012; Slomp et al. 2013; Lukkari

in prep.). Slompin et al. (2013) tekemät ainetasemallit reaktiiviselle fosforille viittaavat siihen, että Selkämeren sedimentit toimivat merkittävänä hautautumispaikkana sellaiselle fosforille, joka on alun perin lähtöisin rehevöityneeltä varsinaiselta Itämereltä. Sen sijaan varsinainen Itämeren (NCB) hapettomat sedimentit voivat toimia fosforin sisäisenä kuormittajana, sillä siellä fosforia sitovien helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien määrä oli vähäinen. Pitkään hapettomilla pohjilla kuitenkin rautaoksidien ja niihin sitoutuneen fosforin määrä on vähäinen, joten fosforia vapautuu veteen muista lähteistä, kuten orgaanisesta fosforista (Lukkari et al. 2012; Malmaeus & Karlsson 2012; Lukkari in prep.). Virtasalo et al. (2005) havaitsivat, että Saaristomeren hapettomilla pohjilla fosforin vapautuminen yläpuoliseen veteen lisääntyy hapellisiin ja ajoittain hapettomiin pohjiin verrattuna. Tämä on todettu myös HELCOM:n (2009) rehevöitymistä käsittelevässä julkaisussa, jossa todetaan, että Pohjanlahden sedimentit sitovat hyvin fosforia ja varsinainen Itämeri toimii merkittävänä kuormittajana.

Ajoittain hapettomalla Suomenlahdella (BZ1) fosforia sitovien helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien määrä oli tässä työssä saatujen tulosten perusteella vähäinen. Hapettoman jakson aikana fosfori voikin vapautua sedimentistä veteen, koska fosforia sitovia rautaoksideja on sedimentissä vähän. Tätä tukee ajoittain hapettomilta alueilta tehdyt tutkimukset, joissa todetaan, että hapettoman jakson aikana sedimentin pintakerroksissa hapellisina aikoina rautaoksideihin kertynyt fosfori vapautuu veteen ja voi toimia tällöin ajoittain merkittävänä fosforin sisäisenä kuormittajana (Emeis et al. 2000; Hille et al. 2005; Lukkari et al. 2009; Mort et al. 2010; Rydin et al. 2011; Puttonen et al. 2014).

7.3.2 Karbonaattirauta tai hapossa haihtuvat sulfidit (AVS)

Perämerellä (BO3) karbonaattiraudan tai AVS-jakeessa uuttuvan raudan pitoisuudet kasvoivat huomattavasti syvemmälle sedimenttiin mentäessä ja olivat korkeimmat kaikista tutkituista asemista. Sedimentin kokonaisrikkipitoisuus oli kuitenkin alhainen aina 11 cm:n syvyyteen asti. Perämeren sedimentin alhainen kokonaisrikkipitoisuus ja Kaasalaisen et al. (in prep.) samalta asemalta tekemät AVS- ja CRS-määritykset, joiden tulokset osoittivat alhaisia (lähellä määritysrajoja olevia) rikkipitoisuuksia viittaavat siihen, että sedimentin ylemmissä osissa mitattu rauta ei ole AVS:ää. Sen sijaan syvemmällä sedimentissä tässä tutkimuksessa mitatut karbonaattiraudan tai AVS-jakeessa uuttuvan raudan pitoisuudet ja kokonaisrikkipitoisuudet kasvoivat, sekä myös Kaasalaisen et al. (in prep.) AVS- ja CRS-

rikkipitoisuudet kasvoivat, joten syvemmissä sedimenteissä saattoi olla AVS:ää. Selkämerellä (EB1) karbonaattiraudan tai AVS:n pitoisuus oli alhainen ja kokonaisrikin pitoisuus vähäinen sedimentissä. Kaasalaisen et al. (in prep.) AVS- ja CRS-määrittelyssä rikin pitoisuus saman aseman sedimentissä oli myös alhainen, joten AVS:n sijaan sedimentissä saattoi olla vähäisiä määriä karbonaatteihin sitoutunutta rautaa, esimerkiksi sideriittiä (Uzcinowicz et al. 2003).

Karbonaattiraudan tai AVS-jakeessa uuttuvan raudan tulosten tulkintaa hankaloittaa se, että menetelmä ei erota, onko rauta AVS:stä vai karbonaateista. Itämeren olosuhteissa karbonaattien määrää ei pidetä merkittävänä alhaisen epäorgaanisen hiilen pitoisuuden takia (Conley et al. 1997). Uzcinowiczin et al. (2003) mukaan rautakarbonaattimineraaleista sideriittiä esiintyy useimmilla Itämeren sedimentaatioaltiltailla sedimentin pintakerroksessa (0–1 cm) ja syvemmillä sedimentissä (19–20 cm) lukuun ottamatta läntistä ja itäistä Gotlannin allasta sekä Landsortin syvännettä. Myös Blazhchishinin ja Emelyanovin (1977) mukaan Itämeren sedimenteissä esiintyy sideriittiä.

Varsinaisella Itämerellä (NCB) pitkään jatkuneet hapettomat olosuhteet ja siten pelkistyneet mustia laminoita sisältävät sedimentit sekä samansuuntaiset kokonaisraudan ja -rikin sekä karbonaattiraudan tai AVS:n profiilit viittaavat AVS:n eli rautasulfidimineraalien esiintymiseen sedimentissä. Tätä tukee Kaasalaisen et al. (in prep.) samalta varsinaisen Itämeren asemalta tehdyt AVS- ja CRS-määrittelykset, joiden tulokset osoittivat korkeita rikkipitoisuuksia sedimentissä. Mortin et al. (2010) vastaavanlaiselta hapettomalta ja sulfidiselta pohjoiselta Gotlannin altaalta tehdyissä sedimenttitutkimuksissa tulokset viittaavat sekä rautasulfidien että pyriitin esiintymiseen sedimentissä. Belmansin et al. (1993) mukaan pelkistyneitä yhdisteitä, kuten rautasulfideja, esiintyy juuri sedimenttialtaissa, joissa ovat vallinneet pitkään hapettomat olosuhteet, kuten varsinaisella Itämerellä, tai alueilla, joissa on runsaasti orgaanista ainesta, kuten tässä tutkimuksessa varsinaisella Itämerellä ja Suomenlahdella (BZ1). Hapettomissa olosuhteissa, joissa pohjan läheinen vesi sisältää rikkivetyä, kuten tässä tutkimuksessa varsinaisella Itämerellä (NCB), voi rautasulfidien muodostuminen alkaa jo vesipatsaassa (Boesen & Postma 1988). Alvi ja Winterhalter (2001) havaitsivat Gotlannin syvänteen sedimenteissä rautasulfideja ja myös Mn-karbonaatteja. Sen sijaan Valliuksen ja Kunzendorfin (2001) mukaan Ca-Mn-karbonaattien muodostuminen on epätodennäköistä

olosuhteiltaan vastaavalla merialueella kuin tässä tutkimuksessa varsinaisella Itämerellä (NCB).

Suomenlahdella (BZ1) helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien vähäisyys mutta korkea kokonaisriikin ja karbonaattiraudan tai AVS:n pitoisuus, vapaan rikkivedyn läsnäolo huokosvedessä (Kaasalainen et al. in prep.) sekä sedimentin tummanharmaat ja mustat laminaat viittaavat siihen, että rautaoksidit olivat muuttuneet liukoiseen muotoon ja reagoineet sedimentin sulfidin kanssa muodostaen rautasulfideja (Berner 1970). Samalta Suomenlahden asemalta tehdyt AVS- ja CRS-määritykset, joiden tulokset osoittivat Pohjanlahtea korkeampia rikkipitoisuuksia, tukevat AVS:n esiintymistä sedimentissä (Kaasalaisen et al. in prep.). Alueilla, joilla on ajoittaisia muutoksia sedimentin redox-olosuhteissa, kuten tässä tutkimuksessa Suomenlahdella (BZ1), voi sedimentissä esiintyä myös sekä rautaoksideja että rautasulfideja (Belmans et al. 1993).

7.3.3 Magnetiitti

Tässä työssä saadut Pohjanlahden (BO3 ja EB1) keskimääräiset magnetiittipitoisuudet olivat korkeampia kuin Poultonin ja Canfieldin (2005) vastaavassa raekoossa ($< 2 \mu\text{m}$) joki- ja jäätikkösedimenteistä analysoiduissa tuloksissa. Sen sijaan keskimääräinen varsinaisen Itämeren (NCB) magnetiittipitoisuus oli verrattavissa Tsijioren jäätiköltä (Ranskan Alpit) peräisin olevan sedimentin ($< 2 \mu\text{m}$) magnetiittipitoisuuteen (Poulton & Canfield 2005). Zhun et al. (2012) tutkimuksen mukaan Itä-Kiinan meren sedimenteissä keskimääräinen magneettipitoisuus (0,26 %) oli samaa luokkaa Selkämereltä (EB1) saatujen tuloksien kanssa. Poultonin ja Canfieldin (2005) tutkimuksen magnetiitti oli rikastunut raekooltaan ($< 2 \mu\text{m}$) hienoimpaan ainekseen. Tässä työssä kaikkien asemien sedimentti oli hienorakenteista, joten Perämeren muita asemia korkeammat magneettipitoisuudet läpi sedimenttipatsaan eivät selity sedimentin hienorakenteisuudella.

7.4 Tulosten luotettavuuden tarkastelu

Tavanomainen ongelma merisedimenttinäytteissä on niiden edustavuus suurelle alueelle. Tässä työssä jokaiselta merialueelta otettiin vain yksi sedimenttinäyte (kaksi rinnakkaista yhdistettiin), joten tulokset eivät edusta koko merialuetta vaan näytteenottohetkellä vallinneita olosuhteita kyseisellä näytteenotto paikalla. Rinnakkaisia näytteitä otetaan niin vähän, koska uuttomenetelmät ovat työläitä ja niihin liittyvät analyysit kalliita. Lisäksi vuodenaika, jolloin näyte on otettu, vaikuttaa tulokseen etenkin Suomenlahdella, jossa

hapelliset ja hapettomat olosuhteet vaihtelevat ajoittain. Tulokset kuitenkin tukevat osaltaan olemassa olevaa tietoa merialueiden pohjien tilasta.

Hapettomilta alueilta kerättyjen sedimenttinäytteiden suojaaminen hapettumiselta on tärkeää, jotta näytteessä pelkistyneenä olevat rautayhdisteet eivät pääse hapettumaan ja vääristämään tuloksia (Kersten & Förstner 1987; Lukkari et al. 2007). Kuitenkin useissa raudan esiintymismuotoja käsittelevissä tutkimuksissa, kuten Poultonin ja Canfieldin (2005) tutkimuksessa, käytetään kuivattua sedimenttiä. Sedimentin kuivaus ja pakastaminen altistavat raudan hapettumiselle. Tässä työssä sedimenttinäytteiden hapettuminen minimoitiin siten, että näytteenoton jälkeen sedimentin pintakerroksen päällä ollut vesikerros suojasi sedimentin pintakerrosta hapettumiselta ennen näyteputken viemistä typpi-atmosfääriin laivalla. Tämän jälkeen näytteitä käsiteltiin typpi-atmosfäärissä. Kuivaamattoman eli tuoreen näytteen säilyttäminen on haastavampaa kuin kuivatun, sillä säilytyksen aikana sedimentissä tapahtuu muutoksia. Raudan uutot aloitettiin mahdollisimman pian näytteenoton jälkeen hapellisista Pohjanlahden pintasedimenteistä. Rautauutot kestivät kuitenkin useita viikkoja, joten näytteitä jouduttiin myös säilyttämään.

Poultonin ja Canfieldin (2005) mukaan pelkistyvien rautaoksidien tulosten tarkasteluun voi aiheuttaa virhettä se, että niiden lisäksi seassa saattaa olla myös magnetiitista peräisin olevaa rautaa, sillä tässä uuttovaiheessa käytetty natriumditioniittiliuos uutaa rautaa myös magnetiitista (noin 5 %). Tuloksiin saattaa aiheuttaa vaihtelua myös se, että tuore sedimentti ei ole niin homogeenista kuin kuivattu sedimentti. Esimerkiksi näytteen sekoittamisesta huolimatta rinnakkaiseen näytteeseen on voinut jäädä paljon rautaa sisältävä kokkare (rautasaostuma).

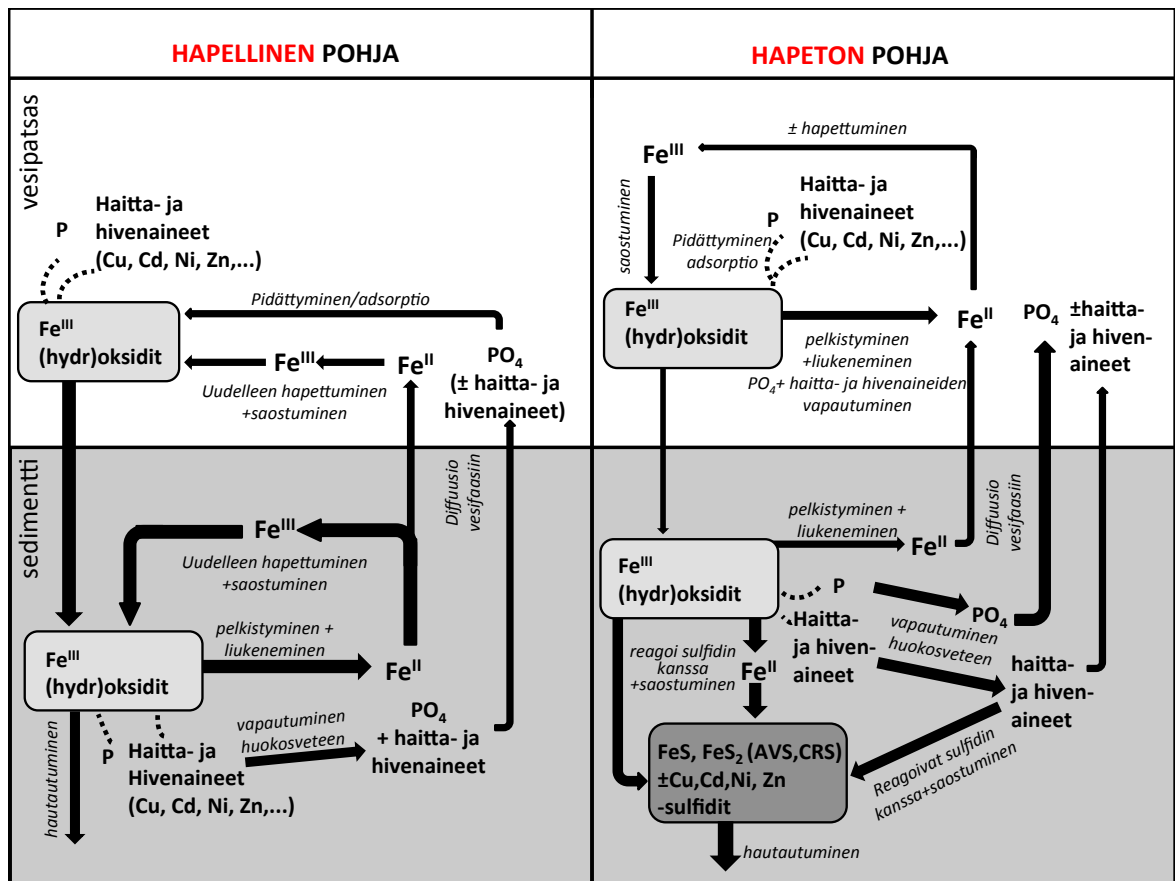
Rautauuttojen mittaustuloksista määritettyjen nollanäytteiden, toistettavuuksien ja referenssimateriaalin tuloksista laskettujen saantoprosenttien avulla testattiin rautauuttotulosten luotettavuutta. Nollanäytteiden rautapitoisuuksien perusteella, jotka olivat < 5 % jokaisen uuttovaiheen pienimmästä näytteestä, näytteiden käsittely oli huolellista, eivätkä näytteet olleet kontaminoituneet. Rautauuttotulosten toistettavuus vaihteli 9 ja 16 %:n välillä eri esiintymismuodoissa. Toistettavuus oli hyvä lukuun ottamatta muutamia yksittäisiä näytteitä etenkin ensimmäisessä uuttovaiheessa (natriumasetaatti), jotka nostivat 95 %:n toistettavuuden virhettä 16 %:iin. Tämä on kuitenkin edelleen varsin hyvä sedimenttinäytteille, etenkin kun otetaan huomioon, että näytteet olivat tuoreita. Referenssien saantoprosenttien luotettavuutta on vaikea arvioida,

koska referenssimateriaalista tiedetään vain kokonaisraudan pitoisuus, kun taas eri rautauuttovaiheissa määritettiin raudan eri esiintymismuotojen pitoisuuksia. Rautauutossa oli alkuperäisestä menetelmästä poiketen mukana vain neljä ensimmäistä raudan esiintymismuotoa, joten näiden neljän yhteenlasketun saannon (34 %) jääminen selvästi alle 100 %:n oli odotettavissa. Loput 66 % oli joitain muita raudan esiintymismuotoja, mahdollisesti rautasilikaatteja. Eri uuttosarjoissa mukana olleiden referenssimateriaalinäytteiden saantoja (5–13 %) vertaamalla voidaan kuitenkin todeta saannon vaihtelun olleen kohtuullista sekä uuttosarjan sisällä että eri uuttosarjojen välillä.

8 Johtopäätökset

Tutkituista asemista Perämeri (BO3) ja Selkämeri (EB1) edustivat hapellisia pohjia, Suomenlahti (BZ1) ajoittain hapellista pohjaa ja varsinainen Itämeri (NCB) hapetonta pohjaa. Tutkittujen asemien erilaiset pohjan happiolosuhteet tulivat esille erityisesti rautaoksidien tuloksissa. Perämeren ja Selkämeren hapelliset pohjaolosuhteet heijastuivat suurena helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien määränä sedimentissä verrattuna ajoittain hapelliseen Suomenlahteen ja hapettomaan varsinaiseen Itämereen, missä helposti pelkistyviä ja pelkistyviä rautaoksideja oli vähän. Varsinaisen Itämeren ja Suomenlahden asemilla karbonaattiraudan sijaan hapossa haihtuvien sulfidien (AVS) määrä oli sedimentissä merkittävä ja kertoi rautasulfidien muodostumisesta rautaoksidien sijaan.

Kuvassa 12 on esitetty raudan prosesseja hapellisilla ja hapettomilla pohjilla. Tämä kuvaa myös sitä, miten ne eroavat hapellisella Perämeren (BO3) ja Selkämeren (EB1) pohjilla, ajoittain hapellisella mutta sulfidisella Suomenlahden (BZ1) ja pitkään hapettomalla ja sulfidisella varsinaisen Itämeren (NCB) pohjalla. Kuvan 12 hapellisen ja hapettoman pohjan merkittävin ero on siinä, että hapellisella pohjalla rautaoksidit sitovat hyvin esimerkiksi sekä fosforia että haitta- ja hivenaineita sedimenttiin, kun taas hapettomalla pohjalla fosfori liukenee takaisin veteen. Hapellisten Perämeren ja Selkämeren pohjien osalta on hyvä huomioida, että sedimentti voi olla kuitenkin hapeton hyvin pian sedimentti-vesirajapinnan alapuolella, jolloin liukoinen rauta vapautuu ja hapettuu uudelleen sedimentin pintaosassa eikä siten todennäköisesti missään vaiheessa vapaudu vesipatsaaseen. Osa liukoisesta raudasta voi kuitenkin kulkeutua diffuusiolla sedimentissä ylöspäin, mutta vain hapettuakseen uudelleen. Samoin osa rautaoksideista voi hautautua syvemmälle sedimenttiin, kuten Perämeren helposti pelkistyvien ja pelkistyvien rautaoksidien tuloksissa havaittiin. Hapellisella pohjalla raudan pelkistymisprosessissa vapautuu myös rautaoksidien sitomaa fosforia ja haitta- ja hivenaineita, mutta raudan hapettuessa uudelleen fosfori sekä haitta- ja hivenaineet sitoutuvat takaisin sedimenttiin. Itämeren rehevöitymisen kannalta tärkeää Perämeren ja Selkämeren hapellisilla pohjilla on, että rautaoksidit sitovat sekä fosforia että haitta- ja hivenaineita sedimenttiin.



Kuva 12. Raudan prosessien vaikutus fosfaattiin (PO_4) ja haitta- ja hivenaineisiin hapellisella ja hapettomalla pohjalla. Laatikot esittävät kiinteitä muotoja ja tekstit ilman laatikoita liukoisia muotoja. Kuvien yläosat kuvaavat vesipatsasta ja alaosat sedimenttiä. (tekijät: Kujansuu & Kaasalainen 2014).

Suomenlahden (BZ1) ajoittain hapettomalla sulfidisella ja varsinaisen Itämeren (NCB) hapettomalla sulfidisella pohjalla raudan prosessit poikkeavat hapellisista pohjista. Näillä asemilla rauta pelkistyi ja sitoutui sulfideihin sen sijaan, että olisi kulkeutunut diffuusiolla ulos sedimentistä. Raudan pelkistyessä sen sitoma fosfori vapautui huokosveteen ja edelleen vesipatsaaseen. Haitta- ja hivenaineista todennäköisesti suuri osa muodosti niukkaliukoisia sulfideja ja mahdollisesti sitoutuivat sulfideiksi eivätkä ehkä vapautuneet sedimentistä. Rauta on voinut myös pelkistyä jo vesipatsaassa riippuen siitä, missä redox-rajapinta sijaitsee (eli raja, jossa yläpuolinen vesi on hapellista ja alapuolinen vesi hapetonta), mutta on toisaalta hapettunut uudestaan jollakin syvyydellä pintaa kohden. Tätä raudan pelkistymistä vesipatsaassa ei ole monimutkaisuutensa takia esitetty kuvassa 12. Olennaista Itämeren tilan kannalta Suomenlahden (ajoittain) hapettomalla ja varsinaisen Itämeren hapettomalla pohjalla on, että liukoisen raudan ja myös haitta- ja hivenaineiden reagointi sedimentin sulfidin kanssa voi johtaa rautasulfidien (ja lopulta pyriitin) sekä

hivenmetallisulfidien muodostumiseen ja vähentää siten myös fosforin sitoutumismahdollisuutta sedimenttiin (Berner 1970; Krom & Berner 1980).

Tässä työssä saatujen tulosten perusteella Perämerellä (BO3) ja Selkämerellä (EB1) tilanne on sisäisen kuormituksen kannalta hyvä, sillä siellä runsaasti rautaoksideja sisältävät hapelliset sedimentit voivat toimia fosforin sekä muiden haitta- ja hivenaineiden sitoijina. Sen sijaan Suomenlahdella (BZ1) rautaoksidien määrä sedimentissä vaihtelee ajoittaisen hapettomuuden takia, ja pitkään hapettomalla varsinaisella Itämerellä (NCB) raudan oksidit eivät sido fosforia sedimenttiin, vaan sitä vapautuu levien käyttöön. Tässä tutkimuksessa mitatut rautaoksidien määrät saattavat olla yksi Itämeren eri merialueiden rehevöitymistä selittävä tekijä, ja ne vastaavat kyseisiltä merialueilta olemassa olevia veden laadun tietoja.

Rehevöitymisen lisäksi Itämeren tilaan vaikuttaa pitkällä tähtäimellä myös ilmastonmuutos. Se, miten ilmastonmuutos tulevaisuudessa todellisuudessa vaikuttaa, on kuitenkin erilaisten ennusteiden varassa. Nyt kuitenkin tiedetään, että lämpötila on noussut maapallolla 0,05 °C/vuosikymmen vuosina 1861–2000 (Houghton et al. 2001). Itämeren alueella lämpötilan nousu on ollut hieman korkeampaa, 0,10 °C/vuosikymmen 60. leveyspiirin pohjoispuolella (Pohjanlahden merialueet ja osa Suomenlahden pohjoisosaa) ja 0,07 °C/vuosikymmen 60. leveyspiirin eteläpuolella vuosina 1871–2004. Ennusteiden mukaan lämpötila jatkaa edelleen lämpenemistään 2000-luvulla (BACC 2008). Lämpötilan nousu johtaa sateiden alueellisiin ja kausittaisiin muutoksiin ja siten myös valunnan muutoksiin. On ennustettu, että sademäärä lisääntyy koko Itämeren valuma-alueella talviaikaan, mutta kesällä sateiden runsastuminen esiintyy vain Itämeren altaan pohjoisosassa. Itämeren rehevöitymisen kannalta huolestuttavaa on se, että valunnan lisääntymisen seurauksena myös rautaa, liuennetta ravinteita ja orgaanista ainesta kulkeutuisi valuma-alueelta Itämereen entistä suurempia määriä.

Ilmastonmuutos vaikuttaa myös geokemialliseen kiertoon. Ennustettu lämpötilan nousu vaikuttaa veden pintakerroksen lämpötilaan ja vähentää veden sekoittumista ja hapen kulkeutumista pohjaveteen. Tämä johtaisi vähähappisten ja hapettomien pohja-alueiden leviämiseen. Lisäksi vähähappisten ja hapettomien olosuhteiden odotetaan myös kestävästi pidempään keskisellä ja eteläisellä varsinaisella Itämerellä. Kuitenkin veden lämpötilan nousun vaikutus vesipatsaan kerrostumiseen ja veden vertikaaliseen sekoittumiseen on vielä epävarmaa (BACC 2008; HELCOM 2013a). Hapettomien alueiden laajeneminen

merenpohjassa ja niiden pidempi kesto vaikuttaisi tässä tutkimuksessa esiin tulleiden tulosten perusteella siihen, että rautaoksidien määrä sedimentissä vähenisi, jolloin haitta- ja hivenaineiden pidättyminen sedimenttiin heikentyisi ja fosforin vapautuminen veteen ja edelleen levien käytettäväksi lisääntyisi.

Rautauuttojen tulosten tarkastelun haasteena oli, että vastaavanlaista tutkimusta ei ole tehty Itämerellä. Tässä työssä saaduille tuloksille ei siis ollut olemassa hyvää vertailupohjaa. Kuten edellä on jo todettu, tulokset kuitenkin tukevat muissa tutkimuksissa saatuja tuloksia ja yleistä käsitystä kyseisten merialueiden tilasta.

Tässä työssä saatuja tuloksia voidaan jatkossa hyödyntää metallien ja fosforin sedimenttiprosessien tutkimuksissa. Raudan esiintymismuotojen tutkimusta sedimentissä tulisi jatkaa ja laajentaa ottamalla useampia näytteitä eri puolelta tutkittavaa merialuetta ja eri vuodenaikoina. Tällöin saataisiin kattavampi edustavuus merialueen sedimenteistä ja siitä, miten vuodenaika vaikuttaa tuloksiin. Samoin tulisi selvittää, kuinka paljon kuivatusta sedimentistä tehtävien uuttojen tulokset eroavat tuoreesta sedimentistä tehtyjen uuttojen tuloksista ja myös verrata, kuinka paljon tulokset muuttuvat, kun uutto tehdään hapellisessa ympäristössä. Tuoreen sedimenttinäytteen säilytyksen aikana tapahtuvat muutokset raudan esiintymismuodoille olisi myös hyvä selvittää. Jatkotutkimuksissa uuttovaiheita tulisi lisätä vastaamaan Poultonin ja Canfieldin (2005) tutkimuksessa esiteltyä täydellistä uuttosarjaa, jolloin saataisiin selville tässä tutkimuksessa selvityksen ulkopuolelle jääneiden heikosti reaktiivisten ja ei-reaktiivisten rautaa sisältävien silikaattien sekä pyriitin määrä Itämeren sedimentissä. Erityisesti varsinaisella Itämeren asemalla tämän muun raudan, kuin uutettujen raudan esiintymismuotojen, osuus kokonaisraudasta oli huomattavan suuri.

KIITOKSET

Suuri kiitos ohjaajilleni FT Olli Ruthille ja FT Mirja Leivuorelle työn kommentoinnin lisäksi myös yhteistyön järjestämisestä Merentutkimuslaitoksen kanssa. Erityiset kiitokset haluan osoittaa ohjaajalleni FT, Dos. Kaarina Lukkarille kärsivällisyydestä, asiantuntijuudesta, lukemattomista ja korvaamattomista kommenteista, sekä aina niin positiivisesta kannustuksesta! Iso kiitos FT Hanna Kaasalaiselle neuvoista ja paneutumisesta myös työni kommentoimiseen.

FT Juhani Virkaselta sain apua harjoitusuuuttojen teossa ja mahdollisuudesta käyttää tähän laitoksen laboratoriota. FT, Dos. Joonas Virtasalo auttoi varsinaisten uuttojen alkuun saattamisessa ja FT, tutkimusprof. Aarno Kotilainen antoi luvan käyttää GTK:n sedimenttikuvauksia ja -kuvia tässä työssä. Laboratoriossa auttoivat aina tarvittaessa Kirsi Hyvärinen, Tanja Kinnunen, Jere Riikonen ja Pia Varmanen. FM Minna Ronkainen oli korvaamaton apu karttakuvan tekemisessä. FT, apulaisprof. Janne Soiniselta sain neuvoja tilastotieteen parissa. Kielenhuollon graduun teki FM, YTK Tiina Hämäläinen. Näille henkilöille haluan osoittaa lämpimät kiitokseni!

Tämän työn rahoittajina toimivat Maj ja Tor Nesslingin Säätiö sekä Merentutkimuslaitos. Kiitos myös Nordenskiöld-samfundetille saamastani apurahasta.

Lopuksi suurin kiitos läheisille ja ystäville, jotka ovat tukeneet ja kannustaneet matkan varrella!

LÄHTEET

- Alenius, P. & R. Hietala (2008). Happitilanne. *MERI - Report Series of the Institute of Marine Research* 64, 47–48.
- Aller, R.C. (1988). Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments: The role of burrow structures. Teoksessa Blackburn, T.H. & J. Sørensen (toim.). *Nitrogen cycling in coastal marine environments*, 301–338. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Alvi, K. & B. Winterhalter (2001). Authigenic mineralisation in the temporally anoxic Gotland Deep, the Baltic Sea. *Baltica* 14, 74–83.
- Andersin, A.-B., J. Lassig & H. Sandler (1977). Community structures of soft-bottom macrofauna in different parts of the Baltic. Teoksessa Keegan, B.F., P. Ó. Céidigh & P.J.S. Boaden (toim.). *Biology of Benthic Organisms*, 7–20. Pergamon Press, Oxford, England.
- Anschutz, P., K. Dedieu, F. Desmazes & G. Chaillou (2005). Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology* 218: 3–4, 265–279.
- BACC (2008). *Assessment of climate change for the Baltic Sea basin*. Regional Climate Studies 473 s. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Belmans, F., R. Van Grieken & L. Brüggemann (1993). Geochemical characterization of recent sediments in the Baltic Sea by bulk and electron microprobe analysis. *Marine Chemistry* 42, 223–236.
- Berner, R.A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 268: 1, 1–23.
- Berner, R.A. (1971). *Principles of chemical sedimentology*. 240 s. McGraw-Hill, New York.
- Berner, R.A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary petrology* 51: 2, 359–365.
- Berner, R.A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 4, 605–615.
- Bhatia, M. P, E. B. Kujawinski, S. B. Das, C. F. Breier, P. B. Henderson & M. A. Charette (2013). Greenland meltwater as a significant and potentially bioavailable source of iron to the ocean. *Nature Geoscience* 6, 274–278.
- Blazhchishin, A.I. & E.M Emelyanov (1977) Main Traits of the Geochemistry of the Baltic Sea, Geokhimicheskiye metody poiskov v Pribaltike i Belorussii (Geochemical Researches and Explorations on the Territory of Byelorussia and Baltic). *Nauka I Tekhnika*, 60–157.
- Boesen, C. & D. Postma (1988). Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *American Journal of Science* 288, 575–603.
- Borg, H. & P. Jonsson (1996). Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 32: 1, 8–21.
- Boström, B., M. Jansson & C. Forsberg (1982). Phosphorus release from lake sediments. *Archiv für Hydrobiologie–Beiheft Ergebnisse der Limnologie* 18, 5–59.
- Breitbarth, E., J. Gelting, J. Walve, L. J. Hoffmann, D. R. Turner, M. Hassellöv & J. Ingri (2009). Dissolved iron (II) in the Baltic Sea surface water and implications for cyanobacterial bloom development. *Biogeosciences* 6, 2397–2420.
- Brownlow, A.H. (1979). *Geochemistry*. 498 s. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

- Bruland, K.W. & E.L. Rue (2001). Analytical methods for the determination of concentrations and speciation of iron. Teoksessa Turner, D.R. & K.A. Hunter (toim.). *The biochemistry of iron in seawater*, 255–289. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England.
- Brydsten, L. (1993). Characterization of transport bottoms in the Gulf of Bothnia – a model approach. *Aqua Fennica* 23: 2, 153–164.
- Brügmann, L. (1986). The influence of coastal zone processes on mass balance for trace metals in the Baltic Sea. *Rapports et procès-verbaux des réunions / Conseil permanent international pour l'exploration de la mer* 186, 329–342.
- Burdige, D. & C. Martens (1988). Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin: 10. The role of amino acids in sedimentary carbon and nitrogen cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 6, 1571–1584.
- Burdige, D.J. (1993). The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews* 35, 249–284.
- Canfield, D.E., R. Raiswell, J.T. Westrich, C.M. Reaves & R.A. Berner (1986). The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* 54: 1–2, 149–155.
- Canfield, D.E. (1989). Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 3, 619–632.
- Carman, R. & H. Cederwall (2001). Sediment and macrofauna in the Baltic Sea – characteristics, nutrient contents and distribution. Teoksessa Wulff, F., L. Rahm & P. Larsson (toim.). *A system analysis of the Baltic Sea. Ecological Studies* 148, 289–327. Springer-Verlag, Berlin.
- Chester, R. & M.J. Hughes (1967). A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology* 2, 249–262.
- Conley, D.J., A. Stockenberg, R. Carman, R. W. Johnstone, L. Rahm & F. Wulff (1997). Sediment-water nutrient fluxes in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 45, 591–598.
- Conley, D.J., C. Humborg, L. Rahm, O.P. Savchuk & F. Wulff (2002). Hypoxia in the Baltic Sea and basin-scale changes in phosphorus biogeochemistry. *Environmental Science & Technology* 36: 24, 5315–5320.
- Cornell, R.M. & U. Schwertmann (2003). *The iron oxides: Structure, properties, reactions and uses*. 2. pain. 703 s. Wiley-VCH, Weinheim.
- Cruise report (2006). *Sediment Cruise 2/2006 (18–24 April 2006)*. Finnish Institute of Marine Research.
- Davison, W. & G. Seed (1983). The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 1, 67–79.
- Drever, J.I. (2002). *The geochemistry of natural waters: Surface and groundwater environments*. 3. pain. 436 s. Prentice Hall, New Jersey.
- Ehder, T. (toim.) (2005). *Kemian metrologian opas*. 63 s. Mittatekniikan keskus, Helsinki.
- Emeis, K.-C., U. Struck, T. Leipe, F. Pollehne, H. Kunzendorf & C. Christiansen (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: 1–2, 43–59.
- Ehlin, U. (1981). Hydrology of the Baltic Sea. Teoksessa Voipio, A. (toim.). *The Baltic Sea*, 123–134. Elsevier Oceanography series 30. Elsevier, Amsterdam.

- Ferro, I. (2003). Cycling of iron and manganese in freshwater, estuarine and deep sea sediments. 162 s. PhD Thesis. University of Groningen, Netherlands.
- Merentutkimuslaitoksen seuranta-aineisto (s.a.). Merentutkimuslaitoksen perusrekisteri, Itämeren tilan seuranta-aineisto vuodesta 1962 alkaen. Merentutkimuslaitos.
- Fonselius, S., D. Dyrssen & B. Yhlen (1999). Determination of hydrogen sulphide. Teoksessa Grasshoff, K., M. Ehrhardt & K. Kremling (toim.). *Methods of Seawater Analysis*, 91–100. 3. pain. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman & V. Maynard (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 7, 1075–1090.
- Froelich, P.N., M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, & T. DeVries (1982). The marine phosphorus cycle. *American Journal of Science* 282: 4, 474–511.
- Grasshoff, K. & A. Voipio (1981). Chemical oceanography. Teoksessa Voipio, A. (toim.). *The Baltic Sea*, 183–218. Elsevier Oceanography series 30. Elsevier, Amsterdam.
- Grasshoff, K. (1983). Determination of oxygen. Teoksessa Grasshoff, K., M. Ehrhardt & K. Kremling (toim.). *Methods of Seawater Analysis*, 61–72. 2. pain. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- Haese, R.R. (2006). The biogeochemistry of iron. Teoksessa Schulz, H. D. & M. Zabel (toim.). *Marine geochemistry*, 241–270. Springer-Verlag, Berlin.
- Hansen, H.P. & F. Koroleff (1999). Determination of nutrients. Teoksessa Grasshoff, K., K. Kremling & M. Ehrhardt (toim.). *Methods of Seawater Analysis*, 159–228. 3 pain. Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- HELCOM (1996). Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989–1993. *Baltic Sea Environment Proceedings* 64B. 252 s.
- HELCOM (1998). The third Baltic Sea pollution load compilation *Baltic Sea Environment Proceedings* 70. 133 s.
- HELCOM (2002). Environment of the Baltic Sea area 1994–1998. *Baltic Sea Environment Proceedings* 82B. 215 s.
- HELCOM (2003). The Baltic marine environment 1999–2002. *Baltic Sea Environment Proceedings* 87. 47 s.
- HELCOM (2004). The fourth Baltic Sea pollution load compilation (PLC-4). *Baltic Sea Environment Proceedings* 93. 188 s.
- HELCOM (2005). Nutrient pollution to the Baltic Sea in 2000. *Baltic Sea Environment Proceedings* 100. 22 s.
- HELCOM (2009). Eutrophication in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment in the Baltic Sea region. *Baltic Sea Environment Proceedings* 115B. 148s.
- HELCOM (2010). Ecosystem health of the Baltic Sea 2003–2007: HELCOM initial holistic assessment. *Baltic Sea Environment Proceedings* 122. 63s.
- HELCOM (2013a). Climate change in the Baltic Sea area: HELCOM thematic assessment in 2013. *Baltic Sea Environment Proceedings* 137. 66 s.

- HELCOM (2013b). Review of the Fifth Baltic Sea pollution load compilation for the 2013 HELCOM Ministerial Meeting. *Baltic Sea Environment Proceedings* 141. 49 s.
- HELCOM (2014). Eutrophication status of the Baltic Sea 2007-2011 - A concise thematic assessment. *Baltic Sea Environment Proceedings* 143. 41 s.
- Heron, G., C. Crouzet, A.C.M. Bourg & T.H. Christensen (1994). Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques. *Environmental Science & Technology* 28: 9, 1698–1705.
- Hille, S., G. Nausch & T. Leipe (2005). Sedimentary deposition and reflux of phosphorus (P) in the eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column. *Oceanologia* 47: 4, 663–679.
- Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell & C.A. Johnson (toim.) (2001). *Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. 881 s. Cambridge University Press, Cambridge.
- Hyacinthe, C., S. Bonneville & P. Van Cappellen (2006). Reactive iron(III) in sediments: Chemical versus microbial extractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4166–4180.
- Håkanson, L. & M. Jansson (1983). *Principles of lake sedimentology*. 316 s. Springer-Verlag, Berlin.
- Håkanson, L. (1991). Physical geography of the Baltic. *The Baltic Sea environment*. 35 s. Baltic University Programme, Uppsala.
- Ingri, J. & C. Ponter (1986) Iron and manganese layering in recent sediments in the Gulf of Bothnia. *Chemical Geology* 56: 1–2, 105–116.
- ISO/DIS 15178 (1998). Soil quality–Determination of total sulfur by dry combustion. 5 s. Suomen standardisoimisliitto.
- Jensen, H.S. & B. Thamdrup (1993). Iron bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia* 253: 1–3, 47–59.
- Jonsson, P., R. Carman & F. Wulff (1990). Laminated sediments in the Baltic Sea – A tool for evaluating nutrient mass balance. *Ambio* 19: 3, 152-158.
- Jonsson, P. & R. Carman (1994). Changes in deposition of organic matter and nutrients in the Baltic Sea during the twentieth century. *Marine Pollution Bulletin* 28: 7, 417–426.
- Jørgensen, B.B. (1980). Seasonal oxygen depletion in the bottom waters of a Danish fjord and its effect on the benthic community. *Oikos* 34: 1, 68–76.
- Kaasalainen, H. et al. (in prep.) The interactions of iron, manganese, nickel and sulfur in modern surface sediments with contrasting redox conditions, the northern Baltic Sea.
- Kankaanpää, H., H. Vallius, O. Sandman & L. Niemistö (1997). Determination of recent sedimentation in the Gulf of Finland using ¹³⁷Cs. *Oceanologica Acta* 20: 6, 823–836.
- Kemp, A. L. W. (1971). Organic carbon and nitrogen in the surface sediments of Lakes Ontario, Erie and Huron. *Journal of Sedimentary Petrology* 41: 2, 537–548.
- Kersten, M. & U. Förstner (1987). Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals—implications for the study of early diagenetic processes. *Marine Chemistry* 22: 2–4, 299–312.
- Kinnunen, T. (2013). Vuoden 2006 sedimenttituloksista. Henkilökohtainen sähköpostiviesti 7.5.2013. Suomen ympäristökeskus.

- Kostka, J. & G.W. Luther (1994). Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1701–1710.
- Kotilainen, A., H. Vallius, & D. Ryabchuk (2007). Seafloor anoxia and modern laminated sediments in coastal basins of the eastern Gulf of Finland, Baltic Sea. Teoksessa Vallius, H. (toim.). *Holocene sedimentary environment and sediment geochemistry of the eastern Gulf of Finland, Baltic Sea. Geological Survey of Finland, Special paper* 45, 49–62.
- Kraal, P., C. P. Slomp, D. C. Reed, G.-J. Reichart & S. W. Poulton (2012). Sedimentary phosphorus and iron cycling in and below the oxygen minimum zone of the northern Arabian Sea. *Biogeosciences* 9: 7, 2603–2624.
- Krom, M.D. & R.A. Berner (1980). Adsorption of phosphate in anoxic marine sediment. *Limnology and Oceanography* 25: 5, 797–806.
- Kullenberg, G. (1981). Physical oceanography. Teoksessa Voipio, A. (toim.). *The Baltic Sea*, 135–181. Elsevier Oceanography series 30. Elsevier, Amsterdam.
- Lahermo, P., P. Väänänen, T. Tarvainen & R. Salminen (1996). *Suomen geokemian atlas osa 3: Ympäristögeokemia - purovedet ja sedimentit*. 149 s. Geologian tutkimuskeskus, Espoo.
- Larsson, U., R. Elmgren & F. Wulff (1985). Eutrophication of the Baltic Sea – Causes and consequences. *Ambio* 14: 1, 9–14.
- Loring, D.H. & R.T.T. Rantala (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32: 4, 235–283.
- Lovley, D. R & E. J. P. Phillips (1986). Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 51: 4, 683–689.
- Lukkari, K., M. Leivuori & H. Hartikainen (2007). Fractionation of sediment phosphorus revisited: II. Changes in phosphorus fractions during sampling and storing in the presence or absence of oxygen. *Limnology and Oceanography: Methods* 5, 445–456.
- Lukkari, K., M. Leivuori & H. Hartikainen (2008). Vertical distribution and chemical character of sediment phosphorus in two shallow estuaries in the Baltic Sea. *Biogeochemistry* 90: 2, 171–191.
- Lukkari, K., M. Leivuori, H. Vallius & A. Kotilainen (2009). The chemical character and burial of phosphorus in shallow coastal sediments in the northeastern Baltic Sea. *Biogeochemistry* 94: 2, 141–162.
- Lukkari, K., S. Kujansuu & H. Kaasalainen (2012). Chemical speciation of sediment phosphorus and iron suggesting burial of iron-bound phosphorus in the northern Baltic Sea. *Mineralogical Magazine* 76: 6, 2039. Goldschmidt conference, Montreal, Canada.
- Lukkari, K. (in prep.). Sediments' ability to sequester and sensitivity to release phosphorus under contrasting oxygen conditions in brackish-water basins in the Baltic Sea.
- Malmaeus, J. M. & O. M. Karlsson (2012). Estimating the pool of mobile phosphorus in offshore soft sediments of the Baltic Proper. *Air, Soil and Water Research* 5, 1–13.
- Martin, J.-M. & M. Meybeck (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7: 3, 173–206.
- Mattila, J., H. Kankaanpää & E. Ilus, (2006). Estimation of recent sediment accumulation rates in the Baltic Sea using artificial radionuclides ¹³⁷Cs and ²³⁹²⁴⁰Pu as time markers. *Boreal Environment Research* 11: 2, 95–107.
- Mehra, O.P. & M.L. Jackson (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clay minerals* 7, 317–327.

- Morris, R.J., Å. Niemi, L. Niemistö & E.-L. Poutanen (1988). Sedimentary record of seasonal production and geochemical fluxes in a nearshore coastal embayment in the northern Baltic Sea. *Finnish Marine Research* 256, 77–94.
- Mort, H. P., Slomp C. P., Gustafsson B. G & T. J. Andersen (2010). Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 4, 1350–1362.
- Mortimer, C.H. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lake, I. *Journal of Ecology* 29: 2, 280–329.
- Mortimer, C.H. (1942). The exchange of dissolved substances between mud and water in lake, II. *Journal of Ecology* 30: 1, 147–201.
- Mortimer, C.H. (1971). Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes – speculations on probable regulatory mechanisms. *Limnology and Oceanography* 16: 2, 387–404.
- Myrberg, K., M. Leppäranta & H. Kuosa (2006). *Itämeren fysiikka, tila ja tulevaisuus*. 201 s. Yliopistopaino Kustannus, Helsinki.
- Mäkiäho, A. (2007). Raudan ja kiintoaineen kulkeutuminen Suomen vesistöalueilta Itämereen. 80 s. Julkaisematon pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto maantieteen laitos, Helsinki.
- Mälkki, M. (1998). Geologia, geokemia ja mineralogia: yleiset perusteet ja merigeologiset sovellukset (erityisesti Itämeren alueella) – kirjallisuusselvitys. *MERI - Report Series of the Finnish Institute of Marine Research* 34. 26 s.
- Niemistö, L., V. Tervo & A. Voipio (1978). Storage of iron and phosphorus in the sediments of the Bothnian Sea. *Finnish Marine Research* 244, 36–41.
- Norkko, J., D.C. Reed, K. Timmermann, A. Norkko, B. G. Gustafsson, E. Bonsdorff, C. P. Slomp, J. Carstensen & D.J. Conley (2012). A welcome can of worms? Hypoxia mitigation by an invasive species. *Global Change Biology* 18: 2, 422–434.
- Perttilä, M. (2006). Meriympäristön kemian perusteet. *MERI - Report Series of the Institute of Marine Research* 53. 113 s.
- Persson, J. & P. Jonsson (2000). Historical development of laminated sediments – an approach to detect soft sediment ecosystem changes in the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 40: 2, 122–134.
- Pettersson, C., B. Allard & H. Borén (1997). River discharge of humic substances and humic-bound metals to the Gulf of Bothnia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 44: 5, 533–541.
- Phillips, E.J.P. & D.R. Lovley (1987). Determination of Fe(III) and Fe(II) in oxalate extracts of sediment. *Soil Science Society of America Journal* 51, 938–941.
- Postma, D. (1993). The reactivity of iron oxides in sediments: A kinetic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 21–22, 5027–5034.
- Poulton, S.W. & R. Raiswell (2002). The low-temperature geochemical cycle of iron: From continental fluxes to marine deposition. *American Journal of Science* 302: 9, 774–805.
- Poulton, S.W., M.D. Krom & R. Raiswell (2004). A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 18, 3703–3715.
- Poulton, S.W. & D.E. Canfield (2005). Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology* 214: 3–4, 209–221.

- Poulton, S.W. & R. Raiswell (2005). Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chemical Geology* 218: 3–4, 203–221.
- Puttonen, I., J. Mattila, P. Jonsson, O. M. Karlsson, T. Kohonen, A. Kotilainen, K. Lukkari, J. M. Malmaeus & E. Rydin (2014). Distribution and estimated release of sediment phosphorus in the northern Baltic Sea archipelagos. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 145, 9–21.
- Raateoja, M. (2013). Deep-water oxygen conditions in the Bothnian Sea. *Boreal Environment Research* 18: 3–4, 235–249.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum & F.A. Richards (1963). The influence of organisms on the composition of sea-water. Teoksessa Hill, M.N. (toim.) *The Sea: Ideas and observations on progress in the study of the seas, 2, The composition of seawater: comparative and descriptive oceanography*, 26–77. Interscience Publishers, New York.
- Rickard, D. & J. W. Morse (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* 97, 141–197.
- Ronkainen, T. (2002). Total iron concentration in water areas around Finland in the winter 2001–2002. *MERI - Report Series of the Finnish Institute of Marine Research* 46, 17–31.
- Ronov, A.B. & A.A. Yaroshevsky (1969). Chemical composition of the earth's crust. Teoksessa Hart, P. J. (toim.). *The earth's crust and upper mantle. Geophysical Monograph* 13, 37–57.
- Rydin, E., J.M., Malmaeus, O.M. Karlsson & P. Jonsson (2011). Phosphorus release from coastal Baltic Sea sediments as estimated from sediment profiles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 92: 1, 111–117.
- Sarvala, M. & J. Sarvala (toim.) (2005). Miten voit, Selkämeri? *Ympäristön tila Lounais-Suomessa* 4. 144 s.
- Schneider, R. R., H. D. Schulz & C. Hensen (2006). Marine carbonates: Their formation and destruction. Teoksessa Schulz, H. D. & M. Zabel (toim.). *Marine Geochemistry*, 311–337. 2. pain. Springer-Verlag, Berlin.
- Seibold, E. & W.H. Berger (1982). *The sea floor: An introduction to marine geology*. 288 s. Springer-Verlag, Berlin.
- SFS-EN 13137 (2001). Jätteiden karakterisointi. Jätteessä, lietteissä ja maakerroksissa olevan kokonaisorgaanisen hiilen (TOC) määrittäminen. 21 s. Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-ISO 11465 (1993). Soil quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric method. 3 s. Suomen standardisoimisliitto.
- Slomp, C.P., S.J Van der Gaast & W. Van Raaphorst (1996). Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments. *Marine Chemistry* 52: 1, 55–73.
- Slomp, C. P., H. P. Mort, T. Jilbert, D. C. Reed, B. G. Gustafsson & M. Wolthers (2013). Coupled dynamics of iron and phosphorus in sediments of an oligotrophic coastal basin and the impact of anaerobic oxidation of methane. *PLoS ONE* 8: 4, e62386. doi: 10.1371/journal.pone.0062386.
- Stumm, W. & J.J. Morgan (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. pain. 1022 s. John Wiley & Sons, New York.
- Sunda, W.G. (2001). Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea. Teoksessa Turner, D.R. & K.A. Hunter (toim.). *The biogeochemistry of iron in seawater*. 396 s. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Sundby, B., C. Gobeil, N. Silverbe & A. Mucci (1992). The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37: 6, 1129–1145.

- Tessier, A., P.G.C. Campbell & M. Bisson (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 7, 844–851.
- Thamdrup, B. (2000). Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. Teoksessa Schink, B. (toim.). *Advances in microbial ecology* 16, 41–84. Kluwer Academic/Plenum publishers, New York.
- Uusinoka, R. (1981). *Yleinen maaperägeologia. 2. osa: Sedimentit ja sedimentaatioprosessit*. 272 s. Helsingin yliopisto, Helsinki.
- Uzcinowicz, S., W. Narkiewicz & K. Sokowski (2003). Mineralogical composition and granulometry. *MERI - Report Series of the Finnish Institute of Marine Research* 50, 21–24.
- Valkokatkat (2010). Itämeriportaali. 5.10.2010
<http://www.itameriportaali.fi/fi/tietoa/sanakirja/fi_FI/valkokatkat/>. Suomen ympäristökeskus (SYKE), Ilmatieteen laitos (IL) ja Ympäristöministeriö (YM).
- Vallius, H. (1999). Recent sediments of the Gulf of Finland: an environment affected by the accumulation of heavy metals. 111 s. PhD Thesis. Åbo Akademi University, Turku.
- Vallius, H. & H. Kunzendorf (2001). Sediment surface geochemistry of three Baltic Sea deep basins. *Ambio* 30: 3, 135–141.
- Vallius, H. & M. Leivuori (2001). The chemistry of the surface sediments in the North Central Basin, the Baltic Sea. *Baltica* 14, 108–114.
- Virtasalo, J.J., T. Kohonen, I. Vuorinen & T. Huttula (2005). Sea bottom anoxia in the Archipelago Sea, northern Baltic Sea—Implications for phosphorus remineralization at the sediment surface. *Marine Geology* 224: 1–4, 103–122.
- Voipio, A. & M. Leinonen (toim.) (1984). *Itämeri*. 179 s. Kirjayhtymä, Helsinki.
- Wakeham, S. (2002). Diagenesis of organic matter at the water-sediment interface. Teoksessa Gianguzza, A., E. Pelizzeti & S. Sammartano (toim.). *Chemistry of marine water and sediments*, 147–164. Springer-Verlag, Berlin.
- Wiltshire, K.H. (1991). Experimental procedure for the fractionation of phosphorus in sediments with emphasis on anaerobic techniques. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, 24, 3073–3078.
- Winterhalter, B. (1972). On the geology of the Bothnian Sea : an epeiric sea that has undergone Pleistocene glaciation. *Geological Survey of Finland, Bulletin* 258. 66 s.
- Winterhalter, B., T. Floden, H. Ignatius, S. Axberg & L. Niemistö (1981). Geology of the Baltic Sea. Teoksessa Voipio, A. (toim.). *The Baltic Sea*, 1–121. Elsevier Oceanography series 30. Elsevier, Amsterdam.
- Winterhalter, B. (1992). Late-Quaternary stratigraphy of Baltic Sea sediments - a review *Bulletin of the Geological Society of Finland* 64, 189–194.
- Winterhalter, B. (2001). The BASYS coring site in the North Central Baltic Sea Basin - a geological description. *Baltica* 14, 9–17.
- Wohlfarth, B., S. Björck, S. Funder, M. Houmark-Nielsen, Ó. Ingólfsson, J.-P. Lunkka, J. Mangerud, M. Saarnisto & T. Vorren (2008). Quaternary of Norden. *Episodes* 31: 1, 73–80.
- Zhu, M.-X., X.-C. Hao, X.-N. Shi, G.-P. Yang & T. Li (2012). Speciation and spatial distribution of solid-phase iron in surface sediments of the East China Sea continental shelf. *Applied Geochemistry* 27: 4, 892–905.

LIITTEET

1. Kuiva-aineprosentin ja näytemäärän laskukaavat
2. Raudan esiintymismuotojen uuttaminen sedimentistä –ohje
3. Rautauuttotulosten keskiarvot ja suhteelliset poikkeamat esitettynä taulukossa

Liite 1: Kuiva-aineprosentin ja näytemäärän laskukaavat.

Lasketaan kuiva-aineprosentti (KA %):

$$- \text{(KA \%)} = \text{sedimentin loppupaino} / \text{sedimentin alkupaino} * 100 \%$$

Lasketaan tarvittava näytemäärä tuoretta sedimenttinäytettä (fresh weight, FW):

$$- \text{(FW)} = 0,2 \text{ g} / (\text{KA \%} / 100 \%)$$

Liite 2: Raudan esiintymismuotojen uuttaminen sedimentistä.

TYÖOHJE 10.9.2006. Sanna Kujansuu (Helsingin yliopisto)

Työohje pohjautuu menetelmään:

Poulton, S.W. & D.E. Canfield (2005). Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology* 214: 3–4, 209–221.

Näytteiden käsittely ja alkuvalmistelut

Tuoreita sedimenttinäytteitä käsitellään koko ajan typpikaapissa (typpi-atmosfäärissä O₂-% <5). Näytteet pidetään viileinä ja suojakaasuun (N₂) pakattuina, eli seisottamista lämpimässä ja huoneilmassa tulee välttää. Näytteiden käsittelyssä varotaan metallikontaminaatiota. Kaikki uuttovaiheet tehdään typpikaapissa peräkkäin.

Uuttoputket- ja -korkit sekä näyte- ja suodatuspullot happoestään typpihappolla (10 % HNO₃, p.a.-laatu) ja huuhdellaan sen jälkeen 2–3 kertaa Milli-Q-vedellä. Kuiviin putkiin ja pulloihin merkitään tarralla näytteen numero ja uuttovaihe.

Uuttoliuokset

Uuttoliuokset tehdään alla olevan ohjeen mukaan happoesteyihin pulloihin. Uuttoliuokset kuplitetaan typpellä vetokaapissa puoli tuntia ennen niiden annostelua uuttoputkiin. Uuttoliuoksia säilytetään jääkaapissa, +5 °C. Uuttoliuosten määrät on laskettu 100 näytteelle:

1 l Natriumasetaattiliuosta:

1 M Na-asetattia (CH₃COONa. M = 82,03 g/mol): 82,03 g
- Liuota 82,03 g Na-asetattia noin 500 ml Milli-Q-vettä. Täytä 1 l tilavuuteen puskuroiden samalla liuoksen pH 4,5:een 100 % etikkahapolla.

1 l Hydroksyyliamiinihydrokloridiliuosta (hydroksyyliammoniumkloridi):

1,0 M hydroksyyliamiinihydrokloridia (NH₂OH·HCl. M = 69,49 g/mol): 69,49 g
25 % v/v etikkahappoa (100 % CH₃COOH): 250 ml
- Liuota 69,49 g hydroksyyliamiinihydrokloridia n. 500 ml Milli-Q-vettä. Lisää 250 ml 100 % etikkahappoa ja täytä 1 l tilavuuteen Milli-Q vedellä.

1 l Natriumditioniittiliuosta:

0,33 M Na-ditioniittia (Na₂S₂O₄. M = 174,10 g/mol): 57,45 g
0,22 M Na-sitraattia (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O. M = 294,10 g/mol): 64,7 g

0,35 M etikkahappoa (100 % CH₃COOH):

20 ml

- Liuota 64,7 g Na-sitraattia n. 500 ml Milli-Q-vettä ja lisää 20 ml etikkahappoa. Kuplita liuos tyypellä. Lisää tyytettyyn liuokseen 57,45 g Na-ditioniittia ja täytä 1 l tilavuuteen Milli-Q-vedellä (pH 4.8).

1 l Ammoniumoksaalaattiliuosta:

0,2 M ammoniumoksaalaattia (C₂H₈N₂O₄·H₂O. M = 142,11 g/mol):

28,42 g

0,17 M oksaalihappoa (C₂H₈N₂O₄·H₂O. M = 126,07 g/mol):

21,43 g

- Liuota ensin 28,42 g ammoniumoksaalaattia 500 ml Milli-Q-vettä ja sen jälkeen 21,43 g oksaalihappoa. Täytä 1 l tilavuuteen Milli-Q-vedellä (pH 3,2).

Kuiva-ainemääritys

Tuorenäytteille tehdään kuiva-ainemääritys halogeenikuivaimella varustetulla vaa'alla. Kuiva-ainemääritystä varten otetaan osanäytteet 5 ml:n PP-muoviruiskuihin, joihin merkitään näytepiste ja -syvyys. Kuiva-ainemäärityksiä tehdään kolme rinnakkaista/näytesyvyys. Osanäytettä otettaessa (typpi-atmosfäärissä) sedimentissä havaitut mahdolliset muutokset kirjataan ylös (esimerkiksi hapettuminen kannen oltua auki) Tämän jälkeen näyte homogenisoidaan hyvin sekoittamalla ruiskun päällä, myös mahdollisesti kanteen jäänyt näyte kaavitaan mukaan. Kuiva-ainemääritys kannattaa tehdä samana päivänä, kun osanäyte on otettu. Muuten muoviruiskut osanäytteineen pakataan tiiviisti ja säilytetään viileässä (4 °C) korkeintaan parin päivän ajan. Näytepurkit laitetaan takaisin kaasutiiviiseen pussiin ja pakataan suojakaasuun (N₂), minkä jälkeen ne viedään takaisin jääkaappiin.

Kuiva-aineprosentin laskemiseen tarvittavat luvut saadaan kirjaamalla ylös vaa'an lukemista sedimentin alkupaino ja sedimentin loppupaino. Tuoretta sedimenttinäytettä punnitaan uuttoon sen kuiva-ainepitoisuudella (DW=dry weight) korjattu määrä (0,2 g DW:tä vastaava määrä). Tarvittava määrä tuoresedimenttiä saadaan laskemalla alla olevia kaavoja apuna käyttäen.

Lasketaan kuiva-aineprosentti (KA %):

- $(KA \%) = \text{sedimentin loppupaino} / \text{sedimentin alkupaino} * 100 \%$

Lasketaan tarvittava näytemäärä tuoretta sedimenttinäytettä (FW=fresh weight):

- $(FW) = 0,2 \text{ g} / (KA \% / 100 \%)$

Sedimenttinäytteen punnitus

Ennen typpikaapin typetystä vaa'alle tehdään tarkistuspunnitus ja referenssimateriaali (Buffalo River Sediment 8704) punnitaan. Referenssimateriaalipulloa käsitellään hansikkain ja materiaalia punnitaan kaksi rinnakkaista (2 kpl) 0,2 g sedimenttiä/uuttoputki.

Uuttoa varten tuoretta sedimenttinäytettä punnitaan typpiatmosfäärissä edellä käytetyn kaavan antamien tulosten mukaan (0,2 g DW:tä vastaava määrä). Jokaista näytesyvyyttä kohden tehdään kaksi rinnakkaista näytettä. Sedimenttinäytteen annostelussa on hyvä käyttää apuna PP-muoviruiskua (jokaiselle syvyydelle oma ruisku). Näyte homogenisoidaan hyvin ruiskun päällä sekoittaen ja annostellaan taarattuihin uuttoputkiin. Punnituksen tulokset kirjataan ylös. Jos uuttoa ei aloiteta heti, uuttoputket suljetaan huolellisesti ja pakataan typpikaasuun. Näytepurkeille tehdään samoin. Säilytys jääkaapissa.

Sedimenttinäytteiden uutto

Uutossa käytettävä liuos typetetään vetokaapissa puoli tuntia juuri ennen sen annostelua typpikaapissa uuttoputkiin. Referenssinäytteiden ja varsinaisten sedimenttinäytteiden lisäksi uuttoihin otetaan mukaan myös kaksi nollanäytettä (joihin pelkkä uuttoliuos) jokaista uuttovaihetta kohti. Uutot tehdään kuvan 1 (työohjeen lopussa) mukaisesti.

Lisätään uuttoliuos (10 ml) uuttoputkiin ja suljetaan putket korkilla. Uuttoputket laitetaan kaasutiiviiseen pussiin, joka täytetään N₂-kaasulla. Putket asetetaan vaakatasoon tasearavistelijan koriin (400 rpm) kuvan 1 ohjeen mukaiseksi ajaksi. Jokaisen uuttovaiheen jälkeen näytteet sentrifugoidaan korkkien kanssa 4000 rpm 15 min. Uuttoputket otetaan pois N₂-pussista juuri ennen niiden laittoa sentrifugiin. (Nollanäytteitä ei tarvitse sentrifugoida.) Jos kaikki putket eivät mahdu kerralla sentrifugiin, kannattaa näytteet jakaa pienempiin sarjoihin ja käsitellä siten porrastetusti. Sentrifugoinnin jälkeen uuttoputket laitetaan takaisin typpikaappiin ja niistä kaadetaan varovasti supernatantti pois merkittyihin näytepulloihin. Seurataan, ettei putken pohjalle jäävä sedimenttinäyte lähde uuttoliuoksen mukaan. Jos sedimenttinäytettä irtoaa putken pohjalta uuttoliuosta kaadettaessa, jätetään uuttoliuosta ennemmin vähän sedimenttinäytteen pinnalle kuin hävitetään sedimenttiä. Jäljelle jäävän sakan (sedimenttinäyte) kanssa jatketaan seuraavaan uuttovaiheeseen (kuva 1).

Jokaisen uuttoliuoksen annostelun jälkeen on seurattava, että sakka suspendoituu putkea ravistettaessa uuttoliuokseen, sillä toisinaan sentrifugoinnin jälkeen sakka saattaa jäädä

tiukastikin putken pohjalle. Jos näin käy se irrotetaan putken pohjalta uuttoliuoksen sekaan lasisauvaa (happopesty) apuna käyttäen.

Suodatus ja kestäväointi

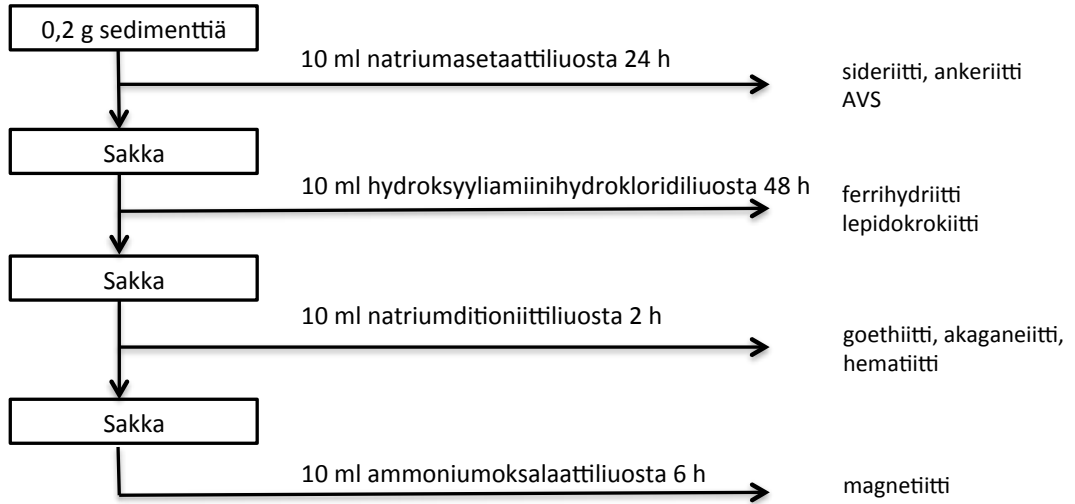
Näytepulloissa oleva uuttoliuos (n. 10 ml) suodatetaan mahdollisimman pian imusuodatuksella (Nuclepore, PC membraanisuo datin, huokoskoko 0,40 µm, halkaisija 47 mm), suoraan näytepulloa vastaavasti merkittyyn suodatuspulloon. Suppilo ja suodatinkalvonpidin huuhdellaan ennen käyttöönottoa ja eri näytteiden välillä huolellisesti Milli-Q:lla, 10 % HCl:llä ja vielä Milli-Q:lla. Suodatinkalvoja käsitellään teflon-pinseteillä ja kalvot asetetaan suodatinpidikkeelle kiiltävä puoli ylöspäin. Suodatinkalvo kostutetaan pienellä määrällä Milli-Q-vettä ja imetään hyvin pois ennen uuttoliuoksen suodatusta (suodattuvan uuttoliuoksen laimentumisen välttäminen). Myös nollanäytteet suodatetaan.

Suodatettu uuttoliuos kestäväoidään vetokaapissa typpihapolla (65 % HNO₃, s.p.-laatu) pH <2:een. Pullot pakataan laatikkoon ja säilytetään jääkaapissa analyysia varten.

Huom. Kestäväointihapon lisääminen ditioniittia sisältävään uuttoliuokseen tehdään vasta sen jälkeen, kun uuttoliuos on ilmastettu kuplittamalla paineilman avulla. Uuttoliuoksen ilmastuksessa käytetään silikoniletkuihin kiinnitettyjä lasisia pasteuripipettejä (happopesty). Ilmastusaika on 15 min. Paine pitää säätää niin, ettei uuttoliuosta räisky yli pullosta.

Lopuksi, kun sedimenttinäyte on käynyt läpi kaikki neljä uuttovaihetta, jäljelle jäänyt sakka jätetään uuttoputkeen ja pakataan kaasutiiviiseen pussiin ja edelleen suojakaasuun (N₂). Säilytetään pussi jääkaapissa.

RAUDAN JAEANALYYSI



Kuva 1. Raudan esiintymismuotojen uuttamisen työvaiheet ja reaktioajat.

Liite 3: Rautauuttotulosten keskiarvot ka. (µmol/g) ja rinnakkaisten suhteelliset poikkeamat (%) esitettynä syvyyksittäin. Suomenlahden (BZ1) asemalta on vain yksi tulos. $Fe_{carb+AVS}$ = karbonaattirauta tai AVS, Fe_{ox1} = helposti pelkistyvät oksidit, Fe_{ox2} = pelkistyvät oksidit ja Fe_{mag} magnetiitti. Asemat BO3 (Perämeri), EB1 (Selkämeri), NCB (varsinaisen Itämeren pohjoisosa) ja BZ1 (Suomenlahti).

Syvyys (cm)	$Fe_{carb+AVS}$						Fe_{ox1}							
	BO3		EB1		NCB		BZ1	BO3		EB1		NCB		BZ1
	ka.	%	ka.	%	ka.	%	tulos	ka.	%	ka.	%	ka.	%	tulos
0-1	71,6	2,5	66,9	1,3	107,6	1,7	204,2	279,1	1,0	254,7	0,5	35,6	2,5	39,2
1-2	55,2	29,5	69,7	2,6	116,8	0,4	158,9	284,4	2,4	258,8	1,9	35,6	1,3	48,8
2-3	73,3	3,7	81,0	7,1	117,9	0,4	180,0	246,0	0,7	262,5	1,0	41,8	0,0	51,4
3-4	147,2	4,3	75,6	1,2	134,9	2,0	162,1	386,3	0,6	241,9	0,2	34,9	7,7	42,5
4-5	72,3	0,0	86,0	3,7	166,1	3,5	229,4	92,2	0,5	129,2	3,8	45,7	0,0	56,4
5-6	159,2	0,0	77,5	3,4	101,4	4,8	181,0	168,0	1,6	80,2	0,0	78,2	1,1	48,6
6-7	213,2	2,4	64,4	7,3	80,9	11,1	171,9	233,8	1,8	69,7	4,3	72,8	11,2	48,7
7-8	188,1	3,7	77,4	6,3	69,5	3,7	126,7	198,7	0,4	68,6	5,8	70,3	3,6	50,4
8-9	130,5	9,8	51,2	19,7	54,6	5,5	187,7	111,2	2,0	68,8	5,7	64,1	3,4	75,3
9-10	160,9	8,4	107,5	2,0	30,3	0,0	161,4	55,2	4,8	77,1	0,6	67,7	10,5	77,2
10-11	271,1	1,8	97,3	13,2	25,4	6,9	167,9	98,1	8,8	78,4	2,3	71,8	2,4	65,8
11-12	267,1	0,2	83,3	3,6	22,2	9,8	149,0	155,2	3,3	78,7	5,4	74,0	8,8	97,8
14-15	170,2	7,3	101,8	5,3	51,3	8,3	97,2	151,4	0,6	72,4	1,7	68,0	5,7	48,5
19-20	260,8	5,3	85,7	0,5	35,0	6,3	101,4	100,6	0,0	80,4	13,7	68,8	5,8	54,9
24-25	224,7	0,8	81,9	5,9	36,0	7,1	81,1	169,9	1,6	78,4	6,1	70,1	10,4	50,8
Syvyys (cm)	Fe_{ox2}						Fe_{mag}							
	BO3		EB1		NCB		BZ1	BO3		EB1		NCB		BZ1
	ka.	%	ka.	%	ka.	%	tulos	ka.	%	ka.	%	ka.	%	tulos
0-1	69,8	2,6	73,2	4,9	20,0	2,2	26,8	43,5	6,3	58,9	0,0	18,2	2,4	24,8
1-2	71,4	1,3	72,4	0,0	22,5	0,0	31,0	44,8	1,0	55,0	0,8	21,2	2,1	24,3
2-3	59,5	0,8	73,6	2,4	20,5	4,3	30,7	38,9	12,6	55,9	3,2	18,2	2,4	23,8
3-4	118,9	4,2	72,0	1,3	18,3	2,4	28,6	41,7	5,4	50,6	2,7	17,4	2,6	22,6
4-5	45,0	2,0	62,6	5,0	21,9	2,0	31,9	34,0	1,3	50,0	6,3	21,0	2,1	30,1
5-6	59,9	2,2	58,3	3,8	35,1	10,0	32,1	37,6	0,0	51,3	11,3	29,9	5,9	28,8
6-7	79,2	0,5	54,3	0,8	37,7	6,5	41,6	34,7	1,2	51,3	1,7	37,2	9,9	33,0
7-8	74,0	4,7	57,9	6,9	44,5	1,0	25,5	34,9	2,5	56,2	5,5	39,8	8,5	21,8
8-9	46,5	2,9	56,1	1,6	45,6	5,7	53,4	30,5	4,3	50,4	6,1	43,5	1,0	38,0
9-10	39,9	3,3	56,2	0,8	45,9	8,7	50,6	33,8	1,3	52,3	6,7	44,1	3,0	41,8
10-11	42,6	6,1	59,2	6,8	48,1	7,3	36,5	32,2	2,7	51,7	1,7	47,7	0,9	33,8
11-12	58,7	0,0	61,6	5,6	45,1	1,9	46,5	34,9	8,6	53,4	2,4	46,8	5,6	34,4
14-15	53,6	8,8	59,9	3,5	44,5	3,8	30,1	35,2	4,9	51,1	0,0	43,2	1,0	28,0
19-20	26,9	6,5	62,8	3,5	46,1	0,0	30,0	28,7	6,1	54,5	3,2	52,3	6,8	28,6
24-25	31,4	7,0	60,0	6,6	48,0	5,4	27,3	25,7	3,4	56,6	0,8	42,9	2,0	27,7