

BALTIJOS JŪROS DUGNO NUOSĖDŲ PORŲ TIRPALŲ FORMAVIMASIS

Kęstutis Jokšas, Robert Mokrik

Geologijos ir geografijos institutas, T. Ševčenkos g. 13, LT-03223, Vilnius

El. paštas: Joksas@geo.lt; Mokrik@geo.lt;

Įvadas

Remiantis dabartiniais Baltijos jūros nuosėdų porų tirpalų tyrimais galima detaliau atskleisti jūrinio baseino vystymąsi ir diagenezės procesus sistemos *nuosėdos – vanduo* diagenetinius ir epigenetinius pokyčius. Baltijos jūros nuosėdų porų tirpalai kol kas mažai tyrinėti. Platesnio pobūdžio gilesnių sluoksnių tyrimai buvo atlikti 1978 m. mokslinio tyrimo laivu *Akademikas Kurčiatovas* (Шишкина и др., 1980). Iš viso buvo paimta 32 porų vandens bandiniai iš 7 dugno nuosėdų kolonėlių Baltijos jūros viduryje, Rygos įlankoje, Gotlando ir Arkonos duburiuose. Vertinga tai, kad paimtų ir ištirtų nuosėdų kolonėlių ilgis siekė nuo 3,7 iki 9,5 m, o didžiausias trūkumas – nepakankamas tyrimo detalumas (vidutiniškai 1 bandinys kas 1,5 m). Pažymėtina, kad tokie porų vandens komponentai, kaip chloras, kai kurie biogeniniai elementai, buvo tyrinėti ir anksčiau (Grippenberg, 1934; Kullenberg, 1952; Mikkelsen, 1956). Minėti autoriai, nustatinėdami porų vandens joninę sudėtį, naudojami vandens ištrauka. Šis metodas vėliau daugelio tyrinėtojų buvo sukritikuotas ir plačiau nenaudotas. Tiriant Rygos įlankos nuosėdų porų vandenį svarbūs rezultatai gauti nustatant biogeninių elementų, mangano ir chloro pasiskirstymą viršutiniame holoceno nuosėdų sluoksnyje (Горшкова, 1970).

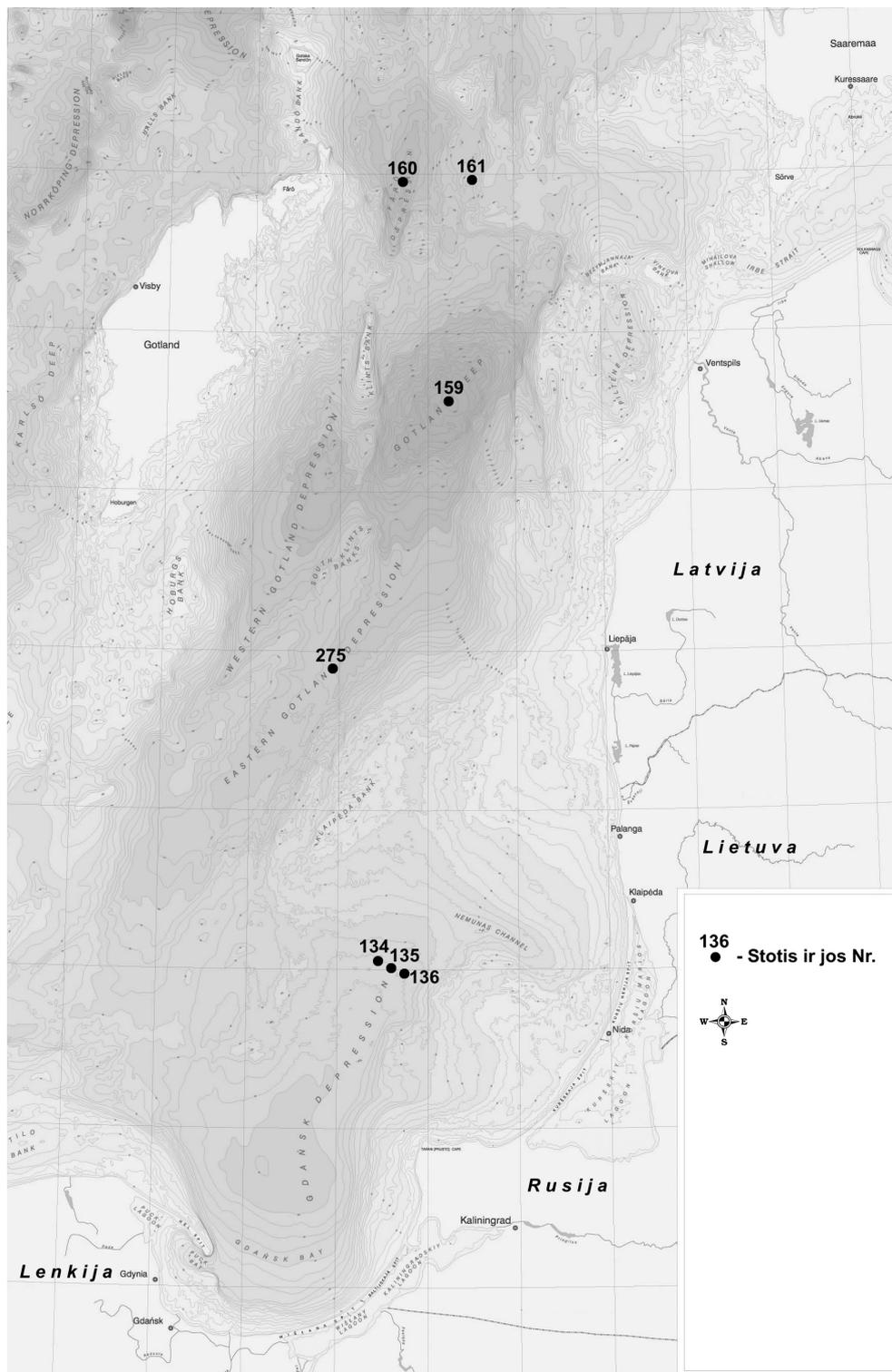
Dėl nuosėdų diagenezės, jonų mainų ir kitų procesų keičiasi pirminio jūrinio vandens, nuosėdų cheminė sudėtis. Minėti procesai labiausiai įtakoja sulfato, kalcio, natrio ir hidrokarbonato jonų kiekį (Гурский, 1981; Шишкина, 1972). Aukštos amonio, fosforo, silicio koncentracijos porų tirpale skatina jų difuziją į priedugnio vandens sluoksnį (Шишкина, 1972). Ištirta (Presley, 1972; Шишкина и др., 1981), kad porų vandenyje, palyginus jį su priedugnio jūros vandeniu, yra žymiai daugiau Mn, Cd, Co, Cu, Fe, Ni ir Zn. Dėl cheminių elementų difuzijos paviršiniame dugno nuosėdų sluoksnyje, kuris dažniausiai skiria oksidacines ir redukcines sąlygas, formuojasi geležies–mangano konkretijos, susidaro kitokių cheminių elementų sancaupos.

Šio darbo tikslas – nustatyti nuosėdų diagenezės poveikį porų tirpalo cheminės sudėties formavimuisi.

1. Medžiaga ir metodika

Šiame darbe apibendrinta 1985 m. bei 1987 m. moksliniais tiriamaisiais laivais *Šelfas* ir *Rudolf Samoilovich* straipsnio autorių surinkta tyrimų medžiaga. Forio, Gotlando ir Gdansko duburiuose buvo paimti 69 porų tirpalo ėminiai iš 7 dugno nuosėdų kolonėlių, kurių ilgis siekė 2,5 m (1 pav.). Nuosėdos buvo imamos gravitaciniu vamzdžiu. Porų vanduo iš nuosėdų buvo spaudžiamas rankiniais hidrauliniiais presais titano formose, palaipsniui keliant spaudimą iki 200 kg/cm², bei centrifuguojant (neviršijant 6000 apsisukimų per minutę). Priedugnio vandens bandiniai (0,5–1 m nuo dugno) paimti plastikiniiais batometrais.

Buvo atliktas litologinis–stratigrafinis (sporų–žiedadulkių analizės pagrindu) nuosėdų



1 pav. Situacinė porų tirpalų tyrimo Baltijos jūroje schema. Schemos pagrindui panaudotas Baltijos jūros vidurio batimetrinis 1:500 000 mastelio žemėlapis (Bathymetric..., 1998).

Fig.1. Scheme of interstitial water investigation sites in the Baltic Sea. The scheme is based on the bathymetric map (sc. 1:500 000) (Bathymetric..., 1998) of the central part of the Baltic Sea.

suskirstymas bei išspausto porų tirpalo ir priedugnio jūros vandens makroelementų ir mikroelementų cheminė ir stabiliojo deguonies-18 izotopo analizė. Skystosios ir kietosios fazių mikroelementų sudėtis nustatyta indukuotos plazmos, atominės adsorbcijos metodais, chloro ir nitratų jonai – analizatoriumi *Kontiflo* (Vengrija) ir merkurimetriniu metodu, sulfatai – turbidimetriniu ir tūrio metodais, kalcis ir magnis – tūrio ir atominės adsorbcijos metodais, kalis ir natrias – liepsninės fotometrijos, amonis ir boras – kolorimetriniu, deguonies-18 izotopo – masės spektrometru *Delta*, pH ir Eh – potenciometriniu metodu, naudojant natūralaus drėgnumo nuosėdose stiklinius, platininį bei chloro–sidabro elektrodus (Grasshoff, 1976; Методические..., 1977; Розанов, 1975; Хандрос и др., 1980).

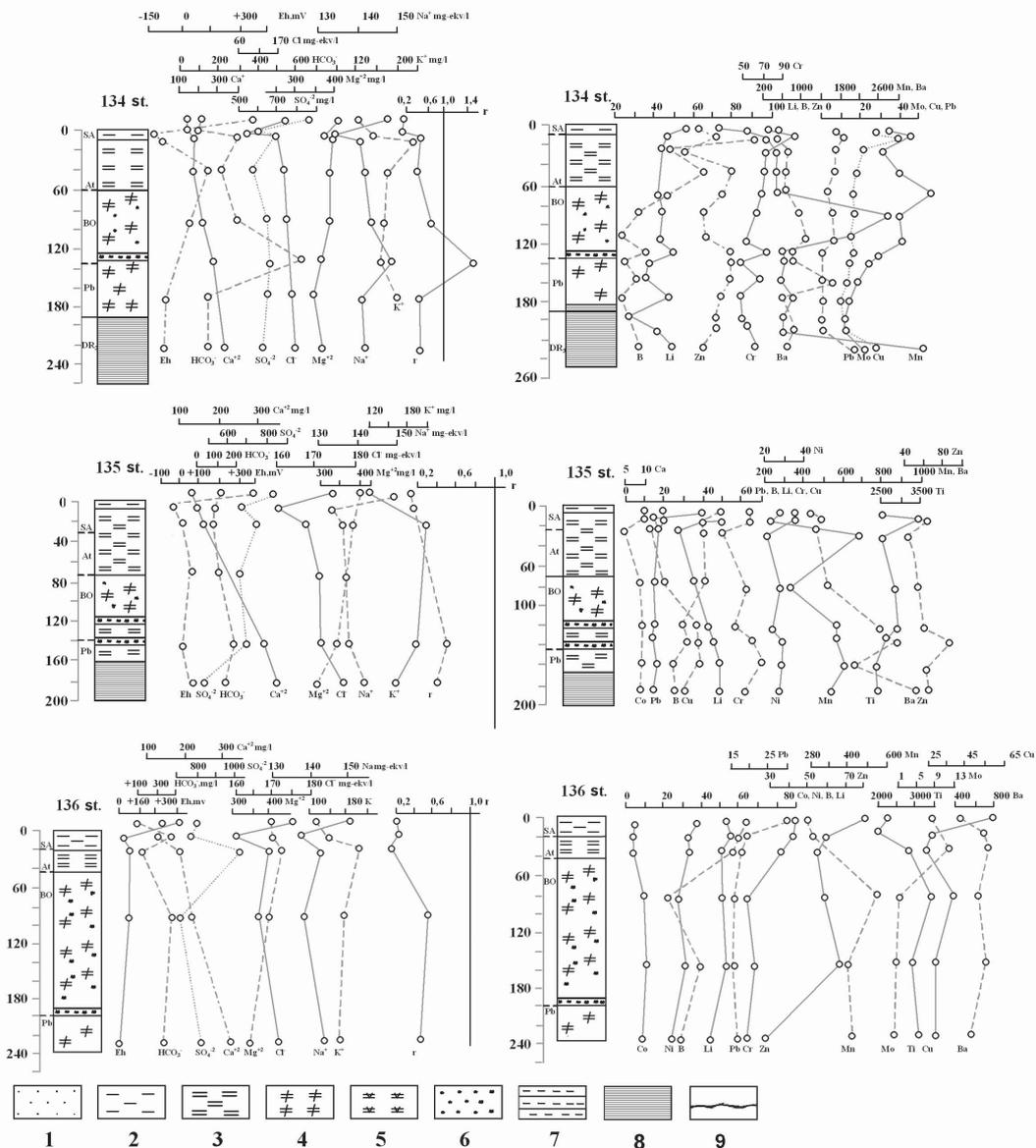
2. Rezultatai ir jų analizė

2.1. Litologinis–stratigrafinis nuosėdų suskirstymas

Pakeltų iš jūros dugno nuosėdų kolonėlių viršutinė dalis dažniausiai sudaryta iš juodo aleurito bei aleurito–pelitinio dumblo (drėgnumas 75–85%). Gilesniuose kolonėlių sluoksniuose aptinkamas pelitomorfinis, gana kietas pilkos, žalsvai pilkos spalvos dumblas (drėgnumas 55–70%) su hidrotroilito ir organinės medžiagos priemaiša. Apatinė, giliavandenių įdaubų šlaituose paimtų, 2–2,5 m ilgio kolonėlių dalis neretai sudaryta iš pilkos arba rusvai pilkos spalvos molio bei morenų. Atliktos litologinės nuosėdų sudėties bei sporų–žiedadulkių analizės duomenimis, jos suskirstytos pagal amžių bei susietos su Baltijos jūros vystymosi stadijomis bei fazėmis (Jokšas, 1993).

Pietrytinėje Baltijos jūros dalyje (1 ir 2 pav.) viršutinę pjūvio dalį sudaro smulkiaaleuritinis ir aleurito–pelitinis sapropelingas dumblas, kurį pagal sporų–žiedadulkių analizę galima priskirti subatlančio (SA) klimatiniam laikotarpiui. Šioje jūros dalyje SA storis neviršija 25 cm. Visose kolonėlėse dumblas juodos spalvos, pusiau skystas. Kranto link viršutiniame grunto kolonėlių sluoksnyje išryškėja rudos spalvos oksidacinė plėvelė, kurios storis – keli milimetrai (jūros gylis siekia 70–89 m). Antras nuo viršaus kolonėlėse nuosėdų sluoksnius sudarytas iš aleurito–pelitinio žalsvai pilkos spalvos dumblo.

Gdansko duburio šiaurės rytiniame šlaite (134, 135 st.) jo storis siekia 50 cm. Kranto link (136 st.) šio sluoksnio storis mažėja (2 pav.). Palinologinių tyrimų duomenimis, šios nuosėdos priskiriamos atlančio (At) laikotarpiui, kuris atitinka Baltijos jūros vystymosi Litorinos stadiją. Daugelis tyrinėtojų mano, kad Litorinos laikotarpyje Baltijos vandens druskingumas buvo gerokai didesnis už dabartinį (Геология..., 1976). Makrokomponentinė porų vandens sudėtis, kaip paaiškės, tai patvirtina. Kranto link žalsvai pilko dumblo sluoksnius, kuris priskiriamas At laikotarpiui, kolonėlėse išnyksta. Matyt, tai gali būti susiję su Baltijos jūros vandens lygio svyravimais (bangavimo, abraziijos procesai). Riba tarp antro ir trečio nuo viršaus litologinių horizontų yra ryški ir sutampa su stratigrafine (134, 135, 136 st.). Trečią sluoksnėlį sudaro pilkos spalvos pelitinis dumblas, kuriame aptinkama juodos spalvos tarp sluoksnių bei įtarpų. A. Blažičišino nuomone, jie sudaryti iš autigeninės kilmės mineralo hidrotroilito (Блажчишин, 1985). Sporų ir žiedadulkių spektro duomenimis šias nuosėdas galima priskirti borealiui (BO) (Anciliaus stadija). Manoma (The Baltic..., 1981; Геология..., 1976), kad tuo laikotarpiu Baltijoje vyravo gėlavandenės sąlygos. Visose pietrytinėje Baltijos jūros dalyje paimtose kolonėlėse apatinėje pilko dumblo sluoksnio dalyje aptiktas juodas sulfidinis tarp sluoksnius, kuris, palinologiniais duomenimis, skiria borealio (BO) ir preborealio (Pb) tarpinių nuosėdas (134, 135 ir kt. st., 2 pav.). Pb laikotarpio nuosėdas sudaro pelitinis pilkas dumblas, kuris pamažu pereina į homogeninį pilką molį. Šioms nuosėdoms būdinga tai, kad jose nėra



2 pav. Litologinis–stratigrafinis nuosėdų suskirstymas bei cheminių komponentų kaita priedugnio vandens sluoksnyje ir porų tirpale pietrytinėje Baltijos jūros dalyje (134, 135 ir 136 st.): litologinė nuosėdų sudėtis: 1 – smėlis; 2 – aleuritas; 3 – žalsvai pilkos spalvos aleuritinis–pelitinis dumblas; 4 – pilkos spalvos aleuritinis–pelitinis dumblas; 5 – juodos spalvos dumblas; 6 – hidrotroilito įtarpiai; 7 – rusvai pilkos spalvos aleuritinis–pelitinis dumblas; 8 – molis; klimato laikotarpiai: D – viršutinis driasas; Pb – preborealis; BO – borealis; At – atlantis; SB – subborealis; SA – subatlantis; mikroelementų koncentracija, $n \cdot 10^{-4} \%$; r – porų tirpalo prisotinimo kalcio karbonatu laipsnis.

Fig. 2. Lithological–stratigraphic classification of sediments and chemical components variation in the near–bottom water layer and interstitial solution of the southeastern part of the Baltic Sea (stations 134, 135, 136): lithological composition of sediments: 1 – sand, 2 – silt, 3 – greenish grey silty–clayey mud, 5 – black mud, 6 – hydrotroilite intrusions, 7 – reddish grey silty–clayey mud, 8 – clay, climatic periods: D – upper driasas, Pb – pre–boreal, BO – boreal, At – atlantic, SB – sub–boreal, SA – sub–atlantic, trace element concentration, $n \cdot 10^{-4} \%$; r – saturation of interstitial solution with calcium carbonate.

hidrotroilitinių sluoksnelių. Pb tarpsnio nuosėdos atitinka Joldijos jūros stadiją, kurioje, diatomėjų tyrimo duomenimis (Давыдова и др., 1970), rytinėje Gdansko duburio dalyje vyravo gėlavandenės sąlygos.

Viršutinio pleistoceno nuosėdos sudarytos iš homogeninio molio. Tirtose grunto kolonėlėse šių darinių storis siekia 70 cm. Kai kur matyti ploni sulfidiniai tarp sluoksniai. Kranto link kolonėlių apatinėje dalyje aptinkama rudos spalvos morenų.

Baltijos viduryje paimtų nuosėdų kolonėlių ilgis siekė 150–190 cm. Nuosėdos priskiriamos viršutiniam holocenai ir pagal sporas–žiedadulkes jose išskiriami SA, SB ir At klimato laikotarpiai (1 ir 3 pav.). Viršutinę pjūvio dalį sudaro juodas pelitinis SA tarpsnio dumblas su stipriu sieros vandenilio kvapu. Viršutinio sluoksnelio storis siekia 20 cm. Apatinėje jo dalyje dažni šviesesnės medžiagos įtarpiai. Riba tarp SA ir SB ryški (159, 275 st., 3 pav.). Žalsvai pilkame subborealia tarpsnio dumble aptinkama hidrotroilito tarp sluoksnių bei įtarpų, kurių storis viršutinėje dalyje siekia net 2 cm. Gilesniuose kolonėlių sluoksniuose hidrotroilito tarp sluoksnių storis bei kiekis mažėja.

Viršutinė atlantio riba pagal sporas–žiedadulkes fiksuojama 120–130 cm gylyje nuo dugno. AT tarpsnio dumblas pilkas su juodais, ryškiais sulfidiniais tarp sluoksniais.

Šiaurinėje Baltijos jūros dalyje pilniausias stratigrafiniu požiūriu pjūvis aptiktas Forio duburyje paimtose kolonėlėse (160 st. ir kt., 1 ir 4 pav.). Nuosėdų litologinė sudėtis ir stratigrafinis suskirstymas labai panašus į aprašytąjį nuosėdų stovymą pjūvyje Baltijos viduryje. Nuosėdose iš kolonėlių, paimtų Forio įdaubos rytiniame šlaite, sporų–žiedadulkių tyrimo duomenimis, trūksta SB ir At klimato laikotarpių sluoksnių (161 st., 4 pav.). Viršutinėje pjūvio dalyje aptinkamas SA laikotarpio smulkiaaleuritinis ir stambiaaleuritinis dumblas. Nuosėdos pilkos spalvos, su apvalainukais. Vidutiniškai 10 cm gylyje daugumoje kolonėlių matyti išplovimo riba, žemiau kurios slūgso pelitinis, rusvai pilkas, vienalytis, su karbonatinių uolienu nuolaužomis dumblas. Rusvai pilka nuosėdų spalva susijusi su oksidacinėmis sąlygomis praeityje (Блажчишин, 1985). Pagal sporas–žiedadulkes viršutinę šių nuosėdų dalį galima priskirti BO, o apatinę – Pb. Apatinėje kolonėlių dalyje (180–190 cm gylyje) matyti ryški riba su aleuritu ir smėliu, žemiau kurios slūgso viršutinio driaso nuosėdos.

Apibendrinant reikėtų pažymėti, kad stratigrafiniu požiūriu pilniausias kolonėlėmis paimtų nuosėdų pjūvis aptiktas Baltijos jūros viduryje bei kai kuriose giliavandenėse pietrytinės Baltijos stotyse. Duburių šlaituose pjūvyje nelikę atskirų sluoksnių arba net jų grupių. Tai susiję su ledynmetyje bei poledynmetyje vykusiais transgresiniais ir regresiniais Baltijos jūros lygio svyravimais.

2.2. Fizikinės–cheminės sąlygos ir cheminių elementų pasiskirstymo dėsningumai

Oksidacijos–redukcijos potencialas (Eh) ir pH – pagrindiniai fizikiniai–cheminiai rodikliai, rodantys diagenetinių procesų, vykstančių dugno nuosėdų stovymėje, kryptį ir intensyvumą. Šių rodiklių kaita priklauso nuo nuosėdų litologinių ypatybių, organinės medžiagos sudėties ir kiekio bei sistemoje *porų vanduo–nuosėdos* vykstančių biocheminių procesų.

Priedugnio vanduo pietrytinėje Baltijos jūros dalyje gerai aeruotas. Jo oksidacijos–redukcijos potencialas visur yra teigiamas ir kinta nuo 315 iki 382 mV (1 ir 2 pav, lent.). Vandenilio rodiklis kinta 7,17–7,22 intervale. Maksimalios pH ir Eh reikšmės nustatytos sekliavandenėse stotyse, kur priedugnio vandens sluoksnyje deguonies koncentracija siekia 6–7 ml/l. Stotyse, kur gylis didesnis (88–90 m), priedugnio vandens pH ir Eh reikšmės žemesnės. Deguonies kiekis tokiaame gylyje yra nedidelis ir dažniausiai svyruoja nuo 2 iki 3 ml/l (Jokšas, 1993).

Lentelė. Baltijos jūros dugno nuosėdų porų tirpalų cheminė sudėtis (mg/l).

Table. Chemical composition of interstitial water of the Baltic Sea Holocene sediments (mg/l).

Stotis / gylis, Station /depth, m	Horizontas, Horizon, cm	Eh, mV	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	M, g/l	B, mg/l /B104/Cl	Va t T y n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
<u>134/89</u>	Priedugnio vanduo*	382	7,18	108	850	6092	-	144	403	3398	120	-	11,11	-	SC
	0-3	-120	6,97	98	617	5751	12,4	130	373	3085	165	21,6	10,25	1,9/3,3	
	3+10	-90	7,00	305	691	6019	0,18	164	399	3250	240	13,5	11,08	2,0/3,3	
	15-62	165	7,20	220	571	6113	0,23	176	389	3262	185	8,8	10,92	1,9/3,1	
	75-115	70	7,15	305	656	6150	0,13	218	389	3317	180	5,1	11,22	1,9/3,1	
	115-145	-	-	622	668	6160	0,13	268	362	3425	180	20,3	11,70	1,4/2,3	
	145-180	-70	7,05	171	660	6185	0,21	299	339	3267	205	16,2	11,14	0,9/1,4	
	182-247	-75	7,08	170	650	6190	-	341	371	3397	-	-	11,02	0,9/1,4	C
<u>135/89</u>	Priedugnio vanduo	385	7,17	108	843	6181	-	133	413	3448	116	-	11,24		SC
	0-5	-40	7,17	98	658	5668	-	157	405	3083	-	-	10,07	1,8/3,2	
	5+25	20	7,20	85	764	5952	0,18	176	393	3140	235	27,6	10,77	2,7/4,5	
	80-110	60	7,13	-	656	6070	-	-	-	-	-	-	-	1,8/3,0	
	120-165	-43	7,01	207	708	6086	0,26	333	371	3154	210	2,3	11,07	1,8/2,9	
	165-198	60	7,00	158	506	6286	0,16	353	312	3276	175	2,6	11,07	-	C
<u>136/88</u>	Priedugnio vanduo	315	7,22	108	830	6287	-	155	406	3501	118	-	11,40	-	SC
	0-9	30	6,89	293	792	5685	0,26	140	402	3161	140	9,7	10,62	3,1/5,4	
	9+25	60	6,99	122	1070	6019	0,21	186	431	3292	210	13,5	11,34	3,7/6,1	SC
	70-105	60	7,10	293	705	5952	3,43	220	387	3200	170	21,6	10,95	1,4/2,3	
	210-240	23	6,90	244	823	6086	7,74	323	346	3310	160	4,2	11,30	0,9/1,5	

Lentelės tęsinys.

Table. Continued.

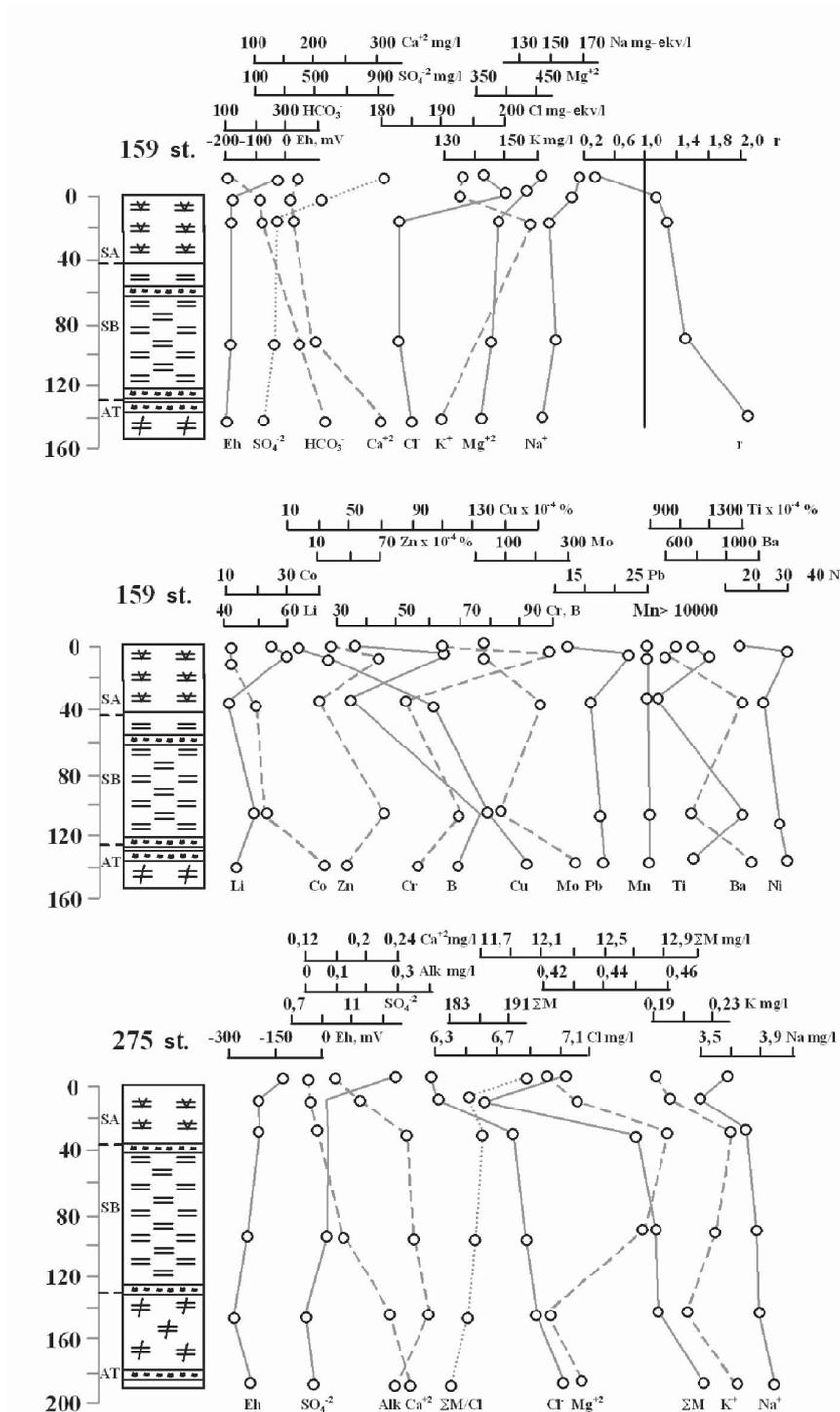
Stotis / gylis, Station /depth, m	Horizontas, Horizon, cm	Eh, mV	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	M, g/l	B, mg/l /B104/Cl	Va t Tj u
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
<u>159/240</u>	Priedugnio vanduo	-5	7,22	112	969	6973	-	163	465	3883	136	-	12,70	-	
	2+5	-192	7,68	207	514	7089	0,73	152	439	3837	135	2,1	12,38	3,3/4,6	
	10+15	-183	7,69	220	279	6487	1,90	157	391	3391	165	13,5	11,10	3,1/4,8	
	85-105	-177	7,51	342	220	6510	-	187	382	3520		-	11,16	4,1/6,3	
	130-150	-196	7,35	427	159	6554	6,0	309	371	3356	130	2,6	11,31	6,3/9,6	C
<u>275/140</u>	Priedugnio vanduo	-130	7,19		1390	6280		120	420	3730	190		12,22		
	0-5	-210			930	6330		120	430	3550	200		11,74		
	15-45	-205			930	6820		140	460	3830	240		12,75		
	65-95	-250			920	6870		160	450	3850	230		12,80		
	125-150	-300			770	6940		220	420	3850	210		12,82		
	180-187	-240			810	7150		240	430	3910	240		13,08		
<u>160/192</u>	Priedugnio vanduo	93	7,58	118	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	0-1	-180	7,46	342	341	5952	0,21	144	411	3101	155	13,5	10,46	2,2/3,7	SC
	1+10	-184	7,40	262	269	6220	0,1	144	411	3212	150	14,9	10,68	2,7/4,3	
	30-55	-172	7,55	549	240	6219	11,2	164	373	3230	160	27,0	10,75	6,0/9,6	
	85-110	-164	7,40	171	336	6387	21,0	174	401	3329	145	1,6	10,96	5,2/8,1	SC
	125-155	-110	7,30	183	303	6086	0,34	196	400	3069	170	9,8	10,42	6,5/10,7	C

Lentelės tęsinys.

Table. Continued.

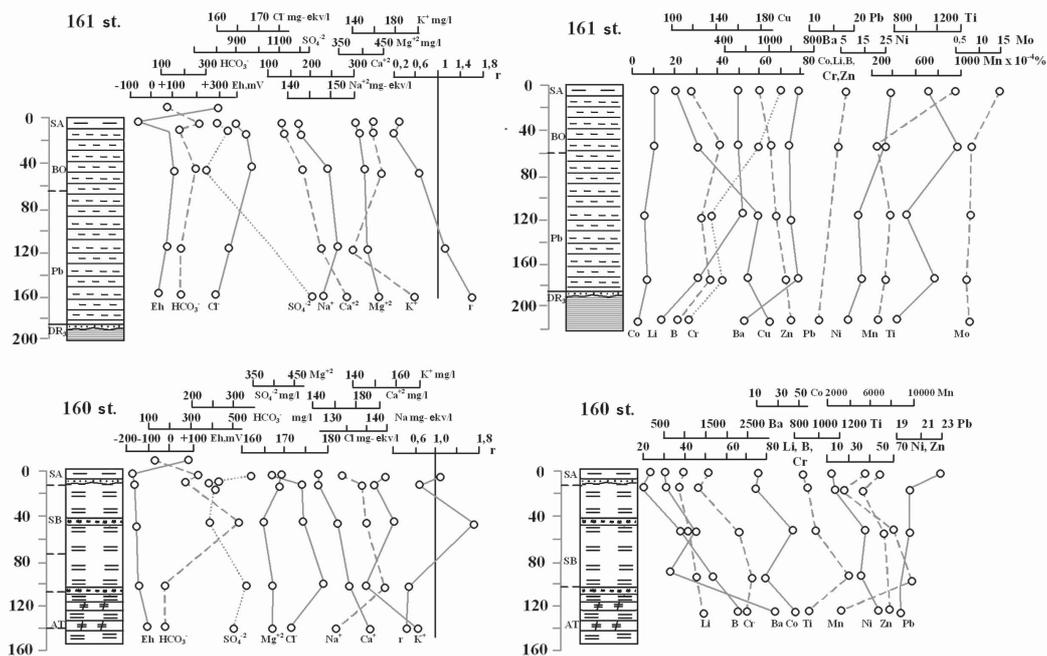
Stotis / gylis, Station /depth, m	Horizontas, Horizon, cm	Eh, mV	pH	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	M, g/l	B, mg/l /B104/Cl	Va t Tj u
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
161/124	Priedugnio vanduo	328	7,22	104	-	-	-	-	-	-	-	-	10,40	-	
	0-2	-56	6,98	293	826	5819	0,18	136	384	3285	160	13,5	10,92	3,7/6,3	SC
	5+15	90	6,94	183	857	5952	4,9	138	396	3304	160	27,0	11,02	1,9/3,2	
	35-60	-120	7,31	256	747	6286	13,1	178	407	3451	170	5,6	11,51	1,9/3,0	
	100-130	65	7,53	195	1061	6253	11,3	220	416	3494	140	20,3	11,81	2,8/4,5	
	155-185	45	7,56	195	1253	6220	0,23	293	448	3400	205	2,1	12,02	3,6/5,8	

* – near-bottom water.



3 pav. Litologinis–stratigrafinis nuosėdų suskirstymas bei cheminių komponentų kaita priedugnio vandens sluoksnyje ir porų tirpale Baltijos jūros viduryje ir Gotlando duburyje (159 ir 275 st.); sut. ženklus žr. 2 pav.

Fig. 3. Lithological–stratigraphic classification of sediments and chemical components variation in the near–bottom water layer and interstitial solution of the central part of the Baltic Sea and Gotland depression (stations 159 and 275). For legend see Fig. 2.



4 pav. Litologinis–stratigrafinis nuosėdų suskirstymas bei cheminių komponentų kaita priedugnio vandens sluoksnyje ir porų tirpale šiaurinėje Baltijos jūros dalyje (160 ir 161 st.); sut. ženklus žr. 2 pav.
Fig. 4. Lithological–stratigraphic classification of sediments and chemical components variation in the near–bottom water layer and interstitial solution of the northern part of the Baltic Sea (stations 160 and 161). For legend see Fig. 2.

Šios Eh reikšmių svyravimo ypatybės atspindi tipiską deguonies pasiskirstymą Baltijos jūroje. Iki 60–70 m gylio nustatoma didelė deguonies koncentracija, kuri staigiai sumažėja tiktai pačiame priedugnio (5–10 m nuo dugno) jūros vandens sluoksnyje, o 80–100 m gylyje ji nukrinta iki minimumo. Priedugnio vandens Eh sumažėja ir dėl aktyvios viršutiniame dugno nuosėdų sluoksnyje vykstančios organinės medžiagos mineralizacijos, viršutiniuose grunto kolonėlių sluoksniuose nustatyti minimalūs Eh dydžiai – nuo +30 iki -120 mV. Gilesniuose sluoksniuose šie procesai sulėtėja ir nuosėdų oksidacijos–redukcijos potencialas pradeda augti. Ypač išsiskiria 134 stotis, kur 20–120 cm gylyje nuo dugno paviršiaus Eh nuosėdose yra maksimalus (iki +165 mV) (lent.). Kitose kolonėlėse šis padidėjimas ne toks ryškus, o kai kur jo visai nėra. Eh svyravimas turbūt susijęs su specifinėmis facinėmis ir regioninėmis aplinkos ypatybėmis bei nuosėdų amžiumi.

Mažos pH reikšmės (6,8–7,2) atspindi bendrą kelių veiksnių veikimą. Pirmiausia, tai deguonies deficitas, susidaręs dėl nuosėdose vykstančių redukcinių procesų. Kitas svarbus momentas – tai paleofacinės aplinkos ypatybės bei kontinentinio nuotėkio poveikis.

Baltijos jūros viduryje, ypač Gotlando duburyje, nuosėdos labiausiai redukuotos (Eh kinta nuo -177 iki -300 mV) (1 ir 3 pav., lent.). Priedugnio vandens Eh reikšmės taip pat yra neigiamos. Kolonėlėse pH reikšmės svyruoja nuo 7,3 iki 7,7.

Redukcijos proceso intensyvumas priklauso nuo organinės medžiagos kiekio nuosėdose. A. Blažčišino duomenimis (Блажчишин, 1985), Gotlando įdaubos holoceno nuogulose organinės anglies (C_{org}) kiekis vidutiniškai siekia 3,5–3,8%. Šiaurinėje stočių grupėje nuosėdos labiausiai redukuotos Forio duburyje (160 st., gylis 192 m) (1 ir 4 pav.). Eh reikšmės čia svyruoja nuo -184 iki +93 mV (didėja iš viršaus į apačią). Šio rajono priedugnio vandenyje

sąlygos yra silpnai redukcinės ($Eh = +93$ mV). A. Rozanovo nuomone (Розанов, 1975), oksidacijos–redukcijos potencialas, lygus $+200$ mV, yra riba tarp oksiduotų ir redukuotų nuosėdų, nes esant mažesnėms Eh reikšmėms nuosėdose vyrauja geležies sulfidai, o didesnėms – trivalentė geležis. Nuosėdos paimtos seklesnėse vietose, silpnai oksiduotos. Minimalios pH reikšmės daugelyje stočių nustatomos paviršiniame nuosėdų sluoksnyje. Priedugnio vandens pH ir Eh reikšmės šiaurinėje Baltijoje žymiai didesnės, negu Gotlando įdauboje.

Taigi nuosėdų Eh ir pH lemia priedugnio vandens fizikinės–cheminės aplinkos sąlygos, priklausančios nuo jūros gylio bei dugno nuosėdų litologinių, regioninių ir paleogeografinių ypatybių. Intensyviausiai redukciniai procesai vyksta viršutiniuose nuosėdų sluoksniuose, o minimalios Eh reikšmės būdingos vandens ir dugno kontakto zonoje. Tai sutampa su E. Emeljanovo (Емельянов и др., 1981) ir I. Volkovo (Волков, 1984) gautais duomenimis apie Baltijos jūros nuosėdose vykstančios redukcinės diagenozės pobūdį bei sulfatų redukcijos proceso intensyvumą viršutiniuose dugno nuosėdų sluoksniuose.

Chloro jonų kiekis (Cl) ir bendra vandens mineralizacija (M). Tyrimų rajone chloro jonų kiekis porų vandenyje svyruoja nuo 5,6 iki 7,1 g/l, o mineralizacija – nuo 10,1 iki 13,1 g/l (lent.). Ištirta, kad chloro jonų kiekis bei bendra porų vandens mineralizacija priklauso nuo nuosėdų amžiaus. Chloro ir kitų jonų koncentracija porų vandenyje maksimalias reikšmes pasiekia subborealio bei viršutinio atlantio klimato tarpsniais. Senesnėse nuosėdose chloro jonų yra mažiau. Baltijos ledyninio ežero nuosėdų ankstesnių tyrimų rezultatai liudija (Шишкина и др., 1981), kad šiose nuogulose Cl jonų porų tirpale, lyginant su vidurinio–viršutinio holoceno nuosėdų porų tirpalu, labai sumažėję.

Chloro jonų bei bendros vandens mineralizacijos dugno nuosėdose svyravimai yra susiję su regioniniais Baltijos jūros baseino paleohidrocheminės raidos ypatybėmis. Baltijos jūros druskingumas Litorinos laikotarpyje buvo 9–15‰, Ancyliaus – gėlas, o Joldijos – 2–3‰ (Raukas, 1991). Tačiau pažymėtina, kad porų vandens bendra mineralizacija priklauso ne tik nuo sedimentacijos sąlygų, bet ir nuo nuosėdų diagenozės metu sistemoje *porų vanduo–nuosėdos* vykstančių jonų mainų. Todėl kai kuriose nuosėdų kolonėlėse (dėl jų nevienodo metamorfizacijos laipsnio) įvairiame gylyje nustatytos jonų koncentracijos realių paleogeografinių sąlygų neatspindi.

Kaip formavosi dabartinės Baltijos jūros nuosėdos, pagal chloro jonų kiekį bei porų vandens mineralizavimosi ypatybes galima išskirti 3 etapus: ikilitorininį, litorininį ir politorininį. Pirmame ir trečiame etapuose sedimentacija vyko gėlame arba silpnai druskingame baseine, o Litorinos laikotarpyje – grynai jūrinėmis sąlygomis. Chloro jonų pasiskirstymo dugno nuosėdų vertikaliame pjūvyje kreivė yra išgaubta. Jo koncentracijos maksimumas yra litorininėje Baltijos jūros vystymosi stadijoje. Tuo laikotarpiu chloro jonų kiekis Baltijoje padidėjo, nes į jūrą pateko daugiau sūraus vandens iš Atlanto. Ikilitorininiam etape jūros vandens druskingumą aktyviai formavo gėlas ledynų tirpsmo vanduo, o postlitorininiam – upių ir požeminis vanduo.

Chloro kiekio priklausomybė nuo gylio rodo, kad difuzija nuosėdose vyksta lėtai. Difuzinių procesų greitis siekia 1–2 mm per metus (Шишкина и др., 1981). Esant tokiam difuzijos greičiui, chloro kiekis dugno nuosėdose turėtų būti suvienodėjęs, tačiau iš tikrųjų taip nėra, nes porų vanduo yra sąlygiškai nejudrus.

Pietrytinėje Baltijos jūros dalyje priedugnio vandens didžiausia mineralizacija ($M = 11,4$ g/l) ir chloro jonų kiekis (6,3 g/l) nustatyti 136 stotyje (lent.). Priedugnio vandens ir porų tirpalo kontakto zonoje mineralizacijos ir chloringumo gradientai (136 st. atžvilgiu) rytinėje Gdansko įdaubos šlaito dalyje yra teigiami, o giliavandenėse stotyse – neigiami. Kai kuriose šlaito kolonėlėse, 50–150 cm gylyje, porų tirpale chloro jonų kiekis ir mineralizacija padidėjusi, tuo tarpu gilesniuose horizontuose to nėra. Tai galima paaiškinti paleogeografinėmis Baltijos

jūros vystymosi ypatybėmis. Tačiau 134 ir 135 stotims šis ryšys nebūdingas.

Centrinėje Baltijoje ir Gotlando duburio priedugnio vandens ir viršutinio dugno nuosėdų sluoksnio (2–5 cm gylyje) chloringumas bei mineralizacija, lyginant su kitais rajonais, yra didesni (lent.). Taip tikriausiai yra dėl to, kad į gilesnes jūros vietas patenka sūresnio vandens iš šiaurės jūros srovė. Gotlando duburyje, kaip ir reikėjo tikėtis, nustatytas maksimalus chloro ir kitų druskų kiekis priedugnio bei iš viršutinių dugno nuosėdų sluoksnių išspaustame porų tirpale. Gilesniuose sluoksniuose porų vandens mineralizacija staigiai krinta ir 10–50 cm intervale mažai kinta. Stotyse, esančiose piečiau Gotlando įdaubos, per visą nuosėdų storį matyti pastovus porų vandens mineralizacijos ir chloro kiekio didėjimas.

Šiaurinėje Baltijos jūros dalyje porų vandens mineralizacija didėjant gyliui taip pat didėja, nors apatiniams kolonėlių sluoksniams būdinga priešinga tendencija. Sūraus Šiaurės jūros vandens priedugniu čia nebeatiteka ir viršutinių nuosėdų sluoksnį labiausiai veikia upių nuotėkis.

Šarmingumas (Alk), kurį lemia HCO_3^- jonų koncentracija, priedugnio vandenyje kinta nuo 1,15 iki 1,97 mg-ekv/l. Porų tirpale jo koncentracija kartais padidėja 2–3 ir daugiau kartų, tačiau porų vandens šarmingumas nėra didelis, išskyrus tuos nuosėdų sluoksnius, kuriuose vyksta sulfatų redukcijos procesai – juose *Alk* reikšmė siekia 13,9 mg-ekv/l (Jokšas, 1993). Šarmingumo sumažėjimą kai kuriuose nuosėdų kolonėlių sluoksniuose lemia karbonatų iškritimas bei mažos pH reikšmės, kurias įtakoja mangano oksidas. Gana didelė mangano oksido koncentracija Baltijos jūros nuosėdų porų tirpale rodo, kad nuosėdose vyksta aktyvūs oksidaciniai procesai, glaudžiai susiję su nuosėdų sedimentogeneze bei diagenoze. Šarmingumas gali sumažėti ir dėl CaSO_4 ištirpimo nuosėdose (Шишкина и др., 1981). Tačiau porų tirpaluose manganas sudaro mangano karbonatus (Emelyanov, 2002).

Pagrindinė *Alk* padidėjimo redukuotose nuosėdose priežastis yra intensyvus sulfatų redukcijos procesas. Dėl *Alk* padidėjimo tirpale pakyla pH reikšmės, nusėda kalcio karbonatas ir sumažėja Mg/Cl koeficientas (Шишкина и др., 1981). Tačiau ištirtose nuosėdų kolonėlėse, kur stipriausia sulfatų redukcija, tiesioginių įrodymų, kad vyksta kalcio karbonato iškritimas nuosėdomis, nėra. Išimtį sudaro tiksliai 160 stotis, kur 30–55 cm gylyje porų vandens pH staigiai pakyla iki 7,55, o *Alk* pasiekia 9 mg-ekv/l, esant minimaliam SO_4^{2-} kiekiui (lent.). Magnio kiekio sumažėjimas, matyt, susijęs su jo dalies nusėdimu su kalcio karbonatu. Dėl intensyvios sulfatų redukcijos giliavandeniuose Baltijos jūros duburiuose keičiasi nuosėdų porų vandens joninė sudėtis. Formuojasi nesulfatinis chloridinio–šarminio tipo porų vanduo. Nuosėdose, kur sulfatų redukcija lėta, tokių jonų sudėties pokyčių nenustatyta.

Sulfatų koncentracijų pasiskirstymas nuosėdų kolonėlių porų tirpale atvirkščiai proporcingas HCO_3^- jonų pasiskirstymui (lent.). Pietrytinės Baltijos nuosėdose sulfatų redukcija gana lėta ir kai kuriuose kolonėlių sluoksniuose nustatytas nedidelis sulfatų kiekio padidėjimas tikriausiai susijęs su sieros vandenilio arba geležies monosulfido oksidacija ilgai laikant pavyzdžius. Kai kuriose kolonėlėse (134, 135 stotys) padaugėja sulfatų paviršiniame nuosėdų sluoksnyje. Gotlando ir Forio duburių nuosėdų kolonėlėse sulfatų redukcija yra labai intensyvi, o kolonėlėse iš seklesnių jūros vietų SO_4^{2-} jonai porų tirpale pasiskirstę taip pat, kaip ir pietrytinėje jūros dalyje. Galima teigti, kad sulfatų redukcija yra intensyviausia viršutiniuose kolonėlių sluoksniuose (0,5–1,0 m gylyje), o paskui didėjant gyliui silpnėja. Giliavandenių Gotlando ir Gdansko duburių stotyse viršutiniame dugno nuosėdų sluoksnyje randama vidutiniškai 3–5% organinės medžiagos. Didėjant gyliui C_{org} kiekis palaipsniui mažėja ir 2–3 m gylyje nuo dugno siekia tik 0,5–1,0%. Todėl aktyviausiai mikrobiologinis sulfatų skaidymo procesas vyksta viršutiniame nuosėdų sluoksnyje, dėl ko susidaro sieros vandenilio, o siera transformuojasi į hidrotroilitą ir piritą.

Kalcio, magnio, natrio ir kalio pasiskirstymą porų tirpale dažniausiai reguliuoja du priešingos krypties procesai. Esant intensyviai sulfatų redukcijai nuosėdose ir dideliam Alk, kalcio karbonatas iškrinta nuosėdomis, dėl ko tirpale kalcio jonų sumažėja. Esant silpnai sulfatų redukcijai arba jai stabilizavusis, dėl nuosėdų diagenozės porų vandenyje suaktyvėja katijonų mainai, dėl ko į nuosėdomis iškrinta magnio ir natrio, o į tirpalą iš nuosėdų pereina kalcis. Tyrimų duomenys liudija, kad tyrimų rajone porų vandenyje kaupiasi kalcis (lent.). Matyt, kalciumi iškristi nuosėdomis trukdo mažos pH reikšmės ir nedidelis porų vandens šarmingumas. Esant žemai priedugnio vandens temperatūrai (1,6–5,6°C) taip pat nesusidaro ir diagenetinių karbonatų. Magnio koncentracija nuosėdų kolonėlėse didėjant gyliui taip pat mažėja.

Natrio koncentracija priedugnio vandenyje, lyginant su viršutinės kolonėlių dalies porų tirpalų, visose stotyse yra aukštesnė. Natrio pasiskirstymas kolonėlėse koreliuojasi su porų vandens bendra mineralizacija bei chloringumu. Kalio kiekis priedugnio jūros vandenyje svyruoja nuo 0,11 iki 0,19 g/l, o porų vandenyje – 0,13–0,24 g/l. Tiesioginės priklausomybės tarp kalio koncentracijos ir gylio tiriant nuosėdų kolonėles nenustatyta.

Nitratai ir amonias yra įtraukti į bendrą porų vandens druskų sudėtį, bet didesnio poveikio katijonų ir anijonų balansui neturi. Jie apibūdina oksiduotą ir redukuotą azoto, vieno iš svarbiausio ir judriausio biogeninio elemento, patenkančio į porų vandenį vykstant organinių medžiagų mineralizacijai, formą. NO_3^- jonų koncentracija porų tirpale svyruoja tarp 0,1–21,0 mg/l, o NH_4^+ – 1,6–27,0 mg/l (lent.). Santykis tarp šių dviejų azoto formų ryškiai pasislinkęs į amonio pusę, nes porų vanduo dažniausiai buvo išgaunamas iš redukuotų nuosėdų. Didelės NO_3^- jonų koncentracijos greičiausiai yra išimtis, o ne taisyklė. Didelės nitrato koncentracijos apatiniuose kolonėlių sluoksniuose reiškia, kad įvyko antrinė mėginių oksidacija vykdamas tyrimus arba netinkamai laikant pavyzdžius. Dažniausiai amonio koncentracija kolonėlėse didėja iš viršaus į apačią. Tačiau tyrimo rajone stebimas atvirkščias procesas. Daugumoje kolonėlių viršutiniuose nuosėdų sluoksniuose nustatytos didžiausios jo koncentracijos. Tokius reiškinius Baltijos jūroje atskleidė ir kiti tyrinėtojai. Galbūt tai susiję su intensyviais redukciniiais procesais, kurie viršutiniuose Baltijos jūros nuosėdų sluoksniuose lemia organinės medžiagos mineralizaciją. Kita vertus, negalima pamiršti ir fakto, kad mėginiai iki tyrimo pradžios buvo 1–2 mėnesius laikomi užkonservuoti ir juose galėjo įvykti antriniai procesai, kurie iškreipė tiriamos medžiagos pirminio pasiskirstymo dėsningumus.

Boro kiekis Baltijos jūros porų vandenyje iki šiol nebuvo tyrinėtas. Gautais duomenimis, boro koncentracija nuosėdų kolonėlėse kinta nuo 0,9 iki 6,5 mg/l, o $\text{B} \cdot 10^4/\text{Cl}$ santykis – nuo 1,4 iki 10,7 (lent.). Nustatyti du boro pasiskirstymo kolonėlėse tipai. Pietrytinėje Baltijoje viršutiniuose dviejuose nuosėdų sluoksniuose, maždaug iki 25 cm gylio, boro koncentracija šiek tiek padidėja, o paskui, pasiekusi maksimumą, laipsniškai mažėja. Panašius rezultatus gavo ir J. Gurskis su T. Levčenko (Гурский, Левченко, 1981), tyrę Juodosios jūros porų tirpalus. Pirmoji boro koncentracijos didėjimo fazė susijusi su organinės medžiagos mineralizacija ir biogeninių bei sorbuotų boro junginių perėjimu iš nuosėdų į porų tirpalą. Boro kiekio mažėjimas gilesniuose nuosėdų sluoksniuose susijęs su naujų molio mineralų (ilitas, hidrožerutis) susidarymu, kurie nuosėdų diagenozės procese borą įjungia į savo kristalinę gardelę. Galima teigti, kad panašus boro pasiskirstymo mechanizmas ir Baltijos jūroje, nes ekstremalios jo koncentracijos kaip tik ir yra aleuritinių ir pelitinių dumblių paplitimo zonoje.

Vidurio ir šiaurinės Baltijos jūros stotyse boras nuosėdų kolonėlėse pasiskirstęs kitaip. Čia boro koncentracija padidėjusi apatiniuose kolonėlių sluoksniuose. Vienareikšmiškai aiškinti tokį boro pasiskirstymą negalima. Galbūt tam įtakos turėjo kai kurie regioniniai veiksniai, susiję su vandens arba turtingų boro nuosėdų prietaka apatiniame holocene, arba kiti reiškiniai.

Deuonies-18 izotopo sudėtis vandens telkiniuose keičiasi dėl temperatūros svyravimo, skirtingo druskingumo bei izotopinės sudėties vandenų maišymosi. Dėl to, kad į Baltijos jūrą iš Šiaurės jūros įvairiais laikotarpiais patekdavo nevienodas kiekis sūraus vandens, tai palaidotame atitinkamame laikotarpyje porų vandenyje susidaro nevienodos deguonies-18 izotopo koncentracijos. Krituliuose, upių, požeminiame ir ledynų tirpimo vandenyse deguonies-18 izotopo koncentracija yra nedidelė, tuo tarpu sūriame vandenyje jo aptinkama daug daugiau.

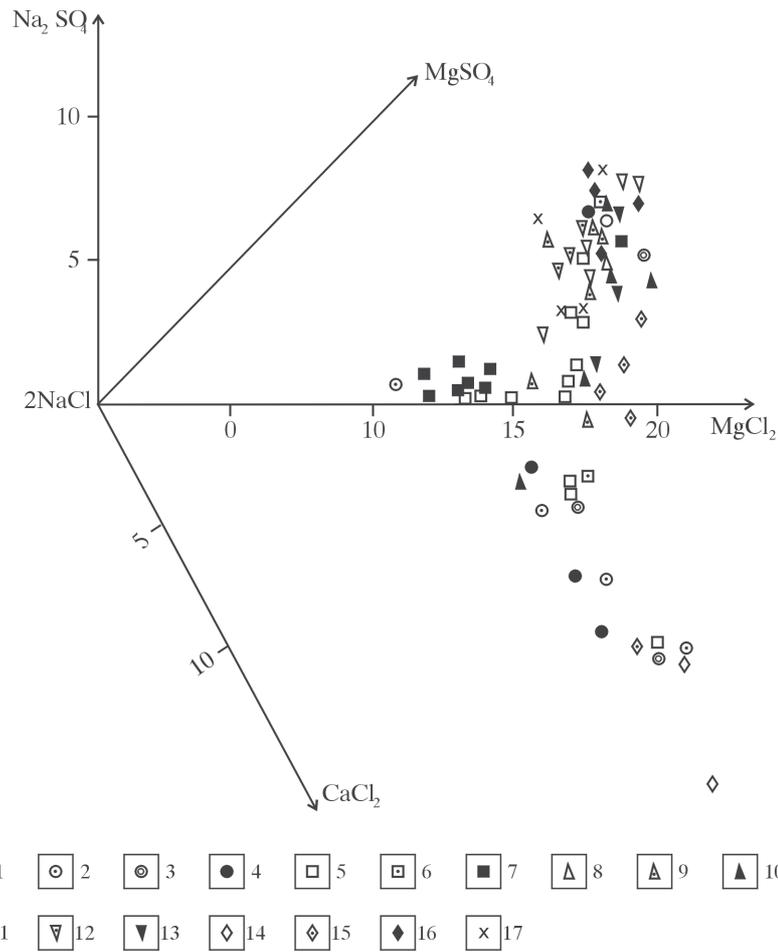
Tirto porų vandens deguonies-18 izotopo koncentracija kinta nuo -5,8 iki -4,3%. Vidutinė deguonies-18 izotopo koncentracija pietrytinės Baltijos porų tirpale sudaro -5,4, šiaurinėje jūros dalyje ir Forio duburyje -4,9, o centrinėje Baltijoje ir Gotlande -4,3%. Taigi izotopinė vandens sudėtis priklauso nuo jūros gylio ir druskingumo. Druskingesnis jūros vanduo stratifikuojasi arti priedugnio vandens horizontų, o ne toks druskingas, atitenkantis iš kontinentinės dalies, ir kritulių vanduo – paviršinių horizontų. Skagerako ir Kategato sąsiauriais į Baltijos jūros baseiną migruojančio Šiaurės jūros vandens deguonies-18 izotopo koncentracija siekia kelias promiles, o kontinentinio ir kritulių vandens koncentracija sudaro -10– -11%. Tad dėl dviejų skirtingos genezės vandenų maišymosi deguonies-18 izotopo koncentracija sudaro -4–5%. Vadinasi, dabartinių nuosėdų porų tirpalų deguonies-18 izotopo koncentracija formuojasi maišantis minėtiems vandenims (Mokrik, 2003).

Mikroelementų vidutinė koncentracija priedugninio vandenyje sudaro (mg/l): Fe – 0,04; Mn – 0,035; Zn – 0,017; Al – 0,016; Ti – 0,016; Cd – 0,014; Cr – 0,03; Cu – 0,0016; Ni – 0,0014; Pb – 0,0012; W – 0,001; Co – 0,0003; Sr – 0,00025; Mo – 0,00018; V – 0,0001. Porų tirpaluose jų koncentracija gerokai išauga ir sudaro (mg/l): Br – 26; Mn – 3,5; Sr – 2,8; B – 1,6; J – 1; Pb – 0,6; Fe – 0,46; Zn – 0,17; Mo – 0,13; Ba – 0,076; Cd – 0,069; Cu – 0,059; Ni – 0,003.

2.3. Dugno nuosėdų porų tirpalų diagenėzė

Dėsninga porų vandens cheminės sudėties kaita Baltijos jūros dugno nuosėdų kolonėlėse rodo kryptingą jo metamorfizavimąsi. 5 paveiksle pavaizduota padidėjusi gamtinių įvairių cheminių tipų vandens diagramos dalis, kurioje pagal M. Valiaško (Валяшко и др., 1979) sukurtą metodiką pažymėti taškai, atitinkantys tirtų priedugnio ir porų vandens mėginių cheminį tipą. Palyginimui diagramoje šalia straipsnio autorių surinktų duomenų taškais pažymėta porų vandens cheminė sudėtis, nustatyta remiantis skelbta O. Šiškinos ir bendraautorių medžiaga (Гурский и др., 1988 ; Шишкина и др., 1981).

Iš diagramos matyti, kad visų ėminių vanduo yra arba sulfatinio tipo magnio sulfatinio potipio (kaip ir jūrinis vanduo), arba kalcio chloridinio tipo. Visi priedugnio vandens ėminių taškai išsidėstę šalia jūrinio vandens. Dauguma vandens iš viršutinio 2 – 4 metrų storio nuosėdų sluoksnio taškų patenka į magnio sulfatinio potipio vandens sritį. Tai rodo, kad porų vandens cheminis tipas priklauso nuo sulfatų redukcijos procesų, kuriems vykstant išryškėja porų vandens tiesioginės metamorfizacijos pirmoji fazė. Taškų išsidėstymas aukščiau ir dešiniau jūrinio vandens taško reiškia, kad nuosėdose vyksta sieros vandenilio ir sulfatų oksidacijos procesai, organinės medžiagos irimas bei mažėja porų tirpalo mineralizacija. Toks taškų pasislinkimas į šią sritį rodo, kad nuosėdose prasideda grįžtamoji metamorfizacija. Šis procesas būdingas Rygos įlankai. Porų tirpalo didelės metamorfizacijos koeficiento reikšmės ($r_{Na/rCl}=0,92-0,98$) ir anomaliai žemos deguonies-18 izotopo reikšmės liudija, kad čia nuosėdų storumėje gėlas požeminis vanduo maišosi su sūriu jūriniu vandeniu. Rygos įlankos nuosėdų kolonėlių išskirtos dvi grupės: pirmosios grupės nuosėdose vyrauja sedimentogeniniai ir



5 pav. Baltijos jūros porų tirpalų hidrocheminių tipų diagrama, mg-ekv/l.; sut. ženklai: 1 – normalaus druskingumo vandenyno vanduo; 2–8 – Baltijos jūros porų tirpalai O. Šiškinos duomenimis (Шишкіна, 1981); 2 – Rygos įlanka, 2589 st., gylis 39 m; 3–4 vidurinė jūros dalis: 3 – 2609 st., gylis 146 m; 4 – 2611 st., gylis 130 m; 5–6 – Gotlando duburys: 5 – 2622 st., gylis 240 m; 6 – 2631 st., gylis 147 m; 7–8 – Arkonos duburys: 7 – 2656 st, gylis 47 m; 8 – 2639 st., gylis 49 m; 9–17 – porų tirpalai ir priedugnio vanduo straipsnio autorių duomenimis: 9–13 – Baltijos jūros pietrytinė dalis: 9 – 134 st., gylis 89 m; 10 – 135 st., gylis 89 m; 11 – 136 st., gylis 88 m; 12 – 137 st., gylis 83 m; 13 – 138 st., gylis 72 m; 14 – Gotlando duburys, 159 st., gylis 240 m; 15–17 – Forio duburys: 15 – 160 st., gylis 192, 16 – 161 st., gylis 124 m, 17 – 161A, gylis 104 m.

Fig. 5. Diagram of hydrochemical types of interstitial solutions in the baltic Sea, mg-eq/l: 1 – normal ocean water, 2–8 – interstitial water of the Baltic Sea according to O. Shishkina's data (Шишкіна, 1981); 2 – the Gulf of Riga, st.2589, depth 39 m, 3–4 – central part of the sea: 3 – st.2609, depth 146 m; 4 – st.2611, depth 130 m; 5–6 – the Gotland depression: 5 – st. 2622, depth 240 m; 6 – st.2631, depth 147 m; 7–8 – the Arkona depression: 7 – st.2656, depth 47 m; 8 – st.2639, depth 49 m; 9–17 – interstitial solutions and near-bottom water according to authors' data: 9–13 – SE part of the Baltic Sea: 9 – st.134, depth 89 m; 10 – st.135, depth 89 m; 11 – st.136, depth 88 m; 12 – st.137, depth 83 m; 13 – st.138, depth 72 m; 14 – the Gotland depression, st.159, depth 240 m; 15–17 – the Farö depression: 15 – st.160, depth 192, 16 – st.161, depth 124 m, 17 – st.161A, depth 104 m.

biogeniniai geocheminio proceso veiksniai, o antrosios – litogeniniai. Sedimentogeniniai ir biogeniniai procesai nustatyti viršutinėje nuosėdų storumės dalyje (iki 2 m gylio), kur organinė medžiaga intensyviai mineralizuojasi. Litogeniniai geocheminiai procesai paplitę gilesniuose dugno nuosėdų sluoksniuose (>2 m). Šių nuosėdų vanduo yra kalcio chloridinio tipo ir jame padaugėję NH_4^+ ir boro. Litogeninio proceso būdingas požymis yra stipri porų vandens metamorfizacija, kalcio jonų koncentracijos padidėjimas dėl katijonų mainų bei karbonatų tirpimo. Katijonų mainai aktyvūs ir yra labai svarbūs antrojoje tiesioginės metamorfizacijos fazėje (taškai diagramoje pasislenka žemiau $2\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ linijos, žyminčios kalcio chloridinio tipo vandens formavimąsi). Iš diagramos matyti, kad pirmojoje metamorfizmo stadijoje katijonų mainai yra mišrūs, nors vyrauja kalcio perėjimas iš nuosėdų į porų vandenį, o magnio – atvirkščiai. Antrojoje šio proceso stadijoje, didesniame gylyje, nuosėdose vyrauja kalcio ir natrio mainai, nes taškai pasislenka lygiagrečiai $2\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ linijos. Abu šie katijonų mainų tipai lemia kalcio kaupimąsi porų vandenyje.

Kiekybiškai katijonų mainus anksčiau nagrinėjo O. Šiškina (Шишкина и др., 1981), kuri, remdamasi pastoviu jonų kiekio santykiu ($r\text{Na}/r\text{Cl} = \text{const.}$, $\text{Mg}/\text{Cl} = \text{const.}$, $\text{Ca}/\text{Cl} = \text{const.}$ ir kt.) jūriniame vandenyje, nustatė įvairių jonų koncentracijas porų vandenyje ir jas palygino su gautomis analitiškai. Vykstant kalcio, patenkančio į porų vandenį, katijonų mainams kalcio kiekis nustatomas lygtimi (Шишкина и др., 1980).

$$\text{Ca} = (a - b) + c;$$

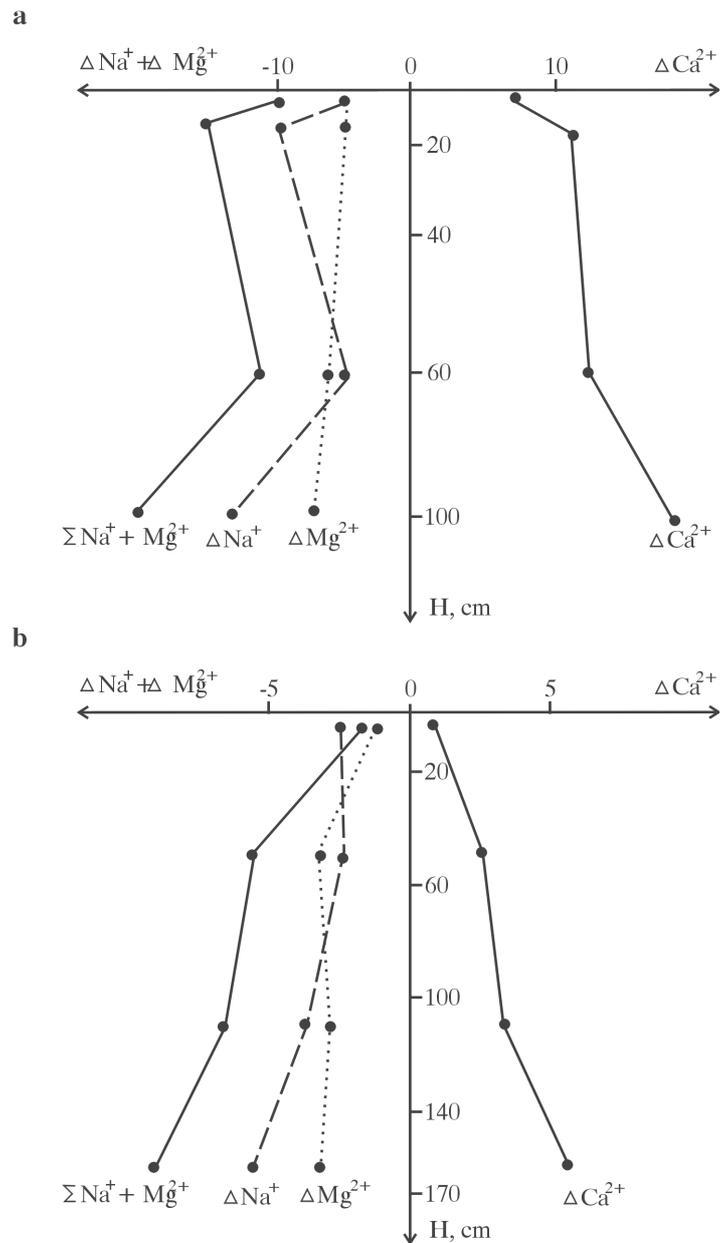
čia a – kalcio kiekis porų vandenyje, nustatytas analitiškai; b – kalcio kiekis porų vandenyje, apskaičiuotas pagal koeficientą Ca/Cl ($S = 35\%$); c – kiekis kalcio, kuris iškrito kalcito pavidalu ir lygus pradinio jūros vandens šarmingumo ($\text{Alk} = 2 \text{ mg-ekv/l}$) ir šarmingumo, ekvivalentiško redukuotų sulfatų kiekiui atimant tą kiekį, kuris nustatytas analitiškai, sumai.

Pereinančių katijonų mainų procese iš porų vandens į nuosėdas magnio ir natrio kiekis nustatomas iš jų koncentracijų porų vandenyje, nustatytų analitiškai, ir apskaičiuoto pagal Na/Cl ir Mg/Cl ($S = 35\%$) dydžius kiekio skirtumo. Pažymėtina, kad Baltijos jūros vandens druskingumas niekada nebuvo lygus 35%, todėl ankstesnių autorių naudoti įvairių Baltijos jūros rajonų palyginimui vandenyno vandens druskingumo jonų santykiai nėra korektiški.

Baltijos jūros nuosėdų porų vandens druskingumą lėmė du veiksniai. Pirmas – tai tirpstančio ledyno vandens ir Baltijos ledyninio ežero poveikis ikilitorininiame Baltijos jūros vystymosi etape; antras – tai litorininis ir politorininis jūros vystymosi etapai, kuriems būdinga nemaža sūraus jūros bei upių vandens prietaka. Todėl, remdamiesi kompleksine paimtų mėginių analize (litostratigrafija, sporų–žiedadulkių analizė, izotopinės bei cheminės porų vandens cheminės sudėties tyrimai), dabartinių dugno nuosėdų porų vandenį pagal formavimosi sąlygas sąlygiškai galima suskirstyti į du druskingumo lygius: gėlavandenį ($S < 6\%$) ir jūrinį ($S > 6\%$). Gėlavandenės sąlygos egzistavo ikilitorininiame Baltijos jūros vystymosi etape, o jūrinės – litorininiame ir politorininiame.

Vykstant katijonų mainams porų vandenyje esantis natrio ir magnio iš nuosėdų išstumia kalcį. Dėl katijonų mainų porų vandenyje kalcio koncentracija kartais išauga net iki 18–20 mg-ekv/l, o natrio ir magnio kiekis ekvivalentiškai sumažėja, nes jie iš vandens iškrinta nuosėdomis (6 pav.). Kad tokie mainai galimi, rodo ir nuosėdose aptinkamas gana didelis kalcio kiekis.

O. Šiškinos duomenimis (Шишкина, 1981), labiausiai metamorfizuotas pleistoceno nuogulų, paimtų Gotlando duburyje iš 8,5–9,5 m gylio, porų vanduo. Mūsų tyrimų duomenimis, mėginiai paimti apatiniuose kolonėlių nuosėdų sluoksniuose taip pat priklauso chloridiniam–



6 pav. Baltijos jūros nuosėdų porų tirpalų katijonų mainai pagal gylį: a) 159 stotis, b) 275 stotis.
Fig. 6. Cation exchange in the interstitial solution of Baltic Sea sediments depending on the depth: a) st. 159, b) st. 275.

kalciniam tipui. Šie vandenys buvo aptikti 1,5–2,5 m gylyje. Viena iš jų formavimosi priežasčių yra stiprus nuosėdose vykstantis katijonų mainų procesas, prasidedantis gilesniuose nuosėdų sluoksniuose, pasibaigus sulfatų redukcijos procesams, ir skatinamas skirtingos katijonų sudėties (holoceno ir pleistoceno laikotarpių) porų vandenų maišymosi.

Apibendrinimas

Apibendrinant galima pasakyti, kad Baltijos jūroje dėl nuosėdų diagenėzės vyksta gana intensyvi porų vandens metamorfizacija, dėl kurios sulfatinio tipo magnio potipio jūros vanduo virsta chloridiniu–kalciniu. Skirtingai negu nurodoma O. Šiškinos (Шишкина, 1981) darbuose, (ji pirmoji nustatė šį faktą Baltijos jūroje) šio darbo autorių atliktų tyrimų rezultatai rodo, kad kalcio chloridinio tipo vanduo pradeda formotis mažesniame, negu buvo manyta, gylyje. Porų vandens druskų sudėtį formuoja nuosėdose vykstanti organinės medžiagos destrukcija, požeminio vandens ištaka, Šiaurės jūros bei gėlo upių vandens prietaka. Įvairiais Baltijos jūros baseino vystymosi etapais keitėsi ir porų vandens druskų, dujų bei organinių medžiagų sudėtis. Esminį vaidmenį šioje sudėtingoje kompleksinėje sistemoje vaidina sulfatų redukcijos ir katijonų mainų procesai.

Gauta 2003-10-15

Literatūra

- Bathymetric** map of the central Baltic Sea. Scale 1 : 500 000 (1998). Leonora Živilė Gelumbauskaitė (ed).
Emelyanov M. (2002). Geology of the Gdansk basin. *Baltic Sea*, p. 220–315.
Grasshoff K. (1976). Methods of seawater analysis. Weinheim: Verlag chemie, 315p.
Grippenberg S. A. (1934). A study of the sediments of the North Baltic and adjoining seas, *Fennia* 60(3), p.1–231.
Jokšas K. (1993). Rytinės Baltijos priedugninio vandens ir dugno nuosėdų sąveikos geocheminė charakteristika: Daktaro disertacija, 207 p.
Kullenberg B. (1952). On the salinity of the water contained in marine sediments, *Meddelanden fran Oceanografiska Institutet i Goteborg* 21.6(6), p.3–38.
Mikkelsen V. M. (1956). The salinity of the water contained in brackish water sediments compared with the content of diatoms and other organisms in the same sediments, *Bul. Geol.Soc.* 13, Denmark, p.14–25.
Mokrik R. (2003). Baltijos baseino paleohidrogeologija, p.266–267.
Presley B. J. (1972). Early diagenesis in a reducing Fjord, Saonich inlet, British Columbia. *Trace element distribution in interstitial water and sediment, Geochim. Cosmochim. Acta.* 36, p.1073–1096.
Raukas A. (1991). Eemian Interglacial record in the north western European part of the Soviet Union. *Quaternary International* 10–12, p.183–189.
The Baltic sea (1981), 418 p.
Блажчишин А. И. (1985). Литологостратиграфические комплексы глубоководных отложений. *Лито- и био-стратиграфия отложений Балтийского моря*, с.15–52.
Валяшко М. Г., Гурский Ю. Н., Гричук Д. В. (1979). О направлении развития химического состава поровых вод в донных отложениях морей и океанов. *Литология и полезные ископаемые* 4, с. 43–63.
Волков И. И. (1984). Геохимия серы в осадках океана, 272 с.
Геология Балтийского моря (1976), 383 с.
Горшкова Г. И. (1970). Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива. *Химические ресурсы морей и океанов*, с. 67–78.
Гурский Ю. Н., Левченко Т. В. (1981). О типах катионного обмена в системе осадков - иловая вода в связи с процессами метаморфизации иловых вод современных морских отложений, *Литология и полезные ископаемые* 2, с. 3–10.
Гурский Ю. Н. (1981). Иловые воды и процесс формирования их химического состава. *Закономерности формирования химического состава природных вод*, с. 32–64.
Гурский Ю. Н., Мокрик Р. В., Йокшас К. К. (1988). Закономерности химического состава иловых вод Балтийского моря: Тр. АН ЛитССР. Сер. Б, с. 85–98.

Давыдова Н. Н., Джиноридзе Р. Н., Квасов Д. Д., Масицка Г., Спиридонова Е. А. (1970). Новые данные по стратиграфии донных отложений южной Балтики, *Baltica* 4, с. 33–48.

Емельянов Е. М. (1981). Алюмосиликатный карбонатно-марганцовистый литолого-геохимический район Готландской и Ландсортской впадин. *Осадкообразование в Балтийском море*, с. 127–136.

Методические указания по химическому анализу морских вод для стран-членов СЭВ (1977). Гдыня, 275 с.

Шишкина О. Б. (1972). Геохимия морских и океанических иловых вод, 228 с.

Шишкина О. Б., Павлова Г. А., Исаева А. Б., Шевченко А. Я. (1980). Метаморфизация основного солевого состава иловых вод Балтийского моря, *Океанология* 20(3), с. 513–519.

Шишкина О. Б., Павлова Г. А., Исаева А. Б., Шевченко А. Я. (1981). Основной солевой состав иловых вод Балтийского моря. *Осадкообразование в Балтийском море*, с. 191–207.

Шишкина О. Б., Гордеев В. В., Блажчишин А. И., Митропольский А. Ю. (1981). Микроэлементы в иловых водах Балтийского моря. *Осадкообразование в Балтийского море*, с. 207–215.

Розанов А. Г. (1975). К вопросу определения величины окислительно-восстановительного потенциала в морских осадках. *Химический анализ морских осадков*, с. 61–66.

Хандрос Г. С., Шайдуров Ю. О. (1980). Атомно-абсорбционное определение Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Na, K, Pb, в морских осадках. *Химический анализ морских осадков*, с. 50–55.

Kęstutis Jokšas, Robertas Mokrikas
Institute of Geology and Geography, Vilnius

Formation of interstitial water solution in the Baltic Sea bottom sediments

Summary

The interstitial water solutions in the Baltic Sea bottom sediments have been little investigated. Basing on the most recent investigation data it is possible to reveal in greater detail the marine basin development and diagenesis processes and diagenetic and epigenetic changes taking place in the system sediments–water.

The present work is aimed at determining the impact of diagenesis on the formation of interstitial water chemical composition.

The work is based on the material collected by the authors in 1985 and 1987 from research vessels 'Šelfas' and 'Rudolf Samoilovich'. 69 samples of interstitial solution were taken from 7 core samples of bottom sediments (up to 2.5 m in length) from the Farö, Gotland and Gdansk depressions. The samples of sediments were taken using gravity corers. The interstitial water was squeezed out of the sediments by manual hydraulic presses in titanium forms gradually increasing the pressure up to 200 kg/cm² and centrifugation. The near-bottom water samples (0.5–1 m from the bottom) were taken using plastic bathometers.

The bottom sediments were lithologically–stratigraphically classified on the basis of spores – pollen analysis. The squeezed out interstitial solution and near-bottom water were analyzed for macro- and trace elements composition and for oxygen – 18 isotope.

The obtained results revealed that rather intensive interstitial water metamorphisation takes place in the Baltic Sea due to sediment diagenesis. The sulphate type magnesium subtype marine water is transforming into chloride–calcium type of water. Contrary to O. Shishkina's results (she was the first who determined the mentioned fact in the Baltic sea) the results obtained by the authors suggest that the formation of chloride–calcium type of water is forming at a smaller depth than it has been assumed. The composition of salts in the interstitial water is formed by organic matter destruction taking place in sediments, groundwater leaks and the input water from the North Sea and rivers. The salt, gas and organic matter composition of the interstitial water have been changing through different development stages of the Baltic Sea basin. The sulphate reduction and cation exchange process play the virtual role in this complicated system.