LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

Rita Poikāne
Promocijas darbs

SUSPENDĒTO DAĻIŅU UN NOGULUMU LOMA METĀLISKO ELEMENTU APRITĒ RĪGAS LĪCĪ

Promocijas darbs izstrādāts doktora grāda iegūšanai ķīmijā,
vides zinātnes nozarē, vides ķīmijas un ekotoksikoloģijas apakšnozarē

Darba zinātniskie vadītāji:
docents, Dr. ģeogr. Juris Aigars
profesors, Dr. ķīm. Arturs Vīksna

RĪGA, 2008

Darbs izstrādāts Latvijas Hidroekoloģijas institūtā no 1998. gada aprīļa līdz 2007. gada maijam, atsevišķas pētījuma daļas veiktas Dānijas Nacionālajā vides izpētes institūtā, Jūras vides izpētes un monitoringa centrā. Darba izstrādei saņemts Eiropas Sociālā fonda atbalsts.

Promocijas darba vadītāji:
docents, Dr. ģeogr. Juris Aigars (Latvijas Hidroekoloģijas institūts, Latvijas Universitāte),
profesors, Dr. ķīm. Arturs Vīksna (Latvijas Universitāte).

Recenzenti:
profesors, Dr. habil. ķīm. Māris Kļaviņš (Latvijas Universitāte),
asociētais profesors, Dr. ķīm. Pēteris Mekšs (Latvijas Universitāte),
Dr. biol. Zinta Seisuma (Latvijas Universitātes Bioloģijas institūts)

Promocijas padomes sastāvs:
asociētais profesors, Dr. biol. Viesturs Melecis – padomes priekšsēdētājs,
asociētā profesore, Dr. biol. Gunta Spriņģe – padomes sekretāre,
profesors, Dr. habil. ķīm. Māris Kļaviņš,
profesors, Dr. ģeogr. Oļģerts Nikodemus,
profesors, Dr. habil. ķīm. Andris Zicmanis,
profesors, Dr. ķīm. Arturs Vīksna,
profesors, Dr. inž. Viesturs Jansons.

Literārais redaktors: Jānis Loja.
Maketu veidoja: Gunta Terēzija,
Dace Vosa.
Vāka dizains: Arnis Čakstiņš

Promocijas darba atklātā aizstāvēšana notiks LU Vides zinātnes promocijas sēdē 2008. gada 17. janvārī, Rīgā, Alberta ielā 10, Jāņa un Elfrīdas Rutku auditorijā (313. telpa).

Ar promocijas darbu var iepazīties LU Bibliotēkā Rīgā, O. Kalpaka bulvārī 4 un Akadēmiskajā bibliotēkā, Lielvārdes ielā 4.

Atsauksmes sūtīt: asociētai profesorei Dr. biol. Guntai Spriņģei, Latvijas Universitāte, Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļa, Raiņa bulvāris 19, LV – 1586, Rīga. Fakss: +371 67332704, e-pasts: gunta.springe@lu.lv.

© Rita Poikāne, 2008
© Latvijas Universitāte, 2008
ISBN 978-9984-802-97-8
www.lu.lv, www.lhei.lv

Saturs

Ievads.....5

1. Literatūras apskats.....12

1.1. Suspendēto daļiņu un sārņvielu pārnese un akumulācija.....12

1.2. Metālu dinamika un pārnese Baltijas jūrā.....13

1.3. Nogulumu virskārtā notiekošo bioģeoķīmisko procesu noteicošie apstākļi.....15

1.3.1. Redoksapstākļu veidošanās ūdenī un nogulumos.....16

1.3.2. Dzelzs un mangāns.....17

1.4. Alumīnijs.....20

1.5. Sārņelementi.....20

1.5.1. Kadmijs.....21

1.5.2. Svins.....22

1.5.3. Varš.....23

1.5.4. Cinks.....24

1.5.5. Niķelis.....25

1.5.6. Hroms.....25

1.6. Rīgas līcis.....26

1.7. Daugava.....29

1.8. Ventspils osta.....29

2. Materiāli un metodes.....31

2.1. Trauku un palīglīdzekļu sagatavošana darbam.....31

2.2. Paraugu ņemšana un apstrāde.....31

2.2.1. Paraugu ņemšanas vietas.....31

2.2.2. Ūdens paraugu ņemšanas un priekšapstrādes metodes.....31

2.2.3. Nogulumu virskārtas (nefeloīdā) slāņa ņemšanas un priekšapstrādes metodes.....32

2.2.4. Nogulumu vertikālā griezuma paraugu ņemšanas un priekšapstrādes metodes.....33

2.3. Suspendētā materiāla, suspendēto daļiņu ķērāja materiāla un nogulumu paraugu mineralizācija.....34

2.4. Metālu kvantitatīvā analīze.....34

2.5. Hidroloģiskie, hidroķīmiskie un hidrobioloģiskie raksturlielumi.....35

3. Rezultāti un to apspriešana 36
3.1. Rīgas līča hidroloģiskie, hidroķīmiskie un hidrobioloģiskie apstākļi 36
3.2. Suspendētās daļiņas Daugavas un Rīgas līča ūdenī 40
3.3. Suspendētie metāli Rīgas līča un Daugavas ūdenī 44
3.3.1. Suspendētais Al un Fe 45
3.3.2. Suspendētais Mn 50
3.3.3. Suspendētais Cd 54
3.3.4. Suspendētais Pb 56
3.3.5. Suspendētais Cu un Zn 59
3.3.6. Suspendētais Ni un Cr 63
3.4. Metālu saturs nogulumu virsmas (nefeloīda) slānī 67
3.5. Metālu satura vertikālais sadalījums Rīgas līča nogulumos 72
3.6. Suspendētie metāli uz ūdens – nogulumu robežvirsmas Rīgas līcī 80
3.7. Metālu saturs Ventspils ostas nogulumos 83
Secinājumi 85
Pielikumi 87
Pateicības 98
Izmantotā literatūra 99
Elektroniskās literatūras hipersaites 108
Publikācijas 109

Ievads

Darba aktualitāte

Ar katru gadu pasaulē pieaug metālu ieguve, pārstrāde un izmantošana. Tāpēc metāliskie elementi (turpmāk – metāli) ar toksisku iedarbību arvien vairāk nokļūst apkārtējā vidē. Šie metāli var uzkrāties barības ķēdē, līdz to saturs kādā barības ķēdes posmā var kļūt organismiem postošs un pat nāvējošs. Īpaši apdraudēti ir plēsēji un cilvēks. No HELCOM (2003a) ziņojumiem izriet, ka Baltijas jūras ekosistēmā metālu saturs būtiski atšķiras no dabiskā līmeņa un vēl joprojām ir augsts arī pēc preventīvām darbībām. Turklāt kopš pagājušā gadsimta astoņdesmitiem gadiem svina saturs Baltijas jūras reņģēs mazinājies, bet kadmija saturs būtiski pieaudzis.

Metāli Baltijas jūras un Rīgas līča ekosistēmā nonāk lielākoties ar atmosfēras pārnesi un upju notecēm. Baltijas jūra – pasaulē lielākā iesāļūdens ekosistēma – ir ļoti jutīga, jo tā ir relatīvi sekla, daļēji slēgta (tai ir ierobežota ūdens apmaiņa ar Ziemeļjūru) ar blīvi apdzīvotu piekrasti un lielu sateces baseinu (HELCOM, 2003a). Rīgas līča ekosistēma ir viena no jutīgākajām Baltijas jūras akvatorijā. Ūdens apmaiņa ar atklāto Baltijas jūras daļu notiek caur diviem relatīvi sekliem jūras šaurumiem. Līča dienvidos trīs upes – Daugava, Lielupe un Gauja – ienes aptuveni 80% līča upju kopējā saldūdens daudzuma. Daugava vien ienes 64% līča upju kopējā saldūdens daudzuma (Пастерс, 1988; *Yurkovskis et al*., 1993; *Laznik et al*., 1999). Tieši tādēļ Daugavas noteces daudzums un grīvā notiekošie bioģeoķīmiskie procesi tiek uzskatīti par vienu no galvenajiem līča ekosistēmu ietekmējošiem faktoriem. Summējot hidroloģiskos un ģeogrāfiskos apstākļus, var apgalvot, ka Rīgas līcī norisošie fizikālie, ķīmiskie un bioloģiskie procesi ir tikai tam raksturīgi.

Metāli ūdenī var atrasties gan izšķīdušā/jonogēnā formā, gan piesaistīti cietām daļiņām. Metālu fizikālķīmiskā forma ūdenī ietekmē to nonākšanu nogulumos daļiņu sedimentācijā, kā arī dzīvo organismu iespējas tos uzņemt. Sedimentācijas un bioģeoķīmiskajiem procesiem pašos nogulumos ir būtiska nozīme jūras ekosistēmā. Metālu piesaistīšanās suspendētām daļiņām un šo daļiņu sedimentācija kontrolē metālu uzkrāšanos nogulumos (*Moore, Ramamoorthy*, 1984; *Hallberg*, 1992). Redokspstākļi nogulumos nosaka metālu ģeoķīmisko dinamiku ūdenstilpē. Redoksapstākļus visbiežāk ietekmē ūdenī izšķīdušā skābekļa koncentrācija un blakusfaktori, kas ļauj skābeklim iespiesties nogulumos, kā arī organiskas izcelsmes materiāla (turpmāk – organiskais materiāls) daudzums nogulumos, kas tieši atkarīgs no eitrofikācijas ūdenstilpē (HELCOM, 2003a, 2003b; *Hallberg*, 1992).

Metālu izplatība un dinamika, kā arī suspendēto daļiņu nozīme metālu apritē Rīgas līcī un Baltijas jūras piekrastes akvatorijā Latvijas teritorijā līdz šim ir maz pētīta atšķirā no citiem Baltijas jūras reģioniem. Pirmie pētījumi par metāliem Rīgas līča ekosistēmā veikti 1977. gadā. P. P. Širšova Okeanoloģijas institūta līdzstrādnieki (Тамбиев и др., 1984; Гордеев и др., 1984; Демина, Артемьев, 1984) veica kompleksu pētījumu par suspendēto daļiņu, makroelementu un mikroelementu izplatību, ieskicējot scenārijus par metālu iespējamo uzvedību Rīgas līcī un Daugavas grīvā 1978. un 1979. gada jūnijā un jūlijā. O. Pusteļņikovs (1992) publicējis pētījumu rezultātus par metālu saturu nogulumos un suspendētajās daļiņās 1983. gadā. Regulāri pētījumi par metāliem ūdenī sākti 1985. gadā, bet līča nogulumos – 1986. gadā (Seisuma, Legzdiņa, 1991, 1995). Tomēr tālaika pētījumos izmantotās paraugu ņemšanas metodes un aprīkojums

atšķiras no mūsu dienās izmantojamām, atšķirīgas ir arī paraugu priekšapstrādes un glabāšanas metodes. Tālaika analītisko metožu pamatā ir "skrīninga" metodes, daļēja mineralizācija vai ekstrakcija, kas apgrūtina datu salīdzināšanu.

Pēc Latvijas neatkarības atgūšanas kļuva iespējama plašāka un daudzpusīgāka Rīgas līča un Baltijas jūras piekrastes izpēte starptautisku projektu ietvaros. Viens no tādiem bija Ziemeļu Padomes (*Nordic Council of Ministers*) finansētais projekts "Rīgas līcis" (1993 – 1997), kur sadarbībā ar citiem ziemeļvalstu speciālistiem Rīgas līcī tika ņemti nogulumu paraugi, kuros kvantitatīvi noteica metālus (*Leivuori et al*., 2000). Tomēr šis vispusīgais projekts bija vairāk orientēts uz tā brīža stāvokļa novērtējumu, biogēnajām vielām un eitrofikāciju, nevis fokusēts uz sārņvielām un elementiem, kā arī to dinamikas izpēti. Savukārt 1998. gadā starptautiskā projekta "*Harbours – Silting and Environmental Sedimentology:* H–SENSE" ietvaros tika veikti pētījumi Ventspils ostas akvatorijā, iegūstot datus par Ventspils ostas nogulumu kvalitāti (*Müller–Karulis et al*., 2003; *Yurkovskis*, 2002).

Pakāpeniski attīstot un pilnīgojot Latvijas Nacionālo monitoringa programmu, no 1996. līdz 2002. gadam tika veikts regulārs ikgadējs Rīgas līča nogulumu monitorings (LU Hidroekoloģijas institūts, 2002, 2003), kas atbilda starptautiskām un HELCOM prasībām. Jaunākie Rīgas līča un Daugavas grīvas pētījumu rezultāti, galvenokārt atspoguļo metālu satura telpisko sadalījumu nogulumu virskārtā un tā pārmaiņas pēdējo desmit gadu laikā (*Seisuma, Kulikova*, 2002; *Kulikova, Seisuma*, 2005). Taču šie pētījumi tika veikti samērā šaurā līča akvatorijas daļā un nebija orientēti uz suspendēto daļiņu lomas izpēti metālu apritē.

Visu iepriekš minēto pētījumu rezultāti nav devuši detalizētu priekšstatu par metālu apriti, dinamiku un pārnesi ne Rīgas līča akvatorijā, ne Baltijas jūras piekrastē (Latvijas teritorijā). Tas nosaka šā darba "Suspendēto daļiņu un nogulumu loma metālisko elementu apritē Rīgas līcī" aktualitāti. Pētījums pamatā fokusēts uz

1) suspendēto daļiņu lomu Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Zn, Cr, Ni un Pb pārnesē no Daugavas grīvas Rīgas līcī, kā arī šo elementu apritē Rīgas līcī;
2) bioģeoķīmiskiem procesiem ūdenī, kas ietekmē suspendēto metālu dinamiku;
3) Rīgas līča nogulumu un tur notiekošo bioģeoķīmisko procesu lomu šo elementu "apglabāšanā" vai otrreizējā nonākšanā ūdenī.

Ventspils ostas nogulumu pētījumi ir pirmais solis pētījumu blokā, kas aplūko metālu elementu pārnesi un dinamiku no Ventas grīvas Baltijas jūrā, lai tos varētu salīdzināt ar pētījumu rezultātiem par metālu pārnesi un dinamiku no Daugavas grīvas Rīgas līcī.

Darba mērķis

Šā darba mērķis ir pētīt un aprakstīt mehānismus un kontrolējošos faktorus, kas pagātnē noteica un mūsu dienās nosaka metālu (Al, Fe, Mn, Cu, Cd, Cr, Ni, Pb un Zn) izplatību un apriti Rīgas līča un Daugavas grīvas ūdenī, Rīgas līča nogulumos un to virskārtā, kā arī, balstoties uz literatūras datiem, prognozēt iespējamos bioloģiskos, ķīmiskos un fizikālos procesus, kas var Rīgas līcī mainīt iepriekš minēto metālu saturu nogulumos un koncentrāciju ūdenī, vērtējot varbūtējās pārmaiņas Rīgas līča ekosistēmā un tās procesos, ko var ietekmēt un radīt metālu satura un koncentrācijas mazināšanās vai palielināšanās šajā ekosistēmā.

Darba uzdevumi

Mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi darba uzdevumi:

1) veikt saskaņā ar starptautiskajiem standartiem paraugu ņemšanu un metālu kvantitatīvās analīzes ievāktajos paraugos –
   - Rīgas līča ūdens suspendētajās daļiņās,
   - Rīgas līča nogulumos,
   - Daugavas lejteces, posmā no Vanšu tilta līdz grīvai, un tās grīvas ūdens suspendētajās daļiņās,
   - Ventspils ostas nogulumos,

   lai iegūtie dati būtu salīdzināmi savā starpā un ar citu pētījumu datiem;
2) raksturot suspendēto metālu dinamiku Daugavas grīvas sajaukšanās zonā, Rīgas līča akvatorijā;
3) raksturot metālu dinamiku Rīgas līča un Ventspils ostas nogulumos;
4) raksturot metālu pārneses mehānismus uz ūdens – nogulumu robežvirsmas;
5) raksturot metālu aprites mehānismus Daugavas grīvas un Rīgas līča akvatorijā, salīdzinot ar Ventas grīvu un citiem Baltijas jūras reģioniem;
6) aprakstīt iespējamo Rīgas līča antropogēnā piesārņojuma vēsturi un sārņmetālu "apglabāšanas" mehānismus.

Darba novitāte un praktiskā izmantošana

Līdz šim veiktie metālu pētījumi Rīgas līcī un Daugavas grīvā notika savstarpēji nesaistīti. Tas apgrūtināja iegūto datu izmantošanu kopīgai kompleksai analīzei. Šis ir pirmais kompleksais metālu pētījums Rīgas līča pētījumu vēsturē, kurš aptver upju ienestā materiāla analīzi, tā izplatību Rīgas līča ūdenī, horizontālo un vertikālo sadalījumu Rīgas līča nogulumos. Tā kā pētījums notika visos aplūkotajos blokos vienlaikus, tika iegūta plaša empīriska informācija, kas sniedz vispārīgu izpratni par Rīgas līcī notiekošiem bioģeoķīmiskiem procesiem un var tikt izmantota Rīgas līča metālu budžeta analīzēm un modelēšanai. Promocijas darbs ir pirmais pētījuma posms, kas atsevišķi ietver kopējā metālu satura pētījumus Daugavas un Rīgas līča suspendētajās daļiņās un nogulumos un varētu būt arī sākums metālu dažādo formu pētīšanai ūdenī, suspendētās daļiņās, nogulumos un to porūdeņos. Iegūtie rezultāti dod iespēju analizēt arī bioģeoķīmisko procesu likumsakarības un kontrolējošos faktorus, kas raksturīgi tikai Rīgas līcim, prognozēt šo procesu gaitu un ilglaicīgās pārmaiņas Rīgas līcī rūpniecības attīstības un intensīvas eitrofikācijas laikā, kā arī vērtēt to relatīvo ietekmi. Šā darba ietvaros iegūtā informācija dos iespēju labāk interpretēt nogulumu profilu datus un izsekot, kā cilvēka darbība ietekmējusi vides stāvokli pagātnē, un prognozēt šās darbības ietekmi nākotnē. Turklāt darba laikā iegūtās atziņas var tikt izmantotas vides kvalitātes novērtēšanā.

Pētījuma rezultātu aprobācija

Galvenie darba rezultāti apkopoti trīs publikācijās, par rezultātiem ziņots astoņās konferencēs, to vidū septiņās starptautiskās konferencēs, promocijas darba melnraksts, tajā aprakstītie rezultāti un secinājumi celti priekšā un apspriesti starptautiskā studentu zinātniskā sanāksmē.

Disertācijas nozīmīgākie rezultāti publicēti:

1. Müller–Karulis, B., Poikāne, R., Segliņš, V., 2003. Heavy metals in the Ventspils Harbour: normalization based on a multi-parameter dataset. *Environmental Geology* 43 (4), 445-456.
2. Poikāne, R., Carstensen, J., Dahllöf, I., Aigars, J., 2005. Distribution patterns of particulate trace metals in the water column and nepheloid layer of the Gulf of Riga. *Chemosphere* 60, 216 – 225.
3. Yurkovskis, A., Poikane, R. Biogeochemical, physical and antropogenic transformation in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea) indicated by major and trace elements. Apstiprināts publicēšanai *Journal of Marine System*. Pieejams *Science Direct* elektroniskajā tiešsaites sistēmā kopš 2007. gada 6. aprīļa, doi: 10.1016/j.jmarsys.2007.03.003.

Par pētījuma rezultātiem ziņots konferencēs:

1. Aigars, J., Poikane, R., Ledaine, I. Seasonal pelagic-bentic interactions in shallow temperate ecosystem of Baltic Sea, with emphasize to biogenic silica. ASLO summer meeting. Santiago de Compostella, Spain. June, 2005.
2. Andrušaitis, A., Aigars, J., Ledaine, I., Poikāne, R., Suse, I. Suspendētās organiskās vielas producēšana un sedimentācija Rīgas līcī. Latvijas Universitātes 60. konference. Rīgā, 2002. gada 14. februārī.
3. Poikane, R., Aigars, J., Ledaine, I. Phytoplankton spring bloom impact to iron and manganese geochemistry in the surface sediments (nepheloid layer) of the Gulf of Riga (the Baltic Sea). 9th International Biogeochemistry Symposium, Warnemuende, Germany. May, 2006.
4. Poikane, R., Jansons, M. The geochemistry of heavy metals in the Gulf of Riga (the Baltic Sea) surface sediments. Metals in the Environment. II International Conference. Vilnius, Lithuania. September, 2001.
5. Poikāne, R., Müller–Karulis, B. Heavy metals in the Ventspils Harbour. 16th Baltic Marine Biologists Symposium, Klaipeda, Lithuania. June, 1999.
6. Yurkovskis, A., Poikane, R. Particulate trace metals in the Daugava estuary, the Eastern Baltic Sea. SECOTOX World Congress and 6th European Conference on Ecotoxicology and Environmental Safety. Krakow, Poland. August, 2001.
7. Yurkovskis, A., Poikane, R. Biogeochemical barriers in the Gulf of Riga: the Daugava river estuary and bentic nepheloid layer. 5th Baltic Sea Science Congress. The Baltic Sea changing ecosystem. Sopot, Poland. June, 2005.

8. Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical Restructuring the Suspended Phase in the Daugava River Estuary (Baltic Sea). ECSA 41st International Conference. Measuring and Managing Changes in Estuaries and Lagoons. Venice, Italy. October, 2006.

Promocijas darba galveno rezultātu starptautiskā prezentācija

Šā promocijas darba melnraksts (Rita Poikāne "*The role of particulate suspended matter and sediments in the dynamics of heavy metals in the Gulf of Riga*"), tajā aplūkotie rezultāti un secinājumi ir prezentēti starptautiskajā zinātniskajā Marijas Kirī pētījumu apmācības programmas (*Marie Curie Research Training Networks*) studentu galasanāksmē Roskildē, Dānijas Nacionālajā vides izpētes institūtā (NERI – *National Envitonmental Research Institute*), Jūras vides izpētes un monitoringa centrā (CREAM – *Centre for Research and Monitoring of Marine Environment*) 2005. gada 24. un 25. novembrī.

Autores dalība un ieguldījums zinātniskajos projektos un grantos

Promocijas darba izstrādes laikā biju iesaistīta piecos LZP zinātniskajos grantos, vienā starptautiskā projektā un vienā starptautiskā pētījumu programmā, kur biju atbildīga par kvalitatīvu paraugu ņemšanu un paraugu priekšapstrādi turpmākām metālu un biogēnu analīzēm. Ar idejām piedalījos paraugu ņemšanas plānošanā, metožu izstrādē paraugu sagatavošanai ķīmiskām analīzēm un iegūto datu interpretācijā. Piedalījos zinātniskajās ekspedīcijās, kur biju atbildīga par paraugu ņemšanu un filtrēšanu ne tikai metālu, bet arī biogēnu turpmākām analīzēm. Pēc ekspedīcijām veicu paraugu apstrādi, paraugu sagatavošanu ķīmiskajām analīzēm un metālu kvantitatīvās analīzes. Zinātnisko projektu un grantu ietvaros iegūtie rezultāti no 1998. līdz 2007. gadam atspoguļoti un analizēti šai promocijas darbā.

1. Dr. habil. biol. A. Jurkovska koordinētais un LZP finansētais zinātniskais grants Nr. LV ZP 01.0315 "Biogēno elementu un smago metālu uzvedība bioģeoķīmiskajās robežzonās Rīgas līcī".

   Iegūtie rezultāti publicēti un prezentēti starptautiskā zinātniskā konferencē.

2. Dr. habil. biol. A. Jurkovska koordinētais un LZP finansētais zinātniskais grants Nr. LV ZP 05.1514 "Starpfāzu procesu loma makro- un mikroelementu apritē un slodzes transformācijā Rīgas līcī".

   Iegūtie rezultāti prezentēti starptautiskās zinātniskās konferencēs.

3. Dr. biol. A. Andrušaiša koordinētais un LZP finansētais zinātniskais grants Nr. LV ZP 01.0211 "Pelagiāla – bentosa mijiedarbības izpēte Rīgas līča atklātajā daļā".

   Iegūtie rezultāti publicēti un prezentēti starptautiskās un Latvijas Universitātes zinātniskās konferencēs.

4. Dr. ģeogr. J. Aigara koordinētais un LZP finansētais projekts Nr. 05.1516 "Upju ienestā materiāla N, P, Si un smago metālu bioloģiskās pieejamības izpēte".

   Iegūtie rezultāti prezentēti starptautiskās zinātniskās konferencēs.

5. Latvijas Nacionālā monitoringa programma, 1998. – 2006. gadā.

   Iegūtie rezultāti prezentēti starptautiskā zinātniskā konferencē.

6. Starptautiskais EC dibinātais projekts ERB WA-97-SC.2050. "*Harbours – Silting and Environmental Sedimentology*: H-SENSE".

   Iegūtie rezultāti publicēti un prezentēti starptautiskās zinātniskās konferencēs.

7. Dalība Marijas Kirī pētījumu apmācības programmā (*Marie Curie Research Training Networks*) Dānijas Nacionālajā vides izpētes institūtā (NERI – *National Envitonmental Research Institute*), Jūras vides izpētes un monitoringa centrā (CREAM – *Centre for Research and Monitoring of Marine Environment*), Roskildē (Risø), Dānijā, no 2003. gada 3. marta līdz 30. maijam.

Pētījumu apmācības programmas rezultāti publicēti un prezentēti starptautiskajā studentu zinātniskā sanāksmē.

Darbā izmantotie dati

Papildus izmantoti Latvijas Hidroekoloģijas institūta (iepriekš LU Hidroekoloģijas institūta) Jūras monitoringa nodaļas, Dr. habil. biol. A.Jurkovska (*Yurkovskis*, 2004; *Yurkovskis, Poikāne*, in press), Dr. biol. A.Andrušaiša (*Poikāne et al*., 2005), Dr. ģeogr. J. Aigara koordinēto un LZP finansēto zinātnisko grantu dati par izšķīdušiem biogēniem, skābekli, hlorofilu *a*, temperatūru, sāļumu, pH, suspendēto fosforu, suspendēto slāpekli, kopējo oglekli un bioloģiski pieejamo silīciju. Visas analīzes veiktas Latvijas Hidroekoloģijas institūta Jūras monitoringa nodaļas akreditētā laboratorijā (LVS EN ISO/IEC 17025:2005 L; LATAK reģistrācijas nr. LATAK-T-169-05-99-A), kas regulāri un ar labiem panākumiem piedalās starptautiskos starplaboratoriju salīdzināmās testēšanas pasākumos QUASIMEME (*Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe*). Ikdienas Daugavas pieteces dati iegūti no Pļaviņu HES.

Šis promocijas darbs tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu.

Sadarbībā ar EC projektu "*SeaDataNet*" apgūta datu glabāšanas, apstrādes un attēlošanas datorprogramma "*Ocean Data View*" (ODV), ar kuras palīdzību tapuši daži attēli.

Darbā izmantotie saīsinājumi

EF – bagātināšanās faktors (*enrichment factor*)
PSV – praktiska sāļuma vienība (1 PSV = 1‰)

Terminu skaidrojumi

Suspendētie metāli – metāli, kas fizikālķīmiski saistījušies gan ar minerālas, gan ar bioloģiskās izcelsmes suspendētām daļiņām, kā arī iekļauti minerālu matricēs un bioloģiskās izcelsmes materiālā.

Suspendētā elementa koncentrācija ūdenī – attiecīgā suspendētā elementa masas vai molārā koncentrācija ūdenī, kas izteikta kā attiecība pret šķīduma tilpumu.

Suspendētā elementa saturs suspendētajā daļiņu materiālā vai nogulumos – attiecīgā elementa masa (daudzums) pret visu sauso suspendēto daļiņu vai nogulumu masu.

Nefeloīdais slānis – svaigo nogulumu 2 mm virsējais slānis.

Elementu normalizācija – koriģējoša matemātiska darbība, lai skaidrāk varētu šķirt elementu dabiskās pārmaiņas nogulumu sastāvā no antropogēnajām (*Kersten, Smedes*, 2002). Promocijas darbā izmantota matemātiska sakarība – jebkura elementa saturs pret alumīnija saturu (El saturs / Al saturu).

Sedimentācija (angļu *sedimentation*) – suspendēto daļiņu grimšana un izgulsnēšanās ūdenī gravitācijas spēku ietekmē (*Finnish Environmental Institute. EnDic.* Elektroniskā hipersaite: http://mot.kielikone.fi/mot/endic/netmot.exe?UI=ened (aplūkota 2007. gada 9. septembrī)).

Pietece – ūdens daudzums, kas vienā sekundē izplūst caur upes aktīvo šķērsgriezumu mērījumu vietā ($m^3 \cdot s^{-1}$).

Mezokosms – eksperimentāla sistēma, kur tiek nodrošināti apstākļi ļoti tuvi dabiskiem jeb dabisko apstākļu simulators.

Terigēnais materiāls – sauszemes izcelsmes materiāls.

Fotiskais slānis – virsējais ūdens slānis, kur iespiežas gaisma.

Autotrofie organismi – augs vai baktērija, kas spēj patstāvīgi sintezēt organiskas vielas no neorganiskām (Vides zinības. Angļu – latviešu skaidrojošā vārdnīca. Ernšteina un Jūrmalieša red., R., 2000).

Bentiskie organismi – bentoss, jūras un saldūdens ūdenstilpju grunti apdzīvojošo organismu kopējs apzīmējums (Vides zinības. Angļu – latviešu skaidrojošā vārdnīca Ernšteina un Jūrmalieša red., R., 2000).

Vielu bentiskās plūsmas – ūdenī izšķīdušo vielu difūzija no nogulumiem ūdenī vai no ūdens nogulumos.

1. Literatūras apskats

1.1. Suspendēto daļiņu un sārņvielu pārnese un akumulācija

Jebkurā upes, estuāra vai jūras ekosistēmā suspendēto daļiņu materiāls un nogulumi ir nozīmīgs posms daudzu elementu un vielu ģeoķīmiskajā apritē un transformācijā. Estuārs ir svarīga zona, kur terigēnais upju materiāls tiek pārveidots par jūrā sedimentējošām daļiņām. Savukārt jūras nogulumi ir vieta, kur sārņelementi tiek "apglabāti", ja vien kādu vides apstākļu ietekmē nenonāk ūdenī vēlreiz. Sārņelementi (arī metāli) jūras ekosistēmā nokļūst dažādos veidos: izšķīdušā veidā ar upju noteci, rūpniecisku noplūdi; koloīdu veidā, kuri veidojušies bioģeoķīmiskos procesos; cietu daļiņu veidā, kuras var būt ne tikai upju nestais abrāzijas materiāls, bet arī vēja erozijas putekļi un gaisa aerosolu daļiņas (*Moor, Ramamoorthy*, 1984; *Ridgway, Shimmield*, 2002).

Metālu izšķīdušo (jonogēno) vai suspendēto formu eksistenci jūras ūdenī visbiežāk nosaka visu jūras ūdenī esošo vielu protolīze jeb šķīduma pH, redoksapstākļi, šo metālu spēja iesaistīties redoksreakcijās un kompleksveidošanās reakcijās ar jūras vidē dominējošiem joniem, piemēram, hlorīdjoniem (*Moor,Ramamoorthy*, 1984). Vielu šķīšanas procesa līdzsvars atkarīgs no visiem iepriekš minētiem apstākļiem, kas cits citu ietekmē un atšķirīgi ietekmē vielu šķīšanas līdzsvaru (Jansons, 2006). Sārņvielu pārnese un pārveidošanās, līdz tās nonāk nogulumos, ir dažāda. Viena, kas notiek estuāru sajaukšanās zonā, ir ar būtisku nozīmi daļiņu emisijā un pārveidē (*Comber et al*., 1996; *Gustafsson et al*., 2000): saldūdenim sajaucoties ar iesāļūdeni un mainoties vides pH, var notikt sorbcija un izgulsnēšanās, var mainīties dažu metālu šķīdība, vai tikt traucēta/veicināta kompleksu veidošanās ar organiskām vielām vai detrītu materiālu, kā arī var veidoties koloīdi. Dažu dabisko un sintētisko organisko savienojumu ligandi un hlorīdu kompleksi ar metāliem var mazināt to sorbcijas spēju, paildzinot metālu atrašanās laiku ūdenī (*Moor, Ramamoorthy*, 1984). Parasti mālu minerāldaļiņas, Fe un Mn oksihidroksīdi un organiskās daļiņas ir substrāts, uz kura virsmas notiek sorbcija (*Hallberg*, 1992; *Ridgway, Shimmield*, 2002). Jo šo substrāta īpatnējais virsmas laukums ir lielāks, proti, daļiņas smalkākas, jo vairāk sārņu vai biogēno vielu tās var adsorbēt. Smalkās un vieglās daļiņas sedimentējas tālāk no estuāra nekā rupjās un smagās daļiņas, kā arī vieglāk uzduļķojas no jauna un izplatās uz akumulācijas zonām jūrā. Smagākās daļiņas izgulsnējas estuāros vai to tuvumā, to uzduļķošanai un pārnesei uz akumulācijas zonām jāpatērē lielāka enerģija. Tieši tā notiek daļiņu sedimentācija Daugavas grīvā (*Stiebriņš, Väling*, 1996; *Leivuori et al*., 2000). Smagākās daļiņas sedimentējas jau 15 m dziļumā, bet smalko daļiņu (<0,63 μm) aktīva akumulācija sākas 35 m dziļumā, kas ir 7 – 8 km attālumā no Daugavas, Lielupes un Gaujas grīvas (*Stiebriņš,Väling*, 1996). Rīgas līcī aktīvās akumulācijas zonā nogulumu uzkrāšanās ātrums ir 2 – 3 mm gadā.

V. G. Sunda un S. A. Huntsmanes (*Sunda, Huntsman*, 1998) darbā ir uzsvērts, ka dažus metālus (Fe, Zn, Mn, Cu un Ni) var uzskatīt par "biogēnajiem", jo tie tiek iesaistīti fitoplanktona metabolismā, kas vēlāk eksperimentāli apstiprināts citu pētnieku veiktajos mezokosmu pētījumos (piemēram, *Muller et al*., 2003) un eksperimentos, kuri veikti ar divām saldūdens fitoplanktona sugu kultūrām (*Adam, Garnier-Laplace*, 2003). Ja metāli ūdenī ir izšķīdušā (jonogēnā) veidā, tos viegli asimilē fitoplanktona šūnas. Asimilācijā var tikt uzņemti arī citi izšķīdušie metāli (Cd, Cr un Pb), jo fitoplanktona šūnu proteīni mēdz piesaistīt pēc jonu rādiusa un koordinācijas ģeometrijas līdzīgus metālus, piemēram, Mn vietā Cd vai sulfātjonu vietā hromātjonus (*Sunda, Huntsman*, 1998). Var uzskatīt, ka arī tādā veidā izšķīdušās metālu formas pāriet suspendētās formās un fitoplanktons

ir būtisks pārneses elements, kas metālus no ūdens kolonnas nogādā nogulumos. Par apstiprinājumu iepriekš teiktam var minēt ASV zinātnieku darbu (*Ho et al*., 2003), kurā Redfīlda formula ar aptuveno paplašinājumu tuvināti atspoguļo vidējo elementu stehiometriju dažādu fitoplanktona sugu kultūrās (neieskaitot cietās daļas):

$$(C_{124}N_{16}P_{1}S_{1,3}K_{1,7}Mg_{0,56}Ca_{0,5})_{1000}Sr_{5,0}Fe_{7,5}Zn_{0,80}Cu_{0,38}Co_{0,19}Cd_{0,21}Mo_{0,03}.$$

ASV pētnieki (*Ho et al*., 2003) izvirza hipotēzi, ka šī elementu stehiometrija mainās atkarā no fitoplanktona sugu sastāva, bet, iespējams, tieši pārmaiņas sugu sastāvā, arī cianobaktēriju sugu, ietekmē šo elementu koncentrācijas pārmaiņas un izplatību ūdenstilpē.

Pētījumi (*Leblanc et al*., 2005) par faktoriem, kas limitē kramaļģu attīstību Beringa jūrā, labi sasaucas ar ASV zinātnieku (*Ho et al*., 2003) izvirzīto hipotēzi. Beringa jūrā tika konstatēts, ka tieši Fe limitē kramaļģu attīstību, bet neietekmē to sugu sastāvu. Savukārt Zn kontrolē fitoplanktona kramaļģu sugu sastāvu. Tas varētu būt netiešs pierādījums, ka bioloģiskie procesi ūdenī sekmē Fe un Zn pāriešanu no jonogēnās fāzes suspendētajā. Tā kā Baltijas jūrā un Rīgas līcī izteikta kramaļģu sugu attīstība ir pavasarī, varētu gaidīt, ka "biogēno" metālu pāreja no jonogēnās fāzes suspendētajā un sedimentācija notiek tieši pavasarī, kad turklāt ir arī lielākā upju notece un minerāldaļiņu pārnese caur estuāriem (*Yurkovskis et al*., 1993, *Laznik et al*., 1999).

Aktīvās akumulācijas zonā jūras nogulumi ir vēsturisks materiāls, kas spēj atspoguļot gan dabiskās pārmaiņas vidē, gan antropogēnā piesārņojuma tendences laikā, gan piesārņojuma plūsmas. Vienlaikus virsējais nogulumu slānis iesaistās mūsdienu bioģeoķīmiskajos procesos, un tam ir liela nozīme dzīvo būtņu attīstībā un izplatībā, kas, protams, atkarīga no nogulumu tipa un ūdenstilpes dziļuma. Ģeoloģiskā griezuma augšējais, aktīvais slānis parasti ir 20 – 30 cm biezs. Tajā notiek organisko vielu mineralizācija un sadalīšanās produktu uzkrāšanās (*Stiebriņš, Väling*, 1996). Sadalīšanās produkti un daļiņām piesaistītie metāli parasti ne tikai uzkrājas nogulumos, bet arī noteiktos apstākļos, kad mainās redoksapstākļi uz ūdens – nogulumu robežvirsmas un nogulumos (*Caetano et al*., 2003; *Kristensen*, 2000), šķīst nogulumu poru ūdeņos, difundē ūdenī virs nogulumiem un ar vertikālo pārnesi nonāk fotiskajā slānī, kur autotrofie organismi tos var izmantot pirmprodukcijas sintēzei. Metāli ūdenī var atgriezties ne tikai pēc ģeoķīmiskām pārvērtībām nogulumos, bet arī nogulumu uzduļķošanās dēļ (*Leivuori et al*., 2000; *Taillefert, Gailard*, 2002).

1.2. Metālu dinamika un pārnese Baltijas jūrā

Baltijas jūra ir lielākā iesāļūdens ūdenstilpe pasaulē, kas ir gandrīz noslēgta un ko stipri ietekmē upju notece. Ūdens apmaiņa ar Ziemeļjūru un okeānu ir ierobežota un notiek caur Kategatu, kas ir samērā sekls jūras šaurums. Ūdens apmaiņas laiks Baltijas jūrā ir aptuveni 30 gadu. Ņemot vērā ģeogrāfiskos, klimatiskos, hidroloģiskos apstākļus un to, ka sateces baseina teritorijā dzīvo aptuveni 85 miljoni iedzīvotāju, uzskata, ka Baltijas jūras ekosistēma ir ļoti jutīga pret piesārņojumu un vienas no sekām ir izšķīdušā skābekļa bads dziļūdens zonās (HELCOM, 2003a, 2003b). Savukārt Baltijas jūras bezskābekļa zonās notiek pastiprināta metālu akumulācija nogulumos (*Borg, Jonsson*, 1992). Tādēļ var apgalvot, ka lielāka uzmanība jāpievērš Baltijas jūras iekšējiem procesiem, kas saitīti ar metālu uzkrāšanos, nekā ūdens apmaiņai ar Ziemeļjūru.

Pēdējos desmit gados daudzi zinātniskie darbi ir veltīti metālu dinamikas un pārneses mehānismu izpētei Baltijas jūras centrālajā, dienvidu un rietumu reģionā, kā arī Somu līcī (*Brügmann et al*., 1998; *Leivuori, Vallius*, 1998; *Pohl et al*., 1998, 2004; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005; *Kremling, Streu*, 2000; *Sokolowski et al*., 2001; HELCOM, 2002; *Dippner, Pohl*, 2004). M. Leivuori un H. Vallius (1998) izmantoja grimstošo daļiņu ķērājus, lai pētītu metālu dinamiku un vertikālo sadalījumu ūdenī. Viņi konstatēja, ka Somu līcī 11 m virs nogulumiem gandrīz 77% metālu saistīti ar suspendētajām daļiņām, kas ir uzduļķotais nogulumu materiāls. Viņi norādīja, ka metālu akumulācijai nogulumos 84 m dziļumā ir sezonāls raksturs. Labi zināms, ka būtiska nozīme metālu "apglabāšanā" un otrreizējā šķīšanā ir nogrimušā organiskā materiāla mineralizācijai, skābekļa patēriņa mineralizācijā, kā arī izšķīdušā skābekļa koncentrācijai ūdenī un nogulumu porūdeņos (*Sundby et al*., 1986; *Hallberg*, 1992; *Gobeil et al*., 1997; *Roden, Edmonds*, 1997; *Sullivan, Drever*, 2001). Daudzi autori (*Brügmann et al*., 1998; *Kremling et al*., 1997; *Kremling, Streu*, 2000; *Pohl et al*.,1998, 2004; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005; *Sokolowki et al*., 2001) konstatējuši izteikti sezonālas Mn koncentrācijas pārmaiņas ūdenī dažādos Baltijas jūras apgabalos. Suspendētā Mn koncentrācija ūdenī pieaug vasarā un/vai agrā rudenī, kad organiskā materiāla mineralizācija visvairāk ietekmē redoksapstākļus virsmas nogulumos, jo ūdens stratifikācijas dēļ ir apgrūtināta izšķīdušā skābekļa apmaiņa starp ūdens slāņiem. Šādi redoksapstākļi tieši vai netieši ietekmē arī citu metālu ģeoķīmisko dinamiku. A. Sokolovskis un līdzautori (*Sokolowki et al*., 2001) konstatējuši līdzīgu citu metālu (Cu, Pb, Zn, Fe un Ni) ķīmisko dinamiku Gdaņskas ieplakas ūdenī. Suspendētais organiskais materiāls, hlorofils *a*, izšķīdušais skābeklis un Fe, Mn oksihidroksīdi ir galvenie faktori, kas ietekmē metālu dinamiku ūdenī. Turpretim citi autori (piemēram, *Kremling, Streu*, 2000) atklājuši, ka metālu koncentrācija, izņemot Mn, Baltijas jūras virsmas ūdenī mainās ar mazizteiktu un īslaicīgu sezonalitāti. Viņi uzskata, ka šīs mazās pārmaiņas var saistīt ar upju noteci, notekūdeņu noplūdi vai atmosfēras depozīciju. Bet viņi secināja, ka dažāda veida suspendētās daļiņas var izraisīt metālu līdzgulsnēšanu.

Vācu zinātnieku daudzu gadu pētījumos (*Pohl, Hennings*, 1999, 2005; *Pohl et al*., 2004) Gotlandes ieplakā tika konstatēts, ka metālu koncentrāciju ūdens kolonnā ietekmē dažādi faktori. Ārējie faktori ir upju ūdens un atmosfēras pārnese, kas ienes aptuveni 25% Cd, 12% Cu un 8% Zn (*Pohl, Hennings*, 2005) no suspendēto metālu daudzuma Gotlandes ieplakas virsmas ūdenī virs haloklīna. Iekšējie faktori ir suspendēto un izšķīdušo metālu vertikālās plūsmas caur haloklīnu un skābekļa – sērūdeņraža robežslāni, kas atkarā no sezonas var atrasties 100 – 150 m dziļumā, kā arī no suspendēto un izšķīdušo metālu horizontālās plūsmas zem haloklīna un skābekļa – sērūdeņraža robežslāņa, bet šie mehānismi līdz galam vēl nav pietiekami izpētīti un saprasti. Tomēr var apgalvot, ka sērūdeņraža klātienē Cd, Cu un Zn (Pb mazāk) ātrāk "izstājas" no metālu aprites ūdens kolonnā, jo tie veido nešķīstošus sulfīdus (*Pohl, Hennings*, 1999, 2005). Sezonālās suspendēto un izšķīdušo metālu koncentrācijas spilgtas pārmaiņas Gotlandes ieplakā vērojamas virsmas ūdenī virs haloklīna, kur Cd, Cu, Zn un Ni dinamika ir līdzīga biogēnu dinamikai – iesaistās fitoplanktona metabolismā un, fitoplanktonam sadaloties, atgriežas ūdens kolonnā izšķīdušā veidā, bet Al un Pb atspoguļo terigēno materiālu, kas tiek pārnests ar upju ūdeņiem un atmosfēras putekļiem (*Pohl et al*., 2004). Turpretim zem haloklīna sezonālās pārmaiņas ir nenozīmīgas, kas saistītas tikai ar skābekļa – sērūdeņraža robežslāņa dziļuma pārmaiņām (*Pohl, Hennings*, 2005).

Apkopojot literatūras datus, var secināt, ka metālu dinamika un pārnese Baltijas jūrā un tās atsevišķos reģionos atkarīga no izpētes vietas dziļuma, upju ietekmes, atmosfēras pārneses, ūdens stratifikācijas un konvekcijas, ūdenī izšķīduša skābekļa vai

sērūdeņraža klātienes, izšķīdušo un suspendēto metālu pārneses ar ūdens horizontālām un vertikālām plūsmām.

1.3. Nogulumu virskārtā notiekošo bioģeoķīmisko procesu noteicošie apstākļi

Piesaistīti suspendētām daļiņām (gan minerālas, gan organiskas izcelsmes), metāli sedimentē kopā ar tām un tiek "apglabāti" nogulumos. Apstākļi, kas būtiski ietekmē nogulumu virskārtā notiekošos bioģeoķīmiskos procesus, ir temperatūra, gaisma, organiskā materiāla daudzums, ūdens straumes un nogulumu mehāniska sajaukšana, ko veic faunas bentiskie organismi (*Kristensen*, 2000).

Temperatūra ietekmē ķīmisko un bioloģisko procesu ātrumu. Turklāt ūdens masu stratifikācijas laikā izveidojies termoklīns rada robežšķirtni starp ūdens masām ar atšķirīgu temperatūru un blīvumu, apgrūtinot virsmas ūdenī izšķīdušā skābekļa iespiešanos dziļākajos, ar skābekli nabadzīgajos ūdens slāņos virs nogulumiem (*Tankéré et al*., 2000).

Gaismas daudzums ir limitējošs faktors seklākām jūras akvatorijām, kur tā nepieciešama bentisko aļģu fotosintēzei. Bentiskajā fotosintēzē producētais skābeklis var būtiski bagātināt oksidēto nogulumu slāni (*Kristensen*, 2000; *Kühl, Jørgensen*, 1994).

Organiskā materiāla daudzuma un to noārdīšanās procesiem ir liela nozīme jūras ekosistēmā. Organiskā materiālā noārdīšanās gaitā tiek patērēts izšķīdušais skābeklis, tāpēc var mainīties redoksapstākļi, no nogulumiem tiek atbrīvoti fosfāti un slāpekļa savienojumi. Tie atkārtoti nonāk ūdenī un tiek iesaistīti bioloģiskajos procesos, un rezultāts ir pieaugošā bioloģiskā produktivitāte. Savukārt augsta bioloģiskā produktivitāte ūdenstilpē, kas ir eitrofikācijas sekas, rada pārbagātus organiskā materiāla krājumus, kas dažkārt netiek noārdīti līdz galam, jo ekosistēmā nepietiek izšķīdušā skābekļa. Organiskā materiāla mineralizācijā iesaistās anaerobās baktērijas, kas pārsvarā ir sulfātus reducējošas baktērijas. Sulfātu reducēšanās galaprodukts jūras nogulumos ir sērūdeņradis (*Hallberg*, 1992; HELCOM, 2003b). Tieši intensīvas eitrofikācijas dēļ Baltijas jūras, Melnās jūras un Norvēģijas fjordu dziļūdens slāņos virs nogulumiem radušās bezskābekļa jeb ūdenī izšķīduša sērūdeņraža zonas, kas ir bīstamas dzīviem organismiem un tiek uzskatītas par mirušām zonām (HELCOM, 2003a, 2003b).

Ūdens straumes ietekmē difūzā ūdens – nogulumu robežslāņa un arī ar skābekli bagātā slāņa biezumu, kas palielinās, pieaugot straumes ātrumam. Ūdens straumju režīms nosaka nogulumos esošo daļiņu izmēru. Pieaugot straumes ātrumam, pieaug ūdens – nogulumu robežvirsmas raupjums. Tātad sārņvielu sedimentācija un uzkrāšanās notiks ūdenstilpes akvatorijā ar vāju ūdens masu straumi (*Kristensen*, 2000).

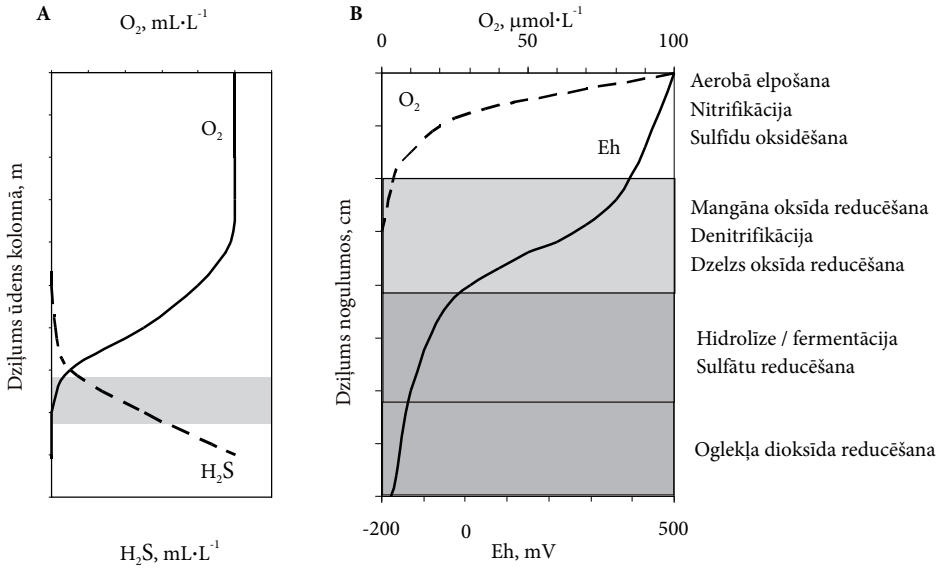
Nogulumu mehāniska sajaukšana, ko veic bentiskās faunas organismi, būtiski iespaido skābekļa bagātā slāņa pieaugumu nogulumos, jo bentiskās faunas organismu alas ļauj ūdenī izšķīdušam skābeklim dziļāk iespiesties nogulumos un oksidēt reducētos porūdeņus nogulumu virsmas dziļākajā slānī (*Kristensen*, 2000). Turklāt sugas, kas barojas uz nogulumu virskārtas un barības meklējumos to mehāniski sajauc, veicina ne tikai skābekļa pieplūdi, bet arī nogulumu porūdeņos izšķīdušo savienojumu nokļūšanu ūdens slānī virs nogulumiem.

Balstoties uz zinātniskām publikācijām, var secināt, ka autori lielu uzmanību pievērš daudzu metālu dinamikai jūras vidē, ko tieši ietekmē redoksapstākļi gan ūdenī, gan nogulumos (*Moor, Ramamoorthy*, 1984; *Kremling et al*., 1997; *Brügmann et al*., 1998;

Pohl et al., 1998, 2004; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005; *Kremling, Streu*, 2000; *Saulnier, Mucci*, 2000; *Sokolowki et al*., 2001; *Neretin et al*., 2003; HELCOM, 2003a). Par redoksjutīgiem metāliem tiek uzskatīti dzelzs, mangāns un hroms, jo tie var mainīt oksidēšanās pakāpi. Citu metālu dinamiku galvenokārt nosaka citi vides apstākļi, vai arī redoksapstākļi ietekmē pastarpināti, piemēram, rodas nešķīstoši metālu sulfīdi.

1.3.1. Redoksapstākļu veidošanās ūdenī un nogulumos

Jūrā novērotās oksidēšanās un reducēšanās pamatā ir atmirstošo fitoplanktona šūnu mineralizācija nogulumos vasarā pēc fitoplanktona pavasara "ziedēšanas". Šai procesā tiek patērēts skābeklis (*Van Cappellen, Wang*, 1995; *Kristensen*, 2000). Tā kā vasarā mēnešos ir stipra ūdens masu stratifikācija un nenotiek virs nogulumiem esošo ūdens slāņu sajaukšanās ar skābekli bagāto virsmas ūdeni, tad no augusta vai septembra ūdens slāņos virs nogulumiem rodas skābekļa deficīts un vides stāvoklis var mainīties no oksidēta uz reducētu (HELCOM, 2002). Ūdens kolonnas vai nogulumu slāni, kur izšķīdušā skābekļa praktiski nav un sāk parādīties sērūdeņradis, sauc par redokspotenciāla lēciena slāni (1.1. att.) (*Neretin et al*., 2003; *Pohl, Hennings*, 2005).



1.1.att. **Skābekļa koncentrācijas sadalījums ūdenī un jūras nogulumos.**
A – idealizēts izšķīdušā skābekļa un sērūdeņraža koncentrācijas sadalījums ūdenī ar iezīmētu redokspotenciāla lēciena slāni Gotlandes ieplakā (no virsmas līdz 200 – 250 m dziļumam) (*Neretin et al*., 2003). B – aptuvens diaģenēzes vertikālais sadalījums jūras nogulumos (*Kristensen*, 2000). Zonējums B zīmējumā: baltā – ar skābekli bagāta zona; gaišpelēkā – bezskābekļa zona; divas tumši pelēkās – reducētās zonas (Eh<0).

Baltijas jūras hidroloģijas īpatnības un eitrofie apstākļi nosaka skābekļa deficīta veidošanos dziļūdens ieplakās (HELCOM, 2003a, 2003b). Gotlandes ieplakā kopš 1977. gada dziļūdens slāņos novērots izšķīdušā skābekļa bads un sērūdeņradis, bet pēc sāļūdens ieplūdes no Ziemeļjūras 1993. gadā visā ūdens kolonnā novērota bagātināšanās

ar izšķīdušo skābekli. Taču kopš 1996. gada stāvoklis atkal pasliktinājās, proti, ūdens slāņos virs nogulumiem radās bezskābekļa vides apstākļi un redokspotenciāla lēciena slānis, kas turpmākos gados pārvietojās ūdens kolonnā virzienā uz augšu (HELCOM, 2003a; *Pohl, Hennings*, 2005).

Balstoties uz Latvijas Hidroekoloģijas institūta novērojumiem, var apgalvot, ka promocijas darba izstrādes laikā ilglaika skābekļa deficīts vai bads Rīgas līča dziļūdens staciju ūdenī nav novērots līdz 2006. gada rudenim (Aigars u.c., 2007; V. Bērziņš, pers. kom.). Līdz šim dažos gados no augusta līdz novembrim atsevišķās stacijās novērota relatīvi maza izšķīdušā skābekļa koncentrācija, bet tā nekad nav bijusi mazāka par 0,5 $mL \cdot L^{-1}$ (LU HEI, 2005). Sakarā ar ilgo un silto 2006. gada rudeni ūdens Rīgas līcī atdzisa ļoti lēni, kas aizkavēja vasarā stratificēto ūdens slāņu rudens samaisīšanos un arī ūdenī izšķīdušā skābekļa nokļūšanu dziļūdens slāņos. Ūdenī izšķīdušā skābekļa koncentrācija 2006. gada oktobrī 119. stacijas 42 m dziļumā bija tuvu 0,5 $mL \cdot L^{-1}$.

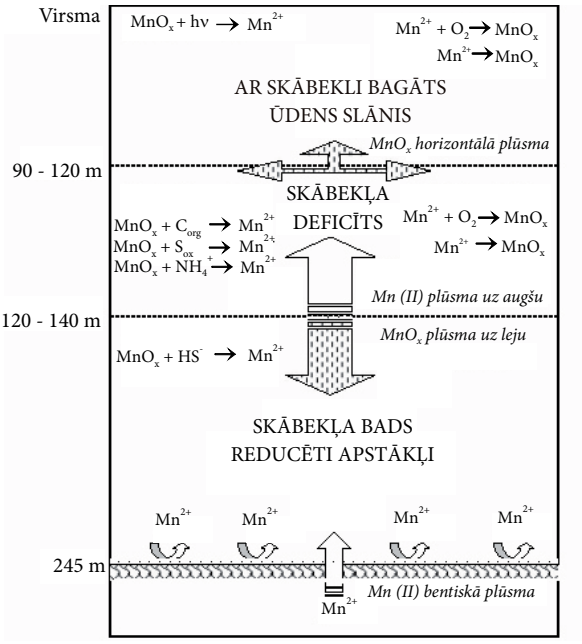
Rīgas līcī redokspotenciāla lēciena slānis vērojams nogulumos. Tā kā monitoringam nogulumu paraugi tika ņemti pārsvarā jūlijā un/vai augustā, ilglaika novērojumi balstīti uz vienu novērojumu gadā, izņemot periodu no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim, kad regulāri tika ievākti nefeloīdā slāņa paraugi. No 1999. gada līdz 2003. gadam oksidēto nogulumu virsējā slāņa biezums variēja no 0,5 līdz 2 cm 119. stacijā un no 0,2 līdz 0,5 cm 121. stacijā (M. Jansons, V. Jermakovs un J. Aigars, pers. kom., kā arī personiskie novērojumi).

1.3.2. Dzelzs un mangāns

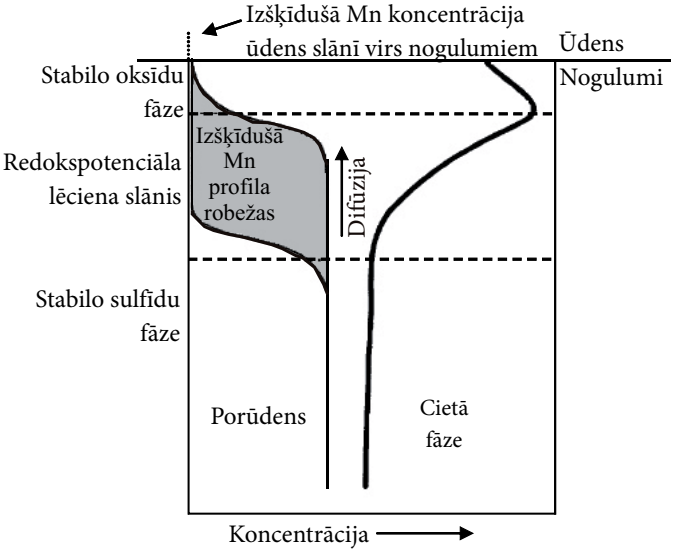
Dzelzs un mangāns ir metāli, kuru ģeoķīmiskā dinamika atkarīga no redoksapstākļiem nogulumos un ūdenī. Ūdens kolonnā vai nogulumos zem redokspotenciāla lēciena slāņa pieaug Fe un Mn koncentrācija izšķīdušā/jonogēnā fāzē, jo reducētos apstākļos veidojas Fe (II) un Mn (II) šķīstoši savienojumi, kas no nogulumiem difundē ūdenī. Līdzīgi, nonākot ūdens slānī, kurā ir bezskābekļa apstākļi, sedimentējošie Fe un Mn koloīdi vai Fe un Mn saturošās daļiņas šķīst un Fe ar Mn pāriet izšķīdušā/jonogēnā fāzē. Savukārt ar skābekli bagātos apstākļos virs šā slāņa abi metāli dominē nešķīstošās Fe (III) un Mn (IV) formās (sk. 18. lpp. 1.2. att.) (*Gobeil et al*., 1997; *Saulnier, Mucci*, 2000; *Neretin et al*., 2003; *Pohl, Hennings*, 2005).

Piemēram, Gotlandes ieplakas ūdens kolonnā virs redokspotenciāla lēciena slāņa novērota relatīvi maza gan izšķīdušā, gan suspendētā Fe un Mn koncentrācija, bet zem tā izšķīdušā Fe un Mn koncentrācija strauji un vairākkārt (>50 un >500 reižu attiecīgi) pieaug (*Kremling et al*., 1997; *Brügmann et al*., 1998; *Pohl et al*., 1998; *Pohl, Hennings*, 2005). Nogulumu porūdeņos izšķīdušās Fe un Mn koncentrācijas vertikālais profils ir diametrāli pretējs redokspotenciāla vertikālajam profilam (Eh) (*Brügmann et al*., 1998). Gadījumos, kad redokspotenciāls ir lielāks par 0 mV, izšķīdušā Fe un Mn koncentrācija mazinās, ko skaidro ar nešķīstošo Fe un Mn oksihidroksīdu veidošanos izšķīdušā skābekļa klātienē. Mazinoties redokspotenciālam, Fe un Mn reducējas un šķīst nogulumu porūdeņos (sk. 18. lpp. 1.3. att.). Taču stipri reducējošos apstākļos Fe atkal kļūst mazāk mobila, ko skaidro ar Fe piritizāciju.

Spriežot pēc izšķīdušo Fe un Mn vertikālajiem profiliem ūdens kolonnā vai nogulumu porūdeņos, šiem metāliem ir nedaudz atšķirīga redokskinētika (*Öztürk*, 1995; *Neretin et al*., 2003). Mn (IV) reducējas ātrāk nekā Fe (III), bet Mn (II) oksidējas lēnāk nekā Fe (II). Gotlandes ieplakas ūdenī izšķīdušā Mn koncentrācijas pieauguma robeža atrodas par 10 – 20 m augstāk nekā izšķīdušās Fe (*Pohl, Hennings*, 2005).



1.2. att. **Mangāna cirkulācija Baltijas jūras Gotlandes ieplakas ūdens kolonnā (*Neretin et al.*, 2003).**



1.3. att. **Nogulumu porūdeņos izšķīdušā un suspendētā Mn koncentrācijas sadalījuma vienkāršota diagramma (*Gobeil et al.*, 1997).**

Fitoplanktona bioloģiskā cikla sezonalitāte tieši ietekmē izšķīdušās Fe un Mn koncentrācijas svārstības seklākos Baltijas jūras reģionos. Izšķīdušo metālu koncentrācija ziemā ir mazāka, bet pieaug vasarā. Tā, piemēram, A. Sokolovskis un līdzautori (*Sokolowski et al*., 2001) konstatējuši, ka Gdaņskas līcī Mn koncentrāciju pārmaiņām ir sezonāls raksturs. Vislielākā izšķīdušā Mn koncentrācija novērota septembrī 30 – 60 m dziļumā. Turpretī Gotlandes ieplakas dziļūdens slānī zem redokspotenciāla lēciena slāņā 95 – 125 m dziļumā nav spilgtas ne izšķīdušās Fe, ne Mn koncentrācijas sezonālās pārmaiņas. Šeit dziļūdens slānī ilgstoši (1977. – 1993., 1996. – 2002. gadā) bija skābekļa deficīts un samērā liela izšķīdušā Fe un Mn koncentrācija. Redokspotenciāla lēciena slānis neilgu brīdi izzuda pēc tam, kad 1993. gadā Baltijas jūrā no Ziemeļjūras ieplūda ar skābekli bagātas ūdens masas (*Brügmann et al*., 1998; HELCOM, 2002; *Pohl, Hennings*, 2005). L. Brigmanis un līdzautori (*Brügmann et al*., 1998) konstatēja, ka pēc sāļūdens ieplūdes strauji mazinājās izšķīdušā Fe un Mn koncentrācija bijušajā reducētajā slānī, turpretī suspendētā Mn un Fe koncentrācija strauji pieauga. Zem 200 m izobātas Fe un Mn bija gandrīz tikai suspendētā veidā. Suspendētā Mn ūdenī bija par 50% mazāk nekā izšķīdušā Mn pirms sāļūdens ieplūdes. Zinātnieki (*Brügmann et al*., 1998) izteica pieņēmumu, ka pēc Mn un Fe bagātinātiem slāņiem nogulumos varētu noteikt laiku, kad notikusi sāļūdens ieplūde no Ziemeļjūras.

Baltijas jūras Gotlandes ieplakas nogulumu porūdeņos vērojama sakarība starp sedimentēšanās ātrumu un izšķīdušās Fe koncentrāciju (*Hille*, 2005; *Hille et al*., 2006). Visdziļākajā novērojumu stacijā (247 m), kur ap 1997. gadu nogulumu uzkrāšanās ātrums bija vislielākais – 8 mm gadā, nogulumu porūdeņos novērota vislielākā izšķīdušās Fe koncentrācija (1,95 $mg \cdot L^{-1}$). Turpretim izšķīdušās Fe koncentrācijas diapazons 0,08 – 0,39 $mg \cdot L^{-1}$ nogulumu porūdeņos novērots stacijās ar lēnu nogulumu uzkrāšanos ~1 mm gadā. Tai pašā laikā Fe saturs nogulumu vertikālajā profilā svārstījās no 2,7% līdz 5,8% un nozīmīgas Fe satura pārmaiņas vienas stacijas nogulumu profilā netika novērotas. Balstoties uz šiem rezultātiem, varētu tikai daļēji apstiprināt L. Brigmaņa un līdzautoru (*Brügmann et al*., 1998) izvirzīto hipotēzi par Fe un Mn bagātināto slāņu veidošanos nogulumos Ziemeļjūras ūdens masu ieplūdes laikā. Lai arī Fe saturs nogulumos būtiski nebija mainījies, taču nogulumu porūdeņos izšķīdušās Fe lielākā koncentrācija bija tieši 1993. – 1997. gada nogulumu kārtās, kas norāda, ka izšķīdušās Fe koncentrācijas lielums, iespējams (hipotētiski), varētu būt Ziemeļjūras ūdens masu ieplūdes rādītājs. Iespējams, Mn saturs nogulumos būtu labāks raksturlielums par Fe saturu, bet par to grūti spriest, jo S. Hilles (2005) darbā netika noteikts ne Mn saturs nogulumos, ne izšķīdušā Mn koncentrācija nogulumu porūdeņos.

Dzelzs ir elements, kas nepieciešams normālai fitoplanktona attīstībai. Dažādos Pasaules okeāna reģionos par fitoplanktona attīstības limitējošu faktoru tiek uzskatīta tieši bioloģiski pieejamā Fe. Vairākos zinātniskos pētījumos (*Chen et al*., 2003; *Ho et al*., 2003; *Kustka et al*., 2003; *McKay et al*., 2006; *Gerringa et al*., 2006) meklēta kopsakarība starp izšķīdušās Fe koncentrāciju un dažādu fitoplanktona sugu kultūru biomasas pieaugumu. A. Kustka un līdzautori (2003) pētījuši minimālo un optimālo izšķīdušās Fe un C molāro attiecību, lai dažas cianobaktēriju sugas spētu fiksēt gaisa slāpekli un attīstīties. Minimālā Fe : C attiecība ir 13,5 μmol : mol, bet normālai šūnu augšanai un attīstībai nepieciešamais diapazons ir no 27 līdz 48 μmol : mol. Pēc eksperimentiem ar cianobaktēriju sugām Baltijas jūras ūdenī pētnieki (*McKay et al*., 2006) secināja, ka to attīstībai svarīgi faktori ir izšķīdušās dzelzs bioloģiskā pieejamība, optimāla temperatūra un gaisma, taču ūdens sāļums (10, 20 vai 28‰) cianobaktēriju attīstību neietekmē. Varam secināt, ka izšķīdušās Fe pārveidošanos par suspendēto Fe nozīmīgi

ietekmē arī fitoplanktons. Attiecīgās fitoplanktona attīstības sezonās Fe nogulumos no ūdens kolonnās nonāk ne tikai ar terigēnajām daļiņām, bet arī ar bioloģisko materiālu. Tikai dažādu izcelsmju daļiņu ieguldījums Fe sedimentācijā varētu būt atšķirīgs.

Vairāku autoru rakstos (*Brügmann et al*., 1998; *Koschinsky et al*., 2003) izteikta hipotēze, ka svaigie koloidālie Fe un Mn oksihidroksīdi ir labs substrāts ar lielu īpatnējās virsmas laukumu citu metālu sorbcijai un tālākai pārnesei uz nogulumiem. Salīdzinot ar citām minerālām un organiskas izcelsmes daļiņām, tieši Mn un Fe oksihidroksīdiem ir lielākā nozīme citu metālu piesaistīšanā dziļūdens slāņos (*Koschinsky et al*., 2003).

1.4. Alumīnijs

Alumīnija ģeoķīmija jūras ekosistēmā ir samērā maz aprakstīta. Vairāk aplūkota Al ģeoķīmija relatīvi mazās saldūdens krātuvēs vai ūdenstecēs. Tie pārsvarā ir raksti par izšķīdušā Al koncentrācijas palielināšanos skābo nokrišņu vai notekūdeņu ietekmē. Novērots, ka skābie nokrišņi un notekūdeņi veicina alumosilikātu šķīdību un izšķīdušā Al nokļūšanu ūdenskrātuvēs un ūdenstecēs, kas savukārt ietekmē bioloģiskos procesus šais ekosistēmās, jo jonogēnais Al (III) un koloidālās Al $(OH)_3$ tiek uzskatīti par relatīvi toksiskiem (*Peiffer et al*., 1997).

Alumīnijs jūras ekosistēmā ir konservatīvs elements, kas neiesaistās bioģeoķīmiskās reakcijās. Tas tiek uzskatīts par elementu, kas atspoguļo mālu minerālu klātieni daļiņu materiālā vai nogulumos. Alumīniju tieši šā iemesla dēļ izmanto ģeoķīmiskajā metālu normalizācijā (*Kersten, Smedes*, 2002), jo, mainoties upju noteces intensitātei, mainās arī izskaloto daļiņu proporcija nogulumos. To izmanto arī antropogēnā piesārņojuma bagātināšanās faktoru aprēķinos (*Pohl et al*., 1998, 2004), jo mālu minerāli ar savu lielo īpatnējo virsmu viegli sorbē sārņvielas.

Rīgas līcī mālu minerāli tiek ienesti ar upju noteci un vēju erozijas nestiem putekļiem. Dažviet Rīgas līča dibenu veido periglaciālo baseinu, Baltijas ledusezera, Joldijas jūras un *Ancilus* ezera mālu nogulumi, ko plānā kārtā sedz smilšainie un aleirītiskie nogulumi (*Stiebriņš, Väling*, 1996).

Baltijas jūras Gotlandes ieplakas nogulumu vertikālajos profilos Al saturs svārstījās no 2,4% līdz 8,2%. Vairāku staciju jaunajos virsējos nogulumos novērota Al satura mazināšanās, taču šais stacijās novērots kopējā organiskā C satura pieaugums (*Hille*, 2005). Rīgas līča nogulumos Al saturs svārstās no 3,3% līdz 8,4% (*Leivuori et al*., 2000).

1.5. Sārņelementi

Par potenciāli toksiskiem jeb sārņelementiem tiek uzskatīti metāli, kas uzkrājas jūras organismos un, pārejot no viena barības ķēdes posma uz nākamo, var sasniegt tādu toksiskuma līmeni, kas var būtiski ietekmēt gan jūras organismu dzīvību, gan cilvēka veselību, kā arī izraisīt letālas sekas. No visiem promocijas darbā aplūkotiem potenciāli toksiskiem metāliem par visbīstamākiem tiek uzskatīti Cd un Pb. Turklāt nav acīmredzamu pierādījumu, ka tie nepieciešami organismu metabolismam (*Ewan*, 1978; *Shacklette et al*., 1978; *Sunda, Huntsman*, 1998). Lai arī atsevišķos Baltijas jūras reģionos dažu metālu koncentrācija ūdenī ir mazinājusies un no 1996. līdz 2000. gadam sārņmetālu (pārsvarā Cd un Pb) noplūde ir sarukusi (HELCOM, 2003a), tomēr vidējā sārņmetālu koncentrācija Baltijas jūras ūdenī vēl joprojām ir vairākas reizes augstāka nekā Ziemeļatlantijā. Metālu (Cu, Pb, Zn, Ni) saturs Gotlandes ieplakas un Botnijas jūras nogulumos ir lielāks nekā

dabiskā fona lielumi (*Mälkki*, 2001; *Hille*, 2005; *Hille et al*., 2006). Atsevišķos gadījumos metālu saturs jūras organismos ne tikai nav mazinājies, bet pat turpina pieaugt. Jau kopš 90. gadiem šī aina nav īpaši mainījusies (HELCOM, 2003a). Viens no galveniem metālu piesārņojuma avotiem Baltijas jūrā ir atmosfēra. Joprojām nav skaidrības par piesārņojuma emisijas apjomu atmosfērā, jo, ekstrapolējot ar datiem no nedaudzām piekrastes gaisa monitoringa stacijām, ir grūti noklāt visu Baltijas jūras akvatoriju. Turklāt HELCOM (2003a) brīdina, ka daudzu valstu dati var būt ļoti tālu no patiesiem, un var tikai izteikt minējumus, cik tonnu gadā ir reālā metālu depozīcija no atmosfēras jūrā.

Otrs lielākais piesārņojuma avots ir upes, lai gan sakarība ar Cd un Pb slodzi nav tik spilgta kā biogēniem elementiem un to savienojumiem.

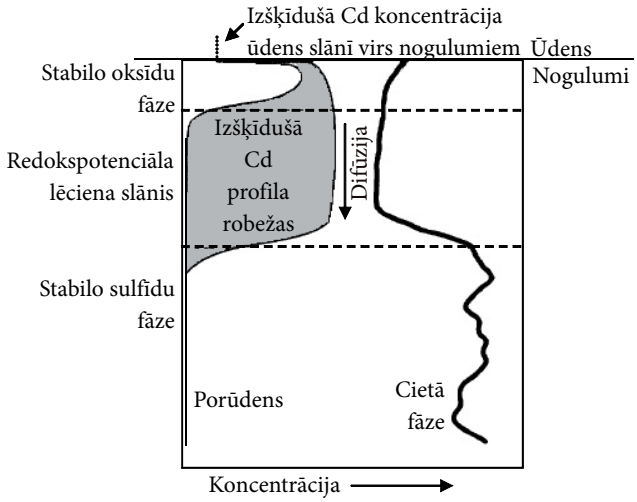
Lai saprastu Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni ģeoķīmiju un ilglaika pārmaiņas kādā Baltijas jūras reģionā, nepieciešami ilgstoši, regulāri un bieži novērojumi (*Kremling et al*., 1997). Tā kā šiem elementiem, salīdzinot ar makroelementiem (Al, Fe, Mn, C), jūras ūdenī ir relatīvi maza koncentrācija, to ģeoķīmiskā dinamika ūdenī un nogulumos bieži atkarīga tieši no makroelementu ģeoķīmiskās dinamikas, kā arī no ūdenstilpes bioloģiskā un hidroloģiskā cikla.

1.5.1. Kadmijs

Vācu zinātnieki (*Schneider, Pohl*, 1996) trīs gadu pētījumos Baltijas jūras rietumu piekrastē konstatēja, ka izšķīdušā Cd koncentrācijas svārstībām virsmas ūdeņos ir sezonāls raksturs. Izšķīdušā Cd dinamika tiek salīdzināta ar biogēnu dinamiku, jo ziemā un pavasarī novērota maksimālā izšķīdušā Cd koncentrācija, bet vasarā un rudenī šī koncentrācija bija gandrīz uz pusi mazāka. Pētījumu laikā nebija šaubu, ka izšķīdušā Cd koncentrāciju ietekmē bioloģiskais cikls (*Schneider, Pohl*, 1996; *Pohl et al*., 1998). Balstoties uz citu autoru rakstiem, viņi izteica pieņēmumu, ka Cd, tāpat kā biogēnās vielas, tiek iesaistītas fitoplanktona attīstībā. Tam par apstiprinājumu ir jau iepriekš minēta fitoplanktona biomasas aptuvenā paplašinātā Redfīlda formula, kas ietver arī Cd (*Ho et al*., 2003), lai arī Cd stehiometrija formulā mainās atkarā no fitoplanktona sugu sastāva un attīstības apstākļiem. Pēc J. Dipnera un C. Polas (*Dippner, Pohl*, 2004) domām, Cd nogulumos lielākoties nonāk ar organiskas izcelsmes daļiņām. Daļa Cd pēc sedimentēšanās un diaģenēzes atkal atgriežas ūdenī izšķīdušā veidā. Citu autoru (*Sunda, Huntsman*, 1998) darbā minēts, ka Cd joni samērā viegli aizstāj Mn jonus fitoplanktona šūnās, jo tiem ir līdzīgs jonu rādiuss un koordinācijas ģeometrija.

Kadmijs ir metāls, kas ūdenī izšķīdušā skābekļa klātietnē proporcionāli ir vairāk jonogēnā veidā nekā suspendētā. Reducētos apstākļos, kad ūdenī jau izšķīdis sērūdeņradis, veidojas nešķīstošais CdS, kas ātri sedimentējas. Tā, piemēram, Gotlandes ieplakas ūdenī virs redokspotenciāla lēciena slāņa Cd pārsvarā ($\geq$ 66%) (*Dippner, Pohl*, 2004) ir izšķīdušā veidā, bet zem šā slāņa veido nešķīstošo CdS (*Pohl, Hennings*, 2005). Tā kā Cd ir mikroelements, skābekļa klātienē tas var sorbēties uz Mn un Fe oksihidroksīdiem un līdzgulsnēties ar tiem (*Brügmann*, 1998; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005). Cd uzturēšanās laiks Baltijas jūras ūdens kolonnā ir no 3,6 gadiem (*Schneider et al*., 2000) līdz 36 gadiem (*Pohl et al*., 2006).

No iepriekš aplūkotiem darbiem var secināt, ka nogulumos Cd pārsvarā nonāk, piesaistījies organiskajam materiālam, sorbējies uz Mn un Fe oksihidroksīdiem vai arī CdS veidā. Redoksapstākļi nosaka Cd dinamiku nogulumos, kur CdS tiek apglabāts piritizācijas gaitā (*Brügmann et al*., 1998). Ja arī redoksapstākļi nogulumos mainītos no reducētiem uz oksidētiem, tad ir maza varbūtība, ka Cd šķīdīs un difundēs atpakaļ ūdenī (sk. 22. lpp. 1.4. att.) (*Gobeil et al*., 1997; *Pohl, Hennings*, 2005).



1.4. att. **Nogulumu porūdeņos izšķīdušā un suspendētā Cd koncentrācijas sadalījuma vienkāršota diagramma (*Gobeil et al.*, 1997).**

No 1995. līdz 2002. gadam izšķīdušā Cd koncentrācijas tendence Gotlandes ieplakas piedibens slāņos bija negatīva (–7,6% gadā). Negatīva tendence (–11% gadā) virsmas slāņos bija no 1999. līdz 2002. gadam, bet pirms tam no 1994. līdz 1999. gadam tendence bija pozitīva (+6% gadā) (*Pohl, Hennings*, 2005).

No 1996. līdz 2000. gadam gadskārtējā Cd emisija gaisā HELCOM valstīs mazinājusies par 26% (HELCOM, 2003a, 2005). Taču Cd saturs Baltijas reņģēs atsevišķos reģionos ir krietni pieaudzis (HELCOM, 2003a). Šāda stāvokļa nesakritība pagaidām nav izskaidrota.

Iepriekšējos Rīgas līča nogulumu pētījumos nav novērotas Cd akumulācijas zonas. Paaugstināts Cd saturs nogulumos novērots gan dziļūdens, gan seklūdens daļās, un tā saturs nogulumos svārstījās no 0,21 līdz 1,11 mg·kg^{-1} (vidēji 0,73 mg·kg^{-1}) (*Leivuori et al.*, 2000).

Liepājas ostas nogulumos novērotais Cd saturs bija robežās no 2,0 līdz 9,9 mg·kg^{-1}. Turpretim Cd saturs Liepājas ostas nogulumu nefeloīdā slānī svārstījās no 1,2 līdz 6,4 mg·kg^{-1} (*Kulikova et al.*, 2003).

1.5.2. Svins

Svinam ir tendence ūdenī pārsvarā atrasties suspendētā fāzē. Tā, piemēram, suspendētās daļiņās saistītais Pb no kopējā svina satura ūdens kolonnā tika konstatēts līdz 68% Baltijas jūras rietumu piekrastē (*Dippner, Pohl*, 2004), līdz 75% Pomerānijas līcī (*Pohl et al.*, 1998) un 89% Gdaņskas līcī iepretī Vislas grīvai (*Sokolowski et al.*, 2001). Gotlandes ieplakā suspendētā Pb attiecība pret kopējo Pb bija 30 – 60% (*Pohl, Hennings*, 2005). Telpiskais sadalījums norāda, ka visvairāk suspendētā Pb ir krastu un upju ieteku tuvumā. Svina uzturēšanās laiks Baltijas jūras ūdenī ir relatīvi mazs – 0,29 gadi (*Schneider et al.*, 2000). Tādēļ Pb bieži tiek uzskatīts par litogēnas izcelsmes, gandrīz nešķīstošu metālu, jo samērā ātri tas sedimentējas un tiek apglabāts nogulumos (*Pohl et al.*, 2004; *Pohl, Hennings*, 2005). C.Polas un U.Henningsas (*Pohl, Hennings*, 2005)

novērojumi Gotlandes ieplakā no 1993. līdz 2002. gadam apliecināja, ka izšķīdušā Pb koncentrācijas tendence kopš 1993. gada virsmas ūdeņos bija negatīva (–6% gadā), kopš 1995. gada arī slānī virs nogulumiem tendence bija negatīva (–7,6% gadā), lai arī suspendētā Pb koncentrācijas pārmaiņas nebija novērotas. Šīs pārmaiņas tika skaidrotas ar apstākļu kompleksu, kas ietver ne tikai specifisko Pb ģeoķīmiju, īso uzturēšanās laiku ūdenī un Pb tieksmi saistīties ar litogēnajām daļiņām, bet arī tetraetilsvinu saturoša benzīna lietošanas aizliegumu. Tāpēc pagājušā gadsimta deviņdesmitos gados Pb depozīcija no atmosfēras ir mazinājusies par 50%, no tiem par 10% 1996. – 2000. gadā (HELCOM, 2003a). Kopš pagājušā gadsimta astoņdesmitiem gadiem Pb saturs reņģēs atsevišķos Baltijas jūras reģionos arī ir mazinājies (HELCOM, 2003a).

Rīgas līča nogulumos svins ir vienmērīgi izplatīts, tā saturs nogulumos bija no 17 līdz 48 $mg \cdot kg^{-1}$ (vidēji 39 $mg \cdot kg^{-1}$). Paaugstinātais Pb saturs nogulumos novērots dūņu akumulācijas zonā un apgabalos, ko ietekmē lokālie piesārņojuma avoti – Rīgas, Ragaciema (62 $mg \cdot kg^{-1}$) un Kuresāres (80 $mg \cdot kg^{-1}$) tuvumā, Pērnavas līcī ($mg \cdot kg^{-1}$) (*Leivuori et al*., 2000).

Tai pašā laikā Gotlandes ieplakas nogulumu vertikālos profilos Pb saturs svārstījās no 23 $mg \cdot kg^{-1}$ līdz 157 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Hille*, 2005; *Hille et al*., 2006). Svina satura maksimums visos vertikālajos profilos iezīmējās slāņos, kas atbilda pagājušā gadsimta 80. gadiem. Turpretī jaunajā nogulumu virsmas slānī Pb saturs jau bija mazāks. Botnijas jūras nogulumu vertikālajos profilos arī tika novērots Pb satura pieaugums no 30 $mg \cdot kg^{-1}$ līdz 75 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Mälkki*, 2001). Pētījumi Ventspils ostā 1998. gadā liecināja, ka Pb saturs jaunajos Ventspils ostas nogulumos ir mazs – vidēji 12,7 ± 6,13 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Müller–Karulis et al*., 2003), arī Klaipēdas ostas nogulumos Pb saturs nebija liels – 17,4 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Jokšas*, 1994). Turpretim Liepājas ostā veiktie novērojumi liecināja par ļoti augstu Pb saturu ostas nogulumos, kas Tosmares kanāla nogulumos pārsniedza 200 $mg \cdot kg^{-1}$, vietām pat 500 $mg \cdot kg^{-1}$, un piesārņojums novērots visā pētītajā vertikālajā profilā 18 cm dziļumā. Ostas nogulumu nefeloīda slānī Pb saturs bija no 24 līdz 838 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Kulikova et al*., 2003).

1.5.3. Varš

Poļu zinātnieku (*Sokolowski et al*., 2001) pētījumos konstatēts, ka izšķīdušā un suspendētā vara koncentrācija Gdaņskas līcī bijusi aptuveni līdzīga. Savukārt C. Polas un U. Henningsas (*Pohl, Hennings*, 1999) pētījumos Gotlandes ieplakas ūdens virsējos slāņos Cu izšķīdušā skābekļa klātienē dominēja jonogēnā fāzē. Tika izteikts viedoklis, ka Cu viegli veido samērā stabilus labi šķīstošus hidrokso-, hlorīd- un organiskos kompleksus (*Gerringa et al*., 1991) un ka pārmaiņas izšķīdušā un suspendētā Cu koncentrācijas attiecībā izšķīdušo skābekli saturošos slāņos varētu izraisīt Mn oksihidroksīdu veidošanās (*Löffler*, 1997). Ja Mn oksihidroksīdu koncentrācija ir >3,5 $\mu mol\ Mn \cdot L^{-1}$, tas var sorbēt 26% izšķīdušā Cu. Zem redokspotenciāla lēciena slāņa suspendētais Cu bija 40% kopējās vara koncentrācijas, ko skaidroja ar nešķīstošā CuS veidošanos. Pēc Ziemeļjūras sāļo ūdens masu ieplūdes Baltijas jūrā 1993. gadā tika novērota suspendētā Cu mazināšanās piedibens slānī. Suspendētais Cu piedibens slānī 1993. gadā bija 15%, 1994. gadā – mazāk par 10%, 1995. un 1996. gadā – jau mazāk par 5% no kopējās Cu koncentrācijas. Savukārt tūlīt pēc ūdens ieplūdes, kurš bija bagāts ar izšķīdušo skābekli, izšķīdušā Cu koncentrācija palielinājās, ko skaidroja ar reducēto nogulumu oksidēšanos un izšķīdušā Cu difūziju atpakaļ ūdenī.

Ņemot vērā aptuveno paplašināto Redfīlda formulu (*Ho et al*., 2003), Cu varētu uzskatīt par "daļēji biogēno" elementu, jo daži zinātnieki (*Santschi*, 1988; *Croot et al*., 2003), kas apkopojuši citu autoru darbus un salīdzinājuši tos ar savu pētījumu rezultātiem, uzskata Cu par elementu, kas bloķē fitoplanktona šūnu attīstībai nepieciešamo mikroelementu Mn un Zn darbību. Savukārt gaismas un adenozīntrifosforskābes (ATF) klātienē dažas fitoplanktona sugas pastiprināti var uzņemt Cu.

Varš Baltijas jūras atklātajā daļā pārsvarā tiek ienests ar upju ūdeņiem, jo izšķīdušā Cu koncentrācijas svārstības Gotlandes ieplakā ir pretējas sāļuma pārmaiņām (*Pohl, Hennings*, 1999). Kopš 1993. gada Gotlandes ieplakas virsmas ūdens slāņos izšķīdušā Cu koncentrācijas tendence nav novērota. Negatīvā tendence (–8,3% gadā) novērota dziļūdens reducētos slāņos kopš 1995. gada. Varš tiek uzskatīts par metālu, kas ilgi cirkulē ūdens kolonnā. Tā uzturēšanās laiks Baltijas jūras virsmas ūdens slāņos ir apmēram četri gadi (*Schneider*, 1995; *Dippner, Pohl*, 2004).

Baltijas jūras Gotlandes ieplakas nogulumos Cu saturs svārstās no 26 līdz 205 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Hille*, 2005; *Hille et al*., 2006). Nogulumu vertikālajos profilos vērojama krasa antropogēnā piesārņojuma ietekme. No pagājušā gadsimta sākuma Cu saturs nogulumos ir būtiski pieaudzis, atsevišķās stacijās – no 60 $mg \cdot kg^{-1}$ līdz pat 200 $mg \cdot kg^{-1}$. Jaunajos nogulumos Cu satura kritums nav novērots. Tai pašā laikā Ventspils ostas teritorijā Cu saturs jaunajos nogulumos vidēji bija 16,2 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Müller–Karulis et al*., 2003), Klaipēdas ostā – 26,4 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Jokšas*, 1994), Liepājas ostas Tosmares kanāla nogulumos – 500 $mg \cdot kg^{-1}$, bet nefeloīda slānī – 300 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Kulikova et al*., 2003). Botnijas jūras nogulumu vertikālais Cu satura sadalījums neuzrāda nozīmīgas Cu satura pārmaiņas, izņemot virsējo slāni, kur Cu saturs pieaudzis no 40 $mg \cdot kg^{-1}$ līdz 60 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Mälkki*, 2001).

Rīgas līča nogulumos Cu vairāk uzkrājās dūņu akumulācijas zonā 30 – 60 m dziļumā. Arī dažu pilsētu un ostu tuvumā novērots paaugstināts Cu saturs nogulumos, piemēram, Pērnavas un Kuresāres tuvumā. Rīgas līča nogulumos vara saturs bija 13 – 39 $mg \cdot kg^{-1}$ (vidēji 31 $mg \cdot kg^{-1}$) (*Leivuori et al*., 2000).

1.5.4. Cinks

Daudzu autoru darbos Zn tiek iekļauts vienā grupā ar Cu un Cd, jo tiem ūdenī ir līdzīga ģeoķīmiskā dinamika. Cinks, tāpat kā Cd un Cu, izšķīdušā skābekļa klātienē pārsvarā ir izšķīdušā veidā, bet, šķērsojot redokspotenciāla lēciena slāni, veido nešķīstošo ZnS. Norvēģijas dienvidaustrumu piekrastē suspendētā Zn frakcija skābekli saturošos ūdeņos bija tikai 3 – 10%, kas pieauga līdz 25 – 70% reducētajos ūdens slāņos. Savukārt, oksidējoties reducētajiem nogulumiem, novērota izšķīdušā Zn difūzija atpakaļ ūdenī (*Öztürk*, 1995). Ūdenī Zn mazā koncentrācijā ir mikroelements, ko organismi patērē metabolismā, tādēļ tā dinamika atgādina biogēnus. Baltijas jūrā vislielākā izšķīdušā Zn koncentrācija ir ziemā, bet fitoplanktona attīstības periodos tā koncentrācija mazinās (*Pohl, Hennings*, 2005). No 1999. gada decembra līdz 2001. gada aprīlim novērota nozīmīga ($p < 0{,}001$) korelācija starp organisko C un Zn suspendētajā daļiņu ķērāja materiālā (*Pohl et al*., 2004). Cinkam arī raksturīgi sorbēties uz kramaļģu šūnapvalka virsmas, lai arī eksperimentos ar dažādām kramaļģu sugām (gan saldūdens, gan jūras un estuāru) tika pierādīts, ka sorbcija ir relatīvi maza un adsorbētais Zn nepārsniedz 30%, pārrēķinot uz Zn daudzumu, kas iekļauts aļģu šūnu sastāvā, jo sorbcija atkarīga no dažādiem ārējiem apstākļiem – pH, Zn un biomasas koncentrācijas ūdenī, jonu spēka un temperatūras (*Gélabert et al*., 2006).

No 1997. līdz 2002. gadam Gotlandes ieplakas virsmas ūdens slāņos izšķīdušā Zn koncentrācijas tendence bija negatīva (–10% gadā), bet piedibens slāņos no 1995. līdz 2002. gadam bija negatīva koncentrāciju tendence (–15,9% gadā) (*Pohl, Hennings*, 2005). Cinka saturs Gotlandes ieplakas vertikālajos nogulumu profilos bija no 109 līdz 960 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Hille*, 2005). Līdzīgi Cu satura vertikālajiem profiliem arī Zn satura vertikālie profili atspoguļo antropogēnā piesārņojuma pieaugumu. Pagājušā gadsimtā Zn satura pieaugums atsevišķās stacijās ir ļoti straujš – 2 – 8 reizes. Jaunākajos virsmas nogulumos Zn saturs ir nedaudz mazinājies, bet joprojām ir augsts. Botnijas jūras nogulumu vertikālais profils uzrāda Zn satura pakāpenisku pieaugumu no 150 $mg \cdot kg^{-1}$ līdz 300 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Mälkki*, 2001). Ventspils ostas nogulumos vidējais Zn saturs bija 80 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Müller–Karulis et al*., 2003), Klaipēdas ostā – 171 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Jokšas*, 1994). Turpretī Zn saturs Liepājas ostas dažu Tosmares staciju nogulumos bija pat >1000 $mg \cdot kg^{-1}$, bet nefeloīda slānī – 900 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Kulikova et al*., 2003).

Rīgas līča nogulumos Zn vairāk uzkrājas dūņu akumulācijas zonā 30 – 60 m dziļumā. Arī dažu pilsētu un ostu tuvumā novērots paaugstināts cinka saturs nogulumos, piemēram, Pērnavas un Kuresāres tuvumā. Rīgas līča nogulumos cinka saturs bija 44 – 196 $mg \cdot kg^{-1}$ (vidēji 146 $mg \cdot kg^{-1}$) (*Leivuori et al*., 2000).

1.5.5. Niķelis

Gotlandes ieplakas, Gdaņskas līča un Norvēģijas dienvidaustrumu piekrastes ūdens kolonnā vērojams, ka Ni dinamika daļēji līdzinās Cd, Cu un Zn dinamikai – izšķīdušo skābekli saturošos ūdeņos Ni dominē izšķīdušā veidā un proporcionāli tikai 5 – 15% kopējā Ni saistīti ar suspendētām daļiņām. Zem redokspotenciāla lēciena slāņa suspendētā Ni koncentrācija pieaug, bet šīs pārmaiņas ir samērā niecīgas. Tas ļauj secināt, ka redoksapstākļu pārmaiņas vāji ietekmē Ni ģeoķīmiju ūdenī, bet lielākas pārmaiņas varētu būt saistītas ar līdzgulsnēšanos kopā ar Fe un Mn oksihidroksīdiem (*Öztürk*, 1995; *Brügmann et al*., 1998; *Sokolowski et al*., 2001), kā arī ar fitoplanktona atmirstošām šūnām, jo daži autori Ni pieskaita pie "biogēniem" (*Santschi*, 1988; *Sunda, Huntsman*, 1998).

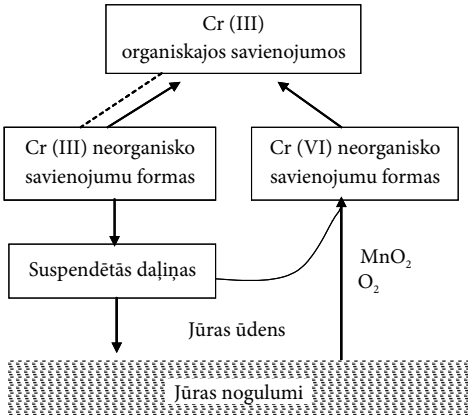
Nogulumos Ni dinamika lielā mērā atkarīga no Fe ģeoķīmiskām īpašībām. Niķelis atpakaļ ūdens slānī var nokļūt, ja veidojas tādi redoksapstākļi, kad šķīst Fe oksihidroksīdi. Stipri reducētos apstākļos, kad jau notiek Fe piritizācija, izšķīdušais Ni atkal tiek līdzgulsnēts. Niķeļa sulfīdu veidošanās notiek reducētākos apstākļos nekā Fe piritizācija (*Morse, Luther III*, 1999).

Botnijas jūras nogulumu vertikālais profils uzrāda būtiskas Ni satura pārmaiņas tieši virsmas slānī no 40 $mg \cdot kg^{-1}$ līdz 80 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Mälkki*, 2001). Niķela saturs Ventspils ostas nogulumos bija 20 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Müller–Karulis et al*., 2003).

1.5.6. Hroms

Samērā maz datu ir par Cr ģeoķīmisko dinamiku iesāļūdens ūdenstilpēs. Pārsvarā pētījumi ir par Cr ģeoķīmisko ciklu Lielbritānijas piekrastē un atklātajos okeāna ūdeņos (*Achterberg et al*., 1999). Pēc dažu zinātnieku domām (*Sunda, Huntsman*, 1998; *Achterberg et al*., 1999; *Auger et al*., 1999), izšķīdušais Cr (VI) pārsvarā ir CrO_4^{2-} jonu veidā, kas atgādina sulfātjonu. Tas tiek iesaistīts bioģeoķīmiskajā ciklā – izšķīdušais Cr (VI) ar fitoplanktona šūnu starpniecību tiek pārveidots par Cr (III) un izgulsnējas kopā ar fitoplanktonu. Izšķīdušais Cr (gan Cr (III), gan Cr (VI)) ūdenī var atgriezties,

sadaloties fitoplanktona šūnām. Ar skābekli bagātos ūdeņos Cr (VI) ir termodinamiski noturīgs, bet viegli reducējas Fe (II) un sulfīdu klātbūtnē. Cr (III) ūdenī var veidot ļoti daudzus kinētiski inertus kompleksus savienojumus, tādēļ tas viegli piesaistās suspendēto daļiņu virsmai. Cr (III) skābekļa klātienē oksidējas lēni, savukārt, ja ūdenī ir daudz MnO_2, oksidēšanās noris ātri (1.5. att.) (*Moor, Ramamoorthy*, 1984).



1.5. att. **Hroma cikls jūras ūdenī (*Moor, Ramamoorthy*, 1984).**

Baltijas jūras ekosistēmā Cr ir maz pētīts elements – literatūra par Cr ģeoķīmisko dinamiku ir samērā trūcīga. Esošajā literatūrā (*Emeis et al.*, 1998) Cr, tāpat kā Al, Gotlandes ieplakas nogulumos tiek uzskatīts par litogēnās izcelsmes elementu. Hroma dinamika nogulumos atšķiras no citu metālu dinamikas, kuru oksidācijas pakāpe ir +2 (*Morse, Luther III*, 1999). Reducētos nogulumos notiek Cr (VI) reducēšanās par Cr (III), kas ir kinētiski inerts reakcijā ar sulfīdjoniem, tādēļ netiek iesaistīts piritizācijā.

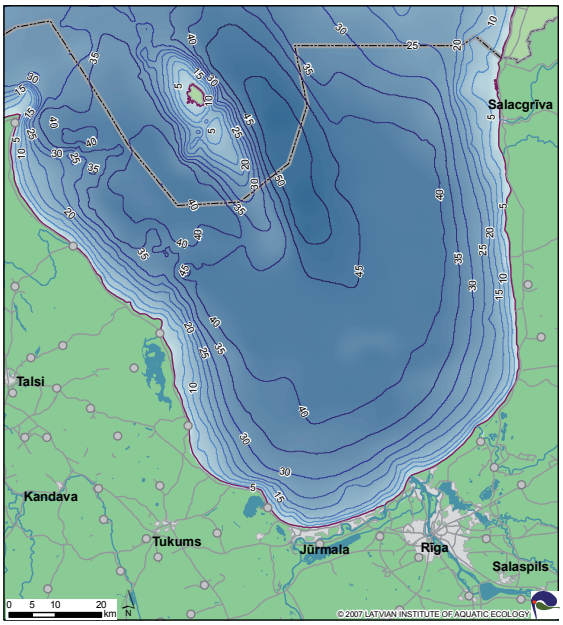
Vidējais Cr saturs Ventspils ostas nogulumos bija 41 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Müller–Karulis et al.*, 2003), Klaipēdas ostas nogulumos – 88 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Jokšas*, 1994). Liepājas ostā Cr saturs bija no 20 līdz 128 $mg \cdot kg^{-1}$ (*Office of Naval Research, US Grant* Nr. 00014–99–1–0149), bet šie rezultāti iegūti, paraugus daļēji mineralizējot ar HNO_3 un H_2O_2, tādēļ tie varētu arī neatspoguļot patieso kopējā Cr saturu.

1.6. Rīgas līcis

Rīgas līcis (1.6. att.) atzīts par vienu no eitroficētākajām un piesārņotākajām ūdenstilpēm Baltijas jūras akvatorijā, ko nosaka relatīvi lielā attiecība starp gadskārtējo saldūdens ieplūdi pret līča tilpumu. Tā sateces baseins ir 136 000 km^2, kas ir aptuveni septiņas reizes lielāks nekā līča platība, un šā sateces baseina teritorijā dzīvo aptuveni 4,5 miljoni iedzīvotāju (*Laznik et al.*, 1999). Daudzu ģeogrāfisko un hidroloģisko apstākļu kopums un īpatnības nosaka Rīgas līča individuālo fizikālo, ķīmisko un bioloģisko raksturu, ar ko tas atšķiras no citām Baltijas jūras akvatorijām. Piesārņojums galvenokārt nāk no upēm, apdzīvotām vietām piekrastē un tās tuvumā, dažādiem difūziem avotiem un atmosfēras (*Yurkovskis et al.*, 1993, HELCOM, 2003a).

Rīgas līcis ir daļēji slēgta iesāļūdens ūdenstilpe ar 16 330 km^2 virsmas laukumu, kas ir 4,2% Baltijas jūras akvatorijas, un 410 km^3 tilpumu. Ar atklāto Baltijas jūru tas savienots

ar diviem relatīvi šauriem un sekliem jūras šaurumiem – Irbes šaurumu un Muhu šaurumu. Tāpēc ūdens apmaiņa starp līci un atklātās Baltijas jūras daļu ir ierobežota un ūdens uzturēšanās laiks līcī ir aptuveni 2 – 3 gadi. Irbes šaurums ir vidēji 30 km plats, maksimālais dziļums 35 m (*Stiebriņš, Väling*, 1996), bet sliekšņa dziļums ir 25 m (*Lilover et al*., 1998). Caur Irbes šaurumu notiek galvenā ūdens apmaiņa ar Baltijas jūras atklāto daļu (aptuveni 70 – 80%) (Петров, 1979), jo Muhu šauruma vidējais dziļums ir tikai 4,5 m (*Stiebriņš, Väling*, 1996), bet šķērsgriezuma laukums šaurākajā vietā ir tikai 0,04 km^2 (*Lilover et al*., 1998), un caur to notiek 20 – 30% ūdens apmaiņa ar Baltijas jūru (Петров, 1979). Relatīvi intensīvāka ūdens apmaiņa caur Irbes šaurumu notiek vidēji spēcīgās vētrās ar 15 – 25 m·s^{-1} vēja ātrumu, kad straumes ātrums pie ieejas šaurumā var sasniegt pat 1 m·s^{-1} (Пастерс, 1988; *Stiebriņš, Väling*, 1996). Parasti ūdens straumes no Baltijas jūras uz Rīgas līci virzās gar Kurzemes piekrasti, bet ūdens straumes no Rīgas līča uz Baltijas jūru – gar Sāmsalas Sorves ragu.



1.6. att. **Rīgas līča karte ar izobātām.**

Rīgas līcis ir samērā sekls – vidējais dziļums dažādu autoru publikācijās atšķiras un ir 23 – 28 m (*Yurkovskis et al*., 1993; *Stiebriņš, Väling*, 1996; *Danielsson et al*., 1998). Maksimālais dziļums ir 60 – 66 m un atrodas iepretim Mērsragam, ko O. Stiebriņš un J. Vēlings 1996. gada publikācijā nosaukuši par "plaisu". Bet maksimālais dziļums Rīgas līča centrālajā daļā, ieplakā pie Roņu salas, ir 59 m (*Stiebriņš, Väling*, 1996).

Rīgas līča ūdens sāļumu nosaka ieplūde no Baltijas jūras, kā arī upju noteces daudzums (aptuveni 32 km^3 gadā) un nokrišņu daudzums (aptuveni 12 km^3 gadā). Vidējais sāļums pie Irbes šauruma ir 7,2 PSV, līča vidienē sāļums piedibens slānī ir 6 – 7 PSV, ko nosaka ieplūde no Baltijas jūras, bet virspusē 4 – 6 PSV (*Lilover et al*., 1998; *Omstedt, Axell*, 2003). Līča dienvidos sāļumu stipri ietekmē trīs lielākās Latvijas upes – Daugava, Lielupe un Gauja. To kopējais sateces baseins ir relatīvi liels – 114 400 km^2 (Пастерс,

1988; *Laznik et al*.,1999), un kopā tās katru gadu vidēji iepludina 25 km^3 saldūdens (Пасторс, 1988; *Stiebriņš, Väling*, 1996), kas ir aptuveni 80% visu līcī ieplūstošo upju noteces (Пасторс, 1988; *Yurkovskis et al*., 1993, *Laznik et al*., 1999). Šeit sāļums var variēt atkarā no sezonas, nokrišņu daudzuma un vēja virziena.

Līča vidienē vērojama nozīmīga sezonāla sāļuma un temperatūras stratifikācija. Horizontālais un vertikālais sāļuma un temperatūras gradients veidojas pavasarī, saglabājas visu vasaru līdz rudenim (septembra beigas – oktobris). Termoklīna dziļums pārsvarā atkarīgs no vēja ātruma, parasti vasaras beigās tas ir 20 –30 m dziļumā (*Stiebriņš, Väling*, 1996). Vasarā termiski noslāņotā struktūra ļauj veidoties arī haloklīnam, jo vasarā no Baltijas jūras ieplūstošais sāļais ūdens netiek vēja darbības dēļ sajaukts ar virsmas mazāk blīvo un mazāk sāļo ūdeni (*Kõuts*, 1995). Tādēļ vasarā zem termoklīna var veidoties "stagnanti" apstākļi, jo ūdens masu blīvuma starpība traucē izšķīdušā skābekļa apmaiņu starp slāņiem, un tas ir slānis, kur mainās grimstošo daļiņu ātrums. No rudens līdz pat pavasarim līča ūdens ir labi izmaisījies, izņemot rajonus tuvu Irbes šaurumam un upju grīvām (Берзиньш, 1980; *Omstedt, Axell*, 2003). Ūdens kolonnas vertikālo un horizontālo sajaukšanos Rīgas līcī galvenokārt ietekmē vējš, sezonālā apmaisīšanās un cikloniskā ūdens kustība līcī virzienā pret pulksteņa gaitu (*Kõuts*, 1995).

Visplašāk pazīstamā aprakstītā ūdens cirkulācijas shēma Rīgas līcī ir Baltijas jūras iesāļūdens plūsma caur Irbes šaurumu gar līča rietumu krastu dienvidu – dienvidaustrumu virzienā, kur pret Lielupes, Daugavas un Gaujas ieteku sajaucās ar saldūdens masām, tad turpina plūst gar līča austrumu piekrasti ziemeļu virzienā. Protams, šis ir tikai galvenās ūdens plūsmas apraksts (Берзиньш, 1980; Пасторс, 1988; *Kõuts*, 1995). Būtiskas atkāpes no šās shēmas ievieš lokālais un virs Baltijas jūras esošais vēja virziens un ātrums, kas ietekmē gan virsmas, gan piedibens straumju ātrumu un virzienu, kā arī apmaisīšanos (*Raudsepp, Kouts*, 2001).

O. Stiebriņš un J. Vēlings (1996) iedalīja Rīgas līci piecās zonās, balstoties uz ģeoloģisko un ģeomorfoloģisko struktūru un hidrodinamiskiem apstākļiem:

1) piekraste – šaura pludmale un seklūdens daļa līdz 7 m izobātai, kas vidēji ir 2 km plata; šī ir zona ar maksimālo viļņu enerģiju;

2) augšējā zemūdens krasta slīpuma daļa, kas atrodas starp 7 un 15 m izobātu un ir 2 – 4 km plata iepretim Mērsragam, 7 km – iepretim Salacai;

3) apakšējā zemūdens krasta slīpuma daļa, kas atsevišķās līča daļās variē gan pēc dziļuma (15 – 35 m), gan pēc platuma 1 – 8 km diapazonā, līča dienvidos tā ir 8 km plata;

4) līča plato augšējā daļa, kas līča ziemeļaustrumos un dienvidos atrodas starp 20 – 25 m un 45 – 50 m izobātu, austrumu daļā starp 30 un 40 m, bet iepretim Mērsragam starp 35 un 40 m;

5) līča plato apakšējā daļa, kas ir relatīvi plaša līča zona, sākot no 40 m izobātas, tā gandrīz sakrīt ar nogulumu akumulācijas zonu līcī.

Balstoties uz sedimentācijas apstākļiem, Rīgas līci var sadalīt vairākās zonās (*Stiebriņš, Väling*, 1996; *Baraškovs et al*., 1997): pastāvīgas aktīvas akumulācijas, pastāvīgas mērenas akumulācijas, tranzīta jeb erozijas – akumulācijas, dinamiskā līdzsvara jeb nepastāvīgās akumulācijas, akumulācijas upju ieteku apvidos un abrāzijas. Pastāvīgās aktīvās nogulumu akumulācijas zona atrodas līča dziļūdens daļā – centrālajā un rietumu daļā, kur stabila dūņu uzkrāšanās jau sākas 35 m dziļumā, pārējās zonas vairāk vai mazāk koncentriski piekļaujas tai.

1.7. Daugava

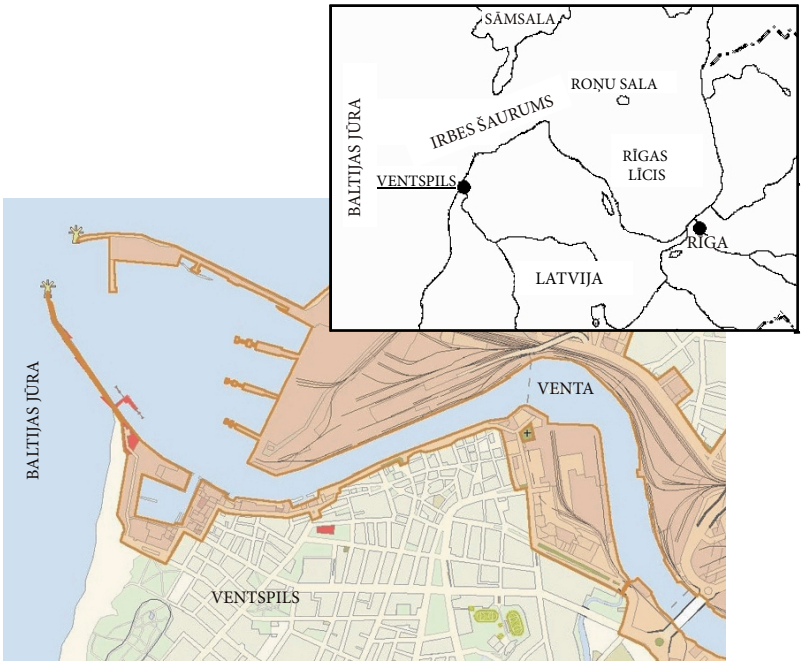
Daugava ir ceturtā lielākā Baltijas reģiona upe (HELCOM, 2002). Rīgas līcī tā ienes aptuveni 64% līča upju kopējā saldūdens daudzuma, aptuveni pusi savu ūdeņu tā ienes pavasarī sniega kušanas periodā (Пасторс, 1988; *Yurkovskis et al*., 1993; *Laznik et al*., 1999; *Stålnacke et al*., 2003; *Jansons et al*., 2003), 30% noteces gadā ir lietus ūdens, 20% – gruntsūdeņi (*Jansons et al*., 2003). Tāpat arī vairāk nekā puse slāpekļa, fosfora (*Laznik et al*., 1999) un metālu – Cu, Pb, Zn, Mn, Cd, Ni – noplūdes Rīgas līcī nāk no Daugavas (*Kļaviņš et al*., 2000). Tieši tādēļ Daugavas notece un grīvā notiekošie bioģeoķīmiskie procesi tiek uzskatīti par vienu no galveniem līča ekosistēmu ietekmējošiem faktoriem.

Daugavas sateces baseins atrodas piecu valstu teritorijā – Baltkrievijā (38%), Krievijā (21%), Latvijā (28%), Lietuvā un Igaunijā (kopā 13%) (*Stålnacke et al*., 2003). Dažas samērā lielas pilsētas ir celtas pie Daugavas. Vislielākā no tām ir Rīga ar aptuveni 780 000 iedzīvotāju.

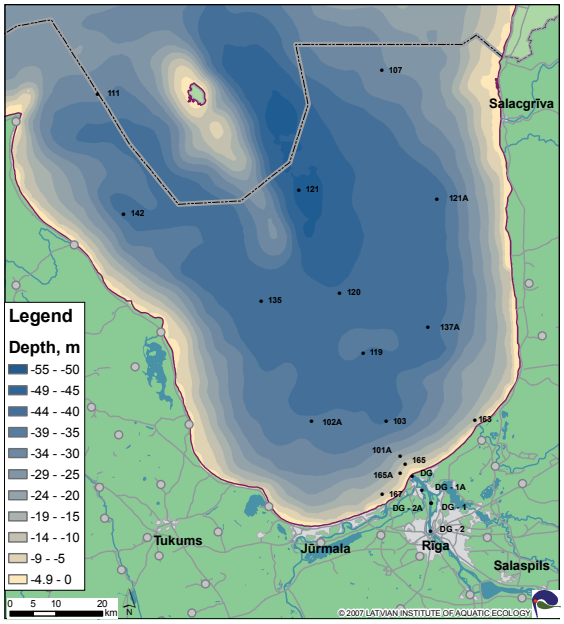
Daugavas ūdens plūsma grīvas apvidū un sajaukšanās ar līča ūdeni atkarīga no sezonas un vairākiem citiem apstākļiem, piemēram, upes noteces un vēja virziena. Latvijas Hidroekoloģijas institūta ilglaika dati, kā arī zinātniski pētniecisko darbu dati liecina, ka pavasara sezonā lielās noteces laikā, mierīgos laikapstākļos virsmas ūdens (0,5 m dziļumā) plūsma ar mazu sāļumu (līdz 4 PSV) iesniedzas Rīgas līcī līdz pat 28,4 km no ietekas, bet 2,6 km no Daugavas grīvas ūdens sāļums var nepārsniegt 1 PSV. Lielas noteces gadījumā un relatīvi spēcīga ziemeļu, ziemeļrietumu, ziemeļaustrumu vēja ietekmē spēcīgā saldūdens straume tiek novirzīta tuvu gar krastu. Savukārt mazas noteces gadījumā un/vai spēcīga ziemeļu, ziemeļrietumu, ziemeļaustrumu vēja ietekmē Daugavā ieplūst iesāļais Rīgas līča ūdens, un sāļums pie Vanšu tilta (15 km no Daugavas ietekas līcī) 5 – 10 m dziļumā var būt aptuveni 4 PSV un ūdens virsējā slānī nedaudz <1 PSV.

1.8. Ventspils osta

Ventspils osta atrodas Baltijas jūras austrumu piekrastē un celta Ventas grīvā (sk. 30. lpp. 1.8. att.). Ventspils iekšējā osta ir aptuveni 3,75 km garš Ventas lejteces posms, bet Ventspils ārējo ostu norobežo divi jūras moli. Izpētes brīdī, 1998. gadā, Ventspils osta bija viena no lielākajām ostām Baltijas jūras reģionā. Aptuveni 70% kravu bija nafta un naftas produkti. Pārējās kravas bija amonjaks, dažādi spirti, eļļas, beramkravas, akmeņogles, kokvilna, kūdra, šķelda, zāģmateriāli, kā arī melno un krāsaino metālu produkcija. Sakarā ar kravu apgrozījuma palielināšanos bija nepieciešama ostas padziļināšana un rekonstrukcija, kas sākās 1995. gadā un tika veikta arī 1998. gadā. Gan iekšējā, gan ārējā ostas teritorija izpētes brīdī bija jau padziļināta līdz 16 – 18 m dziļumam (*Müller–Karulis et al*., 2003), atsedzot glaciālos Litorīnas jūras, Joldijas jūras un *Ancilus* ezera nogulumus, kas pakāpeniski noklāti ar mūsdienu nogulumiem. Taču pētījumos, kas veikti pirms ostas padziļināšanas 1998. gadā, tika atklāts, ka nogulumu virsējos 2 cm veido pārsvarā smiltis un māli (*Jansons*, 1998). Jūras sanešu sedimentācija ostas teritorijā pārsvarā notiek rudenī (46%) un ziemā (33%), bet vasarā un pavasarī sedimentācija ir krietni mazāka (attiecīgi 17% un 4%) (*Bethers, Senņikovs*, 1997). Pārsvarā dienvidrietumu vēju ietekmē notiek jūras sanešu sedimentēšanās ostas teritorijā (aptuveni 79%).



1.8. att. **Ventspils ostas karte (Ventspils Brīvostas pārvalde, www.portofventspils.lv).**



2.1. att. **Rīgas līča un Daugavas lejteces karte ar paraugu ņemšanas stacijām.**

2. Materiāli un metodes

Ūdens un nogulumu paraugus ekspedīciju laikā ņēma un apstrādāja Latvijas Hidroekoloģijas institūta kvalificēti speciālisti, viņu vidū arī disertācijas autore. Paraugu ņemšana, priekšapstrāde un analīzes tika veiktas saskaņā ar HELCOM un starptautiski ieteiktām, kā arī LATAK akreditētām metodēm.

2.1. Trauku un palīglīdzekļu sagatavošana darbam

Plastmasas pudeles ūdens paraugiem tika mazgātas ar mazgāšanas līdzekli, skalotas ar destilētu ūdeni, uzpildītas ar atbilstošas tīrības (*J. T. Baker instra-analyzed for trace metal analysis*) 10% (w/w) HNO_3 šķīdumu un tā glabātas divas nedēļas. Pēc tam pudeles vairākas reizes skaloja ar Milli–Q ūdeni. Plastmasas pudeles nefeloīda paraugiem tika mazgātas ar mazgāšanas līdzekli, skalotas ar destilētu ūdeni, uzpildītas ar atbilstošas tīrības klases (*J. T. Baker instra-analyzed for trace metal analysis*) 10% (w/w) HCl šķīdumu un tā glabātas 24 h, tad trīs reizes skalotas ar Milli–Q ūdeni. Iepriekš nomazgātus plasmasas filtru turētājus, pincetes, šļirces un Petri trauciņus turēja iemērktus atbilstošas tīrības klases (*J. T. Baker instra-analyzed for trace metal analysis*) 10% (w/w) HNO_3 šķīdumā 24 h, tad skaloti ar Milli–Q ūdeni.

2.2. Paraugu ņemšana un apstrāde

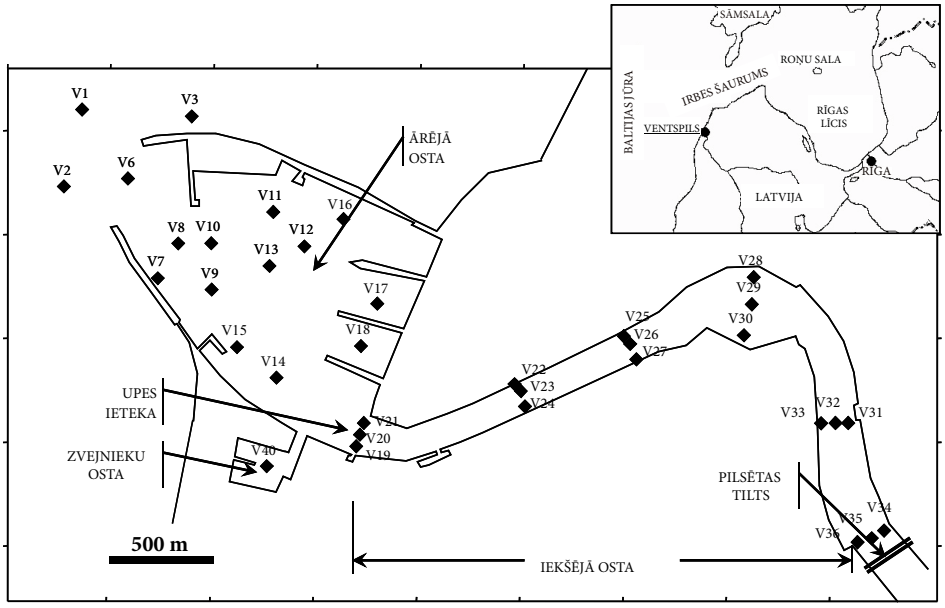
2.2.1. Paraugu ņemšanas vietas

Ūdens un nogulumu paraugi tika ņemti no 2001. gada februāra līdz 2006. gada oktobrim, izmantojot zinātniski pētniecisko kuģi "Antonija" un LR Nacionālo bruņoto spēku kuģus. Ūdens paraugi Daugavā tika ņemti 15 km posmā no Vanšu tilta līdz Daugavas vārtiem (sk. 30. lpp. 2.1. att.). Rīgas līča ūdens paraugus ievāca dziļūdens un piekrastes stacijās Latvijas Republikas teritoriālajos ūdeņos (2.1. att.). Rīgas līča nogulumu vertikālā griezuma, nogulumu virskārtas (nefeloīda) un suspendēto daļiņu ķērāju paraugus ņēma 119. stacijā (2.1. att.). Paraugu ņemšanas vieta, laiks un dziļums sakārtoti A.1., A.2., A.3. un A.4. tabulā 1. pielikumā. Ventspils ostas nogulumu paraugi tika ņemti 1998. gada 2. un 3. septembrī (sk. 32. lpp. 2.2. att.).

2.2.2. Ūdens paraugu ņemšanas un priekšapstrādes metodes

Ūdens paraugus suspendēto metālu analīzei ņēma ar 5 L *Van Dorn TW* – 3612 plastmasas ūdens paraugu ņemšanas ierīci (*Watanabe Keiki Mfg. Co. Ltd*). Grimstošo suspendēto materiālu ievāca ar suspendēto daļiņu ķērāju (*KC Denmark A/S*), kura daļiņu uztveršanas cilindri bija gatavoti no polikarbonātu stikla. Cilindru diametrs bija 5 cm, bet augstums – 33 cm. Ūdens paraugi tika salieti ar HNO_3 šķīdumu attīrītās plastmasas pudelēs. Suspendētās daļiņas nekavējoties atdalīja ar vakuumfiltrēšanu caur iepriekš nosvērtiem 47 mm diametrā "*Millipore*" nitrocelulozes membrānfiltriem ar 0,45 μm porām. Izvēloties membrānfiltrus ar 0,45 μm porām, tika ņemts vērā, ka bioģeoķīmiķi uzskata, ka, filtrējot ūdens paraugus caur filtru ar šādu poru lielumu, tiek atdalītas suspendētās vielas no "izšķīdušām" (*Pohl*, 1997), lai gan filtri ar šādu poru lielumu neaiztur metālus, kas piesaistījušies koloīdiem, māliem, humīnskābēm, fulvoskābēm, aminoskābēm un taukskābēm. Arīdzan starptau-

tiskajā starplaboratoriju salīdzināmajā testēšanā suspendēto daļiņu atdalīšanai izmantoti filtri tieši ar 0,45 µm poru lielumu (*Pohl*, 1997; *Pohl et al.*, 2001). Nofiltrēto materiālu skaloja ar 5 – 10 mL Milli–Q ūdeni (ISO 1. klases kvalitāte), lai aizskalotu jūras sāļu atlikumu uz filtra. Slapjos filtrus ievietoja metālus nesaturošās kastēs ar vāku uz bezpelnu filtrpapīra un sasaldēja (-18 °C) līdz žāvēšanai. Filtrus laboratorijā žāvēja 2 h +105 ±5 °C temperatūrā. Pēc filtru atdzesēšanas eksikatorā tos svēra ar ±0,01 mg precizitāti un līdz analīzei glabāja istabas temperatūrā tīros, hermētiskos Petri trauciņos, kas ielikti hermētiski noslēdzamos plastmasas maisiņos.



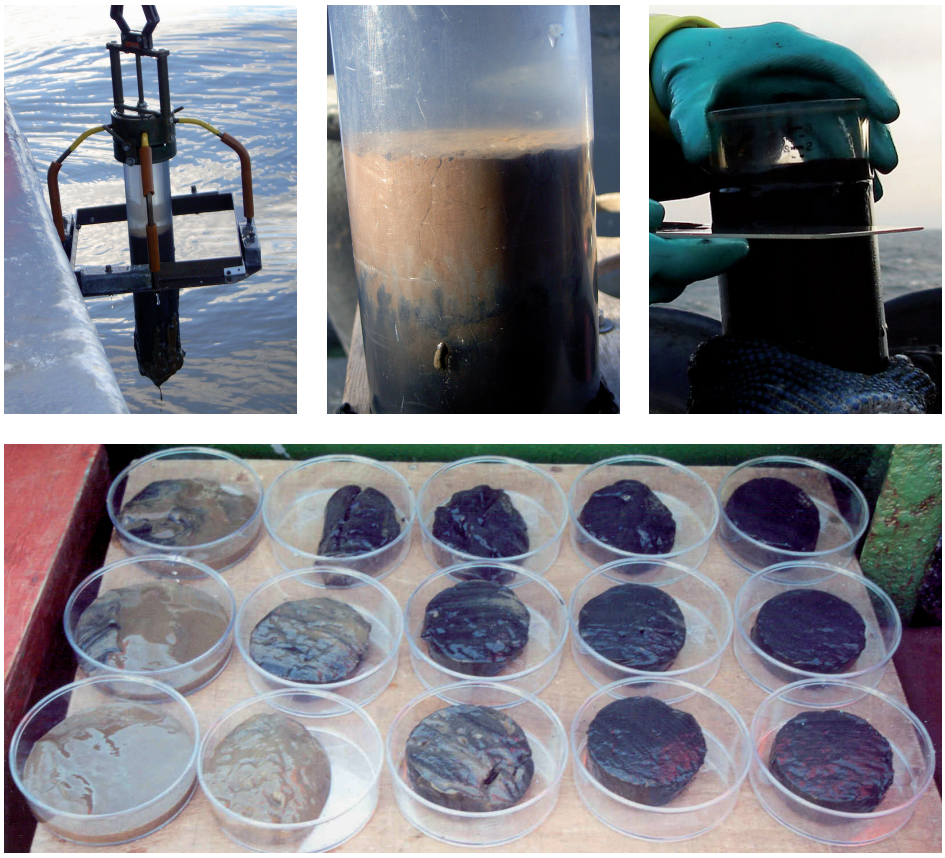
2.2. att. **Paraugu ņemšanas stacijas Ventspils ostā.**

2.2.3. Nogulumu virskārtas (nefeloīdā) slāņa ņemšanas un priekšapstrādes metodes

Nogulumu virskārtas (nefeloīda) paraugi tika ņemti, izmantojot modificētu Kajaka tipa gravitācijas cilindru (*Kajak gravity corer*) (*Blomqvist, Abrahamsson*, 1985). Lai paņemtu nefeloīdo slāni (aptuveni 0,2 cm), paraugu ņemšanas caurulē virsmas nogulumi tika uzmanīgi uzduļķoti ūdenī virs nogulumiem (aptuveni 0,5 L). Suspensiju pārlēja ar HCl šķīdumu attīrītās plastmasas pudelēs, un alikvoto daļu (0,020 L) nekavējoties izfiltrēja caur iepriekš nosvērtu "*Millipore*" nitrocelulozes membrānfiltru ar 0,45 µm porām, izmantojot vakuumfiltrēšanas iekārtu. Ja tūlītēja filtrēšana nebija iespējama, paraugus sasaldēja (-18 °C). Nofiltrēto materiālu skaloja ar 5 – 10 mL Milli–Q ūdeni (ISO 1. klases kvalitāte), lai aizskalotu jūras sāļu atlikumu uz filtra. Slapjos filtrus ievietoja metālus nesaturošās kastēs ar vāku uz bezpelnu filtrpapīra un žāvēja 2 h +105 ±5 °C temperatūrā. Pēc atdzišanas eksikatorā filtrus svēra ar ±0,01 mg precizitāti un līdz analīzei glabāja istabas temperatūrā tīros, hermētiskos Petri trauciņos, kas ielikti hermētiski aiztaisāmos plastmasas maisiņos.

2.2.4. Nogulumu vertikālā griezuma paraugu ņemšanas un priekšapstrādes metodes

Nogulumu vertikālā griezuma paraugi tika ņemti, izmantojot modificētu Kajaka tipa gravitācijas cilindru (*Blomqvist, Abrahamsson*, 1985). Iegūto nogulumu serdi (garums aptuveni 30 cm) pēc paņemšanas tūlīt sagrieza slāņos pa 1 cm (2.3. att.). Nogulumu serdi (garums aptuveni 20 cm) datēšanai pēc paņemšanas tūlīt sagrieza slāņos pa 1 cm līdz 6 cm slānim un tālāk pa 2 cm. Nogulumus ievietoja tīros plastmasas trauciņos ar vāku, sasaldēja (-18 °C) un žāvēja liofilizatorā (STERIS LYOVAC GT 2E). Paraugus svēra pirms un pēc žāvēšanas, lai aprēķinātu ūdens saturu nogulumos. Sausos paraugus homogenizēja ahāta piestā, bet nesijāja, jo, balstoties uz Latvijas Hidroekoloģijas institūta iepriekš iegūtiem 119. stacijas nogulumu sijāšanas rezultātiem, vairāk nekā 80% paraugu masas nogulumu daļiņas ir mazākas par 63 μm (LU HEI, 2003).



2.3. att. **Nogulumu paraugu ņemšana, izmantojot modificētu Kajaka tipa gravitācijas cilindru (*Kajak gravity corer*) (*Blomqvist, Abrahamsson*, 1985), un nogulumu serdes griešana (LHEI).**

Ventspils ostas mīkstie nogulumi (16 stacijās) tika ņemti, izmantojot modificētu Kajaka tipa gravitācijas cilindru (*Blomqvist, Abrahamsson*, 1985); smilšainie nogulumi (12 stacijās) tika ņemti, izmantojot van Vīna kausu (*van Veen grab Hydrobios GmbH*). No iegūtiem nogulumu paraugiem tika paņemts virsējais 0 – 2 cm slānis. Nogulumus

ievietoja tīros plastmasas trauciņos ar vāku un sasaldēja (-18 °C). Vēlāk nogulumu paraugus žāvēja +105 ±5 °C temperatūrā.

2.3. Suspendētā materiāla, suspendēto daļiņu ķērāja materiāla un nogulumu paraugu mineralizācija

Suspendētā materiāla, suspendēto daļiņu ķērāja materiāla un nogulumu paraugus pilnīgi mineralizēja, izmantojot modificētu metodi, ko aprakstījis Hovinds un Skeiss (*ICES by Hovind, Skei*, 1992). Filtrus ar suspendētām daļiņām, nogulumu un nefeloīda paraugus mineralizēja PTFE traukos, pievienojot koncentrētu atbilstošas tīrības klases (*J. T. Baker instra-analyzed for trace metal analysis*) HNO_3 un koncentrētu atbilstošas tīrības klases (*J. T. Baker instra-analyzed for trace metal analysis*) HF. Paraugus, kas tika ņemti līdz 2002. gada oktobrim, mineralizēja nenoslēgtos traukos – ielika ūdens vannā 96 ±2 °C un karsēja 2 h. Vēlāk paņemtos paraugus mineralizēja slēgtos spiedientraukos 2 h 140 °C temperatūrā. Turpmākā mineralizācijas gaita neatšķirās. Pēc tam skābju maisījumu iztvaicēja, līdz traukā radās pārsātināts šķīdums. Paraugu šķīdumus atdzesēja, pievienoja atbilstošas tīrības klases (*J. T. Baker II Ultrapure Reagent*) 30% (w/w) H_2O_2 un karsēja, uzturot 50 ±5 °C temperatūru, līdz traukā radās pārsātināts šķīdums. Pēc atdzesēšanas paraugu šķīdumus kvantitatīvi pārnesa mērkolbās un atšķaidīja ar atbilstošas tīrības klases (*J. T. Baker instra-analyzed for trace metal analysis*) 10% (w/w) HNO_3 šķīdumu.

Ventspils ostas nogulumu paraugi tika nosūtīti analīzei uz XRAL laboratoriju Kanādā, kas atbilda ISO 9002 akreditētai laboratorijai, kur paraugi tika pilnīgi mineralizēti, izmantojot HCl, $HClO_4$, HF skābju maisījumu.

2.4. Metālu kvantitatīvā analīze

Metālu kvantitatīvā analīze tika veikta, izmantojot VARIAN AA spektrometrus, atbilstoši ASV Vides aizsardzības aģentūras izstrādātām metodēm (US EPA 7000A, 1992). Al, Mn, Fe un Zn visos paraugos, Cu nefeloīda un nogulumu paraugos, kā arī Cr un Ni nogulumu paraugos analizēja, izmantojot liesmas atomizāciju (modelis VARIAN *Spectra* AA880). Cd un Pb visos paraugos, Cu suspendētajā materiālā, Cr un Ni suspendētajā materiālā un nefeloīdā analizēja, izmantojot elektrotermālo atomizāciju (modelis VARIAN *Spectra* AA880Z ar Zēmaņa korekciju).

Visas analīzes tika veiktas akreditētā laboratorijā (LVS EN ISO/IEC 17025:2005 L, LATAK reģistrācijas nr. LATAK-T-169-05-99-A), kas ar labiem rezultātiem piedalās starptautiskajā starplaboratoriju salīdzināmo jūras objektu testēšanā QUASIMEME (*Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europa*), kur Z kritērijs nepārsniedza vērtību ±2. Iekšējās kvalitātes nodrošināšanai tika lietoti QUASIMEME nogulumu paraugi no iepriekšējiem testēšanas posmiem, kam bija zināms metālu saturs, balstoties uz QUASIMEME publicētiem vērtējuma materiāliem (2. pielikuma B.1. un B.2. tabula). Metālu kvantitatīvai noteikšanai izmantoto analītisko metožu mazākā nosakāmā koncentrācija un kombinētā relatīvā standartnenoteiktība sakārtotas 2. pielikuma B.3. tabulā.

Atsaucoties uz ASV Vides aizsardzības aģentūras (US EPA, 1992) standartu, tika veikti metālu mērījumi arī tukšajos paraugos, lai vērtētu reaģentu un filtru ienesto piesārņojumu, kas rezultātu aprēķinos tika ņemti vērā. Nefeloīda parauga masa uz filtra bija 10 – 80 mg robežās. Skābju fons un filtru fons visiem metāliem bija <1% kopējās koncentrācijas nefeloīda paraugā. Suspendēto daļiņu masa uz filtra bija robežās no

1 līdz 10 mg. Skābju fons un filtru fons Al, Mn un Cd bija <1%, Fe bija <1,5%, Zn, Cu un Ni bija <10%, Cr bija <20% koncentrācijas suspendēto daļiņu paraugā.

Visi Ventspils ostas nogulumu paraugi tika nosūtīti analīzei uz XRAL laboratoriju Kanādā, kas atbilda ISO 9002 akreditētai laboratorijai, kur metālu kvantitatīvā analīze paraugos pēc pilnīgās mineralizācijas tika veikta, izmantojot induktīvi saistītās plazmas atomu emisijas spektrometriju (ICP-AES) (*Fisons* ICP-ARL 3560).

2.5. Hidroloģiskie, hidroķīmiskie un hidrobioloģiskie raksturlielumi

1. Jūras ūdens paraugus ņēma saskaņā ar ISO metodi (ISO 5667-9:1992 (E)).
2. Nogulumu datēšanu veica Lietuvas Ģeoloģijas institūta laboratorijā, analizējot ^{210}Pb izotopa sabrukšanas produktu – ^{210}Bi izotopu, izmantojot radioķīmiskās ekstrakcijas metodi (*Sapozhnikov et al*., 1993).
3. Kopējā C un kopējā N analīzes nogulumos un suspendētajā materiālā veica saskaņā ar LV ISO standarta metodēm (LV ISO 10694:1995; LV ISO 13878:1998).
4. Bioloģiski pieejamā Si analīzes nogulumos un suspendētajā materiālā veica saskaņā ar literatūrā aprakstītu metodi (*DeMaster*, 1981).
5. Hlorofilu *a* ūdenī un nogulumos veica saskaņā ar HELCOM COMBINE ieteikto metodi (HELCOM COMBINE *manual*, www.helcom.fi).
6. Ūdenī izšķīdušā skābekļa koncentrācija tika noteikta ar Vinklera metodi (ISO EN 25813:2000).
7. Kopējā P un fosfātu analīzes ūdenī un suspendētajā daļiņu materiālā veica saskaņā ar jūras ūdens analīžu metodēm (*Grasshoff et al*., 1983; *Strickland, Parsons*, 1968).
8. Kopējā un neorganiskā P analīzes nogulumos veica saskaņā ar literatūrā aprakstītu metodi (*Froelich et al*., 1988), nogulumu paraugus ekstrahējot ar 1 M HCl šķīdumu.
9. Ūdens sāļumu noteica atbilstoši literatūrā aprakstītai metodei (*Grasshoff et al*., 1983) ar induktīvi saistīto salinometru (YEO-KAL *Electronics Pty Ltd., Australia*).
10. Fitoplanktona kvalitatīvo un kvantitatīvo taksonomisko analīzi veica atbilstoši HELCOM metodei (HELCOM COMBINE *manual*, www.helcom.fi).

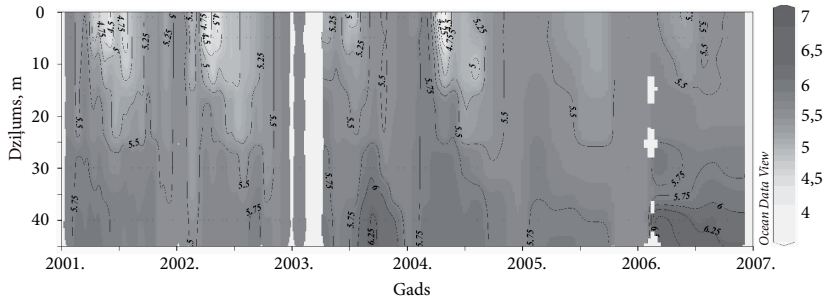
Ar Latvijas Hidroekoloģijas institūta Jūras monitoringa nodaļas vadītāja Dr. Jura Aigara, zinātniski pētniecisko projektu koordinatora Dr. habil. Aivara Jurkovska un asociētā profesora Dr. Andra Andrušaiša laipnu atļauju tika izmantoti papildu dati par izšķīdušiem biogēniem, skābekli, hlorofilu *a*, suspendēto slāpekli, suspendēto fosforu, temperatūru un sāļumu ūdens kolonnā, kā arī oglekli, hlorofilu *a*, slāpekli, fosforu, silīciju un metāliem nogulumos (LU HEI, 2002, 2003, 2004, 2005; *Yurkovskis*, 2004; *Poikāne et al*., 2005; *Yurkovskis, Poikāne*, in press). Visu iepriekš minēto raksturlielumu analīze tika veikta akreditētā Latvijas Hidroekoloģijas institūta Jūras monitoringa nodaļas laboratorijā.

Ikdienas Daugavas pieteces datus ieguvām no Pļaviņu HES. No Rīgas HES ieguvām mēneša vidējos pieteces datus. Lai turpmāk iegūtie rezultāti būtu korekti, izmantojot ikdienas Pļaviņu HES pieteces datus, tie tika salīdzināti ar Rīgas HES mēneša vidējiem pieteces datiem no 2001. līdz 2004. gadam. Korelācija starp abu HES mēneša vidējo pieteci bija 0,998 ($p<0,001$). Pļaviņu HES ūdenskrātuves sateces baseins ir 81 500 km^2 (анонимный, 1978), bet Rīgas HES ūdenskrātuves sateces baseins ir 84 400 km^2 (V. Bērziņš, pers. kom.).

3. Rezultāti un to apspriešana

3.1. Rīgas līča hidroloģiskie, hidroķīmiskie un hidrobioloģiskie apstākļi

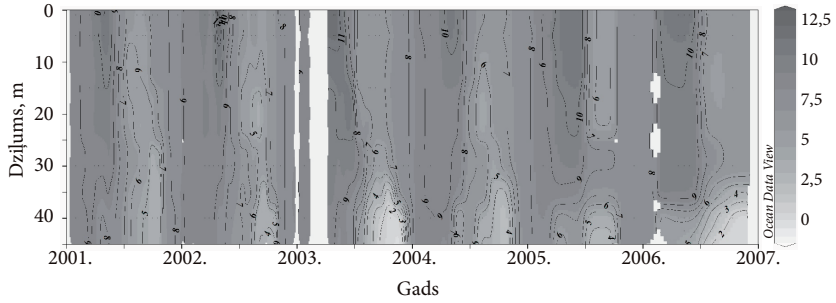
Rīgas līcī 2001. līdz 2006. gadam bija vērojama atšķirīga ikgadējā hidroloģiskā situācija. Pētījuma laikā tika novērotas divas būtiskas iesāļūdens masu ieplūdes no Baltijas jūras – 2003. un 2006. gadā, no kurām par nopietnāko var uzskatīt 2006. gada ieplūdi. Parasti nozīmīga iesāļūdens ieplūde noteic krasākas stratifikācijas veidošanos Rīga jūras līča centrālās daļas ūdens slānī virs nogulumiem. Arī pēc 2003. un 2006. gada ieplūdes bija vērojama krasa stratifikācija ūdens slānī virs nogulumiem, kura noteica stiprāku nekā vidēji stagnantu apstākļu veidošanos. Gan 2003., gan 2006. gadā līdz vēlam rudenim (2003. gada decembrim un, iespējams, 2006. gada novembrim) nenotika ūdens masu sezonālā samaisīšanās (3.1. att.). Tāpēc 2003. gada decembrī 119. stacijas ūdens slānī virs nogulumiem tika novērots skābekļa bads, izšķīdušā skābekļa koncentrācijai mazinoties līdz pat 0,73 $mL \cdot L^{-1}$ (3.2. att.). Atšķirā no 2003. gada, kad sāļuma palielināšanās 119. stacijas ūdens slānī virs nogulumiem tika novērota tikai no jūlija – augusta, 2006. gadā jau aprīlī būtiski atšķīrās sāļums ūdens slāņos 35 un 40 m dziļumā (attiecīgi 5,66 un 6,75 PSV). Tāpēc iesāļūdens ieplūde 2006. gadā varēja radīt daudz ilgstošāku skābekļa deficītu ūdens slānī virs nogulumiem nekā 2003. gadā. Sadarbībā ar Latvijas Zivju resursu aģentūru tika iegūti dati par izšķīdušā skābekļa koncentrāciju 2006. gadā līdz oktobrim, kas bija visvēlākie iegūtie dati togad. Tie liecināja par skābekļa badu 119. un 121. stacijā, jo izšķīdušā skābekļa koncentrācija ūdens slānī virs nogulumiem bija 1,11 $mL \cdot L^{-1}$ (Bērziņš V., pers. kom., Aigars u.c., 2007). Savukārt prognozētais stagnācijas periods bija vismaz līdz novembra beigām.



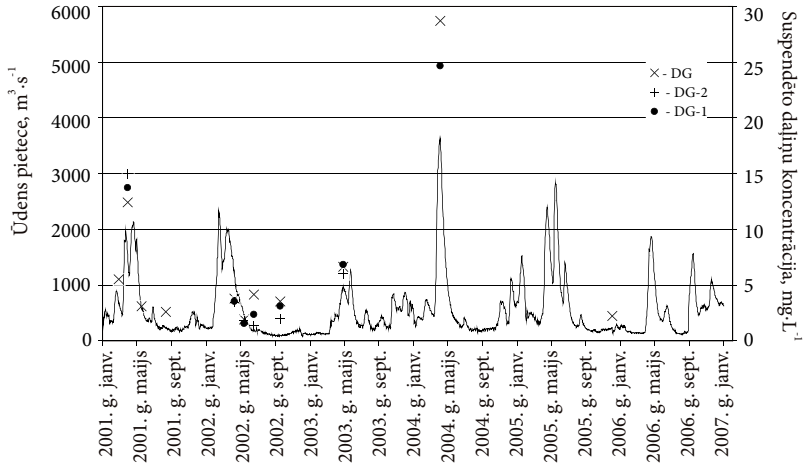
3.1. att. **Sāļuma (PSV) pārmaiņas 119. stacijas ūdens kolonnā no 2001. līdz 2006. gadam.**

Vislielākā saldūdens ieplūde tika novērota 2004. gada aprīlī, ko parāda Daugavas pieteces diagramma (3.3. att.). Tāpēc Rīgas līča 119. stacijā, kas atrodas 28,4 km no Daugavas ietekas, 2004. gada 24. aprīlī sāļums ūdens virsmas slānī bija mazāks par 4 PSV. Samērā liela un ilga pavasara notece tika novērota arī 2001., 2002. un 2005. gadā. 2001. gadā 119. stacijas virsmas ūdens slānī (0 – 10 m) sāļuma kritums <5 PSV tika novērots pēc 10. aprīļa, tikai no augusta, sāļums pārsniedza 5 PSV. Šai periodā tika novēroti vēl divi sāļuma minimumi, viens no tiem 31. maijā – virsmas ūdens slānī līdz 5 m, otrs 24. jūlijā – virsmas ūdens slānī līdz 10 m. Jūlijā arī no Daugavas ietekas 41 km attālās 121. stacijas virsējā ūdens slānī tika novērots sāļuma kritums. Savukārt 2002. gadā 119. stacijā sāļums <5 PSV bija no 26. marta, divi sāļuma minimumi ūdens virsmas slānī līdz 10 m tika novēroti 10. aprīlī un 11. maijā. Jau jūlija sākumā sāļums šai stacijā bija >5 PSV. Daugavā pie Vanšu tilta ūdens slānī zem 7,5 m 2002. gada jūnijā

sāļums bija 1,5 – 2,5 PSV, bet 2002. gada septembrī ūdens slānī zem 5 m sāļums bija >3,5 PSV, virsmas ūdenī sāļums bija 0,77 PSV. Šis gads bija visvairāk saldūdens ietekmētais gads, jo iesāļūdens ieplūde no Baltijas jūras togad bija vismazākā, varētu pat teikt, vismaznozīmīgākā visā novērojumu laikā.



3.2. att. **Izšķīdušā skābekļa koncentrācijas (mL·L^{-1}) pārmaiņas 119. stacijas ūdens kolonnā no 2001. līdz 2006. gadam.**

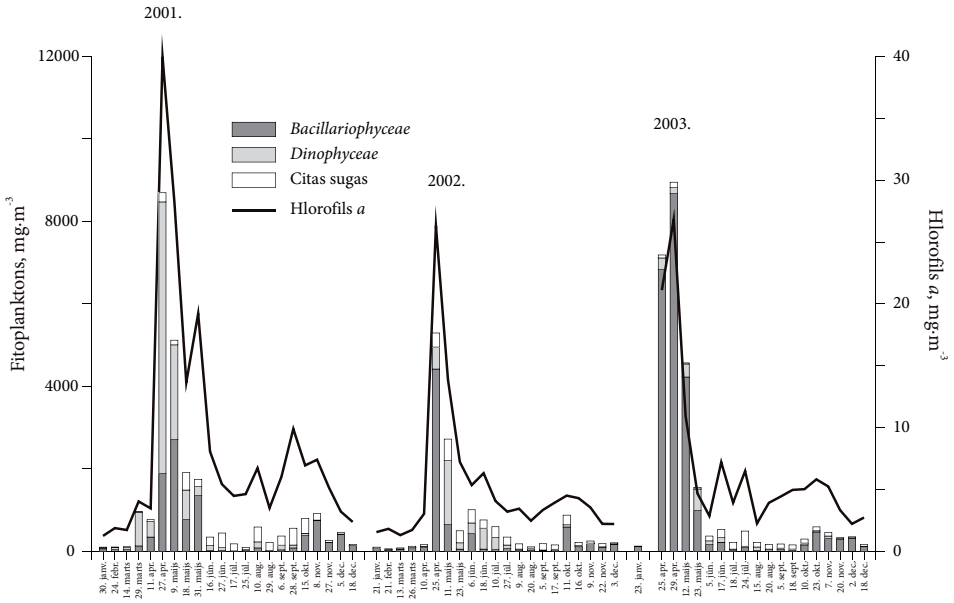


3.3. att. **Ūdens pietece (m^3·s^{-1}) Pļaviņu HES ūdenskrātuvē no 2001. gada 1. janvāra līdz 2006. gada 31. decembrim.** Novērotā suspendēto daļiņu koncentrācija (mg·L^{-1}) virsmas ūdenī trīs Daugavas stacijās: DG–2 (pie Vanšu tilta), DG–1 (pie tirdzniecības ostas) un DG (Bolderājā pie ieejas kara ostā).

Turpretim 2003. gadu varētu saukt par pavasara plūdiem nabadzīgu, bet rudens notecēm relatīvi bagātu gadu, lai gan samērā ilgajā un aukstajā 2002. – 2003. gada ziemā bija izveidojusies relatīvi bieza sniega sega iekšzemē un stabili ledus apstākļi Latvijas upēs un Rīgas līcī (*Finnish Institute of Marine Research*, 2003: elektroniskā hipersaite www.fimr.fi). Par rudens notecēm bagātiem varētu uzskatīt arī 2004. un 2006. gadu.

Noteču iespaidu Rīgas līča centrālās daļas virsējā ūdens slānī 2005. un 2006. gadā ir grūti vērtēt, jo monitoringa novērojumu skaits bija nepietiekams un monitorings neregulārs.

Fitoplanktona attīstības dinamiku no 2001. līdz 2003. gadam var uzskatīt par mainīgu visu triju gadu laikā (3.4. att.). Krasi atšķirīga bija 2001. gada pavasara fitoplanktona dinamika, jo bija vērojama samērā intensīva dinoflagelātu klases aļģu sugu un vāja kramaļģu klases sugu attīstība 119. stacijas ūdens fotiskajā slānī (0 – 10 m), kas nav raksturīgi Rīgas līcim, kur pavasarī dominējošā fitocenoze ir kramaļģes (I. Jurgensone, B. Kalveka, pers. kom.; LU HEI, 2002). Dominējošo dinoflagelātu klases biomasa 2001. gada pavasarī (*Aigars et al*., 2005; *Poikāne et al*., 2006) bija 77% (pārsvarā *Peridinella catenata*) biomasas. Šai laikā ūdens fotiskajā 0 – 10 m slānī tika novērota arī vislielākā hlorofila *a* koncentrācija – 40 mg·m^{-3}, salīdzinot ar nākamiem pieciem gadiem. Pirmais hlorofila *a* maksimums tika novērots 27. aprīlī, otrs – 31. maijā. Tomēr otrajā reizē hlorofila *a* koncentrācija bija aptuveni uz pusi mazāka nekā aprīlī un fitoplanktona biomasa bija tikai aptuveni 20% aprīlī novērotā maksimuma. Dinoflagelātu šūnas ir mazākas par kramaļģu šūnām, un tām atšķirībā no kramaļģēm ir viciņas, lai noturētos ūdenī (*Tamelander, Heiskanen*, 2004). Tāpēc, balstoties uz Tamelandera un Heiskanenas (2004) izteikto hipotēzi, ka dinoflagelātu šūnas grimst daudz lēnāk par kramaļģu šūnām un ka tās baktēriju klātienē noārdās jau ūdenī, varētu pieņēmt, ka nogulumus pēc dinoflagelātu masveida attīstības sasniedza fitodetrīts. Jūnijā un jūlijā fitodetrīts bagātināja virsējo nogulumu nefeloīdo slāni ar organisko materiālu, kas dinoflagelātu plānā apvalka dēļ (Киселев, 1950) strauji sadalījās, patērēja skābekli un, iespējams, radīja reducētu vidi pašā nogulumu virspusē. Bet vides apstākļus, ko nosaka izšķīdušā skābekļa koncentrācija ūdenī, varēja uzskatīt par labiem gan 119., gan 121. stacijā, jo koncentrācija <4 mL·L^{-1} netika konstatēta. Togad netika novērota arī izteikta fosfātu atbrīvošanās no nogulumiem un difūzija ūdenī (LU HEI, 2002).



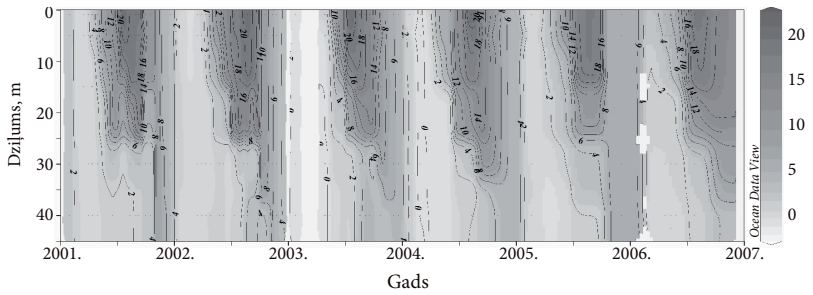
3.4. att. **Fitoplanktona biomasas un hlorofila a sezonālā dinamika 119. stacijas pelaģiskajā (0 –10 m) ūdens slānī no 2001. gada janvāra līdz 2003. gada decembrim.**

Fitoplanktona attīstību 2002. gada pavasarī, salīdzinot ar 2001. un 2003. gadu, var uzskatīt par relatīvi vāju un īsu, jo novērotā fitoplanktona biomasa bija aptuveni par 30%, bet hlorofila *a* koncentrācija par aptuveni 25% mazāka nekā 2001. gadā un dominēja kramaļģu klases sugas (85%, pārsvarā *Chaetoceros wighamii*). Savukārt 2003. gada pavasara fitoplanktona attīstība bija relatīvi ilga, no aprīļa trešās dekādes līdz maija trešajai dekādei, un visā pavasara ziedēšanas laikā dominēja kramaļģes (95%, pārsvarā *Achnanthes taeniata*). Fitoplanktona biomasas maksimālais lielums bija aptuveni tāds pats kā 2001. gadā, bet hlorofila *a* koncentrācijas maksimums bija mazāks, proti, tāds pats kā 2002. gadā.

Apstākļi, kas būtiski ietekmē izšķīdušā skābekļa koncentrāciju Rīgas līča centrālās daļas ūdens slānī virs nogulumiem, ir iesāļūdens ieplūde no Baltijas jūras, vasaras – rudens sezonas hidrodinamiskie apstākļi un fitoplanktona pavasara sezonas attīstības īpatnības. Mazāk nozīmīga ir gada saldūdens ieplūdes sezonālā dinamika un apjoms. Tāpēc visnozīmīgākās izšķīdušā skābekļa koncentrācijas pārmaiņas, sasniedzot vismazāko koncentrāciju ūdens slānī virs nogulumiem, novērotas 2003. un 2006. gadā, kas sakrīt ar iesāļūdens ieplūdes un stagnanto apstākļu veidošanās laiku līcī. Tā kā Rīgas līcis ir samērā sekls, tieši ūdens masu vertikālā samaisīšanās būtiski ietekmē skābekļa nokļūšanu dziļākajos ūdens slāņos. No Baltijas jūras ieplūdušais iesāļūdens ir ar lielāku blīvumu, tas norobežo virsmas ūdeņus ar mazāku blīvumu no nogulumiem. Jo lielāka blīvuma starpība ir starp virsmas ūdeni un ūdens slāni virs nogulumiem, jo noturīgāks piknoklīns veidojas starp šiem slāņiem. To nevar viegli izjaukt, ja ūdens masas turklāt ir termiski noslāņojušās, traucējot vertikālo skābekļa apmaiņu starp slāņiem. Organiskā materiāla sadalīšanai nogulumos tiek patērēts skābeklis, kas izšķīdis ūdens slānī virs nogulumiem. Kādā brīdī tiek iztērēti visi izšķīdušā skābekļa krājumi ūdens slānī virs nogulumiem, bet pieplūde no skābekļa bagātajiem virsmas ūdeņiem nevar notikt noturīga piknoklīna dēļ (*Emeis et al*., 1998; HELCOM, 2003b).

Salīdzinot 2001., 2002. un 2003. gadu, var teikt, ka izšķīdušā skābekļa apstākļi vislabvēlīgākie bija 2001. gadā. Kā arī iepriekš teikts, 2001. gadā bija intensīva dinoflagelātu klases fitoplanktona sugu attīstība, kuru sadalīšanās sākās jau ūdenī. Nogrimušā organiskā materiāla sadalīšanās laikā izšķīdušā skābekļa patēriņš varētu būt mazāks nekā 2003. gadā. Turklāt netika novērota nozīmīga iesāļūdens ieplūde no Baltijas jūras un temperatūra (sk. 40. lpp. 3.5. att.) ūdens slānī virs nogulumiem bija <3,00 °C. Tas kompleksi ietekmēja gan organiskā materiāla sadalīšanās ātrumu, gan radīja brīvāku izšķīdušā skābekļa vertikālo plūsmu. Lai arī 2002. gadā netika novērota ne iesāļūdens ieplūde no Baltijas jūras, ne intensīva fitoplanktona pavasara ziedēšana, tomēr izšķīdušā skābekļa apstākļi bija nedaudz sliktāki nekā 2001. gadā, pretēji tam, ko varētu gaidīt. To varētu skaidrot ar karstu vasaru un ļoti ilgo sausumu visā Latvijas novērojumu vēsturē. Ūdens temperatūra ūdens slānī virs nogulumiem augustā un septembrī bija 4,95 un 4,61 °C, kas, protams, paātrināja nogrimušā organiskā materiāla mineralizāciju un, iespējams, radīja straujāku skābekļa patēriņu, nekā notika skābekļa pieplūde dziļākiem slāņiem, jo samērā agri un dziļi bija izveidojies blīvs termoklīns.

Savukārt 2004. gadā skābekļa deficīts izveidojās samērā vēlu. Tikai oktobra vidū novērotā izšķīdušā skābekļa koncentrācija bija 2 – 3 $mL \cdot L^{-1}$, ko varētu skaidrot ar stabilu un dziļu termoklīnu rudenī. Par nogrimušā pavasara fitoplanktona potenciālo daudzumu ir grūti spriest pavasara datu nepietiekamības dēļ. Var tikai pieļaut, ka fitoplanktona attīstība bijusi samērā ilga – vismaz vienu mēnesi, bet par biomasas maksimumu spriest būtu kļūdaini. Divu novērojumu laikā tika konstatēts, ka dominēja kramaļģu klases sugas.



3.5. att. **Temperatūras (°C) pārmaiņas no 2001. līdz 2006. gadam 119. stacijas ūdens kolonnā.**

3.2. Suspendētās daļiņas Daugavas un Rīgas līča ūdenī

Suspendēto daļiņu koncentrācija Daugavas ūdenī no 2001. gada februāra līdz 2005. gada decembrim bija 1,4 – 31,0 mg·L^{-1} (vidējā vērtība 6,6 mg·L^{-1}; mediāna 3,6 mg·L^{-1}), bet Rīgas līča ūdenī no 2001. gada februāra līdz 2006. gada oktobrim – 0,5 – 13,7 mg·L^{-1} (vidējā vērtība 3,0 mg·L^{-1}; mediāna 2,4 mg·L^{-1}). Daugavas ūdenī vislielākā suspendēto daļiņu koncentrācija novērota 2004. gada aprīlī, kas sakrīt ar vislielāko Daugavas noteci no 2001. gada janvāra līdz 2006. gada decembrim (sk. 37. lpp. 3.3. att.). Saskaņā ar iegūtiem rezultātiem var uzskatīt, ka katras ekspedīcijas laikā suspendēto daļiņu sadalījums Daugavas ūdens visos slāņos ir bijis homogēns. Suspendēto daļiņu koncentrācijai Daugavas ūdenī ir nozīmīga korelācija ar Daugavas pieteci (0,92; p <0,001).

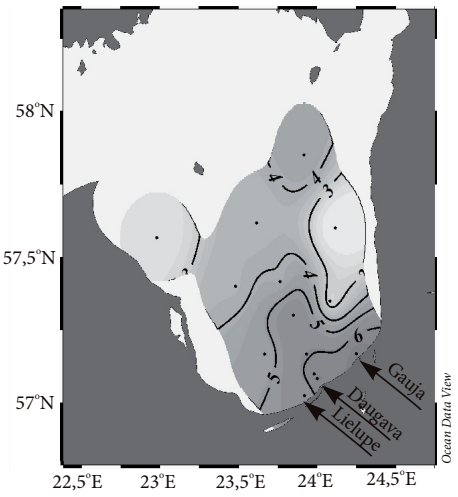
Novērojumu rezultāti dod iespēju sadalīt visas apslūkotās Rīgas līča stacijas trīs nosacītās grupās: pirmajā grupā varētu iekļaut upju ietekmē esošās stacijas; otrajā grupā – stacijas Rīgas līča centrālajā daļā; bet atsevišķi jāizdala 142. stacija.

Agrā pavasarī, lai gan ne katru gadu, 165., 101.A un 103. stacijā novērota lielāka suspendēto daļiņu koncentrācija nekā citās stacijās. Šeit galvenokārt jūtama Daugavas noteces ietekme, jo šīs stacijas atrodas samērā netālu no grīvas. Arī 163. un 167. stacijā, attiecīgi pie Gaujas un Lielupes ietekas, pavasarī virsmas ūdenī ir augstāka suspendēto daļiņu koncentrācija nekā visā līcī (3.6. att.).

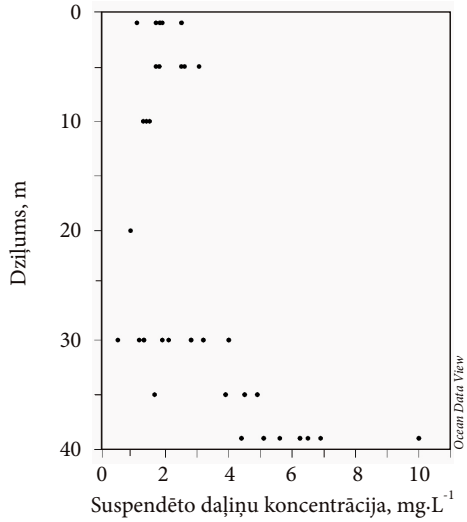
Gandrīz visu novērojumu laikā neatkarīgi no sezonas 142. stacijā 39 m dziļumā konstatēta lielāka suspendēto daļiņu koncentrācija nekā virsmas horizontos (3.7. att.). Tā kā 142. stacija atrodas tuvu Irbes šaurumam, iespējams, tur zemūdens straume varētu būt ātra (*Lilover et al*., 1998), kā arī varētu būt ūdens dziļāko slāņu kustība (viļņošanās), ko rada izteikts piknoklīns starp ūdens slāņiem ar atšķirīgu sāļumu un temperatūru (*Raudsepp, Kõuts*, 2001). Tāpēc suspendēto daļiņu lielo koncentrāciju varētu skaidrot ar hidroloģiskām īpatnībām šai stacijā, kur nogulumu virskārtu uzduļķo vai daļiņām neļauj nosēsties zemūdens straumes un blīvāki iesāļūdens slāņi.

Suspendēto daļiņu koncentrācija Rīgas līča centrālajā daļā reti ir pārsniegusi aprēķināto vidējo koncentrāciju Daugavas ūdenī. Rīgas līča centrālajā daļā suspendēto daļiņu koncentrācijas horizontālais sadalījums virsmas ūdenī ir vienmērīgs. Tomēr vertikālais suspendēto daļiņu sadalījums atsevišķās stacijās ir mainīgs. Augustā (īpaši 2005. gadā) dziļūdens stacijās (119., 121., 135., 137.A, 121.A un 102.A) ūdens slānī zem 30 m novērota lielāka suspendēto daļiņu koncentrācija nekā virsmas slāņos. Tur suspendēto daļiņu

koncentrācijas sadalījumu visā ūdens kolonnā var iedalīt trīs slāņos – virsējais slānis 1 – 20 m dziļumā, starpslānis 20 – 30 m dziļumā, kur suspendēto daļiņu koncentrācija parasti ir samērā maza (<1 mg·L^{-1}), un dziļūdens slānis (sk. 42 lpp. 3.8. att.).



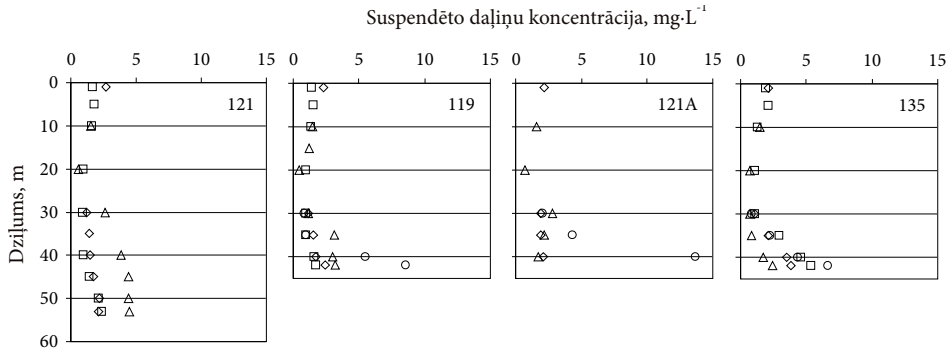
3.6. att. **Suspendēto daļiņu koncentrācijas (mg·L^{-1}) sadalījums Rīgas līča ūdens 1 m virsmas slānī 2005. gada aprīlī.**



3.7. att. **Suspendēto daļiņu koncentrācijas (mg·L^{-1}) sadalījums 142. stacijas ūdens kolonnā no 2001. gada februāra līdz 2006. gada maijam.**

Statistiskā galveno komponentu analīze, ko izmantoja 2001. un 2002. gada datu apstrādei, parādīja spilgtu suspendēto konservatīvo un daļēji biogēno metālu (Fe, Al, Cr un Ni) sezonālo dinamiku Daugavas grīvā. Par to liecināja samērā liela pirmā

komponenta proporcija no visu variāciju skaita – 85% (3.1. tab., *Poikāne et al.*, 2005). Šis komponents nozīmīgi korelēja ar ūdens temperatūru (R^2 = 0,58) un Daugavas pieteci (R^2 = 0,62). Tā kā bija nozīmīga korelācija starp suspendēto konservatīvo un daļēji biogēno metālu koncentrāciju un suspendēto daļiņu koncentrāciju gan Daugavas, gan Rīgas līča ūdenī (abos gadījumos aptuveni r ≈ 0,9), var uzskatīt, ka suspendēto daļiņu dinamiku raksturo tās pašas galvenā komponenta korelācijas. Savukārt Rīgas līcī pirmā komponenta proporcija no visu variāciju skaita bija 56 – 91% atkarā no novērojumu stacijas, taču tas nekorelēja ne ar ūdens sāļumu, ne temperatūru. Tāpēc netika pierādīts, ka tikai Rīgas līča ūdens masu hidroloģiskā dinamika ietekmē suspendēto daļiņu koncentrācijas sezonālās pārmaiņas Rīgas līča centrālajā daļā. Lai spriestu par potenciāliem faktoriem, kas ietekmē suspendēto daļiņu dinamiku dziļūdens slānī Rīgas līča centrālajā daļā, paraugu ņemšanai tika izvēlēts 40 m ūdens slānis 119. intensīvajā monitoringa stacijā. Tur nevajadzētu izjust tiešo Daugavas ietekmi, kā arī virsmas ūdens viļņošanās un piedibens straumju izraisīto uzduļķojumu. Tomēr tas ir ūdens slānis, kur noteikti atspoguļosies fitoplanktona pavasara ziedēšanas, upju noteces, ūdens kolonnas apmaisīšanās dēļ radušos grimstošo daļiņu dinamika, kā arī varētu vērot izšķīdušā skābekļa koncentrācijas pārmaiņas pēc Baltijas jūras iesāļūdens ieplūdes un fitoplanktona pavasara ziedēšanas, kas tieši vai netieši ietekmētu suspendēto daļiņu un metālu koncentrāciju dinamiku.



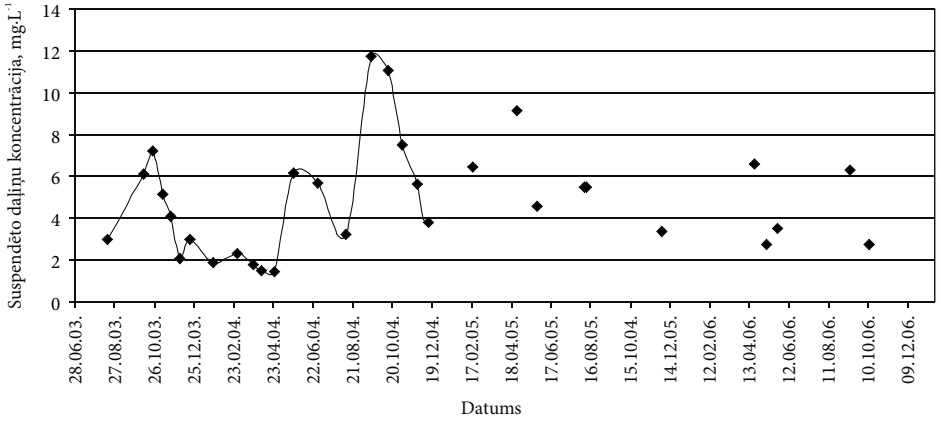
3.8. att. **Suspendēto daļiņu koncentrācijas (mg·L^{-1}) sadalījums katru gadu augustā Rīgas līča 121., 119., 121.A un 135. stacijas ūdenī.** Gadu apzīmējumi: rombs – 2001. gads, kvadrāts – 2002. gads, trijstūris – 2003. gads, aplis – 2005. gads.

3.1. tabula

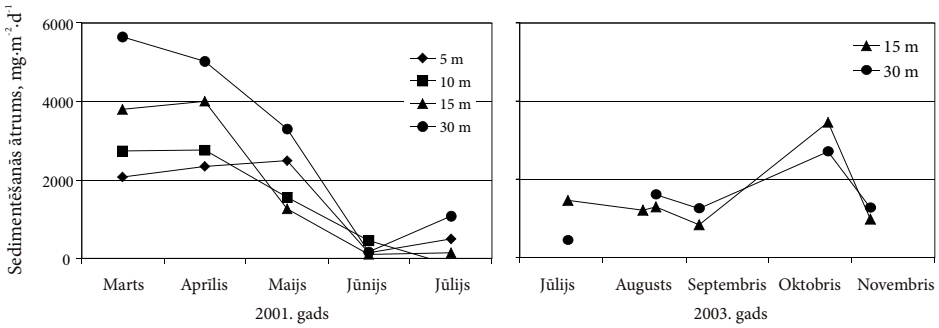
Suspendēto daļiņu un suspendēto Fe, Al, Cr un Ni koncentrāciju dinamikas skaidrojošā pirmā un otrā galvenā komponenta procentuālā proporcija no visām variācijām Daugavas un Rīgas līča ūdenī

Stacija	Pirmais galvenais komponents, %	Otrais galvenais komponents, %
Daugava	85	10
142. un 111.	91	6
121.	65	30
119.	56	29

Kopš 2003. gada augusta, 119. stacijā regulāri tika ņemti ūdens paraugi suspendēto daļiņu analīzēm. Suspendēto daļiņu koncentrāciju pārmaiņas 3.9. att. parāda ikgadējo mainīgo dinamiku. Spriežot pēc 2004. un 2005. gada dinamikas, var pieņemt, ka nozīmīgu suspendēto daļiņu koncentrācijas pieaugumu varētu gaidīt pavasarī, kas, visdrīzāk, ir uzduļķotā daļiņu materiāla, ar upju pavasara noteci nestā terigēnā daļiņu materiāla un pavasara fitoplanktona atmirušo un grimstošo šūnu materiāla kopums. Otrs suspendēto daļiņu koncentrācijas pieaugums ir rudenī. Tā izcelsme varētu būt grimstošais rudens fitoplanktons, ūdens vertikālo plūsmu un zemūdens straumju uzduļķojuma materiāls vai bentisko plūsmu koloīdi. Līdzīgas hipotēzes izteikuši vācu (*Pohl et al*., 2004) un somu pētnieki (*Leivuori, Vallius*, 1998), balstoties uz saviem sezonāliem pētījumiem Gotlandes ieplakā un Somu līcī. Šīs hipotēzes labi saskan ar Rīgas līcī veiktiem eksperimentiem ar suspendēto daļiņu ķērājiem 119. stacijā 2001. gada pavasarī un vasarā 5 m, 10 m, 15 m un 30 m dziļumā un 2003. gada vasarā un rudenī 15 m un 30 m dziļumā (3.10. att.). Lielākais suspendēto daļiņu sedimentēšanās ātrums novērots martā un aprīlī, turpretim vasarā tas bija vismazākais, taču rudenī atkal pieauga.



3.9. att. **Suspendēto daļiņu koncentrācijas (mg·L^{-1}) pārmaiņas 119. stacijas ūdenī 40 m dziļumā no 2003. gada augusta līdz 2006. gada oktobrim.**



3.10. att. **Suspendēto daļiņu sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. un 2003. gadā.**

Spriežot pēc 2003. un 2004. gada datiem un līdzīgiem rezultātiem Somu līcī (*Leivuori, Vallius*, 1998), suspendēto daļiņu koncentrācijas pieaugums iespējams katru gadu rudenī, ko varētu skaidrot ar Rīgas līča hidroloģiskām īpatnībām (*Raudsepp, Kõuts*, 2001), bet jāņem vērā arī rudens fitoplanktona sedimentēšanās (*Leivuori, Vallius*, 1998). Pirmkārt, piknoklīns, kas radies Rīgas līča ūdens slānī virs nogulumiem rudenī pēc vasaras iesāļūdens ieplūdes no Baltijas jūras un termiskās stratifikācijas (*Omstedt, Axell*, 2003), varētu kavēt suspendēto daļiņu grimšanas ātrumu un radīt to koncentrācijas sablīvējumus, kas ir saskaņā ar līdzīgiem pētījumiem Baltijas jūrā (*Pohl et al*., 2004). Otrkārt, rudenī novērotas lielākas zemūdens straumes nekā pavasarī vai vasarā, ko tieši ietekmē lokālie vēji, kas rudenī parasti ir spēcīgāki, un stratifikācijas laikā radies piknoklīns palielina dziļūdens masu kustību (viļņošanās) amplitūdu (*Raudsepp, Kõuts*, 2001). Tāpēc iespējama svaigo nogulumu uzduļķošanās. Treškārt, disertācijas ietvaros veiktā pētījuma rezultāti uzrāda negatīvu korelāciju (-0,50; 0,001<p<0,01) starp suspendēto daļiņu un izšķīdušā skābekļa koncentrāciju, kas varētu vedināt uz domām, ka Rīgas līcī aptuveni 30 – 40 m dziļumā notiek redoksjutīgo elementu, piemēram, Fe un Mn, reducēto izšķīdušo formu oksidēšanās un nešķīstošo koloīdu veidošanās, kam seko koagulācija. Bentiskās vertikālās un horizontālās zemūdens plūsmas no reducētiem nogulumiem tiek oksidētas, saskaroties ar izšķīdušo skābekli saturošiem ūdens slāņiem (*Pohl et al*., 1998, 2004; *Neretin et al*., 2003; *Pohl, Hennings,* 2005), kam par pierādījumu varētu būt 2003. gada augustā 119. stacijā 30 m un 40 m ūdens slāņos ievākto suspendēto daļiņu paraugu satura kvantitatīvo analīžu rezultāti. Mangāna saturs šais paraugos bija attiecīgi 20% un 10%, kas ir krietni vairāk nekā vidējais Mn saturs gan Rīgas līča (1,4%), gan Daugavas suspendētajās daļiņās (0,8%).

Varam secināt, ka pavasarī ar Daugavas noteci ienestā suspendētā materiāla daļa sedimentējas tuvu grīvai. Tas dažādu hidroloģisku apstākļu ietekmē var tikt no jauna uzduļķots un ienests dziļāk Rīgas līcī ar zemūdens straumēm. To pierāda arī citu autoru darbi (*Stiebriņš, Väling*, 1996; *Leivuori et al*., 2000; *Poikāne et al*., 2005). Savukārt cita veida daļiņu izplatīšanās mehānismi darbojas dažādās sezonās un novērojumu vietās Rīgas līča vidienē. Pavasarī pārsvarā notiek organiskā materiāla sedimentēšanās, bet augustā, septembrī un oktobrī, iespējams, vairāk notiek uzduļķotā materiāla pārnese ar zemūdens straumēm un sedimentēšanās, kā arī jaunu daļiņu rašanās, ko izraisa vides apstākļu, galvenokārt redokspotenciāla, pārmaiņas gan nogulumos, gan ūdens kolonnā.

3.3. Suspendētie metāli Rīgas līča un Daugavas ūdenī

Pētījuma laikā suspendēto metālu koncentrācija variēja plašā diapazonā atkarā no sezonas un gada. Suspendēto metālu vidējās koncentrācijas vērtības ūdenī, diapazons un mediāna dotas 3.2. tabulā. Savukārt suspendēto metālu saturs daļiņu materiālā, izteikta uz daļiņu materiāla sauso svaru, dots 3.3. tabulā.

Suspendēto metālu koncentrācijas korelācija Daugavas un Rīgas līča ūdenī savā starpā un korelācija ar Daugavas noteci attēlotas attiecīgi 3. pielikuma C.1. un C.2. tabulā. Metālu satura korelācija Daugavas un Rīgas līča suspendētajās daļiņās attēlotas attiecīgi 3. pielikuma C.3. un C.4. tabulā.

Detalizēti suspendēto metālu koncentrāciju sadalījums un dinamika tiks aplūkots turpmākajās nodaļās.

3.2. tabula

Suspendēto metālu vidējā koncentrācija, mediāna un koncentrācijas diapazons Daugavas un Rīgas līča ūdenī no 2001. gada februāra līdz 2006. gada oktobrim

		Al $\mu g \cdot L^{-1}$	Fe $\mu g \cdot L^{-1}$	Mn $\mu g \cdot L^{-1}$	Zn $ng \cdot L^{-1}$	Cu $ng \cdot L^{-1}$	Cd $ng \cdot L^{-1}$	Ni $ng \cdot L^{-1}$	Cr $ng \cdot L^{-1}$	Pb $ng \cdot L^{-1}$
Daugava	Min.	22	36	8,2	592	110	2,7[b]	76	80	93
	Maks.	2062	1655	94,6	5430	1520	51,1	1380	4160	1090
	Vid.	368	331	35,1	1945	479	10,2	419	744	330
	Med.	197	176	27,1	1512	341	8,0	305	428	279
Rīgas līcis	Min.	0,4[b]	3,2	2,3	74[b]	14[b]	1,2[b]	24[b]	5[b]	13
	Maks.	813	625	315	11278[a]	2780	45,3	3651	3968	4264
	Vid.	129	103	32	1185	241	7,9	276	313	238
	Med.	66	59	16	972	179	6,3	163	183	160

[a] Paraugs, iespējams, bija piesārņots. [b] Lielumi zem noteikšanas robežas.

3.3. tabula

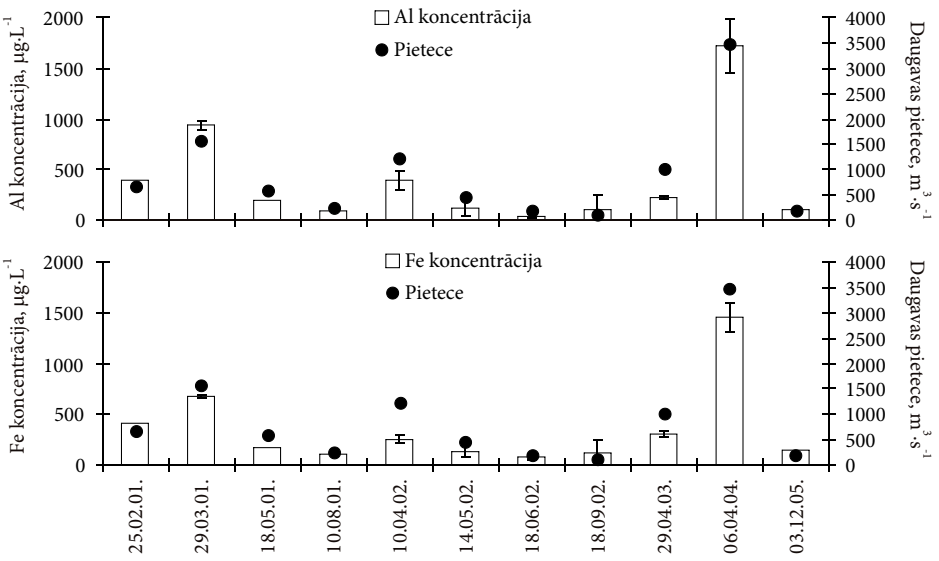
Metālu vidējais saturs, mediāna un satura diapazons Daugavas un Rīgas līča suspendētajā materiālā no 2001. gada februāra līdz 2006. gada oktobrim

		Al $mg \cdot g^{-1}$	Fe $mg \cdot g^{-1}$	Mn $mg \cdot g^{-1}$	Zn $\mu g \cdot g^{-1}$	Cu $\mu g \cdot g^{-1}$	Cd $\mu g \cdot g^{-1}$	Ni $\mu g \cdot g^{-1}$	Cr $\mu g \cdot g^{-1}$	Pb $\mu g \cdot g^{-1}$
Daugava	Min.	9,0	16,0	2,0	128	35	0,5	24,5	27,0	23,7
	Maks.	154,9	73,5	33,5	2329	659	16,6	254,4	329,4	267,6
	Vid.	46,1	45,4	8,4	457	108	2,4	82,8	112,5	68,6
	Med.	35,3	46,2	4,7	331	74	1,9	65,7	98,4	58,2
Rīgas līcis	Min.	0,3	2,2	0,7	62	11	0,5[b]	9[b]	1[b]	3
	Maks.	133,6	109,1	212,9	9000[a]	1308	27,3[a]	1062	1382	1797[a]
	Vid.	35,6	28,3	13,5	533	104	3,6	96	112	98
	Med.	31,5	25,9	6,1	381	72	2,8	76	81	61

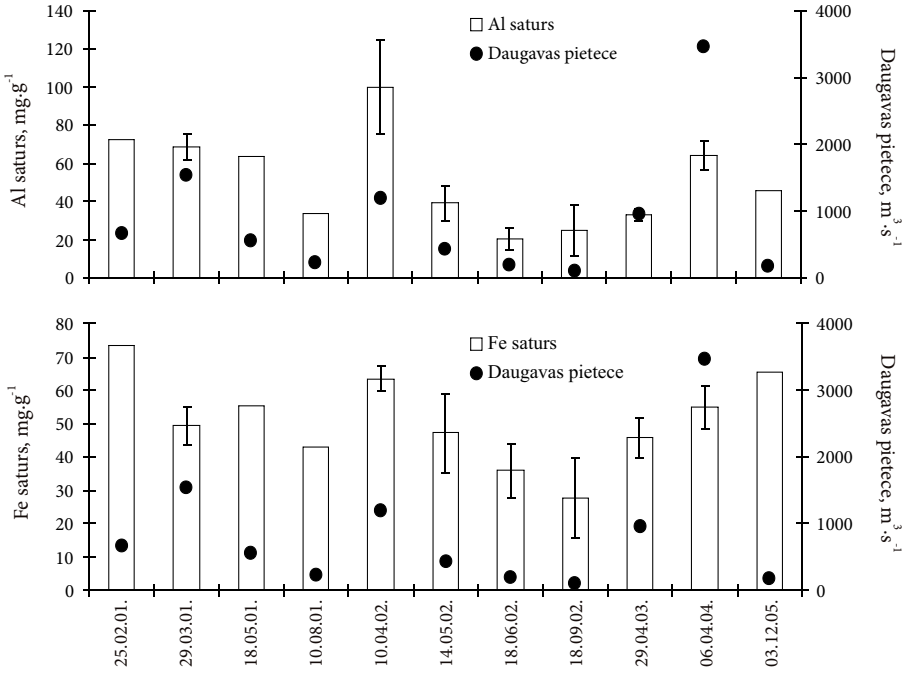
[a] Paraugs, iespējams, bija piesārņots. [b] Lielumi zem noteikšanas robežas.

3.3.1. Suspendētais Al un Fe

Vislielākā suspendētā Fe un Al koncentrācija tika novērota visos Daugavas horizontos martā un aprīlī, kad bija vislielākā notece (sk. 46. lpp. 3.11. att.). Savukārt no maija līdz septembrim vislielākā koncentrācija konstatēta Daugavas ūdens slānī virs nogulumiem. Vislielākais Al saturs Daugavas suspendētajās daļiņās novērots 2002. gada 10. aprīlī, bet Fe – 2001. gada 25. februārī (sk. 46. lpp. 3.12. att.). Savukārt visos marta un aprīļa paraugos Fe un Al saturs bija lielāks nekā maija – septembra paraugos. Turklāt maijā un jūnijā vismazākais Fe un Al saturs bija virsējā Daugavas ūdens slāņa suspendētajā materiālā, ko varētu skaidrot ne tikai ar noteces mazināšanos, bet arī ar bioloģiskiem procesiem ūdenī. Dzelzij un alumīnijam tika novērota nozīmīga korelācija ($p < 0{,}001$) savā starpā un ar suspendēto daļiņu koncentrāciju (C.1. tabula 3. pielikumā). Nozīmīga korelācija ($p < 0{,}001$) savā starpā konstatēta Al un Fe saturam Daugavas suspendētajā materiālā (C.3. tabula 3. pielikumā).



3.11. att. **Vidējā suspendētā Al un Fe koncentrācija (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī.**

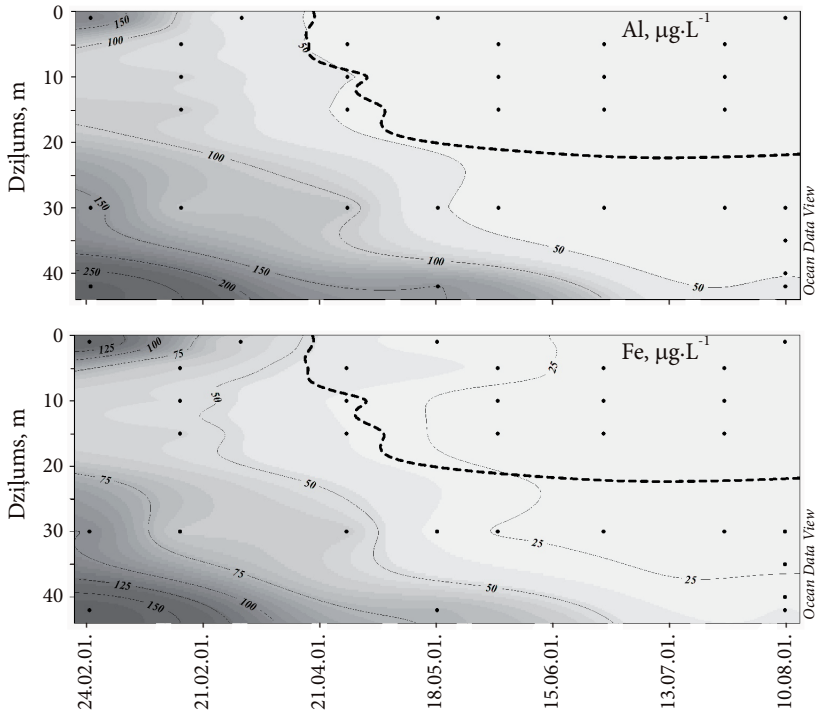


3.12. att. **Vidējais Al un Fe saturs (mg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

Suspendētā Fe un Al koncentrācijas maksimums Rīgas līča virsmas ūdenī bija novērots pavasaros stacijās iepretim Daugavas grīvai (165., 101. A, 165. A un 103.), Gaujai

(163. stacijā) un Lielupei (167. stacijā). Salīdzinot Fe un Al koncentrāciju 2005. gada aprīļa ekspedīcijā pretī katrai šai upei aptuveni 2 km attālumā no ietekas, var secināt, ka Daugava ienes vairāk Fe un Al. Virsmas ūdenī 165. stacijā pretī Daugavai Fe un Al koncentrācija bija attiecīgi 416 un 428 $\mu g \cdot L^{-1}$, iepretim Gaujai (163. stacijā) attiecīgi 293 un 294 $\mu g \cdot L^{-1}$, bet iepretim Lielupei (167. stacijā) attiecīgi 235 un 183 $\mu g \cdot L^{-1}$. Tai pašā laikā līča centrālās 119. stacijas virsmas ūdenī suspendētā Fe un Al koncentrācija attiecīgi bija 36 un 54 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Visbiežāk novērotajā 119. stacijā konstatēts, ka ziemā un pavasarī suspendētās Fe un Al koncentrācijas vertikālais sadalījums ūdens kolonnā ir samērā vienmērīgs, kas mainās vasarā. Vislabāk to varēja novērot 2001. gadā (3.13. att.). Mazāk vai vairāk spilgts suspendētās Fe un Al koncentrācijas maksimums ūdens slānī virs nogulumiem novērots katru gadu augustā, tāpat kā suspendēto daļiņu koncentrācija.

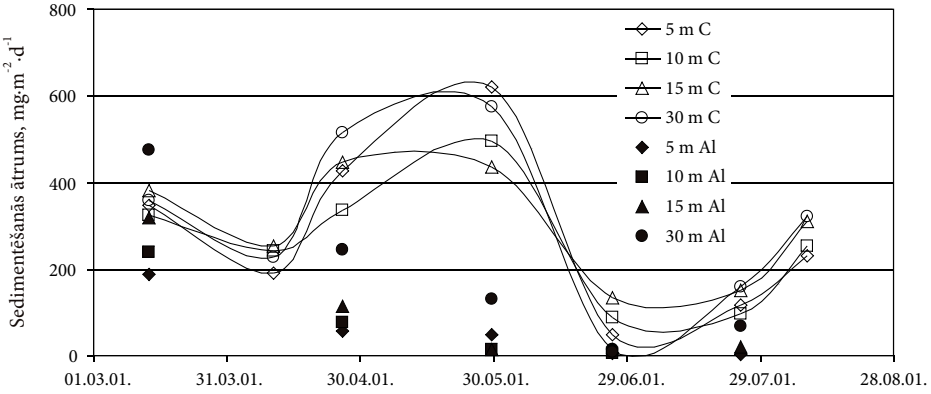


3.13. att. **Suspendētā Al un Fe koncentrācijas ($\mu g \cdot L^{-1}$) pārmaiņas 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. gadā no februāra līdz augustam.** Ar pārtraukumainu līniju apzīmēta 4 °C temperatūras izolīnija.

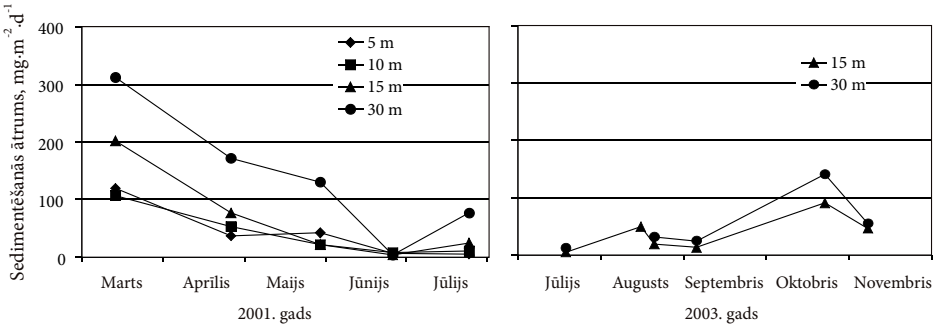
Eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem 2001. gadā 119. stacijā tika konstatēts, ka pavasara ziedēšanas laikā nozīmīgi mainījās suspendētā Al un C sedimentēšanās ātruma attiecība visos novērojumu dziļumos (sk. 48. lpp. 3.14. att.). Līdzīgi mainījās arī suspendētās Fe un suspendētā C sedimentēšanās ātruma attiecība (sk. 48. lpp. 3.15 att.). Līdzīga sakarība tika atklāta pētījumos Somu līcī (*Leivuori, Vallius*, 1998). Tas ļauj secināt, ka agra pavasara sedimentēšanos nosaka sezonālās apmaisīšanās laikā uzduļķotā materiāla grimšana, par ko liecina suspendētā Al sedimentēšanās marta vidū un samērā nozīmīga

suspendētā C sedimentēšanās, kad intensīva fitoplanktona attīstība vēl netika konstatēta. Sākoties fitoplanktona masveida attīstībai aprīlī, notika suspendētā C sedimentēšanās.

Eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem 2003. gadā 119. stacijā tika konstatēts, ka rudenī pieaug suspendētās Fe un Al sedimentēšanās ātrums (3.14. un 3.15. att.), bet tas nesasniedza agra pavasara intensitāti, kas novērota 2001. gadā.



3.14. att. **Suspendētā C un suspendētā Al sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas 5 m, 10 m, 15 m un 30 m dziļumā 2001. gada pavasarī un vasarā.**



3.15. att. **Suspendētās Fe sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas dažādos dziļumos 2001. un 2003. gadā.**

Iepriekš analizētie rezultāti liek domāt, ka atsevišķās sezonās būs gaidāmas atšķirīgas izcelsmes daļiņas. Pavasarī Rīgas līča centrālajā daļā būs vairāk organiskas, bet rudenī minerālas izcelsmes daļiņu. Atkarā no sezonas atšķirsies elementu satura attiecības suspendētajās daļiņās Rīgas līča virsmas ūdenī un ūdenī virs nogulumiem. Tā, piemēram, ziemā novērota konvektīvās samaisīšanās izraisīta nogulumu uzduļķošanās, pēc kuras gan suspendēto daļiņu, gan suspendētās Fe un Al koncentrācija ūdenī ir relatīvi maza, jo tā izlīdzinājusies visā ūdens kolonnā. Suspendēto daļiņu sastāvu ziemā galvenokārt varētu veidot minerālās izcelsmes daļiņas un detrīta materiāls, uz ko norāda 2001. gada martā ar suspendēto daļiņu ķērāju veiktā eksperimenta rezultāti. Savukārt minerālas izcelsmes materiāls varētu būt gan konvektīvās samaisīšanās dēļ uzduļķotās

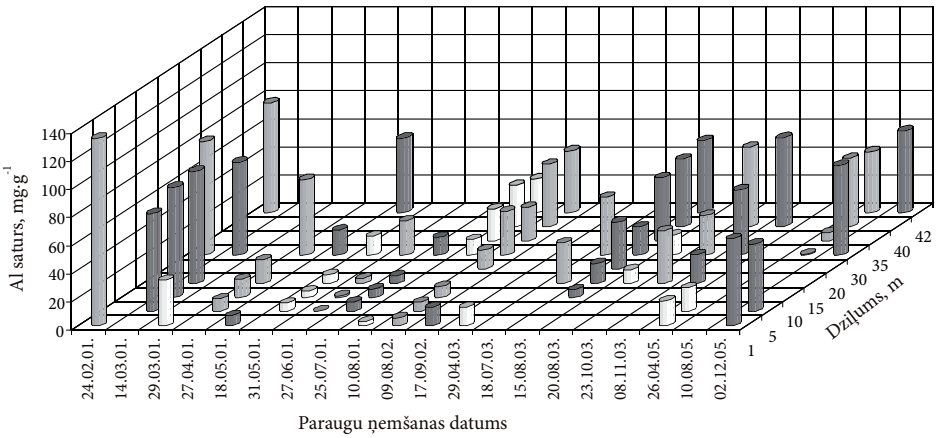
mālu minerālu daļiņas, gan upju noteces nestās minerālās daļiņas. Turpretī pavasarī suspendētā daļiņu saturu pārsvarā veido organiskas izcelsmes materiāls, jo pavasarī notiek masveida pavasara fitoplanktona sugu attīstība un nenotiek stipra vertikāla ūdens samaisīšanās, kas varētu izraisīt nogulumu uzduļķošanu. Tai pašā laikā nevar izslēgt arī vienlaicīgu gan upju ienestā materiāla, gan organiskā materiāla sedimentēšanos. Jūnijā un jūlijā Rīgas līcī netika novērota ne suspendētā oglekļa, ne suspendētā Al un Fe nozīmīga sedimentēšanās. Turpretim Somu līcī un Gotlandes ieplakā jūnijā un jūlijā novērota organiskā materiāla sedimentēšanās pēc vasaras fitoplanktona attīstības perioda (*Leivuori, Valius, 1998*; Pohl *et al*., 2004).

Daudzi autori (*Gobeil et al*., 1997; *Kremling et al*., 1997; *Brügmann et al*., 1998; *Pohl et al*., 1998; *Pohl, Hennings*, 2005; *Saulnier, Mucci*, 2000; *Neretin et al*., 2003) aprakstījuši Fe dinamiku dziļūdens slāņos, kur ir skābekļa deficīts vai bads. Izšķīdusī Fe no nogulumiem difundē ūdenī un, saskaroties ar skābekli saturošām ūdens masām, oksidējas un veido nešķīstošos Fe oksihidroksīdus. Diemžēl šie autori nenorāda ne precīzu izšķīdušā skābekļa vai sērūdeņraža koncentrāciju, ne ūdenī esošo redokspotenciālu, kad sākas Fe šķīšana nogulumu porūdeņos, kam seko izšķīdušās Fe difūzija no nogulumiem tos pārklājošā ūdens slānī. Arī šā pētījuma rezultāti nedod priekšstatu par Fe šķīšanas redokspotenciālu nogulumos un oksihidroksīdu veidošanās redokspotenciālu ūdens slānī virs nogulumiem, tomēr iegūtie rezultāti netieši norāda, ka Rīgas līča dziļūdens daļā arī veidojas Fe oksihidroksīdi, bet nelielā koncentrācijā, jo nav novērots suspendētās Fe koncentrācijas pieaugums neatkarīgi no suspendētā Al koncentrācijas. Ir liela varbūtība, ka izšķīdušā skābekļa koncentrācija dziļūdens daļā nodrošina oksidētus apstākļus nogulumu virskārtā. Reducētā un dziļāko nogulumu slāņu porūdeņos izšķīdusī Fe difundē uz augšu un oksidējas virsējos nogulumu slāņos, tādēļ izšķīdušās Fe bentiskā plūsma no nogulumiem ūdenī ir nenozīmīga. Turklāt jāņem vērā, ka stipri reducētos apstākļos dziļākos nogulumu slāņos veidojas nešķīstošā FeS. Dzelzs šķīšana no suspendētām daļiņām un tūlītēja oksidēšanās ir līdzsvarā esošs process Rīgas līča ūdens slānī virs nogulumiem, tomēr, lai izdarītu galīgo secinājumu, nepieciešami papildpētījumi.

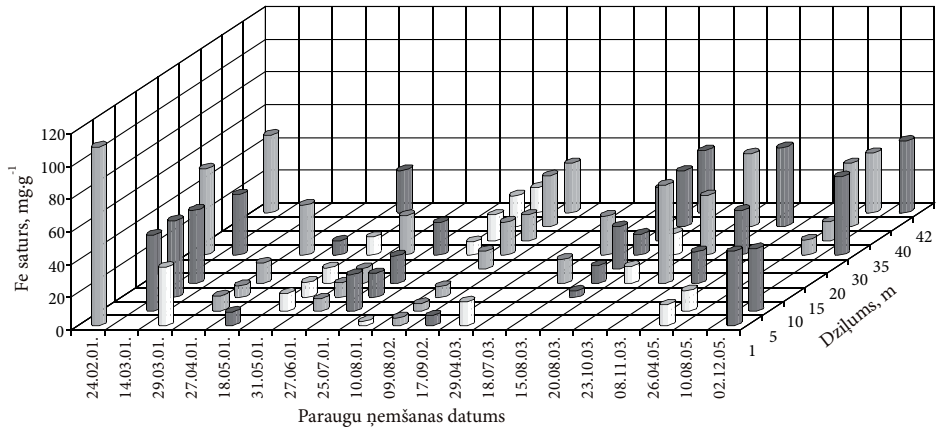
Pētījuma laikā 142. stacijā, kas atrodas iepretim Rojai, bija novērota no citām Rīgas līča centrālās daļas stacijām atšķirīga aina. Ūdens slānī virs nogulumiem visu novērojumu laikā tika konstatētas liela suspendētās Fe un Al koncentrācija. Kā jau minēts 3.2. nodaļā, šai stacijā regulāri ir ūdens straumju radīts uzduļķojums, tāpēc minerālās izcelsmes materiāla šās stacijas suspendētajās daļiņās ūdens slānī virs nogulumiem būs proporcionāli vairāk nekā citās Rīgas līča centrālās daļas stacijās.

Tāpat kā Daugavas, arī Rīgas līča ūdenī suspendētā Fe un Al koncentrācija nozīmīgi korelē savā starpā (C.2. tabula 3. pielikumā). Arī korelācija starp šo metālu saturu Rīgas līča suspendētajās daļiņās ir nozīmīga (0,90; $p < 0{,}001$) (C.4. tabula 3. pielikumā). Vislielākais Fe un Al saturs suspendētajā daļiņu materiālā visā ūdens kolonnā novērots ziemā un agrā pavasarī. Savukārt vasarā un rudenī vislielākais Fe un Al saturs daļiņās ir ūdens slānī virs nogulumiem (sk. 50. lpp. 3.16. un 3.17. att.).

Dzelzs un alumīnija saturs suspendētajās daļiņās plaši tiek izmantots par terigēnā materiāla indikatoru jūras ūdenī (*Pohl et al*., 1998, 2004; *Kersten, Smedes*, 2002; *Kanellopoulos et al*., 2006). Šā darba ietvaros veiktie pētījumi norāda, ka to var izmantot arī par minerālas izcelsmes daļiņu indikatoru Rīgas līča centrālās daļas daļiņu raksturošanai, kas ir gan upju ienestais, gan atmosfēras nosēdumu, gan līča nogulumu uzduļķojuma materiāls.



3.16. att. **Alumīnija satura (mg·g^{-1}) sadalījums Rīgas līča 119. stacijas ūdens suspendētajās daļiņās.**



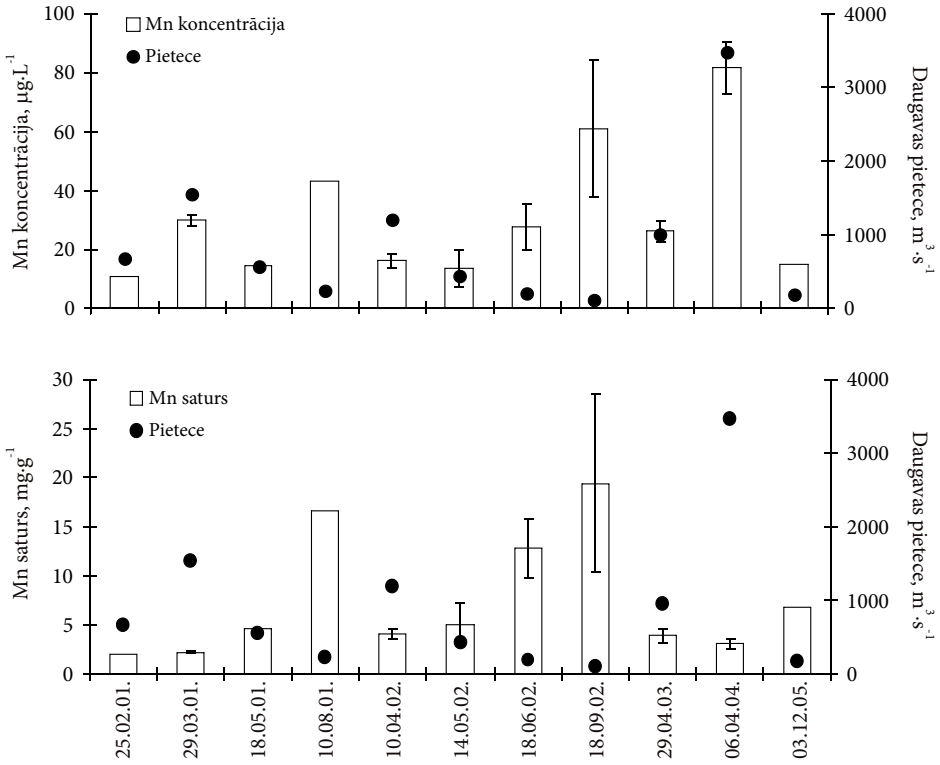
3.17. att. **Dzelzs satura (mg·g^{-1}) sadalījums Rīgas līča 119. stacijas ūdens suspendētajās daļiņās.**

3.3.2. Suspendētais Mn

Suspendētajam Mn ir nozīmīga korelācija ar suspendēto daļiņu koncentrāciju Daugavas ūdenī (0,60; p <0,001; C.1. tabula 3. pielikumā); tam ir tikpat nozīmīga, bet mazāka korelācija ar Daugavas noteci (0,42). Vismazākā suspendētā Mn koncentrācija Daugavas ūdenī novērota 2002. gada maijā, bet vislielākā – 2004. gada aprīlī (3.2. tab.).

Novērojumi 2002. gadā parādīja, ka no jūnija, suspendētā Mn koncentrācijai Daugavas ūdenī bija tendence pieaugt (3.18. att.). Septembrī suspendētā Mn koncentrācija Daugavas ūdenī bija vislielākā, lai arī 2002. gada vasara un rudens bija nokrišņiem un notecēm nabadzīgi gadalaiki. Arī 2001. gada augustā tika konstatēta liela suspendētā Mn koncentrācija Daugavas ūdenī. Tobrīd tika novērota arī vismazākā Daugavas

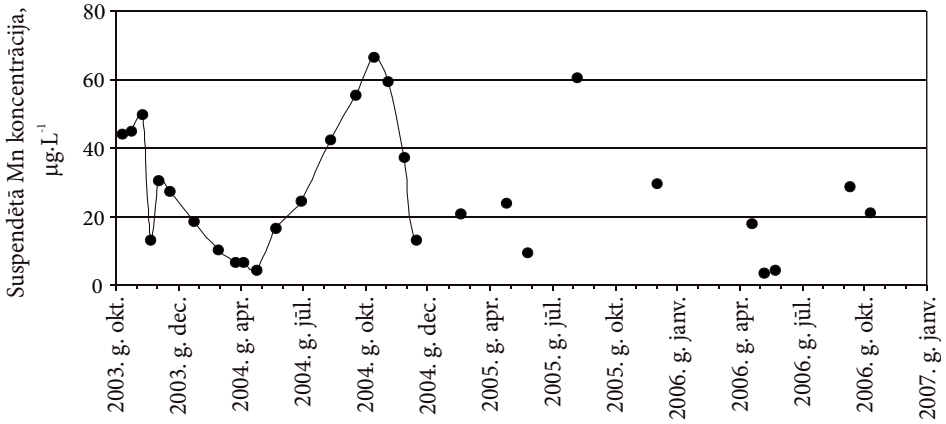
notece. Tas savā veidā rada pretrunas starp novērojumiem 2001., 2002. un 2004. gadā, jo lielu suspendētā Mn koncentrāciju var novērot gan lielu upju noteces laikā, kā tas bija 2004. gada aprīlī, gan laikā, kad nav lielas noteces, piemēram, 2001. gada augustā un 2002. gada septembrī.



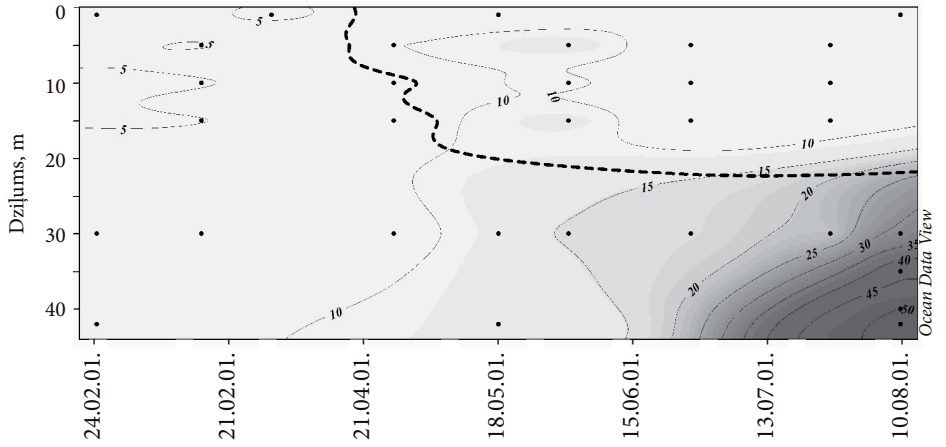
3.18. att. **Suspendētā Mn vidējā koncentrācija (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī un vidējais Mn saturs (mg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

Mangāna saturs pavasara suspendētajās daļiņās Daugavā ir vismazākais (3.18. att.), bet augusta un septembra paraugos – vislielākais. Novērojumi 2002. gadā liecina, ka no jūnija mangāna saturs suspendētajās daļiņās palielinājās un bija aptuveni vienāds visos horizontos. Togad septembrī bija vislielākais Mn saturs suspendētajās daļiņās un tieši virsmas ūdens daļiņās. Arī 2001. gada augustā novērots Mn satura pieaugums Daugavas suspendētajās daļiņās. Tātad var pieļaut, ka ar Daugavas ūdeni Mn līcī tiek ienests ne tikai suspendētā, bet arī izšķīdušā veidā, turklāt Mn atrašanās formas Daugavas ūdenī atkarīgas no vēl pilnīgi neizpētītiem apstākļiem. Iespējams, dažādās sezonās Mn iesaistīts atšķirīgos ģeoķīmiskos procesos, kas nosaka tā šķīdību un sorbciju. Otra varbūtība varētu būt, ka suspendētā Mn plūsma caur Daugavu ir vienmērīga neatkarīgi no sezonas, tikai ģeoķīmiskos un bioloģiskos procesos iesaistītie makroelementi "atšķaida" Mn saturu suspendētajās daļiņās. Trešā varbūtība saistīta ar hidroloģiskiem procesiem Daugavas grīvā un arī ar Rīgas līcī notiekošiem bioģeoķīmiskiem procesiem augustā un septembrī, kā arī šo procesu ietekmi uz suspendētā Mn koncentrāciju Daugavas ūdenī, un tas tiks izklāstīts turpmāk.

Rīgas līcī suspendētā Mn maksimālā koncentrācija konstatēta ūdens slāņos zem 30 m katru gadu, sākot ar augustu (3.19. att.). Dažus gadus suspendētā Mn koncentrācija ūdenī virs nogulumiem bija 60 reižu lielāka nekā virsmas ūdenī (3.20. att.). Pētījuma laikā vislielākā suspendētā Mn koncentrācija bija 2003. gada augustā 119. un 120. stacijā (40 un 42 m dziļumā). Suspendētā Mn koncentrācijai ir nozīmīga ($p < 0{,}001$) negatīva korelācija ar izšķīdušo skābekli (–0,57), pH (–0,60), un pozitīva korelācija ar amonija joniem (0,62), bet ar suspendēto daļiņu vai citu suspendēto metālu koncentrāciju ūdenī korelācijas nav (C.2. tabula 3. pielikumā).



3.19. att. **Suspendētā Mn koncentrācijas (µg·L^{-1}) pārmaiņas 119. stacijā 40 m dziļumā no 2003. gada oktobra līdz 2006. gada oktobrim.** Suspendētā Mn koncentrācija 2003. gada augustā bija 305 µg·L^{-1}.



3.20. att. **Suspendētā Mn koncentrācijas (µg·L^{-1}) pārmaiņas 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. gadā.** Ar pārtraukumainu līniju apzīmēta 4 °C temperatūras izolīnija.

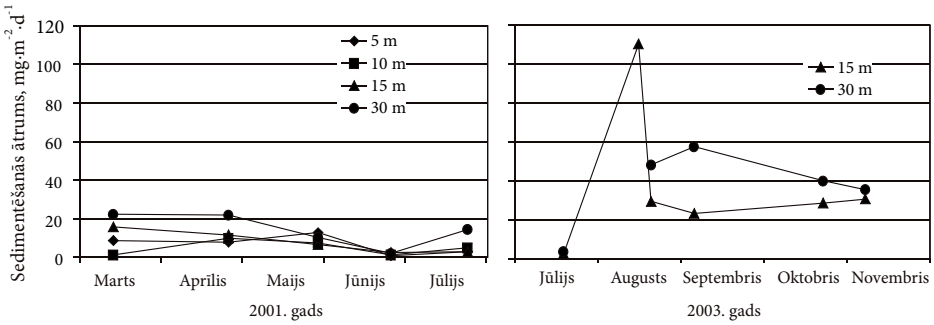
Vislielākais Mn saturs suspendētajā materiālā novērots dziļajos ūdens slāņos 2003. gada augustā. Īpaši jāatzīmē, ka tad 119. stacijā 30 m ūdens slānī Mn saturs bija aptuveni 20%, bet 119., 120., 135. un 121. stacijā, sākot ar 35 m izobātu, Mn saturs

suspendētajās daļiņās bija 3 – 10%, kas ir aptuveni 2 – 7 reizes vairāk nekā vidējais Mn saturs suspendētajā materiālā. Tai pašā laikā nav novērots, ka Mn saturs Daugavas suspendētajā materiālā būtu lielāks par 3,3%.

Šie novērojumi ir līdzīgi citu autoru (*Kremling et al*., 1997; *Brügmann et al*., 1998; *Pohl et al*.,1998, 2004; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005; *Kremling, Streu*, 2000; *Sokolowki et al*., 2001) pētījumu rezultātiem Baltijas jūrā, kas parāda, ka Mn dinamika līča ūdenī atkarīga no redoksapstākļu pārmaiņām un skābekļa patēriņa nogulumos, noārdoties bioloģiskam materiālam.

Rīgas līcī zem termoklīna novērotā suspendētā Mn koncentrācija pieaug virzienā no augšas uz apakšu. Tas liecina, ka, mazinoties skābekļa daudzumam Rīgas līča nogulumos, Mn šķīst nogulumu porūdeņos un no nogulumiem difundē ūdens slāņos virs nogulumiem. Nonākot skābekli saturošā ūdens slānī, Mn oksidējas un veido nešķīstošus Mn oksihidroksīdus. Mazinoties skābekļa koncentrācijai ūdens slānī virs nogulumiem vēlā vasarā un/vai rudenī, izšķīdušā Mn bentiskās plūsmas palielinās un Mn oksidēšanās jau notiek augstākos ūdens slāņos, taču līdz šim nav novērots būtisks suspendētā Mn koncentrācijas pieaugums virs termoklīna. Lai gan novērojumi 2003. gadā liecināja, ka suspendētajās daļiņās virs termoklīna Mn saturs bija lielāks nekā citu gadu novērotais.

Eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērāju 2001. un 2003. gadā tika pierādīts, ka nozīmīga suspendētā Mn sedimentēšanās pārsvarā notiek rudenī, sākot ar augustu (3.21. att.).



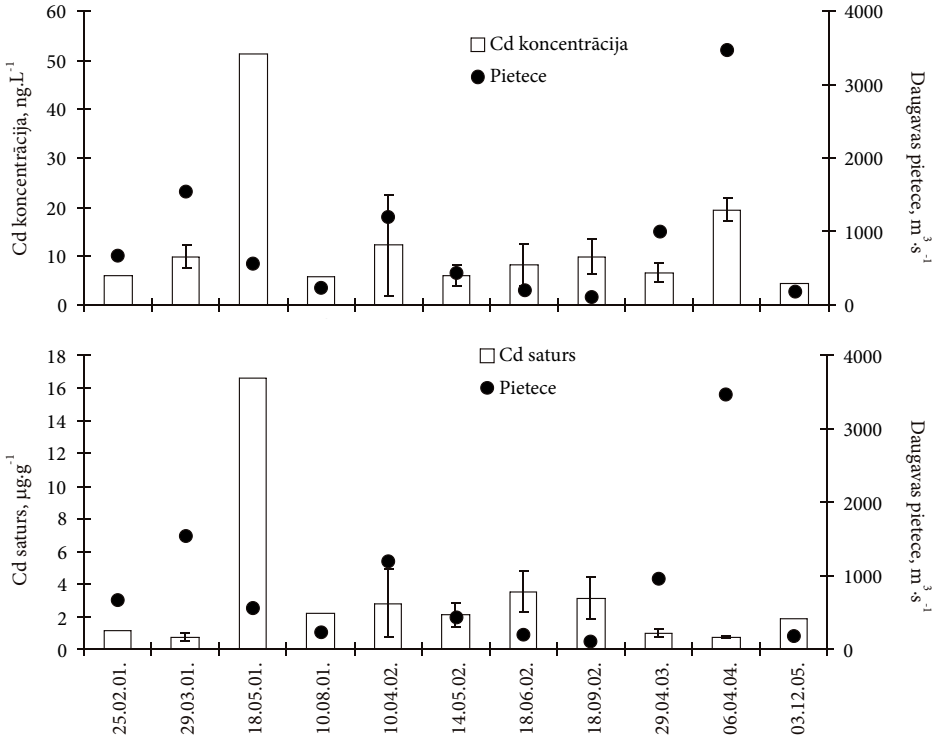
3.21. att. **Suspendētā Mn sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 2001. un 2003. gada eksperimenta laikā.**

Jau 3.2. nodaļā aplūkojām, ka no augusta Rīgas līča piedibens ūdenī novērots arī nozīmīgs suspendēto daļiņu koncentrācijas pieaugums. Iespējams, daļa suspendēto daļiņu ir zemūdens straumju uzduļķotais materiāls, bet varbūt ūdens slānī virs nogulumiem notiek jaunu daļiņu veidošanās, ja tam ir labvēlīgi vides apstākļi. Galvenokārt redoksapstākļu pārmaiņu dēļ, gan nogulumos, gan ūdens kolonnā var notikt redoksjutīgo makroelementu, piemēram, Fe un Mn, izšķīdušo vai suspendēto formu pārveidošanās.

Ņemot vērā suspendētā Mn koncentrācijas pieaugumu Rīgas līča piedibens slānī, sākot ar augustu, un proporcionālo Mn satura pieaugumu Rīgas līča suspendētajās daļiņās, varētu pieņemt, ka Mn satura pieaugums Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās 2002. gada augustā un septembrī saistīts ar Rīgas līča ūdens ieplūšanu samērā tālu Daugavas grīvā, par ko liecina sāļuma mērījumi. Daugavā pie Vanšu tilta zem 7,5 m dziļuma 2002. gada jūnijā sāļums bija 1,5 – 2,5 PSV, bet 2002. gada septembrī zem 5 m dziļuma sāļums bija lielāks par 3,5 PSV, virsmas ūdenī sāļums bija 0,77 PSV.

3.3.3. Suspendētais Cd

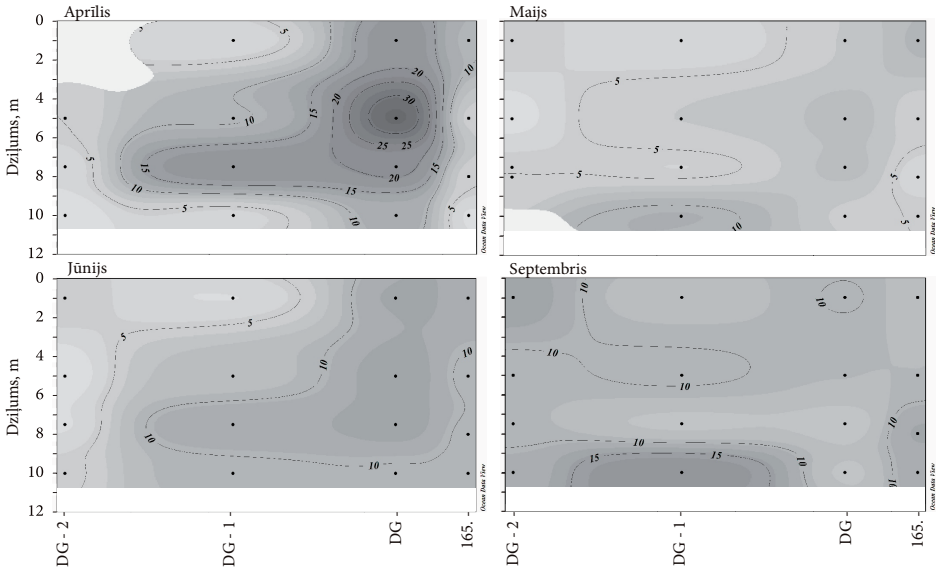
Vislielākā suspendētā Cd koncentrācija Daugavas ūdenī (3.22. att.) un Cd saturs suspendētajās daļiņās novērots 2001. gada 18. maijā DG stacijā, lai gan upes pietece tolaik nebija vislielākā. Tā kā 2001. gada maija ekspedīcijas laikā tas bija vienīgais novērojuma punkts Daugavā, spriest par suspendētā Cd koncentrācijas izplatību augšup pa upi nav iespējams. Lielākā vidējā suspendētā Cd koncentrācija starp Daugavas grīvas stacijām novērota 2004. gada 6. aprīlī (3.22. att.), savukārt Cd saturs (0,73 ± 0,11 $\mu g \cdot g^{-1}$) šais daļiņās bija viens no vismazākajiem visu novērojumu laikā. Īpatnēja aina bija 2002. gada aprīlī, kad upes stacijās DG–1 un DG–2 tika konstatēta mazāka suspendētā Cd koncentrācija nekā DG stacijā (3.23. att.). Arī Cd saturs DG stacijas suspendētajās daļiņās bija lielāks nekā DG–1 un DG–2 stacijā.



3.22. att. **Suspendētā Cd vidējās koncentrācijas ($ng \cdot L^{-1}$) Daugavas ūdenī un vidējais Cd saturs ($\mu g \cdot g^{-1}$) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

Daudzu faktoru ietekmē, atkarā no gadalaika, noteces, vēja virziena un stipruma Daugavas grīvā veidojas sajaukšanās zonas, kur saldūdens sajaucas ar iesāļūdeni. Balstoties uz pētījumiem citu upju grīvās un eksperimentiem ar suspendētām daļiņām dažāda sāļuma apstākļos, izdarīti secinājumi (*L'her Roux et al.*, 1998; *Gerringa et al.*, 2001; *Ciffroy et al.*, 2003; *Turner et al.*, 2004; *Waeles et al.*, 2005), ka Cd iesāļūdenī sāk desorbēties no saldūdens nestām daļiņām un veidot ūdenī šķīstošus ļoti stabilus hlorīdkompleksus. Visefektīvāk Cd desorbcija notiek iesāļūdenī, ja sāļums ir 7,5 PSV. Tā kā iesāļūdens ūdenstilpēs Cd parasti līdz pat 90% var atrasties jonogēnā formā

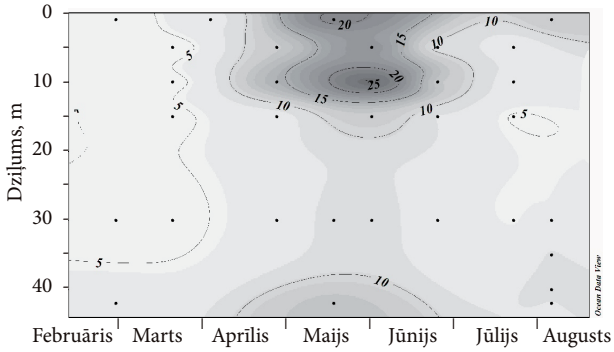
(*Schneider, Pohl*, 1996; *Pohl, Hennings*, 1999; *Pohl et al*., 2002), nav izslēgts, ka DG stacijā 2002. gada aprīlī, kur bija izveidojies samērā blīvs sāļuma gradients, notika pretējs process – tika izjaukts hlorīdkompleksa veidošanās līdzsvars, iesāļūdenim sajaucoties ar saldūdens masām, tādēļ varbūt Cd no jonogēnās fāzes pārgāja cietajā fāzē. Turklāt "biogēnās dabas" dēļ Cd varēja tikt iesaistīts fitoplanktona metabolismā un pārveidots par suspendēto Cd (*Sunda, Huntsman*, 1998; *Wang et al*., 2001).



3.23. att. **Suspendētā Cd koncentrācijas (ng·L^{-1}) sadalījums Daugavas ūdenī no Vanšu tilta (DG–2) līdz Rīgas līcim (165. stacija) 2002. gada aprīlī, maijā, jūnijā un septembrī.**

Veicot datu statistisko analīzi, tika konstatēta nozīmīga korelācija starp suspendētā Cd koncentrāciju Daugavas ūdenī un upes pieteci (0,40; p <0,001). Tomēr konkrētu pierādījumu, ka suspendētais Cd līcī galvenokārt tiktu ienests noteces laikā, nav. Rezultāti vairāk liecina, ka Cd tiek ienests izšķīdušā veidā vai arī tiek iesaistīts dažādos bioģeoķīmiskos procesos, kas saskan ar citu autoru darbiem (*Moor, Ramamoorthy*, 1984; *Schneider, Pohl*, 1996; *Pohl et al*., 1998; *Dippner, Pohl*, 2004).

Vislielākā suspendētā Cd koncentrācija visās Rīgas līča novērojumu stacijās tika konstatēta 2001. gada maijā. 2001. gada 16. – 18. maija novērojumi liecināja, ka visās apsekotajās līča centrālās daļas stacijās suspendētā Cd koncentrācija virsējā ūdens slānī (1 m) bija 2 – 3 reizes lielāka nekā līcī vidēji novērotā (7,9 ng·L^{-1}) (sk. 56. lpp. 3.24. att.). Tai pašā laikā suspendētā Cd koncentrācija 30 m ūdens slānī un ūdens slānī virs nogulumiem bija tuvu vidējai koncentrācijai. Arī novērojumos, kas tika veikti divas nedēļas vēlāk 119. stacijā 5 m un 10 m dziļumā, tika konstatēta augsta suspendētā Cd koncentrācija. Balstoties uz zinātniskām publikācijām (*Schneider, Pohl*, 1996; *Sunda, Huntsman*, 1998; *Wang et al*., 2001), šie fakti varētu liecināt, ka 2001. gadā samērā netipiskās pavasara fitoplanktona attīstības laikā izšķīdušais Cd tika iesaistīts fitoplanktona šūnu metabolismā, kas jūtami palielināja suspendētā Cd koncentrāciju Rīgas līča fotiskajā slānī, taču nozīmīga korelācija starp suspendētā Cd un suspendētā oglekļa sedimentēšanās ātrumu netika atrasta.



3.24. att. **Suspendētā Cd koncentrācijas (ng·L^{-1}) pārmaiņas 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. gadā.**

2001. un 2002. gada augustā tika novērota neliela suspendētā Cd koncentrācijas palielināšanās tendence dažu staciju piedibens ūdens slānī, turklāt palielinājās Cd saturs suspendētajās daļiņās. Turpretim ne 2003., ne 2005. gada augustā šāda tendence netika novērota, lai gan 2003. gadā dažu staciju 10 m un 30 m ūdens slāņa suspendētajā materiālā tika novērots Cd satura pieaugums. Suspendētā Cd koncentrācijas pieaugums no 4 ng·L^{-1} līdz 9 ng·L^{-1} 119. stacijā 40 m ūdens slānī konstatēts 2003. un 2004. gada oktobrī. Līdzīgas pārmaiņas novērotas Baltijas jūras Gotlandes ieplakā (*Pohl et al.*, 2004) un Somu līcī (*Leivuori, Vallius*, 1998), lai gan novērojumu atziņas atšķiras.

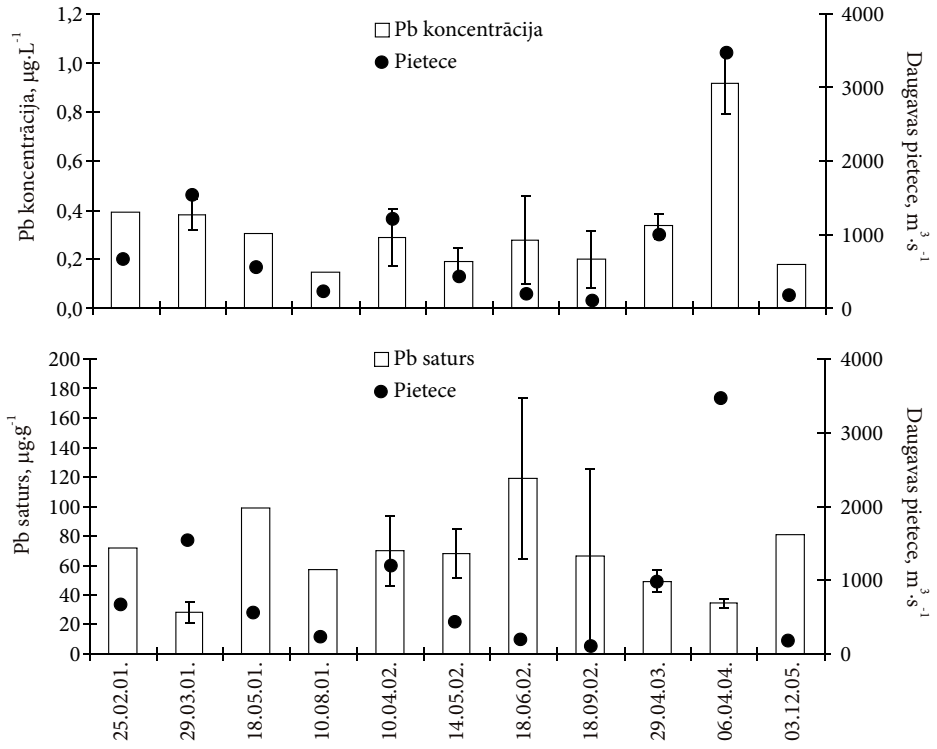
Eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem Baltijas jūras Gotlandes ieplakā tika iegūta nozīmīga sakarība starp Cd un oglekļa satura pārmaiņām suspendētajās daļiņās (*Pohl et al.*, 2004), turpretim Somu līcī šāda sakarība netika novērota (*Leivuori, Vallius*, 1998). Tādēļ, balstoties uz esošiem datiem, var izteikt pieņēmumu, ka suspendētā Cd koncentrācija Rīgas līča un Daugavas ūdenī atkarīga no vairāku apstākļu kopuma – sāļuma piekrastes zonā (*L'her Roux et al.*, 1998; *Gerringa et al.*, 2001; *Ciffroy et al.*, 2003; *Dippner, Pohl*, 2004; *Turner et al.*, 2004; *Waeles et al.*, 2005), bioloģiskiem procesiem ūdenī ne tikai pavasarī, bet arī visu fitoplanktona aktivitātes periodu (*Schneider, Pohl*, 1996; *Leivuori, Vallius*, 1998; *Sunda, Huntsman*, 1998; *Wang et al.*, 2001) un redoksapstākļiem ūdenī un nogulumos, kas nosaka nešķīstošā koloidālā Mn oksihidroksīda veidošanos un Cd sorbciju uz tā virsmas (*Brügmann*, 1998; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005).

3.3.4. Suspendētais Pb

Vislielākā suspendētā Pb koncentrācija Daugavā novērota 2004. gada aprīļa ekspedīcijas laikā (3.25. att.). Nozīmīgā korelācija starp suspendētā Pb koncentrāciju Daugavas ūdenī un upes pieteci (0,85; p <0,001) (C.1. tabula 3. pielikumā) norāda, ka Daugava pārsvarā pavasarī ienes suspendēto Pb Rīgas līcī, kas saskan ar pētījumiem, ko veica Oderas ūdenī (*Pohl et al.*, 2002).

Daugavas ūdens pētījumu rezultāti parāda, ka vislielākais Pb saturs suspendētajās daļiņās novērots 2002. gada jūnijā (3.25. att.). Jāpiebilst, ka divas reizes – 2002. gada jūnijā un septembrī – liels svina saturs tika konstatēts DG–2 stacijas virsmas ūdens suspendētās daļiņās. Tā kā DG–2 atrodas blakus Vanšu tiltam, tas varētu liecināt par lokālo piesārņojumu. Lai gan datu apjoms ir nepietiekams galīgiem secinājumiem, tomēr esošie dati norāda uz negatīvu korelāciju starp Daugavas pieteci un Pb saturu suspendētajās daļiņās (3.25. att.), turklāt lielas noteces laikā mazinās arī izkliede starp

virsmas un piedibens ūdens suspendēto daļiņu paraugiem. Daugavas suspendētajās daļiņās esošā Fe un Pb satura sakarība ar suspendēto daļiņu koncentrāciju Daugavas ūdenī (sk. 58. lpp. 3.26. att.) ir līdzīga tai, kas atklāta Šeldas grīvā Nīderlandē (*Nolting et al*., 1999). Balstoties uz saviem atklājumiem Šeldas grīvā, autori atzina, ka Pb sorbējas vai tiek iekļauts ļoti sīkdispersu daļiņu sastāvā. Tādējādi varētu pieņemt, ka Daugavā lielas noteces laikā tiek pārnests rupjāks daļiņu materiāls nekā mazākas noteces laikā, lai gan tiešus pierādījumus izmantoto metožu dēļ nav izdevies iegūt.

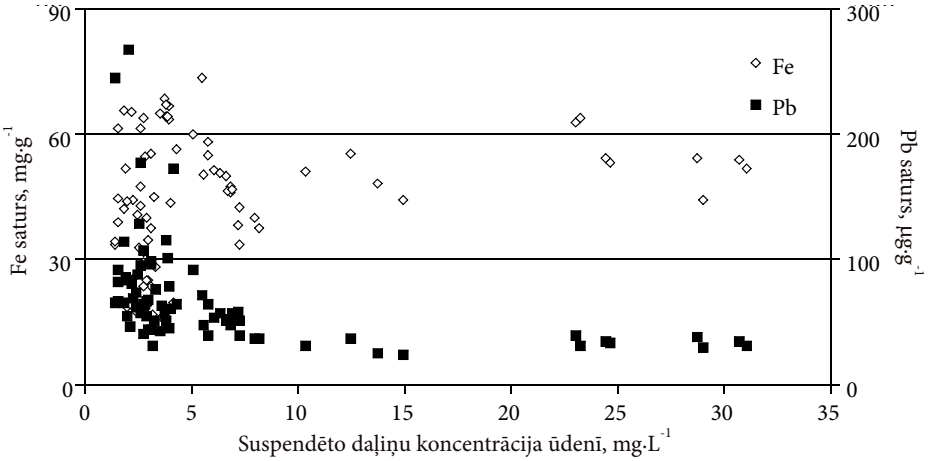


3.25. att. **Suspendētā Pb vidējā koncentrācijas (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī un vidējais Pb saturs (µg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

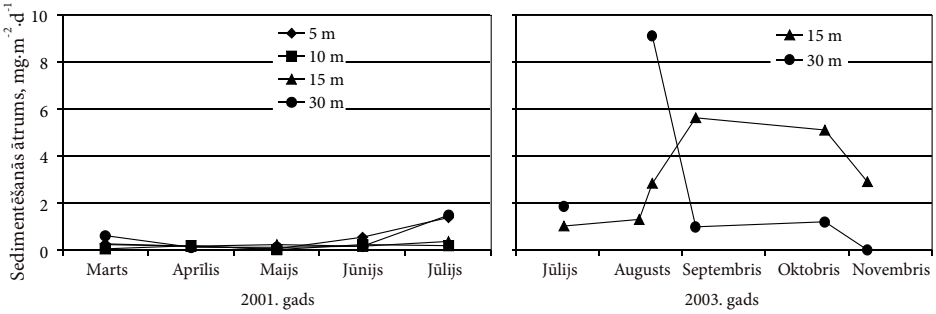
Suspendētā Pb koncentrācija Rīgas līča ūdens kolonnā neuzrāda spilgtu sezonalitāti, bet esošie dati liecina, ka suspendētā svina koncentrācija ūdenī ir nedaudz mazākas siltajos mēnešos, taču Pb saturs virsējā ūdens slāņa (1 m) suspendētajās daļiņās atsevišķās stacijās bieži vien ir 2 – 10 reizes lielāks nekā piedibens slānī esošajās daļiņās. Līdzīga aina bija Baltijas jūrā 2000. gada novembrī (*Pohl, Hennings*, 2005), kas tika skaidrota ar iespējamo Pb pārnesi ar straumēm no Kuršu jomas un/vai Pb sedimentēšanos no atmosfēras.

Suspendētā Pb sedimentēšanās ātrums 15 m dziļumā 2003. gada rudenī uzrādīja būtisku pieaugumu (sk. 58. lpp. 3.27. att.). Balstoties uz iepriekšējo pētījumu secinājumiem, ka Baltijas jūrā Pb nonāk ar atmosfēras pārnesi un daļiņu veidā (*Schneider et al*., 2000; *Sokolowski et al*., 2001; *Dippner, Pohl*, 2004; *Pohl, Hennings*, 2005) un Pb sorbējas uz smalkdispersām daļiņām (*Nolting et al*., 1999), var apgalvot, ka vasarā un

rudenī Rīgas līča ūdens kolonnas virsējā slānī pārsvarā atrodas smalkdispersas daļiņas. Šo apgalvojumu netieši apstiprina suspendēto daļiņu sezonālais profils (sk. 3.8. att. 3.2. nodaļā), kur, iestājoties sezonālai stratifikācijai, ūdens turbulentā samaisīšanās nav pietiekami intensīva, lai spētu aizkavēt rupjdispersu daļiņu sedimentēšanos, bet ir pietiekama, lai būtiski mazinātu smalkdisperso daļiņu sedimentēšanās ātrumu. Turklāt sīkdisperso daļiņu sedimentēšanos kavē arī horizontālo slāņu atšķirīgais blīvums, ko rada termoklīns un haloklīns. Tomēr suspendētā Pb sedimentēšanās ātruma pieaugumu 2003. augustā 30 m ūdens slānī un augustā – novembrī 15 m ūdens slānī, visdrīzāk, var skaidrot ar uzduļķoto un upju ienesto daļiņu pārnesi ar zemūdens straumēm, kas ir saskaņā ar Baltijas jūrā veiktiem pētījumiem (*Pohl, Hennings*, 2005). Diemžēl tehnisku iemeslu dēļ nebija iespējams veikt suspendēto daļiņu ķērāja mērījumus divus pilnus gadus, kā tas sākumā bija plānots. Tāpēc trūkst suspendēto daļiņu ķērāja mērījumu 2001. gada rudenī, kas varētu apstiprināt vai noliegt izvirzīto hipotēzi.



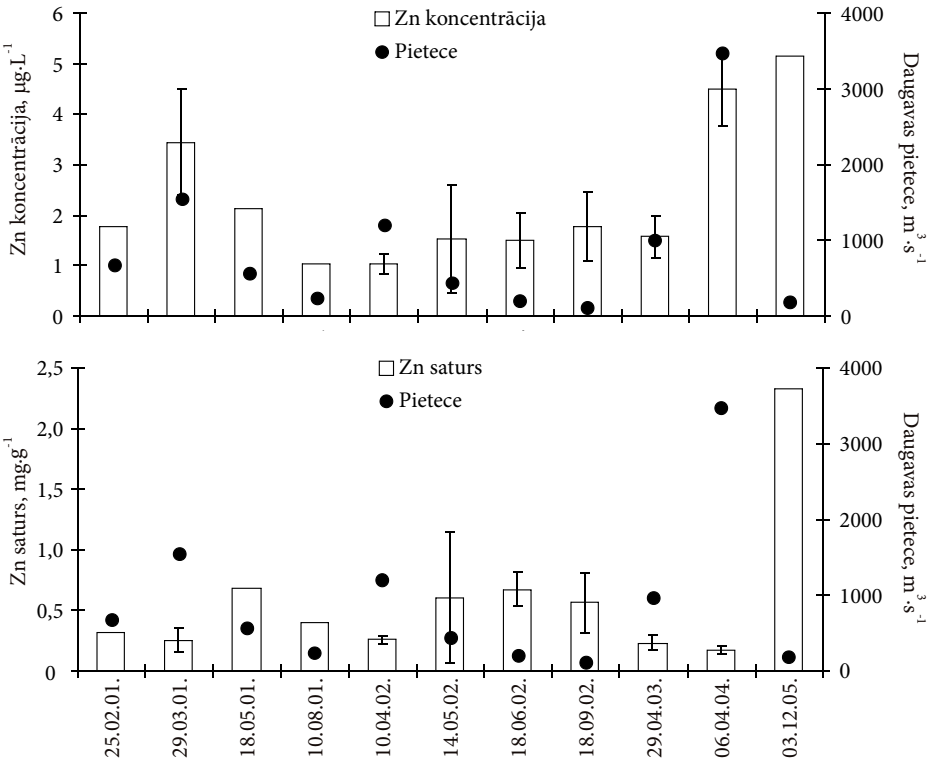
3.26. att. **Fe satura (mg·g^{-1}) un Pb satura (µg·g^{-1}) sakarība ar suspendēto daļiņu koncentrāciju (mg·L^{-1}) Daugavas ūdenī.**



3.27. att. **Suspendētā Pb sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. un 2003. gadā.**

3.3.5. Suspendētais Cu un Zn

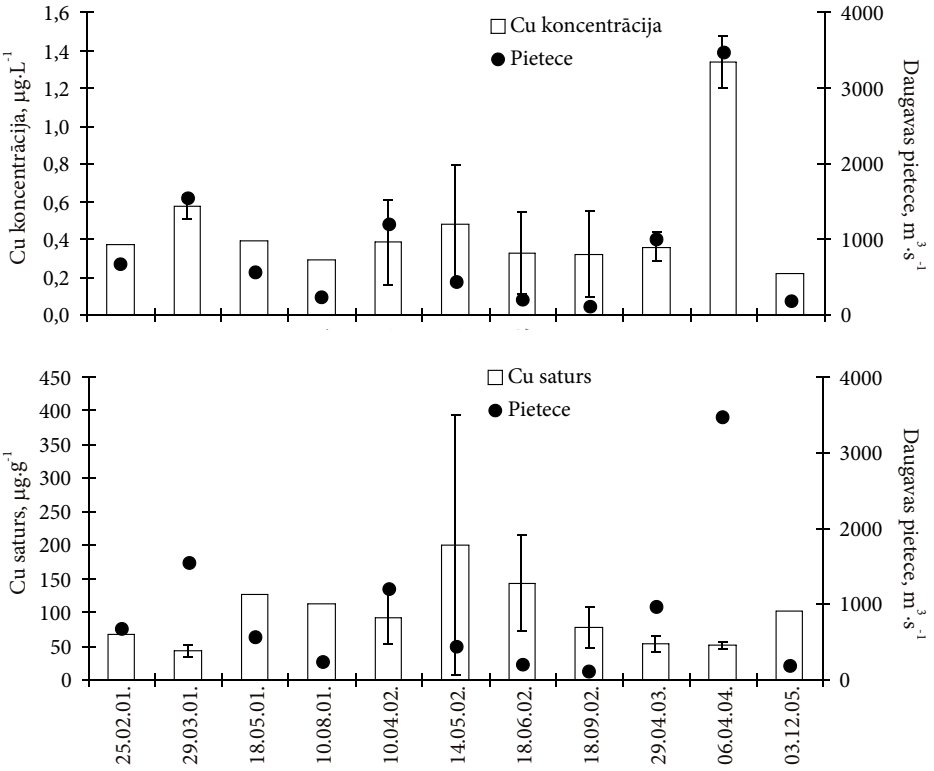
Suspendētajam Cu un Zn ir nozīmīga (p <0,001) korelācija gan ar suspendēto daļiņu koncentrāciju Daugavas ūdenī (0,81 – Cu, 0,74 – Zn), gan ar Daugavas pieteci (0,77 – Cu, 0,63 – Zn) (C.1. tabula 3. pielikumā). Vislielākā suspendētā Cu un Zn koncentrācija novērota 2001. gada marta un 2004. gada aprīļa Daugavas ūdens paraugos, kas liecina, ka Daugava suspendēto Cu un Zn Rīgas līcī ienes pārsvarā pavasarī (3.28. un 3.29. att. sk. 60. lpp.).



3.28. att. **Suspendētā Zn vidējās koncentrācijas (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī un vidējais Zn saturs (mg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

Vara un cinka saturs Daugavas suspendētajās daļiņās uzrāda tādu pašu sakarību ar Fe saturu suspendētajās daļiņās un Daugavas suspendēto daļiņu koncentrāciju (sk. 61. lpp. 3.30. un 3.31. att.), kāda konstatēta Pb gadījumā. Sakarības Daugavā atšķīrās no Šeldas grīvā Nīderlandē novērotām (*Nolting et al.*, 1999), kur tika konstatēta lineāra korelācija starp suspendēto daļiņu koncentrāciju ūdenī un Fe, Cu un Zn saturu suspendētajās daļiņās. Turpretī Daugavā novērotā sakarība ir eksponenciāla ar vislielāko Cu un Zn saturu vasaras sezonā, kad ir vismazākā notece un vienlaikus vislielākā bioloģiskā aktivitāte. Tātad var secināt, ka produktīvās sezonas laikā Cu un Zn saturu daļiņās kontrolē bioloģisko organismu metabolisma procesi, kas ir saskaņā ar iepriekšējos pētījumos novēroto (*Santschi*, 1988; *Croot et al.*, 2003; *Ho et al.*, 2003; *Gélabert et al.*, 2006). Savukārt novērotās atšķirības starp Daugavu un Šeldu, iespējams, nosaka atšķirīgā dominējošo organismu nepieciešamība pēc Cu un Zn metabolismā, lai gan pastāv varbūtība, ka atšķiras upes

gultnes un sateces baseina augsnes ģeoloģiskās īpatnības. Šeldas gadījumā no augsnes izskalotais suspendētā un jonogēnā Cu un Zn daudzums, kas neiesaistās bioloģiskos procesos, varētu daudzkārt pārsniegt to daudzumu, kas iesaistās. Tādēļ bioloģiski kontrolētās pārmaiņas varētu proporcionāli maz atspoguļoties uz kopējo pārmaiņu fona.

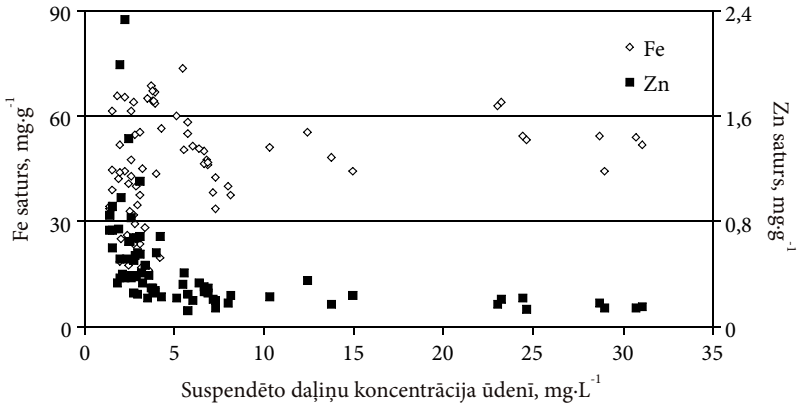


3.29. att. **Suspendētā Cu vidējā koncentrācija (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī un vidējais Cu saturs (µg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

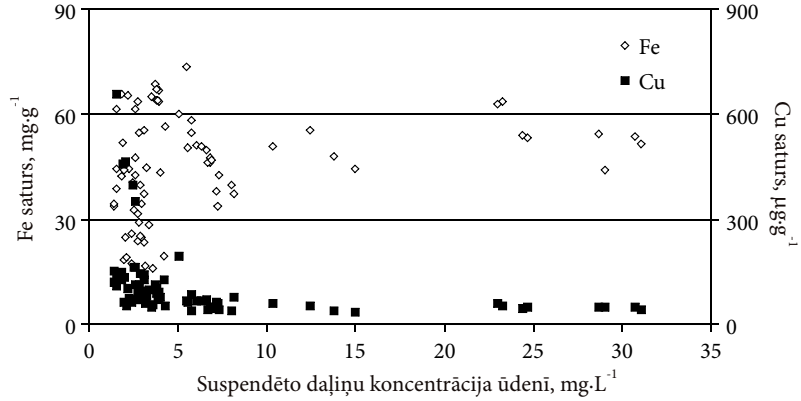
Rīgas līcī novērota vāja suspendētā Cu un Zn sezonalitāte. Pārsvarā pavasarī, fitoplanktona attīstības laikā, ir samērā augsta suspendētā Cu un Zn koncentrācija ūdens fotiskajā slānī, taču atsevišķu staciju ūdens fotiskajā slānī novērota palielināta šo suspendēto metālu koncentrācija arī augustā.

Izteiktu suspendētā Cu vai Zn sedimentēšanos fotiskajā ūdens slānī eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem novērot neizdevās (3.32. un 3.33. att. sk. 62. lpp.).

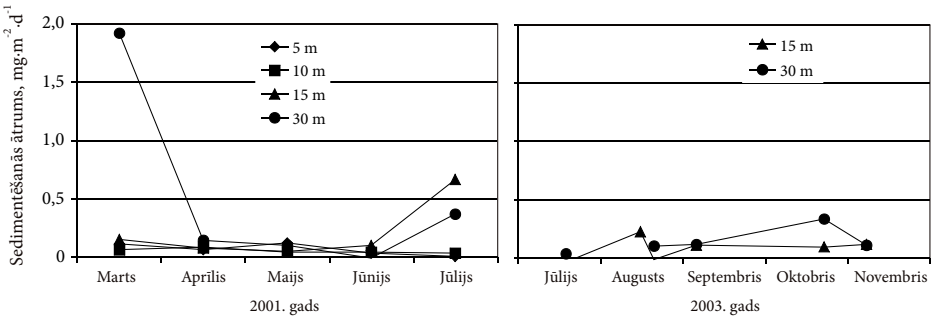
Zinātniskajā literatūrā parasti minēts, ka ar skābekli bagātos ūdeņos Cu un Zn atrodas izšķīdušā/jonogēnā formā, mazāk nekā 50% kopējā Cu vai Zn daudzuma ūdenī atrodas suspendētā veidā (*Gerringa et al*., 1991; *Schneider*, 1995; *Pohl, Hennings*, 1999, 2005; *Sokolowski et al*., 2001; *Dippner, Pohl*, 2004). Šo metālu pāreja no izšķīdušās/jonogēnās formas suspendētajā var notikt dažādu apstākļu ietekmē. Galvenie no tiem ir iesaistīšanās bioloģiskos procesos (*Pohl et al*., 2004; *Pohl, Hennings*, 2005, *Gélabert et al*., 2006), līdzgulsnēšanās ar Mn oksihidroksīdiem (*Löffler*, 1997), nešķīstošu sulfīdu veidošanās (*Öztürk*, 1995).



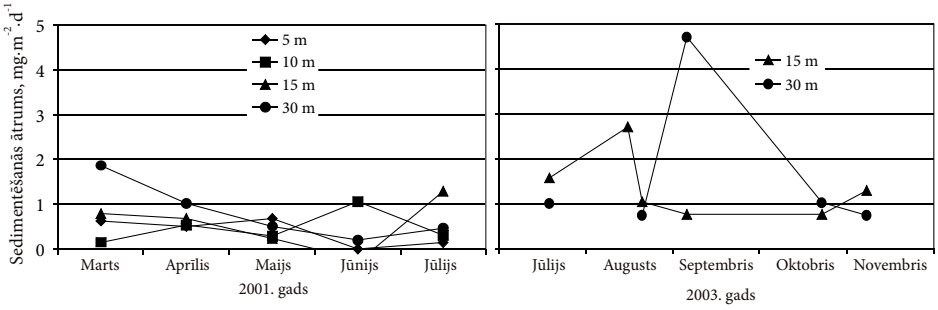
3.30. att. **Fe satura (mg·g^{-1}) un Zn satura (mg·g^{-1}) sakarība ar suspendēto daļiņu koncentrāciju (mg·L^{-1}) Daugavas ūdenī.**



3.31. att. **Fe satura (mg·g^{-1}) un Cu satura (µg·g^{-1}) sakarība ar suspendēto daļiņu koncentrāciju (mg·L^{-1}) Daugavas ūdenī.**

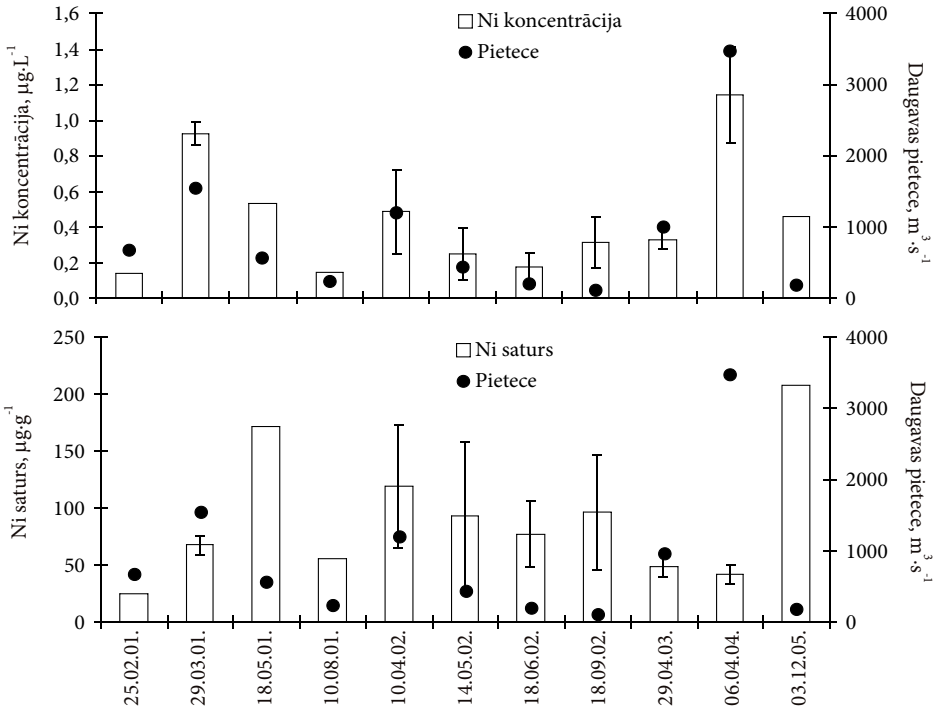


3.32. att. **Suspendētā Cu sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. un 2003. gadā.**



3.33. att. **Suspendētā Zn sedimentēšanās ātrums (mg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. un 2003. gadā.**

Eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem Rīgas līča 119. stacijā, iespējams, atklājās, ka Cu sorbcija uz suspendētām daļiņām un desorbcija Rīgas līča ūdenī ir līdzsvarā. Tādēļ netika novērota suspendētā Cu sedimentācija virsējos ūdens slāņos, tikai 30 m ūdens slānī tika novērota Cu sedimentēšanās, kas varētu būt nogulumu uzduļķotā materiāla sedimentēšanās.



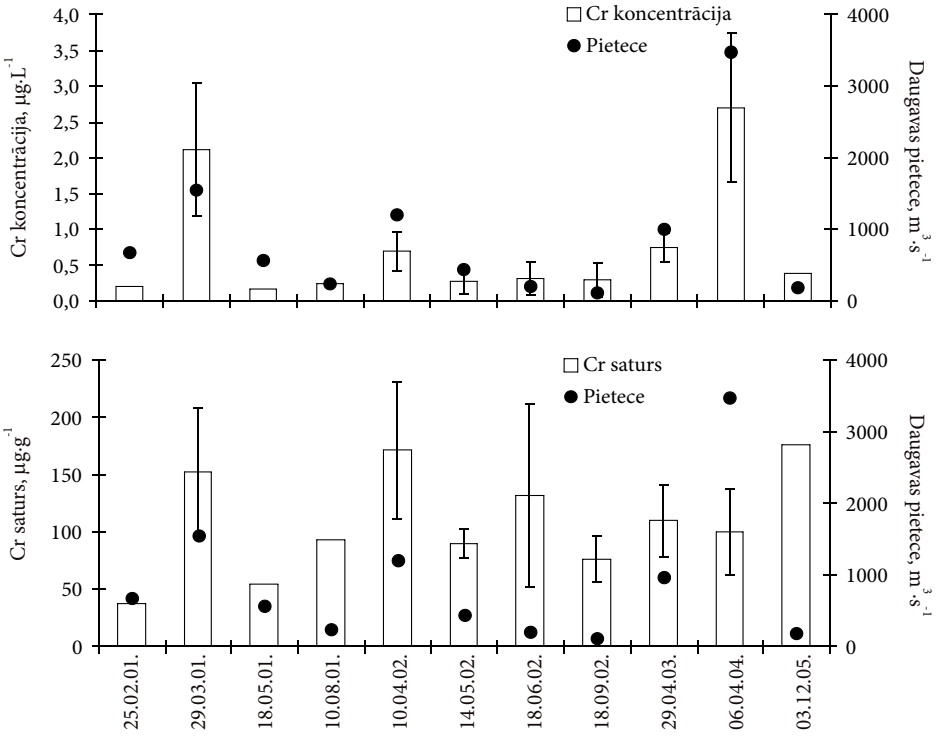
3.34. att. **Suspendētā Ni vidējā koncentrācija (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī un vidējais Ni saturs (µg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

Analizējot Zn dinamiku eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem, arī varētu izteikt pieņēmumu, ka Zn sorbcija un desorbcija Rīgas līča ūdenī ir līdzsvarā, kamēr ūdenī neparādās suspendētais Mn vai Fe, un parasti skābekļa bagātos apstākļos veido

nešķīstošos oksihidroksīdus un uz kuru virsmas notiek pastiprināta Zn sorbcija. Tas labi saskan ar Gotlandes ieplakā un Somu līcī veiktiem eksperimentiem ar suspendēto daļiņu ķērājiem (*Leivuori, Vallius*, 1998; *Pohl et al*., 2004).

3.3.6. Suspendētais Ni un Cr

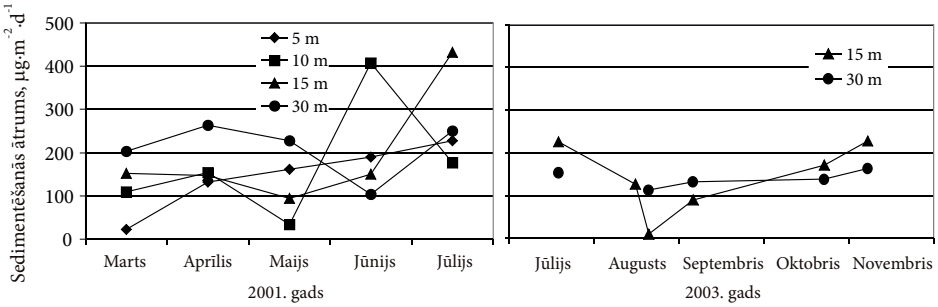
Vislielākā suspendētā Ni un Cr koncentrācija Daugavas ūdenī novērota 2001. gada martā un 2004. gada aprīlī, bet vismazākā – 2002. gada maijā, jūnijā un septembrī (3.34. un 3.35. att.). Balstoties uz nozīmīgo korelāciju starp šo suspendēto metālu koncentrāciju Daugavas ūdenī un upes pieteci (0,83 – Ni, 0,85 – Cr; $p < 0,001$) (C.1. tabula 3. pielikumā), var apgalvot, ka Cr un Ni Rīgas līcī galvenokārt tiek ienests pavasarī, kad Daugavā ir vislielākā ūdens notece.



3.35. att. **Suspendētā Cr vidējā koncentrācija (µg·L^{-1}) Daugavas ūdenī un vidējais Cr saturs (µg·g^{-1}) Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās.**

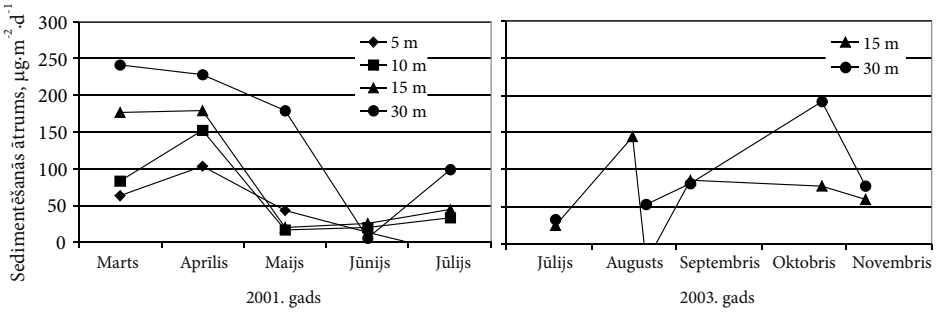
Eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem Rīgas līča 119. stacijā varēja novērot, ka suspendētā Ni sedimentēšanās dinamika 2001. gadā bija līdzīga suspendētās Fe sedimentēšanās dinamikai (sk. 64. lpp. 3.36. un 3.15. att. 3.3.1. nodaļā), lai gan aprīlī virsējā Rīgas līča ūdens slānī pieauga suspendētā Ni sedimentēšanās ātrums. Salīdzinot ar līdzīga pētījuma rezultātiem Gotlandes ieplakā (*Pohl et al*., 2004), var secināt, ka Ni Rīgas līča ūdens kolonnā tiek iesaistīts bioloģiskos procesos un izgulsnējas kopā ar organiskas izcelsmes materiālu. Arī 2003. gada eksperimentos ar suspendēto daļiņu

ķērājiem atspoguļojās suspendētā Ni dinamikas līdzība ar suspendēto Fe. Iegūtie rezultāti labi saskan ar Gotlandes ieplakā un Somu līcī iegūtiem rezultātiem (*Leivuori, Vallius*, 1998; *Pohl et al*., 2004).



3.36. att. **Suspendētā Ni sedimentēšanās ātrums (µg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. un 2003. gadā.**

Savukārt suspendētais Cr eksperimentos ar suspendēto daļiņu ķērājiem (3.37. att.) neuzrāda nekādu noteiktu sezonālo dinamiku, izņemot 30 m ūdens slāni, kur parādās vāji izteikta kopsakarība ar oglekļa sedimentēšanās ātrumu, kas varētu liecināt par Cr iesaistīšanos bioloģiskos procesos (*Achterberg et al*., 1999, *Auger et al*., 1999).

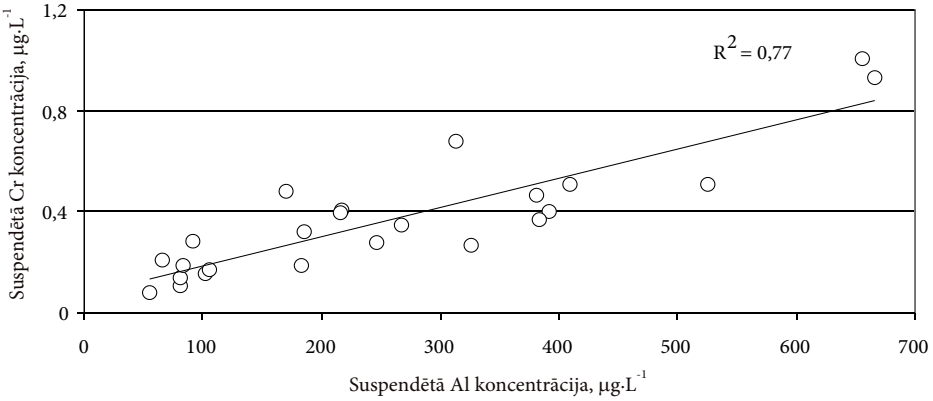


3.37. att. **Suspendētā Cr sedimentēšanās ātrums (µg·m^{-2}·d^{-1}) 119. stacijas ūdens kolonnā 2001. un 2003. gadā.**

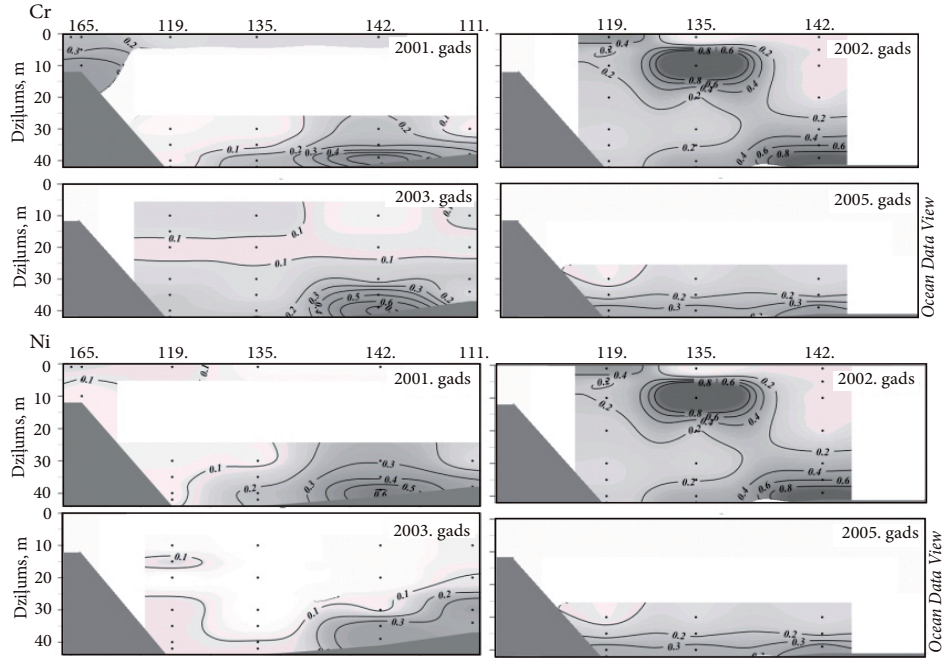
Vienlaikus suspendētā Cr koncentrācijas pārmaiņas 119. stacijas 40 m ūdens slānī parādīja, ka ūdens slānī virs nogulumiem Cr pārsvarā saistīts ar minerālām daļiņām (3.38. att.) tāpat kā Anglijas un Francijas piekrastē (*Auger et al*., 1999).

Pētījumu laikā tika novērots, ka 142. stacijā periodiski ir lielāka suspendētā Ni un Cr koncentrācija nekā citās stacijās (3.39. att.). Vertikālais koncentrācijas sadalījums šai stacijā bija atkarīgs no sezonas. Vienmērīgs sadalījums bija 2001. gada februārī, bet koncentrācijas pieaugums ūdens slānī zem 30 m bija vērojams 2001. – 2003. un 2005. gada augustā. Lai arī 2001. gada augustā citās stacijās nebija ne suspendētā Ni, ne Cr palielinātas koncentrācijas, nākamajos divos gados atsevišķās stacijās (2002. gadā – 135. un 137.A niķelim un hromam; 2003. gadā – 111., 120., 121. un 102.A niķelim,

2003. gadā – 120. un 102.A hromam) šāds koncentrācijas pieaugums tika konstatēts zem 40 m ūdens slāņa. Ūdens paraugos, kas vākti 119. stacijā 40 m dziļumā, tika konstatēts, ka suspendētā Cr un Ni koncentrācija maksimumu sasniedz oktobrī (0,5 – 1,0 μg·L^{-1} hromam, 0,5 – 3,6 μg·L^{-1} niķelim).

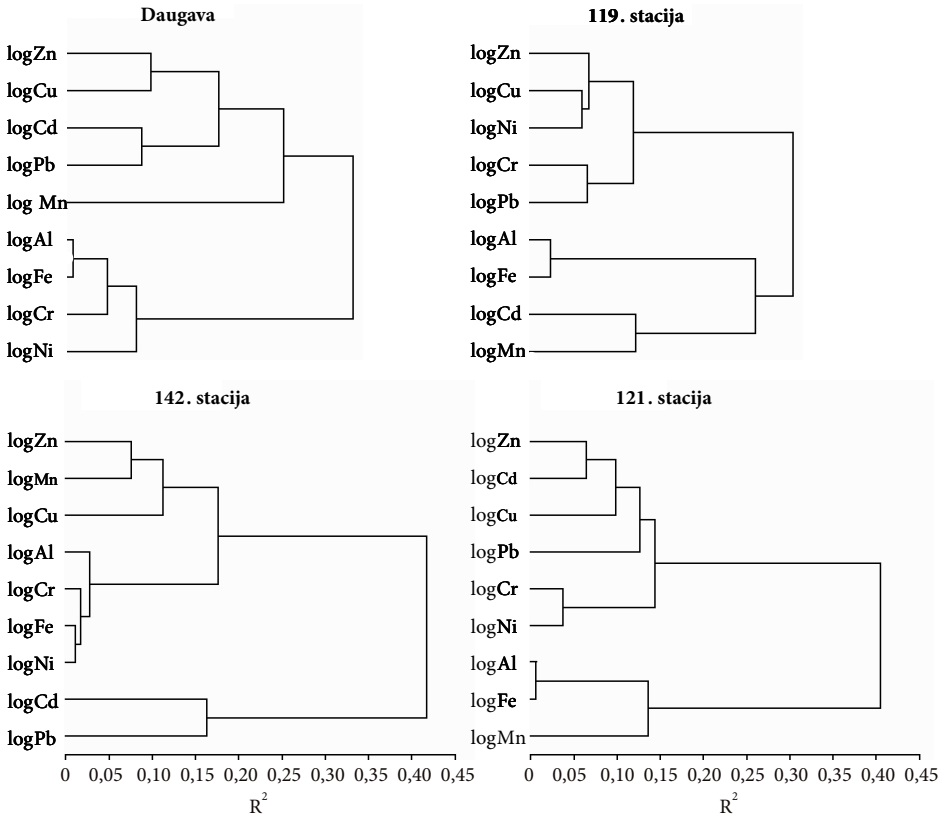


3.38. att. **Suspendētā Al un Cr koncentrācijas (μg·L^{-1}) korelācija (p <0,001) 119. stacijas 40 m ūdens slānī no 2003. gada oktobra līdz 2005. gada decembrim.**



3.39. att. **Suspendētā Cr un Ni koncentrācijas (μg·L^{-1}) vertikālais sadalījums Rīgas līča griezumā no Daugavas grīvas (165. stacija) līdz Irbes šaurumam (111. stacija) 2001., 2002., 2003. un 2005. gada augustā.**

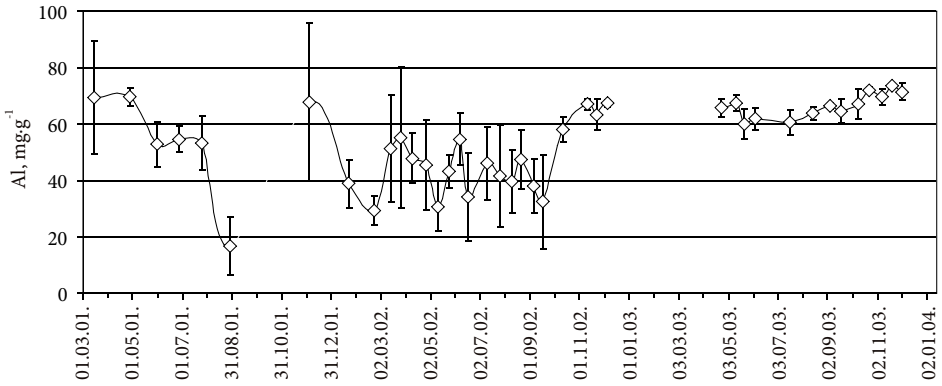
Balstoties uz klasteru analīzes rezultātiem (3.40. att.) par 2001. – 2002. gada un vēlākiem rezultātiem, var apgalvot, ka 142. stacijas tuvumā ir kāds lokāls suspendētā Ni un Cr avots vai šīs stacijas nogulumu sastāva īpatnība. Iepriekš aplūkotie autori (*Moor, Ramamoorthy*, 1984; *Öztürk*, 1995; *Brügmann et al.*, 1998; *Achterberg et al.*, 1999; *Auger et al.*, 1999) norāda, ka Cr un Ni ūdenī pārsvarā atrodas izšķīdušā veidā un redoksapstākļu pārmaiņas šos metālus vāji ietekmē. Tātad jāsecina, ka ne tikai Daugavā, bet arī Rīgas līča 142. stacijā suspendētais Cr un Ni ir minerālas izcelsmes, kas varētu būt saistīti ar alumosilikātiem, kā arī ar citiem, ne tikai Al un Fe minerāliem. Turklāt 142. stacijas ūdenī šie metāli nonāk nogulumu uzduļķošanās dēļ. Citās tuvējās stacijās šie suspendētie metāli tiek aiznesti ar zemūdens straumēm.



3.40. att. **Klasteru dendrogrammas suspendēto metālu sadalījumam grupās Daugavas un atsevišķu Rīgas līča staciju ūdenī no 2001. gada februāra līdz 2002. gada augustam (*Poikāne et al.*, 2005).**

3.4. Metālu saturs nogulumu virsmas (nefeloīda) slānī

Triju gadu novērojumos tika konstatētas nozīmīgas Al satura pārmaiņas nefeloīda slānī (3.41. att.). Tās no 2001. gada marta līdz jūlijam notika pakāpeniski, savukārt augustā tika novērots straujš Al satura kritums. Tik mazs Al saturs nefeloīda slānī turpmākos novērojumos netika konstatēts. No 2001. gada marta līdz augustam nefeloīda slānī tika konstatēta nozīmīga Cu un Pb satura korelācija ar Al saturu (0,81 un 0,89 attiecīgi; 0,05>p>0,01; n = 6).



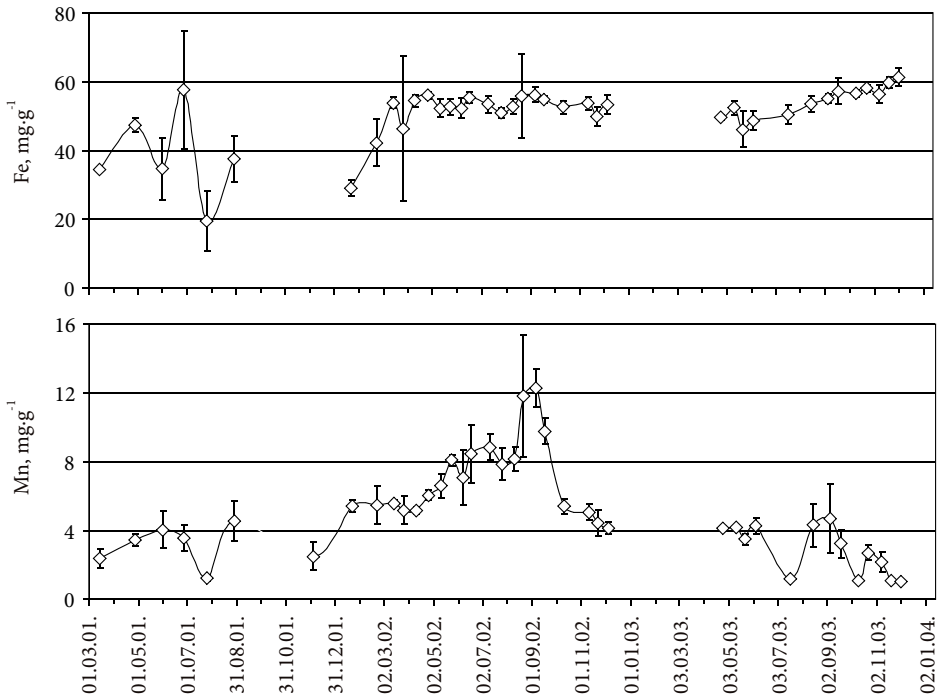
3.41. att. **Al satura pārmaiņas 119. stacijas nogulumu nefeloīda slānī no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim.**

Nākamajā, 2002. gadā tika novērota liela Al satura izkliede vienlaikus ievāktos nefeloīda slāņa paraugos, kas varētu liecināt, ka 2002. gada pavasarī un vasarā notika nevienmērīga Al sedimentēšanās, taču no 2002. gada oktobra, Al saturs pieauga līdz 2001. gada sākumā novērotiem lielumiem, ko varētu skaidrot ar ūdens masu sajaukšanās izraisīto nogulumu virskārtas uzduļķošanos rudenī. Nozīmīga korelācija ar Al saturu nefeloīda slānī konstatēta Pb (0,72; p <0,001; n = 20).

Savukārt 2003. gadā Al saturs nefeloīda slānī būtiski un krasi nemainījās, kā to varētu sagaidīt, proti, netika novērots Al satura kritums vasarā, kad sedimentējās pavasara fitoplanktons. Kopš 2003. gada jūlija, 119. stacijā tika novērots sāļuma pieaugums ūdens slānī virs nogulumiem, kas liecināja par iesāļūdens ieplūdi no Baltijas jūras. Iespējams, šī ieplūde un straume ūdens slānī virs nogulumiem nodrošināja samērā bagātīgu minerālā materiāla pārnesi un sedimentēšanos, ko atspoguļo arī suspendēto daļiņu ķērāju materiāls 2003. gada rudenī un kas saskan ar pētījumiem, kuri veikti Somu līcī (*Leivuori, Vallius*, 1998). Nozīmīga korelācija 2003. gadā nefeloīda slānī tika konstatēta Al ar Cd (0,75; 0,001<p<0,01; n=13), Cr (0,78; 0,001<p<0,01; n=13) un Ni (0,61; 0,01<p<0,05; n=13).

Aplūkojot redoksjutīgos elementus Fe un Mn, var konstatēt, ka šo elementu satura pārmaiņas nefeloīda slānī bija atšķirīgas (sk. 68. lpp. 3.42. att.). Nozīmīgas Fe satura pārmaiņas nefeloīda slānī novērotas 2001. gadā, savukārt krasas Fe satura pārmaiņas 2002. un 2003. gadā netika konstatētas.

Fe un Al saturs nefeloīda slānī 2001. un 2002. gadā mainījies atšķirīgi, pretēji vērojumiem suspendētajās daļiņās, kur tika konstatēta nozīmīga korelācija starp Fe un Al saturu visu novērojumu laikā (0,90; p <0,001). Savukārt korelācija starp Fe un Al saturu nefeloīda slānī (0,85; p <0,001; n=13) konstatēta tikai 2003. gadā.



3.42. att. **Fe un Mn satura pārmaiņas 119. stacijas nogulumu nefeloīda slānī no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim.**

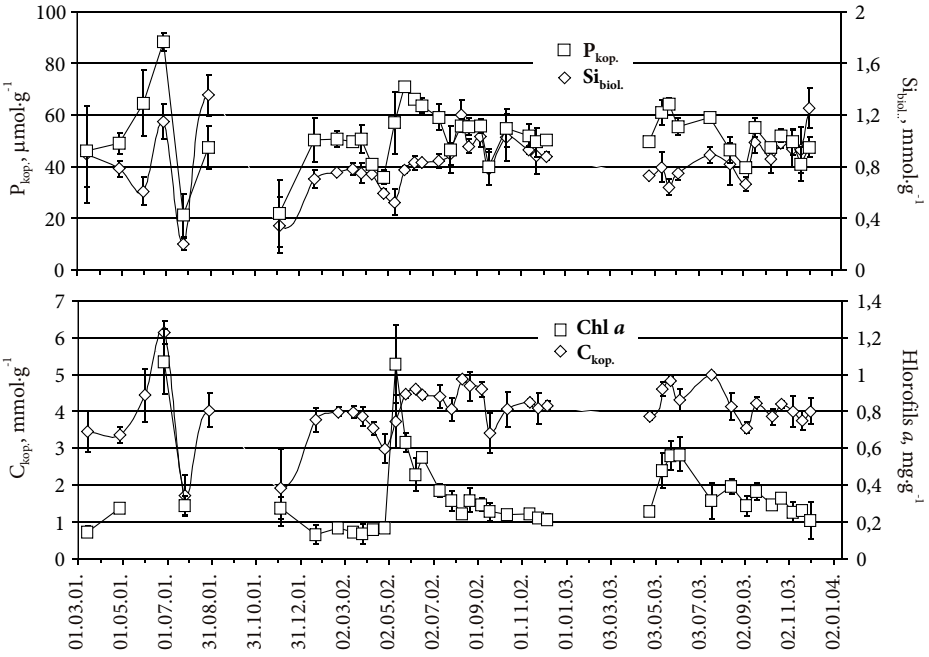
Korelācija ar citiem metāliem Fe netika novērota, izņemot 2003. gadu, kad Fe tika konstatēta nozīmīga korelācija ar Cd (0,72; 0,001<p<0,01; n=13) un Cr (0,86; p <0,001; n=13).

Tāpat kā dzelzij, arī biogēniem un hlorofilam *a* 2001. gadā ir krass maksimums jūnija beigās (3.43. att.). Taču jūlija beigās bija vērojama krasa Fe, biogēnu un hlorofila *a* satura mazināšanās. Mēnesi vēlāk Fe, kopējā C un bioloģiski pieejamā Si saturs nefeloīda slānī atkal bija tuvu tādam, kāds tika novērots martā un aprīlī, bet kopējā P saturs – tāds pats kā jūnijā. Tika konstatēta arī nozīmīga Fe korelācija ar kopējo C (0,84; 0,05>p>0,01; n=6) un bioloģiski pieejamo Si (0,85; 0,05>p>0,01; n=6).

Atšķirā no 2001. gada korelācija starp Fe un biogēniem 2002. gadā netika konstatēta, savukārt 2003. gadā Fe bija nozīmīga korelācija ar neorganisko P (0,79; 0,001<p<0,01; n=13), hlorofilu *a* (-0,71; 0,001<p<0,01; n=13), kopējo C (-0,59; 0,01<p<0,05; n=13), kopējo N (-0,68; 0,01<p<0,05; n=13) un bioloģiski pieejamo Si (-0,63; 0,01<p<0,05; n=13).

Būtiskas satura pārmaiņas nefeloīda slānī novērotas arī Mn (3.42. att.). Pirmajā novērojumu gadā – 2001. – tika konstatēta nozīmīga pozitīva korelācija starp Mn saturu un kopējā P saturu nefeloīda slānī (0,77; 0,01<p<0,05; n=7), turpretim 2003. gadā tika konstatēta nozīmīga negatīva korelācija starp Mn saturu un kopējā P saturu nefeloīda slānī (-0,67; 0,01<p<0,05; n=13). Savukārt 2002. gadā novērotās Mn satura pārmaiņas nefeloīda slānī bija nozīmīgākas nekā 2001. un 2003. gadā. Mangāna saturs pakāpeniski pieauga, no 2001. gada decembra, līdz 2002. gada septembrī sasniedza maksimumu. Pēc tam viena mēneša laikā Mn saturs nefeloīda slānī kritās līdz lielumam, kas bija gada sākumā. Nozīmīga korelācija ne ar citiem metāliem, ne biogēniem netika atklāta,

izņemot periodu no 2002. gada jūlija līdz decembrim, kad tika konstatēta Mn korelācija ar Cd (0,81; 0,001<p<0,01; n=9).



3.43. att. **Kopējā P un C, bioloģiski pieejamā Si un hlorofila a satura pārmaiņas 119. stacijas nogulumu nefeloīda slānī no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim.**

Makroelementu Fe un Mn satura pārmaiņu dinamiku nefeloīda slānī trīs gadu novērojumu periodā var skaidrot ar neparasto pavasara fitoplanktona attīstību 2001. gadā (sk. 3.4. att. 3.1. nodaļā), relatīvi vājo pavasara fitoplanktona attīstību 2002. gadā un relatīvi lielu iesāļūdens ieplūdi no Baltijas jūras 2003. gadā.

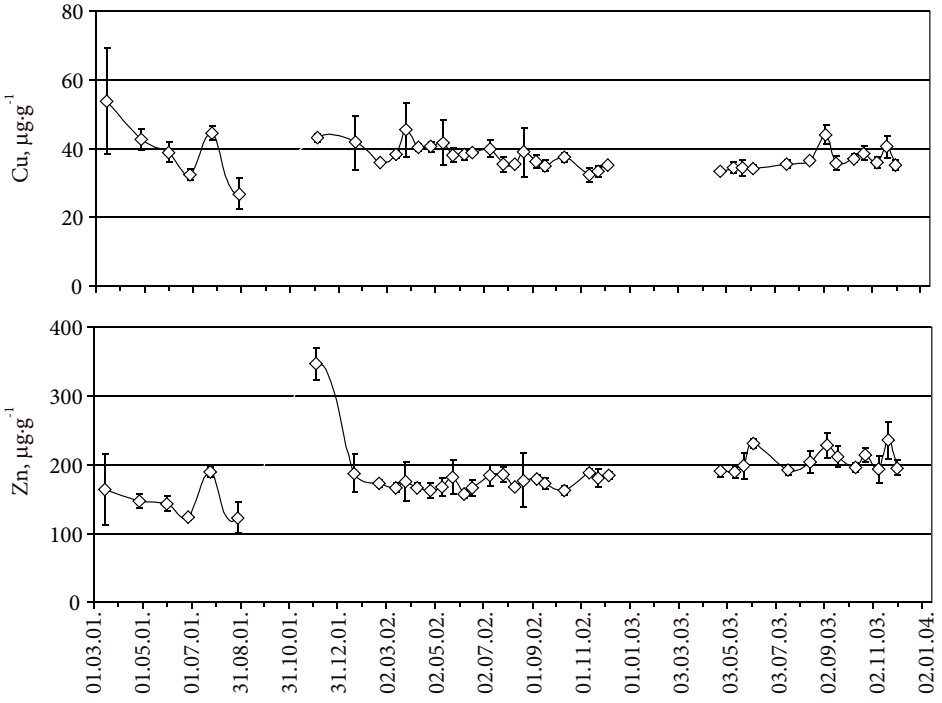
Dzelzs sedimentēšanos, nokļūšanu un uzkrāšanos nogulumos 2001. gadā, visdrīzāk, noteica vairāki faktori vienlaikus. Līdz maijam Fe pārsvarā sedimentējusi minerālu sastāvā, bet jūnijā un jūlijā Fe sedimentēšanos jau noteica organiskā materiāla sedimentēšanās, kur Fe tikusi iesaistīta fitoplanktona attīstībā (*Chen et al*., 2003; *Ho et al*., 2003; *Kustka et al*., 2003; *Gerringa et al*., 2006; *McKay et al*., 2006). Kā jau aplūkots iepriekš, 2001. gadā bija samērā intensīva dinoflagelātu klases aļģu sugu attīstība un vāja kramaļģu sugu attīstība 119. stacijas ūdens fotiskajā slānī, kas nav raksturīgi Rīgas līcim (I.Jurgensone, B.Kalveka pers. kom.; LU HEI, 2002).

Gan 2001., gan 2002. gadā skābekļa deficīts 119. stacijas 42 m ūdens slānī netika konstatēts (sk. 3.2. att. 3.1. nodaļā) (LU HEI, 2002, 2003). Vasarā nefeloīda slāni varēja uzskatīt par pietiekami oksidētu, kur izteikti Fe redoksprocesi netika novēroti. Toties šādi redoksapstākļi bija pietiekami labvēlīgi Mn bentisko plūsmu oksidēšanai nefeloīda slānī vai tuvu virs nogulumiem, tāpēc veidojas neškīstošie Mn oksihidroksīdi (*Öztürk*, 1995; *Gobeil et al*., 1997; *Neretin et al*., 2003; *Pohl, Hennings*, 2005). Acīmredzama Mn oksihidroksīdu uzkrāšanās nefeloīda slānī tika konstatēta 2002. gadā, īpaši augustā un septembrī. Spriežot pēc 2002. gada rezultātiem, Mn uzkrāšanās nefeloīda slānī labvēlīgos apstākļos var notikt līdz ūdens apmaisīšanās brīdim rudenī. Diemžēl tehnisku iemeslu

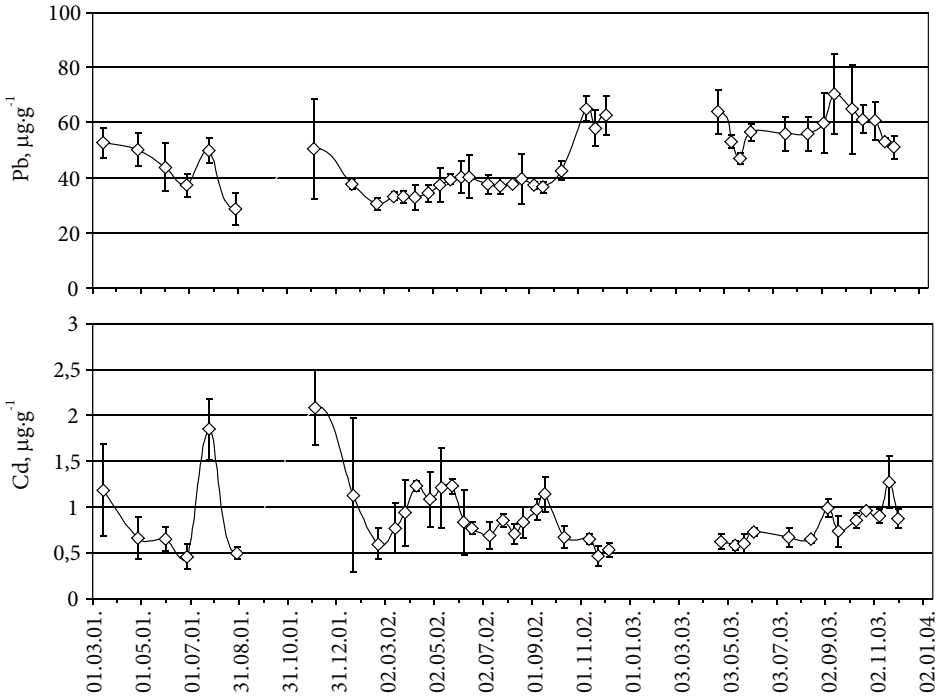
dēļ nebija iespējams ņemt paraugus 2001. gada rudenī, kas varētu precīzāk atspoguļot Fe un Mn uzkrāšanās mehānismus nefeloīda slānī šai gadalaikā.

Iesāļūdens ieplūde 2003. gada vasarā sekmēja stagnantu un reducētu apstākļu veidošanos nogulumu virskārtā un ūdens kolonnā. Šie apstākļi bija labvēlīgi Mn šķīšanai nogulumu porūdeņos un difūzijai nogulumus pārklājošā ūdens slānī, tādēļ nefeloīda slānī kopš 2003. gada septembra bija Mn satura kritums. Par to, ka redokslēciena slānis neatradās tuvu nogulumu virsmai, liecināja arī augusta vidū veiktie novērojumi 119. stacijas ūdens kolonnā, kur suspendētā Mn saturs suspendētajās daļiņās 30 m ūdens slānī bija 20%. Vides apstākļi 2003. gadā bija labvēlīgi, lai Mn oksihidroksīdi lielākoties veidotos ūdenī, bet nešķīstošie Fe oksihidroksīdi – nefeloīda slānī vai tuvu virs tā, par ko varētu liecināt neliels Fe satura pieaugums nefeloīda slānī (sk. 68. lpp. 3.42. att.).

Citu metālu (Zn, Cu, Cd, Pb un Cr) satura pārmaiņas nefeloīda slānī (sk. 3.44., 3.45. un 72. lpp. 3.46. att.) liek domāt, ka šo metālu uzkrāšanās mehānisms nefeloīda slānī 2001. gadā bijis līdzīgs, lai gan seši novērojumi no marta līdz augustam neuzrāda nozīmīgu korelāciju. Iespējams, 2001. gadā Zn, Cu, Cd, Pb un Cr sedimentējuši kopā ar minerālas izcelsmes daļiņām, uz ko norāda šo metālu satura pretējas pārmaiņas Fe satura pārmaiņām un Cu un Pb satura nozīmīgā korelācija ar Al saturu (0,81 un 0,89 attiecīgi; 0,05>p>0,01; n=6). Savukārt 2003. gadā Al nefeloīda slānī nozīmīga korelācija tika konstatēta ar Cd (0,75; 0,001<p<0,01; n=13), Cr (0,78; 0,001<p<0,01; n=13), Ni (0,61; 0,01<p<0,05; n=13), bet Fe tika konstatēta nozīmīga korelācija ar Cd (0,72; 0,001<p<0,01; n=13) un Cr (0,86; p<0,001; n=13), kas varētu nozīmēt, ka 2003. gadā šie metāli nogulumos pārsvarā nonāca ar minerālām daļiņām.



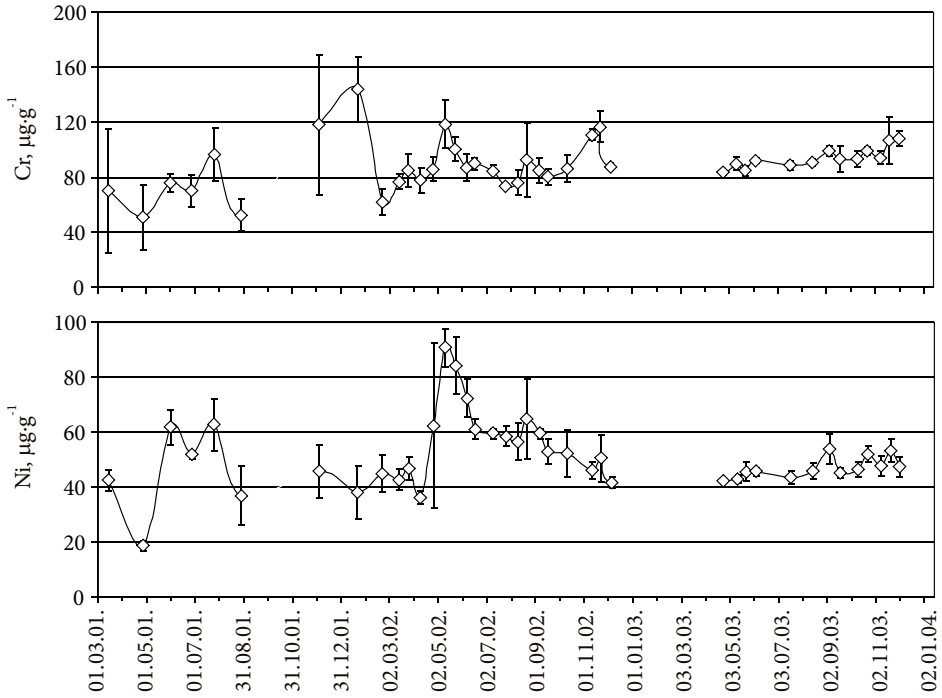
3.44. att. **Zn un Cu satura pārmaiņas 119. stacijas nogulumu nefeloīda slānī no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim.**



3.45. att. **Pb un Cd satura pārmaiņas 119. stacijas nogulumu nefeloīda slānī no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim.**

Nozīmīga korelācija starp hlorofilu *a* un Ni (0,86; p <0,001; n=20), kā arī Cr (0,84; p <0,001; n=16) nefeloīda slānī tika konstatēta 2002. gadā. Niķelim šī korelācija tika novērota no janvāra līdz decembrim, bet Cr – no februāra līdz oktobrim. Iespējams, šai gadā fitoplanktona pavasara attīstības brīdī bijuši labvēlīgi apstākļi izšķīdušo Ni un Cr savienojumu uzņemšanai un izmantošanai fitoplanktona šūnu metabolismam (*Moor, Ramamoorthy*, 1984; *Sunda, Huntsman*, 1998, *Achterberg et al*., 1999; *Auger et al*.,1999). Bet pastāv varbūtība, ka šo metālu "uzņemšana" atkarīga no fitoplanktona sugu sastāva, par ko liecina atšķirīgais sugu sastāvs trīs gadu laikā (sk. 3.4.att. 3.1. nodaļā) un hlorofila *a* korelācija ar Ni un Cr. Fitoplanktona sadalīšanās dēļ Ni un Cr no nefeloīda slāņa nonāca atpakaļ ūdenī, kā tas ir minēts daudzās zinātniskās publikācijās (*Moor, Ramamoorthy*, 1984; *Santschi*, 1988; *Öztürk*, 1995; *Brügmann et al*., 1998; *Achterberg et al*., 1999; *Auger et al*., 1999; *Morse, Luther III*, 1999).

Metālu saturu nefeloīda slānī nosaka atšķirīgas izcelsmes sedimentējošo daļiņu īpatsvars konkrētajā sezonā, kurš katru gadu var būt atšķirīgs. Ja 2001. gadā tika konstatēta intensīva organiskā materiāla sedimentācija pēc fitoplanktona masveida attīstības pavasarī, kā tas bija arī Somu līcī un Gotlandes ieplakā (*Leivouri, Vallius*, 1998; *Pohl et al*., 2004), tad visos 2003. gada novērojumos, iespējams, dominējušas minerālas izcelsmes daļiņas, jo nefeloīda slānī netika konstatēts būtisks biogēnu vai hlorofila *a* satura pieaugums, lai gan 2003. gadā tika novērota ilgstoša un intensīva fitoplanktona pavasara "ziedēšana". Savukārt 2002. gada novērojumus varētu sadalīt trīs posmos – pavasara fitoplanktona sedimentēšanās, tad pastiprināta Mn oksihidroksīdu sedimentēšanās, kam rudenī sekoja minerālās izcelsmes daļiņu sedimentēšanās, kas būtu saskaņā ar Somu līcī novēroto (*Leivouri, Vallius*, 1998).



3.46. att. **Cr un Ni satura pārmaiņas 119. stacijas nogulumu nefeloīda slānī no 2001. gada marta līdz 2003. gada decembrim.**

Liela nozīme metālu ģeoķīmiskās pārvērtībās ir sedimentējošam organiskam materiālam, proti, tā daudzumam un fitoplanktona sugu sastāvam, kas ietekmē skābekļa patēriņu nogulumu virspusē un atsevišķu metālu pārnesi līdz nogulumiem, kā tas notika 2001. gadā ar Fe, bet 2002. gadā ar Ni un Cr. Minerālās izcelsmes daļiņām ir būtiska nozīme, galvenokārt metālu pārnesē ar zemūdens straumēm, kā tas bija 2003. gadā. Rīgas līča 119. stacijas nefeloīda slānī kopā ar Mn satura pieaugumu 2002. gadā tika novērots tikai Cd satura pieaugums, ko apstiprināja nozīmīgā korelācija starp šiem metāliem ($0,81; 0,001<p<0,01; n=9$). Tas tikai daļēji apstiprina izvirzītās hipotēzes par neškīstošo Mn oksihidroksīdu lomu metālu sorbcijā uz savas virsmas un vertikālo pārnesi līdz nogulumiem (*Brügmann et al*., 1998; *Pohl, Hennings*, 1999; *Sokolowski et al*., 2001; *Koschinsky et al*., 2003), lai gan nav izslēgts, ka citos apstākļos Mn oksihidroksīdi būtu substrāts arī citu metālu sorbēšanai, iespējams, ka būtisks faktors ir ūdens slāņa dziļums, kur veidojas Mn oksihidroksīdi. Jo augstāk virs nogulumiem tie veidojas, jo mazāka iespēja, ka tie nonāks līdz nogulumiem, grimstot daļiņas atkal šķīst. Turpretī, ja Mn oksihidroksīdi veidojas nogulumos, uz tiem sorbēsies tikai tie metāli, kas atrodas pašos nogulumos.

3.5. Metālu satura vertikālais sadalījums Rīgas līča nogulumos

Datēšanas analīzes, kas veiktas 119. stacijas nogulumos pēc ^{210}Pb metodes, ļauj ieskatīties bioģeoķīmiskos procesos, kas notikuši no 1809. līdz pat 2003. gadam. Nogulumu vertikālā profila virsējā slānī (aptuveni 7 cm) Al saturs bija mazāks nekā 25 – 30 cm slānī (sk. 74. lpp. 3.47. att.). Tikmēr nogulumu virsējā slānī tika novēro-

ta kopējā C un bioloģiski pieejamā Si satura pieaugums. Tāpat kā Gotlandes ieplakā (*Hille*, 2005), arī Rīgas līcī tika novērota nozīmīga negatīva Al korelācija ar kopējo C un bioloģiski pieejamo Si (attiecīgi -0,71 un -0,75; p <0,001; n=30).

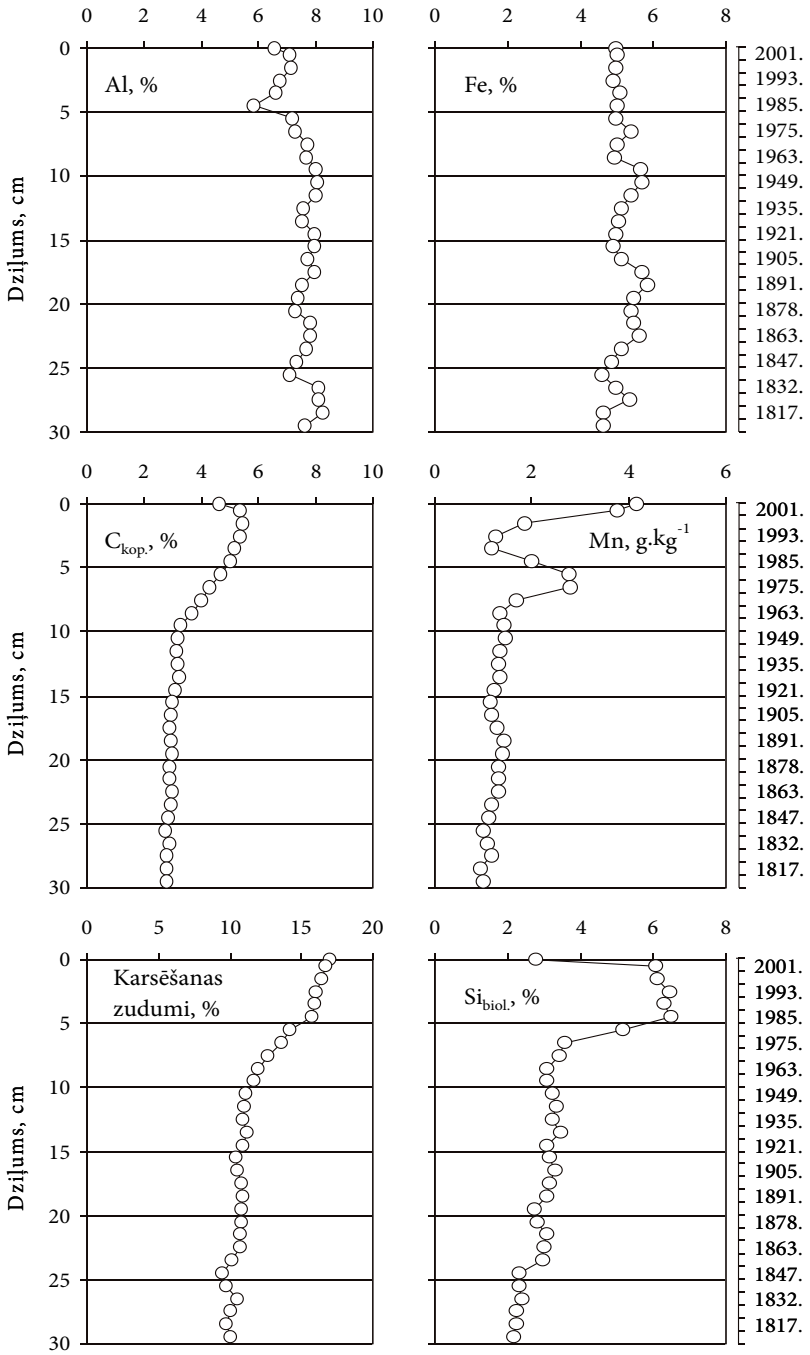
Nogulumu vertikālais profils uzrādīja divus krasus Mn satura maksimumus 5 – 7 cm dziļumā un nogulumu virskārtā. Rīgas līča nogulumos novērots Cu un Zn satura pieaugums no nogulumu dziļākajiem slāņiem uz augšu, toties Pb tāds novērots 23 – 24 cm slānī, kas aptuveni atbilst 1855. gadam, bet Cd – 25 – 26 cm slānī, kas atbilst 1839. gadam (sk. 75. lpp. 3.48 att.), turpretim Cr un Ni satura pieaugums netika konstatēts.

Nogulumu vertikālie profili uzskatāmi parāda, ka sedimentējošā materiāla sastāvs atsevišķos periodos nav bijis vienmērīgs. Vislielākā atšķirība konstatēta virsējos 10 cm, kas atbilst periodam no 20. gs. 70. gadiem līdz mūsu dienām. Nogulumu virsējā 10 cm slānī konstatēta Al satura samazināšanās. Pretēji tam konstatēta kopējā C, bioloģiski pieejamā Si satura un karsēšanas zudumu pieaugums (sk. 74. lpp. 3.47. att.). Uz terigēnā materiāla sedimentēšanās fona labi atspoguļojas eitrofikācijas un antropogēnā piesārņojuma sekas. Vairāku elementu satura vertikālais sadalījums nogulumos apliecināja, ka ticamākai rezultātu interpretācijai jāveic elementu normalizācija pret Al saturu un bagātināšanās faktora aprēķini (sk. 76. lpp. 3.49. un 77. lpp. 3.50. att.).

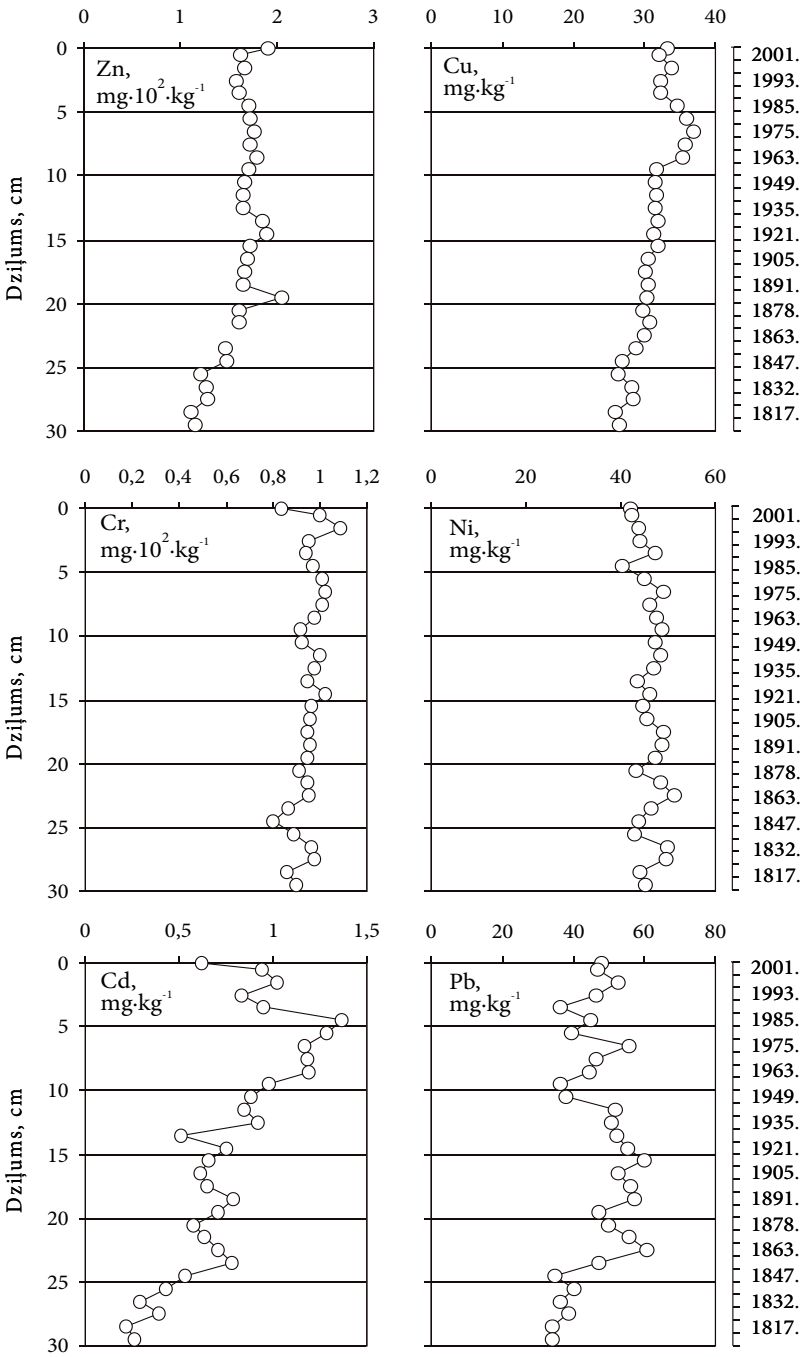
Antropogēnā piesārņojuma raksturošanai nogulumos izmanto matemātisku lielumu, ko sauc par bagātināšanās faktoru (EF). Aprēķina formulā parasti izmanto pret Al saturu normalizētu sārņelementa saturu nogulumos (*Neumann et al*., 1996):

$$EF = \frac{virsmas\ MeS_{Al}}{fona\ MeS_{Al}}, \text{ kur}$$

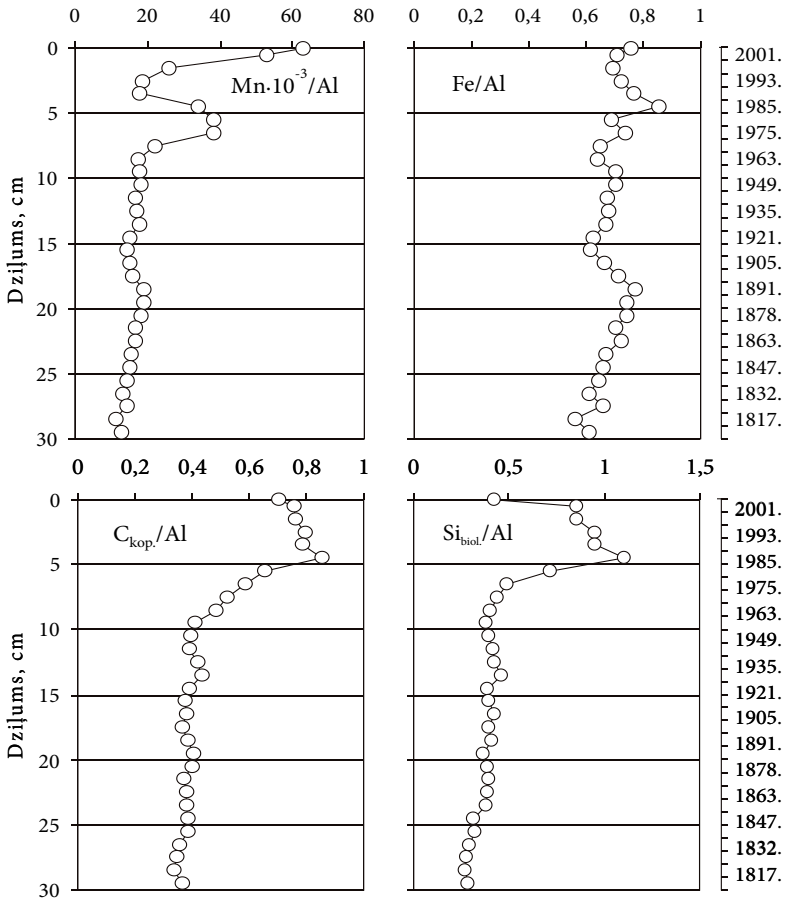
virsmas MeS_{Al} ir nogulumu virsmas slāņa metāla saturs, kas normalizēts pret Al saturu šajā slānī, *fona* MeS_{Al} ir pirmsindustrializācijas laikmeta nogulumu slāņa metāla saturs, kas normalizēts pret Al saturu šai slānī. Dažu autoru (*Pohl et al*., 1998, 2004; *Chen et al*., 2007) bagātināšanās faktoru aprēķinos *fona* MeS_{Al} ir vidējais elementu saturs zemes garozā pret vidējo Al saturu zemes garozā (*Taylor*, 1964), bet, salīdzinot šos lielumus ar disertācijas ietvaros gūtajiem datiem, var secināt, ka dažu elementu saturs zemes garozā atšķiras no to satura Rīgas līča nogulumu slānī, kas datējot ataino 1809. gadu. Piemēram, Rīgas līča dziļākajos nogulumos Al, Fe, Cr, Cd un Mn saturs ir aptuveni tāds pats kā zemes garozā, Ni un Cu saturs ir mazāks, bet Zn un Pb saturs – lielāks (*Taylor*, 1964). Manā darbā par *fona* MeS_{Al} izmantota gan sārņelementa un Al satura attiecība 29 – 30 cm nogulumu slānī, kas atbilst 1809. gadam – pirmsindustrializācijas laikmetam (*Leipe et al*., 1995; *Neumann et al*., 1996; HELCOM MONAS, 2001), gan elementu saturu zemes garozā (*Taylor*, 1964). Bagātināšanās faktora aprēķiniem tika izvēlēti divi jaunākie nogulumu slāņi – virsējais nogulumu centimetrs un 4 – 5 cm slānis, kas atspoguļo 20. gs. 80. gadus, kad Latvijā bija stabila rūpniecība (sk. 78. lpp. 3.4. tab.). Lai varētu salīdzināt bagātināšanās faktorus citos Baltijas jūras reģionos un Egejas jūrā, bagātināšanās faktori šais reģionos tika aprēķināti un atspoguļoti 78. lpp. 3.5. tabulā.



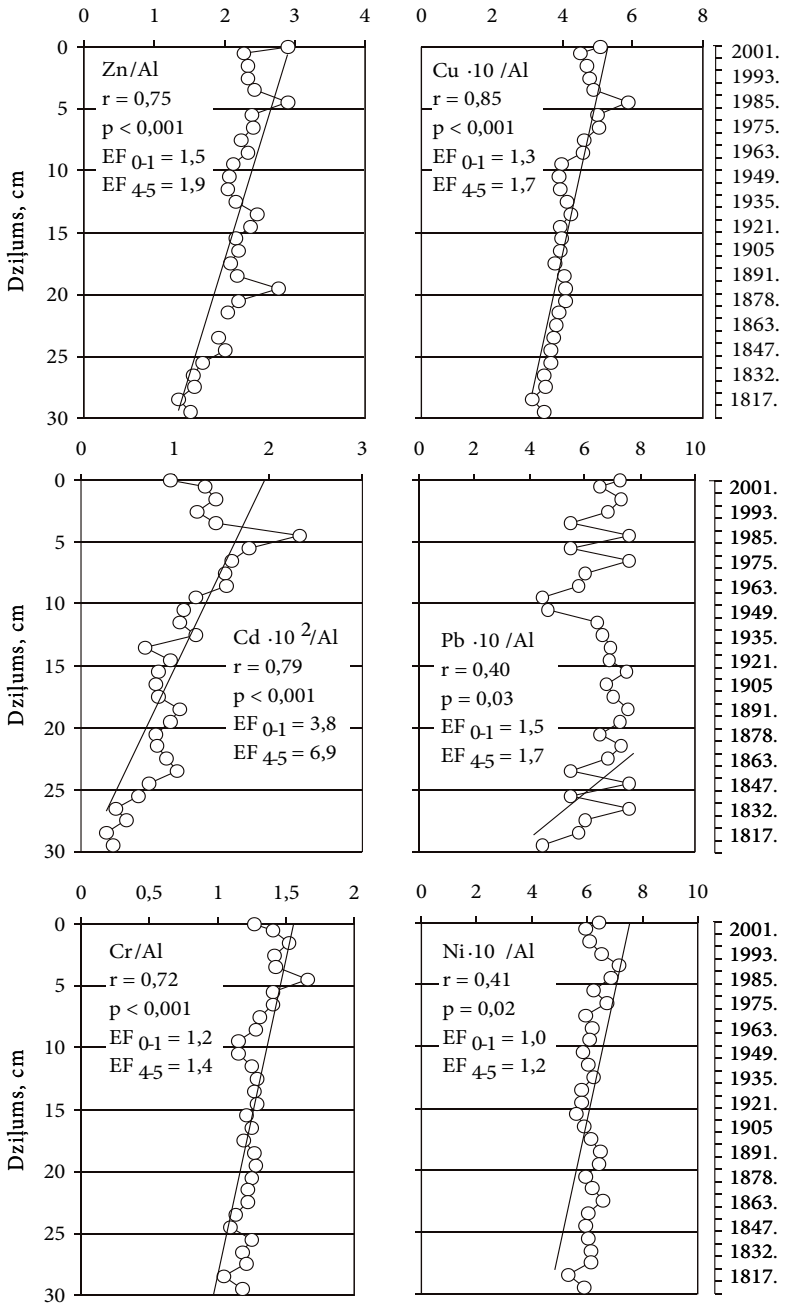
3.47. att. **Makroelementu un karsēšanas zudumu vertikālais sadalījums 119. stacijas nogulumos.** Attēla labajā malā dots nogulumu vecums (datēšana ar ^{210}Pb). Virsējais 0,2 cm nefeloīda slānis atbilst 2003. gadam, bet 29 – 30 cm slānis – 1809. gadam.



3.48. att. **Mikroelementu vertikālais sadalījums 119. stacijas nogulumos.** Attēla labajā malā dots nogulumu vecums (datēšana ar ^{210}Pb). Virsējais 0,2 cm nefeloīda slānis atbilst 2003. gadam, bet 29 – 30 cm slānis – 1809. gadam.



3.49. att. **Pret Al saturu normalizētā Mn, kopējā C un bioloģiski pieejamā Si satura vertikālais sadalījums 119. stacijas nogulumos.** Virsējais 0,2 cm nefeloīda slānis atbilst 2003. gadam, bet 29 – 30 cm slānis – 1809. gadam.



3.50. att. **Pret Al saturu normalizēto metālu satura vertikālais sadalījums 119. stacijas nogulumos.** Apzīmējumi: r – regresijas koeficients; p – nozīmība; EF_{0-1} – bagātināšanās faktors (pret 1809. gadu) virsējā nogulumu slānī pirmajā centimetrā; EF_{4-5} – bagātināšanās faktors (pret 1809. gadu) 4 – 5 cm dziļajā nogulumu slānī, kas atbilst 1985. gadam (pret 1809. gadu).

3.4. tabula

Elementu bagātināšanās faktori 119. stacijas nogulumos

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Bagātināšanās faktors pret elementu saturu 1809. gada nogulumu slānī						
0 – 1 cm	3,8	1,2	1,3	1,0	1,5	1,5
4 – 5 cm	6,7	1,4	1,7	1,2	1,7	1,9
Bagātināšanās faktors pret elementu saturu zemes garozā (*Taylor*, 1964)						
0 – 1 cm	4,0	1,0	0,67	0,65	4,8	3,4
4 – 5 cm	9,6	1,4	0,88	0,76	5,0	3,4

3.5. tabula

Elementu bagātināšanās faktori Baltijas jūras Gotlandes ieplakā (1995. un 1983. gada nogulumu slānī), Ventspils ostā (1998. gadā), Arkonas ieplakā (1994. gadā), Pomerānijas līcī (1995. gadā), Somu līcī (1993. gadā), Botnijas jūrā (1993. gadā), Botnijas līcī (1993. gadā) un Egejas jūrā (1998. gadā). Paskaidrojums: T – EF pārrēķins pret zemes garozas saturu (Taylor, 1964); L – EF pārrēķins pret saturu lokālajos industrializācijas neskartos nogulumos

Ūdenstilpe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		Pētījums
Gotlandes ieplaka								
1995.g.	-	-	4,9	-	9,4	10,0	*T*	*Hille*, 2005
1983.g.	-	-	6,1	-	17,5	21,7	*T*	*Hille*, 2005
Ventspils osta	-	0,8	0,9	0,5	2,1	2,3	*T*	*Müller–Karulis et al.*, 2003
Arkonas ieplaka	-	-	1,5	1,4	2,4	2,4	*L*	*Neumann et al.*, 1996
Arkonas ieplaka	2,8	-	1,0	0,6	10,0	3,3	*T*	*Leipe et al.*, 1995
Pomerānijas līcis	23,0	-	1,3	0,8	14,5	7,8	*T*	*Pohl et al.*, 1998
Somu līcis	2,9	1,1	1,3	3,4	1,5	1,3	*L*	*Leivuori*, 1998
Botnijas jūra	1,1	1,2	1,2	1,3	1,6	1,8	*L*	*Leivuori*, 1998
Botnijas līcis	4,0	2,4	2,0	0,9	3,6	2,9	*L*	*Leivuori*, 1998
Egejas jūra	6,0	1,2	2,2	1,1	16,2	2,0	*T*	*Kanellopoulos et al.*, 2006

Normalizētie dati uzrādīja mazliet atšķirīgus elementu vertikālā sadalījuma profilus nogulumos. Mn vertikālais sadalījuma profils dziļāk par 8 cm gandrīz nemainījās. Nogulumu 4 – 7 cm dziļumā tika novērots Mn/Al attiecības pieaugums (sk. 76. lpp. 3.49. att.). Savukārt biogēno elementu, Fe, Zn, Cu, Cd un Cr attiecībai pret Al bija mazāks vai lielāks maksimums nogulumu 4 – 5 cm dziļumā, kas atbilst aptuveni 1985. gadam (3.49. un 3.50. att.). Tas aptuveni atbilst tam pašam laikam, kad tika konstatēts Zn, Cu, un Pb satura maksimums Baltijas jūras Gotlandes ieplakā (*Hille et al*., 2006) un Arkonas ieplakā (*Neumann et al*., 1996). Normalizētie sārņmetālu dati liecina, ka Ni uzkrāšanās Rīgas līča nogulumos nav konstatēta, par to liecina arī mazs bagātināšanās faktors, Zn uzkrāšanās sākās ap 1847. gadu, bet Cu un Cr – ap 1963. gadu. Svina uzkrāšanās, iespējams, sākusies pirms 1809. gada, un ap 1900. gadu novērota Pb/Al attiecības mazināšanās, kas ilga līdz 20. gs. 40. – 50. gadiem, pēc tam atkal tika novērota nevienmērīga Pb uzkrāšanās. Kadmija uzkrāšanās vēsturi Rīgas līča nogulumos varētu iedalīt trīs posmos: Cd vienmērīgās un lēnās uzkrāšanās perioda sākums bija ap

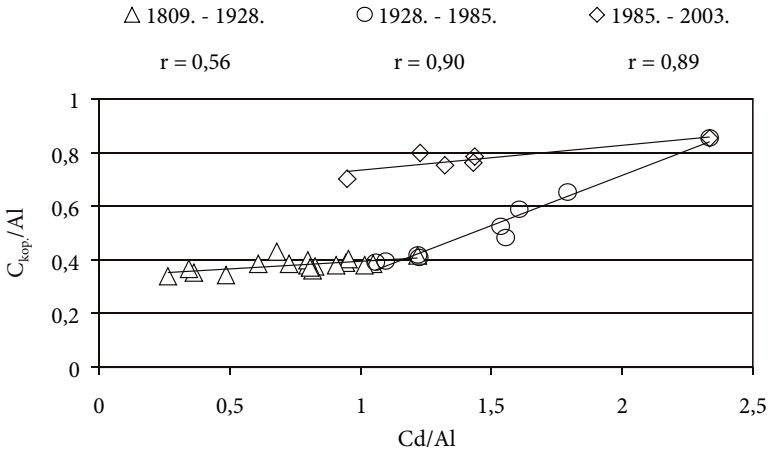
1837. gadu, pēc tam sekoja ātrās uzkrāšanās periods, kas sācies ap 1960. gadu un ilga līdz aptuveni 1985. gadam, pēc kura nācis Cd satura samazināšanās posms.

Ja salīdzina Mn satura vertikālo sadalījumu Rīgas līča nogulumos un Mn satura vertikālā sadalījuma vienkāršoto diagrammu (1.3. att. literatūras apskata 1.3.2. nodaļā) (*Gobeil et al*., 1997), tad var pieņemt, ka arī Rīgas līča nogulumu virskārtā vērojams oksidēšanās un reducēšanās zonu sadalījums. Tāpat kā Kanādas zinātnieki (*Gobeil et al*., 1997), varam uzskatīt, ka nogulumi dziļāk par 7 – 8 cm ir reducēti, tāpēc Mn satura profils ir vienmērīgs un tā saturs šais nogulumos ir samērā maz, toties 5 – 6 cm dziļumā vērojams oksidēts nogulumu slānis, kurā notikusi Mn uzkrāšanās. Virs šā oksidētā slāņa 2 – 4 cm dziļumā atrodas reducēts slānis vai slānis, kurā mazāk iespiedies skābeklis. Pati nogulumu virskārta atkal ir oksidēta un tajā uzkrājas Mn, kas difundē no nogulumu dziļākiem slāņiem un oksidējas virspusē, kā arī tas Mn, kas sedimentē no ūdens kolonnas.

Pēc Cd satura profila var spriest par vides antropogēnā piesārņojuma vēsturi. No citu autoru darbiem (*Gobeil et al*., 1997; *Brügmann et al*., 1998; *Dippner, Pohl*, 2004; *Pohl, Hennings*, 2005; *Metzger et al*., 2007) izriet, ka Cd veido nešķīstošo CdS un uzkrājas nogulumos. Reducētajos Rīgas līča nogulumu slāņos ir Cd uzkrāšanās profils. Tomēr, ja pēc normalizētiem nogulumu vertikāliem profiliem tiek analizēts, kā pēdējos gados mainījies vides stāvoklis Rīgas līcī, tad pēc Cd/Al un C/Al korelācijas vertikālā profilā var redzēt trīs periodus (3.51. att.). Pirmais posms iezīmējas no 1809. līdz 1928. gadam, kad vērojams pakāpenisks C/Al pieaugums, bet proporcionāli straujāks Cd/Al pieaugums ($0,56; 0,01<p<0,05; n=17$). Otrais posms ir no 1928. – 1985. gadam, kad C/Al pieaugums ir proporcionāli vienāds ar Cd/Al pieaugumu ($0,90; p <0,001; n=10$). Un trešais periods, kad vērojama C/Al un Cd/Al samazināšanās ($0,89; 0,01<p<0,05; n=6$). Uzskata, ka Cd ir elements, kas nogulumos nonāk kopā ar organiskas izcelsmes materiālu (*Dippner, Pohl*, 2004; *Pohl et al*., 2004). Arī Rīgas līča nogulumi parāda līdzīgu tendenci, īpaši 1924. – 1985. gada periodā. Iespējams, ka virsmas slānī novērotā Cd/Al mazināšanās saistīta ne tikai ar kopējā C satura mazināšanos, bet arī ar iespējamo redokspotenciāla lēcienslāni 4 – 7 cm dziļumā (*Gobeil et al*., 1997), ko uzskatāmi parāda Mn/Al maksimums. Cd/Al vertikālais profils nogulumu virsējos 10 cm ir samērā līdzīgs Cd vienkāršotai diagrammai (1.4. att. literatūras apskata 1.5.1. nodaļā) un dinamikas mehānismiem, ko aprakstījuši Kanādas zinātnieki (*Gobeil et al*., 1997). Zem redokspotenciāla lēcienslāņa, līdzīgi vērotajam Tāu lagūnā (*Metzger et al*., 2007), veidojas CdS, kura pieaugumu var vienīgi interpretēt kā antropogēno piesārņojumu, kas vairāk vai mazāk ticis novērots arī citos Baltijas jūras reģionos, Egejas jūrā un Vidusjūrā. Virs šā redokspotenciāla lēcienslāņa neveidojas nešķīstošais CdS vai arī tas veidojas samērā maz, tādēļ, iespējams, vertikālajā profilā redzama Cd/Al mazināšanās, turklāt oksidēto nogulumu pordeņos izšķīdušais Cd difundē ne tikai atpakaļ ūdenī, bet arī dziļāk nogulumos, kur notiek nešķīstošā CdS veidošanās (*Gobeil et al*., 1997).

Varš un cinks netiek uzskatīti par redoksjutīgiem elementiem, taču to uzkrāšanos nogulumos ietekmē šo metālu sulfīdu veidošanās (*Öztürk*, 1995). Uzskata, ka Cu un Zn proporcionāli ļoti maz ir piesaistīti jūras suspendētām daļiņām (*Pohl et al*., 1998; 2004) ar izšķīdušu skābekli bagātos ūdeņos, tādēļ Cu un Zn pāreja nešķīstošā fāzē, sedimentēšanās un uzkrāšanās nogulumos notiek ar izšķīdušo sērūdeņradi bagātākā vidē (*Pohl et al*., 2004; *Pohl, Hennings*, 2005). Tā kā Gotlandes ieplakas ūdenī virs nogulumiem tiek regulāri konstatēts sērūdeņradis, Cu un Zn sāk veidot nešķīstošos sulfīdus un līdz nogulumiem nonāk kā CuS un ZnS. Rīgas līča ūdenī sērūdeņradis ticis novērots reti – tikai pagājušā gsadsimta 80. un 90. gados un maksimāli 1 m augstumā virs nogulumiem, turklāt novērotās koncentrācija bija tuvu sērūdeņraža noteikšanas metodes jutības robežai

(A.Ivakina, pers. kom.). Tas liecina , ka Cu un Zn nonākšana Rīgas līča nogulumos sulfīdu veidā nenotiek. Tātad darbojas vēl citi mehānismi, lai šie metāli nonāktu līča nogulumos. Tā var būt metālu pārnese kopā ar organisko materiālu.



3.51. att. **Cd/Al korelācija ar C_{kop}/Al 119. stacijas datētajos nogulumos, kas norāda uz elementu uzkrāšanās intensitāti dažādos laikposmos.**

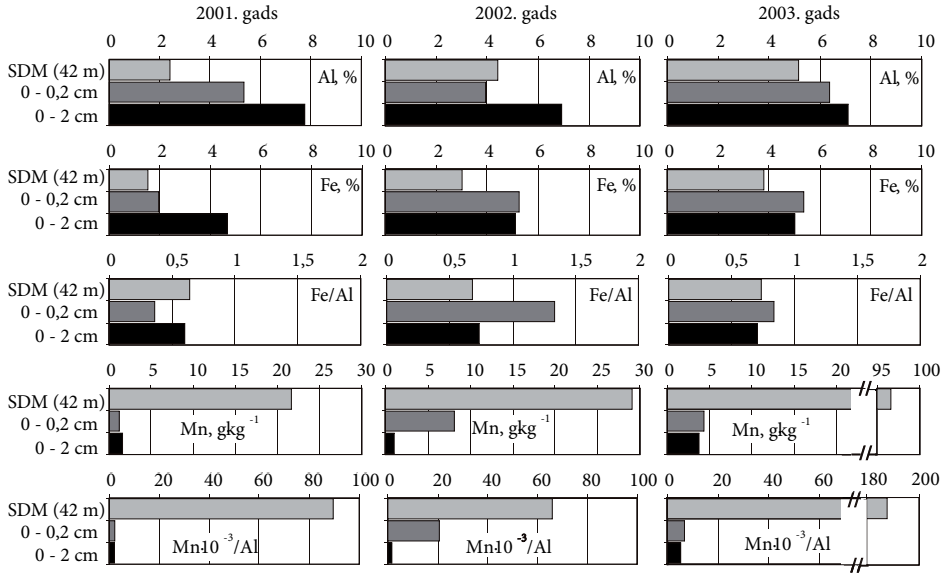
Salīdzinot ar citiem Baltijas jūras reģioniem (3.4. un 3.5. tab.), var uzskatīt, ka vēsturiska Cr un Ni uzkrāšanās Rīgas līča nogulumos nav konstatēta. Hromam to varētu skaidrot ar atšķirīgo Cr ģeoķīmiju – ar skābekli bagātos ūdeņos Cr (VI) ir termodinamiski noturīgs (*Moor, Ramamoorthy*, 1984) un nogulumos neiesaistās sulfīdu veidošanā neatkarīgi no oksidēšanās pakāpes (*Morse, Luther III*, 1999). Savukārt Ni vāji ietekmē redoksprocesi, iespējams, Ni Rīgas līča nogulumos nonāk tikai kopā ar Mn un Fe oksihidroksīdiem, sorbējies uz tiem, jo ar izšķīdušo skābekli bagātā ūdenī tas pārsvarā atrodas jonogēnā formā (*Öztürk*, 1995; *Brügmann et al*., 1998; *Sokolowski et al*., 2001).

3.6. Suspendētie metāli uz ūdens – nogulumu robežvirsmas Rīgas līcī

Lai labāk saprastu metālu uzkrāšanās mehānismus Rīgas līča centrālajā daļā, kompleksi jāaplūko metālu satura sadalījums suspendētajās daļiņās, nefeloīda slānī un nogulumos (sk. 3.52., un 82. lpp. 3.53., 3.54. att.). Kā tam iepriekš minēts, lai salīdzinātu rezultātus ar citiem Baltijas jūras reģioniem, izmantots metālu bagātināšanas faktors (EF), kas aprēķināts pret metāla saturu zemes garozā (*Taylor*, 1964).

Trīs gadu novērojumos Fe/Al sadalījums (3.52. att.) starp suspendētajām daļiņām ūdenī un nogulumiem parādīja, ka šie abi metāli raksturo terigēnās izcelsmes materiālu, jo to attiecība gan suspendētajās daļiņās, gan nogulumos ir aptuveni vienāda un bagātināšanās faktors ir aptuveni 1 ± 0,08. Arī Pomerānijas līča suspendētajās daļiņās un nogulumos konstatēta tāda pati sakarība (*Pohl et al*., 1998). Turpretim nefeloīda slānī Fe/Al attiecība ir mainīga, kas varētu liecināt par aktīviem bioģeoķīmiskiem procesiem. Ja nefeloīdais slānis ir pietiekami oksidēts un reducēto nogulumu zona ir tuvu virsmai, tad nogulumu porūdeņos izšķīdusī reducētā Fe difundē no dziļākajiem nogulumu slāņiem uz augšu, kur, saskaroties ar skābekli saturošiem porūdeņiem vai ūdens slāņiem virs nogulumiem, atkal oksidējas un veido nešķīstošos Fe oksihidroksīdus

(*Sundby et al*., 1986; *Pohl et al*., 1998). Tādēļ var uzskatīt, ka Rīgas līča centrālās daļas nogulumu nefeloīda slānis ir pietiekami oksidēts, lai tajā notiktu izšķīdušās Fe bentisko plūsmu oksidēšana. Par to liecina disertācijas ietvaros veiktie novērojumi, jo netika konstatēts krass Fe/Al attiecības pieaugums suspendētajās daļiņās 119. stacijas ūdens slānī virs nogulumiem. Turklāt var apgalvot: ja virsmas nogulumi ir pietiekami oksidēti (*Pohl, Hennings*, 2005; *Saulnier, Mucci*, 2000; *Öztürk*, 1995), tajos nenotiek ķīmiskā citu metālu "apglabāšana" (Cd, Cu, Zn vai Ni), jo nerodas nešķīstošie sulfīdi, kas ir viens no galveniem metālu "apglabāšanas" mehānismiem nogulumos.

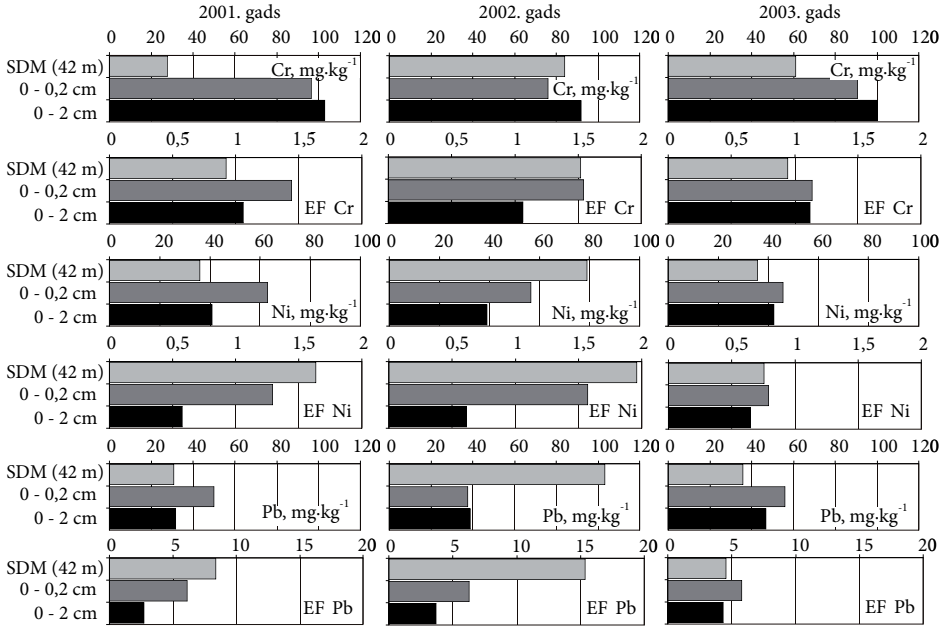


3.52. att. **Al, Fe un Mn saturs, kā arī Fe/Al un Mn/Al suspendētajā daļiņu materiālā (SDM) 42 m ūdens slānī, 0 – 0,2 cm nefeloīda slānī un 0 – 2 cm virsmas nogulumos (2003. gadā 0 – 1 cm) 2001., 2002. un 2003. gada augustā (2003. gadā virsmas nogulumi aprīlī).**

Savukārt Mn/Al attiecība suspendētajās daļiņās, nefeloīdā un virsmas nogulumos (3.52. att.) parāda, ka Mn ir spilgta sezonālā dinamika Rīgas līcī. Galvenā reducēto Mn bentisko plūsmu oksidēšanās notiek ūdens slānī virs nogulumiem (*Pohl, Hennings*, 1999; *Neretin et al*., 2003). Trīs gadu novērojumi liecina, ka oksidēšanās slāņa augstums ūdens kolonnā katru gadu var atšķirties, piemēram, 2002. gadā tas bija tuvu nogulumiem, bet 2003. gadā – augstāk par 40 m. Lai arī tiek uzskatīts, ka Mn oksihidroksīdi ir labs substrāts citu metālu sorbēšanai uz savas virsmas (*Brügmann et al*., 1998; *Pohl, Hennings*, 1999; *Sokolowski et al*., 2001; *Koschinsky et al*., 2003), tomēr reāli tas atspoguļojās samērā vāji 2002. gadā nefeloīda slānī un suspendētajās daļiņās, sorbējot Zn, Ni un Cr. Citu metālu bagātināšanās faktori konkrētajos paraugos neuzrādīja pieaugumu (sk. 82. lpp. 3.53. un 83. lpp. 3.54. att.).

Tāpat kā Pomerānijas līcī (*Pohl et al*., 1998), arī Rīgas līcī 2001., 2002. un 2003. gadā lielāks Cd, Cu, Ni un Zn bagātināšanās faktors tika novērots suspendētajās daļiņās, nevis nogulumos, savukārt 2001. un 2002. gadā tika novērots lielāks šo elementu bagātināšanās faktors nefeloīda slānī nekā nogulumos zem tā. Tam varētu būt vairāki skaidrojumi – šo metālu iekļaušanās bioloģiskajā ciklā, sorbcija un desorbcija, šķīšana,

daļiņām grimstot, difūzija un otrreizēja iekļaušanās bioloģiskā ciklā uz ūdens – nogulumu robežslāņa (*Pohl et al*., 1998).

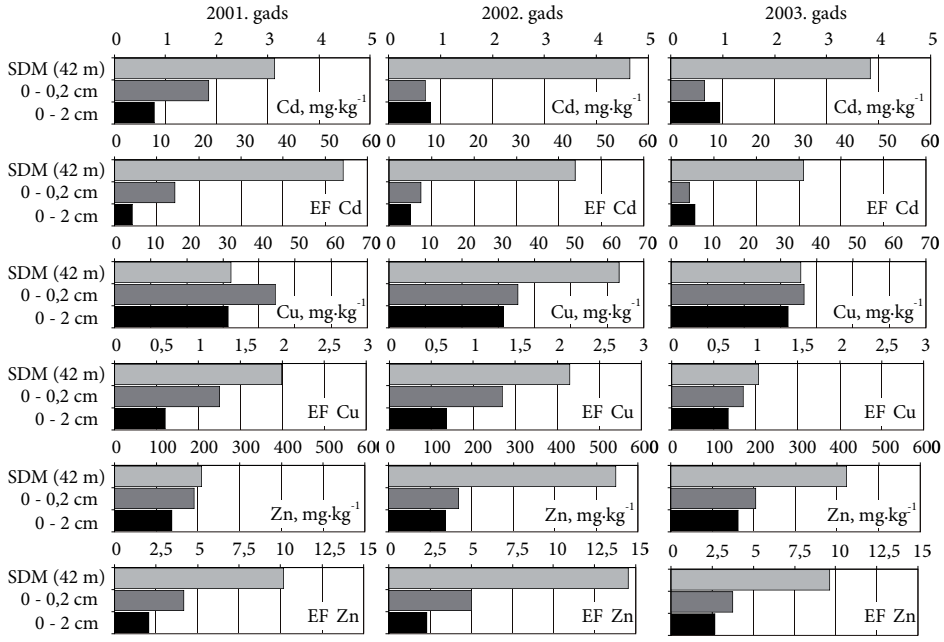


3.53. att. C**r, Ni un Pb saturs un bagātināšanās faktors (EF) (pret saturu zemes garozā) (*Taylor*, 1964) suspendētajā daļiņu materiālā (SDM) 42 m ūdens slānī, 0 – 0,2 cm nefeloīda slānī un 0 – 2 cm virsmas nogulumos (2003. gadā 0 – 1 cm) 2001., 2002. un 2003. gada augustā (2003. gadā virsmas nogulumi aprīlī).**

3.7. Metālu saturs Ventspils ostas nogulumos

Vērtējot iegūtos datus par Ventspils ostas nogulumiem, nācās secināt, ka Ventspils ostas virsmas nogulumos nebija antropogēnā piesārņojuma (3.6. tab.). Lielākais metālu saturs Ventspils ostas nogulumos konstatēts Ventas lejteces posmā un pie upes ietekas ārējās ostas teritorijā (sk. 84. lpp. 3.55. att.). Šai posmā tika novērots vislielākais Al saturs ostas virsmas nogulumos – 5,54%. Tā kā Ventspils ostā 1998. gadā tika turpināta ostas padziļināšana, iegūtie paraugi tika vērtēti par vēsturiski ļoti veciem nogulumiem, turpretim virsējais slānis atspoguļoja svaigos nogulumus, kas, visdrīzāk, bija jūras un Ventas sanešu sajaukums (*Müller-Karulis et al*., 2003). Ja salīdzina metālu saturu Ventspils ostas padziļinātās teritorijas nogulumos un nogulumos teritorijā, kas netika padziļināta (V40), var secināt, ka svaigais nogulumu materiāls nav piesārņots, lai gan intensīva kuģu satiksme, regulārā ostas padziļināšana un samērā stipra jūras sanešu pārnese cauri jūras vārtiem ostas teritorijā dienvidrietumu vēju laikā (*Bethers, Senņikovs*, 1997) var traucēt noteikt lokālo piesārņojumu un tā avotus.

Ventspils ostas nogulumu izpēte 1998. gadā ir labs atskaites punkts turpmākiem pētījumiem ostas teritorijā un laba bāze, lai salīdzinātu ar citu tuvāko ostu (Liepājas, Klaipēdas un Rīgas) nogulumu kvalitāti, kā arī lai vērtētu Ventspils ostas ieguldījumu metālu budžetam Gotlandes ieplakas nogulumos.

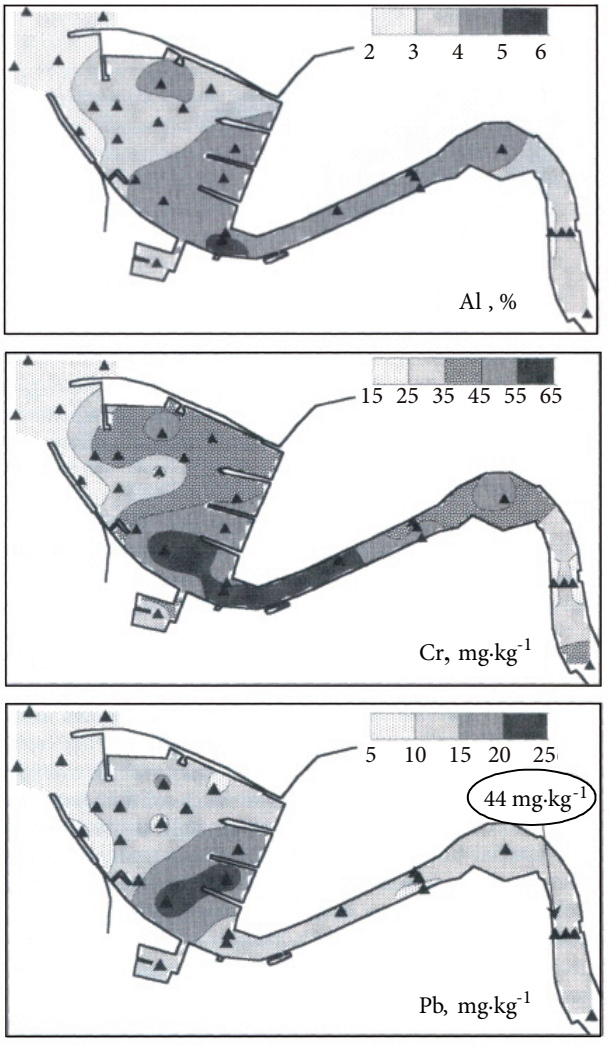


3.54. att. **Cd, Cu un Zn saturs un bagātināšanās faktors (EF) (pret saturu zemes garozā) (Taylor, 1964) suspendētajā daļiņu materiālā (SDM) 42 m ūdens slānī, 0 – 0,2 cm nefeloīda slānī un 0 – 2 cm virsmas nogulumos (2003. gadā 0 – 1 cm) 2001., 2002. un 2003. gada augustā (2003. gadā virsmas nogulumi aprīlī).**

3.6. tabula

Metālu saturs Ventspils ostas nogulumu virsējā 0 – 2 cm slānī

Elements	Minimālais saturs	Maksimālais saturs	Vidējais saturs
Al, %	2,04	5,54	3,73
Fe, %	0,59	3,18	1,91
Mn, mg·kg^{-1}	162	924	475
Cu, mg·kg^{-1}	2,8	28,9	15,0
Cr, mg·kg^{-1}	12	63	37
Ni, mg·kg^{-1}	5	30	18
Pb, mg·kg^{-1}	3	44	13
Zn, mg·kg^{-1}	16,9	129	73
Kopējais C, %	0,86	6,61	3,47



3.55. att. **Al, Cr un Pb satura sadalījums Ventspils ostas virsmas (0 – 2 cm) nogulumos (*Müller–Karulis* et al., 2003).**

Secinājumi

1. Daļiņu izplatīšanās mehānismi, kas darbojas Rīgas līča vidienē, atšķiras atkarā no sezonas, novērojumu vietas un dziļuma. Pavasarī notiek intensīva suspendēto daļiņu sedimentēšanās, kuras laikā noris dominējošā sedimentējošā materiāla pakāpeniska nomainīšanās vai atsevišķos gadījumos vienlaicīga sedimentēšanās: ziemas – pavasara ūdens masu samaisīšanās gaitā uzduļķotā materiāla sedimentēšanās, kam seko upju noteču materiāla un organiskā fitoplanktona šūnu materiāla sedimentēšanās. Rudenī suspendēto daļiņu horizontālā izplatība virsējā ūdens slānī ir samērā vienmērīga, bet zem termoklīna daļiņu izplatīšanās mehānisms ir komplekss, kas ietver ar zemūdens straumēm uzduļķotā materiāla pārnesi un sedimentēšanos, rudens fitoplanktona sedimentēšanos, kā arī jaunu suspendēto daļiņu rašanos, ko izraisa vides apstākļu, galvenokārt redoksapstākļu, pārmaiņas gan nogulumos, gan ūdens kolonnā.

2. Rīgas līča 119. stacijas nogulumu vertikālais profils atspoguļo Rīgas līča eitrofikācijas un antropogēnā piesārņojuma vēsturi un aptuveno gaitu. Alumīnija satura mazināšanās, bet kopējā C un bioloģiski pieejamā Si satura palielināšanās no pagājušā gadsimta 70. gadiem līdz mūsu dienām liecina par Rīgas līča eitrofikācijas sekām, kas pēdējos 15 gadus ir mazinājušās.

3. Visintensīvākā Zn, Cu, Cd, Pb, Cr un Ni uzkrāšanās Rīgas līča nogulumos ir notikusi 20. gadsimta. 80. gados, taču jaunākajos virsmas nogulumos nav konstatēta Ni un Cr uzkrāšanās, bet Zn, Cu, Cd un Pb uzkrāšanās ir mazinājusies. Metālu uzkrāšanos Rīgas līča mūsdienu nogulumos var sarindot uzkrāšanās intensitātes virzienā: Ni < Cr < Cu < Pb < Zn < Cd. Salīdzinot ar Gotlandes ieplaku, Pomerānijas un Botnijas līci, Rīgas līča nogulumu antropogēnais piesārņojums ir mazāks.

4. Izšķīdušā skābekļa koncentrācijas pārmaiņas Rīgas līča nogulumos un ūdens slānī virs tiem nosaka redoksjutīgo elementu – Fe un Mn – izšķīdušo vai suspendēto formu pārveidošanos. Dzelzs šķīšana no suspendētajām daļiņām reducējoties un tūlītēja izgulsnēšanās oksidējoties ir līdzsvarā esošs process visā ūdens kolonnā Rīgas līcī, turklāt izšķīdušās Fe bentiskās plūsmas ir nenozīmīgas un tiek oksidētas jau nogulumos vai ūdens slānī ļoti tuvu nogulumiem, kas liecina par pietiekami oksidētiem apstākļiem nogulumos un ūdens slānī virs tiem. Izšķīdušā Mn bentiskās plūsmas oksidēšana notiek ūdens slānī, kas ir nozīmīgs jaunu suspendēto daļiņu rašanās mehānisms. Noteiktos hidroloģiskos un meteoroloģiskos apstākļos suspendētais Mn no Rīgas līča tiek ienests Daugavā.

5. Metālu saturu Rīgas līča nefeloīda slānī nosaka atšķirīgas izcelsmes sedimentējošo daļiņu īpatsvars konkrētajā sezonā. Sedimentējošais organiskais materiāls, proti, tā daudzums un fitoplanktona sugu sastāva īpatnības, ietekmē skābekļa patēriņu nogulumu virspusē un atsevišķu metālu – Fe, Ni un Cr – pārnesi līdz nogulumiem. Minerālās izcelsmes daļiņām ir nozīmīga loma, galvenokārt metālu pārnesē ar zemūdens straumēm, jo darbojas par substrātu, uz kura virsmas sorbējas metāli. Mn oksihidroksīdi daļēji ietekmē Cd un Zn pārnesi līdz nogulumiem un uzkrāšanos tajos, taču, jo augstāk virs nogulumiem veidojas Mn oksihidroksīdi, jo metāliem ir mazāka iespēja sasniegt nogulumus kopā ar tiem – grimstot daļiņas atkal šķīst.

6. Daugavas un Rīgas līča ūdenī suspendētā Cu un Zn dinamika uzrāda vāji izteiktu sezonalitāti, kas atspoguļo šo elementu iesaistīšanos fitoplanktona metabolismā. Vara un cinka sorbcija uz suspendētajām daļiņām un desorbcija Rīgas līča ūdenī ir līdzsvarā, taču suspendētā Zn koncentrāciju ūdenī nedaudz ietekmē suspendētā Mn

klātiene. Rīgas līcī šie metāli līdz nogulumiem nonāk kopā ar organisko materiālu vai Mn oksihidroksīdiem, kas ir mazāk efektīvs metālu "apglabāšanas" mehānisms nekā "apglabāšana" nogulumos sulfīdu veidā. Ir liela varbūtība, ka daļiņu sadalīšanās un šķīšanas procesos Rīgas līča nogulumos Cu un Zn atkal nonāk ūdenī izšķīdušā/jonogēnā veidā.

7. Suspendētā Cd koncentrācija Rīgas līča un Daugavas ūdenī atkarīga no vairāku apstākļu kopuma – sāļuma, bioloģiskiem procesiem ūdenī visā fitoplanktona aktivitātes periodā un Mn oksihidroksīdu rašanās apstākļiem ūdenī un nogulumos. Cd līdz nogulumiem nonāk kopā ar organisko materiālu vai Mn oksihidroksīdiem.

8. Suspendētais Ni un Cr Rīgas līcī tiek ienests kopā ar terigēno upju materiālu. Ni Rīgas līča ūdens kolonnā tiek iesaistīts bioloģiskos procesos un pavasaros izgulsnējas kopā gan ar terigēno upju materiālu, gan ar organiskās izcelsmes materiālu. Hromam Rīgas līča ūdens kolonnā ir vairāk izteikta sedimentēšanās kopā ar minerālas izcelsmes daļiņām nekā ar organisko materiālu, kas norāda, ka Cr nav spilgta tendence iesaistīties bioloģiskos procesos. Rīgas līča nogulumos Ni un Cr uzkrāšanās gandrīz nenotiek, šo elementu apmaiņa ūdens – nogulumu robežvirsmā ir līdzsvarā esošs process.

9. Svina antropogēnais piesārņojums Rīgas līča nogulumos ir aptuveni tāds pats kā Somu līcī un Botnijas jūrā, bet mazāks nekā Gotlandes un Arkonas ieplakā, Pomerānijas un Botnijas līcī. Iegūtie dati neatspoguļo Pb piesārņojuma vēsturisko gaitu. Suspendētā Pb dati skaidri neatklāja konkrētus tā dinamikas scenārijus, kā arī izplatīšanās mehānismus.

10. Alumīnijs, dzelzs un mangāns, kas nāk no Rīgas līča sateces baseina upēm vai ar atmosfēras pārnesi, pārsvarā tiek "apglabāts" Rīgas līča nogulumos, jo ar skābekli bagātos ūdeņos parasti atrodas suspendētā veidā. Savukārt netiešie novērojumi liecina, ka Cu, Zn, Ni, Cr un Cd Rīgas līča ekosistēmā atrodas pamatā izšķīdušā/jonogēnā fāzē, tikai nedaudz šo metālu tiek "apglabāts" Rīgas līča nogulumos. Tādēļ var uzskatīt, ka Rīgas līcis ir viens no potenciāliem Baltijas jūras piesārņojuma avotiem, kas ūdens apmaiņā Baltijas jūrā iepludina izšķīdušo Cu, Zn, Ni, Cr un Cd.

11. Jaunie Ventspils ostas nogulumi neliecina par antropogēno piesārņojumu. Jauno un glaciālo nogulumu dati ir labs atskaites punkts un bāze turpmākiem pētījumiem ostas teritorijā, kā arī lai salīdzinātu un vērtētu tuvāko ostu – Liepājas, Klaipēdas un Rīgas – teritoriju un izgāztuvju nogulumu kvalitāti.

Pielikumi

1. pielikums

A.1. tabula

Suspendētā materiāla paraugu ņemšanas datumi un ņemtie horizonti (m) katrā stacijā (DG – Daugavgrīva)

Datums	DG	119	121	142	135	137A	121A	102A	111	120	165
2001. gads											
25. – 28. februāris	1	1 30 42	1 30 53	1 30 39	1 30 42						1 5 10
29. marts	1	1									1
14. marts un 27. aprīlis		5 10 15 30									
16. – 18. maijs	1	1 30 42	1 30 53	1 30 39	1 30 42		1 40				1 5 10
27. jūnijs un 25. jūlijs		5 10 15 30									
7. – 10. augusts	1	30 35 40 42	30 35 40 45 50 52	30 35 39	30 35 40 42	30 35 40	1 30 35 40	30 35 40	30 38		1 5 10
2002. gads											
10. aprīlis, 14. maijs un 18. jūnijs	1 5 7,5 10										1 5 7,5 10
6. – 10. augusts		1 5 10 20 30 35 40 42	1 5 20 30 40 45 50 53	1 5 10 20 30 35 39	1 5 10 20 30 35 40 42	1 5 10 20 30 35 40					
17. septembris	1 5 7,5 10	1									1 5 7,5 10

A.1. tabulas turpinājums

Datums	DG	119	121	142	135	137A	121A	102A	111	120	165
2003. gads											
24. aprīlis	1 5 7,5 10	1									1 5 7,5 10
18. jūlijs		15 30									
11. – 15. augusts		10 15 20 30 35 40 42	10 20 30 40 45 50 53	10 20 30 35 39	10 20 30 35 40 42	10 20 30 35 40	10 20 30 35 40	10 20 30 35 40	10 20 30 34	10 20 30 35 40 43	
20. augusts un 5. septembris		15 30									
10. oktobris		40									
23. oktobris un 8. novembris		15 30 40									
20. novembris, 3. decembris un 18. decembris		40									
2004. gads											
23. janvāris, 28. februāris un 24. marts		40									
4. aprīlis	1 5 7,5 10										
5. aprīlis, 24. aprīlis, 23. maijs, 29. jūnijs, 10. augusts, 17. septembris, 13. oktobris, 3. novembris, 27. novembris un 14. decembris		40									

A.1. tabulas turpinājums

Datums	DG	119	121	142	135	137A	121A	102A	111	120	165
2005. gads											
18. februāris		40									
23. – 27. aprīlis		1 5 40	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5		1 5	1 5
26. maijs		40									
4. – 10 augusts		30 35 40 42		30 35 39	30 35 40 43		30 35 40			30 35 40 44	
26. novembris – 3. decembris	1	1 5 30 40 42	1 5 30 53	1 5 30 39	1 5 30 42		1 5 30 40			1 5 30 44	1 5
2006. gads											
21. aprīlis un 9. maijs		40									
20. – 26. maijs		1 5 40	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5		1 5	1 5
12. septembris		40									

A.2. tabula

Papildu suspendētā materiāla paraugu vākšanas datums, stacija un dziļums

Datums	Daugavā	horizonti (m)	Rīgas līcī	horizonti (m)
2001. gads				
29. marts	DG – 1, DG – 2	1 1	103 101A 165A	1 1 1
2002. gads				
10. aprīlis	DG – 1, DG – 2	1; 5; 7,5; 10 1; 5; 7,5; 10		
14. maijs	DG – 1, DG – 2	1; 5; 7,5; 10 1; 5; 7,5; 10		
18. jūnijs	DG – 1, DG – 2	1; 5; 7,5; 10 1; 5; 7,5; 10		
18. septembris	DG – 1, DG – 2, DG – 1A, DG – 2A	1; 5; 7,5; 10 1; 5; 7,5; 10 1 1	103 101A	1 1
2003. gads				
24. aprīlis	DG – 1, DG – 2	1; 5; 7,5; 10 1; 5; 7,5; 10	165A 103	1 1
2004. gads				
04. aprīlis	DG – 1	1; 5; 7,5; 10		
2005. gads				
23. – 27. aprīlis			101A 167 107 163 103	1; 5 1; 5 1; 5 1; 5 1; 5
26. novembris – 3. decembris			167 103 107 163	1; 5 1; 5 1; 5 1; 5
2006. gads				
20. – 26. maijs			107 167 101A 103	1; 5 1; 5 1; 5 1; 5
1. jūnijs			163	1; 5

A.3. tabula

Suspendēto daļiņu ķērāja eksponēšanas laiks un dziļums 119. stacijā

Horizonts	Ielikšanas datums	Izņemšanas datums	Ekspozīcijas laiks (h)
5 m, 10 m, 15 m un 30 m	13.03.2001. 25.04.2001. 29.05.2001. 25.06.2001. 24.07.2001.	14.03.2001. 27.04.2001. 31.05.2001. 27.06.2001. 25.07.2001.	20,25 36,17 40,50 52,67 22,75
15 m un 30 m	18.07.2003. 15.08.2003. 20.08.2003. 5.09.2003. 23.10.2003. 8.11.2003.	19.07.2003. 16.08.2003. 21.08.2003. 6.09.2003. 24.10.2003. 9.11.2003.	22,67 19,50 20,75 23,50 22,92 24,50

A.4. tabula

Nogulumu virsmas (nefeloīda) slāņa ievākšanas laiks 119. stacijā

2001. gads	2002. gads	2003. gads
14. marts, 27. aprīlis, 31. maijs, 27. jūnijs, 25. jūlijs, 28. augusts, 4. decembris	21. janvāris, 21. februāris, 14. marts, 26. marts, 10. aprīlis, 26. aprīlis, 11. maijs, 24. maijs, 7. jūnijs, 17. jūnijs, 10. jūlijs, 26. jūlijs, 10. augusts, 21. augusts, 6. septembris, 17. septembris, 11. oktobris, 11. novembris, 22. novembris, 5. decembris	25. aprīlis, 12. maijs, 23. maijs, 5. jūnijs, 18. jūlijs, 15. augusts, 5. septembris, 18. septembris, 10. oktobris, 23. oktobris, 8. novembris, 20. novembris, 2. decembris,

2. pielikums

B.1. tabula

Analītisko mērījumu kvalitātes kontrole laboratorijā no 2001. līdz 2002. gadam starptautiskās starplaboratoriju salīdzināmās testēšanas 24. un 30. posmā (QUASIMEME)

	Zn $mg \cdot g^{-1}$	Cu $\mu g \cdot g^{-1}$	Mn $mg \cdot g^{-1}$	Al %	Fe %	Cd $\mu g \cdot g^{-1}$	Ni $\mu g \cdot g^{-1}$	Cr $\mu g \cdot g^{-1}$	Pb $\mu g \cdot g^{-1}$
24. testēšanas posms (2001. gadā)									
Sertificētā vērtība	0,122	18,9	0,359		3,45	1,936	31,37	71,93	42,29
Laboratorijas vērtība	0,121	19,6	0,350		3,08	1,975	32,70	61,30	37,89
Atgūstamība, %	99	104	97		89	102	104	85	90
Z kritērijs	-0,08	0,24	-0,21		-0,77	0,11	0,30	-1,06	-0,70
30. testēšanas posms (2002. gadā)									
Sertificētā vērtība	0,167	24,47	0,754		2,66	1,107	20,55	72,90	48,96
Laboratorijas vērtība	0,152	26,4	0,639		2,03	1,058	17,31	68,20	47,96
Atgūstamība, %	91	108	85		76	96	84	94	98
Z kritērijs	-0,71	0,54	-1,22		-1,64	-0,21	-1,06	-0,46	-0,14

B.2. tabula

Analītisko mērījumu kvalitātes kontrole no 2003. līdz 2006. gadam, izmantojot QTM063MS (QUASIMEME) references standartu. Rezultāti ir par periodu, kad paraugi tika mineralizēti

QTM063MS	Zn $mg \cdot g^{-1}$	Cu $\mu g \cdot g^{-1}$	Mn $mg \cdot g^{-1}$	Al %	Fe %	Cd $\mu g \cdot g^{-1}$	Ni $\mu g \cdot g^{-1}$	Cr $\mu g \cdot g^{-1}$	Pb $\mu g \cdot g^{-1}$
Sertificētā vērtība	0,218	38,9	0,740	4,83	2,91	0,978	31,9	78,1	57,7
2003. gads									
n	8	6	6	8	8	3	3	3	3
Vidējā iegūtā vērtība	0,201	42,3	0,636	4,45	2,75	0,836	35,4	82,8	50,3
Standartnovirze	0,021	1,6	0,017	0,22	0,19	0,145	5,8	7,1	4,1
Atgūstamība, %	92	109	86	92	95	85	111	106	87
Z kritērijs	-0,64	0,69	-1,12	-0,63	-0,44	-1,16	0,89	0,48	-1,02
2004. gads									
n	3	3	3	3	3	2	3	2	2
Vidējā iegūtā vērtība	0,231	39,6	0,629	4,53	2,82	1,056	27,3	81,7	50,1
Standartnovirze	0,020	1,4	0,038	0,22	0,02	0,222	1,7	1,7	2,3
Atgūstamība, %	106	102	85	94	97	108	86	105	87
Z kritērijs	0,49	0,13	-1,20	-0,50	-0,25	0,64	-1,15	0,37	-1,05
2005. gads									
n	9	3	8	9	9	9	7	9	9
Vidējā iegūtā vērtība	0,191	38,05	0,672	4,39	2,79	0,866	36	76,9	51,3
Standartnovirze	0,016	2,0	0,083	0,25	0,14	0,101	2,5	8,1	7,4
Atgūstamība, %	88	98	91	91	96	89	113	98	89
Z kritērijs	-0,99	-0,18	-0,74	-0,73	-0,33	-0,92	1,03	-0,13	-0,88
2006. gads									
n			2	2	2				
Vidējā iegūtā vērtība			0,610	4,11	2,57				
Atgūstamība, %			82	85	88				
Z kritērijs			-1,41	-1,20	-0,94				

B.3. tabula

Metālu kvantitatīvai noteikšanai izmantoto analītisko metožu mazākā nosakāmā masas koncentrācija un relatīvā nenoteiktība nogulumu un suspendēto daļiņu paraugiem (aprēķināts pēc ISO 17025/QUAM: 2000.P1)

	Zn	Cu	Mn	Al	Fe	Cd	Ni	Cr	Pb
	nogulumu paraugiem								
	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$\mu g \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$	$mg \cdot L^{-1}$
Apakšējā kvantitatīvā noteikšanas robeža	0,10	0,09	2,6	2,7	1,6	2,1	0,05	0,02	0,05
Relatīvā nenoteiktība $u_c(r) \cdot r^{-1}$	0,07	0,09	0,07	0,08	0,08	0,09	0,07	0,07	0,07
	suspendēto daļiņu paraugiem								
	$ng \cdot L^{-1}$	$ng \cdot L^{-1}$	$\mu g \cdot L^{-1}$	$\mu g \cdot L^{-1}$	$\mu g \cdot L^{-1}$	$ng \cdot L^{-1}$	$ng \cdot L^{-1}$	$ng \cdot L^{-1}$	$ng \cdot L^{-1}$
Apakšējā kvantitatīvā noteikšanas robeža	200	20	0,4	5	1	5	30	10	10
Relatīvā nenoteiktība $u_c(r) \cdot r^{-1}$	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,15	0,15	0,15

3. pielikums

C.1. tabula

Korelācijas koeficienti starp suspendēto metālu koncentrāciju, biogēnu koncentrāciju un hidroloģiskiem raksturlielumiem Daugavas ūdenī (n = 77)

	Suspendēto daļiņu koncentrācija	Zn	Cu	Mn	Cd	Fe	Al	Ni	Cr	Pb
Zn	0,74	1								
Cu	0,81	0,74	1							
Mn	0,60	0,57	0,51	1						
Cd	0,42	0,37	0,49	0,31	1					
Fe	0,98	0,74	0,82	0,57	0,43	1				
Al	0,97	0,72	0,80	0,55	0,44	0,99	1			
Ni	0,86	0,72	0,80	0,50	0,50	0,86	0,88	1		
Cr	0,89	0,67	0,72	0,46	0,38	0,86	0,86	0,87	1	
Pb	0,89	0,70	0,83	0,52	0,54	0,89	0,86	0,79	0,77	1
Temperatūra	-0,60	-0,36	-0,42	0,01	-0,18	-0,63	-0,64	-0,59	-0,61	-0,51
Sāļums	-0,35	-0,25	-0,35	0,03	-0,11	-0,41	-0,41	-0,40	-0,39	-0,39
O_2	0,55	0,30	0,40	-0,13	0,11	0,57	0,56	0,47	0,54	0,54
O_2 pies.	0,22	0,06	0,18	-0,30	-0,04	0,22	0,19	0,10	0,20	0,30
P/PO_4	0,83	0,71	0,66	0,66	0,40	0,84	0,83	0,78	0,74	0,69
$P/P_{kop.}$	0,92	0,76	0,71	0,66	0,40	0,90	0,86	0,80	0,82	0,80
Si/SiO_4	0,55	0,51	0,45	0,13	0,03	0,59	0,62	0,66	0,58	0,33
N/NO_2	0,07	0,21	0,03	0,47	-0,07	0,01	-0,05	-0,05	0,00	0,10
N/NO_{2+3}	0,69	0,50	0,47	0,14	0,13	0,71	0,67	0,60	0,66	0,60
N/NH_4	0,12	0,26	0,10	0,46	0,15	0,10	0,10	0,12	0,12	0,08
$N/N_{kop.}$	0,72	0,52	0,51	0,18	0,21	0,75	0,71	0,65	0,69	0,64
D_{750}	0,97	0,81	0,80	0,63	0,44	0,98	0,97	0,86	0,87	0,86
pH	-0,73	-0,67	-0,62	-0,60	-0,26	-0,74	-0,73	-0,66	-0,63	-0,55
Daugavas pietece	0,92	0,63	0,77	0,42	0,40	0,95	0,95	0,83	0,85	0,85

C.2. tabula

Korelācijas koeficienti starp suspendēto metālu koncentrāciju, biogēnu koncentrāciju un hidroloģiskiem raksturlielumiem Rīgas līča ūdenī (n = 357)

	Suspendēto daļiņu koncentrācija	Zn	Cu	Mn	Cd	Fe	Al	Ni	Cr	Pb
Zn	0,33	1								
Cu	0,36	0,40	1							
Mn	0,19	0,01	-0,10	1						
Cd	0,12	0,26	0,20	0,07	1					
Fe	0,91	0,37	0,45	0,22	0,03	1				
Al	0,88	0,33	0,40	0,24	0,03	0,97	1			
Ni	0,51	0,29	0,49	0,07	0,04	0,60	0,56	1		
Cr	0,51	0,29	0,28	0,02	0,11	0,54	0,54	0,51	1	
Pb	0,26	0,32	0,43	-0,03	0,20	0,27	0,24	0,26	0,25	1
Temperatūra	-0,30	-0,09	-0,03	-0,20	0,15	-0,36	-0,37	-0,18	-0,12	0,04
Sāļums	-0,21	-0,25	-0,49	0,29	-0,21	-0,23	-0,14	-0,09	-0,15	-0,18
O_2	-0,09	0,03	0,07	-0,57	0,02	-0,16	-0,19	-0,10	0,05	0,01
O_2 pies.	-0,24	-0,02	0,05	-0,65	0,10	-0,34	-0,37	-0,19	-0,02	0,04
P/PO_4	0,57	0,24	0,30	0,13	-0,07	0,74	0,76	0,43	0,37	0,16
$P/P_{kop.}$	0,79	0,31	0,38	0,09	0,16	0,78	0,75	0,41	0,40	0,23
Si/SiO_4	0,52	0,27	0,38	0,28	0,03	0,65	0,62	0,32	0,30	0,19
N/NO_2	0,08	0,06	0,05	0,24	0,01	0,07	0,03	-0,05	-0,04	-0,02
N/NO_{2+3}	0,42	0,31	0,47	-0,10	0,08	0,53	0,47	0,24	0,26	0,15
N/NH_4	0,21	0,09	0,04	0,54	0,00	0,30	0,27	0,02	0,01	-0,03
$N/N_{kop.}$	0,40	0,31	0,49	-0,13	0,18	0,45	0,38	0,18	0,23	0,17
D_{750}	0,70	0,19	0,23	0,31	0,04	0,69	0,69	0,35	0,34	0,15
pH	-0,29	-0,10	-0,04	-0,58	0,20	-0,47	-0,49	-0,29	-0,15	-0,03

C.3. tabula

Korelācijas koeficienti starp metālu saturiem Daugavas ūdens suspendētajās daļiņās (n=77)

	Zn	Cu	Mn	Cd	Fe	Al	Ni	Cr
Cu	0,57	1						
Mn	0,37	0,24	1					
Cd	0,30	0,32	0,30	1				
Fe	-0,17	0,01	-0,56	-0,14	1			
Al	-0,34	-0,15	-0,48	-0,13	0,79	1		
Ni	0,65	0,59	0,25	0,45	0,14	0,19	1	
Cr	0,00	0,05	-0,16	0,07	0,35	0,41	0,31	1
Pb	0,40	0,50	0,32	0,52	-0,18	-0,25	0,43	0,14

C.4. tabula

Korelācijas koeficienti starp metālu saturiem Rīgas līča ūdens suspendētajās daļiņās (n=357)

	Zn	Cu	Mn	Cd	Fe	Al	Ni	Cr
Cu	0,35	1,00						
Mn	0,04	-0,06	1,00					
Cd	0,30	0,28	0,26	1,00				
Fe	-0,11	-0,09	-0,06	-0,40	1,00			
Al	-0,19	-0,14	-0,01	-0,35	0,90	1,00		
Ni	0,18	0,42	-0,06	0,02	0,23	0,14	1,00	
Cr	0,13	0,13	-0,07	0,08	0,11	0,11	0,35	1,00
Pb	0,24	0,26	-0,03	0,21	-0,04	-0,09	0,16	0,13

Pateicības

Kad šai darbā šķiru lapu pa lapai, atceros visas tās saulainās un stipri vējainās dienas ekspedīciju laikā, atceros mazliet sāpošo skaustu vēlu vakarā pēc ilgas paraugu filtrēšanas, mazliet sūrstošos pirkstus pēc trauku mazgāšanas. Bet daudz patīkamāk ir atcerēties tos cilvēkus, kas allaž bijuši klāt, lai palīdzētu, iemācītu, atbalstītu, pārbaudītu, sarunātu, salabotu, pieskatītu, uzmundrinātu, nosvinētu, sastrīdētos un salabtu, uzticētu un uzticētos, pajokotos un sasmīdinātu, atrastu sava rakstāmgalda atvilktnēs laimes hormonu – šokolādi, atrastu laiku, lai patērzētu par doktorantūru, par metāliskajiem elementiem, par jūru, par saulrietiem un dejām. Paldies visiem, kas bija tik pacietīgi, lai kopīgiem spēkiem jau kuro reizi meklētu to "plinti, ko biju iemetusi krūmos". Un tas viss, lai šis darbs BŪTU padarīts!

Paldies maniem darba vadītājiem Dr. Jurim Aigaram un Dr. Arturam Vīksnam par padomiem, milzu pacietību un manas pārliecības nepārtrauktu dziedināšanu un atjaunošanu. Paldies milzu molekulai līdzīgajam, atsaucīgajam, enerģiskajam un jautrajam Latvijas Hidroekoloģijas institūta kolektīvam, īpaši Mintautam, Miķelim, Ņinai, Allai, Ivetai, Vadimam, Maijai, Andai, Baibai, Svetai, Dagnijai, Mikum, Solveigai, Bārbelei. Nevaru pat iedomāties, vai vispār būtu kas paveikts bez kolēģu saskaņotās darbības gan ekspedīcijās, gan laboratorijas darbos? Paldies zinātnisko grantu un projektu vadītājiem Dr. habil. Aivaram Jurkovskim un Dr. Andrim Andrušaitim par uzticēšanos, atbalstu un idejām. Paldies par brīnišķīgo sadarbību "*SeaDataNet*" starptautiskajam kolektīvam un Dānijas Nacionālā vides izpētes institūta kolēģiem Jakobam, Ingelai, Olem un Martinam. Paldies Viesturam Bērziņam no Latvijas Zivju resursu aģentūras par vērtīgajiem komentāriem. Paldies zinātniskā kuģa "Antonija" un LR NBS Jūras spēku flagmaņkuģa A90 "Varonis" komandai. Paldies maniem vecākiem, māsām Guntai un Ainai, māsasmeitai Baibai par mani tādu, kāda nu reiz esmu! Paldies Gunai un Indrai par saticību un labām atmiņām Brīvības ielā, kā arī par vērtīgu zinātnisko lasāmvielu. Paldies Guntai un Dacei par darba kopā likšanu. Paldies Eiropas Sociālajam fondam, ar kura atbalstu tapis šis darbs, un projekta koordinatorei Ingrīdai Kalviņai. Paldies visiem tiem, kas neaizmirsa man laiku pa laikam pajautāt: "Kā tev sokas ar disertāciju?" Paldies tiem, kas juta līdzi, un arī tiem, kas sirdī juta līdzi, bet neizrādīja.

PALDIES!

Izmantotā literatūra

Achterberg, E. P., Colombo, C., van den Berg, C. M. G., 1999. The distribution of dissolved Cu, Zn, Ni, Co and Cr in English coastal surface waters. *Cont. Shelf Res.* 19, 537 – 558.

Adam, C., Garnier-Laplace, J., 2003. Bioaccumulation of silver-110m, cobalt-60, cesium-137, and manganese-54 by the freshwater algae *Scenedesmus obliquus* and *Cyclotella meneghiana* and by suspended matter collected during summer bloom event. *Limnol. Oceanogr.* 48 (6), 2303 – 2313.

Aigars J., Poikane R., Ledaine I., 2005. Seasonal pelagic-bentic interactions in shallow temperate ecosystem of Baltic Sea, with emphasize to biogenic silica. ASLO summer meeting. Santiago de Compostella, Spain. June 2005.

Aigars, J., Andrušaitis, A., Ikauniece, A., Bērziņš, V., 2007. Klimata mainības ietekme uz Baltijas jūras ekosistēmu. Latvijas Universitātes 65. konference. 2007. gada 6. februārī Rīgā.

Auger, Y., Bodineau, L., Leclercq, S., Wartel, M., 1999. Some aspects of vanadium and chromium chemistry in the English Channel. *Cont. Shelf Res.* 19, 2003 – 2018.

Baraškovs, V., Talpas, A., Kask, J., 1997. Landscape – ecological map of Gulf of Riga. Geological survey of Latvia. Geological survey of Estonia. Riga. 31 pp.

Bethers, U., Senņikovs, J., 1997. Mathematical modeling of longshore load transport near Latvian harbour Ventspils. Computer Modelling of Seas and Coastal Regions, J. R. Acinas, C. A. Brebbia (Ed.) Proc. COASTAL 97, Computational Mech. Publications, 1997, 33 – 42.

Blomqvist, S., Abrahamsson, B., 1985. An improved Kajak-type gravity core sampler for soft bottom sediments. Schweiz. *Z. Hydrol.* 47, 81 – 84.

Borg, H., Jonsson, P., 1992. Large scale metal distribution in Baltic sediments. In: Jonsson, P. (Ed.), Doct. Dis. Uppsala Univ., 33 pp.

Brügmann, L., Hallberg, R., Larsson, C., Löffler, A., 1998. Trace metal speciation in sea and pore water of the Gotland Deep, Baltic Sea, 1994. *Appl. Geochem.* 13, 359 – 368.

Caetano, M., Madureira, M.-J., Vale, C., 2003. Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment; short-term laboratory study. *Water, Air, Soil Pollut.* 143, 23 – 40.

Chen, M., Dei, R.C.H., Wang, W.-X., Guo, L., 2003. Marine diatom uptake of iron bound with natural colloids of different origins. *Mar.Chem.* 81, 177 – 189.

Chen, C.-W., Kao, C.-M., Chen, C.-F., Dong, C.-D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosph.* 66, 1431 – 1440.

Ciffroy, P., Garnier, J.-M., Benyahya, L., 2003. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 626 – 641.

Comber, S.D.W., Gardner, M.J., Gunn, A.M., Whalley, C., 1996. Kinetics of trace metal sorption to estuarine suspended particulate matter. *Chemosph.* 33 (6), 1027 – 1040.

Croot, P. L., Karlson, B., van Elteren, J. T., Kroon, J. J., 2003. Uptake and efflux of ^{64}Cu by the marine cyanobacterium *Synechococcus* (WH7803). *Limnol. Oceanogr.* 48 (1), 179 – 188.

Danielsson, Å., Carman. R., Rahm, L., Aigars, J., 1998. Spatial estimation of nutrient distributions in the Gulf of Riga sediments using cokriging. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 46, 713 – 722.

DeMaster, D. J., 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1715 – 1732.

Dippner, J. W., Pohl, C., 2004. Trends in heavy metal concentrations in the Western and Central Baltic Sea waters detected by using empirical orthogonal functions analysis. *J. Mar. Sys.* 46, 69 – 83.

Emeis, K.-C., Neumann, T., Endler, R., Struck, U., Kunzendorf, H., Christiansen, C., 1998. Geochemical records of sediments in the Eastern Gotland Basin – products of sediments dynamics in a not-so-stagnant anoxic basin? *Appl. Geochem.* 13, 349 – 358.

Ewan, R. C., 1978. Toxicology and adverse effects of mineral imbalance with emphasison selenium and other minerals. Toxicity of heavy metals in the environment, Oehme, F. W., Ed., Marcel Dekker, New York, 1978, 445.

Froelich, P. N., Arthur, M. A., Burnett, W. C., Deakin, M., Hensley, V., Jahnke, R., Kaul, L., Kim, K.-H., Roe, K., Soutar, A., Vathakanon, C., 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: Phosphorite precipitation. *Mar. Geol.*, 80, 309 – 343.

Gélabert, A., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Schott, J., Boudou, A., Feurtet–Mazel, A., 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 839 – 857.

Gerringa, L. J. A., van der Meer, J., Cauwet, G., 1991. Complexation of copper and nickel in the dissolved phase of marine sediment sluries. *Mar. Chem.* 36, 51 – 70.

Gerringa, L. J. A., de Baar, H. J. W., Nolting, R. F., Paucot, H., 2001. The influence of salinity on the solubility of Zn and Cd sulphides in the Scheldt estuary. *J. Sea Res.* 46, 201 – 211.

Gerringa, L. J. A., Veldhuis, M. J. W., Timmermans, K. R., Sarthou, G., de Baar, H. J. W., 2006. Co-variance of dissolved Fe-binding ligands with phytoplankton characteristics in the Canary Basin. *Mar. Chem.* 102, 276 – 290.

Gobeil, C., Macdonald, R. W., Sundby, B., 1997. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (21), 4647 – 4654.

Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K., 1983. Methods of seawater analysis. Second, Revised and Extended Edition. Verlag chemie. Weinheim, 1983.

Gustafsson, Ö., Widerlund, A., Andersson, P. S., Ingri, J., Roos. P., Ledin, A., 2000. Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river – brackish bay mixing zone. *Mar. Chem.* 71, 1 – 21.

Hallberg, R.O., 1992. Sediments: their interaction with biogeochemical cycles through formation and diagenesis. Chapter 8 in Global Biogeochemical cycles. Edited by Butcher, S.S., Charlson, R.J., Orians, G.H., Wolfe, G.V. Academic Press. Harcourt Brace & Company, Publishers. London – San Diego – New York – Boston – Sydney – Tokyo – Toronto. 1992.

HELCOM MONAS, 2001. Progress report of the ad hoc Working Group on Sedi ment Monitoring for intersessional work without meetings. Submitted by Leipe, T. HELCOM MONAS 3/2001 – 7.4/6.

HELCOM, 2002. Environment of the Baltic Sea area 1994 – 1998. Baltic Sea Environment Proceedings No 82B.

HELCOM, 2003a. The Baltic marine environment 1999 – 2002. Baltic Sea Environment Proceedings No 87.

HELCOM, 2003b. Tematic report: The 2002 Oxygen Depletiton Event in the Kattegat, Belt Sea and Western Baltic. Baltic Sea Environment Proceedings No 90.

HELCOM, 2005. Atmospheric supply of nitrogen, lead cadmium, mercury and lindane to the Baltic Sea over the period 1996 – 2000. Baltic Sea Environment Proceedings No 101.

Hille, S., 2005. New aspects of sediment accumulation and reflux of nutrients in the Eastern Gotland Basin (Baltic Sea) and its impact on nutrient cycling. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) der Matematisch – Naturwissenschaftlichen fakultät der Universität Rostock. Rostock, 2005.

Hille, S., Leipe, T., Seifert, T., 2006. Spatial variability of recent sediment rates in the Eastern Gotland Basin (Baltic Sea). *Oceanologia* 48 (2), 297 – 317.

Ho, T.-Y., Quigg, A., Finkel, Z. V., Milligan, A.J., Wyman, K., Falkowski, G., Morel, F. M. M., 2003. The elemental composition of some marine phytoplankton. *J. Phycol.* 39 (6), 1145 – 1159.

ICES cooperative research report by Hovind, H. and Skei, J. 1992. Report of Second ICES intercomparison exercise on the determination of trace metals in suspended particulate matter. No 184.

ISO 5667-9:1992 (E). Water quality – Sampling. Part 9: Guidance on sampling from marine waters. International standard.

ISO 5813:1983. Water quality. Determination of dissolved oxigen. Iodometric method. International standard.

Jansons, E., 2006. Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati. LU Akadēmiskais apgāds. Rīga, 2006.

Jansons, M., 1998. Contamination of sediments with trace metals in harbours of Latvia. *Proc. Latvian Acad. Sci., B,* 52, 72 – 76.

Jansons, V., Busmanis, P., Dzalbe, I., Kirsteina, D., 2003. Catchment and drainage field nitrogen balances and nitrogen loss in three agriculturally influenced Latvian watersheds. *Eur. J. Agran.* 20, 173 – 179.

Jokšas, K., 1994. Distribution of metals in bottom sediments of the East Baltic Sea and Kuršiu Marios Lagoon. *Baltica* 8, 43 – 49.

Kanellopoulus, T. D., Angelidis, M. O., Karageorgis, A. P., Kaberi, H., Kapsimalis, V., Anagnostou, C., 2006. Geochemical composition of the uppermost prodelta sediments of the Evros River, northeastern Aegean Sea. *J. Mar. Sys*. 63, 63 – 78.

Kersten, M., Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit*. 4, 109 – 115.

Kļaviņš, M., Briede, A., Rodionov, V., Kokorīte, I., Parele, E., Kļaviņa I., 2000. Heavy metals in rivers of Latvia. *Sci. Total Envir.* 262, 175 – 183.

Koschinsky, A., Winkler, A., Fritsche, U., 2003. Importance of different types of marinē particles for the scavenging of heavy metals in the deep-sea bottom water. *Appl. Geochem*. 18, 693 – 710.

Kõuts, T., 1995. Termohaline structures in Gulf of Riga. Chapter 1 in Observation of water exchange, currents, sea levels and nutrients in the Gulf of Riga. Edited by Kõuts, T. and Håkansson, B. Swedish Meteorological and hydrological Institute. Reports Oceanography No 23, Norrköping, 1995.

Kremling, K., Tokos, J.J.S., Brügmann, L., Hansen, H.-P., 1997. Variability of dissolved and particulate trace metal in the Kiel and Mecklenburg Bights of the Baltic Sea, 1990 – 1992. *Mar.Pollut. Bull*. 34 (2), 112 – 122.

Kremling, K., Streu, P., 2000. Further evidence for a drastic decline of potentially hazardous trace metals in Baltic Sea surface waters. *Mar. Pollut. Bull*. 40 (8), 674 – 679.

Kristensen, E., 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. *Hydrobiol.* 426, 1 – 24.

Kulikova, I., Seisuma, Z., Jansons, M., 2003. An assessment of metal pollution in the Liepaja harbour (Baltic Sea). *Fresenius Environmental Bulletin* 12 (8), 906 – 913.

Kulikova, I., Seisuma, Z., 2005. Spatial and temporal distribytion of metals in sediments of the Gulf of Riga (the Baltic Sea). *Ekologija* 2, 6 – 10.

Kustka, A., Sañudo–Wilhelmy, S., Carpenter, E. J., Capone, D. G., Raven, J. A., 2003. A revised estimate of the iron use efficiency of nitrogen fixation, with special reference to the maine cyanobacterium *Trichodesmium Spp.* (Cyanophyta). *J. Phycol*. 39 (1), 12 – 25.

Kühl, M., Jørgensen, B. B., 1994. The light field of microbentic communities: radiance distribution and microscale optics of sandy coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1368 – 1398.

Laznik, M., Stålnacke, P., Grivall, A., Wittgre., H. B., 1999. Riverine input of nutrients to the Gulf of Riga – temporal and spatial variation. *J. Mar. Sys*. 23, 11 – 25.

Leblanc, K., Hare, C. E., Boyd, P. W., Brunland, K. W., Sohst, B., Pickmere, S., Lohan, M.C., Buck, K., Ellwood, M., Hutchins, D. A., 2005. Fe and Zn effects on the Si cycle and diatom community structure in two contrasting high and low-silicate HNLC areas. *Deep-Sea Res. I*, 52, 1842 – 1864.

Leipe, T., Neumann, T., Emeis, K.-C., 1995. Schwermetallverteilung in holozänen Ostseesedimenten. *Geowissenschaften,* 13 (12), 470 – 478.

Leivuori, M., 1998. Heavy metal contamination in surface sediments in the Gulf of Finland and comparison with the Gulf of Bothnia. *Chemosph.* 36 (1), 43 – 59.

Leivuori, M., Vallius, H., 1998. A case study of seasonal variation in the chemical composition of accumulating suspended sediments in the central Gulf of Finland. *Chemosph.* 36 (10), 2417 – 2435.

Leivuori, M., Joksas, K., Seisuma, Z., Kulikova, I.,Petersell, V., Larsen, B., Pedersen, B., Floderus, S., 2000. Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Boreal Environ. Res.* 5, 165 – 185.

L'her Roux, L., Le Roux, S., Appriou, P., 1998. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Mar. Pollut. Bull*. 36 (1), 56 – 64.

Lilover, M.-J., Lips, U., Laanearu, J., Liljebladh, B., 1998. Flow regime in the Irbe Strait. *Aquat. Sci*. 60, 253 – 265.

Löffler, A., 1997. Die Bedeutung von Partikeln für die Spurenmetallverteilung in der Ostsee, insbesondere unter dem Einfluß sich ändernder Redoxbedingungen in den zentralen Tiefenbecken, Marine Science Reports, No. 27, p 149.

LU Hidroekoloģijas institūts, 2002. Atskaite par līgumu "Jūras monitorings" 2001. gadā. Latvijas Universitātes Hidroekoloģijas institūts, Rīga, 2002. 84 lpp.

LU Hidroekoloģijas institūts, 2003. Atskaite par līgumu "Jūras monitorings" 2002. gadā. Latvijas Universitātes Hidroekoloģijas institūts, Rīga, 2003. 99 lpp.

LU Hidroekoloģijas institūts, 2004. Atskaite par līgumu "Jūras vides monitorings" 2003. gadā. Latvijas Universitātes Hidroekoloģijas institūts, Rīga, 2004. 48 lpp.

LU Hidroekoloģijas institūts, 2005. Gala atskaite par līgumu "Jūras vides monitorings" 2004. gadā. Latvijas Universitātes Hidroekoloģijas institūts, Rīga, 2005. 85 lpp.

LV ISO 10694:1995. Augsnes kvalitāte. Organisko vielu un kopējā oglekļa daudzuma noteikšana pēc oksidēšanās (elementārā analīze). Latvijas standarts.

LV ISO 13878:1998. Augsnes kvalitāte. Kopējā slāpekļa daudzuma noteikšana, izmantojot sauso degšanu ("pamatanalīze"). Latvijas standarts.

LVS EN ISO/IEC 17025:2005 L. Testēšanas un kalibrēšanas laboratorijas kompetences vispārīgās prasības. Latvijas standarts.

Mälkki, M., 2001. On the leachability and sources of some elements in sediments from the Bothnian Sea and the Gotland Deep (the Baltic Sea). *Chemosph.* 44, 637 – 642.

McKay, R. M. L., Boyanapalli, R., Bullerjahn, G. S., Croot, P. L., Pohl, C., 2006. Development of a luminescent whole-cell cyanobacterial bioreporter for measuring Fe availability in marine environments. 9th International Biogeochemistry Symposium, Warnemuende, Germany. May 2006.

Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Jézéquel, D., 2007. Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and bentic fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 72 (3), 497 – 510.

Moor, J. W. and Ramamoorthy, S., 1984. Heavy metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment. With a Contrybution by E. E. Ballantyne. Springer – Verlag. New York – Berlin – Heidelberg – Tokyo. 1984.

Morse, J. W. and Luther III, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal – sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (19/20), 3373 – 3378.

Muller, F. L. L., Jacquet, S., Wilson, W., 2003. Biological factors regulating the chemical speciation of Cu, Zn and Mn under different nutrient regimes in a marine mesocosm experiment. *Limnol. Oceanogr.* 48 (6), 2289 – 2302.

Müller–Karulis, B., Poikāne, R., Segliņš, V., 2003. Heavy metals in the Ventspils Harbour: normalization based on a multi-parameter dataset. *Environ. Geol.* 43(4), 445 – 456.

Neretin, L. N., Pohl, C., Jost, G., Leipe, T., Pollehne., F., 2003. Manganese cycling in the Gotland Deep, Baltic Sea. *Mar. Chem*. 82, 125 – 143.

Neumann, T., Leipe, T., Brand, T., Shimmield, G., 1996. Accumulation of heavy metals in the Oder Estuary and its off-shore basins. *Geochemistry* 56, 207 – 222.

Nolting, R. F., Helder, W., de Baar, H. J. W., Gerringa, L. J. A., 1999. Contrasting behaviour of trace metals in the Scheldt estuary in 1978 compared to recent years. *J. Sea Res*. 42, 275 – 290.

Omstedt, A, Axell, L. B., 2003. Modeling the variations of salinity and temperature in the large Gulfs of the Baltic Sea. *Cont. Shelf Res*. 23, 265 – 294.

Öztürk, M., 1995. Trends of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) distribution at the oxic-anoxic interface in sulfidic water of the Drammensfjord. *Mar. Chem*. 48, 329 – 342.

Peiffer, S., Beierkuhnlein, C., Sandhage–Hofmann, A., Kaupenjohall, M., Bär.,S., 1997. Impact of high aluminium loading on a small catchent area (Thuringia slate mining area) – geochemical transformations and hydrological transport. *Water, Air, Soil Pollut*. 94, 401 – 416.

Pohl, C., 1997. Trace metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Al, Li, Fe, Mn, Ni, Co) in marinē suspended particulate matter: an international ICES intercomparison exercise. *Accred. Qual. Assur*. 2, 2 – 10.

Pohl, C., Hennings, U., Petersohn, I., Siegel, H., 1998. Trace metal budget, transport, modification and sink in the transition area between the Oder and Peene rivers and southern Pomeranian Bight. *Mar. Pollut. Bull*. 36 (8), 598 – 616.

Pohl, C., Hennings, U., 1999. The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. *Mar. Chem*. 65, 41 – 53.

Pohl, C., Schmidt, D., Nagel, K., Freimann, P., Hennings, U., Jacobsen, A., Michel, U., Neubauer–Ziebarth, A., Schulz, A., 2001. An intercomparison exercise for trace metal monitoringin oxigen-rich and anoxic Balic waters. *Accred. Qual. Assur*. 6, 459 – 465.

Pohl, C., Hennings, U., Siegel, H., Bachor, A., 2002. Trace metal impact into the Baltic Sea during the exceptional Oder flood in summer 1997. *Mar. Chem*, 79, 101 – 111.

Pohl, C., Löffler, A., Hennings, U., 2004. A sediment trap flux study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin; 57°19,20'N; 20°03,00'E). *Mar. Chem.* 84, 143 – 160.

Pohl, C., Hennings, U., 2005. The coupling of long – term trace metal trends to internal trace metal fluxes at the oxic–anoxic interface in the Gotland Basin (57°19,20'N; 20°03,00'E) Baltic Sea. *J. Mar. Sys.* 56 (1-2), 207 – 225.

Pohl, C., Löffler, A., Schidt, M., Seifert, T., 2006. A trace metal (Pb, Cd, Zn, Cu) balance for surface waters in the eastern Gotland Basin, Baltic Sea. *J. Mar. Sys.* 60, 381 – 395.

Poikāne, R., Carstensen, J., Dahllöf, I., Aigars, J., 2005. Distribution patterns of particulate trace metals in the water column and nepheloid layer of the Gulf of Riga. *Chemosph.* 60, 216 – 225.

Poikane, R., Aigars, J., Ledaine, J., 2006. Phytoplankton spring bloom impact to iron and manganese geochemistry in the surface sediments (nepheloid layer) of the Gulf of Riga (the Baltic Sea). 9th International Biogeochemistry Symphosium, Warnemuende, Germany. May 2006.

Pustelnikov, O., 1992. Biogeochemistry of semienclosed bays and human factor in the Baltic Sea sedimentation. Series Biogeochemistry, Geology and Paleogeography of the Baltic Sea. Vol. 3 - 4. Edit.: Pustelnikov. Lithuanian Academy of Sciences Institute of Geography. Lithuania to the Baltic Fund. Vilnius, Academia, 1992.

Raudsepp, U., Kouts, T., 2001. Observations of near-bottom currents in the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Aquat. Sci.* 63, 385 – 405.

Ridgway, J., Shimmield, G., 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 903 – 927.

Roden, E. E., Edmonds, J. W., 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe (III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Arch. Hydrobiol.* 139 (3), 347 – 378.

Santschi, P. H., 1988. Factors controlling the biogeochemical cycles of trace elements in fresh and coastal marine waters as revealed by artificial radioisotopes. *Limnol. Oceanogr.* 33 (4, part 2), 848 – 866.

Sapozhnikov, Y. A., Egorov, O. B., Efimov, I. P., Pirogova, S. V., Kutseva, N. K., 1993. Determination of lead-210 in bottom sediments via bismuth-210. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 176 (4), 353 – 359.

Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Appl. Geochem.* 15, 203 – 222.

Schneider, B., 1995. Bilanzen and Kreisläufe von Spurenmetallen in der Ostsee. *Geowissenschaften* 13, 464 – 469 (Heft 12).

Schneider, B., Pohl, C., 1996. Time series for dissolved cadmium at a coastal station in the Western Baltic Sea. *J. Mar. Sys.* 9, 159 – 170.

Schneider, B., Ceburnis, D., Marks, R., Munthe, J., Petersen, G., Sofiev, M., 2000. Atmospheric Pb and Cd input to the Baltic Sea: a new estimate based on measurements. *Mar. Chem.* 71 (3 – 4), 297 – 307.

Seisuma, Z., Kulikova, I., 2002. Behavior of Hg, Cu, Zn, Mn and Fe in the Daugava plume zone (Gulf of Riga, Baltic Sea). *Fresenius Environmental Bulletin* 11 (2), 67 – 73.

Seisuma, Z., Legzdiņa, M., 1991. The level of heavy metals in the sediments of the Gulf of Riga, southern part. *Proc. Latv. Acad. Sci.* 7, 76 – 87.

Seisuma, Z., Legzdiņa, M., 1995. Heavy metals in water, sediments and organisms of the Gulf of Riga. In Ojaveer, E., Ecosystems of the Gulf of Riga between 1920 and 1990. Estonian Academy Publisher, p. 51 – 79.

Shacklette, H. T., Erdman, J. A., Harms, T. F., Papp, C. S. E., 1978. Trace elements in foodstuffs. In: Toxicity of heavy metals in the environment, Oehme, F.W., Ed., Marcel Dekker, New York, 1978, 25.

Sokolowski, A., Wolowicz, M., Hummel, H., 2001. Distribution of dissolved and labile particulate trace metals in the overlying bottom water in the Vistula River plume (southern Baltic Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 42 (10), 967 – 980.

Stålnacke, P., Grimvall, A., Libiseller, C., Laznik, M., Kokorite, I., 2003. Trends in nutrients concentration in Latvian rivers and the response to the dramatic change in agriculture. *J. Hyrol.* 283, 184 - 205.

Stiebriņš, O., Väling, J., 1996. Bottom sediments of the Gulf of Riga. Geological survey of Latvia. Riga. 53 p.

Strickland, I.D.H., Parsons, T.R.A., 1968. A practical handbook of sea water analysis. Fish. Res. Wd. San. Ottawa Will. N 177, p. 49 – 52.

Sullivan, A. B., Drever, J. I., 2001. Geochemistry of suspended particles in a mine-affected mountain stream. *Appl. Geochem.* 16, 1663 – 1676.

Sunda, W. G., Huntsman, S. A., 1998. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems. *Sci. Total Envir.* 219, 165 – 181.

Sundby, B., Anderson, L. G., Hall, P. O. J., Iverfeldt, A., van der Loeff, M. M. R., Westerlund, S. F. G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment – water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1281 – 1288.

Taillefert, M., Gaillard, J. -F.,2002. Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake: iron cycling and metal scavenging. *J. Hydrol.*. 256, 16 – 34.

Tamelander, T., Heiskanen, A.-S., 2004. Effect of spring bloomphytoplancton dynamics and hydrography on the composition of settling material in the coastal northern Baltic. Sea. *J. Mar. Syst.* 52, 217 – 234.

Tankéré, S. P. C., Statham, P. J., Price, N. B., 2000. Biogeochemical cycling of Mn and Fe in an area affected by eutrophication: the Adriatic Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51, 491 – 506.

Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table. *Geochim. Geochim. Acta* 28 (8), 1273 – 1285.

Turner, A., Le Roux, S. M., Millward, G., 2004. Speciation and partitioning of cadmium and zinc in two contrasting estuaries: The role of hydrophobic organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 49 (1), 11 - 19.

US EPA, 1992. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW-846. Environmental Protection Agency. United States, 1992.

US EPA 700A, 1992. Atomic Absorption Method, SW-846. Environmental Protection Agency. United States, 1992.

Van Cappellen, Ph., Wang, Y., 1995. Metal cycling in surface sediments: modeling the interplay of transport and reaction. Metal contaminated aquatic sediments/ edited by Allen, H., E. Ann Arbor Press, inc. Chelsea. Michigan. USA 1995, p. 21 – 64.

Yurkovskis, A., Wulff, F., Rahm, L., Andruzaitis, A., Rodriguez–Medina, M., 1993. A nutrient budget of the Gulf of Riga; Baltic Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 37, 113 – 127.

Yurkovskis, A., 2002. Remixing in the lower reaches of the Venta River Ventspils Harbour (Baltic Sea): Effects on nutrient cycling and transport. *Proc. Latvian Acad. Sci., B,* 56 (3), 133 – 140.

Yurkovskis, A., 2004. Dynamics of particulate major and trace elements in the lower reaches of Daugava River and adjacent area of the Gulf of Riga (Baltic Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 49, 249 – 263.

Yurkovskis, A., Poikāne, R., *in press*. Biogeochemical, physical and antropogenic transformation in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea) indicated by major and trace elements. *J. Mar. Syst*. In press, doi: 10.1016/j. jmarsys.2007.03003.

Waeles, M., Riso, R.D., Le Corre, P., 2005. Seasonal variations of cadmium speciation in the Penze estuary, NW France. *Estuar. Coast. Shelf Sci*. 65, 143 – 152.

Wang, W.-X., Dei, R.C.H., Xu, Y., 2001. Cadmium uptake and trophic transfer in coastal plankton under contrasting nitrogen regimes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 211, 293 – 289.

Анонимный, 1978. Государственный водный кадастр. Основные гидрологические характеристики. Том 4. Гидрометеоиздат. Ленинград. 1978.

Берзиньш, В., 1980. Ежегодные и межсезонные изменения солености в Рижском заливе. Рыбохозяйственные исследования. БАЛТНИИРХ. Рига, Авотс, 15, 3-12.

Гордеев, В. В., Миклишанский, А. З., Тамбиев, С. Б., 1984. Геохимия взвеси и воды Рижского залива. Академия наук СССР. Институт Океанологии им. П. П. Ширшова. Издательство «Наука». Москва. 1984.

Демина, Л. Л., Артемьев, В. Е., 1984. Формы миграции микроэлементов и органического вещества в эстуарии р. Даугавы. Академия Наук СССР. Институт Океанологии им. П.П.Ширшова. Издательство «Наука». Москва. 1984.

Киселев, И. А., 1950. Панцырные жгутиконосцы (Dinoflagellata) морей и пресных вод СССР. Определители по фауне СССР, издаваемые Зоологическим институтом Академия наук СССР. No. 33. Издательсво Академия наук СССР. Москва, Ленинград. 1950.

Пасторс, А. А., 1988. Сток пресной воды в Рижский залив. Режимообразующие факторы гидрометеорологические и гидрохимические процессы в морях СССР, под редакцией Смирновой, А. И. и Борисовского М. А. Гидрометеоиздат. Ленинград. 1988. с. 80 – 94, 223 – 226.

Петров, В. С. 1979. Гидробаланс и водообмен между Рижским заливом и Балтийским морем. Сборник работ рижской гидрометеорологической обсерватории. Рига, 6, сс. 88 – 95.

Тамбиев, С. Б., Гордеев, В. В., Серых, В. Я., Серова, В.В., 1984. Взвешенное вещество на профиле от р. Даугавы через Рижский залив. Академия наук СССР. Институт Океанологии им. П. П. Ширшова. Издательство «Наука». Москва. 1984.

Elektroniskās literatūras hipersaites

Finnish Institute of Marine Research, 2003:
http://www.fimr.fi/en/palvelut/jaapalvelu/jaatalvi/2003.html (skatīts 15.03.2007.)

HELCOM COMBINE. Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM. Part C. Programme for monitoring of eutrophication and its effects: http://sea.helcom.fi/Monas/CombineManual2/PartC/anxc4.html (skatīts 25.04.2007.)

Ventspils Brīvostas pārvalde: http://www.portofventspils.lv (skatīts 23.11.2007.)

Publikācijas

I

Heavy Metals in the Ventspils Harbour: Normalization Based on a Multi – parameter Dataset

Environmental Geology, 2003

Original article

Heavy metals in the Ventspils Harbour: normalization based on a multi-parameter dataset

Bärbel Müller-Karulis · Rita Poikāne · Valdis Segliņš

Abstract Heavy metals were investigated in the sediments of the Ventspils Harbour located in north-west Latvia (eastern Baltic Sea). Sediment samples were analysed for major and trace metals by ICP-AES, supplemented by inorganic and organic carbon as well as grain-size distributions. Principal component analysis of the data resulted in two main parameter clusters associated with Ca- and Al-rich material and indicated differing behaviour of Pb, Cu, Zn, N and P. Normalization with respect to Ca and Al by least absolute values regression removed the spatial pattern of sediment metal content in the harbour. High residual concentrations at individual sites were associated with local contaminations, whereas the overall concentration pattern was governed by the transport of riverine fine material. Dilution with coarser, quartz-rich marine sediments led to a pronounced heavy metal concentration drop towards the harbour gates. High mixing was an important feature of sediment dynamics in the Ventspils Harbour, hampering contaminant source identification and sediment monitoring.

Keywords Harbour · Heavy metals · Monitoring sediments · Normalization · Sediment mixing

Received: 11 December 2000 / Accepted: 27 May 2001
Published online: 11 August 2001
© Springer-Verlag 2001

B. Müller-Karulis (✉) · R. Poikāne
Marine Monitoring Centre,
Institute of Aquatic Ecology,
University of Latvia, 8 Daugavgrivas, 1007 Riga, Latvia
E-mail: baerbel@monit.lu.lv

V. Segliņš
Faculty of Geographical and Earth Sciences,
University of Latvia, 10 Alberta, 1010 Riga, Latvia

Introduction

Contaminated sediments in harbour areas do not only pose risks for aquatic live, but because many harbours are located in relatively shallow waterways, the need for regular dredging causes additional problems to manage and safely dispose off large volumes of dredged materials (Engler and others 1991a, 1991b). At the same time, pollution is a common phenomenon in harbours and therefore at least a smaller portion of the dredged material is contaminated and requires further treatment (International Maritime Organization 1995). As many harbours are located in urban, often heavily industrialized areas, local point and non-point sources contribute to the sediment pollution, together with contaminant inputs from boat traffic (United States Environmental Protection Agency 1997). In order to minimise the amount of contaminated material, knowledge about contaminant sources affecting the harbour sediments is essential (International Maritime Organization 1995). While total contaminant input determines the average pollution level in the harbour, sediment transport and possibly also geochemical processes can be expected to influence contaminant distribution in the harbour area itself.

Heavy metals are characteristic pollutants in urban areas (United States Environmental Protection Agency 1997), where also most harbours are located. However, differing sediment heavy metal contents do not necessarily indicate varying degrees of pollution, but reflect also dissimilarities in grain size (Förstner 1987; Kersten and others 1994; Kern and Westrich 1995; Szefer and others 1996; Nikodemus and others 1997) and mineralogical composition of the parent material (Kersten and others 1994; Loring and Asmund 1996; Abraham 1998). Normalization with respect to characteristic elements used as proxies for grain size or differing sediment sources is often used to distinguish anthropogenic pollution effects from natural variability (Schneider and Davey 1995; Summers and others 1996; Zwolsman and others 1996; Balls and others 1997; Donoghue and others 1998). Typical normalization approaches identify one or several reference elements, relative to which trace metal concentrations are interpreted. A variety of regression methods ranging from simple linear regression (for example Summers and others 1996) to multivariate (Donoghue and others 1998) and stepwise multiple models (Schneider and Davey 1995) as well as principal component analysis (Kern and Westrich 1995; Negrel

1997; Ausili and others 1998) have been applied for normalization and statistical analysis of heavy metal data. This study employs a tiered approach, where a statistical method – principal component analysis – was used to select relevant reference elements from a multi-element ICP-AES dataset of total metal concentrations in the Ventspils Harbour sediments, supplemented by sediment organic matter content and sediment grain-size. The concentrations of six toxic heavy metals (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) were then normalized to the selected reference elements (Al, Ca) using least absolute values (LAV) regression. This approach suggested that transport processes governed heavy metal distribution in the Ventspils Harbour and identified isolated polluted sites.

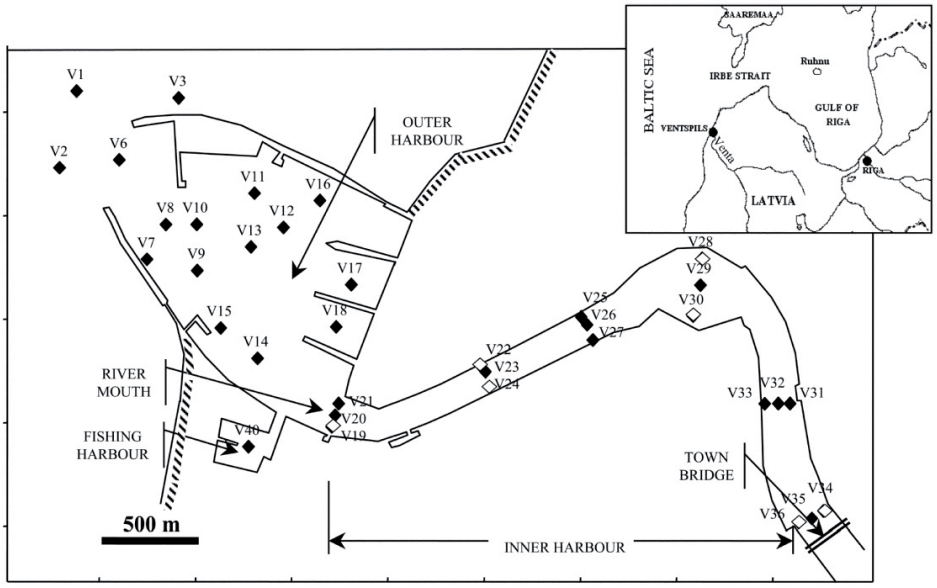
Materials and methods

Study area

The Ventspils Harbour is located in north-west Latvia at the coast of the Baltic Sea (Fig. 1). The harbour gained its economic significance in the late 19th century as the only ice-free Baltic port in the czarist Russian empire. Today Ventspils ranges among the leading ports in the Baltic Sea region according to cargo turnover (34.1 million tons in 1999). About 70% of the processed cargo are crude oil and oil products. Other main commodities are potassium fertilizers and metals. With the establishment of a free economic zone in 1997 the harbour is currently expanding (Ventspils Harbour Authority 2000).

The harbour area is shaped by the Venta River estuary (Fig. 1). The inner harbour takes up 3.75 km along the lower reach of the Venta River from the Ventspils town bridge to the Venta mouth. The outer harbour is formed by two converging jetties of 1,480 and 2,060 m length that were constructed on the coastal slope (Ulsts 1998). The Venta is a medium-sized river draining western Latvia (average annual discharge 92.8 m^3/s, drainage area 11,800 km^2). To accommodate increasingly large vessels in the shallow river mouth area, the inner and outer harbour were successively dredged from their natural depth of 6 m to approximately 16 m. In 1998, when sampling was carried out, the outer harbour had a simple bowl-shaped depth profile (Fig. 2), with a deeper (16–18 m) vessel turning area in the centre and shallower basin edges (8–10 m). During our study, in the inner harbour, the most recent deepening was still proceeding and the final depth of 16 m had not been reached yet in a more shallow section (8–10 m depth, with a slightly deeper central shipping channel) downstream from the vessel turning basin in the Venta knee. Also, upstream of the Venta knee the harbour was only 8–10 m deep with a slightly deeper central shipping channel. In addition to the deepening operations during our study, continuous siltation requires constant maintenance dredging in the harbour, where the Venta is considered to be the main source of sediment.

Fig. 1
Harbour location and sampling sites. *Filled diamonds* Station sampled for chemical parameters and grain-size distribution; *unfilled diamonds* station sampled only for grain-size distribution



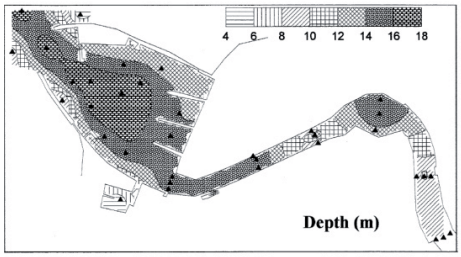


Fig. 2
Water depth in the Ventspils Harbour. *Isocontours* were constructed by kriging using Surfer software

Glacial sediments covered by more recent marine and riverine deposits characterize the geologic structure of the Ventspils area. Both harbour and town are located on a sandy lowland coast in the northern part of an old (Litorina) lagoon, which used to be separated from the sea by a narrow sand barrier. Therefore, in the Ventspils area sand deposits from the Litorina barrier overly clayey silt and clay of the Ancylus Lake and Yoldia Sea. Occasionally varved clay deposited in a local lake during the last de-glaciation occurs in the lower part of these sediments. The total thickness of the ancient basin deposits varies form 9 to 20 m. Below, till from the second to last glaciation occurs.

The coastal slope in the Ventspils area is covered predominantly by fine sand and silt. At 12–15 m depth, and north of the harbour area at even 6–8 m depth, some areas are covered with boulders and pebbles. Along the coast, the East Baltic sediment flow transports debris derived from eroded parts of the coast and underwater slopes. In the Ventspils area, the minimum volume of the sediment flow is estimated at 600,000 to 800,000 m^3 annually (Knaps 1966).

Sediment sampling and analysis

Sediment samples for trace metal, organic matter and grain-size analysis were taken in summer 1998 (29–30 July 1998 and 2–3 September 1998). As no prior information on sediment properties in the Ventspils Harbour was available, sampling stations (Fig. 1) were planned along a loose grid in the outer harbour (13 stations) and along six river cross sections (11 stations, 7 stations additionally sampled only for grain-size analysis). Because the actual sampling locations were sometimes moved to avoid harbour traffic, spatial coverage in the outer harbour was not completely homogeneous. The fishing harbour (station V40) was included to characterize conditions prior to the recent harbour deepening because this area is not dredged regularly. Marine stations adjacent to the harbour gates (three stations) served to characterize sediments outside the harbour area. Soft sediments were collected with a gravity corer (16 stations); sandy material with a van Veen grab (12 stations). Sediment subsamples were taken at standard depths of 0–2 cm (28 samples) and 10–12 cm (12 samples). A 2-cm depth interval was sampled at the bottom of cores shorter than 10 cm (nine samples). Additional subsamples between the standard depths were included from six cores, where changes in colour or texture suggested intermediate layers of different material, as well as two subsamples below 12 cm depth (15–17 and 16–18 cm, respectively). From 11 stations with sandy sediments only surface material could be taken. For subsampling, gravity cores were gently pushed out of the liner, surplus sediment was cut off from the top with a Plexiglas sheet and samples were scooped off from the core with a polyethylene spoon. When possible, box cores where cut in half with a Plexiglas sheet and subsamples were again scooped off carefully within a 2-cm depth interval. From coarse-grained box cores only surface material was sampled. Subsamples for heavy metal analysis were stored in polyethylene containers, while subsamples for CHN analysis were stored in glass tubes. All material was immediately refrigerated and transferred to a freezer in the laboratory.

Sediment cores and grab samples were described according to colour and textural units. All subsamples were checked for odour. Samples for determination of total metal, phosphorus, carbon and nitrogen content were oven-dried at 105 °C at the Marine Monitoring Centre. With the exception of Hg, which was determined only at one station each in the outer harbour (V13), Venta mouth (V20) and the inner harbour (V35) to get a rough overview of concentration levels, major and trace elements were determined in all samples collected. Sample digestion and further analysis was performed by XRAL Laboratories (Canada), a ISO 9002 certified analytical laboratory. Samples were digested with $HCl/HClO_4/HF$ in Teflon beakers on a hot plate until all fluid evaporated. The remaining salts were dissolved in HCl, diluted with distilled water and the content of 31 elements (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, W, V, Y, Zn, Zr) was then analysed by ICP-AES (Fisons ICP-ARL 3560). Average deviation between duplicate samples was 2.4%. Hg-analysis was performed by XRAL using a cold vapour technique on a LEEMAN PS200 Automated Mercury Analyzer. Total carbon and nitrogen content were determined with a Fisons EA 1108 Elemental Analyzer at Bergen University. Inorganic carbon content (C_{in}) was titrated as HCl soluble Ca and Mg by Balt-Ost-Geo, a licensed Latvian laboratory originating of the former central laboratory of the State Geological Survey. Organic carbon (C_{org}) was calculated as difference between total and inorganic carbon. Grain size distribution was determined from the same material used for chemical analysis by sieving and pipette analysis. The granulometric analysis consisted of nine size fractions (<0.005 mm, 0.005–0.01 mm, 0.01–0.05 mm, 0.05–0.063 mm, 0.063–0.1 mm, 0.1–0.18 mm, 0.18–0.25 mm, 0.25–0.5 mm, >0.5 mm), which followed the mesh system commonly used in the former USSR to ensure comparability with earlier studies in the region. Sediment water content and density were measured by standard weight analysis (Fadeejev 1951, Preobrazenski and Sarkisyan 1954).

Statistical methods

Statistical analysis was performed on all major and trace element data, except for Hg, as only seven measurements were available, and Ag, As, Cd, Mo, Sb and W, for which data were at least in part below the detection limit of the analytical method. Two grain-size parameters were included – sand (>63 μm), and the finest grain-size fraction measured (<5 μm) – to represent coarse and fine material deposited in the harbour. STATISTICA software (StatSoft Inc, '99 version) was used for all statistical analysis. All parameters were checked for normal distribution (Shapiro–Wilk's *W* test) and parameters that contradicted the normality hypothesis ($P<0.10$) were not considered further (La, Mg, Y, Zr). Sand content (>63 μm) was normalized by square-root transformation (√sand). Therefore, the final dataset for statistical analysis consisted of 24 major and trace element concentrations supplemented by two grain-size parameters. Differences between element concentrations measured at several depths within the same core were compared by ANOVA. For principal component analysis and normalization by LAV regression only surface data were used because spatial coverage was highest at the surface layer (28 samples) and only the surface layer was believed to represent the current sedimentation conditions in the Ventspils Harbour after the recent dredging. Within the surface layer samples, data were missing only at station V3 for C_{org} and N and at V7 for C_{org}. Additionally, one outlier (Pb at station V33, where Pb concentrations deviated by +4.9 standard deviations from the mean) was removed from the dataset to assure normality. All data were standardized by subtracting the sample mean and dividing by the sample standard deviation. Standardization is recommended for multivariate statistical techniques to give equal weight to data with different variance (Sharma 1996). Missing data and the outlier removed for Pb were replaced by the sample mean for the respective parameter. Principal component analysis was followed by factor rotation (varimax normalized) to achieve a factor structure, in which each variable should have high loadings on only one factor and low loadings on all other factors (Sharma 1996). To further investigate the behaviour of trace metals in the Ventspils Harbour, six toxic heavy metals (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) were chosen from the dataset and least absolute values regression (Grant and Middleton 1998) was applied to their standardized concentrations. Least absolute values regression (LAV) is a normalization technique that minimizes the sum of absolute instead of squared residuals to fit a linear relationship between parameters. Samples with high residual concentrations affect slope and intercept of the regression line, therefore, much less than in standard sum of square techniques (Grant and Middleton 1998).

Results

Sediment texture

The riverbed of the Venta, including the mouth area, was covered predominantly by muddy silt with admixtures of plant detritus. Areas of mixed sediments – sandy silt, silty mud and sand – occurred rarely. In the outer harbour, a yellowish layer of fluid consistency formed the top 2–3 cm of the sediments. Below, sediments were dark grey to black and their consistency gradually changed from semi-fluid to soft. In the inner harbour, muddy or occasionally silty sand covered the lower part of the Venta River, the shipping channel in the centre of the Venta and the river mouth area. These sediments were black or dark grey with admixtures of plant detritus. At an average water content of 69% and a corresponding sediment density of 1.76 g/cm^3, the sediments were of liquid or fluid consistency. Isocontours for the 0.25–0.1 mm (Fig. 3), 0.1–0.05 mm, and 0.05–0.01 mm (not shown) fractions were drawn to characterize the mechanical differentiation of the alluvium. The contour plots demonstrate a gradual mechanical differentiation of the alluvium in the outer harbour, which was most pronounced for the fine sand fraction (0.25–0.1 mm), but clearly evident in all three grain-size intervals. Sediment texture generally coarsened towards the harbour gates. For example, highest fine sand content (>30%, Fig. 3) was observed as a narrow tongue reaching from the harbour gates into the outer harbour, accompanied by elevated fine sand contents (5–20%) along both breakwaters. In the central shipping channel of the inner harbour the mechanical differentiation of the alluvium was insignificant and the river bed was covered predominantly by muddy silt. At the river banks sediments tended to be coarser than in the shipping channel.

Metals and organic matter

Metal and organic matter concentrations in the Ventspils Harbour varied considerable and deviated on average 30% about their mean (Table 1). Low relative standard deviations were found for Ba (9%), K (15%) and Sc (16%). Highest variability was observed for Pb (48%), Zn (44%) and N (41%).

At the surface layer (0–2 cm) all parameters investigated followed a similar distribution pattern, which Fig. 4 exemplifies for two major (Al, Ca) and two trace metals (Cr, Pb). In the Venta River upstream of the harbour area intermediate to high metal and organic matter concentrations as compared with the other stations visited were found. Within the inner harbour, sediment metal contents were lower at the river banks than in the central shipping channel. Metal concentrations in the inner harbour tended to increase towards the Venta mouth, starting from the vessel turning area in the knee of the inner harbour and gradually continuing towards the Venta mouth. The distribution of lead deviated slightly from the general pattern observed with low concentrations throughout the lower reach of the inner harbour. Highest metal and organic matter contents were generally found in the outer harbour immediately downstream from the Venta mouth. An area of higher metal concentrations also stretched along the eastern and northern edge of the outer harbour. In the centre and at the south-western edge of the outer harbour concentration levels decreased noticeably towards the sea, but lowest values within the dataset were generally

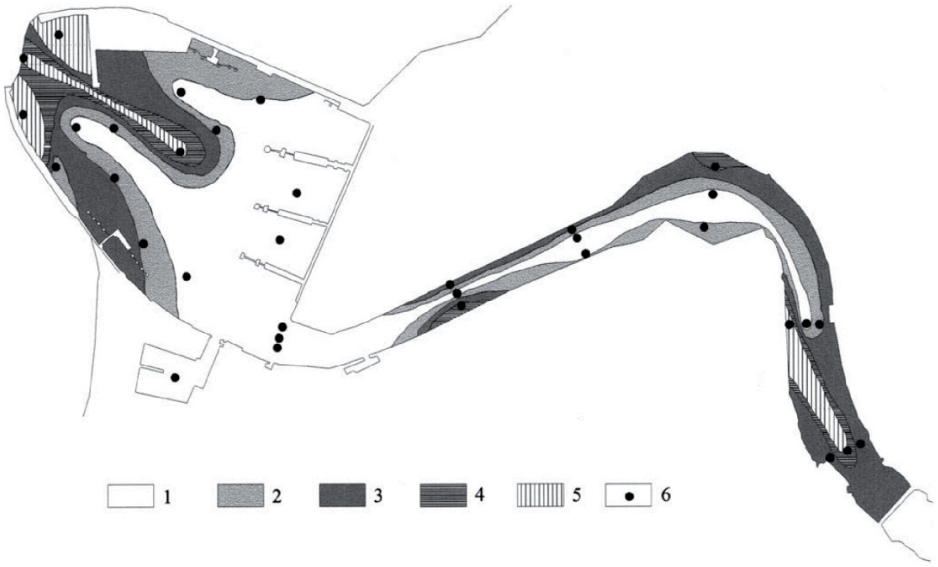


Fig. 3
Fine sand content (0.25–0.1 mm) in the sediment surface layer (0–2 cm), *1* <5%, *2* 5–10%, *3* 10–25%, *4* 20–30%, *5* >30%, *6*: sampling site. *Isocontours* were plotted using AutoCAD software

observed close to the southern breakwater. Concentrations at the marine stations were distinctly lower than in the harbour for all parameters investigated.

At 10–12 cm depth, metal and organic matter concentration patterns were generally similar to the sediment surface (data not shown). The concentration decrease towards the seaward stations was, however, less pronounced and the concentration maximum observed right downstream from the Venta mouth for the surface layer was found right in the Venta mouth for most parameters. Within the same core, differences between element concentrations in surface material (0–2 cm), subsamples at intermediate depth intervals, and material from the lower standard sampling depth (10–12 cm) were in most cases statistically not significant (ANOVA, $P<0.05$). Exceptions were Ba where concentrations at all other subsampling depths were significantly lower than at the sediment surface, and K, and Mn, where concentrations at the lower standard depth (10–12 cm) were significantly lower than at the sediment surface.

Further analysis of the dataset focused on heavy metal and organic matter distributions at the sediment surface (0–2 cm). Firstly, chemical and grain-size surface data was available from 28 stations, and secondly only the surface layer was believed to represent the sedimentation conditions in the Ventspils Harbour after the recent deepening, while deeper layers represented unknown time periods of sediment deposition.

Parameter interrelations

Metals, organic matter concentration and the proportion of fine-grained material (<5 μm) were highly correlated with each other (Table 2), as the average correlation coefficient (Spearman's *r*) between the individual parameters was 0.78. Nearly perfect correlation ($r \geq 0.99$) was found for Al/Ti, Al/V, Cr/V, Ni/V, Fe/V, Ti/V, Fe/Ni, Fe/Sc, Ni/Sc, Ti/Sc and Ca/√sand. Low correlation coefficients (≤ 0.50) characterized the pairs Pb/Ba, Pb/C_{in}, Pb/C_{org}, Pb/Ca, Pb/Mn, Pb/N, Pb/Sr, Pb/<5 μm, Pb/√sand, Cu/Ba, Cu/C_{in}, Cu/C_{org}, Cu/N, Ba/N and <5 μm/N.

Principal component analysis

Principal component analysis extracted two factors with eigenvalues >1.0 from the dataset. After normalized varimax rotation the model explained 86.9% of the total variance in the data. The first principal component (factor 1) extracted as much as 80.1% of the total variance, the second principal component (factor 2) only 6.8%. Factor loadings (Fig. 5) grouped most parameters into two narrow clusters, while loadings for Pb, Cu, Zn, Na, P and N were spread throughout the parameter space. High correlation with factor 1 (0.69–0.94) and low correlation with factor 2 (0.24–0.42) characterized the proportion of fine material (<5 μm), square-root transformed sand content, organic and inorganic carbon and the elements Ba, Ca, Sr and Mn (group 1). The elements Al, Be, Co, Cr, Fe, K, La, Ni, Sc, Ti and V (group 2) fell within a narrow cluster with intermediate loadings on both factor 1 (0.69–0.77) and factor 2 (0.60–0.70). For the remaining parameters, high loadings on factor 1 (0.74–0.91) combined with variable, but low loadings on factor 2 (0.10–0.55) were found for Pb,

Table 1
Metal and organic matter concentrations in the Ventspils Harbour sediments

Parameter	Samples	Mean	Minimum	Maximum	SD
Ag (mg/kg)	49[a]	0.53	<0.2	0.8	0.15
Al (%)	54	4.03	2.04	7.09	0.91
As (mg/ kg)	54	<3			
Ba (mg/kg)	54	352	267	474	32.2
Be (mg/kg)	54	1.3	0.6	2.5	0.35
Bi (mg/kg)	54	<5			
C_{in} (%)	53	0.40	0.16	0.61	0.11
C_{org} (%)	52	3.19	0.60	6.00	1.10
Ca (%)	54	4.98	1.88	9.97	1.48
Cd (mg/kg)	54	<1	<1	2	
Co (mg/kg)	54	8.5	2	17	2.79
Cr (mg/kg)	54	41	12	71	14
Cu (mg/kg)	54	16.2	2.8	28.9	6.00
Fe (%)	54	2.11	0.59	3.77	0.72
Hg (μg/kg)	7	41.9	14	65	16.2
K (%)	54	2.19	1.33	3.12	0.33
La (mg/kg)	54	25.3	10.6	43.9	6.55
Mg (%)	54	1.42	0.37	2.34	0.47
Mn (mg/kg)	54	537	162	1120	203
Mo (mg/kg)	54	<1	<1	1	
N (%)	51	0.18	0.03	0.36	0.07
Na (%)	54	0.77	0.49	1.03	0.13
Ni (mg/kg)	54	19.7	5	35	6.94
P (%)	54	0.07	0.03	0.12	0.02
Pb (mg/kg)	54	12.7	3	44	6.13
Sb (mg/kg)	54	<5			
Sc (mg/kg)	54	6.2	1.7	11.9	2.06
Sn (mg/kg)	54	<10			
Sr (mg/kg)	54	125.2	74.1	168	20.58
Ti (%)	54	0.22	0.07	0.39	0.06
V (mg/kg)	54	49	13	102	18
W (mg/kg)	54	<10			
Y (mg/kg)	54	16.2	6.8	23.7	3.93
Zn (mg/kg)	54	80.1	16.9	254	35.58
Zr (mg/kg)	54	105.8	42.5	130	21.17

[a]Only values above the detection limit (0.2 mg/kg) are included

Cu, Zn, Na and P, whereas nitrogen had low loadings for both factor 1 (0.54) and factor 2 (0.44).

Least absolute values regression

As principal component analysis divided trace and major element concentrations into two narrow clusters with only few 'outliers', the clusters were thought to reflect the main features of metal dynamics in the Ventspils Harbour. Accordingly, for normalization purposes, one parameter from each cluster was chosen as a reference element. Ca, which had the highest loading on the first principal component, was selected to represent group 1 elements, while Al was chosen to represent group 2. Al is a major component of clay minerals and, therefore, is considered to indicate the presence of fine-grained material (Kersten and others 1994). Al has consequently been used for normalization purposes in many studies (Kersten and others 1994; Summers and others 1996; Balls and others 1997; Abraham 1998; Trimble and others 1999).

Normalization with respect to both Ca and Al fits the data to a regression plane of the form $[X]=a^*[\mathrm{Ca}]+b^*[\mathrm{Al}]+c$, where symbols in square brackets denote the respective element concentrations, a and b define the slope of the regression plane, and c is the intercept that corresponds to the concentration of element X at zero Ca and Al content. LAV regression (Grant and Middleton 1998) was used for normalization in order to minimize the influence of outliers on the slope of the regression plane. To make regression parameters and residual concentrations

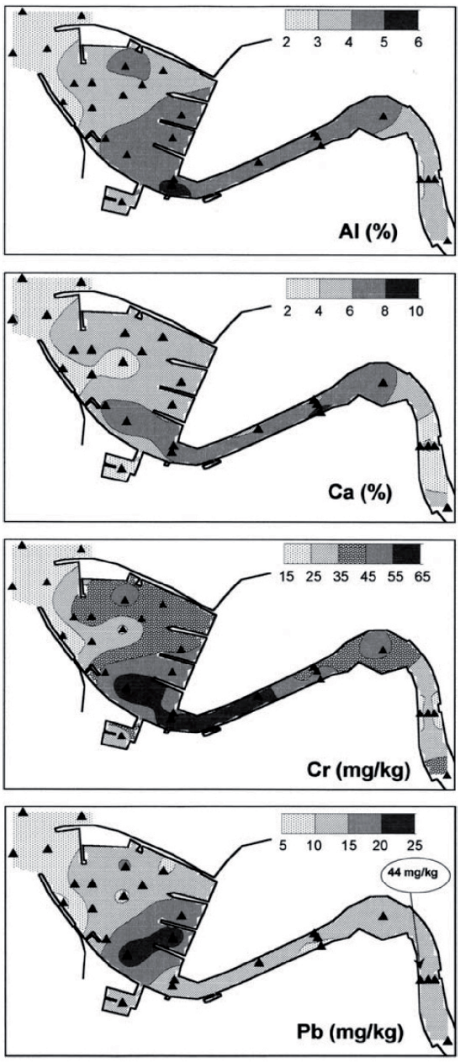


Fig. 4
Spatial distribution of Al, Ca, Cr and Pb in the sediment surface layer (0–2 cm). *Isocontours* were constructed by kriging using Surfer software

Table 2
Correlation coefficient matrix (Spearman's *r*) for parameters determined in the surface layer (0–2 cm) of the Ventspils Harbour sediments. Correlation coefficients not significant at $P<0.05$ are printed in bold

	Al	Ba	Be	C_{in}	C_{org}	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	N	Na	Ni	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	<5 µm
Ba	0.78																						
Be	0.96	0.73																					
C_{in}	0.78	0.65	0.77																				
C_{org}	0.73	0.64	0.69	0.73																			
Ca	0.83	0.74	0.82	0.87	0.76																		
Co	0.94	0.75	0.87	0.73	0.67	0.80																	
Cr	0.98	0.70	0.96	0.79	0.73	0.82	0.92																
Cu	0.78	0.50	0.78	0.50	0.49	0.51	0.73	0.81															
Fe	0.98	0.75	0.96	0.81	0.79	0.88	0.93	0.97	0.80														
K	0.98	0.81	0.91	0.74	0.73	0.79	0.91	0.93	0.71	0.94													
Mn	0.90	0.77	0.88	0.86	0.81	0.97	0.85	0.89	0.63	0.95	0.86												
N	0.62	**0.26**	0.60	0.62	0.77	0.62	0.59	0.68	0.46	0.68	0.54	0.66											
Na	0.84	0.53	0.79	0.66	0.53	0.62	0.76	0.84	0.67	0.78	0.80	0.69	0.68										
Ni	0.98	0.76	0.95	0.81	0.77	0.86	0.93	0.98	0.80	0.99	0.93	0.93	0.69	0.82									
P	0.87	0.55	0.83	0.69	0.68	0.70	0.86	0.89	0.79	0.90	0.85	0.79	0.66	0.80	0.88								
Pb	0.65	0.45	0.67	0.39	0.37	**0.35**	0.56	0.68	0.78	0.63	0.61	0.47	0.48	0.75	0.67	0.69							
Sc	0.99	0.75	0.97	0.80	0.74	0.84	0.93	0.99	0.79	0.99	0.95	0.91	0.67	0.84	0.99	0.88	0.66						
Sr	0.87	0.72	0.85	0.86	0.73	0.96	0.83	0.86	0.55	0.89	0.84	0.95	0.68	0.78	0.89	0.77	0.49	0.88					
Ti	0.99	0.76	0.96	0.83	0.75	0.87	0.93	0.98	0.75	0.98	0.96	0.93	0.66	0.83	0.98	0.87	0.62	0.99	0.90				
V	0.99	0.75	0.97	0.80	0.76	0.85	0.93	0.99	0.80	0.99	0.94	0.92	0.69	0.81	0.99	0.88	0.66	1.00	0.89	0.99			
Zn	0.90	0.59	0.87	0.65	0.60	0.63	0.84	0.92	0.90	0.88	0.84	0.74	0.65	0.87	0.90	0.89	0.85	0.90	0.73	0.88	0.90		
<5 µm	0.82	0.68	0.77	0.77	0.67	0.66	0.76	0.76	0.62	0.80	0.81	0.73	0.46	0.59	0.79	0.59	0.38	0.80	0.66	0.80	0.80	0.68	
√sand	0.86	0.73	0.84	0.87	0.73	0.99	0.83	0.85	0.53	0.89	0.82	0.97	0.61	0.68	0.88	0.75	0.40	0.87	0.98	0.90	0.88	0.67	0.66

comparable among the different metals, standardized concentrations were used in the analysis rather than raw data. The LAV regression explained between 55 and 95% of the variance for the six metals investigated (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). Regression coefficients (Pearson *r*, Table 3) ranged between 0.94 and 0.98 for the group 2 metals Co, Cr and Ni, but were distinctly lower for Cu and Pb (0.78 and 0.74). The normalization also explained the distribution of Zn fairly well (r=0.91). For Co, Cr and Ni the slope coefficients were both positive with respect to Ca and Al, whereas Cu, Pb and Zn had negative slope coefficients with respect to Ca.

LAV regression residuals (Fig. 6) were distributed evenly over the harbour area and the pronounced metal concentration increase in the lower part of the inner harbour with the subsequent drop towards the sea was not reflected in the residual concentrations. A total of 97% of the residual concentrations ranged between ±1 standard deviation of the original data. Higher residual concentrations were observed at separate stations (V33 for Pb and Cu, V40 for Cu, V20 for Zn).

Discussion

Compared with data from the surface layer of sediments in the upper reach of the Venta river (Kļaviņš and others 1999), see Table 4), heavy metal concentrations in the Ventspils Harbour were approximately seven times higher for Cu, six times for Ni and two times for Co. The more complete digestion method used in this study might have contributed to these differences, but also Kļaviņš and others (1999) found elevated Pb and Ni concentrations in the lower reach of the Venta, right upstream of the Ventspils Harbour, indicating the influence of metal pollution in the Ventspils region. Still, Latvian pollution standards (Environmental Protection Commission of the Latvian Republic 1992), classify Ventspils Harbour sediments as 'clean' with respect to As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mg, Ni, Pb, Sb, V and Zn. For Ba, Fe and Mn the concentration limits of the lowest contaminant class were exceeded, which might be because total metal digests were used in this study compared with the HNO_3 extractable metals on which the pollution standard is based. Compared with surface sediments of similar grain-size in the Klaipeda harbour (Jokšas 1994, see Table 4), another commercial port on the eastern coast of the Baltic Sea, concentrations in the Ventspils Harbour were higher for Co and Mn, but lower for Cr, Cu, Pb and Zn, and even distinctly lower for Hg. Cellulose and cardboard production (Jokšas 1994) contributed to the higher pollution load in the Klaipeda port area. Metal concentrations in the Ventspils Harbour were also often similar or even lower than in the sediments of the Gulf of Riga (Leivuori and others 2000), a near-by marine area. Thus, despite its urban setting, heavy metal pollution in the Ventspils Harbour was low.

The low metal concentrations in the Ventspils Harbour were not caused by the removal of potentially contaminated

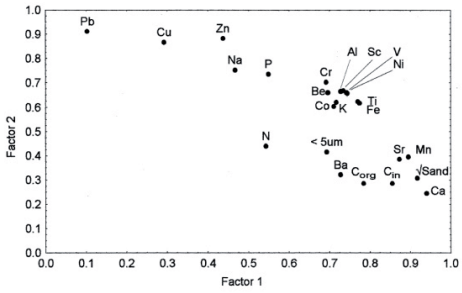


Fig. 5
Principal component loadings

sediments during the recent harbour deepening. Even after the dredging operations a modern sediment cover persisted in the harbour because, at most stations investigated, the recent sediments were at least 10 cm thick and the underlying periglacial sediments had been reached only at the deeper horizon (10–12 cm) of individual stations. Heavy metal concentrations in the harbour area prior to the deepening (Latvian marine administration, unpublished data) were similar to our study. Most likely, the current surface sediments were to a large part formed by predeepening material that dredging operations and vessel traffic redistributed in the harbour area. Also, the absence of depth gradients for most metals agrees well with frequent mixing of the harbour sediments.

The high correlations between individual metal concentrations and the analogous spatial distributions observed in the harbour area suggest that similar processes governed the behaviour of all metals. Also, principal component analysis confirmed the highly similar metal behaviour because a single factor model already explained 80.1% of the variance in the dataset. Correlation coefficients between parameter concentrations found in the Ventspils Harbour were generally higher than those found in similar studies in the Gothenburg harbour (Engström and Stevens 1999) and the Klaipeda area (Jokšas 1994). The smaller study area and the lack of tributaries in the Ventspils Harbour possibly contributed to the tight relationships within the dataset.

The principal component clusters one and two were separated only by minor differences, as parameters were highly intercorrelated between both groups (average Spearman's *r* between group 1 and 2 parameters 0.82). Only Pb, Cu, Zn, as well as Na, P and N were found outside the two main principal component loading clusters and their relatively low correlations to all other elements suggest that additional factors influenced their distribution. The principal component groups reflected the geochemical characteristics of the measured parameters. While parameters in principal component group 1 (<5 μm, √sand, C_{org}, C_{in}, Ba, Ca, Sr, Mn) were mainly associated with calcite and co-occurring minerals, group 2 parameters (Al, Be, Co, Cr, Fe, K, La, Ni, Sc, Ti, V) represented alumosilicate components. Thus group 1 contained the calcite constituents Ca and C_{in}, the common Ca substitute Sr (Van der Loeff and Boudreau 2000), and Mn, which also forms carbonate minerals (Stumm and Morgan 1981). Within group 2, Al and K are principal elements in feldspars and clay minerals, which are also know to contain Co, Ni, Ti and V (Norman and De Deckker 1990; Nikodemus and others 1997). Fe also clustered within this group, but the substantial Fe content of the samples (average 2.11%) as compared with Al (4.03%) suggests that Fe was not attributed solely to alumo-silicates. Sequential extraction results (Poikāne, unpublished data) showed Fe to be chiefly bound in ferric oxyhydroxides, which, according to the high correlation to the other group 2 parameters, behaved environmentally similar to alumo-silicate components.

The grain-size parameters (<5 μm, √sand) indicated a slight distinction in the affinity of major and trace elements to fine material. Square root transformed sand content characterized the absence of sand from a sample rather than high sand content, as the transformation assigned high values to samples with low sand content, while samples with more than 50% sand were given a low, constant value (Fig. 7). Especially the calcite components (Ca and C_{in}) were more closely correlated to square-root transformed sand content than to material <5 μm, whereas alumo-silicate parameters associated more strongly with fine material <5 μm, confirming their clay mineral character. In the Ventspils Harbour low sand content was characteristic for silty and muddy deposits of riverine sediments. Also the carbonate character of principal component group 2 agreed well with the predominantly riverine origin of these elements, as both limestone and dolomite occur in Devonian and Permian sediments in the upper reach of the Venta River.

The typical spatial distribution pattern of metal concentrations in the Ventspils Harbour – increasing concentrations throughout the inner harbour and a pronounced drop towards the seaward part of the outer harbour (Fig. 4) – was entirely removed by normalization with respect to Al and Ca (Fig. 6) for the six toxic heavy metals investigated. LAV regression intercepts (Table 3) were close to zero for Co, Cr, Ni and Zn, and only slightly shifted to negative values for Cu and Pb. Thus, the sedimentation pattern and geochemical behaviour of Al- and Ca-rich material almost completely explained Co, Cr, Ni and Zn concentrations in the Ventspils Harbour and also a large part of the spatial variation of Cu and Pb. High LAV

Table 3
LAV regression parameters for selected elements with respect to Ca and Al

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
r	0.94	0.97	0.78	0.98	0.74	0.91
a	0.07	0.09	−0.31	0.15	−0.24	−0.50
b	0.86	0.87	1.16	0.85	0.42	1.34
c	0.00	0.02	−0.18	−0.01	−0.19	0.02

[a, b] Slope coefficients with respect to Ca and Al, respectively; c Intercept of the regression plane; *r* Pearson correlation coefficient between predicted and observed values

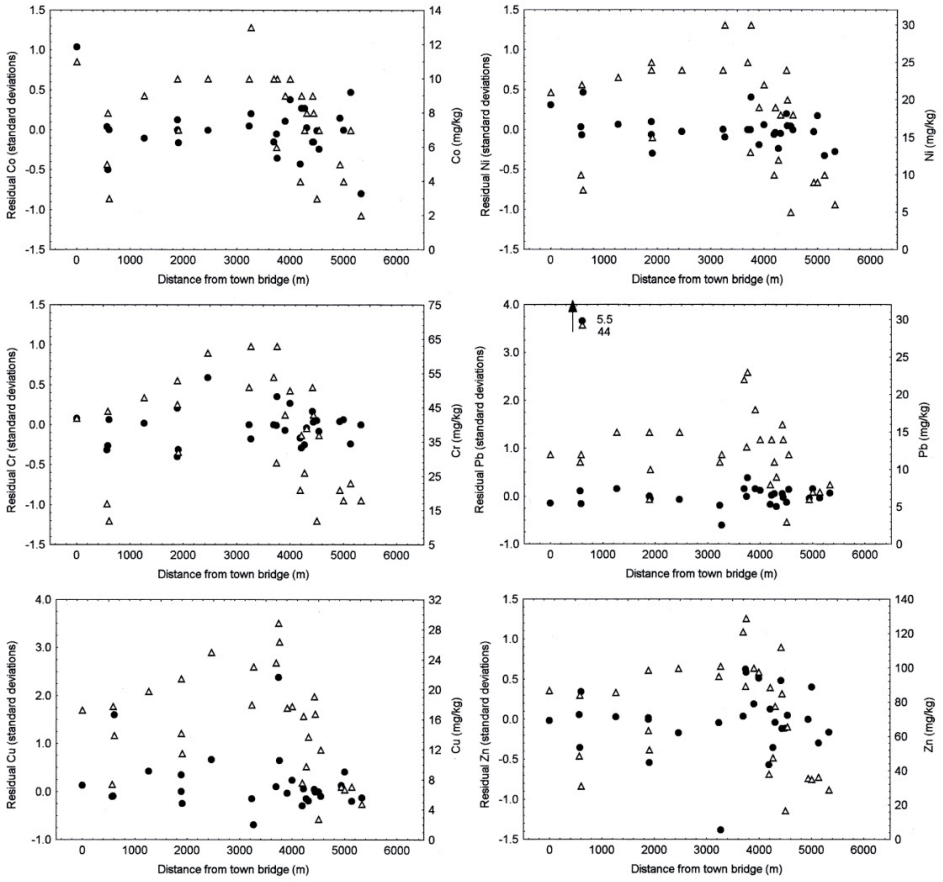


Fig. 6
LAV regression residuals (*filled circle*) and raw data (*empty triangle*) in relation to distance along the river downstream from the town bridge (for comparison: the Venta mouth and harbour gates are located 3,250 and 4,950 m downstream from the town bridge, respectively). Note the different scale for Cu and Pb

regression residuals at individual sites were mostly caused by local contamination. The highest Pb residual (+5.5 standard deviations), together with an elevated Cu residual (+1.6 standard deviations), was found at station V33 on the river bank. Sediments at this station were black, smelled of oil products and also contained construction debris. Oil contamination from rain-water drainage is a know problem in the Ventspils Harbour (Ventspils Harbour Authority 2000) and also heavy metals might have entered the harbour basin from rain-water drainage pipes. Elevated heavy metal concentrations caused by storm-water inputs were, for example, found in a Sydney Estuary (Birch and Tylor 1999). Station V40, where a high Cu residual (+2.4 standard deviations) was observed, is located in the shipping harbour, which was used for removal of ship paints that often contain Cu (Trimble and others 1999). Additionally, the fishing harbour is not dredged regularly and sediments accumulate over longer time periods. A high, but negative residual Zn concentration (–1.38 standard deviations) occurred at station V20 located in the Venta mouth where the sediment was characterized by the highest Al and fine material content (5.5 and 40.8%, respectively) in the dataset. Under a thin surface layer olive clays of the Baltic Ice Lake occurred (Ulsts 1998) and thus the low Zn concentration was most likely caused by the admixture of mineralogically different material from the deeper sediment layers, which was also supported by the high Al concentration and the finer

Table 4
Heavy metal concentrations in the Ventspils Harbour compared with neighbouring areas

Element	Ventspils Harbour mean[a]	Ventspils Harbour maximum[a]	Venta, upper reach[b]	Venta, lower reach[b]	Klaipeda Port, silt[c]	Gulf of Riga[d]
Cd (mg/kg)	<1	<2	0.87	1.68	1.19	0.73
Co (mg/kg)	8.5	17	3.42	3.82	4.45	
Cr (mg/kg)	41	71			87.5	82
Cu (mg/kg)	16.2	28.9	2.36	2.75	26.40	31
Hg (μg/kg)	47	65			800	100
Mn (mg/kg)	537	1,120			300	452
Ni (mg/kg)	19.7	35	3.29	9.10		41
Pb (mg/kg)	12.7	44	15.45	55.30	17.43	39
Ti (%)	0.22	0.39				0.42
V (mg/kg)	49	102				79
Zn (mg/kg)	80.1	254			171.30	146

grain-size. Therefore, unlike some environments in which Cu, Pb and Zn were identified as typical anthropogenic pollution indicators (Lottermoser 1998; Rice 1999), in the Ventspils Harbour only Cu and Pb were linked to contaminated sites, whereas the deviations in Zn concentrations were caused by differing parent material.
Geochemical reactions most likely did not influence the distribution of the six heavy metals normalized to Al and Ca because both reference elements were geochemically inert at the neutral pH conditions (Yurkovskis, unpublished data) in the Ventspils Harbour. Therefore, except for the local disturbances discussed, mainly transport processes governed trace metal dynamics. The spatial distribution of heavy metals agreed well with the sedimentation pattern of fine material in the harbour. Areas with higher metal concentrations were found in the inner harbour and along the eastern and northern edge of the outer harbour basin, where fine material was deposited. As principal component analysis suggested both reference elements to be associated with fine-grained material, the dependence of heavy metal content on sediment grain-size was also consistent with the normalization results.
From the lack of spatial pattern in the normalized heavy metal concentrations follows that either no significant metal pollution sources were present in the harbour area itself, that metals entered the harbour basin from disperse sources that did not leave a spatial signature in the sediments, or that high sediment mixing had efficiently 'smeared out' contaminants over the harbour basin. The recent dredging operations, frequent vessel traffic, as well as back-flow caused by salt water intrusions, which periodically reach the inner harbour (Yurkovskis, unpublished data), added to the dynamic sedimentation conditions. The tongues of coarser material that stretched into the outer harbour from the harbour gates most likely corresponded to marine sediment influxes, because periodic influx of rather fine clastic material of marine genesis is a characteristic feature of the sedimentation conditions in the outer harbour (Ulsts 1998). A recent study showed the marine material to be quartz-rich, as sediment quartz content and quartz/feldspar ratios increased in the outer harbour towards the sea (Jonsson 2000). In addition to the lower surface area of coarse grained sediments, quartz also lacks sorption sites for heavy metals, which in oxic environments are mainly associated with clay minerals, iron and manganese oxides, and organic matter (Kersten and others 1994). Therefore, quartz-rich marine material could efficiently dilute more contaminated riverine sediments. Dilution of heavy metal concentrations by marine material has been described for example in the Rhine and Elbe estuaries, and has been linked both to inputs of relatively clean marine fine material (Groengroeft and others 1998) as well as to dilution with coarse marine sediments (Brügmann 1995). In the Ventspils Harbour, dilution of fine-grained sediments with quartz-rich coarse material of marine origin most likely was the chief influence factor on sediment heavy metal content. However, within this study it was not possible to quantify the role of the marine sediment influx in maintaining the low heavy metal concentrations observed in the Ventspils Harbour sediments.

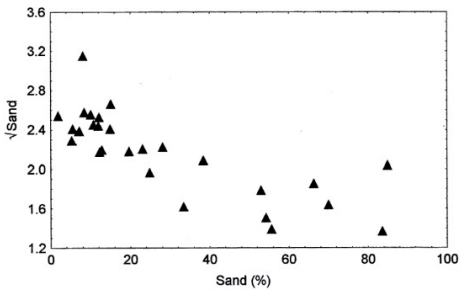


Fig. 7
Effect of square root transformation on the parameter sand

Conclusions

Statistical methods – principal component analysis and normalization by LAV regression – identified sediment transport as the main factor determining heavy metal concentrations in the Ventspils Harbour. Principal component analysis suggested deviations from this pattern for

Pb, Cu and Zn, which LAV regression linked to individual contaminated sites, or – in the case of Zn – admixture of older sediments. Sediment grain size information proved vital for the successful interpretation of the heavy metal data because the mechanical differentiation of the alluvium in the outer harbour clearly showed the influx of coarser marine sediments through the harbour gates and suggested mixing of marine and riverine material as an important feature of sediment transport in the Ventspils Harbour. Mineralogical information, for example concentrations of minerals 'typical' for marine or riverine material, could be used in future studies of estuarine harbour settings to investigate the proportion of marine and riverine sediments more closely. In the case of the Ventspils Harbour, high correlations between all major and trace metals, especially with respect to the geochemically inert elements Al and Ca, indicated that metal distributions were not governed by geochemical reactions. This might be different in more complex harbour settings, where sedimentation conditions, especially with respect to organic matter input and redox conditions, are spatially more variable. As shown by the Ventspils Harbour example, potential contaminant sources within the harbour basin itself were impossible to identify from the spatial distribution of metals in the sediments. Sediments were continually disturbed by vessel traffic, dredging operations, and – in the case of the Ventspils Harbour – also by the estuarine circulation, smearing potential contaminant signals over the entire harbour area. The high sediment mixing also poses difficulties for sediment quality monitoring, as changes in pollutant inputs can be detected only after long time periods. Therefore, reliable inventories of contaminant inputs at their source are essential for successful environmental management of harbours.

Acknowledgement We thank the Ventspils Harbour Authority, which generously provided ship time during the sampling cruises, and Mintauts Jansons who helped with sample collection and laboratory work. The manuscript benefited from comments by Dr Mirja Leivuori and one anonymous reviewer. This work is part of the project 'H-SENSE' (Harbours – Silting and Environmental Sedimentology) within the Transport Programme of the European Council (General Directorate VII).

References

Abraham J (1998) Spatial distribution of major and trace elements in shallow reservoir sediments: an example from Lake Waco, Texas. Environ Geol 36:349–363

Ausili A, Mecozzi M, Gabellini M, Ciuffa G, Mellara F (1998) Physico-chemical characteristics and multivariate analysis of contaminated harbor sediments. Water Sci Technol 37:131–139

Balls PW, Hull S, Miller BS, Pirie JM, Proctor W (1997) Trace metals in Scottish estuarine and coastal sediments. Mar Pollut Bull 34:42–50

Birch G, Taylor S (1999) Source of heavy metals in sediments of the Port Jackson estuary, Australia. Sci Total Environ 227:123–138

Brügmann L (1995) Metals in sediments and suspended matter of the River Elbe. Sci Total Environ 159:65

Donoghue, JF, Ragland PC, Chen ZQ, Trimble CA (1998) Standardization of metal concentrations in sediments using regression residuals: an example from a large lake in Florida, USA. Environ Geol 36:65–76

Engler R, Saunders L, Wrigth T (1991a) The nature of dredged material. Environ Professional 13:313–316

Engler R, Saunders L, Wrigth T (1991b) Environmental effects of aquatic disposal of dredged material. Environ Professional 13:317–325

Engström LT, Stevens RL (1999) Multiparameter normalisation of geochemical data from Göteborg harbour. Proceedings of the 4th International Conference on Characterisation and treatment of sediments (CATS 4), 15–17 September 1999, Antwerpen, Belgium

Environmental Protection Commission of the Latvian Republic (1992) Preliminary instruction for the control of the marine environment in Latvian harbours, ship berths and sediment deposal sites (in Latvian)

Fadeejev PI (1951) Sand in the USSR (in Russian). Moscow University Press, Moscow

Förstner U (1987) Sediment-associated contaminants – an overview of scientific bases for developing remedial options. Hydrobiologia 149:221–246

Grant A, Middleton R (1998) Contaminants in sediments: using robust regression for grain-size normalization. Estuaries 21:197–203

Groengroeft A, Jaehnig U, Miehlich G, Lueschow R, Maass V, Stachel B (1998) Distribution of metals in sediments of the Elbe estuary in 1994. Water Sci Technol 37:109–116

International Maritime Organization (1995) Convention on the prevention of marine pollution by dumping of wastes and other matter (London Convention 1972) – Dredged Material Assessment Framework. LC.52(18)

Jokšas K (1994) Distribution of metals in bottom sediments of the East Baltic Sea and the Kuršiu Marios Lagoon. Baltica 8:43–49

Jonsson R (2000) Sediments and sedimentation processes in a disturbed estuarine environment, Ventspils Harbour, Latvia. Earth Science Centre, Göteborg University, Projektarbete B216 2000, pp 1–31

Kern E, Westrich B (1995) Sediment contamination by heavy metals in a lock regulated section of the river Neckar. Mar Freshwater Res 46:101–106

Kersten M, Balls PW, van Enk N, Green N, Kramer LJN, Kriews M, Monteny F, Zwolsman JJG (1994) Background concentrations for metals in the North Sea: sediment, water, mussels and atmosphere. In: Sündermann J (ed) Circulation and contaminant fluxes in the North Sea. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 291–316

Kļaviņš, M, Briede A, Rodinov V, Kokorīte I, Parele E, Kļaviņa I (1999) Heavy metals in rivers of Latvia. Proc Latvian Acad Sci, Sect B 53:41–47

Knaps R (1966) Sediment transport near the coasts of the Eastern Baltic. In: Influence of crust movements on the formation of marine coasts (in Russian). Valgus, Tallinn, pp 21–29

Leivuori M, Jokšas K, Seisuma Z, Kulikova I, Pertersell V, Larsen B, Pedersen B, Floderus S (2000) Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. Boreal Environ Res 5:165–185

Loring DH, Asmund G (1996) Geochemical factors controlling accumulation of major and trace elements in Greenland coastal and fjord sediments. Environ Geol 28:2–11

Lottermoser BG (1998) Heavy metal pollution of coastal river sediments, North Eastern New South Wales, Australia: lead isotope and chemical evidence. Environ Geol 36:118–126

Negrel P (1997) Multielement chemistry of Loire estuary sediments. Anthropogenic vs natural sources. Estuarine Coast Shelf Sci 44:395–410

Nikodemus O, Brumelis G, Liepinš I (1997) Relations between clay content (diameter <0.01 mm) and element concentrations in soils of Latvia. Proc Latvian Acad Sci, Sect B 51:165–169
Norman MD, De Deckker P (1990) Trace metals in lacustrine and marine sediments: a case study from the Gulf of Carpentaria, northern Australia. Chem Geol 82:299–318
Preobrazenski IA, Sarkysian SG (1954) Minerals of sedimentary rocks (in Russian). Gostopizdat, Moscow
Rice KC (1999) Trace element concentrations in streambed sediment across the conterminous United States. Environ Sci Technol 33:2499–2504
Schneider PM, Davey SB (1995) Sediment contaminants off the coast of Sydney, Australia: a model for their distribution. Mar Pollut Bull 31:262–272
Sharma S (1996) Applied multivariate techniques. Wiley, New York
Stumm W, Morgan JJ (1981) Aquatic chemistry, 2nd edn. Wiley, New York
Summers JK, Wade TL, Engle VD, Malaeb ZA (1996) Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. Estuaries 19:581–594
Szefer P, Szefer K, Glasby GP, Pempkowiak J, Kaliszan R (1996) Heavy metal pollution in surficial sediments from the Southern Baltic Sea off Poland. J Environ Sci Health A-Environ 31:2723–2754
Trimble, CA, Hoenstine RW, Highley AB, Donoghue JF, Ragland PC (1999) Base line sediment trace metals investigation Steinhatchee River estuary, Florida, Northeast Gulf of Mexico. Mar Georesource Geotechnol 17:187–197
Ulsts V (1998) Harbours – silting and environmental sedimentology project. Report on the study of sedimentation conditions and silting in the Ventspils Harbour during 1998. Riga, Sate Geological Survey of Latvia
United States Environmental Protection Agency (1997) The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States. Vol 1: National sediment quality survey. Office of Science and Technology, United States Environmental Protection Agency. EPA 823-R-97-006. Washington, DC
Van der Loeff MMR, Boudreau BP (2000) The effect of resuspension on chemical exchanges at the sediment–water interface in the deep sea – a modelling and natural radiotracer approach. J Mar Syst 11:305–342
Ventspils Harbour Authority (2000) Ventspils Harbour information. http://www.vcp.lv, http://www.ventspils.lv
Zwolsman JJG, Vaneck GTM, Burger G (1996) Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt Estuary, south west Netherlands. Estuarine Coast Shelf Sci 43:55–79

II

Distribution Patterns of Particulate Trace Metals in the Water Column and Nepheloid Layer of the Gulf of Riga

Chemosphere, 2005

ELSEVIER

Chemosphere 60 (2005) 216–225

CHEMOSPHERE

www.elsevier.com/locate/chemosphere

Distribution patterns of particulate trace metals in the water column and nepheloid layer of the Gulf of Riga

Rita Poikāne [a,*], Jacob Carstensen [b,c], Ingela Dahllöf [b], Juris Aigars [a]

[a] *Marine Monitoring Center, Institute of Aquatic Ecology, University of Latvia, Daugavgrivas Street 8, Riga LV-1048, Latvia*
[b] *Department of Marine Ecology, National Environmental Research Institute, P.O. Box 358, DK-4000 Roskilde, Denmark*
[c] *Institute of Environment and Sustainability, Joint Research Centre, TP 280, v. E. Fermi 1, I-21020 Ispra (VA), Italy*

Received 17 February 2004; received in revised form 29 November 2004; accepted 7 December 2004
Available online 22 February 2005

Abstract

The dynamics (fate) of trace metals in suspended particulate matter within the Gulf of Riga has not yet been adequately addressed in the scientific literature. Therefore, during a two year period (2001–2002) samples of suspended particulate matter and surface sediments for trace metal analysis were collected in the Gulf of Riga and the Daugava river, and these data were combined with background information from the national marine monitoring program in Latvia. This paper presents a descriptive study of solid phase trace metals (aluminium, iron, cadmium, chromium, copper, manganese, nickel, lead and zinc) dynamics and their spatial distribution within the Gulf of Riga based on Principal Component Analysis and Cluster analysis. Fluvial particulate matter and particulate Al, Fe, Cr and Ni were brought into the Gulf of Riga mainly during spring flood and thereafter quickly diluted by the water masses of the Gulf of Riga. Fine-grained suspended material and particulate Al and Fe were well mixed and evenly distributed through all deepwater basins of the Gulf of Riga. The increase of particulate Mn below the thermocline in August and a strong negative correlation with dissolved oxygen concentrations suggested that particulate Mn in the water column and the sediments were regulated mainly by changing oxic–anoxic conditions in the sediments of the Gulf of Riga. The observed correlation between Al and Fe in the water column is in contrast to that observed in the nepheloid layer where Fe correlated with Mn, obviously due to fast diagenetic processes on sediment surface. The observed negative correlation of Cd and Zn with total carbon and total nitrogen in the nepheloid layer might indicate different sedimentation mechanisms of these elements, however, this assumption is still inconclusive.
© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Particulate matter; Sediments; Principal component analysis; Cluster analysis; Daugava river

1. Introduction

The suspended particulate matter in the water column comprises an important part of the geochemical cycles for many elements and compounds in fluvial-, estuarine-, and marine ecosystems. Over the last decade a number of studies were carried out in the central, southern and western part of the Baltic Sea and in the Gulf of Finland (Leivuori and Vallius, 1998; Pohl et al., 1998; Pohl and Hennings, 1999; Kremling and Streu, 2000; Sokolowski et al., 2001) in order to investigate trace metal distribution mechanisms in both open

* Corresponding author. Fax: +371 7601995.
E-mail address: rita@monit.lu.lv (R. Poikāne).

0045-6535/$ - see front matter © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.chemosphere.2004.12.043

and semi-enclosed water bodies adjacent to the Baltic Proper. Another objective of those studies was to understand the mechanisms and fate of trace metals. Leivuori and Vallius (1998) used sediment traps to investigate trace metals in the water column and found that 11 m above the sediments, a major portion (77%) originated from re-suspension. Moreover, their study indicated that there could be seasonal patterns in trace metal accumulation rates in sediments. It is well known that decomposition of sinking organic matter, oxygen depletion in surface sediments and oxic/anoxic conditions play an important role in trace metal burying in sediments and re-mobilisation processes from sediments (Sundby et al., 1986, 1992; Gobeil et al., 1997; Roden and Edmonds, 1997; Sullivan and Drever, 2001). Pohl et al. (1998), Pohl and Hennings (1999) as well as Kremling and Streu (2000) documented strong seasonal variations of Mn in the water column in different part of the Baltic Sea. Particulate Mn concentration increased in summer month, when the decomposition of organic material affected redox conditions in the surface sediments. Changes in redox conditions directly affect geochemical behaviour of other trace metals as well. Sokolowski et al. (2001) described in a similar study of trace metals in water column, that particulate organic matter, chlorophyll *a* and Fe–Mn oxyhydroxides govern the behaviour of trace metals in the water column. According to Kremling and Streu (2000), trace metals concentrations in the Baltic surface waters show small short-term seasonal variations, except for Mn. They argued that these small variations were caused by changes in input from rivers, direct waste-water inputs, and atmospheric deposition. In summary they found that several kinds of suspended particulate matter scavenge heavy metals and co-precipitate.

The processes controlling trace metal concentrations of suspended particulate matter are generally well known, but the relative importance of the different processes is poorly quantified. So far, the distribution and fate of trace metals in suspended particulate matter in the Gulf of Riga is poorly investigated. In this particular ecosystem particulate organic and inorganic toxic pollutants including trace metals enter the water column via atmospheric input, river runoff, local point sources and bottom sediment re-suspension. Trace metals are mainly bound to fine-grained particles of mineral or organic origin as well as to iron and manganese sulphides and oxyhydroxides. Adsorbed on particulate matter, metals will ultimately reach the sediments where they become permanently buried or released to the water column, either as re-suspended material or in a dissolved form after geochemical transformation in the sediments (Leivuori et al., 2000; Taillefert and Gaillard, 2002).

The objective of this study was to investigate the mechanisms governing the trace metal distribution and fate in the water column and the surface sediments in the Gulf of Riga. In order to achieve this objective we examined the concentrations of particulate trace metals in the water column and the top layer of the sediments (the nepheloid layer) to determine characteristic distinctive patterns of their spatial distributions. In addition, temporal variations in these patterns were related to a number of explanatory co-variables.

2. Study area

The Gulf of Riga is a semi-enclosed non-tidal water body located in the eastern part of the Baltic Sea (Fig. 1). Water exchange between the gulf and the Baltic Proper occurs through two narrow and relatively shallow straits, primarily the Irbe Strait with a mean depth of 25 m and width of about 30 km (Lilover et al., 1998), and secondly the Muhu Strait with a mean depth of 4.5 m (Baraskovs et al., 1997). Key figures for the Gulf of Riga are presented in Table 1. The central part of the Gulf of Riga is deeper than the northern region, with a mean and maximum depth of 23 m and 62 m, respectively (Yurkovskis et al., 1993; Danielsson et al., 1998). Considerable seasonal variations appear in vertical salinity and temperature stratification. During autumn and winter the water column is well mixed except for the Irbe Sound and close to the river mouths (Berzinsh, 1980; Omstedt and Axell, 2003). The horizontal and vertical gradients of salinity and temperature begin to develop during spring and the water column of the Gulf of Riga remains stratified throughout summer and early autumn. Turnover processes as well as wind, and the cyclonic (anti-clockwise) water circulation of the gulf mainly affect the vertical and horizontal mixing of water column. Turnover processes affect the sediment re-suspension (Sanford, 1992; Nilsson et al., 1997) and the dispersion of solid phase trace metals in the water column, mainly during autumn and winter. The general water circulation scheme in the Gulf of Riga is dominated by saline water from the Baltic Proper flowing southwards along the western coast and low salinity water from freshwater discharges flowing northward along the eastern coast (Berzinsh, 1980). Deviation from this general pattern is governed by wind force and direction that influence currents as well as mixing in the gulf (Raudsepp and Kouts, 2001).

The southern part of the Gulf of Riga is under strong influence of river discharges with low salinity observed near the discharge points of three big rivers, i.e. the Daugava, the Lielupe, and the Gauja. The Daugava is the third largest river in the Baltic Sea and the largest discharging into the Gulf of Riga (Table 1). According to Yurkovskis et al. (1993), annual freshwater runoff of the Daugava constitutes more than 64% of all

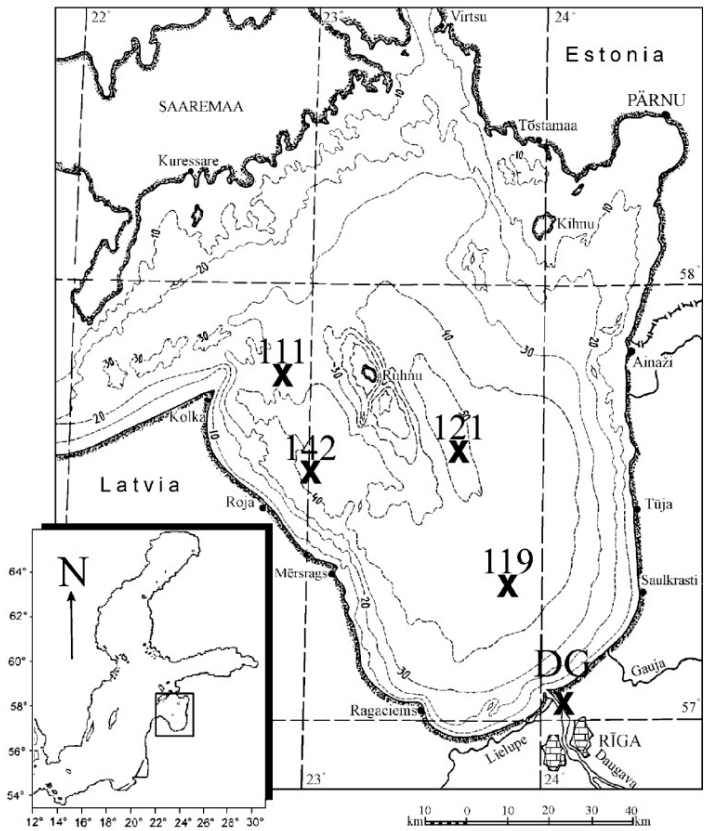


Fig. 1. The Gulf of Riga and the Daugava river with sampling stations for trace metals marked by **x**. Inserted map in lower left corner shows the location of the gulf within the Baltic Sea.

freshwater runoff to the Gulf of Riga and more than half during spring flood (Klavins et al., 2002). The Daugava river drainage basin area includes four countries—Lithuania, Belarussia, Russia and Latvia. Several large cities and towns are located on the Daugava, the largest of them is Riga with approximately 740000 inhabitants.

The zone of continuous sediment accumulation is located in the central and western part of the gulf. This area is relatively deep (>40 m; Stiebrins and Väling, 1996) and dominated by mud and silt sediments. The western part of the accumulation area is influenced by inflow of more saline water via the Irbe Strait while the southern part is influenced by riverine discharges.

3. Materials and method

3.1. Sample collection

Water and sediment samples were collected from the RV "Antonija". Surface water samples (1 m) in the Daugava river were collected 15 km upstream from the river mouth in February, March, May and August 2001 and in April, May, June and September 2002 sampling was extended to include 1, 5, 7.5 and 10 m depths. In the Gulf of Riga, water samples from 1 and 30 m depths as well as 2 m above the seafloor were collected in February, May and August 2001 and in August 2002 at four monitoring stations (Fig. 1). Additional water samples from 5, 10, 15 and 30 m depths were

Table 1
Physical characteristics of the Gulf of Riga (Lilover et al., 1998; Omstedt and Axell, 2003) and the Daugava river (Yurkovskis et al., 1993; Laznik et al., 1999; Klavins et al., 2002)

Area	Property	Value	Unit
Gulf of Riga	Surface area	18 500	km^2
	Drainage area	132 000	km^2
	Water volume	410	km^3
	Annual river runoff	32	$km^3\ year^{-1}$
	Annual precipitation	12	$km^3\ year^{-1}$
	Annual evaporation	9.5	$km^3\ year^{-1}$
	Surface salinity	4–6	psu
	Bottom salinity	6–7	psu
	Mean salinity close to the Irbe Strait	7.2	psu
	Water resistance time	2–3	years
Daugava	Drainage basins are	87 900	km^2
	Agricultural land	40	%
	Forest land	35	%
	Other land	25	%
	Length	1005	km
	Mean annual runoff	23.27	$km^3\ year^{-1}$
	Specific runoff	8.4	$l\ s^{-1}\ m^{-2}$
	Urban population	1 367 000	in.

taken in 2001 at station 119 for the cruises in March, April, May, June, and July. At this station the surface sediment (nepheloid layer) was sampled every month from March 2001 to August 2001 and December 2001 to February 2002, increasing the frequency to two samples per month during March 2002–October 2002.

The water samples for particulate trace metals were collected with a 5 dm^3 Van Dorn TW-3612 plastic sampler (Watanabe Keiki Mfg. Co. Ltd.) and transferred to pre-cleaned plastic bottles. Particulate matter was immediately separated by vacuum filtration through 0.45 μm pre-weighed Millipore nitrocellulose membrane filters. Filtered material was rinsed with 5–10 cm^3 Milli-Q ISO grade 1 quality water to remove sea salt residues. Wet filters were placed into ash-less filter coated, metal-free boxes with cover and stored frozen (−18 °C) until drying. The filters were dried for 2 h at 105 °C, and were then weighed with ±0.01 mg precision and stored in cleaned hermetical plastic petri dishes in zip-lock plastic bags at room temperature until digestion.

The surface sediment samples were taken using a modified Kajak corer (Blomqvist and Abrahamsson, 1985). The nepheloid layer (around 0.3 cm) was carefully re-suspended in approximately 500 cm^3 of overlying water in corer tube. The suspension was transferred to acid washed plastic bottles and an aliquot (20 cm^3) was immediately filtrated through pre-weighed 0.45 μm Millipore nitrocellulose membrane filter using vacuum filtration stand. If immediate filtration was not possible, the samples were stored frozen (−18 °C) less than 24 h. The filtrated particles were treated as described above.

Plastic bottles for water samples were washed with detergents, rinsed with distilled water, pre-cleaned with 10% (w/w) sub-boiled nitric acid solution for two weeks, then rinsed with distilled water. Plastic bottles for sediment samples were washed with detergents, rinsed with distilled water, pre-cleaned with 10% (w/w) suprapure hydrochloric acid solution for 24 h, and then rinsed with distilled water. Plastic filter holders, pincers, syringes and petri dishes were immersed in 10% (w/w) sub-boiled nitric acid solution and stored for 24 h, and then rinsed with distilled water.

The particle weight from the water column samples on the filter was in the range 1–10 mg and samples from the nepheloid layer ranged 10–80 mg. The nepheloid layer filter blanks were less than 1% of the sample concentrations for all metals. The particulate matter in the water column filter blanks for Al, Mn and Cd was very low and could potentially have been introduced with the acids used in the digestion process, whereas for the other metals the filter blank concentrations relative to the sample concentrations were: Fe (<1.5%); Zn, Cu and Ni (<10%); Cr (<20%).

3.2. Sample analysis

Particulate matter and sediment samples for trace metal analysis were digested according to a modified total wet digestion method described by Hovind and Skei (1992). Filters with solid particles were digested in a PTFE vessel with a mixture of sub-boiled nitric acid and suprapure hydrofluoric acid at 96 °C in a water bath for 2 h. For particulate matter digestion 5 cm^3 HNO_3 and 0.4 cm^3 HF was used, whereas 5 cm^3 HNO_3 and 2 cm^3 HF was used for sediments. Dissolved samples were evaporated to wet salts and cooled. A 2 cm^3 suprapure 30% (w/w) hydrogen peroxide was then added to the vessels, which were heated to 50 ± 5 °C in sufficiently long time for wet salts to remain only. After cooling, the samples were transferred and diluted with 10% (w/w) sub-boiled nitric acid solution into measure flasks.

Al, Mn, Fe, Zn in all samples, as well as Cu in sediment samples, were analysed using a flame Varian AA spectrophotometer (model Spectra AA880), while Cr, Ni, Cd, Pb in all samples and Cu in particulate matter samples were analysed using a graphite furnace Varian AA spectrophotometer (model Spectra AA880Z with Zeeman correction).

All laboratory analyses were performed in an accredited laboratory (ISO/IEC 17025). For the external quality assurance the laboratory successfully takes part in QUASIMEME inter-comparison exercises. For the quality control of trace metal measurements standard samples of sediments are regularly analysed and

published in an assessment reports with the assigned value and uncertainty, following the procedures of QUASIMEME. In these reports the laboratory Z-scores were all $<\pm 2$ for the metals in this study. Blank samples were analysed according to the standards of US EPA (1992).

The data for suspended particulate material were based on particulate trace metal concentration in the water column (w/v). These data were also directly comparable to concentrations of dissolved nutrients, oxygen, chlorophyll *a*, and particulate nutrients.

3.3. Background data

Supporting data from the water column (dissolved nutrients, oxygen, chlorophyll *a*, pH, particulate nitrogen, particulate phosphorus, temperature, salinity and trace metals) were obtained from the Latvian marine monitoring program (Institute of Aquatic Ecology, 2002, 2003) and a published research project (Yurkovskis, 2004). Data from an unpublished project carried out at the Institute of Aquatic Ecology (University of Latvia) (coordinator Andrusaitis, A.) were also used, including background data from the nepheloid layer. Analyses of all parameters were performed in a certified laboratory at the Marine Monitoring Center at the Institute of Aquatic Ecology (University of Latvia). Daily observations of the Daugava river runoff were provided by the Daugava hydro electrical plant.

3.4. Statistical analysis

Concentrations of metals, nutrients and oxygen were log-transformed prior to statistical analyses, since the distribution of these variables tend to be right-skewed and uncertainties associated with observations are assumed scale-dependent, i.e. the magnitude of uncertainties is relative to mean levels in the data. Metal concentrations within the water column for each station in the gulf, including the nepheloid layer, for all river data were standardised by their means and standard deviations, followed by a cluster analysis using Ward's minimum variance method to hierarchical grouping of metals having similar variations for all samples. The clustering of metals was illustrated by means of dendrograms with distances shown as squared semi-partial correlation, i.e. the decrease in R^2 by joining clusters. Pearson correlations were computed and tested for significance for all combinations of different metals and between metals and co-variates for water column samples in the gulf and the river, respectively, as well as for nepheloid samples from the gulf. Principal component analyses were subsequently conducted on the correlation matrices, and the governing sources of variation in the first two principal components were determined by correlating these to the co-variates.

4. Results

The concentration range of particulate matter in the water column of the Daugava river was 1.38–14.94 (mean 3.74) mg dm^{-3}. Ranges and averages (in brackets) of particulate trace metal concentrations in the Daugava river water column were 22–974 (197) μg dm^{-3} for Al, 36–690 (167) μg dm^{-3} for Fe, 8–92 (33) μg dm^{-3} for Mn, 590–4410 (1580) ng dm^{-3} for Zn, 110–1030 (380) ng dm^{-3} for Cu, 2.7–51.2 (9.6) ng dm^{-3} for Cd, 80–990 (330) ng dm^{-3} for Ni, 80–3130 (460) ng dm^{-3} for Cr, 90–730 (240) ng dm^{-3} for Pb. In the water column at monitoring stations within the Gulf of Riga, concentration ranges and averages of particulate matter were 0.77–10.00 (2.11) mg dm^{-3}. The concentrations of particulate trace metals varied: 1–707 (84) μg dm^{-3} for Al, 6–436 (55) μg dm^{-3} for Fe, 3–191 (23) μg dm^{-3} for Mn, 230–6950 (1180) ng dm^{-3} for Zn, 70–840 (200) ng dm^{-3} for Cu, 2.1–33.7 (10.2) ng dm^{-3} for Cd, 50–1560 (180) ng dm^{-3} for Ni, 20–1160 (240) ng dm^{-3} for Cr, 10–1660 (240) ng dm^{-3} for Pb.

The covariation of particulate trace metals in the water column differed for each station in the Gulf of Riga and Daugava, according to the cluster analysis (Fig. 2). Investigating the dendrograms revealed that the semi-conservative metals Al, Fe, Cr and Ni were incorporated into one cluster in the Daugava river and at station 142 located close to the Irbe Strait, while in the central part of the Gulf of Riga only particulate Al and Fe were clustered together. Al and Fe were the dominating trace metals in the suspended particulate matter, and their concentrations in the water column co-varied in both the entire Gulf of Riga and the Daugava river ($r = 0.90$ and 0.96, respectively). The correlation analysis of trace metals in the suspended matter of the water column, expressed as weight/weight, similarly showed significant correlation between Al and Fe ($r = 0.85$) in the whole Gulf of Riga. Distribution patterns of Al and Fe concentrations in the water column, for the period from February to August 2001 at the station 119 (Fig. 3), showed that Al and Fe concentrations tended to decrease in the water column during this time.

In the Daugava river there were significant correlations between particulate Al and Fe and particulate Cr ($r = 0.82$ and 0.84, respectively), Ni ($r = 0.70$ and 0.71, respectively), total N ($r = 0.75$ for both), temperature ($r = -0.84$ and -0.73, respectively) and river runoff ($r = 0.84$ and 0.72, respectively). Particulate Zn, Cu, Ni, Cr, Pb and Cd were all significantly inter-correlated, whereas these metals did not correlate systematically with hydrochemical or hydrological parameters.

The concentrations of particulate Al and Fe in the Gulf of Riga correlated significantly with particulate Cr ($r = 0.44$ and 0.56, respectively) and Ni ($r = 0.58$

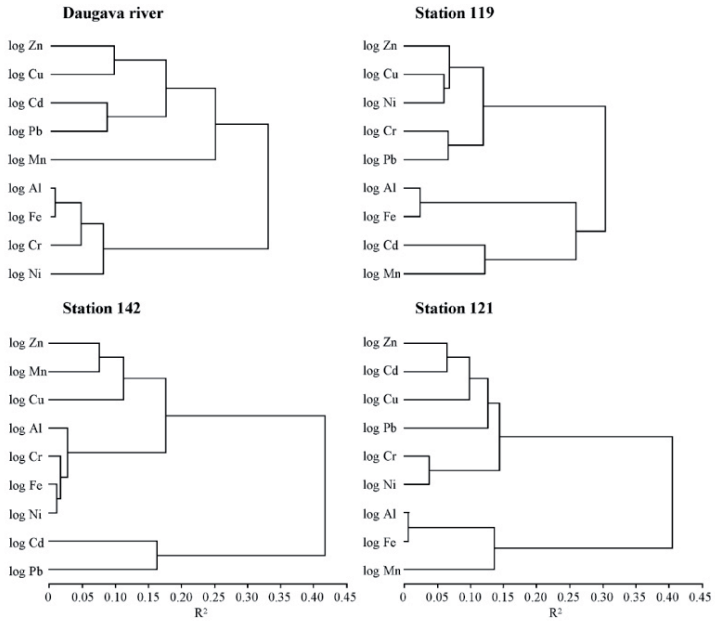


Fig. 2. Cluster dendrograms for trace metals in the water column at monitoring stations in the Gulf of Riga and the Daugava river.

and 0.73, respectively), total P ($r = 0.69$ and 0.71, respectively), dissolved phosphates ($r = 0.75$ and 0.73, respectively), salinity ($r = 0.78$ and 0.71, respectively) and temperature ($r = -0.66$ for both). The other particulate trace metals (Zn, Cu, Pb, Cd) did not, in general, correlate significantly ($p > 0.05$) with hydrochemical or hydrological parameters in the Gulf of Riga and the few significant correlations ($0.01 < p < 0.05$) had relatively low correlation values ($0.25 < |r| < 0.50$) suggesting that these might be an artefact from multiple testing. The relatively high concentrations of particulate Cr and Cd in the water column at the station 119 appeared during the spring algal bloom in 2001. An increase in the Cr concentration could be observed in the whole water column in April, while the concentration of particulate Cd was highest in the surface water in May.

Particulate Mn correlated negatively with dissolved oxygen ($r = -0.62$) and showed a concentration increase of 10–30 times under the thermocline in August in the Gulf of Riga. Distribution pattern of Mn concentration in the water column, for a time period from February to August 2001 (Fig. 3), at station 119 showed that the Mn concentration in the water column tended to increase during this period in near-bottom water, in contrast to the observed pattern of Fe and Al.

The principal component analysis (PCA) of particulate trace metals in the water column showed that the first principal component explained 85% of the total variation of the particulate semi-conservative metal Al, Fe, Ni and Cr concentrations in the Daugava river (Table 2). The first principal component correlated with temperature ($R^2 = 0.58$), river runoff ($R^2 = 0.62$), as well as with a component including both particulate P and particulate N ($R^2 = 0.74$) (Fig. 4).

The first principal component for particulate semi-conservative metals Al, Fe, Ni and Cr in the water column of the Gulf of Riga did not depend on particulate P and particulate N like in the Daugava river. Here 56–91% of the total variation in particulate semi-conservative metal concentrations in the Gulf of Riga depended on total P. The second principal component explained 29–30% of total variation in the central part of the Gulf of Riga (Table 2). In the nepheloid layer, the cluster analysis partitioned the metals into three groups: (1) Fe and Mn, (2) Al, Pb and Cu, (3) Zn, Cd, Cr and Ni. Correlations between the metals in each cluster groups were all significant (Table 3). Fe and Mn correlated significantly with total C, total N, total P and biogenic silica, whereas Cd and Zn showed significant negative correlation with total C, total N, total P and biogenic silica.

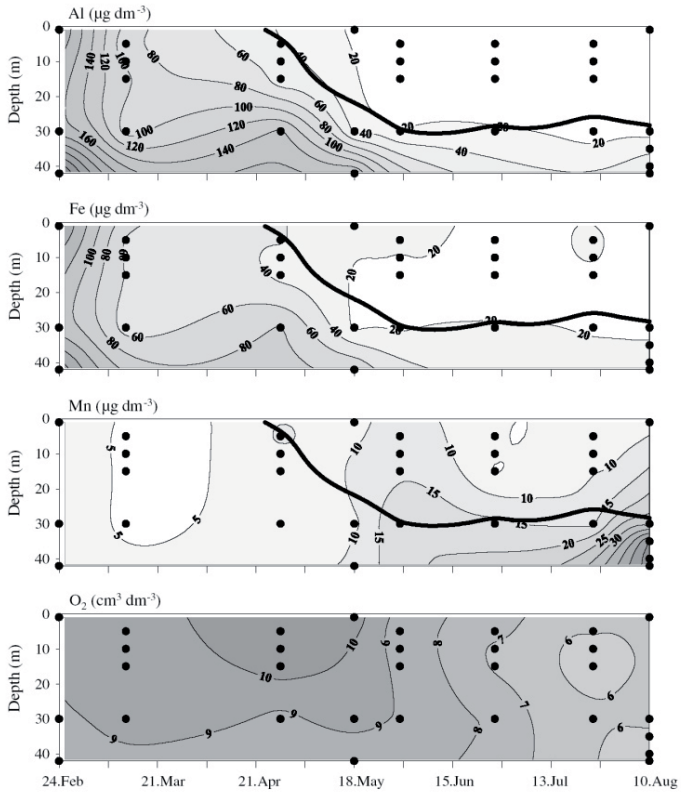


Fig. 3. Particulate Al, Fe, Mn, and dissolved O_2 distribution patterns in the water column from February to August 2001 at station 119. Temperature isothermoline (4 °C) is shown with a bold line.

Table 2
Proportion of total variation in particulate trace metal concentrations in the water column in the Gulf of Riga and the Daugava river explained by the first two principal components

Station	First principal component %	Second principal component %
Daugava	85	10
142 and 111	91	6
121	65	30
119	56	29

5. Discussion

The principal component analysis and the correlations for particulate trace metals in the water of the Daugava river showed that Al, Fe, Cr and Ni enter the Gulf of Riga mainly during spring flood. The most likely explanation is washout of soil particles containing these elements during spring flood events. In contrast, no distinct patterns of particulate Cd, Cu, Zn, Pb and Mn concentrations were observed in the river.

The Daugava river is the main source of freshwater and suspended particles to the Gulf of Riga. However, there is also significant input from other big rivers, i.e. the Lielupe, Gauja, and Pärnu as well as from re-suspended sediment and atmospheric deposited materials. Since the rivers Daugava, Lielupe and Gauja are all located in the south of the Gulf of Riga it was anticipated to observe distinctive spatial trends of suspended particles and particulate trace metals. However, the similarity of Al and Fe clusters observed at all stations in the Gulf of Riga in this study suggests that the fine-grained material of mineral origin is distributed evenly in the whole

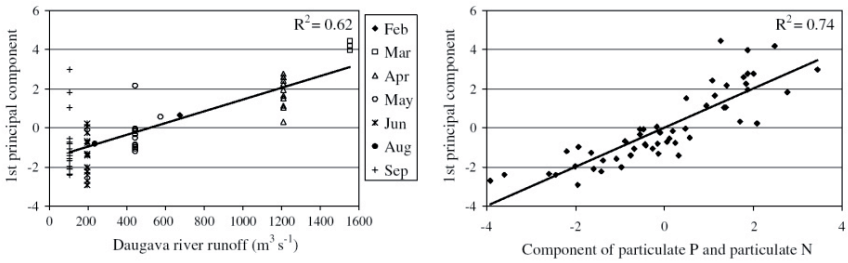


Fig. 4. The runoff and component of particulate P and N correlation with the first principal component of particulate Fe, Al, Ni, and Cr in the Daugava river.

Table 3
Correlation matrix of trace metal concentrations in the nepheloid layer at station 119

	log Al	log Cd	log Cr	log Cu	log Fe	log Mn	log Ni	log Pb	log Zn
log Cd	0.28	1							
log Cr	0.66***	0.66***	1						
log Cu	0.69***	0.61**	0.38	1					
log Fe	−0.03	−0.34	−0.12	−0.30	1				
log Mn	−0.41*	−0.30	0.08	−0.39	0.75***	1			
log Ni	−0.17	0.21	0.52**	−0.05	0.16	0.35	1		
log Pb	0.72***	0.45*	0.21	0.66***	−0.35	−0.51*	−0.05	1	
log Zn	0.29	0.74***	0.59**	0.42*	−0.09	−0.10	0.12	0.35	1
log C_{tot}	−0.23	−0.76***	−0.25	−0.46*	0.63**	0.64***	0.15	−0.47*	−0.59**
log N_{tot}	−0.19	−0.81***	−0.37	−0.44*	0.51*	0.52**	0.07	−0.32	−0.67***
log P_{in}	−0.30	−0.75***	−0.47*	−0.53**	0.62**	0.59**	−0.16	−0.48*	−0.56**
log P_{org}	−0.09	−0.61***	−0.13	−0.29	0.70***	0.58**	0.25	−0.40	−0.63**
log P_{tot}	−0.29	−0.77***	−0.42*	−0.51	0.69***	0.63**	−0.04	−0.51*	−0.64***
log Si	−0.14	−0.69***	−0.18	−0.30	0.51*	0.51*	0.19	−0.32	−0.60**
log Chl *a*	−0.30	−0.24	0.02	−0.44*	0.25	0.13	0.45*	−0.02	−0.26
log LOI	0.02	−0.26	−0.15	−0.23	0.04	−0.07	0.26	0.27	−0.41*

The significance of Pearson's correlations was analysed by *t*-test.
* $p < 0.05$.
** $p < 0.01$.
*** $p < 0.001$.

Gulf of Riga which agrees with previous observations made by Leivuori et al. (2000).

The correlations of particulate Al and Fe with salinity, depth and temperature, showed that the distribution of particulate Al and Fe also depends on stratification and turnover processes mainly in the central part of the Gulf of Riga as evidenced also by the principal component analysis. Turnover processes of Fe and Al were strongly affected by re-suspension of the sediments in winter 2001 (Fig. 3) while negligible during the stratification of the water column in spring–summer. This is in agreement with Leivuori et al. (2000), who argued that fine-grained material temporarily deposited in the shallow non-deposition areas is eventually resuspended and distributed throughout the accumulation areas of the Gulf of Riga during strong wind events. At station 142, located close to the Irbe Strait, concentration of suspended particulate matter as well as particulate Al and Fe were relatively high in near-bottom water throughout the entire year in contrast to stations 119 and 121. This suggests that continuous water mass turbulence causing permanent re-suspension dominates in the Irbe Strait, and the impact of turnover and stratification processes is negligible.

The correlations between particulate Cr, Ni and particulate Al and Fe, total P, total N, particulate P in water column of the Daugava river suggest that these two metals are bounded to mineral particles of terrestrial origin. In contrast, no such correlation could be observed for Cr and Ni in the water column of the Gulf of Riga. This suggests that Cr and Ni preferentially change from particulate phase to dissolved during

the transition from freshwater to saline environment. However, it cannot be excluded that Cr and Ni are incorporated in the mineral lattice of coarser particles and therefore should deposit closer to river inflow, although their spatial distribution patterns in surface sediments observed by Leivuori et al. (2000) does not support this hypothesis. The statistical analyses of particulate metals in the Gulf of Riga did not showed significant correlations of particulate Al and Fe with particulate Cd, Cu, Pb and Zn similarly to that observed in the Daugava river. Therefore, it is obvious that Cd, Cr, Pb, and Zn must have different distribution mechanisms. It is most likely that they enter the Gulf of Riga in a dissolved form. However, since we did not measure concentrations of dissolved metals this assumption remains unchallenged. Furthermore, these particular metals exhibit non-conservative behaviour in marine waters, i.e., they are scavenged by phytoplankton as well as adsorbed by detritus and by Fe and Mn oxyhydroxides from water as discussed by Pohl et al. (1998), Pohl and Hennings (1999), Sullivan and Drever (2001), and Ciffroy et al. (2003), whereas Al and Fe exhibit a considerably more conservative behaviour.

Changing oxic–anoxic conditions in the water column and the sediments control the concentration of particulate Mn (Gobeil et al., 1997; Pohl et al., 1998; Pohl and Hennings, 1999; Saulnier and Mucci, 2000). The large increase of particulate Mn below the thermocline in August (Fig. 3) and the significant negative correlation with dissolved oxygen in the water column suggest that Mn change from adsorbed to dissolved form with subsequent releases from the sediments to the water column due to oxygen depletion in the sediments. With the ventilation of the bottom waters dissolved Mn forms Mn oxyhydroxide colloids and/or adsorbs on settling particles.

The correlations between Al and Fe concentration in the suspended matter of the water column, expressed as weight/weight and weight/volume, were high ($r = 0.85$) in the whole Gulf of Riga. However, no such correlation can be observed in nepheloid layer, obviously as a result of diagenetic processes. In the nepheloid layer significant correlations were found between Fe, Mn, total P and C, in contrast to the water column. The statistical analysis of the water column data indicated that Fe is mostly of lithogenic origin, while particulate P and C are of biogenic origin. Moreover, Fe, Mn and P in the sediments are redox controlled. Therefore, the observed correlations suggest that redox controlled accumulation of Fe, Mn and P in the nepheloid layer is most likely favoured by C rich particulate material sedimentation. It is most likely that the surface sediments undergo changes and transformations in redox conditions very quickly, where sedimentation of organic matter induces more anoxic conditions.

The main controlling factor of P in the surface sediments is the adsorption on ferromanganese oxyhydroxides as described in numerous studies since Einsele (1936), who formulated the theory of abiotic sorption–desorption of P on ferromanganese oxyhydroxides. It has also been shown that the concentrations of dissolved Fe and Mn increase in sediment pore waters under anoxic conditions thereby causing diffusion of dissolved Fe and Mn up to the sediment surface (Sundby et al., 1986, 1992; Gobeil et al., 1997; Saulnier and Mucci, 2000). Through oxidation processes in the 0.3 cm thick nepheloid layer above the redox cline, Fe and Mn will precipitate like ferromanganese oxyhydroxides that bind phosphorus. According to the data in Fig. 3, it seems that Fe is more effectively bounded than Mn in the nepheloid layer.

In contrast to Fe and Mn, Cd and Zn are negatively correlated to total P, total C and total N in nepheloid layer. Particulate Cd and Zn settle through scavenging by organic particles. Furthermore, these particles undergo early diagenesis on sediment surface and P, Cd and Zn obviously are released to the dissolved phase prior to C. The liberated P immediately adsorbs on ferromanganese complexes while Cd and Zn remains in solutions which is in agreement with the findings of Pohl et al. (1998) and Pohl and Hennings (1999). They showed that these metals are predominant in the dissolved phase under oxic conditions and binds to particles under anoxic conditions, which is in contrast to the sorption–desorption scheme of P.

Acknowledgment

We are grateful to the local project coordinators A. Andrusaitis and A. Yurkovskis and the staff at the Marine Monitoring Center Lab, Institute of Aquatic Ecology (University of Latvia) for help with sampling, analysis and advice. Part of this work was carried out during an EC Marie Curie Host Fellowship at the National Environmental Research Institute (NERI) in Denmark, project no. 00000000000046BF.

References

Baraskovs, V., Talpas, A., Kask, J., 1997. Landscape—ecological map of Gulf of Riga, geological survey of Latvia, geological survey of Estonia, Riga. 31 pp.

Berzinsh, V. 1980. Interannual and seasonal changes of water salinity in the Gulf of Riga. Rybokhozyaistvennye issledovanya (BaltNIIRKH), Riga, Avots 15, 3–12 (in Russian).

Blomqvist, S., Abrahamsson, B., 1985. An improved Kajak-type gravity core sampler for soft bottom sediments, Schweiz. Z. Hydrol. 47, 81–84.

Ciffroy, P., Garnier, J.-M., Benyahya, L., 2003. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh

waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. Mar. Pollut. Bull. 46 (5), 626–641.

Danielsson, Å., Carmanm, R., Rahm, L., Aigars, J., 1998. Spatial estimation of nutrient distributions in the Gulf of Riga sediments using cokriging. Estuar. Coast. Shelf Sci. 46, 713–722.

Einsele, W., 1936. Uber die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrofen See (in German). Arch. Hydrobiol. 29, 664–686.

Gobeil, C., Macdonald, R.W., Sundby, B., 1997. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 61 (21), 4647–4654.

Hovind, H., Skei, J., 1992. Report of second ICES intercomparison exercise on the determination of trace metals in suspended particulate matter. ICES Coop. Res. Rep., no. 184, 31 pp.

Institute of Aquatic Ecology, 2002. Annual report of marine monitoring 2001. Marine Monitoring Center, Institute of Aquatic Ecology, University of Latvia, Riga, Latvia, 2002, 84 pp. (in Latvian with abstract in English).

Institute of Aquatic Ecology, 2003. Annual report of marine monitoring 2002. Marine Monitoring Center, Institute of Aquatic Ecology, University of Latvia, Riga, Latvia, 2003, 99 pp. (in Latvian with abstract in English).

Klavins, M., Briede, A., Rodinov, V., Kokorite, I., Frisk, T., 2002. Long-term changes of the river runoff in Latvia. Boreal Environ. Res. 7, 447–456.

Kremling, K., Streu, P., 2000. Further evidence for a drastic decline of potentially hazardous trace metals in Baltic Sea surface waters. Mar. Pollut. Bull. 40 (8), 674–679.

Laznik, M., Stålnacke, P., Grivall, A., Wittgre, H.B., 1999. Riverine input of nutrients to the Gulf of Riga—temporal and spatial variation. J. Mar. Syst. 23, 11–25.

Leivuori, M., Vallius, H., 1998. A case study of seasonal variation in the chemical composition of accumulating suspended sediments in the central Gulf of Finland. Chemosphere 36 (10), 2417–2435.

Leivuori, M., Joksas, K., Seisuma, Z., Kulikova, I., Petersell, V., Larsen, B., Pedersen, B., Floderus, S., 2000. Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. Boreal Environ. Res. 5, 165–185.

Lilover, M.-J., Lips, U., Laanearu, J., Liljebladh, B., 1998. Flow regime in the Irbe Strait. Aquat. Sci. 60, 253–265.

Nilsson, P., Brydsten, L., Jansson, M., 1997. Turnover of particulate matter in a Baltic estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci. 44, 107–116.

Omstedt, A., Axell, L.B., 2003. Modeling the variations of salinity and temperature in the large Gulfs of the Baltic Sea. Cont. Shelf Res. 23, 265–294.

Pohl, C., Hennings, U., 1999. The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. Mar. Chem. 65, 41–53.

Pohl, C., Hennings, U., Petersohn, I., Siegel, H., 1998. Trace metal budget, transport, modification and sink in the transition area between the Oder and Peene rivers and southern Pomeranian Bight. Mar. Pollut. Bull. 36 (8), 598–616.

Raudsepp, U., Kouts, T., 2001. Observations of near-bottom currents in the Gulf of Riga, Baltic Sea. Aquat. Sci. 63, 385–405.

Roden, E.E., Edmonds, J.W., 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe (III) oxide reduction versus iron–sulfide formation. Arch. Hydrobiol. 139 (3), 347–378.

Sanford, L.P., 1992. New sedimentation, resuspension, and burial. Limnol. Oceanogr. 37 (6), 1164–1178.

Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. Appl. Geochem. 15, 203–222.

Sokolowski, A., Wolowicz, M., Hummel, H., 2001. Distribution of dissolved and labile particulate trace metals in the overlying bottom water in the Vistula River plume (southern Baltic Sea). Mar. Pollut. Bull. 42 (10), 967–980.

Stiebrins, O., Väling, J., 1996. Bottom sediments of the Gulf of Riga. Geological survey of Latvia, Riga, 53 pp.

Sullivan, A.B., Drever, J.I., 2001. Geochemistry of suspended particles in a mine-affected mountain stream. Appl. Geochem. 16, 1663–1676.

Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, Å., Rutgers van der Loeff, M.M., Westerlund, S.F.G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment–water interface. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1281–1288.

Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N., Mucci, A., 1992. The phosphorus cycle in costal marine sediments. Limnol. Oceanogr. 37 (6), 1129–1145.

Taillefert, M., Gaillard, J.-F., 2002. Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake: iron cycling and metal scavenging. J. Hydrol. 256, 16–34.

US EPA, 1992. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW-846. Environmental Protection Agency, United States, 1992.

Yurkovskis, A., 2004. Dynamics of particulate major and trace elements in the lower reaches of Daugava River and adjacent area of the Gulf of Riga (Baltic Sea). Mar. Pollut. Bull. 49, 249–263.

Yurkovskis, A., Wulff, F., Rahm, L., Andruzaitis, A., Rodriguez-Medina, M., 1993. A nutrient budget of the Gulf of Riga; Baltic Sea. Estuar. Coast. Shelf Sci. 37, 113–127.

III

Biogeochemical, Physical and Antropogenic Transformation in the Daugava River Estuary and Plume, and the Open Gulf of Riga (Baltic Sea) Indicated by Major and Trace Elements

Journal of Marine System, in press

ARTICLE IN PRESS
MARSYS-01458; No of Pages 20

Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Journal of Marine Systems xx (2007) xxx–xxx
JOURNAL OF MARINE SYSTEMS
www.elsevier.com/locate/jmarsys

Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea) indicated by major and trace elements

Aivars Yurkovskis *, Rita Poikāne

Latvian Institute of Aquatic Ecology, 8 Daugavgrivas Street, LV-1048 Riga, Latvia

Received 2 October 2006; received in revised form 19 March 2007; accepted 26 March 2007

Abstract

This work was based on suspended major (N, P, Al, Fe, Mn, Ca) and trace (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) element analyses, and is focussed on the trace metal biogeochemical transitions and transport at the land–sea interface. Samples were collected in the Daugava River and the Gulf of Riga during nine cruises in 2001–2004. Biogenic material contributed to the metal transfer between the phases in the Daugava estuary, and the trophogenic layer and also depths of the Gulf of Riga. Input from a terrestrial source to the particulate organic matter pool and supposedly to the surface-related reactions in the study area was suggested. Flocculation of clay colloids, Fe and Mn hydroxyoxides, and also precipitation of Ca carbonates seemed to provide supplemental inorganic sorption surfaces to the clay suspended minerals, which were major inorganic conveyers for trace metals. Depending on the Daugava discharge regimes, clay-related trace metal behaviour gave diverse phase-exchange signals for seasons and also for individual elements. Mn hydroxyoxides at elevated concentrations were suggested to be efficient phosphate sorbents competitive to Fe hydroxyoxides. Apparently, the in-gulf processes substantially transform the size and geochemical structure of the river-borne suspended particle population.

Enrichment factors indicate that the human-made trace metal pollution in the Daugava and at the surface of the Gulf is highest for Cd, Pb and Zn. Compared to the average values for world rivers, the Daugava estuary and plume also show higher contamination by Cd, Pb and Zn, but similar or lower contents of Cu, Ni and Cr.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Suspended phase; Major and trace elements; Biogeochemical interactions; Pollution; Daugava estuary; Gulf of Riga; Baltic Sea

1. Introduction

Continental run-off is one of the principal channels of contaminant introduction to the marine environment. The flux of river-borne major and trace metals through estuaries and coastal zone is efficiently transformed by particle sedimentation and resuspension (Brassard et al., 1994; Zwolsman and Van Eck, 1999), phytoplankton activity (Windom et al., 1989; Shiller and Boyle, 1991; González-Davila, 1995), interfacial transitions (Paalman and Van der Weijden, 1992; Williams and Millward, 1998; Zwolsman et al., 1997), diffusion from the bottom (Morris et al., 1982; Pohl et al., 1998) and by wastewater discharges (Paalman and Van der Weijden, 1992). Depending on the area and also season, the relative

* Corresponding author. Tel.: +371 7 610851; fax: +371 7 601995.
E-mail address: aivars@monit.lu.lv (A. Yurkovskis).

0924-7963/$ - see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

importance of the controlling processes varies and should be locally defined to understand the fate of the riverine inputs and the pattern of the coastal zone transport (Bewers and Yets, 1989). Biogeochemical processes (Baeyens et al., 1998a; Shiller and Boyle, 1991; Turner and Millward, 2002; Zwolsman et al., 1997) are thought to be most complicated in the scope of internal and external processes modifying the metal supply to the sea.

The Daugava estuary and the Gulf of Riga are a joint system where horizontal and vertical gradients of salinity and pH, and alterations in phytoplankton uptake overlay, causing biogeochemical and physical transformations of the land-based loading. Processes in this transit area are expected to reduce the metal transfer to the Baltic Proper, as that observed for nutrients (Savchuk, 2002; Yurkovskis, 2004a). Major and trace metal behaviour has already been studied in the Daugava estuary and in the open Gulf. Property–salinity plots have suggested geochemical repartitioning of Fe and related phosphate between the phases, and trace metal biotic uptake in the Daugava estuary and plume (Yurkovskis, 2004b). In the open Gulf, flocculation and sorption processes were established for the bottom salinity (5.5–6.4) gradient, which influenced biogeochemical cycling in the water column (Yurkovskis, 2005). For the surface sediments of the Gulf, redox-dependent cycling of Fe, Mn, P, Cd and Zn was observed along with its consequences (Mn) for the overlying waters (Poikāne et al., 2005).

This work was a continuation of the abovementioned studies and was aimed at improving understanding of processes transforming major and trace metal flux along the Daugava estuary and the Gulf of Riga. The present study was mostly based on particulate phase analyses, while dissolved nutrients are involved as supplemental indices of anthropogenic inputs from the Riga city. For the Gulf, only trace metals are considered here because the major metal behaviour is better understood (Yurkovskis, 2005).

2. Materials and methods

2.1. Study area

The Daugava enters the Gulf of Riga (Fig. 1) and is the third largest river discharging into the Baltic Sea. The mean annual (1950–1990) runoff of the Daugava is 659 $m^3\ s^{-1}$ (Bergström and Carlsson, 1994). During spring floods, which occur in March, April or May, the mean monthly water discharge is up to 1960 $m^3\ s^{-1}$, but drops to 290 $m^3\ s^{-1}$ in summer (data of 1953–2004; D. Fedorovicha, personal communication). The Daugava monthly runoff is highly variable in the long term, reaching 2300 $m^3\ s^{-1}$ in April 2004 and extremely low values in June and September 2002, 137 and 97 $m^3\ s^{-1}$, respectively. The Daugava estuary is partially mixed during almost the entire year. Only in spring during a short period of the snowmelt peak, freshwater pushes out saltwater masses from the Daugava estuary and mixing thus occurs over the southern Gulf. It was the case in April 2002–2004 (Fig. 2). In the rest period of a year, strong and lasting south-westerly winds drive saltwater via the river mouth even 20 km far into the Daugava at the bed (V. Berzinsh, personal communication). Then vertical mixing provides a gradual seaward

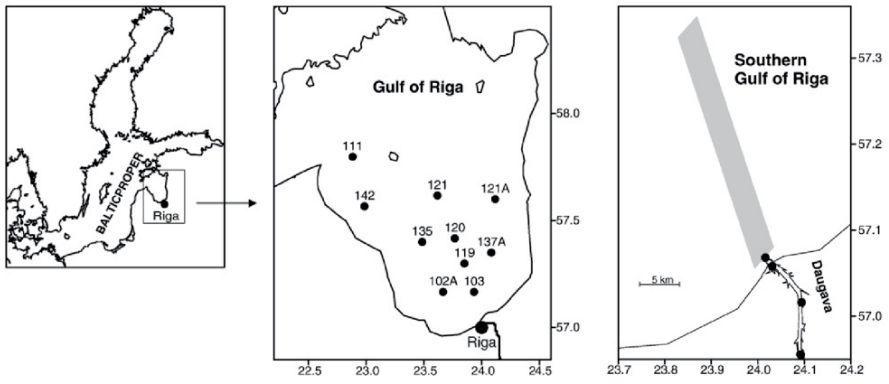


Fig. 1. Sampling sites in the Daugava estuary and plume (grey area), and the open Gulf of Riga.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

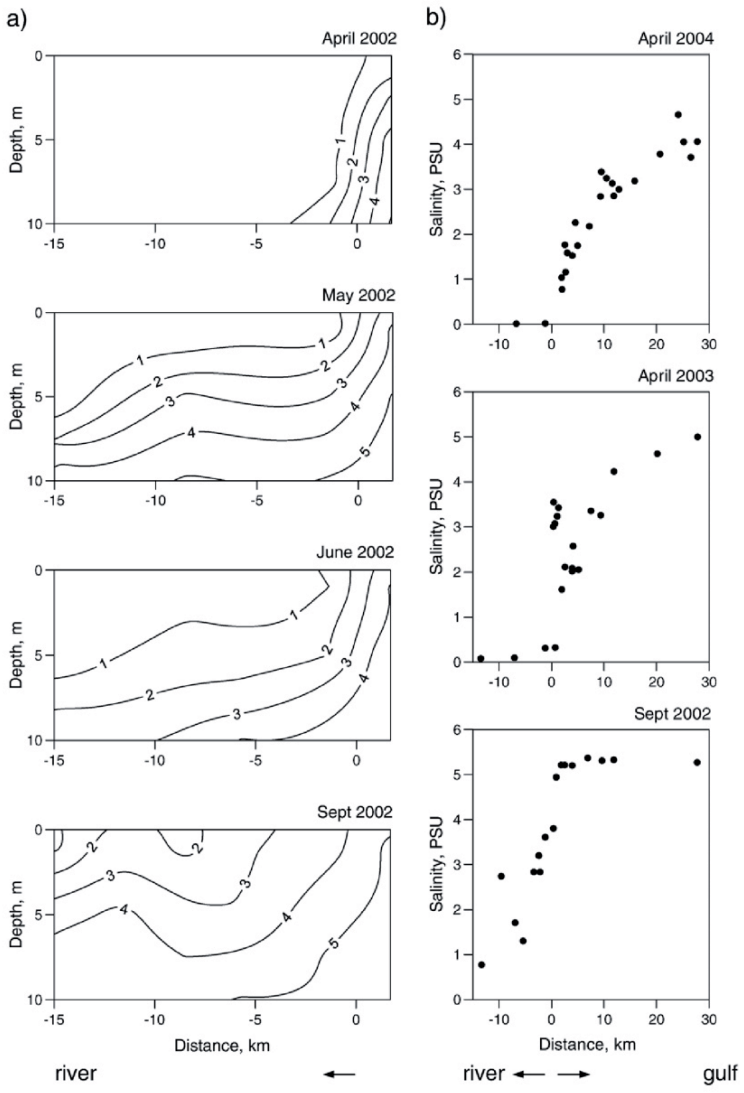


Fig. 2. Salinity distribution in the Daugava estuary (a) and in the surface layer of the Daugava estuary and plume (b). The Daugava mouth is marked as a zero point on the abscissa.

increase of salinity in the outflowing river water and a salinity landward decrease near the bed. At times, the mixing was already completed in the estuary in this period, as observed in September 2002 (Fig. 2). Over most of the year, river water and seawater mixing starts with vertical exchange in the estuary and ends during

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

passing of the estuarine waters into the Gulf. The Daugava is a major pollution source for the Gulf of Riga. The Riga city with its 800,000 inhabitants is expected to be a significant contributor to the pollution load via the Daugava.

The Gulf of Riga is a shallow water body with an average depth of 26 m, total riverine inflow of 18–56 km^3 per year (HELCOM, 1996) and limited water exchange with the Baltic Proper. Seasonal stratification and near-bottom saltwater intrusions shape a specific hydrographic structure in the Gulf in summer, influencing cycling of ecologically relevant elements and thus their loadings to the Baltic Proper (Yurkovskis, 2005). The Gulf of Riga has brackish waters. The salinity in our surveys was below 5.5 in the area where the Daugava discharges and up to 6.4 in the bottom layer. In the latter, pH and oxygen values depleted to 7.3 and 110 μM, respectively. In the Daugava estuary, the pH and oxygen concentration did not fall lower than correspondingly 7.6 and 145 μM at the bed, and 8.0 and 250 μM at the surface. They increased seawards over the salinity gradient in the upper layer.

2.2. Sampling

Samples were collected during six cruises of the RV "Antonia" in the Daugava estuary and plume (Fig. 1): 10 April, 14 May, 18 June, 17–18 September of 2002, 29 April 2003 and 4 April 2004. To discern probable seasonal effects, the three-year data are arranged in a common calendar sequence by months in Tables and Figures. Sampling was carried out at 1-; 5-; 7.5- and 10-m depths in three stations in the estuary and one station in the nearby coastal waters (Fig. 1), and at a 1-m depth in the river plume. Sampling sites numbered up to 20 in the river plume were chosen during the individual cruises according to salinity to cover the chemo-gradient as evenly as possible. In the Gulf, sampling was conducted during three cruises in August 2001–2003: at 8 (102A, 103, 119, 137A, 135, 142, 121, 111; 2001), 5 (119, 137A, 135, 142, 121; 2002), 9 (102A, 103, 119, 137A, 120, 135, 142, 121, 111; 2003) offshore monitoring stations (Fig. 1). The water layers 30–50, 0–50 and 10–50 m were sampled in 2001, 2002 and 2003, respectively. The standard sampling horizons were 0.5; 5; 10; 20; 30; 35; 40; 45 and 50 m, depending on the depth of the site. An additional near-bottom sample was collected if the standard sampling depth was >3.5–4 m off the bottom.

Major (N, P, Al, Fe, Mn, Ca) and trace (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) elements were determined in suspended particulate matter (SPM). In the Daugava, phosphate, ammonium, nitrate, total P and N concentrations were also measured. For the Gulf, suspended N was analysed by the full programme in 2001 and 2002, but in a limited number of samples in 2003. Therefore, the N-suspended averages for 2003 were not entered in the data table. In parallel with SPM, also measurements of standard hydrographical parameters were carried out.

Samples were collected using a 5 l Wan Dorn TW-3612 plastic water sampler (Watanabe Keiki Mfg. Co. Ltd.) and then poured into plastic bottles pre-cleaned with 10% ultrapure HNO_3. For the determination of total suspended P and N, and surface-bound phosphate (SBP) in SPM, particles were filtered onboard onto pre-combusted 0.7 μm Whatman GF/F filters using a stainless steel filter holder. Water samples for chlorophyll *a* analysis also were filtered through 0.7 μm poresize Whatman GF/F filters. The filters for nutrient and chlorophyll analysis were dried in a closed plastic box onboard the ship for several hours at room temperature. Then the filters were folded, wrapped in Al-foil and transported to the laboratory where they were stored frozen (−19 °C) until analysis for P and N. Chlorophyll *a* was determined within a week of sampling, total suspended P and N, and SBP within two months.

Particles for major and trace metal determination were isolated onboard by vacuum filtration immediately after sampling using pre-weighed, 0.45 μm Millipore cellulose acetate filters held in plastic filter holders (Sartorious). Depending on the SPM concentration, from 0.5 to 1.5 l of water was filtered. The filters were stored in a refrigerator for up to one day. In the laboratory, the filters were dried at 105 °C for 2 h, cooled, weighed, transferred to acid-cleaned Millipore Petri dishes and wrapped in hermetically sealed plastic bags. Particle loadings on the filters were in the range 1.0–6.5 mg. An average filter blank calculated for the 2003 and 2004 data was less than 4% of the sample concentrations for Fe, Zn, Ni, and Cu, but reached 7% for Cr. The filter blank was very low for Al, Mn, Ca, Pb and Cd and corresponded to contamination introduced by the acids used in the digestion process.

2.3. Chemical analyses

Salinity and pH were measured onboard. Turbidity was determined by spectrophotometric measurements of optical density of suspensions in a 10-cm cell at wavelength 750 nm (OD_{750}). Light absorption at 380 nm (A_{380}) was measured in a 5-cm cell to estimate dissolved humic substance concentrations. Nutrients (manual methods), oxygen (Winkler method) and

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

chlorophyll *a* (extraction by ethanol) were determined according to HELCOM protocols (HELCOM, 2005). Phosphate, ammonium and nitrate were measured onboard, but total P and N samples were stored frozen (−19 °C) and analysed in the laboratory within a week. A standard monitoring method for determination of total N and P (HELCOM, 2005) was applied for suspended P analyses. This method was modified for digestion of suspended N collected on filters, increasing the oxidation reagent concentration (60 g of $K_2S_2O_8$ and 24 g of NaOH in 1 l) and volume (5 ml), and the time (1.5 h) of sample oxidation (Raimbault and Slawyk, 1991). Mineralised suspended N and P were determined as nitrate and phosphate, respectively. The reagent blank was unused Whatman filters subjected to the digestion procedure. The blank and samples were filtered through pre-combusted 0.7 μm Whatman GF/F filters before spectrophotometric determination. The precision of suspended P and N determinations was within 4% and 6%, respectively. SBP was extracted from SPM on the filters by adding Milli-Q-water, mixed reagent containing H_2SO_4 (pH=0.6) and ascorbic acid as in the determination of dissolved phosphate (HELCOM, 2005). Prior to spectrophotometric determination, undissolved particles were removed by filtration through pre-combusted 0.7 μm Whatman GF/F filters. As a result, the mobile phosphate fraction of the solid phase was measured contributing to the dissolved inorganic P value when standard monitoring analyses of unfiltered samples are made.

Digestions of SPM for total major and trace metal concentrations were obtained by modified (Poikāne et al., 2005) pressure-wet ashing (Hovind and Skei, 1992). Five millilitres of concentrated HNO_3 (Baker Instra Analysed) was added to the Millipore membranes in acid-cleaned teflon beakers, which were then immersed in a boiling water bath. Then 0.4 ml concentrated HF were added and the sample decomposition was continued in the boiling water bath for 2 h. After evaporation to near dryness and cooling, organic matter was oxidized with 2 ml 30% H_2O_2 at 60–70 °C until completion of the reaction. The samples were subsequently dissolved in 10 ml 10% HNO_3 and the digests were stored in acid-cleaned capped polypropylene tubes until measurement.

Al, Fe, Mn and Ca were determined by flame-AAS (Varian Spektra AA 880). Cd, Cu, Ni, Pb and Cr were determined by graphite furnace AAS (Varian Spektra AA 880Z) with Zeeman background correction. Precision for determination for Al, Fe, Mn and Ca was 5%, for Zn — 10%, for Cd, Ni and Pb — 15%, and for Cu and Cr — 20%. Blank corrections for filter and acid contamination were made. Quality assurance data are shown in Table 1. In 2001–2002, analytical quality assurance was carried out via the laboratory participation in the QUASIMEME exercises for trace metals in

Table 1
Analytical quality control

Element	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn
	mg g^{-1}			μg g^{-1}					
Quality control (2001–2002), QUASIMEME results[a]									
Round 24 (2001)									
Assigned values		34.5	0.359	1.936	18.9	42.29	31.37	71.93	122
Laboratory values		30.8	0.350	1.975	19.6	37.89	32.70	61.30	121
Recovery, %		89	97	102	104	90	104	85	99
Z		−0.77	−0.21	0.11	0.24	−0.70	0.30	−1.06	−0.08
Round 30 (2002)									
Assigned values		26.6	0.754	1.107	24.47	48.96	20.55	72.90	167
Laboratory values		20.3	0.639	1.058	26.4	47.96	17.31	68.20	152
Recovery, %		76	85	96	108	98	84	94	91
Z		−1.64	−1.22	−0.21	0.54	−0.14	−1.06	−0.46	−0.71
Quality control (2003–2004), reference material QTM063MS[b]									
Assigned values	48.3	29.1	0.740	0.978	38.93	57.67	31.9	78.14	218
n	11	11	9	5	9	5	6	5	11
Mean	44.7	27.7	0.634	0.924	41.37	50.24	31.4	82.36	209
SD	2.2	1.4	0.024	0.176	1.51	3.36	3.7	4.96	21
Recovery, %	93	95	86	94	106	87	98	105	96
Z	−0.59	−0.39	−1.15	−0.44	0.50	−1.03	−0.13	0.43	−0.33

[a]Al was determined by a partial digestion method.
[b]The mean results of additional samples from the digestion series in 2003 (n=3–8) and 2004 (n=2–3).

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Table 2
Mean contents of trace metals (μg g^{-1}) in the surface sediment (0–1 cm) (Leivuori et al., 2000) and fluffy sediment (stations 119, 135, 137A in August 2002; Poikāne et al., 2005) in the accumulation areas of the Gulf of Riga

	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn
Surface sediment	0.73	31	39	41	82	146
Fluffy sediment	0.79	32	42	46	75	160

sediments. In 2003–2004, the sediment test material QTMO63MS supplied for the QUASIMEME Laboratory Performance Studies was used as reference material for testing the accuracy of the method. *Z*-scores for Al, Fe, Zn, Cu, and Cr were $<\pm 0.7$, and ranged from ± 0.9 to ± 1.2 for Mn, Ni, Pb and Cd, thus indicating satisfactory ($z<\pm 2$) performance.

The Marine Monitoring Centre (MMC) of the Latvian Institute of Aquatic Ecology is nationally accredited for the sampling and measurements of nutrients (water) and trace metals (sediments). MMC fulfils the requirements for the standard ISO/IEC 17025. MMC has also participated successfully in the QUASIMEME Laboratory Performance Studies on nutrients and metals in sediments since 1997.

2.4. Data analyses

Calculations of relative nutrient inputs into the Daugava estuary from Riga were based on curvilinear property–salinity plots. The theoretical mixing lines linking the fresh- and saltwater end-members were defined. Then perpendiculars were drawn from intersections of the data distribution curves and the mixing lines to the abscissa denoting salinity. The ratio of the area above and below the mixing line was calculated to estimate the relative value of the additional nutrients discharged from Riga. This value was converted into concentration units using the mean nutrient concentrations for the estuary to

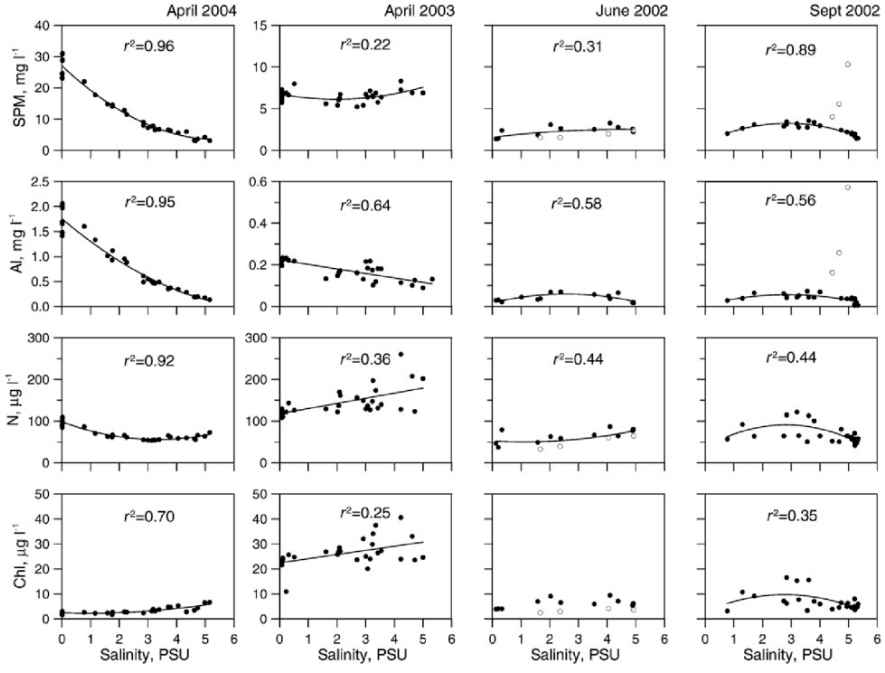


Fig. 3. Concentration of SPM and its relevant macro-constituents in the Daugava estuary and plume (● and ○ data, – linear or 2nd order polynomial regression). Opened circles show both depressed phytoplankton cases (June 2002) and resuspension events (September 2002) near the bottom; these data were ignored for calculated relationships for September 2002.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

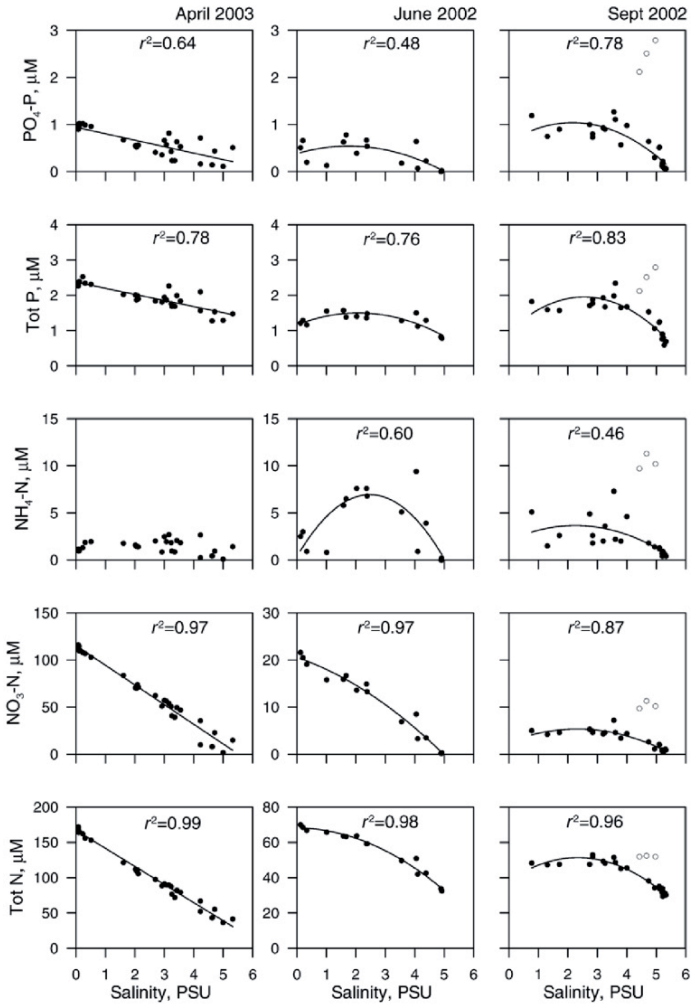


Fig. 4. Concentration of phosphate, ammonium, nitrate, total P and N in the Daugava estuary and plume (● and ○ data on depths, − linear or 2nd order polynomial regression). Opened circles show resuspension events near the bottom in September 2002; these data were ignored for calculated relationships.

make a comparative analysis of the nutrient system via concentrations.

Enrichment factors (EF) for particulate Mn and trace metals relative to the continental crust were calculated according to Pohl et al. (1998). After normalising the Mn and trace metal values to Al, the ratios of metals:Al were estimated against the crustal ratios (Taylor, 1964).

A two-component particle-mixing model was used to calculate rough proportions of the end-member contributions to the bottom water mixture in the Gulf of

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Riga. Dilution of the ambient particulates with suspended sediments was assumed as a single process forming the SPM distribution pattern. The surface sediment and fluff data on trace metals (Table 2), and the trace metal data on the intermediate and bottom layers (see Table 9; data on 10–20 m of 2003 not shown) were used for the calculations. However, the consolidated and fluffy compartments of the sediment demonstrated rather close trace metal contents, and the minor differences found were not relevant for the outcome.

Factor analysis was applied to separate latent factors accounting for the inter-correlations among the observed variables. In factor extraction, the squared multiple correlations were used to estimate the communalities. The number of factors used was determined by the Kaiser criterion. To obtain a clear pattern of factor loadings, varimax rotation (normalised) was selected.

The ratio between SPM dry weight and OD_{750} was used as a size/mass index of particles (Yurkovskis, 2005) considering that OD_{750} was chiefly a proxy of particle abundance. The terms *concentration* and *content* are used in the text to show that elemental amounts are expressed, respectively, as weight per volume of water and weight per weight of SPM. Throughout this paper, the wording *mixing zone (MZ)* is employed as a shorter denotation of salinity gradients of the Daugava estuary and plume. For the MZ studies, the data of the Daugava estuary individual depths and of the Daugava plume surface points were joined together (see Tables and Figures pertaining to MZ).

3. Results

3.1. SPM distribution in MZ

Principal SPM components in the salinity gradient were clay particles, phytoplankton and allochthonous organic substance. Their dynamics through biogeochemical transformations and mixing between fresh and saltwater end-members shaped the main SPM concentration pattern in the outflowing water of the Daugava (Fig. 3). Al concentrations characterizing clay presence showed a sharp seawards decrease in spring led by dilution, and a clear increase at intermediate salinities during a rest period, with the main mixing in the entire estuary or its mouth (Fig. 3). This Al maximum points to either flocculation of clay colloids or significant local inputs of clay particles, the probable sources of which, however, are not discernable. Strongly elevated clay values near the estuary bottom caused by bottom friction of intruding seawater were seen in September 2002 (Fig. 3), but this resuspension had no significant effect for the entire water layer. Particulate N concentration (Fig. 3) as a proxy of organic constituent of SPM was governed by phytoplankton and allochthonous substances. The former defined the particulate N dynamics in April 2003 and September 2002 (r^2=0.60–0.70) and the latter largely contributed to the N dynamics in April 2004. In April 2004, the particulate N concentration was correlated tightly (r^2=0.73) with A_{380} by dissolved organic matter for the salinity range 0–2.3, indicating a terrigenous source of a downtrend for particulate N over this range. High both N:Chl (33–56; w/w) and N:P (9–13; w/w; SBP subtracted from the particulate P value) ratios for the riverine end-member support the idea of substantial inputs of soil organic matter relative to phytoplankton material from the estuary's head in early spring. The terrigenous background was significant at the riverine end-member also in summer and autumn (N:Chl up to 20; N:P up to 9.5). In general, phytoplankton, however, was a dominant forcing factor of the particulate organic matter distribution over the estuary. Estuary's enrichment in phytoplankton/organic matter caused by growth and/or local influx from the Riga area was evident under low-flow conditions in June and September 2002 (Fig. 3). Simultaneous low chlorophyll/particulate N concentrations at the bottom in June 2002 reflected sub-optimal light conditions for phytoplankton growth in the intruding seawater.

3.2. Local estuarine pollution

Riga effects through harbours, small tributaries and channels were evident from the nutrient data. Like chlorophyll and particulate Al, dissolved inorganic nutrients and also total P and N showed curvilinear distribution of concentrations against salinity in June

Table 3
Nutrient enrichment of the Daugava estuary water in the Riga area

Parameters	June 2002		September 2002	
	Input[a], %	Input[b], μM	Input[a], %	Input[b], μM
PO_4–P	–	–	61	0.27
Suspended P[c]	–	–	94	0.14
Total P	33	0.31	41	0.42
NH_4–N	25	0.8	–	–
NO_3–N	17	1.6	54	1.2
NH_4–N + NO_3–N	–	–	48	2.1
Suspended N	–	–	56	1.8
Total N	11	5.4	36	11.0

[a]Calculations were made based on the departures of the concentrations from the conservative mixing line.
[b]Calculations were made based on the mean concentrations for the estuary.
[c]Surface-bound phosphate was subtracted.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

ARTICLE IN PRESS

Table 4
Content of suspended major and trace elements in the Daugava estuary and plume in April–September 2002–2004

	n	N	Al	Fe	Mn	Ca	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn
		mg g^{-1}					μg g^{-1}					
April 2004	32	8±5	64±10	58±7	2.4±0.6	–	1.0±0.4	69±41	50±21	48±16	81±30	252±146
April 2003	31	22±5	28±7	38±10	3.1±1.0	12±3	1.2±0.6	57±16	58±22	44±16	76±38	246±75
May 2002	16	26±8	34±12	42±15	4.6±2.0	20±6	2.4±0. 8	181±127	66±16	97±60	91±19	641±494
June 2002	16	27±5	18±7	30±13	11±4	21±8	3.6±1.1	110±35	96±41	69±18	97±53	612±166
September 2002	28	28±9	19±12	20±12	15±10	15±4	3.2±1.4	107±83	60±44	86±39	72±20	543±193
Mean		21±10	34±20	38±17	6.9±7.1	16±6	2.1±1.4	99±91	62±33	65±37	81±33	429±270
Median	121	22	28	39	3.7	15	1.7	70	53	57	78	368
Minimum		3.3	2.6	4.0	1.2	5.8	0.6	31	25	17	16	109
Maximum		42	77	72	33	37	7.0	659	268	254	216	1990

and September 2002 (Fig. 4). However, this distribution pattern clearly testifies to pollution coming from Riga. Under spring hydrological conditions with short residence time of water in the estuary, the local pollution effect did not become visible (Fig. 4). Calculations (see Section 2.4 *Data analyses*) estimated that the Riga area adds about 30–40% of the total P and N during decreased water flow through the estuary (Table 3). About 60% of the P input was as phosphate although this value might have been lower due to phosphate assimilation in the estuary. Contribution of ammonium and nitrate to the N input was about 20–40%. Ammonium augmented significantly the salt N inflow confirming the anthropogenic effects. Importantly, a large share of dissolved organic matter in the total N increase in September 2002 indicated that the inorganic pollution mixed together with terrigenous substances through the watercourses. The convex-mode relationship of A_{380} and salinity (data not shown) instead of the usually observed linear relationship supports this idea. The estuary's enrichment with dissolved nutrients was accompanied by an increase in particulate N and P concentrations, and the N:P ratio in suspended particles was about 13, which is quite close to the Redfield molar ratio 16, suggesting phytoplankton as governing this increase in the estuary. Hence, the local pollution by dissolved nutrients had caused the algal growth over the estuary and their maximum at intermediate salinities (Fig. 3) in June and September 2002.

3.3. Major elements in MZ

Al and Fe contents of SPM were maximal in early spring and gradually decreased towards autumn, largely due to a rising contribution of organic matter (Table 4). The Mn content rose sharply due to a seasonal increase in water temperature, which promoted the oxidation of reduced Mn. EF-values (Table 5) in summer showed up to a 70-fold enrichment of SPM in Mn compared to the global crustal ratio. The seasonal dynamics of Ca embraced a clear maximum in May and June. This most likely was driven mainly by biogenic $CaCO_3$ precipitation. However, a not high and rather stable average pH (8.32–8.00–8.21–8.10), and also the change of average temperature (4.6–9.7–16.9–16.4 °C) in April–May–June–September do not provide clear evidences of this.

The Al, Fe, Mn and Ca contents of SPM were positively correlated (Table 6), showing similar patterns of their dynamics along the salinity gradient. Inverse correlations of them with N content were seen for spring conditions, reflecting dilution of the inorganic fraction with organic matter. However, the Fe, Mn and Ca contents normalised *vs* the Al-index of aluminosilicates as a potential conveyer displayed seasonal and spatial variability of the ratios (Table 7), and suggested differences in geochemical behaviour of the elements. The Mn and Ca inputs to the solid phase gradually rose from spring to summer relative to that for Al, showing

Table 5
Enrichment factor (EF) for suspended particles in the Daugava estuary and plume, and the open Gulf of Riga

Month, year	Layer, m	Mn	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn
Daugava estuary and plume								
April 2004	0–10	3	7	2	5	1	1	5
April 2003	0–10	10	18	3	14	2	2	10
May 2002	0–10	12	30	8	13	3	2	22
June 2002	0–10	53	83	9	35	4	4	40
September 2002	0–10	68	70	8	21	5	3	34
Open Gulf of Riga								
August 2002	0–5	74	514	24	115	15	12	155
August 2002	10–20	62	292	17	67	12	8	87
August 2002	30–50	47	47	3	12	2	2	15
August 2001	30–50	70	48	2	14	2	1	12
August 2003	30–50	95	38	2	8	2	2	11

Data from Tables 4 and 9 were used to calculate EF.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Table 6
Correlation matrices for major element contents of SPM in the Daugava estuary and plume (only significant relationships – $p<0.05$ – are given)

	N	Al	Fe	Mn
April 2003 (n=31)				
Al	−0.76	1		
Fe	−0.61	0.84	1	
Mn	−0.65	0.85	0.97	1
Ca	−0.65	0.83	0.88	0.89
May 2002 (n=16)				
Al	−0.76	1		
Fe	−0.61	0.89	1	
Mn		0.70	0.87	1
Ca		0.66	0.89	0.82
June 2002 (n=16)				
Al		1		
Fe		0.81	1	
Mn		0.67	0.88	1
Ca	0.64	0.49	0.68	0.51
September 2002 (n=28)				
Al		1		
Fe		0.88	1	
Mn		0.41	0.71	1
Ca		0.56	0.56	

interfacial exchange. Conversely, the Fe:Al ratio for SPM had no trend and was rather stable through the study period, indicating principal coupling of Fe and Al within clay minerals. However, for the salinity gradient, a seaward decrease of the Fe:Al ratio can be fitted by a non-linear–convex relationship (April–June), suggesting enrichment of SPM with Fe via phase transitions. Unlike Fe, the Ca:Al ratio showed no clear (bio) geochemical effects during the mixing process and the Mn:Al ratio only episodically (April).

3.4. Surface-bound phosphate in MZ

SBP contributed 25 to 90% of the suspended P value. SBP concentrations reached 40 μg l^{-1} during spring flood while usually being below 10 μg l^{-1}. Such a high presence of acid-extractable particulate phosphate implies the dissolved phosphate values to be considerably increased if they are measured in unfiltered water samples. The SBP and dissolved phosphate ratios varied from 0.1 to 2.1 depending on seasonal processes, with the highest maximum limits in spring.

For the surveys analysed (Fig. 5), SBP contents of SPM followed significantly the particulate Fe and/or Mn distributions. The positive relationships often were non-linear, showing the effect of concurrent sorption surfaces and/or other environmental factors. Are really Mn hydroxyoxides true carriers of phosphate through the Daugava estuary or are the relationships between the SBP and Mn contents determined solely by the covariance of Fe and Mn in SPM? It is the fact that the SBP contents were correlated with Mn ($r^2=0.44$), but not with Fe in September when concentrations of the both elements were similar (Table 7). This indicates that Mn hydroxyoxides could have had a significant capacity to bind phosphate. SBP:Fe ratios showed a conservative mixing pattern in April–May and possible SPM enrichment in phosphate by phase exchange in June (Fig. 5). In September, the SBP content was extremely high relative to Fe due to suggested immobilization by elevated amounts of Mn hydroxyoxides (Table 4; up to 33 mg g^{-1}). As a consequence, for September, the SBP:Mn ratio instead of SBP:Fe reflects an SBP:sorbent increase with salinity. Regarding Ca, there is no statistical evidence of its role in retention of phosphate in SPM.

3.5. Trace metals in MZ and the Gulf

In MZ, the content of suspended trace metals was lowest in April (Table 4) when the maximum clay particles and lowermost organic matter values were observed. This suggests that organisms, their remains and flocculated organic colloids are the main trace metal carriers out of the estuary. However, despite a rather constant organic matter content in May–September (Table 4), trace metals strongly varied in SPM throughout this period. This may indicate, in turn, an

Table 7
Ratios of the Fe, Mn and Ca contents to Al in SPM in the Daugava estuary and plume

Month, year	Fe/Al			Mn/Al			Ca/Al			*n*
	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	
April 2004	0.92±0.11	0.76	1.12	0.04±0.01	0.02	0.05				32
April 2003	1.37±0.21	1.01	1.88	0.11±0.02	0.08	0.15	0.44±0.07	0.27	0.60	31
May 2002	1.20±0.20	0.88	1.68	0.13±0.04	0.08	0.19	0.57±0.16	0.33	0.86	16
June 2002	1.76±0.53	1.21	3.00	0.69±0.22	0.46	1.18	1.32±0.47	0.54	2.11	16
September 2002	1.14±0.28	0.46	1.97	1.02±0.65	0.11	2.24	1.15±0.83	0.33	3.89	28

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

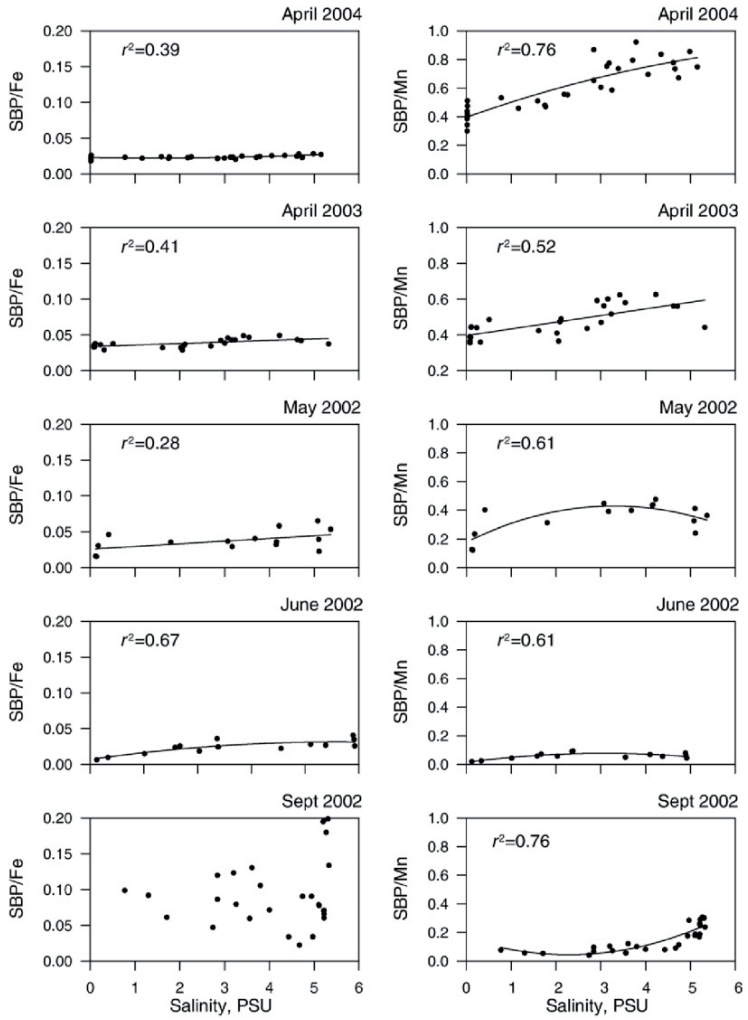


Fig. 5. Ratios of surface-bound phosphate (SBP; mg g^{-1}) to Fe and Mn (mg g^{-1}) in the Daugava estuary and plume (● data on depths, – linear or 2nd order polynomial regression).

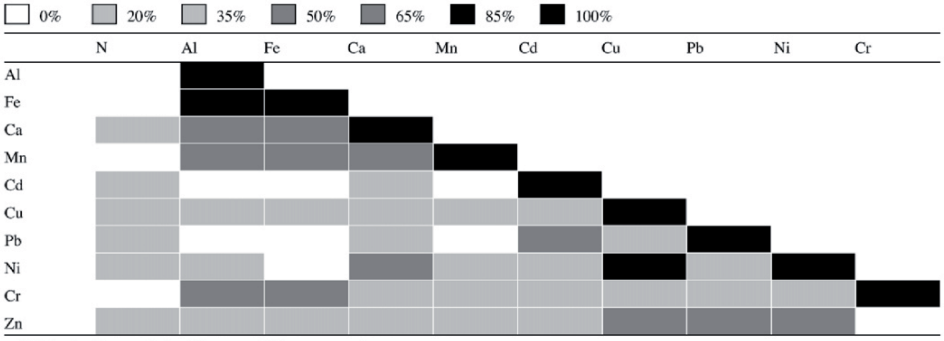
effect of expected alterations in the organic matter distribution among its fractions of different surface activity. The rather episodically correlated trace metal and N contents of SPM (Table 8) seem to support the explanation. Only in early spring (April 2004) were Cd, Cu, Pb, Ni and Zn significantly related to N/phyto-plankton. In addition, trace metals showed heterogeneity in their dynamics in May–September (Table 4). Thus, Cu and Ni were most abundant in May, Cr in May and June, Zn in May–September, Cd in June and September, whereas the Pb content was maximal in June and changed insignificantly over the remaining period. The

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

ARTICLE IN PRESS

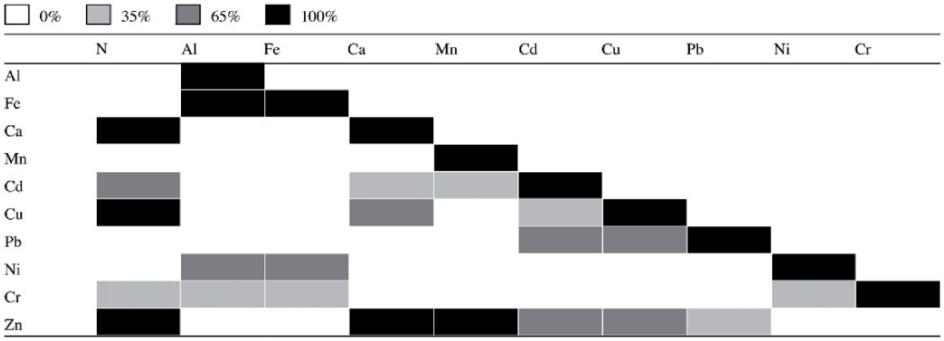
Table 8
Positive correlation[a] cases (%) for major and trace element contents of SPM

In the Daugava estuary and plume for the six cruises[b] in April–September 2002-2004



[a] Only significant relationships – $p<0.01$ – were used.
[b] Ca was measured during five cruises, which required choosing a joint percentage scale.

In the deep layer 30-50 m of the Gulf of Riga for the three cruises in August 2001-2003



[a] Only significant relationships – $p<0.01$ – were used.

maximums of Cd, Pb and Zn in June and September most likely were related to accumulation of anthropogenic effects in the estuary. Actually, the EF for Cd, Pb and Zn in MZ relative to the continental crust was strongly elevated in June and September (Table 5). However, the EF-values of these metals were highest over the whole study period, suggesting effective human-made contamination also in the upper reaches of the Daugava. Due to mixed source effects, trace metals were predominantly poorly correlated with each other and also with major elements (Table 8). Only Cu and Ni contents were tightly associated and both were mostly correlated with Zn, indicating similarities in their origin and/or biogeochemical transformations.

To detect phase-exchange signals in MZ, the data were analysed particularly for the mid-spring (April 2003) and summer (June 2002) conditions with high and low river discharge regimes, respectively. Trace metal values normalised to N displayed non-conservative behaviour *vs* salinity. In spring, despite fast water mixing, which proceeded out of the estuary (Fig. 2), Cr and Ni contents showed clearly a concave seaward decline (Fig. 6), suggesting metal dissolution/desorption in MZ. The Cr and Ni contents follow the Fe/Al distributions ($r^2=0.72$ and $r^2=0.52$; $p<0.001$), and losses of Cr and Ni relative to Fe/Al at intermediate salinities indicate their removal from clay particles with increase of ionic strength/pH. In turn, there is a vague

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

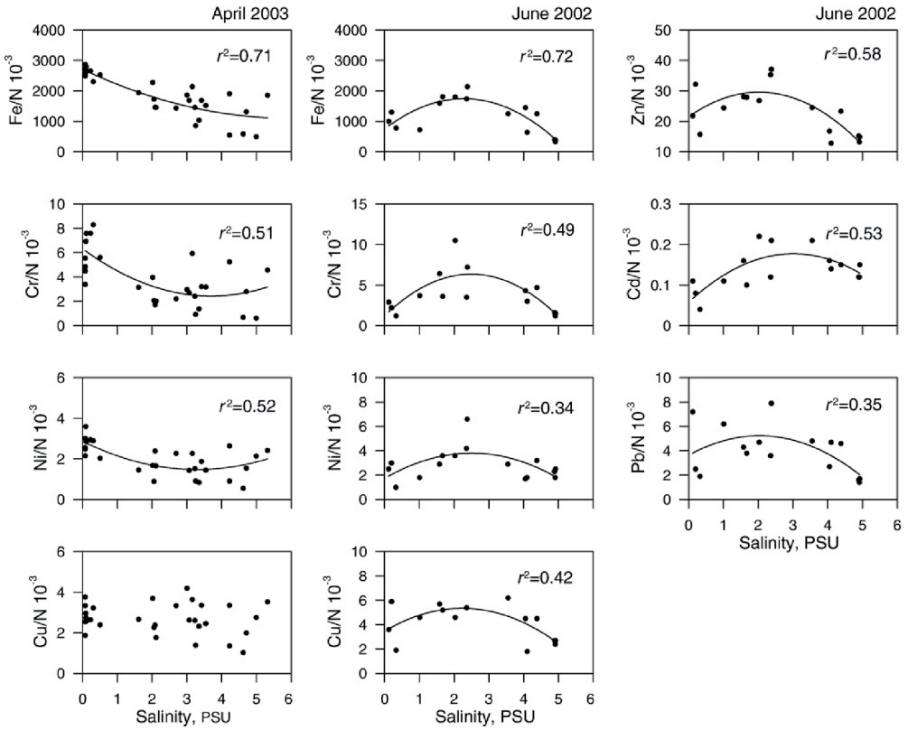


Fig. 6. Fe and trace metal contents (mg g^{-1}) normalised by organic N (mg g^{-1}) as a function of salinity in the Daugava estuary and plume (● data on depths, − 2nd order polynomial regression).

signal on Zn dissolution/desorption due to great scatter of the data, but Cu, Cd and Pb contents distribute rather conservatively over the salinity range (Fig. 6; data not shown for Zn, Cd and Pb). In summer, when mixing really occurred in the estuary (Fig. 2), N-normalised trace metal distributions in MZ could be fitted by a convex curve (Fig. 6), suggesting enrichment of SPM by trace metals during the mixing process. The trace metal

Table 9
Content of suspended major and trace elements in the open Gulf of Riga in August 2001–2003

Year	Layer, m	Content	*n*	N	Al	Fe	Mn	Ca	Cd	Cu	Pb	Ni	Cr	Zn
				mg g^{-1}					μg g^{-1}					
2002	0–5	Mean	10	46±6	4.7±1.2	5.2±0.8	4.0±0.7	15±2	5.8±1.4	75±23	82±42	65±22	70±14	620±200
2002	10–20	Mean	10	43±5	10±5	10±3	7.1±2.6	17±4	7.0±1.4	115±33	102±49	108±25	102±51	740±190
2002	30–50	Mean	19	19±8	48±14	34±10	26±19	10±3	5.4±2.3	87±50	90±30	89±21	95±35	600±220
2001	30–50	Mean	28	13±5	37±17	24±10	30±15	12±2	4.3±1.9	59±20	80±50	64±15	43±24	370±120
2003	30–50	Mean	31	–	43±15	35±14	47±30	12±5	2.1±1.2	61±64	50±24	64±30	86±43	340±180
		Mean		–	42±16	30±13	35±24	11±4	3.8±2.3	67±49	70±40	70±25	73±41	410±200
2001–		Median		–	45	32	29	11	3.6	56	58	70	69	360
2003	30–50	Minimum	78	–	10	8	8	6	0.8	16	3	25	3	100
		Maximum		–	72	55	117	24	10.0	277	174	132	203	990

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

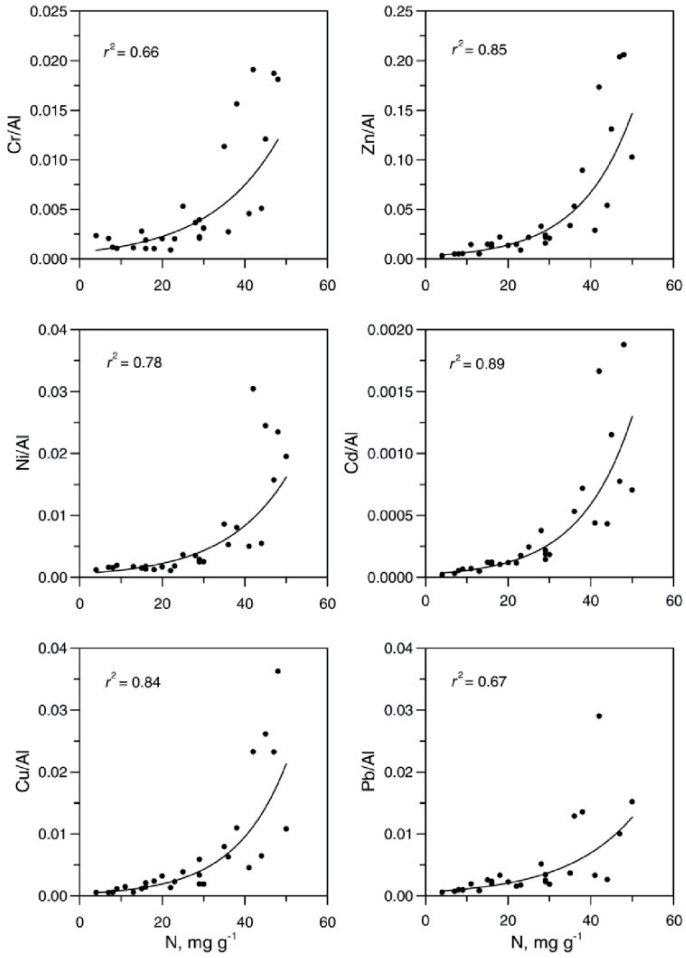


Fig. 7. Distribution of the trace metal contents (mg g^{-1}) normalized by Al (mg g^{-1}) in the 10–50-m layer of the Gulf of Riga in August 2002 as a function of N in SPM ($p<0.001$), (● data on depths, − exponential regression).

contents were Fe/Al-related ($r^2=0.25$–0.71; $p<0.05$), showing clay minerals as the metal conveyers. Importantly, minimal SPM:D_{750} values at intermediate salinities resulting from a linear increase of SPM concentrations and convex-type increase of D_{750} (data not shown) allow to hypothesise that the trace metal enrichment event arises via colloidal clay flocculation and concomitant sorption of the metals. These physico-chemical occurrences overlap with the metal pollution course in the estuary.

In the surface layer of the open Gulf (Table 9), the Cd contents were significantly higher than those in the Daugava under spring flow conditions (Table 4). Pb, Zn and probably Ni also showed enrichment tendencies towards the Gulf. This coincided with a sharp increase of organic matter contribution to SPM when entering the

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Gulf (Tables 4, 5), which might have been caused by marine biological and physicochemical processes, and by deposition of courser clay particles. As a result, SPM was greatly enriched in all trace metals relative to Al (Table 5). In support of the major role of organic matter in this enrichment, significant correlations ($r^2=0.52$ and $r^2=0.77$; $p<0.01$) were found between N and Cd, Zn in 2003 (10-m depth represented the upper layer). N and chlorophyll contents were not inter-related in this case, perhaps due to a competitive presence of flocculated soil organic substances in SPM. In 2002 (entire 0–10-m layer used), the contents of all trace metals were significantly related with the Fe values ($r^2=0.37$–0.64; $p<0.01$), which, in turn, showed no dependence on Al as a clay index. Nitrogen and chlorophyll were not correlated as in 2003. The relations with Fe again could indicate the presence of soil substances (bound with Fe hydroxyoxides) in the particulates, but in 2002 this probably caused main metal enrichment effects. Thus, a dominant scavenger of trace metals in the surface water might have varied or be non-detectable, depending on the riverine and local biological inputs.

The trace and also major metal contents of SPM increased from the surface to the intermediate layer (10–20 m) (Table 9), most likely indicating their effect-source relations. Accumulation of settling fine-grained clay particles in the thermocline could explain the trends for the major metals. However, the particle size index SPM:D_{750} did not show any drop in particle mass in the intermediate layer. Also, there was no dependence of trace metal contents on the tightly correlated Al, Fe and Mn. The above does not clearly provide a mechanism for the rise in trace metals and suggests additional inputs through phase exchange in the thermocline.

Sequential particle depletion in trace metals occurred in the depths (Table 9). In the bottom layer (30–40 (50) m), mixing of the depositional flux with raised sediments and possible surface reactions in the chemo-gradient led to particular geochemical properties of the particle population. They appeared as poor and mostly varying from year to year relationships between the suspended trace metals and their potential carriers, and also among the trace metals themselves (Table 8). Nevertheless, clay material (Al/Fe) and organic matter/$CaCO_3$ could be identified as major scavengers for the trace metals. The trace metal contents normalised to Al demonstrate a clear dependence on particulate N in the intermediate and deep layers (Fig. 7). For the bottom layer, the Cd, Cu, Pb, Ni and Zn distributions *vs* the SPM content of N (up to 30 mg g^{-1}; Fig. 7) fit a linear regression models ($r^2=0.44$–0.66; $p<0.005$). The Cr–N relation, however, was not as convincing ($r^2=0.25$; $p<0.05$). The relationships become concave when data for the intermediate and deep layers were combined, which arose from differences between these layers in the ratios of the particulate chemical species. In general, the trace metals in the intermediate and deep waters showed strong homogeneity in their reactions with mineral and organic constituents of the suspended phase.

The calculations according to the trace metal data demonstrated that suspended sediments contributed on average 27% (19–35% for particular elements) of the total SPM in the bottom layer in 2002. In 2003 under conditions of more intense saltwater intrusions, the contribution of sediment particles reached 60% of the total SPM (variation 49–82%). Nevertheless, these calculated dilutions of the ambient suspended population by resuspended particles were rather low compared to a really steep increase in turbidity of the bottom layer compared with the intermediate layer: 3.5 and almost 5 times in 2002 and 2003, respectively. This bottom water turbidity that is unexplained by resuspension likely confirms that a decline of the depositional flux in the salinity gradient and also interfacial exchange contribute additionally to the particle abundance in the depths.

Table 10
Varimax matrices for the Daugava estuary and plume (April 2003) and the entire water layer of the open Gulf of Riga (August 2002)

	Daugava estuary and plume ($n=31$)				Open Gulf of Riga ($n=38$)		
Factors	1	2	3	4	1	2	3
Factor %[a]	6.9	12.8	8.8	7.9	47.9	17.5	9.9
Depth	–	–	–	0.73	−0.97	–	–
Salinity	−0.84	–	–	–	−0.95	–	–
pH	−0.65	–	–	−0.65	0.96	–	–
SPM	–	−0.84	–	–	−0.46	−0.74	–
SPM/OD_{750}	−0.71	−0.49	–	–	0.45	–	0.56
Chl/SPM	–	–	–	0.75	0.93	–	–
N	−0.46	–	–	−0.76	0.91	–	–
SBP	0.76	–	–	0.46			
Al	0.71	–	–	0.61	−0.94	–	–
Fe	0.94	–	–	–	−0.93	–	–
Ca	0.82	–	–	–	0.70	0.41	–
Mn	0.92	–	–	–	−0.66	–	–
Cd	−0.51	0.47	–	–	–	0.73	–
Cu	–	–	0.82	–	–	0.66	–
Pb	−0.57	–	0.49	–	–	0.74	–
Ni	–	–	0.78	–	–	–	0.75
Cr	0.59	–	–	0.59	–	–	0.70
Zn	–	0.62	–	–	–	0.86	–

[a]Factor % of total problem variance.
†Elemental contents were used for analysis. SBP data did not cover the whole water column of the Gulf. Only coefficients significant according to $p<0.01$ are shown.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

3.6. Factor structure in MZ and the Gulf

Varimax matrices for the study period showed that mainly four latent factors (Table 10) controlled SPM major and trace element contents in MZ and explained 73–81% of the total variance. Factor 1 reflects dependence of Al, Fe, Ca, Mn and SBP on dilution processes, size of particles and pH. These relationships shift to factor 2 during the spring flood when phase exchange is less important. Factors 2, 3 and 4 are usually specific for trace metals, however their distributions among the factors vary within the year. These distributions also indicate that geochemical behaviour of the particular trace metals could be to a certain extent diverse.

Like MZ, the identified factors cover more than 70% of the total variance in the Gulf (Table 10). Factors 2 and 3 underlie the trace metal dynamics, but factor 1 explains the major element distributions. The depth and related changes in the ambient environment govern the latter. For the bottom layer, the variable grouping behind the factors is inconsistent. Although Al, Fe and Ca are always under factor 1, Zn also constantly belongs to this factor elements, but Mn often moves to the element family of factor 2. The other trace metals mostly do not form stable combinations behind factors and move within the three-factor system from case to case reflecting the distinctive deep-water particle populations of 2002–2004.

4. Discussion

4.1. Physical effects

The end-member mixing governs the main distribution patterns for particulate metals in the salinity gradients of the Daugava estuary and/or the river plume. Unlike the tidal estuaries, sediment resuspension affects less the particulate concentrations and composition in the non-tidal Daugava estuary due to its common water layer stratification. During this period, the bottom particles somewhat entrained by slow saltwater intrusions are brought upstream and settled down on their way or mixed up finally into the outflowing water mass. Export of the bottom solids increases under high water flow and homogeneity of the water column in spring, which have been demonstrated for the non-tidal estuary of the Bothnian Sea area (Nilsson et al., 1997). About a fifth of the annual inflow is primarily deposited in this estuary while the rest is transported directly to the sea. This and fast flashing out of the river water through the Daugava estuary allow to expect that the main fluvial suspended particle sedimentation occurs when outflowing water masses spread over the Gulf of Riga, making it an efficient sediment trap. Consequently, the amount of, e.g. P annually buried in the accumulation sediments reaches 27% (Savchuk, 2002) to 40% (Carman et al., 1996) of the P annual load. The water residence time of two–four years in the Gulf implies that the geochemical and size structure of the suspended particle population of the continental flow is being substantially reshaped by internal processes before it leaves to the Baltic Proper.

Properties of the suspended particle population in the Gulf are strongly affected by winter resuspension of the sediments (Poikāne et al., 2005) and also by occurrence of the summer benthic nepheloid layer (Yurkovskis, 2005). In the latter, mixing of the solids settling from the surface with the resuspended sediments changed via diagenesis and in-water processes (Floderus et al., 1999), and the Mn and clay flocs of near-bottom origin (Yurkovskis, 2005) generate a new particle association. These particles are stirred up in the surface water circulation as the winter turnover of the water mass takes place.

4.2. Biogeochemical transformations

Variety and simultaneity of the processes/sorption substrates in the aquatic environment allow only separation of dominant driving forces. As inferred from the property-salinity plots and inter-elemental relationships, biological and geochemical processes promote active metal transfer between the phases in their transition area *the Daugava estuary–the Gulf of Riga*. Phytoplankton behaviour is a dominant non-physical forcing of the particulate organic matter distribution in MZ, but these relations do not emerge for the trophic layer of the Gulf, perhaps due to flocculation of humic colloids (Yurkovskis and Rugaine, 1986) and also active zooplankton grazing in summer. The increase of the organic matter role in SPM towards the sea in spring largely reflects growth of phytoplankton when water turbidity declines, suggested also for the Rhône River (Elbaz-Poulichet et al., 1996). Biotic uptake of some trace metals in spring is well documented (Baeyens et al., 1998a,b; Zwolsman and Van Eck, 1999). However, biotic uptake of most trace metals in the Daugava is clearly discernable solely for the early spring when development of algae is still weak. This repeats exactly the pattern observed during a previous study (Yurkovskis, 2004b). However, it remains unclear why the biotic uptake manifests itself only during the early stage of spring. Does this stem from the phytoplankton consumptive reactions under

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

specific supply of dissolved trace metals and other chemical resources or from the parallel non-biotic sorption/desorption (Shiller, 1993a; Benoit et al., 1994; Chiffoleau et al., 1994; Elbaz-Poulichet et al., 1996) that maybe overlaps stronger during the rest period of the spring? Also in the trophogenic layer of the open Gulf, sorption by biogenic material seems to be a significant factor controlling trace metals, established for the productive Oder Lagoon as well (Pohl et al., 1998). Phytodetritus and related $CaCO_3$, as they dominate the biogenic components of the deep water of the Gulf (Yurkovskis, 2005) and are able to form active sorptive surfaces (Stumm, 1992; Van der Weijden et al., 1994; González-Davila, 1995), add greatly to the total sorptive capacity in the depths. The tight relationships between the N/phytodetritus and trace metals when probable carrier effects of Al/clay are separated off support this.

Along with the biotic processes, also a terrestrial source contributes to the particulate organic matter pool (Yurkovskis and Rugaine, 1986) and supposedly to the surface-related reactions (Santschi et al., 1997; Hedges and Keil, 1999) in the study area. The relationships between suspended Fe, mostly associated with humic–Fe complexes, and trace metals at the surface of the Gulf tend to suggest functioning of this sorption site. Knowledge obtained on loosely bound metals (Yeats and Loring, 1991; Turner and Millward, 2000) would add understanding of the role of the humic–Fe complexes as sorbents.

Suspended clay minerals appear to be leading inorganic conveyers for trace metals in MZ. The shown flocculation of clay colloids, Fe and Mn hydroxyoxides, and also precipitation of Ca carbonates seem to provide supplemental sorption surfaces. Related trace metal behaviour delivers diverse phase-exchange signals for seasons and also for individual elements in seemingly similar conditions. The former is caused by variability of carrier phases and ambient environment and also of the time scale of mixing (Shiller, 1993b; Liu et al., 1998), but the latter depends on the relative affinity of the metals for the surfaces (Sigg et al., 1982). As a result, the same metal displays different geochemical behaviours in the estuaries (Shiller and Boyle, 1991; Chiffoleau et al., 1994; Elbaz-Poulichet et al., 1996; Guieu et al., 1998; Kraepiel et al., 1997; Paucot and Wollast, 1997). In the Daugava estuary, release of Cr, Ni and possibly Zn from the clay particles was observed under high discharge regime, which seems confusing and also contrasts to the point of view on the usually conservative behaviour of Cr and Ni (Windom et al., 1991; Paucot and Wollast, 1997). However, kinetic studies and field observations in the Tamar estuary (Liu et al., 1998) prove quite fast desorption for Ni and Zn when freshwater and seawater mixing occurs. Under low flow of the Daugava, physicochemical enrichment of the particulate phase by all the studied trace metals (Cd, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn) was found. Adsorption of trace metals is widespread in estuaries at low salinity and high turbidity conditions (Zwolsman et al., 1997), but the mechanism operating there is not applicable to interpret homogenous mobilization of the metals in low turbidity waters of the Daugava. In contrast, the data for the Adige and Humber estuaries prove efficient scavenging of wide spectrum of dissolved trace metals from solution if Fe hydroxyoxides flocculate (Boldrin et al., 1989; Millward and Glegg, 1997), which is the case in the Daugava estuary.

Fe and phosphate are also closely related during estuarine mixing (Bale and Morris, 1981; Forsgren et al., 1996). For the Daugava, Fe hydroxyoxides as phosphate carriers in the solid flux have already been documented (Yurkovskis, 2005), but a possible role of Mn hydroxyoxides in this transport has not argued yet. It is known that Fe precipitates have higher sorptive capacity than precipitates of Mn (Hongve, 1997) and therefore Mn hydroxyoxides bind phosphate well when at concentrations higher than those for Fe (Yao and Millero, 1996). The present study, however, suggests Mn hydroxyoxides as efficient sorbents when their concentration still lags behind that for Fe. This disagreement indicates that the Fe/Mn ratio generated during complex biogeochemical cycling does not reflect the true sorptive proportions for the element hydroxyoxides in the suspended particles. On the other hand, the present study shows Mn as an actual phosphate scavenger when Mn values are elevated. At much lower levels of Mn, it is impossible to evaluate the sorptive contributions of Mn and Fe because of tight covariance of their concentrations.

4.3. Anthropogenic interferences

The MZ waters of the Daugava display similar (Ni) or much lower (Cd, Cu, Pb, Cr, Zn) SPM contamination than at low salinities in the Western Europe Rivers Rhine-Meuse (Paalman and Van der Weijden, 1992) and Scheldt (Paucot and Wollast, 1997). Compared to the average values for world rivers (Martin and Windom, 1991), SPM leaving the Daugava shows higher contamination by Cd, Pb and Zn, but similar or lower contents of Cu, Ni and Cr, which generally agree with our earlier studies (Yurkovskis, 2004b). Riga obviously raises the chemical burden of the Gulf of Riga. The pollution effects according to EF-values are highest for Mn, Cd, Pb and Zn, and are especially pronounced at low-flow conditions of the Daugava. Besides the anthropogenic source, presence of large amounts of particulate organic

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

substance and related biogeochemical processes also contribute to the greatly elevated EF-values of Cd, Pb and Zn in MZ. In turn, high EF-values for Mn are mostly associated with natural causes, namely, Mn-rich soils in the catchment area (Gordeev et al., 1984) and temperature-dependent oxidation and precipitation in the aquatic media. Inputs of industrial effluents mirror as a rule the SPM contamination of major river discharges, which is clearly documented for Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary (Paucot and Wollast, 1997), but for Zn generally on a global scale (Poulton and Raiswell, 2000). At the surface of the Gulf of Riga, the extreme EF-values are again for Cd, Pb and Zn. These striking values seem not to show exceptional SPM contamination, e.g. from the atmosphere, but largely result from a steep increase of an organic substance proportion in the particulate phase affecting metal uptake. Importantly, specifically Cd, Pb and Zn are much-enriched anthropogenically also in the Pomeranian Bight (Pohl et al., 1998), thus suggesting common human-made features for both Baltic Sea regions.

5. Conclusion

The present study develops more complete understanding of the inter-related heterogeneous processes governing trace metal biogeochemical transitions and transport at the land–sea interface in the case of the Gulf of Riga. Despite the interpretative restrictions regarding elemental analysis of the suspended phase, the study supplies unambiguous signals on metal cycling when metals enter the chemo-gradients. Simultaneously, it is obvious that a deeper understanding could be achieved by more thoroughly exploring the role of natural organic matter and biotic uptake. In the present study, the following relevant features are highlighted:

- Major fluvial suspended particle sedimentation occurs in the Gulf of Riga. In-gulf processes substantially reshape the size and geochemical structure of the river-borne suspended particle population before its leaving to the Baltic Proper.
- Biogenic material contributes to the metal transfer between the phases in the Daugava estuary, and the trophogenic layer and also depths of the Gulf of Riga. However, the effective biotic uptake of most trace metals in the Daugava is distinguishable only for the early spring when development of algae is still weak.
- Along with the biological processes, also a terrestrial source supplies to the particulate organic matter pool and supposedly to the surface-related reactions in the study area.
- Suspended clay minerals appear to be dominant inorganic conveyers for trace metals. Flocculation of clay colloids, Fe and Mn hydroxyoxides, and also precipitation of Ca carbonates seem to provide supplemental inorganic sorption surfaces.
- Clay-related trace metal behaviour gives diverse phase-exchange signals for seasons and also for individual elements. Release of Cr, Ni and possibly Zn from the clay particles occurs under high discharge regime of the Daugava, confirming fast desorption of these metals when freshwater and seawater mixing goes. Under low flow, physicochemical enrichment of the particulate phase by all of the studied trace metals (Cd, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn) occurs, showing their efficient scavenging from solution if Fe hydroxyoxides flocculate.
- Fe and phosphate are closely related during estuarine mixing. Mn hydroxyoxides at elevated concentrations are suggested as efficient competitive phosphate sorbents.
- The MZ waters of the Daugava display similar (Ni) or much lower (Cd, Cu, Pb, Cr, Zn) SPM contamination than at low salinities in the Western Europe Rivers Rhine-Meuse and Scheldt. Compared to the average values for world rivers the Daugava shows higher contamination by Cd, Pb and Zn, but similar or lower contents of Cu, Ni and Cr.
- The Riga city obviously raises the nutrient and trace metal burden of the Gulf of Riga. The human-made trace metal pollution effects in the MZ water of the Daugava and also at the surface of the open Gulf are highest for Cd, Pb and Zn.

Acknowledgements

We gratefully thank the staff of the Marine Monitoring Centre for their assistance in sampling and analytical work. We wish to thank Dagnija Fedorovicha who assisted with the preparation of the figures. We also thank Chaillou Gwénaëlle and an anonymous referee for valuable comments on the manuscript. The Latvian Council of Science (Research Grant 05.1514) and the European Social Fund supported this study.

References

Baeyens, W., Elskens, M., Gillain, G., Goeyens, L., 1998a. Biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary during the period 1981–1983. Hydrobiology 366, 15–44.

Baeyens, W., Parmentier, K., Goeyens, L., Ducastel, G., de Gieter, M., 1998b. The biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary: results of the 1995 surveys. Hydrobiology 366, 45–62.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Bale, A.J., Morris, A.W., 1981. Laboratory simulation of chemical processes induced by estuarine mixing: the behavior of iron and phosphorus in estuaries. Estuar., Coast. Shelf Sci. 13, 1–10.

Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. Mar. Chem. 45, 307–336.

Bergström, S., Carlsson, B., 1994. River runoff to the Baltic Sea: 1950–1990. Ambio 23 (4–5), 280–287.

Bewers, J.M., Yets, P.A., 1989. Transport of river-derived trace metals through the coastal zone. Neth. J. Sea Res. 23, 359–368.

Boldrin, A., Juraèiæ, M., Menegazzo Vitturi, L., Rabitti, S., Rampazzo, G., 1989. Geochemical considerations on trace metal distributions in suspended matter and sediments at the river–sea interface, Adige River mouth, northern Adriatic Sea. Appl. Geochem. 4, 409–421.

Brassard, P., Kramer, J.R., McAndrew, J., Mueller, E., 1994. Metal–sediment interaction during resuspension. Hydrobiology 284, 101–112.

Carman, R., Aigars, J., Larsen, B., 1996. Carbon and nutrient geochemistry of the surface sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. Mar. Geol. 134, 57–76.

Chiffoleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. Mar. Chem. 47, 145–158.

Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J.-M., Guan, D.M., Martin, J.-M., Thomas, A.J., 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhône River (France). Estuar., Coast. Shelf Sci. 42, 289–310.

Floderus, S., Jähmlich, S., Ekebom, J., Saarso, M., 1999. Particle flux and properties affecting the fate of bacterial productivity in the benthic boundary layer at a mud-bottom site in South-Central Gulf of Riga. J. Mar. Syst. 23, 233–250.

Forsgren, G., Jansson, M., Nilsson, P., 1996. Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water. Estuar., Coast. Shelf Sci. 43, 259–268.

González-Davila, M., 1995. The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. Mar. Chem. 48, 215–236.

Gordeev, V.V., Miklishanski, A.Z., Tambiev, S.B., 1984. Geochemistry of suspended matter in the Gulf of Riga waters. In: Lisicin, A.P. (Ed.), Geological History and Geochemistry of the Baltic Sea. Nauka, Moskva, pp. 18–32 (in Russian).

Guieu, C., Martin, J.-M., Tankéré, S.P.C., Mousty, F., Trincherini, P., Bazot, M., Dai, M.H., 1998. On trace metal geochemistry in the Danube River and Western Black Sea. Estuar., Coast. Shelf Sci. 47, 471–485.

Hedges, J.I., Keil, R.G., 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. Mar. Chem. 65, 55–65.

HELCOM, 1996. Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989–93; background document. Baltic Sea Environ. Proc. 64 B.

HELCOM, 2005. Manual for Marine Monitoring in the Combine Programme of HELCOM. Retrieved from http://www.helcom.fi.

Hongve, D., 1997. Cycling of iron, manganese, and phosphate in a meromictic lake. Limnol. Oceanogr. 42, 635–647.

Hovind, H., Skei, J., 1992. Report of the second ICES intercomparison exercise on the determination of trace metals in suspended particulate matter. ICES Coop. Res. Rep. 184 (31 pp.).

Kraepiel, A.M., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.-M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1421–1436.

Leivuori, M., Jokšas, K., Seisuma, Z., Kulikova, I., Petersell, V., Larsen, B., Pedersen, B., Floderus, S., 2000. Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. Boreal Environ. Res. 5, 165–185.

Liu, Y.P., Millward, G.E., Harris, J.R.W., 1998. Modelling the distribution of dissolved Zn and Ni in the Tamar estuary using hydrodynamics coupled with chemical kinetics. Estuar., Coast. Shelf Sci. 47, 535–546.

Martin, J.-M., Windom, H.L., 1991. Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements. In: Mantoura, R.F.C., Martin, J.-M., Wollast, R. (Eds.), Ocean Margin Processes in Global Change. Wiley, New York, pp. 45–67.

Millward, G.E., Glegg, G.A., 1997. Fluxes and retention of trace metals in the Humber estuary. Estuar., Coast. Shelf Sci. 44, 97–105.

Morris, A.W., Bale, A.J., Howland, R.J.M., 1982. The dynamics of estuarine manganese cycling. Estuar., Coast. Shelf Sci. 14, 175–192.

Nilsson, P., Brydsten, L., Jansson, M., 1997. Turnover of particulate matter in a Baltic estuary. Estuar., Coast. Shelf Sci. 44, 107–116.

Paalman, M.A.A., Van der Weijden, C.H., 1992. Trace metals in suspended matter from the Rhine/Meuse estuary. Neth. J. Sea Res. 29, 311–321.

Paucot, H., Wollast, R., 1997. Transport and transformations of trace metals in the Scheldt estuary. Mar. Chem. 58, 229–244.

Pohl, C., Hennings, U., Petersohn, I., Siegel, H., 1998. Trace metal budget, transport, modification and sink in the transition area between the Oder and Peene Rivers and the Southern Pomeranian Bay. Mar. Pollut. Bull. 36, 598–616.

Poikāne, R., Carstensen, J., Dahllöf, I., Aigars, J., 2005. Distribution patterns of particulate trace metals in the water column and nepheloid layer of the Gulf of Riga. Chemosphere 60, 216–225.

Poulton, S.W., Raiswell, R., 2000. Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metals in world river particulates. Mar. Chem. 72, 17–31.

Raimbault, P., Slawyk, G., 1991. A semiautomatic, wet-oxidation method for the determination of particulate organic nitrogen collected on filters. Limnol. Oceanogr. 36 (2), 405–408.

Santschi, P.H., Lenhart, J.J., Honeyman, B.D., 1997. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: the role of natural organic matter. Mar. Chem. 58, 99–125.

Savchuk, O.P., 2002. Nutrient biogeochemical cycles in the Gulf of Riga: scaling up field studies with a mathematical model. J. Mar. Syst. 32, 253–280.

Sigg, L., Sturm, M., Davis, J., Stumm, W., 1982. Metal transfer mechanisms in lakes. Thalass. Jugosl. 18, 293–311.

Shiller, A.M., 1993a. Comparison of nutrient and trace element distributions in the delta and shelf outflow regions of the Mississippi and Atchafalaya Rivers. Estuaries 16, 541–546.

Shiller, A.M., 1993b. A mixing rate approach to understanding nutrient distributions in the plume of Mississippi River. Mar. Chem. 43, 211–216.

Shiller, A.M., Boyle, E.A., 1991. Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: behavior at high discharge. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 3241–3251.

Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid–water interface. Processes at the mineral–water and particle–water interface in natural systems. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Taylor, S.H., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1273–1285.

Turner, A., Millward, G.E., 2000. Particle dynamics and trace metal reactivity in estuarine plums. Estuar., Coast. Shelf Sci. 50, 761–774.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

Turner, A., Millward, G.E., 2002. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. Estuar., Coast. Shelf Sci. 55, 857–883.

Van der Weijden, R.D., Van der Weijden, C.H., Comans, R.N.J., 1994. Sorption and sorption reversibility of Cd on calcite under simulated riverine, estuarine and marine conditions. Mar. Chem. 47, 65–79.

Williams, M.R., Millward, G.E., 1998. Dynamics of particulate trace metals in the tidal reaches of the Ouse and Trent, UK. Mar. Pollut. Bull. 37, 306–315.

Windom, H.L., Smith, R.G., Rawlinson, C., 1989. Particulate trace metal composition and flux across the southeastern US continental shelf. Mar. Chem. 27, 283–297.

Windom, H., Byrd, J., Smith, R., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Thumtrakul, W., Yeats, P., 1991. Trace metal–nutrient relationships in estuaries. Mar. Chem. 32, 177–194.

Yao, W., Millero, F.J., 1996. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater. Environ. Sci. Technol. 30, 536–541.

Yeats, P.A., Loring, D.H., 1991. Dissolved and particulate metal distributions in the St. Lawrence estuary. Can. J. Earth Sci. 28, 729–742.

Yurkovskis, A., 2004a. Long-term land-based and internal forcing of the nutrient state of the Gulf of Riga (Baltic Sea). J. Mar. Syst. 50, 181–197.

Yurkovskis, A., 2004b. Dynamics of particulate major and trace elements in the lower reaches of the Daugava River and adjacent area of the Gulf of Riga (Baltic Sea). Mar. Pollut. Bull. 49, 249–263.

Yurkovskis, A., 2005. Seasonal benthic nepheloid layer in the Gulf of Riga, Baltic Sea: sources, structure and geochemical interactions. Cont. Shelf Res. 25, 2182–2195.

Yurkovskis, A., Rugaine, I., 1986. Dissolved and particulate "yellow substance" in the Gulf of Riga. Okeanologiya 31, 614–620 (in Russian).

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. Mar. Chem. 66, 91–111.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, B.T.M., Van der Weijden, C.H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1635–1652.

Please cite this article as: Yurkovskis, A., Poikāne, R. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea)... J. Mar. Syst. (2007), doi:10.1016/j.jmarsys.2007.03.003

LU Akadēmiskais apgāds
Baznīcas ielā 5, Rīgā, LV – 1010
Tālrunis 6 7034535