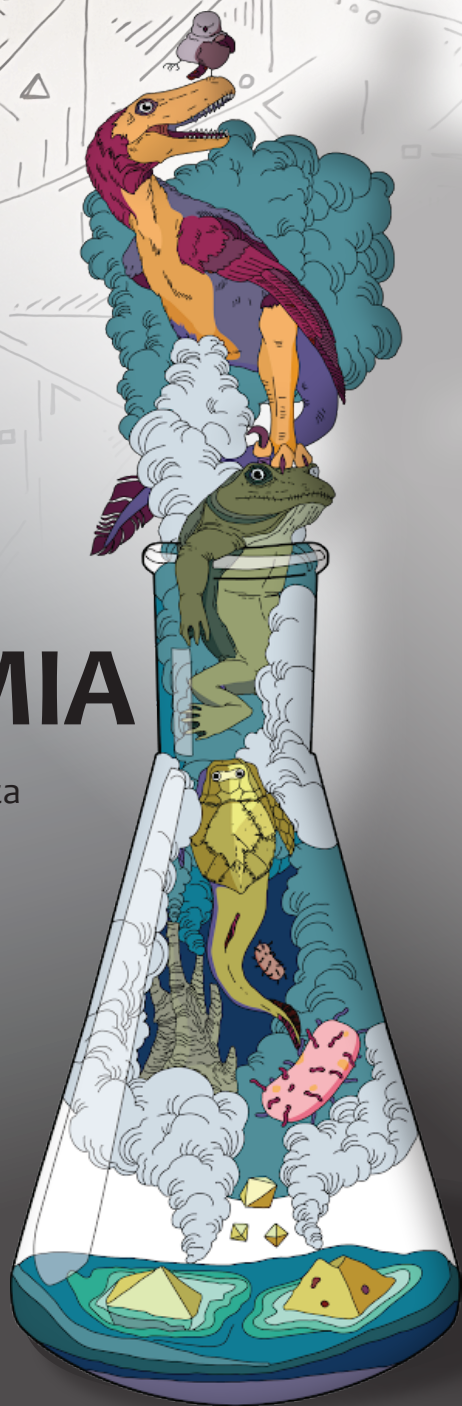


GEOKEEMIA

XIX Schola Geologica



Tartu Ülikooli Ökoloogia ja maateaduste instituut
Eesti Geoloogiateenistus
Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituut

Geokeemia

Schola Geologica XIX

Tartu 2023

Autoriõigused: autorid, toimetajad

Toimetajad: Oive Tinn, Kairi Põldsaar, Sigrid Soomer

Kaane illustratsioon: Kärt Paiste

Küljendus, kujundus: Sigrid Soomer

Soovitatav viitamise vorm:

Kogu väljaandele:

Tinn, O., Põldsaar, K., Soomer, S., (toim.) 2023. Geokeemia. Schola Geologica XIX. Tartu, lk.

Artiklile:

Laidna, A., 2023. Haruldaste muldmetallide bioleostamine tööstusjäätmetest Rmt.: Tinn, O., Põldsaar, K., Soomer, S., (toim.) Geokeemia, Schola Geologica XIX. Tartu, lk 11-14.

Üheksateistkümnenda geoloogia sügiskooli toimumist ning seotud teadusettekannete sarja „Schola Geologica” toetasid Tartu Ülikooli Ökoloogia- ja maateaduste instituut, Eesti Geoloogiateenistus, Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituut.

XIX Geoloogia sügiskool



Geokeemia

SISUKORD

AJAKAVA	6
EESSÕNA	8
<i>Kaarel Mänd</i>	
HARULDASTE MULDMETALLIDE BIOLEOSTAMINE TÖÖSTUSJÄÄTMETEST	10
<i>Astrid Laidna</i>	
TÖÖSTUSJÄÄTMED HARULDASTE MULDMETALLIDE SEKUNDAARSE TOORMENA: HARULDASED MULDMETALLID KUNAGISE MAARDU KEEMIAKOMBINAADI SELITUSBASSEINIDE SETENDITES	14
<i>Hanna-Riin Muttik</i>	
RASKEMETALLIDE LEOSTUMINE EESTI GRAPTOLIITARGILLIIDIST	24
<i>Georg Rahu, Kaarel Mänd</i>	
SULFAADISISALDUS SOOME LAHE PÕHJASETETE POORIVEES VIITAB POTENTSIAALSELE METAANITEKKELE	27
<i>Krete Roopõld</i>	
MIKS KASUTADA ISOTOOPMEETODEID PÕHJAVEEUURINGUTES?	32
<i>Joonas Pärn, Valle Raidla, Rein Vaikmäe</i>	
MULTIFUNKTSIONAALSE PUURSÜDAMIKE SKANNERI RAKENDUSED GEOLOOGILISTEL UURINGUTEL	40
<i>Johannes Vind, Siim Nirgi</i>	
LÄÄNEMERE PÕHJASETETE GEOKEEMIAST	44
<i>Martin Liira</i>	
SYNCHROTRON-BASED CONSTRAINTS ON THE VANADIUM PALEOREDOX PROXY IN THE TREMADOCIAN ALUM SHALE OF NORTHEAST ESTONIA, BALTIC PALEOBASIN	47
<i>Bojidar Mandjoukov, Kaarel Lumiste, Johannes Vind, Kalle Kirsimäe, Anthony Chappaz, Kaarel Mänd</i>	
SOOME LAHE RAUA-MANGAANI KONKRETSIOONIDE KEEMILINE JA MINERALOOGILINE KOOSTIS NING VÕIMALIKUD TEKKEPROTSESSID	49
<i>Johanna Maria Ojap, Martin Liira, Aivo Lepland</i>	
EESTI RAHVUSKIVST MAAILMA AJALOONI	54
<i>Imre Andreas Martin</i>	
SEKUNDAARSETE PROTSESSIDE MÕJU PALEOPROTEROSOIKUMI FRANCEVILLE'I JA ONEGA SETTEBASSEINIDE KIVIMITELE VAJAB TÄHELEPANU	60
<i>Kärt Paiste</i>	
TÖÖTOAD	63
PUURSÜDAMIKE MEISTRIKLASS	
<i>Marko Kabel</i>	

AJAKAVA

GEOKEEMIA

XIX Geoloogia Sügiskool
TalTech Särghaua õppebaas

15. September

14:00 Tervituskohv

15:00 AVASÕNA ja ETTEKANDED

Maarja Öpik – Ökoloogiliste protsesside seoseid (bio)geokeemiaga
Astrid Laidna – Kriitiliste toormete ja teiste suure nõudlusega metallide bioleostamine jäätmetest ja madala sisaldusega maakidest

Hanna-Riin Muttik – Tööstusjäätmed haruldaste muldmetallide sekundaarse toormena: haruldased muldmetallid kunagise Maardu keemiakombinaadi selitusbasseinide setendites

TÖÖTUBA: Käsi-Raman ja Geokeemia - Sigrid Soomer

16:45 PAUS

17:00 ETTEKANDED

Georg Rahu – Raskemetallide leostumine Eesti graptoliit-argilliidis

Krete Roopõld – Läänemere põhjasetete poorivee analüüsid

Kalle Kirsimäe üllatusloeng

TÖÖTUBA: Mehitamata sõidukite kasutamine maateaduses - Marko Kohv

18:30 ÕHTUSÖÖK

19:30 Õhtune programm ja saun

16. September

8.30 HOMMIKUSÖÖK

9:30 ETTEKANDED

Joonas Pärn – Isotoopmeetodid veeuuringutes - miks ja milleks?

Johannes Vind – Core logger Arbaveres

Martin Liira – Raskmetallide ja fosfori sisaldus Eesti merepõhja-setetes

TÖÖTUBA: Vee elektrijuhtivus – Maile Polikarpus

11:30 PAUS

12:00 Ekskursioon – Tori põrgu

15:30 LÕUNA

16:30 ETTEKANDED

Bojidar Mandjoukov – Synchrotron-based constraints on the vanadium paleoredox proxy in the Tremadocian Alum Shale of Northeast Estonia, Baltic Paleobasin

Johanna Maria Ojap – Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineraloogiline koostis ning võimalikud tekkeprotsessid

Imre Andreas Martin – Eesti rahvuskivist maailma ajalooni

TÖÖTUBA: Puursüdamike meisterklass – Marko Kabel

18.30 ÕHTUSÖÖK

19:30 Õhtune programm ja saun

17. September

8:30 HOMMIKUSÖÖK

9:30 Virgutus

10:00 C.R. Jakobsoni muuseumi külastus

11:30 Tubadest välja kolimine ja asjade pakkimine

12:00 ETTEKANDED

Kärt Paiste – Sekundaarsete protsesside mõju Paleoproterosoikumi Franceville'i ja Onega settebasseinide kivimitele vajab tähelepanu

TÖÖTUBA: Kivide lihvimine – Maris Rattas

13:30 Lõppsõna

14:00 LÕUNA

15:00 Lahkumine

EESSÕNA

Kaarel Mänd

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, teadur
kaarel.mand@ut.ee*

Üheksateistkümnnes Geoloogia Sügiskool keskendub geokeemiale – alale, milles Eesti maateadlased on juba pikalt maailma esirinnas vehelnud. Alternatiivselt võiks selle kogumikku lahterdada ka kategooriasse „mudauuringud.“ Geokeemikud teatavasti armastavad muda – olgu see siis mõnus pruun terrigeenne soga või puhas valge lubisoga, alati suurema või vähema orgaanilise ainese aktsendiga. Vahel läheb muda ka vanaks ja kivistub ära, mis muidugi veendunud mudaarmastajat kurvastab, kuid ei eksita teda eesmärgilt.

Mudal on nimelt huvitav omadus salvestada endasse mitmesuguseid küll kasulikke, küll ohtlikke komponente. Geokeemikud, kellele meeldivad mõlemat sorti komponendid, on enda lõbustamiseks leiutanud ridamisi keerulistel tehnilistel meetoditel põhinevaid mudamänge, millest mõned siiski ka kasulikud on.

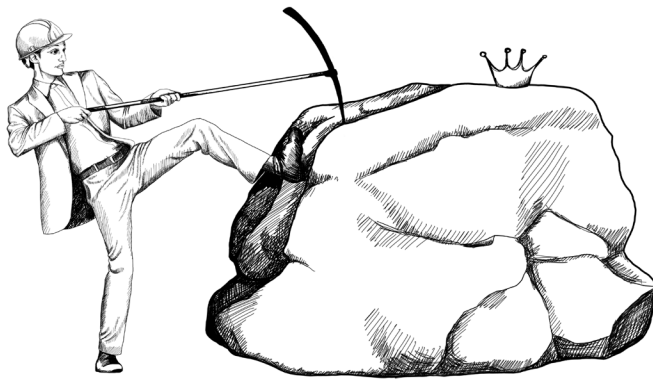
Mitmed selle Sügiskooli ettekanded ja teesid keskenduvad rakenduslikele väljakutsetele seoses Eesti uute potentsiaalsete muda-maavarade kasutuselevõttuga. Küll üritatakse mudakivist välja pigistada vanaadiumi, küll tööstusmudast haruldasi muldmetalle. Selliste innovatiivsete eesmärkide saavutamiseks tuleb aga maateadlasel näha ränka vaeva koostöös keemikute, füüsikute ja bioloogidega ning isegi siis saab eesmärgile kindlaks jääda vaid optimist.

Peale rõõmu pakub muda ka muret, sest tihti tuleb sealt välja hoopis palju rohkem komponente kui tahaks. Olgu see näiteks uraan või arseen meie graptoliitargilliidist, mille käitlemine saab olema tõsine peavalu potentsiaalsetele fosforiidikaevandajatele, või fosfor Läänemeresetetest, mis teeb nukraks ökoloogid.

Paljude geokeemikute uudishimu tõukab neid aga sootuks lendlevatele teemadele. Näiteks uurivad mõned, kuidas muda vanasti välja nägi. Tõsi, ideaalis tahaks nad ka teada midagi evolutsiooni käigust iidsel Maal, atmosfääri ja ookeani koostist määravatest teguritest või muust sarnasest, mille kohta võiksid mudas säilinud komponendid meile ju midagi öelda.

Kahjuks on iidsetel aegadel tekkinud mudast selliseid vastuseid raske välja lugeda. Alati jääb lahtiseks, mis tingimustel, millise kallutatusega või mis ajahetkel muda üht või teist komponenti endasse algselt seob või sealt väljab. Kuid ehk paistab mudaarmastajatele sealgi mõni lootusekiir, eriti kui kasutusele võtta keerulisem aparatuur.

Loodan siiralt, et käesolev Sügiskool oma äärmiselt mitmekesise mudakäsitlusega sütitab ka skeptilise lugeja südames leegi muda vastu.



HARULDASTE MULDMETALLIDE BIOLEOSTAMINE TÖÖSTUSJÄÄTMETEST

Astrid Laidna

*BiotaTec OÜ, teadur; Tartu Ülikool, molekulaar- ja rakubioloogia instituut, molekulaarsete bioteaduste doktorant
astrid@biotatec.com*

Euroopa Liidu ambitsioon saavutada kliimaneutraalsus on loomas olukorda, kus senine sõltuvus fossiilsetest kütustest asendub sõltuvusega kriitilistest toormetest, eriti haruldastest muldmetallidest. Haruldased muldmetallid on väga olulised ja tihtipeale asendamatud rohetehnoloogiates, näiteks tuulegeneraatorites ja elektriautodes. Praegu kasutusel olevad tehnoloogiad haruldaste muldmetallide eraldamiseks põhinevad peamiselt keemilise leostamise meetoditel, mis on energeetiliselt kulukad ja tekitavad suures koguses ohtlikke jäätmeid. Seega on need meetodid tõsisel vastuolul rohekakkuleppe põhimõtetega ning seetõttu vaevlemas ka aina kõrgemate keskkonnamaksude käes.

Enamik haruldasi muldmetalle toodetakse vaid ühes riigis – lausa 98% Euroopa Liitu imporditavatest haruldastest muldmetallidest on toodetud Hiinas (European Commission, 2020). Kuna Euroopa haruldaste muldmetallide tarne sõltub väga tugevalt ainult ühe riigi ekspordist võib poliitiline olukord avaldada tõsist mõju haruldaste muldmetallide kättesaadavusele ja hindadele ning seeläbi Euroopa Liidu nii majandus-, kui ka energia- ja kliimajulgeolekule.

Euroopa Liidus haruldaste muldmetallide kaevandatavaid varusid pole, küll aga leidub tööstusjäätmeid, mis sisaldavad märkimisväärses koguses väärtuslikke ja kriitiliste toormete hulka kuuluvaid metalle. Senised tehnoloogiad pole aga sekundaarsetest materjalidest metallide leostamiseks sageli majanduslikult kasumlikud. Bioleostamine ehk mikroorganismide abil metallide eraldamine võimaldab ära kasutada sekundaarseid metallide toormeid meile oluliste metallide eraldamiseks nii majanduslikult tulusal kui ka keskkonda säästval viisil (Gopikrishnan et al., 2020; Martínez-Bellange et al., 2021). Lisaks on mikroorganismid võimelised siduma keskkonnast ohtlikke metalle (raskemetallid, radioaktiivsed isotoobid). Selle teadmise ärakasutamine võimaldaks ühendada väärtuslike metallide eraldamise tööstusjäätmetest ning nende jäätmete ohutuks

muutmise ja utiliseerimise.

Üheks selliseks tööstusjätteks, mis võib sisaldada keskmiselt 4000 ppm haruldasi muldmetalle (Cànovas et al., 2019), on fosfokips (Joonis 1) – väetise tootmisjäät, mida tekib iga aasta 200-300 megatonni (Mt) (Saadaoui et al., 2017; Tayibi et al., 2009). Umbes 85% fosfokipsist ladestatakse koos selles sisalduvate toksiliste raskemetallide ja radioaktiivsete isotoopidega, mistõttu on see tõsiseks murekohaks keskkonnale (Tayibi et al., 2009).

Teiseks alternatiivseks haruldaste muldmetallide toormeks on boksiidi kaevandusjäätmekud ehk nn punane muda (Joonis 1). Seda alumiiniumi tootmise jätki tekib aastas üle 150 Mt (Agrawal & Dhawan, 2021). Boksiidi jäätmekude utiliseerimise protsent on aga isegi väiksem kui fosfokipsil – alla 5% (Kuleuven, 2016). Lisaks ohtlikele metallidele on boksiidi jäätmekud ka väga aluselised, mis teeb nii selle ladestamise kui ka utiliseerimise eriti keeruliseks.



Joonis 1. Boksiidi jäätmekude filterpressitud lademed (vasakul) (Kuleuven, 2016) ja fosfokipsi mäed (paremal) (Wędrychowicz et al., 2019).

BiotaTec OÜ ja ühtlasi minu doktoritöö eesmärk on arendada välja uudsed bioelustamise tehnoloogiad haruldaste muldmetallide ja teiste väärtuslike ning kriitiliste toormekude eraldamiseks madala sisaldusega maakidest või tööstusjättemekude. Keskmise näiteks skandiumi ja vanaadiumi bioelustamisele boksiidi jäätmekudest ning haruldaste muldmetallide bioelustamisele fosfokipsist.

Bioelustamise tehnoloogiate arendamisel tuleb silmas pidada ka töötamise järgnevaid etappe. Selleks, et metallid lahusest välja puhastada, on oluline saavutada võimalikult kõrge metallide kontsentratsioon lahuses. Madala metallisisaldusega materjalide puhul on seega oluline kasutada

võimalikult kõrget materjali kontsentratsiooni suspensioonis. Tihtipeale on just see aspekt bioleostamise protsessis suurimaks proovikiviks. Kirjandusest võib leida mitmeid näiteid, kus metallide leostumise efektiivsus langeb märgatavalt materjali kontsentratsiooni tõstmisel (Qu et al., 2019; Kiskira et al., 2021; Tayar et al., 2022).

Lisaks leostuvate metallide kontsentratsioonile emalahuses ja materjali kogusele suspensioonis tuleb arvesse võtta loomulikult ka leostamise efektiivsust, selleks kuluvat aega ja protsessi kasumlikkust. Neid parameetreid silmas pidades on BiotaTec arendamas välja bioleostamise tehnoloogiaid mitte ainult väikestes mahtudes, vaid skaleerimas neid ka BiotaTec'i piloottehase 20L, 100L ja 1000L reaktorites (Joonis 2).



Joonis 2. BiotaTec piloottehase reaktorid - 20L, 100L ja 1000L reaktor

- Agrawal, S., & Dhawan, N. (2021). Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review. *Minerals Engineering*, 171, 107084. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107084>
- Baleomenos, T. (2016). New Policy Brief on bauxite residue reprocessing, European Training Network for Zero-Waste Valorisation of Bauxite Residue (Red Mud). Retrieved 1.February 2023, from <https://etn.redmud.org/new-policy-brief-bauxite-residue-reprocessing/>
- Cánovas, C. R., Chapron, S., Arrachart, G., & Pellet-Rostaing, S. (2019). Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 219, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
- European Commission (2020). Communication from the Commission of the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Critical raw materials resilience: charting a path towards greater security and sustainability. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52020DC0474>
- Gopikrishnan, V., Vignesh, A., Radhakrishnan, M., Joseph, J., Shanmugasundaram, T., Doble, M., & Balagurunathan, R. (2020). Chapter 10 - Microbial leaching of heavy metals from e-waste: Opportunities and challenges. In N. Krishnaraj Rathinam & R. K. Sani (Eds.), *Biovalorisation of Wastes to Renewable Chemicals and Biofuels* (pp. 189–216). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817951-2.00010-9>
- Kiskira, K., Lymperopoulou, T., Tsakanika, L.-A., Pavlopoulos, C., Papadopoulos, K., Ochsenkühn, K.-M., Lyberatos, G., & Ochsenkühn-Petropoulou, M. (2021). Study of Microbial Cultures for the Bioleaching of Scandium from Alumina Industry By-Products. *Metals*, 11(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/met11060951>
- Martínez-Bellange, P., von Bernath, D., Navarro, C. A., & Jerez, C. A. (2021). Biomining of metals: New challenges for the next 15 years. *Microbial Biotechnology*, 15(1), 186–188. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.13985>
- Qu, Y., Li, H., Wang, X., Tian, W., Shi, B., Yao, M., & Zhang, Y. (2019). Bioleaching of Major, Rare Earth, and Radioactive Elements from Red Mud by using Indigenous Chemoheterotrophic Bacterium *Acetobacter* sp. *Minerals*, 9(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/min9020067>
- Saadaoui, E., Ghazel, N., Ben Romdhane, C., & Massoudi, N. (2017). Phosphogypsum: Potential uses and problems – a review. *International Journal of Environmental Studies*, 74(4), 558–567
- Tayar, S. P., Palmieri, M. C. & Bevilacqua, D. (2022). Sulfuric acid bioproduction and its application in rare earth extraction from phosphogypsum. *Minerals Engineering*, 185, 107662. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107662>
- Tayibi, H., Choura, M., López, F. A., Alguacil, F. J., & López-Delgado, A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2377–2386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>
- Wędrychowicz, M., Bydątek, A. W., Skrzekut, T., Noga, P., Gabrylewicz, I., & Madej, P. (2019). Analysis of the mechanical strength, structure and possibilities of using waste phosphogypsum in aluminum powder composites. *SN Applied Sciences*, 1(9), 992. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0995-1>

TÖÖSTUSJÄÄTMED HARULDASTE
MULDMETALLIDE SEKUNDAARSE
TOORMENA: HARULDASED MULDMETALLID
KUNAGISE MAARDU KEEMIAKOMBINAADI
SELITUSBASSEINIDE SETENDITES

Hanna-Riin Muttik

*Maves OÜ, keskkonnaspetsialist
hannariin.muttik@gmail.com*

Haruldased muldmetallid (ingl REE – *Rare Earth Elements*) on kaasaegsetes tehnoloogiates muutunud kohati lausa asendamatuteks. Neid kasutatakse laialdaselt metallurgias, sulamite tootmises, naftakeemias, katalüüsis, ülijuhtides, pigmenditööstuses, kütuseelementides, energiasalvestuses, püsिमagnetites ja laserite tootmises (Balaram, 2019). Tänapäeva tehnoloogiale orienteeritud ühiskonnas on haruldased muldmetallid olulise tähtsusega selliste spetsiifiliste omaduste tõttu nagu kõrge termiline stabiilsus, elektrijuhtivus, läige, magnetilisus, fosforesents ja katalüütilised omadused (Balaram, 2019). Haruldaste muldmetallide erinevad füüsikalised, keemilised, magnetilised ja valgust kiirgavad omadused toovad kaasa mitmesuguseid tehnoloogilisi eeliseid nende kasutamisel tööstuses, nagu väiksem energiakasutus, suurem efektiivsus, toote suuruse vähendamine, suurem kiirus, pikaajaline vastupidavus ja suurem vastupidavus kõrgetele temperatuuridele (Balaram, 2019). Haruldased muldmetallid on hädavajalikud roheliste tehnoloogiate jaoks - eriti jätkuvas üleminekus säästvale energeetikale. Näiteks praseodüümi (Pr), gadoliiniumi (Gd), euroopiumi (Eu), erbiumi (Er) kasutatakse päikesepatareides ning neodüüm (Nd) ja düsproosium (Dy) on vajalikud võimsates püsिमagnetites, mida kasutatakse tuulikutes ja elektrimootorites (Dushyantha et al., 2020).

Haruldased muldmetallid hõlmavad 15 elementi lantaanist (La) kuni luteetsiumini (Lu), millel on sarnane keemiline käitumine (McLennan, 1989). Neid jaotatakse tavaliselt kergemateks REE-deks (LREE, ^{57}La - ^{63}Eu) ja raskemateks REE-deks (HREE; ^{64}Gd - ^{71}Lu) aatommassi erinevuste põhjal (Tostevin et al., 2016). LREE-d on üldiselt rohkem levinud kui HREE-d, kuid sageli esinevad mõlemad setetes koos (Dushyantha et al., 2020).

Hoolimata nimest pole REE-d tegelikult maakooses haruldased - nende kontsentratsioonid on võrreldavad baasmetallidega nagu vask (Cu) ja tsink (Zn) (McLennan, 1989). Haruldasi muldmetalle leidub maailmas 250 mineraali koostises (Dushyantha et al., 2020), kuid kaevandamisväärsed kogused on moodustunud harva (Balaram, 2019).

Ameerika Ühendriikide Geoloogiateenistuse (USGS, 2022) hinnangul on maailmas tõendatud haruldaste muldmetallide varusid 120 miljonit tonni, millest Hiinal on 38%, talle järgnevad Brasiilia ja Vietnam (vastavalt umbes 18% ja 17%). Hiina on täna põhiline peaaegu kõigi haruldaste muldmetallide tarnija, eriti nende, mis on olulised roheliste tehnoloogiatega (Balaram, 2022). See aga võib tekitada tarneriske, nagu näitas 2010 aasta haruldaste muldmetallide kriis, kui Hiina vähendas ekspordi hulka, mis tõstis haruldaste muldmetallide hindu ning suurendas nõudlust kogu maailmas, mis viis omakorda kiiresti uute ressursside otsinguteni (Cox ja Kynicky, 2018). Lisaks on hinnatud, et järgneva 20. aasta jooksul tõuseb nõudlus REE-de järele ca 5 korda (Rahvusvaheline Energiaagentuur, 2021). Seetõttu on ka Euroopas REE-d lisatud kriitiliste toormete nimekirja ning pidev nõudluse kasv ning tarneriskid on suurendanud uute primaar- ja sekundaarressursside otsinguid (Euroopa Komisjon, 2023a). Lisaks sellele, et Maa ressurssid haruldaste muldmetallide varude osas on piiratud või raskesti kättesaadavad, on viimaste aastakümnete jooksul tekkinud suurel hulgal jäätmeid, sealhulgas tööstusjäätmeid, mis võiksid olla keskkonna ja ökosüsteemide ohustamise asemel hädavajalikeks REE toormeteks (Euroopa Komisjon, 2023b).

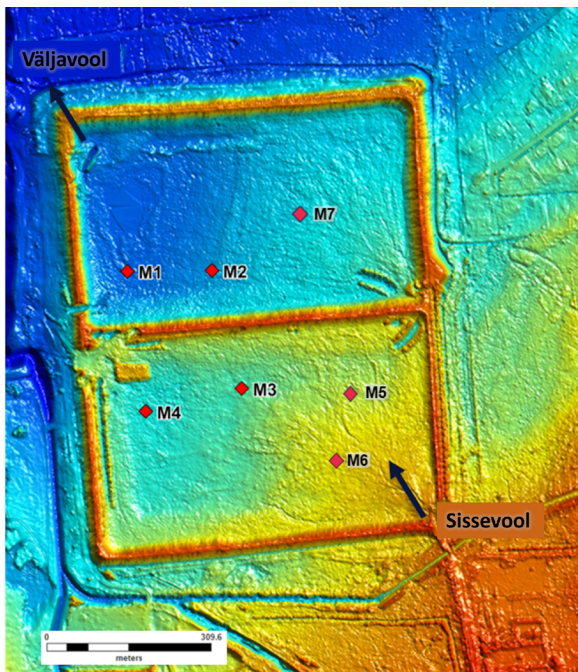
Erinevate tööstus- ja kaevandusjäätmete kasutamist potentsiaalsete haruldaste muldmetallide sekundaarsete ressurssidena on järjest rohkem uuritud (Elbashier jt, 2021). Sekundaarsed ressurssid koos REE-de taaskasutamisega võiks osutada majanduslikult mõistlikumaks ja praktilisemaks võrreldes uute REE-leiukohtade kasutusele võtmisega ning lisaks vähendada kaevandusjäätmete tekkimisega kaasnevat keskkonnamõju (Balaram, 2019, 2022; Euroopa Komisjon, 2006). Praegu tuleb hinnanguliselt alla 5% REE-dest globaalselt ringlussevõetud materjalidest (Dushyantha et al., 2020). REE-de kaevandamise potentsiaalseks tooraineks on peetud erinevaid tööstusjäätmeid: sealhulgas kivist lendtuht (Dai jt, 2016; Kose Mutlu jt, 2018; Pan jt, 2020), alumiiniumi töötlemisel tekkinud punane muda (Davris et al., 2016; Vind et al., 2018), elektroonikajäätmed, sealhulgas kasutatud elektrimootorid ja generaatorid, (Jyothi et al., 2020), fosfokips (Cánovas et al., 2018, 2019),

aheraine (Peelman et al., 2018) ja õliliiva töötlemise jäätmed (Roth et al., 2017).

Tööstus- ja kaevandamisjäätmete kasutamine REEde toormena hõlmab mitmeid väljakutseid. Näiteks võivad sellistel sekundaarsetel ressurssidel olla madalad ja väga varieeruvad REE-kontsentratsioonid, jäätmematerjalide heterogeensus, soovimatud lisandid, kaevandamise efektiivsuse probleemid, töötlemise keskkonnamõju ja üldsuse teadlikkus (Dushyantha et al., 2020; Fujita et al., 2022; Jyothi et al., 2020). Peale elektroonikajäätmete taaskasutamise, sealhulgas kasutatud elektrimootorite ja generaatorite ringlussevõtu, peetakse söe lendtuhka ja fosfokipsi kõige olulisemateks potentsiaalseteks REE-ressurssideks (Chen ja Graedel, 2015; Deshmane et al., 2020). Apatiit on üks tõhusamaid haruldasi muldmetalle siduvaid faase nii magmalis-hüdrotermaalstes kui ka settesüsteemides (Hughes et al., 1991) ning REE kontsentratsioon fosforiidis on tavaliselt 0,05 massiprotsenti (Wu et al., 2018), kuid võivad ulatuda ka kuni 2 massiprotsendini (Emsbo et al., 2015). Enamik fosfaat maagis sisalduvatest REE-dest (>80%) satub tavapärase fosforhappe märgtootmise käigus tahketesse fosfokipsijäätmetesse; kust aga REE-de eraldamine on tehnoloogiliselt keeruline (Cánovas et al., 2019; Rychkov et al., 2018). Seetõttu uurisin oma magistritöös endise Maardu keemiakombinaadi fosforiidi töötlemisjäätmel, selle haruldaste muldmetallide sisaldust ning nimetatud jäätmete kasutamise potentsiaali sekundaarse REE-de toormena.

Eestis on suured kasutamata fosforiidivarud, kus P_2O_5 sisaldus on umbes 700 miljonit tonni (Raudsepp, 1997). Ajalooliselt kaevandati Ülgase kihistust ja Maardu kihistikust Tallinna lähedal fosforiiti 1920. aastatest kuni 1991. aastani. Kaevandatud fosforiidimaakitöödeldi lähedalasuvas Maardu fosforvæetise tehases, et toota purustatud toorkivimist fosforit ja superfosfaati (Kolats, 2015). Maardu maagist toodetud jahvatatud "toores" fosforiidikivim (ilma keemilise töötluseta) sisaldas P_2O_5 kuni 33% (Reinsalu, 2011), kuid vähese apatiidi lahustuvuse tõttu ei olnud sellest toodetud væetis efektiivne (vähemalt lühiajaliselt; Reinsalu, 2011). Seetõttu toodeti Maardu keemiakombinaat ka superfosfaati. Kuna Eesti fosforiiti ei suudetud nii tõhusalt rikastada ja ühe superfosfaatvæetise tootmisel kasutati põhitoomena Koola poolsaare magmalise päritoluga apatiiti, kasutades märgprotsessi (Reinsalu, 2016). Væetise tootmise happelised töötlemisjäätmel neutraliseeriti lubjaga ja neid hoiti suurtes selitusbasseinides (Joonis 1), kus šlammikompleksi kogumaht on nüüd 364 101 m³ (Riet, 2008).

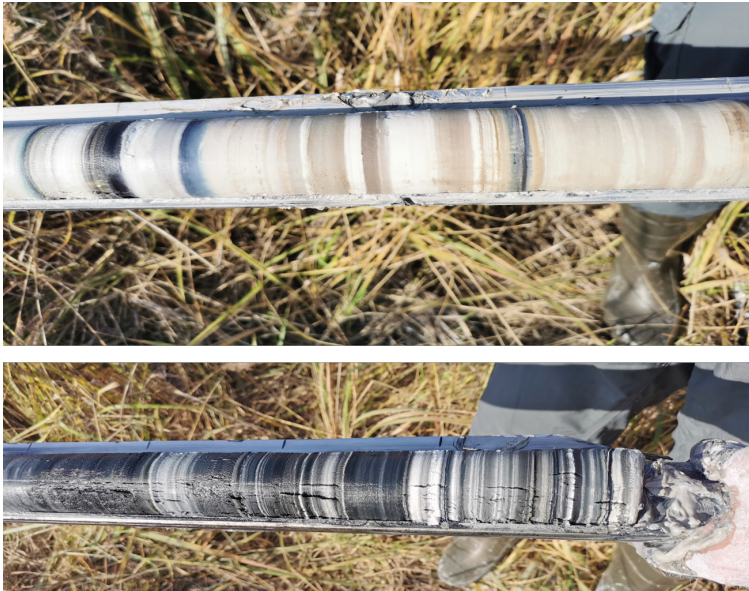
Joonis 1. Maardu keemiakombinaadi selitus-basseinid ja puuritud M1-M7 puursüdamike asukohad digitaalse kõrgusmudeli (DEM) kaardil. (DEM kaart: Maa-amet)



Aktiivse fosforiidi kaevandamisega kaasnesid mitmed keskkonnaprobleemid, nagu aheraine isesüttimine, põhjavee ja pinnase reostus ning õhusaaste vääveldioksiidiga (Petersell, 2009). Maardu aherainemägede isesüttimine toimus fosforiidikihi pealt eemaldatud ja hunnikutesse kallatud orgaanilise aine ja püriidirikka graptoliitargilliidi oksüdatsiooni tõttu. Vääveldioksiidi õhusaaste tekkis fosforiidi väävelhappega töötlemisel Maardu keemiakombinaadis (Petersell, 2009). Samuti on viimastel aastakümnetel keskkonnaprobleeme tekitanud settetiikidesse suunatud lubjaga neutraliseeritud happelised jäägid, kust on lähedal asuvasse Kroodi oja, põhjavette ja pinnasesse imunud mürgiseid elemente (Riet, 2008). 2015. aastal läbi viidud reostusuuring näitas, et oja ja tiikide ning neid ümbritsevate kallaste vesi sisaldas mitmeid ohtlikke aineid, sealhulgas naftajääke, vase-, tsingi, arseeni-, nikli- ja elavhõbedaühendeid (Kartau, 2018). Pärast fosforiiditehase sulgemist 1990. aastate keskel kasutati settetiike ka Maardu eelpuhastatud olmereovee puhastamiseks enne Kroodi oja laskmist (Riet, 2008). 2017. aastal algas jääkreostuse eemaldamine Kroodi oja aladel, mis lõppes 2021. aastal. Protsess hõlmas tiikidest ja ojast saastunud setete väljakaevamist, selle töötlemist

termodesorptsiooni teel ning puhastatud tööstusjäätmete kasutamist jäätmehoidla katmiseks. (Aaslaid, 2021)

Minu magistritöö põhineb kahest settebasseinist puuritud seitsme puursüdamiku proovide mineraalse, keemilise ja petrograafilise analüüsi tulemusel. Mineraalsete analüüside tulemusel domineerib kristalliliste mineraalfaaside koostises fluoriit (CaF_2) koos kaltsiidi, apatiiti, kipsi ja vähese bassaniidiga. Põhielementidest on uuritud materjalis kõige rohkem kaltsiumi (Ca), fluori (F), vääveltrioksiidi (SO_3) ja fosforit (P_2O_5).

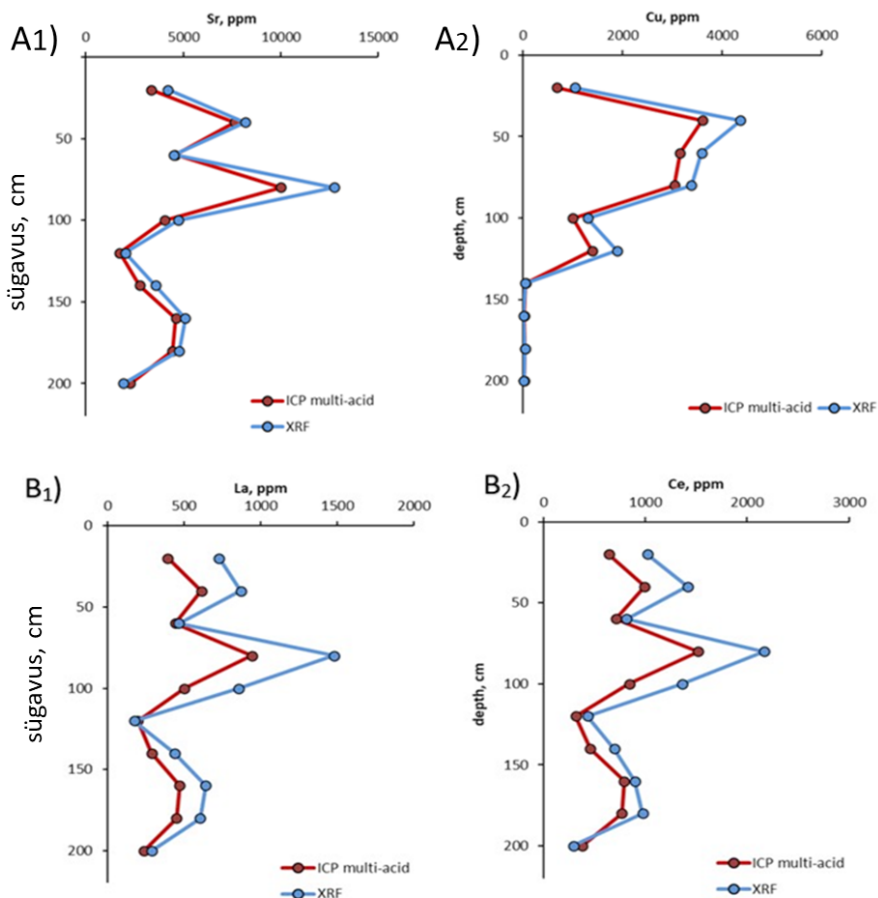


Joonis 2.
Välitöödel
puuritud
materjal
(Erakogu)

Jälgelementidest on enim esindatud strontsium (Sr), vask (Cu) ja haruldased muldmetallid. Näiteks lõunabasseinis puuritud M3 südamikus on suurim Sr sisaldus südamiku ülemises osas, sisaldus saavutab maksimumi (kuni 10000 ppm) 80 cm sügavusel (Joonis 3, A1). Suurimad Cu sisaldused (kuni 4300 PPM) on samuti M3 puursüdamiku ülemises osas, ca 40 cm sügavusel (Joonis 3, A2).

REE-sisaldust Maardu settebasseinide materjalis iseloomustab kõrge lantaani (La) ja tseeriumi (Ce) sisaldus, mille sisaldus varieerub vastavalt 267 ppm kuni 1389 ppm ja 408 ppm kuni 2178 ppm. Näiteks lõunabasseinis mõõdetud suurim La sisaldus oli 1476 ppm (Joonis 3, B1) ning suurim Ce sisaldus 2165 ppm (Joonis 3, B2). Teised mõõdetud REEd olid neodüüm

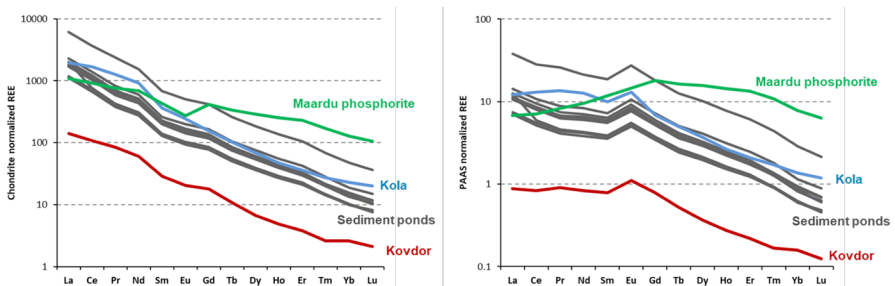
(Nd), praseodüüm (Pr), samaarium (Sm), euroopium (Eu), gadoliinium (Gd), terbium (Tb), düsproosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), tulium (Tm), ütterbium (Yb) ja luteetium (Lu). ICP-MS analüüsi järgi pärast Na-peroksiidiga lahustamist varieerub REE kogusisaldus kahes uuritud profiilis vahemikus 899,6 ppm kuni 4772,6 ppm, südamikus M2 (põhjabassein) keskmiselt 1284,7 ppm ja südamikus M3 (lõunabassein) keskmiselt 2146,5 ppm. Nii põhielementide kui jälgelementide sisaldus on basseinides sarnane, kuid jaotus basseini siseselt varieerub.



Joonis 3. Strontsi (Sr), vase (Cu), lantaani (La) ning tseeriumi (Ce) sisaldused M3 puursüdamik, lõunabasseinis ICP-MS ja XRF analüüside tulemusel.

Fosforiidi töötlemisel väävelhappega, satub olenevalt konkreetsest tehnoloogiast 70-95% fosfaatkivimis sisalduvatest REE-dest fosfaatkipsi, fluoriidi ja/või REE-karbonaatidena koos sadestuvatesse töötlemisjäätmesse (Wu et al., 2018). Haruldased muldmetallid esinevad Maardu jäätmete selitusbasseinides enamasti vähelahustuvate faasidena koos mineraalfluoriidi (CaF_2) ja/või REE-karbonaadiga. Kuigi ajaloolised andmed (Reinsalu, 2011) näitavad, et Maardu tehas töötles ka kohalikku settelist fosforiiti,, pärineb suurem osa toorainest Venemaalt Koola poolsaarelt, kust toodi sisse magmalise päritoluga apatiiti.

Seda näitab selgelt REE-mustrite spetsiifiline kuju (Joonis 4). REE-de sisaldust materjalis, mis on normaliseeritud mõne kivimi- või settestandardi (nagu kondriit või PAAS - *Post Archean Australian shale*) suhtes, nimetatakse ka REE-mustriteks (ingl. *REE pattern*) ja neid kasutatakse tavaliselt geokeemias REE-de päritolu tuvastamiseks (Cao et al., 2022; Migaszewski et al., 2014). Joonisel 4 näidatud Maardu jäätmetiikide setete, Kovdori (Venemaa) ja Koola (Venemaa) magmaliste fosforiidikomplekside REE-mustrid näitavad kondriidi normaliseeritud REE-mustrites märgatavat langustrendi. Sarnane suundumus Maardu setetes on näidatud ka PAAS-i normaliseeritud mustriil, millel on selgelt näha euroopiumiga rikastumine (tuntud kui euroopiumi anomaalia). Teisest küljest näitavad Maardu fosforiidis täheldatud REE-mustrid kergete haruldaste muldmetallide (LREE, La-Gd) suuremat sisaldust “kondriit”-normaliseeritud mustris,



Joonis4. Kondriidi suhtes normaliseeritud REE-mustrid (A) ja PAAS (*Post Archean Australian shale*) normaliseeritud REE-mustrid (B) Maardu fosforiidimaagis (roheline joon), Maardu tööstusjäätmete selitusbasseinide setetes (tumehall joon) ning Koola (Hibiinid, sinine joon) ja Kovdori (punane joon) kompleksid Venemaalt. Koola ja Kovdori väärtused on pärit Zaitsevi jt. (2014) artiklist ja Maardu fosforiit Lumiste jt. (2021) artiklist.

kuid langus raskete haruldaste muldmetallide elementide (HREE, Tb-Lu) suunas on vähem järsk ja REE muster näitab negatiivset Eu-anomaaliat. Võrdluseks on Koola, Kovdori apatiitide ja settetiikides suhteliselt kõrgem LREE sisaldus võrreldes HREE sisaldusega ning ka märkimisväärne Eurikastumine. Maardu settetiigi materjalide kondriidi suhtes normaliseeritud ja PAAS-i normaliseeritud REE-diagrammid näitavad suuremat sarnasust pigem Kovdori fosforiididega kui Hibiinide või Maardu fosforiidimaagiga.

Maardu keemiakombinaadi tööstusjäätmete kui sekundaarse REE-allika potentsiaali hindamiseks arvutati haruldaste muldmetallide (REE) kogusisaldus kogu materjalis ja mõlema tiigi kohta eraldi, kasutades Rieti (2008) geotehnilises aruandes ära toodud setete mahtu, setete tihedust ja mõõdetud REE-de kontsentratsioone, mis on määratud naatriumperoksiidi (Na_2O_2) lahustamise ja ICP-MS analüüsiga.

REE-de kogusisaldus kogu jäätmemassiivis mõõdeti vahemikus 163,77 kg kuni 868,86 kg, mis juhul on nimetatud suurim sisaldus ligikaudu 0,09% kuni 0,48% kogu kompleksist. Kuid ülemaailmsel REE turul on enim levinud LREEd, nagu Ce ja La, vähem nõutud ning kõige väärtuslikumad on vaid neli REE-d, mida kasutatakse kõige sagedamini tuuleenergeetikas ja elektrisõidukite püsimagnetites, milleks on praseodüüm (Pr), neodüüm (Nd), düsproosium (Dy) ja terbium (Tb) (Gauß et al., 2021). Maardu keemiakombinaadi jäätmetiikides, põhjabasseinis, on nimetatud magnet-REE kogusisaldus vahemikus 11,17 kg kuni 24,25 kg ja kogusisaldus lõunabasseinis vahemikus 32,63 kg kuni 113,35 kg. Nende nelja magnet-REE kogus kogu Maardu keemiakombinaadi jäätmetiikides on ligikaudu 32,11 kg kuni 173,81 kg, mis on ligikaudu 0,018% kuni 0,095% kogu materjalist.

Võrdluseks on Rychkov jt (2018) töö põhjal Venemaal Sredneuralski vasesulatustehases toodetud fosfokipsis on REE sisaldus 0,4-0,5 massiprotsenti ning fosforiidi väävelhappega töötlemisel tekib aastas ca 4 miljonit tonni fosfokipsi (Rychkov et al. 2018). Sarnaselt on Poolas Wizowi keemiatehase jäätmejaamas kogunenud üle 5 miljoni tonni fosfokipsi, mille keskmine REE-sisaldus on umbes 0,3–0,7 massiprotsenti (Kulczycka et al., 2016).

Minu magistritöö uuringu tulemustest saab järeldada, et Maardu jäätmetiikides on REE-de sisaldus (isegi võrreldes fosfokipsi keskmise sisaldusega) suhteliselt madal ning sette üldkogus liiga väike, et pidada seda oluliseks sekundaarseks haruldaste muldmetallide ressursiks.

- Ameerika Ühendriikide Geoloogiateenistus. USGS (U.S Geological Survey) (2022). Mineral commodity summaries 2022: U.S. Geological Survey, 202 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2022>
- Aaslaid, A. (2021). „VIDEO: Eesti kõige saastatum veekogu Kroodi oja sai puhtaks.“ Kliimaministeerium.. Viimati kasutatud: 07.09.2023. <https://kliimaministeerium.ee/uudised/video-eesti-koige-saastatum-veekogu-kroodi-oja-sai-puhtaks>
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Balaram, V. (2022). Rare Earth Element Deposits: Sources, and Exploration Strategies. *Journal of the Geological Society of India*, 98, 1210–1216. <https://doi.org/10.1007/s12594-022-2154-3>
- Cánovas, C. R., Chapron, S., Arrachart, G., & Pellet-Rostaing, S. (2019). Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *Journal of Cleaner Production*, 219, 225–235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
- Cánovas, C. R., Macías, F., Pérez López, R., & Nieto, J. M. (2018). Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. *Science of The Total Environment*, 618, 847–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>
- Cao, Yi-Wen, Xiao-Ming Liu, Chao Wang, Edith Bai, and Nanping Wu. 2022. “Rare Earth Element Geochemistry in Soils along Arid and Semiarid Grasslands in Northern China.” *Ecological Processes* 11(1):29. doi: 10.1186/s13717-022-00375-z.
- Chen, M., & Graedel, T. E. (2015). The potential for mining trace elements from phosphate rock. *Journal of Cleaner Production*, 91, 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.042>
- Cox, C., & Kynicky, J. (2018). The Rapid Evolution of Speculative Investment in the REE Market before, during, and after the Rare Earth Crisis of 2010–2012. *The Extractive Industries and Society*, 5(1), 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.09.002>
- Dai, S., Graham, I. T., & Ward, C. R. (2016). A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.005>
- Deshmane, V. G., Islam, S. Z., & Bhawe, R. R. (2020). Selective Recovery of Rare Earth Elements from a Wide Range of E-Waste and Process Scalability of Membrane Solvent Extraction. *Environmental Science & Technology*, 54(1), 550–558. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05695>
- Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeyasinghe, B., Ratnayake, N., & Dissanayake, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>
- Emsbo, P., McLaughlin, P. I., Breit, G. N., du Bray, E. A., & Koenig, A. E. (2015). Rare Earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis. *Gondwana Research*.
- Euroopa Komisjon. (2006) Mining Waste. Viimati kasutatud: 24.08.2023. https://ec.europa.eu/environment/topics/waste-and-recycling/mining-waste_en
- Euroopa Komisjon. (2023a) Critical raw materials. Viimati kasutatud: 24.08.2023. https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en
- Euroopa Komisjon. (2023b) Circular economy. Viimati kasutatud: 24.08.2023 https://environment.ec.europa.eu/topics/circular-economy_en
- Fujita, Y., McCall, S. K., & Ginosar, D. (2022). Recycling rare earths: Perspectives and recent advances. *MRS Bulletin*, 47(3), 283–288. <https://doi.org/10.1557/s43577-022-00301-w>
- Gaulß, R., Burkhardt, C., Carencotte, F., Gasparon, M., Gutfleisch, O., Higgins, I.,

Karajić, M., Klossek, A., Mäkinen, M., Schäfer, B., Schindler, R., Veluri, B. (2021). Rare Earth Magnets and Motors: A European Call for Action. A report by the Rare Earth Magnets and Motors Cluster of the European Raw Materials Alliance.

Hughes, J. M., Cameron, M., & Mariano, A. N. (1991). Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *American Mineralogist*, 76(7–8), 1165–1173.

Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., & Lee, J.-Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122048>

Kolats, M. (2015). Maardu kaevandamisala vee dūnaamika ja kvaliteet. *Geotehnoloogia*.

Kose Mutlu, B., Cantoni, B., Turolla, A., Antonelli, M., Hsu-Kim, H., & Wiesner, M. R. (2018). Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 349, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.080>

Kulczycka, J., Kowalski, Z., Smol, M., and Wirth, H. (2016). “Evaluation of the Recovery of Rare Earth Elements (REE) from Phosphogypsum Waste – Case Study of the WIZÓW Chemical Plant (Poland).” *Journal of Cleaner Production*, 113, 345–54. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.11.039.

Lumiste, K., Lang, L., Paiste, P., Lepland, A., and Kirsimäe, K. (2021). “Heterogeneous REE + Y Distribution in Early Paleozoic Shelly Phosphorites: Implications for Enrichment Mechanisms.” *Chemical Geology*, 586, 120590. doi: 10.1016/j.chemgeo.2021.120590.

Migaszewski, Zdzisław & Gałuszka, Agnieszka. (2014). The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 429–471. 10.1080/10643389.2013.866622.

Petersell, V. (2009). „Valvur ja valvatav ehk diktüoneemakilt ja fosforiit“. *Keskkonnatehnika*, 39, 16–19. (In Estonian)

Raudsepp, R. (1997). Phosphorite. In A. Raukas & A. Teedumäe (Eds.), *Geology and Mineral Resources of Estonia* (pp. 331–336). Estonian Academy Publishers.

Reinsalu, E. (2011). *Eesti Mäendus*. Tallinn, TTÜ Kirjastus.

Reinsalu, E. (2016). *Eesti mäendus*. TTÜ kirjastus. ISBN 978-9949-430-98-7.

Riet, K. (2008). Maardu Lao tn settebasseinid, Ökoloogiauuringute aruanne.

Roth, E., Bank, T., Howard, B., & Granite, E. (2017). Rare Earth Elements in Alberta Oil Sand Process Streams. *Energy & Fuels*, 31(5), 4714–4720. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03184>

Rychkov, V. N., Kirillov, E. V., Kirillov, S. V., Semenishchev, V. S., Bunkov, G. M., Botalov, M. S., Smyshlyaev, D. V., & Malyshev, A. S. (2018). Recovery of rare earth elements from phosphogypsum. *Journal of Cleaner Production*, 196, 674–681. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.114>

Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O., & Wood, R. A. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>

Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P. E., Tkaczyk, A. H., Vassiliadou, V., & Pannias, D. (2018). Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue. *Minerals*, 8(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/min8020077>

Wu, S., Wang, L., Zhao, L., Zhang, P., El-Shall, H., Moudgil, B., Huang, X., & Zhang, L. (2018). Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 335, 774–800. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.143>

Zaitsev, A. N., Williams, C. T., Jeffries, T. E., Strekopytov, S., Moutte, J., Ivashchenkova, O. V., Spratt, J., Petrov, S. V., Wall, F., Seltmann, R., & Borozdin, A. P. (2014). Rare Earth Elements in Phoscorites and Carbonatites of the Devonian Kola Alkaline Province, Russia: Examples from Kovdor, Khibina, Vuoriyarvi and Turij Mys Complexes. *Oré Geology Reviews*, 61, 204–225. doi:10.1016/j.oregeorev.2014.02.002.

RASKEMETALLIDE LEOSTUMINE EESTI GRAPTOLIITARGILLIIDIST

Georg Rahu ja Kaarel Mänd

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, tudeng
georg.rahu@ut.ee*

Graptoliitargilliit (GA) on orgaanikarikas, valdavalt peeneteralistest purdsetetest koosnev kivim. Litostratigraafiliselt on graptoliitargilliit võrdsustatud Türisalu kihistuga (Meidla, 2014). Seda iseloomustab kõrge väävli, süsiniku ja mitmete metallide, eriti molübdeeni (Mo), uraani (U) ja vanaadiumi (V) sisaldus (Raukas & Teedumäe, 1997).

Vahetult graptoliitargilliidi all lamavad Kallavere kihistu fosforiitliivakivid, mis pakuvad huvi nii Euroopa suurima P_2O_5 allikana kui ka haruldaste muldmetallide (ingl REE - *Rare Earth Elements*) allikana (Vind et al., 2023). Samuti võib GA ise sisaldada majanduslikult huvipakkuvaid koguseid mitmeid metalle, näiteks vanaadiumi (Vind & Bauert, 2020).

Fosforiidi avakaevandamisel tuleb eemaldada GA, kuid sellega kaasnevad keskkonnaprobleemid seoses GA kõrge sulfiidide sisaldusega. Sulfiidid oksüdeeruvad kokkupuutel vee ja hapnikuga ning tekitavad sel moel mürgistest raskemetallidest rikastunud happelist kaevandusvett, mis on levinud probleem maailma kaevanduspiirkondades (Akcil & Koldas, 2006). Happelise kaevandusvee tekke protsessis on oluline roll happelembestel rauabakteritel (Konhauser, 2007). Juba varasemast on teada Maardu fosforiidikarjääri aherainemägede isesüttimist GAs leiduva püriidi ning orgaanika oksüdeerumise tõttu (Puura, 1998).

Selleks et hinnata GA leostumisega seonduva keskkonnaprobleemi suurust on tarvis hinnata Eesti GA siirdemetallide leostumise potentsiaali. Varem on sellist tööd tehtud Rootsis leiduva GA stratigraafilise analoogiga ning on täheldatud, et madala pH juures mobiliseerub silmapaistev kogus metalle (Falk et al., 2006). On järeldatud, et materjali leostumisel on suur potentsiaal tekitada keskkonnas reostumist kaadmiumi (Cd), molübdeeni (Mo), nikli (Ni), uraani (U) ja tsingiga (Zn) (Lavergren et al., 2009). Varem on Eestis GA leostumise uuringud keskendunud vaid looduslikule murenemisele (Hade et al., 2017) ning metallide majanduslikule ekstraheerimisele bioloogilise leostamise abil (Kivisaar & Menert, 2020).

Selle lünga täitmiseks uurisin Paldiski ALARA 401 puuraugu

graptoliitargilliidi leostumist, et saada algsed sisendid toksiliste metallide eraldumise hilisemaks hindamiseks potentsiaalse kaevandustegevuse mõjul.

Töö raames viisin läbi kaks leostuskatset – staatilise ja läbivooluga. Kirjeldasin materjali mineraloogiat röntgendifraktomeetri (XRD) ja skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), keemilist koostist röntgenfluorestsents (XRF) meetodil ning jälgelementide sisaldusi leovees induktiivsidestatud plasma massispektromeetriga (ICP-MS).

Selgus, et katsete perioodi jooksul materjali mineraloogias muutusi ei toimunud, keemilises koostises olid peamised muutused märgatavad jälgeelementides (Ni, Mo, U). Samas leidis GA leovees siiski märkimisväärses koguses raskemetalle. Tugev seos oli leostuva raua ja pH vahel. Ilmnes ka korrelatsioon vanaadiumi ja väävli vahel, mis võib viidata ühisele vabanemise mehhanismile. Molübdeen käitus teistest metallidest erinevalt, muutudes mobiilseks põhiliselt vaid karbonaadiga segatud materjalis, kõrgema pH juures. Graptoliitargilliidi leovett ei tohiks loodusesse lasta, sest mitme toksilise metalli (Ni, Cu, As) kontsentratsioonid ületavad Keskkonnaministri määruses nr 61 esitatud piirväärtuseid. Leovee pH-d tõstes peaksid aga enamus kahjulikest metallidest sadenema, seega on GA materjali karbonaadiga segamine perspektiivikas lahendus enamuste metallide leostumisele. Siiski, Mo leostumise vältimiseks on vaja leida teistsugune lahendus.

Kasutatud kirjandus

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12), 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Falk, H., Lavergren, U., & Bergbäck, B. (2006). Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 90(3), 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.10.001>
- Hade, S., Voolma, M., & Soesoo, A. (2017). Eesti graptoliitargilliidis leiduvate raskemetallide ja teiste elementide keskkonnamõju mudel ning leostumise dünaamika (lk 52). Tallinna Tehnikaülikool Geoloogia instituut. https://haldus.taltech.ee/sites/default/files/2021-09/Geolinst_KIK-10224_aruanne.pdf
- Kivisaar, M., & Menert, A. (2020). Bioleostumise kasutusvõimalused metallide eraldamiseks Eesti graptoliitargilliidist / Applicability of bioleaching for the extraction of metals from Estonian graptolitic argillite (RITA project).
- Konhauser, K. (2007). *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing.
- Lavergren, U., Åström, M. E., Bergbäck, B., & Holmström, H. (2009). Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 9(1), 71–79. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/08-188>
- Meidla, T. (2014). The Ordovician System in Estonia (lk 116–122).
- Puura, E. (1998). Weathering of mining waste rock containing alum shale and limestone. Royal Institute of Technology. <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-2644>
- Raukas, A., & Teedumäe, A. (1997). *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers.
- Vind, J., & Bauert, H. (2020). Geochemical Characterisation of the Tremadocian Black Shale in North-Western Estonia (Nr EGF9330; lk 91). Geological Survey of Estonia.
- Vind, J., Joosu, L., Lumiste, K., & Nemliher, J. (2023). Fosforiidi ja graptoliitargilliidi andmebaasi seletuskiri (EGF 9595; lk 33). Eesti Geoloogiateenistus.

SULFAADISISALDUS SOOME LAHE
PÕHJASETETE POORIVEES VIITAB
POTENTSIAALSELE METAANITEKKELE

Krete Roopõld

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, tudeng
krete.roopold@ut.ee*

Olulisemad geokeemilised protsessid merede ja ookeanide põhjasetetes on seotud orgaanika lagundamisega. Orgaanilist ainet toodetakse veesamba valgustatud tsoonis ning vähemal määral tuuakse sisse ka jõgedega. Osa sellest orgaanikast, mida veesambas ära ei lagundata, settib merepõhja, kus sellest saab energiaallikas paljudele mikroorganismidele, kes hakkavad orgaanilist ainet redoksreaktsioonide käigus lagundama. Reaktsioonide toimumiseks on vajalik elektronaktseptorite ehk oksüdeerijate olemasolu settes. Nendeks on peamiselt lahustunud hapnik (O_2), mangaani oksiidid (nt MnO_2), nitraat (NO_3^-), raudoksiidid (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ja sulfaat (SO_4^{2-}). Reeglina on nelja esimese elektronaktseptori sisaldus settekeskkonnas väike ning need ammenduvad kiirelt. Sulfaadi sisaldus merevees on aga kõrge ning selle roll orgaanilise ainese lagundamisel suur. Protsessi, kus orgaanilist ainet lagundatakse sulfaadi toel, nimetatakse organoklastiliseks sulfaadi reduktsiooniks ning on kirjeldatav järgmise valemiga:



Sulfaadi reduktsiooni käigus kulutatakse sulfaat sette pooriveest ära ning seda on näha poorivee sulfaadi sisalduse vertikaalsest profiilist: sügavuse suunas sulfaadi kontsentratsioon setete poorivees väheneb logaritmiliselt või lineaarselt.

Kui sulfaat pooriveest ammendub, algab mikroorganismide toel orgaanika anaeroobne lagundamine, mille tulemuseks on metaan (CH_4). Teatud mikroorganismid on võimelised ka metaani energiaallikana kasutama. Meresetetes toimub vaba hapniku puudumise tõttu peamiselt metaani anaeroobne oksüdatsioon (AOM), mille puhul kasutatakse

elektronaktseptorina sulfaati:



Seega lisaks orgaanilise ainese lagundamisele, mõjutab sulfaadi sisaldust poorivees ka AOM. AOM on oluline protsess, mis hoiab ära suure osa metaani juurdevoolust merepõhja setetest veesambasse.

Läänemere suur orgaanilise ainese settimiskiirus ning madal soolsus (ja madal sulfaadisaldus) loovad head tingimused sulfaadi reduktsiooniks ning seejärel metaani tootmiseks. Metaan (CH_4) on 25 korda tugevam kasvuhoonegaas kui süsihappegaas. On tõenäoline, et soojenev kliima suurendab omakorda globaalset metaanivoogu, mistõttu on oluline mõista selle gaasi tekkemehhanisme. Soome lahes eksisteerib lääne-ida-suunaline soolsusgradient ning sügavamatel aladel lääneosas levib ka hüpoksia (st O_2 sisaldus vees <2 mg/l). 2022 aasta juulis ja septembris koguti Soome lahest ida-lääne-suunaliselt profiililt (ca Vaindloo saarest Osmussaareni) viis settesüdamikku (joonis 1), et analüüsida põhjasetete poorivett (sealhulgas



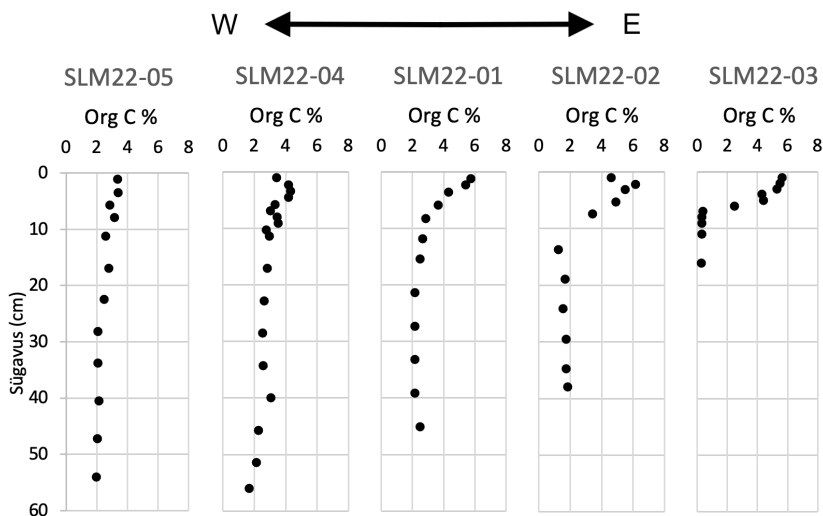
Joonis 1. Proovivõtu jaamade asukohad Soome lahes (aluskaart: Maa-amet).

poorivee sulfaadisaldust), ning teha kindlaks sulfaadi reduktsiooni ja AOM-i toimumise potentsiaal.

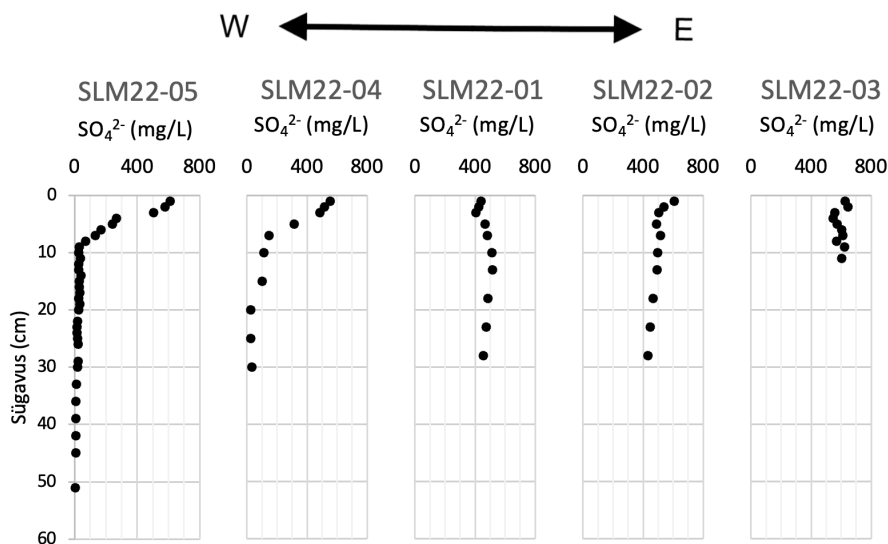
Uuringu käigus koguti viiest jaamast 78–99 m sügavuselt 16–56 cm paksused südamikud, milles ilmnesid selged lääne-ida-suunalised muutused põhjasetete koostises ning poorivee keemias. Kaks läänepoolsemat profiili koosnesid orgaanikarikkast mustast mudast, viidates, et vastavad jaamad asuvad orgaanilise muda akumulatsioonialadel. Ida poole liikudes muutus sete üldiselt savikamaks, mis viitab, et orgaanilise ainese settimiskiirus on idapoolsemates jaamades madalam.

Sette tahkest faasist mõõdetud orgaanilise süsiniku profiilid (joonis 2) jagunevad olemuselt kaheks. Kahes läänepoolsemas jaamas väheneb orgaanilise süsiniku sisaldus ühtlaselt sügavuse suunas, mis on seletatav mikrobialse orgaanilise ainese lagundamisprotsesside toimumisega. Kolmes idapoolsemas jaamas toimuv väga kiire sisalduse vähenemine esimesel ca 10 cm-l on seletatav pigem settelise koostise muutusega ja seega orgaanilise ainese settimiskiiruse muutusega ajas.

Sulfaatioonide profiilid (joonis 3) näitavad, et kahes läänepoolsemas jaamas toimub sulfaadi reduktsioon ja sulfaadi sisaldused jõuavad nullilähedaste väärtusteni 9–20 cm jooksul. Siit järeldub, et edasine orgaanilise ainese lagunemine pidi toimuma anoksilises keskkonnas,



Joonis 2. Setteläbilõigete orgaanilise süsiniku sisaldused kuivas proovis massi-
protsentides järjestatult läänest itta.



Joonis 3. Setteläbilõigete sulfaatioonide sisaldused pooriveses järjestatult läänest itta.

millega kaasneb ka metaani teke. Eeldades lineaarseid sulfaadiprofiile, hinnati sulfaadi reduktsiooni kiiruseks kahes läänepoolsemas jaamas 0,726–1,090 mol/m²a, mis ühtib ka mujal Läänemeres tehtud uuringute tulemustega, kuid jääb pigem kõrgemate väärtuste juurde.

Antud uuringus ei olnud võimalik määrata otse metaani olemasolu settes ning seega ei saa ka 100% kindlusega kinnitada metaani geneesi ja AOM-i toimumist settes. Küll aga viitavad nendele protsessidele kaudselt läänepoolsete jaamade sulfaadiprofiilid ning fakt, et orgaanilise süsiniku sisaldused settes vähenevad ka pärast sulfaadi ammendumist pooriveest.

Hüpoksia esinemine ja tõenäoliselt kiirem orgaanilise ainese settimine on loonud hea keskkonna metaani tekkeks ning AOM-i toimumiseks kahes läänepoolses jaamas. Ida pool on põhjalähedane vesi tõenäoliselt hapnikurikkam ning orgaanika lagunemisel pole sulfaat elektronaktseptorina kasutusele võetud. Lisaks muutused settimistingimused nende jaamade piirkondades küllaltki hiljuti, mistõttu ei pruugi seal leiduda piisavalt orgaanilist ainet, et sulfaati redutseerivad mikroorganismid nendes piirkondades ulatuslikult esineda saaksid.

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

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

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

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

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

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

Schulz, H. D., & Zabel, M. (Eds.). (2006). *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag. pp. 88–90; 271–280. <https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6>

MIKS KASUTADA ISOTOOPMEETODEID PÕHJAVEEUURINGUTES?

Joonas Pärn ja Valle Raidla, Rein Vaikmäe

Eesti Geoloogiateenistus, hüdrokeoloog

joonas.parn@egt.ee

SISSEJUHATUS

Põhjaveeuuringutes huvitavad uurijaid enamasti küsimused sellest, kui palju kuskil põhjavett on, kui kiiresti see liigub ja milline on selle kvaliteet. Neile küsimustele vastamiseks viiakse läbi seiret ning kogutud andmete tõlgendamiseks kasutatakse erinevaid meetodeid (nt statistilist analüüsi, modelleerimist, jm). Paljudel juhtudel oleks aga lisaks vaja teada midagi ka uuritava põhjavee või selles lahustunud ainete päritolu ja vanuse kohta. Siin tulevad uurijatele appi isotoopmeetodid.

Isotoopmeetodite põhimõte lähtub massi erinevustest samade elementide aatomite vahel. Isotoobid on elemendi aatomi teisendid, millel on sama arv prootoneid ja elektrone, aga erinev arv neutroneid. Seepärast on erinevatel sama elemendi isotoopidel erinev aatommass. Isotoobid võivad olla nii stabiilsed kui radioaktiivsed. Vastavalt sellele aitavad nad uurida erinevat tüüpi protsesse.

Stabiilsete isotoopide puhul on kõigil sama aatomi isotoopidel sarnased keemilised omadused, kuid erinevad füüsikalised omadused. Kõige lihtsamalt öeldes kulub raskemaid isotoope sisaldava ühendi liikuma panemiseks rohkem energiat kui kergemaid isotoope sisaldava ühendi puhul. Seetõttu on mingi füüsikalise (nt vee aurumine) või keemilise (nt denitrifikatsioon) protsessi algainete ja saaduste isotoopkoostis erinev. Seda erinevust ainete isotoopkoostises nimetatakse *fraktsioneerumiseks*. Stabiilsed isotoobid on nagu sõrmejäljed, mis säilitavad info ainete päritolu ja protsesside kohta, mis on nende kujunemist mõjutanud.

Radioaktiivsed isotoobid lagunevad iseeneslikult või erinevate osakeste mõjul tütarisotoopideks. See protsess võib olla üheastmeline või kulgeda ahelana mitmes etapis. Kuna radioaktiivse elemendi lagunemise kiirust iseloomustav poolestusaeg on konstantne suurus, siis on selle abil võimalik kirjeldada aega, mis on kulunud mõõdetud hulga tütarisotoopide moodustamiseks, kui alg-isotoobi sisaldus on samuti mõõdetud või

teoreetiliselt teada.

Isotoopidel on juba ainuüksi maateadustes kümneid, kui mitte sadu, erinevaid rakendusi. Selles lühiülevaates kirjeldatakse isotoopmeetodite rakendusi hüdrogeoloogias. Siingi ei ole võimalik anda kõikehõlmavat ülevaadet kõigist võimalikest isotoopmeetoditest. Selle asemel on järgmistes alapeatükkides esitatud neli näidet isotoopmeetodite rakendamise kohta. Valiku tegemisel on lähtutud teemadest, mis on Eestis viimastel aastatel kõige suurema tähelepanu all olnud ning mis võiksid huvitada nii praktikuid kui ka üldisemalt veeressursside majandamisega tegelevaid inimesi.

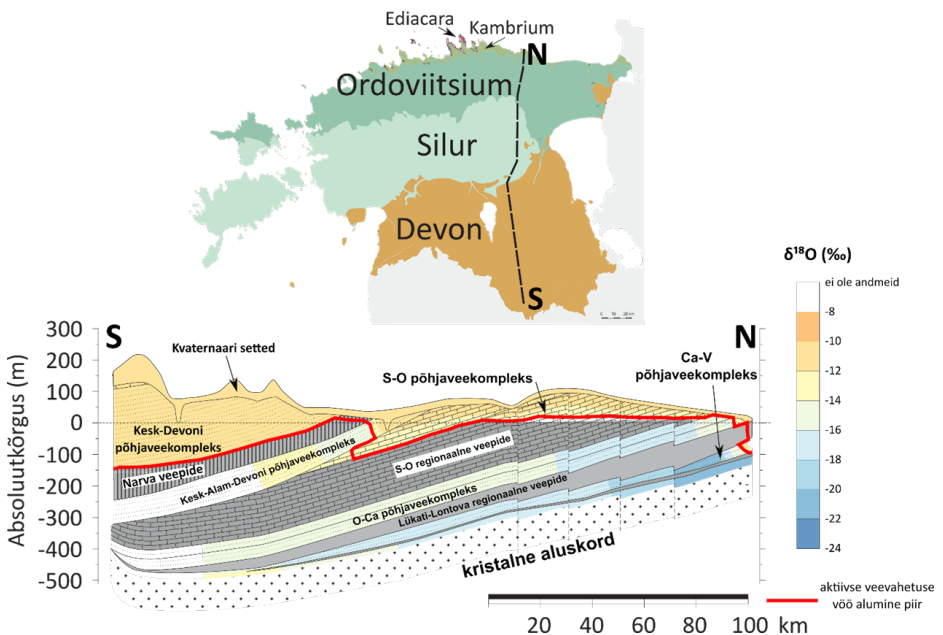
1. EESTI PÕHJAVEE PÄRITOLU JA VEE MOLEKULI ISOTOOPKOOSTIS

Vaieldamatult on enamik seni Eestis läbiviidud põhjavee isotoopuuringuid kasutanud isotoope eristamiseks üksteisest erineva päritoluga põhjavett. Juba 1980ndate aastate lõpul avastasid uurijad Eesti sügavamais Kambriumi-Vendi põhjaveekompleksist vett, mis oli väga erilise isotoopkoostisega (Punning et al., 1987). Selle vee hapniku isotoopkoostise ($\delta^{18}\text{O}$) väärtuseks Põhja-Eestis on -18 kuni -23% (Raidla et al., 2009; Vaikmäe et al., 2001), mis erineb oluliselt Eesti aasta keskmiste sademete isotoopkoostisest ($\delta^{18}\text{O}$ väärtused $-10,1$ kuni $-10,6\%$; IAEA/WMO, 2022) ning Eesti maapinnalähedasest põhjaveest ($\delta^{18}\text{O}$ väärtused $-10,9$ kuni $-12,7\%$; Raidla et al., 2016). Kõige laiemalt omaks võetud hüpotees Kambriumi-Vendi põhjaveekompleksi vee päritolu seletamiseks on, et see pärineb Pleistotseeni jääaegadel Eesti ala katnud mandriliustike sulavetest (Punning et al., 1987; Vaikmäe et al., 2001). Seepärast võib seda nimetada ka „paleopõhjaveeks“, kuna see on tekkinud tänapäevaga võrreldes erinevates kliimatingimustes.

Viimase kümne aasta jooksul on mandriliustike sulavetest pärinevat põhjavett leitud laialdaselt ka teistest Eesti põhjaveekompleksidest - näiteks Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekompleksist (Pärn et al., 2016), Kesk-Alam Devoni põhjaveekompleksist ja isegi Siluri-Ordoviitsiumi põhjaveekompleksist (Pärn, 2018; Raidla et al., 2023; Raidla & Truu, 2022; Vaikmäe et al., 2021). Eriliselt põnevad on paleopõhjavee leiud Liivi lahe saartelt (Kihnu ja Ruhnu), Saaremaal Sõrve poolsaarelt ja Ida-Virumaa lõunaosa karbonaatkivimitest. Sealjuures on sealse põhjavee kujunemine suuresti läbi uurimata teema ja ootab uute uurijate panust.

Üldistades võib öelda, et mandriliustike sulavesi täitis kunagi kogu Eesti

aluspõhja, aga Holotseeni vältel on see maapinnalähedastest veekihtidest sademete infiltratsiooni käigus välja pestud (Sterckx et al., 2018). Siiski leidub seda Eesti alal endiselt väga laialdaselt, mis teeb Eestist unikaalse paiga Euroopas ja erilise maailmas, sest lähim piirkond, kus nii laialdast liustikutekkelise põhjavee levikut on tuvastatud paikneb USA põhjaosas ja Kanadas (Mcintosh et al., 2012). Kõik see paneb küsima, kui sügav on üldse Eestis see maapõue osa, kus toimub aktiivne tänapäevase põhjavee tekkimine ja liikumine. Praegu olemasolevate teadmiste valguses võib see jääda ainult ülemise 100 m sügavusse vööndisse (joonis 1). See omakorda tähendab, et nõ taastuv põhjavee ressurss võib olla Eestis palju väiksem kui varem arvatud. Sügavamal paikneva põhjavee tarbimisel tuleb arvestada, et suur osa sellest tuleb põhjaveekihi veemahutavuse arvelt ja see vesi on oma olemuselt suuresti taastumatu või väga aeglaselt taastuv ressurss.



Joonis 1. Aktiivse veevahetuse vööndi sügavus Eesti hüdrogeoloogilises läbilõikes põhjavee $\delta^{18}\text{O}$ väärtuste alusel. S-O: Siluri-Ordoviitsiumi põhjaveekompleks; O-Ca: Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekompleks; Ca-V: Kambriumi-Vendi põhjaveekompleks. Allikas: Marandi et al., 2019

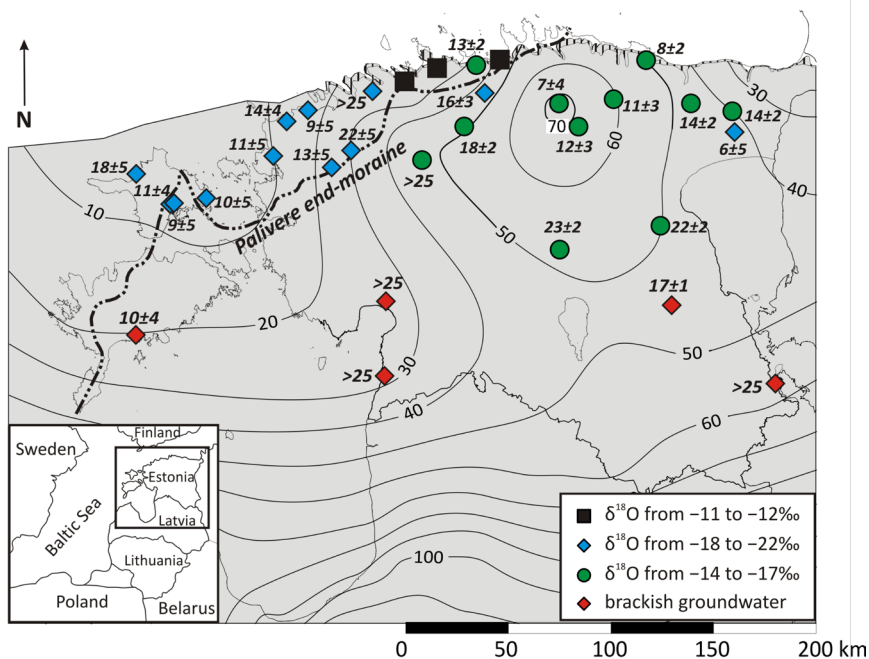
2. PÕHJAVEE „VANUS“, HÜDRODÜNAAMILINE MODELLEERIMINE JA PÕHJAVEE KAITSTUS

Stabiilsete isotoopide abil on võimalik „vana“ põhjavett tuvastada selle isotoopkoostise alusel. Radioaktiivsete isotoopide abil on võimalik aga põhjavee vanust otsesemalt hinnata, mõõtes nende sisaldust põhjavees ja võrreldes seda vastava referentsväärtusega atmosfääris või sademetes. Selguse mõttes tuleb öelda, et paljude uurijate arvates ei ole sõna „vanus“ sobiv põhjavee kontekstis kasutada. Põhjus on selles, et mingil veehulgal ei ole kindlat vanust, vaid tegemist on erineva vanusega veeosakeste seguga, mida iseloomustab statistiline vanuse jaotus. Lisaks on paljud radioaktiivsed isotoobid osa vees lahustunud ioonidest või gaasidest ning mõjutatud kivimi ja vee vastastikmõjust või gaaside lahustuvust määravatest teguritest. Seetõttu tuleb vee „vanuse“ hindamiseks teha erinevaid mudelarvutusi, mistõttu kasutatakse teaduskirjanduses ka tihti väljendit „modelleeritud vanus“ (model age).

Põhjaveekihtides oleva vee viibeaja hindamiseks on kõige laialdasemalt kasutatud kolme radioaktiivset isotoopi: vee molekulis esinev tritium (^3H), lahustunud süsinikuühendites koostises olev radiosüsinik (^{14}C) ja viimasel kümnendil ka vees lahustunud vääriskaasi isotoop krüpton-81 (^{81}Kr). Kõigil neil isotoopidel on erinev poolestusaeg (^3H 12,3 aastat; ^{14}C 5 730 aastat ja ^{81}Kr 229 000 aastat). Vastavalt poolestusajale saab nende abil uurida erineva vanusega põhjavett.

Eestis on radioaktiivseid isotoope kasutatud Kambriumi-Vendi ja Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekihtides leviva liustikutekkelise paleopõhjavee vanuse määramiseks (Gerber et al., 2017; Pärn et al., 2019; Raidla et al., 2012). Paleopõhjavees triitiumi ei esine ja modelleeritud ^{14}C vanused jäävad vahemikku 10 000 - 25 000 aastat (ja üle selle), kinnitades nende pärinemist Pleistotseeni jääaegadest. Lõuna-Eestis esineva mineraalvee (Värska, Häademeeste) ^{81}Kr modelleeritud vanused jäävad aga vahemikku 400 000 – 550 000 aastat. Läti ja Leedu Kambriumi kivimites leidub põhjavett, mille modelleeritud vanus on juba >1,3 miljonit aastat ehk väljaspool ^{81}Kr dateerimisvahemikku.

Radioaktiivseid isotoope on võimalik samuti kasutada hüdrodünaamiliste mudelite täpsustamiseks ja valideerimiseks. Näiteks saab võrrelda hüdrodünaamilise mudeli abil arvutatud põhjavee vanust (nn particle-tracking meetodil) isotoopmeetodi abil leitud vanustega (Casillas-Trasvina et al., 2022). Samuti on mitmed uuringud näidanud, et isotoopsete



Joonis 2. Põhjavee ^{14}C modelleeritud keskmised vanused Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekompleksis, ühikutes ka (ehk 1000 aastat). Vanuste taga olev viga kirjeldab standardhälvet ühe seirepunkti kohta arvutatud vanuste vahel, mis on saadud erinevate mudeli eelduste korral. Seirepunktide värv kirjeldab nende hapniku isotoopkoostist ($\delta^{18}\text{O}$). Samajooned kirjeldavad põhjaveekompleksi üldistatud looduslikke survetasemeid 1960ndate aastate seisuga (m, abs). Pärn et al., (2019) põhjal.

vanusemäärangute kaasamine mudelite kalibreerimisse vähendab mudelitulemuste põhjal tehtavate prognooside määramatust (Knowling et al., 2020).

Seni Eestis väheuuritud valdkond on maapinnalähedase põhjavee vanus ja taastumise kiirus. Selleks sobivad nii triitium, kui mitmed inimtegevusega seotud ained või isotoobid (nt CFC, SF_6 ja ^{85}Kr). Nende abil on võimalik hinnata sademete infiltreerumise kiirust, põhjavee esinevate saasteainete (nt nitraat) liikumise kiirust ja põhjavee kaitstust. Näiteks on triitiumi aktiivsuse mõõtmiste abil võimalik kirjeldada põhjavee kaitstust. Triitiumi aktiivsus põhjaveeproovis kirjeldab otseselt vee vanuselist jaotust põhjaveekihi, mida on võimalik võrrelda kaudsemate meetodite abil loodud põhjavee kaitstuse kaartidega (van Rooyen et al., 2020).

3. PINNA- JA PÕHJAVEE VASTASTIKMÕJU

Eestis on isotoopmeetodeid seni suhteliselt vähe kasutatud infiltratsiooni ning pinna- ja põhjavee vastastikmõju uurimisel (Koit et al., 2021, 2023; Raidla et al., 2016). Isotoopmeetoditel on ka selles valdkonnas hulgaliselt rakendusi. Nende abil on võimalik näiteks hinnata baasäravoolu osakaalu jõgede või allikate äravoolus, kirjeldada järvede veebilanssi ja põhjavee toitelisust, selgitada lumesulavee osakaalu põhjavee toites ning jälgida pinnaveekogude (jõed, järved) väljavoolu ümbritsevasse põhjaveekihtidesse. Kuna aurumisel on vee isotoopkoostisele suur mõju, erineb aurumisest mõjutatud vee isotoopkoostis oluliselt aurumisest mõjutamata vee omast. Näiteks oli hiljutises Uljaste järve pinna- ja põhjavee vaheliste seoste uuringus võimalik isotoopide abil kaardistada järvevee väljavoolamist järve ümbritsevasse põhjaveekihti (Polikarpus et al., 2023).

4. NITRAATIDE PÄRITOLU PÕHJAVEES

Isotoopmeetodite abil saab uurida ka põhjavees lahustunud ainete päritolu ning nende kujunemist mõjutanud keemilisi protsesse. Keemilistes reaktsioonides käituvad erineva isotoopkoostisega ioonid veidi erinevalt vastavalt sellele, milline on nende mass. Raskemaid isotoope sisaldavad ühendid kipuvad jääma lähteainete koostisesse ning kergemaid isotoope sisaldavad ühendid liiguvad kergemini reaktsiooni saadustesse. Eriti suured isotoopkoostise erinevused tekivad bakteriaalsete redoksprotsesside korral (nt väävli- ja lämmastikuühendid) või juhul, kui lahustunud ained pärinevad mitmest väga erineva isotoopkoostisega allikast (nt süsiniku- ja lämmastikuühendid).

Veekvaliteedi oluliseks mõjutajaks 20. sajandi teisel poolel on olnud väetiste kasutamise hüppeline kasv ja põllumajandusest pärineva hajukoormuse mõju, mis väljendub põhjavee suures nitraatiooni (NO_3^-) sisalduses. Suured nitraadisaldused on kahjulikud nii inimese tervisele, kui ka põhjaveest sõltuvatele pinna- ja maismaaökosüsteemidele. Mõõtes nitraatiooni lämmastiku ja hapniku isotoopkoostist on võimalik hinnata selle päritolu (orgaanilised väetised, mineraalväetised või heitvesi) ning nendest allikatest pärineva nitraadi osakaalu kogu põhjavees esinevas nitraadis. Samuti säilitab nitraadi isotoopkoostis infot põhjaveekihi

toimuvate nitraadi lagunemisprotsesside kohta (nt denitrifikatsioon). Isotoopmeetodite abil saab hinnata ka taimede väetise omastamise efektiivsust ja seeläbi optimeerida väetiste kasutamist.

KOKKUVÕTE

Isotoopmeetoditel on põhjaveeuuringutes rohkelt erinevaid kasulikke rakendusi. Nende abil on võimalik uurida põhjavee kujunemist, „vanust“, põhjaveeressursside taastumise kiirust, pinna- ja põhjavee vastastikmõju ning erinevate põhjavee kvaliteeti mõjutavate ainete päritolu. Isotoopmeetodite eelis mitmete kaudsemate uurimismeetodite (nt põhjavee modelleerimine) ees on see, et need kirjeldavad otseselt veeosakeste või lahustunud ainete päritolu. Seepärast sobivad need hästi erinevate teoreetiliste mudelite kalibreerimiseks ja valideerimiseks.

Kasutatud kirjandus

- Casillas-Trasvina, A., Rogiers, B., Beerten, K., Pärn, J., Wouters, L., & Walraevens, K. (2022). Using helium-4, tritium, carbon-14 and other hydrogeochemical evidence to evaluate the groundwater age distribution: The case of the Neogene aquifer, Belgium. *Journal of Hydrology X*, 17. <https://doi.org/10.1016/j.hydroa.2022.100132>
- Gerber, C., Vaikmäe, R., Aeschbach, W., Babre, A., Jiang, W., Leuenberger, M., Lu, Z. T., Mokrik, R., Müller, P., Raidla, V., Saks, T., Waber, H. N., Weissbach, T., Zappala, J. C., & Purtschert, R. (2017). Using 81Kr and noble gases to characterize and date groundwater and brines in the Baltic Artesian Basin on the one-million-year timescale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 205, 187–210. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.033>
- IAEA/WMO. (2022). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. <http://www.iaea.org/water>. Viimati vaadatud: 31.08.2022.
- Knowling, M. J., White, J. T., Moore, C. R., Rakowski, P., & Hayley, K. (2020). On the assimilation of environmental tracer observations for model-based decision support. *Hydrology and Earth System Sciences*, 24(4), 1677–1689. <https://doi.org/10.5194/hess-24-1677-2020>
- Koit, O., Retiķe, I., Bikše, J., Terasmaa, J., Tarros, S., Abreldaal, P., Babre, A., Hunt, M., Pärn, J., Vainu, M., Marandi, A., Sisask, K., Lode, E., & Männik, M. (2023). Hydrochemical signatures of springs for conceptual model development to support monitoring of transboundary aquifers. *Groundwater for Sustainable Development*, 21, 100927. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100927>
- Koit, O., Tarros, S., Pärn, J., Küttim, M., Abreldaal, P., Sisask, K., Vainu, M., Terasmaa, J., Retiķe, I., & Polikarpus, M. (2021). Contribution of local factors to the status of a groundwater dependent terrestrial ecosystem in the transboundary Gauja-Koiva River basin, North-Eastern Europe. *Journal of Hydrology*, 600, 126656. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126656>
- Marandi, A., Osjames, M., Polikarpus, M., Pärn, J., Raidla, V., Tarros, S., &

Vallner, L. (2019). Põhjaveekogumite piiride kirjeldamine, koormusallikate hindamine ja hüdrogeoloogiliste kontseptuaalsete mudelite koostamine. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Mcintosh, J. C., Schlegel, M. E., & Person, M. (2012). Glacial impacts on hydrologic processes in sedimentary basins: Evidence from natural tracer studies. In *Geofluids* (Vol. 12, Issue 1, pp. 7–21). <https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2011.00344.x>

Pärn, J. (2018). Origin and Geochemical Evolution of Palaeogroundwater in the Northern Part of the Baltic Artesian Basin [PhD Thesis]. Tallinn University of Technology, Tallinn.

Pärn, J., Raidla, V., Vaikmäe, R., Martma, T., Ivask, J., Mokrik, R., & Erg, K. (2016). The recharge of glacial meltwater and its influence on the geochemical evolution of groundwater in the Ordovician-Cambrian aquifer system, northern part of the Baltic Artesian Basin. *Applied Geochemistry*, 72, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.007>

Pärn, J., Walraevens, K., van Camp, M., Raidla, V., Aeschbach, W., Friedrich, R., Ivask, J., Kaup, E., Martma, T., Mažeika, J., Mokrik, R., Weissbach, T., & Vaikmäe, R. (2019). Dating of glacial palaeogroundwater in the Ordovician-Cambrian aquifer system, northern Baltic Artesian Basin. *Applied Geochemistry*, 102, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.004>

Polikarpus, M., Pärn, J., & Latsepov, L. (2023). Uljaste järve ja põhjavee seose uuring. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Punning, J.-M., Toots, M., & Vaikmäe, R. (1987). Oxygen-18 in Estonian Natural Waters. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 23(6), 232–234. <https://doi.org/10.1080/10256018708623797>

Raidla, V., Kern, Z., Pärn, J., Babre, A., Erg, K., Ivask, J., Kalvāns, A., Kohán, B., Lelgus, M., Martma, T., Mokrik, R., Popovs, K., & Vaikmäe, R. (2016). A $\delta^{18}\text{O}$ isoscape for the shallow groundwater in the Baltic Artesian Basin. *Journal of Hydrology*, 542, 254–267. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.09.004>

Raidla, V., Kirsimäe, K., Vaikmäe, R., Jõelet, A., Karro, E., Marandi, A., & Savitskaja, L. (2009). Geochemical evolution of groundwater in the Cambrian-Vendian aquifer system of the Baltic Basin. *Chemical Geology*, 258(3–4), 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.007>

Raidla, V., Kirsimäe, K., Vaikmäe, R., Kaup, E., & Martma, T. (2012). Carbon isotope systematics of the Cambrian-Vendian aquifer system in the northern Baltic Basin: Implications to the age and evolution of groundwater. *Applied Geochemistry*, 27(10), 2042–2052. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.005>

Raidla, V., & Truu, M. (2022). Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Raidla, V., Truu, M., Tarros, S., (2023). Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Sterckx, A., Lemieux, J. M., & Vaikmäe, R. (2018). Assessment of paleo-recharge under the Fennoscandian Ice Sheet and its impact on regional groundwater flow in the northern Baltic Artesian Basin using a numerical model. *Hydrogeology Journal*, 26(8), 2793–2810. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1838-7>

Vaikmäe, R., Pärn, J., Raidla, V., Ivask, J., Kaup, E., Aeschbach, W., Gerber, C., Lemieux, J. M., Purtschert, R., Sterckx, A., Martma, T., & Vallner, L. (2021). Late Pleistocene and Holocene groundwater flow history in the Baltic Artesian Basin: A synthesis of numerical models and hydrogeochemical data. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 70(3), 152–164. <https://doi.org/10.3176/earth.2021.11>

Vaikmäe, R., Vallner, L., Loosli, H. H., Blaser, P. C., & Juillard-Tardent, M. (2001). Palaeogroundwater of glacial origin in the Cambrian-Vendian aquifer of Northern Estonia. Geological Society, London, Special Publications, 189(1), 17–27. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2001.189.01.03>

van Rooyen, J. D., Watson, A. P., & Miller, J. A. (2020). Combining quantity and quality controls to determine groundwater vulnerability to depletion and deterioration throughout South Africa. *Environmental Earth Sciences*, 79(11). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-08998-1>

MULTIFUNKTSIONAALSE PUURSÜDAMIKE SKANNERI RAKENDUSED GEOLOOGILISTEL UURINGUTEL

Johannes Vind ja Siim Nirgi

Eesti Geoloogiateenistus, vanemgeoloog

Johannes.Vind@egt.ee

Puursüdamike skannerid on üha enam populaarsust koguvad seadmed kivimitest ja setenditest objektiivse teabe kogumiseks nii eraettevõtetes kui ka üha enam geoloogiateenistustes (nt Damaschke jt., 2023). Kuna tegemist on poolautomaatse vahendiga, saab skanneri abil kokku hoida uuringutele kuluvat aega, laboratoorsetele töödele kuluvaid vahendeid ning tööjõudu. Samas on võimalik võrdlemisi kiiresti koguda mitmekesine komplekt kivimeid iseloomustavaid andmeid, alates fotodest kuni füüsikaliste ja keemiliste andmeteni. Erinevate skannerisüsteemide valik on küllaltki lai ning ei ole olemas ühte süsteemi, mis kõik puursüdamiku analüüsid korraga teostaks.

Eesti Geoloogiateenistuse Arbavere uurimiskeskusesse on üles seatud Geotek Ltd. poolt toodetud multifunktsionaalne skaneerimisjaam MSCL-XYZ (Joonis 1). Skaneerimisjaama ja sellega töötamiseks vajalikku ruumi võib pidada omaette laboriks, sest töövoos tekib võrdlemisi mitmekülgne komplekt erinevaid teadusliku iseloomuga andmeid. Skaneerimisjaamal MSCL-XYZ on viis sensorit, mille abil puursüdamikku iseloomustavaid andmeid kogutakse. Jaama mahub korraga sõltuvalt puursüdamike diameetrist kuni 7 pooleteisemeetrist puursüdamikku. Laserprofileerija liigub üle südamiku kõige esimesena ning mõõdab puursüdamiku reljeefi. Eelkõige on see vajalik teiste sensorite töö arvestamiseks, kuid andmestikust on võimalik tuletada ka näiteks puursüdamiku kvaliteedi indeksit. Linescan kaameraga saab pildistada detailse, kuni 25 µm lahutusvõimega fotosid. ASD LabSpec 4 fotospektromeeter võimaldab punktanalüüsina koguda tagasipeegeldunud elektromagnetkiirguse spektri vahemikus 350-2500 nm. Fotospektromeeter tuvastab uuritava punkti värvusomadused, kuid olulisemat infot annab lähisinfrapunane spektriosa, mis lubab kivimi pinnal neeldunud valgust arvestades tuvastada teatud mineraalseid faase, näiteks murenemisele viitavaid savisid, kloriidi grupi mineraale või vilke. Bartington MS2E punktensor mõõdab uuritava

materjali magnetilist vastuvõtlikkust. Magnetiline vastuvõtlikkus on kasulik parameeter nii maagistumise kui sette kivimite uuringutel. Olulisimat infot annab aga MSCL-XYZ süsteemi röntgenfluorestsents-spektromeeter (XRF; Geoteki toodang). XRF süsteem on paljuski sarnane käsi-XRF seadmetega, kuid heeliumi kasutamine võimaldab usaldusväärsemalt tuvastada ka kergeid elemente alates naatriumist. Tehase seadistusega on võimalik mõõta 22 erineva keemilise elemendi poolkvantitatiivseid sisaldusi, kuid spektrite täiendav töötlemine võimaldab piisavate sisalduste korral tuvastada palju enamate elementide esinemist. Sõltuvalt uuringu eesmärgist ja seadistusest kulub ühe puursüdamiku kasti (6×1 m; aluskorra südamik) mõõtmiseks ligikaudu 1,5 tundi. Sellisel juhul



Joonis 1. Puursüdamike laadimine skaneerimisjaama MSCL-XYZ

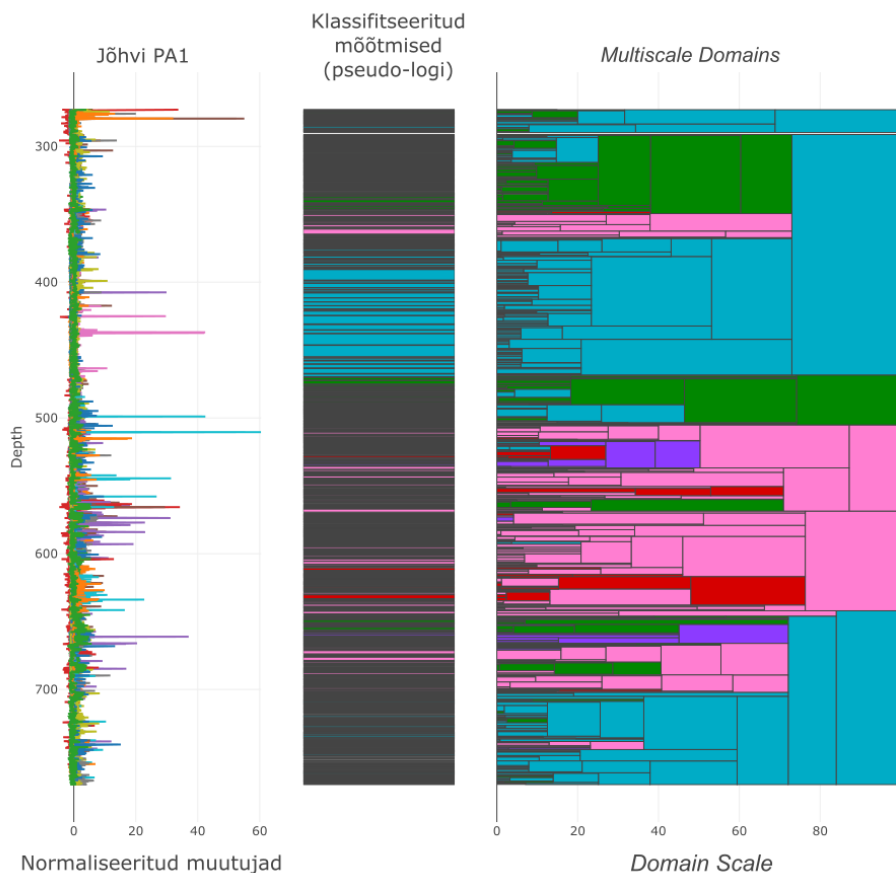
teostatakse punktsensorite mõõtmised iga 10 cm tagant.

Puursüdamike või setendite ettevalmistus skaneerimiseks on võrdlemisi lihtne, kuid hea tulemuse saavutamiseks nõuab siiski eeltööd. Aastaid arhiivis seisnud puursüdamikud tuleb korralikult puhastada, arvutada puurimisel või proovimisel tekkinud kaod, värsked setted (mere- või järvesetted) tuleb aga ettevaatlikult poolitada ja pind puhastada. Enamasti

annab parema tulemuse poolitatud südamiku analüüs, kuid mõõtmisi saab teostada ka poolitamata (ümaralt) puursüdamiku pinnalt.

Eesti Geoloogiateenistuses kasutusel oleval tööjaamal MSCL-XYZ on kolm peamist uuringusuunda, mis teenivad nii rakendus- kui teadusuuringute eesmäärke. Esimene ja lähiaastatel kõige olulisem suund on aastakümnete jooksul puuritud aluskorra puursüdamike skaneerimine tuvastamiseks seni Eestis teadmata metallide mineralisatsiooni ilminguid. Kivimiproovide massiline laborisse saatmine oleks ebaefektiivne, seega on puursüdamike skanner sobilik aluskorra kivimite arhiivi uurimiseks. Tuvastatud huvipakkuvatele intervallidele teostatakse detailne mineraloogiline ja geokeemiline analüüs, et kinnitada leitud ilmingud ning neid lähemalt edasi uurida. Teine uuringute suund on settekivimid ning neis esinevad maavarade ilmingud. Näiteks oleme alustanud metalliderikka graptoliitargilliidi uuringut tuvastamiseks settekihtide keemilisi omadusi millimeeter-skaalas. Pilootuuring on aga tehtud ka Kolu (EGT0016) puursüdamiku lubjakivides Ordoviitsiumi-Siluri piiri intervallis (Hints ja Toom, 2023). Kolmas uuringute suund on niinimetatud pehmete setete ehk erinevate kivistumata mere- ja järvesetete uurimine. Meresetete skaneerimine annab täiendava võimaluse uurida lähema ajaloo keskkonnamuutusi ning salvestada detailsed fotod värsketest südamikest, mis ajapikku paratamatult kuivavad ning ei säilita oma esialgset väljanägemist.

Omaette väljakutse on kogutud andmete nutikas töötlemine ja tõlgendamine. Tänapäevaste automatiseeritud analüüsimeetoditega muutub andmete maht ja mitmekesisus sedavõrd suureks, et on tarvis kasutusele võtta statistilised suurandmete töötlemise meetodid (Joonis 2). Oleme selleks puhuks kasutusele võtnud Austraalias CSIRO instituudis loodud süsteemi Data Mosaic (Hill jt., 2021), tänu millele oleme juba varem uuritud aluskorra puursüdamiketes tuvastanud huvipakkuvaid intervale, mis traditsiooniliste meetoditega oleks kahe silma vahele jäänud.



Joonis 2. Jõhvi PA1 kristalsete aluskorrakivimite multiparameetrilise analüüsi tulemus Data Mosaic tarkvaraga

Kasutatud kirjandus

Damaschke, M., Fellgett, M. W., Howe, M. P. A., & Watson, C. J. (2023). Unlocking national treasures: The core scanning approach. Geological Society, London, Special Publications, 527(1), SP527-2022.

Hill, E. J., Pearce, M. A., & Stromberg, J. M. (2021). Improving automated geological logging of drill holes by incorporating multiscale spatial methods. Mathematical Geosciences, 53, 21-53.

Hints, O., & Toom, U. (2023). ISOS-14 Field Guide: The Ordovician of Estonia (pp. 1–90). TalTech Department of Geology.

LÄÄNEMERE PÕHJASETETE GEOKEEMIAST

Martin Liira

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, analüütik; Eesti Geoloogiateenistus, vanemgeoloog
martin.liira@egt.ee*

Läänemeri on tähtis veekogu miljonite inimeste elus. See on paljudele kogukondadele oluline nii toidu- ja elatusallikana, kui ka kaupade ja teenuste transporditeena. Siiski on viimastel aastakümnetel kasvanud mure Läänemere ökosüsteemi tervise pärast, kuna selle saastetase ja keskkonnatingimused ei ole paranenud oodatud kiirusega.

Mitmed uuringud on tuvastanud, et Läänemeri on keskkonna seisukohalt tundlik merepiirkond. Üks oluline tegur, mis mõjutab mere ökoloogilist seisundit, on inimtegevuse mõju. See võib kaasa tuua heitmete ja saasteainete sattumise merekeskkonda ning nende kogunemise merepõhja setetesse. Need setted sisaldavad erinevaid raskmetalle ja toiteelemente (näiteks fosforit), mis võivad oluliselt mõjutada mereelustiku tervist ja ökosüsteemi laiemalt. Seetõttu on merepõhja setetes leiduvad saasteained üheks oluliseks näitajaks mere ökoloogilise seisundi hindamisel.

Et paremini mõista merepõhja setetesse kogunenud saasteainete mõju Läänemerele ning uurida Eesti mereala põhjasetete omadusi ja koostist, viidi aastatel 2020–2022 Eesti merealal läbi Keskkonnainvesteeringute Keskuse poolt kaasrahastatud Eesti Geoloogiateenistuse (EGT) projekt nr 17065 „Merepõhja setete keskkonnaseisundi hindamise metoodika arendamine ja rakendamine“. Selle projekti jätkuna teostab EGT aastatel 2022–2024 põhjasete uuringuid projekti „Eesti Läänemere avaosa põhjasetete keskkonnaseisundi hindamise metoodika rakendamine ja alusandmete kogumine“ raames, mida samuti kaasrahastab Keskkonnainvesteeringute Keskus (projekt RE.4.07.22-0016). Antud uuringud analüüsivad Eesti mereala põhjasetete raskmetallide sisaldusi, kuid pööravad erilist tähelepanu ka fosfori akumulatsioonile. Mõistes fosfori akumulatsioonile mustreid ja allikaid merepõhja setetes, saame välja töötada tõhusamad strateegiad Läänemere ökosüsteemile avalduva reostuse mõju juhtimiseks ja leevendamiseks.

Läänemere suurim keskkonnaprobleem on eutrofeerumine, mis

tuleneb inimtekkeliste toitainete rikastumisest vees. 20. sajandil suurenes lämmastiku sissevool kolm ja fosfori sissevool isegi viis korda. Kuigi lämmastiku ja fosfori heide on vähenenud, pole vee kvaliteet oodatult paranenud – toitainete kontsentratsioonid püsivad suured. Varasema toitainete kogunemise tulemusena on fosfor ladestunud merepõhja setetesse, vabanedes aeglaselt tagasi vette – seda nimetatakse sisemiseks fosforikoormuseks. Suurim mõjutegur fosfori vabanemisel setetest on madal lahustunud hapniku sisaldus põhjalähedases vees, mida nimetatakse hüpoksiaks.

Setetes erinevate fosfori vormide määramiseks rakendati kogutud setteproovidele selektiivset fraktsioneerimist, mille käigus tuvastati viis erinevat fosfori fraktsiooni. Leiti, et kaks fraktsiooni (labiilne ehk kergesti seotud fosfor ja rauaühenditega seotud fosfor), mis moodustavad kokku mobiilse fosfori fraktsiooni, võivad soodsate keskkonnatingimuste korral muutuda liikuvaks, naastes potentsiaalselt vette. Kuhjealade mobiilne fosfor moodustas Soome lahes mõõdetud fraktsioonidest 37% ja Riia lahes 63%, samas kui erosiooni- ja transpordialad sisaldasid umbes 45% mobiilset fosforit (Ausmeel, 2022).

Uuringutes kasutati SedGoFi projektis (Suuroja et al., 2016) välja pakutud meetodikat. Kogutud raskmetalliprofiilide analüüs näitas erosiooni- ja transpordialadel (Väinameri, Suur väin) üldiselt madalamaid kontsentratsioone võrreldes akumulatsioonialadega (Soome lahe suue, Liivi laht). Enamikus uuritud läbilõigetel olid raskmetallide kontsentratsioonid madalamad kui SedGoFi projektis pakutud rahuldavad keskkonnaseisundi piirid. Mitme elemendi (Hg, Cd, Pb, Cr, Zn, Ni, As) puhul aga ületati SedGoFi ja/või HELCOMi (2015) pakutud hea keskkonnaseisundi piir nii setteläbilõigete pinnakihi kui ka mõnes sügavamas intervallis. Eelkõige esines soovitusliku piirnormi ületamist akumulatsioonialade setteläbilõigetel. Ainult vase puhul olid kontsentratsioonid kõigis uuritud lõikudes madalamad kui SedGoFi hea keskkonnaseisundi piir. Arseeni kontsentratsioonid ületasid SedGoFi hea keskkonnaseisundi piiri ka erosiooni- ja transpordipiirkondades (Liira et al., 2022).

Kogutud setteläbilõigete keemilise koostise analüüsi tulemusi on võimalik kasutada mitmeti, näiteks mere põhjalähedase veekihi hapnikusisalduse hindamiseks. Lisaks otsesele lahustunud hapniku mõõtmisele, on võimalik hapnikutaseme vähenemist tuvastada ka redokstundlike jälgelementide, näiteks molübdeeni (Mo) ja uraani (U) sisalduse põhjal merepõhja setetes. Erinevate Läänemere piirkondade

kaasaegsete setteläbilõigete kovariatsioonimustrite analüüs tõi välja uraani ja molübdeeni erinevad rikastumiskäitumise. Soome lahe suudmes paiknevas jaamas viitab proportsionaalne U ja Mo rikastumine sulfidsele keskkonnale. Väinamere ja Suure väina jaamades on Mo rikastumises vähem kõikumist, mis osutab stabiilsemale veekeskkonnale. Liivi lahe jaam näitab eelistatud molübdeeni rikastumist, mis võib olla seotud piirkonnas merepõhjas levivate Fe-Mn konkretsioonidega. Läänemere avaosa jaamades eristuvad selged Mo ja U rikastumisprotsessid, viidates sulfidsele keskkonnale koos varieeruva sidumisega setetes. Antud tulemused näitavad uraani ja molübdeeni rikastuskordajate potentsiaali minevikus toimunud redokstingimuste näitajatena ning nende seost hapnikutasemega. Need leiud aitavad kaasa mereökosüsteemide sügavamale mõistmisele (Lahtvee, 2023). Lisaks tänapäevaste settekeskkondade uurimisele on molübdeeni ja uraani kasutatud ka hapnikusisalduse vähenemise rekonstrueerimiseks mitmete miljonite aastate vanustes settekeskkondades. Kaasaegsete sete hapnikusisalduse uuringud ja iidsete settekeskkondade rekonstrueerimine aitavad paremini mõista hetereogeensust ühe basseini lõikes.

Kokkuvõttes heidab uuring valgust Läänemere ökosüsteemi ja sellest sõltuvate kogukondade tervise ning jätkusuutlikkuse olulisele tähtsusele. Uuring annab väärtuslikku teavet saasteainete kuhjumise ja setete kvaliteeti mõjutavate tegurite kohta. Mõistmaks saasteainete kuhjumist ja neid mõjutavaid tegureid, saame suunata pingutusi Läänemere ja selle elanike puhtama ning tervislikuma tuleviku tagamiseks.

Kasutatud kirjandus

- Ausmeel, M., 2022. Fosfori esinemisvormid Läänemere põhjasetetes. Magistritöö. Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.
- HELCOM 2015. Updated Fifth Baltic Sea pollution load compilation (PLC-5.5). Baltic Sea Environment Proceedings No. 145.
- Lahtvee, D., 2023 Eesti mereala põhjasetete uraani ja molübdeeni sisaldused ning nende roll merepõhja redokstingimuste selgitamisel. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.
- Liira, M., Ausmeel, M., Suuroja, S., Veski, A., Tuuling, I., 2022. Merepõhja setete keskkonnaseisundi hindamise metoodika arendamine ja rakendamine. Eesti Geoloogiateenistus. <https://fond.egt.ee/fond/egf/9598>.
- Suuroja, S., Heinsalu, A., Alliksaar, T., Tõnisson, H., Lips, U., Lepland, A., Kask, A., Petersell, V., Pajusaar, S., Liiv, M. et al., 2016. Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel (SedGoF). Eesti Geoloogikeskus.

SYNCHROTRON-BASED CONSTRAINTS ON
THE VANADIUM PALEOREDOX PROXY IN THE
TREMADOCIAN ALUM SHALE OF NORTHEAST
ESTONIA, BALTIC PALEOBASIN

Bojidar Mandjoukov ja Kaarel Lumiste, Johannes Vind, Kalle Kirsimäe,
Anthony Chappaz, Kaarel Mänd

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, doktorant
bojidar.mandjoukov@ut.ee*

Reconstructing the redox conditions that prevailed in ancient oceans is vital to understanding the capabilities of the ocean to sustain life. This will contribute to identifying the causes and implications of global biotic events such as the Cambrian explosion, the Great Ordovician Biodiversification Event and the Ordovician-Silurian Extinction. The traditional method to apply paleo-redox proxies relied on examining concentration and, when possible, bulk isotopic signatures. Unfortunately, this can lead to multiple interpretations that complicate constraining ancient redox conditions. A novel approach to improve our interpretation of sedimentary records is to determine the speciation of redox-sensitive transition elements using synchrotron-based spectroscopy techniques.

Recent work has helped to pioneer the determination of vanadium speciation—an emerging paleoredox proxy—in ancient rocks on the example of the late Cambrian Swedish Alum Shale [1]. Building on this, we used micro-focused synchrotron spectroscopy on samples across a W–E transect of the earliest Ordovician North-Estonian equivalent of the Alum Shale (graptolite argillite) to (I) characterize the speciation of V using X-ray absorption fine structure (μ -XAFS) and to (II) map sample-scale V distribution using X-ray fluorescence (μ -XRF).

Results confirm the prominence of V-sulfide species in ancient black shales but obtained data highlight noticeable variability of V speciation. This confirms the representativeness of prior findings while underlining a lateral heterogeneity and facies-dependence of V speciation in the

extensive Baltic Paleobasin. Finally, we tie V speciation to independent transition-metal redox and hydrography proxies to provide firmer constraints on V cycling in sediments and its potential to record paleoredox.

Kasutatud kirjandus

[1] Bian et al. (2022) *Geochim Cosmochim Acta*, 338, 1–10.

SOOME LAHE RAUA-MANGAANI
KONKRETSIOONIDE KEEMILINE JA
MINERALOOGILINE KOOSTIS NING VÕIMALIKUD
TEKKEPROTSESSID

Johanna Maria Ojap ja Martin Liira, Aivo Lepland

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, doktorant
johanna.maria.ojap@ut.ee*

Raua-mangaani (Fe-Mn) konkretsioonid on põhiliselt raua ja mangaani ühenditest koosnevad kemo(bio)geensed settekehad. Kujult on nad üldiselt ümarad või koorikulaadsed, neist viimased võivad kasvada küllaltki massiivseteks kehadeks, mille diameeter võib ületada 20 cm. Ümara kujuga konkretsioonide diameeter jääb enamasti alla 10 cm.

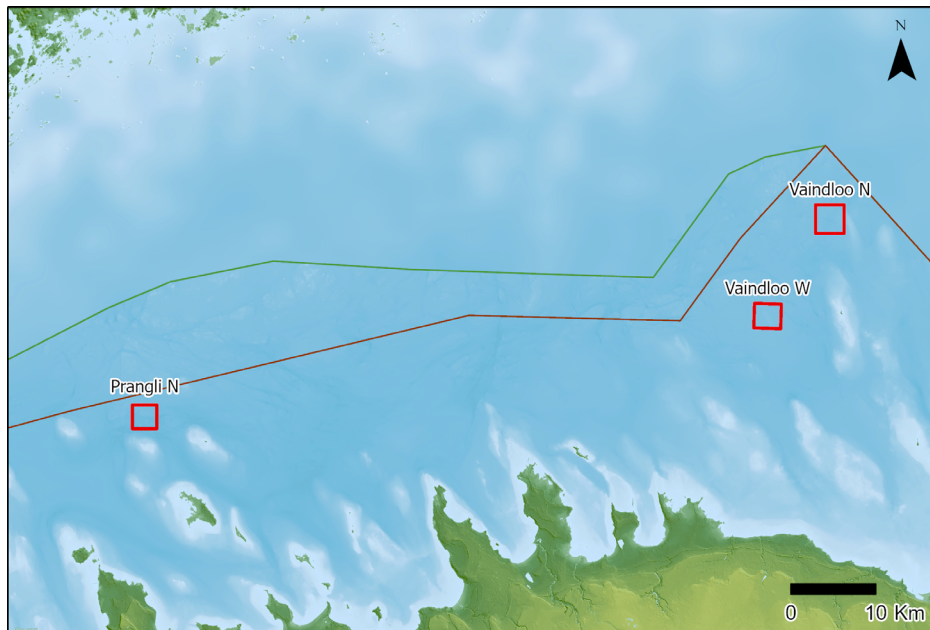
Fe-Mn konkretsioonid moodustuvad redokstingimuste muutumisel merepõhja settekeskkonnas, kus suboksilistes tingimustes mangaan ja raud mobiliseeritakse, misjärel on võimalik nende oksilistes tingimustes oksiididena ja/või oksühüdroksiididena konkretsioonidesse sidumine. Raua ja mangaani erineva redokspotentsiaali tõttu esinevad nad konkretsioonides enamasti vahelduvate vöönditena/kihtidena (Axelsson et al., 2002; Gasparatos et al., 2005). Fe-Mn konkretsioonide moodustumine on suhteliselt aeglane protsess, milles eristatakse kolme peamist tekkemehhanismi – hüdrogeenne, diageneetiline ja hüdrotermaalne (Glasby, 2006). Kõige levinumad on diageneetilise ja hüdrogeense mehhanismi koosmõjul formeerunud mangaani settekehad (Hein & Koschinsky, 2014). Konkretsioonide kasvu mõjutavad ka mitmed mikroobsed protsessid, mis on seotud settekeskkonnas elavate erinevate bakterikooslustega, kelle tegevus kiirendab vajalikke redoksprotsesse (Zhamoida et al., 1996; Zhang et al., 2002; Yli-Hemminki et al., 2014). Fe-Mn konkretsioonide moodustumine on sagedasem neis merepõhja piirkondades, kus üldine sedimentatsioon on väike või olematu (Glasby, 2006; Suuroja et al., 2016).

Fe-Mn konkretsioonid on levinud pea kõigis ookeanides ja meredes, kuid nende esinemine ja arvukus merepõhjas on varieeruv. Läänemeres moodustuvad madalmerelised Fe-Mn konkretsioonid, mis erinevad süvaveelistest Fe-Mn mugulatest ja koorikutest nii morfoloogialt kui ka koostiselt ning moodustuvad viimastest kordades kiiremini (Glasby,

2006). Levikult on Läänemere Fe-Mn konkretsioonid koondunud peamiselt lahtedesse ja Läänemere nõkku (Glasby, 2006).

Lisaks kõrgendatud mangaani ja raua sisaldusele leidub Fe-Mn konkretsioonides tihti ka suhteliselt suures kontsentratsioonis väärismetalle (nt Ni, Co, jne) ja haruldasi muldmetalle (REE - Rare Earth Elements), mille suure nõudluse tõttu tööstusmaastikul on hakatud maailmas laialatuslikult uurima nende maavarapotentsiaali (Bau et al., 2014). Ka Läänemere Fe-Mn konkretsioone loetakse maavara ilminguteks ning Soome lahe konkretsioonides on määratud suhteliselt kõrged mangaani ja fosfori sisaldused Läänemere kontekstis (Suuroja et al., 2016).

Fe-Mn konkretsioonid on laialt levinud ja säilitavad endas vihjeid settekeskkonnas toimunud geokeemilistest muutustest ning on seetõttu kasutusel setteprotsesside geoloogilise ajaloo analüüsimisel (Bau et al., 2014). Näiteks on Zhamoida et al. (1996) tuvastanud Soome lahe nooremates konkretsioonides varasemast suuremaid plii kontsentratsioone, kusjuures nende välimistes kihtides on 3-5 korda suuremad toksiliste elementide sisaldused võrreldes 20. sajandi eelse ajaga (Zhamoida et al., 2007). Plii sisalduse hiljutise tõusu põhjuseks on



Joonis 1. Uuringupiirkondade asukohad Soome lahes (Aluskaart: Maa-amet)

tõenäoliselt antropogeenne reostus (Zhamoida et al., 2007).

Oma magistritöös uurisin kolme Soome lahe piirkonna Fe-Mn konkretsioonide (Joonis 1) morfoloogilisi tunnuseid, keemilist ja mineraloogilist koostist ja erinevate põhi- ja jälgementide jaotumist. Kogutud andmete põhjal analüüsisin erinevusi kolme uuringupiirkonna proovides ning hindasin uuritud konkretsioonide võimalikke tekkemehhanisme.

Analüüsitavad konkretsioonid jaotati kahte morfoloogilisse tüüpi – kontsentrilised ja koorikulaadsed (Joonis 2), mis erinesid üksteisest nii mineraloogilise ja keemilise koostise kui ka põhielementide jaotusmustrite poolest (Joonis 3). Need erinevused viitavad tõenäoliselt kontsentriliste ja koorikulaadsete konkretsioonide erinevatele tekkemehhanismidele. Kõrge alumiiniumi ja räni kontsentratsioon koorikulaadsetes konkretsioonides viitab materjali päritolule merepõhjasetetest ja on tõenäoline, et sellised konkretsioonid on moodustunud settekihis, inkorporeerides endasse ümbritsevat meremuda. Seevastu kontsentrilistes konkretsioonides oli alumiiniumi ja räni sisaldus suhteliselt madal, mis võib olla tingitud nende

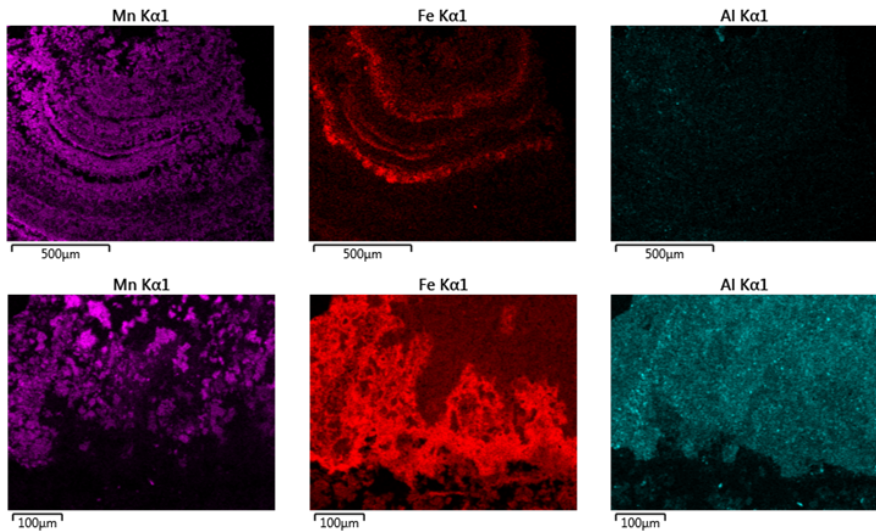


Joonis 2. Eri morfoloogilist tüüpi Fe-Mn konkretsioonid. Vasakul ja keskel peamiselt kontsentrilist tüüpi, paremal peamiselt koorikulaadsed konkretsioonid (Fotod: Sten Suuroja)

kasvukeskkonnast põhjahoovuste mõjupiirkonnas settekihi pinnal.

Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide tekkemehhanisme analüüsiti ka Bau et al. (2014) uuringus esitatud meetodil, mis kasutab jälgelementide (REE+Y) sisalduste omavahelisi suhteid (Ce/Ce^* vs Nd ja Ce/Ce^* vs YN/HoN). Antud meetodi kasutamine mereliste fosfatiseerunud konkretsioonide korral nõuab, et P_2O_5 sisaldus ei ületaks 0.5 %. Analüüsitud seitsmest proovist kolmel oli P_2O_5 sisaldus madalam kui 0.5 %, kuid sellest sõltumata viitasid tulemused näiliselt hüdrotermaalsele tekkele Läänemere geoloogilise ajaloo jooksul ei ole aga teadaolevate andmete kohaselt

siinses piirkonnas hüdrotermaalseid tingimusi esinenud (Tuuling et al., 2011). Seega on võimalik, et sekundaarse fosfatiseerumise roll REE-de jaotumisel Läänemere Fe-Mn konkretsioonides on arvatust väiksema kaaluga ja/või on REE-de jaotumise arengus olulisel kohal ka täiendavad mehhanismid. Kokkuvõttes on Eesti merealade Fe-Mn konkretsioonide täpne tekkeviis siiani kindlaks tegemata, seega on Läänemere konkretsioonide kohta veel palju avastada ning see teema vajab edasisi uuringuid.



Joonis 3. Põhielementide jaotumine SEM-EDS kaartidel. Ülemises reas kontsentrilisest ja alumises koorikulaadsest konkretsioonist tehtud kaardid

Kasutatud kirjandus

Axelsson, M. D., Rodushkin, I., Baxter, D. C., Ingri, J. & Öhlander, B. (2002). High spatial resolution analysis of ferromanganese concretions by LA-ICP-MS†. *Geochemical Transactions*, 3(5), 40–47. doi: 10.1039/b204262m

Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T. & Usui, A. (2014). Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 381, 1–9. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.004

Gasparatos, D., Tarenidis, D., Haidouti, C. & Oikonomou, G. (2005). Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules: environmental implication. *Environmental Chemistry Letters*, 2(4), 175–178. doi: 10.1007/s10311-004-0092-5

Glasby, G. P. (2006). Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts. H. D. Horst (ed.) & M. Zabel (ed.), *Marine Geochemistry* (pp. 371–427). Berlin: Springer.

Hein, J. R. & Koschinsky, A. (2014). Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules. H. D. Holland (ed.) & K. K. Turekian (ed.), *Treatise on Geochemistry* (pp. 273–291). Cambridge: Elsevier.

Suuroja, S., Heinsalu, A., Alliksaar, T., Tõnisson, H., Lips, U., Lepland, A., Kask, A., Petersell, V., Pajusaar, S., Liiv, M., et al. (2016). Projekt „Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel“ (SedGoF) aruanne. Tallinn: Eesti Geoloogiakeskus.

Zhamoida, V. A., Butylin, W. P., Glasby, G. P. & Popova, I. A. (1996). The nature of ferromanganese concretions from the eastern gulf of Finland, Baltic Sea. *Marine Georesources & Geotechnology*, 14(2), 161–176. doi: 10.1080/10641199609388309

Zhamoida, V. A., Grigoriev, A., Gruzdov, K. & Ryabchuk, D. (2007). The influence of ferromanganese concretions-forming processes in the Eastern Gulf of Finland on the marine environment. H. Vallius (ed.), *Holocene sedimentary environment and sediment geochemistry of the Eastern Gulf of Finland, Baltic Sea: Geological Survey of Finland, Special Paper 45* (pp. 21–32). Espoo: Geological Survey of Finland.

Zhang, F.-S., Lin, C.-Y., Bian, L.-Z., Glasby, G. P. & Zhamoida, V. A. (2002). Possible evidence for the biogenic formation of spheroidal ferromanganese concretions from the eastern Gulf of Finland, the Baltic Sea. *Baltica* 15, 23–29.

Tuuling, I., Bauert, H., Willman, S. & Budd, G. E. (2011). *The Baltic Sea: Geology and Geotourism Highlights*. Tallinn: NGO GEOGuide Baltoscandia.

Yli-Hemminki, P., Jørgensen, K. S. & Lehtoranta, J. (2014). Iron–Manganese Concretions Sustaining Microbial Life in the Baltic Sea: The Structure of the Bacterial Community and Enrichments in Metal-Oxidizing Conditions. *Geomicrobiology Journal*, 31(4), 263–275. doi: 10.1080/01490451.2013.819050

Veebiviide:

Maa-ameti kaardirakendus X-GIS 2, kasutati 15.04.2023, <https://xgis.maaamet.ee/xgis2/page/app/maainfo>

EESTI RAHVUSKIVIST MAAILMA AJALOONI

Imre Andreas Martin

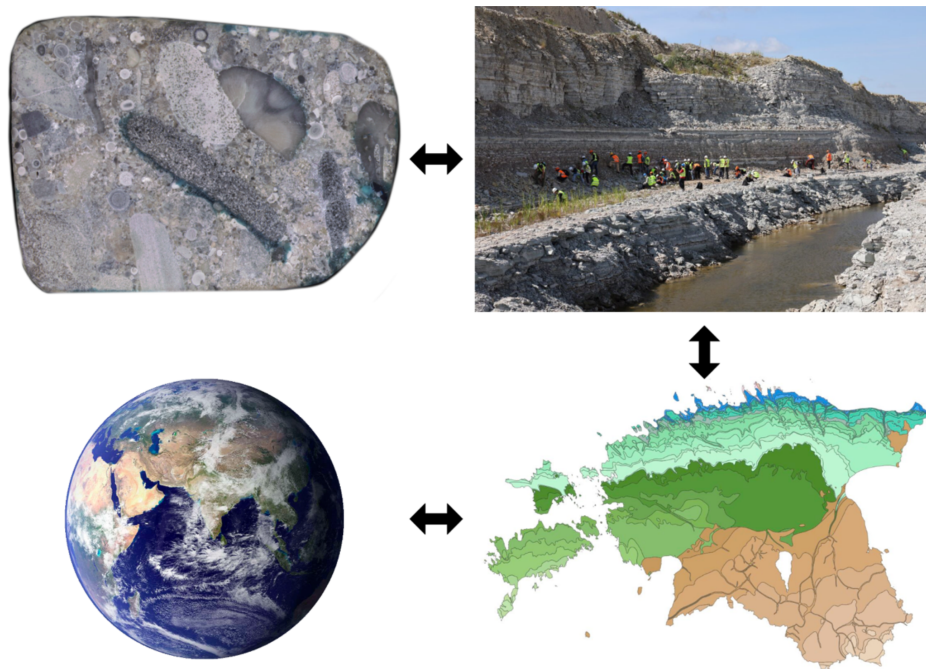
*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, doktorant
imre.andreas.martin@ut.ee*

Kui keegi küsib minult, millega ma seal Tartu Ülikoolis tegelen ja vastuseks tuleb, et õpin geoloogiat, siis alati, pärast esialgset üllatavat ilmet, öeldakse midagi sellist: „Ah, sulle meeldib siis lihtsalt kive vaadata?“. Kui päris aus olla, siis tõesti, geoloogide uurimisobjektiks on kivid või kõik kividega seostuv. Aga kui natuke inimestega geoloogia teemal edasi rääkida ja sellest, et mida mina täpsemalt teen, siis on tore näha seda wowmomenti, et kas tõesti ka geoloogias nii udupeent asja tehakse.

Kindlasti lugeja saab juba aru sügiskooli üldisest temaatikast, et see udupeen asi on geokeemia. Aga kuidas me siis jõuame läbi geokeemia Eesti rahvuskivist maailma ajalooni? Alustagem kõigepealt sellest, et rahvuskivi-idee sündis geoloog Rein Einastol 1981. aastal ja 4. mail 1992 kuulutati Eesti rahvuskiviks paekivi (Einasto & Koldits, 2015). Praeguse seisuga (aastal 2023) on paekivi olnud rahvuskivi juba 31 aastat. Paekivi on tegelikult üldine nimetus karbonaatkivimitele - kõige tuttavamad variandid on lubjakivi ja dolomiit. Karbonaatkivimid on Eestis väga levinud, need on maapinnale kõige lähemal Põhja-Eestis ning lõuna pool lähevad järjest sügavamale. Meie karbonaatkivimid esindavad Ordoviitsiumi (485,4 - 443,8 mln a) ja Siluri (443,8 - 419,2 mln a) ajastut.

Kui suuremale lubjakivitükile lihtsalt palja silmaga peale vaadata, siis võib tihtipeale juba kogemuse põhjal palju rääkida selle konkreetse kivi tekkeloo kohta. Kui aga see sama kivi panna tagasi näiteks paljandisse, kust see kivi võeti, siis saab läbi paljandi palju parema konteksti, et kus see kivi tekkis või kuidas tekkis. Niimoodi saab seda paljandit panna järjest suuremasse süsteemi, kuni me jõuame välja süsteemist “kolmas kivi päikesest” (Joonis 1).

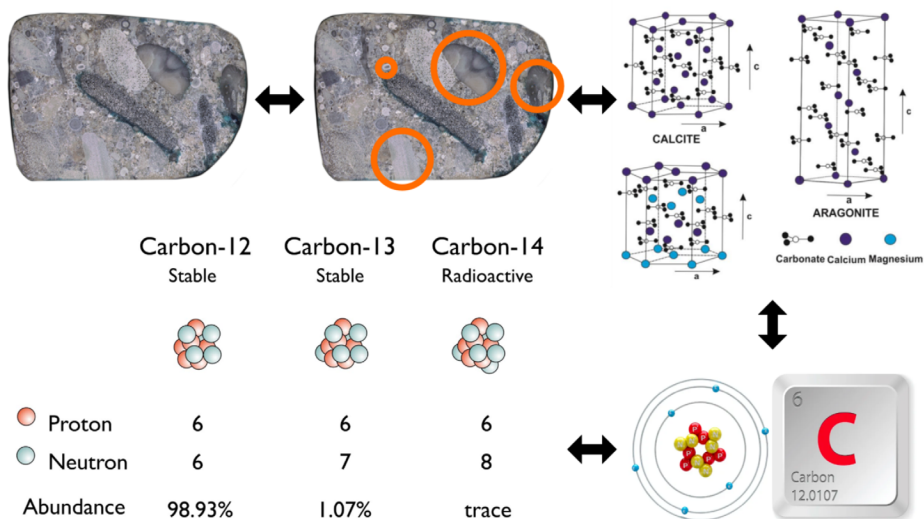
Aga vahel tekivad küsimused, millele on väga raske vastata niisama kivi palja silmaga vaadates või suuremasse süsteemi pannes. Nagu ikka, siis aja jooksul erinevad distsipliinid arenevad ja tekivad uued ideed. Sama on juhtunud ka geoloogias ja geoloogiaga on ühendatud teisi distsipliine. Üks nendest on keemia, mis on nüüd välja kujunenud keemiliseks geoloogiaks või teisisõnu geokeemiaks. Kui enne rääkisime suuremasse süsteemi



Joonis 1. Illustreeriv pilt minnes proovist suuremasse süsteemi.

minemisest, siis on alati võimalus minna vastupidist teed ja liikuda detailide poole nagu kivimist mineraalideni või komponentideni, mineraalist keemilise koostiseni, keemilisest koostisest eraldi keemilise elemendini ja sealt edasi keemilise elemendi isotoopideni (Joonis 2). Selle detailsusega tegelebki geokeemia ja mina täpsemalt tegelen isotoopgeokeemiaga.

Nüüd lõpuks saame rääkida sellest, kuidas geokeemia aitab meil karbonaatkivimitest rohkem informatsiooni välja pigistada. Karbonaatkivim, ja hetkel täpsemalt lubjakivi, koosneb peamiselt sellisest mineraalist nagu kaltsiit. Kaltsiidi keemiline valem on CaCO_3 ja koosneb kolmest elemendist: kaltsium, süsinik ja hapnik. Keskendume seekord süsinikule ja hapnikule. Mõlemal elemendil on erinevaid isotoope, mis tähendab, et prootonite arv on sama ehk aatomnumber on sama, aga massinumber on erinev, mis on põhjustatud sellest, et tuumas on erinev arv neutrone. Neutronite erinevus tuumas võrreldes prootonitega



Joonis 2. Illustreeriv pilt proovist järjest rohkem detailidesse minekust.

võib tekitada tuumas ebastabiilsust, mistõttu on mõned isotoobid radioaktiivsed. Mõned aatomid, vaatamata neutronite erinevusele, on stabiilsed ehk ei lagune ajas ja neid nimetatakse stabiilseteks isotoopideks. Praegu keskendume süsinik-12 (^{12}C), süsinik-13 (^{13}C), hapnik-16 (^{16}O) ja hapnik-18 (^{18}O) stabiilsetele isotoopidele.

Meid huvitavad stabiilsed isotoobid, sest läbi erinevate protsesside $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ja $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ vahekorrad muutuvad ehk isotoobid fraksioneeruvad, aga ajas mingis süsteemis jääb stabiilsete isotoopide arv samaks. Üks kõige lihtsamaid näiteid on fotosüntees, kus taimed võtavad õhust CO_2 , aga “eelistavad” selleks CO_2 molekule, kus on kergemad isotoobid - näiteks $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, mitte $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$. See on üks fraksioneerumistest, mis mõjutab näiteks „dissolved inorganic carbon” (DIC) ehk lahustunud anorgaanilise süsiniku, milleks on CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , isotoopkoostist vees (Mackenzie & Lerman, 2006).

Meie paekivi on moodustunud Ordoviitsiumi ja Siluri ajastul siinseid alasid katnud madalmeredes ja täpsemalt nendes meredes elanud organismide elutegevuse mõjul (Nõlvak, 1997). See tähendab, et korallid,

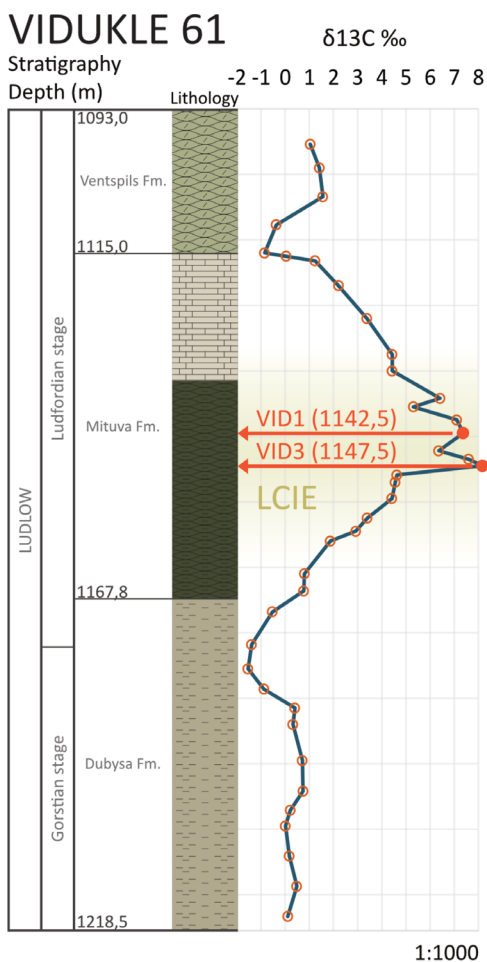
molluskid, vetikad, foraminifeerid jne, kes kasutasid DIC-d, et luua endale CaCO_3 -st kestasid ja skelette, on pärast surma settinud merepõhja, nende kestad ja skeletid on kompakteerunud, kokku tsementeerunud ja moodustanud meie lubjakivid; idee poolest salvestanud ka tolle aja meres oleva DIC. Salvestamisest rääkides on muidugi alati palju aspekte, millega tuleb arvestada ja millega võib tekkida probleeme, aga väga lihtsustatult võiks meie lubjakivid peegeldada geoloogilist süsinikuringet ajas, mis seob kokku ookeanide ja atmosfääri süsiniku, maa biosfääri ja sette kivimid (Bachan, et al., 2017).

Väga tore termin on superpositisooniprintsiip, mis väidab, et rikkumata lasumuse korral on allpool olevad kivimid vanemad ja üleval pool nooremad. See tundub paekivi seadmise puhul loogiline, sest vanemate organismide skeletid ja kestad mattuvad järjest nooremate alla. Kui näiteks puurida paekivi kompleksi otse sisse ja välja tuua puuraugust puursüdamikud, siis me saame läbilõike ajas, kus puurime pinnalt noorematest kividest allapoole vanematesse kivimitesse. Aja jooksul on päris selgeks saanud, mis vanusega mingi kivim võiks olla puuritud intervallis ehk millisesse lademesse iga kivimikiht kuulub. Kui läbilõiget analüüsida ehk mõõta süsiniku ($\delta^{13}\text{C}$) ja hapniku ($\delta^{18}\text{O}$) isotoopide vahetõrget iga teatud sammu tagant, siis saame vahetõrgete muutuse ajas ehk nn isotoopkõverad mingi võrdlusmaterjali või standardi suhtes. Vahel on nendel kõveratel näha positiivseid ekskursioone ehk kõrgeid tippe (Joonis 3). Mõne tipu puhul tuleb välja, et need ei ole kohalikud ehk regionaalsed anomaaliad, vaid neid tippe on leitud üle maailma samaaegselt settinud karbonaatkivimites ehk tegemist on globaalsete signaalidega. See annab märku, et midagi pidi sel ajahetkel juhtuma ehk pidi(d) leidma aset protsess(id), mis isotoopide vahetõrget paigast ära löi.

Tihti peale seostatakse isotoopkõvera kõrgeid tippe kliimamuutustega. Muidugi puhtalt kõverate põhjal ei saa öelda, mis selle tipu põhjustas. Tipud annavad aluse midagi lähemalt uurida, kasutades erinevaid meetodeid või saab kõveraid vastupidi kasutada, et kinnitada muid geoloogilisi leide tol ajahetkel. Näiteks $\delta^{18}\text{O}$ kõverad võiks näidata paleotemperatuuri, kus umbes iga 1‰ ulatuses muutus tähendab globaalse temperatuuri muutust 4°C võrra (Swart, 2015). $\delta^{13}\text{C}$ kõveraid saab näiteks kasutada kronostratigraafiliste markeritena ehk kui see positiivne tipp on jälgitav üle maailma, siis on lihtsam kivimeid omavahel korreleerida üle maailma ajaliselt (Cramer & Jarvis, 2020).

Kahjuks, või teadlaste puhul õnneks ja et neil tööd oleks, ei ole loodus

must-valge ja ühele küsimusele vastates detailidesse laskudes tekib hoopis mitu uut küsimust. Vahel tuleb hoopis kinnitada, et muutused isotoopkõverates on ikka põhjustatud protsessidest, mida esialgu arvatakse või arvati. Minu töö on laskuda just veel rohkem detailidesse. Näiteks see sama kõver joonisel 3 on saadud peaaegu alati keskmistatud kivimmaterjalist ehk täiskivimi proovide analüüsimise tulemusel. Kuid lähtekivimit vaadates on näha, et see enamasti koosneb erinevatest komponentidest. Lubjakivi puhul on sellised komponendid näiteks erinevad fossiilid, neid ümbritsev maatriks, mingid litoklastid või erinevad



Joonis 3. Leedu puursüdamiku Vidukle 61 puursüdamikust tehtud litoloogia ja mõõdetud südamikust täiskivimi süsiniku isotoobid. Intervall esindab Siluri ladestu, Kesk-Ludfordi süsiniku isotoopide ekskursiooni ehk kuni 8‰-ni ulatuvat tippu.

mineraalid. Töö eesmärk ongi näha, kas ja kui palju need komponendid eraldi mängivad rolli isotoopanalüüside tulemuste saamisel ja kas saab vastata mõnele vanale küsimusele või tekib juurde ainult uusi.

Neile, kes isotoopgeokeemiaga nii kursis ei ole, siis loodan, et selline samm-sammuline lihtsustatud lähenemine teeb arusaadavamaks selle, kuidas detailidesse laskudes on võimalik heita uut valgust suurematele süsteemidele. Selline töö jätkub pidevalt ja uusi avastusi tuleb juurde, lihtsalt vahel läheb aastaid aega, et need avastused jõuaksid kõigini. Aga kõik, kes nende teemadega tegelevad, saavad ise olla pidevalt kursis ja põnevusega käia teadusega kaasas.

Kasutatud kirjandus

- Bachan, A., Lau, K. V., Saltzman, M. R., Thomas, E., Kump, L. R., & Payne, J. L. (2017). A model for the decrease in amplitude of carbon isotope excursions across the phanerozoic. *American Journal of Science*, CCCXVII, 641-676. doi:10.2475/06.2017.01
- Cramer, B. D., & Jarvis, I. (2020). Carbon Isotope Stratigraphy. In F. M. Gradstein, J. G. Ogg, M. D. Schmitz, & G. M. Ogg, *Geologic Time Scale 2020* (pp. 309-343). Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-824360-2.00011-5
- Einasto, Rein., & Koldits, M., (2012). Kaksikümmend aastat rahvuskivi sünnist. *Horisont* 3. Retrieved from <https://web.archive.org/web/20160304211806/http://www.horisont.ee/node/1859>
- Mackenzie, F. T., & Lerman, A., (2006). Carbon in the Geobiosphere: Earth's Outer Shell. Springer Science & Business Media.
- Nõlvak, J. (1997). Ordovician. Introduction. In A. Raukas, & A. Teedumäe, *Geology and mineral resources of Estonia* (pp. 54-55). Tallinn: Estonian Academy Publishers. Retrieved from <https://geoloogia.info/geology/index.html>
- Swart, P. K. (2015). The Geochemistry of Carbonate Diagenesis: The Past, Present and Future. *Sedimentology*, LXII(5), 1233-1304. doi:10.1111/sed.12205

SEKUNDAARSETE PROTSSESSIDE MÕJU PALEOPROTEROSOIKUMI FRANCEVILLE'I JA ONEGA SETTEBASSEINIDE KIVIMITELE VAJAB TÄHELEPANU

Kärt Paiste

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, teadur
kart.paiste@ut.ee*

Eelkambriumi sette kivimid säilitavad geokeemilist informatsiooni, mis võimaldab rekonstrueerida varajase Maa keskkondade ja elu arengut. Siiski tuleb kivimites salvestunud infosse suhtuda kriitiliselt, sest setetes diageneesi käigus ja sügavale maapõue mattumisel toimuvad keemilised ja füüsikalised muutused võivad mõjutada settekeskkonnast pärinevaid geokeemilisi signaale. Mineraalide settimine ajas muutuvast pooriveest ja nende hilisem ümberkristalliseerumine võivad ühtlustada, muuta või sootuks kustutada algse geokeemilise informatsiooni, mille mineraalid oma struktuuri salvestasid. Lisaks võivad tänapäeval laialt kasutust leidvad kogukivimi pulberanalüüsi või keemilise leostamise meetodid põhjustada erinevate sette kivimi komponentide segunemist. Sel juhul integreerivad saadud tulemused signaale erinevatel aegadel toimunud bioloogilistest või abiogeneensetest protsessidest. Näiteks Eelkambriumi süsiniku ($\delta^{13}\text{C}$) ja väävli ($\delta^{34}\text{S}$) stabiilsete isotoopide stratigraafiliste profiilide keskkonnatõlgendused tuginevad suuresti eeldusele, et C- ja S-sisaldavad mineraalid (nt. kaltsiit, dolomiit, kips, püriit) säilitavad usaldusväärselt teavet algse settekeskkonna kohta ning hilisema diageneesi, metamorfismi või murenemise mõju on minimaalne. Me testisime seda eeldust kivimmaterjalil, mis pärineb ~2,1 miljardi aasta vanusest Franceville'i (Gabon) ja ~2,0 miljardi aasta vanusest Onega settebasseinist (Karjala) (Choubert, 1954; Bonhomme et al., 1982; Melezhik et al., 1999, 2005), kombineerides traditsioonilisi geoloogilisi meetodeid kogukivimi ning kõrgresolutsioonilise analüütikaga. Varasemalt on mõlema basseini orgaanikarikastest sette kivimitest kogutud geokeemilised andmestikud aidanud kujundada arusaama muutlikest Paleoproterosoikumi keskkonnaoludest. Arvatakse, et nende basseini sette kivimid salvestavad Suure Hapnikusündmuse haripunkti ning sellele

järgnenud laiaulatuslikke keskkonnamuutusi, mis omakorda mõjutasid varajase elu arengut (Kump, 2011; Bekker and Holland, 2012; Canfield et al., 2013; Ossa Ossa et al., 2018). Samas näitavad hiljutised uuringud, et $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{34}\text{S}$ stratigraafilised profiilid sõltuvad tugevalt faatsiesest ning $\delta^{34}\text{S}$ signaalid on lisaks ülitundlikud diageneesi ning murenemise mõjule, mis seab kahtluse alla varasemad arusaamad nende globaalsest tähendusest (Ahm et al., 2017; Pasquier et al., 2017; Planavsky et al., 2020; Geyman and Maloof, 2021; Liu et al., 2021; Houghton et al., 2022). Me hindasime fatsiaalsete muutuste ja mineraalide parageneesi rolle $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{34}\text{S}$ profiilide kujunemisel ning näitasime, et nii Franceville'i kui ka Onega basseinis leitud kooskäivad muutused $\delta^{13}\text{C}$ ja $\delta^{34}\text{S}$ andmestikes peegeldavad pigem muutusi kohalikes keskkonnatingimustes ning diageneesi progresseerumist orgaanikarikastes setetes, mitte globaalseid sündmusi. Mitmete püriidi põlvkondade esinemine on kõige olulisem faktor, mis raskendab $\delta^{34}\text{S}$ profiilide seostamist ookeanide redokstingimuste muutustega. Püriidi $\delta^{34}\text{S}$ signaalid on pigem kombineeritud mitmete protsesside poolt, mis toimusid erinevatel aegadel mattumiskeskkonnas. Saadud tulemuste alusel on põhjust kahelda kogukivimi püriidi S-isotoopandmete klassikalises tõlgenduses ning nende abil loodud paleokeskkondade rekonstruktsioonides.

- Ahm A.-S. C., Bjerrum C. J. and Hammarlund E. U. (2017) Disentangling the record of diagenesis, local redox conditions, and global seawater chemistry during the latest Ordovician glaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 459, 145–156.
- Bekker A. and Holland H. D. (2012) Oxygen overshoot and recovery during the early Paleoproterozoic. *Earth and Planetary Science Letters* 317–318, 295–304.
- Bonhomme M. G., Gauthier-Lafaye F. and Weber F. (1982) An example of lower proterozoic sediments: The Francevillian in Gabon. *Precambrian Research* 18, 87–102.
- Canfield D. E., Ngombi-Pemba L., Hammarlund E. U., Bengtson S., Chaussidon M., Gauthier-Lafaye F., Meunier A., Riboulleau A., Rollion-Bard C., Rouxel O., Asael D., Pierson-Wickmann A.-C. and El Albani A. (2013) Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110, 16736–16741.
- Choubert B. (1954) Recherches géologiques au Gabon central. *Bulletin de la Direction des Mines et de la Géologie de l'AEF*, 8–81.
- Geyman E. and Maloof A. (2021) Data for: “Facies control on carbonate $\delta^{13}\text{C}$ on the Great Bahama Bank.”
- Houghton J., Scarponi D., Capraro L. and Fike D. A. (2022) Impact of sedimentation, climate and sea level on marine sedimentary pyrite sulfur isotopes: Insights from the Valle di Manche section (Lower-Middle Pleistocene, southern Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 585, 110730.
- Kump L. R. (2011) Isotopic Evidence for Massive Oxidation of Organic Matter Following the Great Oxidation Event. *Science* 334, 1694–1696.
- Liu J., Antler G., Pellerin A., Izon G., Dohrmann I., Findlay A. J., Røy H., Ono S., Turchyn A. V., Kasten S. and Jørgensen B. B. (2021) Isotopically “heavy” pyrite in marine sediments due to high sedimentation rates and non-steady-state deposition. *Geology* 49, 816–821.
- Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M. and Larsen O. (1999) Karelian shungite—an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry. *Earth-Science Reviews* 47, 1–40.
- Melezhik V. A., Fallick A. E., Rychanchik D. V. and Kuznetsov A. B. (2005) Palaeoproterozoic evaporites in Fennoscandia: implications for seawater sulphate, the rise of atmospheric oxygen and local amplification of the delta C-13 excursion. *Terra Nova* 17, 141–148.
- Ossa Ossa F., Eickmann B., Hofmann A., Planavsky N. J., Asael D., Pambo F. and Bekker A. (2018) Two-step deoxygenation at the end of the Paleoproterozoic Lomagundi Event. *Earth and Planetary Science Letters* 486, 70–83.
- Pasquier V., Sansjofre P., Rabineau M., Revillon S., Houghton J. and Fike D. A. (2017) Pyrite sulfur isotopes reveal glacial–interglacial environmental changes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114, 5941–5945.
- Planavsky N. J., Robbins L. J., Kamber B. S. and Schoenberg R. (2020) Weathering, alteration and reconstructing Earth's oxygenation. *Interface Focus*. 10, 20190140.

TÖÖTOAD

PUURSÜDAMIKE MEISTRIKLASS

Marko Kabel

*Tartu Ülikool, ökoloogia ja maateaduste instituut, geoloogia osakond, doktorant; Eesti geoloogiateenistus, geoloog
marko.kabel@ut.ee*

Maapõues leiduvaid setteid ja kivimeid uuritakse väga mitmel eesmärgil ja paljude meetoditega. Lisaks makrolitoloogilisele kirjeldusele kasutatakse tänapäeval veel mitmeid eripäraseid meetodeid, millega analüüsitakse kivimites peituvat ja silmaga otseselt mitte nähtavat ja kättesaadavat informatsiooni. Olgu selleks näiteks XRD, XRF, ICP-MS või IRMS meetodid, mille eesmärgiks on mineraloogilise, keemilise või isotoopkoostise väljaselgitamine või hoopis seismo- ja magnetomeetria geofüüsikalistes maapõueuuringutes. Sellised tööriistad on tänapäeva teaduse lahutamatuks osaks - mitmetes erinevates uuringuvaldkondades on nende abil tehtud väga olulisi avastusi. Sellegipoolest on oluline kombineerida nendest uuringutest saadud andmeid makrolitoloogilise kirjelduse või interpretatsiooniga, et muude meetoditega saadud andmetel oleks õige kontekst ja et lõplik pilt oleks võimalikult täpne ning terviklik. Selline oskus kivimit kirjeldada on iga geoloogi jaoks oluline, olenemata sellest, kas erialaks on ehitus- või hüdrogeoloogia, maavarade uuringud või muu teadusharu. Selleks vajalike oskuste ja teadmiste põhjalik omandamine võib võtta aastaid ja vajab tundide viisi paljude puursüdamike kohal ajude ragistamist, et silm väikeste detailide ning ka klassifikatsioonide ja terminoloogiaga harjuks. Aga nagu on iga asjaga, siis ka siin teeb harjutamine meistriks.



TARTU ÜLIKOOL

ökoloogia ja maateaduste
instituut



TARTU ÜLIKOOL

geoloogia osakond



EESTI
GEOLOOGIAATEENISTUS

**TAL
TECH**