

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Ökoloogia ja maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Bakalaurusetöö geoloogias (12 EAP)

**Kesk-Ordoviitsiumi fosfaatsete koorikute morfoloogia ja võimalik päritolu**

Martin Aava

Juhendaja: Riho Mõtlep

Tartu 2025

## **Kesk-Ordoviitsiumi fosfaatsete koorikute morfoloogia ja võimalik päritolu**

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida Aseri-Kunda lademete kihistikes leiduvaid fosfaatseid koorikuid, keskendudes nende morfoloogiale. Uuritud proovid pärinevad Kunda-Aru lubjakivikarjäärist Kandle ja Loobu kihistu piirilt ning Pakri poolsaarelt, Pakri kihistust. Varasemas kirjanduses on palju informatsiooni fosfaatsetest impregnatsioonidest Ordoviitsiumi katkestuspindades, aga nende peal asetsevaid koorikuid või kilesid pole vähemalt leitava kirjanduse põhjal lähemalt uuritud. Fosfaatsete koorikute SEM ja SEM-EDS analüüsimisel leiti, et need on kihilise struktuuriga, koosnedes valdavalt kaltsiumist ja fosfaadist, ning sisaldavad väikseid apatiitseid kristalseid, sõõrikulaadseid ja niitjaid struktuure, mis võivad viidata biogeensele päritolule. Järeldati, et fosfaatne koorik erineb genesilt impregnatsioonist, tekkides sette ja vee piiri peal ning keskkonnas, kus settematerjali ei kanta palju sisse.

Märksõnad: fosfaatsed koorikud, Ordoviitsiumi impregnatsioonid, katkestuspinnad, genes

CERCS kood: P420 petroloogia, mineroloogia, geochemia

## **Morphology and possible genesis of Middle Ordovician phosphate films**

The aim of this bachelor's thesis was to study the phosphate films found in the Aseri-Kunda stage deposits, focusing on their morphology and chemical composition. The samples come from the Kunda-Aru limestone quarry, on the border of the Kandle and Loobu Formations, and the Pakri Peninsula, Pakri Formation. There is a lot of information in the previous literature about phosphate impregnations in Ordovician discontinuity surfaces, but the crusts on top of them have not been studied in more detail, at least based on the available literature. SEM and SEM-EDS analysis of the phosphate films found that they have a layered structure, consisting predominantly of calcium and phosphate, and contain tiny apatitic crystalline, doughnut-like and threadlike structures, which may indicate a biogenic origin. It was concluded that phosphate crust differs in genesis from impregnation, forming at the boundary between sediment and water and in an environment where little sedimentary material is introduced.

Keywords: phosphatic films, Ordovician impregnations, discontinuity surfaces, genesis

CERCS kood: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

# Sisukord

1. Sissejuhatus.....	4
2. Teoreetiline taust.....	5
2.1 Fosfor ja fosforiidi teke.....	5
2.2 Biomineraalid.....	6
2.3 Fosfaatsed koorikud.....	8
2.3.1 Ordoviitsiumi katkestuspinnad Põhja-Eestis.....	9
2.3.2 Fosfaadi settimine Ölandil.....	10
2.3.3 Fosfaatsed katkestuspinnad Venemaal.....	11
3. Materjal ja meetodid.....	12
3.1 Geoloogiline taust.....	12
3.2 Materjalid.....	12
3.3 Meetodid.....	14
4. Tulemused.....	17
4.1 Makroskoopiline kirjeldus.....	17
4.2 Mikroskoopiline kirjeldus.....	18
4.3 Röntgenstruktuurianalüüsi tulemused.....	19
4.4 Skaneeriva elektronmikroskoopi tulemused.....	20
5. Arutelu.....	25
6. Kokkuvõte.....	27
Summary.....	28
Tänuavaldused.....	30
Kasutatud allikad.....	31

# 1. Sissejuhatus

Ordoviitsiumi-aegset Balti paleobasseini ilmestab laialdane karbonaatsete setete moodustamine vahelduvate madalmereliste tingimuste juures. Meretaseme kõikumine lõi tingimused ulatuslike katkestuspindade tekkimiseks. Katkestuspindadega on kaasnenud raua ja fosfaate impregnatsiooni ilmingute levik. Mineraloogiliselt on selle puhul tegemist kas püriidistunud, götiidistunud või fosfatiseerunud ehk apatiidistunud impregnatsioonidega. Fosfaate tüübi puhul on kaasnenud ka spetsiifiliste fosfaatsete koorikute teke. Kui katkestuspindasid ja impregnatsioone on uuritud eelmise sajandil, alates juba 1940datest ja tänapäevalgi mitmete autorite poolt (Einasto, 1954; Gekker, 1960; Orviku, 1940; viidatud Saadre, 1993: 38 kaudu; Nordlund, 1989; Iskül, 2019), siis Kunda ja Aseri lademete vahelisel tasemel leiduvat fosfaatset koorikut ei ole seni eraldi kirjeldatud. Samuti on üsna vähene arutelu impregnatsioonide geneesi kohta ning puudub üldse fosfaatsete koorikute osas.

Käesoleva lõputöö eesmärgiks on uurida lubjakivis leiduvaid fosfaatseid koorikuid, et saada rohkem informatsiooni nende tekke ja morfoloogia kohta. Fosfaatsete koorikud on spetsiifilise ehitusega siledad, tiheda struktuuriga katkestuspinnal konarusi katvad koorikud, mille isetekkelist settimist on keeruline põhjendada. Seepärast on töö hüpoteesiks see, et fosfaatsete koorikute teke on seotud bioloogiliste protsessidega. Selle kinnitamiseks või ümberlükkamiseks vaadeldakse koorikute morfoloogiat ning uuritakse koostist. Otsitakse tunnuseid ja struktuure, mida keemilise settimise abil ei suudeta seletada või mis võiksid otsesemalt viidata võimalikule bioloogilisele päritolule.

Teoreetilises osas tehakse algul ülevaade fosfaatsete settimisest ning biomineraalidest, keskendudes apatiidile. Seejärel antakse kirjanduse põhjal ülevaade Ordoviitsiumi fosfaatsete impregnatsiooni kohta eri piirkondades – Rootsis Ölandi põhjaosas, Põhja-Eestis ja Venemaal Balti klindi juures. Geoloogilise tausta peatükis antakse ettekujutus proovide asukoha geoloogia kohta.

Praktilises osas analüüsitakse Pakri poolsaarelt ja Kunda-Aru karjäärilt pärit fosfaatseid koorikuid. Neid uuritakse makroskoopiliselt ning mikroskoobi, röntgenstruktuurianalüüsi ja ka skanneeriva elektronmikroskoobi abil. Lõpus esitatakse tulemused ning seejärel nende interpretatsiooni ja arutelu.

## 2. Teoreetiline taust

### 2.1 Fosfor ja fosforiidi teke

Vastavalt Föllmile (1996) on fosfor eluslooduse seisukohast oluline element, mis oma omaduste tõttu on võimeline fosfaadi (PO<sub>4</sub>) kujul energiat salvestama ning edasi andma biosfääri eri tasemetel. See tuleneb fosfori elektronkonfiguratsioonist, kus üks 3s või 3p elektronidest saab edasi kanduda 3d orbitaalile. Lisaelektron võimaldab fosforil olla fosfaadi kujul reaktiivne, kuid samas omada erinevaid struktuure ja funktsioone elusorganismides. Seetõttu on fosfor biosfääris väga oluline ja limiteeriv ning geoloogilises ajas bioproduktiooni kontrolliv element (Föllmi, 1996).

Fosforit leidub kontsentreerituna fosforiidis, mis tähistab suure fosforisisaldusega kivimit. Trappe (1998) järgi hõlmab fosfogeenes ehk fosforiidi teke nelja protsessi:

- 1) fosfori varu olemasolu ning selle vabastamine orgaanilisest ainest;
- 2) fosfori eemaldamine bioloogilisest ringest;
- 3) fosfori kontsentreerumine pooriveses;
- 4) sadestuskoha (ing. k. *precipitation site*) moodustamine ning fosfaadi sadestumine tahke faasina.

Tuginedes Mirandale (2002), on levinum mineraliseerumisvorm fosforil karbonaatne fluorapatiit (*carbonate fluorapatite* ehk CFA). CFA eripäraks teiste fosfaatsete mineraalidega võrreldes on see, et selle sadestumistingimused võivad olla sobilikud ning stabiilsed tuhandete aastate jooksul. Täpset ühtset keskkonda CFA moodustumise jaoks ei ole teada, aga arvatakse, et see moodustub sette ja vee interaktsioonil ehk umbes 20 cm paksuses settokolonnis. Tegemist on suboksilise alaga, kus on kõrge bioproduktioon. Seetõttu on seal ka palju mikroobikooslusi, mis võivad kontrollida CFA sadestumist. Oluline on keskkonna puhul ka see, et settimine ei oleks liiga kiire, sest liiga intensiivne karbonaatse või silikaatse materjali sissekanne võib mõjutada orgaanikasisaldust, ja selle osakaalu alla viia (Miranda, 2002).

Kokkuvõtvalt on CFA sadestamiseks vaja kõrget orgaanika sisaldust, fosfori vabastamist ja settesse viimist, anoksilisi tingimusi ning madalat settimiskiirust (Miranda, 2002). Tuleb

arvestada, et antud uurimistöö puhul uurin fosfaatseid koorikuid, mitte fosforiiti. Siiski võib nende kahe puhul olla ühiseid settimistingimusi, eriti just CFA moodustumise poolest.

Tänapäevast fosfogeneesi mõjutab *upwelling* ja kõrge primaarproduksioon, mistõttu settelise fosfaadi teke on seotud globaalsete kliimatingimuste, fosfori bioloogilise ringluse ja lokaalsete redokstingimustega (Lumiste et al., 2021). *Upwelling* alade puhul on oluline see, et ookeanisügavusest tõusvad hoovused toovad suures koguses lahustunud fosforit, mis eelnimetatud tingimuste mõjul välja settib. Näiteks Namiibia fosfogeneesi puhul on märgatud, et fosfori sissekanne mõjutab lokaalseid redokstingimusi ja see kontsentreerub nii skeletijäänuste kui ka mikroobselt indutseeritud apatiitide kujul (Lumiste et al., 2021). Siiski ei ole settelise fosfaadi teke alati seotud *upwelling* aladega, vaid ta võib settida ka ranniku- ja deltapiirkondades (Föllmi, 1996). Näiteks Mississipi deltas kujuneb autigeenne fluorapatiit orgaanilist fosforit asendades, kuigi selle täpsed mehhanismid on teadmata ja see on vähem kontsentreeritud kui *upwelling* aladel (Ruttenberg, 1992).

## 2.2 Biomineraalid

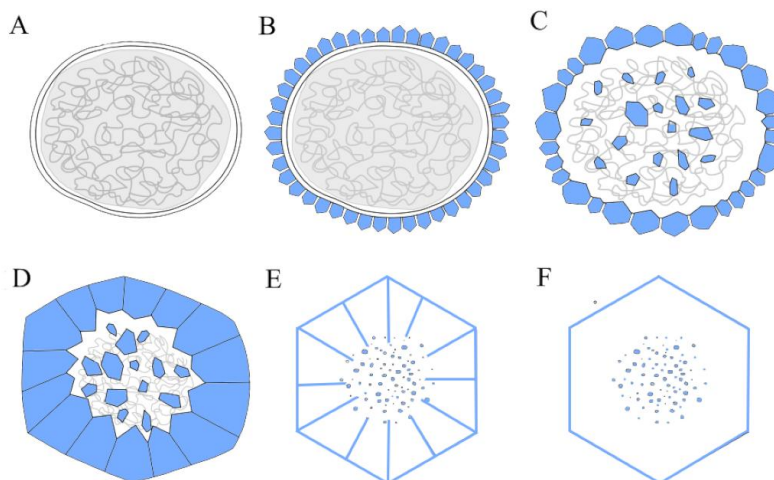
Skinneri (2005) järgi on biomineraalid elusorganismide poolt biomineralisatsiooni protsessis tekitatud mineraalid. Elusorganismide all mõeldakse siin nii mikroobe kui ka hulkrakseid. Klassifikatsioonis kuuluvad biomineraalid eraldi domeeni. Biomineralisatsiooni oluliseks teguriks on organismi enda biokeemia – spetsiifiliste elementide tootmine ja kontsentreerumine võimaldab mineraalidel tekkida. Kuna keemilisi reaktsioone on nii palju, siis suur hulk biomineralisatsiooni mehhanismidest on seni avastamata (Skinner, 2005).

Weiner ja Dove (2003) toovad välja, et biomineralisatsioone on eri tüüpi. On olemas bioloogiliselt indutseeritud mineralisatsioon, kus elusorganismid ise ei kontrolli kristalli kasvu, vaid mineraal kujuneb mikrokeskkonna tingimuste tulemusel. Sel juhul on tekkinud mineraalid amorfsed. Peale selle on ka bioloogiliselt kontrollitud mineralisatsioon, kus organism kasvatab mineraali spetsiifilisteks funktsioonideks. Seda tüüpi mineralisatsioon võib toimuda organismi membraanist väljas, membraani vahel või rakus endas (Weiner & Dove, 2003). Antud uurimistöö puhul võisid mõlemad biomineralisatsiooni liigid mängida olulist rolli fosfaatse kooriku kujunemisel.

Vastavalt Skinnerile (2005), saab biomineraale klassifitseerida koostise alusel. Seega sarnaselt muudele mineraalidele jagatakse biomineraalid looduslikeks elementideks, sulfiidideks, oksiidideks/hüdroksiidideks, halogeniidideks, karbonaatideks, sulfaatideks ja fosfaatideks (Skinner, 2005). Selles uurimistöös on eriti olulisel kohal just fosfaatsed biomineraali ehk peamiselt apatiidid.

Apatiit võib tekkida nii abiootilistel kui ka biootilistel tingimustel (Wenk ja Bulakh, 2004). Combes *et al.* (2016) toovad välja, et biogeensed apatiidid esinevad eri vormides: mikroobide poolt indutseerituna on need enamasti amorfseid, aga makroorganismidel tekivad need bioloogiliselt kontrollitud mineralisatsiooni tulemusel elutähtsa funktsiooni ja struktuuriga. Sellisena apatiidi tekkeks on vaja teatud tingimusi: lahuse üleküllastumist, nukleatsiooni ja seejärel kristalli kasvu. Organism peab need enda sees või ümbritsevas keskkonnas tekitama (Combes *et al.*, 2016). Antud uurimistöös puhul tuleb arvestada, et tegelikkuses pole teada, kas uuritav fosfaatne materjal on üldsegi tekkinud biomineralisatsiooni tulemusena. Apatiidi genes võib kujuneda ka abiootiliselt, näiteks merelises keskkonnas, kus osad elemendid kontsentreeruvad ja tekivad nukleatsioonitsentrid apatiidi kasvamiseks (Nordlund, 1989). Sellegipoolest on oluline antud töö puhul arvestada, et mikrobioloogilise tegevuse käigus on apatiit pigem amorfsete teradena.

Mänd (2013) on leidnud, et mikrobioloogilise genesiga apatiitides on näha teatud struktuure. Näiteks on leitud fanerozoikumist Zaonega kihistust pärit fossiliseerunud fosfaatseid metanotroofseid arhesid, mis on tubulaarsed ja kindla morfoloogiaga skanneeriva elektronmikroskoobi vaatlustel. Neid analüüsides pakuti välja, et tihtipeale on rakumembraan algselt heaks nukleatsioonitsentriks apatiiditerakeste kasvule, kuid mikroobi elukäigu lõppedes hakkavad tekkima ka sisemised struktuurid, mis täielikul ümberkristalliseerumisel muutuvad üheks heksagonaalseks kristalliks (joonis 1) (Mänd, 2013). Kuigi need fossiliseerunud mikroobid erinevad antud uurimistöös proovidest nii ajalises kui ka litoloogilises mõttes, on tegu fosfaatsete fossiliseerunud mikroobidega, mis võib abistada skanneeriva elektronmikroskoopia vaatluste interpretatsioonilt.



Joonis 1. Metanotroofsete bakterite üleminek ümberkristalliseerunud apatiidiks. A – metanotroofne bakter; B – bakteri membraan on hea nukleatsioonitsenter, mistõttu kasvavad tema peale apatiiditerad; C – bakteri elukäigu lõppedes kasvavad ka sisemised apatiidi-kristallid; D-F – üksikute komponentide apatiidistumise üleminek ümberkristalliseerumise käigus tekkinud heksagonaalse kristallstruktuuriga apatiidile. (Mänd, 2013).

### 2.3 Fosfaatsed koorikud

Antud uurimistöö fookuseks on uurida Ordoviitsiumi fosfaatseid koorikuid. Kuigi sellel puudub kirjanduses kindel terminoloogia, siis käesolevas töös mõeldakse nende koorikute all lubjakivide katkestuspindades leiduvaid fosfaatseid matte, mis tihti peale on ka kihilise ehitusega. Kõige sarnasem termin selle kohta leitud kirjanduses on fosfaatne impregnatsioon, mis tähistab kitsast vahemikku katkestuspinna all (Iskül, 2019). Seega on impregnatsiooni all mõeldud hajusat tsooni, mitte konkreetseid koorikuid. Järgnevates alapeatükkides tuuakse välja keskkondi, kus on kas fosfaatseid koorikuid otseselt kirjeldatud või siis kirjeldatud katkestuspindasid fosfaatse impregnatsiooniga (mis võib samale asjale viidata). Uuritavad alad on toodud välja joonisel 2.



Joonis 2. Kaart, kus on näidatud Balti klint ja fosfaatsete koorikutega seotud piirkonnad (aluskaart: Soesoo ja Miidel, 2006). Kollase ringiga tähistatud Põhja-Öland, kus leidusid fosfaatsed osakesed ja vormid (Nordlund, 1989). Sinine ring on Põhja-Eestis, kus on leitud hulganisti katkestuspindasid, millest osades paiknevad fosfaatsed impregnatsioonid (Saadre, 1993). Punane ring tähistab Venemaalt leitud fosfaatsete impregnatsioonide uuringuala (Iskül, 2019).

### 2.3.1 Ordoviitsiumi katkestuspinnad Põhja-Eestis

Vastavalt Saadrelle (1993) on Eesti Ordoviitsiumi kihtides näha mitmesuguseid katkestuspindasid ja nendega seotud impregnatsioone. Põhja-Eesti Kesk-Ordoviitsiumi kihtides on leitud nii püriitse, fosfaatse ning harvem ka götiitse impregnatsiooniga katkestuspindasid. Nende eri tüüpide puhul on leitud ka teatud tsonaalsust. Näiteks on analüüsitud, et püriitsed katkestuspinnad paiknevad eelkõige põhjaosas, ning lõunasse liikudes asendatakse need teatud hetkel fosfaatsega. Samuti on leitud, et püriitsete ja fosfaatsete impregnatsioonide piirid migreeruvad lõuna suunas.

Saadre (1993) toob välja veel, et on teatud seosed fosfaatse katkestuspinna ja litoloogia vahel. Seda tüüpi katkestuspinda leidub eelkõige mõõduka savika komponendiga lubjakivides, aga puudub täielikult afaniitses lubjakivis. Samuti pole fosfaatset katkestuspinda üldiselt homogeensetes lubjakivi kompleksides, väga savikates lubjakivides ja kukersiidiga seotud aladel. On pandud

tähele ka seda, et katkestuspindade arvukus muutub Põhja-Eestis idast läände, näiteks Vao kihistust leiti Saaremaalt 167 katkestuspinda, aga Rakverest vaid 49. (Saadre, 1993).

Saadre (1993) toob välja ka, et varasemas kirjanduses (Einasto, 1954; Gekker, 1960; Orviku, 1940; viidatud Saadre, 1993: 38 kaudu) arvatakse, et enamus katkestuspindadest on kujunenud vee all. Samuti tuuakse esile see, et fosfaatsel komponendi täpne päritolu on teadmata. Osad arvavad, et fosfaat tuleb rannikuäärsetelt *upwelling* aladelt (Lindström ja Vortisch, 1983; viidatud Saadre, 1993: 38 kaudu), kus süvahoovus toob piisavalt fosforit, et see settiks. Nordlund (1989) toob aga välja, et sellist tüüpi settimine ei ole võimalik, sest settekeskkond oli väga madal ja reljeefilt tasane, mistõttu settimine võiks pigem olla seotud meretaseme alanemisega kaasnenud fosfori üleküllastumisega. Suur hulk fosforit võis tulla eri allikatest – näiteks arvatakse, et Kesk-Ordoviitsiumis jõudis suur hulk kosmilist materjali Maa ookeanidesse, mistõttu need võisid tõsta elementide kontsentratsioone merevees ja olla potentsiaalseks fosforiallikaks (Zhang et al., 2024).

### **2.3.2 Fosfaadi settimine Ölandil**

Eesti Ordoviitsiumi kihistutele leidub ka teatud analooge, mis paiknevad Rootsis, Põhja-Ölandis Hälludenis. Nordlund (1989) toob välja, et seal paiknevad koos lubjakiviga fosfaadist kiled ja ka fosfaadiosakesed (klastid, ooliidid, künkalaadsed vormid).

Nordlundi (1989) analüüsitud Hälludeni kivimid on peamiselt mikriitse lubjakivi tüüpi. Täpsemalt leidub fosfaatsel komponendiga läbilõigetel mikriitse maatriksiga lubjakivi, kus on savikat komponenti ning lisaks ka püriidi ja glaukoniidi terad. Tuuakse välja, et nende kivimite genes on seotud madalamerelise epikontinentaalse keskkonnaga, mida iseloomustab hüdrodünaamiline muutlikkus ning karbonaatsel ja fosfaatsel materjali settimine. Kihtide teke on eelkõige seotud meretaseme muutusega läbi aja. Fosfaatsel materjali settimine kujunes meretaseme alanemise perioodil, kus olid piisavalt ekstreemsed tingimused, et tekisid mikroobsed matid ja muud fosfaatsed osakesed. Kui aga meretase tõusis, tulid uuesti esile karbonaatsed läätselised setted koos makrofossiilidega (Nordlund, 1989).

Nordlund (1989) toob veel välja eri tüüpi fosfaadi esinemist: helepruunid äärised litifitseerunud lubjakivis, ümardunud terad, sisemised vormid, tera ümbrised ja ooliidid. Kõige sarnasemad antud

uurimistöö fosfaatsetele koorikutele Hälludeni lubjakivide fosfaatsed sisevormid ja ümbrised. Need on kujunenud kunagise mikriitse lubjakivi fosfaadistumisega, millele viitab ussikäikude paiknemine. Samuti kaasnevad nendega mikrofosfiilid, millest osad olid tundmatu päritoluga. Arvatakse, et osad fosfaatsed sisevormid kujunesid kunagiste makrofosfiilide (näiteks karpide) aragoniitsesse äärisesse (Nordlund, 1989).

### **2.3.3 Fosfaatsed katkestuspinnad Venemaal**

Iskül (2019) on uurinud fosfaatseid katkestuspindasid Balti klindi Venemaal jäävas osas, Kunda lademesse kuuluvatest kihtidest. Täpsemalt pärinevad need Koporje, Lava ja Volhovi jõgede ääres olevatest paljanditest. Sealsetel aladel eristab Iskül mitut erinevat tüüpi mineraliseerunud katkestuspindasid: püriitsed, götiitsed, glaukoniitsed, hematiit-fosfaatsed ja fosfaatsed. Osasid neist saab värvi abil ära tunda – püriitsed on mustad, götiitsed kollakad ja glaukoniitsed rohekad. Fosfaatsete katkestuspindade puhul sõltuvad värvused  $P_2O_5$  sisaldusest: 1-2% on beežikas, 3-7% hall või pruunikas ning 10-13%  $P_2O_5$  kontsentratsiooni juures on värvuseks tumehall või pruun (Iskül, 2019).

Iskül (2019) jaotab katkestuspinnad kaheksaks tüübiks fosfaatse impregnatsiooni paksuse ja bioturbatsiooni alusel. Näiteks tüüp 4 tähistab nõrgalt fosfatiseerunud ja tugeva bioturbatsiooni läbinud katkestuspinda. Arvatakse, et fosfaatsete katkestuspindade tüüpide erinevused tulevad kõvapindade (*hardgrounds*) üleminekust pehmetele pindadele (*softgrounds*). Seda kontrollivad settekatkestuse kestvus, settimiskiirus ja bentiliste loomade aktiivsus. Kõvapindadele on iseloomulik suurem fosfaatne impregnatsioon ja vähem bioturbatsiooni, nad on tekkinud pikkade settimispauside vahel, kus settekiirus ja hüdrodünaamika põhjas on madalad. Pehmetele pindadele aga vastupidiselt on palju ussikäike ja vähe fosfaati kuna nende genees on seotud kas kõrge hüdrodünaamika või kiire settimisega (Iskül, 2019).

### **3. Materjal ja meetodid**

#### **3.1 Geoloogiline taust**

Antud uurimistöö materjalid pärinevad peamiselt Kunda lähedal Kunda-Aru (siin töös nimetatud Kunda proovid) karjäärist ja Pakri poolsaarelt. Ainsaar (2023) järgi on Kunda-Aru aktiivne lubjakivikarjäär, mille kaevandatavas seinas on näha 18 meetri paksust Kesk-Ordoviitsiumi kivimite läbilõiget. Karjääri paljanduvate kivimite pealmise osa moodustavad Uhaku lademe alla kuuluva Kõrgekalda kihistu savikad lubjakivid ning Lasnamäe lademele vastava Vão kihistu helehallid lubjakivid. Alumises osas ja peamiselt karjääri põhjas olevates kuivenduskraavides on avatud Aseri-Kunda lademe kihistute – Kandle ja Loobu lubjakivid (Ainsaar, 2023). Stratigraafiliselt pärinevad uuritud fosfaatse koorikuga lubjakivid viimaste ehk Kandle ja Loobu kihistike ja peal lasuva Vão kihistiku piirilt. Seega on uuritud kivimite tekkeaeg 461-466 miljoni aastat tagasi (Meidla *et al.*, 2023).

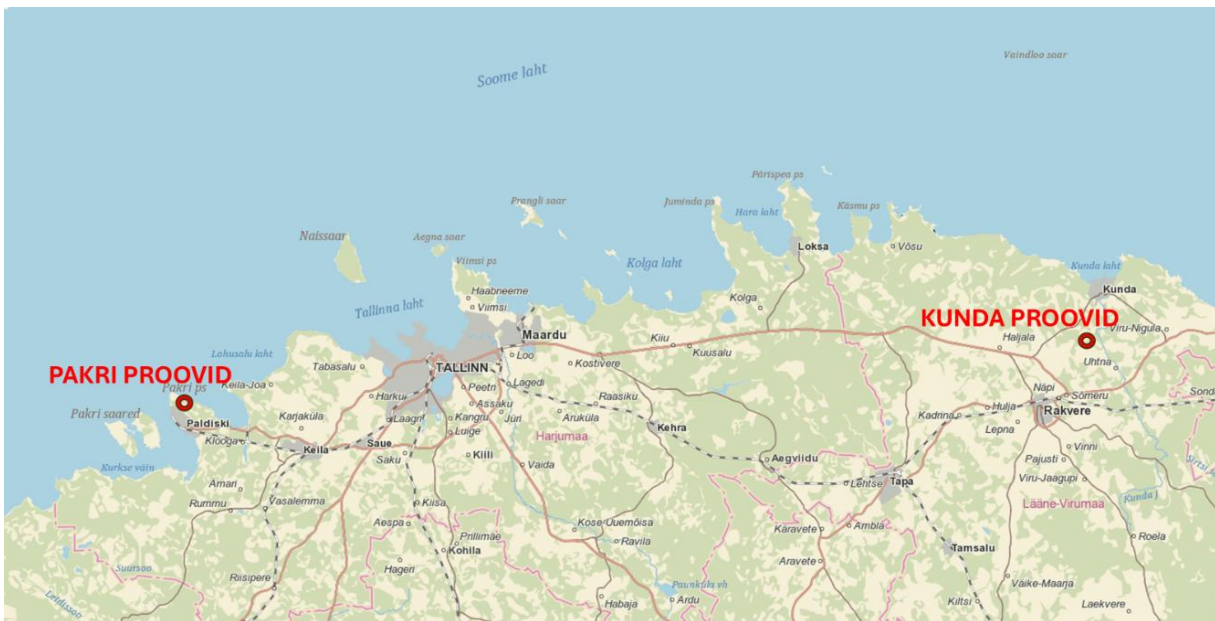
Ainsaar (2023) toob välja, et Aseri ja Kunda lademe vahelisel piiril on püriidistunud katkestuspind koos sügavate ussikäikudega. Selle all paikneb Loobu kihistu, mis koosneb bioklastilisest muda-tera lubjakivist, millega kaasnevad peen-purdsetted ning glaukoniidi-terad. Kandle kihistut esindavad ooliitne pruunikas-hall bioklastiline muda-tera ning teraline lubjakivi. Viimases on leida ka götiidistunud katkestuspindasid. Siinkohal tuleb lisaks mainida, et katkestuspinnad on nähtavad ka Vão kihistus, seega fosfaatseid koorikuid võib leida lisaks Aseri ja Kunda ka Lasnamäe lademe lubjakivides (Ainsaar, 2023).

Pakri poolsaarelt pärit fosfaatsed koorikud kuuluvad Kunda lademe Pakri kihistusse. Kihistu koostis varieerub lubjakast liivakivist kuni liivaka lubjakivini, kuid samuti on seal püriidistunud katkestuspindasid, deformatsioonilisi struktuure, rohkelt ussikäike ning karbifaunast fossiile (Ursula ja Hints, 2023).

#### **3.2 Materjalid**

Käesoleva uurimistöö peamised proovid on kogutud 2024. aasta novembris, Kunda Aru karjääris. Fosfaatsete koorikutega lubjakivikihte leidis karjääri lõunaosas asuvast aktiivsest seinast mõnisada meetrit põhjapoole jäävates kuivenduskraavidest välja kaevatud materjali hulgas.

Samuti oli seda ka seal lähedal olevast madala astangu seinast murtud tükkide seas. Lisaks Aru-Lõuna proovidele uuriti ka fosfaatseid koorikuid, mis olid kogutud Pakri poolsaare põhjaosast 2014. aastal ja saadud Kalle Kirsimäelt (joonis 3).



Joonis 3. Kogutud proovide asukohad (aluskaart: Maa-amet 2023).

Fosfaatsed koorikud leidsid neil tükkidel valkjate või heledate pruunikas-kollaste koorikutena (joonis 4). Astangu-seinas seda pinda tuvastada ei õnnestunud. Uurimistöö käigus analüüsiti ka mõni aasta tagasi sealt samast kogutud materjale.



Joonis 4. Katkestuspinnast lahti murdunud lubjakivitükid Kunda Aru-Lõuna karjääris. Kiviplaadi murdepinnast mõlemal pool on näha kollakaid ja valkjaid fosfaatseid koorikuid.

### 3.3 Meetodid

Välitöödelt saadud fosfaatse koorikuga lubjakivid töötlesin Tartu Ülikooli geoloogia osakonna laborites. Esmalt purustasin vasaraga või lõikasin teemantsae abil kivid väiksemateks tükkideks. Pigem eelistasin vasaraga purustamist, kuna ketassae kasutamisel said proovid märjaks, mistõttu osad fosfaatsed kihid läksid lahti ja purunesid.

Saadud fosfaatkoorikuga lubjakivitükkidest osad lõikasin ühe sentimeetri suurusteks plokkideks. Neid analüüsisin skanneeriva elektronmikroskoobi Zeiss EVO MA15 (SEM-i) abil, täpsemalt kasutasin sekundaarelektronide (*secondary electron – SE*) ja tagasihajuvate elektronide (*backscatter electron – BSE*) detektoreid ning Oxford Aztec MAX80 energiadispersiivset detektorit (SEM-EDS) *in-situ* elementkoostise määramiseks.

Ülejäänud materjalist eemaldasın ettevaatlikult lusika ja pintsettide abil fosfaatse kooriku tükid, millest osad läksid mineraalse koostise määramiseks röntgenstruktuurianalüüsi (XRD) ja paremini säilinud koorikutükid valasin epoksiidvaiku siledade läbilõike pindade saamiseks, SEM-EDS analüüsi jaoks. Tuleb arvestada, et XRD jaoks võetud koorikutükid ei olnud puhtad, vaid olid mingil määral koos lubjakivi osaga, sõltudes sellest, kuidas need kivilt lahti murdusid.

Mineraalse koostise analüüs (XRD) teostati TÜ geoloogia instituudis oleva röntgendifraktomeetriga Bruker D8 Advance. Kogutud koorikukihid jahvatasin ahhaatuhmris ning seejärel valmistasin pulberpreparaadi. Proovid mõõdeti CuK $\alpha$  monokromaatilise kiirgusega 5 kuni 75 °2 $\theta$  vahemikus. Mõõdetud difraktogrammide interpreteerisin Profexi abil.

Koorikutükid, mis panin epoksiidvaigu sisse, läksid sarnaselt lõigatud plokkidele ka skanneeriva mikroskoobi alla. Nende puhul on aga erinevuseks see, et paigutasin koorikukihid epoksiidvaiku nii, et oleks SEM-is näha nende ristläbilõiget. Tabelis 1 on märgitud kõik SEM-i proovid.

Lisaks uurisin suuremaid proove mikroskoobisüsteemiga, mis koosnes Leica M205 A binokulaarmikroskoobist, sellega ühendatud Leica DFC 495 kaamerast (Leica Microsystems) ning viimastega ühilduvast arvutiprogrammist LAS (Leica Application Suite).

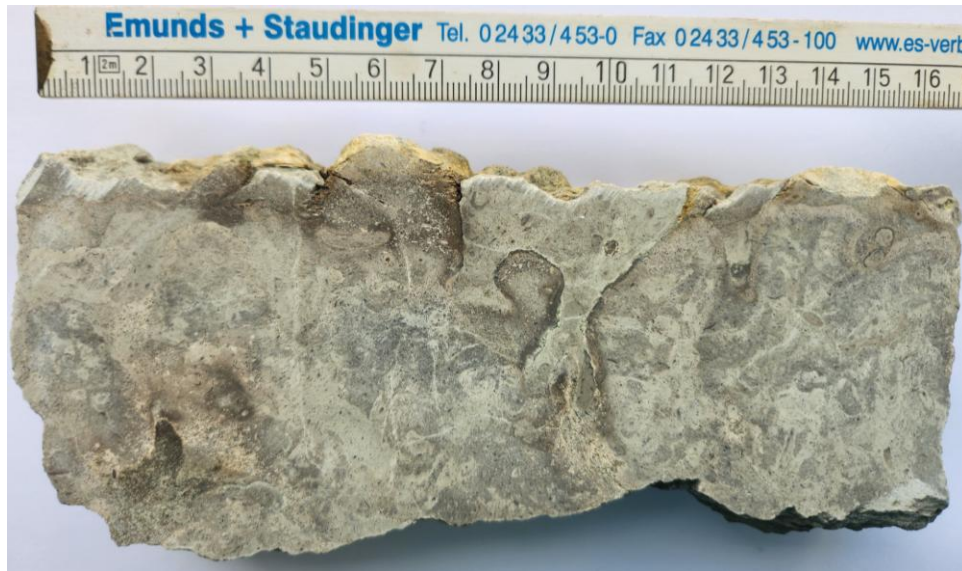
Tabel 1. SEM-i uuringutes kasutatud proovid.

Proovi nimi	Asukoht	Proovi tüüp
1-1	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
1-2	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
1-3	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
1-4	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
1-5	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
2-1	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
2-2	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
2-3	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
3-1	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
3-2	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
3-3	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
3-4	Kunda-Aru	lõigatud kuubik
epo-1	Kunda-Aru	lihvitud kiletükid epoksiidvaigus
epo-2	Kunda-Aru	lihvitud kiletükid epoksiidvaigus
p1-1	Pakri	lõigatud kuubik
p1-2	Pakri	lõigatud kuubik
epo-1p	Pakri	lihvitud kiletükid epoksiidvaigus

## 4. Tulemused

### 4.1 Makroskoopiline kirjeldus

Fosfaatseid koorikuid kandev lubjakivi katkestuspind on ebatasase künkliku reljeefiga ja tugevalt bioturbeeritud (joonis 5). Katkestuspinna peal paiknevad mattidena fosfaatsed koorikud ning mis on ristlâibilõikes fosfaatse impregnatsiooniga (joonis 5). Bioturbeeritud lâibilõikes oli nâha mitmeid erinevaid ussikâike, nâiteks leiti nendest *Trypanites sozialis* ja *Balanoglossites triadicus*. Samuti leidub fossiilidest brahhiopode, mille poolmed on samuti fosfatiseerunud.



Joonis 5. Kunda-Aru lõigatud lubjakivist tehtud foto. Kõige peal on beežikad fosfaatsed koorikud ning nendest allapoole jäävad mõne millimeetri paksused hallikad fosfaatsed impregnatsioonid. Samuti on nâha katkestuspinnas mitmeid ussikâike, mille ääreosad on samuti fosfatiseerunud.

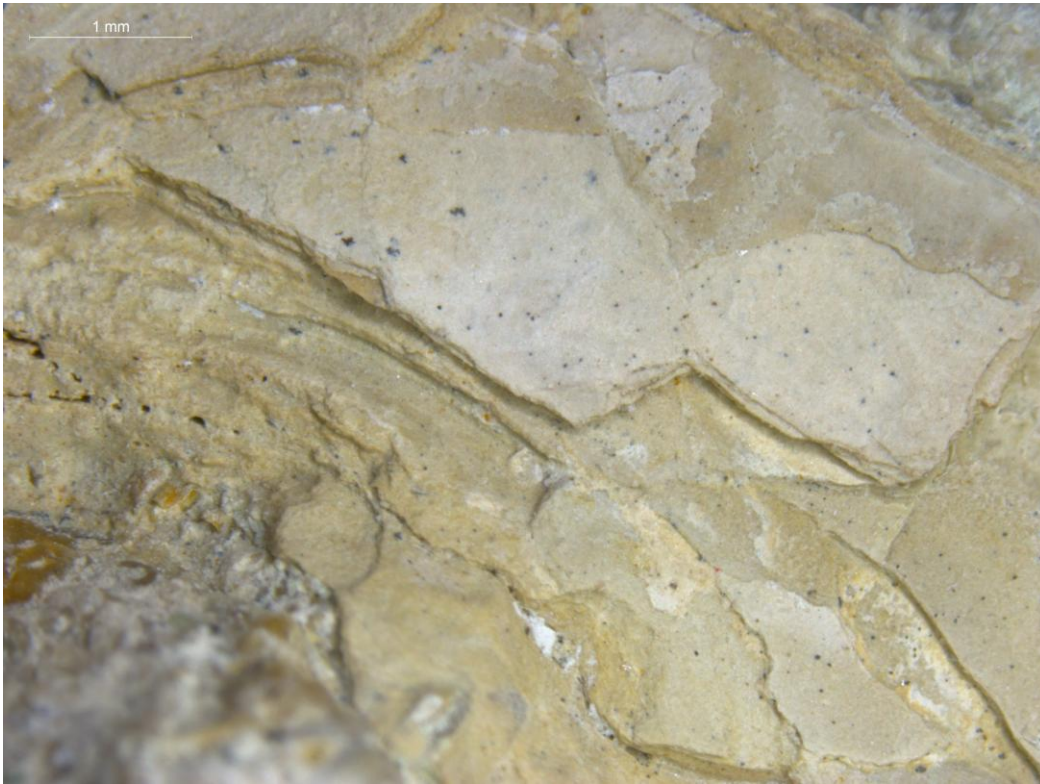
Võrreldes Kunda proove Pakri omadega, leiti, et Pakri proovides leidub katkestuspinnal rohkem lokaalseid glaukoniitseid impregnatioone, mida Kunda proovides leidis vaid üksikult. Samuti on Kunda fosfaatkoorikud enamasti kihilised, kuid Pakri proovidel oli mârghata vähem kihilisust ja leidis koorikuid, mis olid vaid ühese kihina katkestuspinnal. Mõlema puhul olid need kas valge, pruunika või beežika värvusega (harva ka tumehalli värvusega), Pakri proovides olev koorik oli valgema värvi ja tihedama ning lâikivama pinnaga (joonis 6). Leidis ka nõgude põhjas paikevaid apatiitsete terade kogumikke.



Joonis 6. Pakri fosfaatne koorik, mis on valget värvi ja millel selge kihilisus puudub.

#### **4.2 Mikroskoopiline kirjeldus**

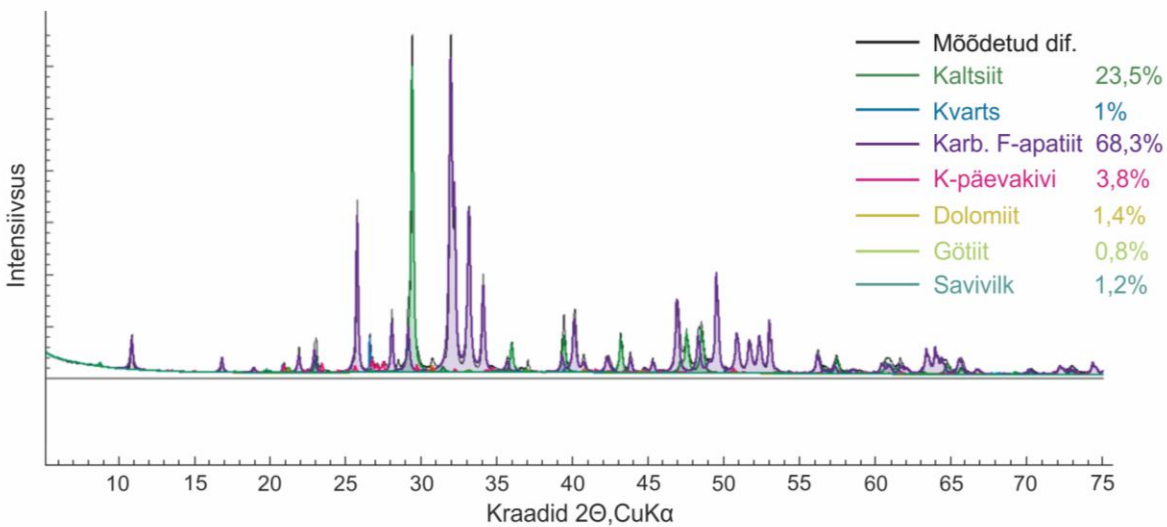
Mikroskoopiliselt tuli väga selgelt esile fosfaatsete koorikute kihilisus ning tuli välja, et nad paiknevad katkestuspindade nõgude või küngaste äärealadel (joonis 7). Fossiilidest leiti sammalloomasid (näiteks *Orbipora*), kuid oli ka mikrofossiile, mida määrata ei suudetud. Samuti leidis koorikutes nii püriitseid kui ka götiidseid terasid. Osades proovides olid kooriku all olevas lubjakivis ooliidid.



Joonis 7. Mikroskoobis tehtud pilt fosfaatses koorikust, kus tuleb esile kihilisus. Samuti on märgata mustjaid götiidseid terasid.

### 4.3 Röntgenstruktuurianalüüsi tulemused

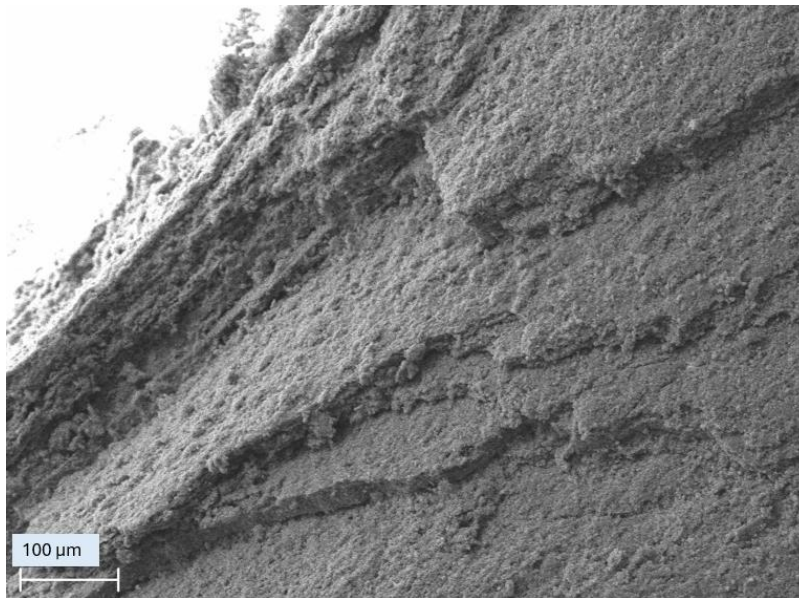
Röntgenstruktuurianalüüsi (XRD) käigus leiti, et fosfaatsed koorikud koosnesid peamiselt karbonaat-fluorapatiidist ja kaltsiidist. Väikestes kogustes, mõne protsendi piires, esines ka K-päevakivi, dolomiiti, muskoviiti, kvartsi ja götiiti. Joonisel 8 on fosfaatkooriku difraktogramm ja mineraalide sisaldused.



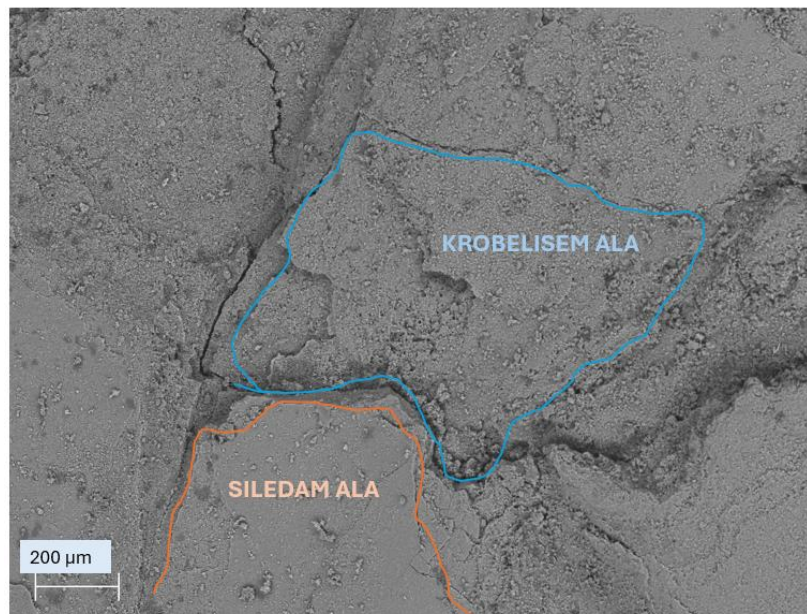
Joonis 8. Difraktogramm Aru-Lõuna karjäärist kogutud proovi fosfaatse kooriku kohta. Vasakul üleval on lisatud tabel mineraalide ja nende sisalduse kohta.

#### 4.4 Skaneeriva elektronmikroskoopi tulemused

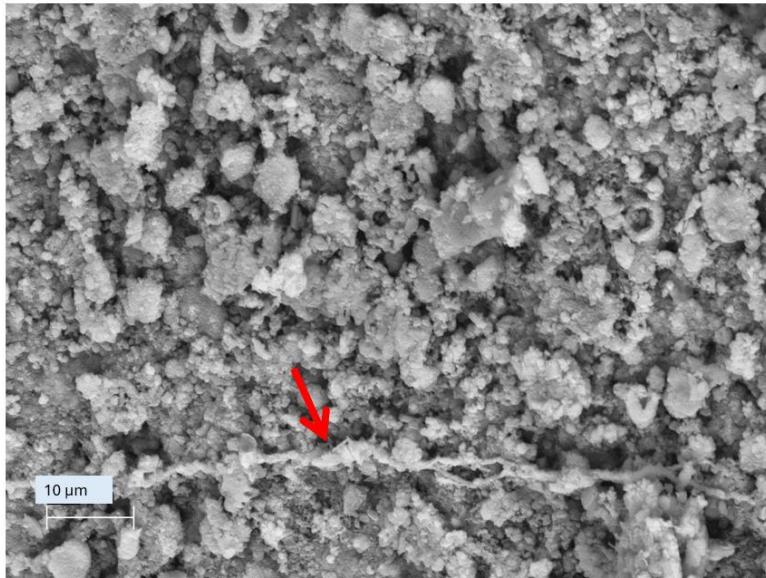
Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) vaatlustega tuli sarnaselt valguspikroskoobi uuringutele välja fosfaatse kooriku kihilisus ja astmelisus (joonis 9). Lisaks sellele leiti lisastruktuure krobelisemal alal, kus osa koorikust on lahti murdunud (joonis 10), täpsemalt sisemisi niitjaid võrgustikke (joonis 11), mis koostise järgi SEM-EDS skaneeringul sisaldas fosforit, ja sõõrikulaadseid struktuure, mis olid seest tühjad, aga ääred koosnesid väga väikestest apatiidikogumikest (joonis 12). Neid lisastruktuure oli enamustes proovides harva näha, kuna paljuski puudusid sellised krobelised alad.



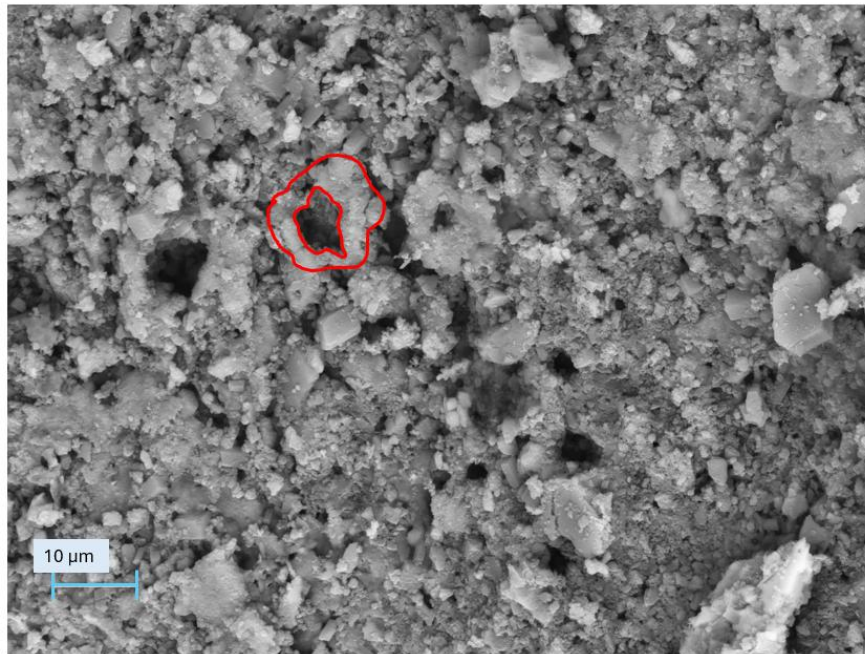
Joonis 9. SEM-is sekundaarsete elektronide detektori abil tehtud pilt proov 3-1 fosfaatsesest koorikust, kus tuleb välja koorikute astmelisus.



Joonis 10. SEM-i proovides otsiti koorikute seas krobelisemaid alasid, mis erinevalt siledatest sisaldasid võrgustikke ja sõõrikulaadseid mummusid. Tegemist on prooviga 1-5 .

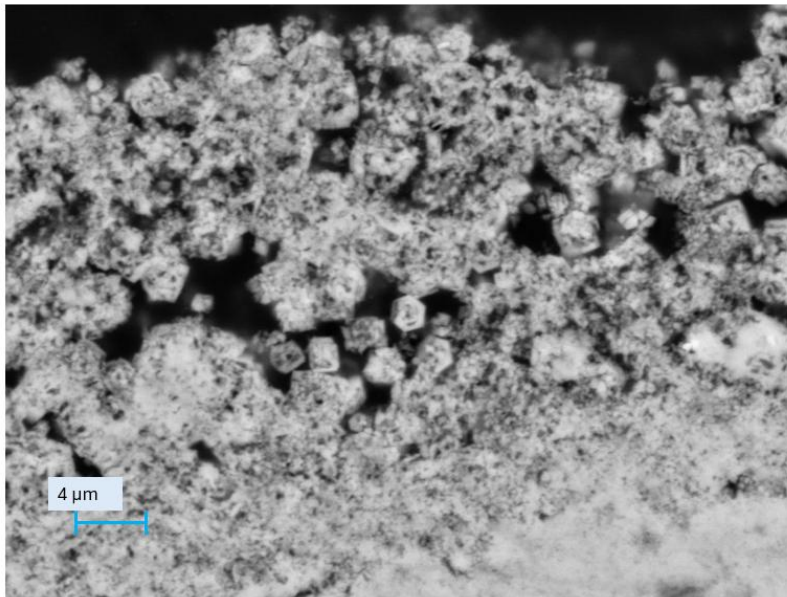


Joonis 11. SEM-i proovi krobelisemal alalt leitud võrgustikud, mis paiknevad kooriku sees. Pilt on tehtud samast kohast, kus joonis 10, aga suurema suurendusega. Skaneerimisel on kasutatud tagasihajuvate elektronidega detektorit.

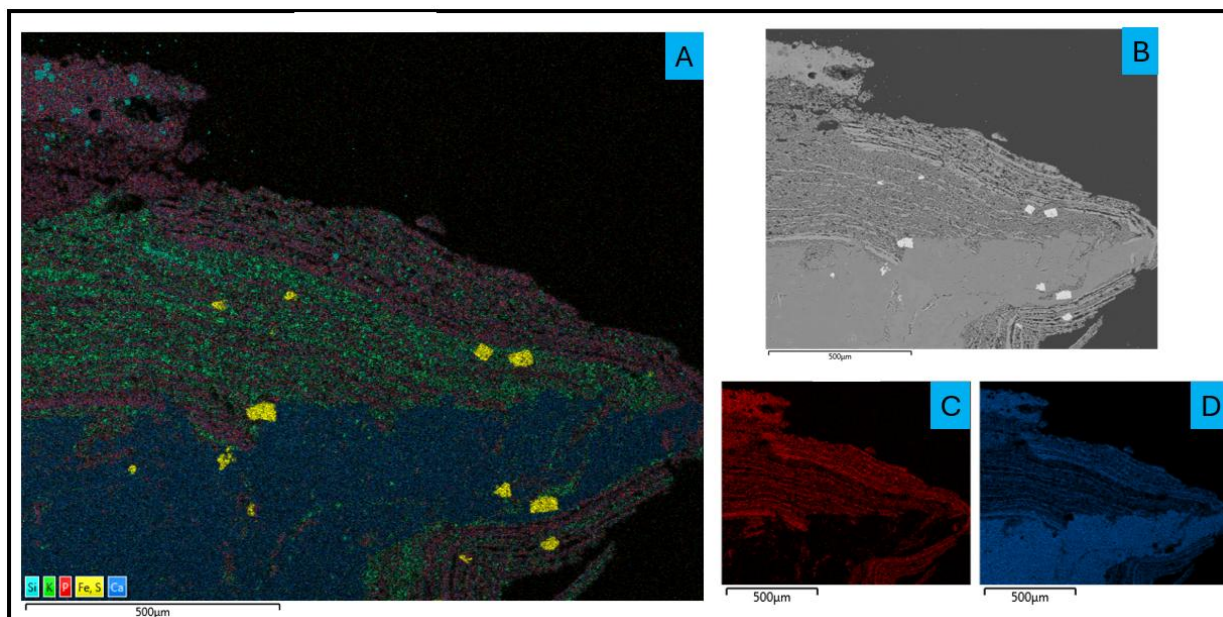


Joonis 12. Tagasihajuvate elektronidega detektori pilt sõõrikulaadsetest struktuuridest, mis on seest tühjad ja koosnevad äärtes väikestest apatiidikogumikest. Pilt on tehtud samast kohast, kus joonis 10, aga palju kõrgema suurendusega.

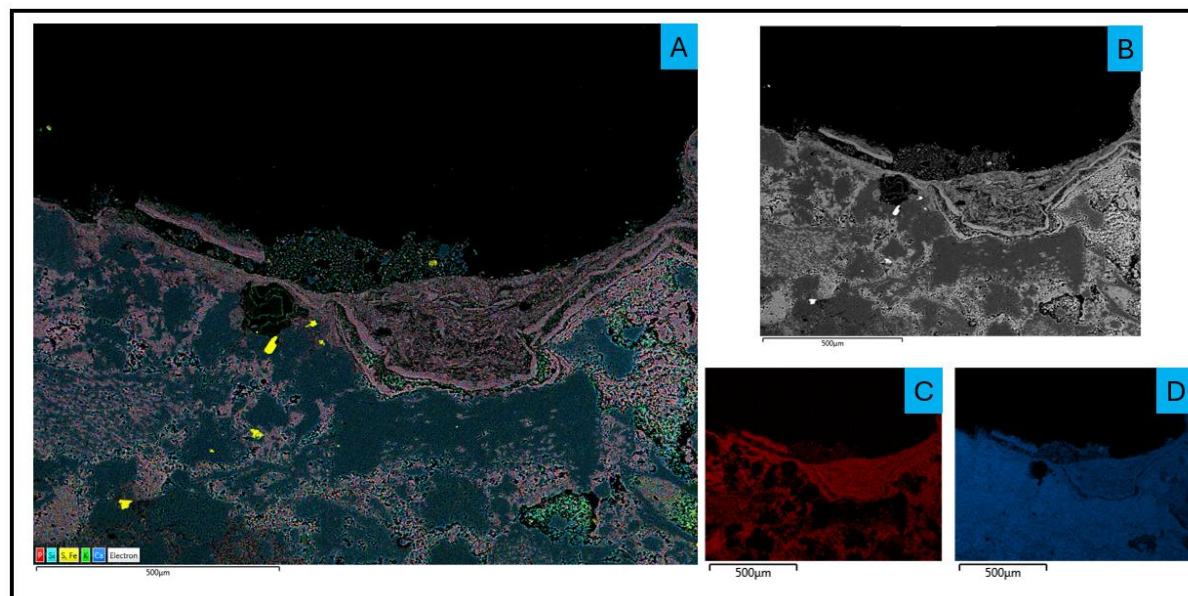
Koorikute ristlõike proovides oli lisaks kihilisusele näha äärealadel 2-3 mikromeetriseid kristalseid struktuure, mis olid fosfaatse koostisega, kuid millest osad on seest tühjad (joonis 13). Kristallid olid enamasti heksagonaalsed. Samuti leiti SEM-EDS abiga elementide kaardistamisel, et need kontsentreeruvad kihiliselt – eristusid selgelt fosfori, kaltsiidi, kvartsi ja kaaliumpäevakivi vööndid (joonis 14 ja 15). Enamus uuritud proovides oli nähtavad raua ja väävlirikad püriiditerad (joonis 14).



Joonis 13. Proovi epo-2 tagasihajuvate elektronide detektoriga pilt, kus on näha kooriku ääres osas paiknevat selge kristallstruktuuriga apatiidi terasid, millest enamik on seest tühjad. Kõige paremini tulevad need esile pildi keskosas.



Joonis 14. A) SEM-EDS komposiitpilt kõikidest kaardistatud elementidest (värvide tähistused legendis); B) SEM-i originaalpilt; C) fosfori sisalduse jaotumine; D) kaltsiumi sisalduse jaotumine. Proovi sisemises osas paikneb lubjakivi osa, mistõttu on seal palju kaltsiumi. Vahelduvad fosfori, kaltsiumi ja kaaliumi kihid. Samuti on näha kõrge raua- ja väävlisisaldusega püriidi terasid.



Joonis 15. A) kõik kaardistatud elemendid (värvide tähistused legendis); B) SEM-i originaalpilt; C) fosfori sisalduse jaotumine; D) kaltsiumi sisalduse jaotumine. Sarnaselt joonisele 14 on näha, kuidas uuritud ala ääres paiknevad koorikud sisaldavad fosfori- ja kaltsiumirikkaid kihte.

## 5. Arutelu

Mitmed autorid (Orviku, 1940, Einasto, 1954; Gekker, 1960; viidatud Saadre, 1993: 38 kaudu; Nordlund, 1989; Iskül, 2019) on viimaste aastakümnete käigus Kesk-Ordoviitsiumi lubjakivides kirjeldanud katkestuspindasid ja sellega kaasnevaid raua või fosfaadi impregnatsiooni ilminguid. Fosfaatse impregnatsiooni tekkeks on tõenäoliselt vaja vee kolonnis piisavalt lahustunud fosforit, mis siis setteprotsesside käigus seotakse settesse. Samas Pakri ja Kunda proovide katkestuspinnal tekkinud kihilised, kõvad, tihked ja siledad läikivad pinnad ei ole need impregnatsiooni ilmingud, mida on kirjeldanud oma töödes Iskül (2019), Saadre (1993) või Nordlund (1989). Kui nende kirjeldatud fosfaatne impregnatsioon on hajusam, isegi kümnete millimeetrite sügavusele ulatuv kiht, siis siin uuritud fosfaatsed koorikud on konkreetset kilejad moodustised katkestuspinnal, mille vertikaalne ulatus on üldjuhul alla 1 millimeetri. Koosnevad need koorikud XRD analüüsi käigus valdavalt karbonaatsest fluorapatiidist ja kaltsiidist. Selliste diskreetsete koorikute teket on raske põhjendada tavalise küllastunud poorilahuses toimuva väljasettimisega.

Siinkohal tekib küsimus ja selle uurimistöö algne hüpotees seoses fosfaatsete koorikute biogeense päritoluga. SEM-EDS analüüs näitas elementide kihelist kontsentreerumist, mis näitab, et koorikud kasvasid kihtidena ning nad erinevad keemiliselt. Lisaks nähti SEM-iga analüüsitud koorikute ristlääbilõigetel heksagonaalseid kristalle, mis sageli olid seest tühjad. Struktuurid on sarnased fosfaatsetele faneroosikumi fossiilidele, mida Mänd (2013) oma töös välja toob, eriti just bakterite ümberkristalliseerumise protsessil tekkinud apatiidiga. Siiski ei saa väita, et need on mikrobioloogilise päritoluga, eriti ümberkristalliseerumise puhul.

Lisaks heksagonaalsetele teradele leidis veel koorikutes lisastruktuuridena krobelisematel aladel sõõrikulaadsed struktuure ja võrgustikke. Sõõrikulaadseid struktuure saab samuti interpreteerida vastavalt Mänd (2013) välja toodud bakterite ümberkristalliseerumisele, kus protsess ei ole veel nii kaugemale jõudnud, et moodustuda üheseid heksagonaalseid kristalle, kuid siiski on kunagi olnud kest, mille ümber said apatiidid nukleeruda. Kest ise on kadunud ja selle päritolu on teadmata, aga see võis olla mikroobi membraan. Võrgustike teke võib tänapäevaste vetikatega seotud olla, aga sel juhul peaksid nad paiknema pigem pinna peal ja koostis selgelt viitama orgaanilisele päritolule, mis aga SEM analüüsi käigus oli fosfaatne. Seega võib võrgustik tähistada niitjaid mikroobseid struktuure, mis hiljem ümber kristalliseerusid. Kuid sarnaselt sõõrikulaadsetele struktuuridele on

ka võrgustike puhul on palju teadmatust, kuna algseid struktuure on raske interpreteerida fosfaatse ümberkristalliseerumise abil.

Uuritud kirjanduse ja morfoloogia põhjal saab järeldada seda, et Pakri ja Kunda lubjakivide katkestupindade koorikud saavad tekkida vee ja sette piirpinnal, mitte sette sees, ehk siis kõvapindade (*hardground*) tingimuste juures. Eriti kuna apatiidi kristalliseerumine on aeglane protsess, siis koorikute tekke ajal pidi sette sissekanne olema minimaalne või sisuliselt puuduma. Sette sissekanne defitsiidi ajal saavad sette-vee piirpinnal moodustuda mikroobsed matid. Crosby ja Bailey (2012) kirjeldavad mikroobsete mattide rolli fosfaatsete mineraalagregaatide moodustajana muuhulgas ka sellistes kõvapindade tingimustes.

Antud koorikute puhul mängib rolli ka fosfori päritolu. Saadre (1993) toob selle kohta välja varasemate autorite arvamused fosfori päritolu kohta. Ühe arvamuse järgi fosfor pärineb ranniku *upwellingust* (Lindström ja Vortisch, 1983; viidatud Saadre, 1993: 38 kaudu), kuid teiste arvates oli Balti Paleobassein selleks liiga madal upwellingu protsessi toimimiseks ja fosfori sisaldused ei pidanud üldsegi ületama tavapäraseid merevee fosfori kontsentratsioone (Nordlund, 1989). Madala fosforisisaldusega keskkondades fosfaatide settimist kirjeldavad ka Büttner et. al (2021) ja seda just fosfaatsete stromatoliitide poolt. Viimased ei ole teadaolevalt küll eriti levinud geoloogilises andmestikus, kuid näitab mikroorganismide selgelt potentsiaalset rolli fosfaatide settimises ka madala P koormusega keskkondades.

Kuigi otseseid ja selgelt äratuntavaid viiteid mikroorganismide rollile või biogeensele settimisele fosfaatse koorikute tekke osas ei leitud, siis mikroorganismid siiski sellistes tingimustes fosfaatset settimist saavad kontrollida ja koorikute morfoloogiline olemus viitab vähemalt erisusele fosfaatide abiogeensele settimisele kõrge P poorilahusega keskkonnas.

## 6. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida Kesk-Ordoviitsiumi Aseri-Kunda lademe kihistiketes levivate fosfaatsete koorikute morfoloogiat, et saada rohkem teada nende tekke kohta. Materjal on pärit Pakri poolsaarelt ja Kunda-Aru karjäärist. Uurimise jaoks teostati nii makroskoopilisi, mikroskoopilisi ja ka elektronmikroskoobi vaatlusi. Samuti tehti täiendavaid koostise analüüse SEM-EDS-i ja XRD abil.

Varasemast kirjandusest saadi teada, et fosfaatseid impregnatsioone ja vorme on kirjeldatud lisaks Põhja-Eestile ka Ölandi saarel ja Venemaal, Balti klindi lähedal. Küll selgus, et nendes pole otseselt käsitletud fosfaatseid koorikuid, vaid peamiselt hajuva kihina fosfaatseid impregnatsioone.

Pakrist ja Kundast pärit fosfaatsed koorikud on kihilise ehitusega ja paiknevad ebatasase kulutuspinna mummuliste vormide äärealadel. Samuti koosnesid nad lisastruktuuridest: ümberkristalliseerunud apatiidist, võrgustikest ja sõõrikulaadsetest struktuuridest. Morfoloogiast järeldati seda, et erinevalt varasemas kirjanduses kirjeldatud fosfaatsest impregnatsioonist settib fosfaatne koorik vee ja sette interaktsioonil, ning keskkonnas, kus sissekantud settematerjali on vähe. Samuti võivad lisastruktuurid viidata biogeensele päritolule, aga seoses ümberkristalliseerumise ja originaalse materjali puudumisega jääb kinnitamata hüpotees, et fosfaatsete koorikute genes on seotud bioloogiliste protsessidega.

XRD tulemuste põhjal saadi teada, et fosfaatsed koorikud koosnesid peamiselt karbonaatsest fluorapatiidist ja kaltsiidist. SEM-EDS tulemused näitavad ka lisaks seda, et kihid olid erinevate fosfori, kaltsiumi, harvem ka räni või kaaliumi sisaldustega. Sellest järeldati, et koorikud võisid kasvada kiht-kihi haaval.

# **Morphology and possible genesis of Middle Ordovician phosphate films**

Martin Aava

## Summary

The main objective of this thesis was to describe the morphology Ordovician phosphatic films, in order to understand its formation. Thesis hypothesis was that those films have a biogenic origin. In order to prove it true or false, morphological features and composition were studied.

Due to changes in sea level, Ordovician rocks in Estonia is characterized by many discontinuity surfaces. They often have a pyritic, goethitic or phosphatic impregnations. In some phosphatic impregnations there are films made of apatitic material, which have not been studied, at least in found literature. In addition to Northern Estonia, similar phosphate impregnations and components are found near the Baltic Klint of Russia (Iskul, 2019) and Öland (Nordlund, 1989)..

This study analyzed phosphatic films, which were collected from Kunda-Aru quarry and Pakri peninsula. Stratigraphically they were from Aseri and Kunda Stages, corresponding to Pakri Formation (from peninsula) and Kandle-Loobu Formations (from the quarry). Author used macroscopic, microscopic and scanning electronmicroscope (SEM) observations for studying their morphology. For composition, X-ray crystallography and SEM-EDS was used.

Observational studies showed that phosphatic films were layered and grew on the edges of positive and negative relief. This implies that the genesis of phosphatic films differs from the formation of impregnations. There were also colour differences between Pakri and Kunda-Aru films, which were probably due to  $P_2O_5$  changes as Iskul (2019) pointed out with impregnations.

SEM and SEM-EDS analysis of the phosphate films found that they have a layered structure, consisting predominantly of calcium and phosphate, and contain tiny apatitic doughnut-like and threadlike structures. Also in cross-sections, hexagonal apatite crystals were found, that were similar to Mänd (2013) analysis of methanotrophic microbe fossilization, but because of recrystallization, their true origin is unknown. Therefore, because there is a lack of original

material from which the apatite started growing, it is hard to prove the biogenic origin of phosphatic films.

## **Tänuavaldused**

Töö autor soovib tänada Kalle Kirsimäed tulemuste interpreteerimise abistamise ja Marian Külaviiru SEM-i vaatluste toetuse eest. Samuti soovitakse tänada Oive Tinni ja Ursula Toomi fossiilide määramise abistamisel.

## Kasutatud kirjandus

Ainsaar, L. (2023). Stop 11: Aru-Lõuna (Kunda-Aru) quarry. Hints, O. ja Toom, U. (toim). ISOS-14 Field Guide: The Ordovician of Estonia. TalTech, Geoloogia Instituut, Tallinn, 65–68.

Büttner, S. H., Isemonger, E. W., Isaacs, M., Van Niekerk, D., Sipler, R. E., ja Dorrington, R. A. (2020). Living phosphatic stromatolites in a low-phosphorus environment: Implications for the use of phosphorus as a proxy for phosphate levels in paleo-systems. *Geobiology*, 19(1), 35–47. <https://doi.org/10.1111/gbi.12415>

Crosby, C. H. ja Bailey, J. V. (2012). The role of microbes in the formation of modern and ancient phosphatic mineral deposits. *Frontiers in Microbiology*, 3. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00241>

Combes, C., Cazalbou, S. ja Rey, C. (2016). Apatite Biominerals. *Minerals*, 6(2), 34. <https://doi.org/10.3390/min6020034>

Föllmi, K. (1996). The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, 40(1–2), 55–124. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6)

Iskül, G. (2019). Phosphatized discontinuity surfaces in the limestone of the Kunda Regional Stage (Middle Ordovician) in northwest Russia. *Regional geology and metallogeny*, 78, 5–20.

Lumiste, K., Lang, L., Paiste, P., Lepland, A. ja Kirsimäe, K. (2021). Heterogeneous REE + Y distribution in Early Paleozoic shelly phosphorites: Implications for enrichment mechanisms. *Chemical Geology*, 586. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120590>

Meidla, T., Ainsaar, L. ja Hints, O. (2023). About the Ordovician System in Estonia. Hints, O. ja Toom, U. (toim). ISOS-14 Field Guide: The Ordovician of Estonia. TalTech, Geoloogia Instituut, Tallinn, 9-14

Miranda, J. A. (2002). Origin and formation of Ordovician sedimentary phosphates at Phosphate Hill, Mansfield, southern Australia. Bakalaureusetöö, School of Earth Sciences, University of Melbourne, 153 lk. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.17173.14561>

- Mänd, K. (2013). Morphology and structure of putative fossilized phosphatic sulfur-bacteria and methanotrophic archaea in 2.0 Ga old organic-rich mudstones, Zaonega formation. Bakalaureusetöö Geoloogia osakond, Tartu Ülikool, 34 lk.
- Nordlund, U. (1989). Genesis of phosphatic hardgrounds in the Lower Ordovician of northern Öland, Sweden. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 111(2), 161–170. <https://doi.org/10.1080/11035898909453790>
- Ruttenberg, K. C. ja Berner R. A. (1993). Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(5), 991-1007. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90035-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90035-U)
- Saadre, T. (1993). Middle and Upper Ordovician discontinuity surfaces in northern Estonia (zonality based on their impregnation type). *Bulletin of the Geological Survey of Estonia*, 3, 33–39.
- Skinner, H. C. W. (2005). Biominerals. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 621–641. <https://doi.org/10.1180/0026461056950275>
- Soesoo, A. ja Miidel, A. (2006). Põhja-Eesti klint. GeoGuide Baltoscandia, Tallinn.
- Toom, U. ja Hints, O. (2023). Stop 5: Harku quarry. Hints, O. ja Toom, U. (toim). ISOS-14 Field Guide: The Ordovician of Estonia. TalTech, Geoloogia Instituut, Tallinn, 31–36.
- Weiner, S. ja Dove, P. M. (2003). An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1), 1–29. <https://doi.org/10.2113/0540001>
- Wenk, H. ja Bulakh, A. (2004). Minerals: their constitution and origin. *Choice Reviews Online*, 42(04), 378-381. <https://doi.org/10.5860/choice.42-2243>
- Zhang, T. A., Liao, S., Wu, R. ja Schmitz, B. (2024). L-chondrite body breakup in Ordovician strata in China - A time tie point globally and across the inner solar system. *Earth and Planetary Science Letters*, 643, 118891. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118891>

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Martin Aava,

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

### **Kesk-Ordoviitsiumi fosfaatsete koorikute morfoloogia ja võimalik päritolu,**

mille juhendaja on Riho Mõtlep,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

*Martin Aava*

05.26.2025