

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Grete Raie

Sfaleriidi mineralisatsioon graptoliitargilliidis: levik, iseloom ja genees

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Kalle Kirsimäe

Tartu 2023

Abstrakt

Sfaleriidi mineralisatsioon graptoliitargilliidis: levik, iseloom ja genees

Käesolevas töös uuriti Eesti graptoliitargilliiti eesmärgiga välja selgitada Zn esinemisvorm, selle petrograafilised omadused ning analüüsida jäljelemendilist koostist. Eelnimetatule toetudes, kirjeldati sfaleriidi võimalikku geneesi.

Mineralisatsiooni petrograafilised suhted näitavad, et sfaleriit on tekkinud graptoliitargilliiti viimase faasina läbi diagenetilise settimise, levides tühimikes ning poorsetes liivakates vahekihtides. Sfaleriidi jäljelemendid omavad erinevaid signatuure lääne ja idatsoonis, kuid kaasneva markasiidi kristallivormide ja korrodeerunud servadega kvartsi põhjal võib öelda, et sfaleriidi esinemine graptoliit-argilliidi kihtides on tingitud kõrgtemperatuurilistest, madala pH-ga hüdrotarmaalsetest fluididest.

Märksõnad: *sfaleriit, hüdrotarmaalne mineralisatsioon*

Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Mineralization of sphalerite in graptolite argillite: distribution, characteristics, and genesis.

This study investigated the Estonian graptolite argillite to determine the occurrence of Zn, its petrographic properties, and to analyze its trace element composition. Based on the above, the possible genesis of sphalerite was described.

Petrographic relationships of the mineralization indicate that sphalerite formed in the graptolite argillite as a late phase through diagenetic precipitation, occurring in voids and porous interlayers of sandstones. The trace elements of sphalerite exhibit different signatures in the western and eastern zones. However, based on the accompanying crystal forms of marcasite and corroded edges of quartz, it can be concluded that the occurrence of sphalerite in GA layers is attributed to high-temperature, low-pH hydrothermal fluids.

Keywords: *sphalerite, hydrothermal mineralization*

Petrology, mineralogy, geochemistry.

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Geoloogiline ehitus	6
3. Zn levik graptoliitargilliidis	9
4. Materjal ja meetodid	11
5. Tulemused	14
6. Arutelu	32
7. Kokkuvõte.....	35
Tänuõnad	36
Kasutatud kirjandus	36

1. Sissejuhatus

Eesti graptoliitargilliit (GA) ehk diktüoneemaargilliit on pruuni kuni tumepruuni värvusega peeneteraline orgaanilise ainese rikas sette kivim mida iseloomustab ka kõrge püriidi sisaldus. Stratigraafiliselt kuulub Eesti läbilõigetel leviv GA Vara-Ordoviitsiumi Tremadoci lademe Türisalu kihistusse (Heinsalu & Viira, 1997). GA loetakse nõ savikildaks, aga selles domineerib peeneteralise aleuriidifraktsioon (Loog et al., 2001). GA on selgelt kihiline ning selles vahelduvad tumedam peeneteraline mudakivimi heledate kvartsirikkaste peenliiva-aleuriidi vahekihtidega millede osakaal läbilõikes suureneb ida suunas. Lisaks on vahekihtides täheldatud valgeid amorfse räni läätsi ja antrakoniidi (glendoniidi) konkretsioone (Heinsalu & Viira, 1997). GA orgaanilise ainese sisaldus varieerub 10-20% vahel ja see on sapropeelse päritoluga (Petersell, 1997).

Eestis levib GA ca 12 000 km² suurusel territooriumil, aga orgaanilise ainese rikkad mustad kildad (nn Alum Shale formatsioon) ulatuvad läänes kuni Osloni ja idas Venemaal Peterburini. Eestis on GA suurimad paksused (8 meetrit) Loode-Eestis ja kihi paksused vähenevad kuni mõne meetrini Eesti idapiiril. Lõuna suunas kiildub GA välja juba vähem kui 100 km kaugusel Soomel lahe rannikust. GA puhul eristatakse Eestis tüüpiliselt kaks vööndit. Massiivsem on Lääne-Eesti GA lasund ja rohkete alueuriidikihtidega Ida-Eesti GA (Heinsalu & Viira, 1997; Loog et al., 2001). Vahel eristatakse ka nn kesk-tsoon (Voolma et al., 2013). Türisalu kihistu ülemine pind on kulutuslik ja sellel lasuvad Varangu kihistu hallid aleuriidid-savid ja/või Leetse kihistu glaukoniitliivakivi. GA lasub Kallavere kihistu oobulus-liivakividel (fosfaatne kvarstliivakivi), mis võib sisaldada millimeetri kuni mitmekümne cm paksuseid GA vahekihte (Petersell, 1997).

GA on ennekõike tuntud U, V ja Mo rikastumise poolest kuid lisaks nendele elementidele on korduvalt registreeritud anomaalset kõrget tsiingi esinemist mitmes varem uuritud GA puursüdamikus. Kõrgenenud Zn sisaldusega tsoon levib Kärblast Paldiskini ning uuesti Jõhvi ümbruses (Vind & Bauert, 2020).

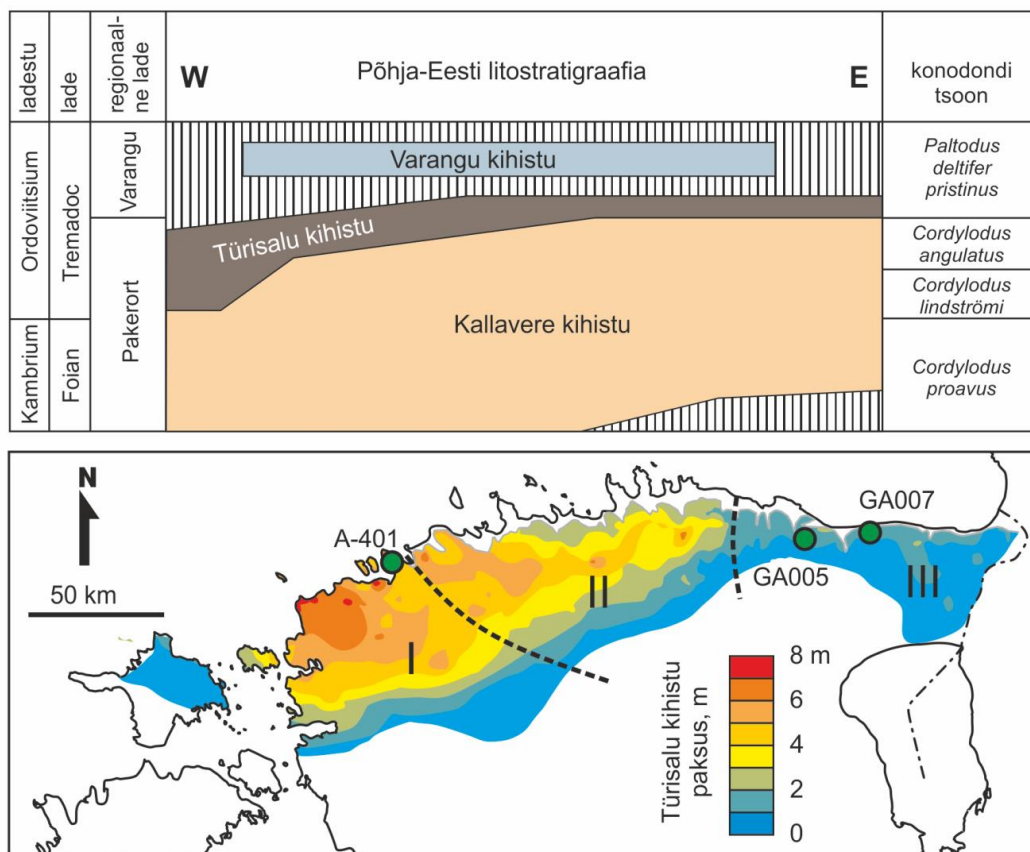
Zn sisaldused on varieeruvad ning võivad ulatuda kuni paari massiprotsendini kuid samas Vind ja Bauert (2020) tuvastasid probleeme varasemate uuringute usaldusväärsusega ning nt puursüdamikus F343(Vormsi) oli varem mõõdetud tsinki maksimaalselt 270 mg/kg ent kordusuuringud tuvastasid samast puuraugust tsinki 2 wt%, mis võib viidata, et mustades kiltades on selle tsiingi mineralisatsioon arvatust olulisem (Vind & Bauert, 2020).

Zn esinemist Eesti graptoliitargillidis, selle mineraloogiat, aga ennekõike petrograafiat ja kaasnevaid jälgelemente on Eestis vähe eraldi uuritud. Käesoleva töö eesmärgiks on selgitada Zn esinemisvorm, petrograafia ja jälgelementide koostist ning interpreteerida selle geneesi graptoliitargillidi lääne ja idavööndis.

2. Geoloogiline ehitus

Graptoliitargilliit on Põhja-Eestist leviv Ordoviitsiumiaegne orgaanilise ainese rikas mudakivim (Joonis 1). Stratigraafiliselt kuulub graptoliitargilliit Türisalu kihistusse (Heinsalu & Viira, 1997) ja see kihind moodustab ühe osa Kambriumi ja Ordoviitsiumi vanusega nn mustade kiltade Alum Shale ladestust, mis on levinud enam kui 1000 km ulatusega vööndis Loode-Venemaalt Rootsi ja Oslo oblastini (Andersson et al., 1985; Kaljo et al., 1986; Buchardt et al., 1997; Schovsbo, 2003, Vind, 2019). Varasemates uurimustes on graptoliitargilliiti Eestis ja Venemaal nimetatud diktüoneemakildaks või konnatahvliks ning Skandinaavias maarjakiviks.

Graptoliitargilliit on saanud oma nime selles arvukalt esinevate graptoliitide nagu *Rhabdinopora flabelliformis* fossiilide esinemise järgi. Graptoliitide ja konodontide biostratigraafia alusel arvatakse, et läänepoolne GA Tallinn – Rapla piirist lääne poole on stratigraafiliselt vanem kuuludes Pakerordi lademesse aga idapoole ulatub GA Varangu lademesse (Joonis 1; Kaljo & Kivimägi, 1970; 1976; Heinsalu & Viira, 1997).



Joonis 1. Hilis-Kambriumi ja Vara-Ordoviitsiumi litostratigraafia Põhja Eestis ja graptoliitargilliidi levik ning paksused koos uuritud proovide asukohaga. Muudetud Viira & Heinsalu (1997) ja Vind et al. (2023) järgi. I – läänetsoon, II- kesk-tsoon, III idatsoon.

Graptoliitargilliit on litoloogiliselt peeneteraline orgaanikarikas setend (Corg sisaldus tüüpiliselt 8–20%). Selle paksus varieerub Kirde-Eestis umbes 0,5 m-st ja kuni 6 m-ni Loode-Eestis. Graptoliitargilliidi geoloogiat, geokeemiat, mineraloogiat ja metallogeenset potentsiaali on intensiivselt uuritud mitmete aastakümnete jooksul. Viimaste kümnendite uuringute hulgas on näiteks Hade & Soesoo (2014), Hints et al., (2014), Hints et al. (2021). Lippmaa et al. (2009), Petersell (1997), Tarros (2013), Vind (2019), Vind & Bauert (2020), Voolma et al. (2013),. Veelgi varasemast perioodist nt. Petersell et al. (1981, 1987), Loog (1982), Kallaste & Pukkonen (1992), Pukkonen & Rammo (1992) ning Loog & Petersell (1994, 1995)

Graptoliitargilliit paljandub piki Põhja-Eesti klinti. Tänu Eesti aluspõhja monoklinaalsele lasuvusele on settekihiid kaldu lõunasse 2-4 m/km ja graptoliitargilliit esineb selle lõunapoolsel levikupiiril 200-300 m sügavusel.

Mineraloogiliselt domineerivad graptoliitargilliidis illiitsed savimineraalid, K-päevakivi ja kvarts. Suurem osa K-päevakivist on autigenne ja ka teiste autigeensete faaside – apatiit,

kaltsiit, dolomiit, glaukoniit ja püriit – sisaldus võib olla lokaalselt kõrge. Sageli moodustab püriit graptoliitargilliidi alumisel piiril tsementeeritud kihte-läätsi (kuni kümneid cm paksuseid), kuid esineb peamiselt hajutatud kristalliitidena ja/või konkreetsoonidena kogu läbilõikes (Loog et al., 2001).

Graptoliitargilliidi orgaanilise aine on sapropeelset päritolu selle koostis on: C – 67,6%, H – 7,6%, O – 18,5%, N – 3,6% ja S – 2,6% ning eeldatav kütteväärtus jääb vahemikku 4,2–6,7 MJ/kg (Lippmaa & Maremäe, 2000).

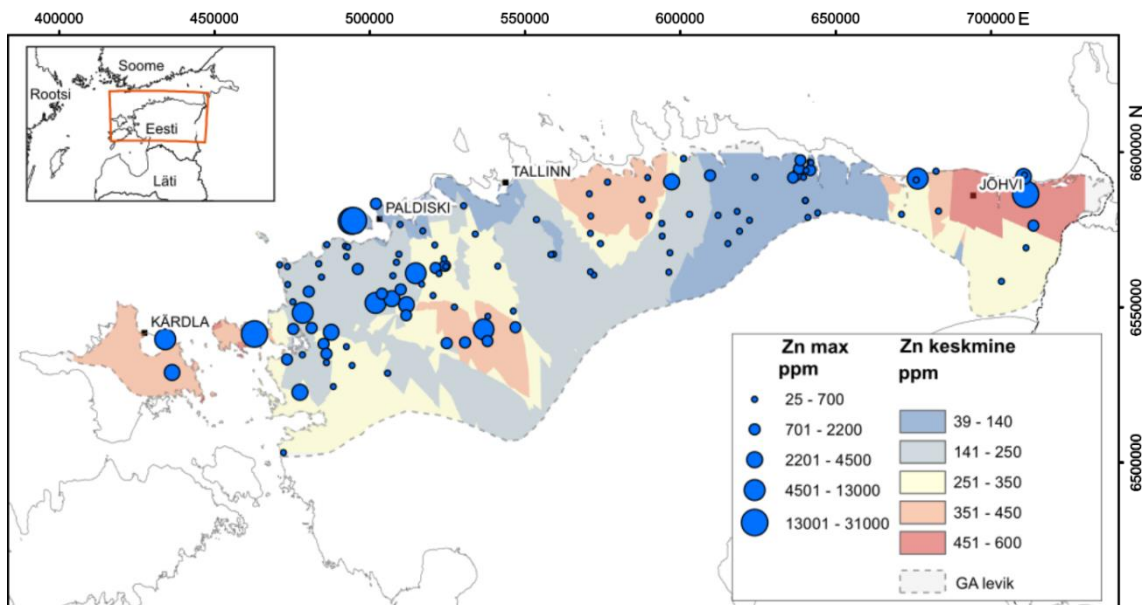
Graptoliitargilliit sisaldab rohkesti mitmeid redokstundlike metalle: U sisaldused ulatuvad kuni 1200 ppm, Mo kuni 1000 ppm, V kuni 1600 ppm, samuti esineb kõrge sisalduses Zn. Graptoliitargilliit kaevandati ja töödeldi uraani saamiseks Sillamäel, Kirde-Eestis 1940. aastate lõpus ja 1950. aastate alguses. Erinevatel andmetel toodeti ligikaudu 22 tonni uraani (Lippmaa & Maremäe, 2000).

Graptoliidikihi paksus, jaotus ja potentsiaalselt kasulike elementide kontsentratsioon ning eeldatavad varud graptoliitargilliidis on varieeruv. Põhimõtteliselt eristatakse kolme geokeemilist tsooni – lääne-, kesk- ja idavööndit (Joonis 1, Vind, 2019). Lisaks pindalalisele varieerumisele esineb ka U, V, Mo kontsentratsioonide vertikaalne muutlikus. Tavaliselt on läbilõigetes Mo, U ja V sisaldused suuremad nende alumistes intervallides (nt. Hade & Soesoo, 2014).

Hade & Soesoo (2014) modelleerisid U, Zn, Mo ja V pindalist jaotumist. See modelleerimine näitab, et U ja V-Mo kõrgendatud kontsentratsioonid ei lange omavahel kokku. V ja Mo kõrgeim kontsentratsioon on läänetsoonis ja V on kõrgem ida- ja keskvööndi lõunaserval. Suurim U kontsentratsioon on leitud idavööndis. Enamiku metallide (välja arvatud Zn) puhul näitab kesktsoon kõige madalamaid väärtusi. Metallide kandjaid on vähe uuritud kuigi U (ja Mo) kontsentratsioonid on positiivses korrelatsioonis orgaanilise aine sisaldusega (Voolma et al., 2013). Hade & Soesoo (2014) andmetel on potentsiaalsed U-varud U_3O_8 -na umbes 6,7 miljonit tonni. Zn varud on hinnanguliselt 20,6 miljonit tonni ZnO ja Mo 19,1 miljonit tonni MoO_3 .

3. Zn levik graptoliitargilliidis

Zn sisaldused Eesti mustas kildas on maailma mustade kiltadega võrreldes madalad. Kõige kõrgemad kontsentratsioonid asuvad Toolse ja Sillamäe juures Ida-Virumaa põhja osas, kus tõusevad kontsentratsioonid 500 ppm-ni ja üle selle (Joonis 2; Vind & Bauert, 2020). Lääne poole liikudes kukuvad kontsentratsioonid jälle madalale, esinedes kõrgemates sisaldustes jälle Rapla ümbruses ning Maardust Kose ja Kuusaluni (Vind & Bauert, 2020). Samuti on keskmisest kõrgemad Zn sisaldused Hiiumaal ja Vormsil. Mida lõuna poole Lääne-Eestis GA väljakiildumise joone poole liikuda, seda suuremaks muutuvad Zn kontsentratsioonid (Loog & Petersell, 1994).



Joonis 2. Zn levik graptoliitargilliidis (Vind & Bauert, 2020 järgi).

GA esimeses tsoonis tehtud puuraukudes leidub pea igas mõni intervall kõrge või väga kõrge Zn sisaldusega kuid tüüpiliselt on kõrgeima sisaldused GA läbilõigete alumises osas, kus sisaldused tõusevad 0.5-1%-ni (Vind, 2019). Zn on seal seotud sfaleriidi esinemisega GA liivakamates vahekihtides mõnest millimeetrist 2-3 cm-ni. Neis vahekihtides kuuluvad peamiste maakmineraalide hulka sfaleriit ja püriit ning sfaleriidi sisaldused võivad kihiti ulatuda kuni 8-10%-ni (Loog & Petersell, 1994).

Eestis leviva GA puhul on Zn kõrgeimad kontsentratsioonid just tsoonides kus GA kihid õhenevad ning muutuva liivakamaks. Anomaalsed on, aga ilmselt saared, kus on silmatorkavalt kõrged Zn kontsentratsioonid kuigi Türi salu kihistu kiildub seal välja. Hiiumaa kõrge tsingi sisaldus ei tulene ainult kilda olemasolust, vaid pigem Pb-Zn hüdrotermaalsest maagistumisest, esinedes sfaleriidi ja galeniidina põhiliselt Kärkla kraatri ümbruses olevates lõhedes ja

kavernides. Need levivad 4-5m paksustes kihtides, kus impakt-bretšad Ordoviitsiumi dolomiidistunud lubjakive (kuni 10 wt%) katavad ning ka Kambriumi Vendi segaminipööratud liivakivides (1-2 wt%). (Suuroja, 2002)

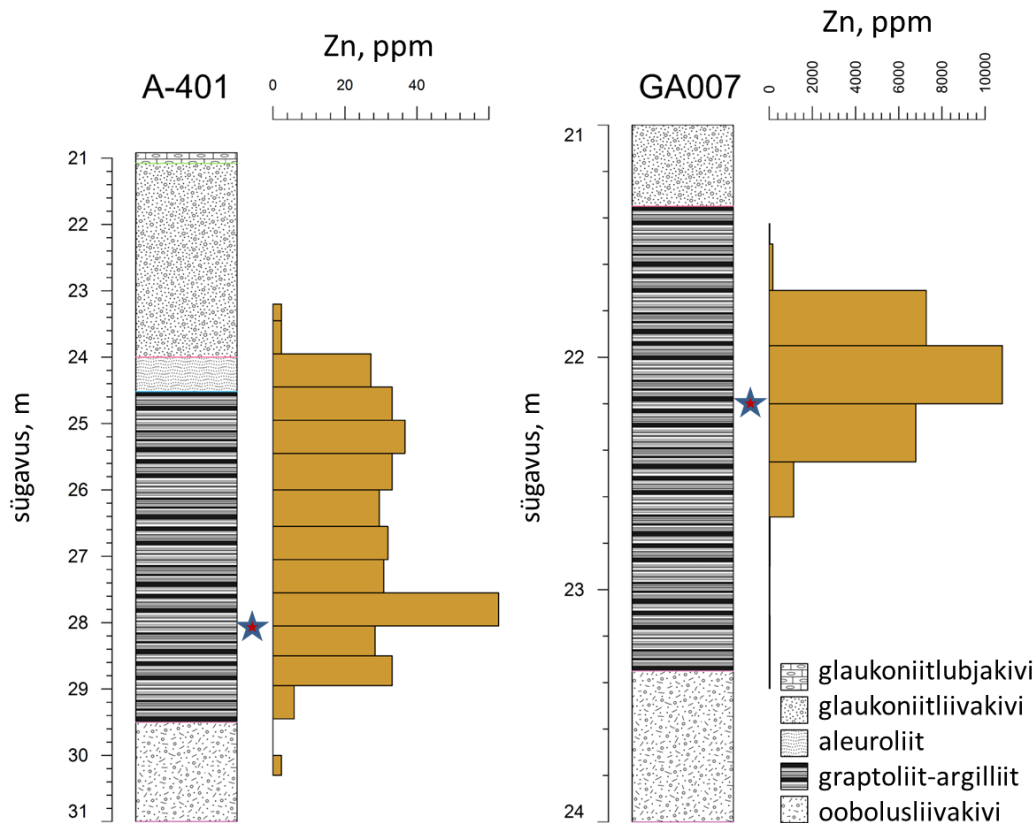
4. Materjal ja meetodid

Uuritud materjal pärineb puuraukudest GA005, A-401 ja GA007 (joonis 1). Nendes puursüdamikes oli varasemate Eesti Geoloogiateenistuste ja Tartu Ülikooli uuringutega tuvastatud kõrgemad Zn sisaldused ning Zn-mineralisatsiooni uurimiseks valiti nendest läbilõigetest igast ühest üks Zn-rikas intervall detailsemateks uuringuteks. Kõik uuritud puursüdamikud on puuritud viimase 2-3 aasta jooksul ning neis ei ole eeldatavasti veel jõudnud toimuda sulfiidide laiaulatusliku oksüdeerumist, mis on GA puhul tavaline probleem.

GA005 (koordinaatidega 6589191 N 666171 E) asub Lääne-Virumaal ning puurauk ulatub 33.7 meetri sügavuseni (Joosu et al., 2023). Puurauk rajati OÜ Insenerbüroo Steiger poolt 2020. aastal. Kokku puuriti graptoliitargiliiti sama projekti raames veel seitse puurauku, kõik, mille markeerimiseks kasutati numbrite ees lühendit „GA“ (Kansi, 2020). Proov GA005-1 pärineb GA intervalli keskosa ränistunud intervallist ning koguti K. Põldsaare poolt. A-401 ehk PAL-401 puurauk (koordinaatidega 6580281 N 505920 E) asub Paldiski poolsaarel ning puurauk ulatub 132.7 m sügavuseni. Sellest puuraugust võeti ka proov ALARA401-JV19 sügavuselt 28.17 – 28.20 m. Puurauk rajati OÜ Insenerbüroo Steiger poolt 2021. aastal. GA007 (koordinaatidega 6592540 N 684550 E) asub Ida-Virumaal ning ulatub kuni 27.92 meetri sügavuseni. Puurimistööd leidsid aset 2020. aasta juulis. Proov GA007JV3-Zn on võetud 22.15. meetri sügavuselt ränistunud intervalli ja antrakoniidi (glendoniidi) piirilt.

Eesti Geoloogiateenistuse uuringu andmetel (Joosu et al., 2023) ulatuvad puuraugus GA007 Zn sisaldused ICP-MS analüüside tulemuste järgi GA inrtervalli keskel üle 10000 ppm (joonis 3) kuid ALARA 401 puursüdamikus on käsi-XRF skaneerimise järgi Zn sisaldused enamasti 30-40 ppm (Kalle Kirsimäe, avaldamata andmed, 2023) kuid ühes mõõtmispunktis GA intervalli alumises osas ulatub ligikaudu 50 ppm-ni (joonis 3)

Zn mineralisatsiooni kirjeldamiseks valiti kogutud proovides visuaalselt tuvastatavad sulfiidse mineralisatsiooniga alad ja neist valmistati epoksüüdvaigus impregneeritud lihvid optilise mikroskoopia, analüütilise skaneerivelektronmikroskoopia ja laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massi-spektromeetriliseks analüüsiks. Samadest kohtadest võeti proovidest JV3 ja JV19 tükid mineraalse koostise määramiseks röntgendifraktsiooni meetodil (XRD).



Joonis 3. Zn sisaldused graptoliitargilliidi GA007 puursüdamik (ICP-MS, Joosu et al., 2023) ja ALARA-401 puursüdamiku (käsiXRF) läbilõikes. Tähekesed markeerivad uuritud proovide asukohta.

Optilise mikroskoopia uuringuteks kasutati Leica DM 2500 P polarisatsioonimikroskoopi ja Leica M205 binokulaari. Skaneerivelektronmikroskoopia (SEM) analüüsid tehti TÜ geoloogia osakonnas madalvaakumi elektronmikroskoobiga Zeiss EVO MA15, millel on Oxford Instruments'i EDS detektor X-MAX80 Aztec tarkvaraga. Lihvide SEM uuringud tehti nii madalvaakumi režiimis rõhul ligikaudu 30 Pa kui ka kõrgvaakumis. Madalvaakumis töötamiseks kasutati katmata proove ning kõrgvaakumis kaeti lihvid mõne nm süsiniku kihiga. Elektronkujutised salvestati tagasihajunud elektronide (*backscattered electron* – BSE) ja madalvaakumi sekundaarelektronide footon-detektoriga VPSE-G3 laadumiskontrasti kujutiste saamiseks. SEM energiadispersiivse analüsaatoriga kaardistati huvipakkuvate elementidena Ca, Mg, Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, K, P, Al ja Si levikupilt.

Jälgelementide koostise määramiseks kasutati laser-ablatsiooni induktiiv-sidestatud plasma massi- spektroskoopilist (ICPMS - inductively coupled plasma mass spectrometry) analüüsi nii

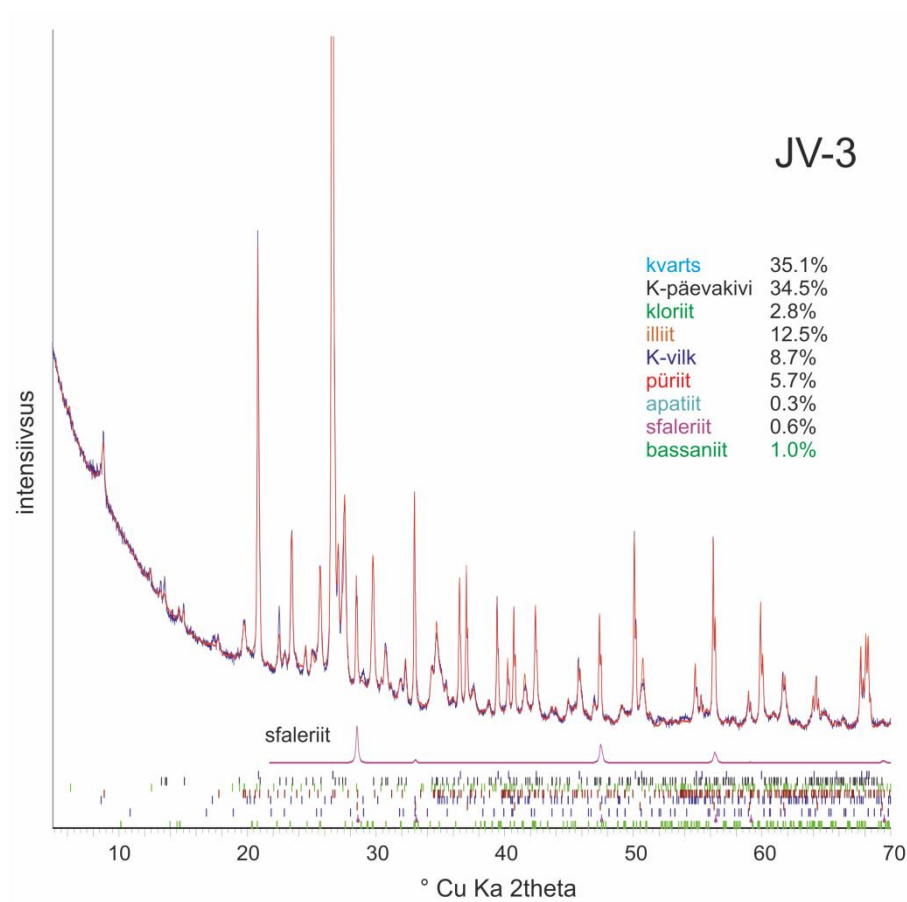
elementide leviku kaardistamiseks kui ja punktanalüüsiks. Mõõtmised tehti Agilent 8800 QQQ ICP-MS seadmel, mis oli kombineeritud Cetac LSX 2G+ 213 nm laserablatsiooni süsteemiga kasutades nii kaardistamisel kui punktmõõtmiste puhul 40 µm mõõtmistäppi laseri pulsatsioonisagedusel 10 Hz ja võimsusel ~ 2,5 J/cm². Kaardistamisel oli laserkiire liikumiskiirus 20 µm/s. Referentsmaterjali MASS-1 mõõdeti enne ja peale iga kaardistatud ala ning punktmõõtmiste puhul iga 10 proovi järel. Materjali transportimiseks ablatsioonikambrist ICP-MS-i kasutati He voogu 800 ml/min, millele lisati enne plasmata argoonivoog 850 ml/min. ICP-MS instrumendil mõõdeti 7.7ms integratsiooniajaga järgmiseid masse: ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P, ³⁴S, ³⁹K, ⁴³Ca, ⁴⁷Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹²¹Sb, ²⁰⁸Pb, ²³⁸U. Laserablatsiooni toorandmete töötlus teostati programmiga Iolite 4. Standardiseerimiseks kasutati MASS-1 standardit ning tulemused normaliseeriti väävli (³⁴S) suhtes eeldades väävli sisaldust 33,06 % sfaleriidis. Standardi analüütiline korratavus oli parem kui 10 %iga mõõdetud massi kohta.

XRD analüüs tehti kahest proovist orienteerimata pulberpreparaatidest mida mõõdeti Bruker Advance D8 difraktomeetriga ning analüüsiti Rietveld meetodil Topas 4.0 tarkvaraga.

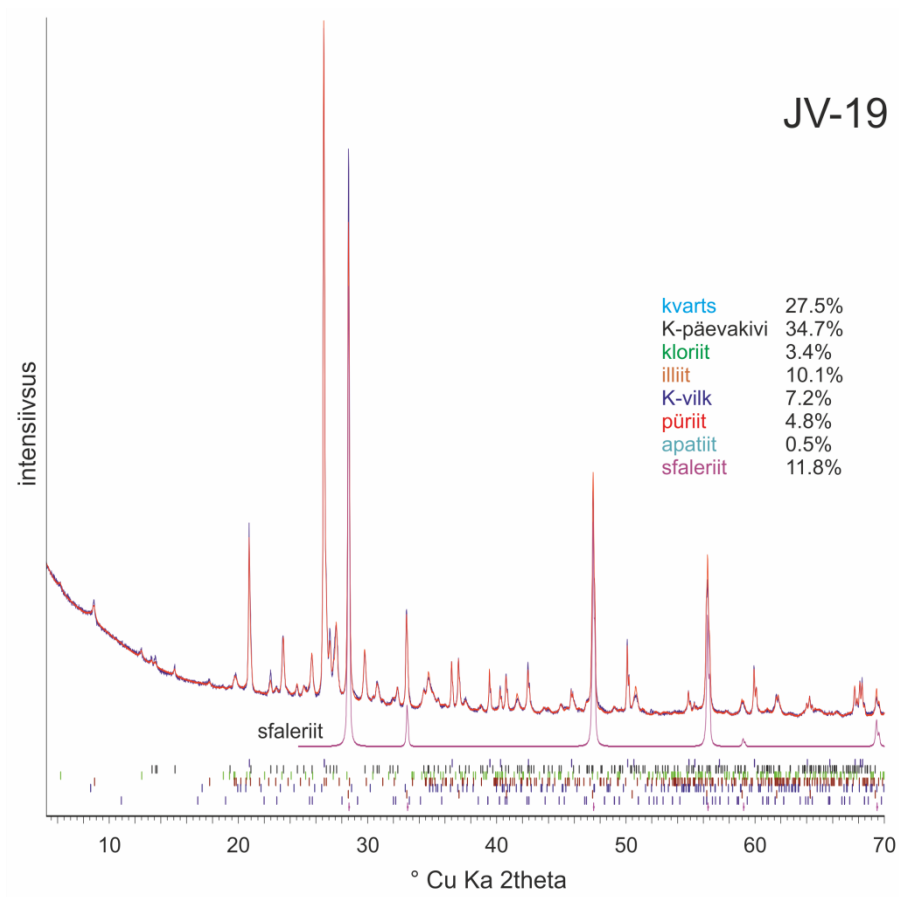
5. Tulemused

XRD

Mineraloogilised analüüsid (joonised 4 ja 5) näitavad, et Zn kandjaks graptoliitargilliidis on Zn-sulfiid sfaleriit (ZnS). Uuritud proovides on sfaleriidi sisaldused proovis JV3 0.6 wt% ning proovis JV19 isegi 11.8 wt.%. Sfaleriidi kõrval on tüüpiliselt GA-le domineerivad kvarts, K-päevakivi ning K-vilgud, aga tuvastati ka püriidi, apatiidi ning savimineraalidest kloriidi esinemine. Proovis JV3 esines ka Ca-sulfaat poolhüdraat mineraal bassaniit, mis näitab, et juba on alanud püriidi oksüdeerumine ning kipsi ja bassaniidi moodustumine.



Joonis 4. Proovi JV3 kogukivimi XRD kõver (sinine) ja Rietveld mudel (punane) peamiste faaside sisaldustega.



Joonis 5. Proovi JV19 kogukivimi XRD kõver (sinine) ja Rietveld mudel (punane) koos peamiste faaside sisaldustega.

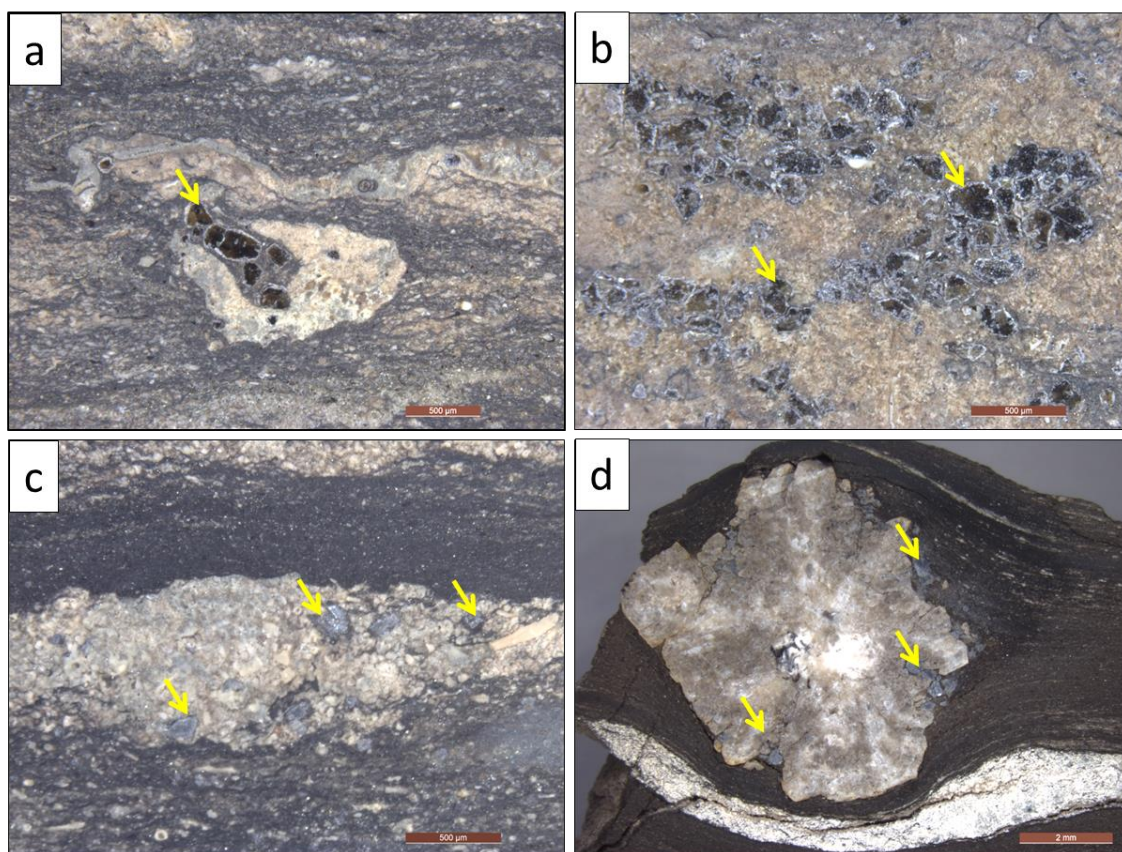
Optiline mikroskoopia

Proovide petrograafiline kirjeldus näitab, et GA idafaatsiese proovides JV19 ja GA005-1 esineb sfaleriidi- püriidi mineralisatsioon ränistunud agregaatides ja esineb ka valdavalt dolomiidi kristallagregaatidest koosnevate glendoniitide väliservades (joonised 6 ja 7).



Joonis 6. Proovi JV3 üldvaade.

Tüüpiliselt esinevad sfaleriidi enam-vähem korrapäraste väljakujunenud tahkudega kristalliidid hajusalt või mõnekristalliliste agregaatidena peamiselt autigeense räniainese läätsedes (Joonis 7a,b,c). Kristalliidide suurus varieerub suurtes piirides ning need on tüüpiliselt 10 kuni 500 μm läbimõõduga. Harvem leidub kuni 1 mm suurusega terasid-agregaate. Sfaleriidi kristalliidid esinevad ka JV19 proovis ka väikese antrakoniidi („glendoniit“) radiaalkiirelise agregaadid servades üksikute suuremate (kuni 1 mm) kristallidena (Joonis 7d).

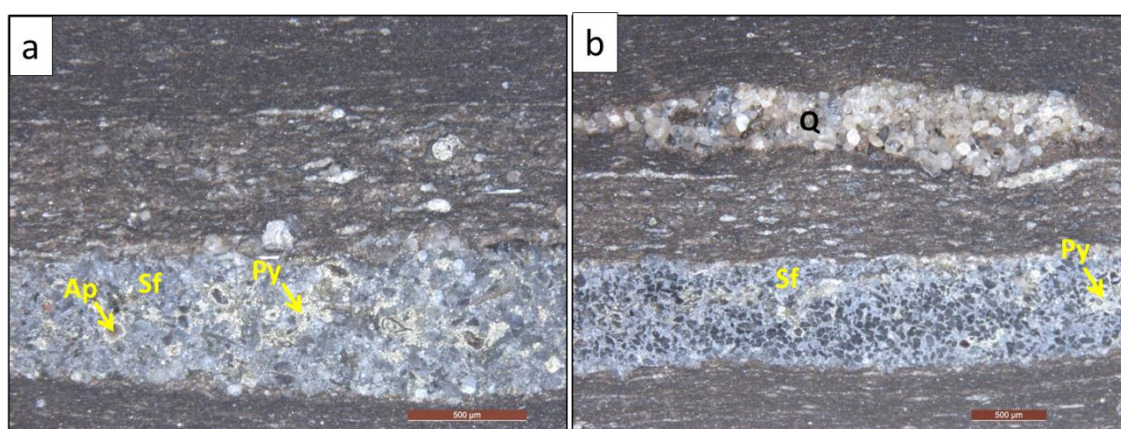


Joonis 7. Optilise mikroskoobi kujutised sfaleriidi hajusatest kuni paarisaja mikromeetrilise läbimõõduga kristallidest proovis JV3. Sfaleriidi terad esinevad peamiselt autigeense räniainese heledates läätsedes (a, b, c) ning väikese antrakoniidi („glendoniit“) radiaalkiirelise agregaaadi servades (d). Sfaleriidi kristallid on näidatud kollaste nooltega.

Seevastu proovis JV19, mis on puursüdamikust ALARA-401 ning esindab läänefaatsiest on sfaleriit seotud muidu ühtlase GA mudakivimi sees esineva õhukese aleuriitse liivakivi lamelliga kus ei ole tuvastatavad üksikud sfaleriidi kristallid ning sfaleriit näib esinevat liivakivi tsementeeruva massina (joonised 8, 9). Seejuures asendub sfaleriitne „tsement“ piki kihti proovis kohati püriitsega



Joonis 8. Proovi JV-19 üldvaade

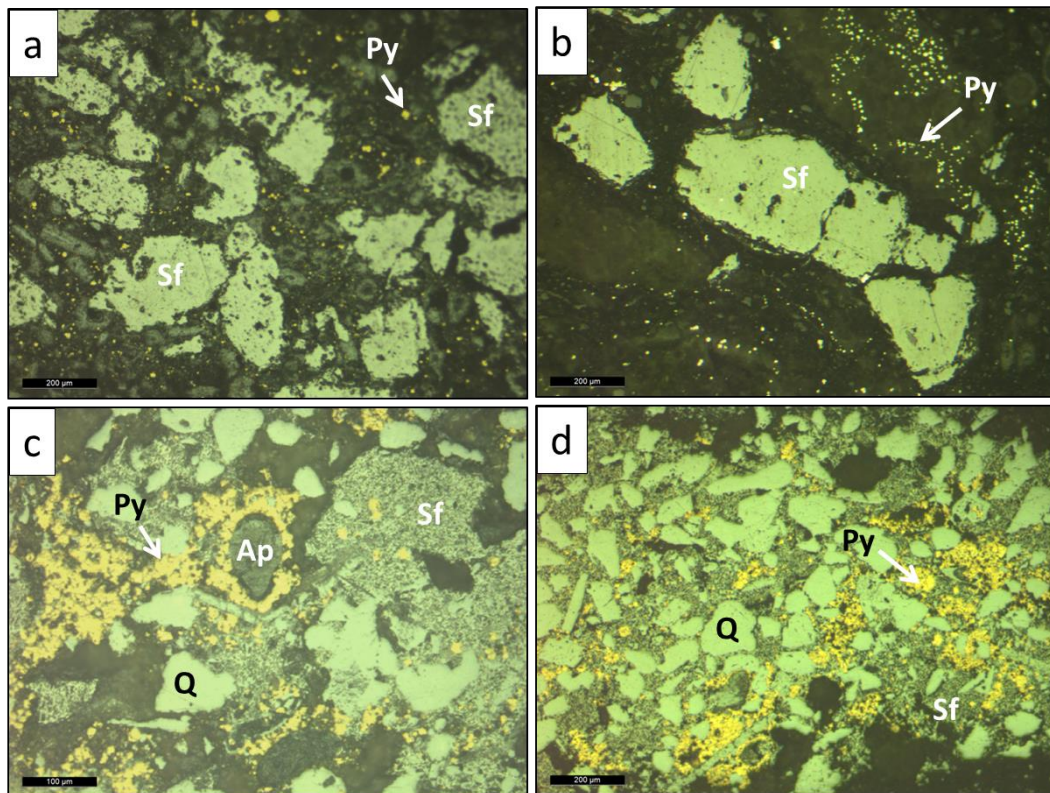


Joonis 9. Optilise mikroskoobi kujutised sfaleriidi (a, b) ja püriidiga (b) tementeerunud peenliiva kihist proovis JV19. Q- kvarts, Sf- sfaleriit, Ap – apatiit, Py - püriit

Sfaleriidi esinemist hajusate kristallide ja väikeste kristalliitide agregaatina idavööndi ränistunud moodustistes proovis JV3 kinnitab ka maagimikroskoopia analüüs peegeldavas valguses kus sfaleriidi kristalliidid on ühtlases, kohati poorses kollomorfse räniainese massis milles on hajuteralsed mikromeetriselised püriidi kristallid (joonis 10a,b). Peegeldavat valgusmikroskoopi kasutatakse nende mineraalide uurimiseks, mis tavalises valgusmikroskoobis paistavad opaaksena. Peegeldava valguse abil eristuvad proovides tugeva

šagräänpinnaga hallikas-kollased sfaleriidi agregaadid ning sama mineraali hajusamalt paiknevad massiivsemad üksikud kristallid üksteisest selgelt. Peegeldavas valguses on püriit silmapaistvalt kollane, kvarts on pruunikas-hallikas-valge ja apatiit tume tugeva šagräänpinnaga mass.

Läänevööndi proovis kus sfaleriit on liivkamas lamellis muidu ühtlases argilliidis on ka maagimikroskoobis tuvastatav vaid ühtlaselt massiivne sfaleriidi mass, mis tsementeerib kvartsi terasid (joonis 10c,d). Püriit esineb pisi-mikrokristalliliste agregaatidena ning ümbritseb üksikuid reeglina ümara põhiplaaniga apatiidi terasid (joonis 10c).

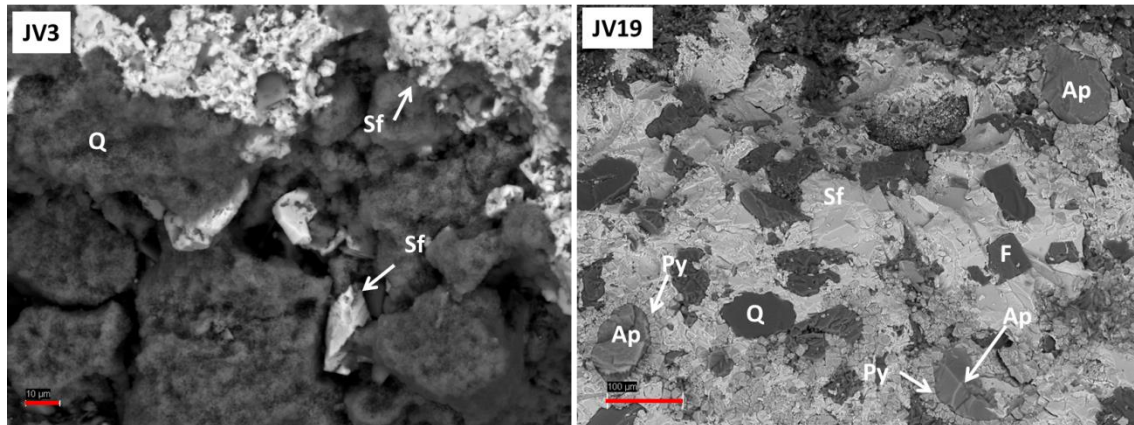


Joonis 10. Optilise mikroskoobi kujutised peegeldavas valguses. (a, b) proovis JV3 on sfaleriit kuni mõnesaja mikromeetriliste kristallide ja kristallagregaatidena koos mikromeeter skaalas hajusa püriidiga; (c, d) proovis JV19 moodustab sfaleriit pisikristallilise poriruumi täitva agregaadid.

Skaneeriv elektronmikroskoopia ja elementanalüüs

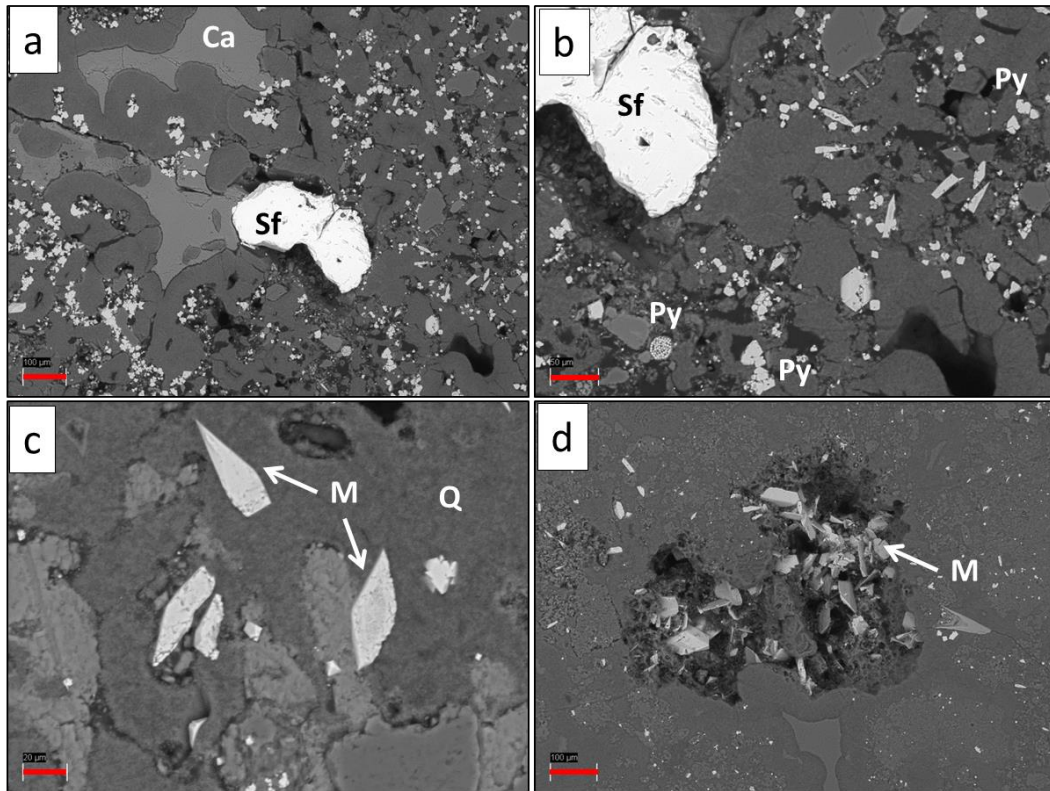
Murdepindade tagasihajunud elektronide kujutised (joonis 11) näitavad, et kollomorfse räniainese massides proovis JV3 kasvab sfaleriit kas väljakujunenud tahupindadega kristallitidena räniainese massi tühemikes või moodustab mikromeetriliste kristallitide agregate (joonis 11a). Proovis JV19 kus sfaleriit moodustab kvartslüüva tsemendina võib

murdepindadel täheldada tahupindasid kuid kuna sfaleriidil on selge lõhenevus siis võivad need olla hoopis proovi murdmisel tekkinud tasased lõhenevuspinnad. Üldiselt täidab sfaleriit teiste mineraalide ja osakeste vahelist ruumi. Püriit tundub moodustavat pisikeste oktaedriline kuni kuubiliste kristallikeste agregaat ning püriidi orienteeritud kristallikesed moodustavad apatiidi terade ümber omalaadseid ääriseid millel omakorda kasvavad püriidi agregaadid (joonis 11b)



Joonis 11. Skaneeriva elektronmikroskoobi tagasihajunud elektronide kujutised proovide JV3 ja JV19 murdepinnast. Proovis JV19 kasvab kvartsi (Q) ning K-päevakivi (F) maatriksis püriit (Py) ümber autigeense apatiidi konkretsioonide (Ap) ja levib mõne mikromeetriliste kristallide agregaatidena. Sfaleriit (Sf) moodustab massiivse agregaadid. Proovis JV3 on sfaleriit kollomorfse räniainese agregaadid pooriruumis välja kujunenud kristallidena ja mikrokristalliliste agregaatidena.

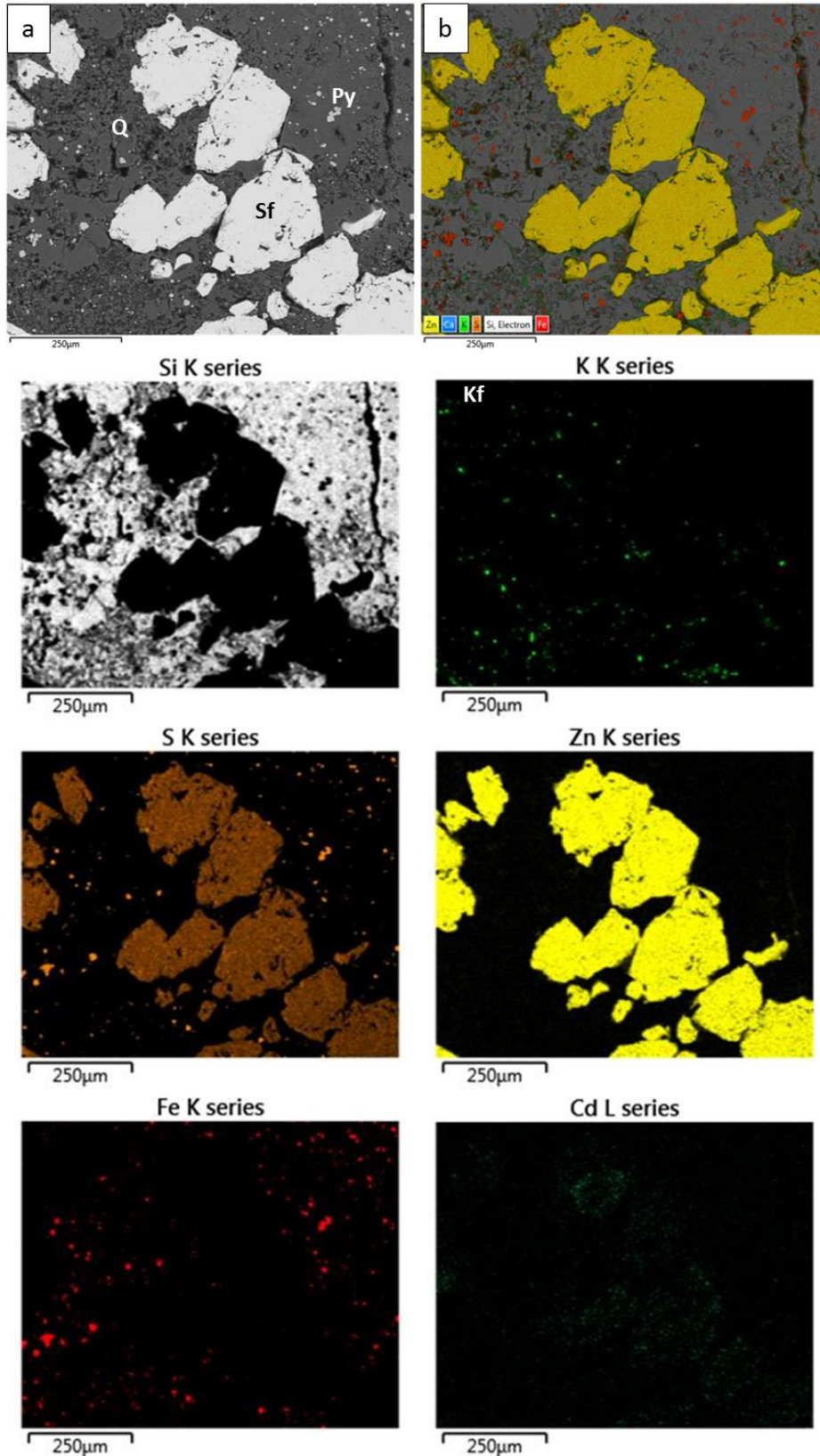
Proovis GA005 kus, sfaleriit esineb sarnaselt proovile JV3 kollomorfse räniainese massides, tuvastati kõrvuti sfaleriidi ja hajusate oktaedriline kuni kuubiliste püriidi kristallide ning üksikute kerakujuliste framboidaalsete agregaatidena ka tüüpilisi markasiidi väljavenitatud rombiline kristallivorm (joonis 12), mis on arvatavasti muutunud püriidi pseudomorfoosideks markasiidi järgi millel viitab nende kristallide kohati tsonaalne ehitus (joonis 12c). Sarnaselt sfaleriidile kipuvad markasiidi agregaadid kasvama räniainese agregaatide tühemikes, mida kohati täidab ka arvatavalt sekundaarne kaltsiit (joonis 12a,d).



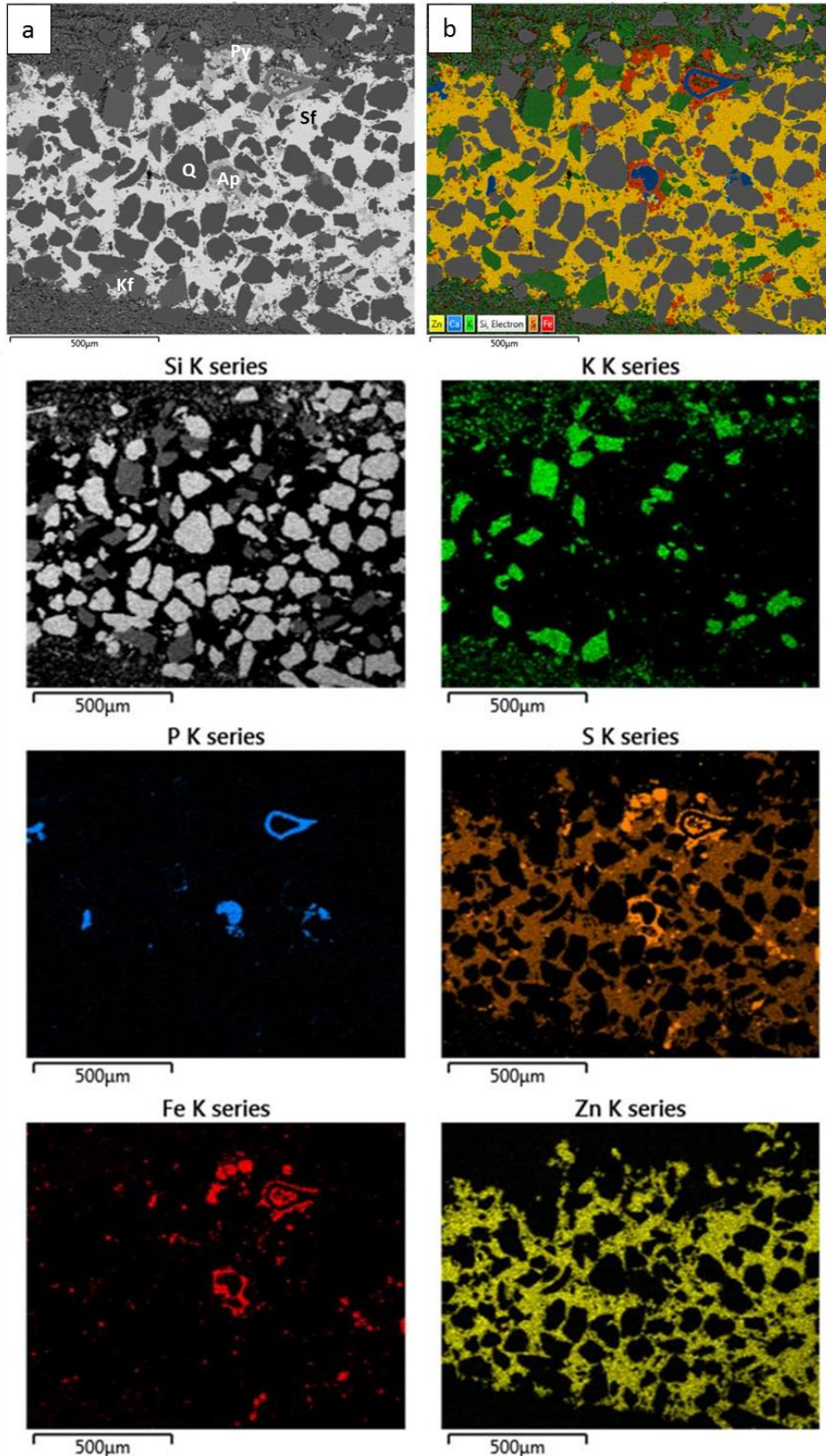
Joonis 12. Markasiit ja sfaleriit kollomorfses räniaineses (proov GE005-1). Markasiit kasvab nii kollomorfses räniaineses (a, b, c) kui ka räniainese agregaatide vahelistes tühemikes (d), mis on enamasti täitunud sekundaarse kaltsiidiga (a, b). Püriit on nii üksikute framboidaalsete agregaatidena kui ka kuubiliste-oktaedriline mikrokrustalliliste agregaatidena (a, b). M – markasiit, Q – kvarts, Ca – kaltsiit, Py – püriit, Sf –sfaleriit.

SEM elementkaardistamisel joonistub proovis JV3 välja, et sfaleriidis ei ole tuvastatavat muidu sfaleriidis tavaliselt Zn-ga asenduvat Fe sisalduste muutlikkust sfaleriidi kristallides (joonis 13) kuid nõrgalt joonistub välja Cd kõrgemad kontsentratsioonid suuremate kristallide ääretel. Si jaotumine räniaineses on väga ühtlane ning püriit (Fe ja S) on hajusalt üle kogu sfaleriidi kristalle ümbritseva massi. K sisaldused (esindab K-päevakivi või K-vilke) on väga hajusad üksikutes punktides (joonis 13).

Proovi JV19 elementkaardistamise pilt on palju mitmekesisem (joonis 14) ning sellel eristuvad välja kõrvuti kvartsiteradega ka K-päevakivi kristallid, fosfaatsed moodustised (terad ja arvatavasti konodondi fossiili fragment kujutise ülemises osas) ja püriit koos pooriruumi täitva sfaleriidiga. Püriit esineb enamasti apatiidi agregate ümbritseva kihina. (joonis 14b ja elementide kaardid). Torkab silma, et kvartsiterad on sfaleriidi maatriksis ära näritud - lahustunud servadega samas kui K-päevakivi kristallid on enamasti siledade tahkude-servadega (joonis 14, aga vaata ka joonis 11, 15).

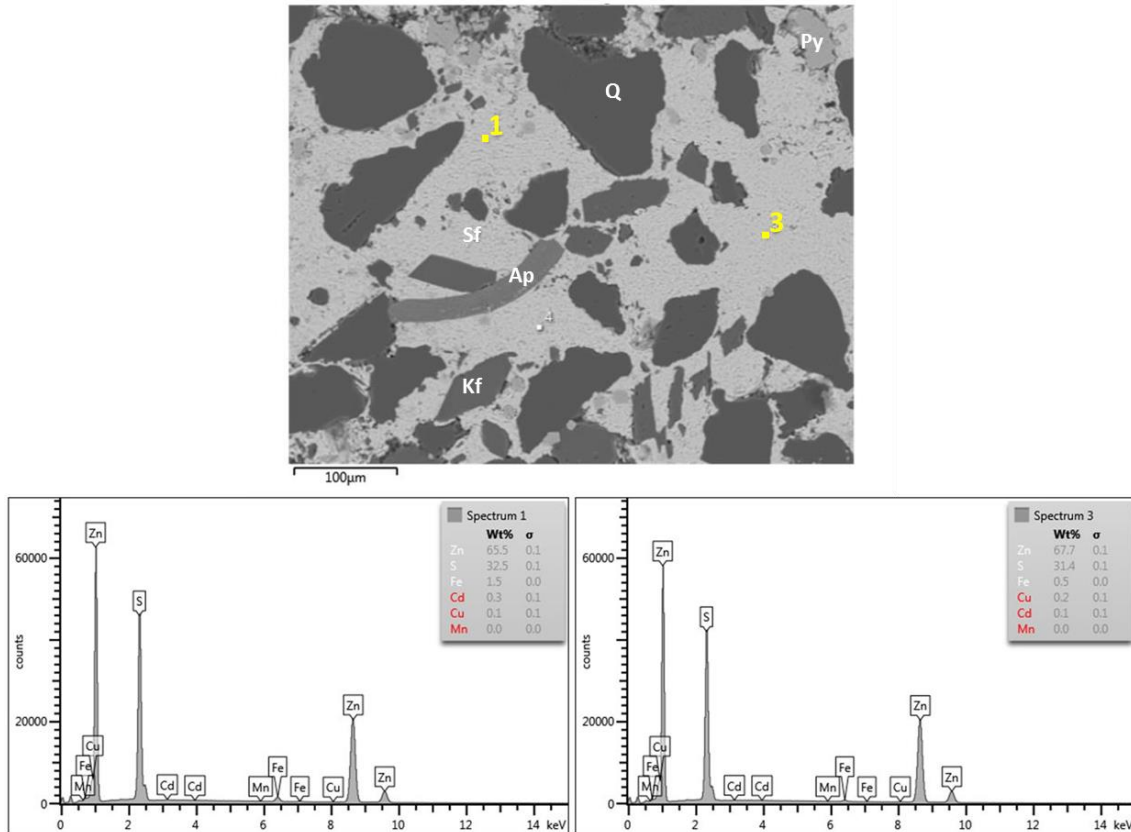


Joonis 13. Energiadispersiivne elementkaardistamine skaneerivas elektronmikroskoobis proovi JV19 lihvitud pinnalt. (a) Tagasihajunud elektronide kujutis kaardistatud alast, (b) peamiste elementide levik tagasihajunud elektronide kujutisel ning elementide levikukaardid



Joonis 14. Energiadispersiivne elementkaardistamine skaneerivas elektronmikroskoobis proovi JV3 lihvitud pinnalt. (a) Tagasihajunud elektronide kujutis kaardistatud alast, (b) peamiste elementide levik tagasihajunud elektronide kujutisel ning elementide levikukaardid.

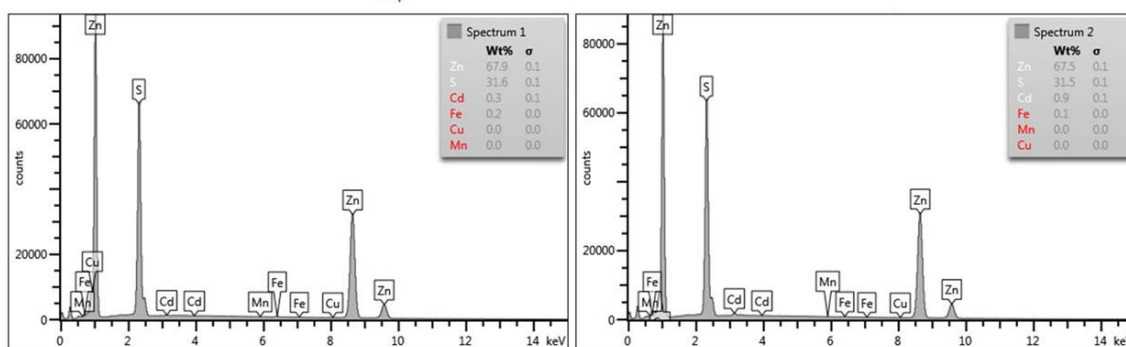
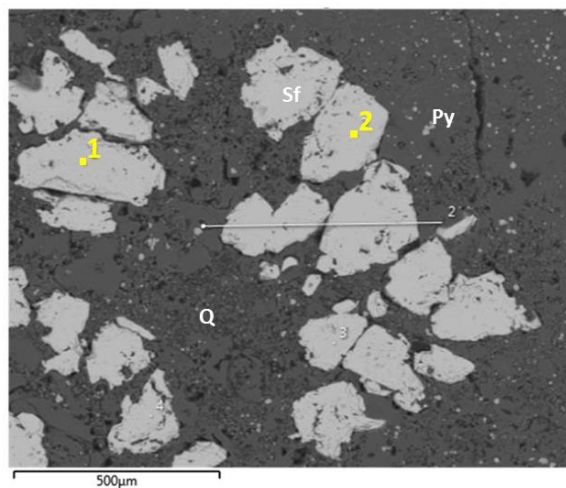
Energiadispersiivse detektoriga SEM-is mõõdetud punktanalüüside spektrid näitavad, et proovis JV3 (joonis 15) on sfaleriit peaaegu stöhiomeetrilise koostisega ja jälgelementidena on selles on Fe (ca 1 wt%) ning jälgedena määramispiiril Cd ja võib olla ka vask.



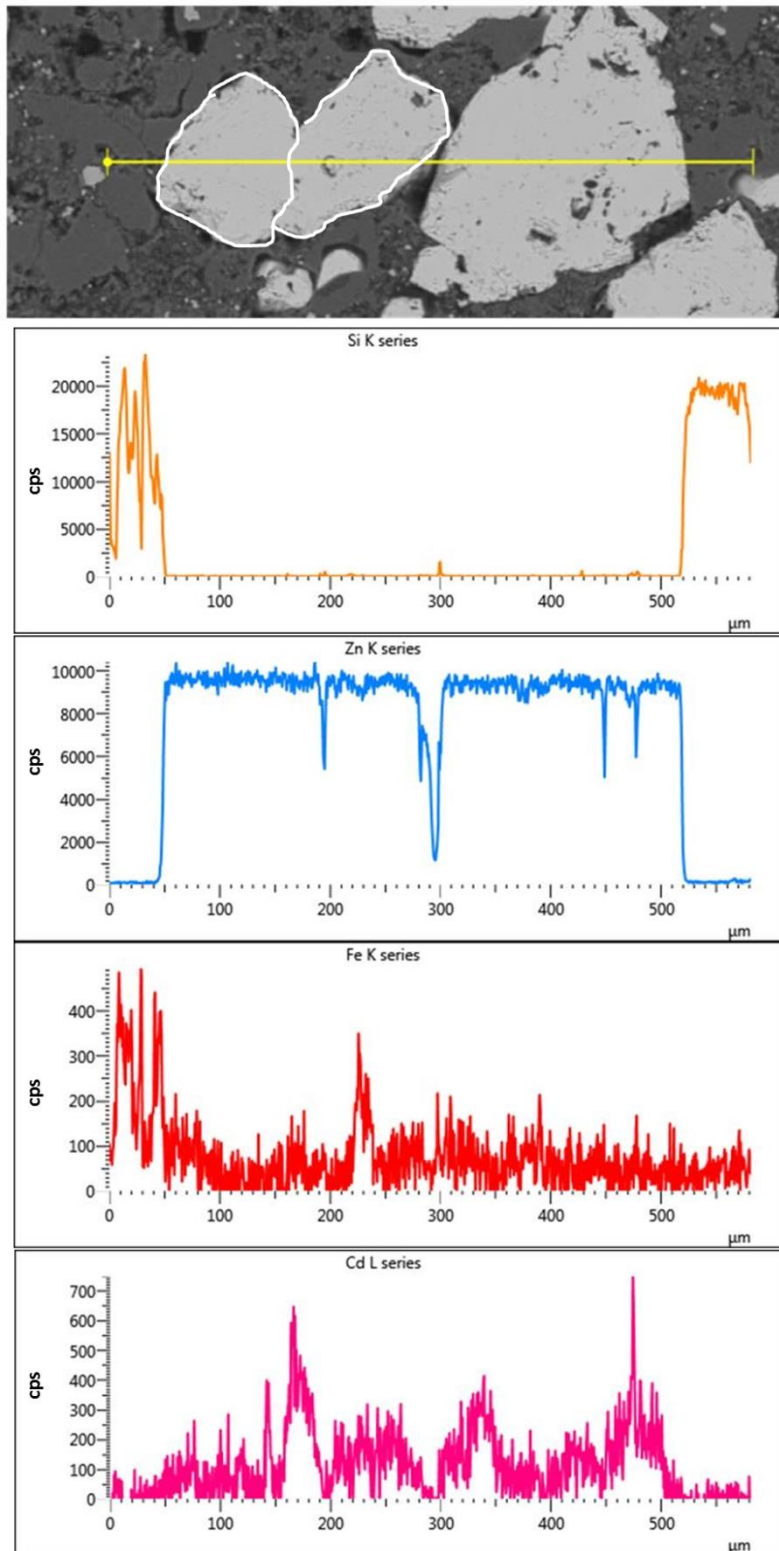
Joonis 15. Sfaleriidi SEM energiadispersiivse punktanalüüsi spektrid proovis JV3. Q- kvarts, Kf – K-päevakivi, Ap-apatiit (käsijalge koda), Py – püriit, Sf - sfaleriit

Proovis JV19 (joonis 16) on sfaleriit oluliselt Cd rikkam ning selle arvelt on madalam Fe sisaldus. EDS analüüsi järgi ulatub Cd sisaldus analüüsipunktis 2 (joonis 16) isegi 0.9 wt%-ni samas kui Fe on EDS analüüsi määramispiiril.

Kuna EDS elemnetkaardistamise pilt näitas nõrka Cd tsonaalsust suuremates sfaleriidikristallides siis tehti proovis JV3 ka EDS mõõtmise joonel risti üle erinevate sfaleriidi kristallide (joonis 17). Analüüsijoonel jäi kolme sfaleriidi kristalli milles suuremas on selgelt kõrgem Cd signaal kristalli äärel. Kaks väiksemat kristalli, aga sellist seaduspära ei näita. Kohe suurest kristallist vasakul paikneval teral on Cd äärel madalam kui keskel ja kõige vasakpoolsemal näib Cd esinevat vaid ainult kristalli ühel serval. Ilmselt on keskmisel teral ka püriidi suletis, mis tuleb välja Fe loendusintensiivsuste ajutises kasvus (joonis 17).



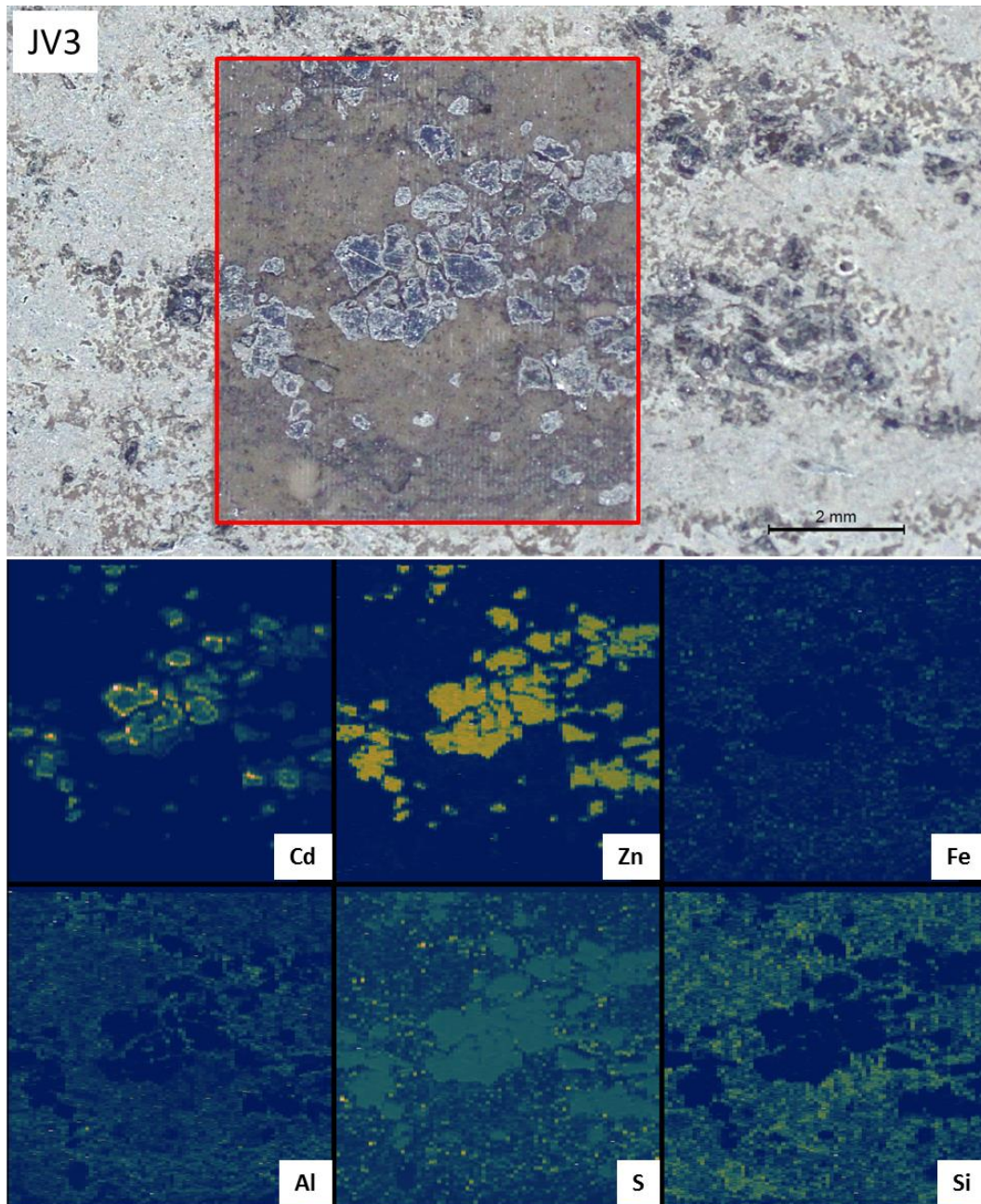
Joonis 16. Sfaleriidi SEM energiadispersiivse punktanalüüsi spektrid proovis JV19. Valge joon (2) risti üle sfaleriidi terade tähistab joonanalüüsi profiili asukohta (vt joonis 17). Q- kvarts, Sf – sfaleriit, Py – püriit.



Joonis 17. Sfaleriidi SEM energiadispersiivse joonanalüüsi profiil ja valitud elementide signaali intensiivsus (loendusi sekundis – cps). (vt profiili asukoht ka joonisel 16). Kollane joon tähistab analüüsitud joont. Kahe vasakpoolsse kristalli piirjooned on tähistatud valge joonega.

Laser-ablatsiooni ICP-MS kaardistamine ja punktanalüüsid-

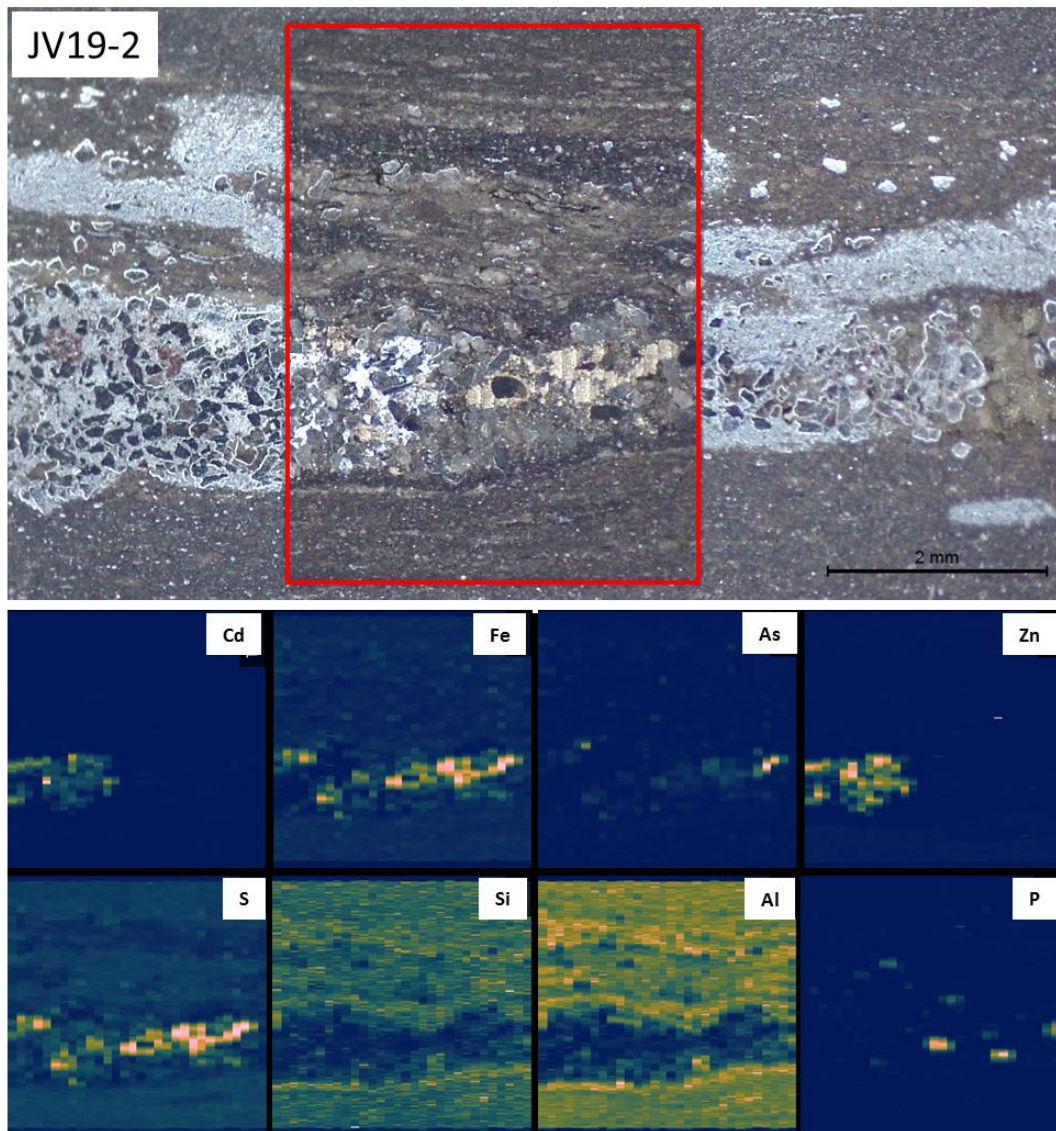
Jälgelementide leviku kontrollimiseks ja täpsemate sisalduste määramiseks tehti proovidele JV3 ja JV19 laser-ablatsiooni kaardistamine (joonised 18, 19, 20) ning määrati valitud punktides jälgelementide sisaldused (joonis 21). Proovi JV3 LA-ICP-MS kaardistamine kinnitab SED-EDS analüüsi, et suuremate sfaleriidi kristalliitide ääraladel kõrgmad Cd sisaldused kui teiste jälgelementide (sh Fe) sisaldused on foonilised.



Joonis 18. Proovi JV3 laser-ablatsiooni kaardistamise ala (ülal punasega märgitud ruut) ja valitud elementide signaalide suhtelise intensiivsuse levikukaardid.

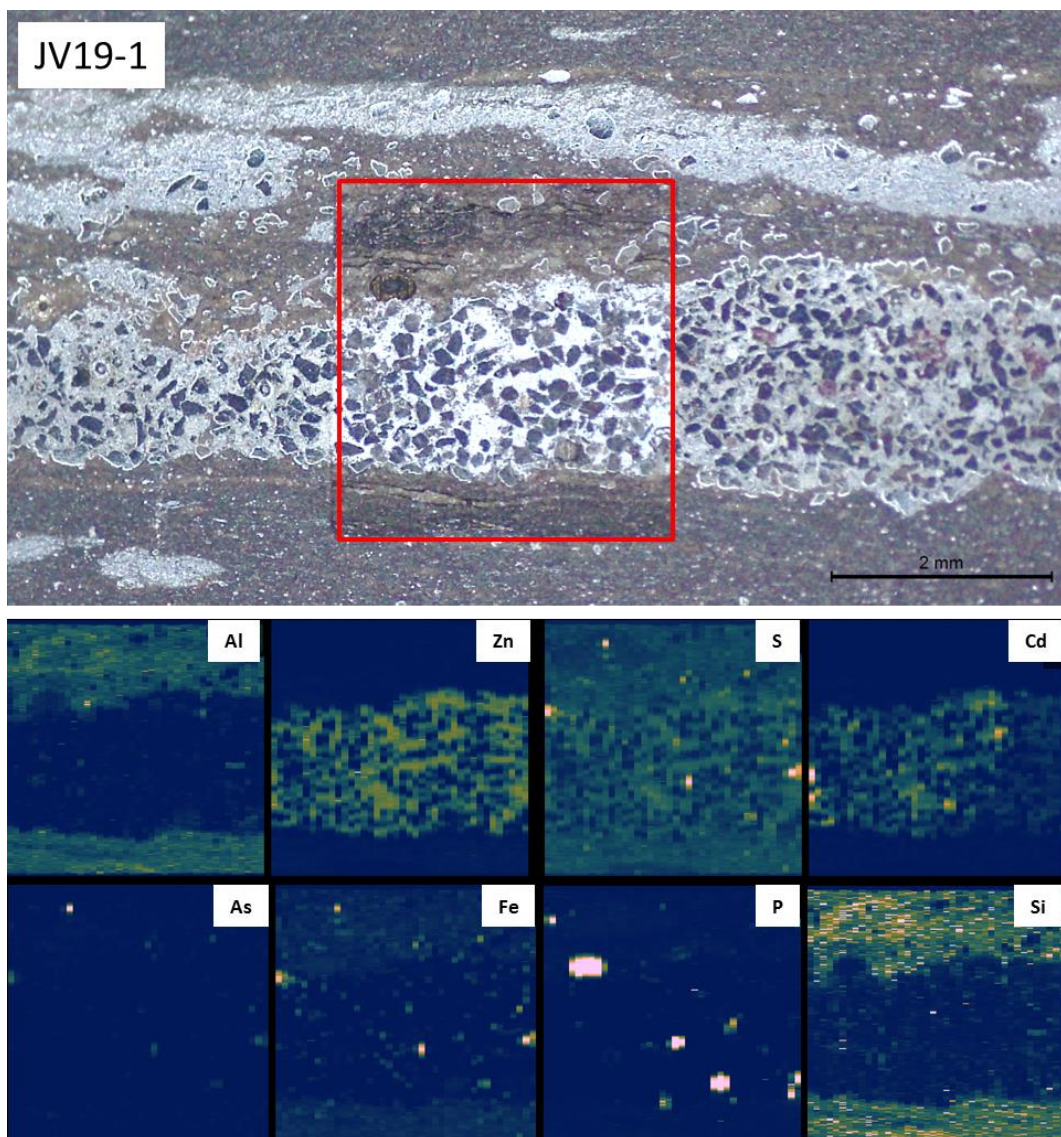
Proovis JV19 kus sfaleriit esineb liivikivi lamellis tsemendina (joonis19 ja 20) on Cd signaali intensiivsused madalamad ning otseselt seotud Zn esinemisega samas kui piki liivakivi lamelli

asendub Zn ja Cd (sfaleriit) Fe ja S-ga (püriit) ning täheldatav ka püriidi alaga seonduv kõrgem As signaal (joonis 19). Samuti joonistuvad samas kihis sfaleriidi ja püriidiga välja Ca-fosfaadi agregaadid.



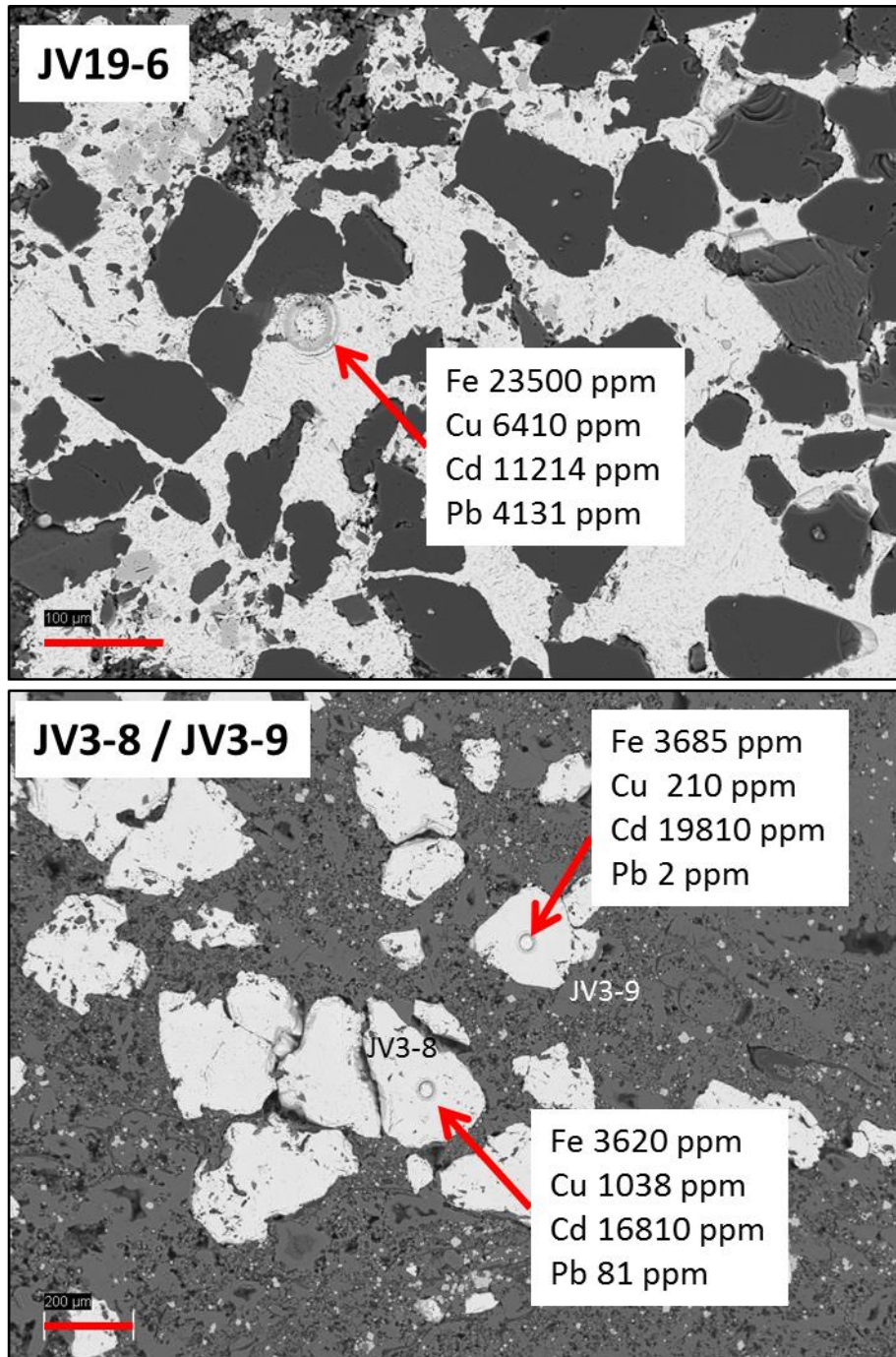
Joonis 19. Proovi JV19-2 laser-abaltsiooni kaardistamise ala (punasega tähistatud ristkülik) ja valitud elementide signaalide suhtelise intensiivsuse levikukaardid.

Samas on teisel proovis JV19 kaardistatud alal näha kuidas üldiselt ühtlase signaaliintensiivsusega Zn leviku taustal muutub Cd signaali suhteline intensiivsus, mis on madalam kaardistatud ala vasakus servas, kuid kasvab kaardistatud ala keskosa suunas ning praktiliselt kaob Cd signaal kaardistatud ala parempoolses servas, kus on jätkuvalt ühtlaselt kõrgem Zn signaal. Sellega ei käi kaasa Fe signaali intensiivsuse kasv Zn aladel ning üksikud kõrgemad Fe ja S signaalid vastavad hajusatele püriidi teradele.

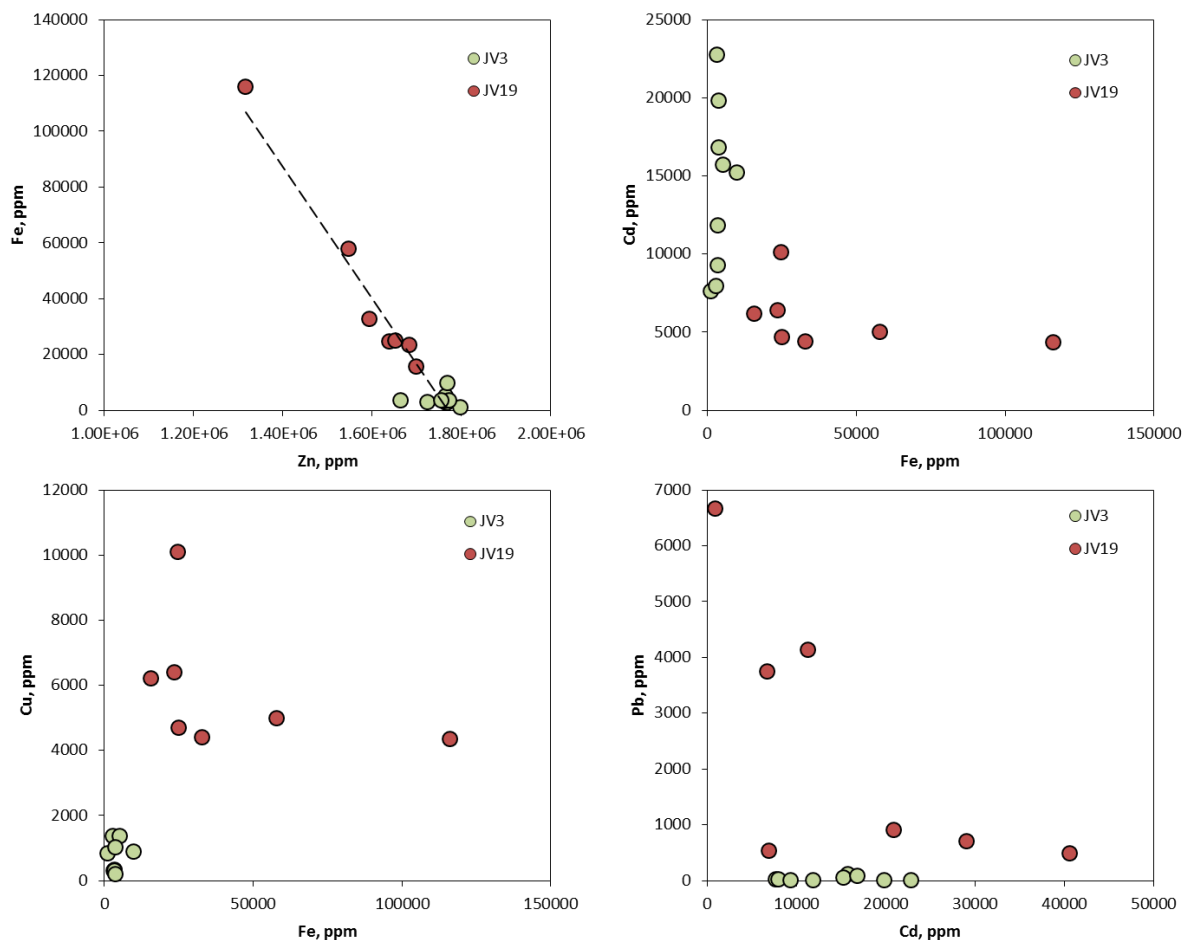


Joonis 20. Proovi JV19-1 laser-abaltsiooni kaardistamise ala (punane ruut) ja valitud elementide signaalide suhtelise intensiivsuse levikukaardid.

Laserablatsiooni ICP-MS punktanalüüsides (joonised 21 ja 22) ilmneb selge erinevus proovide JV19 (GA läänevöönd) ja JV3 (GA idavöönd). Läänevööndi proovis on selgelt kõrgem Fe, Cu ja Pb sisaldus samas kui idavööndis on kõrge Cd, aga väga madal Cu ning Pb ning selgelt madalam Fe sisaldus.



Joonis 21. Proovide JV19 ja JV3 ICP-MS laser-ablatsiooni punktmõõtmiste asukohad ja jälgelementide sisaldused.



Joonis 22. Laser-ablatsiooni ICP-MS analüüside Zn – Fe ja Cu, Pb ning Cd sisalduste varieerumine JV3 ja JV19 proovide sfaleriidis.

LA-ICP-MS punktanalüüside võrdlus (joonis 22) näitab, et jälgelementide suhete alusel on lääne- ja idavööndi sfaleriidi erineva signatuuriga. Läänevööndis on sfaleriit Fe ja Cu rikas kuid selgelt vaesem Cd suhtes. Idavööndi proovis on Fe ja Cu sisaldused väga madalad ning Pb praktiliselt puudub, samas kui läänevööndi proovis näitavad Pb ja Fe sisaldused pöördvõrdelist käitumist.

6. Arutelu

Uuritud graptoliitargiliidi ida- ja läänevööndi proovides on kõrgenenud Zn sisaldused seotud Zn-sulfiidi sfaleriidi esinemisega. Tavaliselt on Zn mineralisatsiooni sette kivimites seostatud just hüdrotermaalsete protsessidega (Leach et al., 2010). Siiski võib Zn akumulereuda setetes madalatemperatuurilistes bakteriaalsetes protsessides (Pfaff et al., 2011) või rikastuda autigeenselt (Scott et al., 2017). Autigeensel rikastumisel võib olla kaks erinevat autigeense rikastumise mehhanismi: nn primaarne ja sekundaarne rikastumine (Scott et al., 2017). Primaarne rikastumine on seotud sulfiidsete tingimustega kus H_2S on olemas juba veesambas ja Zn seotakse peamiselt püriidiga milles Zn kontsentratsioonid võivad ulatuda kuni 500 ppm-ni; sekundaarsel rikastumisel, mis võib viia nn Zn hüperrikastumisele on Zn sisaldused sulfiidsetes H_2S rikkas veesambas nii kõrged, et ZnS moodustub juba veesambas ja sfaleriidi kristallid sadenevad otse settesse ning Zn sisaldused kasvavad >1000 ppm (Scott et al., 2017). Kuna Eesti GA-s on sfaleriit eraldiseisva mineraalina, mis on parageneetiliselt hilisem sekundaarne faas ja esineb pooriruumi täitena poorsemates kihtides, aga mitte sarnaselt famboidaalse püriidiga argilliidi põhimassis, siis ei ole Zn autigeense rikastumise stsenaarium GA-s tõenäoline ning GA sfaleriit on arvatavasti moodustunud hilisemates fluidisündmustes.

Seda oletust toetab uuritud proovide petrograafiline analüüs, mis näitab, et sfaleriit esineb hajukristalliliste agregaatina kas kollomorfsetes ränimoodustistes (idavöönd) või hilise tsementeeriva faasina läänevööndi GA liivakates vahekihtides. Mineralisatsiooni parageneetilised suhted viitavad, et sfaleriit on moodustunud ühena kõige viimastest faasidest ning läänevööndi liivakates vahekihtides ja täidab sfaleriit liivakate vahekihtide-lamellide maatriksis pooriruumi ning idavööndis kasvab kollomorfsee räniainese sfäroidaalse kasvuga agregaatide vahelisse ruumi ning ka glendoniitide agregaatidesse. Kuigi püriit, ennekõike pisikristalliline hajutatud ning framboidaalne püriit, on GA-s tüüpiline varadiogeneetiline sulfiid siis võib olla osa kuubilis-oktaedriliste püriitide agregaatidest, mis sarnaselt sfaleriidile tsementeerivad liivakaid vahekihte, olla samuti moodustunud samaaegselt sfaleriidiga.

Fluidilisele kontrollile sfaleriidi moodustumisel viitab ka asjaolu, et koos sfaleriidiga on moodustunud markasiidil hästi välja kujunenud kristallid ja kristallagregaadid, mis kasvavad nii kollomorfsetes räniaines kui ka selle tühemikes mida kõige viimase faasina täidab kaltsiit. Sellised parageneetilised suhted näitavad, et sfaleriit ei ole moodustunud GA settimise ajal ega mitte ka varadiogeneetiliselt kui setend oli veel litifitseerumata vaid, et sfaleriit on

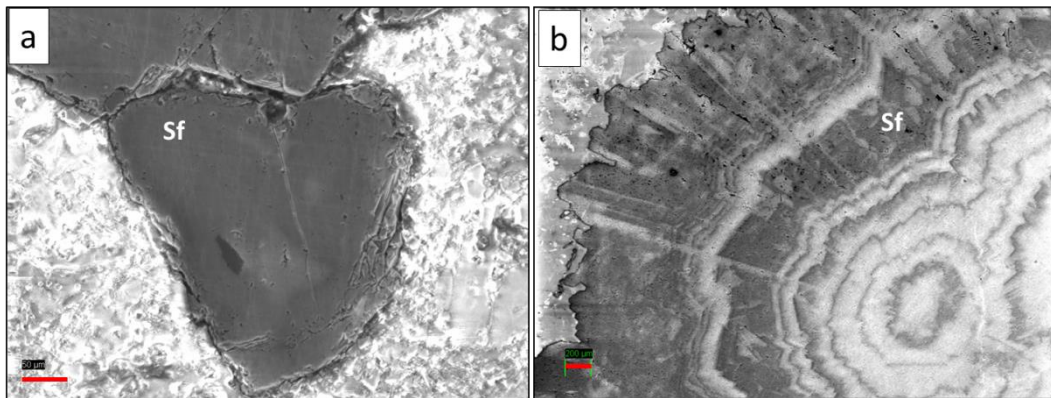
kristalliseerunud hilisemate fluidide sissetungil, mis on eelistatult liikunud mööda poorsemaid vahekihte ja setteläätsi.

Nii püriidi kui ka markasiidi moodustumine toimub poorivees (või veesambas) anoksilistes (sulfiidsetes) tingimustes kui on olemas lahustunud H₂S ja raud, kuid markasiidi moodustumine on spetsiifiliselt eelistatud madalatel pH-del (~ 4 kuni 5) ning kuna tavaliselt on anoksilised meresetted orgaanilise ainese lagunemine, sulfaadi ja Fe redutseerumisega puhverdatud pH vahemikus 7 kuni 8 siis markasiiti merelistes setetes tüüpiliselt ei moodustu (Schieber, 2011). Kuigi markasiit võib sekundaarselt mustades kiltades moodustuda algse püriidi oksüdeerumisel (Schieber, 2011) siis markasiit on tavaline sulfiid happelistes pH <5 ning mõõduka temperatuuriga (<160/240 °C) hüdrotermaalsetes süsteemides (Schoonen & Barnes, 1991). Agressiivse ja arvatavasti kõrgema temperatuuriga hüdrotermaalse fluidi sisse tungimisele viitab ka lääne vööndi liivakihikeses nähtud kvartsikristallide lahustumine. Kvartsi lahustuvus ei ole eriti tundlik madalamate pH-de juures, aga kvartsi lahustuvus kasvab kiiresti koos temperatuuri kasvuga.

Hüdrotermaalsete sulfiidide esinemine Eesti geoloogilises läbilõikes on tuntud enam kui 100 aastat alates Kesk-Eestis galeniidi mineralisatsiooni ilmingute tuvastamisest (Raudsep, 1997). Enamasti on Kesk-Eesti hüdrotermaalne mineralisatsioon seotud sfaleriidi-galenii-püriidi-(barüüdi) sooneliste ilmingutega valdavalt sekundaarselt dolomiidistunud Siluri karbonaatkivimites (vt Eensaar et al., 2017a,b; Gaškov et al., 2017), aga ka ning Põhja-Eestis Haljala piirkonna Ediacara liivakivides (Raudsep, 1997).

Eesti üks kõige intensiivsemaid sfaleriidi-(galeniidi) mineralisatsiooni ilminguid on leitud Kärkla meteoriidikraatri vallidel (Raudsep, 1997; Gaškov, 2016). Gaškov (2016) kirjeldas sarnaselt GA sfaleriidi ja markasiidi kooslusele sfaleriidi ning markasiidi koosinemist ka Kärkla kraatri vallidel lõhelistes ja dolomiidistunud karbonaatides ning näitas, et parageneetiliselt oli sulfiidne maagistumine seotud, esiteks, püriidi ja dolomiidi moodustumisega, millele järgnesid sfaleriit ja galeniit koos püriidiga ning kristallisatsiooni lõppfaasi moodustasid püriit – kalkopüriit - markasiit ning viimasena lõhesid-õõnsusi täitev kaltsiit.

Kuigi galeniiti ja kalkopüriiti GA proovides selles uuringus ei tuvastatud siis üldine mineraalide paragenees on võrreldavalt sarnane. Siiski eristub Kärkla sfaleriidi mineralisatsioon GAS uuritud proovidest lõhede-õõnsuste seintel kasvavate võõndiliste heledamate-tumedamate tsoonidega kollomorfse sfaleriidi agregaatide esinemise poolest (Gaškov, 2016). Selliste agregaatide esinemist kontrolliti nn madalvaakumi laadumiskontrasti meetodil ka GA suurematel sfaleriidi kristallidel kuid sarnast kasvupilti ei tuvastatud (joonis 23).



Joonis 23. Madalvaakumi laadumiskontrasti kujutis graptoliit argilliidi sfaleriidist proovist JV3 (a) võrrelduna Kärkla kraatri lõhevõõndite tsonaalse sfaleriidiga (b, Mart J. Gaškov, 2016).

Teisalt on Kärkla kraatri sfaleriidide jälgelementide koostis (Gaškov, 2016) väga sarnane ennekõike läänevõõndi sfaleriidiga ning mõlemat iseloomustab suhteliselt kõrgem Fe sisaldus, madal Cd sisaldus kuid kõrge Cu ning Pb sisaldused, mis võib siiski viidata sarnasele madaltemperatuurilisele hüdrotermaalsele tekkele.

Eensaar et al. (2017b) on pakkunud välja, et selline mineralisatsiooni põhjustanud fluidisündmus võis olla seotud Baltica ja Laurentia kontinentide kollisioonil Kaledoonia pealenihete moodustumisega Siluri-Devoni vahetusel ca 400 miljonit aastat tagasi, mis lõi eeldused sügavate, kõrge soolsusega fluidide migratsiooniks mööda murranguid(-võõndid). Sellist fluidide liikumist on varem oletatud savimineraalide ümberkristalliseerumise K-Ar vanuste järgi (Somelar et al., 2010) ning hiljuti leidis selline regionaalne fluidisündmus kinnitust Balti paleobasseini karbonaatide mikriitse kaltsiidi U-Pb dateeringutega, mis varieeruvad ca 414–376 Ma vahel vastates Kaledoonia orogeneesile (Hagen-Peter et al., 2021). Kaledoonia aheliku esine Kesk-Rootsis on tuntud Pb-Zn maagistumise piirkond (Billström et al., 2012) ning ehkki teda olevad mineralisatsiooni ilmingud Balti paleobasseinis on väga piiratud levikuga, siis nii fluide koostis-omadused, mineralisatsiooni iseloom ja ka tektooniline

positsioon sarnane nn Mississippi Valley Type (MVT) maagistumisele (Leach et al., 2010; Eensaar et al., 2017b).

Ühe hiljutise alternatiivina pakkusid Alvaro et al. (2023) välja, et sulfiidne-polümetalne mineralisatsioon ja autogeensete karbonaatide kihtide-läätsede tekkimine poolsuletud Baltoskandia basseini Alum Shale'is on seotud settimisaegsete merepõhja avanenud hüdrotermaalsete allikatega millest väljunud redutseeritud, happelisest, metallisisaldusest ja kuumast (~ 150 °C) Pb-Zn-Fe-rikkast fluidis sadenesid ventide ümber sulfiidsed mineraalid koos autogeense karbonaadiga. Siiski näitavad selle töö tulemused, et sfaleriidi ja arvatavalt osa Fe-sulfiidide moodustumine GAs on pigem seotud hilisemate fluidide protsessidega.

7. Kokkuvõte

Töö käigus uuriti Eestis leviva graptoliitargilliidi sfaleriidi mineralisatsiooni. Eesmärk oli väljaslegitada Zn esinemisvorm, analüüsida petrograafilist informatsiooni ning jälgelementide koostist ja suhteid. Uuriti kolme pala Lääne- ja Ida-Eestist. Uuritud materjal esineb Zn sfaleriidina, mis levib hajusate kristallidena mööda liivakaid vahekihte. Osakesed levivad kvartsiterade vahel tsementeeriva ainesena ning kollomorfses räniaineses, täites tühimikke.

Zn sisaldus jäi kõigis proovides 65 – 67% vahele, olles kõrgem just läänetsoonist võetud proovi puhul. Seal on sfaleriidis rohkelt Fe ja Cu ning vähem Cd. Idavööndis on madalates kontsentratsioonides Fe ja Cu ning Pb praktiliselt puudub. Lääneproovis aga käituvad Pb ja Fe pöördvõrdeliselt. See näitab, et jälgelementide põhjal omavad lääne ja ida proovid erinevaid signatuure.

Sfaleriidi tekkimine on analüüsitud proovides põhjustatud kõrgetemperatuurilise happelise fluidi poolt. Happelisele keskkonnale viitab lisaks sfaleriidile ka sellega koosinev markasiidi kristallivormid, mis on proovides püriidi pseudomorfoosid markasiidi järgi. Kõrgele temperatuurile viitavad sulfiidide kõrval ka korrodeerunud äärtega Q terad, sest happelises keskkonnas on Q tavaliselt inertne ja ei lahustu, kuid temperatuuri tõustes tõuseb ka lahustuvus. Niisiis on GAs viimase faasina esinev sfaleriit tekkinud hüdrotermalsete fluidide tulemusena.

Tänuavaldused

Suured tänud Johannes Vindile proovide ja materjalide ning Päärn Paistele, kes oli abiks nii analüüside kui proovide ettevalmistamisega.

Kasutatud kirjandus:

- Alvaro, J.J., Holmer, L.E., Shen, Y.A., Popov, L.E., Pour, M.G., Zhang, Z.F., Zhang, Z.L., Ahlberg, P., Bauert, H. and Gonzalez-Acebron, L., 2022. Submarine metalliferous carbonate mounds in the Cambrian of the Baltoscandian Basin induced by vent networks and water column stratification. *Scientific Reports*, 12(1).
- Andersson, A., Dahlman, B., Gee, D.G. & Snäll, S., 1985: The Scandinavian Alum Shales, *Sveriges Geologiska Undersökning* 56, 1–50.
- Billström, K., Broman, C., Schneider, J., Pratt, W. & Skogsmo, G., 2012. Zn-Pb Ores of Mississippi Valley Type in the Lycksele-Storuman District, Northern Sweden: A Possible Rift-Related Cambrian Mineralisation Event. *Minerals*, 2(3): 169-207.
- Buchardt, B., Nielsen, A.T. and Schovsbo, N.H., 1997. Alun Skiferen i Skandinavien. *Geologisk Tidsskrift*, 3(3): 1-30.
- Eensaar, J., Gaskov, M., Pani, T., Sepp, H., Somelar, P. and Kirsimäe, K., 2017a. Hydrothermal fracture mineralization in the stable cratonic northern part of the Baltic Paleobasin: sphalerite fluid inclusion evidence. *Gff*, 139(1): 52-62.
- Eensaar, J., Pani, T., Gaskov, M., Sepp, H. and Kirsimäe, K., 2017b. Stable isotope composition of hypogenic speleothem calcite in Kalana (Estonia) as a record of microbial methanotrophy and fluid evolution. *Geological Magazine*, 154(1): 57-67.
- Gaskov, M., Sepp, H., Pani, T., Paiste, P. and Kirsimäe, K., 2017. Barite mineralization in Kalana speleothems, Central Estonia: Sr, S and O isotope characterization. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 66(3): 130-141.
- Hade, S. and Soesoo, A., 2014. Estonian Graptolite Argillites Revisited: A Future Resource? *Oil Shale*, 31(1): 4-18.
- Hade, S. and Soesoo, A., 2014. Estonian Graptolite Argillites Revisited: A Future Resource? *Oil Shale*, 31(1): 4-18.
- Hagen-Peter, G., Wang, Y., Hints, O., Prave, A.R. and Lepland, A., 2021. Late diagenetic evolution of Ordovician limestones in the Baltoscandian basin revealed through trace-element mapping and in situ U-Pb dating of calcite. *Chemical Geology*, 585.
- Heinsalu, H., Viira, V., 1997: Pakerort Stage. Varangu Stage. In A. Raukas, A. Teedumäe (eds.) *Geology and Mineral Resources of Estonia*, Tallinn: Estonian Academy Publishers. 52–58.

- Hints, R., Pajusaar, S., Urtson, K., Liiv, M. and Kallaste, T., 2021. Metal enrichment in lithologically complex black shales: a case study from the Tremadocian of NE Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 70(1): 36-50.
- Hints, R., Soesoo, A., Voolma, M., Tarros, S., Kallaste, T. and Hade, S., 2014. Centimetre-scale variability of redox-sensitive elements in Tremadocian black shales from the eastern Baltic Palaeobasin. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 63(4): 233-239.
- Joosu, I., Vind, J., Lumiste, K., Polikarpus, M., Tarros, S., Pärn, J., Tamm, K., Bauert, H., Kaasik, T., Kurvits, K., & Nemliher, J. (2023). Fosforiidi ja graptoliitargilliidi üldgeoloogilised uuringud Kirde-Eestis (No. EGF 9594). Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.
- Kaljo, D., Borovko, N., Heinsalu, H., Khazanovich, K., Mens, K., Popov, L., Sergejeva, S., Sobolevskaya, R. and Viira, V., 1986. The Cambrian-Ordovician boundary in the Baltic-Ladoga clint area (North Estonia and Leningrad Region, USSR). . *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, 35: 97–108.
- Kaljo, D. & Kivimägi, E., 1970. On the distribution of graptolites in the dictyonema shale of Estonia and on the un contemporaneity of its different facies. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised. Keemia, Geoloogia*, 19, 334–341.
- Kaljo, D. L. & Kivimägi, E. K., 1976. Zonal stratigraphy of the Estonian Tremadocian. In Koren' T. Kaljo D., ed. *Graptolites and Stratigraphy*. Tallinn: Academy of Sciences of Estonian SSR. Institut of Geology, pp. 53–63.
- Kallaste T., Pukkonen E. 1992. Pyrite varieties in Estonian Tremadocian argillite (Dictyonema Shale). *Proc. Estonian Acad. Sei. Geol*, 41. No 1. p. 11-22.
- Kansi, K., 2020. Coring projects for geological investigations at the GSE in 2020. In EGT Aastaraamat 2020 ENG. 16
- Leach, D.L., Bradley, D.C., Huston, D., Pisarevsky, S.A., Taylor, R.D. & Gardoll, S.J., 2010. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History. *Economic Geology*, 105(3): 593-625.
- Lippmaa, E. & Maremäe, E., 2000. Uranium production from the local Dictyonema shale in North-East Estonia. *Oil Shale*, 17, 387–394.
- Lippmaa, E., Maremäe, E., Pihlak, A.T, & Agurauja, R., 2009. Estonian graptolitic argillites - ancient ores or future fuels? *Oil Shale*, 26, pp.530–539.
- Lippmaa, E., Teeäär, R. & Maremäe, E., 1995. Estonian Dictyonema shale and Swedish alum shale. Estimation of aromaticities by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Oil Shale*, 12, 289–296.

- Loog, A., 1982. On the geochemistry of postsedimentary mineral formation in the Tremadoc graptolitic argillites of North Estonia. *Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis*, 527, 44–49.
- Loog, A. and Petersell, V., 1994. The distribution of microelements in Tremadoc graptolitic argillite of Estonia. *Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis* 972: 57–76.
- Loog, A., Aruvali, J. and Petersell, V., 1995. Authigenic carbonate minerals in the Tremadocian graptolitic argillite of Estonia. *Oil Shale*, 12(4): 275-287.
- Loog, A., Kurvits, T., Aruvali, J. and Petersell, V., 2001. Grain size analysis and mineralogy of the Tremadocian *Dictyonema* shale in Estonia. *Oil Shale*, 18(4): 281-297.
- Loog, A., Kurvits, T., Aruväli, J. & Petersell, V., 2001: Grain size analysis and mineralogy of the Tremadocian *Dictyonema* shale in Estonia, *Oil Shale* 18, 4, 281–297.
- Petersell, V., Zhukov, F., Loog, A. & Fomin, J., 1987. Origin of Tremadoc kerogen-bearing siltstones and argillites of North Estonia. *Oil Shale*, 4, 8–13.
- Petersell, V., 1997. *Dictyonema* argillite. In: *Geology and Mineral Resources of Estonia* (Raukas, A., Teedumäe, A., eds.). Estonian Academy Publishers, Tallinn, 313–326.
- Pfaff, K., Koenig, A., Wenzel, T., Ridley, I., Hildebrandt, L.H., Leach, D.L. & Markl, G., 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chemical Geology*, 286(3-4), 118-134.
- Pukkonen, E. and Rammo, M., 1992. Distribution of molybdenum and uranium in the Tremadoc Graptolite Argillite (*Dictyonema* Shale) of north-western Estonia. *Bulletin of the Geological Survey of Estonia*, 2: 3–15.
- Pukkonen, E., Rammo, M., 1992. Distribution of molybdenum and uranium in the Tremadoc Graptolite Argillite (*Dictyonema* Shale) of North-Western Estonia, *Bulletin of the Geological Survey of Estonia* 2, 1, 3–15.
- Schieber, J., 2011. Marcasite in Black Shales—a Mineral Proxy for Oxygenated Bottom Waters and Intermittent Oxidation of Carbonaceous Muds. *Journal of Sedimentary Research* 81 (7): 447–458.
- Schovsbo, N.H., 2003, The geochemistry of Lower Palaeozoic sediments deposited on the margins of Baltica, *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, lk 1 – 23
- Scott, C., Slack, J.F. and Kelley, K.D., 2017. The hyper-enrichment of V and Zn in black shales of the Late Devonian-Early Mississippian Bakken Formation (USA). *Chemical Geology*, 452: 24-33.

- Soesoo, A. and Hade, S., 2009. U-rich graptolite shales of Baltoscandia. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(13): A1245-A1245.
- Somelar, P., Kirsimae, K., Hints, R. and Kirs, J., 2010. Illitization of Early Paleozoic K-Bentonites in the Baltic Basin: Decoupling of Burial- and Fluid-Driven Processes. *Clays and Clay Minerals*, 58(3): 388-398.
- Suuroja, K., 2002. Natural resources of the Kärđla impact structure, Hiiumaa Island, Estonia. In: J. Plado and L.J. Pesonen (Editors), *Impacts in Precambrian Shields. Impact Studies*. Springer, Berlin, pp. 295-306.
- Tarros, S., 2013, Mikroelementide jaotuvuse seaduspärasused mitmemõõtmelise statistilise analüüsi põhjal Suur-Pakri graptoliitagrilliidi läbilõigetel, magistritöö
- Vind, J. and Bauert, H., 2020. Geochemical Characterisation of the Tremadocian Black Shale in North-Western Estonia. EGF9330, Geological Survey of Estonia, Rakvere.
- Vind, J., 2019. Black Shale as a Potential Vanadium Resource — an Estonian Example.
- Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R. and Kallaste, T., 2013. Geochemical Heterogeneity of Estonian Graptolite Argillite. *Oil Shale*, 30(3): 377-401.
- Voolma, M., Soesoo, A., Puura, V., Hade, S. and Aosaar, H., 2016. Assessing the geochemical variability of oil shale in the Attarat Um Ghudran deposit, Jordan. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 65(2): 61-74.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Grete raie
(sünnikuupäev: 15. 02. 2001)

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

Sfaleriidi mineralisatsioon graptoliitargilliidis: levik, iseloom ja genees

mille juhendaja on Kalle Kirsimäe

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus , **22.05.2023**