

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

Bakalaurusetöö geoloogias (12 EAP)

**Püriidi mineralisatsioon Otisaare (Kalana) karjääri karbonaatide lõhesüsteemides ja karstikoobastes: iseloom, koostis ja genees**

**Elise Täär**

Juhendaja: Kalle Kirsimäe

Tartu 2024

## **Abstrakt**

### **Püriidi mineralisatsioon Otisaare (Kalana) karjääri karbonaatide lõhesüsteemides ja karstikoobastes: iseloom, koostis ja genees**

Käesolevas töös uuriti Otisaare (Kalana) karjääri koopalistes struktuurides moodustunud püriidi agregate, eesmärgiga kirjeldada püriidi mineralisatsiooni erinevaid tüüpe, iseloomustada nende mineraalset ja keemilist koostist ning selgitada tekkemehhanismid.

Uuritud püriidi agregaadid jagunevad kolme rühma, (a) muguljad-kihilised agregaadid, (b) dendriitsed kristallagregaadid vormid ja (c) üksikute, tavaliselt kuubiliste ja püritoeedriliste kristallidega kaetud pinnad või kihid. Mineraloogilistest on erinevate vormide püriidid samasuguse struktuuriga kuid muguljates-kihilistes agregaatides esineb koos püriidiga ka markasiit. Püriidi jälgelementide koostise aluse võib oletada, et kuubilised-püritoeedrilised ja muguljad-kihilised vormid on kasvanud settelis- diagenetilists tingimustes kui dendriitsete vormid on kasvanud madala- kuni keskmisetermuurilistes hüdrotermaalsetes tingimustes. Muguljad-kihilised vormid sarnanevad morfoloogiliselt hüdrotermaalsetes allikates („mustad tossutajad“) kasvanud püritiseerunud mikrobialiitidele.

*Märksõnad: püriit, settelis- diagenetiline mineralisatsioon, hüdrotermaalne mineralisatsioon*

Mineraloogia, geokeemia

### **Mineralization of pyrite in carbonate fracture systems and karst caves of Otisaare (Kalana) quarry: characteristics, composition and genesis.**

In this thesis, the pyrite aggregates formed in the cave-like structures of the Otisaare (Kalana) quarry were studied. The aim of the study was to describe the different types of pyrite mineralization, characterize their mineral and chemical composition, and to reveal their formation mechanisms.

The investigated pyrite aggregates fall into three groups, (a) concretionary-botryoidal aggregates with layered structure, (b) dendritic crystal aggregate forms, and (c) individual, usually cubic and pyritohedral crystals on cave and fracture surfaces or forming thin mineralized layers. Mineralogically, pyrites of different forms have the same structure, but marcasite is present together with pyrite in concretionary-botryoidal aggregates. According to pyrite trace element

composition it can be suggested that cubic-pyritohedral and concretionary-botryoidal forms were grown in sedimentary-diagenetic conditions, while dendritic forms have grown in low- to medium-temperature hydrothermal fluids. Concretionary-botryoidal forms are morphologically similar to pyritized microbialites grown in hydrothermal springs ("black smokers").

Keywords: pyrite, sedimentary- diagenetic mineralization, hydrothermal mineralization

Mineralogy, geochemistry

## Sisukord

Abstrakt.....	2
1. Sissejuhatus.....	5
2. Kalana karjääri geoloogiline uuritus.....	7
3. Püriidi mineraloogia ja geokeemia .....	11
4. Materjal ja meetodid .....	14
5. Tulemused.....	16
5.1 Püriidi morfoloogia .....	16
5.2 Mineraalne koostis .....	18
5.3 Jälgelementide koostis.....	21
6. Arutelu .....	23
7. Kokkuvõte.....	28
Summary .....	29
Tänuavaldused .....	30
Kasutatud kirjandus .....	31
LISA 1. Jälgelementide sisaldused .....	33

## 1. Sissejuhatus

Otsisaare (samuti tuntud kui Kalana) karjääris avatud Siluri karbonaatkivimites on levinud ulatuslikud kaltsiidi-barüüdi-sfaleriidi-püriidi mineralisatsiooniga lõhesüsteemid ning unikaalsed, arvatavasti hüpogeense päritoluga (paleo-)karsti koopad (Eensaar et al., 2017a,b; Gaškov et al., 2017).

Kalana karjääris avatud koopalised struktuurid on arvatavasti arenenud kuumade-agressiivsete lahuste sissetungimisel laienenud lõhedest ja nende seintel, laes ja põrandal leiduvad mitmesuguse kuju ja ehitusega kaltsiidi-püriidi-barüüdi kristallagregaadid. Kaltsiidi agregaadid levivad koobaste seintel koorikuliste, mitmekihiliste moodustistena, mis meenutavad morfoloogiliselt nn botrüoidseid (keralisi) koopasetted (speleoteeme). Kaltsiitsete koorikute tekkimine on toimunud vaheldumisi üksteist asendava püriidi ja barüüdi kristallisatsiooniga. Kui tüüpiliselt on speleoteemide kaltsiidi isotoopkoostise  $d^{13}\text{C}$  väärtused +5 kuni -10 promilli siis Otsisaare speleoteemide isotoopkoostis on ekstreemselt vaesustunud  $^{13}\text{C}$  suhtes ja  $d^{13}\text{C}$  väärtused on isegi nii madalad kui  $-56\text{‰}$  (Eensaar et al. 2017). See viitab nende väljasettimisele fluidist kus valdas lahustunud anorgaaniline süsinik, mis pärines algselt mikrobiaalselt päritolu metaani oksüdeerumisest (Eensaar et al., 2017a). Koos kaltsiidiga on koobastes moodustunud Ba-sulfaadi (barüüdi) ja püriidi dendriitsed kuni massiivsed agregaadid, millede vaheldumine näitab oksüdeerivate ja redutseerivate keskkonnatingimuste muutlikkust (Eensaar et al., 2017a,b; Gaškov et al., 2017).

Kaltsiidi ja barüüdi mineralisatsiooni Kalana kivimites on varem uurinud Eensaar et al. (2017) ja Gaškov et al. (2017) kuid senini ei ole süstemaatiliselt kirjeldatud nende moodustistega seotud laialdast püriidi mineralisatsiooni.

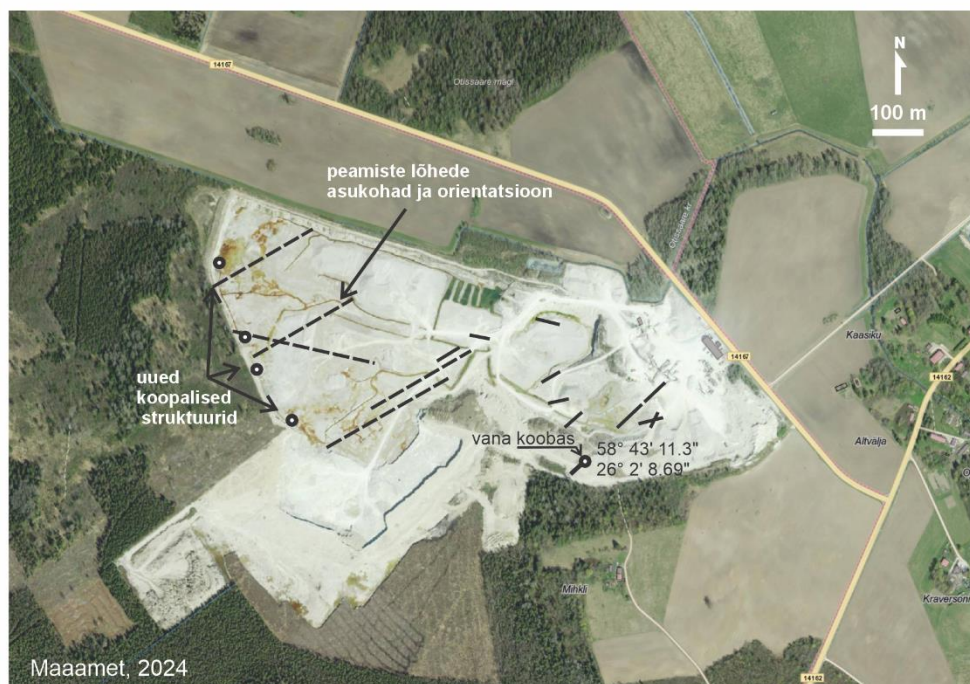
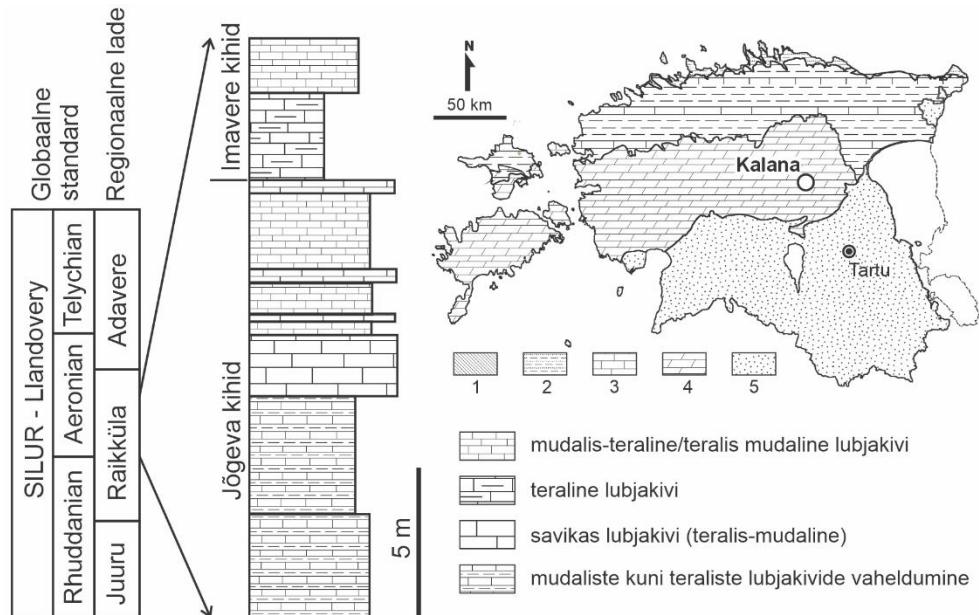
Sulfiidid ehk ühendid, milles väävlanioon on seotud metallilise (või poolmetallilise) katiooniga (või katioonidega). Sulfiidide hulka kuulub arvukalt mineraale, kuid neist ainult viis on enamlevinud, mida saaks kutsuda ka „kivimit moodustavateks“ mineraalideks. Need viis mineraali on: püriit, pürroitiit, galeniit, sfaleriit ja kalkopüriit, millest enim levinumad on just raua-sulfiidid (püriit ja pürroitiit). Kuigi enamik sulfiide on lihtsa keemilise koostisega ja tihti kuubilise süngooniaga mineraalid, siis looduslikud sulfiidid sisaldavad erinevaid lisandeid (jälgelemente), millede sisaldused varieeruvad ppm tasemelt kuni esimeste massiprotsentideni (<5%). Sellised jälgelemendid võivad olla näiteks toksilised elemendid nagu arseen, kaadmium või elvahõbe, kuid sulfiidid võivad sisaldada ka majanduslikult kasulikke elemente nagu kuld. (Vaughan & Corkhill, 2017)

Püriit on sulfiididest kõige sagedasem mineraal. Püriit võib moodustada nii üksik- või polükristallilisi agregate mikroskaalast kuni cm-skaalas hästi väljakujunenud kristallideni ning massiivsete peitkristalsete kogumike ning kihtideni. Püriidi kristalliseerumise temperatuur jääb laia vahemikku ning ta võib esineda mitmesugustes kristallvormides nagu kuubiliste, prismaliste, oktaeedriliste või püritoedriliste vormidena. Püriit esineb tavaliselt hajutatult, soontena või massiivsete agregatidena nii tard-, moonde, ja sette kivimites. Kuigi püriiti kasutatakse tööstuslikult harva, väljaarvatud väävelhappe tootmisel, võib püriit olla oluline teiste metalle sisaldavate mineraalide leidmisel või tänu oma kullasisaldusele olla ise majanduslikult väärtuslik mineraal. (Emerson 2019)

Käesoleva uuringu eesmärgiks on kirjeldada erinevaid püriidi tüüpe ja generatsioone Otisaare karjääril leitud kaltsiidi-barüüdi-püriidi agregaatides, iseloomustada nende mineraalset ja keemilist koostist ning selgitada nende tekkemehhanismid.

## 2. Kalana karjääri geoloogiline uuritus

Uuritud materjal on pärit Otisaare (Kalana) karjäärist, mis asub Kesk- Eesti. Karjääris paljanduvad Siluri Llandovery ladestiku Aeroniani lademe karbonaatkivimid, mis kohalikus stratigraafilises skeemis vastab Raikküla lademele (Joonis 1).



Joonis 1. Otisaare (Kalana karjääri) asukoht ja läbilõike stratigraafia ning peamiste lõhede ning koopaliste struktuuride paiknemine karjääris. (muudetud Eensaar et al., 2017a, Gaškov et al., 2017 ja Ainsaar & Pani, 2003 järgi. Maaameti ortofoto).

Karjääris avanevad Raiküla lademe keskmise osa karbonaatkivimid on osaliselt (tsooniti) dolomiidistunud. Karjääri läbilõike alumise ja keskmise osa moodustavad Jõgeva kihtide muguljad savikad dentriitsete vahekihtidega lubjakivid ja merglid ning mikriitne lubjakivi, läbilõike ülemises osas on Imavere kihtide horisontaal- kuni põimkihilised teralised krinoid-lubjakivid. (Ainsaar et al., 2014) Otisaare karjääri läbilõikes võib eristada vähemalt kahte settefaatsiast: avatud šelfi ning madaliku faatsiast ning nende üleminekul läbilõike keskosas levinud tormisetete (tempestiitide) läätsed ja laguuni tingimustele viitavad õhukesekihilised savikad lubjakivid rohkete lepertiidsete koorikloomade ja harva esinevate ka eurüpteriidide jäänustega (Tinn et al., 2009)

Otisaare karjääri kivimites on laialdaselt levinud sekundaarseid muutuseid. Kivimid varieeruvad muutumata lubjakivist täielikult ümberkristalliseerunud dolomiidini. Osalt on dolomiidistumine varajane, sest purdlubjakivikihtide veeristes esinevad veel mudalises-kivistumata keskkonnas moodustunud dolomiidikristallid, mis näitab, et lubjakivis leiduvad rombiline dolomiidikristallid on moodustunud enne veeriseid. Samas on laialdaselt vertikaalsete lõhetsoonidega hilist dolomiidistumist ja sekundaarse dolomiidistumise tasemetel on iseloomulikud arvukad ränimugulad. (Tinn et al., 2009)

Erinevalt tüüpilistest Eesti aluspõhja kivimitest, mis on monoklinaalse lasuvusega ning ainult vaevu märgatavalt lõuna suunas kallutatud (2-4 m/km), on Otisaare karjääris karbonaatkivimite kallakus kohati suurem ning kihid on karjääri lõunaosas painutatud fleksuursesse paindesse (Ainsaar and T. Pani 2003). Samuti on karjääris arvukalt peamiselt kirde- edela suunalisi vertikaalseid lõhesid, milledest osad on avalõhed või täitunud terrigeense materjaliga. Kõrvuti täiteta ja terrigeense täitega lõhedega esinevad Otisaare karjääris kaltsiidi, püriidi ja barüüdi mineralisatsiooniga lõhed ning kaltsiitse- sfaleriitse mineralisatsiooniga lõhed, millega kaasneb hajus galeniidi mineralisatsioon (Eensaar et al., 2017a,b; Gaškov et al., 2017).

Osad lõhesüsteemidest on arvatavasti hüpogeense so kuumade agressiivsete lahuste sissetungimisel arenenud karstumisprotsesside käigus laienenud ja moodustavad piki lõhesid arenenud väikseid koopaid (Eensaar et al., 2017a,b; Gaškov et al., 2017). Sellised koopastruktuurid paiknevad peamiselt karjääris dolomiidi ning lubjakivikihtide vahelistes subvertiaalsetes kontaktvööndites ning enamasti on umbes 2 m kõrguses vööndis 10 kuni 20 m kõrguse karjääri seinajalamil (Joonis 2). Koopastruktuurid on tavaliselt kuni paari meetri laiused, kuni 2-3 m pikad ning 1,5 m kõrgused. Suuremad struktuurid on täidetud kaltsiidi speleoteemidega, mis on seotud kaltsiidi-püriidi ja barüüdi kristallikogumitega. Barüüdi,

kaltsiidi ja püriidi mineralisatsiooni leidub ka kitsamates lõhedes, kus keralised kaltsiidi speleoteemid puuduvad (Gaškov et al., 2017).



Joonis 2. Püriidi-kaltsiidi-barüüdi koorikute ja agregaatide koopalaadne struktuur Otisaare karjääri uuema (põhjapoolse) osa seina jalamil oktoobris 2023. Laius ca. 1.5 m, kõrgus ca. 0.7-0.8 m. Autori foto.

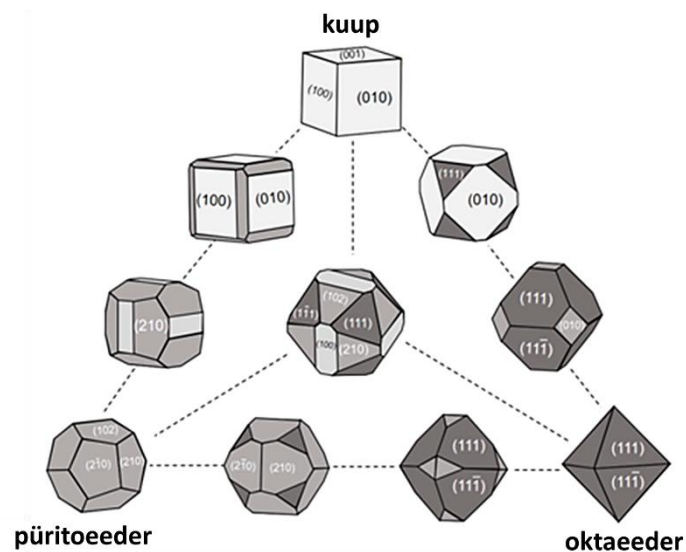
Otisaare (Kalana) karjäär on väga tuntud erakordse säilivusega fossiilide leiukoht ning seda peetakse üheks vähestest varase Siluri ajastu Lagerstätte leiukohtadest. Sealses elustikus on ulatuslik mittemineraliseerunud vetikate floora, mille hulgas mitmekesisem on rohevetikate hulka kuuluvad dasüklaadid (Chlorophyta), kuid ka tuntud on arvatavasti punavetikate hulka

kuuluv vetikaliik (Mastik & Tinn, 2015; Mastik & Tinn, 2017; Tinn et al., 2009). Sealsete fauna hulka kuuluvad samuti peaaegu täielikult säilinud krinoidid, käsnad, dendroidsed ja graptoloidsed gratoliidid, ortokoonilised ja spiraalsed peajalgsed, aga ka trilobiidid, brahhiopoodid, tabulaadid, rugoosid ja ebahariliku säilivusega kala fossiilid (Ausich, Wilson, & Tinn, 2019).

### 3. Püriidi mineraloogia ja geokeemia

Sulfiidsed mineraalid on ühendid, milles on väävlühend struktuurselt seotud mingi poolmetalli või metalliga. See grupp mineraale on üks olulisemaid värviliste metallide maake, olles väga kergesti ka potentsiaalsed raskmetallide saasteallikad (Kiseeva & Edmonds 2017).

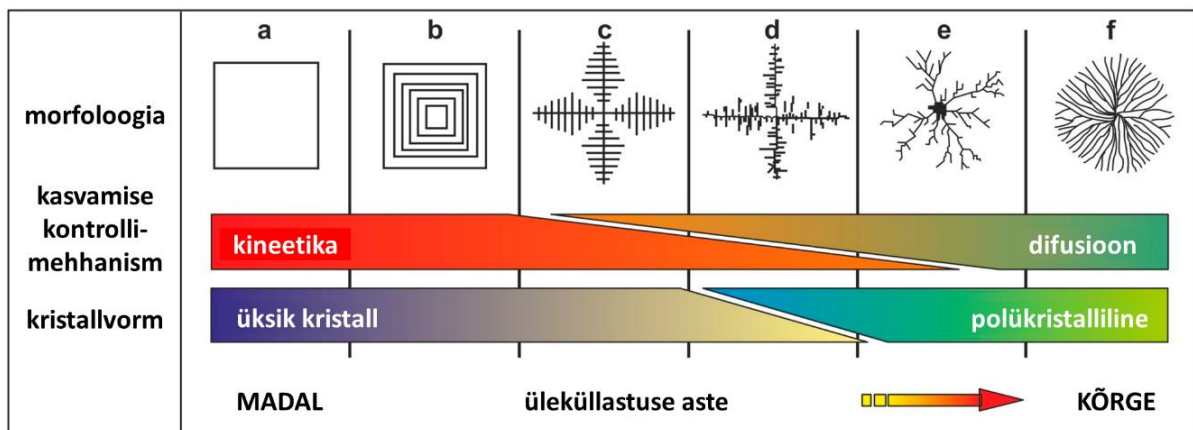
Püriit,  $\text{FeS}_2$ , on maakoos kõige rikkalikumalt ning laiemalt leviv sulfiid, esinedes eri keskkondades, alates magnetotaktilistest bakteritest ja tänapäevastest merelistest setetest, kuni erinevate tard- ja moondekivimiteni. Püriit on üsna kergesti tuvastatav oma füüsikaliste omaduste ning iseloomulike kuubiliste kristallvormide järgi (Joonis 3), mis võivad varieeruda kristallidena suurusega nanomeetritest kuni kümnete sentimeetriteni nii sette-, tard- ja moondekivimites. Teine tuntum kristallivorm on püritoeder, mis tavaline diagenetilistel püriitidel, kuid mis puudub kõrgetel temperatuuridel või moondekivimites moodustunud püriitides. Oktaedriline kristallivormid esinevad samas laialdaselt hüdrotarmaalsetes agregaatides. Lisaks üksikutele hästi väljaarenenud kristallidele, võib püriit moodustada polükristallilisi-kollomorfseid agregate, dentriitjaid-skeletjaid vorme ja ebakorrapäraseid pealekasveid erinevatel substraatidel. (Chang, Li & Lu, 2022)



Joonis 3. Püriidi peamised kristallivormid (Chang, Li & Lu, 2022 järgi)

Püriit võib moodustuda väga laias temperatuuride vahemikus, alates settekeskkonna temperatuuridest kuni kõrgete ( $>500\text{ }^\circ\text{C}$ ) temperatuurideni hüdrotarmaalsetes, magmalistes ja metamorfsetes tingimustes alates veesambast, setetes, kristalliseerub magmast ja madala kuni kõrge astme moondekivimites, samuti hüdrotarmaalsetes fluidides. Püriidi tekkimine on

eriti tavaline anoksilistes orgaanilise ainese rikastes setetes ja hürotermaalsetes süsteemides. Sellised kristallid võivad olla üsna suured, sageli hästi arenenud tahkude, pinnastruktuuridega ning tihti esinevad ka erinevad kaksikute vormid. Püriidikristallide ja agregaatide morfoloogia võib varieeruda laias vahemikus ning kristalliseerumise vorm sõltub peamiselt püriidi üleküllastusest fluidis ja temperatuurist. Üleküllastuse suurenedes on võimalik, et kasvava kristalli morfoloogia kaldub kõrvale tasakaaluliselt kasvavast kristallvormist (Joonis 4). See tähendab, et madala küllastusastme juures arenevad välja kuubilised, püritoeedrilised ja oktaeedrilised vormid, kuid küllastusastme suurenedes hakkavad moodustuma skeletsed kristallid, mis arenevad edasi dendriitseteks ja sfäärilisteks kogumiteks (Chang, Li & Lu, 2022).



Joonis 4. Skemaatiline mudel mineraalide morfoloogilise evolutsiooni protsessidest: (a) kuubiline, (b) skeetiline, (c) korrapärase dendriit, (d) osaliselt korrapärase dendriit, (e) korrapärase polükristalliline dendriit ja (f) tihedalt hargnev morfoloogia (muudetud Meldrum & Cölfen, 2008 järgi).

Teine püriidi moodustumise keskkonnatingimuste näitaja on selle jälgelementide koostis. Rauasulfiidide moodustumise ajal seotakse nende kristallvõresse jälgelemente, millest kõige tavalisemad on Co, Ni, As, Se, Zn, Cu, Au, Ag, Te, Pb, Sb, Bi, Tl, V, Mn, PGE-d ja Hg. (Large et al., 2014)

Sellised elemendid nagu Co ja Ni asendavad püriidi kristallvõres Fe aatomeid ning näiteks Se või As asendavad väävlit. Samas võib As moodustada püriidid ka arsenopüriidi nanoosakestes ning As sisaldused võivad olla kõrgemad kui 5 wt%. Kuigi Cu, Zn, Te, Pb, Bi, Ag ja Au võivad püriidi kristallstruktuuris asendada, esinevad need sagedamini nanoosakestena ja

mikrosuletistena Cu- Pb- Ag sulfiididena või sulfosooladena, loodusliku kulla ja elektrumi (Ag-Au) suletistena ning Au-Ag-Bi-Pb telluriidide kujul, eriti püriidis, mis moodustub hüdrotarmaalsetes süsteemides. Elemendid Mn, V, Ti, Hg ja W asenduvad kristallstruktuuris tavaliselt madalamatel temperatuuridel epitermaalsete või VHMS- tüüpi (*volcanic-hosted massive sulfide*) sulfiidide tekkimisel. (Steadman et al., 2015)

Üldistatult iseloomustavad hüdrotarmaalset kõrge-temperatuurilist püriiti kõrgenenud Ni, Co, Se, Te ja Se kontsentratsioonid ning Steadman et al. (2021) ja Maslennikov et al. (2009) on välja pakkunud, et sulfiidid on võimalik nende jälgelementide koosluste alusel jagada nelja temperatuuritsooni:

1. Kõrgetemperatuuriline rühm (>300 °C)- iseloomulik kõrgenenud Co, Ni, Cu, Se, Te ja Bi kontsentratsioonid;
2. Keskmistemperatuuriline rühm (200–300 °C) - Zn, As, Sb ja Sn
3. Madalatemperatuuriline rühm (150–200 °C)- Pb, Sb, Ag, Bi, Au, Tl ja Mn
4. Mereveeline/diageneetiline rühm - U, V, Mo ja Ni

Maslennikov et al. (2009) toob välja, et kõrg- ja keskmistemperatuurilise rühma assotsiatsioonide jälgelemendid võivad esineda ka madalamatel temperatuuridel kuid 3. ja 4. rühma jälgelemendid esinevad ainult madalamatel temperatuuridel, kuna nende lahustuvus ja mobiilsus on kõrgem redutseerivates kõrge- ja keskmise temperatuuriga fluidides ning nad ei seota samal ajal moodustuva püriidi struktuuri. Samuti mõjutavad jälgelementide sidumist sulfiidides pH, soolsus, hapniku ja väevli sisaldused ning fluidide redoksseisund. (Maslennikov et al., 2009)

#### 4. Materjal ja meetodid

Proovid on kogutud Otisaare karjääris avatud koopalaadsetes struktuuridest Tõnu Pani, Kalle Kirsimäe, Peeter Somelar ja töö autori poolt. Enamasti ei ole kogutud palade täpsem asukoht teada kuid suurem osa pärinevad karjääri suletud lõunaosa koopastruktuuridest (nn vana koobas) ja uue karjääriosa põhja ja loode seinte koopastruktuuridest, mis avanevad karjääri põhjas (Joonis 1). Kuni paarikümne cm läbimõõduga dendriitsed-lehvikulaadsed püriidi kristallilised agregaadid koguti karjääri põhjapoolses osas avatud väikestes koopalaadsetes struktuurides, kus püriit esineb koos barüüdi agregaatidega (Joonis 1. 2).

Varasemate kogutud kollektsioonide ja uute proovide püriidiagregaadid pildistati ja valiti esinduslikud palad edasisteks uuringuteks. Valitud palad saeti plaatideks ja lihviti täiendavalt lihvimispulbrite ja lihvpaberitega. Lihvimise ja poleerimise puhul kasutati samm-sammult järjest peenemaid pulbreid ning lõplik viimistlus tehti 9, 6, 3 ja 1  $\mu\text{m}$  terasuurusega teemantsuspensiooniga.

Lihvitud palade iseloomulikud pinnad pildistati fotokaamera ja binokulaariga ning nendest valiti peamised morfoloogilised tüübid mineraloogiliseks ja jälgelementide keemiliseks analüüsiks.

Valitud proovide mineraalne koostis ja püriidi parameetrid määrati röntgendifraktsioon (XRD) analüüsi meetodil Bruker D8 Advance diffraktomeetriga. Proovide ettevalmistamiseks jahvatati proovid ahhaatuhmrisk ja valmistati pulberpreparaadid. Proovid mõõdeti  $\text{CuK}\alpha$  monokromaatilise kiirgusega 20 kuni 110  $^{\circ}2\theta$  vahemikus. Mõõdetud difraktogrammide interpretati ja püriidi võreparameeter a määrati Topas 4 koodiga.

Jälgelementide analüüs teostati induktiiv-sidestatud plasma massispektroskoopia meetodil (ICP-MS). ICP-MS analüüside ettevalmistamiseks on kaaluti algselt 0,2 grammi ahaatuhmrisk jahvatatud proovi 10 ml polüpropüleen katsutitesse ja lisati 1 ml 35%-list lämmastikhapet. Reaktsiooni kiirendamiseks hoiti proov kolm tundi 80  $^{\circ}\text{C}$  kraadisesse ultrahelivannis. Kuna selle reaktsioonina tekkis katsutitesse elementne väävel siis tehti lahustamine hapete segus.

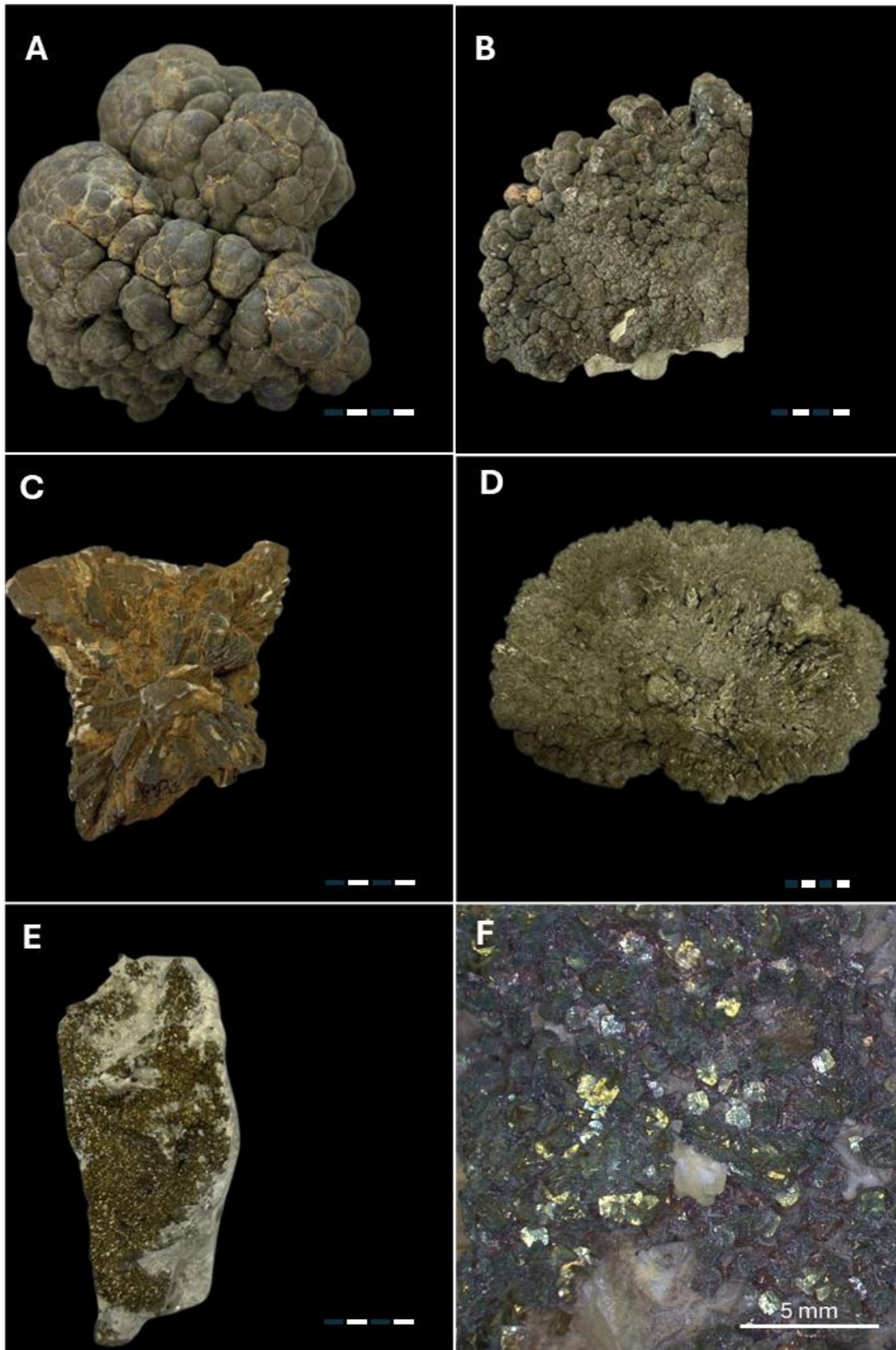
Selleks kaaluti 0,2 grammi peeneks uhmerdatud püriidi proovid katsutitesse. Aeglaselt lisati proovidele juurde 3 ml HCl hapet ning oodati tekkiva reaktsiooni lõppu. Seejärel lisati 2 ml  $\text{HNO}_3$  hapet ning samamoodi oodati reaktsiooni lõppemiseni. Järgmisena lisati juurde 1 ml  $\text{HClO}_4$  hapet ning 2,5 ml HF hapet. Reaktsiooni toimumise järel asetati teflon nõudes kuuplaadile 80  $^{\circ}\text{C}$  juurde üheks tunniks seisma, peale mida tõsteti temperatuur 110  $^{\circ}\text{C}$ . Kuuplaadile jäeti proovid kuni kuivamiseni, misjärel tõsteti temperatuur 160  $^{\circ}\text{C}$ , et

saavutada proovide täielik kuivamine. Seejärel lisati 1 ml kontsentreeritud HClO<sub>4</sub> ja kuivatati uuesti 160 °C juures. Peale seda jahutati ning lisati 1 ml kontsentreeritud HNO<sub>3</sub> hapet ja 3 tilka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ning oodati reaktsiooni toimumist. Seejärel lisati 9 ml 2%-list HNO<sub>3</sub> ning proovid pandi tagasi kuumaplaadile peale 100 °C juurde 30 minutiks. Lõpuks lahjendati proovid 100 korda ülipuhta lämmastikhappe lahusega. Analüüsid teostati Agilent 8800 QQQ induktiiv-sidestatud plasma massi-spektromeetriga millega mõõdeti isotoopide <sup>27</sup>Al, <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>71</sup>Ga, <sup>72</sup>Ge, <sup>75</sup>As, <sup>78</sup>Se, <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>95</sup>Mo, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>137</sup>Ba, <sup>205</sup>Th, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th ja <sup>238</sup>U sisaldusi.

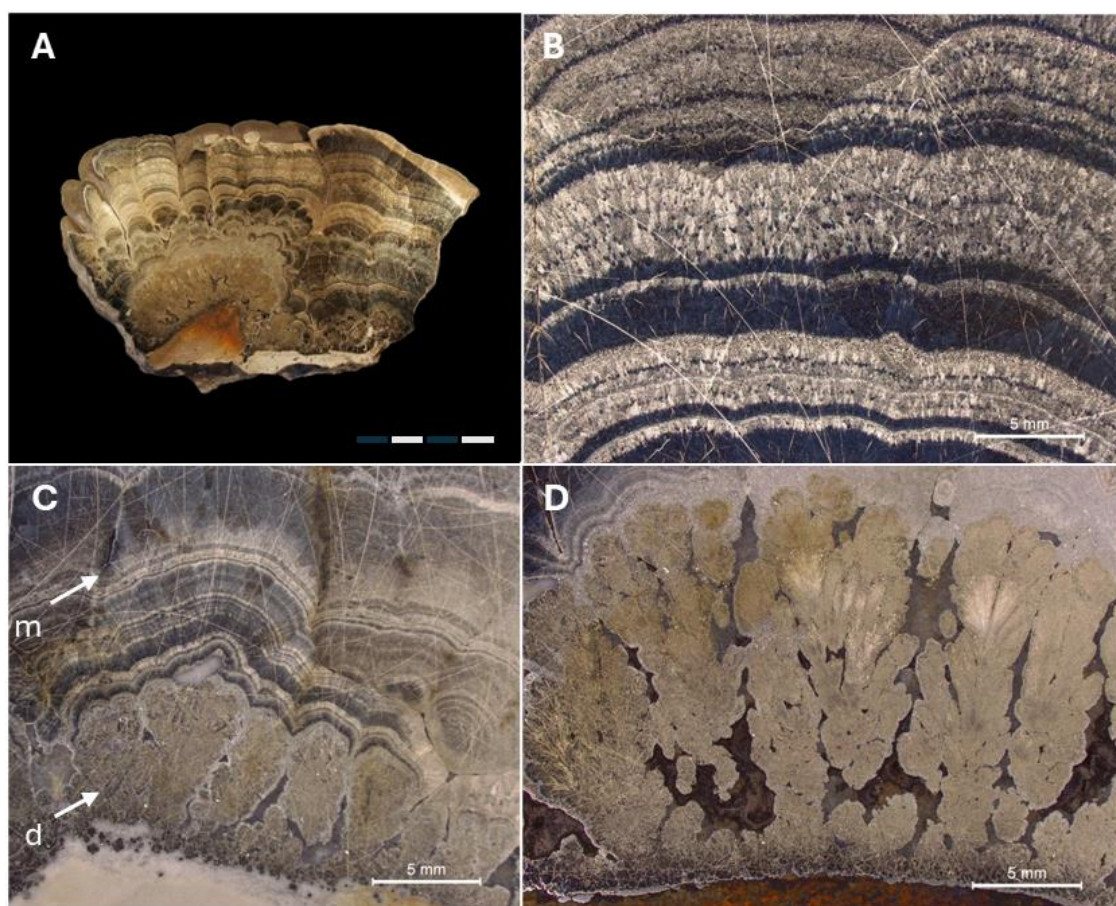
## 5. Tulemused

### 5.1 Püriidi morfoloogia

Otisaare (Kalana) karjääris eristuvad püriidid makroskoopiliste tunnuste alusel kolme kategooriasse: (a) muguljad-kihilised agregaadid; (b) dendriitsed kristallagregaatide vormid ning (c) üksikute, reeglina kuubiliste ja püritoeedriline kristallide katted- kihid karstunud lubjakivi- dolomiidi pindadel (Joonis 5). Kõige silmapaistvamad püriidid on mugulja ehitusega, mis koosnevad radiaalkiirelise ehitusega kasvukihtidest, milles mikrokristallilised tumedamad kihid vahelduvad libeliste- nõeljate suuremate risti kihipinnaga orienteeritud ja lehvikuliselt kasvavate kristallide kihtidega, mis peegeldub valguses on heledamad (Joonis 6A, B) Muguljate agregaatide suurused varieeruvad mõnest mm kuni kümnete-cm skaalasse ning need moodustavad ka koorikuid lõhede ja koobaste seintel. Teise rühma moodustavad dendriitsed püriidi vormid, kus kristallid on kasvanud lehvikulaadsetes vihkudes (Joonis 6D) Kuigi tavaliselt on püriidi kristallid dendriitsetes agregaatides kasvanud ühes domineerivas suunas, siis võivad need ka kasvada keskelt radiaalselt laiali moodustades lameda ketta sarnaseid dendriitseid agregaatide millede läbimõõt võib ulatuda paarikümne-cm-ni (Joonis 5C, D). Kolmanda morfoloogilise rühma moodustavad lõhede pindadel ja koobaste seintel kasvavad kuubiliste ja püritoeedriline pisikristallide katted (Joonis 5). Tüüpiliselt on selliste püriidikristallide läbimõõdud paari mm piires, harva kuni 5 mm (Joonis 5E, F), eriti juhtudel kui kuubilaadsed vormid on hakanud kasvama muguljate agregaatide pinnal. Samas on muguljad- kihilised agregaadid hakanud tihti kasvama dendriitsetel agregaatidel (Joonis 6).



Joonis 5. Püriidi agregaatide morfoloogilised tüübid: (A, B) muguljad; (C, D) dendriitsed, (E, F) kuubiliste-püritoeedriliste kristallide kihid-katted lõhede seintel

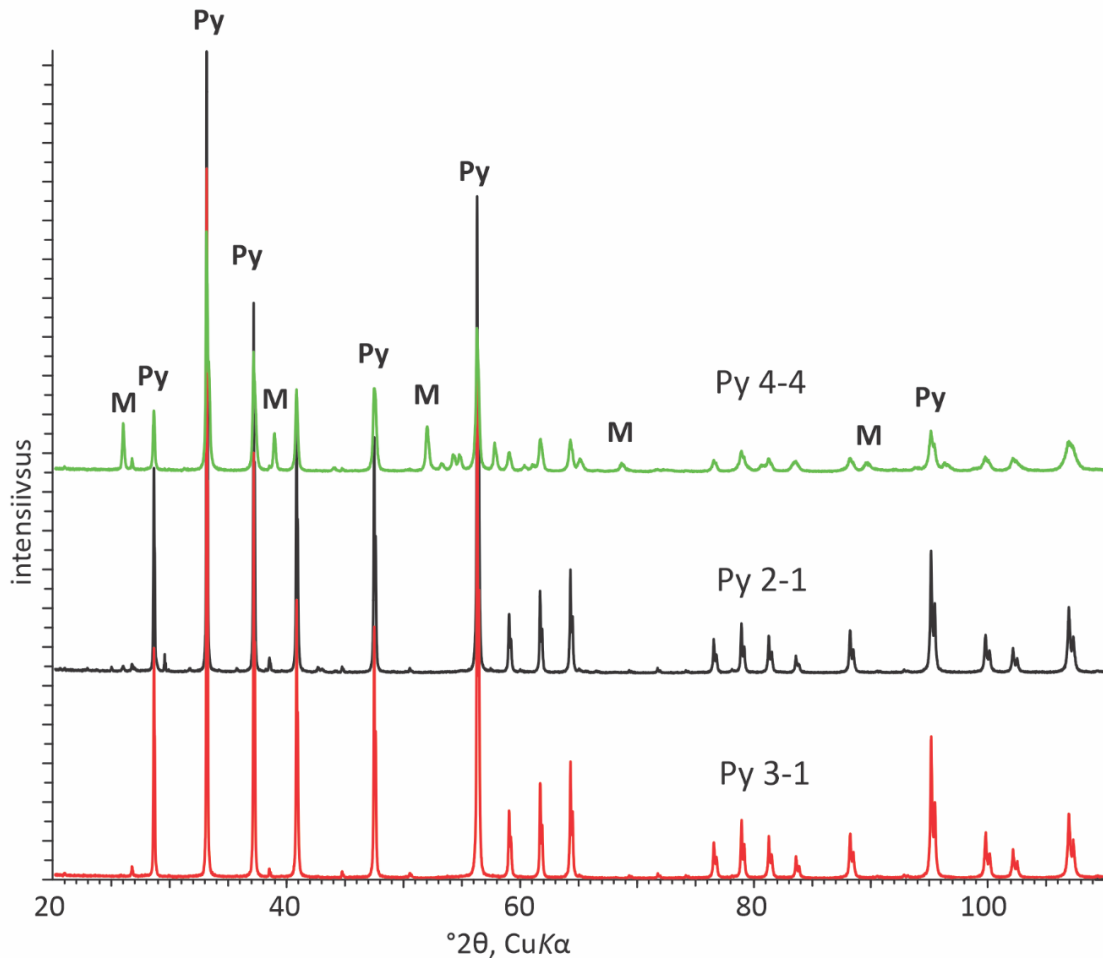


Joonis 6. Mugulja agregaaadi ristlõiked peegeldavas valguses. A - üldvaade, B – lähivaade tumedate mikrokristallide ja radiaalselt kasvavate heledamate kristallagregaatide vaheldumisest, C, D – lähivaated mugulja agregaaadi alumisest osast kus kasvu alfaasis on moodustunud dendriitne agregaat, millele kasvab kihiline püriidiagregaat (m- muguljad kihid, d- dendriitsed kihid)

## 5.2 Mineraalne koostis

Mineraloogilise koostise analüüside tulemused ja püriidi võreparameetri väärtused on näidatud Tabelis 1 ja joonistel 7 ja 8.

Mineraloogilised analüüsid näitavad, et proovid koosnevad peamiselt püriidist (proovid Py-2.1 – Py-3.3), kuid lisaks püriidile on muguljates radiaalkiirelistes agregaatides (proovid Py-4.1 – Py- 4.8) markasiit (Joonis 7), mis on sarnaselt püriidiga on  $\text{FeS}_2$  kuid erinevalt kuubilise süngoonia püriidist kristalliseerub see ortogonaalses süngoonias.



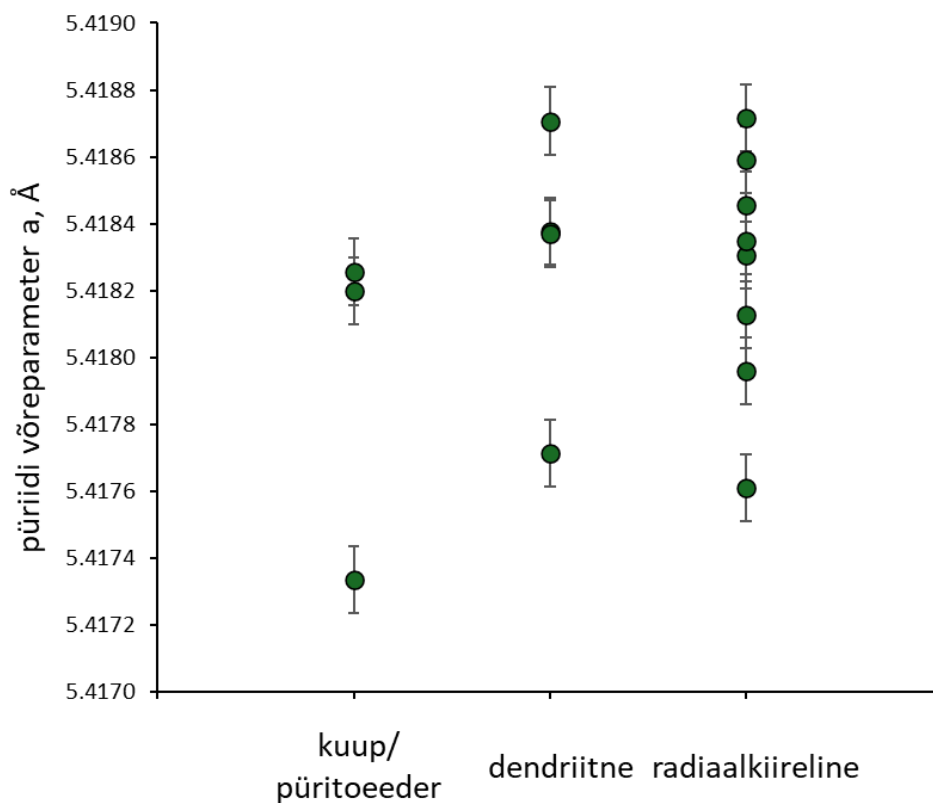
Joonis 7. Uuritud püriidi tüüpide XRD difraktogramm. Py3-1 – kuubid/püritoeedrid, Py2-1 – dendriitne, Py4-4 radiaalkiireline kihiline. Py – püriit, M – markasiit.

Siiski on markasiiti sisaldavates proovides alati domineeriv püriit, mille sisaldus on üle 60%. Lisaks sisaldavad uuritud proovid veel lisanditena kvartsi ning jälgedena on näha kaltsiiti ja barüüti.

Püriidi võreparameetrid (Tabel 1, Joonis 8) on väikese varieeruvusega – keskmiselt on võreparameeter  $a$  väärtused  $5.4182 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ , need ei eristu morfoloogilise tüübi muutumisel üksteisest ning kõigi tüüpide puhul jäävad võreparameetrid üldiselt samadesse piiridesse.

Tabel 1. Uuritud proovide morfoloogiline tüüp, mineraalne koostis ja püriidi võreparameetri väärtused.

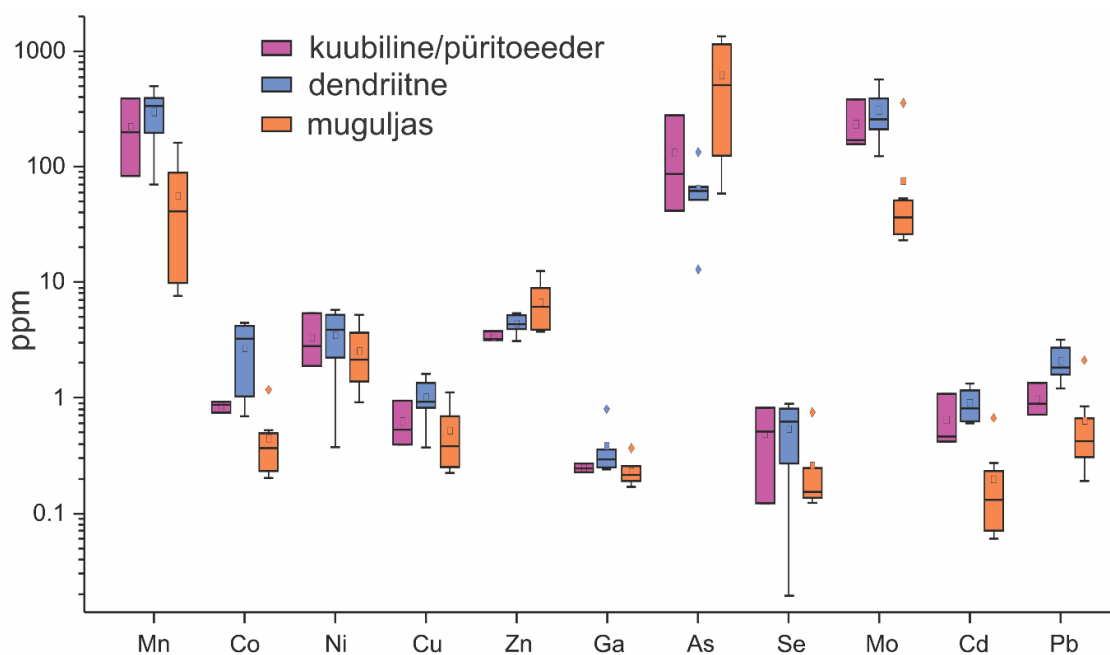
Proov	tüüp	mineraloogia	wt%		püriit	lisandid
			püriit	markasiit	a, Å	
Py-2-1	dendriitne	püriit	100.0		5.41838	kvarts, kaltsiit, barüüt
Py-2-2	dendriitne	püriit	100.0		5.41837	kvarts; kaltsiit, barüüt
Py-2-3	dendriitne	püriit	100.0		5.41871	kvarts; kaltsiit, barüüt
Py-2-4	dendriitne	püriit	100.0		5.41772	kvarts
Py-3-1	kuup/püritoeeder	püriit	100.0		5.41820	kvarts
Py-3-2	kuup/püritoeeder	püriit	100.0		5.41734	kvarts
Py-3-3	kuup/püritoeeder	püriit	100.0		5.41826	kvarts
Py-4-1	muguljas	püriit-markasiit	71.1	28.9	5.41859	kvarts; kaltsiit, barüüt
Py-4-2	muguljas	püriit-markasiit	78.9	21.1	5.41761	kvarts; kaltsiit, barüüt
Py-4-3	muguljas	püriit-markasiit	87.5	12.5	5.41830	kvarts; kaltsiit, barüüt
Py-4-4	muguljas	püriit-markasiit	62.5	37.5	5.41796	kvarts; kaltsiit
Py-4-5	muguljas	püriit-markasiit	99.0	1.0	5.41846	kvarts
Py-4-6	muguljas	püriit-markasiit	99.4	0.6	5.41835	kvarts
Py-4-7	muguljas	püriit-markasiit	99.4	0.6	5.41871	kvarts
Py-4-8	muguljas	püriit-markasiit	98.5	1.5	5.41813	kvarts



Joonis 8. Püriidi võreparameeter *a* varieerumine erinevates morfoloogilistes tüüpides.

### 5.3 Jälgelementide koostis

Joonisel 9 ja Tabelis LISA 1 on näidatud erinevates püriiditüüpides mõõdetud jälgelementide sisaldused. Alumiiniumi sisaldused varieeruvad mõõdetud proovides 262,5 kuni 593,2 ppm-i vahel, kõrgeim alumiiniumi sisaldus on proovis Py4-3. Titaani sisaldused ei ületa proovides 17 ppm-i, samal ajal, kui vanaadiumi sisaldused püsivad kõik alla 1,5 ppm-i. Mangaani sisaldused on üldiselt kõrged ulatudes dendriitse agregaadi proovis Py2-3 kuni 501 ppm-ni ja mugulja agregaadi proovides kuni 159 ppm-ni.



Joonis 9. Jälgelementide sisalduste varieeruvus erinevates püriidi agregaatide morfoloogilistes tüüpides.

Koobalti sisaldused on märkimisväärselt madalad jäävad proovides alla 4,5 ppm-i. Nikli sisaldused on samuti madalad, ulatudes dendriitse agregaadi proovis Py2-2 5,9 ppm-i seejuures on nikli ja koobalti kontsentratsioonid proovides varieeruvad, olles kõige madalamad mugulja agregaadi proovides ning kõrgemad dendriitsetes. Vase sisaldused on kõigis proovides samuti madalad, jäädes kõik alla 1,6 ppm-i. Germaaniumi ja arseeni on enim mugulja agregaadi proovides Py4-6 ja Py4-7, vastavalt on sisaldused 4,7 ja 1337,4 ppm-i. Arseeni sisaldused on uuritud proovides jälgeelementidest selgelt kõrgeimad ning on kõige kõrgemad just muguljas agregaadis. Strontsiumi kontsentratsioonid jäävad püriitides alla 62 ppm-i ning võivad varieeruda laias vahemikus, kus kõige madalam sisaldus on vaid 0,7 ppm-i.

Molübdeeni sisaldused on suhteliselt kõrged dendriitsetes agregaatides varieerudes 123 - 571 ppm vahel, samas kui kuubilistes-püritoeedrilistes kristallides on Mo sisaldus 156 - 383 ppm, aga mugulja agregaadi proovides alla 52 ppm. Kaadiumi sisaldused on väga madalad ja jäävad püriitides alla 1,2 ppm-i. Kahes proovis Py2-1 ja Py2-3 on kõrgemad Ba sisaldused, mis tuleb arvatavasti barüüdi jälgedest mida näitab ka XRD analüüs. Pb ja Zn sisaldused on uuritud püriitides madalad varieeruvad vastavalt 0,4 ja 3,2 ppm ning 3,2 ning 12,1 ppm vahel. Samuti on silmatorkavalt madalad Se sisaldused jäädes alla 0,9 ppm

## 6. Arutelu

### *Püriidi agregaatide morfoloogia*

Püriidikristallide ja püriidi kristallagregaatide morfoloogia kujunemine sõltub peamiselt fluidides lahustunud raua ja sulfiidi sisaldustest ning fluidi üleküllastuse astmest püriidi suhtes, aga ka temperatuurist. Madalamatel üleküllastustel kasvavad tavaliselt hästi välja kujunenud kuubilised, püritoeedrilised või kõrgematel temperatuuridel oktaeedrilised kristallid, kuid küllastusastme suurenedes hakkavad moodustuma skeletsed kristallid, mis arenevad edasi dendriitseteks ja sfäärilisteks kogumiteks. (Chang et al., 2022)

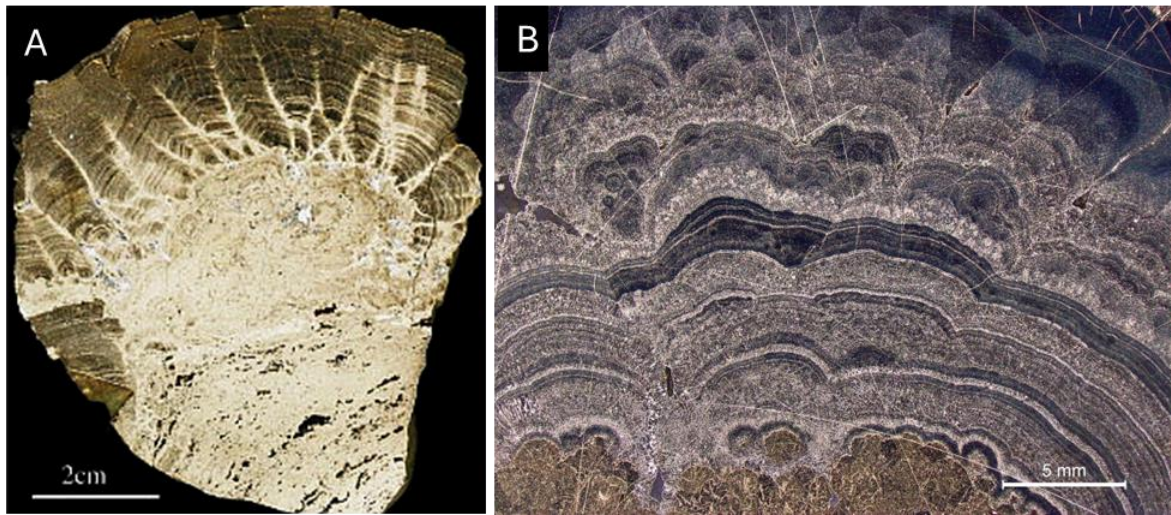
Otisaare karjääri lõhedes ja koobastes kasvanud püriidi vormid varieeruvad kuubiliste-püritoeedriliste pisikristallide kogumikest kuni dendriitjate ja kihiliste radiaalkiirelise kristallide kasvuga muljate vormideni, mis viitab nende erinevatele kasvumehhanismidele.

Kuup- püritoeedrilised agregaatide (Joonis 5E, F.) moodustumine toimub tavaliselt madala üleküllastusega süsteemides. Sealne mineraalide kasvamine on tasakaaluline ning aeglasem, võrreldes suure üleküllastusega süsteemidega ning võib arvata, et kuubiliste-püritoeedriliste pisikristallide kihid- katted on kasvanud lõhede-koobaste seintel sellistes madala üleküllastusega redutseerivatest lahustest.

Kõrvuti kuubiliste-püritoeedriliste kristallide kogumikega on samades lõhedes ja koobastes samuti dendriitjad agregaadid, mis meenutavad enda kujult võrelisi lehvikulaadselt mingis kindlas suunas kasvanud kristallivorme. Dendriitne kasv viitab püriitidel mineraali kiirele kasvamisele suurenenud üleküllastusastme juures. Dendriitsed püriidi agregaadid Otisaare karjääri koopalaadsetes struktuurides kasvavad üle (vähemalt suurel osal juhtudel) kihilisteks radiaalkiirelisteks agregaatideks (Joonis 6B, C), mille kristallide morfoloogia ning kasvu põhjal, võib oletada väga kõrget üleküllastusastet kui kristallide kasvu hakkab kontrollima lahustunud Fe ja sulfiidi difusioon. Selline kasvamise protsess on toimunud arvatavasti episoodiliselt/tsüklitena, kus kiirema kasvu perioodid vaheldunud aeglasematega moodustades kihilisi püriidi agregaatide (Joonis 6).

Siiski, just sellised kerajad- muguljad (botrüoidsed), kihilise ehitusega agregaadid Otisaare püriitides on morfoloogiliselt väga lähedased fossiilsete püritiseerunud mikrobialiitidega (Joonis 10A), mida on kirjeldatud fossiilsete veealuste hüdrotermaalsete allikate, nn “mustade tossutajate” ümber (Li & Kusky, 2007). Selliseid püritiseerunud fossiilseid mikroobseid matte iseloomustavad, õhukesekihilised muguljad struktuurid, mis morfoloogiliselt sarnanevad karbonaatsetele stromatoliitidele. Sulfiidsed mikrobialiidid koosnevad sfäärilistest sentimeetri-

skaalas kerajatest-kontsentriilistest sammasjatest omavahel kokku kasvanud mugulatest. Selliste agregaatide kasvulamellid moodustuvad vahelduvatest heledatest püriidi radiaalselt orienteeritud kristallagregaatide ning tumedatest orgaanilise ainese rikkamatest mikropüriidi vahekihtidest. Li & Kusky (2007) kirjeldatud fossiilsed püriitsed mikrobialiidid on tüüpiliselt 5- 10 cm paksused ning individuaalsed sammasjad mugulad on tavaliselt 1-2 cm kõrgused ning kuni 1 cm diameetriga.



Joonis 10. (A) Fossiilsed püritiseerunud Mesoproterosoikumi 1.43 Ga hüdrotermaalsetel allikatel kasvanud mikrobialiidid Põhja Hiinas (Li & Kusky, 2007) ja (B) Otisaare muguljad-kihilised püriidi agregaadid.

Selle analoogia põhja võib arvata, et algselt kiire kasvuga püriidi dendriitide agregaatidele hakkasid kasvama Otisaare karjääri koobastes ja lõhedes mikroobsed matid, millede orgaaniline maatriks hakkas kiiresti püritiseeruma säilitades mikrobialiidi kihilise ehituse nagu seda kirjeldasid Li & Kusky (2007) fossiilsetel hüdrotermaalsetel merepõhja allikatel.

### *Mineraloogia*

Teistsugusele kihiliste- muguljate agregaatide päritolule Otisaare karjääris viitab ka dendriitidest ja kuubilistest- püritoedrilistes agregaatidest erinev mineraalne koostis, kus püriidi kõrval esineb ka markasiit.

Nende mineraalide koos esinemine ei ole ebaharilik. Üsna tavaliselt moodustavad püriit ja markasiit üksteisele pealekasveid või vahelduvaid sfääroidaalseid kihte. Neid mineraale leidub koos paljudes sulfiidsetes maagikehades ning ka settekeskkondades. Üldiselt ollakse seisukohal, et markasiit kujuneb happelistes tingimustes ( $\text{pH} < 5$ ) ja/või fluidides, milles on suhteliselt madal lahustunud sulfiidi sisaldus ja kus küllastusindeks püriidi suhtes on madalam (jäab alla 1000). Tuleb ka arvestada, et markasiit on püriidi suhtes ebastabiilsem faas ning selle muundumine püriidiks on tavaline protsess. (Yao et al., 2020)

See võib tähendada, et algselt koosnes kogu muguljas- kihiline agregaat mineraalses mõttes markasiidist, kuid aja jooksul on markasiit hakanud asenduma püriidiga. Siiski on markasiidi esinemine nendes agregaatides tähtsaks indikaatoriks, mis näitab, et koobastes liikunud lahused olid mikrobialiitide moodustumise ajal kas agressiivsed-happelised ( $\text{pH} < 5$ ) või suhteliselt madala lahustunud sulfiidi sisaldusega.

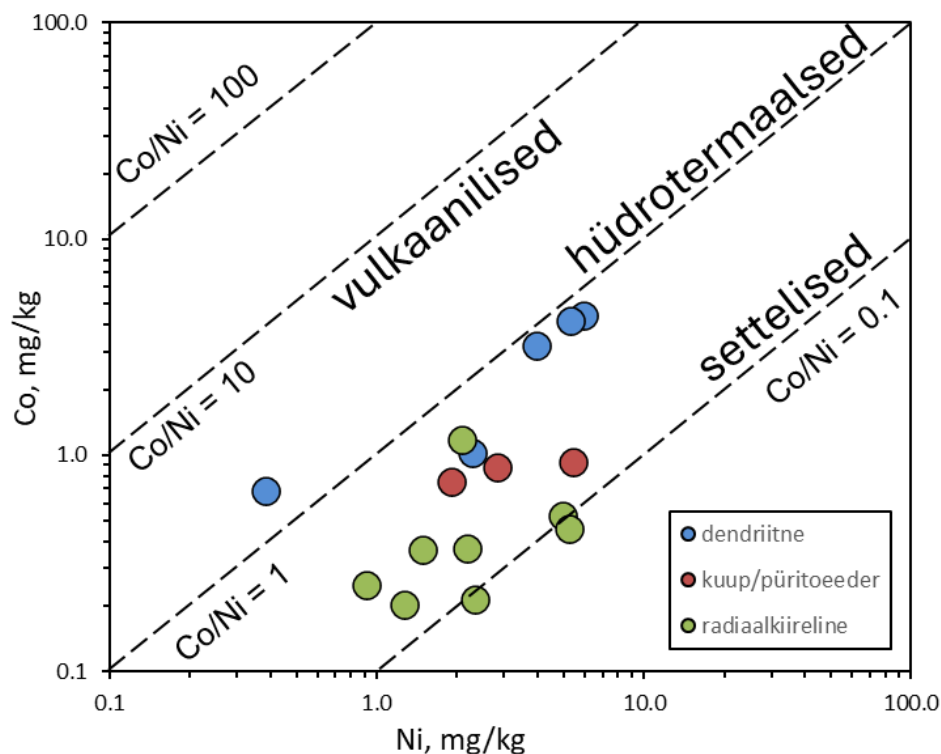
### *Jälgelemendid*

Otisaare karjääri lõhedes ja koobaste seintel kasvanud püriite iseloomustab üldiselt madal jälgelementide sisaldus. Steadman et al. (2021) ja Maslennikov et al. (2009) on näidanud, et jälgelementide, eriti Ni, Co, Se, Te ja Bi sisaldused on kõrgemad ennekõike hüdrotermaalsetes püriitides ning vastavalt elementide assotsiatsioonidele saab eraldada neli rühma: kõrgetemperatuurilised ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$  - Co, Ni, Cu, Se, Te ja Bi), keskmistemperatuurilised ( $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  - Zn, As, Sb ja Sn), madalatemperatuurilised ( $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  - Pb, Sb, Ag, Bi, Au, Tl ja Mn) ning mereveelised/diageneetilised (U, V, Mo ja Ni) kusjuures kõrg- ja keskmistemperatuurilise rühma assotsiatsioonide jälgelemendid võivad esineda ka madalamatel temperatuuridel kuid 3. ja 4. rühma jälgelemendid esinevad ainult madalamatel temperatuuridel, kuna nende lahustuvus ja mobiilsus on kõrgem redutseerivates kõrge- ja keskmise temperatuuriga fluidides.

Otisaare püriitide jälgelementidest joonistuvad välja kõrgemana Mn, Mo ja As (Joonis 9), mis viitavad keskmise kuni madalatemperatuurilistes/diageneetilistes tingimustes tekkinud sulfiididele. Seejuures on Mn ja Mo sisaldused kõrgemad dendriitsetes ja kuubilis-püritoeedrilistes agregaatides ning madalamad kihilistes-muguljates agregaatides, aga As vastupidi kõige kõrgem muguljates agregaatides.

Ka Co/Ni suhe (Joonis 11), mida loetakse heaks püriitide tekketingimuste indikaatoriks näitab, et muguljad-kihilised agregaadid on pigem moodustunud settelistes tingimustes ja ainult

dendriitsete agregaatide Co/Ni suhe langeb hüdrotarmaalsete sulfiidide joonele (Meldrum & Cölfen, 2008).



Joonis 11. Ni ja Co sisalduste varieerumine Otisaare karjääri püriitides

Selline keskmine- kuni madalatemperatuuriline hüdrotarmaalne ja settelis-diageneetiline püriitide kristalliseerumise keskkond vastab Gaškov et al. (2017) ja Eensaar et al. (2017a,b) tulemustele, kes näitasid Kalana mineralisatsiooni lõhesüsteeme täitvate kaltsiidi- barüüdi isotoopkoostise ja sfaleriidi fluidisuletiste mikrotermomeetria alusel, et kaltsiit-sfaleriidi soonte sfaleriidi kristallide suletiste sulgumistemperatuurides eristub 3 erineva tekketemperatuuriga sfaleriidi gruppi. Esimene, kõige arvukam rühm on sulgumistemperatuuriga 60–85 °C (keskmine 70 °C), teise rühma homogeniseerumise-sulgumise temperatuur on 95–120 °C ja kolmas, kõige vähem arvukam on rühm, mille sulgumistemperatuur on 190–200 °C. Samas näitas sfaleriidi suletiste fluidi mikrotermomeetria valdavalt fluidi CaCl<sub>2</sub> koostist ja väga kõrget soolsust -keskmiselt 26,3%. Samuti näitas Eensaar et al. (2017a), et Otisaare karjääri koopalaadsetes struktuurides esinevate keerulise ehitusega kaltsiidi- püriidi-barüüdi mitmekihiliste agregaatide kaltsiidi stabiilsete

isotoopide koostised ( $\delta^{13}\text{C}$ ) on ekstreemselt vaesustunud  $^{13}\text{C}$  suhtes ulatudes kuni -56‰-ni. See näitab, et kaltsiidi agregaatide moodustumiseks kasutatud lahustunud süsinik oli algselt metanogeenset-mikroobset päritolu, mis läheb kokku püriidi-markasiidi agregaatide arvatava mikroobse tekkega. Seejuures pakkus Gaškov et al. (2017) välja, et püriidi ja barüüdi vahelduv väljasettimine koos speleoteemide kaltsiidiga toimus sügava-sooja ja Ba-rikka ning sulfaatase mere või põhjavee segunemisfrondil tsoonis kus moodustusid koopalaadsed struktuurid.

## 7. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti püriidi mineralisatsiooni Otisaare (tuntud ka Kalana) karjääris. Eesmärk oli kirjeldada karjääris avanevate koopalaadsetes struktuurides kasvanud püriidiagregaatide erinevaid tüüpe, iseloomustada nende mineraalset ja keemilist koostist ning selgitada nende tekkemehhanismid.

Morfoloogiliselt saab koopalaadsetes struktuurides leiduvad püriidi agregaadid jagada kolme kategooriasse, (a) muguljad-kihilised agregaadid, (b) dendriitsed kristallagregaatide vormid ja (c) üksikute, tavaliselt pisikristallilistest kuubilistest ja püritoeedrulistest vormides koosnevad katted või kihid. Mineraalselt koostiselt olid kaks viimast esindatud väga sarnase struktuuriga püriidiga kuid muguljates-kihilistes agregaatides esines ka markasiit, mis on sagedane püriidiga koos esinev  $\text{FeS}_2$  mineraal. Markasiidi esinemine muguljates-kihilistes agregaatides või viidata kas happelisele ( $\text{pH} < 5$ ) keskkonnale või lahuste madalale sulfiidi sisaldusele, mis mõlemad soodustavad markasiidi kristalliseerumist püriidi asemel.

Püriidi ja markasiidi jälgelementide sisaldused olid reeglina madalad ning nende koosluste ja Ni/Co suhte alusel võib järeldada, et kuubilised-püritoeedrillised ja muguljad-kihilised vormid on kasvanud settelis-diageneetilistes tingimustes kui dendriitsete vormid on kasvanud madalakuuni keskmistemperatuurilistes hüdrotermaalsetes tingimustes.

Huvitava leiuna on koopalaadsetes struktuurides püriidi dendriitide agregaatidele kasvama hakanud muguljad-kihilised püriidi agregaadid väga sarnased fossiilsete püritiseerunud microbialiitidega mida on kirjeldatud kuumade hüdrotermaalsete merepõhja allikate (nn „mustade tossutajate“) ümbruses. Edasised uuringud peaksid olema suunatud nende huvitavate moodustiste detailsemale uurimisele.

## Summary

In this thesis, the pyrite mineralization in the Otisaare (also known as Kalana) quarry was studied. The aim was to describe the various types of pyrite aggregates grown in cave-like structures exposed in the quarry, characterize their mineral and chemical composition and to reveal their formation mechanisms.

Morphologically, pyrite aggregates divide into three categories: (a) concretionary-botryoidal aggregates with layered structure, (b) dendritic crystal aggregate forms, and (c) individual, usually cubic and pyritohedral crystals on cave and fracture surfaces or forming thin mineralized layers. In terms of mineral composition, the last two categories were represented by pyrite with similar structures but the nodular-layered aggregates also contained marcasite, a common sulfide mineral that occurs with pyrite. The presence of marcasite in these aggregates may indicate either an acid environment (with  $\text{pH} < 5$ ) or low sulfide content in fluids, both of which promote the crystallization of marcasite instead of pyrite.

The trace elements of pyrite and marcasite were generally low and based on their associations and the Ni to Co ratio, it can be concluded that the cubic-pyritohedral crystals and concretionary-botryoidal aggregates grew under sedimentary-diagenetic conditions, while the dendritic forms grew under hydrothermal conditions.

Interestingly concretionary-botryoidal forms that started to grow on the dendritic aggregates are morphologically similar to pyritized microbialites that have been described in modern and fossil hydrothermal springs ("black smokers"). Further studies should focus on a more detailed investigation of these intriguing formations.

## **Tänuavaldused**

Töö autor tänab Tõnu Pani ja Peeter Somelari Kalana püriitide kollektsioonide kasutamise eest ning Marian Külaviiri ja Peeter Paaverit, kes oli abiks ICP-MS analüüside läbiviimisel.

## Kasutatud kirjandus

- Ainsaar, L. and T. Pani. 2003. Kalana Paemurd. Rmt.: Plado, J., Puura, I. (Toim.). Eesti Geoloogide Neljas Ülemaailmne Kokkutulek. Eesti Geoloogia Uue Sajandi Künnisel. Konverentsi Materjalid Ja Eksursioonijuhud. Eesti Geoloogia Selts Ja Tartu Ülikooli Geoloogia Instituut, Tartu, Tartu, 108–9.
- Ainsaar, L., O. Tinn, O. Männik, and T. Meidla. 2014. Stop B1: Kalana quarry. In: H. Bauert, O. Hints, T. Meidla and P. Männik (Editors). 4th Annual Meeting of IGCP, 591, Estonia, University of Tartu, Tartu, pp. 174–177.
- Ausich, W. I., M. A. Wilson, and O. Tinn. 2019. Kalana Lagerstätte Crinoids: Early Silurian (Llandovery) of Central Estonia. Cambridge University Press.
- Chang, J., Y. Li, and H. Lu. 2022. The Morphological Characteristics of Authigenic Pyrite Formed in Marine Sediments. JMSE, 10.
- Eensaar, J., T. Pani, M. Gaškov, H. Sepp, and K. Kirsimäe. 2017. Stable Isotope Composition of Hypogenic Speleothem Calcite in Kalana (Estonia) as a Record of Microbial Methanotrophy and Fluid Evolution. Geological Magazine, 154(1), 55–67.
- Emerson, D. 2019. Pyrite - the Firestone. Preview, 2019(203), 52–64.
- Kiseeva, E. S., and M. Edmonds. 2017. Sulfides. An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology, 13(2).
- Large, R. R., J. A. Halpin, L. V. Danyushevsky, V. V. Maslennikov, S. W. Bull, J. A. Long, D. D. Gregory, E. Lounejeva, T. W. Lyons, P. J. Sack, P. J. McGodrick, and C. R. Calver. 2014. Trace Element Content of Sedimentary Pyrite as a New Proxy for Deep-Time Ocean–Atmosphere Evolution. Earth and Planetary Science Letters, 389, 209–20.
- Li, J., and T. M. Kusky. 2007. World’s Largest Known Precambrian Fossil Black Smoker Chimneys and Associated Microbial Vent Communities, North China: Implications for Early Life. Gondwana Research, 12(1–2), 84–100.
- Maslennikov, V. V., S.P. Maslennikova, R. R. Large, and L. V. Danyushevsky. 2009. Study of Trace Element Zonation in Vent Chimneys from the Silurian Yaman-Kasy Volcanic-

- Hosted Massive Sulfide Deposit (Southern Urals, Russia) Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, 104, 1111–41.
- Mastik, V., and O. Tinn. 2015. New Dasycladalean Algal Species from the Kalana Lagerstätte (Silurian, Estonia). *Journal of Paleontology*, 89(2), 262–68.
- Mastik, V., and O. Tinn. 2017. *Leveilleites Hartnageli* Foerste, 1923 (Rhodophyta?) From the Ordovician of Laurentia and Silurian of Baltica: Redescription and Designation of a Neotype. *Palaeoworld*, 26(4), 602– 11.
- Meldrum, F. C., and H. Cölfen. 2008. Controlling Mineral Morphologies and Structures in Biological and Synthetic Systems. *Chemical Reviews*, 208(11), 4332– 4432.
- Steadman, J. A., R. R. Large, S. Meffre, P. H. Olin, L. V. Danyushevsky, D. D. Gregory, and P. Holden. 2015. Synsedimentary to Early Diagenetic Gold in Black Shale-Hosted Pyrite Nodules at the Golden Mile Deposit, Kalgoorlie, Western Australia. *Economic Geology*, 110, 1157– 91.
- Tinn, O., T. Meidla, and L. Ainsaar. 2009. Thallophytic Algal Flora from a New Silurian Lagerstätte. *Estonian Journal of Earth Sciences*, pp. 38–42.
- Vaughan, D., and C. Corkhill. 2017. Mineralogy of Sulfides. *Elements*, 13(2), 81–87.
- Yao, X., F. Xia, A. P. Deditius, J. Brugger, B. E. Etschmann, M. A. Pearce, and A. Pring. 2020. The Mechanism and Kinetics of the Transformation from Marcasite to Pyrite: In Situ and Ex Situ Experiments and Geological Implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 175(3), 27.

LISA 1. Jälgelementide sisaldused uuritud proovides. <LOD – alla määramispiiri

	ET- 1.1 Py 1	ET- 2.1 Py 2	ET- 2.2 Py 3	ET- 2.3 Py 4	ET- 2.4 Py 5	ET- 3.1 Py 6	ET- 3.2 Py 7	ET- 3.3 Py 8	ET- 4.1 Py 9	ET- 4.2 Py 10	ET- 4.3 Py 11	ET- 4.4 Py 12	ET- 4.5 Py 13	ET- 4.6 Py 14	ET- 4.7 Py 15	ET- 4.8 Py 16
<b>Na</b>	284.95	219.27	183.62	228.49	241.15	188.60	135.74	210.37	303.11	211.80	281.59	133.24	160.04	119.82	178.80	160.09
<b>Mg</b>	613.18	65.64	74.38	83.40	68.31	54.17	37.03	102.34	59.18	46.09	60.12	30.54	33.90	31.79	46.05	58.08
<b>Al</b>	588.83	457.76	403.26	511.00	587.25	501.91	372.89	438.07	567.89	420.75	593.20	262.51	357.07	278.24	410.81	402.00
<b>K</b>	298.90	240.90	193.06	286.85	293.84	293.29	177.98	262.42	351.48	269.78	361.50	168.82	190.17	158.57	235.67	193.84
<b>Ca</b>	1243	535	2365	1396	110	102	87	14274	1793	2071	379	116	112	142	199	197
<b>Sc</b>	0.08	0.03	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.05		0.00		0.00	0.01
<b>Ti</b>	16.98	14.01	11.06	14.82	16.04	15.07	10.65	12.85	15.61	11.47	16.44	7.30	8.84	7.83	12.75	12.04
<b>V</b>	1.51	0.87	0.36	0.41	0.57	0.57	0.66	0.60	0.48	0.49	0.45	0.36	0.54	0.34	0.45	0.48
<b>Cr</b>	0.20	0.25	0.46	0.49	0.41	0.46	3.98	0.27	0.60	4.64	0.29	0.38	5.01	0.27	0.65	0.42
<b>Mn</b>	70.12	334.79	392.69	501.08	197.21	198.76	83.94	389.09	70.39	107.86	159.65	9.52	10.16	7.58	11.98	70.63
<b>Co</b>	0.69	3.21	4.43	4.18	1.02	0.75	0.88	0.93	0.53	0.46	0.37	0.20	0.22	0.25	0.36	1.17
<b>Ni</b>	0.38	3.97	5.91	5.32	2.29	1.89	2.83	5.42	4.95	5.24	2.17	1.27	2.34	0.91	1.48	2.08
<b>Cu</b>	0.83	0.38	0.93	1.35	1.63	0.95	0.54	0.40	1.11	0.22	0.34	0.38	0.25	<LOD	0.63	0.70
<b>Zn</b>	3.14	5.19	4.39	3.99	5.47	3.17	3.77	3.24	5.08	3.75	3.96	8.14	7.10	12.56	9.55	3.78
<b>Ga</b>	0.80	0.36	0.24	0.29	0.25	0.25	0.23	0.27	0.26	0.25	0.37	0.22	0.20	0.17	0.21	0.18
<b>Ge</b>	37.98	42.19	33.37	39.23	39.21	42.79	43.44	42.44	37.20	42.35	39.18	42.79	43.66	43.68	31.79	30.31
<b>As</b>	134.7	13.0	67.3	52.3	62.7	41.6	86.6	278.5	235.3	106.9	141.5	991.6	791.0	1322.9	1337.4	59.0
<b>Se</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Rb</b>	0.98	0.42	0.40	0.50	0.58	0.45	0.32	0.47	0.69	0.72	0.85	0.31	0.39	0.30	0.46	0.34
<b>Sr</b>	2.42	61.57	59.71	44.50	1.68	1.12	1.00	39.68	46.13	2.48	1.47	0.80	0.88	0.73	0.99	4.39
<b>Y</b>	0.18	0.16	0.13	0.18	0.16	0.15	0.11	0.20	0.19	0.15	0.20	0.08	0.10	0.08	0.13	0.11
<b>Mo</b>	123.90	395.63	258.41	211.27	571.50	156.49	383.63	171.82	46.46	48.70	52.75	26.19	25.54	23.27	26.01	354.93
<b>Ag</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Cd</b>	0.81	1.17	0.62	0.60	1.34	0.42	1.08	0.47	0.17	0.19	0.27	0.10	0.08	0.06	0.06	0.67
<b>Ba</b>	14.7	4678.4	2319.2	2988.0	61.2	33.0	36.0	15.9	35.8	31.2	13.5	8.7	6.9	6.3	10.8	24.5
<b>Pb</b>	1.60	3.21	1.82	2.70	1.21	0.89	1.35	0.72	0.37	2.10	0.84	0.19	0.24	0.44	0.49	0.41
<b>Bi</b>	0.05	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.01	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>Th</b>	0.24	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<b>U</b>	0.466	0.020	0.013	0.025	0.013	0.006	0.007	0.019	0.009	0.006	0.104	0.003	0.004	0.003	0.007	0.006

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

Mina, Elise Täär,

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

Püriidi mineralisatsioon Otisaare (Kalana) karjääri karbonaatide lõhesüsteemides ja karstikoobastes: iseloom, koostis ja genees,

mille juhendaja on Kalle Kirsimäe,

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

Elise Täär

24.05.2024