

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

Magistritöö geoloogias (30 EAP)
**Püritiseerunud mikrobialiidid Kalana karjääri koopalaadsetes struktuurides:
mikrotekstuurid, koostis ja teke**
Elise Täär

Juhendaja: Kalle Kirsimäe

Tartu 2026

Püritiseerunud mikrobialiidid Kalana karjääri koopalaadsetes struktuurides: mikrotekstuudid, koostis ja teke

Magistritöös uuriti Kesk-Eestis Otisaare (Kalana) karjääri koopalaadsetes struktuurides esinevaid muguljaid kihilisi püriidiagregaatide, eesmärgiga välja selgitada nende moodustiste tekkemehhanism ja võimalik biogeenne päritolu. Analüüside tegemiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopiat, väävli isotoopanalüüse ja jälgelementide analüüsi. Mikrotekstuudid uuring näitas, et püriidiagregaadid koosnevad diskreetsetest kasvukihtidest, mida iseloomustavad radiaalkiirelised lehvikukujulised kristallide kogumid ning framboidsed püriidi moodustised. Nii mikroskoopiline kui ka makroskoopiline kihilisus viitab kolloformse püriidi perioodilisele kasvule. Püriidi negatiivsed $\delta^{34}\text{S}$ väärtused ja jälgelementide madalad sisaldused viitavad sellele, et Otisaare muguljad kihilised püriidiagregaadid võivad esindada püritiseerunud mikroobseid matte, mis tekkisid redutseerivates tingimustes. Agregaatide kujunemine oli tõenäoliselt seotud sulfaat-redutseerivate ja väävliühendeid metaboliseerivate mikroorganismide aktiivsusega.

Märksõnad: mikroobsed matid, püriit, sulfaat-redutseerivad mikroorganismid

CERCS kood: P420 Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Pyritized microbialites in cave-like structures in Kalana quarry: composition, microtextures and genesis

In this thesis, nodular-layered pyrite aggregates formed in the cave-like structures of the Otisaare (Kalana) quarry were studied. The aim of the study was to reveal their formation mechanisms and their possible biogenic origin. The study was conducted using scanning electron microscopy, sulfur isotope analysis, and trace element analysis. Microtextural investigations revealed that the pyrite aggregates consist of discrete growth layers characterized by radial-rayed, fan-shaped crystals and framboid pyrite structures. Both microscopic and macroscopic layering indicate periodic growth of colloform pyrite. Negative sulfur isotope ($\delta^{34}\text{S}$) values together with low trace element concentrations suggest that the Otisaare nodular layered pyrite aggregates may represent pyritized microbial mats formed under reducing conditions. The formation of the aggregates is likely associated with the activity of sulfate-reducing and sulfur-metabolizing microorganisms.

Keywords: microbial mats, pyrite, sulfate-reducing microorganisms

CERCS code: P420 Petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Kalana karjääri geoloogia.....	5
3. Mikroobsed matid.....	9
3.1 Mikroobsete mattide olemus ja talitus	9
3.2 Mikroobsete mattide tüübid	11
3.3 Biomattide fossiliseerumine.....	12
4. Materjal ja meetodid	14
5. Tulemused	16
5.1 Mikrotekstuurid.....	16
5.2 Jälgelementide koostis	19
5.3 Väävli isotoopkoostis.....	22
6. Arutelu	25
6.1 Püriidiagregaatide mikromorfoloogia.....	25
6.2 Väävli isotoopkoostis.....	27
6.3 Muguljate püriidiagregaatide tekkemudel	28
7. Järeldused.....	32
Summary.....	33
Tänuavaldused	34
Kasutatud kirjandus.....	35
LISA 1.	40

1. Sissejuhatus

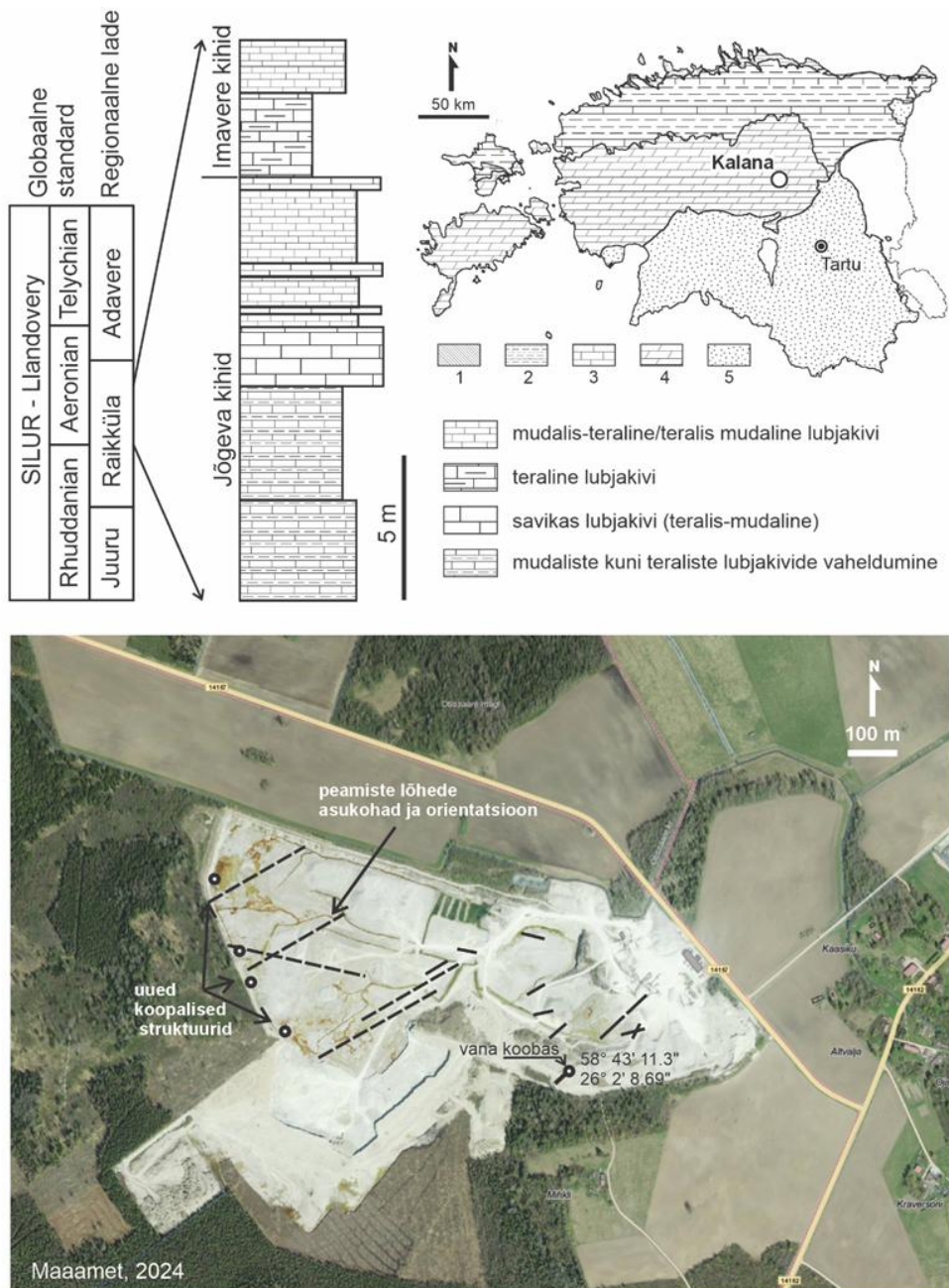
Kesk-Eestis Põltsamaa lähedal Otisaare (Kalana) karjäär, milles kaevandatakse Raikküla lademe karbonaatkivimeid (Ainsaar et al., 2014) on viimaste kümnendite vältel olnud üks enim uuritud Eesti geoloogilisi läbilõikeid, mis on ennekõike tuntud erakordse säilivusega paleontoloogiliste leidude poolest (nt Tinn et al., 2009). Kõrvuti hästi säilinud ja mitmekesiste fossiilsete leidudega, esinevad Otisaare karjääris arvukad mineraliseerunud lõhed ning koopalaadsed struktuurid, milledes esinevad kohati massiivsed kerajate kaltsiidi, libeliste-plaatjate barüüdi kristallide ning mitmekesise morfoloogiaga püriidi agregaadid (Eensaar et al., 2017a,b; Gaškov et al., 2017).

Täär (2024) kirjeldas Otisaare “koobastes” levinud püriidi morfoloogilisi tüüpe ja mineraalset-mineraloogilist koostist ning eristas kolm püriidi agregaatide morfotüüpi: (a) muguljad radiaalkiirelised, (b) dendriitjad ja (c) kuubiliste-püritoeedriliste kristallitide kihid/katted. Erinevate morfotüüpide kujunemist seostas Täär (2024) fluidi üleküllastuse astmega püriidi suhtes ning pakkus välja, et madalamatel üleküllastustel moodustusid hästi välja kujunenud kuubilised ja püritoeedrilised kristallid. Seevastu küllastusastme kasvamisel kujunesid skelettsed kristalliidid, mis arenesid edasi dendriitseteks ja lõpuks radiaalkiirelisteks sfäärilisteks kogumiteks. Viimase tüübi, kihiliste radiaalkiireliste agregaatide kristallide, morfoloogia viitab juba väga kõrgele üleküllastusastmele keskkonnas kus kristallide kasvu hakkab kontrollima lahustunud Fe ja S difusioon. Samas tõi Täär (2024) välja, et radiaalkiirelistel-kihilistel agregaatidel on morfoloogiline sarnasus püriitsete moodustistega, mida on kirjeldatud seoses Arhaikumi fossiilsete veealuste hüdrotermaalsete allikate, nn „mustade tossutajatega“ (Li ja Kusky, 2007) ning mida need autorid interpreteerisid kui fossiliseerunud stromatoliitide-laadseid mikrobialiite.

Käesolev magistritöö uurib Otisaare karjääri koopalaadsetes struktuurides esinevaid muguljate radiaalkiireliste-kihiliste püriidiagregaatide koostist ja mikrostruktuure, eesmärgiga selgitada nende moodustiste tekkemehhanism ja võimalik biogeenne päritolu. Uuring püstitab hüpoteesi, et muguljad- kihilised agregaadid on püritiseerunud mikrobiaalsete mattide laadsed struktuurid.

2. Kalana karjääri geoloogia

Uuritud materjal on pärit Otisaare (Kalana) karjäärist, mis asub Kesk-Eestis. Karjääris paljanduvad Siluri Llandovery ladestiku Aeroniani lademe karbonaatkivimid, mis Eesti 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. (Täär, 2024 järgi, muudetud Eensaar et al., 2017a, Gaškov et al., 2017 ja Ainsaar ja Pani, 2003 andmetel. Maaameti ortofoto).

Karjääris avanevad Raikküla lademe keskmise osa karbonaatkivimid, mis 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 karbonaatide läbilõikes võib eristada vähemalt kahte settefaatsiest: avatud šelfi ning madaliku faatsiest. Nende üleminekul läbilõike keskosas levivad tormisetete (tempestitide) läätsed ja laguuni tingimustele viitavad õhukesekihilised savikad lubjakivid rohkete lepertiidsete koorikloomade ja harva 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 tekkinud dolomiidikristallid, mis näitab, et lubjakivis leiduvad rombilised dolomiidikristallid on moodustunud enne veeriste tekkimist. Samas on laialdaselt vertikaalsete lõhetsoonidega seotud hilist dolomiidistumist ja sekundaarse dolomiidistumise tasemetel on iseloomulikud arvukad valged 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 ja Pani, 2003). Samuti on karjääris arvukalt peamiselt kirde - edela suunalisi vertikaalseid lõhesid, milledest osad on avalõhed või täitunud terrigeense materjaliga. Kõrvuti avatud ja terrigeense täitega lõhedega esinevad Otisaare karjääris kaltsiidi, püriidi ja barüüdi mineralisatsiooniga lõhed ning kaltsiitse - sfaleriitse mineralisatsiooniga lõhed, millega kaasneb tihti ka hajus galeniidi mineralisatsioon (Eensaar et al., 2015); (Gaškov et al., 2017).

Osad lõhesüsteemidest on arvatavasti hüpogeense s.o. 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 subvertikaalsetes 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 seinajalamil oktoobris 2023. Laius ca. 1.5 m, kõrgus ca. 0.7-0.8 m. Autori foto (Täär, 2024).

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

hulka kuuluv vetikaliik (Mastik ja Tinn, 2015; Mastik ja Tinn, 2017; Tinn et al., 2009). Sealse 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, ja Tinn, 2019; Tinn et al., 2021).

3. Mikroobsed matid

3.1 Mikroobsete mattide olemus ja talitus

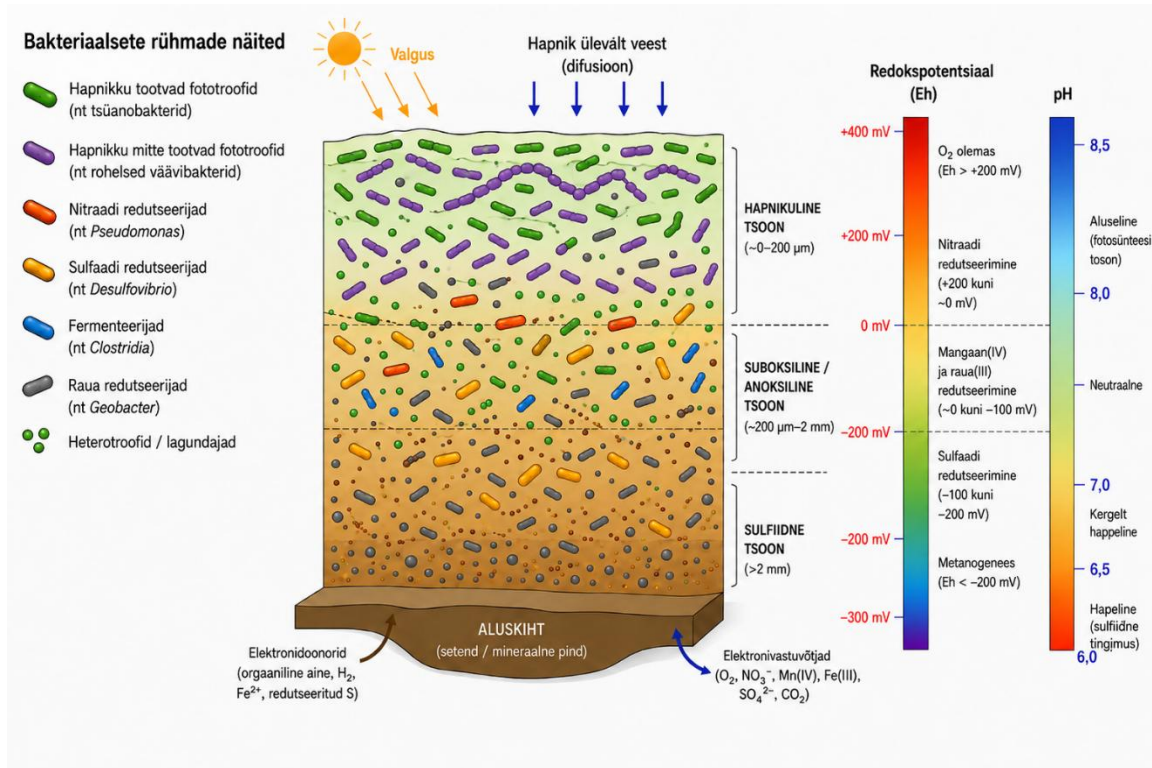
Mikroobseid matte moodustavad tavaliselt omavahel tihedalt seotud talitlusega mikroobikooslused (Joonis 3), mis moodustuvad mitmesugustes settekeskkondades vedeliku ja setete piirpinnal ning koosnevad rakuvälisesse polümeerse ainesega liitunud mikroorganismidest, mis on tüüpiliselt mikrokihiliselt organiseeritud (Bolhuis et al., 2014; Prieto-Barajas et al., 2018). Sellised kooslused esindavad ühtesid Maa ajaloo varasemaid elu vorme, mis varieeruvad lihtsatest biokiledest kui kõrgelt arenenud keeruliste mitmeliigiliste süsteemideni, mida iseloomustab intensiivne metabolism (Davey ja O'toole, 2000). Matte moodustavad mikroorganismid eksisteerivad omavahel isereguleerivas ökosüsteemis, mis suudab toime tulla ka kõige äärmuslikemate keskkonnatingimustega (Paerl et al., 2000).

Enamus mikroobsetest mattidest on makroskoopilised struktuurid, mille paksus varieerub mõnest millimeetrist mitme sentimeetrini ning mille sisemine ehitus sõltub keskkonnagradiendist nagu valgus, hapnik, sulfiidide kontsentratsioon, soolsus, pH ja redokspotentsiaal (Franks ja Stolz, 2009). Need gradiendid loovad ökoloogilisi nišše, võimaldades koos eksisteerida erineva metabolismiga mikroorganismidel. Mikroobsetes mattides domineerivad enamasti bakterid, kuid sõltuvalt keskkonnatingimustest võivad olulist rolli mängida ka eükarüoodid ja arhed (Casamayor et al., 2002).

Mikroobsed matid on geoloogiliselt tähtsad, sest need esindavad ühtesid Maa vanimaid teadaolevaid eluvorme (Javaux ja Lepot, 2018). Fossiilseid mikroobseid struktuure, mida tõlgendatakse kui stromatoliite on kirjeldatud Gröönimaal ligikaudu 3,7 miljardi aasta vanusega Arhaikuimi kivimites (Nutman et al., 2016). Lisaks on Lääne-Austraalia Dresseri kihistus kirjeldatud mikroobsete mattide laadseid settestruktuure, mis on ligikaudu 3,48 miljardi aasta vanusega (Noffke et al., 2013). Samuti oli mikroobsetel mattidel suur panus tänase atmosfääri koostise kujundamisel läbi tsüanobakterite hapnikulise fotosünteesi, millega tekkis vaba molekulaarne hapnik. Varajased tsüaanobakterid ei olnud vabalt hõljuvad ning kasvasid ainult madalmereliste biomattidena kus lisaks hapniku tootmisele biomattide ülaosas eraldus siseosades elutsevate koosluste anaeroobsete metaboolsete protsesside käigus ka metaani ja vesinikku (Hoehler et al., 2001; Javaux ja Lepot, 2018). Mikroobsed matid mängisid olulist rolli ka setete stabiliseerumisel ja karbonaatide sadestumisel ning just sulfaat-redutseeruvate bakterite esinemine mikroobsetes mattides on tavaliselt võimaldanud nendes

karbonaatide mineraliseerumist ja nende struktuuride fossiliseerumist. (Baumgartner et al., 2006).

Mikroobsete mattide talitus põhineb erinevate mikroobikoosluste metaboolsel koostööl, mida kujundavad vertikaalsed füüsikalised-keemilised gradiendid (Joonis 3). Need gradiendid tekitavad mikroobse aktiivsuse tulemusena ja loovad mikrokeskkondasid, mis võivad juba ainult mõne millimeetri ulatuses märkimisväärselt erineda. (van Gemerden, 1993)



Joonis 3. Skemaatiline bakteriaalse biomati struktuur, koostis ja keskkonnagradientide jaotus. Loodud tehisintellekti ChatGPT (OpenAI, 2026) abil.

Enamik mikroobsetest mattidest saavad oma energia fotosünteesist. Mattide ülemistes valgustatud kihtides elavad tsüanobakterid teostavad hapnikulist fotosünteesi, muundades süsinikdioksiidi orgaaniliseks aineks ja vabastades hapnikku. See fotosünteesiliselt aktiivne kiht toodab orgaanilist süsinikku, mis toidab sügavamates kihtides elavaid heterotroofe ja anaeroobseid mikroorganisme. (Paerl ja Pinckney, 1996)

Anaeroobsed tingimused tekivad mikroobses matis kohe aeroobse tsooni all, kus väheneb kiiresti hapnikusisaldus. Sügavamates kihtides domineerivad anoksügeensed fototroofid, sulfaati redutseerivad bakterid, fermentatiivsed bakterid ja metanogeensed arhed (Paerl et al., 2000). Ühe mikroobirühma ainevahetuse saadused on toiduks teistele rühmadele, moodustades

omavahel seotud toiduvõrgustiku. Tsüanobakterite poolt toodetud orgaanilist ainet lagundavad heterotroofid, mille tulemusena tekivad happelised tingimused ja vesinik, mis toetavad sulfaati redutseerivaid baktereid (Klatt et al., 2016). Sulfaat-redutseerivad bakterid kuuluvad mikroobsete mattide ühtede olulisemate organismide hulka. Lisaks väävli ainevahetusele osalevad nad orgaanilise aine lagundamises ja karbonaatide sadestumisel (Baumgartner et al., 2006).

3.2 Mikroobsete mattide tüübid

Mikroobsed matid moodustuvad erinevates keskkondades üle kogu maailma ning nende mitmekesisus on märkimisväärne. Levikut kontrollivateks teguriteks on peamiselt soolsus, temperatuur, toitainete kättesaadavus, pH ja valguse kättesaadavus. (Bolhuis et al., 2014)

Hüpersaliinsed mikroobsed matid kuuluvad kõige põhjalikumalt uuritud mikroobsete koosluste hulka, ennekõike tänu nende bioloogilisele mitmekesisusele ning selgelt väljatulevale kihilisusele. Need matid moodustuvad soolajärvedes, laguunides, evaporitsetes basseinides, kus kõrge soolsus piirab kõrgemalt arenenud organismide esinemist (Ruvindy et al., 2016). Vaatamata äärmuslikele tingimustele nagu kõrge soolsus, intensiivne päikesekiirgus ning kõrged temperatuurid, suudavad hüpersaliinsed matid esineda keerukate mikroobikooslustena. Üks paremini uuritud näiteid maailmas on Guerrero Negro hüpersaliinsed matid, kus metagenoomsed uuringud on kirjeldanud märkimisväärset mitmekesisust - üle 42 bakteri hõimkonna ja ligi 720 eri liigi esinemist anaeroobsetes sügavamates kihtides (Ley et al., 2006), samas kui tsüanobakterid olid koondunud ülemisse aeroobsesse tsooni (Kirk Harris et al., 2013).

Rannikulised mikroobsed matid esinevad tüüpiliselt loodetest mõjutatud rannikualadel, mida iseloomustavad muutlik soolsus, perioodilised üleujutused, kuivus ja temperatuuri muutused (Cardoso et al., 2017). Ka need biomatid on kõrge bioloogilise mitmekesisusega ning peamiselt domineerivad neid tsüanobakterid, kuid esineb ka teisi bakterirühmasid (Bolhuis ja Stal, 2011).

Oligotroofsed mikroobsed matid esinevad äärmiselt toiteainete vaesetes keskkondades, kus eriti fosfori piiratus vähendab märkimisväärselt bioloogilist produktiivsust nagu näiteks Cuatro Ciénegas basseinis, Põhja-Mehhikos (Bonilla-Rosso et al., 2012).

Psührofiilsed mikroobsed matid esinevad polaarsetes ja alpikeskkondades, kus temperatuur on püsivalt külmumispunkti lähedal. Selliseid kooslusi on levinud näiteks Antarktikas ja

Arktikas (Vincent et al., 2000). Polaarsetes mikroobimattides domineerivad tavaliselt niitjad tsüanobakterid (de los Ríos et al., 2015). Nende paks polüsahhariidide maatriks kaitseb mikroorganisme külmumine, kuivamise ning UV-kiirguse eest (Peeters et al., 2012). Need ökosüsteemid kogeavad tugevat evolutsioonilist valikulist survet, sealhulgas madalat temperatuuri, intensiivset päikesekiirgust, pikka talvist pimedust, toitainete puudust ja korduvaid külmumis- sulamis tsükleid (Tytgat et al., 2014).

Termofiilsed mikroobsed matid on psührofiilsetele vastandiks, arenedes geotermaalsetes keskkondades, sealhulgas kuumaveeallikates ja geisrites, kus äärmuslikult kõrged temperatuurid tekitavad samuti tugeva loodusliku valikusurve (López-López et al., 2013). Need matid on olulised varaste ökosüsteemide tõlgendusteks, kuna enamus primitiivsematest bakteritest ja arhedest on termofiilsed ja geotermaalsed keskkonnad võivad sarnaneda varase Maa tingimustega. Paljudes termofiilsetes mattides on tsüanobakterid domineerivad, eriti sellised, mis elavad ja paljunevad üle 55 °C temperatuuridel, nagu *Synechococcus* perekonda kuuluvad liigid (Ward et al., 1998).

Eraldi tüüpi moodustavad nn happelised mikroobsed matid, mis esinevad madala pH-ga keskkondades, nagu happelised kaevandusveed või happelised geotermaalsed allikad. Erinevalt enamikust mikroobsetest mattidest on happelised kooslused mittefototroofsed ning sõltuvad energia saamisel väävlit ja raua oksüdatsioonist. (Baker ja Banfield, 2003) Mitmekesisus on happelistel mikroobsetel mattidel suhteliselt madal, sest äärmuslik happelisus piirab organismide mitmekesisust (Bond et al., 2000).

Tavaliselt seostatakse mikroobseid matte fototroofsete tsüanobakterite ja stromatoliitidega, kuid oluline roll võib kuuluda ka kemotroofsetele mikroorganismidele. Väävlit oksüdeerivad bakterid ja anaeroobselt metaani oksüdeerivad mikroobid võivad koos moodustada ulatuslikke põhjalähedasi matte, mis võivad ajajooksul kivimitesse säilida. Need organismid mõjutavad settekeskkonda rakuväliste polümeersete ainete tootmise kaudu, soodustades mineraalide sadestumist redoksprotsesside vahendusel ja muutes poorivee keemilist koostist. (Bailey et al., 2009)

3.3 Biomattide fossiliseerumine

Tüüpiliselt ei säili terrigeensetes setetes biomatid üksikute rakufossiilidena, vaid settesse jäänud struktuuridena, mis tekivad tänu bakterite poolt toodetud kaitsvale limale (rakuväline

polümeerne aine) ning selle võimele siduda setteosakesi. Sellise protsessi kaudu saavad tekkida mikrokihilised lainjad struktuurid setetes. Kõige paremini toimib selline säilimine keskkondades, kus settimine toimub episoodiliselt: matt jõuab areneda ja settepinda tugevdada, seejärel kaetakse matt õhukese settekihiga, mis kaitseb edaspidi erosiooni eest. (Noffke et al., 2002)

Enamasti säilivad biomatid neid moodustavate organismide indutseeritud karbonaatide välja settimisel. Karbonaatide kristalliseerumisega on peamiselt seotud sulfaat-redutseerivad ja/ või anaeroobselt metaani oksüdeerivad mikroorganismid, mis tekitavad oma elutegevuse käigus sette prooriruumis täiendavat lahustunud (vesinik-)karbonaati, mis tõstab vee aluselisust ning soodustab autigeensete karbonaatide väljasettimist, mis omakorda säilitab biomattide kihilise struktuuri detailid. (Lein, 2004)

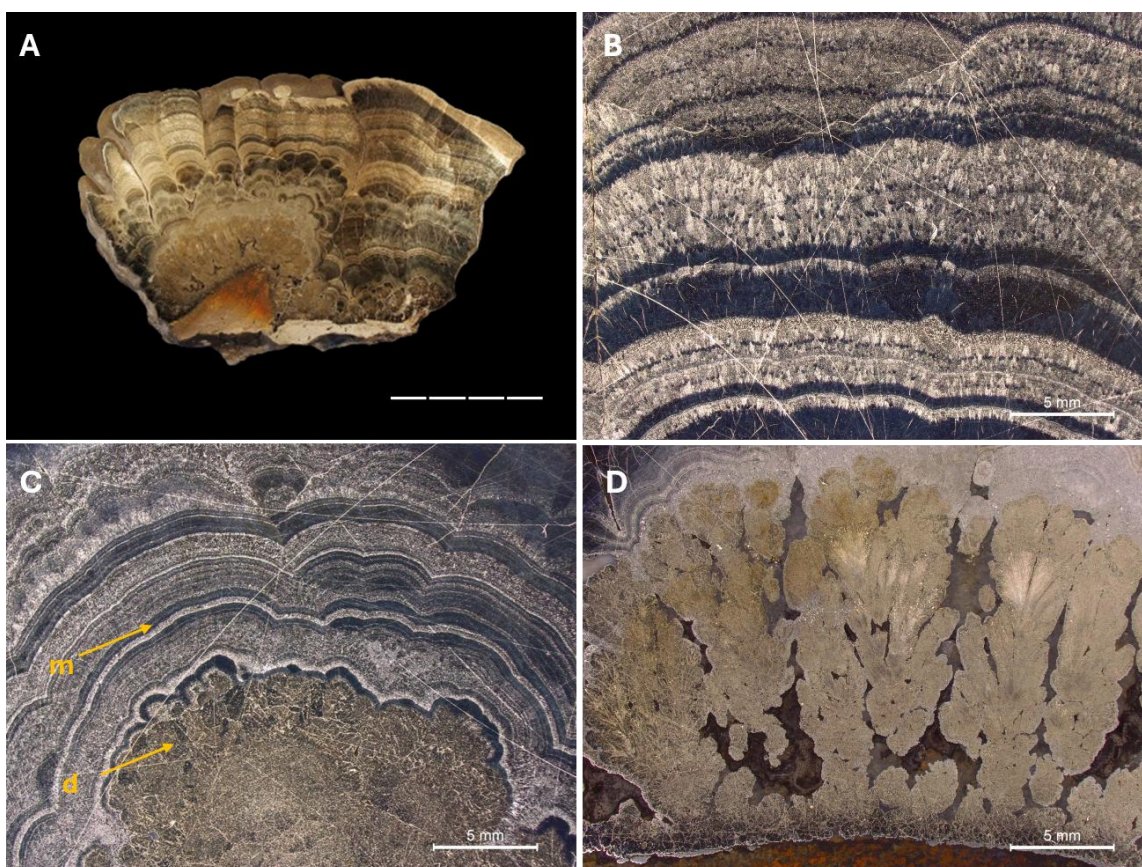
Teine levinumaid mikroobsete mattide säilumisviise on fosfatiseerumine. Mikroobide ainevahetuse käigus rikastub setete pooriruum fosfaadiga ning selle tulemusel saab apatiit sadestuda otse rakkude pindadele (Schulz ja Schulz, 2005). Selle protsessi tulemusel saab säilida detailne rakkude ja filamentide morfoloogia (Bailey et al., 2009).

Püritiseerumine ei ole sellistel fossiliseerumise tüüpidel tavapärane, sest vajab mitme spetsiifilise tingimuse samaaegset koosinemist. Kuigi püritiseerumine on äärmiselt levinud ja tähtis protsess pehmete kudede fossiliseerumisel (nt. Farell, 2015) siis püritiseerunud, eriti lausaliselt püriidiga asendunud biomatte on teadaolevalt vähe kirjeldatud. Baumgartner et al. (2024) kirjeldab erandliku juhtumit, milles Arhaikumi vanusega Pilbara kraatoni setendites leitud stromatoliidid on osaliselt püritiseerunud ja mis moodustusid hüdrotermaalselt mõjutatud keskkonnas, kus kuumad allikad varustasid keskkonda lahustunud raua ja väävliga. Samamoodi kirjeldasid kuumaveeallikatega (tossutajate) seotud Arhaikumi vanusega mikrobiaalsetele struktuuridele sarnaseid püriitide agregate (Li ja Kusky, 2007). Need mustade tossutajate piirkonnast pärit sulfiidid mikroobialiidid kujutavad endast kihilisi kuplikujulisi/muguljaid struktuure, mis on morfoloogialt sarnased stromatoliitidega ja koosnevad kontsentristest botrüoididest ja püriidi sammastest. Autorid väitsid, et nendes struktuurides on orgaanikast säilinud kasvukihid, mis koosnevad vahelduvatest tumedamatest süsinikurikastest ja heledamatest süsiniku vaesetest püriidikihtidest (Li ja Kusky, 2007).

4. Materjal ja meetodid

Analüüsitud proovid pärinevad Otisaare karjääris asuvatest avatud koopalaadsetest struktuuridest ja karjääris lõhatud lahtisest kivimaterjalist kogutud paladest. Enamuste palade täpne asukoht karjääris ei ole teada, kuid valdav enamus lahtisest materjalist on kogutud karjääri suletud lõunapoolsest osast ning praegu töötava karjääri loode- ja põhjaosast.

Täär (2024) eraldas Otisaare karjääri leidudes kolm püriidi agregaatide morfortüüpi: dendriitjad, koorikulised kuubiliste ja püritoedriliste kristallitide agregaadid ning muguljad kihilised agregaadid (Joonis 4). Püriidi agregaatide kollektsioonist valiti välja esinduslikud muguljate-kihiliste agregaatide palad ning valmistati ette järgnevateks uuringuteks.



Joonis 4. Mugulja püriidiagregaadi ristlõiked peegeldavas valguses. A - üldvaade, B – mugulja agregaadid C, D – dendriitjas agregaat. (Täär, 2024) järgi muudetud.

Väljavalitud paladest saeti ca. 1 cm paksused plaadid risti agregaadid kihilisusega, valati epoksüüd-vaiku ning lihviti käsitsi lihvpulbritega klaasil. Lõplikuks poleerimiseks kasutati järjestikku 9, 6, 3 ja 1 μm terasuurusega teemantsuspensiooni. Lihvitud palad pildistati ja valiti

välja vajalikud proovid jälgelementide ja mikrotekstuuride uurimiseks. Lisaks lihvidele valiti palad agregaatide murdepindade mikroskoopiliseks uurimiseks.

Proovide murdepindade ja poleeritud tasapindade mikrostruktuure ja elementkoostist analüüsiti skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) Zeiss EVO-15MA, mis on varustatud Oxford X-MAX80 energia-dispersiivse analüsaatoriga. Proovide pindu analüüsiti madalvaakumi ja kõrgvaakumi režiimis. Viimasel juhul kaeti proov 5-10 nanomeetri paksuse süsiniku kihiga. Täiendavalt analüüsiti poleeritud lihvide pindasid peale töötlemist, enne analüüsi 90 sekundi jooksul 65% kontsentreeritud HNO₃ happes mikrostruktuuride esiletõstmiseks.

Püriidiproovide väevli isotoopkoostis mõõdeti element-analüüsi isotoopsuhte mass-spektromeetria meetodil (EA-IRMS). Isotoopkoostise määramiseks prooviti palasid kõigist kolmest morfofüübist. Ühe esindusliku muguljast agregaadist lihvitud pinnast puuriti täiendavalt mikropuuriga kogukivimi proovid makroskoopiliselt eristatavatest 1-2 mm paksustest heledamatest ja tumedamatest kihtidest läbi proovi läbilõike. Pulbrilised püriidi proovid massiga 0,4-0,5 mg kaaluti tinakapslitesse ning analüüsid viidi läbi elementanalüsaatori Flash HT ja mass-spektromeetriga Delta V Plus. Analüüsi tulemused on väljendatud $\delta^{34}\text{S}$ väärtustena (‰) VCDT (*Vienna Canon Diablo Troilite*) standardi suhtes ning kalibreeritud Rahvusvahelise Aatomiagentuuri IAEA standarditega NBS 127 ja IAEA-SO-6.

Püriidiagregaatide jälgelementide sisaldused ja jaotus määrati laserablatsiooni induktiiv-sidestatud plasma mass-spektromeetriga (LA-ICP-MS) Agilent 8900 ICP-MS/MS, mis oli ühendatud Cetac LSX-213 G2+ lasersüsteemiga. Punkt mõõtmised viidi läbi 50 μm läbimõõduga kiirega ja joonkaardistamine tehti 100 μm läbimõõduga laserkiirega. Mõõtmistel registreeriti järgmised massid: ²⁴Mg, ²⁷Al, ²⁹Si, ³⁴S, ³⁹K, ⁴²Ca, ⁵¹V, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁷³Ge, ⁷⁵As, ⁷⁷Se, ⁸⁹Y, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹²¹Sb, ¹²⁵Te, ¹³⁷Ba, ²⁰⁸Pb, ²⁰⁹Bi, ²³²Th ja ²³⁸U. Mõõtmiste kalibreerimine tehti punktanalüüside puhul standardiga GSD-1G (Jochum et al., 2011) kaks korda iga 5 proovi järel. Elementide kontsentratsioonid arvutati kasutades sisestandardina ⁵⁷Fe signaali ja eeldades Fe stöhhiomeetrilist sisaldust püriidis - 46.55 wt%. Kvaliteedikontrolli standardina kasutati BCR-2G standardit (Jochum et al., 2011).

Töö koostamisel kasutati tehisintellekti ChatGPT (OpenAI, 2026) abivahendina teabekirjanduse otsingu suunamisel ning jooniste 3 ja 14 koostamisel.

5. Tulemused

5.1 Mikrotekstuudid

Kalana karjääri koopalaadsete struktuuride seintelt pärit muguljad peitkristallilised püriidiagregaadid (Joonis 4B) koosnevad 1 - 5 mm paksustest püriidikihtidest, milles eristuvad heledamad ja tumedamad kihid. Püriidiagregaatide alumine osa koosneb dendriitjatest (Joonis 4C, D) sambalaadsetest püriidikasvetest, mis agregaaadi ülemises osas lähevad üle kihilisteks radiaalkiirelisteks moodustisteks. Piir dendriitjate kasvete ja kihiliste agregaatide vahel on enamasti terav, harvem üleminekuline (Joonis 4). Muguljates agregaatides joonistuvad tüüpiliselt välja nii värvuseliselt kui ka radiaalkiireliste kihtides orienteeritud kristalliitide suuruse alusel kaheks või enamaks laiemaks tsooniks.

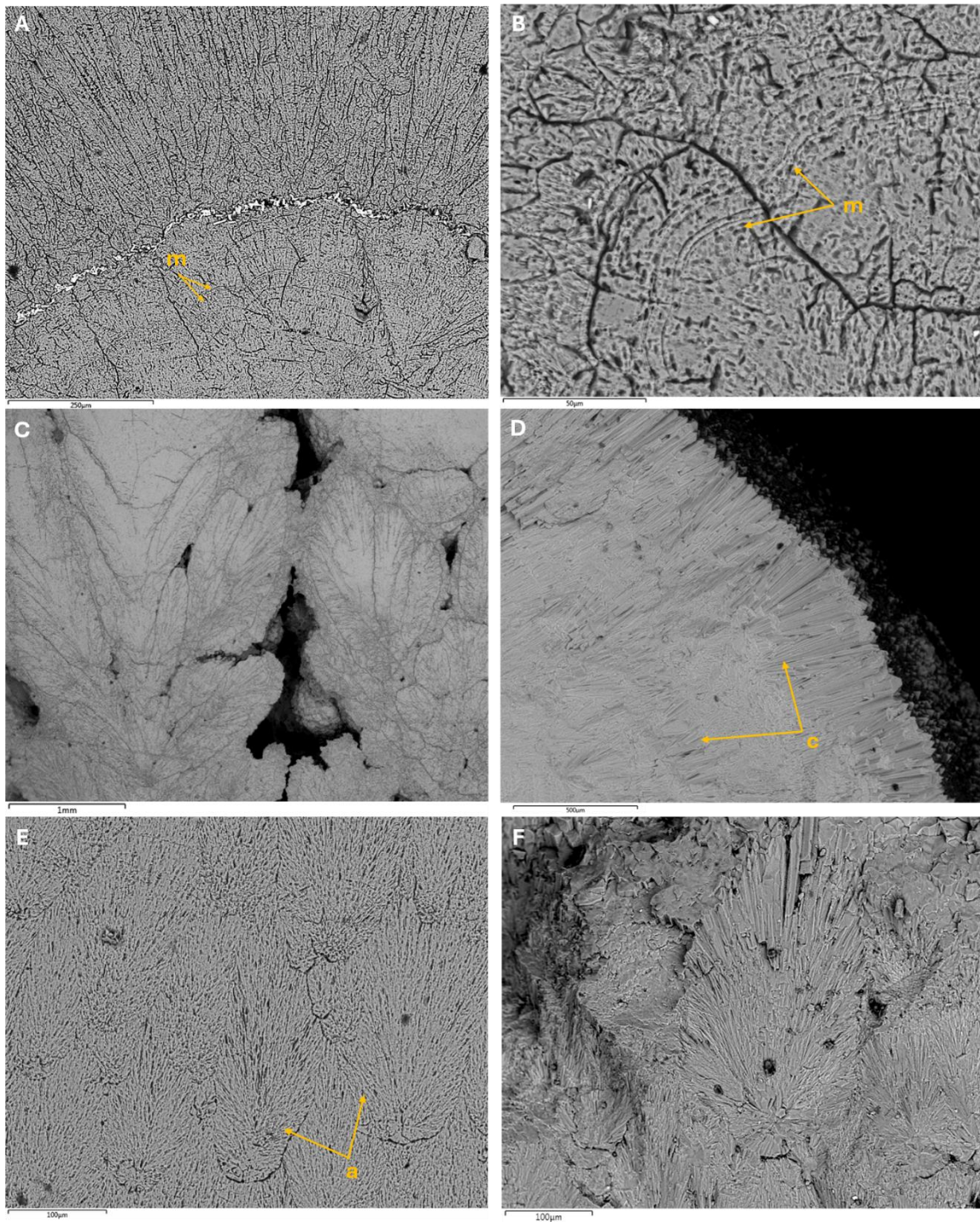
Muguljad-radialkiirelised püriidiagregaadid koosnevad koonuse-lehvikukujuliselt organiseeritud kristalliitide kihtidest (Joonis 5). Kristalliidid kasvavad kihiti ülespoole, muutudes kasvu käigus järk-järguliselt väljavenitumaks, omandades agregaaadi äärealadel radiaalselt väljapoole suunatud painded (Joonis 5A). Kihtide ülemised piirid on tüüpiliselt kergesti eristuvad ning teravapiirilised. Nendele piirpindadele nukleeruvad järgmiste kihtide koonuse-lehvikukujuliste tekstuure tsentrid. Lisaks esineb kihtide sees üksikuid framboidaalseid struktuure millede mõõtmed varieeruvad 10 - 40 μm vahel (Joonis 6).

Kihtide siseselt väljavenitatud kristalliitide pikkused (Joonis 6D) võivad varieeruvad märkimisväärselt, alates mõnest μm -st, kuni 0,5 - 5 mm. Läbimõõt jääb kristalliitidel tavapäraselt alla 200 μm . Lisaks mm- skaalas horisontaalsele kihilisusele ilmnevad lämmastikhappega söövitatud pindadelt kihisisesed $<10 \mu\text{m}$ paksuste lamellide mikrokihilisus, mis lõikavad sellega risti kasvavaid püriidikristallagregaatide (Joonis 6A, B).

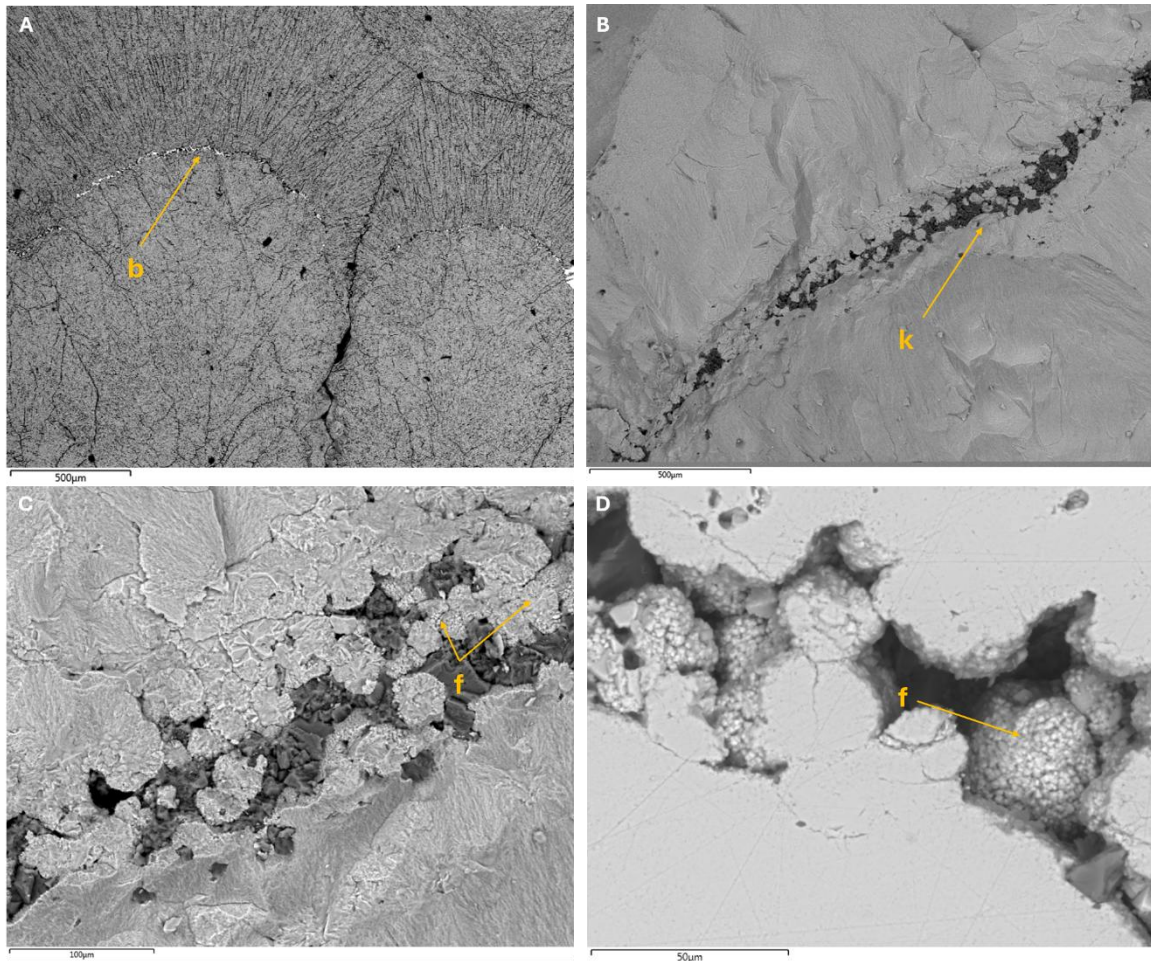
Makroskoopiliste kasvukihtide piiridel esinevad tihti peamiselt barüüdi ja kaltsiidi kristalliitidest moodustunud vahekihid-koorikud (Joonis 6), millede pindadel ja barüüdi ja/või kaltsiidi agregaatide vahel esinevad püriidi framboidsed (sfäärilised mikrokristallilised) moodustised (Joonis 7), mis toimivad järgmiste kasvukihtide koonusjate ja lehvikuliste struktuuride tsentritena. Sarnased framboidse välimusega kasvutsentrid esinevad läbi kiireliste kihtide (Joonis 6, 7).



Joonis 5. Lähivaated (A, B, C) mugulja-radialkiirelise püriidiagregaadi ristlõikest ning mikrotektstuuridest peegeldavas valguses. (a - koonus-lehvikukujuliselt organiseeritud kristalliidid, p - kihtide vahelised piirpinnad)



Joonis 5. SEM- pildid Kalana karjääri püriidiagregaatide mikrotekstuuridest. A, B – püriidikihtide mikrokihilisuus; C- dendriitse agregaaadi kasv; D – kristalliidid; E, F – framboidsete tsentritega lehvikukujulised struktuurid. (m - agregaaadi mikrokihilisuus, c - kristalliidid, a - koosusjad-lehvikulised struktuurid, mis algavad kerajatest framboidsetest moodustistest)

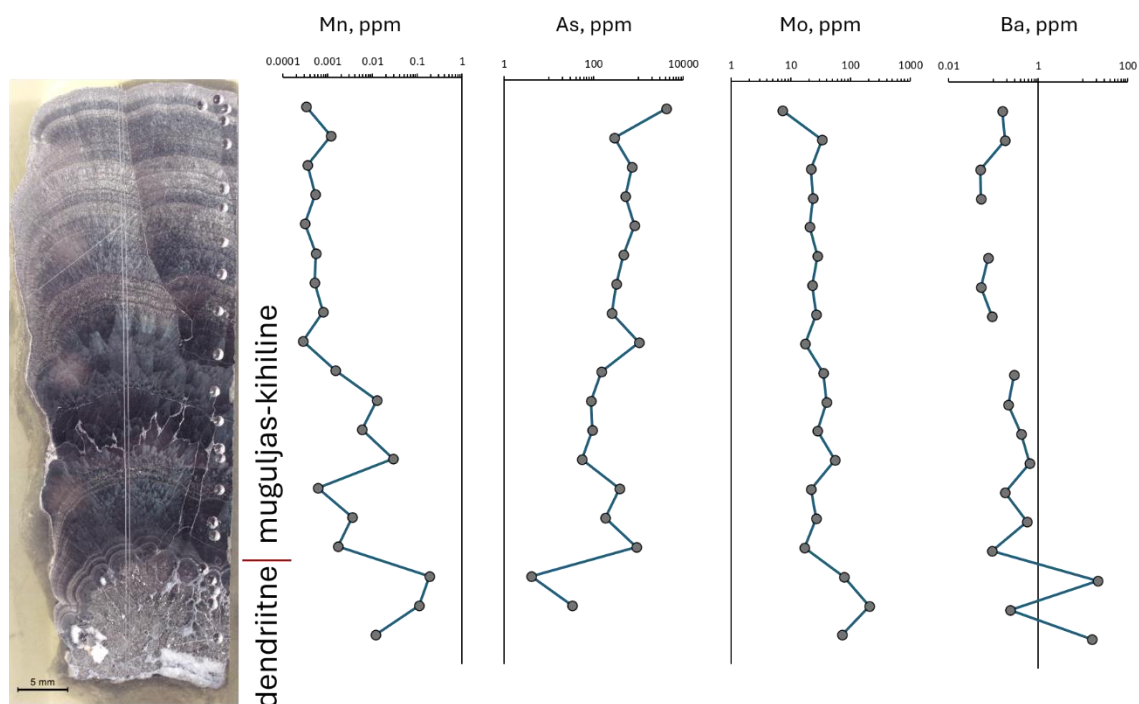


Joonis 6. SEM- pildid püriidiagregaatide kasvukihtide piiridest. A, B - barüüdi ja kaltsiidi lamellid- koorikud (b- barüüdi lamell-koorik, k- kaltsiidi lamell-koorik, f- framboidaalsed struktuurid). C, D - framboidid vahekihtides.

5.2 Jälgelementide koostis

Muguljate püriidiagregaatide *in-situ* püriidi jälgelementide sisaldused on näidatud joonistel 9 ja 10 ning LISAS 1 Tabelis 1. Jälgelementide sisaldused on punktmõõtmiste järgi on enamuse püriidi struktuuri asenduvate kalkofiilsete elementide osas väga madalad ja valdavalt määramispiiril või alla selle (Joonis 8, LISA 1 - Tabel 1). Alumiiniumi sisaldus jääb alla 35 ppm, mis samuti näitab, et püriidiagregaat kasvas savihõljumivaeses keskkonnas. Mangaani sisaldused seevastu on suure varieeruvusega, ulatudes vahemikus 3 ppm-ist kuni – 1578 ppm-ni. Arseni kontsentratsioon kõigub samuti suurtes ulatustes, varieerudes 4 ppm ja 1030 ppm vahel. Seejuures on uuritud agregaaadi sisemine kasvutsoon on arseenivaesem ning välimine arseenirikkam samas kui mangaani sisaldused käituvad sellele vastupidiselt. Germaaniumi

sisaldused ei muutu märkimisväärselt ning on mõõdetud punktides 1,1 ppm ja 1,6 ppm vahel. Nikli sisaldused on suhteliselt madalad, jäädes alla 34 ppm. Koobalti sisaldust ulatus üle määramispiiri vaid kahes proovipunktis ja jäi alla 2 ppm.

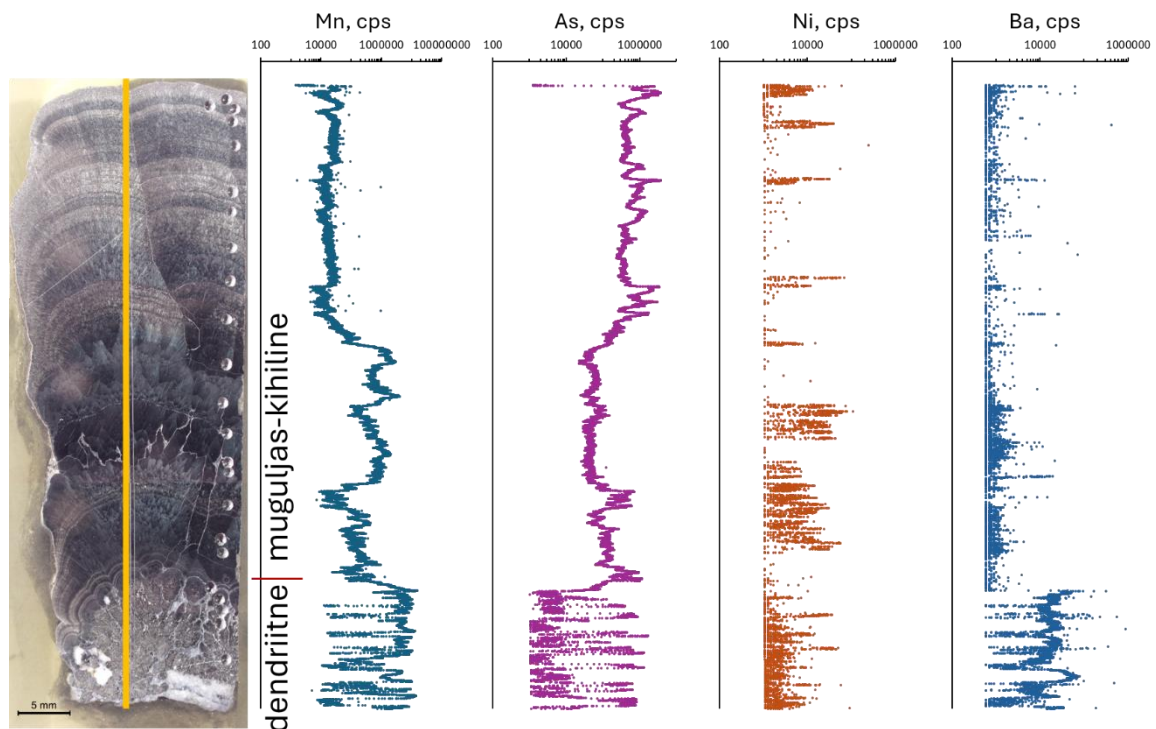


Joonis 7. Jälgelementide sisaldused radiaalkiirelise püriidi agregaaði läbilõikes punktmõõtmiste alusel.

Molübdeeni sisaldused on samuti madalad ning jäävad alla 78 ppm. Zn sisaldused uuritud proovides jäävad vahemikku 0,8 ppm - 7,9 ppm. Baariumi sisaldused on varieeruvad kihiti, jäädes 0,05 ppm ja 21.5 ppm-i vahele ning tõenäoliselt väljendavad barüüdi mikrosuletiste jaotumist. Eriti selgelt on Ba sisaldus dendriitja kihilise agregaaði piiril kus esineb ka diskreetne barüüdi mikrokristallide kiht. Tüüpiliselt jäävad Ba sisaldused muguljas tsoonis juba alla 0,57 ppm-i. Vanaadiumi ja kroomi sisaldused on püriidi agregaaðis samuti läbivalt väga madalate väärtustega ning jäävad vastavalt alla 0,56 ppm ja 2,76 ppm-i.

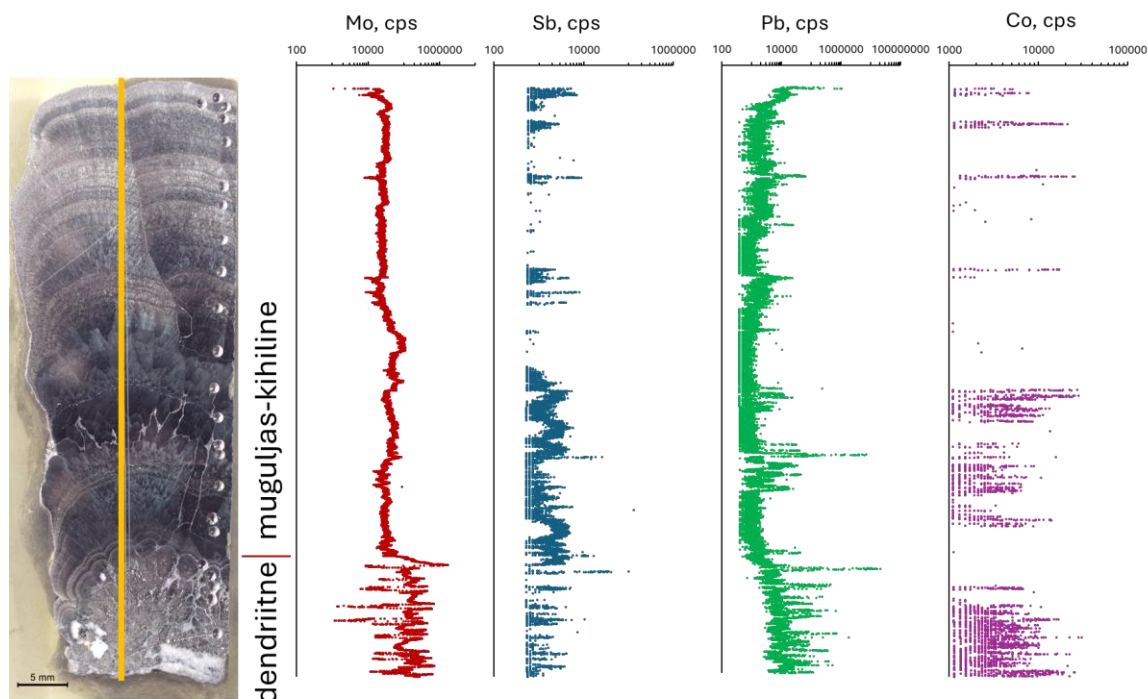
Jälgelementide joonkaardistamine (Joonis 9) näitab kiiret jälgelementide varieerumist dendriitjas agregaaðis kus on selgelt kõrgeimad Mn ja Ba sisaldused, ja kiiresti muutuv As sisaldus (Joonis 9). Radiaalkiirelistes muguljas agregaaðis on Ba sisaldused läbivalt madalad ning ainult üksikutel piirpindadel on Ba signaal kõrgem. Need pinnad vastavad kihilise agregaaði kasvutsükli piirpindadel kus on tihti ka kõrgem Ni signaal (Joonis 9). Mn ja As signaal on pidev läbi kogu agregaaði ning nende elementide käitumises saab eristada kaks tsooni – sisemine Mn-rikas ja As-vaesem ning välimine As-rikas ning Mn-vaesem tsoon.

Samas on kolmanda suhteliselt kõrgema sisaldusega jälgelemendi Mo signaal selgelt kõrgeim dendriitse agregaaadi tsoonis, kuid üsna stabiilselt madal läbi kogu mugulja agregaaadi (Joonis 10).



Joonis 9. Jälgelementide sisalduste suhteline muutus risti püriidiagregaaadi kasvukihtidega. cps – *counts per second* (loendus sekundi kohta).

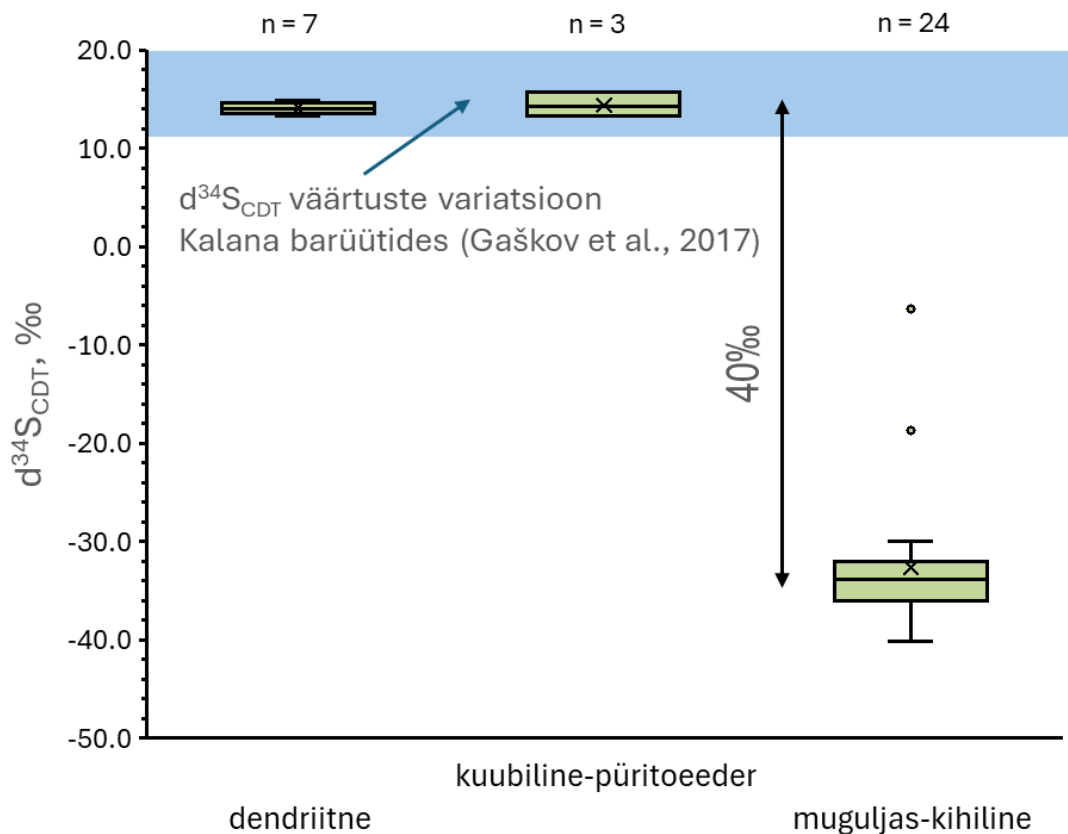
Co signaal kopeerib Ni jaotumist, kuid Pb signaal on mõneti kõrgem dendriitjas aluses, kuid on fooniliselt madal läbi mugulja agregaaadi ning kõrgem ainult kitsastes tsoonides kõrgem kasvukihtide piiridel (Joonis 10). Samuti on madalad antimoni sisaldused, mis näitavad kõrgemat signaali intensiivsust ainult mugulja agregaaadi sisemises tsoonis ja üksikute kõrgemate signaalidega mugulja agregaaadi välimise tsooni kasvukihtidel.



Joonis 10. Jälgelementide sisalduste suhteline muutus risti püriidiagregaadi kasvukihtidega. cps – *counts per second* (loendusi sekundi kohta).

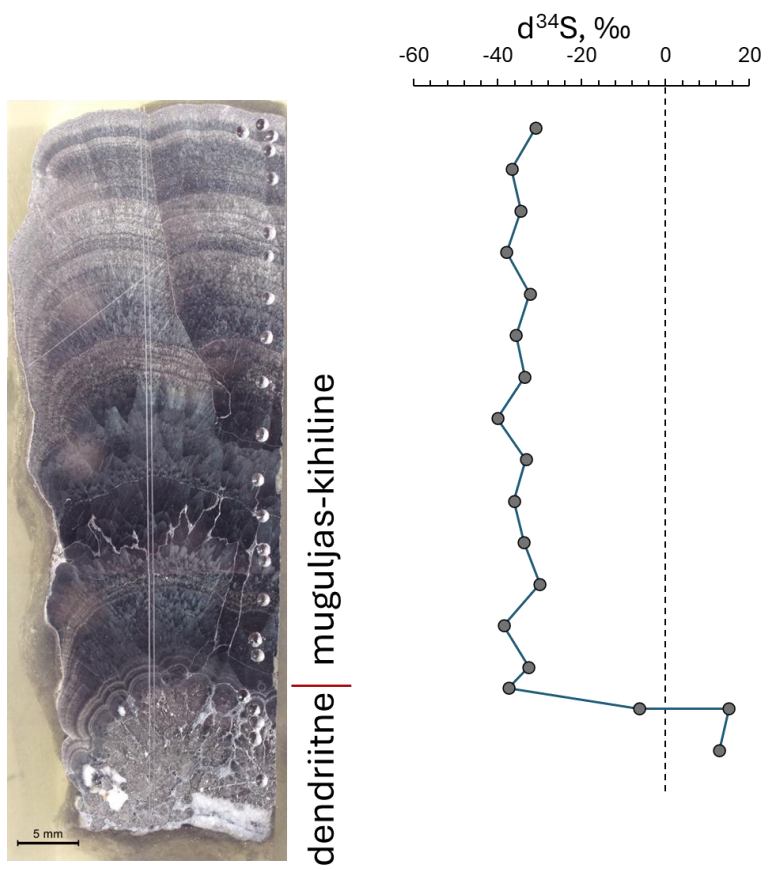
5.3 Väevli isotoopkoostis

Püriidi väevli isotoopkoostis näitab põhimõttelisi erinevusi dendriitsete ja kuublis-püritoeedriliste agregaatide ning muguljate kihiliste radiaalkiireliste agregaatide vahel (Joonis 12, 13). Dendriitsete ja kuublis-püritoeedrilisagregaatide $\delta^{34}\text{S}$ väärtused on selgelt positiivsed ning varieeruvad kitsas vahemikus 12,8‰ ja 15,7‰ vahel (keskmine 14,2‰) ning statistiliselt ei ole dendriitsete ja kuublis-püritoeedriliste agregaatide $\delta^{34}\text{S}$ väärtused eristatavad (Lisa 1 Tabel 2).



Joonis 811. Püriidiagregaatide väavli isotoopkoostise varieeruvus eri morfoloogiliste tüüpide paladel.

Seevastu muguljate radiaalkiireliste kihiliste $\delta^{34}\text{S}$ väärtused on tugevalt ^{34}S suhtes vaesustunud ja varieeruvad $-30,0\text{‰}$ ja $-40,1\text{‰}$ vahel (keskmise $-33,2\text{‰}$). Dendriitja ja mugulja agregaatide piirilt puuritud analüüside tulemused hälbivad nendest kahest rühmast (väärtused vastavalt $-6,3\text{‰}$ ja $-18,7\text{‰}$) kuid tõenäoliselt on tegemist mehhaanilise seguga mõlemast tüübist ning ilma nende hälbivate tulemusteta on muguljate kihiliste agregaatide püriidi väavli keskmine isotoopkoostis $-34,4\text{‰} \pm 2,73\text{‰}$, mis on näitab, et võrreldes dendriitse agregaatide ja kuubilis-püritoeedriliste katetega on nende moodustiste $\delta^{34}\text{S}$ väärtused vaesustunud ^{34}S suhtes keskmiselt 40 - 50%. Samas on muguljates agregaatides $\delta^{34}\text{S}$ väärtused läbi kasvukihtide üsna püsivad, kuid näitavad nõrka kihilisusest jälgivat varieeruvust 2 - 5‰ ulatuses (Joonis 12).



Joonis 912. Väävli isotoopkoostis ($\delta^{34}\text{S}$, ‰) muguljas püriidiagregaadis.

6. Arutelu

6.1 Püriidiagregaatide mikromorfoloogia

Püriit on geoloogilistes üksustes levinud sulfiidmineraal, millel on erinevaid vorme, sealhulgas kuubiline, püritoeedriline, oktaeedriline ja nende erinevad kombinatsioonid (Tang ja Li, 2020). Lisaks on püriidil mitmesuguseid kristallikasvu nähtuseid, nagu niitjad (Huang et al., 2009), plaatjad Song et al., 2012), framboised (Wilkin et al., 1996) ja kolloformsed agregaadid (Barrie et al., 2009). Settelise päritoluga püriit esineb kõige sagedamini framboisede vormide, sfääriliste kristallikogumite ning polükristalliliste agregaatidena (Rickard et al., 2017).

Otisaare muguljas-sfäärilise kujuga kihilised püriidiagregaadid meenutavad pigem nn kolloformseid püriidi agregate. Kolloformne püriit kujutab endast nano- kuni mikrokristallilise ehitusega polükristallilist sulfiidi (püriit, markasiit, sfaleriit jne) agregadi kasvuvormi, kus sfäärilised ja muguljad agregaadid võivad moodustuda nii otse kristalliseerumisel tõelistest lahusest kui ka geelilaadsete masside ümberkristalliseerumisel, kus kolloformsete ümarate-neerjate-kihiliste tekstuuride moodustumisel mängivad tõenäoliselt võtmerolli lahuste üleküllastus või ka ülejahutunud keskkonnatingimused. (Shang et al., 2016)

Kolloformsed ja framboised püriidiagregaadid koosnevad mõlemad nano- ja mikrokristallilistest püriiditeradest. Framboised püriidid erinevad kolloformsetest ennekõike selle poolest, et on tavaliselt mikromeetri skaalal kerakujulised või ellipsoidilised moodustised ning sellele ei ole iseloomulikud makrovormid ega tsonaalne kasv, mis on iseloomulik just kolloformsetele püriidiagregaatidele, mille sisemine tekstuur võib muutuda lahuse või keskkonna muutumisel ning sageli ümberkristalliseerumisel. (Bailie ja Reid, 2005)

Sulfiidide kolloformse vormi teket võivad reguleerida erinevad mehhanismid: pseudomorfne asendumine ja biogeenne või anorgaaniline välja settimine. Pseudomorfset asendumist sulfiidiga on kirjeldatud näiteks karbonaatsetes või evaporiitsetes ooidides, kus püriit moodustab sfäärilisi agregate, mis koosnevad tuumast iseloomulikult radiaalkiireliselt kasvavatest libelistest kuni nõeljatest kristallidest, mida ümbritseb kontsentriiline kihiline ääris. (England et al., 2002)

Püriidiagregadi biogeenne välja settimine võib toimuda kas kaudselt või otseselt bioloogiliselt kontrollituna. Kaudsel kontrollil on lahustunud sulfiidi ja raua allikaks bioloogiline aktiivsus, enamasti sulfaati redutseerivad bakterid, mis loob keskkonna anoksilistes tingimustes

kolloformse püriidi moodustumiseks, kuid samal ajal ei kontrolli bioloogiline aktiivsus püriidi enda väljasettimise protsessi. (Falconer et al., 2006; Barrie et al., 2009)

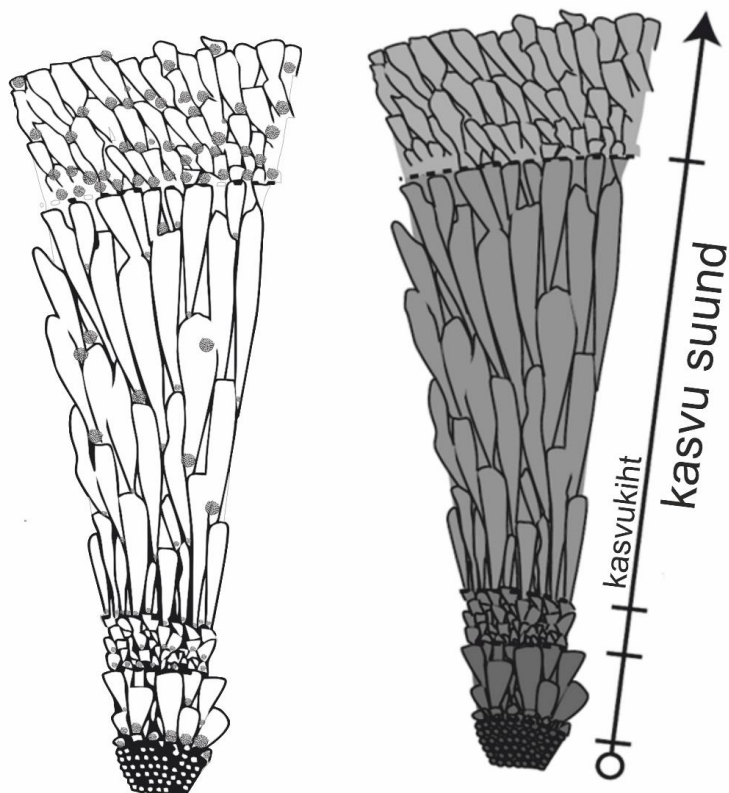
Teise võimalusena hõlmab biogeenne kollomorfse püriidi moodustumine organisme, mis kontrollivad (vähemalt teatud määral) püriidi kristallilide kasvu, potentsiaalselt mõjutades kasvu morfoloogiat ja ka kristallide orientatsiooni-suunda (Schieber ja Riciputi, 2005; Barrie et al., 2009). Näiteks Schieber ja Riciputi (2005) on kirjeldanud kolloformseid kristalli agregaatide, mis näitavad peene ja jämeda kristalse püriidi-markasiidi kihtide vaheldumist kihtides kus kasvavad mikro-skaalas välja venitatud kristallid, mis viitavad pikema aja jooksul järjestikulisele püriidi ja markasiidi kihtide lisandumisele.

Kõik sellised vormid sarnanevad Otisaare karjäärast leitud kihilistele muguljatele-radiaalkiirelistele püriidiagregaatidele, millel eristub samuti kaks peamist kasvumehhanismi.

Esiteks, dendriitne kasv, kus püriidi kristallid moodustuvad ülespoole ja väljapoole hargneva puukujulise muustrina (Joonis 6C). Teiseks kihiline radiaalkiireline agregaadid kasv (Joonis 4, 5). Agregaatides selgelt jälgitavad diskreetsed kasvukihtid esindavad tõenäoliselt kasvusündmuseid, kus kihid kasvavad välja eelmise kihi ülemisest pinnast. Enamikul kihtidel on näha püriidikristallide jämedateralisemaks muutuv väljapoole suunatud järjestus, mis on tüüpiline avatud ruumi suunas kasvavatele kristallidele, kus on iseloomulik kristalli mõõtmete suurenemine ja arvukuse vähenemine algsest kasvutsoonist väljapoole kasvades (Passchier ja Trouw, 2005). Kasvukihtide diskreetsed vahepiirid toimivad aluskihtidena, millel hakkavad nukleeruma järgneva kihi tsentrid.

Sarnast kasvumustrit on kirjeldatud ka muguljate-neerjate (botrüoidsete) püriidiagregaatide puhul, mis pärinevad Triiase ajastu Greens Creeki sulfiidide maardlas Admirality saarel Lõuna-Alaskal (Joonis 13). Seda maardlat on interpreteeritud kui vulkaaniliste massiivsete sulfiidide (VMS) ja setteliste eksalatiivsete sulfiidide (SEDEX) hübriidleiukoha (Barrie et al., 2009).

Siiski on püriidi muguljas kasv selles leiukohas erinev Otisaare süsteemist, sest see on seotud hüdrotarmaalsete fluididega mille temperatuur oli üle 150 °C, mis piirab võimalust, et püriit on (vähemalt otseselt) bioloogiliselt seotatud (Barrie et al., 2009).



Joonis 13. Skeem mugulja- kihilise püriidiagregaadi tsonaalsest kasvamisest. Vasakul on kujutatud Otsaare püriidiagregaadi võimalik kasv framboidsete tsentritega, paremal tüüpilise kollomorfse püriidiagregaadi kasvu skeem. Muudetud Barrie et al. (2009) järgi.

6.2 Väavli isotoopkoostis

Vaatamata Greens Creeki kollomorfsete sulfiidide kõrgele tekkeletemperatuurile, mis välistab otsese bioloogilise kontrolli nende moodustumisel, märgivad Barrie et al. (2009), et Green Creeki sulfiidi proovidel on väga negatiivsed $\delta^{34}\text{S}$ väärtused vahemikus -42 kuni -32‰, mis on sarnased Otsaare muguljatele kihilistele püriidiagregaatide, kus jäävad analüüsitud proovide väavli isotoopkoostised -30,0‰ ja -40,1‰ vahele ja mis otseselt viitavad iseloomulikult avatud süsteemis ja mikroobselt töödeldud väavli nendele püriitide sulfiidiallikana (Seal, 2006).

Väavli isotoopide fraksioneerumist settesüsteemides kontrollib peamiselt mikroobne sulfaatide redutseerumine, mis on olemuselt ainevahetusprotsess, mille käigus sulfaate redutseerivad mikroorganismid „eelistavad“ raske ^{34}S -ga sulfaadimolekuli asemel kergema väavli isotoobiga (^{32}S) sulfaati (Canfield, 2004; Johnston, 2011; Jørgensen, 2021). See valikuline lahustunud väavli tarbimine tekitab nende organismide elutegevuse tulemusena

isotoopselt kerge lahustunud sulfiidi ja vastavalt raskema jääksulfaadi, mille tulemuseks on sageli algse sulfaadi ning samal ajal tekkinud sulfiidi- ja sulfaadifaaside vaheline suur fraktsioneerumine (Jørgensen, 2021). Näiteks Otisaare karjääris on püriidiga sageli assotsieerunud Ba-sulfaad mineraal barüüt (Gaškov et al., 2017). Barüüdi kristalliseerumisel fraktsioneerumist praktiliselt ei toimu ning selle $\delta^{34}\text{S}$ koostis põhimõtteliselt peegeldab algse lahustunud sulfaadi isotoopsignaali, mis on Otisaare barüütides keskmiselt +12 kuni +15‰ vahemikus (Gaškov et al., 2017), samas kui muguljad püriidiagregaadid näitavad püriidi tugevalt negatiivseid $\delta^{34}\text{S}$ väärtuseid. Just sellist, ligikaudu 40‰-list fraktsioneerumist peetakse iseloomulikuks tunnuseks, mis näitab bioloogiliselt vahendatud sulfaatide redutseerimist avatud madalatemperatuurilistes settelistes tingimustes (Seal, 2006).

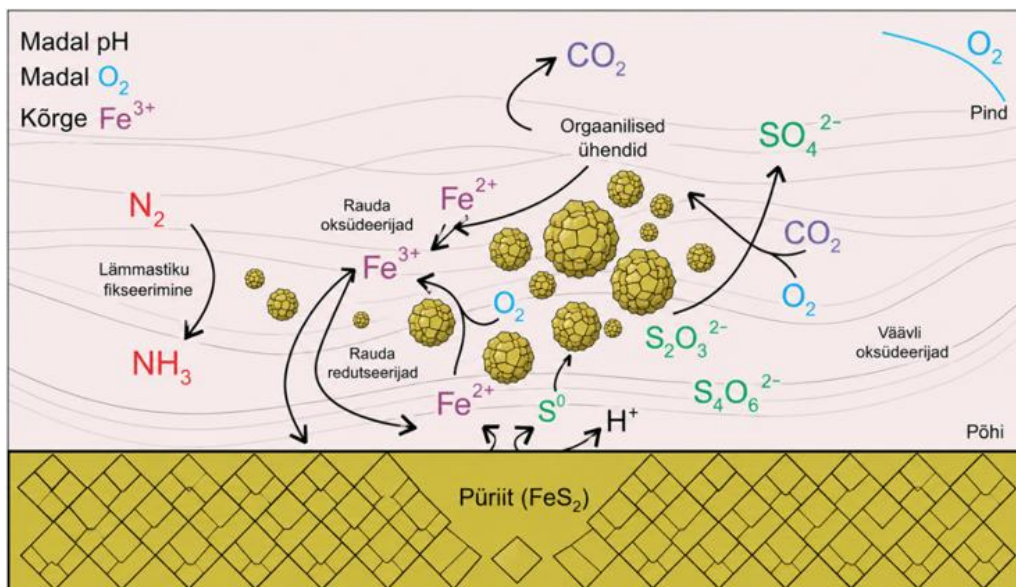
Võrreldes muguljate-kihiliste agregaatidega on dentriitsete ja kuubilis-püritoeedriliste agregaatide $\delta^{34}\text{S}$ väärtused seevastu identsed barüüdi keskmise väevli isotoopkoostisega ehk siis sulfaadireservuaari isotoopkoostisega (Joonis 12). See ei tähenda automaatselt, et need agregaadid moodustusid abiogeenselt, sest nende kasvamine võib olla seotud nn Rayleigh-fraktsioneerumisega sulfaadi kättesaadavuse suhtes piiratud süsteemis (Johnston, 2011). Suletud süsteemis, kus isegi kui mikroobne fraktsioneerumine toimub, siis lõpuks konverteeritakse kogu lahustunud sulfaat püriidiks, mille tulemuseks on lõpuks nn kogukvimi proovidel sama isotoopne väevli koostis kui see oli esialgses sulfaadireservuaaris. Selle hüpoteesi testimine on võimalik väevli isotoopide *in-situ* mikroanalüüsil, et eristada võimalikud erinevad püriidi generatsioonid, mis aga ei olnud selle uuringu ülesandeks ja vajab edasist uurimistööd.

6.3 Muguljate püriidiagregaatide tekkemudel

Otisaare kihiliste püriidiagregaatide eripära võrreldes Barrie et al. (2009) kirjeldatud radiaalkirelise kasvuga kihiliste püriitidega on, et Otisaare agregaatide kihilise struktuuri sees esinevad framboidsed struktuurid, mis toimivad kiirelise püriidi nukleatsioonitsentritena. Framboidsed püriidid on submikromeetristest kristallidest koosnevad püriidi sfäärilised agregaadid (Rickard, 1970). Üldiselt arvatakse, et framboidsete struktuuride moodustumine toimub raudmonosulfiidi lähtefaaside kiire nukleatsiooni kaudu, millele järgneb madala temperatuuriga diagenetilistes tingimustes püriidiks muundumine, mida tavaliselt seostatakse just framboidse püriidi negatiivsete $\delta^{34}\text{S}$ väärtustega ning tugevalt redutseerivate settekeskkondadega (Canfield, 2001). Siiski on oluline märkida, et kuigi püriidi framboidseid

struktuure peetakse iseloomulikuks mikroobse mõju tunnuseks, siis võivad need moodustuda ka abiootiliste diagenetiliste-hüdrotermaalsete settetingimuste tulemusena (Scott et al., 2009) ning neid on kasvatatud ka steriilsetes laborikatsetes (Ohfuji ja Rickard, 2005).

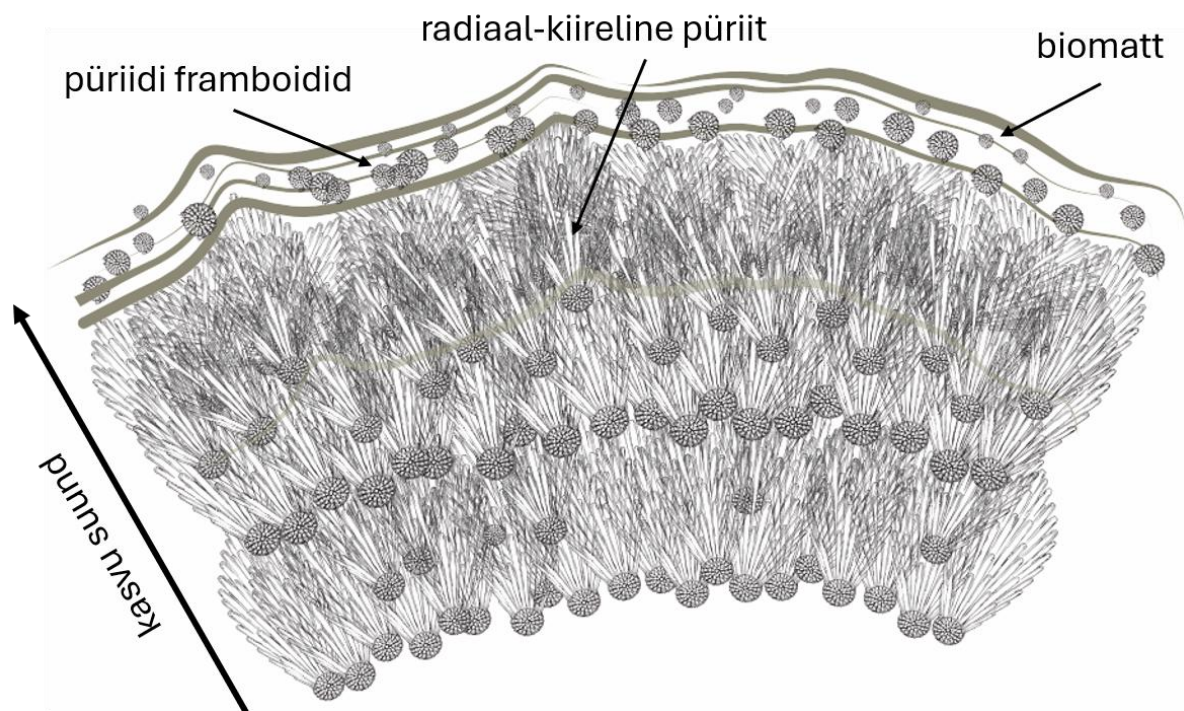
Sellele vaatamata, arvestades Otisaare muguljate radiaalkiireliste-kihiliste agregaatide tekstuurse omadustega (kihisisest mikrokihilisust, kihipiiridel ning kihisiseselt esinevaid framboidseid tekstuure), selgelt negatiivsed väävli isotoopide väärtusi ja madalaid jälgelementide kontsentratsioone, mida on täheldanud Täär (2024) ja käesolev uuring, on seega võimalik interpreteerida, et analüüsitud püriidiagregaadid esindavad mikroobsete mattide jäänuseid, mis tõenäoliselt moodustusid sarnaselt biomattidega happelises keskkonnas, kus domineerivad mittefotosünteesivad mikroobsed bakterite ja arhede rühmad, mis kasutavad peamiseks metabolismiks väävli ja raua oksüdeerumist (Joonis 14; Baker ja Banfield, 2003).



Joonis 14. Framboidsete püriitide tekkimine mikroobselt vahendatud settekeskkonnas. Prieto-Barajas et al. (2018) järgi täiendatud tehisintellekti ChatGPT (OpenAI, 2026) abil.

Oletatav muguljate agregaatide kasvu algus on seotud dentriitsetel agregaatidel kasvama hakkanud mikroobsete biomattidega, millede sees hakkasid moodustuma püriidi framboidid. Biokilede kasvades hakkasid püriidi suhtes üleküllastunud tingimustes framboididelkasvama väljavenitatd püriidikristallid milledest kõige kiiremini arenesid ülespoole vabasse ruumi suunatud kristalliidid. Radiaalkiireliste kristallide kasvamine toimus arvatavasti impulssidena mille tulemusena kujunesid kasvukihid, mis koosnevad ümberkristalliseerunud framboididest ülespoole avanevatest koonuse-lehviku kujulistest kristallide kimpudest (Joonis 15).

Arvatavasti väljendab kasvukihtide sisene mikrokihilisuus kunagisi piokiliseid milles kiirelised agregaadid läbi kasvasid.



Joonis 15. Otisaare püritiseerunud mikrobialiidi võimalik tekkemehhanism.

Sarnaseid struktuure kirjeldas Peckmann et al. (2001) püritsetes koorikutes, mis olid merepõhjast traalitud koos botrüoidsete aragoniidi agregaatidega Musta mere põhjas avanevate metaaniallikate ümber. Need koorikud mille algne asend metaaniallikate suhtes ei ole teada koosnesid piklike palissaaditaoliselt paigutunud püriidikristallidest, mis olid kujunenud risti koorikute pinnaga. Samuti esinesid massiivsed püriidikoorikud, mis koosnesid arvukatest püriidi framboididest, mille läbimõõt varieerus vahemikus 20 kuni 30 μm . Nende koorikute väävlis isotopkoostis näitas erinevalt Otisaare mugulatest, aga positiivseid väärtuseid vahemikus 16,8 kuni 19,1%. Peckmann et al. (2001) interpreteerisid nende koorikuid kui moodustusi, mis olid enne tänapäevast metaani imbumisest ja karbonaatsete muguljate koorikute tekkimist. Nende arvates moodustusid need agregaadid varem Holotseenis kunagistes järvesetetes pärast merevee sissetungi Musta mere taasühinemisel Vahemerega.

Siiski on tähelepanuväärne, et need kirjeldatud püriidid esinesid tihedas seoses karbonaatsete agregaatidega, mida iseloomustavad väga negatiivsed $\delta^{13}\text{C}$ väärtused (kuni -41 ‰; Peckmann et al., 2001), mis viitab nende moodustumisele metaani anaeroobse oksüdatsiooni (AOM) käigus tekkinud lahustunud karbonaadist. Ka Otisaare püriidiagregaadid esinevad koos ja on sageli läbi põimunud mummuliste/botrüoidsete kaltsiidiagregaatidega, mille $\delta^{13}\text{C}$ väärtused

võivad nii negatiivsed kui -56 ‰ ning mida peetakse moodustunuks just metaani oksüdatsiooni tulemusena tekkinud vesinikkarbonaadi arvelt (Eensaar et al., 2017). Erinevalt tüüpilistest metaaniallikatega seotud AOM karbonaatkoorikutest (Peckmann et al., 2001), moodustusid Otisaare agregaadid sama AOM mehhanismiga koopalaadsetes struktuurides kus metaan ja selle oksüdeerumiseks vajalik sulfaat võisid pärineda kas mereveest või mattunud orgaanilise aine lagundamisel tekkinud metaanist kui ka H₂S oksüdeerimisest (Eensaar et al., 2017ab; Gaškov et al., 2017).

7. Järeldused

Otisaare karjäär Kesk-Eestis on tuntud oma erakordse fossiilide säilivuse ning mitmekesise sekundaarse mineralisatsiooni poolest. Käesolevas töös uuriti Otisaare karjääri koopalaadsetes struktuurides levinud muguljaid-radialkiirelisi kihilisi püriidiagregaatide ning nende koostist ja mikrostruktuure. Eesmärk oli välja selgitada nende moodustiste tekkemehhanism ning võimalik biogeenne päritolu. Uuringus oli püstitatud hüpotees, et kihilised agregaadid on püritiseerunud mikrobiaalsete mattide laadsed struktuurid.

SEM-analüüsid näitasid, et agregaadid koosnevad kihilistest radiaalkiirelistest püriidikristallide kogumitest, mille sees esineb framboidseid struktuure ja mikrokihilisust. Kihiline ehitus viitab agragaadi etapiviisilisele kasvule ning perioodilistele kristalliseerumissündmustele, mis on iseloomulikud kollomorfsetele sulfiidide agregaatidele, mis kasvavad tugevalt püriidi suhtes üleküllastunud keskkondades.

LA-ICP-MS analüüsid näitasid, et nende agregaatide kalkofiilsete jäljelementide sisaldused on väga madalad ja viitavad tekkimisele madalatemperatuurilistes tingimustes. Väavli isotoopanalüüsid näitasid märkimisväärset erinevust erinevate püriidi morfotüüpide vahel. Muguljate kihiliste agregaatide selgelt negatiivsed $\delta^{34}\text{S}$ väärtused viitavad mikroobsele sulfaatide redutseerimisele avatud süsteemis. Dendriitsete ja kuubiliste püriitide positiivsed $\delta^{34}\text{S}$ väärtused viitavad seevastu teistsugustele moodustumistingimustele või kasvamisele suletud süsteemis.

Muguljate püriidiagregaatide tekstuuri- ja geokeemilised tunnused toetavad tõlgendust, et need võivad esindada püritiseerunud mikroobseid matte, ning arvatavasti tekkisid sarnaselt happelises keskkonnas tekkinud biomattidega, tingimustes kus domineerivad mittefotosünteesivad mikroobsed bakteri- ja arherühmad. Sellistes tingimustes kasutavad mikroorganismid peamise metabolismina väavli ja raua ning anaeroobse metaani oksüdeerumist.

Pyritized microbialites in cave- like structures in Kalana quarry: microtextures, composition and genesis

Elise Täär

Summary

In this master's thesis, the concretion- botryoidal laminae pyrite aggregates formed in cave-like structures of Kalana quarry was studied, as well as their composition and microstructures. The aim of the study was to reveal their formation mechanisms and their possible biogenic origin. The study hypothesized that the layered aggregates are pyritized microbial mat-like structures.

SEM analyses showed that the aggregates consist of radially oriented pyrite crystals with framboidal structures and distinct microlayering. The layered aggregate represent successive growth events, where new layers develop from the upper surface of the underlying layer. This texture is characteristic of colloform sulfide aggregates formed in an environment strongly supersaturated with respect to pyrite.

LA-ICP-MS analyses showed that the chalcophilic trace element contents of these aggregates are very low and indicate formation under low-temperature conditions. Sulfur isotopic analyses showed significant differences between the different pyrite morphotypes. The distinctly negative sulfur isotope ($\delta^{34}\text{S}$) values of the nodular layered aggregates indicate microbial sulfate reduction in an open system. In contrast, the positive sulfur isotope ($\delta^{34}\text{S}$) values of the dendritic and cubic pyrites suggest different formation conditions or precipitation in more closed system.

The textural and geochemical characteristics of the nodular pyrite aggregates support the interpretation that they may represent pyritized microbial mats formed in acidic environments under conditions dominated by non-photosynthetic microbial bacterial and archaeal communities. These microorganisms likely relied primarily on iron and sulfur and anaerobic methane oxidation as their main metabolism.

Tänuavaldused

Soovin tänada Holar Seppa, Mariann Külaviiri ja Peeter Paaverit, kes aitasid kaasa vajalike analüüside läbiviimisele ja Tõnu Pani Otisaare karjääri püriitide kollektsiooni eest.

Kasutatud kirjandus

- Ainsaar, L., ja Pani, T. 2003. Kalana Paemurd. Rmt.: J. Plado ja I. Puura (toim.). Eesti Geoloogide Neljas Ülemaailmne Kokkutulek. Eesti Geoloogia Uue Sajandi Künnisel. Konverentsi Materjalid ja Eksursioonijuht. Eesti Geoloogia Selts ja Tartu Ülikooli Geoloogia Instituut, Tartu, Tartu, 108–109.
- Ainsaar, L., Tinn, O., Männik, P., ja Meidla, T. 2014. Stop B1: Kalana quarry. Rmt.: H. Bauert, O. Hints, T. Meidla ja P. Männik (toim.). 4th Annual Meeting of IGCP 591, Estonia, Tartu Ülikool, Tartu, lk. 174–177.
- Ausich, W. I., Wilson, M. A., ja Tinn, O. 2019. Kalana Lagerstätte crinoids: Early Silurian (Llandovery) of central Estonia. *Journal of Paleontology*, 94(1), 131–144.
- Bailey, J. V., Orphan, V. J., Joye, S. B., ja Corsetti, F. A. 2009. Chemotrophic microbial mats and their potential for preservation in the rock record. *Astrobiology*, 9(9), 843–859.
- Bailie, R. H., ja Reid, D. L. 2005. Ore textures and possible sulphide partial melting at Broken Hill, Aggeneys, South Africa I: Petrography. *South African Journal of Geology*, 108(1), 51–70.
- Baker, B. J., ja Banfield, J. F. 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology*, 44(2), 139–152.
- Barrie, C. D., Boyce, A. J., Boyle, A. P., Williams, P. J., Blake, K., Wilkinson, J. J., Lowther, M., McDermott, P., ja Prior, D. J. 2009. On the growth of colloform textures: A case study of sphalerite from the Galmoy ore body, Ireland. *Journal of the Geological Society*, 166(3), 563–582.
- Baumgartner, L. K., Reid, R. P., Dupraz, C., Decho, A. W., Buckley, D. H., Spear, J. R., Przekop, K. M., ja Visscher, P. T. 2006. Sulfate reducing bacteria in microbial mats: Changing paradigms, new discoveries. *Sedimentary Geology, Microbialites and Microbial Communities*, 185(3), 131–145.
- Bolhuis, H., Cretoiu, M. S., ja Stal, L. J. 2014. Molecular ecology of microbial mats. *FEMS Microbiology Ecology*, 90(2), 335–350.
- Bolhuis, H., ja Stal, L. J. 2011. Analysis of bacterial and archaeal diversity in coastal microbial mats using massive parallel 16S rRNA gene tag sequencing. *The ISME Journal*, 5(11), 1701–1712.
- Bond, P. L., Smruga, S. P., ja Banfield, J. F. 2000. Phylogeny of Microorganisms Populating a Thick, Subaerial, Predominantly Lithotrophic Biofilm at an Extreme Acid Mine Drainage Site. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(9), 3842–3849.
- Bonilla-Rosso, G., Peimbert, M., Alcaraz, L. D., Hernández, I., Eguiarte, L. E., Olmedo-Alvarez, G., ja Souza, V. 2012. Comparative Metagenomics of Two Microbial Mats at Cuatro Ciénegas Basin II: Community Structure and Composition in Oligotrophic Environments. *Astrobiology*, 12(7), 659–673.

- Canfield, D. E. 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(7), 1117–1124.
- Canfield, D. E. 2004. The evolution of the Earth surface sulfur reservoir. *American Journal of Science*, 304(10), 839–861.
- Cardoso, D. C., Sandionigi, A., Cretoiu, M. S., Casiraghi, M., Stal, L., ja Bolhuis, H. 2017. Comparison of the active and resident community of a coastal microbial mat. *Scientific Reports*, 7(1), 2969.
- Casamayor, E. O., Massana, R., Benlloch, S., Øvreås, L., Díez, B., Goddard, V. J., Gasol, J. M., Joint, I., Rodríguez-Valera, F., ja Pedrós-Alió, C. 2002. Changes in archaeal, bacterial and eukaryal assemblages along a salinity gradient by comparison of genetic fingerprinting methods in a multipond solar saltern. *Environmental Microbiology*, 4(6), 338–348.
- Davey, M. E., ja O’toole, G. A. 2000. Microbial Biofilms: From Ecology to Molecular Genetics. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 64(4), 847–867.
- Eensaar, J., Pani, T., Gaškov, M., Sepp, H., ja Kirsimäe, K. 2015. 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.
- England, G. L., Rasmussen, B., Krapez, B., ja Groves, D. I. 2002. Palaeoenvironmental significance of rounded pyrite in siliciclastic sequences of the Late Archaean Witwatersrand Basin: Oxygen-deficient atmosphere or hydrothermal alteration? *Sedimentology*, 49(6), 1133–1156.
- Falconer, D., Craw, D., Youngson, J., ja Faure, K. 2006. Gold and sulphide minerals in Tertiary quartz pebble conglomerate gold placers, Southland, New Zealand. *Ore Geology Reviews*, 28, 525–545.
- Franks, J., ja Stolz, J. F. 2009. Flat laminated microbial mat communities. *Earth-Science Reviews, Microbial Mats in Earth’s Fossil Record of Life: Geobiology*, 96(3), 163–172.
- Gaškov, M., Sepp, H., Paiste, P., Kirsimäe, K., ja Pani, T. 2017. Barite mineralization in Kalana speleothems, Central Estonia: Sr, S and O isotope characterization. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 66, 130–141.
- Hoehler, T. M., Bebout, B. M., ja Des Marais, D. J. 2001. The role of microbial mats in the production of reduced gases on the early Earth. *Nature*, 412(6844), 324–327.
- Huang, F., Wang, R., Zhang, W., Yao, Y., Peng, Y., ja Kou, D. 2009. Morphologic characteristics and growth interface stability of nano-micron FeS₂ whiskers. *Science Bulletin*, 54(23), 4479–4486.
- Javaux, E. J., ja Lepot, K. 2018. The Paleoproterozoic fossil record: Implications for the evolution of the biosphere during Earth’s middle-age. *Earth-Science Reviews*, 176, 68–86.
- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D. E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D. A., Günther, D., ja Enzweiler, J. 2011. Determination of

- Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(4), 397–429.
- Johnston, D. T. 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of Earth's surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews*, 106(1), 161–183.
- Jørgensen, B. B. 2021. 8. STABLE SULFUR ISOTOPES. *Geochemical Perspectives*, 10(2), 251–267.
- Kirk Harris, J., Gregory Caporaso, J., Walker, J. J., Spear, J. R., Gold, N. J., Robertson, C. E., Hugenholtz, P., Goodrich, J., McDonald, D., Knights, D., Marshall, P., Tufo, H., Knight, R., ja Pace, N. R. 2013. Phylogenetic stratigraphy in the Guerrero Negro hypersaline microbial mat. *The ISME Journal*, 7(1), 50–60.
- Klatt, J. M., Meyer, S., Häusler, S., Macalady, J. L., de Beer, D., ja Polerecky, L. 2016. Structure and function of natural sulphide-oxidizing microbial mats under dynamic input of light and chemical energy. *The ISME Journal*, 10(4), 921–933.
- Lein, A. Yu. 2004. Authigenic Carbonate Formation in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39(1), 1–30.
- Li, J., ja Kusky, T. M. 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.
- López-López, O., Cerdán, M. E., ja González-Siso, M. I. 2013. Hot Spring Metagenomics. *Life*, 3(2), 308–320.
- Mastik, V., ja Tinn, O. 2015. New dasycladalean algal species from the Kalana Lagerstätte (Silurian, Estonia). *Journal of Paleontology*, 89(2), 262–268.
- Mastik, V., ja Tinn, O. 2017. *Leveilleites hartnageli* Foerste, 1923 (Rhodophyta?) from the Ordovician of Laurentia and Silurian of Baltica: Redescription and designation of a neotype. *Palaeoworld*, 26(4), 602–611.
- Noffke, N., Christian, D., Wacey, D., ja Hazen, R. M. 2013. Microbially Induced Sedimentary Structures Recording an Ancient Ecosystem in the ca. 3.48 Billion-Year-Old Dresser Formation, Pilbara, Western Australia. *Astrobiology*, 13(12), 1103–1124.
- Noffke, N., Knoll, A. H., ja Grotzinger, J. P. 2002. Sedimentary Controls on the Formation and Preservation of Microbial Mats in Siliciclastic Deposits: A Case Study from the Upper Neoproterozoic Nama Group, Namibia. *PALAIOS*, 17(6), 533–544.
- Ohfuji, H., ja Rickard, D. 2005. Experimental syntheses of frambooids—A review. *Earth-Science Reviews*, 71(3), 147–170.
- OpenAI 2026. ChatGPT (version GPT-5.5). [suur keelemudel]. <https://chatgpt.com/> (kasutatud 18.05.2026)
- Paerl, H. W., ja Pinckney, J. L. 1996. A mini-review of microbial consortia: Their roles in aquatic production and biogeochemical cycling. *Microbial Ecology*, 31(3), 225–247.

- Paerl, H. W., Pinckney, J. L., ja Steppe, T. F. 2000. Cyanobacterial–bacterial mat consortia: Examining the functional unit of microbial survival and growth in extreme environments. *Environmental Microbiology*, 2(1), 11–26.
- Passchier, C. W., ja Trouw, R. A. J. (toim.). 2005. *Microtectonics: From Sample to Section*. Springer, 301–306.
- Peckmann, J., Reimer, A., Luth, U., Luth, C., Hansen, B. T., Heinicke, C., Hoefs, J., ja Reitner, J. 2001. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 177(1), 129–150.
- Peeters, K., Verleyen, E., Hodgson, D. A., Convey, P., Ertz, D., Vyverman, W., ja Willems, A. 2012. Heterotrophic bacterial diversity in aquatic microbial mat communities from Antarctica. *Polar Biology*, 35(4), 543–554.
- Prieto-Barajas, C. M., Valencia-Cantero, E., ja Santoyo, G. 2018. Microbial mat ecosystems: Structure types, functional diversity, and biotechnological application. *Electronic Journal of Biotechnology*, 31, 48–56.
- Rickard, D., Musmann, M., ja Steadman, J. A. 2017. Sedimentary Sulfides. *Elements*, 13(2), 117–122.
- Rickard, D. T. 1970. The origin of framboids. *Lithos*, 3(3), 269–293.
- Ruvindy, R., White III, R. A., Neilan, B. A., ja Burns, B. P. 2016. Unravelling core microbial metabolisms in the hypersaline microbial mats of Shark Bay using high-throughput metagenomics. *The ISME Journal*, 10(1), 183–196.
- Schieber, J., ja Riciputi, L. 2005. Pyrite and Marcasite Coated Grains in the Ordovician Winnipeg Formation, Canada: An Intertwined Record of Surface Conditions, Stratigraphic Condensation, Geochemical „Reworking,“ and Microbial Activity. *Journal of Sedimentary Research*, 75(5), 907–920.
- Schulz, H. N., ja Schulz, H. D. 2005. Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite. *Science*, 307(5708), 416–418.
- Scott, R. J., Meffre, S., Woodhead, J., Gilbert, S. E., Berry, R. F., ja Emsbo, P. 2009. Development of Framboidal Pyrite During Diagenesis, Low-Grade Regional Metamorphism, and Hydrothermal Alteration. *Economic Geology*, 104(8), 1143–1168.
- Seal, R. R., II. 2006. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1), 633–677.
- Shang, G. a. O., Fei, H., Yinghui, W., ja Wenyuan, G. a. O. 2016. A Review of Research Progress in the Genesis of Colloform Pyrite and Its Environmental Indications. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 90(4), 1353–1369.
- Song, D., Huang, F., Chen, L., Li, G.-L., Lin, J.-L., Li, J.-Y., Dong, Y., Cheng, Q.-M., ja Wang, Y.-Q. 2012. Microstructure of sheet and flake pyrite crystals in hydrothermal conditions. *Jilin Daxue Xuebao (Diqui Kexue Ban)/Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 42, 1084–1089.

- Tang, M., ja Li, Y.-L. 2020. A Complex Assemblage of Crystal Habits of Pyrite in the Volcanic Hot Springs from Kamchatka, Russia: Implications for the Mineral Signature of Life on Mars. *Crystals*, 10(6), 535.
- Tinn, O., Lang, L., Märss, T., Vahur, S., ja Kirsimäe, K. 2021. A demineralized osteostracan from the Silurian Kalana Lagerstätte of Estonia: revealing its internal anatomy and uncovering a unique type of fossilization. *Lethaia*, 55(1), 1–13.
- Tinn, O., Meidla, T., Ainsaar, L., ja Pani, T. 2009. Thallophytic algal flora from a new Silurian Lagerstätte. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58(1), 38–42.
- Täär, E. 2024. Püriidi mineralisatsioon Otisaare (Kalana) karjääri karbonaatide lõhesüsteemides ja karstikoobastes: Iseloom, koostis ja genees. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool.
- Tytgat, B., Verleyen, E., Obbels, D., Peeters, K., Wever, A. D., D'hondt, S., Meyer, T. D., Criekinge, W. V., Vyverman, W., ja Willems, A. 2014. Bacterial Diversity Assessment in Antarctic Terrestrial and Aquatic Microbial Mats: A Comparison between Bidirectional Pyrosequencing and Cultivation. *PLOS ONE*, 9(6), e97564.
- van Gemerden, H. 1993. Microbial mats: A joint venture. *Marine Geology, Marine Sediments, Burial, Pore Water Chemistry, Microbiology and Diagenesis*, 113(1), 3–25.
- Vincent, W. F., Gibson, J. A. E., Pienitz, R., Villeneuve, V., Broady, P. A., Hamilton, P. B., ja Howard-Williams, C. 2000. Ice Shelf Microbial Ecosystems in the High Arctic and Implications for Life on Snowball Earth. *Naturwissenschaften*, 87(3), 137–141.
- Wilkin, R. T., Barnes, H. L., ja Brantley, S. L. 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20), 3897–3912.

Tabel 2. Püriitide väävli isotoopkoostis uuritud proovides

No	proov	morfootüüp	$\delta^{34}\text{S}\%$, VDCT
1	ET_py1	dendriitne	12.8
2	ET_py2	dendriitne	15.1
3	Py-1-1	dendriitne	14.5
4	Py-2-1	dendriitne	14.9
5	Py-2-2	dendriitne	14.0
6	Py-2-3	dendriitne	13.3
7	Py-2-4	dendriitne	13.8
8	Py-3-1	kuubiline-püritoeder	13.3
9	Py-3-2	kuubiline-püritoeder	15.7
10	Py-3-3	kuubiline-püritoeder	14.3
11	Py-4-1	muguljas-kihiline	-18.7
12	Py-4-2	muguljas-kihiline	-32.3
13	Py-4-3	muguljas-kihiline	-30.0
14	Py-4-4	muguljas-kihiline	-31.8
15	Py-4-5	muguljas-kihiline	-35.7
16	Py-4-6	muguljas-kihiline	-34.1
17	Py-4-7	muguljas-kihiline	-35.9
18	Py-4-8	muguljas-kihiline	-33.9
19	ET_py_18	muguljas-kihiline	-6.3
20	ET_py_19	muguljas-kihiline	-37.4
21	ET_py_20	muguljas-kihiline	-32.7
22	ET_py4	muguljas-kihiline	-38.6
23	ET_py_21	muguljas-kihiline	-30.1
24	ET_py6	muguljas-kihiline	-33.8
25	ET_py7	muguljas-kihiline	-36.1
26	ET_py8	muguljas-kihiline	-33.4
27	ET_py9	muguljas-kihiline	-40.1
28	ET_py10	muguljas-kihiline	-33.6
29	ET_py11	muguljas-kihiline	-35.7
30	ET_py12	muguljas-kihiline	-32.4
31	ET_py13	muguljas-kihiline	-37.9
32	ET_py14	muguljas-kihiline	-34.6
33	ET_py15	muguljas-kihiline	-36.7
34	ET_py_22	muguljas-kihiline	-31.0

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Elise Täär,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
Püritiseerunud mikrobialiidid Kalana karjääri koopalaadsetes struktuurides:
koostis, mikrotekstuurid ja teke,
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

24.05.2026