

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

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Fosfogeneesi ilmingud Türisalu kihistu mustas kildas

Heleriin Peterson

Juhendaja: Kaarel Lumiste

Tartu 2026

Fosfogeneesi ilmingud Türisalu kihistu mustas kildas

Käesolevas bakalaureusetöös kirjeldati Türisalu mustas kildas esinevat apatiiti petrograafiliselt skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil ning hinnati laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetri (LA-ICP-MS) meetodil mõõdetud apatiidi haruldaste muldmetallide ja ütriimi (REE+Y) sisaldusi ja suhteid. Uuringutulemused näitasid, et mustas kildas esineb kaks autigeense apatiidi vormi. Enamiku moodustab apatiit, mis koosneb eristamatutest mikrokristalliitidest ning on tekkinud musta kilda settimise ajal. Vähem leidub kuni 10 µm läbimõõduga plaatjatest kristalliitidest koosnevat apatiiti, mis tekkis musta kilda diagenese käigus. Osaliselt säilinud merevee-tüüpi REE+Y signaal viitab apatiidi settimisele oksilises keskkonnas. Enamik REE+Y-st on asendunud apatiidi kristallstruktuuri diagenese käigus, millele viitab MREE rikastumine. Apatiidi petrografia ja REE+Y koostis viitab Türisalu musta kilda võimalikule settimisele tänapäeva Namiibia rannikuga sarnasel tõusuhoovustest mõjutatud mererannikul, kus esinesid muutlikud redokstingimused.

Märksõnad: fosfogenees, must kilt, REE+Y

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Phosphogenesis in the Türisalu Formation black shales

In this bachelor's thesis, the petrography of the apatite occurring in the black shale of the Türisalu Formation was described using a scanning electron microscope (SEM) and the rare earth element and yttrium (REE+Y) contents and ratios of apatite were determined using laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS). The study results show that two different forms of authigenic apatite occur in the black shale. Most of the apatite consists of intergrown microcrystallites and formed during the sedimentation of the black shale. Less common is apatite consisting of blocky crystallites up to 10 µm in diameter, formed during the diagenesis of black shale. The partially preserved seawater-type REE+Y signal indicates that the primary precipitation of apatite occurred in an oxic environment. Most of the REE+Y uptake took place during diagenesis through a substitution mechanism, as indicated by the MREE-enrichment. The petrography and REE+Y composition of the apatite suggest that the Türisalu black shale may have been deposited in a nearshore environment influenced by upwelling and fluctuating redox conditions, similar to the modern Namibian coast.

Keywords: phosphogenesis, black shale, REE+Y

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Geoloogiline taust.....	10
3. Materjalid ja meetodid	13
4. Tulemused	14
4.1. Petrograafia	14
4.2. REE+Y sisaldus ja jaotumine.....	19
5. Arutelu	24
5.1. Primaarne fosfogeneesi keskkond	24
5.2. Diageneetilised muutused apatiidis	27
6. Kokkuvõte.....	33
Summary.....	34
Tänuõnad	36
Kasutatud kirjandus.....	37
Lisad.....	43
Lisa 1. Apatiidi normaliseerimata REE+Y sisaldused (ppm).....	43

1. Sissejuhatus

Fosfor (P) on eluks vajalik element, mille kättesaadavus keskkonnas mõjutab kogu bioproduktiooni mahtu Maal (Föllmi 1996). Fosfaat tekib peamiselt fosforit sisaldavate magma- ja settekivimite mehaanilisel ja (bio)keemilisel murenemisel ning jõuab jõgede ja tuultega järvedesse, meredesse ja ookeanidesse (Föllmi 1996). Enamik bioloogiliselt kättesaadavast fosfaadist seotakse merevee pindmistes kihtides orgaanikasse, mis surmajärgselt merepõhja vajub ning hapniku juuresolekul osaliselt tagasi inorgaaniliseks fosfaadiks lagundatakse (Föllmi 1996). Enamik merepõhja jõudnud fosfaadist kantakse tõusuhoovustega tagasi footilisse tsooni, ülejäänud fosfaat seotakse settesse 1) orgaanilise aine ja organismijäänuste mattumisel, 2) inorgaanilise fosfaadi adsorptsioonil Fe-Mn-oksühüdraatide külge ning 3) inorgaanilise fosfaadi sidumisel autigeensetesse mineraalidesse (Föllmi 1996).

Fosfogeneesi ehk autigeensete fosfaatsete mineraalide täpne tekkemehhanism pole selge, kuid on tugevalt seotud ookeani tõusuhoovuste poolt rannikule kantud P ja teiste toitainete rikaste vetega (Föllmi 1996). Siiski, isegi nendes keskkondades on P sisaldused fosfogeneesi jaoks liiga madalad (Krajewski jt 1994) ning apatiidi tekkeks on vaja mehhanismi, mis kontsentreeriks fosforit. Peamised väljapakutud mehhanismid P kontsentreerimisel on muutlike redokstingimuste abil bakteriaalne fosfaadi „pumpamine“ (Schulz ja Schulz 2005) ning Fe-Mn-oksühüdraatide lahustumine anoksilises settes varajase diagenese käigus (Föllmi 1996).

Fe-Mn-oksühüdraatide külge seotud fosfaati vabastatakse ja seotakse uuesti perioodiliselt redokstingimuste muutumisel (Jarvis jt 1994). Oksühüdraatide mattumisel anoksilises settesse need lahustuvad ja vabastavad poorivette fosfaati, mis seotakse autigeensesse apatiiti või liigub tagasi oksilises settesse, kus see taas Fe-Mn-oksühüdraatide külge adsorbeeritakse (Jarvis jt 1994). Kõrget poorivee fosfaadisisaldust võib intensiivsete tõusuhoovustega alal põhjustada ka bakteriaalne fosfaadi „pumpamine“, mille aktiveerib anoksia, mis tekib, kui merepõhjast toodud toitainete küllus põhjustab suure bioproduktiooni ning seejärel intensiivse hapnikutarbimise surnud orgaanika lagundamiseks (Brock ja Schulz-Vogt 2011). Setetes elavad väävlibakterid, kes sulfidi oksüdeerides energiat toodavad, salvestavad endas hapnikurikkamal perioodil üle jäänud energia, tootes pooriveest saadud fosfaadist polüfosfaati (Schulz ja Schulz 2005; Brock ja Schulz-Vogt 2011). Hapnikuvaesel perioodil lagundavad

väävlibakterid energia saamiseks varem talletatud polüfosfaati ning vabastavad sellest tekkinud fosfaati korruga suurtes kogustes tagasi setete poorivette (Schulz ja Schulz 2005; Brock ja Schulz-Vogt 2011).

Apatiidi nimetatakse Ca-fosfaatseid mineraale üldvalemiga $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ (Pasero jt 2010). Karbonaat-hüdroksüül-fluorapatiit ehk bioapatiit, keemilise valemiga $(\text{Ca},\text{Na},[\text{Mg}])_{10}(\text{PO}_4,\text{HPO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl},\text{H}_2\text{O},\text{CO}_3\text{O},[\text{Mg}])_2$ (Skinner 2005), on apatiidi erim, mis tekib organismide skeletis biomineralisatsiooni käigus ning mille kristalliitide suurus ja kuju varieerub eri organismides (Nemliher jt 2004). Bioapatiit sarnaneb hüdroksüülapatiidile, apatiidi erimile valemiga $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (Skinner 2005) hüdroksiidiooni esinemise poolest, kuid erineb hüdroksüülapatiidist kindla stöhhiomeetria puudumise ning sagedase katioonide ja anioonide asendumise tõttu bioapatiidi kristallstruktuuri (LeGeros 1981). Asendumisega tekivad bioapatiidi struktuuri defektsed tühimikud (Skinner 2005), mis on keemilises valemis märgitud nurksulgudega. Bioapatiit kristalliseerub pärast organismi surma fossiliseerumise käigus ümber karbonaat-fluorapatiidiks, mille käigus muutuvad algne keemiline koostis ja kristalliitide omadused (Nemliher jt 2004).

Karbonaat-fluorapatiit (edaspidi CFA), varasema nimega frankoliit ning keemilise valemiga $\text{Ca}_5(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_3\text{F}$ (Altschuler jt 1958), on mere- ja poorivees termodünaamiliselt stabiilsem apatiit (Jahnke 1984). CFA moodustub nii autigeense apatiidina fosfogeneesi käigus kui ka organismide fosfaatse skeleti ehk bioapatiidi diogeneesis (Nemliher jt 2004).

Fosfogenees on autigeense apatiidi, enamasti CFA keemiline sadestumine meres sette-vee piiril või setete diogeneesi käigus (Glenn jt 1994). Fosfogeneesi käigus *in situ* tekkinud autigeenne apatiit koosneb tavaliselt mikrokristalliitide kontsentreerunud massist ning võib esineda fosfaatse mudana, konkretsioonidena ning fosfaatsete läätsete või kihtidena ümbritsevas settes (Glenn jt 1994). Apatiit settib suure fosfaadikontsentratsiooniga pooriveest ning võib nukleeruda orgaanilistele makromolekulidele (nt Mänd jt 2018). Esmalt tekib amorfne Ca-fosfaatne faas, mis kristalliseerub hiljem ümber karbonaat-fluorapatiidiks (Glenn jt 1994; Mänd jt 2018).

Autigeenset apatiiti leidub mustades kiltades ja teistes orgaanikarikastes mudakivimites, näiteks esineb see fosfaatsete konkretsioonidena Eesti Türisalu kihistu mustas kildas, mis on pärit Ordoviitsiumist (Petersell 1997), Hiina Niutitangi kihistu mustas kildas, mis on pärit Kambriumist (Gao jt 2018; Ye jt 2020; Decrée jt 2022), ning Venemaa Zaonega kihistu orgaanikarikastes mudakivides, mis on pärit Paleoproterosoikumist (Joosu 2015).

Enamiku Niutitangi mustas kildas leiduvast apatiidist moodustavad autigeensed apatiiti terad ja konkretsioonid, mis koosnevad peamiselt 5–10 µm läbimõõduga prismalistest CFA kristalliitidest või eristamatutest mikrokristalliitidest (Gao jt 2018; Decrée jt 2022). Apatiidi konkretsioonide sees ja vahel leidub ka kvartsi, päevakivi, karbonaati, vilku, püriiti ning orgaanilist materjali, sh bituument (Gao jt 2018; Decrée jt 2022). Konkretsioonid on erineval määral ümardatud ning need on tekkinud enne musta kilda kivistumist, mida tõendab konkretsioonide asumine paindunud settekihtide vahel (Gao jt 2018; Decrée jt 2022). CFA katab Niutitangi mustas kildas ka mikrofossiilide, näiteks käsna spiikulate seinu (Gao jt 2018). Lisaks leidub Niutitangi mustas kildas magmalise päritoluga terrigeenseid apatiidi terasid (Decrée jt 2022). Niutitangi autigeenne apatiit settis oksilises keskkonnas merevee ja- sette piiril pooriveest, mille fosfaadiga rikastumist soodustasid nii jõgede ja vulkaanilise tuhaga sissetoodud toitainete ja fosfaadi suur hulk kui ka tõusuhoovuste poolt fosfaadiga rikastunud merepõhjavee sissekanne (Gao jt 2018; Ye jt 2020). Zaonega kihistu orgaanikarikastes mudakivides leiduv apatiit esineb ümarate konkretsioonide, läätsede ja kihtidena, mis koosnevad silindrilistest, erineval määral ümberkristalliseerunud ning orgaanika ja vilgu vahele tekkinud 0.5–8 µm läbimõõduga apatiidi teradest, mille moodustavad omakorda nanomeetri skaalal kristalliidid (Joosu 2015). Apatiidi kihid on deformeeritud sarnaselt ülejäänud kivimiga, mis viitab apatiidi settimisele enne kivistumist (Joosu 2015). Zaonega apatiit settis muutlike redokstingimustega madalas settes varajase diageneesi ajal ning oli mõjutatud ka hilise diageneesi fluididest (Joosu 2015).

Haruldased muldmetallid (edaspidi REE) on rühm keemiliselt väga sarnaselt käituvaid elemente, mis on enamasti kolmevalentsed (Elderfield ja Greaves 1982). Tavaliselt loetakse REE hulka 15 elementi, mis moodustavad koos Y-ga REE+Y elementide rühma: lantanoidid La kuni Lu ning Y (Nozaki 2001). REE-d jagunevad rühmadesse oma aatommassi põhjal: kerged REE-d (LREE; La–Nd), keskmised REE-d (MREE; Sm–Dy) ja rasked REE-d (HREE; Ho–Lu) (Tostevin jt 2016). Y käitub sarnaselt HREE-ga, eriti Ho-ga (Nozaki 2001). Lantanoidide kontraktsiooniks nimetatakse lantanoidide oodatust suuremat ioonraadiuse vähenemist aatomnumbri suurenemisel (Nozaki 2001). See põhjustab HREE suurema stabiilsuse ligandikompleksides ning LREE tõenäolisema sidumise osakeste külge (Nozaki 2001).

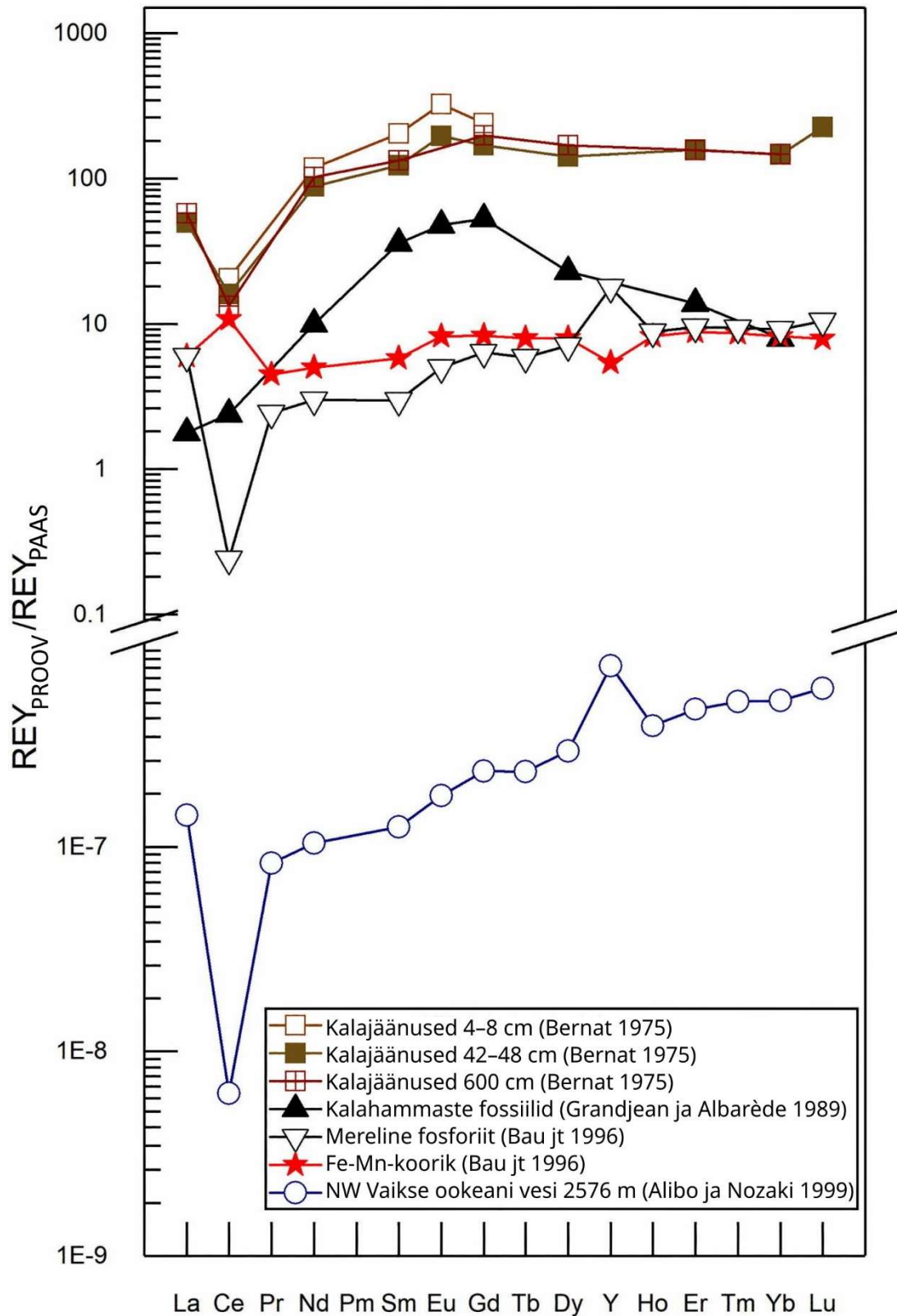
REE hulgas on kaks redokstundlikkuse tõttu anomaalselt käituvad elementi: Ce ja Eu. Ce³⁺ oksüdeerub hapnikurikkas merevees Fe-Mn-oksühüdraatide pinnal neljavalentseks (Bau ja Koschinsky 2009), põhjustades merevee negatiivse Ce anomaalia (Elderfield ja Greaves 1982).

Eu^{3+} redutseerub kõrgetemperatuurilises keskkonnas, näiteks magmalistes, moondelistes või hüdrotermaalsetes tingimustes, kahevalentseks (Bau 1991).

Peamised REE sissekande allikad on jõed, eolne transport, põhjavee väljavool merre ning setete poorivesi (Nozaki 2001; Johannesson jt 2017). Üldiselt on tänapäevane merevesi väikese La/Yb suhtega ehk HREE-ga rikastunud (Joonis 1; Elderfield ja Greaves 1982), mida põhjustab HREE suurem stabiilsus merevee ligandikompleksides ning LREE eelistatud sidumine osakeste külge (Nozaki 2001). Oksilist merevett iseloomustab lisaks negatiivsele Ce anomaaliale (Elderfield ja Greaves 1982) ka suur Y/Ho suhe (Joonis 1) – nähtus, mida põhjustab Ho suurem reaktiivsus oksilises merekeskkonnas ning eelistatud sidumine Fe-Mn-oksühüdraatide külge võrreldes Y-ga (Bau jt 1997). Meresetete poorivesi on mereveest suurema REE sisaldusega, kusjuures oksiliste setete rikastumine HREE-ga on seotud REE vabanemisega orgaanika lagunemisel ning anoksiliste setete rikastumine MREE-ga on seotud REE vabanemisega Fe-Mn-oksühüdraatide lagunemisel (Haley jt 2004).

REE-d asenduvad apatiidi kristallstruktuuri Ca^{2+} asemele, asendades laengutasakaalu säilitamiseks ka suuremaid katioone, näiteks P^{5+} ja Ca^{2+} vastavalt katioonidega Si^{4+} ja Na^+ (Reynard jt 1999). REE-d seotakse apatiiti peamiselt adsorptsiooni ehk pinnale sidumisega või asendumise ehk kristallstruktuuri sidumisega (Reynard jt 1999).

Autigeense ja biogeense apatiidi REE sisaldused on algselt väga madalad ning põhiline osa seotakse apatiiti diageneesi käigus (Jarvis jt 1994). Settimisjärgselt mõjutavad REE-de sidumist apatiiti mere- ja poorivee redokstingimused, orgaanika lagunemine ja Fe-Mn-oksühüdraatide lahustumine (Jarvis jt 1994). Varajase diageneesi käigus seob apatiit mere- ja pooriveest olulisel määral REE-sid ning võib tugevalt REE-ga rikastuda (Jarvis jt 1994), samuti muutuvad apatiidi LREE, MREE ja HREE suhted (Reynard jt 1999). REE adsorptsioon põhjustab mereveega võrreldes suurema La/Yb suhte ning REE asendumine põhjustab mereveega võrreldes väiksema La/Sm suhte, rikastades apatiiti MREE-ga (Reynard jt 1999).



Joonis 1 . REE+Y sisaldused merevees, Fe-Mn-koorikus, merelises fosforiidis, kalahammaste fossiilides ja erinevalt settesügavuselt pärit tänapäevastes kalajäänustes. Normaliseeritud PAAS-i suhtes. Muudetud Paul jt (2019) järgi.

Autigeenne *in situ* apatiit on algselt oksilisele mereveele iseloomuliku REE+Y koostisega – HREE-ga rikastunud, suure Y/Ho suhtega ja negatiivse Ce anomaaliaga (Lumiste jt 2019). Autigeense apatiidi algne REE+Y koostis muutub aga peaaegu kohe peale settimist, omandades varajase diageneesi käigus adsorptsiooni ja desorptsiooniga setete hapnikuvaese poorivee REE+Y koostise (Lumiste jt 2019). Diageneesi käigus muutunud autigeenne apatiit on kõrgema REE sisaldusega, rikastunud LREE-ga ja MREE-ga, vähenenud positiivse või olematu Y anomaaliaga ning olematu kuni nõrgalt positiivse Ce anomaaliaga (Lumiste jt 2019). Seega, tugevalt diageneesi poolt mõjutatud autigeense apatiidi REE koostis ei ole usaldusväärne infoallikas merevee keemilise koostise kohta, vaid kirjeldab peamiselt hilisemat diageneeetilist muutust.

Biogeenne apatiit rikastub REE-ga peamiselt organismi surma järgselt, adsorbeerides REE-sid varajase diageneesi käigus või asendades REE-sid bioapatiidi kristallstruktuuri hilise diageneesi käigus (Reynard jt 1999). Surmajärgne muutus põhjustab bioapatiidis REE fraktsioneerumise, täpsemalt rikastumise MREE-ga (Reynard jt 1999). Biogeenses apatiidis on tuvastatud ka mereveele sarnaseid REE suhteid, kusjuures bioapatiidi REE kontsentratsioon ületab merevee REE kontsentratsiooni (Reynard jt 1999). Seega säilivad vahepeal biogeenses apatiidis algsed merevee REE suhted, mis annaksid infot organismide elukeskkonna ja settimistingimuste kohta, kuid levinuim, MREE-ga rikastunud bioapatiit paleokeskkonna tingimuste tuvastamiseks ei sobi (Reynard jt 1999), sest selle REE koostis peegeldab hilisemat, sh diageneeetilist muutust.

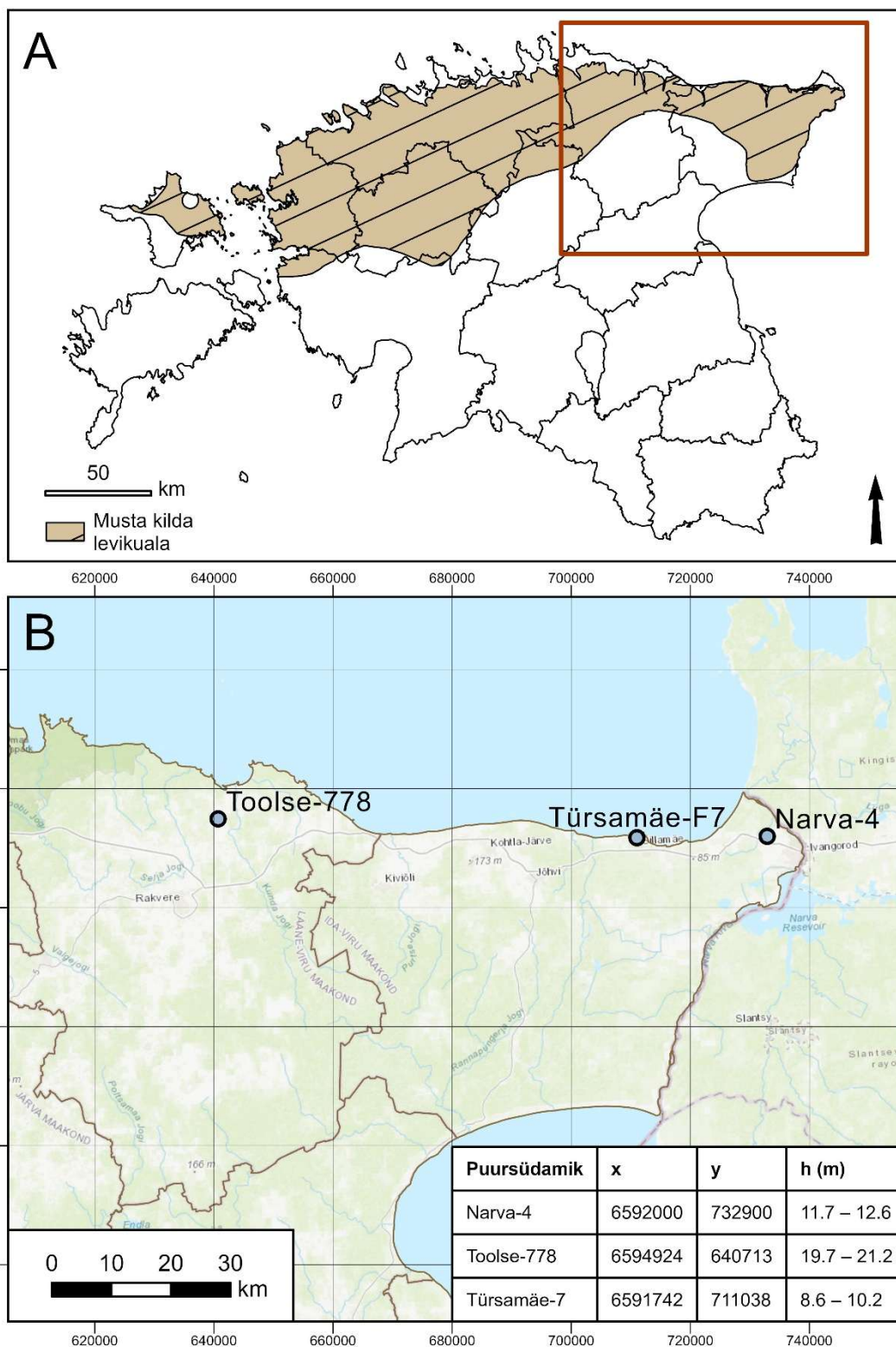
Musta kilta sisaldav Türisalu kihistu lasub Kallavere kihistul (Heinsalu ja Viira 1997a), mis sisaldab Euroopa suurimat fosforiidi maardlat (Raudsep 1997). Mitmed eelnevad uuringud on kirjeldanud apatiidi esinemist Türisalu kihistus (nt Pukkonen ja Rammo 1992; Petersell 1997; Voolma jt 2013; Hints jt 2014; Vind jt 2023), kuid apatiidi tekkemehhanismi pole seni detailselt uuritud. Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks on 1) kirjeldada petrograafiliselt Türisalu kihistu mustas kildas levivat apatiiti, 2) hinnata apatiidi REE+Y sisaldusi ja suhteid ning 3) interpreteerida saadud andmete põhjal Türisalus esineva apatiidi tekkekeskkonda ja diageneeetilist ajalugu.

2. Geoloogiline taust

Türisalu must kilt ehk graptoliitargilliit on tumepruun peeneteraline kildaline orgaanikarikas settekivim (Petersell 1997; Hints jt 2014), mis sisaldab planktiliste graptoliitide fossiilseid fragmente (Hints jt 2014). Mustas kildas on 10–15% orgaanikat (Loog jt 2001), kõrge S sisaldus (Petersell 1997) ning kohati kõrge redokstundlike jälgelementide, näiteks Mo, V ja U sisaldus (Pukkonen ja Rammo 1992). Lisaks graptoliitidele esineb Eesti mustas kildas fossiilidena ka fosfaatseid brahhiopode, konodonte, akritarhe ja hulkharijasusse (Hints jt 2014). Must kilt koosneb mineraloogiliselt eelkõige kaaliumpäevakivist, kvartsist, savimineraalidest (Voolma jt 2013) ja püriidist (Petersell 1997). Musta kilda mineraalsest fraktsioonist moodustab 70% aleuriitne materjal ning 30% savi (Loog jt 2001).

Põhja-Eestis, Hiiumaal ja Vormsil leiduv must kilt (Joonis 2A) on osa suurest Kambriumi-Ordoviitsiumi-vanuselisest mustade kiltade vööndist, mis ulatub Ida-Venemaalt (Äänisjärve piirkonnast) Taani ning Norrani (Jüütimaa ja Osloni; Petersell 1997; Voolma jt 2013). Eesti must kilt kuulub Türisalu kihistusse, mis lasub Kallavere kihistu fosfaatsetel liivakividel (Heinsalu ja Viira 1997a). Türisalu kihistu peal lasuvad Varangu lademe glaukoniiitliivakivi ja savid (Heinsalu ja Viira 1997b), mille settimise algus langeb kokku maailma meretaseme languse sündmusega (Hints jt 2014). Musta kilda lasund on paksim Loode-Eestis (8 m) ning õheneb lõuna- ja idasuunas, paiknedes lõunasuunalise kalde all (3 m/km; Petersell 1997).

Nii lääne- kui ka idapoolses vööndis on võrreldes musta kilda lasundi keskpaigaga rohkem helehalle kvartsirikka aleuoliidi vahekihte, milles leidub nii fosfaatseid, silikaatseid ja sulfaatseid mineraale kui ka autigeenseid agregate (Petersell 1997). Läänepoolne Pakerordi lademe must kilt settis varem ning on suurima Al, K ja Mg sisaldusega (Petersell 1997; Hints jt 2014). Idavööndis paiknev Varangu lademe must kilt on aga hilisema tekkega, see sisaldab kõige rohkem kvartsirikka aleuoliidi vahekihte ning on suurima Si, Ca ja P sisaldusega (Petersell 1997; Hints jt 2014). Idapoolsed setted on tekkinud suurema hüdrodünaamilise aktiivsusega keskkonnas kui läänes paiknevad setted (Pukkonen ja Rammo 1992).



Joonis 2. (A) Musta kilda levikuala Eestis (kaardi mõõtkava 1:3 100 000) ning (B) kasutatud puursüdamike asukohad Ida- ja Lääne-Virumaal koos puursüdamike koordinaatide ja musta kilda lasumussügavustega h (kaardi mõõtkava 1:1 100 000; andmed: Maa- ja Ruumiamet).

Türisalu must kilt on Alam-Ordoviitsiumi Tremadoci vanusega (Petersell 1997) ning pärineb ajast, kui Baltica paleokontinent asus lõunapoolkeral 40.–50. laiuskraadil ning oli ümbritsetud läänest Iapetuse ookeani ja lõunast Tornquisti merega (Cocks ja Torsvik 2005). Türisalu kilda tekkeviis ning paleokeskkond ei ole täiesti selge. Tegemist võis olla madala veekoguga, mis paiknes Balti paleobasseinis Baltica mandri lääneosas ning kus esinesid anoksia või muutlikud redokstingimused (Petersell 1997; Hints jt 2014). Vindi jt (2023) töös kirjeldati aga musta kilda tekkekeskkonda kui ookeaniga hästi ühendatud anoksilist, kuid mitte sulfiidset rannikumerd, kus toimus orgaanika ja jälgelementide kuhjumine tõusuhoovuste poolt mõjutatud alalises hapniku miinimumi tsoonis. Selline tekkekeskkond on analoogne tänapäeva Namiibia rannikule, kus toimub paralleelselt šelfi eri osades apatiidi ja orgaanika teke (Hiller 1993).

3. Materjalid ja meetodid

Uuritud Türisalu kihistu musta kilda materjal pärineb puursüdamikest Narva-4, Toolse-778 ja Türsamäe-F7 (Joonis 2). Uurimiseks valiti proovid, mis pärinevad musta kilda levikuala idapoolsest vööndist, kus must kilt on suurima P sisaldusega (Petersell 1997). Töös kasutati puursüdamikest varem valmistatud õhikuid. Kõiki kolme õhikut vaadeldi skaneeriva elektronmikroskoobiga (edaspidi SEM) ning kirjeldati neis leiduvat apatiiti. Süsinikuga kaetud õhikuid vaadeldi kõrgvaakumis tagasihajunud elektronide (*backscattered electrons*) abil. Petrograafilisel kirjeldamisel keskenduti apatiidi terade ehitusele, suurusele ja kujule, apatiidi koosinemisele teiste mineraalidega ning maatriksi koostisele ja terasuurusele.

Apatiidi REE+Y koostist mõõdeti laser-ablatsiooni induktiivsidedstatud plasma massispektromeetriga (edaspidi LA-ICP-MS) kõikide õhikute apatiidi terades. Enne LA-ICP-MS analüüside tegemist lihviti õhikutelt maha süsinikukiht teemantvedelikuga. Laseri apertuuri suurus oli 40 µm, laserkiire energia proovipinnale oli 12.8 J/cm² ja laserimpulsside arv oli 200. Mõõdetud väärtused normaliseeriti PAAS standardi (*Post-Archean Average Australian Shale*) suhtes (Taylor ja McLennan 1985). REE+Y sisalduste analüüsil kasutati valemeid, kus N – normaliseeritud PAAS-i suhtes:

- 1) BSI (bell-shaped index) = $[2*(Sm_N+Gd_N+Dy_N)/3]/[(La_N+Pr_N+Nd_N)/3]+(Ho_N+Er_N+Tm_N+Yb_N+Lu_N)/5$ (Tostevin jt 2016);
- 2) $(Ce/Ce^*)_N = 2*Ce_N/(La_N+Pr_N)$ (Bau ja Dulski 1996);
- 3) $(Pr/Pr^*)_N = 2*Pr_N/(Ce_N+Nd_N)$ (Bau ja Dulski 1996);
- 4) $(Eu/Eu^*)_N = 2*Eu_N/(Sm_N+Gd_N)$ (Byrne ja Sholkovitz 1996).

Käesoleva töö tegemisel ei kasutatud tehisintellekti abi.

4. Tulemused

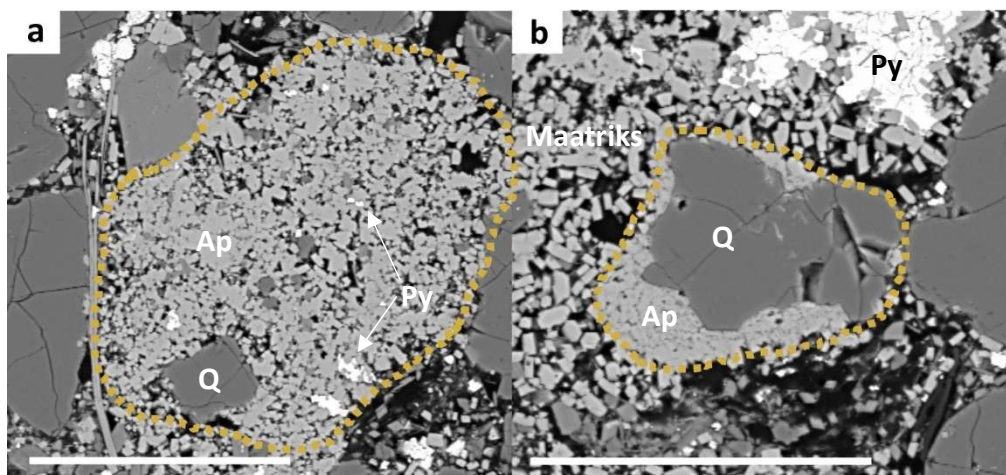
4.1. Petrograafia

Petrograafiliste vaatluste tulemusel esineb kõige rohkem apatiiti idapoolseimas Narva-4 õhikus ning vähem apatiiti Toolse-778-19 ja Türsamäe-F7 õhikutes. Apatiidi terad asuvad kõigis õhikutes kvartsirikastes aleuroliidi vahekihtides, mis asuvad musta kilda ülejäänud peeneteralisema materjali sees. Vahekihtide maatriksi moodustavad Toolse ja Türsamäe õhikutes 2–20 µm läbimõduga plaatjad, nõeljad või ümardatud terrigeensed kristalliidid, mis koosnevad kvartsist ja päevakivist. Toolse õhikus esineb vahekihtide maatriksis ka massiivset karbonaati. Narva õhiku vahekihtide maatriksis domineerivad 2–10 µm läbimõduga plaatjad apatiidi kristalliidid (Joonis 3b) ning leidub ka teiste õhikutega sarnaseid terrigeenseid kristalliite. Lisaks apatiidi teradele esinevad kõigi õhikute vahekihtides ka vähe kuni väga ümardatud terrigeensed terad, mis koosnevad kvartsist ja päevakivist ning mille läbimõõt on vahemikus 20–200 µm. Üksikud aleuroliidi vahekihtidest pärit apatiidi- ja terrigeeniterad asuvad ka vahekihtide lähedal peenemas orgaanikarikkas põhimassis.

Kõigis õhikutes esineb nii autigeenset kui ka biogeenset apatiiti. Bioapatiit on moodustunud brahhiopoodi kodade tükkidest ja konodontidest ning on kohati kaetud ja/või ümbritsetud püriidi kristalliitidega ($d < 10$ µm). Narva õhiku bioapatiit on kohati ümbritsetud ka plaatjate apatiidi kristalliitidega.

Autigeense apatiidi terade seas eristub neli peamist tera tüüpi: 1) suurekristalliidilised terad, 2) väikesekristalliidilised terad, 3) ühtlase pinnaga terad ja 4) kilena ümber terrigeenitera kasvanud apatiit. Autigeensed terad asuvad kohati tera järgi paindunud settekihtide vahel.

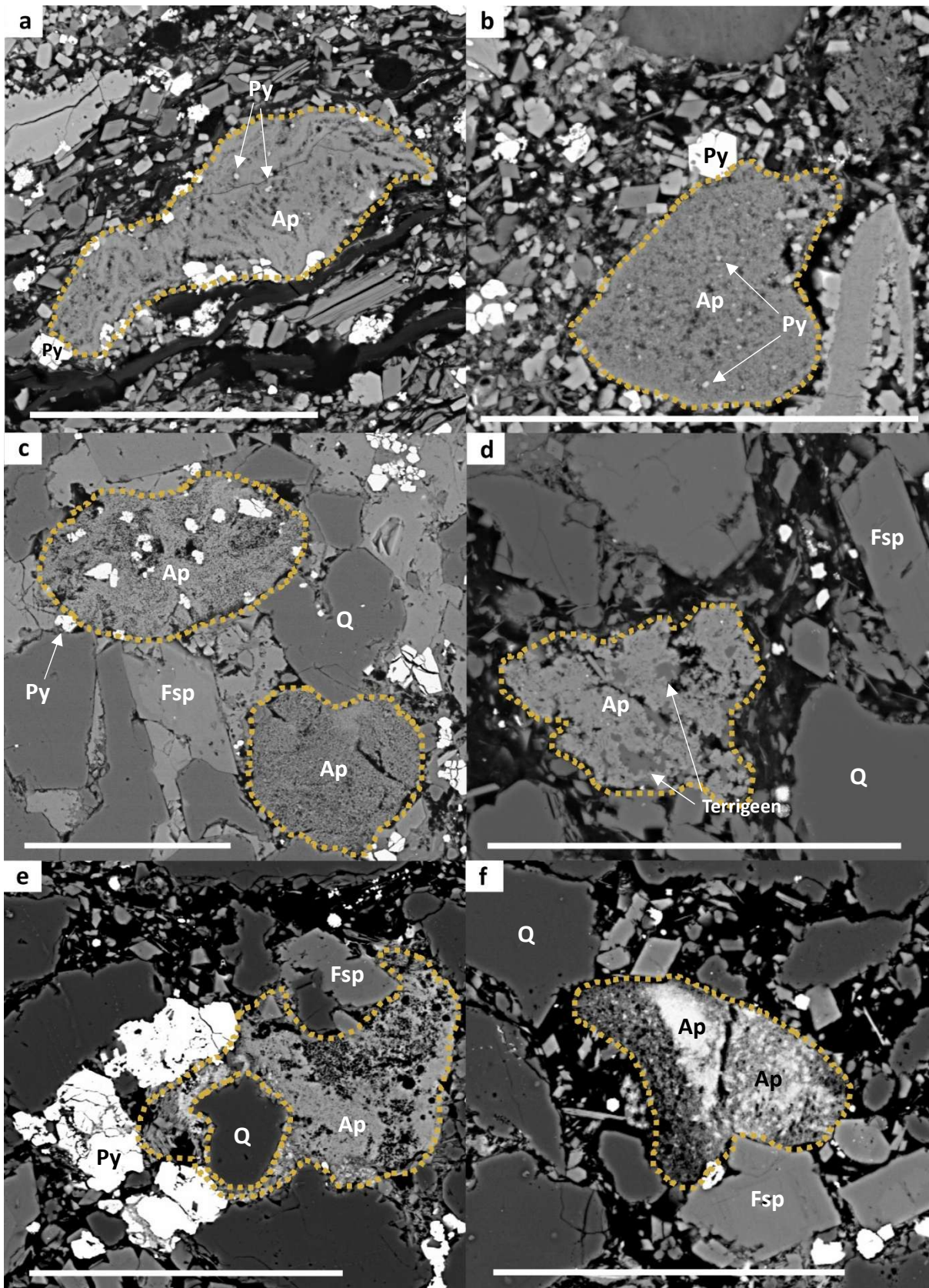
Suurekristalliidilised terad esinevad ainult Narva õhikus (Joonis 3). Need koosnevad maatriksis esinevatest plaatjatest apatiidi kristalliitidest ($d = 2–10$ µm), mis on tihedalt kokku kogunenud ja moodustavad suurema apatiidi tera. Terade läbimõõt on vahemikus 15–240 µm. Terad on enamasti kujult ovaalsed ning täidavad terrigeeniterade vahelisi tühimikke (Joonis 3a). Kohati asuvad plaatjad apatiidi kristalliidid tihedalt terrigeeniterade ümber, moodustades anhedraalseid konkretsioone (Joonis 3b). Kohati on terade peal püriidi kristalliidid ($d < 10$ µm).



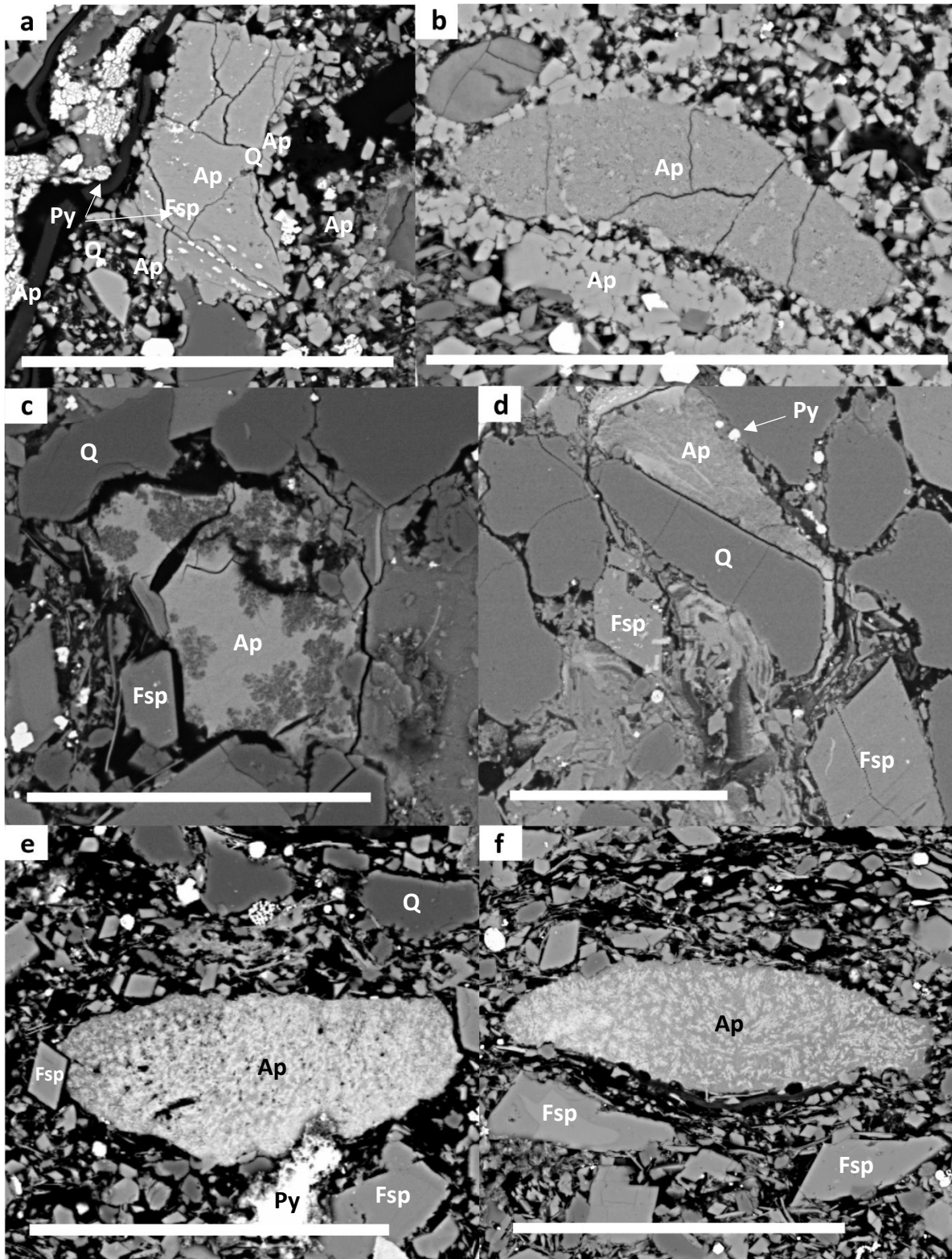
Joonis 3. (a) Suurekristalliidiline apatiidi tera Narva õhikus ja (b) suurekristalliidiline apatiidi konkretsioon Narvas õhikus, kus on näha ka plaatjate apatiidi kristalliitidega maatriksit. Mõõtkava – 100 µm.

Väikesekristalliidilised terad esinevad kõigis kolmes õhikus (Joonis 4). Need koosnevad väga väikestest eristamatutest mikrokristalliitidest. Kohati on osa tera pinnast ka sile. Terad on pikliku või ümmarguse kujuga, anhedraalsed või esinevad konkretsioonidena, kus apatiit on terrigeeniterade vahel ja ümber (Joonis 4e). Eraldiseisvate terade läbimõõt on vahemikus 15–150 µm, olles väikseim Türsamäe õhikus, vahemikus 30–80 µm. Tihti on terade peal püriidi kristalliidid ($d \leq 15$ µm).

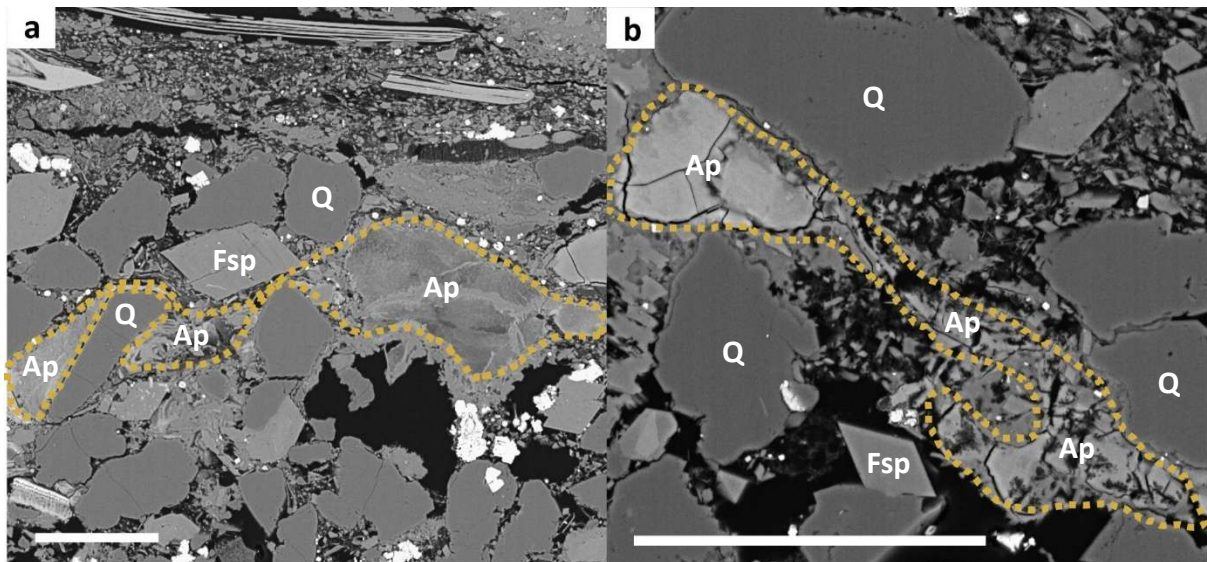
Ühtlase pinnaga terad esinevad kõigis kolmes õhikus (Joonis 5). Nende terade pinnal ei eristu välja eraldi kristalliidid ning pind on kohati täiesti sile. Terad on ümmarguse, pikliku või anhedraalse kujuga ning tihti järgib nende kuju terrigeeniterasid (Joonis 5c–d). Terade äär on sile või konarlik. Eraldiseisvate terade läbimõõt on vahemikus 15–240 µm, olles suurim Narva õhikus. Kohati on terade sees peened lõhed või tühimikud ning terade peal püriidi kristalliidid ($d < 5$ µm). Türsamäe ühtlased terad on krobelse pinnaga, nagu selgus SEM-i sekundaarsete elektronidega vaatlusel, mis väljendub Joonisel 5e–f heledate nõeljate laikudena. Narva ühtlaseid teri ümbritsevad kohati plaatjad apatiidi kristalliidid (Joonis 5a–b). Väikesekristalliidiline apatiit ja ühtlase pinnaga apatiit esinevad ka pidevate kihtidena terrigeensete terade vahel piki musta kilda settekihti (Joonis 6).



Joonis 4. Väikesekristallidilised apatiidi terad (a, b) Narva, (c, d) Toolse ja (e, f) Tüksamäe õhikutes. Mõõtkava – 100 µm.

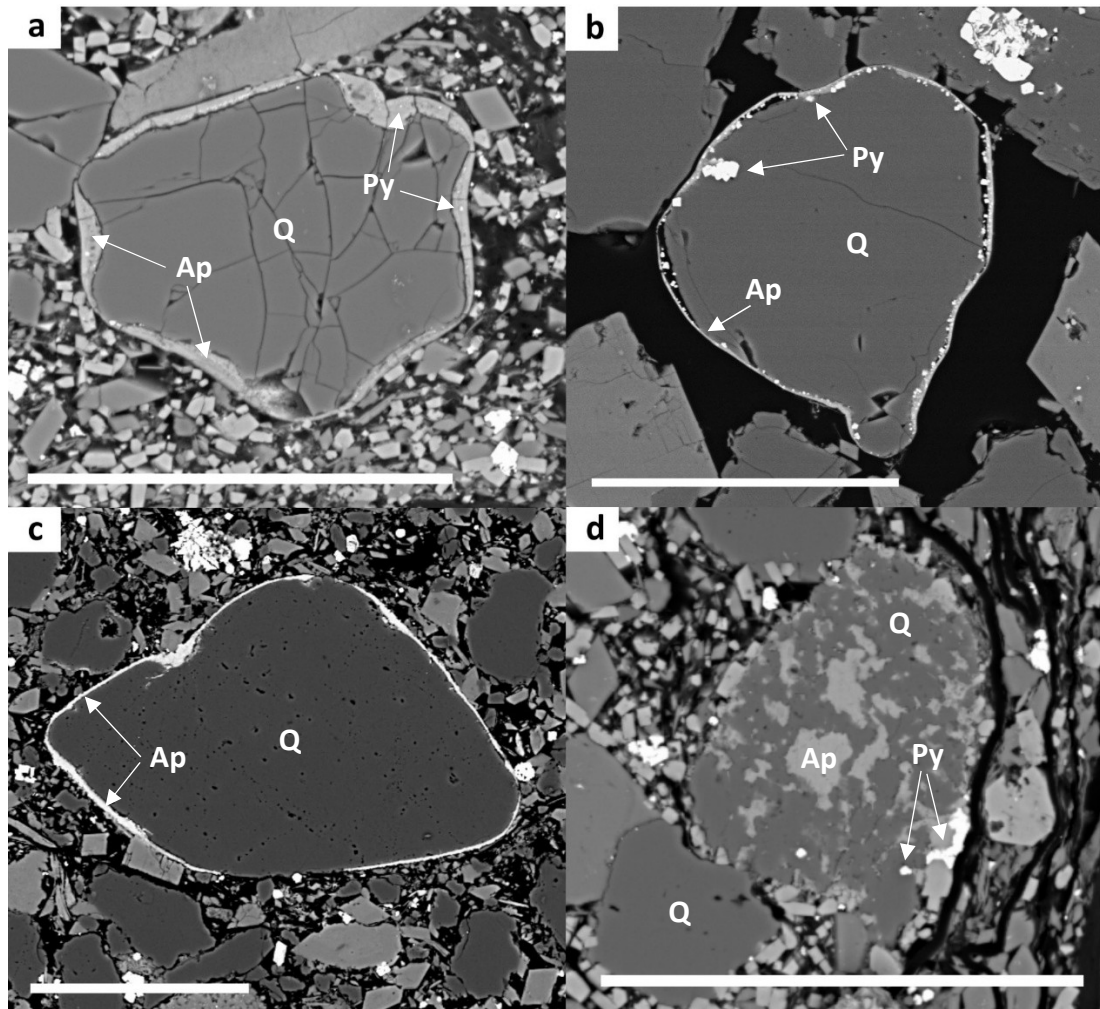


Joonis 5. Ühtlase pinnaga apatiidi terad (a, b) Narva, (c, d) Toolse ja (e, f) Türsamäe õhikutes. (c) Apatiidi tera ühtlasel pinnal eristuvad tumedad laigud võivad tuleneda suuremast orgaanikasisaldusest võrreldes ülejäänud teraga. Mõõtkava – 100 µm.



Joonis 6. Autigeense apatiidi pidevad kihid Toolse õhikus. Mõõtkava – 100 µm.

Ümber terrigeenitera kilena kasvanud apatiit esineb kõigis kolmes õhikus (Joonis 7). Apatiidikile paksus on vahemikus 1–8 µm. Kile näib tavaliselt ühtlase ja siledana, kuid vahel on kiles näha väga väikeseid tühimikke (Joonis 7a). Kohati on kile peal püriidi kristalliidid ($d < 5 \mu\text{m}$). Narva ja Toolse õhikus leidub ka terrigeeniteri, mille peal on apatiidi laigud läbimõõduga $\leq 15 \mu\text{m}$ (Joonis 7d). Laigud koosnevad apatiidi eristamatutest mikrokristalliididest või on siledad.



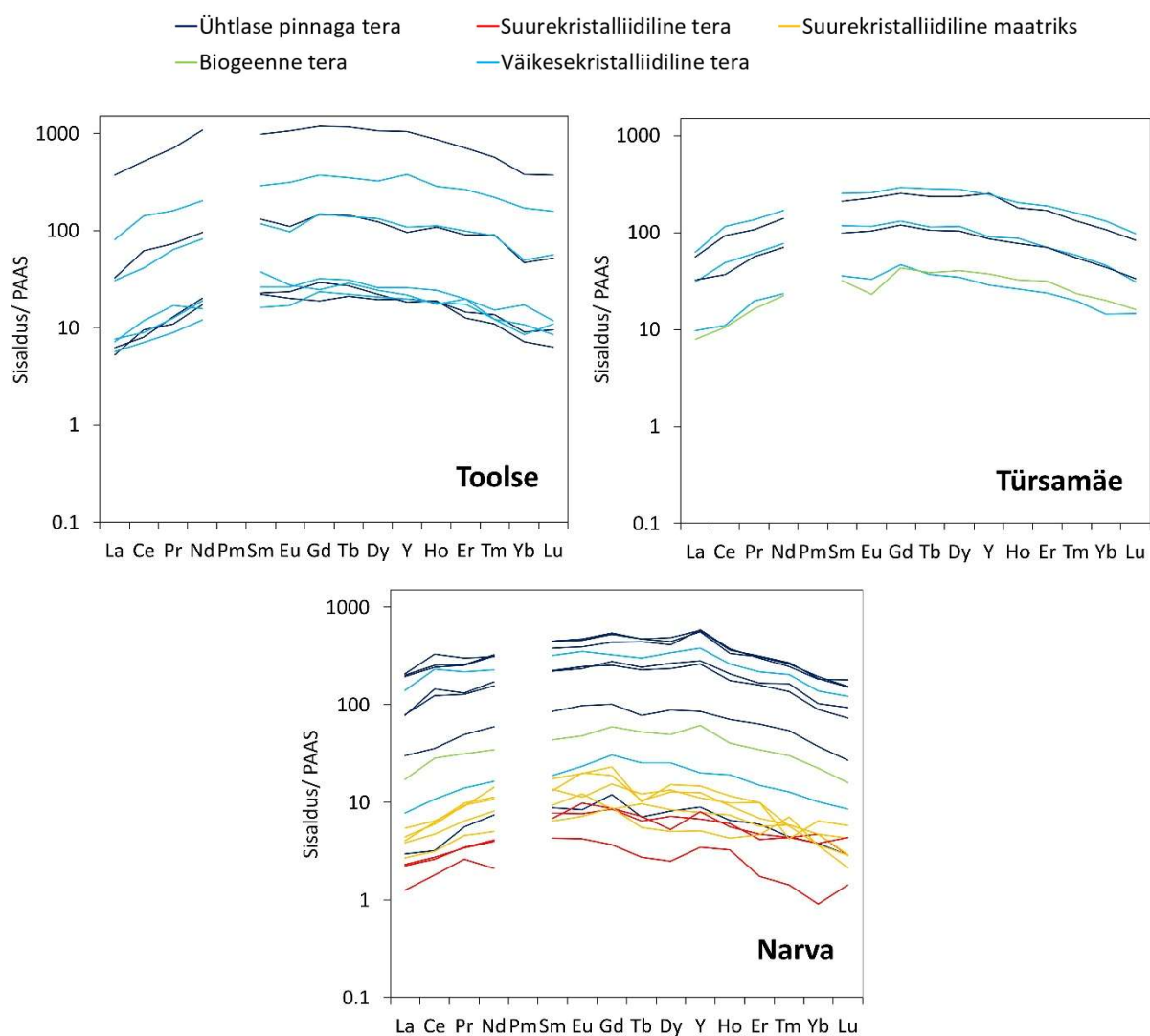
Joonis 7. Apatiidi kile ümber terrigeenitera (a) Narva, (b) Toolse ja (c) Tüksamäe õhikutes ning (d) apatiidi laigud terrigeenitera peal Narva õhikus. Mõõtkava – 100 µm.

4.2. REE+Y sisaldus ja jaotumine

Laser-ablatsiooni ICP-MS meetodil mõõdeti 33 apatiidi tera REE+Y sisaldusi, millest 18 tera pärines Narva-4, 9 tera Toolse-778-19 ja 6 tera Tüksamäe-F7 õhiku mustast kildast. Apatiidis mõõdetud REE+Y sisaldused on toodud tabelis Lisa 1.

Kõigi proovide apatiidis esineb MREE rikastumine, mis avaldub kumera REE+Y mustrina Joonisel 8. MREE rikastumist kinnitab ka kõrge BSI-indeksi väärtus, mis varieerub vahemikus 1.5–2.2 ning on Narva ja Toolse proovidel keskmiselt 1.9 ning Tüksamäe proovidel keskmiselt 2.0 (Tabel 1). La_N/Sm_N väärtused varieeruvad vahemikus 0.2–0.5 ja Sm_N/Yb_N väärtused on vahemikus 1.6–4.7. Kõikide õhikute apatiidi La_N/Sm_N suhted on seega väärtusega alla ühe ning

Sm_N/Yb_N suhted on väärtusega üle ühe, mis viitab samuti rikastumisele MREE-ga. La_N/Yb_N väärtused on vahemikus 0.4–1.4.



Joonis 8. PAAS normaliseeritud REE+Y mustrid Narva-4, Toolse-778-19 ja Tüsamäe-F7 õhikute eri tüüpi apatiidi terades.

Apatiidi REE+Y mustrid on sarnased kõigis õhikutes ja ka eri tera tüüpidel (Joonis 8). Biogeenne apatiit ei erine oma REE+Y mustritelt autigeenselt apatiidist. Ainukesena eristuvad sakilise mustri ning väiksemate REE+Y väärtuste poolest Narva maatriksi apatiidi kristalliidid (kollane Joonisel 8) ja Narva suurekristalliidiline apatiit (punane Joonisel 8). Need iseärasused võivad tuleneda sellest, et intensiivne laserkiir läbis suurte tühimikega ja seega nõrgemad

apatiidi terad ning mõõtis ka apatiidi all paiknevat muud materjali, näiteks terrigeenset setet ja orgaanikat.

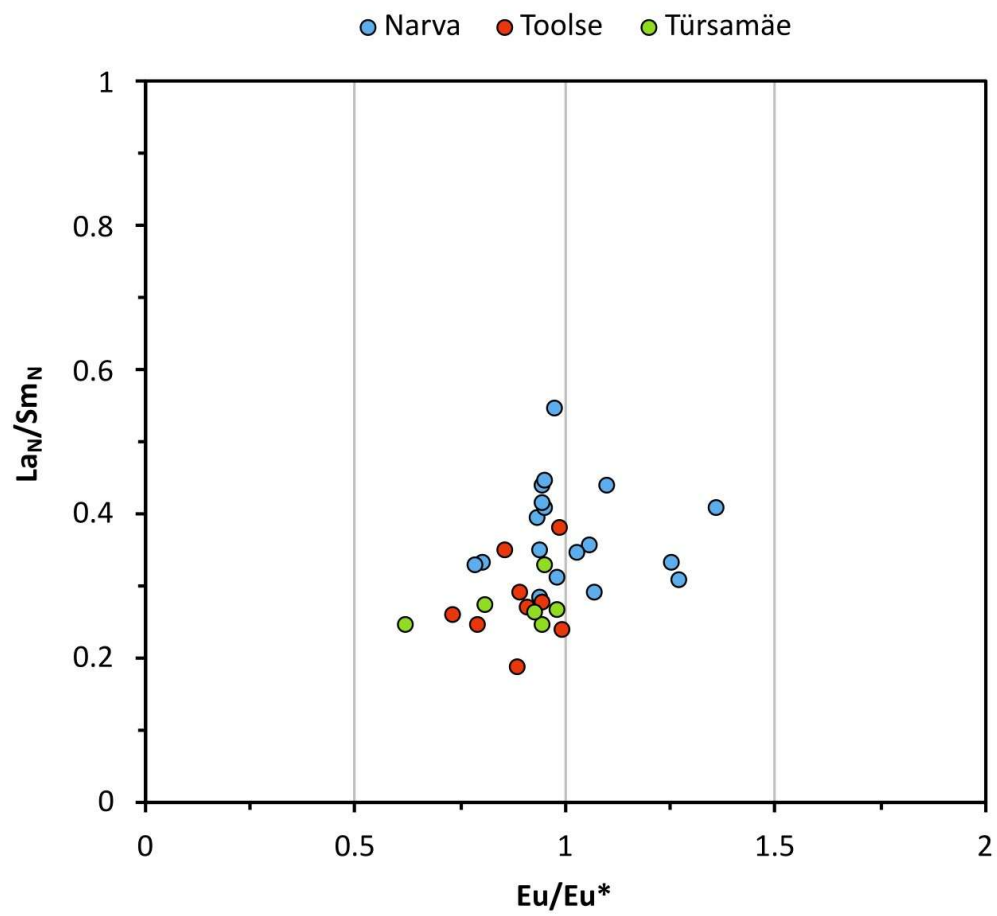
Tabel 1. Keskmised REE+Y elementide vahelised suhted eri õhikutes leiduvas apatiidis. N – normaliseeritud PAAS-i suhtes.

	Narva-4	Toolse-778-19	Türsamäe-F7
Y/Ho	35.9	29.6	31.5
Ce/Ce*	1.0	1.0	1.0
Pr/Pr*	1.0	1.0	1.0
Eu/Eu*	1.0	0.9	0.9
BSI	1.9	1.9	2.0
La _N /Sm _N	0.4	0.3	0.3
La _N /Yb _N	0.9	0.7	0.6
Sm _N /Yb _N	2.4	2.4	2.1

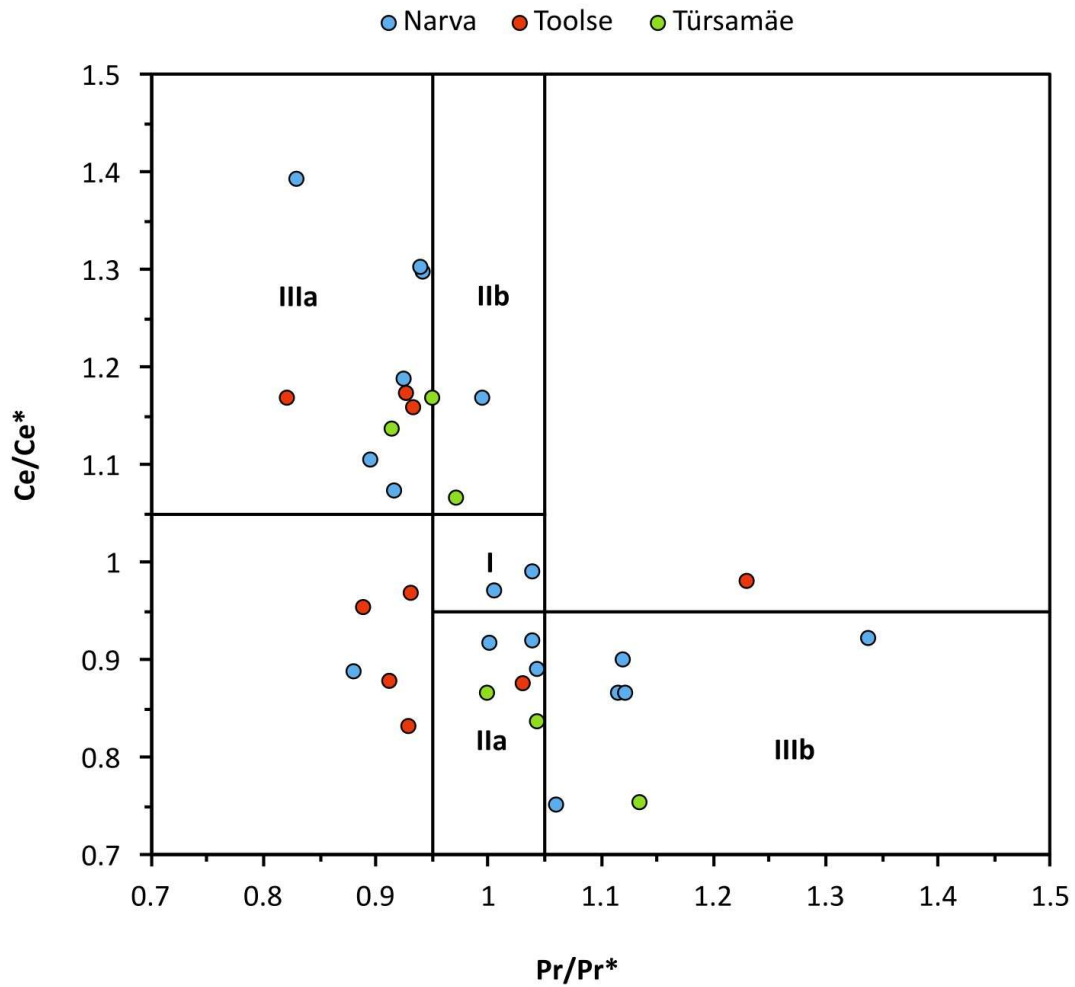
Apatiidis mõõdetud Y/Ho suhted varieeruvad vahemikus 23.8–45.8, olles Narva proovidel keskmiselt 35.9, Toolse proovidel 29.6 ja Türsamäe proovidel 31.5 (Tabel 1). See viitab positiivsele Y anomaaliale ehk apatiidi rikastumisele Y-ga keemiliselt sarnaselt käituva Ho suhtes.

Eu/Eu* väärtused varieeruvad vahemikus 0.6–1.4, olles Narva proovidel keskmiselt 1.0 ning Toolse ja Türsamäe proovidel 0.9 (Tabel 1). Apatiidi proovide keskmised Eu/Eu* väärtused jäävad seega vahemikku 0.9–1.1, mis viitab Eu anomaalia puudumisele. Terasid eraldi arvestades esineb 18% teradest nõrk negatiivne Eu anomaalia ja 9% teradest nõrk positiivne Eu anomaalia (Joonis 9). Tulenevalt madalatest Eu sisaldustest ning mõõtmiseks kasutatud liiga intensiivsetest ablatsiooniparameetritest, võivad Eu anomaaliad olla põhjustatud mõõtmistulemuste ebatäpsusega kaasnevatest artefaktidest.

Tõelise Ce anomaalia tuvastamiseks kasutati Ce/Ce* vs Pr/Pr* diagrammi (Joonis 10). 1/3 teradest esineb nõrk tõeline positiivne Ce anomaalia ja ligi veerandil teradest esineb nõrk tõeline negatiivne Ce anomaalia. Kahel teral puudub Ce anomaalia.



Joonis 9. La_N/Sm_N suhted vs Eu/Eu* suhted eri õhikute apatiidis. N – normaliseeritud PAAS-i suhtes.



Joonis 10. Ce/Ce* suhted vs Pr/Pr* suhted eri õhikute apatiidis. N – normaliseeritud PAAS-i suhtes. Väli I: pole Ce ega La anomaaliat; väli IIa: positiivne La anomaalia, pole Ce anomaaliat; väli IIb: negatiivne La anomaalia, pole Ce anomaaliat; väli IIIa: positiivne Ce anomaalia; väli IIIb: negatiivne Ce anomaalia. Muudetud Bau ja Dulski (1996) järgi.

5. Arutelu

Tulenevalt materjali keerukusest valiti LA-ICP-MS analüüsi tegemiseks ebasobivad mõõtmisparameetrid. See põhjustas mõõdetud apatiidi REE+Y absoluutväärtustes ebatäpsused, kuna nõrgad apatiidi vormid ei pidanud laserkiire tugevale intensiivsusele vastu. Elementidevahelisi suhteid on siiski võimalik analüüsil kasutada, kuna ablatsioon ei põhjusta erinevate REE-de fraktsioneerumist ning saadud tulemused sarnanevad REE+Y suhete väärtustega teistes töodes, mille uuritava materjali tekkekeskkond on analoogne selle töö omaga (nt Lumiste jt 2021a).

5.1. Primaarne fosfogeneesi keskkond

Petrograafia poolest sarnaneb Türisalu autigeenne apatiit Niutitangi kihistu mustades kiltades ja Zaonega kihistu orgaanikarikastes mudakivides esineva autigeense apatiidiga, moodustades erineva kuju ja ümardatusega apatiidi konkretsioone ja terasid, mille vahel ja sees leidub kvartsi, päevakivi ja püriidi terasid ning mis koosnevad eristamatutest nano- või mikrokristalliitidest (Joosu 2015; Gao jt 2018; Ye jt 2020; Decrée jt 2022). Sarnaselt Niutitangi apatiidiga katavad Türisalu autigeensed apatiidi kristalliidid kohati fossiilifragmente (Gao jt 2018) ning sarnaselt Zaonega kihistu apatiidiga moodustab Türisalu autigeenne apatiit kohati pidevaid kihte (Joonis 6; Joosu 2015).

SEM-i vaatluste abil tuvastati Türisalu mustas kildas mitut tüüpi autigeenset apatiiti. Väikesekristalliidiline apatiit (Joonis 4) on jäänud kivimisse ilmselt alguses kasvamise faasis, kus tera moodustub pooriveest välja settinud eristamatutest mikrokristalliitidest. Kristalliidid hakkavad kasvama näiteks terrigeeniterade peale ja nii tekib apatiidi tera kuju, mis järgib terrigeeniterade ääri ja täidab terrigeeniterade vahelisi tühimikke (Joonis 4d–f). Ühtlase pinnaga apatiit (Joonis 5) on ilmselt samuti autigeense tekkega ning näitab kasvamise järgmist faasi, kus üha enam kristalliite kasvab üksteise peale ning kristalliitidevahelised tühimikud täidetakse, jättes lõpuks mulje siledast pinnast. Sellisele tekkele viitavad kahe tera tüübi vahepealsed näited, kus osa terast on ühtlane ja osa terast on poorne (Joonis 5b, e). Ühtlase pinnaga terade autigeensele tekkele viitab ka nende kasvamine terrigeeniterade ümber (Joonis 5d) ja vahele, järgides terrigeeniterade kuju (Joonis 5c). Mõne tera puhul on näha, kuidas

autigeenne apatiit katab õhukese kilena kogu terrigeenitera (Joonis 7a–c) ning esineb ka terrigeenseid terasid, kuhu on hakanud sarnane kile apatiidi mikrokristalliitidena peale kasvama (Joonis 7d).

Ainukesena Narvas leiduvad suurekristalliidilised terad (Joonis 3) erinevad teistest autigeense apatiidi tüüpidest. Need on tekkinud aleuroliidi vahekihi maatriksis leiduvatest kuni 10 µm läbimõõduga plaatjatest apatiidi kristalliitidest, mis on palju suuremad, kui väikesekristalliidilisi ja ühtlase pinnaga terasid ning apatiidi kilet moodustavad eristamatud mikrokristalliidid. Plaatjad kristalliidid sarnanevad välimuselt Niutitangi kihistu mustas kildas esinevate 5–10 µm läbimõõduga prismaliste autigeense apatiidi kristalliitidega ja Zaonega kihistu mudakivides esinevate 0.5–8 µm läbimõõduga silindriliste autigeense apatiidi teradega, mis moodustavad apatiidi konkretsioone (Joosu 2015; Decrée jt 2022). Zaonega kihistu silindrilised kristalliidid on diageneesi ajal erineval määral ümberkristalliseerunud, kusjuures Joosu jt (2015) tööst ilmnas, et mida rohkem oli apatiidi kristalliit ümberkristalliseerunud, seda vähem oli näha selle koosnemist nanokristalliitidest ning oli moodustunud üksik silindriline kristalliit. Seega on võimalik, et ka Türisalu Narva proovides esinevad plaatjad kristalliidid moodustusid algselt väikestest eristamatutest apatiidi nano- ja mikrokristalliitidest ning sette diageneesi jooksul kristalliseerusid ümber, moodustades korrapärasema kujuga, suuremad ning üksteisest eristatavad apatiidi kristalliidid, sarnanedes tekkelt Zaonega kihistu silindriliste apatiidi teradega (Joosu 2015). See tähendaks, et Narva õhikus leiduvad suurekristalliidilised terad tekkisid pärast musta kilda settimist ning väikesekristalliidiliste ja ühtlase pinnaga apatiidi terade moodustumist.

Türisalu must kilt sisaldab lisaks orgaanikale ja autigeensetele mineraalidele ka erosioonialalt pärinevat peent terrigeenset materjali ning vulkaanilist tuhka (Petersell 1997). Seega, kuigi petrograafiliste kirjelduste järgi esines uuritud õhikutes ainult autigeenne ja biogeenne apatiit, ei saa välistada ka sissekantud vulkanogeense apatiidi olemasolu. Magmalise päritoluga terrigeenset apatiiti esineb ka teistes mustades kiltades, näiteks Niutitangi kihistu mustas kildas, Hiinas (Decrée jt 2022).

REE+Y analüüs näitab, et Türisalu kildas leiduv apatiit on autigeense tekkega. Esiteks saab välistada magmalise tekke ja hüdrotermaalse mõjutuse. Madalatemperatuurilises keskkonnas on Eu kolmevalentne, kuid erinevalt teistest REE-dest on Eu võimaline moodustama kahevalentseid vorme kõrgetemperatuurilistes keskkondades (>200 °C; Bau 1991). Eu redutseerumine põhjustab elemendi lahustumist kuumades fluidides ja magmas ning anomaalset käitumist võrreldes teiste REE-dega, mistõttu on magmakivimites ja

hüdrotermaalsetes setetes levinud Eu anomaaliad (Bau 1991). Türisalu apatiidi keskmised Eu/Eu^* väärtused vahemikus 0.9–1.0 (Tabel 1) viitavad Eu anomaalia puudumisele. See näitab, et apatiit pole settinud välja kõrgetemperatuurilistest hüdrotermaalsetest fluididest ega ole pärit magmakivimitest. Üksikute terade väike negatiivne või positiivne Eu anomaalia (Joonis 9) võib tuleneda mõõtmistulemuste ebatäpsusest. Magmalise ja hüdrotermaalse tekke välistamiseks sobib ka Ce anomaaliade analüüs. Oksilises merevees on Ce sarnaselt oma naaberelementidega kolmevalentne, kuid pärast elemendi sidumist Fe-Mn-oksühüdraatide pinnale oksüdeerub Ce neljavalentseks (Bau ja Koschinsky 2009). Nii väheneb Ce sisaldus merevees võrreldes selle naaberelementidega ning moodustub oksilisele mereveele iseloomulik negatiivne Ce anomaalia (Elderfield ja Greaves 1982). Anoksilisse settesse mattudes Fe-Mn-oksühüdraadid lahustuvad (Bau jt 1997) ning Ce vabaneb poorivette. Seega on diageneesilisel vähe mõjutatud apatiidil mereveega sarnane negatiivne anomaalia, samas kui diageneesi läbinud apatiidil võib olla puuduv või positiivne Ce anomaalia (Lumiste jt 2019). Türisalu apatiidis esineb ligi veerandil teradest nõrk negatiivne Ce anomaalia (Joonis 10). See näitab, et apatiit on autigeense või biogeense päritoluga ning on säilitanud osaliselt oma algse, mereveega sarnase, oksilisest pooriveest saadud REE+Y mustri, mida oli näha ka Lumiste jt (2019) töös autigeense apatiidi puhul.

Sarnaselt Gao jt (2018) töös uuritud apatiidi teradega, asuvad ka osad Türisalu autigeensed apatiidi terad settekihtide vahel, mis on ümber tera paindunud, viidates sellele, et apatiit tekkis pehmesse settesse enne musta kilda kivistumist. Musta kilda vahekihtide terrigeeniterade läbimõõt on vahemikus 20–200 μm ehk tegemist on liiva ja aleuriidi fraktsiooniga. Autigeensete terade asumine liiva- ja aleuroliidikihtides viitab sellele, et apatiit settis välja suurema hüdrodünaamilise aktiivsusega aegadel. Lisaks paiknesid osad vahekihtidest pärit terad liiva- ja aleuroliidikihtide lähedal peenemas põhimassis, mis viitab lainetuse mõjule. Lainetusega kaasnev vee liikumine settitas terrigeeni- ja apatiiditerad ümber noorema sette sisse. Lainetusele viitab ka kvartsiterade osaline ümardatus vahekihtides. Lainetuse poolt setete segamine ja liiva fraktsiooni olemasolu näitab, et apatiidi settekeskkond võis olla rannalähedane ala, mis sobib kokku ka Vindi jt (2023) väljapakutud teooriaga, et Türisalu must kilt settis rannikualal.

Fosfogenees toimub tavaliselt muutlike redokstingimustega keskkonnas, näiteks tõusuhoovustest mõjutatud rannikualadel (Lumiste jt 2021b). Tänapäeval esineb selline keskkond Namiibia rannikul, kus fosfogenees toimub orgaanikarikaste anoksiliste setete vahetus läheduses (Hiller 1993). Vind jt (2023) töö tulemuste põhjal toimus ka Türisalu musta

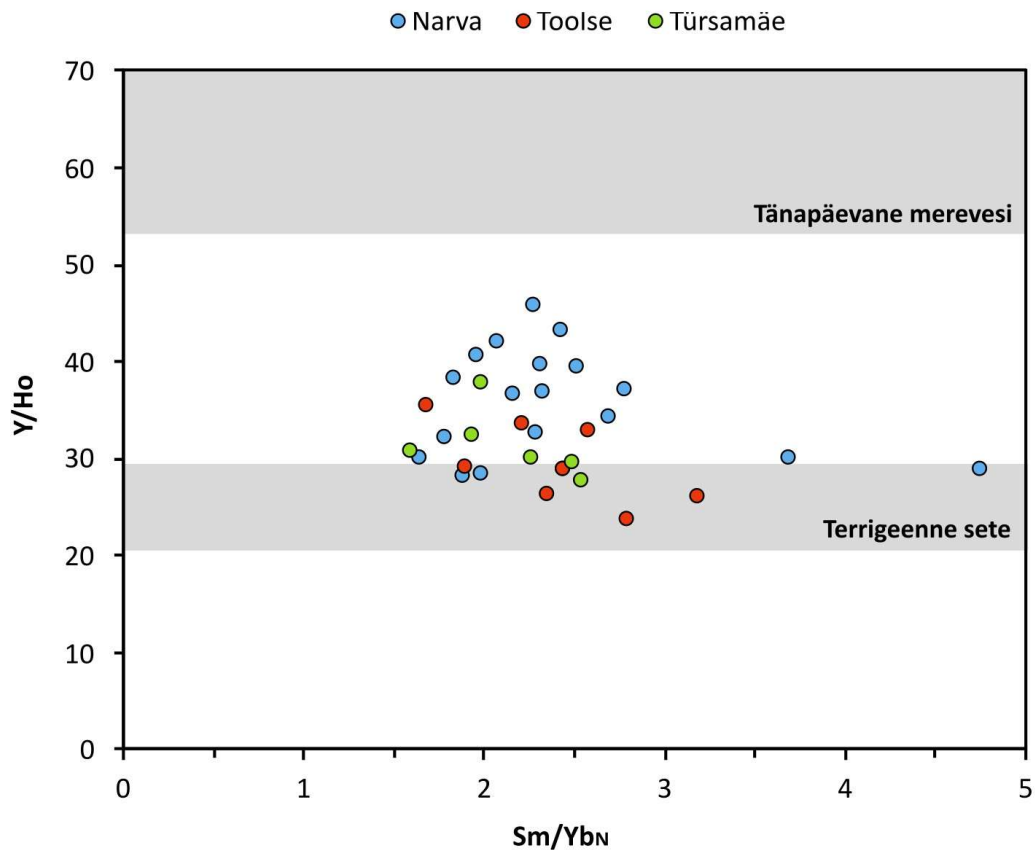
kilda teke tõusuhoovustest mõjutatud rannikualal ning praeguse töö tulemuste põhjal saab öelda, et Türisalu orgaanikarikastes setetes moodustus apatiit fosfogeneesi tulemusena. Türisalu autigeenne apatiit on settinud terrigeenirikkamates liiva- ja aleuroliidikihtides, võrreldes musta kilda üldise orgaanikarikka peeneteralise põhimassiga, kus autigeenset apatiiti ei leidu. Seega võib sarnaselt Hilleriga (1993) väita, et Türisalu must kilt, kus esineb autigeenne apatiit orgaanikarikaste mudakihtide läheduses, on analoogne tänapäevase Namiibia rannikul tekkiva anoksilise orgaanikarikka mudaga, mille vahetus läheduses toimub ulatuslik fosfogenees. Apatiidi settimist tänapäevase Namiibia rannikuga sarnases keskkonnas pakuti välja ka Joosu (2013) töös, kus uuriti Paleoproterosoikumi vanuselistes Zaonega kihistu orgaanikarikastes mudakivides leiduvat apatiiti.

Tulenevalt Türisalu apatiidi oksilise merevee jäljest on võimalik, et fosfogenees toimus väiksema tõusuhoovuste aktiivsusega perioodil, kui bioproduksioon oli madalam ning seetõttu tekkis ja lagunes vähem orgaanikat, mis omakorda soodustas (sub)oksilise mere- ja poorivee teket ning vähendas orgaanika säilimist setetes. Nii tekkisid orgaanikavaesed liiva-aleuroliidivahekihid, kus leidub apatiiti. Ülejäänud musta kilda peeneteraline orgaanikarikas põhimass, kus apatiiti ei esine, settis tõenäoliselt intensiivsete tõusuhoovustega perioodil, kui hoovustega merepõhjast toodud toitaineterikas vesi põhjustas kõrget bioproduksiooni ja suurt hapnikutarvet orgaanika lagundamiseks, mille tõttu tekkis anoksiline keskkond ja rohkem orgaanikat säilis setetes. Selline muutlike redokstingimustega Türisalu musta kilda settekeskkond vastandub Vindi jt (2023) teooriale anoksilisest merest.

Üks võimalik mehhanism fosfaadi kontsentreerumisel, mida on vaja apatiidi tekkeks, on bakteriaalne fosfaadi „pumpamine“, mis toimub peamiselt tõusuhoovustest mõjutatud aladel (Schulz ja Schulz 2005), näiteks tänapäevase Namiibia rannikul, kus fosfogeneesi soodustab väävlibakterite fosfaadi „pumpamine“ muutlike redokstingimuste tõttu (Lumiste jt 2021b). Arvestades, et Türisalu kihistu musta kilda tekkekeskkond võis olla analoogne tänapäeva Namiibia rannikuga, võis mustas kildas esineva apatiidi teket mõjutada bakteriaalne elutegevus, kuigi seda tuleks täpsemalt uurida.

5.2. Diagenetilised muutused apatiidis

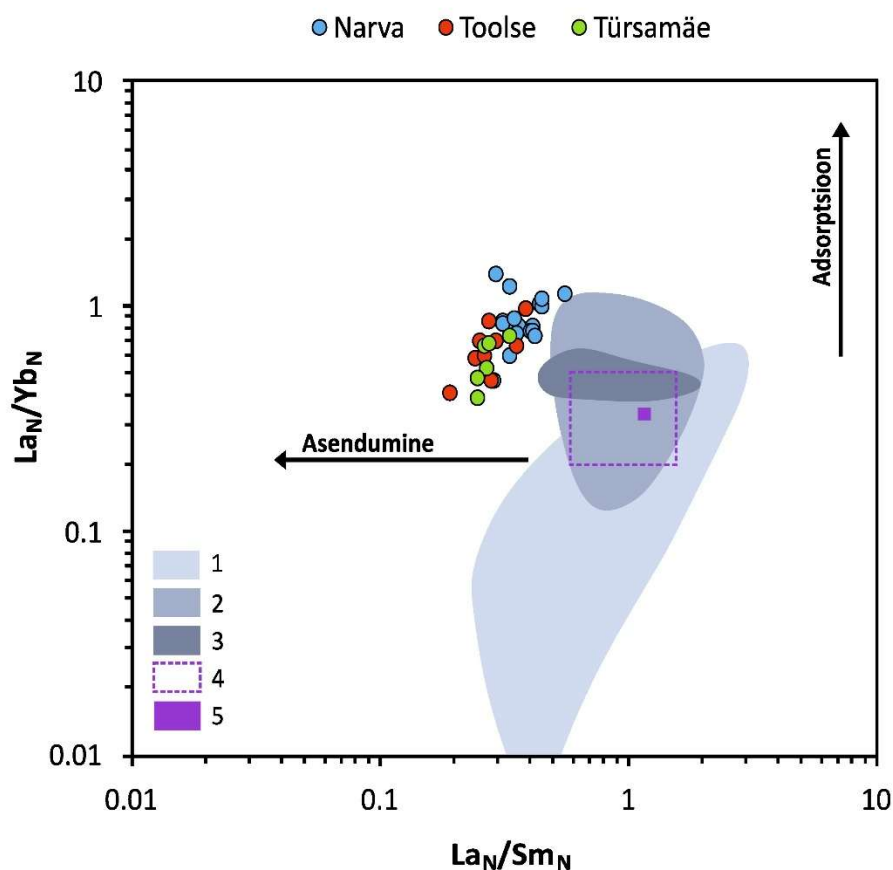
Türisalu apatiidis ei esine märkimisväärset Eu anomaaliat (Joonis 9), mis näitab, apatiit pole olnud settimisjärgselt tugevalt mõjutatud kõrgetemperatuurilistest hüdrotermaalsetest



Joonis 11. Y/Ho suhted vs Sm_N/Yb_N suhted eri õhikute apatiidis. N – normaliseeritud PAAS-i suhtes. Muudetud Kocsise jt (2016) järgi.

Erineva teratüübiga autigeense apatiidi ning biogeense apatiidi REE+Y muustrid on sarnased (Joonis 8), mis näitab, et uuritud terad on läbinud sarnase diageneesi. Diageneesi käigus on muutunud terade algsed mereveele iseloomulikud REE+Y muustrid, mistõttu annavad need rohkem infot diagenetiliste muutuste kohta settekeskkonnas, kui apatiidi tekkimise ajal eksisteerinud merevee kohta. Selleks, et teada saada, kas REE+Y elemendid adsorbeerusid diageneesi käigus apatiidi pinnale või asendusid diageneesi käigus apatiidi kristallstruktuuri, kasutati Reynardi jt (1999) adsorptsiooni-asendumise mudelit ehk võrreldi La_N/Yb_N ja La_N/Sm_N suhteid (Joonis 12). Kõikide apatiidi terade La_N/Sm_N väärtused on väiksemad kui merevee ja mereveele sarnaste meresetete pooriveede La_N/Sm_N väärtused, mis viitab jällegi apatiidi algselt mereveele iseloomulike REE+Y muustrite muutumisele diageneesi mõjul. See, et proovide La_N/Sm_N väärtused on väiksemad mere- ja poorivee La_N/Sm_N väärtustest ning proovide La_N/Yb_N väärtused ei erine palju mere- ja poorivee La_N/Yb_N väärtustest, näitab, et diageneesi ajal REE+Y sidumisel apatiiti domineeris asendumise protsess. See erineb

Kallavere kihistu fosforiididest, mille La_N/Yb_N väärtused olid mere- ja poorivee omadest suuremad ning La_N/Sm_N väärtused sarnanesid mere- ja poorivee väärtustega, viidates REE-de sidumisele apatiiti peamiselt adsorptsiooniga (Lumiste jt 2021a).



Joonis 12. La_N/Yb_N suhted vs La_N/Sm_N suhted eri õhikute apatiidis. N – normaliseeritud PAAS-i suhtes. (1) Meresetete poorivesi (Kim jt 2012); (2) meresetete poorivesi (Haley jt 2004); (3) meresetete poorivesi (Deng jt 2018); (4) merevesi (Reynard jt 1999); (5) keskmine merevesi (Goldstein ja Jacobsen 1988). Muudetud Herwartzi jt (2013), Lumiste jt (2021a) ja Reynardi jt (1999) järgi.

Võrreldes erinevatest asukohtadest pärit apatiiti, on Toolse ja Türsamäe proovid sarnaste REE+Y suhetega ning neist eristuvad vähesel määral Narva proovid. Näiteks on Joonisel 11 näha, kuidas enamik Narva apatiiditeradest on mereveele sarnasema ehk suurema Y/Ho suhtega kui Toolse ja Türsamäe apatiiditerad. Narva proovide seas eristuvad omakorda kaks proovi, mis on teiste Narva proovidega võrreldes palju suurema Sm_N/Yb_N suhtega ehk tugevalt

MREE-ga rikastunud. Selleks, et selgitada välja, kas Narva apatiit on olnud diageneesist vähem mõjutatud kui teiste leiukohtade apatiit, võrreldi kõikide proovide Y/Ho, La_N/Sm_N ja Sm_N/Yb_N suhteid, kusjuures Narva apatiidi REE+Y suhted arvutati välja nii ilma kahe anomaalse terata (Narva 2) kui koos nendega (Narva 1; Tabel 2). Selgus, et Narva apatiidil on mereveele sarnasem ehk suurim Y/Ho väärtus ning suurim La_N/Sm_N väärtus, mis viitab väikseimale rikastumisele MREE-ga. Samas, Narva Sm_N/Yb_N väärtused varieeruvad ning sarnanevad nii Toolse kui ka Türsamäe omadele, mis näitab, et Narva apatiit pole vähem MREE-ga rikastunud kui teiste õhikute apatiit. Seega, ei saa kindlalt öelda, et Narva apatiit on vähem diageneesist mõjutatud kui Toolse ja Türsamäe apatiit, kuigi sellele viitavad teistest suuremad Y/Ho ja La_N/Sm_N väärtused.

Tabel 2. Y/Ho, La_N/Sm_N ja Sm_N/Yb_N keskmised väärtused eri leiukohtade apatiidi terades. N – normaliseeritud PAAS-i suhtes; Narva 1 – Narva apatiit koos tugevalt MREE-ga rikastunud teradega; Narva 2 – Narva apatiit ilma tugevalt MREE-ga rikastunud teradeta.

	Narva 1	Narva 2	Toolse	Türsamäe
Y/Ho	35.9	36.7	29.6	31.5
La_N/Sm_N	0.4	0.4	0.3	0.3
Sm_N/Yb_N	2.4	2.2	2.4	2.1

Orgaanikarikastes mudakivimites leiduva autigeense apatiidi REE+Y muustrid sarnanevad eri kihistute ja asukohtade kivimites. Näiteks, Hiina Niutitangi kihistu mustades kiltades esinevad apatiidi konkretsioonid on enamasti rikastunud MREE-ga ning neil puudub või on nõrk või tugev negatiivne Ce anomaalia ning puudub või nõrk positiivne Eu anomaalia (Gao jt 2018; Ye jt 2020; Decrée jt 2022). Venemaa Zaonega mudakivides esinev autigeenne apatiit on sarnaselt Niutitangi apatiidile vaesustunud LREE-st ja HREE-st ning sellele on iseloomulik nõrk negatiivne Ce anomaalia (Joosu 2015). Türisalu mustas kildas esinevad autigeensed apatiidi terad sarnanevad osaliselt oma REE+Y muustrite poolest Niutitangi ja Zaonega autigeense apatiidiga. Ühised omadused viitavad apatiidi sarnasele arenguloole eri aegadel ja asukohtades tekkinud orgaanikarikastes mudakivimites – vähemalt osaliselt oksilisest pooriveest välja settimisele meres, millest on säilinud nõrk negatiivne Ce anomaalia, ja settimisjärgsele diageneesile, mille jooksul rikastus apatiit MREE-ga (Joosu 2015; Gao jt 2018; Ye jt 2020; Decrée jt 2022). Türisalu apatiit sarnaneb suure osaga Niutitangi apatiidist ka oma puuduva Eu anomaaliaga, mis viitab hüdrotermaalsete fluidide mõju puudumisele (Gao jt 2018; Ye jt 2020;

Decrée jt 2022). Niutitangi musta kilda settimine, mida mõjutasid jõevee ja -setete ning vulkaanilise tuha sissekanne (Gao jt 2018), on sarnane Türisalu musta kilda tekkelooga, sest ka Türisalu kilt sisaldab terrigeenset sissekantud materjali ja vulkaanilist tuhka (Petersell 1997).

6. Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti Türisalu kihistu mustas kildas esinevat apatiiti. Eesmärgiks oli 1) kirjeldada apatiiti petrograafiliselt, 2) hinnata apatiidi REE+Y sisaldusi ja suhteid ning 3) interpreteerida saadud andmete põhjal Türisalu mustas kildas esineva apatiidi tekkekeskkonda ja diagenetilist ajalugu. Musta kilda proovid pärinesid Narva-4, Toolse-778 ja Türsamäe-7 puursüdamikest. Petrograafiline uuring teostati SEM-i abil ning REE+Y sisaldused määrati LA-ICP-MS meetodil.

Uuringu tulemused näitavad, et mustas kildas esinevad biogeenne apatiit ning kaks erinevat autigeense apatiidi vormi. Autigeenne apatiit asub musta kilda liiva-aleuroliidi-vahekihtides ning esineb mõnekümne kuni mõnesaja μm läbimõõduga terade või konkretsoonidena. Kõige rikkam on apatiidi tüüpide ja kogusisalduse poolest Narva-4 proov. Enamik autigeensetest apatiidist koosneb eristamatutest mikrokristalliitidest ning ainult Narva-4 proovis leidub apatiiti, mis koosneb kuni 10 μm läbimõõduga plaatjatest kristalliitidest.

Kõik apatiidi proovid on sarnase REE+Y mustriga. Apatiit on MREE rikastunud ($BSI = 1.5\text{--}2.2$) ja selle Y/Ho väärtused on vahemikus 23.8–45.8. La_N/Sm_N väärtused on vahemikus 0.2–0.5 ja La_N/Yb_N väärtused on vahemikus 0.4–1.4. Apatiidis puudub Eu anomaalia ning esineb kohati nõrk negatiivne, olematu või nõrk positiivne Ce anomaalia.

Osades terades säilinud merevee-tüüpi REE+Y signaal näitab, et apatiit on tekkinud oksilises keskkonnas. Enamik REE+Y-st on siiski asendunud apatiidi kristallstruktuuri diageneesi käigus ning algne REE+Y koostis on oluliselt muutunud. Terade petrograafia näitab, et musta kilda settimise ajal tekkisid apatiidi mikrokristalliidid, mis ümberkristalliseerusid diageneesi ajal plaatjateks kristalliitideks. Türisalu mustas kildas esinev apatiit sarnaneb teistes orgaanikarikastes mudakivimites leiduva apatiidiga.

Apatiidi petrograafia ja REE+Y koostis viitavad sellele, et Türisalu must kilt võis settida tänapäeva Namiibia rannikuga sarnasel tõusuhoovustest mõjutatud mererannikul, kus esinesid muutlikud redokstingimused. Võimalikku bakteriaalse elutegevuse mõju fosfogeneesile Türisalu mustas kildas tuleks täpsemalt uurida.

Phosphogenesis in the Türisalu Formation black shales

Heleriin Peterson

Summary

In this bachelor's thesis, apatite occurring in the black shale of the Türisalu Formation was studied. The aim was to 1) describe the petrographic characteristics of apatite, 2) determine the REE+Y contents and ratios of apatite and 3) interpret the formational environment and diagenetic history of the apatite occurring in Türisalu black shale based on the obtained data. The black shale samples were collected from the Narva-4, Toolse-778 and Türsamäe-7 drill cores. The petrographic analysis was performed using SEM and the REE+Y contents were determined using the LA-ICP-MS method.

The study results show that biogenic apatite and two different forms of authigenic apatite occur in the black shale. Authigenic apatite is located in the sand-silt interlayers of the black shale and it occurs as grains or concretions with a diameter of a few tens to a few hundred μm . The Narva-4 sample is the richest in terms of apatite types and total apatite content. Most of the authigenic apatite consists of intergrown microcrystallites, and only the Narva-4 sample contains apatite consisting of blocky crystallites up to 10 μm in diameter.

All apatite samples have a similar REE+Y pattern. The apatite is MREE-enriched ($\text{BSI} = 1.5\text{--}2.2$) and its Y/Ho values range from 23.8–45.8. $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ values range from 0.2–0.5 and $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ values range from 0.4–1.4. The apatite does not exhibit an Eu anomaly and occasionally has a weak negative, absent or weak positive Ce anomaly.

The seawater-type REE+Y signal preserved in some grains indicates that the primary precipitation of apatite occurred in an oxic environment. However, most of the REE+Y uptake took place during diagenesis through a substitution mechanism, and the original REE+Y composition has changed significantly. Petrography shows that apatite microcrystallites formed during sedimentation of the black shale and recrystallized into blocky crystallites during diagenesis. The apatite in the Türisalu black shale is analogous to apatite found in other organic-rich mudstone deposits.

The petrography and REE+Y composition of the apatite suggest that the Türisalu black shale may have been deposited in a nearshore environment influenced by upwelling and fluctuating redox conditions, similar to the modern Namibian coast. Further studies are necessary to

determine the possible influence of microbial life on phosphogenesis in the Türisalu black shale.

Tänuõnad

Töö autor soovib tänada oma juhendajat, Kaarel Lumistet, kogu abi eest. Samuti soovib autor tänada Marian Külaviiri SEM-ga aitamise eest ja Peeter Paaverit LA-ICP-MS-ga aitamise eest.

Kasutatud kirjandus

- Altschuler, Z. S., Clarke, R. S. ja Young, E. J. 1958. *Geochemistry of uranium in apatite and phosphorite*. U.S. Geological Survey Professional Paper 314-D. U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 45–90. <https://doi.org/10.3133/pp314D>
- Bau, M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, **93**(3–4), 219–230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Bau, M. ja Dulski, P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, **79**(1–2), 37–55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)
- Bau, M. ja Koschinsky, A. 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, **43**(1), 37–47. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0005>
- Bau, M., Möller, P. ja Dulski, P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, **56**(1–2), 123–131. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(96\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(96)00091-6)
- Brock, J. ja Schulz-Vogt, H. N. 2011. Sulfide induces phosphate release from polyphosphate in cultures of a marine *Beggiatoa* strain. *The ISME Journal*, **5**(3), 497–506. <https://doi.org/10.1038/ismej.2010.135>
- Byrne, R. H. ja Sholkovitz, E. R. 1996. Chapter 158 Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **23**, 497–593. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(96\)23009-0](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(96)23009-0)
- Cocks, L. R. M. ja Torsvik, T. H. 2005. Baltica from the late Precambrian to mid-Palaeozoic times: The gain and loss of a terrane's identity. *Earth-Science Reviews*, **72**(1–2), 39–66. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.04.001>
- Decrée, S., Pašava, J., Baele, J.-M., Mercadier, J., Rösel, D. ja Frimmel, H. 2022. In-situ trace element and Sr isotope signature of apatite: A new key to unravelling the genesis of polymetallic mineralisation in black shales of the Early Cambrian Niutitang Formation,

- Southern China. *Ore Geology Reviews*, **150**, 105130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105130>
- Deng, Y., Ren, J., Guo, Q., Cao, J., Wang, H. ja Liu, C. 2017. Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Scientific Reports*, **7**, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16379-1>
- Elderfield, H. ja Greaves, M. J. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, **296**, 214–219. <https://doi.org/10.1038/296214a0>
- Föllmi, K. B. 1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, **40**(1–2), 55–124. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6)
- Gao, P., He, Z., Li, S., Lash, G. G., Li, B., Huang, B. ja Yan, D. 2018. Volcanic and hydrothermal activities recorded in phosphate nodules from the Lower Cambrian Niutitang Formation black shales in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **505**, 381–397. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.06.019>
- Glenn, C. R., Föllmi, K. B., Riggs, S. R., Baturin, G. N., Grimm, K. A., Trappe, J., Abed, A. M., Galli-Olivier, C., Garrison, R. E., Ilyin, A. V., Jehl, C., Rohrllich, V., Sadaqah, R. M. Y., Schidlowski, M., Sheldon, R. E. ja Siegmund, H. 1994. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. *Eclogae Geologicae Helveticae*, **87**(3), 747–788.
- Goldstein, S. J. ja Jacobsen, S. B. 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **89**(1), 35–47. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90031-3)
- Haley, B. A., Klinkhammer, G. P. ja McManus, J. 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(6), 1265–1279. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.012>
- Heinsalu, H. ja Viira, V. 1997a. Pakerort Stage. A. Raukas ja A. Teedumäe (toim), *Geology and mineral resources of Estonia*. Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus, Tallinn, 52–58.
- Heinsalu, H. ja Viira, V. 1997b. Varangu Stage. A. Raukas ja A. Teedumäe (toim), *Geology and mineral resources of Estonia*. Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus, Tallinn, 58.

- Herwartz, D., Tütken, T., Jochum, K. P. ja Sander, P. M. 2013. Rare earth element systematics of fossil bone revealed by LA-ICPMS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **103**, 161–183. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.038>
- Hiller, N. 1993. A modern analogue for the Lower Ordovician *Obolus* conglomerate of Estonia. *Geological Magazine*, **130**(2), 265–267. <https://doi.org/10.1017/S0016756800009912>
- Hints, R., Hade, S., Soesoo, A. ja Voolma, M. 2014. Depositional framework of the East Baltic Tremadocian black shale revisited. *GFF*, **136**(3), 464–482. <https://doi.org/10.1080/11035897.2013.866978>
- Jahnke, R. A. 1984. The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite. *American Journal of Science*, **284**(1), 58–78. <https://doi.org/10.2475/ajs.284.1.58>
- Jarvis, I., Burnett, W. C., Nathan, Y., Almbaydin, F. S. M., Attia, A. K. M., Castro, L. N., Flicoteaux, R., Hilmy, M. E., Husain V., Qutawnah, A. A., Serjani, A. ja Zanin, Y. N. 1994. Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns. *Eclogae Geologicae Helveticae*, **87**(3), 643–700.
- Johannesson, K. H., Palmore, C. D., Fackrell, J., Prouty, N. G., Swarzenski, P. W., Chevis, D. A., Telfeyan, K., White, C. D. ja Burdige, D. J. 2017. Rare earth element behavior during groundwater–seawater mixing along the Kona Coast of Hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **198**, 229–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.009>
- Joosu, L. 2015. Petrography and the rare earth element composition of apatite in 2 Ga Onega and Pechenga basins, Russia: the environmental settings for phosphogenesis. Doktoritöö. Tartu Ülikool, Eesti.
- Kim, J. H., Torres, M. E., Haley, B. A., Kastner, M., Pohlman, J. W., Riedel, M. ja Lee, Y.-J. 2012. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the northern Cascadia accretionary margin. *Chemical Geology*, **291**, 152–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.010>
- Kocsis, L., Gheerbrant, E., Mouflih, M., Cappetta, H., Ulianov, A., Chiaradia, M. ja Bardet, N. 2016. Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the late Cretaceous through early Paleogene at the northwest coast of Africa: negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite. *Chemical Geology*, **421**, 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.001>

- Krajewski, K., Van Cappellen, P., Trichet, J., Kuhn, O., Lucas, J., Martín-Algarra, A., Prévôt, Li., Tewari, V., Gaspar, R. ja Lamboy, M. 1994. Biological processes and apatite formation in sedimentary environments. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **87**(3), 701–745.
- LeGeros, R. Z. 1981. Apatites in Biological Systems. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **4**(1–2), 1–45. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(81\)90046-0](https://doi.org/10.1016/0146-3535(81)90046-0)
- Loog, A., Kurvits, T., Aruväli, J. ja Petersell, V. 2001. Grain size analysis and mineralogy of the Tremadocian dictyonema shale in Estonia. *Oil Shale*, **18**(4), 281–287. <https://doi.org/10.3176/oil.2001.4.02>
- Lumiste, K., Lang, L., Paiste, P., Lepland, A. ja Kirsimäe, K. 2021a. Heterogeneous REE+Y distribution in Early Paleozoic shelly phosphorites: Implications for enrichment mechanisms. *Chemical Geology*, **586**, 120590. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120590>
- Lumiste, K., Mänd, K., Bailey, J., Paiste, P., Lang, L., Lepland, A. ja Kirsimäe, K. 2019. REE+Y uptake and diagenesis in Recent sedimentary apatites. *Chemical Geology*, **525**, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.034>
- Lumiste, K., Mänd, K., Bailey, J., Stüeken, E. E., Paiste, K., Lang, L., Sepp, H., Lepland, A. ja Kirsimäe, K. 2021b. Constraining the conditions of phosphogenesis: Stable isotope and trace element systematics of Recent Namibian phosphatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **302**, 141–159. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.03.022>
- Maa- ja Ruumiamet. Geoportaal. <https://geoportaal.maaamet.ee/est/> (kasutatud 16.03.2026).
- Minami, M., Masuda, A., Takahashi, K., Adachi, M. ja Shimizu, H. 1998. Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect observed in cherts. *Geochemical Journal*, **32**(6), 405–419. <https://doi.org/10.2343/geochemj.32.405>
- Mänd, K., Kirsimäe, K., Lepland, A., Crosby, C. H., Bailey, J. V., Konhauser, K. O., Wirth, R., Schreiber, A. ja Lumiste, K. 2018. Authigenesis of biomorphic apatite particles from Benguela upwelling zone sediments off Namibia: The role of organic matter in sedimentary apatite nucleation and growth. *Geobiology*, **16**(6), 640–658. <https://doi.org/10.1111/gbi.12309>

- Nemliher, J. G., Baturin, G. N., Kallaste, T. E. ja Murdmaa, I. O. 2004. Transformation of Hydroxyapatite of Bone Phosphate from the Ocean Bottom during Fossilization. *Lithology and Mineral Resources*, **39**(5), 468–479. <https://doi.org/10.1023/B:LIMI.0000040736.62014.2d>
- Nozaki, Y. 2001. Rare Earth Elements and their Isotopes in the Ocean. J. H. Steele, S. A. Thorpe ja K. K. Turekian (toim), *Encyclopedia Of Ocean Sciences*. Academic Press, London, 2354–2366. <https://doi.org/10.1006/rwos.2001.0284>
- Pasero, M., Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J. ja White, T. J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, **22**(2), 163–179. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
- Paul, S. A. L., Volz, J. B., Bau, M., Köster, M., Kasten, S. ja Koschinsky, A. 2019. Calcium phosphate control of REY patterns of siliceous-ooze-rich deep-sea sediments from the central equatorial Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **251**, 56–72. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.019>
- Petersell, V. 1997. *Dictyonema* argillite. A. Raukas ja A. Teedumäe (toim), *Geology and mineral resources of Estonia*. Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus, Tallinn, 327–331.
- Pukkonen, E. ja Rammo, M. 1992. Distribution of Molybdenum and Uranium in the Tremadoc Graptolitic Argillite (*Dictyonema* Shale) of North-Western Estonia. *Eesti Geoloogiakeskuse toimetised*, **2**(1), 3–15.
- Raudsep, R. 1997. Phosphorite. A. Raukas ja A. Teedumäe (toim), *Geology and mineral resources of Estonia*. Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus, Tallinn, 331–336.
- Reynard, B., Lécuyer, C. ja Grandjean, P. 1999. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, **155**(3–4), 233–241. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00169-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00169-7)
- Schulz, H. N. ja Schulz, H. D. 2005. Large Sulfur Bacteria and the Formation of Phosphorite. *Science*, **307**(5708), 416–418. <https://doi.org/10.1126/science.1103096>
- Skinner, H. C. W. 2005. Mineralogy of bone. O. Selinus (toim), *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier, London, 667–693.
- Taylor, S. R. ja McLennan, S. M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*.

Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne. <https://doi.org/10.1017/S0016756800032167>

- Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O. ja Wood, R. A. 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, **438**, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- Vind, J., Ofili, S., Mänd, K., Soesoo, A. ja Kirsimäe, K. 2023. Redox-sensitive trace metal hyper-enrichment in Tremadocian Alum Shale (graptolite argillite) in northwestern Estonia, Baltic Palaeobasin. *Chemical Geology*, **640**, 121746. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121746>
- Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R. ja Kallaste, T. 2013. Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, **30**(3), 377–401. <https://doi.org/10.3176/oil.2013.3.02>
- Ye, Y., Wang, H., Wang, X., Zhai, L., Wu, C. ja Zhang, S. 2020. Elemental geochemistry of lower Cambrian phosphate nodules in Guizhou Province, South China: An integrated study by LA-ICP-MS mapping and solution ICP-MS. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **538**, 109459. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2019.109459>

Lisad

Lisa 1. Apatiidi normaliseerimata REE+Y sisaldused (ppm)

Bio – biogeenne tera; Maatriks – suurekristalliidiline maatriks; Suur – suurekristalliidiline tera; Väike – väikesekristalliidiline tera; Ühtlane – ühtlase pinnaga tera.

Leiuukoht	Tera tüüp	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Narva	Bio	657.51	2271.99	278.76	1106.72	243.97	52.96	280.59	40.77	216.16	1654.81	40.72	100.75	11.99	62.50	6.83
Narva	Maat	146.22	376.88	57.15	259.44	52.76	13.43	40.42	7.48	36.84	211.90	7.45	16.52	2.34	13.31	1.86
Narva	Maatriks	154.06	500.35	87.46	361.20	73.66	22.25	88.18	8.02	55.96	340.58	9.17	19.94	2.33	13.28	1.25
Narva	Maatriks	206.42	516.46	80.91	454.60	97.16	21.79	109.12	7.85	67.31	398.04	11.57	28.77	1.70	18.07	2.48
Narva	Maatriks	170.03	477.06	82.83	343.18	75.90	12.48	72.65	9.46	58.79	298.03	9.88	28.74	2.27	10.29	1.24
Narva	Maatriks	102.73	253.76	41.05	161.39	36.29	7.88	41.18	4.27	22.04	139.04	4.32	13.48	2.83	10.16	0.91
Narva	Suur	84.70	210.24	31.04	130.73	43.86	8.45	40.27	4.98	31.53	181.78	6.05	12.18	1.76	13.32	1.23
Narva	Suur	87.21	221.09	30.26	127.90	38.62	10.74	41.06	5.55	23.35	215.13	5.59	13.80	1.74	10.58	1.88
Narva	Suur	48.15	143.17	23.23	67.50	24.26	4.70	17.24	2.12	10.95	94.19	3.26	5.06	0.57	2.56	0.61
Narva	Väike	295.62	866.93	125.50	521.92	106.23	25.81	143.35	19.54	111.40	540.33	19.14	43.08	5.11	28.22	3.69
Narva	Väike	5355.06	18607.98	1932.65	7315.39	1794.60	389.32	1538.60	232.50	1509.14	10317.34	259.67	626.86	81.09	389.07	52.54
Narva	Ühtlane	1150.58	2845.52	441.43	1905.29	474.80	107.73	472.99	59.65	388.32	2307.31	70.31	184.75	21.80	104.10	11.63
Narva	Ühtlane	112.16	258.41	50.25	237.30	49.60	9.22	56.82	5.47	35.69	242.63	6.57	17.42	1.76	10.67	1.23
Narva	Ühtlane	2939.03	11624.28	1168.05	5482.16	1234.41	256.85	1309.52	184.83	1167.04	7625.92	207.92	485.33	65.16	286.30	40.34
Narva	Ühtlane	7403.40	19295.38	2259.91	10008.31	2472.91	501.09	2471.78	364.81	1945.82	15239.42	332.85	894.70	105.37	542.98	66.24
Narva	Ühtlane	2981.29	9854.49	1146.44	4971.45	1262.80	269.72	1193.09	175.65	1039.36	7038.29	177.78	464.23	54.63	251.48	31.37
Narva	Ühtlane	7637.42	20308.04	2299.96	10350.36	2518.11	516.27	2539.48	365.01	2158.26	15661.43	361.82	912.81	108.40	518.77	65.07
Narva	Ühtlane	7877.01	26438.27	2670.96	9866.57	2118.86	433.32	2039.12	340.10	1798.37	15890.50	376.28	872.07	97.85	513.19	77.85
Toolse	Väike	1158.75	3304.94	568.07	2640.87	655.73	106.71	702.02	107.59	581.81	2955.80	111.55	287.22	35.56	139.96	24.18

Leiuukoht	Tera tüüp	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Toolse	Väike	215.04	563.02	79.05	384.59	90.60	18.58	110.45	17.04	90.83	533.00	18.18	50.78	4.92	23.98	4.68
Toolse	Väike	291.89	715.73	112.92	602.95	147.62	28.67	151.83	23.86	114.00	703.51	24.28	57.63	4.93	30.31	3.65
Toolse	Väike	3070.41	11311.11	1423.58	6527.66	1624.04	343.20	1761.31	270.21	1425.55	10232.49	288.19	763.96	87.30	482.43	67.87
Toolse	Väike	271.70	944.71	150.62	503.00	211.38	30.34	116.50	22.29	106.69	591.00	17.49	57.75	6.13	47.95	5.06
Toolse	Ühtlane	236.54	640.09	115.86	640.52	128.27	26.03	137.63	20.78	97.80	493.35	18.83	36.39	4.37	20.18	2.73
Toolse	Ühtlane	1237.19	4924.09	655.76	3085.10	732.34	120.80	692.33	111.02	539.78	2582.89	108.50	260.81	36.03	131.09	22.51
Toolse	Ühtlane	14177.05	41201.13	6282.18	34313.33	5468.85	1165.63	5566.38	895.87	4666.25	28428.08	862.47	2061.82	228.03	1061.71	160.78
Toolse	Ühtlane	199.94	762.44	98.16	554.10	123.37	22.30	88.67	16.24	85.81	537.58	18.59	42.42	5.46	25.30	4.07
Türsamäe	Bio	300.25	839.02	145.17	709.16	179.65	25.50	202.66	29.84	177.41	1004.67	32.56	91.34	9.33	56.38	6.93
Türsamäe	Väike	2399.25	9285.69	1206.07	5412.36	1427.88	284.02	1380.13	217.41	1223.98	6603.91	203.31	544.38	63.53	369.46	41.69
Türsamäe	Väike	1169.98	3915.82	543.59	2456.87	653.31	126.53	619.24	88.21	512.14	2422.46	86.89	203.09	23.34	129.03	13.25
Türsamäe	Väike	372.23	887.33	174.50	749.91	200.10	36.57	219.49	28.43	152.42	772.26	26.08	68.92	7.82	40.31	6.30
Türsamäe	Ühtlane	2146.21	7426.68	950.03	4497.58	1178.95	249.06	1193.35	179.56	1023.94	6838.31	180.65	486.10	52.38	297.74	36.02
Türsamäe	Ühtlane	1233.16	2965.20	498.53	2248.88	552.12	113.74	562.78	80.78	455.06	2302.78	76.61	202.37	21.73	121.91	14.51

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Heleriin Peterson,

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

Fosfogeneesi ilmingud Türisalu kihistu mustas kildas,

mille juhendaja on Kaarel Lumiste,

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.

Heleriin Peterson

25.05.2026