

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

Johanna Maria Ojap

**Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja
mineraloogiline koostis ning võimalikud tekkeprotsessid**

Magistritöö geoloogias (30 EAP)

Juhendajad: Martin Liira
Aivo Lepland

Kaitsmisele lubatud

Juhendajad

Allkiri, kuupäev

TARTU 2023

Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineraloogiline koostis ning võimalikud tekkeprotsessid

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli analüüsida Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide keemilist ja mineraloogilist koostist ning elementide levikut ning mõõta orgaanilise süsiniku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) isotoopväärtusi, mille alusel interpreteerida Kambrium-Vendi põhjaveekihi taandavate fluidide mõju raua-mangaani konkretsioonide tekkimisele.

Kogutud proovide analüüsimisel selgus, et Kambrium-Vendi metaanirikka põhjavee mõju raua-mangaani konkretsioonide tekkele on tõenäoliselt marginaalne. Ilmnesid ka selged keemilised ja mineraloogilised erinevused eri morfoloogilist tüüpi raua-mangaani konkretsioonide vahel.

Märksõnad:

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Chemical and mineralogical composition of iron-manganese concretions in the Gulf of Finland and possible formation processes

This study aims to analyse the chemical and mineralogical composition, as well as element distribution of ferromanganese concretions from the Gulf of Finland and to interpret the importance of the reducing fluids from the Cambrian-Vendian aquifer in the formation of these ferromanganese concretions based on organic carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) isotope values.

Based on the analysis, the effect of Cambrian-Vendian methane-rich fluids on the formation processes of the ferromanganese concretions studied is likely insignificant. Ferromanganese concretions of different morphological types proved to have distinct chemical and mineralogical compositions.

Keywords:

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Raua-mangaani konkretsioonid ja nende levik Läänemeres	5
2.1. Läänemeri ja Soome laht.....	5
2.2. Raua-mangaani konkretsioonid Läänemeres ja Soome lahes	11
3. Materjal ja meetodid	16
4. Tulemused.....	21
4.1. Morfoloogia.....	21
4.2. Keemiline koostis.....	22
4.3. Mineraloogiline koostis.....	25
4.4. Orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotoopanalüüs	27
4.5. Põhielementide jaotumine õhikutes SEM-EDS analüüsil	30
4.5. Põhi- ja jälgelementide jaotumine konkretsioonides LA-ICP-MS analüüsil	34
5. Arutelu	36
6. Kokkuvõte.....	41
7. Summary	43
8. Tänuavaldused	45
9. Kasutatud kirjandus	46
10. Lisad.....	50
Lisa 1. Fotod Fe-Mn konkretsioonidest	50
Lisa 2. Fotod analüüsitud õhikutest	52
Lisa 3. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammide	54
Lisa 4. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest	57

1. Sissejuhatus

Raua-mangaani (Fe-Mn) konkretsioonid on kemo(bio)geensed mangaani-settekehad, mis tekivad madalmeredes põhjahoovuste mõjualadel ja mujal, kus settimine puudub või on piiratud (Glasby, 2006). Fe-Mn konkretsioonid levivad laialdaselt ka Läänemeres, kuid on peamiselt koondunud lahtedesse (Glasby, 2006). Nad koosnevad peamiselt raua ja mangaani oksühüdraatidest, mis tihti settivad välja vahelduvate kihtidena ümber kivimilise tuuma (Hein & Koschinsky, 2014). Selline kihiline settimine on põhjustatud redokstingimuste muutustest settekeskkonnas, mis põhjustab raua ja mangaani vahelduvaid lahustumis- ja sadestumistsükleid (Glasby, 2006). Konkretsioonidesse seotav raud ja mangaan pärinevad enamasti, kas mereveest, ümbritsevatest setetest või rikastunud fluididest (Glasby, 2006; Hein & Koschinsky, 2014). Fe-Mn konkretsioonid on geokeemiliste settekeskkonna muutuste arhiivid ja konkretsioonide lai levik teeb nad tõhusalt kasutatavaks meresetete geoloogilise ajaloo analüüsimisel (Bau *et al.*, 2014). Fe-Mn konkretsioonid on huvipakkuvad ka oma väärismetallide (nt Ni, Co jne) ja haruldaste muldmetallide (REE) kõrgendatud sisalduste tõttu (Bau *et al.*, 2014), mis teeb nad potentsiaalseks tulevikumaavaraks. Ka Eestis on Fe-Mn konkretsioonid arvatud maavara ilmingute hulka (Suuroja *et al.*, 2016).

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on kirjeldada Soome lahe erinevate piirkondade Fe-Mn konkretsioone, määrata nende keemiline ja mineraloogiline koostis, orgaanilise süsiniku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) isotoopsuhted ja elementide paiknemine. Kogutud andmete põhjal selgitatakse Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide võimalikke tekkemehhanisme ning täpsustatakse, kas Kambrium-Vendi põhjaveekihi metaanirikkad fluidid avaldavad mõju Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide tekketingimustele.

Magistritöö hõlmab teoreetilist osa, milles tutvustatakse Läänemerd, selle geoloogilist tausta ja arengulugu ning kirjeldatakse Fe-Mn konkretsioone, nende tekkemehhanisme ja levikut Läänemeres. Töö jätkub praktilise osaga, milles analüüsitakse Soome lahe Fe-Mn konkretsioone, nende keemilist ja mineraloogilist koostist, orgaanilise süsiniku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) isotoopväärtuseid ja elementide paiknemist konkretsioonides. Arutelu peatükis võrreldakse käesoleva töö tulemusi varasemate andmetega Soome lahe piirkonnast ja asetatakse analüüsitud tulemused konkretsioonide võimalike tekkeprotsesside konteksti, sh rakendatakse Bau *et al.*, (2014) meetodit Fe-Mn konkretsioonide geneesi määramiseks jälgelementide põhjal.

2. Raua-mangaani konkretsioonid ja nende levik Läänemeres

2.1. Läänemeri ja Soome laht

Läänemeri on poolsuletud sisemeri, mida ühendavad Atlandi ookeaniga Taani väinad (Tuuling *et al.*, 2011). Läänemere pindala on umbes 386 000 km² (Tuuling *et al.*, 2011) ja selle valgala ulatub üle 1.6 miljoni km² (Tuuling *et al.*, 2011; Uścinowicz *et al.*, 2011). Läänemere kirdeosas paikneb Soome laht, mis katab 29 571 km² suuruse ala ja mille veehulk on umbkaudu 5 % kogu Läänemere veest (Alenius *et al.*, 1998). Soome lahe läänepiiriks loetakse Osmussaare ja Hanko poolsaare vahelist sihti, millest ida poole jääb selle valgala suurusega ligikaudu 420 000 km² ehk ca 20 % Läänemere valgala suurusest (Alenius *et al.*, 1998). Läänemeri on madalmeri, keskmise sügavusega ca 54 m (Leppäranta & Myrberg, 2009) ja küllaltki varieeruva põhjareljeefiga (Tuuling *et al.*, 2011). Läänemere kõige sügavam punkt, Gotlandi läheduses asuvas Landsori süvikus, ulatub 459 meetrini (Tuuling *et al.*, 2011). Soome lahe keskmiseks sügavuseks on 37 m ja suurimaks sügavuseks 123 m (Tuuling *et al.*, 2011). Laht madaldub järk-järgult ida suunas ning Neeva jõe suudme ümbruses on veesügavus vaid ligikaudu 5 m (Alenius *et al.*, 1998).

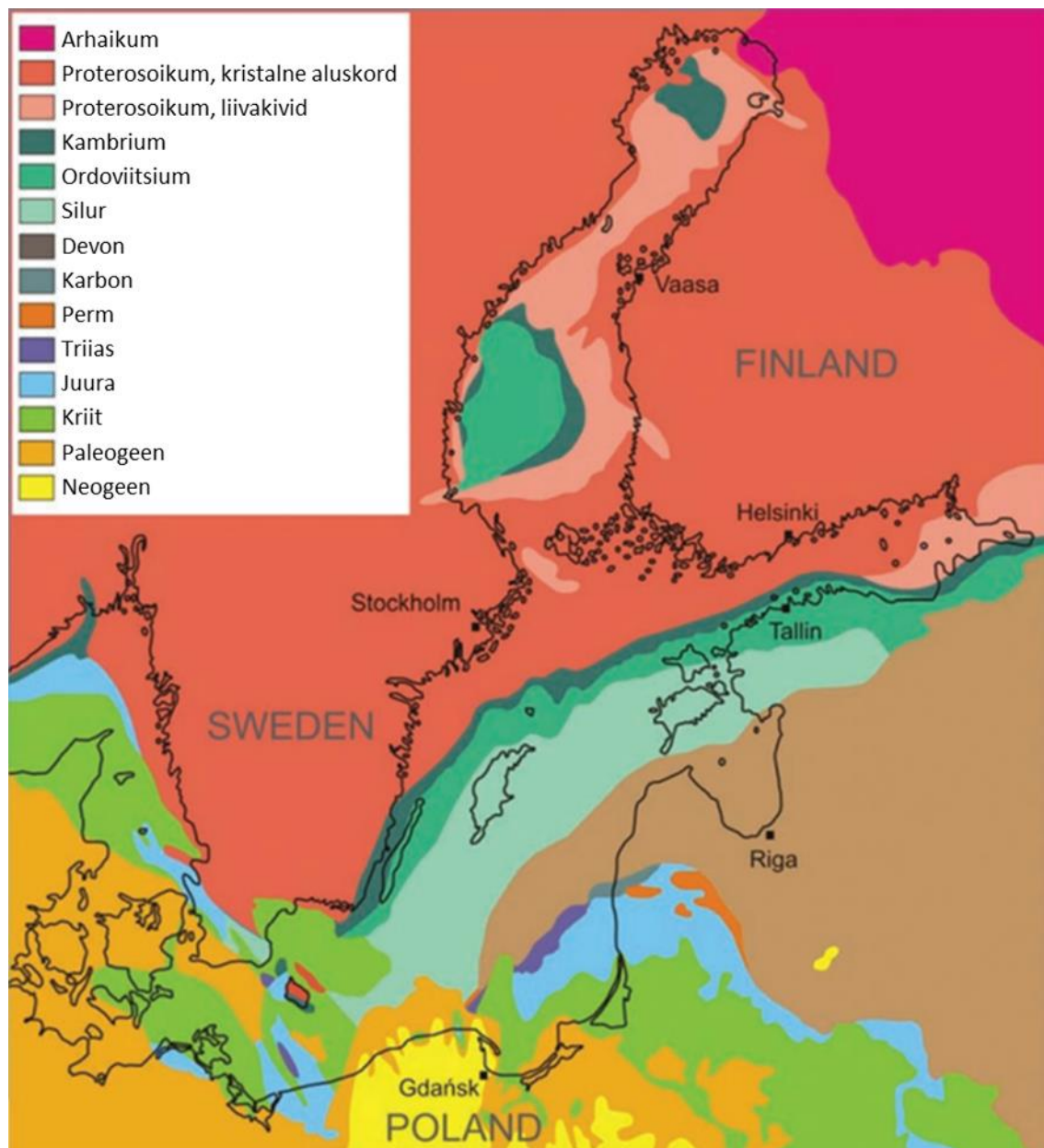
Taani väinade kitsuse tõttu lisandub ookeanist Läänemerre soolast vett väga aeglaselt, seetõttu on Läänemeri riimveeline, keskmise soolsusega umbes 7 ‰ (Leppäranta & Myrberg, 2009). Ookeanist sisse voolav soolane vesi jääb oma suurema tiheduse tõttu Läänemere põhjakihtidesse, sügavamale kui 50 m, kus soolsus võib ulatuda kuni 20 ‰-ni (Tuuling *et al.*, 2011). Läänemere soolsus on kõrgem selle lõunaosas, ulatudes Taani väinade ümbruses kuni 10 ‰-ni, põhja ja ida suunas soolsus väheneb (Tuuling *et al.*, 2011). Läänemere suurim mageveeallikas on Soome lahte suubuv Neeva jõgi, mille transporditav vesi moodustab ligikaudu 15 % kogu Läänemere mageveesissekandest (Alenius *et al.*, 1998). Kohati võib Läänemere soolsus jääda vaid umbes 1 ‰ ümbrusesse, mistõttu võib Läänemeres piirkonniti elada ka magevee organisme, kelle elutegevuseks on merevee soolsus seal piisavalt madal (Tuuling *et al.*, 2011).

Geoloogilises kontekstis (Joonis 1) asub Läänemeri peamiselt Balti Kilbi ja Ida-Euroopa platvormi piiril, kuigi mere edelanurk ulatub üle Tornquisti tsooni ka Lääne-Euroopa platvormile (Tuuling *et al.*, 2011; Uścinowicz *et al.*, 2011). Läänemere süvendi tekkimisele ühest selgitust ei ole, kuid arvatakse, et tegu on kas erosioonilise süvendiga või tektooniliste protsesside tulemusel formeerunud nõoga (Šliaupa & Hoth, 2011). Erosioon on juba

olemasolevat basseini ka hiljem süvendanud, näiteks mandriliustikud Pleistotseenis (Rosentau *et al.*, 2017). Läänemere süvendi aluskorra kivimitest suurima osa moodustavad Svekofenni orogeneesi käigus tekkinud 1.95 – 1.75 Ga vanused kristalsed kivimid (Tuuling *et al.*, 2011). Kristalse aluskorra vanimad kivimid (3.5 – 2.7 Ga) jäävad Botnia lahe põhjatippu (Uścinowicz *et al.*, 2011) ja noorimad (1.14 – 0.95 Ga) Läänemere loodepiirile, Kattegati väina ümbrusesse (Tuuling *et al.*, 2011). Läänemere süvendi settebassein moodustus Ediacara ajastul (Šliaupa & Hoth, 2011), kust pärinevad ka selle vanimad setendid (Tuuling *et al.*, 2011). Ediacara ladestu läbilõiked koosnevad peamiselt liivadest ja savidest nagu ka Kambriumi ajastul settinud materjal (Tuuling *et al.*, 2011), kuigi Kambriumi nooremates ladestikes võib kohata ka karbonaatseid kivimeid (Uścinowicz *et al.*, 2011). Ordoviitsiumi jooksul asendusid liivad ja savid karbonaatsete setetega (Uścinowicz *et al.*, 2011) ning ilmusid esimesed rifikehad (Tuuling *et al.*, 2011). Mida lääne poole liikuda, seda savikamad on Ordoviitsiumi-aegsed faatsiesed (Uścinowicz *et al.*, 2011). Karbonaatse materjali settimine jätkus Siluri lõpuni ja moodustus veelgi enam rifikehi (Tuuling *et al.*, 2011). Siluri jooksul moodustunud setendite läbilõigetel võib, vastupidiselt Ordoviitsiumile, näha savikamaid faatsiesed basseini lõunapoolsetes läbilõigetel (Uścinowicz *et al.*, 2011). Devoni jooksul kanti Läänemere piirkonda erinevaid terrigeenseid, merelisi ja ka delta-alade setendeid, millest enamuse moodustas liiv, mis aja jooksul formeerus paksudeks, halvasti sorteeritud materjalist koosnevateks, enamasti põimkihilisteks liivakivikihtideks (Tuuling *et al.*, 2011). Tornquisti tsoonis on kristalne aluskord niivõrd murranguline, et selle pind on umbes 6 km võrra madalamal kui mujal (Uścinowicz *et al.*, 2011). Kristalset aluskorda katavad seal Paleosoikumi kurrutatud kivimid, mille ülemise osa moodustavad normaalmurrangutest plokilised Devoni-Karboni kihid (Uścinowicz *et al.*, 2011).

Devonist nooremad Paleo- ja Mesosoikumi setendid jäävad üldiselt Läänemere lõuna- ja edelapiirkonda (Uścinowicz *et al.*, 2011). Karboni peeneteralised liivad levivad väikesel alal Läti ranniku läheduses (Uścinowicz *et al.*, 2011), Karboni vanimaid liivakive ja orgaanikarikkaid kiltasid võib leida Läti-Leedu piirilt (Šliaupa & Hoth, 2011). Permi ajastu karbonaatne-evaporiitne materjal levib laialdaselt Läänemere lõunaosas, kuid vaid väikestel aladel otse Kvaternaari setete all (Uścinowicz *et al.*, 2011). Triiase ladestu liivakivid, savid ja karbonaadid ulatuvad pikliku vööndina Läti ranniku lõunaosast Gdanski suunas (Uścinowicz *et al.*, 2011). Juura alguses kuhjusid peamiselt järvesetted, mis ajastu jooksul läksid järkjärgult üle merelisteks setenditeks (Šliaupa & Hoth, 2011), mis on küll laia levikuga, aga enamuse neist ei lama otse Kvaternaari setete all (Uścinowicz *et al.*, 2011). Juura ajastust on

Ida-Euroopa platvormil alles vaid Kesk- ja Hilis-Juura materjali, kuid Lääne-Euroopa platvormil on esindatud ka Alam-Juura ladestik (Uścinowicz *et al.*, 2011). Kriidi ladestu jaotub kaheks selgelt erinevaks faatsieseks – Alam-Kriiti iseloomustavad glaukoniitliivakivid ja aleuroliidid ning Ülem-Kriiti merglid, aleuroliidid ja kriidid (Šliaupa & Hoth, 2011). Kriidi ajastu settematerjal on Läänemere lõunaosas laia levikuga nagu ka Paleogeeni savid, liivad ja mudad (Uścinowicz *et al.*, 2011). Neogeeni levik seevastu on kitsas ning piirdub Poola ranniku ümbrusega, olles esindatud vaid Miotseeni mudasetetega (Uścinowicz *et al.*, 2011).



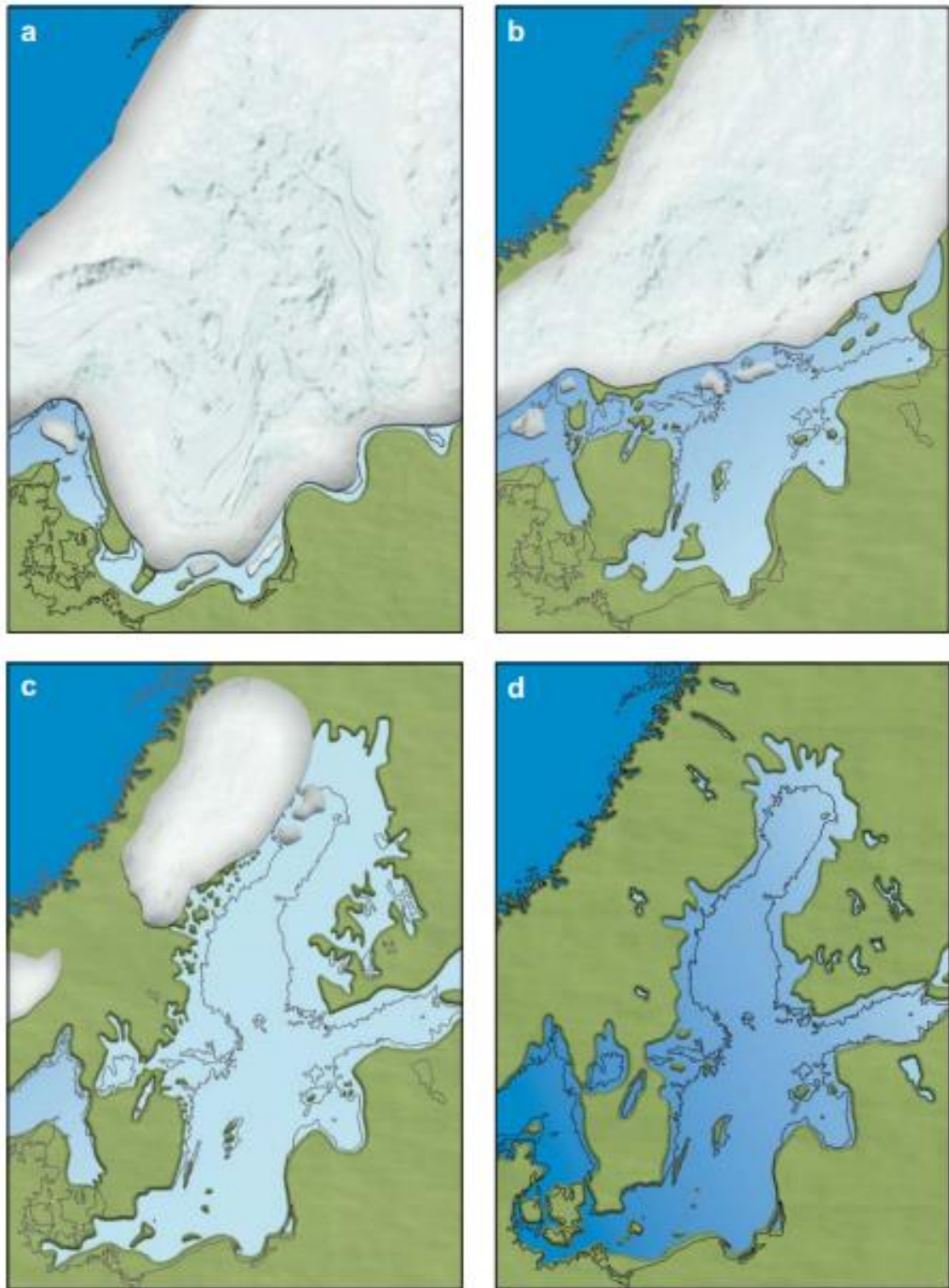
Joonis 1. Aluspõhja geoloogia Läänemere piirkonnas (Rosentau *et al.*, 2017; Uścinowicz, 2014 alusel)

Läänemere aluspõhjal lasuvad Pleistotseeni glatsiofluviaalsed, liustiku- (Uşcinowicz *et al.*, 2011) ja järvesetted (Rosentau *et al.*, 2017) ning Holotseeni merelised (Uşcinowicz *et al.*, 2011) ja järvesetted (Rosentau *et al.*, 2017). Kvaternaari settekihtide paksused on kohati õhemad kui 10 m, samas Pleistotseeni glatsiofluviaalse tekkega kanalitesse võib olla kuhjunud üle 200 m setteid (Uşcinowicz *et al.*, 2011). Liustikulise tekkega ja laia levikuga moreenikiht on peamine osa Pleistotseeni pinnakattest (Rosentau *et al.*, 2017). Harvemad on oosid ja deltasetted (Rosentau *et al.*, 2017; Uşcinowicz *et al.*, 2011), mis on üldiselt mattunud noorema materjali alla või suhteliselt erodeeritud (Uşcinowicz *et al.*, 2011). Varasematest jääaegadest pärit setted on enamasti mattunud (Uşcinowicz *et al.*, 2011). Holotseeni setted on Läänemere süvendis suhteliselt ühetaolise levikuga (Rosentau *et al.*, 2017).

Pärast viimast jääaega (Joonis 2) kogunesid Läänemere nõkku Weichseli jääkilbi sulamisveed, millest moodustus magedaveeline Balti jääpaisjärv (14 000 – 13 000 a) (Tuuling *et al.*, 2011), kus settisid peamiselt pruunid savid (Uşcinowicz *et al.*, 2011), mille paksused ulatuvad kuni ca 10 meetrini, kuigi Läänemere põhjaosas on kihid õhemad (Rosentau *et al.*, 2017). Vastavalt ookeaniühenduse tekkimisele ja katkemisele järgnesid Balti jääpaisjärve perioodile soolaseveeline Joldiamere (11 600 – 10 700 a) ja magedaveeline Antsülusjärve staadium (10 700 – 9800 a) (Tuuling *et al.*, 2011), mille jooksul kuhjusid põhiliselt limnoglatsiaalsed hallid savid (Uşcinowicz *et al.*, 2011) paksustega 5 – 8 m (Rosentau *et al.*, 2017). Sellele järgneva Litoriinamere faasi hakul sai alguse Läänemere nõo ja Põhjamere vaheline ühendus läbi Taani väinade (Tuuling *et al.*, 2011). Litoriinamere soolsus vähenes tempokalt ning välja arenes Limneameri, mis nagu ka tänapäevane Läänemeri, oli riimveeline (Tuuling *et al.*, 2011). Litoriinamere faasist (k.a.) nooremad setted on üldiselt kuni 5 m paksused (Rosentau *et al.*, 2017) merelise tekkega rohekas-hallid mudad, mis on suhteliselt orgaanikarikkad (kuni 15%) ja karbonaatide-vaesed (Uşcinowicz *et al.*, 2011). Lisaks mainitud peeneteralistele setetele võib Läänemere süvendist leida ka pärastjääaegseid, suhteliselt õhukeste paksustega liiva ja kruusa kihte, mis jäävad enamjaolt alla 2 m, kuigi piirkonniti võib leida ka üle 3 m paksuseid lasundeid (Rosentau *et al.*, 2017).

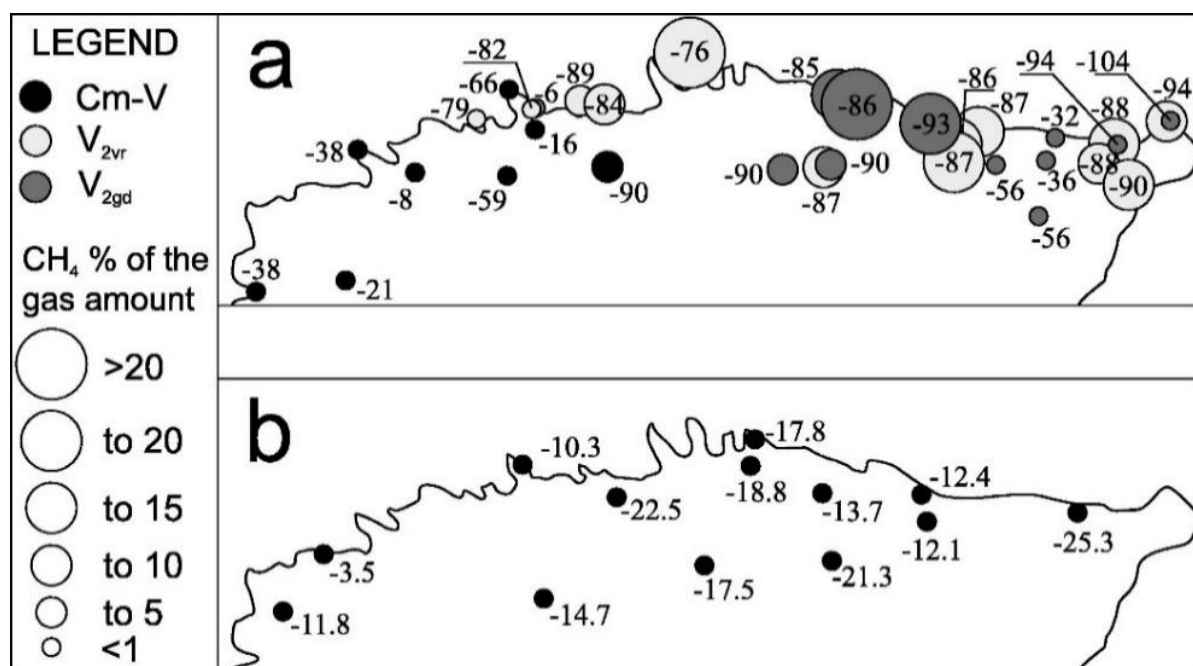
Soome lahes on Kvaternaarist esindatud nii Pleistotseen kui ka Holotseen. Kesk-Pleistotseeni Ugandi kihistu moreen ja glatsiofluviaalne liiv katavad aluskorra kivimeid, kuid ei paljandu. Ülem-Pleistotseeni setted on, kas merelise tekkega (Prangli kihistu) või glatsiofluviaalset ja limnoglatsiaalset päritolu (Järva kihistu). Järva kihistu koosneb peamiselt ca 4–5 m paksusest, viimase jääaja jooksul settinud halli moreeni kihist. Ülem-Pleistotseeni kihid juba

paljanduvad. Holotseeni setetest on Soome lahes vanimad Joldiamere ja Antsülsjärve halvasti kihistunud savid, millele järgnevad Littoriinamere ja Limneamere süvaveelised mudad. (Suuroja *et al.*, 2016)



Joonis 2. Läänemere arenguetapid: a – Balti jääpaisjärv, b – Joldiameri, c – Antsülsjärv, d – Littoriinameri (Rosentau *et al.*, 2017)

Soome lahe süvendi lõunapoolsem osa kuulub Balti Arteesiabasseini regiooni, täpsemalt kuulub sellesse süsteemi Kambrium-Vendi (Cm-V) põhjaveekiht (Raidla *et al.*, 2019). Kambrium-Vendi põhjaveekiht koosneb umbes 90 m paksusest Ediacara ja Kambriumi kivimite lasundist, mis avanevad Soome lahe põhjas (Raidla *et al.*, 2019). Ediacara ladestu avamus on esindatud üle kogu Soome lahe lõunaosa, kuid selle suurimad ulatused jäävad Soome lahe idaossa (Tuuling *et al.*, 2011). Kambrium-Vendi põhjavesi on suhteliselt kõrgete metaani sisaldustega (Joonis 3), mis kasvavad kirde suunas ja ulatuvad kuni 50 %-ni kogu gaaside sisaldusest vees (Raidla *et al.*, 2019). Nii kõrge metaani kontsentratsiooniga põhjavesi võib veekihi avamustelt merepõhja välja liikudes tekitada potentsiaalselt taandava keskkonna mobiliseerides mangaani, mis seejärel seotakse oksüdeerumise teel Fe-Mn konkretsioonidesse. Raidla *et al.* (2019) töös leiti, et metaani $\delta^{13}\text{C}$ väärtused jäid vahemikku -6 ‰ kuni -105 ‰, kusjuures madalamad väärtused jäid uuringupiirkonna kirdeossa. Juhul kui metaan Cm-V põhjaveest on avaldanud mõju Fe-Mn konkretsioonide moodustumise vältel toimunud redoksprotsessidele, võiksid selle madalad $\delta^{13}\text{C}$ väärtused peegelduda ka Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ tulemustes.



Joonis 3. a) $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ väärtuste ja CH_4 kontsentratsioonide kõikumine Kambrium-Vendi veekihi. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ väärtused on näidatud promillides ringide kõrval, mille suurused näitavad CH_4 sisalduste protsenti kogu gaasiproovist; b) $\delta^{13}\text{C}$ väärtused Ediacara ja Proterosoikumi kivimikomplekside karbonaatses tsemendis (Raidla *et al.*, 2019)

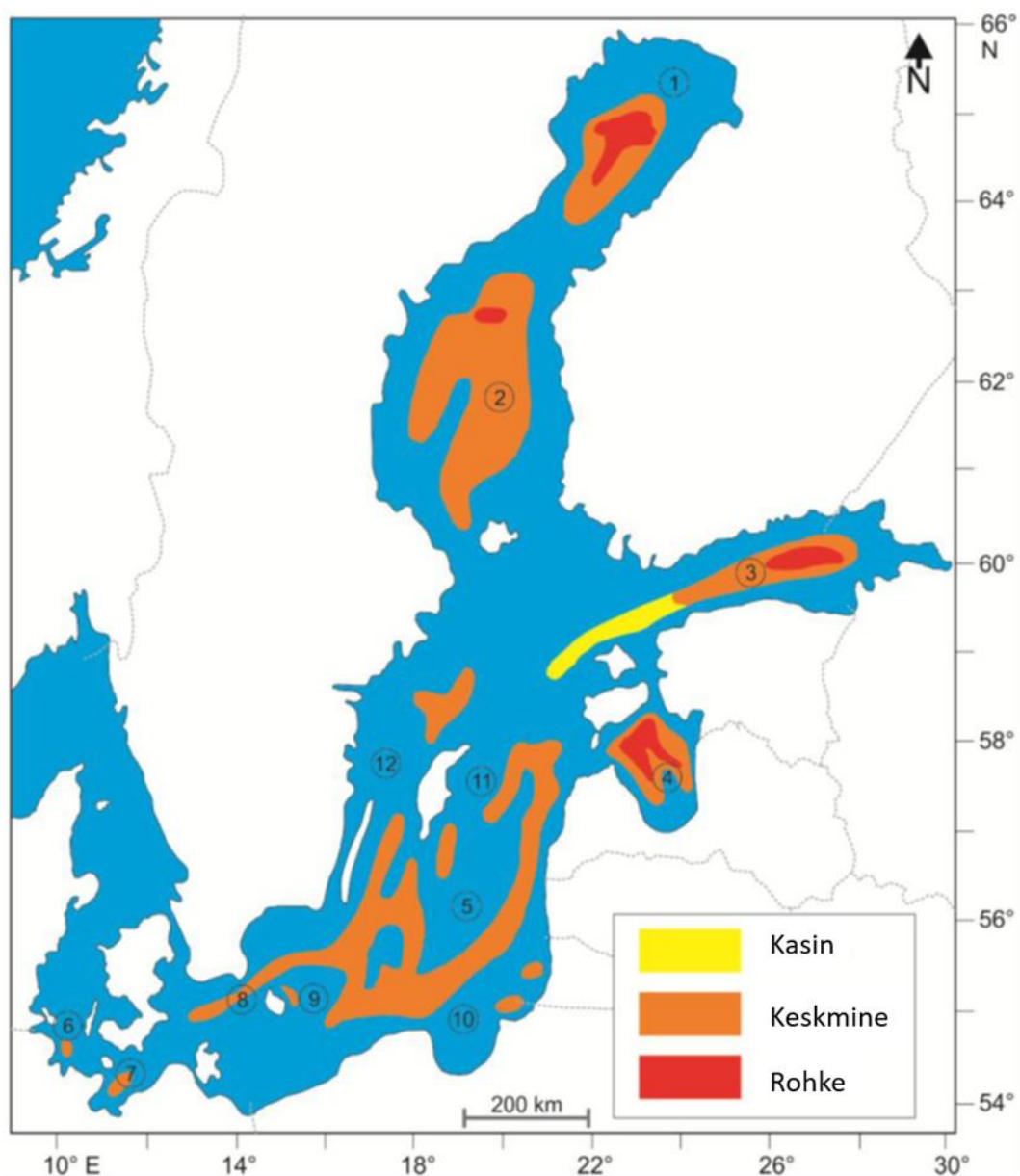
2.2. Raua-mangaani konkretsioonid Läänemeres ja Soome lahes

Mangaani-rikkaid settekehi leidub pea kõikides ookeanides ja meredes. Tegu on kemo(bio)geensete mineraalsete setenditega, mis sisaldavad kõrgendatud kontsentratsioonides mangaani ja rauda, aga võivad sisaldada ka rohkelt teisi elemente nagu näiteks fosfor, koobalt, haruldased muldmetallid jne. Mangaani settekehad moodustuvad redokspotentsiaali erinevustest tingitud keemiliste reaktsioonide kaudu, luues vahelduvaid Fe- ja Mn-rikkaid kihte (Axelsson *et al.*, 2002; Gasparatos *et al.*, 2005). Fe-Mn konkretsioonide moodustumist soodustavad veelgi redutseerivad mikroobsed protsessid ja konkretsioonidega seotud mitmesugused bakterikooslused mõjutavad nii nende kasvu kui ka lahustumist (Zhang *et al.*, 2002; Yli-Hemminki *et al.*, 2014). Keerukate tekkemehhanismide tõttu on mineraalsete konkretsioonide levik ja arvukus merepõhjas heterogeenne ning neid leidub erineva kuju ja suurusega.

Mangaani päritolu järgi eristatakse kolme tekkemehhanismi. Kõige kiiremini moodustuvad settekehad piirkondades, kus maakoorest eralduvad hüdrotermaalsed lahused varustavad ookeanipõhja Mn-setendite moodustumiseks vajalike elementidega, näiteks kuuma täpi vulkanismi piirkondades ja ookeani keskahelike ümbruses (Glasby, 2006; Hein & Koschinsky, 2014). Võimalik, et kuni 90 % ookeanidesse sissekantavast mangaanist on hüdrotermaalset päritolu (Glasby, 1988). Diageneetiliselts formeerunud settekehad seovad elemente neid ümbritsevate põhjasetete pooriveest (Glasby, 2006; Hein & Koschinsky, 2014). Settesambas sügavamal paiknevate ühendite lagunedes kantakse vabanenud elemendid taas üles põhjalähedastesse kihtidesse, kus osa neist Mn settekehadesse seotakse (Glasby, 2006). Mangaani diageneetilised setted on seotud ränirikaste mudadega (*siliceous oozes*) (Glasby, 2006). Hüdrogeense tekkeviisi puhul pärinevad Mn ühendid jt vajalikud elemendid merepõhja kohal lasuvast veesambast (Hein & Koschinsky, 2014), setendite moodustumine on suhteliselt aeglane ja peamiselt levinud süvaveelistes tingimustes, kus Mn sisaldus Fe suhtes on vees kõrgem kui põhjasetetes (Glasby, 2006). Kõige levinumad on hüdrogeense ja diageneetilise mehhanismi koosmõjul formeerunud Mn settekehad (Hein & Koschinsky, 2014).

Glasby (2006) järgi liigitatakse mangaani-rikkaid settekehi morfoloogia alusel kolmeks. Esiteks, süvaveelised mugulad, mis kasvavad kontsentriliselt ümber tsentri ja moodustuvad ookeaninõo põhjas, sügavamal kui 4000 m (Glasby, 2006), piirkondades, kus settimiskiirus on aeglane – vähem kui 0.01 mm/a (Hein & Koschinsky, 2014). Teiseks, Mn-koorikud, mis

moodustuvad sügavamal kui 1000 m paiknevatel veetalustel kõrgendikel ja platoodel, piirkondades, kus hoovused takistavad setete kuhjumist (Glasby, 2006). Üldiselt on seda tüüpi Mn-koorikud Co-rikkad (Glasby, 2006). Kolmandaks, Fe-Mn konkretsioonid, mis levivad madalmeredes nagu seda on Läänemeri, aga ka parasvöötme järvedes (Glasby, 2006). Läänemere Fe-Mn konkretsioonid on peamiselt koondunud Botnia, Soome ja Liivi lahte (Joonis 4) ja neid on sageli jaotatud kolme morfoloogilisse rühma: koorikud, kera- ja kettakujulised (Glasby *et al.*, 1997). Kerajaid konkretsioone esineb kõige rohkem ning enamus neist levivad Botnia lahes, kus nad paiknevad 35 – 115 m sügavusel ja kasvavad kuni diameetrini ca 30 mm (Glasby *et al.*, 1997).

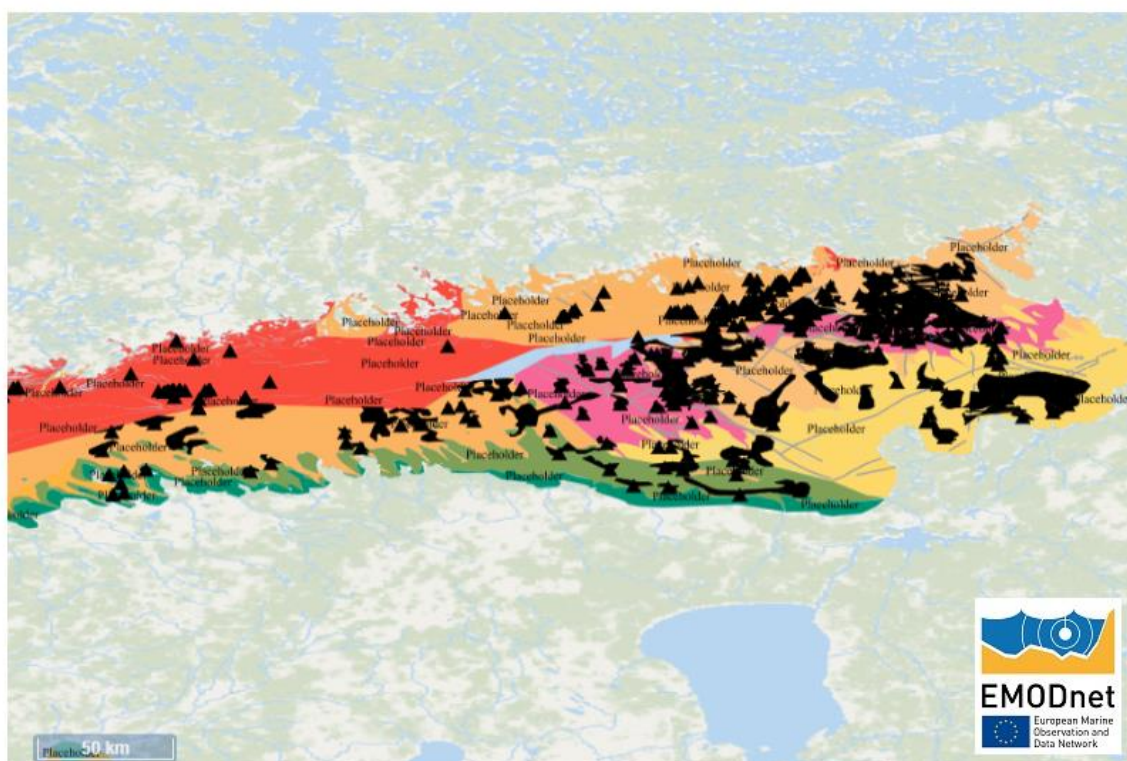


Joonis 4. Fe-Mn konkretsioonide suhteline esinemissagedus Läänemeres (Wasiljeff, 2005; Glasby *et al.*, 1997 alusel)

Läänemere konkretsioonidest eraldiseisvalt on Soome lahe konkretsioone varasemalt jagatud nelja morfoloogilisse tüüpi: radiaalsed, kerajad, koorikud ja segatüüpi, kusjuures viimased – segatüüpi konkretsioonid on neist kõige laialdasemalt levinud (Suuroja *et al.*, 2016). Zhamoida *et al.* (1996) järgi on Soome lahe konkretsioone võimalik jaotada ka 18 eri vormi, nende morfoloogia ja esinemispiirkonna sedimentoloogiliste tingimuste põhjal. Konkretsioonide morfoloogia on suuresti mõjutatud lisaks settimistingimustele ka merepõhja reljeefist (Zhamoida *et al.*, 2007). Soome lahe Fe-Mn konkretsioonid levivad 10 – 120 m sügavustel (Suuroja *et al.*, 2016), kuigi võivad esineda ka kuni 3 m sügavuses vees (Zhamoida *et al.*, 1996). Piirkonniti on Soome lahe Fe-Mn konkretsioonid kõige arvukamad Soome lahe idaosas, Neeva jõe suudme ümbruses, peamiselt sellest põhjapool (Joonis 5) (Zhamoida *et al.*, 1996; EMODnet Geology Portal). Seda levikumustrit on varasemalt põhjendatud nii Neeva jõe vooluga sissekantud settematerjali rohkuse, kui ka kristalse aluskorra avamuse lähedusega, mida peetakse Fe-Mn konkretsioonide moodustumiseks vajalike elementide oluliseks allikaks (Zhamoida *et al.*, 1996). Lisaks võib Fe-Mn konkretsioonide suuremale levikutihedusele Soome lahe idaosas mõju avaldada ka antud piirkonnas laialt leviv Ediacara ladestu (Tuuling *et al.*, 2011) ning sellega kaasnev Kambrium-Vendi põhjaveekihi väljavooluala.

Fe-Mn konkretsioonide kasvukiirus on suhteliselt kõrge (Glasby, 2006; Hein & Koschinsky, 2014), näiteks umbes 3 – 4 korda kiirem kui süvaveelistel Mn mugulatel (Glasby, 2006). Läänemere konkretsioonide kasvukiirust mõjutavad ka erinevad mikroorganismid, kelle tegevus kiirendab konkretsioonide pinnal toimuvaid redoksprotsesse (Zhamoida *et al.*, 1996). Glasby *et al.* (1996) järgi on 20 mm läbimõõduga konkretsioon umbes 500 – 800 a vana, seega kujuneb kasvukiiruseks ca 0.04 – 0.025 mm/a ja kui juhinduda Zhamoida *et al.*, (1996) artiklist, on keskmine kasvukiirus 0.06 – 0.03 mm/a. Zhamoida *et al.*, (1996) on ka leidnud, et mida suurem on konkretsiooni diameeter ja mida sügavamal ta paikneb, seda suurem on Mn sisaldus Fe suhtes. Suurematel sügavustel esineb anoksilisi tingimusi, mis põhjustavad Mn suurema liikuvuse basseinis (Zhamoida *et al.*, 1996). Samas kui võtta arvesse konkretsioonide paiknemist settes, on sette ülemises 10 cm Mn-rikkad konkretsioonid, mis jätkavad kasvamist, kuni mattumiseni ca 20 – 30 cm sügavusele, kus Mn ühendid hakkavad lagunema (Zhamoida *et al.*, 1996). Mn/Fe suhe väheneb mitmekordselt enne kui materjal mattub veelgi ja ka Fe ühendid lagunevad ning alles jääb vaid stabiilne klastiline materjal (Zhamoida *et al.*, 1996).

EMODNET CENTRAL PORTAL



Joonis 5. Fe-Mn konkretsioonide levikutihedus Soome lahe idaosas (märgitud mustade kolmnurkadega) (EMODnet Geology Portal, kasutatud 23.04.2023)

Fe-Mn konkretsioonides on Mn peamine mineraalne faas birnesiit ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Ingri, 1985; Zhamoida *et al.*, 1996), kuid > 16 mm läbimõõduga konkretsioonides on leitud ka ebastabiilsemat buseriiti ($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$) (Zhamoida *et al.*, 1996). Fe oksühüdroksiidid esinevad konkretsioonides üldiselt amorfse kujul (Zhamoida *et al.*, 1996).

Fe-Mn konkretsioonid on huvipakkuvad oma REE-de (haruldased muldmetallid) ja teiste jälgelementide sisalduste tõttu. Glasby *et al.* (1997) on välja toonud, et kerajad konkretsioonid on, võrreldes teiste morfoloogiliste vormidega, suuremate REE sisaldustega, kuigi kõik tüübid on suhteliselt rikastunud kergetest REE-dest. Settes on pinnalähedastel konkretsioonidel suuremad REE ja ka Ni, Cu, Zn ja Y sisaldused, mis vähenevad sügavuse suunas (Glasby *et al.*, 1997). REE-d kantakse Soome lahte sisse peamiselt jõgede transpordil (Glasby *et al.*, 1997).

Zhamoida *et al.* (1996) on ka märkinud suuremaid plii (Pb) kontsentratsioone Soome lahe nooremates konkretsioonides, mille põhjuseks on tõenäoliselt antropogeenne reostus. Kasvavad konkretsioonid on olulisteks toksiliste elementide sidujateks keskkonnas ja nende

välimistes kihtides on 3 – 5 korda suuremad toksiliste elementide sisaldused võrreldes 20. sajandi eelse ajaga (Zhamoida *et al.*, 2007). Tõenäoliselt mängivad setetes oksüdeerivate ja redutseerivate tingimuste piirialal paiknevad konkretsioonide väljad ka olulist rolli puhversüsteemina, mis osaliselt siluvad redokstingimuste muutusi põhjalähedases- ja poorivees (Zhamoida *et al.*, 2007). SAMAGOL projekti käigus uuritud konkretsiooniderikkad väljad Soome lahe idaosas on kokku pindalaga umbes 300 km² ja sisaldavad endas miljoneid tonne erinevaid maake (Zhamoida *et al.*, 2007), sh umbes miljon tonni mangaani (Zhamoida *et al.*, 1996). Kogu see materjal on moodustunud väga lühikese aja jooksul võrreldes geoloogilise ajaskaalaga (Zhamoida *et al.*, 2007).

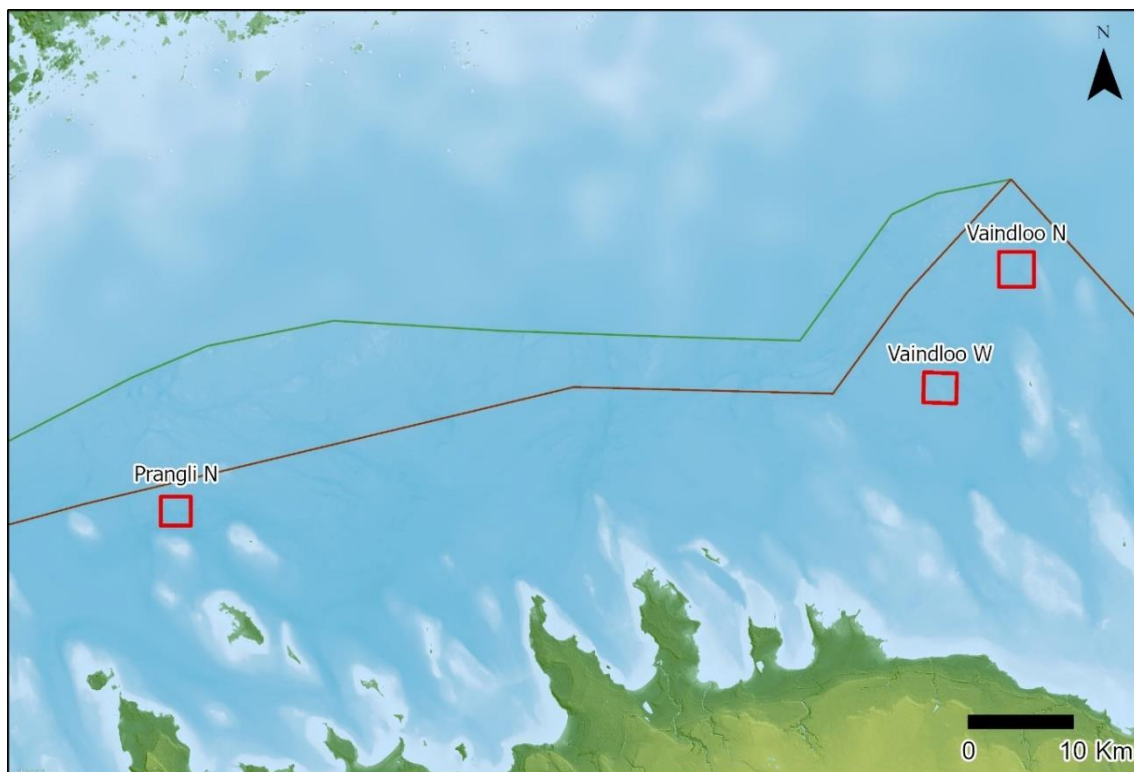
3. Materjal ja meetodid

Käesolevas magistritöös analüüsitud materjal koguti 2022. aasta septembris toimunud ekspeditsioonil Stockholmi ülikooli uurimislaeva R/V Electra pardal kolmest Soome lahe piirkonnast (Joonis 6) – Prangli saarest põhja poolt (N) (Joonis 7), Vaindloost läänest (W) (Joonis 8) ja põhjast (N) (Joonis 9) – kokku 16 jaamast (Tabel 1). Joonised 7 – 9 kujutavad iga uuringupiirkonna proovivõtu jaamade täpseid asukohti merepõhja batümeetrial.

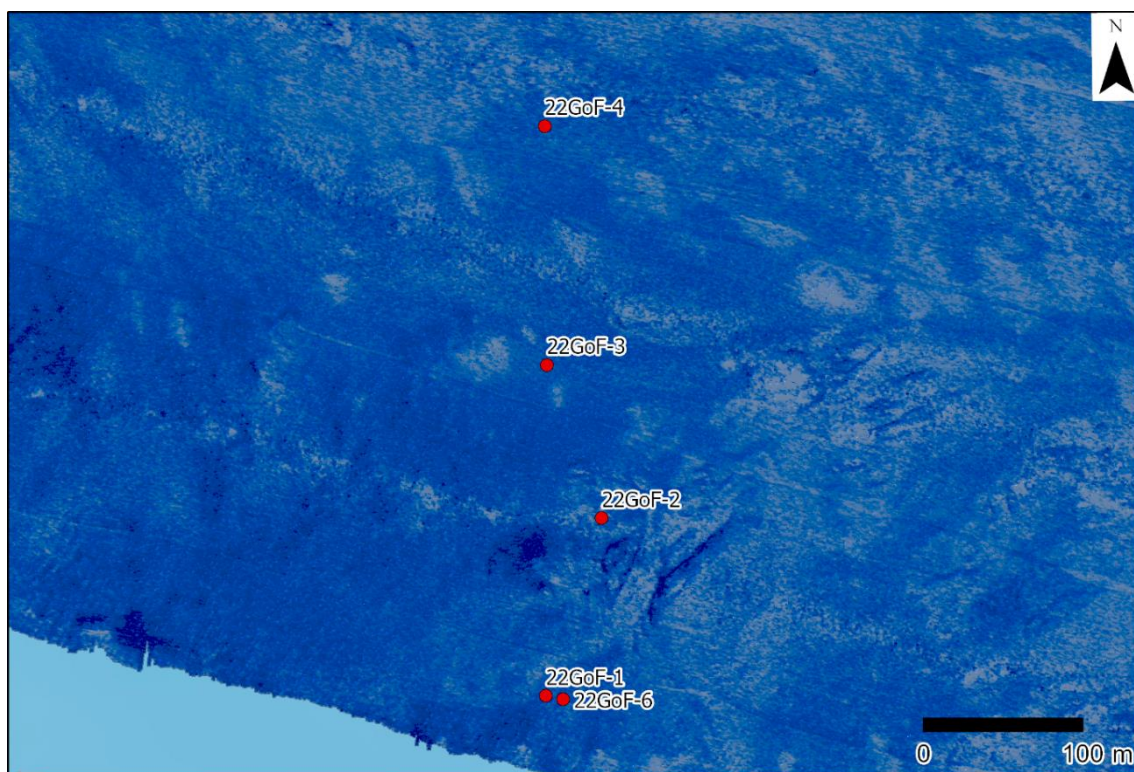
Proovid koguti Van Veen-tüüpi põhjasetete haardkopaga ja ühes jaamas (GoF22-6) oli kasutusel ka pehmete setete kastpuur (*box corer*).

Tabel 1. Proovivõtu jaamade koordinaadid (L-EST97 (EPSG:3301))

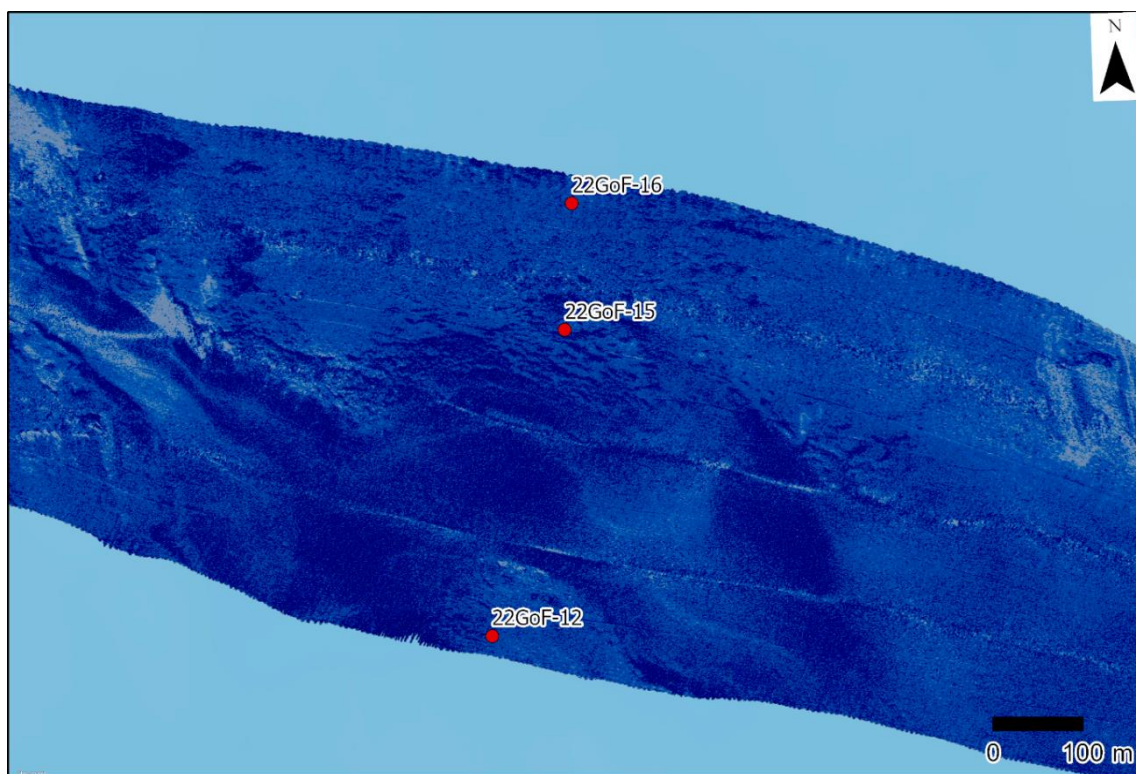
Jaam	Piirkond	X	Y
22GoF-1	Prangli N	59.72333	24.89247
22GoF-2	Prangli N	59.72433	24.89312
22GoF-3	Prangli N	59.7252	24.89253
22GoF-4	Prangli N	59.72655	24.89254
22GoF-6	Prangli N	59.72331	24.89266
22GoF-12	Vaindloo N	59.91418	26.34038
22GoF-15	Vaindloo N	59.91723	26.34205
22GoF-16	Vaindloo N	59.9185	26.34228
22GoF-24	Vaindloo W	59.81617	26.20632
22GoF-25	Vaindloo W	59.81567	26.20513
22GoF-26	Vaindloo W	59.81586	26.20287



Joonis 6. Uuringupiirkonnad Soome lahes (Aluskaart: Maa-amet)



Joonis 7. Prangli N piirkonna jaamade täpsed asukohad merepõhja batümeetrial (Aluskaart: Maaamet; Stokholmi Ülikool koostöös EGT-ga)



Joonis 8. Vaandloo N piirkonna jaamade täpsed asukohad merepõhja batümeetrial (Aluskaart: Maaamet; Stokholmi Ülikool koostöös EGT-ga)



Joonis 9. Vaandloo W piirkonna jaamade täpsed asukohad merepõhja batümeetrial (Aluskaart: Maaamet; Stokholmi Ülikool koostöös EGT-ga)

Keemilise ja mineraloogilise koostise analüüsimiseks valiti igast uuringupiirkonnast kaks konkretsiooni: Prangli N – 1C, 2C; Vaindloo N – 12B, 16B; Vaindloo W – 25B, 26A. Valitud konkretsioonid kuivatati ahjus 105° C juures ja jahvatati ahhaadist uhmriga ühtlaseks pulbriks.

Kogu proovi põhielementide keemilise koostise analüüsimiseks pressiti kuuest valitud konkretsioonist valmistatud pulbrid õhukesteks tablettideks, mida mõõdeti lainepikkuse-dispersiivsel röntgenfluoresentsanalüüsil (WD-XRF) Rigaku ZSX Primus II spektromeetriga.

Mineraloogilise koostise määramiseks pressiti pulbrid preparaatideks spetsiaalsetele alumiiniumalustele ning proove analüüsiti röntgendifraktomeetria (XRD) meetodil, Bruker D8 Advance difraktomeetriga, mis kasutab Cu K α kiirgust ja LynxEye detektorit vahemikus 3 – 70° 2 Θ . Tulemuste interpreteerimiseks kasutati Rietveldi analüüsil põhinevat programmi Topaz.

Isotoopsuhete massispektromeetria (IRMS) meetodil teostati üheksast valitud konkretsioonist (2A, 3B, 4B, 12B, 16A, 16B, 25A, 25B, 26A) orgaanilise süsiniku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) isotoopsuhete analüüs. IRMS analüüsiks võeti 105° C juures kuivatatud konkretsioonide diameetrilt 1 – 3 pulberproovi, võimalusel nii palade tsentrist, äärest kui ka vahepealselt alalt. Proovidest eemaldati võimalik karbonaadisisaldus pulbrit 10 %-lise HCl happega töödeldes. Hape eraldati proovist tsentrifuugimise teel ja MilliQ veega loputades. Seejärel kuivatati proove 48 tundi 70° C juures, misjärel sai need ca 2 mg kaupa pakkida spetsiaalsetesse kestadesse ja teostada IRMS analüüs IRMS Delta V Plus + Flash HT+ Conflo IV spektromeetriga, mis oli kalibreeritud IAEA rahvusvaheliste standartite järgi (IAEA N-1, IAEA N-2, USGS25, IAEA CH 3 ja IAEA CH 6).

Keemiliste elementide leviku kaardistamiseks Fe-Mn konkretsioonides valiti iga jaama konkretsioonidest välja 1 – 3, millest Wagner Petrographic valmistas õhikud. Õhikutest tehti ka fotod, millelt määrati huvitavamad piirkonnad, mida vaadeldi skanneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) ZEISS EVO 15MA ja koostati elementide leviku kaardid Oxford Aztec MAX80 energiadispersiivse detektoriga (EDS). Kokku analüüsiti SEM-EDS meetodil 11 õhikut, millest kaht (6A, 25A) vaadeldi madal- ja üheksat (4B, 16B, 3A, 12A, 15A, 26A, 1C, 24A, 16A) kõrgvaakumrežiimis. Kõrgvaakumis uuritud proovid kaeti enne SEM-EDS analüüsi süsinikukihiga.

Põhjalikumaks erinevate elementide levikumustrite kaardistamiseks teostati laserablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetiline (LA-ICP-MS) analüüs neljast konkretsioonist (1C, 12A, 16A, 25A). Analüüsiks kasutati konkretsioone, mis olid epovaiku valatud ja lihvitud pinnaga. Igalt proovilt kaardistati 1 – 2 profiili. Analüüsiks kasutati induktiivsidestatud plasma massispektromeetrit (ICP-MS) Agilent 8800, koos Cetac LSX 2G+213 nm laserablatsiooni (LA) süsteemiga. Laseri apertuuri suurus oli 65 µm (kandiline), laserkiire energia proovipinnal 1,5 J/cm² ja tulistamissagedus 20 Hz. Laserkiire liikumiskiirus proovide kaardistamisel oli 130 µm/s ning iga ala kaardistati 10 paraleelse joonena, mis asusid üksteise kõrval. Referentsmaterjalina kasutati USGS GSD1G standardit, mille ablatsioonil rakendati laseri liikumiskiirust 5 µm/s. Referentsmaterjali mõõdeti enne ja peale iga kaardistatud ala. Materjali transportimiseks ablatsioonikambrist ICP-MS-i kasutati He-voogu 800 ml/min, millele lisati enne plasmat argoonivoog 850 ml/min. Kaardistamise puhul teostatud analüüsides mõõtetsükli pikkus oli 500 ms ja integratsiooniajad olid vastavalt: 13C, 43Ca – 4,4ms; 27Al, 55Mn, 57Fe – 5 ms; 29Si, 39K, 45Sc, 49Ti, 51V, 53Cr, 59Co, 60Ni, 63Cu, 66Zn, 88Sr, 89Y, 118Sn, 121Sb, 137Ba – 7 ms; 31P, 75AS, 78Se, 95Mo, 111Cd, 139La, 140Ce, 141Pr, 146Nd, 147Sm, 153Eu, 157Gd, 159Tb, 163Dy, 165Ho, 166Er, 169Tm, 172Yb, 175Lu, 201Hg, 208Pb, 232Th, 238U – 10 ms. Laserablatsiooni toorandmete töötlus teostati programmiga Iolite 4. Kaardistatud alade signaalid normaliseeriti külgnevate GSD1G signaalide suhtes kasutades poolkvantitatiivset normaliseerimist, mille puhul arvutatakse kontsentratsioonid referentsmaterjali signaali ja sisalduse järgi, eeldades identset ablatsioonikäitumist proovil ja referentsmaterjalil. Poolkvantitatiivsete andmete puhul võivad elementsisaldused olla tugevalt üle- või alahinnatud, kuid elementide kontsentratsioonide suhted on kvantitatiivsed ning hilisema normaliseerimise kaudu on võimalik välja arvutada tegelikud sisaldused. Kvantifitseeritud tulemuste saamiseks normaliseeriti valitud piikondade andmeid nendes piikondades SEM-EDS'ga mõõdetud Fe-sisalduste suhtes. Mangaani õnnestus kaardistada kahel profiilil.

Kõik analüüsid viidi läbi Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna laborites.

4. Tulemused

4.1. Morfoloogia

Fe-Mn konkretsioonide üldisel vaatlusel, mis teostati nii kogutud paladest (Joonis 10, Lisa 1) kui ka neist valmistatud õhikutest (Joonis 11, Lisa 2), leiti, et uuritavad Fe-Mn konkretsioonid jagunevad kahte morfoloogilisse tüüpi: kontsentrilised ja koorikulaadsed. Kontsentrilistel konkretsioonidel on selgelt vaadeldav kihiline ülesehitus. Nad on ümara kujuga ja kasvanud ümber selgelt eristuva tsentri, näiteks liiva või kruusa tera, mille ümber Mn ja Fe ühendid on kihiti sadestuma hakanud. Kontsentrilised Fe-Mn konkretsioonid on võrreldes koorikulaadsete konkretsioonidega poorsemad ja hapramad. Koorikulaadsed konkretsioonid on kontsentrilistega võrreldes kujult ebakorrapärasemad ja ehituselt massiivsemad, savikamad ning väiksema poorsusega. Kihilist ehitust võib koorikulaadsetel konkretsioonidel kohata peamiselt ülemises ääres.

Prangli N piirkonnast võetud proovid sisaldasid vaid kontsentrilist tüüpi konkretsioone, Vaindloo W piirkonna kolmest jaamast olid kahe jaama (GoF22-12, GoF22-15) proovid koorikulaadsed ja ühest jaamast (GoF22-16) võetud proovid kontsentrilised ning Vaindloo E piirkonnas olid ainult koorikulaadsed konkretsioonid.



Joonis 10. Fe-Mn konkretsioonid igast uuringupiirkonnast, vasakult paremale – Prangli N (GoF22-6), Vaindloo N (GoF22-16) ja Vaindloo W (GoF22-24) (Fotod: Sten Suuroja)



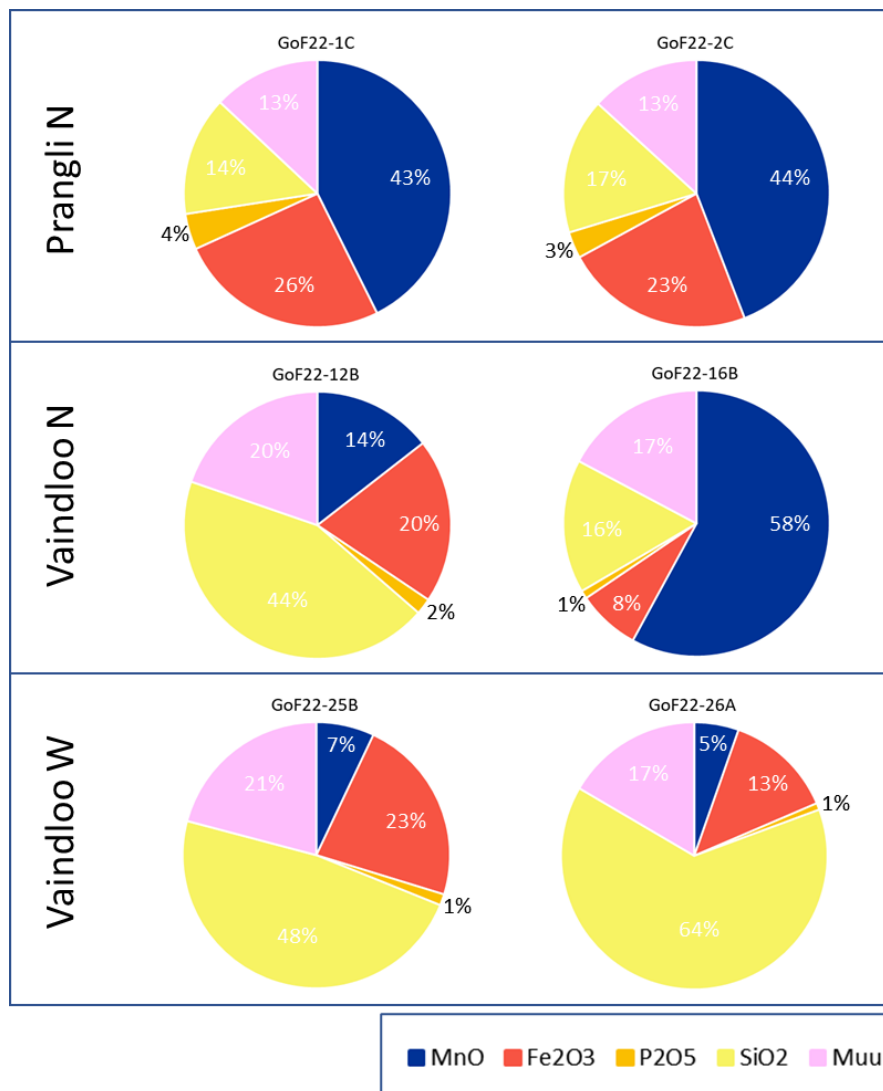
Joonis 11. Õhikud Fe-Mn konkretsioonidest, igast piirkonnast üks, vasakult paremale – Prangli N (GoF22-1C), Vaindloo N (GoF22-12A) ja Vaindloo W (GoF22-24A) (tekst „wagner petrographic“ on 13 mm pikk)

4.2. Keemiline koostis

Fe-Mn konkretsioonide kogu proovi keemilise koostise röntgenfluoresentsmeetodil (XRF) määratud andmetes (Tabel 2) varieeruvad MnO-sisaldused proovides 4.17 – 44.64 % ja Fe_2O_3 -sisaldused 5.86 – 20.31 %. P_2O_5 väärtused olid minimaalselt 0.63 % ja maksimaalselt 3.45 % ning Al_2O_3 kontsentratsioonid vastavalt 3.51 % ja 15.32 %. Keemilise koostise edasisel analüüsimisel ilmnas, et kontsentrilise kasvuga Fe-Mn konkretsioonid on kõrgemate MnO-sisaldustega (keskm. 37.8 %) ja väikese SiO_2 - (keskm. 12.33 %) ja AlO_3 -sisaldustega (keskm. 3.9 %). Seevastu koorikulaadsetel konkretsioonidel olid kõrgemad SiO_2 - (keskm. 40.33 %) ja AlO_3 -sisaldused (keskm. 13.76 %) ja madalad MnO-kontsentratsioonid (keskm. 7 %). Mn-sisalduste suhteid proovides illustreerib joonis 12.

Tabel 2. Kogu proovi keemiline koostis (massiprotsentides)

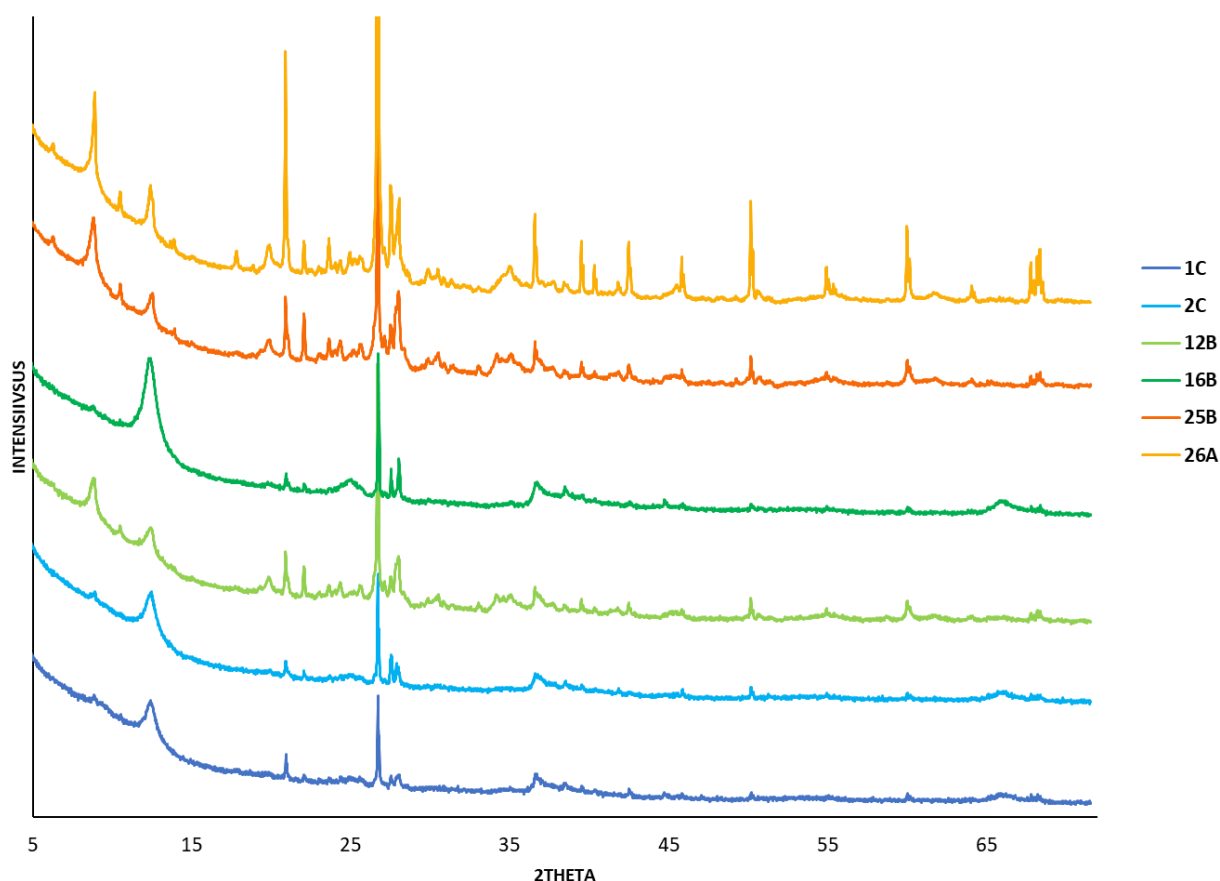
Proov	GoF22-1C	GoF22-2C	GoF22-12B	GoF22-16B	GoF22-25B	GoF22-26A
Piirkond	Prangli N	Prangli N	Vaindloo N	Vaindloo N	Vaindloo W	Vaindloo W
MnO	33.87	34.80	11.18	44.64	5.51	4.17
Fe₂O₃	20.31	18.10	15.43	5.86	17.82	10.16
P₂O₅	3.45	2.53	1.51	0.77	1.07	0.63
Al₂O₃	3.51	4.12	12.50	3.98	13.46	15.32
SiO₂	11.48	12.99	33.95	12.52	37.63	49.42
Na₂O	3.39	3.50	5.04	4.40	5.22	3.23
K₂O	2.12	2.25	4.36	2.82	5.17	4.95
MgO	1.75	1.77	2.88	2.49	2.88	2.16
CaO	1.80	1.60	1.75	2.26	1.85	1.17
Cl	0.49	0.54	0.37	0.64	0.33	0.21
TiO₂	0.16	0.18	0.60	0.17	0.75	0.90
Ba	0.3936	0.3626	0.1211	0.3221	0.0792	0.0766
SO₃	0.12	0.13	0.07	0.11	0.04	0.06
Sr	0.1108	0.1034	0.0371	0.0579	0.0355	0.0221



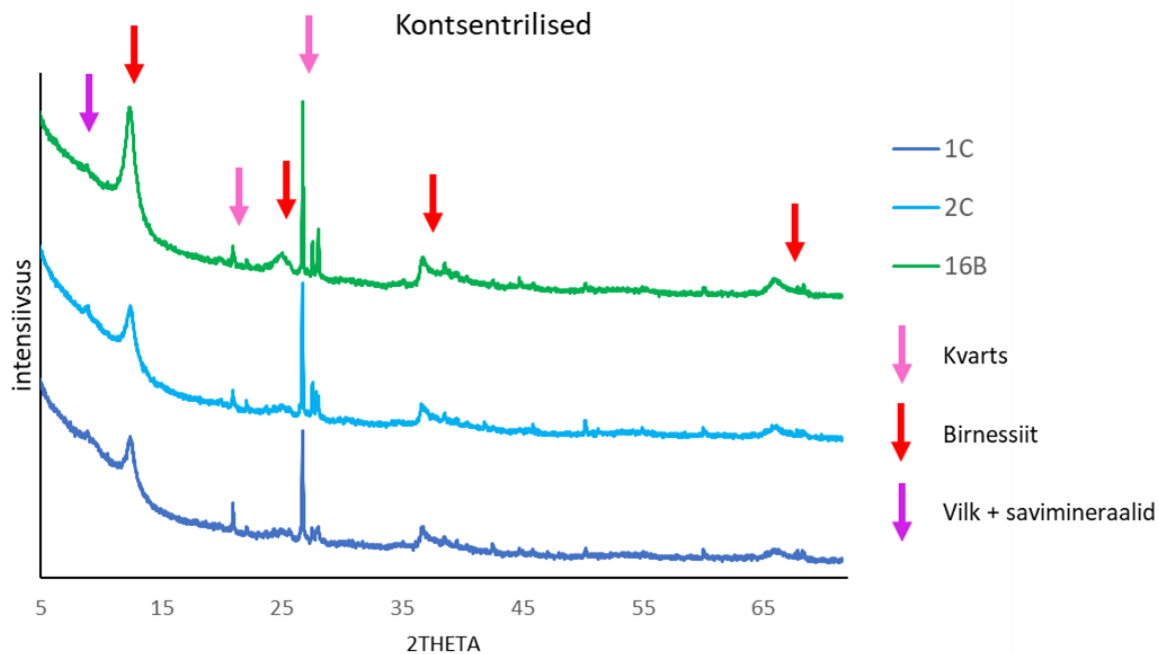
Joonis 12. Kogu proovi keemiline koostis (normaliseeritud Al suhtes). Proovid GoF22-1C, -2C ja -16B on kontsentrilistest- ja proovid GoF22-12B, -25B ja -26A koorikulaadsetest konkretsioonidest

4.3. Mineraloogiline koostis

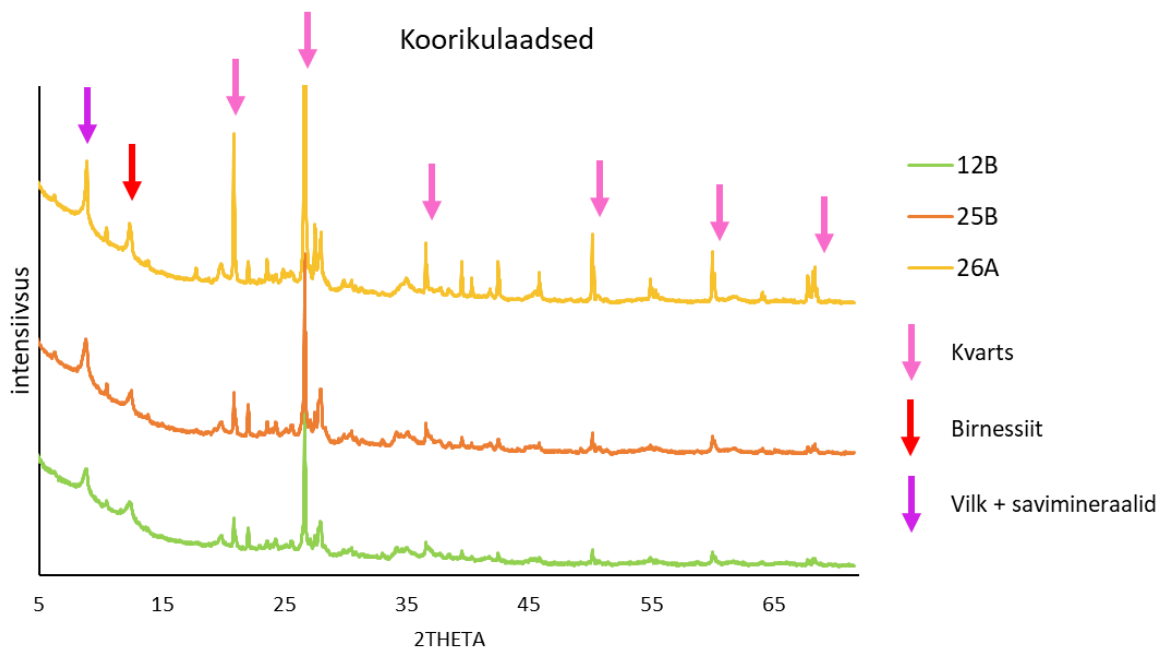
Mineraloogilise koostise analüüsi tulemused on välja toodud difraktogrammidenä joonisel 13 ja eraldi graafikutel lisas 3. Mangaan esines proovides kristalse faasina birnessiidi ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) kujul, kusjuures keemilise koostise analüüsil (XRF) ilmnenu suurem Mn-sisaldus kolmes kontsentrilises proovis (GoF22-1C, -2C, -16B), korreleerus ka birnessiidi suurema osakaaluga nende samade proovide mineraloogilises koostises (Joonis 14). Koorikulaadsetes proovides (GoF22-12B, -25B, -26A), millel oli ka Mn-sisaldus suhteliselt madal, leidis ka birnessiiti vähem, kuid rohkem savimineraale ning kvartsi (Joonis 15). Kõikides proovides esines terrigeenseid mineraale nagu kvarts, plagioklass, K-päevakivid ja savimineraalid (illiit, smektiit).



Joonis 13. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammid kõigi kolme uuringupiirkonna proovidest



Joonis 14. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammid, mõõdetud kontsentrilistest konkretsioonidest. Nooltega on tähistatud peamised mineraalid



Joonis 15. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammid, mõõdetud koorikulaadsetest konkretsioonidest. Nooltega on tähistatud peamised mineraalid

4.4. Orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotoopanalüüs

Orgaanilise süsiniku stabiilsete isotoopide ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) analüüs viidi läbi selgitamaks Fe-Mn konkretsioonide moodustumisprotsesside käigus inkorporeeritud orgaanilise ainese päritolu. Fe-Mn konkretsioonide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotoopanalüüsi (IRMS) jaoks võeti proovid konkretsioonide läbilõikest: tsentrist, servast ja võimalusel ka vahepealselt alalt (Joonis 16). Konkretsioonid GoF22-25A ja GoF22-25B olid liiga väikesed, et neist mitu proovi võtta ja seega on neil mõõdetud ainult üks $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtus. Analüüsitud proovide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused (Tabel 3) jäid -25 ‰ ümbrusesse (keskm. -25.44 ‰). Madalaim $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtus oli -26.8 ‰, mis pärines konkretsiooni GoF22-12B tsentrist võetud proovist ja kõrgeim väärtus oli -23.75 ‰, mis mõõdeti konkretsiooni GoF22-3B servast. Üldiselt olid kontsentrilistest konkretsioonidest võetud proovide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ tulemused kõrgemad (keskm. -24.28 ‰) kui koorikulaadsetest konkretsioonidest mõõdetud proovidel (keskm. -26.28 ‰).

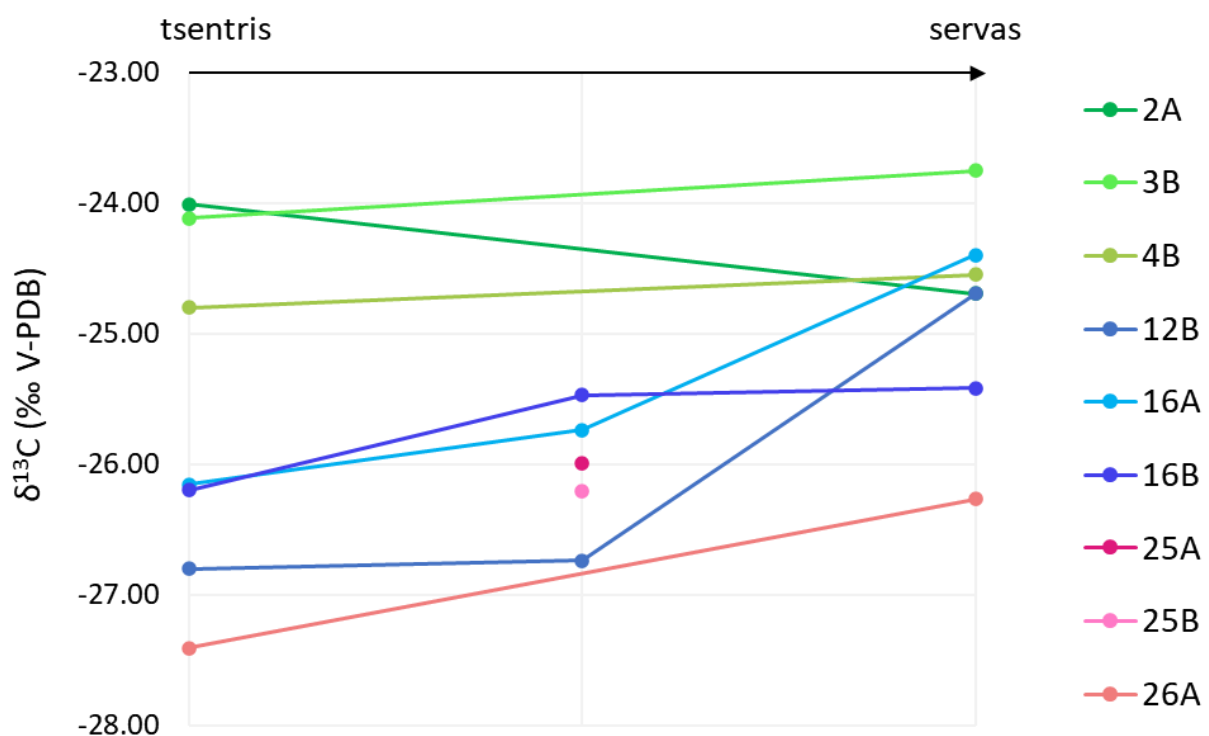


Joonis 16. Orgaanilise süsiniku isotoopanalüüsiks (IRMS) võetud proovide asukohad kahe konkretsiooni näitel: GoF22-16A vasakpoolsel ja GoF22-26A parempoolsel pildil. T – tsenter, S – serv, V – vahepealne

Tabel 3. Orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused Fe-Mn konkretsioonides

Konkretsioon	Positsioon konkretsioonis	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰ V-PDB)	Piirkond
GoF22-2A	tsenter	-24.01	Prangli N
GoF22-2A	serv	-24.70	Prangli N
GoF22-3B	tsenter	-24.12	Prangli N
GoF22-3B	serv	-23.75	Prangli N
GoF22-4B	tsenter	-24.80	Prangli N
GoF22-4B	serv	-24.55	Prangli N
GoF22-12B	tsenter	-26.80	Vaindloo N
GoF22-12B	vahel	-26.74	Vaindloo N
GoF22-12B	serv	-24.69	Vaindloo N
GoF22-16A	tsenter	-26.15	Vaindloo N
GoF22-16A	vahel	-25.74	Vaindloo N
GoF22-16A	serv	-24.40	Vaindloo N
GoF22-16B	tsenter	-26.20	Vaindloo N
GoF22-16B	vahel	-25.47	Vaindloo N
GoF22-16B	serv	-25.42	Vaindloo N
GoF22-25A	vahel	-25.99	Vaindloo W
GoF22-25B	vahel	-26.20	Vaindloo W
GoF22-26A	tsenter	-27.41	Vaindloo W
GoF22-26A	serv	-26.27	Vaindloo W

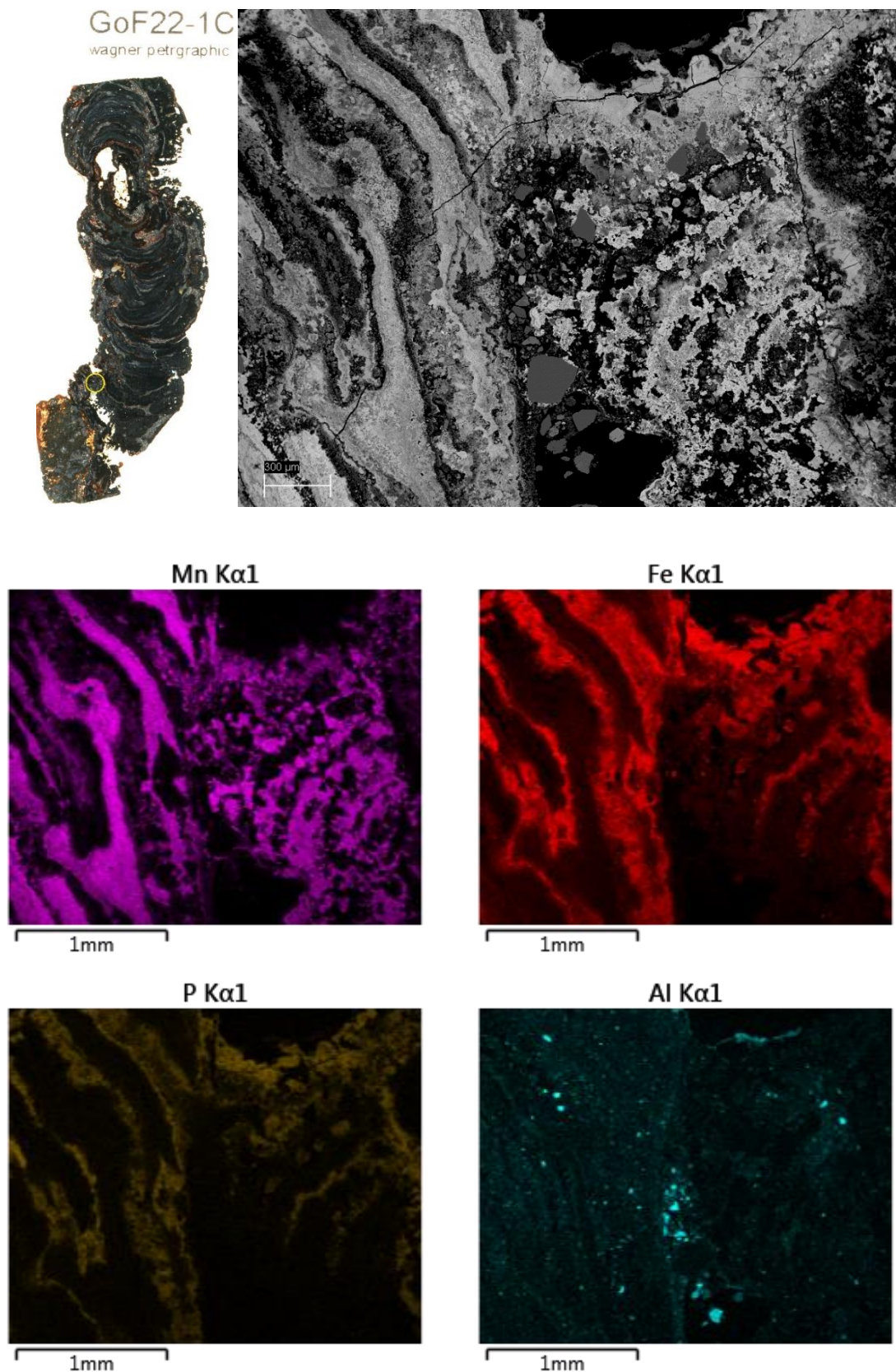
Analüüsitud Fe-Mn konkretsioonidel olid $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused üldiselt servas positiivsemad kui tsentris (Joonis 17). Üks erand oli Prangli N piirkonna konkretsioon GoF22-2A, mille $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtus tsentris oli 0.69 ‰ võrra positiivsem kui servas. Keskmiselt erinesid tsentri ja serva väärtused 1.01 ‰, kuigi suurim vahe oli 2.11 ‰ (GoF22-12B) ja väiksem 0.25 ‰ (GoF22-4B). Koorikulaadsetel konkretsioonidel oli serva ja tsentri proovide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtuste vahe > 1 ‰, samas kui viiest kontsentrilisest konkretsioonist neljal jäid serva ja tsentri proovide vahed < 1 ‰. Prangli N piirkonna konkretsioonidel olid kõrgemad $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused võrreldes Vaindloo N ja W piirkondade proovidega.



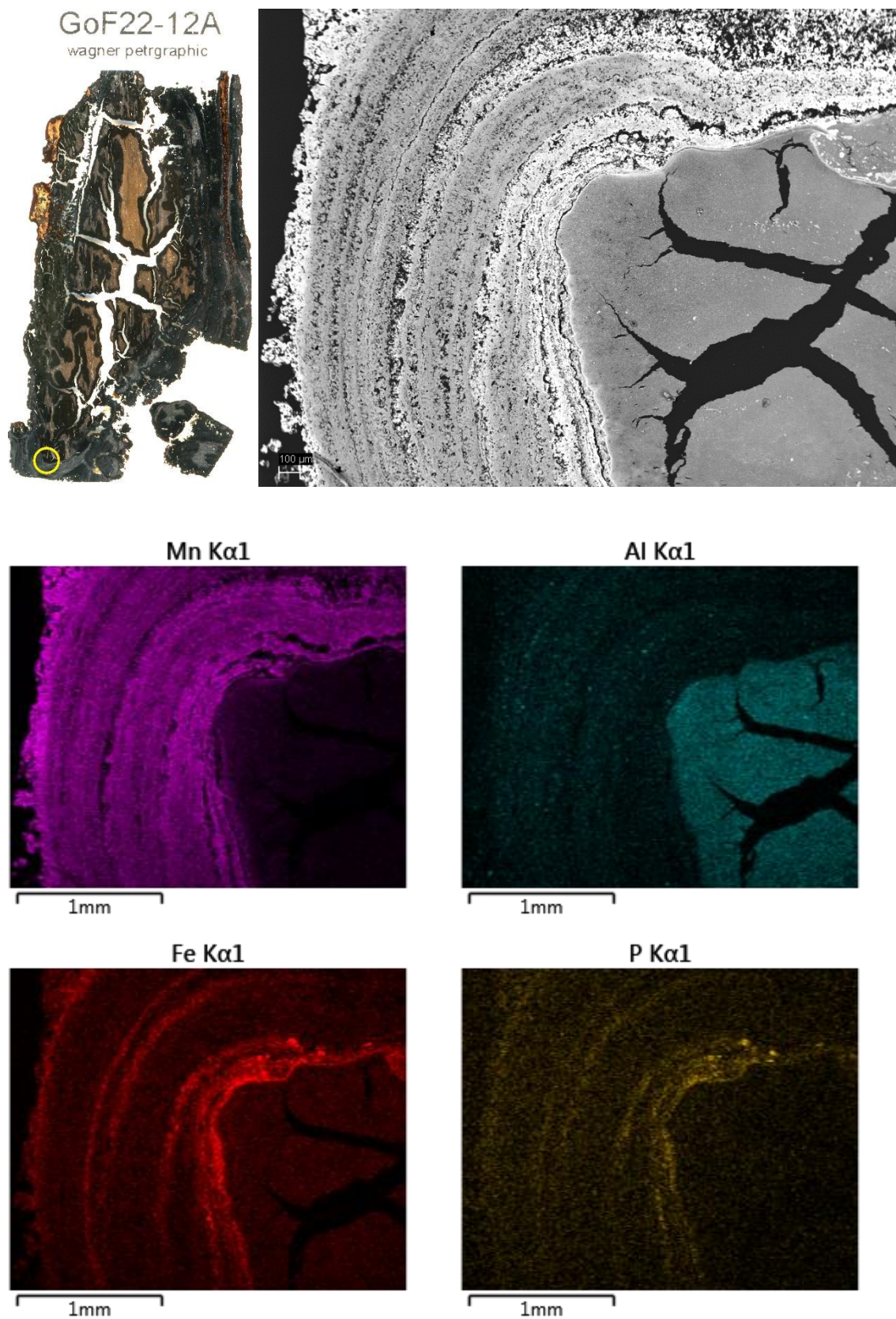
Joonis 17. Orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused Fe-Mn konkretsioonides piirkondadest: Prangli N (roheliselt) – GoF22-2A, -3B, -4B; Vaindloo N (siniselt) – GoF22-12B, -16A, -16B; Vaindloo W (punakalt) – GoF22-25A, -25B ja -26A

4.5. Põhielementide jaotumine õhikutes SEM-EDS analüüsil

Kogutud proovide SEM-EDS analüüsil ilmnas selge erinevus elementide paiknemises morfoloogiliselt erinevates Fe-Mn konkretsioonides (Lisa 4). Kontsentrilistes konkretsioonides (Joonised 18 ja 19) paiknesid Fe ja Mn vahelduvate kihtidena, kusjuures P paiknemine langes kokku Fe-rikaste aladega. Alumiinium levis kontsentrilistes konkretsioonides piirkonniti, kuid üldplaanis oli väikese intensiivsusega. Koorikulaadsetes konkretsioonides (Joonis 20) levis Mn laiguti ning ei moodustanud põhimassis üldiselt selgeid vööndeid. Mn ja Fe vööndilist paiknemist võis näha osade koorikulaadsete konkretsioonide servades, kuhu Fe ja Mn ühendid olid hakanud kihiti sadestuma. Fe levik koorikulaadsetes konkretsioonides oli suhteliselt ühtlane, kuid esinesid kõrgemate sisaldustega piirkonnad, eriti konkretsioonide äärtel, kus oli paremini näha ka Fe ja P leviku korrelatsiooni. Al levis suhteliselt ühtlaselt terve õhiku lõikes ja intensiivsemalt kui kontsentriliste konkretsioonide puhul.

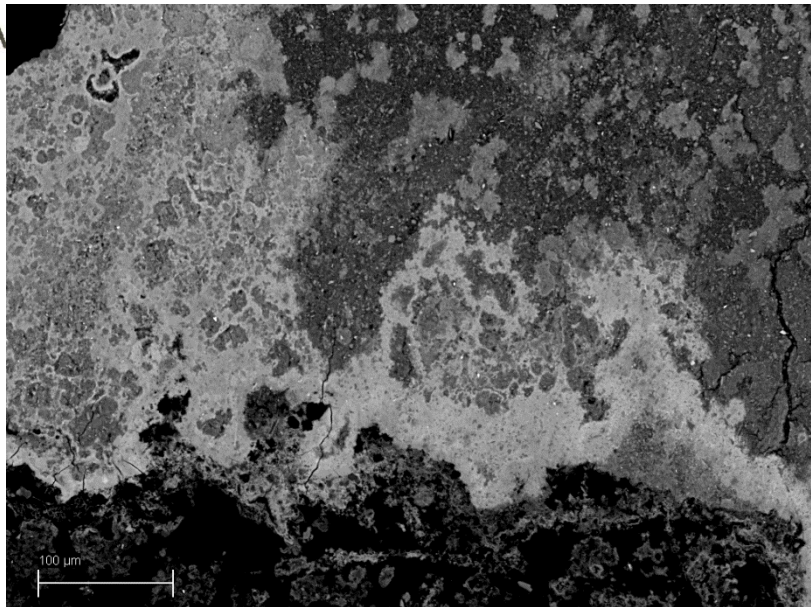


Joonis 18. Foto Prangli N piirkonna kontsentrilise konkretsiooni GoF22-1C õhikust, SEM foto ja SEM-EDS analüüsi elementkaardid; SEM-EDS analüüsi täpne ala on välja toodud õhiku fotol kollasega

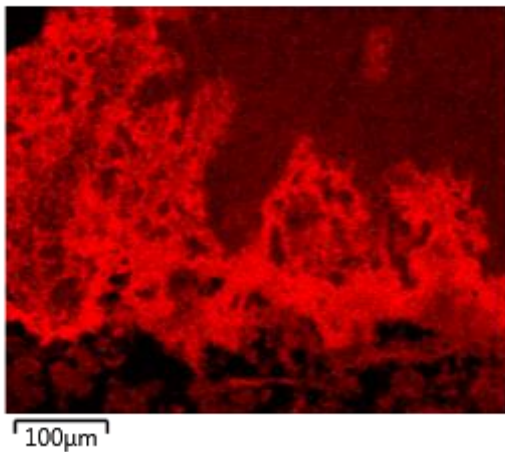


Joonis 19. Foto Vaindloo N piirkonna koorikulaadse konkretsiooni GoF22-12A õhikust, SEM foto ja SEM-EDS analüüsi elementkaardid; SEM-EDS analüüsi täpne ala on välja toodud õhiku fotol kollasega

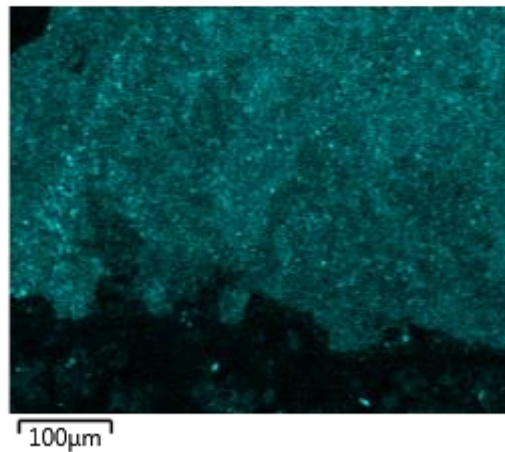
GoF22-24A
wagner petrographic



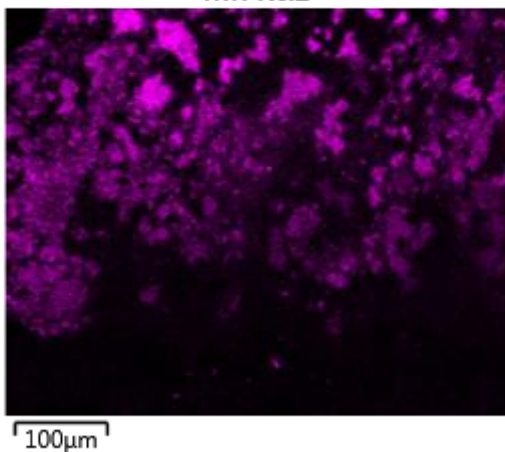
Fe Kα1



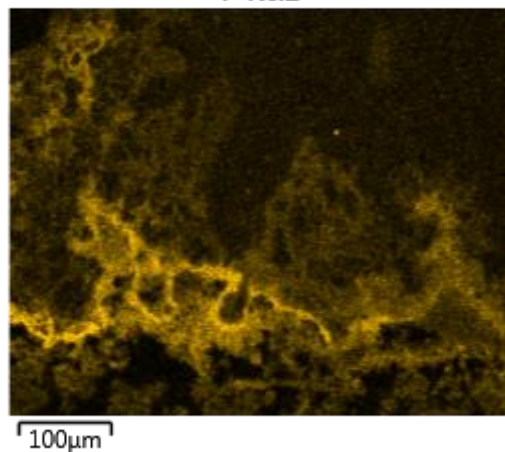
Al Kα1



Mn Kα1



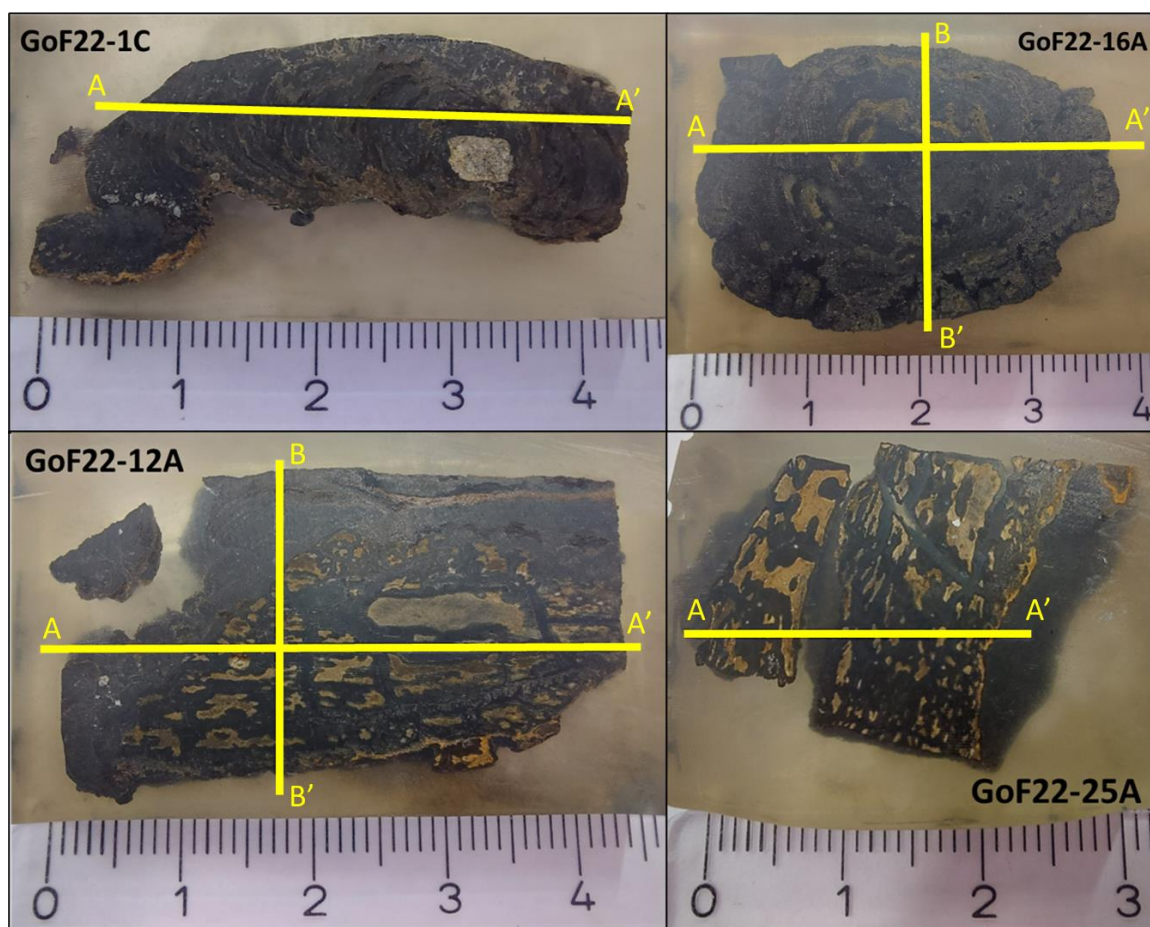
P Kα1



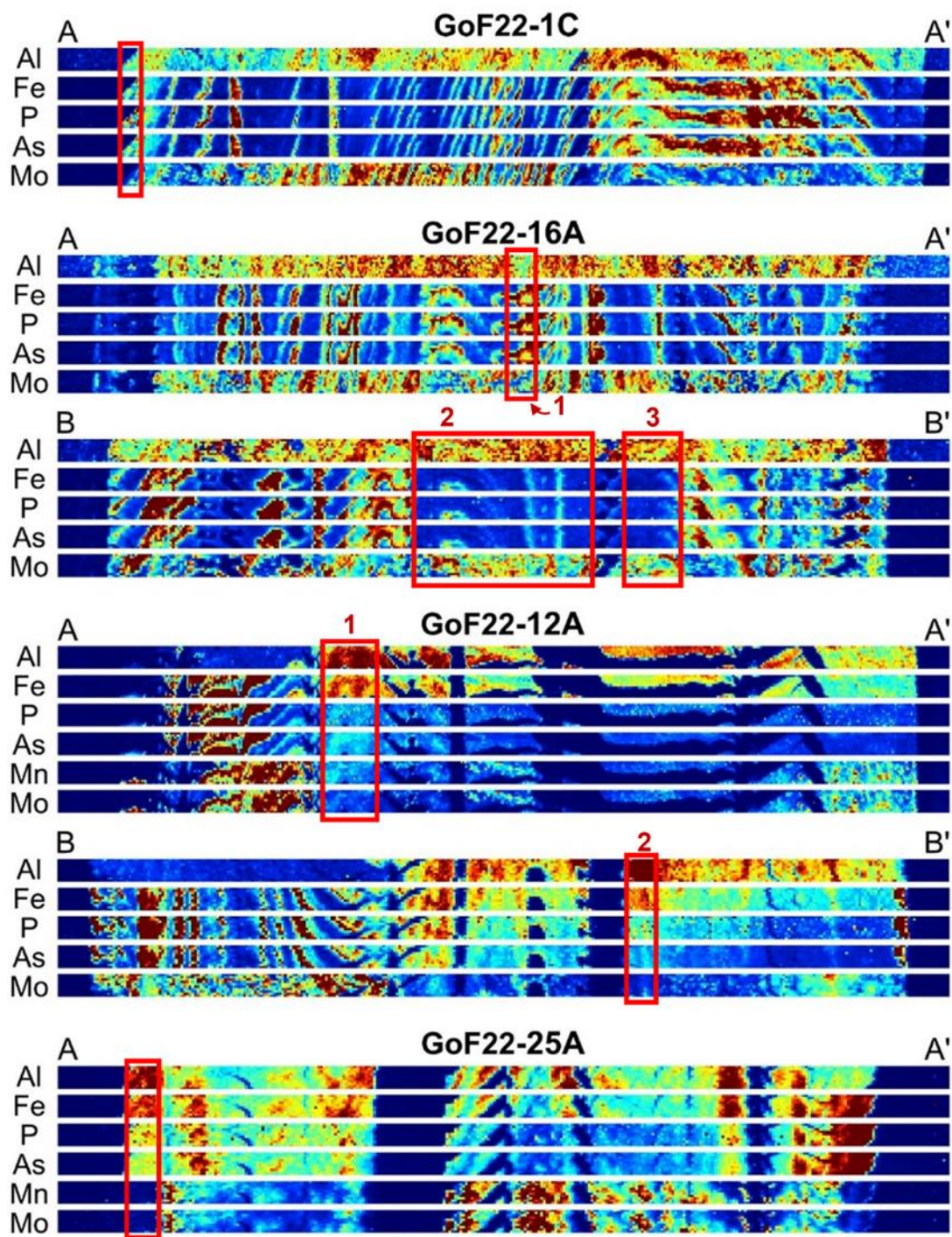
Joonis 20. Foto Vaindloo W piirkonna koorikulaadse konkretsiooni GoF22-24A õhikust, SEM foto ja SEM-EDS analüüsi elementkaardid; SEM-EDS analüüsi täpne ala on välja toodud õhiku fotol kollasega

4.5. Põhi- ja jälgelementide jaotumine konkretsioonides LA-ICP-MS analüüsil

Laserablatsiooni (LA-ICP-MS) analüüsil kaardistatud profiilide (Joonised 21 ja 22) interpreteerimine kinnitas juba SEM-EDS kaartidelt märgatud seost Fe ja P leviku vahel konkretsioonides, kuid veelgi tugevam seos ilmnes Fe ja As leviku mustrites. Rauarikaste aladega seostusid veel ka U, Sr, Y ja V. Mangaani kohta saadi tulemused kahelt profiililt, mõlemad neist koorikulaadsetel konkretsioonidel. Mangaanirikaste aladega seostusid väga tugevalt Mo ja Ba ning tugevalt Sr, Sb, Co ja Ni. Alumiiniumi levik seostus Si levikuga. Lisaks korreleerusid Al-rikaste aladega ka K, Sc, Ti, Cr ja Th.



Joonis 21. LA-ICP-MS profiilide asukohad Fe-Mn konkretsioonidel



Joonis 22. LA-ICP-MS profiilid elementide levikust konkretsoonides. Skaala on suhteline iga elemendi sisalduste lõikes, tumesinine – minimaalne kuni tumepunane – maksimaalne; punasega on tähistatud REE-de analüüsiks kasutatud piirkonnad

5. Arutelu

Varasemalt on Soome lahes uuritud nii koorikulaadse (Suuroja *et al.*, 2016) kui ka kontsentrilise (Juhkama, 2018; Suuroja *et al.*, 2016) morfoloogiaga konkretsioone ning nende levikukeskkondi (Suuroja *et al.*, 2016), kuid geokeemilisi ega mineraloogilisi omadusi morfoloogiliste vormide lõikes kumbki töö (Juhkama, 2018; Suuroja *et al.*, 2016) ei kajasta. Käesoleva töö tulemuste põhjal on Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide kahe morfoloogilise vormi mineraloogiline ja keemiline koostis selgelt erinevad, mis võib viidata nende erinevatele tekkemehhanismidele. Koorikulaadsed Fe-Mn konkretsioonid sisaldasid kõrgetes kontsentratsioonides Al ja Si, mis seostuvad savimineraalide ja kvartsi rohkusega proovides ning on tõenäoliselt tsementeeritud ümbritsevatest setetest ja seega võivad viidata Fe ja Mn sadestumisele settekihi pooriruumis. Kontsentrilist tüüpi konkretsioonide Al ja Si sisaldused ning vastavalt ka savimineraalide ja kvartsi osakaal, olid oluliselt madalamad, mille põhjuseks võib olla nende moodustumine sette pinnal, kus hoovused pärsivad setete kuhjumist.

Soome lahe kontsentrilisi Fe-Mn konkretsioone on hiljuti uurinud Juhkama (2018), kelle töös analüüsiti nii mineraloogilist koostist kui ka jälgelementide paiknemist. Analüüsi teostati kahest kontsentrilise kasvuga Fe-Mn konkretsioonist. Mineraloogilise koostise tulemused Juhkama (2018) töös sarnanevad käesoleva töö tulemustega, kuna ka seal määrati röntgendifraktomeetrilisel meetodil (XRD) Soome lahe Fe-Mn konkretsioonidest Mn kristalne faas birnessiit, kuid Mn-karbonaate ega vivianiiti ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ei tuvastatud. Erinevalt käesolevas töös analüüsitud konkretsioonidest, esines Juhkama (2018) proovides ka 10 Å manganiiti. Mikrostruktuuri ja elementide paiknemise analüüs SEM-EDS meetodil näitas konkretsioonide kihilist ülesehitust ning Mn ja Fe vahelduvaid vööndeid, mida nähti ka käesolevas töös, eriti kontsentrilist tüüpi õhikutes, millised olid ka Juhkama (2018) uuritud konkretsioonid. Juhkama (2018) observeeritud trendile, et õhikutel nähtavad tumedamad hallid vööndid on kõrge Mn-sisaldusega ja helehallid vööndid Fe-rikkad, ei leitud käesolevas töös kinnitust – optiliselt erinevatel aladel ei olnud keemiliselt märgatavat erinevust. Jälgelementide leviku analüüsil LA-ICP-MS meetodil tuvastati Fe ja P leviku korrelatsioon, mis viitab Fe suhteliselt kõrgele potentsiaalile P sidumisel, kusjuures Juhkama (2018) tulemustes seostuvad Fe-rikaste kihtidega sarnaselt antud töö tulemustele U, Sr, Y ja V aga ka Cr, Ti, Co, Zn, Sn, Th ning REE sisaldused, mis selles töös kõrgete Fe sisaldustega ei seostunud. Mn-rikkad kihid seostusid mõlemas töös kõrgete Ba ja Ni sisaldustega, aga

Juhkama (2018) töös ka suurte W ja Cu kontsentratsioonidega, samas kui käesolevas töös ilmnes väga tugev korrelatsioon veel Mn ja Mo sisalduste vahel. Selline erinevus mangaaniga kaasnevate jälgelementide osas võib tuleneda asjaolust, et Juhkama (2018) töös analüüsitud konkretsioonid olid kontsentrilise ehitusega, samas kui antud töös kaardistati Mn leviku ja sisalduste profiilid vaid koorikulaadsetelt konkretsioonidelt.

Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide keemilist koostist on uuritud ka SedGoF projekti raames (Suuroja *et al.*, 2016), mille ühe osana määrati ICP-MS meetoditel Fe-Mn konkretsioonide keskmine keemiline koostis. Võrrelduna SedGoF projekti andmetega (Tabel 5) on käesolevas töös Fe, Mn ja Al keskmised sisaldused kõrgemad ja P keskmine kontsentratsioon veidi madalam. Mn sisaldus antud töös on varasemaga (Suuroja *et al.*, 2016) võrreldes ca 45 korda kõrgem. Selline Mn-sisalduste erinevus võib tuleneda Fe-Mn konkretsioonide heterogeensest olemusest Soome lahe levialal ja olla mõjutatud ka mõõtemetoodikate erinevusest.

Tabel 5. Fe-Mn konkretsioonide keskmine keemiline koostis võrrelduna SedGoF projekti andmetega

Element	Ühik	Käesolevas töös mõõdetud (XRF)	SedGoF (ICP-MS)
Mn	ppm	173200	3792
Fe	%	19.7	8.66
P	%	0.72	0.82
Al	%	4.67	3.71

Fe-Mn konkretsioonides on orgaanilise süsiniku hulk üldiselt väike, kuid siiski võivad konkretsioonid moodustumise käigus inkorporeerida endasse ümbritseva keskkonna orgaanilist ainet, säilitades sellega tolleaegse keskkonna signaali. Merelise orgaanilise aine süsiniku isotoopsuhte ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) väärtused on reeglina vahemikus -16 ‰ kuni -23 ‰ (Haines, 1976; Meyers, 1994). Läänemere riimveelises keskkonnas võivad orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtusi mõjutada ka magedaveeliste vetikate $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused, mis on reeglina madalamad (-26 kuni -30 ‰) (Schidlowski *et al.*, 1983; Meyers, 1994). Varasemad uuringud on leidnud, et Soome lahe setete $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused jäävad vahemikku ca -23 ‰ kuni -26 ‰ (V-PDB), mis viitab nii magedaveeliste kui ka mereliste vetikate mõjule Läänemere orgaanilise aine $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotoopsuhetes (Voss *et al.*, 2000; Ausmeel, 2022).

Kambrium-Vendi metaani-rikas põhjavee kiht, mille väljavoolu ala on Soome lahe lõuna osas (Raidla *et al.*, 2019), võib mõjutada Mn-ioonide mobiliseerimiseks sobiliku taandava keskkonna tekitamist. Siiski kaasneks kõrge metaani sisalduste korral ka suurenenud metaani oksüdeerivate mikroorganismide hulk vastavas keskkonnas ning vastavalt võiks olla mõjutatud ka tekkinud orgaanilise aine $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused. Raidla *et al.*, (2019) andmetel on Kambrium-Vendi põhjaveekihi metaani $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused suures vahemikus (-6 kuni -105 ‰), kusjuures kõige negatiivsemad väärtused olid määratud Kirde-Eestist (Raidla *et al.*, 2019).

Käesolevas uurimustöös leiti, et Fe-Mn konkretsioonide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused jäid vahemikku -26.8 ‰ kuni -23.75 ‰, mis on sarnased varasemalt Soome lahes leitud $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtustele (Voss *et al.*, 2000; Ausmeel, 2022). Seega viitavad $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotoopanalüüsi tulemused, et antud Fe-Mn konkretsioonides puudub või esineb vähesel määral metaani oksüdeerivate bakterite mõju redoksprotsessidele konkretsioonide tekke vältel. Siiski viitavad konkretsioonide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtuste muutused konkretsioonide keskosast serva poole liikudes (Joonis 17, Tabel 3) võimalikele erinevatele orgaanilise süsiniku allikatele, mis nõuab veel täiendavaid uuringuid.

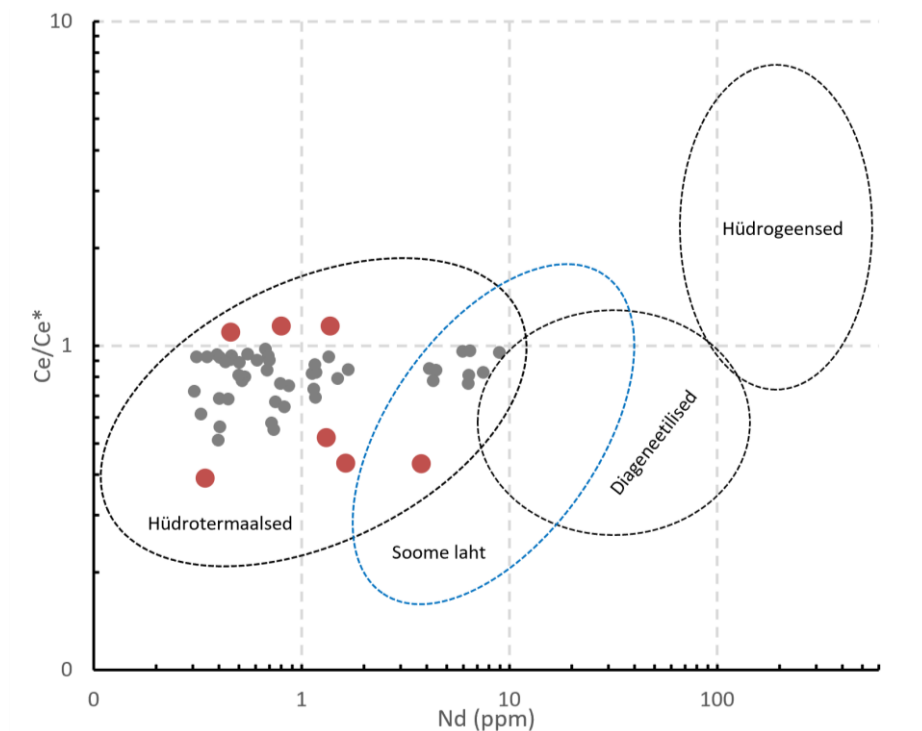
Raua-mangaani konkretsioonide moodustumiseks vajalike elementide päritolu on varasemalt jagatud hüdrogeenseks, diagenetiliselt ning hüdrotermaalseks (Bau *et al.*, 2014; Glasby, 2006). Nende erinevate tekkemehhanismide eristamiseks on Fe-Mn konkretsioonide puhul kasutatud haruldaste muldmetallide nagu näiteks tseerium (Ce), neodüüm (Nd), ütrium (Y) ja holmium (Ho) suhteid ja anomaaliaid (Bau *et al.*, 2014). Antud uurimustöös analüüsiti haruldaste muldmetallide (REE) sisaldusi seitsme piirkonna proovidest LA-ICP-MS meetodil. Kõik analüüsitud Ce/Ce* ja Nd suhted näitasid kergelt negatiivset Ce anomaaliat ja madalaid Nd sisaldusi (< 10 ppm), mis viitavad uuritud konkretsioonide moodustumiseks vajalike elementide hüdrotermaalsele päritolule (Joonis 23). Sarnane tulemus saadi ka Ce/Ce* ning Y/Ho suhte analüüsil (Joonis 24), kus YN/HoN positiivne anomaalia, viitab Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide hüdrotermaalsele päritolule (Bau *et al.*, 2014).

Soome lahes ega Läänemere piirkonnas ei ole, ega pole ka viimastel aastatuhandetel olnud, tingimusi hüdrotermaalsete fluidide tekkeks ja levikuks (Tuuling *et al.*, 2011). Veelgi enam, ka varsemad uuringud Soome lahes (Juhkama, 2018), ning Liivi lahes (Ojap, 2021) leidsid, et antud piirkondade Fe-Mn konkretsioonid on hüdrotermaalset päritolu (Juhkama, 2018; Ojap, 2021). Seda ilmselget vastuolu konkretsioonide tekketingimuste ning Läänemere

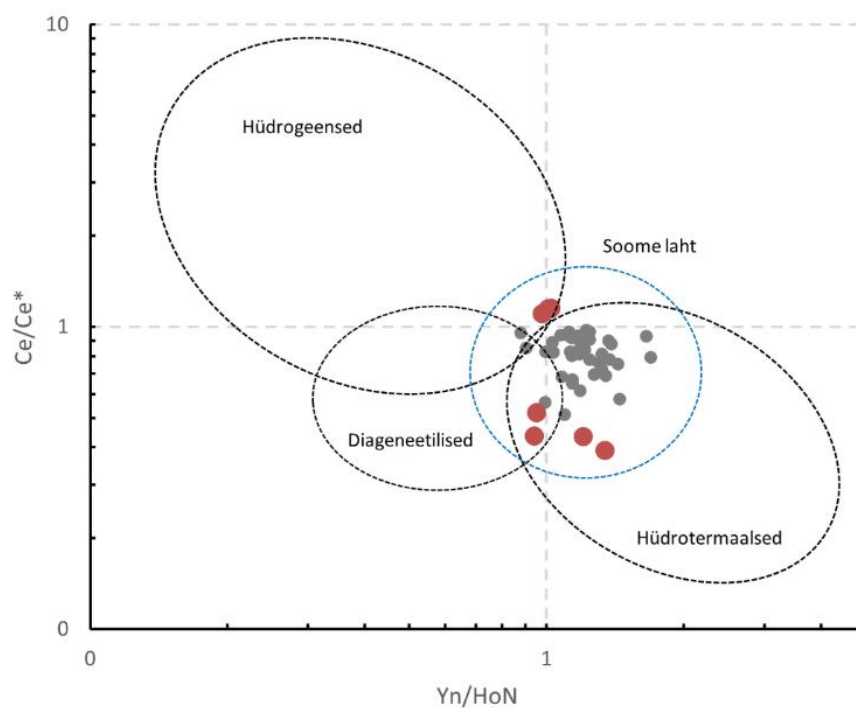
geoloogilise arengu vahel on varasemalt selgitatud läbi Läänemere konkretsioonide kõrgendatud fosfori sisalduse. Täpsemalt toob Bau *et al.* (2014) välja, et haruldaste muldmetallide (REE-de) omavaheliste suhete põhjal (nt. Ce/Ce* vs Nd ja Ce/Ce* vs YN/HoN) Fe-Mn konkretsioonide geneetilise tüübi määramine ei toimi, kuna sekundaarse fosfatiseerumise jooksul tekib konkretsioonides mereveega sarnane REE jaotus ja positiivne Y anomaalia. Bau *et al.* (2014) järgi on fosfatiseerunud mereliste Fe-Mn konkretsioonide puhul P₂O₅ sisalduse piiriks 0.5 %, millest suuremate sisalduste juures antud lähenemine enam ei tööta. Varasemalt Soome ja Liivi lahes uuritud Fe-Mn konkretsioonide puhul on P₂O₅ sisaldused olnud vähemalt 1 % või suuremad (Juhkama, 2018; Ojap, 2021). Käesolevas töös analüüsiti REE-de sisaldusi konkretsioonides piirkondadest, kus on madal fosfori sisaldus (Tabel 4). Analüüsitud kaheksast proovist viie puhul on P₂O₅ sisaldused alla 1 %, kusjuures kolmel on tulemused väiksemad kui 0,5 %. Sellest hoolimata näitavad käesoleva uurimustöö REE-de suhete analüüsid proovide hüdrotermaalset päritolu. Antud tulemus viitab Läänemere Fe-Mn konkretsioonide sekundaarse fosfatiseerumise väiksemale kontrollile REE-de jaotusel ja/või veel täiendavatele protsessidele mis REE-de jaotust mõjutavad. Seega on Eesti mereala Fe-Mn konkretsioonide geneesi selgitamine veel jätkuvalt lahtine ning vajab täiendavaid uuringuid.

Tabel 4. Analüüsitud alade P₂O₅ sisaldused LA-ICP-MS meetodil kaardistatud profiilidelt

Proov	P ₂ O ₅ (%)
GoF22-1C	6.96
GoF22-12A-1	0.49
GoF22-12A-2	0.28
GoF22-16A-1	0.84
GoF22-16A-2	0.82
GoF22-16A-3	0.76
GoF22-25A	0.31



Joonis 23. Tseriumi anomaalia (Ce/Ce^*) ja neodüüm'i (Nd, ppm) suhe Bau *et al.* (2014) järgi. Käesoleva uurimustöö andmed on märgitud punaste täppidega. Liivi lahe andmed hallide täppidega (Ojap, 2021), Soome lahe andmed sinise joonega (Juhkama, 2018)



Joonis 24. Tseriumi anaomaalia (Ce/Ce) ja ütrium/holmium (Y/Ho) suhe Bau *et al.* (2014) järgi. Käesoleva uurimustöö andmed on märgitud punaste täppidega. Liivi lahe andmed hallide täppidega (Ojap, 2021), Soome lahe andmed sinise joonega (Juhkama, 2018)

6. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide morfoloogilist iseloomu, keemilist ja mineraloogilist koostist, orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotoopväärtusi ja erinevate põhi- ja jälgementide jaotumist konkretsioonides kolme uuringupiirkonna lõikes. Uurimistöö eesmärgiks oli välja selgitada erinevused kolme uuringupiirkonna Fe-Mn konkretsioonide morfoloogias, keemilises ja mineraloogilises koostises, hinnata $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtuste ning jälgementide suhete põhjal konkretsioonide võimalikke tekkeprotsesse ja võrrelda kogutud andmeid varasemalt avaldatud tulemustega Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide kohta. Põhielementide sisalduste määramiseks kasutati röntgenfluoresents meetodit (XRF) ja nende levikumustrite analüüsimiseks skaneerivat elektronmikroskoopi koos energiadiispersiivse detektoriga (SEM-EDS). Jälgementide jaotus ja suhted konkretsioonides määrati laserablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetriga (LA-ICP-MS) ning orgaanilise süsiniku $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ kompositsiooni hinnati isotoopsuhete massispektromeetrilise (IRMS) analüüsi põhjal.

Magistritöös analüüsiti kolme uuringupiirkonna Fe-Mn konkretsioone, mis jaotati kahte morfoloogilisse tüüpi: kontsentrilised ja koorikulaadsed. Antud morfoloogiliste vormide vahel ilmnesevad selged erinevused mineraloogilises ja keemilises koostises, mis võivad viidata nende erinevatele tekkemehhanismidele. Koorikulaadset tüüpi Fe-Mn konkretsioonid sisaldasid kõrgetes kontsentratsioonides Al, Si ja nende mineraale, mis on tõenäoliselt tsementeeritud merepõhja setetest ja osutab koorikulaadsete konkretsioonide moodustumisele settekihhis. Kontsentriliste konkretsioonide Al, Si ja vastavate mineraalide sisaldused olid suhteliselt madalamad, mille võis tingida nende moodustumine sette pinnal, põhjahoovuste mõjualas.

Orgaanilise süsiniku isotoopsuhete analüüsil selgus, et Fe-Mn konkretsioonide $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ väärtused jäid vahemikku -26.8 ‰ kuni -23.75 ‰, mis on liiga kõrged, et järeldada Kambrium-Vendi taandavate metaanirikaste fluidide ja metanotroofsete mikroorganismide olulist mõju uuritud konkretsioonide tekkeprotsessides.

Põhielementide jaotumine SEM-EDS elementkaartidel näitas, et raua- ja mangaanirikad alad paiknesid kontsentrilistes konkretsioonides vahelduvate võõnditena ja koorikulaadsetes ebakorrapärasemate laikudena. Mõlemat tüüpi konkretsioonides oli suures osas näha Fe- ja P-rikaste alade kattumist, mis viitab Fe suhteliselt kõrgele potentsiaalile P sidumisel.

Põhielementide sellist paiknemist kinnitas ka LA-ICP-MS kaardistamine. Analüüsitud LA-ICP-MS profiilidel seostusid Fe-rikaste aladega As, P, U, Sr, Y ja V, Mn-rikaste aladega Mo, Ba, Sr, Sb, Co ja Ni ning Al-rikaste piirkondadega K, Sc, Ti, Cr ja Th.

Bau *et al.* (2014) meetodil hinnati Fe-Mn konkretsioonide geneetilist tüüpi kasutades Fe suhtes normaliseeritud jälgelementide (REE) sisalduste omavahelisi suhteid (Ce/Ce* vs Nd ja Ce/Ce* vs YN/HoN). Bau *et al.* (2014) põhjal on mereliste fosfatiseerunud konkretsioonide geneesi hindamisel piiravaks teguriks P₂O₅ sisaldus, mis peaks jääma alla 0.5 %. Analüüsitud proovidest kolmel jäid P₂O₅ sisaldused alla 0.5 %, kuid olenemata P₂O₅ väärtustest, viitasid analüüsi tulemused uuritud konkretsioonide hüdrotermaalsele päritolule. Läänemere geoloogilises ajaloos pole teadaolevalt esinenud hüdrotermaalseid tingimusi (Tuuling *et al.*, 2011). Saadud tulemus viitab tõenäoliselt Läänemere Fe-Mn konkretsioonide sekundaarse fosfatiseerumise väiksemale mõjule REE-de jaotumisel ja/või täiendavate mehhanismide kaasatusele REE-de jaotumise protsessides. Seetõttu on Eesti merealade Fe-Mn konkretsioonide geneetiline tüüp jätkuvalt selgitamata ja nõuab edasisi analüüse.

7. Summary

This study examined the ferromanganese concretions from the Gulf of Finland by characterising their morphology, chemical, and mineralogical composition, organic carbon $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ isotope ratios, and trace element distribution throughout three study areas. This thesis aimed to examine the morphological, chemical, and mineralogical differences in the ferromanganese concretions from three different sample sites to assess potential genetic processes of these concretions based on organic carbon isotope $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ratios and trace element ratio and distribution patterns and to compare the data gathered to previously conducted studies on the ferromanganese concretions of the Gulf of Finland. The chemical composition of major elements was determined by X-ray fluorescence (XRF), and their distribution was analysed using a scanning electron microscope with an energy-dispersive detector (SEM-EDS). Trace element distribution and concentrations were measured by laser-ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) and organic carbon $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ratios determined with isotope-ratio mass spectrometry (IRMS).

This study analysed ferromanganese concretions from three sample sites, which were divided into two morphological types – concentric and crusts. These morphological forms differed distinctly in their chemical as well as mineralogical concentrations, which could indicate that different formation processes might have occurred. The crust-type ferromanganese concretions contained high concentrations of Al, Si, and their minerals probably cemented into the concretions from the surrounding sediment and, pointing to their formation in the sediment layer. Concentric concretions showed significantly lower concentrations of Al, Si, and corresponding minerals, thus indicating their formation on the sediment surface, where bottom currents impact the sedimentation rates.

The organic carbon isotope ratio analysis of the ferromanganese concretions displayed $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values between -26.8 ‰ and -23.75 ‰ which are too low to indicate any significant effects of Cambrian-Vendian methane-rich reducing fluids or methanotrophic microorganisms on the formation processes of the concretions.

The mapping of major element distribution in SEM-EDS showed alternating layers of Fe and Mn in concentric and more sporadic zones/patches of high Fe and Mn in crust type concretions. The distribution of Fe and P correlated in both types of concretions, indicating a relatively high potential of Fe in binding P. Such distribution of major elements was

confirmed by LA-ICP-MS mapping. On the mapped profiles As, P, U, Sr, Y, and V correlated with Fe-rich regions, Mo, Ba, Sr, Sb, Co, and Ni correlated with Mn-rich areas, and K, Sc, Ti, Cr, and Th with Al-rich regions.

Possible genetic types of ferromanganese concretions were assessed applying a method by Bau *et al.* (2014) using (Fe normalised) trace element ratios (Ce/Ce^* vs Nd and Ce/Ce^* vs YN/HoN). According to Bau *et al.* (2014) this method has P_2O_5 concentrations over 0.5 % as its limiting factor. Three of the analysed samples had P_2O_5 concentrations below 0.5 %, however, the results indicated hydrothermal origin despite the low P_2O_5 concentrations. As per current knowledge, hydrothermal conditions have not occurred throughout the geological history of the Baltic Sea (Tuuling *et al.*, 2011). The results probably indicate that secondary phosphatisation of the ferromanganese concretions from the Baltic Sea has a reduced effect on the REE distribution and/or additional mechanisms are included in regulating REE distribution. Thus, the genetic type of ferromanganese concretions in Estonian marine regions is yet to be determined and needs further examination.

8. Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada oma juhendajaid Martin Liirat ja Aivo Leplandi, lisaks ka Eesti Geoloogiateenistuse meregeoloogia osakonda ja Sten Suuroja, Stockholmi Ülikooli ja Wei Li Hong'i, R/V Electra meeskonda ning Norra Geoloogiateenistust proovide kogumise ja jagamise eest, Holar Seppa abi eest isotoopsuhete massispektromeetrilisel (IRMS) analüüsimisel, Päärn Paistet juhendamise eest laserablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (LA-ICP-MS) analüüsidega ning Peeter Somelari ja Jaan Aruvälja abi eest röntgenfluoresents (XRD) analüüsidel ja difraktogrammide interpreteerimisel.

9. Kasutatud kirjandus

Alenius, P., Myrberg, K. & Nekrasov, A. (1998). The physical oceanography of the Gulf of Finland: a review. *Boreal Environment Research*, 3(2), 97–125.

Ausmeel, M. (2022). *Fosfori esinemisvormid Läänemere põhjasetetes*. Magistritöö. Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.

Axelsson, M. D., Rodushkin, I., Baxter, D. C., Ingri, J. & Öhlander, B. (2002). High spatial resolution analysis of ferromanganese concretions by LA-ICP-MS†. *Geochemical Transactions*, 3(5), 40–47. doi: 10.1039/b204262m

Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T. & Usui, A. (2014). Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 381, 1–9. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.05.004

Gasparatos, D., Tarenidis, D., Haidouti, C. & Oikonomou, G. (2005). Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules: environmental implication. *Environmental Chemistry Letters*, 2(4), 175–178. doi: 10.1007/s10311-004-0092-5

Glasby, G. P. (1988). Manganese deposition through geological time: dominance of the post-eocene deep-sea environment. *Ore Geology Reviews*, 4(1-2), 135–144. doi: 10.1016/0169-1368(88)90009-1

Glasby, G. P., Uścińowicz, S. & Sochan, J. A. (1996) Marine Ferromanganese Concretions from the Polish Exclusive Economic Zone: Influence of Major Inflows of North Sea Water. *Marine Georesources & Geotechnology*, 14(4), 335–352. doi: 10.1080/10641199609388321

Glasby, G. P., Emelyanov, E. M., Zhamoida, V., Baturin, G. N., Leipe, T., Bahlo, R. & Bonacker, P. (1997). Environments of formation of ferromanganese concretions in the Baltic Sea: a critical review. *Geological Society, London, Special Publications*, 119(1), 213–237. doi: 10.1144/gsl.sp.1997.119.01.14

Glasby, G. P. (2006). Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts. H. D. Horst (ed.) & M. Zabel (ed.), *Marine Geochemistry* (pp. 371–427). Berlin: Springer.

Haines, E. B. (1976). Stable Carbon Isotope Ratios in the Biota, Soils and Tidal Water of a Georgia Salt Marsh. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 4(6), 609–616. doi: 10.1016/0302-3524(76)90069-4

Hein, J. R. & Koschinsky, A. (2014). Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules. H. D. Holland (ed.) & K. K. Turekian (ed.), *Treatise on Geochemistry* (pp. 273–291). Cambridge: Elsevier.

Ingri, J. (1985). Geochemistry of Ferromanganese Concretions and Associated Sediments in the Barents Sea. *Marine Geology*, 67(1-2), 101–119. doi: 10.1016/0025-3227(85)90150-1

Juhkama, H-R. (2018). *Haruldaste muldmetallide jaotumine Soome lahe raua-mangaani konkretsioonides*. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.

Leppäranta, M. & Myrberg, K. (2009). *Physical Oceanography of the Baltic Sea*. Chichester: Springer.

Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114(3-4), 289–302. doi: 10.1016/0009-2541(94)90059-0

Ojap, J. M. (2021). *Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineraloogiline analüüs*. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Geoloogia osakond.

Raidla, V., Pärn, J., Schloemer, S., Aeschbach, W., Czuppon, G., Ivask, J., Marandi, A., Sepp, H., Vaikmäe, R. & Kirsimäe, K. (2019). Origin and formation of methane in groundwater of glacial origin from the Cambrian-Vendian aquifer system in Estonia. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 251, 247–264. doi: 10.1016/j.gca.2019.02.029

Rosentau, A., Bennike, O., Uścińowicz, S. & Miotk-Szpiganowicz, G. (2017). The Baltic Sea Basin. N. C. Flemming (ed.), J. Harff (ed.), D. Moura (ed.), A. Burgess (ed.) & G. N. Bailey (ed.), *Submerged Landscapes of the European Continental Shelf: Quaternary Paleoenvironments* (pp. 103–133). Oxford: John Wiley & Sons.

Schidlowski, M., Hayes, J. M. & Kaplan, I. R. (1983). Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen, and nitrogen. J. W. Schopf (ed.), *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution* (pp. 149–186). New York: Princeton University Press.

Suuroja, S., Heinsalu, A., Alliksaar, T., Tõnisson, H., Lips, U., Lepland, A., Kask, A., Petersell, V., Pajusaar, S., Liiv, M., *et al.* (2016). *Projekti „Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel“ (SedGoF) aruanne*. Tallinn: Eesti Geoloogiakeskus.

Šliaupa, S. & Hoth, P. (2011). Geological Evolution and Resources of the Baltic Sea Area from the Precambrian to the Quaternary. J. Harff (ed.), S. Björck (ed.) & P. Hoth (ed.), *Central and eastern European development studies* (pp. 13–51). Berlin: Springer.

Zhamoida, V. A., Butylin, W. P., Glasby, G. P. & Popova, I. A. (1996). The nature of ferromanganese concretions from the eastern gulf of Finland, Baltic Sea. *Marine Georesources & Geotechnology*, 14(2), 161–176. doi: 10.1080/10641199609388309

Zhamoida, V. A., Grigoriev, A., Gruzlov, K. & Ryabchuk, D. (2007). The influence of ferromanganese concretions-forming processes in the Eastern Gulf of Finland on the marine environment. H. Vallius (ed.), *Holocene sedimentary environment and sediment geochemistry of the Eastern Gulf of Finland, Baltic Sea: Geological Survey of Finland, Special Paper 45* (pp. 21–32). Espoo: Geological Survey of Finland.

Zhang, F-S., Lin, C-Y., Bian, L-Z., Glasby, G. P. & Zhamoida, V. A. (2002). Possible evidence for the biogenic formation of spheroidal ferromanganese concretions from the eastern Gulf of Finland, the Baltic Sea. *Baltica* 15, 23–29.

Tuuling, I., Bauert, H., Willman, S. & Budd, G. E. (2011). *The Baltic Sea: Geology and Geotourism Highlights*. Tallinn: NGO GEOGuide Baltoscandia.

Uścińowicz, S. (ed.). (2011). *Geochemistry of baltic sea surface sediments*. Warsaw: Polish Geological Institute - National Research Institute.

Uścińowicz, S. (2014). The Baltic Sea continental shelf. *Geological Society, London, Memoirs*, 41(1), 69–89. doi: 10.1144/m41.7

Voss, M., Larsen, B., Leivuori, M. & Vallius, H. (2000) Stable isotope signals of eutrophication in Baltic Sea sediments. *Journal of Marine Systems*, 25 (3-4), 287–298. doi: 10.1016/S0924-7963(00)00022-1

Wasiljeff, J. A. M. (2015). Internal structure and geochemical properties of spheroidal ferromanganese concretions of the Baltic Sea. MSc Thesis. University of Helsinki, Department of Geosciences and Geography.

Yli-Hemminki, P., Jørgensen, K. S. & Lehtoranta, J. (2014). Iron–Manganese Concretions Sustaining Microbial Life in the Baltic Sea: The Structure of the Bacterial Community and Enrichments in Metal-Oxidizing Conditions. *Geomicrobiology Journal*, 31(4), 263–275. doi: 10.1080/01490451.2013.819050

Veebiviited

EMODnet Geology Portal, kasutati 23.04.2023, <https://emodnet.ec.europa.eu/en/geology>

Maa-ameti kaardirakendus X-GIS 2, kasutati 15.04.2023, <https://xgis.maaamet.ee/xgis2/page/app/maainfo>

10. Lisad

Lisa 1. Fotod Fe-Mn konkretsioonidest



Lisa 1 jätkub. Fotod Fe-Mn konkretsioonidest



Lisa 2. Fotod analüüsitud õhikutest

GoF22-2A
wagner petrographic



GoF22-2C
wagner petrographic



GoF22-3A
wagner petrographic



GoF22-3B
wagner petrographic



GoF22-4B
wagner petrographic



GoF22-6A
wagner petrographic



GoF22-12B
wagner petrographic



Lisa 2 jätkub. Fotod analüüsitud õhikutest

GoF22-15A

wagner petrgraphic



GoF22-16A

wagner petrgraphic



GoF22-16B

wagner petrgraphic



GoF22-25A

wagner petrgraphic



GoF22-25B

wagner petrgraphic



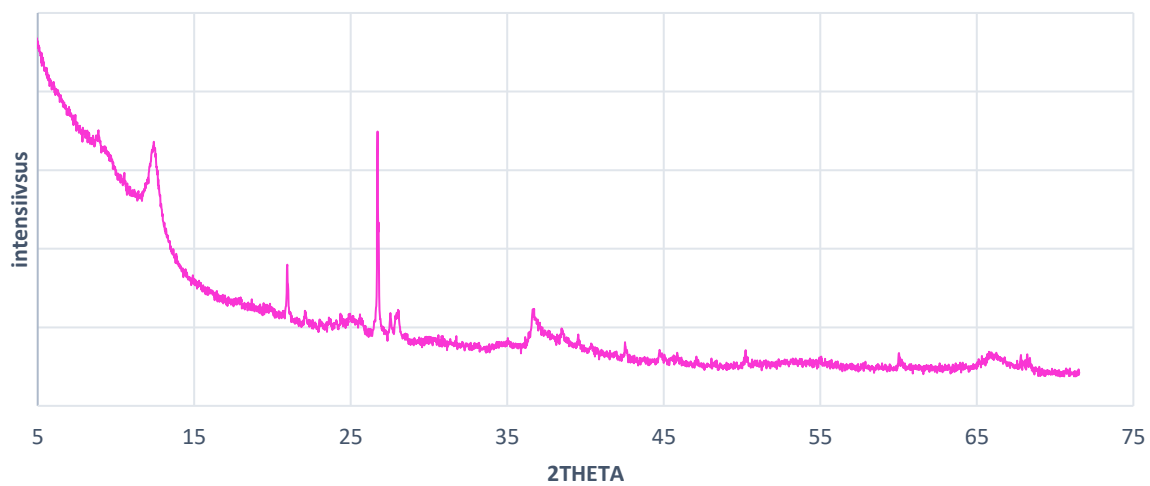
GoF22-26A

wagner petrgraphic

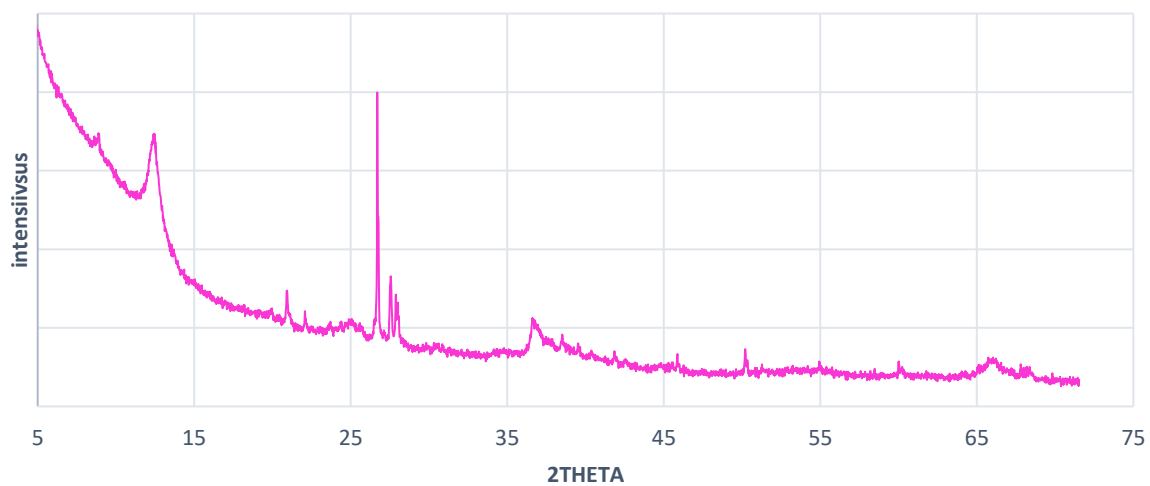


Lisa 3. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogramm

1C

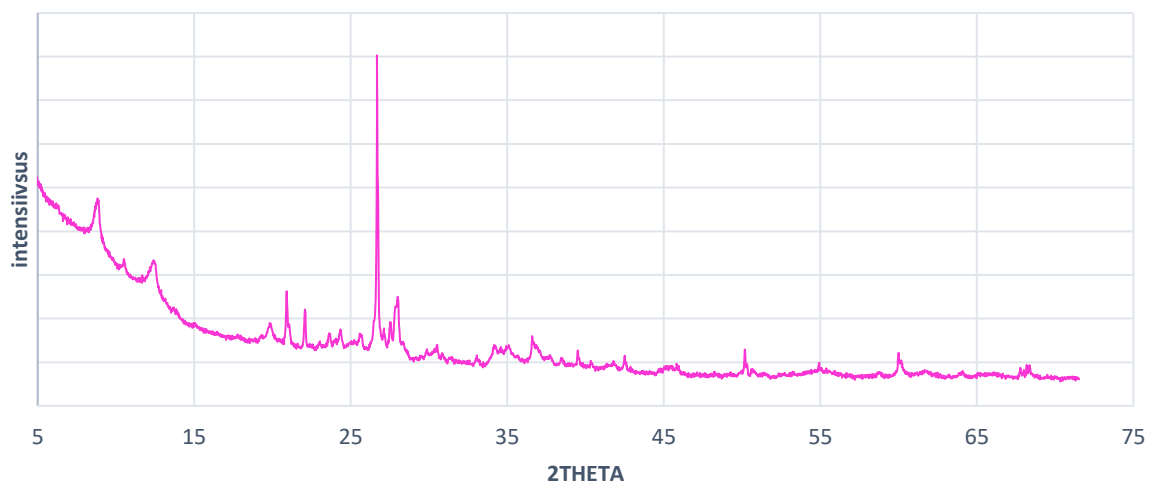


2C

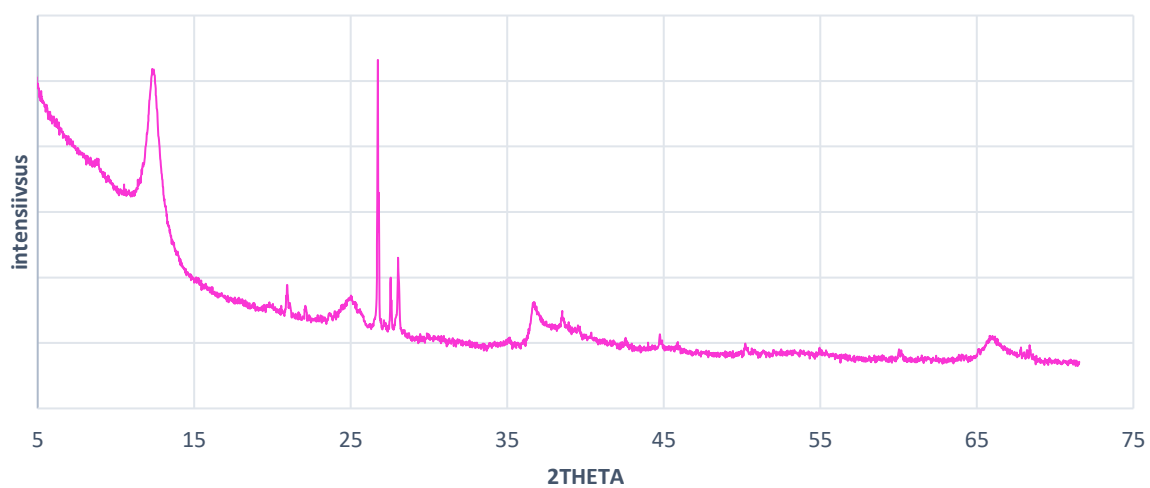


Lisa 3 jätkub. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammide

12B

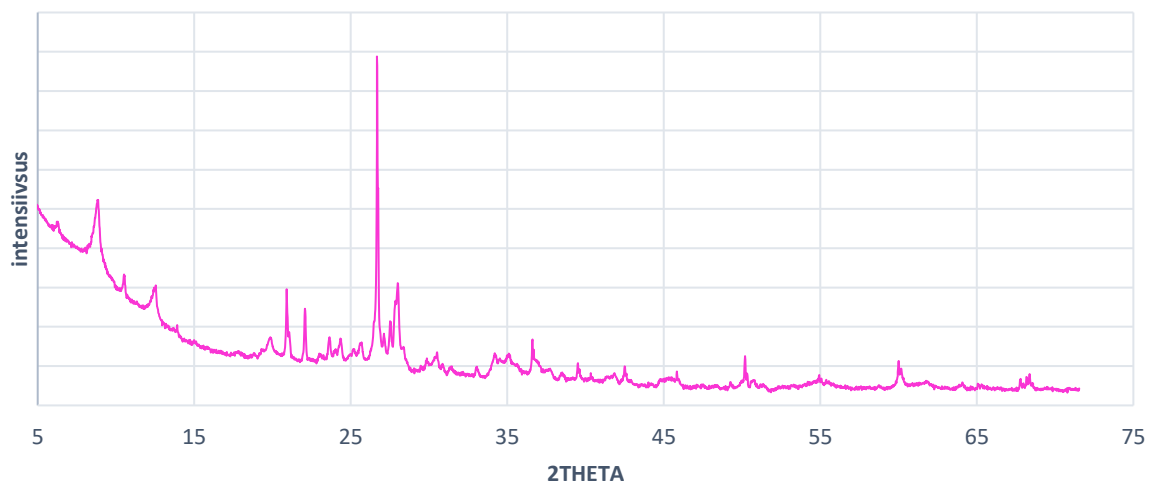


16B

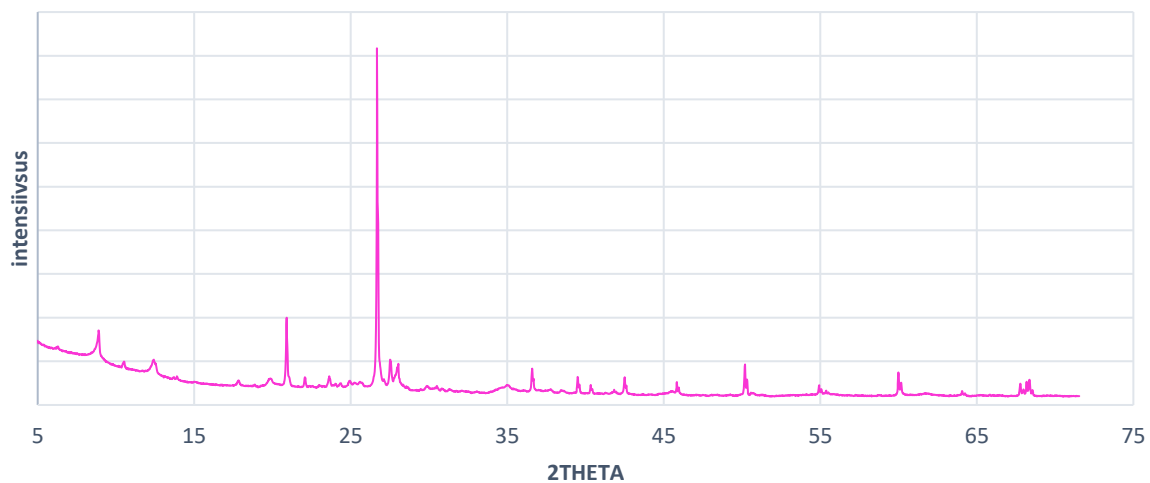


Lisa 3 jätkub. Mineraloogilise analüüsi (XRD) difraktogrammid

25B

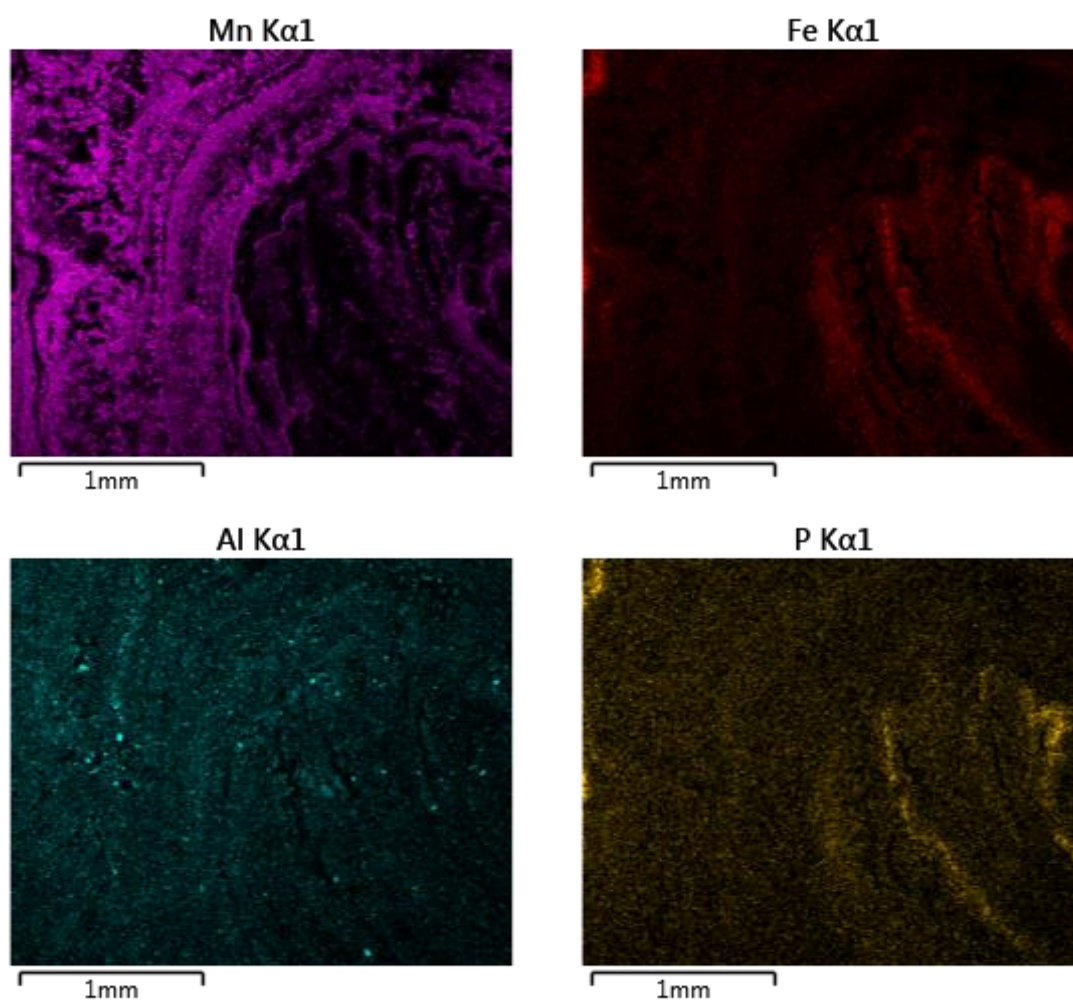


26A



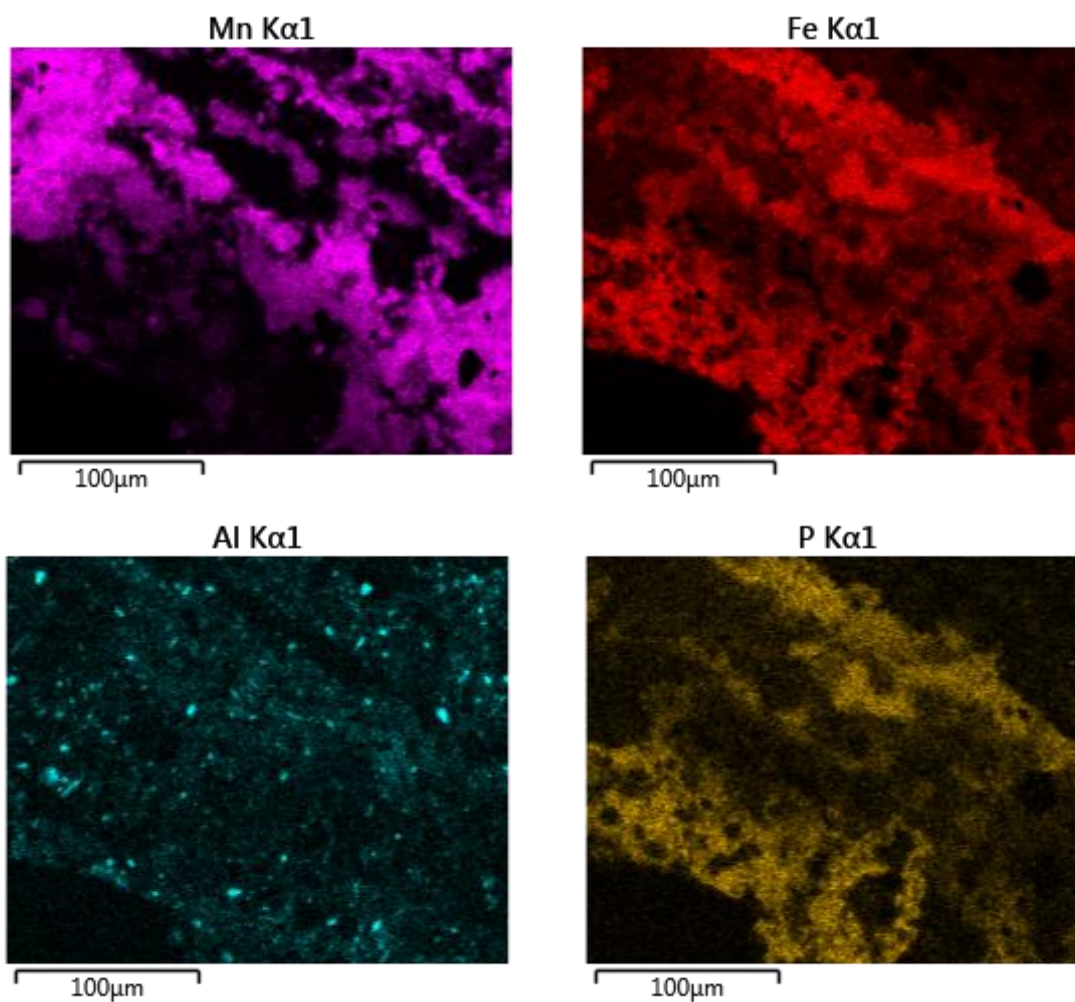
Lisa 4. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest

Õhikust GoF22-3A



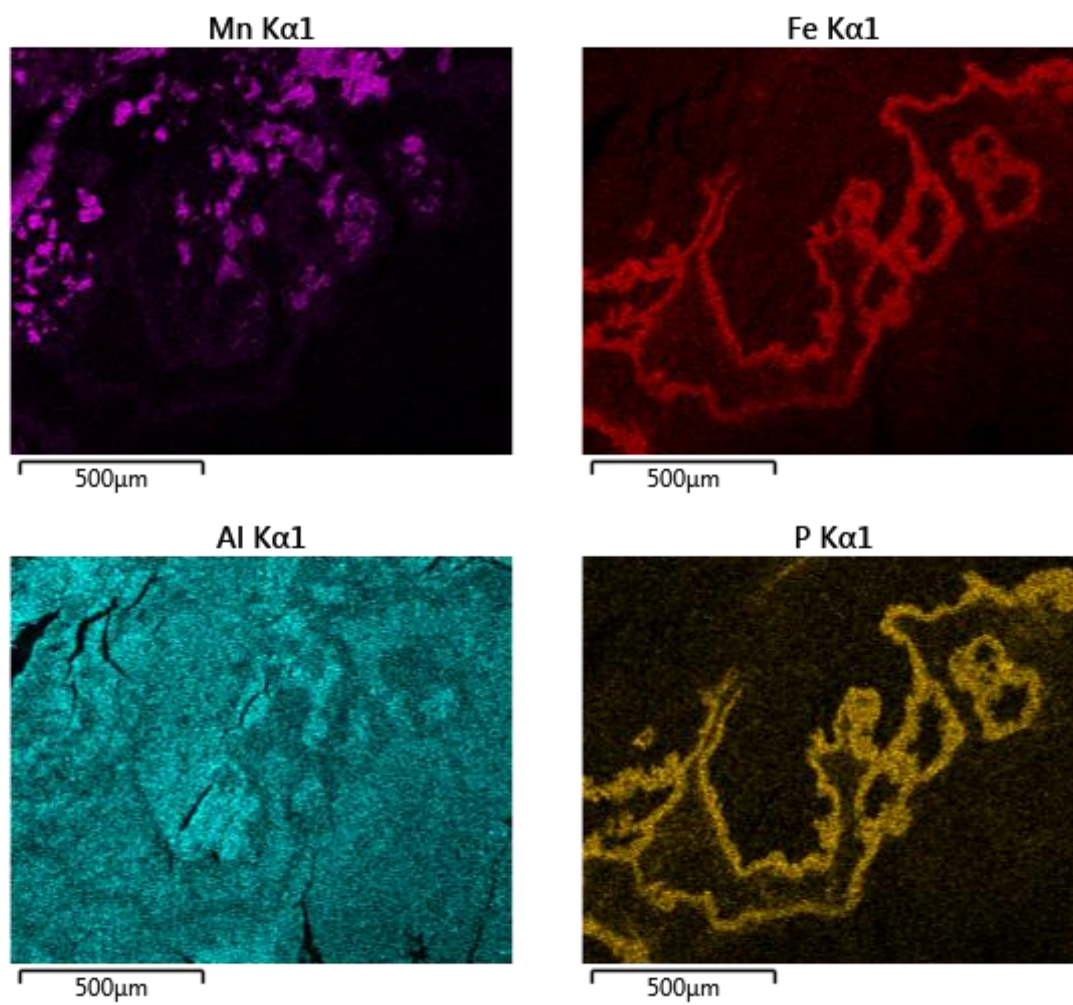
Lisa 4 jätkub. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest

Õhikust GoF22-4B



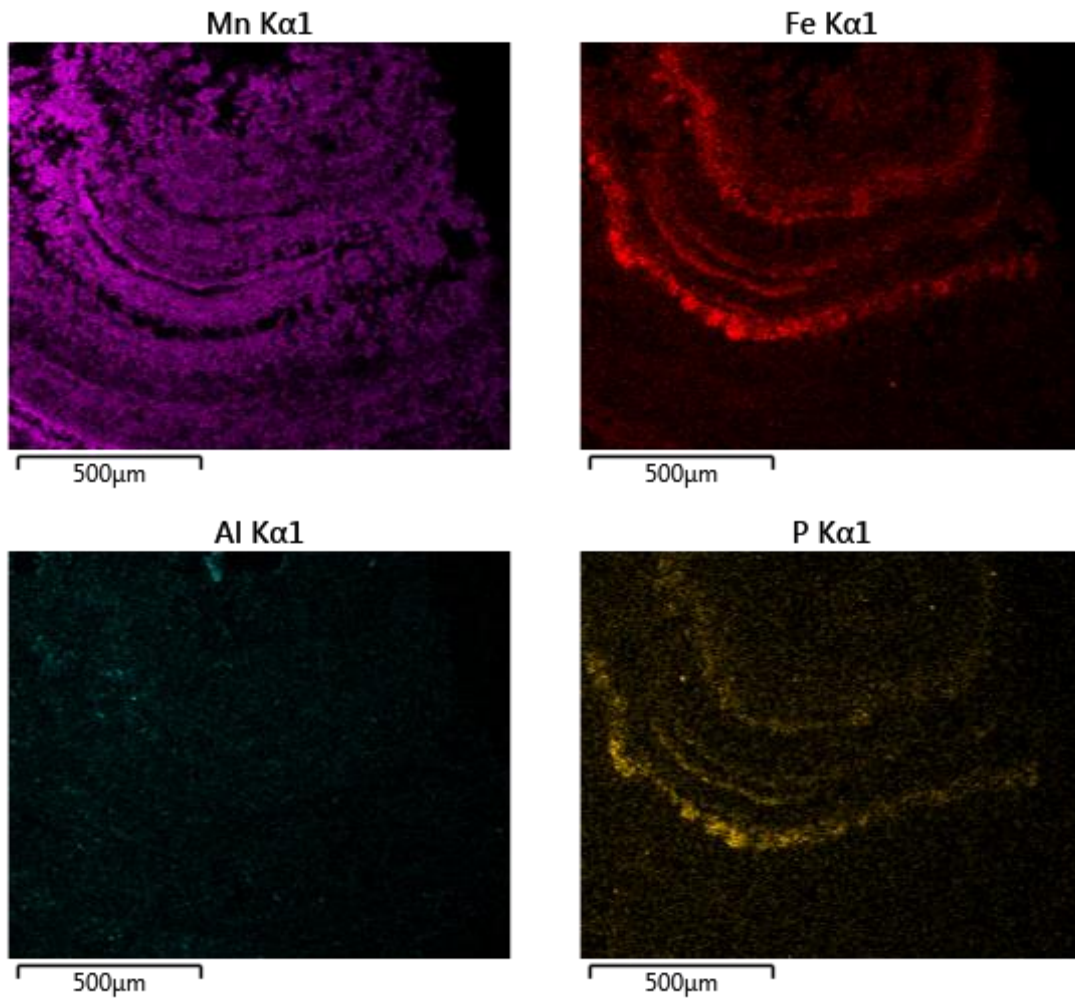
Lisa 4 jätkub. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest

Õhikust GoF22-15A



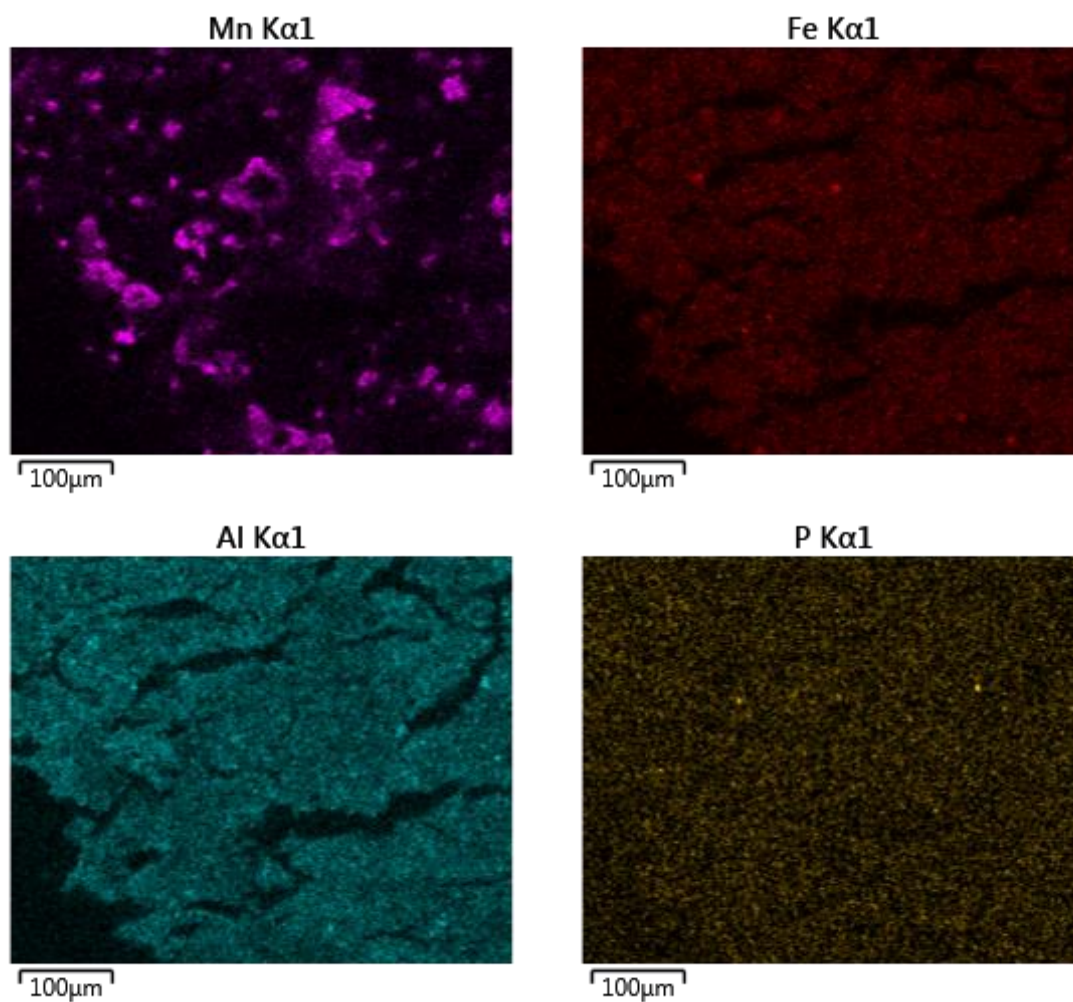
Lisa 4 jätkub. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest

Õhikust GoF22-16A



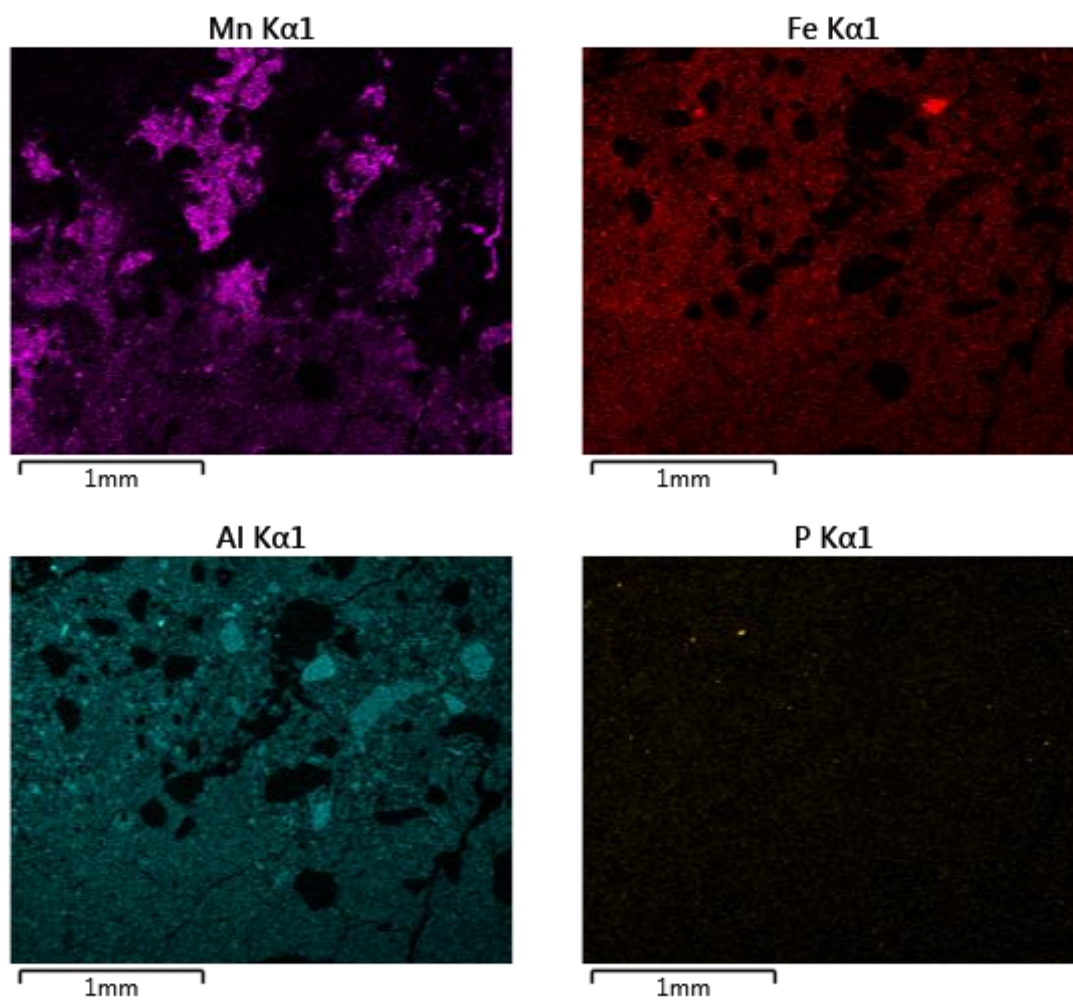
Lisa 4 jätkub. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest

Õhikust GoF22-25A



Lisa 4 jätkub. SEM-EDS elementide paiknemise kaarte analüüsitud õhikutest

Õhikust GoF22-26A



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Johanna Maria Ojap,

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

Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineraloogiline koostis ning võimalikud tekkeprotsessid,

mille juhendajad on Martin Liira ja Aivo Lepland,

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 3.0, 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.

Johanna Maria Ojap

Tartus, 19.05.2023