

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Kalev Kivioja
Haruldaste muldmetallide mineralisatsioon Eesti aluskorras puursüdamiku F109 näitel
Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Kaarel Lumiste

Tartu 2026

Haruldaste muldmetallide mineralisatsioon Eesti aluskorras puursüdamiku F109 näitel

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk on kirjeldada ja analüüsida allaniidi esinemist puursüdamikus F109, tuginedes skaneeriva elektronmikroskoopia (SEM), käsi-XRF ja induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) andmetele. Eesti aluskorra kivimid on rööbistatavad Lõuna-Soome ja Bergslageni (Rootsi) piirkondade kivimitega, kus REEmineralisatsiooni on laialdasemalt dokumenteeritud. Uuritud puursüdamikus on varasemate uuringute käigus kirjeldatud REE-mineraali allaniit. Töö tulemused näitasid, et allaniidi esinemine on seotud pegmatiitsete tsoonidega, mis asuvad puursüdamikus mineraali lähedal. Kuigi uuritud kivimites esineb REE-rikastumist, jäävad kogukivimi REE sisaldused majanduslikus mõttes madalaks.

Märksõnad: REE mineralisatsioon, aluskord, allaniit,

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Rare Earth mineralization in the Estonian Precambrian basement on the example of drill core F109

The aim of this thesis is to describe and explain the occurrence of allanite in the F109 drill core, relying on data from scanning electron microscope (SEM), portable-XRF and inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS). Estonian Precambrian rocks are analogous to the crystalline rocks found in Southern Finland and the Bergslagen region (Sweden), where REE mineralization has been documented. The presence of REE-containing mineral allanite in the studied drill core has also been noted in lithological descriptions dating back to 1971. Results of the study show that REE enrichment is linked to nearby pegmatite zones. The measured concentrations are relatively low for an economic perspective, and the studied drill core does not indicate economically significant REE ore material.

Keywords: REE mineralization, Precambrian basement, allanite,

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Sisukord

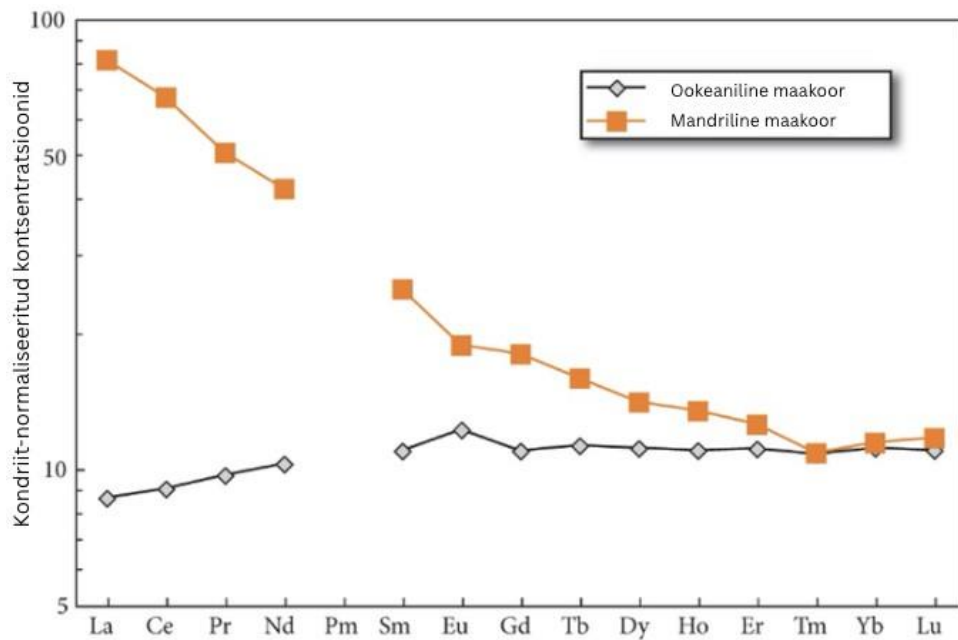
1. Sissejuhatus.....	4
2. Geoloogiline taust	10
3. Materjal ja metoodika	13
4. Tulemused ja arutelu	15
4.1 Puursüdamik F109 kogukivimi keemia	15
4.2 Puursüdamik F109 mineralogiline koostis.....	18
4.3 Allaniidi petrograafiline kirjeldus ja keemiline koostis.....	19
Kokkuvõte.....	28
Summary	29
Tänuavaldused	31
Kasutatud kirjandus	32
Lisad.....	37

1. Sissejuhatus

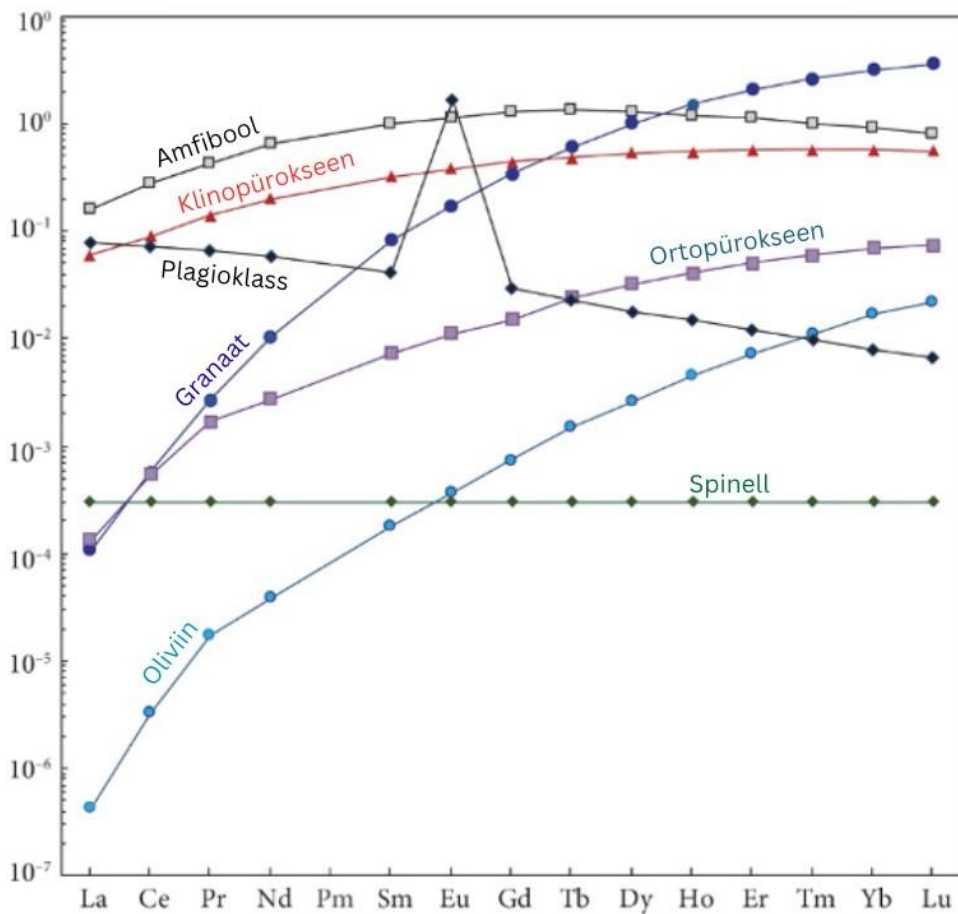
Haruldased muldmetallid (*Rare Earth Elements* – REE) on grupp elemente aatominumbritega 57–71. Sarnase geokeemilise käitumise tõttu lisatakse grupile ka ütrium (REE+Y; Long *et al.*, 2012). Kuigi neid nimetatakse “haruldasteks”, ei ole nad maakoos tegelikult haruldased, vaid esinevad hajutatult ega moodusta sageli majanduslikult väärtuslikke kontsentratsioone (Long *et al.*, 2012). Tseerium (Ce) on kõige levinum muldmetallide seast, ning esineb maakoos kõrgema keskmise kontsentratsiooniga kui näiteks vask või plii (Long *et al.*, 2012) REE-d jaotatakse aatommassi järgi kergeteks (LREE, La–Eu) ja rasketeks (HREE, Gd–Lu) haruldasteks muldmetallideks (Long *et al.*, 2012).

REE-d on litofiilsed elemendid ning käituvad keskkonnas äärmiselt sarnaselt (McLennan & Taylor, 2012). Enamus REE-si on dominantselt trivalentsed, väljaarvatud tetravalentne Ce oksilises ja divalentne Eu kõrgetemperatuurilistes ja/või redutseerivates keskkondades (Sager & Wiche, 2024; Bau, 1991). Eu geokeemiline käitumine on mitmetes magmakivimites, eriti graniitides, anomaalne – elemendi kontsentratsioonid on võrreldes muude REE-dega palju madalamad. See tuleneb asjaolust, et Eu võib esineda divalentsena (Eu^{2+}) ning asendada Ca^{2+} plagioklassi struktuuris, kui teised (trivalentsed) muldmetallid jäävad sulasse edasi, mistõttu jahtuvast magmast kristalliseerunud granitoidides esinebki Eu anomaalia (Weill & Drake, 1973).

Haruldased muldmetallid on enamasti kivimites jälgelementide näol ehk nende kontsentratsioon jääb alla 0,1% (McLennan & Taylor, 2012). Haruldased muldmetallid on geokeemiliselt mitteasenduvad elemendid, see tähendab, et need ei asenda kergesti teisi elemente mineraalide kristallstruktuuris magma fraktsioneeriva kristalliseerumise käigus (Long *et al.*, 2012). Sarnaste keemiliste omaduste tõttu esinevad haruldased muldmetallid tüüpiliselt koos ja paljudes maardlates leitakse enamik nendest 15 elemendist kombineerituna, kuid tavaliselt vaid madalates kontsentratsioonides (Sadeghi *et al.*, 2013; Mancheri, 2012). Haruldased muldmetallid kontsentreeruvad diferentseerumisprotsessi käigus ränirikkamattesse magmadesse. Selle tulemusel kasvavad REE kontsentratsioonid ortomagmaatilistes kivimites, koos ränidioksiidi (SiO_2) sisalduste kasvuga (McLennan & Taylor, 2012). Eriti REE rikkad on karbonatiidid ja teised madalatemperatuurilised magmakivimid.



Joonis 1. Haruldaste muldmetallide mustrite võrdlus ookeanilises ja mandrilises maakoores (White, 2020).



Joonis 2. Mineraalide ja sulametallide haruldaste muldmetallide jaotuskoefitsiendid mafiliste magmade jaoks (White, 2020).

Kuigi REE käitumine magmakivimites on suhteliselt sarnane kogu grupi ulatuses, esineb siiski teatav variatsioon LREE ja HREE vahel – LREE on rohkem mitteasenduvad kui HREE (White, 2005). Magma fraktsioneerumise käigus jäävad LREE eelistatult magmasse, mistõttu aluselistes kivimites on LREE ja HREE normaliseeritud sisaldused sarnased, happelistes kivimites võib aga LREE olla mitu suurusjärku rohkem rikastunud. Selline muster avaldub ka selgelt kondriit-normaliseeritud diagrammidel, kus keskmise kontinentaalse kivimi LREE kontsentratsioonid on kümnetes kuni sadades kordades kõrgemad kui HREE sisaldused, kuid ookeanilise koore kivimites on LREE ja HREE sisaldused sarnased (Joonis 1).

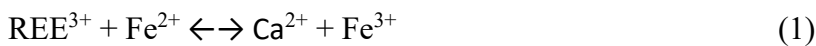
Lantanoidne kontraktsioon ehk ioonraadiuse oodatust suurem järkjärguline kahanemine lantaanist luteetsiumini on nähtus, mis esineb haruldastel muldmetallidel ning mängib olulist rolli nende käitumismustritel. Esiteks mõjutab see REE-de fraktsioneerumist suurel määral ning teiseks on selle tõttu kõigil REE-del hulk spetsiifilisi magnetilisi ja keemilisi omadusi (Van Gosen *et al.*, 2017). Kuna kergetel muldmetallidel on ioonraadiused märkimisväärselt suuremad kui rasketel muldmetallidel, siis jäävad need tavaliselt eelistatult magmasse.

Jaotumiskoefitsiendi $D = C_{\text{mineraal}}/C_{\text{magma}}$ alusel liigitatakse elemendid kas kokkusobivateks ($D > 1$) või kokkusobimatuteks ($D < 1$). LREE-de puhul on D väärtused enamiku mineraalide puhul märgatavalt väiksemad kui HREE-de puhul (White, 2005). Paljud mineraalid, näiteks nagu granaadid, seovad enda sisse enamjaolt just raskeid muldmetalle, samas kui LREE asendumine on piiratud. Jaotumiskoefitsiendi väärtused granaadis võivad erineda LREE ja HREE vahel kümne- kuni sajakordselt (Joonis 2). Seega granaadi olemasolu osalise sulamise jäägis võib viia ka LREE-de rikastumiseni järelejäänud magmas. Granaadid ja teised tavalistes magmakivimites laialt levinud mineraalid mängivad olulist rolli kogu kivimi REE-de käitumises, aga REE-de sisaldused nendes kipuvad olema madalad ning REE maakideks neid pidada ei saa.

Samas on olemas mineraalid, mis sisaldavad muldmetalle oma kristallstruktuuris põhikomponentidena. Sellised mineraalid on näiteks bastnäsiit ja monatsiit (McLennan & Taylor, 2012). Bastnäsiit on üks levinumaid REE mineraale maailmas. Tegemist on karbonaatfloriid mineraaliga, mis sisaldab >60% REE (peamiselt Ce, La, Pr ja Nd), kusjuures, sõltuvalt koostisest, võib Ce moodustada valdava enamuse mineraalis esinevatest REE koostisest. See mineraal on ka üks peamiseid ülemaailmselt kasutatavaid REE-maake, kuni 70% ulatuses maailma muldmetallide varust tuleb just bastnäsiidist (Liu *et al.*, 2023). Monatsiit on fosfaatne REE-mineraal, mis on tihti rikastunud LREE-dest, peamiselt Ce, La ja Nd. REE

sisaldus võib ületada 50% (Rahman *et al.*, 2025). Monatsiit on samuti üks enim kaevandatavatest REE maakidest maailmas (McLennan & Taylor, 2012).

Allaniit (või ortiit) kuulub epidootide hulka ning on levinud haruldasi muldmetalle sisaldav mineraal graniitides, pegmatiitides, gneissides, amfiboliitides ja eklogiitides (Xiao & Zhang, 2024), kuid on harva piisavalt kontsentreeritud et moodustada väärtuslikku maaki (Long *et al.*, 2012). Allaniidi üldine koostis on $(\text{Ce,Ca,La,Nd,Th})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Ti})(\text{Al, Fe}^{3+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. Allaniidis võib toimuda ulatuslik paardunud asendumine, kus Fe^{3+} ja Al^{3+} asendavad kristallstruktuuris Fe^{2+} , ning Ca^{2+} asendab REE^{3+} . REE^{3+} ja Fe^{2+} ioonid paar asendavad koos ühe Ca^{2+} iooniga kas Al^{3+} või Fe^{3+} iooni sarnase ioonraadiuste ja laengu tasakaalu tõttu (Valemid 1 & 2). Allaniidi muldmetallide sisaldus on 14% kuni 33%, millest kerged muldmetallid hõlmavad üle 90% (Xiao & Zhang, 2024; Sager & Wiche, 2024).



Allaniidi terad on tihti metamiktiseerunud, mille käigus Th või U radioaktiivne lagunemine põhjustab mineraali kristallstruktuuri osalise või täieliku lagunemise. Allaniit on tihti rikastunud Th, mille sisaldused võivad ulatuda kuni 3% kogu mineraalist (Sachkov *et al.*, 2023). Kiirguskahjustus võib oluliselt mõjutada nii allaniidi välimust kui ka koostist (Gros *et al.*, 2020). Allaniidis võib esineda radiogeenne Pb, mis on tekkinud Th ja U lagunemise käigus (Smye *et al.*, 2014).

Haruldased muldmetallid on tänapäeva tehnoloogia ja rohepöörde seisukohalt olulised, kuna neid kasutatakse püsिमagnetites (nt Nd ja Dy tuulegeneraatorites ja elektriautodes), katalüsaatorites, akudes ja muudes (kõrg)tehnoloogilistes seadmetes (Van Gosen *et al.*, 2017). Euroopa Liit on kaasanud REE-d kriitiliste toormete hulka, rõhutades nende elementide vajalikkust (Euroopa Komisjon). Kuna ligi 50% Euroopas kasutatavast muldmetallide maagist pärineb Hiinast, on geopoliitilisest seisukohast mõistlik investeerida alternatiivsete varude uurimisele Euroopas (Eurostat, 2025).

Haruldasi muldmetalle on kaevandatud juba 19. sajandist alates (McLennan & Taylor, 2012). Peamisteks REE maaki kaevandatavateks riikideks on Hiina, USA, Austraalia ja Kanada (USGS, 2026). Ameerikas California osariigis asuv Mountain Passi kaevandus on silmapaistev oma

REE₂O₃ sisaldusega, mis ulatub bastnäsiiti sisaldavas maagis kuni 9%-ni. See kaevandus on peamine bastnäsiidi kaevandus Ameerikas (McLennan & Taylor, 2012). Põhja-Hiinas asuv Bayan Obo kaevandus on maailma suurim haruldaste muldmetallide kaevandus, tootes kuni 40% kogu maailma muldmetalli varust (Rare Earth Exchanges, 2025). Sealne REE-maak asub Proterosoikumi karbonaatkivimites (McLennan & Taylor, 2012). Maardlat iseloomustab äärmuslik kergete muldmetallide rikastumine, mille täpne tekkemehhanism on ebaselge kuid on seotud karbonaatiidi magmatismi, fraktsioneeruva kristalliseerumise ja/või hüdrotermaalse aktiivsusega. Bayan Obo maardlas peamised kaevandatavad mineraalid on bastnäsiit ja monatsiit (McLennan & Taylor, 2012). REE₂O₃ sisaldus on maagis vahemikus 5–6% (McLennan & Taylor, 2012).

Skandinaavias on REE-sid uuritud alates 18. sajandist. Stockholmi lähisel Ytterby kaevanduses kirjeldati esmakordselt Ce, La ja Y koosnevat mineraali (Klinger, 2015). Soomes alustati REE maakide töötlemise katsetustega 1950. aastatel, mille käigus ekstraheeriti haruldasi muldmetalle apatiidi kontsentratsioonist (Sarapää *et al.*, 2013). Viimastel aastatel on uuritud REEsid Skandinaavias näiteks Al-Ani *et al.*, (2018) ja Sadeghi *et al.*, (2020) poolt. AlAni *et al.*, (2018) on uurinud haruldaste muldmetallide maardlaid ja levikut Soomes. Tulemustest selgus, et Soome REE rikastumised olid kõrgeimad karbonaatiitsetes kivimites, kus RE₂O₃ sisaldus ulatus kuni 10 %-ni, ning teatud rikastunud graniitides kuni umbes 4 %-ni (AlAni *et al.*, 2018). Sadeghi *et al.*, (2020) artikkel, milles uuriti REE-de kontsentratsioone Rootsi kristalsetes kivimites, näitas mõnede proovide sisaldusi üle 10 000 ppm ΣREE. Kõrged muldmetallide sisaldused olid peamiselt pegmatiidi- ja apliidi-tüüpi kivimites ning magnetiidikaltsiidi lisandiga skarnides (Sadeghi *et al.*, 2020). Fennoskandia kilbi kivimites esineb mitmeid potentsiaalseid REE maardlaid ja leiukohti mis on seotud sealsete magmakivimite mitmekesisusega, näiteks Ytterby, Bastnäs, Sokli, Kovala (Sadeghi *et al.*, 2020; Al-Ani *et al.*, 2018). Sarnase arengu ja geneesiga kivimid moodustavad ka Eesti kristalse aluskorra, mida katab 100–780 meetri paksune Paleosoikumi sette kivimite kiht (Soesoo *et al.*, 2004). Seetõttu on geoloogiliselt põhjendatud uurida, kas sarnased mineralisatsiooni protsessid võisid aset leida ka Eestis ning kas ka siinsetes aluskorra kivimites võib paiguti esineda REE mineralisatsiooni.

Eesti Geoloogiateenistus on ära märkinud aluskorrauringute teekaardis erinevad maavarad, mille kaevandamisel oleks majanduslikku potentsiaali. Nende hulka kuuluvad näiteks Bi, Co, Li ja REE. Haruldaste muldmetalle sisaldavate maakide potentsiaalseks levialaks on arvatud

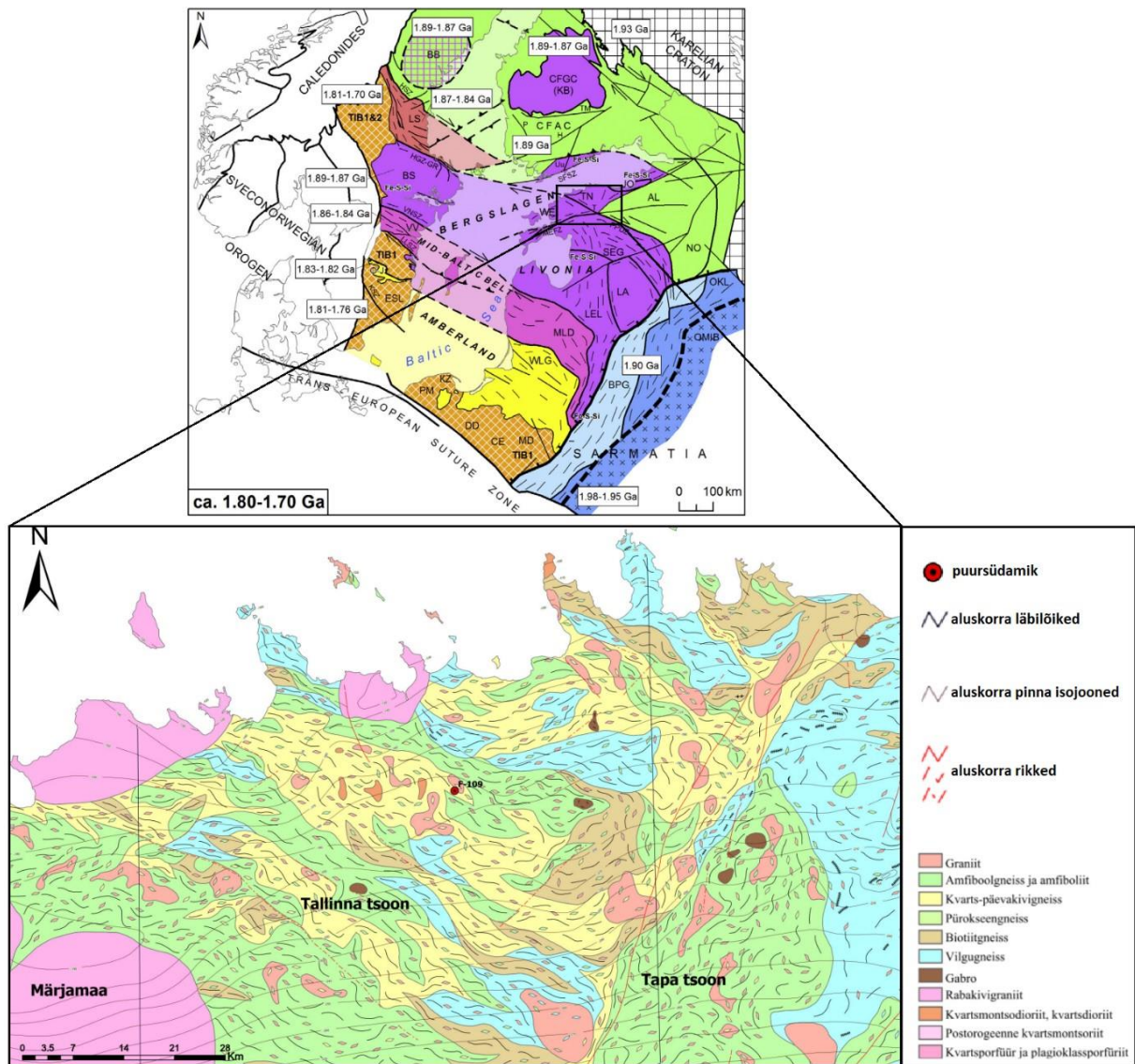
Tallinna ja Jõhvi tsoon Põhja-Eestis ning pegmatoidseid graniite ja anortosiit-rabakivide intrusioone Lääne-Eestis (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Põhja-Eesti ja Lõuna-Soome piirkondade aluskorra kivimid on omavahel rööbistatavad (Solano-Acosta *et al.*, 2024; Eesti Geoloogiateenistus, 2022; Bogdanova *et al.*, 2015). Eesti kristalne aluskord on petroloogiliselt, struktuurselt ja vanuseliselt sarnane Lõuna-Soome Uusimaa piirkonna ja Kesk-Rootsi Bergslageni piirkonna aluskorra kivimitega (Joonis 3), kus esineb mitmeid Zn, Pb, Cu, Fe ja Au maagiprovince. Sellest tulenevalt võib eeldada sarnast maagistumist ka Eesti kristalses aluskorras (Eesti Geoloogiateenistus, 2023).

Kõige kõrgema REE maagistumise potentsiaaliga kivimkehad Eesti aluskorras on Põhja- ja Lääne-Eestis asuvad pegmatiidid ja anortosiit-rabakivi intrusioonid, mis rööbistuvad Fennoskandia kilbil paiknevate analoogsete REE-rikaste kivimkehadega (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Pegmatiitidega seotud REE mineraale on täheldatud Tallinna tsooni kivimites 1971. aastal Kehra ligidal puuritud puursüdamikus F109 (Petersell *et al.*, 1971). Uuringute käigus täheldati petrograafiliste uuringute abil kõrgeid allaniidi sisaldusi (Petersell *et al.*, 1971). Varasemate tööde käigus ei ole aga detailselt uuritud allaniidi keemilist koostist ja geneetilist päritolu. Käesoleva töö eesmärkideks on (I) kirjeldada allaniidi levikut puursüdamikus F109, (II) kirjeldada kogukivimi ja selles esineva allaniidi jälgelemendilist koostist ning (III) hinnata mineraali potentsiaalseid tekkemehhanisme.

2. Geoloogiline taust

Eesti kristalne aluskord on peamiselt moodustunud Paleoproterosoikumis, 1,93–1,80 Ga tagasi (Kirs *et al.*, 2009). Eesti kristalset aluskorda katab 100-780 meetri paksuselt Paleosoikumi settekihid, mis paksenevad lõunasuunas. Aluskorra pinna keskmine kalle on 2 kuni 4 meetrit ühe kilomeetri kohta (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Geoloogiliselt koosneb aluskord kahest üksusest: Paleoproterosoikumi Svekofenni orogeneesi käigus tekkinud moonde- ja süvakivimitest ja anorogeensed rabakivi ja kaasnevate kivimite kompleksid (Kirs *et al.*, 2009). Aluskorra kivimid on jaotatud vanuse, geneesi ja keemilise koostise alusel kuueks vööndiks: Tallinna, Alutaguse, Jõhvi, Lääne-Eesti, Tapa ja Lõuna-Eesti vöönd (Soesoo *et al.*, 2004).

Eesti aluskord on lateraalselt varieeruv: Lõuna-Eestis valdavad üldiselt kõrgema moondeastmega kompleksid (granuliitne faatsies), samas kui Põhja- ja Lääne-Eestis domineerivad madalama moondeastmega amfiboliitse faatsiese kivimid (Soesoo *et al.*, 2004). Madalama moondeastmega piirkondandes, eriti Põhja- ja Lääne-Eestis, on täheldatud mitmesuguseid maagistumisi, sealhulgas raua esinemist Jõhvi puuraukudes. Sealsed Mn-magneetiitgneisid põhjustavad lokaalse magnetanomaalia (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Samuti esineb lokaalseid väärismetallide ilminguid Eesti aluskorras, seda näiteks kulla ja hõbeda puhul Põhja-Eesti tsoonides (Tallinna, Tapa, Jõhvi), kuigi need ilmingud jäävad ppm-tasemele ning on kaasproduktid peamiselt Cu-Ni ja Zn-Pb maagistumistel (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Olulist rolli võivad mängida aluskorras plutoonid ja muud pegmatiitsed intrusioonid, mida on seostatud haruldaste muldmetallide kõrgete kontsentratsioonidega. Sellised on näiteks K-rikkad anortosiit-rabakivid Lääne-Eestis (Eesti Geoloogiateenistus, 2023).



Joonis 3. Fennoskandias aluskorra geoloogiline ehitus Baltimaade, Läänemere, Kesk ja Ida-Skandinaavia aladel. Samavanuselised tsoonid on ära märgitud ühtlase värviga (Bogdanova *et al.*, 2015). Alumisel kaardil kujutatud Põhja-Eesti aluskorra geoloogiline kaart Maa- ja ruumiameti kaardirakenduse põhjal. Puurauk F109 pildil ära märgistatud (Maa- ja ruumiamet).

Siinses bakalaureusetöös on fookus Tallinna vööndil, kust pärineb uuritav F109 aluskorra puursüdamik (Joonis 3). Tallinna vöönd kujunes vahemikus 1,90-1,88 Ga tagasi saarkaarte süsteemis ning see kuulub Põhja-Eesti amfiboliitse faatsiese kompleksi, kus tüüpilised kivimid on amfiboolgneisid, kvarts-päevakivigneisid, vilugigneisid ja magnetiitgneisid. Lisaks on vööndi kivimites laialt levinud migmatiseerumine (Kirs *et al.*, 2009; Soesoo *et al.*, 2004).

Puursüdamik F109 sarnaneb oma ehituselt teiste Tallinna vööndi piirkondadega - selle aluskorra intervallis leidub valdavalt graniitgneisse, pegmatiite ja amfiboliite (Eesti

Geoloogiateenistus, 2023; Soesoo *et al.*, 2004). Ühtlasi on kivimid puursüdamikus laiaulatuslikult migmatiseerunud ning esineb pegmatiidi vahekihtide. Allaniit esineb puursüdamikus peamiselt üksikute, ebakorrapäraste teradena ja alati aktsessoorse mineraalina, moodustades kuni ühe mahuprotsendi kivimist (Petersell *et al.*, 1971).

Eesti aluskorda läbivad mitmed murranguvööndid, millest peamine on loode-lääne suunaline Paldiski-Pihkva deformatsioonivöönd (PPDZ) ja mille ulatus on umbes 30 kilomeetrit (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Murranguvööndites võib esineda pegmatiite, mida on seostatud ka -kõrgete REE kontsentratsioonidega (Eesti Geoloogiateenistus, 2023). Ka käesolevas puursüdamikus on täheldatud pegmatiitide ja pegmatiitse graniidi olemasolu vahemikes 241-255, 293-323, 337-349 ja 364-372 meetrit (Petersell *et al.*, 1971). Samas ei paikne puurauk F109 märkimisväärsete murranguvööndite läheduses (Joonis 3).

3. Materjal ja metoodika

Töös kasutatav materjal pärineb Kehra lähistelt 1971. aastal puuritud F109 puursüdamiku (asukoht L-EST 97: 571962 E; 6580389 N), aluskorra intervallist. Esialgne F109 puursüdamiku kirjeldamine teostati 1971. aastal Petersell *et al* poolt. Makroskoopilisel kirjeldamisel jagati kivimid peamiselt graniitgneissideks, amfiboliitideks ja pegmatiidiks. Kogu intervallis esineb kivimite deformatsiooni ja valdavalt ka migmatiseerumist. Tüüpilisemad mineraalid puursüdamiku ulatuses on plagioklass, mikrokliin, kvarts, biotiit ja küünekivi. Leidub ka magnetiiti, apatiiti, sfeeni, epidooti, granaati ja muskoviiti (Petersell *et al.*, 1971).

230-247,4 meetri vahemikus vaheldub keskmiseteraline gneiss kvarts-päevakivi pegmatiidiga. Vahemikku iseloomustab gneisi kõrge murenemisaste.

247,4-323,2 meetri vahemikus esinevad keskmise kuni peene terasuurusega graniitgneisid, milles leidub arvukalt pegmatoidseid vahekihte. Graniitgneisid vahelduvad amfiboliitsete intervallidega. Kivimite koostises leidub peamiselt plagioklassi, kvartsi, mikrokliini, biotiiti, küünekivi.

323,2-358,4 meetri vahemikus vahelduvad amfiboliidid, keskmise kuni peene terasuurusega graniitgneisid ja biotiidi või amfibooli rikkad gneisid. Amfiboliidid sisaldavad peamiselt küünekivi ja plagioklassi, vähemal määral ka biotiiti ja kvartsi. Graniitses kivimis esinevad pegmatoidsed tsoonid ning kohati leidub granaati, epidooti, apatiiti ja sfeeni.

358,4-380,3 meetri vahemikus domineerivad erineva sisaldusega gneisid, alates biotiitamfiboolsetest gneissidest kuni graniitgneisini välja. Gneisid vahelduvad pegmatiidi vahekihtidega. Kivimis leidub muskoviiti ja magnetiiti sisaldavaid pegmatoidseid vahekihte ning biotiitgneissi, milles esineb kõrgeenenud apatiidi ja sfeeni sisaldus.

Puursüdamiku F109 keemilise koostise määramiseks kasutati Brukeri käsi-XRF-i TRACER 5i-d. Mõõtmiste ajal kasutati 8 mm kollimaatori ava ja Geo Exploration seadeid, mis võimaldas mõõtmisi läbi viia kolmes etapis kogukestvusega 50 sekundit. pXRF analüüsid sooritati puursüdamikul vahemikus 240,9 kuni 380,5 meetrit. Kokku teostati puursüdamikust 111 mõõtmist keskmiselt iga meetri tagant.

Tulenevalt eelnevate uuringute ja pXRF-analüüsi tulemustest võeti puursüdamikust kokku kuus kivimiproovi edasisteks analüüsideks. Viis proovi võeti lähtudes Petersell *et al.*, (1971) õhikukirjeldustele, kust oli kirjeldatud allaniidi esinemist, ning üks proov võeti vastavalt pXRF-iga saadud võrdlemisi kõrgetele Ce ja La kontsentratsioonidele. Proovid võeti sügavustelt: 258,4 m; 306,3 m; 315,8 m; 350,5 m; 376,5 m; 380,3 m.

Kivimiproovide mineraloogilise koostise uurimiseks kasutati röntgen-difraktomeetrit (XRD). Röntgendifraktsioonile eelnevalt lõhuti kivimiproovid piisavalt väikesteks tükkideks ning jahvatati pulbriks, kasutades kuulveskit Pulverisette 6 Fritsch ja volframkarbiidist kuule. Saadud pulbritest tehti pulberpreparaadid, mida mõõdeti Bruker D8 Advance difraktomeetril, kasutades Cu K α kiirgust ja LynxEye detektorit 3 – 70° 2 Θ vahemikus. Mineraalne koostis interpreteeriti Rietveldi algoritmipõhise programmiga Topaz.

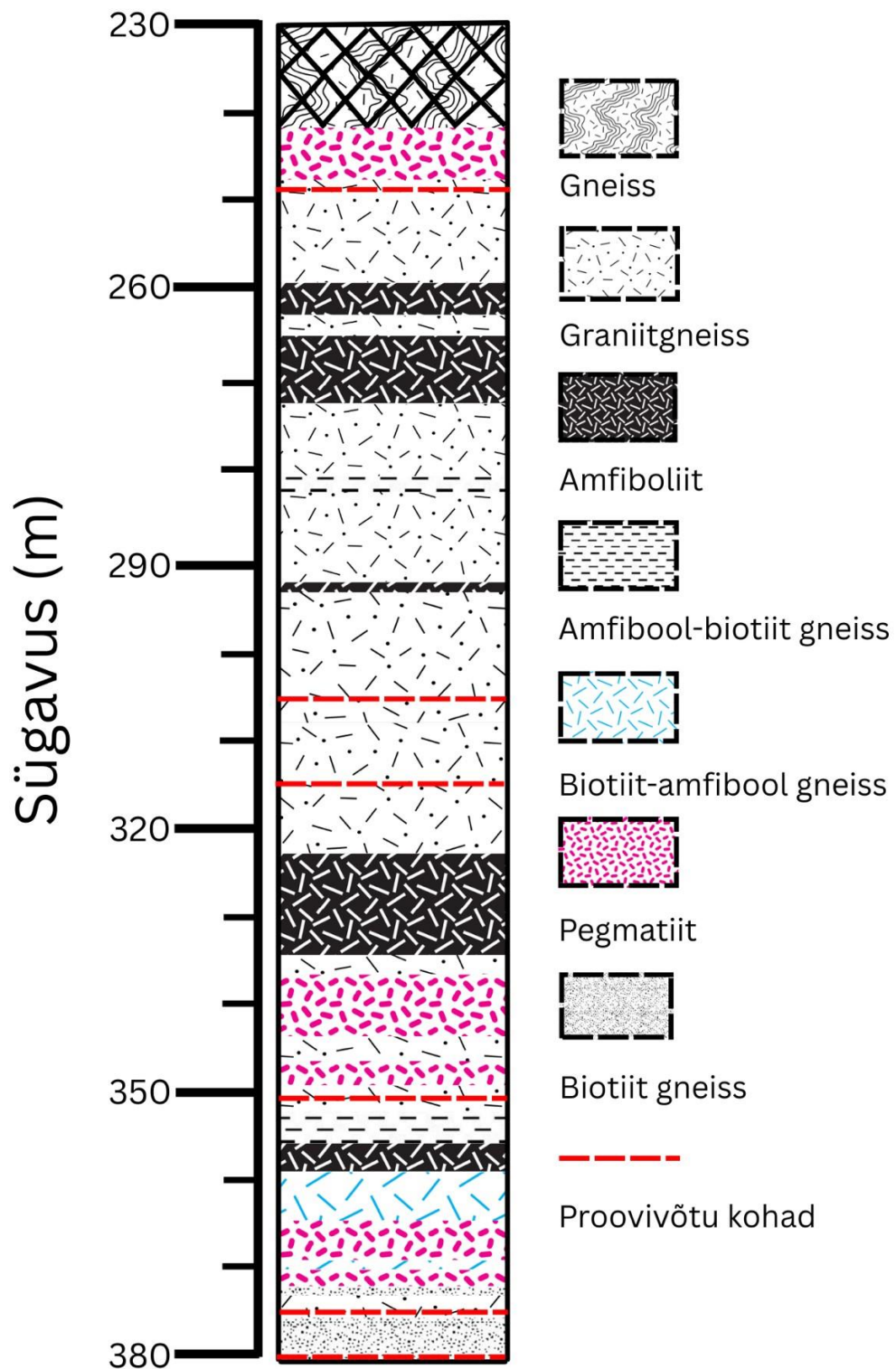
Kogutud kuuest kivimiproovist valmistati epoksüüdvaigus impregneeritud lihvid skaneeriva elektronmikroskoopia analüüsiks. Kivimiproovid lihviti esialgu liivapaberitega, seejärel kasutades teemant-suspensiooni. Puursüdamikus olevate allaniidi terade petrooloogiliseks ja morfoloogiliseks vaatlemiseks ning keemilise koostise määramiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi ZEISS EVO 15MA koos Oxford Aztec MAX80 energiadispersiivse detektoriga (EDS). Kivimiproove vaadeldi madalavaakumirežiimis.

Kivimiproovide jälgelementide sisalduste mõõtmiseks viidi läbi induktiivsidestatud plasma mass-spektromeetria (ICP-MS) analüüs, mille käigus 0.2 g proovi lahustati kasutades HNO₃, HClO₄ ja HF happeid. ICP-MS analüüsis mõõdeti järgnevaid elemente: Li, P, K, Ti, Rb, Sr, Y, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Th, U, V.

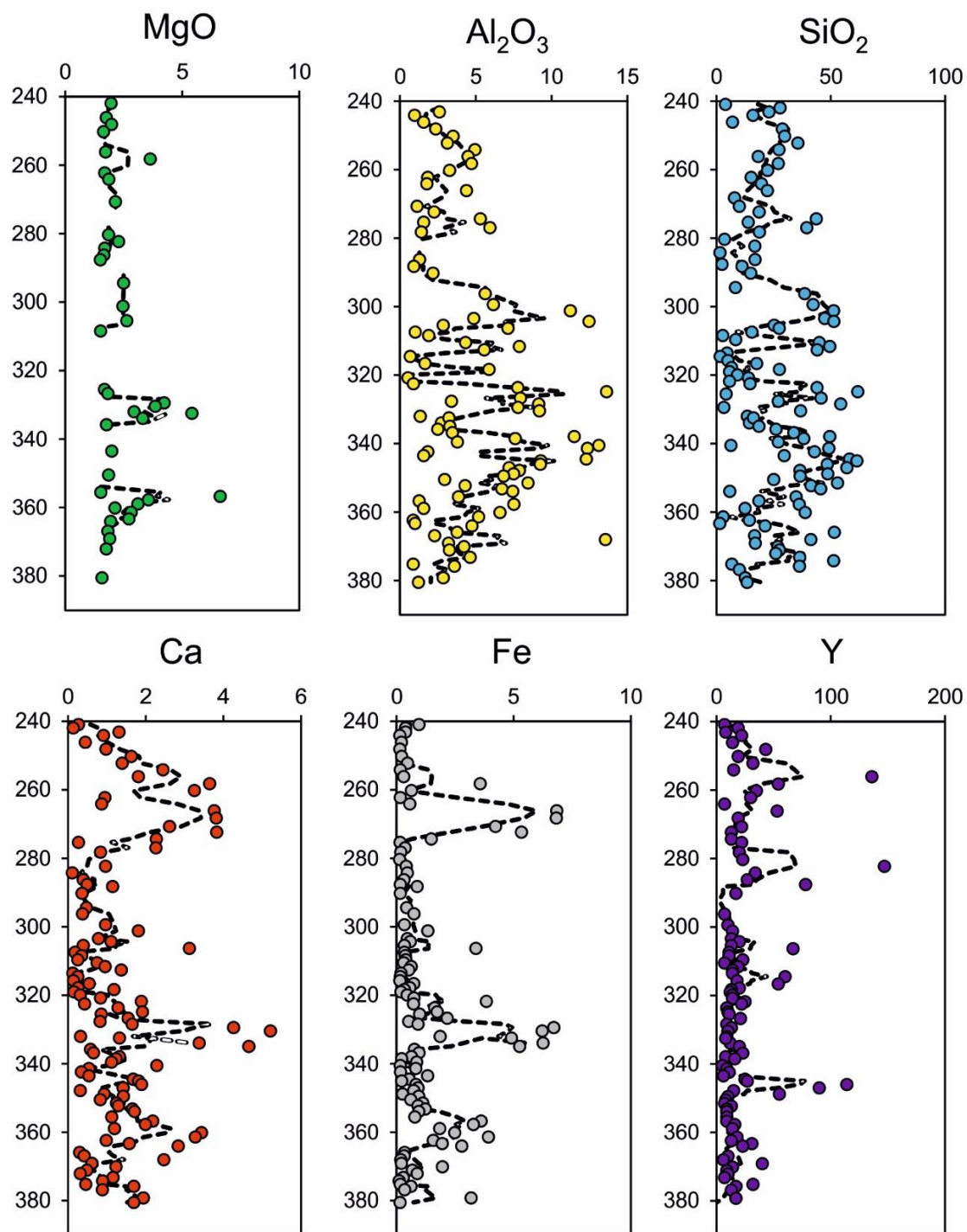
4. Tulemused ja arutelu

4.1 Puursüdamik F109 kogukivimi keemia

pXRF tulemused on näidatud Joonisel 5. MgO sisaldused puursüdamikus esinevad valdavalt vahemikus 1-4 wt%, maksimaalselt väärtusega 6,6 wt%. Keskmise väärtus on 2,4 wt%. Al_2O_3 sisaldused jäävad valdavalt vahemikku 2-9 wt%, maksimaalse väärtusega 13,6 wt% ja keskmise väärtusega 4,8 wt%. SiO_2 sisaldused on väga varieeruvad kivimis, ulatudes paarist protsendist kuni maksimaalse väärtuseni 61,8 wt%. Keskmise väärtus on 25,6 wt%. Ca sisaldused jäävad vahemikku 0-5 wt%, keskmiselt on seda 1,4 wt%. Fe sisaldused jäävad üldiselt samasse vahemikku, keskmiselt on seda 1,3 wt%. Ca ja Fe esinevad sarnaste trendidega, kus mõlemal on kõrgemad kontsentratsioonid vahemikes 266-272 meetrit ja 329332 meetrit. Kõrgemad Fe sisaldused sügavustel 265-270, 325-335 ja ~360 m langevad kokku amfiboliidi intervallidega, Y kontsentratsioonid jäävad valdavalt vahemikku 10-40 ppm, kõrgeim kontsentratsioon on 147 ppm. La ja Ce sisaldused ületasid pXRF määramispiiri vaid üksikutes mõõtmistes ning kõrgeimad mõõdetud kontsentratsioonid olid vastavalt 519 ja 660 ppm.



Joonis 4. Puursüdamiku F109 litoloogiline tulp, koos proovivõtu kohtadega. Intervallis 230-240 m paiknev gneiss on murenenud.



Joonis 5. Puursüdamiku F109 keemiline koostis pXRF mõõtmiste põhjal. Põhielemendid on esitatud massiprotsentides, Y ppm skaalas. Punktirjoon tähistab kolme punkti keskmistatud sisaldusi.

4.2 Puursüdamik F109 mineraloogiline koostis

Mineraloogiline koostis määrati kokku 6 kivimiproovist. Kivimiproovides olevad põhilised mineraalid on kvarts (keskmiselt 37,2%), K-päevakivi (keskmiselt 29,7%) ning plagioklass (keskmiselt 27,2%). Vilkude sisaldus proovides on keskmiselt 4,8%. XRD-analüüsi käigus leiti ka kloriiti ja kaoliniiti enamikest proovidest. Amfibool esines proovis F109_2584 1,4%. Allaniiti ei suudetud tuvastada XRD-meetodil. Arvestades et Petersell *et al.*, (1971) õhikukirjeldustes on selle sisaldus märgitud kuni ühe mahuprotsendina kivimist, jäävad allaniidi sisaldused alla XRD määramispiiri (Tabel 1).

Tabel 1. Antud töös analüüsitud Kehra F109 puursüdamiku kivimiproovide keskmised mineraloogilised sisaldused massiprotsentides. tr – trace.

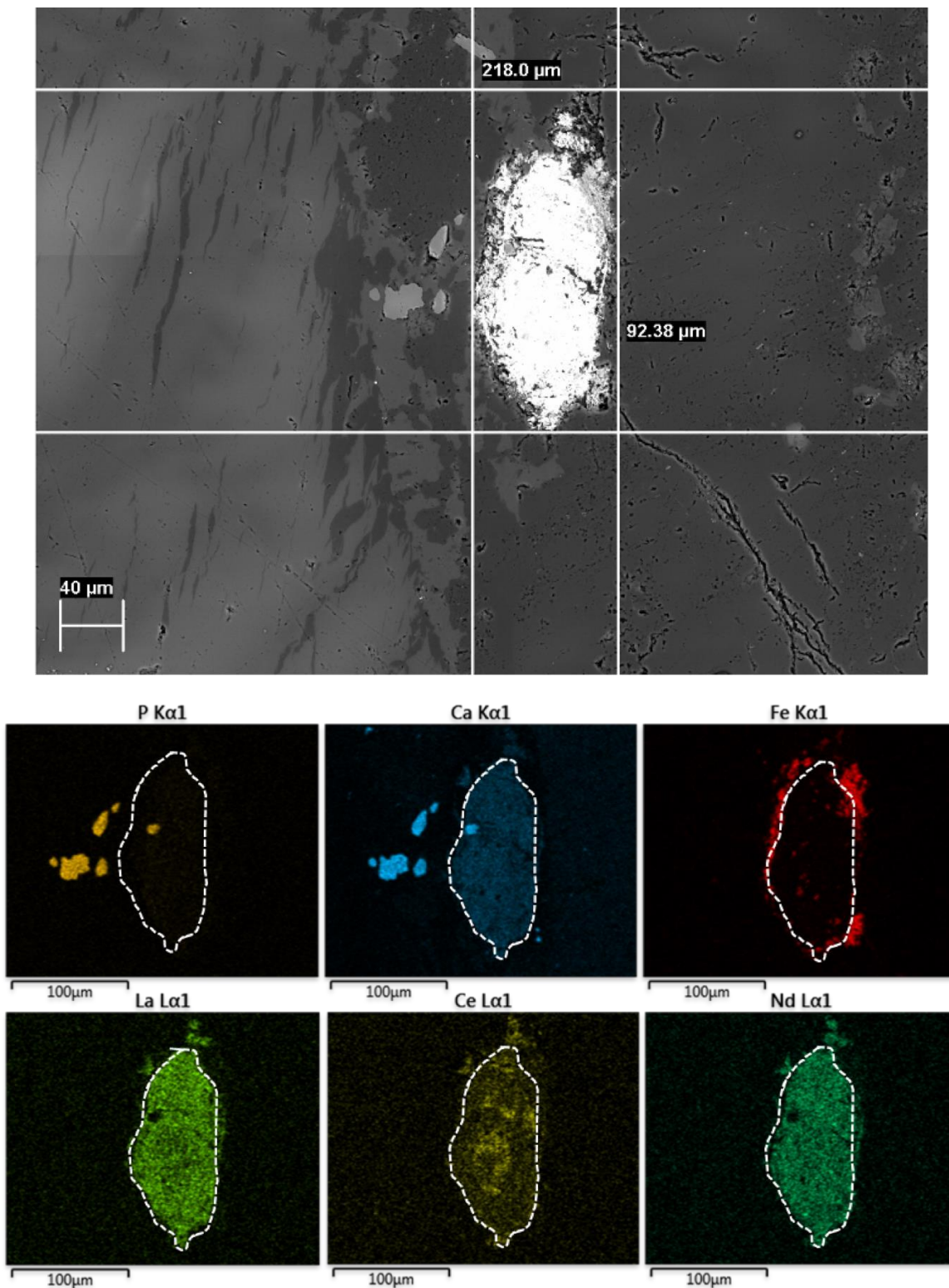
Proov	Kvarts	K-päevakivi	Plagioklass	Biotiit/muskoviit	Kloriit	Kaoliniit	Amfibool
F109_2584	36.6	26	26.2	9	tr.	tr.	1.4
F109_3063	32.6	34.6	26.9	4.5	tr.	tr.	
F109_3158	33.5	34.4	27.3	4.1	tr.		
F109_3505	37.4	25.3	30.7	5.8	tr.		
F109_3765	42.1	27.5	28	1.9	tr.		
F109_3803	40.5	30.6	24.2	3.6		tr.	
F109_keskmine	37.2	29.7	27.2	4.8			

Mõõdetud proovide mineraloogilised koostised on tüüpilised ränirikaste aluskorra kivimite jaoks ning sarnanevad teistele Tallinna vööndi aluskorra kivimitele (Soesoo *et al.*, 2004). Lisaks, Demina *et al.*, (2025) uuriti Leedu Kabeliai graniiti, mis on keskmise kuni väga jämedateraline, litoloogiliselt heterogeenne ja sisaldab arvukalt pegmatiitseid domeene. Pegmatiitsetes domeenides toimunud REE-mineralisatsioon on seotud oksüdeerivate F-CO₂ rikaste hüdrotermaalsete fluididega, mis on põhjustanud primaarsete mineraalide (titaaniit, apatiit) osalise lagunemise ja REE-mobilisatsiooni, seda allaniidi ja REE-karbonaatide näol. Uued aktsessoorsed mineraalid paiknevad teradevahelistes tühimikes ja mineraalide pragudes.

Võrreldes Leedu pegmatiitse graniidiga sisaldavad puursüdamiku F109 proovid mõnevõrra rohkem K-päevakivi ja vähem plagioklassi, kuid üldine koostis ja mineraalide proportsioonid on võrreldavad (Demina *et al.*, 2025).

4.3 Allaniidi petrograafiline kirjeldus ja keemiline koostis

SEM analüüsi põhjal paiknes allaniit tüüpiliselt erinevate mineraalifaaside kontaktidel, mineraalide lõhedes/murdepindadel või biotiidiga seotuna potentsiaalselt metamiktiseerunud terades. Kõige sagedamini on allaniit seotud kvartsi ja päevakivi mineraaliterade kontaktil. Puursüdamiku kirjelduste põhjal esineb allaniit proovides sageli pegmatiitide või pegmatiitse materjaliga kontaktis (Petersell *et al.*, 1971). Allaniidi esinemine puursüdamikus võib olla seotud pegmatiitsete soontega. Allaniit võib välja kristalliseeruda pegmatiidi soontest, sest sinna koonduvad magma jahtumisel mitteasenduvad elemendid (Guastoni *et al.*, 2017).



Joonis 6. Allaniidi tera SEM-i pildil. Allpool erinevate elementide sisaldused allaniidi tera ümber. Tera ümbritsetud katkendjoonega. Pilt võetud proovilt F109_3063.

Paljudes proovides esineb allaniit suurema terana või massina, sageli mõõtmetega 200 mikromeetrit pikk ja 100 mikromeetrit lai (Joonis 6). Analüüsitud REE rikkad tera olid samuti

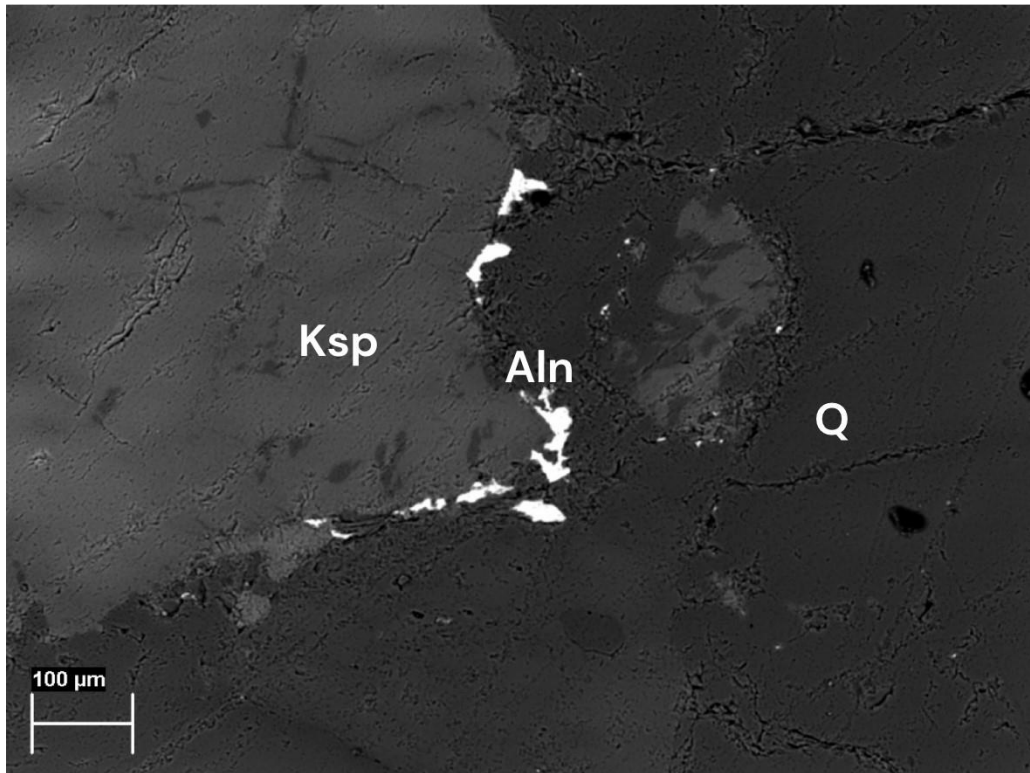
rikastunud Fe suhtes, mistõttu võib neid liigitada allaniidiks (Joonis 6). Kuna SEM-EDS analüüsi põhjal ei sisaldanud REE-rikkad terad olulisel määral P ega F, ei olnud tegu bastnäsiiti või monatsiidiga.

SEM-EDS kaardil on täheldatav ka raua kontsentreerumine tera servades (Joonis 6). Morin (1977) on kirjeldanud metamiktiseerunud allaniidi terades tsonaalset keemilist varieeruvust, sealhulgas raua kontsentratsiooni suurenemist tera äärealadel. Artiklis seostati seda allaniidi kasvuprotsessiga, mille käigus tekkiv mineraal vaesustub järk-järgult REE poolest ning rikastub Fe ja Al suhtes. Samuti võib hilisem leostumine elemente ümber paigutada (Morin, 1977). Samasugune tekkeprotsess võis ka käesoleval allaniidi teral esineda.

La, Ce, Nd kaartidel esineb kõrge sisaldus üle kogu tera, mis kinnitab mineraali rikastumist haruldaste muldmetallidega ja toetab allaniidiks määramist (Joonis 6).



Joonis 7. Kvartsi läbiv allaniidi soon. Pilt võetud proovilt F109_3063.

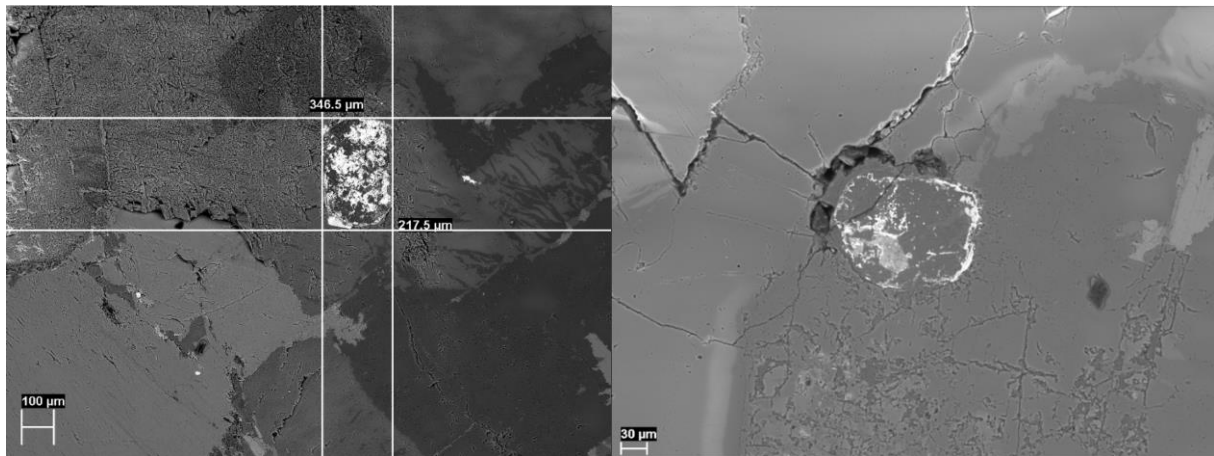


Joonis 8. SEM-i pilt valitud allaniidi terast. Pilt võetud proovilt F109_3765. Mineraalide lühendid on: Ksp – K-päevakivi, Aln – allaniit, Q – kvarts.

Mitmed võetud proovid pärinevad puursüdamiku intervallidest, mis paiknevad vahetult pegmatiitsete intervallide läheduses (Petersell *et al.*, 1971). Allaniiit võib esineda kvartsi terades lõhetäitena, mis viitab hilisemale fluidi migratsioonile mööda pragusid. Allaniiit on sagedasti seotud hüdrotermaalsete aga ka madalatemperatuuriliste fluididega (Gros *et al.*, 2020). Osa kvartsirikastest intervallidest võivad olla mõjutatud hilisemast deformatsioonist ja pegmatiitse intrusiooni fluididest, mille tulemusel võib REE lokaalne rikastumine olla toimunud ka pegmatiidist väljaspool asuvas ümbriskivimis, kus on allaniit kristalliseerunud. Kvartsiterades esinevad lõhed ning nende täitumine allaniidiga viitavad, et hilisemad protsessid on mõjutanud juba eksisteerivat mineraaltera (Joonis 7).

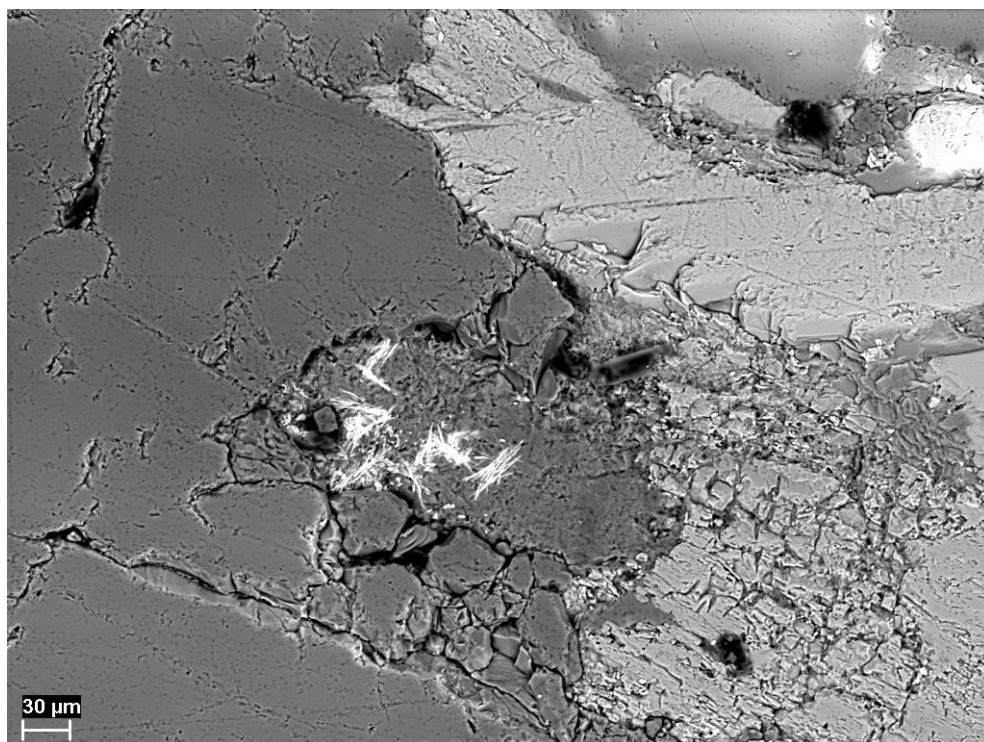
SEM-vaatlused näitavad, et allaniit paikneb tihti ka päevakivi ja kvartsi kontaktpiiridel (Joonis 8) või kivimi maatriksis. See viitab allaniidi kristalliseerumisele hilisemas arenguetaapis, kus pegmatoidne fluid on täitnud olemasolevad tühimikke või kasvanud mineraalidevahelistel piirpindadel. Sellised vaatlused toetavad tõlgendust, et allaniit ei ole ortomagmaatilise päritoluga, vaid on seotud hilisema ümberkristalliseerumise või kataklastilise protsessiga. Arvestades et F109 kivimid on märkimisväärselt lõiguti kataklaseerunud läbi puursüdamiku

(Petersell *et al.*, 1971), võib eeldada et allaniit on samuti tekkinud hilisema diageneesi või metamorfismi käigus.



Joonis 9. Näide potentsiaalsest metamiktiseerumisest kahel allaniidi teral. Pildid võetud proovidelt F109_3063 ja F109_3158.

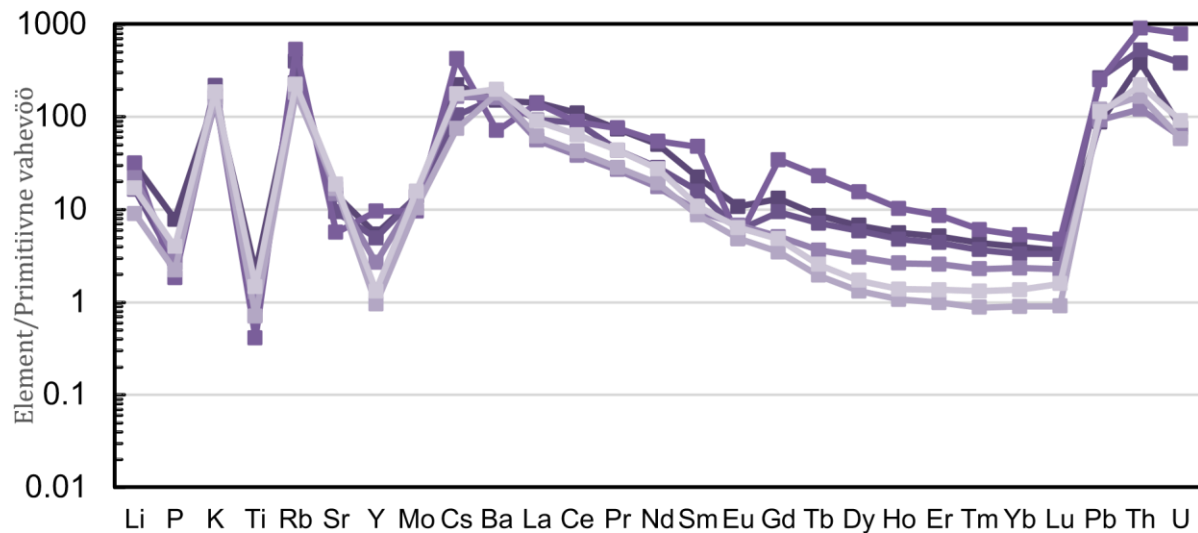
Allaniit ei esine alati homogeense terana. See esineb sagedasti biotiidiga segafaasis või on tera äärtesse koondunud (Joonis 9). Keskosa on tõenäoliselt biotiit või muu kaasnev faas (proov F109_3158, F109_3803). Kõik need terad näitavad potentsiaalset metamiktiseerumist, kus algne kristallikuju on osaliselt rikutud ning töötlemise käigus (proovi lihvimisega) võib osa terakesest kaduma minna.



Joonis 10. Näide nõelja morfoloogiaga allaniidi terast. Pilt võetud proovilt F109_3505.

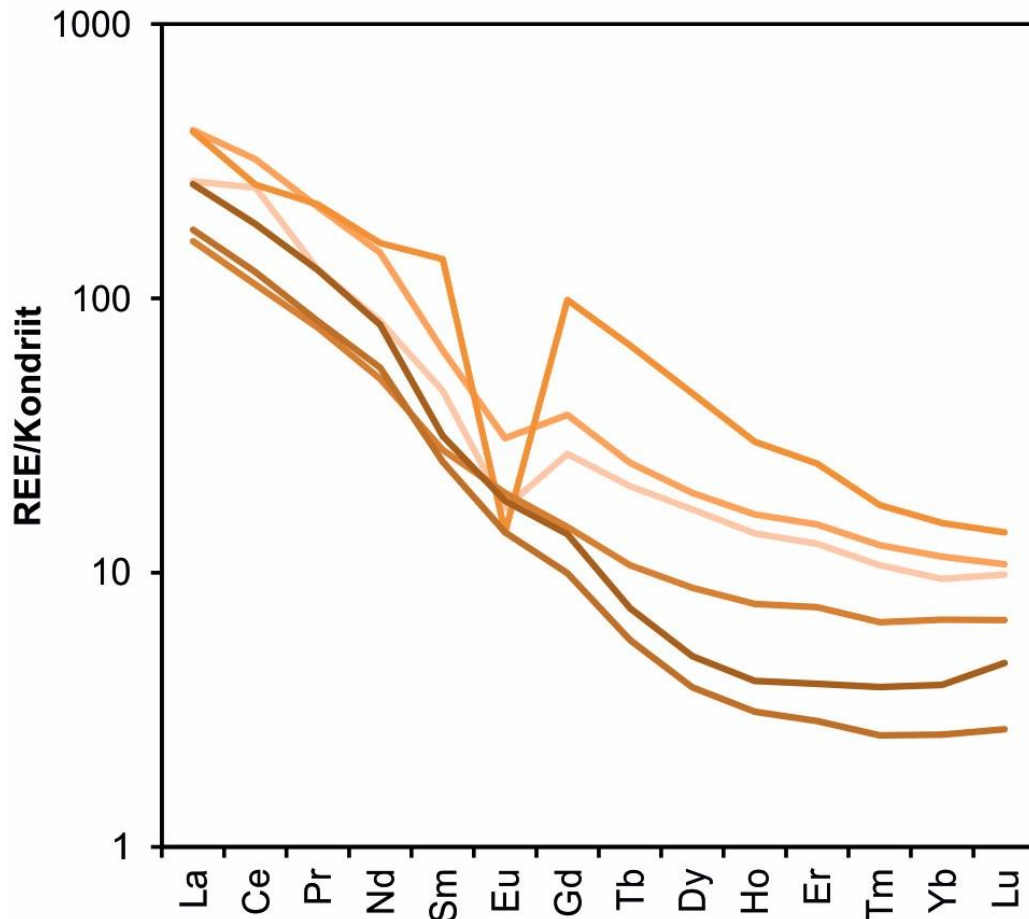
Proovis F109_2584 ja F109_3505 võis allaniit esineda nõeljate, piklike teradena, mõõtmetega umbes 20 mikromeetrit pikk, ning 5-10 mikromeetrit lai (Joonis 10).

4.4 Kogukivimi ja allaniidi REE ja jälgelementide sisaldused



Joonis 11. Kogukivimi mitte-asenduvate elementide rikastumine võrreldes primitiivse vahevööga. Vahevöö väärtused Palme & O'Neill, (2007) järgi.

Kogukivimis jäävad Σ REE sisaldused vahemikku 151-412 mg/kg (keskmine sisaldus 277 mg/kg), kõige kõrgemad sisaldused on proovis F109_2584. Võrreldes primitiivse vahevööga on mitmed elemendid tugevalt rikastunud, samas teiste seas esineb negatiivseid anomaaliaid (Joonis 11). Kogukivimi REE sisaldused varieeruvad ~100 kordsest rikastumisest LREE puhul kuni vahevööga sarnaste kontsentratsioonideni HREE puhul. Ühel proovil (F109_3765) on pea võrdsed HREE väärtused võrreldes vahevööga. Graafikult on ka näha, et proovid on vaesustunud Ti suhtes. Samuti on Y sisaldused suhteliselt madalad, jäädes vahemikku 1-10. Proovis F109_3158 eristub ka selge negatiivne Eu anomaalia. Eu anomaalia kivimis on põhjustatud selle elemendi plagioklassi minemisega (Weill & Drake, 1973). Proovide Th, U ja Pb sisaldused on vastavalt 10-76, 1-17 ja 16-49 mg/kg. Need väärtused võrreldes maakoorega on rikastunud kuni 1000-kordselt, Pb kuni 250-kordselt (Joonis 11). Kuna Th ja U lagunevad radiogeenseks pliiks, võib nende kolme elemendi kõrge sisaldus tuleneda allaniidi sisaldusest.

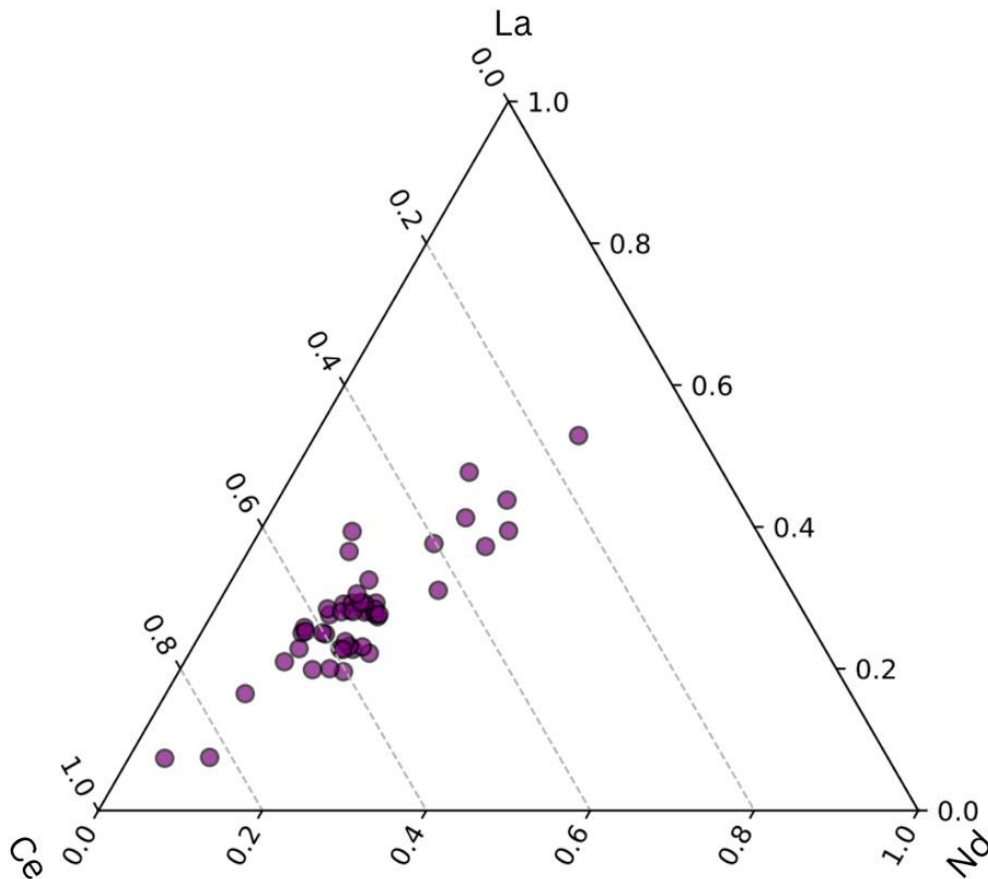


Joonis 12. Kogukivimi REE sisaldused normaliseeritud kondriitsetele väärtusele. Kondriidi väärtused McDonough & Sun, (1995) järgi.

Võrreldes kondriitsete väärtustega on F109 kogukivim tugevalt rikastunud LREE suhtes – La ja Ce on rikastunud üle 100 korra. Seevastu on HREE sisaldused oluliselt madalamad, jäädes keskmiselt vahemikku 1-10. Saadud tulemused sarnanevad teiste granitoidsete kivimitega, kus on LREE selgelt rikastunud võrreldes HREE. Magma fraktsioneerumisel kontsentreeruvad mitteasenduvad elemendid (kaasa arvatud REE) jääksulasse, eelistatult jäävad just LREE magmasse (White, 2005). Ränirikastes kivimites on LREE sisaldused seega HREE võrreldes kuni mitu suurusjärku rohkem rikastunud (White, 2005). F109 kivimiproovides täheldatud LREE domineerimine on tüüpiline granitoidsetele kivimitele.

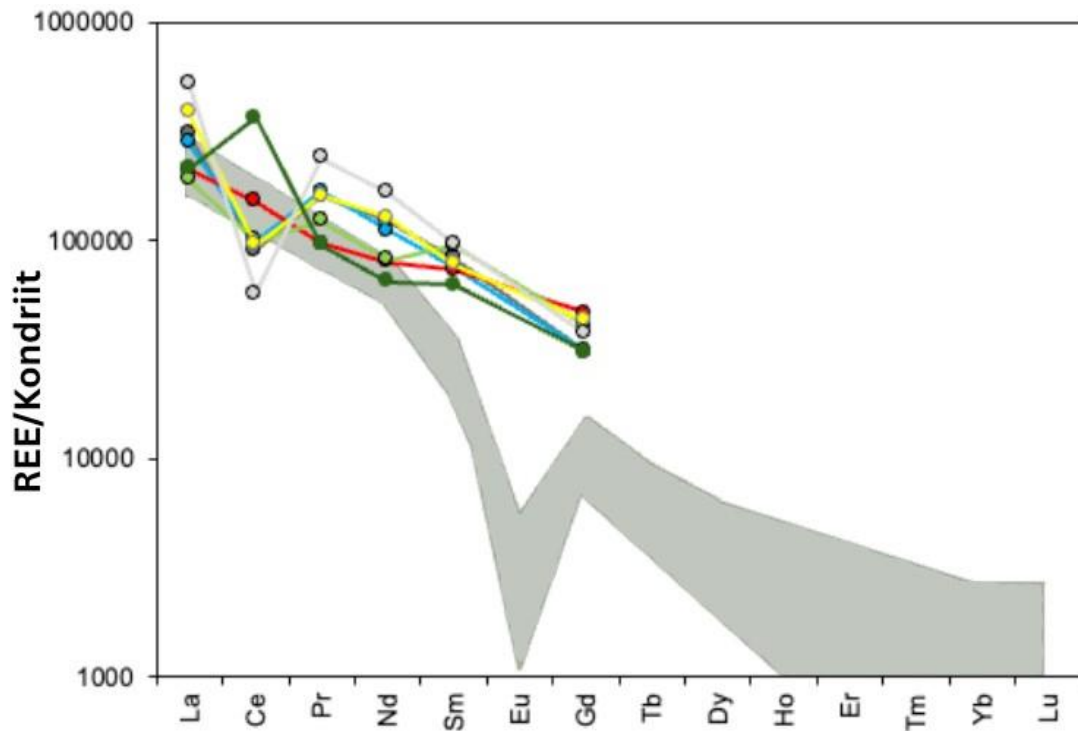
Yang *et al.*, (2010) on kirjeldanud Bayan Obo karbonatiitides kõrget LREE rikastumist, mis on võrreldes vahevööga rikastunud 10^5 - 10^6 vahemikus. Sarnaseid tulemusi kirjeldas ka Benson *et al.*, (2025), kes uurisid Mountain Pass karbonatiitide maagistumist. Selles uuringus esines dolomiitsetes ja kaltsiitsetes karbonatiitides tugev LREE rikastumine, mille väärtused võrreldes

vahevööga jäid vahemikku 10^3 - 10^5 . HREE väärtused jäid vahemikku 10^1 - 10^2 (Benson *et al.*, 2025). Puursüdamiku F109 LREE väärtused võrreldes vahevööga jäävad 100 vahemikku, HREE väärtused jäävad enamjaolt vahemikku 1-10. REE muster viitab küll kergele LREE rikastumisele, kuid ei ole võrreldav majanduslikult oluliste karbonaattsete REEmaagistumistega nagu seda on Bayan Obo ja Mountain Pass maardlad.



Joonis 13. Allaniidi Ce-La-Nd kolmnurkdiagramm.

Ce moodustab allaniidist 9-35%, La 7-20%, Nd 4.5-11%, teiste REEde osakaal on oluliselt madalam. Kolmnurkdiagrammilt on näha, et domineerivaks REEks allaniidis on Ce. La ja Nd osatähtsus on mõnevõrra madalam (Joonis 13). Seega on Ce märkimisväärne ülekaal teiste REEde suhtes, ning selle põhjal saab klassifitseerida F109 levivat REE-mineraali allaniit(Ce)-ks.



Joonis 14. Kondriidi suhtes normaliseeritud allaniidi terade REE mustrite graafik SEM-EDS andmete põhjal. Hall ala Zhao *et al.*, (2023) järgi allaniidi REE kontsentratsioonid.

SEM-EDS meetodil mõõdetud F109 allaniidi kondriit-normaliseeritud graafik näitab selget rikastumist kergetest muldmetallidest (LREE), mis on sellele mineraalile ka iseloomulik (Joonis 14). Kondriidiga võrreldes on rikastumine suurusjärgus 10^5 kuni 10^6 korda. Võrreldes Zhao *et al.*, (2023) uuringuga (Joonis 14, hall ala), on näha sarnasust jaotusmustrite trendis lantaanist gadoliiniumini. Kuigi käesoleva töö andmestik on piiratud LREE ja Gd vahemikuga, on põhjust oletada, et ka raskemate muldmetallide (HREE) osas jätkub trend sarnaselt.

Majanduslikult kõige kõrgema nõudlusega REE on Nd, Pr, Dy ja Tb (Gauß *et al.*, 2021) Nii Nd kui Pr sisaldused on mõõdetud allaniidi proovides väga kõrged, ulatades vastavalt kuni 12% ja 3,2% juurde. Kuigi Nd ja teiste LREE sisaldused on mineraalis väga kõrged, on kogukivimi allaniidi sisaldused siiski väga madalad. Seetõttu on ka kogukivimi REE sisaldused madalad (Joonis 15), mistõttu võib eeldada et Tallinna tsooni gneisside REE-maagi potentsiaal ei ole majanduslikus mõttes perspektiivikas. Analüüsitud kontsentratsioonid jäävad oluliselt alla tüüpilistele majanduslikult huvipakkuvatele REE-maakide tasemele, kus REE mineralisatsioon on mitu suurusjärku kõrgem (Yang *et al.*, 2010; Benson *et al.*, 2015) ning seotud muude kontsentreerunud mineraalsete faasidega (bastnäsiit, monatsiit või karbonatiidid). REE esinevad uuritud kivimites lisandkomponendina aktseessoorsetes mineraalides, mitte eraldiseisva rikastunud maagina.

Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti haruldaste muldmetallide mineralisatsiooni 1971. aastal puuritud puursüdamiku F109 aluskorra intervalli, millest varasemad uuringud on kirjeldanud REEmineraali allaniidi esinemist. Töö käigus kirjeldati kivimiproovide petroloogiat, morfoloogiat ja mineraloogiat skaneerivas elektronmikroskoobis (SEM) ja röntgendifraktomeetri (XRD) meetodil, keemilist koostist käsi-röntgenfluorestsents (pXRF) meetodi ja dispersiivse detektorsüsteemiga (SEM-EDS), ning jälgelementide sisaldust kogu kivimis induktiivsidestatud plasma massispektromeetriga (ICP-MS).

Puursüdamiku F109 näol oli tegemist märkimisväärselt migmatiidistunud ja kataklaseerunud gneissidega, milles esines rohkesti pegmatiitseid vahekihte. Puursüdamikust võeti kuus kivimiproovi sügavustelt 258,4 m; 306,3 m; 315,8 m; 350,5 m; 376,5 m; 380,3 m. Pea kõik proovid asusid vahetus läheduses pegmatiitsete tsoonidega, mis annab vihjeid allaniidi mineralisatsioonile. Pegmatiitsed intrusioonid ja hüdrotermaalsed fluidid on mänginud rolli allaniidi tekkel, täites eksisteerivaid lõhesid ja muid tühimikke ning kristalliseerudes nendes.

Allaniit esines puursüdamiku kivimites väga varieeruvalt: seda esines metamiktiseerunud terade näol, lõhetäitena kvartsi terades, mineraali faaside vahel kui ka üksikute teradena kivimi maatriksi sees. Mineraloogilise koostise alusel sarnanes kivim Leedu Kabeliai graniidiga, kus on täheldatud analoogseid REE-mineralisatsiooni ilminguid. Kogukivimis jäävad REE sisaldused vahemikku 151-412 mg/kg. Nii vahevöö kui kondriidiga võrreldes oli kogu kivim rikastunud LREE poolest 100-kordselt, allaniidi terades oli LREE rikastumine aga suurusjärgus 10^5 kuni 10^6 korda võrreldes kondriidiga. HREE väärtused võrreldes kondriidi ja vahevööga jäid enamjaolt vahemikku 1-10.

Uuringus leiti, et REE sisaldus ja suhted Kehra piirkonna aluskorra gneissides on võrreldavad tüüpiliste graniitidega. Võrreldes Bayan Obo ja Mountain Pass REE-maakidega, on Tallinna tsooni gneisside REE sisaldused mitu suurusjärku väiksemad. Majanduslik perspektiiv REEmaagina Tallinna vööndi gneissidel puudub.

Rare Earth Element mineralization in the Estonian Precambrian basement based on the example of drill core F109

Kalev Kivioja

Summary

This thesis investigated the occurrence, mineralogy and geochemistry of Rare Earth Element (REE) mineralization in the Precambrian basement rocks from the Tallinn Zone of North Estonia, with a particular focus on allanite-bearing gneisses and pegmatites from the F109 drill core. This study combines X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) to evaluate the distribution of REEs throughout the drill core and the geological processes needed for their enrichment. Additionally, to evaluate the geochemical composition of allanite grains, scanning electron microscope with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) was used.

Because of the relatively high REE concentrations that have been found in the Fennoscandian Shield, particularly Sweden and Finland, similar concentrations could hypothetically be found in the Estonian Precambrian rocks. Estonian Precambrian rocks are comparable to those of Southern Finland and the Bergslagen region (Sweden), where REE containing deposits have been found.

The F109 drill core near Kehra was chosen for this thesis because of its relative abundance of allanite, which is a REE-rich mineral from the epidote group. Allanite occurs in various forms throughout the drill core, from potentially metamict grains to interstitial spaces, such as veins that fill fractures within quartz crystals and along mineral phase boundaries. Many samples were collected near pegmatite zones, indicating that pegmatite intrusions could play a role in the mineralization of allanite. These fluids filled pre-existing fractures and intergranular spaces before crystallising in them.

Although the analyzed samples contain detectable REE enrichment, the measured whole-rock concentrations are relatively low in comparison to some well known and economically significant REE deposits, such as the REE-carbonatites of Bayan Obo in China and Mountain Pass in America. Consequently, the rocks analyzed in this thesis can not be considered as REE ore material. However, the results could improve our understanding of accessory mineralhosted

REE mineralization in the Tallinn Zone of North Estonia and provide information on the postmagmatic and hydrothermal evolution of crystalline basement rocks.

Tänuavaldused

Töö autor tänab väga oma juhendajat Kaarel Lumistet suure toetuse ja abi eest kogu tööprotsessi vältel, samuti Johannes Vindi, kes aitas Arbaveres kaste tõsta.

Kasutatud kirjandus

- Al-Ani, T., Molnár, F., Lintinen, P. & Leinonen, S. (2018). Geology and Mineralogy of Rare Earth Elements Deposits and Occurrences in Finland. *Minerals*, 8(8), 356. <https://doi.org/10.3390/min8080356>
- 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, 219-230. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90115-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90115-8)
- Bogdanova, S., Gorbatshev, R., Skrildaite, G., Soesoo, A., Taran, L. & Kurlovich, D. (2015). Trans-Baltic Palaeoproterozoic correlations towards the reconstruction of supercontinent Columbia/Nuna. *Precambrian Research*, 259, 5-33. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.11.023>
- Chappell, B. W. & White, A. J. R. (1992). I- and S-type granites in the Lachlan Fold Belt. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83(1-2), 1-26. <http://dx.doi.org/10.1017/S0263593300007720>
- Demina, O., Skridlaite, G., Šilauskas, L., Łacki, M., Maliszewska, B. M., Bagiński, B. (2025). Post-magmatic alteration in the Kabeliai granite, Lithuania: evidence from petrography, mineral chemistry, and accessory minerals. *BALTICA*, 38(2), 143-159. <https://doi.org/10.5200/baltica.2025.2.3>
- Dominique, G., Dossa, K. F., Lariviere, D., & Khasa, D. P. (2025). Environmental, health and social acceptability issues associated with rare earth elements: a systematic literature review. *Discover Environment*, 3, 79. <https://doi.org/10.1007/s44274-025-00274-y>
- Eesti Geoloogiateenistus. Eesti kristalse aluskorra kivimite strateegiliste maavarade otsingute ja uuringute teekaart (2023).
- EGT puuraukude rakendus. <https://gis.egt.ee/portal/apps/dashboards/99f758ac4ef548f686b831adb3199378>. (Vaadatud 25.02.2026).
- Euroopa Komisjon. Critical Raw Materials. <https://single-market->

economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-rawmaterials_en. (Vaadatud 11.16.2025).

Eurostat. Imports of rare earth elements saw 30% drop in 2024. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/w/ddn-20250409-1>. (Vaadatud 09.04.2025).

Gauß, R., Burkhardt, C., Carencotte, F., Gasparon, M., Gutfleisch, O., Higgins, I., Karajić, M., Klossek, A., Mäkinen, M., Schäfer, B., Schindler, R. & Veluri, B. (2021). Rare Earth Magnets and Motors: A European Call for Action. A report by the Rare Earth Magnets and Motors Cluster of the European Raw Materials Alliance. Berlin.

Gros, K., Slaby, E., Jokubauskas, P., Slama, J. & Kozub-Budzyn, G. (2020). Allanite Geochemical Response to Hydrothermal Alteration by Alkaline, Low-Temperature Fluids. *Minerals*, 10(5), 392. <https://doi.org/10.3390/min10050392>

Guastoni, A., Nestola, F. & Schiazza, M. (2017). Post-magmatic solid solutions of $\text{CaCeAl}_2(\text{Fe}^{3+}_{2/3})[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, allanite-(Ce) and REE-bearing epidote in miarolitic pegmatites of Permian Baveno granite (Verbania, central-southern alps, Italy). *Miner Petrol*, 111, 315-323. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0475-x>

Kirs, J., Puura, V., Soesoo, A., Klein, V., Konsa, M., Koppelmaa, H., Niin, M. & Urtson, K. (2009). The Crystalline basement of Estonia: rock complexes of the Palaeoproterozoic Orosirian and Statherian and Mesoproterozoic Calymmian periods and Regional correlations. *Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus*, 58(4), 219-228. <https://doi.org/10.3176/earth.2009.4.01>

Klinger, J. M., (2015). A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. *The Extractive Industrie and Society*, 2(3), 572-580. <http://dx.doi.org/10.1016/j.exis.2015.05.006>

Liu, C., Xu, L., Deng, J., Tian, J., Wang, D., Xue, K., Zhang, X., Wang, Y., Fang, J. & Liu, J. (2023). A review of flotation reagents for bastnäsite-(Ce) rare earth ore. *Advances in Colloid and Interface Science*. 321, 103029. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103029>

Long, K.R., Van Gosen, B.S., Foley, N.K. & Cordier, D. (2012). The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: A Summary of Domestic Deposits and a Global

- Perspective. *Non-Renewable Resource Issues*; 131–155. https://doi.org/10.1007/97890-481-8679-2_7
- Maa- ja Ruumiameti kaardirakendus. <https://xgis.maaamet.ee/xgis2/page/app/maainfo> (Vaadatud 18.05.2026).
- Mancheri, N.A. (2012). Chinese Monopoly in Rare Earth Elements: Supply–Demand and Industrial Applications. *China Rep.* 48(4), 449–468. <https://doi.org/10.1177/0009445512466621>
- McDonough, W. F. & Sun, S. s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4), 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
- McLennan, S. & Taylor, S. (2012). Geology, Geochemistry and Natural Abundances of the Rare Earth Elements. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2004>
- Morin, J. A. (1977). Alanite in granitic rocks of the Kenora-Vermillion bay area, Northwestern Ontario. *Canadian Mineralogist*, 15, 297-302.
- Palme, H. & O'Neill, H. S. C. (2007). Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. *Treatise on Geochemistry*, 2, 1-38, <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/02177-0>
- Petersell, V., Puura, V., Koppelmaa, H., Detkovski, S., Kivisilla, J., Kaarup, O., Möttus, V., Niin, M. & Suuroja, K. (1971). Geoloogiline ekspeditsioon kristalse aluskorra kaardistamiseks. NSVL Geoloogia Ministeerium. (vene keeles). Геологическая партия по картированию кристаллического фундамента, МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИЙ СССР.
- Puura, V., Hints, R., Huhma, H., Klein, V., Konsa, M., Kuldkepp, R., Mänttari, I. & Soesoo, A. (2004). Svecofennian metamorphic zones in the basement of Estonia. *Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus*, 53(3), 190-209. <https://doi.org/10.3176/geol.2004.3.04>
- Md. Rahman, A., Md. Nahin, N.I., Md. Mostafa, G., Pownceby, M.I., Hayatullah, Md. Hossen, N., Md. Hossain, M., Md. Alam, S., Md. Rana, S., Fakir, A. K. & Md. Uddin, R. (2025). Extraction of rare earth elements from monazite: a review of current practices and emerging opportunities for Bangladesh. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1-17. <https://doi.org/10.1080/08827508.2025.2598605>

- Rare Earth Exchanges. (2025). Bayan Obo Mine: The Unseen Power Behind Global Technology– and Its Heavy Cost. <https://rareearthexchanges.com/news/bayan-obomine-the-unseen-power-behind-global-technology-and-its-heavy-cost/>. (Vaadatud 18.05.2026)
- Sachkov, V. I., Nefedov, R. A., Medvedev, R. O., Amelichkin, I. V., Sachkova, A. S., Shcherbakov, P. S., Solovyev, V. S., Leonov, D. I. & Biryukov, D. A. (2023). Content and Forms of Radioactive Elements in Orthite (Allanite). *Minerals*, 13(3), 366. <https://doi.org/10.3390/min13030366>
- Sadeghi, M., Morris, G. A., Carranza, E. J. M., Ladenberger, A. & Andersson, M. (2013). Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 133, 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.015>
- Sadeghi, M., Arvanitidis, N. & Ladenberger, A. (2020). Geochemistry of Rare Earth Elements in Bedrock and Till, Applied in the Context of Mineral Potential in Sweden. *Minerals*, 10(4), 365. <https://doi.org/10.3390/min10040365>
- Sager, M. & Wiche, O. (2024). Rare Earth Elements (REE): Origins, Dispersion and Environmental Implications- A Comprehensive Review. *Environments*, 11(2), 24. <https://doi.org/10.3390/environments11020024>
- Sarapää, O., Ani, T. A., Lahti, S. I., Lauri, L. S., Sarala, P., Torppa, A. & Kontinen, A. (2013). Rare earth exploration potential in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, 133, 25-41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.05.003>
- Smye, A. J., Robert, N. M. W., Condon, D. J., Horstwood, M. S. A. & Parrish, R. R. (2014). Characterising the U-Th-Pb systematics of allanite by ID and LA-ICPMS: Implications for geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 1-28. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.021>
- Soesoo, A., Puura, V., Kirs, J., Petersell, V., Niin, M. & All, T. (2004). Outlines of the Precambrian basement of Estonia. *Eesti Teaduste Akadeemia Kirjastus*, 53(3), 149–164.

- Solano Acosta, J. D., Soesoo, A., Hints, R., and Graul, S.: Is the Estonian Alutaguse Section of Eastern Fennoscandia a continuation of the Southern Svecofennian Finnish Terranes, or is it akin to the Swedish Bergslagen region?, EGU General Assembly 2025, Vienna, Austria, 27 Apr–2 May 2025, EGU25-7212, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu257212>, 2025
- U.S. Geological Survey, (2026), Mineral commodity summaries 2026, (Version 1.2), <https://doi.org/10.3133/mcs2026>
- Van Gosen, B. S., Verplanck, P. L., Seal, R. R., II, Long, K. R. & Gambogi, J. (2017). Rareearth elements. (K. J. Schultz, J. H. DeYoung Jr., R. R. Seal II, & D. C. Bradley., eds.). *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*, 0, 1–31, <https://doi.org/10.3133/pp1802O>
- Xiao, Z. & Zhang, W. (2024). Review of allanite: Properties, occurrence and mineral processing technologies. *Green and Smart Mining Engineering* 1(1), 40-52. <https://doi.org/10.1016/j.gsme.2024.04.004>
- Weill, D. F. & Drake, M. J. (1973). Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science*, 180(4090), 1059-1060. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.180.4090.1059>
- White, W. M., (2005). *Geochemistry*
- White, W. M., (2020). *Geochemistry*, Second Edition.
- Zhao, X., Li, N., Niu, H., Jiang, Y., Yan, S., Yang, Y. & Fu, R. (2023). Hydrothermal alteration of allanite promotes the generation of ion-adsorption LREE deposits in South China. *Ore Geology Reviews*, 155, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105377>
- Yang, X., Zheng, Y., Yang, X., Zhang, P. & Bas, M. J. (2010). A Geochemical Study of an REE-rich Carbonatite Dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, Northern China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 74(3), 605-612. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2000.tb00031.x>

Lisad

Lisa 1. ICP-MS tulemuste tabel jälgelementide jaoks F109 puursüdamiku kivimiproovidest. Väärtused ppm-ides.

	F1092584	F1093063	F1093158	F1093505	F1093765	F1093803
Li	49.16	26.22	50.37	35.09	14.48	27.24
P	676.80	229.20	156.86	260.64	190.31	343.74
K	41745.49	56696.72	44352.48	37596.92	41996.35	48559.94
Ti	2726.64	918.64	526.03	1664.23	902.54	1882.68
Rb	140.54	241.16	325.32	131.77	110.44	136.04
Sr	292.92	190.92	114.86	302.04	341.33	378.88
Y	23.73	21.63	41.82	11.68	4.17	5.78
Mo	0.54	0.54	0.37	0.56	0.41	0.61
Cs	3.99	1.88	7.62	2.99	1.34	3.19
Ba	1017.71	1093.61	482.11	1089.79	1205.04	1338.21
Pb	16.17	49.16	46.20	17.14	22.41	20.88
Th	32.05	44.64	76.31	10.11	13.91	18.45
U	1.66	8.30	17.38	1.34	1.27	1.98

Lisa 2. ICP-MS tulemuste tabel REE jaoks F109 puursüdamiku kivimiproovidest. Väärtused ppm-ides.

	F1092584	F1093063	F1093158	F1093505	F1093765	F1093803
La	97.39	63.41	96.17	38.30	42.21	61.86
Ce	197.30	155.81	159.26	68.85	76.48	114.62
Pr	20.05	11.82	20.43	7.27	7.68	11.78
Nd	67.20	37.76	72.69	23.27	25.55	36.63
Sm	9.56	6.80	20.56	4.15	3.76	4.66
Sm	9.56	6.80	20.56	4.15	3.76	4.66
Eu	1.74	0.97	0.79	1.10	0.79	1.03
Gd	7.49	5.39	19.64	2.92	1.99	2.75
Tb	0.91	0.75	2.44	0.38	0.21	0.27
Dy	4.81	4.18	11.10	2.17	0.94	1.22
Ho	0.89	0.76	1.64	0.42	0.17	0.22
Er	2.40	2.04	4.00	1.20	0.46	0.63
Tm	0.31	0.26	0.44	0.16	0.06	0.09
Yb	1.84	1.53	2.44	1.08	0.41	0.63
Lu	0.26	0.24	0.34	0.16	0.06	0.11

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kalev Kivioja,

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

Haruldaste muldmetallide mineralisatsioon Eesti aluskorras puursüdamiku F109 näitel,

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.

Kalev Kivioja

24.05.2026