

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

Taavi Tomingas

Atmosfääri CO₂ Balti paleomulla moodustumisel

Neoproterosoikumi lõpus

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Peeter Somelar

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Allkiri, kuupäev

TARTU 2020

Annotatsioon

Atmosfääri CO₂ Balti paleomulla moodustumisel Neoproterosoikumi lõpus

Käesoleva töö eesmärgiks on hinnata tugevalt murenenud kaoliniitse Balti paleomulla keemilise koostise alusel Neoproterosoikumi lõpu atmosfäärses CO₂ sisaldusi ning analüüsida CO₂ sisalduste mõju murenemise intensiivsusele. Töö teoreetiline osa annab ülevaate Balti murenemiskooriku geoloogilisest taustast ja praktilises osas analüüsitakse puuraukude F97 (Velise) ja F339 (Vanaküla) murenemiskoorikut mineraloogilist ja keemilist koostist.

Märksõnad: paleomuld, pCO₂, paleoatmosfäär, murenemine

CERCS: P420 – petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Abstract

Atmospheric CO₂ during the formation of the Baltic paleosol at the end of the Neoproterozoic

The main aim of this thesis is to estimate the atmospheric CO₂ concentrations at the end of the Neoproterozoic using chemistry of heavily weathered kaolinitic Baltic paleosols and to assess the effect of CO₂ on the intensity of weathering. The theoretical part of the thesis gives an overview of the geological background of the Baltic paleosol. The practical part of the thesis gives an overview of the mineralogical and chemical composition of borehole samples from wells F97 (Velise) and F339 (Vanaküla).

Keywords: paleosol, weathering, paleoatmosphere, pCO₂

CERCS: P420 – petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Geoloogiline taust	5
2. Materjalid ja meetodid	7
2.1 CO ₂ arvutuse meetoodika	8
3. Tulemused	10
3.1 Keemiline koostis	10
3.2 Mineraalne koostis	12
3.3 Süsinikdioksiidi arvutus	13
4. Arutelu	15
Kokkuvõte	16
Atmospheric CO ₂ during the formation of the Baltic paleosol at the end of the Neoproterozoic	17
Tänuavaldused	18
Kasutatud kirjandus	19
Lisad	22
Lisa 1. F339 keemia tulemused, sisaldused wt%, sügavus meetrites	22
Lisa 2. F97 keemia tulemused, sisaldused wt%, sügavus meetrites	23

Sissejuhatus

Paleomullad on kunagiste muldade või murenemiskoorikute jäänukid, mis on tekkinud Maa ajaloos stabiilse kontinentaalse settimise käigus (Holland 1992). Mulla tekke juures mängib olulist rolli sette või kivimi füüsiline, bioloogiline ja/või keemiline murenemine, mida omakorda mõjutavad mullatekke aegne kliima ja keskkonna tingimused. Murenemiskoorikud (sh. paleomullad) kujunevad otseses kontaktis nende moodustumisaegse atmosfääriga (Sheldon ja Tabor 2009). Seega peegeldavad paleomullad mullatekke aegseid kliima tingimusi (temperatuur, sademed) (Driese jt., 2007) ja atmosfääri koostist (Holland, 1992), aga ka hilisemaid tektoonilisi ja/või hüdrotërmaalseid sündmusi (Murakami jt., 2011). Erilise tähelepanu all on Eelkambriumi paleomullad, eriti mullad, mis arenesid Arhaikum-Proterosoikum ja Proterosoikumi-Paleosoikumi piiril, mil toimuvad suured muutused Maa atmosfääri koostises (Och ja Shield-Zhou 2012). Neoproterosoikumile (~540-1000 Ma) oli iseloomulik muutlik kliima, kus globaalsed jätumised vahelduvad kasvuhoonekliima perioodidega, mil toimusid suured muutused süsiniku ringes ning toimus hapniku sisalduse tõus tänapäevasele tasemele ning kõige tipuks hulkraksete loomade ilmumine (Narbonne, 2005). Nende sündmustega kaasnes tugev kontinentide erosioon ja murenemine, mille kohta annavad vihjeid Neoproterosoikumi mereliste setete geokeemilised andmed. Murenemise käigus ookeanidesse transporditud mitmed olulised toitained loid tingimused fotosünteesiliste organismide vohamiseks ja hapniku tekkeks ja hilisemaks elu levikuks maismaale (Campbell ja Squire, 2010). Tänapäevani on need sündmused teadusliku arutelu allikaks ja neile protsessidele pole ühtset seletust (Pierrehumbert jt. 2011). Kontinentaalsetes läbilõigetel on see periood markeeritud globaalse põiksusega (Great Unconformity), mis on leitav kõigilt tolaaegsetelt mandritelt: Avaloonia, Baltika, Gondwana, Laurentia ja Siber (Avigad jt., 2005; Brasier, 1980; Peters ja Gaines, 2012), ning eraldab enamikes piirkondades Ediacara ja Kambriumi kivimeid kristalsest aluskorrast (Peters ja Gaines, 2012). Antud põiksus paikneb ka Eesti kristalsel aluskorral, mida markeerib murenemiskoorik nn. Balti paleomuld, mis on säilinud suurtes paksustes ja tekkis umbes 560 kuni 600 Ma aatat tagasi (Liivamägi jt., 2015).

Kuigi Neoproterosoikumi hapniku O₂ kontsentratsioonide tõus on hästi teada (Och ja Shield-Zhou 2012) on palju suuremaks küsimärgiks hapnikuga kaasnenud elementide, nagu näiteks CO₂, sisaldus. CO₂ kontsentratsioon mängib olulist rolli kliimaatiliste tingimuste kujunemisel, eriti keskmistes temperatuurides, aga ka vihmavee pH kujunemises, mis omakorda mõjutavad oluliselt

murenemise intensiivsust (Hayes jt., 2020). Paleomuldasiid on laialdaselt kasutatud Eelkambriumi atmosfääri CO₂ sisalduste intepreterimiseks (Somelar jt., 2020, Michell ja Sheldon, 2011; Sheldon, 2006), kuid teadmised Neoproterosoikumi atmosfäärse CO₂ sisalduse ja kontinentaalse murenemise kohta on lünklikud või limiteeritud.

Käesoleva töö eesmärgiks on hinnata tugevalt murenenud kaoliniitse Balti paleomulla keemilise koostise alusel Neoproterosoikumi lõpu atmosfäärse CO₂ sisaldusi ning analüüsida CO₂ sisalduste mõju murenemise intensiivsusele. Töö teoreetiline osa annab ülevaate Balti murenemiskooriku geoloogilisest taustast ja praktilises osas analüüsitakse puuraukude F97 (Velise) ja F339 (Vanaküla) murenemiskooriku mineraloogilist ja keemilist koostist.

1. Geoloogiline taust

Eesti asub Ida-Euroopa platvormi loodeosas, Fennoskandia kilbi lõunanõlval. Paleoproterosoikumi kristalne aluskord Eestis esindab ca. 1.9 – 1.7 Ga vanust orogeenset Svekofenni domeeni (Puura ja Huhma, 1993; Kirs jt., 2009). See koosneb metasette- ja metavulkaanilistest kivimitest, mis on piirkondlikult läbinud amfiboliitse ja granuliitse moonde ning seda läbivad 1.6 – 1.4 Ga Paleo- ja Mesoproterosoikumi anorogeensed plutoonilised rabakivigraniidid (Haapala jt., 2005; Kirs jt., 2009). Kristalne aluskord Mandri-Eestis ei paljandu ja selle pealispind on kallutatud lõuna suunas 0.12 -0.23 kraadi (Liivamägi jt., 2015). Põhja-Eestis asub kristalne aluskord kuni 100 meetri sügavusel ning Lõuna-Eestis ja Põhja-Lätis rohkem kui 700 meetri sügavusel.

Eestis on kristalne aluskord eraldatud Kambriumi-Ediacara settekivimitest põiksusega. Kristalse aluskorra ülemine osa on tugevalt murenenud ja murenemiskooriku paksus varieerub mõnest kuni mitmekümne meetrini, rikkevööndites võib ulatuda isegi kuni 150 m (Liivamägi jt., 2015). Murenemiskoorikul lasuvad Ida- ja Kesk-Eestis Ediacara liiva- ja savikivimid ja Lääne-Eestis Alam-Paleosoikumi-Kambriumi savid ja aleuroliitsed kivimid (Liivamägi jt., 2014; 2015). Balti paleomuld ulatub idas Loode-Venemaale, kus sarnaselt Lõuna-Lätiga, on maetud umbes 700 - 1500 m sügavusele Fanerosoikumi setete alla (Bogatikov ja Birkis, 1973; Brangulis, 1985; Koistinen jt., 1996). Kaliningradi oblastis, Venemaal, on lasuvate settekivimite paksus juba 1200 – 2900 meetrit (Meshcherskii jt., 2003).

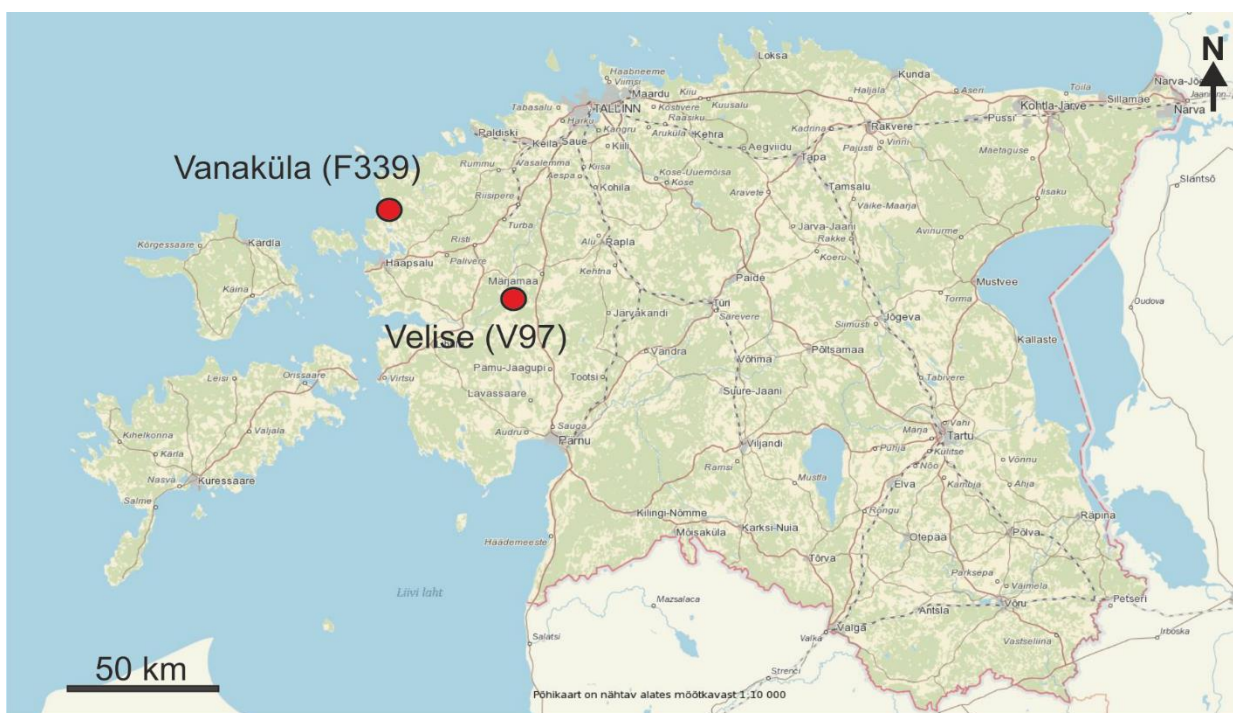
Paleoproterosoikum-Mesoproterosoikumi Svekofenni kristalsete kivimite kulutus leidis aset 1.3 – 0.8 Ga tagasi (Kohonen ja Rämö, 2005). Noorimad murenemisest mõjutatud kristalsed kivimid on ca. 600 Ma vanad rabakivigraniitidel asuvad leelisbasaldi voolud Lätis (Bogatikov ja Birkis, 1973; Brangulis, 1985), mis viitab murenemise maksimaalsele vanusele. Murenemise minimaalne vanus on defineeritud otse murenemiskoorikul lasuvate Ediacara transgressiivsete terrigeensete settekivimite alusel, mis korreleeruvad Venemaa loodeosas asuva Ediacara Redkino ja Eestis asuva Kotlini regionaalsete lademetega (Mens ja Pirrus, 1997). Loode-Venemaal Talverannal paljanduvates Redkino lademe liivakivides leiduvate vulkaaniliste tuhakihtide tsirkoonide U-Pb vanus on 555.3 ± 0.3 Ma lademe ülaosas (Martin jt., 2000) ja alaosas 558 ± 1 Ma (Grazhdankin,

2003). Sellest tulenevalt on murenemise minimaalne vanus ca. 560 – 550 Ma. Suure tõenäosusega toimus kristalse aluskorra murenemine vahemikus umbes 600 kuni 560 Ma (Liivamägi jt., 2015).

Balti paleomulla näol on tegemist hästi väljakujunenud lateriitset tüüpi murenemisprofiiliga. Erinevate keemiliste ja mineraloogiliste murenemisindeksite väärtused ulatuvad profiili ülemises osas üle 90, viidates tugevale murenemisele, mille käigus on päevakivid täielikult asendunud savimineraalidega (Liivamägi jt., 2015). Kaoliniidi sisaldused ulatuvad profiili ülaosas üle 60%, ning koos hematidi ja götiidiga moodustavad absoluutse enamuse koostisest. Murenemisprofiili keskosas domineerivad savimineraalidest illiit, illiit-smektiit ning murenemisprofiili alumises osas esinevad ainult kloriidi ja kloriit-smektiidi tüüpi savimineraalid. Kuigi Balti paleomuld on makroskoopselt hästi säilinud, viitab mineraloogiline koostis ja K sisalduste muutused lähtekivimi suhtes võimalikule K-diageneesi/metasomatoosi mõjule, sellest annab märku väikse skaalaline K-päevakivi asendumine ja smektiitsete faaside illitiseerumine ja kõrgem K sisaldus profiilide keskosas (Liivamägi jt., 2015). Balti paleomulla troopilisele iseloomule viitavad ka erinevad kliimafunktsioonid, viidates murenemisprofiili tekkele soojas ja niiskes kliimas, kus keskmine aastane temperatuur on 12 ja 17 °C vahel ja keskmine sademete hulk ca. 1300 kuni 1800 mm/aastas (Liivamägi jt., 2015).

2. Materjalid ja meetodid

Töös kasutatud Balti murenemiskooriku proovid on kogutud Eesti Geoloogiateenistuse Arbavere välibaasi puursüdamike hoidlast. Kokku analüüsiti 33 proovi kahest erinevast puuraugust, 22 proovi Vanaküla (F339) ja 11 proovi Velise (F97 pildid V97) (Lisa 1.). Puuraugud asuvad Lääne-Eestis (Joonis 1) koordinaatidel F339 :6551610, Y:475235 ja F97 X: 6518484, Y:530006. Uuritud murenemisprofiilid on arenenud erinevatel lähtekivimitel. F339 lähtekivimiks on metagabro ja F97 lähtekivim on kordieriit-biotiit gneiss.



Joonis 1. Puursüdamike asukohad (aluseks baaskaart Maa-ameti geoportaalist)

Proovide homogeneerimiseks enne röntgenstruktuuri (XRD), röntgenfloresents (XRF) ja Kanada ICP-OES analüüsi peenestati ja uhmerdati ligikaudu 20 kuni 30 g proovi Fritch kuulveskis 20 ja 5 mm volframkarbiidist kuulidega. Mineraloogilise koostise määramiseks valmistati orienteerimata pulberpreparaadid terasalustele. Proovid mõõdeti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas struktuur- ja mikroanalüüsi tuumiklaboris difraktogrammiga Bruker D8, kasutades Ni-filtreeritud CuK α kiirgust. Proovide difraktogrammide mõõdeti 3-70 °2 θ vahemikus. Kvantitatiivse mineraalse koostise määramiseks kasutati programmi Siroquant-3.

Keemilise koostise puhul määrati kõik elemendid peale räni (Si) Acme Analytical Laboratories laboris, Kanadas. Ränidioksiidi (SiO₂) määramiseks kasutati Li-tetraboraat klaas preparaate, mis valmistati kasutades Katanax X-300 sulatajat. Klaas preparaadi valmistamiseks segati kokku 1 grammi proovi 10 grammi liitium boraati, liitium iodiidiga, mis seejärel pandi platinast tiiglitesse. Sulataja kuumutas esimeses etapis kaks korda poolteist minutit proovi 1050 °C juures. Teises etapis hoiti proovi 10 minutit 1050 °C juures seda pidevalt segades. Viimases kuumutamise etapis hoiti sulamit 1050 °C juures 2 minutit, et sellest õrna loksutamisega võimalikult palju gaasimulle eemaldada. Seejärel toodi proovid kuumutuskambrist välja ning valati madalapõhjalistele vormidele, kus neid hakati jahutama. Jahutamise esimene etapp kestis minut aega ning selles etapis lasti proovil aeglaselt jahtuda, seda endiselt loksutades, et valamisel tekkinud mullid välja pääseksid. Teises etapis oli proov piisavalt jahe, et seda ventilaatori abiga kiiresti toatemperatuurile jahutada, see kestis ligikaudu 5 minutit.

Klaas preparaatide analüüsimiseks kasutati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Rigaku ZSX-Primus II röntgenfluorestsents spektromeetrit, mis kasutas Rh primaarkiirgust võimsusega 3 kW. Kuumutuskadu (*loss on ignition* LOI) määrati ca 1–2 grammi proovi kuumutamisel 2 tundi 950 °C juures.

2.1 CO₂ arvutuse meetoodika

Neoproterosoikumi pCO₂ arvutamiseks Balti paleomulla moodustumise ajal kasutati Sheldon (2006) meetodit (valem 1), mis hindab CaO, MgO, Na₂O ja K₂O suhete muutuseid lähtekivimi suhtes. Arvutus eeldab, et kõik parameetrid peale murenemise kestuse jäävad murenemise perioodil konstantseks.

$$(1) \quad \frac{M}{t} \approx pCO_2 \left(\frac{K_{CO_2} r}{10^3} + \frac{\kappa D_{CO_2} \alpha}{L} \right)$$

M/t – aeg kesendatud CO₂ sissekannet murenemiskoorikusse (mol cm⁻² yr⁻¹)

pCO₂ - atmosfääri CO₂ osarõhk (atm),

K_{CO₂} - Henry konstant

r - aastane sademete hulk (cm yr⁻¹).

κ - teisenduskonstant ($1.43 \times 10^3 \text{ s cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ yr}^{-1}$), mis on võrdne sekunditega aastas jagatuna standartsel temperatuuril ja rõhul oleva gaasi molaarmahuga

D_{CO_2} - CO_2 difusioonikonstant õhus ($0.162 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$),

α - pinnases leiduva CO_2 difusioonikonstandi suhe jagatud õhu omaga (õhus leiduva CO_2 difusioonikonstant)

L - sügavus murenemiskooriku pinnalt põhjavee veetasemeni.

Arvutustes kasutati K_{CO_2} väärtuseid $0.034 \text{ mol atm}^{-1}$, α väärtuseks võeti 0.1 ning sademete määraks (r) võtsime 130 kuni 180 cm yr^{-1} , seda sõltuvalt MAP-i hinnangutest põhinedes Liivamägi jt. (2015) andmetel. Veekihi sügavuse (L) aetasime saproliidi ja mittemurenenuid (või vähem murenenuid) protoliidi kontakti juurde. Pinnase dekompaktsiooni hinnanguid ei kasutatud, kuna see tundmatu parameeter suurendaks tulemuste ebakindlust. Sheldon ja Tabor (2009) on näidanud, et dekompaktsiooni mudel on poolkvantitatiivne ning sõltub suuresti täpsest mulla taksonoomiast ja mattumise sügavusest. Neid parameetreid on sellise vanusega profiilides raske hinnata.

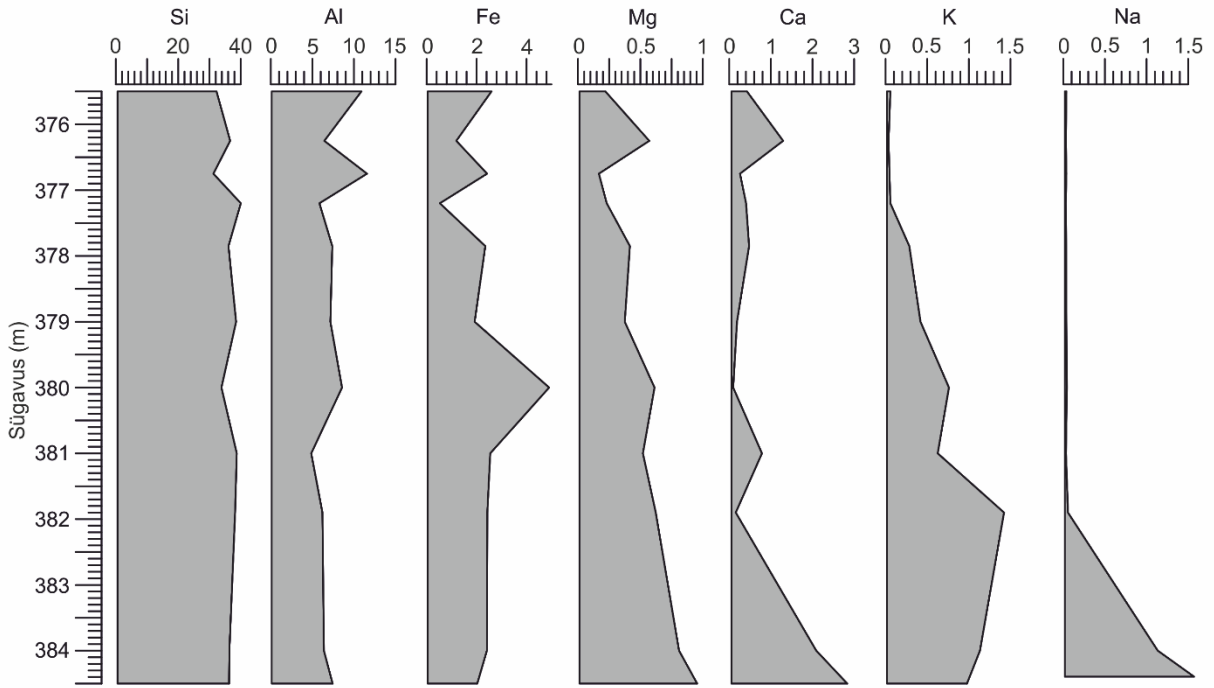
3. Tulemused

Töös kasutatud puursüdamike (F339 ja F97) proovide mineraloogia ja keemilise analüüsi tulemused on näidatud joonistel 2, 3, 4, 5 ja lisades 1, 2.

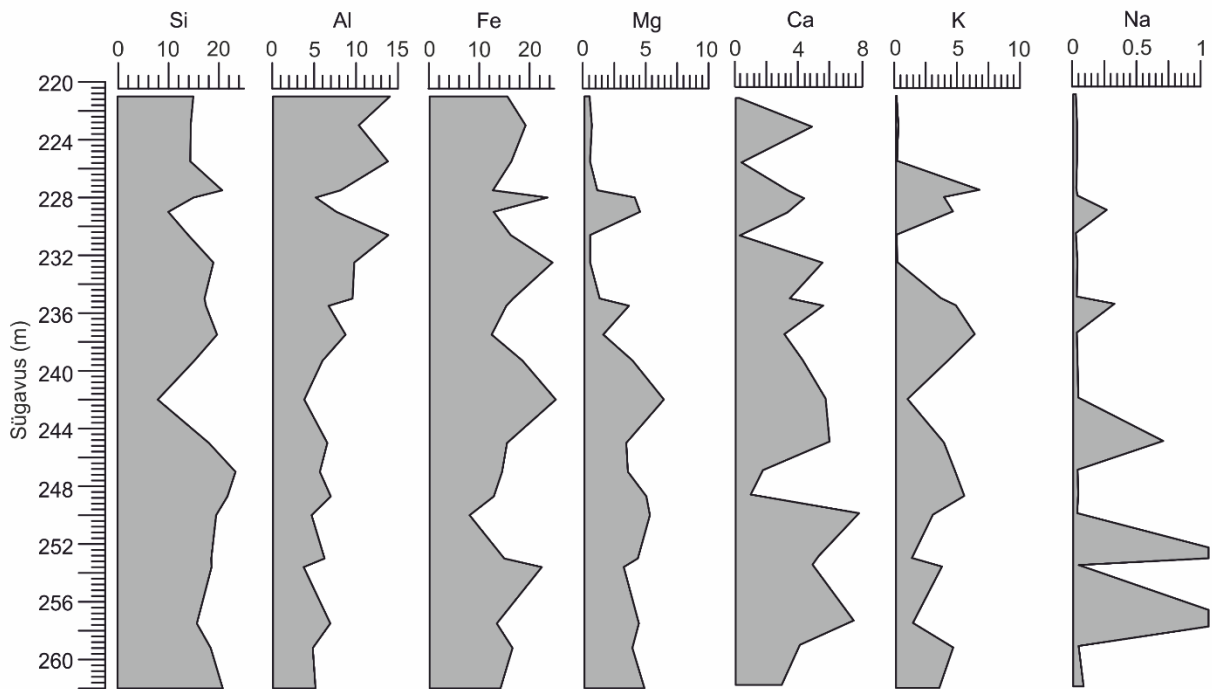
3.1 Keemiline koostis

F97 puursüdamiku proovides on domineerivaks elemendiks räni (Si) (keskmiselt 34.5%). Räni sisaldused on läbi profiili üsna konstantsed, varieerudes 35 ja 40% vahel. Alumiiniumi (Al) sisaldused näitavad profiili ülaosa suunas kasvumistrendi, ulatudes 11-12%-ni (keskmiselt 7.16%). Raua (Fe) sisaldused on üsna konstantsed, varieerudes valdavalt 2-2.5% ulatuses. Vahemikus 379 kuni 380.5 m esinevad mõnevõrra kõrgemad Fe sisaldused ulatudes üle 4%. Sügavuse kasvades suurenevad naatriumi (Na), kaaliumi (K), magneesiumi (Mg) ja kaltsiumi (Ca) sisaldused ning muutuvad vastavalt 0 kuni 1.5%, 0.1 kuni 1.5%, 0.25 kuni 1% ja 0.25 kuni 3%. (joonis 2).

F339 puursüdamiku proovides domineerivad Si ja Fe sisaldused varieerudes 10 ja 20% vahel (keskmiselt 16.27% ja 15.52%), Al sisaldus sarnaselt F97 näitab profiili ülaosa suunas kasvumist, ulatudes kuni 15% (keskmiselt 7.19%), sarnaselt F97 profiilile käituvad antud profiilis ka naatrium, kaltsium ja magneesium näidates profiili ülaosas nulli lähedasi väärtuseid, aga kasvades lähtekivimi suunas 1-6%-ni. Mõnevõrra erinevalt käitub kaalium, mis näitab kõrgemaid sisaldusi pigem profiili keskosas ulatudes kuni 5%-ni.



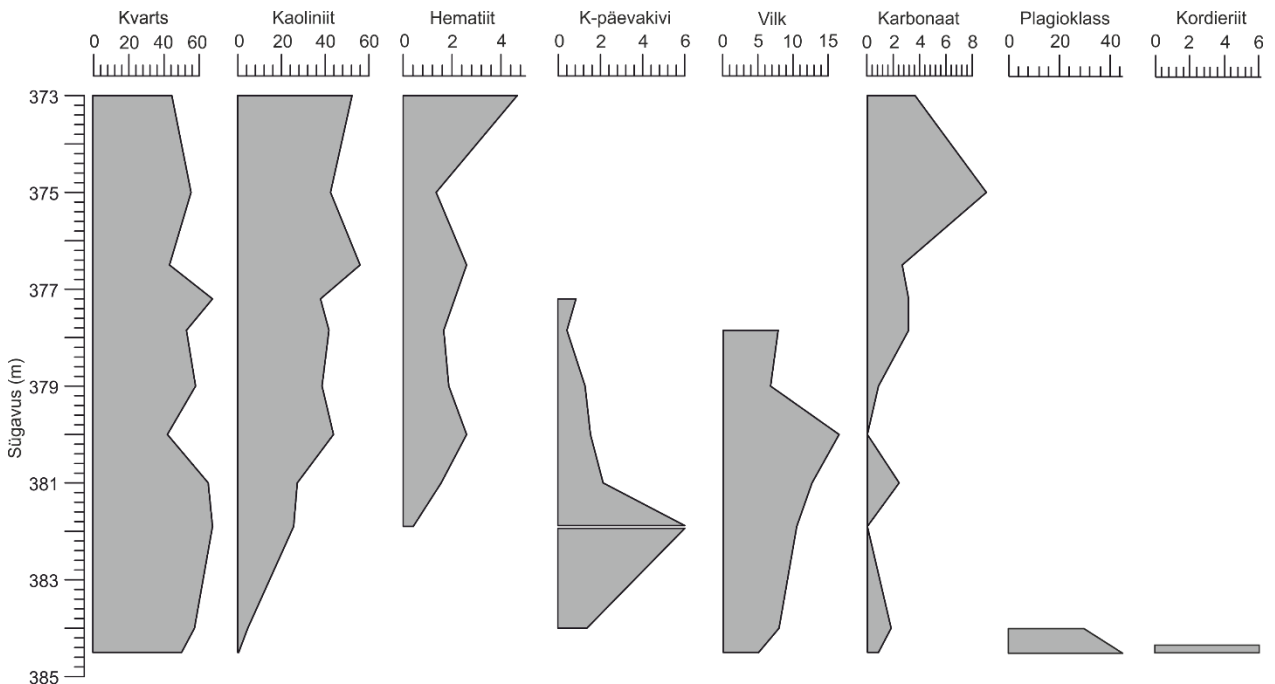
Joonis 2. Puurauk F97 keemiline koostis (wt%)



Joonis 3. Puurauk F339 keemiline koostis (wt%)

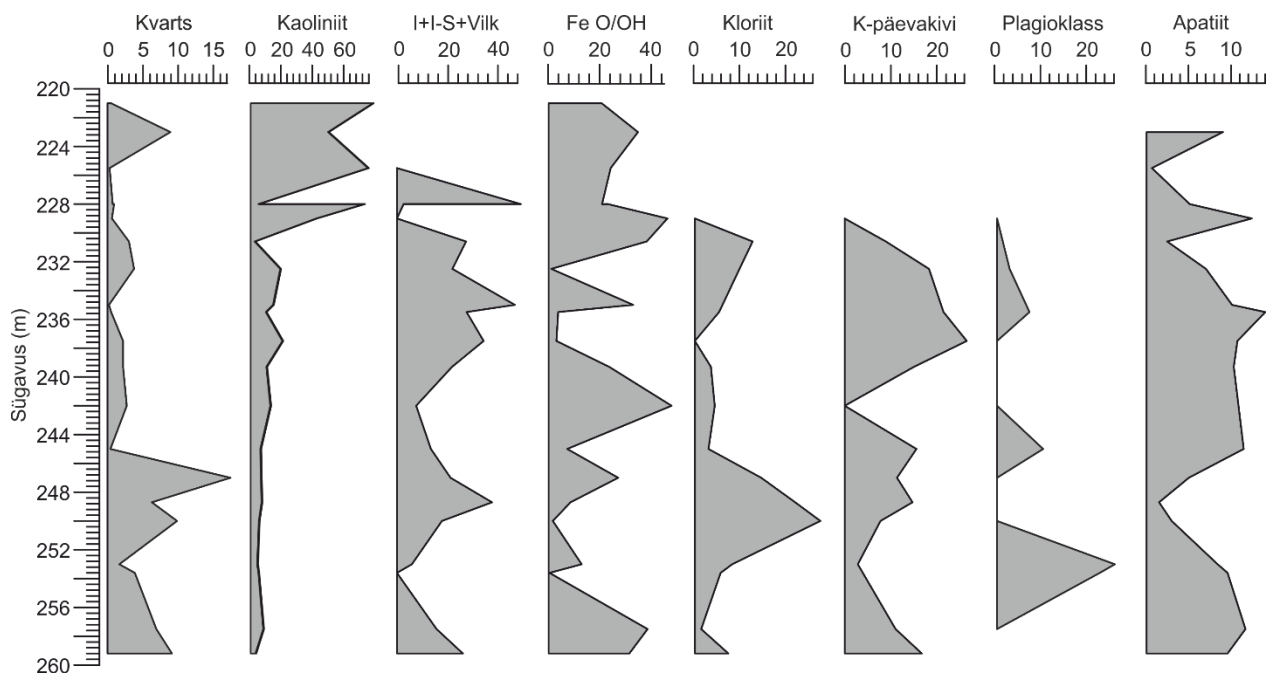
3.2 Mineraalne koostis

F97 puursüdamiku proovides domineerib kvarts, mis on sarnaselt räni sisaldusele üsna konstantne profiili lõikes, jäädes 35.3 – 56.6% vahele. Kaoliniidi sisaldused jäävad 0.5 ja 58% vahele ning alates 380 meetrist kaoliniidi sisaldused vähenevad ja suurenema hakkavad vilkude ja K-päevakivi sisaldused. Sügavuse suurenemisega langevad kaoliniidi, vilkude, karbonaatide, päevakivi ja hematiidi sisaldused. Profiili viimasel analüüsitud meetril ilmuvad proovidesse ka plagioklass ja kordieriit. Karbonaatide sisaldus (kaltsiit, dolomiit ja ankeriit) sisaldused kasvavad profiili ülaosa suunas, ulatudes üle 8%, kuid hakkavad langema 3 m enne murenemispinda langedes tagasi 4%-ni (joonis 4).



Joonis 4. F97 mineraloogiline koostis (wt%)

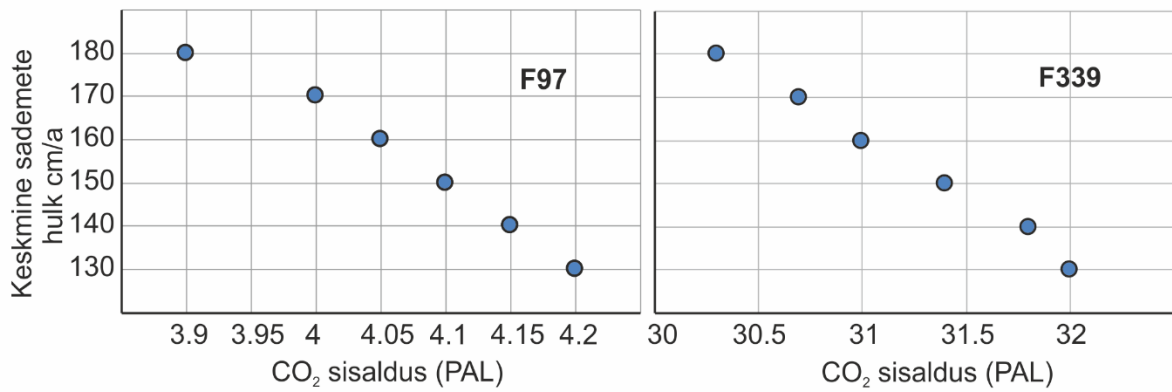
F339 puursüdamiku proovides domineerivateks mineraalideks on erinevad raua oksiidid ja hüdroksiidid (hematiit, götiit ja magnetiit), mille sisaldused ulatuvad üle 40%. Kaoliniidi sisaldused kasvavad profiili ülaosa suunas ulatudes üle 60%. Illiit, illiit-smektiit ja vilgu sisaldused on jällegi mõnevõrra kõrgemad profiili keskosas ulatudes üle 40% ja puuduvad profiili ülemisest 6 m. Sarnaselt illiit, illiit-smektiit ja vilgu sisaldusele käitub ka K-päevakivi (sisaldused ulatuvad profiili keskosas 20%). Selget kasvutrendi lähtekivimi suunas näitab plagioklass päevakivi, ulatudes profiili viimastes 8 m intervallis 20%-ni. Erinevalt F97 on F339 profiilis kõrged apatiidi sisaldused jäädes 0.9 ja 14 % vahele.



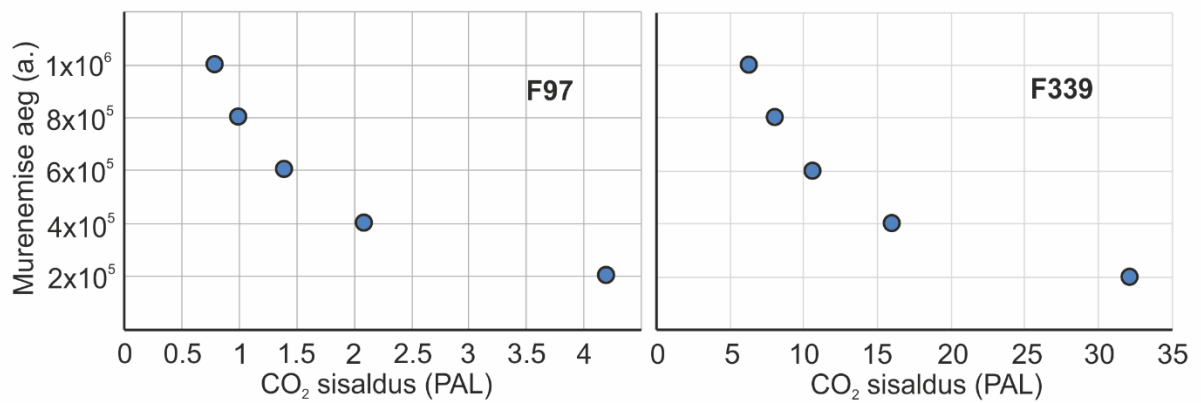
Joonis 5. F339 mineraloogiline koostis (wt%)

3.3 Süsinikdioksiidi arvutus

Eelkambriumi paleomuldade jaoks Sheldon (2006) pool väljatöötatud paleotermomeetri tulemused, kasutades Driese jt. (2018) tulemuste põhjal leitud murenemisaega 2×10^5 kuni 1×10^6 aastat, hindavad murenemiskooriku tekkeage pCO₂ sisalduseks F339 profiili põhjal sõltuvalt murenemise kestvusest 6 kuni 32 PAL (tänapäevane atmosfääri sisaldus – *present atmospheric level*) ja F97 puhul 0.8 kuni 4.2 PAL (Joonis 6 ja Joonis 7). Sheldon (2006) mudeli hinnadngute põhjal saab öelda, et CO₂ hinnangute juures on aastaste keskmiste sademete varieeruvusel väiksem mõju (joonis 6) kui murenemiseks kulunud ajal (Joonis 7).



Joonis 6. Keskmiste sademete hulga mõju CO₂ hindamisele. Murenemise aeg on konstantne 2×10^5 aastat.



Joonis 7. Murenemise aja mõju CO₂ hindamisele. Aastane keskmine sademete hulk on konstantne 130 mm/a.

4. Arutelu

Neoproterosoikumi perioodil tekkinud murenemiskoorikuid on kirjeldatud vähe ning nende andmestik on piiratud või halvasti interpreteeritavad. Eranditeks on Neoproterosoikumi lõpus tekkinud hea säilivuse ja nõrgalt muutunud Balti paleomuld (Liivamägi jt., 2014; 2015) ja Volyni paleomuld (Liivamägi jt., 2018). Nende paleomuldade analüüside põhjal saab öelda, et murenemine toimus mõlemal juhul soojas-niiskes kliimas, millest annavad märku kõrged kaoliniidi ja Fe oksiidide ja hüdroksiidide sisaldused (Joonis 4 ja 5) profiilide ülaosas ja kõrged keskmised aastased sademed ja temperatuurid. Samas on vastuoluline arvatav Baltika kontinendi asend, mis ei ühti troopilise interpretatsiooniga, jäädes 60-40 °S (Liivamägi jt., 2015).

Selleks, et sellist tüüpi kaoliniidi rikas murenemiskoorik saaks tekkida väljaspool troopilisi laiuskraade, on vajalik kõrgendatud CO₂ sisaldused atmosfääris, mis kiirendaks kaoliniidi tekkimist (Bird jt., 1990) ja/või väga pikka murenemise kestvust. Pierrehumbert jt. (2011) tulemuste põhjal võisid CO₂ sisaldused ulatuda Neoproterosoikumi globaalsete jäätumiste järgsetel perioodidel üle 600 PAL-i. Antud töö tulemused näitavad, et Neoproterosoikumi lõpu pCO₂ sisaldused Baltika kontinendil olid küll kõrgemad võrreldes tänapäevase atmosfääriga, kuid jäävad F339 puhul 6 kuni 32 PAL ja F97 puhul 0.8 kuni 4.2 PAL piiresse. Samas võib juba mõnekordne süsighappegaasi sisalduse tõus oluliselt kiirendada kaoliniitset murenemist. Näiteks Kriidis kujunes kaoliniitne murenemine välja ligikaudu kolm korda kiiremini tingimustes, kus atmosfääri CO₂ osarõhk oli 10 PAL Schmitt (1999). Erinevus kahe profiili tulemustes tuleneb suure tõenäolisusega antud profiilide geoloogilisest säilivusest. Mineraloogia ja keemia muutuste põhjal saab oletada, et F339 on paremini säilinud kui F97. Samas tuleb meele pidada, et mõlema läbilõike puhul on profiili ülemine osa suuresti kadunud puurimisel või kulutatud. Seega tuleks antud väärtustesse suhtuda kui miinimumhinnangutesse.

Kokkuvõte

Murenemiskoorikud kujunevad otseses kontaktis nende moodustumisaegse atmosfääriga, seega peegeldavad nad tekke aegseid kliima tingimusi (temperatuuri ja sademeid) ning atmosfääri koostist, aga ka hilisemaid tektoonilisi ja/või hüdrotermaalseid sündmusi. Neoproterosoikumile (~540-1000 Ma) on iseloomulik muutlik kliima, kus globaalsed jäätumised vaheldusid kasvuhoonekliima perioodidega, mil toimusid suured muutused süsinkinges ning toimus hapniku sisalduse tõus tänapäevasele tasemele ning kõige tipuks ilmusid hulkraksed loomad. Kontinentaalses läbilõikes on antud periood markeeritud suure põiksusega (Great Unconformity), mis on leitav kõigilt tolleaegsetelt mandritelt. Kuigi Neoproterosoikumi hapniku kontsentratsioonide tõus on hästi teada, on palju suuremaks küsimärgiks CO₂ sisaldused. CO₂ kontsentratsioon mängib olulist rolli kliimatiliste tingimuste kujunemisel, eriti keskmistes temperatuurides, aga ka vihmavee pH kujunemises, mis omakorda mõjutavad oluliselt murenemise intensiivsust.

Balti paleomulla näol on tegemist hästi väljakujunenud lateriitset tüüpi murenemisprofiiliga, mille maksimaalne vanus on ca. 600 Ma ning minimaalne vanus on ligikaudu 550-560 Ma. See asub kristalse aluskorra ülemises osas ning selle paksus varieerub mõnest meetrist kuni mitmekümne meetrini (rikkevööndites isegi 150 meetrini).

Antud töö tulemused näitavad, et Neoproterosoikumi lõpu pCO₂ sisaldused olid küll kõrgemad, võrreldes tänapäevase atmosfääriga, kuid jäävad 0.8 kuni 32 PAL piiresse. Nõnda suur erinevus tuleneb suure tõenäolisusega uuritud profiilide geoloogilisest säilivusest. Samas tuleb meeles pidada, et mõlema läbilõike (F97 ja F339) puhul on profiili ülemine osa suuresti kadunud puurimisel või kulutatud. Seega tuleks antud väärtustesse suhtuda kui miinimumhinnangutesse.

Atmospheric CO₂ during the formation of the Baltic paleosol at the end of the Neoproterozoic

Paleosols are formed in direct contact with the atmosphere at the time of their formation, so they reflect the climatic conditions (temperature and precipitation) at the time and the composition of the atmosphere, as well as later tectonic and/or hydrothermal events. The Neoproterozoic (~540-1000 Ma) is characterized by an inconstant climate, with global glaciation alternating with periods of greenhouse climate, where major changes in carbon cycle took place and oxygen levels reached modern levels, culminating with the appearance of the first multicellular animals. In continental section, this period is marked by the Great Unconformity, which can be found on all major continents at that time. Although the increase in oxygen concentrations in Neoproterozoic is well known, a much bigger question is the content of oxygen-related elements (such as CO₂). The concentration of CO₂ plays an important role in the development of climatic conditions, especially at average temperatures, but also in the development of pH in rainwater, which in turn significantly affects the intensity of weathering.

The Baltic paleosol is a well-established laterite type weathering profile with a maximum age of approximately 600 Ma and the minimum age of approximately 550-560 Ma. It is located in the upper part of the crystalline basement and its thickness varies from a few metres to tens of metres (up to 150 metres in fault zones).

The results of this thesis show that the pCO₂ concentrations at the end of the Neoproterozoic were higher, compared to the present atmospheric concentrations, but remain in the range of 0.8 to 32 PAL. Such a large difference is most likely due to the geological preservation of the studied profiles. However, it should be borne in mind that in both sections (F97 and F339) the upper part of the profile is largely lost during drilling or was denuded. Therefore, these results should be considered as the minimum estimates.

Tänuavaldused

Antud töö autor soovib tänada oma juhendajat, Peeter Somelari, mõistva suhtumise ja kannatlikkuse eest. Lisaks sellele tänab autor ka kõiki teisi, kes aitasid kaasa selle bakalaureuse töö valmimisele.

Kasutatud kirjandus

- Avigad, D., Sandler, A., Kolodner, K., Stern, R. J., McWilliams, M., Miller, N., Beyth, M., 2005. Mass-production of Cambro-Ordovician quartz-rich sandstone as a consequence of chemical weathering of Pan-African terranes: Environmental implications. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 818–826.
- Bird, M. I., Chivas, A. R., Fyfe, W. S., Longstaffe, F. J., 1990. Deep weathering at extratropical latitudes: a response to increased atmospheric CO₂, in: Bouwman, A. F. (Ed.). *Soils and the greenhouse effect*. Chichester, Wiley, pp. 383–389.
- Bogatikov, O.A., Birkis, A.P., 1973. *Precambrian magmatism in western Latvia*. Nauka, Moscow, 138 pp. (Vene keeles)
- Brangulis, A., 1985. *Vendian and Cambrian of Latvia*. Zinatne. Riga, 134 pp. (Vene keeles)
- Gilg, H.A., Hall, A.M., Ebert, K., Fallick, A.E., 2013. Cool kaolins in Finland. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 392, 454–462.
- Brasier, M.D., 1980. The Lower Cambrian transgression and glauconite-phosphate facies in Western-Europe. *Journal of the Geological Society* 137, 695–703.
- Campbell, I.H., Squire, R.J., 2010. The mountains that triggered the Late Neoproterozoic increase in oxygen: The Second Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 15, 4187–4206.
- Driese, S.G., Medaris, L.G., Ren, M.H., Runkel, A.C., Langford, R.P., 2007. Differentiating pedogenesis from diagenesis in early terrestrial paleoweathering surfaces formed on granitic composition parent materials. *The Journal of Geology* 115, 387–406.
- Driese, S.G., Medaris, L.G., Kirsimäe, K., Somelar, P., Stinchcomb, G.E., 2018. Oxisolic processes and geochemical constraints on duration of weathering for Neoproterozoic Baltic paleosol. *Precambrian Research* 310, 165-178.
- Grazhdankin, D.V., 2003. Structure and depositional environment of the Vendian Complex in the southeastern White Sea area. *Stratigraphy and Geological Correlation* 11, 313–331.
- Haapala, I., Rämö, O.T., Frindt, S., 2005. Comparison of Proterozoic and Phanerozoic rift-related basaltic-granitic magmatism. *Lithos* 80, 1–32.

- Hayes, J., Riebe, C., Holbrook, S., Flinchum, B., Hartsough, P., 2019. Porosity production in weathered rock: Where volumetric strain dominates over chemical mass loss. *Science Advances*. 5. eaao0834.
- Holland, H.D., 1992. Distribution and paleoenvironment interpretation of Proterozoic paleosols; In: *The Proterozoic Biosphere*, (eds) Schopf J W and Klein C (Cambridge Univ. Press) 153–155.
- 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. *Estonian Journal of Earth Sciences* 58, 219–228.
- Kohonen, J., Rämö, O.T., 2005. Sedimentary rocks, diabases, and late cratonic evolution, in: Lehtinen, M., Nurmi, P.A., Rämö, O.T. (Eds.). *Precambrian Geology of Finland: Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield* 14, pp. 563–603.
- Koistinen, T., Klein, V., Koppelmaa, H., Korsman, K., Lahtinen, R., Nironen, M., Puura, V., Saltykova, T., Tikhomirov, S., Yanovskiy, A., 1996. Paleoproterozoic Svecofennian orogenic belt in the surroundings of the Gulf of Finland. *Special Paper of the Geological Survey of Finland* 21, 21–57.
- Liivamägi, S., Somelar, P., Vircava, I., Mahaney, W.C., Kirs, J., Kirsimäe, K., 2014. Late Neoproterozoic Baltic paleosol: Intense weathering at high latitude?. *Geology* (2014) 42 (4): 323–326.
- Liivamägi, S., Somelar, P., Mahaney, W.C., Kirs, J., Vircava, I., Kirsimäe, K., 2015. Petrology, mineralogy and geochemical climofunctions of the Neoproterozoic Baltic paleosol. *Precambrian Research* 256, 170–188.
- Liivamägi, S., Šrodoň, J., Bojanowski, M.J., Gerdes, A., Stanek, J.J., Williams, L., Szczerba, M., 2018. Paleosols on the Ediacaran basalts of the East European Craton: A unique record of paleoweathering with minimum diagenetic overprint. *Precambrian Research* 316, 66–82.
- Martin, M.W., Grahdankin, D.V., Bowring, S.A., Evans, D.A.D., Fedonkin, M.A., Kirschvink, J.L., 2000. Age of Neoproterozoic bilaterian body and trace fossils, White Sea, Russia: implications for metazoan evolution. *Science* 288, 841–845.
- Mens, K., Pirrus, E., 1997. Cambrian, in: Raukas, A.; Teedumäe, A. (Eds.). *Geology and mineral resources of Estonia*, Estonian Academy Publishers, Tallinn, pp. 39–51.

- Meshcherskii, A.A., Kharin, G.S., Chegesov, V.K., 2003. Precambrian weathering crust of the crystalline basement in the Kaliningrad district. *Lithology and Mineral Resources* 38, 48–54.
- Mitchell, R.L., Sheldon, N.D., 2010. The ~1100 Ma Sturgeon Falls paleosol revisited: Implications for Mesoproterozoic weathering environments and atmospheric CO₂ levels. *Precambrian Research*, 183, 738-748.
- Murakami, T., Sreenivas, B., Das Sharma, S., Sugimori, H., 2011. Quantification of atmospheric oxygen levels during the Paleoproterozoic using paleosol compositions and iron oxidation kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3982–4004.
- Narbonne, G.M., 2005. The Ediacara Biota: Neoproterozoic Origin of Animals and Their Ecosystems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 33, 421–442.
- Och, L.M., Shields-Zhou, G.A., 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews* 110, 26–57.
- Peters, S.E., Gaines, R.R., 2012. Formation of the 'Great Unconformity' as a trigger for the Cambrian explosion. *Nature* 484, 363–366.
- Pierrehumbert, R.T., Abbot, D.S., Voigt, A., Koll, D., 2011. Climate of the Neoproterozoic. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 417–60.
- Puura, V., Huhma, H., 1993. Palaeoproterozoic age of the East Baltic granulitic crust. *Precambrian Research* 64, 289–294.
- Schmitt, J. M., 1999, Weathering, rainwater, and atmosphere chemistry: Examples and modelling of granite weathering in present conditions, in a CO₂-rich, and in an anoxic palaeoatmosphere, in Thiry M., S.-C. R., ed., *Palaeoweathering, Palaeosurfaces and Related Continental Deposits*, Volume 27, International Association of Sedimentologists Special Publications, p. 21-42.
- Sheldon, N.D., 2006. Precambrian Paleosols and Atmospheric CO₂ Levels. *Precambrian Research* 147 (1), 148-155.
- Sheldon, N.D., Tabor, N.J., 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews* 95, 1–52.
- Somelar, P., Soomer, S., Driese, S.G., Lepland, A., Stinchcomb, G.E., Kirsimäe, K., 2020. CO₂ drawdown and cooling at the onset of the Great Oxidation Event recorded in 2.45 Ga paleoweathering crust. *Chemical Geology*, Journal Pre-proof.

Lisad

Lisa 1. F339 keemia tulemused, sisaldused wt%, sügavus meetrites

Proovi nr.	Sügavus	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P
F339-06	221	14.31	5.03	13.25	14.69	0.38	0.23	0.02	0.05	0.22
F339-02	223	13.82	1.70	9.72	18.12	0.55	4.71	0.03	0.18	1.07
F339-03	225.5	13.74	5.09	13.02	15.45	0.41	0.36	0.03	0.08	0.23
F339-04	227.5	19.78	2.49	7.65	11.95	0.96	3.29	0.02	6.30	1.23
F339-05	228	14.34	1.93	4.85	22.27	3.79	4.22	0.03	3.63	0.83
F339-01	229	9.59	1.76	7.20	12.09	4.19	3.19	0.25	4.30	0.55
F339-07	230.6	13.35	5.38	13.07	15.32	0.43	0.25	0.02	0.07	0.22
F339-08	232.5	18.11	2.49	9.21	23.22	0.42	5.36	0.03	0.09	1.17
F339-09	235	16.43	3.56	9.01	15.76	1.14	3.34	0.03	3.38	1.36
F339-21	235.5	16.70	1.68	6.30	14.50	3.36	5.40	0.31	4.52	0.74
F339-10	237.5	18.80	2.62	8.22	11.72	1.41	3.00	0.03	5.95	0.90
F339-11	239.3	14.50	2.85	5.61	17.55	3.63	4.13	0.03	3.96	1.22
F339-12	242	7.59	0.14	3.54	23.82	5.99	5.55	0.04	0.87	0.05
F339-13	245	17.25	2.51	6.16	14.63	3.15	5.79	0.67	3.62	1.13
F339-14	247	22.29	1.10	5.31	13.68	3.27	1.68	0.03	4.47	0.63
F339-15	248.7	20.77	0.90	6.55	12.13	4.67	0.93	0.04	5.16	0.31
F339-16	250	18.61	0.35	4.37	7.57	4.94	7.61	0.03	2.79	0.34
F339-17	253	17.70	3.03	5.85	14.11	4.03	5.12	1.25	1.20	0.98
F339-18	253.6	17.76	1.22	3.48	21.19	2.96	4.74	0.04	3.47	0.45
F339-22	257.5	14.97	2.06	6.50	12.69	4.10	7.28	1.25	1.28	0.58
F339-19	259.2	17.59	1.08	4.50	15.67	3.61	3.96	0.04	4.32	1.02
F339-20	262	19.87	1.65	4.82	13.39	4.53	2.84	0.08	3.27	0.50

Lisa 2. F97 keemia tulemused, sisaldused wt%, sügavus meetrites

Proovi nr.	Sügavus	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	P
F97-02	375.5	30.63	0.296	10.41	2.47	0.2	0.36	0.018	0.04	0.016
F97-03	376.25	34.86	0.203	6.12	1.11	0.54	1.2	0.012	0.02	0.018
F97-04	376.75	29.68	0.265	11.07	2.3	0.15	0.2	0.018	0.03	0.015
F97-05	377.2	38.15	0.112	5.54	0.47	0.21	0.34	0.011	0.04	0.011
F97-06	377.85	34.36	0.157	7.04	2.23	0.39	0.41	0.016	0.26	0.028
F97-07	379	36.72	0.105	6.82	1.82	0.35	0.13	0.018	0.39	0.01
F97-08	380	32.16	0.178	8.17	4.7	0.58	0.04	0.023	0.72	0.011
F97-09	381	36.91	0.144	4.59	2.42	0.49	0.71	0.013	0.59	0.017
F97-10	381.9	36.40	0.112	5.89	2.31	0.59	0.1	0.037	1.36	0.015
F97-11	384	34.64	0.153	6.06	2.29	0.77	1.97	1.079	1.08	0.018
F97-12	384.5	34.53	0.132	7.07	1.92	0.91	2.69	1.612	0.93	0.025

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Taavi Tomingas,

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

Atmosfääri CO₂ Balti paleomulla moodustumisel Neoproterosoikumi lõpus, mille juhendaja on Peeter Somelar, 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.

Taavi Tomingas

01.06.2020