

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

Johanna Maria Ojap

**Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja
mineraloogiline analüüs**

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendajad: Martin Liira
Kaarel Lumiste

Kaitsmisele lubatud

Juhendajad

Allkiri, kuupäev

TARTU 2021

Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineraloogiline analüüs

Käesolevas töös uuriti Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide mikrostruktuuri ja elementide levikut kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM). Jälgelementide sisaldusi, jaotumist ja omavahelisi suhteid analüüsiti laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetri (LA-ICP-MS) abil. Uurimistöö eesmärgiks on Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide koostise analüüsimine ning tekketingimuste ja geneesi interpreteerimine.

Märksõnad: raua-mangaani konkretsioon, haruldased muldmetallid, Liivi laht

P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

The Analysis of the chemistry and mineralogy of the ferromanganese concretions of the Gulf of Riga

This study describes the microstructure and distribution of elements in the ferromanganese concretions of the Gulf of Riga using a scanning electron microscope (SEM). The concentrations, distribution and ratios of trace elements were analyzed with the help of laser-ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS). This thesis aimed to analyze the composition of the concretions, interpret the environment of formation and the genetic type of the ferromanganese concretions from the Gulf of Riga.

Keywords: ferromanganese concretions, rare earth elements, Gulf of Riga

P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Raua-mangaani konkretsioonid ja nende levik Läänemeres	5
2.1. Läänemeri ja Liivi laht	5
2.2. Raua-mangaani konkretsioonid	6
2.3. Raua-mangaani konkretsioonide levik Läänemeres	7
3. Materjal ja meetodid	10
4. Tulemused ja arutelu	12
4.1. Mineraloogiline koostis	13
4.2. Keemiline koostis	14
4.3. Elektronmikroskoopia analüüs	15
4.4. Jälgelementide jaotuse analüüs	19
4.4.1. Haruldased muldmetallid	19
4.4.2. Haruldaste muldmetallide ja teiste jälgelementide sisaldused	20
4.4.3. Jälgelementide jaotumise võrdlus Liivi ja Soome lahe Fe-Mn konkretsioonides ..	26
5. Kokkuvõte	28
6. Summary	29
7. Tänuavaldused	30
8. Kasutatud kirjandus	31
9. Lisa 1	35

1. Sissejuhatus

Raua-mangaani (Fe-Mn) konkretsioonid on kemogeensed merepõhja setted, mis moodustuvad kontsentriselt, vahelduvate raua ja mangaani vöönditega, moodustudes aeglase või puuduva settimisega keskkondades ja tugevate põhjahoovustega piirkondades savikatele põhjasetetele. Raua-mangaani konkretsioonid on mereliste geokeemiliste protsesside arhiivid geoloogilises ajas ning kõrgendatud metallide sisalduste tõttu (mh. Cu, Ni, Co, haruldased muldmetallid – REE) peetakse neid ka potentsiaalseteks tuleviku maavaradeks (Bau et al. 2014; Hein et al, 2013; Hein & Koschinsky, 2013). Raua ja mangaani kihtide vaheldumine konkretsioonis arvatakse olevat põhjustatud merevee põhjalähedase kihi muutuvate redokstingimuste poolt, kusjuures raua ja mangaani lahustumine toimub anoksilistes ning sadestumine oksilistes tingimustes. Konkretsioonide kasvukiirus jääb üldiselt alla 0,01 mm/a ja on sõltuv mitmetest näitajatest (Glasby, 2006). Raua-mangaani konkretsioonid on tüüpiliselt rikastunud haruldastest muldmetallidest (Glasby, 2006). Oletatavalt on enamik mineraale raua-mangaani konkretsioonides pärit nende all asuvatest setetest, setete pooriveest, otse mereveest või suspendeeritud materjalist (Juhkama, 2018; Baturin, 2009; Zhamoida, 2007; Zhamoida et al, 2013) Raua-mangaani konkretsioonid on iseloomulikud madalmeredele ja ka parasvöötme järvedele (Glasby, 2006), ning on laialdaselt levinud ka Läänemeres. Läänemeres on raua-mangaani konkretsioonid põhiliselt koondunud lahtedesse – Botnia-, Soome- ja Liivi lahte – ning Läänemere nõkku (Glasby, 2006).

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks on uurida Liivi lahes leiduvaid Fe-Mn konkretsioone, selgitada välja nende keemiline koostis ning elementide jaotus konkretsioonides kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) ja induktiivsidestatud - plasma massispektromeetrit koos laserablatsiooni (LA) süsteemiga (LA-ICP-MS). Töö koosneb teoreetilisest poolest, milles kirjeldatakse Fe-Mn konkretsioone, nende olemust, tekkimisviise ja levikut Läänemeres ning praktilisest osast ehk Fe-Mn konkretsioonide analüüsimisest. Samuti võrdlen antud uurimistöö tulemusi varasemate tulemustega Liivi (Baturin & Dubinchuk, 2009) ja Soome (Juhkama, 2018) lahes leiduvate Fe-Mn konkretsioonide kohta.

2. Raua-mangaani konkretsioonid ja nende levik Läänemeres

2.1. Läänemeri ja Liivi laht

Läänemeri on Atlandi Ookeani sisemeri, mis pindalaga ligikaudu 386 000 km² on üks suurimaid riimveelisi veekogusid maailmas (Tuuling et al, 2011). Läänemeri on madalmeri, keskmise sügavusega 52 m (HELCOM, 2009) ja suurima sügavusega 459 m, mis on maailmamerega ühendatud Taani väinade kaudu (Tuuling et al, 2011). Taani väinade kitsus tingib aeglase veevahetuse Läänemere ja Atlandi Ookeani vahel, millest on põhjustatud Läänemere riimveelisus ehk madal soolsus, mis jääb 7‰ ümbrusesse (Wasiljeff, 2015). Läänemere sügavamates kohtades võib soolsus ulatuda kuni 2‰-ni, kus keskmiselt 60 m sügavusel olev halokliin eraldab pealmist, riimveelist kihti sügavamal lasuvast soolasemast veest (Tuuling et al, 2011).

Läänemeri on vanuselt suhteliselt noor meri, mis täidab endast palju vanemat süvendit. On teada, et ka enne viimast jääaega esines Läänemere nõos veekogusid. Viimane neist oli Eemi meri 130 000 – 115 000 aastat tagasi. Eemi merel oli suurem soolsus kui tänapäevasel Läänemerel ja ka veetase oli kõrgem, kuna Eemi meri oli ühendatud Valge merega. Läänemere nõgu täitus viimase jääaja lõppedes Weichseli jääkilbi sulamisvetega ligikaudu 14 000 – 13 000 aastat tagasi, moodustades magedaveelise Balti jääjärve. Järgnesid soolaseveelise Joldiamere (11 600 – 10 700 aastat tagasi) ja taas magedaveelise Antsülusjärve (10 700 – 9800 aastat tagasi) faasid. Antsülusjärve etapi lõpetas soolase vee sissetung Läänemere nõkku ligikaudu 9800 aastat tagasi, läbi Taani väinade (Berglund, 2005; Tuuling et al, 2011). Suhteliselt lühikese aja jooksul sai magedaveelisest järvest soolane Litoriinameri, mis soolsuse vähenedes arenes riimveeliseks Limneamereks, milline on ka tänapäevane Läänemeri. (Tuuling et al, 2011)

Läänemere nõost idas paikneb poolsuletud Liivi laht pindalaga ligikaudu 16 300 km² ja keskmise sügavusega 26 m. Lahte piiravad põhjast ja loodest Saaremaa ja Muhumaa ning kagust Läti mandrialad. (Tsyrlnikov et al, 2012)

Liivi laht jaguneb kahe erineva sügavusgradiendiga osaks, millest loodepoolne on laugem (0,2 – 3 m/km) ja kaguosas paiknev on järsem (3,5 m/km) (Tsyrlnikov et al, 2008). Liivi lahe madalaimaks piirkonnaks on Ruhnu saare ümbrus sügavustega 40 – 50 m nii loode kui ka kagu pool saart (Tsyrlnikov et al, 2012). Lahe põhjas on selged viited viimasele jääajale – jääkeele poolt tekitatud erosiooni jäljed, mis järgivad glatsiaalse moreeni pinda (Kalm et al. 2006;

Tsyrlunikov et al. 2008). Moreen paljandub rannikulähedastel aladel ja seda katavad lahe keskosa suunas paksenevad Holotseeni settekihid (Tsyrlunikov et al, 2012).

2.2. Raua-mangaani konkretsioonid

Raua-mangaani konkretsioonid on mangaani ja raua kemogeensed merepõhja setted, mis esinevad peamiselt kolmes erinevas vormis ja on liigitatud nende morfoloogilise kuju ning settekeskkonna järgi. Esiteks – mugula-tüüpi settekehad, mis tekivad üldiselt süvaveelistes tingimustes, rohkem kui 4000 m sügavusel, kasvades kontsentriselt suunaga keskelt välja, need on iseloomulikud aeglase settimisega keskkondadele. Teiseks – mangaani koorikud, mis kasvavad põhjahoovuste mõjualas, kus settematerjali kuhjumist vee liikumise tõttu peaaegu ei tekigi. Sellised tingimused esinevad sügavamal kui 1000 m ja mangaani koorikud moodustuvad veealuste mägede ning platoode pindadele. Kolmandaks – raua-mangaani konkretsioonid, mis on levinud madalates meredes ja parasvöötme järvedes. (Glasby, 2006)

Raua-mangaani mineraalsete setendite tekkemehhanisme, nagu ka nende esinemisvorme, on peamiselt kolm: hüdrotermaalne, diageneetiline ja hüdrogeenne teke. Esimese – hüdrotermaalse tekke – korral pärineb settematerjal hüdrotermaalsetest lahustest ookeani keskahelike, pluumide või teiste veealuste kuumaallikate ümbruses. Võrreldes teiste tekkemehhanismidega kasvavad raua-mangaani koorikud hüdrotermaalsel tekkel kiiremini. Diageneetilise tekkemehhanismi puhul pärinevad konkretsiooni moodustumiseks vajalikud elemendid merepõhja setetest. Hüdrogeenne teke on enim levinud süvaveelises keskkonnas nagu näiteks Vaikne ookean, kus ookeanipõhja katavad punased savid ja settematerjali saadakse otse mereveest, mis on kõrge mangaani-raua suhtega võrrelduna maakoorega. Vaikse ookeani vette saavad raud ja mangaan eolse transpordi teel. Hüdrogeense tekke puhul on mugulate kasv suhteliselt aeglane. (Glasby, 2006)

Raua-mangaani konkretsioonide genees sõltub suures osas settekeskkonnast, täpsemalt setteruumi suurusest, settematerjali sissekandest ja settimise intensiivsusest, mis on omakorda tingitud hüdrodünaamilistest tingimustest (Baturin, 2009). Konkretsioonide morfoloogia on eeldatavasti tingitud settimistingimustest ning merepõhja reljeefist (Zhamoida et al, 2007).

2.3. Raua-mangaani konkretsioonide levik Läänemeres

Läänemere raua-mangaani konkretsioone saab nende hulga, morfoloogia ja koostise põhjal jaotada kolmeks tüübiks, mis esinevad mere erinevates piirkondades (Joonis 1):

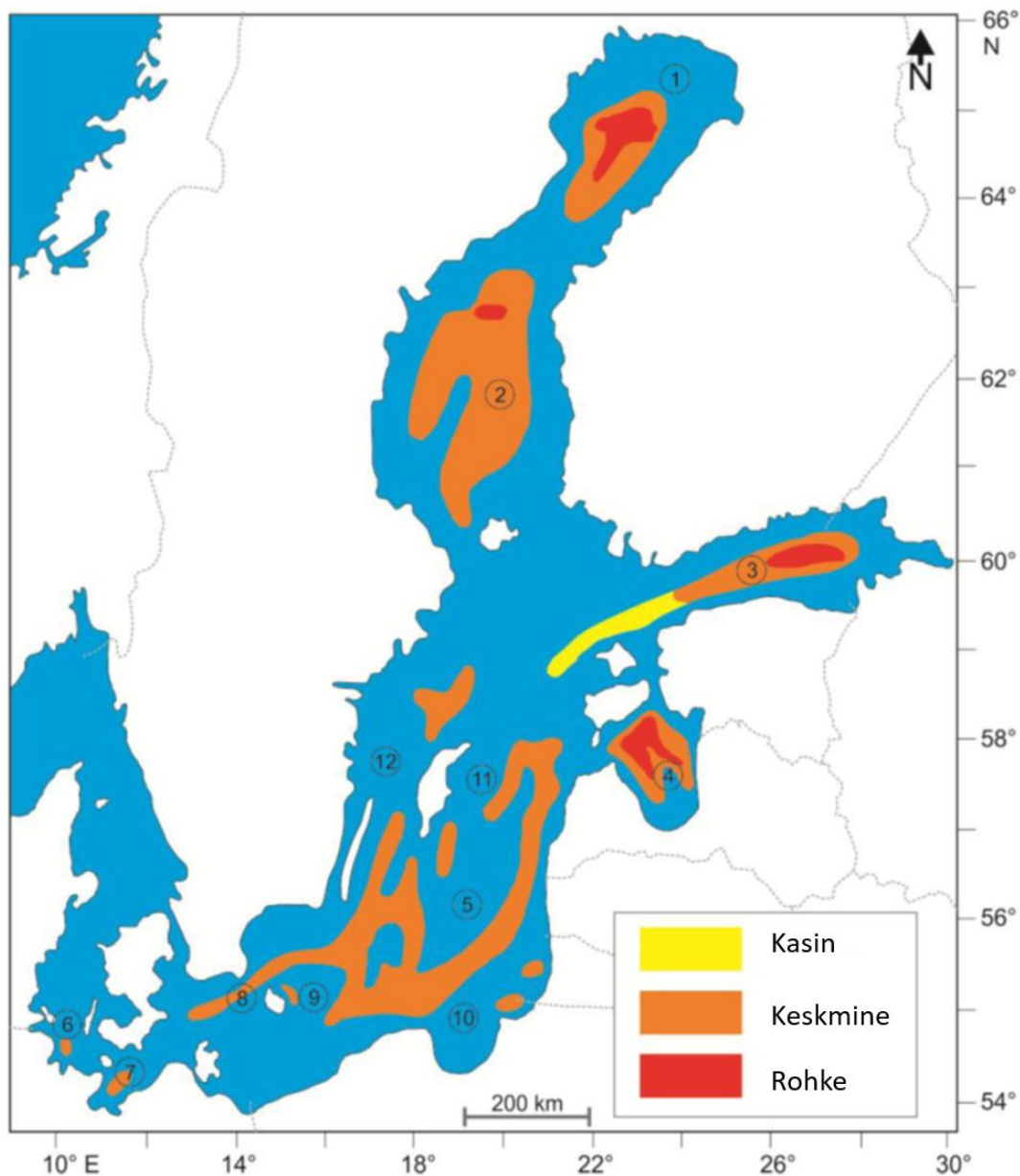
1. Botnia, Liivi ja Soome lahe konkretsioonid,
2. Läänemere nõo konkretsioonid,
3. Taani väinade lääneosa konkretsioonid.

Läänemere lahtedest on Botnia lahes raua-mangaani konkretsioone kõige arvukamalt ($15 - 40 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$) ja neid on ka hinnatud võimalikuks majanduslikuks mangaaniallikaks. Need konkretsioonid on enamuses sferoidsed, läbimõõduga $25 - 30 \text{ mm}$ ja tekkinud merepõhja ülemistes veeküllastunud settekihtides, kus materjal on hästi oksüdeeritud. (Glasby, 2006)

Taani väinade lääneosas paiknevas Kieli lahes levivad raua-mangaani konkretsioonid $20 - 28 \text{ m}$ sügavusel, liivade ja mudade vaheldumiskiiril, kus on aktiivsed põhjahoovused. Raua-mangaani konkretsioone on selles piirkonnas sferoidseid ja diskoidaalseid, ka kasvavad nad limuste kodadel. Sealsete konkretsioonide tekkeprotsessid on mõjutatud anoksilistest tingimustest suvisel perioodil, mis läbi mangaani diagenetilise remobilisatsiooni ja lateraalse transpordi varustab setteprotsesse ja panustab kõrgesse Mn/Fe suhtesse konkretsioonides. (Glasby, 2006)

Läänemere nõo konkretsioonid on enamlevinud merepõhja nõgude äärtel sügavustel $48 - 103 \text{ m}$. Kujult on nad enamasti diskoidaalseid ja paiknevad aktiivsete põhjahoovuste piirkondades nagu ka Beldi mere lääneosa konkretsioonid. Siinsed konkretsioonid tekivad tänu raua ja mangaani kontsentreerumisele sügavatesse nõgudesse, mis tekib suure koguse Põhjamere vee sissevoolu tõttu keskmiselt iga 11. a tagant. Selline vee sissevool surub anoksilise vee nõost välja ning raud ja mangaan settivad välja kõigepealt ebastabiilse geelina ning seejärel konkretsioonidesse oksühüdraatidena. (Glasby, 2006)

Läänemerre toovad settematerjali valdavalt jõed ja tingituna madalmerelisest keskkonnast on settimine kiire ning settematerjali on ohtralt võrreldes näiteks pelaagiliste tingimustega ookeanides. (Baturin 2009)



Joonis 1. Raua-mangaani konkretsioonide peamised levialad Läänemeres, värvikoodiga on antud esinemise suhteline sagedus (Wasiljeff, 2015).

Eesti akvatooriumis on Fe-Mn konkretsioone eelkõige uuritud Soome lahes ja Liivi lahe piirkonnast. Soome lahes leiduvaid raua-mangaani konkretsioone on varem uuritud SedGoFi projekti raames (Suuroja et al, 2016) ja Juhkama (2018) poolt. Juhkama (2018) leidis, et soome lahe Fe-Mn konkretsioonid on kontsentrilised ja korrapäraste kasvetege, selgelt eristub konkretsiooni tuum. Mn-rikkad tumedamad kihid olid Soome lahe konkretsioonidel laiemad ja hajusamad kui Fe-rikkad heledamad kihid. Mõlemad kihid olid selgelt vaadeldavad nii makro- kui ka mikroskoopiliselt. Kujult olid uuritavad konkretsioonid sferoidsed või elliptilised ja

mõõtudelt ca 6 cm läbimõõduga, elliptilise konkretsiooni laiuseks oli 2,6 cm. Mineraloogiline analüüs näitas, et Soome lahe Fe-Mn konkretsioonid koosnevad peamiselt poolamorfsest mangaani-oksühüdrosiidide massist, kus esineb lisanditena ka kvartsi ja päevakive. (Juhkama, 2018)

Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide sisestruktuure, mida on varem uuritud nende võimaliku tööstusliku rakenduse tarbeks (Baturin ja Dubinchuk, 2009), on jaotatud viite tüüpi:

- a) kontsentrilised, eristuva südamikuga ja õhukese välise äärisega (0,3 – 0,8 mm);
- b) kontsentrilised, ühtlaselt vahelduvate hüdroksiidi kihtidega;
- c) kontsentrilised, õhukese, vahelduvate hüdroksiidi ning isotoopse kloriiditaolise massi kihtidega (0,05 – 0,8 mm);
- d) klompjad-kolloformsed (colloform) või dendriitjad, kus Fe ja Mn hüdroksiidid on väikeste, 0,04 – 0,02 mm läbimõõduga täppidena, tsementeerunud kolloidsesse halvasti kristalliseerunud kloriiditaolisse massi;
- e) agregaatsed-kerajad, Fe ja Mn paiknevad ümarate struktuuridena (0,016 – 0,03 mm), mis moodustavad 0,3 – 1,2 mm suurusi agregate, mis on tsementeeritud isotoopse kloriiditaolise massi poolt. Seda tüüpi konkretsioonides võib leida ka karbonaatseid moodustisi (0,05 – 0,48 mm) Ca rodokrosiidi, manganokaltsiidi või manganosideriidi vormis. (Baturin ja Dubinchuk, 2009)

Soome ja Botnia lahe põhjast katavad raua-mangaani konkretsioonid üle 10% (Winterhalter, 1966,). Läänemere raua-mangaani konkretsioonid levivad üldiselt 3 – 100 m sügavusel (Zhamoida et al, 2007) ning sügavate basseini äärealadel. Riimveeliste raua-mangaani konkretsioonide levik tundub olevat vähem seotud nende esinemissügavusega kui süvaookeani konkretsioonide puhul (Wasiljeff, 2015).

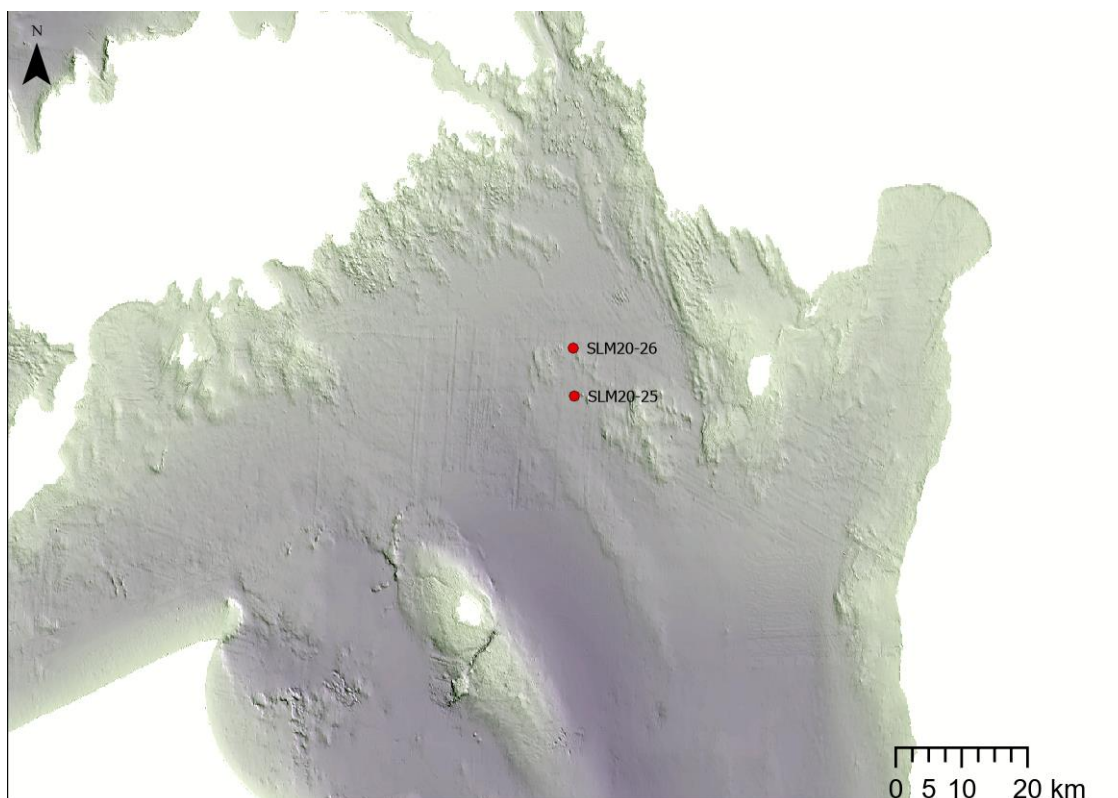
Liivi lahes levivad raua-mangaani konkretsioonid kahe, lahe põhjatopograafias leiduva, nõo nõlvadel, kuid puuduvad Daugava jõe suudme ümbruses (Baturin ja Dubinchuk, 2009).

3. Materjal ja meetodid

Uuritavad proovid koguti Eesti Geoloogiateenistuse ekspeditsiooni käigus, projekti 17065 „Merepõhja setete keskkonnaseisundi hindamise meetodika arendamine ja rakendamine“ raames, uurimislaeval „Salme“, Van Veen tüüpi põhjasetete haardkopaga Liivi lahe kahest jaamast (Tabel 1, Joonis 2). Projekti rahastab Keskkonna Investeeringute Keskus.

Tabel 1. Liivi lahe proovivõtu jaamade koordinaadid ja veesügavused jaamades.

Jaam	X	Y	Vee sügavus (m)
SLM20-25	6439504,50	471102,90	29,5
SLM20-26	6446793,78	470930,71	28,4



Joonis 2. Proovivõtu jaamade asukohad Liivi lahes (aluskaart: Veeteede amet, 2019)

Mineraloogilise koostise määramiseks valmistati mõlema jaama materjalidest kaks pulberpreparaati. Selleks jahvatati materjal käsitsi ahhaadist uhmris ning saadud pulber pressiti preparaadiks. Mineraloogilist koostist mõõdeti röntgendifraktomeetria (XRD) meetodil kasutades Bruker D8 Advance difraktomeetrit, Cu K α kiirgust ja LynxEye detektorit vahemikus 3 – 70° 2 Θ . Mineraloogilist koostist interpreteeriti Rietveldi algoritmipõhise programmiga Topaz.

Proovide keemiline koostis määrati portatiivse röntgenfluoresents-spektomeetriaga (käsi-XRF) Bruker iTracer. Selleks valmistati mõlema jaama materjalidest vastavalt kaks preparaati, mille keemilise analüüsi tulemused summeeriti.

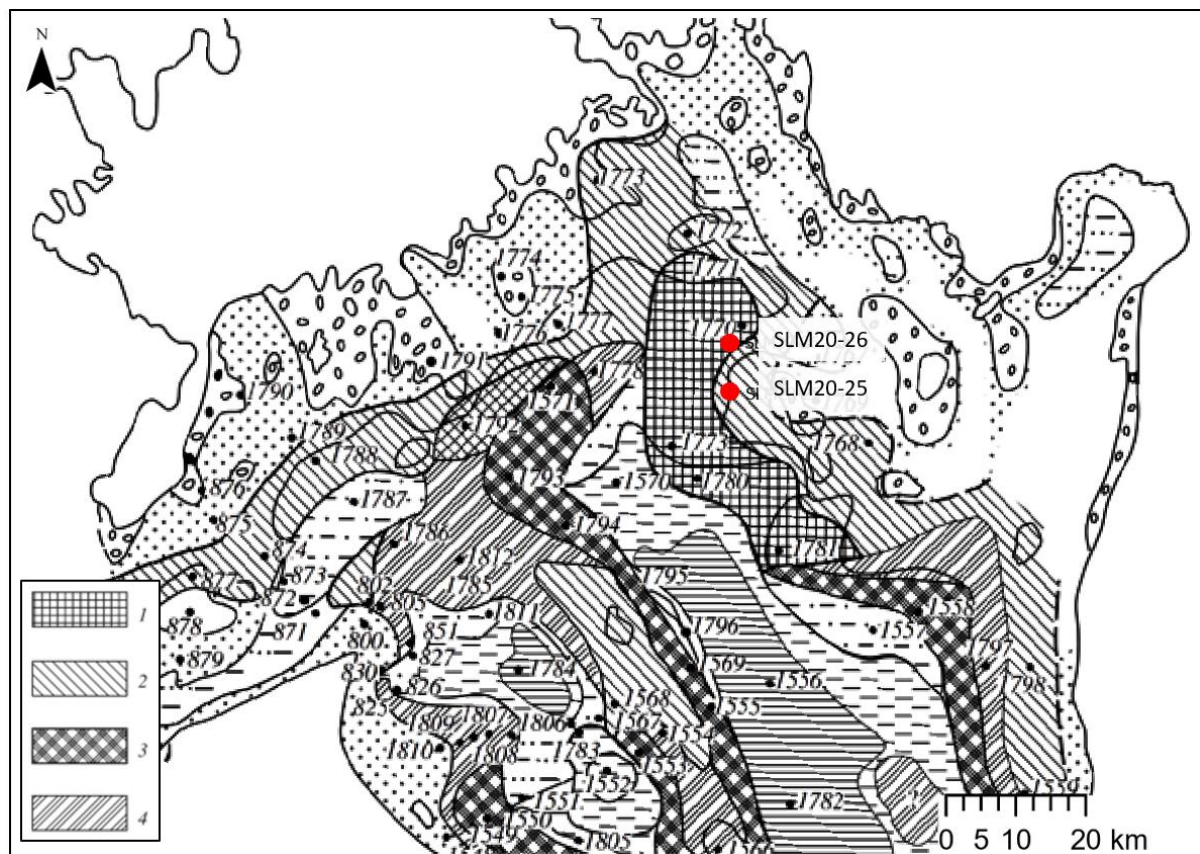
Põhjalikumaks keemilise koostise ja elementide jaotumise uurimiseks valiti välja kaks konkretsiooni – üks mõlemast jaamast – ja valati epovaiku, uuritav pind lihviti siledaks. Saadud proove analüüsiti Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna skaneeriva elektronmikroskoobiga ZEISS EVO 15MA, koos Oxford Aztec MAX80 energiadispersiivse detektoriga (EDS), madalvaakumrežiimis.

Epovaiku valatud kahest proovist määrati ka jälgelementide sisaldused. Selleks kasutati Agilent 8800 induktiivsidestatud - plasma massispektromeetrit (ICP-MS), koos Cetac LXS 2G+ 213 nm laserablatsiooni (LA) süsteemiga. Laseri apertuuri suurus oli suurte punktide korral 150 µm (ümar), väikeste punktide puhul 40 µm (ümar) ja kaardistamisel 65 µm (kandiline), laserkiire energia proovipinnal oli vastavalt 1,25 ja 1 J/cm², tulistamissagedus kaardistamise puhul 20 Hz ning punktmõõtmiste puhul 10 Hz. Ablatsioonaja pikkus punktmõõtmistel oli 40 s, millele eelnes 20 s taustafooni mõõtmist ning laserkiire liikumiskiirus kaardistamisel oli 65 µm/s. Referentsmaterjalina kasutati USGS GSD1G standardit. Materjali transportimiseks ablatsioonikambrist ICPMS-i kasutati He voogu 800 ml/min, millele lisati enne plasma moodustumist argoonivoog 850 ml/min. Punktmõõtmiste puhul teostatud analüüside mõõtettsükli pikkus oli 400 ms ja integratsiooniajad oli vastavalt: ⁴³Ca – 9,7 ms, ²⁷Al, ³¹P, ⁴⁵Sc, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁶⁶Zn, ⁸⁹Y, ⁹⁵Mo, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ²⁰⁹Pb – 10 ms, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ²³²Th, ²³⁸U – 13 ms, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb – 15 ms. Kaardistamise puhul teostatud analüüside mõõtettsükli pikkus oli 250 ms ja integratsiooniajad oli vastavalt: ¹³C, ²⁷Al, ²⁸Si – 3 ms, ³¹P, ³⁴S, ⁴³Ca – 4 ms, ⁴⁵Sc, ⁴⁹Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe, ⁸⁹Y, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb – 13 ms, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ²⁰¹Hg, ²⁰⁹Pb, ²³²Th, ²³⁸U – 4,5 ms. Kontsentratsioonide arvutamiseks kasutati sisestandardi elemendina Fe ja eeldati ühtlast 30 wt% sisaldust kõigis mõõtepunktides. Mõõdetud tulemused normaliseeriti keskmise Austraalia savikivimite standardi (*The Post Archean Australian Shale* – PAAS) suhtes (Taylor & McLennan, 1985).

4. Tulemused ja arutelu

Uurimistöö tulemused on välja toodud Joonistel 3 – 15 ja Lisas 1 (Joonised 16 ja 17). Makroskoopiliselt iseloomustavad kõiki uuritud proove kontsentiline koorikulaadne ehitus ja ümardunud servad, esineb kavernoossust, mis muudab konkretsioonid küllaltki hapraks. Värvuselt on proovid varieeruva tumedusega punakas-pruunid ja valdavalt diameetriga 2 – 5 cm (Joonis 16 ja 17, Lisa 1).

Varasemalt on Liivi lahe konkretsioonide morfoloogiat ja koostist kirjeldanud Baturin ja Dubinchuk (2009), kus eristati kaks üldist morfoloogilist tüüpi: koorikulaadsed ja sferoidsed. Proovide SLM20-25 ja SLM20-26 koorikulaadne ehitus ja asukohad on kooskõlas Baturin ja Dubinchuk, 2009 koorikulaadsete konkretsioonide leviku alaga (Joonis 3).



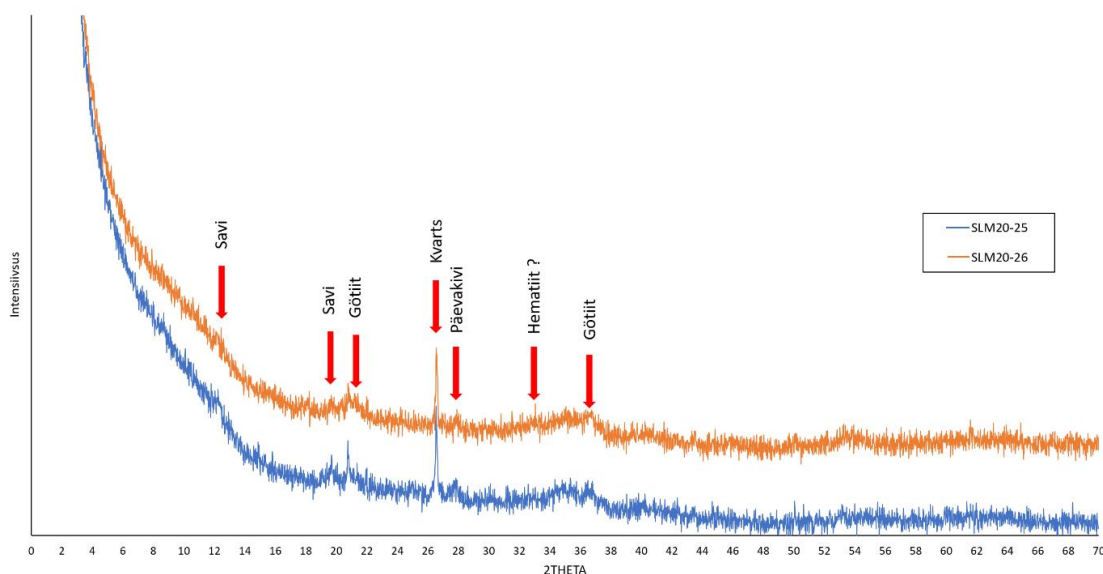
Joonis 3. Uuritud proovide asukohad Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide morfoloogiliste tüüpide leviku taustal. Tingmärgid: 1. & 2. – koorikulaadsed, 3. & 4. – sferoidsed (aluskaart: Baturin & Dubinchuk, 2009)

4.1. Mineraloogiline koostis

Röntgendifraktomeetri analüüsist selgus (Joonis 4), et antud proovid koosnevad valdavalt amorfsetest faasidest, ehkki mitte kristalliseerunud põhimassist võib jälgedena leida ka kvartsi, päevakive ja savi. Viimased on arvatavasti inkorporeeritud merepõhja setetest. Jälgedena esinevad ka götiit ja hematit, mis võivad olla diageneetilist päritolu, kuid nende madalate sisalduste tõttu ei ole võimalik täpsemaid järeldusi teha.

Võrreldes saadud andmeid Baturini ja Dubinchuki (2009) poolt varasemalt määratud mineraloogilise koostisega on tulemused sarnased. Ka Baturin ja Dubinchuk leidsid, et Liivi lahe Fe-Mn konkretsioone moodustab põhiliselt amorfne, kolloformne mass, kus hästi kristalliseerunud Fe ja Mn faasid on teisejärgulised. Raud esines peamiselt halvasti kristalliseerunud ferroksoogiidina (*ferroxogite*), leiti ka üksikuid magnetiidikristalle Mangaan esines samuti halvasti kristalliseerununa, mineraalideks peamiselt vernadiit (*vernadite*) ja kohati viimasega segunenud asbolaan (*asbolane*). Baturini ja Dubinchuki (2009) töös määrati konkretsioonide mineraloogilist koostist transmissioonelektronmikroskoobi ja mikrodifraktsiooni abil.

Ka Soome lahe konkretsioonide mineraloogilise analüüsi tulemused (Juhkama, 2018) sarnanesid eelnevalt kirjeldatuga – konkretsioonide põhiosa koosnes pool-amorfsest mangaani oksühüdroksiidide massist, lisanditeks kvarts ja päevakivid. Soome lahe proovide kristalsed faasid olid siiski selgemad kui käesoleva uurimuse Liivi lahe konkretsioonide puhul.



Joonis 4. Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide mineraloogilise analüüsi difraktogramm. Nooltega on välja toodud esinevate faaside ilmingud.

4.2. Keemiline koostis

Kogu proovi keemilise koostise analüüsi tulemused (Tabel 2) näitavad raua domineerimist konkretsioonides keskmise sisaldusega 29,76%. Mangaani keskmine sisaldus jäi 3,5% juurde. Mõlema jaama kahest proovist teostati kaks XRF analüüsi, mille tulemused summeeriti. Jaamade vahel suuri erinevusi ei ilmnunud, kuigi SLM20-26 jaama proovis oli ca 4,5% suurem raua kontsentratsioon ja madalamad SiO_2 ja Al_2O_3 sisaldused.

Baturin ja Dubinchuk (2009) on määranud Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide keemilist koostist ja võrrelnud saadud tulemusi Läänemere (Shnyukov et al, 1987) ja süvaveeliste maailmamere (Baturin, 1986) konkretsioonide keskmise keemilise koostisega. Keemiline koostis määrati kahest proovist – esimest analüüsiti aatomabsorptsioonispektromeetria ja teist neutronaktivatsiooni analüüsi abil. Sarnaselt käesoleva töö tulemustega leiti, et Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide keskmine Mn oksiidide kontsentratsioon (11,22%) on Läänemere keskmisest (19,59%) madalam ja Fe oksiidide sisaldus proovides (52,8%) on Mn oksiidide sisaldusest kõrgem. Liivi lahe tulemused erinevad maailmamere Fe-Mn konkretsioonidest, kus Mn kontsentratsioonid on keskmiselt Fe sisaldustest kõrgemad (vastavalt 29% ja 18%). Proovid oli Fe oksiididest rikastunud ka Läänemere keskmise kontsentratsiooniga (28,56%) võrreldes. (Baturin, 2009)

Käesoleva uurimuse keskmised Fe sisaldused (27,5% ja 32%) on Läänemere keskmisega sarnased nagu ka Al_2O_3 ja K_2O_3 sisaldused. Läänemere keskmistest kontsentratsioonidest madalamate sisaldustega esines proovides lisaks mangaanile ka SiO_2 ning keskmisest kõrgem väärtus määrati MgO kontsentratsioonile.

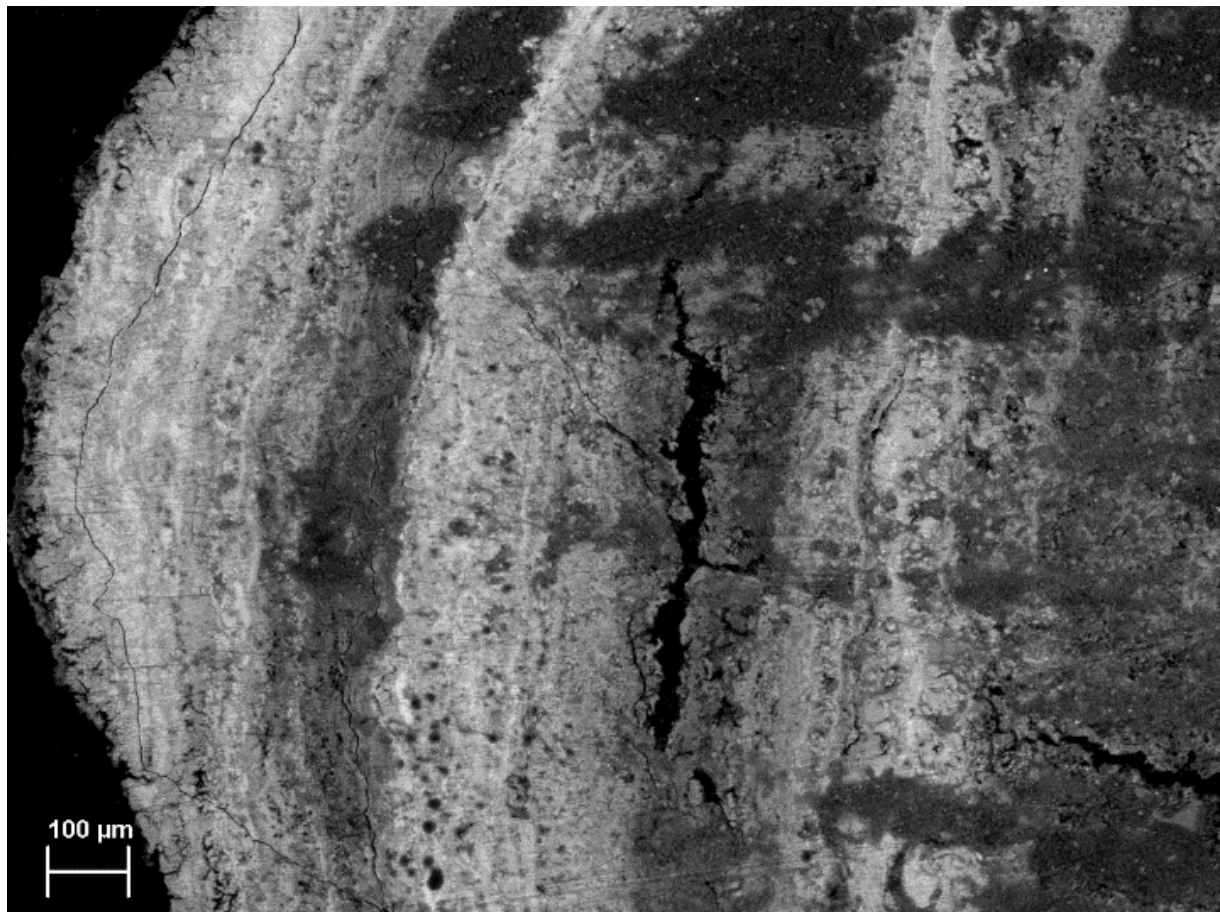
Tabel 2. Analüüsitud proovide keskmine keemiline koostis (%).

	SLM20-25 keskmine	SLM20-26 keskmine
Fe	27,5	32,0
SiO_2	14,6	10,1
Al_2O_3	4,3	2,5
Mn	3,8	3,3
MgO	2,0	1,7
K_2O	1,6	1,1

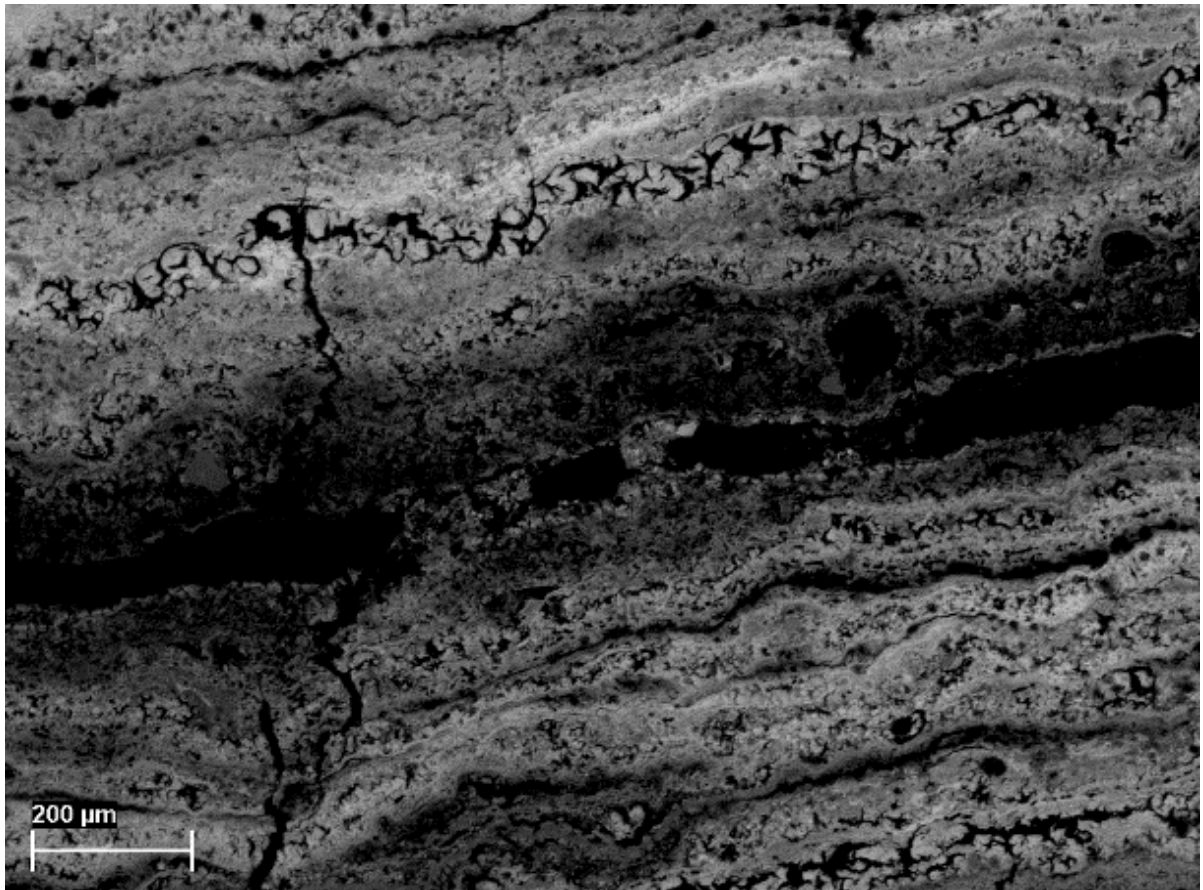
4.3. Elektronmikroskoopia analüüs

Skaneeriv elektronmikroskoobiga analüüsitud proovid on välja toodud joonistel 5 ja 6 ning vastavad keemilise koostise uuringud joonistel 7 ning 8. Analüüsi tulemusena selgus, et erinevatest jaamadest kogutud proovid on nii oma morfoloogia kui ka keemilise koostise poolest sarnased ja olulisi erinevusi jaamade vahel ei leitud (Joonis 7 – 8).

Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüsi tulemused näitasid, et analüüsitud proovide ristlõikeid iseloomustab võõndiline struktuur, kus heledamad kihid vahelduvad tumedamate kihtidega. Proove iseloomustab veel suur mikroskoopiliste pooride ja lõhede hulk, mis kinnitab ka makroskoopilisel vaatlusel kirjeldatud palade suurt haprust.



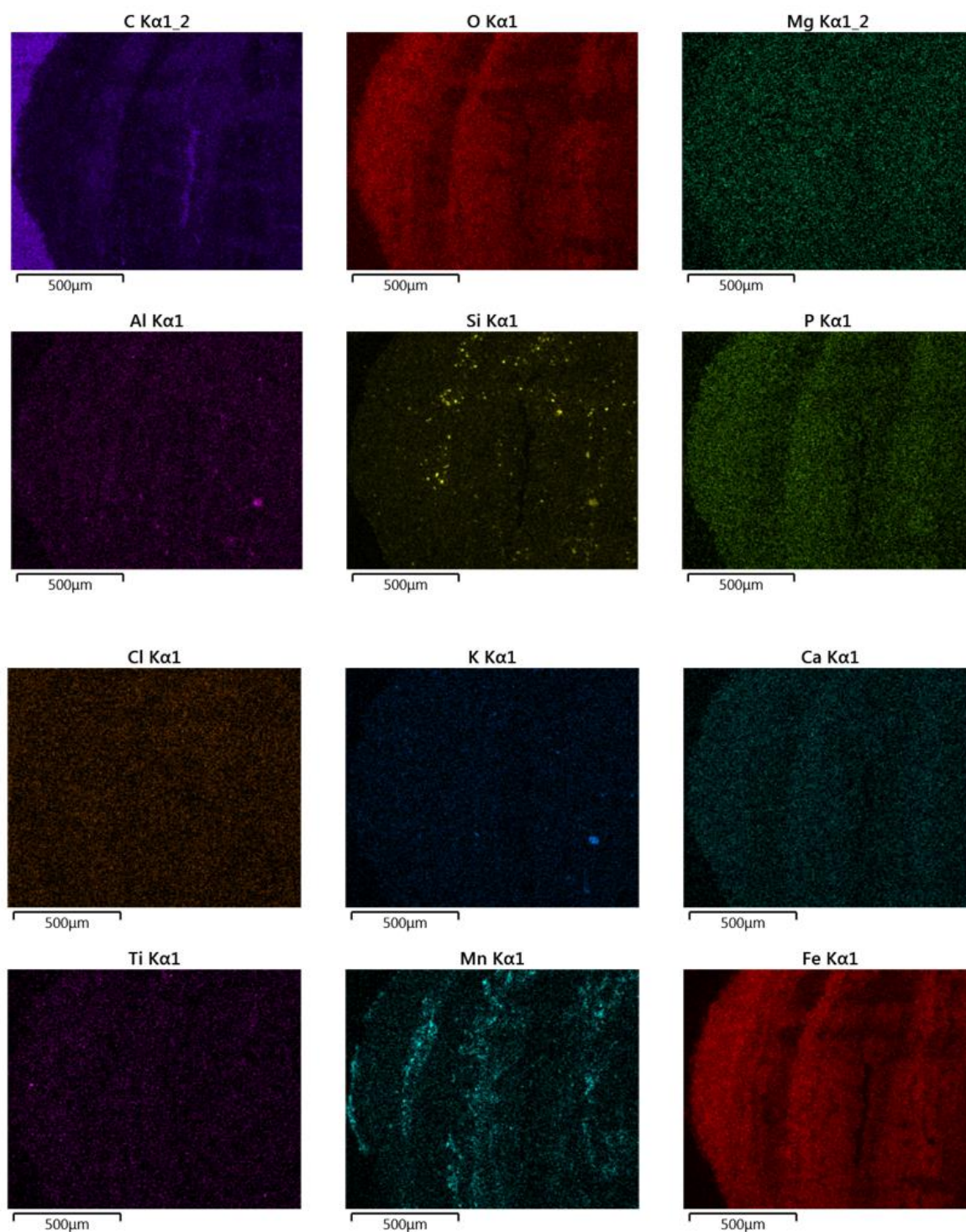
Joonis 5. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt proovi SLM20-25 ristlõikest.



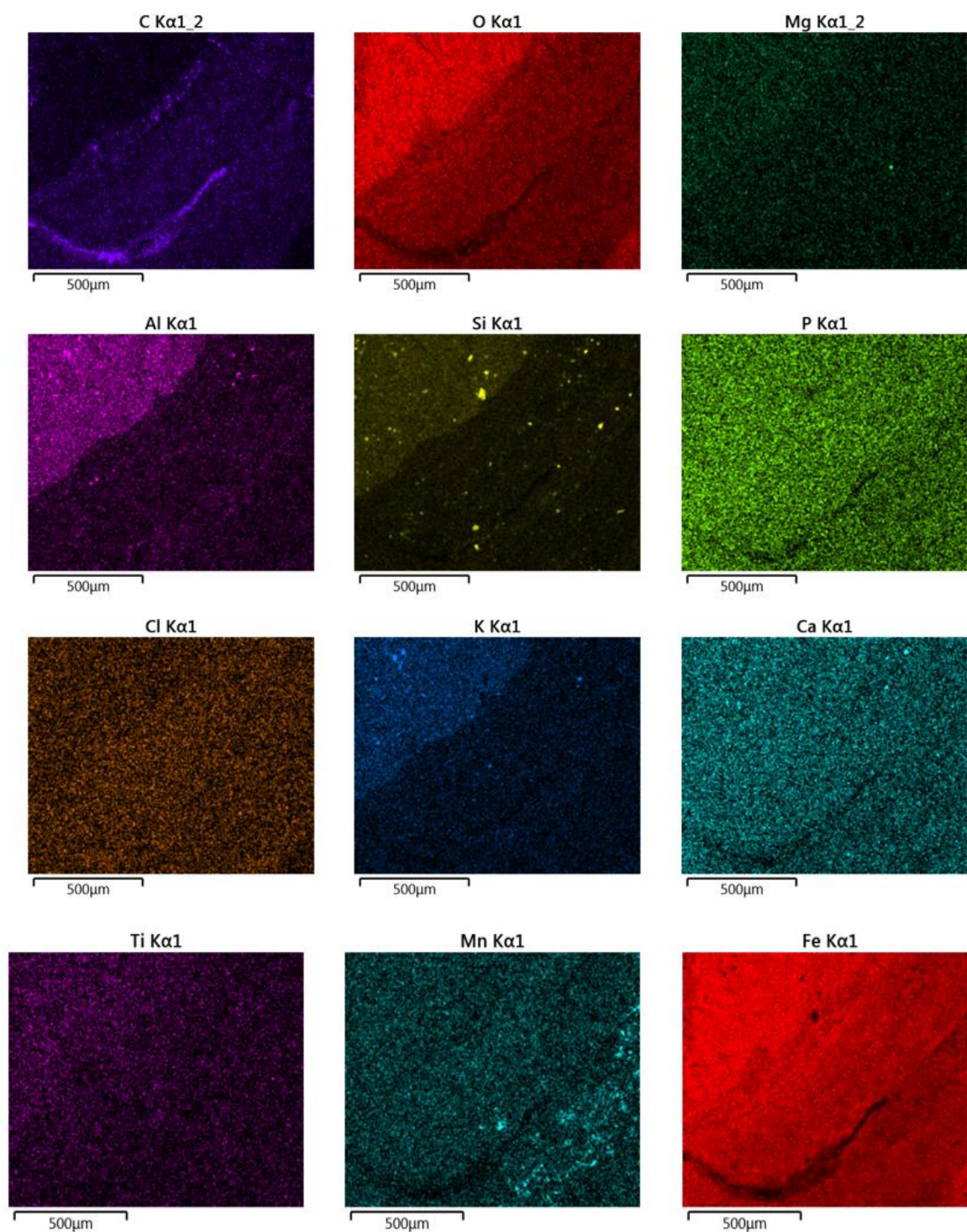
Joonis 6. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt proovi SLM20-26 ristlõikest.

Analüüsitud proovide keemilises koostises, sarnaselt XRF analüüsi tulemustega, domineerib Fe, vähemal määral leidub Al, Si ja K. Lisaks näitas keemiline analüüs Mn suhteliselt väikest sisaldust proovides (Joonis 7 ja 8). Mangaani paiknemine proovis keemilise analüüsi (EDS) põhjal viitab selle seotusele lõhedega, mis omakorda võib viidata Mn sekundaarsele diageneesile/remobiliseerumisele. Antud hüpotees vajab siiski veel täpsemaid uuringuid.

Võrreldes Liivi lahe raua-mangaani konkretsioone varasemalt uuritud (Juhkama, 2018) Soome lahe konkretsioonidega oli erinevust märgata juba makroskoopiliselt, üheks suuremaks erisuseks Liivi lahe konkretsioonide suur haprus, mida Soome lahe konkretsioonidel ei esinenud. Keemilises koostises suuri erinevusi ei ilmnunud, kuid Mn-sisaldus Liivi lahe proovides oli tunduvalt madalam ja Mn paiknemisel proovis ei esinenud selget vööndilisust, mis Soome lahe konkretsioonides oli väga selge. Sarnaselt Soome lahe konkretsioonidele oli Liivi lahest pärinevate konkretsioonide tuumaosas ränirikkam piirkond ja üksikud ränirikkad terad esinesid kogu konkretsiooni ulatuses. Fosfor assotsieerus nii Liivi kui ka Soome lahe konkretsioonides rauarikaste vöönditega ja selle sisaldus oli raua kontsentratsioonist madalam.



Joonis 7. Keemilise koostise analüüs elementide jaotumisest proovis SLM20-25.



Joonis 8. Keemilise koostise analüüs elementide jaotumisest proovis SLM20-26.

4.4. Jälgelementide jaotuse analüüs

4.4.1. Haruldased muldmetallid

Haruldased muldmetallid (*Rare Earth Elements* – REE) on lantanoidide rühma kuuluvad, sarnaste keemiliste omadustega (Seo & Kim, 2020) elemendid aatomnumbritega 57 – 71, samuti kuuluvad REE-de hulka skandium (Sc) ja ütrium (Y) (aatomnumbritega vastavalt 21 ning 39), millel on lantanoidide rühma elementidega sarnased omadused. Haruldased muldmetallid on jaotatud kergeteks (*Light REE* – LREE) ja rasketeks (*Heavy REE* – HREE) haruldasteks muldmetallideks, millest LREE-d on madalama aatommassiga elemendid (La – Eu) ja HREE elementidel on kõrgem aatommass (Gd – Lu ja Y). Haruldased muldmetallid on tüüpiliselt kolmevalentsed, eranditeks tetravalentne tseerium (Ce^{4+}) oksilises ja kahevalentne euroopium (Eu^{2+}) redutseerivas keskkonnas. Ce on ka maakoos enimlevinud REE. (Wang & Liang, 2015)

Veelises keskkonnas kontrollib REE-de käitumist nende võime moodustada ühendeid anorgaaniliste ja orgaaniliste ligandidega. See võime on seda suurem, mida väiksem on elemendi ioonraadius, mistõttu on HREE-d tõenäolisemalt seotud ühenditesse võrreldes LREE-dega. REE-de hüdrolüüs sõltub pH-st, mis on põhjuseks, miks HREE-de sisaldused neutraalsetes ja aluselistes vetes nagu jõe- ning merevesi, on LREE-dest kõrgemad. Diageneesilistes ja hüdrotermaalsetes Fe oksühüdroksiidides on P sisaldused kõrgemad, mis põhjustab intensiivsemat trivalentsete REE-de akumulereerumist, kuna viimased on seotud rohkem P kui Fe-ga. (Dubinin, 2004)

Oksilises merevee keskkonnas levinud Ce^{4+} on üldiselt immobiilne, tänu Fe-Mn oksühüdroksiididele, mis Ce endaga seovad, mistõttu on Ce^{4+} sisaldused võrreldes teiste REE-ega tänapäeva ookeanivees anomaalselt madalad (Seo & Kim, 2020; Bau & Koschinsky, 2009). Negatiivne Ce anomaalia tekib veekeskkonnas, kus Ce oksüdeeritakse samaaegselt mangaaniga ning seotakse raua-mangaani oksühüdraatide pinnale, mille tulemusel merevesi vaesustub Ce suhtes. Nii Ce kui ka Mn redutseeritakse hapniku miinimumi tsoonis, kus toimub üleminek aeroobsest keskkonnast anaeroobsesse. Mangaani reduktsiooni tsoonis tetravalentne Ce taasredutseeritakse, mis põhjustab positiivse Ce anomaalia esinemise anaeroobses keskkonnas. (Dubinin, 2004)

Ütrium (Y) on Ce kõrval teine REE, mille sisaldustes merevees esineb tüüpiliselt anomaalia. Y ja Ho, mis oma identse valentsi ja sarnase ioonraadiuse tõttu käituvad sarnaselt, eraldatakse hapnikuga rikastunud merevees. Fe-Mn oksühüdrosiidide jaoks on Ho kergelt adsorbeeritav ja see seotakse oksiidi pinnale eelistatult. Merevesi rikastub Y-st ja tekib positiivne Y anomaalia, samas kui metallioksiidide pindadel on Y anomaalia negatiivne. (Bau et al, 2014)

Y/Ho suhe kirjeldab settimise jooksul valitsenud tingimusi, kuna suhte väärtused peegeldavad, kas Y ja Ho fraktsioneerumine on toimunud, mille eelduseks on oksiline keskkond. Y/Ho suhte põhjal on määratavad ka hüdrotermaalsete fluidide võimalikud mõjud settimiskeskkonnale. (Bau & Dulski, 1996).

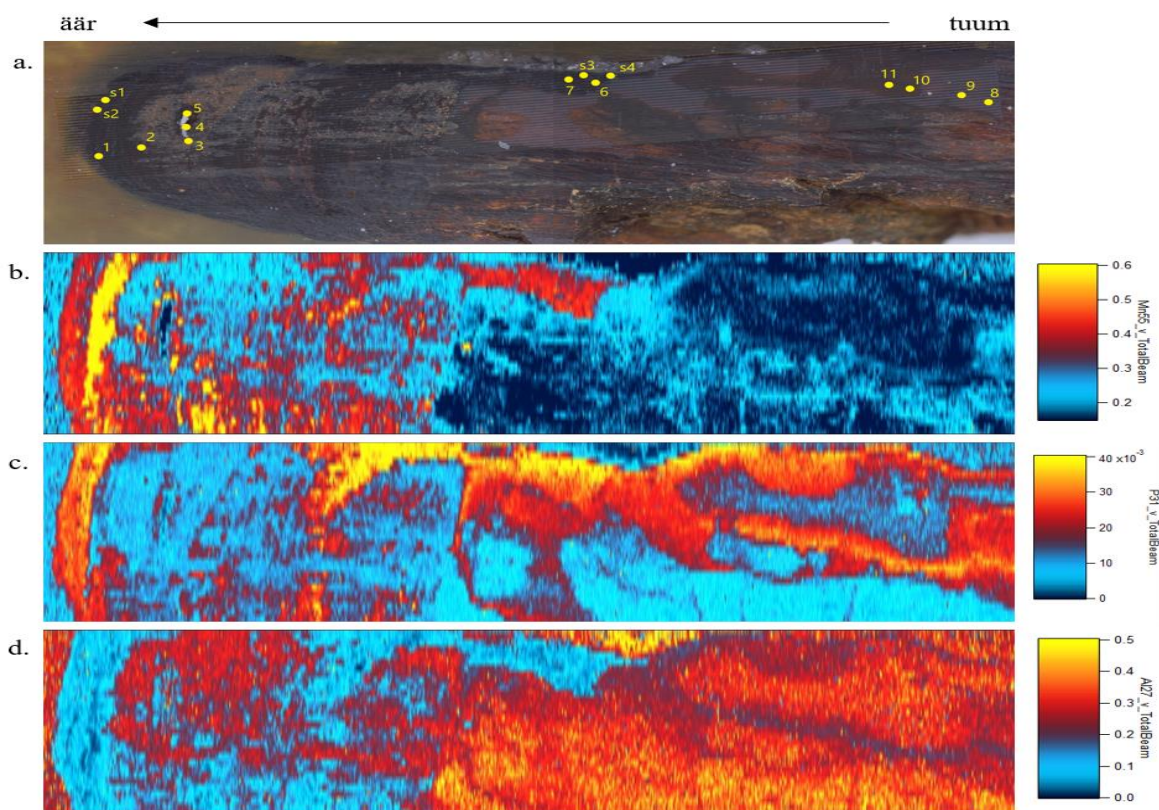
4.4.2. Haruldaste muldmetallide ja teiste jälgelementide sisaldused

Laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetrilise (LA-ICP-MS) jälgelementide analüüsi tulemused on välja toodud joonistel 8 – 14. LA-ICP-MS kaardistamisel SLM20-25 ja SLM20-26 jaamade proovide vahel jälgelementide paiknemises olulisi erinevusi ei ilmnenud. Esile tuli Mn vööndiline paiknemine, mida SEM ei tuvastanud. Proovides eristus elementide leviku ja suhteliste kontsentratsioonide põhjal neli peamist piirkonda (Joonised 9, 10 ja 11):

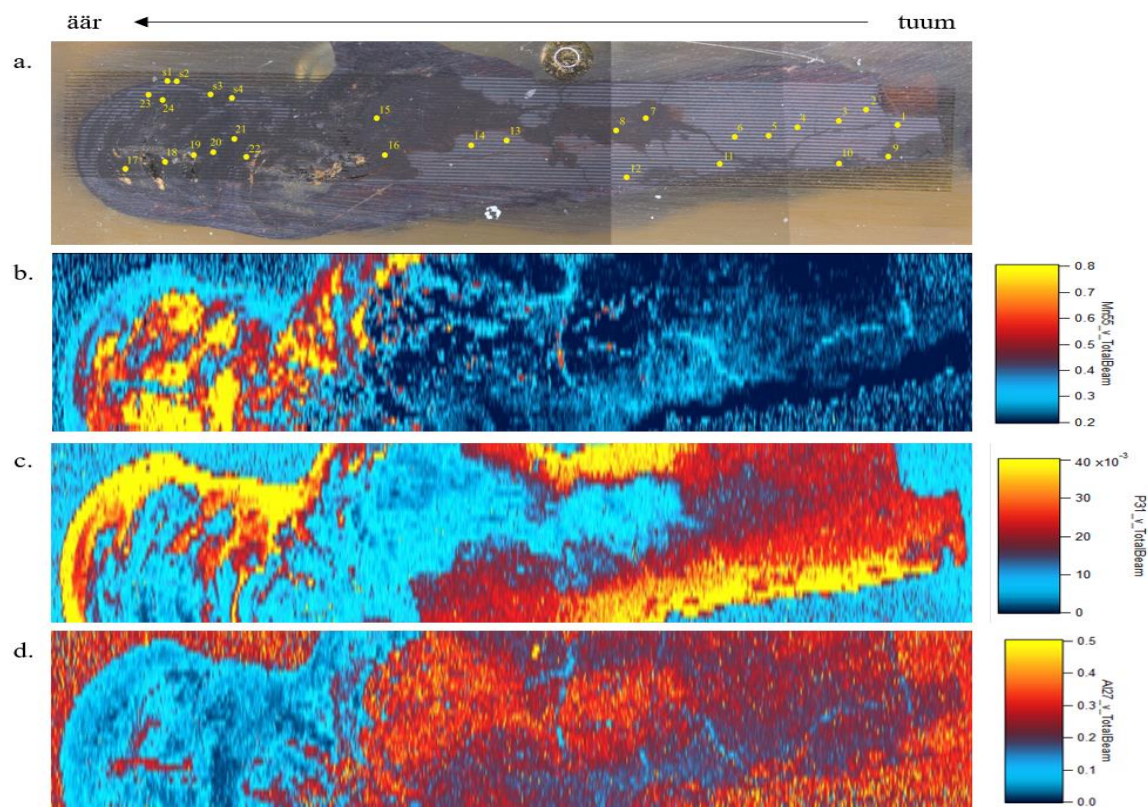
1. fosfatiseerunud piirkond;
2. Mn sisaldav vööndilise ehitusega piirkond;
3. Al-rikas, P-vaene põhimass;
4. Al-vaene P sisaldav põhimass.

Kõige kõrgemalt on eelnevalt mainitud piirkondadest jälgelementidega rikastunud fosfatiseerunud osa, mis paikneb proovide äärealadel. Lisaks fosforile leidub nimetatud piirkonnas ka rohkem Fe, Y, V, Nd, Dy, La, Eu, Sm, Pb, Lu, Er, Ho ja Ce.

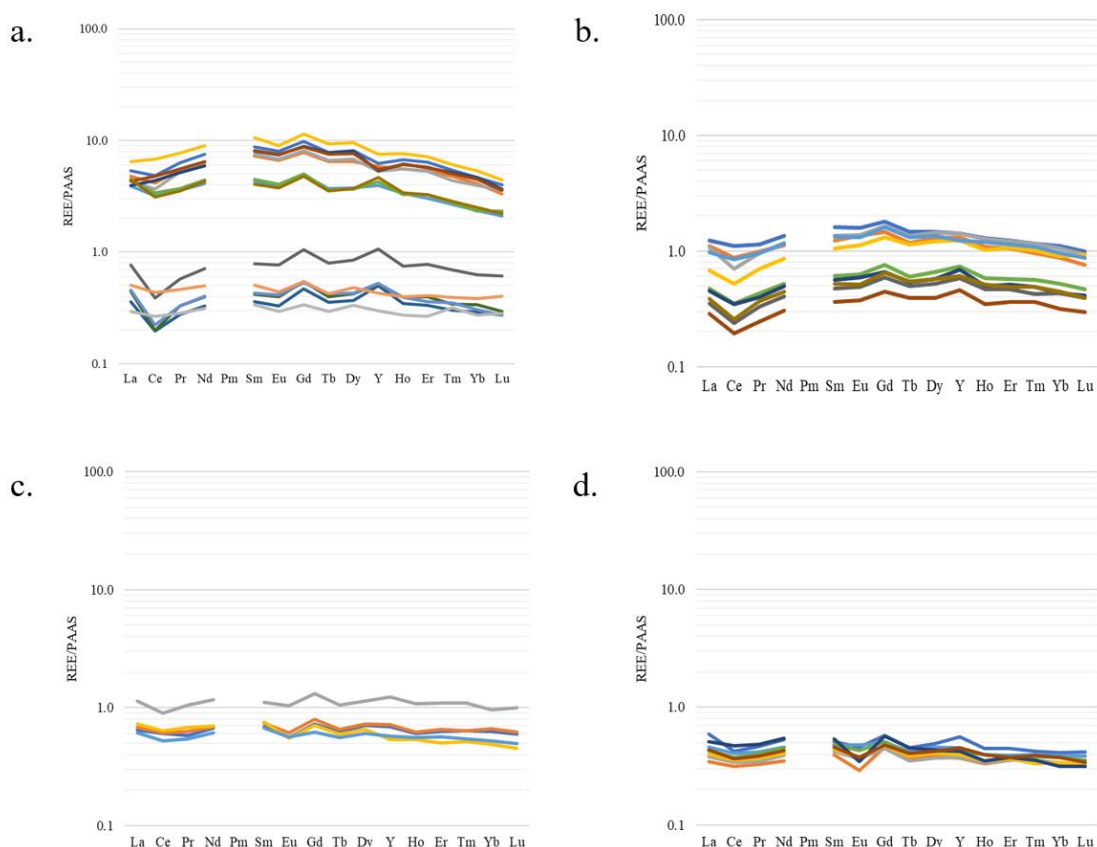
Liivi lahe Fe-Mn konkretsoonide jälgelementide PAAS-normaliseeritud spektrit (Joonis 11) väljendub olenevalt uuritud piirkonnast nõrk kuni suhteliselt tugev negatiivne Ce anomaalia. Kõrgeimad REE-de sisaldused esinevad konkretsoonide fosfatiseerunud osas (Joonis 11, a). Y sisaldused on valdavalt positiivsed, seda tänu konkretsoonide sekundaarsele fosfatiseerumisele, kuigi kohati esineb ka negatiivne primaarne signaal $Y/Y^* < 1$.



Joonis 9. a. SLM20-25 jaama proovilt mõõdetud punktid konkretsioonis, b. Mn, c. P, d. Al



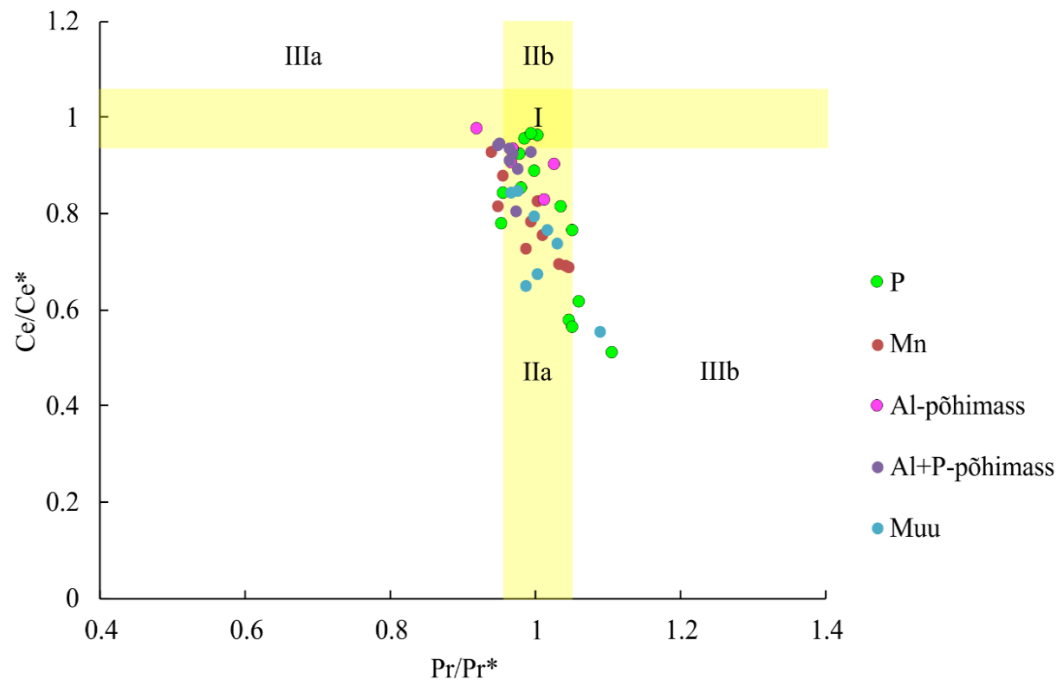
Joonis 10. a. SLM20-26 jaama proovilt mõõdetud punktid konkretsioonis, b. Mn, c. P, d. Al



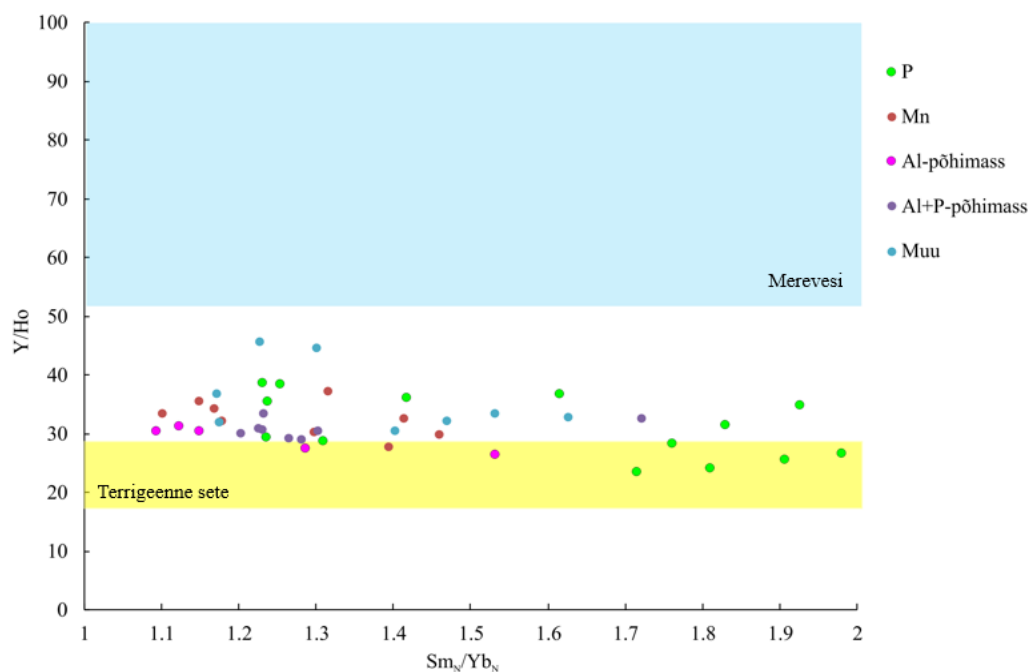
Joonis 11. Jälgelementide (REE) spektrid piirkondade põhjal. a. fosfatiseerunud osa, b. Mn sisaldav osa, c. Al-rikas põhimass, d. Al-vaene põhimass.

Ce anomaalia interpreteerimiseks on kasutusel Ce/Ce^* ja Pr/Pr^* suhet kujutav diagramm (Joonis 12), kus väärtustel $Pr/Pr^* < 1$ ja $Ce/Ce^* > 1$ on tegemist tõese positiivse Ce anomaaliaga ja väärtustel $Pr/Pr^* > 1$ ja $Ce/Ce^* < 1$ esineb tõene negatiivne Ce anomaalia (Bau & Dulski, 1996). Mõõdetud tulemused langevad enamuses näiva negatiivse Ce anomaalia piiresse, kuigi esineb ka punkte, mis peegeldavad tõest negatiivset Ce anomaaliat või Ce/Ce^* väärtused ei ole anomaalsed. Negatiivne Ce anomaalia viitab settekeskkonna oksilistele tingimustele, kuid kuna enamus tulemusi jäävad näiva Ce anomaalia piiresse, on raskendatud redoks-keskkonna hindamine Ce anomaalia alusel.

Y/Ho suhet kujutav graafik (Joonis 13) illustreerib fakti, et merevee Y/Ho suhe on tüüpiliselt > 52 (Nozaki, 1997), samas kui terrigeensete setete puhul jäävad Y/Ho väärtused 28 ümbrusesse, mis vastab Y/Ho väärtustele magmakivimite ja hüdrotermaalsete fluidide korral ja see on ka Y/Ho kondriitseks väärtuseks (Bau et al., 1996).



Joonis 12. Ce/Ce^* vs Pr/Pr^* (Bau & Dulski, 1996). I – Ce anomaaliat ei esine, IIa – esineb näiv negatiivne Ce anomaalia, IIb – esineb näiv positiivne Ce anomaalia, IIIa – esineb tõene positiivne Ce anomaalia, IIIb – esineb tõene negatiivne Ce anomaalia.

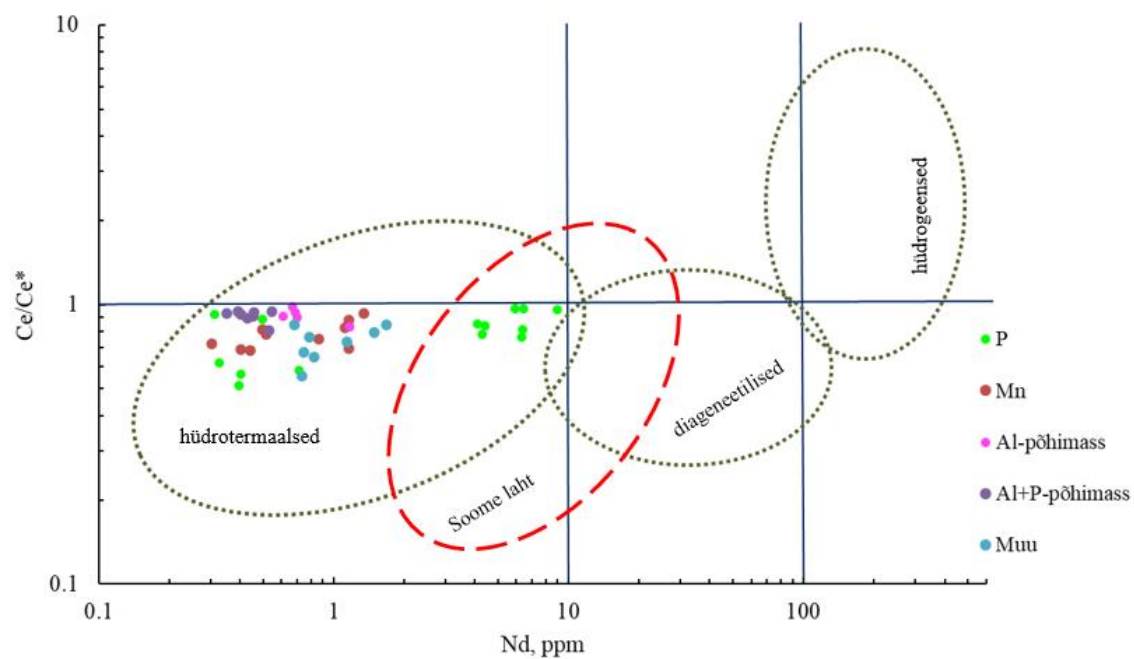


Joonis 13. Y/Ho vs Sm/Yb (Kocsis et al, 2016)

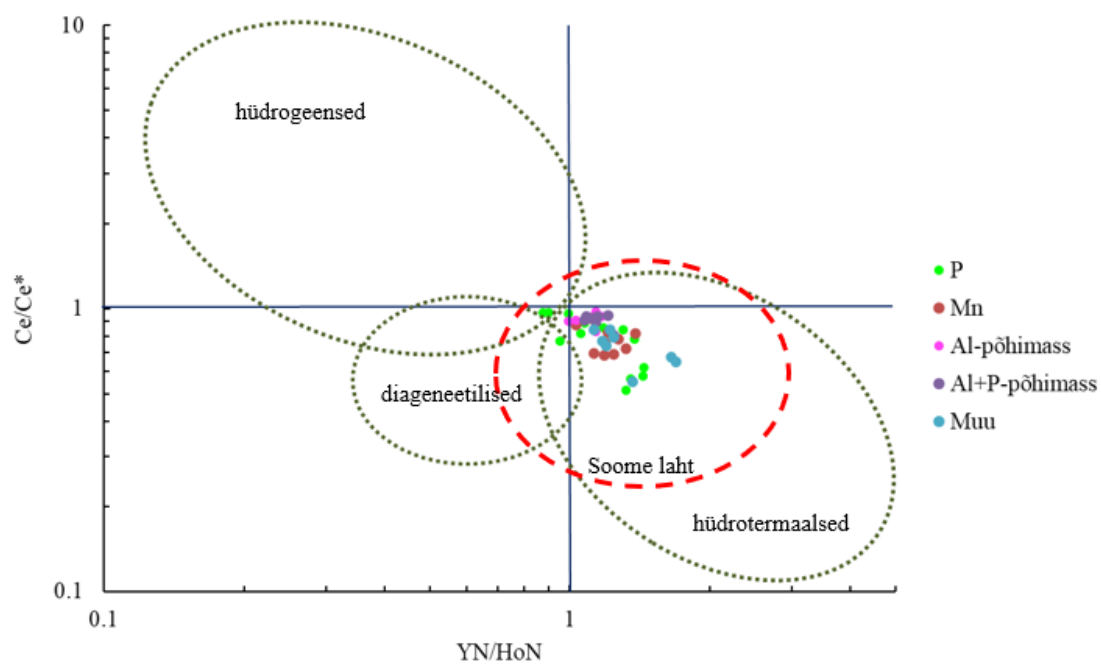
Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonidest mõõdetud Y/Ho väärtused on madalamad kui mereveele iseloomulikud Y/Ho väärtused (Joonis 13). Mereveest madalamad Y/Ho väärtused võivad viidata nii konkretsioonide diageneesile kui ka terrigeensete faaside mõjule.

Bau et al (2014) on töötanud välja meetodi Fe-Mn konkretsioonide geneetilise tüübi määramiseks. Fe-Mn konkretsioonid jagunevad levinuima tekkemehhanismide klassifikatsiooni (vt ptk 2.2. Raua-mangaani konkretsioonide tekkimisviisid) järgi kolmeks – hüdrotermaalsed, diagenetilised ja hüdrogeensed konkretsioonid. Seda, millisega neist kolmest on tegu, saab määrata kahe, haruldaste muldmetallide ja ütrüümi (REE+Y) suhetel põhineva, diagrammi järgi. REE+Y on geokeemilistes uuringutes kasutamiseks sobivad tänu nende ühtsetele omadustele ja teadaolevatele fraktsioneerumistingimustele. Ce ja Y käitumine võrreldes teiste REE-dega on olulised, kuna need kaks on kõige suuremate anomaaliatega REE+Y jaotuskoefitsientide muistrites ja normaliseeritud sisaldustes. Ce_N/Ce_N^* suhe kvantifitseerib redoksprotsessidest tingitud Ce eraldumise teistest REE-dest, mis omakorda tekitab Ce anomaaliaid REE+Y muistritesse. Y_N/Ho_N suhe peegeldab Y ja Ho eraldumise ning Y anomaaliat teket REE muistrites, mis tekivad kuna Y ioonraadius on Ho omaga väga sarnane ja seega ta sobib isovalentsete Dy^{3+} ja Ho^{3+} vahele. Y ja Ho eraldumine võimaldab Ho sidumise (eelistatult Y-le) metalli oksühüdroksoiidide pindadele. (Bau et al, 2014)

Esimeseks graafikuks (Joonis 14) on Ce/Ce* ja Nd sisalduse suhte diagramm, mille hüdrotermaalsed Fe-Mn oksühüdroksoiidid eristuvad selgelt negatiivse kuni mitte esineva Ce anomaalia ja madalate Nd sisalduste poolest (<10 mg/kg), kusjuures Ce/Ce* suhted suurenevad Nd sisalduse suurenedes. Diagenetiliste Fe-Mn konkretsioonide Ce anomaaliaid on samuti negatiivsed kuni mitte esinevad aga Nd kontsentratsioonid on suurusjärgu võrra kõrgemad kui hüdrotermaalsete konkretsioonide puhul – vahemikus 10 – 100 mg/kg, ka neil on Ce/Ce* suhte suurenemine korrelatsioonis Nd suurenevate sisaldustega. Hüdrogeensetele Fe-Mn konkretsioonidele on iseloomulikud positiivsed Ce anomaaliaid ja kõrged Nd kontsentratsioonid (>100 mg/kg) võrreldes teiste geneetiliste tüüpidega. Teine graafik (Joonis 15) väljendab Ce/Ce* ja Y_N/Ho_N suhet. Hüdrotermaalse tekkega konkretsioonid tulevad ka sellel diagrammil selgelt välja, seda tänu positiivsele Y anomaaliale, mis sarnaneb merevee omale ja on omane ainult hüdrotermaalsetele konkretsioonidele. Ce/Ce* suhted tüüpiliselt suurenevad Y_N/Ho_N suhete vähenedes. Diagenetilistele Fe-Mn konkretsioonidele on omased nii Y kui ka Ce negatiivsed anomaaliaid, mille vahel on negatiivne trend. Hüdrogeenseid Fe-Mn setendeid iseloomustavad Y negatiivsed ja Ce positiivsed anomaaliaid. (Bau et al, 2014)



Joonis 14. Ce/Ce^* vs Nd (ppm) (Bau et al, 2014), Soome lahe andmed Juhkama 2018 järgi.



Joonis 15. Ce/Ce^* vs Y/Ho (Bau et al, 2014) Soome lahe andmed Juhkama 2018 järgi.

Ce/Ce* vs Nd graafikul (Joonis 14) joonistuvad selgelt välja kergelt negatiivne Ce anomaalia ja Nd sisaldused < 10 ppm. Eespool välja toodu viitab Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide hüdrotermaalsele tekkele. (Bau et al, 2014)

Ka Ce/Ce* vs Y_N/Ho_N graafiku (Joonis 15) andmetel langevad Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonid hüdrotermaalse tekkega konkretsioonide hulka, kuna vaid hüdrotermaalsel geneesil tekib Y_N/Ho_N positiivne anomaalia, mille väärtused suurenevad Ce/Ce* suhete kahanemisel. (Bau et al, 2014)

Eelnevalt kirjeldatud tulemused viitavad selgelt Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide hüdrotermaalsele tekkele. Läänemeres hüdrotermaalseid tingimusi ei esine ja ei ole ka esinenud mere teadaoleva arenguloo jooksul. Tekkinud probleemi lahendab Bau et al (2014) avaldus, et selles uurimistöös kasutatud meetod, REE-de (Ce/Ce* vs Nd ja Ce/Ce* vs Y_N/Ho_N) omavaheliste suhete põhjal Fe-Mn konkretsioonide geneetilise tüübi määramiseks, ei toimi fosfatiseerunud mereliste Fe-Mn konkretsioonide puhul (P₂O₅ > 0,5%), kuna sekundaarse fosfatiseerumise jooksul tekib konkretsioonides mereveega sarnane REE jaotus ja positiivne Y anomaalia. Analüüsitud proovides jäävad P₂O₅ sisaldused vahemikku 1,58–5,34%, millest tulenevalt Bau et al. (2014) klassifikatsioon ei saa kasutada. Järelikult vajab Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide genees edasisi uuringuid.

4.4.3. Jälgelementide jaotumise võrdlus Liivi ja Soome lahe Fe-Mn konkretsioonides

Võrreldes uuritud Liivi lahe Fe-Mn konkretsioonide jälgelementide jaotumist Soome lahest saadud andmetega (Juhkama, 2018) on näha, et tulemused on küllaltki sarnased.

Soome lahe konkretsioonide REE-de PAAS standardi suhtes normaliseeritud spektrit iseloomustab nõrk vaesestumine LREE-dest, kuigi puudub ka tugev rikastumine HREE-dest. Spekter on osaliselt keskmisest savikivimist madalamate REE sisaldustega, kuid tuumaosa sisaldused on sarnased ja ka spektri kuju sarnaneb standardile. Soome lahe Fe-Mn konkretsioonide Mn ja Fe võõndilises osas on viiteid oksilisele settekeskkonnale, mis peegeldub ka Liivi lahe konkretsioonides.

Bau et al (2014) järgi Ce/Ce* vs Nd ja Ce/Ce* vs Y_N/Ho_N graafikute alusel Fe-Mn konkretsioonide settekeskkonda määrates järeldati, et Soome lahe Fe-Mn konkretsioonid

vastavad hüdrotërmaalsetele tekketingimustele. Nagu ka Liivi lahe konkretsioonide analüüsid, esines Ce/Ce^* vs Nd diagrammil negatiivne Ce anomaalia madalate Nd sisalduste juures ja koos viimase suurenemisega kasvas ka Ce/Ce^* suhe. Erinevalt Liivi lahe konkretsioonidest peegeldasid osad mõõtmistulemused konkretsiooni tuumaosas esinevat nõrka positiivset Ce anomaaliat ($Ce/Ce^* > 1$) ja madalaid Nd sisaldusi, mis vastavad diagenetilisetele tekketingimustele. Ce/Ce^* vs Y_N/Ho_N sõltuvuse graafikul esines põhiliselt negatiivne Ce anomaalia ja positiivne Y anomaalia ning Ce/Ce^* suhe suurenes Y/Ho suhte vähenemisega, mis langeb kokku Liivi lahe tulemustega.

5. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti Liivi lahe raua-mangaani konkretsioone, nende keemilist koostist ja elementide paiknemist konkretsioonides. Uuringu eesmärgiks oli välja selgitada Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline koostis ja elementide paiknemine läbilõikes, analüüsida jälgelementide ja haruldaste muldmetallide (REE) sisaldusi, jaotumist proovides ning omavahelisi suhteid, hinnata konkretsioonide geneesi ja võrrelda saadud tulemusi varasemalt uuritud Soome lahe raua-mangaani konkretsioonide (Juhkama, 2018) andmetega. Proovide põhielementide levikut analüüsiti skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) ja röntgenfluoresents meetodil (XRF) ning jälgelementide esinemist laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeeriga (LA-ICP-MS).

Põhielementide uurimisel tuvastati raua-mangaani konkretsioonide keemiline koostis, mis hõlmas Fe, Mn, Si, O, Al, P, C, Mg, Cl, K, Ca ja Ti jaotuse proovides. Mangaani oli proovides oodatust tunduvalt vähem ning selle paiknemine proovis viitas Mn seotusele lõhedega, millest omakorda järeldus elemendi võimalik sekundaarne genees. Võrreldes Liivi lahe raua-mangaani konkretsioone Soome lahest pärinevate konkretsioonidega ilmnes, et Liivi lahe proovid on mangaanivaesemad ning neis ei esine selget Fe-Mn vööndilist paiknemist. Jälgelementide analüüsil selgus, et enim kontsentreerunud on proovide fosfatiseerunud piirkonnad, esile tuli ka Mn vööndiline paiknemine. Ce/Ce* sisalduste põhjal redoks-keskkonna hindamine oli raskendatud, kuna proovides ei esinenud piisavalt tugevat Ce anomaaliat. Proovide Y/Ho väärtused olid suhteliselt madalad, milles võib kajastuda konkretsioonide genees või ka terrigeensete faaside mõju. Raua-mangaani konkretsioonide geneetilist tüüpi hinnati Bau et al (2014) klassifikatsiooni alusel, mis viitas nende hüdrotermaalsele tekkele. Kuid, kuna uuritud konkretsioonid olid tugevalt fosfatiseerunud ei sobi kasutatud klassifikatsioon nende geneesi määramiseks ja probleem vajab edasisi uuringuid.

6. Summary

In this study, the ferromanganese concretions from the Gulf of Riga were examined. This study aimed to determine the chemical composition of the ferromanganese concretions of the Gulf of Riga, analyze the concentrations of trace elements and rare earth elements (REE), their spatial distribution in the samples, examine the genetic type of the ferromanganese concretions and to compare the results to a previous study (Juhkama, 2018) on ferromanganese concretions in the Gulf of Finland. The major elements in the samples were analyzed with a scanning electron microscope (SEM) and X-ray fluorescence (XRF) method, and the distribution of trace elements was determined by laser-ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS).

The chemical composition of ferromanganese concretions is made up of Fe, Mn, Si, O, Al, P, C, Mg, Cl, K, Ca, and Ti. The concentration of manganese in the nodules is significantly lower than expected, and its distribution in the sample indicates that Mn was associated with secondary uptake during diagenesis. Compared to the ferromanganese concretions from the Gulf of Finland, the concretions are more depleted in Mn and do not have a clear zonal Fe – Mn distribution. The examination of trace elements showed that the highest concentrations are located in the samples' phosphatized zones. Redox conditions of the formational environment were difficult to determine, due to the absence of true positive or negative Ce-anomalies. The Y/Ho values of the samples were relatively low, which may point towards the genetic type of the concretions or the influence of terrigenous phases. The genetic type of the ferromanganese concretions was determined using the classification of Bau et al (2014), whence the hydrothermal formation process could be concluded. As the samples were heavily phosphatized, the method used is not suitable to determine the genetic type of these concretions, and further research on the matter is needed.

7. Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada juhendajaid Martin Liirat ja Kaarel Lumistet toetuse ja kohusetunde sisestamise eest töö valmimise vältel, Eesti Geoloogiateenistuse meregeoloogia osakonda proovide jagamise eest, Marian Külaviirt abi eest skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) kasutamisel, Päärn Paistet abi eest induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) analüüsidel ning Jaan Aruvälja ja Peeter Somelari XRD analüüside ja difraktogrammide interpreteerimise eest.

8. Kasutatud kirjandus

Bau, M., & Dulski, P. (1996). Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37–55. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(95\)00087-9](https://doi.org/10.1016/0301-9268(95)00087-9)

Bau, M., & Koschinsky, A. (2009). Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, 43, 37–47. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0005>

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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>

Baturin, G. N. (2009). Geochemistry of ferromanganese nodules in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Lithology and Mineral Resources*, 44(5), 411–426. <https://doi.org/10.1134/S0024490209050010>

Baturin, G. N., & Dubinchuk, V. T. (2009). Composition of Ferromanganese Nodules from Riga Bay (Baltic Sea). *Oceanology*, 49(1), 121–130. <https://doi.org/10.1134/S0001437009010135>

Baturin, G.N. (1986). Geochemistry of Oceanic Ferromanganese Nodules. *Geokhimiia zhelezomargantsevykh konkretnykh okeana*. Moscow: Nauka,. [in Russian].

Berglund, E., Sandgren, P., Barnekow, L., Hannon, G., & Jiang, H. (2005). Early Holocene history of the Baltic Sea , as reflected in coastal sediments in Blekinge, southeastern Sweden. *Quaternary International*, 130(1), 111–139. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2004.04.036>

Dubinin, A. V., (2004). Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39(4), pp. 289–307.

Glasby, G. P. (2006). Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts, Schulz, D. H. (toim.), Zabel, M. (toim.) *Marine Geochemistry* (lk371-427). Bremen: Springer.

Hein, J. R., & Koschinsky, A. (2013). Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules. *Treatise on Geochemistry*, 2(13), 273 – 291. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01111-6>

Hein, J.R., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad T.A. (2013) Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based Resources. *Ore Geology Reviews*, 51, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001>

HELCOM, (2009). Eutrophication in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment in the Baltic Sea region. *Baltic Sea Environment Proceedings No. 115B*. Helsinki Commission.

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

Kalm, V., Tsurylnikov, A., Hang, T., Tuuling, I. & Flodén, T. (2006). Late Weichselian and Holocene sediments and their acoustic signatures in the northeastern part of the Gulf of Riga. *Baltica* 19, 51–57

Kocsis, L., Gheerbrant, E., Mouflih, M., Cappetta, H., Ulianov, A., Chiaradia, M., & Bardet, N. (2016). Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the late Cretaceous through early Paleogene at the northwest coast of Africa: negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite. *Chemical Geology*, 421, 44–54.

Nozaki, Y., Zhang, J., & Amakawa, H. (1997). The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1–2), 329–340. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00034-4)

Seo, H., Kim, G. (2020). Rare earth elements in the East Sea (Japan Sea): Distributions, behaviors, and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 286, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.016>

Shnyukov, E. F., Ogorodnikov, V. I., & Orlovskii, K. S. (1987). Ferromanganese Nodules in the USSR Seas. *Geol. Zhurm.* 47(1), 32–43.

Suuroja, S., Heinsalu, A., Alliksaar, T., Tõnisson, H., Lips, U., Lepland, A., Kask, A., Petersell, V., Pajusaar, S., Liiv, M., Mikomägi, A., Marzecova, A., Buschmann, F., Erm, A., Nirgi, S., Milvek, H., Karimov, M., Kiipli, T., Kallaste, T., ... K. (2016). Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel (SedGoF) (pp. 1–256). Eesti Geoloogiakeskus.

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. The Continental Crust: its Composition and Evolution: an Examination of Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks.*

Tsyrlunikov, A., Tuuling, I., & Hang, T. (2008). Streamlined topographical features on and offshore the Gulf of Riga as evidence of Late Weichselian glacial dynamics. *Geological Quarterly* 52, 81–89.

Tsyrlunikov, A., Tuuling, I., Kalm, V., Hang, T. & Flodén, T., (2012). Late Weichselian and Holocene seismostratigraphy and depositional history of the Gulf of Riga, NE Baltic Sea. *Boreas*, 41, 673–689. doi:10.1111/j.1502-3885.2012.00257.x. ISSN 0300-9483

Varentsov, I. M., & Blazhchishin, A. I. (1976) Ferromanganese Nodules in Geology of the Baltic Sea. *Mokslas, Vilnyus*, pp. 307–348 [in Russian].

Tuuling, I., Bauert, H., Willman, S., & Budd, G. E. (2011). *The Baltic Sea – geology and geotourism highlights*. Tallinn.

Wang, L., & Liang, T. (2015). Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Scientific Reports*, 5, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep12483>

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

Zhamoida, V., Grigoriev, A., Gruzlov, K., Ryabchuk, D. (2007). The Influence of ferromanganese concretions-forming processes in the Eastern Gulf of Finland on the marine environment. *Geological Survey of Finland, Special Paper*, 45, 21–32.

Zhamoida, V., Krymsky, R., Grigoriev, A. G., Zhamoida, V. A., Gruzlov, K. A., & Krymsky, R. S. (2013). Age and growth rates of ferromanganese concretions from the gulf of Finland derived from ^{210}Pb measurements. *Oceanology*, 53, 345–351. doi:10.1134/S0001437013030041

Interneti allikad

Veeteedeameti hüdrograafia infosüsteem. AHIS (avalik HIS). Kasutatud 20.05.2021
<https://his.vta.ee:8443/HIS/Avalik?REQUEST=Main>

9. Lisa 1



Joonis 16. Valik Fe-Mn konkretsioone Liivi lahe jaamast SLM20-25.



Joonis 17. Valik Fe-Mn konkretsioone Liivi lahe jamast SLM20-26.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Johanna Maria Ojap,

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

Liivi lahe raua-mangaani konkretsioonide keemiline ja mineraloogiline analüüs,

mille juhendajad on Martin Liira ja 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 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, 29.05.2021