

Tallinna Tehnikaülikool

Matemaatika-loodusteaduskond

Geoloogia Instituut

SOOME LAHE RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONIDE GEOKEEMIA

Bakalaureusetöö

Karl Simmer

Juhendaja: Atko Heinsalu, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Siim Pajusaar, insener

Tallinn 2016

Deklareerin, et käesolev lõputöö on minu iseseisva töö tulemus ning kinnitan, et esitatud materjalide põhjal ei ole varem akadeemilist kraadi taotletud. Kinnitan, et antud töö koostamisel olen kõikide teiste autorite seisukohtadele, probleemipüstitustele, kogutud arvandmetele jmt viidanud.

Karl Simmer

Kuupäev

Allkiri

Juhendaja: Atko Heinsalu

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele

Kuupäev

Allkiri

Kaitsmiskomisjoni esimees:

Lubatud kaitsmisele

.....

LÜHIKOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti Soome lahe raua- ja mangaanikonkretsioonide geokeemiat. Skaneeriva elektronmikroskoobi energiadiispersiivse spektromeetriga analüüsiti ühe konkretsiooni ristlõiget ja selgitati välja selle keemilise koostise muutlikus. Lisaks analüüsiti röntgenfluorestsentsmeetodil kolme erineva kujuga (suur konkretsioon, väike konkretsioon ja koorik) konkretsiooni keemilist koostist. Keskenduti konkretsioonide põhikomponentide raua- ja mangaani suhte analüüsimisele ja võrreldi nende korrelatsiooni terrigeense komponendiga. Arutletud on raua- ja mangaanikonkretsioonide moodustumise, morfoloogia ja leviku üle Läänemeres.

Skaneeriva elektronmikroskoobi analüüsid näitasid mangaani domineerimist võrreldes rauaga (mangaani sisaldus keskmiselt 53,0%, rauda 11,7%). Mangaani kõrge standardhälve väärtus 23,5 näitab, et mangaan omab kõige suuremat varieeruvust raua- ja mangaanikonkretsiooni läbilõikes. Parima korrelatsiooni annavad elementidest omavahel raud ja fosfor (korrelatsioonikordaja 0,94) ja suurim negatiivne korrelatsioon on ränil ja mangaanil (korrelatsioonikordaja -0,75). Selgus, et raua ja mangaani vahetegur varieerub 1:10 kuni 3:10 piires.

Röntgenfluorestsentsmeetodi analüüside tulemused mangaani ja raua võrdluses näitasid, et, suures konkretsioonis domineerib mangaan, on sarnase väärtusega väikeses konkretsioonis ja omab väiksemat osakaalu koorikus. Raud käitub aga vastupidiselt.

Märksõnad: raua- ja mangaanikonkretsioonid, raud, mangaan, fosfor, korrelatsioon

ABSTRACT

Geochemistry of iron and manganese nodules in the Gulf of Finland

Geochemistry of ferromanganese nodules in the Gulf of Finland has been studied. A cross-section of one concretion was analysed with scanning electron microscope energy-dispersive spectroscope and the variability of chemical composition was identified. In addition, chemical composition of three different types of nodules (large nodule, small nodule and crust) were studied with x-ray fluorescence analysis. The study was focused on the relationship of the key components, iron and manganese, and their correlation with terrigenous component. Moreover, the formation, morphology and distribution of ferromanganese nodules in the Baltic Sea was discussed.

The results of SEM-EDS show the domination of manganese compared to iron, average content of manganese is 53.0% and iron 11.7%, respectively. High standard deviation of manganese (23.5) shows that manganese possesses the highest variability in the cross-section of ferromanganese nodule. However, the iron and phosphorus have the best correlation (0.94), and the silicon and manganese have the highest negative correlation (-0.75). It turns out that iron and manganese ratio varies from 1:10 to 3:10.

The ratio of manganese and iron display in XRF analysis that manganese is dominating in the big nodule, owns a smaller value in the crust and has the similar ratio in the small crust. Iron is acting in contrast to manganese.

Keywords: ferromanganese nodules, iron, manganese, phosphorus, correlation

SISUKORD

SISSEJUHATUS	6
2. RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONID	8
3. RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONIDE LEVIK LÄÄNEMERES.....	11
4. RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONIDE MORFOLOOGIA	14
5. VARASEM UURITUS, PROOVIDE KOGUMINE JA LABORATOORSED MEETODID.....	18
5.1 Varasem uuritus	18
5.2 Käesoleva töö proovide kogumine.....	19
5.3 Analüütilised meetodid	20
5.3.1 Mikroanalüüs skaneeriva elektronmikroskoobiga	20
5.3.2 Röntgenfluorestsentsanalüüs.....	23
5.4 Laboratoorsed uuringud	24
6. TULEMUSED	27
7. JÄRELDUSED	33
KOKKUVÕTE.....	35
KASUTATUD KIRJANDUS	Error! Bookmark not defined.

TEKSTILISAD

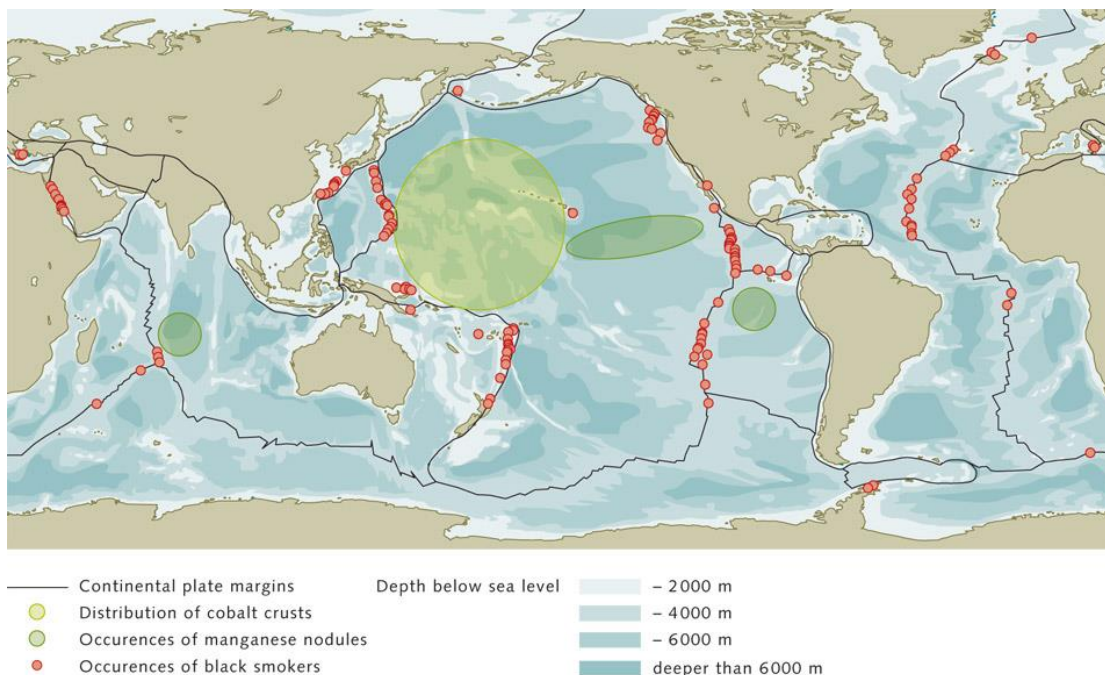
1. Katseandmeteprotokoll.....	39-42
-------------------------------	-------

GRAAFILISED LISAD

1. Elementkoostise pindalalise variatsiooni uurimine kaardistamise meetodil	
---	--

1. SISSEJUHATUS

Merepõhi sisaldab suurtes kogustes hinnalisi georessursse. Naftat ja gaasi, aga samuti liiva ning kruusa, on merepõhjast ammutatud pikka aega. Siia loetellu lisanduvad erinevad maavarad, mis maismaa erosiooni tõttu on ujutud madalatesse rannikuvettesse, näiteks teemandid ja metallid nagu tina, titaan ja kuld. Viimastel aastakümnetel ongi püütud maavarade kaevandamist laiendada maismaalt maailmamere avarustele. Põhiliseks sihiks on mangaanikogumikud, sulfiidised metallid ja koobaltikoorikud vulkaaniliselt aktiivsetes piirkondades (Joonis 1.1) (World Ocean Review, 2010).



Joonis 1.1 Raua- ja mangaanikonkretsioonide, koobaltikoorikute asukohad (World Ocean Review, 2010)

Üheks potentsiaalseks Soome lahe merepõhja maavaraks võiksid olla raua- ja mangaanikonkretsioonid (RMK). Soome lahe RMK koostisest on varasemalt tehtud ülevaatlikke uuringuid (Nigul, 1987), aga siiani puuduvad detailsemad RMK läbilõikelised elementaarkoostise uuringud. Samuti ei ole siiani täpselt selge RMK tekkeprotsess. RMK struktuuri ja selle koostise varieeruvuse tundmine võib olla üheks võtmeks nende geneesi lahtimõtestamisel.

Käesoleva töö peamine eesmärk on detailsemalt analüüsida ja kirjeldada Soome lahes olevate RMK põhikomponentide (peamiselt raua ja mangaani) elementide jaotumist ja muutlikust. Samuti on bakalaureusetöös ülevaatlikult kirjeldatud RMK levik, lasumistingimused, erinevad morfoloogilised tüübid, geokeemiline koostis, genees ja potentsiaal maavarana.

2. RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONID

RMK on setendis või selle pinnal leiduv kõrgeenenud raua- ja mangaanisisaldusega ümardunud mineraalne mügar, koorik või ketas. Neil on kontsentriline ja kihiline ehitus, nad sisaldavad ümbritsevas settes või keskkonnas esinevat hajusainet kontsentreeritud kujul (joonis 2.1).



Joonis 2.1 RMK Atlandi ookeani põhjast (Fisher, 2016)

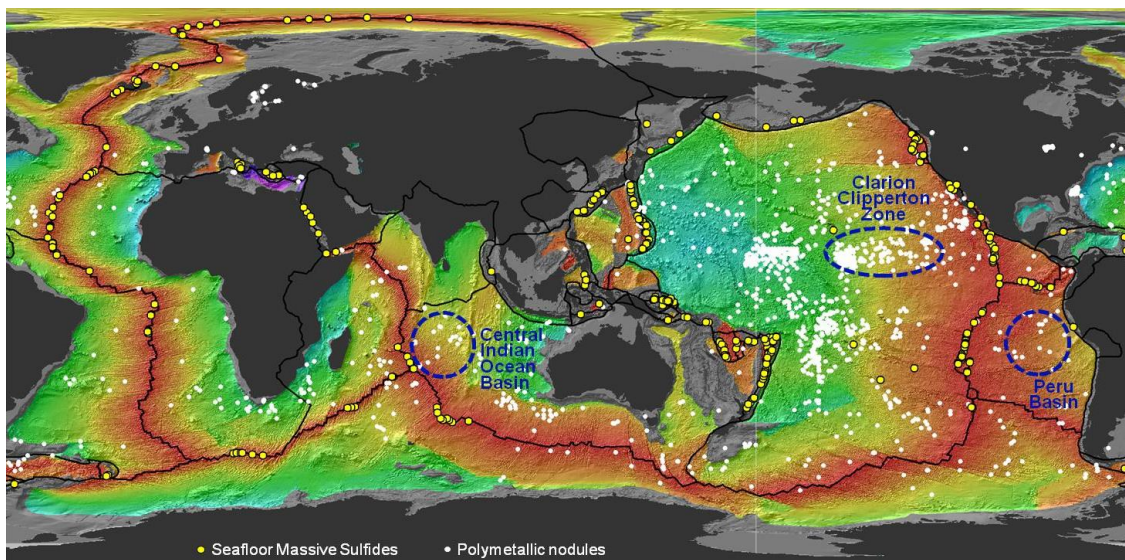
Nad sisaldavad endas haruldasi muldmetalle, rauda, mangaani, vaske, koobaltit, niklit jne (Zhang jt, 2012). Raua- ja mangaanikonkretsioone on koostise järgi jagatud kaheks: ühed on rikkalikud mangaani, uraani ja antimoni poolest ning teised raua, koobalti, nikli, vase, tooriumi jm haruldaste muldmetallide poolest (Finney jt, 1984).

RMK vajavad moodustumiseks tuuma, mis võib olla mõne mineraali tera, luu tükk või mõni vana konkretsiooni fragment (Hein jt, 2000). Ookeanide põhjas on RMK sagedased,

näiteks Vaikse ookeani põhjas võivad RMK esineda 20-50% pindalast (Väikene entsüklopeedia, 2006).

Siiani ei ole täpselt teada, kuidas RMK moodustuvad. Arvatakse, et nende teke on sarnane ooliitide tekkele, kus vees lahustunud mangaan ning raud sadenevad kiht kihi haaval kojafragmentide või liivaterade ümber (Kullerud, 2016). Peamiselt tekivad RMK hüdrogeneetiliselt, kui metallid hakkavad veest ümber tuuma välja settima. Viimane protsess võib toimuda nii vahetult merepõhjas vee ja sette piirpinnal kui ka sette pinnakihis (Mukhopadhyay & Ghosh, 2010).

RMK kasvualad on tavaliselt tektooniliselt aktiivsetes piirkondades (joonis 2.2). Merevesi valgub läbi maakoorelõhede magmani, kus magmaga kokkupuutel muutub soolane merevesi kuumaks happeliseks üleküllastunud lahuseks ja hakkab konvektsiooni mõjul liikuma tagasi ülemistesse kihtidesse. Merevesi valgub läbi maakoorelõhede magmani, kus magmaga kokkupuutel muutub soolane merevesi kuumaks happeliseks üleküllastunud lahuseks ja hakkab konvektsiooni mõjul liikuma tagasi ülemistesse kihtidesse. Liikumise ajal see vedelik tõmbab endaga kaasa erinevaid metalle



Joonis 2.2 Metalsete maakide leiukohad maailmameres (Nautilus Minerals, 2016)

ümbritsevatest kivimitest. Kui need hüdrotermaalsed joad (temperatuur kuni 400 °C; pH 2) koos nendes lahustunud metallidega puutuvad kokku jaheda mereveega (temperatuur 2-4 °C; pH 8, veesügavus üle 1500 m), siis selliste keskkonnatingimuste puhul toimub metallide ja väevli väljasadenemine lahusest ja merepõhja võivad ulatuslikele aladele moodustuda sulfiidsete metallide lasundid (Nautilus Minerals, 2016). Rohkem on RMK veealustel küngastel ja nõlvadel ning vähem on tasasel põhjal (Sharma & Kodagali, 1993).

RMK kasvukiiruseks loetakse keskmiselt 0,001 mm a⁻¹, kohati aga kuni 1 mm a⁻¹. Ookeanide RMK raua ja mangaani sisaldus on kõrge, lisaks sisaldavad RMK ka niklit, koobaltit, vaske, alumiiniumi ja teisi elemente (Väikene entsüklopeedia, 2006). RMK leidub ka Läänemeres, kuid sealse RMK tekkeprotsessi andmed on puudulikud. RMK koostis (~10% Fe ja ~30% Mn) on sarnane ookeanides leiduvate RMK raua- ja mangaanisisaldustega, küll aga on Läänemere RMK vähem titaani, vaske ja niklit. Kasvukiiruseks on hinnatud 0,008-0,009 mm a⁻¹ ja nende konkretsoonide vanuseks ~800-1500 aastat (Anufriev & Boltenkov, 2007).

3. RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONIDE LEVIK LÄÄNEMERES

Läänemeri erineb paljudest sise- ja ääremeredest RMK suhteliselt laialdase leviku poolest. RMK on peamiselt levinud aeglase sedimentatsiooniga aladel, sageli ka veealustes erosioonipiirkondades paljanduvatel aluspõhja kivimitel (Nigul, 1987).

Soome lahes on kõige rohkem RMK idaosas ja maksimaalselt 18-24 kg m⁻². Soome lahe 300 km² suurusel alal, mis kuulub Venemaa territooriumile, leidub umbes 6 miljonit t kerakujulisi RMK ning neid varusid seal piirkonnas peetakse juba arvestatavaks maavaraks. Need konkretsioonid ilmnevad enamasti pindmistes pruunikates oksüdeeritud settekihtides (Glasby jt, 1997).

ENSV Geoloogia Valitsuse Tallinna Töökonna meregeoloogia salga 1981-1986. a uurimustöö andmetel lasuvad RMK Soome lahes tervikuna keskmiselt 50-56 m sügavusel (Nigul, 1987). RMK poolest on rikkam lahe kesk- ja idaosa. RMK esinevad sageli 1-5 cm paksuses aleuriitses kihis, mis lasub 10-15 cm paksusel tumeda värvusega suhteliselt redutseerunud meremudal (Glasby jt, 1997).

Enamjaolt esinevad RMK Balti jääpaisjärve savikatel setetel, harvem Antsülusjärve savidel. Madalikel võivad RMK paikneda Valdai jäätumise moreenil, aeg-ajalt ka Keskpleistotseeni moreenide kitsastel avamustel või kristalsetest kivimitest kruusa ja veeriste vahel. Savidel ja moreenidel on koos RMK sageli levinud 2-3 mm paksune liiva

ja kruusa kirme, mis madalikele lähemal võib sisaldada lisaks ka veeriseid. Harvem katab kreemjaid savisid õhuke kuni 10 mm paksune musta muda kiht aleuriidi ja liivaga (Nigul, 1987).

Läänemere Põhjalahes leidub RMK enim Perämeres. RMK arvukus ulatub seal umbes 200 km² suurusel alal 15-40 kg m⁻². See on võrdeline umbes kuni 3 miljoni tonni RMK. Need lasundid on hinnatud majanduslikuks ressursiks. Selle piirkonna RMK on peamiselt ümardunud, diameetriga 25-30 mm ning levib peamiselt pindmistes püdelates ja hapnikurikastes settekihtides. Suurim on RMK levik piirkonnas, kus settimiskiirus on <0.4 mm a⁻¹ (Glasby jt, 1997).

Liivi lahes on RMK arvukus kuni 17 kg m⁻² ja kõige rohkem leidub neid lahe keskosas. Liivi lahes levivad RMK tavaliselt mudastel setetel. Kerakujulised RMK leiduvad lahe haudmiku keskosas ja kettakujulised RMK ning koorikud ilmnevad aga lahe äärealadel (Glasby jt, 1997).

Läänemere keskel on RMK täheldatud pigem sügavamates piirkondades, sügavusel 48-103 m. RMK on peamiselt koorikud ja kettakujulised, diameetriga 20-150 mm. Nende arvukus on jaotunud juhuslikult, olles kohati 10-16 kg m⁻². RMK tekkimine on peamiselt seotud raua ja mangaani kontsentreerumisega anaeroobsetes sügavates veekihtides, kus toimub nende elementide väljasettimine. Kord 11 aasta jooksul voolab Läänemerre Põhjamerest sisse kuni 100 km³ hapnikurikast ja soolast vett, mis surub välja Läänemere keskosa põhjalähedased anaeroobsed veed. Raud ja mangaan sadenevad välja ja lisanduvad RMK. Lisaks ilmnevad RMK peamiselt halokliini läheduses, kus on tugevad põhjahoovused (Glasby jt, 1997).

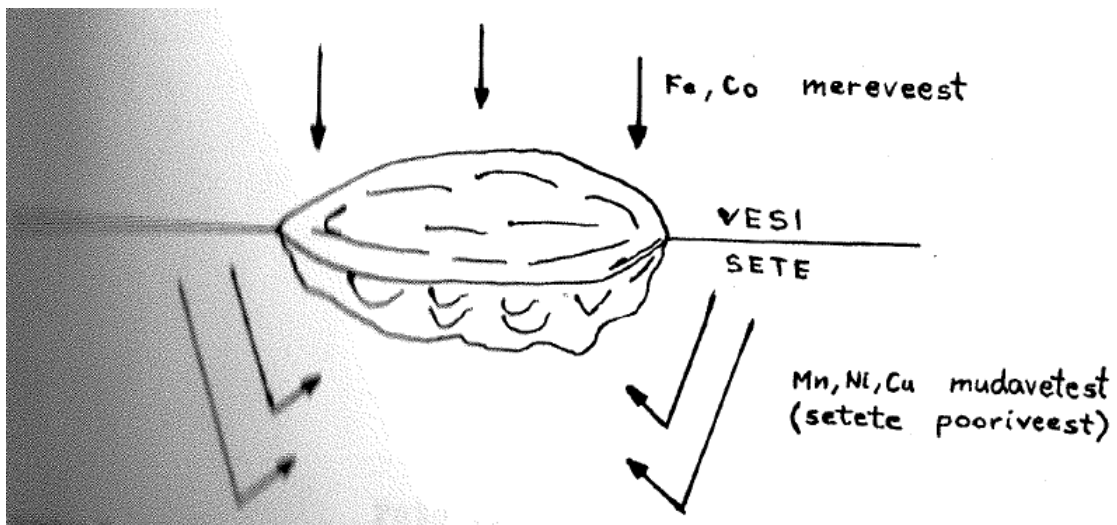
Läänemere lääneosas ilmnevad RMK 20-28 m sügavusel, kus liivakat ja mudast merepõhja mõjutavad aktiivsed hoovused. Lübecki ja Mecklenburgi lahes ilmnevad RMK nendes piirkondades, kus glatsiaalsed setted paistavad välja mudaste setete alt. RMK

tekkimine on seal seotud suvise anoksiaga, mis põhjustab elementide diageneetilist remobilisatsiooni ja on eelduseks RMK moodustumisele (Glasby jt, 1997).

Läänemeres on üha suuremat tähelepanu hakatud pöörama RMK kasutamisele raskemetallide reostuse pikaajalises seires. Tänu RMK on märgatud tsingi- ja vasekontsentratsiooni tõusu alates 19. sajandist (Hlawatsch jt, 2002). Kuna selline meetod on osutunud tõhusaks piirkonna reostuse ajalise varieeruvuse kindlaks tegemisel, siis on sellisel seirel suur potentsiaal Läänemere keskkonnauuringutes (Glasby jt, 1997).

4. RAUA- JA MANGAANIKONKRETSIOONIDE MORFOLOOGIA

Maailmamere RMK morfoloogilised erinevused on tingitud reast faktoritest: elementide allikad, tuumade päritolu, RMK formeerimise aegsed keskkonnatingimused ning diagenetilised protsessid (Кронен, 1982). Tähtsaimaks peetakse raua ja mangaani päritolu. Kui domineerib RMK otsene settimine mereveest, siis moodustavad koorikulised konkretsioonid. Kui valdav ülekandumine on setete poorivetest, siis moodustavad kera- ja kettalaadsed konkretsioonid. Mida suuremate mõõtmetega on RMK, seda suurema tõenäosusega erineb tema lasuv pind lamavast (joonis 4.1).



Joonis 4.1 Erinevus RMK alumise ja ülemise pinna morfoloogias ja koostises (Кронен, 1982).

Veega kontaktis olev pind on sile, settesse vajunud vastaspool aga konarlik. Sageli on sellistele RMK iseloomulik konarlik vööde ekvatoriaalsel pinnal, kus viimane markeerib taset, milleni konkretsioon oli vajunud setesse. Niisugune RMK kuju tõendab, et need pole viimasel kasvuperioodil oma asendit settes muutnud.

Madalmerelistes tingimustes (näiteks Soome lahes), kus eksisteerivad redutseerunud setted, on RMK morfoloogiat mõjutavateks faktoriteks elementide diagenees. Näiteks mangaani migreerumine poorivee alumisest osast potentsiaalsete tuumade servadele ja settimine oksüdeerunud ja redutseerunud setete piirpinnal või selle lähedal võib panna aluse RMK asümmeetrilisele kujule, kus RMK alumine lamav pind on kumer, ülemine lasuv aga nõgus. RMK asümmeetriline kuju on väidetavalt põhjustatud elementide ülesuunatud migratsiooni poolt (Nigul, 1987).

Merekeskkonna energeetiline tase mõjutab samuti RMK morfoloogiat. Näiteks tugevate põhjahoovustega piirkondades on setete akumulatsioon minimaalne või puudub hoopis, mis võimaldab tekkida konkretsioonide kokkukasvetel nn „sildjatel“ konkretsioonidel (Nigul, 1987).

Lõhede osa RMK morfoloogia kujundamisel peetakse oluliseks. Lõhede teket seostatakse konkretsioonide vananemisega. See protsess piirab RMK mõõtmeid, kusjuures murdunud tükkidest võivad saada uute konkretsioonide tuumad (Nigul, 1987).

Konkretsioonide ja koorikute pinna iseloomu mõjutab samuti rida faktoreid, sealhulgas ka need, mis määravad konkretsioonide kuju (näiteks elementide allikad, hoovused jne). Nii peaks RMK morfoloogia uurimine andma vastuse neid kujundanud faktorite kohta. Tõlgendamine muutub aga keerukamaks, kui toimub RMK erosioon, mis sageli ei võimalda vahet teha isegi algselt eeldatavalt RMK klassikaliste diagenetiliste ja sedimentatsiooniliste vormide vahel (Nigul, 1987).

Soome lahes on RMK morfoloogiline iseärasus seotud selgesti nende lasumistingimustega. Soome lahes saab eristada kuut võimalikku RMK morfoloogilist tüüpi: kruusa ja veeriste tükid, mündilaadsed konkretsioonid, kettakujulised konkretsioonid, koorikulaadsed konkretsioonid, ojalaadsed konkretsioonid ja haavilaadsed konkretsioonid (Варенцов & Блажчижин, 1976).

Raua ja vähemal määral mangaani hüdroksiidiga kaetud kruusa ja veeriste konkretsioonilised moodustised ilmnevad põhiliselt graniitse koostisega purdmaterjali tükkide ülemisel pinnal, mis ulatub kõrgemale settevee piirist. Settesse vajunud purdmaterjali alumisel pinnal hüdroksiidne pigmentatsioon puudub. Real juhtudel on hüdroksiidsetele pealekasvetele iseloomulikud suhtelised kitsad (5-7 mm) äärised või horisontaalselt väljavenitatud kontsentrilised moodustised. Viimaste märgataval kasvul, s.o. paksuse juures rohkem kui 5 mm, lähevad need üle konkretsioonide teistesse morfoloogilistesse erimitesse: mündi- või kettalaadsed konkretsioonid. Kirjeldatud moodustised esinevad peamiselt 24-48 m sügavusel, üldiselt suhteliselt harva sügavamal kui 30 m (Nigul, 1987).

Mündilaadsete RMK puhul on need kasvanud ümber tuuma (peamiselt tardkivimite tükid) ja horisontaalselt kontsentrilis-kihilise ehitusega. Ebakorrapärase ringikujuliste RMK mõõtmed on 10x7x0,5 kuni 50x35x3 mm. Säärased konkretsioonid lasuvad oliivikarva rohelise või punakaspruuni aleuriidipinnal või selle sees (Nigul, 1987).

Kettakujulisi konkretsioone võib vaadelda täielikult väljaarenenud pealekasvetena. Mündi- ja kettakujulisi konkretsioone kohtab sagedamini 31-52 m sügavusel, lahe ida osas sageli koos raua ja mangaani pealekasvetega kruusal ja veeristel (Nigul, 1987).

Koorikulaadsed konkretsioonid on suhteliselt tihenened ebakorrapärasel RMK vormid, mõnikord ümardunud moodustised, millede mõõtmed ulatuvad 20-30 cm. RMK konarlikul pinnal tulevad esile kasvukihtide vöödid tuumal. Vaadeldavad RMK esinevad peamiselt Soome lahe teljest põhja pool (Nigul, 1987).

Oalaadsed konkretsioonid on ebakorrapäraselt ümardunud, vahel ellipsikujulised moodustised mõõtmega 1-5 cm iseloomuliku kergelt konarliku neerulaadse pealispinnaga. RMK on sageli kontsentris-kihilise ehitusega ümber tuuma, milleks on enamasti terrigeenne osake või tihenenud aluspõhjalise savi tükid. Niisugused konkretsioonid on üsna levinud ka Niguli poolt uuritava ala ida poolses piirkonnas. Nende peamine levikuintervall uuritavas piirkonnas on 52-70 m, keskmiselt 57 m, Soome lahes tervikuna on intensiivseimaks levimissügavuseks 40-45 m (Nigul, 1987).

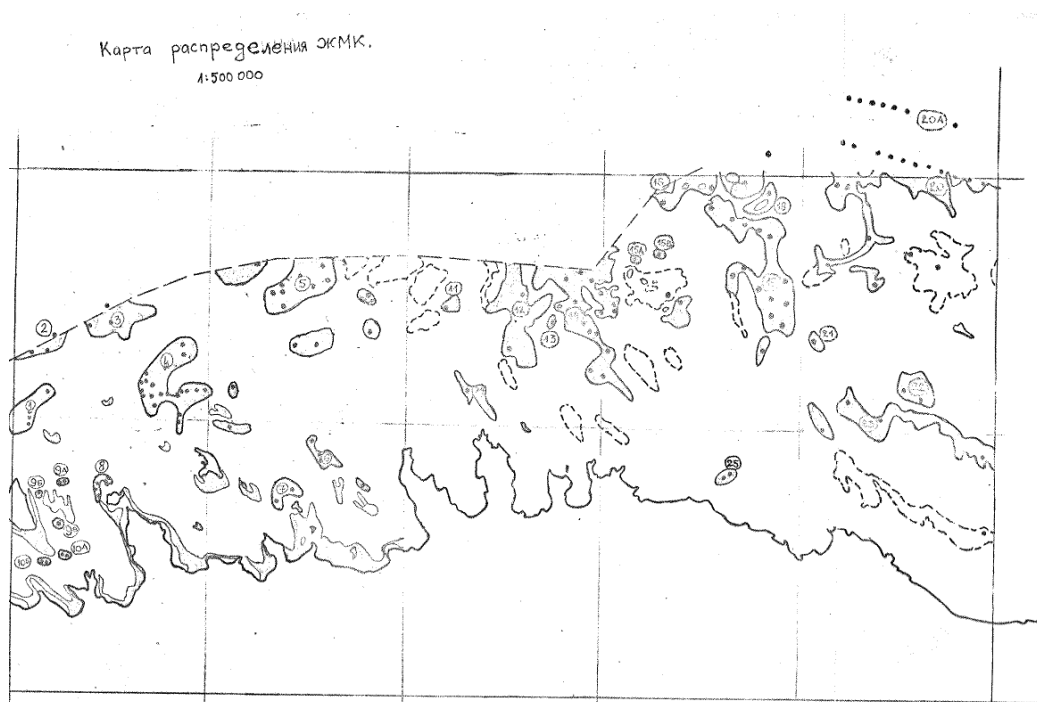
Haavilaadsete konkretsioonide hulka kuuluvad pisimate mõõtmega (1-10 mm, keskmiselt 2-5 mm) RMK. Nad on tavaliselt ebakorrapäraselt ümardunud, ilma eriliste selgelt väljapeetud morfoloogiliste tunnusteta. Lasumistingimustelt on nad lähedased oalaadsetele. Haavilaadsed konkretsioonid levivad Soome lahe keskosas 54-77 m sügavusel, suuremalt jaolt sügavusel kuni 57 m (Nigul, 1987).

Lisaks eraldati seitsmenda tüübina välja korrapärased, sileda pinnaga sfäärilised konkretsioonid läbimõõduga 1-3 cm (Nigul, 1987).

5. VARASEM UURITUS, PROOVIDE KOGUMINE JA LABORATOORSED MEETODID

5.1 Varasem uuritus

S. Niguli 1987. a töös kasutati ENSV Geoloogia Valitsuse Tallinna Töökonna meregeoloogia salga 1981.-1986. a ekspeditsioonilt kogutud proove. Joonisel 5.1 on väljatoodud jaamad, kust uurimislaevaga „Marina“ proovid koguti.



Joonis 5.1 RMK proovide jaamade asukohad mõõtkaval 1 : 500 000 (Nigul, 1987)

Kokku võeti 1986. ekspeditsioonil 72 proovi gravitatsioonilise toruga ja 53 proovi põhjaammutiga, lisaks kasutati olemasolevat 18 proovi. Laboratoorsetel töodel määrati RMK keemiline koostis täielikult silikaatanalüüsil 72 proovis ja spektraalanalüüsil 143 proovis.

S. Niguli (1987) tööst saab välja tuua järgmised järeldused:

- SiO₂ on RMK peamine terrigeenne komponent, mille sisaldus jääb vahemikku 11,6-76,2% (keskmiselt 30,1%);
- Raua ja mangaani sisaldus on keskmiselt vastavalt 14% ja 11%;
- Molübdeen korreleerub mangaaniga, fosfor väga tugevalt rauaga;
- RMK 3 põhilist tüüpi (sfäroidaalsed, kettalaadsed, koorikud) seostuvad spetsiifiliste keskkonnatingimustega ja väljendavad erinevusi elementide juurdekandeviisis.

5.2 Käesoleva töö proovide kogumine

RMK proovid koguti projekti „Hinnangu andmine merekeskkonna ökosüsteemipõhiseks korraldamiseks Soome lahe merepõhja ja setete näitel“ (SedGOF) raames. Projekti raames tehti kuus mereekspeditsiooni Soome lahes TTÜ uurimislaevaga Salme. RMK proovid koguti Van-veen ja Okeanologija tüüpi haardkoppaga. Haardkoppa kasutatakse proovide võtmiseks merepõhja pealmisest kihist. Kopp võimaldab proove võtta ka tugevamast pinnasest (Eesti Geoloogiakeskus OÜ, 2016). Kokku võeti 09.-10.07.2015. a 13 proovi 8 jaamast.

5.3 Analüütilised meetodid

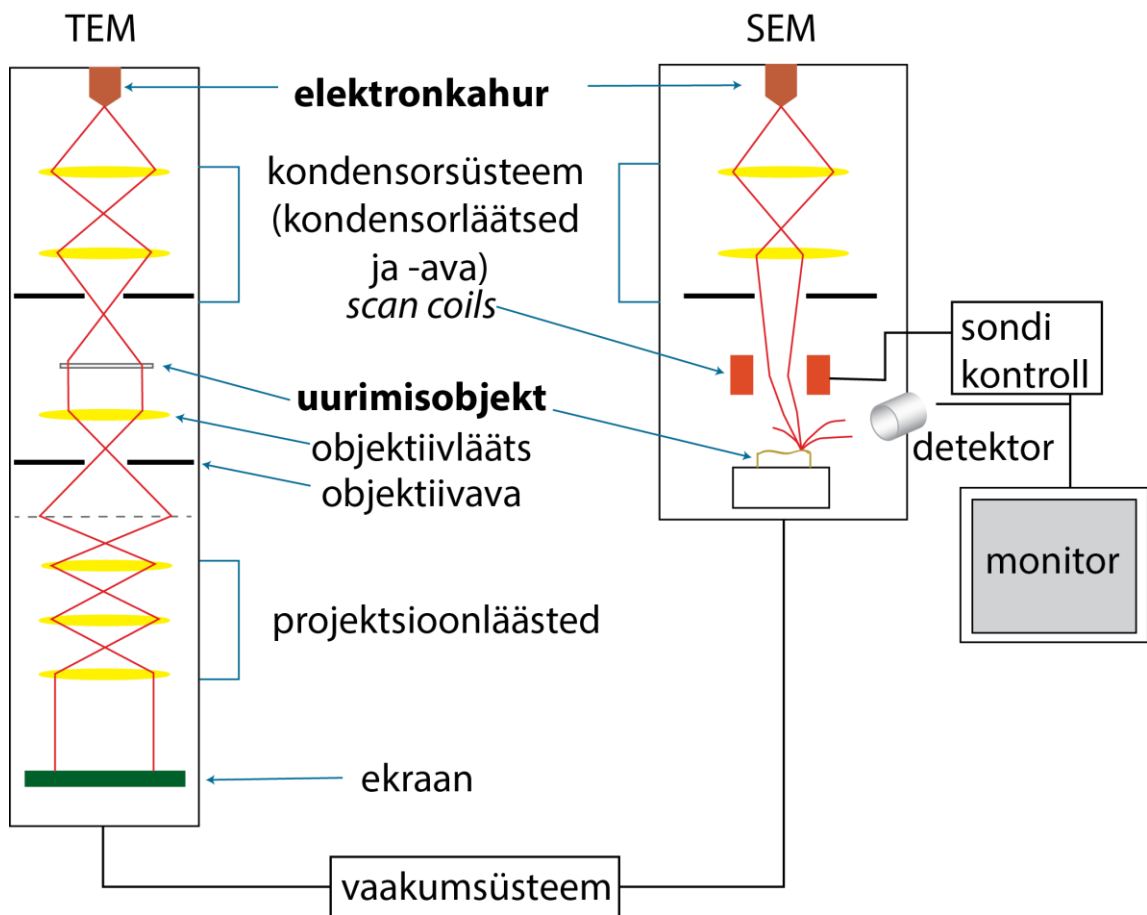
5.3.1 Mikroanalüüs skaneeriva elektronmikroskoobiga

Mikroanalüüsiks loetakse keemilise koostise kvalitatiivset ja kvantitatiivset analüüsi või aine struktuuri uuringut, kas väga väikeses proovikoguses (<10 mg) või väga väikesel pinnal. Objekti uuring tehakse enamasti *in situ*. Elektronmikroskoop ja viimasega kombineeritud erinevad detektorsüsteemid on üks enimlevinud geoloogiliste objektide mikroanalüüsiks kasutatavast tehnoloogiast. See meetod lubab teha kivimite või setete elementkoostise uuringuid samaaegselt objekti teiste omaduste vaatlusega (Reed, 2005).

Elektronmikroskoop võimaldab uurida objekte suurema suurendusega kui valgusmikroskoobiga. Elektronmikroskoop kasutab uuringuteks fokuseeritud elektronide voogu ehk elektronkiirt. Eristatakse kahte liiki elektronmikroskoobe:

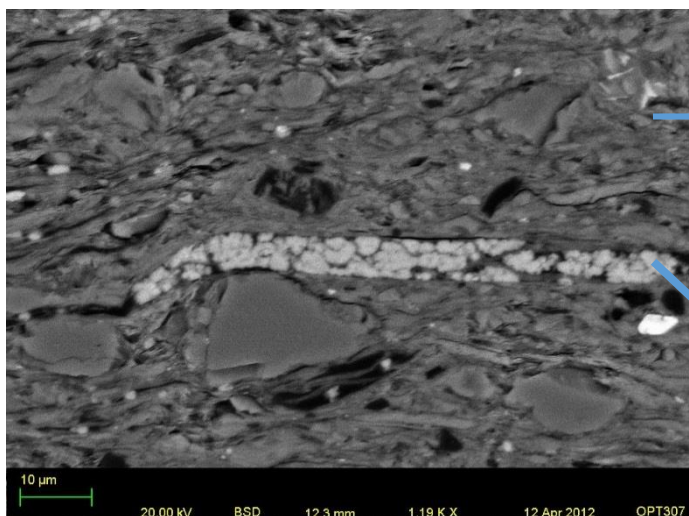
- skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) – kiirega skaneeritakse objekti pinda;
- transmissioon – ehk läbivkiirguse elektronmikroskoop (TEM) – kiir läbib üliõhukest objekti (Reed, 2005).

Skaneeriva elektronmikroskoobi puhul tekitatakse elektronkahuris fokuseeritud elektronkiir, mis liigub läbi elektromagnetiliste läätsede ja avade süsteemi uurimisobjektini mikroskoobikambris. Kiire hajumise vältimiseks peab viimases olema vaakum. Lihtsustatult on SEM-i tööpõhimõte kujutatud joonisel 5.2 (Reed, 2005).



Joonis 5.2 Elektronmikroskoopide tööpõhimõtted (MyScope, 2016)

Proovi pinnale jõudnud, toimub uurimisobjekti ning kiire vastasmõjul rida elektronide elastse ja mitteelastse hajumisega ning elektromagnetkiirguse vabanemisega seotud nähtusi. Lisaks pinnalt tagasipeegelduvatele elektronidele (Joonis 5.3) ja sellel tekkivatele sekundaarsetele elektronidele, emiteerub objekti pinnakihist röntgenkiirgust. Antud kiirguse analüüs röntgenspektromeetriga lubab SEM-is uurida objekti pinna elementkoostist teatud punktis või alal. Röntgenmikroanalüüsi abil saab tuvastada elemente, mille aatomnumber on suurem kui booril ning mille sisaldus uuritavas punktis või alal on suurem kui 0,1 massiprotsenti. Kvantitatiivseid elementkoostise analüüse on võimalik teostada elementide jaoks, mille aatommass \geq Na, ning need eeldavad täiendavate standardite kasutamist mõõtmistel ning seda, et objekti pind oleks eelnevalt töödeldud võimalikult siledaks (Reed, 2005).



Savimineraalid Kergemaid elemente (n: Si, Al, K) sisaldavad mineraalid on tumedamad
Püriit Rakemaid elemente (n: Fe) sisaldavad mineraalid on heledamad.
Näitab pinna koostise kontraste

Joonis 5.3 Tagasipeegeldunud elektronide kujutis (SEM-BSD detektor) iseloomustab erineva aatommassiga elementide levikut objekti pinnal (MyScope, 2016)

5.3.2 Röntgenfluorestsentsanalüüs

Röntgenfluorestsents (XRF) meetodil saab määrata keemilisi elemente, mille aatomnumber on suurem kui booril ja alates sisaldustest ligikaudu 5 mg kg⁻¹ (TTÜ Geoloogia Instituut, 2016). Käesoleva töö raames on olulisematest oksiididest väljatoodud Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, Ba, Co, Mo, Ni, Sr sisaldused.

XRF analüüs kõlbab nii kvalitatiivseks kui ka kvantitatiivseks analüüsiks. XRF analüüs põhineb röntgenkiirgusega proovi aatomite ergastamisel. Elektronid lüüakse aatomi sisekihilt välja ning aatomi põhiolekusse tagasi minemisel vabanev energia eraldub kiirguskvandina ehk fluorestsentsina. Viimase mõõtmisel saadakse kiirgusspekter, millest on võimalik arvutada elementide sisaldused. (Leito, 2016). Analüüsimiseks kasutati joonisel 5.4 olevat Bruker S4 Pioneer röntgenfluorestsents spektromeetrit.



Joonis 5.4 TTÜ Geoloogia Instituudi Bruker S4 Pioneer röntgenfluorestsents spektromeeter

5.4 Laboratoorsed uuringud

Uuritavatest RMK valmistati kivimiõhikud Norra Geoloogiateenistuses. RMK makrokomponentide muutlikkuse selgitamiseks uuriti autori poolt ühte õhikut skaneerivas elektronmikroskoobis mikroanalüüsi abil. Poolkvantitatiivne mikroanalüüs viidi läbi Oxford INCA energiadiispersiivse spektromeetriga (SEM-EDS) varustatud Zeiss EVO MA15 elektronmikroskoobiga (Joonis 5.5).



Joonis 5.5 TTÜ Geoloogia Instituudi elektronmikroskoop Zeiss EVO MA15 (TTÜ Geoloogia Instituut, 2016)

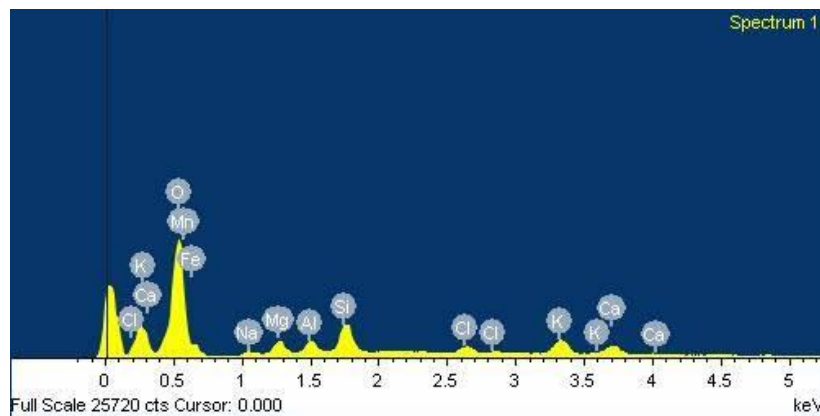
Kõrgvaakumis on vaja proov katta hea elektrijuhtivusega aine kihiga, antud töö puhul kullaga. Seda tehakse, et vähendada staatilise elektri kogunemist proovi pinnale (Schneider, 2010). Õhukese kullakihi kaetud õhiku analüüsiks kasutati kõrgvaakumi töörežiimi. Elektronkiire kiirendav pinge oli 20 kV ja töökaugus 8,5 mm. Elementkoostis

määrati õhikul 76 punktis. Analüüsiks valiti punktid pikki mõttelist joont, mis kulges konkretsiooni keskosast kuni servani, risti kivimis jälgitava kihilisusega (Joonis 5.6).



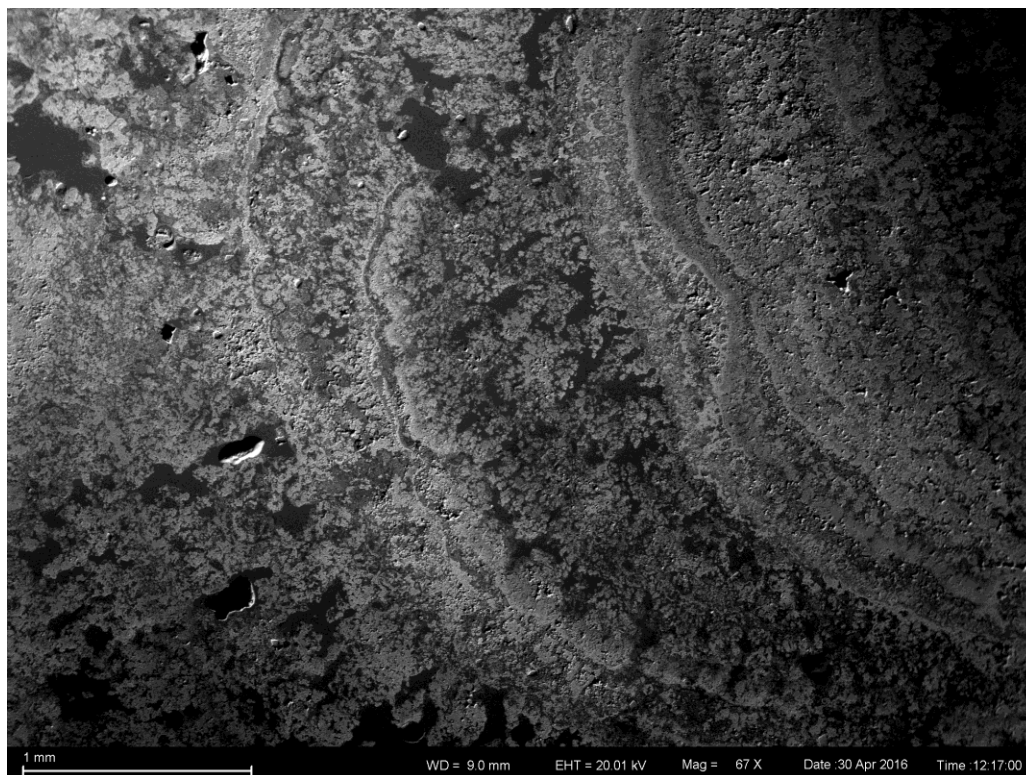
Joonis 5.6 Analüüsitud proovipunktid, mis kulgevad keskosast (vasakult) kuni servani (paremal)

Proovisammuks oli 1 analüüs mm^{-1} . Joonisel 5.7 on ära toodud näidis mõõdetud röntgenkiirguse spektritest. Mikroanalüüsi lõpptulemuste esitamisel on 17 proovipunktis mõõdetud elementkoostise väärtused valimist välja jäetud analüütilise ebatäpsuse tõttu.



Joonis 5.7 Röntgenkiirguse spektrid

Selgitamaks täiendavalt elementkoostise pindalalisi variatsioone uuriti paari valitud ala õhiku pinnal elektronkaardistamise meetodil (Graafiline lisa 1) ning pildistati õhikut elektronmikroskoobis tagasipeegeldunud ja sekundaarsete elektronide töörežiimis (Joonis 5.8).



Joonis 5.8 Elektronmikroskoobiga tehtud pilt uuritud õhikust

Lisaks elektronmikroskoobiga läbi viidud uuringutele tehti autori poolt ka elementkoostise analüüs röntgenfluorestsentsmeetodil kolmest erinevat tüüpi RMK (suur RMK, väike RMK ja koorik). Proovide ettevalmistamisel kuivatati preparaadid 105 °C juures. Peale kuivatamist peenjahvatati proovid Rocklabs volframkarbiidveskis. Jahvatatud pulbrist pressiti preparaat (6-8 g), mida analüüsiti Bruker S4 Pioneer röntgenfluorestsents spektromeetriga.

6. TULEMUSED

Analüüsid laboritulemusi, saab selgelt välja tuua erinevad käitumismustrid RMK elementide korrelatsioonides. Selles peatükis on neid seoseid kujutatud graafiliselt, et saada kõige lihtsamalt arusaam sellest, kuidas olulisemad elemendid omavahel suhtestuvad. Proovide laboratoorsete uuringute tulemused ning nendega tehtud arvutused on esitatud tekstilisades (Tekstilisa 1). Kõikide elementide vahel on tehtud korrelatsioonanalüüsi maatriks (Tabel 6.1).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	FeO
Na ₂ O	1										
MgO	-0,27	1									
Al ₂ O ₃	0,45	-0,36	1								
SiO ₂	0,19	-0,51	0,81	1							
P ₂ O ₅	-0,10	-0,41	-0,18	-0,17	1						
Cl	-0,34	0,06	-0,12	-0,05	-0,14	1					
K ₂ O	-0,29	0,23	0,35	0,30	-0,46	0,12	1				
CaO	0,43	-0,29	0,20	0,06	0,32	-0,26	-0,41	1			
TiO ₂	-0,26	0,11	0,26	0,23	-0,26	0,14	0,45	-0,32	1		
MnO ₂	-0,12	0,68	-0,66	-0,75	-0,48	0,07	0,01	-0,23	-0,09	1	
FeO	-0,15	-0,47	-0,07	-0,02	0,94	-0,09	-0,43	0,20	-0,16	-0,62	1

Tabel 6.1 Korrelatsioonimaatriks

Elemendipaarid väärtusega 1,0 omavad positiivset seost, kus ühe kasvamisega kasvab ka teine, ja väärtusega -1,0, kus ühe kasvamisega teine kahaneb, omavad negatiivset seost. Korrelatsioonikordaja 0 tähendab seda, et seos puudub.

Siinkohal tasub ära märkida, et tulenevalt RMK kohttiheduste suurele muutlikkusele proovipunktides on SEM-EDS mikroanalüüsiga saadud tulemuste täpsus kõikuv ning arvulistesse väärtustesse tuleks suhtuda teatud määral skeptiliselt. Saadud väärtused on normeeritud 100 %-ni, mis omakorda tekitab kõrvalekaldeid tegelikest väärtustest, kuid sellegipoolest saame küllaltki täpselt vaadata elementide omavahelisi korrelatsioone.

SEM-EDS mikroanalüüs näitab meile väärtusi järgmistele elementidele, mis on esitatud oksiididena: Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, MnO₂ ja FeO. Kõikide elementide sisalduste massiprotsendid on ümber arvatud oksiidide sisaldusteks massiprotsentideks, mis omakorda on normeeritud 100 %. Kõige enam domineerib proovipunktide lõikes MnO₂ ja FeO (keskmiselt ~60% kõikidest elementidest). Kõikide proovide keskmistatud elementide sisaldused on väljatoodud tabelis 6.2. Sealjuures ei tuvastatud P sisaldust 7 proovis ning Ti sisaldust 2 proovis.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	FeO
Kesk	1,8	3,0	4,6	17,2	1,5	2,7	2,3	1,9	0,3	53,0	11,7
Max	8,4	6,3	19,2	65,7	11,4	7,9	8,1	4,8	<0,1	83,9	54,7
Min	<0,1	<0,1	<0,1	1,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	7,1	1,0

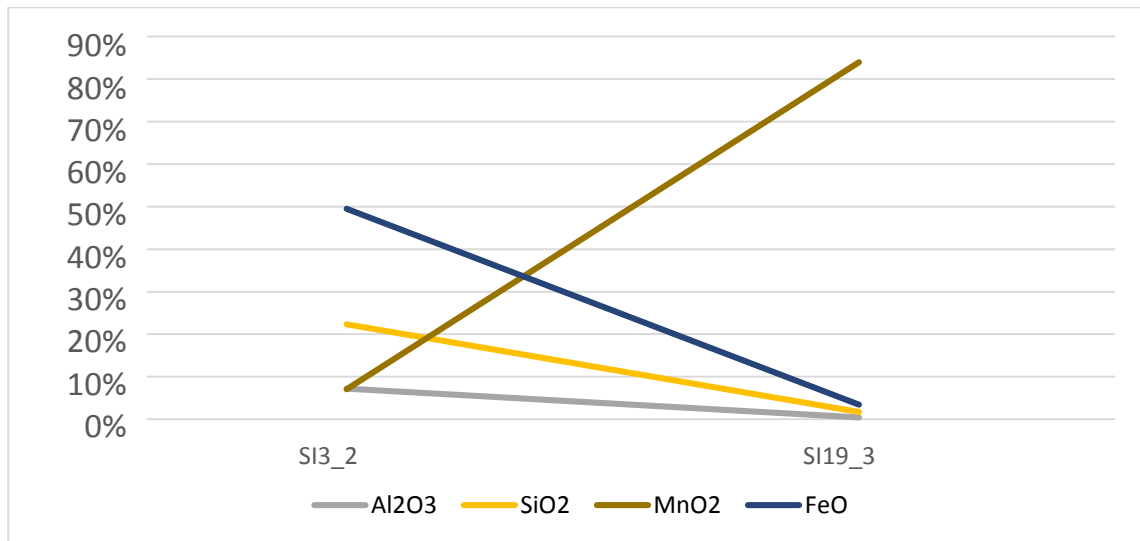
Tabel 6.2 Kõikide proovide keskmistatud elementide sisaldused väljendatud oksiididena (ühik: massiprotsent)

Käesolevas töös on keskendatud Mn, Fe ja P elementide omavahelisele korrelatsioonile, lisaks on uuritud Si ja Al vahelisi seoseid RMK teralisuse iseloomustamiseks. Graafikuid uurides selgub, et kõik ülejäänud elemendid käituvad küllaltki konstantselt (Tabel 6.3), seega ei paku nad omavaheliste seoste leidmisel suurt huvi.

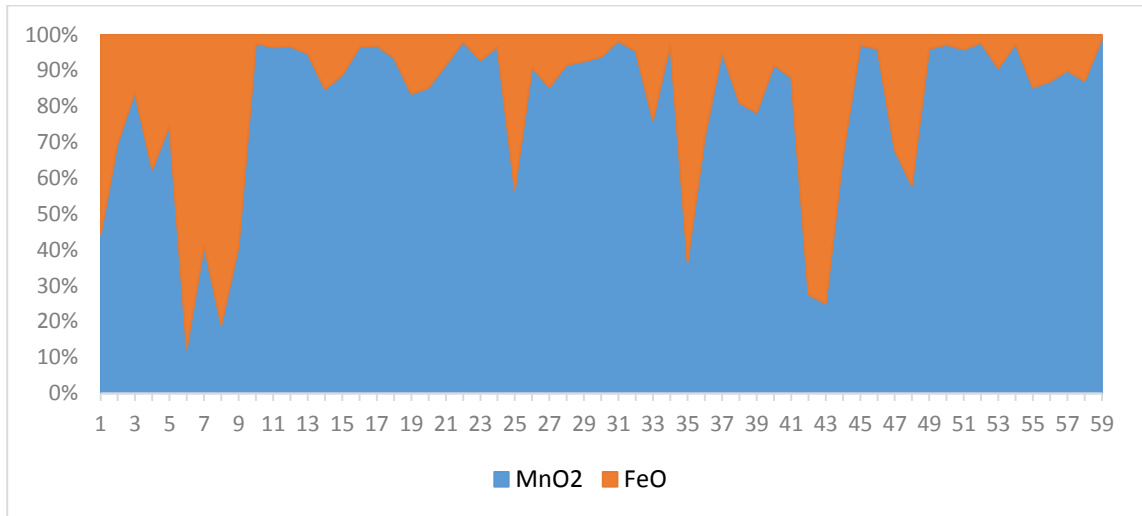
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO ₂	FeO
1,3	1,1	4,3	15,0	2,5	1,5	1,1	0,6	0,1	23,5	14,2

Tabel 6.3 Oksiididena väljendatud elementide standardhälve proovide lõikes

Oluline on MnO₂ ja FeO omavaheline varieerumine. Joonis 6.1 iseloomustab kahe proovipunkti (SI19_3 ja SI3_2) MnO₂, FeO, SiO₂ ja Al₂O₃ elementide sisalduse muutlikust. Nendes proovipunktides omab MnO₂ vastavalt maksimum- ja miinimumväärtust. Joonis 6.1-st joonistub välja see, et proovipunktis domineerib kas Mn või Fe.



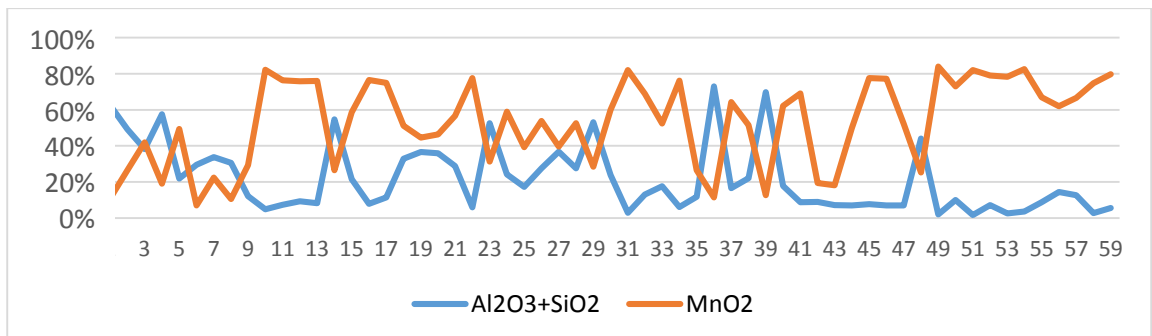
Joonis 6.1 Elementide muutlikkus kahes proovipunktist väljendatud oksiididena (ühik: massiprotsent)



Joonis 6.2 MnO₂ ja FeO normeeritud väärtuste omavaheline korrelatsioon

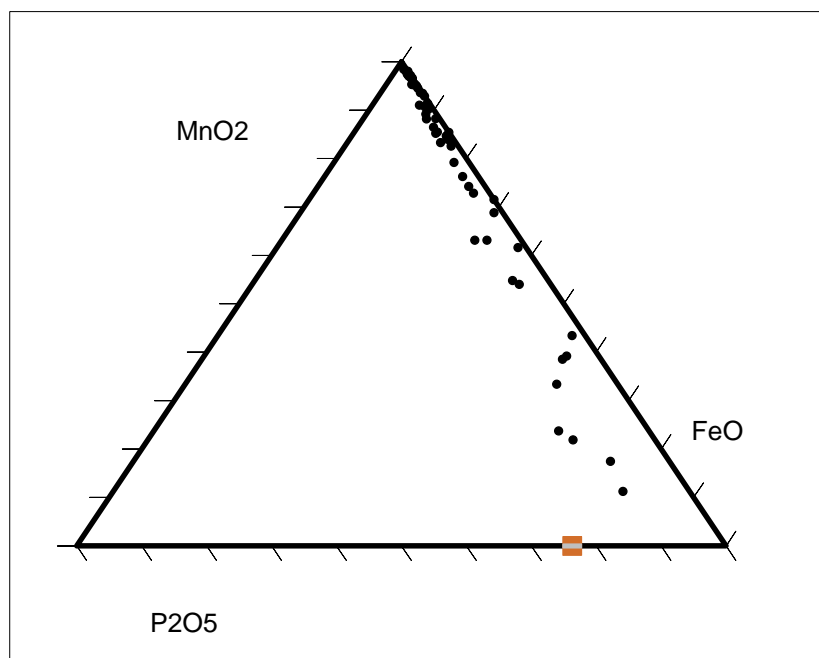
Joonise 6.2 puhul on Mn ja Fe üksteise suhtes normeeritud 100%-ni ja seejärel kujutatud omavahelises korrelatsioonis. Mõnes üksikus proovipunktis moodustavad kaks elementi võrdse osakaalu, kuid valdavalt domineerib Mn. Y-telg tähistab osakaalu ja x-telg tähistab proovinumbrit.

Joonisel 6.3 on kokkuliidetud Al ja Si sisaldused ja pandud korrelatsiooni Mn sisaldusega. Välja joonistub põhimõtteliselt vastupidine käitumismuster. Kui domineerib Mn, siis enamasti puudub sealt teraline osa, st Al ja Si. Seda fakti toetab elementkoostise pindalalise variatsiooni uurimine kaardistamise meetodil (Graafiline lisa 1).



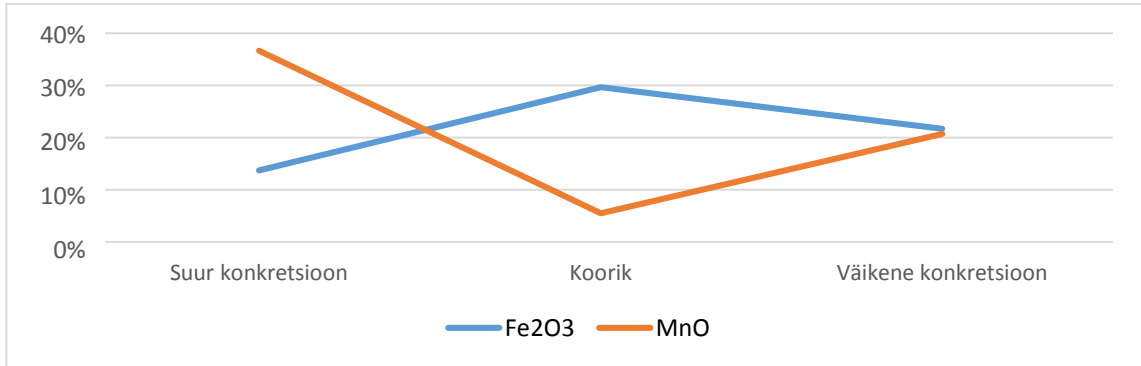
Joonis 6.3 Al + Si ja Mn sisaldused õhiku profiilis väljendatud oksiididena

Kolmnurkdiagramm (joonis 6.4) on joonestatud kasutades Exceli keskkonnas loodud programmi (D. Graham, N. Midgley). Diagramm kujutab kolmel teljel kolme elementi, kus P väärtused kasvavad teljel vasakule, Mn väärtused kasvavad teljel üles ning Fe väärtused kasvavad teljel alla. Iga must punkt väljal tähistab proovi. Välja tuleb fakt, et enamik proovides domineerib tugevalt Mn.



Joonis 6.4 Fe, Mn, ja P normeeritud sisalduste omavaheline korrelatsioon väljendatuna oksiididena

Põgusalt on võrreldud XRF meetodil analüüsitud eritüüpi konkretsioonide raua ja mangaani sisaldusi. Näha saab sarnaseid trende, joonisel 6.5 on omahelisesse võrdlusesse seatud Fe₃ ja Mn kolme erimorfoloogiaga konkretsiooni lõikes.



Joonis 6.5 Fe ja Mn sisalduste võrdlus eritüüpi konkretsioonides väljendatud oksiididena

7. ARUTELU

Võttes arvesse SEM tulemused ja XRF tulemused, saab kokkuvõtlikult öelda, et käesolevas töös on analüüsitud proovides kõige suurema osakaaluga mangaan, vahemikus 7,1-83,9% (keskmiselt 53,0%), raud, vahemikus 1,0-54,7% (keskmiselt 11,7%), ja terrigeensetest elementidest räni vahemikus 1,6-65,7% (keskmiselt 17,2%) ning alumiinium vahemikus <0,1-19,2% (keskmiselt 4,6%).

Kõikide proovide lõikes leiti elementide standardhälve, mis näitab hajuvust keskmise väärtuse ümber. Kõige väiksem standardhälve oli elementidel titaan (0,1), kaltsium (0,6) ja magneesium (1,1). Vastupidiselt on kõige suurem väärtus elementidel mangaan (23,5), räni (15,0) ja raud (14,2), mis näitab et need elemendid omasid kõige suuremat varieeruvust ühe RMK läbilõikel.

Tuues välja korrelatsioonimaatriksi kõige suuremat seost omavad elemendid raud ja fosfor (0,94), alumiinium ja räni (0,81), sellest saab järeldada nende elementide sarnast käitumist RMK tekkeprotsessis. raud ja fosfor, näiteks, on väga suure tõenäosusega lisandunud RMK koostisesse samaaegselt. Kõige vastastikulisemat seost omavad räni ja mangaan (-0,75), alumiinium ja mangaan (-0,66) ning mangaan ja raud (-0,62).

Võrreldes omavahel erinevaid proove ja nende tulemusi selgub tõsiasi, et enamasti mangaani ja raua vahekorrd on 1:10 kuni 3:10. Kujutades läbilõiget proovidest graafikutel joonistab välja fosfori sarnane käitumine rauaga, sellest ka korrelatsioonikordaja väärtus 0,94. Kui proovipunktis domineerib mangaan, puudub seal samas terrigeenne materjal,

selleks on räni ja alumiinium. Pigem on seda materjali sellistes kihtides, kus domineeris raud.

Röntgenfluorestsentsmeetodil uuriti kolme erineva morfoloogiaga konkretsiooni (suur konkretsioon, koorik ja väike konkretsioon). mangaan domineerib suures konkretsioonis, omab väikest osakaalu koorikus ja vastavuses rauaga väikeses konkretsioonis. Raud käitub vastupidiselt.

8. KOKKUVÕTE

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti Soome lahe raua- ja mangaanikonkretsioonide geokeemiat. Skaneeriva elektronmikroskoobi energiadiispersiivse spektromeetriga analüüsiti ühe konkretsiooni ristlõiget ja selgitati välja selle keemilise koostise muutlikus. Lisaks analüüsiti röntgenfluorestsentsmeetodil kolme erineva kujuga (suur konkretsioon, väike konkretsioon ja koorik) konkretsiooni keemilist koostist. Keskenduti konkretsioonide põhikomponentide raua- ja mangaani suhte analüüsimisele ja võrreldi nende korrelatsiooni terrigeense komponendiga.

Võrreldes omavahel katsetulemusi, joonistub välja selge kontsentrilisus materjalis, seda tõendab elementide varieeruvus erinevates proovipunktides ning nende sõltuvus või sõltumatus üksteisest. Tegelikult võiks konkretsioonid jagada keemilise koostise poolest kaheks: rauakonkretsioon, milles domineerib rauaelement koos fosfori, räni ja alumiiniumiga ning mangaanikonkretsioon, kus domineerib mangaanelement ja mis käesoleva töö andmetel korreleerub kõige paremini magneesiumiga. Konkretsioonide siseehituse elementkoostise tundmine võib olla võtmeks järgmiste uuringute tegemiseks valdkonnas või abiks olla konkretsioonide morfoloogiliste tüüpide kaardistamisel. Tulevikus, kui omame piisavalt täpseid andmeid konkretsioonide keemilisest koostisest ja nende piirkondlik levik on kaardistatud, siis käepärase tehnoloogiaga oleks mõistlik konkretsioone kaevandada. Konkretsioonid ei sisalda endas vaid metalle, vaid tõenäoliselt ka haruldasi muldmetalle.

Autor õppis töökäigus kasutama erinevaid laboratoorseid meetodeid – proovide ettevalmistamine röntgenfluorestsentsmeetodil analüüsimise jaoks (st proovide kuivatamine, jahvatamine ja preparaadi valmistamine), skaneeriva elektronmikroskoobi tööpõhimõtte tundma õppimine ja selle kasutamine, katseandmete kogumine ja nende töötlemine ja omavahel korrelatsiooni seadmine. Lisaks õppis autor töö valmimise käigus erinevate teaduslike artikkelite otsimist ja nende toimetamist ning akadeemilise teksti koostamist.

9. KASUTATUD KIRJANDUS

- Anufriev, G.S., Boltenkov, B.S. (2007). Ferromanganese nodules of the Baltic Sea: Composition, helium isotopes, and growth rate. *Lithology and Mineral Resources* **42**, 240-245.
- Eesti Geoloogiakeskus OÜ (2016). *SedGOF*. <http://sedgof.egk.ee/et/>
- Finney, B., Heath, G.R., Lyle, M. (1984). Growth rates of manganese-rich nodules at MANOP Site H (Eastern North Pacific). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 911-919.
- Fisher, E. (2016). *Factors Controlling Platinum Gold Accumulation in Deep-Sea Ferromanganese Nodules*. <http://www.morgeo.us/ef5.htm>
- Glasby, G.P., Emelyanov, E.M., Zhamoida, V.A., Baturin, G.N., Leipe, T., Bahlo, R., Bonacker, P. (1997). Environments of formation of ferromanganese concretions in the Baltic Sea: a critical review. *Geological Society, London, Special Publications* **119**, 213-237.
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F.T., Kang, J-K., and Roberts, L. (2000). Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. Rmt: Cronan, D.S. (toim.), *Handbook of Marine Mineral Deposits*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 239-279.
- Hlawatsch, S., Neumann, T., van den Berg, C.M.G., Kersten, M., Harff, J., Suess E. (2002). Fast-growing, shallow-water ferro-manganese nodules from the western Baltic Sea: origin and modes of trace element incorporation. *Marine Geology* **182**, 373-387.
- Kullerud, K. (2006). *Biogeensed ja kemogeensed settektivimid*. <http://www.gi.ee/~alvar/geomoodulid/files/modules/biokeem-setted.swf>
- Leito, I. (2016). *Röntgenmeetodid: Röntgenfluorestsents ja SEM-EDS*. http://tera.chem.ut.ee/~ivo/Spec/XR/X_Rays_XRF
- Mukhopadhyay, R., Ghosh, A.K. (2010). Dynamics of formation of ferromanganese nodules in the Indian Ocean. *Journal of Asian Earth Sciences* **37**, 394-398.
- MyScope (2016). *Scanning Electron Microscopy*. <http://www.ammrf.org.au/myscope/>
- Nautilus Minerals (2016). *Nautilus Minerals*. <http://www.nautilusminerals.com/irm/content/sms-information.aspx?RID=422>
- Nigul, S. (1987). *Raua-mangaani konkretsioonidest Naissaar - Väike-Tütar Saar vahelisel alal*. Tartu.

- Reed, S.J.B. (2005). *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge, Cambridge University Press.
- Schneider, B. (2014). *Electron Microscopy Procedures Manual*.
- Sharma, R., Kodagali, V.N. (1993). Influence of seabed topography on the distribution of manganese nodules and associated features in the Central Indian Basin: A study based on photographic observations. *Marine Geology* **110**, 153-162.
- TTÜ Geoloogia Insituut (2016). *Röntgenfluorestsentsanalüüs*.
<http://www.ttu.ee/asutused/geoloogia-instituut/laborid-ja-teenused/laborid-7/mineraalsete-looduslike-materjalide-baaslabor/fuusikaliste-uuringute-labor/xrf/>
- Väikene entsüklopeedia (2006). *Raua- ja mangaanikonkretsioonid*. Tallinn, Eesti Entsüklopeediakirjastus.
- World Ocean Review (2010). *World Ocean Review*.
- Zhang, Z., Du, Y., Gao, L., Zhang, Y., Shi, G., Liu, C., Zhang, P., Duan, X. (2012). Enrichment of REEs in polymetallic nodules and crusts and its potential for exploitation. *Journal of Rare Earths* **30**, 621-626.
- Варенцов И. М., Блажчижин А. И. (1976). *Железо-марганцевые ископаемые*.
- Кронен, Д. (1982). *Подводные минеральные месторождения*.

Röntgenfluorestsentsanalüüs (XRF)							
Kirjeldus	Sum (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)
Suur konkr	98.5	11.82	0.166	3.46	13.7	36.6	1.83
Koorik	99	29.18	0.437	9.36	29.7	5.5	2.21
Väikene ko	98.4	19.6	0.24	5.22	21.7	20.7	1.48
Kirjeldus	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Cl (%)	S (%)	
Suur konkr	1.71	1.18	1.97	2.34	0.077	0.049	
Koorik	2.15	1.46	2.57	4.55	0.037	0.037	
Väikene ko	3.4	0.94	1.71	5.51	0.019	0.049	
Kirjeldus	Ag (PPM)	As (PPM)	Ba (PPM)	Br (PPM)	Cd (PPM)	Ce (PPM)	Co (PPM)
Suur konkr	34.1	138.6	4414.2	30.3	-5	-11.7	577.5
Koorik	27.2	248.6	1931.6	25.9	-9.4	58.9	91.8
Väikene ko	35.2	307.6	3490.3	33.5	-4.5	26.3	206.6
Kirjeldus	Cr (PPM)	Cs (PPM)	Cu (PPM)	F (%)	Ga (PPM)	Ge (PPM)	I (PPM)
Suur konkr	59.3	-125.2	90.5	-0.46	-2.7	-8.6	76
Koorik	86.2	-72.5	52.7	-0.75	8.2	-1.4	3.6
Väikene ko	50.2	-99.8	62	-0.52	1.7	-2.6	35.5
Kirjeldus	La (PPM)	Mo (PPM)	Nb (PPM)	Nd (PPM)	Ni (PPM)	Pb (PPM)	Rb (PPM)
Suur konkr	31.9	749.5	0.3	-8.9	404.3	7.5	30.3
Koorik	52.4	28.7	6.2	33.8	62.9	22.7	91.5
Väikene ko	29.3	63.9	1	-4.2	75.8	9.7	45.4
Kirjeldus	Sb (PPM)	Sc (PPM)	Se (PPM)	Sn (PPM)	Sr (PPM)	Te (PPM)	Th (PPM)
Suur konkr	-1.4	-4	-3.5	-10.6	752.3	-31.2	-7.3
Koorik	-9.1	2.1	-1.4	-14.1	584.2	-10.9	2
Väikene ko	4.3	9	-4.5	4.7	811	-21.8	-6.4
Kirjeldus	U (PPM)	V (PPM)	W (PPM)	Y (PPM)	Zn (PPM)	Zr (PPM)	
Suur konkr	-6.9	109.2	271.4	20.6	325.9	73.4	
Koorik	-2.9	108.8	95.1	19.5	186.4	90.6	
Väikene ko	-10.1	86.4	114.2	16.7	227.3	77.2	

Normeeritud oksiidide sisaldused massiprotsentides							
Spectrum	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	Cl	K2O
SI1_1	1.371	2.786	15.504	47.015	0.50	2.376	4.393
SI1_2	1.644	2.874	11.132	38.063	0.515	2.724	3.319
SI2_1	1.570	2.943	9.580	28.562	0.327	1.581	3.602
SI2_2	1.138	2.476	12.639	44.821	0.377	2.472	3.869
SI3_1	1.465	2.326	5.214	16.671	1.699	1.532	2.518
SI3_2	2.106	1.718	7.170	22.299	6.470	0.752	1.081
SI3_3	0.656	1.168	3.120	30.726	2.859	3.631	1.160
SI4_1	1.054	2.537	6.101	24.522	5.442	2.010	1.379
SI4_2	1.115	2.178	2.751	9.491	4.487	5.558	0.945
SI4_3	1.344	3.792	1.269	3.646	0.189	1.613	2.009
SI5_1	1.783	4.526	1.840	5.522	0.136	2.612	2.291
SI5_2	1.793	4.737	2.321	7.094	0.103	1.231	2.480
SI5_3	1.262	4.590	1.986	6.263	0.155	1.347	2.372
SI6_1	8.403	1.388	13.504	41.176	0.306	0.993	1.076
SI6_2	0.787	2.758	5.126	16.437	0.387	3.786	2.853
SI6_3	1.348	4.782	1.956	5.918	0.112	2.625	2.348
SI7_1	1.232	4.151	3.305	8.231	0.058	1.009	2.627
SI7_2	0.844	2.347	3.640	29.321	0.0	5.103	2.426
SI7_3	0.950	2.335	3.328	33.243	0.572	2.990	1.618
SI7_4	0.70	2.001	3.346	32.520	0.418	3.036	2.139
SI8_1	1.052	2.679	3.204	25.639	0.162	1.498	2.052
SI8_2	1.473	6.331	1.458	4.447	0.0	3.171	2.481
SI8_3	4.673	2.305	15.003	37.514	0.0	1.907	1.450
SI9_2	1.294	4.410	6.827	17.334	0.0	3.739	3.666
SI9_3	1.837	2.486	4.262	13.095	3.500	1.526	1.523
SI10_1	1.239	4.083	5.352	22.191	0.411	2.170	3.050
SI10_2	1.306	4.051	10.081	26.787	0.0	5.973	3.466
SI11_1	1.313	4.270	7.210	20.319	0.234	3.520	3.549
SI11_2	1.144	1.879	12.036	41.064	0.534	2.313	8.103
SI11_3	2.066	3.166	6.019	17.837	0.176	1.963	2.426
SI12_2	1.951	4.907	0.766	2.177	0.211	1.760	2.229
SI12_3	1.350	3.614	3.049	9.964	0.172	5.060	2.480
SI12_4	1.894	2.694	3.888	13.739	1.782	2.438	2.411
SI13_1	0.70	2.662	1.254	4.870	0.146	7.859	2.292
SI13_2	1.409	2.064	2.836	8.913	7.514	1.143	1.127
SI14_1	0.647	1.935	7.270	65.694	0.0	2.616	2.965
SI15_1	1.237	4.496	5.049	11.598	0.116	5.218	2.523
SI15_2	1.251	2.488	5.734	16.331	1.506	3.901	2.467
SI15_3	6.858	0.501	19.214	50.634	0.407	0.710	0.506
SI16_1	1.460	3.323	4.017	13.850	0.707	3.327	2.766
SI16_2	1.966	3.655	1.353	7.487	1.464	1.206	1.812
SI16_3	1.238	1.972	1.925	7.120	11.441	1.911	0.888
SI17_1	1.179	1.940	1.246	6.018	10.550	3.097	0.503
SI17_2	2.402	3.183	1.672	5.427	4.154	4.057	1.225
SI18_1	0.976	5.320	1.983	5.818	0.253	1.428	1.935
SI18_3	1.304	4.122	1.587	5.517	0.603	2.030	2.045
SI19_1	1.660	2.518	1.281	5.688	5.873	1.526	1.345
SI19_2	0.774	1.590	3.371	40.719	2.535	3.767	1.535

Normeeritud oksiidide sisaldused massiprotsentides					
Spectrum	CaO	TiO2	MnO2	FeO (TOT)	Weight% oxide total
SI1_1	0.858	0.510	10.934	13.753	100.0
SI1_2	1.065	0.594	26.551	11.519	100.0
SI2_1	1.252	0.681	41.928	7.974	100.0
SI2_2	1.145	0.560	19.023	11.480	100.0
SI3_1	1.875	0.451	49.461	16.789	100.0
SI3_2	1.723	0.089	7.064	49.529	100.0
SI3_3	1.578	0.453	22.520	32.130	100.0
SI4_1	1.943	0.286	10.498	44.228	100.0
SI4_2	1.754	0.092	29.320	42.307	100.0
SI4_3	1.735	0.200	82.164	2.040	100.0
SI5_1	1.906	0.359	76.256	2.771	100.0
SI5_2	1.572	0.205	75.828	2.636	100.0
SI5_3	1.605	0.268	75.912	4.240	100.0
SI6_1	1.902	0.091	26.434	4.727	100.0
SI6_2	1.729	0.161	58.526	7.451	100.0
SI6_3	1.479	0.272	76.472	2.687	100.0
SI7_1	1.874	0.286	74.847	2.380	100.0
SI7_2	1.264	0.313	51.156	3.585	100.0
SI7_3	1.236	0.183	44.673	8.873	100.0
SI7_4	1.467	0.0	46.364	8.009	100.0
SI8_1	1.585	0.287	56.631	5.211	100.0
SI8_2	1.197	0.223	77.631	1.587	100.0
SI8_3	3.269	0.187	31.271	2.421	100.0
SI9_2	1.392	0.333	58.890	2.114	100.0
SI9_3	2.211	0.355	39.264	29.941	100.0
SI10_1	1.945	0.301	53.825	5.432	100.0
SI10_2	1.555	0.448	39.558	6.775	100.0
SI11_1	1.772	0.426	52.577	4.811	100.0
SI11_2	1.792	0.336	28.506	2.292	100.0
SI11_3	1.736	0.616	60.028	3.968	100.0
SI12_2	2.226	0.325	81.920	1.529	100.0
SI12_3	1.857	0.297	68.876	3.281	100.0
SI12_4	1.909	0.471	52.345	16.427	100.0
SI13_1	1.775	0.409	76.152	1.880	100.0
SI13_2	2.460	0.205	26.607	45.722	100.0
SI14_1	2.546	0.218	11.513	4.596	100.0
SI15_1	1.972	0.203	64.285	3.303	100.0
SI15_2	2.182	0.534	51.548	12.058	100.0
SI15_3	4.754	0.084	12.764	3.567	100.0
SI16_1	2.240	0.329	62.224	5.758	100.0
SI16_2	2.403	0.311	68.996	9.349	100.0
SI16_3	2.619	0.227	19.457	51.203	100.0
SI17_1	2.542	0.014	18.228	54.683	100.0
SI17_2	2.550	0.277	49.993	25.061	100.0
SI18_1	2.282	0.323	77.488	2.194	100.0
SI18_3	2.135	0.246	77.184	3.228	100.0
SI19_1	3.123	0.142	52.218	24.626	100.0
SI19_2	1.669	0.453	25.257	18.330	100.0

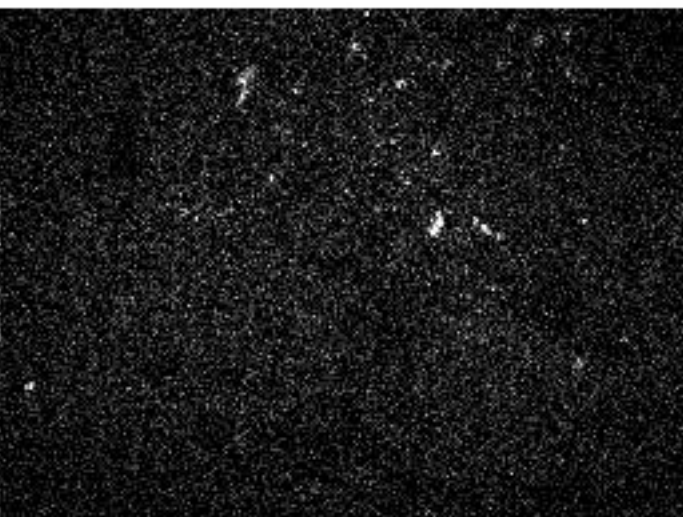
Normeeritud oksiidide sisaldused massiprotsentides							
Spectrum	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	Cl	K2O
SI19_3	1.756	2.977	0.436	1.681	0.265	1.772	1.814
SI20_1	1.400	3.570	2.799	7.217	0.0	5.496	2.602
SI20_2	2.136	3.695	0.197	1.557	0.544	2.233	2.070
SI20_3	1.546	3.794	1.759	5.489	0.308	2.733	2.338
SI21_2	1.542	2.844	0.468	2.120	1.475	1.963	1.629
SI21_3	2.159	2.833	0.848	2.849	0.314	3.044	1.900
SI21_5	2.243	2.339	1.930	6.857	1.867	1.494	2.843
SI22_2	2.185	2.332	2.531	11.895	1.242	4.941	1.732
SI22_3	3.637	2.539	2.440	10.243	1.528	1.692	1.864
SI22_5	1.550	2.239	0.559	2.280	1.872	1.933	1.061
SI22_6	3.588	3.361	0.801	4.807	0.332	2.866	1.807
Normeeritud oksiidide sisaldused massiprotsentides							
Spectrum	CaO	TiO2	MnO2	FeO (TOT)	Weight% oxide total		
SI19_3	1.787	0.139	83.942	3.431	100.0		
SI20_1	1.645	0.272	72.879	2.122	100.0		
SI20_2	1.772	0.206	82.041	3.548	100.0		
SI20_3	1.187	0.121	78.929	1.797	100.0		
SI21_2	1.418	0.206	78.255	8.080	100.0		
SI21_3	1.002	0.253	82.604	2.194	100.0		
SI21_5	1.691	0.150	66.983	11.602	100.0		
SI22_2	1.582	0.289	61.956	9.316	100.0		
SI22_3	1.833	0.325	66.509	7.390	100.0		
SI22_5	2.346	0.216	74.772	11.172	100.0		
SI22_6	1.634	0.143	79.687	0.975	100.0		



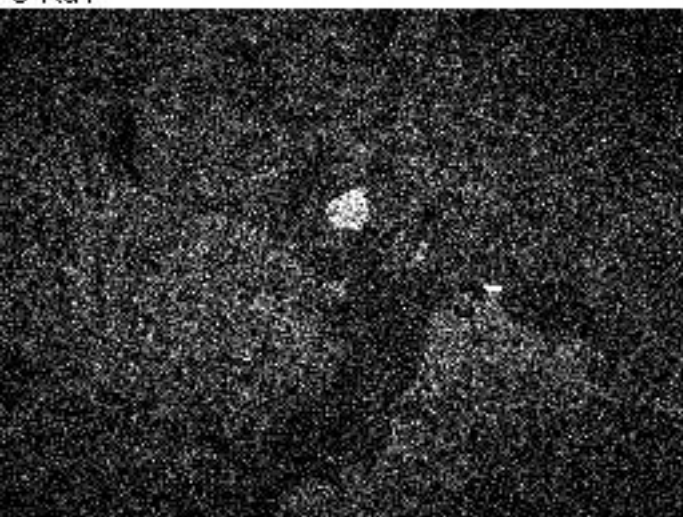
Electron Image 1



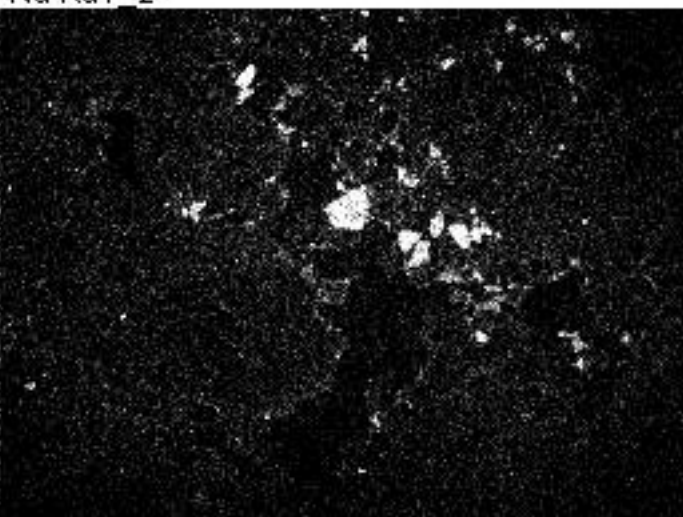
O Ka1



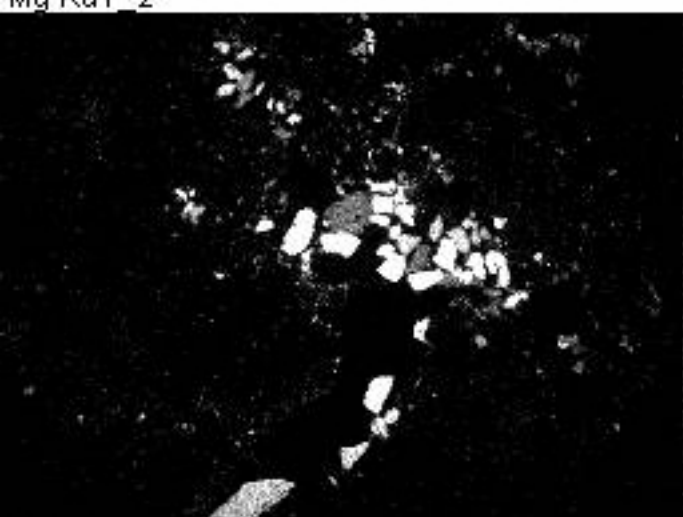
Na Ka1_2



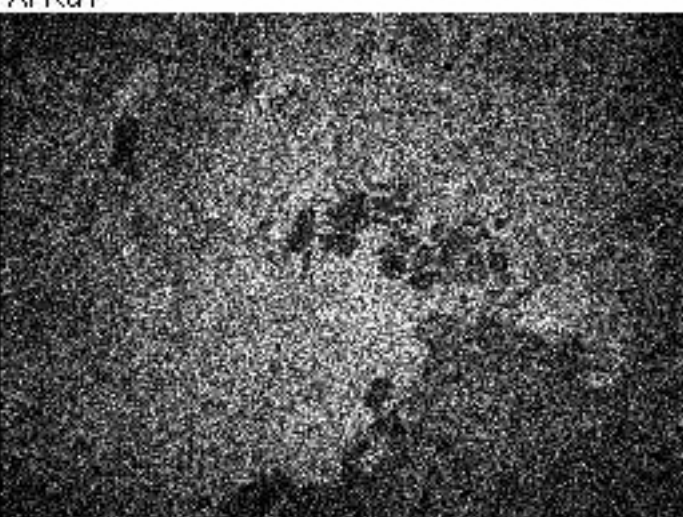
Mg Ka1_2



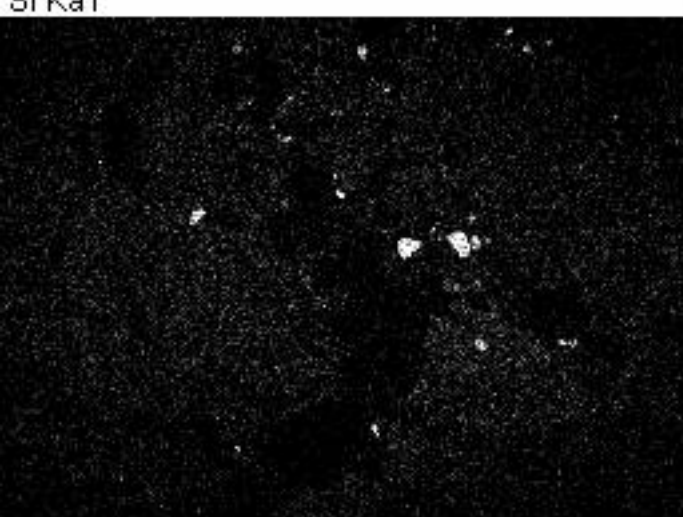
Al Ka1



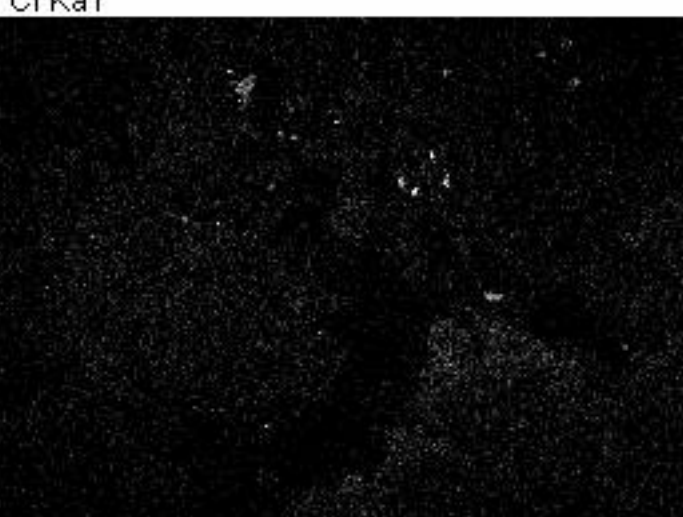
Si Ka1



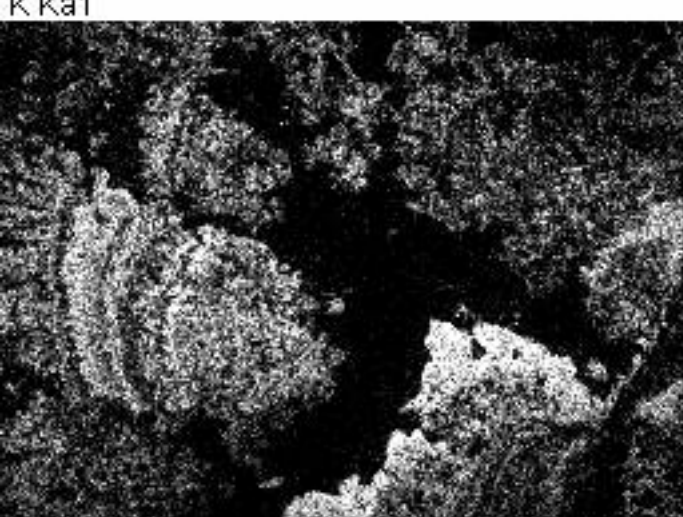
Cl Ka1



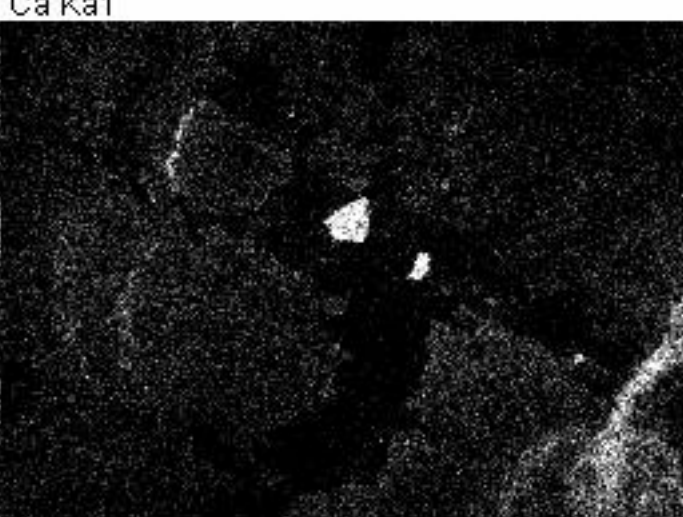
K Ka1



Ca Ka1



Mn Ka1



Fe Ka1