

**Karbonaatkivimite omaduste hindamine  
portatiivse XRF analüsaatoriga Toolse PH014B ja  
Aseri PH012B puursüdamike näitel**

Magistritöö

Üliõpilane: Kuldar Sirelbu (192341LARM)

Juhendaja: Olle Hints, professor

Õppekava: Maapõueressursid (LARM18)

## Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kuldar Sirelbu

Allkirjastatud digitaalselt

Töö vastab magistritööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Olle Hints, professor

[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees: Olle Hints

[allkiri ja kuupäev]

## Sisukord

|  |    |
|--|----|
| Annotatsioon.....  | 4  |
| Abstract .....   | 5  |
| 1. Sissejuhatus.....   | 6  |
| 2. Karbonaatkivimite omadused ja kasutamine.....                               | 8  |
| 3. Geoloogiline taust .....  | 10 |
| 4. Materjal ja meetodika.....  | 12 |
| 4.1. Röntgenfluorestsentsanalüüsi tööpõhimõtte.....                            | 13 |
| 4.2 Kivimiproovid .....  | 14 |
| 4.3 Mõõteaja määramine .....   | 14 |
| 4.4 Andmete analüüs.....   | 15 |
| 4.5 Seadmed .....  | 15 |
| 5. Puursüdamike kivimiline iseloomustus .....                                  | 18 |
| 5.1 Puursüdamik Aseri PH012B.....  | 18 |
| 5.2 Puursüdamik Toolse PH014B .....  | 20 |
| 6. Tulemused .....   | 22 |
| 6.1. Optimaalse mõõteaja leidmine.....   | 22 |
| 6.1.1 Kerged elemendid (Si, Ti, Al, Mg, Mn, Ca, K, P, S) .....                 | 22 |
| 6.1.2 Rasked elemendid (Fe, As, Cr, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, Y, Zn, Zr)..... | 26 |
| 6.2 Analüüsi täpsuse hindamine .....   | 29 |
| 6.3 Mõõtetulemuste triivi selgitamine .....                                    | 30 |
| 6.4 Tulemuste võrdlus.....   | 31 |
| 6.4.1 Sulatusmeetod .....  | 31 |
| 6.4.2 Pulbermeetod.....  | 33 |
| 6.5. Karbonaatkivimite läbilõike geokeemiline muutlikkus .....                 | 35 |
| 6.5.1 Aseri PH012B .....   | 35 |
| 6.5.2 Toolse PH014B.....   | 39 |
| 6.6 Läbilõigete geokeemiline korrelatsioon.....                                | 42 |
| 6.7 Elementide suhted .....  | 45 |
| 6.8 Võrdlus statsionaarse XRF analüsaatoriga .....                             | 48 |
| 6.9 Mõõtetihedus.....  | 51 |
| 6.10 Uraani sisalduse võrdlus gamma-karrotaažiga .....                         | 53 |
| 6.11 Parandustegurid.....  | 54 |

|  |    |
|--|----|
| 6.12 Elementide sisalduste usaldusväarsus .....          | 56 |
| 7. Järeldused.....                                       | 58 |
| Tänuavaldused .....                                      | 60 |
| Kirjanduse loetelu.....                                  | 61 |
| Lisa 1. Kivimiproovide fotod .....                       | 65 |
| Lisa 2. Aseri PH012B puursüdamiku fotod .....            | 66 |
| Lisa 3. Toolse PH014B puursüdamiku fotod.....            | 69 |
| Lisa 4. Aseri puursüdamiku geokeemiline muutlikkus ..... | 72 |
| Lisa 5. Toolse puursüdamiku geokeemiline muutlikkus..... | 74 |

## Annotatsioon

Portatiivsed XRF analüsaatorid on küllaltki uued seadmed, millega saab operatiivselt määrata kivimite keemilist koostist. Vähe on varasemaid uuringud, mis käsitleksid analüsaatori kasutamist karbonaatkivimite omaduste iseloomustamiseks. Käesoleva töö peamiseks eesmärgiks oli välja töötada meetodika portatiivse Olympus Vanta XRF analüsaatori kasutamiseks Eesti karbonaatkivimite jaoks, hinnata tulemuste hajuvust erinevatel töörežiimidel, leida optimaalne mõõteaeg, uurida seadme täpsust erinevate elementide sisalduse mõõtmisel ning leida nende elementide hajuvused, veapiirid ja parandustegurid. Töö teiseks oluliseks eesmärgiks oli tuvastada karbonaatsete kivimite stratigraafiline ja pindalaline muutlikkus Aseri ja Toolse fosforiidimaardla piirkonnas, kus need moodustavad fosforiidikihi katendi, mida tuleb väljamisel samuti väärindada.

Aseri ja Toolse maardla karbonaatkivimite geokeemilise muutlikkuse uurimiseks analüüsiti Toolse PH014B ja Aseri PH012B puursüdamikke kus, karbonaatkivimite kihi paksus oli vastavalt 16,2 ja 18,0 m. Puursüdamikke analüüsiti 1 cm sammuga, tehes kokku üle 3200 punktanalüüsi. See teeb antud tööst seni kõige detailsema karbonaatkivimite geokeemilise muutlikkuse uuringu Eestis. Optimaalse mõõteaaja leidmiseks teostati kolmel kivimiproovil kümme kordusmõõtmist viie erineva mõõteaajaga, mille põhjal leiti ka tulemuste hajuvused erinevate elementide puhul. Portatiivse analüsaatori veapiiride leidmiseks võrreldi kuuel kivimiproovil teostatud mõõtmiste andmeid statsionaarse XRF analüsaatori tulemustega. Mõõteaaja suurenemisega kaasnes tulemuste hajuvuse vähenemine, kuid rauast kergemate elementide mõõtmisel ei ilmnenud olulist hajuvuse vähenemist peale 40 sekundilist mõõteaega ning raskemate elementide (sh raud) analüüsimisel peale 20 sekundilist mõõteaega. Selliste mõõteaegadega oli variatsioonikordaja alla 2 % kaltsiumi, räni, raua ja strontsiumi analüüsimisel. Suurim täpsus kivimiproovide analüüsimisel oli strontsiumi, kaltsiumi ja mangaani sisalduste mõõtmisel. Elemendid nagu raud, alumiinium ja räni näitasid suurt täpsust mineraloogiliselt homogeensemates kivimites ning rahuldava täpsusega olid magneesiumi, kaaliumi, rubiidiumi ja tsirkooniumi analüüsitulemused. Viga oli suur nende elementide puhul, mille sisaldused olid analüsaatori tuvastuspiiri lähedal. Kivimiproovide analüüsitulemuste põhjal on antud töös leitud parandustegurid titaanile, mangaanile, magneesiumile, kaltsiumile, kaaliumile, rubiidiumile, strontsiumile ja tsirkooniumile, mille abil saab edaspidistes töödes analüüsitulemuste täpsust parandada.

Aseri PH012B ja Toolse PH014B puursüdamike analüüsimisel portatiivse XRF analüsaatoriga tuvastati mitmeid stratigraafilisi ja pindalalisi erinevusi kivimite keemilises koostises. Suurimad erinevused maardlate vahele esinevad Toila kihistus ning stratigraafiliselt eristub enim Sillaoru kihistu.

Töö tulemustest saab järeldada, et portatiivne XRF analüsaator on karbonaatkivimite analüüsimisel piisava täpsusega mitmete elementide sisalduse mõõtmisel ning kasutades parandustegureid ning tulemuste keskmistamist annavad analüüsitud läbilõiked hea ülevaate Toolse ja Aseri maardlate karbonaatkivide omaduste muutlikkusest. Käesolev töö on seni detailseim karbonaatkivimite geokeemilise muutlikkuse uuring Eestis ning loodud ulatuslik andmebaas on kasutav näidisandmestikuna geokeemia-alases õppetöös.

## Abstract

Portable XRF analysers are relatively new devices that can be used to determine the chemical composition of rocks. There are only a few previous methodological studies that address the use of portable XRF analysers to characterise the properties of carbonate rocks. The main goal of this work were to develop a methodology for using the portable Olympus Vanta XRF analyser on Estonian carbonate rocks, evaluate the dispersion of the results in different operating modes, find the optimal measurement time, examine the accuracy of the device in measuring the content of different elements, and find the dispersions, error limits and correction factors of these elements. Another important goal of the work was to analyse the stratigraphic and spatial variability of carbonate rocks in the area of Aseri and Toosle phosphorite deposits, where they form the overburden of the phosphorite layer, which must also be valorised.

In order to study the geochemical variability of the carbonate rocks of the Aseri and Toolse deposit, the drill cores of Toolse PH014B and Aseri PH012B were analysed. The thicknesses of carbonate rock in these sections was 16.2 and 18.0 m, respectively. The drill cores were analysed at 1 cm intervals, producing more than 3200 measurements and making this work the most detailed study of the chemical variability of carbonate rocks in Estonia so far. To find the optimal measurement time, ten repeated measurements were performed on selected samples with a set of different measurement times, on the basis of which the dispersions of the results were also found. The error limits of the analyser were found based on measurements made on individual rock samples; the results were compared with those of a stationary core scanner featuring an XRF analyser. Increasing measurement time led to a decrease in the dispersion. When measuring elements lighter than iron, no significant reduction in dispersion was observed after 40 seconds, and when analysing heavier elements (including iron), no significant decrease in dispersion occurred after 20 seconds. The coefficient of variation was less than 2 % when analysing calcium, silicon, iron and strontium. The highest accuracy was recorded in case of strontium, calcium and manganese measurements. Elements such as iron, aluminum and silicon showed good accuracy in mineralogically homogeneous rocks, and the analysis results for magnesium, potassium, rubidium and zirconium had sufficient accuracy. Results were most imprecise for elements with concentrations close to the detection limits of the analyser. Based on the analysis results, correction factors for titanium, manganese, magnesium, calcium, potassium, rubidium, strontium and zirconium have been found in this work, which can be used to improve the accuracy in future studies.

Analysis of the Aseri PH012B and Toolse PH014B drill cores with a portable XRF analyzer revealed a number of stratigraphic and spatial variations in the chemical composition of the rocks. The most significant differences between the two areas occur in the Toila Formation, and the Sillaoru Formation is the most stratigraphically distinct.

In conclusion, the portable XRF analyser has good accuracy in measuring the content of several elements when analysing carbonate rocks, and using correction factors and smoothing, the analysed drill cores provide a good overview of the variability of the properties of the carbonate rocks of the Toolse and Aseri deposits. The present work is the most detailed study of the geochemical variability of carbonate rocks in Estonia so far, and the created extensive database can be used as a sample dataset in future geochemical studies and teaching.

## 1. Sissejuhatus

Karbonaatkivimid on Eesti üheks oluliseimaks mineraaltoormeks, mida kasutatakse ehituskivina, tsemendi- ja lubja toormena ning tselluloosi-, metalli-, keemia-, suhkru- ja paberitööstuses. Tööstuslikult huvipakkumad karbonaatkivimid asuvad Ordoviitsiumi ja Siluri ladestutes, mis paljanduvad Põhja-Eestis. Kivimite kasutusotstarbe määravad tema füüsikalised-mehaanilised omadused ja keemiline koostis (Teedumäe, 1991, 1997). Lisaks sisaldavad Eesti Ordoviitsiumi ja Siluri karbonaatkivimid väärtuslikku teavet nii Eesti kui ka maailma teadlastele Maa kauge mineviku kliima ja keskkonna muutuste kohta ning eluslooduse evolutsiooni uurimiseks (Meidla et al., 2023).

Karbonaatkivimite keemilise ja mineraalse koostise määramiseks kasutatakse enamasti statsionaarseid laboriseadmeid, mis eeldavad proovi kogumist, purustamist ja ettevalmistamist. Sellised analüüsimeetodid on töö- ja ajamahukad. Portatiivne XRF analüsaator võimaldab seevastu analüüsida kivimite keemilist koostist ilma neid purustamata, nõuab minimaalset proovi ettevalmistamist ja on kasutatav nii labori- kui välitingimustes.

Portatiivsed XRF analüsaatorid on alates 2000-ndatest aastatest oluliselt edasi arenenud tänu komponentide miniaturiseerimisele, tundlike detektorite väljatöötamisele ja elektroonikatööstuse arengule (Hall et al., 2011). Portatiivsed XRF analüsaatorid võimaldavad materjale kiiresti ja täpselt analüüsida ilma neid purustamata. Analüüsitavad materjalid võivad olla tahkel, vedelal või pulbrilisel kujul. Eespool loetletud omaduste tõttu leiavad portatiivsed XRF analüsaatorid kasutust väga erinevates tööstusharudes, sealhulgas geoloogias ja mäetööstuses (Brouwer, 2010). Ka Eestis leiavad portatiivsed XRF-analüsaatorid maapõue valdkonnas üha enam kasutust, kuid seni puuduvad meetodilised uuringud nende laialdaseks kasutamiseks karbonaatkivimite iseloomustamisel.

Toolse fosforiidimaardla piires on karbonaatkivimeid varasemalt korduvalt erinevatel eesmärkidel uuritud. Esmauuringuteks võib pidada 1950-1952. aastal Kunda linna ümbruses läbi viidud tsemenditoormeks sobiva lubjakivi otsingutööd. Toolse fosforiidimaardla datailuuringu (1969-1971) käigus anti hinnang ka katendis olevatele lubjakividele. Uuringu tulemusel kinnitati tsemenditoormeks Lasnamäe lademe ülemise osa lubjakivid (Sinisalu et al., 2009; Teedumäe, 1990) Eesti Geoloogiateenistuse tellimisel viidi 2020. aastal läbi geoloogilised uuringud Aseri, Toolse ja Rakvere fosforiidimaardlate piirkonnas, eesmärgiga koguda teavet seal leiduvate ning mitmeid kriitilisi toormeid sisaldava fosforiidi ja graptoliitargilliidi kohta (Joosu et al., 2022). Juhul kui fosforiit muutub tulevikus kaevandatavaks maavaraks on nii keskkonnasäästlikkuse kui ka majanduslike aspektide seisukohalt oluline, et optimaalset ärakasutamist leiaksid ka kõik kaasnevad ressursid, nt katendiks olevad kivimid avakaevandamise korral (Maapõueseadus, 2023). Kasutust võiksid leida glaukoniitliivakivid väetisetööstuse kaaliumi toormena (Puhke, 2018) ja karbonaatkivimite kihid nii ehitussektoris kui ka tehnoloogiatööstuses (Teedumäe, 1990).

Antud töö raames uuriti Toolse ja Aseri fosforiidimaardla uusi puursüdamikke, kus fosforiidikihti katavad Varangu kihistu savid, Leetse kihistu glaukoniitliivakivid ja erinevad karbonaatkivimid. Fosforiiti katvate karbonaatkivimite omaduste väljaselgitamiseks ning uudse ja operatiivse analüüsimeetodi katsetamiseks viidi uurimistöö raames läbi puursüdamike keemiline analüüs XRF analüsaatoriga.

Käesoleval tööl on kaks põhieesmärki. Esiteks, testida portatiivse XRF analüsaatori kasutusvõimalusi karbonaatkivimite keemilise koostise määramisel ning töötada välja optimaalne meetodika ja mõõterežiim Olympus Vanta seadme jaoks. Kuna portatiivsed XRF analüsaatorid on küllaltki uued seadmed, siis puuduvad varasemad uuringud, mis määraksid sobiva mõõteaaja karbonaatkivimite analüüsimisel. Seega on üheks töö eesmärgiks uurida, kuidas mõjutab valitud mõõteaeg tulemuste hajuvust ja valida välja sobib mõõteaeg edasiseks tööks. Töö oluliseks eesmärgiks oli uurida ka analüsaatori täpsust erinevate elementide puhul ning leida lisaks optimaalsele mõõteajale ka hajuvus ja veapiirid ning parandustegurid. Täiendavalt võrreldi portatiivse XRF analüsaatori mõõtetulemusi Eesti Geoloogiateenistuse 2022. a soetatud statsionaarse XRF analüsaatori tulemustega. Teiseks põhieesmärgiks oli selgitada karbonaatkivimite keemilise koostise stratigraafilise ja pindalaline muutlikkus Toolse ja Aseri maardla piirkonnas.



## 2. Karbonaatkivimite omadused ja kasutamine

Keemilised- ja biokeemilised settekivimid tekivad mineraalide sadestumisel vees erinevate keemiliste ja biokeemiliste protsesside käigus. Neid kivimeid saab liigitada mineraloogia ja keemilise koostise põhjal viite rühma: karbonaatkivimid, evaporiidid, ränisi kivimid, rauarikkad settekivimid ja fosforiidid. Karbonaatkivimid, kõige levinum keemiline/biokeemiline settekivimite rühm, jaguneb mineraloogilise koostise põhjal lubjakiviks ja dolokiviks. Lubjakivi koosneb peamiselt kaltsiidist (keemiliselt  $\text{CaCO}_3$ ), dolokivi dolomiidist (keemiliselt  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Kaltsiumit ja magneesiumit leidub nii lubjakivis kui ka dolokivis. Üle 50% lubjakivist ja dolokivist moodustavad CaO, MgO ja  $\text{CO}_2$ . Väiksemates kogustes leiduvad elemendid sisalduvad mittekarbonaatsete lisandites. Nendeks elementideks võivad olla Si, Al, Fe, Na, mis esinevad tavaliselt silikaatsetes mineraalides (savimineraalid, päevakivid, kvarts) (Boggs, 2006). Tööstuslikust seisukohast huvipakkuvad karbonaatkivimid Eestis asuvad Ordoviitsiumi ja Siluri ladestutes, väiksemal määral leiavad kasutust Devoni karbonaatkivimid (Teedumäe, 1997). 2021. a kaevandati Eestis kokku 3322,9 tuhat  $\text{m}^3$  karbonaatkivimeid, millest 2490,2 tuhat  $\text{m}^3$  moodustasid lubjakivid ja 832,7 tuhat  $\text{m}^3$  dolokivid (Roosalu, 2022).

Karbonaatkivimeid saab liigitada nende mineraalse koostise ja struktuurilis-tekstuuriiliste tunnuste põhjal. Mineraalse koostise liigituse aluseks on kaltsiidi-, dolomiidi- ja savisisaldus kivimis. Kivimi struktuur väljendub tema siseehituses, mis on tingitud tema koostisosade kujust, suurustest ning hulgalistest suhetest. Tekstuur väljendub kivimi koostisosade ruumilises paigutuses. Karbonaatkivimite tekstuur võib olla kihiline, massiivne kui ka poorne. Struktuuri põhjal eristatakse nn Dunhami klassifikatsiooni järgi mudalisi (teralise komponendi osakaal alla 10%), teralis-mudalisi, mudalis-teralisi ja teralisi karbonaatkivimeid. Teraliseks komponendiks on enamasti detriit (fossiilifragmendid) või ooidid. Erijuhuks on biomorfsed (rifflubjakivid) ja ümberkristalliseerunud (nt dolomiidistunud) erimid (Braithwaite, 2005). Kivimi struktuurilis-tekstuuriilised omadused kui ka mineraalne koostis mõjutavad kivimite mehaanilisi omadusi (Ajalloeian et al., 2017), mis määravad kivimite kasutusvõimalusi tööstussektorites. Karbonaatkivimeid kasutatakse suurtes kogustes erinevates tööstusharudes nagu tsemendi- ja lubjatööstus, ehituskivide tootmine ning täitematerjalina teedeehituses ja betoonitööstuses. Lisaks leiavad karbonaatkivimid kasutust metallurgias, klaasi toorainena, mullaomaduste parandajatena ja paljudes muudes valdkondades (Freas et al., 2006).

Ehituskivina leiavad kasutust eeskätt karbonaatkivimid, mis on suure survetugevusega, külmakindlad ning vastupidavad löökidele ja kulumisele. Eestis leiduvatest karbonaatkivimitest vastavad neile nõuetele Kesk-Ordoviitsiumi Lasnamäe ja Uhaku lademe lubjakivid. Peamiselt leiab karbonaatne ehituskivi Eestis kasutust hoonete restaureerimisel ja dekoratiivsete müüride rajamise (Pirrus, 1999). Tee-ehituses ja betoonitööstuses kasutatakse karbonaatkive täitematerjalina killustiku kujul. Killustikule esitatavad kvaliteedinõueteks on terastikuline koostis, purustatud terade hulk, purunemiskindlus, külmakindlus, plaatsus ja peenosise sisaldus (Tee Ehitamise Kvaliteedi Nõuded, 2020). Lisaks ehituskivi tootmisel kasutatavate lademetete sobivad killustiku tootmiseks näiteks ka Keila-Oandu (Vasalemma kihistu), Raikküla ja Jaagurahu lademe lubja- ja dolokivid (Pirrus, 1999).

Tehnoloogilist karbonaatkivimite peamiseks kvaliteedinõudeks on tema puhtus ehk vähene lisandite kogus (Pirrus, 1999). Eesti maapõueseaduse kohaselt loetakse tehnoloogiliseks lubjakiviks kivimit, mille CaO sisaldus on vähemalt 50% ja lisandite ning lahustumatu jäägi sisaldus ei ületa 10%. Tehnoloogilise dolokivi puhul peab MgO sisaldus olema vähemalt 18% ja lisandite sisaldus ei tohi olla

üle 5% (Riigi Teataja, 2022). Lubjatööstuses kasutatava tehnoloogilise lubjakivi MgO sisaldus peab jääma alla 2% ning SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldused peavad jääma alla 3%. Sellistele nõuetele vastavad Loode Eestis Vasalemma kihistu ja Rakke ümbruses asuvad Tamsalu kihistu lubjakivid.

Tsemenditööstuses tarbitava tehnoloogilise lubjakivile esitatavad nõuded ei ole nii karmid (Pirrus, 1999). Kunda Nordic Tsemendi poolt tellitud geoloogilise uuringu käigus seadis ettevõtte tsemenditoormele järgnevad nõuded: CaO > 45%, MgO < 3,14% ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 0,5% (Sinisalu et al., 2009). Perspektiivseim karbonaatkivimite lade tsemenditööstuse tooraineks on Lasnamäe (Teedumäe, 1990).

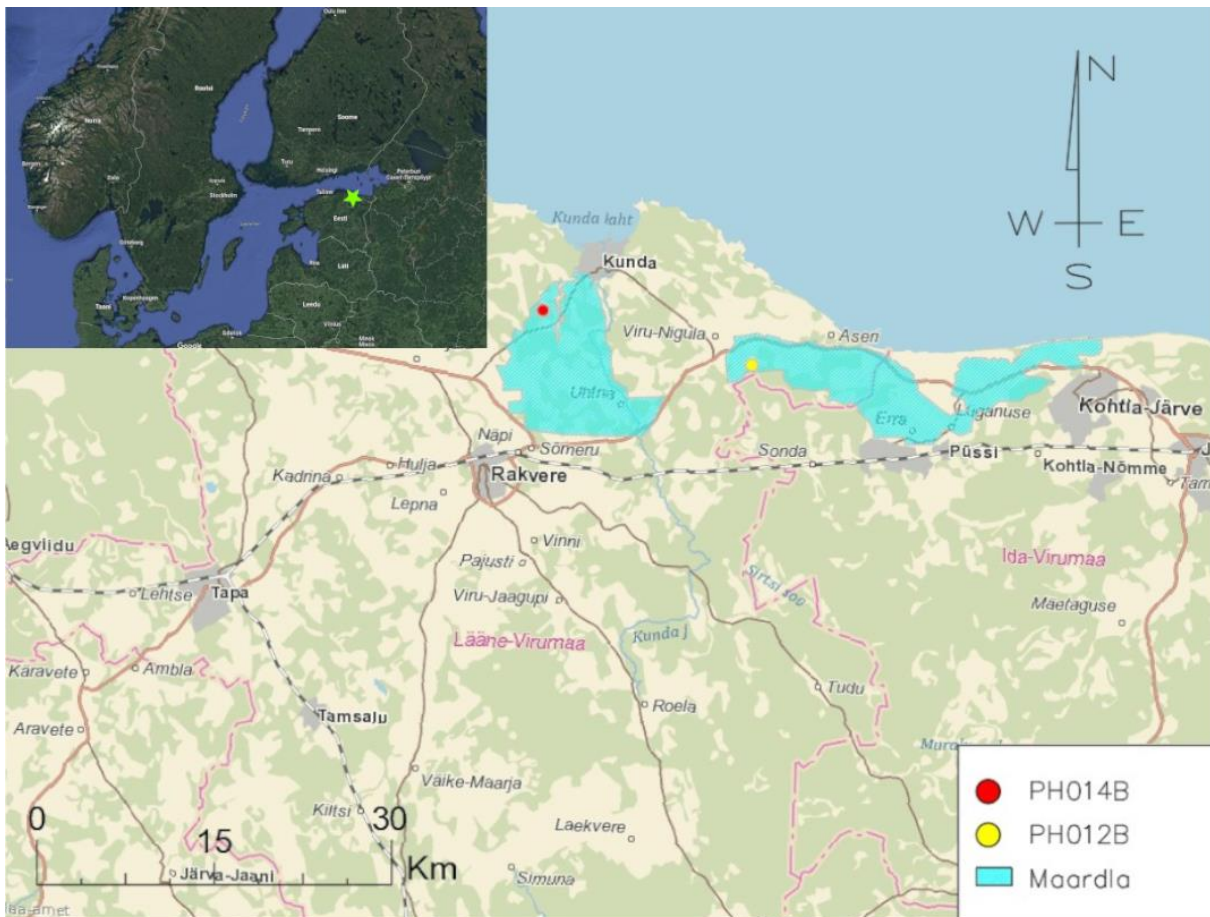
Metallurgias leiavad karbonaatkivimid kasutust rübustina kõrgahjumenetluses ja magnesiaalse aglomeraadi saamiseks. Sõltuvalt rauamaagi koostisest võivad kivimi nõuded varieeruda. Üldiselt on nõutav keemiline koostis järgmine: MgO > 17%, SiO<sub>2</sub> < 5%, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 4 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 2%, SO<sub>3</sub> < 1-2%. Sobilike dolokive leidub Raikküla lademes Järvamaal (Korbut et al., 1997).

Klaasitööstuses kasutatakse nii dolokivi kui ka lubjakivi. Tavaliselt kasutatakse dolomiitset lubjakivi klaasides, mis nõuavad suuremat vastupidavust ning taluvad happe- ja muude lahustitega söövitamist. Kõrge kaltsiumisisaldusega karbonaatkivimit kasutatakse lehtklaasides. Enamus klaasitootjaid vajavad puhast lubjakivi, milles raudoksiidi peab olema alla 0,1%. Orgaanilise süsiniku, väävli ja fosfori sisaldused on samuti määratletud (Oates, 1998)

### 3. Geoloogiline taust

Põhja- ja Kesk-Eesti ning Lääne-Eesti saarte aluspõhja ülemise osa moodustavad Ordoviitsiumi ja Siluri ajastu karbonaatkivimid. Ordoviitsiumi ajastu kivimid avanevad 30 – 60 km laiuse vöötmena Hiiumaast kuni Narvani. Põhjapiiriks on Põhja-Eesti klint ja lõunast katavad Ordoviitsiumi kivimeid Siluri ajastu kivimid. Siluri ja Ordoviitsiumi ajastu karbonaatkivimid tekkisid Balti paleobasseini madalmeres umbes 470 – 420 mln a tagasi (Meidla et al., 2014; Suuroja, 1997). Põhja-Eesti Toole ja Aseri fosforiidimaardla piirkonnas on Kesk-Ordoviitsiumi karbonaatkivimite avamuseks valdavalt Lasnamäe ja Uhaku lademe kivimid.

Puurauk PH014B asub Lääne-Viru maakonnas Viru-Nigula vallas Pääskülas Kunda linnast edelas. Puurauk PH012B asub puuraugust PH014B ligikaudu 18 km idas (Joonis 1). Puuraukudega läbindati Kesk- ja Vara-Ordoviitsiumi ning Kambriumi kivimeid. Ordoviitsiumi kivimid koosnevad suures osas mitmesugustest karbonaatkivimitest. Nende lamamiks on mitmesugused terrigeensed kivimid: aleuroliitne liivakivi, aleuroliit, argilliit, savi ja glaukonitliivakivi. Karbonaatkivimid kuuluvad uuringualal Lasnamäe, Aseri, Kunda, Volkhovi ja Billingeni lademetesse (Suuroja, 1997).



Joonis 1. Puuraukude PH014B ja PH012B asukohad. Maa-ameti Geoportaal 2023.

**Lasnamäe lademe** moodustab **Väo kihistu** paksusega ligikaudu 4,5 m. Kihistu jaotub Kostivere, Pae ja Rebala kihistikuks. Pealmine, Kostivere kihistik, koosneb kõvast lubjakivist. Kostivere kihistik on ühtlasi ka suurim osa Väo kihistust. Kostivere kihistiku all lamab dolomiitne Pae kihistik, mis on kõige õhem

osa kihistust. Kihistu alumise osa moodustab suhteliselt savikama lubjakiviga Rebala kihistik (Hints, 1997b).

Lasnamäe lademe all lamab **Aseri lade**. Põhja- ja Kesk-Eestis on Aseri lademe paksuseks 0,1 kuni 5 m. Lade koosneb valdavalt bioklastilisest lubjakivist, mis sisaldab raudooide. Aseri lademe moodustab piirkonnas **Kandle kihistu**, mis jaguneb Ojaküla ja Malla kihistikeks (Hints, 1997a). Ojaküla kihistik, Kandle kihistu ülemine osa, koosneb oliitsest lubjakivist. Ojaküla kihistiku lamamiks on Malla kihistik. Kihistike piiriks võib lugeda sopilist katkestuspinda. Kunda ja Aseri lähistel moodustab Malla kihistiku ülemise osa väikseid, ebakorrapärase kujuga raudooide sisaldav lubjakivi. Ooididega kihid vahelduvad ooidideta kihtidega. Kihistiku paksus 0 kuni 2,9 m, suurenedes ida ja kagu suunas (Rõõmusoks, 1983).

Aseri lademe all lamab **Kunda lade**. Kunda linnast ida suunas moodustab Kunda lademe ülemise osa Napa kihistik. Napa kihistik moodustab Kandle kihistu alumise osa. Kihistik koosneb raudooide sisaldavast merglilisest detriitsest lubjakivist. Kihistiku paksus ulatub 1,8 kuni 3,15 m (Orviku, 1960). Napa kihistik lasub **Loobu kihistul**. Ubari ja Kunda vahemikus moodustab Loobu kihistu ülemise osa Valgejõe kihistik. Kihistik koosneb ühtlasest hallist detriitsest lubjakivist. Ida suunas muutub lubjakivi merglilisemaks. Kunda linnast lääne pool on kihistiku paksuseks 2,5 kuni 4 m, ida pool väheneb kihistiku paksus 1,4 kuni 1,9 m-ni. Kundast idas moodustab Loobu kihistu alumise osa Utria kihistik, mis koosneb dolomiidistunud lubjakivist ja sisaldab hajusalt väikeseid glaukoniiditeri (Orviku, 1960; Rõõmusoks, 1983). Põhja-Eestis moodustab Kunda lademe alumise osa **Sillaoru kihistu** ülemine osa – Voka kihistik – mille paksus ulatub 0,6 m-ni ning mis koosneb savikast lubjakivist rohkete raudooididega (Meidla, 1997b).

Põhja-Eestis esindab **Volhovi lademe** põhiosa **Toila kihistu**. Toila kihistul lasub Sillaoru kihistusse kuuluv Pada kihistik, mis esindab Volhovi lademe ülemist osa. Pada kihistik sisaldab väikeseid raudooide ja kohati glaukoniiditeri. Tallinnast ida pool esindab Toila kihistu ülemist osa Kalvi kihistik. Kihistiku moodustab paksukihiline glaukoniiditeri sisaldav detriitne lubjakivi. Kalvi kihistik lasub Telinõmme ja Künnapõhja kihistikel. Telinõmme kihistik levib Aserist lääne pool, ida pool levib Künnapõhja kihistik. Telinõmme kihistikku iseloomustab mergliliste vahekihtide olemasolu. Volhovi lademe alumise osa moodustab Saka kihistik. Kihistikule on iseloomulik dolomiidistunud glaukoniitne lubjakivi paksusega kuni 1,2 m (Meidla, 1997c; Orviku, 1960).

Volhovi lademe all lamab **Billingeni lade**. Lademete piiriks on selgelt märgatav katkestuspind (nn püstakkiht) (Orviku, 1960). Päite kihistik esindab alumist osa Toila kihistust ja pealmist osa Billingeni lademest. Kihistikule on iseloomulikud hajusalt esinevad väikesed glaukoniiditerad, kohati leidub kuni 10 cm paksusi muguljaid rohekashalle mergli kihte ning lubjakivi on dolomiidistunud.

Toila kihistu all lamab **Leetse kihistu**. Kihistu ülemise osa moodustab Mäeküla kihistik, mille alumine osa koosneb glaukoniitsest liivakivist ning ülemine osa koosneb karbonaatsest liivakivist ja lubjakivist (Meidla, 1997a; Rõõmusoks, 1983). Mäeküla kihistik tähistab Põhja-Eestis Ordoviitsiumi karbonaatkivimite alumist piir.

#### 4. Materjal ja meetodika

Töö käigus analüüsisin kahe Virumaa puursüdamiku (Toolse PH014B ja Aseri PH012B) keemilist koostist Vanta M seeria portatiivse XRF analüsaatoriga. Puursüdamikud on puuritud RESTA programmi raames, Eesti *Geoloogiateenistuse* tellimusel AS Inseneribüroo Steiger pool ning anti üle Tallinna Tehnikaülikooli geoloogia instituudile aastal 2021 (*eMaapõu*, 2021). Puursüdamik PH014B on puuritud Toolse fosforiidimaardlast ja PH012B Aseri fosforiidimaardlast. Puursüdamikud PH012B ja PH014B valiti antud töös analüüsimiseks, kuna puursüdamikud on uued ning väga hea südamiku väljatulekuga (100%) ja kihtide paksus ei ole liiga suur, mis muudaks töö liialt mahukaks. Lisaks koosnevad puursüdamikud mitmekesistest karbonaatkivimitest, mis annab võimaluse hinnata portatiivse XRF analüsaatori kasutamist erinevate kivimitüüpide puhul. Viimane oluline põhjus nende puursüdamike analüüsimiseks on see, et kui peaks algama fosforiidi kaevandamine, on oluline teada, millised on katendis olevate kivimite omadused. Joonisel 2 ja 3 on toodud Toolse ja Aseri puursüdamike kasti pildid.



Joonis 2. Toolse PH014B puursüdamiku Loobu, Sillaoru ja Toila kihistu. Allikas: eMaapõu

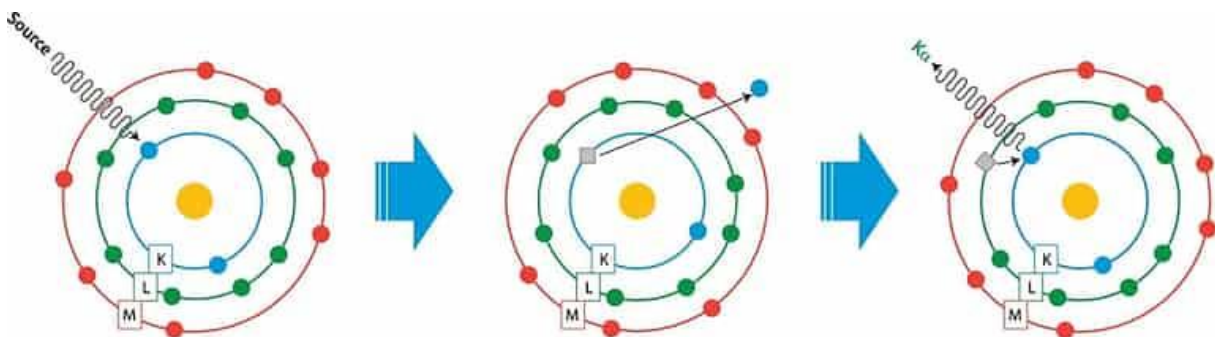


Joonis 3. Aseri PH012B puursüdamiku Kandle kihistu. Allikas: eMaapõu

Töö esimese osana tuli leida optimaalne mõõteaeg arvestades töö mahtu ning tulemuste täpsust. Mõõteaja valimiseks kasutasin Toolse PH014B puursüdamiku Utria, Valgejõe ja Kostivere kihistike kivimiproove. Puursüdamike geokeemilise koostise määramiseks mõõtsin mõlema puursüdamiku keemilise koostise Väo kihistu lubjakividest kuni Varangu kihistu savideni. Lisaks puursüdamike analüüsimisele mõõtsin töö käigus süstemaatiliselt ka geokeemilise standardproovi ES-3 koostist, et hinnata mõõteseadme täpsus ja ajalist stabiilsust. Standardproov ES-3 koosneb Väo kihistu lubjakivist, mis on võetud vanast Lasnamäe karjäärast (Kiipli et al., 2000). Selgitamaks kaasaskantava XRF analüsaatori sobivust karbonaatkivimite geokeemilise koostise määramiseks, tegin portatiivse ja statsionaarse XRF analüsaatori vahel võrdlustestid puursüdamiku kuues piirkonnas, mis hõlmasid lisaks optimaalse mõõtmisaja määramisel kasutatud kivimiproovidele ka kivimiproove Ojaküla, Voka ja Saka kihistikest. Võrdluse läbiviimiseks mõõtsin puursüdamikul kolm horisontaalset punkti portatiivse XRF analüsaatoriga, misjärel tegin ettevalmistused statsionaarse analüsaatoriga mõõtmiseks. Statsionaarse XRF analüsaatori katsed viis läbi Tallinna Tehnikaülikooli geoloogia instituut. Andmete analüüsimiseks ja illustreerimiseks kasutasin statistikaprogramme Excel ja R.

#### 4.1. Röntgenfluorestsentsanalüüsi tööpõhimõte

Röntgenfluorestsentsanalüüs on analüütiline meetod materjalide keemilise koostise määramiseks, mis sobib nii kvantitatiivseks kui kvalitatiivseks keemiliseks analüüsiks. Kvalitatiivse analüüsi käigus määratakse materjalis olevad elemendid ning kvantitatiivse analüüsiga määratakse elementide kogus (Brouwer, 2010). Röntgenfluorestsentsanalüüsi käigus pommitatakse katsekeha röntgenkiirtega, mille tagajärjel röntgenkiired põrkuvad aatomitega. Kui röntgenkiir on piisava energiaga, siis lööb ta ühelt sisemiselt elektronihilt (näiteks L kihilt) asetseva elektroni minema, mille tagajärjel aatom ioniseerub. Elektron kõrgema energiaga kihist (näiteks L kiht) täidab tühimiku. Elektroni liikudes kõrgema energiaga kihist madalama energiaga kihti eraldub kiirguskvant (Robinson et al., 2005). Protsessi on kirjeldatud joonisel 4. Tehnilise teostuse poolest jaguneb see energia dispersiivseks (EDXRF) ja laine dispersiivseks (WDXRF) meetodiks. Portatiivsetes XRF analüsaatorites kasutatava EDXRF meetodi peamisteks eelisteks on analüsaatorite madalam hind ja väiksem energiavajadus materjalide analüüsimisel (Skoog et al., 2016). ED XRF suudab tuvastada elemente naatriumist uraanini ning WD XRF berülliumist uraanini. Üldiselt on suure aatomarvuga elementidel paremad tuvastamispiirid kui kergematel elementidel (Brouwer, 2010).



Joonis 4. Iseloomuliku kiirguskvandi eraldumine aatomi ioniseerumisel. (Rigaku, 2023)

WD XRF-i puhul suunatakse katsekeha fluorestsentskiirgus läbi primaarse kollimaatori analüüsikristallidele. Kristalli tasapindadel toimub difraktsioon vastavalt Braggi seadusele ja erineva

lainepikkusega röntgenkiired hajutatakse erinevatel nurkadel. Difraktsiooniga röntgenikiirgus suunatakse läbi teise kollimaatori ühte või mitmesse detektorisse (Robinson et al., 2005).

ED XRF puhul ei eraldata proovist füüsiliselt fluorestsentskiirgust. Enne detektorit ei ole hajutusseadet. Kõikide energiatega footonid saavad detektorisse üheaegselt. ED XRF-is kasutatav pooljuhtdetektor on väga kõrge energia eraldusvõimega detektor. Selles süsteemis lahendab detektor spektri. Signaaliimpulsid kogutakse, integreeritakse ja kuvatakse analüsaatori abil (Robinson et al., 2005). WD XRF-i ja ED XRF-i omaduste võrdlus on toodud tabelis 1.

Tabel 1. ED XRF ja WD XRF võrdlus (Brouwer, 2010).

| Mõõteulatus              | ED XRF  | WD XRF   |
|--------------------------|---|--|
|                          | Na – U  | Be – U   |
| Elementide avastuspiirid | Vähem optimaalne kergete elementide jaoks<br>Hea raskete elementide jaoks | Hea Be-st raskemate elementide jaoks                                   |
| Täpsus                   | Vähem sobilik kergetele elementidele<br>Hea rasketele elementidele        | Hea kergete elementide jaoks<br>Vähem sobilik raskete elementide jaoks |
| Hind                     | Suhtelistelt odav   | Suhteliselt kallis   |
| Energia vajadus          | 5 – 1000 W  | 200 – 4000 W   |
| Mõõtmise                 | Samaaegne   | Järjestikune/samaaegne   |
| Liikuvad osad            | Puuduvad  | Kristall, goniomeeter  |

## 4.2 Kivimiproovid

Kivimiproovid valisin kuuest erineva kivimilise koostisega läbilõike osast, et saada parem ülevaade, kuidas erinevad karbonaatkivimite tüübid mõjutavad portatiivse XRF analüsaatori tulemusi geokeemilise koostise määramisel võrreldes statsionaarse XRF analüsaatoriga. Kivimiproov KS22-1 koosneb dolomiidistunud Utria kihistikust. Kivimiproovid KS22-2 ja KS22-3 on võetud Valgejõe ja Kostivere kihistikest, mis koosnevad küllaltki kõrge Ca sisaldusega kivimist. KS22-4 ja KS22-5 sisaldavad rohkelt raudoode. Proov KS22-4 koosneb Ojaküla kihistiku madalama savikusega ja väiksemate ooididega kivimist ning kivimiproov KS22-5 on Voka kihistiku kõrge savikusega ning suurte raudooididega karbonaatkivim. Proov KS22-6 on kõrge dolomiitsusega kivim, mis sisaldab rohkelt glaukoniiditeri. Kivimiproovide fotod on toodud lisa 1. Kivimiproovi geokeemilise koostise määramiseks mõõtsin proovilt kolm horisontaalset punkti, misjärel läksid kivimiproovid mõõdistamiseks statsionaarse XRF analüsaatoriga. Statsionaarse XRF analüsaatoriga määrati kivimiproovide geokeemiline sisaldus nii pulbermeetodil kui ka sulatusmeetodil.

## 4.3 Mõõteaja määramine

Optimaalse mõõteaja määramiseks valisin Toolse PH014B puursüdamikult kolmest piirkonnast kokku 9 punkti. Igast valitud piirkonnast valisin kolm horisontaalselt asetsevat punkti. Piirkonnad valisin puursüdamikelt erinevate kivimilise koostisega piirkondadest, et analüüsida kuidas mõõteseadet töötab erinevate elementide mõõtmisel. Toolse PH014B puursüdamikult mõõtsin Utria, Valgejõe ja Kostivere kihistiku kivimeid. Iga punkti mõõdeti 10 korda iga mõõteaja kohta. Mõõteajad kergete

elementide mõõtmiseks on järgnevad: 10 s, 20 s, 40 s, 60 s, 80 s. Mõõteajad raskete elementide mõõtmiseks: 5 s, 10 s, 20 s, 30 s, 40 s.

#### 4.4 Andmete analüüs

Andmete analüüs on teostatud kasutades R statistikatarkvara (R Core Team, 2022). Tulemuste graafiliseks esituseks kasutasin R statistikatarkvara pakette ggplot2 (Wickham, 2016) ja ggpubr (Kassambara, 2022). Pakett ggplot2 põhineb graafikute grammatikal (The Grammar of Graphics) ning võimaldab vähese vaevaga luua informatiivseid graafikuid. Paketi suureks eeliseks on võimalus visualiseerida kihtide abil erinevaid andmeid ühel joonisel. 'ggplot2' graafikute kohendamiseks kasutasin paketti ggpubr. Andmeanalüüsis kasutatud pakettideks on dplyr (Hadley et al., 2023), plotly (Sievert, 2020), factoextra (Kassambara & Mundt, 2020), gtools (Bolker et al., 2022), zoo (Zeileis & Grothendieck, 2005) ja corrplot (Wei & Simko, 2021). Joonisel 5 on toodud näitena üks koostatud skript (tarkvarakood), mis võimaldab leida erinevates kihistikes või sügavustes leiduvad korrelatsioonid elementide vahel ning tulemused on esitatud korrelatsioonimaatriksina. Mõned koostatud skriptid on toodud lisas 10.

```
#Korrelatsioonimaatriks
library(readxl)
library(corrplot)
library(zoo)
library(dplyr)

XRF_Koond<-read_excel("C:/Users/kulda/OneDrive/Desktop/Lõputöö/XRF_PH014B_Koond.xlsx")
#kmäärab jooksva keskmise punktide arvu
k=1
#filtreerimine kihistu põhjal
p=filter(XRF_Koond, kihistik == "Päite")
#filtreerimine sügavuse põhjal
p <- filter(XRF_Koond, Sügavus_Kor > 6.15 & Sügavus_Kor < 6.23)
#valitud elementide k-punkti jooksev keskmine
Ravg_XRF <- rollmean(p[,c("Si", "Al", "Ti", "Fe", "Ca", "Mn", "K", "P",
                          "Sr", "Y", "Zr")], k = 1)
#muudab andmed loetavaks korrelatsiooni jaoks
p= data.frame(Ravg_XRF)
#eemaldab andmestikust tühjad read
p <- na.omit(p)
#moodustab korrelatsioonimaatriksi
XRF<-cor(p)
#esiatb korrelatsioonimaatriksi
corrplot(XRF, method="number")
```

Joonis 5. Korrelatsioonimaatriksi loomine Toolse PH014B puursüdamiku elementide põhjal.

#### 4.5 Seadmed

Puursüdamike geokeemilise koostise määramiseks kasutasin töös portatiivset Vanta M seeria XRF analüsaatorit (joonis 6) ning mõõtetulemusi võrdlesin Eesti Geoloogiateenistuse statsionaarse Geotek MSCL-XYZ Core Workstation skaneerimisjaamaga (joonis 7) ja Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituudi statsionaarse Bruker S4 Pioneer XRF analüsaatoriga. Geotek MSCL-XYZ Core Workstationis analüüsiti proovi otse puursüdamikult ning Bruker S4 Pioneer jaoks tuli puursüdamik purustada, et analüüsida proovi pulber- ja sulatusmeetodil. Analüsaatorite spetsifikatsioonid on toodud tabelis 2. Enne portatiivse XRF analüsaatoriga viidi läbi ohutustehnika koolitus seadme kasutamiseks

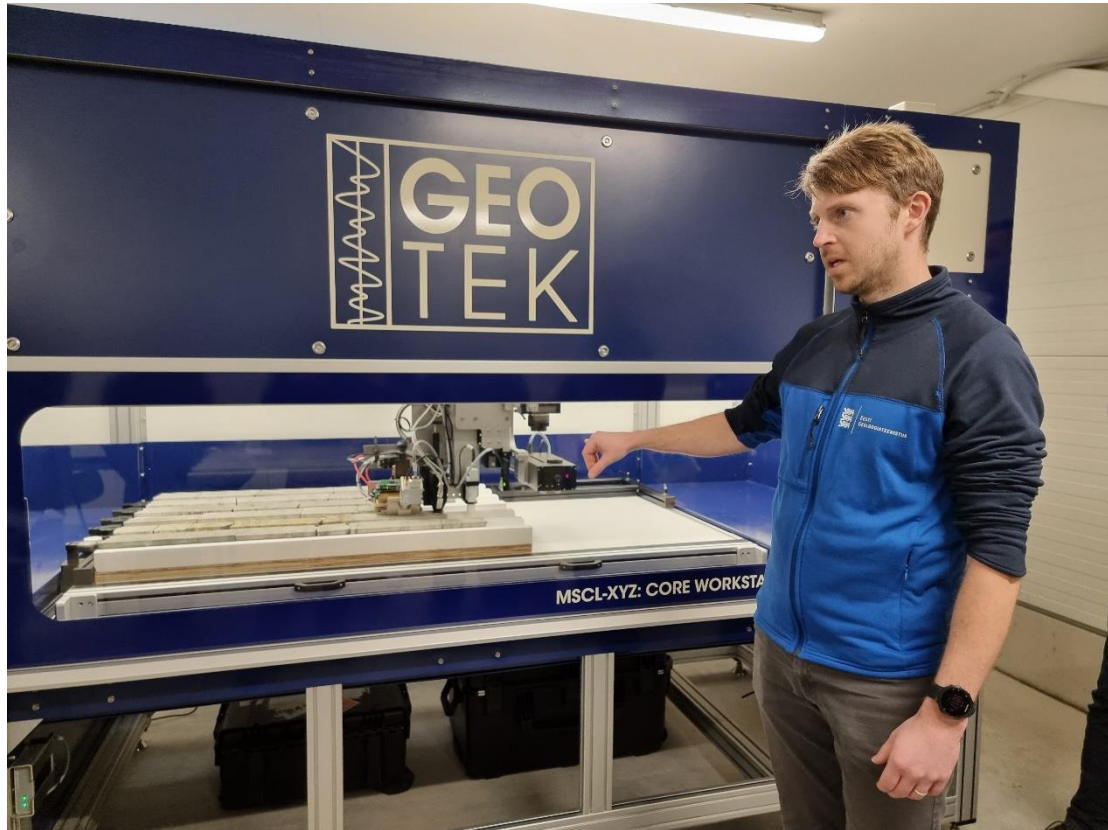


Tabel 2. Portatiivse ja statsionaarse XRF analüsaatorite spetsifikatsioonid (*Olympus, s.a.*).

|                                       |                |                                  |                   |
|---------------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------|
| Analüsaator                           | Vanta M series | Geotek MSCL-XYZ Core Workstation | Bruker S4 Pioneer |
| Tüüp                                  | Portatiivne    | Statsionaarne                    | Statsionaarne     |
| Tehnoloogia                           | ED XRF         | ED XRF                           | WD XRF            |
| Röntgenkiirte allikas                 | Rh/W – toru    | Rh – toru                        | Rh – toru         |
| Toru pingeline                        | 8 – 50 kV      | 10 – 40 kV                       | 60 kV             |
| Detektori määteala (mm <sup>2</sup> ) | 7,1            | 100                              | -                 |
| Detektor                              | SDD            | SDD                              |                   |
| Määteulatus                           | Mg - U         | Mg - U                           | Be - U            |



Joonis 6. Portatiivne Vanta M seeria XRF analüsaator. Foto autor: Hints, Olle



Joonis 7. Geotek MSCL-XYZ Core Workstation skaneerimisjaam. Foto autor: Hints, Olle

## 5. Puursüdamike kivimiline iseloomustus

### 5.1 Puursüdamik Aseri PH012B

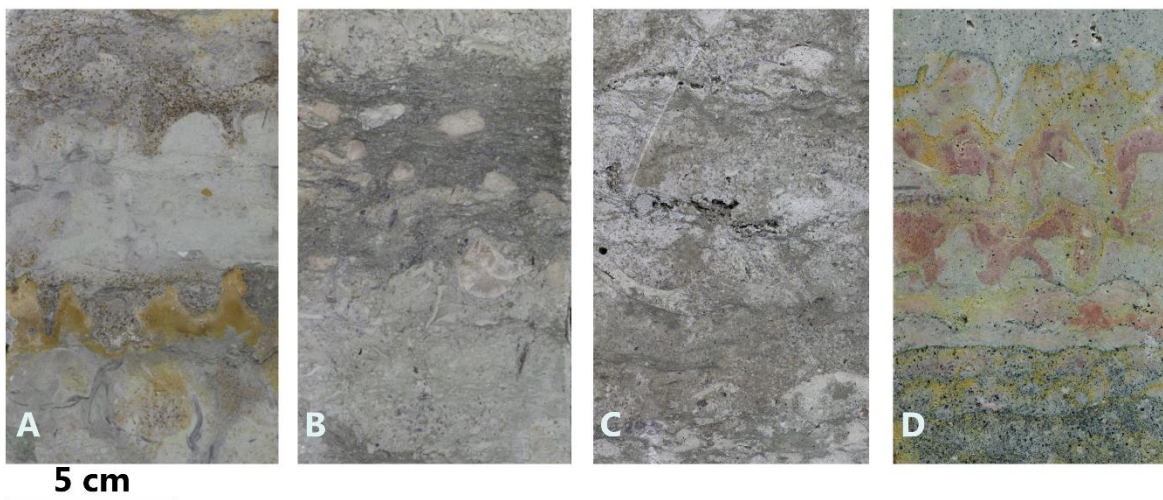
Südamiku ülemise osa moodustab **Väo kihistu** õhukesekihiline lubjakivi. Lubjakivi on porsunud kuni 2,06 m sügavuseni, dolomiidistunud laigud esinevad puursüdamikus kuni 4,45 m sügavuseni. Kihistu piires esineb kolm dolomiidistunud intervalli meetritel 2,46-2,64, 3,75-3,97 ja 4,17-4,36. Kahe sügavama dolomiidistunud tasemel leidub ka hajusalt kaverne. Lõigul 3,70-4,32 m on puursüdamik lõheline. Kogu kihistu piires leidub fosfaatseid katkestuspindu.

**Kandle kihistu** lubjakivi on keskmise- kuni paksukihiline. Raudoide leidub Kandle kihistus lõigul 4,62-7,33 m (joonis 8A), kus nende sisaldus vaheldub tihedamate ja hõredamate piirkondadega. Merglilised vahekihid algavad 7,43 m ning muutuvad sagedasemaks intervallis 8,38-9,07 m. 8,75 m sügavusel asub 3 cm paksune savikiht. Katkestuspindu leidub kogu kihistu ulatuses, kuid suurima tihedusega leidub neid 7,50-8,50 m vahel.

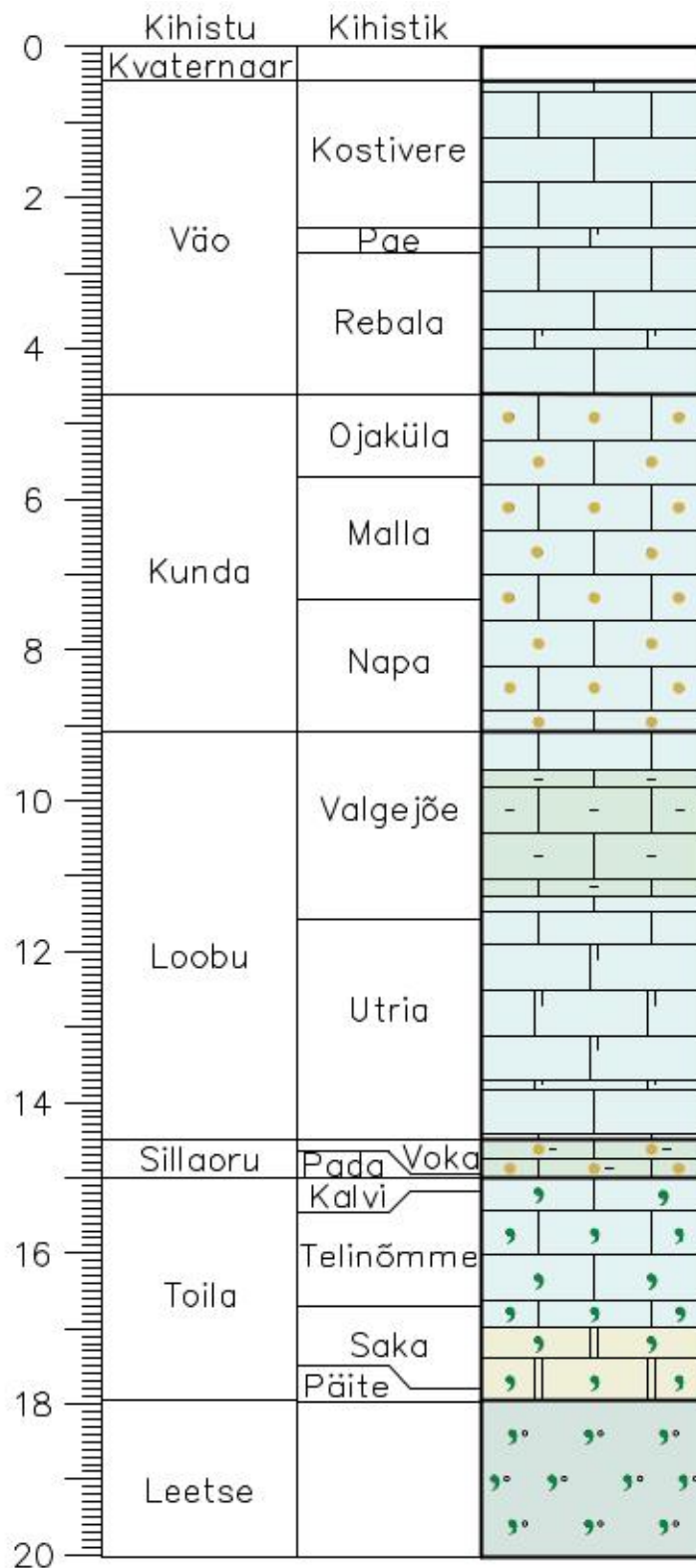
**Loobu kihistu** moodustab paksukihiline lubjakivi. Kihistu ülemine osa koosneb merglilisest lubjakivist (joonis 8B). Kihistu alumises osas on lubjakivi dolomiidistunud. Vahemikus 12,60-13,50 m leidub kaverne (joonis 8C). Kihistu paksuseks on 5,41 m.

**Sillaoru kihistu** koosneb raudoide sisaldavast keskmisekihilisest lubjakivist. Kihistu paksuseks on 0,50 m. Raudooidide sisaldus on suurim kihistu ülemises osas, kus lubjakivi on ka kõige savikam. Kihistu ülemises osas asub 3 cm paksune savi vahekiht.

**Toila kihistu** lubjakivi on keskmise- kuni paksukihiline. Kihistu sisaldab erinevas koguses ja suuruses glaukoniiditerasid (joonis 8D). Kihistu piires leidub merglilisi lubjakivi kihte sügavusel 15,20-15,30 m ja 16,46-16,67 m. Sügavusel 15,22-15,60 m ja 16,99-17,99 m on lubjakivi dolomiidistunud. Toila kihistu lamamiseks on glaukoniitliivakivist koosnev **Leetse kihistu**, mille paksuseks on ligikaudu 1 m. Kogu puursüdamiku läbilõige on toodud joonisel 9 ja kihistutele iseloomulikud fotod lisas 2.



Joonis 8 Aseri PH012B puursüdamiku Kandle, Loobu ja Toila kihistute iseloomulikud fotod. A – Malla kihistik, B – Valgejõe kihistik, C – Utria kihistik, D – Päite kihistik.



Joonis 9. Aseri PH012B puursüdamiku läbilõige. 1 – Lubjakivi, 2 – dolomiidikas lubjakivi, 3 – dolokivi, 4 – savikas lubjakivi, 5 – ooididega lubjakivi, 6 – glaukoniiti sisaldav lubjakivi.

## 5.2 Puursüdamik Toolse PH014B

Südamiku **Väo kihistu** koosneb õhukese- kuni paksukihilisest lubjakivist. Dolomiidistunud laigud levivad kogu kihistu ulatuses. Dolomiidistunud intervallid asuvad sügavusel 2,93-3,54 m ja 4,26-4,62, kus leidub kaverne. Katkestuspindu leidub kogu kihistu ulatuses. Joonisel 10E on toodud Väo kihistule iseloomulik piirkond.

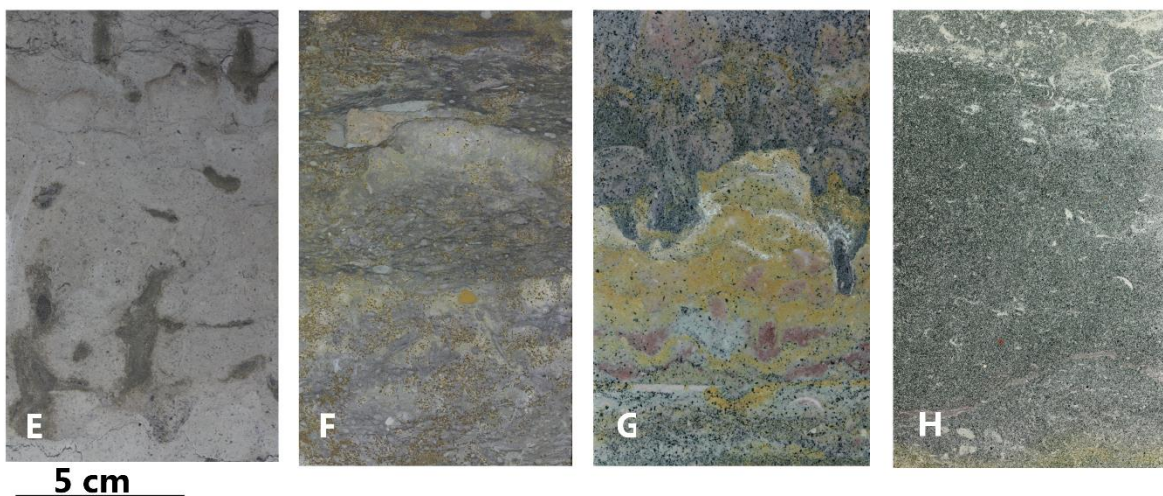
**Kandle kihistu** koosneb keskmise- kuni paksukihilisest lubjakivist, mis sisaldab raudoode. Ooidide sisaldus on suurem kihistu ülemises ja alumises osas, kus asub ka kihistu savikam lubjakivi. Katkestuspindade suurem kontsentratsioon on kihistu ülemises osas.

**Loobu kihistu** koosneb paksukihilisest lubjakivist. Kihistu ülemises osas leidub rohkelt fosfaatseid katkestuspindu. Kihistu keskosas asub merglilise lubjakivi kiht lõigul 9,31-10,08 m, mis on kergelt dolomiidistunud. Kihistu alumine osa koosneb tugevalt dolomiidistunud lubjakivist, kus leidub ka kaverne sügavusel 11,74-12,39 m.

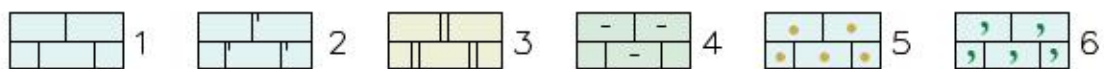
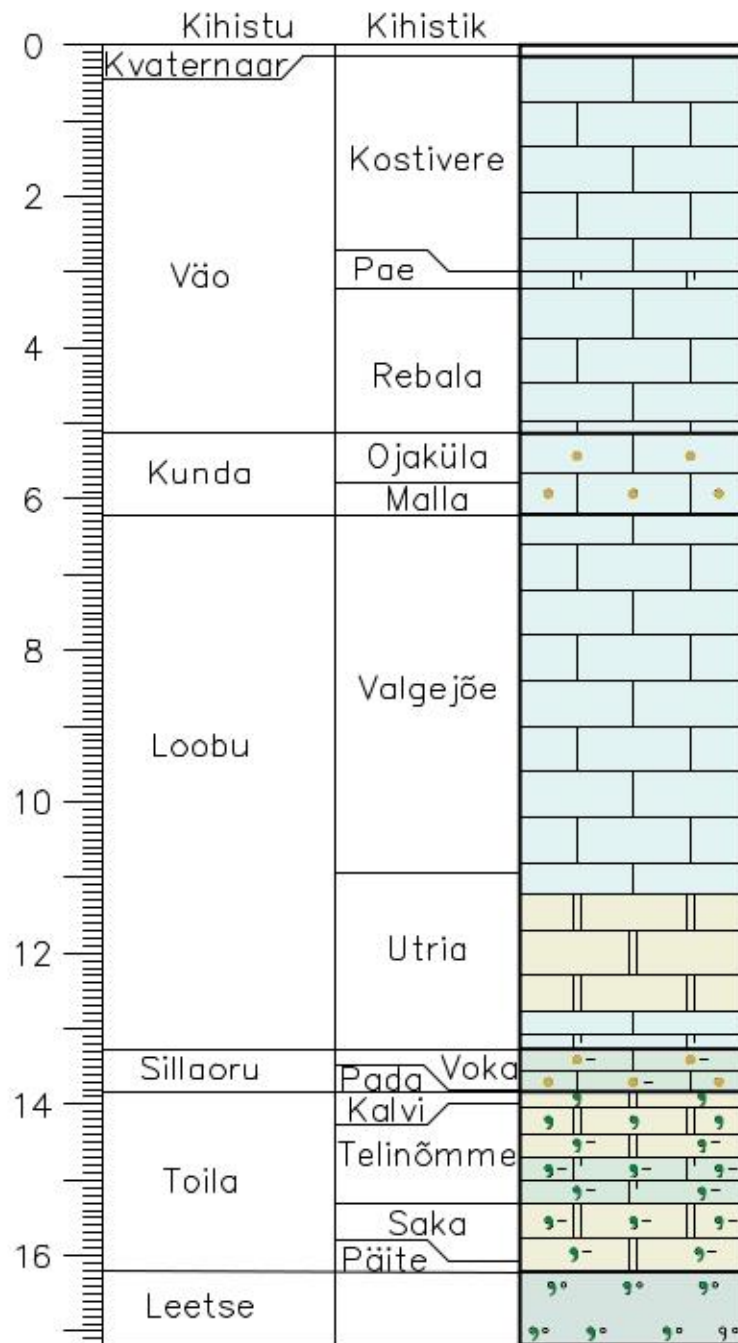
**Sillaoru kihistu** koosneb õhukese- kuni paksukihilisest lubjakivist. Kihistu sisaldab rohkelt raudoode (joonis 10F). Kihistu ülemises osas on ooidide sisaldus Väiksem. Ooidide sisaldus ja suurus tõuseb kihistu keskosas ning väheneb uuesti alumises osas. Kogu kihistu koosneb savikast lubjakivist.

**Toila kihistu** lubjakivi on keskmise- kuni paksukihiline. Kihistu piires leidu erineva tihedusega ja suurusega glaukoniiditerasid (joonis 10G). Leidub kaks dolomiidistunud intervalli sügavustel 13,99-14,72 m ja 15,30-16,24 m. Kihistu lõikes leidub savikamaid tasemeid.

Toila kihistu lamamiks on ligikaudu 1 m paksune **Leetse** kihistu (joonis 10H), mis koosneb glaukoniitliivakivist. Kogu puursüdamiku läbilõige on toodud joonisel 11 ja kihistutele iseloomulikud fotod lisa 3.



Joonis 10 Toolse PH014B puursüdamiku Väo, Sillaoru, Toila ja Leetse kihistute iseloomulikud fotod. E – Kostivere kihistik, F – Voka kihistik, G – Kalvi kihistik, H – Leetse kihistu.



Joonis 11. Toole PH014B puursüdamiku läbilõige. 1 – Lubjakivi, 2 – dolomiidikas lubjakivi, 3 – dolokivi, 4 – savikas lubjakivi, 5 – ooididega lubjakivi, 6 – glaukoniiti sisaldav lubjakivi.

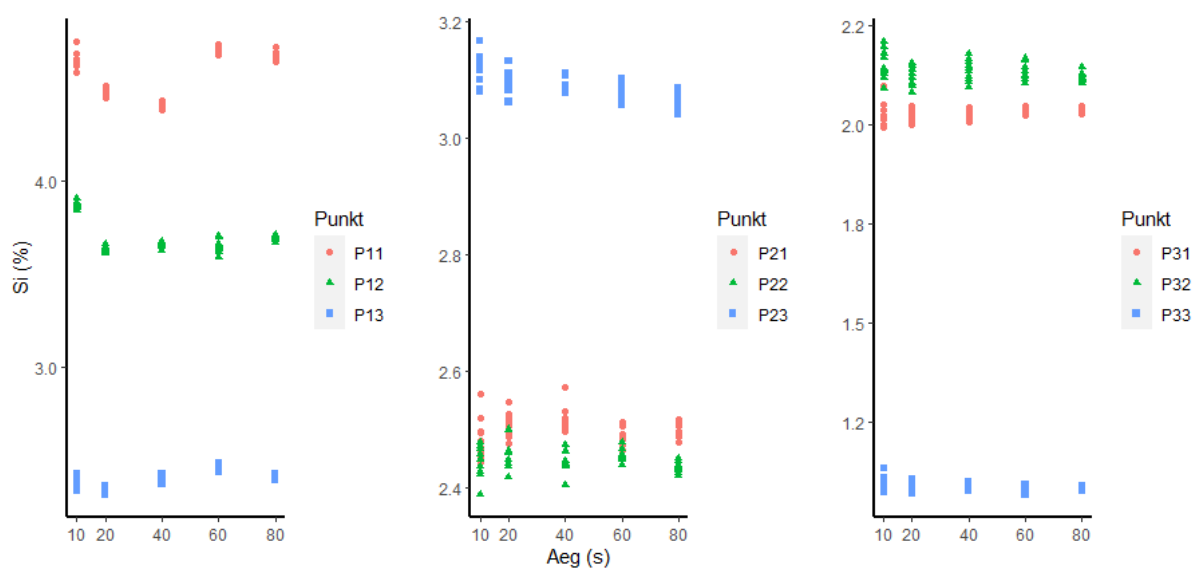
## 6. Tulemused

### 6.1. Optimaalse mõõteaja leidmine

Alljärgnevalt on kirjeldatud kolme kivimiproovi KS22-1, KS22-2 ja KS22-3 analüüsi tulemusi, mis teostati optimaalse mõõtmisaja määramiseks. Optimaalse mõõteaja määramiseks on analüüsitud kõigil kolmel katsekehal mõõdetud punktides leiduvate keemiliste elementide hajuvust erinevatel mõõteagadel. Raskemaid elemente kui mangaan mõõdeti aegadel 5, 10, 20, 30 ja 40 sekundit ning elemente magneesiumist mangaanini aegadega 10, 20, 40, 60 ja 80 sekundit. Tulemuste hajuvust on kirjeldatud variatsioonikordajaga (RSD). Variatsioonikordaja ehk suhteline standardhälve võrdub standardhälbe ja aritmeetilise keskmise jagatisega.

#### 6.1.1 Kerged elemendid (Si, Ti, Al, Mg, Mn, Ca, K, P, S)

**Si** sisaldus mõõdetud punktides jäi vahemikku 1% kuni 4,7%. Kivimiproovil KS22-1 rāni sisalduse mõõtmisel esines suurim tulemuste hajumise vähenemine 10 sekundilt 20 sekundile ning kivimiproovidel KS22-2 ja KS22-3 20 sekundilt 40 sekundile. Üldiselt esines ka tulemuste vähenemine edasise mõõteaja suurenemisel, kuid leidis ka näiteid, kus mõõteaja suurenedes tulemuste täpsus vähenes. 40 sekundilise mõõteajaga oli kõikide mõõtepunktide variatsioonikordaja alla 1,4%. Tulemuste hajuvus erinevatel mõõteagadel on toodud joonisel 12.

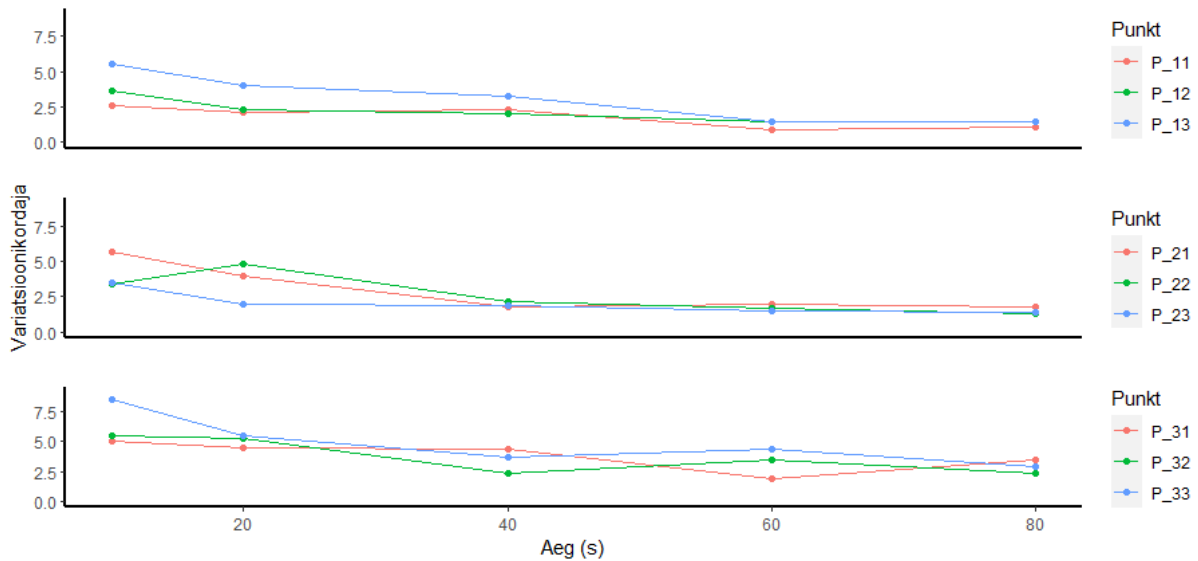


Joonis 12. Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõtmisajast rāni analüüsimisel 9 proovipunktis.

Punktides P11 ja P21 esineb suurim hajuvuse vähenemine **Ti** mõõtmisel mõõteaja suurenemisel 10 sekundilt 20 sekundile, mõõteaja suurendamisel oli hajuvuse vähenemine madal. Punktides P12 ja P31 on suurim hajuvuse vähenemine 60 sekundilisel mõõteajal ning punktis P32 40 sekundilisel. Mõõtepunktis P13 on titaani sisaldus 70 ppm ning sellise sisalduse juures suutis analüsaator tuvastada 10 ja 20 sekundilise mõõteajaga titaani sisalduse katsekehas 80 % juhtudel.

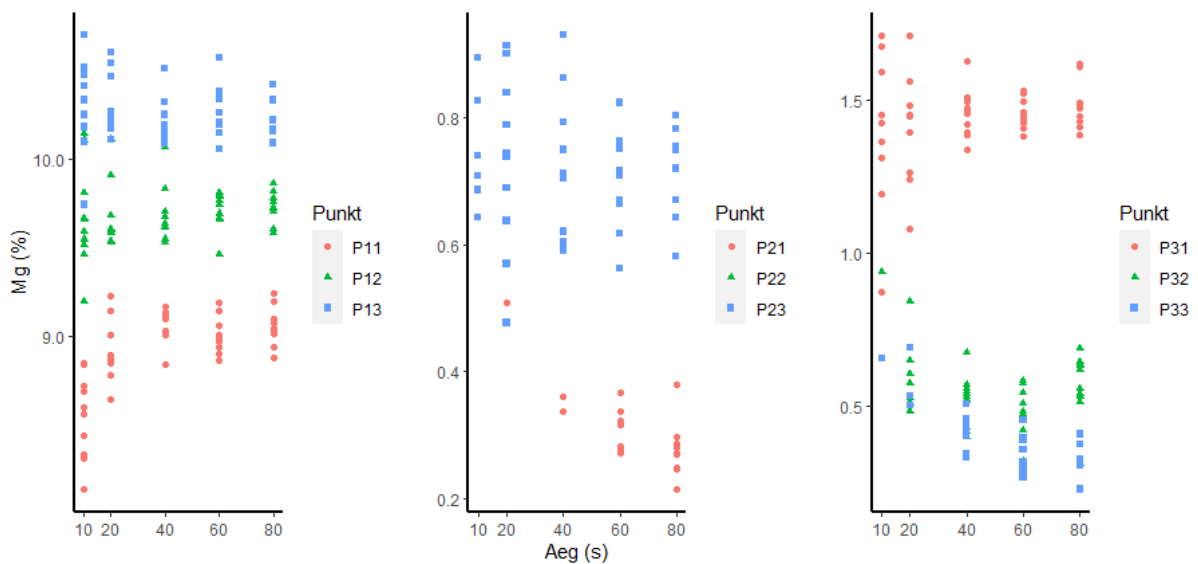
**Al** mõõtmistulemustel oli märgata tulemuste hajuvuse selget vähenemist kuni 40 (maksimaalne RSD = 3,7%) ja 60 sekundini (maksimaalne RSD = 4,3%). Edasisel mõõtmisel tulemuste hajuvuse vähenemist ei esinenud. Alumiiniumi sisaldus jäi vahemikku 0,4 % kuni 1,7%. Madalama alumiiniumi sisaldusega

punktides esines tulemuste suurem hajuvus. Joonisel 13 on kujutatud Al mõõtetulemuste variatsioonikordajad erinevatel mõõteaegadel.



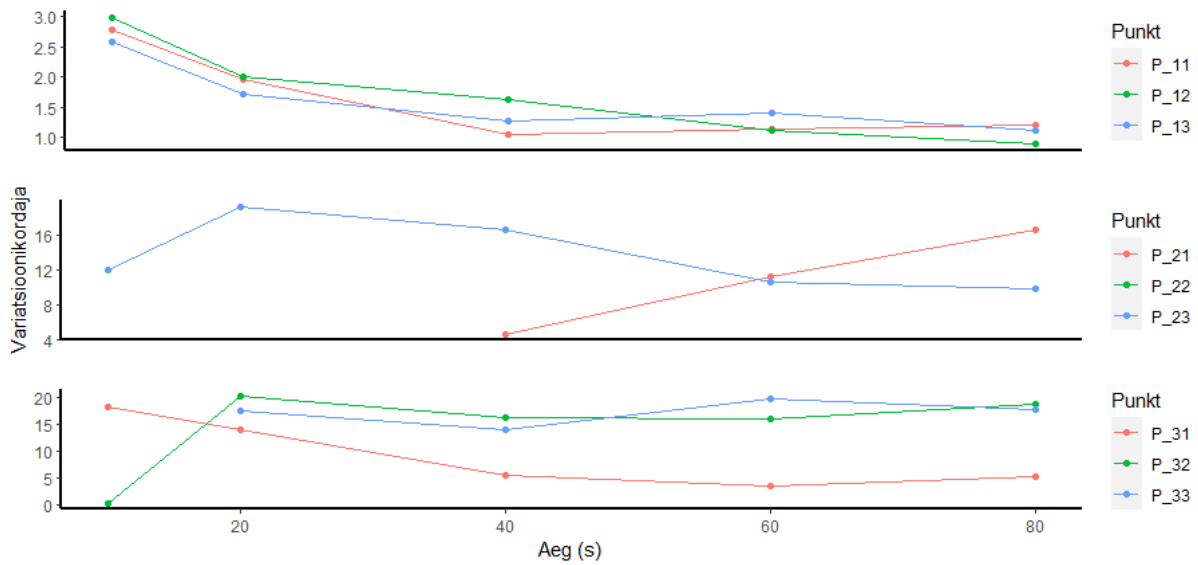
Joonis 13. Mõõtetulemuste variatsioonikordaja erinevatel mõõteaegadel alumiiniumi analüüsimisel 9 proovipunktis.

Kivimiproovil KS22-1, kus **Mg** sisaldus on vahemikus 8-11%, ei esine mõõtetulemustes hajuvuse vähenemist peale 40 sekundilist mõõteaega. Alla 1% magneesiumi sisalduse korral suutis analüsaator elementi tuvastada 100% juhtudest ainult 80 sekundilise mõõteaega. Joonisel 14 kirjeldab mõõtetulemuste hajuvust magneesiumi mõõtmisel ning joonisel 15 on kujutatud tulemuste variatsioonikordaja erinevatel mõõteaegadel.



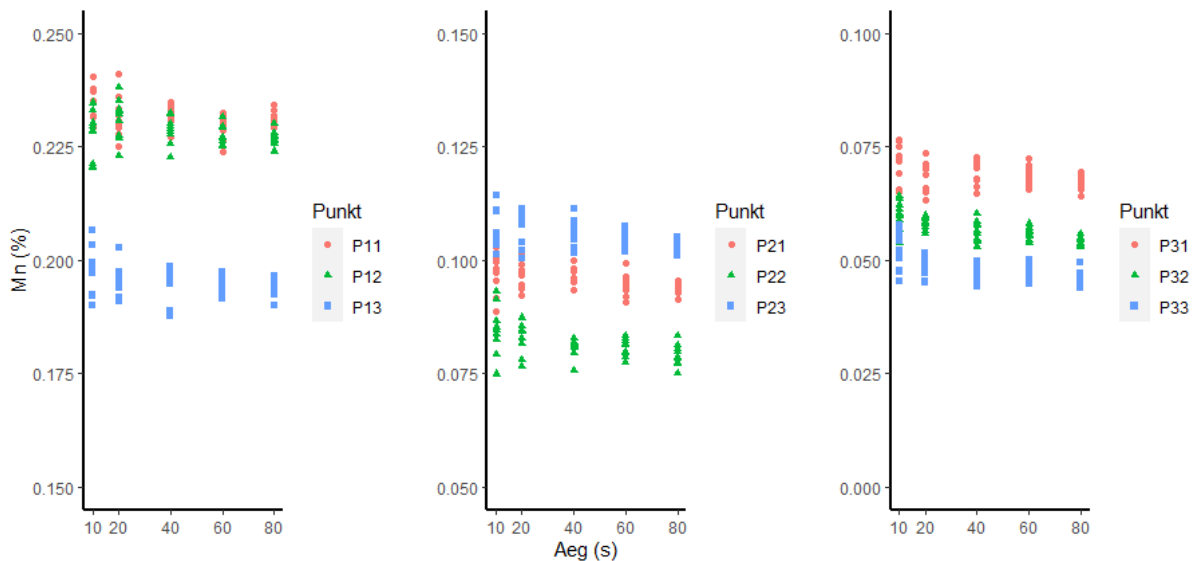
Joonis 14. Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõtmisajast magneesiumi analüüsimisel 9 proovipunktis.





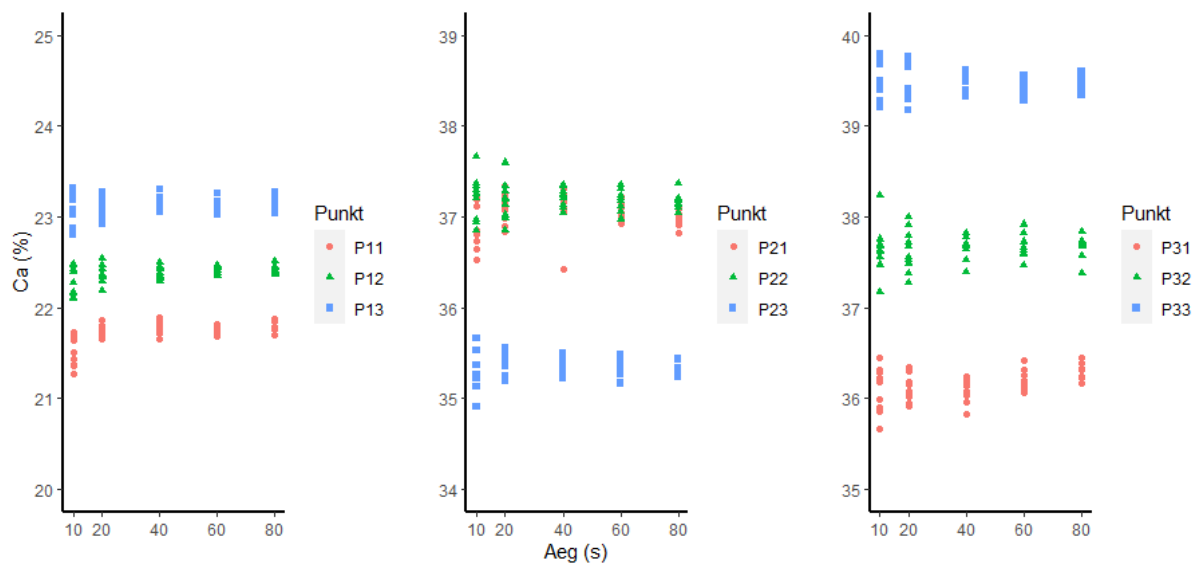
Joonis 15. Mõõtetulemuste variatsioonikordaja erinevatel mõõteaegadel magneesiumi analüüsimisel 9 proovipunkti.

**Mn** sisaldus kivimiproovil jäi vahemikku 500 kuni 2300 ppm. Hoolimata madalast mangaani sisaldusest oli tulemuste hajuvus madal. Enamustes punktides ei esine olulist hajuvuse vähenemist peale 40 sekundilist mõõteaega (Joonis 16). Sellise mõõteaiga korral oli maksimaalne variatsioonikordaja 4,2%. Mangaani sisaldus kivimiproovis mõjutas küll tulemuste hajuvust, kuid ei omanud mõju optimaalsele mõõteaajale.

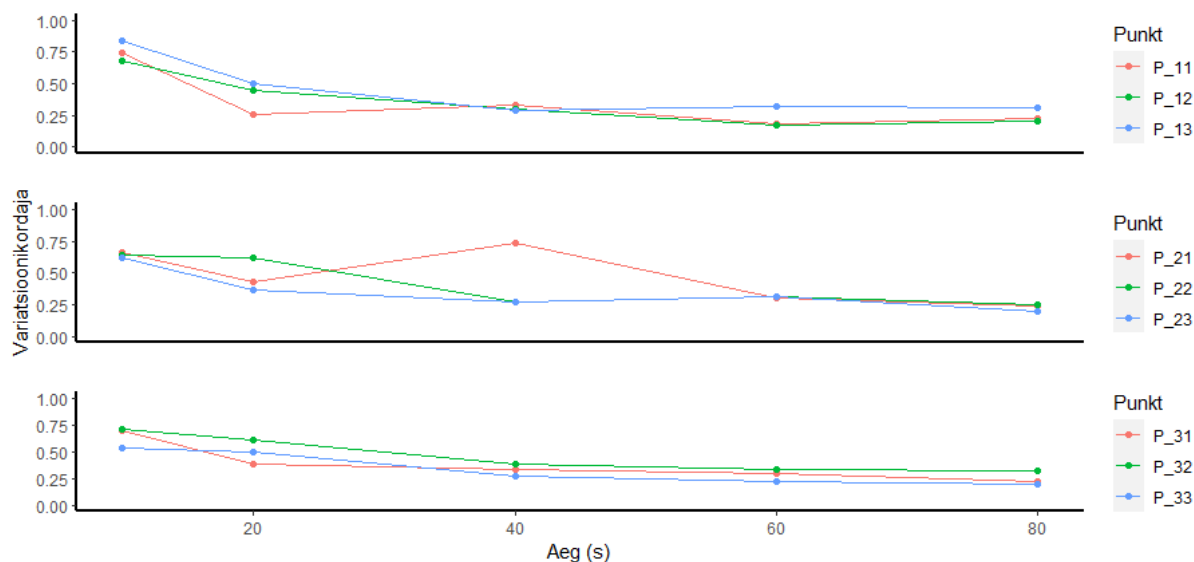


Joonis 16. Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõtmisajast mangaani analüüsimisel 9 proovipunkti.

**Ca** sisaldus ulatus 21 kuni 37%. Hajuvus kõikides punktides oli madal, variatsioonikordaja on alla 1%. Hajuvus vähenes küll enamustes punktides mõõteaiga suurenemisega, kuid peale 20 kuni 40 sekundilist mõõtmist oli hajuvuse vähenemine madal. Tulemuste hajuvust on kujutatud joonisel 17 ja variatsioonikordajad erinevatel mõõteaegadel joonisel 18.



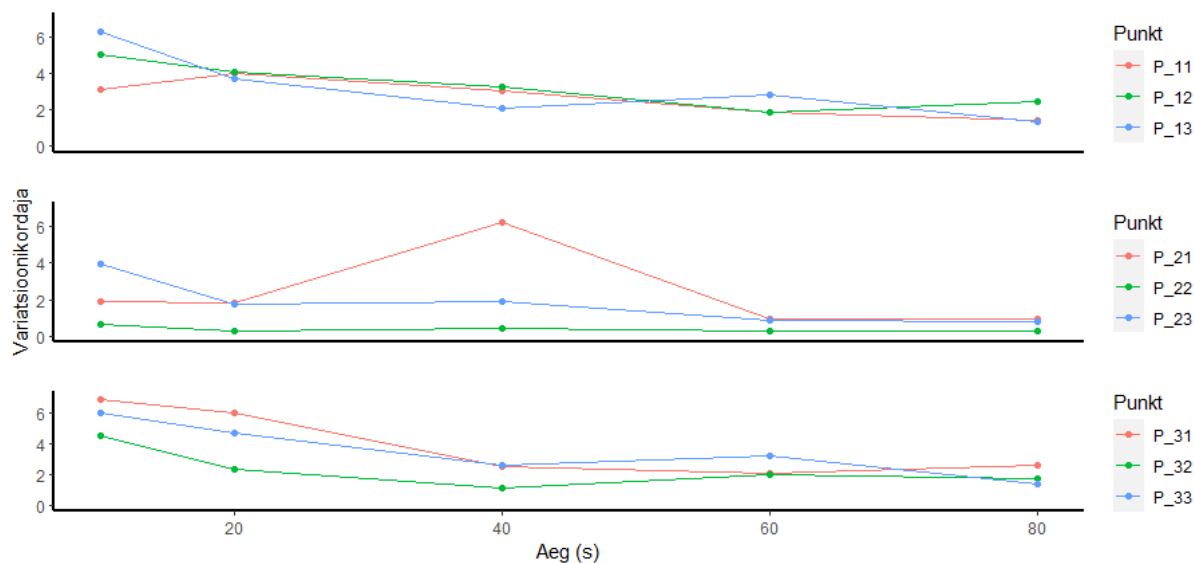
Joonis 17. Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõtmisajast kaltsiumi analüüsimisel 9 proovipunktis.



Joonis 18. Mõõtetulemuste variatsioonikordajad erinevatel mõõteagadel kaltsiumi analüüsimisel 9 proovipunktis.

**K** sisaldus jäi vahemikku 1900 – 8300 ppm. Hajuvuse vähenemist esines mõõtepunktides erinevalt. Kahes punktis (P11 ja P32) hajuvus vähenes kuni 20 sekundilise mõõteajani, peale mida hajuvus suurenes. Punktis P31 hajuvus vähenes kuni 40 sekundini. Ülejäänud punktides esines tulemuste hajuvuse vähenemine mõõteaja kasvuga.

**P** sisalduse mõõtmisel oli selgelt näha fosfori sisalduse mõju hajuvusele. Punktis P22, kus fosfori sisaldus oli 2%, oli 10 sekundilise mõõteajaga variatsioonikordaja 0,6%. Ülejäänud punktides oli fosforiidi sisalduseks 600 kuni 2500 ppm. Madalamate sisalduste juures vähenes tulemuste hajuvus mõõteaja suurenemisega kuni 40 ja 60 sekundini. Sellise mõõteaja juures jäi variatsioonikordaja 1 kuni 4% vahele. Fosfori mõõtetulemuste variatsioonikordajad on toodud joonisel 19.



Joonis 19. Mõõtetulemuste variatsioonikordajad erinevatel mõõteajadel fosforisisalduse analüüsimisel 9 proovipunktis.

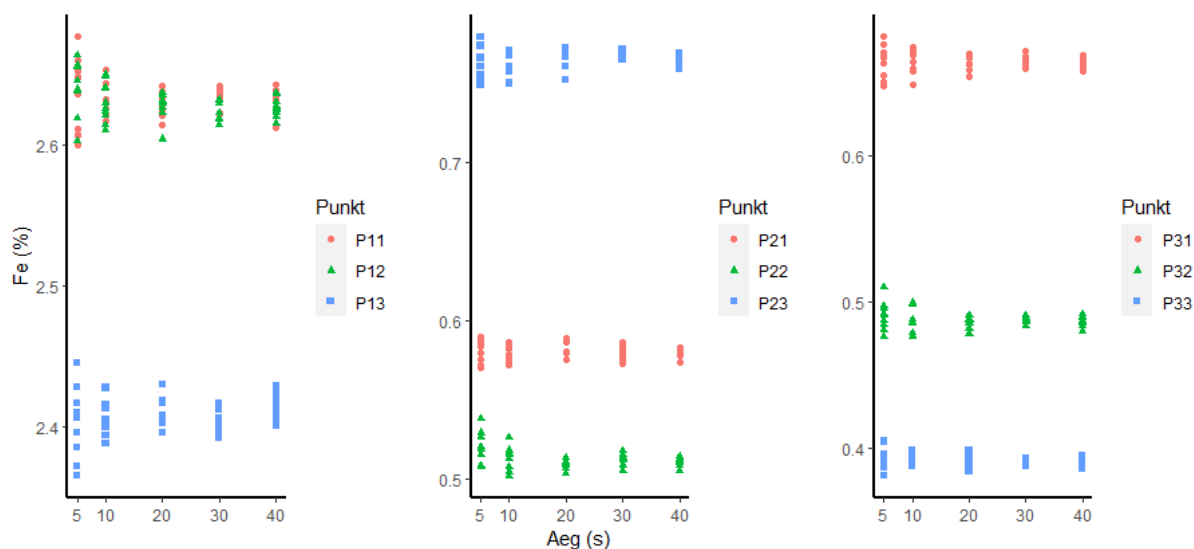
S sisalduse suutis analüsaator määrata kivimiproovi KS22-1 punktides P12 ja P13. Teistel katsekehadel ei tuvastanud analüsaator väavli esinemist. Punktis P12 oli väavli sisaldus 600 ppm ning variatsioonikordaja jäi vahemikku 6,8 – 11,16%. Mõõteaja pikkus ei omanud hajuvusele erilist mõju. Punktis P13 oli väavli sisalduseks 100 ppm. Sellise sisalduse korral ei suutnud analüsaator igal mõõtmisel elementi tuvastada, mõõtmisaja pikenedes paranes tuvastamiskordade arv ja hajuvus. Mõõtmisajaga 80 sekundit tuvastas analüsaator väavlit kaheksal juhul kümnest ja variatsioonikordaja oli 20,1%.

Kergemate elementide mõõtmisel omasid alla 2% variatsioonikordajat juba 10 sekundilise mõõteajaga Ca ja Si. Tulemuste hajuvuse vähenemist esines mõõteaja suurenemisega, kuid peal 20 kuni 40 sekundit oli hajuvuse vähenemine madal. Elementid nagu Al, Mn, P ja K omavad juba 20 sekundilise mõõteaja juures alla 6% variatsioonikordajat. Vähene tulemuste hajuvuse vähenemine esines mõõteaja suurendamisel 40 sekundile, peale mida on tulemuste paranemine madal. Mg tulemuste hajuvus sõltus elemendi sisaldusest analüüsipunktis. Üle 8% magneesiumi sisaldusega punktides on juba 10 sekundilise mõõteaja puhul variatsioonikordaja all 3% ning mõõteaja suurendamisel 40 sekundini, peale mida tulemused oluliselt ei parane, on variatsioonikordaja kuni 1,6%. 0,7% ja madalama sisaldusega punktides oli vajalik 80 sekundiline mõõteag, et igal mõõtmisel Mg sisaldus määrata, sellise mõõteaja ja Mg sisalduse korral on variatsioonikordaja kuni 19%. Punktis, kus Mg sisalduseks on 1,5%, on 40 sekundilise mõõteajaga variatsioonikordaja 5,5%. Ti analüüsimisel esineb hajuvuse vähenemist kuni 40 sekundini. 40 sekundilise mõõteajaga on variatsioonikordaja kuni 22%. Väavli sisaldus on enamustes punktides liiga madal, et hinnata mõõteaja mõju tulemuste täpsusele. Kergete elementide nagu Si, Ca, K, P, Mn ja Al mõõtmisel on piisav täpsus juba 20 sekundilise mõõteajaga, kuid kuna madalamate Mg sisalduste puhul ei anna 20 sekundiline mõõteag piisavalt täpseid tulemusi, siis on antud tüüpi karbonaatkivimite ja mõõteseadme puhul optimaalne valida kergete elementide analüüsiks 40 sekundiline mõõteag.

### 6.1.2 Rasked elemendid (Fe, As, Cr, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, Y, Zn, Zr)

Fe sisaldus mõõtmispunktides jäi vahemikku 0,4 – 2,63%. Kuues punktis esines hajuvuse vähenemist kuni 30 sekundini ja 3 punktis 40 sekundini (joonis 20). Üle 2% raua sisaldusega punktides oli

optimaalseks mõõteajaks 10 kuni 20 sekundit variatsioonikordajaga 0,34 – 0,57%. Alla 1% sisaldusega punktides võib optimaalseks mõõteajaks lugeda 20 – 30 sekundit.



Joonis 20. Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõtmisajast raua analüüsimisel 9 proovipunktis.

**As** sisaldus on madal, olles kivimiproovil KS22-1 3 ppm ja KS22-2 6 – 8 ppm. Selliste sisalduste juures ei tuvastanud analüsaator lühemate mõõteagadega igal korral arseeni esinemist. Katsekehal KS22-2 suutis analüsaator arseeni sisalduse igal mõõtmisel määrata alates 30 sekundist ning hajuvus vähenes kuni 40 sekundini.

**Cr** sisaldus jäi kivimiproovides KS22-2 ja KS22-3 vahemikku 30 kuni 50 ppm. Kuues mõõdetud punktist suutis analüsaator kroomi sisalduse igal korral tuvastada ainult punktis P22 mõõteajaga 40 sekundit. Pikem mõõteage andis kroomi mõõtmisel küll paremaid tulemusi, kuid antud töös kasutatud maksimaalne mõõteage ei olnud piisav, et kroomi sisaldust täpselt määrata.

Sarnaselt kroomiga ei olnud ka **Mo** sisaldus piisavalt kõrge, et määrata optimaalset mõõteagega. Suurim Mo sisaldus oli P31 juures 10 ppm, kuid erinevalt kroomist ei suurendanud molübdeeni mõõtmisaja pikendamise elemendi tuvastamise kordade arvu.

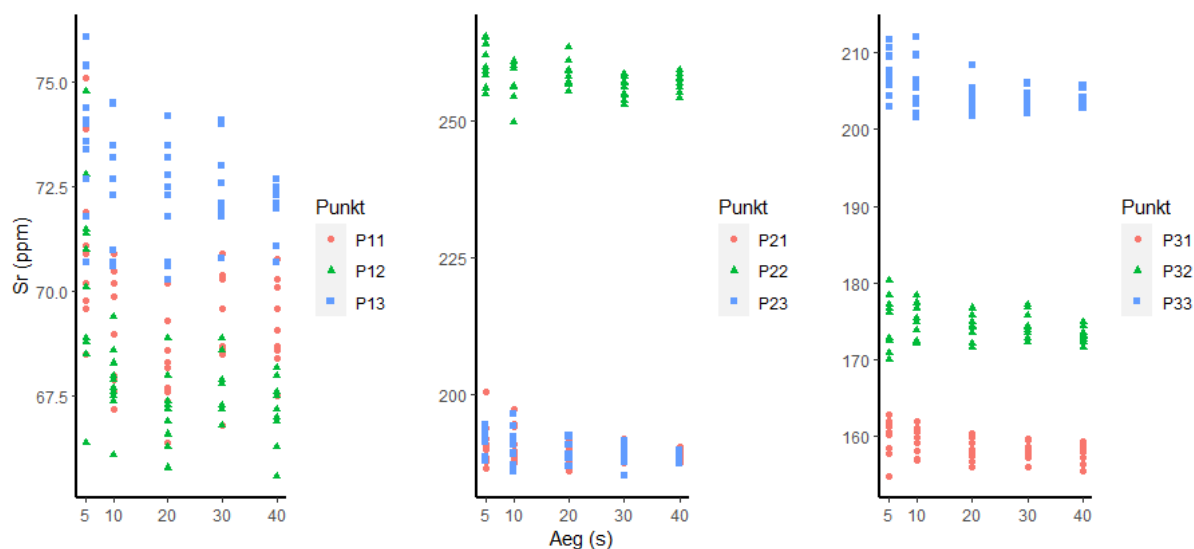
**Ni** sisaldus oli katsekehade 10 – 20 ppm. 10 ppm nikli sisalduse korral oli vaja 40 sekundilist mõõteagega, et analüsaator suudaks 100% kordadel tuvastada Ni sisalduse. 20 ppm sisalduse puhul piisas 30 sekundist, et igal korral elemendi sisaldust määrata.

**Pb** sisaldus ulatus 15 ppm kuni 70 ppm. Punktid, kus Pb sisaldus jäi alla 15 ppm, oli vaja üle 10 sekundilist mõõteagega, et analüsaator suudaks mõõta igal korral elemendi sisalduse. Peale 30 sekundilist mõõteagega puudus täpsuse suurenemine Pb sisalduse määramisel või oli see madal.

**Rb** tulemuste hajuvus vähenes enamikes punktides kuni 40 sekundilise mõõteajani, kuid peale 30 sekundilist mõõtmist oli hajuvuse vähenemine väike. Punktides P32 ja P33 oli väikseim hajuvus 20 sekundilise mõõteajaga.

**Sr** sisaldus jäi vahemikku 70 – 260 ppm ja variatsioonikordaja oli 0,5 – 3,5%. Üheksast punktist kuuel esines tulemuste hajuvuse vähenemist kuni 40 sekundilise mõõteajani (joonis 21), kuid kivimiproovide

KS22-2 ja KS22-3 punktides ei esinenud olulist tulemuste paranemist peale 20 sekundit ning punktides P11 ja P12 peale 10 sekundit.



Joonis 21. Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõtmisajast strontsiumi analüüsimisel 9 proovipunktis.

**Th** sisaldus oli katsekehadel vahemikus 20 – 30 ppm. Üheksast punktist kuuel näitas väikseimat hajuvust 30 sekundiline või madalam mõõteag. 30 sekundilise mõõteajaga on tulemuste variatsioonikordaja alla 12%.

**U** sisaldus kivimiproovidel oli vahemikus 7 kuni 24 ppm. Alla 11 ppm U sisalduse korral ei olnud 10 sekundiline ja väiksem mõõteag piisav, et mõõta igal korral elemendi sisaldust. Peale 20 sekundilist mõõteaga ei olnud tulemuste hajuvuses märgata enam olulist vähenemist. Erinevate punktide hajuvused olid sellise mõõteaja korral küllaltki erinevad, variatsioonikordaja jäi vahemikku 8,2 – 17,8%.

**Y** madalaim hajuvus oli üheksast mõõdetud punktist kuuel 40 sekundiga mõõtes, kuid puudus oluline täpsuse suurenemine peale 20 sekundilist mõõteaga. Sellise mõõteaja juures kõikis erinevate punktide variatsioonikordajad ka sarnaste Y koguste puhul palju. 10 ppm sisalduse juures ulatus variatsioonikordaja 4,7 kuni 13,9%.

Kivimiproovide KS22-1 ja KS22-2 mõõtepunktides oli **Zn** sisaldus 30 ppm, sellise sisaldusega jääb optimaalne mõõteag 20 ja 30 sekundi vahele. Kivimiproovil KS22-3 oli Zn sisaldus 10 ppm ning punktides P31 ja P33 ei piisanud 40 sekundist, et saada igal mõõtmisel Zn sisaldus.

Kivimiproovide **Zr** sisaldus jäi vahemikku 10 kuni 30 ppm. Punktides P11 kuni P32, kus Zr sisaldus oli 20 – 30 ppm, ei esinenud olulist hajuvuse vähenemist peale 20 – 30 sekundit. Variatsioonikordaja jäi vahemikku 3,3 kuni 7,5%. Punktis P33 oli Zr väärtuseks 10 ppm ning selles punktis vähenes mõõtetulemuste hajuvus kuni 40 sekundini. Sellise mõõteaja korral oli variatsioonikordajaks 10%.

Fe, Rb, Sr, U, Y ja Zr sisalduste mõõtmisel ei esinenud oluliselt hajuvuse vähenemist peale 20 sekundit. Sellise mõõteaja korral oli variatsioonikordaja kõikides mõõtepunktides Fe ja Sr puhul alla 2% ning Zr puhul alla 8%. Ülejäänud elementidel jäi variatsioonikordaja 10 ja 20% vahele. Th ja Pb mõõtmisel ei esinenud täpsuse suurenemist peale 30 sekundilist mõõteaga, sellise mõõteajaga oli Th

variatsioonikordaja kuni 12% ning Pb 18%. As, Mo, Zn, Ni ja Cr sisaldused kivimiproovides olid liialt madalad, et täpselt mõõta nende sisaldusi. Kuna karbonaatkivimite omaduste hindamise seisukohast oluliste elementide (Fe, Sr) hajuvus ei vähene oluliselt peale 20 sekundilist mõõteajaga, siis on antud kivimite ja analüsaatori puhul optimaalseks mõõteajaks raskete elementide analüüsimisel 20 sekundit.

Tulemuste hajuvuse sõltuvus mõõteajast näitas sarnaseid tulemusi töödega, kus optimaalne mõõteag määrati standardite mõõtmisel (e.g., Hall et al., 2011; Newlander et al., 2015). Hall jt uurimustöös järeldati, et alla 40 sekundilist mõõteajaga tuleks vältida ning arvestades soovitud täpsust ning töö efektiivsust on 60 sekundiline mõõteag optimaalne (Hall et al., 2011). Newlander jt uurimustöös järeldati, et tulemuste hajuvuse vähenemist esines kuni 180 sekundilise mõõteajani, peale mida hajuvuse vähenemist üldiselt ei esinenud. Suurimat tulemuste paranemist täheldati 40 kuni 60 sekundilise mõõteajani (Newlander et al., 2015).

## 6.2 Analüüsi täpsuse hindamine

Portatiivse XRF analüsaatori täpsuse hindamiseks analüüsiti standardproovi ES-3, mille keskmine keemiline koostis (nn tabelväärtus) on määratud paljude erinevate laborite töö tulemusel (Kiipli et al., 2000). Mõõteajaks valiti 60 sekundit, mis koosneb 20 sekundilisest mõõteajast raskemate elementide mõõtmiseks ja 40 sekundit kergemate elementide mõõtmiseks. Tulemusi kirjeldab suhteline viga, mis on tabelväärtuse ja mõõdetud tulemuse vahe jagatis tabelväärtusega. Standardproovil tehtud mõõtmistele on leitud ka tulemuste hajuvus, mida kirjeldab standardhälve ja suhteline standardhälve (RSD). Tulemuste võrdlemiseks arvatati põhielementide sisaldus ümber oksiidideks. Standardproovi mõõtmise tulemused on toodud elektroonilises lisas 6.

Väikseimat erinevust tabelväärtusest näitasid  $P_2O_5$  ja Sr, kus suhtelised vead olid vastavalt 3,7% ja 3,2%. Tulemuste hajuvus kirjeldav RSD oli mõlema elemendi puhul samuti madal. CaO ja  $Fe_2O_3$  tulemused erinesid portatiivse analüsaatoriga mõõtes tabelväärtuste tulemustest veidi üle viie protsendi.  $Fe_2O_3$  suhteliseks veaks oli 5,2% ja CaO puhul 5,1%. CaO mõõtmiste hajuvust kirjeldav RSD oli mõõdetud elementidest madalaim 0,39%.  $Fe_2O_3$  puhul oli vastav näitaja 1,64%. Alla 10% suhtelist viga omasid ka Y ja Zr. Elemendid omasid ka sarnaseid suhtelisi standardhälbeid. Natuke üle 10% suurust viga näitasid  $Al_2O_3$  ja Rb. Rb, mille RSD oli 9%, veaks on 11,7% ning  $Al_2O_3$  vastavateks näitajateks on 3,6% ja RSD võrdub 10,7%.  $SiO_2$  suhteliseks veaks on 17,7% ning RSD võrdub 1,36%. Ränist veidike suurema suhtelise veaga ja sarnase RSD-ga on  $K_2O$ . Kaaliumi suhteliseks veaks on 20,7% ning RSD võrdub 1,35%. MgO suhteliseks veaks on 32,5% ning RSD võrdub 15%. Elemendid nagu Ba, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Th, U, Zn puhul määras portatiivne XRF analüsaator kõrgema sisalduse. Kui  $TiO_2$  ja Pb puhul on suhteline viga alla 100%, siis ülejäänud elementide puhul ületas viga 100%. Elementide suhtelised vead on toodud tabelis 3.

Kui suhteline viga ületas 50%, siis mõõtis analüsaator alati elementide sisalduse kõrgemaks tabelväärtusest. Üldiselt omasid kõrgemat suhtelist viga madalama sisaldusega elemendid, välja arvatud Y ja Zr. Selget seost madala suhtelise standardhälbe ja suhtelise vea vahel ei tuvastatud.

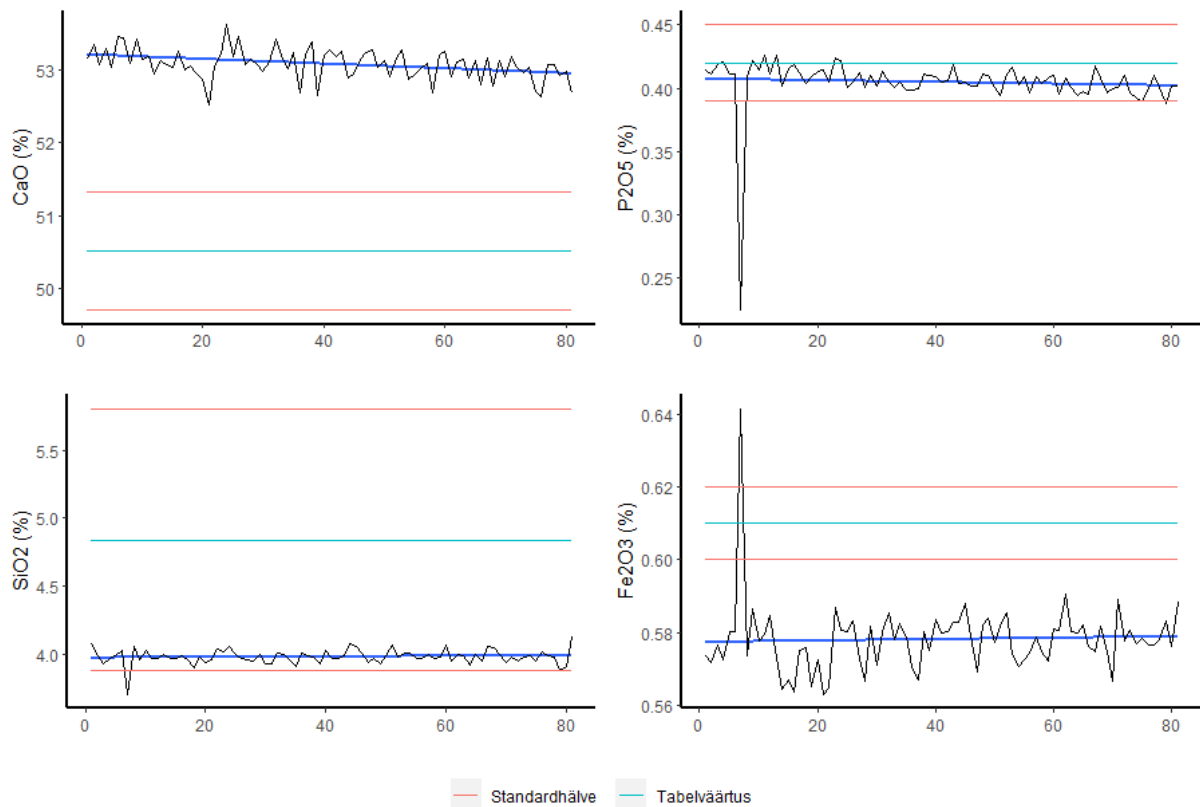
Tabel 3. Standardproovi ES-3 väärtuste võrdlus portatiivse XRF analüsaatori tulemustega. Oksiidide väärtused on toodud protsentides ja elementide väärtused ppm-des, n=81.

| Element/<br>Oksiid             | Tabelväärtus | Standardhälve | Möödetud | Standardhälve | RSD<br>(%) | Viga (%) |
|--------------------------------|--------------|---------------|----------|---------------|------------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 4,84         | 0,96          | 3,98     | 0,05          | 1,36       | 17,7     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,077        | 0,0013        | 0,124    | 0,023         | 18,24      | 61,3     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,10         | 0,16          | 1,0      | 0,04          | 3,6        | 10,8     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,61         | 0,01          | 0,58     | 0,01          | 1,64       | 5,2      |
| MgO                            | 0,85         | 0,18          | 0,57     | 0,09          | 15,00      | 32,5     |
| CaO                            | 50,51        | 0,81          | 53,08    | 0,21          | 0,39       | 5,1      |
| K <sub>2</sub> O               | 0,51         | 0,09          | 0,40     | 0,01          | 1,35       | 20,7     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,42         | 0,03          | 0,40     | 0,02          | 5,41       | 3,7      |
| Mn                             | 460          | 73            | 406      | 33            | 8,2        | 11,7     |
| Ba                             | 29           | 10            | 646      | 57            | 9          | 2127,9   |
| Co                             | 1,8          | 0,5           | 37,1     | 2,8           | 7,5        | 1961,1   |
| Cr                             | 9            | 5             | 55       | 6             | 11         | 513,3    |
| Mo                             | <2           | -             | 6        | 1             | 16         | >191,4   |
| Ni                             | 4            | 3             | 14       | 2             | 16         | 242,9    |
| Pb                             | 5            | 3             | 8        | 1             | 16         | 50,1     |
| Rb                             | 10           | 2             | 9        | 1             | 9          | 11,7     |
| Sr                             | 178          | 27            | 184      | 4             | 2          | 3,2      |
| Th                             | 2,3          | 1,1           | 25,8     | 2,9           | 11,1       | 1022,3   |
| U                              | 2,6          | 0,6           | 9,7      | 1,2           | 12,1       | 274,3    |
| Y                              | 13           | 2             | 12       | 1             | 10         | 9,0      |
| Zn                             | 4            | 2,1           | 8        | 2             | 29         | 104,1    |
| Zr                             | 18           | 5             | 17       | 2             | 9          | 7,9      |

### 6.3 Mõõtetulemuste triivi selgitamine

Joonis 22 näitab Aseri PH012B ja Toolse PH014B puursüdamike mõõtmise käigus testitud triivi. Triivi jälgimiseks mõõdeti iga 50 puursüdamiku mõõtepunkti järel standardproovi ES-3. Puursüdamiku 50 punkti mõõtmine võrdub ligikaudu ühe tunni mõõteajaga.

Standardproovide mõõtmisel ühegi elemendi triivi ajas ei tuvastatud. Lisaks triivile on joonisel 22 näidatud ka standardproovi elementide väärtused ja standardhälve, mis on saadud laborite vahelise mõõtmiste käigus.



Joonis 22. CaO, P2O5, SiO2 ja Fe2O3 referentsproovide mõõtetulemused triivi tuvastamiseks. Üks x-telje ühik võrdub ligikaudu ühe tunni puursüdame mõõtmisega.

## 6.4 Tulemuste võrdlus

Kivimiproovide keemilise koostise mõõtmisel on tulemused mõjutatud kivimi mineralogilisest heterogeensusest. Täpsemate tulemuste saamiseks on võimalik proovi keemilist koostist mõõta pulbermeetodil või sulatusmeetodil. Võrreldes pulbermeetodiga ei ole sulatusmeetodi tulemused mõjutatud proovi tera suurusest ja mineralogiast, mistõttu annab meetod üldiselt täpsemaid tulemusi (Mitsuru, 2015). Meetodi puuduseks on suurem maatriksiefekti mõju, mis vähendab intensiivsust, tundlikkust ja tuvastamiskiire. Seega sulatusmeetod on sobilikum peamiste elementide mõõtmiseks ning pulbermeetod mikroelementide mõõtmiseks (Etoubleau et al., 1985).

### 6.4.1 Sulatusmeetod

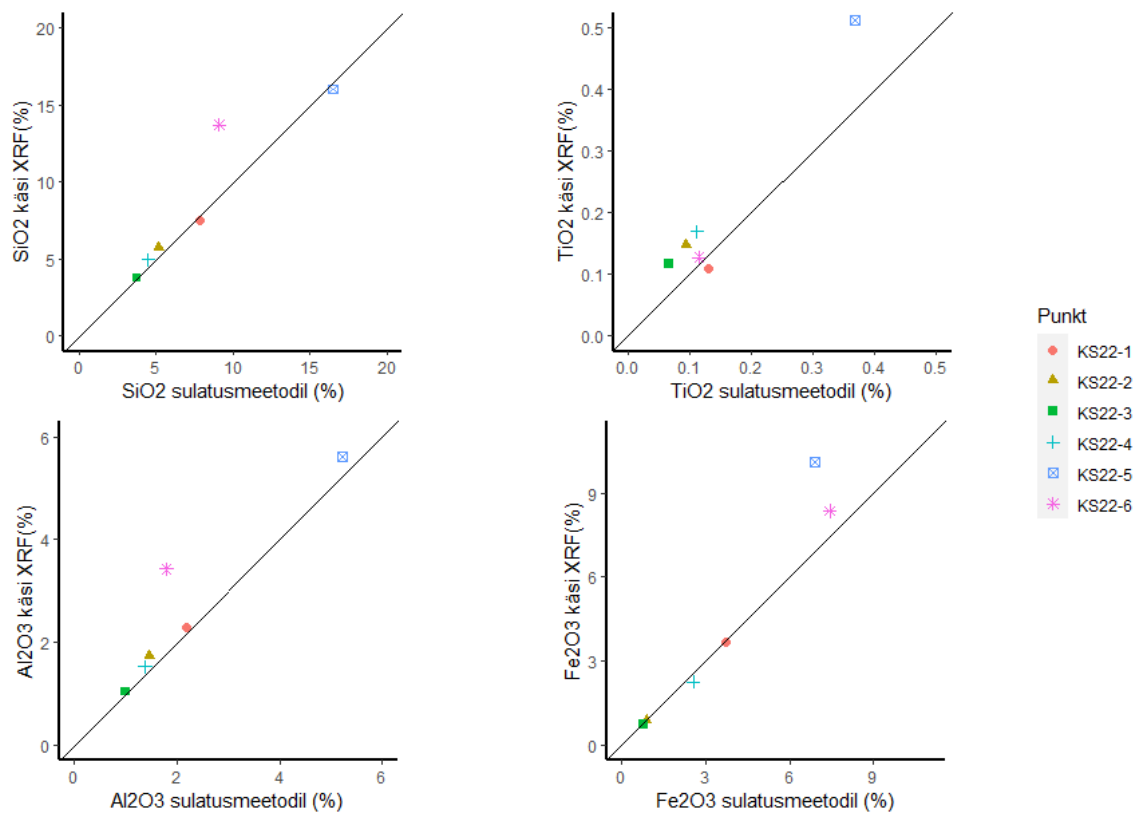
Si mõõtetulemuste võrdlus käsi-XRF-i ja sulatusmeetodi tulemuste vahel jäi üldiselt 15% piiresse. Erandiks oli kivimiproov KS22-6, mille käsi XRF-i tulemus sulatusmeetodi tulemusest erines 50%. Neljal juhul kuuest näitasid käsi-XRF-i tulemused kõrgemaid Si sisaldusi kui laborianalüüs. Tulemuste võrdlus on toodud joonisel 23.

Ti sisaldus kivimiproovides KS22-2, KS22-3 ja KS22-4 erines käsi XRF-iga mõõtes sulatusmeetodi tulemustest üle 50% ning kivimiproovil KS22-5 jäi erinevuseks 39%. Kivimiproovidel KS22-1 ja KS22-6 oli tulemuste erinevus vastavalt 16% ja 11%. Viiel juhul kuuest näitasid käsi XRF-i tulemused sulatusmeetodi tulemustest kõrgemat Ti väärtust. Sulatusmeetodi ja käsi XRF-i tulemused on kujutatud joonisel 23.



**Al** mõõtmisel jäi viiel kivimiproovil kuuest tulemuste erinevus vahemikku 5,8% kuni 19%. Kivimiproovil KS22-6 oli tulemuste erinevus 91%. Kõikide katsekehade puhul ületas käsi XRF-i mõõtetulemus sulatusmeetodi tulemusi. Käsi XRF-i ja sulatusmeetodi tulemuste võrdlus on näidatud joonisel 23.

Kivimiproovidel KS22-1, KS22-2, KS22-3, KS22-4, KS22-6 erines käsi-XRF-i tulemused **Fe** sisalduse määramisel sulatusmeetodi tulemustest 1,4% kuni 12,3%. Kivimiproovil KS22-5 oli käsi XRF-i tulemus 46,6% kõrgem. Kivimiproovidel KS22-1, KS22-3 ja KS22-4 oli käsi XRF-i mõõtetulemused madalamad sulatusmeetodi tulemustest. Tulemuste võrdlus on toodud joonisel 23.



Joonis 23. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisalduste võrdlus sulatusmeetodil ja käsi-XRF-iga mõõdetuna.

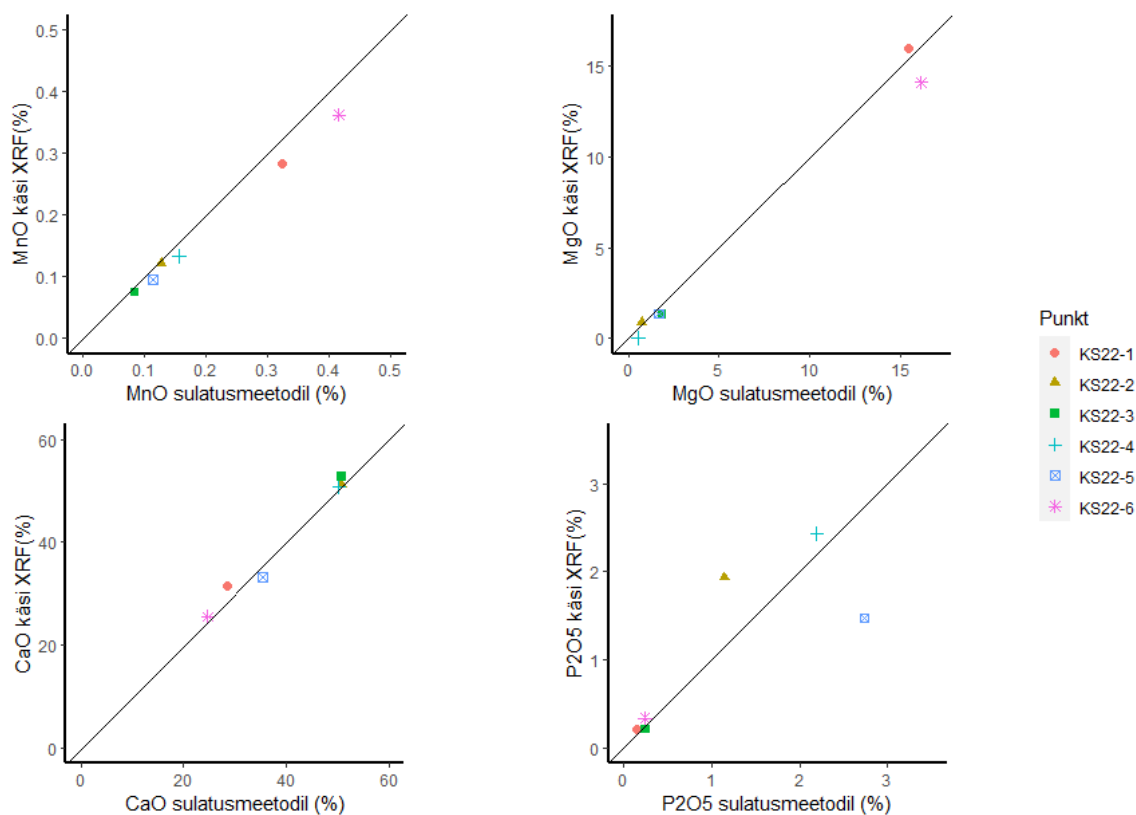
**Mn** sisalduse määramisel erinesid käsi XRF-i tulemused sulatusmeetodi tulemustest 4,1 kuni 16,4%. Väikseim erinevus oli kivimiproovil KS22-2. Kõigi katsekehade puhul oli käsi XRF-i tulemus väiksem sulatusmeetodi tulemustest.

Käsi XRF-iga mõõdetud **Mg** sisaldused erinesid sulatusmeetodi tulemustest 3,3 kuni 28,8%. Kivimiproovil KS22-4 käsi XRF magneesiumi sisaldust ei tuvastanud, sulatusmeetodil oli magneesiumoksiidi väärtuseks 0,53%. Suurim erinevus oli kivimiproovil KS22-3 ning madalaim KS22-1.

**Ca** väärtused mõõdetud käsi XRF-iga erinesid sulatusmeetodi tulemustest 0,8% kuni 9,7%. Väiksemat tulemuste erinevust omasid suurema Ca sisaldusega proovid. Kivimiproov KS22-5 oli ainus, millel käsi-XRF-iga määratuna oli Ca sisaldus madalam kui sulatusmeetodil.

Käsi-XRF-i ja sulatusmeetodiga saadud tulemused omasisid suurt erinevust **P** sisalduse määramisel. Käsi-XRF-iga määratud keskmised tulemused erinesid sulatusmeetodi tulemustest 10,8% kuni 69,7%. P

sisaldus katsekehas ei omanud mõju tulemuste täpsusele kahe meetodi vahel. Joonisel 24 on võrreldud portatiivse XRF analüsaatori ja sulatusmeetodiga mõõdetud Mn, Mg, Ca ja P sisaldusi.



Joonis 24. MnO, MgO, CaO ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisalduste võrdlus sulatusmeetodil ja käsi-XRF-iga mõõdetuna.

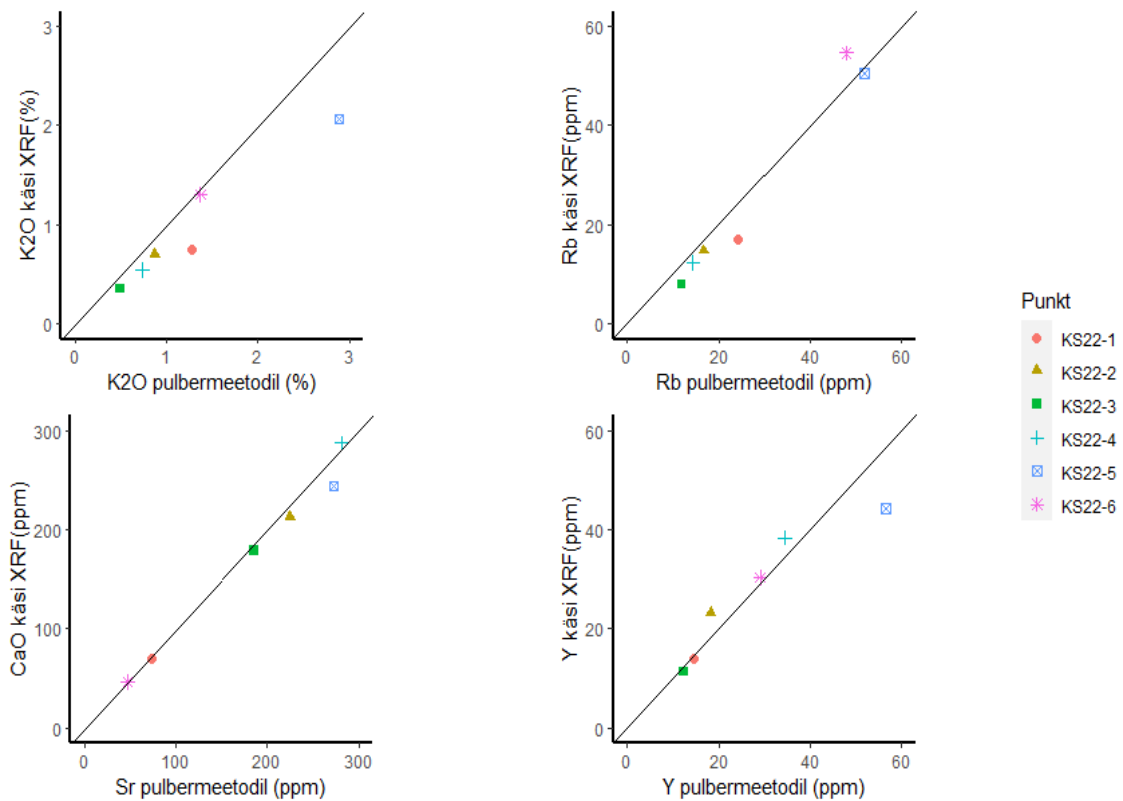
#### 6.4.2 Pulbermeetod

**K** sisalduse mõõtmisel jäid kõigi kuue kivimiproovi puhul käsi-XRF-i tulemused madalamaks pulbermeetodiga saadud väärtustest. Suurim tulemuste erinevus oli kivimiproovil KS22-1, kus käsi-XRF-i tulemus oli 41,1% madalam, väikseim erinevus oli proovil KS22-6 (4,6%).

**Rb** sisalduste erinevused erinevate mõõtmismeetoditel jäid vahemikku 2,5% kuni 33,6%. KS22-6 oli ainuke kõrgema käsi XRF-i tulemusega kivimiproov Rb mõõtmisel.

**Sr** sisaldused näitasid väga väikest erinevust erinevatel mõõtmismeetoditel. Suurim erinevus oli kivimiproovil KS22-5, kus käsi-XRF-i tulemus oli 10,6% madalam. Ülejäänud viiel kivimiproovil erines käsi-XRF-i tulemus sulatusmeetodi tulemusest 1,9% kuni 5,4%.

**Y** sisaldused käsi-XRF-i ja pulbermeetodil olid lähedaste väärtustega. Kivimiproovi KS22-2 ja KS22-5 tulemuste erinevus oli suurem kui teistel kivimiproovidel. Kivimiproovil KS22-2 ületas käsi-XRF-i tulemus pulbermeetodi tulemust 18,3% ning kivimiproovil KS22-5 oli tulemus 21,7% madalam. Ülejäänud neljal katsekehal jäid tulemused vahemikku 4,2% kuni 11,1%. K, Rb, Sr ja Y portatiivse XRF analüsaatori ja sulatusmeetodiga mõõdetud sisalduste võrdlus on toodud joonisel 25.



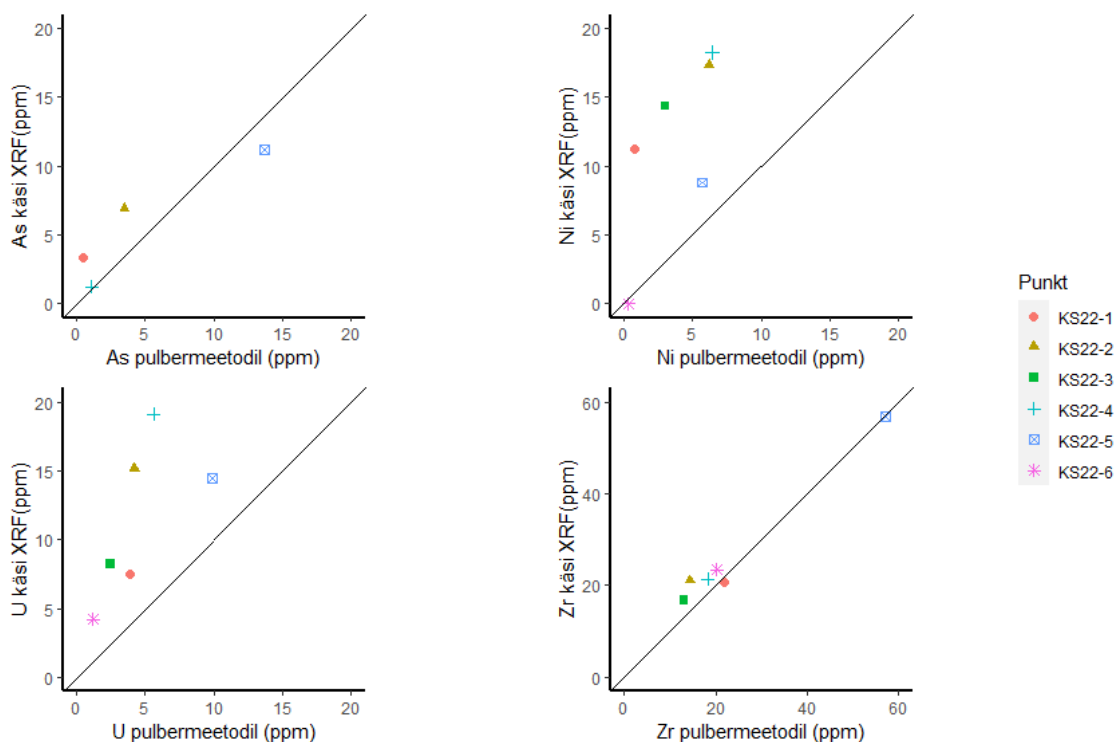
Joonis 25. K<sub>2</sub>O, Rb, Sr ja Y sisalduste võrdlus sulatusmeetodil ja käsi-XRF-iga mõõdetuna.

**As** sisaldust ei tuvastatud kumbagi meetodiga kivimiproovidel KS22-3 ja KS22-6. Käsi-XRF-iga mõõdetud As sisaldused ületasid pulbermeetodiga saadud sisaldusi kivimiproovidel KS22-1 (571%), KS22-2 (96,9%) ja KS22-4 (12,1%). Kivimiproovil KS22-5 oli käsi-XRF-i tulemus 18,5% madalam pulbermeetodi tulemusest.

**Ni** sisaldust ei tuvastanud käsi-XRF kivimiproovil KS22-6. Kivimiproovidel KS22-1, KS22-2, KS22-3 ja KS22-4 ületas käsi-XRF-i tulemus ligikaudu 11 ppm-i võrra pulbermeetodi tulemusi. Väikseim tulemuste erinevus oli kivimiproovil KS22-5, kus käsi-XRF-i tulemus oli 54,4% kõrgem.

**U** sisalduse määramisel ületas käsi-XRF-i andmed pulbermeetodi tulemusi vahemikkus 46,1% kuni 260,2%. Suurim erinevus oli kivimiproovil KS22-6 ning madalaim KS22-5.

Kivimiproovide KS22-1 ja KS22-5 mõõtmisel näitasid käsi-XRF-i ja pulbermeetodil saadud tulemused väikest erinevust **Zr** sisalduses. Kivimiproovil KS22-1 näitas käsi-XRF 5,0% madalamat Zr sisaldust kui pulbermeetodi tulemus ja kivimiproovil KS22-5 oli käsi-XRF-i tulemus 0,6% madalam. Kivimiproovil KS22-4 ja KS22-6 näitas käsi-XRF vastavalt 16,9% ja 15,8% kõrgemat Zr sisaldust ning kivimiproovidel KS22-2 ja KS22-3 olid käsi-XRF-i tulemused madalamad 46,5% ja 27,6%. Joonisel 26 on võrreldud portatiivse XRF analüsaatori ja sulatusmeetodiga mõõdetud As, Ni, U ja Zr sisaldusi.



Joonis 26. As, Ni, U ja Zr sisalduste võrdlus sulatusmeetodil ja käsi-XRF-iga mõõdetuna.

**Cr** sisaldust kivimiproovidel KS22-1 ja KS22-6 käsi-XRF ei tuvastanud. Ülejäänud kivimiproovidel ületas käsi-XRF-i tulemused kuni 24-kordselt pulbermeetodiga saadud tulemusi.

Viiel kivimiproovil kuuest oli käsi-XRF-iga mõõdetud **Pb** sisaldused kõrgemad pulbermeetodiga saadud tulemustest. Sarnaseid tulemusi omasid kivimiproovi KS22-4, KS22-5 ja KS22-6 tulemused, millel käsi-XRF-i tulemused erinesid pulbermeetodiga saadud tulemustest vastavalt 4,6%, 2,0% ja 17,3%. Ülejäänud kivimiproovide tulemuste erinevused jäid piiridesse 65,2% kuni 135,8%.

**Th** sisalduste määramine käsi-XRF-iga ei andnud usaldusväärseid tulemusi. Th sisaldused ületasid käsi-XRF-iga mõõdetuna pulbermeetodi tulemusi 3,4 kuni 14,3 kordselt.

**Zn** sisalduse määramisel näitasid meetodid sarnaseid tulemusi katsekehadel KS22-4 ja KS22-5, kus käsi-XRF näitas 1,7% ja 2,6% madalamat tulemust pulbermeetodist. Katsekehal KS22-6 oli käsi-XRF-i tulemus 50,2% suurem ning ülejäänud katsekehade puhul ületas käsi-XRF-i tulemus pulbermeetodi tulemust 3,3 kuni 8,1 korda.

## 6.5. Karbonaatkivimite läbilõike geokeemiline muutlikkus

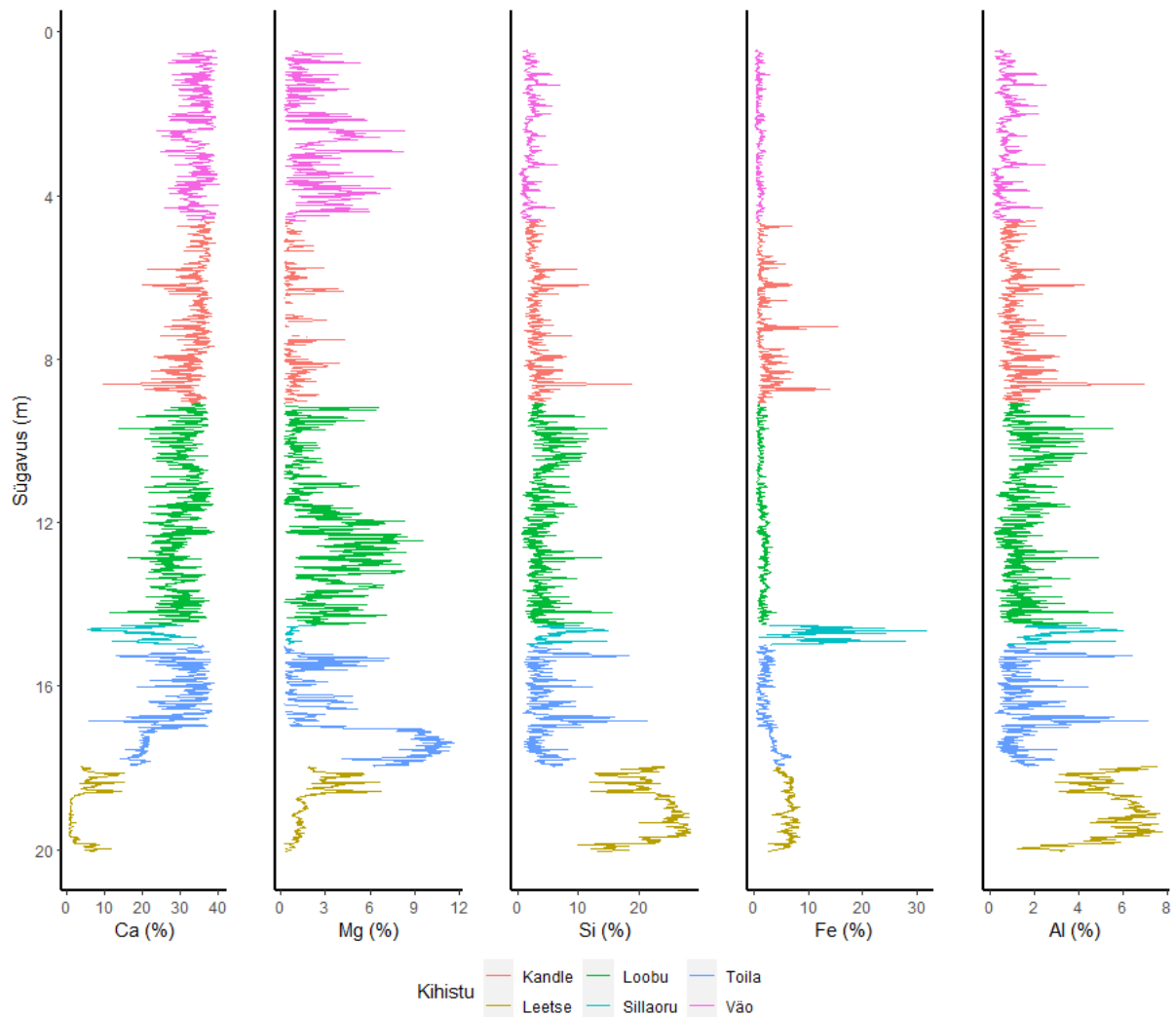
### 6.5.1 Aseri PH012B

**Väo kihistu** (0,45-4,61 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (34,7%), Mg (2,3 %), Si (2,1%). Peamised mikroelemendid on Al (6955 ppm), P (1782 ppm), Fe (7848 ppm), Mn (845 ppm), K (3513 ppm), Sr (151 ppm), Rb (11 ppm), Ti (780 ppm), U (10 ppm), Zr (20 ppm), Ni (14 ppm), Th (25 ppm), Y (16 ppm), Zn (13 ppm). Väo kihistu jaguneb kolmeks kihistikuks: Kostivere (0,45-2,39 m), Pae (2,40-2,71 m) ja Rebala (2,72-4,61 m). Kihistike peamiseks erinevuseks on Pae kihistiku kõrgem Mg sisaldus (4,39 %) võrreldes teiste kihistikega (Rebala ja Kostivere keskmine: 2,0%). Kõrgema Mg sisaldusega piirkond asub ka

Rebala kihistikus lõigul 3,66-4,40 m, kus Mg sisaldus on 3,4%. Aseri PH012B puursüdamiku peamiste elementide geokeemiline muutlikkus on näidatud joonisel 27 ja mõnede madalama sisaldusega elementide geokeemiline muutlikkus joonisel 28 ning lisas 4. Kogu Aseri PH012B puursüdamiku andmestik on toodud elektroonilises lisas 7.

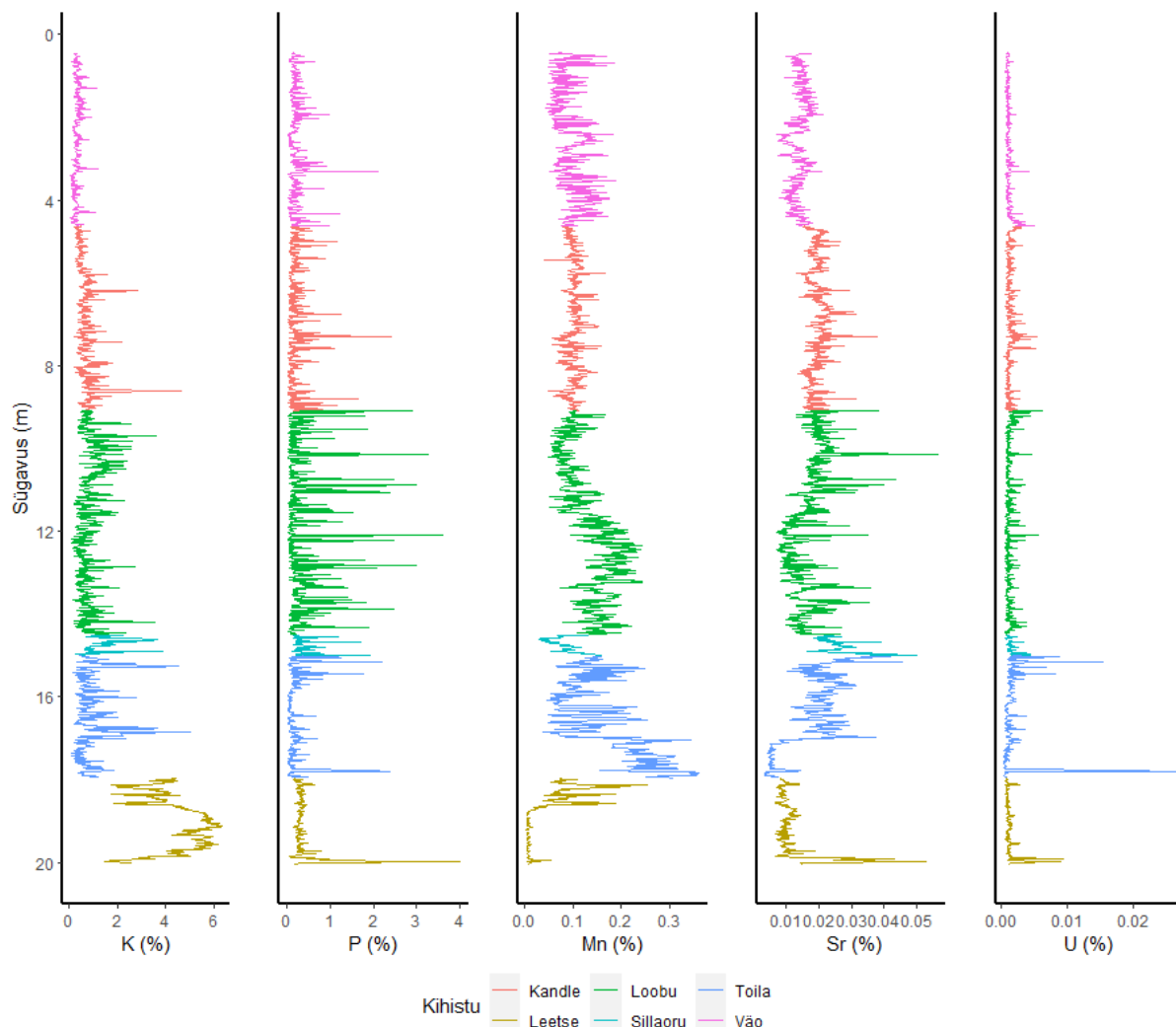
**Kandle kihistu** (4,62-9,08 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (33,9%), Si (3,2%), Fe (1,9%), Al (1,1%). Peamised mikroelemendid on Mg (9504), P (1956 ppm), Mn (1021 ppm), K (7021 ppm), Sr (195 ppm), Rb (20 ppm), Ti (784 ppm), U (13 ppm), Zr (19 ppm), Ni (16 ppm), Th (26 ppm), Y (20 ppm), Zn (10 ppm). Kihistu koosneb kolmest kihistikust: Ojaküla (4,62-5,69 m), Malla (5,70-7,32 m) ja Napa (7,56-9,98 m). Kihistikud suuri erinevusi keemilises koostises ei oma. Ojaküla kihistik on Malla ja Napa kihistikest madalama Si (2,3%) ja Fe (1,4%) sisaldusega (Malla ja Napa keskmised: Si: 3,4% ja Fe: 2,1%).

**Loobu kihistu** (9,09-14,49 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (30,1%), Si (4,2%), Mg (2,9%), Fe (1,5%), Al (1,5%). Peamised mikroelemendid on P (3191 ppm), Mn (1337 ppm), K (8547 ppm), Sr (166 ppm), Rb (27 ppm), Ti (1103 ppm), U (13 ppm), Zr (31 ppm), Ni (17 ppm), Th (28 ppm), Y (19 ppm), Zn (13 ppm). Loobu kihistu koosneb Valgejõe (9,09-11,56 m) ja Utria (11,57-14,49 m) kihistikest. Valgejõe kihistik eristub Utria kihistikust kõrgema Ca (31,8%), Si (4,7%) ja madalama Mg (1,4%) sisalduse poolest (Utria vastavad sisaldused: 28,8%, 3,8% ja 4,1%). Kihistu Si rikkam intervall asub sügavusel 9,80-10,64 m, kus keskmiseks Si sisalduseks on 6,2%.



Joonis 27. Aseri PH012B puursüdamiku geokeemiline muutlikkus Ca, Mg, Si, Fe ja Al näitel.

**Sillaoru** kihistu (14,50-15,00 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (21,9%), Fe (11,1%), Si (6,4%), Al (2,7%), K (1,5%). Peamised mikroelemendid on Mg (8050 ppm) P (4163 ppm), Mn (863 ppm), Sr (265 ppm), Rb (48 ppm), Ti (3416 ppm), U (16 ppm), Zr (63 ppm), Ni (23 ppm), Th (39 ppm), Y (36 ppm), Zn (30 ppm). Sillaoru kihistu koosneb Voka (14,50-14,94 m) ja Pada (14,94-15,00 m) kihistikest. Voka kihistik sisaldab suuremas koguses Fe (11,8%) ja Si (6,8%) võrreldes Pada kihistikuga, kus Fe sisalduseks on 6,6% ja Si sisalduseks 3,3%. Pada kihistu Ca sisaldus on 30,8%, Voka kihistiku puhul 20,4%.



Joonis 28. Aseri PH012B puursüdamiku geokeemiline muutlikkus K, P, Mn, Sr ja U näitel.

**Toila** kihistu (15,01-17,95 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (27,0%), Mg (5,0%), Si (4,1%), Fe (2,6%), Al (1,3%). Peamised mikroelemendid on K (8214 ppm) P (1841 ppm), Mn (1816 ppm), Sr (158 ppm), Rb (32 ppm), Ti (1010 ppm), U (15 ppm), Zr (25 ppm), Ni (16 ppm), Th (27 ppm), Y (21 ppm), Zn (13 ppm). Kihistu koosneb neljast kihistikust: Kalvi (15,01-15,16 m), Telinõmme (15,17-16,69 m), Saka (16,70-17,74 m), Päite (17,79-17,95 m). Ca sisaldus üle 30% on Kalvi (34,1%) ja Telinõmme (31,9%) kihistik. Saka ja Päite kihitikes langeb Ca sisaldus vastavalt 22,0% ja 19,0%-ni ning Mg sisaldused tõuseva 8,3%-le ja 7,8%-le. Kõrgeim Si sisaldus (5,1%) on Päite kihitikus. Üle 5 % Si sisaldus leidub ka lõikudel 15,18-15,29 m ja 16,68-16,95 m.

**Leetse** (17,97-20,03 m) kihistu elemendid sisaldusega üle 1%: Si (22,7%), Fe (6,3%), Al (5,5%), K (4,5%), Ca (3,7%), Mg (2,0%). Peamised mikroelemendid: S (9467 ppm), P (3367 ppm), Mn (414 ppm), Sr (109 ppm), Rb (164 ppm), Ti (3146 ppm), U (12 ppm), Zr (101 ppm), Ni (23 ppm), Th (35 ppm), Y (33 ppm), Zn (29 ppm). Kihistu ülemises osas (17,97-18,63 m) on kõrgemad Mg ja Ca sisaldused, keskmiste väärtustega 3,4% ja 7,4%. Ca sisalduse tõus esineb ka kihistu alumises osas (19,83-20,03 m), kus Ca sisalduseks on 6,1%. Kõrgema Ca ja Mg väärtustega aladel langeb Si sisaldus 19,3%-le ja 15,7%-le.

Väiksemas koguses leidis puursüdamikus järgnevaid elemente: Mo, Cu, Cr, Co, As. Mo leidub kogu puursüdamiku ulatuses küllaltki hajusalt. Need elemendid on portatiivse XRF analüsaatori määramispiiri aluste või lähedaste sisaldustega ning seega nende väärtusi ei saa tõsiselt võtta. Suurima Mo sisaldusega on Leetse kihistus, kus sisaldused ulatuvad 5-24 ppm-ni ning keskmiseks väärtuseks on 7 ppm. Cu sisaldus on samuti suurim Leetse kihistus. Cu sisaldus ulatub kuni 79 ppm ning keskmiseks väärtuseks on 17 ppm. Cr sisaldust leidub eraldatud punktideni kogu puursüdamiku ulatuses, välja arvatud Sillaoru ja Leetse kihistud, kus sisaldused on suuremad. Keskmised sisaldused on vastavalt 95 ppm ja 108 ppm ning maksimumväärtused ületavad 200 ppm. Co põhiline sisaldus on ainult Leetse kihistus, kus keskmiseks väärtuseks on 203 ppm ning maksimumväärtuseks 388 ppm. Arseeni leidub hajusalt Vão ja Toila kihistutes. Sisaldused on suuremad Valgejõe ja Napa kihistikes. Suurimad As väärtused on Sillaoru ja Leetse kihistikes, kus sisaldused on vastavalt 30 ppm ja 10 ppm.

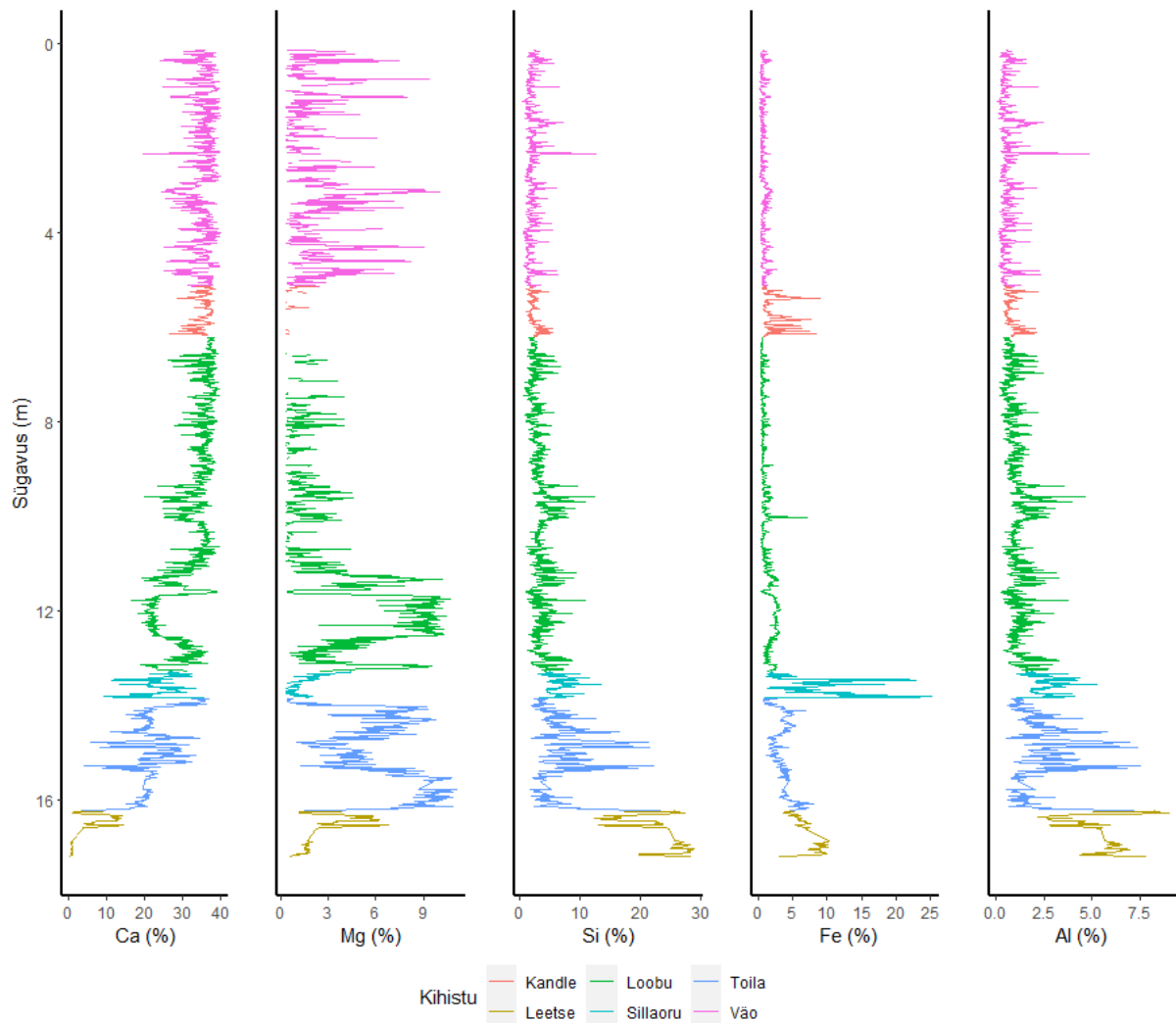
### 6.5.2 Toolse PH014B

**Vão** kihistu (0,15-5,13 m) sisaldab kolme elementi sisaldusega üle 1%: Ca (35,2%), Mg (2,3%), Si (2,0%). Peamised mikroelemendid on Al (5985 ppm), P (1952 ppm), Fe (8841 ppm), Mn (959 ppm), K (3250 ppm), Sr (139 ppm), Rb (10 ppm), Ti (750 ppm), U (11 ppm), Zr (18 ppm), Ni (15 ppm), Th (26 ppm), Y (16 ppm), Zn (90 ppm). Vão kihistu jaguneb kolmeks kihistikuks: Kostivere (0,15-2,98 m), Pae (2,99-3,22 m) ning Rebala (3,23-5,13 m). Pae kihistik erineb teistest kõrgema Mg (5,3%) ja P sisalduse (420 ppm) poolest (Rebala ja Kostivere keskmine P sisaldus on 1851 ppm) ning Rebala kihistik madalama Si (1,8%) sisalduse poolest. Toolse PH014B puursüdamiku peamiste elementide geokeemiline muutlikkus on näidatud joonisel 29 ja mõnede madalama sisaldusega elementide geokeemiline muutlikkus joonisel 30 ning lisas 5. Kogu Toolse PH014B puursüdamiku andmestik on toodud elektroonilises lisas 8.

**Kandle** kihistu (5,14-6,20 m) sisaldab kolme elementi sisaldusega üle 1%: Ca (35,3%), Si (2,4%), Fe (2,3%). Peamised mikroelemendid: Al (8571 ppm), Mg (7094 ppm), P (3566 ppm), Mn (954 ppm), K (4933 ppm), Sr (222 ppm), Rb (14 ppm), Ti (1168 ppm), U (13 ppm), Zr (24 ppm), Ni (16 ppm), Th (29 ppm), Y (23 ppm), Zn (13 ppm). Kihistu piires esineb kolm kõrgema Fe sisaldusega intervalli lõikudel 5,30-5,41 m, 5,75-5,87 m ja 5,93-6,16 m, kus Fe sisaldused on vastavalt 4,4%, 4,0% ja 3,23%. Viimane suurema Fe sisaldusega intervall vastab peaaegu täielikult Malla kihistikule (5,78-6,20 m).

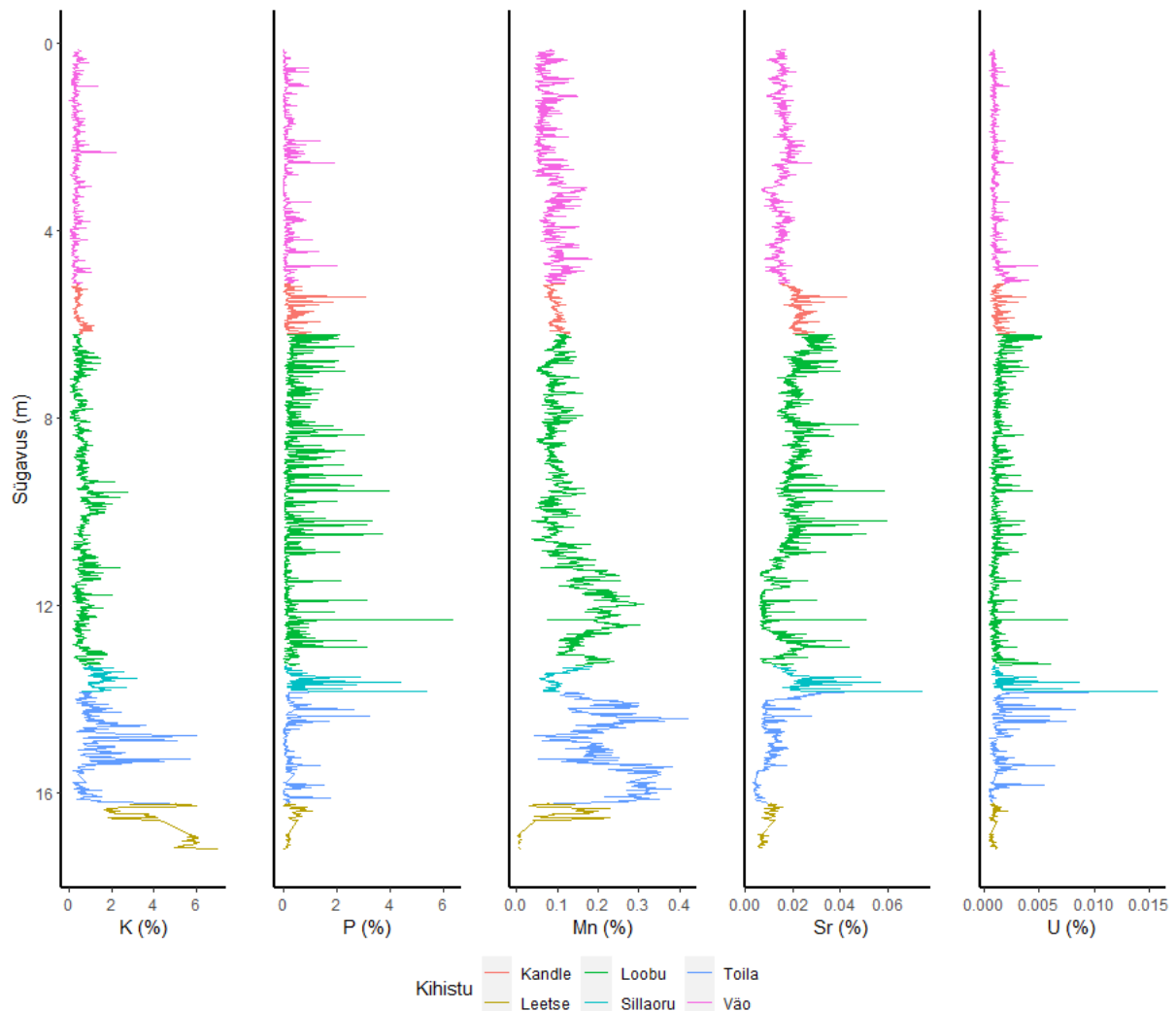
**Loobu** kihistu (6,21-13,27 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (32,4%), Mg (3,4%), Si (3,3%), Fe (1,2%), Al (1,1%). Peamised mikroelemendid: P (4372 ppm), Mn (1254 ppm), K (6478 ppm), Sr (188 ppm), Rb (18 ppm), Ti (911 ppm), U (13 ppm), Zr (24 ppm), Ni (16 ppm), Th (28 ppm), Y (20 ppm), Zn (13 ppm). Loobu kihistu jaguneb Valgejõe (6,21-10,94 m) ja Utria (10,95-13,27 m) kihistikeks. Peamine erinevus kihistike vahel on Ca ja Mg sisaldustes. Valgejõe kihistiku keskmiseks Ca ja Mg sisaldusteks on 35,2% ja 1,2% ning Utria vastavad sisaldused on 26,9% ja 5,9%. Valgejõe kihistikus lõigul 9,31-10,11 m langeb keskmine Ca sisaldus 31,4% ning Mg sisaldus tõuseb 1,8%. Utria kihistikus moodustab Mg rikkaima intervalli 11,73-12,49 m lõik, kus Mg sisalduseks on 9,0%.





Joonis 29. Toolse PH014B puursüdamiku geokeemiline muutlikkus Ca, Mg, Si, Fe ja Al näitel.

**Sillaoru** kihistu (13,28-18,83 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (23,1%), Fe (8,2%), Si (6,7%), Al (2,6%), Mg (1,6%), K (1,5%). Peamised mikroelemendid: P (7675 ppm), Mn (1015 ppm), Sr (237 ppm), Rb (42 ppm), Ti (3087 ppm), U (22 ppm), Zr (54 ppm), Ni (14 ppm), Th (37 ppm), Y (53 ppm), Zn (22 ppm). Kihistus esineb kaks madalama Ca sisaldusega intervalli sügavusel 13,42-13,59 m ja 13,73-13,81 m, kus keskmised Ca sisaldused on vastavale 20,6% ja 18,9%. Samadel tasemetel omavad keskmisest suuremat sisaldust Si , Al, Ti, Fe, Zr ja Y.



Joonis 30. Toolse PH014B puursüdamiku geokeemiline muutlikkus K, P, Mn, Sr ja U näitel.

**Toila** kihistu (13,84-16,21 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Ca (22,1%), Mg (6,3%), Si (6,5%), Fe (3,5%), Al (2,2%), K (1,2%). Peamised mikroelemendid: P (3022 ppm), Mn (2285 ppm), Sr (105 ppm), Rb (41 ppm), Ti (1222 ppm), U (16 ppm), Zr (32 ppm), Ni (16 ppm), Th (26 ppm), Y (24 ppm), Zn (17 ppm). Toila kihistu koosneb neljast küllaltki erinevast kihistikust: Kalvi (13,84-13,98 m), Telinõmme (13,99-15,31 m), Saka (15,32-16,07 m) ja Päite (16,08-16,21 m). Kalvi kihistiku moodustab kõrge Ca sisaldusega (33,76 %) kivim. Telinõmme kihistiku ülemise osa (13,99-14,59 m) sisaldab ühtlaselt madalat Ca (20,44 %) ja kõrget Mg 6,94 %) sisaldust. Kihistiku alumise osa Ca ja Mg väärtused omavad suurt muutlikust, Mg väärtused ulatuvad 1,0-7,6% ning Ca väärtused 4,1-34,3%. Saka kihistiku Mg ja Ca väärtused on küllaltki stabiilsed. Keskmisteks sisaldusteks on vastavalt 8,9% ja 20,3%. Päite kihistu alumine osa tähistab järsku Ca ja Mg sisalduse langust. Kõrgem Si sisaldus leidub Telinõmme (7,5%) ja Päite (7,8%) kihistikes.

**Leetse** kihistu (16,22-17,18 m) elemendid sisaldusega üle 1%: Si (22,9%), Fe (7,3%), Al (5,3%), Ca (4,8%), K (4,4%), Mg (2,8%). Peamised mikroelemendid: S (893 ppm), P (3361 ppm), Mn (711 ppm), Sr (92 ppm), Rb (169 ppm), Ti (2653 ppm), U (9 ppm), Zr (93 ppm), Ni (21 ppm), Th (34 ppm), Y (33 ppm), Zn (25 ppm). Kihistiku ülemine osa (16,22-16,60 m) koosneb kõrgema Mg ja Ca sisaldusega kivimist, kus

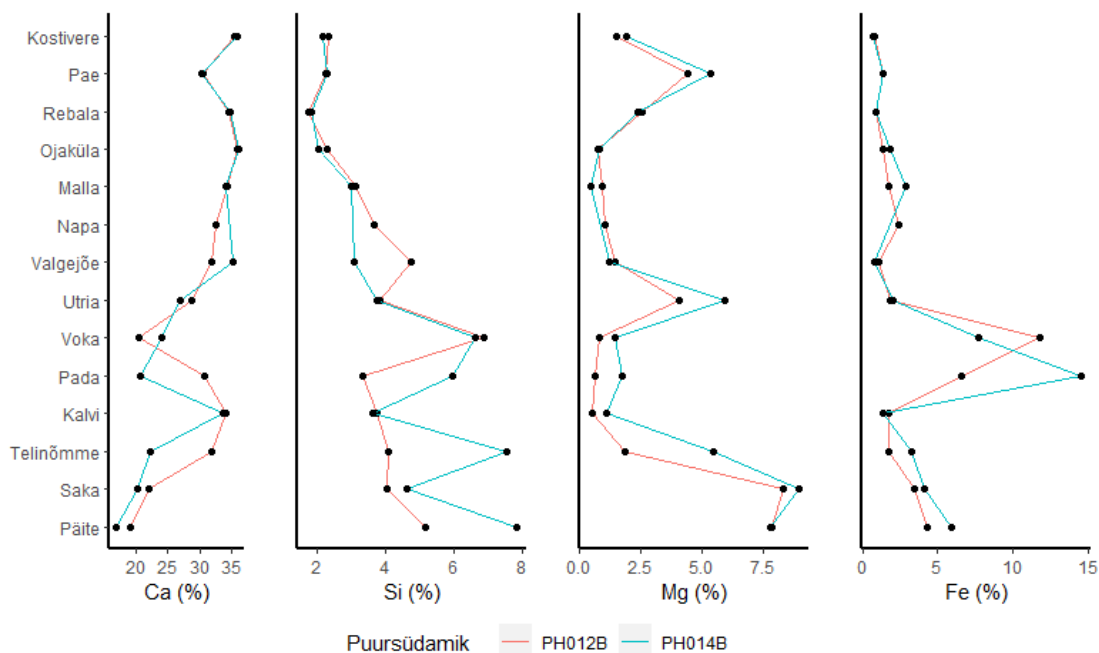
elementide sisaldused on vastavalt 3,9% ja 8,3%. Kihistu alumises osas (16,86-17,18 m) on Ca ja Mg keskmisteks väärtusteks 0,7% ja 1,5%. Kihistu alumises osas suureneb oluliselt Si sisaldus (26,3%).

Lisaks leidub puursüdamiku eri intervallides väiksemal määral järgnevaid elemente: Mo, Cu, Cr, Co, As. Need elemendid on portatiivse XRF analüsaatori määramispiiri aluste või lähedaste sisaldustega ning seega nende väärtusi ei saa tõsiselt võtta. Üksikuid Mo sisaldusi tuvastas analüsaator kogu puursüdamiku ulatuses, mille sisaldused jäid vahemikku 5-11 ppm. Cu sisaldust leidis hajusalt igas kihistus, kus sisaldused jäid valdavalt alla 20 ppm. Suuremas koguses leidis Cu sisaldust Toila (15 ppm) ja Leetse (24 ppm) kihistutes. Cr suuremad sisaldused on Sillaoru ja Leetse kihistutes. Sillaoru keskmine Cr sisaldus on 117 ppm ja Leetse 89 ppm. Suurim Co sisaldus on Leetse kihistus, kus keskmiseks väärtuseks on 241 ppm. Üksikute punktidenäid leidis Co ka teistes kihistutes. Väo kihistus leidis arseeni hajusalt, sisaldused suurenesid Kandle kihistus, kus arseeni leidis peamiselt kihistu ülemises ja alumises osas (sisaldused jäid 3-28 ppm vahele). Suurim As sisaldus leidis Loobu kihistus, kus keskmiseks väärtuseks on 8 ppm.

## 6.6 Läbilõigete geokeemiline korrelatsioon

Võrreldes Toolse PH014B ja Aseri PH012B puursüdamike **Kostivere** kihistikke võib järeldada, et kihistiku piires on kõrgema savikusega Aseri maardla, mille Si ja Al sisaldused on vastavalt 8,0 ja 23,4% kõrgemad. Teised savimineraalides leiduvad elemendid nagu K ja Ti on 1,1 ja 1,3% kõrgemad ning Rb ja Zr on 5,5 ja 3,6% ja madalamad. Lubjakivi dolomiidistumisele viitav Mg sisaldus on Aseri maardlas 27,1% madalam ning Mg sisaldusega hästi korreleeruvad Fe ja Mn on 12,9 ja 10,6% kõrgemad. Mg ja Fe sisalduste erinevuste põhjuseks võib olla Fe hea korrelatsioon Al-ga (0,57), mis tähendab, et osa Fe-d võib asuda savimineraalides. Ca sisaldus sõltub suuresti kui palju on kivimis mittekarbonaatseid lisandeid (Si, Al, Fe jne). Kõrgema savikus ja madalama dolomiitsuse tulemusel on Aseri puursüdamiku Kostivere kihistiku Ca sisaldus ainult 1% madalam. Ca sisaldusega heas korrelatsioonis olev Sr on Aseri maardlas 6,5% madalam. Y sisaldus on 2,8% madalam Aseri maardlas. Mõnede elementide muutlikkused kihistike lõikes on toodud joonistel 31 ja 32. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega P, S, Mo, Ni, Th, U, Zn ja madalama sisaldusega As, Ba, Co, Cr, Cu, Pb.

Mõlemas maardlas on **Pae** kihistik kõrgema dolomiitsusega kui Kostivere kihistikus. Sarnaselt Kostivere kihistikuga on Aseri maardla Mg sisaldus madalam (21,3%) ning korreleeruvad elemendid Mn ja Fe on vastavalt 1,0% kõrgem ja 5,1% madalam. Savi mineraalides leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega Al (6,6%) ning madalama sisaldusega Si (1,5%), Ti (15,0%), K (10,4%), Rb (27,5%) ja Zr (22,6%). Ca sisalduses ei ole maardlates suur erinevust, olles kõigest 1% kõrgem Aseri maardlas. Sr ja Y sisaldused on 8,9 ja 5,7% madalamad Aseri maardlas. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega P, S, As, Ni, Pb, Th, U, Zn ja madalama sisaldusega Mo.



Joonis 31. Ca, Mg, Si Fe keskmised sisaldused kihistike lõikes Aseri ja Toolse puursüdamikes.

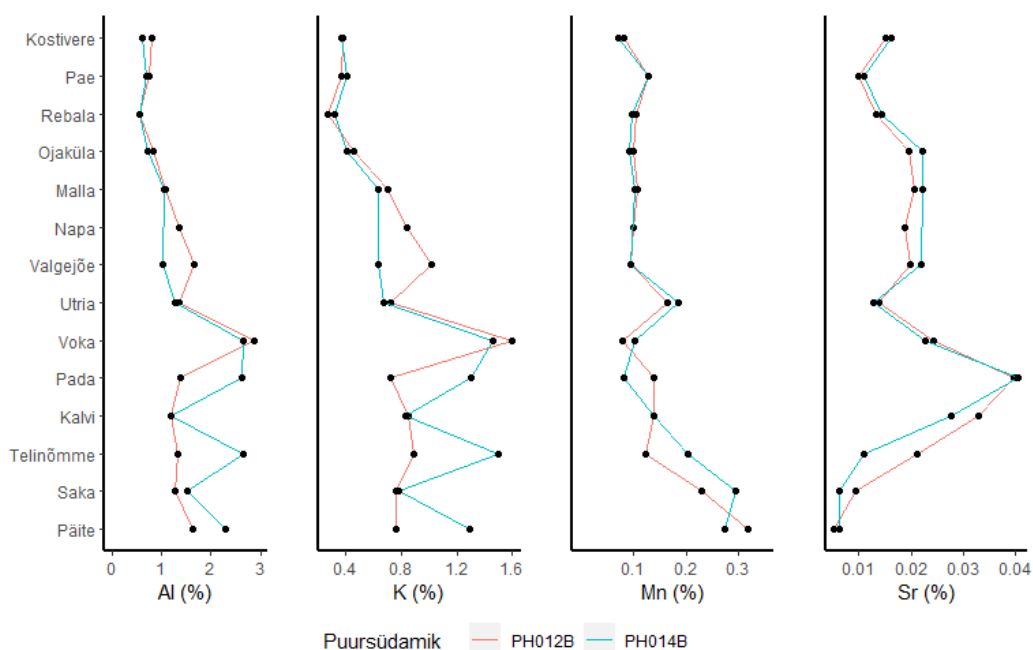
**Rebala** kihistikus on kõrgema dolodmiitsusega Aseri maardla, kus Mg, Mn ja Fe sisaldused on 6,5; 7,5 ja 4,3% kõrgemad. Sarnaselt Pae kihistikuga on Aseri maardlas kõrgem Al sisaldus (2,1 %) ning madalam Si (5,3%), Ti (6,4%), K (18,9%), Rb (17,8%) ja Zr (16,0%) sisaldus. Aseri maardla Ca ja Sr sisaldused on 0,7 ja 6,9% madalamad ning Y sisaldus 1,8% kõrgem. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega P, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Th, U, Zn ja madalama sisaldusega S, As, Ba.

**Ojaküla** kihistik on mõlemas maardlas üks madalaima dolomiitsusega intervall. Aseri maardla Mg sisaldus on 8,8% madalam Toolse maardlast. Madala dolomiitsuse ja rauaoiidide tõttu puudub ka korrelatsioon Fe ja Mg vahel. Kuna Aseri maardlas on Ojaküla kihistik paksem, siis on ka rauaoiidide sisaldus hajusam kui Toolse maardlas ning keskmine Fe sisaldus madalam 31,7%. Kõrgema savikusega on Aseri maardla, kus Si (11,7%), Al (12,7%), K (11,3%), Rb (5,1%) ja Zr (5,3%) on kõrgema sisaldusega. Ti sisaldus korreleerub rauaoiidide piirkonnas Fe sisaldusega, mille tulemusel on Ti sisaldus Aseri maardlas 4,8% madalam. Ca sisalduses maardlates suurt erinevust ei ole, olles kõigest 0,3% madalam Aseri maardlas. Y ja Sr sisaldused on 32,2 ja 13,4% madalam ning Mn 9,5% kõrgem Aseri maardlas. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega Co, Cr, Cu, Mo, Th, U, V, Zn ja madalama sisaldusega P, S, As, Ba.

Sarnaselt Ojaküla kihistikule on ka **Malla** kihistik Aseri maardlas paksem ning selle tulemusel rauaoiidid paiknevad hajusamal, mille tõttu on Fe ja Ti sisaldused Aseri maardlas 63,7 ja 11,8% madalamad. Kõrgem savikus on Aseri maardlas, kus Si (4,6%), Al (1,5%), K (10,2%), Rb (9,8%) ja Zr (7,2%) sisaldused on kõrgemad. Kõrgema dolomiitsusega on Aseri maardla, kus Mg sisaldus on 53,4% ja Mn 4,3% kõrgem Toolse maardlast. Ca sisalduses 0,3% kõrgem Aseri maardlas. Sr ja Y on 8,5 ja 30,3% madalam Aseri maardlas. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega As, Co, Mo, Nb, Ni, Pb ja madalama sisaldusega P, S, Cr, Th, U, Zn.

**Valgejõe** kihistik on kõrgema dolomiitsuse ja savikusega Aseri maardlas. Dolomiidis leiduvate elementide nagu Mg, Mn ja Fe sisaldused on 13,6; 0,5 ja 28,1% Aseri maardlas kõrgemad ja savimineraalide leiduvad elemendid nagu Si, Ti, Al, Rb ja Zr on vastavalt 34,8; 26,1; 37,5; 37,9; 42,9 ja 32,1% kõrgemad võrreldes Toolse maardlaga. Dolomiidi ja savimineraalid leviku tõttu Aseri maardla valgejõe kihistiku Ca sisaldus 10,7% madalam võrreldes Toolse maardlaga. Sarnaselt Ca-ga on ka Sr sisaldus Aseri maardlas 10,0% madalam ja Y sisaldus 17,5% madalam. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega Ba, Cr, Cu, Ni, Th, Zn ja madalama sisaldusega P, S, As, Co, Mo, Nb, Pb, U.

**Utria** kihistikus natuke kõrgema savikusega on Aseri maardla, kus kõrgema sisaldusega on Si (2,3%), Al (4,8%), Ti (12,7%), K (6,4%), Rb (14,1%) ja Zr (6,7%). Suur erinevus on maardlate dolomiitsuses, mis on oluliselt kõrgem Toolse maardlas. Võrreldes Toolse maardlaga on Aseri maardla Utria kihistikus Mg, Fe ja Mn sisaldused 44,5; 9,7 ja 12,0% madalamad. Ca, Y ja Sr on kõrgema sisaldusega Aseri maardlas, kus Y ja Ca sisaldus on 2,6 ja 6,6% kõrgem ning Sr sisaldus 9,0% kõrgem kui Toolse maardlas. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega S, Cu, Mo, Ni, Pb, Th, U ja madalama sisaldusega P, As, Co, Cr ja Zn.



Joonis 32. Al, K, Mn ja Sr keskmised sisaldused kihistike lõikes Aseri ja Toolse puursüdamikes.

**Voka** kihistikus on suurema mittekarbonaatsete lisandite osakaal Aseri maardlas, kus suurema rauaooidide sisalduse tõttu on Aseri maardla Fe ja Ti sisaldused kõrgemad 34,7 ja 15,6%. Aseri maardlas on kõrgem ka savimineraalides leiduvate elementide osakaal: Si (3,5%), Al (8,2%), K (8,6%), Rb (20,4%), Zr (20,9%). Madalama sisaldusega Aseri maardlas on Ca (18,0%), Mg (75,1%), Mn (33,2%), Y (36,7%). Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega As, Co, Cu, Mo, Nb, Ni, Pb, Th, Zn ja madalama sisaldusega P, Cr, U.

**Pada** kihistikus on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega peamistest elementidest ainult Mn (41,6%) ja Ca (33,0%). Madalama sisaldusega Aseri maardlas on: Si (80,1%), Ti (68,3%), Al (89,2%), Fe (122,0%), Mg (172,9%), K (80,4%), Rb (81,3%), Sr (2,3%), Y (231,6%), Zr (74,8%). Väiksemates kogustes leiduvatest

elementides on madalama sisaldusega Aseri maardlas P, As, Cr, Cu, Nb, Ni, Th, U, Zn ning kõrgema sisaldusega Pb, V.

Toolse ja Aseri maardla **Kalvi** kihistiku savikus suure erinevust ei ole. Savimineraalides leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega Si (3,4%), Ti (8,1%), Al (2,0%), K (2,9%), Rb (16,3%) ning madalama sisaldusega on Zr (2,0%). Mg sisalduses esineb maardlate vahel 124,6% erinevus (madalam Aseri maardlas). Toolse maardlas esinev Fe – K vahelisest korrelatsioonist võib järeldada, et Fe asub osaliselt glaukoniidis ning Aseri maardla kõrgemast Mg – Fe vahelisest korrelatsioonist, et Aseri maardlas asub Mg dolomiidis. Fe sisaldus on 21,6% kõrgem Aseri maardlas. Ca, Y ja Sr sisaldused on 0,9; 27,2 ja 15,4% kõrgemad Aseri maardlas. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega P, Cr, Ni, Pb, Th, U, Zn ja väiksema sisaldusega Cu, Mo.

**Telinõmme** kihistiku dolomiitsus ja savikus on madalam Aseri maardlas. Aseri maardlas on madalama sisaldusega savimineraalides esinevad elemendid nagu Si (85,4%), Ti (27,8%), Al (100,4%), K (69,7%), Rb (38,3%) ja Zr (36,6%) ja dolomiidis esinevad elemendid nagu Mg (194,9%), Mn (65,2%), Fe (85,4%). Aseri maardlas on kõrgema sisaldusega Ca (30,6%) ja Sr (47,7%). Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega As, Ba, Co, Cu, Mo, Pb, Th, V, ja madalama sisaldusega P, S, Cr, Nb, Ni, ja Zn.

**Saka** kihistikus jätkub Aseri maardla madalam dolomiitsus ja savikus, kuid erinevuste vahe on väiksem kui Telinõmme kihistikus. Savimineraalide esinevatest elementidest on madalama sisaldusega Aseri maardlas Si (15,0%), Al (18,6%), K (2,8%) ning kõrgema sisaldusega Ti (13,1%), Rb (6,1%) ja Zr (17,9%). Dolomiidis leiduvad elemendid Mg, Fe ja Mn sisaldused on Aseri maardlas madalamad vastavalt 7,9; 20,8 ja 28,7%. Ca ja Sr sisaldused on 7,9 ja 32,7% kõrgema ja Y 15,8% madalama sisaldusega Aseri maardlas. Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega As, Cr, Cu, Ni, Pb, Th, Zn ja madalama sisaldusega P, S ja U.

**Päite** kihistikus on peamistest elementidest kõrgema sisaldusega Aseri maardlas ainult Ca (12,1%), Mg (0,5%) ja Mn (13,6%). Aseri maardlas on madalama sisaldusega kõik savimineraalides leiduvad elemendid: Si (51,6%), Ti (50,2%), Al (40,4%), K (71,2%), Rb (89,6%) ja Zr (61,7%). Lisaks on väiksema sisaldusega ka Fe (36,5%), Sr (19,2%) ja Y (3,6%). Väiksemates kogustes leiduvatest elementidest on Aseri maardlas kõrgema sisaldusega S, As, Cr, Mo, Th, U ja madalama sisaldusega P, Ni, Pb, Zn.

## 6.7 Elementide suhted

**Kostivere** kihistikus on kolm korreleeruvate elementide rühma (Si – Al – K – Rb – Zr – Ti, Mg – Fe – Mn, P – Y). Si, Al ja K viitab savimineraalide sisaldusele kivimis. Toolse puursüdamikus on kõrvalekalle seoses Si – K, Si – Zr ja Si – Rb suhetega lõigul 1,65 – 1,74 m, kus K, Zr ja Rb suhteline sisaldus Si-ga on madalam võrreldes ülejäänud kihistikust. Selles intervallis on kõrgem Al sisaldus, mis võib tähendada kõrgemat illiit-smektiidi sisaldust. Mg kõrgem sisaldus näitab lubjakivi dolomiidistumist ning dolomiidi isomorfsete lisanditena võivad esineda Fe ja Mn (Viiding, 1984), seega Mg – Fe – Mn korrelatsioonist võib järeldada, et Fe ja Mn sisaldus tuleneb antud intervallis dolomiidist. Lisaks võib osa Fe-d sisalduda püriidis, millele viitab S sisaldus Toolse puursüdamikus.

**Pae** kihistiku elementide seosed sarnanevad Kostivere kihistikuga. Peamised erinevused on suurem Mg – Fe ja Mg – Mn vaheline korrelatsioon ning Ca – Sr korrelatsioon ( $r = 0,87/0,86$ ). Kihistike vahelised erinevused tulenevad Pae kihistiku suuremast dolomiitsusest.

**Rebala** kihistiku korreleeruvad elemendid on Si – Al – Ti – K – Rb – Zr, Fe – Mn – Mg, Ca – Sr ja P – Y. Tulenevalt madalamast dolomiitsusest on ka madalamad Sr – Ca ja Mg – Fe – Mn vahelised korrelatsioonid võrreldes Pea kihistikuga. Joonisel 33 on toodud Vao kihistu geokeemiline korrelatsioon.



Joonis 33. Toolse PH014B puursüdamiku Vao kihistu geokeemiline korrelatsioon.

**Ojaküla** kihistiku Aseri ja Toolse puursüdamike elementide korrelatsioonid näitavad teatud määral erinevusi. Aseri puursüdamiku elementidest korrelatsioonikordajaga  $> 0,75$  on Si – Al, Si – K, P – Y. Lisaks eelnevalt mainitud elementidele on Toolse puursüdamikus korrelatsioonikordajaga  $> 0,75$  Si – Rb, Si – Zr, Ti – Fe, P – Sr. Erinevused puursüdamike elementide suhetes tulenevad rauaooidide sisaldavatest intervallidest, kus Fe sisaldusega korreleerub Ti ( $r = 0,87$ ) ning vähemal määral Pb ( $r = 0,70$ ) ja Th ( $r = 0,65$ ). Aseri puursüdamikus on Th ja Pb korrelatsioon Fe-ga madalam.

**Malla** kihistiku Aseri ja Toolse puursüdamikes korreleeruvad ( $r > 0,85$ ) Si – K, Si – Al, Si – Rb, Si – Zr, P – Y. Erinevused puursüdamike vahel on Si – Ti ( $r = 0,81$ ), Mg – Mn ( $r = 0,77$ ) korrelatsioonid, mis esineb Aseri puursüdamikus ning Fe – Ti ( $r = 0,78$ ), P – Sr ( $r = 0,83$ ) korreleeruvad Toolse puursüdamikus.

Erinevuste põhjuseks on varieeruv rauaoidide sisaldus, mis on suurem Toolse puursüdamikus. Kui Toolse läbilõikes langevad Ti ja Fe sisalduse muutused kokku, siis Aseri kahes ooidirikas kihis toimub Ti sisalduse suurenemine ühel juhul pärast Fe sisalduse suurenemist ja teisel juhul enne seda. Aseri puursüdamikus korreleeruvad Sr – P ainult kõrge ooidide sisaldusega piirkondades.

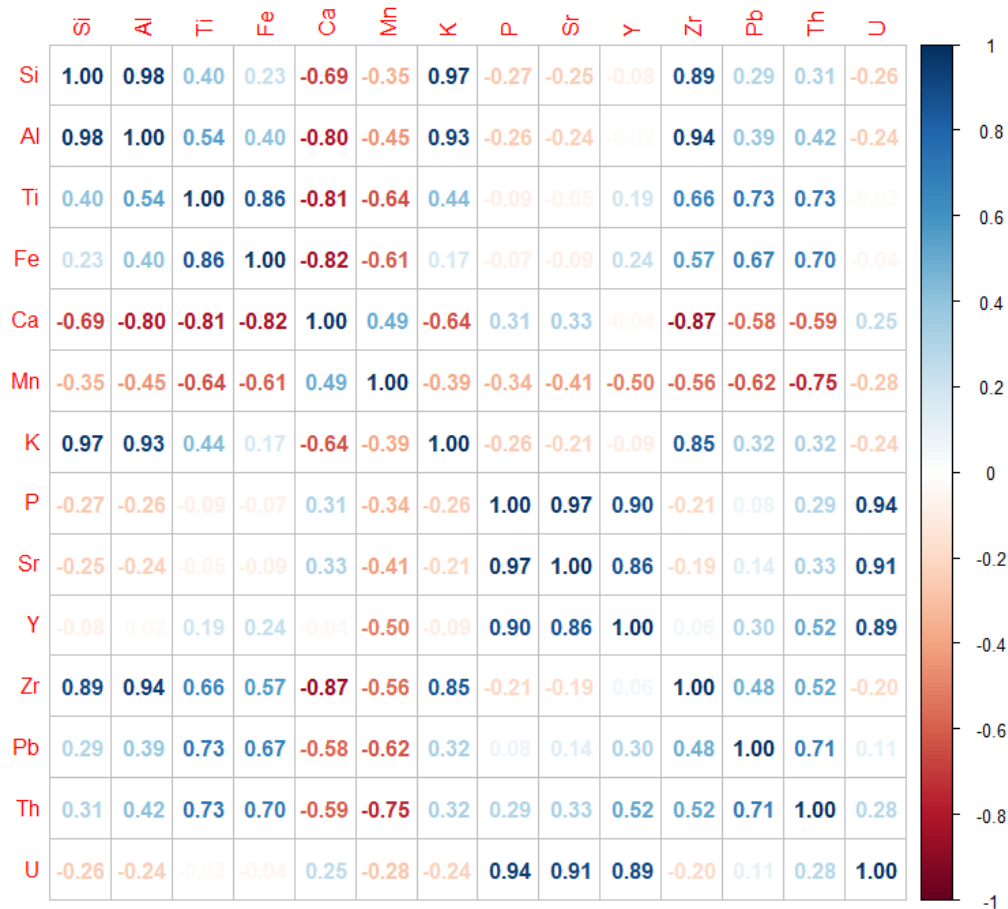
**Napa** kihistik on esindatud ainult Aseri puursüdamikus. Kihistiku elementide suhted sarnanevad Malla kihistikuga. Peamine erinevus on Si – Al – Ti – K – Zr – Rb kõrgem omavaheline korrelatsioon.

**Valgejõe** kihistikus jätkub Si – Al – K – Rb – Zr kõrge korrelatsioon. Mõnevõrra madalam on Si – Ti korrelatsioon Toolse puursüdamikus, kus  $r = 0,85$ , võrreldes Aseri puursüdamikuga, kus Si – Ti korrelatsioonikordaja on 0,94. Esineb ka P – Sr ( $r = 0,78/0,83$ ), P – Y ( $r = 0,96/0,92$ ) ja P – U ( $r = 0,83/0,85$ ) korrelatsioon. Kivimi madalast dolomiitsusest tingituna esineb ka Mg – Fe ( $r = 0,74/0,70$ ) ja Mg – Mn ( $r = 0,76/0,75$ ) korrelatsioon.

**Utria** kihistiku suurim erinevus Valgejõe kihistikust on suurem dolomiitsus, mis väljendub ka paremas korrelatsioonis Mg – Fe ( $r = 0,80/0,90$ ) ja Mg – Mn ( $r = 0,89/0,83$ ) vahel. Vähenenud on korrelatsioonid P – Sr ( $r = 0,67/0,70$ ) ja P – U ( $r = 0,79/0,65$ ). Toolse puursüdamikus korreleeruvad Pb ja P sisaldused ( $r = 0,69$ ). Utria kihistikus on Si – Al – K – Rb – Zr – Ti vaheline korrelatsioon kõrge.

Aseri ja Toolse puursüdamike **Sillaoru** kihistu elementide korrelatsioonis esineb erinevusi. Sarnaselt eelnevatele ooidi sisaldavatele kihtide on Toolse puursüdamikus Ti – Fe korrelatsioon parem kui Aseri maardlas, korrelatsioonikordajad on vastavalt 0,86 ja 0,76. Kõrgem korrelatsioon esineb Toolse puursüdamikus ka Ti – Pb ( $r = 0,73$ ) ja P – Sr ( $r = 0,97$ ) vahel, Aseri puursüdamikus on vastavad korrelatsioonikordajad 0,28 ja 0,64. Väiksema erinevusega korrelatsioon Aseri ja Toolse puursüdamike vahel: Ti – Th ( $0,77/0,73$ ), P – Y ( $0,89/0,90$ ), P – U ( $0,84/0,94$ ) ja Si – K – Rb – Zr. Joonisel 34 on toodud Sillaoru kihistu geokeemiline korrelatsioon.





Joonis 34. Toolse PH014B puursüdamiku Sillaoru kihistu geokeemiline korrelatsioon.

**Kalvi** kihistikus korreleeruvad Si – Al – Rb – Zr – K. Si – Zr ( $r = 0,80$ ) korrelatsioon Toolse puursüdamikus on mõnevõrra madalam võrreldes Aseri puursüdamikuga, kus  $r = 0,95$ , ja eelnevates kihistikutes esineva korrelatsiooniga. Teised korreleeruvad elemendid on Ti – Zr ( $r = 0,72/0,68$ ), P – Sr ( $r = 0,74/0,65$ ), P – Y ( $r = 0,90/0,90$ ), P – U ( $r = 0,96/0,95$ ).

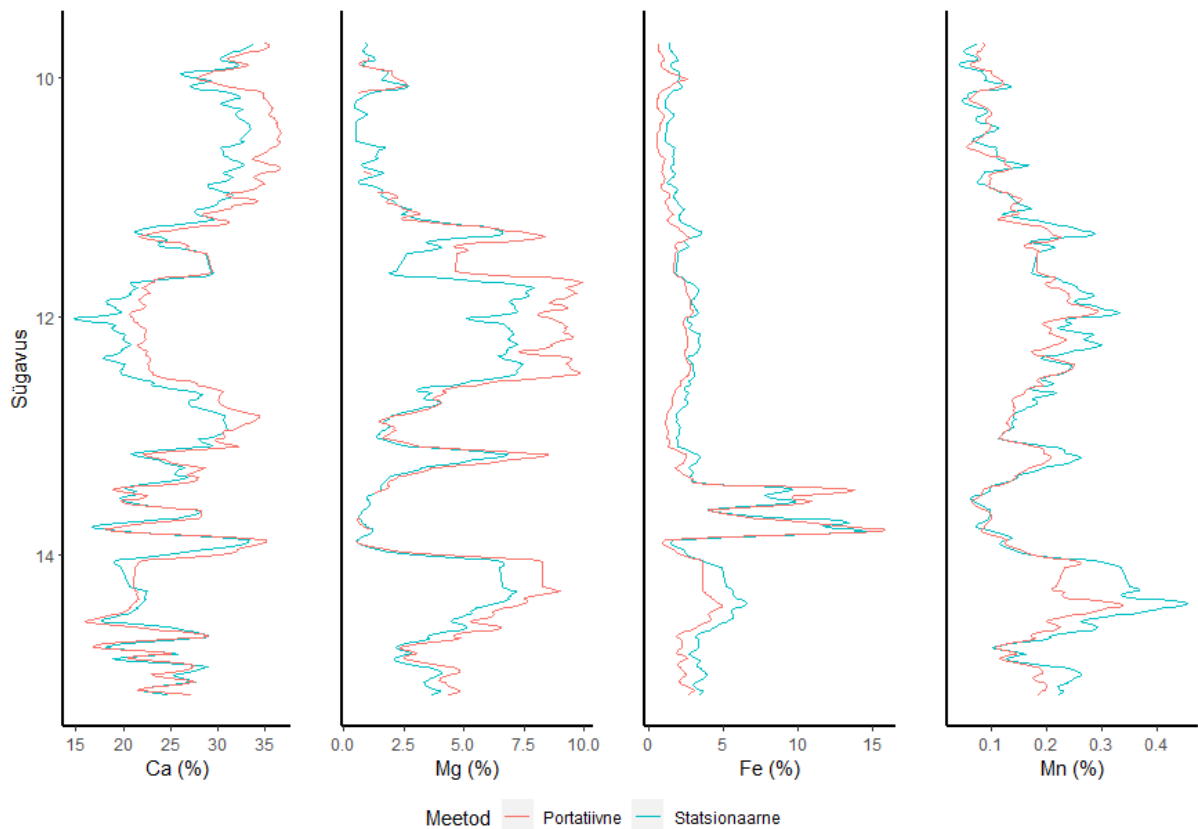
**Telinõmme** kihistikus on Aseri ja Toolse puursüdamike kõrge korrelatsiooniga ( $r > 0,90$ ) Si – Al – Ti – K – Rb – Zr. Arvestades kihistiku kõrget Mg sisaldust on Mg – Fe ( $r = 0,66/0,50$ ) korrelatsioon madal. See võib olla põhjustatud glaukoniidi sisaldusest, kuna selles mineraalis esineb sageli nii Fe-d kui ka Mg-d. Kõrgema korrelatsiooniga on Mg – Mn ( $r = 0,88/0,73$ ). Korrelatsioon esineb ka P – Y ( $r = 0,88/0,88$ ) ja P – U vahel ( $r = 0,83/0,85$ ).

Telinõmme ja **Saka** kihistike elementide korrelatsioonid ühtivad suures osas. Ainukesed suuremad erinevused esinevad madalamas Mg – Fe korrelatsioonis ( $r = 0,14$ ) Toolse puursüdamikus ja Aseri puursüdamiku Ti – Pb ( $r = 0,74$ ) ja Ti – Th ( $r = 0,70$ ) korrelatsiooni esinemises.

## 6.8 Võrdlus statsionaarse XRF analüsaatoriga

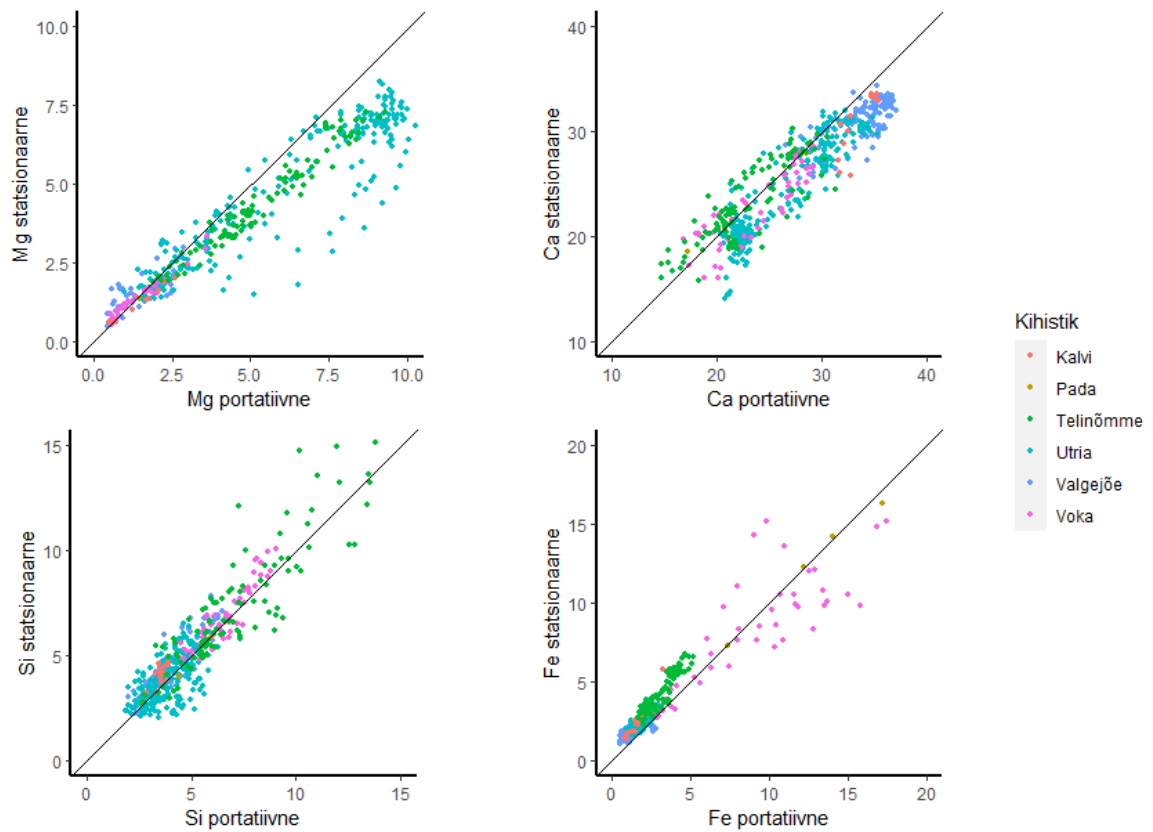
Portatiivse ja statsionaarse XRF analüsaatori võrdluseks mõõdeti Toolse puursüdamikus intervalli, mille hulka kuuluvad Valgejõe, Utria, Voka, Pada, Kalvi ja Telinõmme kihistikud. Parim korrelatsioon analüsaatorite tulemuste vahel on Mg ( $r = 0,90$ ), Fe ( $r = 0,84$ ), Mn ( $r = 0,84$ ), Ca ( $r = 0,80$ ) sisaldustes (Joonis 35). Korrelatsioonikordajaga alla 0,5 on elemendid, mille sisaldust portatiivne analüsaator ei

suutnud igas punktis tuvastada (Cr, Mo, Zn, S, Ni, Cu, Pb). Erandiks on P, mille sisaldus tuvastati igas punktis, kuid korrelatsioonikordaja on 0,48.

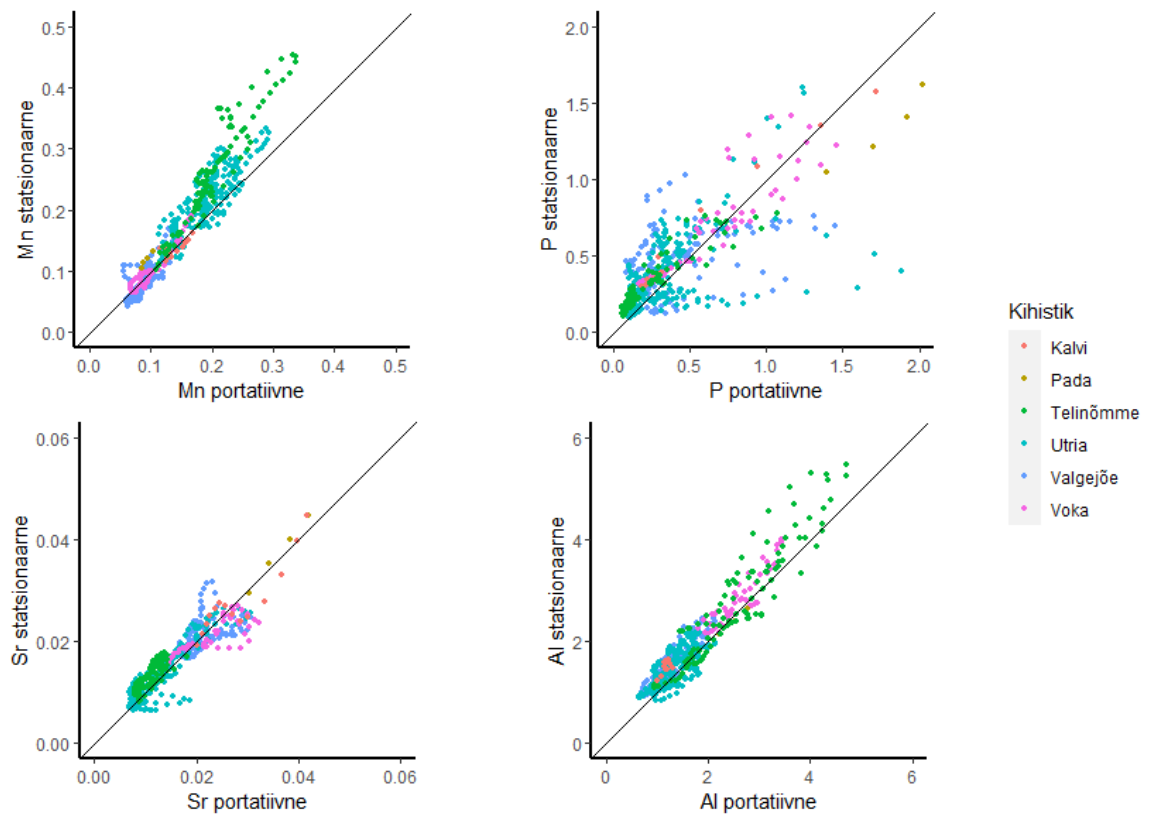


Joonis 35. Ca, Mg, Fe, Mn korrelatsioon mõõdetuna statsionaarse ja portatiivse XRF analüsaatoriga Toolse puursüdamikus.

Analüsaatorite vaheline korrelatsioon ei mõjuta erinevate meetoditega mõõdetud elementide sisalduste erinevust ehk suhtelist viga (portatiivse ja statsionaarse analüsaatori tulemuste protsentuaalne erinevus). Mitmel juhul on madalama korrelatsiooniga elemendil madalam suhteline viga. Alla 10% suhteline viga on Ti (0,01%), Sr (1,5%), Si (2,7%), Ni (7,7%), P (8,6%) ja Ca (7,0%) puhul. Väikseim suhteline viga Fe sisalduses on rauaooide sisaldavates Voka ja Pada kihistikes ning suurim Valgejõe kihistikus, mis moodustab madalaima Fe sisaldusega ala. Ti, mis korreleerub Fe sisaldusega raudooide sisaldavatel aladel, on Voka ja Pada kihistikes samuti madala suhtelise veaga. Savimineraalides sisalduvad Si, Al ja K on madalaima suhtelise veaga Utria kihistikus ning suurima suhtelise veaga Kalvi ja Valgejõe kihistikes. Mg ja Mn väikseim suhteline viga on Voka kihistikus. Alla 10% viga Mg ja Mn sisaldustes on veel ka Valgejõe kihistikus. Ainsad elemendid, mille portatiivsete ja statsionaarsete analüsaatoritega mõõdetud sisaldus ei erine üheski kihistikus rohkem kui 15%, on Ca, Si ja Sr. Elementide protsentuaalse sisalduse ja tulemuste täpsuse vahel puudub selge seos. Joonisel 36 ja 37 on näidatud erinevate meetoditega mõõdetud elementide sisalduse erinevused. Eesti Geoloogia teenistuse statsionaarse XRF analüsaatoriga mõõdetud puursüdamike andmed on toodud elektroonilises lisis 9.



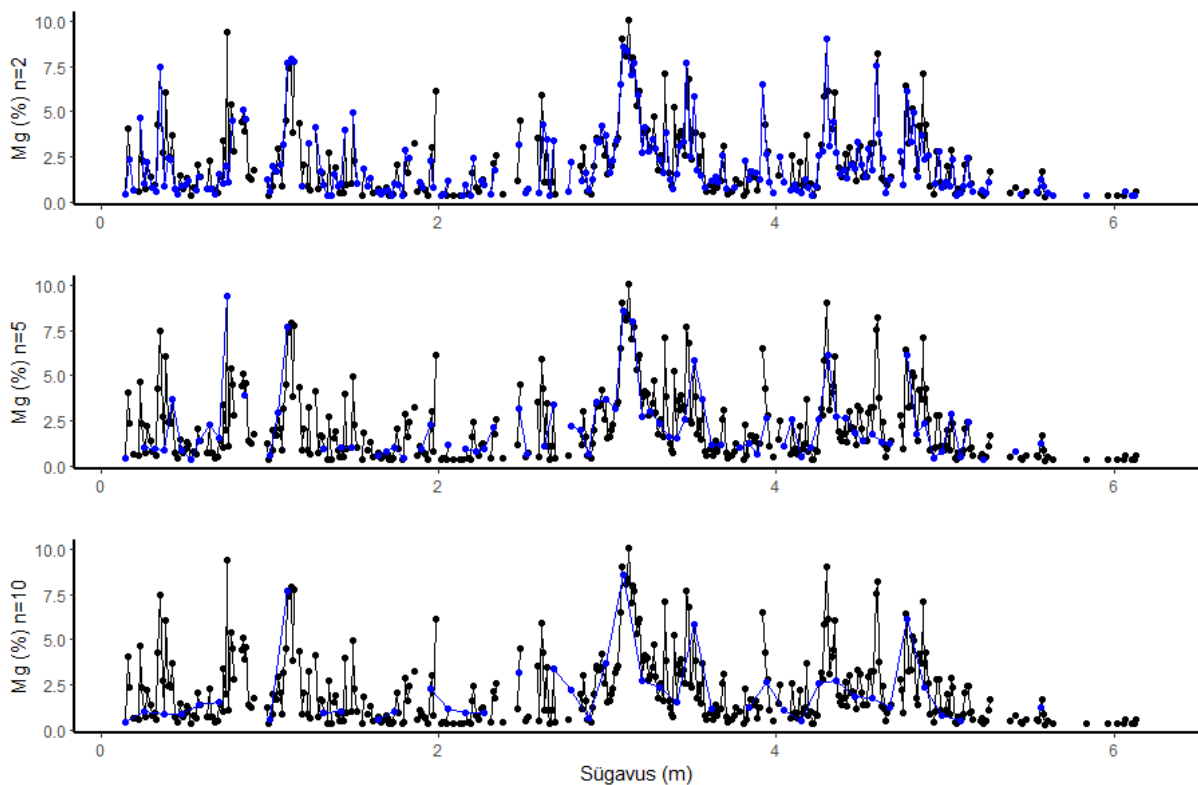
Joonis 36. Statsionaarse ja portatiivse XRF analüsaatorite Mg, Ca, Si ja Fe sisalduste erinevused.



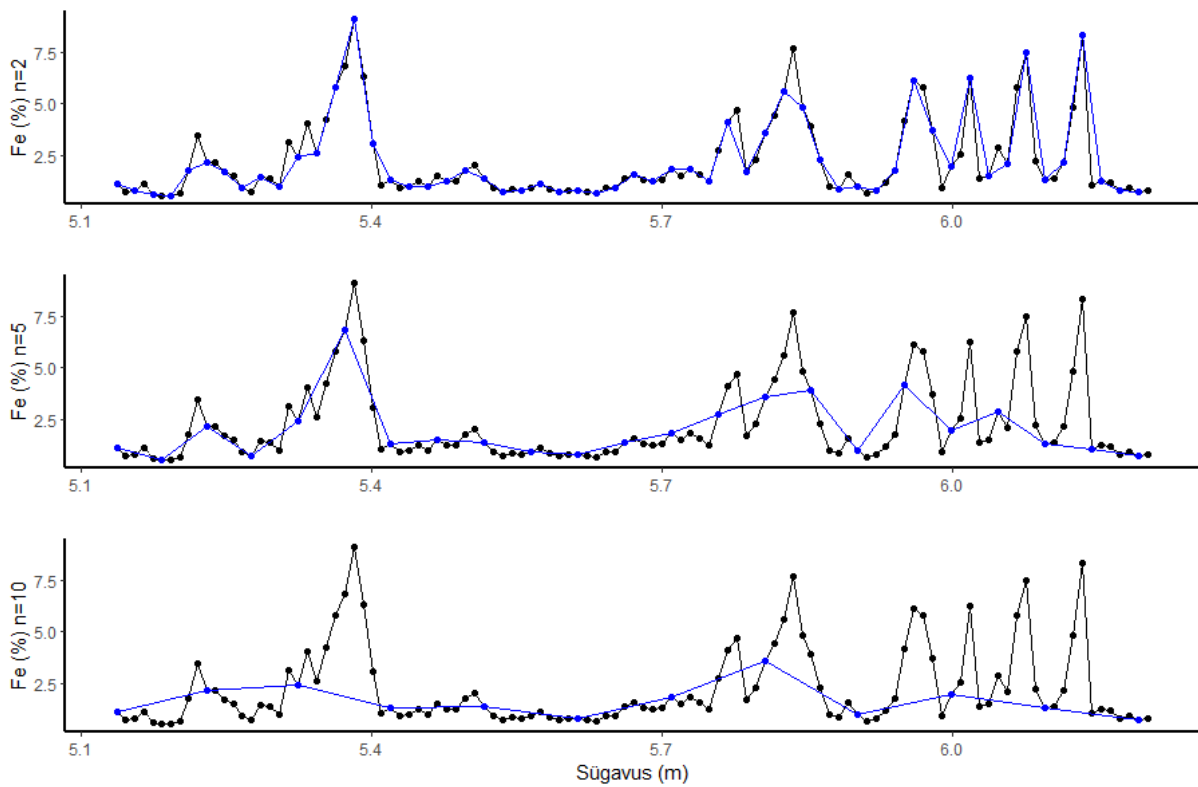
Joonis 37. Statsionaarse ja portatiivse XRF analüsaatorite Mn, P, Sr ja Al sisalduste erinevused

## 6.9 Mõõtetihedus

Mõõtesammu mõju analüüsimiseks võrreldi algandmeid (samm = 1 cm) andmetega, kus mõõtesamm oli 2, 5 ja 10 cm. Et saada tulemusi sammudega 2, 5 ja 10 cm, valiti algandmetes vastavalt iga 2, 5 ja 10 mõõtepunkt. Analüüsist selgus, et sammu tiheduse mõju oleneb elemendi sisaldusest ja puursüdamike heterogeensusest. Suurimat mõju avaldab sammu suurus elementidele, mille sisaldus on analüsaatori tuvastuspiiri lähedal ning mille sisaldust ei tuvastata igas punktis. Näiteks võib tuua Mg sisalduse Kandle kihistutes, kus 2 cm samm muutis keskmist Mg sisaldust 10,2% ning 5 ja 10 cm juures oli muutus üle 70% (Joonis 38). Kandle kihistus avaldab mõõtesammu suurendamine tugevat mõju ka Fe sisaldusele. Jooniselt 39 on näha kuidas sammu suurendamisel jäävad kõrgema Fe sisaldusega punktid mõõtmistest välja, mille tulemusel väheneb kihistu keskmine Fe sisaldus. 2 cm sammuga on tulemuste erinevuseks 1,0 %, kuid 5 ja 10 cm mõõtesammudega on erinevused vastavalt 10,0 ja 26,4%. Kihistute lõikes avaldab mõõtesammu suurus enim mõju Sillaoru kihistule. Mõõtesammu suurendamisel kahele sentimeetrile jäävad enamus elementide muutused alla 5%, kuid sammu suurendamisel viiele sentimeetrile on üle 10 % muutusega Fe, K, P, Rb, Sr, U, Y, 10 cm mõõtesammu korral on üle 10% erinevusega Si, Ti, Al, Fe, K, P, Rb, Sr, U, Y, Zr, Mg. Vähim on mõõtesammu suurendamisest mõjutatud Mn ja Ca sisaldused, mille keskmised sisalduste muutused ei ületa 10 % ka 10 cm mõõtesammuga.

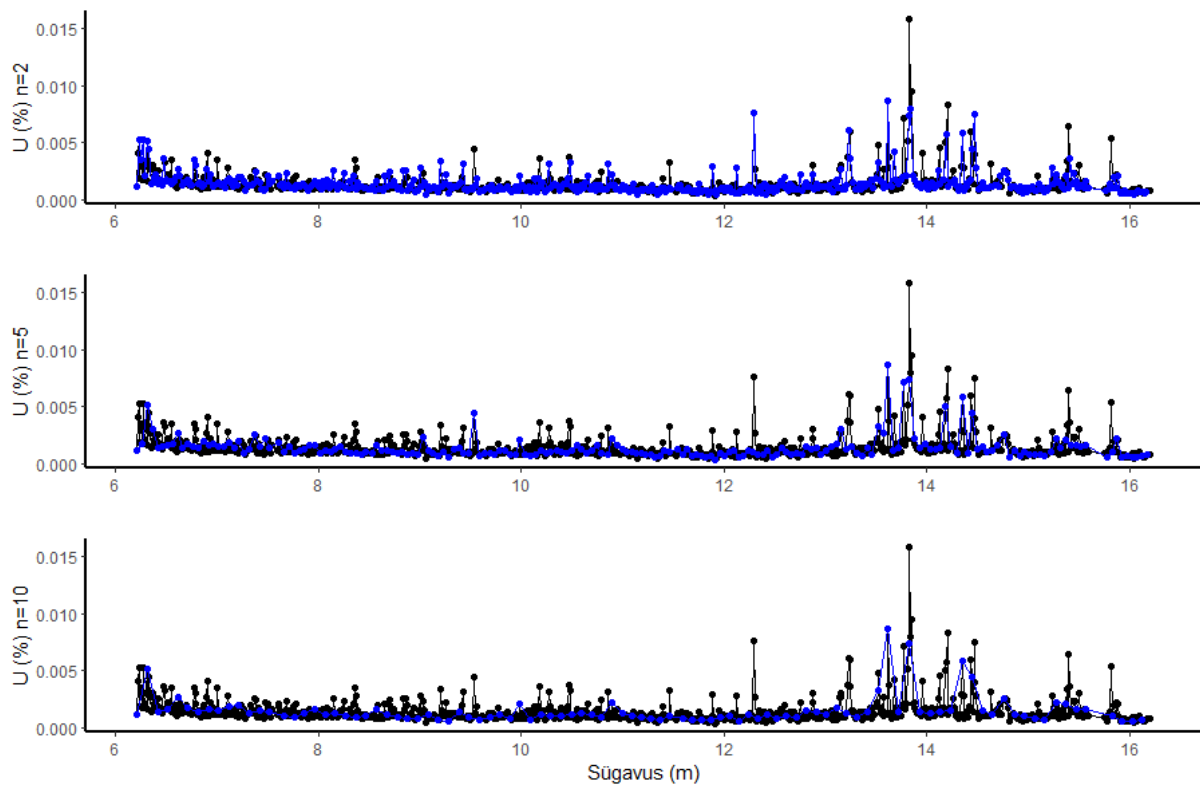


Joonis 38. Väo ja Kandle kihistu Mg sisalduste erinevused algandmetest mõõtesammudel 2, 5 ja 10 cm.. Sinisega toodud mõõtmistulemused 2, 5 ja 10 cm sammuga ning mustaga tähistatud algne tulemus.



Joonis 39. Rauaooide sisaldava Kandle kihistu Fe sisalduste erinevused algandmetest mõõtesammudel 2, 5 ja 10 cm. Sinisega toodud mõõtmistulemused 2, 5 ja 10 cm sammuga ning mustaga tähistatud algne tulemus (1 cm samm).

Joonisel 40 on kujutatud Toila kihistu kõrgendatud uraaniga piirkond. Joonisel on näha, et 2 cm mõõtesammuga mõõdetakse suurem osa kõrgema uraaniga punktidest, kuid mõõtesammu suurendamise 5 cm jääb suur osa punktidest mõõtmata ning 10 cm sammuga jäaks kõrge uraaniga ala tuvastamata. Uraaniga korreleeruvate P ja Y sisalduste mõõtmisel 2 cm sammuga jäävad mitmed kõrgema sisaldusega punktid mõõtmata.

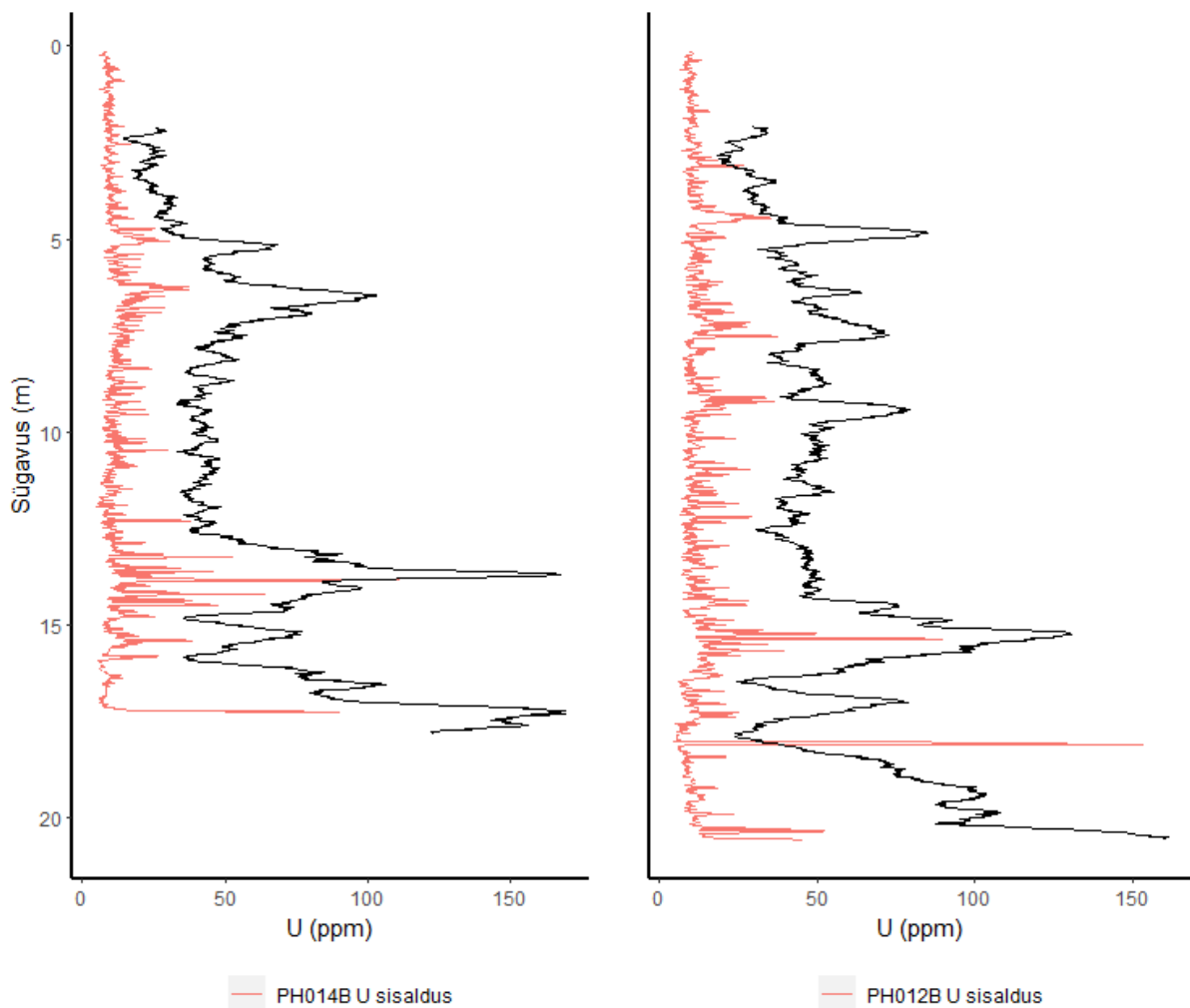


Joonis 40. U sisalduste erinevused algandmetest mõõtesammudel 2, 5 ja 10 cm. Sinisega toodud mõõtmistulemused 2, 5 ja 10 cm sammuga ning mustaga tähistatud algne tulemus.

Kokkuvõtvalt võib öelda, et kui on eesmärgiks mõõta homogeensete kihistute (Väo, Loobu) peamiste elementide (Si, Al, Ca, Mg, Fe) sisaldusi, siis piisab 5 cm mõõtesammust. Vältida tuleks 10 cm ja suuremat mõõtesammu, sest kihistutes nagu Väo on mitmeid õhukesi dolomiidistunud kihte, mis jääksid 10 cm mõõtesammuga avastamata. Geoloogiliste markerkihtide tuvastamiseks annab 2 cm mõõtesamm küllaltki sarnaseid tulemusi algandmetega, kuid täpsemate andmete kogumiseks on soovitatav kasutada 1 cm mõõtesammu.

## 6.10 Uraani sisalduse võrdlus gamma-karrotaaziga

Aseri PH012B ja Toolse PH014B puursüdamike puurimise käigus mõõdeti puuraukudes gammakiirgust. Puursüdamike gamma-karrotaazi andmed ja U sisaldused korreleeruvad hästi (joonis 41). Toolse puursüdamiku karbonaatkivimite kõrgeim gammakiirgus asub Pada – Kalvi kihistike piiril, kus U sisaldus ulatub 158 ppm-ini. Aseri puursüdamiku kõrgeim U sisaldus on Saka – Päite kihistike piiril, kuid gamma-karrotaaziga selles piirkonnas kõrgemat kiirgustaset ei tuvastatud, mille põhjus võib olla uraani rikka kihi väike paksus (kõrgem sisaldus tuvastati kahes punktis). Saka – Päite kihistike piiril Toolse puursüdamikul kõrgemat U sisaldust ei esine. Aseri PH012B puursüdamikus on suurema U sisaldusega alad, mida Toolse PH014B puursüdamikul ei leidunud, on Malla - Napa piiril ja Leetse kihistu alumises osas.

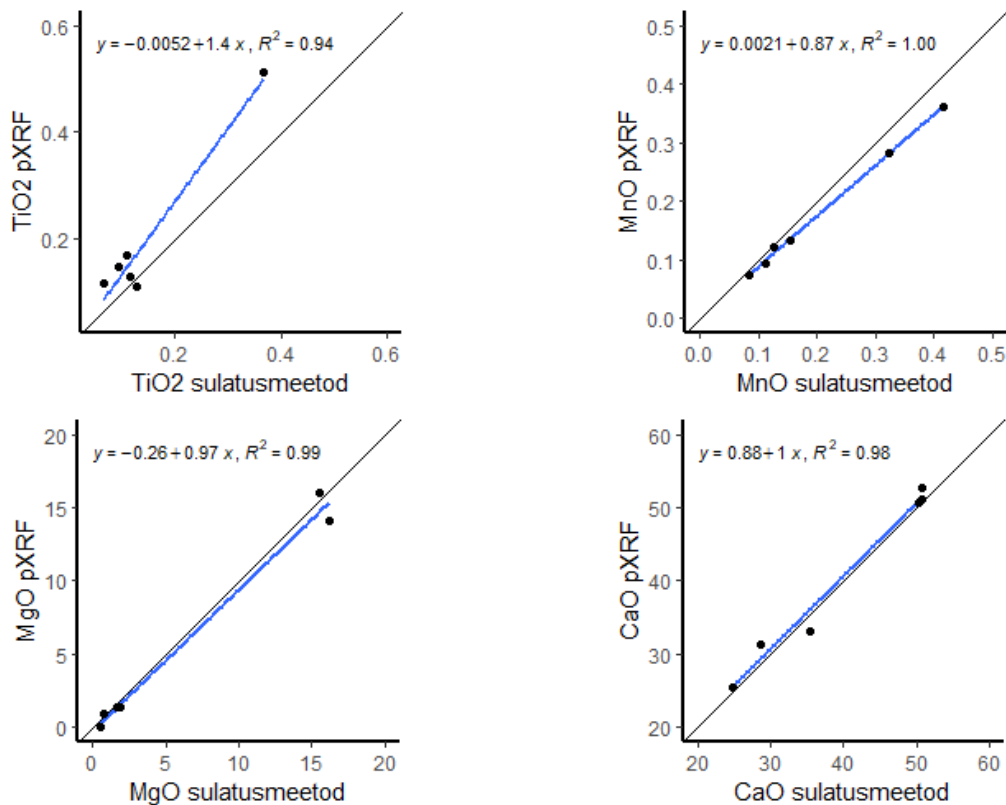


Joonis 41 Gamma-karrotaaži tulemuste võrdlus Aseri PH012B ja Toolse PH014B uraani sisaldusega.

## 6.11 Parandustegurid

Portatiivse XRF analüsaatori parandustegurite leidmisel on võrreldud kahte meetodit. Ühel meetodil on võrreldud kivimiproovidelt mõõdetud elementide sisaldusi samade kivimiproovide purustatud proovide sisaldustega, mille elementide sisaldusi on analüüsitud statsionaarse analüsaatoriga. Selle meetodi puuduseks on kivimi heterogeensusest tulenevad vead. Teine meetod on parandustegurid leida standardproovi mõõtmisel saadud andmete põhjal. Sellisel lähenemisel on minimaalne proovi heterogeensusest tulenevad vead, kuid puuduseks on proovi teistsugune pind võrreldes otse kivimiproovilt mõõtes, mis võib omada mõju tulemustele. Teiseks puuduseks on elementide sisalduse varieeruvuse puudumine, mis võimaldaks hinnata, kuidas elementide sisaldusproovis mõjutab viga.

Kivimiproovide ja purustatud proovide võrdlemisel parandustegurite leidmiseks tuli leida lineaarregressioon portatiivse XRF analüsaatori ja labori tulemuste vahel (joonis 42). Parandustegurit rakendati kõrge determinatsioonikordajaga ( $R^2$ ) elementide puhul. Elementide nagu P, As, Cr, Ni, Pb, U, Zn puhul ei esinenud tulemustes küllalt tugevat lineaarset seost, et rakendada parandustegurit.



Joonis 42. Portatiivse XRF analüsaatori ja labori tulemuste võrdlus ning kuue kivimiproovi lineaarse regressiooni võrrandid koos determinatsioonikordajaga

Parandustegurid on toodud tabelis 4. Parandustegurit on võimalik rakendada järgnevate elementide/oksiidide puhul: TiO<sub>2</sub>, MnO, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Rb, Sr, Zr. Parandustegur parandab portatiivse analüsaatori täpsust, kuid ei oma mõju kivimiproovide mineraloogilisest heterogeensusest tekitatud mõõtetulemuste vigadele. Osade elementide (Al, Fe, Si, Y) puhul ei ole optimaalne parandustegurit kasutada, kuna kivimiproovide KS22-5 ja KS22-6 esinev suur viga mõjutab liialt teiste kivimiproovide väärtusi, mille tulemusel nendes punktides parandustegurit kasutades viga suureneb. Tulemuste täpsuse suurendamiseks on otstarbekas suure mineraloogilise heterogeensusega kivimites suurendada mõõtetihedust.

Standardproovide mõõtmisel saadud andmete põhjal parandustegurite leidmisel tuleb jagada mõõdetud väärtused tabelväärtusega, mis annab parandusteguri ning portatiivse XRF analüsaatori tulemuste jagamisel parandusteguriga saab korrigeeritud väärtuse. Parandustegurit ei ole arvatud antud töös elementide puhul, mille viga standardproovi mõõtmisel oli suur ja sisaldused tuvastuspiiri lähedal: Ba, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Th, U, Zn. Tulemused on toodud tabelis 4.

Mõlemal meetodil leitud parandusteguril tähendab 1-st suurema arvuga jagamine, et portatiivne XRF analüsaator mõõtis elemendi sisalduse suuremaks ja 1-st madalamaga jagamine, et portatiivne analüsaator mõõtis elemendi sisalduse madalamaks. Elementide nagu Ca, Ti, Mn, ja K puhul on kivimiproovide ja standardproovi parandustegurid sarnased, mis tõstab parandustegurite usaldusväärsust. Mg, Rb, Sr ja Zr puhul on kivimiproovi parandusteguri suund sõltuvuses elemendi sisaldusest proovis ning seega esineb erinevus teatud juhtudel võrreldes standardproovi parandusteguriga. Kasutades kivimiproovide parandustegurit standardproovi väärtustega on



parandustegur samasuunaline Rb ja Mg puhul ja eri suunaline Sr ja Zr puhul. Selline tulemuste erinevus on tõenäoliselt põhjustatud kivimi heterogeensusest. Põhjus võib olla ka tingitud proovide pindade erinevusest, mis ei võimalda kasutada kivimiproovide analüüsimisel saadud parandustegureid standardproovidel ja standardproovide parandustegureid kivimiproovidel.

Tabel 4. Portatiivse XRF analüsaatori elementide/oksiideide parandustegurid. X tähistab portatiivse analüsaatori korrigeeritud väärtus, y portatiivse analüsaatoriga mõõdetud väärtus.

| Element/<br>Oksiid             | Sisaldus<br>kivimiproovides | Parandustegur<br>kivimiproovide<br>mõõtmisel | Sisaldus<br>standardproovis | Parandustegur<br>standardproovi<br>mõõtmisel |
|--------------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--|
| TiO <sub>2</sub>               | 0,07 – 0,37                 | $x = \frac{y + 0,005}{1,37}$                 | 0,08                        | $x = \frac{y}{1,61}$                         |
| MnO                            | 0,08 – 0,42                 | $x = \frac{y - 0,002}{0,87}$                 | 0,06                        | $x = \frac{y}{0,88}$                         |
| MgO                            | 0,53 – 16,15                | $x = \frac{y + 0,26}{0,97}$                  | 0,85                        | $x = \frac{y}{0,67}$                         |
| CaO                            | 24,69 – 50,76               | $x = \frac{y - 0,88}{1,00}$                  | 50,51                       | $x = \frac{y}{1,05}$                         |
| K <sub>2</sub> O               | 0,50 – 2,89                 | $x = \frac{y - 0,05}{0,71}$                  | 0,51                        | $x = \frac{y}{0,78}$                         |
| SiO <sub>2</sub>               | 3,75 – 16,52                | -  | 4,84                        | $x = \frac{y}{0,82}$                         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,99 – 5,23                 | -  | 1,1                         | $x = \frac{y}{0,91}$                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,79 – 7,44                 | -  | 0,61                        | $x = \frac{y}{0,95}$                         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,14 – 2,74                 | -  | 0,42                        | $x = \frac{y}{0,95}$                         |
| Rb                             | 12,0 – 51,8                 | $x = \frac{y + 6,02}{1,16}$                  | 10                          | $x = \frac{y}{0,90}$                         |
| Sr                             | 47,4 – 280,9                | $x = \frac{y + 1,50}{0,96}$                  | 178                         | $x = \frac{y}{1,03}$                         |
| Zr                             | 13,1 – 57,1                 | $x = \frac{y - 5,12}{0,89}$                  | 18                          | $x = \frac{y}{0,94}$                         |
| Y                              | 12,4 – 56,5                 | -  | 13                          | $x = \frac{y}{0,92}$                         |

## 6.12 Elementide sisalduste usaldusväarsus

Head kordustäpsust (RSD < 5%) kivimiproovide mõõtmisel omasid Si, Al, Fe, Mn, Ca ja Sr. Samade elementide variatsioonikordaja oli alla 5% ka standardproovi mõõtmisel, välja arvatud Mn, mille variatsioonikordaja oli standardproovi mõõtmisel 8,2%. Kivimiproovide mõõtmisel alla 10 % variatsioonikordajaga olid veel K ja P, mille kordustäpsus standardproovi mõõtmisel oli kõrgem kui kivimiproovide mõõtmisel. Elementide nagu Rb, Y ja Zr variatsioonikordaja jäi 15 % lähedale kivimiproovide mõõtmisel ning 10 % lähedale standardproovide mõõtmisel. Mg variatsioonikordaja kivimiproovidel oli kuni 16,6% ning standardproovil 15,0%. Mg sisaldusega üle 8% oli 40 sekundilise

mõõteaja korral maksimaalne variatsioonikordaja 1,6%. Ti variatsioonikordaja kivimiproovidel ulatus kuni 24% ning standardproovil oli variatsioonikordaja 18,2%. Enamus elementide puhul oli standardproovi mõõtmisel kordustäpsus parem kui kivimiproovi mõõtmisel, kuid erinevused ei olnud suured. Suurim erinevus oli kaaliumi mõõtmisel, mille variatsioonikordaja standardproovil oli 1,4% ja kivimiproovil 7,1%. Sellistest erinevustest võib järeldada, et mõõdetava proovi pind omab mõju tulemuste kordustäpsusele, kuid tulemuste vahe ei ole suur.

Võrreldes puursüdamikult portatiivse XRF analüsaatoriga mõõdetud andmeid ning samade piirkondade purustatud kivimiproovide statsionaarse analüsaatori andmeid, tuleb arvestada, et tulemusi mõjutavad nii proovi mineraloogiline heterogeensus kui ka mõõteseadmetest tulenevad erinevused. Standardproovi mõõtmisel väikseima veaga (viga alla 6 %) olid Fe, Ca, P, Sr. Samadest elementidest hea täpsusega kivimiproovide mõõtmisel olid Ca ja Sr, mille suurimad mõõtevead olid vastavalt 9,7 ja 10,6%. Fe sisalduse suurim erinevus esines rohkelt raudoode sisaldavas kivimiproovis, kus mõõteveaks oli 46,6%, teistes kivimiproovides oli maksimaalne viga 12,3 %. Sarnaselt Fe tulemustele näitasid Al ja Si mõõtmised alla 20% viga kõikides kivimiproovides peale ühe. Al ja Si tulemuste vead olid vastavalt 90,9 ja 50,6% rohkelt glaukoniiditeri sisaldavas kivimiproovis. Al ja Si standardproovide mõõtmised näitasid alla 20% viga. Mg analüüsi tulemuste täpsust mõjutas oluliselt elemendi sisaldus proovis. Kivimiproovides, kus MgO sisaldused on 16,0% ja 14,1% oli mõõtevigadeks vastavalt 3,3 ja 12,7%. Proovides kus MgO sisaldus jäi 1 kuni 2% juurde (sh standardproov) oli viga 19 kuni 33%. Alla 20% veaga oli veel ka Mn mõõtetulemused. P mõõtetulemused, mille viga standardproovi mõõtmisel oli madal (4%), olid suure veaga (kuni 69,7%) kivimiproovide mõõtmisel. Standardproovi ja kivimiproovi tulemuste erinevus võib järeldada, et kivimiproovide mõõtmisel omas suurt mõju P sisaldustele kivimi heterogeensus. K ja Ti mõõtetulemuste vead olid kuni 41,1 ja 77,2%. Samade elementide vead standardproovi mõõtmisel olid 21 ja 61%. Rb, Y ja Zr mõõtevead ulatusid kivimiproovide mõõtmisel kuni 33,6; 27,4 ja 46,5%. Mõõtevead olid olulisemalt väiksemad standardproovide mõõtmisel, kus kolme elemendi mõõtevead jäid vahemikku 8 kuni 12%.

Kivimiproovide ja standardproovide mõõtmiste põhjal võib järeldada, et töös kasutatud portatiivne XRF analüsaator pakub väga hea täpsusega tulemusi Ca ja Sr sisalduse mõõtmisel erinevat tüüpi karbonaatkivimites ning mõnevõrra madalama, kuid siiski täpseid tulemusi Mn sisalduse mõõtmisel. Elementide nagu Al, Si ja Fe tulemused on usaldusväärsed homogeensemates karbonaatkivimites. Heterogeensemates kivimites võib vaja minna tihedamat punktide võrku ja andmete kesendamist, et tuvastada õigeid Al, Si ja Fe sisaldusi. Kõrgema Mg sisaldusega kivimites on analüsaatori tulemused küllaltki usaldusväärsed, kuid madalama sisaldusega kivimites esineb tulemustes suurem viga. K, Rb, Y ja Zr mõõtmised annavad võrreldes statsionaarse analüsaatoriga lähedasi tulemusi, kuid tuleb arvestada, et tulemustes võib esineda 30 kuni 40% viga. Ti ja P tulemuste vead on liialt suured, et nad oleks usaldusväärsed ning nende elementide puhul on seade sobilik poolkvantitatiivseks analüüsiks.

## 7. Järeldused

Analüüs portatiivse XRF analüsaatori optimaalse mõõteaja määramiseks karbonaatkivimitel näitas, et Fe-st kergemate elementide puhul on optimaalne mõõteae 40 sekundit ja raskemate elementide puhul piisab 20 sekundilisest mõõteajast, et määrata elementide sisaldused karbonaatkivimites. Üldiselt esines tulemuste hajuvuses vähenemine mõõteaja suurenemisega ka peale optimaalseid mõõteae, kuid kõige suurem tulemuste hajuvuse vähenemine ilmselt kergemate elementide puhul 40 sekundilise ja raskemate elementide puhul 20 sekundilise mõõteajaga.

Madalaima hajuvusega elemendid optimaalse mõõteaja juures olid Ca, Fe ja Si. Eelnevalt nimetatud elementide variatsioonikordajad jäid kõikidel proovipunktidel alla 1,3 %. Hea kordustäpsusega olid ka Sr (RSD < 1,8%), Mn (RSD < 4,2%) ja Al (RSD < 4,3%). Alla 10% variatsioonikordajaga oli veel P ja K, mille suurimad variatsioonikordajad olid 6,2 ja 7,1%. Elementide nagu Mg, Rb, Th, U, Y ja Zr suurimad variatsioonikordajad jäid vahemikku 13 – 18%. Variatsioonikordajad ületasid 20%-i Ti ja Pb analüüsimisel. Tulemuste hajuvusele omas mõju elemendi sisaldus kivimiproovis, mille heaks näiteks on Mg tulemuste hajuvus. Üle 8%-se sisaldusega proovipunktides oli Mg variatsioonikordaja kuni 1,6 % ning 1,5%-se sisalduse juures suurenes variatsioonikordaja 5,5%-ni. Alla 0,7 % Mg sisalduse puhul ei suutnud analüsaator igal korral tuvastada Mg sisaldust.

Portatiivse XRF analüsaatori veapiiride hindamiseks saab võrrelda kivimiproovide analüüsitulemusi statsionaarse XRF analüsaatori tulemustega ning standardproovide tulemusi tabelväärtustega. Mõlemal meetodil väga head täpsust näitasid Ca ja Sr, mille kuue kivimiproovi keskmised vead ( $\bar{x}$ ) olid 4,1 ja 4,8% ning standardproovide vead 5,1 ja 3,2%. Alla 20 % keskmise veaga kivimiproovide analüüsimisel olid Si ( $\bar{x} = 13,3\%$ ), Fe ( $\bar{x} = 13,5\%$ ), Mg ( $\bar{x} = 16,8\%$ ), Mn ( $\bar{x} = 12,1\%$ ), Rb ( $\bar{x} = 17,6\%$ ), Y ( $\bar{x} = 12,9\%$ ) ja Zr ( $\bar{x} = 18,7\%$ ), kõikide elementide standardproovi vead jäid samuti alla 20%. Elementide nagu Fe, Si ja Y tulemuste vead olid kõrgemad mineraloogiliselt heterogeensemates kivimiproovides. Al ja K keskmised vead olid 23,0 ja 24,6% ning vead standardproovi mõõtmisel olid 10,8 ja 20,7 %. Al keskmine viga on tugevalt mõjutatud kivimiproovi KS22-6 tulemustest, kus viga oli 90,9%. Ti ja P vead kivimiproovidel näitasid suur varieeruvust, Ti viga oli 10,5 – 77,2% ja P viga 10,8 – 69,7%. Standardproovi mõõtmisel oli väikse veaga (3,7%) P tulemus ning viga oli suur (61,3%) Ti analüüsimisel. Elementide nagu U, Ni ja Th analüüsimisel kivimiproovidel ja standardproovil oli tulemustes mitmekordne viga.

Kaasaskantava XRF analüsaatori võrdlus Eesti Geoloogiateenistuse statsionaarse analüsaatoriga näitas head korrelatsiooni põhielementide varieeruvuses. Parima korrelatsiooniga elemendid olid: Mg ( $r = 0,90$ ), Fe ( $r = 0,84$ ), Mn ( $r = 0,84$ ), Ca ( $r = 0,80$ ). Erinevate analüsaatoritega mõõdetud elementide sisalduse hea korrelatsioon ei tähendanud elementide keskmise sisalduse väiksemat erinevust. Väikseim erinevus elementide keskmistes sisaldustes oli Ti (0,01%), Sr (1,5%), Ni (2,7%), P (8,6%) ja Ca (7,0%) mõõtmisel. Hea korrelatsioon analüsaatorite vahel näitab, et väiksema mõõtealaga portatiivne XRF analüsaator mõõdab peamiste elementide muutlikkust puursüdamikul sarnaselt statsionaarse analüsaatoriga, mille mõõteala on 1 cm<sup>2</sup> ning erinevus keskmistes sisaldustes tuleb analüsaatorile omasest veast, mida saab korrigeerida parandsteguriga.

Optimaalne mõõtesamm portatiivse XRF analüsaatoriga mõõtes oleneb töö eesmärgist. Homogeensemates kivimites peamiste elementide keskmiste sisalduste mõõtmisel ei ole tulemustes

suurt erinevust 1 ja 5 cm sammuga mõõdetud tulemustes, kuid vältida tuleks 10 cm ja suuremat mõõtesammu, mille korral esineb tulemustes suurem erinevus. Mineraloogiliselt heterogeensemates kihtides on soovitatav kasutada kuni 2 cm mõõtesammu. Geoloogiliste markerkihtide tuvastamiseks (nt kõrgema uraani sisaldusega intervallid) on soovitatav kasutada 1 cm mõõtesammu.

Tulemuste parandamiseks on võimalik rakendada mitmete elementide puhul parandustegurit. Parandustegurid on antud töös leitud standardproovide ja kivimiproovide analüüsimisel. Elementide nagu Ti, Mn, Mg, Ca, K, Rb, Sr ja Zr puhul on võimalik rakendada kivimiproovide analüüsimisel leitud parandustegureid. Ning standardproovide põhjal on leitud parandustegurid elementidele, mille sisaldus ei olnud portatiivse analüsaatori tuvastuspiiri lähedal või alla selle. Eri meetodil leitud parandustegurid andsid sarnaseid tulemusi Ca, Ti, Mn ja K puhul.

Aseri ja Toolse maardla karbonaatkivimite omaduste hindamisel portatiivse XRF analüsaatoriga saab järeldada, et kõrgeima dolomiitsusega kivimid asuvad mõlemas maardlas Saka kihistikus. Dolomiidistunud kivimid levivad ka Utria ja Pae kihistikes ning Toolse maardlas Telinõmme kihistikus. Kõikides nimetatud kihistikes on dolomiitsus kõrgem Toolse maardlas. Kivimite savikuse hindamiseks saab kasutada Al sisaldust kivimites, mille põhjal madalaima savikusega kivimid asuvad Toolse ja Aseri maardlates Väo kihistus ning kõrgeima savikusega Sillaoru kihistus. Suurimad erinevused maardlate savikuse vahel esinevad Valgejõe, Pada, Telinõmme ja Päite kihistikes. Kõrgem sisalduses Aseri maardlas on Valgejõe kihistikus ning madalam Pada, Telinõmme ja Päite kihistikes.

Töö tulemustest saab järeldada, et portatiivne XRF analüsaatorit on piisava täpsusega mitmete elementide analüüsimiseks karbonaatkivimites ning kasutades seadmele spetsiifilisi parandustegureid ja andmete keskmistamist annavad Toolse PH014B ja Aseri PH012B puursüdamikud hea ülevaate karbonaatkivimite geokeemilisest muutlikkusest. Töös kogutud andmestik on aluseks edasiste leuringutele ja kasutatav näidisena geokeemia-alases õppetöös.

## **Tänuavaldused**

Esiteks soovin tänada oma magistritöö juhendajat Olle Hintsit, kes oli suureks abiks töö koostamisel. Lisaks sooviksin tänada Siim Pajusaart, kes juhendas mind portatiivse analüsaatori kasutamisel, ja Toivo Kallastet, kes viis läbi kivimiproovide võrdluskatsed statsionaarse XRF analüsaatoriga. Samuti tahan tänada Gennadi Baranovit tema abi eest puursüdamike pildistamisel ning soovin tänada ka Siim Nirgit ja Eesti Geoloogiateenistust, et nad võimaldasid viia läbi võrdluskatsed Arbavere uurimiskeskuses.

## Kirjanduse loetelu

- Ajalloeian, R., Mansouri, H., & Baradaran, E. (2017). Some carbonate rock texture effects on mechanical behavior, based on Koohrang tunnel data, Iran. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 76(1), 295–307. <https://doi.org/10.1007/s10064-016-0861-y>
- Boggs, S. (2006). *Carbonate Sedimentary Rocks*. (4. tr). New Jersey, US: Pearson Prentice Hall.
- Bolker, B., Warnes, G. R., & Lumley, T. (2022). *gtools: Various R Programming Tools* (R package version 3.9.4). <https://CRAN.R-project.org/package=gtools>
- Braithwaite, C. J. R. (2005). *Carbonate Sediments and Rocks—A Manual for Earth Scientists and Engineers*. Scotland, UK: Whittles Publishing.  
<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00U62YXB/carbonate-sediments-rocks/classification-porosity>
- Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF* (3. tr). Almelo, Netherlands: Panalytical B.V.  
<https://www.iotcco.com/uploads/VirtualTeaching/Articles/PANanalytical/PANanalytical%20XRF%20theory.pdf>
- eMaapõu*. (2021). Toolse PH014B puursüdamik. <https://geoloogia.info/drillcore/501>
- Etoubleau, J., Bougault, H., Rideout, M., J. B., & Weaver, B. (1985). Analysis of Trace Elements in Basalts by Shipboard X-Ray Fluorescence Spectrometry: A Discussion of Niobium. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, 82, 35–44.  
<https://doi.org/10.2973/dsdp.proc.82.103.1985>
- Freas, R. C., Hayden, J. S., & Pryor Jr., C. A. (2006). Limestone and Dolomite, raamatus: Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M., Krukowski, S. T. (toim.), *Industrial Minerals and Rocks—Commodities, Markets, and Uses* (Kd 7). (lk 589-591). Colorado, US: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME).
- Hadley, W., François, R., Henry, L., Müller, K., & Vaughan, D. (2023). *dplyr: A Grammar of Data Manipulation* (R package version 1.1.0). <https://CRAN.R-project.org/package=dplyr>
- Hall, G., Buchar, A., & Bonham-Carter, G. (2011). *Quality Control Assessment of Portable XRF Analysers: Development of Standard Operating Procedures, Performance on Variable Media and Recommended Uses*.  
<https://www.appliedgeochemists.org/images/stories/XRF/pXRF%20Report%20Phase%20I%20Report%20rev%20Oct%202013.pdf>
- Hints, L. (1997a). Aseri Stage, raamatus: Raukas, A., Teedumäe, A. (toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. <https://geoloogia.info/geology/>
- Hints, L. (1997b). Lasnamägi Stage, raamatus: Raukas, A., Teedumäe, A. (toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. <https://geoloogia.info/geology/>

- Joosu, L., Vind, J., & Lumiste, K. (2022). *Osa I. Koondaruanne, uurimuses: Fosforiidi perspektiivsete uuringualade määratlemine ja mäenduslik ning hüdrogeoloogiline analüüs*. Eesti Geoloogiateenistus. <https://fond.egt.ee/fond/egf/9643>
- Kassambara, A. (2022). *ggpubr: „ggplot2“ Based Publication Ready Plots* (R package version 0.5.0). <https://CRAN.R-project.org/package=ggpubr>
- Kassambara, A., & Mundt, F. (2020). *factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses* (R package version 1.0.7). <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>
- Kiipli, T., Batchelor, R. A., Bernal, J. P., Chowing, C., Hagel-Brunnström, M., Ingham, M. N., Johnson, D., Kivisilla, J., Knaack, C., Kumo, P., Lozana, R., Michiels, D., Orlova, K., Pirrus, E., Rousseau, R. M., Ruzicka, J., Sandström, H., & Willis, J. P. (2000). Seven Sedimentary Rock Reference Samples From Estonia. *Oil Shale*, 17(3), 215–223.
- Korbut, S., Peikre, R., & Vingisaar, P. (1997). *Aruanne eesti dolomiidimaardlate revisjonist magneesiumi ja tulekindlate materjalide valmistamise seisukohalt* (EGF:5695). Geoloogiafond. <https://fond.egt.ee/fond/egf/5695>
- Maapõueseadus. (2023). RT I, 17.03.2023, 44. <https://www.riigiteataja.ee/akt/117032023044>
- Meidla, T. (1997a). Billingen Stage, raamatus: Raukas, A., Teedumäe, A. (toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. <https://geoloogia.info/geology/>
- Meidla, T. (1997b). Kunda Stage, raamatus: Raukas, A., Teedumäe, A. (toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. <https://geoloogia.info/geology/>
- Meidla, T. (1997c). Volkhov Stage, raamatus: Raukas, A., Teedumäe, A. (toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. <https://geoloogia.info/geology/>
- Meidla, T., Ainsaar, L., & Hints, O. (2014). The Ordovician System in Estonia. *4th Annual Meeting of IGCP 591, Estonia, 10-19 June 2014. Abstracts and Field Guide* (lk 116–122). University of Tartu.
- Meidla, T., Ainsaar, L., Hints, O., & Radzevičius, S. (2023). Ordovician of the Eastern Baltic palaeobasin and the Tornquist Sea margin of Baltica. *Geological Society, London, Special Publications*, 535(1), 317–343. <https://doi.org/10.1144/SP532-2022-141>
- Mitsuru, W. (2015). Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV. Fusion bead method—part 1 basic principles. *Rigaku Journal*, 31(1), 12–17.
- Newlander, K., Goodale, N., Jones, G. T., & Bailey, D. G. (2015). Empirical study of the effect of count time on the precision and accuracy of pXRF data. *Journal of Archaeological Science*, 3, 534–548. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2015.07.007>
- Oates, J. A. H. (1998). *Lime and limestone: Chemistry and technology, production and uses*. England, Buxton: John Wiley & Sons, Incorporated.

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tuee/detail.action?docID=482209&query=Lime+and+Limestone%3A+Chemistry+and+Technology%2C+Production+and+Uses>

Olympus. (s.a.). Vanta Handheld XRF Spectrometer: Vanta XRF Series. [https://www.olympus-ims.com/en/xrf-analyzers/handheld/vanta/#!cms\[focus\]=cmsContent14332](https://www.olympus-ims.com/en/xrf-analyzers/handheld/vanta/#!cms[focus]=cmsContent14332)

Orviku, K. (1960). *Geoloogia instituudi uurimused* (V). Tallinn: Eesti NSV teaduste akadeemia.

Pirrus, E. (1999). *Maavarade Geoloogia*. Tallinna Tehnikaülikool.  
<https://digikogu.taltech.ee/et/item/ba2eeb69-a834-47c7-a950-06626e5f66d0>

Puhke, M.-H. (2018). *Eesti glaukoniitliivakivi K-termoväetise toormena*. Tartu Ülikool.  
<http://hdl.handle.net/10062/60248>

R Core Team. (2022). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/>

Rigaku. (2023). X-RAY FLUORESCENCE. [https://www.rigakuedxrf.com/x-ray-fluorescence/?gclid=Cj0KCQjwt\\_qgBhDFARIsABcDjOfPIfoPcSeJxGNItb21edhPqZyWwcfkIOsShlwlizikHwLzTM6n790aApwYEALw\\_wcB](https://www.rigakuedxrf.com/x-ray-fluorescence/?gclid=Cj0KCQjwt_qgBhDFARIsABcDjOfPIfoPcSeJxGNItb21edhPqZyWwcfkIOsShlwlizikHwLzTM6n790aApwYEALw_wcB)

Üldgeoloogilise uurimistöö ning maavara geoloogilise uuringu kord ja nõuded ning nõuded fosforiidi, metallitoorme, põlevkivi, aluskorra ehituskivi, järvelubja, järvemuda, meremuda, kruusa, liiva, lubjakivi, dolokivi, savi ja turba omaduste kohta maavarana arvelevõtmiseks. (2022). RT I, 27.06.2022, 32. <https://www.riigiteataja.ee/akt/127062022032>

Robinson, J. W., Frame, E. M. S., & Frame II, G. M. (2005). *Undergraduate Instrumental Analysis* (VI). New York, US: Marcel Dekker.

Roosalu, R. (2022). *Eesti Vabariigi 2021. Aasta Maavaravarude Koondbilansid (seisuga 31.12.2021)* (lk 23–26). Maa-amet.  
[https://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/koondbilanss\\_2021\\_seletuskiri.pdf?t=20220605194136](https://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/koondbilanss_2021_seletuskiri.pdf?t=20220605194136)

Röömusoks, A. (1983). *Eesti aluspõhja geoloogia*. Tallinn: Valgus.

Sievert, C. (2020). *Interactive Web-Based Data Visualization with R, plotly, and shiny*. Chapman and Hall/CRC. <https://plotly-r.com>

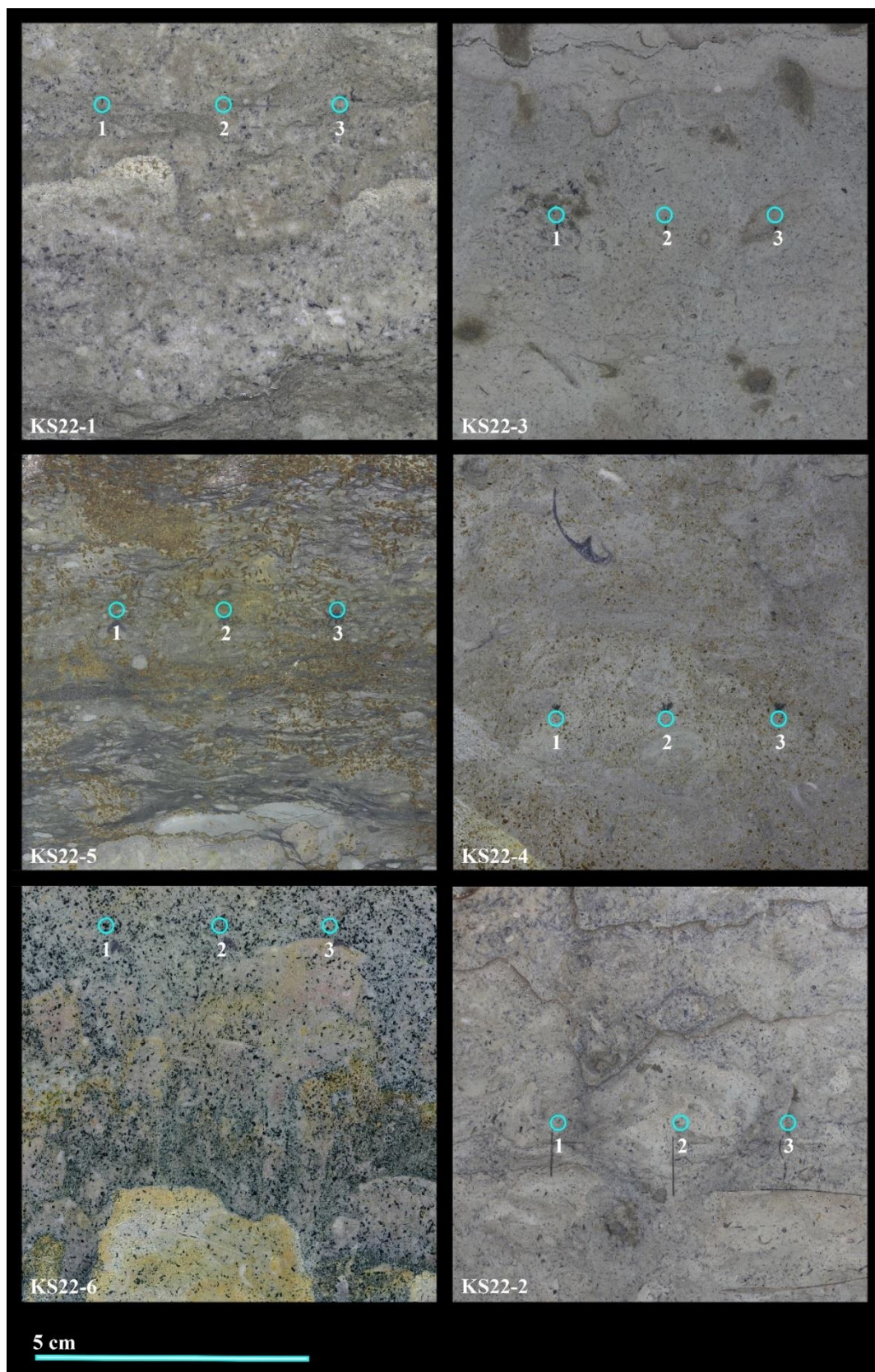
Sinialu, R., All, T., Gromov, O., Savitski, L., & Savva, V. (2009). *Kunda lubjakivimaardla Toolse-Lääne uuringuruumi geoloogilise uuringu aruanne*. OÜ Eesti Geoloogiakeskus.  
<https://fond.egt.ee/fond/egf/8115>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2016) *Principles of Instrumental Analysis* (7. tr). Boston, US: Cengage Learning.

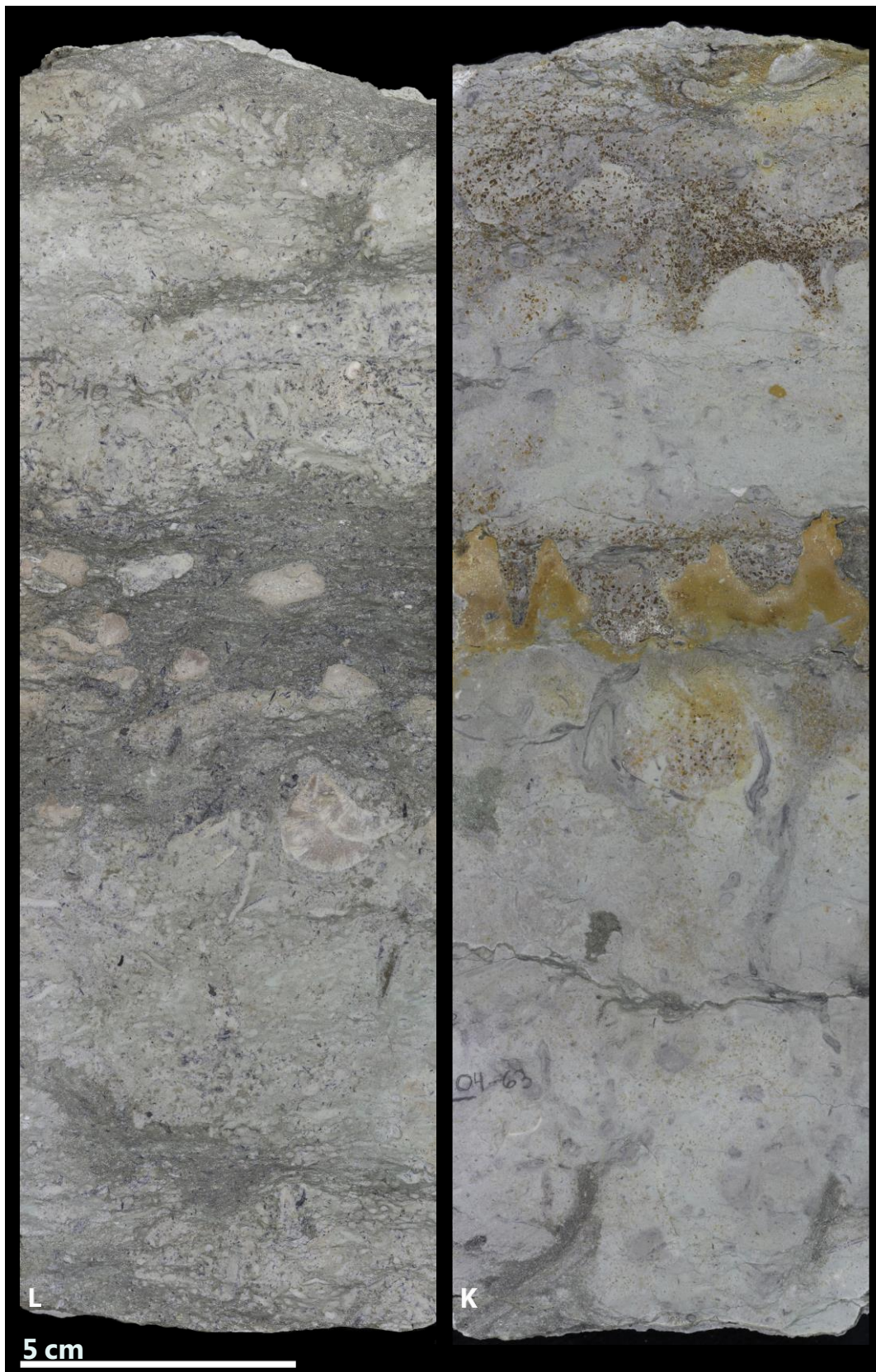


- Suuroja, K. (1997). *Eesti Aluspõhja Geoloogiline Kaart* (lk 14–15). Eesti Geoloogiakeskus.  
[https://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/andmed/Aluspohi\\_400000\\_seletuskiri.pdf?t=20160506132534](https://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/andmed/Aluspohi_400000_seletuskiri.pdf?t=20160506132534)
- Zeileis, A., & Grothendieck, G. (2005). zoo: S3 Infrastructure for Regular and Irregular Time Series. *Journal of Statistical Software*, 14(6), 1–27. <https://doi.org/10.18637/jss.v014.i06>
- Tee Ehitamise Kvaliteedi Nõuded. (2020). RT I, 20.11.2020, 3.  
<https://www.riigiteataja.ee/akt/107082015001?leiaKehtiv>
- Teedumäe, A. (1990). Limestones at the Toolse phosphorite deposit. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, 39(1), 33–38. <https://doi.org/10.3176/geol.1990.1.06>
- Teedumäe, A. (1991). Eesti paekivi ja selle kasutamise võimalused. *Eesti geoloogiline ehitus ja maavarad: Sümpoosiumi materjalid* (lk 77–78). Eesti Geoloogia Selts.
- Teedumäe, A. (1997). Carbonate Rocks, raamatus: Raukas, A., Teedumäe, A. (toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers.  
<https://geoloogia.info/geology/>
- Viiding, H. (1984). *Eesti Mineraalid ja Kivimid*. Tallinn: Valgus.
- Wei, T., & Simko, V. (2021). R package „corrplot“: Visualization of a Correlation Matrix ((Version 0.92)). <https://github.com/taiyun/corrplot>
- Wickham, H. (2016). *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. <https://ggplot2.tidyverse.org>

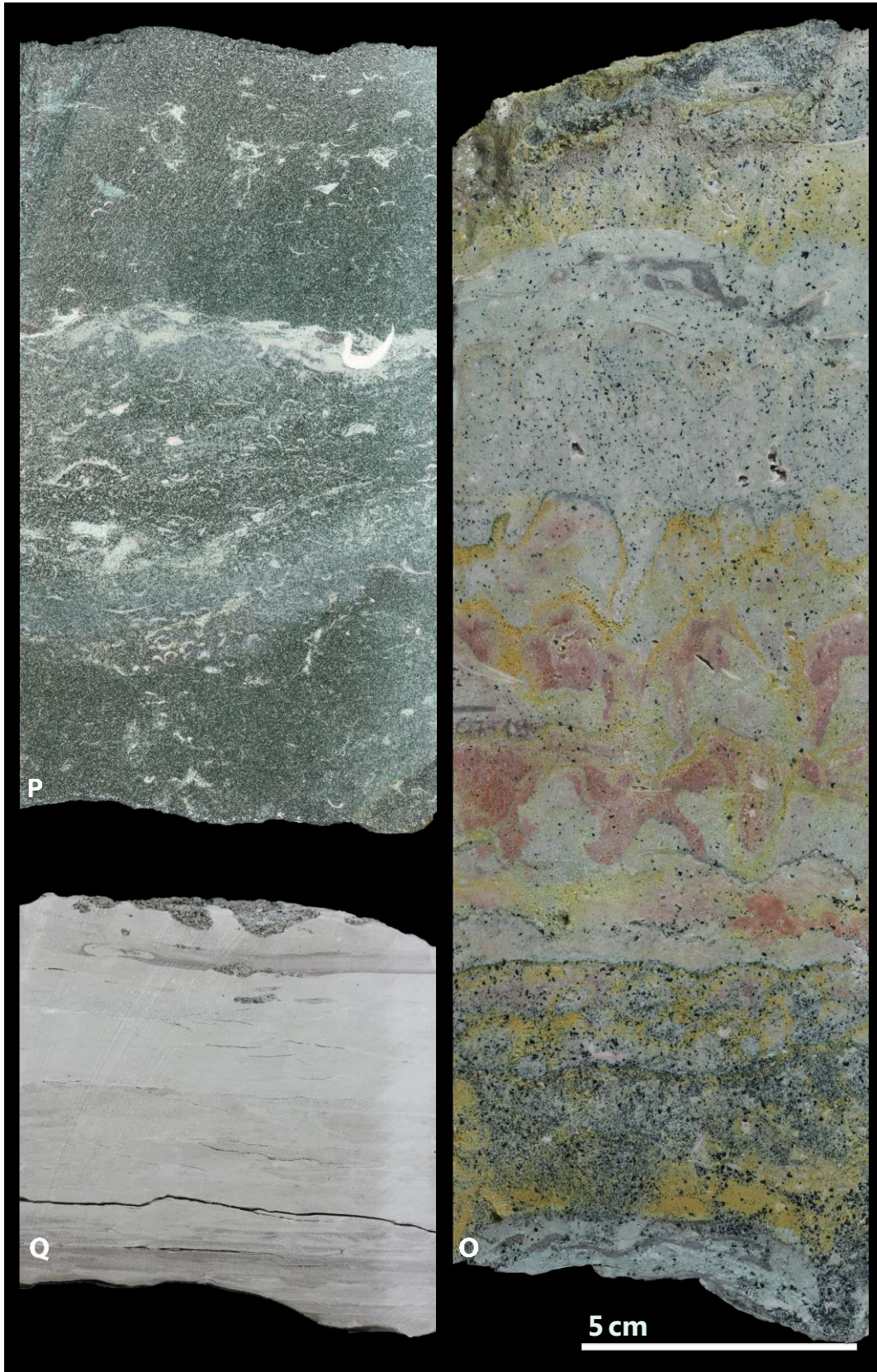
## Lisa 1. Kivimiproovide fotod



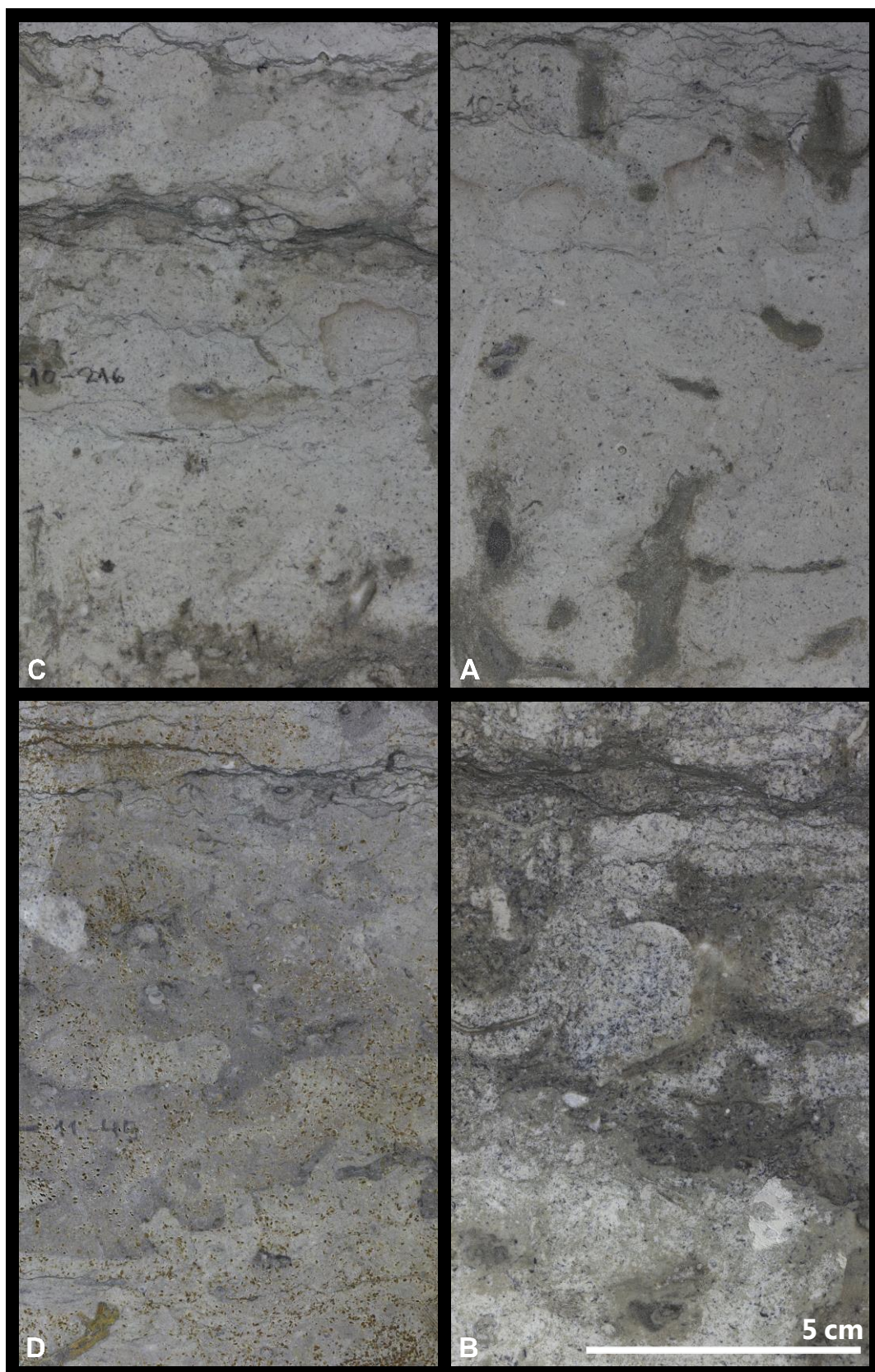
## Lisa 2. Aseri PH012B puursüdamiku fotod

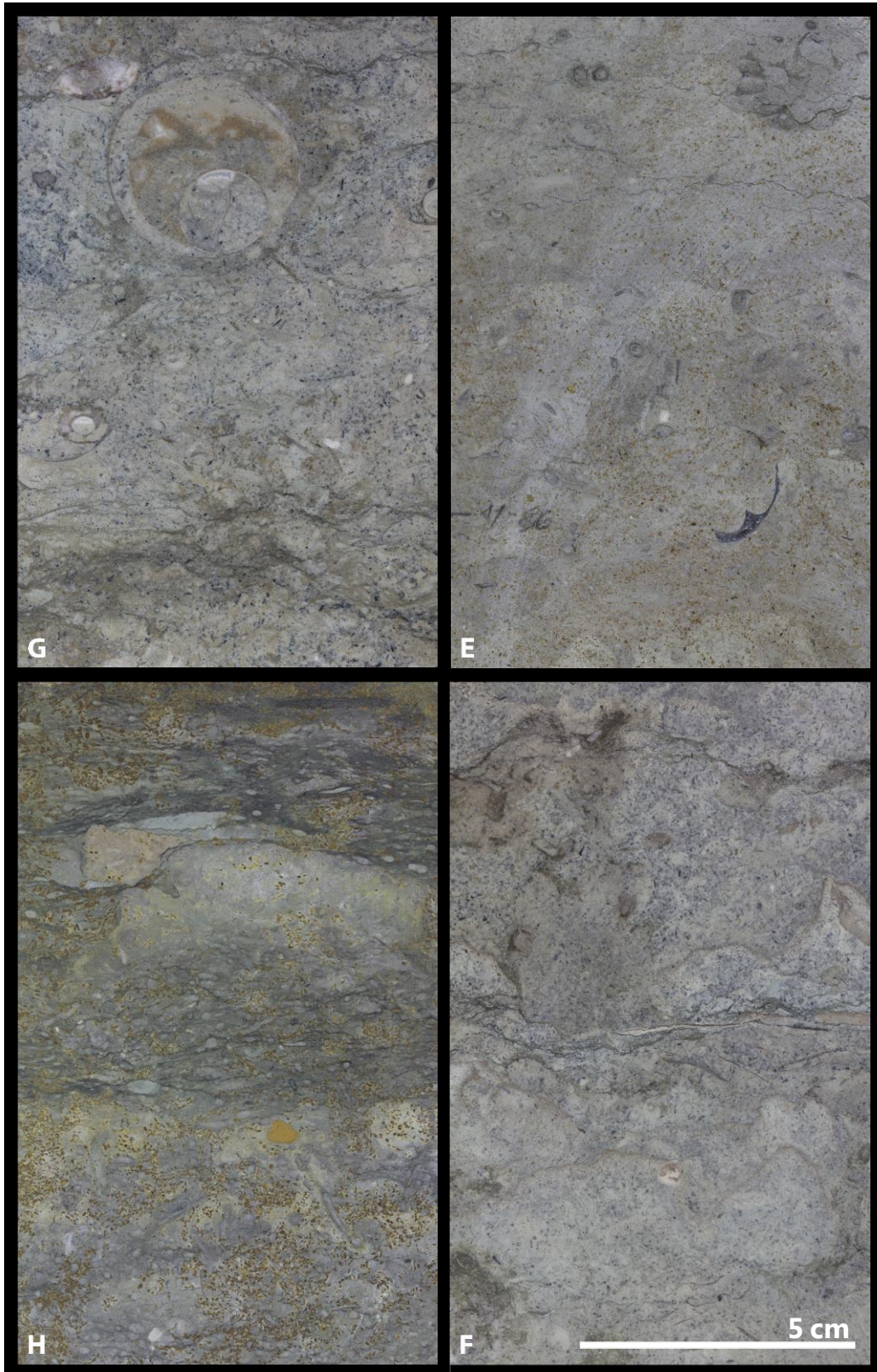


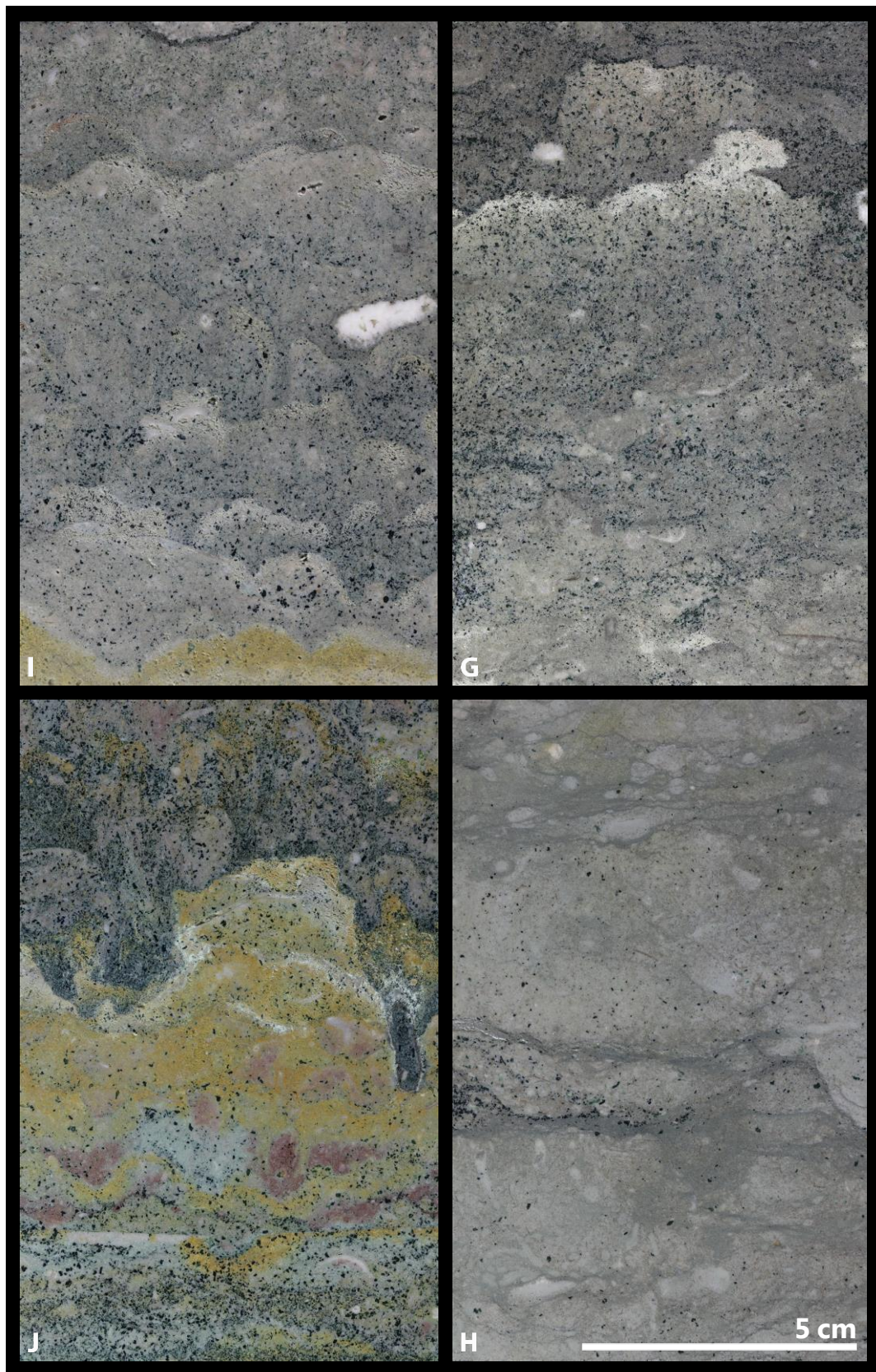




### Lisa 3. Toolse PH014B puursüdamiku fotod

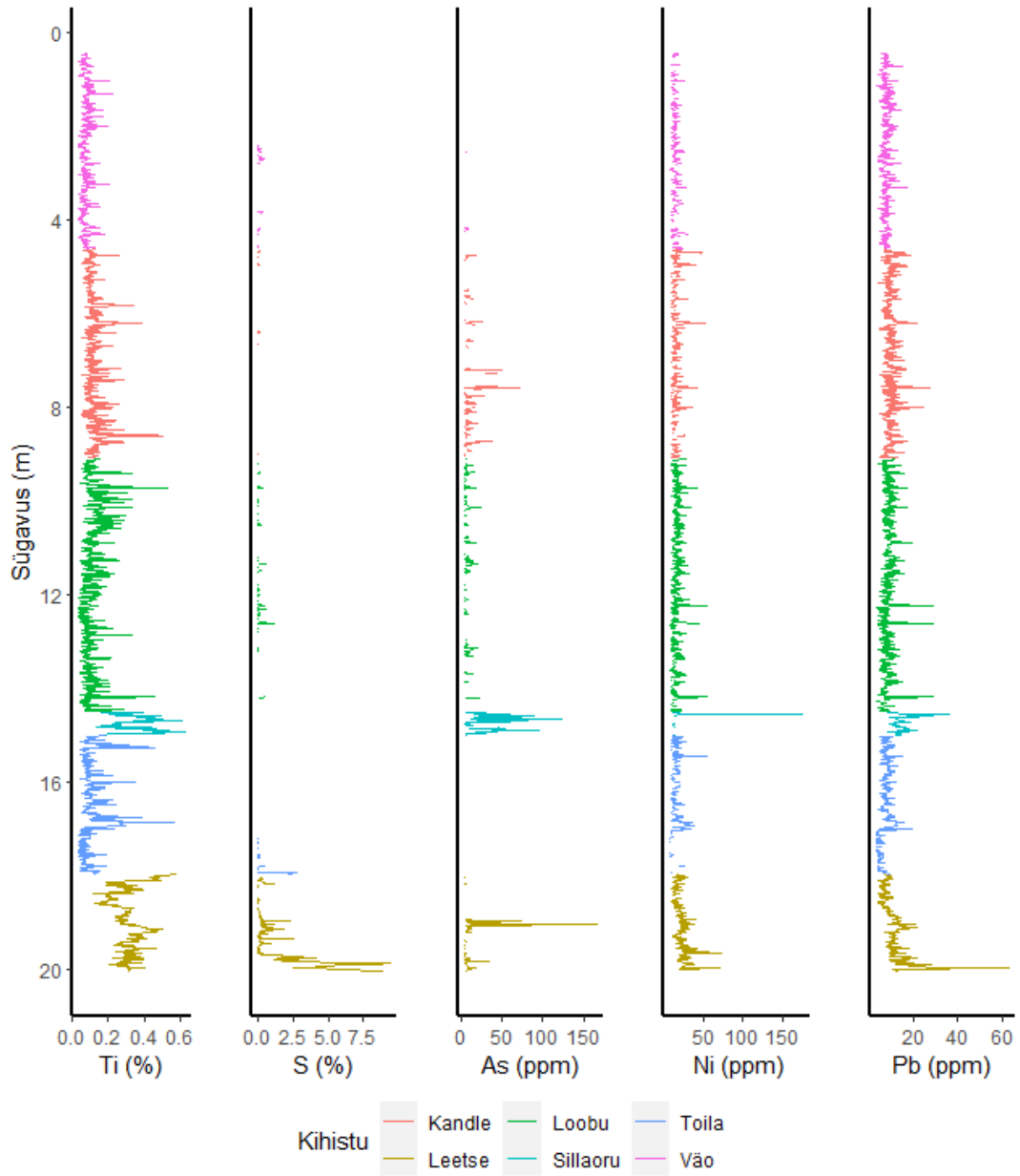


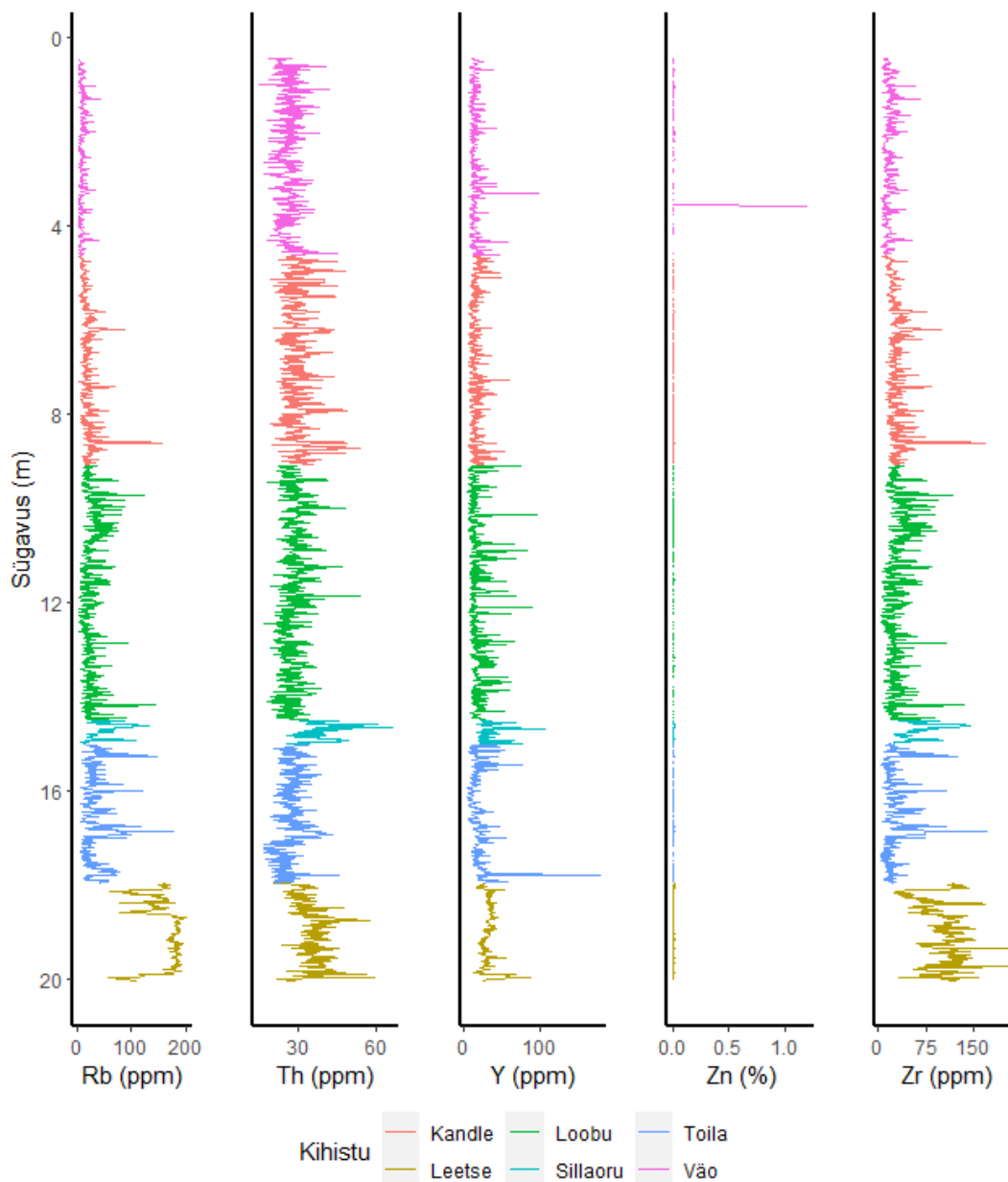




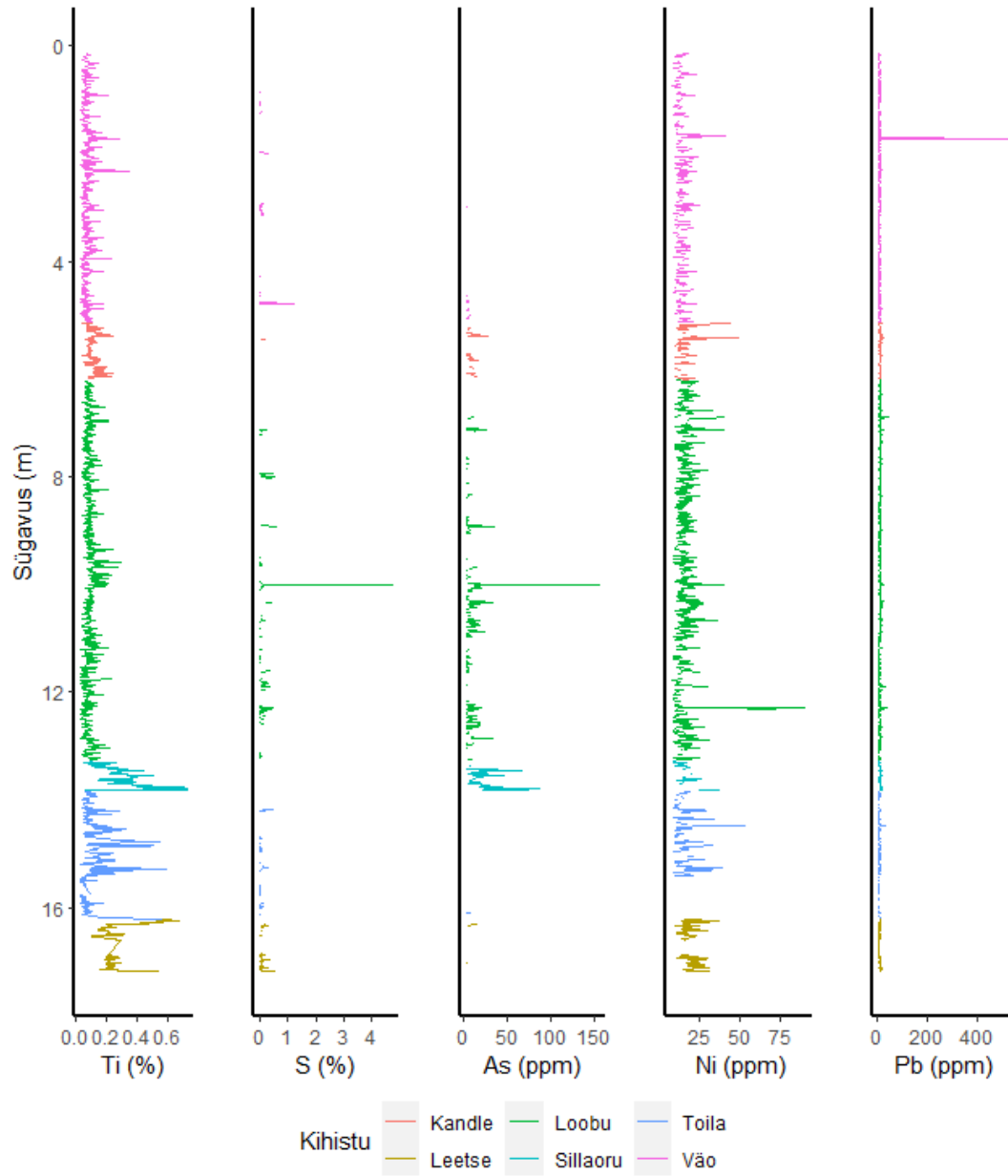


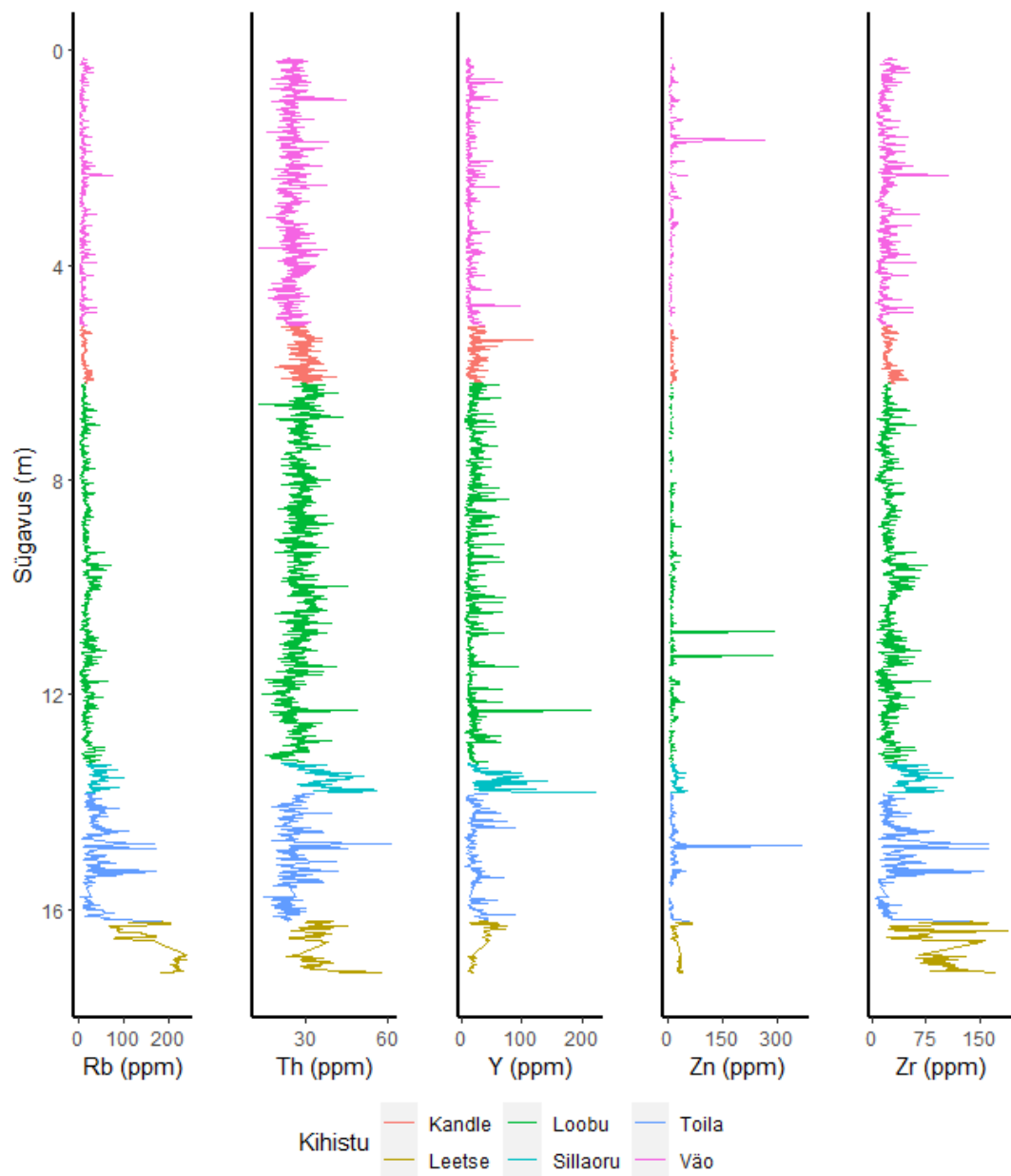
### Lisa 4. Aseri puursüdamiku geokeemiline muutlikkus





## Lisa 5. Toolse puursüdamiku geokeemiline muutlikkus





## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Kuldar Sirelbu

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose:  
Karbonaatkivimite omaduste hindamine portatiivse XRF analüsaatoriga Toolse PH014B ja Aseri PH012B puursüdämike näitel,

mille juhendaja on Olle Hints,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

Allkirjastatud digitaalselt

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

