

# **Püriit Toolse fosforiidimaardla puuraugus PH010B – tekkekeskkond ja keskkonnamõju**

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Laura Lorup (232769)

Juhendaja: Rutt Hints, Geoloogia instituut, vanemteadur, PhD

Õppekava: Maa süsteemid, kliima ja tehnoloogiad (LARB17/23)

## 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: Laura Lorup  
[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Rutt Hints  
[allkiri ja kuupäev]

## Sisukord

Annotatsioon.....	4
Abstract .....	5
Jooniste loetelu .....	6
1. Sissejuhatus.....	7
2. Kirjanduse ülevaade .....	9
2.1 Püriidi üldiseloostus.....	9
2.2 Püriidi teke .....	9
2.3 Püriidi morfoloogia .....	10
2.4 Püriidi oksüdeerumine .....	11
2.5 Püriit graptoliitargilliidis.....	11
2.6 Graptoliitargilliidi isesüütimine ja keskkonnamõjud .....	11
2.7 Elektronmikroskoopia .....	12
3. Uuringuala .....	13
3.1 PH010B puuraugu geoloogiline kirjeldus.....	14
4. Proovid ja meetodid .....	15
4.1 Kivimiproovide analüüsid elektronmikroskoobiga .....	15
4.2. Kivimiproovide mikroanalüüsid .....	16
4.3. Kogukivimi elementanalüüsid.....	16
4.4. Tehisintellekti kasutus .....	16
5. Tulemused .....	17
5.1. Uuritud kivimite litoloogiline iseloostus.....	17
5.2. Püriidi karakteristikud skaneeriva elektronmikroskoopia põhjal .....	18
5.3. Elementkoostise analüüsi tulemused .....	27
6. Arutelu ja järeldused .....	29
6.1. Püriidi tekkekeskkond.....	29
6.2 Võimalikud keskkonnamõjud.....	29
6.3 Järeldused ja edasised uuringud.....	30
Kokkuvõte.....	31
Tänuavaldused .....	32
Kirjanduse loetelu .....	33
Lisa 1. Skaneeritud proovid LL26-01 – LL26-06.....	37

Lisa 2. Püriidikristallide ja -agregaatide läbimõõdud ning statistilised näitajad ..... 40

## Annotatsioon

Toelse fosforiidimaardla katendisse ning sellega seotud kivimitesse kuuluvad orgaanika- ja sulfiidirikkad sette kivimid, milles esinev püriit võib mõjutada materjali käitumist niiskuse ja hapnikuga kokkupuutel. Orgaanikarikkas kivimis esinev püriit võib eksotermilises oksüdeerimisprotsessis põhjustada materjali kuumenemist või isesüttimist. Isekuumenemise või isesüttimise risk sõltub siiski erinevatest tingimustest, sh püriidi sisaldusest, terasuurusest, hapniku juurdepääsust, niiskustingimustest ja aherainepuistangutes materjali kuhjamise geomeetriast. Oksüdeerimisega kaasnevateks keskkonnaprobleemideks võivad lisaks olla õhureostus ning happelise keskkonna tekkimine, mille tagajärjel leostuvad pinna- ja põhjavette raskmetallid.

Töö eesmärk oli uurida püriidi esinemist, morfoloogiat ning kristallide ja agregaatide suurust Toelse fosforiidimaardla puursüdamiku PH010B graptoliitargilliidis ja sellega seotud kivimites. Graptoliitargilliidis leiduva püriidi esinemisvorme, sealhulgas mikrokristallilise püriidi karakteristikuid, ei ole seni süstemaatiliselt uuritud. Saadud tulemuste põhjal seostasin esinemisvorme võimaliku tekkekeskkonna ja oksüdeerumise potentsiaaliga.

Uuringuteks võtsin puuraugu sügavusvahemikust 20,12–23,20 m kuus proovi, millest kaks pärinesid Kallavere kihistust ja neli Türisalu kihistust. Uuris proove skaneeriva elektronmikroskoobiga, kirjeldasin püriidikristallide ja -agregaatide suurust, kuju ning koostasin selle põhjal ülevaatliku statistika. Mikroskoopia andmete interpreteerimiseks teostati lisaks kogukivimi elementkoostise analüüsid.

Tulemused näitasid, et püriiti leidis kõikides uuritud proovides. Valdavalt levis see üksikute mikrokristallidena, kuid esines ka püriidi framboide, osaliselt ümberkristalliseerunud kogumeid ja suuremaid idiomorfseid püriidivorme. Mõõdetud püriidikristallide ja -agregaatide suurused jäid vahemikku 0,28–34,54 µm. Elementanalüüsi tulemused kinnitasid raua ja väävli esinemist ning mõnes proovis kõrgeenenud molübdeeni, uraani ja vanaadiumi sisaldusi.

Graptoliitargilliidi proovides hajusalt levinud mikrokristalliline püriit viitab rauasulfiidide ulatuslikule settimisaegsele nukleatsioonile ja sulfaadi redutseerimisele orgaanikarikkas sette ülemistes kihtides. Samuti ei saa välistada võimalust, et osa püriidist tekkis sulfiidses veesambas. Keskkonnamõjude aspektist tähendab mikrokristallilise püriidi domineerimine suuremat eripinda, mis võib samadel keskkonningimustel soodustada kiiremat oksüdeerumist võrreldes suuremakristallilise püriidiga.

## **Pyrite in borehole PH010B of the Toolse phosphorite deposit — formation environment and environmental impact**

### **Abstract**

The overburden of the Toolse phosphorite deposit and its associated rocks include organic- and sulphide-rich sedimentary rocks, in which pyrite may influence the behaviour of the material when exposed to moisture and oxygen. In organic-rich rocks, pyrite may promote heating through an exothermic oxidation process and, under certain conditions, may contribute to self-heating or self-ignition. However, the development of such risks depends on several factors, including pyrite content, grain size, oxygen availability, moisture conditions, and the geometry of material accumulation in waste-rock dumps. Environmental problems associated with oxidation may include air pollution and the formation of an acidic environment, leading to the leaching of metals into surface water and groundwater.

The aim of this study was to investigate the occurrence, morphology, and size of pyrite crystals and aggregates in graptolite argillite and associated rocks from drill core PH010B of the Toolse phosphorite deposit. The crystal habits of pyrite in graptolite argillite, including the characteristics of microcrystalline pyrite, have not previously been systematically studied. Based on the results obtained, I related the pyrite habits to their possible formation environment and oxidation potential.

I collected six samples from the depth interval of 20.12–23.20 m of the study object, of which two originated from the Kallavere Formation and four from the Türisalu Formation. I studied the samples using a scanning electron microscope, described the sizes and shapes of pyrite crystals and aggregates, and compiled a statistical overview based on this. Whole-rock elemental composition analyses were also carried out to support the interpretation of the microscopy data.

The results show that pyrite was present in all studied samples. It occurred predominantly as scattered single microcrystals, but pyrite framboids, partly recrystallised framboidal aggregates, and larger idiomorphic pyrite forms were also observed. The measured sizes of pyrite crystals and aggregates in the graptolite argillite matrix ranged from 0.28 to 34.54  $\mu\text{m}$ . Elemental analysis confirmed the presence of iron and sulphur and, in some samples, elevated contents of molybdenum, uranium, and vanadium.

The scattered microcrystalline pyrite in the graptolite argillite samples indicates extensive nucleation of iron sulphides and sulphate reduction in the upper layers of organic-rich sediment during very early diagenesis. However, it cannot be excluded that part of the pyrite formed already in the sulphidic water column. From an environmental impact perspective, the dominance of very fine microcrystalline pyrite implies a larger specific surface area, and therefore such pyrite is likely to have a higher oxidation rate than macrocrystalline pyrite.

## Jooniste loetelu

<b>Joonis 1.</b> Toolse maardla ning uuritud puuraugu asukohaskeem. Aluskaart: Maa- ja Ruumiamet.	13
<b>Joonis 2.</b> Puursüdamik PH010B, kast 7. ....	15
<b>Joonis 3.</b> Puursüdamik PH010B, kast 8. ....	15
<b>Joonis 4.</b> Toolse PH010B puursüdamiku litoloogiline tulp (20–23,5 m). ....	18
<b>Joonis 5.</b> Lihtsustatud autigeense püriidi arenguskeem. ....	19
<b>Joonis 6.</b> Mikrokristalliline püriit hajusalt graptoliitargilliidi maatriksis, SEM-BSE kujutis, LL26-01.	20
<b>Joonis 7.</b> Mikrokristalliline püriit ning üksik framboidaalse püriidi kogum graptoliitargilliidi maatriksis, SEM-BSE kujutis, LL26-06. ....	21
<b>Joonis 8.</b> Hajusa kogumi moodustav mikro-nanokristalliline püriit, framboidi tekke eelstaadium, SEM-BSE kujutis, LL26-04. ....	22
<b>Joonis 9.</b> Osaliselt ümberkristalliseerunud framboidaalne püriit, SEM-BSE kujutis, LL26-04. ....	23
<b>Joonis 10.</b> Suurem idiomorfne püriidikristall ja framboid (paremas servas), SEM-BSE kujutis, LL26-04. ....	24
<b>Joonis 11.</b> Mõõdetud püriidikristallide ja -agregaatide jaotus proovides karp-vurrud diagrammil. Mõõdetud jaotuste keskvärtused on joonisel tähistatud kastis paikneva ristiga ja mediaanvärtused horisontaaljoonega. Kasti vertikaalne ulatus tähistab varieeruvust I (25% mõõtmistest on väiksemad või võrdsed) ja III kvartiili vahel (75% mõõtmistest on väiksemad või võrdsed). “Vurrude” ulatus näitab 1,5-kordset kvartiilivahemikku ja nendest väljapoole jäävad püriidi mõõtmete väärtused on näidatud üksikväärtustena. ....	25
<b>Joonis 12.</b> Püriidikristallide ja -agregaatide läbimõõtude jaotus histogrammidel. ....	26

## 1. Sissejuhatus

Püriidi ja teiste sulfiidide rikkad kivimid on laialt levinud keskkonnariskide allikad kaevandamisel. Nende oksüdeerumine põhjustab näiteks happeliste kaevandusvete teket ja raskemetallide leostumist. Orgaanikarikastes kivimites esinev püriit tingib kaevandamisel ja aherainesse sattudes kõrgendatud isesüttimisohtu (Álvarez-Valero jt, 2008; Onifade ja Genc, 2018). Orgaanika ja sulfiidide rikkad merelise tekkega mudakivimid ehk mustad kildad, mis sageli esinevad settekivimiläbilõigetel koos setteliste fosforiididega, on üheks taoliseks kaevandamisel erikäitlemist nõudvaks kivimitüübiks.

Fosfor on kriitilise tähtsusega element ning selle Euroopa Liidu suurimad varud asuvad Eestis. Karbifosforiit ehk settekivimit, mis sisaldab suurtes kogustes fosforit, on uuritud ja kaevandatud Eestis 1920-ndatest kuni 1980. aastate lõpuni ning viimastel aastatel on selle kaevandamise võimalikkus taas päevakorda tulnud (Eesti Geoloogiateenistus, i.a; Ümarik, 1921).

Rakvere ja Aseri kõrval on Toolse üks kolmest suurimast fosforiidimaardlast Eestis. Fosforiidi kaevandamisega kaasneb maavara peal lasuva katendi eemaldamine, mille paksus Toolse fosforiidimaardlas on ligikaudu 20–35 meetrit (Joosu jt, 2022). Katendi üheks osaks on must kilt, mille puhul Eesti geoloogilises kirjanduses on kasutusel mitteformaalne termin graptoliitargilliit (Hade ja Soesoo, 2014). Graptoliitargilliit võib kokkupuutel hapniku ja niiskusega põhjustada erinevaid keskkonnaprobleeme, sealhulgas materjali kuumenemist ja isesüttimist. Nende protsessidega võib kaasneda väävlühendite paiskumine atmosfääri ning kõrgendatud kogustes lisandelementide sattumine põhja- ja pinnasevette (Puura ja Pihlak, 1998).

Graptoliitargilliidis leidub püriiti, mille oksüdeerumine on oluline tegur katendimaterjali võimaliku reaktiivsuse ja keskkonnamõjude kujunemisel (Puura ja Pihlak, 1998). Püriidi oksüdeerumisprotsesside kulg võib lisaks ümbritsevatele keskkonnatingimustele sõltuda ka mineraali kristallide suurusest, kujust, eripinnast ja pinnaomadustest (Liu jt, 2008). Püriit esineb settekivimites mitmetes erineva morfoloogiaga vormides varieerudes nanokristallilise kuni massiivsete agregaatideni (Chang jt, 2022). Üheks iseloomulikuks esinemisvormiks on framboidaalne püriit, mis kujutab endast mikrokristallilise püriidi ümaraid kogumeid (Wilkin ja Barnes, 1997).

Püriidi oksüdeerumine sõltub hapniku ja vee adsorptsioonist püriidi pinna rauaioonide positsioonis (Chang jt, 2022). Mikrokristalliline ning framboidaalne püriit võib suure eripinna tõttu seetõttu oksüdeeruda kiiremini kui suuremad kristallivormid. Lisaks võivad reaktiivsemaks osutada mineraali kristallivormid, millel on suurem kristallitahkude osakaal (Runxiang jt, 2021). Seetõttu on püriidi morfoloogia ja suurusjaotuse uurimine oluline, et hinnata püriiti sisaldava katendimaterjali võimalikku käitumist kaevandamisel ning sellega seotud keskkonnamõjusid.

Varasemalt on uuritud Eestis püriiti sisaldava aheraine oksüdeerumist Maardu fosforiidimaardlas ning sealsete alumosilikaatsete mineraalide võimet happelist keskkonda neutraliseerida (Puura ja Neretnieks, 2000). Graptoliitargilliidi püriidi morfoloogia osas siiani süstemaatilised uuringud suuresti puuduvad ning veelgi piiratumad on andmed ja teadmised mikrokristallilise püriidi kohta.

Kallaste ja Pukkonen (1992) käsitlesid püriidierimeid Eesti Tremadoci graptoliitargilliidis ning eristanud selles viis erinevat püriiditüüpi lähtudes makroskoopilistest vaatlustest, elementkoostisest ja kristallvõre parameetritest, kuid uuring ei sisalda infot püriidi morfoloogiliste variatsioonide kohta. Töö toob samas välja hajusalt esineva mikrokristallilise püriidi kriitilist rolli Maardu fosforiidikarjääri aherainepuistangute isesüttimisel.

Käesoleva töö eesmärk oli uurida Toolse fosforiidimaardla puursüdamiku PH010B läbilõikes esineva püriidi morfoloogiat ja suurusjaotust. Töö põhines kuuel Türisalu ja Kallavere kihistust pärineval proovil. Keskendusin graptoliitargilliidis hajusalt esinevate püriidikristallide ja -agregaatide vaatlemisele, mõõtmisele ning saadud tulemuste statistilisele kirjeldamisele. Täiendavalt kasutasin tulemuste tõlgendamiseks kogukivimi elementkoostise analüüse.

Töö hüpoteesiks oli, et Toolse fosforiidimaardla puursüdamiku PH010B graptoliitargilliidis on kõige levinumaks püriidi esinemisvormiks framboidaalne püriit ning et püriidi kristallisuurus ja esinemisvormid võivad anda informatsiooni püriidi tekkekeskkonna ja oksüdeerumise riskide kohta.

Hüpoteesi kontrollimiseks uurisin 2020. aastal puuritud PH010B puursüdamikust võetud proove, mis pärinesid sügavusvahemikust 20,12–23,20 meetrit. Analüüsis kasutasin skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadud andmeid püriidikristallide ja -agregaatide suuruse ning kuju kohta ning elementanalüüsi tulemusi. Saadud tulemuste põhjal koostas in statistilise ülevaate ning tegin järeldusi püriidi esinemise ning võimaliku oksüdeerumiseriski kohta.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Püriidi üldiseloostus

Püriit ( $\text{FeS}_2$ ) on levinuim sulfiidne mineraal, esinedes laialdaselt erinevates kivimitüüpides, alates settelistest süsteemidest kuni hüdrotermaalsete, metamorfsete ja magmaliste süsteemideni (Liu, 2025).

Püriit kuulub kuubilisse süngooniasse. Mineraal on läbipaistmatu, metalse läikega, värvuselt messingikollane ning selle kriipsu värvus on rohekas- kuni pruunikasmust. Kõvaduselt jääb püriit Mohsi skaalal vahemikku 6–6,5. Füüsikaliste omaduste poolest on mineraal habras, karpja ja ebatasase murdega. Enamasti ei lõhene püriit selgete ja siledade pindadena mööda kindlaid kristallstruktuuri pindu, vaid on ebaselge lõhenemisega suunal  $\{001\}$  ning võivad esineda ebaselged lõhenemised ka suunal  $\{011\}$  ja  $\{111\}$ . Püriit on magnetväljale nõrgalt reageeriv mineraal ning elektriliste omaduste poolest pooljuht (Klein ja Dutrow, 2007).

Lüües kokku püriiti ja metalli tekitab mineraal sädemeid, sellest tuleneb ka nimetus, mis kreeka keelses on *pyr* ning eesti keelde tõlgituna tähendab tuld. Välimuselt on püriit sarnane kullaga, mistõttu on seda rahvakeeles nimetatud ka kui „kassikuld“ (Encyclopaedia Britannica, i.a). Koos püriidiga esineb maapõues sageli ka sulfiidseid maakmineraale, nagu sfaleriit, kalkopüriit ja galeniit, ning mõnel juhul ka kulda. Püriiti ise aga kasutatakse peamiselt vaid väävelhappe tootmisel, üldiselt on selle mineraali majanduslik väärtus üsna väike (Chandra ja Gerson, 2010).

Sõltuvalt tekketingimustest võib püriit maapõues kristalliseeruda erinevates vormides, sh kuubiliste, oktaedriline või dodekaedriline nano- kuni makrokristallidena, aga ka erinevate agregaatide ja kogumitena (Craig jt, 1998). Eesti aluspõhja settekivimitest leidub mineraali rikkalikult Põhja-Eesti Tremadoci aegses orgaanikarikkas graptoliitargilliidis ning selle all paiknevates liivakivides (Kallaste ja Pukkonen, 1992).

### 2.2 Püriidi teke

Püriidi keemiline valem on  $\text{FeS}_2$  ehk see koosneb redutseeritud sulfiidioonist ning kahevalentsest raua katioonist (Chandra ja Gerson, 2010). Vähesel määral võib selles lisandina leiduda niklit, koobaltit ja teisi kalkofiilseid mikroelemente (Klein ja Dutrow, 2007). Püriidi tekkeks on vaja hapnikuvaba keskkonda.

Magmalistes ja hüdrotermaalsetes süsteemides moodustub püriit mitmel viisil: kristalliseerumisel monosulfiidsest tahkest lahusest magma jahtudes, tahkefaasiliste reaktsioonide kaudu, sadestumisel magmalis-hüdrotermaalsetest fluididest, pürroitiidi või pentlandiidi asendumisel, sadestumisel vulkaanilistest gaasidest (Liu, 2025). Moondekivimites esinev püriit võib pärineda algsest kivimist ning moondeprotsesside käigus ümber kristalliseeruda, mõnel juhul võib püriit osaliselt pürroitiiniks muutuda (Craig ja Vokes, 1993).

Merelistes sette kivimites ja setetes on püriit laialdaselt levinud mineraal, seda leidub tavaliselt koos orgaanilise ainega. See seos viitab anaeroobsetele ning sulfiidsetele tingimustele tekkekeskkonnas, kuna autigeense püriidi teke eeldab hapniku puudumist ja lahustunud sulfiidide olemasolu. Püriidi moodustumine toimub setetes orgaanilise aine kuhjumise ja selle bakteriaalse lagunemise tulemina. Lagunemisel kulutatakse esmalt ära vees lahustunud hapnik ja hapniku ammendumisel jätkub orgaanilise ainese oksüdeerumine seejärel teiste elektronaktseptorite, näiteks nitraadi, rauaühendite ja sulfaadi abil (Chester, 1990). Sulfaadi bakteriaalse redutseerimise käigus tekkinud sulfiid reageerib rauaga ning võib viia püriidi moodustumiseni. Püriidi teke settelises keskkonnas toimub üldistatult kolmes etapis: 1) bakteriaalne sulfaadi redutseerimine, 2) H<sub>2</sub>S-i reageerimine redutseeritud rauaga ja raua monosulfiidide kristalliseerumine ning 3) raua monosulfiidide muundumine püriidiks. Viimane etapp on oluline etapp ka framboidaalse püriidi tekkimisel (Berner, 1970).

Framboidaalne püriit võib tekkida rea järjestikuse protsessi tulemusena, milleks on esmaste raua monosulfiidi mikrokristallide nukleatsioon ja kasv, seejärel mikrokristallide muundumine greigiidiks (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>), ühesuguste greigiidi mikrokristallide koondumine ning lõpuks greigiidi framboidide asendumine püriidiga (FeS<sub>2</sub>) (Wilkin ja Barnes, 1997).

Lisaks setetes moodustumisele võib püriit kristalliseeruda ka vahetult anoksiliste ja sulfiidsete merebasseinide veesambast. Sellises keskkonnas puudub hapnik ning leidub lahustunud sulfiidi, mis võib reageerides rauaga moodustada püriiti. Veesambas tekkinud sulfiidsed osakesed langevad koos muude setetega mere põhja ja mattuvad. Sellises tekkekeskkonnas tekivad enamasti väikesed ja ühtlase suurusega framboidsed püriidid, kuna kristalliseerumise aeg veesambas on piiratud (Wilkin jt, 1997).

## 2.3 Püriidi morfoloogia

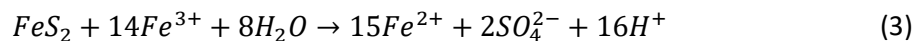
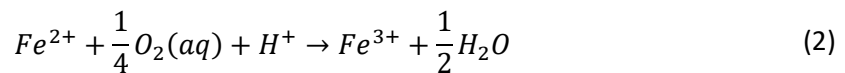
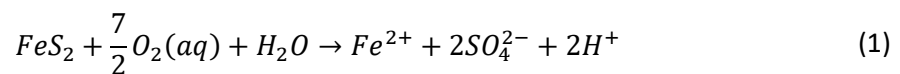
Püriidi kristallid on isomeetrilised ning nende sümmeetria kirjeldamiseks kasutatakse tähist  $2/m\bar{3}$  (Klein ja Dutrow, 2007). Sama keemilise koostisega, kuid vähem stabiilsena esineb looduses ka polümorfne vorm markasiit, millel on rombiline kristallstruktuur (Chandra ja Gerson, 2010). Merelises keskkonnas tekkinud püriidi üksikkristallid võivad esineda kuubiliste, oktaedrilliste, dodekaedrilliste ning nende liitvormidena. Erinevate vormide tekkimist mõjutab näiteks Fe(II) ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kontsentratsioon, pH, temperatuur, lisandid jms.

Framboid on püriidi kogum, mis koosneb paljudest kuubilistest või oktaedrillistest mikrokristallidest. Tavaliselt jääb framboidide suurus vahemikku 4 kuni 50 mikromeetrit (Chang jt, 2022). Framboidaalne püriit on iseloomustatav kolme tunnuse baasil: (1) sfäärilised kuni subsfäärilised mikroskoopilised püriidi kogumid, läbimõõduga kuni 250 mikromeetrit, mis koosnevad (2) 10<sup>2</sup> kuni 10<sup>6</sup> eraldiseisvast püriidi mikrokristallist, ning (3) mille mikrokristallid on valdavalt kõik võrdmõõtmelised ja ühesuguse kujuga (Ohfuji ja Rickard, 2005).

Diageneesi käigus võivad framboidid järk-järgult ümber kristalliseeruda hüpidiomorfseteks ja idiomorfseteks püriidi makrokristallideks või massiivseks püriidiks (Liu jt, 2022; Liu, 2025).

## 2.4 Püriidi oksüdeerumine

Kokkupuutel vee ja hapnikuga käivitub püriidi keerukas oksüdatsiooniprotsess, mis hõlmab nii keemilisi, bioloogilisi ja elektrokeemilisi reaktsioone (Evangelou, 1998). Oksüdatsiooni kiirus ning reaktsioonisaadused sõltuvad nii püriidi terasuurusest, keskkonnatingimustest kui ka kristallvormist (Czerewko ja Cripps, 2023). Lisaks mõjutab mineraali pinna oksüdeerumist atmosfääris see, kui värske on murdunud püriidipind ning millise pinnaliigiga on tegemist (Chandra ja Gerson, 2010). Püriidi oksüdeerumisel kokkupuutes vee ja hapnikuga muutub keskkond happeliseks ja tulemuseks on erinevad hüdraatunud raudoksiidid, sulfaadid ja teatud tingimustel ka elementaarne väävel. Püriidi oksüdeerimisprotsessid on eksotermilised, mis tähendab, et eralduv soojus võib põhjustada ümbritseva keskkonna temperatuuri tõusu (Bergholm, 1995). Garrels ja Thompson (1960) ning Singer ja Stumm (1970) on püriidi oksüdeerumist veekeskkonnas kirjeldanud järgmiselt:



, kus püriit võib otseselt reageerida hapniku ja veega, mille tulemusel tekivad nii raud(II)ioonid, sulfaatioonid ja vesinikioonid (Valem 1). Tekkinud raud(II)ioonid võivad edasi oksüdeeruda raud(III)ioonideks (Valem 2). Vabanenud lahustunud raud(III)ioonid võivad happelistes tingimustes seejärel reageerida kivimisse jäänud püriidiga, võimaldades püriidi edasist oksüdeerumist ka olukorras, kus lahustunud hapnik on keskkonnast ammendunud (Valem 3).

## 2.5 Püriit graptoliitargilliidis

Eesti graptoliitargilliit on tekkinud muda settimisel Balti Paleobasseini hapnikuvaeses merelises keskkonnas. Kivim pärineb Ordoviitsiumi ajastu algusest, kus mere madalaveelises osas kuhjus orgaanika-, püriidi- ja metalliderikas muda. Graptoliitargilliidi kihid kuuluvad Türisalu kihistusse ning need levivad Põhja- ning Loode-Eestis (Petersell, 1997). Graptoliitargilliidi paksus Eestis ulatub kuni 7 meetrini ning selle püriidi keskmine sisaldus jääb 2–6% vahemikku (Kallaste ja Pukkonen, 1992). Graptoliitargilliidi ülejäänud mineraalne osa koosneb savimineraalidest, kaaliumpäevakivist ja kvartsist ning kerogeeni (orgaaniline aine) sisaldus kivimis on kuni 20% (Vind, 2018).

## 2.6 Graptoliitargilliidi isesüttimine ja keskkonnamõjud

Püriidirikka graptoliitargilliidi käitlemisega kaevandamisel või ehitustegevusel kaasnevad olulised keskkonnamõjud: atmosfääritingimustes ei ole graptoliitargilliidis leiduv püriit stabiilne ning selle oksüdeerumine võib endaga kaasa mitmeid negatiivseid keskkonnamõjusid (Puura, 2020). Graptoliitargilliidi paljandumisel ja kokkupuutel õhuga võib selles sisalduv püriit oksüdeeruda, soodustades materjali isesüttimist. Selline protsess on varasemalt põhjustanud

keskkonnaprobleeme, näiteks ohtlike gaaside ja ainete emissioone. Maardu fosforiidikaevandamise näitel, avaldus probleem juba 1965. aastal, kui puistangutesse ladestatud graptoliitargilliit süttis ning põhjustas õhu- ja veereostust. 1990. aastaks oli puistangutesse kogunenud umbes 71,7 miljonit tonni graptoliitargilliiti, mille oksüdeerimiseks kulub aastas ligi 520 000 tonni õhuhapnikku. Süsihappegaasi hulk, mis argilliidi oksüdeerumisel tekib, on orienteeruvalt 427 900 tonni aastas. Isekuumenemiskollete kohal hinnati maapinna temperatuuriks keskmiselt 40–100 °C (Pihlak, 2011). Lisaks isesüttimisele kujutab graptoliitargilliit keskkonnariski ka suure raskmetallide ja lisandelementide sisalduse tõttu, kuna oksüdeerumisel tekiv happeline keskkond suurendab nende sattumist põhja- ja pinnasevette ning võib ohustada ökosüsteeme ja inimeste tervist. Isesüttimisest tingitud kõrged temperatuurid võivad põhjustada ümbruses oleva pinnase kuumenemist, mille tagajärjel kahjustub taimestik (Taagepera, 1989; Puura ja Pihlak, 1998). Aheraine kuumenemist ja isesüttimist mõjutavad puistangu sisemised füüsikalised tingimused ning ilmastikuolud. Püriidi oksüdeerumine on eksotermiline reaktsioon, mis võib käivitada orgaanilise aine oksüdeerumise. Temperatuuril 50–60 °C suureneb orgaanilise aine oksüdeerumise kiirus märgatavalt ja vahemikus 100–140 °C aurustub vesi. Edasine temperatuuri tõus sõltub hapniku juurdepääsust. Piisava hapniku olemasolu korral võivad temperatuurid tõusta üle 1000 °C. Põlemise käigus eralduvateks gaasilisteks produktideks on CO<sub>2</sub>, CO ja SO<sub>2</sub> (Puura ja Pihlak, 1998).

## 2.7 Elektronmikroskoopia

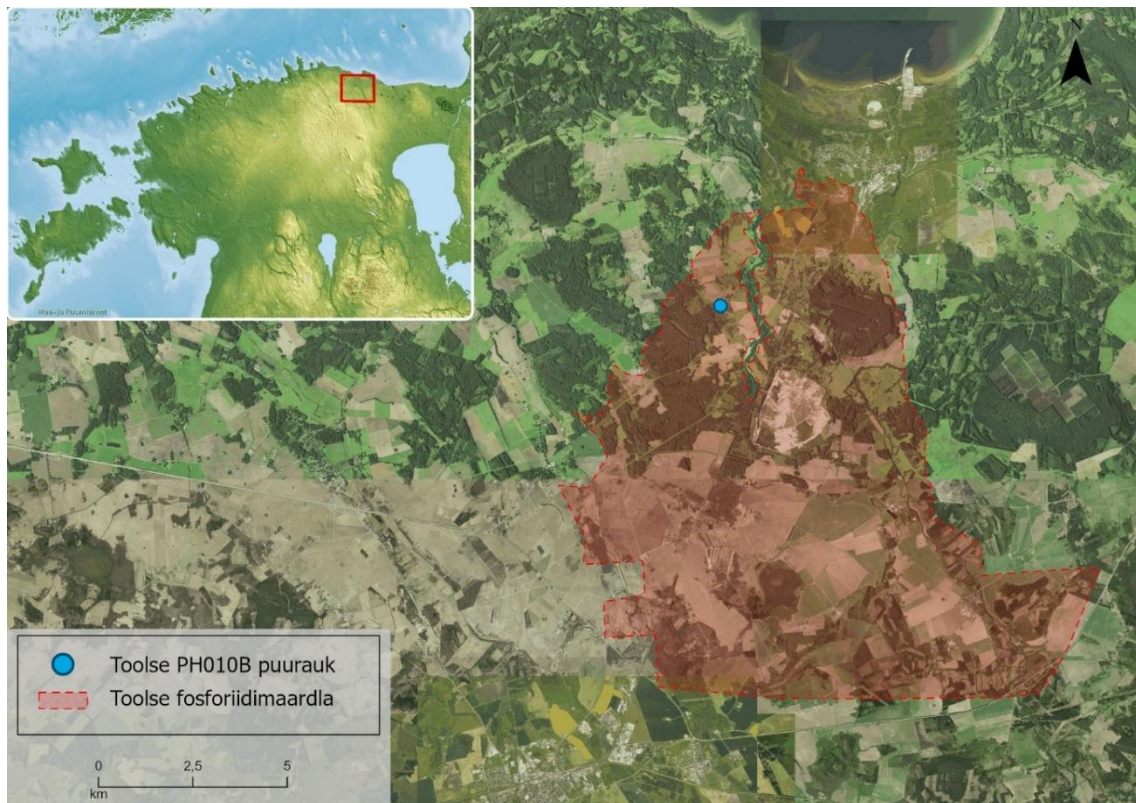
Mikrokristallilise püriidi uuringutes on ühed laiemalt rakendatavad vaatlus- ja analüüsimeetodid seotud elektronmikroskoopiaga.

Elektronmikroskoopias kiirendatakse elektrone energiateni 2–1000 keV, millele vastavad lainepikkused on ligikaudu 0,027–0,0009 nm ning see võimaldab saavutada parema lahutusvõime ja suurema suurenduse kui optilise mikroskoopia puhul. Õhukese proovi puhul võivad elektronid sellest neeldumata läbi minna ning neid kasutatakse kujutise moodustamiseks transmissioonelektronmikroskoobis. Paksema proovi puhul kasutatakse skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM), kus elektronid proovi ei läbi ja saadud informatsioon pärineb uuritava objekti pinnalt. Skaneeriv elektronmikroskoopia võimaldab saada informatsiooni pinnatopograafia, keemilise koostise, aga ka elektriliste omaduste kohta (Vernon-Parry, 2000). Kujutise saamiseks elektronmikroskoobis analüüsitakse proovilt tagasipeegeldunud ja sekundaarseid elektrone. Detektorisse jõudes põhjustavad elektronid valgussähvatusi, mis muundatakse elektrisignaalsiks, mida võimendatakse ning töödeldakse arvutis pildi loomiseks (Stepanjuk jt, 2021).

### 3. Uuringuala

Toolse fosforiidimaardla asub Lääne-Viru maakonnas Haljala, Rakvere ja Viru-Nigula vallas ning selle pindala on ligikaudu 101,09 km<sup>2</sup> (Maa- ja Ruumiamet, 2024). Käesoleval ajal Eesti Geoloogiateenistuse poolt uuritaval Toolse fosforiidimaardla piiresse jääval perspektiivsel Aru-Lõuna uuringualal, mille pindalaks on 9,66 km<sup>2</sup>, on maavara koguseks hinnatud 42 Mt, millest P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on ligi 4,8 Mt. Kasuliku fosforiidikihi keskmine paksus on umbes 3,4 m. Fosforiidi katendi paksus Toolse maardlas on ligi 20-35 meetrit ning fosforiidi kihi sügavus suureneb lõuna suunas (Joosu jt, 2022).

Maardlat, sealhulgas ka fosforiidi kattekivimeid, uuriti varasemalt aastatel 1968–1971 (Kivimägi ja Teedumäe, 1971). Hiljem viidi läbi ka ettevalmistused kaevandamiseks, kuid protsess seiskus ühiskonna vastuseisu tõttu. 2023. aastal alustas Eesti Geoloogiateenistus taas maardla uurimisega, pannes rõhku kriitilistele toormetele, mille seas on nii fosforiit, haruldased muldmetallid, vanaadium ja magneesium (Geoloogiateenistus alustab Aru-Lõuna karjääris katseproovide võtmisega, i.a).



**Joonis 1.** Toolse maardla ning uuritud puuraugu asukohaskeem. Aluskaart: Maa- ja Ruumiamet (Maa- ja Ruumiamet, i.a).

### 3.1 PH010B puuraugu geoloogiline kirjeldus

Toolse fosforiidimaardla puurauk PH010B on puuritud Eesti Geoloogiateenistuse tellimisel ressursside väärindamise programmi RESTA raames ning seejärel üle antud Tallinna Tehnikaülikooli geoloogia instituudile teadusuuringute teostamiseks (Toolse PH010B puursüdamik, i.a.)

Puurauk PH010B (59,468242° N; 26,452781° E; sügavus 29,15 meetrit) paikneb Toolse maardla põhjaosas. Puursüdamiku ülemise osa (0–0,5 meetrit) moodustavad Kvaternaari setted, mille alla jäävad Ordoviitsiumi lubjakivid (0,5 kuni 16,60 meetrit), mis kuuluvad Väo, Kandle, Loobu, Sillaoru ja Toila kihistusse. Lubjakivide all lamavad Leetse kihistu glaukoniitliivakivid (paksus 1,10 meetrit), Varangu kihistu mudakivid (paksus 2,4 meetrit) ning Türisalu kihistu graptoliitargilliit (paksus 1,2 meetrit). Läbilõike alumise osa (26,95–29,15 meetrit) moodustavad Kallavere ja Tiskre kihistu liivakivid (Toolse PH010B puursüdamik, i.a.).

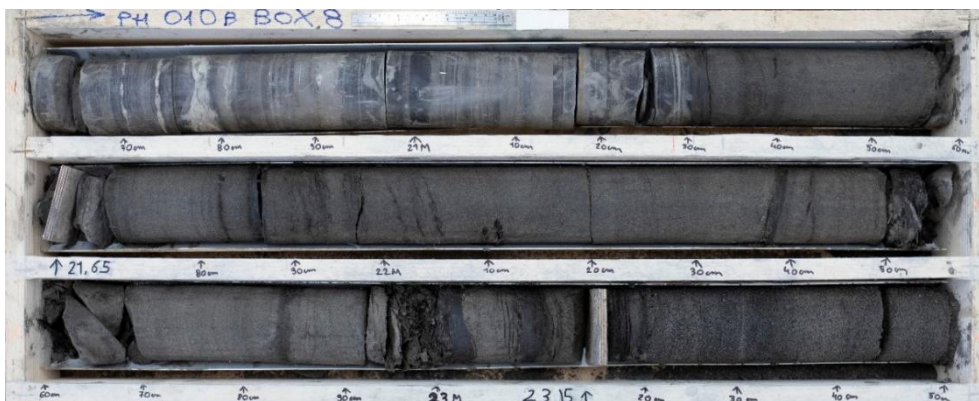
## 4. Proovid ja meetodid

Uuringu eesmärgiks oli kirjeldada püriidikristallide ja -agregaatide morfoloogilisi tüüpe, suurust ning nende levikut PH010B puursüdamiku Türisalu kihistus ja Kallavere kihistu ülemises osas. Töö praktiline osa jagunes mitmeteks eri etappideks.

Esmalt tegin puursüdamiku vastava stratigraafilise intervalli üldise geoloogilise kirjelduse ning joonistasin läbilõike litoloogilise tulba. Seejärel valisin puursüdamikust (Joonis 2 ja joonis 3), lähtuvalt varasematest andmetest ja litoloogiast, välja kuus proovi võtmiseks sobilikku taset. Võtsin proovid ja valmistasin need ette edasiseks uurimiseks ning seejärel teostasin vajalikud vaatlused ning andmete kogumise.



Joonis 2. Puursüdamik PH010B, kast 7 (Toolse PH010B puursüdamik, i.a).



Joonis 3. Puursüdamik PH010B, kast 8 (Toolse PH010B puursüdamik, i.a).

### 4.1 Kivimiproovide analüüsid elektronmikroskoobiga

Proovide ettevalmistamiseks saagisin puursüdamikust välja 2–5 millimeetri pikkusega intervallid. Seejärel lõikasin proovid neljaks ja eraldasid neist veerandi. Analüüsisin kuute proovi, millest LL26-02 ja LL26-05 pärinesid osaliselt püriidiga tsementeerunud liivakivist, ülejäänud neli proovi aga mustast kildast. Skaneerisin kõik kuus proovi fotoskänneriga (Lisa 1).

Mikroanalüüsiks saagisin veeranditest välja väiksemad proovi tükid, mis mahuksid vormidesse, kuhu hiljem valasin epoksiidliimi segu (Technovit 4006 SE Powder; Technovit 4006 SE High Clear liquid) ja lasin sel kõveneda. Valmis mikroanalüüsi proove lihvisin lihvimismasina abil nelja järjestikuse erineva karedusega SiC-lihvimispaberiga: P120, P320, P800 ja P1200. Järkjärguline lihvimine vähendas proovipindade ebatasasusi. Esmasteks vaatlusteks elektronmikroskoobis madalvaakumi töörežiimis kasutasin lihvitud katmata proove. Vähendamaks elektronmikroskoobis pinnalaengute kuhjumist lisasin proovidele kahepoolse vaskteibi. Pärast vastavate uuringute teostamist saadeti proovid katmisele kulla-pallaadiumi seguga. Proovi katmine on vajalik, et vähendada elektrilaenguid, mis elektronkiirega skaneerides kiiresti kogunevad (Goldstein jt, 1981). Kaetud proove oli võimalik järgnevalt vajadusel elektronmikroskoobis uurida kõrgvaakumi töörežiimis, mis võimaldas vaadelda püriidikristalle suuremate suurenduste juures.

Ülejäänud osa proovide materjalist kasutati elementanalüüsiks.

## **4.2. Kivimiproovide mikroanalüüsid**

Püriidi mikroanalüütilisteks uuringuteks kasutasin energia-dispersiivse spektromeetriga varustatud skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM-EDS) Sempkor NANOS. Madalvaakumis tagasipeegeldunud elektronide töörežiimis (SEM-BSE) kasutasin uuringuteks primaarkiire kiirendavat pinget 15 kV. Elektronmikroskoobiga kaardistasin iga proovi kohta umbes 20 proovikohta ja 100 püriidikristall-agregaati, tehes igast proovipaigast pildi ning mõõtes püriidikristallide ja -kogumite diameetrit. Kasutatud suurendus varieerus 4037x kuni 4083x vahemikus. Vastava analüüsi tegin 4 musta kilda proovi puhul, mis sisaldasid mikrokristallilist püriiti. Mikrokristallilise püriidi mõõtmistulemuste põhjal leidsin mõõtmete jaotust iseloomustavad statistilised näitajad iga proovi jaoks. Liivakivi proovide osas piirdusin uuringutel püriidi esinemisvormide tuvastamisega. Pärast esmast analüüsi ja statistika koostamist otsustasin vaadelda ka kaetud proove kõrgvaakumis. Selleks kasutasin skaneerivas elektronmikroskoobis sekundaarsete elektronide töörežiimi (SEM-SE) ning madalamat pinget (7–10 kV). Kuna kõrgvaakumis tehtud vaatlused ei andnud piisavalt informatiivseid kujutisi, ei käsitletud ma neid tulemuste peatükis eraldi.

## **4.3. Kogukivimi elementanalüüsid**

Täiendavalt mikroanalüütilistele proovidele tehti samadest intervallidest ka kogukivimi elementkoostise analüüsid pulberproovidest röntgenfluorestsents (XRF) meetodil, mida kasutasin oma töö lisamaterjalina tulemuste paremaks tõlgendamiseks. Analüüsid viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli geokeemia ja mineraloogia laboris, kus peenestatud ja jahvatatud pulberproovidest määrati elementkoostis ja kuumutuskadu 950°C juures (LOI 950°C). Elementkoostise uuringuteks kasutati Bruker S4 Pioneer röntgenfluorestsents-spektromeetrit.

## **4.4. Tehisintellekti kasutus**

Töö koostamisel kasutati ChatGPT-d abivahendina teksti keelelisel korrigeerimisel ning ingliskeelse teksti tõlkimisel.

## 5. Tulemused

### 5.1. Uuritud kivimite litoloogiline iseloomustus

Alljärgneval joonisel on esitatud lihtsustatud geoloogiline kirjeldus puursüdamiku PH010B uuringus käsitletud intervalli jaoks (Joonis 4). Litoloogiline kirjeldus hõlmab sügavusvahemikku 20,12–23,20 m, kuhu jäävad Kallavere kihistu liivakivi ning Türisalu kihistu graptoliitargilliit.

Sügavusvahemikus 23,20–21,35 meetrit esineb Kallavere kihistu Katela kihistiku aleuroliitne, kohati püriidi ja karbonaatidega tsementeerunud liivakivi, mis sisaldab üksikuid musta kilda vahekihte.

Sügavusvahemikus 21,35–20,12 m paikneva Türisalu kihistu musta kilda jagasin vastavalt neljaks eraldi tsooniks lähtuvalt varasemalt Toolse maardlas rakendatud litoloogilisest jaotusest (Kivimägi ja Loog, 1972).

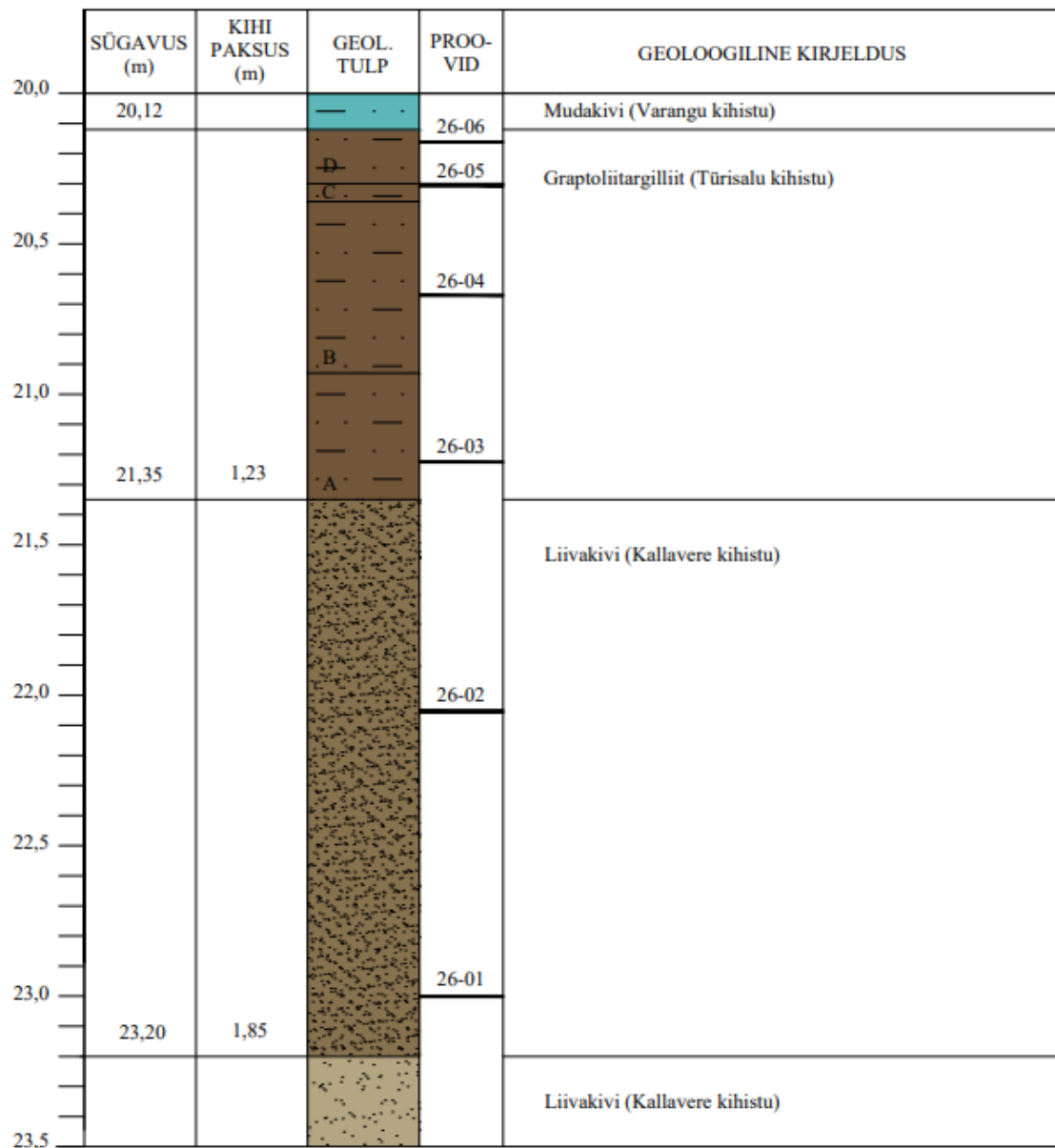
Tsoon A (21,35–20,93 m) koosneb peeneteralisest orgaanikarikkast graptoliitargilliidist.

Tsoon B (20,93–20,36 m) koosneb mustast kildast koos ränikäsna (spiikulate) vahekihtidega.

Tsooni C (20,36–20,30 m) moodustab tugevalt tsementeerunud halvasti sorteeritud liivakivi.

Tsoonis D (20,30–20,12 m) on peenekihiline mõneti heledam must kilt võrreldes allpool asuvate kilda tsoonidega. Visuaalse hinnangu põhjal esines selles tsoonis vähem orgaanilist ainet.

Kuuest analüüsitud proovist kaks pärinesid Kallavere kihistust (LL26-01, LL26-02) ja neli Türisalu kihistust. Proov LL26-03 esindas tsooni A, LL26-04 tsooni B, LL26-05 tsooni C ja LL26-06 tsooni D.



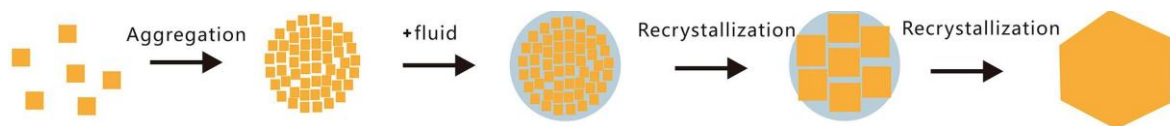
Joonis 4. Toelse PH010B puursüdamiku litoloogiline tulp (20–23,5 m).

## 5.2. Püriidi karakteristikud skaneeriva elektronmikroskoopia põhjal

Skaneeriva elektronmikroskoobi uuringu teostasin nii graptoliitargilliidi kui ka kahe seotud püriiti sisaldava liivakivi proovi jaoks (LL26-02 ja LL26-05). Viimastes esinenud püriit osutus massiivseks, hästi kristalliseerunud püriidiks ning seetõttu ei käsitletud ma seda mikroanalüüsi tulemustes põhjalikumalt.

Skaneeriva elektronmikroskoobi vaatluste ja mõõtmiste tulemuste põhjal varieerusid musta kilda proovides tuvastatud üksikute püriidi mikrokristallide või neist tekkinud kogumite diameetrid vahemikus 0,28–34,54 µm (Lisa 2). Püriidi mikrokristalliliste kogumite (framboidide) puhul

kajastasid mõõtmistulemused kogumite, mitte neid moodustavate üksikkristallide mõõtmeid. Arvestades, et framboidset püriiti loetakse idiomorfse püriidi makrokristallide tekke eelstaadiumiks (Joonis 5), annavad saadud tulemused parema ülevaate autigeense püriidi erinevate arengustaadiumite esinemisest uuritud läbilõikes. Saadud tulemused ei kajasta kõige väiksemaid nanomeetri-skaalasse jäävaid püriidikristallide mõõtmeid, kuna nende piiride eristamine ja tuvastamine elektronmikroskoobi kujutiste põhjal ei olnud kasutatud suurenduste juures võimalik. Samas näitasid vaatlused, et nanokristalliline püriit, mis ei olnud hilisema diagenese käigus suuremateks kogumiteks või kristallideks ümber kristalliseerunud, võib moodustada arvestatava osa graptoliitargilliidis hajusalt esinevast püriidist.



**Joonis 5.** Lihtsustatud autigeense püriidi arenguskeem (Zhao jt, 2018)

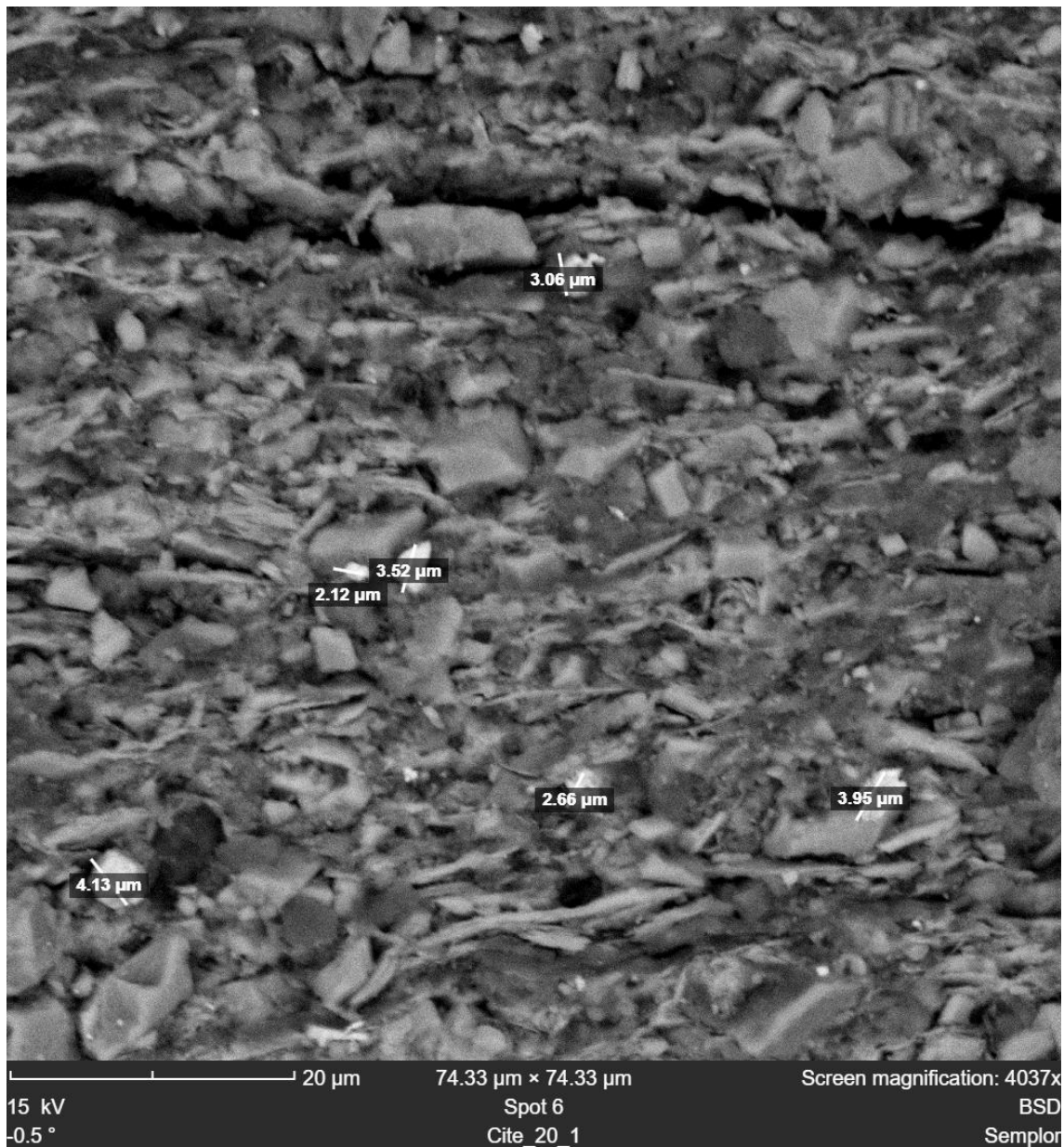
SEM-vaatluste põhjal leidis proovides püriidi esinemisvormidest enim üksikuid maatriksis hajusalt levinud mikrokristalle (Joonis 6 ja joonis 7), vähemal määral framboidi eelstaadiumis (Joonis 8) olevaid kristallkogumeid ning ka üksikuid framboide (Joonis 7 ja joonis 9) ning suuremaid püriidi kristalle (Joonis 10).

Püriidikristallide ja -agregaatide mõõtmised tegin proovides LL26-01, LL26-03, LL26-04 ja LL26-06. Mõõtmistulemustest selgus, et Kallavere kihistu musta kilda proovis (LL26-01) oli püriidikristallide ja kogumite keskmine diameeter 2,59  $\mu\text{m}$  ning vastavad suurused varieerusid vahemikus 0,64–9,33  $\mu\text{m}$ . Türisalu kihistu A-tsooni proovis (LL26-03) oli keskmine kristalli-agregaadi suurus 2,13  $\mu\text{m}$  ning mõõdetud diameetrid jäid vahemikku 0,39–8,96  $\mu\text{m}$ . Türisalu kihistu B-tsooni graptoliitargilliidis (LL26-04) oli keskmine püriidikristalli-agregaadi diameeter 2,22  $\mu\text{m}$ , mis oli sarnases suurusjärgus proovidega LL26-01 ja LL26-03. Samas oli selles proovis püriidi suuruste varieeruvus suurem ning väärtused jäid vahemikku 0,28–16,03  $\mu\text{m}$ . Suurimad püriidikristallid-agregaadid tuvastasin Türisalu kihistu D-tsooni proovis (LL26-06), kus mõõdetud kristallide diameetrid jäid vahemikku 0,52–34,54  $\mu\text{m}$  ning keskmine diameeter oli 3,03  $\mu\text{m}$ .

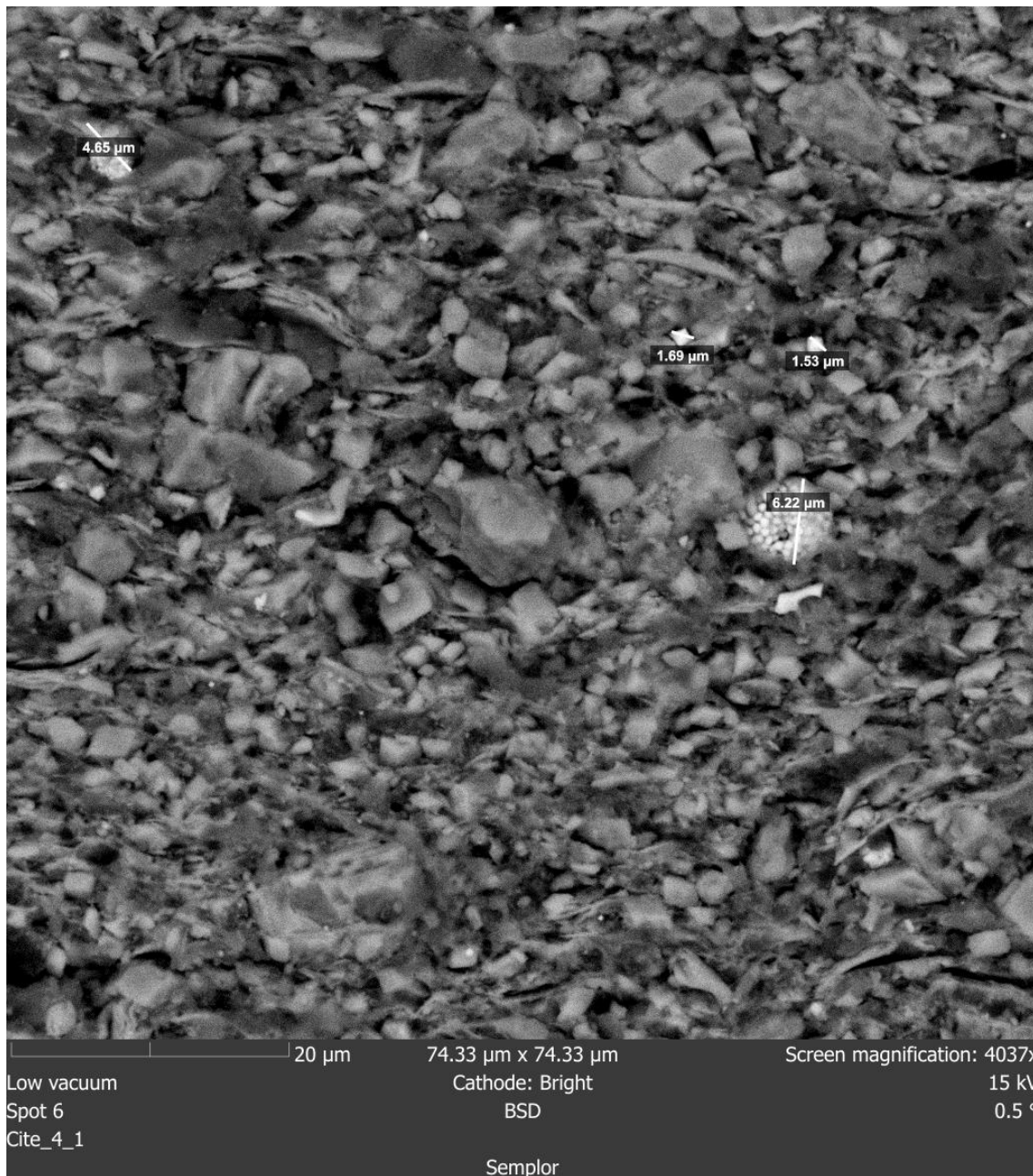
Seega olid püriidikristallide ja mikrokristalliliste agregaatide keskmised suurused kõigis proovides üldiselt sarnased, jäädes keskmiselt suurusjärku 2–3 mikromeetrit. Erinevus ilmnis eelkõige proovis LL26-06, kus kristallisuuruse varieeruvus oli suurim. Üksikuid framboidaalseid püriidi kogumikke ja suuremaid idiomorfseid püriidikristalle leidis mitmes proovis, kuid kõige rohkem ja kõige selgemalt esines neid Türisalu kihistu D-tsoonis.

Aritmeetilise keskmise ja mediaani väärtuste erinevus näitab, et kristallisuuruste jaotus ei ole sümmeetriline, vaid on mõjutatud üksikutest suurematest kristallidest (Joonis 11 ja joonis 12). Kõige suurem mediaanväärtus esines proovis LL26-01. Üldiselt jäid püriidikristallide ja -agregaatide suuruste mediaanväärtused vahemikku 1,50–2,02  $\mu\text{m}$ , mis näitab, et mõõdetud kristallide ja agregaatide tüüpiline suurus jäi ligikaudu 1,5–2,0  $\mu\text{m}$  suurusvahemikku. Kvartiilide põhjal jäi suurem osa püriidikristallidest mikromeetrilisse suurusjärku. Proovides LL26-01, LL26-03 ja LL26-04

olid mediaanid ning kvartiilide väärtused suhteliselt sarnased, mis viitab sarnasele kristallisuuruste jaotusele.



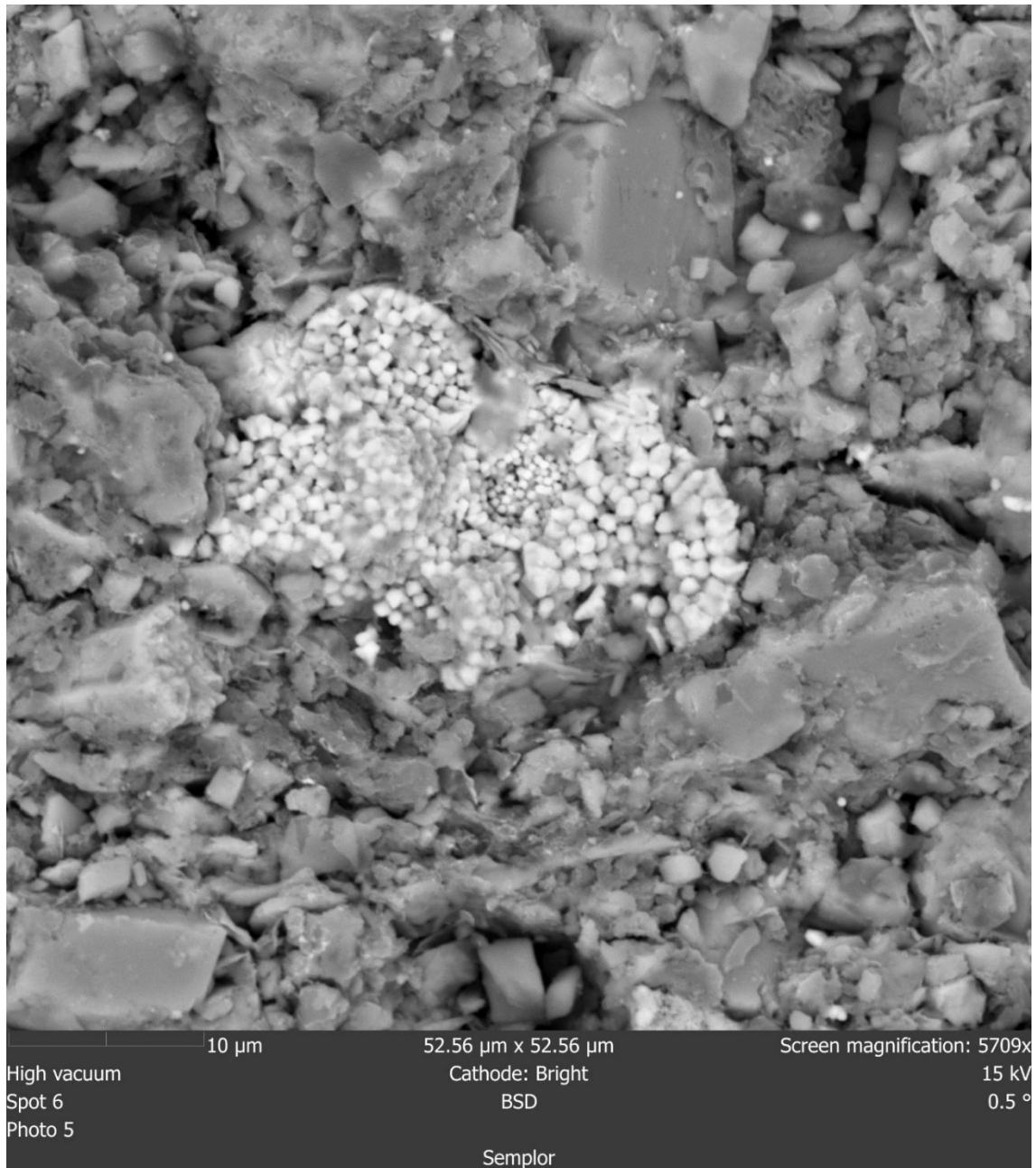
**Joonis 6.** Mikrokristalliline püriit hajusalt graptoliitargilliidi maatriksis, SEM-BSE kujutis, LL26-01.



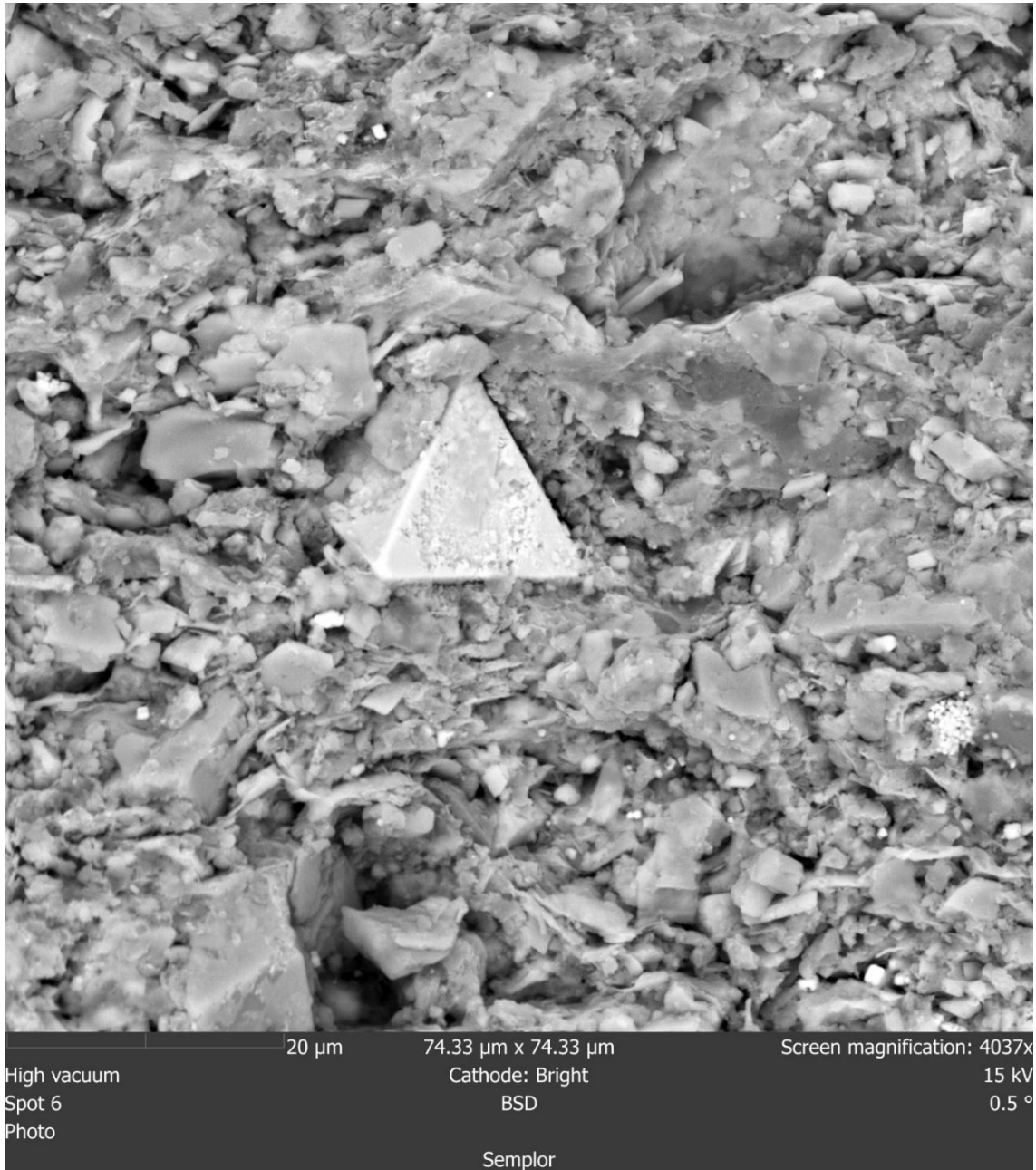
**Joonis 7.** Mikrokristalliline püriit ning üksik framboidaalse püriidi kogum graptoliitargilliidi maatriksis, SEM-BSE kujutis, LL26-06.



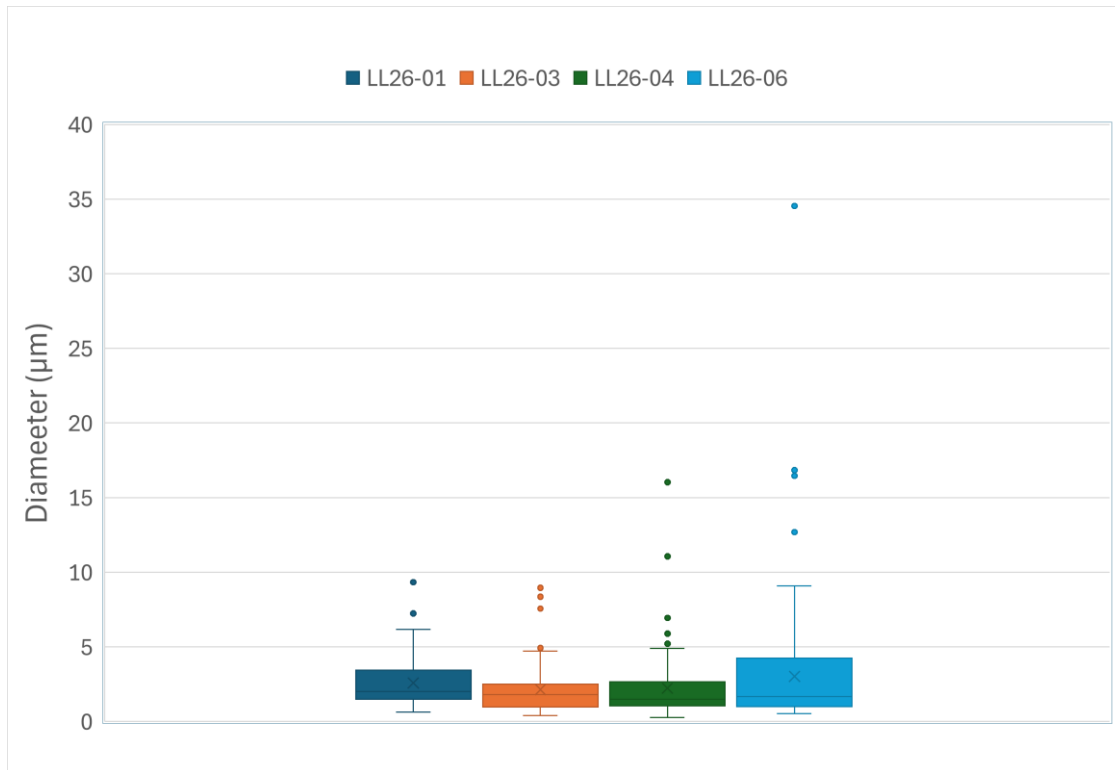
**Joonis 8.** Hajusa kogumi moodustav mikro-nanokristalliline püriit, framboidi tekke eelstaadium, SEM-BSE kujutis, LL26-04.



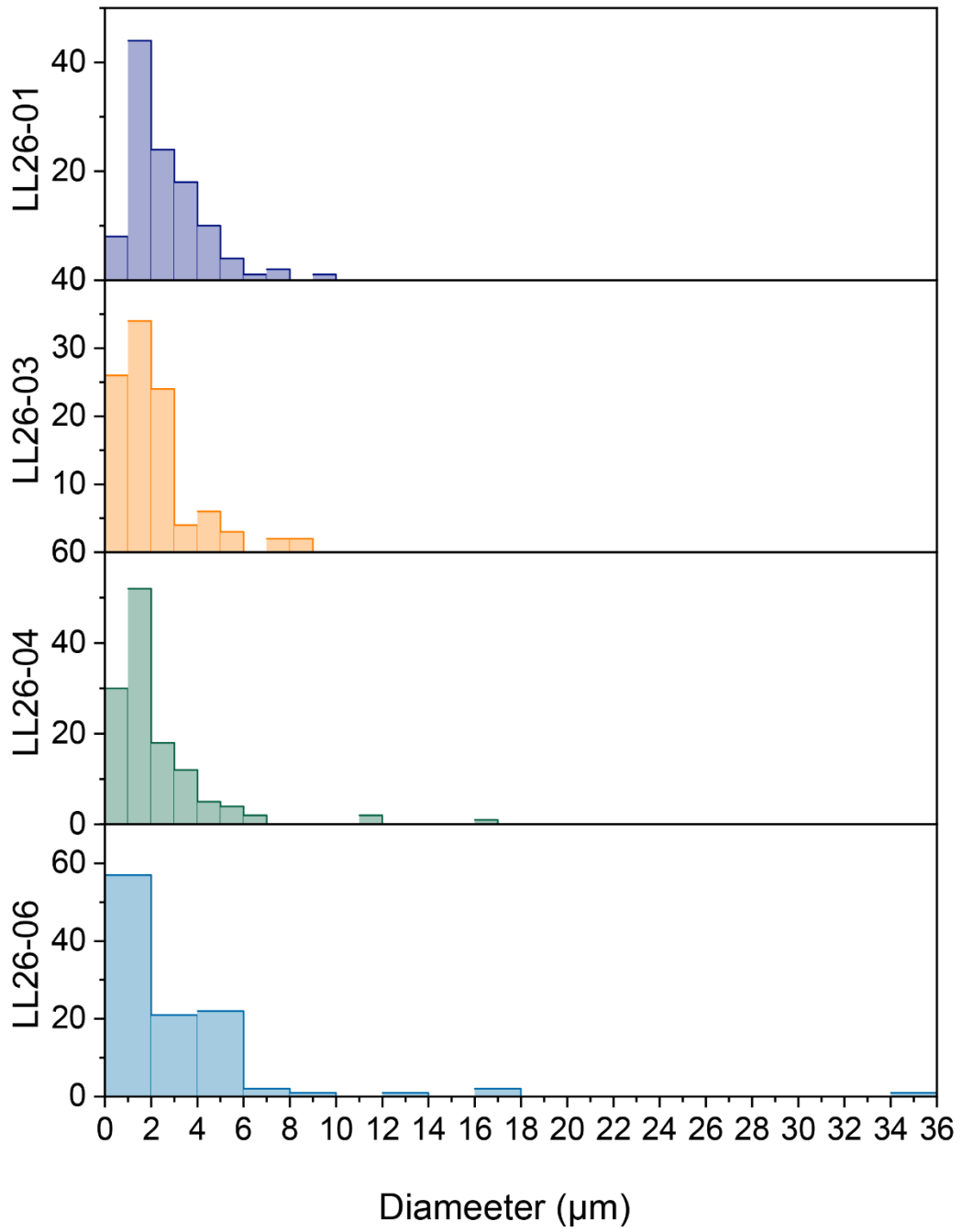
**Joonis 9.** Osaliselt ümberkristalliseerunud framboidaalne püriit, SEM-BSE kujutis, LL26-04.



**Joonis 10.** Suurem idiomorfne püriidikristall ja framboid (paremas servas), SEM-BSE kujutis, LL26-04.



**Joonis 11.** Mõõdetud püriidikristallide ja -agregaatide jaotus proovides karp-vurrud diagrammil. Mõõdetud jaotuste keskväärtused on joonisel tähistatud kastis paikneva ristiga ja mediaanväärtused horisontaaljoonega. Kasti vertikaalne ulatus tähistab varieeruvust I (25% mõõtmistest on väiksemad või võrdsed) ja III kvartiili vahel (75% mõõtmistest on väiksemad või võrdsed). “Vurrude” ulatus näitab 1,5-kordset kvartiilivahemikku ja nendest väljapoole jäävad püriidi mõõtmete väärtused on näidatud üksikväärtustena.



Joonis 12. Püriidikristallide ja -agregaatide läbimõõtude jaotus histogrammidel.

### 5.3. Elementkoostise analüüsi tulemused

Elementanalüüsi tulemused kinnitasid nii raua kui ka väävli esinemist uuritud proovides. Kogukivimi elementanalüüsi tulemused jagunesid kaheks: mikrokomponendid, mis on tulemustes antud miljondikosana (ppm) ning makrokomponendid, mis on toodud vastavate elementide massiprotsentidena (Tabelid 1 ja 2). Tulemused näitavad ka proovide suhtelist kuumutuskadu 950°C juures.

Makrokomponentidest esines proovides läbivalt enim räni ( $\text{SiO}_2$ ), alumiiniumi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), rauda ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja kaaliumi ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Rohkelt rauda(III)oksiidi ning väävlit oli Türisalu kihistu proovis LL26-05, kus neid leidis vastavalt 9,94% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja 5,68% (S) ning ka proovis LL26-06, kus sisaldused olid 14,1% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ja 5,60% (S). Leitud kuumutuskao väärtused jäid vahemikku 1,13–21,54%.

Mikrokomponentidest esines proovides märkimisväärses koguses vanaadiumi, baariumi, tsirkooniumi, molübdeeni ja uraani. Vanaadiumi sisaldus oli suurim proovis LL26-03, kus see oli 2761,2 ppm. Molübdeeni ja uraani sisaldused olid suurimad Türisalu kihistu proovides LL26-03 ja LL26-04. Proovis LL26-03 olid Mo ja U sisaldused vastavalt 3235,7 ppm ja 247,1 ppm ning proovis LL26-04 vastavalt 1967,8 ppm ja 178,7 ppm. Proovis LL26-01 oli kõrgendatud arseeni sisaldus, 349,5 ppm.

<b>Tabel 1. Makrokomponentide sisaldus kogukivimi proovides.</b>														
<b>Proovi nr.</b>	<b>Sügavus (m)</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b> (%)	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%)	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%)	<b>MnO</b> (%)	<b>MgO</b> (%)	<b>CaO</b> (%)	<b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)	<b>K<sub>2</sub>O</b> (%)	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)	<b>S</b> (%)	<b>Cl</b> (%)	<b>F</b> (%)	<b>Kuumutuskadu</b> 950°C (%)
LL26-01	23,00–23,02	47,54	13,65	5,43	0,023	1,384	0,23	0,115	7,757	0,146	2,991	0,008	0,11	21,54
LL26-02	22,05–22,10	67,87	0,69	0,87	0,005	0,07	1,15	0,032	0,64	1,105	0,67	0,009	0,18	27,2
LL26-03	21,24–21,26	59,29	17,91	6,59	0,032	1,742	0,32	0,131	8,992	0,098	3,511	0,013	0,058	1,13
LL26-04	20,67–20,69	50,19	12,09	4,68	0,017	1,031	0,46	0,092	7,521	0,286	3,025	0,007	0,096	21,69
LL26-05	20,30–20,35	62,55	2,76	9,94	0,052	0,389	6,78	0,098	2,102	2,689	5,679	0,014	0,309	8,43
LL26-06	20,16–20,18	44,19	11,17	14,1	0,014	0,862	0,22	0,077	7,315	0,12	5,602	0,007	0,003	20,93

<b>Tabel 2. Mikrokomponentide sisaldus kogukivimi proovides.</b>																			
<b>Proovi nr.</b>	<b>Sügavus (m)</b>	<b>As</b> (PPM)	<b>Ba</b> (PPM)	<b>Ce</b> (PPM)	<b>Co</b> (PPM)	<b>Cr</b> (PPM)	<b>Cu</b> (PPM)	<b>Ga</b> (PPM)	<b>La</b> (PPM)	<b>Mo</b> (PPM)	<b>Ni</b> (PPM)	<b>Pb</b> (PPM)	<b>Rb</b> (PPM)	<b>Sr</b> (PPM)	<b>U</b> (PPM)	<b>V</b> (PPM)	<b>Y</b> (PPM)	<b>Zn</b> (PPM)	<b>Zr</b> (PPM)
LL26-01	23,00–23,02	46,9	417,1	45,2	33,8	97,5	104,9	25,8	30,4	62,3	136,4	154,4	145,8	75,4	65,5	2332,6	22,6	55,9	437,1
LL26-02	22,05–22,10	15,6	69,8	60,8	170,3	0,4	102,5	0	29,2	18	14,6	37,7	9,6	96,7	8,3	21,8	36,9	0	183,7
LL26-03	21,24–21,26	64,4	467,7	39,9	22,8	101,6	182,7	28,4	25,1	3235,7	246,8	169,3	170,4	73,3	247,1	2761,2	7,9	70,5	212
LL26-04	20,67–20,69	43,9	382	66,2	28,7	59,3	112,2	20,6	36,3	1967,8	160	109,3	125,2	69,2	178,7	1409	25,9	44,7	174,1
LL26-05	20,30–20,35	137,8	112,6	156,2	105,9	15,9	85,4	3,4	45,7	36	104,7	171,3	25,1	328,4	25,8	93,4	91,3	8,8	143,7
LL26-06	20,16–20,18	349,5	308,7	57,2	37,6	53,1	123,5	17,5	36,7	38,5	90,2	87,2	101,4	55,6	26,4	215,9	14,5	36,5	123

## 6. Arutelu ja järeldused

Toolse fosforiidimaardlat ning sealse kaevandamisega seonduvaid võimalikke keskkonnariske on varasemalt üsna mitmekülgset käsitletud, kuid fosforiidi katendis esineva graptoliitargilliidi püriidi morfoloogiat ning selle seost tekkekeskkonna ja potentsiaalsete keskkonnariskidega pole varasemalt kaasaegsete mikroanalüüsimeetoditega uuritud. Läbiviidud uuring annab ülevaate mikrokristallilise püriidi esinemisvormidest ja arengustaadiumitest Toolse fosforiidimaardla valitud läbilõikes, eesmärgiga paremini kirjeldada võimalikku püriidi oksüdeerumist ja kaasnevaid riske fosforiidi kaevandamisel.

### 6.1. Püriidi tekkekeskkond

Elementkoostise analüüsi tulemused näitavad, et püriit esines kõikides uuritud proovides. Domineerivaks püriidi vormiks proovides osutus hajusalt esinev mikrokristalliline püriit. Püriiti esines ka korrapäratult jaotunud framboidaalsete kogumike kujul ning harva ka üksikute suuremate oktaeedriliste kristallidena. Mikrokristalliliste üksikult esinevate kristallide levik viitab sellele, et püriidi moodustumine oli seotud redutseerivate tingimustega varase diageneesi staadiumis ning hilisema diageneesi käigus pole toimunud raudsulfiidide laialdast ümberjaotumist. Samas näitab korrapäratult jaotunud framboidaalse ja suuremate idiomorfsete püriidikristallide esinemine, et osa algsest amorfsest või mikrokristallilisest raudsulfiidist siiski jaotus diageneesi käigus ümber moodustades suuremaid sulfiidseid kogumeid.

Püriit hakkas eeldatavalt moodustuma algse orgaanikarikkas ja hapnikust vaesustunud settes, kus mikroorganismid lagundasid orgaanilist ainet, mis soodustas sulfaatide redutseerumist ja reageerimist rauaga. Sellist tõlgendust toetavad tuvastatud kõrged redoks-tundlike elementide, molübdeeni, uraani ja vanaadiumi, sisaldused graptoliitargilliidi proovides (Tribovillard jt, 2006).

Teise võimalusena võis mikrokristalliline püriidi teke alguse saada enne settimist sulfiidsetes veesambas. Mõõdetud framboidide mõõtmed 3,42–16,46 µm jäävad samasse suurusjärku kui kaasaegsetes sulfiidsetes meresetetes tuvastatud framboidid, mille teke võib olla seotud raudsulfiidide kristallialgete moodustumisega otse merevees (Wilkin jt, 1996).

### 6.2 Võimalikud keskkonnamõjud

Uuritud proovides tuvastatud äärmiselt peenekristalliline püriit, mis levib ühtlaselt orgaanilise ainese rikkas mustas kildas, toetab varasemaid järeldusi, et katendimaterjal võib fosforiidi kaevandamisel kaasa tuua olulisi keskkonnamõjusid, kui see satub vee ja atmosfääriõhu tingimustesse. Tegelikku keskkonnariski mõjutavad seejuures kriitiliselt ladustamistingimused. Esiteks võib püriidi eksotermilise oksüdeerumise protsessi käigus eralduda soojust ning püriidi ja orgaanikarikka materjali kuhjamine suurtesse puistangutesse võib suurendada isesüttimise ohtu. Isekuumenemisprotsess võib endaga kaasa tuua ohtlike ainete ja gaaside emissioone (Puura ja Pihlak, 1998). Mikrokristallilise püriidi eeldatav oksüdeerumiskrisk on suurem kui massiivse püriidi puhul, sest väiksemate kristallide suurema eripinna tõttu on pinnareaktsioonidest sõltuv oksüdatsiooniprotsess kiirem (Liu, 2025). Võimalikuks

keskkonnamõjukuks on põhja- ja pinnasevee reostus, kus püriidi oksüdeerumise tulemina muutub vesi happelisemaks ning vette võivad leostuda mitmed raskemetallid (Vind, 2018).

Toolse fosforiidi kaevandamisel oleks antud juhul oluline ladustada katendimaterjali kiiresti ja õhutihedalt tõkestades hapniku ligipääs püriidi- ning orgaanikarikkale materjalile. Võrreldes Maardu fosforiidimaardlaga, kus graptoliitargilliidi ladestamine puistangutesse põhjustas õhu- ja veereostust ning isesüttimist, tuleks Toolse puhul sarnaseid riske ennetada juba eelnevalt. Mikrokristallilise püriidi domineerimine on seejuures eeldatavasti üks olulistest riskiteguritest, kuid keskkonnariskide realiseerumine sõltub reast kompleksetest muutujatest.

### 6.3 Järeldused ja edasised uuringud

Uuritud Toolse fosforiidimaardla graptoliitargilliidis domineerib hajusalt üksikute mikrokristallidena (<2 µm) graptoliitargilliidi maatriksis esinev püriit. Framboidaalne püriit, mille mõõtmed varieeruvad 3,42–16,46 µm, esineb ebaregulaarselt. Veelgi harvem esineb idiomorfseid autigeense püriidi kristalle, mis on ilmselt tekkinud framboidaalse püriidi ümberkristalliseerumisel diageneesi käigus. Uuring näitab, et püriidi morfoloogia kujunemisel on määravaks olnud settimisaegne rauasulfiidide kristallialgete teke ning hilisemad diagenetilise ümberkristalliseerumise mõjud püriidi levikule on olnud vähem olulised.

Mikrokristallilise püriidi domineerimine näitab, et õhuhapnikuga kokkupuutel võib püriidi oksüdeerumine tänu suurele eripinnale potentsiaalselt toimuda kiiresti. Reaalselt piiravad oksüdeerumiseriski samas hapniku ja teise olulise püriidi oksüdeerija, Fe(III), madalad difusioonikiirused graptoliitargilliidis (Moses jt, 1987; Wærsted jt, 2023).

Edasistes uuringutes oleks võimalik püriiti uurida detailsemalt, kaasates mõõtmisesse ka kõige väiksemaid kristalle, seda nii liivakivis kui ka graptoliitargilliidis. Väiksemate kristallide kaasamine annaks tervikliku ülevaate püriidikristallide arengust, kuna kõige väiksemad kristallid esindavad varasemaid kristalliseerumise faase ning suuremad idiomorfseid kristallid hilisemaid. Kasutades elektronmikroskoopia uuringuteks suuremat suurendust, oleks võimalik täpsemalt hinnata kristallikujude üleminekuid ja püriidi arengustaadiumeid.

## Kokkuvõte

Lõputöö eesmärk oli uurida püriidi esinemist ja morfoloogiat Toolse fosforiidimaardla puursüdamikus PH010B ning hinnata, kuidas seostub püriidi kristallisuurus ja esinemisvorm võimaliku tekkekeskkonna ning potentsiaalsete keskkonnamõjudega. Selleks uuriti kuute proovi, mis pärinesid Kallavere ja Türisalu kihistutest. Põhilise uuringumeetodina kasutasin vaatlusi ja mõõtmisi skaneerivas elektronmikroskoobis ning täiendavalt kivimi elementkoostise analüüse.

Töö lähtehüpotees, et graptoliitargilliidi maatriksis on domineerivaks püriidi esinemisvormiks framboidaalne püriit, ei leidnud vaatlustega kinnitust. Püriiti esines kõigis uuritud proovides, kuid graptoliitargilliidis valdavalt üksikute mikrokristallidena. Framboidaalsete või osaliselt ümberkristalliseerunud püriidikogumite ning üksikute suuremate idiomorfsete kristallide levik uuritud proovides oli piiratum ja korrapäratu. Kristallide ja agregaatide suurus jäid vahemikku 0,28–34,54 µm. Elementkoostise tulemused kinnitasid raua ja väävli esinemist ning märkimisväärselt kõrgeid vanaadiumi, molübdeeni ja uraani, aga ka baariumi ja arseeni sisaldusi mõnedes proovides.

Mikrokristalliline püriit viitab sulfiidide laialdasele nukleatsioonile varase diagenese tingimustes ning tulemused toetasid järeldust, et püriidi teke algas orgaanikarikas ja hapnikuvaeses meresettes vahetult settimisjärgselt. Osa esmastest raudsulfiididest võis hiljem diagenese käigus ümber kristalliseeruda framboidaalseks püriidiks ning seejärel suuremaks idiomorfseks püriidiks.

Uuritud materjal esinev orgaaniline aine ja mikrokristalliline püriit võivad olla fosforiidikaevandamisel keskkonnariskiks. Vee ja hapniku transport püriidirohkes katendimaterjalis võib algatada oksüdeerumisprotsessi, mille tulemusena tekib oht pinnase- ja põhjavee reostuseks ning suureneb isesüttimise võimalus.

Töö eesmärk sai kokkuvõtlikult täidetud, kuna kogusin töö käigus informatsiooni püriidi esinemise, morfoloogia ja suurusjaotuse kohta. Elektronmikroskoobiga tehtud vaatlused ja kogukivimi elementanalüüsid võimaldasid teha esmased järeldused püriidi tekkekeskkonna ning oksüdeerumispotentsiaali kohta. Tekkekeskkonna ja oksüdeerumispotentsiaali täpsemaks hindamiseks on vaja edaspidi teha täiendavaid mõõtmisi ning arvutusi.

## **Tänuavaldused**

Soovin avaldada suurt tänu oma lõputöö juhendajale Rutt Hintsile abivalmiduse, mõistva suhtumise ja põhjaliku tagasiside eest. Tema nõuanded ja suunamine olid suureks abiks nii töö praktilise kui ka kirjaliku osa valmimise vältel.

Samuti soovin tänada Nata-Ly Pantšenkot, kes teostas uuritud proovidele elementkoostise analüüsid. Saadud tulemused võimaldasid töö tulemusi põhjalikumalt tõlgendada ja analüüsida.

## Kirjanduse loetelu

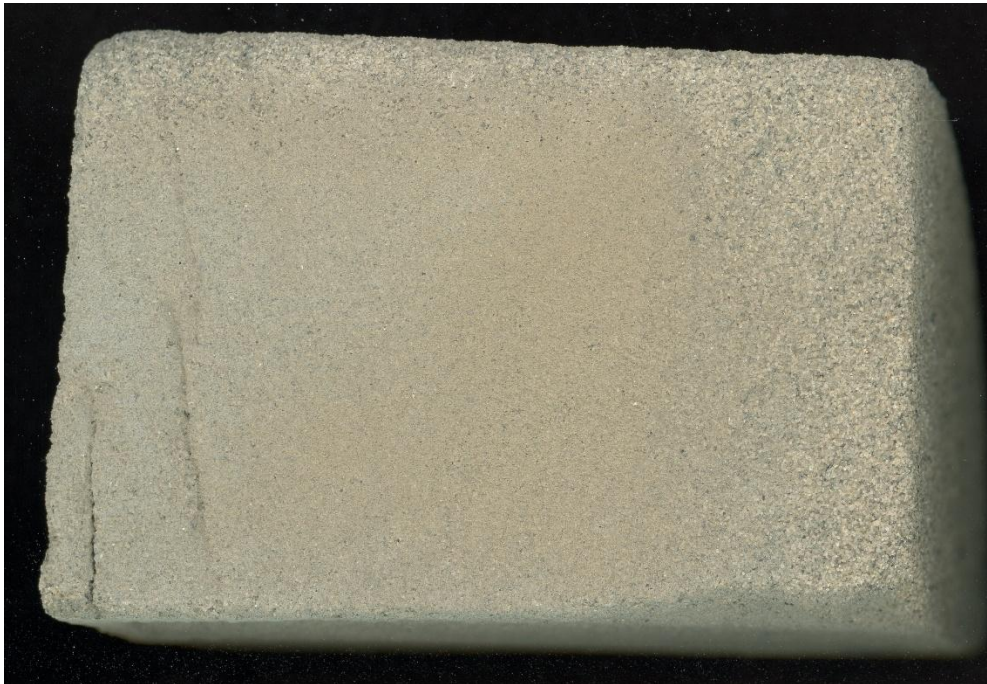
- Álvarez-Valero, A. M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R., Delgado, J. ja Caraballo, M. (2008). Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): Evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55(8), 1797–1809. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1131-x>
- Bergholm, A. (1995). *Oxidation of pyrite* (Open-File Report 95–389). U.S. Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/of/1995/0389/report.pdf>
- Berner, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1–23.
- Chandra, A. P. ja Gerson, A. R. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), 293–315. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.08.003>
- Chang, J., Li, Y. ja Lu, H. (2022). The morphological characteristics of authigenic pyrite formed in marine sediments. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(10), 1533. <https://doi.org/10.3390/jmse10101533>
- Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. Springer Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-9488-7>
- Craig, J. R. ja Vokes, F. M. (1993). The metamorphism of pyrite and pyritic ores: An overview. *Mineralogical Magazine*, 57(386), 3–18. <https://doi.org/10.1180/minmag.1993.057.386.02>
- Craig, J. R., Vokes, F. M. ja Solberg, T. N. (1998). Pyrite: Physical and chemical textures. *Mineralium Deposita*, 34(1), 82–101. <https://doi.org/10.1007/s001260050187>
- Czerewko, M. A. ja Cripps, J. C. (2023). Implications of sulfur mineralogy and consequences of pyrite oxidation for ground engineering. *Journal of the Geological Society*, 180(4), jgs2022-101. <https://doi.org/10.1144/jgs2022-101>
- Encyclopaedia Britannica. (i.a). *Pyrite*. Kasutatud 02.04.2026, <https://www.britannica.com/science/pyrite>
- Evangelou, V. P. (1998). Pyrite chemistry: *The key for abatement of acid mine drainage*. Geller, W., Klapper, H. ja Salomons, W. (toim), *Acidic mining lakes: Acid mine drainage, limnology and reclamation* (lk 197–222). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-71954-7\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-642-71954-7_10)

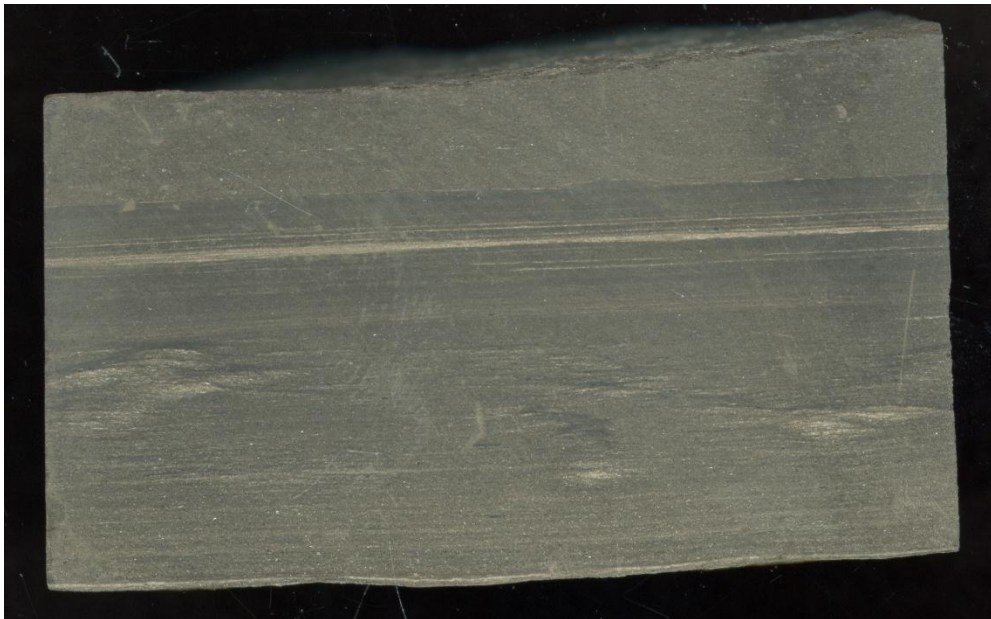
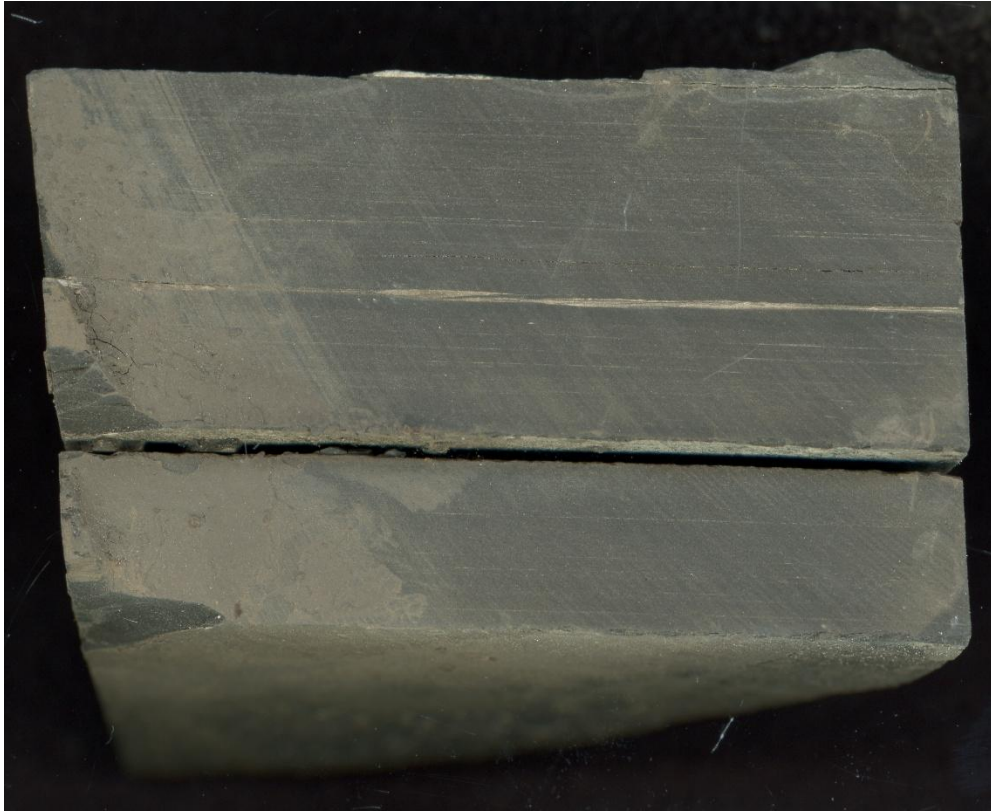
- Garrels, R. M. ja Thompson, M. E. (1960). Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. *American Journal of Science*, 258-A, 57–67. [https://earth.geology.yale.edu/~ajs/1960/ajs\\_258A\\_11.pdf/57.pdf](https://earth.geology.yale.edu/~ajs/1960/ajs_258A_11.pdf/57.pdf)
- Geoloogiateenistus alustab Aru-Lõuna karjääris katseproovide võtmisega. (i.a). Eesti Geoloogiateenistus. Kasutatud 27.04.2026, <https://www.egt.ee/uudised/geoloogiateenistus-alustab-arulouna-karjaaris-katseproovide-votmisega>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C. ja Lifshin, E. (1981). Coating techniques for SEM and microanalysis. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Fiori, C. ja Lifshin, E. (toim), *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A text for biologist, materials scientist, and geologists* (lk 461–494). Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3273-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3273-2_10)
- Hade, S. ja Soesoo, A. (2014). Estonian graptolite argillites revisited: A future resource? *Oil Shale*, 31(1), 4–18. <https://doi.org/10.3176/oil.2014.1.02>
- Joosu, L., Vind, J. ja Lumiste, K. (2022). *Fosforiidi perspektiivsete uuringualade määratlemine ja mäenduslik ning hüdrogeoloogiline analüüs: Uurimistöö I osa*. Eesti Geoloogiateenistus. <https://fond.egt.ee/fond/get-file/9643/132963/1.-koondaruanne.pdf>
- Kallaste, T. ja Pukkonen, E. (1992). Pyrite varieties in Estonian Tremadocian argillite (Dictyonema shale). *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, 41(1), 11–22. <https://doi.org/10.3176/geol.1992.1.02>
- Kivimägi, E. ja Loog, A. (1972). The main structural types of graptolitic argillites of the Toolse deposit. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised. Keemia, Geoloogia / Известия Академии наук Эстонской ССР. Химия. Геология*, 21, 143–147. <https://doi.org/10.3176/chem.geol.1972.2.10>
- Kivimägi, E. ja Teedumäe, A. (1971). Results of a complex estimation of the rocks in the phosphorite deposit of Toolse. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised. Keemia, Geoloogia / Известия Академии наук Эстонской ССР. Химия. Геология*, 20(3), 243–250. <https://doi.org/10.3176/chem.geol.1971.3.12>
- Klein, C. ja Dutrow, B. (2007). *Manual of mineral science* (23rd ed.). Wiley.
- Liu, K., Huang, F., Gao, S., Zhang, Z., Ren, Y. ja An, B. (2022). Morphology of framboidal pyrite and its textural evolution: Evidence from the Logatchev area, Mid-Atlantic Ridge. *Ore Geology Reviews*, 141, 104630. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104630>
- Liu, L. (2025). Formation mechanisms of pyrite in Earth's diverse geological systems. *Earth-Science Reviews*, 270, 105234. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2025.105234>

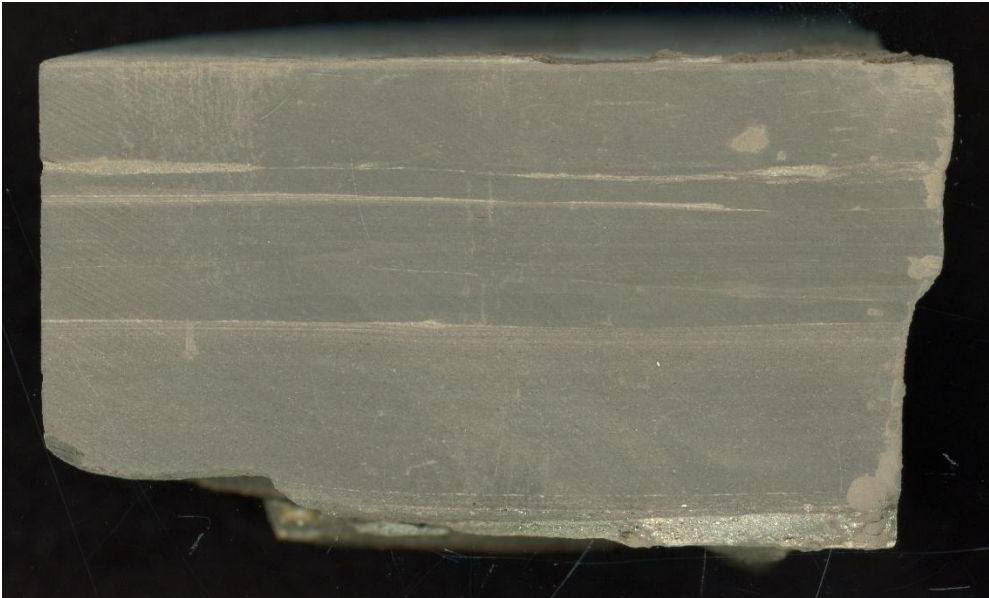
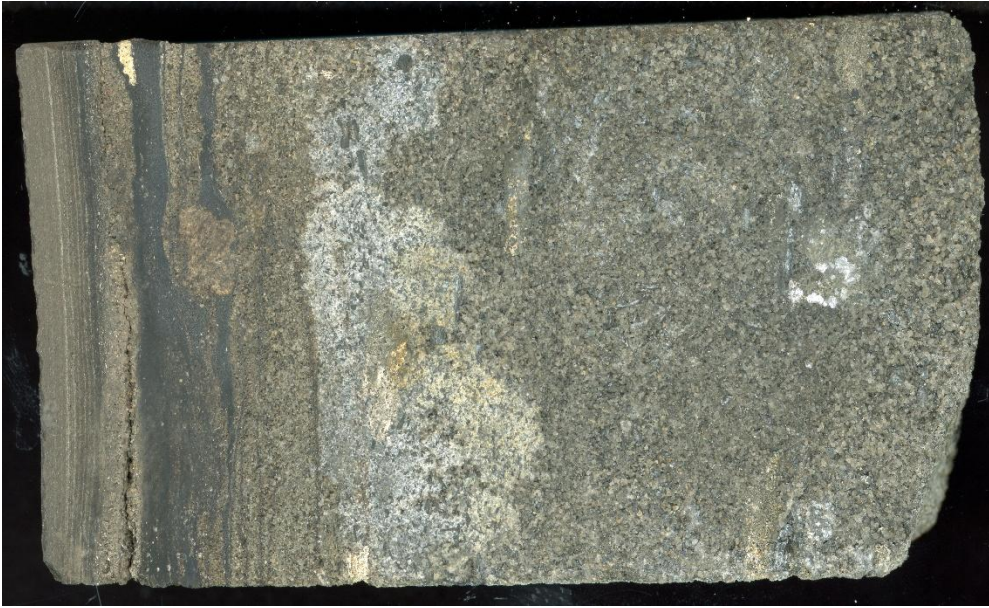
- Liu, R., Wolfe, A. L., Dzombak, D. A., Stewart, B. W. ja Capo, R. C. (2008). Comparison of dissolution under oxic acid drainage conditions for eight sedimentary and hydrothermal pyrite samples. *Environmental Geology*, 56, 171–182. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1149-0>
- Maa- ja Ruumiamet. (i.a). *Maa- ja Ruumiameti ortofoto*. Kasutatud 08.05.2026. <https://geoportaal.maaamet.ee/est/kaardirakendused-p2.html>
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S. ja Mills, A. L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1561–1571. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90337-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90337-1)
- Ohfuji, H. ja Rickard, D. (2005). Experimental syntheses of framboids—A review. *Earth-Science Reviews*, 71(3), 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.02.001>
- Onifade, M. ja Genc, B. (2018). Spontaneous combustion of coals and coal-shales. *International Journal of Mining Science and Technology*, 28(6), 933–940. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.05.013>
- Petersell, V. (1997). Dictyonema argillite. *Geology and mineral resources of Estonia* (lk 327–331). Estonian Academy Publishers.
- Puura, E. (2020). *Graptoliitargilliidi käitlemise juhend*. Eesti Geoloogiateenistus. [https://www.egt.ee/sites/default/files/documents/2021-12/graptoliitargilliidi\\_kaitlemise\\_juhend.pdf](https://www.egt.ee/sites/default/files/documents/2021-12/graptoliitargilliidi_kaitlemise_juhend.pdf)
- Puura, E. ja Neretnieks, I. (2000). Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Maardu, Estonia, 2: An assessment of aluminosilicate buffering potential. *Environmental Geology*, 39(6), 560–566. <https://doi.org/10.1007/s002540050467>
- Puura, E. ja Pihlak, A. (1998). Oxidation of Dictyonema shale in Maardu mining waste dumps. *Oil Shale*, 15(3), 239–267. <https://doi.org/10.3176/oil.1998.3.03>
- Runxiang, D., Xian, H., Wu, X., Zhu, J., Wei, J., Jieqi, X., Tan, W. ja He, H. (2021). Morphology dominated rapid oxidation of framboidal pyrite. *Geochemical Perspectives Letters*, 16, 53–58. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2104>
- Singer, P. C. ja Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121–1123. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Stepanjuk, A., Maimets, T. ja Kuuse, S. (2021). *Elektronmikroskoopia lubab näha rakkude sisehituse pisiasju*. *Eesti Loodus*, 952, 56–60. [https://tymri.ut.ee/sites/default/files/2022-01/abiks\\_opetajale\\_elektronmikroskoopia\\_eeesti\\_loodus\\_detsember\\_2021.pdf](https://tymri.ut.ee/sites/default/files/2022-01/abiks_opetajale_elektronmikroskoopia_eeesti_loodus_detsember_2021.pdf)

- Zhao, J., Liang, J., Long, X., Li, J., Xiang, Q., Zhang, J. ja Hao, J. (2018). Genesis and evolution of framboidal pyrite and its implications for the ore-forming process of Carlin-style gold deposits, southwestern China. *Ore Geology Reviews*, 102, 426–436.  
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.09.022>
- Taagepera, M. (1989). The ecological and political problems of phosphorite mining in Estonia. *Journal of Baltic Studies*, 20(2), 165–174.
- Toolse PH010B puursüdamik. (i.a). eMaapõu. Kasutatud 24.03.2026,  
<https://geoloogia.info/drillcore/499>
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T. ja Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1), 12–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)
- Vind, J. (2018). *Review of the exploration potential of the Estonian black shale (Graptolitic Argillite) deposit*. Geological Survey of Estonia, Rakvere.  
[https://fond.egt.ee/fond/get-file/8995/5760/Johannes\\_Vind\\_GA\\_exploration\\_potential\\_J.Vind\\_26032019ok.pdf](https://fond.egt.ee/fond/get-file/8995/5760/Johannes_Vind_GA_exploration_potential_J.Vind_26032019ok.pdf)
- Wærsted, F. M., Reinoso-Maset, E., Salbu, B. ja Skipperud, L. (2023). Limited access to oxygen reduces the release of harmful trace elements from submerged alum shale debris. *Science of the Total Environment*, 880, 163035.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163035>
- Wilkin, R. T., Arthur, M. A. ja Dean, W. E. (1997). History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(3), 517–525. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00053-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00053-8)
- Wilkin, R. T. ja Barnes, H. L. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(2), 323–339. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00320-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00320-1)
- Ümarik, J. (1921). Eesti vosvoriit. *Agronomia*, 3–9.

**Lisa 1. Skaneeritud proovid LL26-01 – LL26-06**







## Lisa 2. Püriidikristallide ja -agregaatide läbimõõdud ning statistilised näitajad

Mõõtmise nr	LL26-01	LL26-03	LL26-04	LL26-06
1	1,48	1,06	1,5	16,84
2	3,32	2,5	2,35	0,90101
3	5,85	2,9	0,69963	3,61
4	3,97	1,99	2,18	1,35
5	2,01	4,71	1,21	0,6229
6	4,21	2,34	0,90432	2,91
7	1,66	0,91679	5,32	3,25
8	0,84988	0,87108	1,09	0,66463
9	0,77647	1,76	2,46	4,32
10	7,23	3,71	0,97792	1,76
11	4,61	1,45	0,51829	2,04
12	4,48	5,19	3,81	2,39
13	3,52	4,67	0,46996	1,48
14	0,88092	1,02	1,48	4,65
15	1,29	0,38956	1,97	1,69
16	2,03	2,25	1,78	1,53
17	4,3	4,26	0,76485	6,22
18	4,4	0,84385	0,98338	0,92714
19	1,63	1	6,03	1,01
20	1,42	1,83	2,76	1,08
21	3,39	1,38	1,52	1,59
22	0,93355	0,5422	1,48	34,54
23	1,08	1,84	3,67	0,87411
24	1,39	2,3	1,59	5,89
25	2,76	5,22	1,87	4,95
26	2,27	0,53479	0,73297	3,23
27	1,64	0,72478	3,59	1,7
28	1,29	0,58184	0,71231	1,97
29	2,3	3,62	1,39	6,1
30	3,93	1,41	1,16	0,6229
31	6,17	1,96	1,39	1,11
32	2,23	1,26	1,35	0,56247
33	1,7	0,63	1,91	1,87
34	2,59	1,32	1,69	1,09
35	0,63711	2,54	1,09	1,59
36	1,26	3,01	2,5	0,71231

37	3,69	4,68	1,53	0,51829
38	1,2	1,19	2,85	4,62
39	5,07	1,76	1,47	0,90101
40	1,71	7,56	0,80663	1,59
41	3,18	8,96	2,73	3,19
42	2,55	2,02	3,25	0,90101
43	1,41	0,64827	0,93035	0,72888
44	5,12	0,68759	0,54083	4,08
45	1,61	1,91	1,37	1,16
46	2,33	1,89	0,77261	0,87411
47	1,16	2,75	1,16	0,95567
48	1,5	2,31	0,66012	3,81
49	1,73	0,95727	1,14	1,11
50	1,15	2,91	2,08	4,55
51	4,37	7,73	1,08	0,63711
52	2	2,02	0,86381	4,78
53	1,48	0,91996	2,85	4,93
54	2,01	0,89096	4,47	3,41
55	1,48	1,89	0,80663	3,31
56	1,94	2,49	1,87	4,8
57	3,19	0,84039	1,48	1,29
58	9,33	0,54022	1,49	2,29
59	1,56	2,94	1,22	4,23
60	1,64	0,45839	0,93993	1,27
61	3,8	0,72075	3,73	1,64
62	1,7	1,27	1,65	12,69
63	3,59	1,15	2,41	4,65
64	4,11	2,29	1,42	1,16
65	2,43	2,06	1,11	1,42
66	2,46	0,95727	1,59	2,24
67	1,91	1,3	0,95567	4,35
68	7,3	1,02	0,27857	2,18
69	1,5	1,15	1,05	2,35
70	2,46	0,69182	1,91	0,92714
71	1,2	1,7	3,75	3,01
72	2,25	0,45839	1,24	4,33
73	1,52	2,92	1,62	1,11
74	1,69	2,02	1,42	5
75	1,75	1,48	3,89	0,60343
76	2,9	2,17	1,95	2,9
77	4,95	1,19	1,31	5,02

78	4,85	1,8	1,42	0,83571
79	3,08	8,36	0,38631	0,61809
80	3,09	1,56	0,79545	4,28
81	2,81	0,82638	0,54632	0,96808
82	2,47	1,85	3,06	0,58841
83	1,95	2,11	0,69535	16,46
84	1,84	0,95727	0,54632	5,12
85	1,2	0,87108	0,73297	5,3
86	1,87	2,11	2,18	1,67
87	1,48	2,25	3,35	1,49
88	1,04	1,03	2,61	4,79
89	2,74	0,96638	1,15	0,77261
90	0,98338	0,75244	1,18	3,41
91	3,06	1,09	4,4	2,04
92	3,52	5,17	1,18	1,42
93	2,12	2,1	4,89	2,94
94	2,66	4,92	1,63	0,90101
95	3,95	1,93	1,55	4,7
96	4,13	2,75	3,42	0,76485
97	0,78791	3,18	0,71231	1,11
98	3,67	4,11	2,68	4,82
99	0,6915	1,24	2,01	1,3
100	1,44	1,21	2,5	1,27
101	2,63	2,39	1,86	3,77
102	1,62	-	1,48	1,04
103	1,67	-	3,19	2,16
104	5,09	-	1,26	0,85338
105	1,93	-	4,46	9,09
106	1,27	-	1,5	1,1
107	3,44	-	4,81	1,61
108	1,78	-	0,69105	0,83571
109	3,44	-	0,90101	1,18
110	2,64	-	16,03	0,66463
111	2	-	2,25	-
112	1,22	-	2,62	-
113	-	-	2,27	-
114	-	-	11,29	-
115	-	-	5,89	-
116	-	-	3,66	-
117	-	-	1,17	-
118	-	-	6,94	-

119	-	-	11,06	-
120	-	-	5,25	-
121	-	-	1,05	-
122	-	-	5,21	-
123	-	-	1,26	-
124	-	-	1,04	-
125	-	-	0,76094	-
<b>Mõõtmiste arv (n)</b>	112	101	125	110
<b>Keskmine (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,59	2,13	2,22	3,03
<b>Min (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,64	0,39	0,28	0,52
<b>Max (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	9,33	8,96	16,03	34,54
<b>Mediaan (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	2,02	1,8	1,50	1,68
<b>Kvartiil Q1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,50	0,97	1,05	1,02
<b>Kvartiil Q3 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	3,44	2,49	2,62	4,19

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

Mina Laura Lorup (*autori nimi*)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
Püriit Toolse fosforiidimaardla puuraugus PH010B – tekkekeskkond ja keskkonnamõju,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on Rutt Hints,  
(*juhendaja nimi*)

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.

---

27.05.2026 (kuupäev)

---

<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 loomingu 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.