

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL**

Matemaatika-loodusteaduskond

Geoloogia Instituut

**GRAPTOLLIIT-ARGILLIIDI  
GEOKEEMILINE MUUTLIKKUS  
NÕMMEVESKI LÄBILÕIKES**

Bakalaureusetöö

Carl-Richard Saks

Juhendaja: Alvar Soesoo,  
füüsikalise geoloogia õppetool,  
professor  
Kaasjuhendaja: Margus Voolma,  
füüsikalise geoloogia õppetool,  
doktorant

Maa-teadused

Tallinn 2015

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

Carl-Richard Saks

Allkiri ja kuupäev

Juhendaja: Alvar Soesoo

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.

(allkiri ja kuupäev)

Kaitsmiskomisjoni esimees:

Lubatud kaitsmisele

.....

(nimi, allkiri, kuupäev)

## LÜHIKOKKUVÕTE

Bakalaureusetöö eesmärgiks on uurida Nõmmeveski graptoliit-argilliidi (GA) läbilõike geokeemilist muutlikkust ja võrrelda saadud tulemusi Pakri ja Saka GA läbilõigetega. Nõmmeveski GA-st võeti umbes 2 cm-se intervalliga proove, mis valmistati ette XRF-i analüüsiks, mille tulemuseks on põhi- ja jälgelementide sisaldus GA-s. Samuti kuumutati proove, et arvutada orgaanilise ja karbonaatse aine sisaldust. Nõmmeveski GA geokeemiliste tulemuste põhjal koostatati graafikud iga elemendi kohta ning võrreldi tulemusi Pakri ja Saka läbilõigete GA tulemustega. Saadud graafikute põhjal tehti järeldused kolme erineva vööndi GA geokeemilise muutlikkuse erinevuste ja sarnasuste kohta. Selgus, et Nõmmeveski paljandi GA metallide sisaldused on enamasti madalamad kui ida ja lääne vööndite vastavates paljandites.

Võtmesõnad: graptoliit-argilliit, Ordoviitsium, keemiline koostis, Eesti

## **ABSTRACT**

### **Geochemical changes in Nõmmeveski graptolite argillite cross-section**

Carl-Richard Saks, BA study, Institute of Geology at Tallinn University of Technology

The main purpose of this research is to describe vertical fine-scale geochemical heterogeneity of Nõmmeveski graptolite argillite (GA), and to compare the results with GA samples from Pakri and Saka outcrop sections. Nõmmeveski GA samples were collected approximately at 2 cm intervals for chemical analysis of major and trace elements. The samples were prepared for XRF analyses in the Institute of Geology at Tallinn University of Technology. Samples were heated in Geochemistry Laboratory to calculate the content of organic matter and the content of carbonates. Results of Nõmmeveski GA geochemical analyses were put in the graphics alongside with Pakri and Saka GA samples to describe the similarities and differences between those three outcrops.

Keywords: graptolite argillite, Ordovician, chemical composition, Estonia

## **SISUKORD**

LÜHIKOKKUVÕTE .....	2
ABSTRACT .....	3
SISUKORD .....	4
SISSEJUHATUS .....	6
1. LÜHIKE ÜLEVAADE EESTI GEOLOOGILISEST EHTUSEST .....	7
2. MIS ON GRAPTOLIIT-ARGILLIIT? .....	9
3. GRAPTOLIIT-ARGILLIIDI UURINGUD EESTIS .....	11
4. MATERJAL JA MEETODID .....	13
5. PROOVIDE ETTEVALMISTAMINE .....	15
6. XRF MEETOD .....	17
7. TULEMUSED .....	18
7.1 Põhielemendid .....	18
7.2 Jälgelemendid .....	19
8. DISKUSSIOON .....	22
8.1 Põhielementide võrdlus kolmes graptoliit-argilliidi läbilõikes .....	23
8.2 Jälgelementide võrdlus kolmes graptoliit-argilliidi läbilõikes .....	26
KOKKUVÕTE .....	29
KASUTATUD ALLIKAD .....	30
LISAD .....	33
Lisa 1. Titaandioksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	33
Lisa 2. Alumiiniumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	34

Lisa 3. Mangaanoksiidi muutlikkus kõigi kolmes läbilõikes .....	34
Lisa 4. Magneesiumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	35
Lisa 5. Kaltsiumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	35
Lisa 6. Naatriumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	36
Lisa 7. Kaaliumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	36
Lisa 8. Kloori muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	37
Lisa 9. Väävli muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	37
Lisa 10. Fosforioksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	38
Lisa 11. Molübdeeni muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	38
Lisa 12. Plii muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	39
Lisa 13. Tsingi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	39
Lisa 14. Nikli muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	40
Lisa 15. Koobalti muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	40
Lisa 16. Arseni muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	41
Lisa 17. Uraani muutlikkus kõigis kolmes muutlikkus .....	41
Lisa 18. Tooriumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	42
Lisa 19. Strontsiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	42
Lisa 20. Baariumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	43
Lisa 21. Galliumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes .....	43
Lisa 22. Nioobiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	44
Lisa 23. Rubiidiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	44
Lisa 24. Tsirkooniumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	45
Lisa 25. Ütriumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.....	45

## SISSEJUHATUS

Graptoliit-argilliit (GA) mida tuntakse diktüoneemakilda, diktüoneema-argilliidi, musta kilda kui ka rahvapäraselt konnatahvline on tume mustjas- või hallikaspruun peeneteraline savikivim. Kivim on nime saanud tänapäevaks väljasurnud merelise organismi - graptoliidi järgi ning sellest tulenevalt on nimetused diktüoneemakilt ja diktüoneema-argilliit ebakorrektsed. Kuna tegemist ei ole moondekivimite hulka kuuluva savikildaga, ei ole diktüoneemakilt õige nimetus. Samuti tekib vastuolu diktüoneema-argilliit korral, sest GA ei sisalda graptoliidi *Dictyonema*, vaid tolle kauge sugulase *Rhabdinopora* kivistisi (Aaloe jt. 2006). GA lasund levib Eesti põhja- ja loodeosas Hiiumaalt Narvani (Pirrus, 2000). Geokeemiliste uuringute alusel on jaotatud Eesti GA lasund kolme tsooni: lääne, kesk ja ida tsoon (Pukkonen, 1989; Voolma jt. 2013). Antud töös vastab lääne tsoonile Pakri GA läbilõige, kesk tsoonile Nõmmeveski GA läbilõige ning ida tsoonile Saka GA läbilõige.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on uurida Nõmmeveski läbilõike GA geokeemilist muutlikkust ja võrrelda seda Pakri ja Saka GA läbilõigetega. Lisaks põhi- ja jälgelementide sisaldusele määrati Nõmmeveski GA proovides kuumutuskadu 500°C ja 920°C juures. Saadud tulemuste põhjal koostati põhi- ja jälgelementide graafikud, mis kirjeldavad keemilise koostise muutlikkust läbilõikes. Graafikutele lisati võrdluseks ka Pakri ja Saka GA läbilõikest võetud proovide andmed. Sellest tulenevalt tekkis parem arusaam GA geokeemilisest muutlikkusest läbilõikes üle Eesti, kus leidub rohkem haruldasi metalle ja kus mitte.

## 1. LÜHIKE ÜLEVAADE EESTI GEOLOOGILISEST EHITUSEST

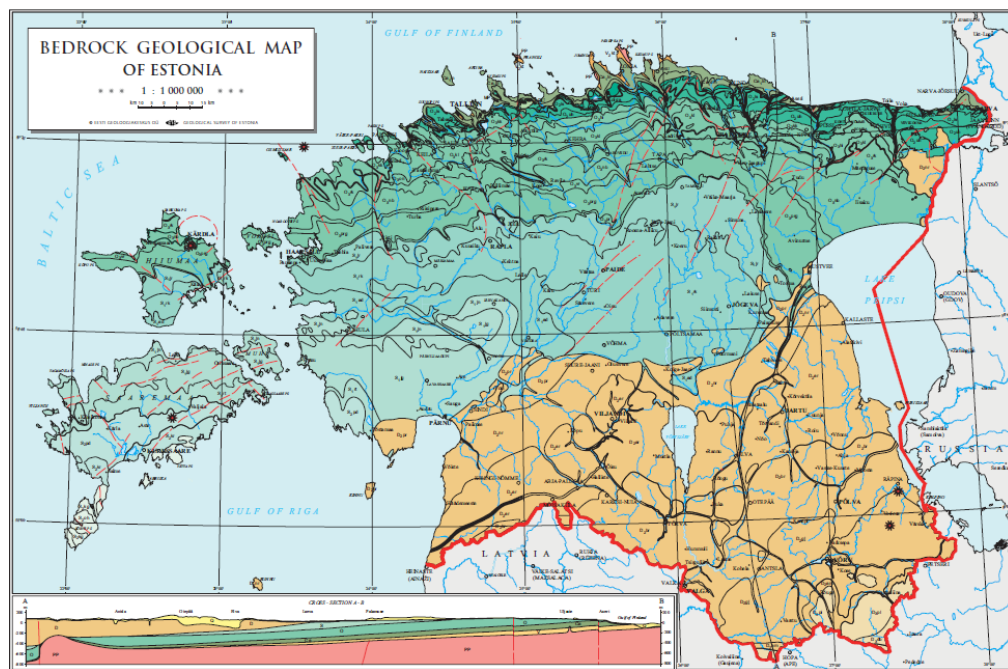
Eesti asub Fennoskandia kilbi lõunanõlval, mis koosneb kristalsetest kivimitest. Kristalsed kivimid kujunesid umbes 1,8 kuni 1,6 miljardit aastat tagasi. Eesti territooriumil nimetatud kivimeid ei paljandu. Kristalse aluskorra peal lasuvad settekivimid, mis on moodustunud umbes 500-450 miljonit aastat tagasi. Aluspõhja moodustavad seega kõvad kristalsed kivimid koos settekivimitega. Aluspõhjal lasuvad purdsetted või moreenid, mis on pärit viimasest jääajast (Soesoo, 2010).

Eesti aluskorra kivimite ülemise osa moodustab savimineraalidest koosnev murenemiskoorik, mille paksus on 1-150 meetrit ning mis on tekkinud kristalsete kivimite lagunemisel. Proterosoikumis toimus Eesti aladel mäeahelike ulatuslik kulutus, mistõttu on Eesti aluskorrakivimite pind lõuna suunas kaldu, keskmiselt 2-4 meetrit kilomeetri kohta. Näiteks Vaindlo saarel Soome lahes on kristalsete kivimite sügavus ainult 67,5 meetrit, siis Ruhnu saarel Riia lahes on see sügavus juba 784,1 meetrit. Kristalne aluskord jaguneb Eesti territooriumil kaheks suureks geoloogiliseks üksuseks – Põhja-Eesti ja Lõuna-Eesti vööndiks, mis on üksteisest eraldatud Paldiski-Pihkva deformatsiooni joonega (Soesoo, 2010).

Eesti kristasel aluskorral lasuvad Ediacara ehk Vendi settekivimid. Vendi kompleksi kivimid levivad Põhja- ja Ida-Eestis, kuid Eesti mandrialal neid ei paljandu. Vendi peal lasub Kambrium, millega algas Maa ajaloos uus etapp – Vanaaegkond ehk Paleosoikum. Kambriumi ajastul oli meie ala kaetud merega, kus kuhjusid jämedateralised rannalähedased liivad, mis hiljem asendusid saviaine settimisega. Madalamas merelises basseinis settisid savide peale liivakivid. Kambriumi lõpus ja Ordoviitsiumi alguses on tekkinud fosforiit. Fosforiit koosneb kvartsiteradest ja biogeense päritoluga fosfaatses materjalist. Ordoviitsiumi ajastul oli Eesti ala üle ujutatud madala merega, kus toimus esialgu liivade ning hiljem lubimudade settimine. Selle tõttu ongi Ordoviitsiumi läbilõike alumises osas liivakivid



ja ülemises osas karbonaatsed kivimid koos põlevkiviga. Fosforiidikihil lasuvad liivakivid ning kõrge orgaanika- ja metallisisaldusega pruunid savikad kivimid, mis on tuntud musta kilda või graptoliit-argilliidi nime all. Graptoliit-argilliidikihil lasuvad omakorda rohekad glaukoniitliivakivid. Alam-Ordoviitsiumi kivimid paljanduvad ainult Põhja-Eesti pankrannikul, klindi keskosas. Kesk-Ordoviitsiumis moodustusid vähese savisisaldusega lubjakivid ning Ülem-Ordoviitsiumi algul kujunes ka Eesti põlevkivi - kukersiit. Ordoviitsiumi peal lasub Silur, millele on iseloomulikud mergli vahekihtidega muguljad mudalis-detriitsed lubjakivid Kesk-Eestis ning merglid lubjakivi mugulatega Lõuna-Eestis. Siluri kivimid on Lõuna-Eestis kaetud punakate Devoni ajastu liivakividega. Setted, mis katavad Ordoviitsiumi, Siluri või Devoni kivimeid, on pärit Kvaternaari ajastust, mis on kestnud viimased 1,8 miljonit aastat. Nendeks seteteks on moreenid, kruusad, liivad, aleuriidid ja teised pudedad setted (Soesoo, 2010).



Joonis 1. Eesti aluspõhja geoloogiline kaart. Kaardil on näha Ediacara, Kambriumi, Ordoviitsiumi, Siluri ja Devoni settekivimite levikut üle Eesti. Kaardi all vasakus nurgas on kirjeldatud nimetatud ajastute settekivimilasundite paksust, lasumissügavust ning -suunda (Kalberg jt. 2007)

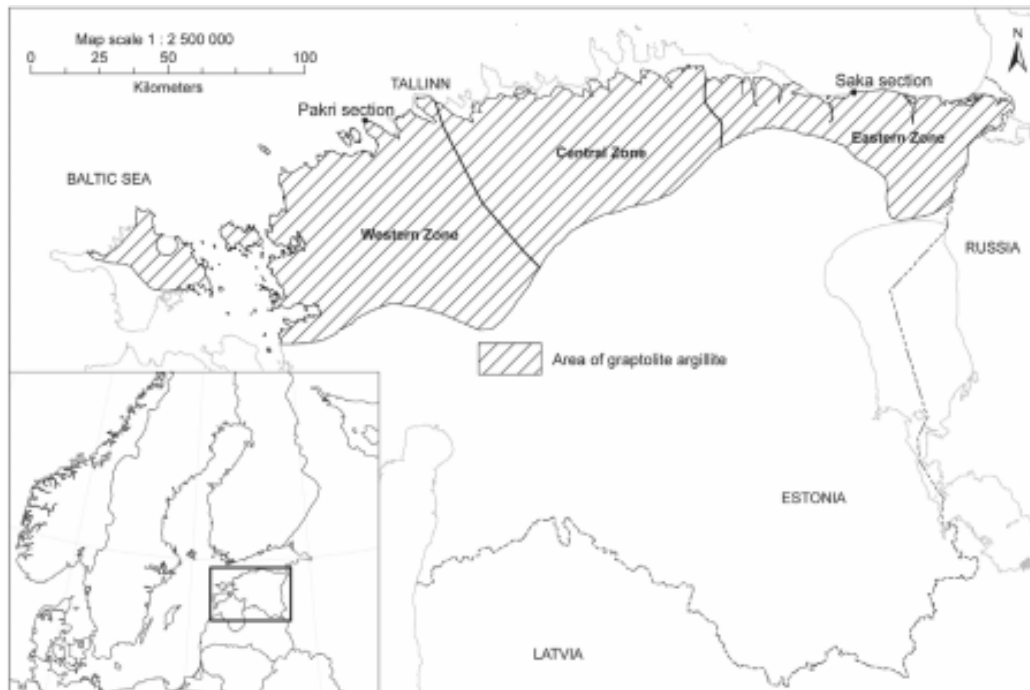
## 2. MIS ON GRAPTOLIIT-ARGILLIIT?

Graptoliit-argilliit on peeneteraline savikivim, mis sisaldab orgaanilist ainet 15-20%. Nimi pärineb väljasurnud merelise organismi graptoliidi järgi, kes olid poolkeelikloomad ja elasid kolooniatena Paleosoikumi meredes (Isakar, 2003). GA moodustus Balti paleobasseinis Vara-Ordoviitsiumis ligi 480 miljonit aastat tagasi, mil Baltika kontinent asus lõunapoolkeral umbes 40-50° laiuskraadidel (Hints jt. 2014). Graptoliit-argilliidi lasund levib Eesti põhja- ja loodeosas Hiiumaalt Narvani. GA arvestatavad paksused (üle 3 m) levivad Haapsalu-Tallinna vahelisel alal. Maksimumpaksused võivad küündida 6-7 meetrini loode Eestis, mis kahanevad ida ja lõuna suunas (Pirrus, 2000). Geoloogilises läbilõikes asub lasund fosforiidilasundi peal ning seda katab rohekasvärviline glaukoniidirikas savilasund. Stratigraafias tuntakse graptoliit-argilliiti Türisalu kihistuna Pakerordi lademes, mis on kõige paksem Lääne-Eestis, üle 3 meetri. Võrreldes kukersiidiga on graptoliit-argilliidi kütteväärtus väiksem (1500-1600 kcal/kg) vähese orgaanilise aine sisalduse tõttu, kuid seal on mitmeid kõrge kontsentratsiooniga jälgelemente nagu molübdeen, vanaadium, uraan jt. Veel sisaldab GA keskmiselt 2,4-6,0% püriiti, mis põhjustab atmosfäärisaastet põlemisel (Pirrus, 2000). GA-le sarnaste kivimite uuringuid on tehtud üle maailma – Põhja-Ameerikas, Hiinas, Kesk-Euroopas ja Skandinaavias. Nende uuringute eesmärgiks on olnud üldise geochemia ja jälgelementide jaotuse uurimine. Eestis uuriti GA-d eelmise sajandi keskpaigas tänu fosforiidi uuringutele ja laialdasele geoloogilise aluspõhja kaardistamisele. Hilisemad uuringud on andnud parema ülevaate jälgelementide varieeruvuse üle, kuid siiski on suhteliselt vähe teada, mis põhjustab haruldaste keemiliste elementide erinevat jaotust GA läbilõikes ning nende päritolu ehk kuidas nad on GA-sse sattunud (Voolma jt. 2013). Eestis kaevandati GA-i aastatel 1949-1952 Sillamäel, eesmärgiga toota uraani. Kaevandus oli 24 ha suurusel maa-alal ning kaevandatava kihi paksus oli 1 m, mis lasus 15 m

sügavusel (Aaloe jt. 2006). Kätte saadi ligi 250 000 t maaki, millest toodeti üle 60 t uraaniühendeid. Kaevandusi teostas Nõukogude Liit, kellel oli soov kasutada uraani aatompommide valmistamiseks. Lõpuks loobuti sellest seoses tehnoloogiliste raskuste ja vähese uraanisisalduse tõttu. Siiani on GA tekitanud rohkem kahju kui kasu. Maardu fosforiidikarjääris läks GA kui fosforiidilasundi kattekiht kaevandamise käigus puistangutesse, millest isesüttimise tulemusena sattus põhjavette keskkonnakahjulikke ühendeid (Aaloe jt. 2006).

### 3. GRAPTOLIIT-ARGILLIIDI UURINGUD EESTIS

Põhinedes varasematele geokeemilistele uuringutele on Eesti GA lasund jagatud kolme tsooni: lääne, kesk ja ida tsoon (joonis 2). Nimetatud tsoonid erinevad üksteisest haruldaste ja teiste metallide sisalduse poolest. Lääne tsooni proovid pärinevad Pakri poolsaarelt Uuga paljandist Pakerordi lademest. Ida tsooni proovid on pärit Saka paljandist Varangu lademest (Hints jt. 2014). Antud töös keskendutakse Kesk-Eesti tsoonile, mille proovid on võetud Nõmmeveski paljandist pärinevast GA tükist, mis leiti Valgejões, Nõmmeveski hüdroelektrijaama lähiselt (joonis 3). Pakri ja Saka proovid on võetud 20 cm-se intervalliga vastavalt 4,2 m ja 1,8 m läbimõduga kihtidelt. Pakrilt pärineb 22 ja Sakalt 9 proovi (Voolma jt. 2013).



Joonis 2. Kaardil on kujutatud GA lasundi kolme tsooni jaotust. Samuti on kaardil märgitud Pakri ja Saka GA proovide asukoht (Voolma jt. 2013).

Biostratigraafia uuringute kohaselt ei ole Pakri ja Saka GA samal ajal tekkinud. Nimelt Pakri GA mis, kuulub Pakerordi lademe alla, on vanem Saka GA-st, mis kuulub Varangu lademesse (Kaljo ja Kivimägi, 1970; Kiipli jt. 2000; Voolma jt. 2013). Pakerordi lade on Ordoviitsiumi kõige vanem lade. Lademe paksus on kuni 15 m. Allosas paikneb käsijalgsete lingulaatide fosfaatseid kodusid sisaldav liivakivi ja ülaosas massiivne tumepruun kerogeenne kiltsavi ehk GA (Nestor, 2006). Liivakivis annavad käsijalgsete lingulaatide kuhjed  $P_2O_5$  rikkaid läätsi. Lade sisaldab peale lingulaatide ka graptoliite ja konodonte (Pirrus, 2001).

#### 4. MATERJAL JA MEETODID

Proovimaterjal (joonis 4) võeti jõesst lahtise tükina (kaal u 40 kg ja läbilõige u 24 cm) ning leidjad usuvad, et antud kivimitükk oma paksuselt vastab graptoliit-argilliidi läbilõikele kohalikus paljandis. Proovide võtmine Nõmmeveski paljandist ei ole võimalik, kuna paljand asub looduskaitse all. Kui Nõmmeveski GA läbilõikest võeti proovid umbes 2 cm-se intervalliga, siis Pakri ja Saka GA läbilõike proovid esindavad 20 cm-st intervalli. Kõigi kolme tsooni GA läbilõiked „venitati“ võrdluse eesmärgil sama kõrgeks (2,2 m), et viia läbi keemilise muutlikkuse võrdlust tervele läbilõigete ulatuses.



Joonis 3. Nõmmeveski graptoliit-argilliidi paljandi asukoht Eesti kaardil (Maa-amet).

Proovide analüüsimisel kasutati järgmisi meetodeid: XRF ehk röntgenfluorestsents analüsaatorit ning kuumutuskao määramist (orgaanilise ja karbonaatse aine sisalduse hindamiseks).

## 5. PROOVIDE ETTEVALMISTAMINE

Võetud koguproovist lõigati välja umbes 2 cm paksusega tükk risti kihilusega, mis lihviti ja poleeriti abrasiivpaberiga. Lõigatud läbilõige puhastati veega ja kuivatati, misjärel jagati tükk 12-ks prooviks. Proove võeti keskmiselt sammuga 2 cm. Neli proovi olid massivsed ning ülejäänud kaheksa proovi sisaldasid püriidi läätsesid.



Joonis 4. Nõmmeveski paljandist pärinev graptoliit-argilliidi kivim. Punaste joontega on märgitud välja saetud tüki detail, millest võeti 12 proovi. (Foto: M. Voolma)

Proovid peenestati haamriga väiksemateks osadeks (osakeste läbimõõt 2-8 mm) ning asetati volframkarbiidist jahvatustassi. Jahvatamine toimus Rocklabi litterveskis 5 minutit, mille tagajärjel tekkis jahvatatud kivimi „pulber“. Järgmiseks etapiks oli tablettide valmistamine, kus kasutati 8 g jahvatatud kilda proovi. Jahvatud proov asetati pressivormi ning hiljem asetati see pressi alla, mis pressis tugevusega 15 t.



Valminud tabletid asetati spektromeetrisse (XRF), mis mõõtis GA-s sisalduvaid keemilisi elemente ning määras nende sisalduse igas proovis. Et määrata orgaanilise aine kadu, võeti jahvatatud kivimi proovist 1,2-1,6 g ning asetati tiiglisse. Kaaluti ära nii tiigel tühjana kui ka tiigel koos prooviga analüütilisel kaalul ning asetati muffelahju, kus hoiti proove 3 tundi 500°C juures. Peale ahjust võtmist kaaluti analüütilisel kaalul proovid ning arutati välja kuumutuskadu. Seejärel asetati proovid uuesti muffelahju 920°C juurde 3 tunniks. Hiljem võeti proovid välja, kaaluti analüütilisel kaalul ning arutati välja uuesti kuumutuskadu.

Proovide ettevalmistuse etapid:

- 1) Kivikamakast saeti risti kihilisusega umbes 2 cm paksune tükk proovide võtmiseks.
- 2) Analüüsitava tüki lihvimine ja poleerimine jämeda abrasiivpaberiga lihvmasinal (P320) 45 µm.
- 3) Analüüsitava tüki lihvimine ja poleerimine peenema abrasiivpaberiga lihvmasinal (P1200) 15 µm.
- 4) Proovide võtmine 2 cm intervalliga. Läbilõikest saadi 12 proovi.
- 5) Proovide peenestamine haamri abil väiksemateks osakesteks.
- 6) Proovide peenjahvatus litterveskis volframkarbiidist jahvatustassis.
- 7) 8 grammise proovi asetamine pressivormi ning tabletiks pressimine.
- 8) Proovitablettides keemiliste elementide määramine XRF-ga.
- 9) Jahvatatud proovide kaalumine analüütilistel kaaludel ja tiiglitesse asetamine.
- 10) Kuumutuskao määramine 500°C juures.
- 11) Proovide kaalumine ning sellest tulenevalt orgaanilise aine sisalduse arvutamine.
- 12) Kuumutuskao määramine 920° C juures.
- 13) Proovide kaalumine ning sellest tulenevalt karbonaatse aine sisalduse arvutamine.

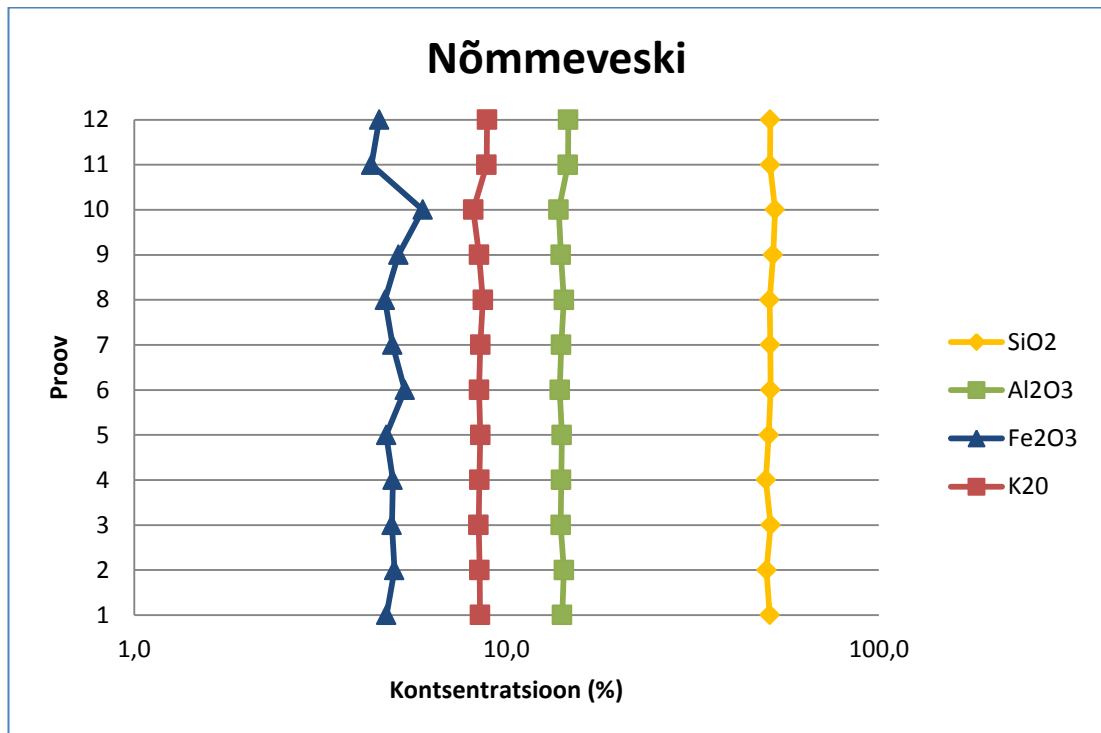
## 6. XRF MEETOD

XRF ehk röntgenfluorestsentsmeetodiga on võimalik määrata keemilisi elemente perioodilisuse süsteemis alates naatriumist kuni uraanini, mille sisaldus uuritavas proovis peaks olema umbes 5 mg/kg kuni 100%, et saada usaldusväärne tulemus. Põhielementide määramispiirkond pressitud tablettides on protsentides. Jälgelementide määramispiirkond pressitud tablettides on mg/kg kohta (Hints, 2014). XRF tekitab primaarse röntgenkiirguse uuritavale proovile. Proovis olevates aatomites toimub primaarsete röntgenkiirte energia neeldumine, mistõttu nad ajutiselt ergastuvad ja omakorda kiirgavad endast välja sekundaarseid röntgenkiiri. Iga keemiline element kiirgab röntgenkiiri omale kindla energiatasemega. Mõõtes elementide röntgenkiirte intensiivsust ja energia iseloomu, on XRF võimeline andma kvalitatiivseid ja kvantitatiivseid analüüse, mis puudutab uuritava materjali paksust ja koostist (Oxford instruments).

## 7. TULEMUSED

### 7.1 Põhielemendid

Põhielementideks nimetatakse keemilisi elemente, mis hõlmavad enamuse kivimi koostisest. Põhielemente tuvastatakse XRF ja ICP-MS meetoditega ning väljendatakse kaaluprotsendiga ( $>0,1\%$ ) (Allen, 2004). Nõmmeveski GA sisaldab mitmeid põhielemente, mida järgnevalt analüüsitakse. Ränidioksiidi sisaldus varieerub 49,7-52,7% vahel ning tema väärtused kasvavad vastavalt ülemiste kihtide poole (joonis 5). Antud ränidioksiidi massiprotsendi tõus ülemiste kihtide suunas sarnaneb savi protsendi kasvule ülemiste kihtide suunas Eesti aluspõhjas (Loog jt. 2001; Kleesment jt. 1987; Voolma jt. 2013). Titaandioksiidi sisaldus väheneb nooremate kihtide suunas. Alumiiniumoksiidi kontsentratsioon jääb 13,80-14,66% piiridesse, suurenedes nooremate kihtide suunas (joonis 5). Rauaoksiidi kontsentratsioon varieerub 4,34-5,96% vahel (joonis 5). Mangaanoksiidi sisaldus on madal, jäädes stabiilselt 0,016-0,020% juurde. Magneesiumoksiidi kontsentratsioon püsib üle 1% ning suureneb nooremate kihtide suunas. Kaltsiumoksiidi sisaldus jääb üldiselt 0,18-0,22% piiridesse, aga esineb ka anomaaliat (0,34%). Naatriumoksiid jääb stabiilselt 0,06-0,07% vahemikku. Kaaliumoksiid on 8,15-8,87%-ga kolmas kõrgemas kontsentratsioonis esinev põhielement (joonis 5). Kaaliumoksiidi sisaldus kasvab nooremate kihtide suunas ning selle rohkus on seotud K-päevakivide sisaldusega Eesti aluspõhjas. Fosforoksiidi sisaldus Nõmmeveski läbilõikes jääb 0,06-0,14% piiridesse ning see kasvab nooremate kihtide suunas. Põhielementidest kõige väiksema sisaldusega 0,006-0,007% esineb kloor. Väavli muutlikkus Nõmmeveski paljandis jääb 1,80-2,57% vahele, kahanedes nooremate kihtide suunas.

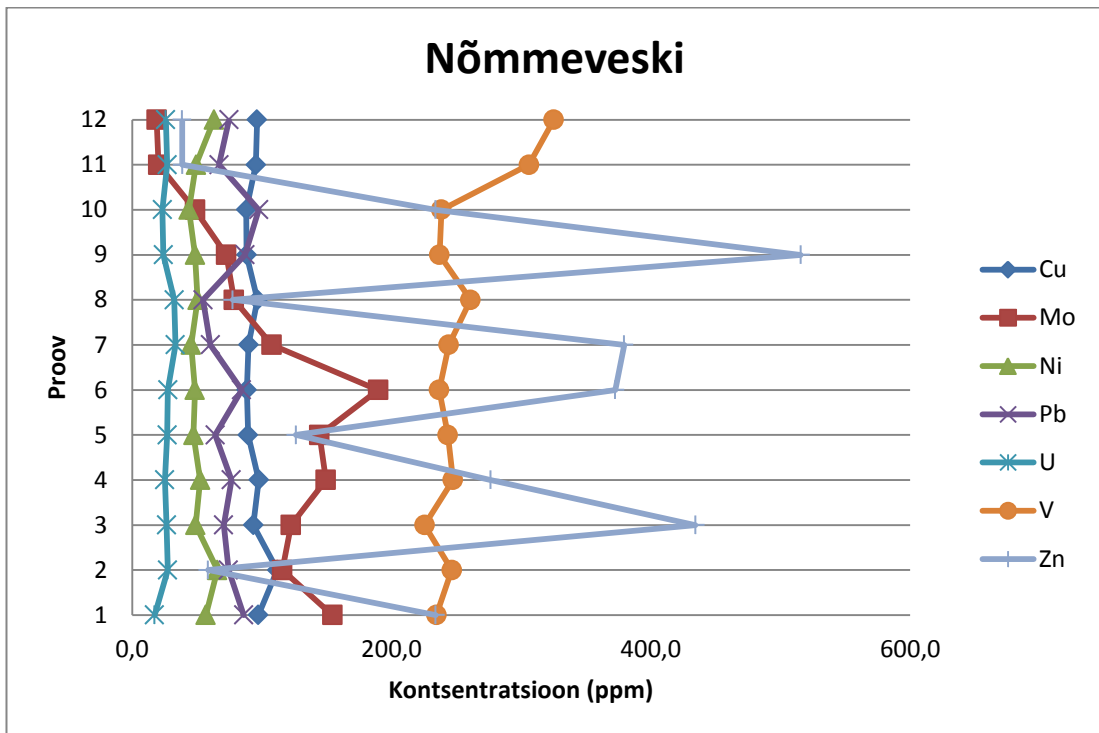


Joonis 5. Nõmmeveski GA nelja põhielemendi ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) muutlikkus läbilõikes.

## 7.2 Jälgelemendid

Jälgelemendid on keemilised elemendid, mis hõlmavad kivimi koostisest vähem kui 0,1%. Sellest tulenevalt väljendatakse jälgelemente ppm-des või ppb-des. Jälgelemente uuritakse XRF, ICP-MS ja INAA meetoditega (Allen, 2014). Alustades haruldaste keemiliste elementidega, leidub ka Nõmmeveski GA-s uraani, molübdeeni, vanaadiumi jt elemente. Uraani sisaldus Nõmmeveski GA-s jääb 17-33 ppm-i vahele (joonis 6). Molübdeeni sisaldus kahaneb kiirelt ülemiste kihtide suunas (joonis 6). Vanaadiumi sisaldus varieerub 226-325 ppm-i vahel (joonis 6). Arseni sisaldus on ühtlaselt 33-49 ppm-i vahel. Baariumi sisaldus on jäänud esimeses 11-s proovis 350-380 ppm-i vahele, kuid kõige ülemisest kihist võetud proov näitab 402 ppm. Tseeriumit, mida Pakri ja Saka proovides ei esitatud, esineb Nõmmeveski läbilõikes 4-68 ppm-i vahemikus. Kroomi sisaldus jääb 60-83 ppm-i vahele. Vase sisaldus on suurem Nõmmeveski alumises ja ülemises osas (joonis 6). Keskmises

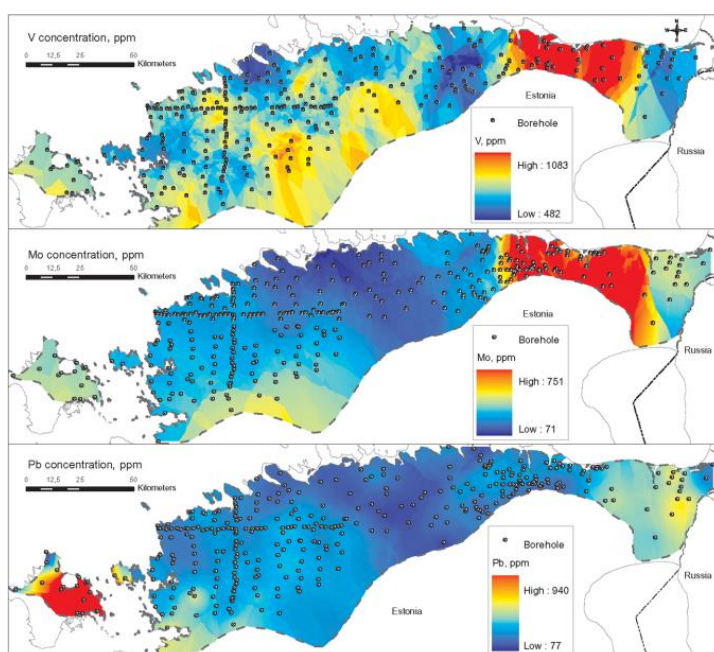
osas jääb see näitaja 89 ppm-i juurde. Fluor, mida sarnaselt tseeriumile Pakri ja Saka läbilõikes ei esitatud, esineb Nõmmeveski läbilõikes küllaltki stabiilselt 0,02-0,09% vahel. Galliumi sisaldus jääb 13-18 ppm-i vahele. Lantaani sisaldus jääb vahemikku 10-44 ppm. Nioobiumi sisaldus on madalam Nõmmeveski läbilõike keskosas ning kõrgem ülemistes kihtides. Neodüümiumi sisaldus on kõige suurem Nõmmeveski läbilõike keskmistes kihtides 13-24 ppm-i. Nikli sisaldus varieerub 44-66 ppm-i vahemikus (joonis 6). Plii sisaldus jääb 55-98 ppm-i vahele (joonis 6). Rubiidiumi sisaldus on suhteliselt stabiilne alumistes kihtides, ülemistes kihtides varieerub see rohkem. Skandiumi sisaldus jääb 8-16 ppm-i vahemikku. Strontsiumi sisaldus jääb ühtlaselt 55-61 ppm-i vahele. Tooriumi sisaldus on kõrgem Nõmmeveski läbilõike keskmistes kihtides 12-13 ppm-i. Ütriumi sisaldus jääb stabiilselt 14-19 ppm-i vahemikku. Tsingi sisaldus varieerub Nõmmeveski läbilõike jälgelementidest kõige rohkem, kõige madalamaks väärtuseks on 39 ppm-i ning kõige kõrgemaks väärtuseks 516 ppm-i (joonis 6). Tsirkooniumi sisaldus on kõrgem alumistes kihtides - 151-153 ppm-i.



Joonis 6. Nõmmeveski GA seitsme jälgelemendi (Cu, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn) muutlikkus läbilõikes.

## 8. DISKUSSIOON

Graptoliit-argilliidi detailset vertikaalset geokeemilist muutlikkust Nõmmeveskil pole varem uuritud, seega pole teada, miks elemendid paiknevad nii erinevalt. Pealegi on vähe infot detailse GA geokeemilise muutlikuse kohta Eesti territooriumil. Alljärgnevatel graafikutel on näidatud vanaadiumi, molübdeeni ja plii muutlikkuse mudelit Eesti GA-s (joonis 7).



Joonis 7. Vanaadiumi, molübdeeni ja plii kontsentratsiooni muutlikkus Eesti GA lasundis (Modelleeritud S. Hade poolt; Voolma jt. 2013).

Joonisel 7 olevate mudelite algandmed pärinevad Eesti Geoloogiakeskuse andmekogust. Vanaadiumi, molübdeeni ja plii kontsentratsioonide leidmisel on kasutatud puursüdamikes olevate vanaadiumi, molübdeeni ja plii kontsentratsioonide aritmeetilist keskmist. Puursüdamikes leiduvate vanaadiumi, molübdeeni ja plii kontsentratsioonid on modelleeritud Krigingi meetodi kaudu kasutades sfäärilisi distantse. Krigingi meetod on geostatistiline interpoleerimisvõte, kus kasutatakse

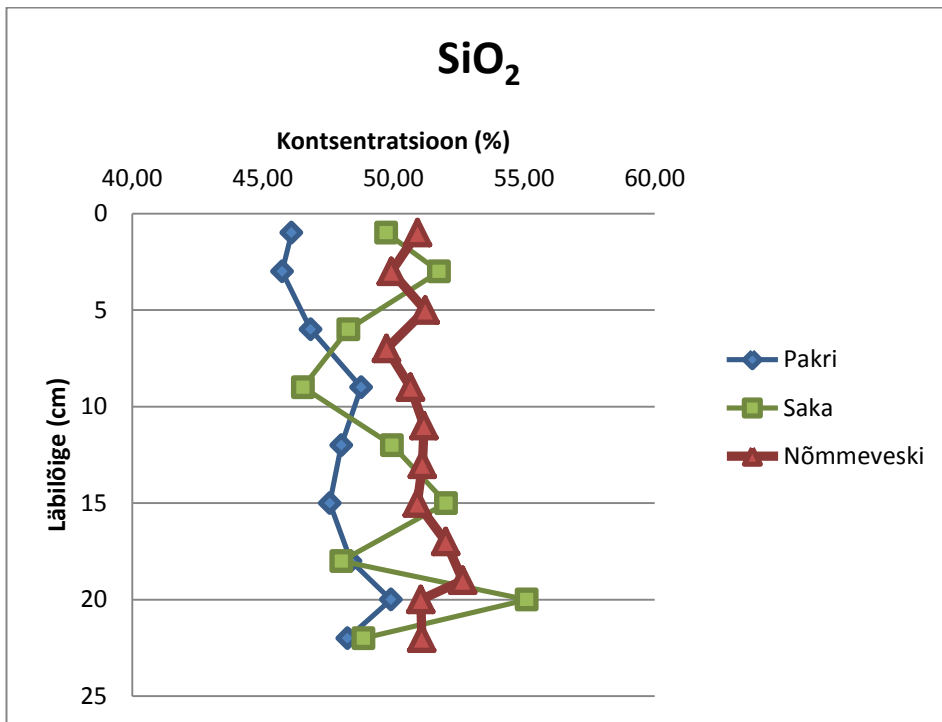
algandmete kaugust, variatsiooni ja suunda (Adamson, 2003; Hade ja Soesoo, 2014). Antud graafikutel koguti vanaadiumi, molübdeeni ja plii andmeid vastavalt 297-st, 325-st ja 345-st puursüdamikust (Voolma jt. 2013). Graafikute (joonis 7) alusel on vanaadiumi ja molübdeeni kontsentratsioon kõige suurem ida tsooni kesk- ja lääneosas. Üldiselt võib järeldada graafiku (joonis 7) järgi, et enamus metallide kontsentratsioonid on madalad kesk tsoonis. Plii kontsentratsioon on kõige kõrgem Hiiumaal. Tuleb rõhutada, et olemasolevad andmed elementide kohta on ebahühtlaselt jaotunud, eriti lõunapoolne GA kiht. Seega ei saa GA geokeemilise läbilõikes antud andmete põhjal täiesti kindel olla, vaid tuleks teha rohkem uuringuid, et saaks täpsemad andmed elementide jaotuse kohta GA-s (Voolma jt. 2013).

### **8.1 Põhielementide võrdlus kolmes graptoliit-argilliidi läbilõikes**

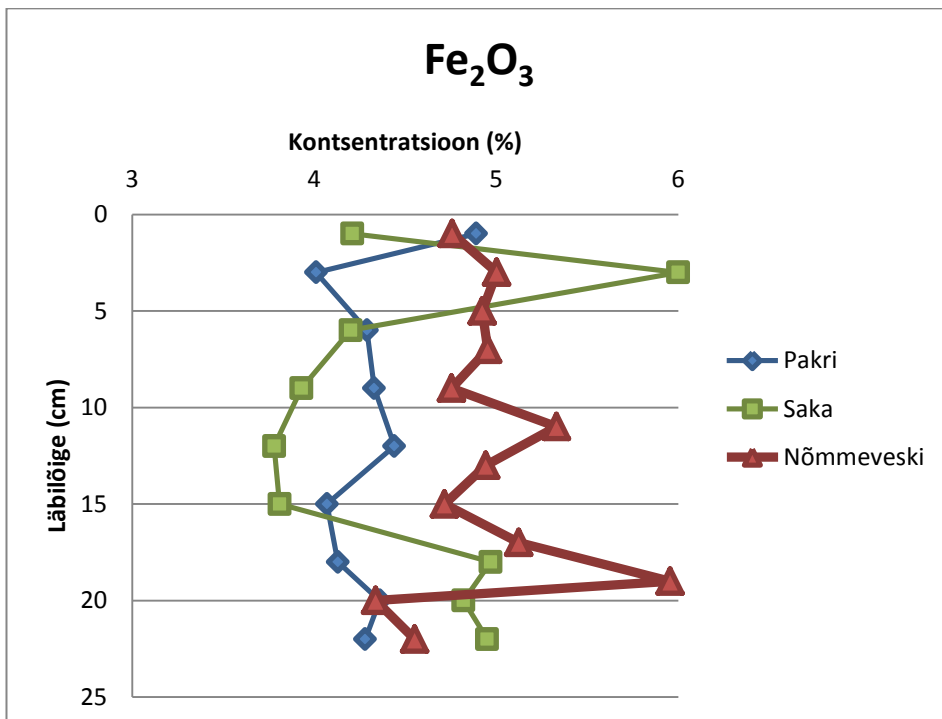
Ränidioksiidi sisaldus võrreldud kolmes tsoonis on üsna sarnane, kõige rohkem on varieeruvust märgata Pakri läbilõikes ning kõige vähem Nõmmeveski läbilõikes. Ränidioksiidi kontsentratsioon tõuseb ülemiste kihtide suunas nii Pakril kui ka Nõmmeveskis (joonis 8). Titaandioksiidi sisaldus on kõige suurem Nõmmeveski läbilõikes ning kõige madalam Saka läbilõikes. Pakri läbilõikes toimub titaandioksiidi sisalduse suurenemine nooremate kihtide suunas, kuid Nõmmeveskis titaandioksiidi sisaldus väheneb nooremate kihtide suunas (lisa 1). Alumiiniumoksiidi kontsentratsioon on kõige madalam Saka läbilõikes jäädes 10,90-12,38% vahele. Nõmmeveski GA-s on keskmine alumiiniumoksiidi kontsentratsioon natukene kõrgem Pakri omast. Pakri GA-s suureneb alumiiniumoksiidi sisaldus nooremate kihtide suunas (lisa 2). Titaandioksiidi muutlikkusel GA läbilõikes on tugev korrelatsioon alumiiniumoksiidiga, mis vihjab võimalikule detriitsele päritolule (Voolma jt. 2013). Rauaoksiidi sisaldus on kõige suurem Nõmmeveskil, kuid Pakril ja Sakal on rauaoksiidi keskmine kontsentratsioon üsna sarnane. Saka läbilõikes on märgata rauaoksiidi sisalduse kasvu nooremate kihtide suunas (joonis 9). Pakri GA-s esineb tugev korrelatsioon rauaoksiidi ja väävlil vahel, mis viitab



püriidi olemasolule GA läbilõikes (Voolma jt. 2013). Saka ja Nõmmeveski läbilõikes rauaoksiidi ja väävli korrelatsioon nii tugev ei ole, mille põhjuseks võib olla sekundaarsete sulfaatide ja fosfaatide moodustamine (Voolma jt. 2013). Väävli keskmine kontsentratsioon on kõrgeim Saka läbilõikes ning madalaim Pakril, kusjuures Sakal väävli sisaldus väheneb nooremate kihtide suunas (lisa 9). Mangaanoksiidi sisaldus on kõigis kolmes läbilõikes madal, mis näitab GA akumulatsiooni hapnikuvaeses keskkonnas (Voolma jt. 2013). Kõige madalam on mangaanoksiidi sisaldus Saka läbilõikes, kus on kõige suurem varieeruvus, jäädes 0,008-0,033% vahemikku (lisa 3). Magneesiumoksiidi kontsentratsioon on suurim Pakri läbilõikes ning väiksem Saka läbilõikes. Magneesiumoksiidi muutlikkust on võimalik hinnata Saka läbilõikes, kus väärtused suurenevad nooremate kihtide suunas ning Pakri läbilõikes, kus nimetatud väärtused vähenevad nooremate kihtide suunas (lisa 4). Kaltsiumoksiidi sisaldus on kõigis kolmes läbilõikes madal, jäädes reeglina 0,20% juurde. Kaks suuremat anomaaliat esineb Saka läbilõikes, kus kaltsiumoksiidi kontsentratsioon tõuseb üle 1,00% (lisa 5). Fosforoksiidi sisaldus on kõige suurem Saka läbilõikes ning kõige madalam Nõmmeveski läbilõikes (lisa 10). Saka läbilõikes on fosforoksiidile sarnaselt kaltsiumoksiidile 2 anomaaliat, millest saab järeldada, et nendes kahes proovis on rohkem apatiiti (Voolma jt. 2013). Kõigis kolmes läbilõikes on madal naatriumoksiidi sisaldus, jäädes vahemikku 0,05-0,08% (lisa 6). Kaaliumoksiidi kõrgeim sisaldus on Nõmmeveski läbilõikes ning madalaim Saka läbilõikes (lisa 7). Kõrge kaaliumoksiidi sisaldus on seotud K-päevakivide rohkusega, mistõttu erineb Eesti GA Skandinaavia mustast kildast, kus domineerivad savimineraalid kaaliumirikastes etappides (Voolma jt. 2013). Kloor on põhielementidest kõige väiksema sisaldusega Eesti GA-s. Pakri ja Saka läbilõigetel on kloori sisaldus sisuliselt sama suur, kuid Nõmmeveski läbilõikes tunduvalt väiksem (lisa 8).



Joonis 8. Ränidioksiidi muutlikkus kõigis kolmes GA läbilõikes.

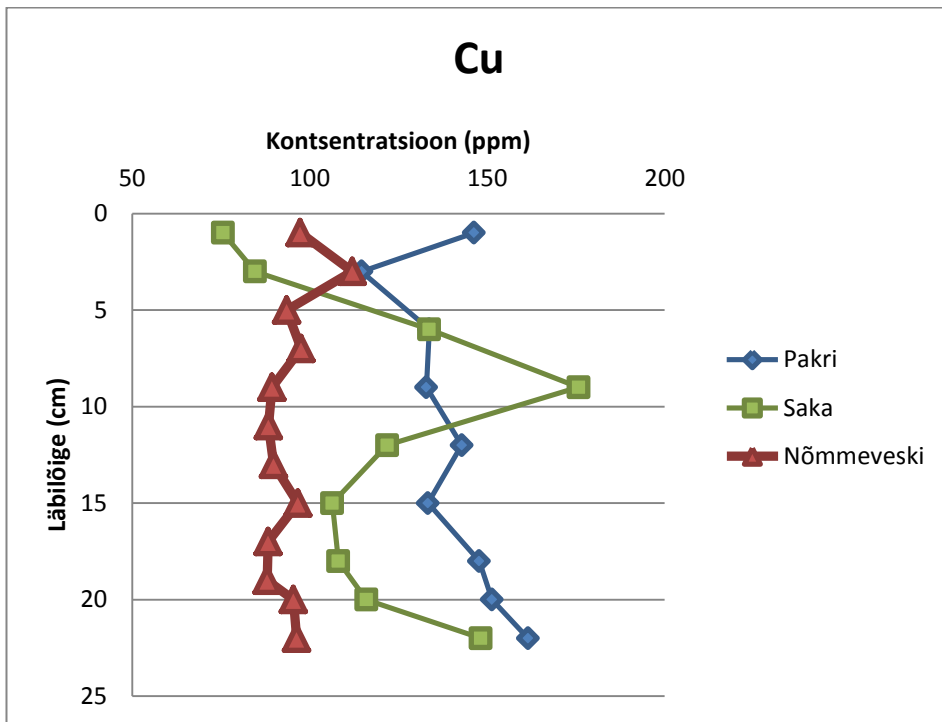


Joonis 9. Raudaoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes

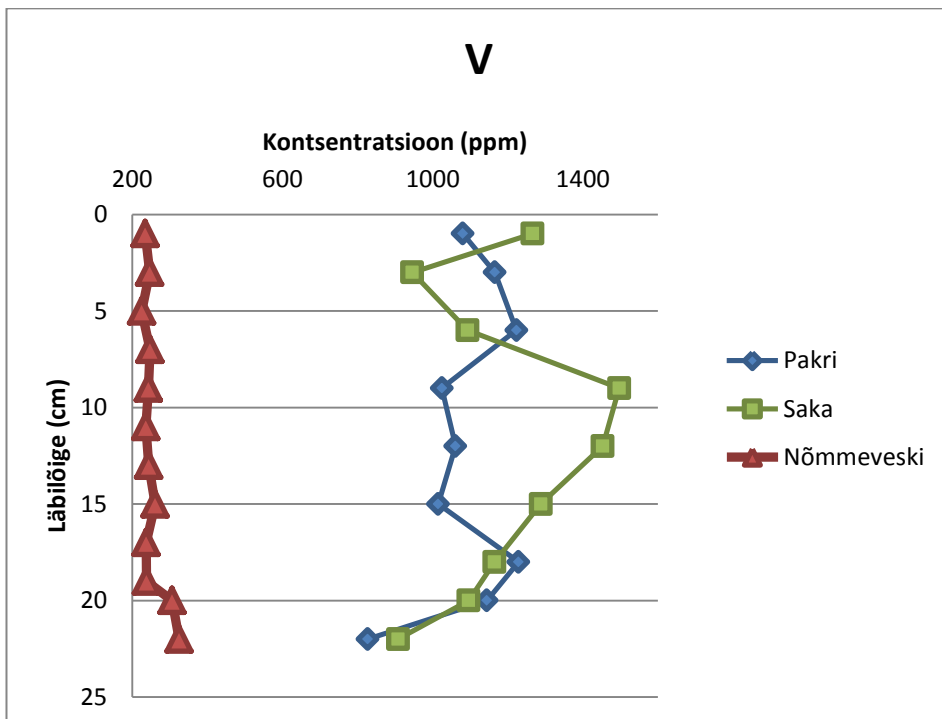
## 8.2 Jälgelementide võrdlus kolmes graptoliit-argilliidi läbilõikes

Uraani sisaldus on suurim Saka läbilõikes ning madalaim Nõmmeveski läbilõikes. Kõige rohkem varieerub uraani kontsentratsioon Saka läbilõikes 111-805 ppm-i vahel. Pakri GA-s toimub uraani sisalduse vähenemine ülemiste kihtide suunas (lisa 17). Vanaadiumi sisaldus Nõmmeveski läbilõikes on tunduvalt väiksem Saka ja Pakri omast. Suurim on see Saka GA-s, olles keskmiselt 1190 ppm-i, millele järgneb Pakri 924 ppm-iga (joonis 11). Molübdeeni sisalduse puhul on sarnasust märgata Pakri ja Nõmmeveski läbilõikes, kus see kahaneb ülemiste kihtide suunas. Sakal kindlat muutlikkust molübdeenil ei ole, esineb kaks anomaaliat, mis ulatuvad üle 1000 ppm-ni (lisa 11). Vase sisaldus on kõige suurem Pakri läbilõikes ning kõige väiksem Nõmmeveski läbilõikes. Vase kõige suurem varieeruvus toimub Saka GA-s, teistes läbilõigetes on see stabiilsem (joonis 10). Plii sisaldus Saka läbilõikes kahaneb ülemiste kihtide suunas. Pakri keskmine plii sisaldus on küll suurem kui Nõmmeveskis, kuid graafikul võib välja lugeda mõnevõrra sarnaseid muutusi (lisa 12). Tsiingi kontsentratsioon on madalaim Saka läbilõikes, jäädes keskmiselt 31 ppm-i juurde. Pakri läbilõikes on keskmiseks tsiingi kontsentratsiooniks 87 ppm-i ning seal esineb üks väga suur anomaalia 845 ppm. Kõige suurem tsiingi sisaldus on Nõmmeveskis, varieerudes 39-516 ppm-i vahel (lisa 13). Nikli sisaldus on suurim Pakri GA-s, kahanedes ülemiste kihtide suunas. Saka läbilõikes kasvab nikli sisaldus ülemiste kihtide suunas. Võrreldes Pakri ja Saka läbilõigetega on Nõmmeveski nikli kontsentratsiooni muutlikkus küllaltki stabiilne (lisa 14). Koobalti sisaldus on madalaim Pakri GA-s ning suurim Nõmmeveski GA-s (lisa 15). Madalaim arseeni sisaldus on Nõmmeveski läbilõikes ning suurim Saka läbilõikes. Kui arseeni sisaldus Nõmmeveski läbilõikes on suhteliselt stabiilne (varieeruvus 33-49 ppm-i), siis Pakri ja Saka läbilõigetes esineb ka anomaaliat (lisa 16). Tooriumi sisaldus on madal kõigis kolmes läbilõikes, jäädes 8-16 ppm-i vahele (lisa 18). Strontsiumi sisalduse muutlikkus on stabiilne Pakri ja Nõmmeveski läbilõigetes, Saka GA-s langeb strontsiumi sisaldus kuni keskmiste kihtideni ning edaspidi tõuseb ülemiste kihtide suunas (lisa 19). Baariumi sisaldus jääb kõigis kolmes uuritavas läbilõikes stabiilselt

400 ppm-i juurde, vaid Saka ülemises kihis on märgata anomaaliat (650 ppm) (lisa 20). Galliumi sisaldus on kõrgeim Nõmmeveski läbilõikes ning madalaim Saka läbilõikes. Saka GA-s on märgatav galliumi kontsentratsiooni langus ülemiste kihtide suunas, teistes läbilõigetes kindlaid muutusi ei ole märgata (lisa 21). Nioobiumi sisalduse muutlikkus on suurima varieeruvusega Saka läbilõikes ning väikseima varieeruvusega Nõmmeveski läbilõikes (lisa 22). Rubiidiumi kontsentratsioon varieerub kõige rohkem Saka GA-i läbilõikes (92-141 ppm) ning kõige stabiilsemana püsib rubiidiumi sisaldus Pakri läbilõikes (lisa 23). Tsirkooniumi sisaldus erineb kõigis kolmes GA läbilõigetes. Madalaim on see Pakri läbilõikes ning suurim Nõmmeveski läbilõikes, kus noortemates kihtides on märgata suuremat varieeruvust (lisa 24). Ütriumi sisaldus püsib kõige stabiilsemana Nõmmeveski GA-i läbilõikes. Suurim varieeruvus esineb Saka läbilõikes, kus on märgatav ütriumi sisalduse suurenemist keskmistest kihtidest kuni ülemiste kihtideni (lisa 25).



Joonis 10. Vase muutlikkus kõigis kolmes GA läbilõikes.



Joonis 11. Vanaadiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes.

## KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti Nõmmeveski graptoliit-argilliidi läbilõike geokeemilist muutlikkust. Saadud põhi- ja jälgelementide tulemusi võrreldi Pakri ja Saka graptoliit-argilliidi läbilõigete elementidega. Töös uuritud proovide materjal pärines Nõmmeveski hüdroelektrijaama lähistelt, Valgejões. Materjalist saadi 12 proovi u 2 cm intervalliga ning proovid valmistati ette XRF analüüsiks. Samuti arvutati proovide kuumutamise tulemusena orgaanilise aine ja karbonaatse aine kaod. XRF analüüsi tulemuseks oli proovide keemiline koostis Nõmmeveski GA läbilõikes, mida analüüsiti ja võrreldi Saka ja Pakri GA läbilõigetega. Kuna töö üheks eesmärgiks oli ka kõigi kolme GA läbilõike geokeemia võrdlemine ning kõigil GA läbilõigetel on erinev paksus, tuli kõigi kolme GA läbilõiget „normaliseerida“ 2,2 m. Selle tulemusena sai kõik kolm GA läbilõiget ühele graafikule paigutada ning võrrelda erinevate elementide muutlikkust läbilõigetes.

Töös jõuti järeldusele, et Nõmmeveski GA-s on haruldaste ja muude elementide (vanaadium, uraan, molübdeen) kontsentratsioonid oluliselt madalamad kui Pakri ja Saka GA läbilõigetes. Võrreldes Pakri ja Saka GA läbilõigetega on põhielementidest Nõmmeveski GA-s suurem ränidioksiidi, titaanidioksiidi, kaaliumoksiidi, alumiiniumoksiidi ja rauaoksiidi sisaldus ning jälgelementidest tsingi, koobalti, kroomi ja galliumi sisaldus. Eraldi märkimist väärib Nõmmeveski GA rauaoksiidi kõrgem kontsentratsioon kolmandas ja seitsmendas proovis, kus on ka kõrgem arseeni, väävli ja plii sisaldus. Esile võib tõsta ka tsingi, mille kontsentratsioonil on suur varieeruvus Nõmmeveski GA läbilõikes.

## **KASUTATUD ALLIKAD**

Aaloe, A., Bauert, H., Soesoo, A. 2006. Kukersiit-Eesti põlevkivi. Tallinn, MTÜ GEOGuide Baltoscandia, lk 3-4.

Adamson, A. 2003. Eesti põlevkivimaardla tehnoloogiline, majanduslik ja keskkonnakaitseline rajoneerimine. Tallinn, TTÜ mäeinstituut, lk 17.

Allen, R.M. 2004. Major and trace element geochemistry. [WWW] [http://seismo.berkeley.edu/~rallen/teaching/F04\\_GEO302\\_PhysChemEarth/Lectures/lec6.pdf](http://seismo.berkeley.edu/~rallen/teaching/F04_GEO302_PhysChemEarth/Lectures/lec6.pdf) (10.05.2015).

Hade, S., Soesoo, A. 2014. Estonian graptolite argillites revisited: a future resource? Oil Shale, 31(1), lk 4-18.

Hints, O. 2014. Röntgenfluorestsentsanalüüs. [WWW] <http://www.gi.ee/index.php?page=51> (05.05.2015).

Hints, R., Hade, S., Soesoo, A., Voolma, M. 2014. Depositional framework of the East Baltic Tremadocian marginal black shale revisited. GFF, 1-19.

Isakar, M. 2003. Graptoliidid. [WWW] <http://www.ut.ee/BGGM/eluareng/graptolites.html> (03.05.2015).

Kalberg, T., Suuroja, S., Põldvere, A., Hints, O. 2007. Eesti Geoloogiakeskus. Bedrock geological map of Estonia. [WWW] <http://www.egk.ee/wp-content/uploads/2011/05/Map-esileht-landscape.pdf> (14.05.2015).

Kaljo, D., Kivimägi, E. 1970. On the distribution of graptolites in the Dictyonema shale of Estonia and the noncontemporaneity of its different facies. Proc. Acad. Sci. Estonian SSR, Chem., Geol., 1970, 17(3), lk 215-223.

Kiipli, T., Batchelor, R. A., Bernal, J. P., Cowing, C., Hagel-Brunnström, M., Ingham, M. N., Johanson, D., Kivisilla, J., Knaack, C., Kump, P., Lozano, 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, 2000, 17(3), lk 215-223.

Loog, A., Kurvits, T., Aruväli, J., Petersell, V. 2001. Grain size analysis and mineralogy of the Tremadocian Dictyonema shale in Estonia. Oil Shale, 2001, 18(4), lk 281-297.

Kleesment, A.-L., Kurvits, T. U. 1987. Mineralogy of Tremadoc graptolitic argillites of North Estonia. Oil Shale, 1987, 4(2), lk 130-138.

Maa-ameti Geoportaal. Eesti kaart. [WWW] [http://xgis.maaamet.ee/xGIS/XGis?app\\_id=UU82&user\\_id=at&bbox=299809.236947791,6375000,805190.763052209,6635000&setlegend=SHYBR\\_ALUS01=0,SHYBR\\_ALUS08\\_82=1&LANG=1](http://xgis.maaamet.ee/xGIS/XGis?app_id=UU82&user_id=at&bbox=299809.236947791,6375000,805190.763052209,6635000&setlegend=SHYBR_ALUS01=0,SHYBR_ALUS08_82=1&LANG=1) (12.05.2015).

Nestor, H., Soesoo, A., Linna, A., Hints, O., Nõlvak, J. 2006. Ordoviitsium Eestis ja Lõuna-Soomes. Tallinn, MTÜ GEOGuide Baltoscandia, lk 15.

Oxford Instruments. X-ray Fluorescence Analyzer. [WWW] <http://www.oxford-instruments.com/products/spectrometers/x-ray-fluorescence-analyzer> (05.05.2015).

Pirrus, E. 2001. Eesti Geoloogia. Tallinn, TTÜ mäeinstituut, lk 32.

Pirrus, E. 2000. Maavarade Geoloogia. Tallinn, TTÜ mäeinstituut, lk 65.

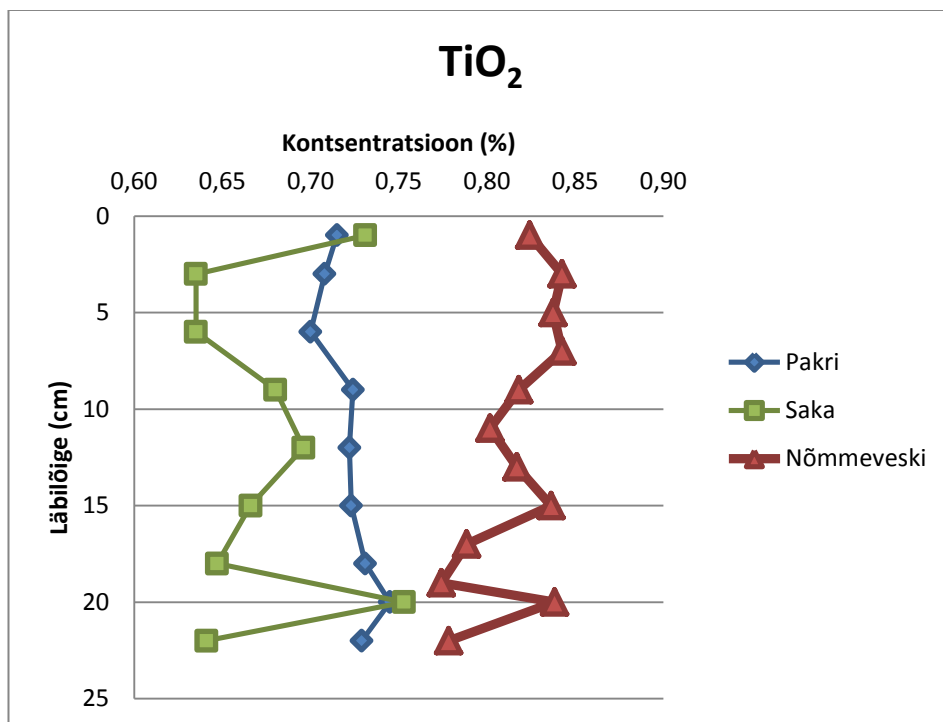


Pukkonen, E. M. 1989. Major and minor elements in Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 1989, 6(1), lk 11-18.

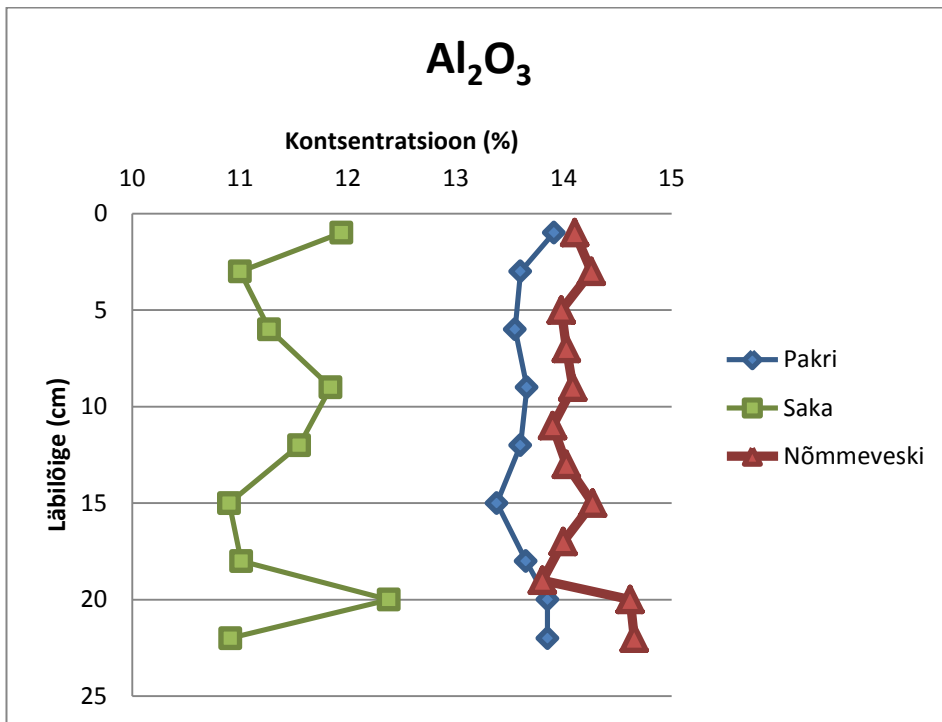
Soesoo, A. 2010. *Tallinna Geoloogia*. Tallinn, Tallinna Raamatutrükikoda, lk 14-36.

Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R., Kallaste, T. 2013. Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil shale*, 2013. a., Kd, 30, lk 377-401.

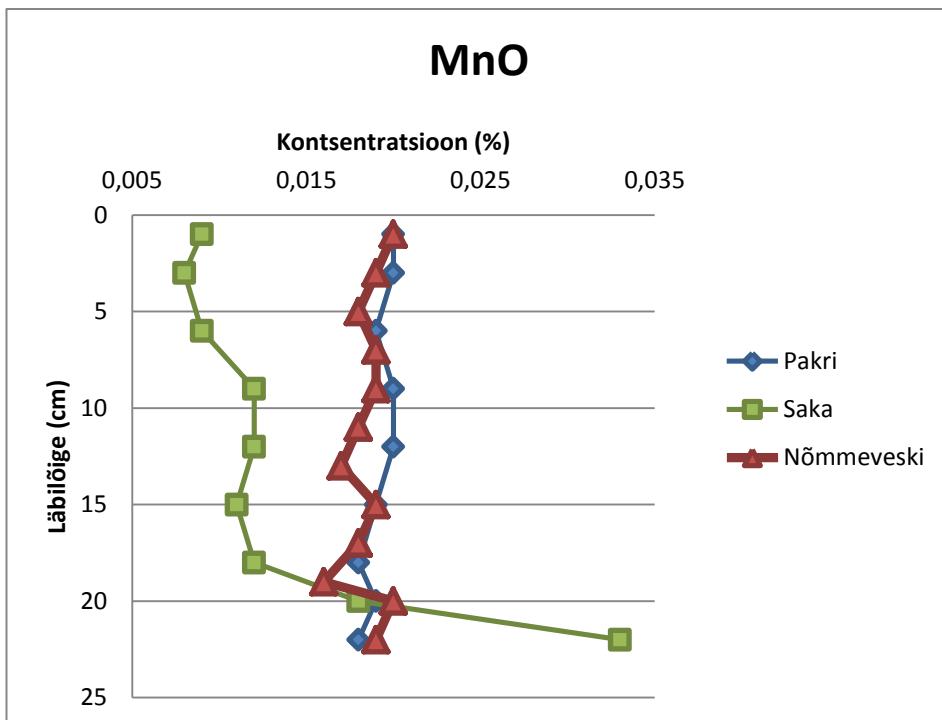
## LISAD



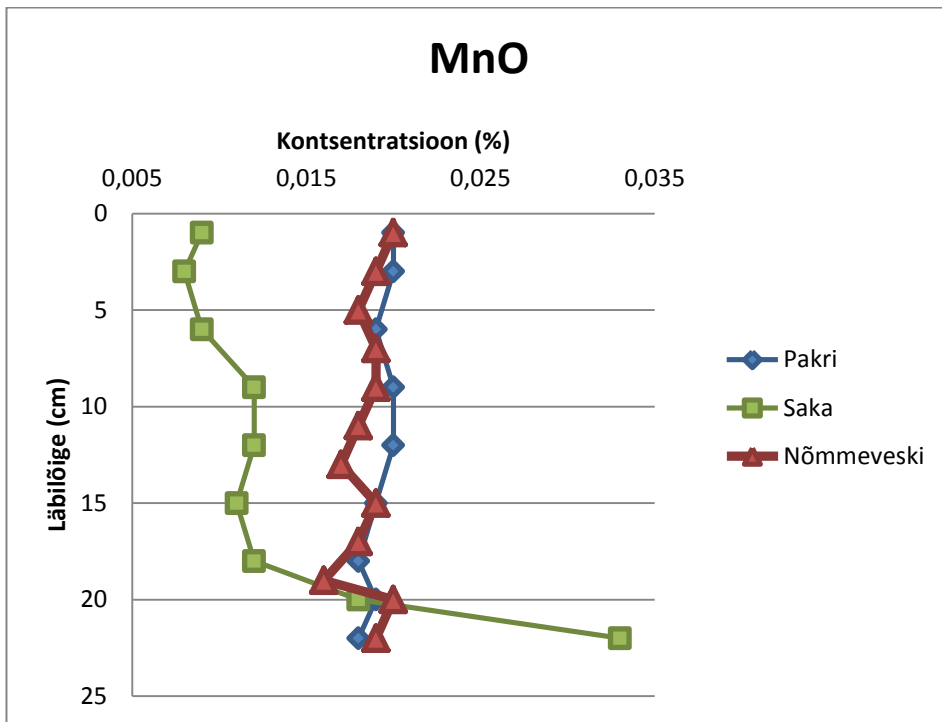
Lisa 1. Titaandioksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



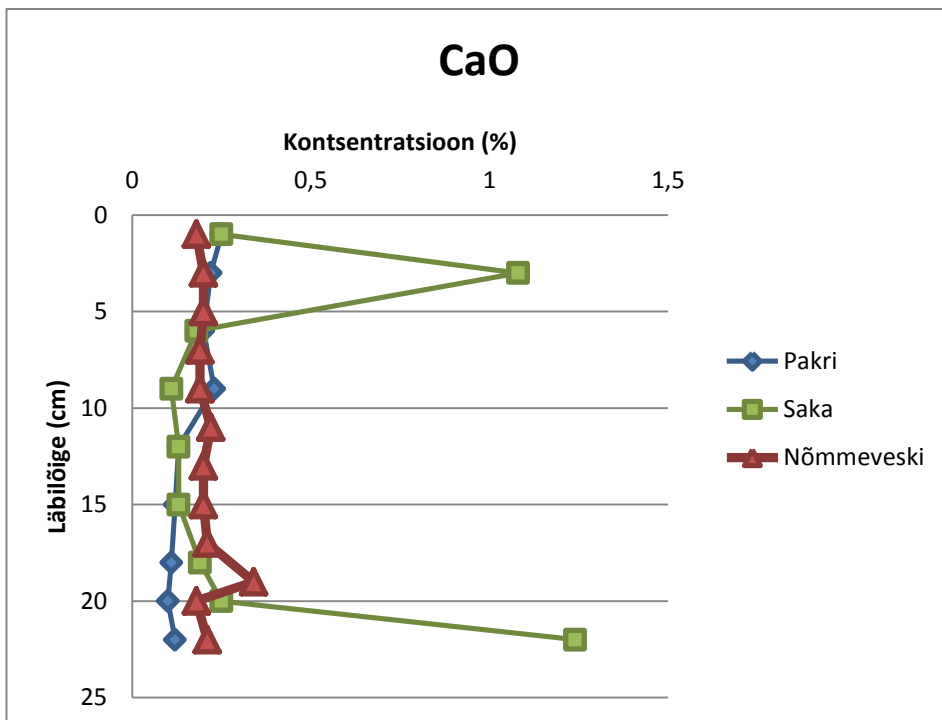
**Lisa 2. Alumiiniumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**



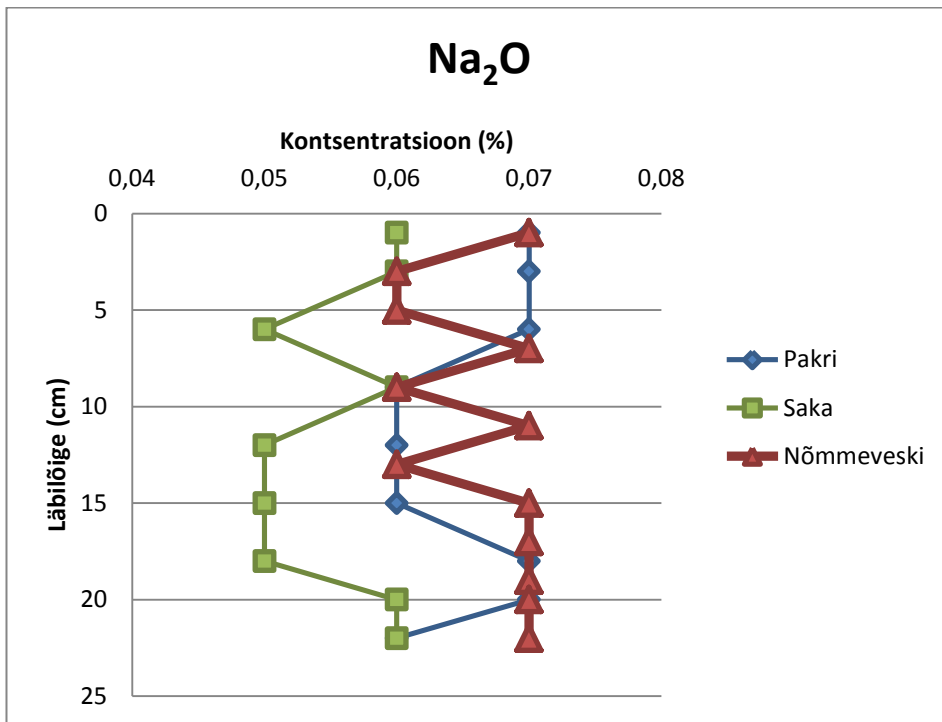
**Lisa 3. Mangaanoksiidi muutlikkus kõigi kolmes läbilõikes**



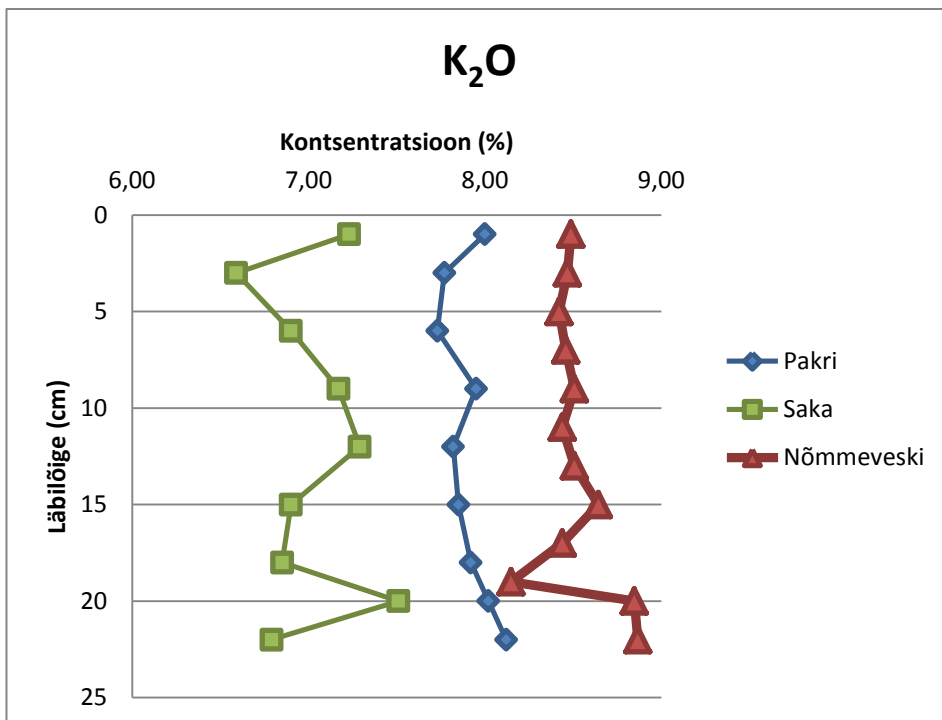
Lisa 4. Magneesiumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



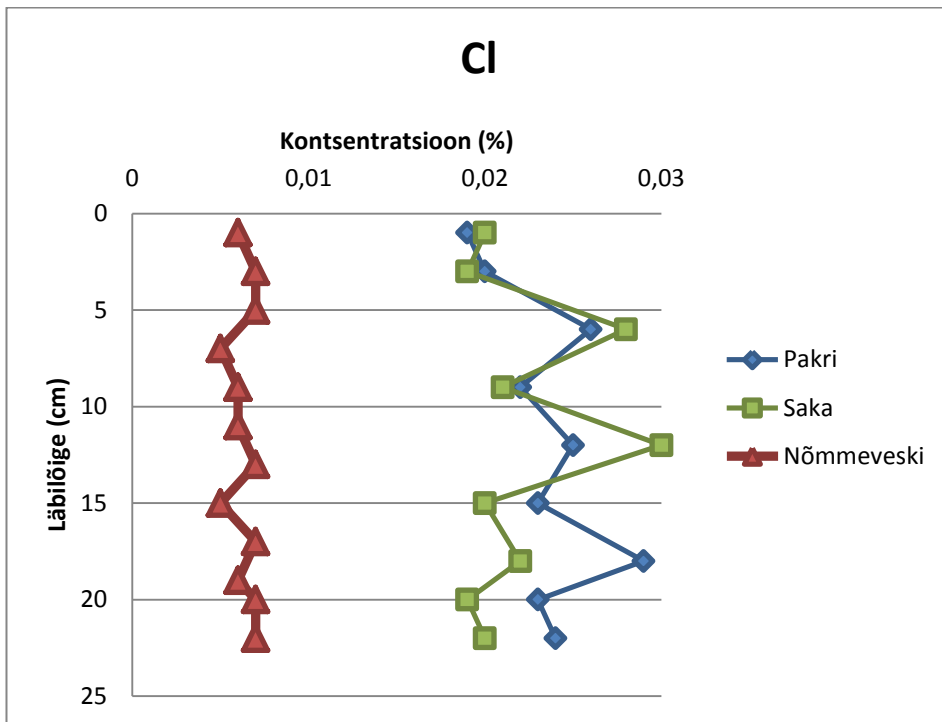
Lisa 5. Kaltsiumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



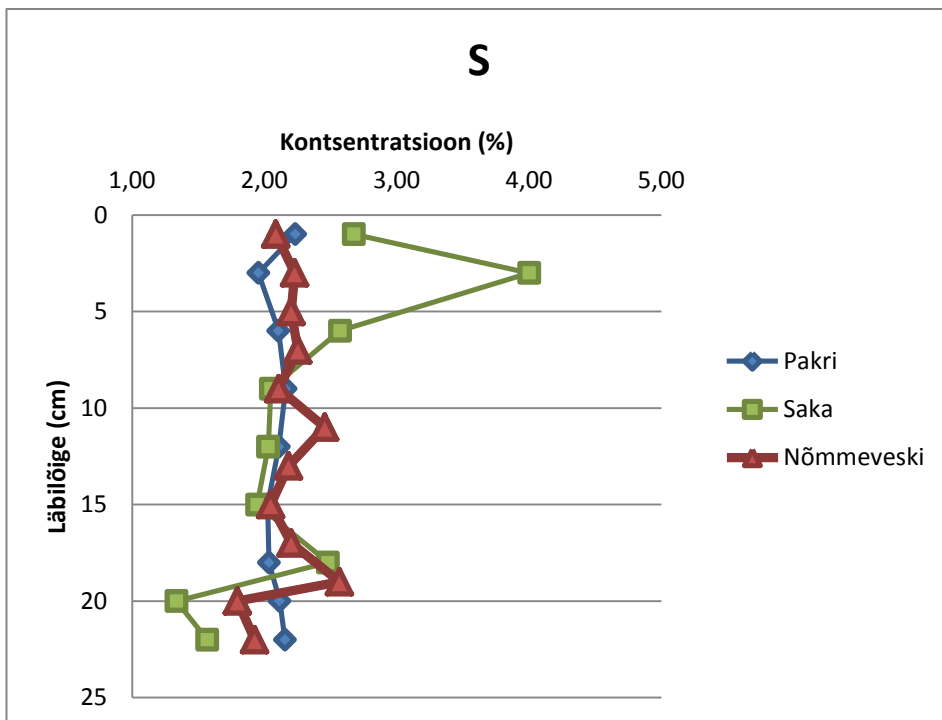
Lisa 6. Naatriumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



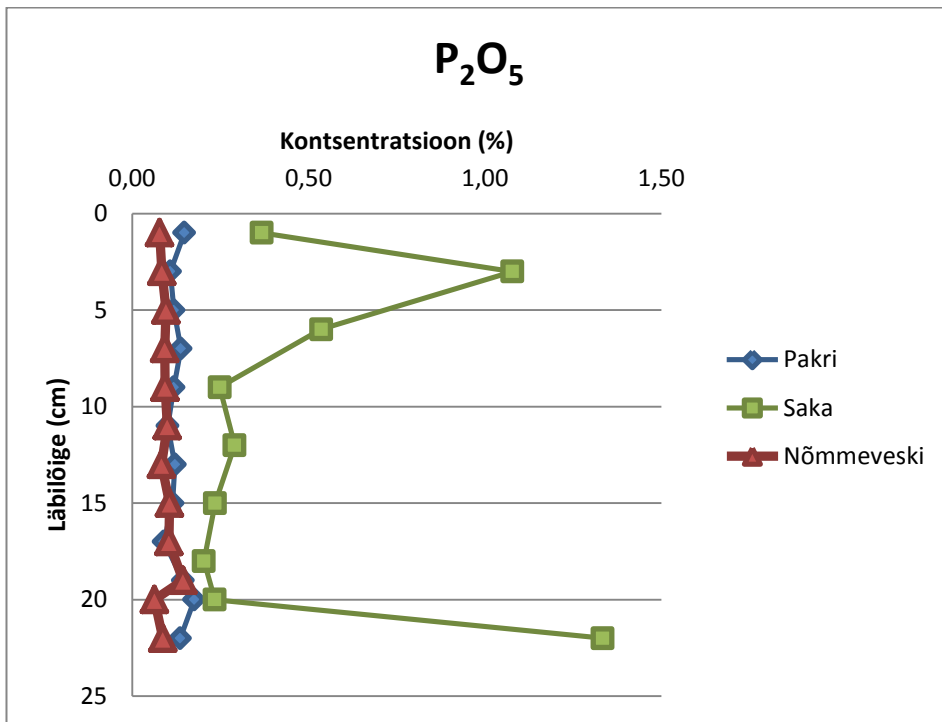
Lisa 7. Kaaliumoksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



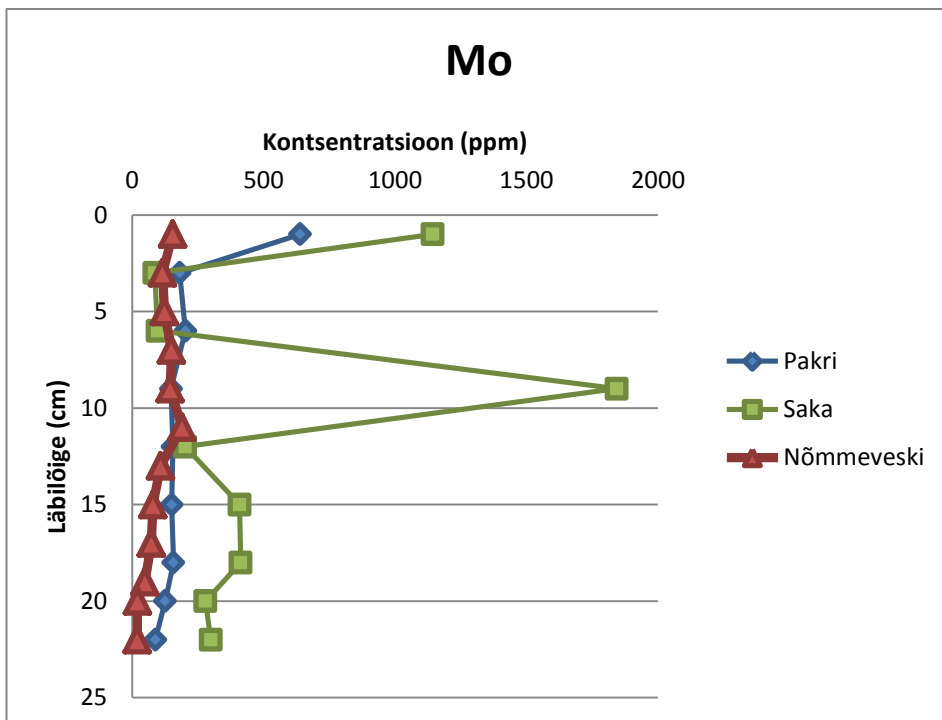
**Lisa 8. Kloori muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**



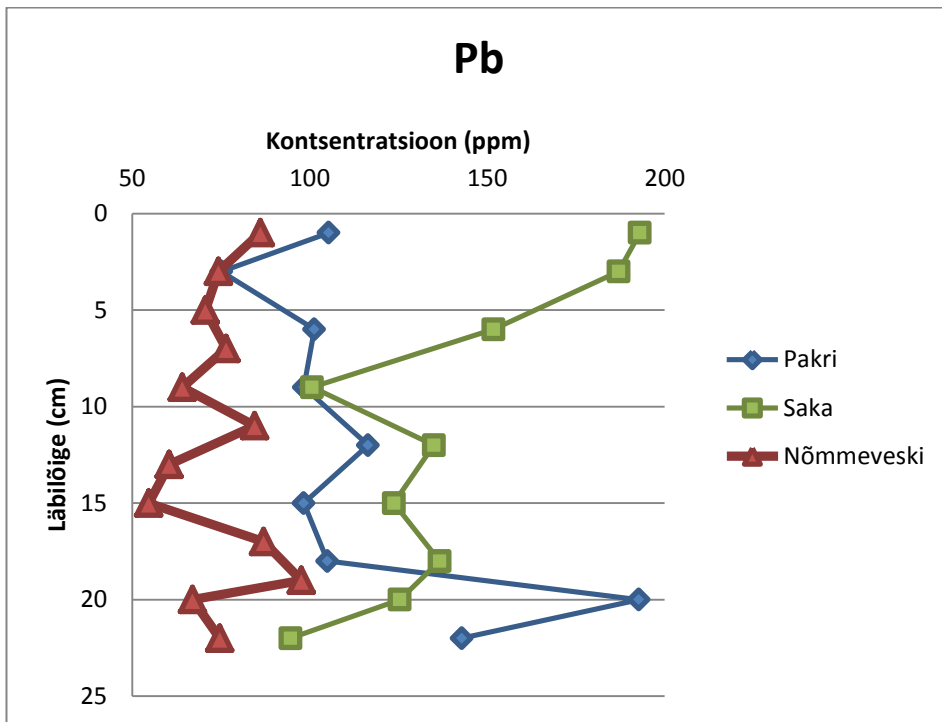
**Lisa 9. Väevli muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**



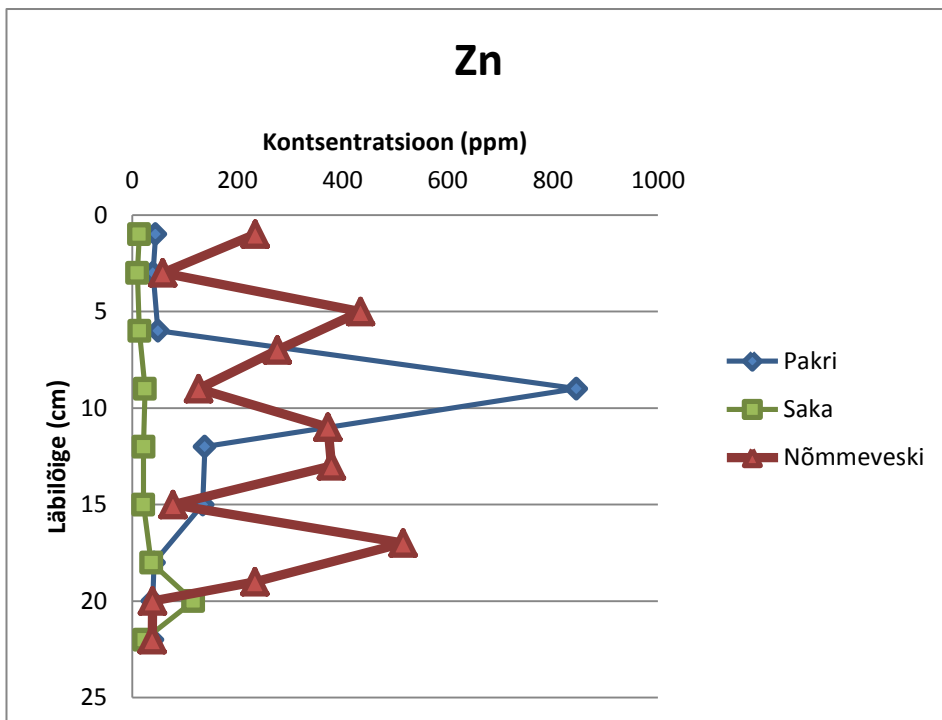
Lisa 10. Fosforioksiidi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



Lisa 11. Molübdeeni muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes

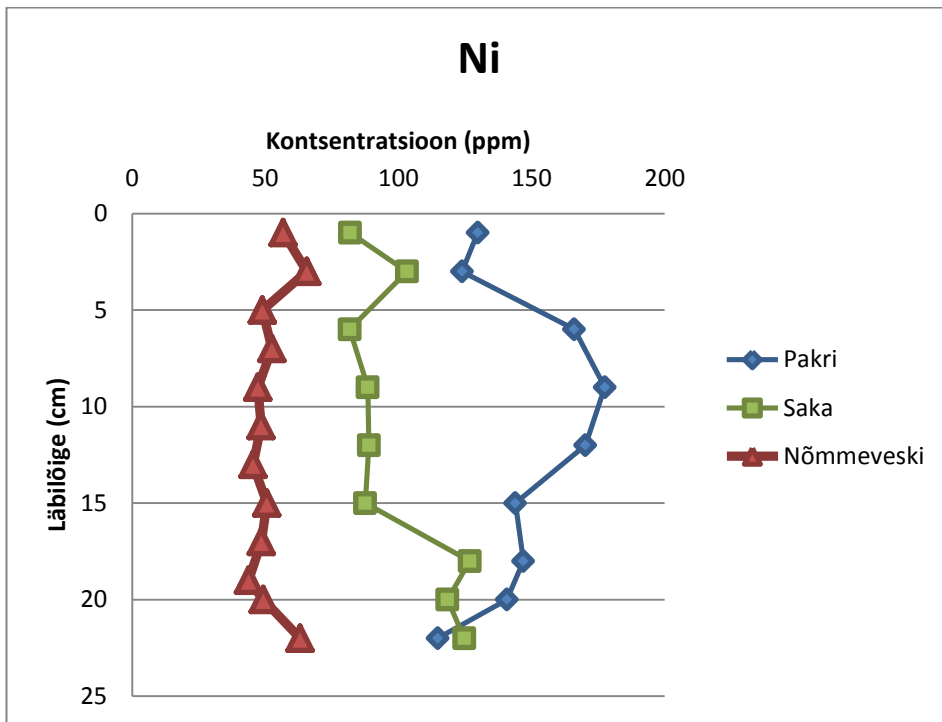


Lisa 12. Plii muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes

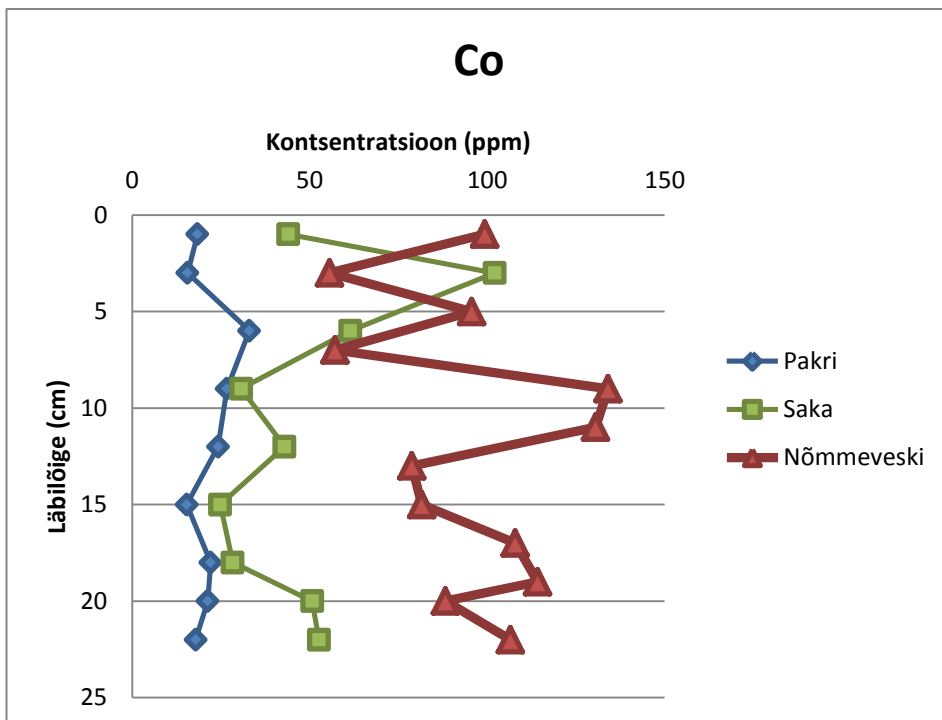


Lisa 13. Tsingi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes

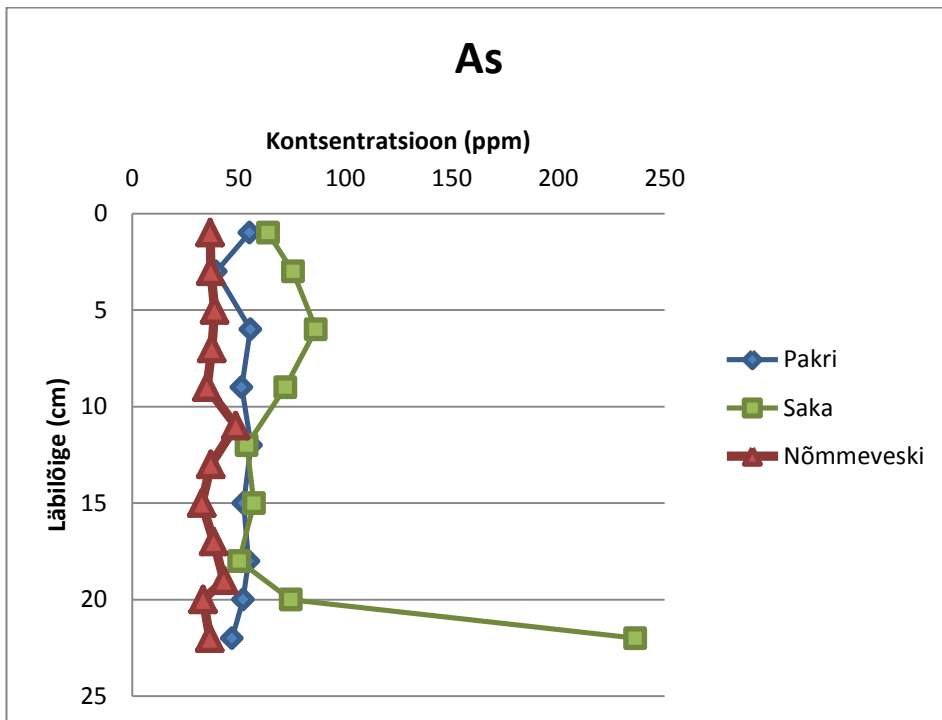




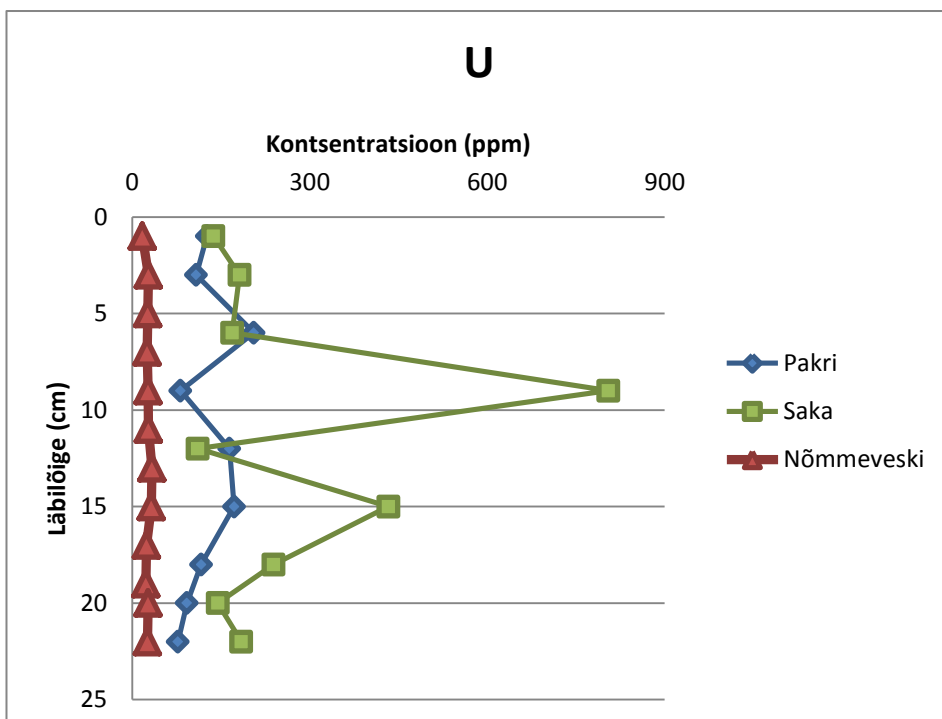
Lisa 14. Nikli muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



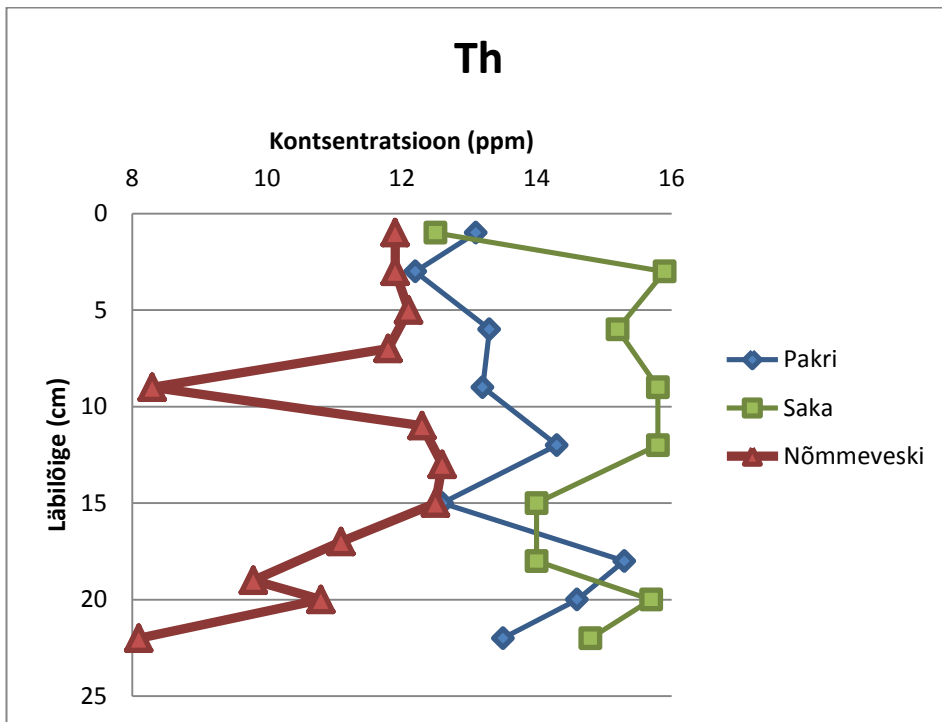
Lisa 15. Koobalti muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



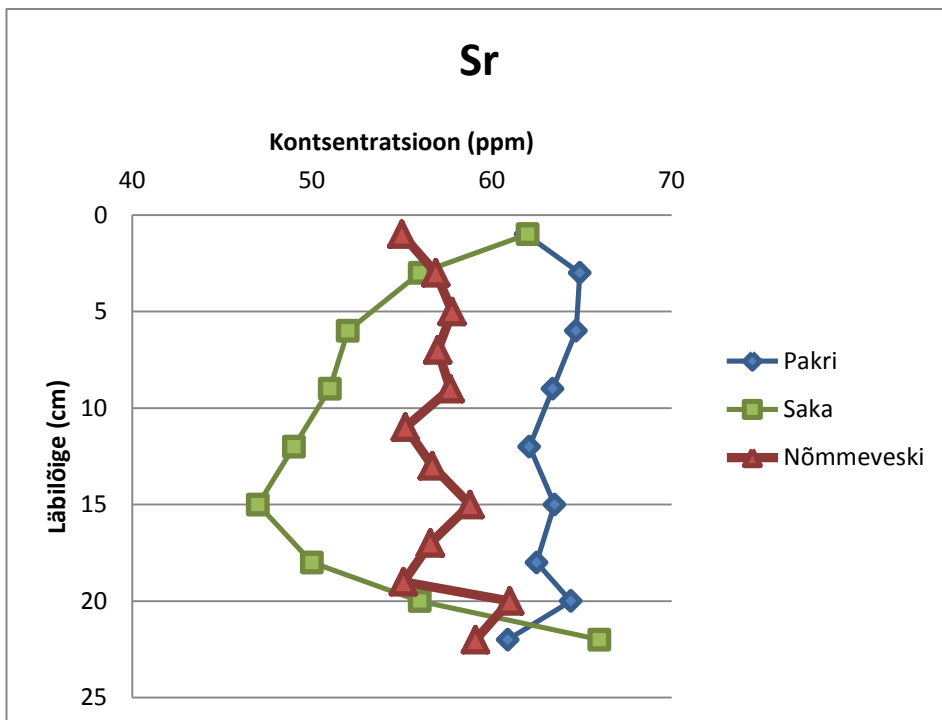
Lisa 16. Arseni muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



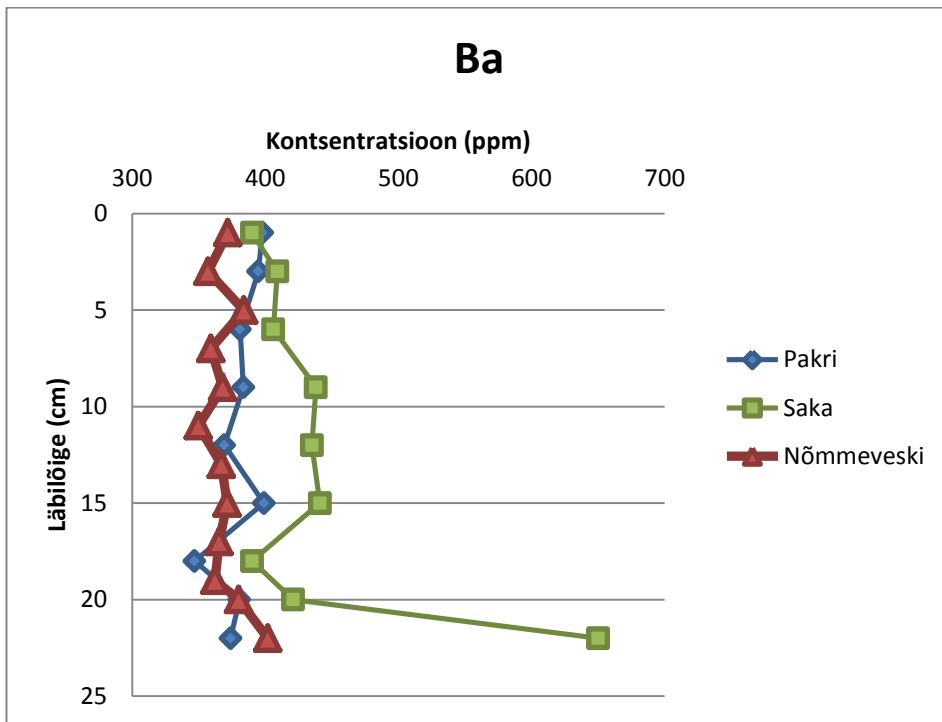
Lisa 17. Uraani muutlikkus kõigis kolmes muutlikkus



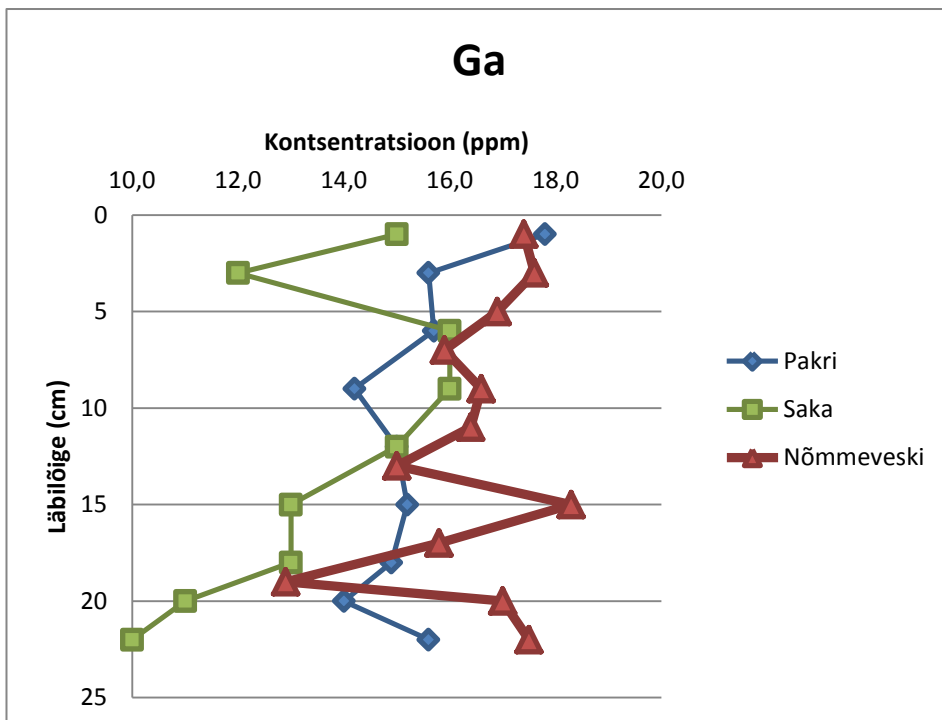
**Lisa 18. Tooriumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**



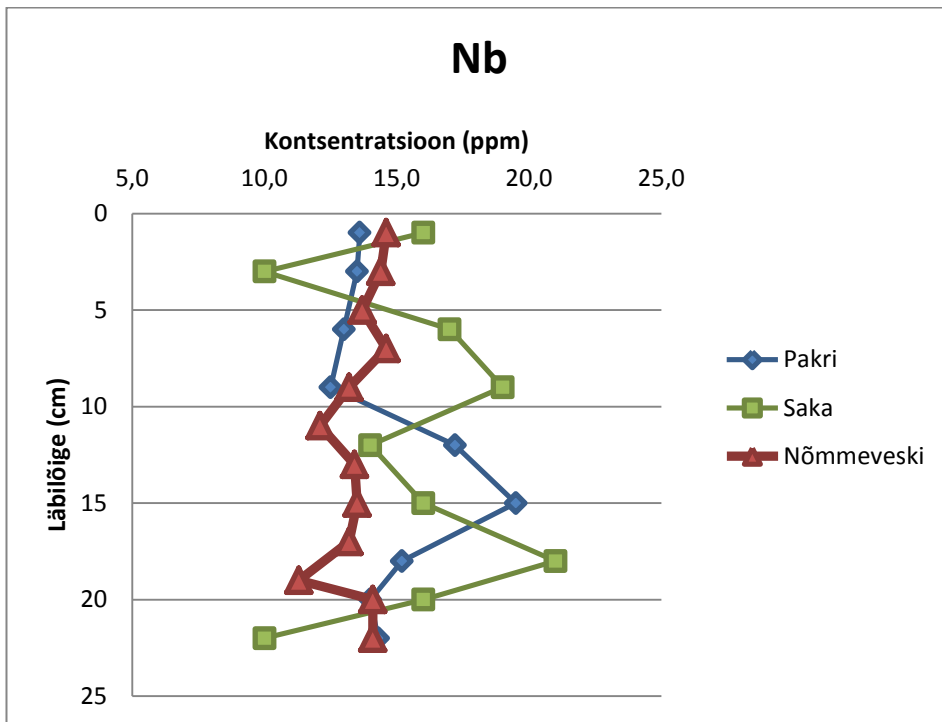
**Lisa 19. Strontsiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**



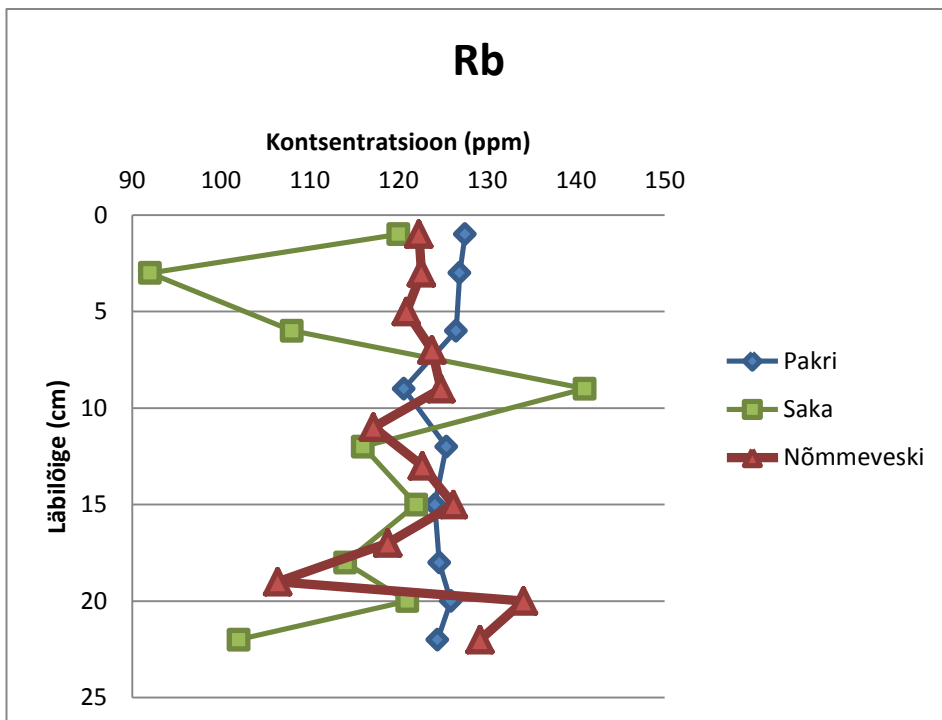
Lisa 20. Baariumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



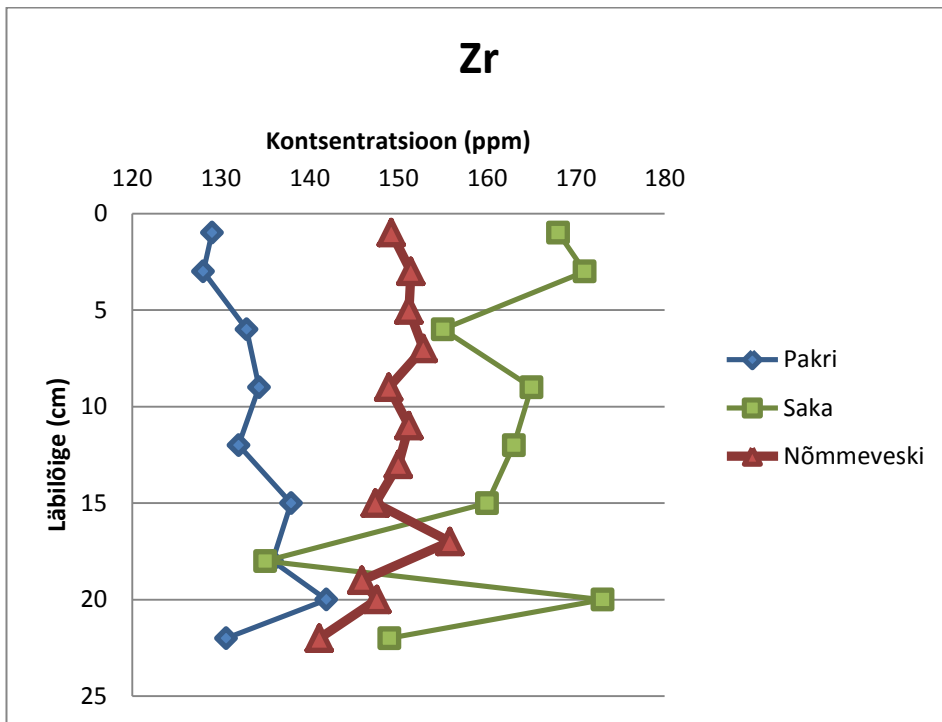
Lisa 21. Galliumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



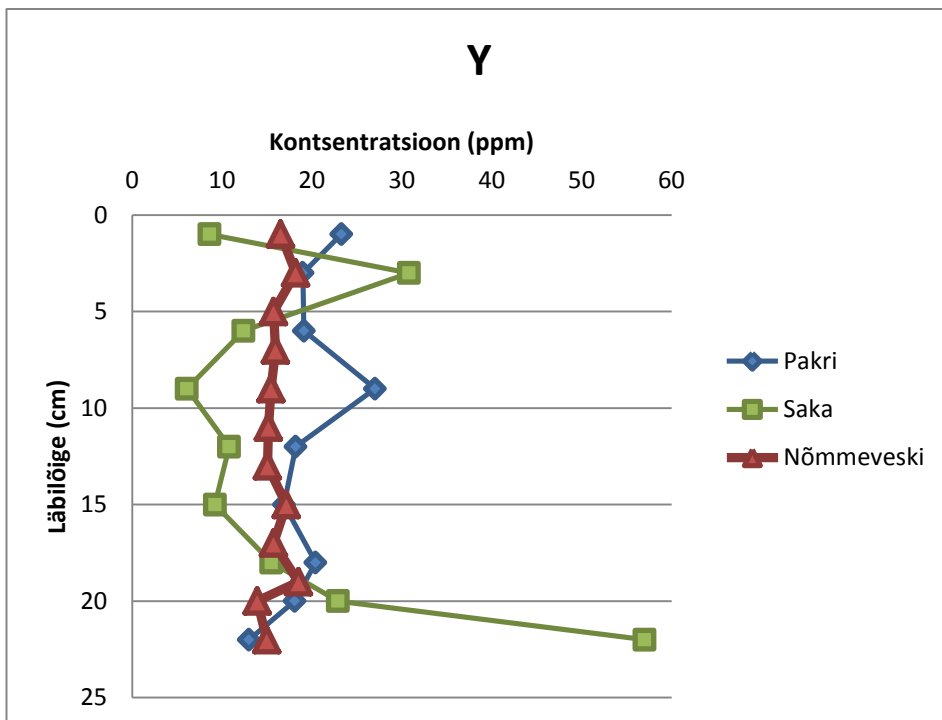
Lisa 22. Niobiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



Lisa 23. Rubiidiumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes



**Lisa 24. Tsiirkooniumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**



**Lisa 25. Ütriumi muutlikkus kõigis kolmes läbilõikes**