

Tartu Ülikool
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut
Geoloogia osakond

Raily Hantson
Sulfiidne mineralisatsioon Kärkla
kraatri valli kirdeosas

Bakalaureusetöö geoloogias

Juhendaja: Mikk Gaškov

TARTU 2014

Sisukord

Sissejuhatus	3
Geoloogia	5
Kärdla meteoriidikraater.....	5
Puurauk Paluküla F 374.....	6
Hüdrotermaalne mineralisatsioon Eestis ja Kärdla kraatri vallil.....	6
Materjal ja meetodika.....	8
XRF	9
SEM-EDS	10
XRD.....	10
Tulemused	12
Proovide kirjeldus.....	12
XRF	15
XRD.....	18
SEM-EDS	21
Arutelu	24
Kokkuvõte ja järeldused	26
Tänuavaldused.....	26
Summary.....	27
Kasutatud kirjandus	28

Sissejuhatus

Eesti asub vanal ja tektooniliselt stabiilsel Baltoskandia kraatonil. Traditsiooniliselt vaadeldakse kraatonite sisealade geoloogilist arengut kui vägagi stabiilset süsteemi, mis on geoloogilise ajaloo vältel säilitanud oma settimisaegse oleku. Kuid siiski on Eesti ala (Balti basseini) proterosoiline kristalne aluskord ja ka paleosoiline settekompleks lõhestatud mitmete tektooniliste rikkevööndite poolt (Puura ja Vaher, 1997). Tavaliselt kaasnevad nende rikkevöönditega dolomiidistumise nähtused ning sulfiidide hüdrotermaalne mineralisatsioon (Puura ja Vaher, 1997; Raudsep, 1997). Hüdrotermaalne mineralisatsioon ei ole Eesti aluspõhja ja aluskorra kivimites eriti levinud, selle ilminguid võib leida Virumaal Haljala piirkonnas, Hiiumaal Kärkla kraatri vallidel ja Kesk-Eestis.

Sulfiidsed mineraalid ehk kalkogeniidid on anorgaanilised ühendid, mis sisaldavad üht või mitut metalli või poolmetalli ning väävli aatomit.

Valdavalt kristalliseeruvad sulfiidid välja vesilahusest, mis on temperatuuril $<600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (hüdrotermaalne kristalliseerumine). Väga harva moodustuvad sulfiidsed mineraalid primaarsetes magmalistes protsessides (magmast kristalliseerumine).

Hüdrotermaalsed sulfiidid tekivad mineraalide sadenemisel ülikriitilistest vesilahustest. Hüdrotermaalse maardla esinemise sügavus varieerub maakoore pealispinnast kuni 5 kilomeetri sügavuseni. Hüdrotermaalseteks lahusteks võivad olla silikaatse magma kristalliseerumisel vabanev magmaline vesi, metamorfismi käigus mineraalsetest reaktsioonidest vabanev moonduud vesi, setete tihenemisel setetest väljapressitud vesi, kivimitest läbi tunginud atmosfäärne vesi või merevesi. Selleks, et lahused saaksid liikuda, peavad kivimites olema poorid või lõhed (Wenk, 2004).

Hüdrotermaalsed lahused on tihti soolased ja väga reaktiivsed, põhjustades ümbritseva kivimi muutumist. Hüdrotermaalsetest lahustest mineraalide kristalliseerumise tsükkel on väga keeruline ning oleneb temperatuurist, rõhust, lahuse koostisest, pH-st, redokspotentsiaalst (Eh) ja kontsentratsioonist. Neid tegureid mõjutab hüdrotermaalse lahuse liikumiskiirus läbi kivimi, erinevate lahuste segunemine, temperatuuride vahe ja lahuse reageerimine aluskivimiga (Wenk, 2004).

Hüdrotermaalselt settinud maardlad on tavaliselt teletermaalsed ehk nad asuvad magmalisest aktiivsusest kaugemal. Maardlad tekivad samaaegselt settimise või diageneesiga ning üldjuhul madalal temperatuuril (alla $200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Setete mattumisel nad

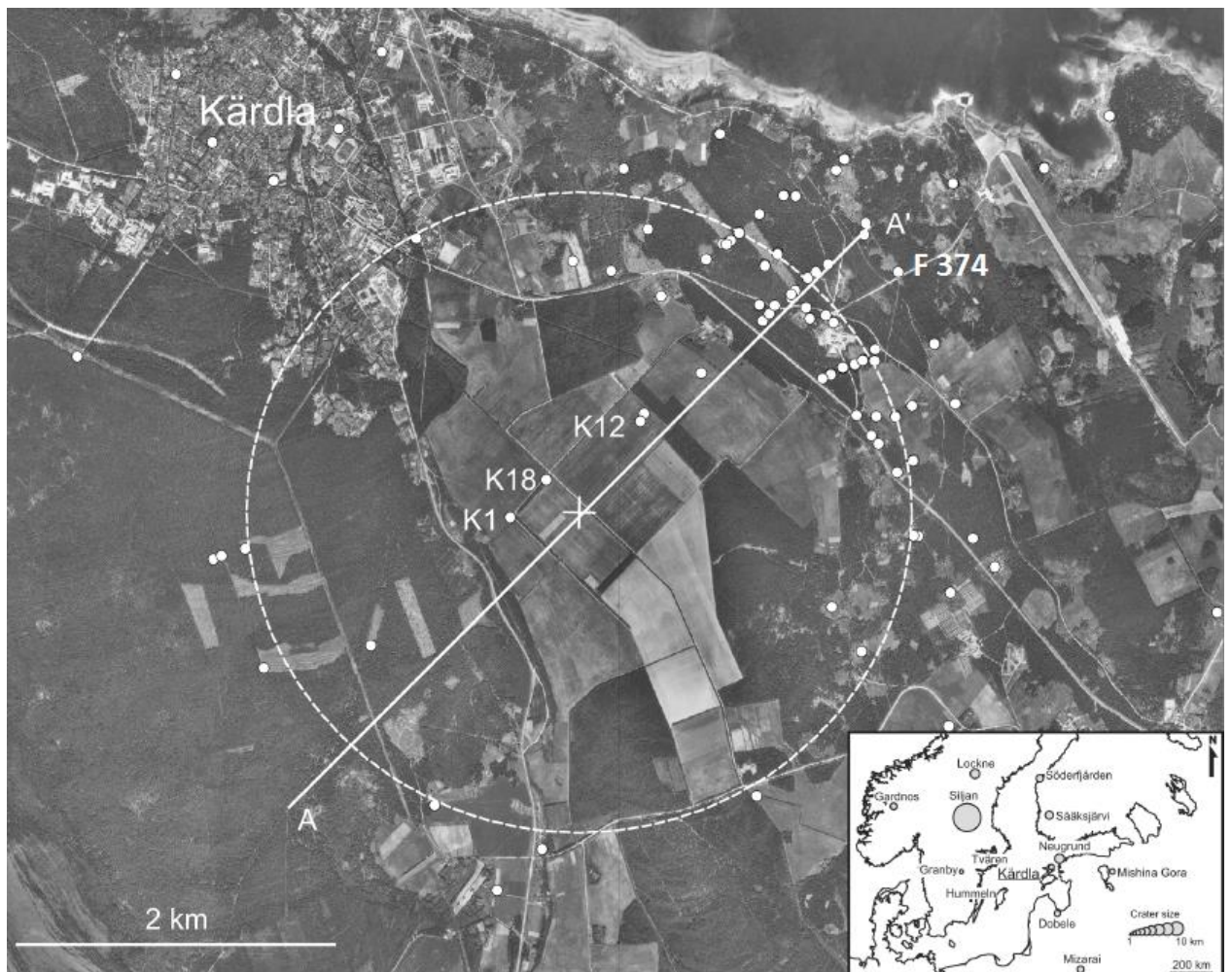
tihenevad ja kristalliseeruvad, seejärel hakkavad keemiliste reaktsioonide tõttu välja kristalliseeruma sulfiidsed mineraalid. Stratiformsed (kihilised) maardlad on kõige tavalisemad vase (Cu), plii (Pb) ja tsingi (Zn) allikad. Neid esineb kiltades, liivakivides ja karbonaatsetes kivimites. Sulfiidid hõlmavad setetes ja vulkaanilistes purskematerjalides osakeste vahel oleva vaba ruumi ning moodustavad kihilisi läätsekujulisi kogumeid ja lademeid. Kihilistele maakidele on iseloomulik lihtne mineraalne koostis, mis koosneb püriidist, kalkopüriidist, borniidist, kalkosiinist, galeniidist ja sfaleriidist (Wenk, 2004).

Käesoleva töö eesmärgiks on sulfiidse mineralisatsiooni iseloomustamine Kärkla kraatri välisnõlval puuraugu F 374 materjali põhjal ning uurimismetoodika (SEM-EDS, XRF, XRD) omandamine.

Geoloogia

Kärdla meteoriidikraater

Kärdla kraater asub Hiiumaal Kärdla linnast ida pool (Joonis 1). Kärdla meteoriid kukkus 455 Ma tagasi madalaveelisesse stabiilsesse epikontinentaalsesse merre. Meteoriid läbis 140 meetri paksused Ordoviitsiumi ja Kambriumi setted ning tungis Eelkambriumi kristalsesse aluskorda (Puura & Suuroja, 1992). Plahvatuse tagajärjel tekkis 4-kilomeetrise läbimõõduga (mõõdetud ringvalli harjalt) ja enam kui 250 m kõrguse ringvalliga ümbritsetud ala, mille sügavuseks on rohkem kui 500 meetrit. Kraatri keskele moodustus enam kui 130 meetri kõrgune ja kuni 800 meetrise läbimõõduga kerge (Suuroja, 2008). Sedimentatsioon jätkus koheselt ning kraater mattus mõne miljoni aastaga. Kärdla kraater on omasugustest üks paremini säilinud (Suuroja jt, 2002).



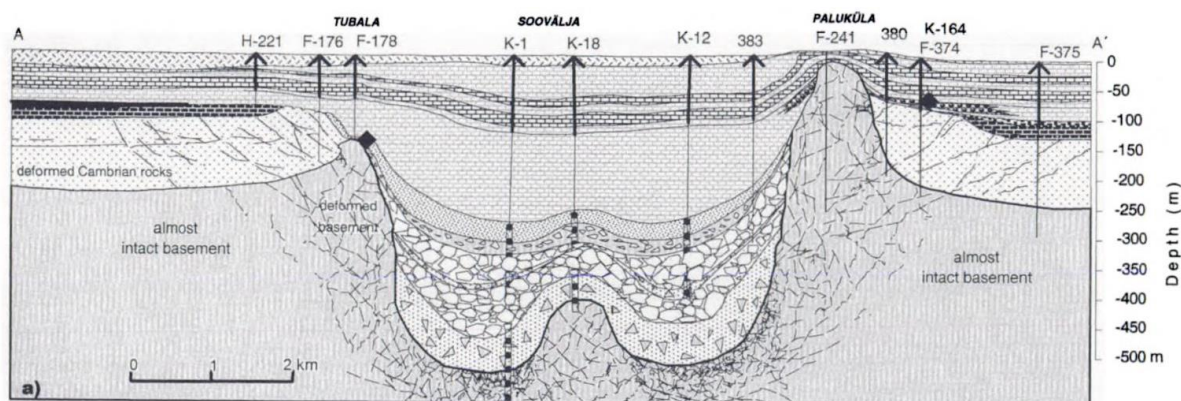
Joonis 1. Kärdla kraatri ning puuraugu Paluküla F 374 asukoht kraatri kirdeosas valli harjast väljaspool. Kriipsjoonega on tähistatud kraatri valli ligikaudne asukoht (täiendatud Jõelet et al. 2005 järgi).

Impakti käigus kerkis temperatuur lühikeseks ajaks (1 ms) umbes 15 000 K-ni, kuid seda väga piiratud alal. Poole kilomeetri kaugusel plahvatuskohast jäi temperatuur alla 500 °C. Plahvatusel vabanenud energia käivitas kraatris hüdrotermaalse süsteemi, mis hääbus umbes 10 000 aasta jooksul (Jõelet et al., 2005). Hüdrotermaalne tsirkulatsioon toimus kraatri sees keskkõrgendiku ümbruses. Kraatri vallil ja valli taga imbus läbi lõheliste kivimite süsteemi sadame- ja/või merevesi (Kirsimäe et al., 2002).

Puurauk Paluküla F 374

Puurauk F 374 (koordinaatidega 58° 59' N ja 22° 48' E) asub Kärkla linnast idas, Lennujaama tee ääres (Joonis 1) kraatri vallist väljapool.

Puurauk läbib Kvaternaari setteid, erinevaid lubjakivikomplekse, sulfiidistumise tsooni, Kambriumi setteid ning jõuab lõpuks kristalsesse aluskorda (Joonis 2). Puurauk puuriti 1989. aastal ja selle pikkuseks on 209 meetrit (Maa-ameti puursüdamike andmebaasi andmed).



Joonis 2. Kärkla kraatri läbilõike edela-kirde suunalisel profiilil. Mustade ruutudega on tähistatud polümetalse maagistumise kohad Tubalas ja Palukülas (Suuroja 2002 järgi).

Hüdrotermaalne mineralisatsioon Eestis ja Kärkla kraatri vallil

Hüdrotermaalse mineralisatsiooni uuringud ulatuvad 19. sajandisse. 1803 ja 1853-55 uuriti Võhma ümbruses Kõos, Arussaares, Paaksimaal ja Maalastis galeniitset mineralisatsiooni. 1803 tehtud uuringute käigus võeti kaevatud kraavidest mitusada kilogrammi proove, kuid proovid olid maagivaesed ning uuringud lõpetati (Raudsep, 1997). 1965-66 teostatud puurimiste käigus tuvastati, et mineralisatsioon on seotud hüdrotermaalselt tekkinud dolomiidiga, kus esinevad galeniidi (PbS), püriidi (FeS₂) ja sfaleriidi (ZnS) agregaadid.

Polümetalliline mineralisatsioon on tuvastatud ka mustast kildast ja Põhja- ning Kirde-Eesti kristalsest aluspõhjast. Galeniidi-sfaleriidi mineralisatsiooni on samuti avastatud Kärkla meteoriidikraatri, Haljala-Vanamõisa, Laeva ja Oostriku ümbruses (Raudsep, 1997) ning Kalanast (Eensaar jt, 2012, Gaškov, 2013).

Kärkla kraatriga seotud sulfiidne mineralisatsioon esineb Paluküla ja Tubala külade läheduses. Mineralisatsiooni ulatus pole veel teada, samuti pole teada nende vanus. Kuigi Ordoviitsiumi lubjakivisid läbivad pärast Ordoviitsiumi tekkinud lõhed, on teada, et mineralisatsioon ei ole seotud Kärkla kraatri tekkega ja pärast seda valitsenud hüdrotermaalsete oludega, sest kraater tekkis vähemalt 10 miljonit aastat varem, kui galeniit ja sfaleriit lõhedesse mineraliseerus. Vallil esinevad sulfiidid on põhiliselt seotud kokkupõrkel tekkinud lõheliste kivimite ja impaktbetšade ning valli ülaosas olevate lubjakividega (Suuroja, 2002).

Kärkla impaktstruktuuri alal saab eristada kahte tüüpi sulfiidset mineralisatsiooni: kihilist (stratiformset) sfaleriit-galeniit-püriit ja kihte lõikavat (*cross-cutting*) püriit-galeniit-sfaleriit mineralisatsiooni. Kihiline mineralisatsioon on seotud graptoliit-argilliidiga, mis asub Ülem-Kambriumi ja Alam-Ordoviitsiumi kivimite vahel. Lõikav mineralisatsioon on noorem kui kihiline ning esineb peamiselt Kärkla kraatri ringvallil ning valli vahetus läheduses olevates settekivimites (Petersell & Suuroja, 2000).

Materjal ja meetodika

Käesoleva töö tarbeks analüüsiti 17 proovi puursüdamikust F 374. Proovid on võetud sügavusvahemikust 25,6 - 60,0 m ning esindavad läbilõike maagistunud osa koos sellest kõrgemale ja sügavamale jääva osaga. Kivimi keemilist koostist analüüsiti röntgenfluoresentsmeetodil (X-ray Fluorescence analysis – XRF), samuti määrati proovide mineraloogiline koostis (X-ray Diffraction – XRD) ja nelja proovi (G05, G06, G08 ja G11) uuriti skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM) abil. Paladest, mida läbib sulfiidse mineralisatsiooni soon, on proov võetud ümbriskivimist.

XRF meetodil analüüsitud proovid purustati ning pulbristati ja pressiti tablettideks. Seejärel läksid tabletid analüüsimisele. Tablettide analüüsimiseks kasutati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Rigaku ZSX-Primus II röntgenfluoresents spektromeetrit, mis kasutas Rh primaarkiirgust võimsusega 3 kW. Keemilise koostise määramiseks kasutati fundamentaalparameetrite meetodit, mida korrigeeriti sama maatriksiga laboristandardi suhtes. Kuumutuskadu (loss on ignition LOI) määrati ca 1–2 grammi proovi kuumutamisel 2 tundi 950 °C juures.

SEM analüüsiks lõigati paladest võimalikult tasase pinnaga tükid, et kaardistatav ala oleks samal fookustasapinnal. Tükkide pinnad lihviti ning poleeriti. Lihvimisel ja poleerimisel kasutati samm-sammult järjest peenemaid pulbreid ja poleerimispastasid, lõplik viimistlus tehti 1µ teemantsuspensiooniga. Enne SEMis proovide analüüsimist kaeti proovid juhitavuse tagamiseks vaakumaurustis süsiniku kilega.

Elektronmikroskoopia analüüsid teostati TÜ geoloogia osakonnas Zeiss EVO MA15-ga, millele on installeeritud Oxford Instruments'i EDS detektor X-MAX80, mida juhtis Aztec tarkvara. Elementide levikukaartide koostamisel töötati 200-kordse suurenduse juures ja antud töömeetodi/detektor puhul soovitusliku töökaugusega (*working distance –WD*) 8,5 mm. Kasutatud suurenduse puhul on nähtav umbes 1,5x1,2 mm suurune ala. Nähtava ala elemendid kaardistati nii, et iga järgmine ala kattuks natukene eelmise alaga. Kaartide koostamiseks kasutati tarkvara AZTec.

Kaartidel esitatavateks elementideks valiti Zn, Fe, K, Al, Ca, Mg ja Si. Lähtuti eeldusest, et Zn ja Fe esinevad (põhiliselt) sulfidena ning väävli (S) kaart kordaks seda infot. Proovid olid kaetud süsinikukilega ja seetõttu ei saanud kaardistada süsiniku levikut proovides. K ja Al märgiti sama värviga, sest eeldatavalt esinevad mõlemad päevakivide ja/või

savimineraalide koostises, Si tähistati eelnevatele lähedase värviga kuna leidub eeldatavalt koos eelmistega, kuid ka kvartsina.

Kogukivimi mineraalse koostise määramiseks (XRD) valmistati peenestatud ja homogeniseeritud materjalist pleksiklaasist alusele orienteerimata pulberpreparaadid. Preparaatide difraktogrammide mõõdeti difraktomeetriga Bruker 8D Tartu Ülikooli Geoloogia Osakonnas, kasutades Ni-filtreeritud $\text{CuK}\alpha$ kiirgust Lynx-Eye asenditundliku detektoriga. Digitaalselt registreeritud kogukivimi difraktogrammide mõõdeti vahemikus 2θ 20° sammuga $0,01^\circ$ ja loendusajaga 0,5 sekundit. Preparaatide digitaalseid difraktogramme analüüsiti koodiga SiroquantTM, mille abil mõõdeti mineraalide kvantitatiivsed sisaldused, kasutades selleks kogudifraktogrammi Rietveld'i analüüsi (Taylor, 1999).

XRF

Röntgenfluoresentsanalüüs (X-ray Fluorescence analysis – XRF) on meetod, kus röntgenkiirte abil uuritakse mineraalide, kivimite, setete ja vedelike koostist. XRF-i tööpõhimõte põhineb lainepikkuste dispersiooni spektroskoopiaal. Röntgenfluoresentsanalüüs on nn. mittedestruktiivne meetod, mida saab kasutada ka juhul kui proovi pole eelnevalt töödeldud. Analüüsi puuduseks on analüüsitava materjali suur vajadus (keskmiselt 5 grammi) ning seetõttu kasutatakse seda põhiliselt mahukamate geoloogiliste materjalide fraktsioonide kogukivimi keemiliseks analüüsiks. XRF meetodi lihtsus, proovide prepareerimise odavus ning röntgenkiirte spektromeetrite stabiilsus on põhjusteks, miks just seda meetodit kasutatakse laialdaselt proovide põhikomponentide ning suurema sisaldusega jälgelementide uurimiseks kivimites, mineraalides ja setetes.

Geoloogilistest materjalidest tehtavad põhi- ja jälgelementide analüüsid on just võimalikud tänu röntgenkiirtele, mille abil toimuvad analüüsitavas proovis muutused. Kui materjali kiiritatakse kõrge energiavooga (näiteks röntgenkiirgusega), siis proovis olevad aatomid ergastuvad. Juhul kui elektronkate välimiste orbitaalide elektronide ergastumisel kasvab nende energia piisavalt suureks, et elektronkate sisemiste orbitaalide elektrone välja tõrjuda, muutub aatom ebastabiilseks ning aatomi välimiste orbitaalide elektronid asendavad sisemistel orbitaalidel olevad elektronid. Sellisel juhul vabaneb sisemistel orbitaalidel lahkuvate elektronide energia, mis on madalam, kui proovi pommitava röntgenkiirguse energia ning seda kutsutakse fluoresentskiirguseks. Kuna eraldunud fotonite energia on iseloomulik elektronide üleminekutele orbitaalide vahel ning see on

erinevate elementide korral erinev, siis aines tekkinud fluorentsikiirguse lainepikkust või energiat saab kasutada aines olemasolevate elementide tuvastamiseks (Beckhoff jt., 2006).

SEM-EDS

Skanneeriv elektronmikroskoop (Scanning Electron Microscope – SEM) kasutab kõrge energiaga elektronide fokuseeritud kiirt genereerimaks erinevaid signaale tahkete proovide pinnalt. Elektronide ja proovi moodustavate ainete interakteerumisest tulenevad signaalid annavad informatsiooni proovi keemilise koostise, tekstuuri, kristallstruktuuri ning materjali orientatsiooni kohta. Tavaliselt koostatakse elektronkiirtega kaardistamisel 2-dimensionaalne kaart, mis näitab omaduste ruumilisi erinevusi. Saab vaadelda alasid, mille laiused ulatuvad viiest mikronist kuni ligikaudu ühe sentimeetrini, suurendusega alates 20 korda kuni 30 000 korda, ruumiliseks resolutsiooniks on 50 kuni 100 nm. Samuti saab SEM-ga mõõta proovilt valitud üksikuid punkte, mis on eriti kasulik määramaks kvalitatiivselt või poolkvalitatiivselt uuritavate materjalide keemilist koostist. Selleks kasutatakse energiadispersiivset spektroskoopiat (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDS) või lainedispersiivset analüüsi (Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy – WDS), mis on sarnane röntgenfluorentsianalüüsile. Veel saab selleks kasutada ainete kristallilise struktuuri ja kristallide orientatsiooni analüüsil tagasi hajunud elektronide difraktsioonanalüüsi (Electron backscattered diffraction – EBSD).

Lihvitud pindade koostise varieeruvuse ja mitmefaasiliste proovide suhteliseks iseloomustamiseks kasutatakse SEM-is tihti tagasihajunud elektronide kujutisi (backscattered electron – BSE). Kiirendatud elektronid omavad tähelepanuväärsel hulgal kineetilist energiat ning sõltuvalt proovi elemendilisest koostisest tungivad elektronkimbu elektronid proovis erinevatele sügavustele. Kui objekt koosneb rasketest elementidest (nt Fe, Zn) siis toimub elektronide hajumine proovi pinna lähedal ja selle tulemusena on saadud kujutis hele. Seevastu kergetest elementidest koosnevates proovides tungivad kiirendatud elektronid sügavale ja kaotavad enne hajumist oma energia, seetõttu paistavad need ained BSE kujutisel tumedad (Kransley jt., 2005).

XRD

Röntgendifraktsioon (X-ray Diffraction – XRD) on meetod, mille abil saab tuvastada mineraale ja teisi kristallilisi faase looduslikes ning sünteetilistes materjalides. Kuigi mineraalides esinevad proportsioone määravaid limitatsioone (mineraalilise kristallstruktuur võib olla muutlik, terasuurus ja eelistatud orientatsioon muutuda) ning röntgenkiired

neeldumine teiste komponentide poolt segus, tagab siiski XRD peaaegu selge aluse mineraalide identifitseerimiseks (Ward & French 2005). Röntgenkiirguse langemine proovile loob sekundaarseid „difraktsiooni“ röntgenkiirguse kiiri, mis on seotud kristalliinses pulbris olevate osakestevaheliste tühikutega. Matemaatiliselt kutsutakse seda seost Bragg'i seaduseks: $n\lambda = 2d \sin\theta$, kus n on täisarv, λ on röntgenkiirte lainepikkus, d on osakestevaheline tühik, mis genereerib difraktsiooni ja θ on difraktsiooni nurk. Röntgenkiirte pikkust ja osakestevahelist tühikut mõõdetakse samades ühikutes, tavaliselt ongströmides (Å). Difraktomeetris oleval pulberproovil on statistiliselt lõpmatu arv juhuslikult orienteeritud kristalliite, seega mõõdetakse difraktsiooni maksimum (või tipud) koos difraktomeetri 2θ ringiga. Difraktsiooni „nurk“ (2θ) on seotud Braggi seaduse kohaselt osakestevahelise tühikutega d ja difraktsiooni maksimum on seotud proovis toimuvate difraktsioonide tugevusega. Difraktsiooni nurgad ja intensiivsused salvestatakse detektorite poolt elektrooniliselt (Connelly, 2007).

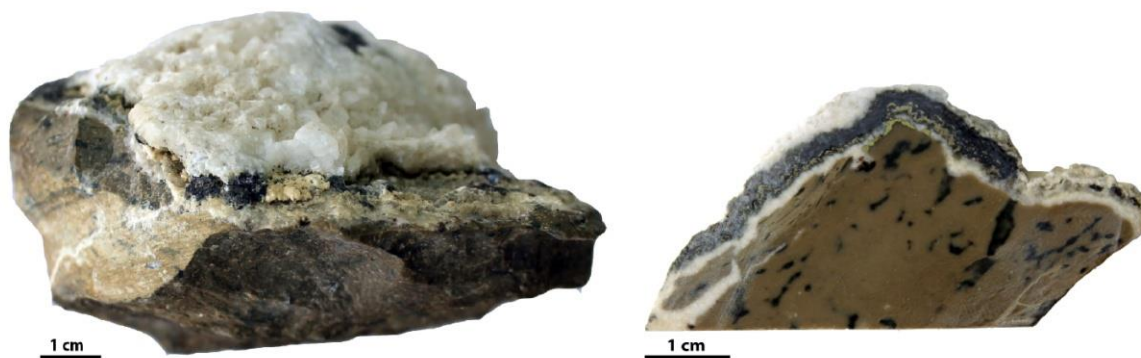
Tulemused

Proovide kirjeldus

Järgnevas tabelis on ära toodud puurstüdamikust F 374 XRF, XRD ja SEM analüüsideks võetud proovide ümbriskivimi makroskoopilised kirjeldused.

Tabel 1. Töös analüüsitud kivimipalade kirjeldus.

Proovi nr	Sügavus	Kirjeldus
G17	25,6 m	Helehall lubjakivi, kus on sees püriidi rõngad.
G16	28,6 m	Tumehall poorne dolomiit koos püriidiga.
G15	31,8 m	Helehall dolomiit, kus on sees püriidi rõngad ja tabulaat.
G14	34,8 m	Tumehall dolomiit püriidi ja galeniidiga, lõhe pinnal heledad dolomiidi kristallid.
G13	35 m	Tumehall dolomiit püriidi soonega, lisaks leidub sfaleriiti ja bituument.
G12	37,5 m	Tumehall dolomiit püriidiga, soonte seintel heledad dolomiidi kristallid.
G11	39 m	Tumehall dolomiit sfaleriidi-püriidi soonega, lõhe pinnal dolomiidi kristallid.
G10	41,4 m	Tumehall dolomiit püriidiga.
G09	43,2 m	Tumehall dolomiit püriidi ja galeniidiga, esineb ka bituument.
G08	44,2 m	Tumehall poorne dolomiit, mille pooridesse kristalliseerunud sfaleriit.
G07	45,5 m	Tumehall dolomiit rohke sfaleriidiga, lõhede pinnal heledad dolomiidi kristallid.
G06	46,3 m	Kahe lõhe vaheline ala, tumehall dolomiit koos püriidi ja sfaleriidiga.
G05	46,5 m	Tumehall dolomiit, mille sees esinevad oksüdeerunud püriidi agregaadid.
G04	47,3 m	Tumehall dolomiit püriidiga.
G03	50 m	Hall peeneteraline savikas liivakivi.
G02	53 m	Hall peeneteraline savikas liivakivi.
G01	60 m	Hall keskmiseteraline liivakivi.



Joonis 3. Pala G11.

Joonisel 3 on vasakul pool pala G11 ümbriskivimi pilt, millest võeti XRF ja XRD proovid ning paremal pool SEM analüüsiks võetud pala teine pool. Proov G11 on võetud 39 m sügavuselt. Tumehall osa pala äärealal markeerib sfaleriidisoont, mille sees on kuldkollase värvusega püriit. Palade heledad osad on lõhedesse kasvanud dolomiidi kristallid.



Joonis 4. Pala G08.

Joonisel 4 on vasakul pool pala G08 ümbriskivimi pilt, millest võeti XRF ja XRD proovid ning paremal pool SEM analüüsiks kasutatud proov. Proov G08 on võetud 44,2 m sügavuselt. Makroskoopilisel vaatlusel on tegu tumeda ja poorse dolomiidiga, mille pooridesse on mineraliseerunud sfaleriit.



Joonis 5. Pala G06.

Joonisel 5 on vasakul pool pala G06 ümbriskivimi pilt, millest võeti XRD ja XRF proovid ning paremal pool SEM-is analüüsitud pala. Proov on võetud 46,3 m sügavuselt. Terve kivim koosneb tumedast dolomiidist, mida läbib lõhe, mille pinnal kasvavad heledad dolomiidi kristallid. Lõhe ümbruses on märgata makroskoopilisi sfaleriidi agregate.



Joonis 6. Pala G05.

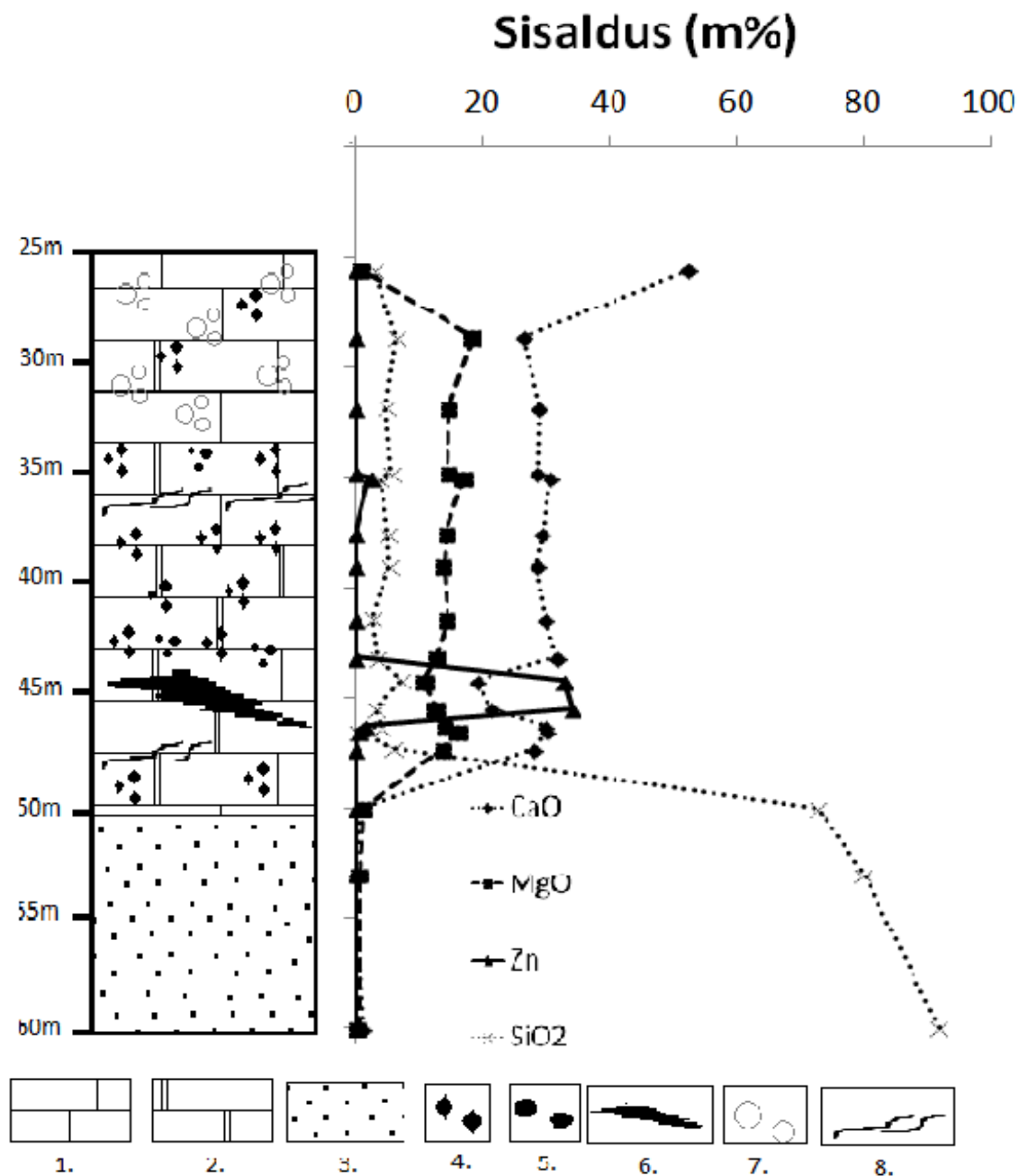
Joonisel 6 on vasakul pool pala G05 ümbriskivimi pilt, millest võeti XRF ja XRD proovid ning paremal pool SEM-is analüüsitud tükk. Proov on võetud 46,5 m sügavuselt. Pala koosneb heledast dolomiidist, kus esinevad makroskoopilised püriidi agregaadid, mille ääred on oksüdeerunud ning neid ümbritseva dolomiidi tumedaks värvunud. Samuti läbib pala sfaleriidi-püriidi soon.

XRF

Joonis 7 on esitatud peamiste kivimitmoodustavate elementide (Si, Ca, Mg, Zn) sisaldused läbilõikes. Keemilise koostise järgi võib uuritud läbilõike osa jagada kolmeks: <28,6 m, 28,6-50 m ja 50+ m, mis vastavad ka litoloogilistele üksustele. Esiteks on lubjakivide osa, kus esineb kõrge CaO sisaldus, seejärel on kõrgema MgO sisaldusega dolomiidistunud osa ning kolmandaks on liivakivide osa, kus räni sisaldus kasvab proovides hüppeliselt, CaO ja MgO sisaldused on nullilähedased ja samuti on sfaleriidi sisaldused väikesed.

Lubjakivide ossa kuulub vaid üks proov (G17), mis on võetud sügavuselt 25,6 m. Selles proovis on ligikaudu 53% CaO-d ning vähesel määral (ligikaudu 1,3%) rauda.

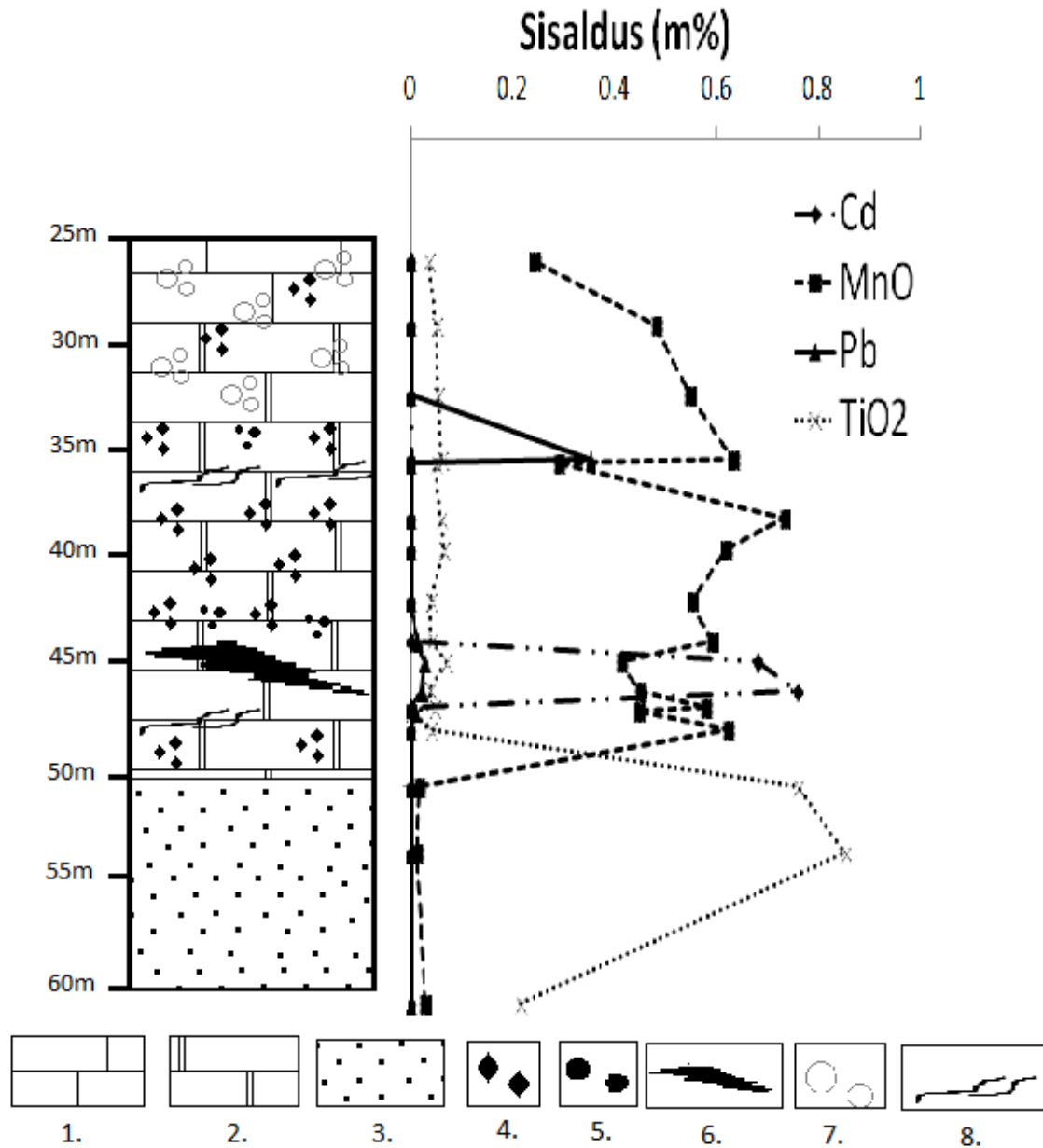
Dolomiidistumise vööndist on ümbriskivimist võetud 13 proovi (G04-G16), sügavusvahemikust 28,6-47,3 m. CaO keskmine sisaldus nendes proovides on ligikaudu 28% (19,1-31,2%). CaO sisaldus on selles vahemikus suhteliselt ühtlane välja arvatud sügavusvahemikus 44,2-45,5 (vastavad proovid G08 ja G07), kus CaO sisaldus langeb ~53%-lt ~20%-le. See sügavusvahemik markeerib massiivse sfaleriidistumise ala, kus keskmine tsingi sisaldus on ~33% ning väävli (S) sisaldus ~11%. Proovid sisaldavad keskmiselt 15% (10,9-18,4%) MgO-d, nagu CaO korralgi on ka MgO sisaldus dolomiidistumise vööndis ühtlane, kuid sfaleriidi mineralisatsioon ei mõju MgO sisaldusele proovides nii tugevalt kui CaO-le. Massiivne sfaleriidi maagistumine esineb dolomiitse osa alumises osas (~3 m dolomiidi-liivakivi kontaktist). Fe₂O₃-e sisaldavad proovid keskmiselt 8% (4,8-11,4%).



Joonis 7. XRF analüüsil saadud peamiste kivimit moodustavate elementide sisaldused proovides, kõrvale on toodud litoloogiline tulp. 1- lubjakivi, 2- dolomiit, 3- liivakivi, 4- püriit, 5- galeniit, 6- massiivne sulfiidistumine (põhiliselt sfaleriit), 7- püriidi rõngad, 8- sfaleriidi-püriidi sooned.

Alates 50 meetrist (proov G03) algavad liivakivid, mida on näha ka graafikul. CaO, MgO ja Zn sisaldused langevad kiiresti nullilähedaseks ja SiO₂ sisaldus proovides (G01-G03) kasvab hüppeliselt. SiO₂ keskmine sisaldus proovides on ~81,5% (72,8-91,8%).

Plii sisaldus jäi analüüsitud proovides alla 0,3 % olles maksimaalne proovis G14 (Joonis 8). Kahes palas (G07, G08) on kõrgenenud kaadmiumi sisaldus (0,68-0,75 %), mis vastab sfaleriidistunud osale. Liivakivi ülemises osas on kõrgenenud titaani sisaldus, XRD tulemused näitavad anataasi esinemist samades proovides.



Joonis 8. Keemilise analüüsi (XRF) tulemused. Kaadmiumi, mangaani, plii ja titaani sisaldused. Kõrval on toodud litoloogiline tulp, mille legend on ära seletatud joonise 7 juures.

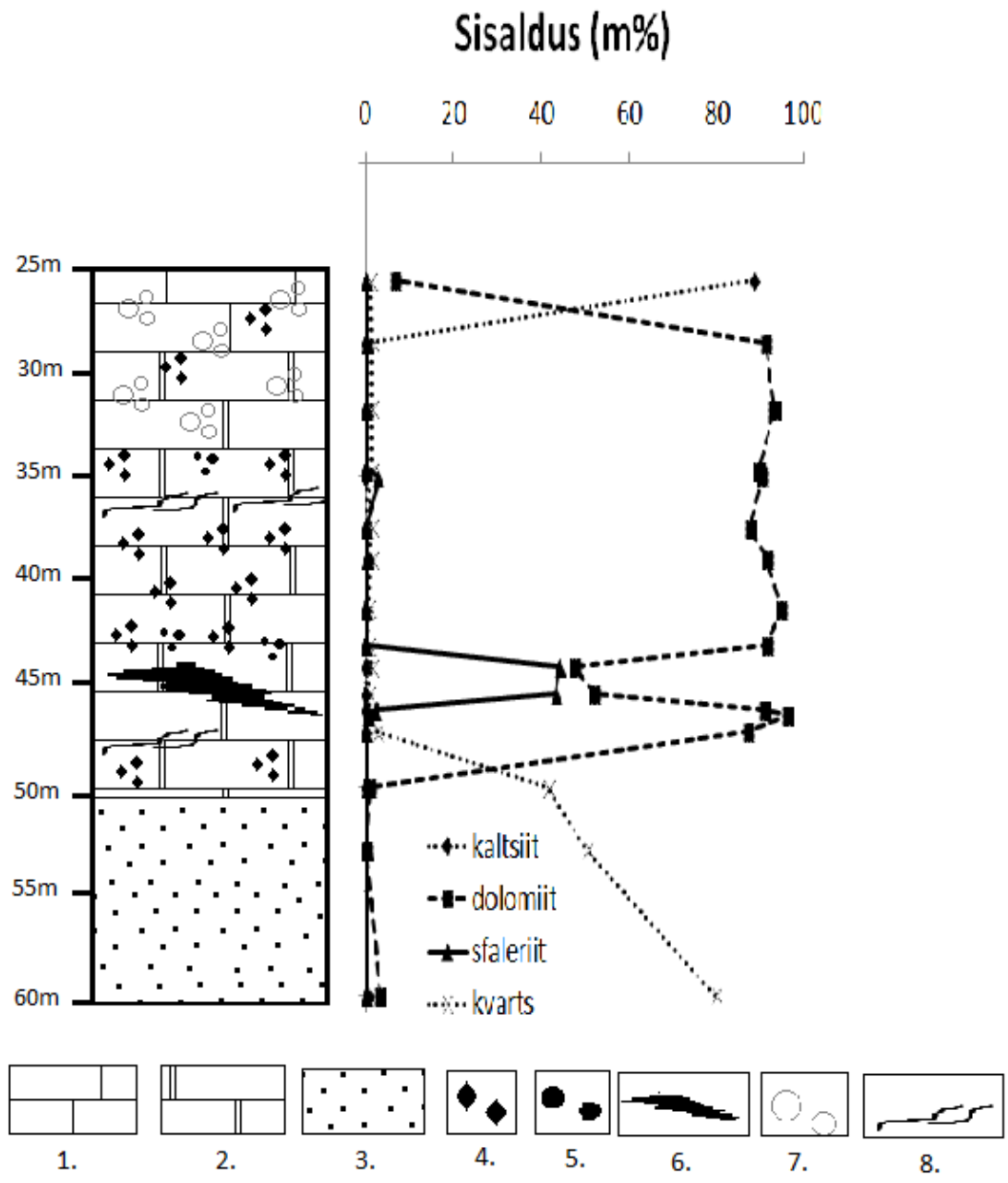
XRD

Ka mineraloogia alusel saab proovid jagada dolomiidistunud ja sfaleriidistunud osaks ning seda katvaks lubjakiviks ja lasuvaks liivakiviks. Neid nelja osa iseloomustavad difraktogrammide proovidest G01, G08, G11 ja G17 on toodud joonisel 10.

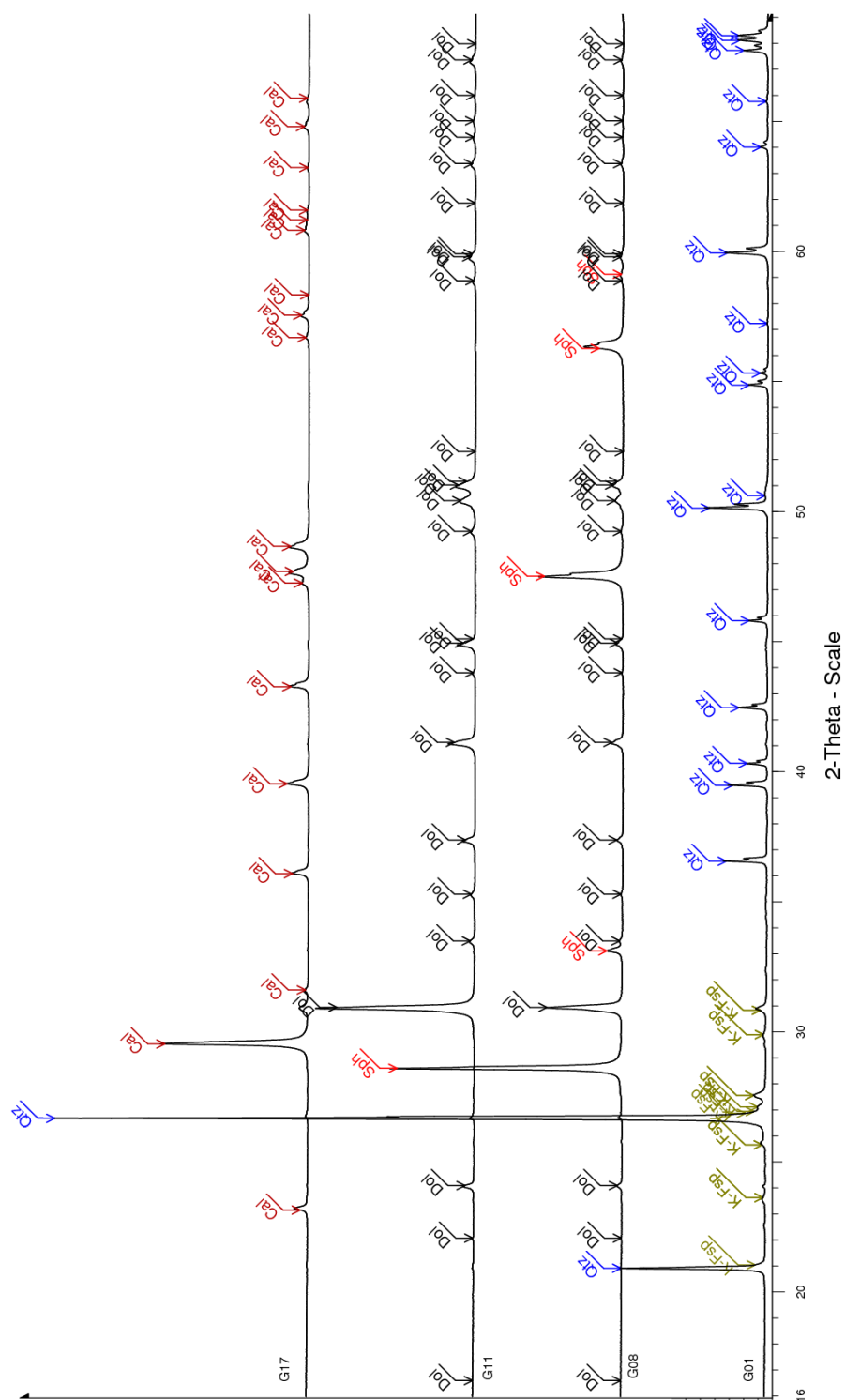
Lubjakivide osast on võetud vaid üks proov G17 ning selle mineraloogiline analüüs näitab kaltsiidi suurt osakaalu proovis (~88%). Dolomiidi osakaal selles proovis on vaid ~7% ja sfaleriidi ning kvartsi esineb seal pea nullilähedasel.

Dolomiidistunud osast võetud proovides (G04-G16) on keskmiselt 85% dolomiiti (47,5-96,1%), välja arvatud massiivse sfaleriidistumise alas (44,2 ja 45,5 m vahel), kus dolomiidi osakaaluks on ~50% ja sfaleriidi keskmiseks osakaaluks on 44%. Kaltsiidi ja kvartsi sisaldused neis proovides on nullilähedased.

Vahetult dolomiidi all lasuvad savikad liivakivid, mis sisaldavad peamiselt kvartsi, päevakive ja savimineraale. Päevakividest on esinadatud ortoklass ja mikrokliin, savimineraalidest illiit, illiit-smektiit, kaoliniit, kloriit. Kvartsi sisaldus kasvab sügavuse suunas (41,4-79,4%), samas kui väheneb päevakivide (34-15%) ja savimineraalide sisaldus (19-2%).



Joonis 9. XRD analüüsil saadud proovides esinevate peamiste kivimit moodustavate mineraalide sisaldused, kõrvale on toodud litoloogiline tulp, mille legend on ära seletatud joonise 7 alltekstis.

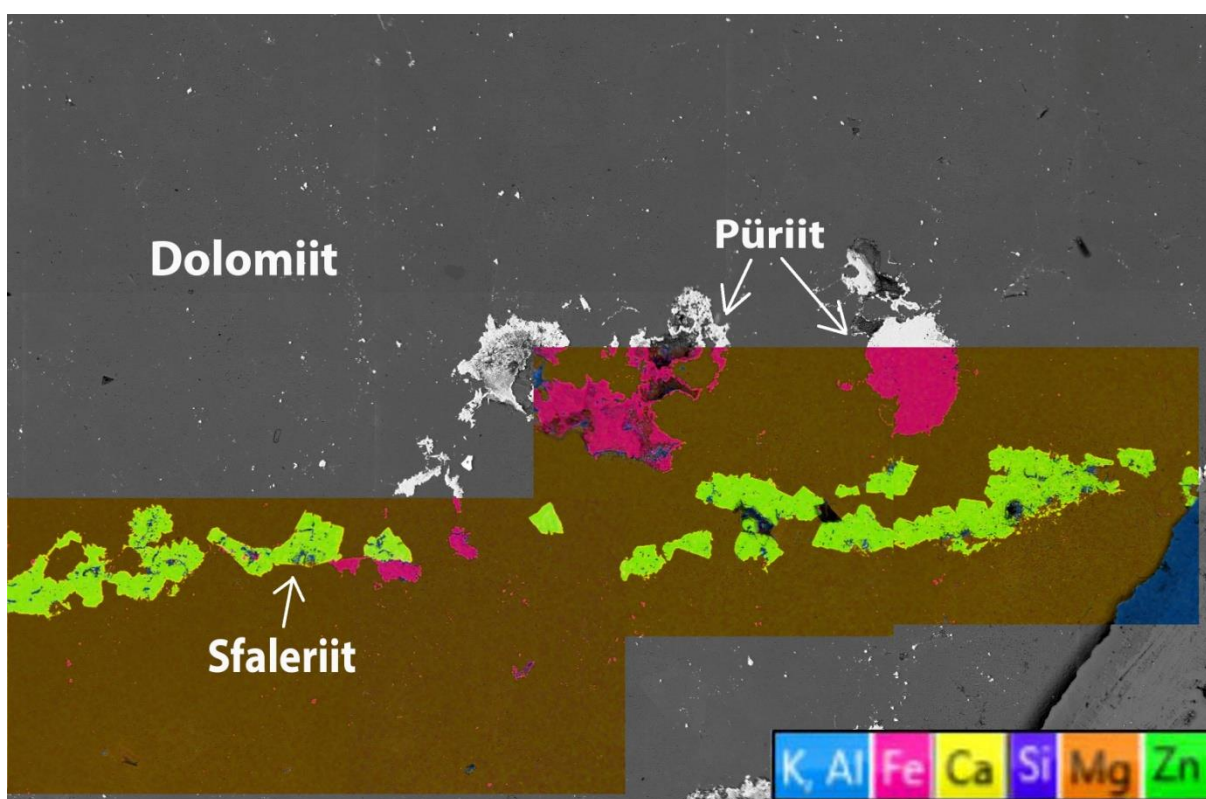


Joonis 10. Palade G01, G08, G11, ja G17 mõõdetud röntgendifraktogrammid ning peamiste mineraalsete faaside tippude asukohad.

SEM-EDS

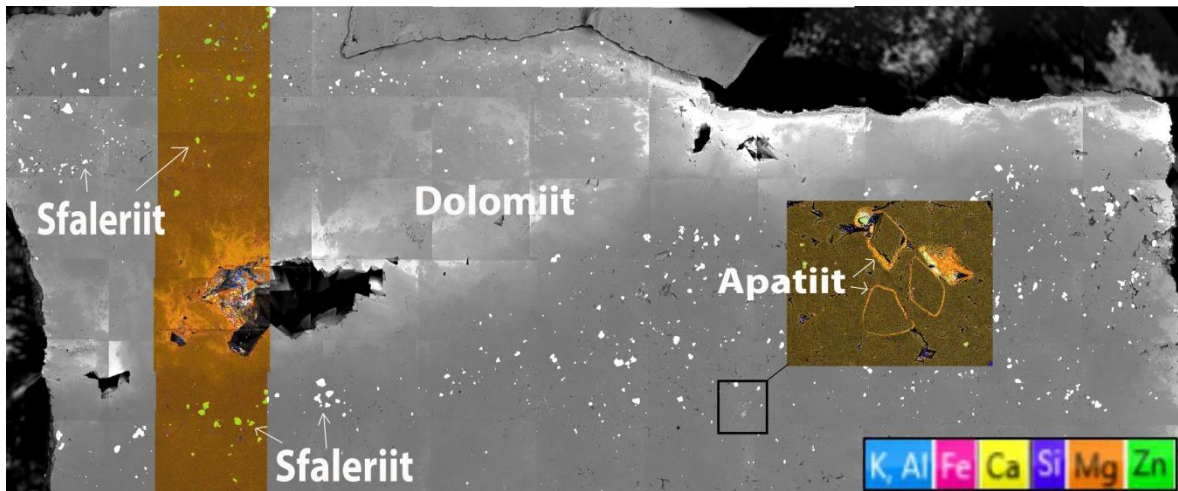
Joonis 11 on kujutatud elementide levikukaadid palas G05, mis on paigutatud ümbritseva ala BSE piltide mosiigile. Valged alad BSE pildil markeerivad sulfiidide (püriit, sfaleriit) asukohti ning hall ala dolomiiti. Elementide kaartistamise komposiitkujutis on tehtud erinevate elementide – Al, K, Zn, Fe, Si, Mg ja Ca leviku kokkuliitmisel ühele pildile.

Koostatud kaartilt ja taustapildilt on näha homogeenset dolomiidi tükki, mille allosa läbib sfaleriidi (roheline) soon. Soone ümber esineb suurema ja väiksemamõõtmelisi püriidi (roosa) agregate. Sfaleriidi ning püriidi agregaatide piirid on väga konkreetseid ja selgepiirilised.



Joonis 11. Elementide leviku kaart palas G05 (sügavus 46,5 m). Roosa – Fe, roheline Zn, sinine Al. Taustaks BSE pilt. Joonise paremal all nurgas paistab alumiinimteip.

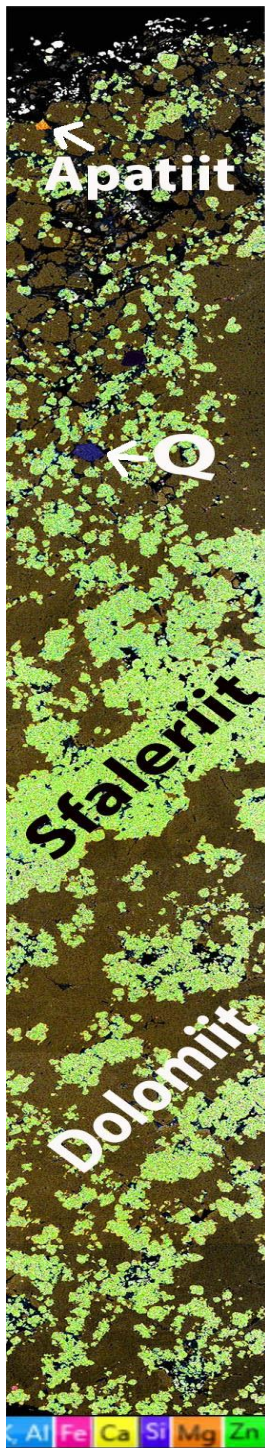
Joonisel 12 on pala G06, mille EDS kaart on koostatud samamoodi nagu joonisel 11. Joonisel on näha, et pala on jaotunud lõhe tõttu kaheks. EDS kaartilt tuleb välja, et mõlemal lõhe poolel esineb lõhega paralleelselt peenekristallilist sfaleriiti, kuid ei esine püriiti. Lisaks leidub palas apatiidirõngaid (oranž).



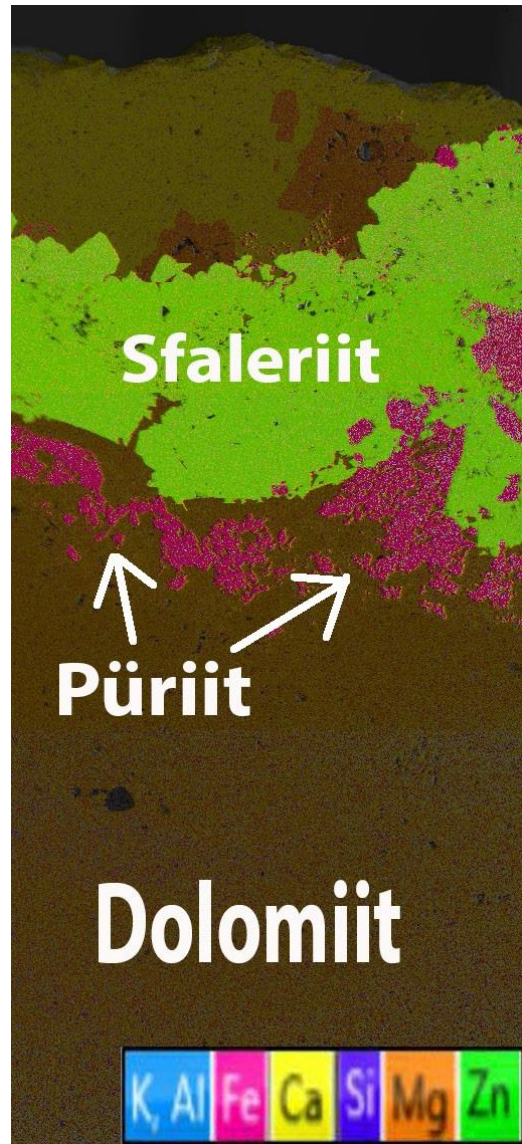
Joonis 12. Elementide leviku kaart palas G06 (sügavus 46,3 m). Taustaks BSE pilt. Pildil esineb laadumise efekt, mis avaldub eelkõige puhta dolomiidi tugevas helenemises.

Palas G08 (joonisel 13) on näha vägagi erinevat pilti joonistest 11 ja 12. Palas on märgata sfaleriidi (roheline) massiivset mineraliseerumist, kus sfaleriit on mineraliseerunud dolomiidi kristallide kasvamisel tekkinud tühimikesse. Pala paremal poolel esineb peale dolomiidi ja sfaleriidi ka kvartsi (lilla) ning apatiiti (oranž).

Palas G11 (joonis 14) on jälgitav kuidas sfaleriit ja püriit on mineraliseerunud soonena pala ääreala lähedusse. Pala äärel on märgata dolomiidi värvuses muutusi. Dolomiidi heledamat pruuni värvust põhjustab dolomiidi väiksem magneesiumi (Mg) sisaldus. Pärast sfaleriidi ning püriidi soont pala siseosa poole liikumist on täheldatav, et dolomiit on ühtlase koostisega ja ei sisalda püriidi ega sfaleriidi agregate.



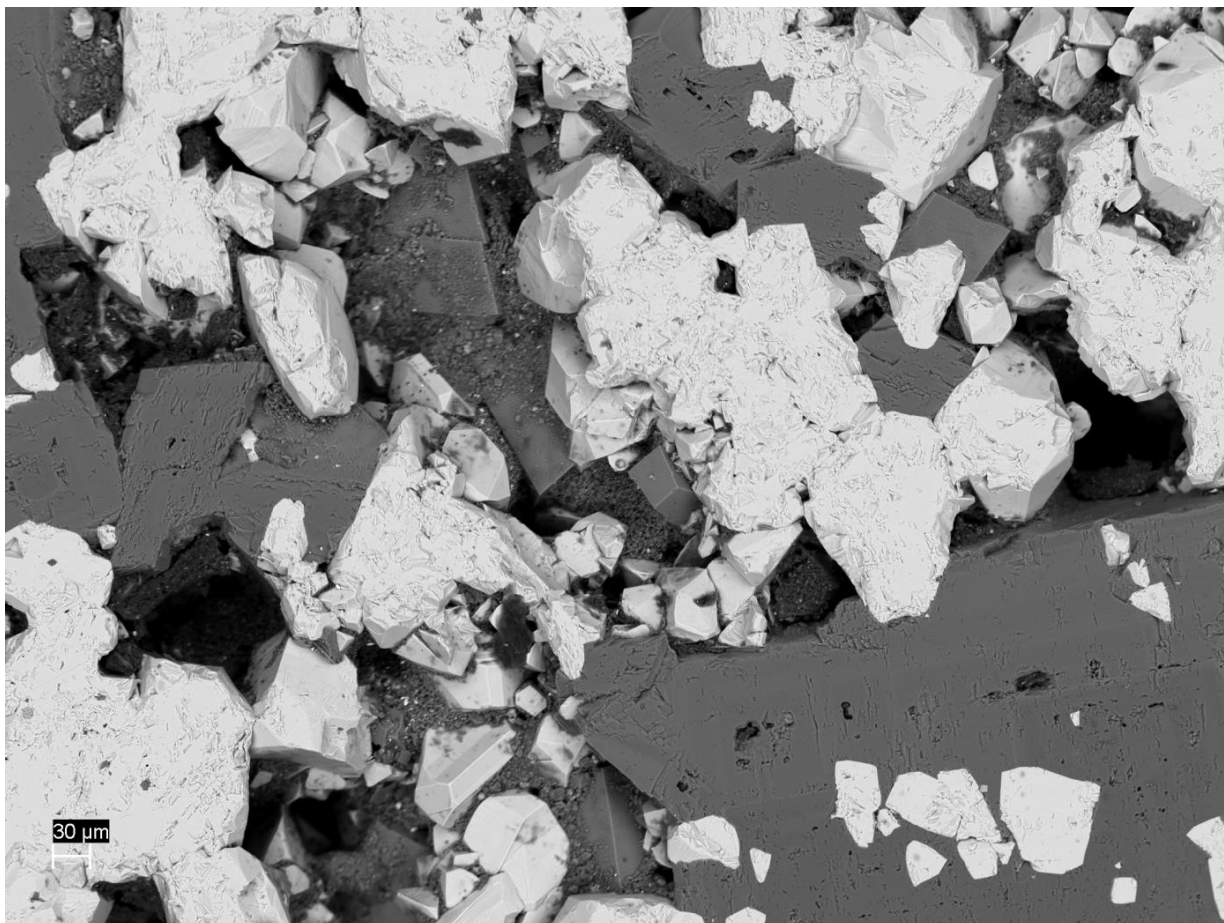
Joonis 13. Elementide leviku kaart palas G08 (sügavus 44,2 m).



Joonis 14. Elementide leviku kaart palas G11 (sügavus 39 m).

Arutelu

Analüüsitud materjalis esineb sfaleriit nii massivsena dolomiidi sisse impregneeritult (G08) kui ka soontena (G05, G11) ning peenekristalsena hajusalt lõhede ümbruses (G06).



Joonis 15. SEM-BSE pilt palast G08. Sfaleriit (valge) on vaheldumisi dolomiidikristallidega (hall). Näha on nii dolomiidi kui ka sfaleriidi kristallide tahke.

See viitab võimalusele, et sulfiidne mineralisatsioon on toimunud vähemalt kahes etapis. Wilkinson et al. (2005) on oma töös öelnud, et püriit on kõige esimene ja domineerivam raud-sulfiid, mis fluidist välja mineraliseerub ja sfaleriit mineraliseerub kõige viimasena ning varajases maagistumisprotsessis võib sfaleriit püriidi agregaatide osaliselt asendada. Seevastu maagistumisprotsessis sfaleriit tavaliselt asendab täielikult püriidi agregaadid.

Leach et al. (2010) on oma töös välja toonud, et tihti võivad esinevad raua sulfiidid maagistumise varajases staadiumis, kuid harilikult esinevad need siiski sulfidistumise hilistes etappides ja veelgi tavalisemalt maagistumise äärealadel. Samuti on välja toodud, et savi, vilgu ja päevakivide mineraalide moodustumist või hävimist on täheldatud vähestes

maagikehades, mis aga võib luua vaevu hoomatava, kuid potentsiaalselt kasuliku väärtuse uuringute suunamisel.

Sellist tüüpi sulfiidne mineralisatsioon on sarnane Mississippi Valley tüüpi (MVT) hüdrotermaalsele mineralisatsioonile. MVT on oma nime saanud suurima ja kõige paremini uuritud plii-tsingi maagistumise järgi maailmas. See esineb Põhja-Ameerikas, kus selline maagistumise tüüp tunnustati umbes 70 aastat tagasi. MVT maagistumiseks kutsutakse seda seetõttu, et just Mississippi jõe nõos esineb mitmeid klassikalisi MVT maagistumise piirkondi. Tüüpiline Mississippi Valley tüüpi maagistumine on tavaliselt epigeneetiline ja seotud dolomiitide või lubjakividega, harva liivakividega, kus liikuvateks fluidideks oli soolane vesi. Tavalisteks mineraalideks on sfaleriit, galeniit, markasiit, dolomiit ja kaltsiit. Sulfiidid esinevad erikujuliste kristallidena kuni peeneteraliste agregaatidena, on massiivsed kuni hajusalt paigutunud. MVT mineralisatsioonile on iseloomulikud madalad temperatuurid, tüüpiliselt 75 °C ja 200 °C vahel. Karbonaatsetes kivimites aset leidnud MVT mineralisatsiooni korral on sfaleriit ülekaalus galeniidi suhtes, samas kui liivakivides on rohkem galeniiti (Sverjensky, 1984).

Eensaar jt (2012) eristab Kalana sfaleriidis fluidisuletiste mikrotermomeetria alusel kolm erineva kristalliseerumistemperatuuriga gruppi. Esimene, kõige arvukam grupp on tekkinud temperatuuridel 60-85 °C (keskmine 70 °C). Teise rühma tekkimise temperatuur oli vahemikus 95-120 °C ning kolmandal grupil 190-200 °C. Sellist jaotust võib tõlgendada mitme-etapilise kristalliseerumisega lõhedes liikuvast hüdrotermaalsest fluidist (Gaškov, 2013). Edasiste uuringute raames tuleks määrata homogeniseerumistemperatuure ka Kärkla sfaleriididest – see võimaldaks täpsemalt selgitada mineralisatsiooni iseloomu.

Kalanas on leitud sfaleriiti ainult kaltsiidi soontes. Käesolevas töös uuritud materjalis esineb sfaleriiti nii massivsena dolomiidi sisse impregneeritult kui ka soontena ning hajusalt lõhede ümbruses. Kas Kalanas ja Kärklas on aset leidnud erinevad mineraliseerumisprotsessid või sarnane protsess erinevas ulatuses, tuleb veel järgnevate uuringutega välja selgitada.

Kokkuvõte ja järeldused

Töös uuriti hüdrotermaalse sulfiidse mineralisatsiooni ilminguid Kärkla kraatri vallitagusel alal puursüdamiku F 374 materjali põhjal, kust võeti 17 proovi sügavustelt 25,6-60 m. Sulfiidsetest mineraalidest leiti sfaleriiti (ZnS), püriiti (FeS₂) ning galeniiti (PbS). Kõikidest proovidest tehti kivimi keemiline ja mineraloogiline analüüs vastavalt XRF ja XRD meetoditega. Sfaleriidistumise iseloomustamiseks valiti neli pala, mida uuriti SEM-iga ning koostati EDS-iga elementide leviku kaardid.

Sfaleriit esineb massivsena dolomiidi sisse tunginuna (impregneeritult), soontena ning peenekristalsena hajusalt lõhede ümbruses. Massiivne sfaleriidistumine esineb läbilõike dolomiitse osa alumises osas, sfaleriiti sisaldavad sooned levivad kõrgemale. Soontes on jälgitav mineralisatsiooni järjekord dolomiit → püriit → sfaleriit → dolomiit.

Hüdrotermaalsete fluidide ning nende tekkeks vajaliku soojusallika päritolu selgitamiseks tuleks läbi viia täiendavaid uuringuid, sealhulgas fluidisuletiste koostise ja tekketemperatuuri mõõtmisi ning väävli ja plii stabiilsete isotoopide analüüse.

Töö tulemuste põhjal võib järeldada, et:

1. Proovides esinenud sulfiidistumine on toimunud mitmes eri faasis, sest proovides esineb nii fluidist varakult välja mineraliseeruvat püriiti kui ka viimasena välja minealiseeruvat sfaleriiti.
2. Tegemist on arvatavasti Mississippi Valley tüüpi sulfiidse maagistumisega, sest maagistumine on seotud valli taga esinevate lubjakividega ja neis esinevate lõhedega, mis on omased ka MVT mineralisatsioonile, kuid täpsemaks määratluseks oleks vaja täiendavaid uuringuid.

Tänuavaldused

Autor soovib tänada Jaan Aruvälja, kes teostas proovide mõõtmised röntgenlaboris ning Kalle Kirsimäed, kes abistas XRD tulemuste töötlemisega.

Summary

Sulphide mineralisation on the rim wall of Kärđla meteorite crater

Raily Hantson

The purpose of this thesis was to characterize the sulfide precipitation on the rim wall of the Kärđla meteorite crater, in Hiiumaa Island. This thesis is based on a drillhole F 374 which was drilled near Paluküla village. 17 samples were taken from the drillhole F 374, from depth 25,6-60 m.

XRF and XRD analysis were made from all samples. Four samples were chosen for EDS elemental mapping.

The XRF, XRD analysis and SEM-EDS mapping of the samples show that sphalerite has impregnated into dolomite, occurs as lodes or is diffused near the fissure of the rock. Massive sphalerite mineralisation occurs on bottom of the dolomite zone, fissures with sphalerite occur higher. Dolomite → pyrite → sphalerite → dolomite mineralisation can be observed in the fissures of the dolomite.

To determine the origin of the heat source and hydrothermal fluids, further research is needed, including fluid inclusion studies and lead and sulphur isotopic analysis.

From the results of this thesis can be inferred that:

1. Sulphides in the samples have mineralised in different phases, because of the pyrite that mineralizes firstly and sphalerite that mineralizes lastly out of the fluid.
2. The mineralisation of the sulphides on Kärđla meteorite crater rim is very similar to Mississippi Valley type sulphide mineralisation, where sulphide ore forms usually in the limestones and their fissures, but to determine that, there are needed additional research.

Kasutatud kirjandus

- Ables, A., Plado, J., Pesonen, L. J., Lehtinen, M. (2002) The Impact Cratering Record of Fennoscandia – A New Look at the Database. In: J. Plado, L. Pesonen (eds). *Impacts In Precambrian Shields*. Springer, 1-58.
- Beckhoff, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. (toim.) (2006) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 864.
- Connelly, R. (2007) *Introduction to X-ray Powder Diffraction*. 1-9.
- Eensaar, J., Kirsimäe, K., Gaškov, M. (2012) Hydrothermal fracture mineralization in stable cratonic baltic basin: calcite and barite fluid inclusion evidence. *Proceedings, Geofluids VII International conference*. June 6-8, 2012. Rueil-Malmaison.
- Gaškov, M. (2013) Sfaleriidi mineralisatsioon Kalana hüdrotermaalsete soonte lõhetäidetes. *Bakalaureusetöö*. Tartu Ülikool, geoloogia osakond, 1-22.
- Jõeleht, A., Kirsimäe, K., Plado, J., Versh, E., Ivanov, B. (2005) Cooling of the Kärđla impact crater: II. Impact and geothermal modeling. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 21-33.
- Kirsimäe, K., Suuroja, S., Kirs, J., Kärki, A., Polikarpus, M., Puura, V., Suuroja, K. (2002) Horblende alteration and fluid inclusions in Kärđla impact crater, Estonia: Evidence for impact-induced hydrothermal activity. *Meteoritics & Planetary Science* 37, 449-457.
- Leach, D., Taylor, R., Fey, D., Diehl, S., Saltus, R. (2010) A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores, chap. A of *Mineral deposit models for resource assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report*, 1-20.
- Petersell, V., Suuroja, K. (2000) The sulphide mineralisation in the rocks of the Kärđla impact structure. In: J. Plado, L. Pesonen (eds). *Meteorite Impacts in Precambrian Shields*, 84.
- Puura, V. & Plado, J. (2005) Settings of Impact Structures in the Svecofennian Crustal Domain. In: C. Koeberg, H. Henkel (eds). *Impact Tectonics*. Springer, 211-245.

- Puura, V. & Suuroja, K. (1992) Ordovician impact crater at Kärđla, Hiiumaa Island, Estonia. In: L. Pesonen & H. Henkel (eds). Terrestrial impact craters and craterform structures with a special focus on Fennoscandia Tectonophysics 216: 143-156.
- Puura, V., Vaher, R. (1997) Cover structure. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). Geology and mineral resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 167-177.
- Raudsep, R. (1997) Mineral occurrences. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.). Geology and mineral resources of Estonia. Tallinn: Estonian Academy Publishers, 369-372.
- Suuroja, K. (2002) Natural resources of the Kärđla Impact Structure, Hiiumaa Island, Estonia. In: J. Plado & L. Pesonen (eds). Impacts in Precambrian Shields. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. Impact studies: 295-306.
- Suuroja, K., Suuroja, S., All T. & Flodén, T. (2002) Kärđla (Hiiumaa Island, Estonia) – the buried and well-preserved Ordovician marine impact structure. Deep Sea Research II 46: 1121-1144.
- Suuroja, K. (2008) Observations, methods and techniques of discovery and studies of meteorite craters. Geology and lithology of the early palaeozoic marine impact structures Kärđla and Neugrund (Estonia). Tartu Ülikooli Kirjastus, 11-19.
- Sverjensky, D. A. (1984) Field Brines as Ore-Forming Solutions. Economic Geology vol 79. 22-37.
- Taylor, C., Colin, R., Cohen, D. (1999) Quantitative Mineralogy of Sandstones by X-ray Diffractometry and Normative Analysis. Journal of Sedimentary Research, Section A: Sedimentary Petrology and Processes. Vol. 69, 1050-1062.
- Wenk, H., Bulakh, A. (2004) Minerals: their constitution and origin, Cambridge: University Press, 388-405.
- Wilkinson., J., Eyre, S., Boyce A. (2005) Ore-Forming Processes in Irish-Type Carbonate-hosted Zn-Pb Deposits: Evidence from Mineralogy, Chemistry, and Isotopic Composition of Sulfides at the Lisheen Mine.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Raily Hantson,

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

Sulfiidne mineralisatsioon Kärkla kraatri valli kirdeosas

mille juhendaja on Mikk Gaškov,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 23.05.2014