

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Imre Andreas Martin

Kaali raudmeteoriidi petrograafiline ja geokeemiline kirjeldus

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Timmu Kreitsmann

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Allkiri, kuupäev

TARTU 2019

Kaali raudmeteoriidi petrograafiline ja geokeemiline kirjeldus

Töö eesmärk on kirjeldada 2017. aasta suvel leitud Kaali meteoriidifragmendi „Maria“ mineraloogiat, petrograafiat ja keemilist koostist ning võrrelda saadud tulemusi varasemalt saadud tulemustega. Viimati kirjeldati Kaali meteoriidikildude mineraloogiat 1982. aasta uurimuses ja meteoriidi keemilist koostist 1995. aasta artiklis. Uute Kaali meteoriidifragmentide suurus ja arvukus ning analüütilise võimekuse oluline arenemine võrreldes varasemate uuringutega, võimaldab Kaali meteoriidi detailsemat kirjeldamist. Käesolevas töös kasutatakse meteoriidi mineraalse ja keemilise koostise analüüsimiseks skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM) ja laser-ablatsioon induktiivsidesstatud plasma mass spektromeetriat (LA-ICP-MS).

Märksõnad: Kaali, Kaalijärv, raudmeteoriit

P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Petrographic and geochemical description of Kaali iron meteorite

The aim of this thesis is to characterise mineralogy, petrography and chemical composition of Kaali meteorite fragment called „Maria“, which was found in the summer of 2017 and to compare it with previously published results. Last analysis focusing on the mineralogy of Kaali meteor shards was carried out in 1982. Last trace element analysis was done in 1995. New Kaali meteorite findings and the substantial improvement of analytical capabilities gives an opportunity for modern description of Kaali meteorite. In this contribution scanning electron microscope (SEM) and laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS) were used to describe the meteorite.

Keywords: Kaali, Kaalijärv, iron meteorite

P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

1 Sissejuhatus.....	4
2 Raudmeteoriitide geokeemia, mineraloogia ja struktuursed komponendid	5
3 Meteoriitide klassifikatsioon.....	6
3.1 Raudmeteoriitide klassifikatsioon.....	6
4 Kaali kraatrivälja uuritus	8
4.1 Kaali kraatri meteoriitse materjali varasemad leiud.....	10
4.2 Kaali meteoriidikildude varasemad uuringud	12
5 Materjal ja meetodika.....	13
6 Tulemused.....	14
6.1 Makroskoopiline kirjeldus	14
6.2 Mikroskoopiline mineraloogia ja petrograafia kirjeldus	15
6.3 Jälgelementide jaotus Kaali meteoriidis	19
7 Arutelu	22
8 Kokkuvõte	25
Summary	26
Tänuavaldused	27
Kasutatud kirjandus	28
Lisad	33

1 Sissejuhatus

Meteoriidid on komeetidest või asteroididest pärinevad fragmendid, mis on läbinud Maa atmosfääri ja jõudnud Maa pinnale. Meteoriitide uurimine võimaldab heita pilgu Päikesesüsteemi moodustumise algusaegadesse ja see kannab infot protsesside kohta, mis on kujundanud nii meie planeet Maad kui ka kogu Päikesesüsteemi. Lihtsustatult jaotatakse meteoriidid kolmeks: kivimeteoriidid, raudmeteoriidid ja kivi-raudmeteoriidid ehk segameteoriidid. Kivimeteoriidid moodustavad 94,6%, raud-meteoriidid 4,4% ja kivi-raudmeteoriidid 1% kõikidest Maale langenud meteoriitides.

Saaremaal asuv ($58^{\circ}22'22''$ N, $22^{\circ}40'08''$ E) 3200 aasta vanune (Losiak *et al.* 2016) Kaali kraatriväli on pikalt köitnud nii teadlasi, kultuuriloolasi kui ka kohalikke elanikke. Lisaks peakraatrile leidub selle vahetus läheduses 8 väiksemat kraatrit. Kõiki neid kraatreid on uuritud terve eelmise sajandi vältel ja kuni tänase päevani. Ivan Reinwaldt oli esimene, kes 1937. aastal leidis kraatritest meteoroset materjali, tõestades sellega, et tegemist on impaktstruktuuriga. Kuni 1960. aastani oli Kaali kraater ainuke tunnistatud meteoriidi kraater Euroopas.

Varasemalt on Kaali raudmeteoriiti uuritud Briti muuseumi mineraalide osakonnas, Venemaa Teaduste Akadeemia Meteoriitide Komitees ja California Los Angelese ülikoolis (UCLA). Esialgselt leitud ja uuritud meteoriitne materjal on enamusest alla 1 cm läbimõõduga killud ja sisaldab mõnda üksikut suuremat meteoriidifragmenti. Viimati uuriti meteoriidikildude mineraloogiat aastal 1982 Venemaal ja keemiat aastal 1995 UCLA-s.

Uute ja suuremate meteoriidifragmentide leidmisega 2017. aasta suvel on võimaldanud teha uusi Kaali meteoriidi uuringuid. Antud töös uuriti 172 g kaaluvat fragmenti nimega „Maria“, mis on nimetatud selle leidja Maria Hermann'i järgi. Töö eesmärk on kirjeldada Kaali meteoriidi petrograafiat ja geokeemiat ning võrrelda saadud tulemusi varasemate analüüsidega.

2 Raudmeteoriitide geokeemia, mineraloogia ja struktuursed komponendid

Keskmine raudmeteoriitide keemiline koostis on: Fe=90,78±0,26%, Ni=8,59±0,24%, Co=0,631±0,019% (Brown & Patterson, 1947). Rauda sisaldavate metallidega kaasnevad kõrgeenenud plaatina grupi elementide (PGE) kontsentratsioonid, kuhu kuuluvad Ru, Rh, Pd, Os, Ir ja Pt ning keemilistelt omadustelt väga sarnased Re ja Au. Need elemendid jagunevad tahke raua ja vedela Fe-Ni-S sulami vahel nii, et Re, Os ja Ir on kontsentreerunud tahkesse ning Au ja Pd vedelasse faasi. Seetõttu annavad PGE-d informatsiooni sulanud metalli kristalliseerumisest, mis moodustavad raudmeteoriite (Campbell & Humayum, 1999). Ga ja Ge on kõige lenduvamad siderofiilsed elemendid ja on tugevalt fraksioneerunud erinevate raudmeteoriidi rühmade vahel (Krot *et al.* 2003).

Peamiselt koosnevad raudmeteoriidid kahest Fe ja Ni mineraalset kamasiit ja taeniit. Kamasiidis on Ni sisaldus kuni 7,5% ning taeniidis on Ni sisaldus >25% (Buchwald, 1975). Nende kahe mineraali kokkukasved oktaedriitides väljenduvad Widmanstätteni muustrina. Widmanstätteni mustri avastasid eraldiseisvalt G. Thomson aastal 1804 ja A. von Widmanstätten aastal 1808, söövitades meteoroidi pinda erinevate kemikaalidega. Söövitamisel ilmuvate lamellide laiust saab kasutada raudmeteoriidi jahtumiskiiruse määramiseks ja klassifitseerimiseks (Goldstein *et al.* 2009). Veel võivad esile tulla Neumanni jooned, mis esinevad heksaedriitides, oktaedriitides ja isegi ataksiitides, kui on olemas kamasiidi faas, mille tsoonide laius on rohkem kui 20 µm. Neumanni jooned on paralleelselt jooksvad jooned, mis on 1 µm laiused aga võivad ulatuda 10 µm puhtas kamasiidis (Buchwald, 1975). Peale kamasiidi ja taeniidi võivad raudmeteoriidid sisaldada karbiide, elemendilist C, nitraate, fosfaate, fosfite, kromiite ja sulfiide. Silikaatsed suletised IAB-IIICD ja IIE raudmeteoriitides koosnevad tumedatest silikaatidest, plagioklassist ja mitmetest sulfiididest, oksiididest ja fosfaatidest (Lisa 1; Rubin, 1997).

Lisaks kasutatakse terminit plessiit, mis on segu ruum-keskendatud kuubilisest kamasiidist, tahk-keskendunud taeniidist ja/või korrastunud FeNi-tetrataeniidi faasidest. Plessiidi morfoloogia on seotud meteoroidi Ni, P, C sisalduse, taeniidi Ni sisalduse ning jahtumiskiirusega (Goldstein & Michael, 2006). Plessiidid jagunevad morfoloogia alusel: perliit plessiit (*pearlitic plessite*), sfääristunud plessiit (*spheroidized plessite*), nõeljas plessiit

(*acicular plessite*), kammjas plessiit (*comb plessite*), võrk plessiit (*net plessite*), rakuline plessiit (*cellular plessite*), näpp plessiit (*finger plessite*), must plessiit ja must taeniit (*black plessite and black taenite*), kahekordistunud plessiit (*duplex plessite*), degenerereerunud plessiit (*degenerated plessite*) ja muutunud plessiit (*altered plessite*) (Buchwald, 1975).

3 Meteoriidide klassifikatsioon

Kõige üldisemas lähenduses jaotatakse meteoriidid kolmeks: raudmeteoriidid, kivimeteoriidid ja kivi-raudmeteoriidid e segameteoriidid. See terminoloogia sobib ainult esialgseks kirjeldamiseks (Weisberg *et al.* 2006). Meteoriiidi üldise keemilise koostise ja struktuuride alusel jaotatakse meteoriidid kahte suurde rühma, kondriidid ja mittekondriitsed meteoriidid. Mittekondriitsete meteoriidide alla kuuluvad akondriidid, primitiivsed akondriidid, kivi-raudmeteoriidid ja raudmeteoriidid (Krot *et al.* 2003). Kondriite defineeritakse tüüpiliselt kui meteoriidide, mis sisaldavad väikeseid 1–2 mm kerasid ehk kondreid. Täpsemalt on kondriidid meteoriidid, mis pole läbinud planetaarset diferentseerumist ja mittekondriitsed meteoriidid on diferentseerumise läbinud. Akondriidid on tardkivimid või bretšad tardkivimi fragmentidest, mis tulevad diferentseerunud asteroididest või planetaarsetest kehadest. Primitiivsed akondriidid on meteoriidid, mis on akondriitse tekstuoriga aga neil on säilinud primitiivne keemiline koostis sarnaselt kondriitidele (Weisberg *et al.* 2006). Need kaks rühma on omakorda jaotatud erinevatesse gruppidesse petrograafiat, mineraloogiat, keemiat ja hapniku isotoope kasutades. Klassifitseerimise eesmärkiks on luua erinevad meteoriidide klassid, mis sarnanevad päritolu või tekkeloo poolest ja võivad pärineda samadest asteroidsetest või planetaarsetest kehadest (Krot *et al.* 2003).

3.1 Raudmeteoriidide klassifikatsioon

Raudmeteoriidide klassifitseeritakse kahel viisil. Esimene, klassikaline viis on makroskoopiliste tekstuuri uurimine raudmeteoriidil (Buchwald, 1975). Meteoriiidi pind tuleb lihvida ning seejärel hoida u 6% lämmastikhappe (HNO_3) lahuses, olenevalt meteoriidist 2–5 minutit.

Kamasiit ja taeniit lahustuvad happes erinevalt, mille tulemusena tulevad välja Widmanstätteni mustrid (Nininger, 1945). Selle alusel jaotatakse raudmetoriidid 3 rühma: (I) heksaedriidid (H), kus on suured kamasiidi kristallid ja üldine Ni sisaldus on väike; (II) ataksiidid (D), kus kamasiiti palja silmaga ei ole näha ja Ni sisaldus on suur; (III) oktaedriidid (O), mis kamasiidi lamellide laiuse alusel jaotatakse kuueks alarühmaks (Tabel 2; Buchwald, 1975).

Tabel 2. Tekstuurne raudmetooriidi klassifikatsioon (Buchwald, 1975).

Tekstuuri klass	Sümbol	Laius, mm
Heksaedriidid	H	-
Kõige Jämedamad Oktaedriidid	Ogg	> 3,3
Jämedad Oktaedriidid	Og	1,3-3,3
Keskmsed Oktaedriidid	Om	0,5-1,3
Peened Oktaedriidid	Of	0,2-0,5
Kõige Peenemad Oktaedriidid	Off	<0,2 jätkuvad
Plessiitsed Oktaedriidid	Opl	<0,2 piklikud
Ataksiidid	D	-
Anomaalsed	Anom	Erinevad

Detailne klassifikatsioon põhineb keemilisel koostisel, kus vaadatakse põhielementidest nikli (Ni) ja jälgelementidest galliumi (Ga), germaaniumi (Ge) ja iriidiumi (Ir) kontsentratsioone. Esiolgselt jagati raudmetooriidid nelja rühma, rooma numbritega I–IV, elementide Ga ja Ge kahanemise järjekorras. Hiljem aga on rooma numbritele juurde lisatud tähed, et eristada lisandunud rühmi moodustades kokku 13 rühma: IAB, IC, IIAB, IIC, IID, IIE, IIF, IIIAB, IIICD, IIIE, IIIF, IVA, IVB (Krot *et al.* 2003). 85% teadaolevatest raudmetooriitidest jaotatakse nende rühmade vahel ära ning ülejäänud 15% päritolu ei osata veel hästi seletada ning seetõttu ei ole täpselt klassifitseeritud. Arvatakse, et mõned nendest võivad olla osalise kristalliseerumise produktid meteoriididest, mis kuuluvad ühte kolmeteistkümnest rühmast või on tegemist impakti sulamisel tekkinud produktidega. Mõned aga võivad ainsana esindada kindlat asteroidi. J. T. Wassoni hinnangul võib mitteklassifitseeritud raudmetooriitides olla esindatud 30–50 asteroidi (Weisberg *et al.* 2006).

Juurde on lisandunud rühm IIG ning selle rühma meteoriite iseloomustab madal Ni sisaldus ja suur kogus jämedateralist šreibersiiti, mistõttu on nendes suurimad P sisaldused kõigist teadaolevatest raudmeteoriitidest. Täheldatud on ka väga madalat S sisaldust (Wasson & Choe, 2009). 2019. aasta seisuga kuulub IIG rühma 6 meteoriiti (The Meteoritical Bulletin Database, 2019).

IAB rühm esialgselt jagunes nelja eraldi rühma, mis aga liideti kaheks rühmaks IAB ja IIICD. Hiljem liideti ka need omavahel moodustades IAB-IIICD rühma. Nüüd nimetatakse IAB-IIICD rühma „IAB kompleksiks“, mis on suur rühm raudmeteoriite, erinedes keemiliselt ja struktuurselt teistest rühmadest suurema Ni, Ge ja Ga kontsentratsiooni poolest. Mõned meteoriidid IAB kompleksis võivad sisaldavad rohkelt silikaatseid klaste, mis teistes rühmades on haruldased. IAB kompleks on omakorda jaotatud paarühmaks (MG) ja viieks alarühmaks kulla (Au) ja nikli sisalduse põhjal: sLL (madal Au, madal Ni), sLM (madal Au, keskmine Ni), sLH (madal Au, kõrge Ni), sHL (kõrge Au, madal Ni). Paarühma kuuluvad kõik esialgsed IAB rühma meteoriidid, kuid alamrühmad sisaldavad veel rühmi IIIC ja IIID. Kompleks sisaldab veel meteoriite, mis keemiliselt on sarnased IAB kompleksi meteoriitidele aga ei jagune ühtegi alamrühma (Worsham *et al.* 2016).

4 Kaali kraatrivälja uuritus

Kaalijärve esmane kirjeldus tehti 1827. aastal Johann Wilhelmi poolt. Esialgu ei arvatud, et tegu on meteoriidikraatriga ja toodi välja erinevaid tekketeooriaid nagu vulkaaniline tegevus, karstilehtri moodustumine, loodusliku gaasi plahvatus ja inimtegevus. Julius Kaljuvee oli esimene, kes juba aastal 1922 arvas, et tegu võib olla meteoriidikraatriga. Ivan Reinwaldt leidis aastal 1937 meteoriitset materjali (Reinwald, 1939), tõestades sellega, et tegu on impaktstruktuuriga ning kuni aastani 1960 oli Kaali ainuke tunnistatud meteoriidikraater Euroopas (Racki *et al.* 2018).



Joonis 1. Satelliidipilt (NASA Satellite Images, 2019) Kaali kraatriväljast koos kraatrite asukoha ja läbimõõtudega (Plado, 2012).

Kaali kraatriväli asub Saaremaal 1 km² alal koosnedes vähemalt 9 kraatrist. Peakraatri (58°22'22" N, 22°40'08" E) põhja, mille laius on 105–110 m, täidab vesi ning kutsutakse Kaalijärveks. Väiksemad kraatrid on 1–4 m sügavused ja diameetrid on vahemikus 12–40 m. (Joonis 1; Raukas, 2004). Ligikaudu 1000 tonni (hinnagud varieeruvad 400 kuni 10 000 t) (Veski *et al.* 2007) kaaluv meteoriid kukkus Bronshteni ja Stanjukovitsi (1963) arvates ~35° nurga all kirdest, samas Aaloe (1958) arvates idast läände. Reinwaldt (Reinwaldt, 1937, *cit.* Veski *et al.* 2007) pakub, et lendas kagust ning Krinov (1961) lõunast. Kraatrite paiknemine kraatriväljal viitab, et kõige tõenäolisem langemissuund on kagust. Peakraatri moodustumisel vallandunud energiaks hinnatakse 4×10^{19} ergi (umbes 1 kt TNT). Killud, mis moodustasid väiksemad kraatrid, eraldusid peamassist madalal kõrgusel ja langesid samasuguse kiirusega. Nende kogumass ei ületanud 18–20% üldmassist (Bronshten & Stanjukovits, 1963).

Eesti NSV Teaduste Akadeemia ja Zooloogia ja Botaanika Instituudi töötaja J. Vilbaste on leidnud kraatrist nr 5 maismaa tigusid, mille dateerimisel saadi meteoriidikraatrite vanuseks

ligikaudu 4000–5000 a BP (Aaloe, 1958). Õietolmu analüüsid ja radiosüsiniku dateerimine peakraatri põhjasetetest näitavad, et Kaali kraatrid on tekkinud u 4000 a BP (Saarse *et al.* 1991). Turba puursüdamike analüüsid, mis on võetud mõned kilomeetrid Kaali kraatrist eemal Piila rabas, näitavad Ir rikast kihti, mis on tekkinud metoriidi kokkupõrke tagajärjel. Selle kihi radiosüsiniku dateerimisel leiti, et kokkupõrge toimus 400–370 a eKr (Rammusen *et al.* 2000). Veski jõudis järeldusele, et Kaali kraater on tekkinud 800–400 a eKr ehk 2800–2400 a BP (Veski *et al.* 2001). Esialgsest Piila rabas kokkupõrge tulemusel tekkinud impaktiitide uurimisel arvati, et Kaali kraatrid tekkisid 7500 a BP (Raukas *et al.* 1995). Optiliselt stimuleeritud luminescents (OSL) meetodil leiti, et kraatri vanus on umbes 7000 a BP (Stankowski *et al.* 2007). Raukase hinnagul on Kaali kraatrid tõenäoliselt 7600 ± 50 ¹⁴C aastat vanad (Raukas & Stankowski, 2011). Viimases uuringus, kus leiti söestunud taimset materjali peakraatri väljapaiskematerjalist, saadi radiosüsiniku dateerimisel Kaali kraatri vanuseks 3237 ± 10 ¹⁴C a BP (Losiak *et al.* 2016).

4.1 Kaali kraatri meteoriitse materjali varasemad leiud

Mäeinsenär Ivan Reinwaldt oli esimene, kes 1937. ja 1938. aasta suvel leidis Kaali kraatritest meteoriitset rauda. Kokku leidis ta 31 meteoriidikildu kraatritest nr 2 ja nr 5, mille kogukaal oli umbes 100 g (Reinwald, 1939). Aastal 1955 leiti magnetite abil veel umbes 0,5 kg magnetilist materjali kraatrist nr 5 ning selle puhastamisel ja sorteerimisel saadi 115 kildu, millest 51 kaalusid üle 1 g. Kuus kildu olid sellised, mis kaaluvad üle viie grammi: 8,62 g, 8,48 g, 7,25 g, 7,08 g, 7,06 g ja 6,83 g. Kildude kogukaal oli 161,79 g. Neid kilde, mis jäävad 0,3–1 cm vahele oli 146,25 g. Leitud metoriidikillud on konarliku pinna, ebakorrapärase kujuga ja tihti teravate servadega. Tugeva porsumise tõttu olid need läbitud lõhedega ning lagunesid seetõttu kergesti. Meteoriidikildude pinnad olid kaetud raudoksiidi ja -hüdroksiidi, limoniidi kihiga. Peakraatrist meteoriitset ainet ei leitud (Aaloe, 1958).

Aastal 1976 koguti Venemaa Astronoomia- ja Geodeesia Ühingu (VAGO, *Всесоюзное астрономо-геодезическое общество, ВАГО*) poolt 226 raua kildu kraatritest nr 2, nr 8 ja nr 5. Viis nendest kildudest koosnevad täielikult šreibersiidist (raudmeteoriitides leiduv mineraal keemilise valemiga (Fe,Ni)₃P). Suurimad kildudest olid 4–5 mm läbimõõduga (Yudin *et al.* 1982).

2017. aasta suvel Saaremaal korraldatud Erasmus+ European Astrobiology Campus astrobioloogia ja meteoriitika kursuse raames leiti Adam Mickiewicz Ülikooli, Poznan doktorandi Mateusz Szyszka juhendamisel mitu suurt meteoriidifragmenti. Uued meteoriidifragmendid leiti peakraatri vahetus läheduses, mis kokku kaalusid 1632,71 g. Kõige suurem fragment on 620,96 g kaaluv „Mateusz“ (Joonis 2), mille leidis Poola tudeng Mateusz Szyszka. Käesoleva töö raames uuritakse fragmenti nimega „Maria“, mis kaalub 172,2 g ja mille leidis Lundi Ülikooli doktorant Maria Hermann.



Joonis 2. Suurim kaalult leitud raudmeteoriit. Kollektiooni nr. TUG 1758. Eksemplari nr. 1758-14 (SARV, 2019).

Enne 2017. aasta ekspeditsiooni oli Czegka ja Tiirmaa hinnangul Kaali kraatrist kokku leitud 3,5 kg (Raukas, 2004) meteoorset materjali, millest suurim fragment peaaegu 30 g (Saarse *et al.* 1991). Materjali kogus on kasvanud 5,2 kilogrammini 2019. aasta seisuga. Enamik materjalist hoitakse Tartu Loodusmuuseumis ja osaliselt Tallinna tehnikaülikooli Geoloogia instituudis. Lisaks on Kaali meteoriidi fragmente jõudnud ka Moskva, Minski, Londoni, New Yorki, Berliini, Washingtoni, Tempesi, Jekaterinburgi ja Sankt-Peterburgi (Raukas, 2004).

4.2 Kaali meteoriidikildude varasemad uuringud

Esimesed Kaali meteoriidi keemilise koostise uuringud tehti 1938. aastal A. Väärismaa ja M. H. Hey poolt. Väärismaa leidis, et Fe sisaldus on 84,04%, Ni sisaldus 6,45% ja lahustumatut jääki 0,53% ning Fe:Ni vahekord 13. Hey sai Fe sisalduseks 91,50%, ja Ni sisalduseks 8,32%, Fe:Ni vahekorraga 11. Seejuures täheldab Hey väikeses koguses Cu ja Co sisaldust (Spencer, 1938). Reinwaldti poolt kogutud meteoriidi materjali uurisid kaks vene geoloogi A. Zavaritski ja L. Kvaša aastal 1952, kus nad järeldasid, et Kaali meteoriit on jämedastruktuurne oktaedriit (Aaloe, 1958).

Yudin ja Smyshlyayev (1963) leidsid mineraloogilisel uurimisel, et meteoriit koosneb kamsiidist, milles Ni sisaldus ei ületa 5,5% ja taeniidiist, kus Ni sisaldus kuni 50%. Šreibersiiti leidub enamikel juhtudel rabiidi kujul, mille mahuline sisaldus meteoriidis on keskmiselt 1,7%. Sekundaarse mineraalina täheldati götiiti. Keemilise analüüsi järgi on meteoriidis keskmiselt 6,6% Ni ja 0,41% Co. Kamsiidi keskmine mahuline sisaldus on 96,4% ja lamellide laius on 1,5–2,5 mm ning selle järgi on määratud jämedastruktuurseks oktaedriidiks. Taeniiti on meteoriidis mahu järgi keskmiselt 1,8%, mis moodustavad kamsiidi lamellide vahele surutud 1–0,15 mm laiuseid ribasid. Harvemini moodustavad kamsiit ja taeniit plessiidivälju (Yudin & Smyshlyayev, 1963). Venemaa Teaduste Akadeemia Meteoriitide Komitees (KMET) klassifitseeriti Kaali meteoriit rühma IA ning struktuurselt jämedastruktuurseks oktaedriidiks, kus lamellide laius on 2 mm. Määrati ka jälgelementide sisaldusi (Table 3; Kracher *et al.* 1980).

VAGO poolt kogutud materjali mineraloogiliste uuringute käigus leiti plastilise deformatsiooni struktuure kamsiidis ja taeniidis ning hapra deformatsiooni jälgi kamsiidis, schreibersiidis ja oliiviini terades kamsiidis (Yudin *et al.* 1982). Kaks keemilist analüüsi tehti California Los Angelse ülikoolis (UCLA). Nende andmete põhjal klassifitseeriti Kaali meteoriit IAB kompleksi ja pearühma (MG) (Tabel 1; Wasson, 2002).

Tabel 1. Keemilised analüüsid tehtud KMET (Kracher *et al.* 1980) ja UCLA (Wasson & Kallemeyn, 2002).

Allikas	Cr (µg/g)	Co (mg/g)	Ni (mg/g)	Cu (µg/g)	Ga (µg/g)	Ge (µg/g)	As (µg/g)	Sb (ng/g)	W (µg/g)	Re (ng/g)	Ir (µg/g)	Pt (µg/g)	Au (µg/g)
KMET	-	-	73,6	-	74,9	293	-	-	-	-	2,8	-	-
UCLA	28	4,81	75,3	165	82,1	311	17	455	1	226	3,07	8	1,712
UCLA	17	4,7	75,5	153	78,2	-	18	690	0,87	266	3	<3,6	1,641

5 Materjal ja metoodika

Uuritav meteoriidifragment „Maria“ (172,2g) leiti 2017. aasta suvel Saaremaal Kaalis peakraatri vahetus läheduses. Meteoriidifragmendi leidis Lundi Ülikooli doktorant Maria Hermann, European Astrobiology Campus astrobioloogia ja meteoriitika kursuse raames.

Enne analüüse lõigati meteoriidifragment pooleks ja lõigatud pind lihviti liivapaberitega kareduseni 4000 ning seejärel lihviti pinda monokristallilise teemant-abrasiivgeelidega. Abrasiivgeelide terade suurused olid lihvimise järjekorras vastavalt 6 µm, 3 µm ja 1 µm. Lihvitud pinda söövitati hiljem 10% lämmastikhappe (HNO₃) etanooli lahusega. Pind kaeti HNO₃ lahusega ja loputati seejärel Milli-Q veega ning seda korrati 5 korda. Söövitamise eesmärgiks oli välja tuua Widmanstätteni muster, et viia läbi struktuurne klassifikatsioon. Söövitatud pind andis ka võimaluse paremaks orienteerumiseks meteoriidil, et ICP-MS-LA-ga teha punktmõõtmisi.

Pinda vaadeldi skaneeriv elektronmikroskoobi ZEISS EVO 15MA ja koos Oxford Aztec MAX80 energiadiispersiivse detektoriga (EDS) kõrgvaakumirežiimis. Vaatlused tehti enne ja pärast happega söövitamist.

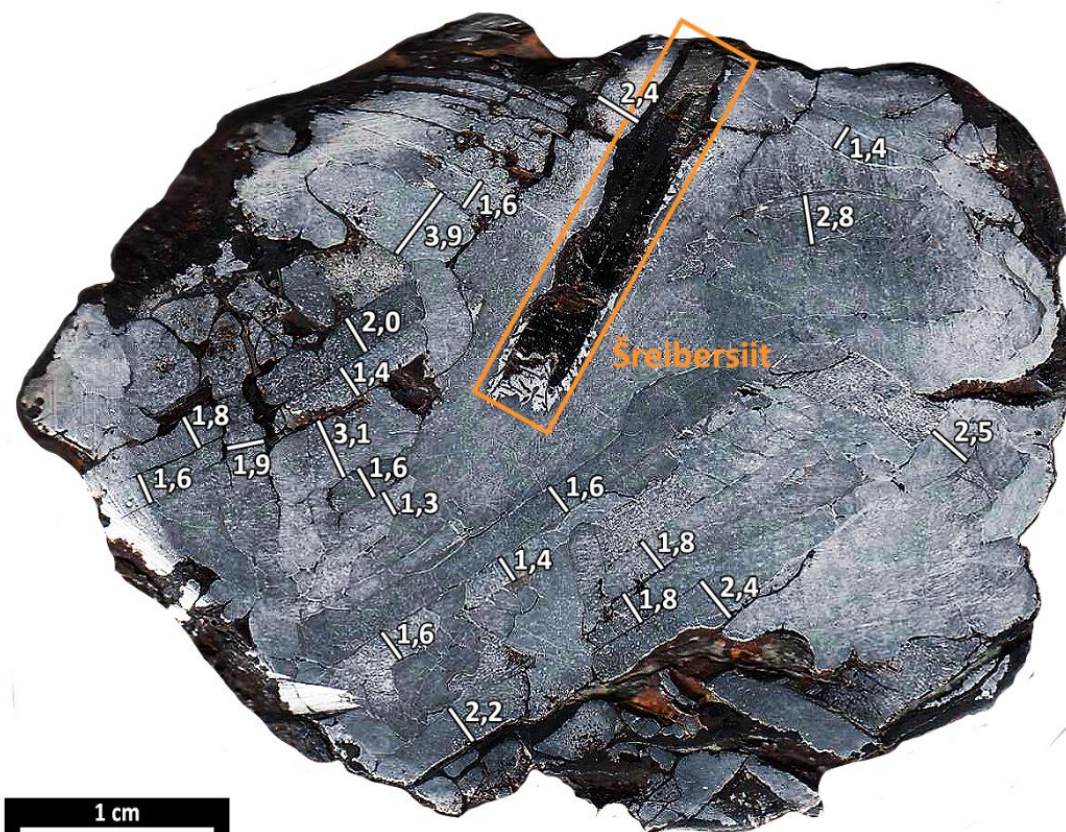
Jälgelementide sisalduste mõõtmine meteoriidiproovist teostati Cetac LSX-213 G2+ laserablatsiooni süsteemiga, mis oli varustatud HelEx II kahekambrilise ablatsioonirakuga. Laserablatsiooni süsteem oli ühendatud Agilent 8800 ICP-MS spektromeetriga, millega teostati jälgelementide kvantifitseerimine. Laserablatsiooni süsteemi opereeriti järgmistel tööparameetritel: laserkiire diameeter 100µm, laserkiire tulistamissagedus 10Hz, laserkiire võimsus proovi pinnal 2,35 J/cm². Ablatsioonisignaale koguti 60 s, millest esimesed 20 sekundit moodustas tausta mõõtmine ning 40 s vältel koguti analüütilist signaali. ³¹P ja ³⁴S signaale koguti ühes mõõtettsükli 5 ms, ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ¹⁰³Rh, ¹⁸⁵Re, ¹⁹⁵Pt ja ¹⁹⁷Au 7 ms, ⁷¹Ga ja ⁷²Ge 12 ms ning ¹⁹³Ir 13,1 ms. Kõigi mõõdetud elementide summarne mõõtettsükli pikkus oli 0,2 s. Sisestandardi elemendina kasutati ⁵⁶Fe. Kamasiidi puhul kasutati FeO sisaldust 118,15%, taeniidi puhul 65% ja schreibersiidi puhul 80%, mis vastasid vastavate faaside keskmisele Fe sisaldusele SEM-EDS mõõtmiste alusel, mis viidi üle oksiidsele kujule. Kalibratsioonistandardina kasutati USGS GSD-1G standardit, mille sisaldustena kasutati GeoReM (Geological and Environmental Reference Materials, 2019) andmebaasi eelistatud

sisaldusi. Erandiks olid Re ja Ir , mille sisaldusena kasutati vastavalt 4.87 mg/kg ja 6 mg/kg. Kvaliteedikontrolli proovidenäidena kasutati USGS BCR2-G ja NIST 610 standardeid.

6 Tulemused

6.1 Makroskoopiline kirjeldus

Makrotekstuudid tulid meteoriidilihvitud pinnal välja happega söövitamisel. Pinnal on näha erineva laiusega ja pikliku ehitusega lamelle ehk Widmanstätteni mustrit. Lamellide laiused jäävad vahemikku 1,2–4 mm (Joonis 3). Keskmine lamellide laius on 2,0 mm (n=20), kuuludes seega tekstuuri klassi Og ehk jäme oktaedriit (Buchwald, 1975).

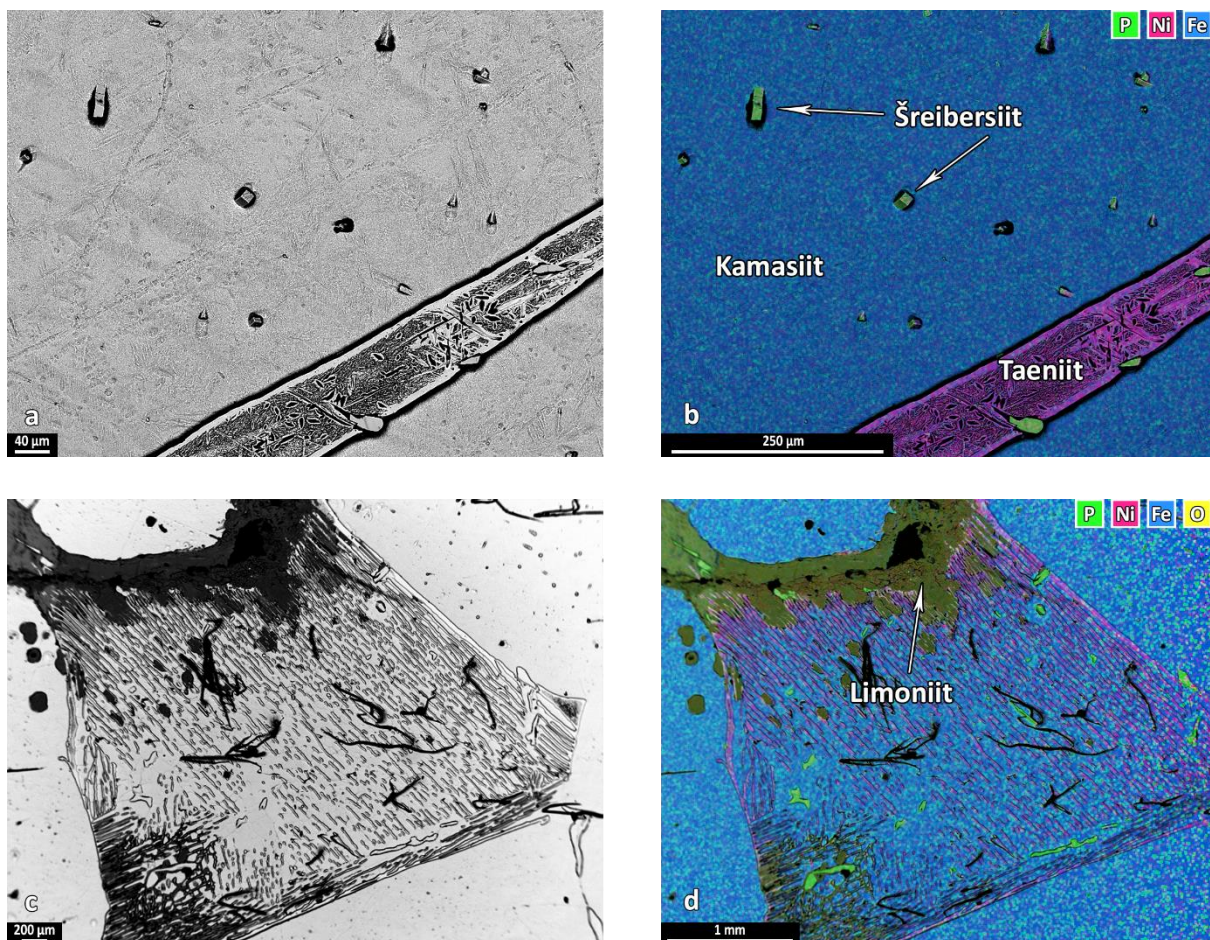


Joonis 3. Happega söövitatud meteoriidifragmendi Maria lamellide laiused millimeetrites ja meteoriidiläbiv suurem šreibersiidi kristall.

6.2 Mikroskoopiline mineraloogia ja petrografia kirjeldus

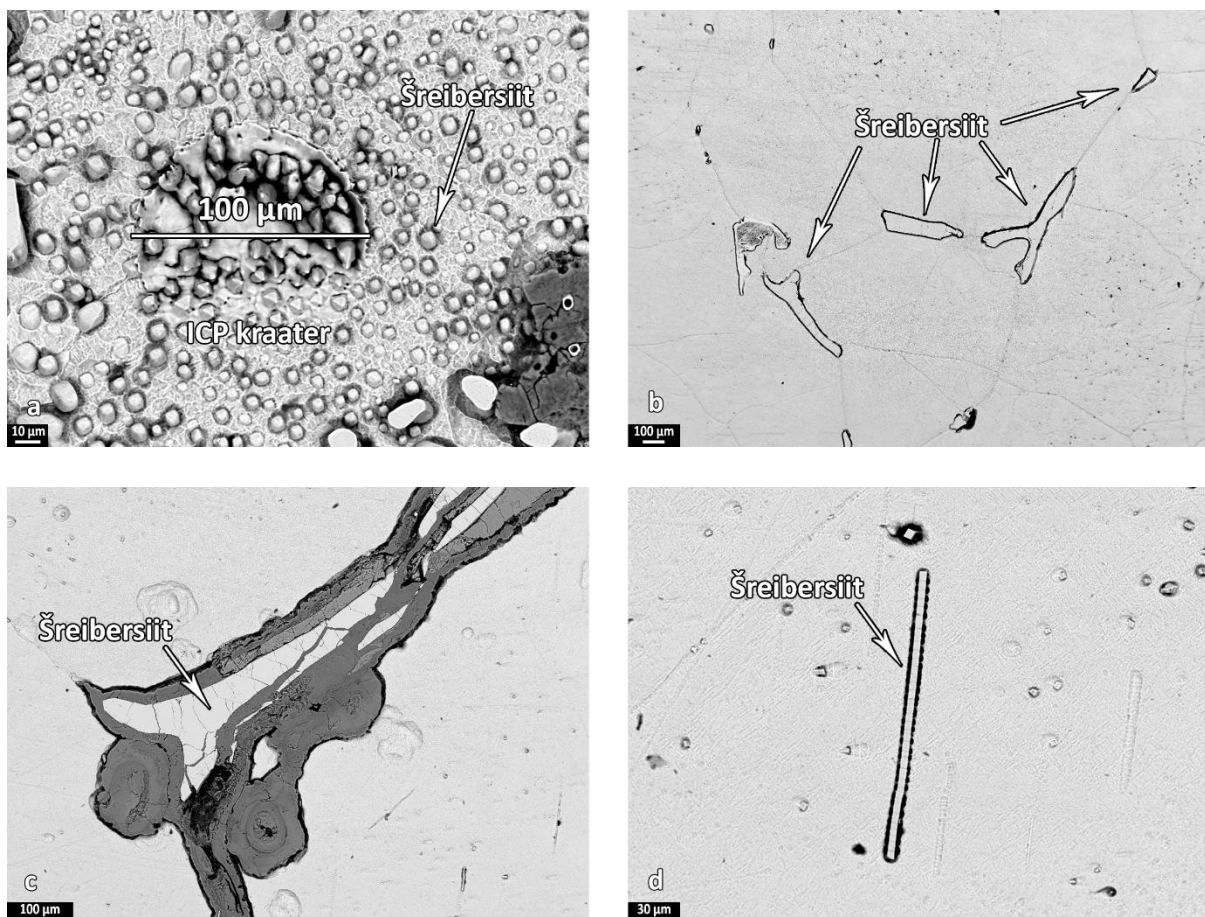
Meteoriidifragmendi mikrotekstuure ja mineraloogiat kirjeldati skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM). Tagasihajunud elektronide detektoriga saadud kujutise (*back-scattered electron image* – BSE) heledus sõltub sellest, mis on elektronkiirega pommitava materjali keskmine aatommass – mida raskem aatommass seda heledam. Piltidel olevad heledamad kohad on Ni rikkamad faasid e taeniit ja tumedamad Fe rikkamad e kamasiit.

Elementide jaotuse kaardistamine EDS-ga toob selgelt välja erinevad faasid meteoriidis. Kui vaadata elementide jaotuse pildil Ni rikkamaid faase, siis on see vastavuses BSE kujutisel heledamate kohtadega (Joonis 4 a ja b). Lisaks põhifaasidele on välja toodud ka sekundaarse mineraalina limoniit, mis on tekkinud meteoriidi pinnale õhus oksüdeerumise käigus (Joonis 4 c ja d).



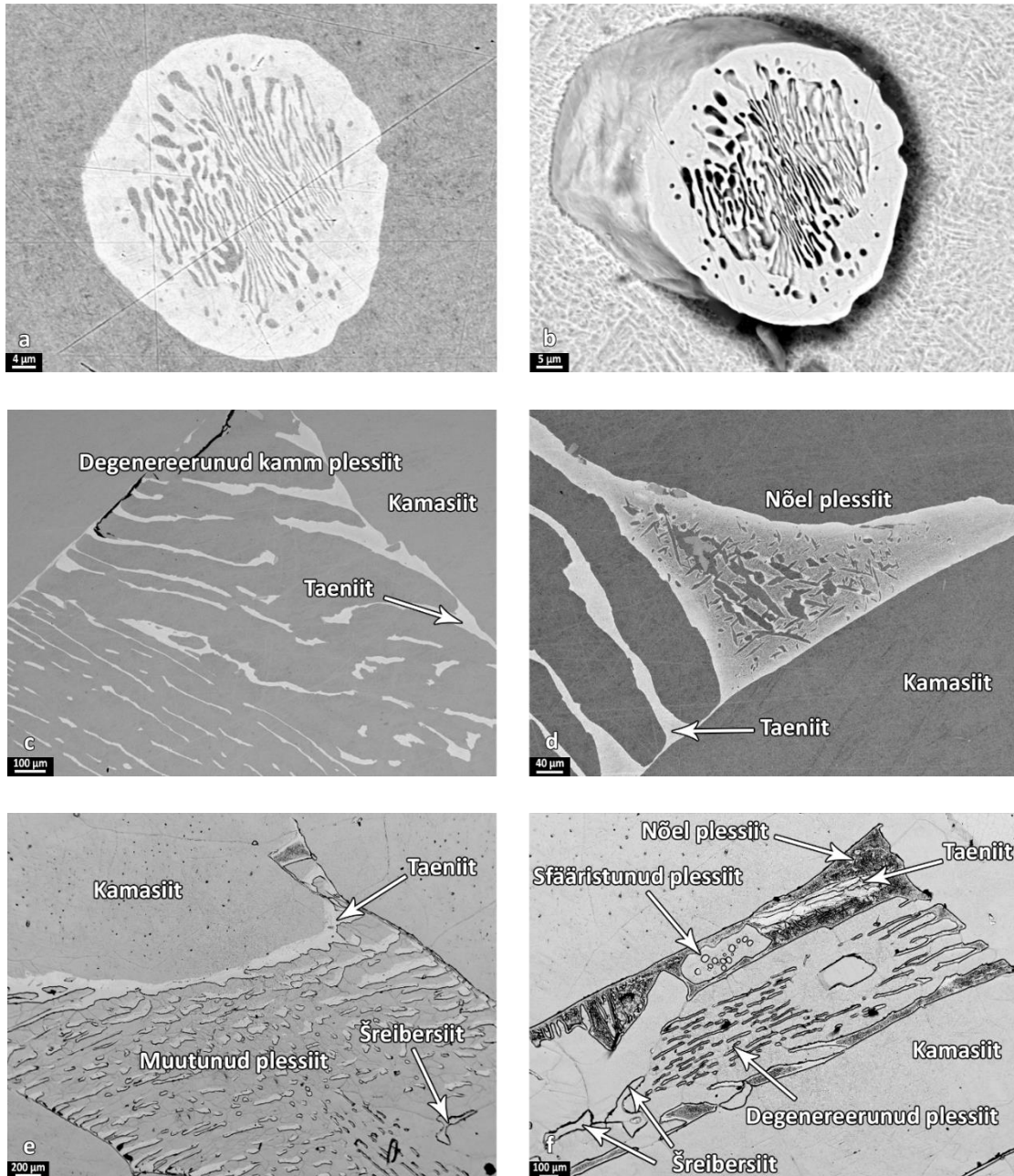
Joonis 4. BSE foto (a) ja (c) ning sama ala EDS keemiline kaardistus vastavalt (b) ja (d).

Kaali meteoriid koosneb peamiselt kolmest mineraalst: kamsiit, taeniit ja šreibersiit. Domineerivaks faasiks on kamsiit, mis esineb massiivsete kristallitidena, milles esinevad taeniidi (Joonis 4 a ja b) ja šreibersiidi erineva suurusega suletised (Joonis 5 b ja c). Taeniit esineb ~55 μm laiuste piklike kuni paari cm pikkuste vöönditena (Joonis 4 a ja b) või moodustab koos kamsiidiga väiksemaid läbipõimunud agregate e plessiite (Joonis 6). Šreibersiidi kuju on varieeruv moodustades mitmesaja mikroni pikkuseid ja mõne mikroni laiuseid kepikesi (Joonis 5 d) ning mõne mikroni suuruseid ümaraid kristalle (Joonis 5 a). Šreibersiidi kristallid on selgelt välja tulnud pärast happega söövitamist, olles happele vastupidavam kui ümbritsev kamsiit. Šreibersiit esineb tihti kamsiidi kristallide liitumispunktides viidates sellele, et šreibersiit moodustus hiljem kui kamsiit (Joonis 5 b ja c). Esineb ka üks suurem makroskoopiliselt eristuv šreibersiidi kristall, mis on 2,64 cm pikk ja u 3,64 mm lai (Joonis 3).



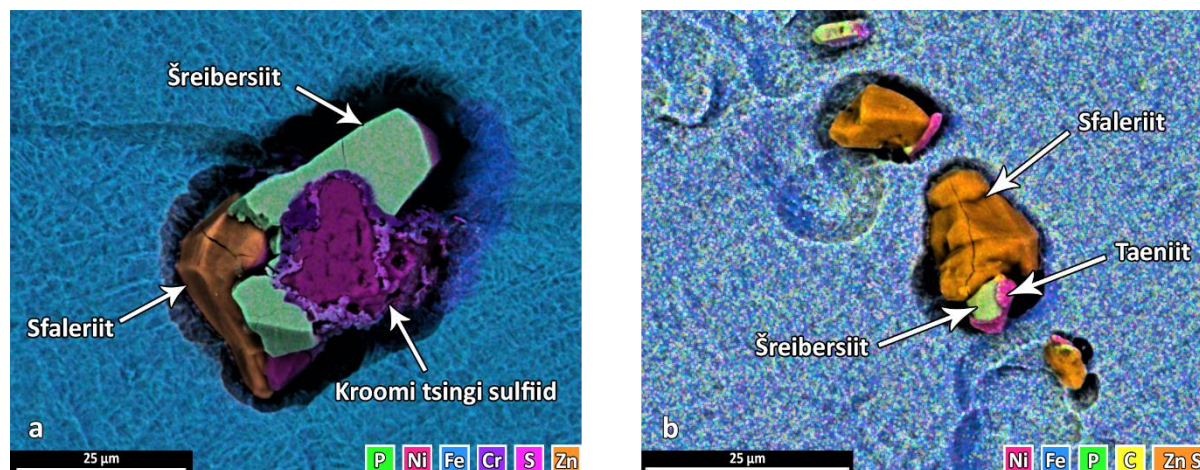
Joonis 5. BSE kujutised, kus on näha erineva kujuga šreibersiidi kristalle ning joonisel (a) on näha LA-ICP-MS laseriga punkt mõõtmisel tekkinud kraatrit.

Meteoriidis on näha plessiite, mis klassifitseeriti vastavalt nende morfoloogiale (Buchwald, 1975). Joonisel 6 a on degenerereerunud rakuline plessiit enne happega söövitamist ning joonisel 6 b pärast happega söövitamist. Kokku eristati antud töös neli erinevat tüüpi plessiite: nõel plessiit (Joonis 6 d ja f), degenerereerunud plessiit (Joonis 6 a, c ja f), muutunud plessiit (Joonis 6 e), sfäärilistunud plessiit (Joonis 6 f). Joonisel 6 b ja f olevad tumedad kohad on happega söövitamisel tekkinud tühimikud.



Joonis 6. Meteoriidi BSE fotod erineva morfoloogiaga plessiidest. Fotod degenerereerunud rakulisest plessiidist enne (a) ja pärast happega söövitamist (b). Fotod tehtud enne (b ja c) ja pärast happega söövitamist (e ja f). Hall on kamasiit ja helehall on taeniit.

Meteoriidis täheldati kahes kohas mõne mikroni suuruseid ksenomorfseid kohati kihilisi ning lõhelisi suletisi (Joonis 7). Suletised koosnevad peamiselt Zn ja S. Elementkoostise järgi võib arvata, et elementkaardil oranži faasi puhul on tegu sfaleriidi, roheka faasi puhul šreibersiidi, lilla faasi puhul hetkel tundmatu kroomi-tsingi sulfiidiga ja roosa faasi puhul taeniidiga, mida ümbritseb massiivne kamasiiit.

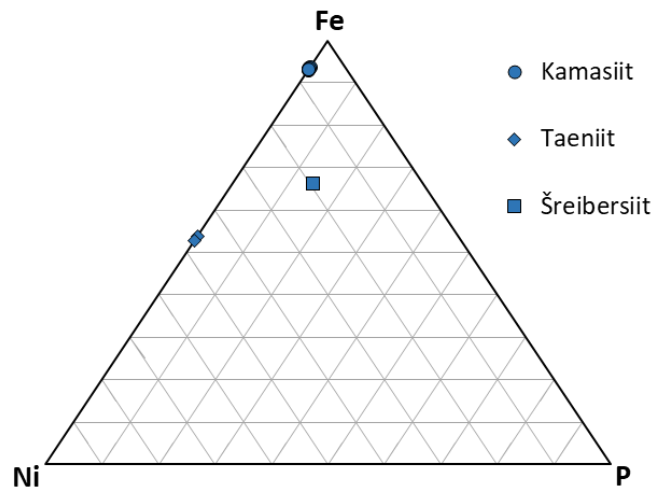


Joonis 7. EDS keemiline kaardistus mikrosuletistest.

Tabelis 3 ja joonisel 8 on esitatud energiadiispersiivse detektoriga (EDS) tehtud punktanalüüside tulemused, mida analüüsiti LA-ICP-MS teostatud analüüside (Joonis 9) kõrvalt. Kamasiiidi keskmine rauasisaldus on $90,57 \pm 3\%$. Ni sisaldus jääb kamasiidis 6–7% vahele. Taeniidis on Fe sisaldused kamasiiidi omadest peaaegu 2 korda väiksemad jäädes 50% piiresse ning Ni sisaldused 7 korda suuremad jäädes 44% piiresse. Šreibersiit sisaldab lisaks Fe ja Ni fosforit. P sisaldus jääb 13%, Ni sisaldus 18% ning Fe sisaldus 62% piiresse.

Tabel 3. EDS keemilised analüüsid massiprotsentides. Punkti nr tähistab EDS mõõtmiste asukohti joonisel 9.

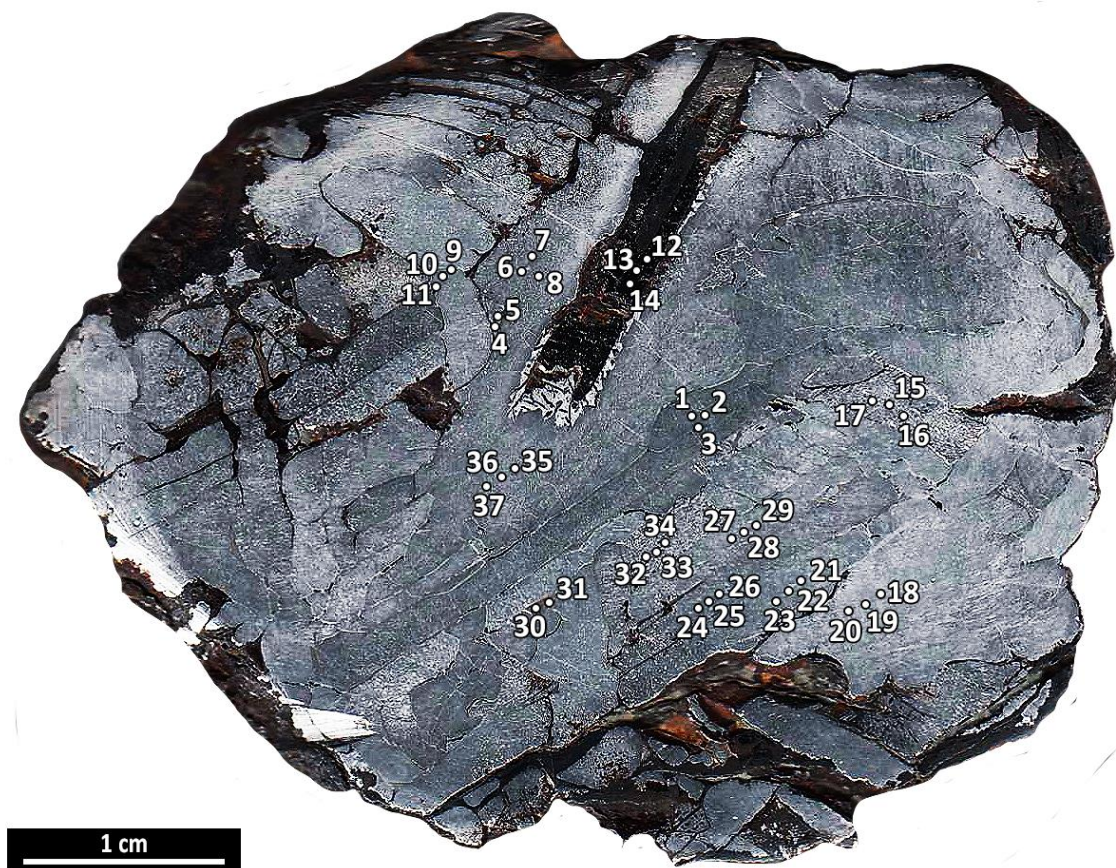
Punkti nr	Faas	P	Fe	Ni	C	O	Total
13	Šreibersiit	13,36	61,77	18,18	2,48		95,79
14	Šreibersiit	13,67	63,56	18,82	2,2	1,93	100,18
6	Kamasiiit		89,79	6,41	1,5		97,7
7	Kamasiiit		89,17	6,69	1,58		97,44
9	Kamasiiit		86,7	6,27	2,47		95,44
11	Kamasiiit		88,14	6,44	1,67		96,25
35	Kamasiiit		93,1	6,26	1,69		101,06
37	Kamasiiit	0,07	93,08	6,27	1,44		100,86
1 ja 3 vahelt	Kamasiiit	0,08	91,55	6,66	1,33		99,62
34	Kamasiiit		91,83	6,4	1,57		99,8
32 ja 33 vahelt	Kamasiiit		91,81	6,78	1,46		100,05
30	Taeniit	0,07	51,19	43,71	3,55	4,06	102,57
31	Taeniit		49,93	44,65	3,4	4,08	102,06



Joonis 8. EDS analüüside tulemused (wt%) Fe-Ni-P kolmnurkdiagrammil grupeeritud vastavalt mineraloogiale (kamasiit, taeniit ja šreibersiit).

6.3 Jälgelementide jaotus Kaali meteoriidis

Põhielementide, plaatina grupi elementide (PGE) ja teiste jälgelementide kontsentratsioonide mõõtmine tehti laser-ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetrilisel (LA-ICP-MS) meetodil (Tabel 4). Mõõtmised tehti meteoriidi pinnal punktanalüüsidenä erinevatest lamellidest (Joonis 9). Jälgelemendid jagunevad kamasiidi, taeniidi ja šreibersiidi vahel väga erinevalt. Kamasiidis on Co, Ga, Ge, Ir ja Au keskmised sisaldused (n=32) järgmised: Co=4778,5 ppm, Ga=72,6 ppm, Ge=244,6 ppm, Ir=3,3 ppm ja Au=1,3 ppm. Šreibersiit on vaesustunud Ga, Ge ja Ir suhtes, kus Ga ja Ir sisaldused on <1 ppm ning Ge <3 ppm. Co sisaldused on šreibersiidis kamasiidiga võrreldes 2 korda väiksemad (~2,120 ppm). Taeniit, vastupidiselt, on nende elementide suhtes rikastunud v.a Ir, mille sisaldused on sarnased kamasiidile ja Co, mille sisaldused on võrreldes kamasiidiga 9 korda väiksemad (~525 ppm). Ga sisaldused on 4 korda kõrgemad (~300 ppm), Ge sisaldused peaaegu 2 korda kõrgemad (~410 ppm) ja Au sisaldused 8 korda kõrgemad (~11 ppm) kui kamasiidis.

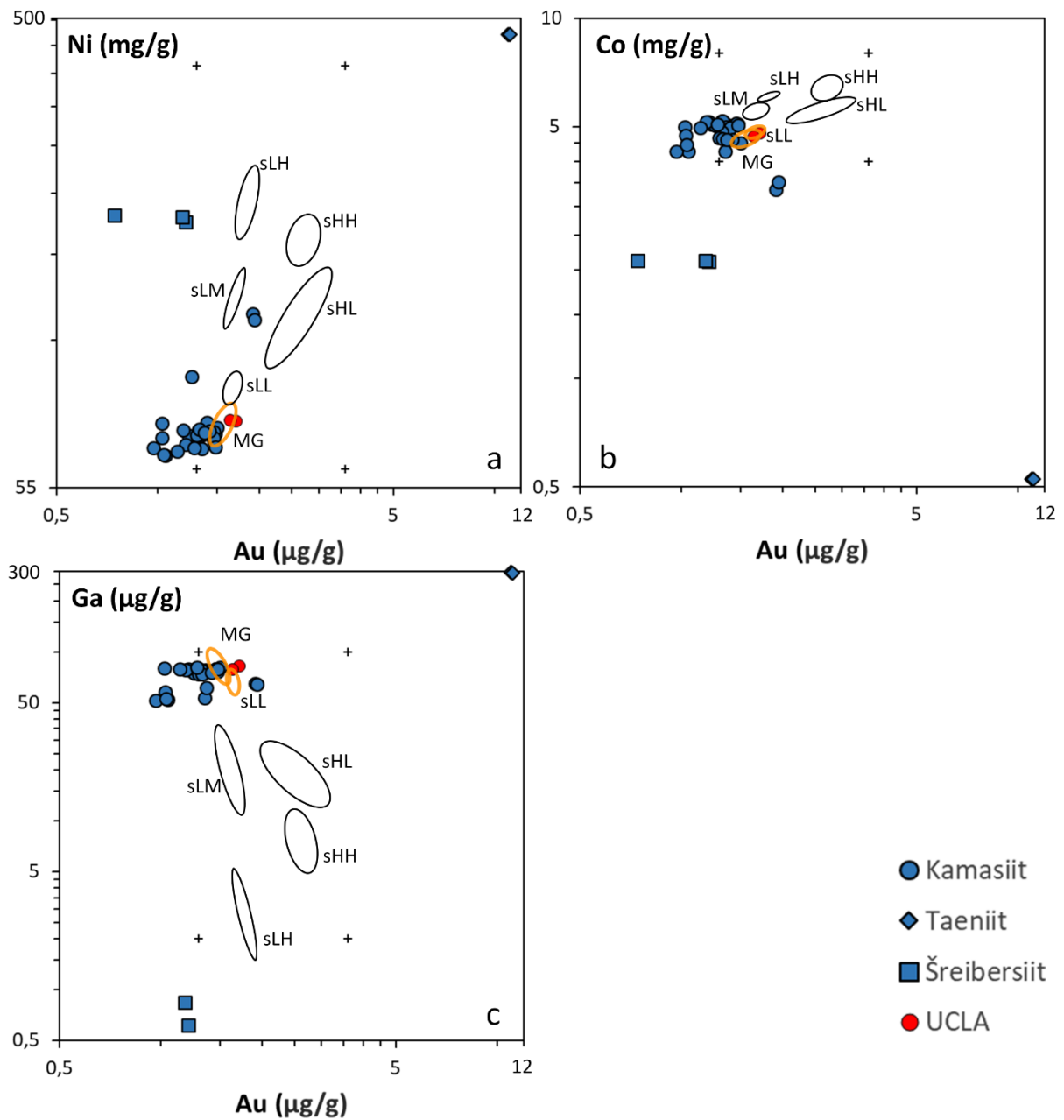


Joonis 9. LA-ICP-MS punktmõõtmiste asukohad ja vastavad punktide numbrid meteoriidil.

Tabel 4. LA-ICP-MS mõõtmistulemused, punktide asukoha meteoriidil on näidatud joonisel 9.

Punkt/element	Fe(%)	Ni(%)	P (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Re (ppm)	Ir (ppm)	Pt (ppm)	Au (ppm)
P1	91,8±2,9	7±0,2	827,5±536,3	7,9±6,5	5103,4±163,2	128,2±4,4	28,3±1,7	76,4±2,5	253,7±8,9	0,3±0	3,2±0,3	6,3±0,5	1,4±0,1
P2	91,8±2,9	7,1±0,2	1407±913,7	8,1±3,4	5066,8±162,1	130±4,5	29,5±1,7	76,2±2,5	256,2±9	0,2±0	3,4±0,3	6±0,5	1,5±0,1
P3	91,8±2,9	6,9±0,2	834,3±543,8	9,6±4,4	4984,5±159,5	127,8±4,4	28,3±1,8	77,1±2,5	255±9	0,1±0	3,3±0,3	6,2±0,5	1,3±0,1
P4	91,8±2,9	12,4±0,4	245±165,7	72,1±7,6	3347,2±107,2	319,2±11	64,6±3,8	65,2±2,2	165±6	0,3±0,1	3,7±0,4	6,6±0,6	1,9±0,2
P5	91,8±2,9	12,1±0,4	365,4±241,2	27,7±4,5	3511,4±112,4	301,7±10,4	58,5±3,3	64,2±2,1	158±5,7	0,1±0	3,8±0,4	7,4±0,6	1,9±0,2
P6	91,8±2,9	6,9±0,2	598,7±393,5	8,1±3,1	5051,9±161,8	130,4±4,5	25,5±1,6	78,9±2,6	270±9,6	0,2±0	3,6±0,4	6,7±0,6	1,5±0,1
P7	91,8±2,9	7,3±0,2	663,6±437,6	10,1±3,9	4512,8±144,5	134,2±4,7	21,7±1,5	80,9±2,7	271,8±9,7	0,2±0,1	3,5±0,4	6,2±0,6	1,5±0,1
P8	91,8±2,9	7,5±0,2	2398,4±1580,6	8,3±3,2	4983,7±159,7	136,7±4,7	20,8±1,4	80,1±2,6	268,8±9,6	0,2±0	3,5±0,4	6±0,5	1±0,1
P9	91,8±2,9	7,2±0,2	899,8±595	7,6±2,9	5106±163,6	133±4,6	24,6±1,5	78,8±2,6	257,8±9,2	0,2±0	3,4±0,4	6,5±0,6	1,5±0,1
P10	91,8±2,9	6,9±0,2	476,2±317	9±3,6	4974,1±159,5	125,5±4,4	16,8±1,3	77,5±2,6	256,2±9,2	0,2±0	3,3±0,4	5,9±0,5	1,3±0,1
P11	91,8±2,9	7±0,2	554,9±369,3	7,1±2,8	5080,6±162,9	128,5±4,5	16,7±1,2	77,4±2,6	256,5±9,2	0,2±0	3,3±0,4	6,7±0,6	1,2±0,1
P12	62,2±2	19,2±0,6	143440,7±95466,5	5,5±2,1	2108,9±67,7	311±10,7	1±0,4	0,6±0,1	1,3±0,4	0,1±0	0,1±0	0,6±0,1	1,2±0,1
P13	62,2±2	19,7±0,7	142708,8±95220,5	18,8±2,8	2126,5±68,3	358,4±12,4	1,1±0,4	0,8±0,1	2,4±0,5	0,1±0	0,2±0	0,9±0,1	1,2±0,1
P14	62,2±2	19,8±0,7	145773±97512,6	9±2,1	2126,4±68,3	308,8±10,7	0,8±0,3	0,4±0,1	2,3±0,4	0,1±0	0,1±0	0,8±0,1	0,7±0,1
P15	91,8±2,9	6,4±0,2	344,5±236,5	11,4±7,4	4262,7±137,2	63,2±2,3	2,9±0,8	52,4±1,8	208,4±7,8	0,3±0,1	3,2±0,4	6,3±0,6	1,1±0,1
P16	91,8±2,9	6,6±0,2	639,1±436	11,1±4,7	4260,8±137,3	72,9±2,7	1,9±0,8	53,3±1,8	208,8±7,9	0,3±0,1	3,2±0,4	5,6±0,6	1,4±0,1
P17	91,8±2,9	6,6±0,2	471,6±323,2	9,9±3,9	4281,4±138	71,6±2,6	3,3±0,8	51,7±1,8	210,4±8	0,2±0,1	3,2±0,4	5,8±0,6	1±0,1
P18	91,8±2,9	7±0,2	647,3±443,4	9,3±4,2	5093,8±164,3	122±4,3	20,5±1,6	78,8±2,7	255,4±9,7	0,2±0,1	3,3±0,4	5,7±0,6	1,5±0,1
P19	91,8±2,9	6,7±0,2	448,5±308,6	8±3,1	5161,5±166,6	122±4,3	24,7±1,7	78,8±2,7	256,4±9,8	0,2±0	3,2±0,4	5,7±0,6	1,2±0,1
P20	91,8±2,9	7±0,2	639,2±439,9	7,7±3,3	5184,5±167,4	128,7±4,6	24,5±1,7	77,4±2,6	257,4±9,9	0,1±0	3,3±0,4	5,6±0,6	1,3±0,1
P21	91,8±2,9	9,3±0,3	8720,5±6002,2	8±3,1	5041,7±162,9	149,1±5,3	26,2±1,8	74,6±2,6	248,7±9,6	0,2±0	3±0,4	5,9±0,6	1,3±0,1
P22	91,8±2,9	7,1±0,2	692,2±478,6	7±2,8	5194,9±168	126±4,5	24,9±1,7	76,8±2,6	256,4±9,9	0,1±0	3,4±0,5	5,9±0,6	1,3±0,1
P23	91,8±2,9	7,2±0,2	1147,8±794,7	6,9±2,7	5154,6±166,8	130,3±4,6	25,6±1,7	78,2±2,7	252,7±9,9	0,2±0	3,3±0,4	6,6±0,7	1,2±0,1
P24	91,8±2,9	7,3±0,2	666,5±463,3	6,7±2,6	5004,1±162	129,1±4,6	32,6±2,1	77,9±2,7	260,7±10,2	0,2±0	3,4±0,5	5,5±0,6	1,4±0,1
P25	91,8±2,9	7,5±0,3	1307,3±910	7±2,7	4963,6±160,8	135,4±4,8	34,7±2,2	77,7±2,7	262,2±10,4	0,3±0	3,4±0,5	5,6±0,6	1,4±0,1
P26	91,8±2,9	7,2±0,2	732,9±512,3	7,6±2,9	4828,9±156,6	126,6±4,6	31,4±2,1	77,9±2,7	255,4±10,2	0,1±0	3,3±0,5	5,7±0,6	1,3±0,1
P27	91,8±2,9	7±0,2	601,9±422,6	8,4±3,2	4647±150,8	121±4,4	29,5±2,1	73,6±2,6	246,8±9,9	0,2±0	3,1±0,5	5,4±0,6	1,3±0,1
P28	91,8±2,9	7,2±0,2	928,7±652,4	8,5±3,3	4630,4±150,4	127,3±4,6	27,6±2	73,9±2,6	246,2±10	0,1±0	3,3±0,5	6,4±0,7	1,3±0,1
P29	91,8±2,9	7,2±0,2	773,7±545,5	8,7±3,4	4599±149,5	123,5±4,5	31,1±2,2	75,1±2,6	244,1±9,9	0,2±0	3,1±0,5	5,7±0,7	1,4±0,2
P30	50,5±1,6	46,3±1,6	220,8±162	34±5,1	525±17,1	2090,8±74,4	274,4±15,4	294±10,2	410,6±16,7	0,4±0,1	3,5±0,5	10,6±1,2	11±0,9
P31	50,5±1,6	46,4±1,6	271,8±197,3	36,9±5,2	524,3±17,1	2102,1±75	275,3±15,5	290,7±10,1	416±17,1	0,2±0,1	3,3±0,5	9,6±1,1	11,1±0,9
P32	91,8±2,9	7,1±0,2	430,6±306,8	6,5±2,5	4603,1±150	94,5±3,5	8,5±0,9	61,6±2,2	228,2±9,5	0,2±0	3,4±0,5	6,2±0,7	1,4±0,1
P33	91,8±2,9	7±0,2	496,9±354,4	5,9±2,3	4729,3±154,3	80,1±2,9	5,9±0,8	58,1±2,1	225,8±9,4	0,1±0	3,4±0,5	6,3±0,7	1±0,1
P34	91,8±2,9	6,4±0,2	375,3±269,9	7,4±2,9	4459,2±145,6	66,2±2,5	5,4±0,8	52,9±1,9	221,8±9,3	0,1±0	3,1±0,5	5,1±0,6	1±0,1
P35	91,8±2,9	6,5±0,2	692,4±496,3	7,4±2,9	4962±162,2	124,3±4,6	16,7±1,4	78,9±2,8	269,3±11,4	0,1±0	3,2±0,5	5,7±0,7	1,1±0,1
P36	91,8±2,9	6,6±0,2	826±593,1	7,1±2,8	5085,2±166,4	125±4,6	17,5±1,4	80,5±2,9	271,9±11,6	0,2±0,1	3,2±0,5	6±0,8	1,3±0,1
P37	91,8±2,9	6,6±0,2	681,5±491	7,4±2,7	5042,7±165,1	125±4,6	16,6±1,4	78,9±2,8	270,1±11,6	0,2±0,1	3,3±0,6	6,4±0,8	1,5±0,2

2002) ja antud töös teostatud LA-ICP-MS mõõtmistulemused ning varasemalt publitseeritud andmed.



Joonis 11. Keemilise klassifikatsiooni graafikud , kus on välja toodud IAB kompleksi alarühmade väljad, LA-ICP-MS mõõtmistulemused ja varasemalt UCLA-s teostatud mõõtmised (Wasson, 2002).

Eelnevalt on Kaali meteoriit klassifitseeritud rühma IA (praeguse klassifikatsiooni järgi kuulub IA rühm IAB kompleksi; Kracher *et al.* 1980) ning IAB kompleksi ja pearühma (MG) (Wasson &

Kallemeyn, 2002). Käesoleva töö mõõtmistulemuste põhjal tehtud graafikutel (Joonis 10 ja 11) on näha, et klassifitseerimiseks sobivad ainult kamasiidi põhi- ja jälgelementide kontsentratsioonid.

Ni ja Ir kontsentratsioonide suhte põhjal võib järeldada, et Kaali meteoriid kuulub IAB kompleksi, sest enamik graafikule (Joonis 10 a) kantud tulemustest jäävad IAB väljale. Ni ja Ge kontsentratsioonide suhted joonisel 10 b näitavad, et valdav osa punktidest jäävad rühma IA väljale või selle vahetus lähedusse. Osad punktid on väiksema Ge kontsentratsiooniga ning need grupeeruvad rühma IC väljale. Samas, vaadates joonist 10 a, siis on selgelt näha, et ükski punkt ei asetse rühma IC väljal. Sellest tulenevalt võib järeldada, et Kaali meteoriid pigem ei kuulu rühma IC ja joonise 10 b graafikut vaadates võib Kaali meteoriid paigutada IAB kompleksi. Joonisel 11 esitatud Ni, Co, Ga ja Au kontsentratsioonid näitavad suurt varieeruvust. Sellele vaatamata on Kaali meteoriid jälgelementide pilt kõige sarnasem pearühmale (MG). Punktide asetsevad MG väljas või selle vahetus läheduses. Seega võib järeldada, et Kaali meteoriid on koostiselt kõige lähedasem IAB kompleksile pearühmale (MG) ning antud töös teostatud analüüsid ühtivad varem publitseeritud andmetega.

Varasemates töödes pole Kaali meteoriidis esinevatele plessiididele suuremat rõhku osutatud. Antud töös on kirjeldatud nelja erinevat tüüpi plessiite (Joonis 6), mida võrreldi Buchwald (1975) poolt kirjeldatud erineva morfoloogiaga plessiididega. Kõige täpsem nimetus on antud joonisel 6 f sfääristunud plessiidile, mis morfoloogiliselt on väga sarnane Buchwaldi toodud näitele. Joonisel 6 a degenerereerunud rakuline plessiid ja joonisel 6 d ja 2 f välja toodud nõeljad plessiidid vastavad Buchwaldi toodud kirjeldustele. Degenerereerunud ja muutunud plessiidid võivad olla kõik Buchwaldi poolt nimetatud plessiidid, mis on ebatäiuslikult arenenud. Võttes arvesse degenerereerunud ja muutunud plessiidide morfoloogilist varieeruvust ning vaadates Buchwaldi toodud plessiidide näiteid, on antud ülejäänud Kaali meteoriid plessiididele vastavad nimetused (Joonis 6). Süstemaatiline plessiidide keemiline ning morfoloogiline kirjeldamine nõuab aga edaspidiseid uuringuid. Need võivad anda infot kunagise meteoorse keha jahtumise kohta, kuna plessiidide morfoloogia on funktsioon meteoriid Fe, Ni ja P sisaldusest ning jahtumiskiirusest (Goldstein & Michael, 2006).

8 Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti 2017. aasta suvel leitud Kaali meteoriidifragmenti „Maria“. Eesmärgiks oli kirjeldada meteoriidi petrograafiat ja geokeemiat ning saadud tulemusi võrrelda varasemalt saadud tulemustega.

Domineerivaks faasiks on kamsiit, mis esines massiivsete kristallitidena, mida liigestab taeniidi ja šreibersiidi erineva suurusega suletised. Kirjeldati erineva kujuga šreibersiidi kristalle, mis varieerusid mitmesaja mikroni pikkustest ja mõne mikroni laiustest kepikestest paari mikroniliste ümarate kristallideni. Kohati täitis šreibersiit kamsiidi kristallitide vahelist ruumi, viidates šreibersiidi hilisemale kristallisatsioonile. Meteoriidis leiti erineva morfoloogiaga plessiite ja sfaleriidi ning hetkel klassifitseerimata krooni-tsingi sulfiidi suletisi, millede detailne kirjeldus nõuab edasisi uuringuid.

Uurimustulemused kinnitasid eelnevat Kaali meteoriidi klassifikatsiooni. Meteoriiit on tekstuurse klassifikatsiooni järgi jäme oktaedriit (Og). Keemilise klassifikatsiooni alusel kuulub Kaali meteoriiit IAB kompleksi ning pearühma (MG).

Summary

The aim of this thesis was to characterise petrography and geochemistry of Kaali meteorite called Maria, which was found in the summer of 2017 and to compare it with previously published results.

Dominating phase is kamacite, which occurs as massive crystals and are divided by different size taenite and schreibersite inclusions. Various shaped schreibersite crystals were described, which size varied from few hundred microns lengthwise and few microns widthwise cuboids to few micron spherical crystals. In some spots schreibersite filled space between kamacite crystals, which points to later crystallisation of schreibersite. Plessites of different morphology were found in the meteorite. Also sphalerite and unknown chrome-zinc sulfide inclusions were found which detailed description needs further studies.

Research results confirmed previous Kaali meteorite classification. Meteorite is coarse octahedrite (Og) by structural classification and by chemical classification Kaali meteorite belongs to IAB complex and main group (MG).

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada juhendajat Timmu Kreitsmanni ning LA-ICP-MS analüüsidega abistamisel Päärn Paistet. Samuti Jüri Plado, kes võimaldas ligipääsu Kaali meteoriidile ning jagas Kaali kirjandust ja Kalle Kirsimäed, kes andis saadud tulemustele tagasisidet.

Kasutatud kirjandus

- Aaloe, A. (1958). Kaalijärve metoriidikraatri Nr.5 uurimisest 1955. aastal. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituudi Uurimused 2*: 111–113.
- Bronshten, V., Stanjukovits K. (1963). Kaali meteoriidi langemise tingimustest. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituudi Uurimused 11*: 73–83.
- Brown, H., Patterson, C. (1947). The Composition of Meteoritic Matter: II. The Composition of Iron Meteorites and of the Metal Phase of Stony Meteorites. *The Journal of Geology* 55, No 5: 508–510.
DOI: 10.1086/625461
- Buchwald, V. F. (1975). *Handbook of Iron Meteorites 1*. University of California Press, Oakland.
DOI: <http://hdl.handle.net/10524/33765>
- Campbell, A. J., Humayum, M. (1999). Trace Element Microanalysis in Iron Meteorites by Laser Ablation ICPMS. *Analytical Chemistry* 71, No 5: 939–946.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ac9808425>
- Geological and Environmental Reference Materials. (2019). Kasutatud 01.06.2019, georem.mpch-mainz.gwdg.de
- Goldstein, J. I., Michael, J. R. (2006). The formation of plessite in meteoritic metal. *Meteoritics and Planetary Science* 41, No 4: 553–570.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00482.x>
- Goldstein, J. I., Scott, E. R. D., Chabot, N. L. (2009). Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. *Geochemistry* 69, No 4: 293–325.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2009.01.002>
- Kracher, A., Willis, J., Wasson, T. (1980). Chemical classification of iron meteorites-IX. A new group (IIF), revision of IAB and III CD, and data on 57 additional irons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, No 6: 773–787.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90259-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90259-8)

- Krinov, E. L. (1961). The Kaalijärvi meteorite craters on Saaremaa Island, Estonia SSR. *American Journal of Science* 259, No 6: 430-440.
DOI: 10.2475/ajs.259.6.430
- Krot, A. N., Keil, K., Goodrich, C. A., Scott, E. R. D., Weisberg, M. K. (2003). Classification of Meteorites. In: Holland H. D., Turekian K. K. (eds), *Treatise on Geochemistry 1*. Elsevier Science, Netherlands, 114–115.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/01062-8>
- Losiak, A., Wild, E. M., Geppert, W. D., Huber, M. S., Jöeleht, A., Kriiska, A., Kulkov, A., Paavel, K., Pirkovic, I., Plado, J., Steier, P., Välja, R., Wilk, J., Wisniowski, T., Zanetti, M. (2016). Dating a small impact crater: An age of Kaali crater (Estonia) based on charcoal emplaced within proximal ejecta. *Meteoritics and Planetary Science* 51, No 4: 681–695.
DOI: <https://doi.org/10.1111/maps.12616>
- NASA Satellite Images. (2019). Kasutatud 01.06.2019,
<https://zoom.earth/>
- Nininger, H. H. (1945). Directions for the Etching and Preservation of Metallic Meteorites. *Meteoritics and Planetary Science* 3, No 11: 180–186.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1945.tb00044.x>
- Plado, J. (2012). Meteorite impact craters and possibly impact-related structures in Estonia. *Meteoritics and Planetary Science* 47, No 10: 1590–1605.
DOI: 10.1111/j.1945-5100.2012.01422.x
- Racki, G. Viik, T., Puura V. (2018). Julius Kaljuvee, Ivan Reinwald, and Estonian pioneering ideas on meteorite impacts and cosmic neocatastrophism in the early 20th century. *BSGF - Earth Sciences Bulletin* 189, No 3: 11: 1–20.
DOI: <https://doi.org/10.1051/bsgf/2018011>
- Rasmussen, K. L., Aaby, B., Gwozdz, R. (2000). The age of the Kaalijärvi meteorite craters. *Meteoritics and Planetary Science* 35, No 5: 1067–1071.
DOI: 10.1111/j.1945-5100.2000.tb01493.x

- Raukas, A. (2004). Distribution and composition of impact and extraterrestrial spherules in the Kaali area (Island of Saaremaa, Estonia). *Geochemical Journal* 38, No 2: 101–106.
DOI: 10.2343/geochemj.38.101
- Raukas, A., Pirrus, R., Rajamäe, R., Tiirmaa, R. (1995). On the age of the meteorite craters at Kaali (Saaremaa Island, Estonia). *Eesti Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituut*: 177–183.
- Raukas, A., Stankowski, W. (2011). On the age of the Kaali craters, Island of Saaremaa, Estonia. *Baltica* 24, No 1: 37–44.
- Reinwald, I. A. (1939). The Kaalijärv meteor craters (Estonia). *Tartu Ülikooli Geoloogia-Instituudi Toimetused* No 55: 1–19.
- Rubin A. E. (1997). Mineralogy of meteorite groups. *Meteoritics and Planetary Science* 32, No 2: 231-247.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1997.tb01262.x>
- Saarse, L., Rajamäe, R., Heinsalu, A., Vassiljev, J. (1991). The biostratigraphy of sediments deposited in the Lake Kaali meteorite impact structure, Saarmaa Estonia. *Bulletin of the Geological Society of Finland* 63, part 2: 129–139.
DOI: 10.17741/bgsf/63.2.006
- SARV: Eesti geokogude infosüsteem. (2019). Kasutatud: 01.06.2019,
<http://geokogud.info/specimen/305711#gallery-2>.
- Scott R. D., Wasson J. T., Buchwald V. F. (1973). The chemical classification of iron meteorites-VII. A Reinvestigation of irons with Ge concentrations between 25 and 80ppm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, No 8: 1957–1983.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90151-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90151-8)
- Stankowski, W. T. J., Raukas, A., Bluszcz, A., Fedorowicz, S. (2007). Luminescence dating of the Morasko (Poland), Kaali, Ilumetsa and Tsõõrikmäe (Estonia) meteorite craters. *Geochronometria* 28, No 1: 25–29.
DOI: 0.2478/v10003-007-0031-0

Spencer, L. J. (1938). The Kaalijärvi meteorite from the Estonian craters. *Mineral Magazine* 25: 75-80.

The Meteoritical Bulletin Database. (2019). Kasutatud: 01.06.2019,
<https://www.lpi.usra.edu/meteor/>

Veski, S., Heinsalu, A., Kirsimäe, K., Poska, A., Saarse, L. (2001). Ecological catastrophe in connection with the impact of the Kaali meteorite about 800–400 B.C. on the island of Saaremaa, Estonia. *Meteoritics and Planetary Science* 36, No 10: 1367–1375.

DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01830.x>

Veski, S., Heinsalu, A., Poska, A., Saarse, L., and Vassiljev, J. (2007). The physical and social effects of the Kaali meteorite impact—A review. In: Bobrowsky P. T., Rickman H. (eds) *Comet/Asteroid Impacts and Human Society*. Springer, Berlin, Heidelberg, 265–275

DOI: 10.1007/978-3-540-32711-0_15

Wasson, J. T., Choe, W. (2009). The IIG iron meteorites: Probable formation in the IAB core. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, No 16: 4879–4890.

DOI: 10.1016/j.gca.2009.05.062

Wasson, J. T., Kallemeyn, G. W. (2002). The IAB iron-meteorite complex: A group, five subgroups, numerous grouplets, closely related, mainly formed by crystal segregation in rapidly cooling melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, No. 13: 2445–2473.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00848-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00848-7)

Weisberg, M. K., McCoy, T. J., Krot, A. N. (2006). Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. In: Lauretta D. S., McSween H. Y. (eds) *Meteorites and the Early Solar System 2*. University of Arizona Press, US, Arizona, 19–52.

Worsham, E. A., Bermingham, K. R., Walker, R. J. (2016). Siderophile element systematics of IAB complex iron meteorites: New insights into the formation of an enigmatic group. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 188: 261–283.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.019>

Yudin I. A., Loginov V. N., Gmyra V. G., Koval V. I., Obotnin N. F. (1982). Secondary minerals and structures in iron fragments of the meteorite Kaali. *Astronomicheskii Vestnik* 16, No 4: 231–237.

Yudin I. A., Smyshlyayev, S. I. (1963). Mineragraphic and chemical studies of Kaali iron meteorite. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Geoloogia Instituudi Uurimused* 11: 53–59.

Lisad

Lisa 1. Ilmastikust mitte mõjutatud raudmeteoriitide mineraalid (Minerals of Unweathered Iron Meteorites; Buchwald, 1975).

Mineraali nimi	Keemiline koostis
Kamacite	α - Fe(Ni), Ni < 7.5%
Taenite	γ - Fe(Ni), Ni > 25%
Graphite	C
Diamond	C
Lonsdaleite*	C
Copper	Cu
Cohenite	(Fe,Ni) ₃ C
Haxonite*	(Fe,Ni) ₂₃ C ₆
Carlsbergite*	CrN
Schreibersite, rhabdite*	(Fe,Ni) ₃ P
Troilite	FeS
Mackinawite	FeS
Sphalerite	ZnS
Brezinaite*	Cr ₃ S ₄
Daubreeelite*	FeCr ₂ S ₄
Djerfisherite*	K ₃ CuFe ₁₂ S ₁₄
Chalcopyrite ^x	CuFeS ₂
Pentlandite ^x	(Fe,Ni) ₉ S ₈
Perryite*	Ni ₅ Si ₂
Chalcopyrrhotitc	CuFeS ₂
Ferromagnesian alabandite	(Fe _{0,2} Mg _{0,3} Mn _{0,5})S
Cristobalitec	SiO ₂
Tridymite	SiO ₂
Rutile	TiO ₂
Ilmenite	FeTiO ₃
Magnetite	Fe ₃ O ₄
Wüstite	Fe _{1-x} O
Chromitc	FeCr ₂ O ₄
Merrillite = whitlockite	Ca ₃ (PO ₄) ₂
Graftonite	(Fe,Mn) ₃ (PO ₄) ₂
Sarcopside	(Fe,Mn),(PO ₄),
Panethite*	Na ₂ Mg ₃ (PO ₄) ₂
Brianite*	Na ₂ MgCa(PO ₄) ₂
Farringtonite*	(Mg,Fe) ₃ (PO ₄) ₂
Chlorapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Zircon	ZrSiO ₄
Kosmochlor = ureyite*	NaCrSi ₂ O ₆
Krinovite*	NaMg ₂ CrSi ₃ O ₁₀
Yagiite*	(Na,K) _{1,5} Mg ₂ (Al,Mg,Fe) ₃ (Al ₂ Si ₁₀ O ₃₀)
Richterite, an amphibole	Na ₂ Ca(Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH,F) ₂
Olivine	(Mg _{1-x} Fe _x)SiO ₄
Orthopyroxenes	(Mg _{1-x} Fe _x)SiO ₃
Clino pyroxenes, including augite, pigeonite, diopside etc.	(Ca,Mg,Fe)SiO ₃
Plagioclase feldspars, albite	NaAlSi ₃ O ₈
anorthite	CaAl ₂ SiO ₈

Teadaolevalt ei leidu maistes kivimites* .

Sekundaarsed mineraalid, mis peamiselt või ainult tekkinud ilmastiku mõjul^x.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Imre Andreas Martin,

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

Kaali raudmeteoriidi petrograafiline ja geokeemiline kirjeldus

mille juhendajad on Timmu Kreitsmann ja Kalle Kirsimäe,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Imre Andreas Martin

03.06.2019