

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT
GEOLOOGIA OSAKOND

Helen Kõre

KARBONAADID EESTI EELKAMBRIUMI MURENEMISKOORIKUS
Bakalaurusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Peeter Somelar
Sirle Liivamägi

Kaitsmisele lubatud:
Juhendaja:

Allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

Sissejuhatus.....	3
1. Globaalsed sündmused Neoproterosoikumis	4
1.1. Paleogeograafia.....	4
1.2. Globaalsed jäätumised	5
1.3. Hapnikusündmus ja hulkraksete loomade teke.....	5
1.4. Anomaaliad süsinikuringes	6
2. Paleomullad, varasemad uuringud paleomuldadest ning kontinentaalsetest karbonaatidest	7
3. Eesti geoloogiline ehitus ja kristalliinse aluskorra murenemiskoorik	9
4. Materjal ja meetodika	11
5. Tulemused	13
5.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM).....	13
5.2. Isotoopanalüüsi tulemused	23
6. Arutelu.....	24
Kokkuvõte.....	26
Tänuavaldused	27
Summary	28
Carbonates in the Estonian Precambrian weathering crust.....	28
Kasutatud kirjandus.....	29

Sissejuhatus

Eesti kristalse aluskorra ülemine pind on tugevalt porsunud ja murenemist võib leida pea kõikjal Balti basseini pealiskorra all (Liivamägi jt., 2015). Balti murenemiskooriku paksus ulatub mõnest meetrist (mitme) kümnete meetriteni (Kuuspalu jt., 1971; Puura jt., 1983; Vanamb ja Kirs, 1990) ja murenemiskooriku vanuseks võib pidada umbes 560–600 Ma (Liivamägi jt., 2015).

Huvi Kvaternaari-eelsete murenemiskoorikute vastu on suur, sest nad võivad peegeldada atmosfäärse hapniku evolutsiooni sümbioosis bioevolutsiooniga (Kraus, 1999; Retallack, 2012, 2013; Campbell ja Squire, 2010; Och ja Shields-Zhou, 2012). Mitmed autorid on vaidlustanud Eelkambriumi murenemiskoorikute rolli primitiivsete ökosüsteemide ja kliimatingimuste säilitajatena (Sutton ja Maynard, 1996; Medaris jt., 2003). Samas on mitmed autorid näidanud, et olenemata hüdrotermaalsetest ja diageneetilistest muutustest on Proterosoikumi–Fanerosoikumi maismaalised murenemiskoorikud väga sarnased tänapäevaste murenemisprofiilidega ja seega võivad nad anda olulist informatsiooni oma tekkeaegsete murenemistingimuste kohta (Driese jt., 2007).

Murenemiskoorikutes esinevaid kontinentaalseid karbonaate on kasutatatud tihti paleokliima ja paleokeskkondade rekonstrueerimiseks (Brasier, 2011). Antud uurimistöö huviorbiidis on Eesti Eelkambriumi murenemiskoorikus moodustunud karbonaatsed pedogeensed mineraalid ning töö eesmärgiks on kirjeldada erinevatest Eesti puuraukudest kogutud Balti murenemiskooriku karbonaatide keemilist koostist, süsiniku isotoopkoostist ja morfoloogiat.

1. Globaalsed sündmused Neoproterosoikumis

Paleoproterosoikumis, ligikaudu 2,32–2,45 Ga tagasi toimus Maa ajaloo suur hapnikusündmus (Great Oxygenation Event), mille käigus hapniku tase atmosfääris tõusis 0,1%-ni selle tänapäevasest tasemest. Antud kogus hapnikku sai hukatuslikuks suurele osale seni elanud anaeroobidele, kuid andis võimaluse aeroobsete organismide arenguks (Joosu jt., 2015). Suurele hapnikusündmusele järgnes esimene teadaolev globaalne jäätumine ehk nn. Lumepalli Maa (Snowball Earth) sündmus, mil arvatavasti kogu Maa oli kaetud lume ja/või jääga. Neile Paleoproterosoikumi sündmustele järgnes rahulik aeg, mida kutsutakse igavaks miljardiks (Boring Billion) (Pierrehumbert jt. 2011).

Uuesti ärkas Maa Proterosoikumi viimases aegkonnas Neoproterosoikumis (541–1000 Ma tagasi). Taas hakkasid aset leidma globaalsed jäätumised, millele omakorda järgnesid soojemad perioodid. Lisaks iseloomustab Neoproterosoikumit veel hapniku sisalduse tõus atmosfääris tänapäevasele tasemele ehk 21%-ni, esimeste hulkraksete loomade ilmumine ning suured ent lühiajalised kõikumised süsinikuringes, mille taolisi rohkem Maa ajaloo ei leidu. Kõigi nende globaalsete sündmuste omavahelised seosed on tänapäevani üksnes spekulatiivsed (Pierrehumbert jt. 2011).

Proterosoikumi ja Fanerosoikumi üleminek 542 Ma tagasi on silmapaistev hulkrakse elu mitmekesisustumise poolest. Varajaste Paleosoikumi mereliste setete stratigraafilised ja geokeemilised andmed viitavad, et tollel perioodil kasvas ookeanide leeliselisus ja suurenes kontinentaalse koore keemiline murenemine. Need tingimused olid põhjustatud Neoproterosoikumis toimunud laialdase kontinentaalse kulutusperioodi tõttu. Fanerosoikumis järgnes kulutusele ulatuslik mulla, regoliidi ja aluskorra kivimite füüsiline ümbertöötlemine. Selle tulemusena tekkis globaalselt esinev stratigraafiline pind, mis enamikes piirkondades eraldab kontinentaalset kristalset aluskorda palju noortematest Ediacara ja Kambriumi kivimitest. See stratigraafiline pind on tuntud kui Suur Põiksus (Great Unconformity) (Peters ja Gaines, 2012).

1.1. Paleogeograafia

Eelkambriumi lõpus ehk Neoproterosoikumis, ligikaudu 900–1100 Ma tagasi, koondusid kõik Maal olevad kontinendid Laurentia ümber ning moodustus superkontinent Rodinia. Rodinia lagunemine algas ligikaudu 825 Ma tagasi pluumide aktiivsuse ja kontinentaalse riftistumise tagajärjel, millele võis kaasa aidata ka kontinendi triiv kõrgetelt laiuskraadidelt ekvaatorile (Och ja Shields-Zhou, 2012). Rodinia lagunemise tagajärjel ligikaudu 720–750 Ma sündis Baltica paleokontinent, mis esialgu üheskoos Laurentiaga triivis madalate ja kõrgete laiuskraadide vahel. Iseseisvuse saavutas

Baltica paleokontinent ligikaudu 570 Ma tagasi, jäädes ühe stabiilseima kontinendina kuni Neoproterosoikumi lõpuni paiknema keskmistele (30°S) kuni kõrgetele (60°S) laiuskraadidele. Samaaegselt Baltica paleokontinendi iseseisvumisega ligikaudu 515–650 Ma tagasi ühinesid lääne- ja ida-Gondwana blokid ning alguse sai uue superkontinendi – Gondwana kujunemine (Liivamägi jt. 2015).

1.2. Globaalsed jäätumised

Perioodi, mil peale miljardi aastast pausi, hakkasid taas aset leidma globaalsed jäätumised nimetatagse Krüogeeniiks. Globaalsete jäätumiste puhul on tegu kliimaepisoodidega, mis erinevad märgatavalt Maa tavapärasest soojemast kliimast. Tõenäoliselt oli Neoproterosoikumi külmade intervallide taga madal CO₂ tase atmosfääris, mille võis põhjustada nii hapniku sisalduse kiire kasv, vulkanism, kui ka superkontinentide Rodinia lagunemine ja Gondwana teke. Samuti võis näiteks Krüogeeni lõpul aset leidnud Marinoani jäätumisele kaasa aidata ka kontinentide püsimine suhteliselt madalatel laiuskraadidel (Och ja Shields-Zhou, 2012).

Neoproterosoikumis on teada kaks suurt jäätumist – Sturtiani jäätumine ligikaudu 720 Ma tagasi ja Marinoani jäätumine ligikaudu 635 Ma tagasi. Kui mitte arvestada hulkrakse elu teket Neoproterosoikumi lõpul, võib neid jäätumisi pidada tolle perioodi tähtsamateks sündmusteks. On leitud tõendeid, et nimetatud jäätumissündmused olid nii ulatuslikud, et jäämassiivid küündisid ka madalatele laiuskraadile ja lisaks maismaale olid ka ookeanid täielikult jääga kaetud (Pierrehumbert jt., 2011). Neoproterosoikumis toimus veel kaks jäätumissündmust – Gaskiersi (~582 Ma) ja Fauquieri (~572) jäätumised, kuid võrreldes eelnevate Sturtiani ja Marinoani jäätumissündmustega, ei olnud Gaskiers ja Fauquier nii ulatuslikud, ookeanid jäid ilmselt jäävabaks ja/või nende jäätumissündmuste kestvused olid väga lühikesed (Ivanov jt., 2013; Liivamägi jt., 2014).

1.3. Hapnikusündmus ja hulkraksete loomade teke

Vaatamata sellele, et tänapäeval on hapnik kolmas levinuim element universumis ja kaalu poolest kõige laiemalt levinuim element maakoos, oli algselt Maa ajaloos hapnikku väheselt. Arvatakse, et hapniku sisaldus atmosfääris tõusis tänapäevasele tasemele (21%-ni) Neoproterosoikumi–Fanerozoikumini piiril ligikaudu 570 Ma tagasi. Molekulaarsel hapnikul on olnud tähtis roll Maa keskkonna kujundamisel. Selle ilmumine Maa atmosfääri ja ookeanidesse ning selle sisalduse kasv läbi aja on olnud tihedalt seotud nii tektooniliste muutustega, kliimaatiliste kõikumistega, kui ka

bioloogilise evolutsiooniga ning selle tulemusena on Maa liikunud sellise oleku suunas, mida me tänapäeval näeme ja mida iseloomustab püsivalt kõrge hapniku kontsentratsioon atmosfääris, mullaelustik ja tasakaalukas kliima ning hulkrakne elu (Och ja Shields-Zhou, 2012). Kõige enam ongi omavahel seostatud Neoproterosoikumi hapnikusündmust ning esimeste hulkraksete loomade ilmumist, mis omakorda tähistas bioloogilise mitmekesisuse plahvatusliku arengu algust (Narbonne, 2005). Lisaks Neoproterosoikumi hapnikusündmusele langeb hulkraksete loomade teke kokku ka globaalsete jäätumistega ning suurte anomaaliatega süsinikuringes (Och ja Shields-Zhou, 2012).

1.4. Anomaaliad süsinikuringes

Neoproterosoikumit iseloomustavad väga suured anomaaliad süsinikuringes. Need tugevalt positiivsed ja negatiivsed süsiniku isotoopväärtuste kõikumised peegeldavad tol ajaperioodil Maal toimunud kliimaatilisi, tektoonilisi ja ka bioloogilisi sündmusi (Pierrehumbert jt., 2011; Och ja Shields-Zhou, 2012). Neoproterosoikumis esinesid pikad perioodid, kus karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused olid palju positiivsemad (kuni +8‰) kui hiljem Fanerosoikumis, viidates suurele hulga mattunud orgaanilisele süsinikule, kuid mitte ilmtingimata kõrgele bioloogilisele aktiivsusele. Positiivsete süsiniku isotoopväärtustega perioode katkestavad ajavahemikud, kus $\delta^{13}\text{C}$ väärtused on tugevalt negatiivsed ja mis kattuvad Marionani (~635 Ma) ja Sturtiani (~720 Ma) jäätumistega. $\delta^{13}\text{C}$ väärtused muutuvad tugevalt negatiivseks enne jäätumist ja taastuvad pärast sulamist järk-järgult positiivseks (Pierrehumbert jt., 2011).

Sellest lähtuvalt võiks eeldada, et süsiniku isotoopide anomaaliad on seotud globaalsete jäätumistega. Ent Neoproterosoikumi lõpus toimus veel negatiivse anomaaliaga Shuram-Wonoka sündmus (~560 Ma) (Grotzinger jt., 2011), mis ei kattu ühegi globaalse jäätumisega ning seetõttu ei aksepteerita siiani ühtegi hüpoteesi, mis põhjendaks $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste tugevalt negatiivseid anomaaliaid (-12‰) (Halverson jt., 2009). Pärast Neoproterosoikumi lõppu ei ole Maal kordagi esinenud enam nii suuri $\delta^{13}\text{C}$ kõikumisi (Pierrehumbert jt., 2011).

2. Paleomullad, varasemad uuringud paleomuldadest ning kontinentaalsetest karbonaatidest

Paleo- ehk fossiilsed mullad on kunagiste muldade jäänukid, mis on tekkinud Maa ajaloos stabiilse kontinentaalse settimise käigus, siinkohal ei tohi settimise kiirus ületada mullatekke protsesside kiirust. Mullad moodustuvad sette või kivimi füüsilisel, bioloogisel ja/või keemilisel murenemisel, mida mõjutavad mullatekke aegne kliima ja erinevad keskkonningimused. Enne kui paleomullad mattuvad koos setetega, läbivad nad keeruka arenguprotsessi, mille käigus murenemisprofiil tiheneb. Samuti võivad paleomullad peegeldada mullatekke aegseid ja/või hilisemaid tektoonilisi sündmuseid, mis jätavad oma jälje mullaprofiilidesse (Murakami jt., 2011).

Esimesed uuritud paleomullad pärinevad Kvaternaari setetest/kivimitest, mis võib olla ka põhjuseks, miks enamus uuritud paleomuldadest esinevad just Faneroosiumi sette kivimites, kuid seoses analüüsimistehnika arenemisega on muutunud paleomuldade avastamine ning leidmine tavaliseks ka vanemates kivimites. Tänapäevaks on paleomuldade leidmist on leitud isegi Eelkambriumi kivimitest (Retallack, 1992; Kraus, 1999; Sheldon ja Tabor, 2009).

Huvi Arhaikum–Proterosoikum ja Proterosoikum–Paleosoikum piiridel kujunenud paleomuldade vastu on suur, kuna nad on osutunud kasulikuks erinevate Eelkambriumi aegsete geoloogiliste probleemide uurimisel (Kraus, 1999; Retallack, 2012, 2013) ja võivad peegeldada atmosfäärse hapniku evolutsiooni sümbioosis bioevolutsiooniga (Kraus, 1999; Retallack, 2012, 2013; Campbell ja Squire, 2010; Och ja Shields-Zhou, 2012). Mitmed autorid on vaidlustanud Eelkambriumi murenemiskoorikute rolli primitiivsete ökosüsteemide ja kliimatingimuste säilitajatena (Sutton ja Maynard, 1996; Medaris jt., 2003), kuna nad on halvasti säilinud ja tavaliselt on nende mineraloogiline koostis diagenetiliselt ja/või metamorfelt ülekirjutatud. Samuti on nad kergesti segiaetavad murenemistsoonidega, mis on põhjustatud põhjavee ja/või hüdrotermaalse tegevuse poolt (Maynard, 1992; Nedachi jt., 2005). Mitmed autorid on aga näidanud, et olenemata hüdrotermaalsetest ja diagenetilisest muutustest on Proterosoikum–Faneroosiumi maismaalised murenemiskoorikud väga sarnased tänapäevaste murenemisprofiilidega ja seega võivad nad anda olulist informatsiooni murenemisaegse keskkonna kohta (Driese jt., 2007).

Karbonaatide ladestumine kontinentaalsetes tingimustes on kontrollitud mitme teguri poolt, nagu setete kättesaadavus, hüdroloogilised tingimused ja elusorganismide produktiivsus. Neid protsesse mõjutavad omakorda kliima ja tektoonika ning seetõttu on karbonaatsete paleomuldade uurimine osutunud kasulikuks nii paleokliima kui ka tektooniliste protsesside uuringutes (Tanner, 2010).

Enamus teadmisi kontinentaalsete karbonaatide kohta pärineb (paleo)muldadest, mille vanused

ulatuvad Devonist Holotseeni. Seetõttu on kontinentaalsete karbonaatide teket uuritud peamiselt vaatepunktist, kus karbonaatide teke on mõjutatud taimede ja nende juurestike poolt. Oluliselt vähem on teada kontinentaalsete karbonaatide levikust ja iseloomust Devonist vanemate kontinentaalsete karbonaatide kohta (Brasier, 2011).

Esimesed teadaolevad kontinentaalsete karbonaatide kirjeldused pärinevad aastast 1902, kus Lamplugh kirjeldas karbonaatse tsemendiga kruusasid. Hilisemas kirjanduses mõistetakse kontinentaalsete karbonaatide all erinevaid autigeenseid karbonaate (Grevenitz, 2006).

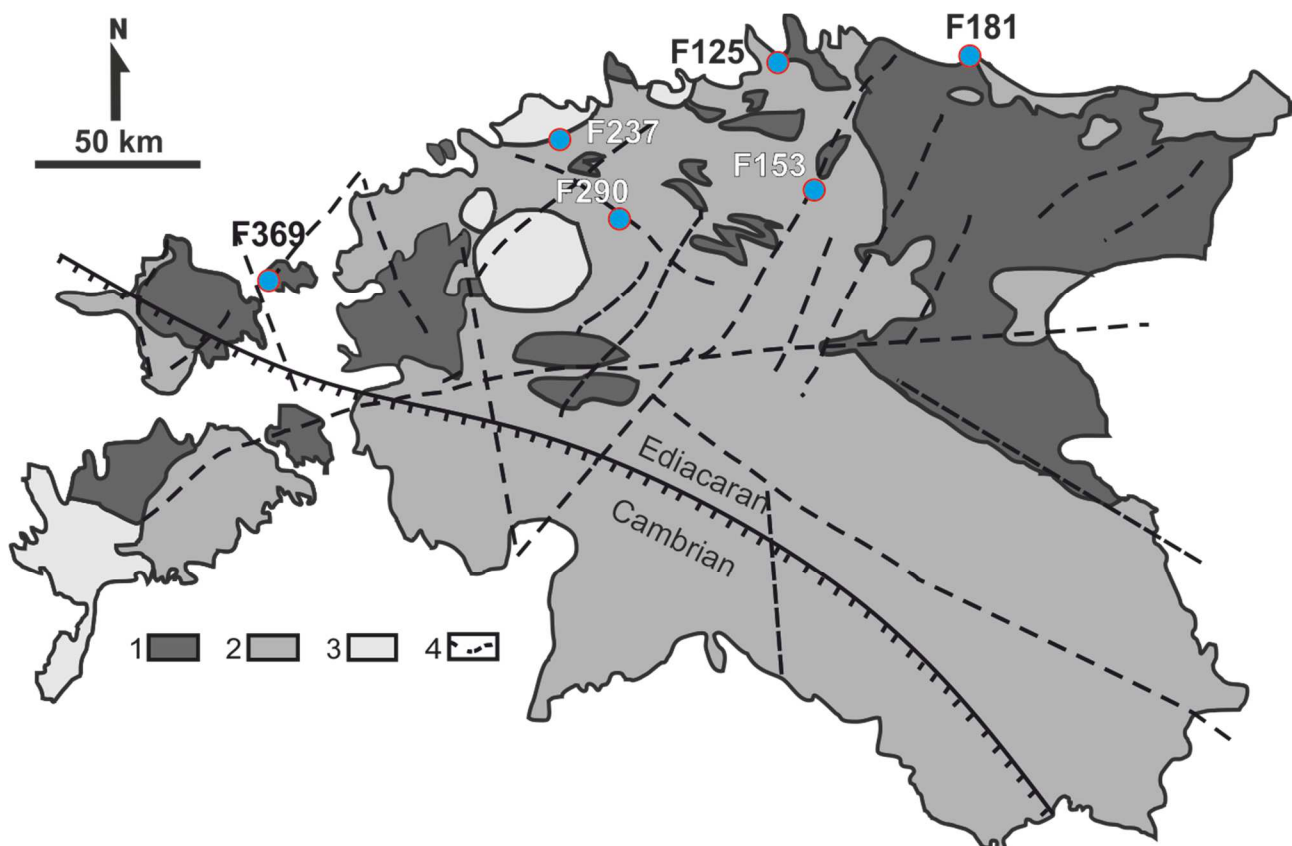
Wright ja Tuckeri (1991) definitsiooni alusel tekivad kontinentaalsed karbonaadid pinna lähedal, maismaal ning peamiselt kaltsiumkarbonaadi akumulatsioonil, mis on tingitud aeratsioonivöö ja küllastusvöö vee üleküllastumisest kaltsiumkarbonaadi poolt ning mille tõttu settib kaltsiumkarbonaat mullaprofiilis. Kontinentaalsed karbonaadid võivad olla ulatuslikult varieeruva kujuga ning neid ei leidu ainult muldades (pedogeensed karbonaadid), vaid ka allpool mullamoodustumise tsooni, jäädes siiski aeratsioonivöösse, kapillaarvöösse või allapoole põhjaveetasel, sellisel juhul on tegemist põhjaveetekkeline karbonaatidega (Grevenitz, 2006).

Pedogeensed karbonaadid on levinud kliimavööndites, kus hooajaliste sademete vähesuse tõttu saab kaltsiumkarbonaat akumulatsioonil (Goudie, 1983). Karbonaadi sadestumist mullaprofiilides kontrollivad kolm protsessi: 1) kaltsiumi- ja magneesiumirikka mullavee aurustumine; 2) süsinikdioksiidi eemaldamine mullaveest; 3) biogeensed protsessid (Grevenitz, 2006).

Tüüpiliselt esinevad pedogeensed karbonaadid erinevate vormidena, enamasti madala Mg-sisaldusega kaltsiidi, dolomiidi, ankeriidi ja/või sideriidina (Grevenitz, 2006).

3. Eesti geoloogiline ehitus ja kristalliinse aluskorra murenemiskoorig

Eesti asub Ida-Euroopa platvormi loodeosas, Balti kilbi lõuna servas (joonis 1). Kristalliinse aluskorra pealispind ja sellel lasuvad settekivimid on kaldu lõuna suunas (2-4 meetrit kilomeetri kohta), settekivimite paksused ulatuvad 100 meetrini Põhja-Eestis ja üle 700 meetri Põhja-Lätis (Liivamägi jt., 2015).



Joonis 1. Analüüsitud puursüdamike asukohad koos lihtsustatud Eesti kristalse aluskorra kaardiga. Legend: 1. metasetted, 2. metavulkaniidid, 3. Rabakivi plutoonid, 4. murrangud/põiksused

Paleoproterosoikumi kristalliinne aluskord tekkis 1,7-1,9 miljardit aastat tagasi Svekofenni ookeani ääre metasetete ja metavulkaniitide regionaalse moonde käigus. Neid amfiboliitse-granuliitse faatsiase moonde tingimustes tekkinud kristalseid kivimeid läbistavad Paleo- ja Mesoproterosoikumi vanused (1,4-1,6 Ga) anorogeensed rabakivigraniitide plutoonid (Puura ja Huhma, 1993; Haapala jt., 2005; Kirs jt., 2009; Liivamägi jt., 2015).

Paleoproterosoikumi lõpus ja Mesoproterosoikumi alguses kulutati Svekofenni noort maakoort

ulatuslikult, kulutuse lõppu märgivad põiksed Ediacara transgressiivsed merelised settekiivimid Ida- ja Kesk-Eestis ning Kambriumi settekiivimid Lääne-Eestis (Kohonen ja Rämö, 2005; Mens ja Pirrus, 1997; Liivamägi jt., 2015). Kristalse aluskorra ülemine pind on tugevalt porsunud ja murenemiskooriku paksus ulatub mõnest meetrist (mitme) kümnete meetriteni, eriti paksud murenemisprofiilid (kuni 150 meetrit) paiknevad murranguvööndites (Kuuspalu jt., 1971; Puura jt., 1983; Vanamb ja Kirs, 1990; Liivamägi jt., 2015). Murenemiskoorik esineb kõikjal Balti basseini pealiskorra all, ning jätkub lõunasuunas ning idasuunas Loode-Venemaale. Murenemiskoorikut kattev settekiivimite kompleks ulatub Põhja-Eestis 100 meetrini, Lätis 700–1500 meetrini ning Kaliningradi Oblastis juba 1200–2900 meetrini. Murenemiskooriku kõige ülemine osa on kaoliniidi-Fe-oksühüdrosiidide rikas ja väga sarnane tänapäevastele troopilistele muldadele. See viitab, et Balti (Eesti) murenemiskoorik pidi tekkima soojas ja niiskes kliimas (Liivamägi jt., 2015).

Neoproterosoikumi Ediacara ladestu purdsilikaatsed setted ladestusid vahetult murenenud kristalsele aluskorrale. Seetõttu võib järeldada, et murenemise minimaalne vanus on 550–560 Ma. Murenenud kristalse aluskorra peal lasuvad setteid on seostatud Ediacara Redkino ja Kotlini regionaalsete lademetega (Mens ja Pirrus, 1997). Põhja-Venemaa Redkino lademe tardkiivimites olevate tsirkoonikristallide U-Pb analüüside järgi on murenemisprofiili ülemise osa vanuseks dateeritud $555.3 \pm 0,3$ Ma (Martin jt., 2000) ning murenemisprofiili alumise sektsiooni vanuseks 558 ± 1 Ma (Grazhdankin, 2003). Murenemise vanem piir võib olla määratud Balti kilbi Paleoproterosoikumi–Mesoproterosoikumi vanuse kristalse aluskorra ulatusliku kulutuse poolt (800–1300 Ma) (Kohonen ja Rämö, 2005), kuid noorimad tugevalt murenenud kristalse aluskorra kiivimid on umbes 595–600 Ma vanused leelisbasaldid, mis asuvad murenemata rabakivigraniitidel (Brangulis, 1985; Liivamägi jt., 2015). Sellest tingitult võib Balti murenemiskooriku vanuseks määrata 560–600 Ma (Liivamägi jt., 2015).

4. Materjal ja metoodika

Töö aluseks olevad puursüdamike proovid on kogutud Eesti Geoloogiakeskuse Arbavere välibaasi puursüdamike hoidlast. Töö käigus analüüsiti kokku 20 proovi 7 erinevast puursüdamikust (tabel 1), mis pärinevad Eesti erinevatest piirkondadest (joonis 1). Karbonaadi proovid pärinevad puursüdamike murenemisprofiilide keskosast tugevalt murenenud ülaosa ja muutumata lähtekivimi vahelt. Karbonaatide leidmiseks puursüdamikest kasutati 3% soolhapet.

Tabel 1. Töös analüüsitud proovide tabel

<u>Jrk.</u>	<u>Asukoht</u>	<u>Proovi nr.</u>	<u>Sügavus (m)</u>	<u>SEM analüüsid</u>
1	Jõgisoo	F237-1	231.2	
2		F237-2	231.3	X
3		F237-3	235.4	
4		F237-4	230.0	
5		F237-5	230.9	
6		F237-6	229.3	
7		F237-7	229.8	X
8		F237-8	227.0	
9		F237-9	228.5	X
10		F237-10	224.8	X
11	Letipea	F181-1	176.4	X
12		F181-2	168.3	
13		F181-3	168.2	X
14	Lasila	F152-1	344.8	
15	Härgla	F290-1	318.1	X
16	Ambla	F153-1	327.7	X
17		F153-2	236.8	
18	Förby	F369-1	281.8	
19		F369-2	282.0	X
20	Alttoa	F125-1	212.3	

Proovide mineraloogilise koostise määramiseks teostati röntgenstruktuuri analüüs, mille andmete põhjal valiti 20 proovi hulgast 9 esinduslikku proovi skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) analüüsideks. Analüüsimiseks kasutati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna ZEISS EVO 15MA

elektronmikroskoopi koos Oxford Aztec MAX80 energiadiispersiivse detektoriga.

SEM analüüside jaoks valmistati proove ette kahel viisil. Karbonaatide keemilise koostise määramiseks valati proovid EPO-sse ja lihviti Buehler Metaserv 3000-ga liivapaberitel P60 kuni P4000. Lihvitud proovid kaeti söekihiga ja analüüsiti tagasihajunud elektrondetektoriga (Backscattered Electrons–BSE). Karbonaatide morfoloogia uuringuks vaadati SEM-is viie proovi (F237-2; F237-7; F237-9; F237-10; F369-2) värskeid murdepindu. Viimased viis proovi kaeti platinaga ja analüüsiti sekundaarelektrondetektoriga (Secondary Electrons–SE). Kõiki proove analüüsiti kõrgvaakumis.

Süsiniku isotoopanalüüsid teostati Holar Sepa poolt Tartu Ülikooli isotoopsuhte massi-spektroskoopia tuumiklaboris. Mõõtmiseks kasutati Thermo Delta V Advance spektromeetrit.

5. Tulemused

5.1. Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

Murdepindade analüüside põhjal on selgelt näha kahte tüüpi karbonaate. Esiteks puhas, ilma Mg-lisandita kaltsiit ja teiseks Fe-rikas dolomiit (ankeriit). Kaltsiit on tüüpiliselt murdepindades lamelliliste kasvujälgedega massidena (joonis 2 A, B). Seevastu Fe-rikas dolomiit esineb korrapäraste rombiline kristallidena või massidena, millel on rombiline murdepinnad (joonis 2 C, D).

Lihvitud proovide analüüside tulemuste põhjal saab rühmitada erineva koostise ja kujuga karbonaadid nelja gruppi. Karbonaadid esinevad soontena, laikudena, massiivselt ja lahustunud mineraalide jäänukite ääristena. Kõige levinumad karbonaatsed mineraalid on kaltsiit ja Fe-rikas dolomiit (ankeriit).

Karbonaadid on ümbritsetud tüüpiliselt erinevate savimineraalide (illiidi, illiit-smektiidi, kloriidi, kaoliniidi), päevakivide (K-päevakivi, Na,Ca-päevakivi), vilkude, hematiidi/götiidi ja kvartsi poolt (joonis 3, joonis 4, joonis 9). Harvematel juhtudel esineb põhimassis amfibooli jäänukeid ja apatiiti (joonis 3, joonis 5, joonis 8).

Proovides F237-2 ja F237-7 esineb karbonaat soontena, laikudena ja teiste mineraalide ääristena. Sooned on tüüpiliselt kaltsiitsed (joonis 3, joonis 4) ja laigud koosnevad Fe-dolomiidist (joonis 4). Karbonaatsed äärised ümber amfibooli on osaliselt Fe-dolomiitsed ja/või kaltsiitsed (joonis 3, joonis 5). Silikaatset maatriksit läbiv kaltsiidisoon on selgelt eristatav ja üleminek kaltsiidilt silikaatsetele mineraalidele on järsk (joonis 3, joonis 4). Enamasti jääb kaltsiidisoonte ja ümbritsevate silikaatsete mineraalide vahele ka selgelt eristatav lõhe (joonis 4). Karbonaat levib proovides laialdaselt.

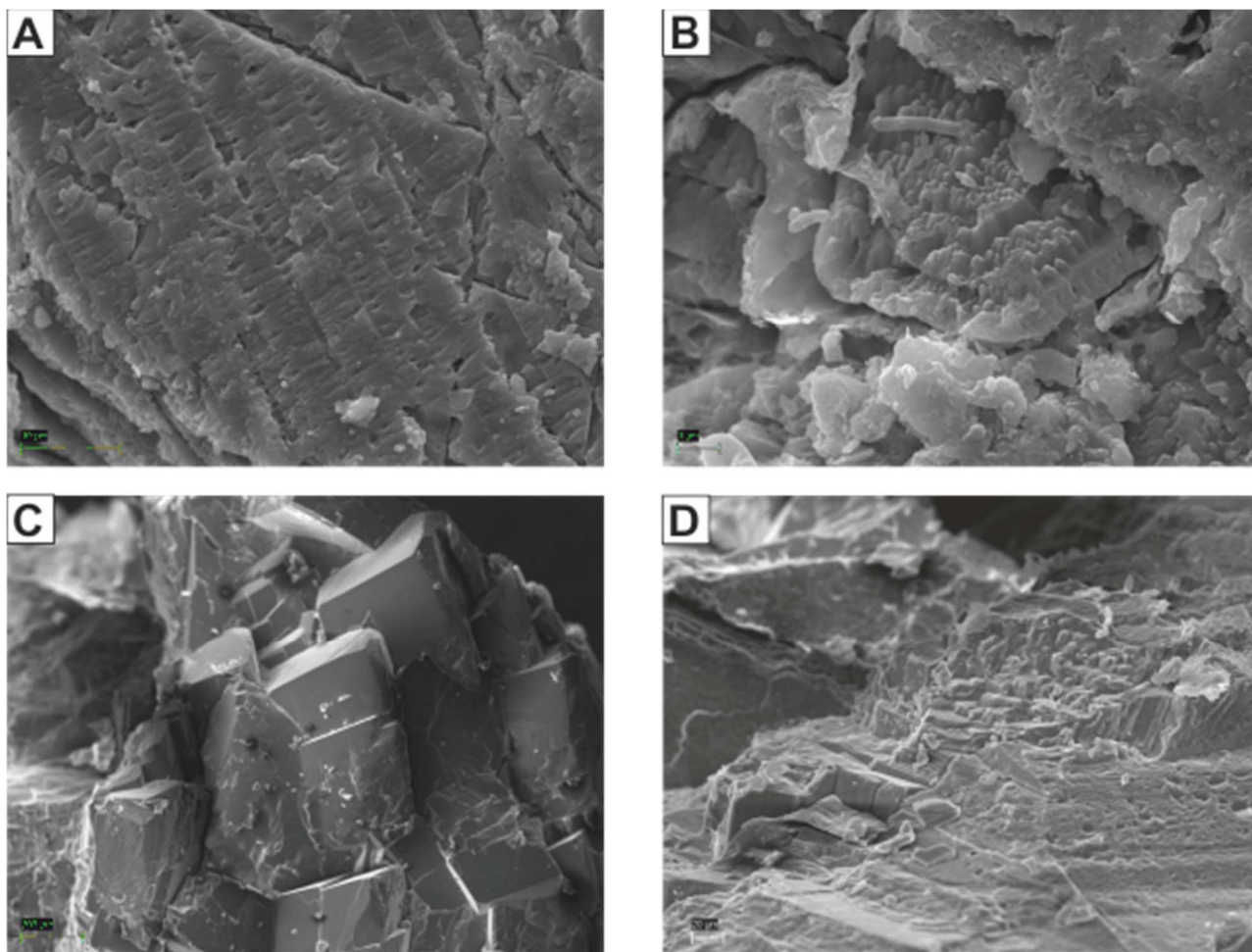
Proovides F290-1, F237-9 ja F237-10 puuduvad kaltsiitsed sooned, Fe-dolomiit ja kaltsiit esineb massiivsena või ebakorrapäraste laikudena (joonis 6, joonis 9). Proovides on karbonaadi levik ulatuslik.

Proovides F369-2 ja F181-1 esineb karbonaat ebakorrapäraste laikudena ja koosneb eranditult kaltsiidist (joonis 7). Proovis F369-2 on karbonaat lihtsalt tuvastatav ja karbonaat levib laialdaselt. Proovis F181-1 levib karbonaat väiksemate laikudena ja esineb harvalt, mille tõttu on tuvastamine keerulisem.

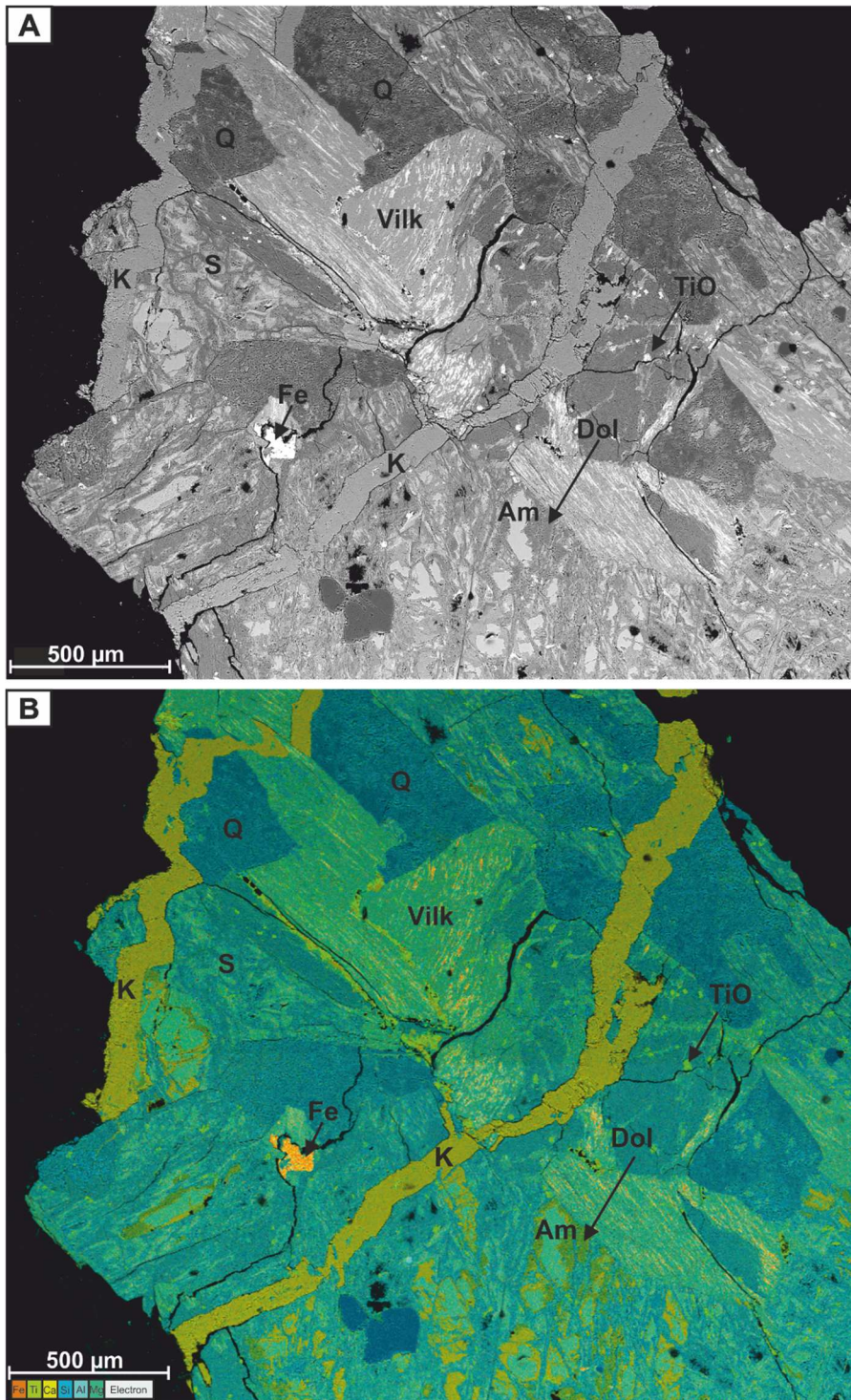
Proovides F181-3 ja F153-1 tuvastatud karbonaadi laigud on Fe-dolomiitsed (joonis 8). Proovis F181-3 läbivad karbonaati rauarikkad, võrgulaadse struktuuriga lõhed (joonis 8). Proovides F181-3

ja F237-10 on Fe-dolomiitsed ebakorrapärased laigud ääristatud hematidi/götiidi ääristega (joonis 9). Proovis F181-3 on karbonaadi levik ulatuslik, seevastu proovis F153-1 levib karbonaat vaid ebakorrapärase üksikute laikudena.

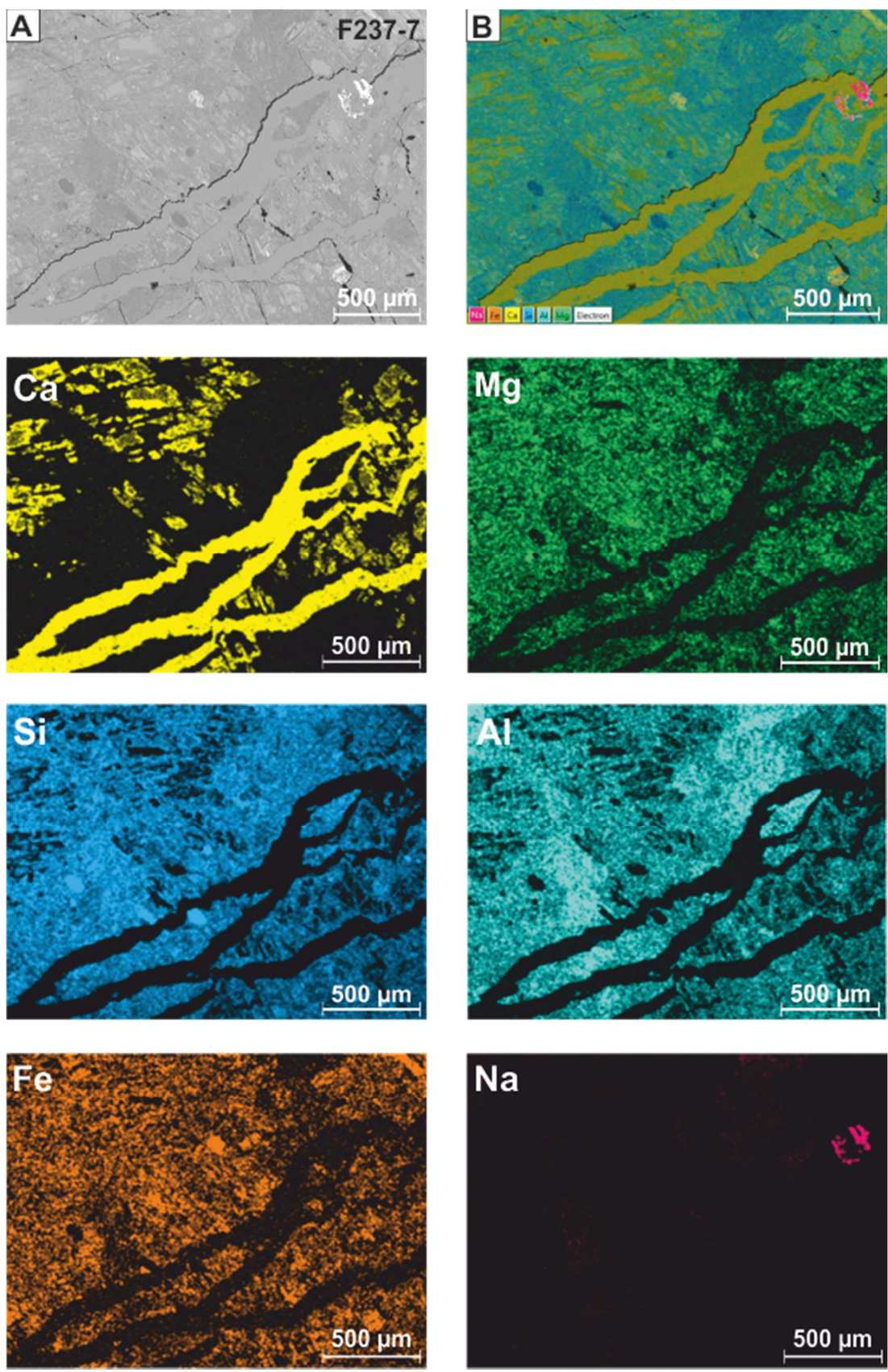
Lisaks leidub proovis F181-3 veel apatiiti (joonis 8) ja proovis F237-9 esineb kalkopüriiti (joonis 10).



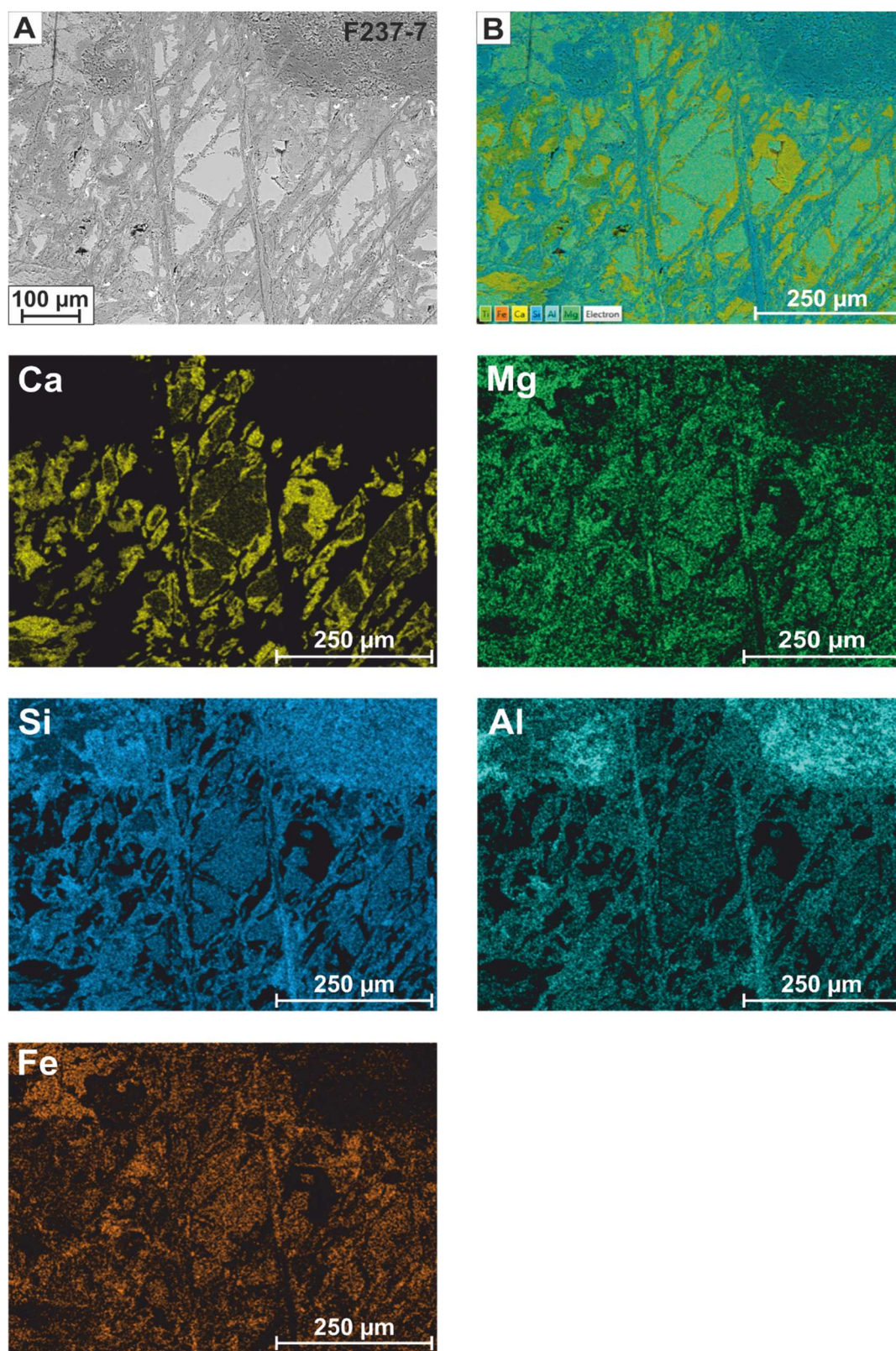
Joonis 2. Sekundaarsete elektronide kujutis murdepinnas. Laminaarsete kasvujälgedega kaltsiidid (A, B), rombiline Fe-dolomiidi kristallid (C), rombiline murdepindadega Fe-dolomiit (D).



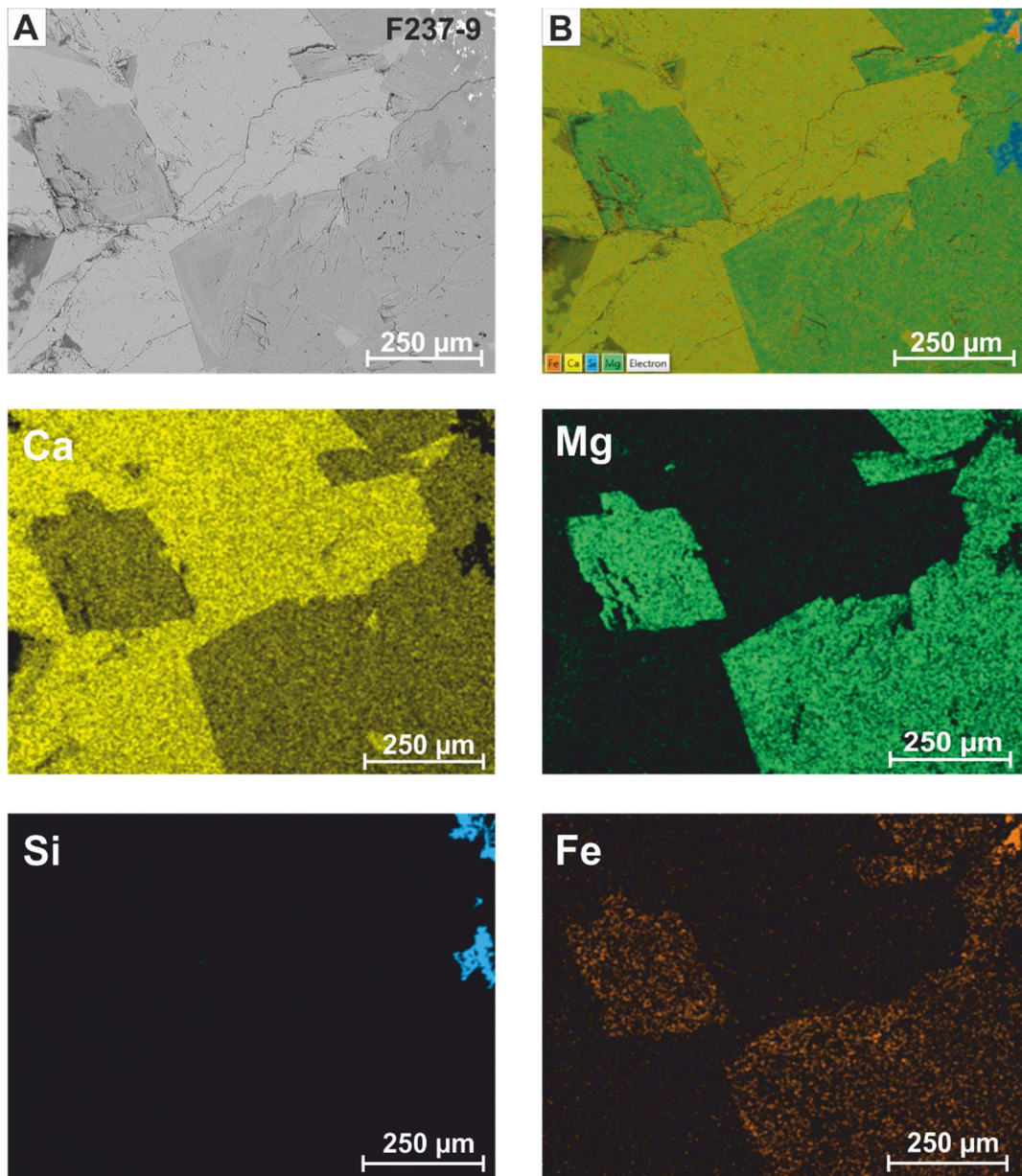
Joonis 3. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementide kaart (B). Kaltsiidisoonte levik ja osaliselt lahustunud küünekivi kristalli servades kristalliseerunud kaltsiit ja Fe-dolomiit proovis F237-7. Q – kvarts, Dol – Fe-dolomiit, S – savimineraalid (illiit, illiit-smektiit, kaoliniit), K – kaltsiit, Fe – hematiit/götiit ja Am – amfibool (küünekivi).



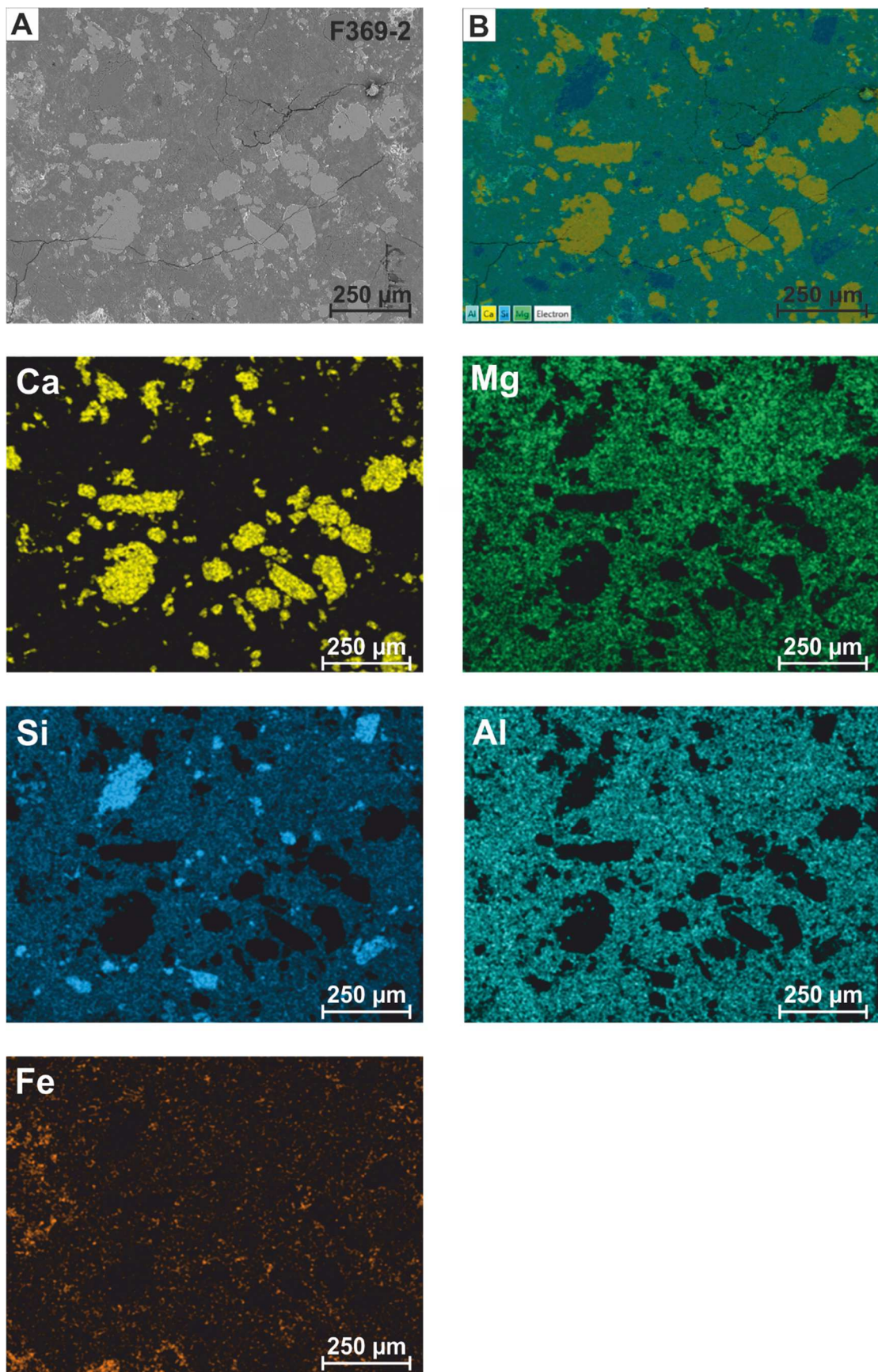
Joonis 4. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Silikaatset maatriksit läbiv kaltsiitne soon proovis F237-7.



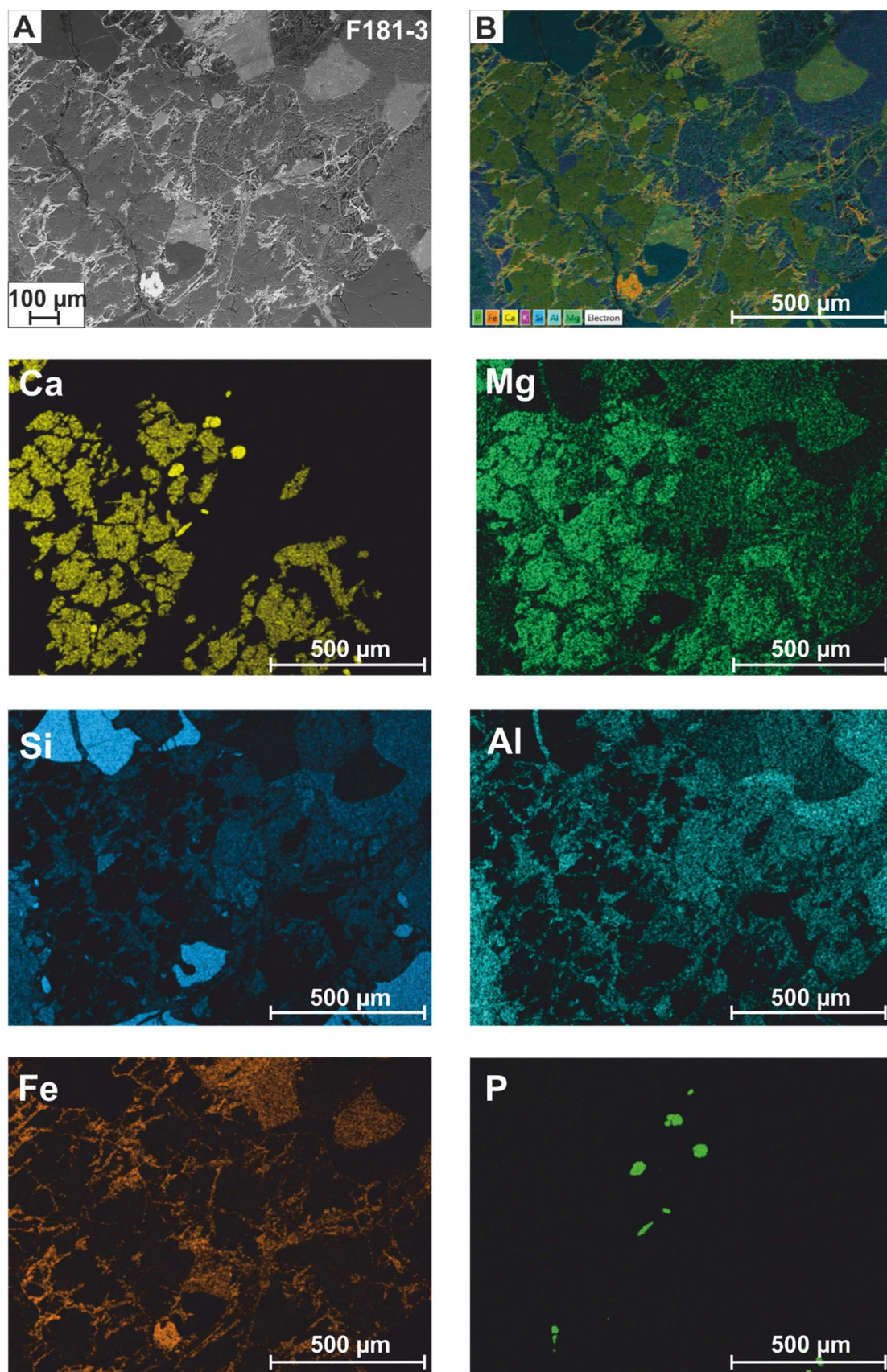
Joonis 5. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Silikaatse mineraali servades kristalliseerunud karbonaat proovis F237-7.



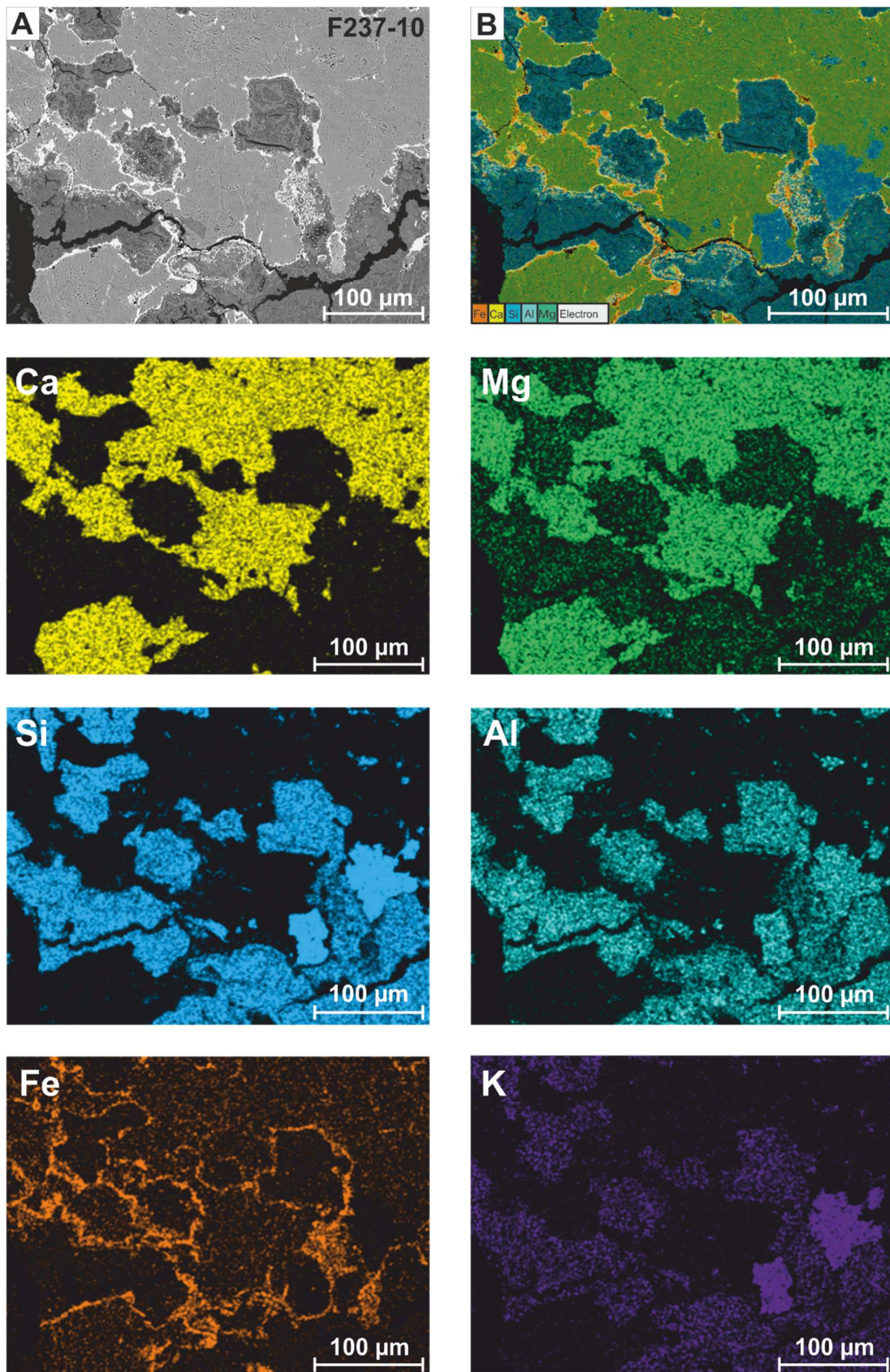
Joonis 6. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Massiliselt esinev kaltsiit ja Fe-dolomiit proovis F237-9.



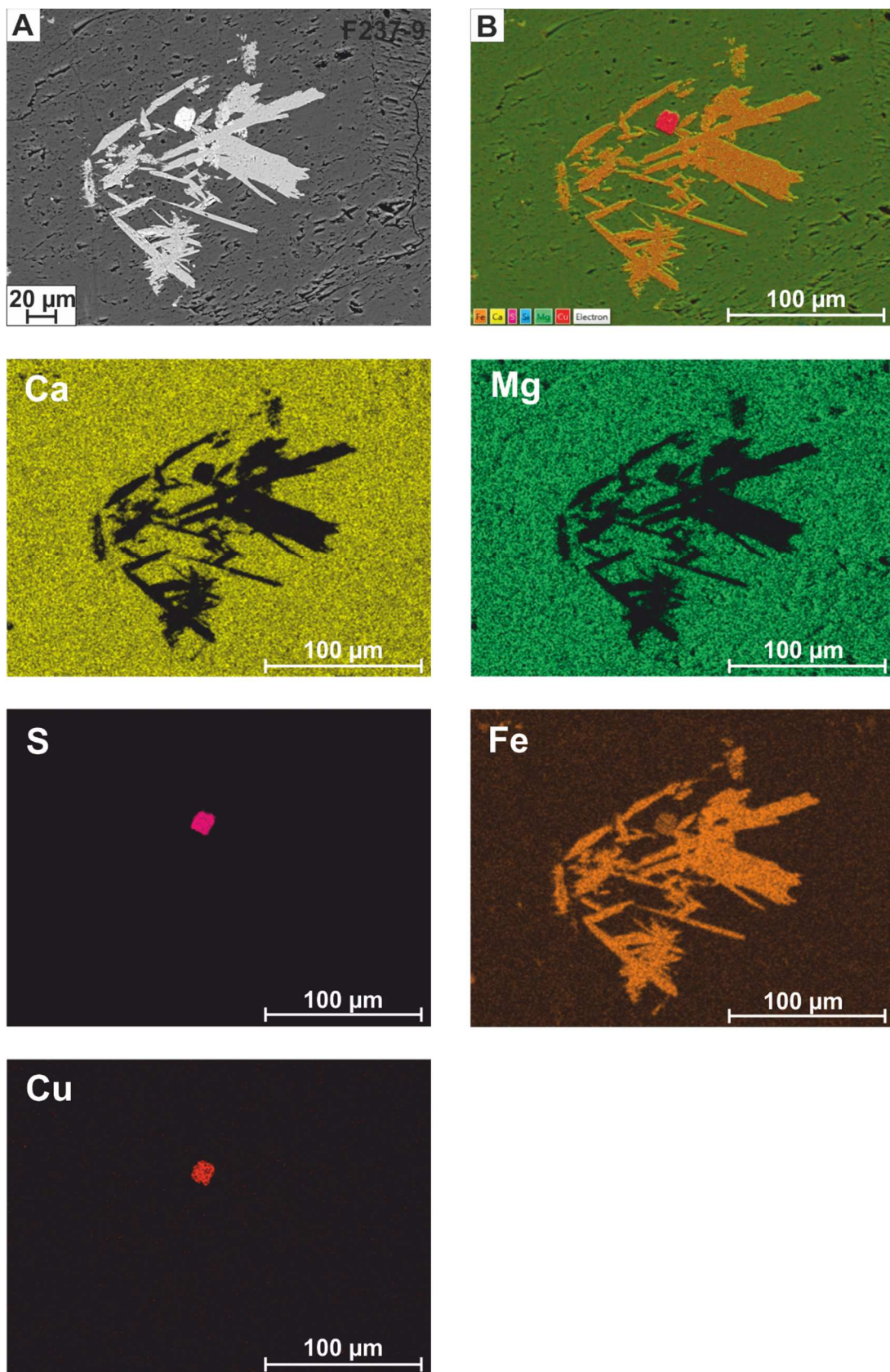
Joonis 7. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Silikaatses maatriksis laikudena esinev kaltsiit proovis F369-2.



Joonis 8. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Fe-rikas dolomiit koos rauarikka võrgulaadse struktuuriga ja apatiidi kristallidega proovis F181-3.



Joonis 9. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Hematiidi/götiidi äärised Fe-dolomiidi ebakorrapärase laikude ümber proovis F237-10.



Joonis 10. Tagasihajunud elektronide kujutis (A) ja elementkaardid (B). Massiliselt leviv Fe-dolomiit ja selle sees olev kalkopüriidi kristall proovis F237-9.

5.2. Isotoopanalüüsi tulemused

Karbonaatide isotoopanalüüsi tulemuste varieeruvusest proovides annab ülevaate tabel 2. Proovides leiduvate karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused jäävad vahemikku -19,23 kuni -0,9‰. Viimane väärtus on erandlik ja võib viitada analüüsimisveale või puursüdamiku kasti sattunud oluliselt nooremale settekivimile, mis seletaks ka proovi eriskummalist välimust. Sellest lähtudes võib öelda, et uuritud karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused on tugevalt negatiivsed ja jäävad vahemikku -19,23‰ kuni -7,28‰. Väärtused ei varieeru piirkonniti tugevalt, vaid Förby (F369) puursüdamiku proovides võib märgata teistest väiksema negatiivsusega $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtuseid (9,76‰ ja 7,28‰).

Tabel 2. Analüüsitud proovide isotoopväärtused.

<u>Jrk.</u>	<u>Asukoht</u>	<u>Proovi nr.</u>	<u>$\delta^{13}\text{C}$ (‰ VPDB)</u>	<u>st. hälve C</u>
1	Jõgisoo	F237-1	-17,87	0,02
2		F237-2	-19,23	0,02
3		F237-3	-16,48	0,02
4		F237-4	-18,68	0,02
5		F237-5	-16,45	0,02
6		F237-6	-17,72	0,02
7		F237-7	-17,28	0,02
8		F237-8	-0,90	0,02
9		F237-9	-16,23	0,02
10		F237-10	-13,69	0,02
11	Letipea	F181-1	-14,45	0,02
12		F181-2	-16,05	0,02
13		F181-3	-15,80	0,02
14	Lasila	F152-1	-16,16	0,02
15	Härgla	F290-1	-14,53	0,02
16	Ambla	F153-1	-17,00	0,02
17		F153-2	-14,55	0,02
18	Förby	F369-1	-7,28	0,02
19		F369-2	-9,76	0,02
20	Alttoa	F125-1	-17,00	0,02

6. Arutelu

Eelkambriumi murenemisprofiilide äratundmine ja õigesti tõlgendamine on raskendatud mitmete asjaolude tõttu. Sageli on murenemisprofiilid mõjutatud hilisemate hüdrotermaalsete ja/või diagenetiliste protsesside poolt, need omakorda raskendavad murenemiskooriku äratundmist ja muudavad murenemisaegsete (keskkonna) tingimuste tõlgendamise keeruliseks või lausa võimatuks (Sutton ja Maynard, 1996). Seetõttu tuleb murenemiskooriku abil paleokliima ja -keskkonna tõlgendamisel olla ettevaatlik ning veenduda, et kasutatav materjal ei ole täielikult või osaliselt muutunud. Ka murenemisprofiilides leiduvad pedogeensed karbonaadid võivad olla läbinud tekkimisjärgse modifitseerumise või reostumise, mille põhjuseks on hilisemast põhjaveest väljasettinud karbonaadid või mattumise käigus toimunud diagenees. Mõlemad protsessid omavad pedogeensete karbonaatidega võrreldes erinevat süsinikisotopkoostist (Grevenitz, 2006). Cerling (1991) järgi põhjustab diagenees süsinikisotopkoostisele oluliselt väiksemat mõju kui hapnikuisotopkoostisele.

Pedogeensed karbonaadid omavad varieeruvat morfoloogiat, mis sõltub otseselt lähtekivimi tekstuurist, terasuurusest ja pooriruumist (Wieder ja Yaalon, 1974, 1982). Jämedateralises lähtematerjalis tekivad karbonaadilamellid tühja pooriruumi. Mikriitne karbonaat moodustab pudeda lähtematerjali teradele kiudjad lamelle ja on lõhede ning aukude täiteks. Savimineraalid kontrollivad pedogeense kaltsiidi terasuurust, mis omakorda mõjutab peeneteralise karbonaadi stabiilsust. Peeneteralised (mikroteralised) kaltsiidi kristallid on konkretsioonides ühtlaselt jaotunud ja savimineraalidega põimunud, mille tulemusena ei ole võimalik savimineraalide ääri eristada (Wieder ja Yaalon, 1974; Grevenitz, 2006). Antud töös analüüsitud proovides on aga savimineraalid ja karbonaadid halvasti põimunud, vaid proovis F153-1 esineb üksikuid karbonaadilaike savimineraalide sees.

Käesolevas töös tehtud analüüside alusel saab öelda, et uuritud proovides esines pedogeensetele karbonaatidele iseloomulikku Mg-lisandita kaltsiiti ja Fe-rikast dolomiiti. Levinuim karbonaatne mineraal oli Fe-rikas dolomiit. Dolomiit säilib paremini, kuna lahustub happelistes lahustes halvasti ja on seetõttu stabiilsem kui kaltsiit (Grevenitz, 2006).

Pedogeensetest protsessidest hilisemale diagenetilisele mõjutusele viitab illiidi ja segakihilise illiidi-smektiidi esinemine ja hüdrotermaalsetele mõjutustele viitab proovides esinev kloriit, ning proovis F237-9, koos raua oksiidide/hüdroksiididega esinev kalkopüriit (joonis 3, joonis 9 ja 10). Olenemata hilisemast diagenetilisest ja võimalikust hüdrotermaalsest muutusest on Balti murenemiskoorik väga hästi säilinud (Liivamägi jt., 2014).

Karbonaatide isotoopanalüüsi tulemused näitavad, et $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused on valdavalt tugevalt negatiivsed. Neoproterosoikumis leidsid aset mitmed $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtuste kõikumised (Grotzinger jt., 2011), kus esines $\delta^{13}\text{C}$ tugevalt negatiivseid anomaaliaid (Halverson jt., 2009). Negatiivsed $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused langevad kokku Gaskiersi (~582 Ma) ja Fauquiersi (~572 Ma) jäätumistega ning Shuram-Wonoka (~560 Ma) sündmusega (Grotzinger jt., 2011). Gaskiersi ja Fauquieri jäätumiste ajal langesid $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused -7‰ kuni -10‰, kuid Shuram-Wonoka sündmusel ulatusid süsiniku isotoopväärtused -10‰ kuni -12‰ (Halverson jt., 2009). Arvatakse, et Gaskiers ja Fauquiers jäätumised ei olnud globaalsed ja nende puhul ei saa rääkida „Lumepall Maast“ (Och ja Shields-Zhou, 2012). Shuram-Wonoka sündmust ei ole suudetud seostada ühegi globaalse jäätumisega ja siiani puudub ühtne aksepteeritav hüpotees, mis seletaks $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste tugevalt negatiivseid anomaaliaid (Halverson jt., 2009). Selles töös analüüsitud proovide $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtused on tugevalt negatiivsed, jäädes valdavalt vahemikku -13,69‰ kuni -17,87‰. Murenemise vanuse 560–600 Ma (Liivamägi jt., 2015) ja tugevalt negatiivsete süsiniku isotoopväärtuste põhjal saame oletada, et uuritud karbonaatide moodustumine võib olla seotud Gaskiers, Fauquiers või Shuram-Wonoka sündmustega.

Kokkuvõte

Balti murenemiskoorikus esineb erineva morfoloogia ja keemilise koostisega karbonaate. Käesoleva töö käigus leiti kaltsiiti ja Fe-rikast dolomiiti (ankeriiti). SEM analüüsid näitavad, et valdavalt esinevad karbonaadid neljal erineval viisil – soontena, ebakorrapäraste laikudena, massiivselt ja teiste mineraalide ääristena. Kaltsiiti võis kõige paremini märgata proove läbivate kaltsiidisoontena, aga teda leidis ka teiste eelmainitud viisidel. Fe-dolomiiti esines laialdaselt, nii massiivselt, ebakorrapäraste laikudena kui ka teiste mineraalide äärtes. SEM analüüside põhjal saame väita, et morfoloogiliselt ja keemiliselt koostiselt sarnanevad uuritud karbonaadid teiste autorite poolt varem uuritud karbonaatidega.

Karbonaatide isotoopanalüüsi tulemused näitasid, et süsiniku isotoopväärtused on tugevalt negatiivsed, jäädes vahemikku $-19,23\text{‰}$ kuni $-7,28\text{‰}$. Isotoopanalüüsi tulemused langevad kokku Neoproterosoikumis toimunud $\delta^{13}\text{C}$ isotoopväärtuste kõikumistega, mis annab märku, et karbonaadid on tekkinud murenemiskooriku tekkeaja lähedal ja on seotud Gaskiersi või Faquiersi jäätumistega või siis Shuran-Wonoka sündmusega, mille käigus süsinikisotoopväärtused ulatusid alla -10‰ (Grotzinger jt., 2011).

Murenemiskoorikut mõjutanud diagenetilistele ja/või hüdrotermaalsetele muutustele viitavad proovides esinevad savimineraalid illiit, segakihiline illiit-smektiit, kloriit ja proovis F237-9 esinev kalkopüriit. Kuigi diagenetilised ja/või hüdrotermaalsed muutused on ilmselt mõjutanud murenemiskoorikus leiduvate karbonaatide mineraalset ja isotoopkoostist vaid vähesel määral, ei saa kindlalt väita, et karbonaadid on pedogeense päritoluga. Selleks, et selgitada karbonaatse ainese päritolu, oleks vaja teostada täiendavaid uuringuid.

Tänuavaldused

Soovin tänada Peeter Somelari ja Sirle Liivamägi abivalmiduse, kannatlikuse ja nõuannete eest.

Tänan ka Holar Seppa isotoopanalüüside teostamise eest.

Summary

Carbonates in the Estonian Precambrian weathering crust

Paleosols are remains of ancient soils and they can be used to reconstruct paleoclimate and -environments (Kraus, 1999; Liivamägi et al., 2015). Paleosols that are formed at the Archean–Proterozoic and Proterozoic–Palaeozoic transition are of special interest because they can provide an insight into how the atmospheric oxygen changes counteracted with bioevolution (Campbell and Squire, 2010; Och and Shields-Zhou, 2012; Liivamägi et al., 2015).

Terrestrial carbonates, including pedogenic carbonates, are also used in palaeoclimatic and -environmental reconstructions. These terrestrial carbonates are best known from the Devonian to Holocene record and very little is known about them before this time (Brasier, 2011).

The upper part of Estonian crystalline basement is strongly weathered and thickness of the weathering crust ranges from few meters up to tens of meters (Kuuspalu et al., 1971; Puura et al., 1983; Vanamb and Kirs, 1990; Liivamägi et al., 2015). The age of this weathering crust is estimated to be about 560–600 Ma (Liivamägi et al., 2015).

The main objective of this bachelor's thesis is to describe the morphology, chemical and isotopic composition of the carbonates found in the Estonian Precambrian weathering crust. Isotope-ratio mass spectrometry method was used to determine the $\delta^{13}\text{C}$ values of 20 samples that are the basis of this thesis. 9 samples were observed with a scanning electron microscope. The results showed that carbonates found in the Estonian Precambrian weathering crust are calcite and Fe-rich dolomite (ankerite), all of which occur in different forms. Their $\delta^{13}\text{C}$ values are strongly negative, corresponding with the Neoproterozoic carbon isotopic excursions, where the $\delta^{13}\text{C}$ could obtain very low values (Pierrehumbert et al., 2011).

Further studies should be able to determine whether the carbonates found in the Estonian Precambrian weathering crust are actually pedogenic carbonates or were they formed/changed by either hydrothermal synthesis, diagenesis or groundwater precipitation.

Kasutatud kirjandus

- Brangulis, A., 1985. Vendian and Cambrian of Latvia. Zinatne, Riga, 134 (vene keeles).
- Brasier, A.T., 2011. Searching for travertines, calcretes and speleothems in deep time: Processes, appearances, predictions and the impact of plants. *Earth-Science Reviews* 104, 213–239.
- Campbell, I.H., Squire, R.J., 2010. The mountains that triggered the Late Neoproterozoic increase in oxygen: The Second Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 15, 4187–4206.
- Cerling, T.E., 1991. Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from Cenozoic and Mesozoic paleosols. *American Journal of Science* 291, 377–400.
- Driese, S.G., Medaris, L.G., Ren, M.H., Runkel, A.C., Langford, R.P., 2007. Differentiating pedogenesis from diagenesis in early terrestrial paleoweathering surfaces formed on granitic composition parent materials. *The Journal of Geology* 115, 387–406.
- Goudie, A.S., 1983. Calcrete. Goudie, A.S., Pye, K. (Toim.), *Chemical Sediments and Geomorphology*, 93-131. Academic Press, London, New York.
- Grazhdankin, D.V., 2003. Structure and depositional environment of the Vendian Complex in the southeastern White Sea area. *Stratigraphy and Geological Correlation* 11, 313–331.
- Grevenitz, P., 2006. The character and genesis of pedogenic calcrete in southern Australia. PhD thesis, School of Earth and Environmental Sciences, University of Wollongong.
- Grotzinger, J.P., Fike, D.A., Fischer, W.W., 2011. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth's history. *Nature Geoscience* 4, 285–292.
- Haapala, I., Rämö, O.T., Frindt, S., 2005. Comparison of Proterozoic and Phanerozoic rift-related basaltic–granitic magmatism. *Lithos* 80, 1–32.
- Halverson, G.P., Hurtgen, M.T., Porter, S.M., Collins, A.S., 2009. Neoproterozoic-Cambrian Biogeochemical Evolution. Gaucher, C., Sial, A.N., Frimmel, H.E., Halverson, G.P. (Toim.), *Developments in Precambrian Geology* 16, 351–365. Elsevier B.V., Amsterdam.

- Ivanov, A.V., Mazukabzov, A.M., Stanevich, A.M., Palesskiy, S.V., Kozmenko, O.A., 2013. Testing the snowball Earth hypothesis for the Ediacaran. *Geology* 41, 787–790.
- Joosu, L., Lepland, A., Kirsimäe, K., Romashkin, A.E., Roberts, N.M.W., Martin, A.P., Črne, A.E., 2015. The REE-composition and petrography of apatite in 2 Ga Zaonega Formation, Russia: The environmental setting for phosphogenesis. *Chemical Geology* 395, 88–107.
- Kirs, J., Puura, V., Soesoo, A., Klein, V., Konsa, M., Koppelmaa, H., Niin, M., Urtson, K., 2009. The crystalline basement of Estonia: rock complexes of the Palaeoproterozoic Orosirian and Statherian and Mesoproterozoic Calymmian periods, and regional correlations. *Estonian Journal of Earth Sciences* 58, 219–228.
- Kohonen, J., Rämö, O.T., 2005. Sedimentary rocks, diabases, and late cratonic evolution. Lehtinen, M., Nurmi, P.A., Rämö, O.T. (Toim.), *Precambrian Geology of Finland: Key to the Evolution of the Fennoscandian Shield* 14, 563–603. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Kraus, M.J., 1999. Paleosols in clastic sedimentary rocks: their geologic applications. *Earth-Science Reviews* 47, 41–70.
- Kuuspalu, T., Vanamb, V., Utsal, K., 1971. About the mineralogy of the crust of weathering of the Estonian crystalline basement. *Acta Universitatis Tartuensis* 286, 51–164 (vene keeles).
- Lamplugh, G.W., 1902. Calcrete. *Geological Magazine* 39, 575.
- Liivamägi, S., Somelar, P., Mahaney, W.C., Kirs, J., Vircava, I., Kirsimäe, K., 2014. Late Neoproterozoic Baltic paleosol: Intense weathering at high latitude? *Geology* 42, 323–326.
- Liivamägi, S., Somelar, P., Vircava, I., Mahaney, W.C., Kirs, J., Kirsimäe, K., 2015. Petrology, mineralogy and geochemical climofunctions of the Neoproterozoic Baltic paleosol. *Precambrian Research* 256, 170–188.
- Martin, M.W., Grazhdankin, D.V., Bowring, S.A., Evans, D.A.D., Fedonkin, M.A., Kirschvink, J.L., 2000. Age of Neoproterozoic bilaterian body and trace fossils, White Sea, Russia: implications for metazoan evolution. *Science* 288, 841–845.
- Maynard, J.B., 1992. Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols. *The Journal of Geology* 100, 279–289.

- Medaris, L.G., Singer, B.S., Dott, R.H., Naymark, A., Johnson, C.M., Schott, R.C., 2003. Late Paleoproterozoic Climate, Tectonics, and Metamorphism in the Southern Lake Superior Region and Proto–North America: Evidence from Baraboo Interval Quartzites. *The Journal of Geology* 111, 243–257.
- Mens, K., Pirrus, E., 1997. Cambrian. Raukas, A., Teedumäe, A. (Toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*, 39–51. Estonian Academy Publishers, Tallinn.
- Murakami, T., Sreenivas, B., Das Sharma, S., Sugimori, H., 2011. Quantification of atmospheric oxygen levels during the Paleoproterozoic using paleosol compositions and iron oxidation kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 3982–4004.
- Narbonne, G.M., 2005. The Ediacara Biota: Neoproterozoic origin of animals and their ecosystems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 33, 421–442.
- Nedachi, Y., Nedachi, M., Bennett, G., Ohmoto, H., 2005. Geochemistry and mineralogy of the 2.45 Ga Pronto paleosols, Ontario, Canada. *Chemical Geology* 214, 21–44.
- Och, L.M., Shields-Zhou, G.A., 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: Environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews* 110, 26–57.
- Peters, S.E., Gaines, R.R., 2012. Formation of the ‘Great Unconformity’ as a trigger for the Cambrian explosion. *Nature* 484, 363–366.
- Pierrehumbert, R.T., Abbot, D.S., Voigt, A., Koll, D., 2011. Climate of the Neoproterozoic. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 417–60.
- Puura, V., Vaher, R., Klein, V., Koppelmaa, H., Niin, M., Vanamb, V., Kirs, J., 1983. *The Crystalline Basement of Estonia*. Nauka, Moscow, 208 (vene keeles).
- Puura, V., Huhma, H., 1993. Palaeoproterozoic age of the East Baltic granulitic crust. *Precambrian Research* 64, 289–294.
- Retallack, G., 1992. Paleozoic paleosols. Martini, I. P., Chesworth, W. (Toim.), *Weathering, soils and paleosols*, 453–464. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Retallack, G.J., 2012. Were Ediacaran siliciclastics of South Australia coastal or deep marine. *Sedimentology* 59, 1208–1236.

- Retallack, G.J., 2013. Ediacaran Gaskiers glaciation of Newfoundland reconsidered. *Geological Society of London Journal* 170, 19–36.
- Sheldon, N.D., Tabor, N.J., 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews* 95, 1–52.
- Sutton, S.J., Maynard, J.B., 1996. Basement unconformity control on alteration, St. Francois Mountains, SE Missouri. *The Journal of Geology* 104, 55–70.
- Tanner, L.H., 2010. Continental Carbonates as Indicators of Paleoclimate. Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Toim.), *Developments in Sedimentology* 62, 180–206. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Vanamb, V., Kirs, J., 1990. Clay minerals from aluminous gneiss weathering crust of the Estonian crystalline basement. *Acta Universitatis Tartuensis* 885, 23–37 (vene keeles).
- Wieder M., Yaalon D.H., 1974. Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. *Geoderma* 11, 95–121.
- Wieder M. and Yaalon D.H., 1982. Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodular forms related to soil characteristics. *Geoderma* 28, 203–220.
- Wright, V.P., Tucker, M.E., 1991. *Calcretes: An introduction*. Wright, V.P., Tucker, M.E. (Toim.), *Calcretes*, 1–22. Blackwell Scientific, New York.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Helen Kõre,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Karbonaadid Eesti Eelkambriumi murenemiskoorikus“, mille juhendajad on Peeter Somelar ja Sirle Liivamägi,
 - 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, **28.05.2015**