

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

GEOLOOGIA INSTITUUT

FÜÜSIKALISE GEOLOOGIA ÕPPETOOL

**TURBALÄBILÕIGETE
DATEERIMISVÕIMALUSED LENDUVATE
OSISTE ABIL: TEICI JA PIILA RABA NÄITEL**

Magistritöö

Elise Perle

Juhendaja: Dr. Siim Veski, TTÜ Geoloogia
Instituut, vanemteadur

Kaasjuhendaja: *MSc.* Normunds Stivrins,
TTÜ Geoloogia Instituut, doktorant

Maa-teaduste õppekava YAMM07/12
2014

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Elise Perle

..... (allkiri ja kuupäev)

Juhendajad: Dr. Siim Veski, MSc. Normunds Stivriņš

.....

Kaitsmiskomisjoni esimees:
Lubatud kaitsmisele

..... (nimi, allkiri ja kuupäev)

SISUKORD

SISSEJUHATUS	5
1. RABA	7
1.1 Soode kujunemine	7
1.1.1. Turba kasvukiirus	9
1.1.2. Turbakihtide keemiline koostis.....	9
2. MARKERKIHID TURBALASUNDIS	11
2.1 Lendtuhaosakesed	11
2.1.1. Lendtuhaosakeste iseloomustus.....	12
2.1.2. Lendtuhaosakeste kasutamine.....	13
2.2 Kosmilised markerid	15
2.2.1. Kaali meteoriidikraatri erinevad vanusemäärangud	16
2.3 Vulkaanilised markerid	20
2.3.1. Tefrakronoloogias esinevad probleemid.....	21
2.3.2. Holotseeni tefra kihtide leiud Balti regioonist.....	22
3. UURINGU PIIRKONDADE KIRJELDUSED.....	24
3.1 Teici raba.....	24
3.1.1. Teici raba saasteallikad	27
3.2 Piila raba.....	29
4. METOODIKAD	31
4.1 Lendtuhaosakeste metoodika	31
4.2 Kosmogeensete sfäärulite metoodika.....	32
5. TULEMUSED	33
5.1 Lendtuhaosakesed	33
5.1.1. Teici-1.....	33
5.1.2. Teici-2.....	36

5.1.3. Tefra.....	39
5.2 Kosmogeensed mikrosfäärulid.....	40
5.2.1. Mikrosfäärulite iseloomustus.....	40
6. ARUTELU.....	43
6.1 Lendtuhaosakesed	43
6.1.1. Meetodite võrdlus	45
6.1.2. Teici turbalasundi kronoloogia	45
6.2 Kosmogeensed mikrosfäärulid.....	50
KOKKUVÕTE	52
ABSTRACT.....	54
TÄNUAVALDUSED	56
KASUTATUD KIRJANDUS.....	57
LISAD.....	62
Lisa 1. Läti kütusetüüpide kasutamise intensiivsuse muutus aastatel 1980.-1995. (Latvenergo).....	62
Lisa 2. Teici-1 turbaläbilõike lendtuhaosakeste analüüsi algandmed.....	63
Lisa 3. Teici-2 turbaläbilõike I meetodi (cm ³) lendtuhaosakeste analüüsi algandmed ...	64
Lisa 4. Teici-2 turbaläbilõike II meetodi (g) lendtuhaosakeste analüüsi algandmed.	65
Lisa 5. Silikaatsede mikrosfäärulite (1.-3.) valgusmikroskoobi pildid.....	66

SISSEJUHATUS

Atmosfäär sisaldab endas erineva päritoluga lenduvat materjali. Kõik see settib mingi aja jooksul maapinnale ning tekitab reeglina ühtse kihi. Tänu oma suurele levikule, on atmosfääris lenduva materjali kihte võimalik kasutada settebasseinide eri osade ja erinevate basseinide korreleerimisel. Suurtel aladel levivaid samaaegseid kihte on võimalik omakorda kasutada stratigraafiliste markeritena ehk konkreetsete pidepunktidenä (markerkihid) setete vanuse ja geoloogiliste sündmuste aja määramiseks. Säärast meetodit kasutatakse laialt järve- ja rabasetete dateeringutes, eelkõige aga rabalasundite puhul, kuna tegu on puhta ombrotroofse (mineraalained otse atmosfäärist) keskkonnaga, kus segavaid faktoreid esineb vähe.

Raba on oma olemuselt kui ajakapsel, mis säilitab endas mineviku informatsiooni. Turbaläbilõikes salvestunud informatsiooni on võimalik kasutada, dateerides sellega nii turba vanust kui ka taastuletades mineviku sündmusi. Viimase 100 aasta setete radiosüsiniku dateerimine on atmosfäärilise ^{14}C muutuste tõttu tihti keeruline. Teisi radioaktiivseid isotoope ^{210}Pb ja ^{137}Cs saab küll kasutada viimase 100-150 aasta dateerimiseks, kuid see nõuab kallist aparatuuri. Seetõttu on laialdast kasutust leidmas erinevad setetes leiduvad markerid: fossiilsete kütuste põletamise tagajärjel tekkinud lendtuht (lendtuhaosakesed), kosmilised markerid (silikaatsed sfäärulid) ning vulkaanilise tuha (tefra) markerkihid. Markerkihid on ühed olulised tunnused turbalasundis, mille abil kergete vahenditega on võimalik läbi viia Holotseeni stratigraafilisi ja kronoloogilisi dateeringuid.

Antud töös antakse ülevaade raba kujunemisest ja vastavatest ajamarkeritest turbalasundis. Nende võimalikkusest turba vanuse määramisel ning sellega kaasnevatest probleemidest. Käesoleva töö üldeesmärk on leida rabaturbast markerkihte ja nende abil turbalasundi ajaskaala loomine ning geoloogiliste sündmuste ajamääramine.

Autor kasutab käesolevas töös kahe erineva rabaturba läbilõike uuringu andmeid. Esimese, Teici raba (Ida-Läti), projekti üldesmärgiks on turba kasvukiiruse väljaselgitamine. Autori eesmärgiks on ülemiste turbalasundi kihtide kronostratigraafia määramine, jälgides lendtuhaosakeste sisalduse muutusi. Teadaolevalt pole sarnaseid uurimistöid varem Läti rabades teostatud. Seega on antud projekt väga oluliseks nurgakivis Läti turbalasundite kronoloogia uuringutes. Käesoleva töö autori osa turba ülemiste kihtide kronoloogia

määramisel on väga suure kaaluga, kuna teised projektis kasutatavad meetodid (^{210}Pb , ^{137}Cs) ei pruugi alati nii hästi töötada.

Eesmärk on mõõta lendtuhaosakeste suurust erinevatel turbalasundi läbilõike sügavustel ning vaadelda nende suuruslikke muutusi. Hüpoteesi kohaselt on lendtuhaosakeste suurus seotud nende sisalduse muutustega turbalasundis, omades suurimaid osakesi suurema kontsentratsiooni piirkondades.

Teici turbalasundi proovid valmistatakse ette kahe erineva meetodiga – selle eesmärk on neid võrrelda ja selgitada välja parim. Säärane lähenemine on uudne ja loodetavasti ka positiivne meetodi edasiarendus.

Hüpoteetiliselt on võimalik turbalasundist leida ka tefra kihte, mis võiksid olla heaks konkreetset aega määravaks markeriks. Eesmärgiks on leida tefra kiht ning võimalusel kasutada seda toetava meetodina Teici raba turba ajaskaala loomisel.

Teise, Piila raba (Saaremaa), turbalasundi analüüsil on eesmärgiks leida turbaläbilõikest, kas Kaali meteoriidi kokkupõrkel Maaga või atmosfääris lagunemisel tekkinud kosmilisi markereid – silikaatseid sfääruliteid. Nende abil püütakse määrata Kaali meteoriidikraatri vanust, korrata sfäärulite leidmise eksperimenti ja rikastada TTÜ Geoloogia Instituudi museaale silikaatsete mikrosfäärulitega.

1. RABA

Sookeskkonnad on olulised veeressursside kujunemis- ja säilitamisalad. Soode turbalasundid on tähtsad saastunud sademete filtreerijad, reostunud pinnavete puhastajad, maakera süsinikuringe reguleerijad ja puhta vee säilitusalad (Aaviksoo jt., 1997). Muutused soode vee olukorras, mõjutavad ka ümbritsevate alade veerežiimi. Samuti on soo looduslikuks kompensatsiooniks alaks ja kompleksseks looduskaitseobjektiks (Kink jt., 1998). Rabasid võib leida üle terve maakera, kuid suurim osa neist paikneb põhjalaiustel. Palju leidub soid ja rabasid Alaskal, Kanadas, Venemaal, Balti riikides ja Skandinaavias (Turetsky jt., 2004 ref. Lappalainen, 1996). Läänemere regioonis leidub enim soid Soomes (32%), Rootsis (23%) ja Eestis (22%) (Joosten ja Clarke, 2002). Soo maastik koosneb raba-süsteemidest, mille keskel paikneb raba ning äärealadel madal soo (Lode jt., 2010).

Rabad on olulised Holotseeni stratigraafilistes uuringutes. Rabasetted säilitavad endas informatsiooni möödunud ajast, mille abil on võimalik taastuletada mineviku sündmusi. Samuti sisaldavad rabasetted endas markerkihte, mis võimaldavad lihtsate meetodite abil dateerida turbakasvukiirus ja turbalasundi vanust, andes mineviku rekonstruktsioonidele usaldusväärse ajatelje. Tänu Eesti geograafilisele asendile leidub siin palju soid. Seega on piirkond väga soodne rabaturba dateerimisuuringuteks. Võrreldava keskkonnaga on ka Läti, mille raba turbalasundi uurimist käesolevas töös käsitletakse.

1.1 Soode kujunemine

Soode kujunemine võib toimuda, kas mineraalmaa soostumise ($2/3$ Eesti soodest) või veekogude kinnikasvamise tagajärjel ($1/3$ Eesti soodest) (Allikvee ja Ilomets, 1995). Mineraalmaa soostumine toimub siis, kui keskkond on pidevalt liigniiske. Liigniiskuse põhjustajateks on enamasti vett halvasti juhtiv pinnas, kõrge maapinnalähedane põhjavesi ja puudulik äravool. Oluliseks teguriks on ka pinnamood (esmaltpuuduvad madalamad alad). Veekogu kinnikasvamine algab enamasti põhjast või pealt õõtsikuga kattumise teel. Madalaveelised ja lamedakaldalised järved hakkavad kinni kasvama reeglipäraselt põhjast pinna poole, sügavamad ja järskude kallastega järved aga õõtsikuga kattudes veepinnalt põhja poole. (Kink jt., 1998; Gorham, 1957)

Soo arengu etapid:

1. *Eutroofne e. madalsoo arengustaadium* – peale sademevee valgub nõgudesse ka ümbritsevate alade pinna- ja põhjavesi. Sealt saab soostuv nõgu piisavalt mineraalseid toitaineid ja seetõttu domineerib madalsootaimestik (osjad, pilliroog, kõrkjad jne.). Nõo madalamasse keskossa valgub kõige rohkem vett, mis muutub vähese liikumise tõttu hapniku- ja mineraalainetevaeseks ning reaktsioon happeliseks (Loopmann, 1979). Selline keskkond annab eelduse turbasammalde arenemiseks ja hapnikuvaene vesi pidurdab lagundavate mikroorganismide tegevust. Seega toimub soo madalamates osades turba suurem juurdekasv. Soo äärealadel aga turba akumulatsiooni kiirus väheneb taimeosade lagunemise ja liigvee ebapüsivuse tõttu. Soo keskosas olev nõgus pind hakkab turba kasvu tõttu tasanduma, mis omakorda soodustab veevoolu aeglustumist ja juurdekasvuvööndi laienemist. Põhjavee tase alaneb ning vee äravool sellevõrra suureneb (Kink jt., 1998).
2. *Mesotroofne e. siirdesoo arengustaadium* – Turba kiire juurdekasvu tõttu muutub soo keskosa kumeraks ning äärealadelt ei jõua toiteainete rikas vesi enam keskosani. Soo hakkab toituma põhja- ja sademeveest. Kuna mineraalaineterikas vesi ei jõua enam soo keskosani, asendub taimestik vähemnõudliku siirdesootaimestikuga. Soo laieneb pidevalt äärealade arvelt, kuna veetase seal tõuseb. Soo keskosas toimub aga turba intensiivne juurdekasv, mis suurendab soo kumerust veelgi. Veetase langeb ja põhjaveest toitumine asendub järk-järgult sademeveest toitumisega.
3. *Oligotroofne e. raba arengustaadium* – See algab tavaliselt rabamänniku või puisrabaga, mis aga rabapinna kumerdudes asendub lagerabaga. Vee voolusuund rabas on muutunud vastupidiseks, nüüd voolab vesi raba keskosast äärealade suunas. Ka vee keemiline koostis on muutunud – nüüd on tegemist mineraalainetevaese sademeveega, mis on turbasambla mõjul muutunud happeliseks. Raba äärealadel toimub endiselt põhjaveeline toitumine ning raba ja madalsoo piirile tekib vesine serva moodustis. Tänu vee juurdevoolule nii madalsoost kui ka rabast on veetase selles piirkonnas kõrge.
 - a. *Düstroofne arenguetapp* – Oligotroofse staadiumi lõppfaas. Raba laienemisega ja vee äravoolutee pikenemisega halveneb väljavool rabast. See põhjustab raba keskosas veetaseme tõusu ning toiteainete vähesuse tõttu turba juurdekasvu aeglustumise raba keskosas. Soo keskosa hakkab vähehaaval lamenduma ja veetase läheneb pinnale, millega algab raba taandareng. Seisva vee tõttu on keskkond hapnikuvaene ja puud säilivad vaid soo äärealadel.

Kuna vee äravool on takistatud, koguneb vesi raba madalamatesse osadesse, kuhu tekivad vesised lohud e. älved, mis tasakaalustavad intensiivse aurumisega raba veebilanssi. Raba edasisel laienemisel ei suuda älved enam veebilanssi tagada ning nende kohale tekivad alalised veekogud – laukad, kus aurumine on suurem. Älvete ja laugaste ülesandeks on raba ökosüsteemi tasakaalustamine. (Kink jt., 1998)

1.1.1. Turba kasvukiirus

Rabas jaguneb turbalasund aktiivseks kihiks e. akrotelmiks ja passiivseks kihiks e. katotelmiks. Akrotelmis, mis on tavaliselt u. 50 cm paks, toimub kogu sademe filtratsioon ja äravool. Turvas on seal vähelagunenud ja kohev ning seetõttu on seal tingimused vee liikumiseks head. Aktiivse kihi all asub passiivne katoterm, mis on alaliselt veega küllastunud ja hästi lagunenud turbakiht, kus vesi liigub väga aeglaselt. Soost väljuva vee hulk on seotud koheva akrotelmiga. Selle kuivamine mõjutab seega väljavoolavat veehulka. (Kink jt., 1998).

Soo turbalasundi kasvu määravad turbasambla omadused. Ta toitub sademeveest ja õhutolmust, võttes vajaliku mineraalne allolevast turbast. Mida lubjavaesem on pinnas, seda kiirem on turbasambla kasv. Soo laienemine toimub kõige kiiremini liivastele muldadele. Kõrgusesse kasvab turbalasund kõige kiiremini seal, kuhu toiterikkad veed ei ulatu, seega enamasti soo kõrgeimates piirkondades – soolaamade keskosas (Aaviksoo jt., 1997). Üldiselt peetakse turba kasvukiiruseks 1 mm aastas (Keddy, 2010), kuid seda mõjutavad paljud tegurid, mistõttu ei saa sellega alati arvestada. Vaadeldes turbalasundit vertikaalis toimub turba tiheduse kasv eelkõige sügavuse kasvades.

Turbalasundi paksus ei ole lineaarses seoses selle sügavusega, kuna turbas toimub pidev lagunemine ja turba tihenemine (Turetsky jt., 2004). Seega on turbalasundi vanuse määramisel oluline vaadelda ka vastava kihi tihedust ja lagunemisastet.

1.1.2. Turbakihtide keemiline koostis

Turba keemiline koostis sõltub paljudest teguritest, millest kõik on seotud veega (veetaseme kõrgus, vees lahustunud ained). Turbas on oluliseks näitajaks lämmastiku sisaldus, mida väljendatakse süsinikuväärtusega (N_c). Lämmastikuvaesed sood on oligotroofsed $N_c < 3\%$, mesotroofsetes on N_c 3-4,9%, eutroofsetes 4,9-10% ja polütroofsetes $> 10\%$. Soo arengu uurimisel tuleks analüüsida kõiki turbakihte. Soovee pH järgi jaotatakse soid

happelisteks ($\text{pH} < 4,8$), nõrgalt happelisteks ($\text{pH} \ 4,8-6,4$) ja aluselisteks ($\text{pH} \ 6,4-8$). (Kink jt., 1998)

Mineraalainete sisaldus (tuhasus) turbas sõltub soo toitumisviisist turba moodustumise hetkel. Rabaturbas on tuhasus 1-3%, kuna anorgaaniline aine satub sinna põhiliselt sademete ja tuulega. Madal- ja siirdesoo on tuhasus 5-15%, kuna sinna kantakse mineraalaineid sisse ka põhja- ja pinnaveteest. (Kink jt., 1998)

Soostumise algstaadiumis paiknevad mineraalained pinnasel (nt järve põhjas), kuid turbalasundi paksenemisel kuhjuvad mineraalained turvast moodustavasse kihti. Turbaläbilõikes on oluline madalsooturba ja raba vaheline piir. Piirist ülevalpool on raskmetallide sisaldus madalam ning sügaval sisaldus suurem, kuni mineraalpinnaseni. Raskmetallide sisaldus on suurem ka turvast moodustavas kihis. (Kink jt., 1998)

Turbalasundi mineraalainetesisaldus allub seaduspärasusele:

1. Alumine kiht – Basaalkihis esineb kõrgendatud tuhasus ning Ca, Mg ja SiO_2 sisaldus. Kiht on üleminek minerotroofsest ombrotroofsele keskkonnale.
2. Keskosa – Basaalkihi kohal olevas kihis on elemendi sisaldus väiksem, kuna põhjavee ja mineraalpinnase mõju on kadunud.
3. Ülemine kiht – Mõnekümne cm paksune kiht. Elemendi sisaldus on kõrgem tänu bioloogilisele aktiivsusele, atmosfäärist langevale tolmu ja veetaseme kõikumisele. (Kink jt., 1998).

Turbalasundi ülemiste kihtide tuhasust mõjutab oluliselt atmosfääri tolm, seega ka kütusepõletamise tagajärjel õhku sattuvad lendtuhaosakesed, mille sisalduse muutusi turbalasundis käesolevas töös uuritakse. Seega peaksid mineraalainete analüüsi tulemused eeldatavasti näitama ka suuremat tuhasuse protsenti sügavusel, mis vastab ajale, millal oli kütuste põletamise (tööstuse) tipphetk.

2. MARKERKIHID TURBALASUNDIS

Rabad on tänu oma oligotroofsele iseloomule ideaalsed atmosfääri saastatuse taseme arhiivid. Nad säilitavad endas suure osa atmosfääris lenduvast ainesest, sisaldades endas andmeid õhusaaste (fossiilsete kütuste põletamise tagajärjel), vulkaanipursete, meteoriidi kokkupõrgete jm kohta. Erinevad atmosfääriosakeste sisaldused tekitavad turbalasundis markerkihte, mille abil on võimalik varasemat keskkonda taastuletada.

Täpne turbalasundi profiili dateerimine on vajalik, et luua ajaskaalad, mille abil oleks võimalik arvutada orgaanilise aine akumulatsiooni ja ajaloolist saasteaine koormust (Turetsy jt., 2004). Suur osa kasutusel olevate meetodite aluseks on atmosfäärist turbalasundisse kantud komponendid.

Käesolevas töös vaadeldakse lähemalt kolme kronostratigraafilise ajamarkeri kasutamist turba vanuse ja mineviku sündmuste dateerimiseks: inimtekkelist, vulkaanilist ja kosmilist markerit. Kõik uuritavad dateerimismeetod on kergesti teostatavad, mistõttu leiavad need suurt kasutust Holotseeni aegsete turbalasundite dateerimisel.

2.1 Lendtuhaosakesed

Viimastel aastakümnetel on tähelepanu äratanud fossiilsete kütuste kõrgetemperatuurilisel põletamisel tekkiv lendtuhk (lendtuhaosakesed) setetes, mistõttu on hakatud seda uurima. See aines akumulatsioonid kõikjal, kuid säilib hästi setetes – järvemudas ja turbas. Lendtuhk on põhiline tahke heide, mis eraldub fossiilsete kütuste põletamisel, selle analüüs setetest võimaldab saada informatsiooni nii mineviku saastest kui ka saasteulatusest. Teades piirkonna fossiilsete kütuste põletamise trende, on võimalik neid markerkihte turbast leides sette vanust ja turba kasvukiirust määrata.

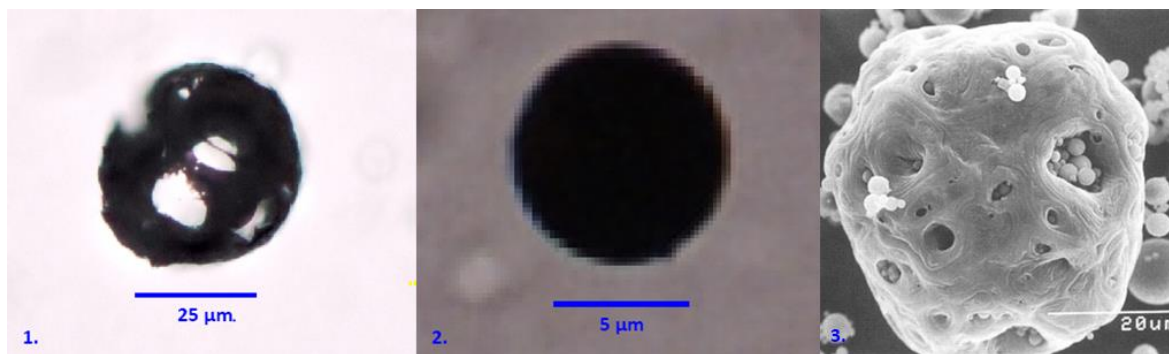
Osakesed, mis tekivad kütuse põletamisel kõrge temperatuuril, on valdavalt keraja kujuga (Cheng jt., 1976). Lendtuha moodustavad osakesed on võimalik jagada kahte gruppi: karbonaatsed osakesed, mis tekivad kütuste koostisesse kuuluva orgaanilise aine mittetäielikul põlemisel (*SCP- spheroidal carbonaceous particles*) ja kütuse mineraalide sulamisel tekkivad osakesed (*IAS- inorganic spheres*) (Rose jt., 1999). Eestikeelne terminoloogia kütuse põletamisel tekkivate süsinikku sisaldavate osakeste kirjeldamiseks on

ametlikult väljatöötamatta. Antud töös kasutatakse T. Alliksaare (1996) magistritöös väljatoodud terminoloogiat. Üldnimetusena kasutatakse „lendtuhaosakeste“ mõistet ning tüübile vastavalt “süsinikku sisaldavate kerjate lendtuhaosakeste” (SLO) mõistet ja “anorgaaniliste kerajate lendtuhaosakeste” (ALO) mõistet.

Tekkemehhanismi järgi võib lendtuhaosakesi jagada kolme gruppi. Mittepõlev materjal (*non-combustible matter*), põlev materjal (*combustible matter*) ja materjal, mis tekkis põlemisprotsessis (Rose, 2001). Kuni 25% kivisöest ja umbes 0,1% kütteõli on mittepõlev materjal. Seega ligikaudu 95-98% kivisöe ja <20% õli lendtuhast moodustavad ALO-d (Rose, 2001, ref. Mamane, jt., 1986). SLO-d domineerivad kütteõli põlemisel tekkinud lendtuhas ja ALO-d domineerivad põlevkivi ja kivisüsi põletamisel tekkinud lendtuhas (Rose jt., 1999).

2.1.1. Lendtuhaosakeste iseloomustus

SLO-d (süsinikku sisaldavad kerajad lendtuhaosakesed) tekivad fossiilsete kütuste orgaanilise osa mittetäielikul põlemisel ning neil ei ole teist looduslikku tekkemehhanismi (Rose jt., 1999). SLO-d ei ole kunagi täiesti sfäärilise struktuuriga (joonis 1), kuid nende morfoloogia on sellele sarnane, mistõttu nimetatakse neid kokkuleppeliselt sfäärilisteks. Nad on musta värvi (Rose, 2001, ref. Larsen jt., 1996) ja suurus võib jääda vahemikku 5 kuni paarsada μm . Õli põlemisel tekkivad SLO-d on tihiti poorsema struktuuriga, kui kivisöe SLO-d (Rose, 2001; Alliksaar jt., 1998). Erineva päritoluga SLO-de keemiline koostis varieerub. Põlevkivi SLO-d sisaldavad Si, Fe ja Ca, kivisüsi SLO-d Si ja Al ning õli SLO-d S, P, Fe (Alliksaar jt., 1998). Nad on füüsiliselt haprad, kuid vastupidavad keemilistele reaktsioonidele, mis võimaldab eemaldada proovidest soovimatu materjali kahjustamata sealjuures lendtuhaosakesi.



Joonis 1. Lendtuhaosakesed. SLO (1.), ALO (2.) valgusmikroskoobis (Autori erakogu), SLO SEM'i foto (3.) (Rose, 2001).

ALO-d (anorgaanilised kerajad lendtuhaosakesed) on sfäärilised ja siledapinnalised (joonis 1), suurusega kuni 25 µm ning neid leidub mitmetes toonides: värvituid, kollaseid, punaseid, pruune ja musti. Nende värvus sõltub elementide sisaldusest, eriti rauast (Kaasik jt., 2005). ALO-d on keemilistele reaktsioonidele vähem vastupidavad, kuna koosnevad põhiliselt alumosilikaatidest. Nende töötlemine hapetega võib rauarikkad sfäärulid lagundada (Rose, 1990). Erinevate osakeste päritolu saab kindlaks teha nende keemilise koostise järgi. Põlevkivi põletamise tagajärjel tekkinud ALO-de põhiliseks elementkoostiseks on Si ja K, kivisüsi tekkinud ALO-del Si ja Al (Alliksaar jt., 1998).

Sõltuvalt meteoroloogilistest tingimustest võivad nad oma tekkekohast väga kaugele kanduda. Oma keemilise stabiilsuse tõttu säilivad nad setetes tuhandeid aastaid ning on väga head ajalooliste ja paleoökoloogiliste uuringute objektid.

2.1.2. Lendtuhaosakeste kasutamine

Süsinikku sisaldavatel lendtuhaosakestel (SLO) pole looduslikku allikat, seetõttu on nad väga head indikaatorid fossiilsete kütuste industriaalse põletamise leviku ja mõju määramiseks (Swindles, 2010). Neid on võimalik väga kergesti morfoloogia järgi eristada ning loendada. ALO-d võivad tekkida aga ka looduslike protsesside käigus – vulkaanipursked (LeFèvre jt., 1986) ja mikro-meteoriidid (Rose, 2001; Hodge ja Wright, 1964). ALO-de keemiline koostis võimaldab nende päritolu kindlaks määrata, kuid SLO-de puhul on määrang kergem. Seetõttu kasutatakse uuringutes pigem SLO-si kui ALO-si. Käesolevas töös on põhirõhk SLO-de levikul. Turbalasundi vanuse analüüsi põhilise indikaatorina kasutatakse SLO-de ning kergemini määratlevate mustade klaasjate ALO-de kontsentratsiooni muutusi.

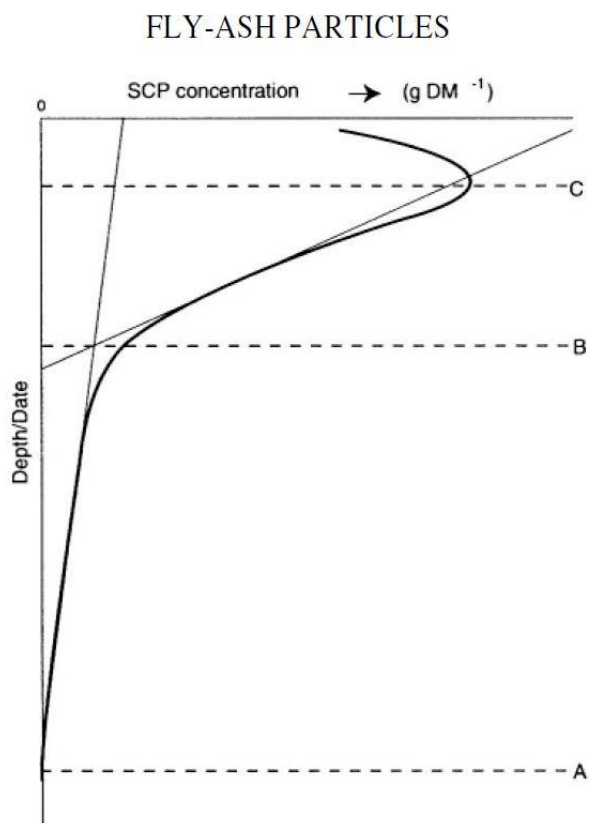
Lendtuhaosakeste kasutamine sette vanuste määramiseks on odav ja kerge, kuid samas aega nõudev meetod. Kõige laialdasemalt kasutatakse paleoökoloogilistes uuringutes järve- ja rabaseteid. Usaldusväärseimat informatsiooni mineviku atmosfääri protsesside kohta on võimalik saada ombrotroofse raba järjestusest, kuna nad ammutavad mineraalset ainet otse atmosfäärist (Punning ja Alliksaar, 1997).

SLO keemilise koostise kindlaksmääramine võimaldab saada informatsiooni nende päritolu ja leviku mastaabi kohta. See võimaldab kaardistada nende levikut ja muutusi regiooni kütuste tüüpide kasutamises (Rose jt., 1999). SLO-de kronoloogia kasutamine turba uuringutes on oluline, kuna radiomeetriliste dateerimismeetoditega (^{210}Pb , ^{241}Am , ^{137}Cs) võib esineda probleeme turbasisese ainete liikumise tõttu. Lendtuhaosakesed on aga

turbasamblas (*Sphagnum*) stabiilselt paigal ning ei liigu vertikaalsete vooluvete tõttu märkimisväärselt (Punning ja Alliksaar, 1997; Clymo ja Mackay, 1987). Tulevikus muutub problemaatiliseks ka ^{210}Pb kasutamine tööstusrevolutsiooni järgse perioodi dateerimiseks, kuna isotoobil on lühikene poolestusaeg (22 aastat). Rose (1994) on lendtuhaosakeste loendamiseks töötanud välja standardsed kriteeriumid, mida kasutades on võimalik tulemusi võrrelda.

Sfääriliste lendtuhaosakeste levikut on Euroopas põhjalikult uuritud ja nende levik hästi teada. Selle vanust setetes on võimalik kindlaks teha, jälgides lendtuhaosakeste sisalduse muutusi sette profiilis. Regionaalne SLO-de muster on kõige paremini kujunenud Suurbritannias ja Iirimaal, kus osakeste vanus on määratud radiomeetriliste meetoditega. Geograafiliselt võivad vanused veidi varieeruda, kuid sette dateerimiseks on kasutatud kolme SLO markerkihti (joonis 2):

1. Lendtuhaosakeste ilmumise algus (19. saj keskpaik) (A)
2. Lendtuhaosakeste kontsentratsiooni järsk suurenemine setetes (peale II maailmasõda, 20. saj keskpaik) (B)
3. Kontsentratsiooni tipphetk (20. saj lõpus) (Swindles, 2010, Rose, 2001) (C)



Joonis 2. SLO profiili skeem. (Rose, 2001).

Eelnev joonis on skemaatiline ja sarnast ideaalset kõverat leidub harva. Seetõttu on tarvis algse ajakõvera kalibreerimiseks kasutada ka teisi toetavaid meetodeid. Iga toetav meetod muudab tulemused täpsemaks. Selleks võib kasutada ^{210}Pb meetodit (Rose, 2001), dendrokronoloogiat (Punning ja Alliksaar, 1997), vulkaaniliste kihtide olemasolul tefra päritolu/vanuse määramist (Swindles, 2010) jne. Piirkonnas, kus turbakihtide vanus on määratud, on võimalik määranguid teha vaid lendtuhaosakeste kontsentratsiooni muutustele toetudes.

2.2 Kosmilised markerid

Häid markerkihte tekitab settelasundisse ka meteoriidi/asteroidi ülelend või kokkupõrge Maaga. Tuntuimaks näiteks on Kriidi-Tertsiaari (K-T) piiri märkiv Ir kiht (Keller jt., 2004), mida peetakse üheks oluliseks tõestuseks massilise väljasuremise põhjustanud meteoriidi kokkupõrke kohta, 65 miljonit aastat tagasi. Ka Holotseeni aegsetest turbalasunditest on võimalik leida markereid, mis viitavad meteoriidi kokkupõrkele Maaga. Leiud võimaldavad määrata meteoriitse sündmuse toimumise aega. Hästi uuritud, kuid siiani palju küsimusi tekitav, on Kaali meteoriidikraater (Veski jt., 2002; Raukas jt., 1995; Raukas, 2000; Rasmussen jt., 2000), mis on ka käesoleva töö üheks uurimisobjektiks. Kraatri lähistelt võetud turba proovid võimaldavad erinevate meetoditega määrata kokkupõrke aega ja selle mõju keskkonnale.

Viimase saja aasta jooksul on hakatud kronostratigraafiliste markeritena kasutama meteoriidi kokkupõrke tagajärjel tekkinud silikaatseid mikrosfäärulid. Klaasjad silikaatsed mikrosfäärulid tekivad maavälise ainese kokkupõrke tagajärjel, selle osalise sulamise ja aurumise tulemusel. Nende esinemine turbakihtides võimaldab määrata meteoriidi kokkupõrke aegu radiosüsiniku ja/või õietolmudateeringutega. Eesti on oma seni leitud kolme (Kaali, Ilumetsa, Tsõõrikumäe, võimalik, et ka Simuna) Holotseeni kraatriga sääraste uurimuste teostamiseks üks võtme piirkondi terves maailmas.

Eestis enim tähelepanu saanud Kaali kraatri ümbrusest võib leida nii meteoriitset rauda kui ka kolme tüüpi kosmilisi sfääruleid (Raukas, 2000, ref. Aaloe ja Tiirmaa, 1981):

1. *Meteoriitne raud*, mis tekib kokkupõrke hetkel meteoriitse massi lagunemisega. See esineb väikeste meteoriitsete fragmentidena ja peeneteralise materjalina. Enamus materjalist jääb suurusvahemikku 1-5 mm, kaaluga 0,5-2 g. Nad on konarliku pinna ja teravate äärtega, tugevalt oksüdeerunud ning sageli kaetud õhukese savikattega.

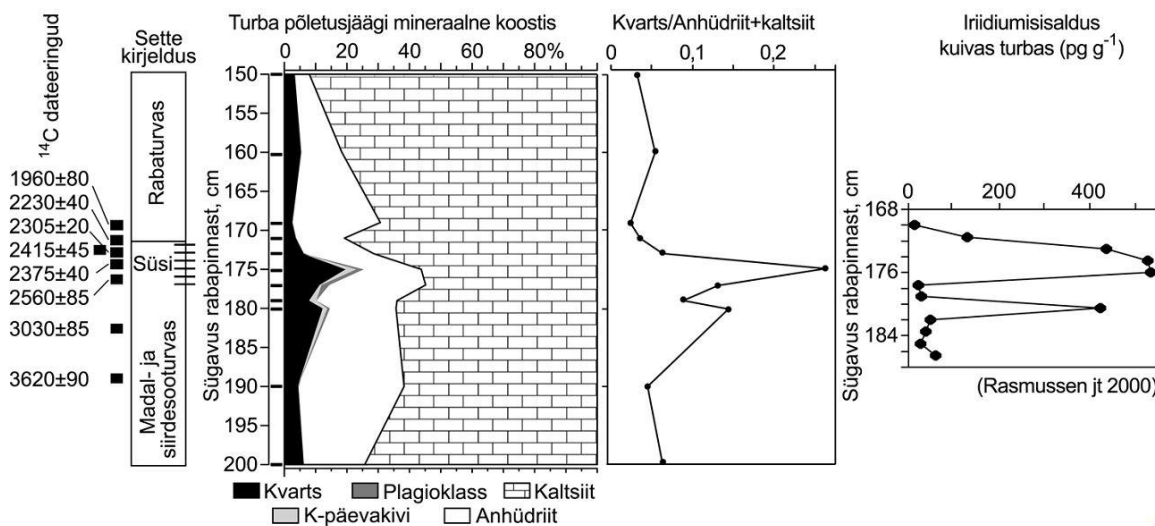
2. *Meteoriitne tolm* on tekkinud meteoriitse materjali sulamise käigus. See on esindatud sfääriliste ja nende laadsete magnetiliste gloobuste, trombotsüütide ja koorikutega. Magnetilised gloobused erinevad üksteisest oma ümardatuse ja sisestruktuuri poolest – need võivad olla sfäärilised, elliptilised, tilgakujulised jne. Magnetilised trombotsüüdid on tavaliselt oma diameetrilt väiksemad kui 1000 μm , värvuselt tuhmhallid, harvemini metalse läikega.
3. *Mikrotektiidid* on tekkinud kosmilise materjali kokkupõrke tõttu sihtmärkkivivmi reaktsiooni tagajärjel. Värvuselt on need pruunikas-kollakased, ühtlase läikiva pinnaga osakesed. Leidub nii magnetilis-silikaatseid kui ka silikaatseid osakesi. Sfääriliste magnetilis-silikaatsete formatsioonide diameeter ulatub kuni 600 μm . Silikaatsed sfäärulid on kujult ellipsoidilised ja tilgakujulised. (Raukas, 2000, 2004)

2.2.1. Kaali meteoriidikraatri erinevad vanusemäärangud

Saaremaale langenud Kaali raudmeteoriidi raskuseks peetakse ligi 1000 tonni. Arvutuste kohaselt lähenes see Maale 35° nurga all. Atmosfääris purunes meteoriit mitmeks killuks ning tabas Saaremaa dolomiitset aluspõhja koguenergiaga 5-15 kilotonni, moodustades teadaolevalt 9 kraatrit (Veski jt., 2002). Võrdluseks võib kasutada Hiroshima tuumapommi, mille energia oli 15-20 kilotonni ning kokkupõrke mõju ulatus mitme kilomeetri kaugusele tsentrist. Üks võimalus meteoriidiplahvatuse mõju dateerimiseks on uurida samaaegseid setteid väljaspool kraatreid.

Kaali kraatri põhjasetete ja ümbruskonna rabade turbaläbilõigete erinevate markerite dateeringud on andnud kraatrite erinevaid vanuseid (Saarse jt., 1992; Raukas jt., 1995; Rasmussen jt., 2000; Veski jt., 2002). Seega on Kaali kraatri tegelik vanus siiani küsimärgi all.

Üheks olulisimaks markeriks peetakse Piila raba turbalasundist 1,72-1,78 cm sügavuselt leitud *suurenenud iriidiumi sisaldusega* markerkihti (joonis 3). Radiosüsiniku dateerimise põhjal pakuti selle kihi vanuseks 400-370 aastat eKr (Rasmussen jt., 2000). Iriidiumi sisaldus on markerkihis maksimaalselt 533,6 pg g^{-1} (pikogramm), mis on kordades suurem maakoore keskmisest (20 pg g^{-1}). Iriidium ei ole Maal levinud element, seega on selle suurenenud sisaldust võimalik seostada meteoriidi (eriti raudmeteoriidi nagu Kaali) kokkupõrkega. Seda seostatakse meteorokeha pidurdumisel atmosfääri alumistes kihtides hajunud ainese ja meteoriidiplahvatusel laiali paiskunud iriidiumirikka meteoriitse materjaliga.



Joonis 3. Piila raba setteläbilõike radiosüsiniku dateeringud, settekirjeldus, turba põletusjäägi mineraalne koostis ja suurenenud iriidiumi sisaldus (Veski jt., 2002; Rasmussen jt., 2000).

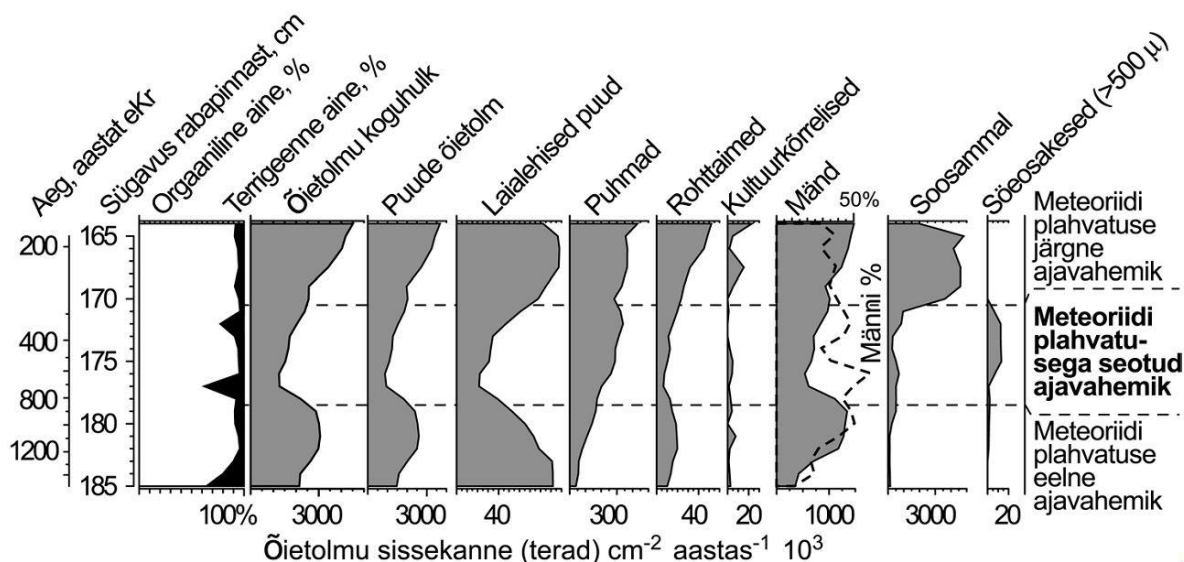
Suurenenud iriidiumi sisaldusega markerkiht jääb Piila raba läbilõikes jälgitava *põlenud turbakihi*ga samale tasandile. See kiht on jälgitav kogu raba ulatuses, osutades põlengule, mis võis olla põhjustatud meteoriidi kokkupõrkest. Turbaläbilõikes on sügavusel 172-178 cm märgata ka suurenenud sissekantud mineraalide hulka (joonis 3).

Piila raba õietolmu analüüsid kajastavad *taimestiku muutusi ulatuslikul alal*. Turbaläbilõikes (sügavusel 170-180 cm) võib eristada kolme olulist õietolmuvööndit (joonis 4):

1. Õietolmu sissekannet enne kokkupõrget (keskmiselt 3×10^6 õietolmutera $\text{cm}^{-2} \text{a}^{-1}$).
2. 3-6 kordne õietolmu sissekande vähenemine meteoriidiplahvatuse järel.
3. Kaali meteoriidiplahvatuse hilisem aeg, mil taimestik hakkab taastuma.

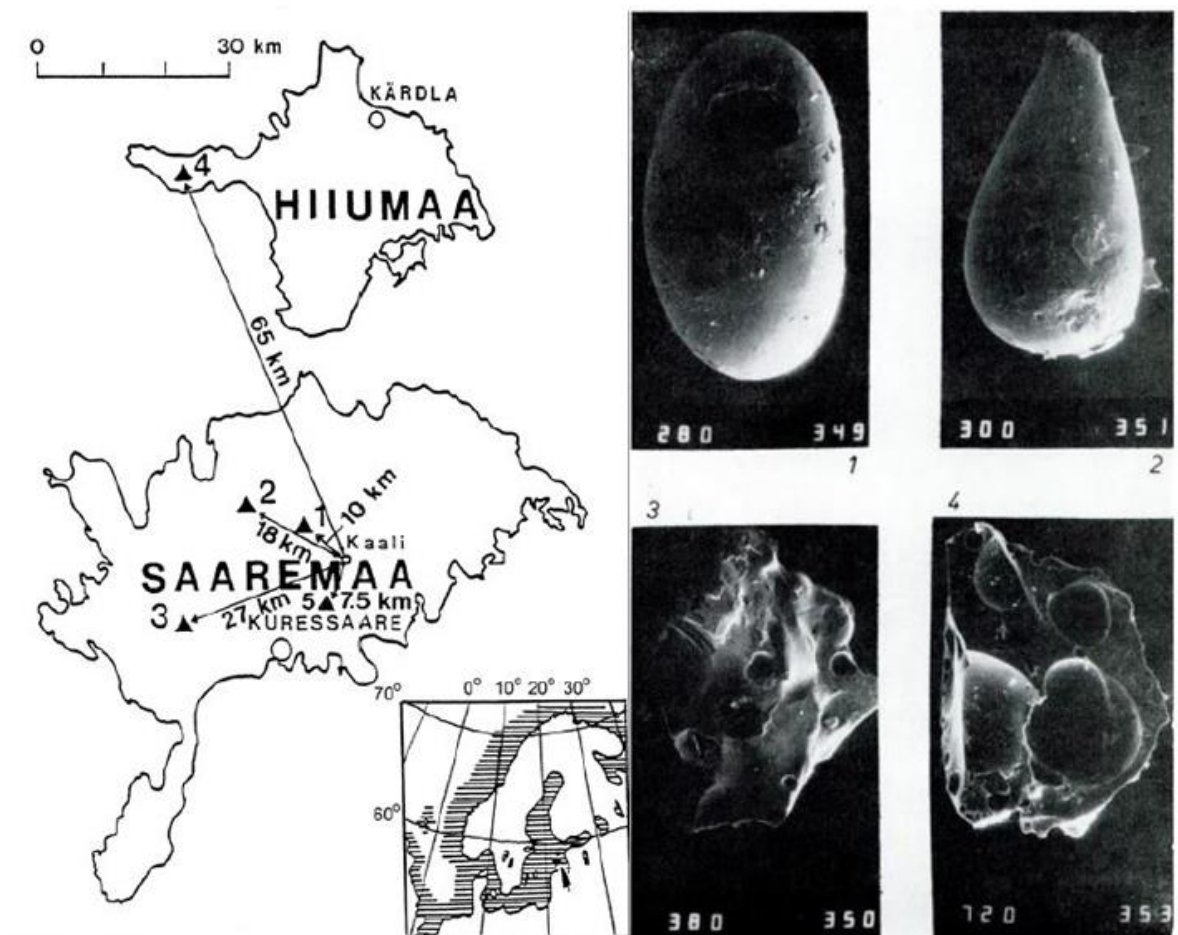
Põlenud turbakihi radiosüsiniku dateeringud ja õietolmuanalüüsi tulemused annavad kihi vanuseks 800-400 aastat eKr (Veski, jt., 2002).

Kõik kolm eelpool mainitud turbaläbilõike markerkihti asetavad Kaali meteoriidiplahvatuse ajavahemikku 800-400 aastat eKr. Kessel'i 1981. aastal tehtud Kaali järve põhjasetete õietolmuanalüüs (Moora, jt., 2012) sai Kaali järve vanuseks 3700 aastat. Saarse määras oma töögrupiga (1992) ära Kaali järve põhjasetete vanuse radiosüsiniku meetodiga ning sai selleks 3390 BP (*before present*, ^{14}C aastad). Seda peetakse siiski vaid minimaalseks vanuseks, kuna eeldatavasti ei alanud orgaanilise aine akumulatsioon kohe pärast kokkupõrget.



Joonis 4. Piila raba turbaläbilõike õietolmudiagramm, muutused õietolmu sissekandes (Veski jt., 2002).

Kaali järve põhjasetete analüüsiga sarnaseid tulemusi said ümberkaudsetelt aladelt leitud silikaatsete ja magnetiliste sfäärulite markerkihtide vanuse määrangud. Piila rabast leiti 3 m sügavuselt siirdesooturba kihist silikaatseid kerajaid mikrosfääruleid (joonis 5) (Raukas jt., 1995; Raukas 2000, 2004). Vastava turbakihi radiosüsiniku dateeringud andsid selle vanuseks u 7500-7600 ^{14}C BP, mis on tunduvalt vanem teiste markerkihtide vanusest. Sarnase vanusega sfääruleid leiti ka Pelisoo soost (18 km kraatrist loodes) (Raukas, 2000), Pitkasoo soost (27 km kraatrist edelas) ning Kõivasoost (Hiiumaal). Nii Pelisoost (4,00-4,25 m sügavusest) kui ka Pitkasoo (1,80-1,90 m sügavusest) leitud silikaatsete sfäärulite turbakiht asus varajase Atlantikumi vanuses kihis (6500-8000 BP). 2008. aastal leiti Reo rannakõrgendikust nii raua kui ka silikaatseid mikrosfääruleid, mis olid maetud rannikuala orgaanilise materjali alla. Kihi vanuseks määrati radiosüsiniku meetodiga 7300-7800 BP. Seega asub kõigi 5 piirkonna (joonis 5) silikaatsete sfäärulite kiht sama vanusega settelasundis ja on eeldatavasti tekkinud meteoriidi kokkupõrke tagajärjel.

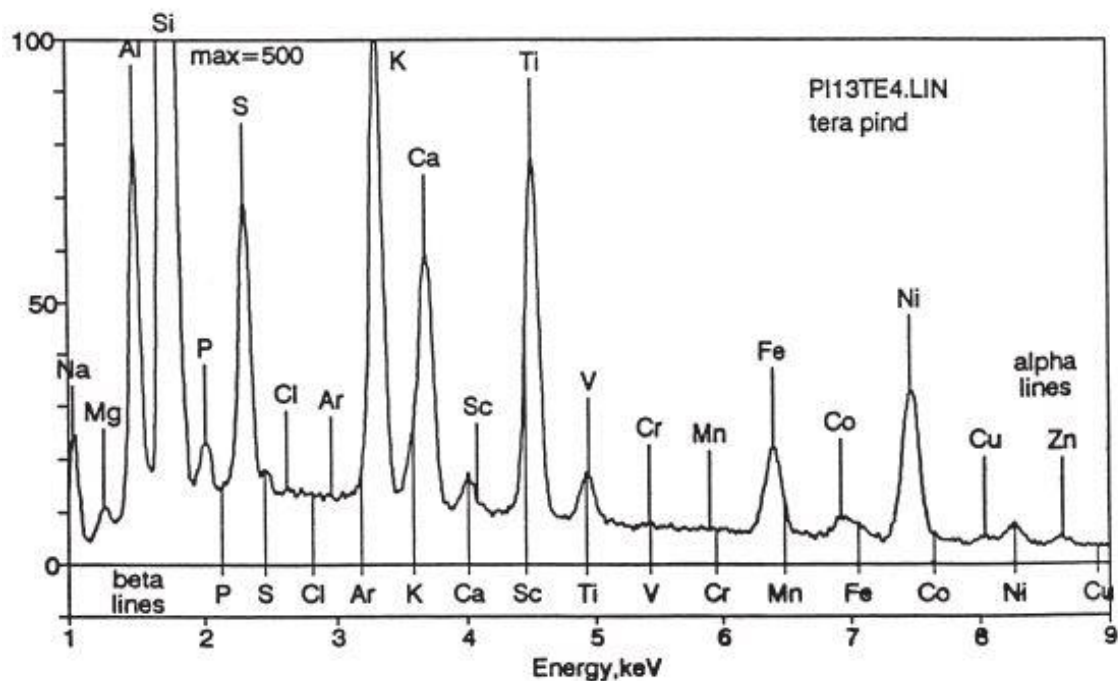


Joonis 5. Silikaatsed mikrosfäärulid (paremal) ja nende leiukohad (vasakul): 1-Piila, 2-Pelisoo, 3-Pitkasoo, 4-Kõivasoo, 5-Reo (Moora jt., 2012). Paremal pildil Piila rabast 3,00-3,10 m sügavuselt leitud silikaatsed mikrosfäärulid (Raukas jt., 1995).

Kokkupõrke tagajärjel tekkis gaasipilv, mis tõusis 6,8-7,9 km kõrgusele (Raukas, 2004; Raukas ja Laigna, 2005) ja kandis väikesed klaasjad sfäärulid laiali. Mikrosfäärulid pole leitud teistest sette/turbakihtidest, seega võib silikaatsete mikrosfäärulite markerkihti pidada oluliseks Kaali meteoriidikraatri vanuse määramisel.

Sfäärulite keemiline koostis on mitmekülgne, sõltudes olulisel määral lähtekivimi iseloomust. Osad sfäärulid koosnevad põhiliselt Si ja Ca, teised Ca ja Fe, kolmandad Si ja vähesel määral Ca. Lisanditena sisaldavad tihti Fe, Ni ja Co, mis on peamiselt iseloomulikud raua meteoriitidele. (Raukas, 2004; Moora jt., 2012) (joonis 6).

Silikaatsete sfäärulite abil kraatri vanuse määramist on kasutatud ka Ilumetsa meteoriidikraatri puhul. Tulemused näitasid, et kraatri põhjasetete ja kraatri lähistelt rabasetetest leitud silikaatsete sfäärulite kihi vanus ühtib (Raukas jt., 2001).



Joonis 6. Piila rabast leitud klaasijate mikrosfäärulite keemiline koostis (Raukas, 2004).

Erinevate meetoditega leitud Kaali meteoriidikraatri vanused erinevad üksteisest suures ulatuses. Seetõttu on vajalikud edasised uuringud meteoriidikraatri vanuse määramiseks.

2.3 Vulkaanilised markerid

Laialdast kasutust turbalasundi kronoloogia uurimustes on leidmas ka vulkaanilised tefra markerkihid. Happelistel vulkaanidel on plahvatuslikud pursked, mille tulemusel paisatakse atmosfääri tuhk, mis settib setete, seal hulgas ka turba pinnal. Tefra osakesed on läbipaistvad, klaasjad (joonis 7), pruunika alatooniga vulkaanipurske tagajärjel atmosfääri lendunud silikaatsed ja basaltsed osakesed.

Teades vulkaanipurske täpset aega, võimaldab tefra leidmine turbalasundi kihis dateerida turbakihi vanust. Igal vulkaanipurskel on oma kindel keemiline koostis (Swindles, 2010). Leides settest tefra osakesi ning määrates nende keemilise koostise, võimaldab see nende päritolu ja vanuse kindlaks määrata.



Joonis 7. Tefra osakesed (Swindles, 2010).

Kõige paremini tefrakronoloogiliselt uuritud ala Euroopas on Iirimaa, kuid sarnast potentsiaali näitavad ka Skandinaavia riigid (Wastegard ja Davies, 2009). Tefra markerkihte on kasutatud teiste setete dateerimise meetodite (lendtuhaosakesed ja ^{210}Pb) toetamiseks. Enamus Euroopast leitud tefra kihte on pärit Islandi vulkaanipursetest. Alles 1960. aastatel avastati tefra kihte ka väljaspool Islandit. Neid leiti Faroe saartelt, Norrast, Rootsist, hiljem ka Briti saartelt (Wastegard ja Davies, 2009). Senistele tefra uuringutele tuginedes võib väita, et ka Balti riikide territooriumilt on võimalik leida tefra kihte.

2.3.1. Tefrakronoloogias esinevad probleemid

Kuigi tefrakronoloogia on aktsepteeritud, kui üks vajalik kronoloogiline abivahend turba uuringutel, esineb sellel meetodil ka puudusi ja piiratust. Nendega tuleb kindlasti setteid ja tefra osakesi uurides arvestada.

Meetodi suurimaks puuduseks on tefra leviku ebaühtlus. Tefra kihte ei ole võimalik leida igal pool üle maakera ning tefra sisaldus ei pruugi olla piisav selle identifitseerimiseks. Samuti ei toimu tefra langemine pinnasele nii nagu eeldatakse, vaid oleneb palju vulkaanilise tuha levikuaja ilmast: tuultest, sademetest, temperatuurist (Dugmore jt., 1996). Kui uuritakse tefra kihte, ei pruugi ka suurima sisaldusega tefra kiht olla algselt piirkond, kuhu enim tefrat settis. Tefra kihtide teket mõjutab erosioon, sademed, mis liigutavad tefra kihte nii horisontaalselt kui ka vertikaalselt. Eksperimendid ja uurimused tefra osakeste levikust turbas

(Payne, jt., 2005; Payne ja Gehrels, 2010) näitavad, et tefra vertikaalne liikumine turbas oleneb turbasambla struktuurist ja tihedusest. Enamus langenud tuhast siiski settib ning ei liigu sügavamatesse kihtidesse. Vähene tefra liikumine oma settimispinnast kõrgemale võib toimuda taimede kasvu tõttu ning madamale sademete ja gravitatsiooni tõttu (kuni 15 cm). See mõjutab siiski vaid väikest osa tefrast, sest suurema sisaldusega tefra kihid on enamasti ümbrusest kergesti eristatavad.

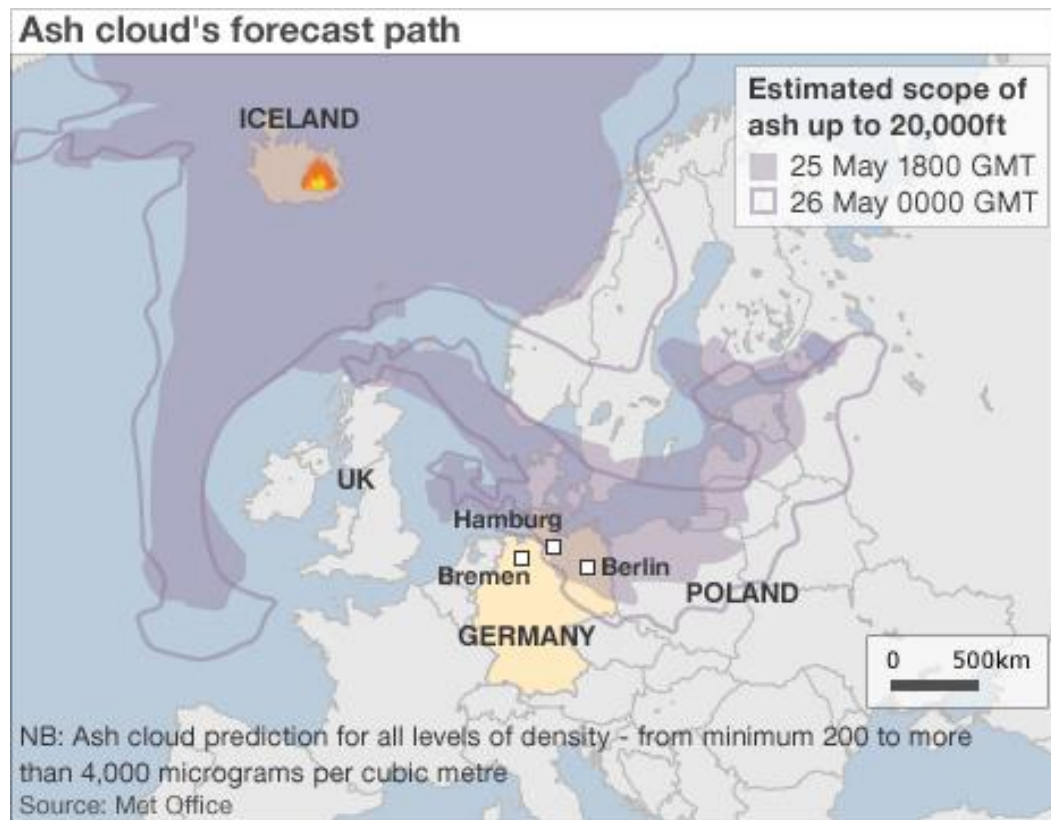
Probleeme esineb ka tefra säilimisel settes ja turbas. Tefrat võib oma keemilise koostise põhjal jagada silikaatseks ja basaltseks tefraks. Seniste andmete kohaselt levib silikaatne tefra paremini ja kaugemale, kuna tekib plahvatusliku vulkaanipurske tagajärjel. Basaltne tefra on ebastabiilsem ja võib kergemini laguneda, mistõttu on seda setetes vähe dateeritud. Üldiselt on silikaatsed tefrad keskkonnamõjudele vastupidavamad kui basaltsed tefrad, kuid uuringud (Oelkers, 2001; Pollard jt., 2003) on näidanud, et pH 4 ja 25°C juures võib tefra laguneda 4000 aastaga. Samas võib tefra lagunemine toimuda väga happelises rabas kordades kiiremini.

2.3.2. Holotseeni tefra kihtide leiud Balti regioonist

Varasemate uuringute käigus on leitud tefra kihte setetes ja turbalasundis Skandinaavias, Britannias ja veidi ka Hollandis, Saksamaal ning lääne Venemaal. Vähem tefrakronoloogiliselt uuritud alad on olnud Balti riigid. Esimene pilootuuring tefra kihtide leiuks Eesti aladelt, leidis aset 2006. aastal Hang'u (jt., 2006) eestvedamisel.

Pilootuuringu käigus analüüsiti kahte Eesti raba: Mustjärve raba ja Parika raba. Mustjärve rabast leitud tefra asus turba pinnast 312-316 cm sügavusel. Elektronmikroskoobi analüüsid korreleerisid vastava tefra Hekla-4 purskest pärinevaks (4260 BP). Hekla-4 vulkaanipurske tefra leidu pole varem nii kaugelt allikast leitud, kuid senini on vastav tefra üks levinuim tefra kiht Põhja-Euroopas. Seega on tõenäoline, et Balti regioonist võib leida ka teisi vulkaanipursete tefra kihte.

Tefra kihi leid Eesti aladelt suurendab tõenäosust kasutada ka siinsete alade setete ja turbalasundite dateerimiseks tefrakronoloogiat. 2010. a Eyjafjallajökull'i tuhapilve levikukaart (joonis 8) näitab selgesti, et see levis ka Baltimaade kohale. Seega langes tõenäoliselt maha tefra kiht ning säärane olukord võis aset leida ka minevikus. Käesoleva töö üheks eesmärgiks on töös analüüsitavatest Teici raba turba proovidest leida tefra kihte, mida saaks kasutada turbalasundi kronoloogia määramisel toetava meetodina.



Joonis 8. Eyjafjallajökull'i 2010.a vulkaanipurske tuhapilve levikukaart (<http://www.bbc.co.uk...>).

3. UURINGU PIIRKONDADE KIRJELDUSED

Töö autor osaleb Ida-Lätis asuva Teici ja Saaremaal asuva Piila raba setete dateerimise projektides. Teici raba turbalasundi vanuseliseks määramiseks kasutatakse sfääriliste lendtuhaosakeste sisalduse määramise meetodit. Piila raba projekti eesmärk on leida turbaläbilõikest üles kosmilist päritolu silikaatsed mikrosfäärulid..

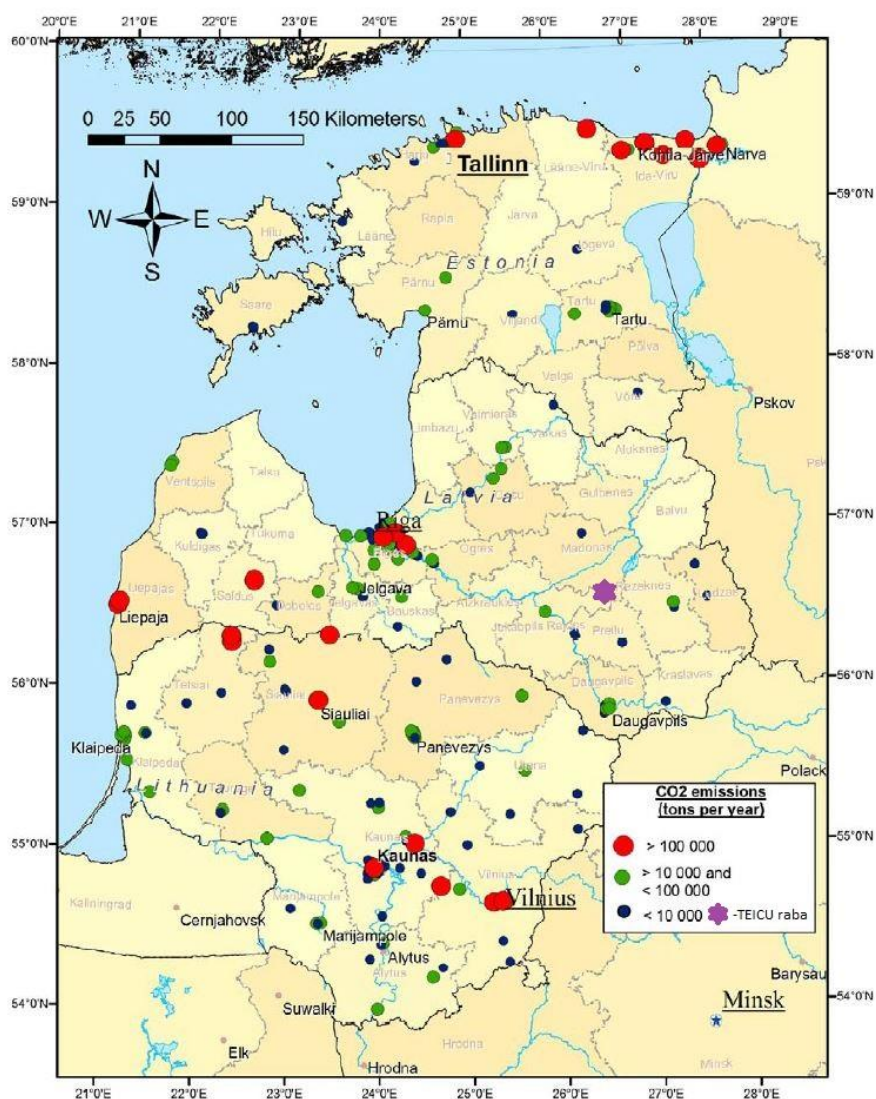
3.1 Teici raba

Teici (läti keeles Teiči) raba asub Ida-Lätis, 20 km Lubāns'i (Lubana) järvest läänes (joonis 9, foto 1). Teici raba on üks paremini säilinud ja inimtegevusest puutumatu raba Balti regioonis. 1982. aastal loodud (Namatēva, 2010) Teici looduskaitsealast (19 779 ha) moodustab suure osa Teici raba (14 357 ha). Raba koosneb enamasti samblarabast, kuid seal leidub ka väikseid madal- ja siirdesoo alasid (Namatēva, 2004). Raba asub 108,5-114 m üle merepinna. Alates 2004. aastast on see Natura 2000 territoorium ning on Balti regioonis üks suurimaid märgalade ökosüsteemide komplekse, kus kehtib loodusreservaadi kaitsekord.

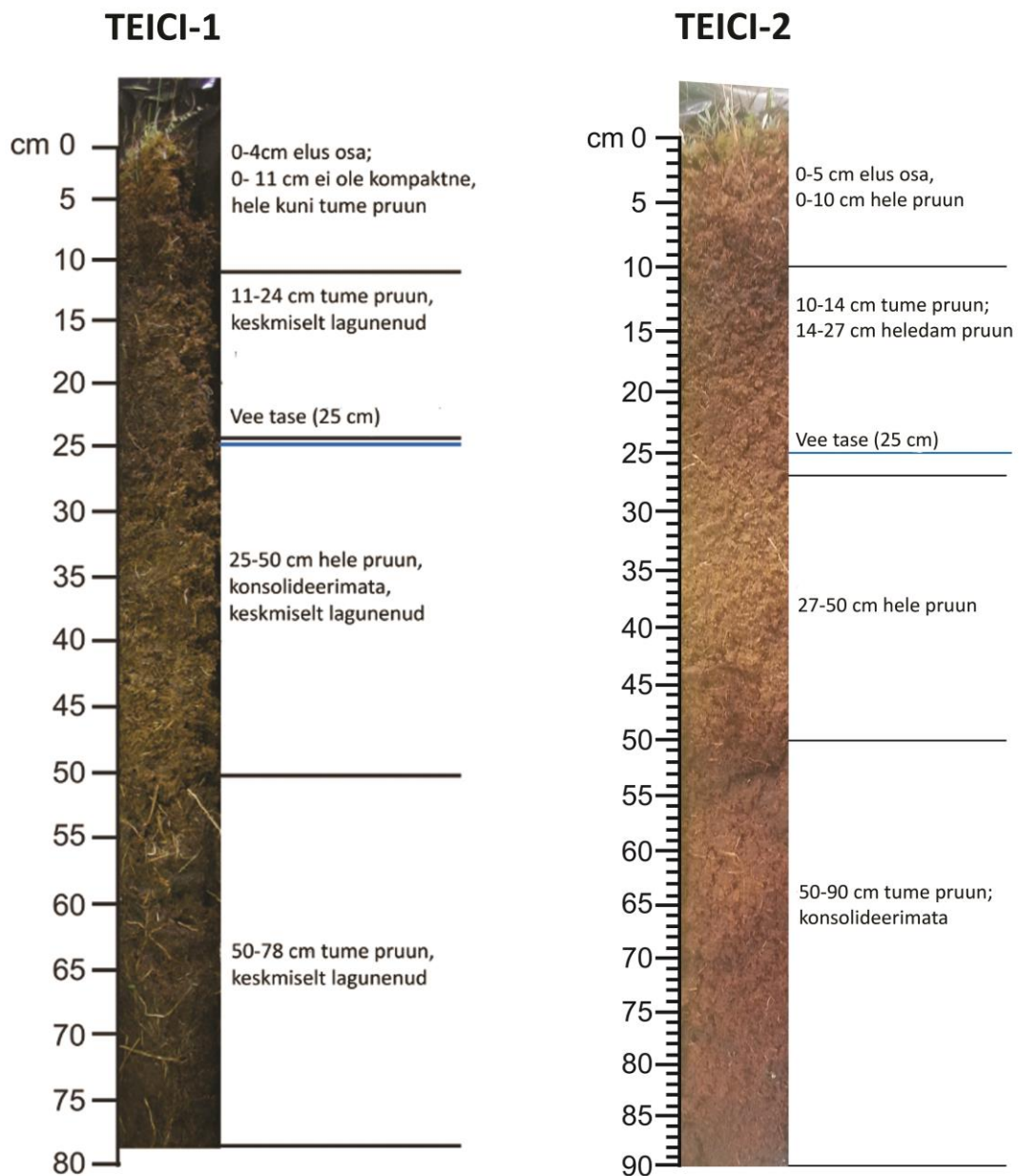


Foto 1. Teici raba (N. Stivrinš, erakogu).

Teici raba turbalasundi uurimisprojekti olemuseks on turbasamblalasundite kronoloogia ja kasvukiiruse määramine. Teici raba projekt teeb koostööd teadlastega Suurbritanniast, Taanist, Poolast, Saksamaalt, Lätist ja Eestist. Uurimuse läbiviimiseks on valitud mitu kronoloogilist dateerimismeetodit (kirjeldatud pt Meetodid). Turbalasundi ülemiste kihtide vanuse määramine toimub looduslikku ja antropogeenset päritolu radionukliidide dateerimisega. Põhiliste meetoditena kasutatakse geogeenset ^{210}Pb ja kunstlikult toodetud ^{137}Cs , ^{241}Am (analüüs Kopenhaagenis, Taanis) ning fossiilsete kütuste põletamise tagajärjel tekkivaid sfäärilisi lendtuhaosakesi (ALO-si, SLO-si) (Rose, 1994; Heinsalu ja Alliksaar, 2009). Samuti kasutatakse ülemise 10-20 cm turba akumulatsiooni määramiseks dendrokronoloogiat (*in proc*). Selleks valiti puuringide hindamiseks 10 mändi puursüdamikust 10 m raadiuses. Uurimuse eesmärgiks on saada lendtuhaosakeste sisalduse määramise kaudu Teici raba ülemiste kihtide ajaskaala.



Joonis 9. Balti riikide CO₂ emissiooni suurimad allikad (Shogenova jt., 2007), Teici raba asukoht kaardil märgitud lilla tähekesena.



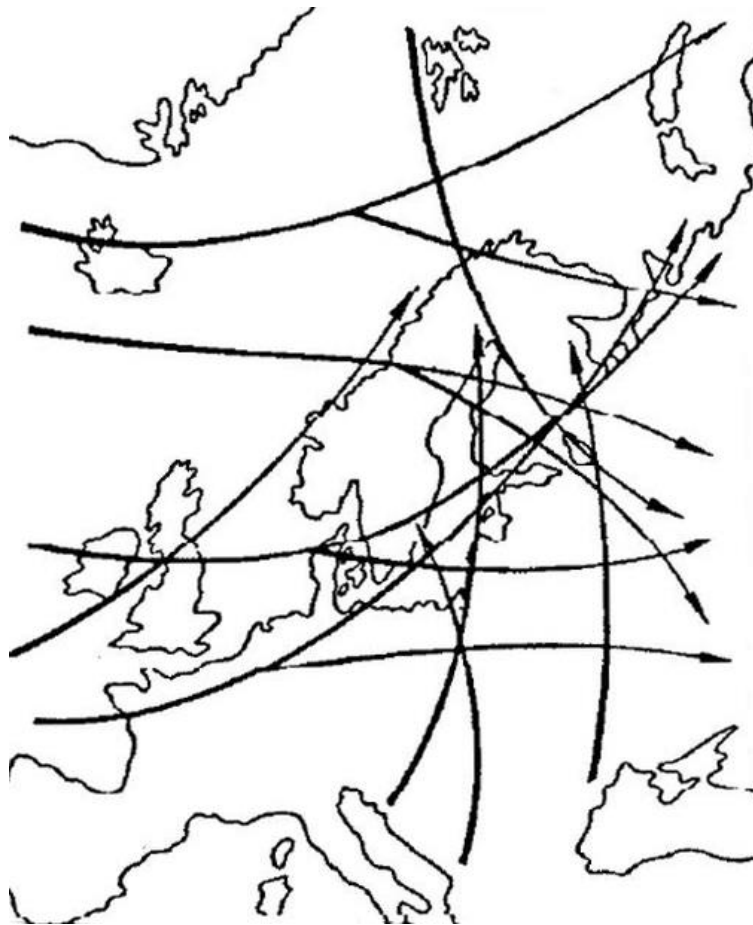
Joonis 10. Teici turbaläbilõigete litoloogia (N. Stivrinš).

Teici rabas toimus proovide võtmine 31.08.2013. Et vältida väärtõlgendusi võeti kaks proovi raba kupli kõrgematest piirkondadest. Proov Teici-1 (N 56°37'20.6688''; E 26°26'26.9124'') oli kuni 78 cm sügavuselt ja proov Teici-2 (N 56°37'17.69514''; E 26°26'37.34154'') kuni 90 cm sügavuselt (joonis 10). Turbaläbilõigete visuaalsel vaatlusel võib märgata 4 eri piirkonda: elus osa ning tumedama ja heledama piirkonna vaheldumist (tume, hele, tume). Kogu turbaläbilõige on keskmiselt lagunenu. Kahe proovi vaheline kaugus oli umbes 200 m. Pinnavee sügavus proovide võtmise päeval oli pinnast 0,20- 0,25 cm.

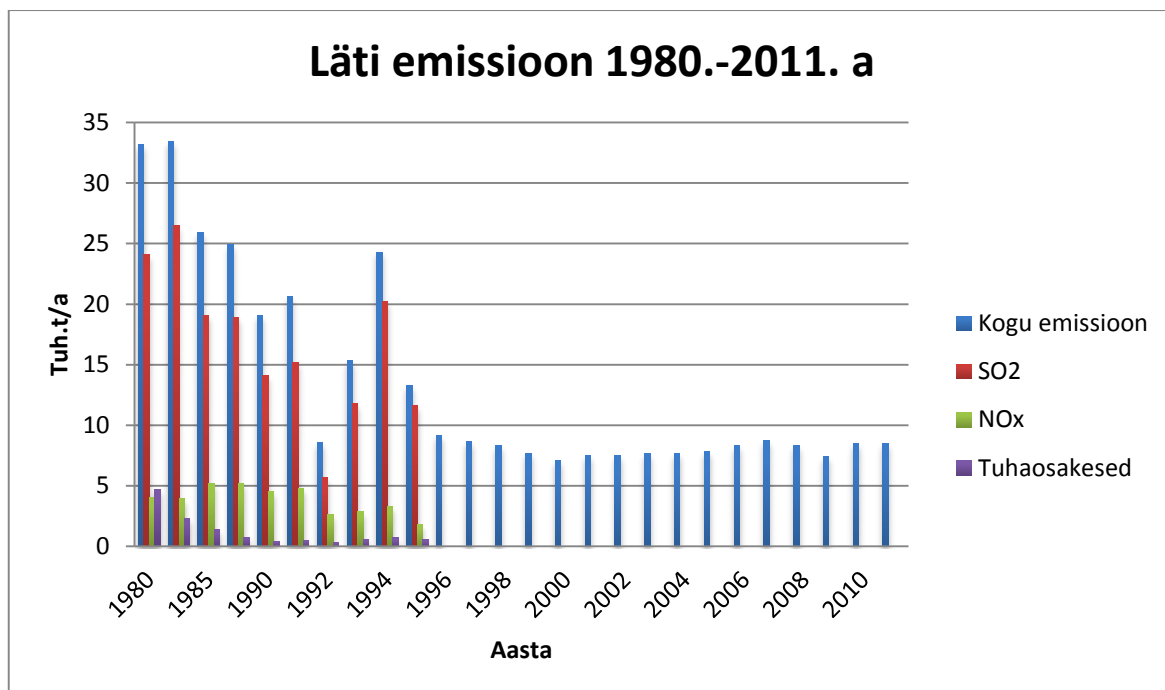
3.1.1. Teici raba saasteallikad

Põhilised CO₂ tootjad Lätis on Riia ja Liepaja (1,9 Mt) (joonis 9). 66% CO₂ emissioonist toodetakse Lätis energiasektoris (Shogenova jt., 2007), kus kasutatakse põhiliselt turvast, kütteõli ja gaasi (lisa 1). Tsüklonite abil võib saaste jõuda oma lendtuhaosakestega Teici raba piirkonda ka ümbruskaudsetelt aladelt (Lääne- ja Kesk- Euroopast) (joonis 11).

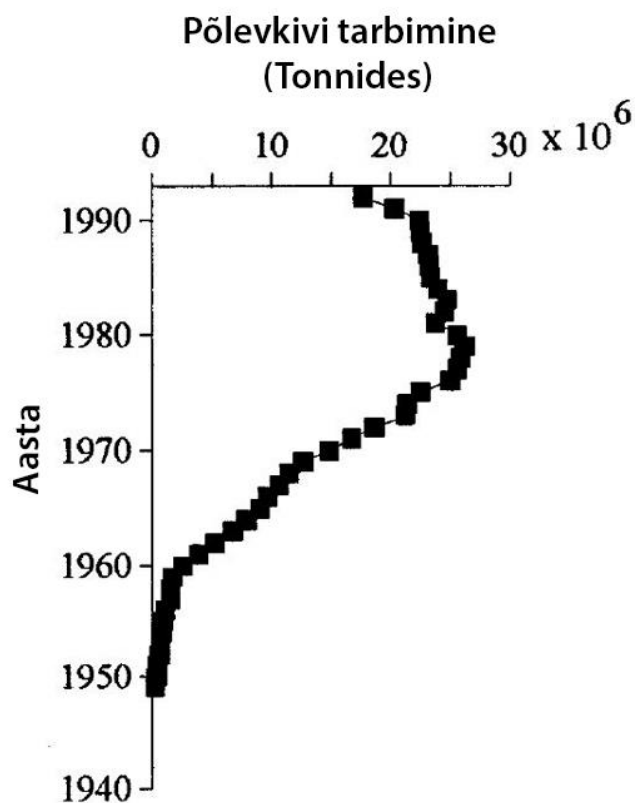
Läti kütuste põletamisajalugu pole palju uuritud ning informatsiooni on vähe säilinud. Teada olevad andmed Läti kütuste põletamisajaloo kohta on esitatud joonisel 12 ja lisa 1. Varasema ajaloo kohta informatsioon puudub. Joonisel on näha, et suurim Läti emissiooni kogus langeb aastale 1981. Eesti ja Läti kütuspõletamisajalugu on sarnane (maksimaalne kütuste põletamine langeb aastale 1981), mistõttu tugineti antud töös Eesti põlevkivi põletamise ajaloole (1949-1992) (joonis 13) ning üldisele Rose'i (2001) poolt väljatöötatud mudelile (joonis 2).



Joonis 11. Lätit mõjutavad põhilised tsükloni suunad (*Climate of...*, 1982).



Joonis 12. Läti emissioon aastatel 1980-2011 (Latvenergo – 1980.-1995. a, <http://emissions.findthedata.org/l/347/Latvia;> <http://www.eia.gov/countries/country-data.cfm?fips=lg#cde> – 1995.-2011. a).



Joonis 13. Eesti suurimate põlevkivi põletustehaste aastane tarbimine, aastatel 1949-1992 (Alliksaar jt., 1998).

3.2 Piila raba

Piila raba asub Saaremaa keskosas, Kaali meteoriidikraatrist 6 km kaugusel loodes (foto 2). Soo üldpindala on 1949 ha, millest raba moodustab 529 ha. Turba paksuseks on keskmiselt 2,4 m. Raba on tekkinud järve kinnikasvamise tagajärjel (Raukas jt., 1995).

Käesoleva uuringu raames võetud prooviasukoht asub Piila raba keskel kõrgsoo kõrgeimas osas ja turbaläbilõige on lähedane 2002. aastal (Veski jt.) võetud proovidele. Varasemad Raukase jt. (1995) andmed pärinevad Piila raba edelaosast, mis asub käesoleva töö proovivõtukohest u 700 m edelas.

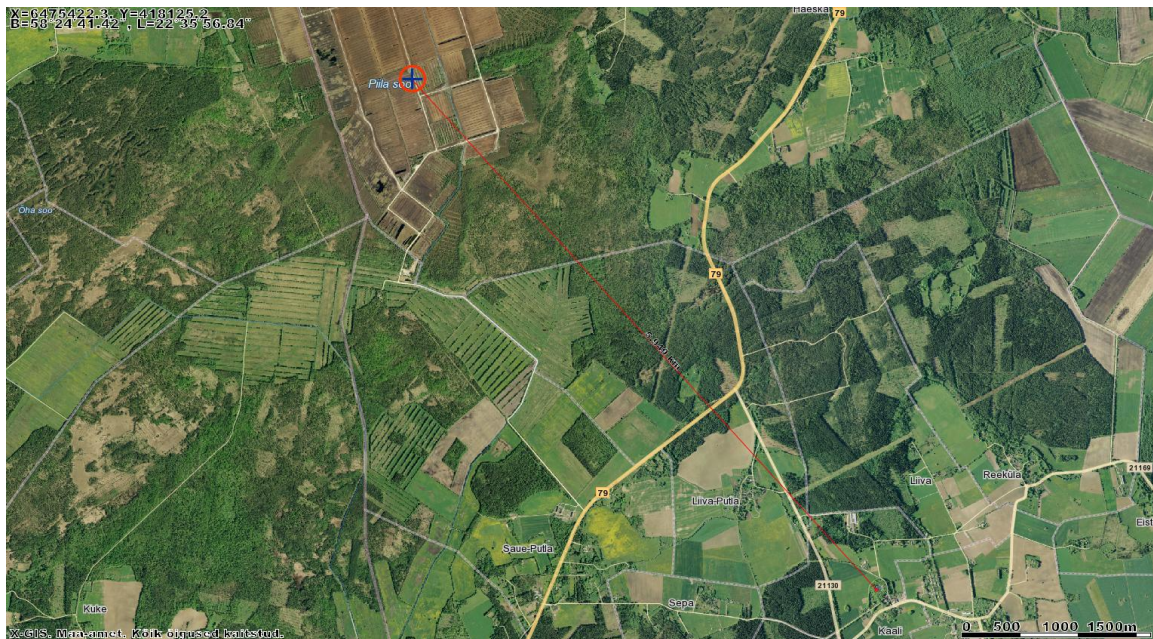
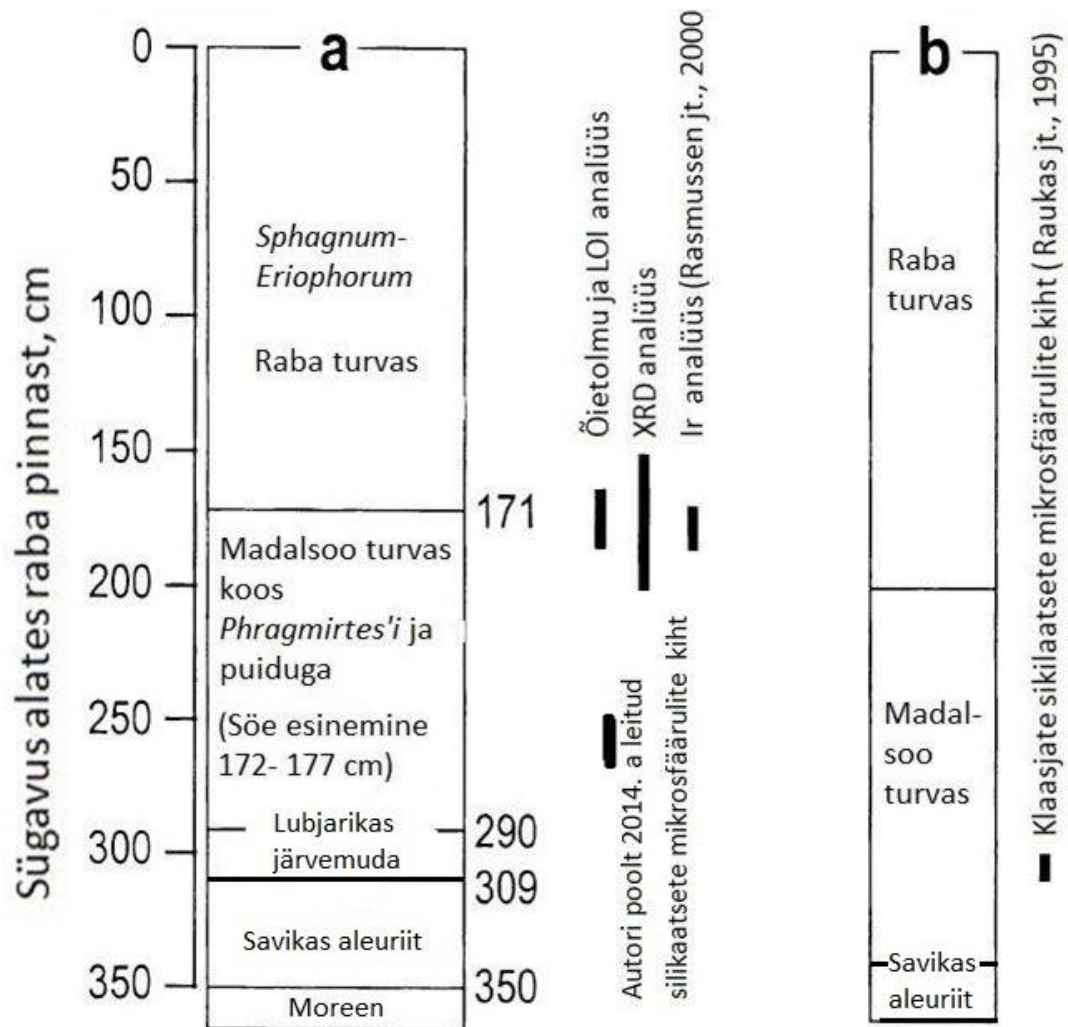


Foto 2. Kaali meteoriidikraatri ja Piila soo vaheline kaugus ja asetus (Foto- Maa-amet).

Proovivõtukohta settelasund (joonis 14, 15) on 3,5 m paks ja koosneb turbast, järvemudast ning aleuriidist, mille all asub moreen. Turbalasundis asusid järgnevad settid 0-171 cm – turbasambla-villpea turvas; 171-290 cm – puu-pilliroo turvas, mille sees asusid ka põlenud kihid (172-177); 290-309 cm – lubjarikas järvemuda; 309-350 cm – savikas aleuriit; 350+ cm moreen (Veski, jt., 2002).



Joonis 14. Piila raba turbapuuraugu läbilõige (1 m), (proovide võtmist alustati savi ja turba piirist) (S. Veski erakogu).



Joonis 15. Piila raba litograafia ja dateerimis sügavused. Rasmusseni jt (2000) poolt teostatud öietolmu, LOI, XRD ja Ir-analüüs. Raukas jt. (1995) silikaatsete mikrosfäärulite kiht ning autori poolt leitud silikaatsete mikrosfäärulite kiht. (Veski jt. 2001)

Piila raba turbaläbilõike analüüsimise eesmärk on leida sealt kosmilisis markereid (silikaatseid sfääruleid) ja määrata nende abil Kaali meteoriidikraatri vanust, korrata sfäärulite leidmise eksperimenti ja rikastada TTÜ Geoloogia Instituudi museaale silikaatsete mikrosfäärulitega.

4. METOODIKAD

4.1 Lendtuhaosakeste metoodika

Autor analüüsis Teici raba turbalasundi kahte läbilõiget: Teici-1 ja Teici-2. Teici-1 puuraugu sügavus rabapinnast on 78 cm ja Teici-2 90 cm. Mõlema turbaläbilõike puhul valmistati ette 23 proovi sügavuselt 0-60 cm. Teici-2 proovide ettevalmistamisel kasutati kaht erinevat meetodit. Esimese (edaspidi I meetod) puhul lõigati proovid suurusega 4 cm³ (1-3 proov, sügavuselt 0-6 cm) ja 2 cm³ (ülejäanud proovid). Ülemised 0-6 cm proovid võeti 2 cm kaupa, kuna ülemine 6 cm sisaldab endas vähem aastaid (elus osa, joonis 10). Teise meetodi (edaspidi II meetod.) puhul võeti proovid samadelt sügavustelt, kuid igat proovi kuivatati ahjus (24 h 105°C) ning kuivproovist kaaluti analüüsimiseks 0,2 g. Teici-1 turbaläbilõige analüüsiti vaid I meetodiga (cm³), mis eelneva Teici-2 turbaläbilõike analüüsimisel osutus paremaks.

Edasine proovide analüüsimine toimus Rose'i (1994) poolt kirjeldatud metoodika järgi. Orgaanilise aine eemaldamiseks lisati proovile H₂O₂'te ning paigutati 80°C soojaveevanni, kuni orgaanika lahustumiseni (24+h). Orgaanika vabad proovid pesti läbi destilleeritud veega ja paigutati tuubidesse. Proove tsentrifuugiti 5 minuti kaupa 4000 RPM juures, et lendtuhaosakesed põhja settiksid ja ebavajalik vesi valati proovi pealt ära (dekanteeriti). Proovidele lisati 2 tabletti *Lycopodium*'i eoseid, millest igaühes on 18 583 ± 4,1% osakest. *Lycopodium*'i tablettide karbonaatse katte lahustamiseks lisati 2,7 M HCl'i. Proovid pesti mitu korda destilleeritud veega läbi ja tsentrifuugiti, kuni nende neutraliseerumiseni.

Valmis lendtuhaosakeste proovid asetati pipetiga katseklaasile ning lasti katte all kuivada. Katteklaasi kinnitamiseks lisati kuivanud proovidele 2 tilka glütseriini. Lendtuhaosakeste (ALO, SLO) loendamine toimus mikroskoobi Nikon eclipse 90i' 300x suurendusega. Loendamise aluseks on *Lycopodium*'i ja lendtuhaosakeste (ALO; SLO) suhe (loendamine toimub, kuni 1000 *Lycopodiumi* 'ni).

Tefra leidmiseks eraldi metoodikat ei rakendatud. Lendtuhaosakeste proovide analüüsimisel võimaliku tefra osakese leidmise korral analüüsiti proovi polarisatsiooni mikroskoobi all. Suurema koguse leidmisel võimalusel tehakse keemiline analüüs kahtluse kinnitamiseks ning päritolu määramiseks.

Teici raba uurimis projekti kõrgem eesmärk on leida Teici raba turba kasvukiirus. Selleks kasutati ja kasutatakse turba analüüsimisel lisaks eelpool mainitud meetoditele (lendtuhaosakeste sisaldus ja tefrakronoloogia) veel:

1. Makrofossiilide analüüsi – kohaliku taimestiku taastuletamiseks.
2. Õietolmu analüüsi – kohaliku ja regionaalse taimestiku taastuletamiseks.
3. *Testate Amoebae* – hüdroloogia taastuletamine ehk, kuidas veetase on muutunud, ja milline oli aurumise/sademete määr.
4. AMS makrofossiilide dateerimine – vanuse määramiseks.
5. Dendrokronoloogia – turba ülemiste kihtide vanuse määramine, männi kasvukiiruse leidmine ning puurõngaste abil keskkonna/kliima tingimuste kirjeldamine.
6. CLAM 2.2 *age-depth modeling* – turba vanuse skaala saamiseks.
7. LOI – orgaanilise aine sisalduse, tiheduse ja märguse taseme hindamiseks.
8. ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{137}Cs dateering – viimase 150 aasta vanuse määramiseks.

4.2 Kosmogeensete sfäärulite metoodika

Käesoleva uuringu jaoks võeti 24.09.2013 Piila rabast üks 1-meetrine turbaläbilõike proov viies osas. Proovid võeti samast piirkonnast, kust ka varasematel uuringutel (Veski jt., 2002; Raukas jt., 1995). Turbaläbilõike proovid võeti 20 cm kaupa ja nummerdati vastavalt: 0, 1, 2, 3, 4 (joonis 14). Nr. 0 proov märkis piiri alates savi pinnast 20 cm ülespoole (u. 290 cm-190 cm sügavuselt). Proovid pakiti eraldi kilekottidesse. Proovid võeti madalsooturba osast. Proovide sügavus on muutlik, kuna piirkonnas kaevandatakse turvast, seetõttu toimub turbakihtide korrelatsioon (Raukas jt., 1995) alumise savipinna kaudu.

Proovide analüüsi metoodika põhineb Raukas jt. (1995) töös kasutatud metoodikal. Proove kuivatati toatemperatuuril 48 h. Kõik 5 proovi kuivatati ahjus 105 °C juures 24 h. Orgaanilisest ainest vabanemiseks põletati kuivanud proovid ahjus esmalt 4 h 200 °C, seejärel 4 h 400 °C juures, mis on vajalik selleks, et põlemine ei toimuks liiga intensiivselt.

Tuhastatud orgaanikavabad proovid pesti läbi (valati peale H₂O'd, segati, seejärel oodati u 10 sekundit, et raskem materjal põhja vajuks ehk dekanteeriti). Seda protseduuri korralditi seni, kuni proov tundus hõljumist piisavalt puhas.

Sfäärulid eraldati binokulaari all tuhost, mis jäi peale turbaproovide põletamist alles. Leitud sfäärulid pildistati valgusmikroskoobiga ning M. Voolma kaasabil skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM, ZEISS) ning määrati 5 sfääruli ligikaudne keemiline koostis.

5. TULEMUSED

5.1 Lendtuhaosakesed

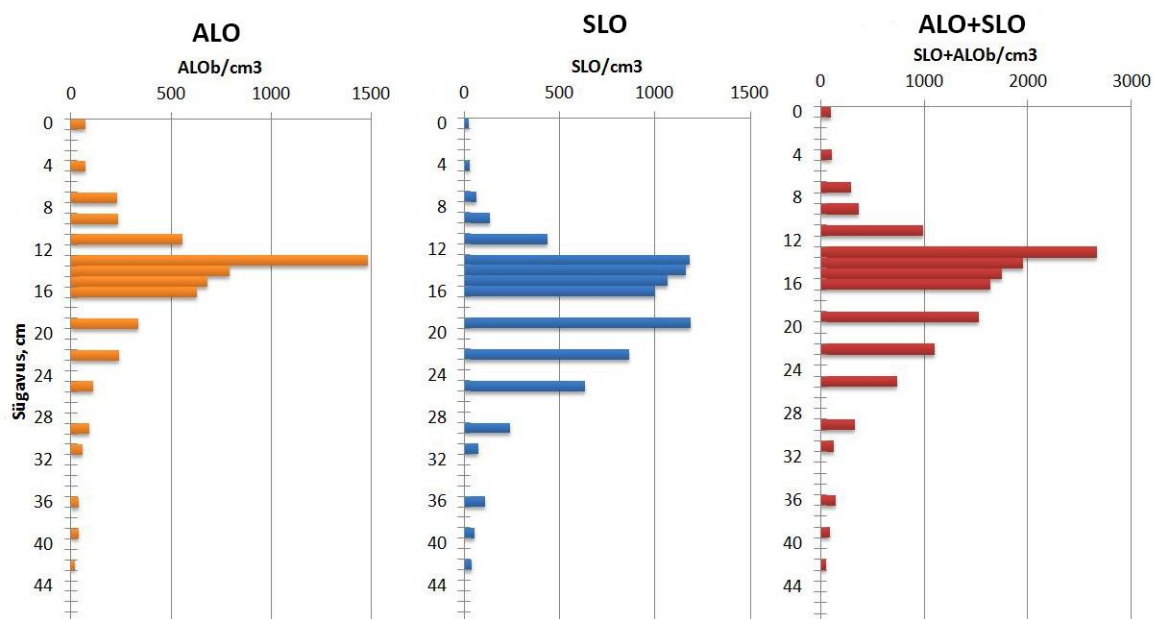
Lendtuhaosakesi loendati Teici raba kahes turbaproovis (Teici-1, Teici-2). Käesoleva töö eesmärk on saada turbaläbilõike kronoloogia, vaadeldes lendtuhaosakeste sisalduse muutumist. Esmalt loendati Teici-2 proove, siis Teici-1 proove. Teici-2 proovid valmistati ette kahe erineva meetodiga ja analüüsi käigus selgunud parimat meetodit (I meetod) kasutati Teici-1 turbaproovi analüüsi teostamiseks.

5.1.1. Teici-1

Teici-1 proovist leiti 2 tüüpi lendtuhaosakesi: musti klaasjaid ALO-si (anorgaanilised kerajad lendtuhaosakesed) ja musti poorjaid SLO-si (süsinikku sisaldavad kerjad lendtuhaosakesed). Proovis leidis ka vähesel määral läbipaistvaid klaasjaid ALO-sid. Raske märgatavuse tõttu jäeti need tulemustest välja. Analüüsi käigus mõõdeti ALO-de (mustade- ALOb) ja SLO-de sisaldust 1000 *Lycopodium*'i eose kohta. Proove võeti I meetodiga, 1-3 proov 4 cm³ ning ülejäänud 2 cm³. Lendtuhaosakeste kontsentratsiooni tulemused on antud töös esitatud 1 cm³ kohta. Lendtuhaosakeste kontsentratsiooni muutuste põhjal ja toetavaid meetodeid kasutades moodustati ligikaudne ajaskaala (vt. pt. 6.1.2). Samuti mõõdeti kõikide loetud ALO-de ja SLO-de diameeter ning püüti leida seost osakeste suuruse ja sisalduse vahel.

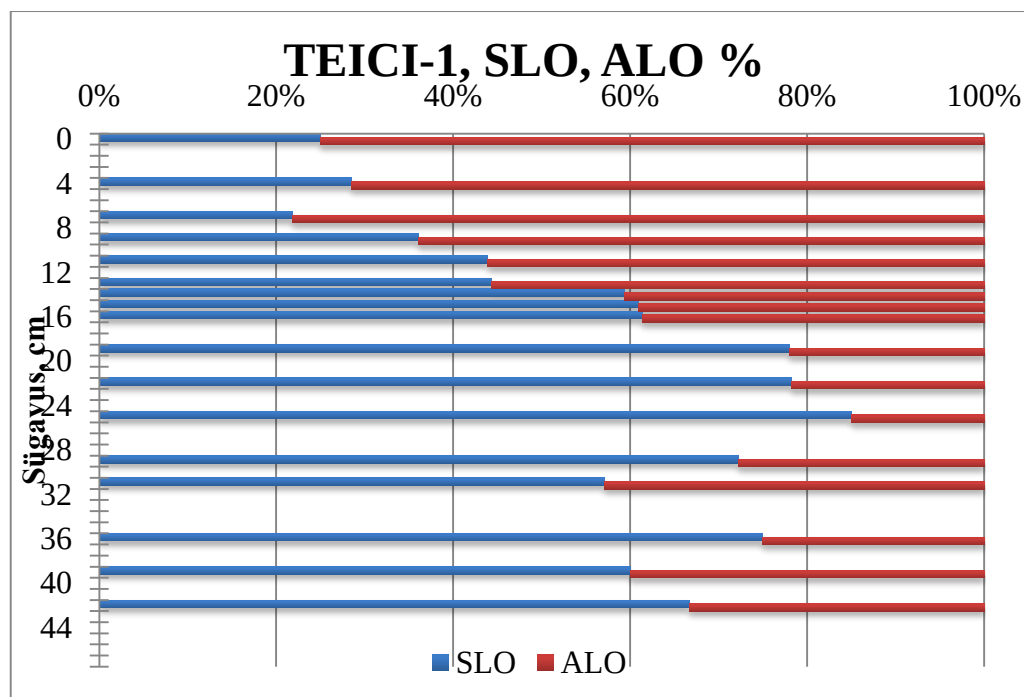
Turbaläbilõike lendtuhaosakeste sisalduse profiil käitub sarnaselt üldtuntud profiilile (joonis 2). Mustade ALO-de (ALOb) ja SLO-de sisalduse profiilid (joonis 16) jälgisid sarnast trendi, kus osakesed ilmusid proovi alates 42 cm-st. Osakeste suurim sisaldus esines aga erinevatel sügavustel. ALO-de suurim sisaldus 13 cm sügavusel. SLO-del esines 2 maksimumi – 13 cm ja 19 cm sügavusel. Edaspidi vähenesid nii ALO-d kui ka SLO-d. Kuna kütuste põletamisega satub atmosfääri nii SLO-si kui ALO-si, vaadeldakse täpse sisalduse saamiseks mõlema lendtuhaosakese tüübi kontsentratsiooni koos. Liidetuna on sisalduse maksimum piirkonnaks 13cm.

TEICI-1



Joonis 16. Teici-1 turbaläbilõike lendtuhaosakeste sisalduse muutus (algandmed lisas 2).

Kui vaadelda lendtuhaosakeste suhte muutust sügavuti, siis on näha, et sügavusel 0-13 cm domineerivad ALO-d. Sügavamates kihtides domineerivad SLO-d (14-42 cm) (joonis 17).



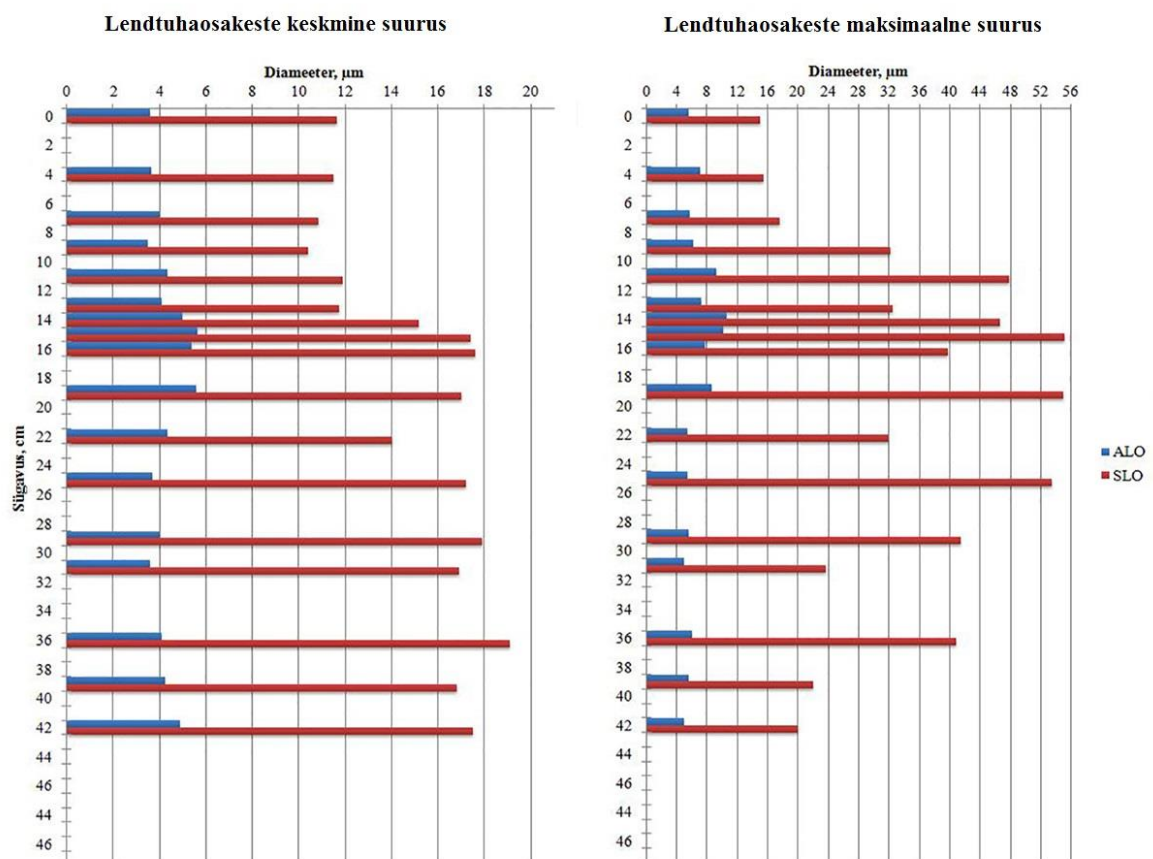
Joonis 17. Teici-1 lendtuhaosakeste protsentuaalne jaotus sügavusest sõltuvalt (algandmed lisas 2).

Lendtuhaosakeste loendamine toimus 300x suurendusega. Loendati osakesi, mis olid vähemalt 2 μm suurusel. Määrati ALO-de ja SLO-de maksimaalne ja keskmine suurus. ALO-d on keskmiselt umbes 3x väiksemad, kui SLO-d. Lendtuhaosakeste suuruse muutused on näidatud joonisel 18.

ALO-de keskmine suurus jäi sügavusest sõltuvalt vahemikku 2,5-5,6 μm . Osakeste suurenemist oli märgata 14-19 cm sügavuses (5-5,6 μm), kus leidis ka enim ALO-sid. Sügavuse kasvades ALO-de keskmine suurus vähenes jäädes vahemikku 3,7-4,3 μm . 42 cm sügavusel leidis analüüsitava proovis vaid 1 ALO, suurusega 4,8 μm .

SLO-de keskmine suurus varieerub vahemikus 10-19 μm . 0-13 cm jäi SLO-de keskmine suurus vahemikku 10,9-11,9 μm . SLO-de keskmise suuruse järsk tõus toimus 14 cm sügavuses (15,2 μm). SLO-de keskmine suurus sügavuse kasvades ei vähenenud, mistõttu täpset korrelatsiooni lendtuhaosakeste suuruse ja kontsentratsiooni vahele tuua on raske.

TEICI-1



Joonis 18. Teici-1 lendtuhaosakeste suuruse muutus.

Lendtuhaosakeste maksimaalse suuruse jaotus näitab kontsentratsiooni muutustega paremat seost. Lendtuhaosakeste suuruste maksimumid (joonis 18) langevad kokku Teici-1 proovi lendtuhaosakeste kontsentratsiooni maksimumidega (14-19 cm) (joonis 16). ALO-de maksimaalsed suurused olid sügavustel 14 cm (10,7 μm), 15 cm (10,1 μm). SLO-de maksimumid sügavustel 15 cm (55,1 μm) ja 19 cm (55 μm).

5.1.2. Teici-2

Teici-2 turbaläbilõike proove analüüsiti kahe erineva meetodiga (vt. pt. Meetodid), et neid omavahel võrrelda ja välja selgitada parim. Mõlema meetodi puhul määrati ära lendtuhaosakeste sisalduse muutus turbaläbilõikes nii 1000 *Lycopodium*'i eose kui ka vastavalt 0,1 g või 1 cm³ kohta. Lendtuhaosakeste suurused mõõdeti Teici-2 läbilõike I meetodiga (cm³) ettevalmistatud proovides.

Teici-2 turbaläbilõike analüüsimisel ei toimunud traditsioonilist korrelatsiooni, mida võis märgata Teici-1 läbilõikes. Kõrgema lendtuhaosakeste sisaldusega piirkondi oli mitu.

Teici-2 turbaläbilõikes ilmusid mõlema meetodi puhul lendtuhaosakesed proovidesse 42 cm sügavusel. Suurima sisalduse piirkonnad ei langenud kokku. Mõlema meetodi puhul leiti analüüsi käigus kaks suurima sisaldusega piirkonda. Tulemused esitatakse vastavalt 1 cm³ ja 0,1 g kohta (joonis 19).

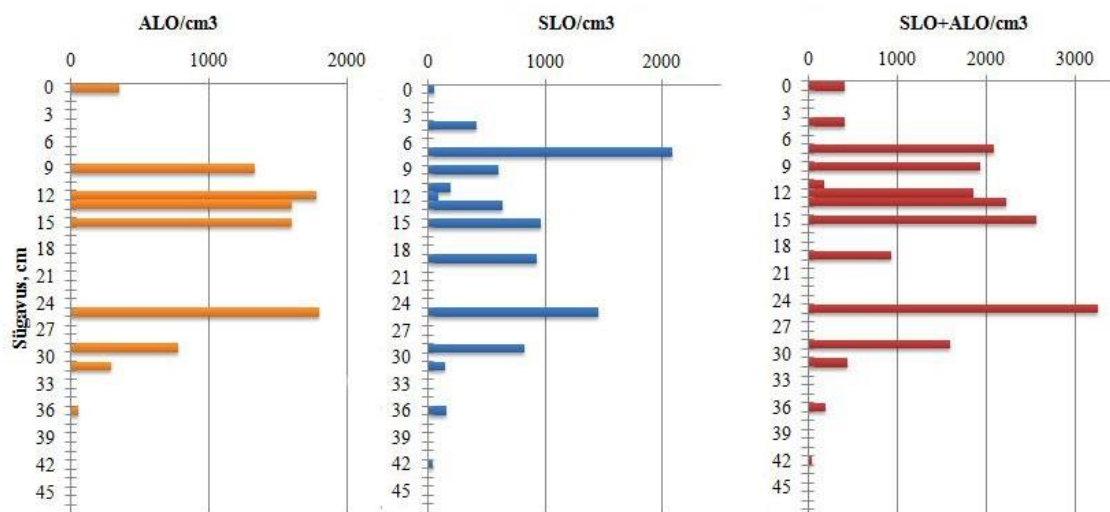
I meetodi puhul esines turbaläbilõikes 2 põhilist ALO kontsentratsiooni tippu 12-13 cm ning 25 cm. SLO-de suurim sisaldus paiknes 7 cm ning 25 cm sügavuses. Järsk SLO-de sisalduse langus toimus sügavuses 11-12cm.

II meetodi analüüsi tulemused andsid ALO-de tippudeks 11 cm, 13 cm ning 29 cm sügavuse. SLO-de tugevamad tipud paiknesid 25cm ja 29 cm sügavuses, kuid suurima sisaldusega ala paiknes siiski 29 cm sügavuses. ALO-d ja SLO-d liidetuna annavad kontsentratsiooni tipuks sügavuse 25 cm(I met) ja 29 cm (II met). Täpsemaks tulemuseks tuleks analüüsi korrata.

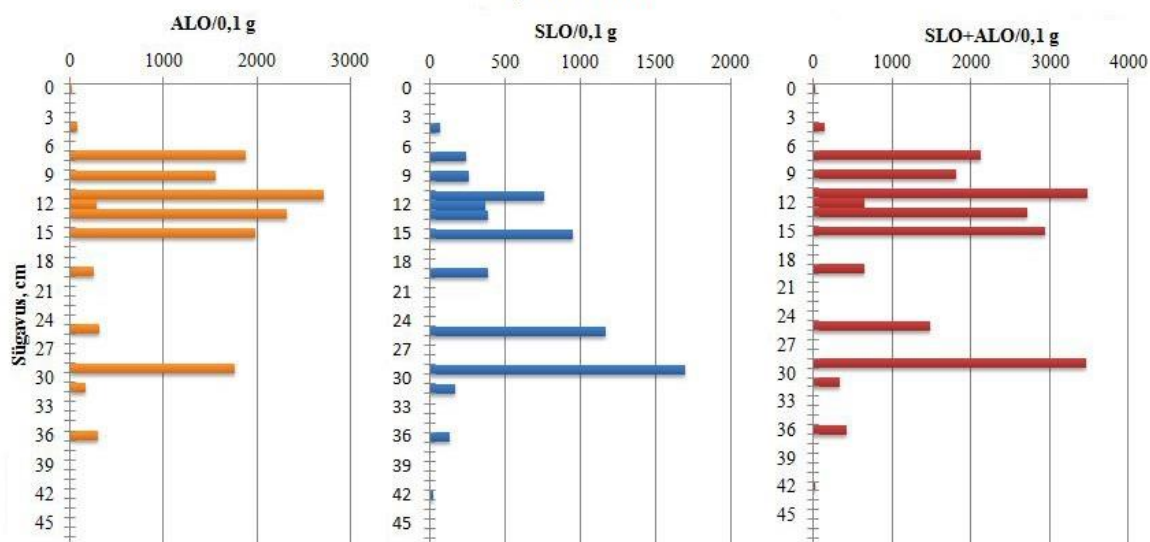
ALO-de ja SLO-de suhe turbaläbilõikes muutub (joonis 20). Sügavuses 0-14 cm domineerivad ALO-de osakesed. Sügavuse kasvades hakkavad domineerima SLO-d.

TEICI-2

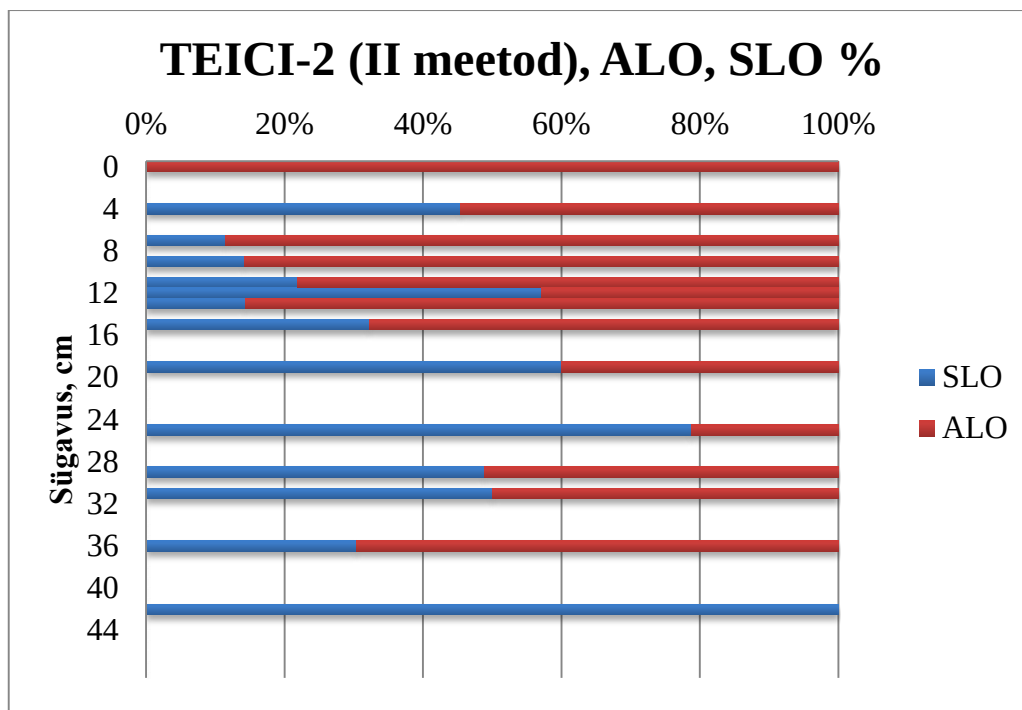
I meetod



II meetod

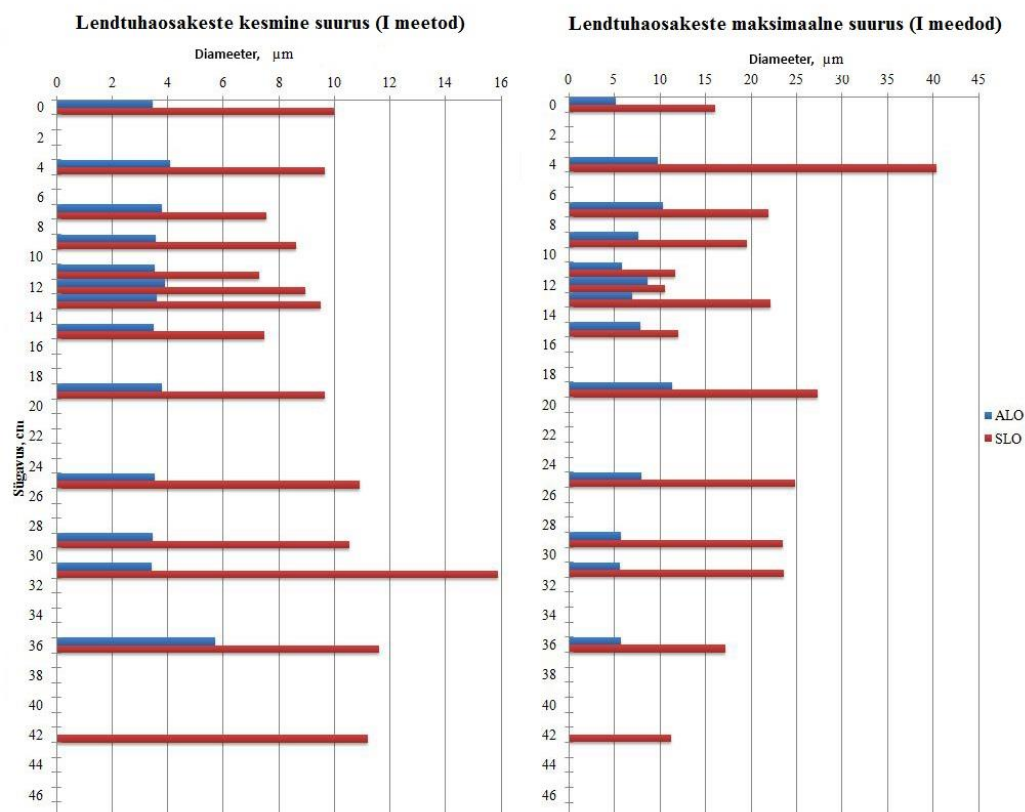


Joonis 19. Teici-2 turbaläbilõike lendtuhaosakeste kontsentratsiooni muutus (algandmed lisas 3 ja 4).



Joonis 20. Teici-2 (II meetodika) lendtuhaosakeste protsentuaalne jaotus sügavusest sõltuvalt (algandmed lisas 4).

TEICI-2



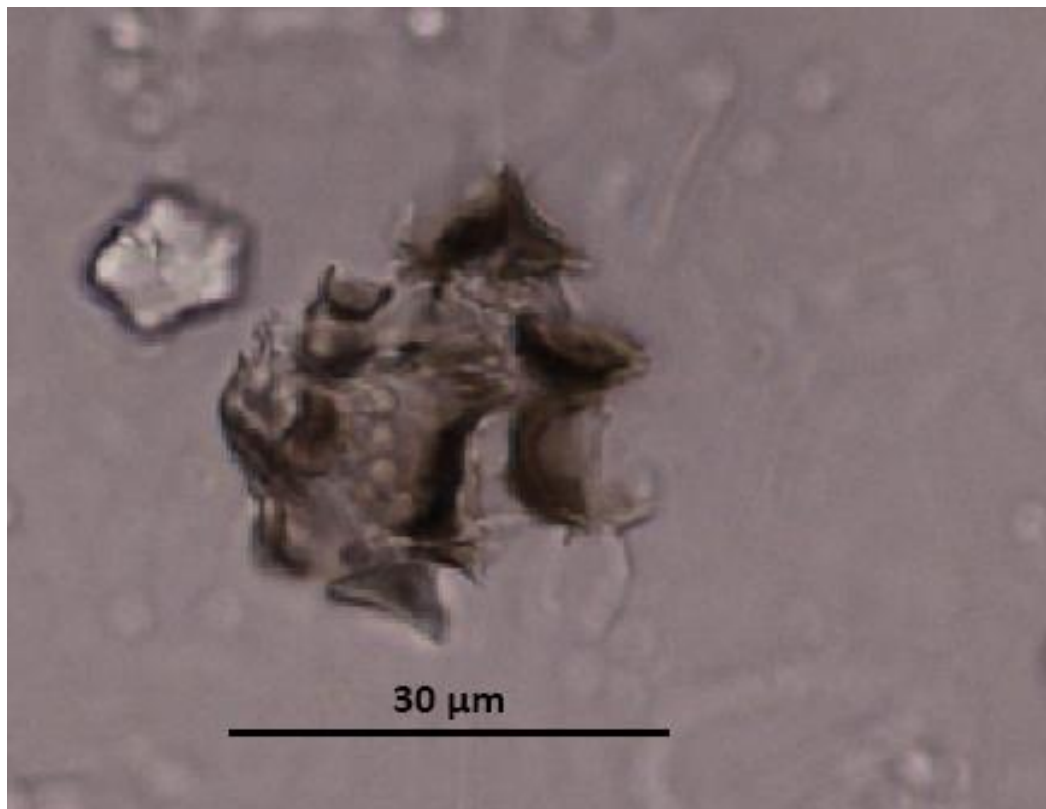
Joonis 21. Teici-2 I meetodi lendtuhaosakeste suuruse muutus.

Teici-2 turbaproovis mõõdeti I meetodiga (cm³) ettevalmistatud proovide lendtuhaosakesi. Mõõtmistulemused on esitatud joonisel 21. ALO-de keskmine suurus jäi turbaläbilõikes vahemikku 3,4-5,7 µm. Suurim keskmine suurus esines sügavuses 36 cm (5,7 µm). SLO-de keskmine suurus jäi turbaläbilõikes vahemikku 7,3-15,9 µm. Suurimad keskmised suurused esinesid sügavusel 25 cm (10,89 µm), 31 cm (15,9 µm), 36 cm (11,61 µm) ja 42 cm (11,22 µm).

ALO-de maksimum suurused turbaläbilõikes jäid vahemikku 5,2-11,36 µm. Suurima suurusega ALO-si leidis sügavusel 4 (9,78 µm), 7 (10,36 µm) ja 19 cm (11,36 µm). SLO'-de maksimaalsed suurused jäid vahemikku 10,55-40,31 µm. Suurimad neist leidsid sügavusel 4 cm (40,31 µm), 19 cm (27,28 µm) ja 25 cm (24,86 µm). Järsku suuruste vähenemist oli märgata vahemikus 11-12 cm.

5.1.3. Tefra

Analüüsides mikroskoobi all lendtuhaosakeste proove, leiti Teici-2 (I met) 11 cm sügavusest proovist võimalik tefra (joonis 22). Proovi vaadeldi polariseeriva mikroskoobi all – osakene värvi ei muutnud, seega võib järeldada, et tegu võib olla tefraga. Kuna tegu oli väga väikese kogusega, siis täpsemat nt keemilist analüüsi, ei olnud võimalik teostada.



Joonis 22. Tefra leid Teici-2 proovist sügavusel 11cm (autori erakogu).

5.2 Kosmogeensed mikrosfäärulid

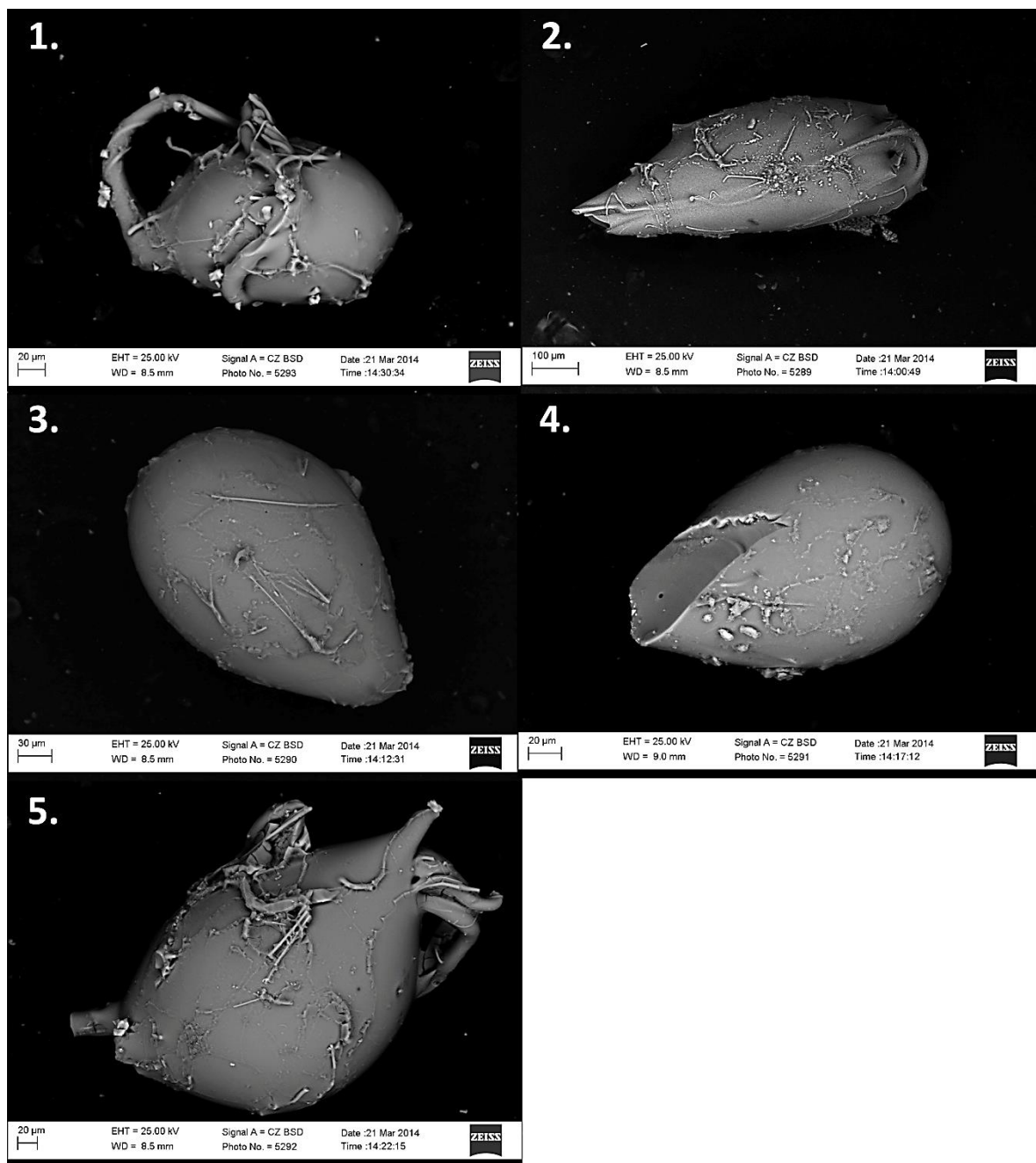
Eesmärgiks oli leida silikaatseid mikrosfääruleid, et kinnitada Raukase jt. 1995 aasta uurimust Kaali meteoriidikraatrite vanuse määramiseks. Turbaproovide analüüsimise käigus leidis autor ühe markerkihi, mis asus proovis nr. 2 (joonis 14). Proovi analüüsimise käigus leiti 6 silikaatset mikrosfäärulit, mida võib turbas pidada allotigeenseks e. mitte kohapeal tekkinuks. Sfäärulite sidumine Kaali meteoriidiplahvatusega on võimalik, kuid mitte tingimata tõene.

Leitud mikrosfäärulid asusid ainult analüüsi proovis nr. 2, mis asub 40-60 cm (joonis 14, 15) kõrgusel aleuriidi pinnast, madal soo turba osas. Raukas jt. (1995) poolt leitud mikrosfäärulid asusid 300-325 cm sügavusel maapinnast, mis on u 30-50 cm savikast aleuriidi pinnast kõrgemal. Seega võib pidada sfäärulite leiukihti soos ja kihi vanust samaks. Erinevus turbapaksuses tuleneb sellest, et Raukase jt. (1995) võetud turbaproov asus raba äärealal, kuid autori analüüsitud proov raba keskel, ning ka sellest, et Piila rabas toimub turba kaevandamine. Autori töö tulemused kinnitavad Tiirmaa (1995) poolt tehtud tööd.

5.2.1. Mikrosfäärulite iseloomustus

Autori leitud mikrosfäärulid olid enamasti ümara, tilga- või ellipsoidikujulised (joonis 23, lisa 5). Värvus varieerus täiesti läbipaistvast pruunikani. Kohati esines poorset struktuuri. Kolmel sfäärulil oli märgata sulamise tagajärjel veninud klaasjaid jätkeid. Sfäärulite suurus jäi vahemikku 150-600 µm.

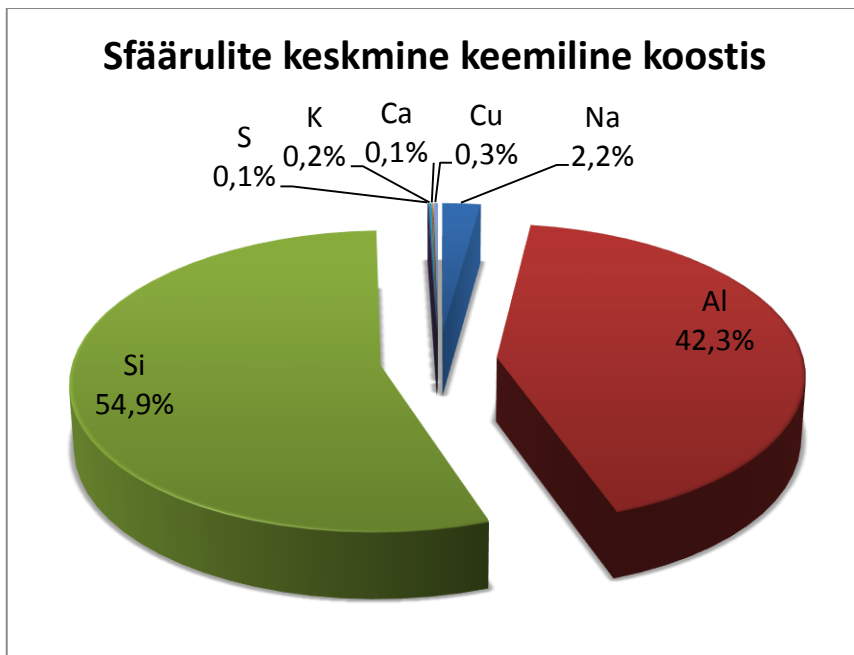
Keemilist koostist uuriti neist viiel. SEM-i keemiliste elementide analüüsi tulemused näitavad, et kõik sfäärulid on sarnase koostisega (Tabel 1, joonis 24). Sfäärulid sisaldavad põhikomponentidena Si (55%), Al (42%), Na (2%) ja vähesel määral K ning Cu. S ja Ca lisandit leidis vaid ühel sfäärulil. Keemiline analüüs sfäärulitele teostati SEM-iga, analüüsides sfääruli 1-2 piirkonna pinnakihti. Täpsema tulemuse saamiseks tuleks sfääruli pinda lõigata ja poleerida. Sfäärulite säilitamise huvides seda ei tehtud.



Joonis 23. Piila raba madalsoo turba alumisest osast (proov nr. 2) leitud silikaatsed mikrosfäärulid, SEM-i foto. (Foto M. Voolmaa).

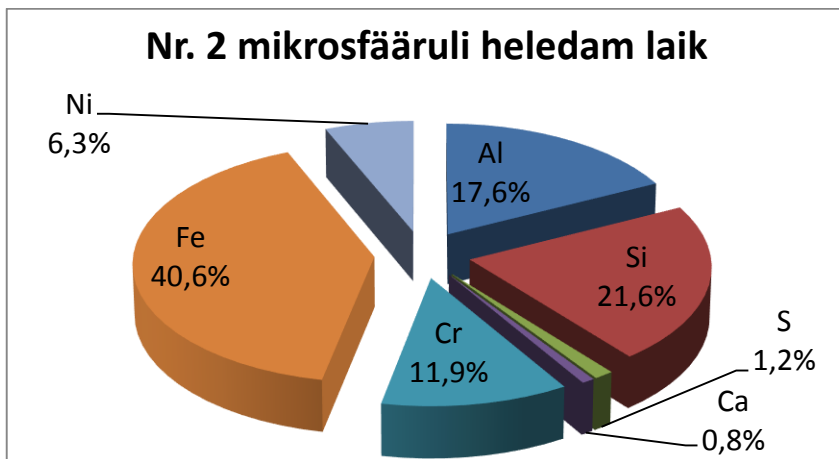
Tabel 1 Mikrosfäärulite keemiline koostis (%)(SEM analüüs, M. Voolmaa).

Sfäärul nr.	Na %	Al %	Si %	S %	K %	Ca %	Cu %
1.	2,64	36,21	60,04	0,3	0,17	0,29	0,36
2.	1,33	43,29	55,38	0	0	0	0
3.	1,55	45,18	52,59	0	0,27	0	0,42
4.	2,93	44,17	52,28	0	0,30	0	0,32
5.	2,76	42,83	54,18	0	0,05	0	0,19
Keskmine:	2,24	42,34	54,90	0,06	0,16	0,06	0,26



Joonis 24. Mikrosfäärulite keskmine keemiline koostis (SEM analüüs, M. Voolmaa).

Sfäärulilt nr. 2 leiti SEM-i vaatluse käigus heledam laik, mis viitab raskematele elementidele. Selle piirkonna keemilist koostist analüüsiti eraldi, millest selgus, et piirkond sisaldab üle 40% Fe (joonis 25).



Joonis 25. Nr. 2 mikrosfääruli heledama laigu keemiline koostis (SEM analüüs mikrosfääruli pinnalt, M. Voolmaa).

6. ARUTELU

6.1 Lendtuhaosakesed

Teici raba pole varem kronoloogiliselt uuritud. Käesolev töö on arvatavasti üks esimesi, mis püüab Teici raba ülemiste kihtide kronoloogiat luua. Antud töö osaleb projektis, milles uuritakse erinevate meetoditega (LOI, ^{210}Pb , ^{137}Cs , dendrokronoloogia, ^{14}C , lendtuhaosakesed) Teici rabaturbalasundi vanust ning mille lõppeesmärgiks on Läti rabade turbakasvu kiiruse väljaselgitamine. Käesolevas töös analüüsiti turbalasundi ülemisis kihte (0-60 cm) lendtuhaosakeste abil. Osakeste sisalduse muutused on head markerid, mis tähistavad kindlaid perioode: 19. saj keskpaik – lendtuhaosakeste ilmumine, 20.saj keskpaik – järsk kontsentratsiooni tõus, 20.saj lõpp – suurim sisaldus.

Teici-1 turbaläbilõike lendtuhaosakeste analüüsi tulemused näitasid, et nii ALO-de kui ka SLO-de sisalduse läbilõike on sarnane. See muudab tulemused usaldusväärsemaks. Loendati ALO-de musti erimeid, sest nende välimus on kergemini märgatav ja äratuntav. Kuna mustade ALO-de ja SLO-de päritolu on erinev, tuleneb sellest ka vähene erinevus sisalduses. Rose jt. (1999) järgi pärinevad ALO-d suure tõenäosusega põlevkivi või kivisüsi anorgaanilisest komponendist ja SLO-d kütteõli ning kivisüsi põletamisest. Lendtuhaosakeste tüüpide protsentuaalne muutus sügavuseti võib viidata kasutusel olevate kütusetüüpide muutumisele ajas (lisa 1). Kuna *Teici-1* turbaläbilõike sisaldas endas vaid ühte konkreetset sisalduse tippchetke, on võimalik selle põhjal oletada, et tegu oli ka atmosfääri saaste tippchetkega, milleks võib pidada aastat 1981.

Teades lendtuhaosakeste sisalduse algust ja tippchetke on võimalik määrata turbaläbilõike esialgne ligikaudne vanus (Rose, 2001). Sarnast mustrit jälgis ka Läti tööstusareng (joonis 12, lisa 1). Kuna *Teici-1* läbilõike lendtuhaosakeste sisaldus oli nii ALO-de kui ka SLO-de osas suurim sügavusel 11 cm, võib seda sügavust pidada aastaks 1981. Antud töös ilmusid lendtuhaosakesed proovidesse alates 42 cm, kuid kuna esimese 100aasta lendtuhaosakeste sisaldus atmosfääris oli väga väike, ei saa seda kindlalt pidada aastaks 1850. Et saaks kindlalt väita, et tegu on aastaga 1850, oleks tarvis analüüsida suurt kogust proove.

Teici-2 turbaläbilõiget analüüsiti kahe meetodiga. Tulemused erinesid üksteisest olulisel määral. Mõlema proovi turbaläbilõige sisaldas endas mitut lendtuhaosakeste sisalduse tippu (11-13 cm, 25 cm, 29 cm), mistõttu turbakihtide kindla vanuse määramine keerulisem. Antud turbaläbilõikes ei saa kindlalt määrata aastat 1980. Järsku tõusu lendtuhaosakeste sisalduses on märgata 29-30 cm sügavuses ning võib eeldada, et tegu on aastaga 1950, mida saab võtta antud läbilõike puhul pidepunktiks. Anomaaliad sisalduses võivad olla põhjustatud näiteks lendtuhaosakeste liikumisest kihtide vahel (Punning ja Alliksaar, 1997), kuid eksperimendid on näidanud vaid paari protsendilist liikumist. Kontsentratsiooni tavapäratuid muutusi profiilis võivad tekitada ka tuule suunad ja kasutatavate kütustetüüpide muutused jne.

Raba läbilõiked erinesid lendtuhaosakeste kontsentratsiooni poolest suures osas, kuigi proovid olid võetud üksteisest vaid 200 m kauguselt ning raba kõrgeimast piirkonnast. Ühe turbaläbilõike analüüsi tulemused on alati kõige täpsemad, kuna võrdlusmaterjal puudub. Analüüsitavate turbaläbilõigete arvu suurendamine toob kaasa variatsioone ning tõenäoline tulemuste erinevus muudab analüüsi keerulisemaks. Antud juhul võivad erinevad tulemused viidata turba kasvu erinevale kiirusele. On teadmata, milline oli olukord nt 50 aastat tagasi – pinnas võis oma morfoloogia poolest erineda tänapäevasest oluliselt ning sellest võivad olla põhjustatud erinevused ka uuringu tulemustes. *Teici-1* piirkonnas võib tulemuste põhjal eeldada, et turba kasv on olnud pidev ning ühtlane, *Teici-2* turbaläbilõike puhul on turbakasv olnud aga erineva kiirusega ning saadud kronoloogia mudel ei ole ühtlase lineaarse kasvuga. Kindlate järelduste tegemiseks oleks tarvis kordusuuringuid ning toetavate meetodite kasutamist.

Teici-1 turbaläbilõikes ei esinenud tugevat korrelatsiooni lendtuhaosakeste keskmise suuruse ja sisalduse vahel. Samas oli sügavuses, kus toimus tugev osakeste kontsentratsiooni tõus (11-13 cm), märgata ka vähest osakeste keskmise suuruse kasvu (12-13 cm). Parem korrelatsioon tuli välja aga analüüsides maksimaalseid osakeste suuruse muutusi. Tulemused näitasid selgelt, et maksimaalne ALO ja SLO-de suurus langes kokku suurima sisaldusega piirkonnaga.

Teici-2 turbaläbilõikes paiknesid suurima keskmise suurusega ALO-d 36 cm sügavuses, kuid kuna proovist leiti vaid 1 ALO, ei saa seda tulemust arvestada. *Teici-2* proovis ei tekkinud korrelatsiooni osakeste keskmise suuruse ja sisalduse vahel. Küll aga võis märgata vähest kokkulangevust osakeste maksimaalse suuruse ja kontsentratsiooni vahel. Suurima

sisaldusega lendtuhaosakeste kihis (25 cm sügavuses) leidis keskmiselt suurema SLO osake (24,86 μm).

Lendtuhaosakeste sisalduse ja suuruse vahel suurt korrelatsiooni ei esine. Osakeste suurus ei ole muutunud ka aastate lõikes. Vähene suuruse kokkulangevus võib olla tingitud sellest, et kui atmosfääri paisatakse rohkem lendtuhaosakesi, satub suurema tõenäosusega õhku ka suuremaid osakesi, mis lendavad kaugemale ning neid on võimalik raba turbalasundist leida. Olulisi järeldusi ei ole hetkel seetõttu võimalik teha. Potentsiaalne seos suuruse ja kontsentratsiooni vahel siiski on, kuid seose saamiseks tuleks analüüsitavate proovide arvu suurendada.

6.1.1. Meetodite võrdlus

Võrreldes proove, mis on ettevalmistatud I meetodi ja II meetodi järgi, erinesid tulemused teineteisest suures hulgas. I meetodi puhul võeti igat proovi (v.a sügavusel 0-6 cm) 2 cm^3 ning selle segust valmistati analüüsimiseks ette proov. Segu sisaldas endas mitmeid aastaid ja proov analüüsimiseks saadi mitme aasta summast. Kuna turbalasundi tihedus sügavusega kasvab, siis sügavamates kihtides sisaldab 1 cm rohkem aastaid kui näiteks 5 cm ülemises, mis sisaldab endas elus osa.

II meetodi puhul võeti proovi mahult rohkem, kuid siiski 1 cm ulatuses. See kuivatati ning enne proovi edasist käitlemist võeti sealt 0,2 g, mis enamasti moodustas vähem kui $\frac{1}{2}$ turbast lõigatud proovist. Seega sisaldas analüüsimisele minev proov endas juhuslikku proovi piirkonda, mitte kogu proovi. Mistõttu võisid saadud tulemused I meetodiga võrreldes sisaldada erinevaid lendtuhaosakeste sisaldusi.

Turba lagunemisaste ja tihedus erinevad sügavuti. Enamasti on sügavamal turvas tihedamalt kokku pressitud, mistõttu sisaldab 1 cm^3 tõenäoliselt rohkem aastaid sügavamal ning vähem pinnalähedastes kihtides. Samaaegselt sisaldab aga 0,2 g proovi tõenäoliselt igas sügavuses ligikaudselt sama palju aastaid. Sealt võisid tuleneda erinevused tulemustes.

6.1.2. Teici turbalasundi kronoloogia

Antud töö peamiseks eesmärgiks on lendtuhaosakeste sisalduse muutuste abiga määrata turbalasundi ülemiste kihtide kronoloogia. Meetodi aluseks on Rose'i (2001) kasutatud meetodi, milles kontsentratsiooni kõvera abil on võimalik määrata turbalasundi kihtide vanuseid (joonis 2). Aluseks on lendtuhaosakeste ilmumine turbalasundisse (aastal 1850), järsk sisalduse tõus (1950) ja maksimaalne sisaldus (1980) ning ülemise kihi vanus, vastavalt

proovi võtu ajale (2013). Antud töös kasutatakse pidepunktina ka aastat 1990, mil toimus järsk emissiooni vähenemine (joonis 12). Kuna kütuste põletamise käigus satub atmosfääri nii ALO-sid kui SLO-sid, kasutati kontsentratsiooni pidepunktide saamiseks ajaskaala moodustamisel lendtuhaosakeste sisalduse summat. Selleks, et ajaskaalad oleks võrreldavad kasutati nii Teici-1 kui ka Teici-2 ajaskaala moodustamisel I meetodiga saadud tulemusi.

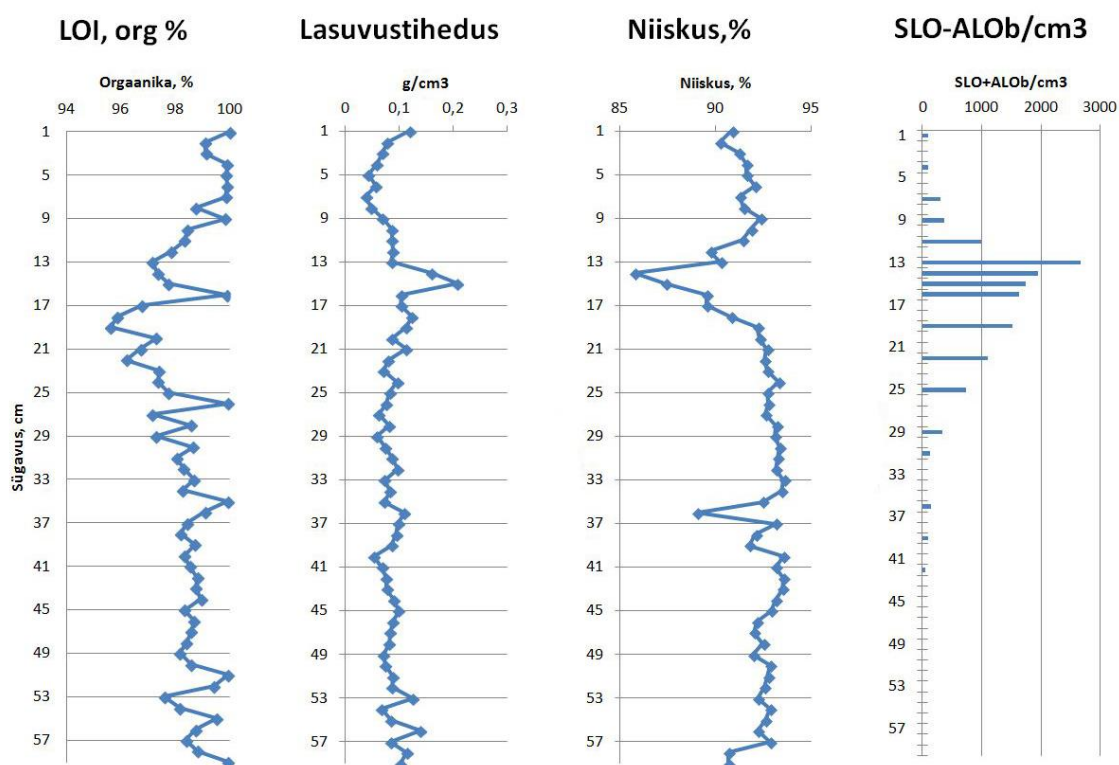
Turbalasundi vanus sügavuseni 42 cm (sügavus, milles viimasena leidis lendtuhaosakesi) määrati lendtuhaosakeste sisalduse muutuseid analüüsides ja kasutades toetavaid meetodeid. Tulemuste kinnitamiseks ja korreleerimiseks kasutatakse LOI andmeid. Turbalasundi 42-78 (90) cm sügavuste kihtide vanus määrati C^{14} meetodiga. Kõrvutades autori lendtuhaosakeste analüüsi tulemused ning radiosüsiniku dateeringud (AMS), saadi turbaläbilõike ajaskaalad (joonis 27, 29). Ajaskaalad koostas N. Stivrinš kasutades *Bayesian age-depth modelling* tarkvara (Blauuw, 2010; Reimer jt., 2013).

LOI analüüs annab meile mineraalse ja orgaanilise aine suhte. Rabaturbas jääb anorgaanilise aine hulk enamasti 1,1-4 % vahel (Lindsay, 2010). Turbaläbilõigete analüüsi tulemused kinnitavad lendtuhaosakeste kontsentratsiooniga saadud tulemusi. Nii Teici-1 kui ka Teici-2 proovi SLO-de suurima sisaldusega piirkonnad langevad kokku hüppelise orgaanilise aine vähenemise ja teisalt mineraalse aine suurenemisega proovis (joonis 26, 28)

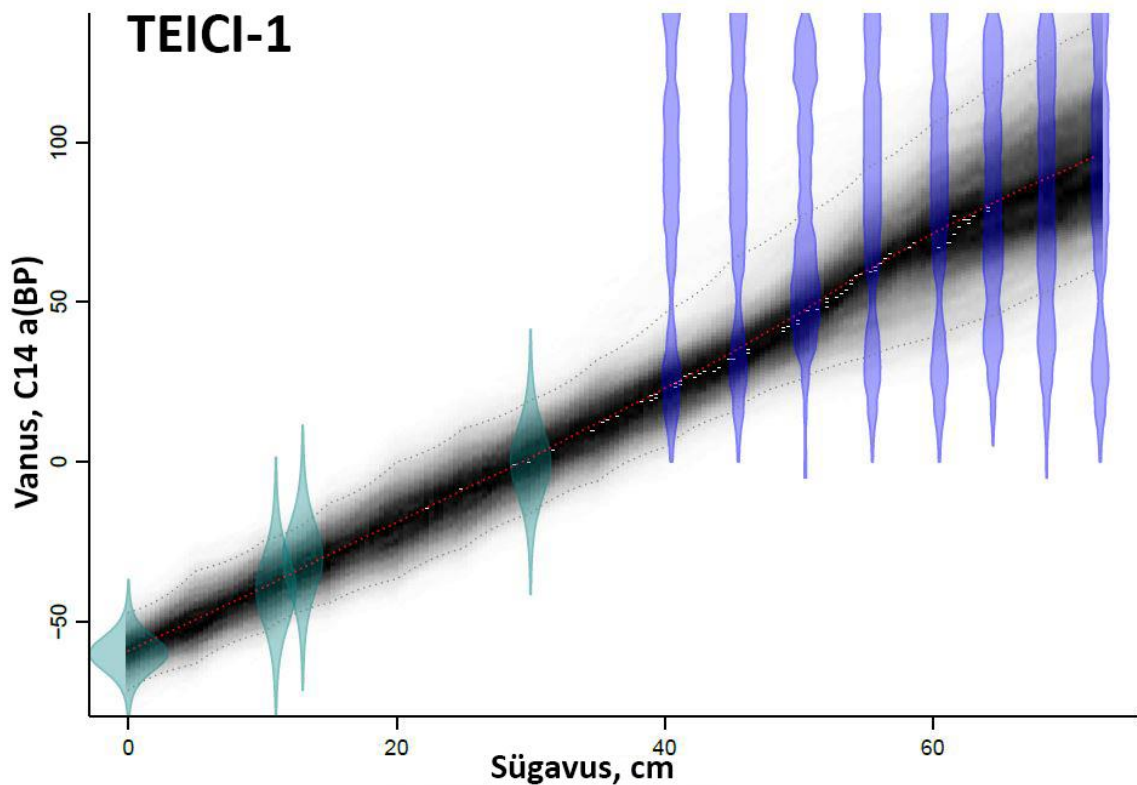
Tefra leid Teici turbaläbilõikest on väga heaks markerkihiks. Selleks, et tefrat saaks käesolevas töös kasutada kindla ajamarkeriga, oleks tarvis analüüsida suuramat kogust proove ning leida sealt rohkem tefra osakesi. Praeguse uuringu tulemused annavad alust arvata, et tefra kiht antud sügavusel (11 cm) esineb, kuid tefra päritolu ja vanuse kindlaksmääramiseks oleks vajalikud edasised uuringud. Hetke teadmisi arvesse võttes on näha, et vastav turbakiht on tekkinud aastal 1982 ± 10 aastat. Sellesse perioodi jäävad Hekla vulkaanipursked aastatest 1970, 1980, 1981 ja 1991. Teoreetiliselt on võimalik, et just sealne tefra jõudis Balti regiooni (<http://www.bbc.co.uk...>, joonis 8). Tulemuste kinnitamiseks on vajalik tefra keemiline analüüs. Veel avaldamata andmete kohaselt on leitud võimalik tefra Teici-1 puuraugust 60-62 cm sügavuselt (proov analüüsis, N. Stivrinš). Kindel tefra kiht leiti projekti käigus analüüsitud Kesk-Läti Āraiši järvest (1291-1295 cm sügavusest), mille analüüside tulemused näitasid selle pärinemist 1875. aasta Askja vulkaanipurskest (N. Stivrinš). Viimased leiud annavad alust arvata, et tefrakronoloogiat on võimalik edukalt kasutada ka Balti regioonis.

Teici-1 lendtuhaosakesed ilmusid turbaläbilõikesse sügavusel 42 cm, kuid vastavat sügavust aastaks 1850 pidada on liialt ennatlik. Lendtuhaosakeste sisaldus atmosfääris oli kuni

1950. aastani väga väike ning täpse saaste alguse teada saamiseks peaks analüüsima suurt hulka proove. Seega ei kasutata antud töös vastavat sügavust pidepunktina. Rabaläbilõike järsk lendtuhaosakeste sisalduse tõus toimus esimesena sügavusel 29-30 cm, mistõttu võib seda pidada aastaks 1950. Suurim sisaldus saavutati sügavusel 13 cm, mida võib pidada aastaks 1980. Vaadeldes LOI analüüsi tulemusi (joonis 26), langeb lendtuhaosakeste suurima sisalduse piirkond kokku orgaanika ja niiskuse vähenemisega turbaläbilõikes. LOI analüüs annab miinimum piirkonnaks 18, 19 cm, kus orgaaniline aine moodustab 96% ja mineraalne 4%, samas kui ümberkaudsel alal jääb orgaanika 97-100% vahele. Võib oletada, et see on põhjustatud kõrgeist lendtuhaosakeste sisaldusest turbalasundis. Samuti on märgata suurema sisalduse piirkonnas tiheduse kasvu ning niiskustaseme langust (joonis 26), mis võivad taas olla põhjustatud lendtuhaosakeste sisalduse suurenemisest antud piirkonnas.



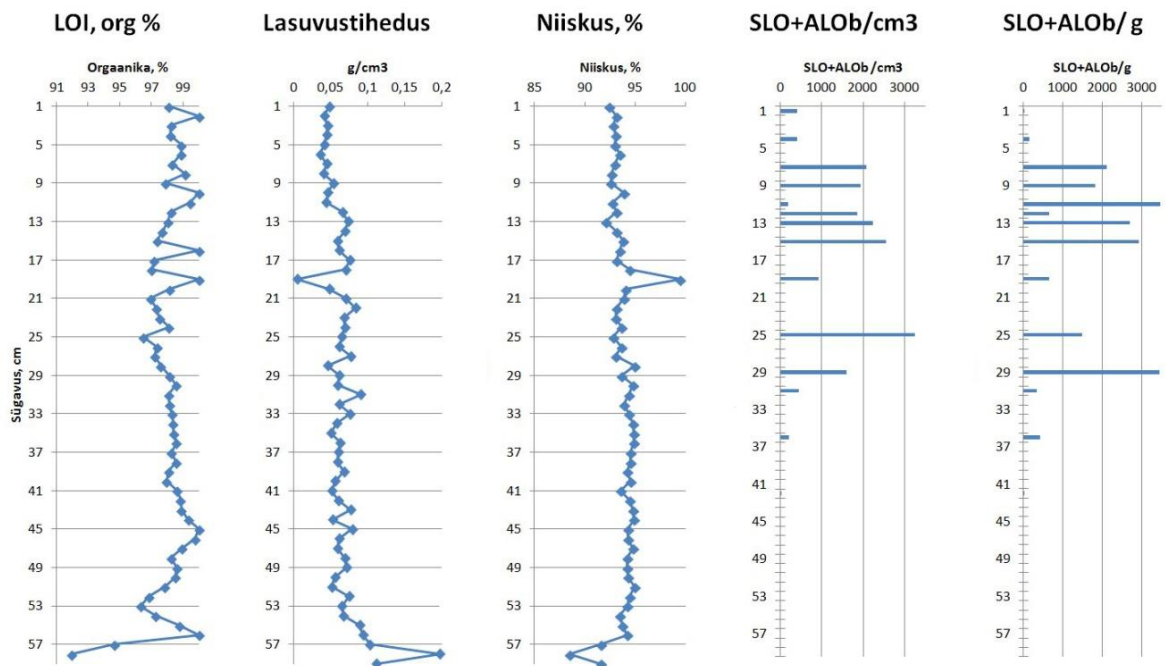
Joonis 26. Teici-1 analüüsi tulemuste võrdlus (LOI, lasuvustihedus ja niiskus- N. Stivrins; SLO-ALOb/cm³- töö autor).



Joonis 27. Teici-1 turbaläbilõike ajaskaala mudel (*Bayesian age-depth modelling* tarkvara, N. Stivrinš).

Teici-1 rabaturba läbilõike ülemise osa kronoloogia määramisel kasutati käesolevas töös 4 pidepunkti: 0 cm – 2013. aasta (-63 ± 5 BP); 11 cm – 1990. aasta (-40 ± 10 BP); 13 cm – 1980. aasta (-30 ± 10 BP); 30 cm – 1950. aasta (0 ± 10 BP). Terviklik Teici-1 turbaläbilõike ajaskaala mudel on esitletud joonisel 27. Sügavamate kihtide (40-78 cm) vanuse määramisel kasutati radiosüsiniku meetodit, veaga ± 25 aastat (N. Stivrinš). Täpsema tulemuse saamiseks peaks kasutama toetavaid meetodeid, nt dendrokronoloogiat.

Teici-2 turbaläbilõiget analüüsiti kahe meetodiga. Mõlema meetodi puhul ilmusid esimesed lendtuhaosakesed proovi 42cm sügavuses. Maksimume oli mõlema meetodi puhul mitu. Tulemuste võrdlemise eesmärgil kasutatakse kronoloogia määramiseks I meetodi tulemusi. Kuna ühte konkreetset kontsentratsiooni maksimum piirkonda *Teici-2* turbaläbilõike analüüsimisel ei esinenud, siis kronoloogia määramisel seda pidepunktina ei kasutata. Pidepunktidenä kasutati sügavust 31 cm – 1950. aasta (0 ± 10 BP), 6 cm – 1990. aasta (-40 ± 10 BP), 0 cm – 2013. aasta (-63 ± 5 BP). Sügavamate kihtide vanusemääramiseks kasutati radiosüsiniku dateeringut.

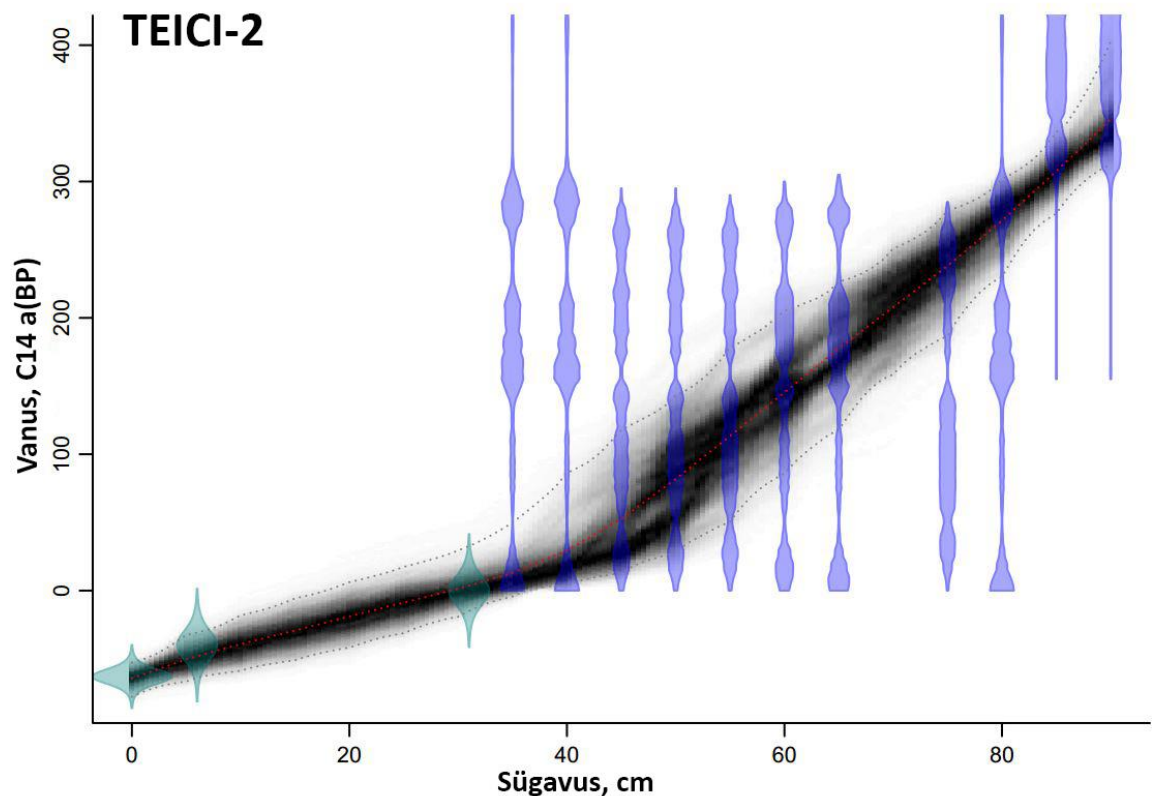


Joonis 28. Teici-2 analüüsi tulemuste võrdlus (LOI, lasuvustihedus ja niiskus- N. Stivrinš; SLO-ALOb/cm³-töö autor.

Teici-2 LOI analüüs ei näidanud nii suurt seost lendtuhaosakeste sisaldusega muutustega, kui Teici-1 turbaläbilõikege. LOI analüüsi tulemused näitavad, et minimaalne orgaanilise aine sisaldus on sügavuses 25 cm, mis langeb kokku I meetodi lendtuhaosakeste suurima sisaldusega. Vastaval sügavusel on orgaanikat 96,5%, ümberkaudsetes sügavustes $\geq 97,5$ (joonis 28). Edasi toimub proovis sujuv orgaanilise aine kasv.

Saadud turbaläbilõike ajaskaala mudel (joonis 29) ei ole kahjuks piisavalt täpne. Lõpliku ajaskaala saamiseks on vajalikud edasised uuringud ning võrdlus teiste meetoditega (dendrokronoloogia)

Käesolevas töös saadud turbalasundi ajaskaala mudel näitab selgesti, et antud meetodid on rakendatavad ning annavad usaldusväärseid tulemusi. Kahjuks on saadud turbaläbilõike ajaskaala suure vea ulatusega. Töös kasutatav meetod üksikuna jääb nõrgaks, kuid kombineerimine erinevate meetoditega, lisab tulemustele usaldusväärsust ja täpsust. Tulemustest tuli selgelt välja, et mitte alati ei näe lendtuhaosakeste kontsentratsiooni mudel välja traditsiooniline, omades kindlat tippu. Tulemuste kinnitamiseks on tarvis kasutada toetavaid meetodeid ning vajadusel analüüsida suuremat hulka proove.



Joonis 29. Teici-2 turbaläbilõike ajaskaala mudel (*Bayesian age-depth modelling* tarkvara, N. Stivrinš).

6.2 Kosmogeensed mikrosfäärulid

Klaasjad silikaatsed mikrosfäärulid moodusavad olulisi markerkihte meteoriidikraatri lähedaste alade settelasundisse. Sfäärulid on leidnud suurt kasutust kraatri vanuse määramisel (Ilumetsa ja Kaali kraater). Kaali kraatri vanuse üle on käinud pidevad vaidlused. Kokku ei lange Ir ja õietolmu drastiliste muutuste markerkihid ning kraatri põhjasetete ning silikaatseid mikrosfääruleid sisaldavate settekihtide vanus. Viimased uuringud (Moora jt., 2012) on siiski veendunud, et silikaatsete sfäärulite markerkiht, mida võib leida 5 piirkonna setetes, on kõige tõenäolisema Kaali meteoriidikraatri vanuse määraja.

Autori uuringu tulemusel leiti 6 silikaatset mikrosfäärulit. Võib oletada, et nende päritolu on kosmiline. Tilgakujuiline ja poorne välimus viitab suurele kuumusele ning gaasilisele keskkonnale. Mikrosfäärulite klaasjad veninud jätked võisid tekkida sulanud silikaatse materjali õhus lendamise tulemusena (joonis 23, nr 1, 5). Taolised klaasjad jätked Raukase jt. (1995) poolt leitud mikrosfäärulitel puudusid, mistõttu suurendab autori leid tõenäosust, et vastavad mikrosfäärulid võisid tekkida meteoriidi kokkupõrkel Maaga. Mikrosfäärul nr 2 sisaldab Fe-rikkaid laike. Kuna Kaali meteoriit oli raudmeteoriit, võib Fe olemasolu

mikrosfääruli koostises tõestada, et tegu on kosmilist päritolu meteoriidi kokkupõrke tagajärjel atmosfääri paiskunud mikrosfäärulitega.

Keemiline koostis on sarnane Raukase jt. (1995) poolt Piila rabast leitud sfäärulitele (joonis 6, 24), sisaldades suurel hulgal Si ja Al ning Fe rikkaid laiike. Raukas'e (2004) järgi sõltub mikrosfäärulite keemiline koostis sihtkivimi iseloomust, seega sfäärulid on pärit samast allikast. Täpsema keemilise koostise saamiseks oleks olnud tarvis sfääruli pinda poleerida või sfäärulid peenestada. Kuna töö üks eesmärke on sfäärulid anda TTÜ Geoloogia Instituudi Muuseumi hoiule, siis vastavat protseduuri ei rakendatud. Võib öelda, et tegu on silikaatsete sfäärulitega, mis on eeldatavasti meteoriidi kokkupõrke järel tekkinud ning ümberkaudsetel aladel settinud, tekitades nii konkreetse läbiva markerkihi.

Kuna antud töö autor leidis mikrosfäärulid samuti Piila raba madalsoo turba alumisest osast, võib väita, et tegu on samal ajal maapinnale langenud mikrosfäärulitega, mille vanuseks Raukas jt. (1995) said 7600 BP. Seega võib autor kinnitada eelnevalt tehtud uuringut ning väita, et juhul kui antud silikaatsed sfäärulid on pärit Kaali meteoriidi kokkupõrkest, on selle vanuseks 7600 BP. Suure tõenäosusega on Kaali kraater tunduvalt vanem, kui Ir ja õietolmu analüüsi tulemused on näidanud (Rasmussen jt., 2000; Veski jt., 2002). Seda kinnitab ka asjaolu, et Kaali kraatri põhjasetete vanuseks on uuringute tulemusel saadud vähemalt 4000 BP.

Teadlased, kes kasutavad Kaali meteoriidikraatri vanuse määramiseks silikaatseid mikrosfääruleid on üht meelt, et kraatri vanus on vähemalt 7600 BP. Antud töö autor võib seda kinnitada, kuna silikaatseid sfääruleid vastavas turbakihis leidub tõesti. Kaali meteoriidikraatri kindel vanus on aga siiani teadmata ning vajab edasisi uuringuid ja analüüse.

Käesoleva töö tulemused kinnitavad, et markerkihtide kasutamine turbalasundite kronoloogia määramisel ning paleouuringutel on kergesti teostatav ja efektiivsed, kuid samas üpris aeganõudev. Teici raba lendtuhaosakeste sisalduse analüüs turbalasundis näitas selgesti, et ka Läti territooriumil on võimalik edukalt kasutada Eestis laialdaselt kasutusel olevat meetodit. Sisalduse muutusi jälgides võib järeldada, et Läti tööstuse ajalugu on sarnane Eestile ning Läti ja Eesti kontsentratsiooni kõverad on võrreldavad.

KOKKUVÕTE

Atmosfäär sisaldab endas palju erinevat lenduvat materjali, mis aja jooksul settib ning säilib setetes. Vastavaid settekihid on laialdaselt levinud tekitades samaaegseid markerpindu. Markerkihid võimaldavad korreleerida samu ja erinevaid settebasseine ja nende osasid. Vastavad markerkihid on leidnud laialdast kasutust järvesetete ja rabaturba vanuse määramisel ning geoloogiliste sündmuste ajamääramisel. Käesolevas töös vaadeldi markerite kasutamist turbalasundis.

Töös vaatluse all olnud lenduvad osised säilivad setetes tuhandeid aastaid ning seetõttu märgivad konkreetset ajaperioodi. Lenduvate osiste markerkihtide kasutamine just turbalasundi ülemiste kihtide dateerimisel on väga levinud ning vajalik meetod, kuna radioaktiivsete isotoopide kasutamine nõuab kallist aparatuuri on keeruline ning atmosfääri koostise muutumise tõttu sageli komplitseeritud.

Magistritöö eesmärgiks oli anda ülevaade lendtuhaosakeste, silikaatsete mikrosfäärulite ja tefra markerkihtide kasutamisest turbalasundis. Põhieesmärgiks oli koostada Teici raba ülemiste kihtide (kuni 40 cm) ajaskaala, mõõtes lendtuhaosakeste sisaldust turbalasundis. Suurema hulga tefra leid turbalasundist oleks toetavaks konkreetseks ajamarkeriks, kuid üksik leid andis aluse vaid oletusteks.

Sissejuhatuses püstitatud hüpotees lendtuhaosakeste suuruse ja sisalduse seosest sai kinnitust – esineb seos, et suuremaid osakesi leidub suurema sisaldusega piirkondades. Seos on siiski nõrk ja vajalik oleks edasine uuring. Selgitati välja ka parem meetod lendtuhaosakeste loendamiseks turbalasundist – selleks osutus I meetod, milles valmistati proovid ette cm^3 kohta.

Teiseks eesmärgiks oli Piila rabast võimalike kosmogeenset päritolu silikaatsete sfäärulite leidmine, mis ka saavutati.

Töös analüüsitud turbaläbilõike proovid võeti TTÜ Geoloogia Instituudi töötajate poolt 2013. aasta augustis ja septembris. Käesoleva töö autor teostas ülemiste turbakihtide Teici raba turba proovide lendtuhaosakeste sisalduse analüüsi. Sügavamate kihtide (40-78 cm) ^{14}C ja LOI analüüsi teostas töö kaasjuhendaja doktorant N. Stivrinš, kes koostas ka Teici turbaläbilõike kronoloogia mudeli. Piila raba turbaläbilõike analüüs teostati täielikult autori

poolt. Kõik analüüsid teostati TTÜ Geoloogia Instituudi laborites, kasutades instituudi aparatuure.

Kõik püstitatud eesmärgid teostati. Teici-1 turbaläbilõike lendtuhaosakeste sisaldus näitas head kokkulangevust emissiooni ajaloo ja saadud ajaskaala mudel ühtis sügavamate kihtide radiosüsiniku meetodiga saadud turbaläbilõike ajaskaalaga. Teici-2 turbaläbilõike ei omanud konkreetset lendtuhaosakeste sisalduse tippu, mistõttu pole saadud ajaskaala mudel piisavalt täpne ja vajaks kordusanalüüsi ning toetavate meetodite kasutamist või proovide arvu suurendamist. Erinevus kahe proovi tulemustes võib olla põhjustatud nende asukohast ning sellest tulenevast erinevast turbakasvukiirusest.

Piila rabast leiti 6 silikaatset mikrosfäärulit, mida võib pidada Kaali meteoriidi kokkupõrke tagajärjel tekkinuks. See kinnitab eelnevalt tehtud tööd (Raukas jt., 1995), kuid paneb kahtluse alla teiste meetoditega Kaali meteoriidikraatri vanuse määramiseks tehtud tööd. Edasised uuringud selles vallas on vajalikud.

Käesoleva töö tulemused kinnitavad markerkihtide kasutamise võimalust turbalasundi kronoloogia dateerimises. Antud meetodid on kergesti teostatavad ja tulemuslikud, kuid aeganõudvad. Usaldusväärsuse suurendamiseks ja vea ulatuse vähendamiseks on kindlasti vajalik toetavate meetodite kasutamine.

Käesolevas töös saadud Teici raba lendtuhaosakeste analüüsi tulemusi kasutatakse tulevikus Teici raba turbakasvukiiruse arvutamisel toetava meetodina. Lisaks on tulevikus plaan kirjutada artikkel Teici raba analüüsil kasutatud meetodite võrdlusest. Piila rabast leitud silikaatsed mikrosfäärulid antakse üle TTÜ Geoloogia Instituudi muuseumi kogusse. Edasine plaan on analüüsida nende keemilist koostist veelgi täpsemalt.

ABSTRACT

The aim of this study “Airborne particles in service of dating peat stratigraphies: case studies of Teici and Piila bog” by Elise Perle, is to give an overview of peatland formation and three main types of spherical fly ash particles (SFAP) in peat layers. These layers are called marker horizons. In this paper cosmic markers- siliceous spherules, volcanic markers- tephra and anthropogenic fly- ash particles are focused on.

The main aim of this paper is to estimate the accumulation rate of the upper peat layers of Teici bog by using fly-ash particles concentration rates. Together with supporting methods the goal is to construct the age-depth model of Teici bog. The second aim of this paper is to find siliceous microspherules, which hypothetically mark the Kaali meteorite collision time, in Piila bog layers, to confirm the study done by Raukas (et. al., 1995) and to preserve the spherules at the museum of Institute of Geology at Tallinn University of Technology for further exposition and chemical analyses.

With marker horizons it is possible to estimate the age of different layers in a peat bog. With cosmic siliceous spherules, by knowing the age of meteorite crater, it is potential to correlate the same age interval to the layer where the spherules were found. The same applies to tephra horizons. Tephrochronology is widely used in Iceland, Scandinavia and in year 2006 (Hang et.al.) first tephra layers were found in NW Estonian bogs. That is why it is possible to assure that tephrochronology can also be used in the Baltic region. Every tephra has its own chemical signal and, by knowing that, we know the age of that particular sediment layer.

The main subject of this paper is fly-ash particles. They are produced by high temperature combustion of fossil-fuels and emitted to the atmosphere with fuel gases and are composed of two particle types: spheroidal carbonaceous particles (SCP) and inorganic ash spherules (IAS). The concentration rate of fly-ash particles in sediment deposit changes with the changes in the emission rate. The emission history is known (start in the 1850, rapid growth in the 1950 and maximum concentration in the 1980), by analyzing the concentration change in sediment deposits the calculation of the age-depth model for the last 100-150 years.

This paper had two study areas- Teici and Piila bog. Bog Teiči (Teici) is located 20 km to the west from the Lake Lubāna, eastern Latvia. Teici bog complex is one of the largest ones

in the Baltiv States and almost untouched by human activity. Piila bog is situated in Saaremaa, Estonia, 6 km northeast from Kaali meteorite crater.

From Teici bog two peat cores (Teici-1-78 cm long and Teici-2-90 cm long) were taken. 23 samples were prepared. Teici-2 samples were prepared by volume analysis (2 cm³ per sample) and by weight analysis (0,2 g per sample), Teici-1 samples were prepared by volume analysis only. Teici bog was analyzed for SCP and IAS using the method described by Rose (1994). From organic free samples with added *Lycopodium* spores, fly-ash particles were counted under microscope with 300x magnification.

From Piila bog one 1 m bog core was taken in 5 parts (20 cm per sample). All samples were burnt to ashes and remaining light particles were removed by decanting. Remaining minerogenic rich proportion of the samples were analyzed under binocular and siliceous microspherules were collected.

The Teici bog fly-ash particles results showed good correlation with the emission history in Teici-1 core samples. One clear concentration peak (13 cm) showed up, which was estimated to be the year 1980. These results were also supported by LOI, moisture and bulk density rates. Put in the age-depth model, it correlated with ¹⁴C method done from deeper layers (40-78 cm) (N. Stivrīnš). The constructed age-depth model of Teici-1 is presented in figure 27. Teici-2 core samples did not show as good correlation as Teici-1. There was no exact fly-ash concentration peak (for the end of 1980's), for the age-depth model the year 1950 was used – the depth (31 cm) where the concentration started to grow rapidly. The age-depth model for Teici-2 core samples is presented in figure 29. One tephra shard was found in Teici-2 at the depth of 11 cm, which could mark the year 1982±10. Hypothetically the tephra shard could originate from Hekla eruptions in 1970, 1980, 1981 or 1991. For more precise result larger amounts of samples should be analyzed. But the finding of preserved tephra shows that there might be tephra layers and tephrochronology could be used in Latvia on a wider scale.

From Piila bog core samples 6 silicate spherules were found at 40-60 cm above the basal silt layer. They were situated in the same layer where Raukas (et. al., 1995) found microspherules and based on that it could be estimated that they both could be the result of Kaali meteorite impact.

The results of this paper confirm the possibility of using marker horizons to calculate peat bog chronology. Given methods are easily performed, effective, but rather time-consuming.

TÄNUAVALDUSED

Täna oma juhendajat Dr. Siim Veskit suunamise ning heade nõuannete eest ja kaasjuhendajat MSc. Normunds Stivriņš'it kannatliku meele, laboratoorse töö juhendamise ning abistamise eest andmete analüüsil. Täna lisaks Dr. Tiiu Alliksaart heade nõuannete eest lendtuhaosakeste analüüsimetoodikas ning MSc. Margus Voolmad SEM'i fotode tegemise eest.

Teici raba projekti rahastajateks on: Läti Turbatootjate Assotsiatsioon, Euroopa Doktoritõppe Sotsiaalfond, Rahvusvaheline programm DoRa, Eesti HTM'i projektid ETF9031, ETF8552 ja IUT 1-8.

.

KASUTATUD KIRJANDUS

Aaviksoo, K., Kadrik, H., Masing, U., 1997. Kaug- ja lähivõtted 30 Eesti soost. Esimene raamat telmatograafiast, Tallinna Raamatutrükikoda. lk 7-9

Alliksaar, T., 1996, Kerajad lendtuhaosakesed ja nende kasutusvõimalused keskkonna uuringutes. Magistritöö, juh J.-M. Punning, Tallinna Pedagoogikaülikool, geoökoloogia õppetool

Alliksaar, T., Orsted, P. H., Renberg, I., 1998, Characteristic flyash particles from oilshale combustion found in lake sediments, *Water, Air and Soil Pollution*, **104**, lk 149-160

Allikvee, H., Ilomets, M., 1995. Sood ja nende areng. Soode rajoneerimine. *Eesti. Loodus*. Koostanud Raukas, A., Valgus & Eesti Entsüklopeediakirjastus, Tallinn, lk 327-353

Blauuw, M., 2010, Methods and code for 'classical' age-modelling of radiocarbon sequences, *Quaternary Geochronology*, lk 1-7

Cheng, R.J., Mohnen, V.A., Shen, T.T., Current, M., Hudson, J.B., 1976, Characterization of particulates from power plants. *Air.Pollut.Control Ass*, 26, lk 787-790. (WWW <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1976.10470315> (12.11.2013))

Climate of Tallinn. 1982, Leningrad, lk 268

Clymo, RS ja Mackay, D., 1987, Upwash and downwash of pollen and spores in the unsaturated layer of Sphagnum-dominated peat. *New Phytologist*, 105, lk 175-183

Dugmore, A.J., Newton, A.J., Edwards, K.E., Larsen, G., Blackford, J.J., Cook, G.T., 1996, Long-distance marker horizons from small- scale eruptions: British tephra deposits from the AD 1510 eruption of Hekla, Iceland, *Journal of Quaternary Science*, 7, lk 173-183

Gorham, E. 1957, The development of peatlands. *Quarterly Review of Biology*, 32, lk 145-66.(WWW <http://www.jstor.org/discover/10.2307/2816118?uid=3737920&uid2&uid=4&sid=21102982883407>(22.11.13))

Hang, T., Wastegard, S., Veski, S., Heinsalu, A., 2006, First discovery of cryptotephra in Holocene peat deposits of Estonia, eastern Baltic, *Boreas*, **35**, 4, lk 644-649

Heinsalu, A., Alliksaar, T. 2009. Palaeolimnological assessment of environmental change over the last two centuries in oligotrophic Lake Nohipalu Valgjärv, southern Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58, lk 124-132

Hodge, P. W. ja Wright, F. W., 1964. Studies of particles for extraterrestrial origin: 2. A comparison of microscopic spherules of meteoritic and volcanic origin, *Journal of Geophysical Research*, **69**, 12, lk 2449-2454

Joosten H, Clarke D., 2002, Wise use of mires and peatlands – background and principles including a framework for decision-making. Saarijärven Offset Oy, International Mire Conservation Group and International Peat Society, Finland

Kaasik, M., Alliksaar, T., Ivask, J., Loosaar, J., 2005, Spherical fly ash particles from oil shale fired power plants in atmospheric precipitations. Possibilities of Quantitative tracing. *Oil Shale*, **22**, 4

Keddy, P.A. 2010. Wetland Ecology: Principles and Conservation (2nd edition). Cambridge University Press, Cambridge, UK. **497**. 7

Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., Rebolledo-Vieyra, M., Fucugauchi, J.U., Kramar, U., Stüben, D., 2004, Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction, *PNAS*, **101**, 11, lk 3753-3758

Kessel, H., 1981, Kui vanad on Kaali järvi põhjasetted? (How old are the bottomdeposits of lake Kaali?), *Eesti Loodus*, **4**, lk 150-155

Kink, H., Andresmaa, E., Orru, M., 1998, Eesti soode hüdrogeoloogia, Teaduste Akadeemia Kirjastus, AS Pakett: Tallinn, lk 7-26

LeFèvre, R., Gaudichet, A. ja Billon-Galland, M. A., 1986. Silicate microspherules intercepted in the plume of the Etna volcano. *Nature*, 322, lk 817-820

Lindsay, R., 2010, Peatbogs and Carbon- A critical synthesis, Environmental Research Group, University of East London (WWW http://www.rspb.org.uk/Images/Peatbogs_and_carbon_tcm9-255200.pdf (30.05.14))

Lode, E., Lundin, L., Ilomets, M., 2010, Self-Recovery of Cut-over Bogs: Summary from Case Studies, Restoration of Lakes, Streams, Floodplains, and Bogs in Europe Wetlands: Ecology, Conservation and Management, 3, lk 265-283

- Loopmann, A., 1979. Soode arenemine ning peenar-laugaskompleksi mõju vee äravoolule, *Eesti Geograafia Seltsi aastaraamat 1978*, Agrokliima ressursid Eesti NSV-s, Valgus, Tallinn, lk 137-152
- Moora, T., Raukas, A., Stankowski, W., T. J., 2012, Dating of the Reo site (island of Saaremaa, Estonia) with silicate and iron microspherules points to an exact age of the fall of the Kaali meteorite, *Geochronometria*, **39**, lk 262-267
- Namatēva, A. 2004. Microlandscapes of Teiči Nature Reserve. In: *The 3rd Geography Congress of Latvia. Geography of Latvia in European Dimensions*. Rīga: University of Latvia, lk 43-44
- Namatēva, A. 2010. Microlandscapes in Teiči Mire and Eiduki Bog, Austrumlatvija. In Kļaviņš M. (Eds.): *Mires and Peat*. Rīga: University of Latvia Press, lk 41-55
- Oelkers, E., 2001, General kinetics description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 21, lk 3703-3719
- Payne, R.J, Gehrels, M., 2010, The formation of tephra layers in peatlands: An experimental approach, *Catena*, **81**, lk 12-23
- Payne, R.J., Kilfeather, A.A., Meer, J.J.M., Blackford, J.J., 2005, Experiments on the taphonomy of tephra in peat, *Suoseura*, **56**, 4, lk 147- 156. (WWW- http://www.suoseura.fi/suo/pdf/Suo56_Payne.pdf (03.12.13))
- Pollard, A.M., Blockley, S.P.E. ja Ward, K.R., 2003, Chemical alteration of tephra in the depositional environment: theoretical stability modelling. *Journal of Quaternary Science*, **18**, 15, lk 385-394
- Punning, J.M., Alliksaar, T., 1997, The trapping of fly-ash particles in the surface layers of *Spagnum* dominated peat, *Water, Air, and Soil Pollution*, 94, lk 59-69
- Rasmussen, K. L., Aaby, B. & Gwosdz, R. 2000. The age of the Kaali meteorite craters., *Meteoritics & Planetary Science*, 35, lk 1067-1071
- Raukas, A., Pirrus, R., Rajamäe, R. & Tiirmaa, R., 1995. On the age of meteorite craters at Kaali (Saaremaa Island, Estonia)– Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, *Geology*, 44, 3, lk 177-183

Raukas A., Tiirmaa, R., Kaup, E., Kimmel, K., 2001, The age of Ilumetsa meteorite craters in southeast Estonia, *Meteoritics & Planetary Science*, **36**, lk 1507-1514

Raukas, A. 2000, Study of meteoritic matter for precise regional stratigraphy, *GEOLOGOS* 5 (WWW http://www.geologos.com.pl/geologos5/Geologos5_Raukas.pdf (10.05.14))

Kaugviide: Raukas, A. 2000 ref.

Aaloe, A. & Tiirmaa, R., 1981: Pulverized and impactite meteoritic matter in the Kaali crater field. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised. Geoloogia*, 30, 1, lk 20-27 [in Russian, Estonian and English sum.]

Raukas, A., 2004, Distribution and composition of impact and extraterrestrial spherules in the Kaali area (Island of Saaremaa, Estonia), *Geochemical Journal*, **38**, lk 101-106

Raukas, A. ja Laigna, K. 2005, Height of the turbulent gas flow and transport distance of glassy spherules on the example of the Kaali impact, Estonia. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, **54**, 4, lk 145-152

Reimer, P., J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J., W., Blackwell, P., G., Ramsey, C., B., Buck, C., E., Cheng, H., Edwards, R., L., Friedrich, M., Grootes, P., M., Guilderson, T., P., Hafflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T., J., Hoffmann, D., L., Hogg, A., G., Hughen, K., A., Kaiser, K., F., Kromer, B., Manning, S., W., Niu, M., Reimer, R., W., Richards, D., A., Scott, E., M., Southon, J., R., Staff, R., A., Turney, C., S., M., Plicht, J., 2013, Intcal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP, *Radiocarbon*, **55**, 4, lk 1869-1887

Rose, N., L., 1990, A method for the selective removal of inorganic ash particles from lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, 4: lk 61-68

Rose, N., L., 1994, A note on further refinements to a procedure for the extraction of carbonaceous fly-ash particles from sediments. *J. Paleolim.* 11, 2, lk 201-204

Rose, N., L., Juggins, S., Watt, J. 1999, The characterisation of carbonaceous fly-ash particles from major European fossil-fuel types and applications to environmental samples, *Atmospheric Environment*, 33, 17, lk 2699-2713

Rose, N. L., 2001, Fly-ash particles. In: Last, W.M. & Smol, J.P. Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, *Physical and Geochemical Methods*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2, lk 319-349.

Kaugviide: Rose, 2001 ref.:

Handy, R. L. ja Davidson, D. T., 1953. On the curious resemblance between fly ash and meteoritic dust. *Iowa Academy of Sci.* 60, lk 373-379

Saarse, L., Rajamäe, R., Heinsalu, A., Vassiljev, J., 1992, The biostratigraphy of sediments deposited in the Lake Kaali meteorite impact structure, Saaremaa Island, Estonia, *Bull Geol. Soc. Finland*, **63**, 2, lk 129-139

Shogenova, A., Sliupa, S., Shogenov, K., Vaher, R., Sliapiene, R., 2007, Geological Storage of CO₂- Prospects in the Baltic States, *EAGE 69th Conference & Exhibition- London, UK*.

Swindles, G.T., 2010, Dating recent peat profiles using spheroidal carbonaceous particles (SCPs), *Mires and Peat*, 7, 03, lk 1-5

Turetsky, M., R., Manning, S., W., Kelman Wieder, R., 2004, Dating recent peat deposits, *WETLANDS*, 24, 2, lk 324-356

Kaugviide: Turetsky jt., 2004, ref.

Lappalainen, E. 1996. General review on world peatland and peat resources, *Global Peat Resources. International Peat Society*, Jyska, Soome, lk 53-56

Veski, S., Heinsalu A., Kirsimäe, K., 2002, Kaali meteoriidi vanus ja mõju looduskeskkonnale Saaremaa Piila raba turbaläbilõike uuringu põhjal *Eesti Arheoloogia Ajakiri*, 6, 2, lk 91-108

Wastegard, S., Davies, S., M., 2009, An overview of distal tephrachronology in northern Europe during the last 1000 years, *Journal of Quaternary science*, **24**, lk 500-512

Interneti allikad:

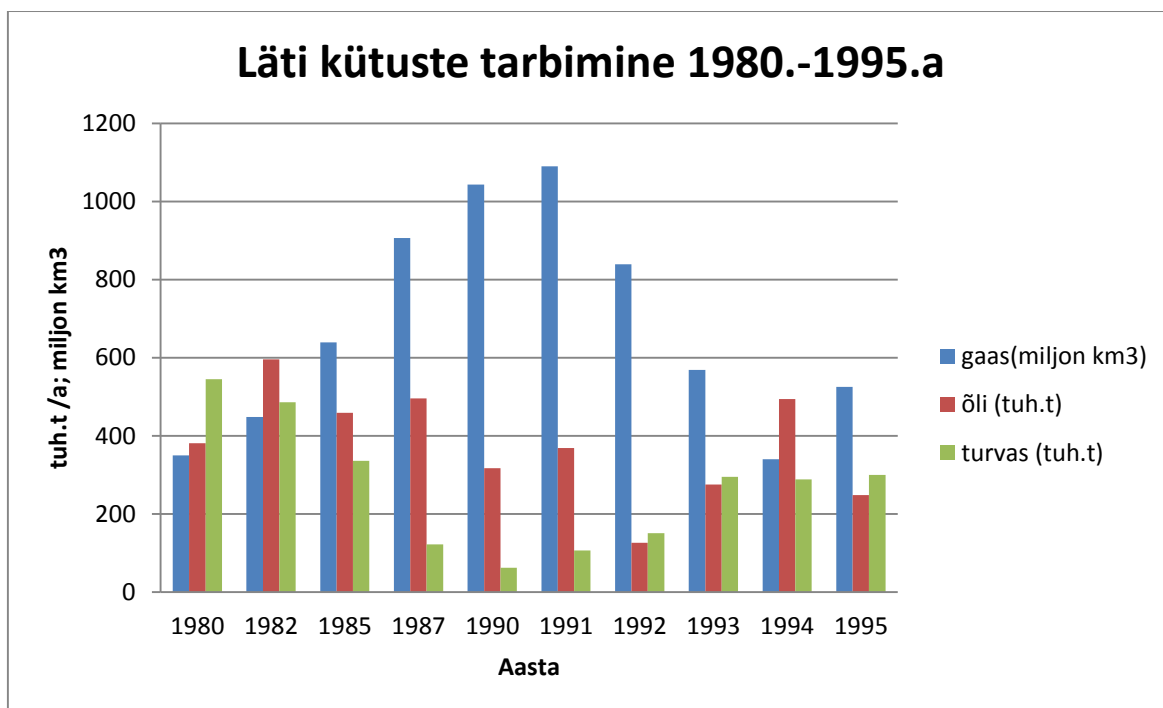
<http://www.eia.gov/countries/country-data.cfm?fips=lg#cde> (01.05.14)

<http://emissions.findthedata.org/l/347/Latvia> (01.05.14)

<http://www.bbc.co.uk/news/world-europe-13535054> (01.05.14)

LISAD

Lisa 1. Lāti kütusetüüpide kasutamise intensiivsuse muutus aastatel 1980.-1995. (Latvenergo)



Lisa 2. Teici-1 turbaläbilõike lendtuhaosakeste analüüsi algandmed

Sügavus, cm	ALO per 1 cm ³	SLO per 1 cm ³	SLO+ALOb per cm ³	SLO %	ALO %
0-2	73	24	97	25	75
4-6	74	30	104	29	71
7	232	65	297	22	78
9	234	132	366	36	64
11	557	437	994	44	56
13	1486	1183	2669	44	56
14	794	1160	1954	59	41
15	683	1066	1748	61	39
16	632	1003	1635	61	39
19	334	1189	1524	78	22
22	240	864	1104	78	22
25	111	632	743	85	15
29	93	242	334	72	28
31	56	74	130	57	43
36	37	111	149	75	25
39	37	56	93	60	40
42	19	37	56	67	33
43	0	0	0		
44	0	0	0		
45	0	0	0		
46	0	0	0		
47	0	0	0		

**Lisa 3. Teici-2 turbaläbilõike I meetodi (cm³) lendtuhaosakeste analüüsi
algandmed**

Sügavus, cm	SLO per 1 cm ³	ALOb 1cm ³	per	ALOb+SLO 1cm ³	ALO %	SLO %
0-2	51	357		408	88	13
4-6	409	(0)*		409	0	(100)*
7	2081	(0)*		2081	0	(100)*
9	595	1338		1933	69	31
11	186	(0)*		186	0	(100)*
12	87	1776		1863	95	5
13	632	1598		2230	72	28
15	966	1598		2564	62	38
19	929	(0)*		929	0	(100)*
25	1453	1803		3256	55	45
29	818	780		1598	49	51
31	149	297		446	67	33
36	152	51		203	25	75
42	37	0		37	0	100
43	0	0		0		
44	0	0		0		
45	0	0		0		
46	0	0		0		
47	0	0		0		

*Sügavustel 4, 7, 11 ja 19 cm ei toimunud ALOb eraldi loendamist.

**Lisa 4. Teici-2 turbaläbilõike II meetodi (g) lendtuhaosakeste analüüsi
algandmed**

Sügavus, cm	SLO per 0,1g	ALO 0,1g	per	ALOb+SLO per 0,1g	SLO % 0,1g	per	ALO % 0,1g	per
0-2	0	26	26	0	100			
4-6	69	83	152	45	55			
7	241	1877	2118	11	89			
9	260	1561	1821	14	86			
11	761	2713	3474	22	78			
12	371	279	650	57	43			
13	390	2323	2713	14	86			
15	946	1988	2935	32	68			
19	390	260	650	60	40			
25	1169	316	1485	79	21			
29	1689	1765	3454	49	51			
31	167	167	334	50	50			
36	130	297	427	30	70			
42	19	0	19	100	0			
43	0	0	0					
44	0	0	0					
45	0	0	0					
46	0	0	0					
47	0	0	0					

Lisa 5. Silikaatsede mikrosfäärulite (1.-3.) valgusmikroskoobi pildid

