



**RITA**



## RITA MAARE:

Maapõueressursside efektiivsemate,  
keskkonnasõbralikumate ja  
säästvamate kasutusvõimaluste  
väljatöötamine

### Koondaruanne

Tartu Ülikool

Tallinna Tehnikaülikool

Eesti Geoloogiateenistus

Tartu – Tallinn 2020



**TAL  
TECH**



EESTI  
GEOLOOGIATEENISTUS

## Sisukord

Sissejuhatus.....	2
Maapõueressursside väärimine.....	3
Kirde-Eesti magnetanomaalia metallide geneesi põhijooned .....	3
Eesti fosforiidi säästlik väärimine .....	6
Biolostumise kasutusvõimalused metallide eraldamiseks Eesti graptoliitargilliidist.....	9
Turbast suure eripinnaga aktiveeritud söe tootmine .....	11
Tööstusjäätmete uuskasutus .....	14
Uute põlevkivienergeetika tehnoloogiate mõju tahkete jäätmete omadustele ja taaskasutusele.....	14
Rajatiste geotehnilised probleemid.....	16
Ediacara liivakivide-aleuroliitide ja kristalse aluskorra murenemiskooriku kivimite füüsikalismehaanilised, geotehnilised, seismoakustilised ning hüdrogeoloogilised omadused lähtudes Tallinn-Helsingi tunneli rajamisest.....	16
Mõjude analüüs .....	19
Eesti peamiste maapõueressursside sotsiaalmajanduslik analüüs: meetodika, olemasoleva informatsiooni kaardistamine ja operatsionaliseerimine .....	19
Soovitused edasisteks tegevusteks.....	20

## Sissejuhatus

Uuringuprojekti üldeesmärk oli selgitada Eesti mittekasutatavate, kuid suurima majandusliku potentsiaaliga maapõueressursside (maavarad, mäetööstuse jäätmed, ehituskeskkond) otstarbekamaid ja võimalikult innovaatilisi uusi kasutusvõimalusi. Uuringu käigus koostati rida analüüse, mis võtavad kokku valitud potentsiaalsete maavarade ja muude maapõueressursside ning teisese toorme kasutamise geoloogiliste, tehniliste ning keskkonnamõtjude olemasolevate teadmiste taseme. Uuringute käigus koguti uusi teaduslikke andmeid ja esitati soovitusi potentsiaalsete maapõueressursside kasutusse võtmise kvantiteedi ja kvaliteedi kohta, maavarade väärindamise ning sekundaarse toorme kasutamise kohta. Olemasolevate ja uuringu käigus kogutud andmete valguses hinnati nende ressursside kasutuselevõtmisega seotud sotsiaalmajanduslikku potentsiaali ning keskkonnamõtju, samuti suurte taristuprojektidega (tunnel) kaasnevat keskkonnamõtju ja täiendavate uuringute vajadusi.

Uuringute läbiviimiseks moodustati konsortsium Tartu Ülikooli (juhtpartner), Tallinna Tehnikaülikooli ja Eesti Geoloogiateenistuse teadlastest. Vastavalt tellimislepingule viidi 2017-2020 aastal läbi uuringud järgmistel teemadel:

Maapõueressursside väärindamine:

- Kirde-Eesti magnetanomaalia metallide geneesi põhijooned;
- Eesti fosforiidi säästlik väärindamine;
- Bioleostumise kasutusvõimalused metallide eraldamiseks Eesti graptoliitargilliidist;
- Turbast suure eripinnaga aktiveeritud söe tootmine.

Tööstusjäätmete uuskasutus:

- Uute põlevkivienergeetika tehnoloogiate mõju tahkete jäätmete omadustele ja taaskasutusele.

Rajatiste geotehnilised probleemid:

- Ediacara liivakivide-aleuroliitide ja kristalse aluskorra murenemiskooriku kivimite füüsikalise-mehaanilised, geotehnilised, seismoakustilised ning hüdrogeoloogilised omadused lähtudes Tallinn-Helsingi tunneli rajamisest.

Eesti peamiste maapõueressursside sotsiaalmajanduslik analüüs: meetodika, olemasoleva informatsiooni kaardistamine ja operatsionaliseerimine.

Uuringut rahastas Eesti Teadusagentuur Euroopa Regionaalarengu Fondist toetatava programmi „Valdkondliku teadus- ja arendustegevuse tugevdamine“ (RITA) tegevuse 1 „Strateegilise TA tegevuse toetamine“ kaudu.

## Maapõueressursside väärimdamine

### Kirde-Eesti magnetanomaalia metallide geneesi põhijooned

Ligi sajandivanused algteadmised Jõhvi piirkonna magnetiliste anomaaliade kohta on tekitanud mitmeid geoloogilisi küsimusi rauamaagi esinemise, selle kvaliteedi ja ka võimaliku mahuga seonduvate asjaolude kohta. Eesti aluskorralikivimite magnetilistest anomaaliatest on kõige silmatorkavam juba 1924 a. avastatud Jõhvi magnetiline anomaalia (JMA). Algsed (1930-1980) uuringud tuvastasid, et anomaaliaid põhjustavad kristalses aluskorras enam kui 200 m sügavusel paiknevad magnetiidikvartsiidid (Jõhvi ja Sakusaare anomaaliad) millega kaasnevad ka sulfiidne mineralisatsioon ja grafiitkildad. Aastatel 1937-1939 puuriti ettevõtte "Magna" poolt JMA uuringuteks kaks puurauku: 505 m (J-1) ja 721,5 m (J-2). Puursüdämike uuringud näitasid rauamaagi esinemist, mille kogumaht ja ulatus jäi teadmata. Nõukogude Liidu perioodil puuriti lisaks kümme-kond puurauku millest enamus ei läbistanud maagikeha. Tolleaegsed arvutuslikud rauamaagihinnangud andsid rauamaagi varuks (Fe sisaldus üle 25%) umbes 355 miljonit tonni (maagikeha levik arvestatud kuni 500 m sügavusele), või 629 miljonit tonni (arvestatuna sügavusele 700 m). Tegelikud levikupiirid ja maagikehade paksus on aga jäänud teadmata siiani. Enamik Eesti aluskorralikivimite teadusuuringuid katkes 1980. aastatel. Kõik Jõhvi anomaaliapiirkonna puursüdämikud, välja arvatud esimesena rajatud J-1 ja J-2, on praeguseks hävinud. Varasemate geoloogiliste uuringute kohaselt (1950–1980) käsitleti Jõhvi-Uljaste siderokalkofiilseid anomaaliaid kui võimalikku majandusgeoloogilist objekti. Viimase 40 aasta jooksul ei ole piirkonnas geoloogilisi uuringuteid tehtud, ehkki rahvusvahelised kaevandusettevõtted on Jõhvi maavarade uurimise vastu huvi üles näidanud juba aastakümneid. Kuigi ainult raud ei pruugi hetkel majanduslikult suuremat huvi pakkuda, on sulfiidse mineraliseerumisega seotud metallide, nagu tsink, plii, vask ja hõbe, osas olemas arvestatav turunõudlus. Käesoleva RITA projekti eesmärk oli hinnata Jõhvi anomaalia raua ja võimaliku sulfiidse maagistumisega seotud metallide potentsiaali toetudes varasematele puurimistele ja säilinud kivimmaterjalile.

Projekti peamised eesmärgid olid:

- hinnata JMA raua ja võimaliku sulfiidse mineralisatsiooniga seonduvate metallide esinemist, täpsustada magnetanomaalia kuju ja tekkepõhjuseid;
- sõltuvalt geoloogilise materjali olemasolust, hinnata võimalikku metallogeneesi, päritolu ja võimaliku ajalis-ruumilisi parameetreid;
- hinnata rauamaagi ja sulfiidsete maakide võimalikku majandusliku tähtsust.

Kahe osaliselt säilinud 1937-1939 a. puuraugu J-1 ja J-2 materjal oli lisaks mõnedele käsipaladele põhiliseks aluseks RITA programmi raames tehtud uuringutele. Tuginedes käesoleva programmi esialgsetele tulemustele alustas Eesti Geoloogiateenistus 2019. a. teises pooles kahe puuraugu puurimist Jõhvi alale, millele järgneb nende kirjeldamine ja analüüside ettevalmistamine juba uue uurimistöökäigus.

Projekti olulisemad tulemused:

1) Geofüüsikaliste uuringutega selgitati magnetanomaalia täpsustatud asend ning koostati geofüüsikalistele andmetele tuginedes maagikeha ruumiline mudel. Jõhvi magnetanomaalia koosneb kolmest "tipust", mida nimetatakse vastavalt paiknemisele ilmakaarte alusel. Maapealse ja varasema (1960-1980) aeromagnetilise andmestiku vahel ilmnesid olulised erinevused. Maapealsete mõõtmiste anomaalia tippude asukohad paiknevad võrreldes aeromagnetilise andmestikuga 200 – 300 m nihkes ning seda lääneanomaalia ja kirdeanomaalia puhul kirdesse, kuid idaanomaalia puhul edelasse. Suureks erinevuseks on anomaaliade amplituud. Maapealsete mõõtmiste puhul ületavad lääneanomaalia tipu intensiivsuse väärtused aeromagnetilise anomaalia maksimaalset väärtust 7000 nT võrra. Lääneanomaalia tipu maksimaalne väärtus maapinnal on +19150 nT, maksimum paikneb 1930-ndate ja 1960-ndate aastate puuraukude vahetus läheduses. Anomaalia on kirde-edela suunaliselt välja venitatud. Idaanomaalia on oma olemuselt kolmest kõige keerukam. Anomaalia tipus ulatuvad positiivsed väärtused 15800 nT-ni. Anomaalia tipp on põhja-lõuna suunas välja venitatud, kuid anomaalia levib ka ida ning edela suunas. Kirdeanomaalia tipus ulatuvad magnetvälja väärtused +7800 nT-ni. Kirdeanomaalia on kergelt põhja-lõuna suunas välja venitatud ning külgneb läänest lääneanomaalia negatiivse osaga.

Koostatud geofüüsikaline mudel koosneb viiest kehast. Modelleerimisel prooviti erinevate tarkvaraliselt võimaldatud kehade (silinder, ristkülik, ellipsoid, polügonaalne prisma, plaat e. ingl. K. *slab*, daik) sobivust. Lääneanomaaliat kujutati ühe silindriga, mis on kallutatud 30 kraadise nurga all lõuna suunas 262 kuni 750 m sügavuseni. Idaanomaalia mudel koosneb 3-st silindrist, mis paiknevad erinevatel sügavustel ning on ka eri paksustega (200 või 250 m). Kirdeanomaalia mudel koosneb ühest väikese paksusega silindrist u. 250 m sügavusel. Geofüüsikaliste uuringute ning modelleerimise andmetele tuginedes planeeriti kahe uue puuraugu asend ja orienteeritus - puuraugud JH-1 ja JH-2, mis soovitati rajada maagikeha piiritlemiseks ristuvate kaldpuuraukudena.

2) Varasemate teadmiste kohaselt ei ole Jõhvi magnetanomaaliat põhjustava maagikeha kaevandamine vaid rauamaagi saamise eesmärgil majanduslikult otstarbekas. Jõhvi magnetiitkvartsiitide koostis on üsna muutlik, näiteks SiO<sub>2</sub> sisaldus varieerub vahemikus 40 kuni 60%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varieerub vahemikus 1,67 kuni 19,71%; koguraud vahemikus 21,7 kuni 45,2%. Samuti on ümbritsevates gneissides raua sisaldus kõrge, varieerudes 5-20% vahel, ning piir gneisside ja magnetiit-kvartsiidi vahel on tihti üleminekuline. Kogukivimis võib P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> olla kuni 1,1%. Maagikeha ümbritsevad gneissid on üsna suure keemilise muutlikkusega: SiO<sub>2</sub> sisaldus muutub vahemikus 52 ja 78,4%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus vahemikus 0,9 kuni 16,5%, fosfori sisaldus võib ulatuda kuni 0,32%-ni.

3) Ühena uutest leidudest oli kõrge MnO<sub>2</sub> sisaldus, mis võib ulatuda kuni 5,88%-ni kivimis. Mangaan on üks akumetallidest ja hetkel majandustegevuse fookuses ning võib omada täiendavat potentsiaali Jõhvi maagistumise võimaliku kasutamise perspektiivi osas. Teiste kasulike metallide sisaldused on analüüsitud proovides siiski madalad. Ühelt poolt võib see olla tingitud sellest, et sulfiidse kaasmaagistumisega puursüdamike vahemikud olid juba varasemalt ära kasutatud, seepärast on ülimalt vajalik enne lõpphinnangu andmist analüüsida uut puursüdamikumaterjali. Mõnede metallide sisaldused võetud proovides olid järgmised: koobalt – kuni 70 g/t, vanaadium kuni 90 g/t (gneissides kuni 280 g/t), molübdeen kuni 46 g/t, vask kuni 220 g/t, tsink 260 g/t ning nikkel kuni 65 g/t (gneissides kuni 130 g/t). Need mõõdetud sisaldused on praegu majanduslikult mitteamustatavad. Samas näitavad varasemad geokeemilised uuringud nimetatud metallide osas märksa kõrgemaid (1-2%) sisaldusi, samuti viitab maakmineraalide analüüs mitmetele

sulfiidsetele mineralisatsioonidele. Maagistumise potentsiaali hindamiseks, samuti maagistumise mehhanismide tuvastamiseks on vajalik jätku-uuringute läbiviimine, millega on ka juba alustatud.

4) Tuginedes olemasolevatele piiratud struktuurgeoloogilistele ja geokeemilistele andmetele võib esitada hüpoteesi, et Jõhvi vöönd on Kesk-Rootsi Bergslageni mikrokontinendi jätk ja seega võib Jõhvi rauamaak olla üks osa suurest, ka Põhja-Eestis laiuvast metallogeneetilisest süsteemist, mis hõlmab ulatuslikke skarni- ja sulfiidse maagistumisega seotud alasid. Läbiviidud uuringud toetavad nimetatud võimalust, sest kaasaegsed geoloogilis-geokeemilised korrelatsioonid vihjavad Rootsi Bergslageni piirkonna ja Jõhvi piirkonna geoloogilistele sarnasustele. Bergslagenis on kõige levinum metalliliste mineraalide maardlate tüüp raudoksiid koos muutliku mangaanikontsentratsiooniga. Bergslageni majanduslikult olulised rauamaardlad kujutavad endast raudoksiidi maardlaid Mn-vaestes ja Mn-rikastes lõhe- ja karbonaatkivimites, kvartsirikkad raudoksiidi maardlaid ja apatiiti-sisaldavad rauamaardlaid.

Edasiste uuringute fookus peaks haarama Jõhvile lisaks ka mitmed teised varem teadaolevad, aga uurimata sulfiidse maagistumisega seonduvad alad, näiteks Uljaste piirkond. Jõhvi maagikehade puhul on samuti väga oluline saada tänapäevased andmed anomaaliat moodustavate maagikehade varude suuruse kohta (tonnides). Kui rauamaagi varud osutuvad samasse suurusjärku kui 1970-1980-ndel aastatel arvatud – kuni 1,5 miljardit tonni – siis on majanduslikult tegu kahtlemata kõrge potentsiaaliga maavaraga. Varude esmaseks määramiseks on vajalik uute südämike puurmaterjali analüüs ning selle kriitilisest tulemustest lähtuvalt kaaluda vajadust täiendavateks puurimistöodeks.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogiafondis EGF-9404 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9404>)

## Eesti fosforiidi säästlik väärindamine

Eestis paiknevad Euroopa Liidu suurimad teadaolevad fosforiidivarud, mida hinnatakse ligikaudu 800 milj tonnile  $P_2O_5$ -le. Samas imporditakse praegu peaaegu kogu Euroopa Liidu fosfaattooraine Põhja-Aafrikast (peamiselt Lääne-Sahara ja Maroko) ja Venemaalt. Euroopa Komisjoni 2018. a kriitiliste toorainete raportis on fosforiit toodud kriitiliste toorainete loetelus toormena, millel on nii suur majanduslik tähtsus kui ka oluline tarnerisk. Kõrvuti fosforiidiga on EL kriitiliste toormete nimekirjas haruldased muldmetallid, mis on tüüpiliselt fosforiitides rikastunud ning mille võimaliku uude toormena fosforiite ka käsitletakse.

Eesti fosforiiti kaevandati alates eelmise sajandi esimest poolest kuni 1990te alguseni, kui viimane kaevandus Maardus 1991. aastal suleti. Koos kaevandamise ja töötlemise lõpetamisega häabusid ka seotud teadus-arendustegevused ning viimase 30 aasta jooksul ei ole läbi viidud fosforiidi geoloogilise varude ega karbifosforiidi töötlemise tehnoloogilisi uuringuid. Puuduvad kokkuvõtted-ülevaated varasematest ning vahepealsel perioodil maailmas tehtud uuringute teadmuse seisust. Jäätmeteta, keskkonnasõbralik ja ökonoomne fosfaattooraine käitlemine eeldab uute tehnoloogiliste lahenduste arendus- ja katsetööd.

Eesti fosforiit koosneb madalmeres tõusu-mööna poolt mõjutatud rannikuvööndis settinud liivakivist, milles on rohkesti käsijalgsete (brahiopoodide) fosfaatsest materjalist kodade fragmente. Kodasid moodustav fluor-karbonaatapatiid on  $P_2O_5$  sisaldused kuni 35-37%, fosfori sisaldus varieerub tervikuna liivakivides  $P_2O_5$  vormis 6-20% ning kodasid sisaldav liivakivi vajab seega edasiseks töötlemiseks rikastamist.

Projekti põhieesmärgiks oli selgitada laborikatsetega uudsete rikastusmeetodite kasutatavus Eesti fosfaatmaagi flotatsioonirikastamiseks ekstraktsioonfosforhappe tootmiseks vajalikule tasemele vastavuses maailmaturu nõuetega.

Samuti olid projekti eesmärkideks rikastamisel saadud fosforiidikontsentratsioonist ekstraktsioonfosforhappe valmistamise protsessi tingimuste täpsustamine ja produkti iseloomustamine, Eesti fosforiidi töötlemisel tekkivate ohtlike jäätmete määratlemine ja iseloomustamine ning ohtlike ja/või kasulike elementide sisalduse jaotuse määramine tehnoloogilises protsessis.

Maailma erinevate fosforiiditoormete kasutatavust piiravad mitmesugused kaasnevad kahjulikud komponendid (ennekõike raskmetallid). Eesti karbifosforiiti iseloomustab võrreldes teiste maailma setteliste fosfaatidega erakordselt madal raskmetallide ja radioaktiivsete elementide sisaldus - kaadmiumi 1-5 ppm ja uraani ~50 ppm. Haruldaste muldmetallide sisaldus on Eesti fosfaatmaagis võrreldes teiste kasutusel olevate maakidega keskmisel tasemel.

Varasematest uuringutest teada, et suurim väljakutse fosforiiditoorme rikastamisel on magneesiumi ja raua sisalduse vähendamine kontsentratsioonis, kuna nende elementide sisaldus on limiteeritud ekstraktsioon-fosforhappe tooraines ja nad võivad olla seotud fosfaatse mineraaliga. Kõrgenenud Mg ja Fe sisaldus fosforiidis põhjustab fosforhappe viskoossuse suurenemise, mis raskendab fosfokipsi filtreerimist ja sellega suurenevad fosfori kaod. Ligikaudu 90% fosfaattoorainest töödeldakse ümber ekstraktsioonfosforhappeks (väävelhappeline lagundamine) ja sellest saadavateks väetisteks ning ainult 5% kasutatakse termilise fosforhappe saamiseks. Vähem leiavad kasutamist lämmastikhappeline ja soolhappeline lagundamine, kuigi nende osatähtsus tõuseb seoses jäätmevabade tehnoloogiate väljatöötamisega.

Projekti olulisemad tulemused:

1) teostati fosfaatmaagi flotatsioonrikastustehnoloogia uusimate võimaluste katsetamine koostöös Soome Geoloogiakeskuse katselaboriga, mis näitas, et Eesti fosforiidi Maardu leiukoha maagist saab flotatsioonrikastamisel fosforhappe tootmise nõuetele vastavat kontsentraati, juhul kui lisandite ( $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  ja  $Al_2O_3$ ) sisaldus  $P_2O_5$  suhtes on väiksem kui 0,05. Katsed näitasid, et nõutava raua sisalduse saavutamine on keeruline, kuna mikrokristalliline püriit ( $FeS$ ) on tihedalt läbikasvanud kodasid moodustava fosfaatse materjaliga. Magneesium on peamiselt seotud dolomiitse tsemendiga, kuid esineb osaliselt ka frankoliidi struktuuri koostises, mis samuti seab piirid rikastustulemustele. Rikastamise efektiivsus sõltub maagi mineraloogilisest koostisest ja võib ulatuda 85-90%-ni. Kuna Eesti fosforiidimaagi koostis, sh kahjulike komponentide ( $Fe$ ,  $Mg$ ) sisaldus maardlate vahel varieerub, siis ei ole võimalik Maardu fosfaattoorme rikastamise seaduspärasusi üheselt kanda kõikidele maardlatele;

2) näidati rikastamisel saadud kontsentraadi sobivus ekstraktsioonfosforhappe valmistamiseks väävelhappelisel lagundamisel pool-dihürdaat protsessis. Saadud kontsentraadist on võimalik valmistada ekstraktsioonfosforhapet  $P_2O_5$  sisaldusega kuni 30% ja saagisega kuni 95%. Ekstraktsioonfosforhappe tootmisega kaasneb suuremahuline jääde fosfokips, mida tekib 1,4-1,6 tonni ühe tonni fosforiidi kontsentraadi kohta. Selle koostisesse lähevad mitmed raskmetallid ( $Sr$ ,  $Pb$ ,  $As$ ) peamiselt sulfaatidena. Peale selle sisaldab fosfokips jääk-fosforhapet, mis võib sadevetega sattuda pinnasesse või veekogudesse, põhjustades selle hapestumist ja veekogude eutrofeerumist. Fosfokipsi keskkonnasäästlikuks käitlemiseks võib maailma analoogide põhjal kulud kuni 4% fosforhappe tootmise kogukuludest. Fosfokipsi hoiustamine või ümbertöötamine vajab eraldi käsitlemist. Samuti on probleemiks protsessi käigus eralduvad gaasid, mis vajavad kogumist, kuid mis on taaskasutatavad keemiatööstuse toorainena, nagu näiteks gaasilised fluori ühendid;

3) selgitati kasulike elementide (haruldased muldmetallid, toorium), ohtlike elementide (kaadmium, uraan, raskmetallid) ja tehnoloogiliselt segavate elementide (magneesium, raud) sisaldused ning jagunemine Eesti fosforiidi töötlemise tehnoloogilises protsessis. Haruldaste muldmetallide (HMM) sisaldus fosforiidis varieerub seniste andmete kohaselt leiukohtade vahel kuni 5 korda, olles suurem Toolse-Maardu maardlas ja väiksem Kabala leiukohas. Seejuures läheb HMM põhimass (70-90%) rikastamisel kontsentraati. HMM jaotumine tehnoloogilistes protsessides näitab, et väävelhappelisel lagundamisel jagunevad HMM happe ja fosfokipsi vahel ca 1:1 ning HMM 100% kättesaamine eeldab nende maagist eraldamist enne fosforhappe tootmist. Väävelhappe osaline asendamine lämmastikhappega aitab kaasa HMM üleminekule vedelfaasi, kuid kadu on siiski 40-50%. Lämmastikhappelisel lagundamisel lähevad HMM praktiliselt täielikult vedelfaasi ja ülemineku määr sel juhul sõltub ainult tooraine lagundamise astmest. Samas ei ületa ohtlike elementide ( $Cd$ ,  $U$ ) sisaldus maagis, kontsentraadis ja fosforhappes EL kehtestatud nõudeid. Eesti fosforiidid erinevad teistest fosforiididest väiksema  $Cd$  ja radioaktiivsete elementide ning suurema  $Pb$  sisalduse poolest.  $Hg$  ja  $As$  sisaldus on tavaliselt mitte suurem kui vastavalt 0,5 ja 1 ppm. Püriiti sisaldavates fosforiidides võib  $As$  sisaldus ulatuda kuni 3 ppm.  $Sr$  sisaldus on Eesti fosforiidis suhteliselt kõrge – 0,2-0,4%.

Edasiste tehnoloogiliste uuringute põhitähelepanu peab olema suunatud alternatiivsete tehnoloogiliste lahenduste väljatöötamisele, sh fosforiidi soolhappelise, aga ka termilise lagundamise uurimisele, mis võimaldaks võrreldes traditsioonilise väävelhappelise menetlusega



oluliselt väiksema jäätmetekkega, keskkonnasõbralikumat ja ökonoomsemat fosfaattooraine käitlemist. Samuti on vajadus muuta uuringute skaalat pilootkatsete läbiviimiseks, mis eeldab uusi, esinduslikke ning kvaliteetseid maagiproove enamperspektiivsetest leiukohtadest. Eraldi uurimisteema peab selgitama HMM levikuseaduspärasused erinevate leiukohtade vahel ja piires ning välja töötama meetodi/d HMM eraldamiseks ilma kadudeta fosforhappe töötlemisprotsessis või sellele eelneva töötusega.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogiafondis EGF-9405 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9405>)

## Bioleostumise kasutusvõimalused metallide eraldamiseks Eesti graptoliitargilliidist

Eesti graptoliitargilliit (GA) kuulub Kambriumi-Ordoviitsiumi mustade kiltade ulatuslikku formatsiooni, mis ulatub Äänisjärvest idas kuni Jüüti poolsaareni läänes. GA sisaldab 12-20% orgaanilist ainet ja seda leidub Eesti põhjaosas läänest idani. Maailmas levivad orgaanilist süsinikku sisaldavad mustad kildad on rikastatud mitmesuguste siirdemetallidega, näiteks Mo, Zn, Ni, Cu, Cr, V, Co, Pb, U ja Ag, olles seega peamiseks seda tüüpi metallide reserviks.

Eestis leiduv GA sisaldab mitmeid tehnoloogiliselt väga olulisi haruldasi metalle (vanaadium, molübdeen, tsink jt) ning jälgelementidena ka haruldasi muldmetalle, mis omavad olulist rolli kaasaegsetes energia salvestamise/muundamise seadmetes (näiteks V-redokspatareid), tahkeoksiid-kütuseelementides (Ce, Pr, La jt), nn supermagnetites ja alalisvoolu mootorites (Pr jt) või LED valgusallikates (Eu, Tb).

Eestis leviva GA hinnatav koguressurs on ligikaudu 67 miljardit tonni. Argilliidikihi paksus, kihis esinevate potentsiaalselt kasulike elementide varud, kontsentratsioon ja jaotumine on muutlikud. Eristatakse kolme geokeemilist tsooni (faatsiest) - lääne-, kesk- ja idafaatsiest. Lisaks horisontaalsele muutlikkusele esinevad ka U, V, Mo, Zn kontsentratsiooni vertikaalsed erinevused. U ja V-Mo kõrgendatud kontsentratsioonid on suure lateraalse varieeruvusega ja esinevad erinevates piirkondades. V ja Mo kõrgeimad kontsentratsioonid on läänefaatsieses ning V kõrgemad kontsentratsioonid ida- ja keskfaatsiese lõunapoolsel äärel. Suurimad U kontsentratsioonid on aga idafaatsieses. Potentsiaalne U ( $U_3O_8$ ) varu umbes 6,7 miljonit tonni; Zn (ZnO) varu hinnanguliselt 20,6 miljonit tonni ja Mo ( $MoO_3$ ) varu 19,1 miljonit tonni. Neid metallikontsentratsioone arvestades võib Eesti GA olla arvestatav siirde- ja muude metallide ressurss nii Eesti kui Euroopa jaoks. GA-d võib pidada tulevikumaavaraks, millel on märkimisväärne majanduslik potentsiaal.

Vaatamata mitmete elementide kõrgele kontsentratsioonile on metallide kandjaid GA-s vähe uuritud, samas on neid ülioluline arvestada GA töötlemiseks ja metalli ekstraheerimiseks majanduslikult sobivate ja keskkonnasõbralike tehnoloogiate valimisel. See kehtib eriti juhul, kui kaalutakse biohüdrometallurgia (bioleostamise) tehnoloogia rakendamist. Viimast peetakse praegu uuenduslikuks meetodiks, mis võimaldab madala kvaliteediga ja keerukate maakide töötlemist konkurentsivõimeliste tootmis- ja keskkonnakuludega. Bioleostamine on viimastel aastatel jõudsalt edenenud primaarsete sulfiidmineraalide kuhjas leostamisel, kuid suhteliselt vähem on teada mustade kiltade metallorgaaniliste komplekside bioloogilisest leostumisest.

GA uuringu põhieesmärgiks oli selgitada Eesti graptoliitargilliidist metallide bioleostamise võimalusi, kasutades loodusest isoleeritud bakterikooslusi, mida oli laboritingimustes adapteeritud kasvama graptoliitargilliidi juuresolekul. Bioleostuse efektiivsuse tõstmiseks ja optimeerimiseks (st. efektiivselt töötavate koosluste selgitamiseks), sealhulgas kompleksis GA orgaanilise ainega soetud metallide leostamiseks, võrreldi GA orgaanilise komponendi lagunemise ja metallide bioleostumise tõhusust anaeroobsetes ja aeroobsetes tingimustes. Samuti uuriti metallide bioloogilise leostumise efektiivsust erineva päritoluga ja erinevalt töödeldud GA proovide puhul ning võrreldi metallide leostumist erinevate pH-de juures. Katsetati ka kaheastmelist bioleostamise protsessi, kus kõigepealt toodetakse anaeroobses keskkonnas GA metallorgaanilisi komplekse lõhustades biogeenset metaangaasi ning vabastatakse metalliühendeid, seejärel aga bioleostatakse aeroobses keskkonnas välja mikroorganismide abil argilliidi sulfiidises vormis olevad metallid.

Põhitulemused olid järgmised:

- 1.) Graptoliitargilliidi suspensiooni bioleostamisel muudetakse anaeroobses keskkonnas neutraalse pH juures laboris adapteeritud mikroobikoosluse ARGCON5 abil metaaniks kuni ~65% argilliidi orgaanilisest komponendist. Samas toimub metallide eraldumine vesifaasi anaeroobses keskkonnas kultiveerimisel üldjuhul madala efektiivsusega. Erandiks on molübdeen, mis lahustub neutraalse pH juures. Mo eraldamiseks sobib anaeroobne töötlus koos metaani eraldumisega (saagis 80%).
- 2.) Suurt osa huvipakkuvaid metalle on argilliidist võimalik kõrge saagisega (80-100%) eraldada ka üksnes happelise töötlu teel atsidofiilsete mikroorganismidega (pH 1,5 kuni 2). Vanaadiumi bioleostatus on madal kõigis erinevates töötlu protsessides.
- 3.) Paljude metallide eraldumine GA-st vesifaasi toimub happelises keskkonnas efektiivselt ka ilma mikrobioloogilise töötlu teel. Seega tuleks edaspidi selgitada, kas mikrobioloogiliste ja keemiliste meetodite kombineerimine annab lõppkokkuvõttes suurema metallide saagise.
- 4.) Uraani lahustuvus väheneb V juuresolekul, moodustades kompleksi vanadaadiga, mis võiks selgitada nii vanaadiumi kui ka uraani ebapiisavat lahustuvust käesoleva projekti bioleostumiskatsetes, eriti aeroobse eeltöötlu teel katseseeriatel.
- 5.) Molübdeen, millel on tugevad seosed ka teiste kalkofiilsete elementidega, on GA-s seotud monosulfiidsete faasidega, mis on happelises keskkonnas kergesti lahustuvad ning ka efektiivselt mobiliseeritavad bakteriaalsel leostumisel.

Uuringute edasised perspektiivid ja soovitused:

Kõige parema bioleostuvusega molübdeeni varud on kõige suuremad Lääne-Eestis, kus GA kihi paksus on suurim ning eeldusel, et Mo eraldamine sobib hästi kaheastmelise protsessi esimesse astmesse (koos metaangaasi eraldamisega), on selle tehnoloogia kasutamine mõeldav läänefaatsiese argilliidile.

Uraani eraldamine bioleostamise teel on problemaatiline selle suhteliselt tagasihoidliku kontsentratsiooni tõttu GA-s ja keskkonnakaitsete piirangute tõttu. Tsingi leostumine on vähe sellest, kas kasutada eelnevat anaeroobset töötlu (koos metaangaasi eraldamisega) või mitte. Zn eraldamine võiks olla mõeldav idafaatsiesest, mille GA kihi paksus on väike, kuid metallide kontsentratsioon suur.

Kuigi vanaadiumi varud Lääne-Eestis on märkimisväärsed, puudub praegu veel efektiivne bioleostamise tehnoloogia V eraldamiseks. Kuna V on kriitilise tähtsusega akumetall, siis järgnevate uuringutega tuleks selgitada vanaadiumi esinemisvormid ja efektiivseimad meetodid (sh modifitseeritud bioleostamise potentsiaal) V eraldamiseks. Samuti ilmnes käesolevas uuringus, et bioleostuvuse efektiivsus olenes proovide päritolust (st kas lääne- või idafaatsiesest), mis näitab, et erinevates GA lasundi osades võivad kasulikud metallid olla seotud erinevate kandjatega (orgaaniline aine, sulfiidid jn). Selle tähtsus võimaliku tehnoloogia valikule ja tegelikele varudele/kättesaadavusele ei ole teada ning vajab selgitamist.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogiafondis EGF-9406 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9406>)

## Turbast suure eripinnaga aktiveeritud söe tootmine

Euroopa Liidus ja kogu maailmas on kuulutatud oluliseks prioriteediks kliima soojenemise tõttu „rohelist“ energiast (tuule-, päikese- ja hüdroenergia) genereeritud elektri tootmise stabiliseerimine ja salvestamine, milleks kasutatakse antud töös uuritud elektrilise kaksikkihi kondensaatoreid, Na-ioon patareisid ja kütuseelemente/elektrolüüsereid. Juhul, kui Maa temperatuuri tõusu ei õnnestu pidurdada lähima 30-50 aasta jooksul 1 kuni 1,5 kraadi piires, siis sulavast jääst (Arktika, Antarktika, liustikud mägedes, Gröönimaa jääkilp jne) moodustunud vee lisandumisel ookeanidesse tõuseb veetase oluliselt (0,5-0,7 m) ja selle tulemusena ujutatakse üle umbes 0,5 kuni 0,7 miljardi inimese eluasemete ala. Samuti väheneb viljaka põllumaa osa (10-15%) ja sagnevad üleujutused, intensiivistuvad paduvihmad, äikesetormid jne. Lisaks sellele toob fossiilsete kütuste põletamine ja bensiinil ning diislikütusel töötavate transpordivahendite kasutamine kaasa tiheasustuspiirkondade õhukvaliteedi olulise halvenemise, sest tõusevad NO<sub>x</sub> (lämmastikoksiidid), SO<sub>x</sub> (vääveloksiidid), H<sub>2</sub>S, VOC (lenduvad orgaanilised ühendid) ja nanoosakeste kontsentratsioonid õhus. Euroopa tiheasustuspiirkondade saastatud õhku peetakse umbes 800 tuhande inimese enneaegse surma ja 4-5 miljoni inimese allergia ja hingamisteede haiguste põhjustajaks aastas. Need terviseriskid põhjustavad ka ulatuslikke majanduslikke kahjusid sadade miljardite eurode ulatuses aastas.

Maailma turbavarud on väga suured ja sisaldavad umbes 550 gigatonna süsinikku. Eestis leiduvad Põhja-Euroopa rikkalikumad turbavarud, 22% Eesti pindalast on kaetud soode ja rabadega ning registreeritud on ligi 300 turbamaardlat. Eesti turbad jaotatakse hästilagunenud, mõõdukalt ja vähelagunenud turbaks. Kasutatakse ka keemilist jaotust - bituumenturvas, karbohüdraatne turvas, ligniinturvas ja humiinturvas. Eestis toodetakse momendil umbes miljon tonni vähelagunenud turvast, mida kasutatakse põhiliselt aianduses, elektri- ja kombijaamade kütusena ja mõningatel muudel eesmärkidel. See moodustab umbes 35% lubatud turba kaevandamise kogusest (kaevandamise limiit 2,6 miljonit tonni aastas) ja kasutamata jääb eelkõige vanem, tugevasti lagunenud nn mudaturvas.

Käesoleva projekti käigus töötati välja meetodid Eesti hästilagunenud turbast nn biosöe, tegelikult aktiveeritud süsiniku tootmiseks. Töö eesmärgiks oli teatud eriliste omadustega aktiveeritud söe (süsiniku) tootmismeetodite väljaarendamine, sest eriomadustega aktiveeritud söe järele valitseb maailmas suur nõudlus. Töö käigus täiendati biosöe aktiveerimise meetodeid ja testiti saadud süsinikmaterjale nii elektrilise kaksikkihi kondensaatorites, Li-ioon- ja Na-ioon-patareides kui ka polümeerelektrolüüt-kütuseelementides. Na-ioon patareides saavutati ülikõrgeid elektrilisi mahtuvusi (230-250 mAh/g), kui kasutati spetsiifiliselt aktiveeritud negatiivselt laetud süsinikelektroode. Elektrilise kaksikkihi kondensaatorites saavutati häid mahtuvuse väärtusi (95 F/g), mis on küll kõrgemad paljude teiste orgaanilisest materjalist toodetud süsinikega võrreldes, kuid on siiski madalamad kui glükoosist (140 F/g) või binaarsetest karbiididest (130 F/g) sünteesitud süsinike korral. Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelementide korral saavutati keskpäraseid võimsusi, kuid täiendavate uuringutega on polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelementide ühikrakkude karakteristikuid kindlasti võimalik tõsta.

Süsiniku lähtematerjal peab olema võimalikult odav, stabiilse koostisega ning seepärast on kontsentreeritult ladestunud enam- vähem fikseeritud omadustega toore (näiteks mudaturvas) eelistatud pidevalt uuesti moodustuvate toormete (biomass, biojätmed jms) ees, mille kasutamine eeldab regulaarselt tootmisprotsessi tehnoloogiliste parameetrite muutmist, mis

masstootmise korral on väga tülikas ja aeganõudev. Aktiveeritud süsinikud, mis on kasutatavad elektrikeerimistes energia salvestussüsteemides, peavad olema mikro-mesopoorseid, st. temas peavad samaaegselt olema nii vee kui ka orgaaniliste solventidele molekulidega samas suuruses poorid (0,3-0,6 nm) ning ka 10-50 korda suuremad poorid, mis garanteerivad ionide kiire liikumise elektrilise potentsiaali muutumisel nn elektrivälja gradiendi rakendamisel tahke elektroodi ja elektrolüüdi lahuse piirpinnale. Solvendimolekulide mõõtmistes poorid on ionide ja reaktsioonides osalevate molekulide akumulatsiooni (mida nimetatakse ka adsorptsiooniks) kohad ja neid peaks olema ülipalju 1 grammi aktiveeritud süsiniku kohta.

Selleks, et sellist süsinikku valmistada, tuleb hästilagunenud turvas peeneks jahvatada, läbi pesta destilleeritud veega ja seejärel soolhappe vesilahusega ning destilleeritud veega, millele järgneb pesemine kaaliumhüdroksiidi vesilahusega. Seejärel pestakse reagentide jäägid ja moodustunud keemilised ühendid turbast välja ja jäetakse turvas 12 tunniks seisma vesisuspensiooniga. Pärast leotamist turvas kuivatatakse ja vastavalt vajadusele jahvatatakse. Jahvatatud turvas paigutatakse sünteesireaktorisse, juhatakse läbi lämmastik õhu eemaldamiseks ja kui õhk on eemaldatud, siis alustatakse turba termilist lagundamist (nn pürolüüsi) erinevatel temperatuuridel alates 500 kuni 1000°C. Pürolüüsi pikkus võib varieeruda alates 0,5 tunnist kuni 8 tunnini. Seejärel saadud nn süsinikurikas materjal jahutatakse lämmastiku keskkonnas toatemperatuurini, jahvatatakse, lisatakse keemiline või keemilised aktivaatorid (KOH, ZnCl<sub>2</sub> või mõlemad) ja segatakse mehaaniliselt väga hoolikalt. Saadud segu asetatakse sünteesireaktorisse ja eemaldatakse õhk. Seejärel tõstetakse sünteesikolooni temperatuur kas 800, 900, 1000, 1100, 1400 või 1600 °C-ni ja viiakse läbi süsinikurikka materjali keemiline aktiveerimine 2, 4, 6 või 8 tunni vältel. Seejärel puhastatakse süsinikpulber vesinikuga 800°C juures vähemalt 2 tunni jooksul. Pärast reaktsiooni lõppu süsteem jahutatakse lämmastiku atmosfääris toatemperatuurini.

Saadud mikro-mesopoorsetele süsinikpulbritele teostati röntgenstruktuur-, Raman-, fotoelektronspektroskoopia, elektronmikroskoopia ja kõrglahutusega läbiva elektronmikroskoopia (HR-TEM) analüüsid. Leiti, et tegemist on põhiliselt amorfse materjaliga, milles kõrgematel sünteesitemperatuuridel on aset leidnud mõningane grafitiseerumine. Sama tulemus selgus ka HR-TEM elektronenergiakao spektroskoopia tulemustest. Seejärel viidi läbi lämmastiku adsorptsiooni mõõtmised, mille tulemusel leiti, et sõltuvalt sünteesi temperatuurist ja aktiveerimise tingimustest on tegemist kas mikropoorse (madalamad sünteesi ja aktiveerimise temperatuurid kuni 1000°C) või siis mikro-mesopoorseid. Elektrokeerimiste parameetrite määramiseks teostati kas kolmeelektroodsete (materjalide detailseks uurimiseks) või kaheelektroodsete mõõterakkude mõõtmised, millest on lihtne leida sünteesitud materjalide sobivus kas superkondensaatoritesse, Na-ioon- või Li-ioon-patareidesse või polümeerelektrolüütmembraan-kütuselementidesse. Lisaks uuriti ka sünteesitud süsikapulbrite sobivust vesiniku, metaani jt gaaside adsorberitesse.

Leiti, et Eesti hästilagunenud turvas sobib lähteaineks mikro-mesopoorse süsiniku tootmiseks ja kasutamiseks Na-ioon-patareides, kuid kuna grafitiseerituse ulatus/aste on madal, siis ta ei sobi kasutamiseks Li-ioon-patareides. Suure eripinnaga poorseid süsinikmaterjale (eripind kuni 2500 m<sup>2</sup>/g) kasutataksegi ülikõrge energia ja võimsustihedusega elektrit salvestavate seadmete – superkondensaatorite valmistamiseks. Leiti, et superkondensaatoritel on väga hea stabiilsus ja mõõdukas energiamahutuvus. Selleks, et parandada veelgi superkondensaatorite omadusi, on vajalik tõsta materjalide mesopoorset, et kiirendada ionide transporti elektroodides, mis määrab ära elektri salvestamise kiiruse ja seega turbasüsiniku kasutamise võimalused vesiniku ja metaani adsorberite, Li- ja Na-ioon-patareide, polümeerelektrolüütmembraan-kütuselementide valmistamiseks.

Eesti hästilagunenud turbast sünteesiti erineva poorsusega süsinikmaterjalid, mida kasutati elektroodimaterjalidena elektrilise kaksikkihi kondensaatorites ja Na-ioon-patareide negatiivselt laetud elektroodina. Lisaks sellele aktiveeriti saadud süsinikmaterjale  $N=Co=N$  või  $N=Co-Fe=N$  katalüütiliste tsentritega. Teostati sünteesitud materjalide füüsikalise-keemilised analüüsid.

Näidati, et turbast sünteesitud ning järelaktiveeritud materjalide baasil on võimalik koostada keskmise energia- ja võimsustihedusega elektrilise kaksikkihi kondensaatorid. Spetsiaalselt töödeldud osaliselt grafitiseeritud süsinikud sobivad ülihästi Na-ioon-patareide negatiivselt laetud elektroodideks. Antud materjalid näitasid keskpäraseid tulemusi ka polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelementides, kui neid kasutati hapniku redutseerimise katalüsaatoritena.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogiafondis EGF-9407 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9407>)

## Tööstusjäätmete uuskasutus

### Uute põlevkivienergeetika tehnoloogiate mõju tahkete jäätmete omadustele ja taaskasutusele

Eesti põlevkivitööstusest tekib kahte tüüpi jäätmeid: 1) rikastamisel eraldatav aheraine (kuni 6 miljonit tonni aastas); 2) põletamisel tekkivad jäätmed (erinevat tüüpi tuhad). Eesti põlevkivi kasutatakse nii otsepõletamisel elektrijaamades kui põlevkiviõli tootmiseks pürolüüsil. Põlevkivi töötlemine mõlemal juhul moodustub hulgaliselt tahkeid jäätmeid (vastavalt 4-5 ja kuni 1 miljon tonni aastas). Põlevkivi põlemisel tekkivast tuhast kasutatakse vaid umbes 5%, põlevkiviõli tootmisel tekkiv poolkoks ladestatakse tervikuna. Ka põlevkivienergeetika hääbumisel prognoositakse õlitööstuse kestmist lähemateks aastakümneteks. Kuigi Eestis on tegeletud tuhajäätmete ringmajanduse probleemidega aastakümneid, ei ole siiani leitud universaalset lahendust nende suuremahuliseks taaskasutuseks ning põlevkivituhkaid käsitletakse kui jäätmeid, mida piiratud taaskasutuse tingimustes massladestatakse. Samuti on kaevandamise käigus eraldatud aheraine oma koostiselt ja omadustelt valdavalt madala kvaliteediga paekivi, mida samuti ladustatakse jäätmena.

Põlevkivi töötlemiseks rakendatavad tehnoloogiaid on pidevas muutumises ning keevkihis põletamise tehnoloogia rakendamine ning vanade tolmpõletuskatelde sulgemine, samuti ka uute õlitehaste (Petroter, Enefit 280) kasutuselevõtmine on järsult tõstnud madalatemperatuuriliste tuhajäätmete osakaalu üldises tuhavoos.

Nii senine tuhajäätmete ladestustehnoloogia kui ka mitmed potentsiaalsed kasutusvaldkonnad (ehitusmaterjalide tootmine, pinnase stabiliseerimine, kaevanduste tagasitäitmine, kaevandusalade rekultiveerimine) on otseselt seotud tuha tsementeeruvusega. Viimane sõltub kõrgtemperatuurilistes protsessides tekkivate klinkermineraalide sisaldusest põlevkivituhkades. Uute madalama põlemistemperatuuriga tehnoloogiate tulemuseks on suurem efektiivsus ja väiksem CO<sub>2</sub> heide, aga ka madalamad vaba CaO ja sekundaarsete silikaatide - klinkermineraalide sisaldused, mis põhjustavad põlemisjäätmete kõvenemisomaduste märkimisväärset halvenemist.

Projekti peamine eesmärk oli selgitada praegu põlevkivitööstuses rakendatavates põletamisrežiimides tekkivate ja mõõdukalt kõrgendatud temperatuuril töödeldud põlevkivituhkade koostis ja sideainelised omadused ning hinnata põletustemperatuuride mõju sektori heitkogustele. Samuti selgitati hapnikus-põletamise tuhkade omadused ning töötati välja uudsed logistilised skeemid nii aherainele kui ka põlevkivituhkadele.

Projekti põhijäreldused ja soovitused:

1) Erinevatel põletusrežiimidel tekkivate tuhkade koostise ja sideaineliste omaduste määramine kinnitas olulist alanemistendentsi sideaineliste omaduste osas, eriti Enefit280 tuhkade puhul. Samuti on uute tuhkade koostis ja omadused suure varieeruvusega. Iseseisva sideainena on perspektiivi vaid Auvere, Balti Elektriijaama 11 bloki ja Eesti Elektriijaama 8 bloki elektrifiltrituhkadel.

2) Üldtuhkade tugevusomadused on oluliselt madalamad kui elektrifiltrituhkadel ja samuti sisalduvad üldtuhkades jämeda fraktsiooni osised, mistõttu tuleks neid tuhkasid jahvatada, et eemaldada suuremad osised ja eripinna tõusuga aktiveerida tuhka.

3) Mudelkatsed hapnikus põletatud põlevkivi tahkjäätmete kui tulevikutuhkade uurimiseks näitasid, et nende koostis ja omadused ei vii sideaineliste omaduste paranemisele.

4) Näidati, et temperatuuri mõõdukas tõstmine (780°C-ni) võimaldab läbi muutuste faasikoostises Enefit280 tsüklontuhkade sideainelisi omadusi parandada. Samas jääb jämedafraktsioonilise üldtuha kasutamine konventsionaalsetes lahendustes endiselt probleemiks ning tuhkade taaskasutuse osa mastaapseks suurendamiseks on vaja täiendavaid uuringud põletus/jahvatusrežiimide optimeerimise ning uute tehnoloogiate kasutamise võtmes.

5) uute tuhkade omaduste analüüs näitab, et nende materjalide parimate kasutusvõimalustega valdkonnad on teedehitus ja mass-stabiliseerimistegevused, ehitusmaterjalide tootmine, põllumajandus ja sadestatud kaltsiumkarbonaadi (PCC) tootmine. Nende perspektiivsus on logistilisest aspektist põhjendatud suure ja stabiilse nõudlusfunktsiooniga, mis tagab veohinna kogukulu arvestuse vaatenurgast minimaalsed kriitilised mahud.

6) Põlevkivi tootmisjääkide logistikat Eestis kujundab lisaks põlevkivituha ja aheraine madalale omahinnale selle tootmise ja nõudluse geograafiline lahusus ning täiendavalt hulk piiranguid, mis oluliselt kitsendavad veoviiside lõplikku valikut. Optimaalse põlevkivitootmisjääkide logistika kujundamisel on oluline mitte lähtuda ainult materjali ja veokilomeetri maksumusest, vaid arvestada kaasnevate operatsioonidega erinevates lähte- ja sihtkohtades. Need võivad väiksemate veomahtude puhul veokulude kogukulu arvestuses kujundada määravat rolli. Veohinna kogukulu arvestamisel tuleb kasutada täisveoühikuid (tsistern, konteiner, vagun, jne) ning püüda konsolideeritud mahtudes koondada veod ühte piirkonda.

Tulevikuuuringute seisukohalt on perspektiivsem selgitada võrreldavalt suurema eripinnaga putsolaansete tuhkade (nagu näiteks Enefit280 tsüklontuhk) kasutamist nn segasideainete koostiskomponendina.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogiafondis EGF-9408 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9408>)



## Rajatiste geotehnilised probleemid

Ediacara liivakivide-aleuroliitide ja kristalse aluskorra murenemiskooriku kivimite füüsikalise-mehhaanilised, geotehnilised, seismoakustilised ning hüdrogeoloogilised omadused lähtudes Tallinn-Helsingi tunneli rajamisest

Tallinna-Helsingi tunnel on üks kavandatavatest projektidest, mille teostamisel tuleb läbindada Ediacara ladestu liivakivid-aleuroliidid. On teisi huvisid ja projekte nagu näiteks kristalse aluskorra maakide ja kivimite kaevandamine ning pumphüdroakumulatsioonijaama rajamine, mille puhul ei pääse mööda nende kivimite läbindamisest. Kuigi need kivimid on Eesti settekivimitest kõige vanemad, on need vähe-tsementeerunud ja nõrgad, mille tõttu on puursüdame väljatulek nigel ning kivimite koostis ja geotehnilised omadused vähe uuritud. Ka kristalse aluskorra murenemiskooriku omadused ei ole piisavalt uuritud. Samas on Ediacara kivimite puhul tegu Põhja-Eesti jaoks väga olulise põhjaveekihiga, mis on veevarustuses kasutusel eriti just rannikualal, kus muid alternatiive on vähe või puuduvad sootuks.

Alateema peamine eesmärk oli hankida uut teaduslikku infot Ediacara kivimite kohta, et saaks valida keskkonna-sõbralikke ja tehnoloogiliselt innovatiivseid viise geoloogilise läbilõike selle osa läbindamiseks. Kuna Tallinna-Helsingi tunneli suhtes on huvi kõige suurem, siis keskenduti uuringutega Viimsi poolsaarele ja lähiümbrusele, kuid uuringu tulemused on laiendatavad Põhja-Eestile laiemalt.

Projekti käigus läbiviidud tegevused hõlmasid:

- Ediacara ladestu geoloogilise läbilõike täpsustamine puuraukude põhjal, kivimite levik Soome lahes ja Viimsi poolsaarel mere- ja maismaa seismiliste uuringute alusel;
- kivimite füüsikaliste ja geotehniliste omaduste uurimine puursüdame proovides, puuraukude sondeerimisega ning geotehniline modelleerimine;
- kivimite hüdrauliliste parameetrite määramine, veekihtide omavahelised seosed ning ühendused merega.

Uuringute tulemusel selgus, et Ediacara liivakivid-aleuroliidid merepõhjas ei paljandu, vaid on kaetud 1–20 m paksuse Kvaternaari setete kihiga, mille paksus mattunud orgude kohal võib küündida kuni 140 m-ni. Kristalse aluskorra murenemiskoorik trassiala tektooniliselt rikkumata piirkondades settekivimitest katte all on 1–15 m. Aladel (eriti merepõhjas), kus kristalne aluskord avaneb otse Kvaternaari setete all, murenemiskoorik puudub. Seal on aluskorra pind ebatasasem ja silekaljudega kaetud. Tektooniliste rike piirkonnas murenemiskooriku paksus suureneb 50 ja enam meetrini. Rikkevööndis on 4–5 lõhetsooni, mis aluskorra reljeefis eristuvad umbes 20 m sügavuste ja enam kui 100 m laiuste osaliselt viirsavidega täidetud vaonditena. Selgus, et mõningate lõhetsoonide piires on aluskorra kivimid purustatud ja murenenud kuni 40 m sügavuselt. Kui tektooniline rikutus kõrvale jätta, siis sõltub murenemiskooriku paksus ja intensiivsus eelkõige aluskorra kivimite mineraalsest koostisest: graniitsete intrusioonide alal on murenemiskoorik 2–5 m, vilgurikaste gneisside levialal 10–15 m.

Plaanitava Tallinn-Helsingi tunneli alal levivate Ediacara ladestu kivimite litoloogiliseks iseloomustamiseks on kasutatud ligi 40 selles piirkonnas rajatud puuraugu andmestikku. Kivimlasundi füüsikalise-mehaaniliste, geotehniliste ja hüdrogeoloogiliste omaduste iseloomustamiseks kasutati 12 eelnevate uuringute käigus ning 19 käesoleva programmi raames tehtud proovikeha uuringute tulemusi. Planeeritud tunnelialal on Ediacara ladestu kivimid esindatud enamasti äärmiselt nõrkade kuni nõrkade peene- kuni eriteraliste kvarts- ja päevakivi-kvarts liivakivide 50–60 m paksuse lasundiga – Kroodi kihistuga. Selle lasundi all- ja keskosas on üksikuid suhteliselt õhukesi (0,1–1 m) punakaspruuni savika aleuroliidi vahekihte. Küllaltki monotoonse ehitusega Kroodi kihistus on tunnelialal eristatud kaht vägagi sarnaste omadustega kompleksi – alumist ja ülemist.

Kuna enamike tunnelivariantide puhul jääb tunneli tõusuala Viimsi poolsaare aluse Ediacara ja Kambriumi liivakividest-savidest koosneva lasundi piiresse, on vaja oluliselt rohkem teavet selle lasundi ehituse, koostise ning kivimite füüsikalise-mehaaniliste, hüdrogeoloogiliste ja geotehniliste omaduste kohta. Seejuures on vaja arvestada ka seda, et tunneli aktiivne läbindusala ei jääks Viimsi poolsaarel tegutsevate veehaarete mõjupiirkonda.

Merealal, Tallinna madala, Uusmadala ja Viimsi poolsaare lääne- ning idanõlval ning Juminda rikkevööndi piirkonnas seisreaktiivsete meetoditega tehtud uuringute tulemusel tõdeti, et nii Tallinna kui Uusmadala läbilõikes osalevate setete ja kivimite füüsikalise-mehaaniliste, geotehniliste ja hüdrogeoloogiliste omaduste väljaselgitamiseks oleks vaja uuringute järgnevas faasis rajada puurauk, et saada rikkumata struktuuriga puursüdamik. Samuti oleks vajalik rajada puurauk Viimsi poolsaare põhjaossa, et saada puursüdamik Ediacara ladestu Kroodi kihistu äärmiselt ja väga nõrgalt tsementeerunud kvartsliidakividest. Seisreaktiivsete uuringutega koguti täpsustatud andmeid Tallinna ja Muuga lahe akvatooriumi all kulgevate mattunud Kvaternaari setetega (moreenid, liustikujõelised, merelised ja järvelised setted) täitunud orgude kohta. Kuna gaasi sisaldava savilasundi paksus orgude kohal on enamasti üle 15 meetri, mis omakorda takistab seisreaktiivsete signaali levikut, siis ühelgi neil profiilidel ei õnnestunud fikseerida eesmärgiks olnud kristalse aluskorra pinda, kuid mitmel profiilil õnnestus interpreteerida akustilised peegelduspinnad Ediacara liivakividest ja Kambriumi savidest koosneva sette kivimite lasundi sees. Viimsi poolsaare veealuse rannanõlva uurimisel tuleks kasutada senisest suurema 'läbilõigevõimega' seisreaktiivsete meetodit.

Maismaal, Viimsi poolsaare põhjaosa ja Aegna saarel vahelisel tehtud seisreaktiivsete profiilid, andsid hea ülevaate uuringuala geoloogilisest läbilõikest selles piirkonnas. Piirkonnas on palju vanu puurkaeve mille andmed on sageli vastuolulised. Seisreaktiivsete uuringutega fikseeritud peamised peegelduspinnad eraldasid aga hästi Sämi kihistiku pealispinna ja lamami ning kristalse aluskorraga pealispinna. Kuna aluskorra murenemiskoorikus toimub P-lainete kiiruse sujuv kasv, siis ei olnud aluskorra pealispinna reflektor paiguti aga tugev.

Heaks meetodiks huvipakkuva läbilõike uurimiseks oli puuraukude läbilõigete uuringud karotaaži meetodil, mille juures kasutati lisaks traditsioonilistele meetoditele (looduslik gamma, kavernoomeetria, elektromeetria) uudsete meetoditena gamma-gamma karotaaži kivimite tiheduse ja poorsuse määramiseks, optilist telemeetriat 3D kujutise saamiseks puuraugu seinas avanevatest kivimitest ning nähtavate struktuurielementide kallakuse ja suuna määramiseks. P ja S lainete levikiirust määrati kõrgsageduslikku sondiga lühikese intervalli keskmisena ning puuraugugeofoni abil pikema lõigu keskmisena. Häid tulemusi andis optilise telemeetria abil saadud andmestik ja selle töötused. Samas gamma-gamma karotaaži meetodi puhul kivimite

tiheduse ja poorsuse määramisel täheldati mõningaid lahknevusi proovikehade katsetamisel saadud tulemustest.

Üheksa Viimsi poolsaare puurkaevu veetasemete, õhurõhu ja meretaseme detailandmestik oli aluseks veekihtide hüdrauliliste parameetrite ja omavahelise seotuse uurimise aluseks. Veekihtide parameetrite hindamiseks kasutati uutset meetodit, mida Eestis pole varasemalt kasutatud. Kui enamasti määratakse veekihtide parameetreid pumpamiskatsetega, mille käigus kutsutakse kunstlikult esile veetaseme muutus kaevus, siis antud juhul kasutati ära looduslikult esinevaid nähtusi nagu õhurõhk ja maa-looded. Veekihi parameetrite hindamisele lisaks vaadeldi ka merevee ja veekihtide veetasemete omavahelisi seoseid. Uuringute käigus leiti, et veetarbimise mõju ei kandu ühest veekihist teise ehk teisisõnu on veekihid omavahel hästi isoleeritud mitme meetri paksuse sinisavi kihiga. Samas leiti, et veetase ülemises veekihis kõigub sarnaselt merevee tasemega. Sellised nähtavad seosed kinnitavad, et veekihid avanevad ranniku lähedal merepõhjas ning on merega tugevas seoses.

Hüdrogeoloogilised uuringute käigus tõdeti, et kasvava veetarbimisega Viimsi poolsaart ohustab põhjavee sooldumine aluskorrast kerkiva kõrge mineraalsusega vee ja merevee sissetungi tõttu ning seepärast tuleb tunneli projekteerimisel suurt tähelepanu pöörata põhjaveega seotud küsimustele. Kavandatava tunneli läbimõõt koos võimalike veetõrjeks tehtavate injektatsioonidega on lähedane ülemise veekihi paksusele ning seetõttu võib tunnel hakata oluliselt piirama põhjavee liikumist. Sõltuvalt tunneli asukohast puurkaevude suhtes võidakse ära lõigata mageda vee liikumine sisemaalt rannikuäärsete puurkaevude suunas ning sellega intensiivistada merevee sissetungi. Hoolika kavandamisega on selline probleem ennetatav.

Geotehnilise modelleerimisega tõdeti, et tunneli läbindamine Eesti-poolses osas on muutuvate mäendustingimuste tõttu äärmiselt keeruline. Läbindamistehnoloogia valikul tuleb arvestada erinevate kihtide erinevaid füüsikalisi-mehaanilisi ja hüdrogeoloogilisi omadusi ning suuri mäerõhu muutusi. Komplekssetes geoloogilistes tingimustes rajatavate tunnelite puhul rakendatakse praktikas reeglina kombineeritud läbindamisviise. Eesti-poolse tunneliosa kombainiläbindamiseks oleks võimalik kasutada konventsionaalset kombainiläbindamist, mis tagab piisava paindlikkuse geotehnilistelt omadustelt heterogeensete settekivimikomplekside ja aluskorra murenemiskooriku läbindamisel. Mehhaniseeritud meetodi ehk kilpläbinduskombaini TBMi kasutamisel oleks läbindustsükli kestus lühem, kuid pehmete pinnaste läbindamiseks mõeldud kilpkombaine ei ole seni kasutatud suure mäerõhu tingimustes. Autoritele teadaolevalt on veega küllastunud settekivimites EPB TBM tüüpi kombainiga läbindatud maksimaalselt 1,5 MPa suuruse mäerõhu tingimustes. Tallinn-Helsingi tunneli tingimustes on arvutuslik mäerõhk kuni 6,1 MPa, mis on ligi 4 korda suurem kui seni seda tüüpi kombainide konstruktsioonilised parameetrid võimaldavad. Probleemseks kujuneks ka vajalike abitööde, näiteks kombaini näritsa lõiketerade vahetamine, mille käigus inimesed viibiks pikemat aega kompressioonialas. Eesti-poolse portaali läbindamiseks oleks kõige otstarbekam kasutada valiktööorganiga läbinduskombaini, sest läbindavate kihtide madalad survetugevused loovad valikulise tööorganiga kombainile head tingimused töötamiseks efektiivselt kõikides kihtides, välja arvatud kristalne aluskord.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogifondis EGF-9409 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9409>)

## Mõjude analüüs

Eesti peamiste maapõueressursside sotsiaalmajanduslik analüüs: metoodika, olemasoleva informatsiooni kaardistamine ja operatsionaliseerimine

RITA MAARE projekti eesmärgiks on Eesti prioriteetsete maapõueressursside efektiivsemate, keskkonnasõbralikumate ja säästvamate kasutusvõimaluste väljatöötamine. Hinnatavateks maapõueressurssideks on turvas, graptoliitargilliit, rauamaak, fosforiit, Ediacara liivakivi ja põlevkivitööstuse jäätmed.

Projektis uuritud ressursid on väga heterogeensed. Hõlmata püütakse nii tulevikumaavarasid, mida hetkel ei kaevandata ning mille kohta teadmisi napib (fosforiit, graptoliitargilliit, metallilasundid), kui ka hästi uuritud varudega turvast, millele otsitakse kõrgema lisandväärtusega kasutusalasid (käesolevas projektis aktiivsöe tootmine), aga samuti põlevkivi kasutamisel tekkivaid jäätmeid (tuhk, aheraine), millest võiks kujuneda olulised teised ressursid ning Ediacara liivakivi kui ehituskeskkond. Projekti käigus hinnati nimetatud ressurside kohta varasemast olemasolevat ja projektiga lisandunud teadmiste taset.

Uuringu tulemusena selgus, et olemasolevad teadmised Eesti maapõueressursside kohta on varieeruvad, kuid pigem siiski vähesed. Mitmel juhul (Ediacara liivakivi, fosforiit, graptoliitargilliit, metallide genes) on probleemiks varasemate proovide madal kvaliteet, mis ei võimalda anda hinnanguid ressursi täpse paiknemise ja koostise kohta ning sellest tulenevalt ka anda majanduslikku hinnangut.

Ühese hinnangu andmist ressurside töötlemis- ja kasutamisevõimalustega seotud teadmiste ning kaasnevate keskkonna- ja sotsiaalmajanduslike mõjude kohta raskendab nende sõltumine konkreetsest asukohast, tehnoloogiast ja/või kasutusvaldkonnast (nt kas kaevandamisjärgne töötlemine toimub Eestis, millise tehnoloogiaga jms). Selgelt ilmneb aga täiendavate uuringute vajadus nii töötlemisevõimaluste kui nendest lähtuvalt juba keskkonna- ja sotsiaalmajanduslike mõjude osas.

Kõigi käesolevas projektis vaatluse all olnud maapõueressursside puhul on vajalikud edasised uuringud, kuid erineva fookusega.

Põhjalikum aruanne koos lisadega asub Eesti Geoloogiafondis EGF-9403 (<https://fond.egt.ee/fond/egf/9403>)

## Soovitused edasisteks tegevusteks

### **Maapõueressursside väärimine.**

Antud rakendusuring tõi välja mitmed olulised aspektid Eesti potentsiaalsete maapõueressursside (aluskorra maagistumisilmngud, fosforiit, graptoliitargilliit, turvas) kasutamisevõimaluste kohta. Kõigi nende kivimite/setete kasutuspotentsiaali täpsustati erinevate meetoditega, tuues välja nii uusi võimalusi kuid ka nende võimaliku kasutamise seotud kitsendusi. Alljärgnevalt esitame praktilised soovitused, mida arvestada nende maapõueressursside potentsiaalse kasutuselevõtmise planeerimisel.

### **Kirde-Eesti aluskorra metalsed maagistumised.**

1. Olemasolevate teadmiste kohaselt ei ole Jõhvi magnetanomaaliat põhjustava maagikeha kaevandamine vaid rauamaagi saamise eesmärgil majanduslikult otstarbekas, kuid varude kvaliteedi ja suuruse täpsustamisel 2020. aastal teostatud puurimise materjalide käimasoleva analüüsiga võib see hinnang muutuda.
2. Geofüüsikaliste uuringute ning modelleerimise andmetele tuginedes tuleks rajada kaks uuringupuurauku lääneanomaalia maagikeha piiritlemiseks ristuvate kaldpuuraukudena (ellu viidud uute puuaukude planeerimisel ja rajamisel).
3. Aluskorra sulfiidse maagistumise edasiste uuringute fookus peaks lisaks Jõhvi värskete puursüdame analüüsile haarama Uljaste potentsiaalse maagistumispirkonna.

### **Eesti fosforiit.**

1. Et saada Eesti fosforiidi maagist flotatsioonrikastamisel fosforhappe tootmise nõuetele vastavat kontsentrati, on põhjendatud sellise tooraine kaevandamine kus lisandite (MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sisaldus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes on väiksem kui 0,05.
2. Fosforiidimaagi rikastamisel saadud kontsentraat sobib ekstraktsioonfosforhappe valmistamiseks maailmas laialt kasutatud väävelhappelisel lagundamisel pool-dihürdaat protsessis, kuid see meetod tekitab suures koguses raskesti kasutatavaid jäätmeid (nt. fosfokips) ning seetõttu tuleks leida sellel meetodile alternatiive.
3. Toormeressursi maksimaalse kasutamise ja jäätmetekke minimeerimise seisukohast on oluliselt perspektiivsemad fosforiidi soolhappeline või termiline lagundamine, kuid nende tehnoloogiate rakendatavus karbifosforiidi väärimiseks ei ole teada ja need tehnoloogiad vajavad alles väljatöötamist.
4. Haruldaste muldmetallide efektiivsemaks kättesaamiseks tuleb need maagist eraldada enne fosforhappe tootmist.

### **Eesti graptoliitargilliit.**

1. Argilliidi bioleostamine on efektiivne meetod molübdeeni, uraani ja tsiingi eraldamiseks maagist, kui kasutada anaeroobset töötlust koos metaani eraldamisega.
2. Suurt osa huvipakkuvaid metalle on argilliidist võimalik kõrge saagisega eraldada üksnes happelise töötlusteel atsidofiilsete mikroorganismidega.

3. Molübdeeni eraldamisel kivimist on bioleostamise tehnoloogia kasutamine mõeldav läänefaatsiese argilliidist, kus kihipaksused on suuremad, seevastu tsiingi eraldamine on perspektiivsem idafaatsieses, kus metallide kontsentratsioonid on suuremad.
4. Bioleostamise meetod ei sobi vanaadiumi eraldamiseks graptoliitargilliidist, kuigi vanaadiumi varud selles kivimist on märkimisväärsed ja tegemist on suure majandusliku potentsiaaliga akumetalliga.

#### **Turbast aktiveeritud söe tootmine.**

1. Kondensaatorite tootmiseks sobib kasutada Eesti soode hästilagunenud turvas, sellest sünteesitud ning järelaktiveeritud materjalide baasil on võimalik koostada keskmise energia- ja võimsustihedusega elektrilise kaksikkihi kondensaatoreid (EDLC). Oluline aspekt on see, et Eesti turbamaardlate vanem, tugevasti lagunenenud nn mudaturvas jääb seni suuresti kasutamata.
2. Turbast sünteesitud spetsiaalselt töödeldud ja osaliselt grafitiseeritud süsinikud sobivad hästi Na-ioon patareide negatiivselt laetud elektrodideks. Samas ei sobi see materjal kasutamiseks Li-ioon patareides.
3. Turbast sünteesitud süsinikku on ka perspektiivne kasutada vesiniku ja metaani adsorberites selleks, et muuta vesinikutehnoloogia täiesti plahvatuskindlaks igapäevases laiatarbe kasutuses.

#### **Tööstusjäätmete uuskasutus: põlevkivituhad.**

1. Iseseisva sideainena on kasutusperspektiivi ehitusmaterjalide toorainena vaid Auvere, BEJ11 ja EEJ8 elektrifiltrituhkadel. Uute põlevkivitöötuse tehnoloogiate kasutuselevõtuga on tuhmade sideainelised omadused langenud, eriti Enefit280 tuhmade puhul.
2. Üldtuhkades leiduvad jämeda fraktsiooni osised raskendavad selle ehitusmaterjali toorainena kasutamist, mistõttu tuleks neid tuhkasid jahvatada, et eemaldada suuremad osised ja eripinna tõusuga aktiveerida tuhka.
3. Suurema eripinnaga putsolaansed tuhad (Enefit280 tsüklontuhk) võiksid sobida eelkõige segasideainete koostiskomponendina.
4. Tuhmade sideaineliste omaduste parandamine on võimalik põletamistemperatuuri mõõdukal tõstmisel (780 °C-ni).

#### **Rajatiste geotehnilised probleemid: Tallinn-Helsingi tunnel.**

1. Tunneli kavandamisel Viimsi poolsaare lõigus tuleb arvestada sellega, et kavandatav tunnel koos võimalike veetõrjeks tehtavate injektioonidega ei lõikaks ära mageda vee liikumist sisemaalt rannikuäärsete puurkaevude suunas koos sellega intensiivistuva merevee sissetungiga.
2. Alumine põhjaveekiht on ülemisest kihist ja mereveest hästi isoleeritud ja selle läbimisel eeltoodud piirangutega arvestama ei pea.

3. Eesti-poolse tunneliosa kombainläbindamiseks oleks võimalik kasutada konventsionaalset kombainläbindamist, mis tagab piisava paindlikkuse geotehnilistelt omadustelt heterogeensete settekivimikomplekside ja aluskorra murenemiskooriku läbindamisel.
4. Eesti-poolse portaali läbindamiseks oleks kõige otstarbekam kasutada valiktööorganiga läbinduskombaini.