

EESTI FOSFORIITIDE JÄLGELEMENTIDE GEOKEEMILISTEST ISEÄRASUSTEST

Kadri Mikkelsaar

11.06.2015

Eesti fosforiit on tuntud ka kui oobolusliivakivi, mis tekkis ligikaudu 488 miljonit aastat tagasi. Ülem-Kambriumi ja Alam-Ordoviitsiumi piiril paiknev liivakivi sisaldab käsijalgsete karbipoolmeid ja nende osakeste kuhjunit. 1920ndal aastal alustati ulatuslike geoloogiliste uuringutega, mille raames avastati kuus fosforiidimaardlat: Maardu, Tsitre, Aseri, Narva, Toolse ja Rakvere.

Eesti esimene fosforiidi tööstusettevõtte oli Ülgasel, kus alustati fosforiidi allmaakaevandamisega. Pärast Ülgase kaevanduse sulgemist avati uus allmaakaevandus Maardus. 1980ndatel aastatel hakati Eestis aktiivselt arutama fosforiidikaevandamisega kaasneva võivaid keskkonna- ja sotsiaalseid probleeme. Pärast Eesti taasiseseisvumist fosforiidi kaevandamine keelustati. 2014. aastal keelas lisaks kaevandamisele Eesti Vabariigi Valitsus ära ka fosforiidi geoloogilised uuringud, mis uue valitsuse muutumisel 2015. aastal näib olevat lubatud.

Suurimad fosfaatsed kivimid (*phosphate rock*) varud asuvad Marokos ja suurim kaevandaja on Hiina. Hetkel ainsaks fosfaatsed kivimid kaevandajaks Euroopas on Soome, mistõttu peab Euroopa Liit suure osa fosfaatsest kivimist importima mujalt maailmast.

Fosfaatsest kivimist toodetakse põhiliselt fosforväetisi, kuid lisaks kõrgele P_2O_5 sisaldusele leidub kivimist ka haruldasi muldmetalle. Nende haruldaste muldmetallide nõudlus kasvab pidevalt tänu tehnoloogia arengule.

Magistritöö sisuks on Kambriumi-Ordoviitsiumi fosfaatsete kivimite käsijalgsete karbipoolmetite apatiitse komponendi jälgelementide uuring. Töö annab ülevaate fosfaatse kivimi jälgelementide sisaldusest ja võrdleb tulemusi erinevate piirkondade materjaliga.

Kokku on proove 22, millest kaks proovi on retsentsed lingulaadid. Fossiilse materjali proovid on pärit Eestist ja Venemaalt, Leningradi oblastist. Jälgelementide sisalduste leidmisel kasutati ICP-MS analüüsi, mis viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituudis.

Töö peamised eesmärgid olid (1) analüüsida erinevate jälgelementide sisaldusi, (2) võrrelda fossiilse materjali jälgelementide sisaldusi tänapäeva lingulaatide jälgelementide sisaldusega, (3) võrrelda saadud tulemusi teiste maailma piirkondade tulemustega, (4) võrrelda tulemusi erinevate kihistute lõikes, (5) võrrelda tulemusi erinevate käsijalgsete liikide lõikes, (6) anda ülevaade fosfaatse kivimi olukorrast maailmas ja (7) tuua välja põhjendused, kas Eesti fosforiidist on võimalik ning vajalik toota fosforväetisi ning metalle.

Magistritöös saadud tulemused näitavad jälgelementide (sealhulgas haruldaste muldmetallide) sisaldust uuritavas materjalis. Saadud tulemuste põhjal on fossiilse materjali haruldaste muldmetallide sisaldus võrreldes retsentsega kuni 10 000 korda kõrgem. Retsentne lingulaat on praegu elav "fossiil", seega võib eeldada et fossiilse käsijalgse eluajal oli tema aines sarnane retsentsele. Eelnevast lähtuvalt võib eeldada, et fossiil rikastus haruldastest muldmetallidest pärast surma diageneesi käigus. Sarnasusi haruldaste muldmetallide muustris sama liigi lingulaatide koosseisus ei ole, samuti ei ole sarnast muustrit samast litostratigraafilisest üksusest pärit lingulaatide võrdlusel.

Fossiilse materjali proovid on rikastunud haruldastest muldmetallidest kuni 100 korda rohkem kui graptoliit-argilliit ja kuni 10 korda rohkem kui keskmine fosfaatne kivim maailmas. Venemaa proovide teatud haruldaste muldmetallide (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb ja Lu) keskmine sisaldus on Eesti proovide keskmisest sisaldusest natukene kõrgem. Võrreldes Soome (Sokli ja Siilinjärvi), Maroko ja magistritöö proovide andmeid on haruldaste muldmetallide sisaldus töö proovides kuni 70 korda kõrgem.

Fosforväetiste tootmise jäagiks on fosforkips, kuhu koosseisu lähevad ka haruldased muldmetallid. Seega on võimalik fosforväetisi ja haruldasi muldmetalle koos toota. Eesti fosforiidid on madala ohtlike elementide sisaldusega ja kõrge haruldaste metallide sisaldusega, mistõttu on Eesti fosforiidi tootmine fosforväetisteks ja metallideks põhjendatud. Metallide tootmisega tegelev ettevõtte Molycorp Silmet AS asub Eestis, mistõttu on tulevikus nii fosforiidi kaevandamise kui ka töötlemise optimeerimine lihtsustatud.

Võttes arvesse fosfaatse kivimi olukorda maailma turul, poliitikat, Euroopa väheseid varusid ning erinevate fosfaatsete kivimite keemilist koostist, on tuleviku väljavaated Eesti fosforiidi kasutamisel Euroopas parimad.

SOME TRACE ELEMENT GEOCHEMICAL FEATURES OF THE ESTONIAN PHOSPHORITES

Kadri Mikkelsaar

11.06.2015

The master thesis provides an overview of trace element content and variability in phosphate rocks in different regions and origins. The study of shell apatite included analysis of 48 trace elements. The method used in master thesis is ICP Mass Spectrometry. Material of shell apatite of Recent *Lingula anatina* and *Discinisca tenuis* was selected for comparison to the Cambrian-Ordovician brachiopods. 20 brachiopod samples are from Estonia and western Russia. The research was carried out in the Institute of Geology at Tallinn University of Technology.

Based on the comparative study of phosphorites of the Baltic Basin shell apatite and trace element characteristics, the understanding of the following aspects was obtained:

- Cambrian-Ordovician brachiopods compared to the Recent brachiopods are over 10 000 times more enriched with REEs. As for the Recent Lingulas, the Philippines's REE content is lower compared to the Namibia's sample.
- The spectra and content of REEs in the studied material has most likely formed during *post-mortem* diagenesis development of primarily biogenic shell apatite.
- The REE content of phosphate rock is enriched up to 100 times more than the Estonian graptolite argillite.
- The master thesis average values of studied samples are up to 10 times more enriched with all other REEs compared to the world's average marine phosphate rocks. There's a slight higher enrichment with La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb and Lu in Russian samples compared to Estonian samples.
- The master thesis samples REE content is relatively high compared to Moroccan and Finnish phosphate rock contents. Enrichment values of the study's samples are up to 6 times higher than the values of Sokli's phosphate rock and about 20 times higher than the values of Siilinjärvi's phosphate rock. The study's samples are up to 70 times more enriched with REEs compared to Moroccan phosphate rock.
- There are no geological time-based similarities in REE content in the study's samples.

- The comparison on REEs from different species reveals that there are no similarities in REE pattern between the same species.
- It is possible to extract phosphorite and produce phosphorus fertilizers as well as REEs from the fertilizers' "waste". Estonian phosphorites are suitable as a source for phosphorus fertilizers and metal production.
- The content of hazardous elements is lower compared to other phosphate rocks from different regions. Estonian phosphorites are low in Cd and other hazardous elements, at the same time relatively high in total REE content, making them a feasible exploration target worldwide.
- Considering the current problem in EU, the future prospects of Estonian phosphate rock are the best in Europe.