

Metallide leostamine graptoliitargilliidist lämmastikhappe lahustega

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Kristin Kahu (179535LARB)

Juhendaja: Siim Pajusaar, insener, MSc

Kaasjuhendaja: Rutt Hints, teadur, PhD

Õppekava: Maapõueressursid (LARB17)

Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kristin Kahu

[allkirjastatud digitaalselt 05.06.2020]

Töö vastab bakalaureusetööle/magistritööle esitatavatele nõuetele.

Juhendaja: Siim Pajusaar

Töö on lubatud kaitsmisele.

Kaitsmiskomisjoni esimees:

Sisukord

Sissejuhatus.....	6
1. Graptoliitargilliidi geoloogiline taust.....	7
2. Varasem uuritus ja rikastuskatsed	9
3. Proovide võtmine, ettevalmistus ja analüüs.....	10
3.1 Välitööd.....	10
3.2 Proovide ettevalmistus ja analüüsi meetodid	11
3.2.1 Purustamine	11
3.2.2 Lõimise analüüs	11
3.2.3 Kuumtöötlus ja kuumutuskadu	11
3.2.4 XRF ja ICP-MS analüüs	11
4. Leostamiskatsed.....	12
4.1 Katsete läbiviimine.....	12
5. Katsete tulemused	14
5.1 Määratud kuumutuskadod	14
5.2 XRF analüüsi tulemused.....	14
5.3 ICP-MS analüüsi tulemused	16
5.3.1 Uraan	16
5.3.2 Molübdeen ja tsink.....	16
5.3.3 Haruldased muldmetallid – tseerium ja lantaan	17
5.3.4 Arseen, vask ja nikkel.....	18
5.3.5 Plii ja vanaadium.....	19
6. Tulemuste analüüs	20
6.1 Leostumise efektiivsus ja dünaamika	20
6.2 Graptoliitargilliidi leostumise üldised seaduspärasused	21
Kokkuvõte.....	23
Tänuavaldused	24
Kasutatud kirjandus.....	24
Lisad.....	26
Lisa 1. XRF tulemused algproovist.....	26
Lisa 2. ICP-MS tulemused lahustest	27

Annotatsioon

Graptoliitargilliit (GA) on Põhja-Eestis laialdaselt levinud, kohati suurtes kogustes tehnoloogiliselt olulisi metalle sisaldav must kilt ja potentsiaalne tulevikumaavara. Eestis on varasemalt tööstuslikult katsetatud graptoliitargilliidi leostamist väävelhappega uraani rikastamiseks. Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli leida võimalusi graptoliitargilliidis leiduvate metallide leostamiseks lämmastikhappega, mida on seni vähem uuritud. Läbiviidud uuringutes katsetati leostamist töötlemata ja 500°C ning 950°C juures kuumtöödeldud graptoliitargilliidist kontsentreeritud ja lahjendatud lämmastikhappega. Katsete käigus analüüsiti ka metallide leostumise muutust ajas. Leostamistsükli kestuseks oli kokku 168h. Lähtematerjali leostamissaaduste keemilise koostise analüüsiks rakendati röntgenfluorestsents spektromeetriat ja induktiivsisestatud plasma massispektromeetriat. Leostamine HNO₃ lahustega osutus kõige efektiivsemaks muldmetallide tseeriumi ja lantaani, arseeni, vase, nikli ja plii puhul, mille korral saagised ületasid 80%. Nende elementide leostamise efektiivsus varieerus reeglina märgatavalt töötlemata ja kuumtöödeldud materjalis. Uraani ja molübdeeni puhul jäid maksimaalsed saagised 65% juurde. Nagu varasemategi graptoliitargilliidi leostamiskatsete puhul, osutus kõige raskemini leostuvaks vanaadium, mille saagised jäid alla 40%. Kokkuvõtteks võib öelda, et lämmastikhappega lahustega leostamine annab vaadeldud elementide, v.a vanaadiumi, ekstraheerimisel võrreldes varasemate väävelhappega leostamise katsetega sarnaseid tulemusi, seega tuleks põhjalikumalt analüüsida selle meetodi rakendatavust graptoliitargilliidi metallide rikastamiseks.

Abstract

Graptolite argillite, occurring in most of North Estonia, is a metalliferous Tremadocian black shale that contains number of technologically important metals and is thus a potential future resource. Previous attempts to find efficient methods for the mineral processing of these black shales have been mostly concentrated on the extraction of uranium. The aim of the bachelor thesis was to test leaching of enriched metals from graptolite argillite using nitric acid extraction, which is considerably less studied compared to sulfuric acid treatment. The research experiments were carried out with unprocessed and roasted (at 500°C and 950°C) graptolite argillite using concentrated and diluted nitric acids. The efficiency and time dependence of leaching were analyzed. The duration of the full leaching experiment was 168h. X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled mass spectrometry were implemented to analyze the chemical composition of the yields and residues of the leaching experiments. Leaching with nitric acids proved to be the most effective for REEs cerium and lanthanum, arsenic, copper, nickel and lead with the yield more than 80%. With these elements, the effectiveness of leaching varied noticeably in unprocessed and roasted material. The maximum yields of uranium and molybdenum were around 65%. As in previous studies, vanadium was most difficult to leach, reaching the maximum yield less than 40%. In conclusion, leaching of graptolite argillite with nitric acid gave similar outcomes for the targeted metals (except vanadium) as previous leaching experiments with sulfuric acid, so this extraction method should be further analyzed in the future studies.

Sissejuhatus

Eesti graptoliitargilliit (GA) on Kambriumi-Ordoviitsiumi mustade kiltade hulka kuuluv Põhja-Eestis laialdaselt levinud potentsiaalne tulevikumaavara. Orgaanikarikka musta kilda nimi (varasemalt diktüoneemakilt) tuleneb selles esinevatest graptoliitidest nimega *Rhabdinopora flabelliforme*. Lisaks 10-20% orgaanikale sisaldab see ka mitmeid Eestile ja Euroopa Liidule tehnoloogiliselt ja majanduslikult olulisi metalle nagu uraan, molübdeen, vanaadium, tsink ja haruldased muldmetallid (Petersell, 1997).

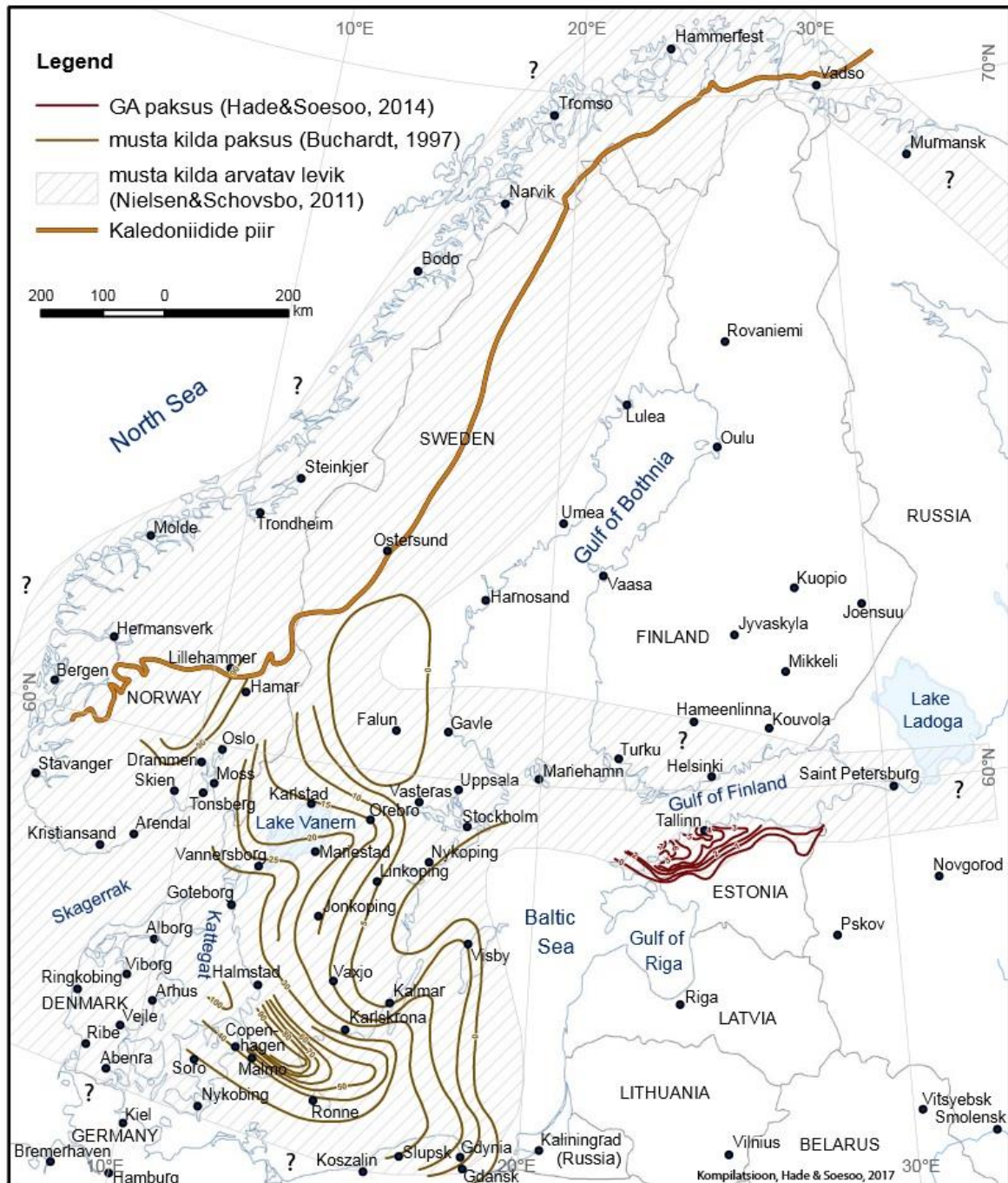
Graptoliitargilliiti kaevandati aastatel 1948-1952 Sillamäel, kuhu rajati uraani tootmiseks katsetehas ja kaevandus. Kokku kaevandati 271,5 tuh t graptoliitargilliiti, milles sisaldus 62,6 t uraani. Kilda keskmine uraanisisaldus oli 360 ppm (Lippmaa & Maremäe, 2000; Lippmaa & Maremäe, 2003; Lippmaa, et al., 2011). Aastatel 1964-1991 eemaldati Maardus 73 mln t GA kihti fosforiidini jõudmiseks ja jäeti kaevandusjäädikena puistangutesse. Graptoliitargilliidi isesüttivus hapniku ja veega kokkupuutes tekitas palju keskkonnaprobleeme (Puura, et al., 1999). Ka looduslikus olekus, olles pinnalähedane ja paljandudes mitmes Põhja-Eesti piirkonnas, on Eesti GA keskkonnaohuks, sest teatud aladel on suur radoonioht (Petersell, et al., 2017). Kuna fosforiidi kaevandamine Eestis on tulevikus potentsiaalne ning selleni jõudmiseks avakaevandamisel tuleb graptoliitargilliit eemaldada, on oluline leida ka viimase jaoks efektiivne rakendusmeetod.

Metallide eraldamiseks maailma erinevatest mustadest kiltadest on kasutatud nii bioleostamist (Watling, 2014) kui traditsioonilist hüdro metallurgilist leostamist happe- ja/või leeliste lahustega. Eestis on varasemalt GA-st uraani rikastamiseks kasutatud väävelhappe töötlust kombineerituna toorme termilise töötlemisega (Lippmaa, et al., 2011). Hüdro metallurgias on laialt levinud leostamine ka lämmastikhappega, mis on tugev oksüdeerija ja annab metallide leostamisel häid tulemusi. Probleemiks on lämmastikhappe suhteliselt kõrgem hind, mistõttu seda kasutatakse sageli kombineerituna väävelhappega (Gupta & Mukherjee, 1990). Leostamist lämmastikhappega on Eesti graptoliitargilliidi puhul uuritud suhteliselt vähe (Petersell, et al., 1979), mistõttu kasutati selles töös tehtud katsetes just lämmastikhapet.

Antud töö eesmärgiks on selgitada lämmastikhappega leostamise potentsiaali Eesti graptoliitargilliidist metallide (peamiselt uraani, molübdeeni ja vanaadiumi, aga ka tsingi ja haruldaste muldmetallide) eraldamiseks, kasutades kontsentreeritud ja lahjendatud lahuseid. Töös kasutatakse nii töötlemata kui kuumtöödeldud graptoliitargilliiti, sest senised uuringud näitavad, et mitmete metallide leostatavus võib suureneeda GA kuumutamisel (Althausen, et al., 1980). Uuringuülesande püstitus lähtub laiemast eesmärgist leida uusi võimalusi GA-s rikastunud metallide tõhusaks ja innovatiivseks väärindamiseks.

1. Graptoliitargilliidi geoloogiline taust

Kesk-Kambriumist kuni Vara-Ordoviitsiumini tekkisid orgaanikarikkad mustad kildad praeguste Rootsi (nn maarjaskilt ehk *Alum shale*), Oslo regiooni, Bornholmi, Eesti (graptoliitargilliit), Poola ja Loode-Venemaa aladele (joonis 1). Kunagised ulatusliku levikuga orgaanikarikkad setted on tänaseks Fennoskandias säilinud vaid laiguti (Andersson, et al., 1985).



Joonis 1. Mustade kiltade levik Baltoskandias ja Fennoskandias (Soesoo & Hade, 2017).

Eesti graptoliitargilliit on Alam-Ordoviitsiumis merelises keskkonnas tekkinud kõrge siirdemetallide ja orgaanikasaldusega must kilt, mis lasub suuremas osas Põhja-Eestis (Hade & Soesoo, 2014).

Soome lahe lõunaosas ja kogu Eesti territooriumil on kristalse aluskorra kivimid kaetud Ediacara (630-542 mln a.t) ja Paleosoikumi (542-251 mln a.t) settekivimitega. Need kivimid koos pealispinnaga on kallutatud lõunasse, ligi 3 m kilomeetri kohta. Põhja-Eestis avanevad maapinnale Kambriumi ajastu (542-488 mln a.t) settekivimid. Kambriumis asus Baltika kontinent lõunapoolkeral üsna külmas parasvöötmes, kus merelistes tingimustes settisid Eesti „sinisavi“ ja hiljem madalamas meres liivakivid (ka oobolusliivakivi ehk fosforiit). Kambriumi kivimite peal lasuvad Ordoviitsiumi (488-443 mln a.t) kivimid, mis on samuti merelise tekkega. Ordoviitsiumi algusperioodil ladestus graptoliitargilliit ja hiljem soojemas kliimas karbonaatsed kivimid koos kukersiidiga (Raukas & Teedumäe, 1997).

Graptoliitargilliit on tumepruuni kuni musta värvusega kõrge orgaanilise ainese sisaldusega (10-20%) settekivim. GA liigitub põlevkivide alla, kuid see ei ole põlevmaavarana majanduslikult otstarbekas kasutada. Lisaks orgaanikale moodustab suurema osa kivimist kvarts, K-päevakivid ja savimineraalid, aga ka püriit, galeniit, sfaleriit ja markasiit. Karbonaatsete ja fosfaatsete mineraalide osakaal on reeglina väike. Mineraalsest koostisest tulenevalt moodustab graptoliitargilliidi keemilisest koostisest valdava osa Si, Al, K (silikaatsed mineraalid) ja Fe ning S (sulfiidsed mineraalid – peamiselt püriit ja markasiit). Lisaks põhielementidele leidub selles mitmeid raskemetalle (Cd, Co, Sb, Pb, Cr, Zn, Ni, Cu, U, V, Mo, As ja Ti), kohati väga kõrgetes kontsentratsioonides (Hade, et al., 2017). Graptoliitargillidid esinevad rikastunud metallid on varasemate uuringute kohaselt seotud peamiselt orgaanikaga ja sulfiididega (Petersell, 1997).

Pakri poolsaare klindiastringus paljanduvat graptoliitargilliiti iseloomustab suhteliselt kõrge kaaliumi ja alumiiniumi sisaldus, peamiselt seotud K-päevakivi esinemisega. Zr, Cr ja Rb sisaldust seostatakse silikaatsete mineraalidega, Cu, Ni, Pb, Zn ja As sulfiidsete iseseisvate mineraalidena või lisandina püriidis. V, U ja Mo seostatakse orgaanikarikastes settekivimites peamiselt orgaanika sisaldusega (Voolma, et al., 2013).

Varasemate uuringute (Pukkonen, 1989; Pukkonen & Rammo, 1992) põhjal võib graptoliitargilliiti jagada kolmeks geokeemiliseks tsooniks – lääne-, kesk- ja idafaatsieseks, kus on metallide kontsentratsioonide horisontaalne jaotumine ja vertikaalne levik erinevad. Tavaliselt on kihi alumises osas oluliste metallide kontsentratsioonid suuremad. Lateraalne (horisontaalne) jaotus näitab, et läänefaatsieses on kõrgeimad V ja Mo kontsentratsioonid ning suurimad U kontsentratsioonid idafaatsieses. Keskfaatsieses on peale Zn metallide sisaldus väiksem (Kivisaar & Menert, 2020).

2. Varasem uuritus ja rikastuskatsed

Eesti graptoliitargilliidiga sarnaseim must kilt on nn maarjaskilt (*Alum Shale*) Rootsis. Maarjaskilda Ranstadi uraanimaardla musta kilda kompleksse väärindamise tehnoloogilist skeemi on loetud mõningate muudatuste sisseviimisel kohaldatavaks ka GA töötlemiseks (Petersell, et al., 1979). Ranstadi meetodis eraldatakse mustast kildast kõigepealt 100-110°C juures 30-50%-se väävelhappe lahusega metallid ning seejärel sünteesitakse metanool. Ranstadi maardlas kasutatud tehnoloogiaga saab maarjaskildast eraldada U 85%, V 65% ja Mo 20% (Sipp Kulli, et al., 2016).

Eestis on GA-d kaevandatud Sillamäe kaevanduses ja maagist eraldati vaid uraani, jättes teised metallid tootmisjääkidesse. Algse tehnoloogia kasutamisel suudeti eraldada keskmiselt 50% kildas olevast uraanist. Kuigi tootmine lõpetati ja hakati toorainet sisse importima, jätkati siiski graptoliitargilliidi töötlemise tehnoloogiate arendamisega laborites. Katsetati leostamist veega ja hüdro metallurgilist töötlust erinevate reagentidega (leostamine väävelhappega, soodaga, kaaliumkloriidi lahusega, ammoniumkarbonaadiga jne) nii töötlemata kui ka 525-600°C juures kuumutatud materjalist, lisaks ka töötlemist rõhu all. Katsetused laborites andsid küll head tulemused, aga uraani kaevandamisel jäid sisaldused nõrgaks ning ei tasunud end ära (Lippmaa & Maremäe, 2003).

Aastatel 1977-1992 katsetati Eesti Geoloogiavalitsuses ja Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituudis GA-st metallide (U, Mo, V) väljaleostumist vee ning nõrkade (5%) leeliste (NaOH) ja hapetega (H₂SO₄, HCl ja HNO₃). Katsete kestuseks oli 4h ja lisaks lähtematerjalile kasutati ka kuumtöödeldud materjali (100 ja 370°C). Tulemuste järgi saadi maksimaalselt kätte 39% uraani (5%-se väävelhappega t=100 C°), 91% molübdeeni ja 24% vanaadiumit (5%-se NaOH-ga t=100 C°). Lämmastikhappega töötlus ei andnud teistega võrreldes paremaid tulemusi (Sipp Kulli, et al., 2016).

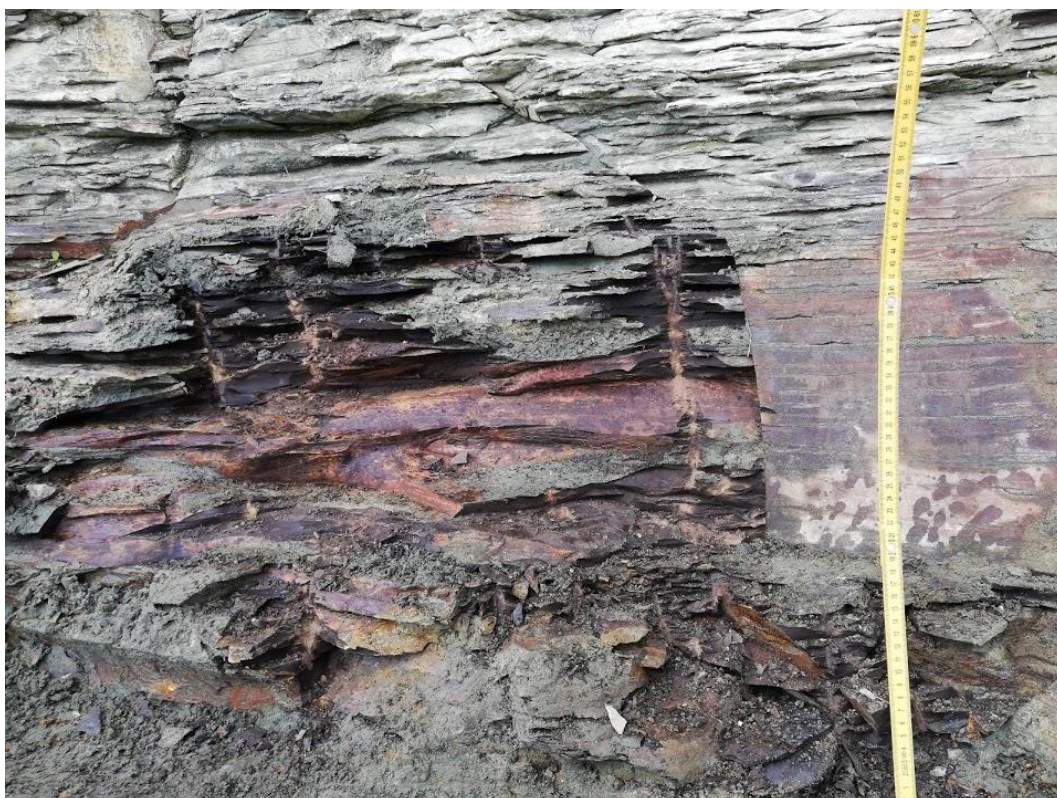
Kõige uuem uuring tehti Eesti Geoloogiakeskuse, Tallinna Tehnikaülikooli ja Tartu Ülikooli koostöös uurimaks bioleostumise kasutusvõimalusi metallide eraldamiseks graptoliitargilliidist. Uuriti metallide leostamist aeroobses ja anaeroobses keskkonnas ning ka metaangaasi eraldamist. Katsete põhjal saadi 50+ päevaga saagiseks 1) anaeroobsel töötlemisel Mo kuni 80%, 2) pärast anaeroobset töötlust aeroobses keskkonnas 1,2-1,5 pH juures Ni ja Zn kuni 100%, As 89%, U 64% ja V 14% (Kivisaar & Menert, 2020).

3. Proovide võtmine, ettevalmistus ja analüüs

3.1 Välitööd

Töös kasutatav materjal võeti Pakri poolsaare Pakerordi pangalt, koordinaatidega 59.376459 N ja 24.036381 E. Kuigi Pakri GA metallide sisaldused on idafaatsiesest väiksemad, on siiski kontsentratsioonide omavahelised suhted tüüpilised keskmisele Eesti graptoliitargilliidile.

Pakri paljand (joonis 2) oli materjali kogumiseks sobilik, sest sealne pankrannik on pidevas uuenemises tänu merevee ja ilmastiku otsesele mõjule, mis tähendab, et saadud materjal oli värske.



Joonis 2. Graptoliitargilliidi paljand Pakril.

Proovimiseks puhastati kõigepealt labidaga piir Kallavere kihistu liivakivide ja Türisalu kihistu graptoliitargilliidi vahel. Edasi puhastati paljand porsunud ja lõhelisest materjalist paljandi seinal, et jõuda nn värske materjalini.

Pärast paljandi puhastamist koguti graptoliitargilliidi proovid kihi alumisest piirist 120 cm kõrguseni 20 cm kaupa. Iga 20 cm tagant võetud proov nummerdati PAKRI 19KK – 01, 02 jne ning pandi eraldi proovikotti, mis omakorda pakendati kilesse ja jäeti proovide ettevalmistamiseni külmkappi, et säiliks proovide looduslik niiskus ning takistatud oleks sulfiidide lagunemine.

3.2 Proovide ettevalmistus ja analüüsi meetodid

Kuna graptoliitargilliidi alumine kiht on metallide (U, V, Mo, Zn, Cu, Pb jt.) sisalduselt rikkam (Voolma, et al., 2013; Hints, et al., 2014), siis otsustati töös läbi viia katsed Pakri paljandist saadud 0-40 cm materjaliga.

3.2.1 Purustamine

Kõigepealt purustati Pakri alumiste kihtide (proovid 01 ja 02) materjal jämepurustis 20 mm astmega. Seejärel võeti mõlemast proovist umbes veerand materjali kogusest ja segati omavahel poolituskastide abil läbi. Kokku segatud proov jagati omakorda kaheks, millest üks osa jäi algprooviks ja teine tagavaraks. Algproov kuivas 105°C juures konstantse massini ning seejärel peenestati volframkarbiid-litterveskis peenfraktsiooniks tsükliga 1,5 min.

3.2.2 Lõimise analüüs

Pärast jahvatamist segati algproov käsitsi veelkord läbi ja seejärel tehti lõimise analüüs kasutades Partica *laser scattering particle size distribution analyser* LA-95DV2. Proovi ettevalmistuseks segati mõnisada mg proovi 0,1%-se naatriumpürofosfaadi lahusega. Lõimise analüüsi tulemused näitasid, et materjali terasuurused olid fraktsioonis 0,1-175 µm, millest valdav osa vahemikus 2-10 µm.

3.2.3 Kuumtöötlus ja kuumutuskadu

Katsete materjal kuumutati muhvelahjus 500°C ja 950°C juures hapniku juuresolekul. Kuumutustsükli kestuseks oli 4h, millele eelnes soovitud temperatuuri saavutamine ahjus 2h vältel. Kuumutuskadod määrati 500 °C ja 950 °C juures gravimeetriliselt. Kadod määrati algproovist ja kõigist leostumisjääkidest eraldi. Kuumutuskao määramine 500°C juures lubab hinnata orgaanika sisaldust proovis ning 950°C juures kuumutamine on vajalik XRF analüüsi juures kerge maatriksi hindamiseks.

3.2.4 XRF ja ICP-MS analüüs

Algmaterjali, kuumtöödeldud proovide ja tahkete leostumisjääkide keemilise koostise ja sisalduste määramisel kasutati Bruker S4 Pioneer röntgenfluorestsents spektromeetrit (XRF). Algmaterjalist võeti kahest kohast ligikaudu 10 g proovi ning märgjahvatati destilleeritud veega litterveskis 3 min. Proovid seisis kuivatuskapis 105°C juures konstantse massi saavutamiseni ning seejärel pressiti nendest XRF analüüsiks tabletid. Edasi märgjahvatati ja pressiti XRF analüüsiks osa 500°C ja 950°C juures kuumutatud proovist. Ülejäänud osa kuumutatud proovidest jäi leostumiskatseteks. Leostumiskatsete jäägid loputati destilleeritud veega pärast happelahuse eemaldamist, tsentrifuugiti ning kuivatati 105°C juures. Seejärel analüüsiti jääke XRF meetodiga.

Happelahusesse välja leostunud metallisisalduste analüüsiks kasutati induktiivsisestatud plasma massispektromeetrit Thermo Scientific XSeries 2 (ICP-MS). Leostumiskatsete jooksul võeti pipetiga igast lahusest 5 ml proovid, mida analüüsiti ICP-MS meetodiga.

4. Leostamiskatsed

Leostamiskatsed viidi läbi töötlemata ja 500°C ning 950°C juures kuumutatud materjaliga. Kuumutamisel 500°C juures eeldati kogu orgaanika oksüdeerumist ning 950°C juures karbonaatsete ja sulfiidsete faaside lagunemist. Katseteks kasutatud purustatud Pakri graptoliitargilliidi lõimises valdasid osakesed vahemikus 2-10 µm. Leostamisel kasutati kontsentreeritud (65%) ja lahjendatud kahemolaarset lämmastikhapet. Leostumiskatsete eesmärgiks oli analüüsida töötlemata ja kuumtöödeldud graptoliitargilliidi leostumise dünaamikat ning saagist kontsentreeritud ja lahjendatud väävelhappe lahuste korral.

4.1 Katsete läbiviimine

Materjalid asetati kuude katseklaasi, igasse 10 g (950°C juures kuumutatud proovi oli vähem ja koguseks saadi katseklaasi 7,63 g), ning alustati leostamiskatsetega (joonis 3).



Joonis 3. Segatud katseklaasid pärast proovivõttu lahusest.

Kolme kuiva proovi peale valati esialgu 20 ml 65% kontsentreeritud HNO₃-e (joonis 4).



Joonis 4. Kontsentreeritud happe lisamine (paremal) ja reaktsioon graptoliitargilliidiga (vasakul).

15 min pärast lisati katseklaasi destilleeritud vett 150 ml-ni (eeldades, et kontsentreeritud happega toimub reaktsioon kiiresti ja 15 minutit on piisav aeg suurema osa elementide leostumiseks). Ülejäänud kolme kuiva proovi peale valati 150 ml kahemolaarset HNO_3 -e.

Lahusest võeti proovid 24h, 72h ja 7 päeva möödudes happe lisamisest (joonis 5). Proovid võeti pipetiga ning see pesti enne järgmist proovivõttu kraaniveega ja loputati destilleeritud veega. Võetud 5 ml proovid lahjendati enne ICP-MP analüüsi viimist 4 korda.



Joonis 5. Proovi võtmine lahusest ICP-MS analüüsi jaoks.

Pärast esmaseid tulemusi tehti lisakatse, mille käigus hoiti algproovi materjal 18h kahemolaarses lämmastikhappes. Pärast analüüsiti leostamisjärgis elementide sisaldusi XRF meetodil (selles katses ICP-MS analüüsi ei tehtud).

5. Katsete tulemused

Leostamise saagis arvutati tahke leostamisjäägi ja lähtematerjali XRF analüüsidel leitud sisalduste põhjal. Lahuste ICP-MS analüüside põhjal saadi teada elementide leostumise ajalised trendid erinevate katseparameetrite (lahuste ja materjalide kombinatsioonide) korral.

Töös käsitleti järgmiste metallide leostumist: U, V, Mo, Ce, La, Zn, As, Cu, Ni ja Pb.

5.1 Määratud kuumutuskadod

Kuumutuskadod (tabel 1) määrati enne katseid algproovidest ja pärast katseid tahketest jääkidest. Tulemused näitavad, et töötlemata materjali kuumutuskadod olid enne ja pärast happega leostamist samas suurusjärgus. Kuumutuskadu 500°C juures näitab peamiselt graptoliitargilliidi orgaanikasisaldust ning täiendavad kadod 950°C juures on seotud väevli eraldumisega sulfiidide ja sulfaatide lagunemisel. Mõõdetud väärtused jäävad samasse vahemikku kui eelnevalt Pakri graptoliitargilliidi jaoks leitud väärtused (Hade, et al., 2017).

Tabel 1. Kuumutuskadod algproovist ja tahketest leostumisjääkidest.

kuumutuskadu	kk 500 °C	kk 950 °C
algproov	21,4%	24,3%
algproov lj HNO3-C	22,1%	23,2%
algproov lj HNO3-2M	23,7%	24,7%
500 °C lj HNO3-C	0,5%	1,6%
500 °C lj HNO3-2M	0,5%	1,7%
950 °C lj HNO3-C	0,2%	0,3%
950 °C lj HNO3-2M	0,4%	0,6%

5.2 XRF analüüsi tulemused

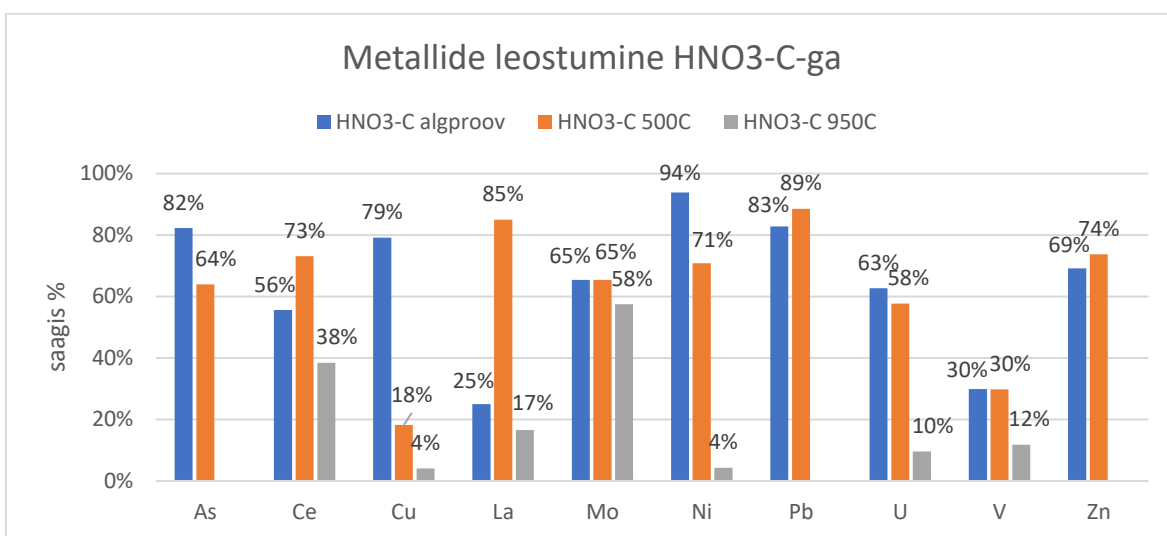
Töötlemata ja kuumtöödeldud GA XRF analüüside põhjal leitud elementide sisaldused on toodud tabelis 2 ja lisas 1. Eelnevate uuringute (Hade, et al., 2017) tulemused näitavad, et keskmine elementide sisaldus Pakri graptoliitargilliidis on: U 80,5-102 ppm; Mo 100-200 ppm; Pb 119-128 ppm; Zn 39-109 ppm ja V 679-699 ppm. Antud töö katsematerjali metallide kontsentratsioonid on neist väärtustest mõnevõrra kõrgemad, kuid vastavad graptoliitargilliidi läbilõike alumise metalliderikkama osa sisaldustele (Voolma, et al., 2013). Väevli sisaldus langes 2,54%-lt algproovis 1,14%-ni 500°C juures kuumutamisel ning 0,07%-ni 950°C juures kuumutamisel, millest saab järeldada väevliühendite väljalendumist kõrgematel temperatuuridel.

Tabel 2. Vaadeldud elementide sisaldused algmaterjalides XRF analüüsi järgi (kogu tabel lisas 1).

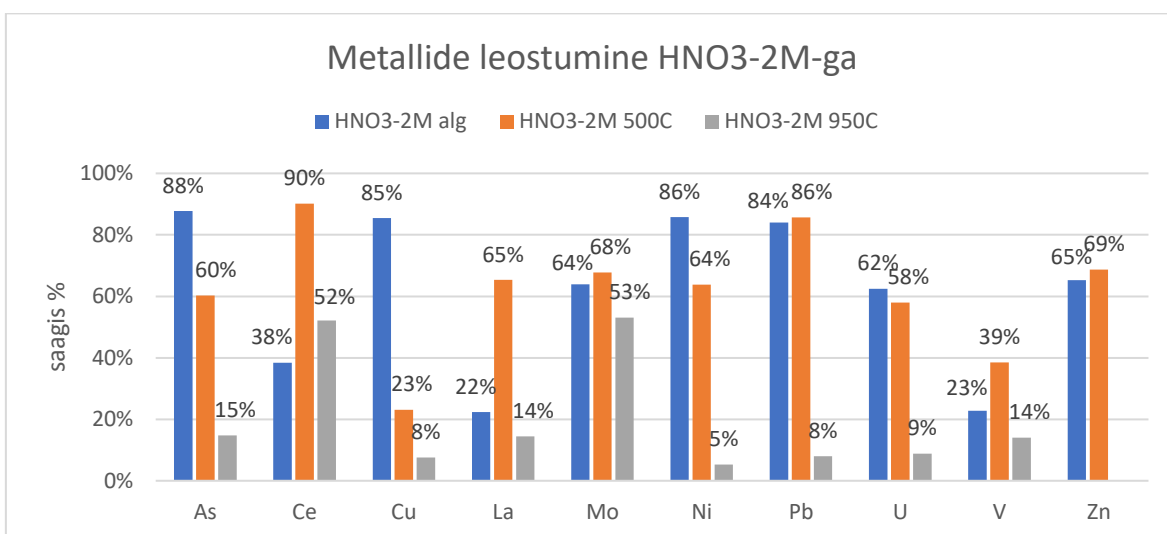
element	S (%)	As (PPM)	Ce (PPM)	Cu (PPM)	La (PPM)	Mo (PPM)
algproov	2,54	68	58	94	37	245
500 °C	1,14	100	75	130	46	328
950 °C	0,07	94	98	146	49	330

element	Ni (PPM)	Pb (PPM)	U (PPM)	V (PPM)	Zn (PPM)
algproov	159	102	99	980	35
500 °C	231	138	120	1244	53
950 °C	217	140	141	1293	55

Joonistel 8 ja 9 on näha vaadeldud elementide lõppsaagised peale 7 päeva leostamist kontsentreeritud ja lahjendatud happega (lisa 2). Joonistelt on näha, et erineva kontsentratsiooniga happelahused käitusid vaadeldud elementidega üsna sarnaselt ja leostumise erinev tulemuslikkus sõltus peamiselt sellest, kas tegemist oli termiliselt töötlemata või töödeldud materjaliga. Happelahuse kontsentratsioonist tingitud suurimad väljaleostumise erinevused on täheldatavad Ce, La ja Cu puhul. Valdavalt saadi parimad tulemused HNO₃-2M lahusega.



Joonis 6. Metallide väljaleostumine kontsentreeritud lämmastikhapet kasutades. Saagis on leitud 168h leostamiskatse tahke jäägi ja lähtematerjali sisalduste põhjal.



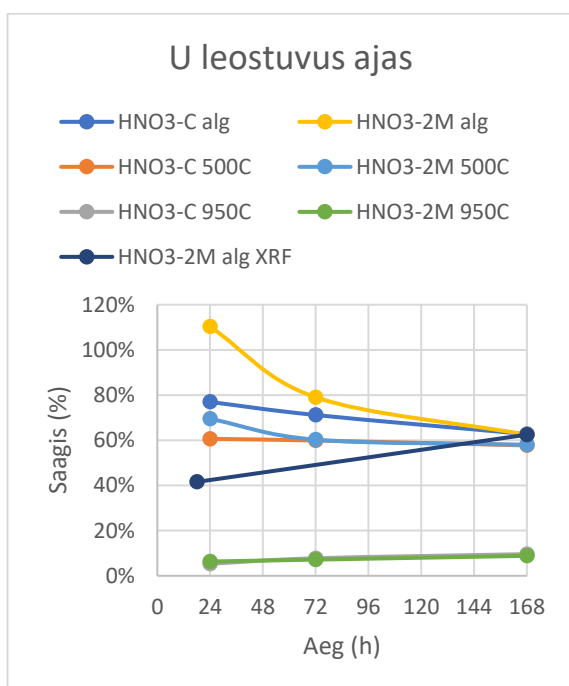
Joonis 7. Metallide väljaleostumine lahjendatud lämmastikhapet kasutades. Saagis on leitud 168h leostamiskatse tahke jäägi ja lähtematerjali sisalduste põhjal.

5.3 ICP-MS analüüsi tulemused

Ekstraktide ICP-MS analüüsi tulemuste põhjal koostati graafikud elementide sisalduste muutusest ajas, et selgitada leostumise dünaamikat.

5.3.1 Uraan

Joonisel 10 on näha uraani leostumist ajas töötlemata algmaterjalist HNO₃-2M happega nii XRF kui ICP-MS analüüsi põhjal. XRF analüüsi tulemused saadi 18h ja 7 päeva kestnud leostamiskatse tahketest jääkidest. Viimaste kohaselt lahustus 18h jooksul välja 42% ja 7 päeva möödudes 62% uraanist. Joonisel on ühtlasi näha uraani leostumist ekstraktide ICP-MS analüüsi tulemuste põhjal. Viimastele vastavalt olid uraani saagised suurimad esimese 24h pärast, kuid langesid seejärel ja ühtlustusid 58-63% juures 7 päeva möödudes.

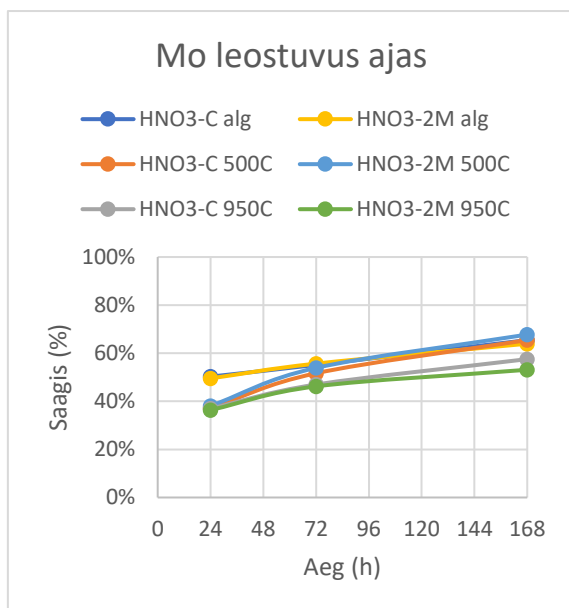


Joonis 8. Uraani leostumine ajas. Lisatud ka XRF meetodil saadud sisaldused 18h järel.

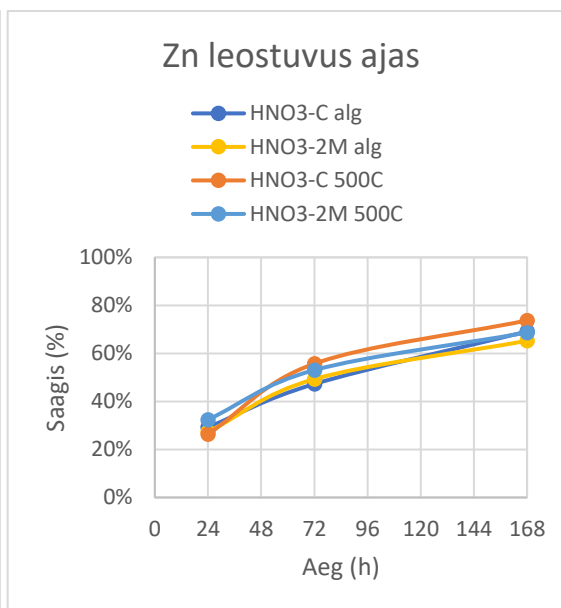
5.1.2 Molübdeen ja tsink

Joonistel 11 ja 12 on näha molübdeeni ja tsingi leostumist ajas. Mõlema elemendi puhul saadi sarnased tulemused nii alg- kui 500°C juures kuumutatud materjalist mõlemasse lahusesse. Molübdeeni saagis oli pärast 7 päeva vahemikus 65-68% ja tsingil 65-74%. Mõlema metalli puhul saavutati parim tulemus 500°C juures kuumutatud materjalist, molübdeeni 68% HNO₃-2M lahusesse ja tsingil 74% HNO₃-C lahusesse (kusjuures ka 69% HNO₃-2M lahusesse). Märkimisväärne erinevus on aga täheldatav kahe metalli leostumise ajalistes trendides. Mo suhtelise leostumise

intensiivsus oli märgatavalt kõrgem katse esimese 24h jooksul võrreldes tsingiga, kuid viimase eraldumine lahusesse jätkus aktiivselt vähemalt esimese 72h vältel ning ka pärast seda.



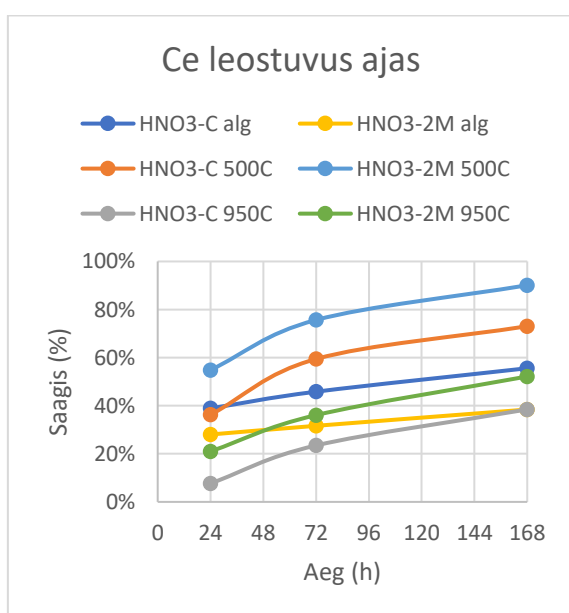
Joonis 9. Molübdeeni leostuvus ajas.



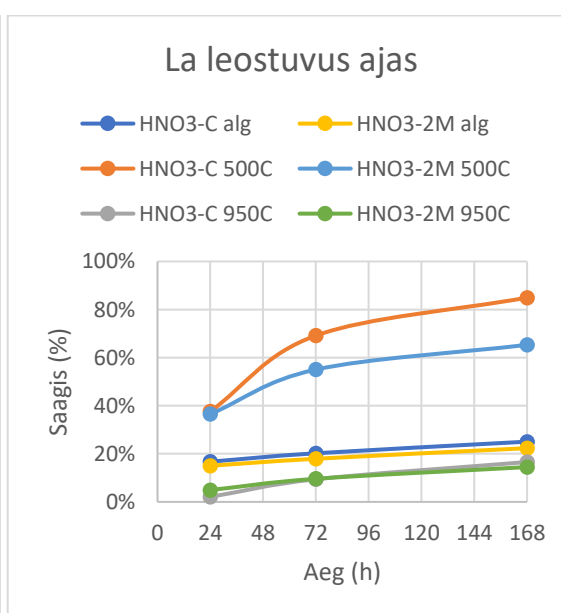
Joonis 10. Tsingi leostuvus ajas.

5.1.3 Haruldased muldmetallid – tseerium ja lantaan

Joonised 13 ja 14 illustreerivad tseeriumi ja lantaani leostumist ajas. Mõlema haruldase muldmetalli puhul leostus välja rohkem metalli 500°C juures kuumutatud materjalist. Tseerium leostus paremini HNO₃-2M happelahusesse (parim tulemus 90%), lantaani eraldumine oli efektiivsem HNO₃-C happelahusesse (parim tulemus 85%). Mõlemad tulemused saavutati 7 päevaga.



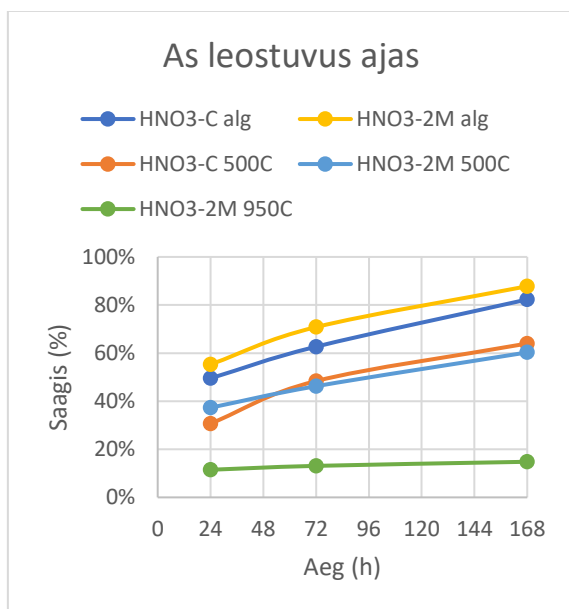
Joonis 11. Tseeriumi leostuvus ajas.



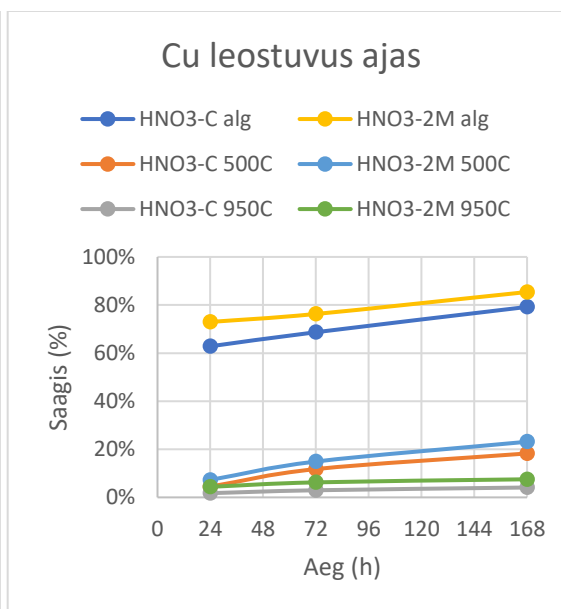
Joonis 12. Lantaani leostuvus ajas.

5.1.4 Arseen, vask ja nikkel

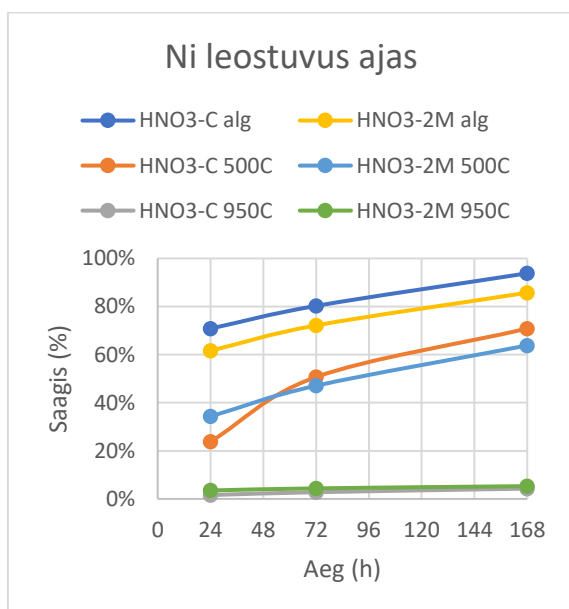
Joonistel 15, 16 ja 17 on näha arseeni, vase ja nikli leostumine ajas. Nende elementide puhul oli märgata parem ekstraheeritavus pigem töötlemata kui kuumutatud materjalist. Arseeni ja vase parimad tulemused saavutati HNO₃-2M lahusesse, vastavalt 88% ja 85%. Nikli puhul saavutas parima tulemuse 94% HNO₃-C lahuse, aga ka HNO₃-2M lahusesse saadi hea tulemus - 86%.



Joonis 13. Arseeni leostuvus ajas.



Joonis 14. Vase leostuvus ajas.

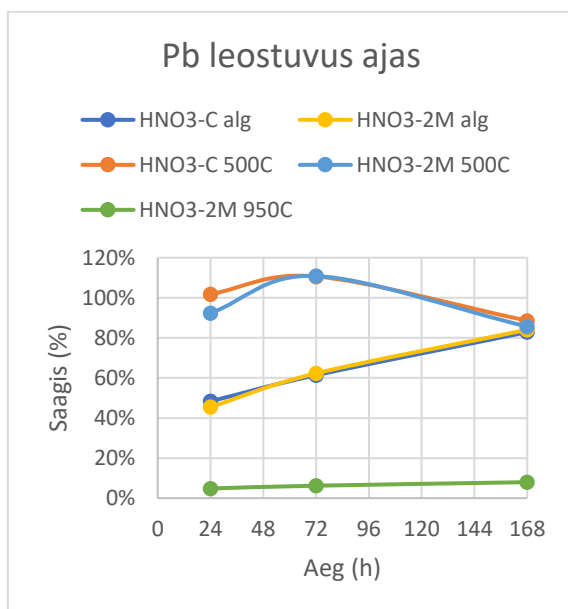


Joonis 15. Nikli leostuvus ajas.

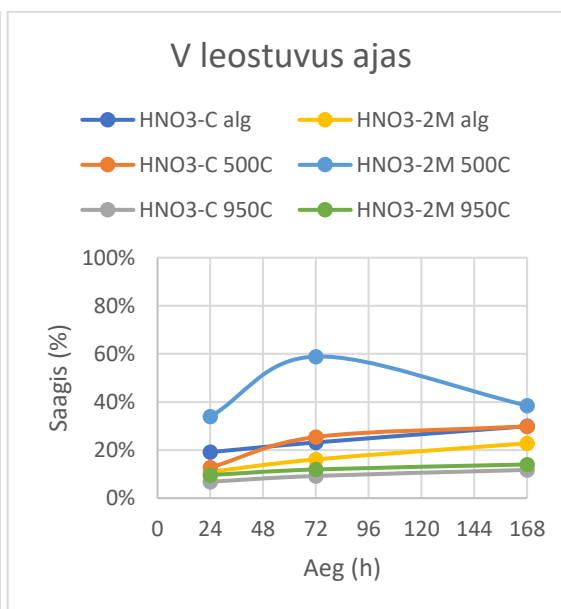
5.1.5 Plii ja vanaadium

Joonisel 18 on näha plii leostumistrende ajas. Plii puhul olenes leostamise efektiivsus selgelt materjali eeltöötlustest ja mõnel määral ka katse kestusest. Kõige paremad saagised (Pb täieliku leostumisega lahusesse) saadi 500°C juures kuumutatud materjalist 72h möödudes, aga pärast seda hakkas metalli saagis lahustes langema ja ühtlustus pärast 7 päeva algproovist saadud tulemustega, jäädes vahemikku 86-89%. Näidatud 100% kõrgemad sisaldused joonisel 18 tulenevad ilmselt asjaolust, et ICP-MS analüüside kalibreerimiseks puudusid sobivad standardid.

Joonis 19 illustreerib vanaadiumi leostumist ajas. Nagu ka plii puhul, saadi kõige suurem saagis (59%) 72h möödudes. See saavutati 500°C juures kuumutatud materjalist HNO₃-2M lahusesse. Tegemist on üksiktulemusega, mis hälbib üldistest leostumistrendidest. Vanaadiumi kontsentratsioon selles lahuses langes 7 päeva möödudes 39%-ni, jäädes siiski parimaks saagiseks. Teiste testide puhul metalli sisaldus ajas kasvas, tõustes 7 päevaga maksimaalselt 30%-ni.



Joonis 16. Plii leostuvus ajas.



Joonis 17. Vanaadiumi leostuvus ajas.

6. Tulemuste analüüs

6.1 Leostumise efektiivsus ja dünaamika

Leostumise efektiivsust ja dünaamikat arvestades võib läbiviidud katsete põhjal eristada mitut erinevat tüüpi sõltuvust.

1. Sõltuvus ainult materjalist (algproov vs 500 °C) – As, Cu ja Ni

Arseen, vask ja nikkel leostusid välja selgelt paremini töötlemata materjalist ja 7 päeva möödudes saadi kõigi puhul väga hea saagis vahemikus 85-94%. Arseni ja nikli puhul saadi ka keskmiselt head tulemused (60%) 500°C juures kuumutatud materjalist, kuid 950°C juures kuumutatud materjalist oli välja leostumine pea olematu. Lahuse kontsentratsioon suuri erinevusi ei põhjustanud, seega nende elementide koos eraldamiseks oleks tõhusam kasutada lahjendatud kahemolaarset lämmastikhapet. Tulemused on võrreldavad bioleostamisega saavutatud saagistega, kuid viimased saadi palju pikemal leostamistsükli.

2. Sõltuvus lahuse tüübist ja materjali eeltöötlustest – U, Ce ja La

ICP-MS tulemuste põhjal eraldus uraani lahusesse esimese 24h jooksul kõige rohkem ja sisaldus hakkas seejärel lahuses langema. Varasemate uuringute kohaselt peaks uraan olema graptoliitargilliidis seotud suuremas osas orgaanikaga ja lahustuma hästi oksüdeerivates tingimustes (Kivisaar & Menert, 2020). Uraanisalduse vähenemine katselahuses võis olla seotud näiteks uute uraaniühendite tekkega lahuses ning viimaste adsorbeerumisega katseklaasi seintele. Lisakatse XRF tulemuste põhjal siiski uraani väljaleostumine ajas kasvas 42%-lt 18h järel 62%-ni 7 päeva möödudes. Nii XRF kui ICP-MS analüüsi tulemuste kvaliteedis ei ole alust kahelda ja erinevate tulemuste saamise tõttu võiks selle elemendiga viia läbi edasised katsed. Pärast 7 päeva ühtlustus uraani saagis nii alg- kui 500°C juures kuumutatud materjalist mõlemas happelahuses 58-63%-ni, saavutades sama hea tulemuse kui ajaliselt palju pikema bioleostamisega ja ka varasemate tehnoloogiatega Sillamäel.

Haruldased muldmetallid tseerium ja lantaan leostusid välja paremini 500°C juures kuumutatud materjalist. Tseeriumi saagis oli parim kahemolaarset lämmastikhapet kasutades, maksimaalselt 90%. Lantaani leostus paremini kontsentreeritud lämmastikhappega töötlemisel, maksimaalselt 85%, olles ka ainuke element, mille puhul oli märgatavalt parem tulemus kontsentreeritud happega töötlemisel. Tseeriumi puhul oli väljaleostuvus sama hea nii algmaterjalist kui 950°C juures kuumutatud materjalist.

3. Sõltuvus materjali eeltöötlustest ja ajast (leostumise ajaline intensiivsus varieerub) – Pb

Plii puhul oli märgata leostumise efektiivsuse erinevusi eelkõige materjalist, aga ka ja ajast sõltuvalt. Kõige paremad tulemused (kuni Pb täieliku väljalahustumiseni) saadi 500°C juures kuumutatud materjalist kolme päeva jooksul. 7 päeva möödudes olid töötlemata ja 500 °C juures kuumutatud materjalist saadud tulemused ühtlustunud, jäädes vahemikku 86-89%. Plii puhul oli näha kõige

paremini leostumise dünaamikat materjali eeltöötlustest sõltuvalt, kus kuni 500°C-ni kuumtöödeldud materjal parandas märgatavalt leostumise efektiivsust.

4. Sõltuvus lahuse tüübist, materjali eeltöötlustest ja ajast (üks kombinatsioon oli märgatavalt parem) – V

Vanaadiumi leostumisel oli näha, et elementi eraldus lahusesse üldiselt vähe – kuni 30%. Erandiks oli 500°C juures kuumutatud materjal HNO₃-2M happelahuses, millest leostus välja 72h möödudes isegi 59% ning seejärel langes saagis 7 päeva möödudes 39%-ni, jäädes siiski parimaks tulemuseks. 59%-ne saagis oli üksiktulemus ja suure hälbega võrreldes kõigi teiste kombinatsioonidega, seega tegemist võib olla ka analüütilise probleemiga. Vanaadiumi üldiselt madal saagis kattub varasemate leostumisuuringute tulemustega (Petersell, et al., 1979). Kuna oletatavalt on vähemalt osa vanaadiumist GA-s seotud metallorgaanilistesse kompleksidesse (Lippmaa, et al., 2011), siis ootuspäraselt sai seda paremini eraldada kuumutatud materjalist, kus orgaanika oli eelneval termilisel töötlusel lagundatud. Kuumutuskao tulemused kinnitavad, et orgaanika oksüdeerumine graptoliitargilliidis toimus temperatuuridel alla 500°C. Aluproovi tahkete leostumisjäakide kuumutuskao järgi võib oletada, et lämmastikhappe lahused ei reageerinud aktiivselt GA orgaanikaga ja seetõttu jäi ka vanaadiumi eraldumine termiliselt töötlemata proovidest tagasihoidlikumaks. Siiski saadi parem saagis kiirema aja jooksul kui bioleostamisega (Kivisaar & Menert, 2020) ja ka varasemate leostamiskatsetega (Petersell, et al., 1979).

5. Sõltuvus puudub (kõik kombinatsioonid olid sarnaste tulemustega) – Mo, Zn

Molübdeeni ja tsiingi puhul ei mõjutanud leostumise saagist olulisel määral materjali eeltöötlus ega lahuse tüüp. 7 päevaga saadi molübdeeni saagiseks 65-68% ja tsiingil 65-74%, seega need elemendid leostusid lämmastikhappega võrdlemisi hästi. Molübdeeni sai arvestatavas koguses ka 950°C juures kuumutatud materjalist nagu ka varasematel uuringutel (Althausen, et al., 1980). Molübdeeni puhul on ka näha seda, et reaktsioonil happega leostus koheselt suurem osa metalli juba katse esimese 24h jooksul ning seejärel leostumise intensiivsus aeglustus. Tsiingi intensiivne leostumine jätkus pea kogu katse vältel, eriti esimese 72h jooksul.

6.2 Graptoliitargilliidi leostumise üldised seaduspärasused

Zn, Cu, Ni, As ja Pb on graptoliitargilliidis valdavalt seotud sulfiidsetesse mineraalidesse, millest mitmed lahustuvad hapnikurikas happelises keskkonnas suhteliselt hästi, seega on nende hea saagis leostamisel ootuspärane.

Katsete põhjal leiti, et pigem määrab saagise iga konkreetse metalli puhul see, kas leostada välja teda eelnevalt töötlemata või kuumtöödeldud materjalist. V, Mo, Zn, Pb ja haruldased muldmetallid leostusid paremini 500°C juures kuumtöödeldud materjalist ja U, As, Cu ning Ni töötlemata materjalist. 950°C juures ei leostunud välja arvestatavas koguses ühtegi elementi peale molübdeeni, mis viitab sellele, et temperatuuride vahemikus 500°C-950°C toimuvate muutuste käigus seotakse metallid mitteleostuvatesse faasidesse. Vastupidiselt ootustele saadi leostamise

efektiivsust võrreldes enamjaolt paremad tulemused GA lahja kahemolaarse lämmastikhappega töötlemisel.

Võib öelda, et lämmastikhape on metallide leostamisel suhteliselt tõhus ja vaadeldud elementide puhul efektiivne (va vanaadium). Saadud katsetulemuste põhjal saab öelda, et rikastamisel tuleks mõelda kaheastmelisele leostamisele, mille esimeses järgus ekstraheeritakse osa elemente kuumutamata materjalist ja teises järgus termiliselt töödeldud materjalist, kasutades mõlemal juhul lahjendatud lämmastikhapet.

Kokkuvõte

Antud töös viidi läbi laboratoorsed leostumiskatsed metallide eraldamiseks töötlemata ning 500°C ja 950°C juures kuumtöödeldud graptoliitargilliidist. Kasutati kontsentreeritud ja lahjendatud kahemolaarset lämmastikhapet. Läbiviidud katsetel dokumenteeriti vaadeldavate metallide leostumise dünaamikat 7-päevase leostamistsükli vältel. Katsetes kasutatud peenestatud graptoliitargilliidi osakeste suurus oli peamiselt vahemikus 2-10 µm. Määratud kuumutuskaos järgi töötlemata proovist oli töös kasutatud graptoliitargilliidi orgaanikasisaldus 21,4%.

Leostumise parimad saagised elementide kaupa on: vanaadiumi kuni 40%, uraani kuni 100% 24-tunnise leostamise järel ja 63% 7-päevase leostamistsükli lõpuks, molübdeeni 68%, tsinki 74%, tseeriumi 90%, lantaani 85%, pliid 89%, arseeni 88%, niklit 94% ja vaske 85%.

Leiti, et elementide leostumise efektiivsus sõltus olulisel määral materjali eeltötlusest ja üksikute metallide (tseerium, lantaan, vask) puhul ka lahuse kontsentratsioonist. Üldiselt kasvas elementide väljaleostumine lahusesse ajas kogu katse jooksul, va uraani, plii ja vanaadiumi puhul, kus oli näha sisalduste tõusu katse esimeses faasis, millele järgnes mõningane sisalduste langus, viidates võimalikele küllastunud lahuste tekkele. Samas on saadud tulemused mõneti vastuolulised. Lahuste ICP-MS analüüsi järgi uraani sisaldused langesid peale 24h möödumist. XRF tulemuste põhjal tahketest jääkidest tuli välja, et uraani eraldumine lahusesse kasvas ajas. Vanaadiumi korral võis suur leostumise efektiivsuse näitajate kõikumine olla tingitud ka ICP-MS mõõtmiste ebatäpsusest. Uraani ja vanaadiumi leostumise selgitamiseks tuleks seega teha lisakatseid. Uuringut võiks edasi laiendada idafaatsiese (Toolse, Sillamäe) materjali kasutades ja lisada võrdluseks leostumiskatsed puhta veega või lahjemate happelahustega.

Peale vanaadiumi tundub lahjendatud lämmastikhappega töötlus vaadeldud metallide väljaleostumisel tõhus. Termiline töötlus 500°C juures parandab hulga elementide leostumise efektiivsust. Rikastamisel tuleks mõelda kaheetapilisele tehnoloogiale, kus esialgu ekstraheeritakse osa metalle töötlemata ja seejärel kuumtöödeldud materjalist.

Tänuavaldused

Tänan oma juhendajat Siim Pajusaart ja kaasjuhendajat Rutt Hintsit antud uuringus osalemise võimaluse ja töö sisuliste nõuannete eest. Tänan veel Siim Pajusaart ja Toivo Kallastet, Kristjan Urtsonit ning Merlin Liivi laborianalüüside ja katsete läbiviimisel.

Kasutatud kirjandus

Althausen, M., Maremäe, E., Johannes, E. & Lippmaa, E., 1980. Weathering of metalliferous alum shales. *Proceedings of the Academy of Sciences of the Estonian SSR. Chemistry*, 29(3), pp. 165-169.

Andersson, A., Dahlman, B., Gee, D. G. & Snäll, S., 1985. The Scandinavian Alum Shales. *Sveriges Geologiska Undersökning, Serie Ca*, Köide 56, p. 52.

Buchardt, B., Schovsbo, N. & Nielsen, A., 1997. Alun skiferen i Skandinavien. *Geologisk Tidsskrift*, Köide 3, pp. 1-30.

Gupta, C. K. & Mukherjee, T. K., 1990. *Hydrometallurgy in extraction processes. Volume I*. Boca Raton: CRC Press, pp.53-62.

Hade, S. & Soesoo, A., 2014. Estonian Graptolite Argillites Revisited: A Future Resource?. *Oil Shale*, 31(1), pp. 4-18.

Hade, S., Voolma, M. & Soesoo, A., 2017. *Eesti graptoliitargillidid leiduvate raskemetallide ja teiste elementide keskkonnamõju mudel ning leostumise dünaamika*, Tallinn: Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituut, pp.1-52.

Hints, R., Hade, S., Soesoo, A. & Voolma, M., 2014. Depositional framework of the East Baltic Tremadocian black shale revisited. *GFF*, 136(3), pp. 464-482.

Kivisaar, M. & Menert, K., 2020. *Bioleostumise kasutusvõimalused metallide eraldamiseks Eesti graptoliitargilliidist*, Tartu: Eesti Teadusagentuur, pp.1-52.

Lippmaa, E. & Maremäe, E., 2000. Uranium production from the local Dictyonema shale in North-East Estonia. *Oil Shale*, 17(4), pp. 387-394.

Lippmaa, E. & Maremäe, E., 2003. The beginnings of uranium production in Estonia. *Oil Shale*, 20(2), pp. 167-174.

Lippmaa, E., Maremäe, E. & Pihlak, A., 2011. Resources, production and processing of baltoscandian multimetal black shales. *Oil Shale*, 28(1), p. 68.

Nielsen, A. T. & Schovsbo, N. H., 2011. The Lower Cambrian of Scandinavia: Depositional environment, sequence stratigraphy and palaeogeography. *Earth-Science Reviews*, 107(3-4), pp. 207-310.

Petersell, V., Güsson, J., Larionov, A. & Reiman, I., 1979. *Geological and economic assessment and technological studies of phosphate rock as a complex mineral raw materia (No. EGF358)*, Tallinn.

Petersell, V., 1997. Dictyonema argillite. rmt.: T. A. Raukas A., toim. *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers, pp. 313-326.

Petersell, V. et al., 2017. *Eesti pinnase radooniriski ja looduskiirguse atlas*. Tallinn: Eesti Geoloogiakeskus, pp.1-89.

Pukkonen, E., 1989. Major and minor elements in Estonian Graptolite argillite. *Oil Shale*, 6(1), pp. 11-18.

Pukkonen, E. & Rammo, M., 1992. Distribution of molybdenum and uranium in the Tremadoc Graptolite Argillite (Dictyonema Shale) of North-Western Estonia. *Bulletin of the Geological Survey of Estonia*, 2(1), pp. 3-15.

Puura, E., Neretnieks, I. & Kirsimäe, K., 1999. Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Maardu, Estonia. 1 Field study and modelling. *Environmental Geology*, 39(1), pp. 1-19.

Raukas, A. & Teedumäe, A., 1997. *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers, pp.1-436.

Sipp Kulli, S. et al., 2016. *Eesti argilliidist metaangaasi eraldamise majanduslike mõjude eelhindang* .[aruanne] Tallinn: BiotaP OÜ, pp.1-104.

Soesoo, A. & Hade, S. (07.03.2017). Eesti mudakivi ehk graptoliitargillit - kas oht või kasulik maavara?. *Novaator ERR*, [www] <https://novaator.err.ee/260236/eesti-mudakivi-ehk-graptoliitargillit-kas-oht-voi-kasulik-maavara> (20.04.2020)

Watling, H., 2014. Review of Biohydrometallurgical Metals Extraction from Polymetallic Mineral Resources. *Minerals*, 5(1), pp. 1-60.

Voolma, M. et al., 2013. Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 30(3), pp. 377-401.

Lisad

Lisa 1. XRF tulemused

XRF tulemuste tabel põhikomponentide ja vaadeldud elementide sisaldustest proovis Pakri01&02 (*alg* – algproov ehk töötlemata materjal; *alg_500/950* – vastaval temperatuuril kuumtöödeldud algproov; *HNO₃-C/HNO₃-2M* – kontsentreeritud ja kahemolaarne lämmastikhape; *lj* – tahke lahustusjääk).

Põhikomponentide sisaldused algproovis

Algproov	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	Cl (%)
alg	46,73	0,69	12,12	6,76	0,02	1,08	0,25	0,13	7,08	0,15	0,014

Vaadeldud elementide ja väevli sisaldused algmaterjalis ja lahustusjäädikes

Algproov	S (%)	As	Ce	Cu	La	Mo	Ni	Pb	U	V	Zn
		(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)
alg	2,54	67,85	58,1	93,95	37,25	245,35	158,65	102,05	99,10	979,85	35,35
HNO ₃ -C lj	0,42	12,0	25,8	19,5	27,9	84,8	9,8	17,5	37,0	686,8	10,9
HNO ₃ -2M lj	0,66	8,3	35,8	13,7	28,9	88,5	22,6	16,3	37,2	756,3	12,3
HNO ₃ -2M 18h lj	0,74	23,2	33,7	14,9	32,9	97,4	35,4	51,7	57,9	803,3	20,1
Kuumutatud 500°C	S (%)	As	Ce	Cu	La	Mo	Ni	Pb	U	V	Zn
		(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)
alg_500	1,14	100,4	75,1	130,3	46,4	327,5	231,3	137,7	120	1244,1	52,8
HNO ₃ -C lj	0,020	36,2	20,2	106,5	7,0	113,1	67,5	15,8	50,7	872,9	13,9
HNO ₃ -2M lj	0,019	39,9	7,4	100,2	16,1	105,6	83,7	19,8	50,4	764,8	16,5
Kuumutatud 950°C	S (%)	As	Ce	Cu	La	Mo	Ni	Pb	U	V	Zn
		(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)	(PPM)
alg_950	0,065	94,2	97,9	146,1	48,7	329,5	216,6	139,7	140,8	1292,9	54,8
HNO ₃ -C lj	0,043	97,8	60,2	140,1	40,6	139,9	207,4	145,9	127,3	1141,1	57,2
HNO ₃ -2M lj	0,048	80,3	46,8	135,1	41,6	154,5	205,1	128,6	128,4	1111,9	55,7

Lisa 2. ICP-MS tulemused lahustest

ICP-MS analüüsi tulemused lahusest (lahustatud proovi töötamise tähistused: *ALG* – algproov ehk töötlemata materjal; *500°C/950°C* – vastaval temperatuuril kuumtöödeldud algproovid; *24h/72h/7p* – leostumisaeg; *HNO₃-C/HNO₃-2M* – kontsentreeritud ja kahemolaarne lämmastikhape).

	As (ppm)	Ce (ppm)	Cu (ppm)	La (ppm)	Mo (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	Zn (ppm)
ALG 24h HNO ₃ -C	40,4	18,2	78,8	5,3	78,7	119,6	60,2	28	197,2	13,4
ALG 72h HNO ₃ -C	51,2	21,5	86,2	6,4	86,3	135,6	76,5	25,9	238,7	21,7
ALG 7p HNO ₃ -C	67,2	26	99,4	8	102,5	158,5	103,2	22,8	308,1	31,7
ALG 24h HNO ₃ -2M	43,9	19,5	88,9	5,4	81	104,9	58,4	41,3	133,5	13,6
ALG 72h HNO ₃ -2M	56,2	22	92,9	6,5	91,1	122,8	79,9	29,6	196,3	24,5
ALG 7p HNO ₃ -2M	69,6	26,7	104,1	8,1	104,6	145,9	107,8	23,4	278	32,4
500°C 24h HNO ₃ -C	33,5	38,9	9,6	18,8	81,9	49,4	90,1	25,1	174,6	14,6
500°C 72h HNO ₃ -C	52,7	63,8	25,1	34,6	113,8	105	97,9	24,8	348,3	30,8
500°C 7p HNO ₃ -C	69,7	78,5	39	42,5	144,2	146,8	78,4	23,9	408,9	40,8
500°C 24h HNO ₃ -2M	36,6	42,2	11	21	70,9	73,3	89,3	28,7	226,9	17,2
500°C 72h HNO ₃ -2M	45,4	58,2	22,5	31,7	100,3	100,5	107,1	24,9	393,9	28,2
500°C 7p HNO ₃ -2M	59,2	69,3	35	37,6	126,1	136,3	82,7	23,9	257,6	36,5
950°C 24h HNO ₃ -C	12,6	4,7	2,3	1,7	79,1	0,8	4,2	8,4	118,4	1,2
950°C 72h HNO ₃ -C	15,8	14,5	4	7,7	100,5	1,4	9,1	12,2	160	1,1
950°C 7p HNO ₃ -C	19,1	23,7	5,5	13,6	123,1	2,2	12,6	15,1	203,4	1,2
950°C 24h 7,6g HNO ₃ -2M	8,9	8,3	5,3	3,9	49,8	3,4	7,5	9,9	102,9	1,3
950°C 72h HNO ₃ -2M	10,2	14,2	7,5	7,7	63,3	4,3	9,7	11,3	127,6	1,6
950°C 7p HNO ₃ -2M	11,5	20,6	9	11,5	72,8	5,2	12,4	13,9	149,6	1,7

Lihtlitsents lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ja reprodutseerimiseks

Mina Kristin Kahu (sünnikuupäev: 28.10.1998)

Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Metallide leostamine graptoliitargilliidist lämmastikhappe lahustega“,

mille juhendaja on: Siim Pajusaar

reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas TTÜ raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas TTÜ raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

[allkirjastatud digitaalselt]

allkiri

05.06.2020

kuupäev