

Tallinna Tehnikaülikool

Loodusteaduskond

Geoloogia instituut



Geotehnoloogia õppekava: AAGB11

Oskar-Aleksander Lesment, 112304AAGB

Bakalaureusetöö 1707B

ID nr: LG40LT

Glaukoniit ja selle kaevandamise võimalused Eestis Toolse maardla näitel

Juhendaja: Jüri Nemliher, Ph.D

Tallinn 2017

Sisukord

Autorideklaratsioon.....	5
Lühikokkuvõte	6
Abstract	6
Sissejuhatus.....	7
Materjalid ja meetodid.....	7
Mis on glaukoniit? Glaukoniidi definitsioon.....	9
Glaukoniidi termini ajalugu	9
Glaukoniidi teke ja leiukohad.....	10
Kaevandamise poliitika Euroopa Liidus ja maapõue poliitika Eestis	11
Glaukoniit Eestis.....	12
Glaukoniidi füüsikalised omadused.....	13
Glaukoniidi keemiline koostis.....	14
Glaukoniidi tööstuslikud kasutusvõimalused.....	15
Glaukoniidi adsorptsioonvõime ja ioonvahetus. Vee pehmemdamine ja filtreerimine	15
Põllumajandus.....	18
Värvainena.....	19
Tööstuslik värv.....	20
Glaukoniidi kaevandamine	21
UURINGUALA: Toolse fosforiidimaardla läänepoolne osa	23
Lääne Toolse Glaukoniidi leiukoht	25
Glaukoniit EGF3200 aruandes	25
Mäeküla kihistik (O ₁ ltβ)	25
Joa kihistik (O ₁ ltα)	25
Hinnang Lääne - Toolse maardla glaukoniidi kvaliteedile	26
Granulomeetriline koostis.....	26
Mineroloogiline koostis.....	27
Keemiline koostis	28
Toolse-Lääne uuritus ja edasised arenguperspektiivid	29
Proovikaevanduse asukoha valimise põhimõtted ja meetod	29
Soovitatud koht.....	31
Kasuliku aine kogus	32
Kaevandamine ja töötlus.....	33
Väljamismeetodid ja -tehnikad	33

Rikastamine	33
Kerogeenne savikivi.....	35
Kokkuvõte.....	35
Allikad.....	37

Tallinna Tehnikaülikool
Geoloogia instituut
Lõputöö ülesanne

Töö ID	1707B	Õppekava	AAGB02/09- Geotehnoloogia
Üliõpilane	Oskar-Aleksander Lesment	Matrikli nr.	112304
Töö liik	Bakalaureusetöö	Õppeaine kood	AAGB
Juhendaja	Jüri Nemliher	Ülesanne kehtib kuni	
Töö ülesanne	Glaukoniit ja selle kaevandamise võimalused Eestis Toolse maardla näitel		
Topic of the Thesis	Glauconite and its mining possibilities in Estonia on example of Toolse Deposit		
Töö sisu põhipunktid	Sissejuhatus, Materjalid ja meetodid, Mis on glaukoniit? Glaukoniidi definitsioon, Kaevandamise poliitika Euroopas, Maapõue poliitika Eestis Glaukoniit Eestis, Glaukoniidi tööstuslikud kasutusvõimalused, UURINGUALA: Toolse fosforiidimaardla läänepoolne osa, Lääne Toolse glaukoniidi leiukoht, Glaukoniit EGF 3200 aruanne. Lääne-Toolse uuritus ja edasised arenguperspektiivid, Kaevandamine ja töötlus, Kokkuvõte		
Seotud teadusteema ja/või sihtasutus			

Tähtajad

Eelkaitsmine 22. mai 2017 Kaitsmine 09. juuni 2017

Üliõpilane Oskar-Aleksander
Lesment

Juhendaja Jüri Nemliher

Konsultant

nimi

allkiri

kuupäev

Ülesanne kinnitatud

Ülesanne täpsustatud

Ülesanne

pikendatud

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et olen oma bakalaureusetöö koostanud iseseisvalt ja seda ei ole keegi teine varem kaitsmisele esitanud. Töös kasutatud teiste autorite töödele ning seisukohtadele, kirjandusallikatele ja mujalt pärinevatele allikatele olen lisanud allikaviite.

Oskar-Aleksander Lesment

03.06.2017. a

Lühikokkuvõte

Glaukoniit kui maavara on Eestis alakasutatud ja alauritud. Töö eesmärk on antud maavara tutvustada, selgitada omadusi, võrrelda Eestis leiduvat glaukoniiti mujal maailmas avaldatuga. Töös vaadeldaks lähemalt Toolse fosforiidimaardla läänepoolset osa kui sobilikku glaukoniidi leiukohta ja kaevandamise kohta koos potentsiaalsete kasutusviisiga.

Abstract

In Estonia, glauconite as a mineral resource is under-researched and not used. This study introduces Estonian glauconite as it is found in West-Toolse phosphorite field. In this study three main points are emphasized and focused on, firstly the overall introduction of glauconite as a resource, its chemical composition, key features, and industrial value. Second point is introduction of Estonian glauconite as it is found in West-Toolse phosphorite field with data about glauconite found from this specific place, comparison of mentioned mineral with other promising mineral deposits abroad. Thirdly this study proposes that excavation of glauconite may be started from planned mining claim of Kunda Nordic Cement, which is located in the West-Toolse deposit. Additionally, complex excavation prospects are treated.

Glauconite in Estonia is at the high end of the quality scale being suitable for production of paint, sorbent, soil amendment and in possibly as a construction material for geobarriers. Most suitable place for excavation start is located in Toolse phosphorus deposit field in near Rakvere, at planned Kunda Nordic Cement West-Toolse limestone quarry, as this deposit is situated right under planned quarry of limestone. Alternatively if Toolse site will be industrialized and phosphorite mined, glauconite should be mined as well regardless of the method used. In this light prospects of industrial glauconite use must be considered and studied as it is suitable for use in different industrial fields.

Sissejuhatus

Glaukoniit kui materjal on olnud inimeste huviorbiidis vähemalt antiikajast, mil seda kasutati peamiselt pigmendina erinevate kunstnike ja kunstnike koolkondade poolt. 18. sajandi lõpus ja 19. sajadil leidis glaukoniit kasutust peamiselt maaparandaja ja väetisena. Enim kasutati glaukoniiti nendel eesmärkidel USA-s. 19. sajandil hakati tootma veepehmdus filtreid kasutades ära mineraali adsorbtsiooniomadusi. Tehnika ja teaduse arengu tagajärjel 20. sajandil hakati uurima glaukoniidi ionvahetuse protsessi iseärasusi ja selle ära kasutamise võimalusi. Uuringud on näidanud, et glaukoniidist on võimalik toota polüfunktsionaalset keskkonnasäästlikku sorbenti ja reovee puhastajat. Eestis TTÜs on glaukoniidi sorbeerivaid omadusi ja nende parendamise viise uurinud teadurid Ludmilla Viisimaa ja Rein Kuusik [1]

Vaatamata glaukoniidi tuntusele ja väljavaadetele ei ole Eestis glaukoniiti peetud kaevandamisväärseks mille tulemusel selle Eesti maapõueresursi kaevandamise võimalused on alauritud. Arvestades, et praegu on kaevandamine Euroopas fookuses, mis omakorda võib tuua uusi arenguid ka Eesti maavarade kaevandamises, on mõistlik ja vajalik uurida Eesti glaukoniiti tuvastamiseks selle potentsiaalseid kasutusviise ja kaevandamise viise.

Töö eesmärk on tutvustada glaukoniiti kui maavara, selle ajaloolist kasutust ja uusi potentsiaalseid kasutamise viise. Töö on keskendunud Toolse fosforiidimaardla läänepoolsele osale, kui perspektiivsele glaukoniidi kaevandamise alustamise kohale. Töös on hinnatud Toolse glaukoniidi kvaliteeti, väljatoodud selle füüsikalised omadused ja tehtud ettepanek rikastamise tehnoloogiate osas.

Töö uudsus seisnebki suuresti selles, et see keskendub glaukoniidile ja selle kaevandamise võimalustele. Senini on glaukoniit olnud teiste projektide kõrvalsaadus, mida on põgusalt dokumenteeritud ja mis ei ole pälvinud laiemat diskussiooni.

Materjalid ja meetodid

Töö on referatiivse iseloomuga ja põhineb peamiselt 1969-1971 aastatel tehtud Toolse fosforiidimaardla geoloogilisel detailuuringul [2] (edaspidi EGF3200). Uuringu käigus tehti Toolse fosforiidimaardla alale 711 puurauku (89 neist aastatel 1966-1967). Antud tööst on eraldatud kitsam puuraukude kogum ja puursüdamike info,

Toolse-Lääne osa, mida on töödeldud Map-Info ja Vertical Mapper programmides. Töö tulemusel on loodud Leetse kihistu (glaukoniitliiv) kõrgusmudel, arvutatud maht KMIN-124 mäeeraldise alal ja väljatoodud parim avamise koht erinevatest kriteeriumitest lähtuvalt. Puursüdamike andmeid on töödeldud tabelarvutusprogrammiga. (Lisa nr: 1)

Antud andmete töötlusviis toob Leetse kihistu ja kaevandatava kihi visuaalselt esile ja võimaldab glaukoniidi kaevandamist paremini ette kujutada. Üsna selgelt on eristunud kvaliteetsemad glaukoniidi esinemise alad Toolse-Lääne uuringualal, mis võimaldab edasisi arenguid selgelt planeerida. Olemasolevate andmete põhjal on välja arvutatud oletatav Leetse kihistu maht.

Töö tegemise ajal oli EGF3200-ga [2] analoogset võrdlusmaterjali vähe. See omakorda ei võimaldanud hinnata EGF3200 [2] aruannet kriitiliselt glaukoniidi ja Leetse kihistu seisukohast. Samuti vaatamata sellele, et EGF3200 [2] aruandes räägitakse sellest kuidas glaukoniiti leidub Joa kihistiku ülem- ja alamkihis, siis antud töös on tehtud lihtsustus ja neid kahte alamkihti vaadeldakse koos ühtsena. On küsitav, kas mäetööstuslikust seisukohast on mõistlik vaadelda alamkihte eraldi, kuna niivõrd selektiivselt ei ole tõenäoliselt väljata võimalik ja taoline väljamine ei ole toodangu mõttes oluline.

Uuringuandmetes võivad esineda ka ebatäpsused, kuna EGF3200 [2] uuring oli salastatud ja tehtud NSVL ajal salastatud koordinaatsüsteemis, mistõttu koordinaatide teisendamise tegeles autori palvel Maa-amet. Teisendamise käigus ilmnes, et 12 puuraugu andmed ei ole kasutatavad, mistõttu neid andmeid ei ole töös käsitletud. Sellegipoolest kvaliteetseid andmeid leidis piisavalt, 169 puuraugu andmed, et sooritada nende töötlus vastavates programmides ja saada terviklik ülevaade Toolse-Lääne glaukoniidi leiukohast.

Mis on glaukoniit? Glaukoniidi definitsioon

Glaukoniidi termini ajalugu

Glaukoniidi all mõeldakse või peetakse silmas rohelist, rohekas-sinist ümarat, enamasti liivast või aleuriitset materjali. Glaukoniidi sünonüümid või pigem nime „glaukoniit“ eelkäijad on „greensand“ ja „grünerde“, millest esimene on otsetõlkes roheline liiv ja laiemalt kasutuses Inglismaal ja USA-s ja teine saksapäraselt roheline maa.

Terminit glaukoniit kasutas esimesena aastal 1823 prantsuse keemik, zooloog ja mineraloog Alexandre Brongniart justnimelt sünonüümina inglispärasele „green sandile“ [3] oma paleontoloogia taksonites ja geoloogia terminites. Suuremat kajastust leidis termin peale seda, kui saksa geoloog, mineraloog ja etnograaf, Christian Keferstein ametlikult nimetas antud mineraali glaukoniidiks 1828 aastal [3]. Nimevalik oli tingitud mineraali spetsiifilisest värvusest – „glaukos“ on Kreeka keeles „sinakas-roheline.“

Viimane suurem nimemuutus toimus 1998 aastal, mil Rahvusvaheline Mineraloogide Assotsiatsioon (edaspidi IMA) korrastas vilkude nomenklatuuri [4]. Vastavalt dokumendile „Nomenclature of the micas“ defineeritakse vilke kui kihtsilikaate, milles ühikustruktuur koosneb ühest oktaeedrilisest lehest (Os) kahe vastastikuse tetraeedrilise lehe vahel (Ts). Need lehed moodustavad kihi, mis on eraldatud lähedastest kihtidest hüdreerimata-vahekiht-katioonide tasapindade poolt (I).

Vastav jada on: ...I Ts Os Ts I Ts Os Ts... Tetraeedriline leht omab koosseisu T_2O_5 ja tetraeedrid on omavahel ühendatud jagades igat nurka kolmest (= hapniku baas ionid) naaber tetraeedriga; neljas nurk (= tipmine hapniku aatom) on ühes suunas antud tetraeedrilise kristallvõre tasandi suunaga. Koordineeritud anioonid, oktaeedriliselt koordineeritud katioonide ümber (M), koosnevad tipmistest hapniku aatomitest lähedalasuvatest tetraeedrilistest lehtedest ja anioonidest (A). Vahekihtide anioonide koordinatsioon on tavaliselt 12 kordne.

Lihtsustatud valemi võib kirjutada järgmiselt: $I M_{2-3} \square_{1-0} T_4 O_{10} A_2$ kus I on üldjuhul Cs, K, Na, NH_2 , Rb, Ba, Ca,

M on üldjuhul Li, Fe (kahe- või kolumvalentne), Mg, Mn (kahe- või kolmevalentne), Zn, Al, Cr, V, Ti

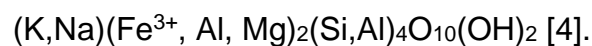
□ – tähistab vakantsi,

T on üldjuhul Be, Al, B, Fe (kolmevalentne), Si ja A on üldjuhul Cl, F, OH, O(hapnikvilgud), S.

Valemiühikute number, Z, võib olla muutlik, sõltudes struktuurist, aga on võrdne 2ga 1M struktuuris.

Sõltuvalt hüdreerimata-vahekiht-katioonidest on vilgud omakorda alajaotatud pärisvilkudeks (kui \bullet 50% I olemasolevatest katioonidest on monovalentsed) e. illiitideks või habrasteks vilkudeks (juhul kui \bullet > 50% I katioonidest on divalentsed.) e. brammalliitideks; kui valem näitab < 0,85 ja \bullet 0,65 positiivseid vahekihi laenguid, siis ta näitab vahekiht-katioon-defitsiitset vilku või lühendatud vormis vahekiht-defitsiitset vilku. Eriolukordades (nt. vonesiit) võib vahekihi laeng olla alla 0.6-e juhul kui materjalil ei ole paisumise või laienemise omadusi. 0,85 laengu järgi lahutamise piir peab paika dioktaeedriliste vilkude puhul.

Seega, lähtudes definitsioonist, füllosilikaatide vilkude alajaotusse klassifitseeruv materjal, mis on vahekiht-katioon-defitsiitne, kannab üldist grupinime glaukoniit, üldvalemiga:



Glaukoniidi teke ja leiukohad

Glaukoniit tekke üle on vaieldud aastakümneid. Praeguseks on pinnale jäänud kolm peamist tekketeooriat. Kuivõrd tegelik tekkemehhanism on senimaani lõplikult välja selgitamata on teooriates siiski ühiseid jooni. Üldiselt ollakse üksmeelel, et glaukoniit tekib merelistes tingimustes aeglase settimise teel [5, 6, 7, 42] enamjaolt 50-300m sügavusel [7, 42]. Laboratoorsed sünteesikatsed ja enamus käibelolevatest tekketeooriatest peavad glaukoniidi tekkeks vajalikuks hapnikuvaest keskkonda ja madala sedimentatsiooni määraga merelisi piirkondi [6, 7, 42] suhteliselt madala temperatuuri juures. Arvatakse, et glaukoniit tekib raua osalise redutseerimise tulemusena orgaanilistes settematerjalides [6].

Kuna tegelikku tekkeprotsessi ei ole veel lõplikult välja selgitatud, on käibel vastakad arvamused selle kohta, kas glaukoniit tekib kindlate sündmuste tagajärjel või on see siiski pidev ja sõltumatu protsess [7, 42]. Selgusele jõudmise teeb raskemaks ka

asjaolu, et glaukoniiti tekib tegelikkuses ka praegu ja seda mineraali leidub nii kaasaegsetes kivimites kui ka Ordoviitsiumi karbonaatsetes kivimites ja Kambriumi aegsetes lademetes, mis viitavadki võimalikele muutlikele tekketingimustele [7]. Samas, kuna glaukoniiti leidub nii karbonaatsetes kui ka liivakivides, ei ole glaukoniidi teke olulisel määral mõjutatud keemilistest teguritest, mis räägib sõltumatu protsessi kasuks.

Enamus glaukoniidist on tekkinud Kambriumi ajastust kuni Vara-Paleogeenini [8]. Tänapäeval tekib glaukoniit madalvee mandriliste liivamadalike settepiirkondades. Mineraali valmimise ajaks on arvatud kümme tuhat kuni miljon aastat [6, 17, 42].

Glaukoniit ei moodusta suuremaid kristalle ja glaukonitkristallid esinevad haruharva, seda leidub igas terasuuruses: liiva fraktsioonis, aleuriidina, mudas, karbonaatsetes kivimites, andes viimastele roheline värvuse. Liivateradest suuremad glaukoniiditerad esinevad harva.

Kaevandamise poliitika Euroopa Liidus ja maapõue poliitika Eestis

Linnastumine on üks tänapäeva suurimatest väljakutsetest, millega kaasneb suur teenuste ja ressursside nõrdlus. Inimesi tuleb linnadesse juurde 60-80 miljonit aastas [9], mis muudab linnade ülalpidamise raskeks. Ennustatakse, et taolise trendi jätkumine toimub ka lähikümnenditel [10].

See väljakutse puudutab ka Euroopat ning viimase aastate massiimmigratsioon Lähis-Idast tekitab ka siin vajadust uute toormete kaevandamise järgi selleks, et nõudlust rahuldada [9]. Vastavalt Euroopa liidu suunitlustele on ka Eestis väljatöötatud maapõue poliitika aastani 2050 [9]. Dokumendis on nimetatud 20 Euroopa jaoks kriitilist tooret, mille seas on nii palju peljatud fosforiit, kui ka haruldased metallid. Mõlemad on Eestis olemas kusjuures fosforiit on just see maavara, mille ümber viimastel aastatel palju arutelu tekkinud on.

Arutelusid on tekkinud ka varem, niinimetatud fosforiidisõja ajal, mil Lääne-Virumaale plaaniti kaevandust, mida taheti immigrantidega mehitada [43]. Tänapäevaks on poliitiline olukord sootuks teine, meil on endil võimalik tööstust riiki juurde luua. Paratamatult on Euroopas rohkem ressursse tarvis ja Eestis on need olemas.

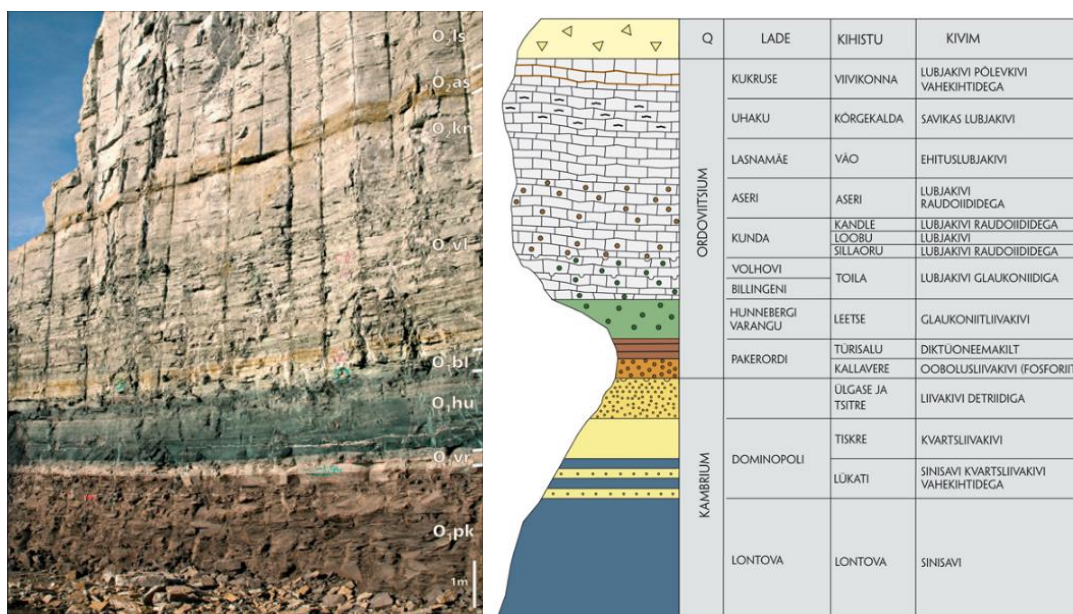
Haruldasi metalle, mis kuuluvad Euroopa Liidu kriitiliste toormete nimistusse [9], leidub laiemalt tuntud graptoliitargilliidis.

Mainimata on jäänud, et fosforiidi ja graptoliitargilliidi peale jääb veel üks mineraal, mis tuleb tuleb igal juhul väljata juhul kui kaevandatakse näiteks fosforiiti. Lisaks vastavalt “Maapõuepoliitika põhialustele aastani 2050” eeskätt on fookuses uued toormed ja uued tehnoloogiad [9]. Selleks uueks toormeks sobib graptoliitargilliidi ja fosforiidi peale jääv roheline glaukoniit.

Glaukoniit Eestis

Eesti glaukoniidilademed moodustusid Vara-Ordoviitsiumi ajastikul. Sellel ajal kattis Eesti pinda jahe Paleobalti meri, mille põhjas ladestusid savi ja liiva setendid. Glaukonitliivakivi jääb Hunnebergi lademesse, Varangu savide ja Billingeni-lademe liiva-lubjakivi vahele [12].

Koos teiste Ordoviitsiumi lademetega paljandub Hunnebergi lademe glaukoniitliivakivi Põhja-Eesti klindi keskmises osas. Edaspidi töös käsitletakse glaukoniidi lasundit litostratigraafia seisukohast ehk Leetse kihistuna.



Joonis 1: Hunnebergi lade ja Leetse kihistu paljandil [12] ja Põhja-Eesti klindi kivimid [11]

Paljanditel on just Leetse kihistu, mis sisulusest on roheline glaukoniit liiv, peamine varingute põhjustaja, kuna see kihistu on pehme ja erodeerub kõige kergemini [11].

Kuigi glaukoniiti on laialt levinud mineraal võib glaukoniiti pidada piiratud ressursiks. Faktiliselt glaukoniiti tekib ka praegu üle maailma, nagu see juba miljoneid aastaid on tekkinud. Uute massiivsete lademetekkeks läheb aega hinnanguliselt 10000- miljoneid aastaid [17, 42].

Rakvere fosforiidimaardla piirides glaukoniidirikka Leetse kihistu paksus varieerub 0.5-2.5 meetrini [13]. Katendi paksus kasvab samades piirides, põhjast-lõunasse 5-19 meetrini [13].

Glaukoniidi füüsikalised omadused

Glaukoniit leidub looduses kõige enam väikeste roheliste liiva kuni aleuriitse fraktsiooni pelletikujuliste teradena. Kristallidena leidub glaukoniiti väga harva.

Glaukoniidi tehnilised omadused on toodud allasivas tabelis. (Tabel 1: Glaukoniidi füüsikalised omadused)

Tabel 1: Glaukoniidi füüsikalised omadused

Omadus	Iseloomustus/väärtus
Läige	Tuhm, mullane
Läbipaistvus	Läbikumav, läbipaistmatu
Värvus	Sini-roheline, roheline, kollakas-roheline, harva värvitu
Kriipsu värv	puudub
Kõvadus (Mohs)	2
Tihedus	2,4-2,95 g/cm ³
Fraktsioon	Vilguline, aleuriitne
Tüüppaljand	Klódka quarry, Skole, L'viv Oblast' (Lviv Oblast'; Lwiw Oblast'), Ukraine [3]



Joonis 2: Glaukoniit erinevatest leiukohtadest [3]

Glaukoniidi keemiline koostis

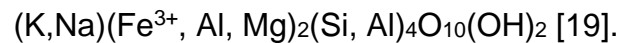
Glaukoniidi koostis esineb erinevates allikates erinevalt. Sellise muutlikkuse üheks põhjuseks võib olla glaukoniidi lai levik mõneti erinev koostis igas eraldiseisvas leiukohas ja pikaajaline tuntuus.

Tabel 2: Glaukoniidi valemid erinevatest allikatest

Valem	Allikas
$K[(Al, Fe^{3+}), ([Fe^{2+}, Mg](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$	14
$(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$.	15
$K_{0.6}R^{2+}_{0.6}R^{3+}_{1.4}Si_4O_{10}(OH)_2$	5
$(XY_2[Z_4O_{10}](OH)_2$: where X = K, Ca, Na; Y = Fe^{3+} , Al, Mg, Fe^{2+} , Ti, Mn, Cr; Z = Si, Al	16
$(K, Na, Ca)(Fe^{3+}, Al, Mg, Fe^{2+})_2[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$	17
$(K, \pm Na, \pm Ca)_{1,2-2,0}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg, \pm Ti)_{4,0}(Si_{7,0-7,6}Al_{0,4-1,0})O_{2,0}(OH)_4 \cdot nH_2O$	7
$(K, Na)(Fe^{3+}, Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$	18

Probleem otsustati lahendada 1998 aastal, kui Rahvusvaheline Mineraloogia Ühing otsustas glaukoniidi staatuse ära reguleerida [4]. Sellest ajast peale on glaukoniidi definitsioon järgmine: Glaukoniit on keeruka ja muutliku koostisega, peenekiuline

roheline värvusega mineraalide rühm, teiste keeruliste kihtsilikaatide rühmade kõrval [4]. Glaukoniidi tinglik keemiline valem:



Tihti esinevatest lisanditest on välja toodud: Ti, Ca, P [3].

Vaja on märkida, et varasemalt käsitleti glaukoniiti ja seladoniiti kui ühte mineraali. Keemiline koostis ja mineraalis struktuur on tõepoolest märkimisväärselt sarnased, kuid tekkeviis neil mineraalidel erineb ja ka lähema uurimuse tulemusel selgub, et tegu on erinevate mineraalidega [6]. Seladoniit on tõenäoliselt moondekivim ja esineb keskmiselt ja kõrgelt moonduvad vulkaanilistes maakides [42, 44]. Eelnevalt tulenevalt võivad seladoniidile unikaalsed omadused olla omistatud glaukoniidile ja vastupidi [7]. See toob omakorda välja vajaduse glaukoniiti paremini tundma õppida ja uurida.

Glaukoniidi tööstuslikud kasutusvõimalused

Glaukoniidi keemilisi ja struktuurist tulenevaid omadusi saab ära kasutada mitmetes tööstusharudes.

Glaukoniidi adsorbtsioonvõime ja ionivahetus. Vee pehmendamine ja filtreerimine

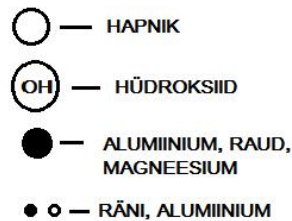
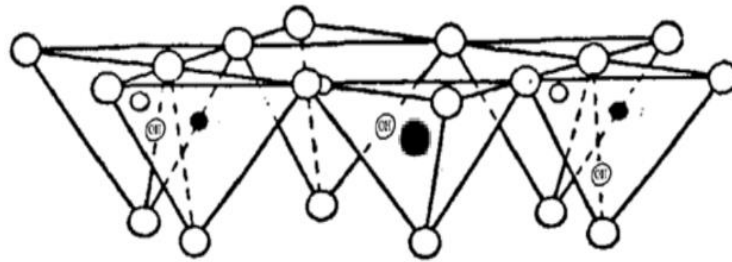
Glaukoniit saab 40-50 korda oma massi suuruses vett pehendada [13]. See glaukoniidi omadus on leidnud ka kommertslikku kasutust. Nimelt glaukoniidiga töödeldakse vett pehmendavates ja puhastavates filtrites [7, 13, 17]. Molekulaarne imendumine glaukoniidil seisneb lahuste sügavas tungimises mineraali kihilise kristallstruktuuri vabadesse õõnsustesse, kus toimub üheaegne ja ekvivalentne kationide ja anioonide sorbtsioon lahusest [17]. Kuivõrd adsorbtsiooni omadused on piiratud glaukoniidipelletite pinnaomadustega ja mineraali ehitusega, on uuritud pelletite pooremaks muutmise võimalusi. Samuti on uuritud glaukoniidi töötlemisevõimalusi, mis imamisvõimet parandaksid. Siinkohal paistavad silma ka TTÜ teadurid [1], kes on samuti uurinud Eesti glaukoniidi töötlemistehnoloogiaid sorbtsiooniomaduste tõstmiseks.

On uuritud glaukoniidi vee pehendamise omadust. Glaukoniit vahetab enda kristallstruktuuris olevad naatriumi ioonid kaltsiumi ja magneesiumi ionide vastu.

Lihtsaim glaukoniidi regenereerimiseprotsess seisneb sisuliselt glaukoniidi pesus naatriumkloriidi lahusega, mis asendab kristallstruktuuri jäänud Mg ja Ca ioonid uuesti Na ionidega [7]. Glaukoniit regenereeritav, aga katsed näitavad, et ühe regeneratsiooni tsükli käigus kaotab mineraal ~15% oma sorbeerimise omadustest [22]. Seda omadust kasutatakse veepehmenusfiltrites näiteks alkoholitööstuses [47].

Üheks peamiseks glaukoniidi omaduseks on ionide vahetamise omadust. Seda omadust saab kasutada tööstusliku reovee puhastamiseks raskemetallide ionidest ja muudest lisanditest. Katsete tulemusel leiti, et lisaks kõrgetele puhastamisnäitajatele on glaukoniiti kontsentreerunud saasteained püsivad ja ei leki olulisel määral keskkonda tagasi [16]. Samuti leiti, et glaukoniit ei paisu imamisel [16]. Glaukoniidi poolt adsorbeeritud kahjulikud ained ei satu tagasi keskkonda, mille tõttu on soovitatud seda materjali kasutada prügmägede ja kaevanduste irdvee puhastamiseks [16, 22, 23]. Põhirõhk on seatud raskemetallide elimineerimisele lahustest. Katsed glaukoniidiga näitavad, et Pb, Ni, Ca, Cu, Cd ja Sr sisaldus glaukoniidiga filtreeritud vees väheneb [22, 24].

Tõhusa ionivahetuse põhjuseks on mineraali kristallstruktuur, milles on olemas negatiivne kompenseerimata laeng. Glaukoniidi põhiüksuste äärealadel asuvad OH-grupid annavad osalevad samuti ionivahetuses. Teatud tingimustel võib nende gruppidega seotud räni-katsoon astuda vahetusreaktsiooni [17].



Joonis 3: Glaukoniidi põhilised struktuuriüksused

On täheldatud, et ioonvahetuse juures mängib olulist rolli lahuse pH tase. Aluselistes lahustes, pH väärtustel 8 [16, 22], glaukoniiti ioonvahetusomadus suureneb märgatavalt ja happelistes lahustes ioonvahetuse omadus väheneb andes kehvemaid puhastustulemusi. Samas antud piirang võib kehtida loodusliku ja leiukohaspetsiifilise mineraali kohta. Mineraali tötlusega on võimalik näitajaid parendada, nii nagu eri leiukohtadest saadud glaukoniit võib katsetes anda erinevaid tulemusi.

Ioonvahetamise omadusi on rakendatud ka radioaktiivselt saastatud vee ja pinnase regenererimisel. On täheldatud glaukoniidi omadust veest radioaktiivsete ionide ära korjamise omadust [45, 46]. Selline omadus on väga väärtuslik, kuna maailmas on tuumakatastroofide näiteid, mille puhul on saastatud ala regenererimine suureks lahendamata ülesandeks.

Glaukoniiti on võimalik suunatult töödelda vastavate tehnoloogiatega selleks, et mineraali omadusi suunatult muuta. On väljatöötatud glaukoniidi pelletite termilise ja keemilise töötlemise tehnoloogia, mis parendab glaukoniidi pinnaomadusi, mis suurendavad sorptsiooni ja on paremate katioonvahetuse näitajatega [1]

Glaukoniidi kõrged sorbent- ja puhastusomadused ning odav omahind on muutnud mineraali atraktiivseks uurimisobjektiks ja maailmas tuntakse mineraali vastu huvi. Ioonvahetus ja sorptsiooniomadus, mille abil on glaukoniit võimeline eemaldama

orgaanilisi [15, 17] ja anorgaanilisi pollutante veest, on perspektiivsed edasised uuringusuunad..

Põllumajandus

Traditsiooniliselt kasutati glaukoniiti kui väetist või maaparandajat, kuna tihtilugu esinevad glaukoniidilasundid liivafosfaat-lubikodadega ja keskmises glaukoniidis on kuni alla kümne protsendi Kaaliumoksiidi [42]. Mõlemad ühendid teevad glaukoniidist potentsiaalse väetise toorme.

18 saj. teisel poolel oli glaukoniidi kaevandamine populaarne New Jerseys, USA-s, kus kaevandati ligemale miljon tonni glaukoniiti aastas peamiselt väetise ja mullaparendajana kasutamise otstarbel. Sellest ajast on praeguseks alles vaid Inversand Co, mis tänini toodab glaukoniidist nn. „*manganese greensand*“-i [7].

Kuigi esialgu esitleti glaukoniiti kui kaaliumi sisaldavat väetist on hilisemad uuringud näidanud, et glaukoniidi toimemehhanism ei ole piiratud vaid kaaliumi mulda eritumisega. Leiti, et glaukoniiti ei ole tarvis tingimata töödelda vaid, see mineraal tõstab põllumajandustoodangut ka naturaalsel töötlemata kujul. Arvatakse, et glaukoniit käitub pinnase mehaanilisi- ja irrigatsiooniomadusi parendava komponendina, hoides enda struktuuris vett ja eritades taimedele vajalikke toiteaineid pikema perioodi jooksul [27, 29].

Suuremat viljakuse paranemist täheldati teravilja juures ja kartulikasvatuses kuid täheldatud on ka viljapuude suurenenud saagikust. Põhjuseid võib olla mitmeid, aga kartuliga ja teraviljaga tehtud uuringud näitasid, et vilja ja mugulate keemias ei muutu midagi, samas taimed ise on elujõulisemad ja vastupidavamad tüüpilistele taimehaigustele [29]. Sellised arengud võivad olla tingitud glaukoniidi sorbtsiooniomadustest, mis parendavad põllumaa irrigatsiooniomadusi,ioonvahetuse tõttu imab glaukoniit endasse taimedele kahjulikud ained vähendades seeläbi kasvu pärssivaid haigestumuseid. Lisaks otsestele glaukoniidi omadustele, tuleb arvestada, et glaukoniitliiv looduslikul kujul sisaldab tihtipeale kuni 20 [29] mikroelementi, mis võivad omakorda kasvu mõjutada.



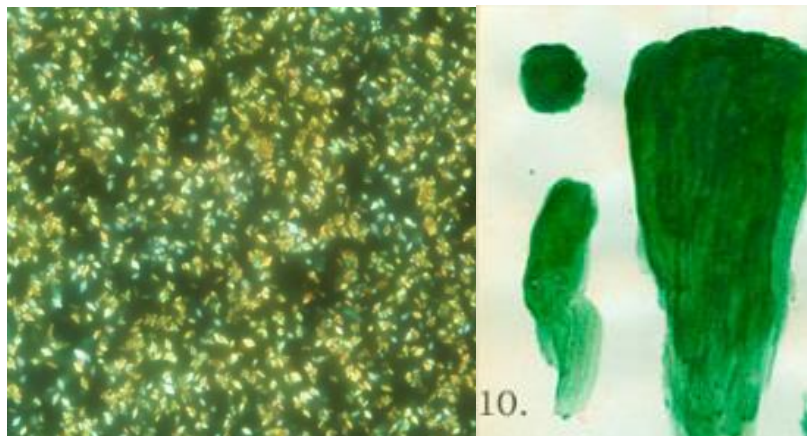
Joonis 4: Glaukoniit künnivaos [27]

Arvestada tuleb asjaolu, et maailmas on glaukoniit erinev ja konkreetsest leiukohast saadud tooret tuleb eraldi testida ja ka mullastik võib tulemuste kujunemisel olulist rolli mängida. Samuti tuleb silmas pidada, et glaukoniidi kihindi osad, mille koostises on väävlit väetiseks ei sobi [7]. Samas vaatamata erisustele on praeguseks tuvastatud omadused ja viljakuse tõus lootustandvad ja ilmestavad edasiste glaukoniidi uuringute vajalikkust. Majanduslikust seisukohast, on mõistlik mainida, et inimpopulatsiooni kasv võib kaasa toidu vähesuse ja nälga, mis omakorda võivad tekitada huvi odava väetise-maaparendaja vastu.

Värvainena

Värvainena kasutust on glaukoniit leidnud antiikajast, seda ainet on leitud Pompei (6. Saj. eKr – 79) varemete seinamaalidel ja Dura-Europoses (u. 300 eKr – 257) [14, 48] Tuntust sai värv leiukotade järgi, need tähistasid kunstnike jaoks pigmenti. *Terre verte*, *Terra Verona*, *Terra Bohemia*, *Grünerde*, Küprose maa, Poola maa, Tiroomi maa jmt, need on vaid mõned nimed, mille all pigment tuntuks sai. Glaukoniiti kasutati roheline, kollakas-rohelise kuni tumeda-oliivroheline pigmendi saamiseks [35]. Pigmendina kasutati glaukoniiti ohtralt Renessansi ajal itaalia meistrite koolkonnad [33]. Nende jaoks oli värv oluline kehatoonide maalimise juures, seda kasutati naha alustooni loomisel, see andis kujutisele meeldiva naturaalse tooni ja sügavuse ning oli intensiivsusest mahe. Tuntud kunstnikest kasutasid seda mineraali Duccio ja Vermeer [31].

Erilisel kohal on värvaine Vana-Vene ja Bütstantsi ikonograafias, kus seda pigменти liigitatakse mullaste värvide alla [30]. Mullaseid värve iseloomustab eriti peen kristallstruktuur, mis annab maalidele sügavuse, värvi külluse ja maheda tooni. Ikonide tegemisel kasutati glaukoniiti sisuliselt kruntvärvina, kandes seda õhukeste kihtidena kujutisele [35]. Peen kristallstruktuur ja osaline läbipaistvus paneb valguse lugematu arv kordi murduma, mis omakorda tekitabki eelmainitud illusoorse sügavuse. Glaukoniidi sisaldus on kindlaks tehtud vanimates ikonides [30] ja parimaks pigmenditoormeks peetakse Eesti aladel ja Pihkva oblastis leiduvat glaukoniiti [30, 41]. Glaukoniiti sisaldavaid värve on Venemaal ka võltsitud, kasutades värviandva lisandina, mitte mineraali vaid peenainet, mis on värvitud kroomoksiidiga. Sellist võltsingut müüakse glaukoniidi värvi asemel ikoonivärvi sildi all [30].



Joonis 5: Glaukoniit mikroskoobi all [14] ja “külma” Eesti Glaukoniit [41]

Glaukoniitvärvi palett ei piirdu vaid roheliste toonidega. Termiliselt töödeldes annab glaukoniit oranži ja punast tooni, mida tuntakse „põletatud glaukoniit“ nime all [41]. Glaukoniidiga kujutati enamjaolt inimese kehatoone, maju, loodust, maapinda, aga ka muud atribuutikat. Lisaks mitmekülgele värvipaletile, värvipuhtusele ja sobilikule kristallstruktuurile hinnatakse glaukoniitpigmenti selle vastupidavuse tõttu välisteguritele [21, 41].

Tööstuslik värv

Ajalooliselt on värv kasutatud ka Tallinna vanalinnas asuvates hoonetes erinevate interjööri maalingute tegemisel [34]. Maalingud pärinevad XVII kuni XIX sajandist.

Teise maailmasõja ajal tõusis päevakorda küsimus odava, lihtsa ja kvaliteetse tööstusliku maskeeringuvärvi tootmise võimaluste leidmine ja lähtematerjali leidmine. Katseid tehti ka glaukoniidiga, mida selleks ajaks kasutati veepehmendusfiltrite tegemiseks. Glaukoniit tõmbas tähelepanu oma loodusliku värvi poolest ja toorme odavuse poolest [21]. Tooraine odav hind on tingitud tootmistehnoloogia lihtsusest. Sisuliselt on glaukoniit vaja kuivatada rikastada ja jahvatada. Viimase sammuna on tarvis peenglaukoniidile lisada sideaine ja värv pakendada.

Uurimuse käigus prooviti erinevaid sideaineid ja leiti, et kui glaukoniitvärvide sideaineks sobivad veel baseeruvad, liimil baseeruvad ja emulsioon sideained. Eraldi on ära mainitud et õli ei sobi glaukoniidi puhul sideaineks, kuna see annab ebaühtlase tooni ja vajaminev õlikogus ei ole majanduslikult mõttekas [7, 13, 21].

Eestis on glaukoniiti kui pigmenti katsetatud silikaatbetooni lisandina. Tootmiskoondis Silikaat Eesti NSV tellimusel uuris Maardu fosforiidikarjäärist saadud glaukoniiti. Uuring tuvastas, et glaukoniit on sobilik betooni lisamiseks ja et sellest saab valmistada mark 100 ja mark 250 betooni, lisades algsegusse kuni 30% glaukoniitliiva [2, 13]. Selline lisamine annab rohelise betooni, aga võimalik on teha ka oranžikat tooni toodangut, glaukoniiti eelnevalt termiliselt töödeldes [2, 13]. Teistest ehitusmaterjalidest on uuritud glaukoniidi lisamist keraamiliste plaatide tootmise lähtematerjalina, uuringute kohaselt, kasutades poolplastset tootmistehnoloogiat, parendab glaukoniidi lisamine toodangu tugevusparameetreid ja kvaliteeti [49].

Glaukoniidi kaevandamine

Tööstuslikust seisukohast ei ole Eestis glaukoniidi kasutust tõsiselt vaadeldud, nagu ka ei ole tehtud tehnoloogilisi katseid sellega [13] Uuringud glaukoniidi võimaliku kasutuse kohta on suuremas osas pool sajandit vanad (mõne erandiga) ja on tehtud teiste perspektiivsemate toormete kõrvalt [2, 13], kus tegelikkuses uuriti fosforiiti. Ka Tootmiskoondis Silikaat poolt [2] uuritud glaukoniit pärines Maardu karjäärist ja oli fosforiidi kaevandamise kõrvalsaadus, mis lõppkokkuvõttes sattus aherainesse.

Teisalt on praeguseks poliitiline olukord muutunud, Eesti on iseseisev ja EL-i liige ja EL vajab toormeid juurde, sealhulgas ka uusi [9]. Sellises arengus võib ka glaukoniidi kaevandamine olla kõnealune ja reaalselt teostatav ettevõtmine.

Stratigraafilisest seisukohast, kui kaevandada fosforiiti, savikivi või graptoliitargilliiti tuleb glaukoniiti niigi väljata (Joonis 1.). Isegi juhul kui kaevandatakse lubjakivi on glaukoniiti väljata üsna kerge, kuna see on üsna lähedal karjääripõhjale. Selline olukord on kujunemas Toolse Fosforiidimaardla Läänepoolses osas, kus Kunda Nordic Cement plaanib hakata lubjakivi kaevandama [36]. Muul juhul, kui sinna näiteks fosforiidikaevandus rajatakse, siis olenemata kaevandamise viisist (karjäär või maaalune kaevandamine), igal juhul tekib kaevandamise käigus kõrvalsaadusena glaukoniitliiv, mida on mõistlik lähemalt uurida ja ära kasutada. Ära kasutada on glaukoniitliiva võimalik ka kohapeal, kaevanduse reovee puhastamiseks, settebasseinide geobarjäärides [23].

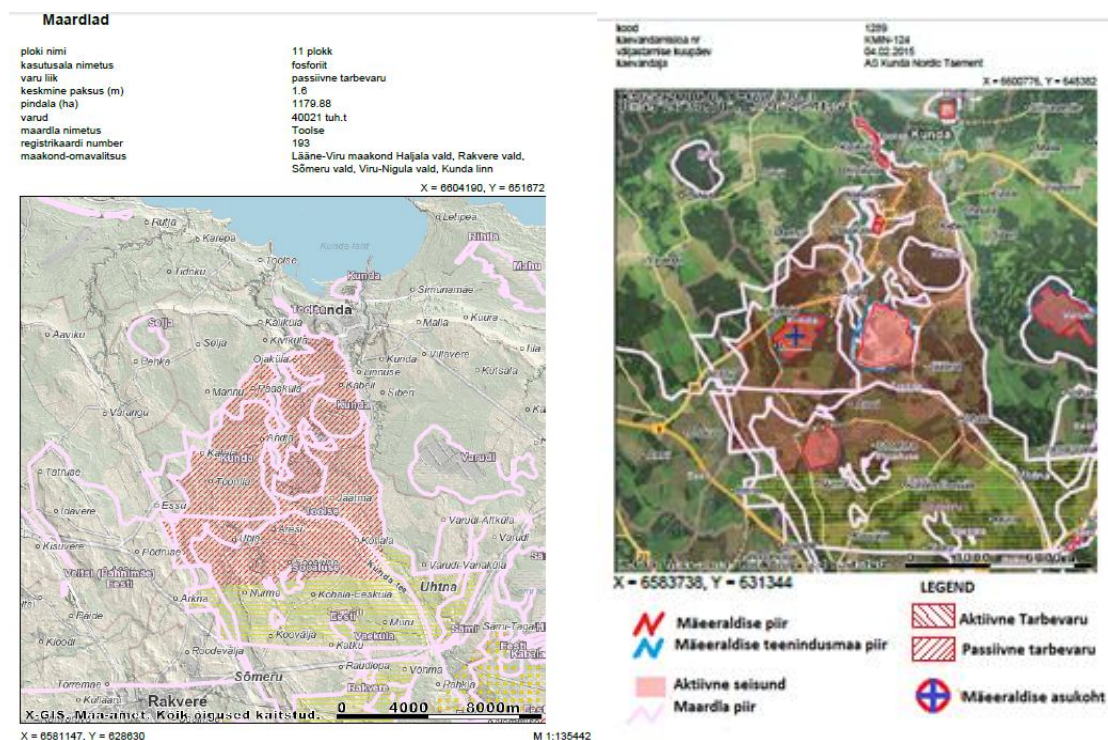
UURINGUALA: Toolse fosforiidimaardla läänepoolne osa

Toolse fosforiidi maardla on üleriigilise tähtsusega, võrdlemisi hästi uuritud ja ilmselt lähemas tulevikus kasutuselevõetav maardla. Toolse maardla asub vastavalt maardla detailandmetele Lääne-Viru maakonnas Haljala, Rakvere, Sõmeru, Viru-Nigula, maakondade kokkupuutealal [36]. Maardlast põhja poole jääb Kunda linn. Toolse maardla hõlmab 1179.88 hektarit milles fosforiidi varude mahtu hinnatakse 40 021 000 tonnile (

Joonis 6) Samas teistes allikates on varusid hinnatud suuremaks - 60 000 000-le tonnile [2].

Tabel 3: Alljärgnevate piltide info tabel.

Maardlad		Toolse Fosforiidimaardla mäeeraldised	
Ploki nimi	11plokk	Registrikaardi nr.	18
Kasutusala nimetus	fosforiit	Mäeeraldise nimetus	Toolse-Lääne
Varu liik	Passiivne tarbevaru	Pindala ha	162,63
Keskmine paksus	1.6m	Kood	1289
Pindala	1179.88	Kaevandamisloa nr.	KMIN-124
varud	40021 tuh.t	Väljastamise kuupäev	04.02.2015.
Maardla nimetus	Toolse	Kaevandaja	AS Kunda Nordic Cement



Joonis 6: Toolse fosforiidimaardla ja Toolse-Lääne lubjakivi karjäär

Riiklikus registris on Toolse leiukoht küll märgitud kui fosforiidimaardla, kuid selle ala maapõues leidub ka muud kaevandamisväärt materjali. Toolse-Lääne maardla on lisaks perspektiivne lubjakivi leiukoht, savikivi leiukoht ja glaukoniidi leiukoht.

Dolo-ja lubjakivi kaevandamiseks on väljastatud aktiivne kaevandamisluba Kunda Nordic Cement'ile (edaspidi KNC). Toolse-Lääne lubjakivikarjääri varudest peaks KNC-le piisama hinnanguliselt 50 aastaks. Lubjakivi kaevandamisega plaanitakse algust teha hinnanguliselt 2024 aastal [50].

Mäeeraldise detailandmed

Kood 1289

Nimetus Toolse-Lääne lubjakivikarjäär

Maardla 18 - Kunda

Seisund aktiivne

Asukoht Lääne-Viru maakond Sõmeru vald

Kaevandamisloa number KMIN-124

Kaevandamisloa kehtivus 04.02.2015 - 04.02.2045

Kaevandamisloa omaja AS Kunda Nordic Tsement

Maavara kasutamise eesmärk tsemenditoore, kõrgemargiline ehituskillustik

Korrastamissuund veekogu

Mäeeraldise varu loa vormil tsemendilubjakivi aT 23755 tuh m³, ehituslubjakivi aT 2556 tuh m³

<i>Kasutusala</i>	<i>Max kogus aastas</i>	<i>Kaevandatav varu loa vormil</i>
ehituslubjakivi	-	2522
tsemendilubjakivi	-	23369

Plokid

<i>Ploki nimi</i>	<i>Kasutusala</i>	<i>Ploki liik</i>	<i>Jääkvaru kogus</i>
18 plokk	tsemendilubjakivi	aT	7192
19 plokk	ehituslubjakivi	aT	2556
20 plokk	tsemendilubjakivi	aT	16563

Joonis 7: Toolse-Lääne mäeeraldise detailandmed [36]

Glaukoniidi kaevandamist silmas pidades tundub mõistliku lahendusena lihtsalt tulevast Toolse-Lääne karjääri sügavamaks kaevandada ja glaukoniit kätte saada. Tõenäoliselt fosforiidi kaevandamine nendelt aladelt hakkab samuti lähitulevikus ja sõltumata kaevandamisviisist on glaukoniidi kaaskaevandamine ka sellisel juhul paratamatu.

Lääne Toolse Glaukoniidi leiukoht

Toolse fosforiidimaardla on võrdlemisi hästi uuritud ENSV ajal. ENSV Geoloogia valitsuse poolt tehtud uurimuse (1966-1967; 1969-1971) aruanne [2] iseloomustab kogu Toolse fosforiidimaardlat. Toolse fosforiidimaardla alale rajati puuraukude võrgustik sammuga 200 ja 400m. südameke järgi loodi detailsed maardlate kaardid, tehti erineva materjali keemilisi analüüse ja tulemused pandi kirja üheksasse köitesse, mis moodustavad EGF3200 [2] aruande ja on hoiul Eesti Geoloogia Fondis. Toolse fosforiidileiukoha kaevandatava fosforiitse materjali hulka hinnatakse 40-60 miljonile tonnile [2]

Antud töö raames oli täpsema vaatluse all Toolse maardla läänepoolne osa, kus asub ka KNC kavandatud karjäär.

Glaukoniit EGF3200 aruandes

Toolse maardlas uuritud glaukoniit pärineb Leetse kihistust. Kui aruandes endas vaadeldakse glaukoniiti sisaldavate kihtidena Mäeküla- ja Joa kihistikud eraldi [2], siis antud töös vaadeldakse samu kihte lihtsustatud kujul.

Mäeküla kihistik (O1tβ)

Mäeküla horisont on esindatud tugevalt tsementeerunud lubjakivi milles leidub ka glaukoniiditerasid. Glaukoniiditerad on jaotunud ühtlaselt ja neid leidub arvukamalt kihi põhjas. Antud uurimuse raames ei paku glaukoniidisisaldusega lubjakivi huvi.

Joa kihistik (O1tα)

Joa kihistik on levinud kogu Toolse maardlas, põhjas ligikaudu 10m sügavusel, lõuna osas ligikaudu 35m sügavusel [2]. Kihi paksus varieerub leiukohaüleselt, kõikudes 0,1-1,3 meetrini, olles keskmiselt 0,6-0,8 meetrit. Üldiselt on Toolse maardla läänepoolne osa paksema glaukoniidikihiga ja kvaliteetsem kui idapoolse lasund. Eriti suure glaukoniidisisalduse poolest paistab silma Toolse maardla loodepoolne osa, mikroskoopiline uuring tuvastas, et antud maardlaosas koosneb lasund peaaegu täielikult puhtast terajast glaukoniidist, väikese kvartslüüva lisandiga. Joa kihistik jaguneb kaheks, suhteliselt selge piiriga alamkihiks, mis erinevad glaukoniidi sisalduse poolest. Kuigi kogu kihistik on jagunenud suhteliselt ühtlaselt uuritavale alale kasvab glaukoniidisisaldus kihi põhja poole vaadates. Joa kihistiku paksus varieerub 0,15-2m.

Hinnang Lääne - Toolse maardla glaukoniidi kvaliteedile

Kvaliteedihinnangus on arvestatud ainult Joa kihistiku glaukoniiti, kuna selle suur puhtuseaste pakub huvi kasuliku kaevandatava aine näol. Lisaks lubjakivist glaukoniidi kättesaamine ei ole majanduslikult mõttekas, kuna see eeldab lubjakivi jahvatamist, mis ei ole majanduslikult otstarbekas.

On rakse objektiivselt hinnata Eesti glaukoniidi kaevandamisväärsust, kuna kirjandusest leiab vastakat infot selle teema kohta. Vene allikatest on võimalik leida, et uuritavate alade glaukoniidisisaldus kõigub 47-60% [2, 13]. Samas inglisekeelses allikas on kirjas, et glaukoniiti peab olema vähemalt 90% [7] selleks, et see oleks kaevandamisväärne.

Eesti glaukoniidi sobivuse hindamiseks on seega võimalik kasutada glaukoniidi sisalduse kriteeriumeid ja selle järgi Leetse kihistus leiduvat hinnata.

Tabel 4: Glaukoniidi kvaliteedi võrdlus glaukoniidi sisalduse järgi

	Glaukoniit Venemaal [15, 26]	Glaukoniit Eestis [2]	Glaukoniit USAs [7]
Glaukoniidi sisaldus	57-60%	66-95%	≥ 90%

Vastavalt võrdlustabelile saab väita, et Eesti glaukoniit on kasuliku aine sisalduse poolest kaevandatav, kuna selle keskmine sisaldus on juba Venemaal kaevandatavast glaukoniidist suurem. Samuti on näha, et vähemalt osaliselt on glaukoniidi kvaliteet üle ka kõrgest USA kriteeriumist.

Granulomeetriline koostis

Kõikides proovides tuvastati ühtlane terade jaotus piki kihti, kuid samas liiva fraktsioonil oli suurem osakaal Joa kihistiku alumises alamkihis. Vastavad andmed on toodud allolevas tabelis. Lähtudes arusaamast, et väljamisel ei ole võimalik selektiivselt eristada alam ja ülemkihti, on autori poolt välja toodud ka keskmine, kihtideülene fraktsioonide jaotumine.

Tabel 5: Glaukoniitliiva granulomeetriline koostis [2].

Läbilõike osad O ₁ t _α	Keskmine granulomeetriline koostis proovides [%]		
	1-0,1mm	0,1-0,01mm	> 0,01mm
Ülemine osa	34,7	36,0	29,8
Alumine osa	50,7	28,7	20,6
Leetse keskmine	42,7	32,35	25,5

Mineroloogiline koostis

Glaukoniidisisaldus on suurim fraktsioonis üle 0,25mm, kus see jääb 85-95% vahemikku. Vähim sisaldus on fraktsioonis 0,1-0,05mm 66-74%. Kvartsi sisaldus on glaukoniidisisaldusega pöördvõrdelises seoses, suurim SiO₂ osakaal leidub fraktsioonis 0,1-0,05mm – ligikaudu 25%.

Tähtsa lisandina Joa kihistikus leiduvad fosfaatne brahhiopoodide detriit 2-8%

Raskemetallilised lisandid esinevad enamjaolt 0,1-0,05mm fraktsioonis ja nendest 80-90% moodustab püriit või püriidistunud brahhiopoodide toesed. Teistest mineraalidest on samuti leitud suuremas osas ilmeniiti. Harvemini ja vähem esineb proovides tsirkooni, granaati, turmaliini, rutiili, ja üliharva barüüt.

Keemiline koostis

EGF3200 [2] on välja toodud sealse glaukoniidi detailne keemiline koostis.

Tabel 6: Glaukoniitliiva keemiline koostis Toolse-Lääne maardlas

Komponendid	Sisaldus [%]		
	Minimaalne	Maksimaalne	Keskmine
SiO ₂	45,92	60,98	56,01
TiO ₂	0,45	0,52	0,43
Al ₂ O ₃	3,02	11,81	8,73
Fe ₂ O ₃	6,06	20,23	10,73
FeO	1,51	3,33	2,38
CaO	1,66	5,8	3,06
MgO	3,06	5,89	3,69
K ₂ O	4,2	3,3	6,56
Na ₂ O	0,06	0,39	0,11
P ₂ O ₅	0,41	0,76	0,65
Niiskus	1,67	2,07	1,88

Raudoksiidi ja kaaliumoksiidi sisaldus on suurem Leetse kihistu alumises osas, alumiiniumoksiidi puhul on täheldatud vastupidist seaduspärasust – ülemises kihistu osas leidub seda rohkem.

Hajusatest ja harvaesinevatest elementidest määrati spektraalanalüüsi tulemusel glaukoniidimaagis 43 erinevat elementi, millest tuvastati 17. Nende seast igas proovis (99-100%) esinesid järgmised elemendid: titaan, vanaadium, kroom, mangaan, gallium, vask, strontsium ja baarium. Veidi väiksem esinemissagedus (85-90%) oli järgmistel elementidel: nikkel, germaanium, hõbe. Molübdeen ja tina esinesid pooltes proovides ning koobalt, tsink, berüllium ja arseen esinesid vähestes proovides.

On märkimisväärne, et koguseliselt esineb strontsiumi ja hõbedat keskmiselt 40 ja 16 korda enam kui Klarki arv [2] ehk kui keskmiselt esineb maakoos hõbedat 0,07g/t

[37], siis Toolse maardlas 2,8g/t. Strontsiumi esineb maakooses keskmiselt 340g/t, [2] Toolse maardlas vastavalt 6080g/t.

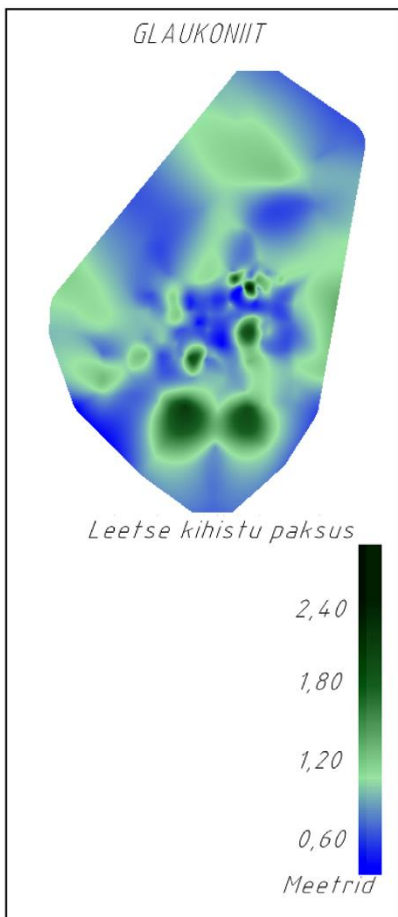
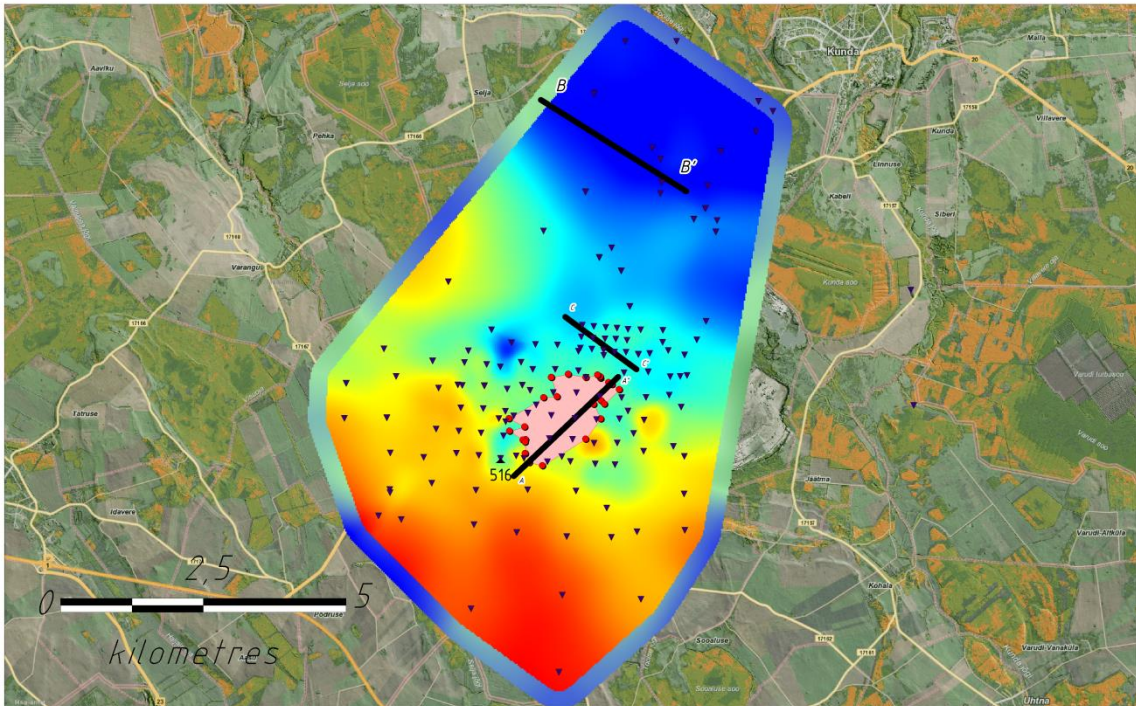
Toolse-Lääne uuritus ja edasised arenguperspektiivid

Arvestades, et huvipakkuv ala on uuritud 200m ja 400m sammuga puuraukudega, ei ole mõtet alale uusi puurauke puurida, kuna olemasolev info on piisav järgmise uuringuetapi alustamiseks. Järgmine loogiline samm glaukoniidi uurimiseks on proovikaevanduse rajamine, selleks et saada piisav Leetse kihistu kaevise proov, mida edasi katsetada ja uurida laboratoorses tingimustes. Uuringute siht peaks olema kaevandamise-, rikastamise- ja tootmistehnoloogia väljaarendamine.

Proovikaevanduse asukoha valimise põhimõtted ja meetod

Proovikaevanduse asukoha valimisel on mõistlik lähtuda kahest kriteeriumist: minimaalne katendi paksus Leetse kihistu kohal ja maksimaalne proovimaterjali kättesaadavus. Nii on kõige kuluefektiivsem proovikaevandust teha, kuna vähima tööga, seega vähima kuluga, saab maksimaalse koguse proovimaterjali.

Perspektiivsete avamiskohtade leidmiseks koostati kaks kõrgusmudelit programmis MapInfo ja VerticalMapper. Kõrgusmudelid kajastavad katendi ja Leetse kihistu paksust samas kohas. Vastavaid kõrgusmudeleid analüüvides, tehti perspektiivsete alade valim ja potentsiaalsete avamiskohtade läbilõiked, nii Leetse kihistu kui ka katendi kohta. Läbilõigete asukoha valimisel on lähtutud glaukoniidi kõrgusmudeli andmetest, millest on üksüheselt näha potentsiaalsed avamiskohad. Kõrgusmudelite koostamise põhimõtted ja läbilõigete analüüs on leitav lisas 2. (Lisa 2)



LEGEND

EGF3200 Puurauk

▼ Laanepoolse osa puuraukud

Loikejoon

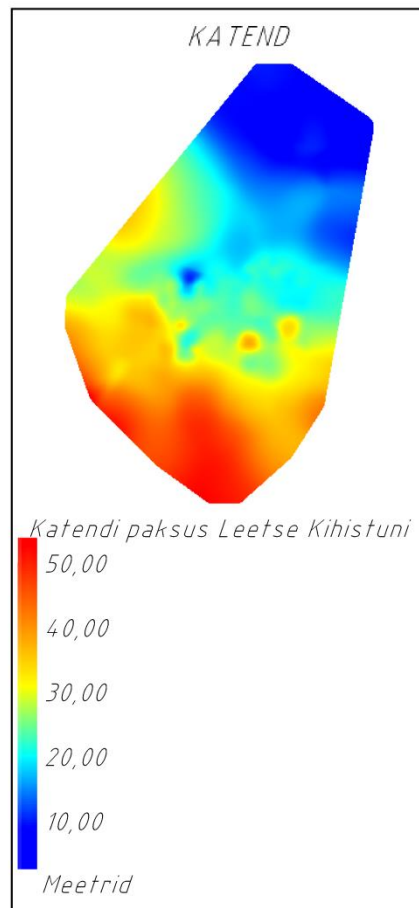
— A-A'
— B-B'
— C-C'

Nurgapunkt

KNC, KMIN-124
Kunda Nordic Cemendi
Laane-foolise maerialdise
Nurgapunktid

Maerialdise piirjoon

KNC, KMIN-124
Kunda Nordic Cemendi
maerialdise piir
KMIN-124 maerialdis



Joonis 8: Uuringuala MapInfos

Vastavalt lisa 2 (Lisa 2) toodud andmetele koostati potentsiaalseid avamiskohti võrdlev tabel. (Tabel 6)

Tabel 7: Toolse-Lääne proovikaevanduse perspektiivsete avamiskohtade võrdlev tabel

Nimi	Läbilõige	Leetse kihistu, [m]	Katend, [m]	Glaukoniidi Sisaldus [%], [2]
Kunda Nordic Cement-i mäeeraldise lõunapoolne ala	A-A´	~1.75m	~30m	50-60%
Toolse-Lääne Keskosa	C-C´	~1.75-2.5m	~18-22m	60-70%
Toolse-Lääne põhja osa	B-B´	~1.25-1,3m	~8-10m	60-95%

Soovitatud koht

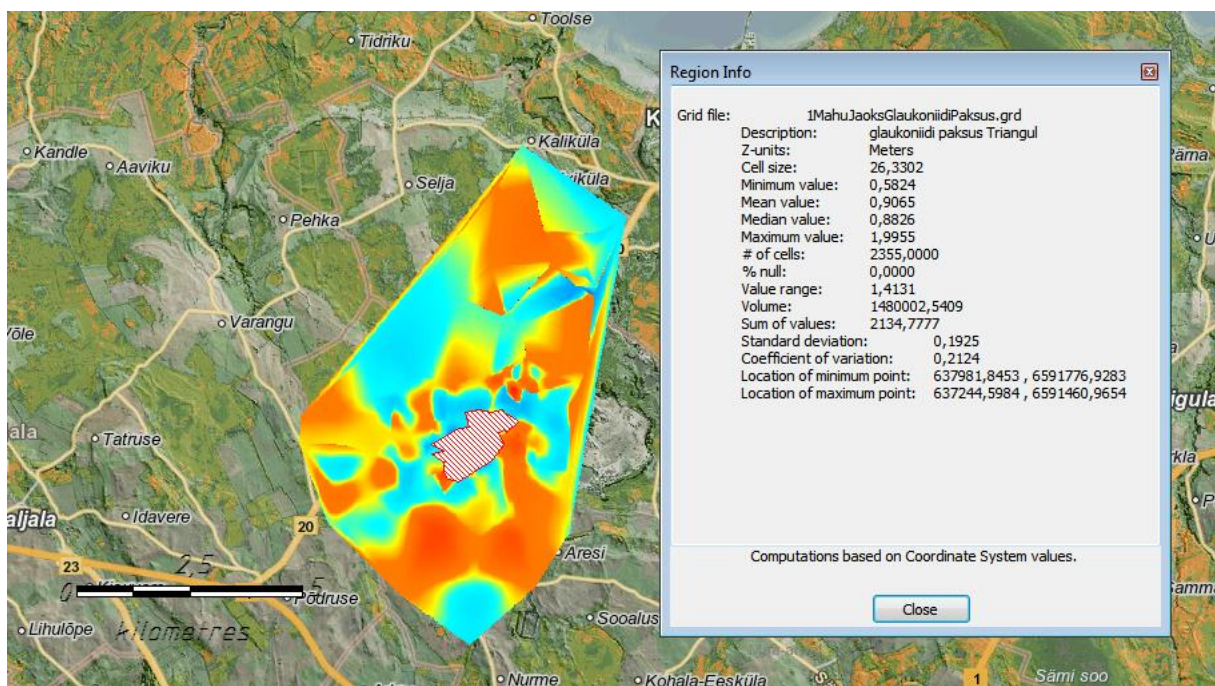
Analüüsi andmetele tuginedes on kuluefektiivseim avamiskoht Toolse-Lääne maardla põhjapoolne osa (B-B´), kuna sellel alal on õhem katend, 8-10m ja suurem glaukoniidi sisaldus kaevises, 60-95% [2]. Samas, analüüsi andmetele lisaks, tuleb arvestada ka reaalsel olu ja eelnevate aastate proovide kaevandamise praktikat. Sellest lähtudes on tõenäoline, et Kunda Nordic Cement hakkab Toolse-Läänes karjäärist varem kaevandama, kui uurimisasutused saavad loa proovide võtmiseks proovikaevandusega.

Seetõttu esimese ilmse proovikaevanduse kohana on siiski mõistlik vaadelda kehtiva kaevandusloaga KNC mäeeraldist.

Glaukoniidi ja katendi kõrgusmudeleid analüüsides on näha, et maksimaalse glaukoniidi koguse saab väljata mäeeraldise lõuna-osas, kus Leetse kihistu paksus ulatub 1,75 meetrini ja katend on ~30m. Katendi moodustab tegelikkuses niigi väljatav lubjakivi, mis realiseeritakse.

Kasuliku aine kogus

See kui palju glaukoniiti oleks võimalik väljata KMIN-124 alal, on samuti oluline. Käesolevate andmetöötlusvahenditega nagu MapInfo ja VerticalMapper on võimalik Leetse kihistu maht teada saada, kuna selline funktsioon on programmis olemas. Mahumõõtühikuks programmis on vaikimisi kuupmeeter. Selleks, et võimalikult täpselt mahtu arvutada koostati puuraukude info põhjal veel üks kõrgusmudel, sedapuhku trianguleerimise meetodil. Antud meetod oli valitud lähtudes glaukoniidi akumulatsioonide keskkonnast, mis vastavalt üldlevinud arusaamale pidi olema rahulik ja aeglase settimisega.



Joonis 9: MapInfo ja VerticalMapperi arvutatud maht

Programmi andmetele vastavalt on glaukoniidikihi ruumala antud alal $\sim 1500000\text{m}^3$. Vastavalt EGF3200 [2] aruandele on mäeeraldise alal Leetse kihistus 50%-60% glaukoniiti, mis omakorda tähendab, et peale separeerimist jääb alles $750000\text{--}900000\text{m}^3$ glaukoniiti. Arvutust võib täpsustada, nimelt kirjandusest on läbi käinud, et magnetsepareerimine annab 95% - lise saagise [2, 17]. Seega täpsem võimalik hinnang kasuliku aine kogusele annab 95%-puhta glaukoniidi koguseks KMIN-124 alal $712500\text{--}855000\text{m}^3$. Ääremärkusena on mõistlik lisada, et XX saj. keskpaigas müüdi glaukoniiti keskmiselt $2\$/\text{m}^3$ [7]. Inflatsiooniga korrigeerides tänastesse oludesse, on m^2 hind praegu $\sim 30\%$.

Kaevandamine ja töötlus

Mäetöösturi seisukohalt on oluline põhimõtteline kaevisse töötamise tehnoloogia, mis võimaldab kasuliku aine kontsentratsiooni tõsta ja muud kasutatavad lisained lõpptoodangust maksimaalselt eemaldada. Glaukoniidikaevise põhimõtteline töötluskeem koosneb kolmest osast: kuivatamine-jahvatamine-separeerimine [1, 37].

Sobiliku kaevandamise tehnoloogia juures on võimalik, et väljamise käigus saab maak piisavalt purustatud ja ei vaja olulisi lisakulutusi jahvatamise näol. Kuna glaukoniidi survetugevus jääb 2MPa piiridesse [38], ei vaja glaukoniit spetsiaalset väljamismeetodit.

Väljamismeetodid ja -tehnikad

Sobiliku mäemasinana on mõistlik vaadelda mäekombaini, kuna sellega on võimalik selektiivselt väljata. Lisaks täidab mäekombaini töö käigus tegelikult kolme ülesannet: väljamine, purustamine, laadimine; hoides sellega kokku masinaparki ja ettevõtte kulusid. Teoorias pakub huvi mäekombaini modifitseerimine, sellisel viisil, et purustamine muutub jahvatamiseks. Selline muudatus võimaldaks kaevisse kohe kuivatise ja magnetseparaatorisse suunata ja kulusid veelgi kokku hoida. Kui purustamist modifitseerida jahvatuseks, saaks ühe sammu töötluskeemist juba väljamisel ära täita.

Alternatiivse väljamismeetodina on mõistlik kaaluda hüdraulilist väljamist, mida kasutab ainuke USA-s glaukoniiti kaevandav ettevõtte Inversand Co. [7] Antud meetodi juures saab kaevisse lihtsalt edasipumbata näiteks rikastusvabrikusse.

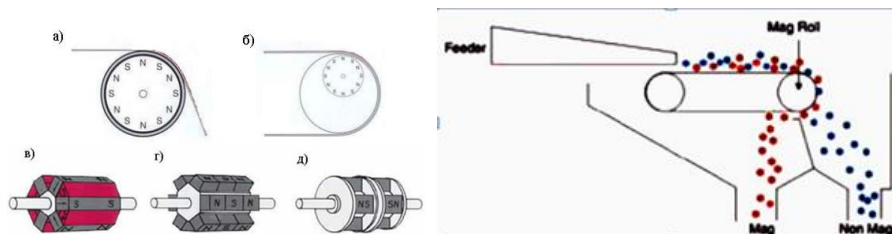
Rikastamine

Kuivõrd glaukoniitliiv on ferromagneetiline granuleeritud kaevis, milles peamise kahjuliku lisandina esineb kvartsi liiv on mõistlik kontsentratsiooni tegemiseks kasutada magnetsepareerimist või settimist [17].

Setimine võimaldab eraldada väikesed hõljumi osakesed ja settimise efektiivsust saab keemiliste reagentidega suurendada. Näiteks lisades settebasseini peptisaatoreid KMnO_4 ja H_2O_2 eraldub lahusest ligi 2 korda enam savifraktsiooni glaukoniitosakesi võrreldes tavalises vees settimisega toatemperatuuril [24].

Setitamise puhul tuuakse välja, et majanduslikult ei pruugi selline meetod olla rakendatav. Probleemiks on kallid keemilised lisandid [7]. Meetodit tuleks lähemalt kaaluda juhul kui kaevises on suurem osakaal osakestel, mis on alla 0,05mm suurused

Magnetsepareerimise kasuks räägib asjaolu, et peamine lisand glaukoniidi kaevises, on liiv, mis ei magnetiseeru. Magnetseparaator on sisuliselt pöörlev elektromagnet-trummel, millest inertne materjal raskusjõu mõjul maha pudiseb, jättes soovitud materjali pikemaks trumlile. Nii on võimalik kontsentraat lihtsalt trumlilt ära korjata. Magnetseparaatorites kasutatakse glaukoniidi puhul näiteks samaarium ja neodüüm-magneteid [7].



Joonis 10: Magnetseparaatori põhimõtteline tööskeem

Sellise separeerimismeetodi puhul on vaja teada glaukoniidi erimi magnetilisi omadusi, mis on katseliselt määratavad. Paraku glaukoniidi paramagneetilised omadused varieeruvad leikohapõhiselt, mis taaskord tekitab vajaduse Eesti glaukoniiti laboratoorselt uurida. Üldjoontes suurema rauasisaldusega glaukoniidi erimid vajavad väiksemaid magnetvälju efektiivseks separeerimiseks [7].

Välismaistes uuringutes on leitud ka konkreetne ettepanek separeerimise protsessi ja vahendite osas. Muuhulgas soovitatakse aeglaselt pöörlevat trummel-magnetseparaatorit püsimagnetiga, mille induktiivsus on ~1,5 Teslat [28]. Kuigi konkreetse uuringu tulemuste ülekantavust ja sobivust Eesti glaukoniidile on raske hinnata, võib antud väärtus olla heaks lähtepunktiks katsete läbiviimisel. Alternatiivina on glaukoniiti separeeritud ka Franzi isodünaamilise magnetseparaatoriga, mille täpse seadistuse juures on võimalik glaukoniidi kaevisest eraldada räni, püriiti jt. ning kaevist fraksioneerida [7].

Kerogeenne savikivi

Proovikaevanduse tegemisel on tarvis arvestada võimaliku probleemiga savikivi näol. Probleem seisneb selles, et see savikivi on kerogeenne ja seda niisama puistangusse panna ei saa, kuna see süttib ise õhuga kokku puutudes. Võimalik lahendus on anda see Molycorp Silmetile katsetamiseks või näiteks Narva elektrijaamas ära põletada.

Kokkuvõte

Paradoksaalselt võib väita, et Eesti glaukoniit on tuntum välismaal kui Eestis endas. Seetõttu antud töö keskseks teemaks glaukoniit, glaukoniidi kaevandamise ja kasutamise praktikad ja ajalugu ning Eesti glaukoniidi kasutamise võimalused. Töö tulemusel on tuvastatud, et Toolse fosforiidimaardla on piisavalt detailselt uuritud, ka glaukoniidi seisukohast, selleks et üle minna järgmisesse uuringuetappi .

Töö ühe väljundina on loodud Toolse-Lääne maardla Leetse kihistu ja katendi kõrgusmudelid, mille najal on pakutud kolm võimalikku proovikaevanduse rajamise kohta. Edasine geoloogiline uurimine ei ole mõistlik, kuna olemasolev info on piisava täpsusega, et alustada uue uuringuetapiga – proovikaevandusega.

Andmeid analüüsidest tuvastati, et parima väljavaatega avamiskoht asub Kunda Nordic Cemendi Toolse-Lääne mäeeraldise lõunapoolses osas, kuna tõenäoliselt hakkab KNC antud alal kaevandama varem kui uurimisasutused teise kohta kaeveload saavad. KNC mäeeraldisele proovikaevanduse rajamine on odav, kuna lubjakivi eemaldatakse niikuinii.

Lisaks eelnevale on tehtud ettepanek kaevandamise viisi osas ja rikastamise tehnoloogia osas. Kaevandada on mõistlik mäekombainiga, kuna see masin võimaldab hoida kulud minimaalsena, selektiivselt väljata, täidab kolme ülesannet korraga. On tarvis uurida, kas mäekombaini saab modifitseerida, et see kaevist väljamise ajal jahvatada suudaks. Sellisel juhul saab mäekombaini väljamise käigus täita ka olulise tehnoloogilise protsessi.

Töö tulemusena arvutati MapInfo programmiga glaukoniidi maht Kunda Nordic Cemendi Mäeeraldise alal. Valitud trianguleerimise meetodist, mis settimistingimusi paremini arvestab. Arvutuste kohaselt saaks KMIN-124 alalt 855000m^3 95% puhast glaukoniiti.

On vajalik ja soovituslik Eesti glaukoniidi edaspidine laboratoorne uurimine ja kasutuspotentsiaali avamine, mille tarbeks on vaja tegelikku kaevist, selleks et välja töötada väljamis-ja tootmisskeem. Eesti glaukoniit on võrdlemisi heade näitajatega ja TTÜ-s on uuritud sorbendi ehk toodangu, valmistamise võimalust ja tehnoloogiat. Puudu on kaevandamise tehnoloogia ja kogemus, mille saamiseks on proovikaevanduse rajamine vältimatu.

Allikad

1. Kuusik, R., Viisimaa, L. 1998. A New Dual Coagulant For Water Purification, Water Research, Vol.33, No. 9, lk: 2075 – 2082
2. Раудсеп, Р. В., Синисалу, Р. И., Гордон, М. О., Кивимяги, Э. К., Лийвранд, Х. И., Хеинсалу, Х. Н. 1972. Отчёт по детальной разведке месторождения фосфоритов Тоолсе проведенной в 1969-1977 гг. Министерство геологии СССР управление геологии СМ Эстонской ССР геологическая партия по поискам и разведке фосфоритов. Кейла.
3. Glauconite, <https://www.mindat.org/min-1710.html> (15.04.2017)
4. Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P. V., Müller, G., Nieva, A. M. R., Radoslovich, E. W., Robert, J-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D. 1998. Nomenclature of the Micaceous Minerals. Mineralogical Magazine, Vol. 63, No. 2, lk: 267-279
5. Velde, B. 1985. Developments in Sedimentology: Clay minerals, A Physico-Chemical Explanation of their Occurrence, lk:426, Elsevier Science Ltd
6. Odin, G.S. 1988. Green Marine Clays, Developments in Sedimentology 45, lk: 471, Elsevier Science Ltd
7. Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M., Krukowski, S. T., 2006. Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses. Lk: 1568, Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME)
8. Selley, R.C. 2000. Applied Sedimentology. Lk: 543, Academic Press
9. Keskkonnaministeerium. Maapõuepoliitika põhialused aastanid 2050, http://www.envir.ee/sites/default/files/maapouepoliitika_pohialused_aastani_2_050_eelnou.pdf (16.05.2017)
10. Urbanization. <https://en.wikipedia.org/wiki/Urbanization> (21.04.2017)
11. Põhja-Eesti klindi kivimitest. <http://www.klint.envir.ee/klint/est/6.html> (21.04.2017)
12. Ordoviitsium Eestis ja Lõuna-Soomes, http://www.gi.ee/geoturism/Ordoviitsium_EST_062011_100dpiS.pdf (15.04.2017)
13. Раудсеп, П. 1987. Перспективные полезные ископаемые непосредственной вскрыши фосфоритов района их открытой разработки. Академия наук Эстонской ССР, Институт геологии, Управление геологии Эстонской ССР. Геология и полезные ископаемые Раквераского Фосфоритного Района. Стр 147-151. Valgus, Tallinn.
14. <https://www.library.cornell.edu/preservation/paper/4PigAtlasWestern1.pdf> (15.04.2017)
15. Цыганкова, Л.Е., Протасов А. С., Вигдорович, В. И., Акулов, А. И. 2012 Глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области –

- перспективный полифункциональный сорбент. Вестник ТГУ, том 17, lk: 735-741.
16. Spojarlic, N., Crawford, W. A. 1979. Removal of metals from laboratory solutions and landfill leachate by greensand filters, Delaware
 17. Синельцев А.А. 2016. Сорбционная очистка сточных вод от ионов металлов с помощью модифицированного гранулированного глауконита, Саратов
 18. Ahmadirouhani, R., Saimee, S. 2014. Mapping glauconite unites with using remote sensing techniques in north east of Iran. The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Volume XL-2/W3, lk 7-11.
 19. Nickel, E. H., Nichols, M. C. 2009. IMA/CNMNC List of Mineral Names. http://ima-cnmnc.nrm.se/IMA_Master_List_%282017-03%29.pdf (16.05.2017)
 20. Hendricks, S.B., Ross, C.S. 1941. Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite. The American Mineralogist, Vol.26. No. 12. Lk: 683-708
 21. Флоренский, К.П. 1941. К вопросу о глауконитовой зеленой краске. <http://www.planetology.ru/florensky/documents/2.3.2.pdf?language=english> (16.05.2017) Venemaа
 22. Spojarlic, N., Crawford, W. A. 1975. Removal of metallic contaminants from industrial waste waters by the use of greensands. A preliminary report. Delaware Geological Survey, University of Delaware
 23. Ringqvist, L., Holmgren, A., Öborn, I. 2002. Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. Water research, Vol.36, Issue 9, lk: 2394 - 2404
 24. Smith, J.R.P. 2000. The use of Glauconitic clay to remove metals from solution. Aquatonics Ltd. Devon
 25. Сорокин, А. 2016. Проявления признаков уплотнения разного генезиса в почвах степной зоны (на примере юга Европейской территории России), Moskva
 26. Глауконит. <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/glauconite.html> (21.04.2017)
 27. Heckman, J.R., Tedrow, J.C.F. 2004. Greensand as a Soil Amendment, Better Crops, Vol. 88, No.2, lk: 16-17.
 28. Джусипбеков, У.Ж., Таубаева Э. С., Жунусов, С. М. Сорбционные свойства глауконита. Вестник КазНУТУ, УДК 549.6+66.081, <http://vestnik.kazntu.kz/files/newspapers/30/749/749.pdf> (23.05.2017)
 29. Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Макаров, Б. И., Галиханов, А. В., Стеблецов, М. Д., Чепала, К. К. 2016. О возможности использования в сельском

- хозяйстве глауконита из пород Бачкарского месторождения (западная Сибирь), Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. Т. 327. № 11. стр: 6–16.
30. Слётов, В. Минеральные пигменты в иконописной традиции. Проект «Рисуя Минералы», <http://mindraw.web.ru/bibl15.htm> (15.05.2017), Venema
31. Green Earth.
http://www.essentialvermeer.com/palette/palette_green_earth.html#.WSQQrjYWUI (21.04.2017)
32. Богемская земля.
<https://ru.wikisource.org/wiki/%D0%AD%D1%81%D0%B1%D0%B5/%D0%B1%D0%BE%D0%B3%D0%B5%D0%BC%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F%D0%B7%D0%B5%D0%BC%D0%BB%D1%8F>
(21.04.2017)
33. Green earth. https://en.wikipedia.org/wiki/Green_earth 21.04.2017
(21.04.2017)
34. Eesti NSV Ministrite Nõukogu Riiklik ehituskomitee KULTUURIMÄLESTISTE RIIKLIK PROJEKTEERIMISE INSTITUUT. Leinbok, M., Eriit, T., Tamm, J. jt. 1984. Pigmentiuuringud VRV KAR-Grupi restaureeritavatele objektidele. Kõide I. Eesti.
35. Никитин, А. М. 2016. Художественные краски и материалы. Справочник. Инфра-Инженерия, 413lk.
36. Mäeeraldise detailandmed.
<http://xgis.maaamet.ee/xGIS/bronx/maardlad/showdata.aspx?mkood=1289>
21.04.2017
37. Abundance of elements in Earth's crust
https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust
15.04.2017
38. Reinsalu, E., Anepaio A., Karu, V., Roots, R., Saarnak, M., Sein, O., Väizene, V. 2014. Nõrkade kivimite tugevusomadused. Tallinna Tehnikaülikool, Tallinn
39. Bandura, L., Malgorzata, F. 2014. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution by glauconite. Fresenius Environmental Bulletin, Vol 23, No 3a, lk: 825-839.
40. Левченко, М.Л., Губайдулина, А.М. Оценка методами технологической минералогии технологических свойств глауконитосодержащих песков. 1ФГУП «ИМГРЭ», lk: 131-138
http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ2010/techno-mineralogy_131-138.pdf (23.05.17)
41. <http://mindraw.web.ru/bibl15a.htm> (21.04.2017)
42. Velde, B. Green Clay Minerals, Magniferous Sediments, Rocks, and Ores. Lk: 309-323
43. Reinsalu, E. 27.08.2016 Kudias tekkis fosforiit ja milles on probleem. Postimees. <http://arvamus.postimees.ee/3814363/enno-reinsalu-kuidas-tekkis-fosforiit-ja-milles-on-probleem#comments> (24.05.2017)

44. Li, G., Peacor, D.R., Coombs, D.S., Kawachi, Y. 1997. Solid solution in the celadonite family: The new minerals ferroceldonite $K_2Fe^{2+}_2Fe^{3+}_2Si_8(OH)_4$, and ferroaluminosilicate, $K_2Fe^{2+}_2Al_2Si_8O_{20}(OH)_4$. American Mineralogist, Vol. 82, pp: 503-511
45. Schneepf, M.M., May, I., Naeser, C.R. Cesium and Strontium sorption studies on glauconite. Geological Survey Professional Paper, Vol:501, No:1–4. <https://books.google.ee/books?id=bD9SAQAAMAAJ&lpg=SL2-PA95&ots=1enRsjjDHy&dq=glauconite%20strontium%20sorption&hl=et&pg=SL2-PA95#v=onepage&q&f=false> (28.05.2017)
46. Stefanova, I. G., Gradev, G.D., Natural sorbents as barriers against migration of radionuclides from radioactive waste repositories. Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Bulgarian Academy of Science.
47. Бететхин, А.Г. 1950. Курс минералогии, Издательство «КДУ» 2008, стр: 721.
48. Common Medieval Pigments. <http://d-scholarship.pitt.edu/11954/1/a-baker-04-pigments.pdf> (27.05.2017).
49. Павлюкевич Ю.Г., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Глауконитовое сырье – основа получения функциональных материалов строительного назначения. <https://helion-ltd.ru/minera-raw-material/> (27.05.2017)
50. Tsemenditehas uue karjääriga ei kiirusta <http://www.knc.ee/et/node/5485> (15.04.2017)