

Energiatehnoloogia instituut

**GRAPTOLIIT ARGILLIIDI LAHUSTUMINE  
HAPPELISTES JA LEELISELISTES LAHUSTES**

**DISSOLUTION OF GRAPTOLITE ARGILLITE IN ACIDIC  
AND ALKALINE SOLUTIONS**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Eliise-Koidula Kivimäe  
Üliõpilaskood: 184898EACB  
Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur  
Anorgaaniliste materjalide  
teaduslabor

Tallinn 2021

(Tiitellehe pöördel)

## **AUTORIDEKLARATSIOON**

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." ..... 202.....

Autor: .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö esitatud nõuetele

"....." ..... 202.....

Juhendaja: .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

"....." .....202... .

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ allkirjastatud digitaalselt /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina, Eliise-Koidula Kivimäe (sünnikuupäev: 04.03.1993 )

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Graptoliit argilliidi lahustumine happelistes ja leeliselistes lahustes,

mille juhendaja on Kaia Tõnsuaadu

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

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

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

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

<sup>1</sup>*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

\_\_\_\_\_ (allkirjastatud digitaalselt)

\_\_\_\_\_ (kuupäev)

# Energiatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Eliise-Koidula Kivimäe

Õppekava, peeriala: EACB17/17 Keskkonna-, keemia- ja energiatehnoloogia

Juhendaja(d): vanemteadur, Kaia Tõnsuaadu, 6202859

Konsultant: .....(nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) GRAPTOLIIT ARGILLIIDI LAHUSTUMINE HAPPELISTES JA LEELISELISTES LAHUSTES

(inglise keeles) DISSOLUTION OF GRAPTOLITE ARGILLITE IN ACIDIC AND ALKALINE SOLUTIONS

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Kirjanduse ülevaate koostamine GA sisalduvate mineraalide lahustuvusest.
2. Uurida GA lahustumist mõjutavaid tegureid (proovi kuumutamine, lahuse koostis, temperatuur, aeg).

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaade graptoliit argilliidi koostisest ja lahustuvusest	29.01.21
2.	GA leostuskatsed erinevates lahustes	31.03.21
3.	Katsetulemuste analüüs ja lõputöö vormistamine	24.05.21

**Töö keel:** eesti      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** ".....".....2021....a

**Üliõpilane:** Eliise-Koidula Kivimäe ..... ".....".....2021....a

/allkirjastatud digitaalselt/

**Juhendaja:** Kaia Tõnsuaadu ..... ".....".....2021....a

/allkirjastatud digitaalselt/

**Konsultant:** ..... ".....".....2021....a

/allkiri/

**Programmijuht:** ..... ".....".....2021....a

/allkiri/

*Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel*

# SISUKORD

EESSÕNA .....	6
Lühendite ja tähiste loetelu .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	9
1.1 Graptoliit argilliidi leidumine .....	9
1.2 Graptoliit argilliidi mineraalne ja keemiline koostis .....	10
1.3 Graptoliit argilliidi käitumine vesilahuses .....	11
1.4 Varasemad leostuskatsed .....	12
1.5 Mineraalse osa lahustuvus .....	12
1.5.1 Püriidi lahustumine hapetes ja alustes .....	12
1.5.2 Alumosilikaatide lahustumine hapetes ja leelistes .....	13
1.5.3 Jarosiidi lahustumine hapetes ja leelistes .....	15
1.6 Kokkuvõte .....	15
2. KATSE METOODIKA .....	17
2.1 Proovide iseloomustus .....	18
3. GRAPTOLIIT ARGILLIIDI LAHUSTUMINE .....	20
3.1 Leostamine vees .....	20
3.2 Leostamine soolhappes (10% HCl) .....	22
3.3 Leostamine perkloorhappes (15% HClO <sub>4</sub> ) .....	25
3.4 Leostamine väävelhappes (15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	26
3.5 Leostamine naatriumhüdrosiidi lahuses (10% NaOH) .....	28
3.6 Katsetulemuste võrdlev analüüs .....	30
3.6.1 Pakri GA KK19-1 .....	30
3.6.2 550°C ja 700°C juures kuumutatud GA proovid .....	31
3.6.3 Sillamäe GA .....	33
3.6.4 Pakri GA KK19-6 .....	35
3.6.5 Järeldused .....	36
KOKKUVÕTE .....	37
SUMMARY .....	38
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	39
LISAD .....	41
LISA 1 GA makroelementide lahustuvus .....	42
LISA 2 GA mikroelementide lahustuvus .....	46

## EESSÕNA

Antud lõputöö on osa RESTA18 programmi projektist „Vanaadiumi levik ja esinemisvormid graptoliit argilliidis ning eraldamise tehnoloogiad“, mille üheks eesmärgiks on vanaadiumi eraldamiseks sobivate tehnoloogiate leidmine ning selgitada graptoliit argilliidi potentsiaali vanaadiumi toormena. Lõputöö teema sõnastati juhendaja Kaia Tõnsuaadu poolt.

Töö katseline osa on läbi viidud Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris ning osa analüüsides Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogiainstituudis.

Soovin avaldada siirast tänu töö juhendajale Kaia Tõnsuaadule suurepärase juhendamise ning väga hea koostöö eest. Samuti olen tänulik kõikidele Anorgaaniliste materjalide teaduslabori töötajatele. Eraldi soovin tänada Marve Einardit katsete läbiviimisel abistamise eest. Avaldan tänu ka Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogiainstituudile XRD, XRF ning ICP-MS analüüsides teostamise eest. Viimasena sooviksin tänada lähedasi kannatlikkuse ning toetuse eest.

## Lühendite ja tähiste loetelu

GA – graptoliit argilliit

AAS – aatom absorptsioon spektroskoopia

XRD – röntgen difraktsioon analüüs (inglise keeles *X-ray diffraction analysis*)

XRF – röntgen fluoressents analüüs (inglise keeles *X-ray fluorescence*)

ICP-MS – induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (inglise keeles *inductively coupled plasma mass spectrometry*)

TC – üldsüsinik (inglise keeles *total carbon*)

TIC – kogu anorgaaniline süsinik (inglise keeles *total inorganic carbon*)

ppm – osakeste arv miljon osakese kohta (inglise keeles *parts per million*)

## SISSEJUHATUS

Graptoliit argilliit (GA) on orgaanikarikas settekivim, mida leidub Põhja-Eestis ligi 11000 m<sup>2</sup> alal. GA võib olla orgaanika sisalduse poolest oluliseks energiavaruks kui ka haruldaste metallide allikaks, kuna sisaldab suhteliselt kõrgetes kontsentratsioonides U, Mo, V, Ni ning võib sisaldada ka haruldasi muldmetalle, Cd, Au, Sb, As ning Pt (Hade & Soesoo, 2014).

Graptoliit argilliiti on Eestis varasemalt kaevandatud Sillamäel ja Maardus. Aastatel 1948 kuni 1952 kaevandati Sillamäel argilliiti eesmärgiga toota uraani, mida kaevandati 271 575 tonni ning sellest saadi 22,5 tonni uraani. Uraani tootmisest Eesti GA-st loobuti, kui lähedalasuvas piirkonnades avastati maagid, mis sisaldasid rohkem uraani. Viimase 50 aasta jooksul on metallide eraldamist Eesti GA-st peetud ebapraktiliseks, kuna puudub selleks otstarbekas tehnoloogia ning kaasnevate keskkonnariskide tõttu (Vind, 2018). Aastatel 1964 kuni 1991 kaevandati Maardus fosforiiti, milleni jõudmiseks eemaldati 73 tonni graptoliit argilliiti, mis ladestati jäätmekuhjadena (Hade & Soesoo, 2014). GA kokkupuutel õhuga selles sisalduv püriit hakkab oksüdeeruma, põhjustades argilliidi isesüttimist (Vind, 2018). Lisaks sellele võib GA-st veega kokkupuutel välja leostada raskmetalle, mis on ümbritsevale keskkonnale reostuse allikaks (Jüriado, 2012).

Tingituna maailmas valitsevast V jt mitmete metallide toorme nappusest on otsustatud uurida Eestis leiduvate maavarade kasutusvõimalusi, sh GA kasutusvõimalusi. GA peetakse võimalikuks vanaadiumi allikaks, mis on uute akutehnoloogiate jaoks oluline tooraine.

Üldiselt on GA lahustuvust vähe uuritud. Varasemalt on GA lahustuvust hapetes ja alustes uuritud 1989 aastal Keemilise Bioloogia ja Füüsika instituudis, kuid V jt oluliste elementide lahustuvus ei olnud piisavalt kõrge, et õigustada GA kasutuselevõttu metallide toormena (Maremäe & Kirret, 1989).

Antud töö käigus uuriti Pakri kuumutamata ja 550°C ning 700°C juures kuumutatud ja Sillamäe GA lahustuvust vees, erinevates hapetes ning naatriumhüdroksiidi lahuses. Töös uuriti temperatuuri ning aja mõju lahustuvusele. Lisaks teostati katseid ka tugeva oksüdeerija lisamisega, et uurida selle mõju lahustuvusele.

Käesoleva töö eesmärgiks on välja selgitada, millised uuritud tingimused on sobivaimad, et eraldada GA-st metalle.

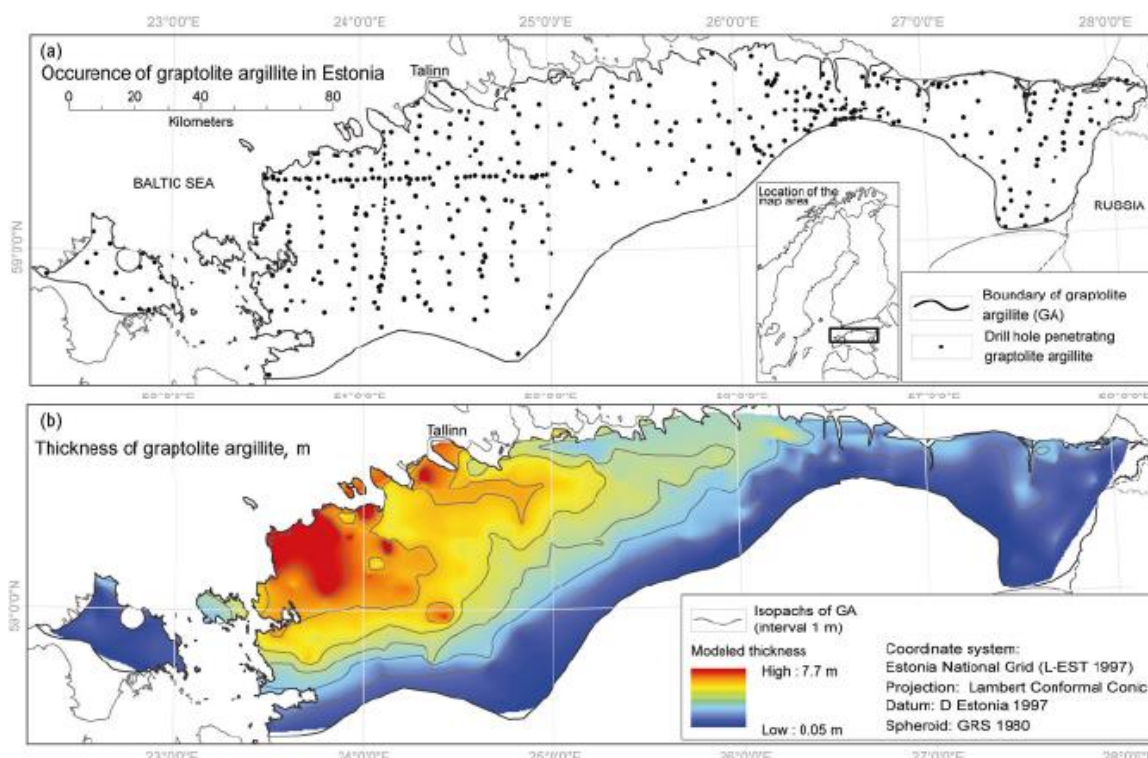


# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Graptoliit argilliit (GA) on mustjas pruunikas Alam-Ordoviitsiumi settekivim, mis kuulub põlevkivide hulka. Graptoliit argilliit sisaldab lisaks orgaanikale erinevaid mineraale ning haruldasi metalle (Hade et al, 2017).

## 1.1 Graptoliit argilliidi leidumine

Graptoliit argilliiti leidub Põhja-Eestis kattes ligi 11 000 ruutkilomeetrise ala. Kuigi suur osa graptoliit argilliidist Loode-Eestis on erodeerunud, leidub seda 60-70 miljardit tonni (Hade & Soesoo, 2014) ning mahuliselt on kivimit ligi 32 miljardit kuupmeetrit. Kihi paksus on suurim Loode-Eestis, ulatudes 7 meetrini ning liikudes ida ja lõuna suunas, kihi paksus väheneb. Graptoliit argilliit on maapinnale kõige lähemal Põhja-Eestis ning lõuna suunas kihi sügavus kasvab (Hade et al, 2017).



Joonis 1. (a) Graptoliit argilliidi levikuala Eestis ning graptoliit argilliidi kihti läbivad puuraugud. (b) Graptoliit argilliidi kihi paksus (Hade & Soesoo, 2014).

## 1.2 Graptoliit argilliidi mineraalne ja keemiline koostis

Graptoliit argilliit sisaldab orgaanikat 8 kuni 20%. Kivimi põleva osa koostises on keskmiselt 67.7% C, 7.6% H, 18.5% O, 3.6% N ning 2.6% S. Püriidi ( $\text{FeS}_2$ ) sisaldus on varieeruv, kõikides 1.5% kuni 9.0%, kuid enamasti jääb selle sisaldus 2.4 kuni 6% vahele. Püriit omakorda võib sisaldada markasiiti, kuid atmosfäärioludes asendub see osa jarosiidi ja anhüdriidiga. Graptoliit argilliidi mineraalses osas domineerivad K-päevakivid, kvarts ja savimineraalid. (Hade & Soesoo, 2014).  $\text{SiO}_2$  sisaldus Saka ja Pakri graptoliit argilliidi sektsioonides varieerub 45.74 kuni 55.11 % ning  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldus jääb nende proovides vahemikku 10.9 ja 14.49 %. Eesti graptoliit argilliidile on omane suurenenud kaaliumi sisaldus, mis tõenäoliselt on seotud K-päevakivide sisaldusega (Voolma et al, 2013).

Tabel 1. Elementide sisaldus Sillamäe ja Maardu argilliidi proovides (Lippmaa et al, 2009)

Element / oksiid	Elemendi/oksiidi sisaldus %	
	Sillamäe	Maardu
$\text{SiO}_2$	38.11	45.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9.1	12.26
CaO	10.98	0.23
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.92	4.02
$\text{K}_2\text{O}$	5.73	8.36
S	3.18	1.84
MgO	1.32	0.8
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.57	0.05
$\text{TiO}_2$	0.53	0.78
ZnO	0.35	0.01
MnO	0.14	0.01
$\text{Na}_2\text{O}$	0.06	0.06
Cl	0.02	0.02
C	12.1	11.9
Summa	89.1	85.6

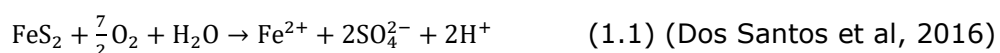
Graptoliit argilliidile on omane kõrgendatud molübdeeni, vanaadiumi ja uraani sisaldus, kuid võib olla ka olenevalt asukohast sisaldada haruldasi muldmetalle, Cd, Au, Sb, As ja Pt (Hade & Soesoo, 2014). Eesti ladestud on jagatud kolme erinevasse tsooni – lääne, kesk ja ida tsoon, milles Mo, V ja U sisaldused varieeruvad (Voolma et al, 2013).

Tabel 2. Haruldaste elementide sisaldus Sillamäe ja Maardu argilliidi proovides (Lippmaa et al, 2009)

Element	Elemendi sisaldus, ppm	
	Sillamäe	Maardu
As	120	33
Ba	345	410
Cd	5	0.2
Ce	79	17
Cu	200	48
Ga	7	17
La	33	10
Mo	980	82
Nb	7	14
Ni	152	40
Pb	180	158
Rb	88	130
Re	-	0.08
Sb	37	6.4
Sc	0	10
Se	2.5	0
Sr	59	64
Th	0	0
U	257	31
V	901	498
W	0	0
Y	45	3
Zn	3476	84
Zr	129	143
C	121 000	119 000

### 1.3 Graptoliit argilliidi käitumine vesilahuses

Graptoliit argilliidis on püriidi ja kaltsiidi moolsuhe 2:1 kuni 10:1 ning kuna karbonaatseid mineraale on võrdlemisi vähe, puudub graptoliit argilliidil sisemine karbonaatne puhverdusvõime. Puhverdusvõime puudumisest tingituna hakkab kivimis sisalduv püriit oksüdeeruma, mille tulemusena moodustub happeline vesi, mis omakorda hakkab argilliidist välja leostama raskmetalle (Puura & Kõue, 2011).



Võrrand 1.1 kirjeldab püriidi oksüdeerumist vee juuresolekul, mis põhjustab vesinikiooni (H<sup>+</sup>), sulfaadi (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ja lahustunud raua Fe(II) teket (Dos Santos et al, 2016).

GA-s sisalduva püriidi ja orgaanika oksüdeerumise tulemusena moodustuvad sekundaarsed mineraalid (nt kips, anhüdriit, jarosiit) ning happeline keskkond, mis kandub edasi keskkonda ja mis kannab sulfiididest ja orgaanikast vabanenud raskmetalle, mis omakorda võivad olla keskkonnale ohtlikud (Hade et al, 2017). Lisaks võib püriidi oksüdeerumine põhjustada GA isesüttimist (Vind, 2018), mis omakorda võib kiirenda metallide sattumist keskkonda (Jüriado et al, 2012).

## 1.4 Varasemad leostuskatsed

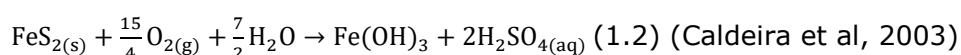
Eestis on graptoliit argilliidi lahustumist hapetes ja alustes uuritud Keemilise Bioloogia ja Füüsika Instituudis. Katsed viidi läbi 100°C juures, katse kestus oli 30 min ning kasutati 2.5-10% hapete ja leeliste lahuseid. Uuriti vee, leeliste ja hapete mõju metallide leostumisele. Veega leostamisel oli vanaadiumi suhteline lahustuvus 4.0%. Väävelhappega õnnestus lahustada 67,8% U ja 50,8% Cu. HCl mõjutas Mo leostumist negatiivselt, kuid NaOH-ga on võimalik saada 54,2% Mo lahusesse. (Maremäe & Kirret, 1989)

Ilmnes, et väävelhape on kõige efektiivsem ning soolhape kõige ebaefektiivsem. Lahustades GA väävelhappes oli võimalik kätte saada 30,2% V, 34,5% Mo ning 67,8% U. Lisaks sellele viidi läbi leostuskatseid GA tuhaga, mille puhul vanaadiumi oli võimalik eraldada väävelhappe lahusega 40,5% ning orgaanilisest osast 19,9%. (Maremäe & Kirret, 1989)

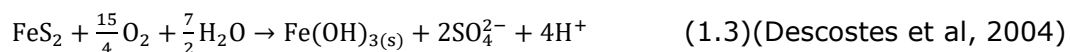
## 1.5 Mineraalse osa lahustuvus

### 1.5.1 Püriidi lahustumine hapetes ja alustes

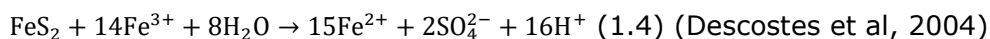
Püriidi lagunemisel leeliselises lahuses toimub happe neutraliseerimine, mis tekib püriidi oksüdatsioonil ja aitab seega säilitada raua sadestamiseks sobivat pH-d. Püriidi oksüdeerumise kiirust mõjutab reagent, millega reguleeritakse pH-d. Püriidi oksüdeerumise kiirus kasvab koos pH, reagenti kontsentratsiooni ja temperatuuri tõusuga. Lahustes, mille pH>3, püriidi oksüdatiivsel leostumisel tekivad lahustumatud raua oksiidid, mis sadenevad lahuses või algineraali pinnale. Püriidi oksüdeerumine pH vahemikus 10 – 12 tarbib hapnikku ja põhjustab happe tekke (Caldeira et al, 2003):



Püriidi oksüdeerumisel hapniku või mõne muu oksüdeerija poolt (võrrand 1.1) põhjustab kahe mooli  $H^+$  vabastamist lahusesse ühe mooli püriidi kohta. Hapestamist mõjutab edasine raua oksüdeerumine võrrandi 1.3 järgi, milles tekkiv raua ioon on tugev püriidi oksüdeerija tugevalt happelises keskkonnas. (Descostes et al, 2004)



Autokatalüütilise oksüdeerumise võtab kokku võrrand 1.4. (Descostes et al, 2004)

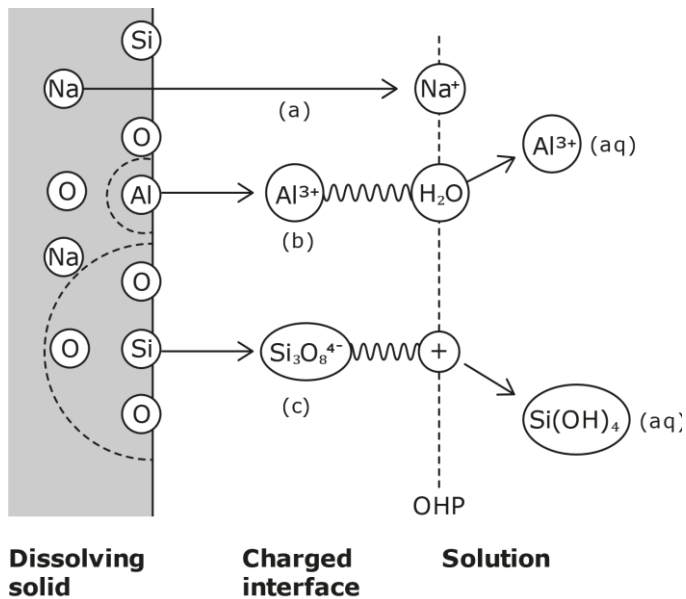


### 1.5.2 Alumosilikaatide lahustumine hapetes ja leelistes

Graptoliit argilliidis sisaldub kõige rohkem alumosilikaate K-päevakivi ehk ortoklassi ( $KAlSi_3O_8$ ) ja muskoviiti. Alumosilikaadid lahustuvad vähesel määral nii happelistes kui leelistes lahustes, kuna alumosilikaadid on keemiliselt püsiva struktuuriga silikaadid, mis seetõttu lahustuvad aeglaselt ning lahustumise kiirus sõltub pH-st ning temperatuurist (Hellmann et al, 2021). Leostamisel alumosilikaatide lahustumise kiirus sõltub leostunud kihi tekkimisest alumosilikaadi pinnale, läbi mille reagentid ja lahustumise produktid peavad difundeeruma, mille tõttu lahustumine aeglustub (Yuan et al, 2019).

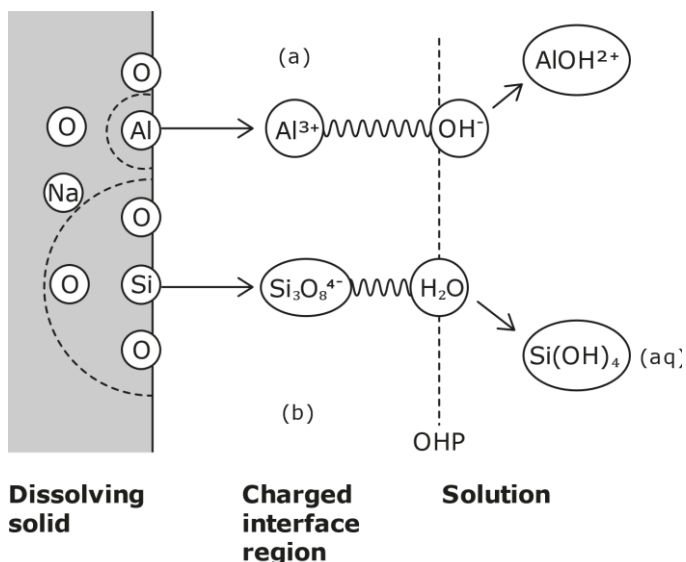
Alumosilikaadi lahustumine hapetes kulgeb kahe paralleelse osareaktsiooni kaudu. Peamised sidemed, mis katkevad alumosilikaatide lahustumisel hapetes, on sidemed alumiiniumi ja välispinna vahel ning silikaadirühma ja välispinna vahel. Selle tulemusena eemaldub alumiinium ja silikaadirühm ühendi pinnalt. Lahustumise mehhanismi võib vaadelda kolmeastmelisena:

- 1) Metallid (K, Na) eraldamine pinnalt.
- 2) Osareaktsioon alumiiniumi ja vee vahel, mille tulemusena eraldub alumiinium.
- 3) Osareaktsioon, milles silikaat reageerib vesinikiooniga, mis asetseb välisel Helmholtz'i tasandil. (Crundwell, 2015)



Joonis 2. Päevakivide lahustumise mehhanism (antud juhul naatriumpäevakivi) happelistes lahustes, mille pH on väiksem kui 3. (a) Naatrium eraldub kergelt tahke aine pinnalt. (b) Alumiinium reageerib veega moodustades  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ . (c)  $\text{H}^+$  vältimisel Helmholtzi tasandil reageerivad silikaadi grupiga (Crundwell, 2014).

Alumosilikaatide lahustumisel leelises hüdrosiidi ionid reageerivad alumiiniumiga selle pinnal ja vesi reageerib silikaadigrupiga. (Crundwell, 2015). Alumosilikaatide lahustumisel leelistes katkevad sidemed alumiiniumi ja hapniku ning silikaadi ja hapniku vahel (Crundwell, 2014).



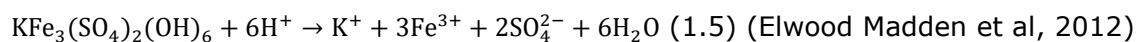
Joonis 3. Päevakivide lahustumise mehhanism aluselises lahuses. (a) Alumiinium reageerib  $\text{OH}^-$  ionidega moodustades  $\text{AlOH}^{2+}$ . (b) Vesi reageerib silikaadigrupiga moodustades lahustunud silikaadi (Crundwell, 2015).

### 1.5.3 Jarosiidi lahustumine hapetes ja leelistes

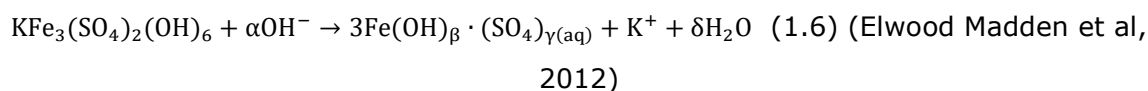
Jarosiit  $(K,Na,H)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$  on laialdaselt levinud mineraal, mis võib tekkida sulfiide sisaldavate mineraalide oksüdeerumise kõrvalproduktina. Peamiselt tekib seda püriidi oksüdeerumisel madalatel temperatuuridel ja madala pH juures. Üldiselt on jarosiidid happe tekitajad kaevandamise jäätmetes ja sulfaatide poolest rikastes muldades pärast selle lahustumist (Islas et al, 2020).

Jarosiidi lahustumine põhjustab  $Fe^{3+}$ ,  $K^+$  ja  $SO_4^{2-}$  vabastamist lahusesse, mille tulemusena mõõduka kuni kõrge pH juures tekib  $Fe^{3+}$  madala lahustuvuse tõttu raudoksiid või segu sulfaatoksiidide faasidega. Tekkinud tahked faasid võivad moodustada nõ kooriku, mis takistab edasist jarosiidi lahustumist (Elwood Madden et al, 2012).

Jarosiidi lahustumise kiirus kasvab madala ja kõrge pH juures, kuid on minimaalne  $pH \sim 3.5$  juures, mis viitab kahele erinevale lahustumise mehhanismile aluselises ja happelises keskkonnas. Madala pH juures lahustumise kiirus suureneb koos vesinikioonide aktiivsuse suurenemisega. Sel juhul ei teki jarosiidi lahustumisel kõrvalprodukte, seda tõenäoliselt tänu heale raua lahustuvusele madala pH juures. Jarosiidi lahustumisel madala pH juures on täheldatud, et pH suureneb aeglaselt, mis viitab vesinikioonide tarbimisele, seega K-jarosiidi lahustumine  $pH < 3.5$  juures kulgeb mehhanismi järgi, milles tarbitakse prootoneid (Elwood Madden et al, 2012):



Jarosiidi lahustumisel  $pH > 3.5$  juures ajapikku pH langeb, mis viitab  $OH^-$  tarbimisele lahustumise protsessis. Reaktsiooni produktid varieeruvad erinevate temperatuuride juures, näiteks 323 K juures tekib lahustumisel rauahüdriit ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ), toatemperatuuril maghemiit ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ). (Elwood Madden et al, 2012).



Võrrand 1.6 kirjeldab jarosiidi lahustumist aluselises keskkonnas, kus  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  sõltuvad lahuse pH-st.

## 1.6 Kokkuvõte

GA on Põhja-Eestis laialt levinud keerulise keemilise koostisega mineraal, mis sisaldab mitmeid olulisi haruldasi elemente, nt V, Cu, Mo, Zn jt. GA võib lisaks metallide allikale

olla oluliseks energiavaruks, kuna sisaldab kuni 20% orgaanikat. GA sattumisel keskkonda hakkab selles sialduv püriit oksüdeeruma ning põhjustab happelise vee teket, mis võib põhjustada GA-st metallide leostumist keskkonda.

GA on Eestis üsna vähe uuritud, kuid varasemad leostuskatsed hapete ja alustega ei ole eriti häid tulemusi andnud. Maksimaalne V lahustuvus väävelhappega GA lahustumisel oli 30.2% ning selle tuhasta 40.5%, mis ei ole piisav, et õigustada GA kasutuselevõttu metallide toormena.

GA mineraalses osas domineerivad alumosilikaadid, mis on raskesti lahustuvad ja nende lahustumisel võib mineraali pinnale tekkida kiht, mis aeglustab lahustumist. Üldiselt alumosilikaadid lahustuvad nii hapetes kui alustes vähesel määral. Püriidi lahustumine kasvab pH, reagendi kontsentratsiooni ning temperatuuri tõusuga. Oksüdatiivsel lahustamisel on võimalik sadestada rauda  $\text{Fe(OH)}_3$ -na kasutades näiteks leeliselist lahust. Happelises keskkonnas võib toimuda aga püriidi autokatalüütiline oksüdeerumine. GA võib sisaldada ka jarosiiti, mis võib tekkida sulfiide sisaldavate mineraalide oksüdeerumise kõrvalproduktina. Jarosiidi lahustumise kiirus kasvab madala ning kõrge pH juures.



## 2. KATSE METOODIKA

Leostuskatseteks kaaluti esmalt analüütilisel kaalul Precisa 125 ASCS GA proov. Kuumutamata proovi kaalutis oli ~1 g ning 550°C ja 700°C juures kuumutatud proovi kaalutis oli ~0.75 g või ~0,5 g. Lahused (50ml), milles leostati GA proove, asetati keeduklaasiga pliidile ning vajaliku temperatuuri saavutamisel lisati GA proov ning kaeti aurustumise vältimiseks kaanega. Leostamiskatsed viidi läbi temperatuuridel 23, 50, 75 ning 90°C. Leostamiskatse pikkus oli 1h ja/või 3h.

Leostuslahustena kasutati destilleeritud vett, 10% soolhapet, 15% perkloorhapet, 15% väävelhapet ning 10% naatriumhüdroksiidi lahust. Väävelhappe ja veega leostamisel viidi eraldi katsed läbi ka 5 ml 35%-lise vesinikperoksiidi lisandiga.

Pärast leostamist suspensioon filtreeriti ja tahke proovi osa eraldati. Lahuse maht viidi 100 milliliitriini ning määrati pH. Lahuste pH määrati kasutades Mettler Toledo kombineeritud pH elektroodi DG-117 Water, mis mõõtmiseks kalibreeriti Mettler Toledo puhverlahustega (pH = 2,0;4,01;7,00;9,21).

Tahketes GA proovides määrati mikroelemendid röntgen fluoressents analüüsiga (XRF) ning proovide mineraloogiline koostis röntgen difraktsioon analüüsiga (XRD) TalTech Geoloogiainstituudis. Ba, Mo, Pb, V ja U sisaldus määrati induktiivsidestatud plasma massispektromeetria (ICP-MS) meetodil TalTech Geoloogiainstituudis. Fe, K, Cu ja Zn sisaldus määrati aatom absorptsioon spektromeetriga (AAS) SpectraAA 55 B õhk-atsetüleenileegis TalTech Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris.

GA proovide eripind määrati sorptomeetriga KELVIN 1040/1042 BET meetodil (Brunauer-Emmett-Teller teooria gaasi molekulide adsorptsioonist tahkel pinnal).

Süsiniku sisaldus määrati süsiniku analüsaatoriga ELTRA CS-580 (TC ja TIC).

Väävel määrati spektrofotomeetriga Lovibond SpectroDirect.

Makroelementide sisalduse määramiseks tahked proovid (~1g) loistati sooda ja KNO<sub>3</sub> seguga (3+0,25g) Pt tiiglis 700°C juures. Saadud segu lahustati kuumas vees, millele lisati hiljem soolhapet. Saadud lahusest (250 ml) ja leostamislahustest määrati Fe, K, Cu ja Zn sisaldus AAS SpectraAA 55 B õhk-atsetüleenileegis vastavalt lainepikkustel 589.0, 766.5, 324.8 ja 213.9 nm.

Lahustuvus arvutati järgmise valemi järgi:

$$\text{Lahustuvus } X = \frac{x \text{ aine sisaldus lahuses [g]}}{x \text{ aine sisaldus proovis [g]}} * 100, [\%] \quad (2.1)$$

Aine sisalduse proovis arvutati järgmise valemi järgi:

$$x \text{ proovis} = \frac{\text{kaalutis [g]} * x \text{ proovis[\%]}}{100}, [\text{g}]$$

## 2.1 Proovide iseloomustus

Kasutatud proovide keemiline ja mineraloogiline koostis on toodud vastavalt tabelites 3 ja 4. Pakri paljandi proov sisaldab nii orgaanilist materjali kui ka räni ühendeid rohkem kui Sillamäe proov. Vanaadiumi sisaldus on sarnane. Sillamäe proovi iseloomustab kõrgem karbonaatsete ühendite sisaldus ja suurem eripind.

Tabel 3. GA proovide keemiline koostis

Proov	Pakri KK19 01-1	Pakri KK19 01- 1 550 C	Pakri KK19 01-1 700 C	Pakri KK19 01-6	Sillamäe
Eripind, m <sup>2</sup> /g	7.8	21.0	23.9		19.6
Keskmine osakese suurus, µm	340	785	773	90	437
C, %	12.97	3.51	3.47	14.42	9.51
C, miner %	0.40	-	-	0.24	2.23
<b>Lahusest</b>					
Lahustumatu jääk, %	33.3	44.1	45.2	29.8	37.7
Fe, %	5.53	8.15	8.32	3.77	5.65
S, %	5.08	3.47	2.58	3.22	4.12
<b>XRF</b>					
K <sub>2</sub> O, %	6.81	8.35	8.35	8.35	5.47
CaO, %	0.25	0.31	0.32	0.22	11.8
SiO <sub>2</sub> , %	45.3	56.2	56.4	45.2	41.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	11.4	14.1	14.1	11.3	9.1
V, ppm	890	1106	1116	958	868
Mo, ppm	336	422	423	137	956
U, ppm	90	109	108	120	254
Zn, ppm	36	43	43	143	2850
Cu, ppm	110	139	140	97	89
Pb, ppm	135	187	181	104	194
Ba, ppm	415	520	525	349	354

Kuumutatud proovid sisaldavad oluliselt vähem süsinikku kui kuumutamata proovid. Kuumutatud proovide keskmine osakeste suurus on samuti suurem võrreldes teistega. Kõige väiksema keskmise osakeste suurusega on Pakri KK19 01-6 proov, mis on võetud GA kihi pealmisest osast. Pakri KK19 01-1 proovid on võetud sügavamast kihist, kui Pakri KK19 01-6. Kõige väiksem eripind on Pakri KK19 01-1 proovil – võrreldes teiste proovidega on eripind üle kahe korra väiksem (Tabel 3.).

Lisaks on näha ka erinevust kuumutatud ja kuumutamata proovide mineraloogilises koostises. Kuumutatud proovides on püriidi, kloriidi ja jarosiidi sisaldus alla määramispiiri või ei sisaldu neid proovis üldse. Seevastu kuumutatud proovide koostisse kuulub hematit ning anhüdriid, mida teised proovid ei sisalda või sisaldab vähe (Tabel 4).

Tabel 4. GA proovide mineraloogiline koostis

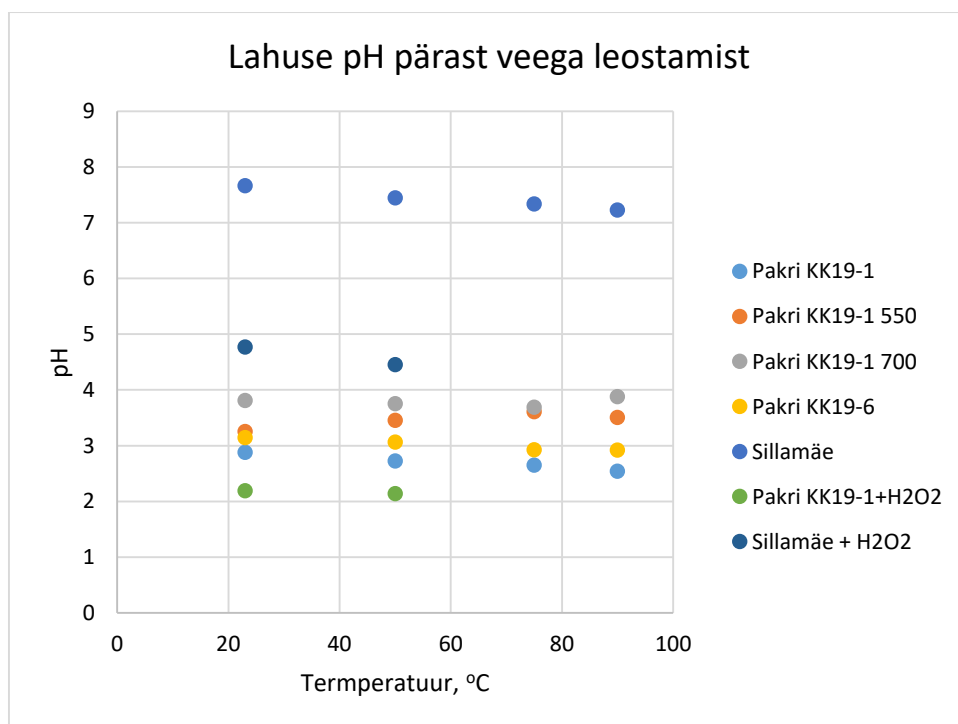
Proov / Mineraal	Pakri KK19- 01	Pakri KK19- 01 550C	Pakri KK19- 01 700C	Pakri KK19- 06	Sillamäe	Valem
Kvarts	14.9	19.3	28.4	25.1	22.1	SiO <sub>2</sub>
Ortoklass	32.8	45.2	61.1	58.9	35.8	KAISi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Muskoviit	4.3	5.8	1.3	7.8	3.8	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>
Jarosiit	2.8	0	0	0.08	2.1	KFe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Kloriid	0.30	0	0	1.7	0.4	(Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub>
Püriit	5.1	0	0	4.7	6.1	FeS <sub>2</sub>
Anatase	0.36	0.66	1.0	0.7	0.3	TiO <sub>2</sub>
Anhydrite		0.31	0.3			CaSO <sub>4</sub>
Hematite		7.0	7.9	1.1		Fe(OH) <sub>3</sub>
Calcite					19.1	CaCO <sub>3</sub>
Dolomite					6.9	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Marcasite				1.0		FeS <sub>2</sub>
Sphalerite					0.5	ZnFeS
Apatite					1.9	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>

### 3. GRAPTOLIIT ARGILLIIDI LAHUSTUMINE

#### 3.1 Leostamine vees

Veega leostamise katse kestuseks oli 1 tund. Mõõdetud pH väärtused näitavad, et kõikide, välja arvatud Sillamäe, proovide puhul muutub lahus happeliseks (pH <5, Joonis 4). Lahus muutub happeliseks püriidi oksüdeerumise tulemusena, mis vabastab lahusesse H<sup>+</sup> ioone. Erinevalt Pakri proovidest, Sillamäe GA sisaldab ligi 19,1% kaltsiiti (CaCO<sub>3</sub>), mis puhverdab tekkivat happelisust ning seetõttu on ka Sillamäe GA leostuskatsete puhul lahuse pH neutraalses piirkonnas.

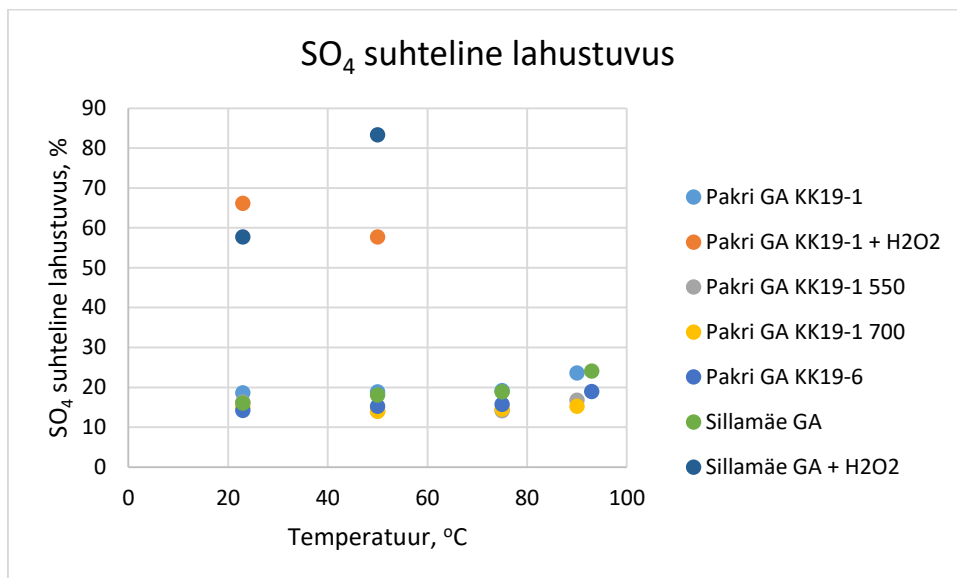
Lisaks viidi Pakri KK19-1 ja Sillamäe proovide puhul läbi leostamine vees 5ml vesinikperoksiidi lisandiga, mida lisati orgaanilise aine lagundamise eesmärgil. Katsed viidi läbi temperatuuridel 23 ja 50°C ning kestsid 1 tund. Sillamäe proovi lahuse pH alanes võrreldes puhta veega, mis viitab kiiremale oksüdatsioonile, Pakri KK19-1 proovi puhul alanes pH samuti, kuid vähem.



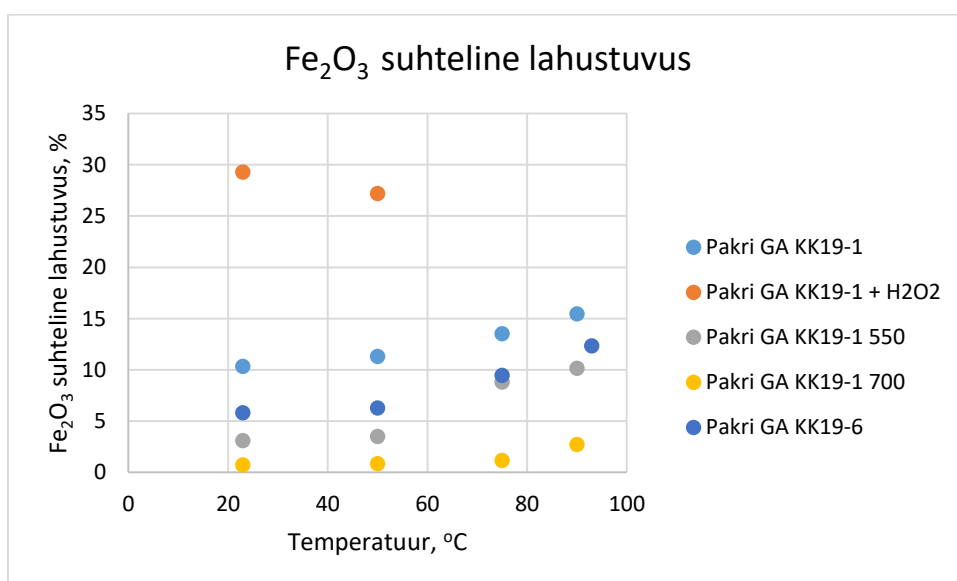
Joonis 4. pH veega ning vesinikperoksiidi lisandiga leostamisel erinevatel temperatuuridel 1 tunni jooksul.

Veega leostamisel SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus jäi 13.92% ja 24.10% vahele kõigil proovidel. Lisades 5 ml vesinikperoksiidi SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus tõusis märgatavalt – Sillamäe proovis oli SO<sub>4</sub> lahustuvus temperatuuril 50°C 83.33% (Lisa 1).

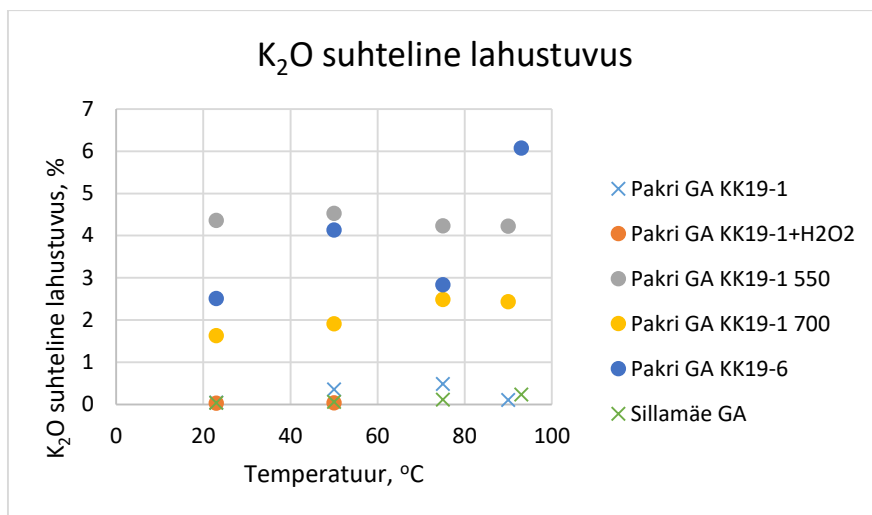
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamisel suurenes samuti – Pakri KK19-1 proovis temperatuuri tõstmisel 23-lt 90 °C-ni tõusis lahustuvus 10.33-lt 29.27%-ni (Lisa 1).



Joonis 5. SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus vees ning vesinikperoksiidi lisandiga 1 tunni jooksul erinevatel temperatuuridel.



Joonis 6. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus erinevatel temperatuuridel leostamisel veega ning vesinikperoksiidi lisandiga 1 tunni jooksul.



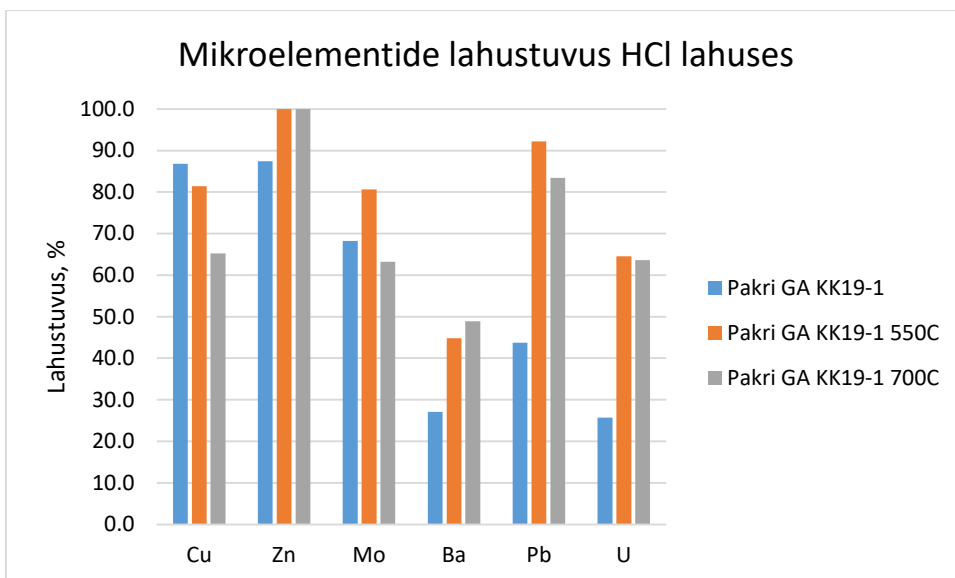
Joonis 7. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus erinevatel temperatuuridel veega leostamisel ning vesinikperoksiidi lisandiga 1 tunni jooksul.

Kaaliumi lahustuvus on väike võrreldes raua ja väävli lahustumisega ja ei sõltu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisandist. Maksimaalne suhteline lahustuvus ulatus 6 %-ni Pakri GA KK19-6 proovis. Temperatuuri tõstmisega 23°C-lt 90 °C-ni suurenes lahustuvus 2,5%-lt 6 %-ni (Lisa 1). Kuumutatud proovides ja Sillamäe proovis muutust peaaegu ei olnud.

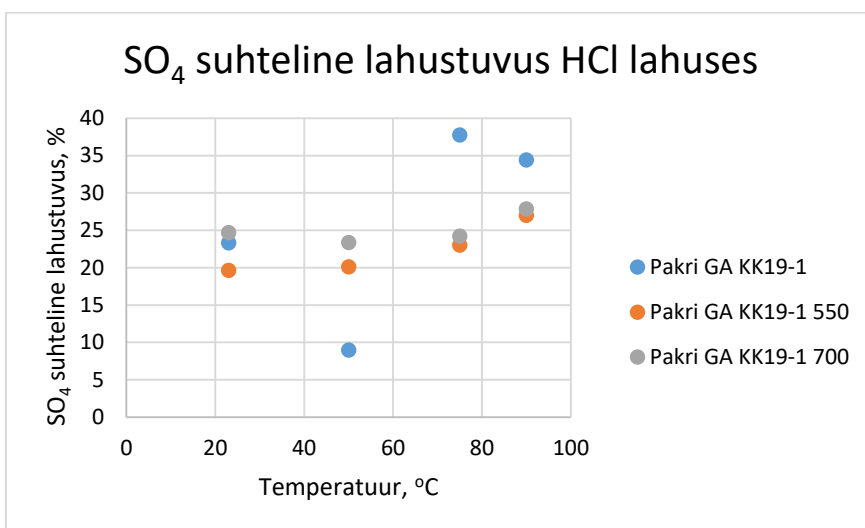
### 3.2 Leostamine soolhappes (10% HCl)

Leostamist soolhappes uuriti Pakri KK19-1 kuumutatud ja kuumutamata proovide puhul. Kõigi kolme proovi puhul oli lahus väga happeline (10% hape), kuna pH oli negatiivne ehk mõõtepiirkonnast väljas. Märgatavalt mõjus lahustumisele HCl-s temperatuuri tõus ning kõige paremad tulemused saadi temperatuuril 90°C, mille puhul SO<sub>4</sub> ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus oli vastavalt 27.02% ning 100% (Joonis 9, Joonis 10, Lisa 1).

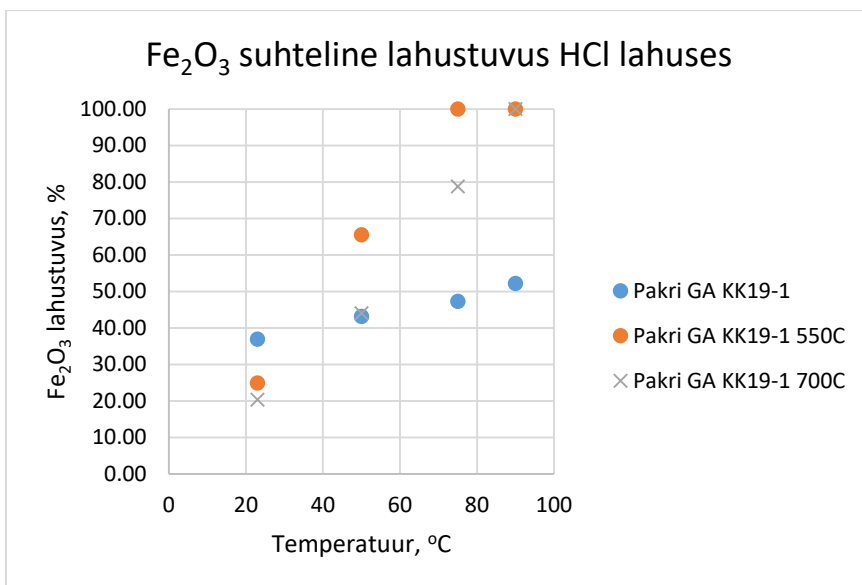
Mikroelementide lahustuvus on enamasti suurem kuumutatud proovides. Kuumutamata Pakri GA KK19-1 proovis on Cu lahustuvus suurim. Kuumutamisega väheneb Cu lahustuvus, kuid teiste elementide, Zn, Mo, Ba, Pb, U, lahustuvus suureneb. Kuumutatud proovides on kõikide elementide, va Ba, lahustuvus vähemalt 60% (Joonis 8, Lisa 2).



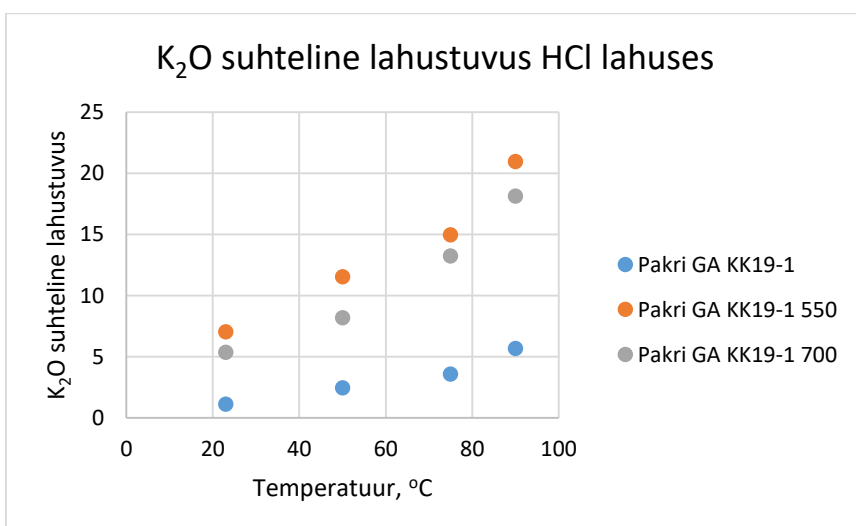
Joonis 8. Mikroelementide lahustuvus HCl lahuses 90°C juures 1 tunni jooksul



Joonis 9. SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus 10% HCl lahuses erinevatel temperatuuridel 1 tunni jooksul



Joonis 10. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus erinevatel temperatuuridel 10% HCl lahuses 1 tunni jooksul



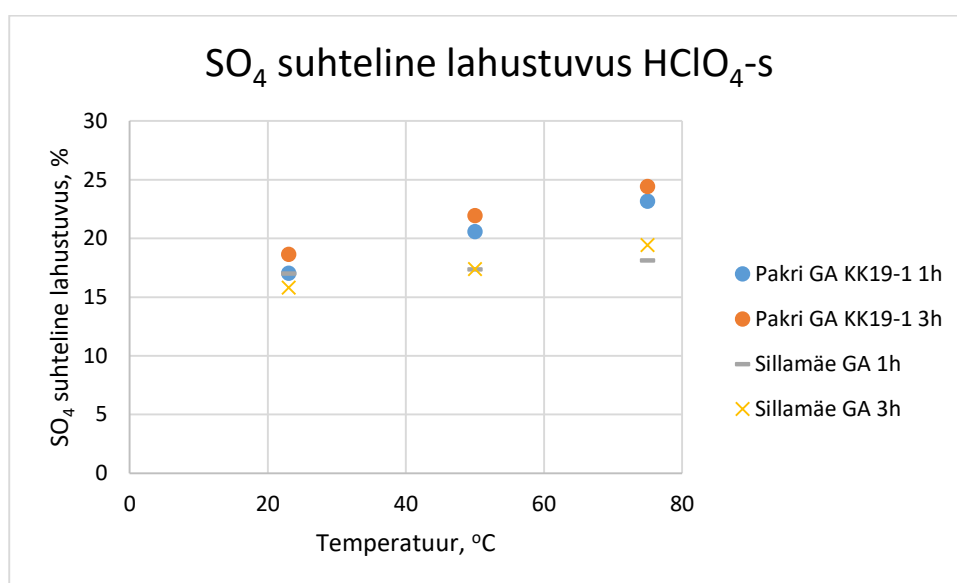
Joonis 11. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus erinevatel temperatuuridel 10% HCl lahuses 1 tunni jooksul.

K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus temperatuuril 90°C oli kuumutamata proovis 5.69%, 550°C juures kuumutatud proovis 20.97% ning 700°C juures kuumutatud proovis 18.15% (Joonis 11, Lisa 1). Kuumutatud proovide suuremat lahustuvust saab seletada nende proovide suurema eripinnaga ja mineraloogilise koostise muutumisega kuumutamise tulemusel (Tabel 4).



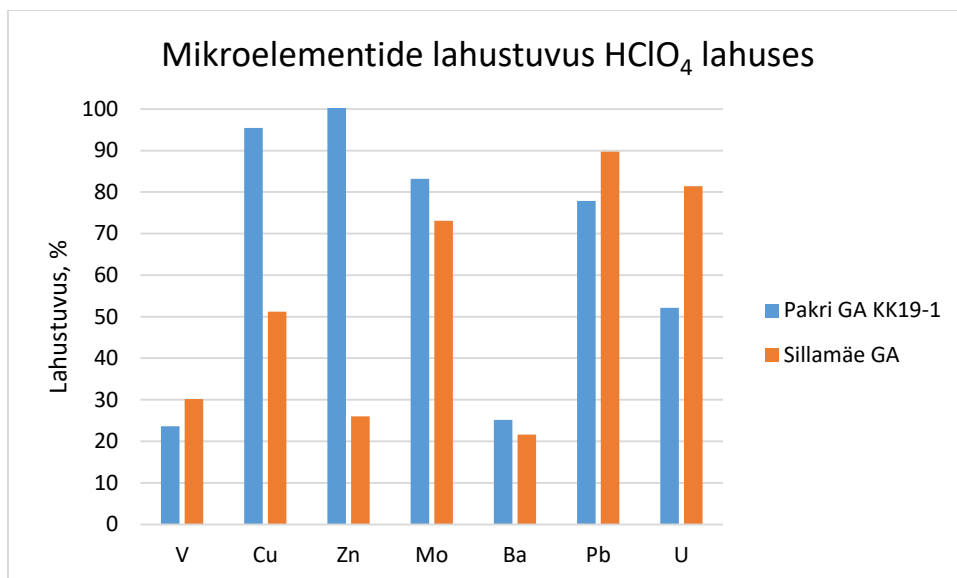
### 3.3 Leostamine perkloorhappes (15% HClO<sub>4</sub>)

Leostamiskatsed perkloorhappes viidi läbi kuumutamata Pakri KK19-1 ja Sillamäe proovidega. Katsed viidi läbi kolmel erineval temperatuuril (23, 50 ja 75 °C) ning katsete pikkus oli 1h ja 3h (Lisa 1, Lisa 2). SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus kõikide katsete puhul oli 15.80% kuni 24.43% (Joonis 12). Kõikide katsete puhul on SO<sub>4</sub> lahustuvus samas suurusjärgus, seega temperatuur ega aeg oluliselt ei mõjutanud SO<sub>4</sub> lahustuvust. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus suureneb temperatuuriga, kuid katse kestus oluliselt ei mõjuta. Sama trendi on märgata K<sub>2</sub>O lahustumisel.



Joonis 12. SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus 15% perkloorhappes erinevatel temperatuuridel ja aja jooksul.

Vanaadiumi lahustuvus perkloorhappes 75°C juures 3 tunni jooksul on Pakri KK19-1 ning Sillamäe proovi puhul on vastavalt 23.6% ning 30.21% (Joonis 13). Baariumi lahustuvus üsna madal – Pakri GA puhul 25.16% ning Sillamäe GA puhul 21.63%. Teiste mikroelementide lahustuvus kõigub suurtes piirides (Joonis 13).



Joonis 13. Mikroelementide lahustuvus 15% perkloorhappe lahuses 75°C juures 3h jooksul

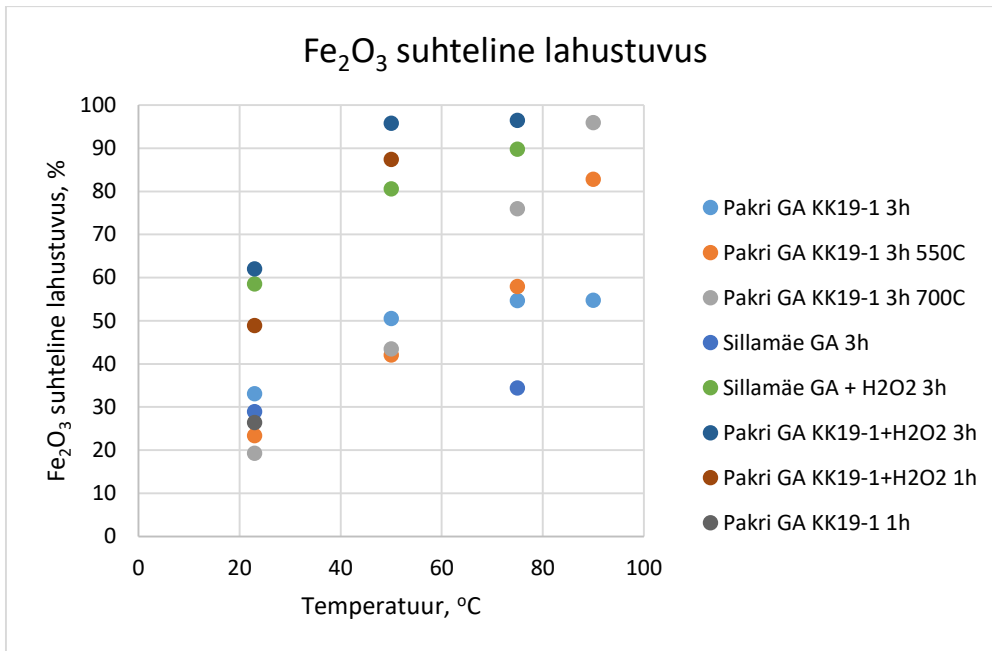
### 3.4 Leostamine väävelhappes (15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Leostamiskatsed H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-lahuses viidi läbi Pakri KK19-1 kuumutamata ja kuumutatud proovidega ning Sillamäe prooviga. Katse kestus oli 1h ja 3h ning viidi läbi temperatuuridel 23, 50, 75 ja 90°C. Vesinikperoksiidi lisandiga viidi läbi 1 ja 3 tunniseid katseid Sillamäe ning kuumutamata Pakri KK19-1 proovidega temperatuuridel 23, 50 ja 75 °C. Tulemused on välja toodud Lisas 1 ja 2 ning joonistel 14-16.

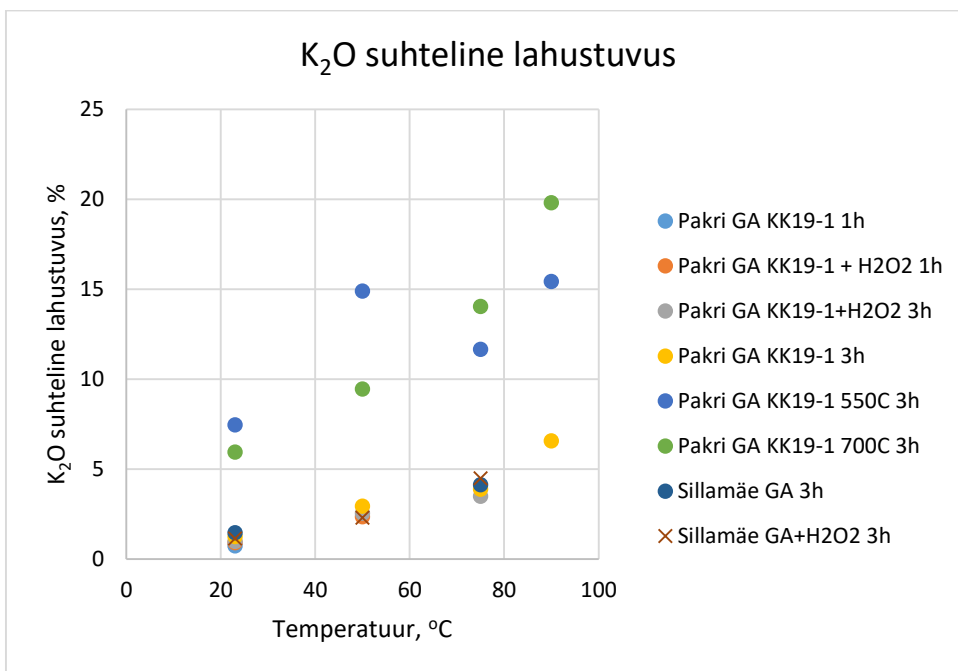
Sillamäe prooviga suurim Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus (Joonis 13) oli kolmetunnise katse puhul 50 °C juures – 80.55%. K<sub>2</sub>O lahustuvus oli suurim 75 °C juures olles 4.13%. Pakri proovides ostus samuti kõige efektiivsemaks kõrge temperatuuriga katsed, kus 550 °C ja 700 °C juures kuumutatud proovides Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus oli vastavalt 82.77% ning 95.88%.

K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus (Joonis 14) tõusis samuti Pakri proovide puhul lahuse temperatuuri tõusuga, kuid kõige kõrgem oli lahustuvus 90 °C juures 700 °C juures kuumutatud proovis andes lahusesse ligi 20% K<sub>2</sub>O.

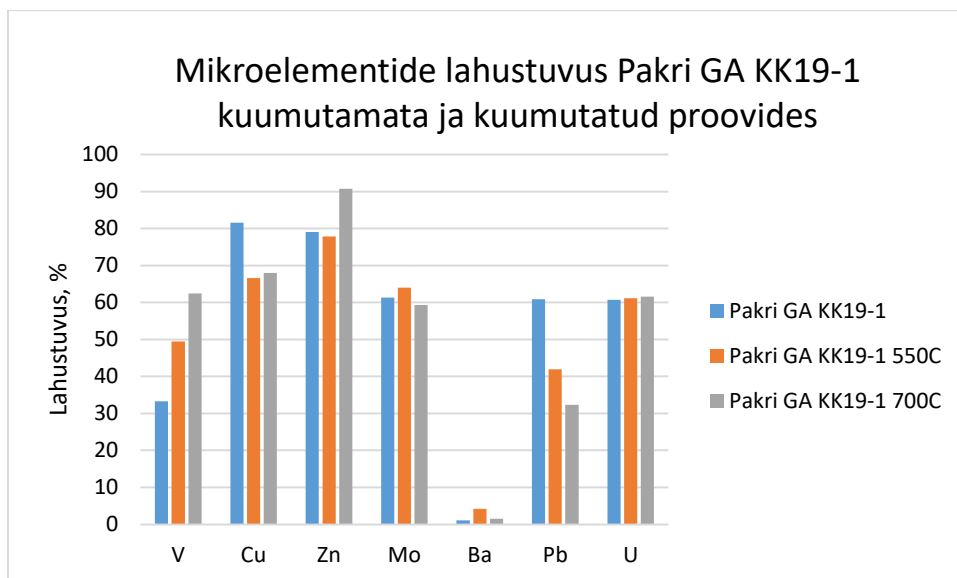
5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisandiga Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus tõusis Pakri proovides kuni 96.45%-ni, Sillamäe proovides 89.78%. K<sub>2</sub>O lahustumine vesinikperoksiidi lisamisel ei muutunud kummagi proovi puhul, kuna oksüdeerija lisamine ei mõjuta alumosilikaatide lahustuvust.



Joonis 14. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus 15% väävelhappe lahuses erinevatel temperatuuridel ja ajaga ning vesinikperoksiidi lisandiga.



Joonis 15. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus erinevatel temperatuuridel ja aja jooksul 15% väävelhappe lahuses ja vesinikperoksiidi lisandiga



Joonis 16. Mikroelementide lahustuvus Pakri GA KK19-1 kuumutatud ja kuumutamata proovides 90°C juures 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses.

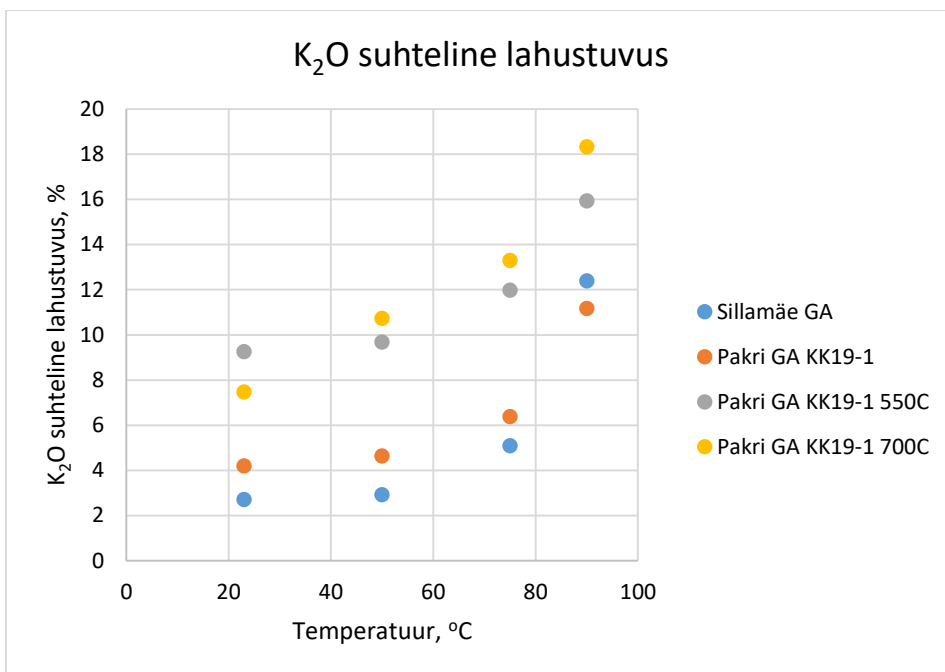
Pakri GA KK19-1 proovi kuumutamise tulemusel vanaadiumi lahustuvus 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses suureneb kuni 61%-ni (Joonis 14). Pb lahustuvus väheneb 60-lt 31%-ni. Teiste mikroelementide lahustuvust eelnev kuumutamine praktiliselt ei mõjuta.

### **3.5 Leostamine naatriumhüdroksiidi lahuses (10% NaOH)**

Leostamiskatse NaOH lahuses viidi läbi temperatuuridel 23, 50, 75 ning 90 °C ja katse kestus oli 3h, millede tulemused on toodud lisades 1 ja 2.

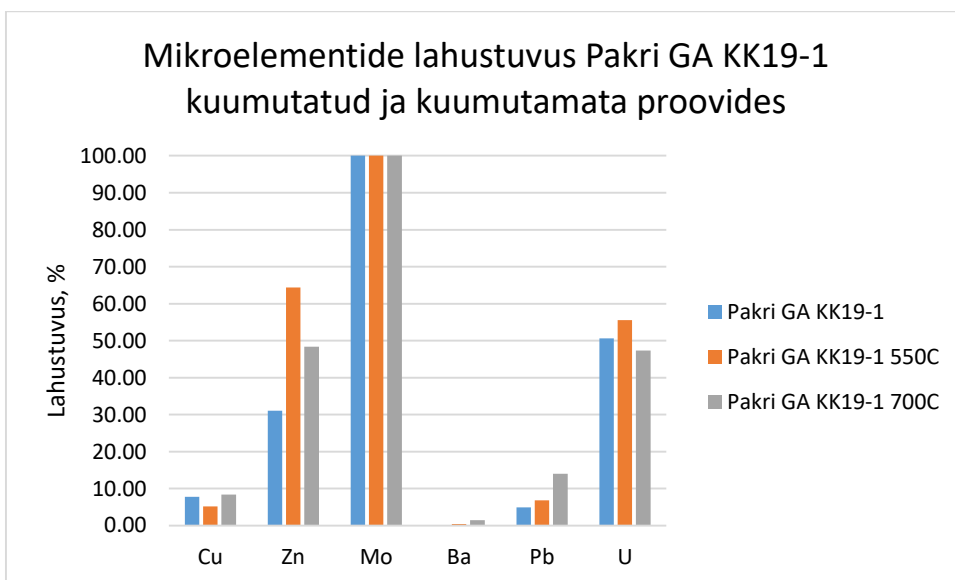
Leostamisel NaOH lahuses kõikide proovide puhul oli SO<sub>4</sub> lahustuvus väga madal, kõige suurema suhtelise lahustuvuse andis Sillamäe proovi leostamine 3 tunni jooksul 75°C juures, kui lahustuvus oli 0.98%. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus oli samuti väga madal, jäädes iga katse puhul alla 1%, kuna tekib mittelahustuv raud(III)hüdroksoid (Fe(OH)<sub>3</sub>).

K<sub>2</sub>O lahustuvus oli suurim Pakri 700°C juures kuumutatud proovist, kui lahustuvus oli 18.33%. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus suurenes lahuse temperatuuri tõusuga (Joonis 17).



Joonis 17. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus 10% NaOH lahuses erinevatel temperatuuridel.

Cu, Ba ning Pb lahustuvused on NaOH lahuses üsna madalad. Zn lahustuvus on suurem kuumutatud proovides, tõustes 31.05%-lt 64.34%-ni. Teiste elementide lahustuvust eelnev kuumutamine ei mõjuta (Joonis 18).

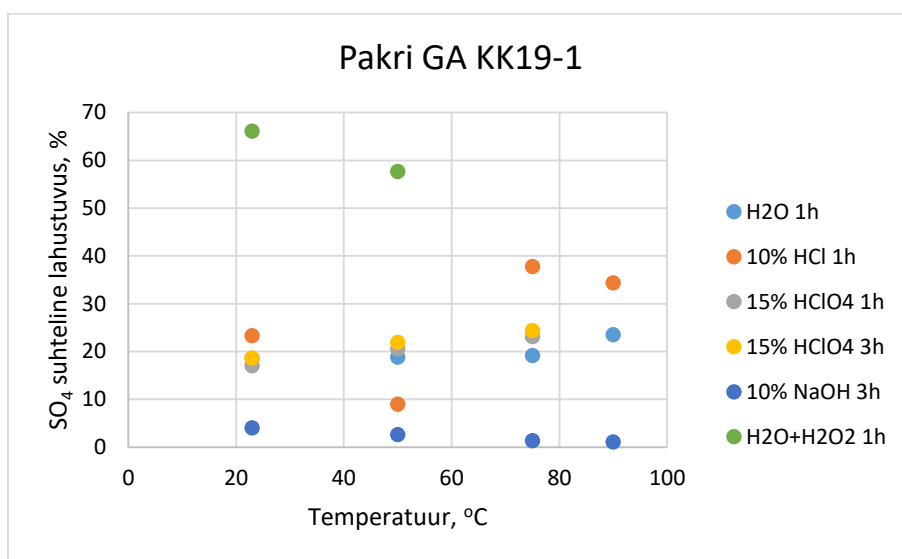


Joonis 18. Mikroelementide lahustuvus 10% NaOH lahuses 90°C juures 3h jooksul Pakri GA kuumutatud ja kuumutamata proovides

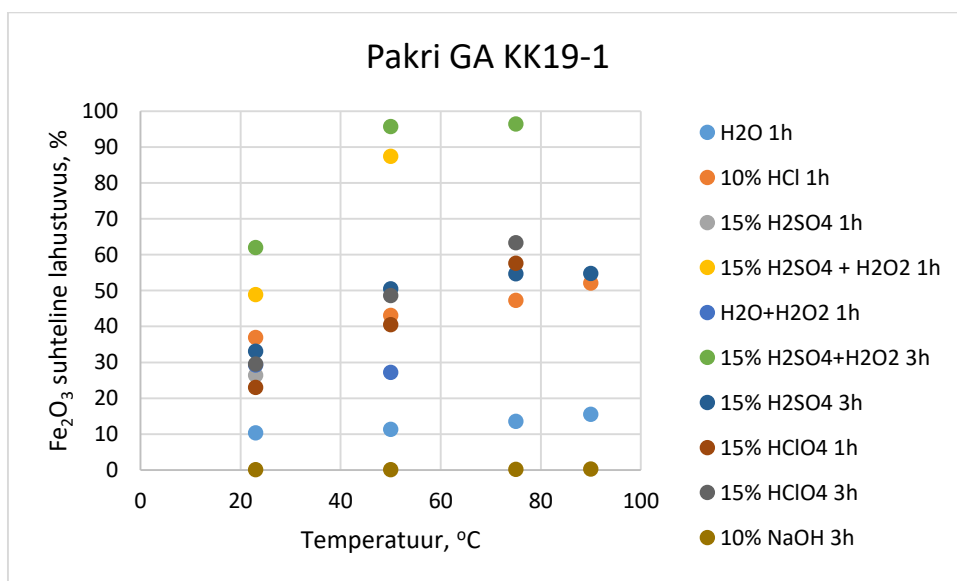
## 3.6 Katsetulemuste võrdlev analüüs

### 3.6.1 Pakri GA KK19-1

Pakri GA KK19-1 proovides  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja  $\text{K}_2\text{O}$  lahustuvus tõuseb lahuse temperatuuri tõusuga, kuid  $\text{SO}_4$  lahustuvust temperatuur sellist mõju ei avalda (Joonis 17).  $\text{SO}_4$  lahustuvust mõjutab hoopis oksüdeerija lisamine, mis suurendab ka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lahustuvust (Joonis 18) märgatavalt.  $\text{SO}_4$  parim lahustuvus oli vees 5 ml 35% vesinikperoksiidi lisandiga 1h jooksul 23°C juures (Joonis 17).

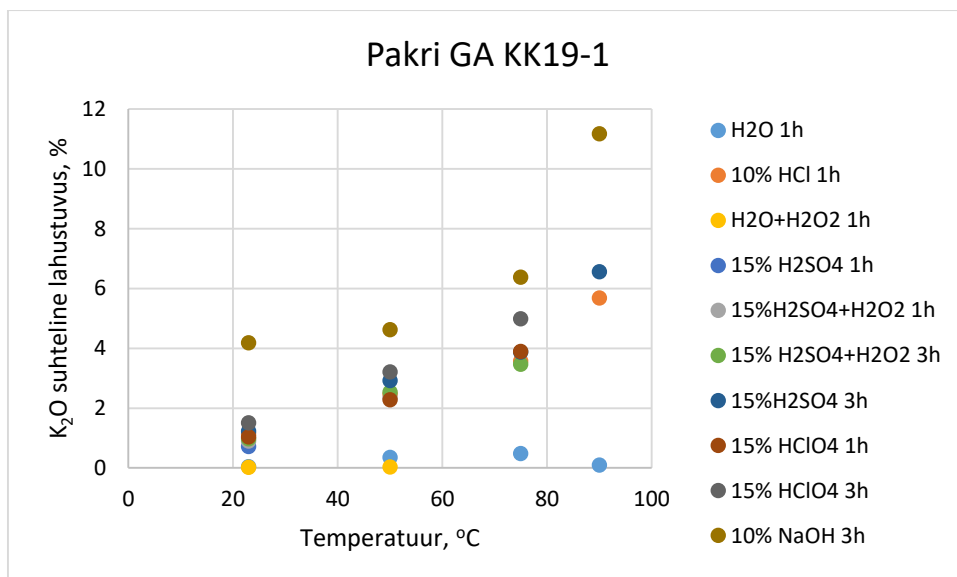


Joonis 19. SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus Pakri GA KK19-1 proovides



Joonis 20. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus Pakri GA KK19-1 proovides.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suurim lahustuvus oli 15% väävelhappe lahuses samuti koos vesinikperoksiidi lisandiga. Parema lahustuvuse andsid 3 tunnised katsed temperatuuridel 50°C ning 75°C, mille puhul lahustuvus oli üle 90%, kuid ka 1 tunnise katse puhul 50°C juures oli lahustuvus ligi 90% (Joonis 19).

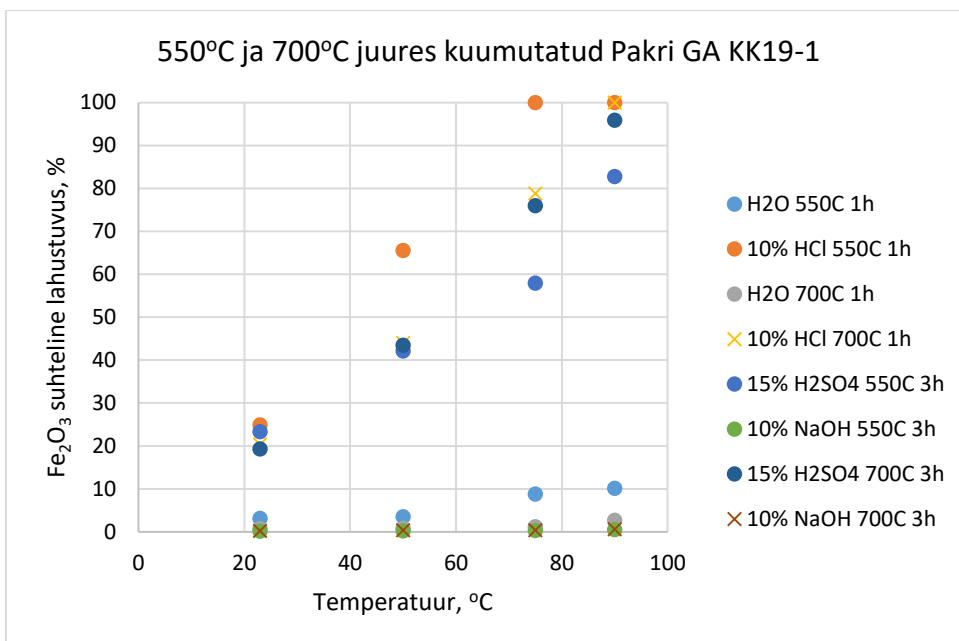


Joonis 21. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus Pakri GA KK19-1 proovides

K<sub>2</sub>O lahustuvus on sarnane kõikides hapetes, väga väike vees ja 1-2% suurem NaOH lahuses. Mõjub esmajoones lahuse temperatuuri tõus, pikema aja mõju on vähem oluline.

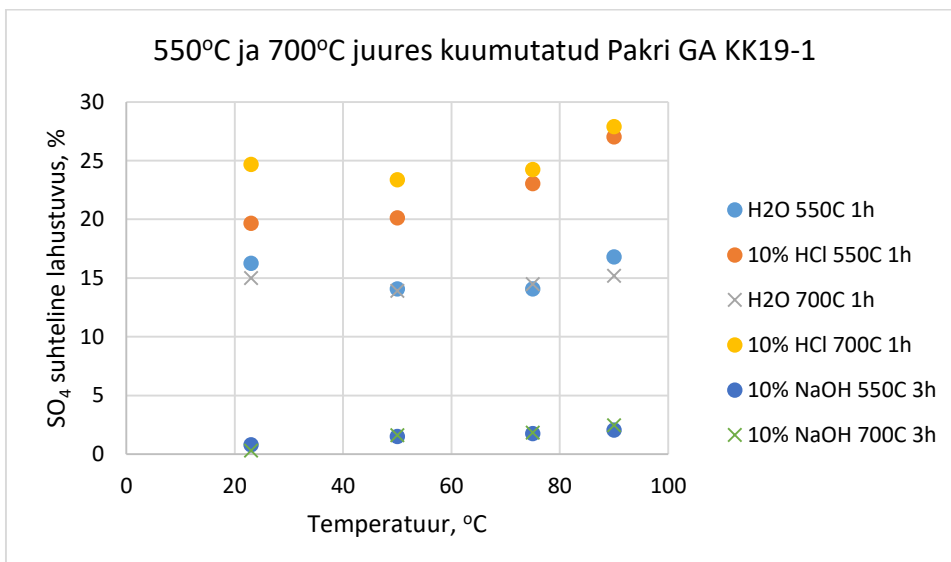
### 3.6.2 550°C ja 700°C juures kuumutatud GA proovid

550 ja 700°C juures kuumutatud GA proovidest lahustus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> täielikult 75 ja 90°C juures HCl lahuses (Joonis 22), mis võib olla tingitud mineraloogilise koostise muutumisest kui ka kasutatud happest (HCl). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuses on lahustuvus 10-20 % madalam ja NaOH lahuses ei tõuse üle 10%.



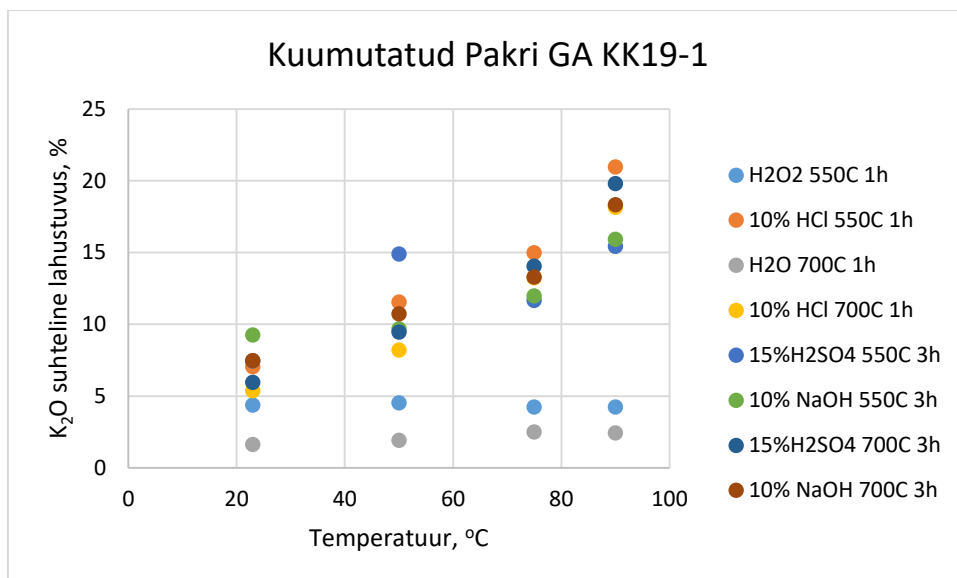
Joonis 22. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus 550°C ja 700°C juures kuumutatud Pakri GA KK19-1 proovides

Väävli (sulfaatiooni) lahustuvus (Joonis 23) vees ja NaOH lahuses ei sõltu eelnevast kuumutamisest ja lahuse temperatuurist. Lahustumine kuumutatud proovidest HCl lahuses sõltub lahuse madalamal temperatuuril eeltötlus temperatuurist, olles suurem 700 °C juures kuumutatud proovist.



Joonis 23. SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus 550°C ja 700°C juures kuumutatud Pakri GA KK19-1 proovidest.



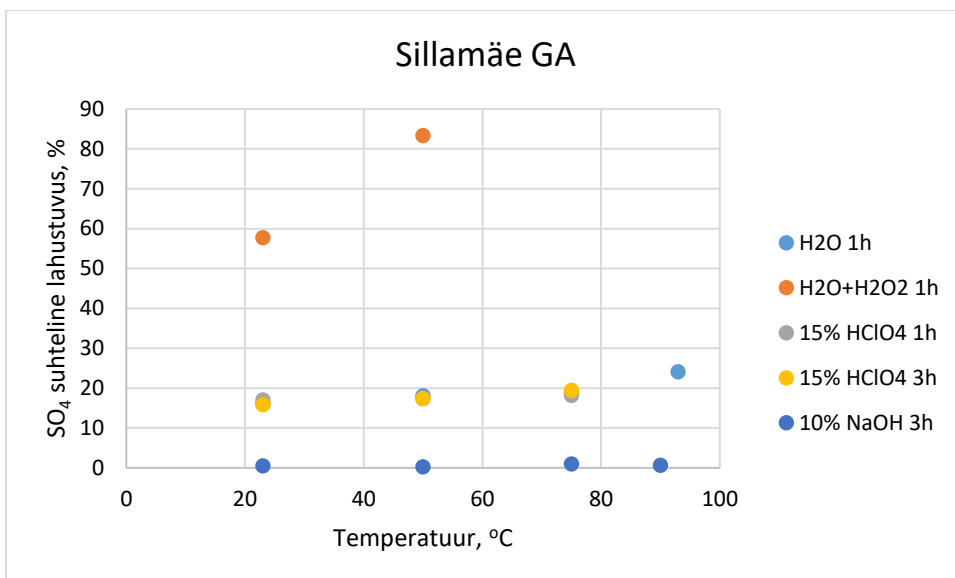


Joonis 24.  $K_2O$  suhteline lahustuvus 550°C ja 700°C juures kuumutatud Pakri GA KK19-1 proovides

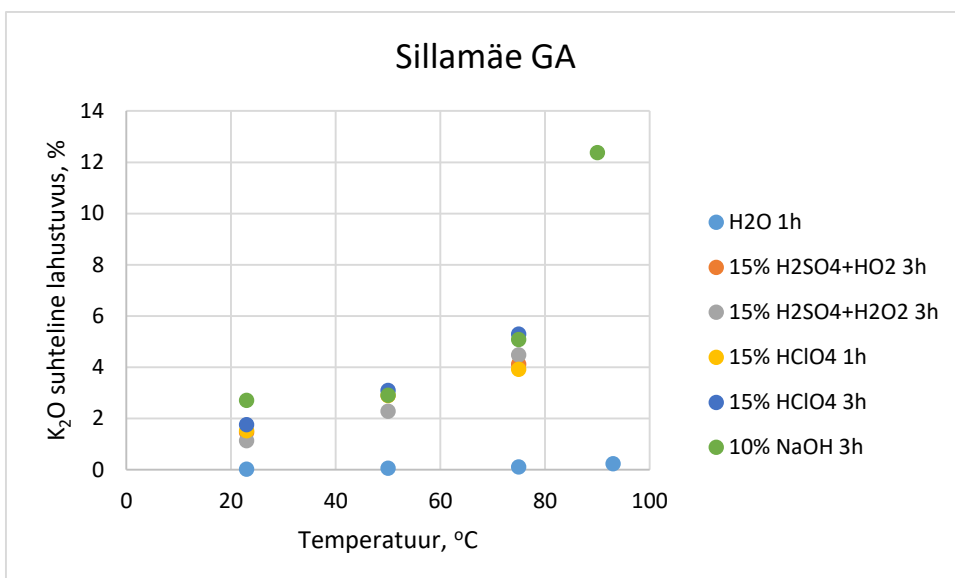
$K_2O$  lahustuvus (Joonis 24) reeglina on suurem 550 °C juures kuumutatud proovist 2-3 % võrra. Vees see ei sõltu märgatavalt lahuse temperatuurist, kuid hapetes ja ka NaOH lahuses lahustuvus tõuseb 5-10 %-lt 15-20 %ni.

### 3.6.3 Sillamäe GA

Sillamäe GA proovide makroelementide lahustuvused (Joonised 25-27) sõltusid uuritud muutujatest sarnaselt Pakri GA-ga.  $SO_4$  lahustuvus oli suurim veega leostades vesinikperoksiidi juuresolekul.  $SO_4$  lahustuvus tõusis 57.7%-lt 83.33%-le kui lisada tugevat oksüdeerijat. Võrreldes Pakri GA on  $Fe_2O_3$  lahustuvus madalam – ainult väävelhappe lahuses vesinikperoksiidi lisandiga on  $SO_4$  lahustuvus sarnane, kuid siiski veidi madalam (Joonis 26, Joonis 21).

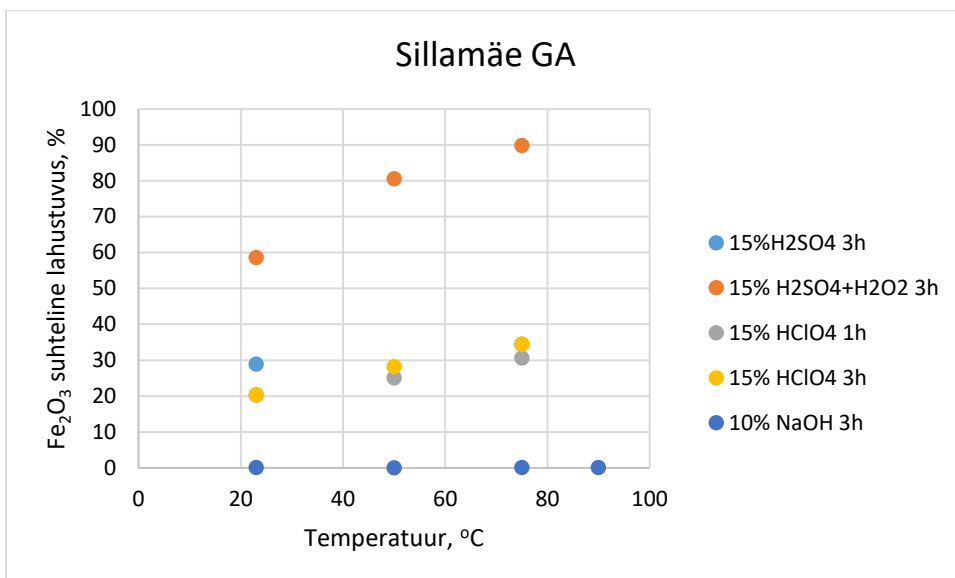


Joonis 25. SO<sub>4</sub> suhteline lahustuvus Sillamäe GA proovides



Joonis 26. K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus Sillamäe GA proovides

K<sub>2</sub>O lahustuvus on 23°C kuni 75°C juures üsna sarnane, välja arvatud veega leostamisel. K<sub>2</sub>O suurim lahustuvus on 90°C juures 10% NaOH lahuses. Võrreldes 15% perkloorhappega läbi viidud katseid on näha, et aeg oluliselt lahustuvust ei mõjuta (Joonis 26).

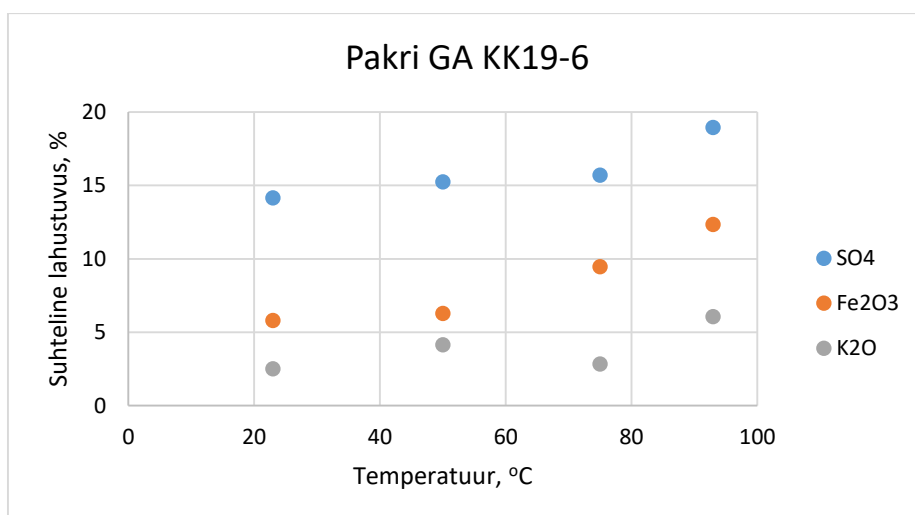


Joonis 27. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhteline lahustuvus Sillamäe GA proovides.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine mõjutas tugevalt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvust – 15% väävelhappe lahuses ja 75°C juures läbi viidud katse puhul tõusis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lahustuvus 34,42%-lt 89,78%-ni (Joonis 27).

### 3.6.4 Pakri GA KK19-6

Pakri GA KK19-6 proovides Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ning SO<sub>4</sub> lahustuvus tõusis. K<sub>2</sub>O lahustuvus oli suurim kõrgemal temperatuuril (90°C). Lahustuvused Pakri GA KK19-6 proovides olid üsna madalad, võrreldes teiste proovidega, kuna katsed viidi läbi ainult veega (Joonis 26).



Joonis 28. SO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja K<sub>2</sub>O suhteline lahustuvus Pakri GA KK19-6 proovidest veega leostamisel.

### 3.6.5 Järeldused

GA uuritud proovide lahustuvus sõltub enim lahuse temperatuurist ja lahuse koostisest. Üldiselt GA lahustuvus suureneb temperatuuri tõusuga ning on suurem happelises lahuses.

Samuti mõjutab lahustuvust proovi eelnev kuumutamine ja karbonaatide sisaldus proovis. Eelnev kuumutamine suurendab lahustuvust, kuna kuumutamise tulemusena muutub mineraloogiline koostis ja laguneb orgaaniline materjal.

Kõige vähem mõjutab lahustuvust katse aeg ja oksüdeerijate kasutamine, sest GA koostises olevate alumosilikaatide (37-67 % kogumassist) lahustuvust oksüdeerijad ei mõjuta. Seda näitab  $K_2O$  lahustuvus, mis on peamiselt alumosilikaatide koostises.

$K_2O$  lahustuvus üldiselt kõikide katsete puhul on üsna madal (0.03-20.97%). Alumosilikaatide lahustuvus on suurim kuumutatud proovidega 90°C juures läbi viidud katsetes, kuid jääb siiski vaid 15% ja 20% vahele.

$Fe_2O_3$  lahustuvus üldiselt lahuse temperatuuri tõusuga suureneb, kuid sõltub seejuures oluliselt leostuslahusest. Puhtas vees ja NaOH lahuses on  $Fe_2O_3$  lahustuvus väga madal (vastavalt 0.71-15.47% ja 0.02-0.58%). Hapetes on lahustuvus 23°C juures minimaalselt 19.3% ning temperatuuri tõustes kasvab 100%ni. Lahustuvust kiirendab tugeva oksüdeerija lisamine – kiireneb püriidi oksüdatsioon.

$SO_4$  ja  $Fe_2O_3$  lahustuvus on väga madal kõikides katsetes, mis viidi läbi 10% naatriumhüdrosiidi lahuses. Kõige enam lahustusid NaOH lahuses alumosilikaadid ( $K_2O$ ), kuid nende lahustuvus oli maksimaalselt 18.33% (90°C), mis võrreldes hapetega läbi viidud katsetega ei ole oluliselt suurem.

Mikroelementide analüüs näitas, et üldiselt vandaadiumi lahustuvus on suurem kuumutatud proovides. Maksimaalne V lahustuvus oli 61% lahustades 700°C juures kuumutatud GA proovi 90°C juures 15%  $H_2SO_4$  lahuses. Ka teiste mikroelementide lahustuvused olid neil tingimustel üle 60%, va Ba, mille lahustuvus ei ületanud 5 % ning Pb lahustuvus kuumutatud proovis hoopis vähenes.

Ka 10% HCl lahuses on mikroelementide lahustuvused head, kuid  $Cl^-$  iooni sisaldavast lahusest ei olnud V sisaldust võimalik määrata, ei saa öelda, kuidas GA lahustamine soolhappes mõjutab V lahustumist.

Kuna tehnilistel põhjustel ei olnud võimalik kõiki lahuseid analüüsida, ei saa lõplikke järeldusi teha.

## KOKKUVÕTE

Antud töös uuriti GA lahustuvust hapetes, alustes ning vees. Kasutati kuumutamata, 550°C ning 700°C juures kuumutatud Pakri GA ning Sillamäe GA. Lisaks teostati katseid vesinikperoksiidi lahuse lisandiga, eesmärgiga uurida selle mõju lahustuvusele. Katsete kestuseks oli 1 ja/või 3h. Määrati makroelementide (Fe, K ja S) ja mikroelementide (V, Cu, Zn, Mo, Ba) lahustuvus.

Katsetulemustest selgus, et GA lahustub paremini happelistes lahustes ning tugeva oksüdeerija lisamisega on võimalik suurendada  $SO_4$  ja  $Fe_2O_3$  lahustuvust, kuid mitte  $K_2O$  lahustuvust. Lahustuvust mõjutab nii eelnev kuumutamine kui ka GA mineraloogiline koostis. Kuumutatud proovides üldiselt oli lahustuvus suurem, kui kuumutamata proovides. Lahuse temperatuuri tõusuga enamasti nii mikroelementide kui makroelementide lahustuvus tõusis. Kõige paremad tulemused andis 700 °C juures kuumutatud proovide lahustamine 15% väävelhappes 3 tunni jooksul 90°C jooksul. Antud tingimustel õnnestus lahustada ligi 61% V, 67% Cu, 90% Zn, 59% Mo ja 61% U ning 95%  $Fe_2O_3$  ning 19%  $K_2O$ . Katse kestus lahustuvust oluliselt ei mõjuta.

Võrreldes varasemaid leostuskatseid hapetes (Maremäe & Kirret,1989), milles kasutati 10%-list väävelhapet, on saadud tulemused veidi paremad. V lahustuvus on pea poole suurem ja ka Zn lahustuvus on oluliselt suurem, kuid Cu, Mo ning U lahustuvused on üsna sarnased.

Naatriumhüdroksiidi lahuses oli  $SO_4$  ning  $Fe_2O_3$  lahustuvused väga madalad, kuna tekib lahustumatu  $Fe(OH)_3$ . Alumosilikaatide ( $K_2O$ ) lahustuvus on sarnane lahustuvusele hapetes, aga kuna GA lahustuvus ning mikroelementide lahustuvus on enamasti madal, ei ole otstarbekas NaOH GA lahustamiseks kasutada.

Kuna alumosilikaatide lahustuvus oli kõikide katsete puhul üsna madal, tuleks selle lahustuvust edasi uurida. Katsetulemused kinnitavad teooriat alumosilikaatide lahustuvuse sõltuvust temperatuurist ning seda tuleks teistel tingimustel veel edasi uurida. Lisaks on vaja välja selgitada kuidas V on GA-s seotud, et oleks võimalik täpsemaid eraldamise meetodeid kujundada.

## SUMMARY

In this thesis the dissolution of graptolite argillite in water, acidic and alkaline solutions was studied. Raw, treated at 550°C and at 700°C samples of Pakri and Sillamäe GA was used. In addition, experiments with hydrogen peroxide additive were carried out to examine its impact on dissolution. Duration of experiments were 1h and/or 3h. Dissolution of V, Cu, Zn etc were also studied.

From the results it shows that GA dissolves better in acidic solutions and adding strong oxydizer will improve dissolution of  $\text{SO}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , but the dissolution of  $\text{K}_2\text{O}$  was not improved. Generally, dissolution of the preheated samples is better than of raw samples. Dissolution of GA is affected by temperature and the mineralogical composition of GA. Dissolution of trace elements and macroelements both increased with temperature increase. The best dissolution results were obtained with 15% sulphuric acid during 3h at 90°C of the solution of at 700 °C preheated samples. In these conditions dissolution of V was 61%, Cu 67%, Zn 90%, Mo 59% and U 61% and dissolution of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was 95% and  $\text{K}_2\text{O}$  19%. The duration of the experiment does not impact dissolution significantly.

Compared to earlier experiments with acidic solutions (Maremäe & Kirret, 1989), in which 10% sulphuric acid was used, obtained results are better in respect of dissolution of V and Zn which were significantly better, but Cu, Mo and U dissolution on the other hand were similar.

In sodium hydroxide solutions  $\text{SO}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solubility were extremely low, partly because of insoluble  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  formation. Dissolution of aluminosilicates ( $\text{K}_2\text{O}$ ) is similar to their solubility in acidic solutions, but since  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{SO}_4$  and trace elements solubility is rather low, it is not practical to use NaOH for dissolution of GA.

Since dissolution of aluminosilicates in all experiment was quite low, it should be further investigated. Results of the experiments confirm the theory of dissolution of aluminosilicates dependence of temperature and should also be further investigated at higher temperatures. In addition it is necessary to identify how V is bound to GA in order to develop more effective methods for V separation.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Islas, H., Flores, M. U., Reyes, I. A., Juárez, J. C., Reyes, M., Teja, A. M., Palacios, E. G., Pandiyan, T., Aguilar-Carrillo, J. (2020). Determination of the dissolution rate of hazardous jarosites in different conditions using the shrinking core kinetic model. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121664.

Elwood Madden, M.E., Madden, A.S, Rimstidt, J.D., Zahrai, S., Kendall, M.R., Miller, M.A. (2012). Jarosite dissolution rates and nanoscale mineralogy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 91, 306-321.

Dos Santos, Egon Campos, De Mendonça Silva, Juliana Cecília, & Duarte, Hélio Anderson. (2016). Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *Journal of Physical Chemistry. C*, 120(5), 2760-2768.

Lippmaa, E., Maremäe, E., Pihlak, A-T., Agurauja, R. (2009). ESTONIAN GRAPTOLITIC ARGILLITES – ANCIENT ORES OR FUTURE FUELS? *Oil Shale (Tallinn, Estonia : 1984)*, 26(4), 530.

Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R., Kallaste, T. (2013). Geochemical Heterogeneity of Estonian Graptolite Argillite. *Oil Shale*, 30(3), 377.

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

Crundwell, F.K. (2015). The mechanism of dissolution of the feldspars: Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium. *Hydrometallurgy*, 151, 151-162.

Crundwell, F.K. (2014). The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. *Hydrometallurgy*, 149, 265-275.

Puura, E., Kõue, K. (2011) Kuidas prognoosida maavarade kasutamise keemilist mõju põhjaveele juba enne kaevandamist? – Kaevandamine ja vesi. Tallinn: Eesti Mäeselts, TTÜ mäeinstituut, 41-45

Hade, S., Voolma, M., Soesoo, A. (2017) Eesti graptoliitargilliidis leiduvate raskemetallide ja teiste elementide keskkonnamõju mudel ning leostumise dünaamika. Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia instituut

Vind, J., (2018). Review of the Exploration Potential of the Estonian Black Shale (Graptolitic Argillite) Deposit. Geological Survey of Estonia, Rakvere.

Jüriado, K., Raukas, A., & Petersell, V. (2012). Alum Shales Causing Radon Risks on the Example of Maardu Area, North-Estonia. *Oil Shale*, 29(1), 76.

Descostes, M., Vitorge, P., & Beaucaire, C. (2004). Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(22), 4559-4569.

Caldeira, C.L, Ciminelli, V.S.T, Dias, A, & Osseo-Asare, K. (2003). Pyrite oxidation in alkaline solutions: Nature of the product layer. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1), 373-386.

Yuan, G., Cao, Y., Schulz, H.-M., Hao, F., Gluyas, J., Liu, K., Yang, T., Wang, Y., Xi, K., & Li, F. (2019). A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs. *Earth-science Reviews*, 191, 114-140.

Hellmann, R., Zhai, Y., Robin, E., Findling, N., Mayanna, S., Wirth, R., Schreiber, A., Cabié, M., Zeng, Q., Liu, S., & Liu, J. (2021). The hydrothermal alkaline alteration of potassium feldspar: A nanometer-scale investigation of the orthoclase interface. *Chemical Geology*, 569, 120133.

Маремяэ Э. Я., & Киррет О. Г. (1989). Выщелачивание металлов из диктонетового сланца и продуктов его переработки под действием различных реагентов. *Горючие Сланцы*, 6(3), 238



**LISAD**

## LISA 1 GA makroelementide lahustuvus

Proov	Lahus	Aeg, h	Temperatuur, °C	pH	SO <sub>4</sub> , suh%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , suh%	K <sub>2</sub> O suh%
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O	1	23	2.883	18.56	10.33	0.04
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O	1	50	2.725	18.87	11.31	0.35
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O	1	75	2.651	19.18	13.52	0.49
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O	1	90	2.544	23.56	15.47	0.10
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	2.192	66.15	29.27	0.03
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	2.144	57.71	27.18	0.03
Pakri GA KK19-1 550	H <sub>2</sub> O	1	23	3.253	16.24	3.08	4.36
Pakri GA KK19-1 550	H <sub>2</sub> O	1	50	3.458	14.06	3.49	4.52
Pakri GA KK19-1 550	H <sub>2</sub> O	1	75	3.613	14.07	8.81	4.23
Pakri GA KK19-1 550	H <sub>2</sub> O	1	90	3.51	16.79	10.16	4.23
Pakri GA KK19-1 700	H <sub>2</sub> O	1	23	3.811	15.00	0.71	1.63
Pakri GA KK19-1 700	H <sub>2</sub> O	1	50	3.753	13.92	0.83	1.91
Pakri GA KK19-1 700	H <sub>2</sub> O	1	75	3.695	14.47	1.16	2.48
Pakri GA KK19-1 700	H <sub>2</sub> O	1	90	3.879	15.20	2.71	2.43
Pakri GA KK19-6	H <sub>2</sub> O	1	23	3.148	14.15	5.81	2.51
Pakri GA KK19-6	H <sub>2</sub> O	1	50	3.064	15.24	6.28	4.14
Pakri GA KK19-6	H <sub>2</sub> O	1	75	2.931	15.70	9.48	2.84
Pakri GA KK19-6	H <sub>2</sub> O	1	93	2.921	18.95	12.34	6.07
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O	1	23	7.667	16.05	-	0.03
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O	1	50	7.447	18.07	-	0.06
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O	1	75	7.338	18.84	-	0.11
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O	1	93	7.229	24.10	-	0.24
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	4.769	57.70	-	-
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	50	4.457	83.33	-	-
Pakri GA KK19-1 550	10% HCl	1	75	-0.272	23.05	100.0	14.98

<b>Proov</b>	<b>Lahus</b>	<b>Aeg, h</b>	<b>Tempera- tuur, °C</b>	<b>pH</b>	<b>SO<sub>4</sub> , suh%</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suh%</b>	<b>K<sub>2</sub>O suh%</b>
Pakri GA KK19-1 550	10% HCl	1	90	-0.214	27.02	100.0	20.97
Pakri GA KK19-1 700	10% HCl	1	23	-0.162	24.69	20.31	5.37
Pakri GA KK19-1 700	10% HCl	1	50	-0.166	23.36	43.99	8.20
Pakri GA KK19-1 700	10% HCl	1	75	-0.182	24.24	78.79	13.24
Pakri GA KK19-1 700	10% HCl	1	90	-0.207	27.89	100.0	18.15
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	23	0.176	-	26.39	0.72
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	23	0.173	-	-	-
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	0.112	-	48.88	0.91
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	0.129	-	87.41	2.35
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	0.113			
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	0.091			
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	23	0.072	-	62.03	0.98
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	50	0.055	-	95.74	2.54
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	75	0.076	-	96.45	3.48
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	23	0.074	-	58.56	1.14
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	50	0.085	-	80.55	2.29
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	75	0.046	-	89.78	4.48
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	0.222	-	33.11	1.24
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	50	0.465	-	50.50	2.93
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	0.468	-	54.67	3.88
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90	0.468	-	54.72	6.56
Pakri GA KK19-1 550	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	0.126	-	23.36	7.45
Pakri GA KK19-1 550	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	50	0.148	-	42.07	14.89
Pakri GA KK19-1 550	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	0.385	-	57.94	11.65
Pakri GA KK19-1 550	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90	0.45	-	82.77	15.43
Pakri GA KK19-1 700	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	0.126	-	19.30	5.95
Pakri GA KK19-1 700	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	50	0.387	-	43.48	9.45

<b>Proov</b>	<b>Lahus</b>	<b>Aeg, h</b>	<b>Tempera- tuur, °C</b>	<b>pH</b>	<b>SO<sub>4</sub> suh%</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suh%</b>	<b>K<sub>2</sub>O suh%</b>
Pakri GA KK19-1 700	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	0.387	-	75.94	14.04
Pakri GA KK19-1 700	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90	0.389	-	95.88	19.81
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	0.133	-	28.89	1.47
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	0.45	-	34.42	4.13
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	1	23	0.143	17.04	23.01	1.04
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	1	50	0.11	20.58	40.45	2.29
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	1	75	0.06	23.16	57.62	3.91
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	1	23	0.12	17.00	20.35	1.52
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	1	50	0.12	17.35	25.03	2.91
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	1	75	0.085	18.13	30.57	3.93
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	3	23	0.145	18.63	29.48	1.51
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	3	50	0.12	21.93	48.59	3.21
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	3	75	0.025	24.43	63.35	4.99
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	3	23	0.11	15.81	20.25	1.77
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	3	50	0.108	17.39	28.18	3.10
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	3	75	0.062	19.42	34.40	5.30
Pakri GA KK19-1	10% NaOH	3	23	12.163	4.09	0.09	4.19
Pakri GA KK19-1	10% NaOH	3	50	12.41	2.62	0.11	4.63
Pakri GA KK19-1	10% NaOH	3	75	12.444	1.40	0.16	6.38
Pakri GA KK19-1	10% NaOH	3	90	12.468	1.11	0.23	11.18
Pakri GA KK19-1 550	10% NaOH	3	23	12.162	0.80	0.15	9.25
Pakri GA KK19-1 550	10% NaOH	3	50	12.42	1.50	0.20	9.68
Pakri GA KK19-1 550	10% NaOH	3	75	12.456	1.75	0.29	11.97
Pakri GA KK19-1 550	10% NaOH	3	90	12.465	2.05	0.50	15.93
Pakri GA KK19-1 700	10% NaOH	3	23	12.155	0.31	0.18	7.47
Pakri GA KK19-1 700	10% NaOH	3	50	12.411	1.61	0.34	10.73
Pakri GA KK19-1 700	10% NaOH	3	75	12.438	1.83	0.36	13.30

<b>Proov</b>	<b>Lahus</b>	<b>Aeg, h</b>	<b>Temperatuur, °C</b>	<b>pH</b>	<b>SO<sub>4</sub>, suh%</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suh%</b>	<b>K<sub>2</sub>O suh%</b>
Pakri GA KK19-1 700	10% NaOH	3	90	12.468	2.45	0.58	18.33
Sillamäe GA	10% NaOH	3	23	12.334	0.50	0.05	2.72
Sillamäe GA	10% NaOH	3	50	12.514	0.21	0.02	2.92
Sillamäe GA	10% NaOH	3	75	12.518	0.98	0.06	5.09
Sillamäe GA	10% NaOH	3	90	12.375	0.61	0.06	12.38

## LISA 2 GA mikroelementide lahustuvus

Proov	Lahus	Aeg, h	Temperatuur, °C	V, suh %	Cu, suh %	Zn, suh %	Mo, suh %	Ba, suh %	Pb, suh %	U, suh %
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O	1	23	0.03	1.83	0.10	24.23	0.14	-	2.15
Pakri GA KK19-1 550C	H <sub>2</sub> O	1	90	15.06	100.00	100.00	25.33	25.14	5.95	40.63
Pakri GA KK19-6	H <sub>2</sub> O	1	93	2.24	39.37	51.97	1.66	0.80	0.15	12.35
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O	1	93	0.25	2.72	0.06	63.58	0.31	-	0.16
Pakri GA KK19-1	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	-	64.76	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	-	19.31	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	H <sub>2</sub> O + 35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	0.17	56.96	10.77	11.81	0.56	-	18.30
Pakri GA KK19-1	10% HCl	1	23	-	70.39	50.31	42.80	7.80	49.41	25.51
Pakri GA KK19-1	10% HCl	1	50	-	78.51	61.42	56.47	16.73	39.13	30.78
Pakri GA KK19-1	10% HCl	1	75	-	81.10	78.00	61.78	21.96	40.18	28.95
Pakri GA KK19-1	10% HCl	1	90	-	86.83	87.45	68.26	27.09	43.76	25.67
Pakri GA KK19-1 550C	10% HCl	1	23	-	29.65	53.65	47.09	14.27	30.39	21.23
Pakri GA KK19-1 550C	10% HCl	1	50	-	50.46	100.00	66.48	36.21	70.62	46.44
Pakri GA KK19-1 550C	10% HCl	1	75	-	61.01	100.00	74.30	37.74	73.73	54.41
Pakri GA KK19-1 550C	10% HCl	1	90	-	81.44	100.00	80.66	44.82	92.25	64.53
Pakri GA KK19-1 700C	10% HCl	1	23	-	40.32	56.79	38.27	22.28	55.98	32.22
Pakri GA KK19-1 700C	10% HCl	1	50	-	28.49	83.71	40.78	31.21	61.97	39.12

<b>Proov</b>	<b>Lahus</b>	<b>Aeg, h</b>	<b>Temperatuur, °C</b>	<b>V, suh %</b>	<b>Cu, suh %</b>	<b>Zn, suh%</b>	<b>Mo, suh %</b>	<b>Ba, suh%</b>	<b>Pb, suh%</b>	<b>U, suh%</b>
Pakri GA KK19-1 700C	10% HCl	1	75	-	48.14	79.44	52.41	38.90	71.50	52.10
Pakri GA KK19-1 700C	10% HCl	1	75	-	48.14	79.44	52.41	38.90	71.50	52.10
Pakri GA KK19-1 700C	10% HCl	1	90	-	65.25	100.00	63.21	48.88	83.44	63.60
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	23	-	51.07	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	23	10.83	43.64	4.29	51.30	0.54	27.75	57.04
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	-	65.46	-	-	-	-	-
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	-	71.17	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	23	-	94.28	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	50	-	99.84	-	-	-	-	-
Pakri GA KK19-1 550C	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	14.39	26.90	38.72	47.62	1.33	30.39	43.25
Pakri GA KK19-1 550C	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90	49.50	66.58	77.86	64.02	4.22	41.94	61.16
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	7.18	68.08	51.67	34.17	0.64	10.59	29.29
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	17.46	78.64	75.04	61.60	2.67	67.70	55.00
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90	33.29	81.62	79.12	61.35	1.07	60.92	60.76
Pakri GA KK19-1 700C	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	15.49	32.88	44.16	41.33	1.30	28.62	36.91
Pakri GA KK19-1 700C	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	90	62.43	67.98	90.80	59.38	1.55	32.34	61.57
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	23	-	38.74	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	75	-	51.75	-	-	-	-	-
Pakri GA KK19-1	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	75	24.74	83.63	63.58	79.80	0.42	60.02	68.50

Proov	Lahus	Aeg, h	Temperatuur, °C	V, suh %	Cu, suh %	Zn, suh %	Mo, suh %	Ba, suh %	Pb, suh %	U, suh %
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	23	-	80.76	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	50	-	96.14	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	75	32.47	87.60	40.53	87.10	0.57	45.49	95.84
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	1	23	-	43.76	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	1	50	-	48.56	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	1	75	-	55.51	-	-	-	-	-
Sillamäe GA	15% HClO <sub>4</sub>	3	75	30.21	51.19	26.03	73.09	21.63	89.71	81.43
Pakri GA KK19-1	15% HClO <sub>4</sub>	3	75	23.59	95.46	100.00	83.22	25.16	77.86	52.17
Pakri GA KK19-1	10% NaOH	3	90	-	7.79	31.05	100.00	0.04	4.90	50.58
Pakri GA KK19-1 550C	10% NaOH	3	90	-	5.16	64.34	100.00	0.39	6.79	55.53
Pakri GA KK19-1 700C	10% NaOH	3	90	-	8.35	52.85	100.00	1.43	14.03	47.31
Sillamäe GA	10% NaOH	3	90	-	55.04	31.59	100.00	28.81	29.53	38.78