

Oleviku- ja tuleviku- maavarade uuringud Eestis: RITA MAARE



LEHO AINSAAR
Tartu Ülikooli ökoloogia
ja maateaduste instituudi
geoloogia professor



ENN LUST
Tartu Ülikooli keemia
instituudi direktor, füüsikalise
keemia professor, akadeemik



ANNE MENERT
Tartu Ülikooli molekulaar- ja
rakubioloogia instituudi
geneetika teadur



KAIA TÕNSUAADU
Tallinna Tehnikaülikooli
materjali- ja
keskkonnatehnoloogia
instituudi vanemteadur

Eesti maavarade senisest paremaks väärindamiseks peab riik praegu panustama uuringutesse, et lootustandvad laboriekspereimendid viiks tehnoloogilise valmisolekuni.

Kuigi Eestis on maapõuevarasid kasutatud tuhandeid aastaid, algas nende süsteemne uurimine alles 20. sajandil. Lähtekohaks võib pidada meie põlevkiviaja algust 1916. aastal korraldatud uuringute ja järgnenud kaevandamisega Virumaal. Juba üsna algaasis leidsid kasutust kaasaegsed uurimistehnoloogiad, nagu geoloogiline südamikuga puurimine (sh rauamaagi uuringupuuraugud Jõhvis), keemilised analüüsid, tehnoloogilised katsed jm. Teise maalimasõja järel algatati mastaapsed maavarade otsingud, uuringud ja



KALLE KIRSIMÄE
Tartu Ülikooli ökoloogia
ja maateaduste instituudi
geoloogia ja mineraloogia
professor, akadeemik

kasutamine, allutatuna suurriigi ambitsioonikale plaanimajandusele. Loodi Eesti Geoloogia Valitsus ja arendati spetsiaalseid uurimisinstituute või nende osakondi. Taasiseseisvumise järel ja fosforiidisõja tuules algas Eestis kõhkvel periood, kus maavarade otsinguid ja uuringuid ei peetud enam riigi jaoks prioriteetseks valdkonnaks. Ühelt poolt olid osaliselt põhjendatud arvamused, et varasematel kümnenditel kogutud uuringute andmes- tik, sh puursüdamikud ja kivimiproovid, olid piisavad kahaneva mäetööstuse

arenguvajadusteks, teiselt poolt piiras vahendite nappus.

Paraku kujunes see uuringutevaene vaikne aeg liiga pikaks, mida hakati selgemalt teadvustama alles veerand sajandi möödudes (Kaljo *et al.* 2016). Maailm oli vahepeal edasi liikunud uute laboratoorsete meetodite arendamisel ning ka Eesti ülikoolid olid saavutanud muu maailmaga võrreldava kõrge tehnoloogilise võimekuse. Eesti ühiskonna materiaalne tase oli teinud suure sammu edasi ning seisak meie maapõueressursside alastes teadmistes hakkas piirama valdkonna arenguvõimalusi. Väga oluline oli ka tõdemus, et tehnoloogiline areng maailmas oli tekitanud vajaduse uute ressursside (nt haruldased metallid) järele, mille esinemist meie maapõues varasematel aastakümnetel oli uuritud väga pealiskaudselt.

Muutus hoiakutes maapõueuurin-gute suhtes toimus 2015. aastal, kui Keskkonnaministeeriumi juhtimisel kutsuti kokku töögrupp ülikoolide, ettevõtjate, kodanikuühenduste ja riigi esindajatest. Selle töö tulemusena valmis 2017. aastal riigi maapõuestrateegia dokument (Maapõuepoliitika põhialused aastani 2050), mis omakorda pani aluse Eesti Geoloogiateenistuse taasloomisele riigiasutusena 2018. aastal ning käivitas maapõueuurin-gute riikliku rahastamise. Osa sellest protsessist oli ka Haridus- ja Teadusministeeriumi otsus rahastada perioodil 2017–2020 riigi teadus- ja arendustegevuse toetamise programmi RITA meetme raames Tartu Ülikooli, Tallinna Tehnikaülikooli ja Eesti Geoloogiateenistuse koostööprojekti MAARE – „Eesti prioriteetsete maapõueres-sursside väärindamise kriitilised tehnoloogilised, geoloogilised, keskkonna- ja sotsiaalmajanduslikud küsimused ning nende lahendamise võimalused“.

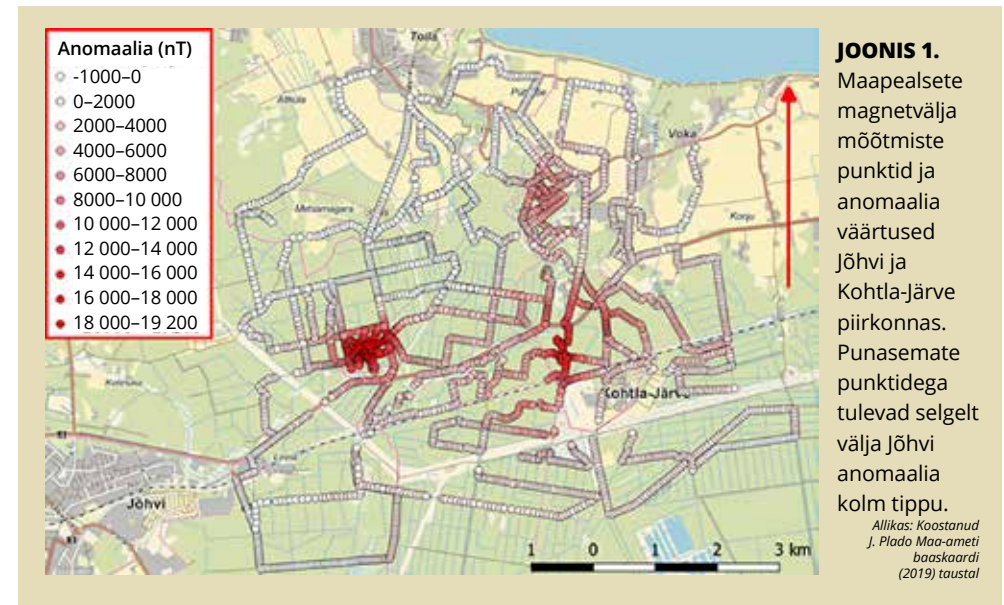
MAARE projekt, mille tellijateks olid Majandus- ja Kommunikatsiooniministeerium ja Keskkonnaministeerium, oli üsna ambitsioonikas, hõlmates seitset küllaltki erinevat alamprojekti, mis katsid mitme Eesti maavara senisest efektiivsema

väärindamise uuringuid, mäetööstusjää-tmete (põlevkivituhha) kasutamise võimalusi, Tallinn-Helsingi tunneli ehitamise geoloogilisi probleeme, samuti maapõuevarade kasutamise majanduslike jt mõjude analüüsi (vt Ukrainski *et al.* 2019). Käesolevas artiklis püüame anda lühikese ülevaate projekti tulemustest Eesti nelja peamise potentsiaalse maavara väärindamise alal.

KIRDE-EESTI MAGNETANOMAALIA METALLIDE GENEES JA KASUTUSELEVÖTU POTENTSIAAL

Ligi sajandivanused algteadmised Jõhvi piirkonna magnetiliste anomaaliade kohta on tekitanud mitmeid geoloogilisi küsimusi rauamaagi esinemise, selle kvaliteedi ja ka võimaliku mahuga seonduvate asjaolude kohta. Eesti aluskorralikivimite magnetilistest anomaaliatest on kõige silmatorkavam juba 1924. aastal avastatud Jõhvi magnetiline anomaalia (JMA). Varasemad eelmise sajandil 1930.–1980. aastatel tehtud puurimised ja uuringud tuvastasid, et anomaaliaid põhjustavad kristalses aluskorras enam kui 200 meetri sügavusel paiknevad magnetiitkvartsiidid (Jõhvi ja Sakusaare anomaaliad) millega kaasnevad ka sulfiidne mineralisatsioon ja grafiitkildad. Arvutuslikud rauamaagi koguse hinnangud andsid rauamaagi varuks (Fe sisaldus üle 25%) umbes 355 kuni 629 miljonit tonni. Tegelikud levikupiirid ja maagikehade paksus jäi aga teadmata ja kõik vanemad Jõhvi puursüdamikud, välja arvatud 1937–1939 rajatud kahe esimese puurimise südamikud on hävinud. Uue uurimisprojekti eesmärk oli hinnata JMA raua ja võimaliku sulfiidse mineralisatsiooniga seonduvate metallide esinemist ja päritolu ning täpsustada magnetanomaalia kuju ja tekkepõhjusi. Samuti oli eesmärgiks hinnata rauamaagi ja sulfiidsete maakide võimalikku majanduslikku tähtsust.

Geofüüsikaliste uuringutega selgitati Jõhvi magnetanomaalia täpsustatud asend ning koostati maagikeha ruumiline mudel (Plado *et al.* 2020). Jõhvi magnetanomaalia koosneb kolmest maksimumist (joonis 1).



JOONIS 1.

Maapealsete magnetvälja mõõtmiste punktid ja anomaalia väärtused Jõhvi ja Kohtla-Järve piirkonnas. Punasemate punktidega tulevad selgelt välja Jõhvi anomaalia kolm tippu.

Allikas: Koostanud J. Plado Maa-ameti baaskaardi (2019) taustal

Lääneanomaalia tekkepõhjuseks on arvatavasti silindrilise kujuga maagikeha, mis on kallutatud 30kraadise nurga all lõuna suunas ning mis esineb 260 kuni 750 m sügavusel. Idaanomaaliat saab kirjeldada kolme silindrilise maagikehaga, mis paiknevad erinevatel sügavustel ning on ka eri paksustega (200 või 250 m). Kirdeanomaalia on lähendatav mudeliga, mis koosneb ühest väikese läbimõõduga silindrilisest maagikehast, mis paikneb u 250 m sügavusel. MAARE projekti geofüüsikaliste uuringute ning modelleerimise andmetele tuginedes rajas Eesti Geoloogiateenistus 2020. aastal kaks kaldpuurauku, mille südamikud läbivad Jõhvi maagistunud kivimeid ennustatud sügavustel ja orientatsiooniga. Selle värske materjali analüüsimine veel kestab (Soesoo *et al.* 2021) kuid senised uuringud näitavad, et raua sisaldus Jõhvi magnetiitkvartsiidides, mis vahelduvad ümbritsevate gneissidega, varieerub vahemikus 22 protsenti kuni 45 protsenti ja gneissides 5–20 protsenti. Teiste kasulike metallide sisaldused on analüüsitud JMA proovides siiski madalad ning jäävad reeglina allapoole majanduslikult arvestatavat piiri, kuigi

mõned varasemad geokeemilised uuringud on näidanud ka nimetatud metallide kõrge sisaldusi. Olemasolevate teadmiste kohaselt ei ole Jõhvi magnetanomaaliat põhjustava maagikeha kaevandamine vaid rauamaagi saamise eesmärgil majanduslikult otstarbekas, kuid teiste metallide potentsiaal vajab veel täpsustamist ja võib muuta seda hinnangut.

Tuginedes olemasolevatele piiratud struktuurgeoloogilistele ja geokeemilistele andmetele, võib esitada hüpoteesi, et Jõhvi vöönd on Kesk-Rootsi Bergslageni mikrokontinendi jätk ja seega võib Jõhvi rauamaak olla üks osa suurest, ka Põhja-Eestis laiuvast metallogeneetilisest süsteemist. Aluskorra sulfiidse maagistumise edasiste uuringute fookus peaks lisaks Jõhvi uute puursüdamike analüüsile haarama Kirde-Eestis Uljaste potentsiaalse maagistumispiirkonna, mille analüüsimisega ongi alustatud jätkuprojekti raames.

EESTI FOSFORIIDI SÄÄSTLIK VÄÄRINDAMINE

Eestis paiknevad Euroopa Liidu suurimad teadaolevad fosforiidivarud, mida hinnatakse ligikaudu 800 miljonile tonnile

P_2O_5 -le. Samas imporditakse praegu peaaegu kogu Euroopa Liidu fosfaattooraine Põhja-Aafrikast (peamiselt Marokost) ning Venemaalt. Euroopa Komisjoni 2018. aasta kriitiliste toorainete raportis on fosforiit toodud kriitiliste toorainete loetelus toormena, millel on nii suur majanduslik tähtsus kui ka oluline tarnerisk. Kõrvuti fosforiidiga on ELi kriitiliste toormete nimekirjas haruldased muldmetallid (HMM), mis on kohati kontsentreerunud fosforiiti ning mille võimaliku uudse toormena fosforiite ka käsitletakse. Eesti fosforiiti kaevandati alates eelmise sajandi esimest poolest kuni 1990. aastate alguseni, kuni viimane kaevandus Maardus 1991. aastal suleti. Koos kaevandamise ja töötlemise lõpetamisega hääbusid ka fosforühendite tootmise tehnoloogiaga seotud teadus- ja arendustegevused ning viimase 30 aasta jooksul ei ole läbi viidud fosforiidi geoloogiliste varude ega karbifosforiidi töötlemise tehnoloogilisi uuringuid. Samas, jäätmeteta, keskkonnasõbralik ja ökonoomne fosfaattooraine käitlemine eeldab uute tehnoloogiliste lahenduste arendus- ja katsetööd.

Eesti fosforiit koosneb madal mere tõesust-mõõnast mõjutatud rannikuvööndis settinud liivast, milles on rohkesti käsijalgsete (brahhiopoodide) fosfaatsest materjalist kodade fragmente. Need kofjad koosnevad apatiidist ning tervikuna varieerub fosfori sisaldus nendes liivakivides ümberarvutatuna P_2O_5 vormi 6–20 protsenti. Kuna fosfori sisaldus karpliivakivis on varieeruv ja üldiselt madal, siis vajab Eesti fosforiit edasiseks töötlemiseks rikastamist. Projekti põhieesmärgiks oligi selgitada laborikatsetega uudsete rikastusmeetodite kasutatavust Eesti fosfaatmaagi flotatsioonrikastamiseks fosforhappe tootmiseks vajalikule tasemele vastavuses maailmaturu nõuetega. Samuti olid projekti eesmärkideks fosforiidi töötlemisel tekkivate ohtlike jäätmete määratlemine ning ohtlike ja/või kasulike elementide jaotumine tehnoloogilises protsessis.

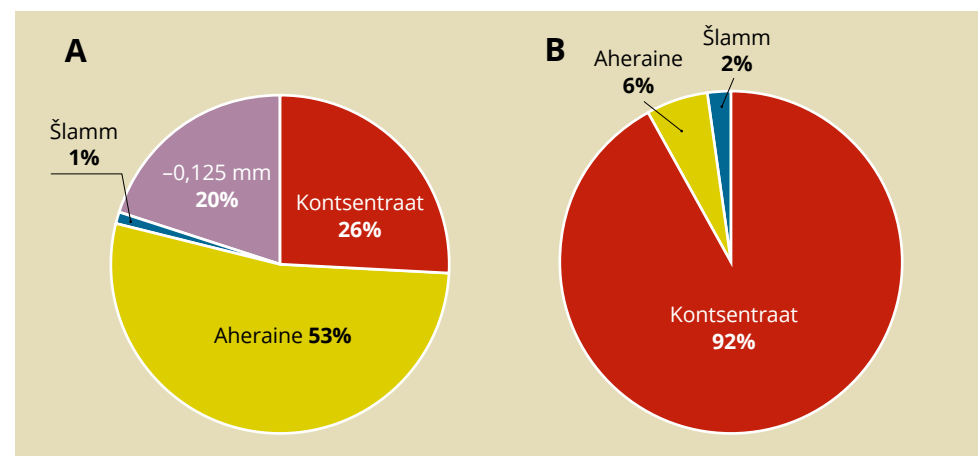
Maailma erinevate fosforiiditoormete kasutatavust piiravad mitmesugused

kaasnevad kahjulikud komponendid (ennekõike raskmetallid). Eesti karbifosforiiti iseloomustab võrreldes teiste maailma setteliste fosfaatidega erakordselt väike raskmetallide ja radioaktiivsete elementide sisaldus. Biotoksilise kaadmiumi sisaldused on tüüpiliselt alla 1 g/t ja ka uraani sisaldused on keskmiselt kuni 50 g/t. Haruldaste muldmetallide sisaldus on Eesti fosfaatmaagis võrreldes teiste kasutusel olevate maakidega keskmisel tasemel.

Varasematest uuringutest on teada, et suurim väljakutse fosforiiditoorme rikastamisel on magneesiumi ja raua sisalduse vähendamine kontsentraadis, kuna need metallid põhjustavad fosforhappe viskoossuse suurenemise ja sellega kaasneva suurema fosfori kao. Käesolev uuring näitas, et Eesti fosforiidi Maardu leiukoha maagist saab flotatsioonrikastamisel fosforhappe tootmise nõuetele vastavat kontsentraati, juhul kui lisandite (MgO , Fe_2O_3 ja Al_2O_3) sisaldus P_2O_5 suhtes on väiksem kui 0,05 (Yang *et al.* 2021). Paraku varieerub Eesti fosforiidimaagi koostis, sh kahjulike komponentide (Fe, Mg) sisaldus maardlate vahel oluliselt ning Maardu tulemused ei ole otseselt üle kantavad teistele maardlatele. Uuringud näitasid ka, et fosforiidimaagi rikastamisel saadud kontsentraat sobib ekstraktsioonfosforhappe valmistamiseks maailmas laialt kasutatud väävelhappelise lagundamise protsessis, kuid see meetod tekitab suures koguses raskesti kasutatavaid jäätmeid (nt fosfokips) ning seetõttu tuleks leida sellele meetodile alternatiive.

Toormeressursi maksimaalse kasutamise ja jäätmetekke minimeerimise seisukohast on oluliselt perspektiivsemad fosforiidi soolhappeline või termiline lagundamine, kuid nende tehnoloogiate rakendatavus karbifosforiidi väärindamiseks ei ole teada ja need tehnoloogiad vajavad alles väljatöötamist.

Haruldaste muldmetallide sisaldus fosforiidis varieerub seniste andmete kohaselt leiukohtade vahel kuni viis korda,



JOONIS 2. A) Toolse maagi jagunemine flotatsioonrikastamisel; B) HMM jagunemine Toolse maagi rikastamisel.

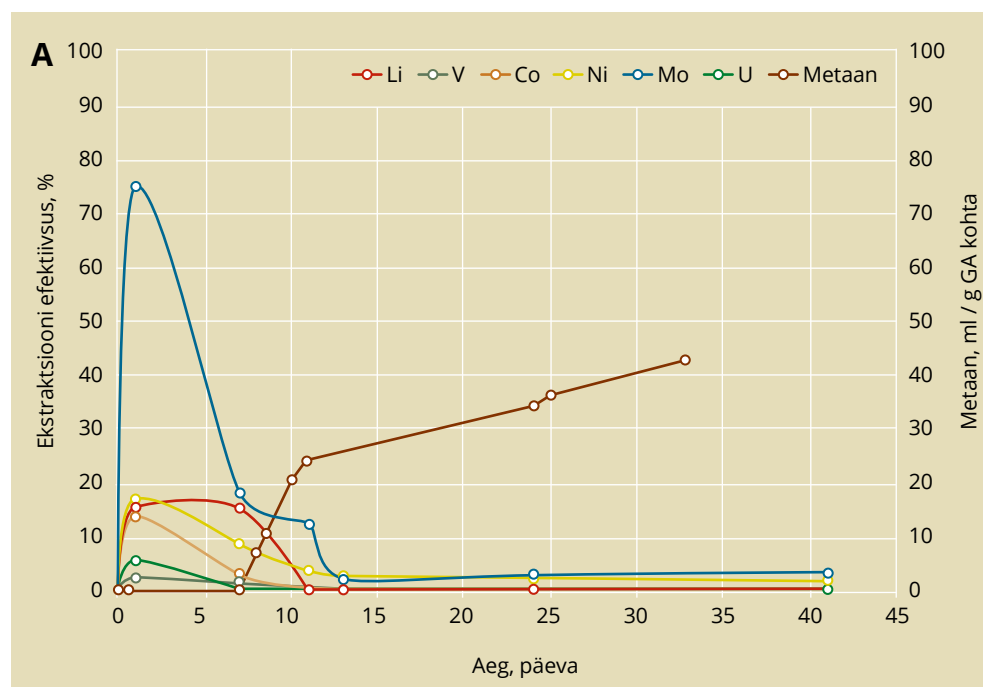
Allikas: RITA MAARE projekt

olles suurem Toolse-Maardu maardlas ja väiksem Kabala leiukohas. Seejuures läheb HMMi põhimass (70–90%) rikastamisel kontsentraati ning nende efektiivsemaks kättesaamiseks tuleb need maagist eraldada enne fosforhappe tootmist (joonis 2). Haruldaste muldmetallide kättesaamiseks lahustati rikastatud fosforiidimaak esmalt kontsentreeritud lämmastikhappes ja metallide eraldamiseks sealt kasutati kaheastmelist ekstraheerimist tänapäeval tehnoloogias üha enam rakendust leidvate ioonsete vedelikega (Jürjo *et al.* 2021). Esimeses ekstraheerimise staadiumis eraldati radioaktiivsed elemendid U ja Th ning lisaks ka Tl ja Cd. Teiseks ekstraaktsiooni staadiumiks tõsteti lahuse pH-d ja eraldati väga kõrge saagisega HMMid (*ibid.*). Leiti, et ekstraaktsioonilahuse pH varieerimisel on võimalik suhteliselt selektiivselt ekstraheerida raskemad HMMid alates Gd. HMMide lahutamiseks üksikuteks puhasteks metallideks alustati nende eraldamise uurimist selektiivse elektrokeemilise sadestamise meetodil. Esmased katsed on väga paljulubavad ja elektroreduktseerimisel on võimalik sadestada kuni 75–85 protsenti ioonsetes vedelikus olevatest HMMidest. Antud uurimistegevused jätkuvad, sest kõikide HMMide sadestustingimuste väljatöötamine nõuab aega.

BIOLEOSTAMISE KASUTUSVÕIMALUSED METALLIDE ERALDAMISEKS EESTI GRAPTOLIITARGILLIIDIST

Eesti graptoliitargilliit (GA) kuulub kambriumi-ordoviitsiumi mustade kiltade ulatuslikku formatsiooni, mis ulatub Äänisjärvest idas kuni Jüüti poolsaareni läänes. GA sisaldab 12–20 protsenti orgaanilist ainet ja Eestis levib GA mõnekümne kilomeetri laiuse vööndina Soome lahe lõunakaldal läänest idani. Maailmas levivad orgaanilise aine rikkad mustad kildad on tihti rikastatud mitmesuguste siirdemetallidega nagu näiteks Mo, Zn, Ni, Cu, Cr, V, Co, Pb, U ja Ag, olles seega peamiseks seda tüüpi metallide reserviks.

Eestis leiduv GA sisaldab mitmeid tehnoloogiliselt väga olulisi metalle (vanaadium, molübdeen, tsink jt), mis omavad tähtsat rolli nüüdisaegsetes energia salvestamise ja muundamise seadmetes. Eestis leviva GA hinnatav koguresurss on ligikaudu 67 miljardit tonni. Argilliidikihi paksus, kihis esinevate potentsiaalselt kasulike elementide, eelkõige uraani-, vanaadiumi-, molübdeeni- ja tsingivarud, kontsentratsioon ja jaotumine on väga muutlikud. Eristatakse kolme geokeemilist tsooni (faatsiest) – lääne-, kesk- ja idafaatsies. Lisaks



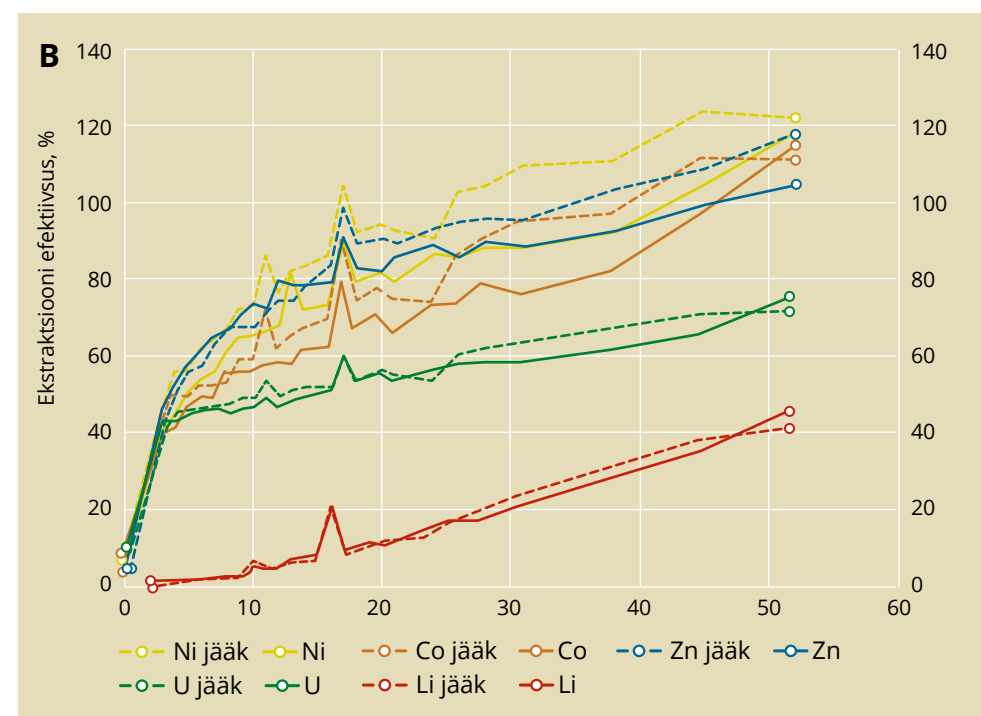
JOONIS 3. Graptoliitargilliidi kaheastmelise bioleostamise protsess. A) Esimeses, anaeroobse töötuse astmes leostub GAs välja põhiliselt Mo, ühtlasi eraldub metaangas; B) teises, aeroobses astmes leostuvad anaeroobse töötuse jäägist välja argilliidi sulfiidides vormis olevad metallid (Ni, Co, Zn), aga ka U ja Li. Võrdluseks on toodud metallide leostumine üheastmelises aeroobses protsessis.

Allikas: RITA MAARE projekt

horisontaalsele muutlikkusele esinevad tüüpiliselt ühe kuni nelja meetri paksuses argilliidikihis ka metallide sisalduste vertikaalsed erinevused. Vanaadiumi ja molübdeeni kõrgeimad kontsentratsioonid on läänefaatsieses, suurimad uraani kontsentratsioonid on aga idafaatsieses. Potentsiaalne uraani (U_3O_8) varu on umbes 6,7 miljonit tonni; tsingi (ZnO) varu hinnanguliselt 20,6 miljonit tonni ja molübdeeni (MoO_3) varu 19,1 miljonit tonni. Neid metallikontsentratsioone arvestades võib Eesti GA olla arvestatav siirde- ja muude metallide ressurss nii Eesti kui ka Euroopa jaoks.

Vaatamata mitmete elementide kõrgele kontsentratsioonile on nii metallide kandjaid GAs kui ka sobivaid ekstraheerimise tehnoloogiaid vähe uuritud. Täiesti uurimata on bioleostamise tehnoloogia rakendatavus.

Viimast peetakse praegu uuenduslikuks meetodiks, mis võimaldab madala kvaliteediga ja keerukate maakide töötlemist konkurentsivõimeliste tootmis- ja keskkonnakuludega. Bioleostamine on viimastel aastatel jõudsalt edenenu sulfiidmineraalide kuhjas leostamisel, kuid suhteliselt vähem on teada mustade kiltade metallorgaaniliste komplekside bioloogilist leostamisest. GA uuringu põhieesmärgiks oli selgitada Eesti graptoliitargilliidist metallide bioleostamise võimalusi, kasutades loodusest isoleeritud bakterikooslusi, mis olid laboritingimustes adapteeritud kasvama graptoliitargilliidi juuresolekul. Uuringus katsetati ka kaheastmelist bioleostamise protsessi, kus kõigepealt toodetakse anaeroobses keskkonnas GA metallorgaanilisi komplekse lõhustades biogeenset metaangasid ning vabastatakse metallühendeid, seejärel aga bioleostatakse



aeroobses keskkonnas välja mikroorganismide abil argilliidi sulfiidides vormis olevad metallid (Menert *et al.* 2019).

Uuringu tulemusel selgus, et argilliidi bioleostamine on efektiivne meetod molübdeeni, uraani ja tsingi eraldamiseks maagist, kui kasutada anaeroobset töötlust koos metaani eraldamisega. Suurt osa huvipakkuvaid metalle on argilliidist võimalik kõrge saagisega eraldada üksnes happelise töötuse teel atsodofüüsete mikroorganismidega (joonis 3). Tsingi leostamine on vähem sellest, kas kasutada eelnevat anaeroobset töötlust (koos metaangasid eraldamisega) või mitte. Kuigi vanaadiumi varud GAs on märkimisväärsed, puudub praegu veel efektiivne bioleostamise tehnoloogia selle metalli eraldamiseks. Uuring näitas, et GA lasundi eri osades võivad kasulikud metallid olla seotud erinevate kandjatega (orgaaniline aine, sulfiidid jne). Selle tähtsus võimaliku tehnoloogia valikule ja tegelikele varudele ning kättesaadavusele vajab veel selgitamist.

GAs haruldaste metallide eraldamist

testiti ka ionsete vedelikega ekstraheerimise meetodil. Leiti: lämmastikhappes lahustatud GAs on võimalik eraldada V, Mo, Ti, W, Ni jt metalle suhteliselt kõrge efektiivsusega. Samuti on võimalik ekstraheerida ka HMMe jt tehnoloogias kasutatavaid elemente (nt U, Th, Tl).

SUURE ERIPINNAGA AKTIVEERITUD SÕE TOOTMINE TURBAST

Euroopa Liidus ja kogu maailmas on kuulutatud oluliseks prioriteediks kliima soojenemise tõttu nn rohelisest (tuule-, päikese- ja hüdro-) energiast genereeritud elektri tootmise stabiliseerimine ja salvestamine, milleks kasutatakse antud töös uuritud elektrilise kaksikkihi kondensaatoreid, Na-ioon patareisid ja kütuseelemente/elektrolüüsereid (Adamson *et al.* 2020; Härmas *et al.* 2020). Maailma turbavarud on väga suured ja sisaldavad umbes 550 gigatonni süsinikku. Eestis leiduvad Põhja-Euroopa rikkalikumad turbavarud, 22 protsenti Eesti pindalast on kaetud soode ja rabadega ning registreeritud on ligi 300 turbamaardlat.

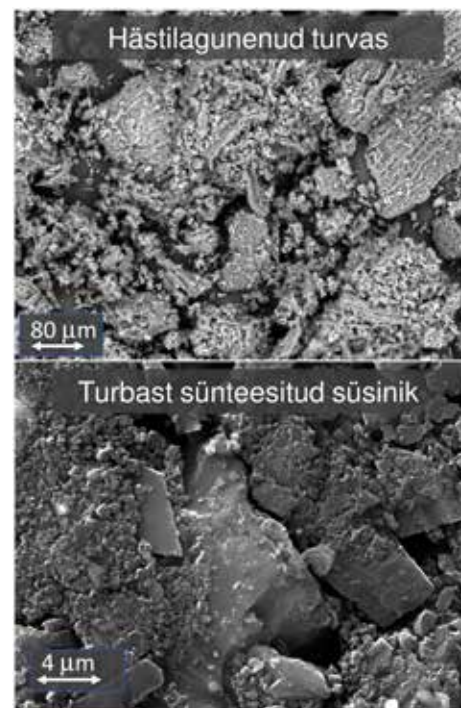
Eesti turbad jaotatakse hästilagunenud, mõõdukalt ja vähelagunenud turbaks. Kasutatakse ka keemilist jaotust: bituumenturvas, karbohüdraatne turvas, ligniinturvas ja humiinturvas. Eestis toodetakse praegu umbes miljon tonni vähelagunenud turvast, mida kasutatakse põhiliselt aianduses, elektri- ja kombijaamade kütusena ja mõningatel muudel eesmärkidel. See moodustab umbes 35 protsenti lubatud turba kaevandamise kogusest (kaevandamise limiit 2,6 miljonit tonni aastas) ja kasutamata jääb eelkõige vanem, tugevasti lagunenud nn mudaturvas.

Käesoleva projekti käigus töötati välja meetodid Eesti hästilagunenud turbast nn biosöe, tegelikult aktiveeritud süsiniku tootmiseks (Härmas *et al.* 2020). Töö eesmärgiks oli teatud eriliste omadustega aktiveeritud söe (süsiniku) tootmismeetodite väljaarendamine, sest eriomadustega aktiveeritud söe järele valitseb maailmas suur nõudlus. Töö käigus täiendati biosöe aktiveerimise meetodeid ja testiti saadud süsinikmaterjale nii elektrilise kaksikkihi kondensaatorites, Li-ioon- ja Na-ioon-patareides kui ka polümeerelektrolüüt-kütuseelementides (Teppor *et al.* 2020). Na-ioon-patareides saavutati ülikõrgeid elektrilisi mahtuvusi (230–250 mAh/g), kui kasutati spetsiifiliselt aktiveeritud negatiivselt laetud süsinikelektroode. Elektrilise kaksikkihi kondensaatorites saavutati häid mahtuvuse väärtusi (95 faradit grammis; F/g), mis on küll kõrgemad paljude teiste orgaanilisest materjalist toodetud süsinikega võrreldes, kuid on siiski madalamad kui glükoosist (140 F/g) või binaarsetest karbiididest (130 F/g) sünteesisitud süsinike korral. Polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelementide korral saavutati keskpäraseid võimsusi, kuid täiendavate uuringutega on nende ühikrakkude karakteristikuid kindlasti võimalik tõsta.

Süsiniku lähtematerjal peab olema võimalikult odav, stabiilselt koostisega ning seepärast on kontsentreeritult ladestunud enam-vähem fikseeritud omadustega toore (näiteks mudaturvas) eelistatud pidevalt

uuesti moodustuvate toormete (biomass, biojätmed jms) ees, mille kasutamine eeldab regulaarselt tootmisprotsessi tehnoloogiliste parameetrite muutmist. Aktiveeritud süsinikud, mis on kasutatavad elektrokeemilistes energia salvestussüsteemides, peavad olema mikro/mesopoorset, st temas peavad samaaegselt olema nii vee kui ka orgaaniliste solventide molekulidega samas suuruses poorid (0,3–0,6 nm) ning ka 10–50 korda suuremad poorid. Viimased garanteerivad ionide kiire liikumise elektrilise potentsiaali muutumisel nn elektrivälja gradiendi rakendamisel tahke elektroodi ja elektrolüüdi lahuse piirpinnale. Solvendimolekulide mõõtmistes poorid on ionide ja reaktsioonides osalvate molekulide akumulatsiooni (mida nimetatakse ka adsorptsiooniks) kohad ja neid peaks olema ülipalju ühe grammi aktiveeritud süsiniku kohta.

Selleks et sellist süsinikku valmistada, tuleb hästilagunenud turvas peeneks jahvatada, läbi pesta destilleeritud veega ning seejärel soolhappe vesilahuse ja destilleeritud veega, millele järgneb pesemine kaaliumhüdrosiidi vesilahusega. Seejärel pestakse reagentide jäägid ja moodustunud keemilised ühendid turbast välja ja jäetakse turvas 12 tunniks seisma vesisuspensioonina. Pärast leotamist turvas kuivatatakse ja vastavalt vajadusele jahvatatakse. Jahvatatud turvas paigutatakse sünteesisreaktorisse, juhatakse läbi lämmastik õhu eemaldamiseks ja kui õhk on eemaldatud, siis alustatakse turba termilist lagundamist (nn pürolüüsi) erinevatel temperatuuridel alates 500 kuni 1000 °C. Pürolüüsi pikkus võib varieeruda alates poolest tunnist kuni kaheksa tunnini. Seejärel saadud nn süsinikurikas materjal jahutatakse lämmastiku keskkonnas toatemperatuurini, jahvatatakse, lisatakse keemiline või keemilised aktivaatorid (KOH, ZnCl₂ või mõlemad) ja segatakse mehaaniliselt väga hoolikalt. Saadud segu asetatakse sünteesisreaktorisse ja eemaldatakse õhk. Seejärel tõstetakse sünteesisikoloni temperatuur kas 800, 900,



JOONIS 4. Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid turbast (ülemine pilt) ja turbasüsinikust (alumine pilt).

Allikas: Härmas *et al.* 2020.

1000, 1100, 1400 või 1600 °C-ni ja viiakse läbi süsinikurikka materjali keemiline aktiveerimine kahe, nelja, kuue või kaheksa tunni vältel. Seejärel puhastatakse süsinikpulber vesinikuga 800 °C juures vähemalt kahe tunni jooksul. Pärast reaktsiooni lõppu süsteem jahutatakse lämmastiku atmosfääris toatemperatuurini.

Saadud süsinikpulbrite analüüsimisel leiti, et tegemist on põhiliselt amorfse materjaliga, milles kõrgematel sünteesisittemperatuuridel on aset leidnud mõningane grafitiseerumine (joonis 4; Härmas *et al.* 2020). Leiti, et Eesti hästilagunenud turvas sobib lähteaineks mikro/mesopoorse süsiniku tootmiseks ja kasutamiseks Na-ioon-patareides, kuid kuna grafitiseerituse ulatus ja aste on madalad, siis ta ei sobi kasutamiseks Li-ioon-patareides (Adamson *et al.* 2020). Suure eripinnaga poorseid

süsinikmaterjale (eripind kuni 2500 m²/g) kasutataksegi ülikõrge energia ja võimsustihedusega elektrit salvestavate seadmete – superkondensaatorite valmistamiseks. Leiti, et superkondensaatoritel on väga hea stabiilsus ja mõõdukas energiamahutvus. Selleks, et parandada veelgi superkondensaatorite, patareide ja kütuseelementide omadusi, on vajalik tõsta materjalide mesopoorset, et kiirendada ionide transporti elektroodides, mis määrab ära elektri salvestamise kiiruse ja seega turbasüsiniku kasutamise võimalused vesiniku ja metaani adsorberite, Li- ja Na-ioon-patareide, polümeerelektrolüütmembraan-kütuseelementide valmistamiseks (Teppor *et al.* 2020).

Oluline aspekt on ka see, et Eesti turbamaardlate vanem, tugevasti lagunenud nn mudaturvas jääb seni suuresti

Turbatootjad võiksid mõelda ka turbasüsiniku tootmisvõimsuste väljaarendamisele.

kasutamata. Oma edasisel lagunemisel aga eritab ta keskkonda kahjulikke gaase (CH₄, CO, CO₂, H₂S, H₂), mis tõstavad nn CO₂ ekvivalenti väga oluliselt. Selle vältimiseks on alustatud mudaturba väljade taastamist turbasambale sobilike kasvutingimuste loomisega. Samas turbast sünteesisitud spetsiaalselt töödeldud ja osaliselt grafitiseeritud süsinikud sobivad hästi mitmesuguste elektrokeemiliste seadmete valmistamiseks ning turbatootjad võiksid mõelda ka nn turbasüsiniku tootmisvõimsuste väljaarendamisele. Vajadus spetsiaalsete omadustega süsiniku järele kasvab umbes kümme protsenti aastas. Mudaturbast sünteesisitud süsinikku on perspektiivne kasutada ka vesiniku ja

metaani adsorberites, et muuta vesinik-tehnoloogiat täiesti plahvatuskindlaks igapäevases kasutuses.

KOKKUVÕTE

RITA MAARE uuringurühmade teadlased arendasid projektis püstitatud Eesti maavarade väärdamise väljakutseid mitmes aspektis edasi. Nüüd teame, et aluskorra metallide leiukohtade kasutuselevõtmine raua tootmiseks ei ole hetkel perspektiivne, kuid haruldaste metallide esinemise tõttu ei saa neid veel maha kanda. Samasuguses olukorras on fosfor Eesti fosforiidimaardlates. Eestil oleks vaja fosforiidi jätkusuutliku väärdamise tehnoloogilist valmisolekut, samuti tehnoloogiat graptoliit-argilliidist haruldaste metallide tootmiseks. Laboritasemel eksperimentid annavad head lootust Eesti turba kasutamiseks praegusest oluliselt kõrgema lisandväärtusega.

Eesti maavarade senisest parema väärdamise ülesanded on paraku endiselt staadiumis, kus riik peab põhiliselt

panustama uuringutesse. Nii ongi riigi finantseerimisel ja Tartu Ülikooli ning Tallinna Tehnikaülikooli koostöös alustatud tulevikumaavarade uuringute järgmist etappi kolmeaastase ResTA (ressursside väärdamise teadus- ja arendustegevuse toetamine) programmi raames. Seekord on fookuses polümetalne maagistumine aluskorras, vanaadiumi levik ja kasutusvõimalused graptoliitargilliidis ning haruldased muldmetallid ja nende eraldamisvõimalused Eesti fosforiidis.

Tänuavaldus

Autorid on tänulikud kogu RITA MAARE projekti uuringurühmade arvukale koosseisule Tartu Ülikoolis, Tallinna Tehnikaülikoolis ja Eesti Geoloogiateenistuses. Samuti kuulub meie tänu konstruktiivsetele tellijatele Majandus- ja Kommunikatsiooniministeeriumis ning Keskkonnaministeeriumis, nimeliselt eraldi Kalev Kallemetsale ja Ene Jürjensile.

RITA tegevusi rahastasid Euroopa Regionaalarengu Fond ja Eesti riik.

KASUTATUD ALLIKAD

- ADAMSON, A., VÄLI, R., PAALO, M., ARUVÄLI, J., KOPPEL, M., PALM, R., HÄRK, E., NERUT, J., ROMANN, T., LUST, E., JÄNES, A. (2020). Peat-derived Hard Carbon Electrodes with Superior Capacity for Sodium-ion Batteries. – Royal Society of Chemistry Advances, 10 (34), 20145–20154. DOI: 10.1039/D0RA03212C.
- HÄRMAS, M., PALM, R., THOMBERG, T., HÄRMAS, R., KOPPEL, M., PAALO, M., TALLO, I., ROMANN, T., JÄNES, A., LUST, E. (2020). Hydrothermal and Peat-derived Carbons as Electrode Materials for High-efficient Electrical Double-layer Capacitors. – Journal of Applied Electrochemistry, 50, 15–32. DOI: 10.1007/s10800-019-01364-5.
- JÜRJO, S., SIINOR, L., SIIMENSON, C., PAISTE, P., LUST, E. (2021). Two-step Solvent Extraction of Radioactive Elements and Rare Earths from Estonian Phosphorite Ore Using Nitrated Aliquat 336 and Bis(2-ethylhexyl) Phosphate. – Minerals, 11, 388. DOI: 10.3390/min11040388.
- KALJO, D., PUURA, E., SOESOO, A. (2016). Eesti maapõu vajab süsteemset lähenemist – akadeemiline vaade praktiliste järeldustega. – Riigikogu Toimetised, 33, 160–170.
- MAAPÕUEPOLIITIKA PÕHIALUSED AASTANI 2050. (2017). – https://www.envir.ee/sites/default/files/410xiii_rk_o_06.2017.pdf.
- MENERT, A., KORB, T., ILMJÄRV, T., PAISTE, P., PRIKS, H., KIVISAAR, M. (2019). Feasibility of Two-step Sulfidogenic Bioleaching of Metals from Graptolite Argillite Tested. – Book of Abstracts, Annual Conference 2019, Institute of Molecular and Cell Biology, Institute of Genomics, University of Tartu, 56.
- PLADO, J., KIIK, K., JOKINEN, J., SOESOO, A. (2020). Magnetic Anomaly of the Jõhvi Iron Ore, Northeastern Estonia, Controlled by Subvertical Remanent Magnetization. – Estonian Journal of Earth Sciences, 69, 189–199. DOI: 10.3176/EARTH.2020.13
- SOESOO, A., NIRGI, S., URTSON, K., VOOLMA, M. (2021). Geochemistry, Mineral Chemistry and Pressure–Temperature Conditions of the Jõhvi Magnetite Quartzites and Magnetite-rich Gneisses, NE Estonia. – Estonian Journal of Earth Sciences, 70, 71–93. DOI: 10.3176/EARTH.2021.05.
- TEPPOR, P., JÄGER, R., HÄRK, E., SEPP, S., KOOK, M., VOLOBUJEVA, O., PAISTE, P., KOCHOVSKI, Z., TALLO, I., LUST, E. (2020). Exploring Different Synthesis Parameters for the Preparation of Metal-nitrogen-carbon Type Oxygen Reduction Catalysts. – Journal of The Electrochemical Society, 167, 054513. DOI: 10.1149/1945-7111/ab7093
- UKRAINSKI, K., VARBLANE, U., EERMA, D., TIMPMANN, K., JOLLER-VAHTER, L. (2019). Loodusressursside koht Eesti teadmispõhises majanduses. – Riigikogu Toimetised, 40, 87–102.
- YANG, X., TAMM, K., PIIR, I., KUUSIK, R., TRIKKE, A., TÕNSUAADU, K. (2021). Evaluation of Estonian Phosphate Rock by Flotation. – Minerals Engineering, 171, 107127. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107127.