

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Raskemetallide leostumine Eesti graptoliitargilliidist

Georg Rahu

Juhendaja: Kaarel Mänd

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

Allkiri, kuupäev

Tartu 2023

Raskemetallide leostumine Eesti graptoliitargilliidist

Käesolevas töös uuriti leostumiskatsete abil metallide mobiilsust Loode-Eesti ALARA 401 puursüdamiku graptoliitargilliidi intervallis, et saada algsed sisendid toksiliste metallide eraldumise hilisemaks hindamiseks potentsiaalse kaevandustegevuse mõjul.

Leiti, et graptoliitargilliidist leostub hapnikulistel tingimustel märkimisväärne kogus keskkonnale ohtlikke raskemetalle, sealhulgas Mo, V, U, Ni, Cd ja Cu, millest mitmete kontsentratsioon leovees ületab kehtestatud piirnorme. Metallide leostumine oli seotud püriidi lagunemisega ja seda kiirendas oluliselt mikroobide elutegevus. Metallide kontsentratsioonide arengud katse jooksul erinesid oluliselt, viidates leostumis- ja sadenemismehhanismide mitmekesisusele. Graptoliitargilliidi segamine karbonaadiga on perspektiivikas lahendus metallide leostumise vältimiseks või nende sadestamiseks, kuid ei toimi Mo puhul.

Märksõnad: graptoliitargilliit, leostumine, metallid

CERCS: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Heavy metal leaching from Estonian graptolite argillite

In this study the mobility of metals in the graptolite argillite (GA) interval of drillcore ALARA 401 (NW Estonia) was studied using leaching tests, in order to gather initial results for future evaluation of toxic metals release due to potential mining activities.

The amount of toxic heavy metals, such as Mo, V, U, Ni, Cd, Cu, leaching from GA in oxic conditions was found to be significant. Leaching of metals was connected to pyrite degradation, sped up significantly by microbial activity. The metal concentration dynamics during the leaching tests varied implying diverse leaching and precipitation mechanisms. Mixing of GA with carbonate rock may prove to be an effective method for precipitating metals but does not work in the case of Mo.

Keywords: graptolite argillite, leaching, metals

CERCS: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

Sissejuhatus	5
1. Taust	6
1.1 Graptoliitargilliidi genees ja stratigraafiline lasuvus	6
1.2 Redokselementide leostumine graptoliitargillidist	7
1.3 Happelised kaevandusveed.....	7
1.4 Senised leostuskatsed	8
2. Metoodika	11
2.1 Materjal	11
2.2 Leostuskatsed.....	11
2.2.1 Staatiline katse	11
2.2.2 Lävivoolukatse.....	12
2.3 pH mõõtmised.....	13
2.4 Mineraloogia.....	14
2.5 Keemiline koostis.....	14
2.5.1 Röntgenfluorestsents-spektromeetria.....	14
2.5.2 Stabiilsete isotoopide massispektromeetria.....	14
2.5.3 Induktiiv-sidestatud plasma massispektromeetria	15
2.6 Skanneeriv elektronmikroskoopia	15
3. Tulemused.....	16
3.1 pH mõõtmised.....	16
3.2 Mineraloogia.....	17
3.3 Keemia	18
3.4 Skaneeriva elektronmikroskoopia vaatlused	19

4. Arutelu.....	21
5. Kokkuvõte.....	27
Summary.....	28
Tänuavaldused	29
Kasutatud kirjandus.....	30
LISA 1. Töö käigus kogutud XRD andmestik	33
LISA 2. Töös kogutud XRF andmestik.....	34
LISA 3. ICP-MS andmestik.....	35

Sissejuhatus

Graptoliitargilliit (GA) on orgaanikarikas, valdavalt peeneteralistest purdsetetest koosnev kivim. Litostratigraafiliselt on graptoliitargilliit võrdsustatud Türisalu kihistuga (Meidla, 2014). Seda iseloomustavad kõrged väävli, süsiniku ja mitmete metallide, eriti Mo, U ja V sisaldused (Raukas & Teedumäe, 1997).

Vahetult graptoliitargilliidi all lamavad Kallavere kihistu fosforiitliivakivid, mis pakub huvi nii Euroopa suurima P_2O_5 allikana kui ka haruldaste muldmetallide (REE) allikana (Vind *et al.*, 2023). Samuti võib GA ise sisaldada majanduslikke koguseid mitmeid metalle, näiteks vanaadiumi (Vind & Bauert, 2020).

Fosforiidi avakaevandamisel tuleb eemaldada GA, kuid sellega kaasnevad keskkonnaprobleemid seoses kõrge sulfiidide sisaldusega. Sulfiidid oksüdeeruvad kokkupuutel vee ja hapnikuga ning tekitavad seega happelist kaevandusvett (Akcil & Koldas, 2006). Selles protsessis on oluline roll happelembestel rauabakteritel (Konhauser, 2007). Varasemalt on teada Maardu fosforiidikaevanduste aherainemägede isesüttimist GAs leiduva püriidi ning orgaanika oksüdeerumise tõttu (Puura, 1998).

Selleks, et hinnata GA leostumise keskkonnaprobleemi suurust on tarvis hinnata Eesti GAst välja leostuvate siirdemetallide hulga potentsiaali. Varasemalt on sellist tööd tehtud Rootsis ning on täheldatud, et madala pH juures mobiliseerub rohkem metalle (Falk *et al.*, 2006). Samuti on järeldatud, et materjalil on suur potentsiaal lasta keskkonda metalle nagu Cd, Mo, Ni, U ja Zn (Lavgren *et al.*, 2009). Eestis on GA leostamise uuringud keskendunud vaid looduslikule murenemisele (Hade *et al.*, 2017) ning metallide majanduslikule ekstraheerimisele bioloogilise leostamisega (Kivisaar & Menert, 2020).

Selle lünga täitmiseks teostasid Paldiski ALARA 401 puuraugu graptoliitargilliidi materjaliga kaks leostuskatset – staatilise katse ja läbivoolukatse – mille eesmärk oli saada algsed sisendid toksiliste metallide eraldumise hilisemaks hindamiseks potentsiaalse kaevandustegevuse mõjul.

1. Taust

1.1 Graptoliitargilliidi genees ja stratigraafiline lasuvus

Graptoliitargilliit on orgaanikarikas, valdavalt peeneteralistest purdsetetest koosnev kivim, mis tekkis Vara-Ordoviitsiumis ja kuulub Pakerordi lademesse. Litostratigraafiliselt on graptoliitargilliit võrdsustatud Türisalu kihistuga (Meidla, 2014). Vahetult graptoliitargilliidi all lamavad Kallavere kihistu fosforiitliivakivid, mille teke ulatub Hilis-Kambriumist Vara-Ordoviitsiumini. Graptoliitargilliidil lasuvad Varangu ja Leetse kihistute rohekashallid savid ja liivakivid, millele on iseloomulik glaukoniidi ja püriidi kõrged sisaldused. (Raukas & Teedumäe, 1997)

Graptoliitargilliit moodustab idapoolse osa Balti basseini *Alum Shale* kihistust, mis levib laias vööndis Lõuna-Norrast, Taanist, Lõuna- ja Ida-Rootsist kuni Põhja-Eesti ja Loode-Venemaani. Läänepoolses osas ulatub *Alum Shale*'i paksus üle saja meetri ning stratigraafiliselt kuulub see Hilis-Kambriumist kuni Vara-Ordoviitsiumini. *Alum Shale*'i teke oli diakroonne ning Põhja-Eestis on litoloogiliselt ekvivalentse graptoliitargilliidi stratigraafiline levik piiratud Vara-Ordoviitsiumiga, kusjuures Eesti-siseselt on idapoolne graptoliitargilliit tõenäoliselt noorem läänepoolsest. (Nielsen & Schovsbo, 2006; Raukas & Teedumäe, 1997)

Graptoliitargilliit on must kilt, mille tekketingimustes ei ole veel üheseltmõistetavat selgust (Heinsalu, 1990; Pukkonen & Rammo, 1992; Hints *et al.*, 2014). Selge on, et graptoliitargilliit on tekkinud Balti paleobasseini proksimaalsetes tingimustes, st. madalaveelises keskkonnas, allpool lainebaasi, kuid siiski tormilainetuse mõjualas. Valdavalt vaheldus akumulatsioon lühiajalise sette juurdevooluga, mida põhjustas tormilainetus. (Hints *et al.*, 2014)

Mineraloogilises mõttes koosneb graptoliitargilliit peamiselt kvartsist, K-päevakivist, püriidist, karbonaatidest ja kerogeeni-tüüpi orgaanilisest ainesest (0,09 – 13,75 massiprotsenti, keskmiselt 9,98% (Vind & Bauert, 2020)). Lisaks on graptoliitargilliit rikastunud mitmetest jälgelementidest nagu Ba, V, Cd, As, Mo ja U, mis on tõenäoliselt seotud sulfiidide, kerogeeni ja savidega (Falk *et al.*, 2006; Waersted *et al.*, 2020). Graptoliitargilliit sisaldab palju sulfiide redutseerivate settimistingimuste tõttu. Kui orgaanilist materjali on palju ja settimine kiire, ei saa orgaanika täielikult oksüdeeruda. Pärast vaba hapniku ära tarvitamist läheb kasutusse sulfaatide oksüdeeriv potentsiaal ja sulfaatioonid redutseeritakse sulfiidioonideks. Sulfiidid ja orgaaniline materjal

moodustavad mitmete raskete metallidega vees mittelahustuvaid ühendeid, mis settivad (Falk *et al.*, 2006; Robbins *et al.*, 2016). Selle protsessi tulemusel võivad Mo, U ja V sisaldused Eesti graptoliitargillidis ulatuda vastavalt väärtusteni 691 ppm, 257 ppm ja 1820 ppm (Vind & Bauert, 2020).

1.2 Redokselementide leostumine graptoliitargillidist

Kivimist metallide leostumine on tihedalt seotud pH tasemega kui ka redokstingimustega (Falk *et al.*, 2006). Mustades kiltades, sh graptoliitargillidis leiduvad raskemetallid on lahustumatud redutseerivates, võrdlemisi neutraalse pH tingimustes, mis domineerivad kivimi looduslikus lasundis. Nende lahustuvus võib aga oluliselt suureneada madala pH-ga või oksüdeerivas keskkonnas, olenevalt konkreetsest metallist (Waersted *et al.*, 2020). Kui kivimi murenemisel tekkiva happe hulk ületab karbonaatide puhverdamisvõime langeb pH. Kivimite puhverdamisvõimet hinnatakse neutraliseerimise ja hapestumise potentsiaalide suhtega. Kui suhe on üle kolme, on tingimused neutraliseerivad, kuid kui suhe on alla ühe, moodustuvad happed. Vee liikumine läbi kivimi võib muuta neutraliseeriva kivimi happeid moodustavaks kivimiks, sest vesi viib välja karbonaate. (Waersted *et al.*, 2020)

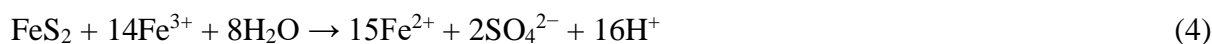
Graptoliitargilliit konkreetselt on rikastunud sulfiididest, mis on lihtsasti oksüdeeruvad kokkupuutel õhu ja niiskusega. Oksüdeerumisel saavad sulfiidioonidest taas sulfaatioonid, mis muudavad keskkonda happelisemaks ja põhjustavad nii sulfiidide kui ka kerogeeni ja silikaatidega seotud metallide leostumist (Falk *et al.*, 2006; Waersted *et al.*, 2020). Tekkivat hapet neutraliseerib argilliidid ja selle kohal lasuvates kivimites leiduv kaltsiumkarbonaat ning leostunud elemendid võivad teatud tingimustel taas settida. Kuid tingimustes, kus neutraliseeriv toime ei ületa tekkinud happe hulka, võivad toksilised lahustunud metallid mobiilseks jääda ja keskkonnaprobleemi tekitada.

1.3 Happelised kaevandusveed

Graptoliitargilliidi leostumisel toimuv protsess on laiemalt tuntud happelise kaevandusvee probleemina (*Acid Mine Drainage*), mis seisneb kaevandamise tagajärjel tekkivas happelises ning kõrgete raskmetallide kontsentratsioonidega vees. Happeline kaevandusvesi tekib enamasti

sulfiidide (eriti raudsulfiidide, nt. püriit) kokkupuutel vee ja õhuga (Akcil & Koldas, 2006; Rambabu *et al.*, 2020).

Parim näide happelise kaevandusvee tekkeks on püriidi (FeS₂) oksüdeerumine, mis kulgeb mitmes etapis:



Piisavalt oksüdeerivas keskkonnas asendub reaktsioonis 1 tekkiv kahevalentne raud kolmevalentse rauaga (reaktsioon 2), millest osa settib välja raua hüdroksiididena (Fe(OH)₃) reaktsioonis 3. See osa, mis ei setti välja, kasutatakse omakorda püriidi oksüdeerimiseks reaktsioonis 4 (Akcil & Koldas, 2006; Konhauser, 2007). Kui pH väärtused on alla kolme on Fe³⁺ peamine püriidi oksüdeerija (Konhauser, 2007).

Happelises vees kulgeb reaktsioon 3 aeglaselt, ehk Fe³⁺ teke on piiratud. Seetõttu on ka abiootiline püriidi oksüdeerumine piiratud. Siinkohal on olulised happelembesed bakterid, mis kasutavad kahevalentse raua kolmevalentseks oksüdeerimise reaktsiooni enesele energia tootmiseks. Need atsidofiilid suudavad Fe³⁺ toota kuni kuus suurusjärku kiiremini steriilsetest tingimustest (Kocaman *et al.*, 2016). Bakterite elutegevus kiirendab märkimisväärselt püriidi oksüdeerimist (Konhauser, 2007).

Põhjusel, et tihti pole vastav tehnoloogia piisavalt tõhus või odav, on suur osa happelistest kaevandusvetest jäänud puhastamata (Akcil & Koldas, 2006). Markantseimaks näiteks on Rio Tinto jõgi Edela-Hispaanias, kus lisaks looduslikule soodumusele on juba pronksiajast alguse saanud sulfiidsete maakide kaevandamine reostanud jõe alamvoolu- ja suudmealad (Davis Jr. *et al.*, 2000).

1.4 Senised leostuskatsed

Varasemalt on Balti paleobasseini mustade kiltadega tehtud leostuskatseid Rootsis. Uuritud on metallide liikumist kildast keskkonda erinevat päritolu materjalidest (Falk *et al.*, 2006). Metallide

mobiilsust on hinnatud standardsete leostuskatsete abil (Lavergren *et al.*, 2009). Muu hulgas on uuritud vee vahetumise ning temperatuuri mõjusid leostumisprotsessile (Karlsson *et al.*, 2012; Waersted *et al.*, 2020). Eestis on uuritud GA loodusliku murenemise ohtu keskkonnale ning metallide bioleostamisega ekstraheerimist (Hade *et al.*, 2017; Menert *et al.*, 2023).

Falk jt. (2006) uurisid metallide mobiilsust mustas kildas Ölandil, Rootsis. Uuringus sooritati elementanalüüs, tehti musta kildaga leostuskatseid ning analüüsiti ka pinna- ja põhjavett. Uuriti murenemata, murenenud ning põlenud kilda leostumist. Eksperiment teostati läbivoolumeetodil 200 g proovikogusega. Leiti, et leostumine toob murenemata kildas kaasa suure pH languse ja märgatava tõusu metallide kontsentratsioonid nõrgvees. Metallide kontsentratsioonide kasvu ja pH languse seos oli märgatavam Cd, Ni ja Zn puhul. (Falk *et al.*, 2006)

Lavergren jt. (2009) hindasid Kagu-Rootsi mustade kiltade elementide (Ca, Fe, S, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, U, V, ja Zn) koguseid ning mobiilsust standardsete leostuskatsete ja järjestikuse keemilise ekstraheerimisega. Hinnati nii murenemata, murenenud kui ka põlenud materjali. Leiti, et 19 % Cd ja 25 % Mo osutus murenemata materjalis vee abil mobiilseks, mis teeb neist mobiilseimad elemendid. Samuti osutus materjal üsna Cu, Ni, ja Zn rikkaks, millest Ni ja Zn käitusid sarnaselt Cd-le. U ja V ei olnud väga mobiilsed, sest seostusid murenemisele vastupidavamate faasidega. Siiski võib vabanenud U hulk olla märgatav lähtematerjali U rohkuse tõttu. Autorite sõnul on materjalist Cd, Mo, Ni, U ja Zn vabanemisel suur potentsiaal. (Lavergren *et al.*, 2009)

TTÜ Geoloogia instituudi 2017 aasta aruande järgi loodi GIS mudel, millega hinnata graptoliitargilliidi keskkonnamõju Eesti põhjarannikul. KIK projekt nr 10224 käigus teostati GA leostuskatse ning leostumise produkte uuriti kvalitatiivsete ja kvantitatiivsete meetoditega. Tulemuste põhjal loodi teemakaardid ning anti ka välja leostunud kogused elementidele U (2,5%), Mo (0,15%), Pb, Zn (6%) ja V (1%). (Hade *et al.*, 2017)

Hiljuti avaldatud töös kirjeldati Eesti graptoliitargilliidis metalle leostavate ja metaani tootvate mikroobide mitmekesisust ning samuti prooviti leida vihjeid nende protsesside mehhanismide kohta (Menert *et al.*, 2023).

Tehtud uuringute tulemused rõhutavad graptoliitargilliidi keskkonnaohtlikkust kokkupuutel hapnikuliste tingimustega. Kuigi Eestis on samuti tehtud leostuskatseid on need keskendunud

looduslikele leostumisprotsessidele põhjarannikul või mikroobide abil bioleostamisele koos söötme lisamisega. Siiani pole üritatud kaevandamise mõjul tekkivat leovee probleemi käsitleda.

2. Metoodika

2.1 Materjal

Töös kasutatav materjal pärineb Maardu lähistel 2022. aastal puuritud ALARA 401 puuraugu (L-EST 97: 505920 E; 6580281 N) graptoliitargilliidi intervallist, mis paikneb sügavusel 55–59 meetrit. Proovide ettevalmistus ja kõik analüüsid viidi läbi Tartu Ülikoolis. Lõikasin südamikust piki kogu graptoliitargilliidi intervalli välja sobiva koguse materjali. Seejärel kuivatasin märja materjali kuivatusahjus kolme ööpäeva jooksul umbes 105 °C juures. Purustasin kuiva materjali lõugpurustiga kahes järgus: esmalt 2,5 mm astme juures ning edasi 1,5 mm astme juures. Purustamise juures jälgisin, et purustatud materjal jääks võimalikult homogeenne. Järgnevalt segasin kogu materjali, et saada leostuskatsete jaoks kesendatud proovi. Samast puuraugust kogusin ja purustasin ka GA kohal lasuva karbonaatkivimite intervalli.

Keemiliste ja mineraloogiliste analüüside jaoks jahvatasin lähtematerjal käsitsi ahhaadist uhmriga. Enne jahvatamist kuivatasin materjali kuivatusahjus 95 – 105 °C juures vähemalt 24 tunni jooksul.

2.2 Leostuskatsed

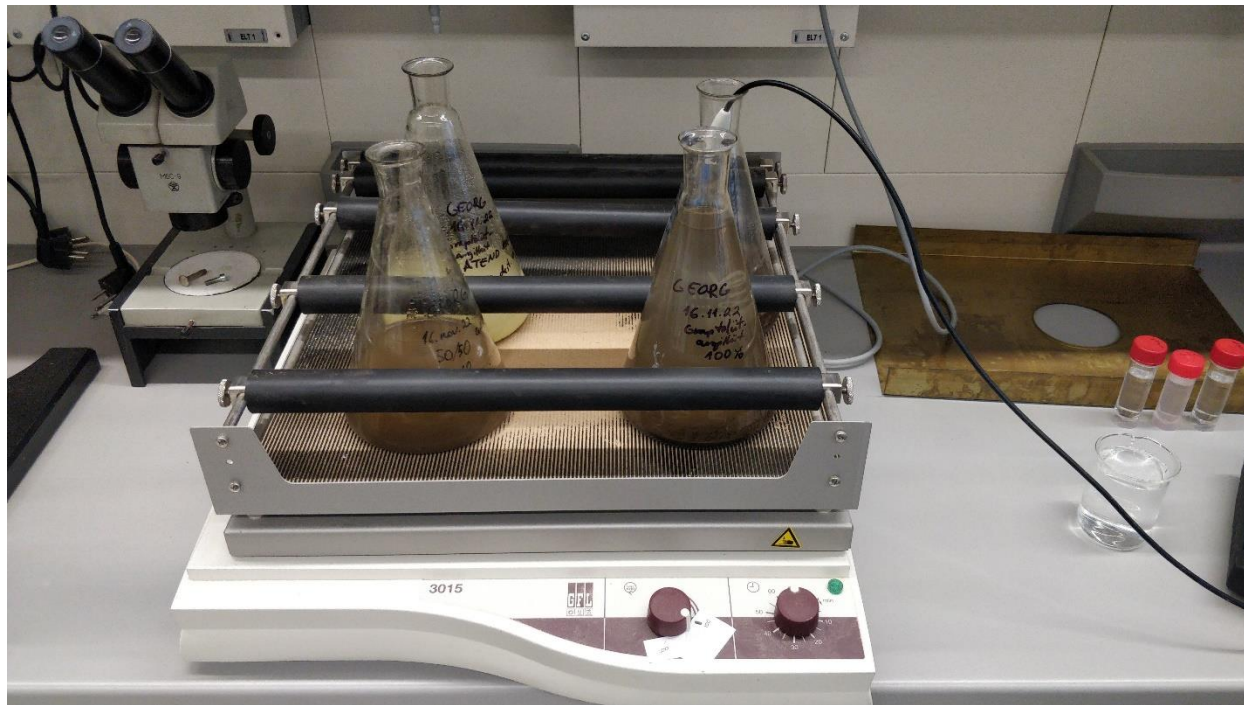
2.2.1 Staatiline katse

Staatilise eksperimendi eesmärk oli anda esialgne teadmine graptoliitargilliidi leostumisest koos ja ilma karbonaatse katendita, mistõttu teostasin katse lihtsaimal võimalikul meetodil. Lisaks simuleeris eksperiment GA leostumist veega küllastunud, kuid siiski hapniku ligipääsuga olukorras, näiteks halva drenaažiga GA puistes või karjääri seinas.

Eksperiment koosnes loksutil loksuvast kolmest liitrise mahuga koonilisest kolvist. Esimesse kolbi panin 50 g GAd, teise 50 g GA ja sellele looduslikult lasuva karbonaatkivimi katendi 1:1 segu, kolmandas kolvis oli 50 g puhast karbonaatsset katendit. Igasse kolbi lisasin 500 ml destilleeritud vett, seega vedeliku ja tahkise suhe oli algselt 10 l/kg. Eksperiment kestis 47 päeva, mille lõpuks oli vedeliku ja tahkise suhe aurumise tõttu 8 l/kg. Loksuti seiskasin pH mõõtmiste tegemiseks ja veeproovide võtmiseks.

Proovivõtuintervall oli pH puhul üks päev, veeproovid võtsin 24 tundi ja 48 tundi pärast eksperimendi ülesseadmist. Hiljem võtsin proove kord nädalas, välja arvatud üks lisaproov, mille võtsin perioodil, kus GA kolvis toimus oluline pH muutus. Proovi võtmiseks pipeteerisin kolvist

15 ml lahust keeduklaasi. Keeduklaasist võtsin lahuse süstlasse ning lasin läbi 4,5 mikronilise filtri katsutisse. Proovide vahel loputasin keeduklaasi deioniseeritud veega. Pärast proovide võtmist asendasin võetud koguse vett 15 ml destilleeritud veega.



Joonis 1. Staatilise katse ülesehitus (autori erakogu)

2.2.2 Läbivoolukatse

Läbivoolukatse eesmärgiks oli mudeldada laboritingimustes looduslikku GA leostumise protsessi põhjavee küllastusvööndist ülalpool või väljatõstetud puistetes. Viisin katse läbi kuues jaotuslehtris, mille täitsin 50 g purustatud ja sõelutud GAgA (kolm jaotusletrit) või 50 g purustatud GA ja sellel looduslikult lasuva karbonaatkivimi katendi 1:1 seguga (kolm jaotusletrit). GA ja katend sõeluti 0,5 mm sõelaga, et vältida lehrите ummistamist peenfraktsiooni poolt. Jaotuslehrите põhjas oli filtriiks vatt, mis takistas tahke materjali lehrите väljumist ning nende all on anum, et koguda nõrgveett.

Kolm korda nädalas lisati jaotuslehrissime kas 50 ml (kaks jaotusletrit), 150 ml (kaks jaotusletrit) või 250 kuni 210 ml (kaks jaotusletrit) destilleeritud vett, mis simuleeris perioodilist vihmavee pealevoolu. Jaotuslehrите kraanid keerati lahti parajasti nii, et vesi nõrguks lehrите välja kahe tunni jooksul. Nõrgvee pH mõõdeti pH-meetriga. Nõrgveest võeti veeproovid, millest mõõdeti lahuses

olevate kationide ja anioonide kontsentratsioon. Esimesed neli proovi võeti iga kastmise järgselt, edasi võeti proovid iga nädala tagant. Eksperiment kestis 49 päeva.

*Tabel 1. Lävivoolukatse andmed. *L3 ja L6 esimene kastmine 250 ml, teine 240 ml, edasi 210 ml*

Lehter	GA mass (g)	Katendi mass (g)	Vee hulk (ml)*
L1	49,99	-	50
L2	50,35	-	150
L3	50,06	-	210 - 250
L4	25,22	25,46	50
L5	25,5	24,96	150
L6	25,24	25,12	210 - 250



Joonis 2. Ülesseatud lävivoolukatse (autori erakogu)

2.3 pH mõõtmised

Eksperimentide jooksul mõõtsin leovee pH. Staatilise katse puhul mõõtsin pH kolbidest kord päevas. Lävivoolukatse puhul mõõtsin iga lehtri nõrgvee pH peale igit kastmis-nõrgumistsükli, ehk kolm korda nädalas, kusjuures kalibreerisin pH-meetri igal mõõtmispäeval kalibreerimislahustega Mettler Toledo pH 4,01, pH 7,00 ja pH 10,01 ning loputasin enne iga uue lehtri või kolvi mõõtmist pH-meetri destilleeritud veega. Mõõtmiseks kasutasin pH-meetrit WTW Multi 3320.

2.4 Mineraloogia

Algmaterjali ning leostuskatse läbinud tahke jäägi mineraloogia uurimiseks kasutasin Geoloogia osakonna röntgen-difraktomeetrit (XRD) Bruker Advance D8. Difraktomeeter kasutas Cu K α kiirgust ja LynxEye detektorit vahemikus $2 - 70^\circ 2\Theta$. Tulemuste mudeldamiseks kasutati Rietveld algoritmil põhinevat programmi Topaz. Kokku analüüsiti ja mudeldati 15 proovi: neli proovi algsest kesendatud GAst ja karbonaatsest katendist, kaks proovi sõelutud GAst ja karbonaatsest katendist ning lisaks proovid mõlema eksperimendi jääkmaterjalist. Tulemuste täpsus oli umbes 10% põhikomponentide (> 5 massi%) ning 20% jälgkomponentide (< 5 massi%) puhul.

2.5 Keemiline koostis

2.5.1 Röntgenfluorestsents-spektromeetria

Algmaterjali ja leostumata tahke jäägi keemilise koostise hindamiseks viisin Geoloogia osakonnas läbi röntgenfluorestsents-spektromeetrilised (XRF) analüüsid. Põhikomponentide analüüsiks valmistasin ülalmainitud proovidest klaaspreparaadi – segasin platinast tiiglitesse 1 grammi proovi ja 10 grammi liitium-tetraboraati (Li₂B₄O₇) ning sulatasin preparaadid 1050 °C juures Katanax X-300 sulatis. Eelnevalt viisin läbi kuumutuskaot analüüsi, kus hoidsin 3 g jahvatatud proove kaks tundi 950 °C juures kuumutusahjus ning mõõtsin massikao. Mikrokomponentide analüüsiks valmistasin jahvatatud, kuumutamata proovimaterjalist pressi abil tabletid. Preparaadid analüüsiti Geoloogia osakonna Rigaku ZSX-Primus II röntgenfluorestsents-spektromeetriga, mis kasutas Rh primaarkiirgust võimsusega 3 kW. Masina kalibreerimiseks kasutati standardeid ES1, ES2, ES10 (Kiipli *et al.*, 2000) ning ShCX-1 (Webb *et al.*, 2019). Proovide keemiline koostis modelleeriti Rigaku SQX tarkvara abil, kusjuures komponentide summa jäi 98,87 – 102,13% piiresse ja suhteline viga klaaspreparaatides määratud põhikomponentide (SiO₂, Al₂O₃, Fe, TiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO, S, P₂O₅) puhul 5%, pulberpreparaatides määratud jälgelementide (As, Ba, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, La, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Zn, Zr, Th, U, V, Y) puhul 10% piiresse.

2.5.2 Stabiilsete isotoopide massispektromeetria

Töös kasutatud GA orgaanilise materjali sisalduse hinnanguks võtsin aritmeetilise keskmise 25-st ALARA 401 puursüdamiku GA proovi orgaanilise süsiniku analüüsist. Need analüüsid viidi

läbi Geoloogia osakonna Thermo Delta V Plus spektromeetriga, mis on varustatud Thermo HT Plus ja ConFloVI sisenditega.

2.5.3 Induktiiv-sidestatud plasma massispektrometria

Leostuskatsete nõrgvee mikro- ja makroelementide koostis määrati Geoloogia osakonnas induktiiv-sidestatud plasma massispektromeetriga (ICP-MS) Agilent 8800 QQQ. Filtreeritud leostuskatse proovid hapestati, lisades proovidele 0,4 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Enne analüüsi, valmistati hapestatud proovidest 40 kordsed lahjendused. Spektraalsete ülekatete vähendamiseks ja kõrvaldamiseks teostati mõõtmisi kasutades NoGas, He, H₂ ja O₂ mõõterežiime. Analüüsi käigus kasutati sisestandardina In, mida lisati analüüsi käigus *on-line* kasutades T-ühendust. Kvaliteedikontrolli proovina kasutati 10 kordset lahjendust NIST 1643f (*Trace elements in Natural Water*) standardist. Kvaliteedikontrolli proovi saagised kõigi analüüsitud elementide piires jäid vahemikku 90-110%.

Väljaleostunud elementide kumulatiivsed kogused leidsin lisatud vee hulga ja kontsentratsioonide graafilise integreerimise abil Microsoft Excelis vastavalt trapetsi reeglile (Pecaut, 2020).

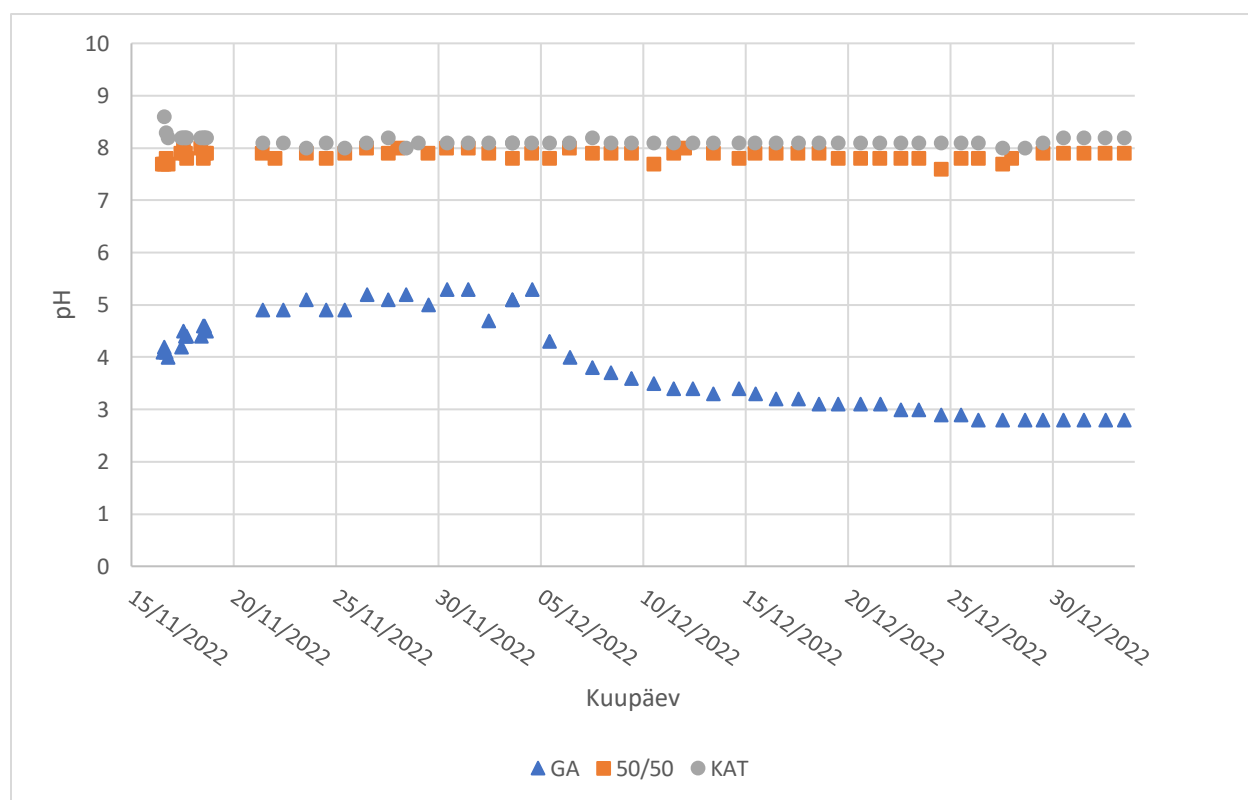
2.6 Skanneeriv elektronmikroskoopia

Leostuskatsete alg- ja jääkmaterjali mineraloogiat ning Lävivoolukatse kogumislehtritest filtreeritud sadet vaatlesin skanneeriva elektronmikroskoopia (SEM) abil, kasutades Zeiss EVO MA15 SEM-i. Mikrotasandi elementanalüüs viidi läbi Oxford X-MAX energiadispersiivse detektoriga (EDX), kasutades AZTEC elementanalüüsi tarkvarapaketti. Proove vaadeldi madalvaakumi tingimustes, seega puudus vajadus proovide juhtiva materjaliga katmiseks.

3. Tulemused

3.1 pH mõõtmised

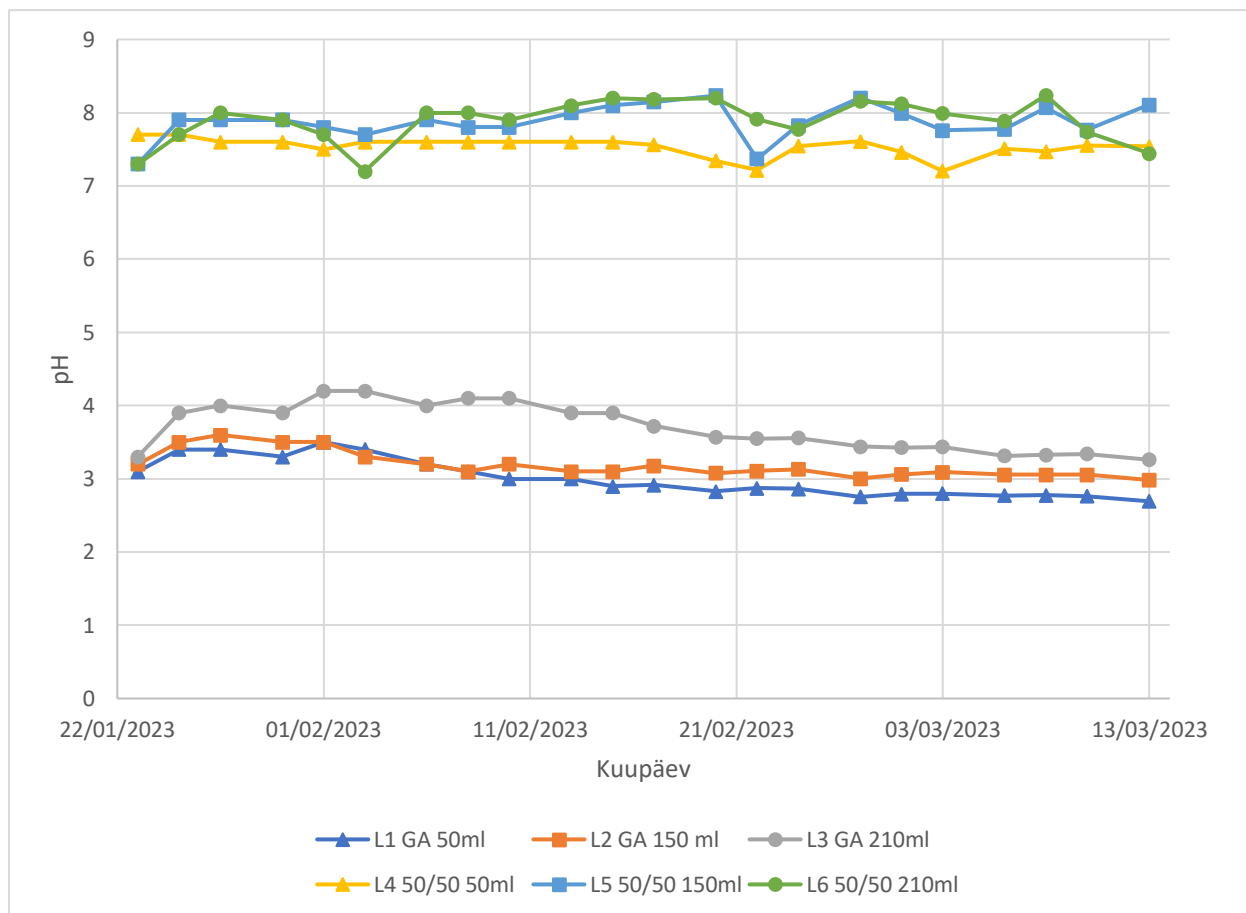
Staatilises katses oli kaheksugust käitumist. Kolvides, kuhu oli lisatud karbonaati oli pH kogu katse vältel stabiilselt 7,6 ja 8,6 vahel, kusjuures 50/50 segu kõikus 7,6 ja 8 vahel ning puhas karbonaatne materjal 8 ja 8,6 vahel. GA kolvis langes pH peale kahte tundi 4,1 peale. Edasi tõusis pH umbes poole kuu vältel 5,3ni, pärast mida langes pH 24 tunniga 4,3 peale ning jätkas langust. Aegamisi langus aeglustus ning eksperimendi lõpuks oli pH 2,8.



Joonis 3. Staatilise katse pH graafik. GA – kolb, kus oli ainult GA. 50/50 – kolb, kus oli segatud materjal. KAT – kolb, kus oli ainult katend.

Läbivoolukatses oli pH dünaamika sarnane. Karbonaadiga lehtrites kõikus pH 7,2 ja 8,2 vahel. Lehtrites 1 kuni 3, kus oli puhas GA, langes juba esimese nõrgumisega vee pH vastavalt 3,1, 3,2 ja 3,3 peale. Ka läbivoolukatse GA lehtrites oli märgata ajutist pH tõusu. Lehttris 3 oli maksimaalne pH väärtus 4,2. Seekord ei olnud pH langus nii järsk. Samuti paistis, et pH langus algab varem lehttris, kuhu lisatakse vähem vett. Nii segatud kui ka segamata materjal oli märgata, et läbi

liikuva vee hulk mõjutab nõrgvee pH väärtust. Lehtrid kuhu lisati 50 ml haaval vett on pH väärtused madalamad, kui lehtrites, kuhu lisati 150 ml haaval vett. Samuti on 150 ml lehtrite pH madalam 250 – 210 ml lehtritest. Paremini joonistub viimane trend välja puhast GA sisaldavate lehtrite nõrgvee juures.



Joonis 4. Lävivoolukitse pH graafik. L1-L6 tähistavad vastavalt lävivoolukitse lehtreid 1-6 (Tabel 1.)

3.2 Mineraloogia

Töös kasutatud kesendatud graptoliitargilliidi põhilised mineraalid on K-päevakivi (45%), kvarts (22%) ning vilgud ja savimineraalid (21%). Püriidi sisaldus on 6 – 7%. Kasutatud GAs karbonaate ei tuvastatud, kuid tuvastati lisaks anataasi, markasiiti ja kloriiti. XRD analüüsi abil polnud võimalik tuvastada märgatavat mineraloogilist muutust algmaterjali ja leostunud materjali vahel (LISA 1). Katendis tuvastati peale kaltsiidi (81,5%) veel kvartsi (6,6%), K-päevakivi (2,4%), vilke ja savimineraale (5,8%), apatiiti ja götiiti.

3.3 Keemia

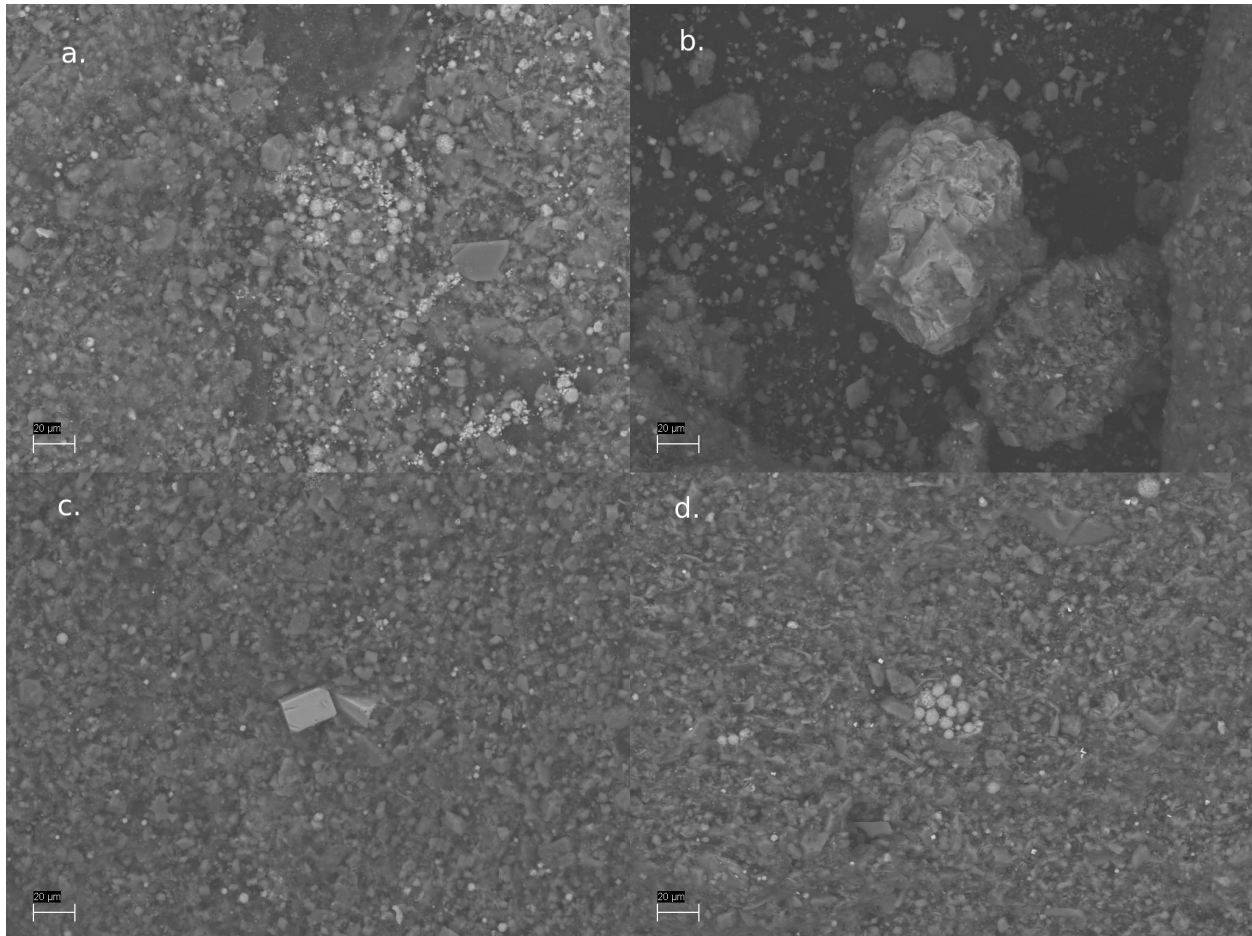
Lähtematerjali peamised komponendid on SiO₂ (48,5%), Al₂O₃ (12%), K₂O (7,5%) ning Fe (4%) ja S (3%). Peamistest selle töö raames huvipakkuvatest metallidest sisaldab materjal V (867 ppm), Mo (145 ppm), Ni (174 ppm) ja U (75 ppm). Staatilise leostuskatse järgselt põhikomponentide sisaldustes olulisi muutusi ei olnud, ka Fe ja S jäid pigem muutumatuks. S sisaldus kivimis paistis pärast leostumist hoopis suurenema, mille põhjustas tõenäoliselt nn. *Nugget effect*, kus proovi võtmisel satub juhuslikult mingit komponenti rohkem proovi (Pitard, 1994). Jälgelementides olid leostumisjärgsed muutused märgatavad, näiteks Ni algne kontsentratsioon 174 ppm asendus madalama väärtusega 71 ppm (LISA 2). Orgaanika sisaldus kasutatud materjalis on 10,8%.

Läbivoolukatse kasutatud sõelutud GA sisaldab SiO₂ (49%), Al₂O₃ (12%), K₂O (7,7%), Fe (3,4%) ja S (3%) ning jälgelementidest V (898 ppm), Mo (162 ppm), Ni (170 ppm) ja U (80 ppm). Ka läbivoolukatse läbi teinud materjali põhikomponentides erisusi ei leidunud. Taaskord oli erinevusi märgata jälgelementides, nt. Ni algne 170 ppm võrreldes hilisema 100 – 78 ppm-ga (LISA 2).

Leovee analüüside tulemustes oli selgelt näha, et metallid muutuvad mobiilseks pigem puhta GA leostumisel. Enamuste metallide kontsentratsioonid olid kõrgeimad peale esimest kastmistsükli ning püsisid edasi madalamad. See ei kehtinud kõigi metallide puhul, nt Fe mille kontsentratsioon peale esimest kastmistsükli oli esimese leetri leovees 19 000 µg/l kuid saavutas maksimumi seitsmendal kastmistsükli (131 000 µg/l), sama seaduspära järgis ka Cu. Karbonaadi lisamine hoidis enamuse elemente märkimisväärsel määral lahusesse liikumast. Erandiks oli siinkohal Mo, mille kontsentratsioon läbivoolukatse segatud materjali puhul oli maksimaalselt 5800 µg/l võrreldes 340 µg/l puhta GA puhul ja staatilise katse segatud materjalis 4300 µg/l võrreldes 440 µg/l puhta GA puhul. Segamata materjaliga kõige paremini leostuvaks elementiks osutus Ni (kontsentratsioonid vahemikus 280 – 15000 µg/l), mille saagikus oli kuni 66% (47 – 66%). Muudest elementidest jäid V, Fe, S, U kontsentratsioonid ja saagikused vastavalt 2 – 2300 µg/l ja 1 – 2,4%, 400 – 316000 µg/l ja 4,8 – 6,3%, 25000 – 615000 µg/l ja 14,7 – 20%, 3 – 1000 µg/l ja 5,7 – 12,3%. Karbonaadiga segatud materjalist oli Mo saagikus kuni 49% (25 – 49%) ning kontsentratsioonid jäid vahemikku 30 – 5800 µg/l. Staatilises katses tõusid metallide kontsentratsioonid GA proovis aeglaselt, kuid hakkasid pärast 20 päeva üheskoos pH langusega tugevalt tõusma nt. Fe tõusis 420 µg/l pealt 13000 µg/l peale (LISA 3.). V.a. Mo puhul.

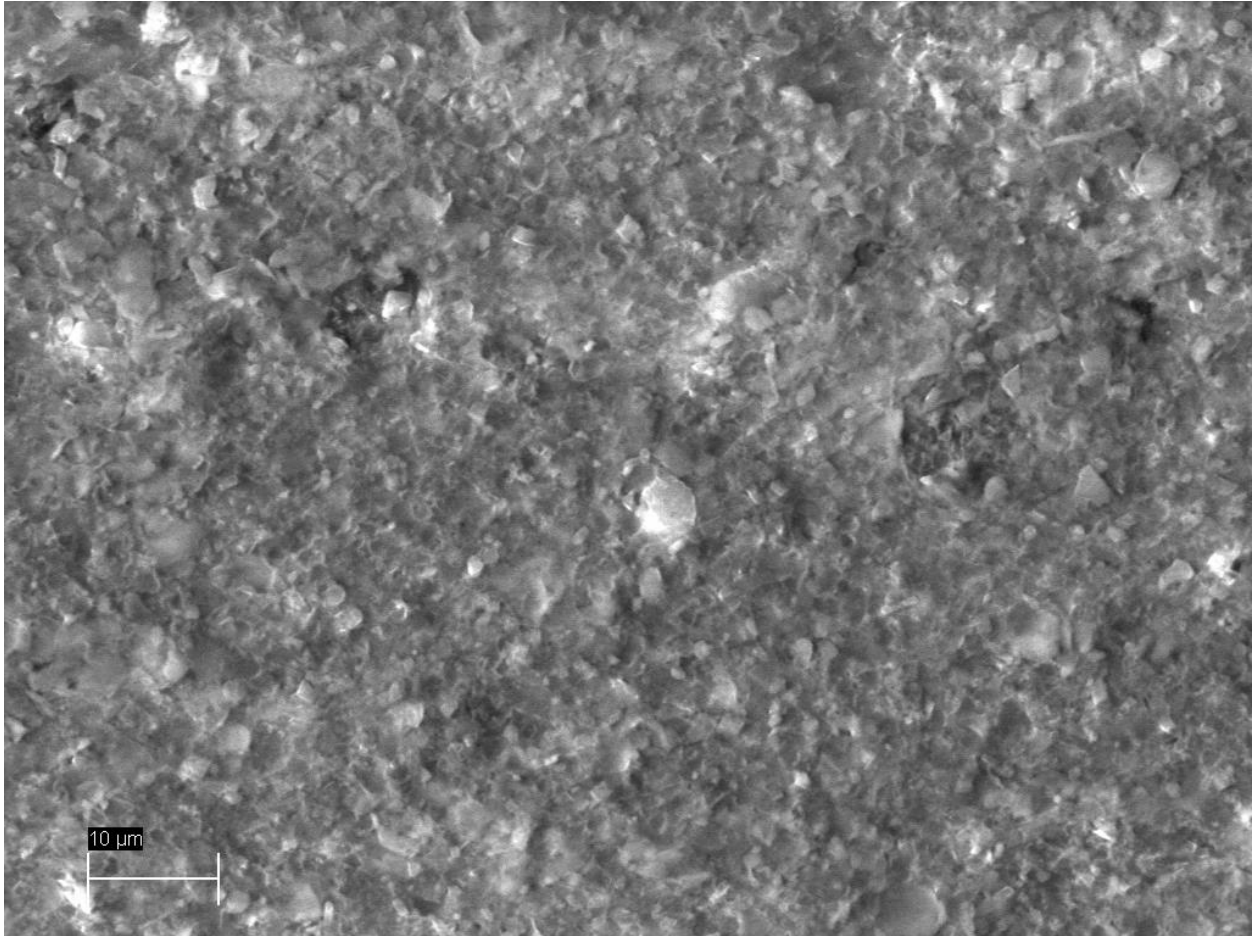
3.4 Skaneeriva elektronmikroskoopia vaatlused

Selleks, et veenduda mineraloogiliste muutuste puudumises vaatlesin ja võrdlesin SEM abil leostumata graptoliitargilliiti leostunud materjaliga. Vaatluse alla kuulusid püriidi terad, sest kuna leostumisprotsess käib ennekõike püriidi lagunemise arvelt, peaksid mineraloogilised muutused olema paremini just nendel näha. Vaatluse tulemusel ei olnud võimalik tuvastada mineraloogilisi muutusi leostuskatse perioodis.



Joonis 5. Püriidi kristallid a. Algses materjalis; b. Pärast staatilist katset; c.,d. Pärast läbivoolukatset.

Läbivoolu katses oli märgata karbonaadiga segatud materjali nõrgvees kolloidi. Kolloidi eemaldas eelnevalt nõrgveest vaakumfiltri abil, ning materjal kuivatati. SEMi vaatlustel selgus, et tegemist on savimineraalide libledega. Ühtlasi oli näha üksikuid pisemaid terasid kvartsi ning kaltsiiti.

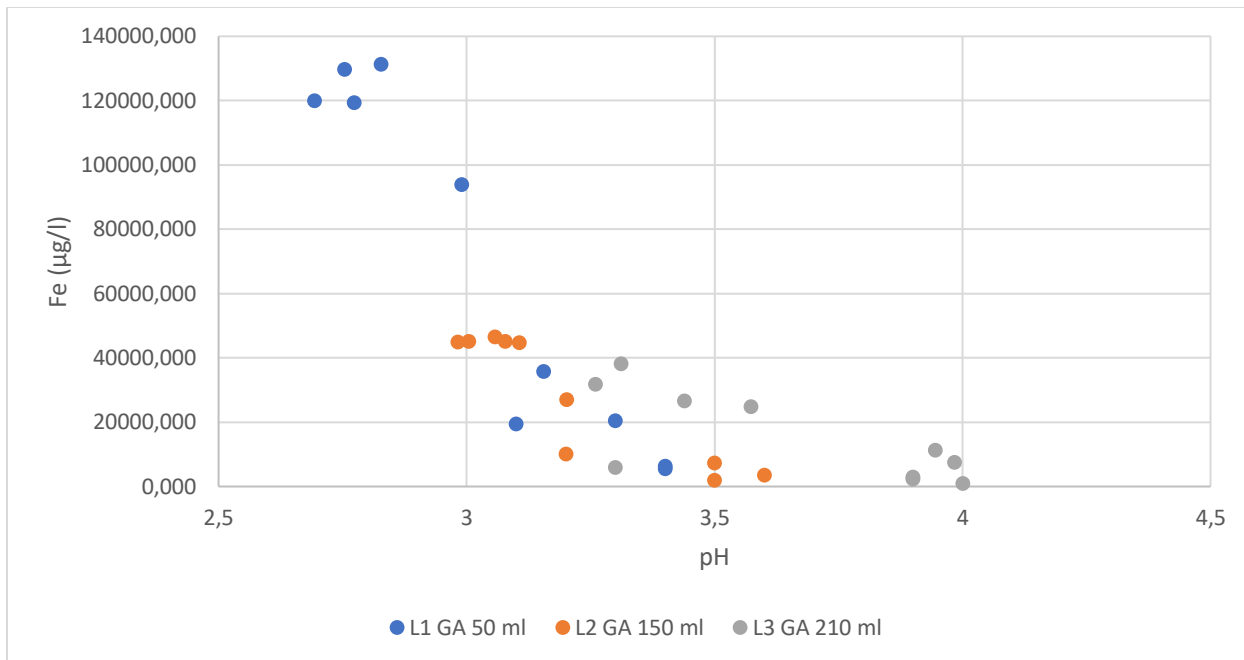


Joonis 6. Savilible läbivoolukatse kolloidist.

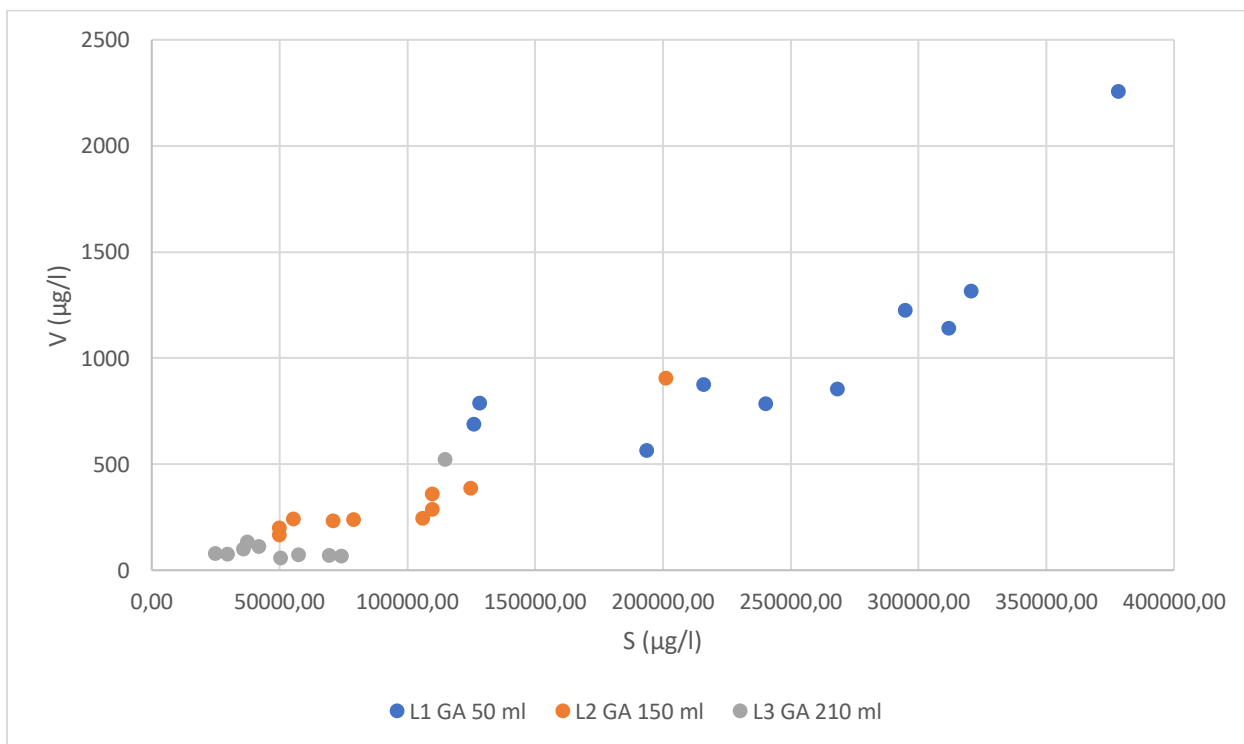
4. Arutelu

Staatilise ja dünaamilise katse võrdluse üks eesmärk oli hinnata leostumise erinevust dreenitud ja dreenimata GA puistete puhul. Staatilises katses lisati igasse kolbi 500 ml vett. Läbivoolukatses lisati lehritele L1 – L3 vastavalt kokku kas 1100, 3300 või 4690 ml vett. Katse ajaga olid staatilise katse GA elementide saagikused (Fe 5,3%, S 14,8%, Mo 0,5%, V 1,24%, U 10,5% ja Ni 51%) võrreldavad lehritega L3 (Fe 4,8%, S 16,5%, Mo 4,7%, V 1,1%, U 5,7% ja Ni 47,7%), mis viitab, et läbivoolu olukorras on graptoliitargilliidil potentsiaal reostada suuremat hulka vett.

Erinevate elementide kontsentratsioonide muutused leovees olid mitmekesised. Kuna põhikomponentide muutust ei olnud leostumisel näha, siis tõenäoliselt olid leostuvad komponendid seotud mikro-või nanofaasidega ja/või olid pindadele adsorbeerunud. Igastahes oli leostumine võrdlemisi selektiivne. Selge seos esines näiteks läbivoolukatses leovee Fe kontsentratsiooni ja pH vahel (Joonis 7.), mis näitab, et sulfiididega seotud elementide mobiilsus on seotud pH-ga (kuna leostunud Fe pärineb tõenäoliselt suurel määral püriidist). Samuti leidub selge korrelatsioon vanaadiumi ja väevli vahel (Joonis 8.). Taolised korrelatsioonid võib olla tekkinud nõ “tautoloogiliselt,” kuna paratamatult tuleb esimeses kastmis-nõrgumistükklis vett peale valades välja kõige rohkem komponente ning samuti on mõju pH-le kõige suurem. Hilisemate leostustsüklite puhul mõjud lahuvad vastavalt leostuvate komponentide kaole. Seega võivad tekkinud korrelatsioonid olla triviaalsed. Samas ei esine kõikide metallide puhul sama tugevaid korrelatsioone, mis tähendab, et Joonis 8. viitab V ja S puhul siiski leostumismehhanismi tugevale seotusele, nt. V sisaldumisele suuresti sulfiidsetes ühendites. Sarnasele järeldusele on jõudnud ka Bian jt. (2022), kes uurisid sünkrotronkiirguse abil V keemilist liigitust Skandinaavia Alum Shale’is. Siiski, teiste komponentide puhul ei pruugi korrelatsiooni puudumine tähendada mitte koosleostumise puudumist, vaid nt metallide taas välja settimist lahusest pärast leostumist ja enne keemia mõõtmist (Kivisaar & Menert, 2020).

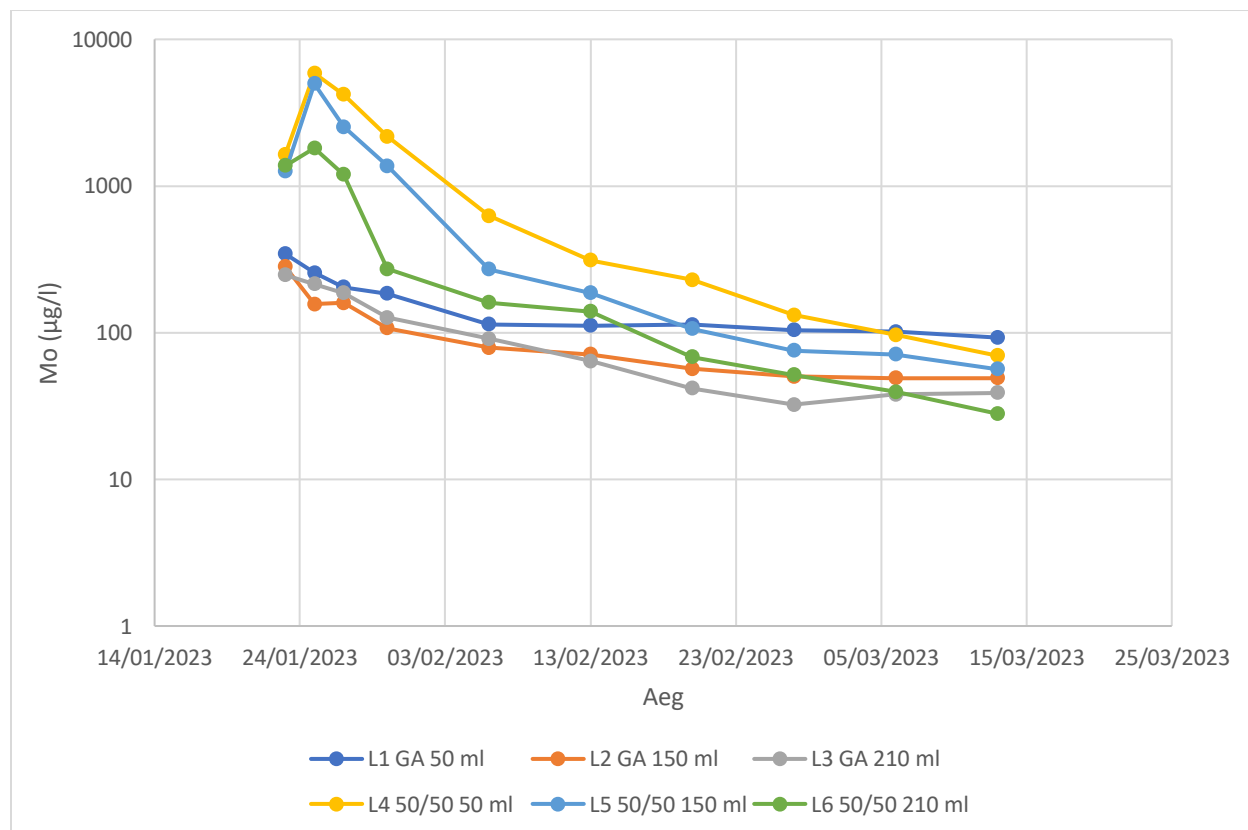


Joonis 7. Seos läbivoolukatse nõrgvee Fe kontsentratsiooni ja pH vahel. L1-L3 tähistavad vastavalt läbivoolukatse lehtreid 1-3 (Tabel 1.)

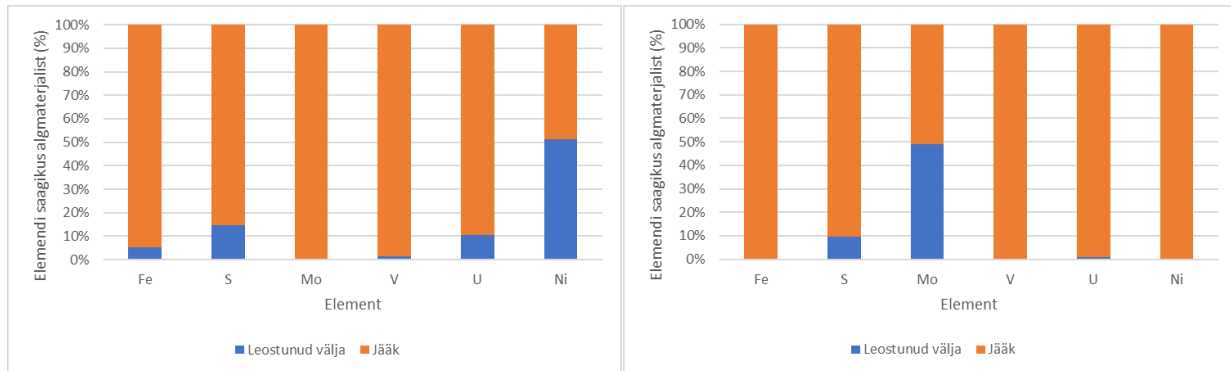


Nii staatilise kui ka läbivoolukatse puhul oli märgata metallide leostumiseefektiivsuse tõusu ja pH langust ainult GA sisaldavates proovides mõne nädala jooksul pärast katse algust. See viitab raua oksüdeerivate bakterite populatsiooni kasvule ning nende piisavale levikule GA algmaterjalis. Rauabakterid suudavad toota kahevalentsest rauast kolmevalentse ka happelistes tingimustes, kus selle reaktsiooni abiootiline kulgemine on aeglane (Konhauser, 2007). Kolmevalentse raua olemasolu on aluseks püriidi kiirele leostumisele ja metallide vabanemisele.

Selgus, et Mo käitub teisiti võrreldes ülejäänud metallidega. Mo leostus hästi just karbonaadiga segatud materjalis, mis viitab, et Mo vajab lahusesse jõudmiseks kõrgemat pH-d. Enamus leostunud Mo-st läks lahusesse kahe nädala ehk viie leostustsükli jooksul. Mo erilist käitumist on täheldatud ka varem GA bioleostumise eksperimentides, kus Mo eraldus GA-st metanogeneesi käigus varem kui teised metallid ning oli eriliselt lahustuv aluselise pH juures (Kivisaar & Menert, 2020). Mo käitumise põhjuste selgitamiseks on vaja täiendavaid uuringuid.

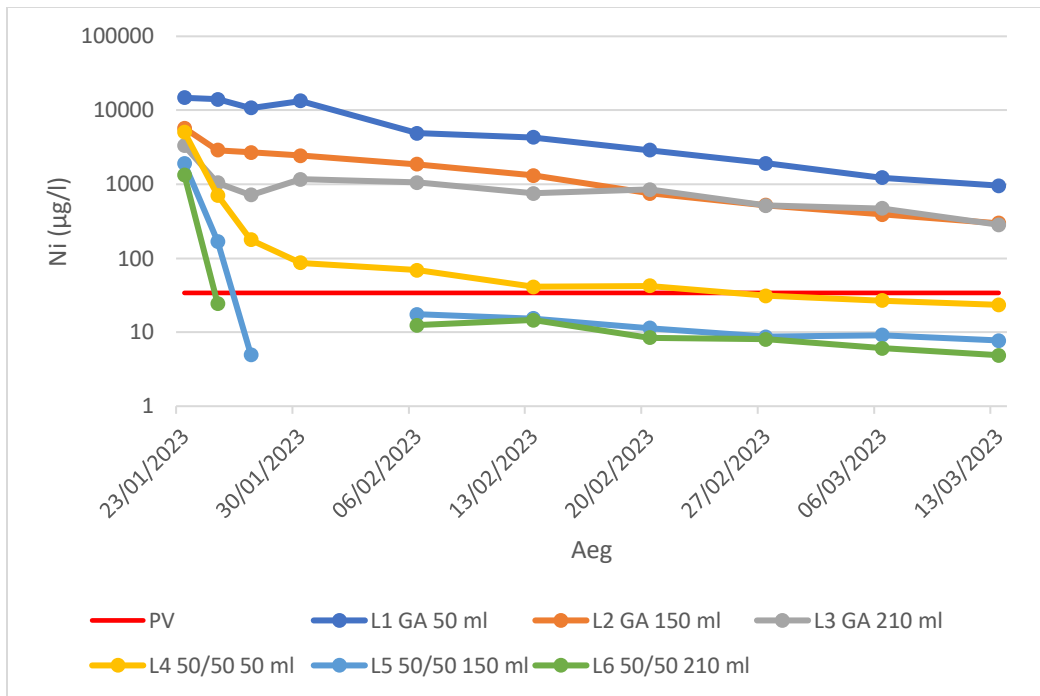


Joonis 9. Mo käitumine läbivoolukatses. L1 – L6 tähistavad vastavalt läbivoolukatse lehtreid 1-6 (Tabel 1.)

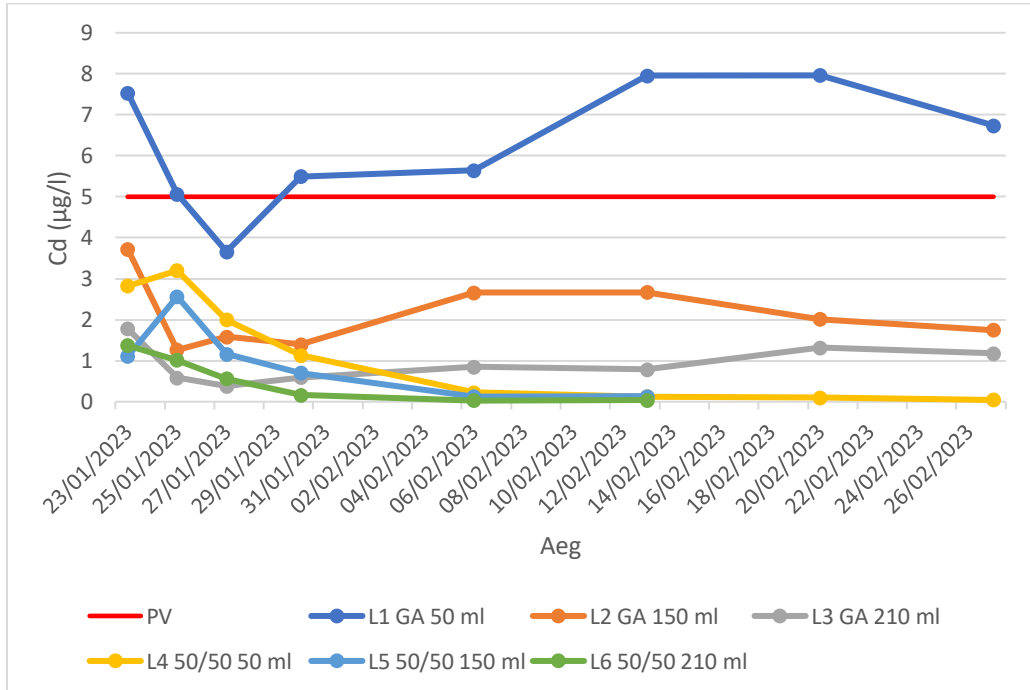


Joonis 10. Võrdlus väljaleostunud metallide saagikusel, vasakul tulemused staatilise katse GAs ning paremal staatilise katse karbonaadiga segatud materjalist.

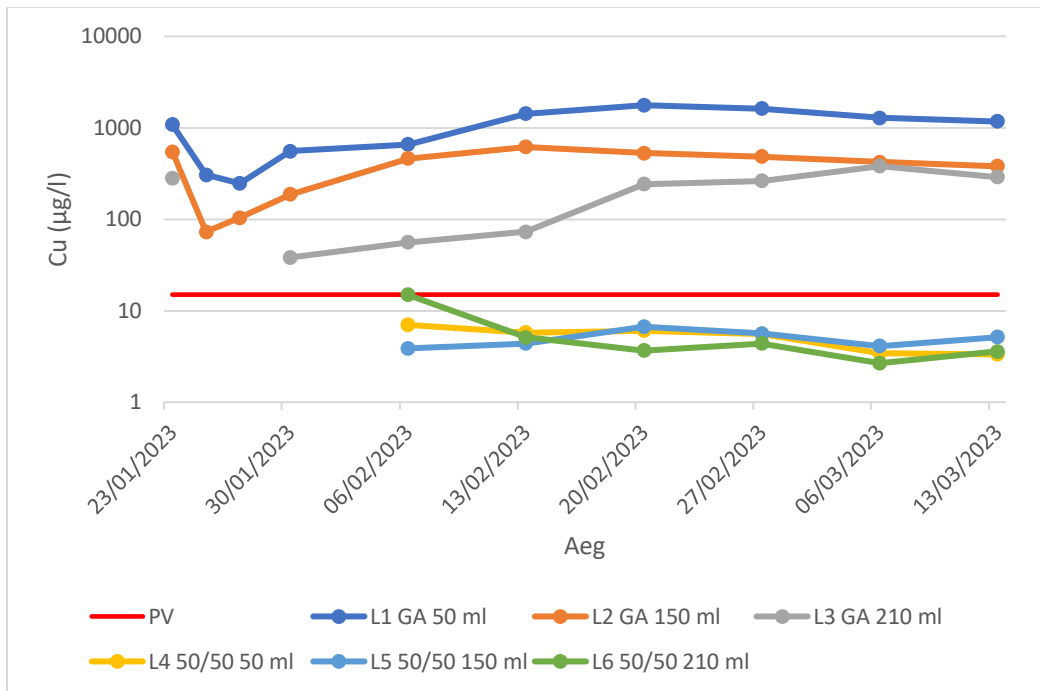
Eesti vabariigis on Keskkonnaministri määrusega nr 61 (2019) määratud muuhulgas ka kaevandus- ja karjäärivete saasteainesisalduste piirväärtused. Metallidest on need määratud ka GAS esinevatele metallidele Ni (34 µg/l), Cu (15 µg/l), Cd (5 µg/l), As (10 µg/l), Zn (50 µg/l), Pb (14 µg/l), Cr (50 µg/l) (Nõuded..., 2019). Teostatud leostuskatsete tulemustel ületavad läbivoolukatsete ainult GA-ga lehitrite nõrgvetes enamus metallide kontsentratsioonid piirväärtusi. Erandiks on Cr, kus kontsentratsioon ei ületanud 20 µg/l. Karbonaadiga segatud materjalis püsisid enamike elementide kontsentratsioonid allpool piirväärtusi. Eranditeks osutusid esimeste nõrgumistsüklite leovetes Ni ja As. Ni puhul ületas L4 puhul leovesi piirväärtusi enamus tsüklites. Kuna kaevandamise leoveed liiguvad tihti üle karbonaatse materjali, mis leovett puhverdab, võiks kõrgema pH juures enamus kahjulikest raskmetallidest sadeneda mittelahustuvate ühenditena, nagu on ka varem leitud (Kivisaar & Menert, 2020). Seega on perspektiivne lahendus suuremaks leostumise vältimiseks kaevandustegevuse käigus GA materjali segamine karbonaatmaterjaliga puistetes või peab puistete nõrgvee kraavid rajama nii, et karbonaatse materjaliga kokkupuude oleks tagatud. Siiski, ei tööta antud lahendus Mo leostumise vältimiseks ning sobiva lahenduse leidmine nõuab edasist tööd.



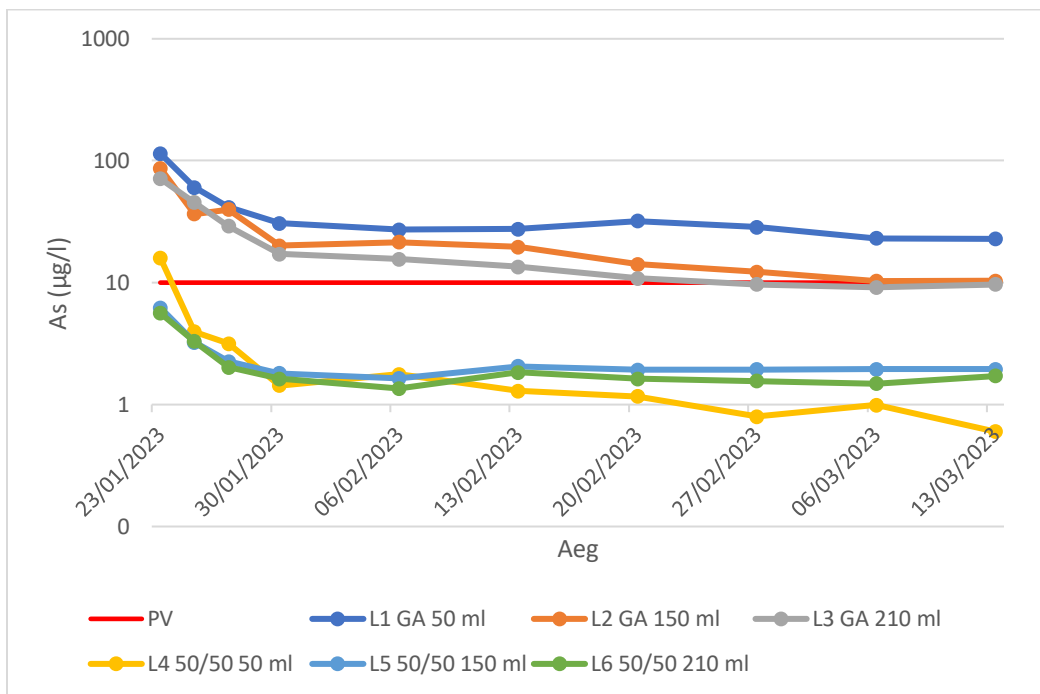
Joonis 11. Nikli kontsentratsiooni muutus läbivoolukatses. L1 – L6 tähistavad vastavalt läbivoolukatse lehtreid 1-6 (Tabel 1.), PV on piirväärtus elemendile (Nõuded..., 2019).



Joonis 12. Kaadmiumi kontsentratsiooni muutus läbivoolukatses. L1 – L6 tähistavad vastavalt läbivoolukatse lehtreid 1-6 (Tabel 1.), PV on piirväärtus elemendile (Nõuded..., 2019).



Joonis 13. Vase kontsentratsiooni muutus läbivoolukatses. L1 – L6 tähistavad vastavalt läbivoolukatse lehtreid 1-6 (Tabel 1.), PV on piirväärtus elemendile (Nõuded..., 2019).



Joonis 14. Arseni kontsentratsiooni muutus läbivoolukatses. L1 – L6 tähistavad vastavalt läbivoolukatse lehtreid 1-6 (Tabel 1.), PV on piirväärtus elemendile (Nõuded..., 2019).

5. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti metallide mobiilsust Loode-Eesti ALARA 401 puursüdamiku graptoliitargilliidi intervallis, et saada algsed sisendid toksiliste metallide eraldumise hilisemaks hindamiseks potentsiaalse kaevandustegevuse mõjul. Töö raames viidi läbi kaks leostuskatset – staatiline ja läbivooluga. Kirjeldati materjali mineraloogiat röntgendifraktomeetri (XRD) ja skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM), keemilist koostist röntgenfluorestsents (XRF) meetodil ning jälgelementide sisaldusi leovees induktiivsidestatud plasma massispektrometriga (ICP-MS).

Töö tulemusel selgus, et katsete perioodi ulatuses materjali mineraloogias muutusi ei olnud, keemilises koostises olid peamised muutused märgatavad jälgeelementides (Ni, Mo, U). Tugev seos oli leostuva Fe ja pH vahel. Ilmnes ka korrelatsioon V ja S vahel, mis võib viidata ühisele vabanemise mehhanismile. Mo käitus teistest metallidest erinevalt, muutudes mobiilseks karbonaadiga segatud materjaliks, kõrgema pH juures. Graptoliitargilliidi leovett ei tohiks loodusesse lasta, sest mitme toksilise metalli (Ni, Cu, As) kontsentratsioonid ületavad Keskkonnaministri määruses nr 61 esitatud piirväärtuseid. Leovee pH tõstes peaksid aga enamus kahjulikest metallidest sadenema, seega on GA materjali karbonaadiga segamine perspektiivikas lahendus enamuste metallide leostumisele. Siiski, Mo leostumise vältimiseks on vaja leida teistsugune lahendus.

Summary

In this study the mobility of metals in the graptolite argillite (GA) interval of drillcore ALARA 401 (NW Estonia) was studied. The goal was to gather initial results for future evaluation of toxic metals release due to potential mining activities. In the scope of the study two leaching experiments were carried out – a batch test and a flow-through test. The mineralogy of the materials were described using X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The chemical composition of the materials was described using X-ray fluorescence (XRF) and the leachate was analysed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Within the time period of the leaching tests no change in mineralogical composition was detected. Most change within the chemical composition was found in trace elements (Ni, Mo, U). A strong correlation was found between leached Fe and pH of the leachate. A correlation was also found between V and S implying a possible common mechanism for the release of these elements. Mo behaved differently to all other metals as it was most mobile in a higher pH environment where GA was mixed with carbonate rock. The leachate of GA should not be released into the environment as it fails to meet the requirements of local regulations on mining and quarry waste water. Prior raising of leachate pH should precipitate most of the toxic metals, therefore the addition of carbonate rock to GA dumps may be effective in preventing the leaching of most metals. However, a separate solution needs to be found to prevent the leaching of Mo.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada juhendajat Kaarel Mändi hea juhendamise ning abi eest. Johannes Vindi ja Kalle Kirsimäed tänab autor uuritavate materjalide eest. Tänu Päärn Paistele, Jaan Aruväljale, Holar Sepale, Peeter Somelarile ja Edith Viirlaidile abi eest analüüside tegemisel ja nende interpreteerimisel. Tänu ka Mari Helen Aaderile, kes aitas leostamiskatseid läbi viia ja andmeid koguda.

Kasutatud kirjandus

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12), 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Bian, L., Chappaz, A., Schovsbo, N. H., & Sanei, H. (2022). A new vanadium species in black shales: Updated burial pathways and implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 338, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.09.035>
- Davis Jr., R. A., Welty, A. T., Borrego, J., Morales, J. A., Pendon, J. G., & Ryan, J. G. (2000). Rio Tinto estuary (Spain): 5000 years of pollution. *Environmental Geology*, 39(10), 1107–1116. <https://doi.org/10.1007/s002549900096>
- Falk, H., Lavergren, U., & Bergbäck, B. (2006). Metal mobility in alum shale from Öland, Sweden. *Journal of Geochemical Exploration*, 90(3), 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.10.001>
- Hade, S., Voolma, M., & Soesoo, A. (2017). *Eesti graptoliitargilliidis leiduvate raskemetallide ja teiste elementide keskkonnamõju mudel ning leostumise dünaamika* (lk 52). Tallinna Tehnikaülikool Geoloogia instituut. https://haldus.taltech.ee/sites/default/files/2021-09/Geolinst_KIK-10224_aruanne.pdf
- Heinsalu, H. (1990). *On the lithology and stratigraphy of the late Tremadoc graptolitic argillites of North-West Estonia*. 39(4), 142–151.
- Hints, R., Hade, S., Soesoo, A., & Voolma, M. (2014). Depositional framework of the East Baltic Tremadocian black shale revisited. *GFF*, 136(3), 464–482. <https://doi.org/10.1080/11035897.2013.866978>
- Karlsson, L., Bäckström, M., & Allard, B. (2012). Leaching of sulfidic alum shale waste at different temperatures. *Proc, 9th ICARD*, 812–821.
- Kiipli, T., Batchelor, A., Bernal, J., Cowing, C., Hagel-Brunnström, M., Ingham, M., Johnson, D., Kivisilla, J., Knaack, C., Kump, P., Lozano, R., Michiels, D., Orlova, K., Pirrus, E., Rousseau, R., Ruzicka, J., Sandström, H., & Willis, J. (2000). SEVEN SEDIMENTARY ROCK REFERENCE SAMPLES FROM ESTONIA. *Oil Shale*, 17(3), 215. <https://doi.org/10.3176/oil.2000.3.02>

Kivisaar, M., & Menert, A. (2020). *Bioleostumise kasutusvõimalused metallide eraldamiseks Eesti graptoliitargilliidist / Applicability of bioleaching for the extraction of metals from Estonian graptolitic argillite (RITA project)*.

Kocaman, A. T., Cemek, M., & Edwards, K. J. (2016). Kinetics of pyrite, pyrrhotite, and chalcopyrite dissolution by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Canadian Journal of Microbiology* (Kd 62, Number 8, lk 629–642).

Konhauser, K. (2007). *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing.

Lavergren, U., Åström, M. E., Bergbäck, B., & Holmström, H. (2009). Mobility of trace elements in black shale assessed by leaching tests and sequential chemical extraction. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 9(1), 71–79. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/08-188>

Mark Pecaut (Director). (2020, märts 20). *Numerical Integration with Excel, trapezoid rule*. <https://www.youtube.com/watch?v=Gc56XG8sUJ0>

Meidla, T. (2014). *The Ordovician System in Estonia* (lk 116–122).

Menert, A., Korb, T., Orupõld, K., Teemusk, A., Sepp, H., Mander, Ü., Ilmjärv, T., Truu, J., Paiste, P., Kirsimäe, K., Menert, T., Kamenev, I., Heinaru, E., Heinaru, A., Kulli, S. S., & Kivisaar, M. (2023). Methanogenesis and metal leaching on anaerobic decomposition of graptolite argillite. *Environmental Technology & Innovation*, 31, 103139. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103139>

Nielsen, A. T., & Schovsbo, N. (2006). Cambrian to basal Ordovician lithostratigraphy in southern Scandinavia. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 53, 47–92. <https://doi.org/10.37570/bgsd-2006-53-04>

Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused. (2019). Riigi Teataja. <https://www.riigiteataja.ee/akt/122092021002?leiaKehtiv>

Pitard, F. F. (1994). Exploration of the “Nugget Effect”. R. Dimitrakopoulos (Toim), *Geostatistics for the Next Century: An International Forum in Honour of Michel David’s Contribution to Geostatistics, Montreal, 1993* (lk 124–136). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0824-9_16

- Pukkonen, E., & Rammo, M. (1992). Distribution of molybdenum and uranium in the Tremadoc Graptolite Argillite (Dictyonema Shale) of north-western Estonia. *Bulletin of the Geological Survey of Estonia*, 2(1), 3–15.
- Puura, E. (1998). *Weathering of mining waste rock containing alum shale and limestone*. Royal Institute of Technology. <https://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-2644>
- Rambabu, K., Banat, F., Pham, Q. M., Ho, S.-H., Ren, N.-Q., & Show, P. L. (2020). Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current outlook. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2020.100024>
- Raukas, A., & Teedumäe, A. (1997). *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers.
- Robbins, L. J., Lalonde, S. V., Planavsky, N. J., Partin, C. A., Reinhard, C. T., Kendall, B., Scott, C., Hardisty, D. S., Gill, B. C., Alessi, D. S., Dupont, C. L., Saito, M. A., Crowe, S. A., Poulton, S. W., Bekker, A., Lyons, T. W., & Konhauser, K. O. (2016). Trace elements at the intersection of marine biological and geochemical evolution. *Earth-Science Reviews*, 163, 323–348. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.10.013>
- Vind, J., & Bauert, H. (2020). *Geochemical Characterisation of the Tremadocian Black Shale in North-Western Estonia* (Nr EGF9330; lk 91). Geological Survey of Estonia.
- Vind, J., Joosu, L., Lumiste, K., & Nemliher, J. (2023). *Fosforiidi ja graptoliitargilliidi andmebaasi seletuskiri* (EGF 9595; lk 33). Eesti Geoloogiateenistus.
- Waersted, F. M., Riss, P. J., & Skipperud, L. (2020). The effect of water exchange on the leaching of alum shale. *Applied Geochemistry*, 119, 104610. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104610>
- Webb, P. C., Potts, P. J., Thompson, M., Gowing, C. J. B., & Wilson, S. A. (2019). *GeoPT44—AN INTERNATIONAL PROFICIENCY TEST FOR ANALYTICAL GEOCHEMISTRY LABORATORIES — REPORT ON*.

LISA 1. Töö käigus kogutud XRD andmestik

Tabelis toodud mineraalide sisaldused on ülehinnangud, sest arvestatud pole kivimi orgaanikasisaldusega.

Mineraal %	Kesendatud Kesendatud Kesendatud Kesendatud SK segatud		SK GA SK katend						Sõelutud Sõelutud					
	GA	GA a	katend	katend a	materjal	L1	L2	L3	L4	L5	L6	GA	katend	
Kvarts	22,2	21,8	6,6	7	14,8	21,6	5,4	22,4	22	13,6	10,4	11,7	20,4	3
K-päevakivi	44,6	44,9	2,4	1,5	21,7	42,5	3,1	46,7	47,9	44,9	21,1	22,9	21	47,5
Püriit	6,3	6,9			4,4	10,1		6,8	5,2	7,8	3,5	3,6	3,5	6,4
Markasiit	1,4	1,6			0,6	1,1		1,1	1,6	1,2	0,7	0,8	0,6	1,5
Vilgud + illiit + illiit- smektiit	21,8	21	5,8	5,5	16,7	22,1	5,7	19,5	20,8	20,7	11,9	11,2	10,5	21,3
Kloriit	3	3,2			1,3	2,2		2,7	2,1	2,6	0,8	1,4	1,6	2,3
Kaltsiit		81,5	82,5		38,6	81,3				46,7	48,3	49,6		86,3
Dolomiit							tr.							
Apatiit		2,8	2,8		1,4	2,9				1,1	0,9	1,1		2,6
Götiit		0,9	0,8			1,1								
Anataas	0,6	0,6			tr.	tr.		0,6	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.

LISA 2. Töös kogutud XRF andmestik.

Lisa 2. Tabel 1. XRF-ga määratud põhikomponentide sisaldused

Komponent Ühik	SiO ₂ mass%	Al ₂ O ₃ mass%	Fe mass%	TiO ₂ mass%	CaO mass%	MgO mass%	Na ₂ O mass%	K ₂ O mass%	MnO mass%	S mass%	P ₂ O ₅ mass%	LOI (950)	Summa mass%
Kesendatud GA	48,39	12,14	4,43	0,71	0,47	1,26	0,09	7,51	0,02	3,12	0,14	21,35	101,85
Kesendatud GA a	48,59	12,15	4,44	0,72	0,48	1,26	0,10	7,51	0,02	3,16	0,14	21,35	102,13
Kesendatud katend	11,85	1,84	1,56	0,17	45,60	0,74	0,02	1,16	0,12	0,26	0,79	34,87	100,12
Kesendatud katend a	11,81	1,82	1,56	0,18	45,66	0,74	0,01	1,16	0,12	0,27	0,78	34,87	100,14
SK katend	10,66	1,73	1,36	0,15	46,66	0,72	0,03	0,89	0,12	0,27	0,83	35,77	99,27
SK segatud materjal	32,68	7,50	3,22	0,49	21,80	1,00	0,06	5,11	0,07	1,65	0,43	24,81	99,13
SK GA	48,14	11,98	4,36	0,71	0,21	1,12	0,06	7,40	0,02	3,93	0,13	21,61	99,98
Sõelutud GA	49,04	12,41	3,42	0,73	0,34	1,24	0,07	7,68	0,02	3,03	0,13	21,24	99,72
Sõelutud katend	6,53	1,45	0,91	0,09	49,41	0,69	0,04	0,76	0,11	0,18	0,76	37,85	99,73
L1	49,86	12,58	3,43	0,74	0,10	1,17	0,07	7,72	0,02	2,99	0,15	21,10	100,25
L2	50,20	12,61	3,31	0,74	0,10	1,18	0,06	7,71	0,02	2,83	0,14	21,20	100,42
L3	49,27	12,41	3,76	0,73	0,12	1,17	0,06	7,59	0,02	3,24	0,14	21,26	100,11
L4	28,26	6,97	2,37	0,42	25,63	0,87	0,07	4,89	0,07	1,22	0,46	27,76	99,30
L5	27,56	6,76	2,53	0,40	26,22	0,89	0,06	4,72	0,07	1,29	0,44	27,62	98,87
L6	27,61	6,78	3,42	0,40	26,48	0,88	0,04	4,81	0,07	3,07	0,45	27,34	101,62

Lisa 2. Tabel 2. XRF-ga määratud jälgelementide sisaldused

Komponent Ühik	As ppm	Ba ppm	Ce ppm	Cl ppm	Co ppm	Cr ppm	Cu ppm	F ppm	Ga ppm	La ppm	Mo ppm	Nb ppm	Nd ppm	Ni ppm	Pb ppm	Rb ppm	Se ppm	Sr ppm	Zn ppm	Zr ppm	Th ppm	U ppm	V ppm	Y ppm
Kesendatud GA	77	351		232	29	62	87	457	15		146	14		173	48	105		66	144	94	14	73	871	6
Kesendatud GA a	62	403		237	10	67	85	344	16		144	13		175	47	104		66	172	98	4	76	863	6
Kesendatud katend	24			252		8		174				1			8	18		189	8	307		3	38	30
Kesendatud katend a	9	34		234	8	8	2	213				5			11	20		188	13	263			36	26
SK katend	8	23	36	314		15		191							11	20		190	12	7		6	39	21
SK segatud materjal	46	250	41	273		78	47	897			39			48	39	80		124	128	94	7	53	703	32
SK GA	87	387	72	213		118	67	464	15	53	142	14	18	71	55	105	3	55	124	112	14	69	845	
Sõelutud GA	66	389	92	228	17	66	89	617	18	47	162	16	32	170	50	112		68	129	117		80	898	5
Sõelutud katend	7	5	75	250		14		2301							15			197	11	15			18	16
L1	70	397	90	332	10	62	78	527	18		154	15		99		114	4	58	65	123	8	72	886	2
L2	58	415	81	407			78	537	19	51	161	14		78		117		59	88	125		77	923	2
L3	59	441	51	297		87	83	430	17	43	149	14		101		114		57	141	122		79	894	3
L4	39	193	33	486			53	760	8		62			74	34	73		132	215	77	7	51	703	30
L5	36	234		418	2		52	647	13			8		77	34	69		133	114	81	6	47	642	9
L6	33	213		315			36	762	11	47	40	6		65	36	64		135	84	55	7	46	632	9

LISA 3. ICP-MS andmestik

Lisa 3 tabel 1. Staatilise katse ICP-MS andmestik. GA – graptoliitargilliidi kolb, 50/50 – segatud materjal.

Experiment	Date	Sample type	Sample name	Water added (ml)	Shale added (g)	HNO3 added (ml)	S	V	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Cd	Pb	U
Staatiline	17/11/2022	50/50		500	24,94	0,40	65567	22	5	75	6	3	1937	0	0	68
Staatiline	18/11/2022	50/50		500	24,94	0,40	70499	20	68	68	1	3	2231	0	0	67
Staatiline	22/11/2022	50/50		500	24,94	0,40	74683	13	19	46	4	2	2828	0	0	67
Staatiline	28/11/2022	50/50		500	24,94	0,40	102598	10	2	<LOD	5	2	3414	0	<LOD	75
Staatiline	05/12/2022	50/50		500	24,94	0,40	120652	7	<LOD	<LOD	<LOD	2	4235	2	<LOD	47
Staatiline	06/12/2022	50/50		500	24,94	0,40	117178	7	<LOD	<LOD	<LOD	2	3932	2	<LOD	44
Staatiline	12/12/2022	50/50		500	24,94	0,40	145157	6	52	<LOD	<LOD	2	4240	2	<LOD	46
Staatiline	19/12/2022	50/50		500	24,94	0,40	157025	4	<LOD	<LOD	<LOD	1	4070	2	<LOD	44
Staatiline	26/12/2022	50/50		500	24,94	0,40	176469	4	<LOD	<LOD	<LOD	1	4275	2	<LOD	46
Staatiline	02/01/2023	50/50		500	24,94	0,40	213061	3	<LOD	<LOD	<LOD	1	4252	2	<LOD	44
Staatiline	17/11/2022	GA		500	50,06	0,40	106960	73	2009	2316	38	18	261	1	16	17
Staatiline	18/11/2022	GA		500	50,06	0,40	116173	63	1911	2235	32	12	281	1	14	13
Staatiline	22/11/2022	GA		500	50,06	0,40	114869	33	918	2152	17	6	440	1	4	4
Staatiline	28/11/2022	GA		500	50,06	0,40	169201	2	421	2951	20	4	92	2	3	3
Staatiline	05/12/2022	GA		500	50,06	0,40	232437	2	9136	4947	146	4	12	4	35	30
Staatiline	06/12/2022	GA		500	50,06	0,40	250382	3	13485	5318	204	5	16	5	48	42
Staatiline	12/12/2022	GA		500	50,06	0,40	331586	40	59978	8566	715	10	30	10	156	275
Staatiline	19/12/2022	GA		500	50,06	0,40	413217	252	145646	10402	1464	17	52	16	532	571
Staatiline	26/12/2022	GA		500	50,06	0,40	507350	697	250108	12212	2336	25	78	24	699	856
Staatiline	02/01/2023	GA		500	50,06	0,40	614781	1441	315994	11788	2702	32	95	28	545	1026
Staatiline	17/11/2022	Katend		500	0,00	0,40	14871	3	2	2	1	1	11	0	0	3
Staatiline	18/11/2022	Katend		500	0,00	0,40	15664	3	35	1	3	1	13	0	0	3
Staatiline	22/11/2022	Katend		500	0,00	0,40	19965	3	5	1	3	1	4	0	0	3
Staatiline	28/11/2022	Katend		500	0,00	0,40	30782	3	<LOD	<LOD	<LOD	1	21	<LOD	<LOD	2
Staatiline	05/12/2022	Katend		500	0,00	0,40	42144	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	20	<LOD	<LOD	2
Staatiline	06/12/2022	Katend		500	0,00	0,40	41177	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	22	<LOD	<LOD	2
Staatiline	12/12/2022	Katend		500	0,00	0,40	51103	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	23	<LOD	<LOD	2
Staatiline	19/12/2022	Katend		500	0,00	0,40	60503	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	24	<LOD	<LOD	2
Staatiline	26/12/2022	Katend		500	0,00	0,40	65354	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	29	<LOD	<LOD	2
Staatiline	26/12/2022	Katend		500	0,00	0,40	64474	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	29	<LOD	<LOD	2
Staatiline	02/01/2023	Katend		500	0,00	0,40	76185	2	<LOD	<LOD	<LOD	1	25	<LOD	<LOD	2

Lisa 3 tabel 2. Läbivoolukatse ICP-MS andmestik.

Experiment	Date	Sample type	Sample name	Water added (mL)	Shale added (g)	HNO3 added (mL)	S	V	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Cd	Pb	U
Läbivool	23/01/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	378264	2256	19361	14750	1088	115	344	8	315	740
Läbivool	25/01/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	268245	855	5569	14099	307	60	256	5	71	255
Läbivool	27/01/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	193768	566	6233	10773	246	42	204	4	50	190
Läbivool	30/01/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	216006	876	20461	13386	554	31	184	5	79	358
Läbivool	06/02/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	240196	784	35705	4902	657	27	114	6	89	316
Läbivool	13/02/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	294704	1224	93892	4303	1421	28	112	8	215	619
Läbivool	20/02/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	320635	1315	131335	2901	1766	32	113	8	315	651
Läbivool	27/02/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	311760	1140	129633	1911	1624	29	104	7	335	527
Läbivool	06/03/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	128182	788	119439	1223	1285	23	101		290	370
Läbivool	13/03/2023	GA	L1	50	49,99	0,40	126053	689	120061	960	1175	23	93		287	303
Läbivool	23/01/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	201065	905	10098	5745	547	87	281	4	114	359
Läbivool	25/01/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	79003	239	2017	2875	73	37	156	1	21	38
Läbivool	27/01/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	70960	232	3512	2699	104	40	159	2	19	40
Läbivool	27/01/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	70861	228	3501	2720	106	39	159	2	18	38
Läbivool	30/01/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	55518	244	7347	2449	188	20	107	1	20	52
Läbivool	06/02/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	109668	358	26950	1864	462	22	79	3	62	188
Läbivool	06/02/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	111131	355	26308	1832	474	21	80	3	62	194
Läbivool	13/02/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	124790	387	44640	1319	616	20	71	3	86	223
Läbivool	20/02/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	109873	286	45138	751	528	14	57	2	90	172
Läbivool	20/02/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	108022	283	43039	738	521	14	54	2	84	164
Läbivool	27/02/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	105945	244	45161	521	485	12	50	2	88	148
Läbivool	06/03/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	49919	200	46556	389	422	10	49		94	90
Läbivool	13/03/2023	GA	L2	150	50,35	0,40	49892	168	44935	297	379	10	49		87	72
Läbivool	23/01/2023	GA	L3	250	50,06	0,40	114798	524	5960	3308	279	71	247	2	62	195
Läbivool	25/01/2023	GA	L3	240	50,06	0,40	37439	134	2272	1041	<LOD	46	214	1	9	14
Läbivool	27/01/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	24904	79	892	715	<LOD	29	187	0	4	9
Läbivool	30/01/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	29553	76	2863	1166	38	17	127	1	5	14
Läbivool	06/02/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	57523	74	7459	1055	56	16	91	1	7	21
Läbivool	13/02/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	50510	60	11252	750	73	13	64	1	7	23
Läbivool	20/02/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	74233	66	24828	847	242	11	42	1	26	58
Läbivool	27/02/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	69407	70	26581	515	262	10	32	1	32	58
Läbivool	06/03/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	41919	113	38204	470	381	9	38		58	80
Läbivool	13/03/2023	GA	L3	210	50,06	0,40	35866	102	31724	284	289	10	39		49	56
Läbivool	23/01/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	291514	43	1078	5070	<LOD	16	1641	3	2	43
Läbivool	25/01/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	179215	36	<LOD	707	<LOD	4	5866	3	1	14
Läbivool	27/01/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	123080	19	<LOD	177	<LOD	3	4199	2	<LOD	7
Läbivool	30/01/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	115593	12	<LOD	87	<LOD	1	2171	1	<LOD	5
Läbivool	06/02/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	164057	12	9	69	7	2	627	0	0	8
Läbivool	13/02/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	122248	8	12	41	6	1	311	0	0	7
Läbivool	20/02/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	122024	7	80	42	6	1	229	0	0	7
Läbivool	27/02/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	94284	6	21	31	6	1	132	0	0	6
Läbivool	06/03/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	41400	5	196	27	3	1	97		<LOD	5
Läbivool	13/03/2023	50/50	L4	50	25,22	0,40	41075	3	60	23	3	1	70		<LOD	4
Läbivool	23/01/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	125192	31	701	1904	<LOD	6	1256	1	4	37
Läbivool	25/01/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	61623	32	<LOD	170	<LOD	3	4976	3	1	32
Läbivool	27/01/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	31947	16	<LOD	5	<LOD	2	2530	1	<LOD	13
Läbivool	30/01/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	41120	15	<LOD	<LOD	<LOD	2	1368	1	<LOD	7
Läbivool	06/02/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	45990	9	5	17	4	2	271	0	0	7
Läbivool	13/02/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	40199	10	6	15	4	2	187	0	0	7
Läbivool	20/02/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	29100	10	38	11	7	2	106		0	5
Läbivool	27/02/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	23374	11	57	9	6	2	76		0	4
Läbivool	06/03/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	9742	11	30	9	4	2	71		<LOD	4
Läbivool	13/03/2023	50/50	L5	150	25,5	0,40	7781	12	82	8	5	2	56		<LOD	4
Läbivool	23/01/2023	50/50	L6	250	25,24	0,40	<LOD	31	125	1334	<LOD	6	1377	1	1	17
Läbivool	25/01/2023	50/50	L6	240	25,24	0,40	<LOD	35	102	24	<LOD	3	1812	1	2	4
Läbivool	27/01/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	<LOD	17	<LOD	<LOD	<LOD	2	1199	1	<LOD	3
Läbivool	30/01/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	<LOD	16	<LOD	<LOD	<LOD	2	271	0	<LOD	1
Läbivool	06/02/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	8		12	15	1	1	160	0	0	3
Läbivool	13/02/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	9		15	5	2	1	139	0		4
Läbivool	20/02/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	9	12	8	4	2	1	68		0	3
Läbivool	27/02/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	9	55	8	4	2	1	51		0	3
Läbivool	06/03/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	<LOD	8	22	6	3	1	39		<LOD	3
Läbivool	13/03/2023	50/50	L6	210	25,24	0,40	<LOD	10	94	5	4	2	28		<LOD	2

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, **Georg Rahu**,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

Raskemetallide leostumine Eesti graptoliitargilliidist

mille juhendaja on **Kaarel Mänd**,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Georg Rahu

17.05.2023