

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT
GEOLOOGIA OSAKOND

Kristjan Leben

Süsinikdioksiidi sidumine Eesti SEJ põlevkivituhaplatoo setetes

Magistritöö

Juhendaja: Kalle Kirsimäe
Riho Mõtsep

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Sissejuhatus..... | 3 |
| 2 | Taust..... | 4 |
| 2.1 | Kliima soojenemine ja kasvuhoonegaasid..... | 4 |
| 2.2 | Süsinikdioksiidi ladustamine ja mineralisatsioon..... | 5 |
| 2.3 | Süsinikdioksiidi ladustamisvõimalused ja mineralisatsioon Eestis..... | 7 |
| 3 | Materjalid ja meetodika | 10 |
| 4 | Tulemused..... | 12 |
| 4.1 | Tuhaproovide mineraloogia..... | 12 |
| 4.2 | Tuhaproovide keemiline koostis..... | 16 |
| 4.3 | Tuhaproovide mikrostruktuur..... | 20 |
| 4.4 | Kuumutuskadu..... | 30 |
| 4.5 | Munselli värviskaala..... | 31 |
| 4.6 | Stabiilsed isotoobid..... | 31 |
| 5 | Arutelu | 33 |
| 5.1 | Süsinikdioksiidi sidumine..... | 33 |
| 5.2 | Seotud süsinikdioksiidi päritolu | 38 |
| 6 | Järeldused..... | 41 |
| | Sequestration of CO ₂ in Eesti SEJ oil shale ash plateau sediments | 42 |
| 7 | Tänuavaldused | 43 |
| 8 | Kasutatud kirjanduse loetelu..... | 44 |
| | Lisa 1. Algandmed | 47 |

1 Sissejuhatus

Põlevkivitööstus on täna ning lähitulevikus Eesti majanduse olulisim tööstusharu, samas on põlevkivitööstus ka suurima keskkonnamõjuga ning konkurentsilt riigi suurim kasvuhoonegaaside emiteerija ning jäätmete allikas. Põlevkivi on suhteliselt madala kütteväärtusega tahke kütus mille põletamisel elektrijaamades või utmisel põlevkiviõli retortides jääb põlevkivi algmassiga võrreldes järgi ligikaudu 50% tahkeid jääke – tuhka ja poolkoksi. Ühe tonni põlevkivi põletamisel emiteeritakse ca. 1 tonni CO₂-te millest üle 70% tuleneb orgaanilise ainese põlemisest ning alla kolmandiku panustab põlevkiviga kaasnev lubjakivi/dolomiidi termiline lagunemine. Tänu lubjakivi/dolomiidi lisandile on põlevkivi termilisel töötlemisel tekkiv tahke jääde rikas kaltsiidi ja dolomiidi lagunemisel moodustavatest MgO-st ja ennekõike CaO-st. Vesisuspensioonis jäätmehoidlatesse (tuhaplatoodele) ladustavas tuhas moodustub CaO hüdratiseerumisel Ca(OH)₂, mis on võimeline tagasi siduma atmosfäärset CO₂-te.

Varasemates uuringutes on käsitletud põlevkivituha võimet tagasi siduda süsihappegaasi eksperimentaalselt laboritingimustes (Kuusik *et al.* 2001; Uibu *et al.* 2008), kuid väga vähe on teada tuhaladestustes toimuvatest pikaajalistest arengutest seoses tuha algsel hüdratiseerumisel moodustuvate ebastabiilsete mineraalide ümberkristalliseerumisega ja iseäranis tuhasette reaalsest CO₂ sidumisvõimest.

Käesoleva töö eesmärk on selgitada süsinikdioksiidi tagasisidumise ulatus ja protsessid elektrijaamade tuhahoidlates.

2 Taust

2.1 Kliima soojenemine ja kasvuhooonegaasid

Viimased kolm kümnendit olid põhjapoolkeral suure tõenäosusega viimase 800 aasta soojeimad. 19. sajandi teise poolega võrreldes on maa- ja ookeani pinna keskmine temperatuur tõusnud ligikaudu 0,78°C. Temperatuuri tõus on toonud kaasa ka globaalsed muutused polaaralade ja mäestike jääkilpides/liustikes. Alates kosmosevaatluste algusest 1979. aastal on Põhja-Jäämere jääkatte ulatus keskmiselt vähenenud 3,5 - 4,1% kümne aasta kohta ning ka Gröönimaa liustikujää sulamine on viimase kümnendi jooksul suure tõenäosusega kiirenud. Lisaks on suure tõenäosusega põhjapoolkera kümnendi keskmine lumekate ulatus alates 20. sajandi keskpaigast vähenenud ligikaudu 1,6% märtsis ja aprillis ning koguni 11,7% juunis (IPCC, 2014).

Muutused jääkattes on koos ookeanivee soojuspaisumisega omakorda vastutavad valdava osa merevee keskmise taseme tõusu eest. Alates 20. sajandi algusest on globaalne keskmine mereveetase tõusnud ligikaudu 0,19 m, mis on ühtlasi tõenäoliselt viimase 2000 aasta kiireim tõus. Lisaks globaalsetele keskmistele muutustele on alates 1950-ndast aastast täheldatud muutusi äärmuslike ilmastikusündmuste sageduses. Paljudes maailma piirkondades on suurenenud kuumalainete ja tormisündmuste ning sellest tingitud meretaseme tõusude ja üleujutuste sagedus (IPCC, 2014).

On väga tõenäoline, et üle poole eelmise sajandi keskpaigast alates jälgitud globaalsest soojenemisest on tingitud inimtegevusest, eelkõige kasvuhooonegaaside paiskamisest atmosfääri, mille kontsentratsioon on saavutanud viimase 800 000 aasta kõrgeima taseme. Olulisimad kasvuhooonegaasid on veeaur, süsinikdioksiid ja metaan ning dilämmastikoksiid. Liustikujää puursüdamik gaasisuletiste andmetel on 18. sajandi keskpaigast alates süsinikdioksiidi sisaldus atmosfääris kasvanud ligikaudu 40% ning metaani sisaldus 150% (IPCC, 2014). Veeauru kontsentratsioon on otseses seoses teiste kasvuhooonegaaside ning temperatuuriga. Kasvuhoooneefekti intensiivistumisel toimub soojenemine, see aga põhjustab veeauru kontsentratsiooni kasvu, mis omakorda põhjustab täiendavat soojenemist, mida võib aga leevendada päikesekiirguse peegeldamine suureneva pilvkatte poolt (IPCC, 2007).

2015. aasta veebruari seisuga oli globaalne atmosfääri keskmine süsihappegaasi sisaldus 400,23 ppm-i. Viimase kolme aasta jooksul on atmosfääri süsihappegaasi sisalduse kasv olnud ligikaudu 2 ppm-i aastas. Selline kasv on esmakordne alates 1958-ndast aastast, mil algasid otsesed mõõtmised Mauna Loa Observatooriumis. Pidevate mõõtmiste algusest aastal

1959 on atmosfääri aasta keskmine süsihappegaasi sisaldus tõusnud 82,83 ppm-i (NOAA/ESRL, 2015). Aastast 1750 kuni aastani 2011 oli kumulatiivne antropogeenne süsihappegaasi emissioon hinnanguliselt 2040 ± 310 GtCO₂, suure tõenäosusega emiteerus ligikaudu pool sellest viimase 40 aasta jooksul ning globaalse rahvastiku ja majanduskasvu tingimustes pole näha selle trendi aeglustumist. 2010-nda aasta seisuga oli aastane antropogeenne kasvuhoonegaaside emissioon 49 ± 4.5 GtCO₂-ekvivalenti (IPCC, 2014). Selge taeva korral oli süsinikdioksiidi osa kasvuhooneefektis 1990-nda aasta tasemel (353 ppm) 26% ning veeauru osa 60% (Kiehl *et al.* 1997). Kogu kasvuhooneefektist moodustab veeaur üle 50%, pilved ligikaudu 25% ning CO₂ 20% (Schmidt *et al.* 2010).

2.2 Süsinikdioksiidi ladustamine ja mineralisatsioon

Järgnev peatükk on koostatud kasutades Valitsustevahelise Kliimamuutuste Nõukogu (IPCC) 2005-nda aasta raportit.

Kasvava rahvastiku ja majanduse tingimustes on keeruline otseselt ilma suure kuluta vähendada kasvuhoonegaaside emissioone, küll aga on võimalik väiksema kuluga süsinikdioksiidi immobiliseerida. CO₂-te on võimalik atmosfäärist eraldada ladustades seda maa alla, ookeanisügavustesse või sidudes see mineraalidena.

Süsinikdioksiidi on võimalik ladustada maa-alustes geoloogilistes struktuurides, eeldusel, et selle eraldatus atmosfäärist on tagatud suhteliselt läbimatu kivimikihiga ning on olemas pooriruum või –vedelik, kus see võiks lahustuda. Süsinikdioksiidi efektiivne ladustamissügavus oleks piisava rõhu saavutamiseks sügavamal kui 800 meetrit. Maa-alune ladustamine on laialt levinud naftatööstuses, kus pumbatakse ülekritilises olekus süsihappegaasi tühjenevatesse nafta- ja gaasimaardlatesse. Lisaks süsinikdioksiidi atmosfäärist eraldamisele aitab suurenev rõhk naftat vedeldada ja muudab selle kättesaadavamaks. Sellist lahendust kasutati esimest korda 1970-ndatel USA-s Texase osariigis. CO₂ ladustamine naftamaardlates ei avalda aga atmosfääri CO₂ kontsentratsioonile suurt mõju, kuna kättesaadud nafta töötlemise ja põletamise käigus vabaneb ladustatuga samas suurusjärgus süsinikdioksiidi. CO₂ ladustamiseks võivad lisaks nafta- ja gaasimaardlatele sobida vastavate tingimuste olemasolul ka kivisöe- ja soolalademed.

Lisaks geoloogilistele struktuuridele on võimalik süsinikdioksiidi ladustada ka sügaval ookeanis. Hinnanguliselt on viimase 200 aasta jooksul ookeani pinnakihtides seotud kuni 500 Gt antropogeenset süsinikdioksiidi, praeguse atmosfäärise kontsentratsiooni juures lahustub

ookeanides aastas ligikaudu 7 Gt CO₂-te. Ookeani pinnakihtide pH on selle tulemusena langenud ligikaudu 0,1 võrra, süvakihtide pH on aga püsinud sisuliselt muutumatuna. Ookeanivees on väiksemates sügavuses võimalik CO₂-te lahustada, kuid kuna tegemist on tasakaalulise süsteemiga, jõuaks see tagasi atmosfääri. CO₂-te oleks efektiivne ladustada ookeanides sügavamal kui 3 km, kuna sellises sügavuses läheb süsinikdioksiid üle vedelasse faasi ning võib püsida atmosfäärist eraldatuna mitusada aastat.

Kolmas ja tõenäoliselt kõige ohutum ja stabiilsem võimalus süsinikdioksiidi eraldamiseks atmosfäärist on selle talletamine karbonaatsete mineraalidena. Süsinikdioksiidi mineralisatsioon toimub looduses näiteks silikaatsete mineraalide murenemisel ja reageerimisel atmosfääri CO₂-ga, tulemusena tekivad karbonaatsed mineraalid. Looduses on see protsess väga aeglane, kuid reagente töödeldes on võimalik seda kiirendada ning rakendada tööstuses tekkiva süsinikdioksiidi sidumiseks.

Süsinikdioksiid seotakse mineralisatsioonil metallioksiididega. Eelistatud on mittelahustuvaid karbonaate moodustavad leelismuldmetallide oksiidid, nagu CaO ja MgO. Oma reaktiivsuse tõttu antud okside aga looduses ei leidu, seega tuleks kasutada silikaatseid mineraale, näiteks oliviini, serpentiini ja vollaioniiti, või metallioksiide sisaldavaid tööstusjäätmeid, nagu fossiilkütuste põletamisel tekkivat tuhka.

Metallioksiidide karbonaadistumine toimub järgmise üldistatud valemi järgi:



Reaktsiooni käigus vabanev energia sõltub metallioksiidist (CaO puhul 398 kJ/mol), kuid ei kompenseeri üldjuhul reagentide töötlemisele, lisanditele ja produktide ladustamisele kulunud energiat.

Suure MgO sisaldusega silikaatiderohkeid kivimeid leidub tavaliselt mandrilaamade kokkupõrkealadel ofoliitsetes kompleksides. Sellised kivimid võivad sisaldada kuni 50% MgO-d massi järgi, mis võimaldaks ühe kilo kivimi kohta siduda 0,55 kg süsinikdioksiidi. CaO sisaldus jääb neis kivimites tavaliselt alla 10%, mis võimaldaks siduda 0,08 kg süsinikdioksiidi ühe kilo kivimi kohta. Maakoos on silikaatseid mineraale küll suures koguses, piisavalt, et siduda kogu maailma kivisöe põletamisel vabanev CO₂, kuid need vajavad eelnevalt energiamahukat keemilist töötlemist ja seega vajab nende kasutamise võimalikkus ja tasuvus edasist uurimist.

Suure CaO sisaldusega tööstusjäätid on nii energiakulu kui ka kättesaadavuse tõttu silikaatidest eelistatum variant. Kivisöe tolmpõletusel tekkiv tuhk võib sisaldada kuni 65%, koldetuhk 20% ning lendtuhk kuni 35% kaltsiumoksiidi massi järgi. Samuti sisaldab CaO-d näiteks paberitööstuse tuhk, terasetööstuse räbu ja tsement. Tööstusjäätides sisalduvad metallioksiidid reageerivad süsinikdioksiidiga küll kergemini, aga nende kogused on võrdlemisi väikesed ja karbonaadistumisel seotaks tagasi vaid osa jääkide tekkel tööstuses vabanenud CO₂-st.

2.3 Süsinikdioksiidi ladustamisvõimalused ja mineralisatsioon Eestis

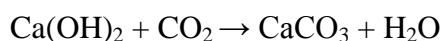
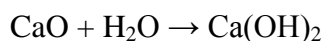
Seoses Euroopa Liidu seadusandlusega, mis sätestab, et uued energiatootmisüksused peavad olema võimelised süsinikdioksiidi püüdma, otsib ka Eesti Energia võimalusi CO₂ püüdmiseks ja ladustamiseks. Shogenova et al. (2011) uuringud on näidanud, et Eestis puuduvad sobivad geoloogilised tingimused süsihappegaasi maa-aluseks ladustamiseks. Ladustamiseks sobivate omadustega kivimkehade lasumussügavus on liiga väike ja pole ka sobivaid joogikõlbmatuid põhjaveekihte, kuhu süsihappegaasi lahustada. Lätis on ladustamiseks sobivaid geoloogilisi struktuure aga koguni 16 ning nende kogumahutavuseks on vähemalt 400 miljonit tonni süsihappegaasi. Lätil on ka 40 aastane maagaasi ammutamise kogemus ladustamiseks sobiva geoloogilise ehitusega Inčukalnsi gaasihoidlast, seega oleks üks võimalus ladustada Eesti Energia soojuselektrijaamadest pärit süsihappegaas Lätis. Ühe stsenaariumi kohaselt võiks Eesti ja Balti Elektriijaamast, mis on terve Baltikumi suurimad CO₂ emissiooniallikad, transportida ja ladustada süsihappegaasi, tõenäoliselt torujuhtme kaudu, Lääne-Lätis asuvasse Luku-Duku ja Lõuna-Kandava struktuuridesse. Mõlemas antiklinaalses struktuuris on ladustamiseks sobivad Kambriumi liivakivimid, mida katavad Ordoviitsiumi savikad karbonaadid. Luku-Duku ja Lõuna-Kandava geoloogilised struktuurid mahutavad hinnanguliselt ligi 80 miljonit tonni süsihappegaasi. Süsinikdioksiidi transport võiks toimuda torujuhtmeid kaudu, mis ehitataks eksisteerivate maagaasi trasside kõrvale. Torujuhtmete pikkus oleks ligikaudu 800 km ning maksumus 47 miljonit eurot, ühe tonni CO₂ transport läheks maksma hinnanguliselt 5,3 eurot. Projekti kogumaksumuseks oleks hinnanguliselt 2,8 miljardit eurot ning tasuvusajaks 30 aastat, ühe tonni ladustatud süsihappegaasi kogumaksumuseks teeks see 37,4 eurot. Põhiosa maksumusest moodustaks süsinikdioksiidi sidumine ja transport (vastavalt 1,9 ja 0,45 miljardit eurot) (Shogenova *et al.* 2011). Samas vajab süsinikdioksiidi ladustamine edasisi uuringuid ja pole ka selge projekti mõju

energiainnale. Seega on mõistlikuks alternatiiviks pigem tööstuslike CO₂ heitmete kohapealne mineralisatsioon.

Kuna Eestis puuduvad võimalused süsinikdioksiidi kohapealseks maa-aluseks ladustamiseks ning selle transport naaberriikidesse nõuab suuri investeeringuid, on eelistatud variant CO₂ mineralisatsioon kasutades selleks põlevkivituhka. Põlevkivi põletamisel tekkiva süsinikdioksiidi osaline tagasisidumine võiks leevendada Eesti suurt süsiniku jalajälge.

Eesti põlevkivi suure kaltsiidi ja dolomiidi (keskmiselt vastavalt 69,1% ja 30,6%) sisalduse tõttu on põletamisel tekkivas tuhas ka kõrge CaO sisaldus (Ots 2006). Sõltuvalt põletustehnoloogiast võib tuhas kaltsiumoksiidi olla 26-55% tolmpõletusel ning 26-49% keevkihtpõletusel, tulemustes on arvestatud ka portlandiidi (CaOH₂) tekkimisega. Mõlemal juhul on suurim CaO sisaldus koldetuhhas ning see langeb järk-järgult väikseima sisalduseni elektrifiltrites. Osaliselt on selline trend tingitud kaltsiumoksiidi reageerimisega suitsugaasides sisalduva SO₂-ga ja anhüdrüidi (CaSO₄) moodustumisega. Selle reaktsiooni tõttu toimub keevkihtpõletusel ka praktiliselt täielik vääveldioksiidi eemaldumine suitsugaasidest. MgO sisaldus põlevkivituhhas on tunduvalt väiksem, sõltuvalt põlevkivi dolomiidisisaldusest 2-15% (keskmiselt 4,75%). Põlevkivituhhas leidub lisaks kaltsium- ja magneesiumoksiidile tüüpiliselt veel Al₂O₃ (2-10,5%) ja Fe₂O₃ (keskmiselt 4,3%), teiste komponentide sisaldus varieerub vastavalt kasutatud tehnoloogiale ja kütusele suurtes piirides (Kuusik *et al.* 2005; Bityukova *et al.* 2010).

Põlevkivituha süsinikdioksiidi sidumisvõime tuleneb selle CaO ja MgO sisaldusest, edaspidi aga jääb MgO oma väikse sisalduse tõttu vaatlusest kõrvale. CaO reageerib veega kokkupuutel kaltsiumhüdroksiidiks (Ca(OH)₂) ehk portlandiidiks, mis omakorda reageerib süsinikdioksiidiga, moodustub kaltsiumkarbonaat (CaCO₃) ning algselt seotud veemolekul vabaneb (Oates 1998):



Süsinikdioksiidi sidumise efektiivses toimumises on oluline roll veel. Kuiv tuhk karbonaadistub ühe kuu jooksul ligikaudu 10-30% ulatuses. Tuha regulaarsel segamisel ja niisutamisel võib karbonaadistumine toimuda aga praktiliselt terves ulatuses. CO₂ sidumine toimub õhust ja suitsugaasidest lisaks tuhale ka vees. Kokkupuutel tuhaga muutub vesi aluseliseks (pH = 13,2-12,6) ja küllastub Ca²⁺-ioonidega. Arvutuste kohaselt seob üks tonn

kuiva põlevkivituhka kuni 64,5 kg süsihappegaasi, sellest 10,3 kg seotakse tuha transpordil vee poolt. Ühe tonni põlevkivi kohta seotakse seega vastavalt 28,8 kg ja 4,6 kg süsinikdioksiidi. Kogu CO₂ emissioonidest seotakse sellele vastavalt 4,2%, tuhaplatoode pealmise kihi regulaarse segamisega oleks hinnanguliselt võimalik viia see 7,3%-ni. Nende arvutuste järgi toimub ka Eesti põlevkivienergeetika õhusaaste maksete vähendamine (Kuusik *et al.* 2001). Põlevkivituhka ladustatakse platoodele aastas ligikaudu 5-8 miljonit tonni (aastal 2014 ladustati 7,9 Mt tuhka), seda arvestades on potentsiaal süsinikdioksiidi sidumiseks kõrge (Eesti Energia 2014).

Süsinikdioksiidi emissioone, arvestades selle mineralisatsiooni tuhaplatoodel, arvutatakse järgneva valemi järgi (Kallaste *et al.* 1999):

$$q_{c\ os} = 10[C_t^r + k(CO_2)_M^r 12/44]/Q_i^r,$$

kus

$q_{c\ os}$ – süsiniku emissiooni eritegur, tC/TJ

C_t^r – põlevkivi süsinikusisaldus, %;

$(CO_2)_M^r$ – mineraalides sisalduv CO₂, %;

Q_i^r – põlevkivi madalam kuumutamise vajadus, MJ/kg

k – tegur, mis võtab arvesse süsihappegaasi mineralisatsiooni tuhaplatoodel ja karbonaatide lagunemist põletamisel.

Hilisemad uuringud on näidanud, et põlevkivituha süsinikdioksiidi tagasisidumisvõime on eelnevatest hinnangutest väiksem. Tuhaplatoolt võetud proovide alusel tehtud arvutuste järgi seob üks tonn põlevkivituhka vaid 9-31 kg süsinikdioksiidi. Erinevused eelnevate hinnangutega tulenesid mõnevõrra teistsugusest tuha koostisest, probleemidest CO₂ difusioonil ning ka sellest, et süsinikdioksiidi sidumisreaktsioonil tuleb arvestada aastaringsete temperatuurikõikumiste mõjuga (Uibu *et al.* 2008).

3 Materjalid ja meetodika

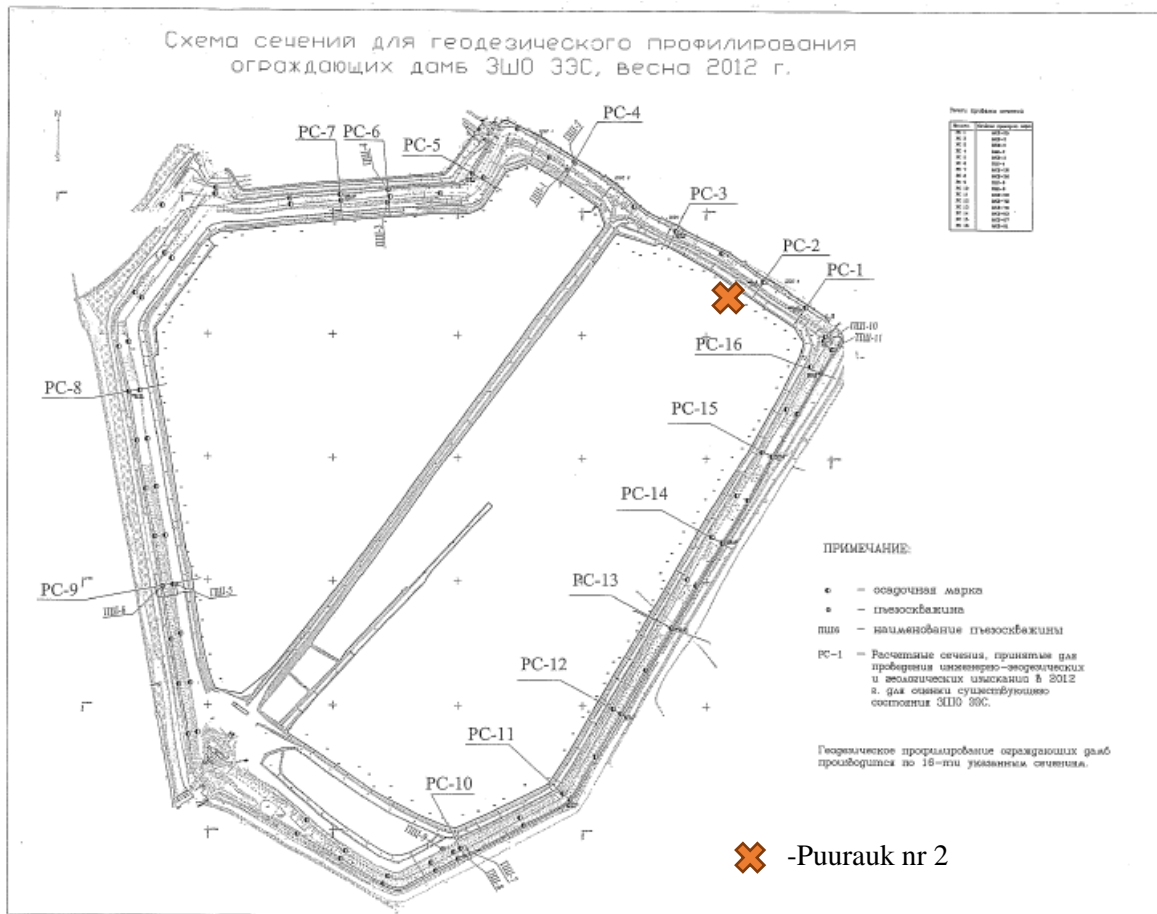
Käesolevas töös uuritud tuhaproovid on võetud Eesti Elektriijaama tuhamäelt TTG Hydrotech Energy OÜ poolt vahemikus 03.05.2012 kuni 07.05.2012. Proovid võeti elektriijaama tuhaplatoole kirdetammil puuritud puuraugust nr 2 (Joonis 1.), mis puuriti sügavuseni 41,5 m. Põhjaveetase fikseeriti puuraugus 6,6 m sügavusel. Eesti Elektriijaama tuhaplatoole ladustatakse ka õlitööstuse nn musta tuhka, mis annab üldiselt helehallile tuhasetele tumehalli kuni musta värvuse. Uuritud proovide värvus määrati kuivas pulbrilises olekus Munselli skaala abil.

Proovide kristalliliste faaside mineraalne koostis määrati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Struktuur- ja Mikroanalüüsi laboris röntgendifraktomeetria meetodil difraktomeetriga Bruker D8 Advance. Preparaadid valmistati orienteerimata pulberpreparaatidena ja mõõdetud difraktogrammide analüüsiti programmiga TOPAS.

Proovide keemiline koostis määrati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Struktuur- ja Mikroanalüüsi laboris röntgenfluorestsentsmeetodil spektromeetriga Rigaku Pimus II pressitud pulberpreparaatidest. Proovide kuumutuskadu määrati kahe-etapiliselt – jääkorgaanilise ainese sisalduse määramiseks 2 tundi 500°C juures ja seejärel 2 tundi 950°C juures.

Karbonaatide stabiilsete isotoopide (C ja O) koostis määrati kergete elementide massisuhete spektromeetriga Thermo Scientific Delta V Advantage. Mõõdetud C ja O isotoopide koostis on esitatud Viini PeeDee Belemniiidi (VPDB) skaala suhtes.

Tuhasete mikromorfoloogiat uuriti valitud proovikehades skaneeriva-elektronmikroskoopia meetodil analüütilisel Zeiss EVO MA15 mikroskoobil. Mineraalsete faaside morfoloogiat ja koostist uuriti (a) ca 5 nm paksuse Pt kihiga kaetud murdepindadelt ja (b) 5-10 nm paksuse C-kihiga kaetud lihvitud pindadelt.



Joonis 1. Puuraugu asend Eesti SEJ tuhaplatool. OÜ Viru Geoloogia 2012.

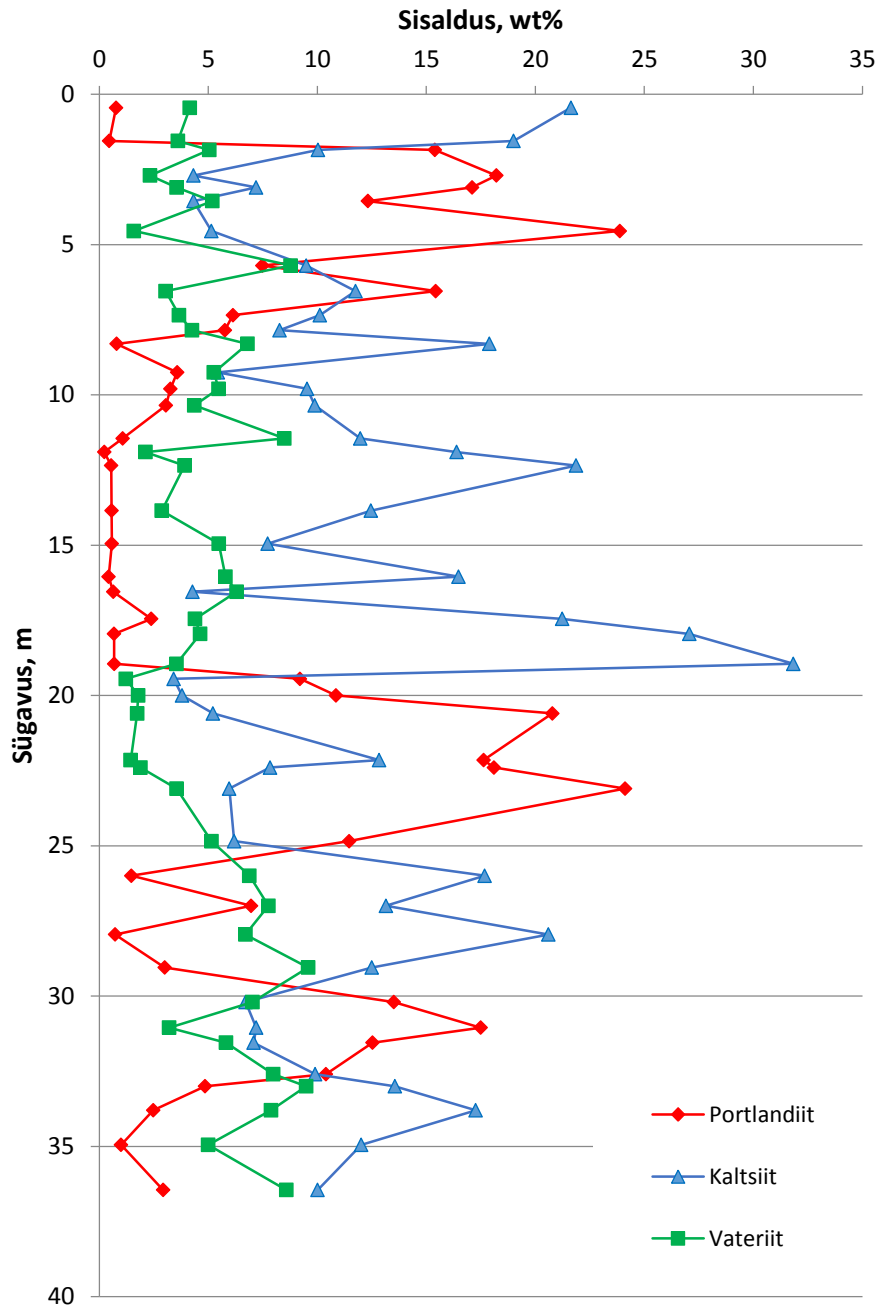
4 Tulemused

4.1 Tuhaproovide mineraloogia

Uuritud tuhaproovide mineraalne ning keemiline koostis on läbilõikes väga muutlik (Tabel 5.). Määratud mineraalidest on levinuimad kaltsiit – CaCO_3 , vateriit – $\mu\text{-CaCO}_3$, portlandiit – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringiit – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, hüdrokalmiit – $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, beliit/larniit – Ca_2SiO_4 , vollastoniit – CaSiO_3 , muskoviit – $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, katoiit (nn hüdrogranaat) – $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ($x = 1,5-3$) ning akermaniit $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$. Lisaks esines vähemal määral brusiit – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, arkaniiti – K_2SO_4 , kipsi – $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, merviniiti – $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ja ka rauamineraale magnetiiti – Fe_3O_4 ja hematiti – Fe_2O_3 . Põlemisel suhteliselt muutumatutest silikaatsetest mineraalidest esines kvartsi ja K-päevakivi.

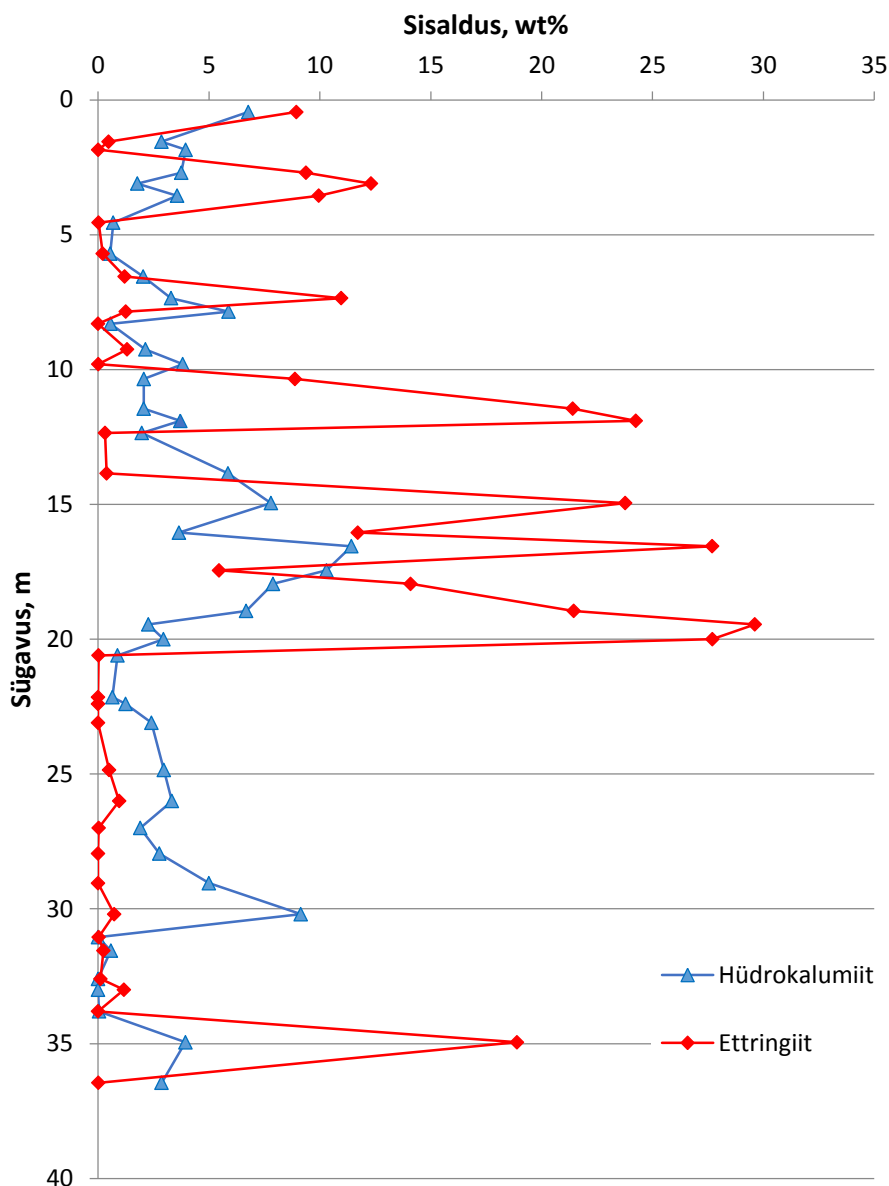
Kaltsiidi ja vateriidi ehk CaCO_3 summaarne keskmine sisaldus puuraugus oli 16,7%, sellest 11,8% moodustas kaltsiit ning 4,9% vateriit (Joonis 2.). Kaltsiidi sisaldus oli läbilõikes väga varieeruv, jäädes 3,4% ja 31,8% vahele. Vateriidi sisaldus oli aga võrdlemisi stabiilne jäädes 1,2% ja 9,5% vahele.

Portlandiidi sisaldus läbilõikes varieerus tsüklitena, kõrgemad väärtused, kuni 24,1%, esinesid ligikaudu sügavusintervallides 2-7; 20-25 ja 30-33 meetrit, nende tsüklite vahel jäid väärtused üldjuhul aga mõne protsendi piiresse ning jäid mitmes proovis koguni alla 1%. Portlandiidi keskmine sisaldus oli ligikaudu 7,5%.



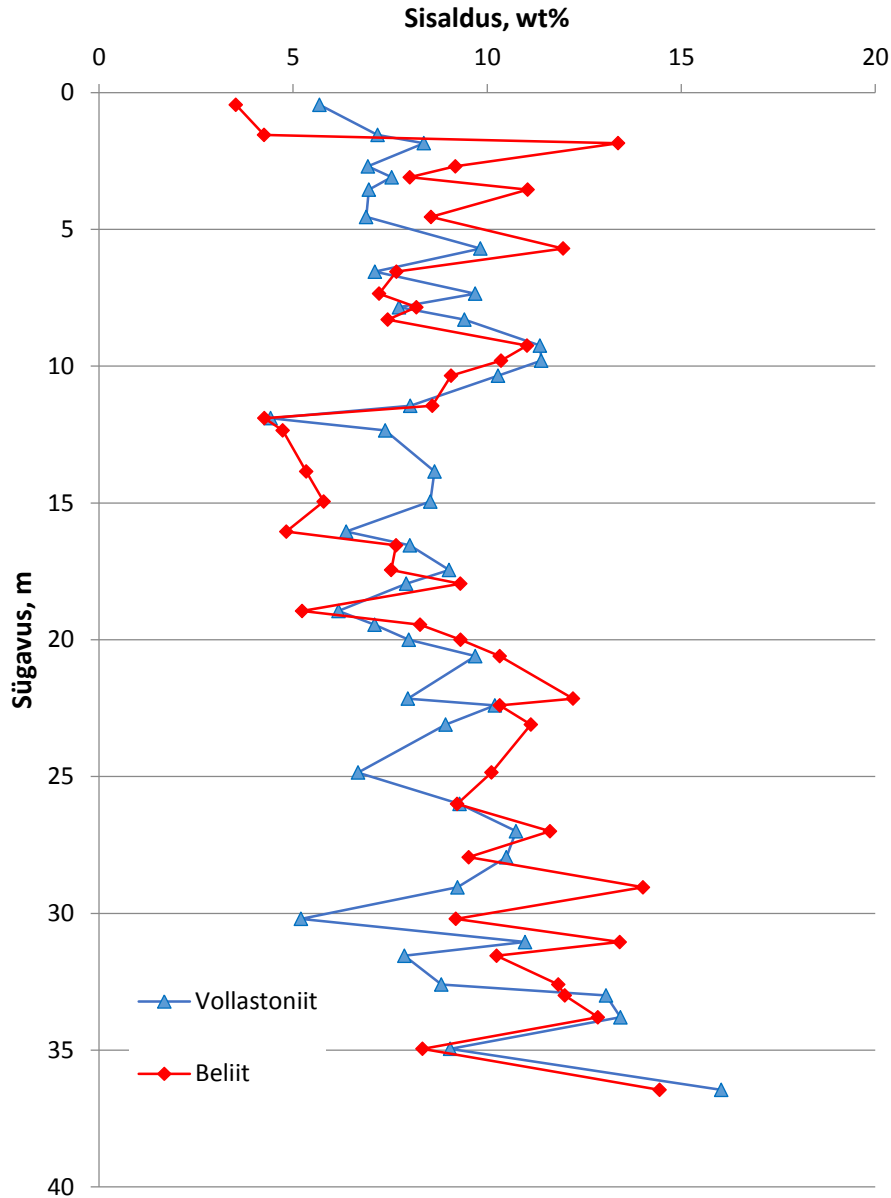
Joonis 2. Kaltsiidi, vateriidi ja portlandiidi sisaldus platoo läbilõikes.

Ettringiidi sisaldus varieerus sarnaselt portlandiidiga suurtes vahemikes (Joonis 3.), mitmes proovis seda ei tuvastatud, maksimaalsed sisaldused 10-20 m sügavusel lähenesid aga 30%-le. Läbilõikes oli ettringiiti keskmiselt 6,7%. Hüdrokalumiidi sisaldus jälgis mitmes proovis ettringiidi trende, kuid selle sisaldus küündis maksimaalselt vaid 11,4%-ni ning keskmine sisaldus oli 3,4%.



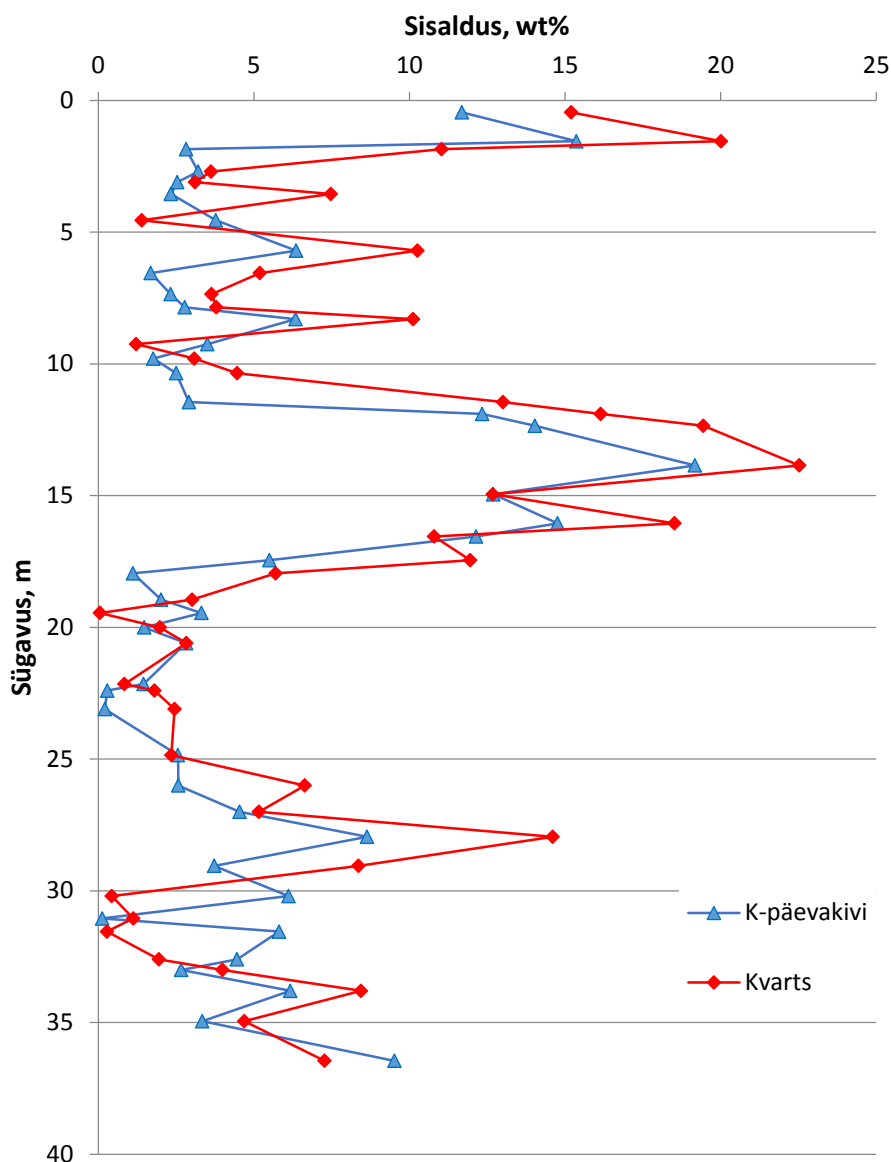
Joonis 3. Hüdrokalumiidi ja ettringiidi sisaldus läbilõikes.

Beliidi ja vollastoniidi sisaldused varieeruvad ligikaudu samades piirides ning omavad mõlemad kasvavat trendi sügavuse suurenedes (Joonis 4.). Beliidi sisaldus on vahemikus 3,5-14,4%, minimaalset väärtust omab kõige pinnapealsem analüüsitud proov ning maksimaalset väärtust kõige sügavam proov. Vollastoniidi sisaldus varieerub vahemikus 4,4-16,0%. Keskmised sisaldused olid beliidil ja vollastoniidil vastavalt ligikaudu 9,2% ja 8,7%.



Joonis 4. Beliidi ja vollastoniidi sisaldus platoo läbilõikes.

Põlevkivi põlemisel suhteliselt muutumatud terrigeensed mineraalid kvarts ja K-päevakivi jälgisid läbilõikes samuti väga sarnaseid trende (Joonis 5.). Kõrgemad sisaldused esinesid läbilõikes esimese 2 meetri jooksul ning 10 ja 20 meetri vahel. Kvartsi sisaldus oli maksimaalselt 22,5%, keskmine sisaldus oli 7,1%. K-päevakivi oli maksimaalselt 19,2% ning läbilõikes keskmiselt 5,4%.

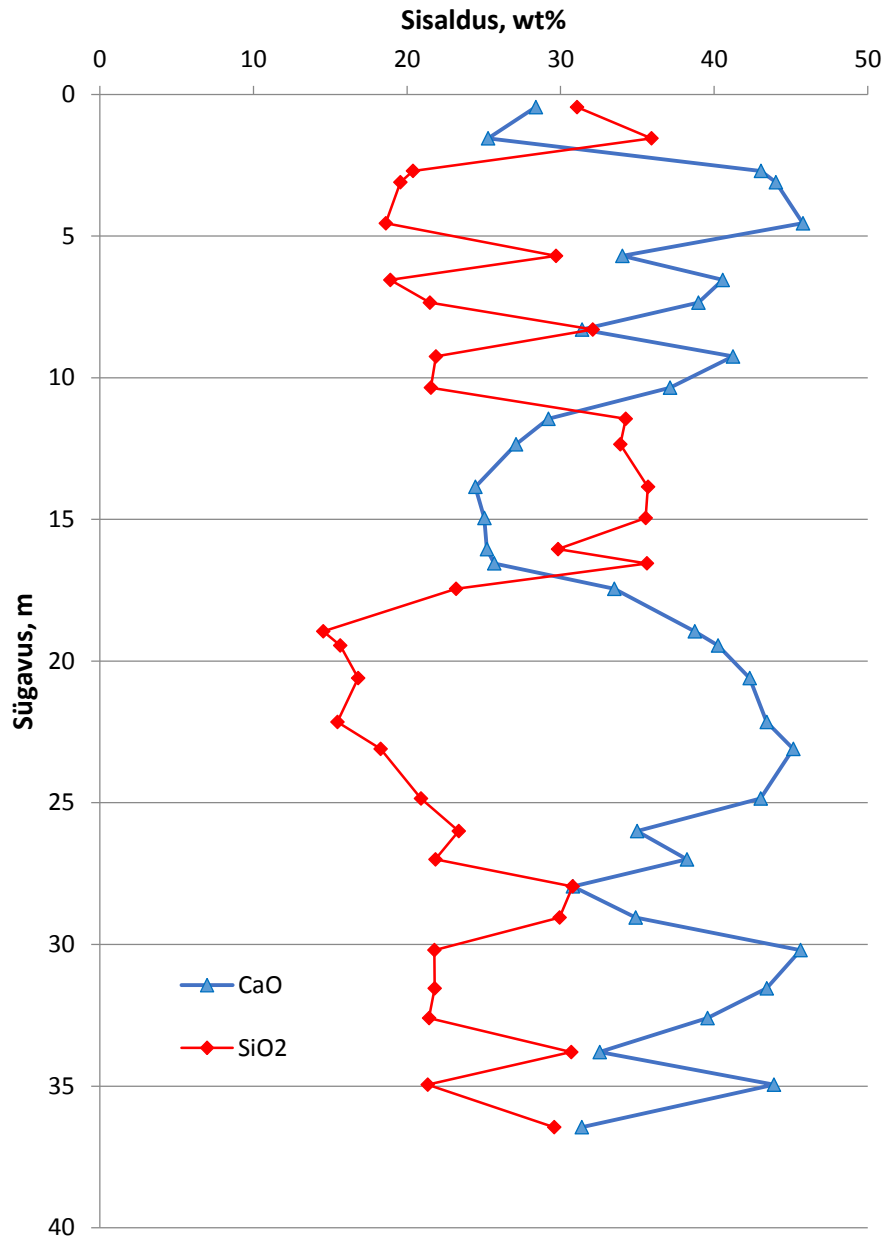


Joonis 5. Kvartsi ja K-päevakivi sisaldus tuhplatoo läbilõikes.

4.2 Tuhaproovide keemiline koostis

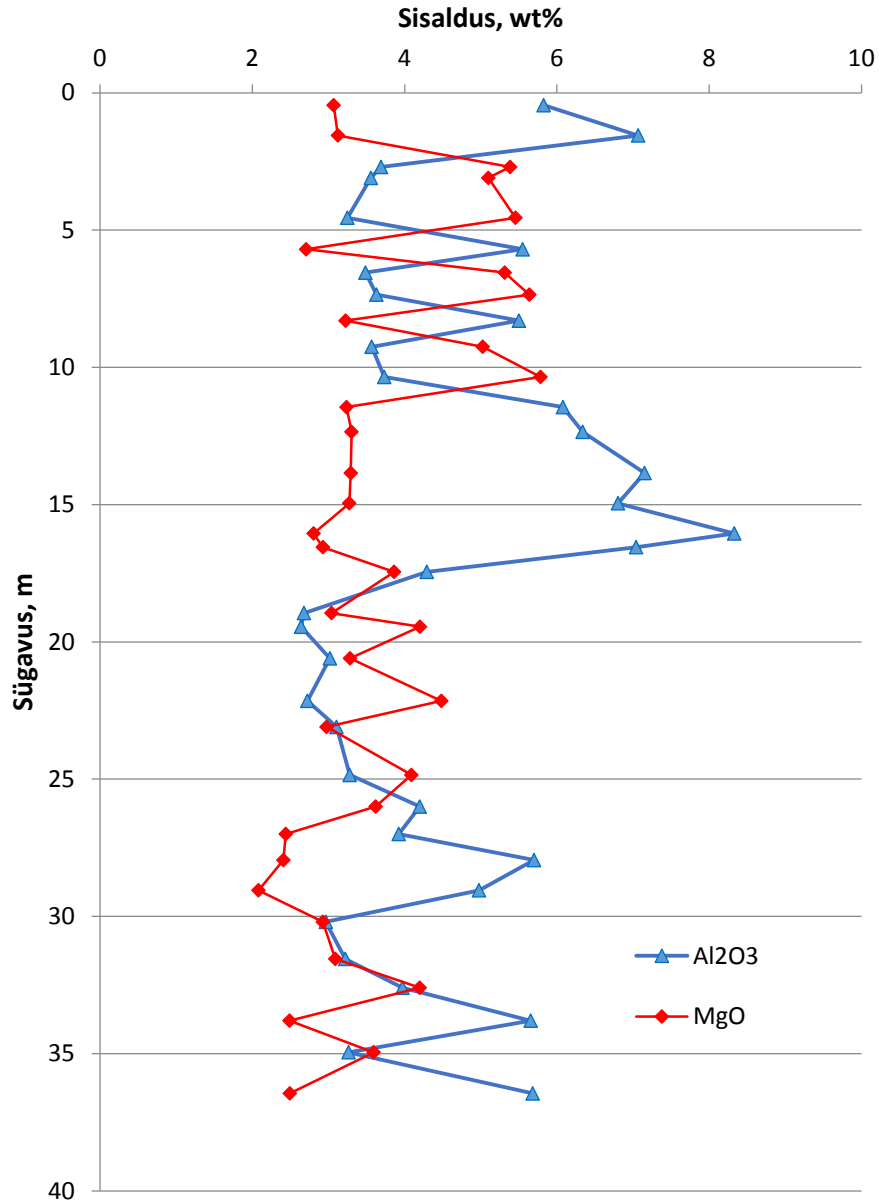
Sarnaselt mineraalsele koostisele oli ka tuhplatoo proovide keemiline koostis küllaltki varieeruv (Tabel 6.). Valdava osa proovide massist moodustasid CaO ja SiO₂. Al₂O₃, MgO, K₂O, SO₃ ja Fe₂O₃ sisaldus jäi üldjuhul mõne protsendi piiresse.

Peakomponendid CaO ja SiO₂, mis on erinevates faasides (kaltsiit vs silikaadid) omasid läbilõikes oodatult vastassuunalisi trende (Joonis 6.). Kaltsiumoksiidi sisaldus varieerus proovides 24,5% ja 45,8% vahel ning keskmine sisaldus oli 36,1%. Ränioksiidi sisaldus jäi 14,5% ja 35,9% vahele ning keskmine sisaldus oli 25%.



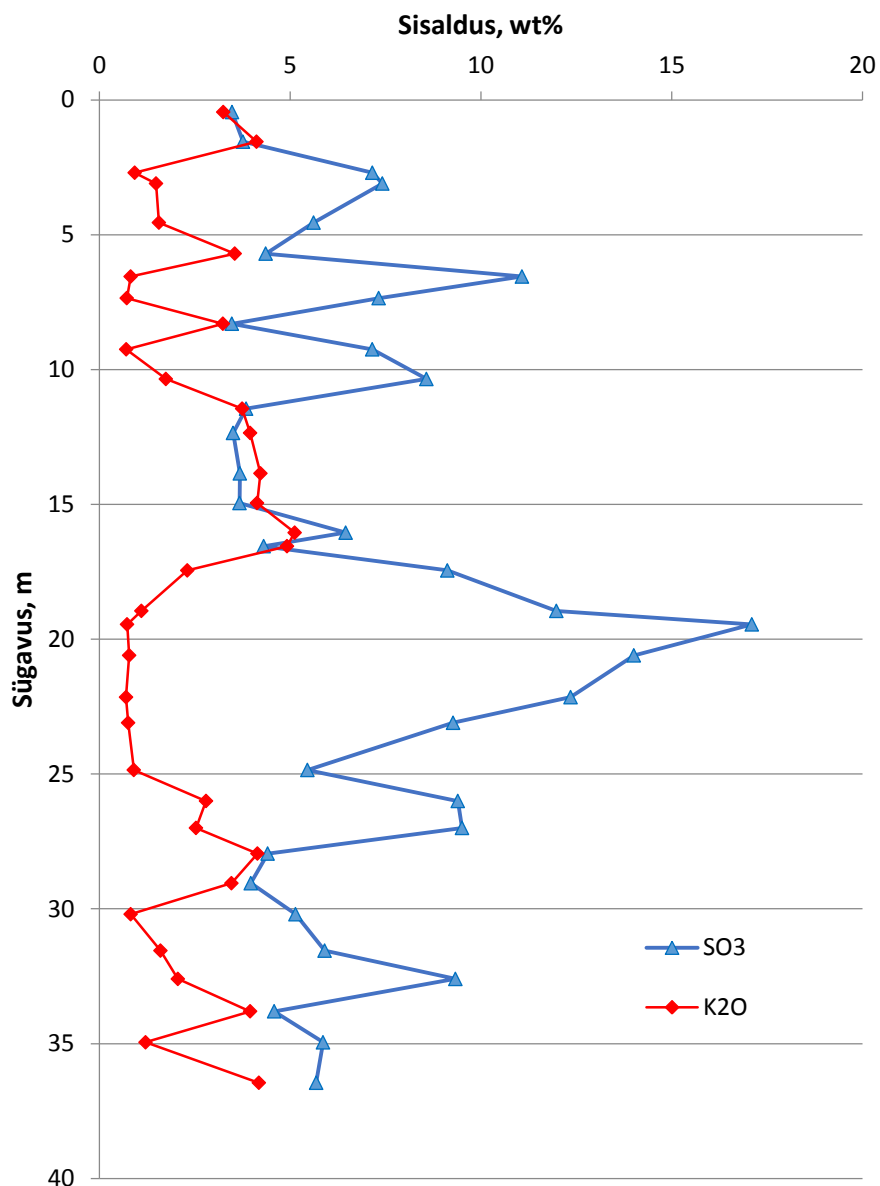
Joonis 6. CaO ja SiO₂ sisaldus plattoo proovides.

Al₂O₃ ja MgO sisaldused kõikusid mõne erandiga ligikaudu samas vahemikus (Joonis 7.). Al₂O₃ sisaldus oli 2,6% ja 8,3% vahel, keskmiselt oli seda 4,6%. MgO sisaldus jäi 2% ja 5,8% vahele ning keskmiselt oli seda proovides 3,6%.



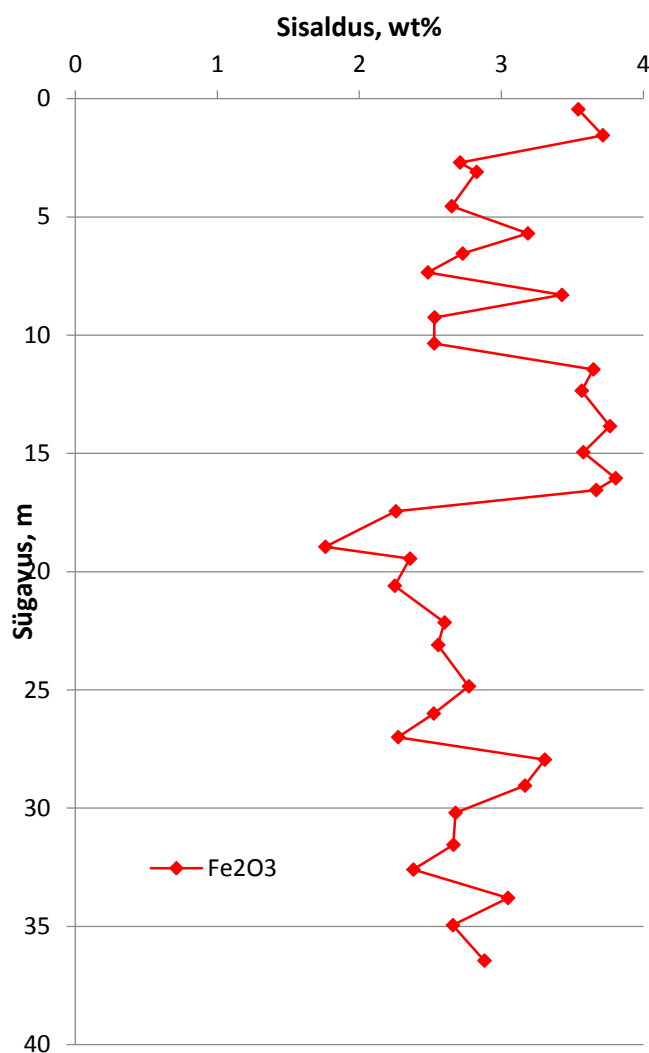
Joonis 7. Al₂O₃ ja MgO sisaldus platoo proovides.

SO₃ sisaldus proovides kõikus küllaltki suurtes piirides (Joonis 8.), esimeses proovis oli seda kõigest 3,5%, maksimaalne sisaldus oli aga koguni 17,1%. K₂O sisaldus jäi mitmes proovis alla protsendi, ning kõige rohkem tuvastati seda vaid 4,9%. Vääveloksiidi keskmine sisaldus oli 7% ning kaaliumoksiidi keskmine sisaldus oli 2,4%.



Joonis 8. K₂O ja SO₃ sisaldus plattoo proovides.

Fe₂O₃ sisaldus proovides jäi mõne protsendi piiresse (Joonis 9.) varieerudes vahemikus 1,8% kuni 3,8%. Keskmiselt oli proovides raudoksiidi 2,9%.



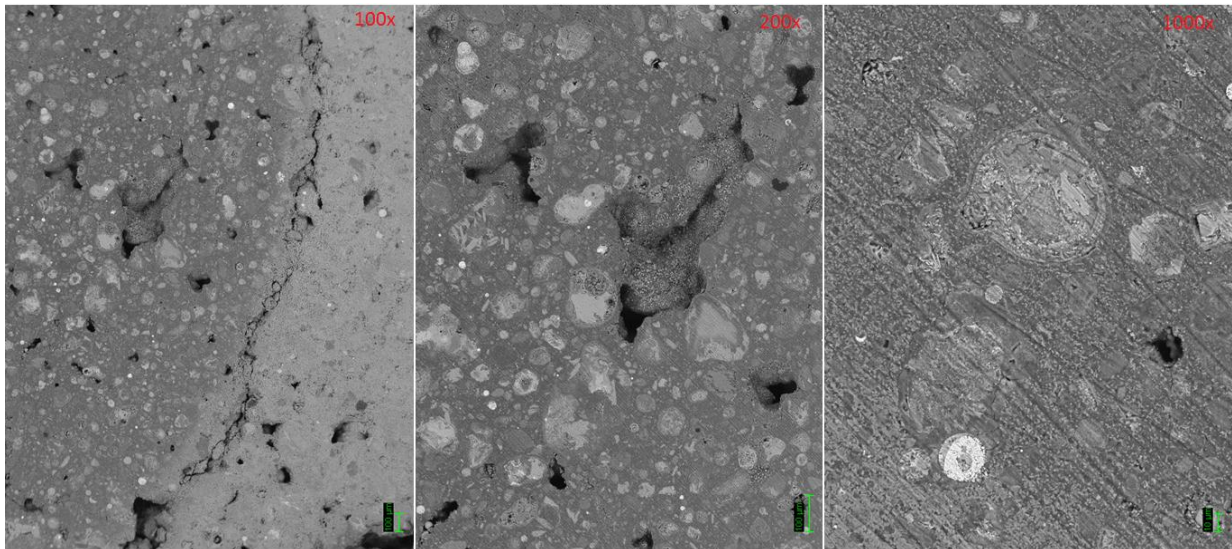
Joonis 9. Fe₂O₃ sisaldus platoo proovides.

4.3 Tuhaproovide mikrostruktuur

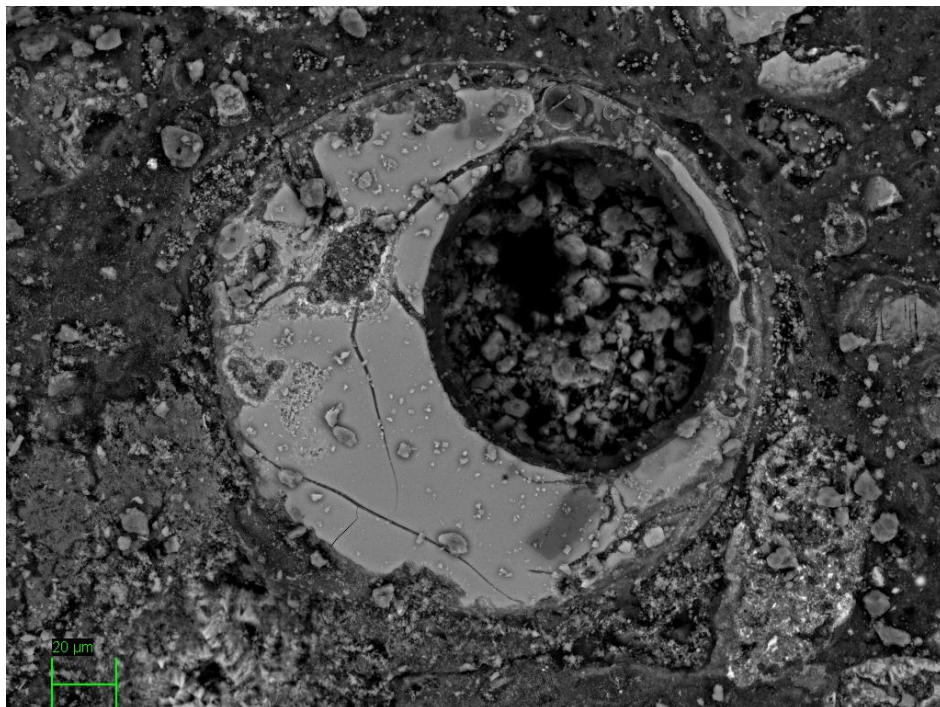
Skaneeriva elektronmikroskoobi abil saadi tuhaproovide lihvitud ja murdepindade mikrostruktuuri kujutised. Lihvitud pindadega proove oli kokku 4 ning need pärinesid 2,7; 10,35; 19,45 ning 33,8 m sügavuselt. Murdepindadega proove oli kokku 8 ning need pärinesid 0,45; 2,7; 4,55; 10,35; 14,95; 19,45; 26 ning 33,8 m sügavuselt. Järgnevalt on toodud välja ülevaated kolmest lihvitud pinnaga ja kolmest murdepinnaga proovist.

Joonisel 10 nähtav 2,7 m sügavuselt pärit proov oli väga suure poorsusega ning jaotus tumedaks ja heledaks osaks. Tumedamat osa iseloomustab setet moodustavate osakeste suuruse varieeruvus ning selles esineb palju suuri, üle 45 mikromeetrise läbimõõduga amorfse struktuuriga ümaraid terasid (Joonis 11.). Heledamas osas oli suuri amorfseid osakesi vähem aga teradevaheline tsement oli jämedateralisem ja poorsem ning esines rohkem nurgelisi

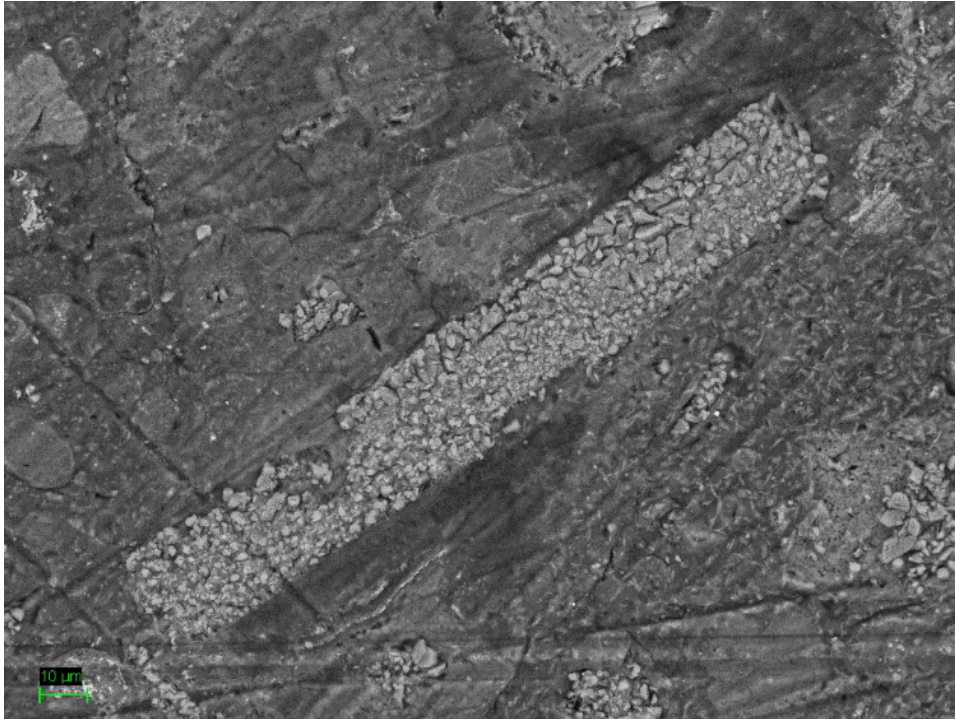
kaltsiitseid (Ca valdavalt üle 60%) terasid (Joonis 12.). Teradevaheline tsement oli proovis valdavalt Ca (ligikaudu 50%) ja Si (ligikaudu 10%) koostisega. Klaasjaid osakesi moodustava amorfse materjali ümberkristalliseerumine oli selles proovis küllaltki piiratud. Amorfseid-klaasjad tuhaosakesed olid valdavalt Ca (ligikaudu 30%) ning Si (ligikaudu 20%) koostisega, lisaks esines neis tihti mõni protsent alumiiniumit. Väiksemad heledad osakesed olid tavaliselt suures osas Fe (kuni 90%) koostisega.



Joonis 10. Ulevaade 2,7 m sügavuselt võetud proovist 100x, 200x ja 1000x suurendusega.

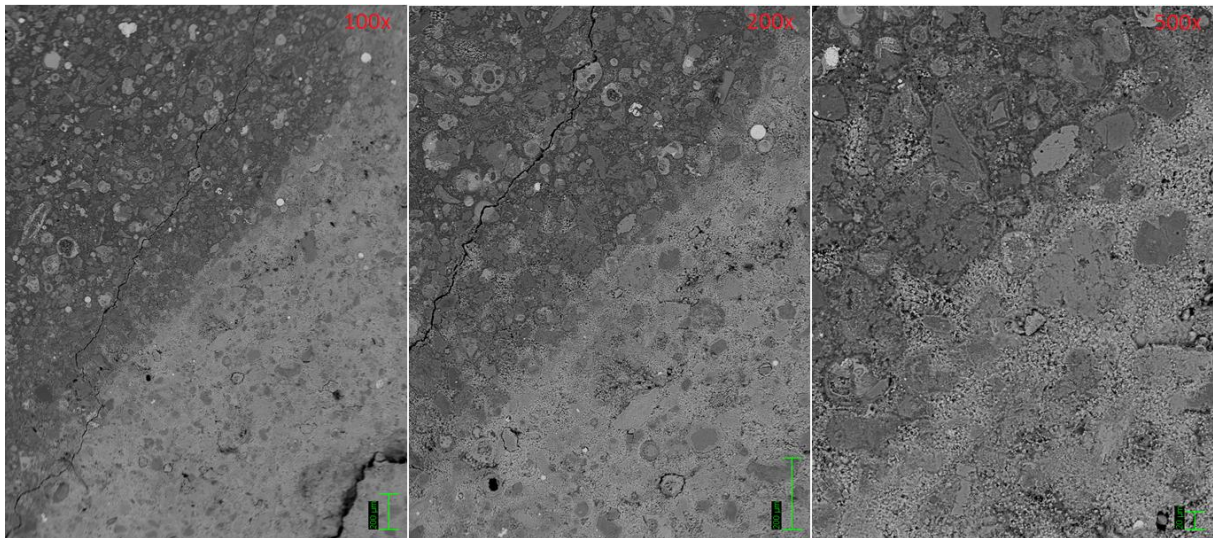


Joonis 11. Ümberkristalliseerumata amorfne-klaasjas tuhaosake 2,7 m sügavuselt pärit proovist.

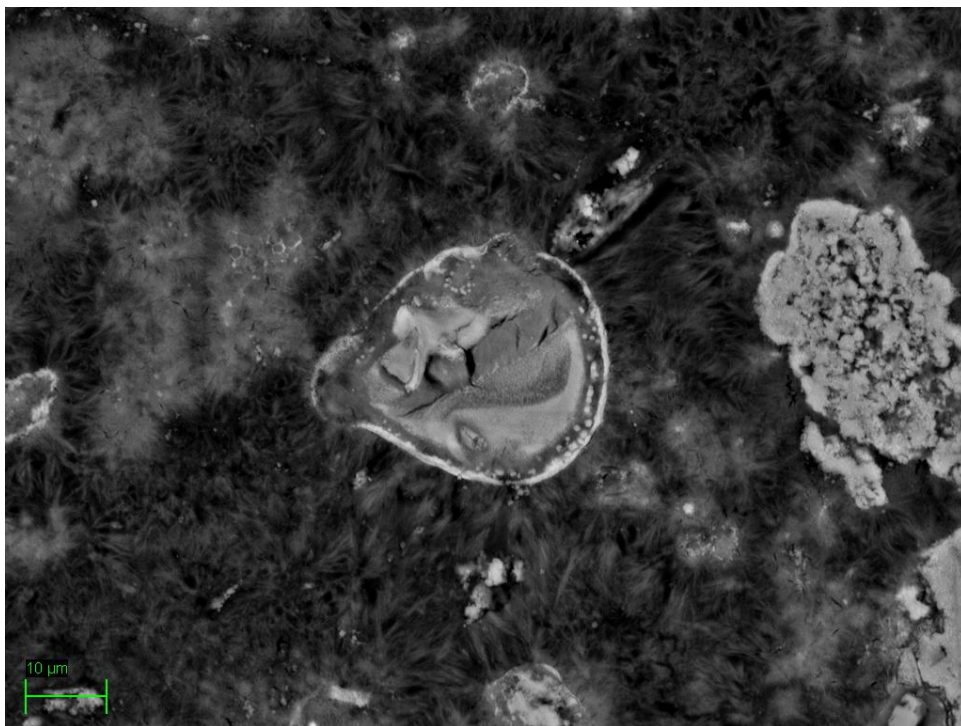


Joonis 12. Kaltsiitne piklik osake 2,7 m sügavuselt pärit proovist. Kujunenud arvatavasti ümberkristalliseerunud plaatja portlandiidi kristalli arvelt.

10,35 m sügavuselt pärit lihvitud pinnaga proovis võis samuti eristada kahte erivärvuselise tsooni (Joonis 13.). Tumedamas materjalis võis eristada palju amorfseid kerasid ning teradevaheline tsement oli nõelja kristallilise struktuuriga (Joonis 14.), mis sisaldas lisaks kaltsiumile ja ränile ka kuni paar protsenti väävlit ning on arvatavasti ettringiidi koostisega. Heledamas osas on terad nurgelisemad ning tsement pigem jämedateralisem ja sisaldab lisaks kaltsiumile (ligikaudu 50%) ja ränile kohati ka 10% ringis kaaliumi. Lisaks on terade ümberkristalliserumine eelnevast proovist levinum.



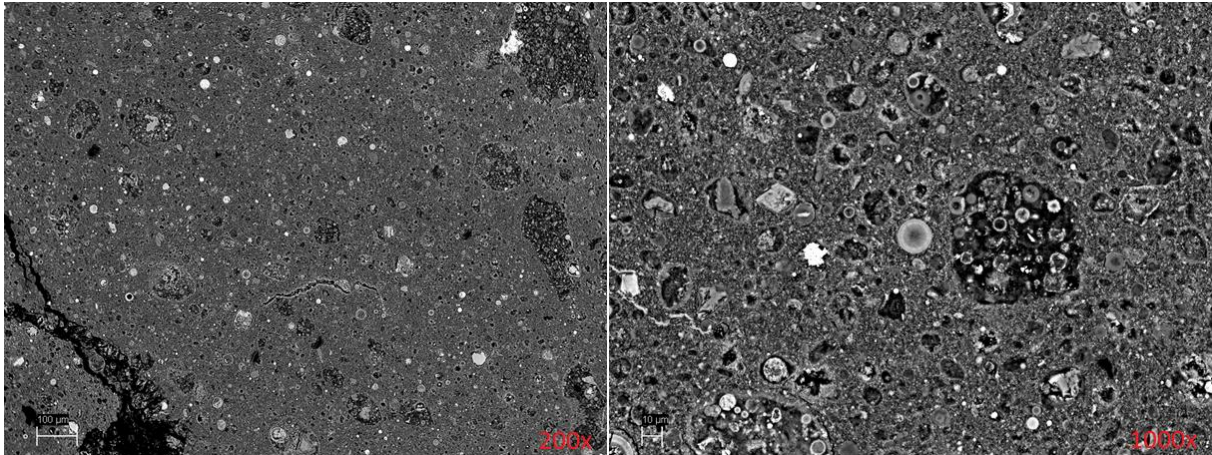
Joonis 13. Ülevaade 10,35 m sügavuselt võetud lihvitud pinnaga proovist.



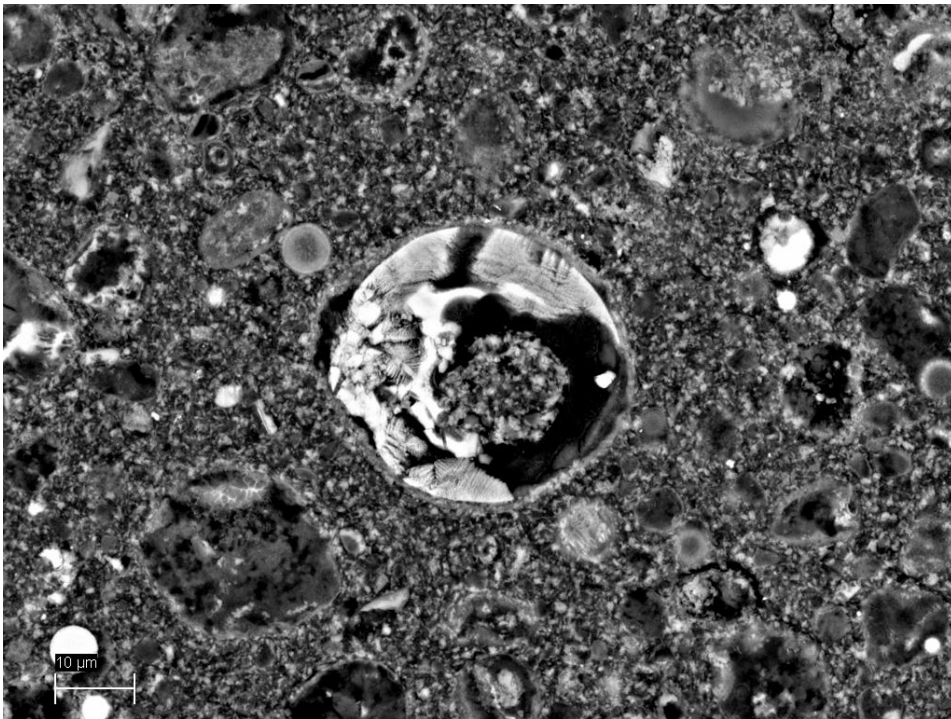
Joonis 14. Tumedaärviline nõeljatest kristallikestest tsement 10,35 m sügavuselt pärit lihvitud pinnaga proovis.

33,8 m sügavuselt pärit lihvitud pinnaga proovis esines väga palju varieeruva koostise ning kujuga kerasid ning üksikuid nurgelisi terasid (Joonis 15.). Terasuurus oli eelnevatest proovidest valdavalt väiksem, üldjuhul ei ületanud terad 45 mikromeetrit. Teradevaheline tsement oli valdavalt peeneteraline ning see koosnes põhiliselt kaltsiumist (50%), ränist (25%)

ning väävlis (kuni 10%). Amorfse ümberkristalliseerumine oli eelnevatest proovidest kõige levinum (Joonis 16.), kuid esines ka amorfse materjaliga keramid.

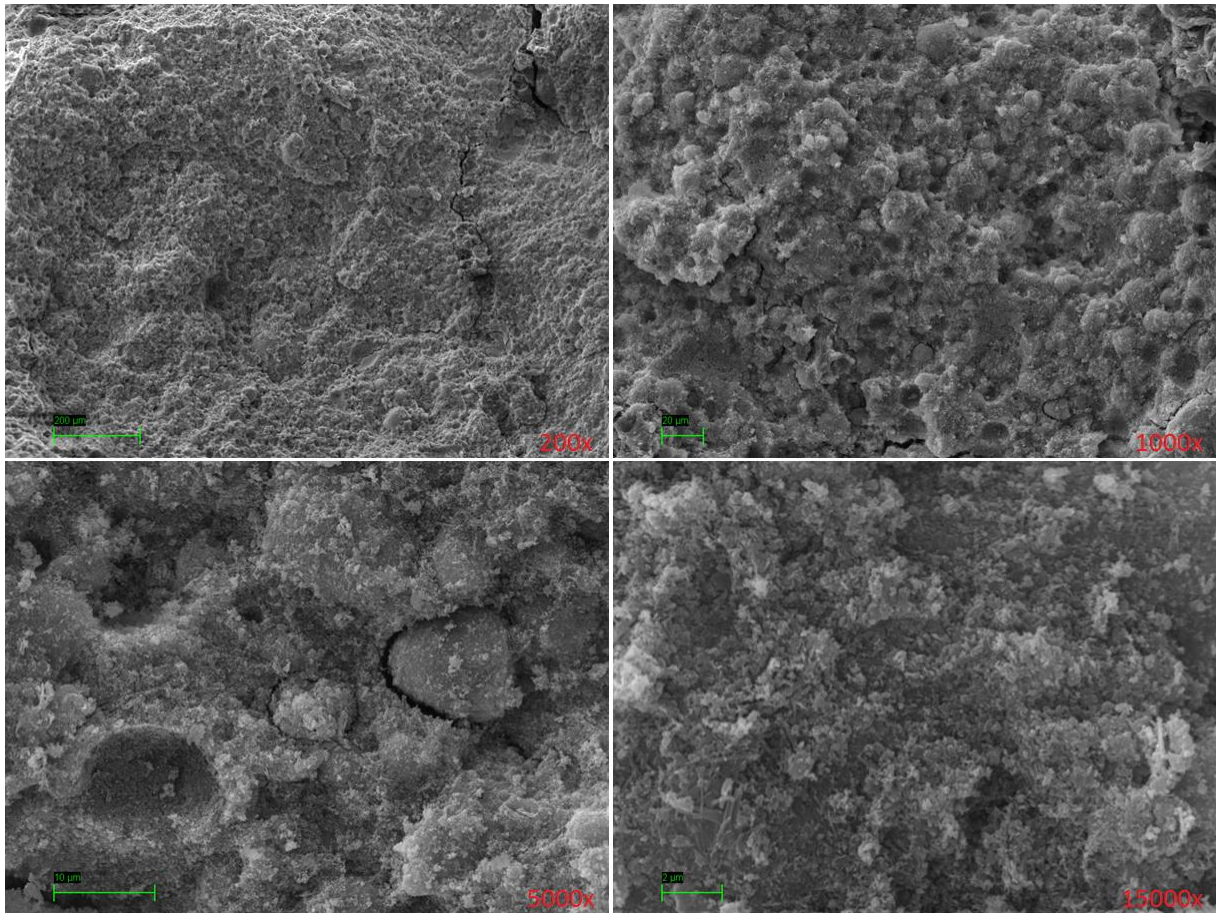


Joonis 15. Ülevaade 33,8 m sügavuselt võetud lihvitud pinnaga proovist.

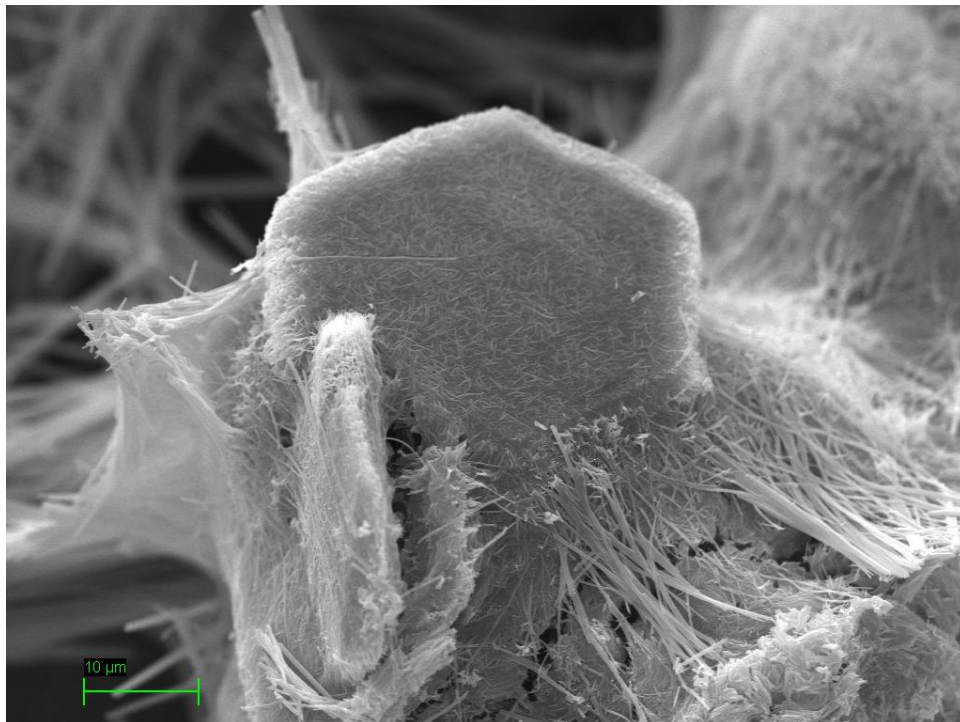


Joonis 16. Ümberkristalliseerunud amorfne kera 33,8 m sügavuselt pärit lihvitud proovis.

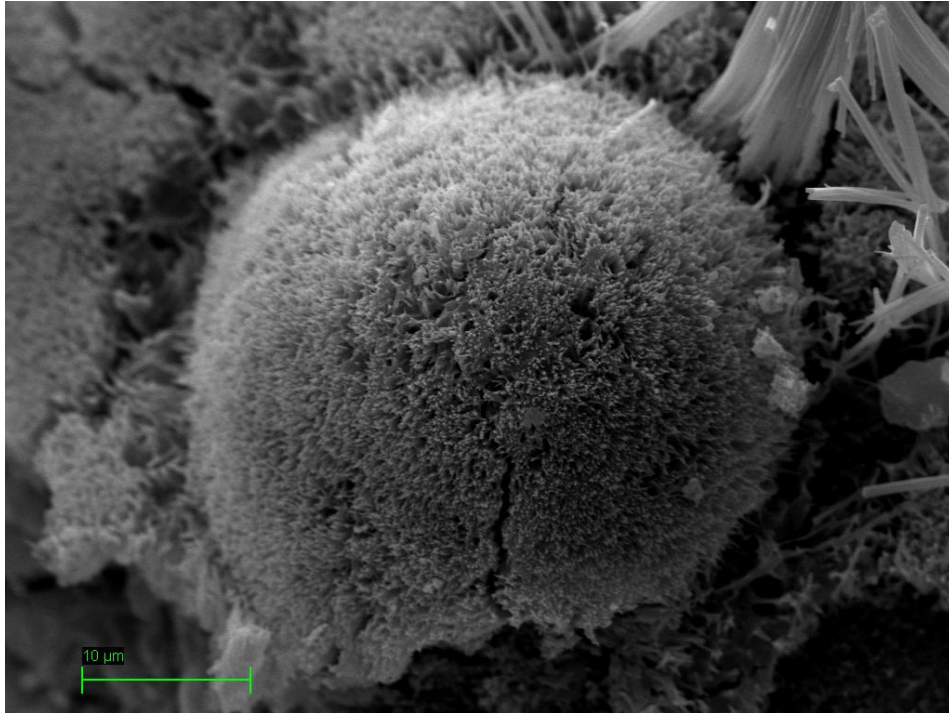
4,55 m sügavuselt pärit murdepinnaga proovi ülevaade on toodud joonisel 17. Proov oli valdavalt ühtlaseteraline ning terad olid üldjuhul kaetud tsemendikoorikuga. Võimalik oli eristada portlandiidikristalle ning tõenäoliselt etringiidi nõejaid kristalle (Joonis 18.). Samuti võis täheldada valdavalt kaltsiumi (üle 40%) ja räni (üle 10%) koostisega kerade ümberkristalliseerumist (Joonis 19.).



Joonis 17. Murdepinnaga proov 4,55 m sügavuselt

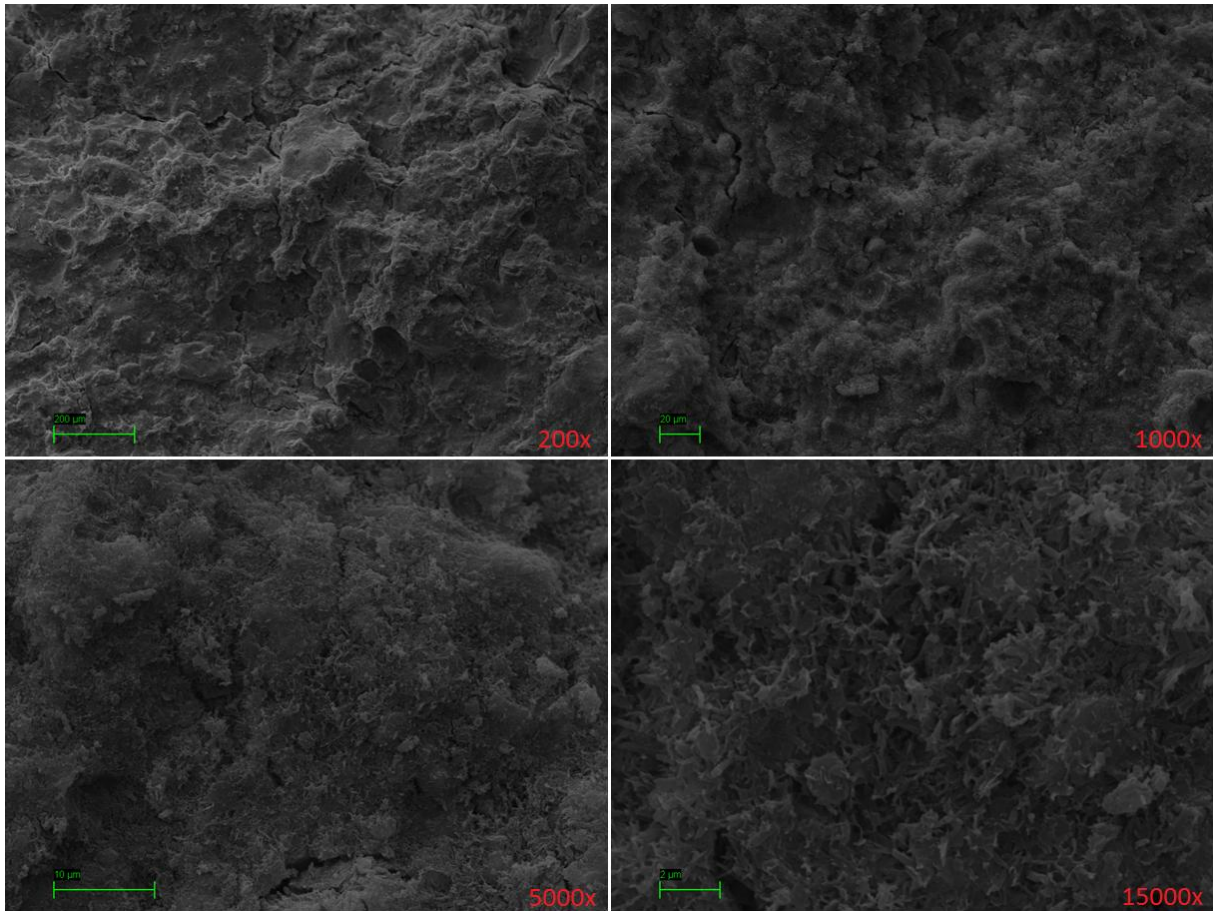


Joonis 18. Portlandiidikristall koos etringiinõeltega 4,55 m sügavusest proovist.

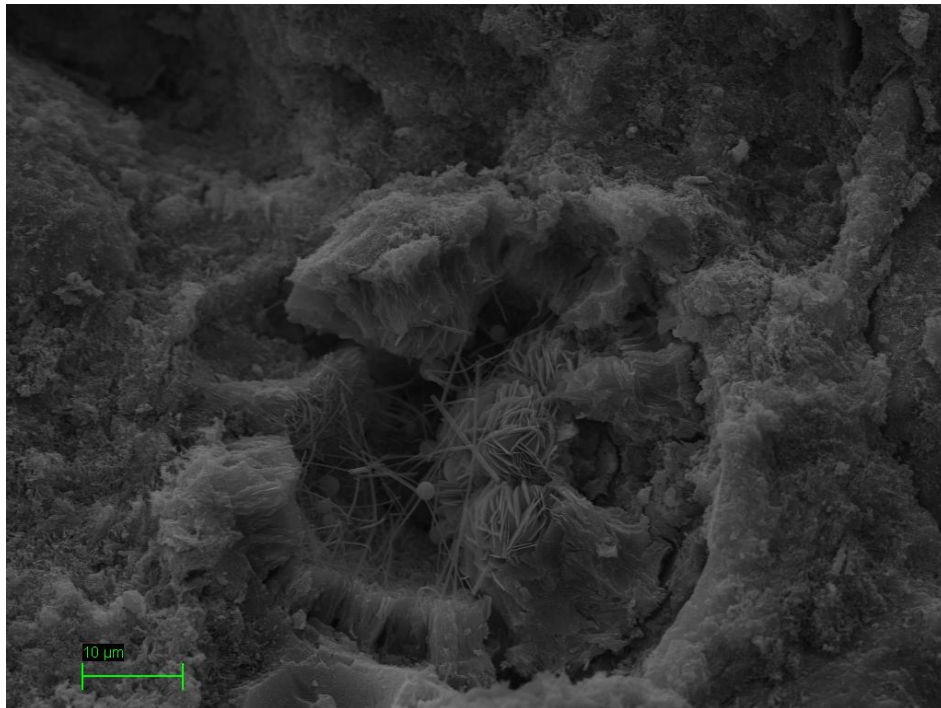


Joonis 19. Ca ja Si koostisega tera 4,55 meetri sügavuselt pärit proovis.

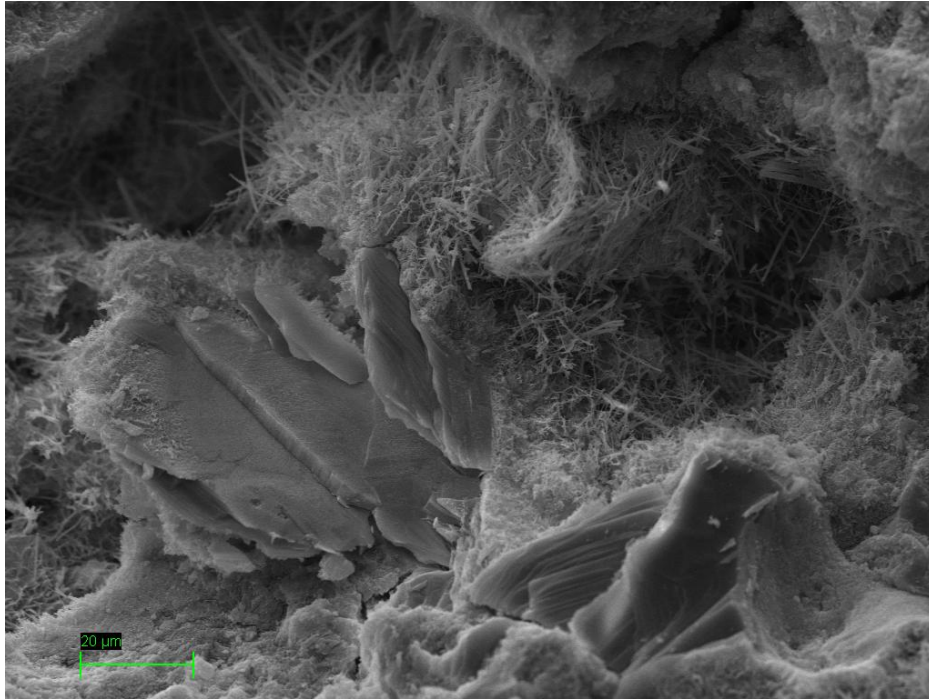
19,45 m sügavuselt pärit murdepinnaga proov oli valdavalt peeneteralise ühtlase koostisega, esinesid üksikud jämedamad terad (Joonis 20.). Esines rohkem tsemendikoorikuta terasid ning võis märgata ulatuslikumat ümberkristalliseerumist. Joonisel 21 on näha ulatuslikku ümberkristalliseerumist, plaatjad kristallid kera keskosas olid valdavalt Ca (üle 30%) ja Fe (üle 10%) koostisega kuid esineb ka mõni protsent väävlit, magneesiumit ja räni. Kera ääreala koostises oli Ca (40%), S (üle 10%) ning Fe (üle 5%) ja Al (5%). Mõne mikromeetrise läbimõõduga väikesed ümarad terad olid valdavalt Ca (üle 30%) ja Fe (15%) koostisega. Joonisel 22 nähtavad nõeljad kristallid olid valdavalt Ca (40%) ja S (üle 10%) koostisega. Suured plaatjad kristallid sisaldasid enamjaolt kaltsiumi (ligikaudu 90%).



Joonis 20. Murdepinnaga proov 19,45 m sügavuselt.

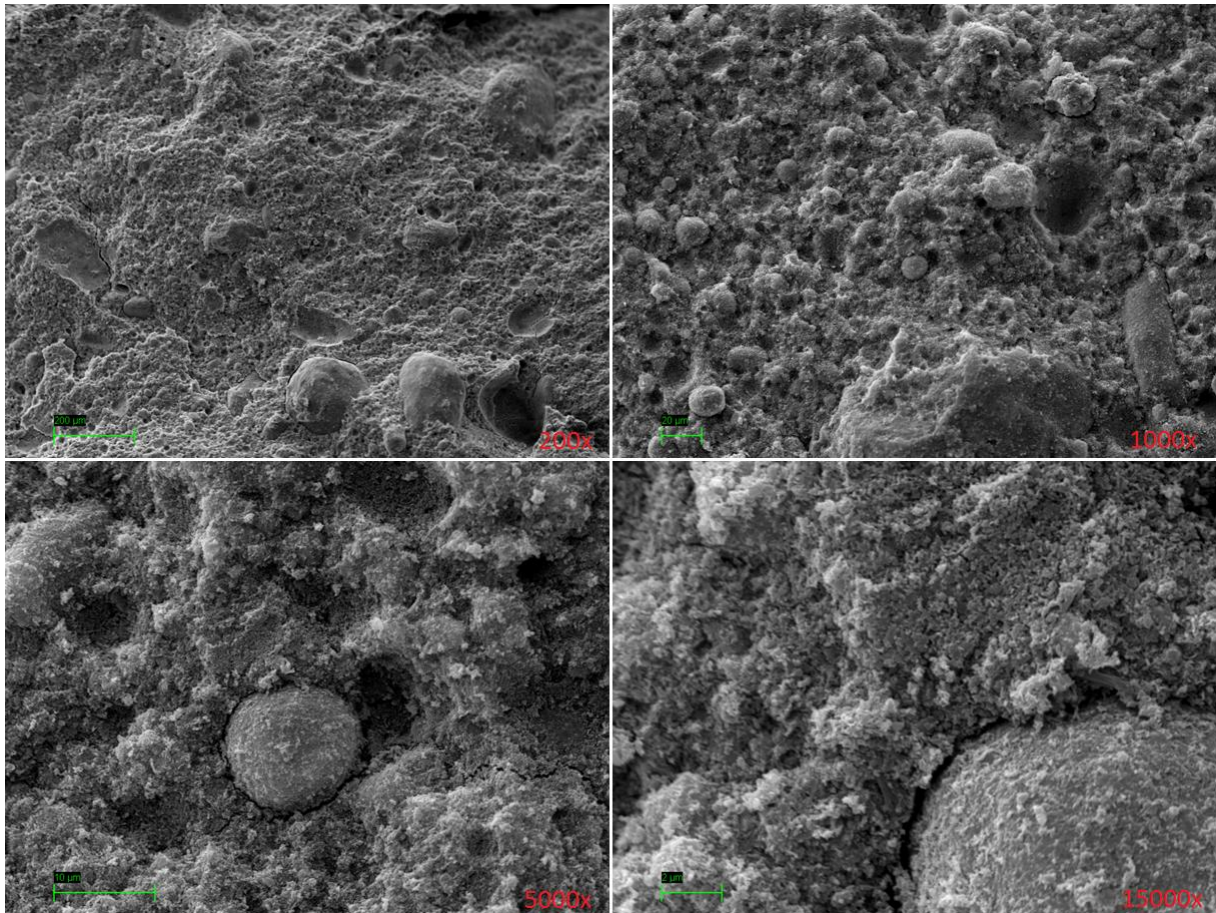


Joonis 21. Ümberkristalliseerumine 19,45 m sügavuselt pärit proovis.

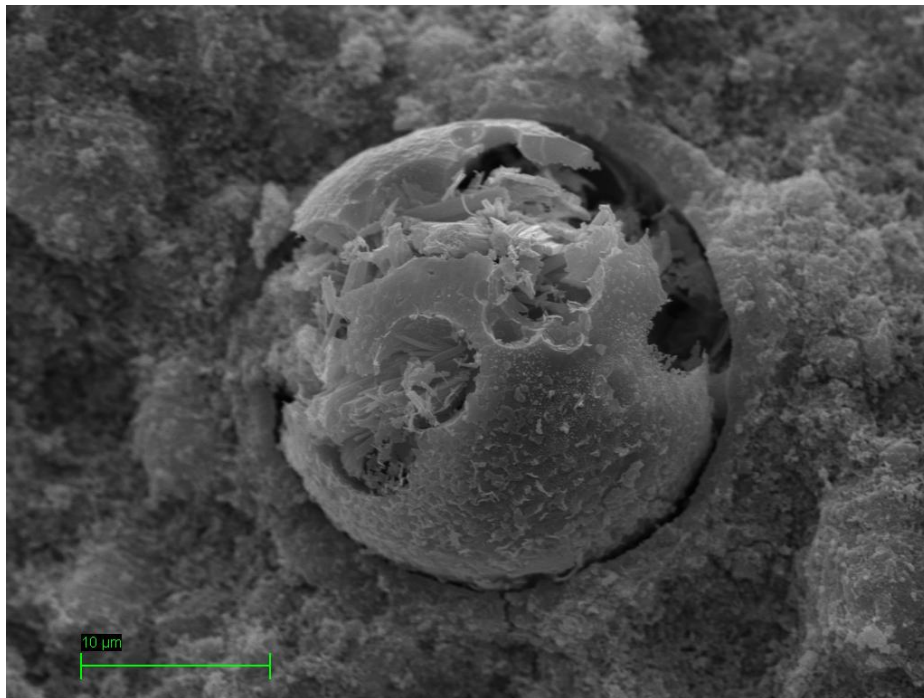


Joonis 22. Ümberkristalliseerumine 19,45 m sügavuselt pärit proovis.

33,8 meetri sügavuselt pärit murdepinnaga proovis esines õhukese valdavalt peeneteralise tsemendikihi all väga palju üldjuhul mõnekümne mikromeetrise läbimõõduga kerajaid terasid ning ka mõned üle 100 mikromeetrised terad (Joonis 23.). Ümberkristalliseerumist oli erinevalt lihvitud proovist üldjuhul tsemendikihi tõttu vähe märgata, üksiku näitena võib välja tuua joonisel 24 nähtava tera.



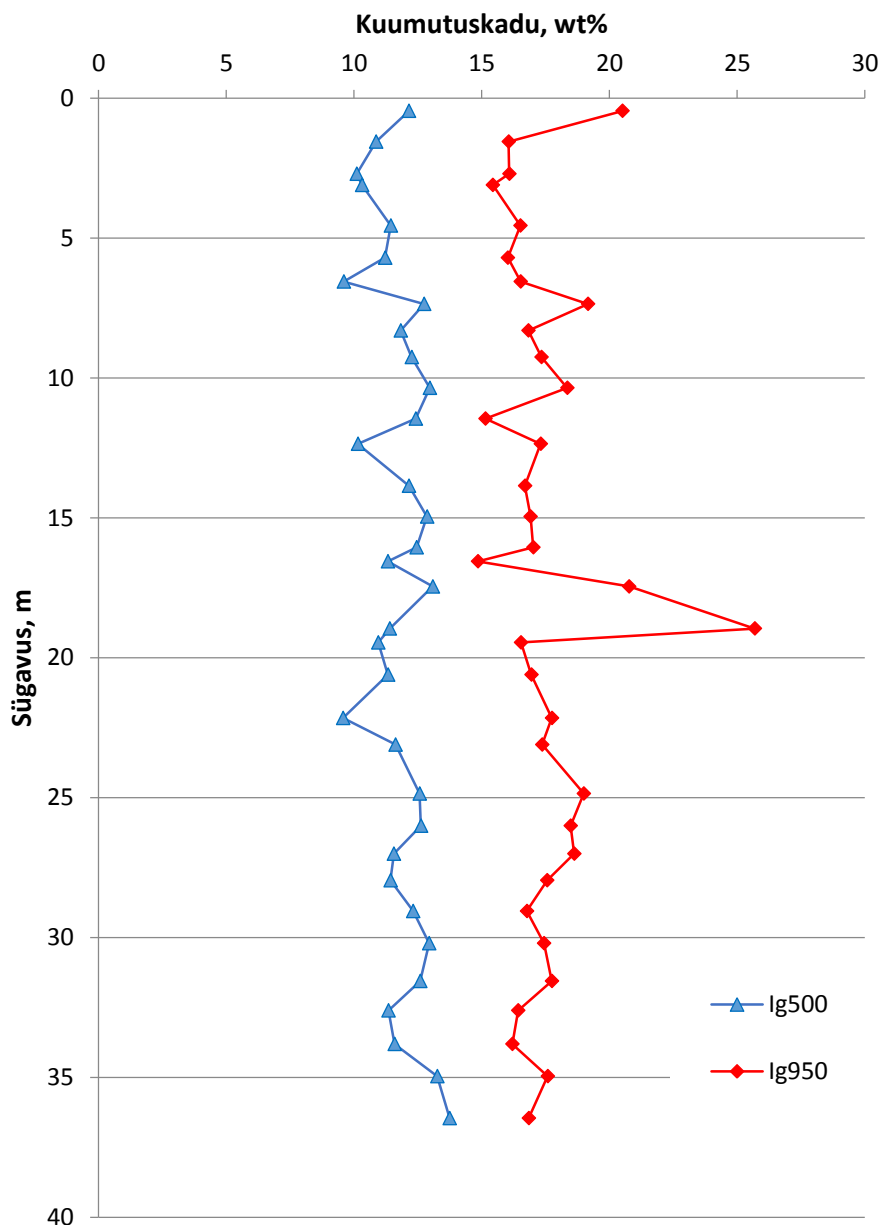
Joonis 23. Murdepinnaga proov 33,8 m sügavuselt.



Joonis 24. Lahustunud ja ümberkristalliseerunud kera 33,8 m sügavusel pärit proovis.

4.4 Kuumutuskadu

Joonisel 6 on kujutatud proovide massi vähenemist 500 °C juures ja summaarset kuumutuskadu pärast 950°C kuumutamist. Kuumutuskadod on uuritud proovides küllaltki ühtlased, 500°C juures varieeruvad tulemused 9,6% ja 13,7% vahel. Summaarne kuumutuskadu on maksimaalselt 25,7% ja minimaalselt 14,9%. Läbilõike keskmised väärtused on vastavalt 11,8% ja 17,5% (Tabel 7. ja joonis 25.).



Joonis 25. Kuumutuskadu proovides 500°C ja 950°C.

4.5 Munselli värviskaala

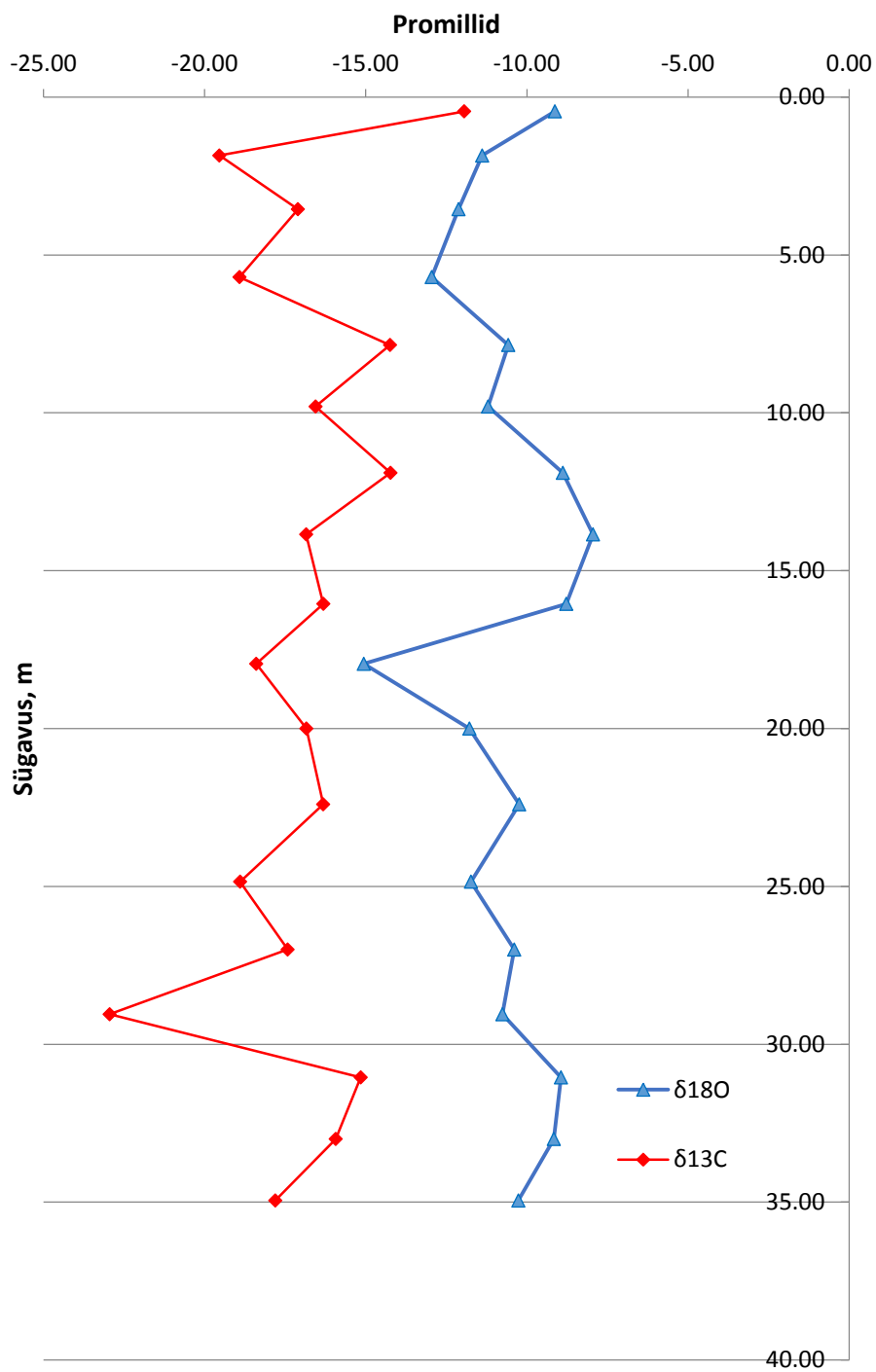
Munselli värviskaala järgi määratud tuhaplatoo proovide värvikoodid on toodud tabelis 1. Esines 5 valget proovi. Levinuim värvus proovides oli 19 prooviga beežikas helehall koodiga 7.5 YR 8/1. Sellele järgnesid 7 prooviga helehall koodiga gley 1 7/N ja 5 prooviga hall koodiga gley 1 6/N. Kaks esimest tumehalli proovi värvikoodiga gley 1 4/N olid läbilõikes kõige tumedamad ning olid pärit tõenäoliselt õlitööstusest.

Tabel 1. Tuhaplatoo proovide värvused.

| Sügavus, m | Värvikood | | Sügavus, m | Värvikood | |
|------------|-----------|---------|------------|-----------|-----|
| 0,45 | gley 1 | 4/N | 17,45 | gley 1 | 6/N |
| 1,55 | gley 1 | 4/N | 17,95 | gley 1 | 8/N |
| 1,85 | 7.5 YR | 8/1 | 18,95 | 7.5 YR | 8/1 |
| 2,70 | 7.5 YR | 8/1 | 19,45 | 7.5 YR | 8/1 |
| 3,10 | 7.5 YR | 8/1 | 20,00 | 7.5 YR | 8/1 |
| 3,55 | White | | 20,60 | 7.5 YR | 8/1 |
| 4,55 | 10 YR | 8/1 | 22,40 | 7.5 YR | 8/1 |
| 5,70 | 7.5 YR | 8/1 | 23,10 | 7.5 YR | 8/1 |
| 6,55 | 10 YR | 8/1 | 24,85 | 7.5 YR | 8/1 |
| 7,35 | gley 1 | 7/N | 26,00 | gley 1 | 7/N |
| 7,85 | gley 1 | 7/N | 27,00 | gley 1 | 7/N |
| 8,30 | gley 1 | 6/N+7/N | 27,95 | gley 1 | 6/N |
| 9,25 | 7.5 YR | 8/1 | 29,05 | White | |
| 9,80 | 7.5 YR | 8/1 | 30,20 | 7.5 YR | 8/1 |
| 10,35 | 7.5 YR | 8/1 | 31,05 | 7.5 YR | 8/1 |
| 11,45 | White | | 31,55 | 7.5 YR | 8/1 |
| 11,90 | gley 1 | 5/N | 32,60 | 7.5 YR | 8/1 |
| 12,35 | gley 1 | 6/N | 33,00 | gley 1 | 8/N |
| 13,85 | gley 1 | 6/N | 33,80 | White | |
| 14,95 | gley 1 | 7/N | 34,95 | 7.5 YR | 8/1 |
| 16,05 | gley 1 | 7/N | 36,45 | White | |
| 16,55 | gley 1 | 8/N | | | |

4.6 Stabiilsed isotoobid

Kõik analüüsitud tuhaplatoo proovid omasid negatiivset süsiniku ja hapniku stabiilsete isotoopide väärtust (Joonis 26.). Süsiniku isotoopide fraktsioneerumine ($\delta^{13}\text{C}$) tuvastati vahemikus -11,95 kuni -22,95 promilli ning aritmeetiline keskmine oli -16,97 ‰. Hapniku stabiilsete isotoopide fraktsioneerumine ($\delta^{18}\text{O}$) oli vahemikus -7,95 kuni -15,06 ‰ ning keskmine väärtus oli -10,63 ‰ (Tabel 8.).



Joonis 26. Hapniku ja stabiilsete isotoopide fraktsioneerumine.

5 Arutelu

5.1 Süsinikdioksiidi sidumine

Analüüsitud proovide mineraalse koostise põhjal on võimalik välja arvutada põlevkivituhas mineraliseeritud süsinikdioksiidi hulk. Analüüsitud tuhaproovides on CO₂ seotud valdavalt kaltsiidi ja vateriidi koostises, mis on mõlemad sama keemilise koostisega mineraalid (CaCO₃) ning molaarmassiga 100 g/mol. Arvestades, et süsinikdioksiidi molaarmass on 44 g/mol on võimalik mineraalidesse seotud CO₂ massiprotsent leida korrutates kaltsiidi ja vateriidi massiprotsent 0,44-ga. Eelnevalt tuleb aga mineraalide massist maha arvestada tuha ladustamiseelne kaltsiidisisaldus.

Arvutustes võib tuha ladustamiseelse mineraalse koostise lihtsustatult võrdsustada tolmpõletusega katelde omaga, kuna keevkihtkateldest pärit tuhka on ladustatud vaid mõned aastad ning selle osakaal kogu tuhast on väike.

Bityukova *et al.* (2010) andmetel on Eesti Elektriijaama tolmpõletuskatelde tuha ladustamiseelne kaltsiidisisaldus erinevates tuhafraktsioonides järgmine: koldetuhas 6,4%; ülekuumendi tuhas 3,3%; ökonomaiserit tuhas 4,4%; tsüklonituhas 4,2% ja elektrifiltrite tuhas 9,9-13,9%.

Erinevate tuhafraktsioonide protsentuaalne jaotus keskmises tuhas on järgnev: 39,3% kolde- ; 3,1% ülekuumendi- ; 4,7% ökonomaiserit- ; 32,2% tsükloni- ja vastavalt 13,5; 3,1 ja 0,7% kolme elektrifiltri tuhka (Ots 2006). Nende andmete alusel saab arvutada keskmise kaltsiidi sisalduse põlevkivituhas enne platoole ladustamist (Tabel 2.).

Tabel 2. Ladustamiseelne kaltsiidi sisaldus erinevates tuhafraktsioonides.

| | Kaltsiit, w% | Osakaal tuhas, % | Kaltsiit keskmises tuhas, w% |
|-------------------------|--------------|------------------|------------------------------|
| Kolle | 6,4 | 39,3 | 2,515 |
| Ülekuumendi | 15,2 | 3,1 | 0,471 |
| Ökonomaiser | 14,7 | 4,7 | 0,691 |
| Tsüklon | 4,2 | 32,2 | 1,352 |
| 1. Elektrifilter | 9,9 | 13,5 | 1,337 |
| 2. Elektrifilter | 11,2 | 3,1 | 0,347 |
| 3. Elektrifilter | 13,9 | 0,7 | 0,097 |
| | | Kokku: | 6,811 |

Lisaks ladustamiseelsele kaltsiidisisaldusele tuleb tuha süsinikdioksiidi sisalduse määramisel arvestada ka mitmeid teisi faktoreid, nagu algselt kuiva tuha massi suurenemist vee arvelt ja amorfsete faaside sisaldust.

Kuiva tuha süsinikdioksiidi sidumisvõimet hinnates tuleb arvestada selle ruumala ning massi suurenemisega reageerimisel vee ning CO₂-ga. Liira *et al.* (2009) andmetel on põlevkivituha teoreetiline veetarve 0,1-0,2 m³ ühe tonni kuiva tuha kohta. Peamised vettsiduvad reaktsioonid on CaO hüdratiseerumine portlandiidiks (Ca(OH)₂) ja anhüdridi (CaSO₄) hüdratiseerumine kipsiks (CaSO₄*2H₂O) ning seejärel ettringiidiks (3CaO*Al₂O₃*3CaSO₄*31.5H₂O). Pärast anhüdridi sidumist ettringiidiks hakkab portlandiidi ja vee juuresolekul amorfse faasi kristallisatsioonil tekkima hüdrokalumiit (kaltsium-alumiinaat hüdraat - 4CaO*Al₂O₃*13H₂O).

Röntgendifraktsiooni meetodil põlevkivituha mineraalset koostist analüüsidest tuleb arvestada määramata jäänud kristalset struktuuri mitteomavate amorfsete-klaasjate faasidega. Amorfsete faaside sisaldus varieerub tolmpõletustehnoloogia tuhafraktsioonides suurtes piirides, kasvades koldetuhast kuni tsükloni tuhani 27,3-37,8%-ni ning vähenedes elektrifiltrite tuhkades 28,3%-1,1%-ni. Keskmiselt on põlevkivituhas amorfset ainet ligikaudu 29% (Mõtsep *et al.* 2010).

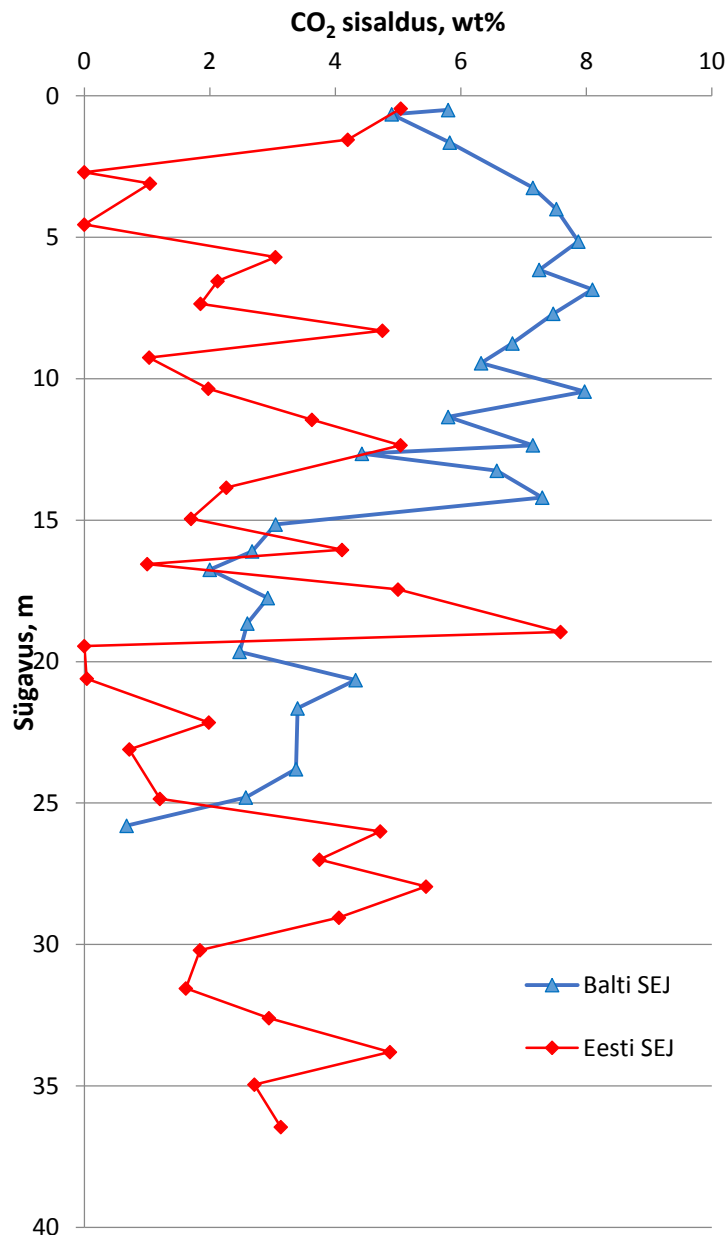
Eelnevaid faktoreid arvestades saab välja arvutada Eesti Soojuselektrijaama tuhaplatoolt võetud proovide süsinikdioksiidi sisaldus (Tabel 2.). Seotud CO₂ sisaldus varieerub läbilõikes 0-7,59%, keskmiselt oli proovides seotud 2,78% süsinikdioksiidi. Ühe tonni põlevkivituhasette kohta on analüüside põhjal seega seotud maksimaalselt kuni 75,9 kg CO₂-te, keskmiselt oli seotud aga vaid 27,8 kg CO₂-te. Maksimaalne tulemus läheb küllaltki hästi kokku Kuusik *et al.* (2001) poolt tehtud hinnangutega, mille järgi seob tonn põlevkivituha kuni 64,5 kg CO₂-te, proovide keskmine väärtus aga läheb kokku pigem Uibu *et al.* (2008) poolt läbiviidud uuringutega, mille kohaselt seotakse tonni tuhasette kohta tagasihoidlikumad 9-31 kg CO₂-te.

Tabel 3. Arvutatud CO₂ sisaldus Eesti SEJ tuhaplatoo proovides.

| Proovi sügavus, m | Kaltsiit | Vateriit | CaCO ₃ | CO ₂ , wt% |
|-------------------|--------------|-------------|-------------------|-----------------------|
| 0,45 | 21,64 | 4,15 | 25,79 | 5,04 |
| 1,55 | 19,00 | 3,61 | 22,61 | 4,20 |
| 2,7 | 4,32 | 2,33 | 6,65 | 0,00 |
| 3,1 | 7,19 | 3,55 | 10,74 | 1,05 |
| 4,55 | 5,14 | 1,59 | 6,73 | 0,00 |
| 5,7 | 9,49 | 8,78 | 18,27 | 3,05 |
| 6,55 | 11,76 | 3,04 | 14,80 | 2,12 |
| 7,35 | 10,12 | 3,66 | 13,77 | 1,85 |
| 8,3 | 17,89 | 6,80 | 24,69 | 4,75 |
| 9,25 | 5,44 | 5,26 | 10,70 | 1,03 |
| 10,35 | 9,88 | 4,36 | 14,24 | 1,98 |
| 11,45 | 11,97 | 8,49 | 20,46 | 3,63 |
| 12,35 | 21,87 | 3,91 | 25,78 | 5,04 |
| 13,85 | 12,46 | 2,87 | 15,32 | 2,26 |
| 14,95 | 7,72 | 5,48 | 13,21 | 1,70 |
| 16,05 | 16,48 | 5,79 | 22,27 | 4,11 |
| 16,55 | 4,28 | 6,30 | 10,58 | 1,00 |
| 17,45 | 21,23 | 4,39 | 25,63 | 5,00 |
| 18,95 | 31,83 | 3,54 | 35,38 | 7,59 |
| 19,45 | 3,41 | 1,22 | 4,63 | 0,00 |
| 20,6 | 5,21 | 1,74 | 6,95 | 0,04 |
| 22,15 | 12,84 | 1,44 | 14,27 | 1,98 |
| 23,1 | 5,96 | 3,55 | 9,50 | 0,72 |
| 24,85 | 6,19 | 5,15 | 11,34 | 1,20 |
| 26 | 17,68 | 6,88 | 24,56 | 4,72 |
| 27 | 13,15 | 7,76 | 20,91 | 3,75 |
| 27,95 | 20,60 | 6,71 | 27,31 | 5,45 |
| 29,05 | 12,50 | 9,58 | 22,08 | 4,06 |
| 30,2 | 6,71 | 7,03 | 13,74 | 1,84 |
| 31,55 | 7,08 | 5,81 | 12,89 | 1,62 |
| 32,6 | 9,90 | 7,98 | 17,88 | 2,94 |
| 33,8 | 17,26 | 7,88 | 25,14 | 4,87 |
| 34,95 | 12,01 | 5,00 | 17,01 | 2,71 |
| 36,45 | 10,01 | 8,58 | 18,59 | 3,13 |
| Keskmine: | 12,07 | 5,12 | 17,19 | 2,78 |

Eelnevalt Balti Soojuselektrijaama tuhaplatoolt võetud proovide analüüsid on aga näidanud, et põlevkivituhk on võimeline siduma palju rohkem süsihappegaasi (Leben, 2012). Kuuest puuraugust võetud proovide analüüsimine on näidanud, et tuhasettes on seotud keskmiselt vahemikus 54-90 kg CO₂-te ühe tonni tuha kohta. Neljas madalas, ligikaudu 10 m sügavuses, puuraugus oli keskmiselt seotud 90 kg süsinikioksiidi ning kahes sügavamas, vastavalt 32 m ja 26 m sügavuses, puuraugus keskmiselt 77 kg ning 54 kg CO₂-te ühe tonni põlevkivituha

kohta. Võrdlus Eesti Soojuselektrijaama tuhaplatoo läbilõikes ja Balti Soojuselektrijaama kuuenda puuraugu läbilõikes seotud süsinikdioksiidi vahel on toodud joonisel 27.



Joonis 27. Seotud CO₂ Eesti SEJ ja Balti SEJ võrdlus.

Balti Elektrijaama puuraugu läbilõikes seotud süsinikdioksiidis on näha selget trendi, kus pinnakihtides on näha seotud CO₂ kasvu ning kõrgemaid väärtusi ja seejärel kiiret langust alates ligikaudu 15 m sügavusest. Eesti Elektrijaama läbilõikes selged trendid puuduvad ning tulemused on väga varieeruvad. Erinevused seotud CO₂ hulgas on tingitud osaliselt tõenäoliselt põlevkivi ning seetõttu ka tuha koostise variatsioonidest. Eesti Elektrijaamas kasutatav põlevkivi pärineb põhiliselt maardla keskosas asuvatest maa-alustest kaevandustest,

Balti Elektriijaama põlevkivi pärineb aga maardla idaosas asuvast Narva karjäärist. Tinglikult on läbilõikes koos mineraloogiaga (Joonis 2.) võimalik eristada mitmeid lühemaid trende, mis võivad olla seotud ladustamise perioodilisusega. Tuha ladustamine on tõenäoliselt toimunud episoodidena, samas pole eelnevalt ladustatud tuhk jõudnud täielikult karbonaadistuda ja tsementeeruda, millele viitavad kõrgemad portlandiidi väärtused. Uue tuha ladustamisel on aga õhu juurdepääs katkenud ning seega ka CO₂ sidumine pidurdunud.

Tuha ladustamise episoodilisus antud läbilõikes võib olla osaliselt tingitud puuraugu asukohast tuhaplatool. Joonisel 28 on näha, et tuha hüdrauliline ladustamine platoole toimub selle edelapoolselt tammilt, analüüsitud puurauk asub aga kirdepoolsel tammil. Seepärast jõuab tuhaplato kirdepoolsesse otsa pigem väga peene tuhafraktsioon ning tuha ühtlaseks jaotumiseks ning tammi ehitamiseks tuleb see tõenäoliselt kaugemalt masinate abil kokku lükata, tingides nii tõenäoliselt episoodilise paksema tuhakihi ladustumise.



Joonis 28. Eesti SEJ tuhaplato aerofoto. Hübriidkaart: Maa-amet 2015.

Aastal 2014 tekkis Eesti Energia poolt põlevkivi põletamise tagajärjel ligikaudu 7,9 mln tonni põlevkivituhka ning õhku paiskus 12,8 mln tonni süsinikdioksiidi (Eesti Energia 2014). Arvestades, et tonn tuhka seob ligikaudu 27,8 kg CO₂-te, seotakse aasta jooksul tuhas keskmiselt 0,219 mln tonni süsinikdioksiidi, mis moodustab Eesti Energia aastastest CO₂ emissioonidest ligikaudu 1,7%.

5.2 Seotud süsinikdioksiidi päritolu

Teoreetiliselt peaks olema tuhaplatoodesse seotud CO₂ pärinema atmosfäärist, mis aeglaselt difundeerub platood moodustatavatesse setenditesse ning seotakse kaltsiidi-vateriidi koostisesse. Atmosfääri CO₂ $\delta^{13}\text{C}$ väärtus on -7 kuni -8‰ ning sellega tasakaalus tekkiva kaltsiidi $\delta^{13}\text{C}$ väärtus on ligikaudu 0‰. Samas on analüüsitud tuhaplatoo proovide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused tugevalt negatiivsed (-11,95 kuni -22,95‰), so vaesustunud ¹³C suhtes. Tüüpiliselt viitab nii negatiivne $\delta^{13}\text{C}$ väärtus orgaanilist päritolu süsiniku osalusele CO₂ allikana. Näiteks on C3 taimede süsiniku isotoopkoostis -20 - -30‰. Uuritud tuhaplatoole ladestatakse koos elektrijaamade tuhaga ka õlitööstuse tuhka, milles võib olla kuni 3% orgaanilist jääksüsiniku. Põhimõtteliselt on võimalik, et osa CO₂-st, mis tarbitakse karboniseerumise reaktsioonides pärineb just selle orgaanilise süsiniku aeroobsest lagunemisest, mis selgitaks ka settiva kaltsiidi/vateriidi isotoopkoostist. Paraku ei ole võimalik tuvastada seost tumedamate so õlitööstuse tuha kihtide paiknemise ning negatiivsemate karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste vahel (Tabel 4.). Täheldatav trend oli pigem vastupidine, 0,45 m sügavuselt pärit kõige tumedama proovi $\delta^{13}\text{C}$ väärtus oli kõige vähem negatiivne (-11,95‰) ning 29,05 m sügavuselt pärit kõige negatiivsema $\delta^{13}\text{C}$ väärtusega proov (-22,95‰) oli valge. Sellise trendi kohta kindlate järelduste tegemiseks tuleks aga viia läbi täiendavad analüüsid.

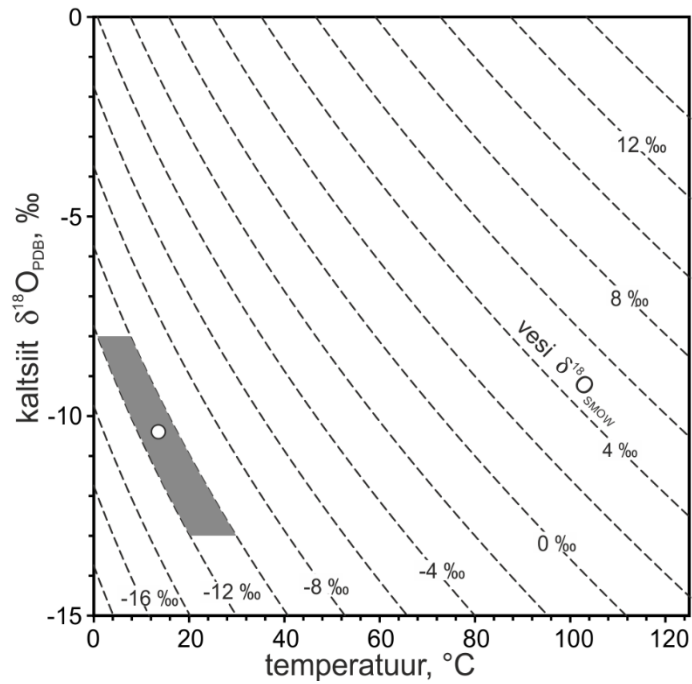
Seevastu võib oletada, et silmatorkavalt negatiivne süsiniku isotoopide koostis on põhjustatud kõrge pH-st tingitud süsiniku isotoopide kineetiline fraktsioneerumisest koos negatiivse atmosfäärse süsinikdioksiidi väärtusega (Fléhoc *et al.* 2006). Tsemendi-betooni ja lubimördi karboniseerumisel on täheldatud ebanormaalselt negatiivseid $\delta^{13}\text{C}$ väärtusi (nt Fléhoc *et al.* 2006). Lahustunud karbonaate sisaldava fluidi kiirel üleküllastumisel Ca²⁺-ioonidega omab settiv kaltsiumkarbonaat võrreldes tasakaaluliste tingimustega palju negatiivsemat $\delta^{13}\text{C}$ väärtust. Seejuures, mida kõrgem on ionide aktiivsus seda madalam/negatiivsem on tekkiva tahke karbonaadifaasi $\delta^{13}\text{C}$ väärtus. Sellised tingimused tekivad näiteks lahustunud karbonaate sisaldava fluidi kokkupuutel portlandiidi või tsemendifaaside geeliga (CSH), mis loovutavad lahustudes Ca²⁺-ioone ning tõstavad selle pH üle 12,5 (Létolle *et al.* 1992). Veelgi tugevamat negatiivset süsiniku isotoopide fraktsioneerumist on täheldatud ka keemilise murenemise tagajärjel betonehitiste külge moodustunud karbonaatsetes koorikutes ja stalaktiitides (Macleod *et al.* 1991; Krishnamurthy *et al.* 2003).

Tabel 4. Stabiilsete isotoopide väärtus kõrvutatult proovi värvikoodiga.

| Sügavus, m | d 13C/12C | d 18O/16O | Värvikood | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----|
| 0,45 | -11,95 | -9,13 | gley 1 | 4/N |
| 1,85 | -19,55 | -11,39 | 7.5 YR | 8/1 |
| 3,55 | -17,11 | -12,12 | White | |
| 5,70 | -18,92 | -12,95 | 7.5 YR | 8/1 |
| 7,85 | -14,25 | -10,58 | gley 1 | 7/N |
| 9,80 | -16,56 | -11,21 | 7.5 YR | 8/1 |
| 11,90 | -14,23 | -8,88 | gley 1 | 5/N |
| 13,85 | -16,85 | -7,95 | gley 1 | 6/N |
| 16,05 | -16,32 | -8,78 | gley 1 | 7/N |
| 17,95 | -18,40 | -15,06 | gley 1 | 8/N |
| 20,00 | -16,84 | -11,78 | 7.5 YR | 8/1 |
| 22,40 | -16,32 | -10,24 | 7.5 YR | 8/1 |
| 24,85 | -18,90 | -11,73 | 7.5 YR | 8/1 |
| 27,00 | -17,43 | -10,39 | gley 1 | 7/N |
| 29,05 | -22,95 | -10,76 | White | |
| 31,05 | -15,16 | -8,94 | 7.5 YR | 8/1 |
| 33,00 | -15,93 | -9,16 | gley 1 | 8/N |
| 34,95 | -17,81 | -10,26 | 7.5 YR | 8/1 |
| Keskmine | -16,97 | -10,63 | | |

Tuhaplatoo proovide negatiivsete $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste taga on tõenäoliselt madala temperatuuri ja kõrge pH tingimustes toimuv kineetiline fraktsioneerumine, mis toimub erineva isotoopkoostisega süsihappegaasi molekulide difusioonil veekeskonnast kaltsiumhüdroksiidil ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) asuvasse veekilesse (Fléhoc *et al.* 2006). Antud protsessi puhul on eelistatud kergema süsiniku isotoobiga (^{12}C) süsinikdioksiid. Kineetilise fraktsioneerumise tulemusena on settiva CaCO_3 isotoopkoostis võrreldes algse CO_2 -ga negatiivsem ligikaudu -10‰. Arvestades siinkohal atmosfäärse süsiniku $\delta^{13}\text{C}$ väärtust -7 kuni -8‰, on tulemus võrreldav tuhaplato keskmine $\delta^{13}\text{C}$ väärtustega (-16,97‰) Isotoopide väärtuste varieerumine läbilõikes aga on tõenäoliselt selgitatav pH kõikumisega tuhaplatool.

Erinevalt C-isotoopkoostisest näib karbonaatide O-isotoopkoostis tasakaaluline. Tuhaplatoosetetes määratud $\delta^{18}\text{O}$ väärtused (-7,95 kuni -15,06‰) vastavad kaltsiidi väljasettimisele madalatel-mõõdukatel temperatuuridel fluidist mille $\delta^{18}\text{O}$ koostis vastab Eesti keskmisele sademetevee isotoopkoostisele (-10 kuni 12‰) (Joonis 29).



Joonis 29. Settiva kaltsiidi hapnikuisotoopide koostis sõltuvalt temperatuurist ja veefluidi isotoopkoostisest.

6 Järeldused

Analüüsitud Eesti SEJ tuhaplatoo proovides seotud CO₂ kogused lähevad küllaltki hästi kokku eelnevate laboratoorselt läbiviidud katsetega, mille põhjal seob üks tonn põlevkivituhka 9-64 kg CO₂-te. Läbiviidud analüüside põhjal seob üks tonn põlevkivituhka keskmiselt 27,8 kg süsinikdioksiidi, seotud CO₂ väärtused varieerusid proovides vahemikus 0 kuni 75,9 kg ühe tonni põlevkivi kohta. Madalad seotud süsinikdioksiidi väärtused ja kõrgemad portlandiidi väärtused osades proovides viitavad, et tõenäoliselt on tuha ladustamine toimunud episoodidena, samas pole eelnevalt ladustatud tuhk jõudnud täielikult karbonaadistuda ja tsementeeruda. Uue tuha ladustamisel on aga õhu juurdepääs ning CO₂ pidurdunud.

Võib suure tõenäosusega väita, et tuhasettes valdavalt kaltsiidi ja vateriidi koostises seotud süsinikdioksiid on atmosfäärse päritoluga ning tuhaplatoo kõrge pH-ga keskkonnas ei toimu aeroobset õlitööstuse jääksüsiniku lagundamist. Negatiivsed $\delta^{13}\text{C}$ (keskmiselt -16,97‰) väärtused tuhaplatoo proovides on tingitud kõrge pH-ga ning Ca²⁺-ioonide üleküllastatusega kaasnevast kineetilisest fraktsioneerumisest. Negatiivse kineetilise fraktsioneerumise tagajärjel langeb settiva CaCO₃ $\delta^{13}\text{C}$ väärtus ligikaudu 10‰, arvestades sellele juurde atmosfäärse $\delta^{13}\text{C}$ väärtuse (-7 kuni -8‰) jõuamegi ligikaudu mõõdetud tulemusteni. Tuginedes väljatoodud asjaoludele võib väita, et tuhaplatool valdavalt kaltsiidis ja vateriidis seotud CO₂ on suure tõenäosusega atmosfäärse päritoluga.

Sequestration of CO₂ in Eesti SEJ oil shale ash plateau sediments

Kristjan Leben

Summary

The aim of this thesis was to investigate the amount of CO₂ bound in minerals on the ash plateau and to study the origin of CO₂ involved in carbonation of oil shale ash. According to the results, carbon dioxide bound by ash falls in line with previous estimates of 9-64 kg per tonne of oil shale ash. On average 27,8 kg of CO₂ was bound in ash plateau sediments ranging from 0 to 75,9 kg per tonne of oil shale ash. It is highly likely that low carbonization in some samples is due to the location of the analyzed section at the margin of the ash plateau where episodically thicker piles of sediment are built up thus making it less permeable to air and CO₂.

The carbon isotope fractionation in oil shale ash with negative $\delta^{13}\text{C}$ values (-16,97‰ on average) is likely due to kinetic fractionation caused by oversaturation of Ca²⁺ ions combined with high pH values which are achieved in solution in equilibrium with portlandite that is highly abundant in hydrated original ash. The negative kinetic fractionation lowers the composition of CaCO₃ sediments by about 10‰ in addition to the atmospheric values of about -7 to -8‰, which fits well with measured values. No evidence was found for aerobic decomposition of residual carbon that can make up up to 3% in the layers composed of oil shale retorting ash. All found evidence supports that CO₂ bound in oil shale ash is of atmospheric origin.

7 Tänuavaldused

Suured tänud Kalle Kirsimäele käesoleva töö juhendamise eest ning tänud ka Riho Mõtlepale, Peeter Somelarile ja Jaan Aruväljale abi eest analüüside läbiviimisel. Tänan lisaks ka kõiki teisi, kes selle töö valmimisele kaasa aitasid.

8 Kasutatud kirjanduse loetelu

Kõik lingid töötasid 18.05.2015 seisuga.

- Bitjukova, L., Mõtsep, R., Kirsimäe, K. 2010. Composition of pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler oil shale ashes in Narva Thermal Power Plants, Estonia. *Oil Shale*, 27, (4), 339-353.
- Eesti Energia Aastaaruanne 2014. https://www.energia.ee/-/doc/10187/pdf/concern/annual_report_2014_est.pdf
- Fléhoc C., Girard J.-P., Piantone P., Bodénan F. 2006. Stable isotope evidence for the atmospheric origin of CO₂ involved in carbonation of MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry* 21, 2037–2048.
- IPCC 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp. ISBN-13 978-0-521-86643-9.
- IPCC 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp. ISBN 978-0-521-88009-1
- IPCC 2014. Climate Change 2014: Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp. ISBN 978-92-9169-143-2.
- Kallaste, T., Liik, O., Ots, A. 1999. Possible energy sector trends in Estonia. Context of Climate Change. Stockholm Environment Institute Tallinn Centre: Tallinn, p 180.
- Kiehl, J. T., Trenberth, K. E. 1997. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society* 78 (2): 197–208.

- Krishnamurthy, R.V., Schmitt, D., Atekwana, E.A., Baskaran, M. 2003. Isotopic investigations of carbonate growth on concrete structures. *Appl. Geochem.* 18, 435–444.
- Kuusik, R., Uibu, M., Kirsimäe, K. 2005. Characterization of oil shale ashes formed at industrial-scale CFBC boilers. *Oil Shale*, 22 (4S), 407-419.
- Kuusik, R., Veskimäe, H., Kaljuvee, T., Parts, O. 2001. Carbon dioxide binding in the heterogeneous systems formed by combustion of oil shale 1. Carbon dioxide binding at oil shale ash deposits. *Oil Shale* 2001, 18, (2), 109-122.
- Leben, K. 2012. Süsinikdioksiidi mineralisatsioon põlevkivituhas. Bakalaureusetöö. Tartu Ülikool, Tartu.
- Létolle R., Gégout P., Rafai N., Revertegat E. 1992. Stable isotopes of carbon and oxygen for the study of carbonation/decarbonation processes in concretes. *Cement and Concrete Research* 22, 235-240.
- Liira, M., Kirsimäe, K., Kuusik, R., Mõtlep, R. 2009. Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions. *Fuel*, 88 (4), 712-718.
- Macleod, G., Fallick, A.E., Hall, A.J. 1991. The mechanism of carbonate growth on concrete structures, as elucidated by carbon and oxygen isotope analyses. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)* 86, 335–343.
- Mõtlep, R.; Sild, T.; Puura, E.; Kirsimäe, K. 2010. Composition, diagenetic transformation and alkalinity potential of oil shale ash sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 184, 567-573.
- NOAA/ESRL 2015. Dr. Pieter Tans (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) and Dr. Ralph Keeling, Scripps Institution of Oceanography (scrippsco2.ucsd.edu/).
- Oates J. A. H. 1998. *Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses.* ISBN 3-527-29527-5.
- Ots A. 2006. *Põlevkivi põletustehnika.* Tallinna Raamatutrükikoda, Tallinn, p. 768. ISBN 9985-894-74-X

Schmidt, G. A., Ruedy R. A., Miller R. L., Lacis A. A. 2010. The attribution of the present-day total greenhouse effect. *J. Geophys. Res.*, 115, D20106, doi:10.1029/2010JD014287.

Shogenova, A., Shogenov, K., Pomeranceva, R., Nulle, I., Neele, F., Hendriks, C. 2011. Economic modelling of the capture–transport–sink scenario of industrial CO₂ emissions: the Estonian–Latvian cross-border case study. *Energy Procedia* 4, 2385-2392.

Uibu, M., Kuusik, R., Veskimäe, H. 2008. Seasonal binding of atmospheric CO₂ by oil shale ash. *Oil Shale*, 25, (2), 254-266.

Lisa 1. Algandmed

Tabel 5. Proovide mineraalne koostis massiprotsentides.

| Sülgavus, m | Kvarts | Belit | K-päevakivi | Periklass | Portlandit | Etringit | Hüdrokalumiit | Brusit | Arkanit | Akermanit | Vollastonit | Vaterit | Hematit | Muskovit | Mervnit | Kaltsiit | Maghemit | Katoit | Kips |
|-------------|--------|-------|-------------|-----------|------------|----------|---------------|--------|---------|-----------|-------------|---------|---------|----------|---------|----------|----------|--------|------|
| 0,45 | 15,2 | 3,5 | 11,7 | 1,9 | 0,8 | 8,9 | 6,8 | 0,3 | 4,3 | 2,4 | 5,7 | 4,2 | 0,3 | 4,0 | 0,8 | 21,6 | 1,0 | 2,7 | 3,8 |
| 1,55 | 20,0 | 4,3 | 15,4 | 2,9 | 0,5 | 0,5 | 2,9 | 0,0 | 4,4 | 2,1 | 7,2 | 3,6 | 0,0 | 6,2 | 2,4 | 19,0 | 1,3 | 3,2 | 4,2 |
| 1,85 | 11,0 | 13,4 | 2,8 | 3,0 | 15,4 | 0,0 | 4,0 | 1,0 | 1,3 | 4,9 | 8,4 | 5,0 | 0,3 | 7,5 | 0,3 | 10,0 | 0,5 | 5,6 | 5,6 |
| 2,70 | 3,6 | 9,2 | 3,2 | 2,8 | 18,2 | 9,4 | 3,8 | 3,0 | 1,0 | 6,8 | 6,9 | 2,3 | 0,3 | 11,5 | 5,9 | 4,3 | 0,8 | 3,5 | 3,5 |
| 3,10 | 3,1 | 8,0 | 2,5 | 2,1 | 17,1 | 12,3 | 1,8 | 2,9 | 2,0 | 5,4 | 7,5 | 3,5 | 0,2 | 10,2 | 5,1 | 7,2 | 1,0 | 4,2 | 3,6 |
| 3,55 | 7,5 | 11,0 | 2,3 | 3,0 | 12,3 | 10,0 | 3,6 | 1,9 | 3,6 | 4,3 | 7,0 | 5,2 | 0,2 | 6,5 | 7,9 | 4,3 | 0,7 | 5,1 | 3,8 |
| 4,55 | 1,4 | 8,6 | 3,8 | 1,9 | 23,9 | 0,0 | 0,7 | 4,5 | 1,9 | 11,6 | 6,9 | 1,6 | 0,5 | 12,7 | 4,4 | 5,1 | 0,8 | 5,8 | 3,9 |
| 5,70 | 10,3 | 12,0 | 6,4 | 2,0 | 7,5 | 0,2 | 0,6 | 1,0 | 6,7 | 3,9 | 9,8 | 8,8 | 0,4 | 5,4 | 3,7 | 9,5 | 1,1 | 6,6 | 4,4 |
| 6,55 | 5,2 | 7,7 | 1,7 | 2,1 | 15,4 | 1,2 | 2,0 | 3,8 | 3,8 | 9,6 | 7,1 | 3,0 | 0,2 | 8,9 | 7,0 | 11,8 | 0,8 | 5,0 | 3,7 |
| 7,35 | 3,6 | 7,2 | 2,3 | 0,1 | 6,1 | 11,0 | 3,3 | 4,2 | 3,3 | 10,5 | 9,7 | 3,7 | 0,0 | 7,8 | 0,8 | 10,1 | 1,5 | 10,4 | 4,5 |
| 7,85 | 3,8 | 8,2 | 2,8 | 0,3 | 5,8 | 1,3 | 5,9 | 3,7 | 2,5 | 13,6 | 7,7 | 4,3 | 0,0 | 7,9 | 6,3 | 8,3 | 0,9 | 13,2 | 3,6 |
| 8,30 | 10,1 | 7,4 | 6,3 | 1,0 | 0,8 | 0,0 | 0,6 | 1,6 | 5,7 | 4,3 | 9,4 | 6,8 | 0,7 | 7,3 | 0,3 | 17,9 | 1,5 | 13,9 | 4,4 |
| 9,25 | 1,2 | 11,0 | 3,5 | 0,6 | 3,6 | 1,3 | 2,1 | 5,3 | 4,0 | 9,7 | 11,4 | 5,3 | 0,4 | 10,0 | 4,9 | 5,4 | 1,6 | 14,4 | 4,1 |
| 9,80 | 3,1 | 10,4 | 1,8 | 0,3 | 3,3 | 0,0 | 3,8 | 5,6 | 3,3 | 9,6 | 11,4 | 5,5 | 0,1 | 9,6 | 6,2 | 9,5 | 0,8 | 11,0 | 4,8 |
| 10,35 | 4,5 | 9,1 | 2,5 | 0,3 | 3,1 | 8,9 | 2,1 | 4,1 | 5,8 | 8,9 | 10,3 | 4,4 | 0,6 | 8,4 | 4,1 | 9,9 | 1,3 | 8,9 | 3,1 |
| 11,45 | 13,0 | 8,6 | 2,9 | 2,2 | 1,1 | 21,4 | 2,1 | 0,2 | 6,4 | 3,1 | 8,0 | 8,5 | 0,1 | 3,2 | 0,2 | 12,0 | 1,2 | 3,7 | 2,2 |
| 11,90 | 16,1 | 4,3 | 12,3 | 0,9 | 0,2 | 24,2 | 3,7 | 0,5 | 1,8 | 0,6 | 4,4 | 2,1 | 0,0 | 8,1 | 0,3 | 16,4 | 1,2 | 1,5 | 1,4 |
| 12,35 | 19,4 | 4,7 | 14,0 | 1,6 | 0,5 | 0,3 | 2,0 | 0,9 | 6,2 | 1,7 | 7,4 | 3,9 | 0,4 | 7,2 | 0,2 | 21,9 | 1,6 | 2,6 | 3,3 |
| 13,85 | 22,5 | 5,3 | 19,2 | 1,4 | 0,6 | 0,4 | 5,9 | 0,0 | 3,0 | 0,1 | 8,6 | 2,9 | 0,4 | 9,1 | 0,2 | 12,5 | 1,6 | 2,5 | 3,8 |
| 14,95 | 12,7 | 5,8 | 12,7 | 1,0 | 0,6 | 23,8 | 7,8 | 0,1 | 0,7 | 1,0 | 8,5 | 5,5 | 0,7 | 5,7 | 0,3 | 7,7 | 1,7 | 2,1 | 1,6 |
| 16,05 | 18,5 | 4,8 | 14,8 | 2,1 | 0,4 | 11,7 | 3,6 | 0,0 | 1,8 | 1,7 | 6,4 | 5,8 | 0,4 | 5,0 | 1,2 | 16,5 | 1,9 | 1,8 | 1,6 |
| 16,55 | 10,8 | 7,7 | 12,1 | 1,5 | 0,6 | 27,7 | 11,4 | 0,0 | 1,0 | 1,2 | 9,0 | 6,3 | 1,0 | 2,5 | 0,7 | 4,3 | 1,1 | 1,1 | 0,3 |
| 17,45 | 12,0 | 7,5 | 5,5 | 1,5 | 2,4 | 5,5 | 10,3 | 0,0 | 4,7 | 3,0 | 8,0 | 4,4 | 0,3 | 4,2 | 0,2 | 21,2 | 0,4 | 4,0 | 3,9 |
| 17,95 | 5,7 | 9,3 | 1,1 | 0,8 | 0,7 | 14,1 | 7,9 | 0,8 | 1,0 | 4,1 | 7,9 | 4,6 | 0,1 | 3,4 | 1,4 | 27,1 | 1,1 | 0,0 | 0,8 |
| 18,95 | 3,0 | 5,2 | 2,0 | 0,4 | 0,7 | 21,4 | 6,7 | 1,5 | 0,6 | 2,2 | 6,2 | 3,5 | 0,3 | 3,9 | 0,9 | 31,8 | 0,5 | 3,2 | 1,8 |
| 19,45 | 0,1 | 8,3 | 3,3 | 0,7 | 9,2 | 29,6 | 2,3 | 4,7 | 1,4 | 4,8 | 7,1 | 1,2 | 0,2 | 7,6 | 4,0 | 3,4 | 1,4 | 4,2 | 1,5 |
| 20,00 | 2,0 | 9,3 | 1,5 | 0,7 | 10,9 | 27,7 | 3,0 | 3,9 | 0,1 | 6,6 | 8,0 | 1,8 | 0,3 | 10,9 | 4,1 | 3,8 | 0,8 | 3,3 | 1,4 |
| 20,60 | 2,8 | 10,3 | 2,8 | 1,1 | 20,8 | 0,0 | 0,9 | 4,7 | 3,7 | 9,3 | 9,7 | 1,7 | 0,3 | 12,5 | 4,8 | 5,2 | 0,8 | 4,5 | 4,0 |
| 22,15 | 0,8 | 12,2 | 1,5 | 0,5 | 17,6 | 0,0 | 0,6 | 5,0 | 2,3 | 10,4 | 8,0 | 1,4 | 0,2 | 11,9 | 3,4 | 12,8 | 1,2 | 6,0 | 4,0 |
| 22,40 | 1,8 | 10,3 | 0,3 | 0,6 | 18,1 | 0,0 | 1,2 | 4,5 | 0,8 | 13,5 | 10,2 | 1,9 | 0,0 | 13,4 | 4,6 | 7,8 | 0,9 | 6,0 | 4,0 |
| 23,10 | 2,5 | 11,1 | 0,2 | 0,9 | 24,1 | 0,0 | 2,4 | 3,3 | 2,4 | 11,9 | 8,9 | 3,5 | 0,0 | 9,8 | 3,3 | 6,0 | 1,0 | 4,0 | 4,8 |
| 24,85 | 2,4 | 10,1 | 2,6 | 0,7 | 11,5 | 0,5 | 3,0 | 4,6 | 3,2 | 7,1 | 6,7 | 5,1 | 0,1 | 12,4 | 5,4 | 6,2 | 1,8 | 12,8 | 4,0 |
| 26,00 | 6,6 | 9,2 | 2,6 | 1,6 | 1,5 | 1,0 | 3,3 | 2,7 | 5,9 | 5,4 | 9,3 | 6,9 | 0,1 | 9,0 | 2,7 | 17,7 | 1,8 | 8,7 | 4,0 |
| 27,00 | 5,2 | 11,6 | 4,5 | 1,0 | 7,0 | 0,0 | 1,9 | 2,2 | 4,9 | 5,1 | 10,7 | 7,8 | 0,0 | 9,0 | 2,0 | 13,2 | 1,4 | 8,1 | 4,4 |
| 27,95 | 14,6 | 9,5 | 8,6 | 2,3 | 0,7 | 0,0 | 2,8 | 0,9 | 6,9 | 2,1 | 10,5 | 6,7 | 0,0 | 5,5 | 0,0 | 20,6 | 1,1 | 3,3 | 3,8 |
| 29,05 | 8,4 | 14,0 | 3,7 | 1,3 | 3,0 | 0,0 | 5,0 | 1,7 | 8,1 | 5,5 | 9,2 | 9,6 | 0,0 | 6,8 | 0,1 | 12,5 | 0,8 | 7,6 | 2,6 |
| 30,20 | 0,4 | 9,2 | 6,1 | 1,1 | 13,5 | 0,7 | 9,1 | 2,5 | 1,8 | 9,7 | 5,2 | 7,0 | 0,0 | 14,5 | 2,7 | 6,7 | 0,3 | 4,9 | 3,1 |
| 31,05 | 1,1 | 13,4 | 0,1 | 1,1 | 17,5 | 0,0 | 0,0 | 5,2 | 2,3 | 12,8 | 11,0 | 3,2 | 0,0 | 11,9 | 4,9 | 7,2 | 0,3 | 4,9 | 3,1 |
| 31,55 | 0,3 | 10,2 | 5,8 | 0,5 | 12,5 | 0,2 | 0,6 | 4,6 | 3,5 | 8,2 | 7,9 | 5,8 | 0,0 | 14,4 | 4,4 | 7,1 | 1,7 | 9,1 | 3,0 |
| 32,60 | 2,0 | 11,8 | 4,5 | 1,5 | 10,4 | 0,1 | 0,0 | 4,2 | 4,8 | 6,5 | 8,8 | 8,0 | 0,2 | 11,4 | 3,8 | 9,9 | 1,4 | 8,4 | 2,6 |
| 33,00 | 4,0 | 12,0 | 2,7 | 1,6 | 4,9 | 1,2 | 0,0 | 2,9 | 6,0 | 5,3 | 13,1 | 9,5 | 0,1 | 9,0 | 1,9 | 13,6 | 0,5 | 8,9 | 3,0 |
| 33,80 | 8,4 | 12,9 | 6,2 | 2,0 | 2,5 | 0,0 | 0,0 | 2,0 | 8,3 | 6,1 | 13,4 | 7,9 | 0,0 | 2,2 | 0,2 | 17,3 | 1,1 | 8,1 | 5,3 |
| 34,95 | 4,7 | 8,3 | 3,3 | 0,0 | 1,0 | 18,9 | 3,9 | 2,0 | 5,1 | 5,8 | 9,0 | 5,0 | 0,2 | 4,8 | 2,7 | 12,0 | 1,2 | 8,0 | 3,9 |
| 36,45 | 7,3 | 14,4 | 9,5 | 2,4 | 2,9 | 0,0 | 2,9 | 0,3 | 10,7 | 5,7 | 16,0 | 8,6 | 0,0 | 1,9 | 0,3 | 10,0 | 0,7 | 3,3 | 3,2 |
| Keskmine | 7,11 | 9,15 | 5,35 | 1,35 | 7,52 | 6,71 | 3,36 | 2,43 | 3,70 | 6,09 | 8,72 | 4,94 | 0,22 | 8,07 | 2,75 | 11,78 | 1,09 | 5,90 | 3,36 |

Tabel 6. Proovide keemiline koostis massiprotsentides.

| Sügavus, m | Na2O | MgO | Al2O3 | SiO2 | P2O5 | SO3 | Cl | K2O | CaO | TiO2 | MnO | Fe2O3 | Ni | Zn | Br | Rb | Sr | Zr | Ba | Pb |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,45 | 0,061 | 3,068 | 5,826 | 31,066 | 0,101 | 3,480 | 0,134 | 3,250 | 28,386 | 0,388 | 0,043 | 3,541 | 0,004 | 0,009 | 0,009 | 0,015 | 0,022 | 0,010 | 0,058 | 0,012 |
| 1,55 | 0,072 | 3,125 | 7,068 | 35,911 | 0,116 | 3,766 | 0,144 | 4,121 | 25,272 | 0,431 | 0,043 | 3,714 | 0,006 | 0,010 | 0,010 | 0,022 | 0,020 | 0,009 | 0,057 | 0,012 |
| 2,7 | 0,020 | 5,386 | 3,690 | 20,385 | 0,134 | 7,157 | 0,127 | 0,928 | 43,041 | 0,230 | 0,049 | 2,709 | 0,002 | 0,006 | 0,010 | 0,008 | 0,025 | | | 0,010 |
| 3,1 | 0,034 | 5,100 | 3,557 | 19,563 | 0,125 | 7,420 | 0,081 | 1,488 | 44,009 | 0,261 | 0,053 | 2,825 | 0,002 | 0,007 | 0,005 | 0,004 | 0,026 | | 0,008 | |
| 4,55 | 0,034 | 5,456 | 3,248 | 18,616 | 0,128 | 5,617 | 0,070 | 1,563 | 45,775 | 0,208 | 0,061 | 2,650 | 0,009 | 0,002 | 0,014 | 0,026 | | | | |
| 5,7 | 0,052 | 2,707 | 5,551 | 29,696 | 0,110 | 4,361 | 0,137 | 3,551 | 34,018 | 0,357 | 0,061 | 3,186 | 0,004 | 0,025 | 0,011 | 0,021 | 0,022 | 0,008 | 0,053 | 0,022 |
| 6,55 | 0,021 | 5,315 | 3,486 | 18,910 | 0,109 | 11,079 | 0,131 | 0,823 | 40,550 | 0,216 | 0,051 | 2,727 | | 0,008 | 0,013 | 0,011 | 0,026 | | | |
| 7,35 | 0,017 | 5,639 | 3,630 | 21,484 | 0,110 | 7,323 | 0,129 | 0,720 | 38,969 | 0,232 | 0,052 | 2,482 | 0,002 | 0,005 | 0,012 | 0,011 | 0,021 | | | |
| 8,3 | 0,059 | 3,225 | 5,502 | 32,088 | 0,105 | 3,474 | 0,129 | 3,240 | 31,393 | 0,378 | 0,053 | 3,426 | 0,004 | 0,012 | 0,009 | 0,019 | 0,022 | 0,008 | | 0,014 |
| 9,25 | 0,028 | 5,026 | 3,567 | 21,878 | 0,103 | 7,155 | 0,131 | 0,706 | 41,219 | 0,222 | 0,049 | 2,529 | 0,002 | 0,003 | 0,016 | | 0,025 | | | |
| 10,35 | 0,037 | 5,786 | 3,733 | 21,551 | 0,112 | 8,575 | 0,110 | 1,745 | 37,120 | 0,254 | 0,051 | 2,526 | 0,002 | 0,009 | 0,007 | 0,013 | 0,021 | | | 0,013 |
| 11,45 | 0,072 | 3,238 | 6,080 | 34,234 | 0,107 | 3,849 | 0,139 | 3,745 | 29,202 | 0,404 | 0,051 | 3,647 | 0,006 | 0,010 | 0,009 | 0,018 | 0,022 | 0,009 | 0,051 | 0,013 |
| 12,35 | 0,074 | 3,303 | 6,339 | 33,883 | 0,105 | 3,506 | 0,233 | 3,954 | 27,094 | 0,425 | 0,049 | 3,566 | 0,004 | 0,014 | 0,016 | 0,020 | 0,020 | 0,009 | 0,051 | 0,013 |
| 13,85 | 0,057 | 3,294 | 7,151 | 35,689 | 0,123 | 3,685 | 0,273 | 4,225 | 24,447 | 0,445 | 0,037 | 3,764 | 0,005 | 0,009 | 0,023 | 0,021 | 0,020 | 0,008 | | 0,012 |
| 14,95 | 0,060 | 3,273 | 6,803 | 35,535 | 0,114 | 3,676 | 0,212 | 4,135 | 25,037 | 0,448 | 0,045 | 3,576 | 0,005 | 0,020 | 0,016 | 0,019 | 0,021 | 0,007 | 0,061 | 0,021 |
| 16,05 | 0,302 | 2,805 | 8,330 | 29,831 | 0,102 | 6,458 | 0,439 | 5,122 | 25,202 | 0,451 | 0,040 | 3,805 | 0,005 | 0,007 | 0,018 | 0,020 | 0,022 | 0,006 | | 0,005 |
| 16,55 | 0,073 | 2,927 | 7,041 | 35,615 | 0,124 | 4,309 | 0,195 | 4,921 | 25,675 | 0,449 | 0,044 | 3,667 | 0,005 | 0,014 | 0,016 | 0,013 | 0,021 | 0,010 | | 0,019 |
| 17,45 | 0,054 | 3,862 | 4,292 | 23,191 | 0,126 | 9,123 | 0,150 | 2,307 | 33,493 | 0,267 | 0,040 | 2,257 | 0,002 | 0,007 | 0,010 | 0,012 | 0,023 | | | 0,008 |
| 18,95 | 0,024 | 3,041 | 2,678 | 15,647 | 0,084 | 11,981 | 0,107 | 1,104 | 38,732 | 0,166 | 0,030 | 1,761 | | 0,007 | 0,012 | 0,007 | 0,026 | | | 0,007 |
| 19,45 | 0,020 | 4,202 | 2,641 | 15,647 | 0,096 | 17,104 | 0,151 | 0,729 | 40,246 | 0,181 | 0,040 | 2,356 | 0,001 | 0,005 | 0,020 | 0,015 | | | | 0,004 |
| 20,6 | 0,019 | 3,283 | 3,020 | 16,815 | 0,098 | 14,010 | 0,123 | 0,784 | 42,306 | 0,193 | 0,038 | 2,249 | 0,002 | 0,005 | 0,022 | 0,018 | | | | 0,068 |
| 22,15 | 0,026 | 4,483 | 2,723 | 15,469 | 0,105 | 12,354 | 0,102 | 0,703 | 43,417 | 0,188 | 0,046 | 2,600 | 0,002 | 0,006 | 0,012 | 0,018 | | | | |
| 23,1 | 0,023 | 2,975 | 3,105 | 18,278 | 0,094 | 9,274 | 0,136 | 0,757 | 45,149 | 0,198 | 0,045 | 2,555 | | 0,006 | 0,015 | 0,000 | 0,024 | | | |
| 24,85 | 0,026 | 4,089 | 3,279 | 20,905 | 0,117 | 5,455 | 0,112 | 0,905 | 43,023 | 0,214 | 0,055 | 2,771 | 0,002 | 0,004 | 0,012 | 0,011 | 0,025 | | | |
| 26 | 0,052 | 3,620 | 4,198 | 23,364 | 0,127 | 9,397 | 0,093 | 2,799 | 34,977 | 0,268 | 0,042 | 2,523 | | 0,008 | 0,006 | 0,012 | 0,023 | | | 0,012 |
| 27 | 0,051 | 2,440 | 3,923 | 21,849 | 0,124 | 9,508 | 0,098 | 2,534 | 38,223 | 0,252 | 0,037 | 2,273 | 0,002 | 0,009 | 0,006 | 0,010 | 0,025 | | | 0,012 |
| 27,95 | 0,065 | 2,409 | 5,700 | 30,781 | 0,109 | 4,413 | 0,143 | 4,145 | 30,796 | 0,385 | 0,077 | 3,305 | 0,004 | 0,014 | 0,009 | 0,018 | 0,023 | 0,008 | | 0,017 |
| 29,05 | 0,052 | 2,081 | 4,977 | 29,930 | 0,095 | 3,971 | 0,115 | 3,464 | 34,881 | 0,334 | 0,065 | 3,165 | 0,004 | 0,013 | 0,007 | 0,020 | 0,024 | 0,008 | | 0,013 |
| 30,2 | 0,022 | 2,926 | 2,965 | 21,778 | 0,112 | 5,143 | 0,184 | 0,823 | 45,617 | 0,212 | 0,051 | 2,677 | 0,002 | 0,006 | | 0,016 | 0,028 | | | |
| 31,55 | 0,054 | 3,090 | 3,221 | 21,796 | 0,114 | 5,907 | 0,066 | 1,604 | 43,417 | 0,220 | 0,049 | 2,662 | 0,002 | 0,007 | 0,005 | 0,010 | 0,027 | | | |
| 32,6 | 0,059 | 4,198 | 3,972 | 21,435 | 0,137 | 9,335 | 0,081 | 2,060 | 39,562 | 0,246 | 0,045 | 2,380 | 0,002 | 0,012 | 0,005 | 0,009 | 0,025 | | | 0,013 |
| 33,8 | 0,054 | 2,489 | 5,656 | 30,690 | 0,111 | 4,585 | 0,145 | 3,955 | 32,542 | 0,352 | 0,059 | 3,046 | 0,004 | 0,022 | 0,009 | 0,017 | 0,024 | 0,007 | | 0,023 |
| 34,95 | 0,042 | 3,594 | 3,264 | 21,345 | 0,120 | 5,865 | 0,096 | 1,213 | 43,885 | 0,221 | 0,053 | 2,658 | 0,002 | 0,009 | 0,007 | 0,010 | 0,026 | | | |
| 36,45 | 0,070 | 2,493 | 5,682 | 29,580 | 0,110 | 5,686 | 0,248 | 4,183 | 31,376 | 0,352 | 0,042 | 2,880 | 0,006 | 0,034 | 0,026 | 0,016 | 0,026 | 0,008 | | 0,017 |
| Keskmine | 0,053 | 3,645 | 4,585 | 25,098 | 0,112 | 7,000 | 0,146 | 2,421 | 36,119 | 0,295 | 0,048 | 2,896 | 0,003 | 0,010 | 0,012 | 0,014 | 0,023 | 0,008 | 0,051 | 0,013 |

Tabel 7. Kuumutuskadu proovides massiprotsentides.

| Sügavus, m | Ig500, wt% | Ig, wt% |
|-----------------|------------|---------|
| 0,45 | 12,15 | 20,51 |
| 2,70 | 10,11 | 16,08 |
| 3,10 | 10,31 | 15,43 |
| 4,55 | 11,44 | 16,51 |
| 5,70 | 11,22 | 16,02 |
| 6,55 | 9,60 | 16,52 |
| 7,35 | 12,74 | 19,16 |
| 8,30 | 11,83 | 16,83 |
| 9,25 | 12,26 | 17,34 |
| 10,35 | 12,97 | 18,35 |
| 11,45 | 12,42 | 15,14 |
| 12,35 | 10,15 | 17,31 |
| 13,85 | 12,15 | 16,69 |
| 14,95 | 12,86 | 16,91 |
| 16,05 | 12,45 | 17,02 |
| 16,55 | 11,33 | 14,85 |
| 17,45 | 13,08 | 20,77 |
| 18,95 | 11,40 | 25,69 |
| 19,45 | 10,95 | 16,54 |
| 20,60 | 11,33 | 16,94 |
| 22,15 | 9,57 | 17,75 |
| 23,10 | 11,62 | 17,37 |
| 24,85 | 12,57 | 18,99 |
| 26,00 | 12,62 | 18,48 |
| 27,00 | 11,56 | 18,62 |
| 27,95 | 11,43 | 17,56 |
| 29,05 | 12,31 | 16,77 |
| 30,20 | 12,94 | 17,44 |
| 31,55 | 12,59 | 17,75 |
| 32,60 | 11,35 | 16,43 |
| 33,80 | 11,59 | 16,20 |
| 34,95 | 13,26 | 17,58 |
| 36,45 | 13,74 | 16,84 |
| Keskmine | 11,82 | 17,53 |

Tabel 8. Stabiilsete isotoopide fraktsioneerumine promillides.

| Sügavus, m | d 13C/12C | d 18O/16O |
|-----------------|-----------|-----------|
| 0,45 | -11,95 | -9,13 |
| 1,85 | -19,55 | -11,39 |
| 3,55 | -17,11 | -12,12 |
| 5,70 | -18,92 | -12,95 |
| 7,85 | -14,25 | -10,58 |
| 9,80 | -16,56 | -11,21 |
| 11,90 | -14,23 | -8,88 |
| 13,85 | -16,85 | -7,95 |
| 16,05 | -16,32 | -8,78 |
| 17,95 | -18,40 | -15,06 |
| 20,00 | -16,84 | -11,78 |
| 22,40 | -16,32 | -10,24 |
| 24,85 | -18,90 | -11,73 |
| 27,00 | -17,43 | -10,39 |
| 29,05 | -22,95 | -10,76 |
| 31,05 | -15,16 | -8,94 |
| 33,00 | -15,93 | -9,16 |
| 34,95 | -17,81 | -10,26 |
| Keskmine | -16,97 | -10,63 |

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristjan Leben,

(autori nimi)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Süsinikdioksiidi sidumine Eesti SEJ põlevkivituhaplatoo setetes,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendajad on Kalle Kirsimäe ja Riho Mõtlep,

(juhendaja nimi)

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **19.05.2015**