

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Martin Riives

Rägavere piirkonna fosforiidi geokeemiline analüüs

Bakalaureusetöö geoloogias (12 EAP)

Juhendajad: Lauri Joosu

Kaarel Lumiste

Tartu 2023

Rägavere piirkonna fosforiidi geokeemiline analüüs

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti haruldaste muldmetallide sisaldust Rägavere piirkonna fosforiidis ning hinnati nende jaotumist. Haruldaste muldmetallide sisalduste määramiseks viidi läbi induktiivsisestatud plasma massispektromeetiline (ICP-MS) analüüs. Selgus, et Rägavere piirkonna fosforiidis on madal keskmine REE sisaldus. Järeldati, et Rägavere piirkonnas loodesse jääv ala on rohkem Toolse maardlaga sarnane ning kagusse jääv ala on sarnane Rakvere maardla Kabala piirkonnaga. Lisaks leiti, et REE koostis Rägavere fosforiidis on perspektiivikas kuni väga perspektiivikas, ehk kõrgema majandusliku potentsiaaliga REEde suhtarv on kõrge.

Märksõnad: fosforiit, haruldased muldmetallid

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Geochemical study of Rägavere phosphorite region

The content of rare earth elements in the phosphorite of the Rägavere region was investigated and their distribution was evaluated. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis was carried out to determine the content of rare earth elements. Low average rare earth element content was detected. It was concluded that the area to the North-West in the Rägavere region is more similar to the Toolse deposit, and the area to the South-East is similar to the Rakvere deposit Kabala region. In addition, it was found that the composition of REE in Rägavere phosphorite is promising to very promising, i.e. the ratio of REEs with higher potential is high.

Keywords: phosphorite, rare earth elements

CERCS code: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Fosforiit ja haruldased muldmetallid.....	5
1.1. Fosforiit.....	5
1.2. Haruldased muldmetallid.....	7
2. Materjalid ja meetoodika.....	11
2.1. Materjal	11
2.2. Keemiline analüüs.....	12
3. Tulemused ja arutelu.....	13
3.1. REE sisaldused.....	13
3.2. REE lateraalne ja vertikaalne levik	18
Kokkuvõte.....	21
Geochemical study of Rägavere phosphorite region.....	22
Tänuavaldused	23
Kasutatud allikad.....	24
Lisad.....	28
Lisa 1. Proovid.....	28
Lisa 2. ICP-MS tulemused.....	29
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	31

Sissejuhatus

Maailma rahvastiku suurenemise ja rohepöörde tõttu tõuseb nõudlus erinevate maavarade ja teiste loodusressursside järele. Loodusressursid, mis on Euroopa Liidu majanduse toimimise jaoks hädavajalikud või kõrge varustuskindluse riskiga, nimetatakse kriitilisteks toormeteks. Mitmete kriitiliste ressursside puhul sõltub Euroopa Liit pea täielikult impordist kolmandatest riikidest. Üheks selliseks kriitiliseks toormeks on haruldased muldmetallid (REE; Grohol & Veeh, 2023). Suurt tähelepanu on pälvinud haruldaste muldmetallide kasutuselevõtt taastuvenergeetikas, eesmärgiga vähendada kasvuhoonegaaside emissiooni (Eesti geoloogiateenistuse kodulehekülg, i.a). Nõudlus haruldaste muldmetallide järgi on kiiresti kasvamas. Näiteks on perioodil 2020-2021 REE maagi kaevandamine kasvanud ca 15% (U.S. Geological Survey, 2022) ning Euroopa Liidus kasutatavast REE maagist ~90 % on pärit Hiinast (Grohol & Veeh, 2023). Selleks et vähendada tarneriske Euroopa Liidus, on hakatud järjest rohkem tähelepanu pöörama ebakonventsionaalsete REE maakidele. Üks selline potentsiaalne REE toore on fosforiit (Ferhaoui *et al.*, 2022).

Eestis asub Euroopa üks suurimaid fosforiidi maardlaid (Raudsep, 1997). Eesti fosforiidis on madalad uraani ning kõrged REE sisaldused, mis teevad fosforiidist potentsiaalse REE toorme (Soesoo *et al.*, 2020). Raudsep *et al.* (1993) hindab REE sisaldust Eesti fosforiidis 350-840 ppm, Soesoo *et al.* (2020) hinnangul on Eesti fosforiidimaagi keskmine REE sisaldus 1200-1500 ppm. Senised uuringud näitavad, et Toolse ja Aseri maardlas paiknevad REE fosforiidi struktuuris ja nende sisaldused suurenevad fosforiidi väärindamisel. Rakvere maardla idapoolses osas (nn Kabala piirkond) sellist seost ei ole näha (Lumiste *et al.*, 2021; Kuusma, 2021). Rägavere piirkonna – Rakvere maardla läänepoolne osa, mis markeerib Toolse-Kabala vahelist üleminekuvööndit – REE sisaldusi ei ole seni põhjalikult uuritud.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk on iseloomustada haruldaste muldmetallide sisaldusi ja levikut Rakvere maardla Rägavere piirkonnas. Hüpotees on, et Rägavere piirkond markeerib üleminekuvööndit Rakvere maardla Kabala piirkonna ja Toolse maardla vahel.

1. Fosforiit ja haruldased muldmetallid

1.1. Fosforiit

Fosforiit on kõrge fosfori sisaldusega settekivim (Jarvis *et al.*, 1994), mis sisaldab vähemalt 18% P₂O₅ (Pufahl & Groat, 2017), Eesti seadusandluses on fosforiidil P₂O₅ alampiiriks 4% (Riigi Teataja, 2018). Fosforiidi peamine fosfaati sisaldav mineraal on karbonaadi rikas fluorapatiit. Peale apatiidi esineb fosforiidis veel kvartsi, kaltsiiti, püriiti, dolomiiti, glaukoniiti, savimineraale ja biogeenset räni (Jarvis *et al.*, 1994; Compton & Bergh, 2016).

Fosforiidis leiduvat fosforit kasutatakse väetiste tootmisel, kemikaalides, pesuainetes, toidu lisandites (Grohol & Veeh, 2023). Peamiselt aga kasutatakse fosforit väetiste tootmisel ning kuna elanike arv maailmas kasvab, tõuseb koos sellega nõudlus põllukultuuride järele, mis omakorda kasvatab vajadust toota rohkem fosforväetisi (Cordell *et al.*, 2009). Peale fosfori esineb settelistes fosforiitides sageli haruldasi muldmetalle, mis on laialdaselt kasutuses tehnoloogilistes rakendustes ning taastuvenergeetikas (Ferhaoui *et al.*, 2022).

Eesti fosforiit, tuntud ka oobolusliivakivina, on moodustunud Furongi ja Alam-Ordoviitsiumi (u 488 milj.a. tagasi) ajastikel (Raudsep *et al.*, 1993). See on tekkinud madalas, rannikulähedases meres (Koch, 1958), kus lainetegevuse tulemusel ladestus käsijalgsete fosfaatseid kodusid sisaldav liiv (Kirsimäe, 2015).

Eesti fosforiit on kollakas, hele- kuni tumehall ning peene- kuni jämedateraline liivakas setend (Raudsep, 1997). See on vähe tsementeerunud ning tänu sellele kergesti rikastatav (Kirsimäe, 2015). Peamised kivimit moodustavad mineraalid on brahhiopoodide kodus esinev fluorkarbonaatapatiit ning kvarts (Raudsep, 1997). Lisaks leidub oobolusliivakivis veel ka kaltsiiti, dolomiiti, püriiti, glaukoniiti (Raudsep, 1997) ning kipsi ja raua hüdroksiide (Koch, 1958). Eesti fosforiidis terveid kojapoolmeid esineb harva, enamasti on säilinud kodade fragmendid (Raudsep *et al.*, 1993). Käsijalgsete koad on tavaliselt mõne millimeetri paksused ning umbes 1 cm suurused (Bauert & Soesoo, 2015). Käsijalgsete kodade fragmendid on värvuselt pruunikaskollased kuni tumehallid või mustad ning sisaldavad 35-38 % P₂O₅ (Raudsep *et al.*, 1993).

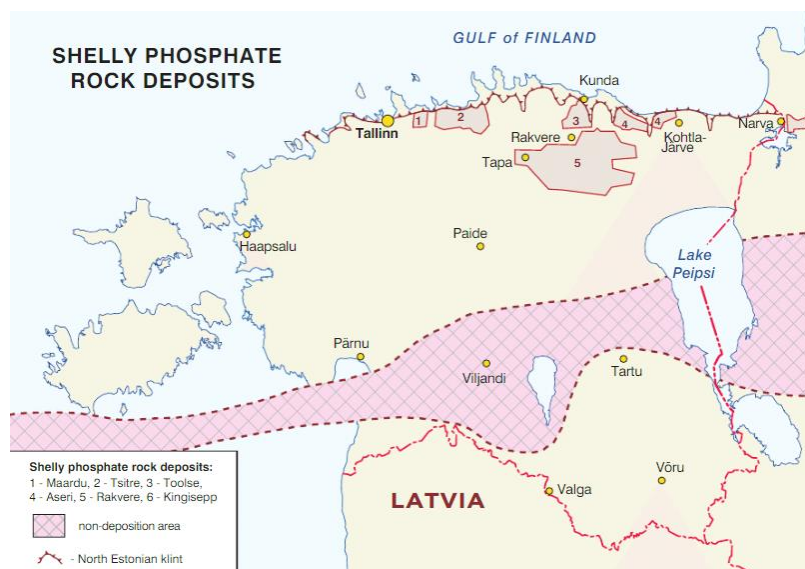
Oobolusliivakivi esineb peaaegu üle kogu Eesti Pakerordi lademe Kallavere kihistus. Kallavere kihistu puudub vaid Sõrve poolsaarelt kuni Mustvee ümbrusesse ulatuvas kitsas edela- kirde suunalises vööndis (Joonis 1). Kihistu paksus varieerub vahemikus 0,5-20 m (Raudsep *et al.*, 1993). Kõige paksemad kihid asuvad Kesk-Eestis. Peamised fosforiidimaardlad asuvad Põhja-Eestis (Joonis 1). Nendeks on Maardu, Aseri, Toolse, Rakvere ja Tsitre maardlad (Raudsep,

1997). Rakvere maardlat saab omakorda jaotada viieks piirkonnaks: Lääne- ja Ida-Kabala, Assamalla, Rägavere ja Sonda piirkonnad (Joonis 2), (Raudsep, 1997).

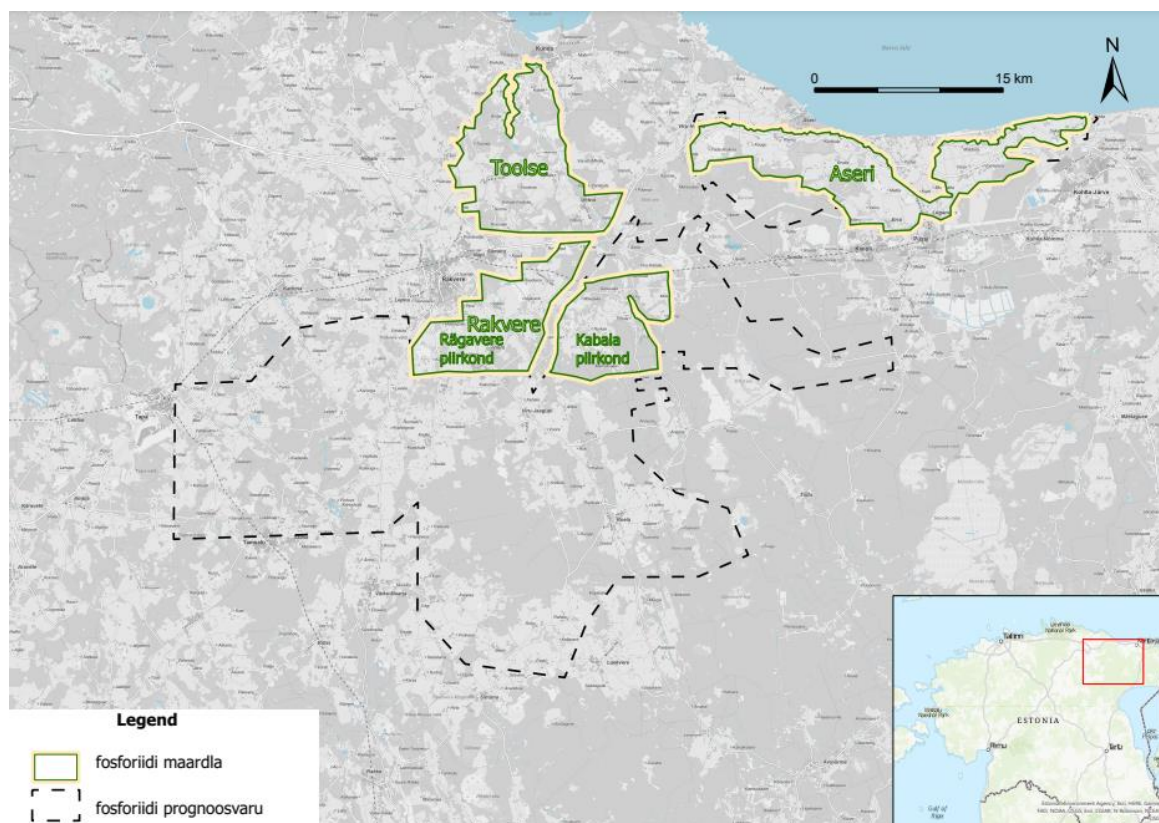
Rakvere maardla on Euroopas suurim fosforiidi maardla, mille varu on umbes 1.9 miljardit tonni keskmise P_2O_5 sisaldusega 11 %. Kihi paksus on vahemikus 2-12 meetrit ning lasub umbes 40-210 meetri sügavusel (Raudsep, 1997; Rakvere maardla registrikaart, 2023). Rakvere maardla lasub Pandivere veekaitsealal ning kuna seda katab glaukoniitliivakivi, oleks keskkonna- ja mäenduslike probleemide tõttu kaevandamine keerukas (Raudsep *et al.*, 1993; Raudsep, 1997).

Toolse maardla, mille varu on umbes 600 miljonit tonni keskmise P_2O_5 sisaldusega 9 %, lasub 5-55 meetri sügavusel. Kihi paksus on vahemikus 1,5-8 meetrit (Raudsep, 1997; Rakvere maardla registrikaart, 2023). Lisaks on Toolse maardla fosforiit, koos sellega kaasnevate maavaradega (lubjakivi, graptoliitargilliit, glaukoniitliivakivi ja aleuriitne savi), kaevandamiseks kõige potentsiaalsem (Raudsep *et al.*, 1993; Raudsep, 1997).

Aseri maardla varu suurus on umbes 300 miljonit tonni keskmise P_2O_5 sisaldusega 8 %. Kihi keskmine paksus on 1,2 meetrit (Rakvere maardla registrikaart, 2023). Fosforiit on rauarikas, halvasti rikastatav ja asub tiheda asustusega piirkonnas (Raudsep *et al.*, 1993; Raudsep, 1997).



Joonis 1. Eesti fosforiidimaardlad (Bauert & Soesoo, 2015).



Joonis 2. Kirde-Eesti fosforiidi maardlad ja prognoosvaru (aluskaart: Maa-amet, 2023).

1.2. Haruldased muldmetallid

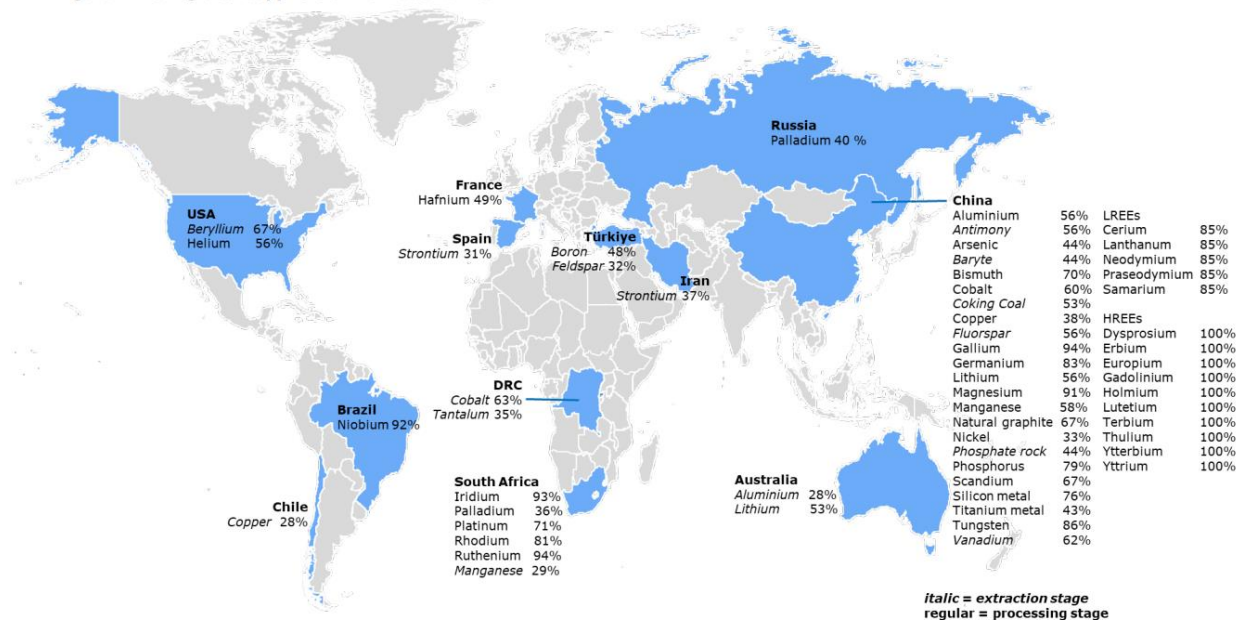
Haruldased muldmetallid (ingl REE- *rare earth elements*) on elemendid, mille hulka kuulub 15 elementi alates lantaanist kuni luteetsiumini ning sarnaste keemiliste ja füüsikaliste omaduste tõttu grupeeritakse neid koos ütriumiga (Walters *et al.*, 2010). Haruldasi muldmetalle saab jaotada kergeteks (ingl LREE- *light rare earth elements*) ja rasketeks (ingl HREE- *heavy rare earth elements*) muldmetallideks (Guyonnet *et al.*, 2018). Kergeteks haruldasteks muldmetallideks on elemendid La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ja Eu ning rasked elemendid on Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ja Lu (Walters *et al.*, 2010). Lisaks eristatakse teatud juhtudel ka keskmisi REE-si (ingl MREE- *Middle Rare Earth Elements*) (Tostevin *et al.*, 2016). Selles bakalaureusetöös on REE-d defineeritud sarnaselt Kuusma (2021) magistritööga: LREE (La–Nd), MREE (Sm–Dy) ja HREE (Ho–Lu).

Peamine fosfaati sisaldav mineraal fosforiidis on apatiit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$. Komplekse kristallstruktuuri tõttu on apatiidis võimalikud mitmed erinevad struktuursed asendused (Pan & Fleet, 2002). Asenduvate ionide hulka kuuluvad nt Sr, Cd, REE+Y, As, U, Si, Pb (Pan & Fleet, 2002). REE+Y on ühed põhilised jälgelemendid, mis apatiidi struktuuri seotakse ja mille kontsentratsioonid võivad ulatuda 2% (Emsbo *et al.*, 2015). Primaarne apatiit sisaldab väga

väikeses koguses REE + Y ja nende elementide rikastumine toimub peamiselt diogeneesi ajal (Lumiste *et al.*, 2021).

Haruldaste muldmetallide kaevandamine ja töötlemine on suuresti Hiina kontrolli all (Joonis 3). Haruldasi muldmetalle kasutatakse, sest neil on magnetilised, katalüütilised ja optilised omadused, näiteks kasutatakse neid auto- ja elektroonikatööstuses, lennunduses, taastuvenergeetikas (Grohol & Veeh, 2023). Eestis neid ei kaevandata, küll aga asub Sillamäel üks väheseid tehaseid väljaspool Hiinat, kus haruldasi muldmetalle maagist eraldatakse (Neo Performance Materials, 2023).

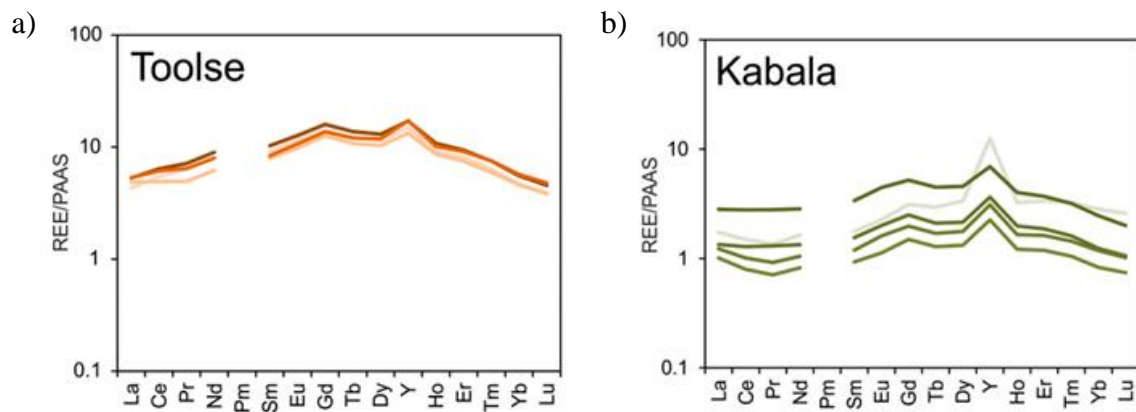
Figure 4: Main global suppliers of individual CRMs



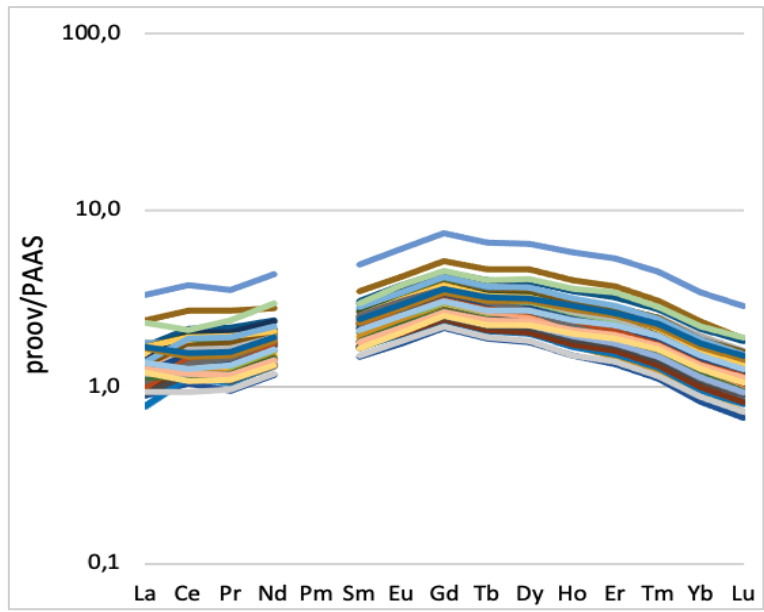
Joonis 3. Peamised kriitiliste toormete tootjad maailmas (Grohol & Veeh, 2023).

Eesti fosforiidis esinevaid haruldasi muldmetalle on viimastel aastatel uurinud Lumiste *et al.* (2021) ja Kuusma (2021). Lumiste *et al.* (2021) uuringus kasutatud proovid on pärit Iru, Ülgase, Maardu ja Saka piirkonnast ning Toolsest ja Kabalast. Uuriti üksikuid brahhiopoodi kodusid. Uuringu käigus leiti, et erinevate asukohtade apatiidi REE kontsentratsioonid varieeruvad kuni 14 korda. Mõõdetud REE + Y kontsentratsioonide vahemikuks saadi 162,7–2415,3 mg/kg, sealhulgas suuremad REE + Y kontsentratsioonid on fosfaatsete kodade servades ja kompaktkihtides (Lumiste *et al.*, 2021). Kuusma (2021) magistritöö proovid on pärit Rakvere maardla põhjaosast ja Toolse maardla lõunaosast ning mõõdeti fosforiiti ehk kogukivimit. Tulemustest leiti, et REE sisaldus Eesti fosforiidimaagis on 196,3–735 ppm,

keskmiselt 307,8 ppm, millest LREE moodustab 246,8 ppm, MREE 46,3 ppm ja HREE 14,7 ppm. Lisaks leiti, et Toolse maardlas olid kõrgemad REE väärtused võrreldes Rakvere maardlaga (Kuusma, 2021). Joonisel 4 ja 5 on toodud REE sisaldused (Lumiste *et al.*, 2021; Kuusma, 2021), mis on normaliseeritud keskmise Austraalia savikivimite standardi (*Post-Archean Australian Shale – PAAS*; Taylor & McLennan, 1985) järgi. Kuusma (2021) ja Lumiste (2021) näitasid, et MREE on rikastunud LREE ja HREE suhtes. Fosfaatsete kodade REE rikastumistrendidest ning MREE rikastumisest tulenevalt oli REE allikaks tõenäoliselt diogeneetiline poorivesi ja REE sisalduste varieeruvus eri maardlates on põhjustatud dünaamilistest redoks-keskkonnast setteruumis (Lumiste *et al.*, 2021).



Joonis 4. a) Toolse ja b) Kabala apatiidi PAAS-normaliseeritud REE mustrid (Lumiste *et al.*, 2021).



Joonis 5. Eesti fosforiidi PAAS-normaliseeritud REE mustrid (Kuusma, 2021).

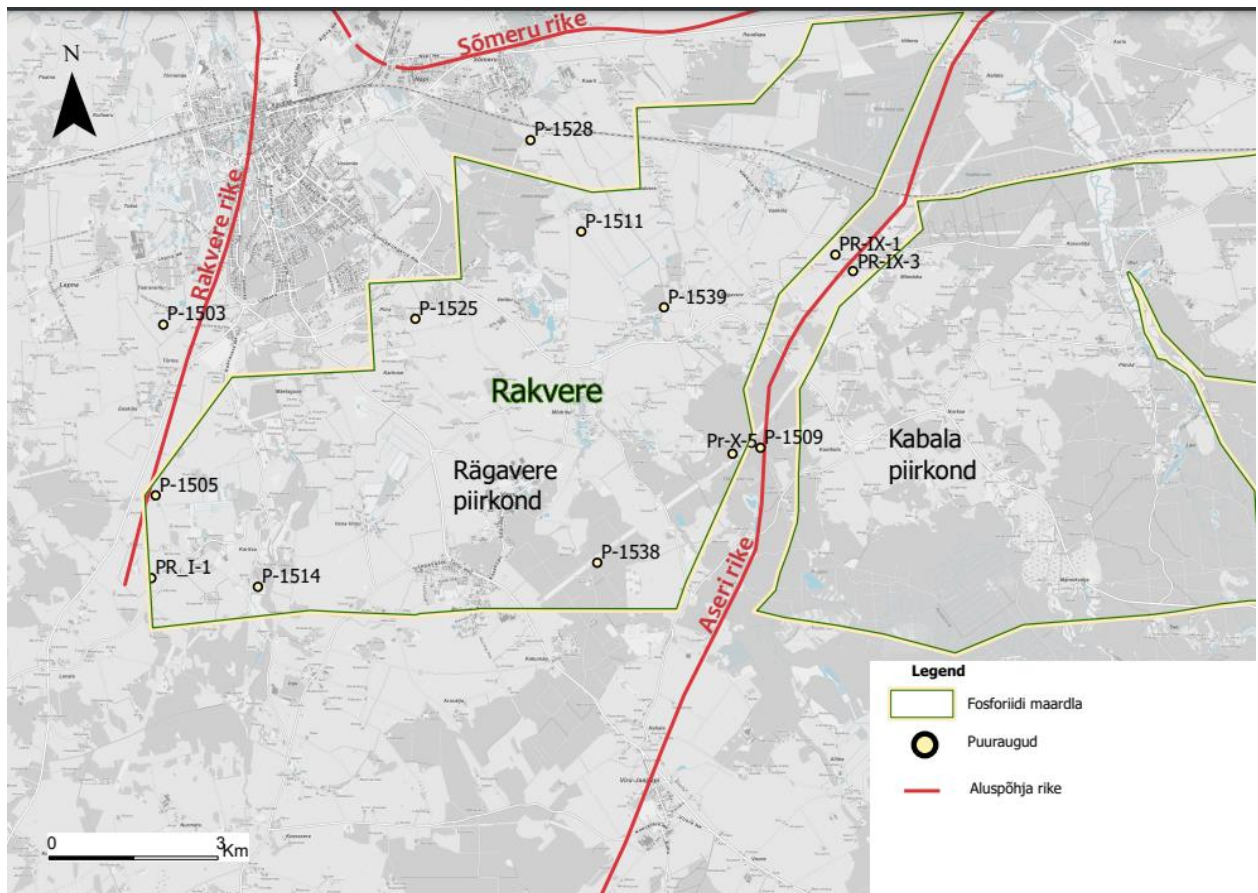
2. Materjalid ja metoodika

2.1. Materjal

Uuritavat materjali koguti Arbavere puursüdamike hoidlast. Kokku võeti 23 proovi 13-st erinevast puursüdamikust. Puursüdamikud olid halvas seisus, mis tõttu oli võetud proovide sügavust keeruline täpselt määrata (Joonis 6). 10-st puursüdamikust, kus fosforiidi lasund oli paksem võeti 2 proovi, üks puursüdamikust ülevalt poolt ja teine proov alt poolt. Töös kasutatud proovid võeti võimalikult laia geograafilise levikuga, eesmärgiga et valimis oleks esindatud kogu Rägavere piirkond (Joonis 7).



Joonis 6. Illustratiivne pilt fosforiidi puursüdamikust.



Joonis 7. Uuritav ala puuraukudega (aluskaart: Maa-amet, 2023).

2.2. Keemiline analüüs

Haruldaste muldmetallide ja fosfori sisalduste leidmiseks viidi läbi induktiivsidestatud plasma massispektrometiline (ICP-MS) analüüs. Selleks kasutati TÜ geoloogia osakonna Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-massispektromeetrit. Võetud proovid jahvatati käsitsi ahhaat uhmris, mis järel kaaluti umbes 0.2 g proovi teflonanumasse ning lahustati kuningvees (6 ml HCl + 2 ml HNO₃) seejärel kuumutati Anton Paar Multiwave Pro mikrolaineahjus 185 kraadi juures umbes 35 minutit, peale mida proovid lahjendati 2% HNO₃ lahusega. Lahjendamiseks pandi lahusesse 0.05 ml proovi ning 4.95 ml 2% HNO₃ lahust- saadi 4000-nde kordne lahjendus. Koos nullprooviga valmistati ette 24 proovi 13-st erinest puursüdamikust. Võrdlusmõõtmiseks kasutati nullproovi ning referentsproovi (POLC-1) kvaliteedikontrolli standardina. ICP-MS analüüsis mõõdeti järgnevaid elemente: P, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

3. Tulemused ja arutelu

3.1. REE sisaldused

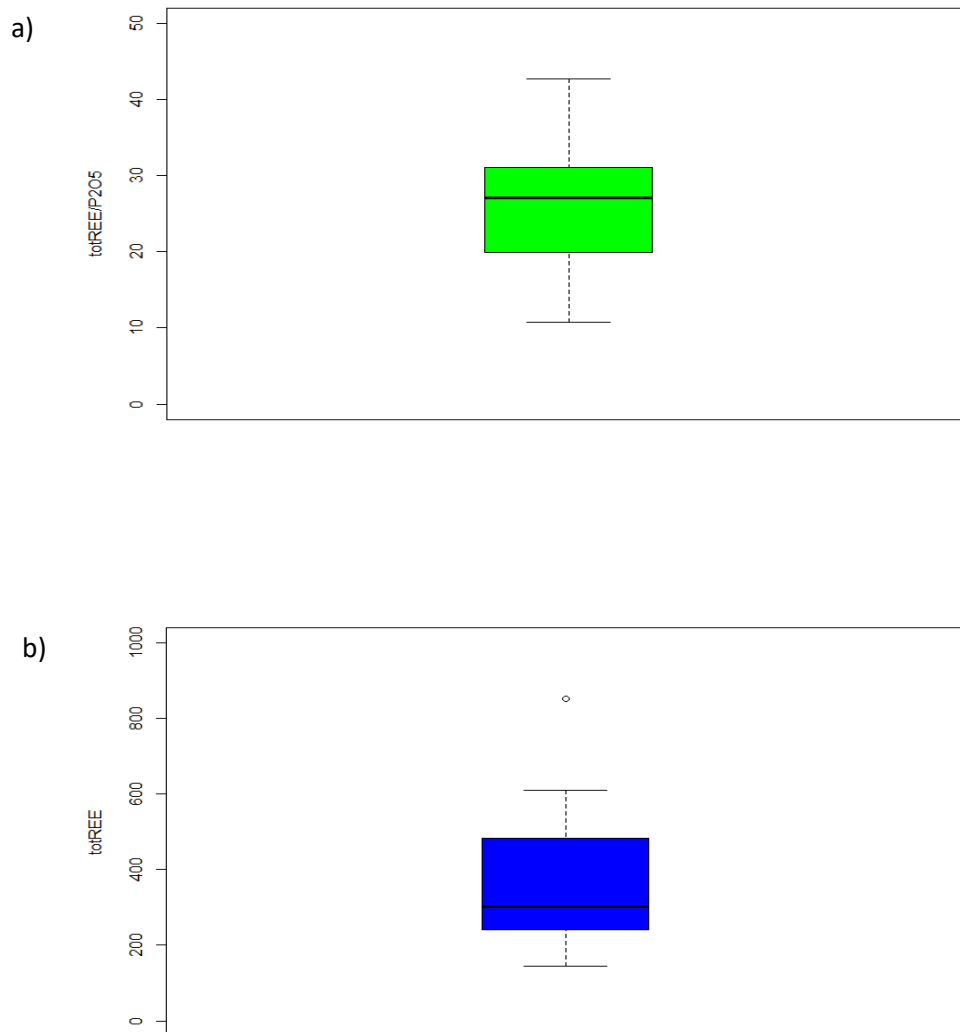
Tabel 1. Keskmised REE kontsentratsioonid Rägavere piirkonnas

Element	Keskmine sisaldus (ppm)
La	60,96
Ce	131,28
Pr	16,23
Nd	81,12
Sm	15,62
Eu	3,72
Gd	18,97
Tb	2,68
Dy	16,41
Ho	2,7
Er	7,18
Tm	0,97
Yb	5,06
Lu	0,64
Σ REE	364
LREE	290
MREE	57
HREE	17
Y	115,34

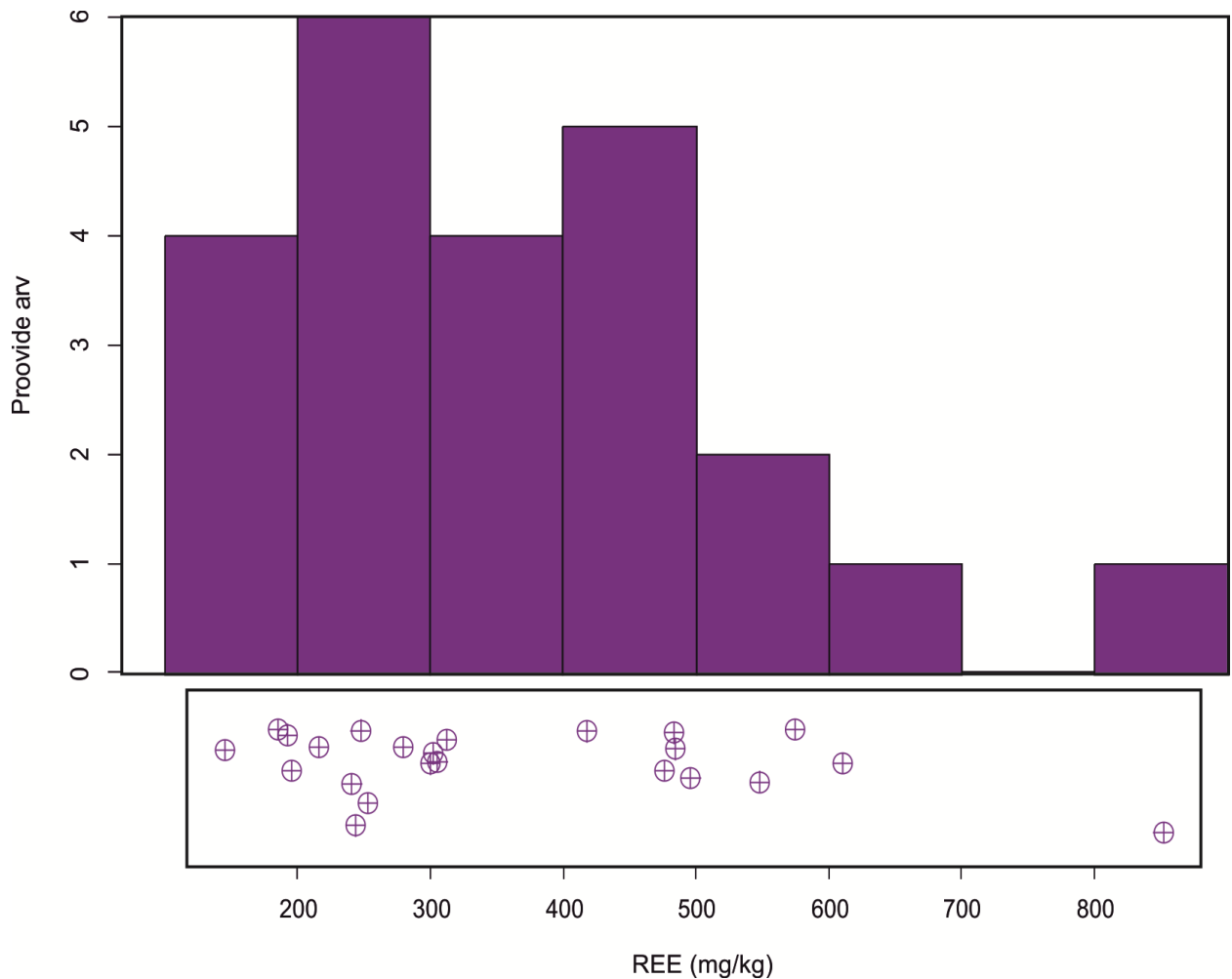
Mõõdetud REE sisaldused Rägavere piirkonna fosforiidis on vahemikus 145-852 ppm ja keskmiselt 364 ppm (Joonis 8b), millest LREE moodustab 290 ppm, MREE 57 ppm ja HREE 17 ppm (Tabel 1). Kui välja jätta üks ekstreemne väärtus (PR-I-1-2; 852 ppm), jagunevad analüüsitud proovid kahte gruppi: REE vaesemad (sisaldused ~150-300 ppm; n = 14) ning REE kõrgemad (sisaldused ~400-600 ppm; n = 8) (Joonis 9).

Globaalselt esinevate setteliste fosfaatide REE sisaldused varieeruvad väga suurtes vahemikes – kõige REE-vaesemate fosforiidide puhul jäävad sisaldused <50 ppm juurde (Zhang *et al.*, 2021), samas kõige REE-rikkamad fosforiidid sisaldavad aga lausa 2 % REEsid (Emsbo *et al.*,

2015). Võrreldes maailma keskmise fosforiidi REE sisaldusega (460 ppm: Jarvis *et al.*, 1994), on Rägavere piirkonna sisaldused madalamad. Samas, võrreldes Kabala piirkonnaga (Kuusma, 2021), on sisaldused mõnevõrra kõrgemad.

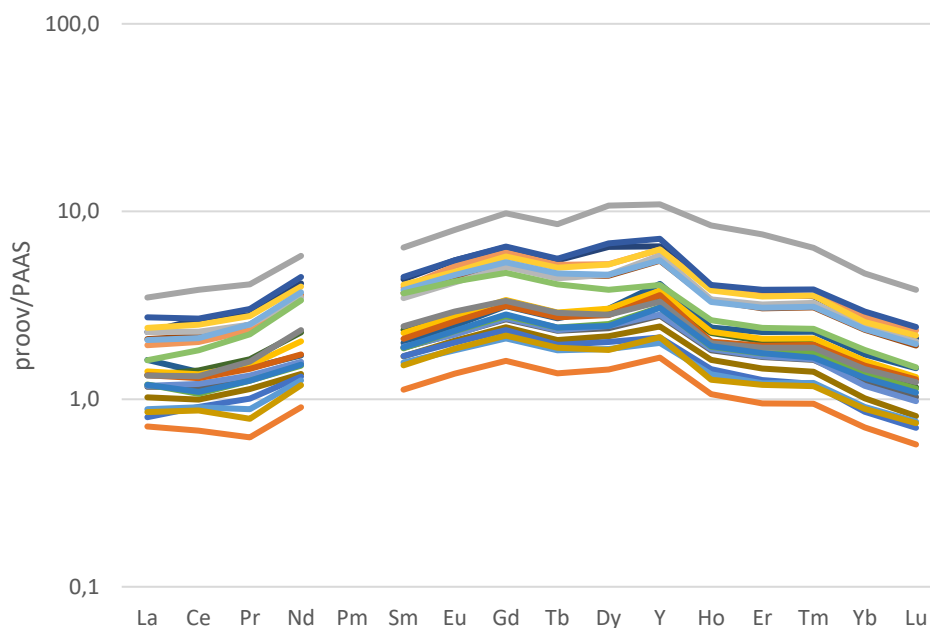


Joonis 8. a) REE/P₂O₅ ja b) REE kontsentratsioonid Rägavere fosforiidi proovides.



Joonis 9. Rägavere piirkonna fosforiidi REE sisalduste histogramm ja punktdiagramm.

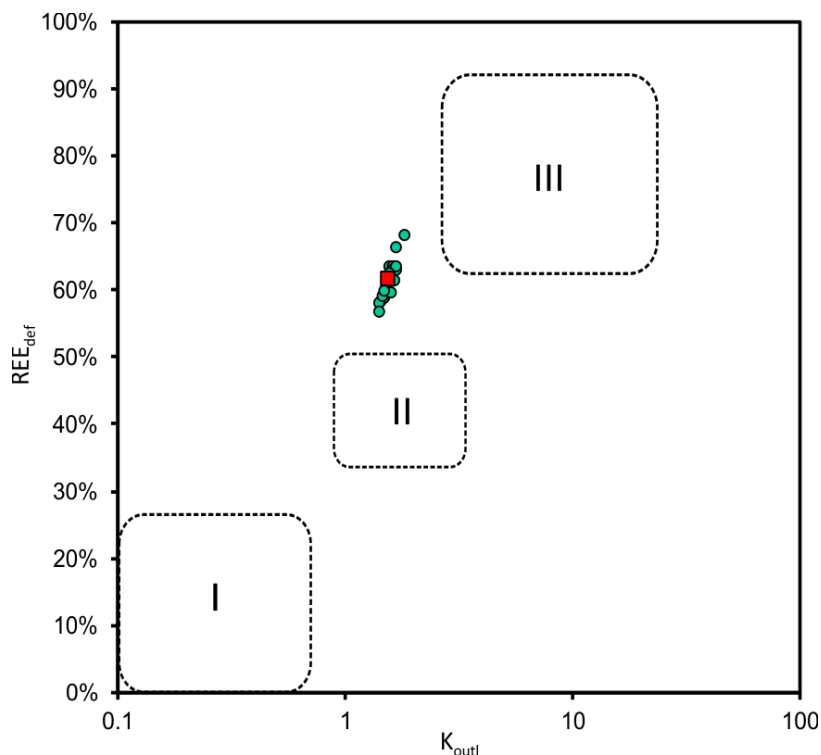
Aatominumbri suurenemisega ja Oddo-Harkinsi reegli tõttu varieeruvad REE sisaldused looduses mitmekordselt (Piper & Bau, 2013). Selleks et oleks võimalik hinnata spetsiifiliste elementide rikastumist (nt HREE), on vaja kontsentratsioonid normaliseerida. Joonisel 10 on toodud kõikide mõõdetud proovide PAAS-normaliseeritud REE sisaldused. Sarnaselt Kuusma (2021) uuringu tulemustega on ka Rägavere piirkonna fosforiidides rikastunud MREE (Sm-Dy) LREE ja HREE suhtes (Joonis 10). MREE rikastumine, mis sageli fosforiidides esineb, viitab, et REED on seotud peamiselt diagenesi käigus pooriveest (Stalder & Rozendaal, 2004).



Joonis 10. Rägavere piirkonna fosforiidi PAAS-normaliseeritud REE + Y mustrid.

REE toorme kvaliteeti mõjutab lisaks kogu kontsentratsioonidele individuaalsete REEde sisaldused, kuna nõudlus kõikide elementide järgi ei ole ühtlane. Lisaks, LREE sisaldused on kivimites üldiselt oluliselt kõrgemad – keskmine savikivim sisaldab 80 ppmi Ce aga ainult 0,43 ppmi Lu. Suurema nõudlusega elemendid on Nd, Tb, Dy, Y, Eu ja Er ning väiksema nõudlusega on La, Pr, Sm, Gd ja Ce. (Seredin, 2010)

REE toorme kvaliteedi hindamiseks on kasutatud valemit $K_{outl} = (Nd+Eu+Tb+Dy+Er+Y) / (Ce+Ho+Tm+Yb+Lu)$ ning $REE_{def} (\%) = (Nd+Eu+Tb+Dy+Er+Y) / \sum REE * 100\%$, mille abil on võimalik hinnata väärtuslikemate REEde osakaalu kogu REE sisaldustest. Kõrgemad K_{outl} väärtused vastavad kvaliteetsemale REE maagile (Seredin, 2010). Rägavere fosforiidi keskmine K_{outl} ja REE_{def} on vastavalt 1,6 ning 62 % (Joonis 11).



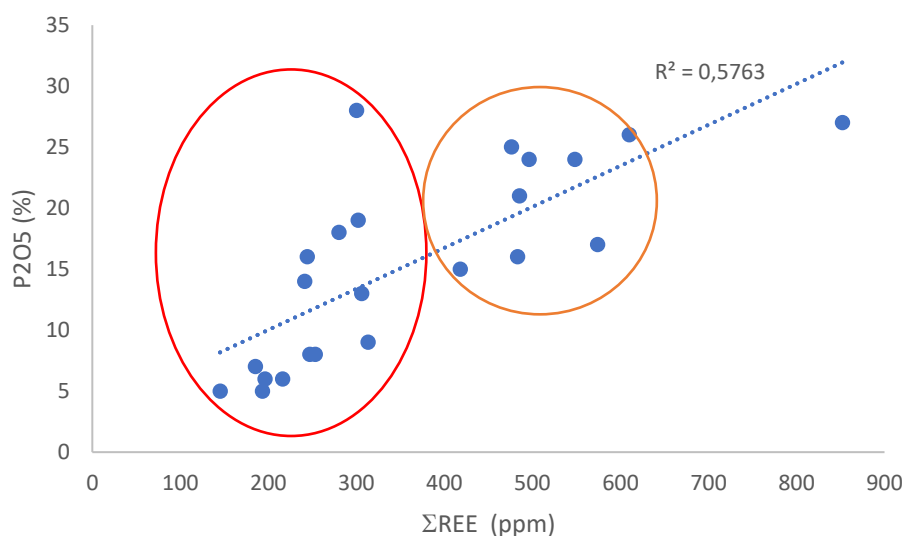
Joonis 11. Graafik REE maagi kvaliteedi hindamiseks Seredin (2010) järgi: I, perspektiivitud; II, perspektiivikad; III, väga perspektiivikad. Rohelised ringid märgivad individuaalsete proovide tulemusi, punane on arvutuslik keskmine.

Potentsiaalsed REE maagid levivad väga mitmekesistes geoloogilistes tingimustes ning kõrge perspektiivikusega maagid võivad tekkida väga erinevate protsesside tagajärjel. Näiteks Brockman nioobiumi rikas tuffi maak Austraalias ja Pavlovskoe pruunsöe maardlad on väga perspektiivikad ning keskmise perspektiivikusega on näiteks Vergenoeg apatiit–magnetiit maak Lõuna-Aafrikas ja Toongi maardla trahhüüti maak Austraalias (Seredin, 2010). Samas, Hiina Zhijin-i fosforiidis on väga kõrged REE sisaldused (kuni 2500 ppm; Wu *et al.*, 2022), kuid Seredin (2010) hinnangul on selle REE maak madala perspektiiviga.

Rägavere fosforiiti iseloomustab madal keskmine REE sisaldus (364 ppm), kuid REE koostis on perspektiivikas kuni väga perspektiivikas, ehk kõrgema potentsiaaliga REEde suhtarv on kõrge. Seega, olenemata madalatest REE sisaldustest, sobiks Rägavere fosforiit kvaliteedi põhjal potentsiaalselt REE toormeks. Sarnastele järeldestele on jõudnud ka Raudsep *et al.* (1993) ja Soesoo *et al.* (2020).

3.2. REE lateraalne ja vertikaalne levik

REEd võivad paikneda peale apatiidi ka teistes faasides, ning selleks et aru saada, kas rikastumine on seotud ainult apatiidiga, on vaja REE sisaldused normaliseerida P₂O₅-ga. P₂O₅ ja REE vahel esineb nõrk korrelatsioon ($R^2 \sim 0,6$, Joonis 12), mis tähendab, et lisaks apatiidile paiknevad REEd ka teiste elementide struktuuris.



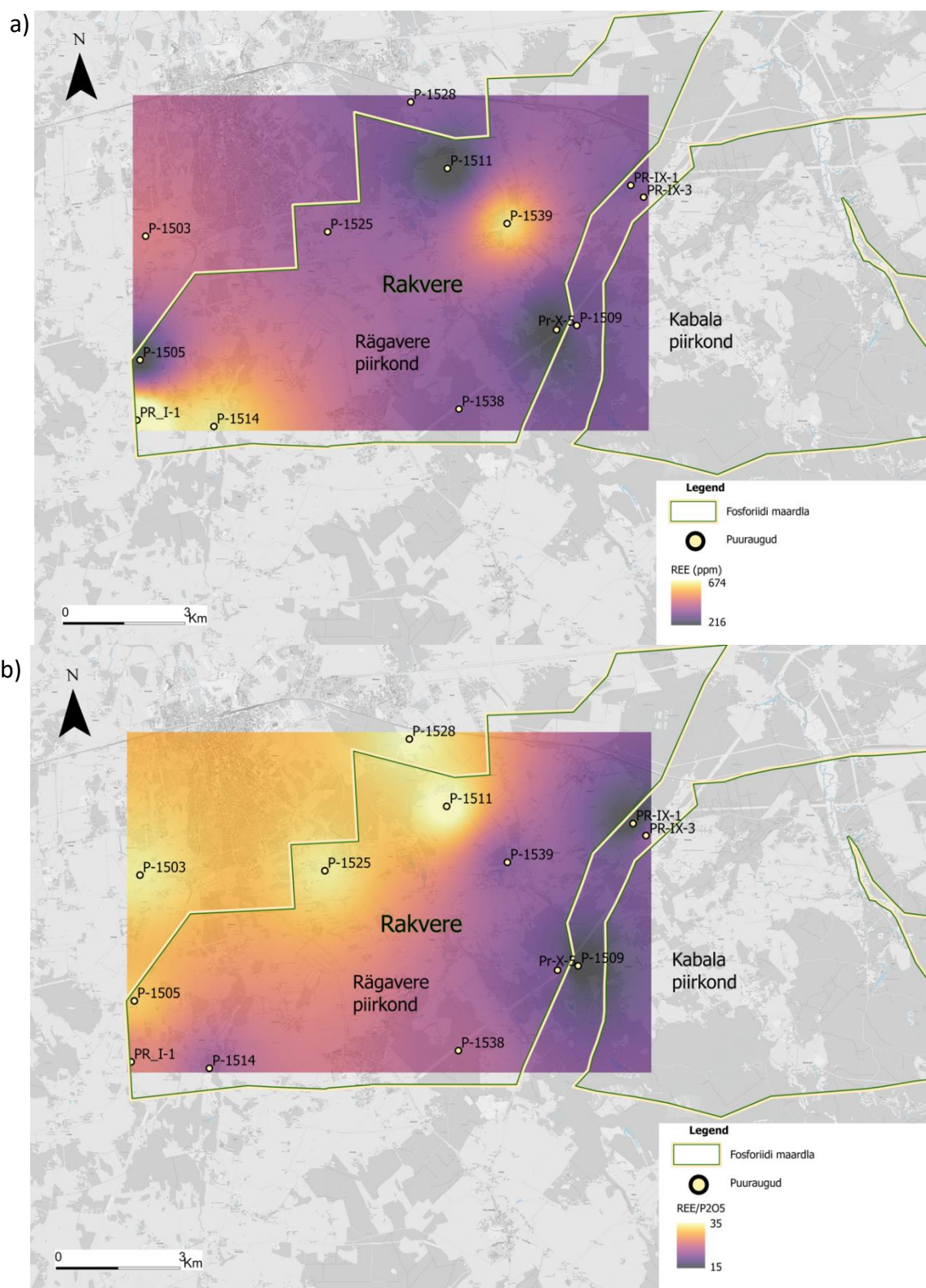
Joonis 12. Korrelatsioon P₂O₅ ja ΣREE vahel kõikides proovides.

Joonisel 8a on toodud kõikide proovide REE/P₂O₅ suhte väärtused, mis on vahemikus 10-45 ning see jääb samasse suurusjärku Kuusma (2021) uuringus saadud väärtustega (<12–64). Seega selles uuringus kasutatud proovid sisaldavad nii Toolsele kui ka Kabalale sarnaseid REE sisaldusi.

Joonisel 13, kus on puursüdamike keskmised väärtused, on kujutatud a) haruldaste muldmetallide jaotumist Rägavere piirkonnas ning b) REE/P₂O₅ suhte väärtuste jaotus. Jooniselt 13a kindlat trendi ei ole näha. Küll aga jooniselt 13b joonistub selgelt välja kirde- loode suunaline piir, kus rohkem on rikastunud loodesse jääv ala (REE/P₂O₅ ~30) ning vähem rikastunud on kagusse jääv ala (REE/P₂O₅ ~20). Vaadates Kuusma (2021) uuringu tulemust, siis seal on näha, et rohkem on rikastunud uuringuala lääne- ja põhjaosa, mis jääb rohkem Toolsesse, kus REE/P₂O₅ väärtused on 25-64. Uuringualas idasse jääv Rakvere maardla Kabala piirkond, on vähem rikastunud ning REE/P₂O₅ väärtused on <12-20 (Kuusma, 2021).

Võib järeldada, et Rägavere piirkonnas loodesse jääv ala (Joonis 13b) on Toolse maardlaga sarnane ning kagusse jääv ala on sarnane Kabala piirkonnaga. Seda kinnitab see, et Kuusma (2021) uuringus on Toolse maardlas REE/P₂O₅ suhte väärtused vahemikus 25-64, selles uuringus leiti, et loodesse jääva ala REE/P₂O₅ väärtused on ~30 (Joonis 13b), seega sarnane Toolse maardlaga. Lisaks Kuusma (2021) uuringus leiti, et Kabala piirkonna REE/P₂O₅ suhte väärtused on <12-20 ning selles uuringus kagusse jääva ala REE/P₂O₅ suhte väärtused jäävad 20-ne kanti (Joonis 13b) ehk on sarnased Kabala piirkonna väärtustega.

Joonisel 12 on kujutatud korrelatsioon P₂O₅ ja ΣREE vahel kõikides Rägavere piirkonna proovides. Selgelt eristub 2 gruppi, punases ringis on väiksemate väärtustega ja oranži ringi sees suuremate väärtustega proovid. Punases ringis olevad väärtused iseloomustavad Rägavere piirkonnas kagusse jäävat ala (Joonis 13b), kus eelnevalt arutati, et see on sarnane Kabala piirkonnaga, kus REE/P₂O₅ suhte väärtused on madalamad. Oranži ringi sees olevad väärtused iseloomustavad aga Rägavere piirkonnas loodesse jäävat ala, kus REE/P₂O₅ suhte väärtused on kõrgemad. Uurimuses sõnastatud hüpotees, Rägavere piirkond markeerib üleminekuvööndit Rakvere maardla Kabala piirkonna ja Toolse maardla vahel peab paika osaliselt. Uuringus ei leidnud kinnitust sujuv üleminek vaid Rägavere piirkonda läbib järsk kirde-edela suunaline vöönd, millest ühele poole jääb Kabala piirkonnale ning teisele poole Toolse maardlale iseloomulik REEde sisaldus.



Joonis 13. a) REE jaotus Rägavere piirkonnas ja b) REE jaotus REE/P₂O₅ suhte järgi (Aluskaart: Maa-amet, 2023).

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti haruldaste muldmetallide jaotust Rägavere piirkonna fosforiidis. Töö eesmärk oli iseloomustada haruldaste muldmetallide sisaldusi ja levikut Rakvere maardla Rägavere piirkonnas. Keemilise koostise määramiseks analüüsiti 23 proovi kasutades ICP-MS analüüsimeetodit. Proovid olid kogutud Rägavere piirkonnast paiknevatest fosforiidipuuraukudest.

Uuringus leiti, et REE sisaldus Rägavere piirkonnas jääb madalamaks võrreldes maailma keskmise REE sisaldusega settelistes fosforiitides, kuid fosforiidi kerge rikastatavuse tõttu oleks võimalik REE sisaldust tõsta. Väärtuslike REEde osakaal on aga suhteliselt suur ning on võrreldav teiste kaevandatavate REE toormete kvaliteediga.

REE/P₂O₅ suhte väärtustest järeldati, et Rägavere piirkonna kagu osa on sarnane Rakvere maardla Kabala piirkonnaga ning loode osa on Toolse maardlaga sarnane. Eristus selge piir kahe piirkonna vahel ning üleminek Rakvere Kabala piirkonna ja Toolse maardla vahel on järsk.

Geochemical study of Rägavere phosphorite region

In this bachelor's thesis, the rare earth elements contained in the phosphorite of the Rägavere region were studied. The aim of the work was to characterise the contents and distribution of rare earth elements in the Rägavere region of the Rakvere deposit. To determine the chemical composition, 23 samples were analysed using the ICP-MS analysis method. The samples were collected from phosphorite drill cores located in the Rägavere region.

The study found that the average REE content in the Rägavere region remains lower than the world's average phosphorite REE content. Still, due to the easy enrichment of phosphorite, it would be possible to increase the REE content. In terms of quality indicators, the quality of REE in this study is comparable to the best REE ores in the world.

From the REE/P₂O₅ ratio values, it was concluded that the Southeast area of the Rägavere region is similar to the Kabala region and the North-West area is similar to the Toolse deposit. There is a clear boundary between the two areas, and the transition between the Rakvere Kabala region and the Toolse deposit is abrupt.

Tänuavaldused

Töö autor tänab väga oma juhendajaid Lauri Joosut ning Kaarel Lumistet suure toetuse ja abi eest. Tänuavaldused kuuluvad ka Päärn Paistele, kelle abiga sai tehtud ICP-MS analüüs ning Magdaleena Männikule, kes oli natukene abiks ArcGis-i kasutamisel.

Kasutatud allikad

- Bauert, H. & Soesoo, A. (2015). *Strategic raw materials of Estonia. Conference volume 2015; Rakvere, 16-17. Oct.*, 13-19.
- Compton, J. S. & Bergh, E. W. (2016). Phosphorite deposits on the Namibian shelf. *Marine Geology*, 380, 290–314.
- Cordell, D., Drangert, J. O. & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Eesti geoloogiateenistuse kodulehekülg. (i.a). Kasutatud 23.10.2022, <https://www.egt.ee/en/fields-activity-and-objectives/resources-earths-crust/phosphorite-and-related-resources>
- Emsbo, P., McLaughlin, I.P., Breit, N.G., du Bray, A.E. & Koenig, E.A. (2015). Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Research*, 27(2), 776-785. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.008>
- Ferhaoui, S., Kechiched, R., Bruguier, O., Sinisi, R., Kocsis, L., Mongelli, G. & Laouar, R. (2022). Rare earth elements plus yttrium (REY) in phosphorites from the Tébessa region (Eastern Algeria): Abundance, geochemical distribution through grain size fractions, and economic significance. *Journal of Geochemical Exploration*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107058>
- Ferhaoui, S., Kechiched, R., Bruguier, O., Sinisi, R., Kocsis, L., Mongelli, G., Bosch, D., Zaimeche, A. O. & Laouar, R. (2022). Rare earth elements plus yttrium (REY) in phosphorites from the Tébessa region (Eastern Algeria): Abundance, geochemical distribution through grain size fractions, and economic significance. *Journal of Geochemical Exploration*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2022.107058>
- Grohol, M. & Veeh, C. (2023). *Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Finale Report*, European comission, <https://single-market-economy.ec.europa.eu/system/files/2023-03/Study%202023%20CRM%20Assessment.pdf>

- Guyonnet, D., Lefebvre, G. & Menad, N. (2018). Rare earth elements and high-tech products. *Circular Economy Coalition for Europe*, 1-11.
- Jarvis, I., Burnett, W. C., Nathan, Y., Almbaydin, F., Attia, A., Castro, L., Flicoteaux, R., Hilmy, M., Husain, V., Qutawnah, A., Serjani, A. & Zanin, Y. (1994). Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns. In *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 87(3), 643–700.
- Kirsimäe, K. (2015). *Strategic raw materials of Estonia. Conference volume 2015; Rakvere, 16-17. Oct.*, 46-47.
- Koch, R. (1958). Obolusfosforiidi koostisest ja omadustest. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised*, VII(4), 313- 329.
- Kuusma, K. (2021). Toksiliste jälgelementide sisaldus ja jaotumine Eesti karbifosforiidis. Magistritöö keskkonnatehnoloogias.
- Lumiste, K., Lang, L., Paiste, P., Lepland, A. & Kirsimäe, K. (2021). Heterogeneous REE + Y distribution in Early Paleozoic shelly phosphorites: Implications for enrichment mechanism. *Chemical Geology*, 586. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120590>
- Neo Performance Materials. (2023). Kasutatud 15.05.2023, https://www.neomaterials.com/wp-content/uploads/2023/03/Neo_Investor_Presentation.pdf
- Pan, Y. & Fleet, M.E. (2002). Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, 13-49. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Piper, D. Z. & Bau, M. (2013). Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 69-83.
- Riigi Teataja. (2018). Üldgeoloogilise uurimistöö ning maavara geoloogilise uuringu kord ja nõuded ning nõuded fosforiidi, metallitoorme, põlevkivi, aluskorra ehituskivi, järvelubja, järvemuda, meremuda, kruusa, liiva, lubjakivi, dolokivi, savi ja turba omaduste kohta maavarana arvelevõtmiseks. 5. peatükk, fosforiidi uurimise ja maavarana arvelevõtmise nõuded. Kasutatud 15.05.2023, <https://www.riigiteataja.ee/akt/119122018028>

- Raudsep, R. (1997). Phosphorite, 331-337. Raukas, A. & Teedumäe, A. (Toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*.
- Raudsep, R., Räägel, V., Savitskaja, L., Orru, M. & Kattai, V. (1993). Eesti maapõuerikkusi. Eesti Geoloogiakeskus, 22-26.
- Seredin, V.V. (2010). A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores. *Geology of Ore Deposits*, 52, 428-433. <https://doi.org/10.1134/S1075701510050077>
- Shields, G. A. & Stille, P. (2001). Diagenetic constraints on the use of the cerium anomaly as a palaeoredox indicator: REE and isotopic data from basal Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175, 29–48.
- Soesoo, A., Vind, J. & Hade, S. (2020). Uranium and Thorium resources of Estonia. *Minerals*, 10(9), 798. <https://doi.org/10.3390/min10090798>
- Stalder, M. & Rozendaal, A. (2004). Apatite nodules as an indicator of depositional environment and ore genesis for the Mesoproterozoic Broken Hill- type Gamsberg Zn-Pb deposit, Namaqua Province, South Africa. *Mineralium Deposita*, 39(2), 189–203. <https://doi.org/10.1007/s00126-003-0394-8>
- Tamm, K. & Soesoo, A. (2019). Valorisation Technologies for Estonian Phosphate Rock – A Report on the Current Situation. *Geological Survey of Estonia*.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution *Geological Magazine*, 122(6), 673–674. <https://doi.org/10.1017/S0016756800032167>
- Tostevin, R., Shields, A.G., Tarbuck, M.G., He, T., Clarkson, O.M. & Wood, A.R. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, 146-162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
- U.S Geological Survey. (2022). *Mineral Commodity Summaries 2022*. In U.S Department OF The Interior, U.S Geological Survey, 202 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2022>
- Walters, A., Lusty, P., Chetwyn, C. & Hill, A. (2010). Rare earth elements. *British Geological Survey*.

- Wu, S., Fan, H., Xia, Y., Meng, Q., Gong, X., He, S., Liu, X., Yang, H. & Wen, H. (2022). Sources of rare earth elements and yttrium in the early Cambrian phosphorites in Zhijin, southwest China. *Ore Geology Reviews*, 150, 105146. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105146>
- Xin, H., Jiang, S.Y., Yang, J.H., Wu, H.P. & Pi, D.H. (2015). Rare earth element and Sr–Nd isotope geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Zhangcunping section from western Hubei Province, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 440, 712–724. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.09.034>
- Zhang, Y., Li, Z., Dini, S., Qin, M., Banakhar, A., Li, Z., Longsheng, Y., Memesh, A., Shammari, A. & Li, G. (2021). Origin and Evolution of the Late Cretaceous Reworked Phosphorite in the Sirhan-Turayf Basin, Northern Saudi Arabia. *Minerals*, 11, 350. <https://doi.org/10.3390/min11040350>

Lisad

Lisa 1. Proovid

Puursüdamik	Proov	Sügavus (m)
Pr-IX-4	Pr-IX-4-1	76.7
Pr-IX-4	Pr-IX-4-2	81.8
Pr-IX-1	Pr-IX-1-1	86.8
Pr-IX-1	Pr-IX-1-2	91.7
Pr-IX-3	Pr-IX-3-2	77
Pr-IX-3	Pr-IX-3-1	70.6
Pr-X-4	Pr-X-4-1	111.2
Pr-X-4	Pr-X-4-2	115.2
Pr-X-5	Pr-X-5-1	110.4
Pr-X-5	Pr-X-5-2	114.7
Pr-I-1	Pr-I-1-1	132
Pr-I-1	Pr-I-1-2	137.6
P-1525	P-1525-1	92.5
P-1525	P-1525-2	95.5
P-1503	P-1503-1	103.4
P-1503	P-1503-2	108.4
P-1511	P-1511-1	79
P-1539	P-1539-1	79
P-1539	P-1539-2	85.6
P-1528	P-1528-1	74
P-1509	P-1509-1	99.5
P-1509	P-1509-2	103.2
P-1532	P-1532-1	132.6
P-1538	P-1538-1	120.4
P-1538	P-1538-2	123
P-1514	P-1514-1	117
P-1505	P-1505-1	106.1
P-1505	P-1505-2	110

Lisa 2. ICP-MS tulemused

Pro ov	Sügav us (m)	P ₂ O ₅ (%)	La (pp m)	Ce(p pm)	Pr(p pm)	Nd(p pm)	Sm(p pm)	Eu(p pm)	Gd(p pm)	Tb (pp m)	Dy(p pm)	Ho(p pm)	Er(p pm)	Tm(p pm)	Yb(p pm)	Lu(p pm)	Y(p pm)	Σ REE (ppm)
P15 05-1	106.1	8	44.1 2	93.0 5	11.7 6	49.4 7	10.5 1	2.44	12.5 5	1.78	10.5 2	1.82	4.86	0.65	3.45	0.44	75. 15	247
P15 05-2	110	6	30.4 9	72.6 8	8.96	42.2 3	9.5	2.2	10.9 6	1.5	8.86	1.44	3.67	0.48	2.4	0.3	57. 55	196
P15 11-1	79	6	38.7 7	79.6 7	10.0 7	43.5 4	9.47	2.25	11.3 3	1.59	9.53	1.62	4.22	0.56	2.82	0.35	65. 86	216
P15 09-1	99.5	13	50.7 8	106. 06	14.1 4	74.5 6	13.7	3.22	15.6 8	2.22	12.4 1	1.99	5.45	0.75	4.05	0.53	89. 31	306
P15 09-2	103.2	28	61.4 2	111. 7	13.0 6	54.6 1	11.1 7	2.71	14.6 9	2.07	13.3 3	2.41	6.6	0.92	4.84	0.63	111 .03	300
P15 28-1	74	9	51.1 8	113. 67	14.5 4	72.5 5	13.1 2	3	15.7 1	2.21	13.2	2.25	5.91	0.79	3.93	0.5	91. 45	313
P15 03-1	103.4	8	44.6 7	96.2 9	11.8 7	50.5 2	10.6 6	2.43	12.6 9	1.8	10.8 2	1.85	4.89	0.65	3.3	0.42	76. 18	253
P15 03-2	108.4	17	86.7	213. 02	24.9 4	132. 19	24.4	6.05	30.2 7	4.22	28.4 9	4.03	10.4 9	1.42	7.35	0.91	176 .03	574
P15 38-1	120.4	21	78.3 2	168. 96	22.2 4	118. 71	21.3 8	5.04	25.2 1	3.59	20.2 2	3.3	8.9	1.24	6.61	0.85	148 .39	485
P15 38-2	123	5	27.1 5	54.3 1	5.58	28.9 5	6.3	1.5	7.51	1.06	6.32	1.06	2.75	0.38	1.98	0.25	44. 92	145
PrI- 1-1	132	24	86.4 5	182. 92	22.1 8	111. 5	19.3 2	4.6	23.8 7	3.39	20.2 6	3.4	9.24	1.3	6.81	0.87	157 .5	496
PrI- 1-2	137.6	27	132. 2	305. 4	36.3 7	185. 68	36.0 4	8.77	46	6.6	47.2 6	8.44	21.8 6	2.56	13.0 6	1.64	294 .61	852
PrIX- 1-1	86.8	19	53.4 8	108. 66	13.4 6	65.1 5	12.5 8	3.05	15.8 7	2.23	13.3 4	2.28	6.08	0.84	4.47	0.56	102 .11	302
PrIX- 1-2	91.7	18	50.8 7	103. 63	12.8 9	55.2 9	11.7 5	2.85	14.7 9	2.1	12.3 2	2.02	5.59	0.78	4.23	0.55	96. 77	280
P15 25-1	92.5	5	33.5 6	72.4 7	7.85	40.2 9	8.79	2.01	9.9	1.4	8.13	1.35	3.53	0.49	2.54	0.33	53. 89	193

P15 25-2	95.5	16	79.4 2	173. 01	22.2	114. 34	20.6 3	4.86	24.6	3.48	20	3.35	8.85	1.23	6.56	0.83	147 .53	483
PrX- 5-1	110.4	14	45.4 1	85.3 7	11.1 7	48.1 7	10.4 5	2.54	13.0 5	1.85	11.0 5	1.9	5.08	0.71	3.83	0.49	83. 15	241
PrX- 5-2	114.7	7	32.4 1	69.5 9	6.98	37.9 6	8.48	2.04	10.2 5	1.45	8.03	1.27	3.45	0.47	2.48	0.32	57. 83	185
P15 39-1	79	26	103. 53	215. 17	26.8 6	143. 13	25.0 6	6.03	30.5 3	4.31	29.7 1	4.05	11.1	1.53	8.19	1.04	193 .06	610
P15 39-2	85.6	25	73.6 5	161. 25	20.6 5	113. 38	22.0 1	5.62	28.4 9	4	23.0 8	3.87	10.3	1.43	7.65	1	168 .85	476
P15 14-1	117	24	90.9 6	199. 67	24.6 4	127. 28	22.8	5.25	27.0 6	3.87	22.9 3	3.79	10.2 1	1.43	7.2	0.94	169 .57	548
PrIX- 3-1	70.6	15	61.2 7	145. 41	19.7 4	107. 6	20.5 1	4.66	22.1 2	3.14	16.8 4	2.63	6.94	0.95	5.11	0.63	109 .35	418
PrIX- 3-2	77	16	45.2 8	87.5 5	11.1 7	48.7 7	10.5 6	2.54	13.2 6	1.85	10.7 9	1.91	5.1	0.67	3.64	0.47	82. 8	244

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Martin Riives,

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

Rägavere piirkonna fosforiidi geokeemiline analüüs,

mille juhendajad on Kaarel Lumiste ja Lauri Joosu,

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.

Martin Riives

16.05.2023