

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geoloogia osakond

Bakalaureusetöö keskkonnatehnoloogias (12 EAP)

**Maardu keemiakombinaadi settetiigid potentsiaalse haruldaste
muldmetallide reostusallikana**

Kaari Uibomägi

Juhendaja: Päärn Paiste

Tartu 2022

Maardu keemiakombinaadi settetiigid potentsiaalse haruldaste muldmetallide reostusallikana

Käesoleva uurimistö eesmärgiks oli selgitada endise Maardu Keemiakombinaadi settetiikide setete koostis ja selles leiduvate haruldaste muldmetallide ning teiste komponentide leostuskäitumine ning võimalik keskkonnaohtlikus. Töö tulemustest selgus, et kuigi uuritud settled sisaldavad võrdlemisi suures kontsentratsioonis haruldasi muldmetalle on need seotud mittelahustuvate mineraalide struktuuri ja nende leostumine on minimaalne ning seega ei kujuta haruldased muldmetallid endast sellisel kujul keskkonnaohtu. Samas tuvastati vase, fluoriidi ja nitraadi leostumine ulatuses, mis on ületab seadusega ette nähtud piirväärtusi. Kuna settetiikide alal on kehva põhjavee kaitstusega siis võivad just need komponendid kas põhjavette või kõrval asuvasse Kroodi oija infiltreeruda ja põhjustada keskkonnareostust.

Märksõnad: haruldased muldmetallid, keskkonnareostus, Maardu

P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Maardu chemical plant settling ponds as a possible source of rare earth element pollution source

The aim of the current thesis was to determine the composition of sediments from the settling pond of Maardu Keemiakombinaat and study the leachability of rare earth elements and other components to determine potential environmental hazards. The results show, that although the concentration of rare earth elements is relatively high in the sediments they are bound in the crystal structure of insoluble mineral phases. As such, the leachability of those elements is minimal and does not pose any environmental hazard. However heightened concentrations of leachable Cu, F⁻ and NO₃⁻, exceeding regulatory limit values, were determined. Since the groundwater in the settling ponds area is poorly isolated, these components can infiltrate to the groundwater or nearby Kroodi creek and cause environmental pollution.

Keywords: rare earth elements, environmental pollution, Maardu

P420 petrology, mineralogy, geochemistry

Sisukord

Sissejuhatus.....	4
Maardu Keemiakombinaadi jäätmed: taust ja uuritus	5
Haruldased muldmetallid ja nende toksilisus	8
Materjalid ja meetodid.....	12
Tulemused.....	15
<i>Setete mineraalne koostis</i>	15
<i>Setete keemiline koostis</i>	16
<i>Leostuskatsed ja veeproovid</i>	19
Arutelu.....	24
Kokkuvõte.....	26
Summary.....	27
Kasutatud kirjandus	28
LISAD.....	31

Sissejuhatus

Käivitud tehnoloogiapöördes on haruldased muldmetallid muutunud ühtedeks võtmelementideks, mis on vajalikud erinevates kaasaegsetes seadmetes. Haruldaste muldmetallide ja nende ühendite ainulaadsed magnetilised, fosforestseeruvad, katalüütilised ja muud füüsikalise-keemilised omadused on kriitilise tähtsusega tänapäeva kõrgtehnoloogiliste vahendite loomiseks ja rohelise energiatööstuse tarbeks. Näiteks kasutatakse tuuleturbiinides ning päikesepatareides neodüümi (Nd) ja düsproosiumi (Dy). Seetõttu on haruldasi muldmetalle nimetatud ka „kaasaegse tööstuse vitamiinideks”. (Blinova *et al.* 2020)

Haruldaste muldmetallide kasutamise laienemisega kasvab ka mitmete organismide kokkupuude haruldaste muldmetallide ja nende erinevate ühenditega. Samuti on üha kasvavaks mureks haruldaste muldmetallide sisalduse tõus põllumuldades, kuhu need elemendid satuvad peamiselt läbi fosforväetiste intensiivse kasutamise. (Balaram, 2019) Kuigi haruldaste muldmetallide potentsiaalset toksilisust on alles vähe uuritud, siis on ilmnenud, et haruldased muldmetallid võivad olla loomadele väikestes kogustes positiivse efektiga, aga tugevalt toksilised kõrgetel sisaldustel (Blinova *et al.* 2020; Blinova *et al.* 2018; Chaukura *et al.* 2018).

Fosforväetistesse satuvad haruldased muldmetallid läbi väetiste valmistamiseks kasutatava magmalise või settelise fosforiidi. Peamine fosforiit mineraal nendes kivimites või setendites on apatiit - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$. Haruldased muldmetallid asenduvad apatiidi struktuuris Ca asemel ning paljud maailma fosforiidid on seepärast haruldaste muldmetallidega rikastunud. (Wall, 2014)

Eestis leiduv karbifosforiit on üks suurimatest Euroopa Liidu fosfaadivarudest. Seda kaevandati eelmise sajandi 1920ndatest aastatest kuni 1990. aastate alguseni peamiselt Maardus, kus valmistati Maardu Keemiakombinaadis ka fosforväetisi. Keemiakombinaadi tootmisprotsessis tekkinud jäätmeid ladestati kahes kombinaadi läheduses paiknenud settetiigis. Kuigi nende settetiikide seisundit ja potentsiaalset keskkonnaohtlikkust on uuritud mitmes varasemas töös (nt Riet 2008), ei ole kunagi varem pööratud tähelepanu nende setete haruldaste muldmetallide sisaldustele ning nende potentsiaalsele keskkonnaohule.

Käesoleva uurimistöo eesmärgiks oli selgitada endise Maardu Keemiakombinaadi settetiikides ladestunud materjali koostis ja selles leiduvate haruldaste muldmetallide ning teiste komponentide leostuskäitumine.

Maardu Keemiakombinaadi jäätmed: taust ja uuritus

Endised Maardu fosforiidikaevandus ja Maardu Keemiakombinaat asuvad Harjumaal Tallinnast 10 km ida suunas Jõelähtme vallas Kroodi oja paremal kaldal. Maardu karjääri läbib Tallinn-Peterburi maantee, mis jagab ala kaheks. Vanem ja suurem osa karjäärist jääb maanteest põhja poole (nn Põhja karjäär) ning väiksem osa lõuna poole (nn Lõuna karjäär). (Kolats, 2015)

Fosforiidi kaevandamise ja rikastamisvabriku rajamisega Maardusse alustati 1939. aastal peale senise, 1920. aastatest Ülgasel töötanud kaevanduse ja rikastamisvabriku hävimist. Maardus ja naabruses paiknenud Kroodi ojal alustati allmaakaevandamisega, kuid 1954. aastal avati Maardu karjäär ning 1965. aastaks allmaakaevandused suleti. (Kolats, 2015)

Maardus kavandatud fosforiidist toodeti Maardu tehases algselt ainult fosforiidikontsentrati ja sellest nn fosforiidijahu, mille toimeaine (P_2O_5) sisaldus oli kuni 33% ning mida kasutati pikatoimelise fosforväetisena happelistel muldadel (Reinsalu, 2011). 1940. aastate lõpus rajatud Maardu Keemiakombinaadis alustati fosforiidijahu kõrval väetiste (superfosfaat) ja väävelhappe tootmisega 1957. aastast. Kuna Eesti karbifosforiit ei olnud tollaste meetoditega efektiivselt rikastatav, siis kasutati väetiste tootmiseks peamiselt Venemaalt Koolast sisse veetavat apatiidimaaki. Kaevandamine ja fosforväetiste tootmine Maardus kestis kuni üheksakümnendate alguseni, mil lõppes töö nii kaevanduses kui ka Maardu Keemiakombinaadis. (Petersell, 2009)

Maardu fosforiidikaevanduse ja Keemiakombinaadiga seotud keskkonnaprobleemid on ennekõike tuntud kaevandamisel vaaludesse ja aheraine koonustesse teisaldatud orgaanilise ainese ja püriidirikka graptoliitargilliidi isesüttimise ning põhjavee ja pinnase reostuse kui ka Maardu Keemiakombinaadi väävelhappetehase vääveldioksiidi õhusaaste tõttu. (Petersell, 2009)

Selle kõrval on läbi aastakümnete olnud probleemiks Maardu Keemiakombinaadis jäätmeladestud Kroodi oja ääres, kus ladestati väävelhappe tootmisprotsessi jääke ning Maardu Keemiakombinaadi settetiigid (Joonis 1), millesse suunati torujuhtme kaudu tehases väävelhappelises fosforväetiste tootmistehnoloogia protsessides tekkinud happelised jäägid, mis olid eelnevalt kustutatud lubjaga neutraliseeritud (Riet 2008).



Joonis 1. Maardu keemiakombinaadi ja settetiikide asukoht kaardil. A tähistab settetiikide asukohta. B tähistab keemiakombinaadi asukohta. Aluskaart: Maa-amet

Maardu settetiiki ja selle kõrval asuvat Kroodi oja on sealse reostuskoormuse tõttu korduvalt uuritud keskkonnakaitsealistest aspektidest (Riet 2008; Haugas jt 2009; Rüütli, Uri 2015; Kartau 2018). Seejuures on Kroodi oja peetud Eesti üheks kõige reostunumaks veekoguks ((Aaslaid 2021)). Suurimaks reostusallikaks oli Maardu Keemiakombinaadi fosforiidi happe- ja rikastustehased, millest välja juhitud heitveed langetasid veekogu pH vahemikku 2-4 ning vee kvaliteet oli kõige halvem 1960. ja 1970. aastatel, kui aktiivsel tööstusalal asuva veekogu kaitseks ei rakendatud ka kõige algelisemaid meetmeid (Rüütli, Uri 2015). Maardu happetehases toodeti väävelhapet püriidi põletamise teel, mille jäägiks on hematitiidi ja magnetiidi oksiidid, mis ladestati otse Kroodi oja kaldale ning mida kasutati kaevanduses pinnasetäiteks. 2015. aastal läbi viidud põhjalik reostusuuring näitas, et ojas ja tiikides voolav vesi ja ümbritsevad kaldad sisaldavad endas erinevaid ohtlikke aineid nagu naftajäägid, vask, tsink, arseen, nikli ja elavhõbeda ühendid. (Ulm jt 2016) Paljud näitajad ületasid mitmeid keskkonnakvaliteedi piirväärtusi - arseeni ja tsingi vastavad piirmäärad maismaa pinnavees on 10 µg/l kuid Kroodi ojust võetud veeproovides oli arseeni 15 µg/l ja tsinki 30 µg/l (Kartau, 2018). Veemajanduskava kohaselt oli alal paiknevate veekogude üldkeemiline ning

ökoloogiline koondsseisund püsivalt halb nii 2010. a, 2012. a, 2013 .a kui ka 2016. aasta uuringutes (Rüütli, Uri 2015). Samuti on tähelepanu all olnud Maardu Keemiakombinaadi settetiigid, kuna seda ala on tahetud võtta kasutusele ehitusmaana (Riet, 2008).

Maardu fosforiiditööstuse settebasseinid aadressil Maardu, Lao tn 17-3 asuvad Kroodi ojast 40-50 m läänes ning on täidetud fosforiiditehase lubjapiimaga neutraliseeritud happeliste tootmisjääkidega. Pärast fosforiiditehase sulgemist 1990. aastate keskel kasutati basseine Maardu eelpuhastatud olmeheitvee lõppsetitamisel enne Kroodi ojja laskmist (Riet, 2008). Geotehniliste uuringute (Riet 2008) järgi on šlammikompleksi kogumaht kahes settetiigis ca 364 000 m³ ja nende uuringute alusel on arvatud, et põhiosas helehalli kuni valge pasta laadse konsistentsiga mm kuni cm skaalas kihilisusega setend koosneb kaltsiumkarbonaadist (79,9 – 87,8 %) ja fosfori ühenditest. Varasemates uuringutes (Riet 2008) tuvastati kuni 4.7 wt% P sisaldus, aga ka kõrgeenenud vasesisaldus, mis ulatus kuni 2300 mg/kg, ületab tööstusalade pinnastele kehtestatud 500 mg/kg sihtarvu (Keskkonnaministri määrus nr 77, 2016; Keskkonnaministri määrus nr 39, 2010). Samas uuringus märgitakse, et setete pH on kuni 11, mistõttu on need potentsiaalselt keskkonnaohtlikud ning settetiikide all olevatest mereliste liivadest võetud põhjaveeproovides on kõrgeenenud fluori, nitraatide ja sulfaatide sisaldus. (Riet, 2008)

2017. aastal käivitusid Maardu karjääri aladel veekogude jääkreostuse likvideerimistööd, mis lõppesid 2021. aastal. Tööde käigus kaevati ojast ja tiikidest välja naftasaadustega saastunud setet, mis läbis termodesorptsiooni protsessi ning puhastatud muda kasutati tootmisjäätmete ladestusala katmiseks. (Keskkonnaministeerium 2017)

Haruldased muldmetallid ja nende toksilisus

Haruldaste muldmetallide ehk lantanoidide hulka kuulub 15 metalli, alates lantaanist (La) aatomnumbriga 57 kuni luteetsiumini (Lu) aatomnumbriga 71. Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (IUPAC) on määratlenud haruldaste muldmetallide (Rare Earth Elements – REE) rühma lisaks lantanoididele ka skandiumi (Sc) ja ütriumi (Y) (aatomnumbritega vastavalt 21 ning 39) kuna neil on sarnased keemilised omadused kui lantanoididel. (Balaram, 2019) Haruldased muldmetallid on üldiselt kolmevalentsed elemendid, kuid tseerium võib olla ka neljavalentne ning euroopium kahevalentne (Gschneider, Pecharsky 2019).

Haruldased muldmetallid jaotatakse aatommasside alusel kergeteks (Light REE – LREE) ja rasketeks (Heavy REE – HREE) haruldasteks muldmetallideks. LREE alla kuuluvad elemendid lantaanist (La) kuni euroopiumini (Eu) (massinumbriga 57 - 63) ja HREE hõlmab elemente gadoliiniumist (Gd) kuni luteetsiumini (Lu) (massinumbriga 64 - 71). Kuigi ütrium on kõige kergem REE, rühmitatakse see oma füüsikalise-keemiliste omaduste tõttu raskete haruldaste muldmetallide hulka. Geokeemiliselt on REE-d litofiilsed elemendid. Kõikidel REE-del on sarnane ioonraadius ja tavaliselt sama oksüdatsiooniaste, see võimaldab elementide omavahelist asendumist kristallstruktuurides ja tagab nende iseloomuliku korduva esinemise ühes mineraalis ning laialdase leviku maakoos (Wall, 2014). Haruldased muldmetallid ei esine looduses puhtal metallilisel kujul nagu kuld või vask, vaid erinevate mineraalide vähem või rohkem domineerivate koostisosadena teistes mineraalides või harvem iseseisvate mineraalidena. Suure iooniraadiuse tõttu ei sobi haruldased muldmetallid tüüpilise ookeanilise maakoore magmalisi tardkivimeid moodustavate mineraalide struktuuri. Selle tõttu, kui tavalised silikaatmineraalid - oliviin, päevakivi, amfiboliit ja pürokseen kristalliseeruvad, jäävad REE-d moodustuvast struktuurist välja ning kuhjuvad alles jäänud magmasse ja magmalistesse fluididesse. (Gambogi *et al.* 2014)

REE-d on tüüpiliselt rikastunud kontinentaalse maakoore kivimites. Kõige enamlevinud muldmetallid on Ce ja La mille keskmine sisaldus maapinnas on vastavalt 63 µg/g ja 31 µg/g, samas kui kõige haruldasemaid muldmetalle Tm ja Lu leidub keskmiselt vaid 0,30 µg/g ja 0,31 µg/g, kuid seda on siiski rohkem kui väärismetalle, näiteks kulda Au (0,0015µg/g) ja hõbedat Ag (0,053 µg/g). (Chen *et al.* 2017) Keskmine REE kontsentratsioon maakoos jääb vahemikku ligikaudu 130 µg/g kuni 240 µg/g, mis on suurem kui teistel sageli kaevandatavatel elementidel (Balaram, 2019).

Elemendi kõrge sisaldus maapinnas ei tähenda, et selle kaevandamine oleks lihtne. Kaevandamise võimalikkus sõltub piirkonna geoloogilisest ehitusest, olemasolevatest töötlemistehnoloogiatest, kuludest ning kaevandamisega kaasnevatest keskkonnaprobleemidest. 2016. aastal toodeti maailmas 126 000 tonni haruldaste muldmetallide oksiide. Peamine muldmetallide tootmine toimub Hiinas (85%) ja Austraalias (10%). Haruldaste muldmetallide peamiseks allikaks on neli mineraali: monasiit, ksenotiim, lopariit ja bastäsiit. (Chen *et al.* 2017) Kogu maailmas tarbitakse aastas 150 000 tonni haruldaste muldmetallide oksiide. Haruldaste muldmetallide otsene majanduslik kasutegur on väike, kuid nendest valmistatud toodete ja kaupade väärtus on pidevalt kasvav. (Cook, Ganguli 2018)

Haruldaste muldmetallide kasutamine on nende elektrokeemiliste, magnetiliste, luminesseeruvate, fosforestseeruvate ja muude füüsikalis-keemiliste omaduste tõttu viimase sajandi jooksul oluliselt suurenenud. Nende omaduste tõttu on elektroonikaseadmetes ja rohetehnoloogiates haruldasi muldmetalle rakendades võimalik saavutada tehnoloogilisi eeliseid nagu väiksem energiatarbimine, suurendada tõhusust, kiirust, vastupidavust ja termilist stabiilsust ning muuta seadmed kompaktsemaks. (Balaram 2016; Botalov *et al.* 2018) Seetõttu on muldmetallid viimaste aastate lõikes rohepöörde mõjutusel muutunud kriitilise tähtsusega komponentideks mitmete igapäevaelu juhtivate kaasaegsete kõrgtehnoloogiliste vahendite tootmisel nagu elektroonikaseadmed, LED-lambid ning roheline energiatööstuse tarbeks, kus neid kasutatakse erinevates tööstus-, põllumajandus- ja meditsiinitehnoloogiates (Blinova *et al.* 2020). Näiteks Gd-kelaadid on oma tõhususe tõttu laialdaselt kasutatud magnetresonantstomograafias (MRT) kontrastainetena. Igapäevaelus puutub tavainimene haruldaste muldmetallidega kokku palju. Näiteks kaasaegne auto koosneb mitmetest osadest, mis sisaldavad märkimisväärsel määral muldmetalle. Auto elektrimootorid ja sisseehitatud helisüsteemi kõlarid sisaldavad neodüüm-raud-boor püsimagneteid. Elektriliste kütusenäidikute töötamiseks on vaja kütuse paagis hapnikusisalduse mõõtmiseks ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi. Esiklaas, peeglid ja läätsed on poleeritud tseeriumoksiididega. Bensiin või diiselkütus on rafineeritud haruldaste muldmetallide krakkimise katalüsaatoritega, mis sisaldavad lantaani, tseeriumi või segatud muldmetallide oksiide. (Gambogi *et al.* 2014)

Üha suureneva kasutuse tõttu peetakse lantanoide tuleviku potentsiaalseteks keskkonnanäidikeks. Lisaks tehnoloogilisele rakendusele on haruldased muldmetallid

kasutusel ka mikroväetisena taimekasvatuses ning olles fosforväetise üheks kõrvalsaaduseks, võib lantanoidide ühendeid sattuda keskkonda kontrollimatus koguses. Keskkonnas levivad REE-d peamiselt hüdroloogiliste protsesside ning tuulega. (Blinova *et al.* 2020)

Lantanoidide keskkonnakontsentratsioonide, ökotoksilisuse, spetsifikatsiooni ning bioakumuleerivate omaduste kohta on märkimisväärselt vähe teada. Laialdase kasutuse tõttu põllumajanduses ja meditsiinis on viimastel aastakümnetel tehtud uuringud keskendunud nende võimalikule mõjule inimestele, taimedele, mikroorganismidele ning paljudele mulla-, vee- ja maismaorganismidele. (Blinova *et al.* 2018, 2020; Gwenzi *et al.* 2018; Nunzio *et al.* 2019) Erinevad katsed lantanoidide toksilisuse kohta on andnud vastandlikke tulemusi. Seetõttu ei ole rahvusvahelised tervishoiuorganisatsioonid määranud REE maksimaalseid piirnorme tarbitavas joogivees või pinnases, sest puuduvad piisavad andmed nende toksilise mõju kohta inimeste tervisele ning keskkonnale. (Blinova *et al.* 2018, 2020; Pagano *et al.* 2019; Chaukura *et al.* 2018)

Meditsiinitööstuses laialdaselt MRI kontrastainena kasutusel olev gadoliinium on lantanoididest enim uuritud. Gd ei bioakumuleeru inimese organismis MRI protseduuride järgselt, vaid väljub patsiendi kehast väljaheidete kaudu, pärast mida satuvad Gd ühendid reoveepuhastitesse. Uuringud on näidanud, et tüüpilistes reoveepuhastusjaamades on elimineerimisprotsessid ebapiisavad Gd-kelaatide lagundamiseks ning need eralduvad keskkonda. Gd on avastatud pinnaveest, joogiveest ja setetest. (Chaukura *et al.* 2018) Gadoliiniumiga saastunud vetes on täheldatud sealsetele elusorganismidele avalduv toksiline mõju. Näiteks rannakarpidel kutsus Gd sisaldus vees esile oksüdatiivset stressi ja neurotoksilisust ning vähendas karpide metaboolset võimekust. (Henriques *et al.* 2019) Gd kontrastainete põhjustatud mõju inimestel esineb nefrogeense süsteemse fibroosi ja nefroloogiliste süsteemide kahjustuste, IQ vähenemise ja lastel düsfunktsionaalsete neuroloogiliste häirete näol. (Pagano *et al.* 2019)

Lisaks gadoliiniumile keskendub suurem osa senini läbi viidud uuringutest ka lantaani (La) ja tseeriumi (Ce) keskkonna kontsentratsioonide, käitumise ja toksilisuse uurimisele. Samas on lantanoidide ökotoksilisus erinevatele veeorganismidele nagu koorikloomad ja vetikad ning inimestele enamikel juhtudel piisavalt tõestatud ning olemasolevad uuringud ei ole sobilikud praktiliseks toksilisuse ja riskide hindamiseks. Blinova *et al.* (2018) uurisid kirpvähilise elutsemist, paljunemist ja järglaste kasvamist kõrge (0,3-0,5 mg/L La, Ce, Pr, Nd ja Gd) REE kontsentratsiooniga keskkonnas. Uuringust selgus, et kõrge REE-de sisaldus oli uuritud

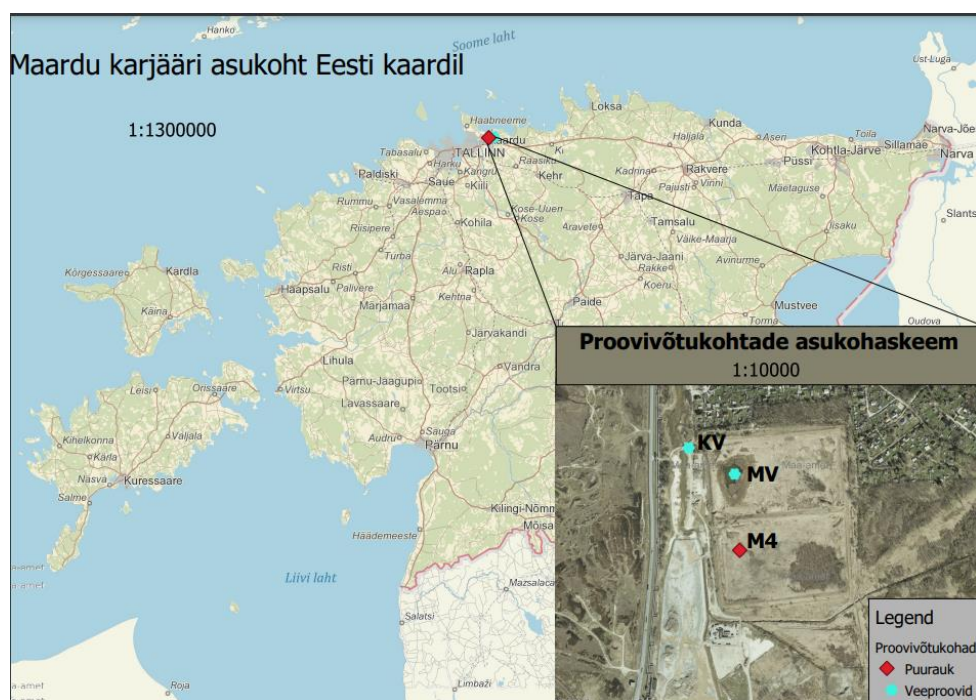
organismile toksiline. Töö tulemuste alusel hinnatakse, et REE-de keskkonnoahtlikkuse hindamiseks peaks kasutama pikaajalisi toksilisuse teste. 20 µg/l Blaise et al. (2018) uurisid erinevate REEde mõju mageveehüdradele ning tuvastasid, et osad lantanoidid avaldavad mõju juba kontsentratsioonidel 20 µg/l ning toksikoloogiliste efektide alampiiriks oli 0,21 mg/l. Seejuures näitas Blinova *et al.* (2020), et keskkonna hapestumisel suureneb lantanoidide toksilisus. Kõige kõrgemad haruldaste muldmetallide kontsentratsioonid, kuni 6,3 mg/l, mõõdeti kaevandusalade happelistes settebasseinides. Seega on oluline uurida muldmetallide leostumist ning saaste ohtlikkust just happeliste muldadega kaevandusaladel.

REE-de toksilisuse uurimist raskendab ka asjaolu, et looduslikes ja laboratoorsetes tingimustes võib nende käitumine olla erinev. REE-de uurimist looduslikes keskkondades on minevikus takistanud ka piisavalt tundliku analüütilise tehnika puudumine. Kuigi REE-de ökotoksikoloogia on veel alauuritud, võimaldavad arengud analüütilises võimekuses seda lünka täitma hakata, et uurida laiemalt REE-de reaktsioonivõimet, mõju ja liikuvust keskkonnas. (Blinova *et al.* 2020, 2018; Pagano *et al.* 2019; Chaukura *et al.* 2018)

Materjalid ja meetodid

Maardu Keemiakombinaadi settetiikide setendite uurimismaterjal saadi puursüdamikust M4 lõunapoolse settebasseini loodenurga piirkonnas koordinaatidel X: 6593394.20, Y: 555855.00. Lisaks võeti veeproovid Maardu põhjapoolse settetiigi loode nurgas paiknevast tiigist ja settetiikide kõrval voolavast Kroodi ojast (Joonis 2).

Puursüdamiku läbilõige oli 320 cm sügav ning asus täies ulatuses settebasseine täitva šlammikompleksi alal. Settekompleksi puursüdamikust oli võimalik eristada kolme erineva tekstuuriga kihti. Kõige pindmine kiht sisaldas helehalle tükilisi, sõmeraid masse, mis ca 1 m sügavusel asendusid valkja beežika varjundiga, rohkete, tumehallide ja mustade vöötidega helehalli pastataolise konsistentsi plastse massiga, mis jätkus puursüdamiku lõpuni (Joonis 3).



Joonis 2. Asukohaskeem proovivõtu kohtadest Maardu karjääri alal. Punasega märgitud tahke proovi puurauk. Sinisega märgitud settetiik ja Kroodi oja, veeproovide päritolu kohad
Aluskaart: Maa-amet



Joonis 3. M4 puuraugu settematerjali ülemine (A) ja alumine (B) osa

Haruldaste muldmetallide sisalduste, vase, nitraadi ja nende ja teiste komponentide leostuvuse selgitamiseks võeti puursüdamikust kuus proovi sügavustelt 300-310 cm; 268- 276; 200-210; 143-151; 90-100 ja 45-55 cm.

Proovid kuivatati temperatuuril 105 °C 6 tundi ja homogeniseeriti. Proovide mineraalne faasikoostis määrati röntgendifraksiooni (XRD) meetodil eelnevalt homogeniseeritud materjalist, mida peenestati XRD preparaate valmistamiseks täiendavalt ahhaatuhmis keskmise terasuuruse <math>< 5 \mu\text{m}</math> saavutamiseks. Pulberpreparaadid mõõdeti XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Rietveld analüüsil, kasutades Bruker AXS Topas 4.1 tarkvara.

Samas homogeniseeritud pulbrist valmistati röntgenfluoresents (XRF) spektrometriliseks analüüsiks pressitud pulberpreparaadid mille põhi- ja jälgelementide keemilist koostist analüüsiti XRF spektrometril Rigaku Primus II kasutades SQX scattering FP meetodit. Täiendavalt määrati kolme valitud proovi (M4-91-100; M4-200-210; M4-300-310) jälgelementide sisaldused 4-happe segus lahustatud proovides induktiiv-sidestatud plasma massispektrometria (ICP-MS) meetodil ülikoolivälises kommertslaboris.

Haruldaste muldmetallide ja teiste komponentide leostumise selgitamiseks tehti Tartu Ülikooli geoloogiaosakonna laboris üheastmeline leostuskatse. Leostuskatse läbiviimiseks lisati 1000 ml plastpudellisse varasemalt uhmris jahvatatud proovide pulber ning destilleeritud vesi

vastavalt vahekorrale tahkis-vesi 1:10. Proove hoiti toatemperatuuril loksutis 24 h. Pärast loksumist proovid tsentrifugeeriti ning vedelik filtreeriti 0.2 µm filtriga, et eemaldada kogu hõljum. Leostuskatse käigus saadud vedelikest ja Maardust kogutud veeproovid, mis filtreeriti samuti 0.2 µm filtriga, mõõdeti pH ja elektrijuhtivus toatemperatuuril ning osa proovi hapestati jälgelementide analüüsiks.

Leovees ja kogutud veeproovides mõõdeti põhikatioonide (Li, K, Na, Ca, Mg) koostis ning määrati lahustes leiduvad jälgelemendid (As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Mo, Ni, Se, Zn, V, Co, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Ta, Hf, Nb, Al, Si, Ti, Mn, Fe(tot), Ce, La, Y, Yb, Sc, Nd, U, Th) kasutades Tartu Ülikooli geoloogiaosakonna Induktiivsisestatud Plasma Massispektromeetrit Agilen 8800 (ICP-MS). Põhianioonide (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) koostis määrati ioonkromatograafia meetodil Dionex ICS-1000 kromatograafia filtritud, kuid hapestamata proovidest. Välitöödel kogutud veeproovide bikarbonaadi (HCO_3^-) sisaldus määrati TitroLine 6000 automaattitraatoriga.

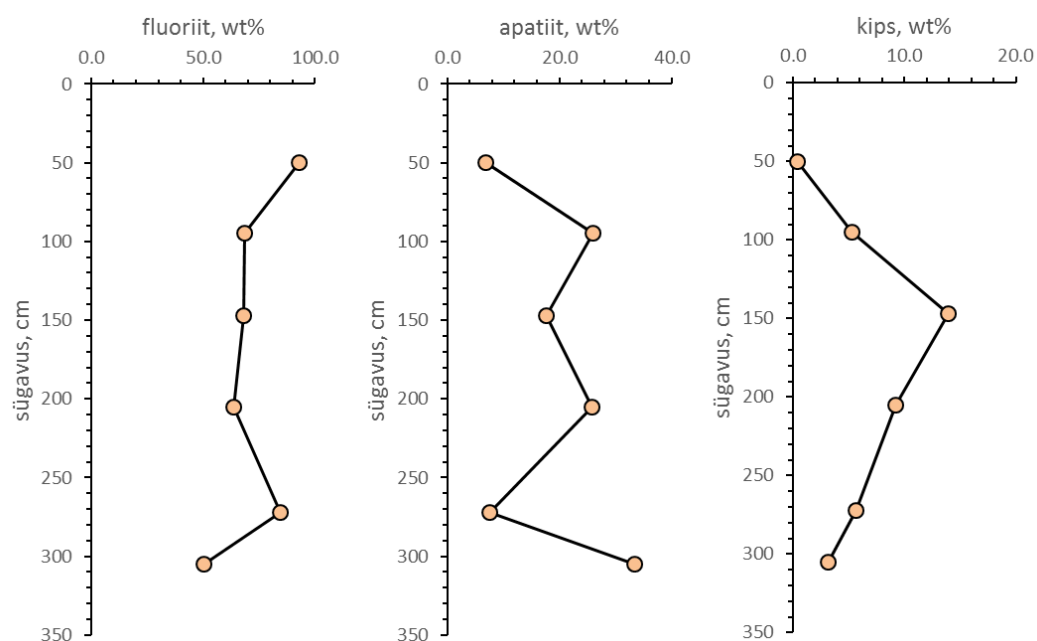
Tulemused

Setete mineraalne koostis

Maardu Keemiakombinaadi settetiikide setendite mineraalne koostis on näidatud Tabelis 1 ja joonisel 4. Setendite mineraalses koostises domineerib 3 faasi: fluoriit, apatiit ja kips. Fluoriidi sisaldused varieeruvad 50 wt% ja 98 wt% vahel jäädes peamiselt ~70 wt% juurde. Apatiidi sisaldus on ca 7 wt% 50 ja 270 cm sügavusel ja ~20-30 wt% ülejäänutes proovides. Kipsi sisaldus tõuseb järjest sügavuseni 150 cm ja saavutab maksimumi (14 wt%) läbilõike keskel ning seejärel hakkab uuesti langema.

Tabel 1. Maardu Keemiakombinaadi settetiikide setendite mineraalne koostis (wt%)

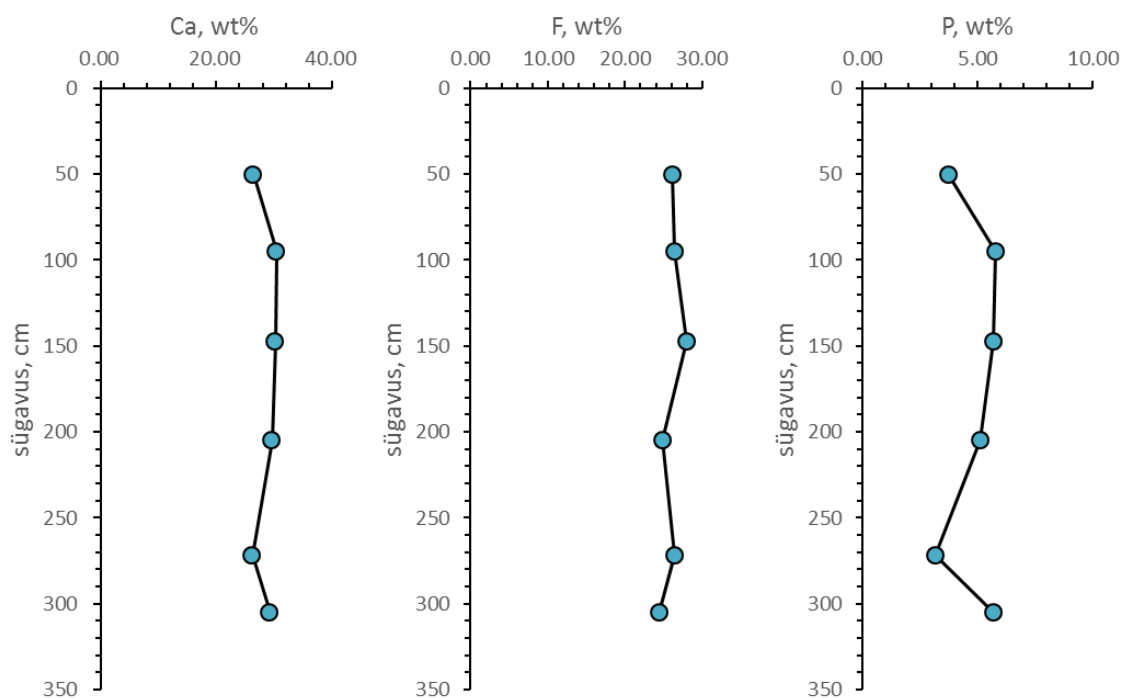
sügavus, cm	kvarts (SiO ₂)	kaltsiit (CaCO ₃)	Apatiit (Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl))	fluoriit (CaF ₂)	kips (Ca ₅ O ₄ *2H ₂ O)
50	tr.		6,9	93,1	0,4
95	tr.		26,1	68,6	5,3
147	tr.		17,6	68,3	13,9
205	0,9		25,9	63,9	9,2
272	tr.	2,3	7,6	84,5	5,6
305	0,2	13,0	33,4	50,2	3,2



Joonis 4. Domineerivate faaside: fluoriidi, apatiidi ja kipsi wt% uuritavas M4 puursüdamikus.

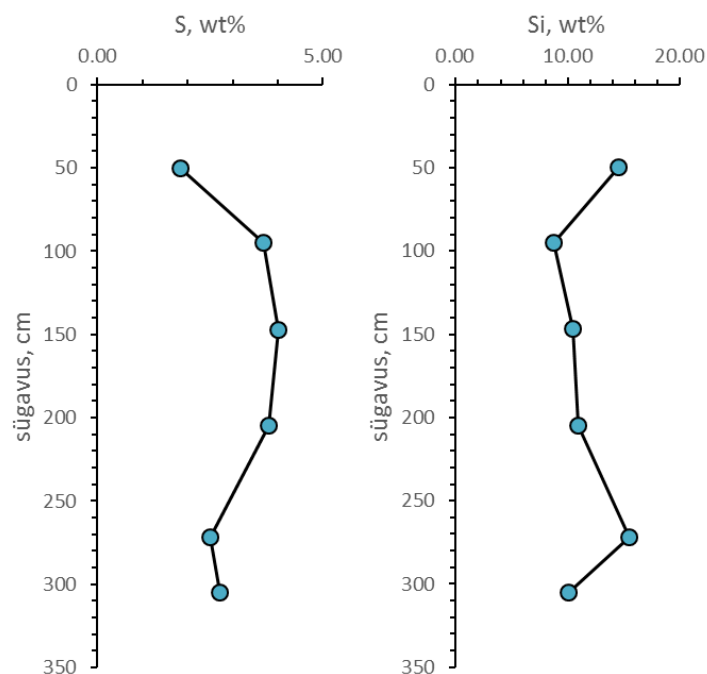
Setete keemiline koostis

Setetiikide setendite keemiline koostis on näidatud Lisades 1-3 ning joonistel 4-6. Setendite põhikomponentide koostis vastab setendi mineraalsele koostisele. Peamiselt domineerivad kaltsium, fluor, räni, fosfor ja väävel (Lisa 1). Kaltsiumi sisaldus proovides on ~25-30 wt%. Fluori sisaldused on keskmiselt ca 26 wt%. Fosfori sisaldus on ~5 wt% kui langeb 3 wt% juurde 272 cm sügavusel. Väävli kõige suurem sisaldused on läbilõike keskmises osas sügavusvahemikus 100-205 cm, kus sisaldus on 4 wt% ümber, Samas tsonis on ka kõrgeim kipsi sisaldus. Kõige madalam väävli sisaldus (1 wt%) on kõige pindmises kihis ning 272 ja 305 cm sügavusel 2 wt%. Märkimisväärset koguses sisaldavad proovid ka räni, ca 10 wt% (varieeruvus 8 - 15 wt%).



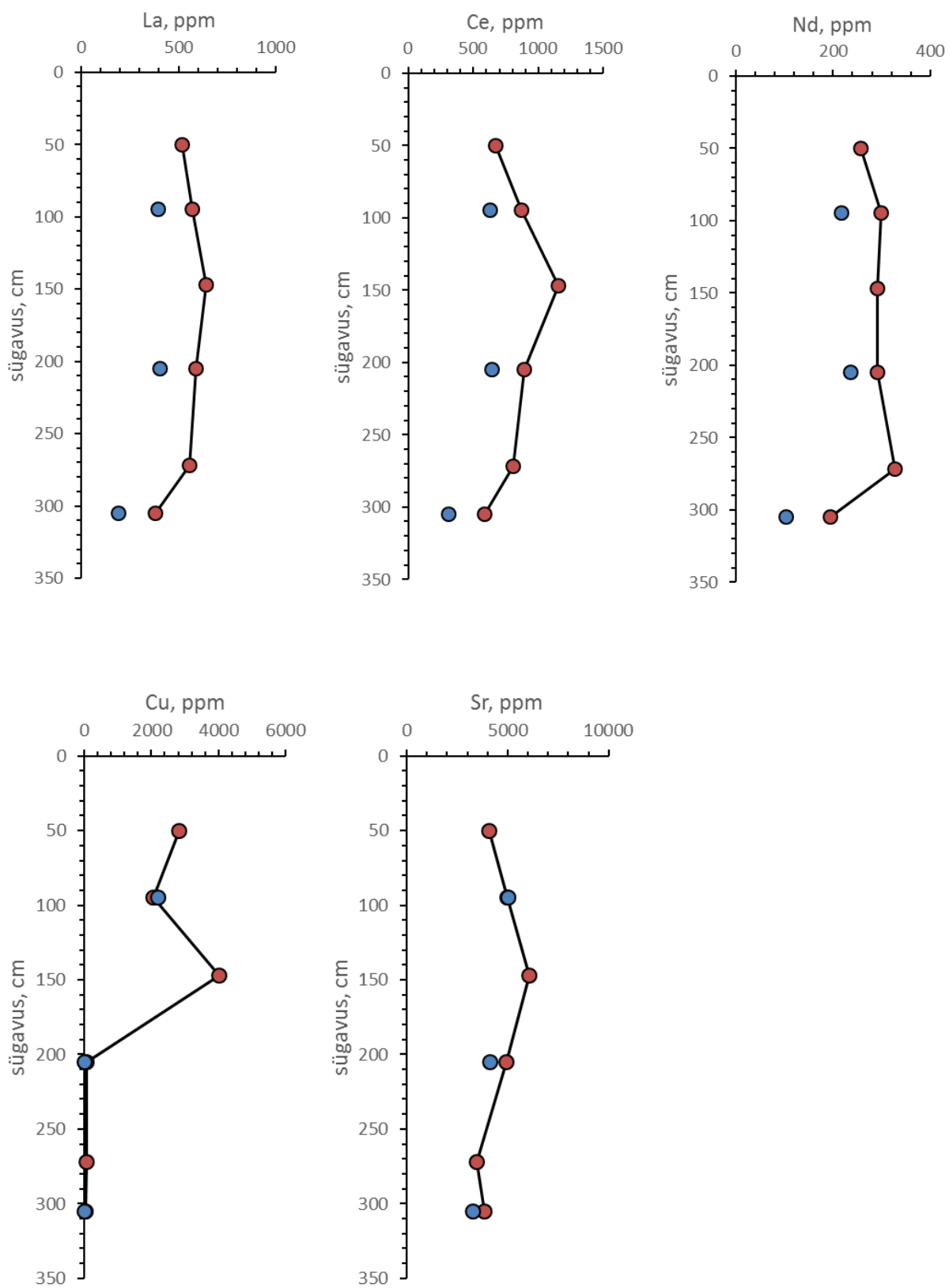
Joonis 4. Ca, F ja P sisaldused M4 puursüdamiku setete läbilõikes

XRF analüüsil tuvastati suhteliselt kõrge Si sisaldus (kuni 15%), kuigi proovides ei tuvastatud sellises koguses Si mineraali. Arvatavasti on Si proovides kollomorfse räniainesena ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), mida XRD analüüs ei tuvasta (Joonis 5).



Joonis 5. S ja Si sisalduste varieerumine M4 puursüdamikute setete läbilõikes

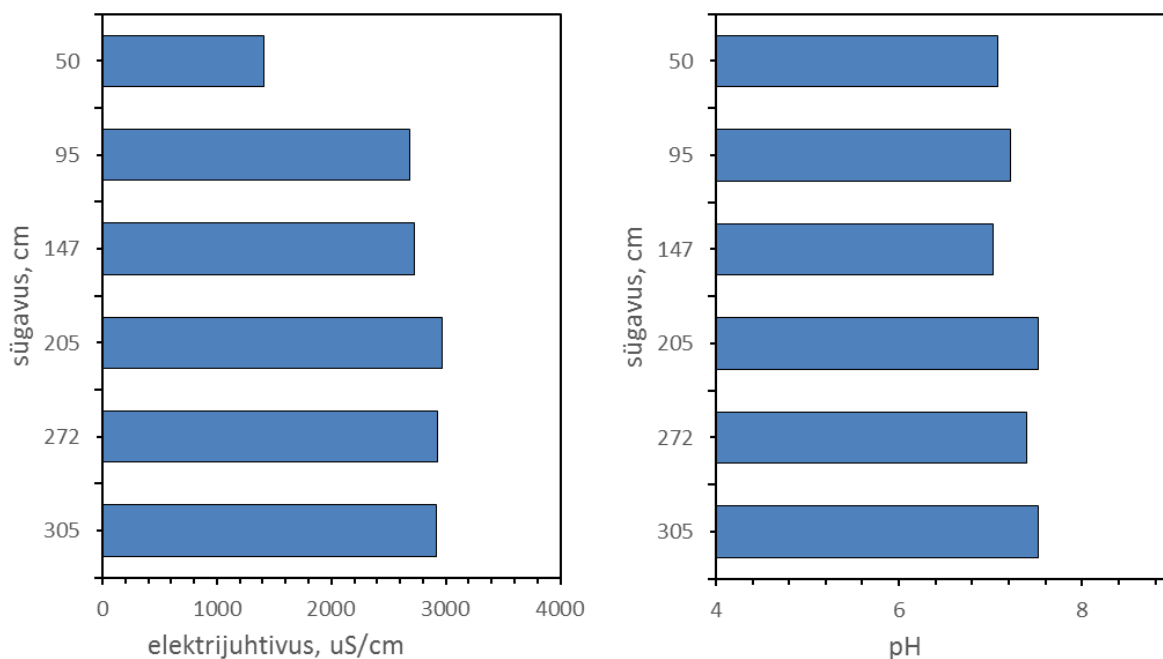
Ce, La ja Nd sisaldused varieeruvad M4 puursüdamikutes valdavalt vastavalt 500 - 600 mg/kg, 500 – 1200 mg/kg ja 200 – 300 mg/kg piires (Joonis 6, Lisa 2). Seejuures on väärtused ICPga saadud tulemustes süstemaatiliselt madalamad kui XRF-ga mõõdetud La, Ce ning Nd väärtused (Joonis 6, Lisa 3). Madalamate sisalduste põhjuseks ICP analüüsil on tõenäoliselt REEde osaline välja sadenemine lahustamise käigus floori sooladena. Samas ei ole sellist erinevust ICP ja XRF meetodite vahel Cu ja Sr määrangutes. Nii Sr, Ce, La kui ka Nd sisaldused on kõrgeimad läbilõike keskosas ning kõik need elemendid jälgivad ligikaudu sama trendi. Cu sisaldused on üldiselt <70 mg/kg läbilõike aulmises osas, aga ulatuvad > 2000 mg/kg läbilõike ülemises pooles sügavustel 50-150 cm, maksimumiga (4015 mg/kg) 150 cm sügavusel (Joonis 6, Lisa 2). Läbilõike sügavamas pooles (205-305 cm) on Cu sisaldused väga madalad jäädes alla 70 mg/kg.



Joonis 6. Ce, La, Nd, Sr ja Cu sisalduste varieerumine M4 puursüdamikute lähilõikes. Sinisega märgitud ICP tulemused. Punasega märgitud XRF tulemused.

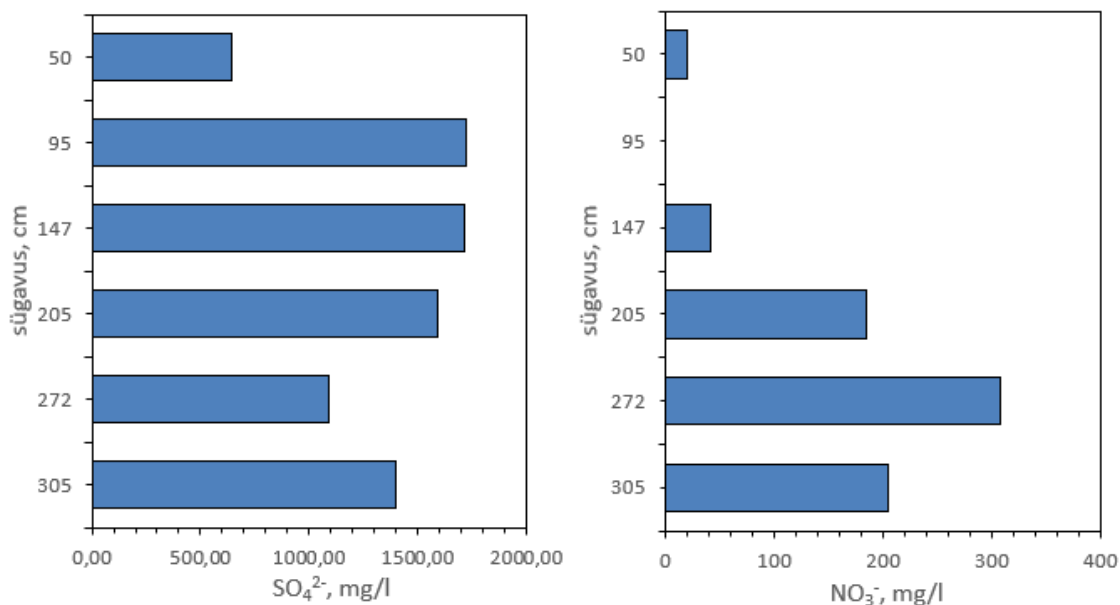
Leostuskatsed ja veeproovid

Leostuskatsete ja välitöödel kogutud veeproovide keemiline koostis on toodud Lisas 3 ning joonistel 7-10. Leostuskatses tahkis-vesi 1:10 suhtel mõõdetud kõigil kuuel proovil on pH väärtused on ligikaudu 7 (Joonis 7). Leostuskatsel saadud lahuse elektrijuhtivus on 50 cm sügavusel 1406,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kui elektrijuhtivus kasvab hüppeliselt sügavusega ja ulatub ca. 2950 $\mu\text{S}/\text{cm}$ –ni läbilõike alumises osas(Joonis 7).



Joonis 7. Leostuskatse lahuste pH ja elektijuhtivuse varieerumine M4 puursüdamikute läbilõikes.

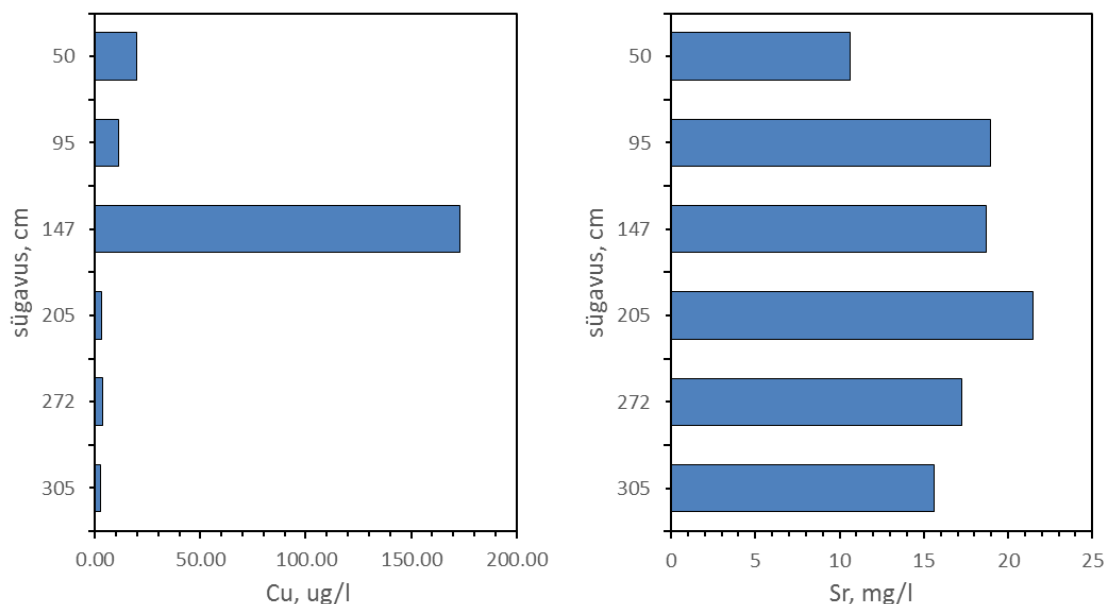
Leostuskatse tulemused näitavad, et anioonidest esines vees kõige rohkem sulfaati, nitraati, fluoriidi ja ka kloriidi. Sulfaadi madalaimad sisaldused on 640,78 mg/l 50 cm sügavusel ja 1091,36 mg/l 272 cm sügavusel ning ülejäänutes proovides ulatusid 1395,38 -1722,85 mg/l. (Joonis 8). Sulfaadi sisaldused vähenevad vahemikus 95-272 cm sügavuse suunas ning kõrgeimad väärtused on vahemikes 95 ja 147 cm, mis vastab ka kipsi sisalduse muutusele. Nitraadi sisaldus on 50 cm sügavusel 19,24 mg/l, oli alla määramispiiri <1 mg/l 95 cm sügavusel, aga alates 147 cm sügavusest kasvavad 41,16 mg/l kuni 308,67 mg/l 272 cm juures. Kõige sügavamalt võetud proovis oli leovees nitraadi sisaldus 204,49 mg/l (Joonis 8).



Joonis 8. Leostuskatse lahuste sulfaadi ja nitraadi sisalduste varieerumine M4 puursüdamiku setete läbilõikes.

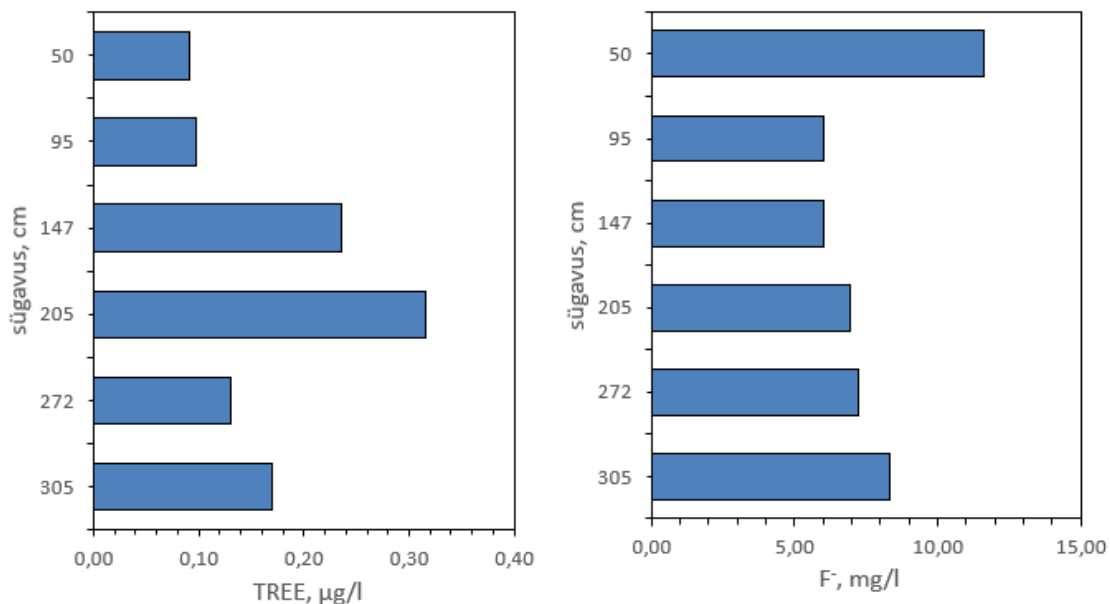
Katioonidest domineeris leostunud vees kaltsium, rohkelt esines ka strontsiumi ja magneesiumi ning vähemal määral kaltsiumi ja naatriumi. (Lisa 4, Joonis 9). Leostunud vase sisaldus on erandlikult kõrge (173, 32 µg/l) 147 cm sügavusel, ning oli kõrgem ka läbilõike ülemises osas (50 ja 95 cm) ulatudes kuni 19.85 µg/l aga läbilõike alumises osas (205-305 cm) olid kontsentratsioonid madalad jäädes alla 3.6 µg/l, mis vastab otseselt sette Cu sisalduste trendile (Joonis 9).

Kohati kõrgeenenud sisalduses oli leovees strontsium, keskmiselt 17,4 mg/l. Kõige madalam oli Sr sisaldus 50 cm sügavusel 10,6 mg/l, tõuseb sügavusetel 95 ja 147 cm kuni 18.8 mg/l ning saavutas maksimumi sügavusel 205 cm (21,49 mg/l) langedes natuke kahes sügavamas proovis (Joonis 9)



Joonis 9. Leostuskatse lahuste Cu ja Sr sisalduste varieerumine M4 puursüdamiku setete läbilõikes.

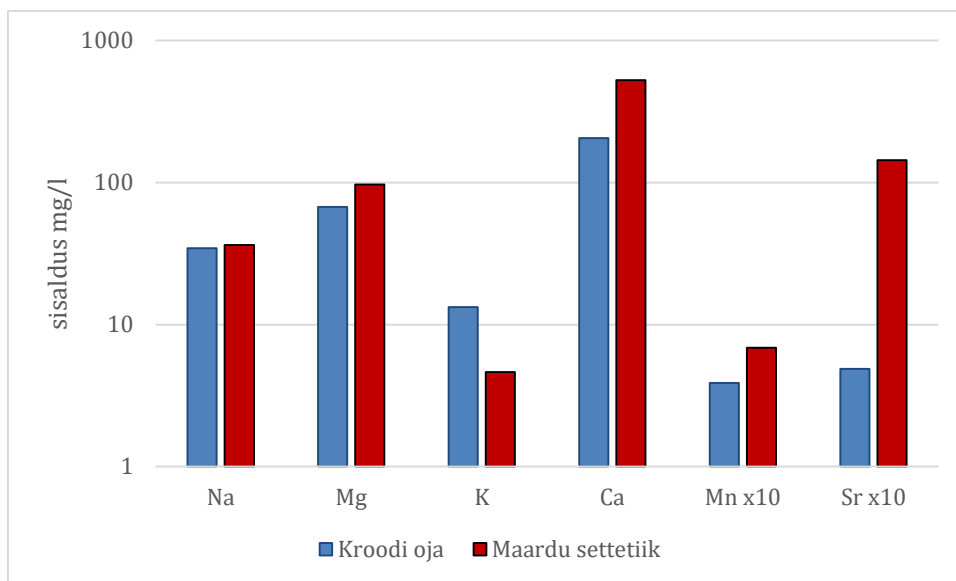
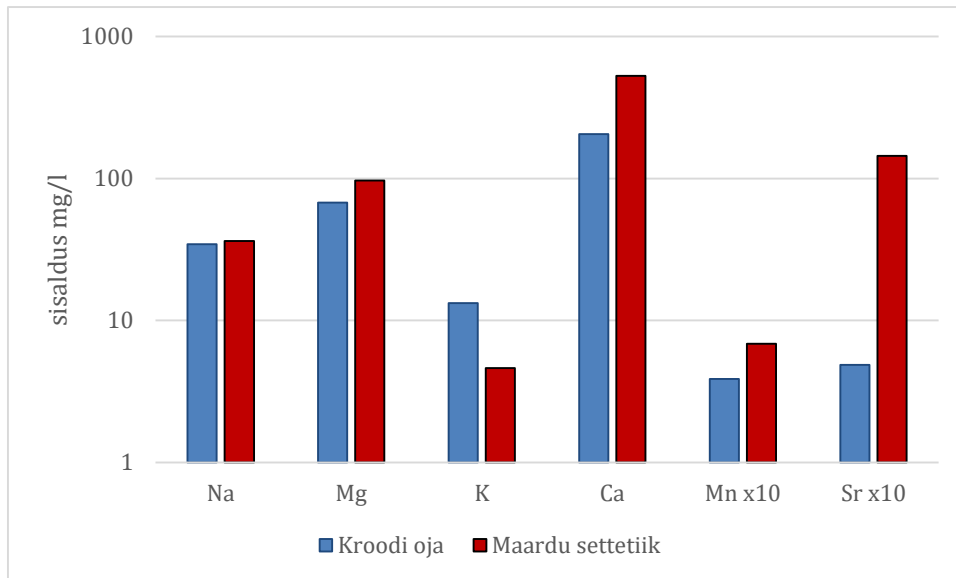
Haruldaste muldmetallide (REE) sisaldused leostuskatse proovides olid väga madalad ja jäid vahemikku 0,09- 0,31 µg/l. Madalaimad sisaldused on läbilõike ülemises osas 50 ja 95 cm sügavusel ning kõrgeimad väärtused läbilõike keskosas 145 ja 205 cm sügavusel (Joonis 10). Samas olid väga kõrged fluoriidi ionide kontsentratsioonid, mis olid kõrgeimad läbilõike pindmises osas 50cm sügavusel olles 11,61 mg/l. Sügavamal on F⁻ sisaldused madalamad, aga ikkagi kõrgeid muutudes sügavusega 6,03 mg/l kuni 8,3 mg/l 304cm sügavusel (Joonis 10).



Joonis 10. Leostuskatse lahuste haruldaste muldmetallide kogusumma (TREE) ja F⁻ sisalduste varieerumine M4 puursüdamikute setete läbilõikes.

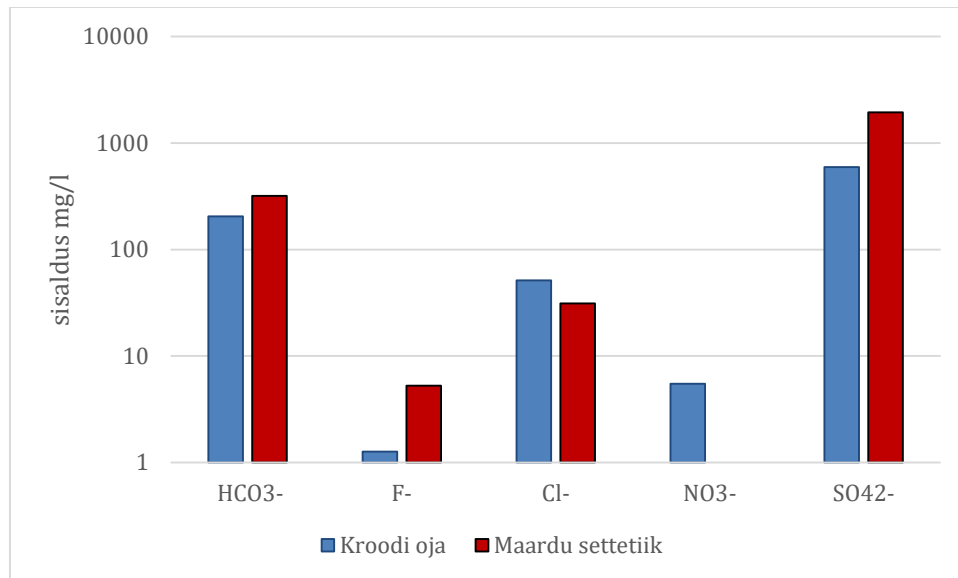
Maardu Keemiakombinaadi nn põhjapoolse settetiigis paikneva tiigi ja selle vahetus läheduses oleva Kroodi oja veeproovide keemiline koostis on toodud Lisas 4 ja Joonistel 11 ja 12. Settetiigi veeproovis mõõdetud elektrijuhtivus on oluliselt kõrgem kui Kroodi ojast võetud proovis, vastavalt 2523,9 µS/cm ja 1594,1 µS/cm (Lisa 4). Settetiigi vee elektijuhtivus on põhimõtteliselt samas suurusjärgus (2500-2950 µS/cm, Lisa 4) setteläbilõike alumise osa proovide leoveega, mis näitab, et tiigis olev seisev vesi on pidevas kontaktis setetega. Settetiigi vee pH mõõdeti 6,85 ja Kroodi oja vee pH 7,39 (Lisa 4). Mõlemate proovide pH ning elektrijuhtivus jääb järvedele ja vooluveekogudele iseloomulikesse piiridesse viidates sellele, et veekogudes puuduvad mõju avaldavad aluselised või happelised saasteallikad.

Katioonidest esines veeproovides kõige enam kaltsiumi ja vähemal määral Mg, Na ja K (Joonis 11). Settetiigi vee koostis erines Kroodi oja veest kõige selgemalt Sr kontsentratsiooni poolest, kus strontsiumi sisaldus settetiigis on 14,4 mg/l kuid Kroodi oja sisaldab vaid 0,49 mg/l. Samuti oli settetiigi vees kõrgem summaarne haruldaste muldmetallide (TREE) kontsentratsioon (0,26 µg/l) kui ojas (0,08 µg/l). Vase sisaldus settetiigi vees oli keskmiselt 3,7 µg/l, kuid Kroodi ojas on sisaldus veidi suurem 5,7 µg/l (Lisa 4).



Joonis 11. Kroodi oja ja Maardu settetiigi vete põhikatioonide sisaldused logaritmilises skaalas

Anioonidest domineerib proovides sulfaat, bikarbonaat ja kloriid (Joonis 12). Kloriidi sisaldus on settetiigis 30,4 mg/l ja Kroodi ojas 51,2 mg/l. Sulfaadi sisaldus Kroodi ojas on 595,26 mg/l kuid settetiigis on see märkimisväärselt kõrgem 1931,6 mg/l. Samuti oli settetiigi vees oluliselt kõrgem fluoriidi sisaldus kui oja vees, mis olid vastavalt 5,3 mg/l ja 1,3 mg/l. Oluliseks erinevuseks oli ka nitraadi sisaldus, mida Kroodi ojas oli 5,5 mg/l, kuid mis settetiigi vees polnud tuvastatav. TREE sisaldused on settetiigis suuremad kui Kroodi ojas vastavalt 0,21 µg/l ja 0,10 µg/l (Lisa 4).



Joonis 12. Kroodi oja ja Maardu settetiigi vete anioonide sisaldused logaritmilises skaalas

Arutelu

Endise Maardu Keemiakombinaadi settetiikidesse ladestunud setendi keemilise koostise analüüsi tulemused näitavad, et haruldaste muldmetallide kontsentratsioon settekompleksis on küllaltki kõrged, ulatudes üle 1500 mg/kg sette läbilõike kesksosa. Sette mineraalses koostises domineerivad fluoriit ja apatiit koos kipsiga, milledest haruldasi muldmetalle kannavad arvatavasti fluoriit ja apatiit, mis on moodustunud keemiakombinaadi happeliste j vedeljäätmete neuraliseerimisel Ca-hüdroksiidiga. Haruldaste muldmetallide seotusele mineraalide struktuuriga viitavad leostuskatse tulemused milledest selgus, et leostumisel vabaneb vaid väga väike osa haruldastest muldmetallidest. Summaarsed haruldaste muldmetallide sisaldused leovees jäid vahemikku 0,09-0,31 µg/l. Sarnases suurusjärgus oli summaarne haruldaste muldmetallide sisaldus ka Maardu settetiigi vees - 0,26 µg/l. Seega võib väita, et tugevalt mineraalsetesse faasidesse seotud Maardu settetiikide setendid ei ole tavatingimustel vees lahustuvad. Kuigi haruldaste muldmetallide toksilisuse uuringute tulemusena ei ole välja töötatud piirnorme nende sisaldustele on varasemalt näidatud, et madalaimad kontsentratsioonid, mis avaldavad mõju mageveehüdradele on 20 µg/l (Blaise, *et al.*, 2018). Kuna Maardu settematerjali leostamisel ja ka settetiigi vees sisalduvad REEde kontsentratsioonid on pea 2 suurusjärku madalamad, võib väita, et haruldased muldmetallide vabanemine vesikeskkonda Maardu Keemiakombinaadi aladel asuvates settebasseinidest ei kujuta endast keskkonnaohtu.

Samas tuvastati setteläbilõike ülemises osas sügavustel 50, 95 ja 147 cm väga kõrgeid vase sisaldused, mis ületavad 2000 mg/kg piiri. Sarnaseid kõrgeid vase sisaldusi on tuvastatud ka varasemates töödes (Riet, 2008). Puursüdamiku sügavamas osas jäid sisaldused aga alla 70 mg/kg. Selline erinevus on ilmselt põhjustatud tööstusprotsessis tekkinud jäätmete koostise ja koguste ajalise varieeruvusega ning ilmestab setete kihilisust. Keskkonnaministri määrus nr 38/2010. aastast sätestab vase kontsentratsiooni piirarvu tööstusmaa pinnaseses 500 mg/kg ning seega tuleb lugeda settetiigi ülemise osa setet keskkonnaohtlikuks. Ka leostuskatsete tulemusena selgus, et vastavate sügavusvahemike proovidest leostus välja kõrgendatud kontsentratsioonis vaske, mis 50 ja 147 cm sügavusel ületab seadusest tuleneva 15 µg/l piirnormi maismaa pinnaveele (Keskkonnaministri määrus nr 17, 2005). Proovis 147 cm sügavuselt ületas mõõdetud tulemus piirväärtust enam kui 11 kordselt (173,3 µg/l). Samal ajal oli Maardu settetiigi vees vase sisaldus aga ainult 3,7 µg/l, olles isegi madalam Kroodi oja sisaldusest, mis oli keskmiselt 5.5 µg/l. Kuigi settetiigi vesi ei sisalda piirnormist kõrgemas kontsentratsioonis vaske, omavad settematerjali mõned läbilõike osad siiski potentsiaalset keskkonnaohtu.

Leostuskatse tulemustest tuvastati ka maismaa pinnavee norme ületavad fluoriidi (>1.5mg/l) ja nitraadi (>50 mg/L) sisaldusi (Keskkonnaministri määrus nr 17, 2005). Piirnormi ületav fluoriidi sisaldus (5,26 mg/L) oli ka settetiigi vees. Puursüdamiku lõikes oli jälgitav ka mõlema aniooni kontsentratsioonide suurenemine leovees sügavuse suunas. Lisaks tuvastati nii leostuskatse kui ka settetiigi vees kõrgeid sulfaadi sisaldused, millele pole küll piirnorme seatud. Kõrgenenud fluoriidiooni sisaldused on seotud sette koostises domineeriva mineraali fluoriidiga ja sulfaadi kontsentratsioone mõjutab kipsi esinemine, aga kõrgenenud nitraadi sisaldusete allikas jääb ebaselgeks.

Kuna settetiigi ala on kehva põhjavee kaitstusega ja tiikide rajamisel ei rakendatud meetmeid takistamiseks leovee infiltratsiooni põhjavette (Riet, 2008) siis võivad kõrgenenud Cu, F, nitraadi ja sulfaadi sisaldused mõjutada nii piirkonna põhjavett kui ka pinnaveekogusid. Settetiik asub vahetult Kroodi oja kõrval, mis suubub Soome lahte ning on võimeline endaga reostust sinna kaasa kandma. Sellisele reostusohule annavad kinnitust ka varasemad uuringud, kus settetiikide all olevatest mereliste liivadest võetud põhjaveeproovides on kõrgeneud fluori, nitraatide ja sulfaatide sisaldus (Riet, 2008).

Kokkuvõte

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli selgitada endise Maardu Keemiakombinaadi settetiikide setete koostis ja selles leiduvate haruldaste muldmetallide ning teiste komponentide leostuskäitumine ning võimalik keskkonnaohtlikus.

Maardu Keemiakombinaadi settetiikide setendite uurimismaterjal saadi puursüdamikust M4 lõunapoolse settebasseini loodenurga piirkonnas, millest koguti u. 50 cm intervalliga setteproovid. Lisaks võeti veeproovid Maardu põhjapoolse settetiigi loode nurgas paiknevast tiigist ja settetiikide kõrval voolavast Kroodi ojust. Haruldaste muldmetallide ja teiste komponentide leostumise selgitamiseks teostati setteproovidega üheastmeline leostuskatse ning uuriti tahke setete keemilist ja mineraalset koostist.

Töö tulemustest selgus, et kuigi uuritud setted sisaldavad võrdlemisi suures kontsentratsioonis haruldasi muldmetalle on need seotud mittelahustuvate mineraalide struktuuri ja nende leostumine on minimaalne. Kontsentratsioonid nii leostuskatsetes kui ka settetiigi vees olid pea 2 suurusjärku madalamad kui kirjanduses viidatud indikatiivsed piirväärtused ning seega ei kujuta haruldased muldmetallid endast sellisel kujul keskkonnaohtu.

Küll aga ilmnisid analüüside käigus teised keskkonnaohtu allikad. Leostuskatsete tulemustel tuvastati vase, fluoriidi ja nitraadi leostumine ulatuses, mis on ületab seadusega ette nähtud piirväärtusi. Kuna settetiikide alal on kehva põhjavee kaitstusega siis võivad just need komponendid kas põhjavette või kõrval asuvasse Kroodi oja infiltreeruda ja põhjustada (täiendavat) keskkonnareostust.

Summary

The aim of the current thesis was to determine the composition of sediments from the settling pond of Maardu Keemiakombinaat and study the leachability of rare earth elements and other components to determine potential environmental hazards.

The material for the research was obtained from drill core M4 that was situated in the southern settling ponds north-western region from which samples were taken with approximately 50cm step. Additionally, water samples were collected from a pond in the Maardu northern settling ponds north-western region and the adjacent Kroodi creek. Chemical and mineral composition of the samples were characterised and leachability of rare earth elements and other compounds was determined via 1 stage leaching test.

The results show, that although the concentration of rare earth elements is relatively high in the sediments they are bound in the crystal structure of insoluble mineral phases and leachability of those REEs is minimal. Total concentration of REEs in the pondwater and in the leachates of the samples were almost 2 orders of magnitude lower than indicative limit values from literature sources and as such do not pose any environmental hazards.

However, other potential environmental hazards sources were found as heightened concentrations of leachable Cu, F⁻ and NO₃⁻, exceeding regulatory limit values, were determined. Since the groundwater in the settling ponds area is poorly isolated, these components can infiltrate to the groundwater or nearby Kroodi creek and cause (additional) environmental pollution.

Kasutatud kirjandus

Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ (2015) Jääkreostusobjektide inventariseerimine 2014-2015 Kroodi oja reostunud põhjasetete reostusuuringu aruanne.

Keskkonnaministeerium, 2016. Lääne-Eesti vesikonna veemajanduskava 2015-2021.

Riet, K. (2008) Maardu Lao tn settebasseinid. *Ökoloogiauuringute aruanne*.

Kolats, M. (2015). Maardu kaevandamisala vee dünaamika ja kvaliteet. *Geotehnoloogia*

Wall, F. (2014). Rare earth elements. *Critical metals handbook*, 312–339.

Kartau, K. (2018) Kroodi oja jääkreostuse õhtustamine

https://dspace.emu.ee/bitstream/handle/10492/4263/Kartau_Kert_VE_mag_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Keskkonnaministri määrus nr 77 Prioriteetsete ainete ja prioriteetsete ohtlike ainete nimistu, prioriteetsete ainete, prioriteetsete ohtlike ainete ja teatavate muude saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused ning nende kohaldamise meetodid, vesikonnaspetsiifiliste saasteainete keskkonna kvaliteedi piirväärtused, ainete jälgimisnimekiri (RT I, 08.01.2016, 10). <https://www.riigiteataja.ee/akt/108012016010>

Keskkonnaministri määrus nr 39 Ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtused (RT I 2010, 57, 374). <https://www.riigiteataja.ee/akt/13349010>

Keskkonnaministri määrus nr 38 Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases (RT I 2010, 57, 373). <https://www.riigiteataja.ee/akt/13349010>

Keskkonnaministri määrus nr 17 Ohtlike ainete sisalduse piirnormid pinna- ja merevees (RTL 2005, 32, 447). <https://www.riigiteataja.ee/akt/13349010>

Petersell, V. (2009) „Valvur ja valvatav ehk diktüoneemakilt ja fosforiit“. *Keskkonnatehnika* 39, 16-19

Reinsalu, E. (2011) , "Eesti Mäendus". Tallinn, TTÜ Kirjastus

Blinova, I., Lukjanova, A., Muna, M., Vija, H. and Kahru, A. (2018). Evaluation of the potential hazard of lanthanides to freshwater microcrustaceans. *Science of the total environment*, 642, 1100–1107.

Blinova, I., Muna, M., Heinlaan, M., Lukjanova, A., Kahru, A. (2020). Potential Hazard of Lanthanides and Lanthanide-Based Nanoparticles to Aquatic Ecosystems: Data Gaps, Challenges and Future Research Needs Derived from Bibliometric Analysis. *Nanomaterials*, 10(2), 328. <https://doi.org/10.3390/nano10020328>

Blinova, I., Lukjanova, A., Vija, H., Kahru, A. (2021). Long-Term Toxicity of Gadolinium to the Freshwater Crustacean *Daphnia magna*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03388-0>

Wang, L., & Liang, T. (2015). Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Scientific Reports*, 5, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep12483>

Blinova, I., Vija, H., Lukjanova, A., Muna, M., Syvertsen-Wiig, G., and Kahru, A. (2018). Assessment of the hazard of nine (doped) lanthanides-based ceramic oxides to four aquatic species. *Science of the Total Environment* 612, 1171-1176.

Joonas, E., Aruoja, V., Olli, K., Syvertsen-Wiig, G., Vija, H., and Kahru, A. (2017) Potency of (doped) rare earth oxide particles and their constituent metals to inhibit algal growth and induce direct toxic effects, *Science of the Total Environment* 593-594, 478–486.

Kurvet, I., Juganson, K., Vija, H., Sihtmäe, M., Blinova, I., Syvertsen-Wiig, G., and Kahru, A. (2017) Toxicity of Nine (Doped) Rare Earth Metal Oxides and Respective Individual Metals to Aquatic Microorganisms *Vibrio fischeri* and *Tetrahymena thermophila*, *Materials* 10, 754.

Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., & Sanganyado, E. (2018). Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>

Henriques, B., Coppola, F., Monteiro, R., Pinto, J., Viana, T., Pretti, C., ... Pereira, E. (2019). Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Science of The Total Environment*, 664, 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.341>

Henriques, B., Coppola, F., Monteiro, R., Pinto, J., Viana, T., Pretti, C., ... Pereira, E. (2019). Toxicological assessment of anthropogenic Gadolinium in seawater: Biochemical effects in mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Science of The Total Environment*, 664, 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.341>

Van Gosen, B. S., Verplanck, P. L., Long, K. R., Gambogi, J., & Seal II, R. R. (2014). *The rare-earth elements: Vital to modern technologies and lifestyles*. US Geological Survey

Pagano, G., Thomas, P. J., Nunzio, A. D., & Trifuoggi, M. (2019). Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. *Environmental Research*, 171, 493–500. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.004>

Zhou, B., Li, Z., & Chen, C. (2017). Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals*, 7(11). <https://doi.org/10.3390/min7110203>

Van Gosen, B. S., Verplanck, P. L., Long, K. R., Gambogi, J., & Seal II, R. R. (2014). *The rare-earth elements: Vital to modern technologies and lifestyles*. US Geological Survey.

Blaise, C., Gagné, F., Harwood, M., Quinn, B., & Hanana, H. (2018). Ecotoxicity responses of the freshwater cnidarian *Hydra attenuata* to 11 rare earth elements. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, 486–491.

LISAD

Lisa 1 - Settetüikide setendite põhikomponentide sisaldused XRF analüüsi alusel wt% sisaldustena

sügavus, cm	Ca	F	Si	P	S	Na	Mg	Al	Cl	K	Ti	Fe	Mn
50	26,42	26,18	14,49	3,74	1,85	0,12	0,98	0,19	0,04	0,06	0,055	0,411	0,032
95	30,45	26,37	8,72	5,80	3,69	0,15	1,04	0,27	0,05	0,08	0,074	0,434	0,037
147	30,25	27,91	10,48	5,68	4,01	0,18	0,31	0,26	0,07	0,06	0,085	0,420	0,016
205	29,69	24,86	10,94	5,13	3,80	0,22	0,79	0,24	0,10	0,06	0,077	0,444	0,040
272	26,29	26,38	15,42	3,16	2,50	0,23	0,45	0,26	0,13	0,07	0,087	0,469	0,026
305	29,30	24,45	10,09	5,70	2,72	0,28	0,48	0,18	0,19	0,05	0,046	0,340	0,047

Lisa 2 - Settetüikide setendite jälgikomponentide sisaldus XRF ppm sisldustena

sügavus, cm	XRF analüüside alusel saadud sisaldused											
	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Ba	La	Ce	Nd	TREE
50	19	31	42	2832	43	4061	64	245	519	674	258	1451
95	34	47	50	2060	30	4962	74	181	573	867	298	1738
147	58	27	26	4015	17	6087	92	105	642	1158	292	2092
205	23	34	46	65	30	4913	68	228	592	893	291	1776
272	28	14	50	67	21	3451	71	210	556	807	328	1691
305	52	25	49	30	37	3866	51	120	382	583	194	1159

Lisa 3 - Settetiikide setendite jälgkomponentide sisaldus ICP-MS analüüside alusel ppm sisldustena

ICP-MS analüüside teel saadud sisaldused																
sügavus, cm	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Ba								
95	26,0	31,0	23,5	2210,0	25,0	5050,0	67,8	170,0								
205	35,0	26,0	17,0	16,7	40,0	4130,0	77,4	190,0								
305	19,0	17,0	28,0	17,3	24,0	3280,0	35,2	90,0								
	La	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb	TREE	
95	395,0	628,7	14,4	4,9	8,8	26,2	2,3	0,3	217,0	65,7	30,7	3,0	0,5	2,1	1270,8	
205	403,0	641,5	16,0	5,5	9,4	28,0	2,5	0,3	237,0	70,6	33,7	3,2	0,5	2,5	1312,2	
305	193,5	308,0	6,9	2,5	3,9	11,9	1,1	0,1	103,0	30,0	14,5	1,4	0,2	1,1	678,2	

Lisa 4. Leostuskatsete ja välitöödel kogutud veeproovide keemiline koostis mg/l sisaldustena ja Cu, TREE µg/L. (<LOD – alla määramispiiri)

Proovi ID	Elektrijuhtivus µS/cm	pH	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na	Mg	K	Ca	Mn	Sr	Cu µg/L	TREE µg/L
Kroodi oja	1594,1	7,4	205,0	1,27	51,19	5,48	595,26	34,48	67,45	13,25	205,03	0,39	0,49	5,49	0,08
Maardu settetiik	2523,9	6,9	319,0	5,26	31,12	<LOD	1931,30	36,26	96,77	4,63	526,16	0,69	14,39	3,72	0,26
50	1406,6	7,1	<LOD	11,61	27,67	19,24	640,78	12,73	30,09	7,82	191,40	0,02	10,61	19,85	0,09
95	2682,8	7,2	<LOD	6,03	29,70	<LOD	1722,85	18,52	45,32	10,37	538,70	0,03	18,97	11,42	0,10
147	2727,7	7,0	<LOD	6,00	33,61	41,16	1714,49	27,89	41,77	6,54	539,84	0,44	18,72	173,32	0,24
205	2964,2	7,5	<LOD	6,92	52,50	184,19	1592,42	53,46	17,34	6,68	603,39	0,05	21,49	2,98	0,31
272	2929,3	7,4	<LOD	7,24	108,91	308,67	1091,36	60,62	27,05	6,61	552,50	0,37	17,27	3,61	0,13
305	2914,7	7,5	<LOD	8,31	62,14	204,49	1395,38	100,85	50,65	8,08	449,54	0,24	15,64	2,38	0,17

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaari Uibomägi

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

Maardu keemiakombinaadi settetiigid potentsiaalse haruldaste muldmetallide reostusallikana,

mille juhendaja on Päärn Paiste,

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 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.

Kaari Uibomägi

27.05.2022