

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Magistritöö geoloogias (30 EAP)

Mehhaaniliselt aktiveeritud Eesti glaukonitliivakivi kaaliumväetise toormena

Richard Pihel

Juhendaja: Kaarel Lumiste

Tartu 2025

Infoleht

Mehhaniliselt aktiveeritud Eesti glaukoniitliivakivi kaaliumväetise toormena

Käesolev magistritöö uurib Eesti Leetse kihistu glaukoniitliivakivi potentsiaali jätkusuutliku kaaliumväetise allikana. Glaukoniit on kaaliumi- ja rauarikas savimineraal, mille mehaaniline aktiveerimine suurendab kaaliumi vabanemist. Uuringus rikastati proove, jahvatati neid planetaarse kuuluhmriga ning viidi läbi leostamiskatsed kaaliumi kättesaadavuse hindamiseks. Tulemused näitasid, et mehaaniline aktiveerimine suurendas kaaliumi lahustuvust kuni 70–80% kogu sisaldusest, eriti esimese 30 minuti jooksul. Kuigi tulemused on paljulubavad, kujutab rikastatud proovide kõrge kroomisisaldus endast keskkonnaohtu. Uuring viitab, et glaukoniit võib olla elujõuline kohalik alternatiiv tavapärastele KCl-väetistele, kui selle koostist ja töötlemist edasi arendada.

Märksõnad: K-väetised, mehaaniline aktiveerimine, glaukoniitliivakivi, savide struktuur, jätkusuutlikud väetised

CERCS kood: P420 geokeemia, P430 maavarad, P460 sedimentoloogia

Mechanically Activated Estonian Glauconitic Sandstone as a Raw Material for Potassium Fertilizer

This master's thesis explores the potential of Estonian glauconitic sandstone from the Leetse Formation as a sustainable potassium fertilizer source. Glauconite, a potassium- and iron-rich clay mineral, was mechanically activated to enhance potassium release. The study involved sample enrichment, grinding with a planetary ball mill, and leaching tests to measure potassium availability. Results showed that mechanical activation significantly increased potassium solubility—up to 70–80% of total content—especially within the first 30 minutes. While promising, high chromium content in enriched samples poses environmental concerns. The research suggests glauconite could be a viable local alternative to conventional KCl fertilizers with further refinement.

Keywords: K-fertilizers, mechanical activation, glauconitesandstone, clay structures, environmentally-friendly fertilizers

CERCS code: P420 geochemistry, P430 mineral deposits, P460 sedimentology

Sisukord

1. Sissejuhatus	4
2. Teoreetiline taust	7
Kaaliumväetised.....	7
Glaukoniit	8
3. Geoloogiline taust	11
4. Materjal ja meetodid	13
Materjalid.....	13
Meetodid.....	13
5. Tulemused	17
Rikastamine	17
Mehhaaniline aktiveerimine	18
Eripind ja pooriruumala	29
6. Arutelu	33
Glaukoniitliivakivi mehaaniline aktiveerimine.....	33
Kaaliumi vabanemine.....	35
Glaukoniitliivakivi potentsiaal K-väetise toormena	40
7. Kokkuvõte	43
Summary	45
Tänuavaldused	47
Kirjandus	48
Lisad	52
Lisa 1. ALS ja ICP tulemused.....	52
Lisa 2. Aktiveeritud proovist PHO15B_401_240 vabanenud kaaliumi leekfotomeetria.....	53
Lisa 3. Aktiveerimata proovist PHO15B_401 vabanenud kaaliumi leekfotomeetria.....	54
Lisa 4. NaTPB meetodil vabanenud kaalium glaukoniidist	55
Lisa 5. N ₂ adsorbtsiooni eripindala ja poorituumala.....	55
Lihtlitsents	56

1. Sissejuhatus

Maa rahvaarv on viimase 60 aasta jooksul enam kui kahekordistunud ning lähitulevikus kasv jätkub. Rahvastiku kasv nõuab järjest intensiivsemat toidutootmist. Lisaks, kasvava elatustaseme tõttu arenguriikides on suurenenud ka üldine nõudlus põllumajandus saaduste järele. Väetiste kasutamine põllumajanduses on suurendanud põldude tootlikkust ning keemiliste väetiste kasutamine tagab ligikaudu poolele inimkonnale toidu. Hinnanguliselt on globaalselt aastaks 2050 vaja toota 50% rohkem mineraalväetisi kui toodeti aastal 2009. (Kharbach & Chfadi, 2021)

Põllumajanduses on keemilistest väetistest oluliseimal kohal lämmastiku (N), fosfori (P) ja kaaliumi (K) väetised. Need elemendid on taimede kasvuks vajalikud ning just nende sisaldus väheneb põllumuldades kõige kiiremini või on nende viibeag mullas lühike. Fosforväetiste peamiseks tooraineks on fosforiit. Suur osa (38.2%) Euroopa Liidus kasutatavast fosfor väetistest imporditakse Marokost (European comission, 2024). Lämmastikväetisi toodetakse atmosfäärsesse N_2 ja maagaasi reageerimise tagajärjel tekkivast ammoniaagist (Daramola & Hatzell, 2023). Mineraalväetiste üks peamisi probleeme seisneb nende kasutamisega kaasnevad lokaalsed reostused ja veekogude eutrofeerumised, mis tuleneb sellest, et elemendid vabanevad väetisest kiiremini kui taimed või muld neid omandada suudavad (Anas et al., 2020). Hinnanguliselt satub pea kolmandik kogu põllumajanduses kasutatavast mineraalväetistest looduskeskkonda (Brownlie et al., 2022).

Viimase 40 aastaga on K-väetiste kasutus kasvanud rohkem kui 25%. Enim kasutatakse kaaliumväetisena mineraalset päritolu kaaliumkloriidi (KCl), vähem levinud on kaaliumsulfaat (K_2SO_4), kaalium-magneesiumsulfaat ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4$) ja kaaliumnitraat (KNO_3). Kui kaaliumkloriidil põhinevas väetises kaalium vabaneb, põhjustab alles jäänud kloor põldude sooldumist, mis omakorda vähendab mulla kvaliteeti ja pärsib antud põllul tulevast viljakasvatust. (Zörb et al., 2014)

Alates aastast 2016 on Eesti Geoloogiateenistus uurinud Eesti karbifosforiiti. (Joosu et al., 2023) Eesti geoloogilises läbilõikes lasub Kallavere kihistu fosforiidil V ja U rikas Türisalu kihistu graptoliit-argiliit, mille kohal omakorda lasub Leetse kihistu glaukoniitliivakivi. Glaukoniit on roheka värvusega, kaaliumi- ja rauarikas savimineraal, mis võiks olla potentsiaalne toore K-väetiste tootmiseks. (Liira et al., 2018)

Maavarade kompleksne kasutamine lähtub tööhõive, loodushoiu, majandusliku tasuvuse ja ressursisäästlikuse põhimõtetest. Fosforiit, graptoliit-argiliit, ja glaukoniitliivakivi moodustavad seotud lasundi, mille ühe osa kaevandamisel tuleks väljata ka ülejäänud osad. Kõiki väljatud maavarasid peab maksimaalselt väärindama. Glaukoniidile kasutusala leidmine tõstaks fosforiidi kaevandamise käigus väljatud materjali koguväärtust ning pakuks jätkusuutlikku ja Eestis toodetud alternatiivi tavapärasele imporditud KCl väetisele. (Liira et al., 2018)

Erinevalt KCl väetistest, ei põhjusta glaukoniidi baasil toodetud kaaliumväetised põldude sooldumist. Ühtlasi on glaukoniit jätkusuutlikum ja kuluefektiivsem väetis, sest selles sisalduv kaalium vabaneb mitme kasvatustsükli jooksul, samas kui traditsioonilisi kaaliumväetisi tuleb kasutada iga kasvatustsükli järel. (Dasi et al., 2024)

Glaukoniit sisaldab tüüpiliselt 4-10% K_2O , millest on taimedele omastatav vaid murdosa, mistõttu tuleb leostuva kaaliumi osakaalu suurendamiseks mineraali töödelda. Varasemalt on uuritud Eesti glaukoniiti termilist aktivatsiooni (Liira et al., 2018). Termiline aktiveerimine on energiamahukas protsess, mis on suure keskkonnajalajäljega ja nõuab suurt rahalist investeeringut. Käesolev uuring on suunatud glaukoniitliivakivi mehhaanilise aktiveerimise potentsiaali uurimiseks. Mehhaaniline aktiveerimine kujutab endast protsessi, mille käigus muudetakse materjali füüsikalisi-keemilisi omadusi mehhaanilise energia (nt jahvatamise või purustamise) toimele. Mehhaanilise aktiveerimise eesmärk on materjali eripinna suurendamine ja mineraali keemiliste sidemete lõhkumine. Mehhaaniline aktiveerimise abil on võimalik oluliselt tõsta taimedele kättesaadava kaaliumi osakaalu glaukoniidis. Lisaks on mehhaaniline töötlemine väiksema keskkonnajalajäljega võrreldes termilise töötlemisega. (Singla et al., 2020)

Tänapäeval puudub Eesti glaukoniitliivakivil arvestatav kasutusala. Varasemalt on glaukoniiti kasutatud nii Eestis kui ka välismaal. Näiteks on glaukoniiti kasutatud rohelise ja punase värvipigmenti toorainena, värviliste silikaattelliste tootmiseks, vee pehmedajate ning adsorbentide tootmiseks (Raudsep & Räägel, 1993). Enne Esimest Maailmasõda kasutati töötlemata glaukoniiti tihti ka kaaliumväetisena, hiljem kadus glaukoniidi osatähtsus selles vallas kui see asendus kaaliumsooladega (Luha, 1946).

Käesoleva töö eesmärkideks oli (i) iseloomustada Leetse kihistu glaukoniitliivakivi keemilist koostist, (ii) hinnata taimedele omastatava K sisaldust glaukoniidis (iii), selgitada mehhaanilise

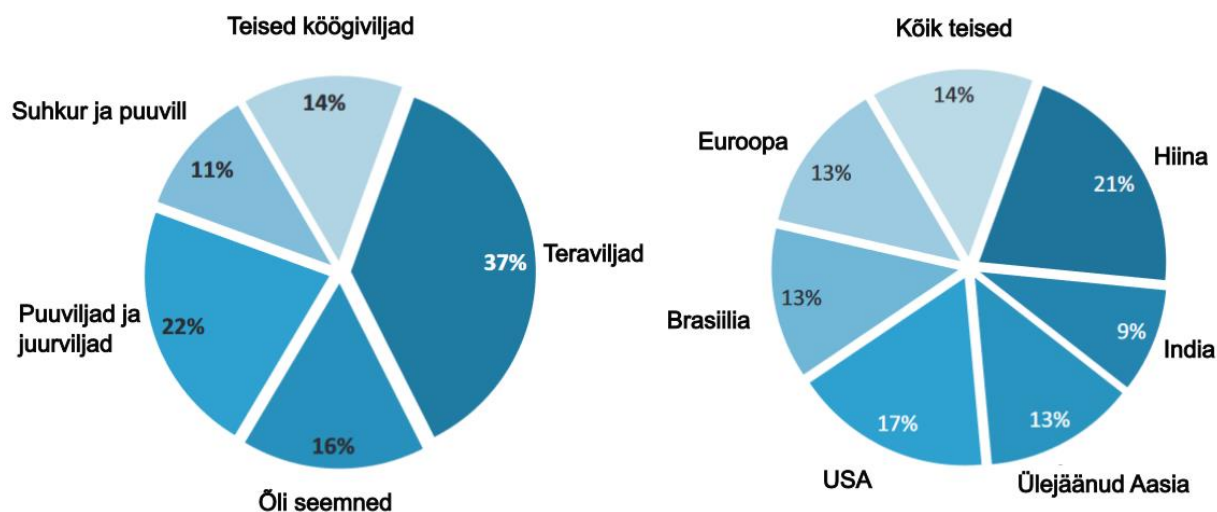
aktivatsiooni mõju kaaliumi lahustuvusele ning (iv) hinnata Leetse kihistu glaukoniitliivakivi potentsiaali kaaliumvätise toormena.

2. Teoreetiline taust

Kaaliumväetised

Maakoor sisaldab 2,1–2,3% kaaliumi, mis teeb sellest seitsmenda kõige levinuma elemendi maakoores (Rudnick, 2003). Suurem osa (90–98%) maakoores kaaliumist pole taimedele kättesaadav, kuna see on seotud mineraalide kristallstruktuuri (Zörb et al., 2014). Peamine kaaliumväetiste allikas on kaevandatav KCl, kaevandamise kõrvalprodukte K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ja KNO_3 kasutatakse samuti kuid need on kallimad kui KCl. Kõrvalproduktina toodetud kaaliumväetisi kasutatakse kloriiditundlike taimede, näiteks kartuli ja puuviljade väetamiseks (joonis 1). Lisaks kasutatakse orgaanilise päritoluga kaaliumväetisi, näiteks sõnnikut, biogaasi tootmise jääke ja toidujäätmeid. Kaaliumväetisi tüüpiliselt lisatakse põllule enne taimede istutamist või istutamisega samal ajal. (Zörb et al., 2014)

Kaalium mängib olulist rolli mitmetes taimede füsioloogilistest protsessides mis määravad taimed kasvu, tootlikkuse, vilja kvaliteedi ja vastupidavuse. Mitmed mullad suurtes põllumajanduspiirkondades, nagu Hiinas ja Lõuna-Austraalias, on kaaliumist vaesunud ning kaalium on sealsete taimede kasvu piiravaks elemendiks. Kaalium suurendab taimede vastupidavust mitmesugustele keskkonnateguritele, toetades taimede kasvu ka ebasoodsates tingimustes. Kaalium parandab otseselt või kaudselt taimede vastupidavust näiteks põuale, liigsele soolsusele, liigsele valgusele, pakasele ja ammoniaagimürgistusele. (Zörb et al., 2014)



Joonis 1. Kaaliumi kasutus põllumajanduses ja riigiti (Zörb et al., 2014)

Glaukoniit

Glaukoniit on kihtsilikaat keemilise valemiga $((K,Na,Ca)(Fe^{3+},Al,Mg,Fe^{2+})_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$. Mineraloogiliselt on glaukoniit dioktaedriline, Fe-rikas illiit mille vahekihid on 5-10% Fe-smektiit (Baldermann et al., 2012). Tüüpiliselt on glaukoniidis K_2O sisaldus 4-10%. Glaukoniidi struktuuris on üks oktaedriline kiht kahe tetraedriline kihi vahel. Tetraedrites ümbritseb räni aatomit neli hapnikut ning oktaedrites ümbritseb alumiiniumit hapnik ja OH. Oktaedrite ja tetraedrite kihilised struktuurid on üksteisega tugevalt seotud kuid kihtide välimisele pinnale adsorbeeruvad katioonid mis on nõrgemalt struktuuriga seotud. Selliseid saviseid iseloomustatakse kui 2:1 savid. Tetraedriline ja oktaedriline kihtide liitumisel tekib kihtide vaheline ruum, mis võib olla elektrostaatiliselt neutraalsete kihtide puhul tühi, või negatiivse summaarse laenguga kihtide korral võib ruum olla täidetud katioonide poolt (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

Glaukoniit tekib madalate šelfimerede settekeskkondades. Glaukoniit on raua- ja kaaliumirikas savimineraal, millele on iseloomulik rohekas värvus. Tavaliselt esineb see 100–500 μm suuruste graanulitena, kuid graanulite suurus võib ulatuda ka millimeetritesse. Mineraali moodustumine on leidnud aset madalmeredes laiuskraadide vahemikus 63°N kuni 50°S. Glaukoniidi optimaalseks tekkesügavuseks peetakse 25–500 meetrit. Eeldavasti on glaukoniidi teke eelistatud madalamates šelfimeredes, sest sügavates vetes pole saadaval piisavalt rauda (Banerjee et al., 2016). Kuid glaukoniiti on täheldatud kuni 3000 meetri sügavusel vee all. Sügavate glaukoniidi lasundite puhul

pole teada kas glaukoniidistumise protsess algas kui setted olid madalamal ning on ajapikku liikunud sügavamale või tekib glaukoniit mingil määral ka sügavamates tingimustes. Glaukoniiti tekib rohkem piirkondades, kus settimismäär on madal (<5 m/Ma). Glaukoniidi moodustumiseks vajalikud elemendid Fe ja K on šelfi aladel fluviaalse päritoluga ning avaookeanis on samad elemendid tüüpiliselt vulkaanilist päritolu. (Rubio & López-Pérez, 2024)

Glaukoniidi tekke substraadiks on eelistatud mereorganismide fekaali graanulid ja bioklastid, seda nende kõrgema orgaanika sisalduse, väikese terasuuruse ja suure poorsuse tõttu. Substraadi sisene redutseeriv keskkond on optimaalne ümbritsevast keskkonnast raua omastamiseks. Abiogeenselt substraadist pärinevad 24% glaukoniidi lasumistest, peamiselt on nende substraadiks olnud vilgu, päevakivi ja kvartsi terad, nende teke leidis aset valdavalt eelkambriumis. (Banerjee et al., 2016)

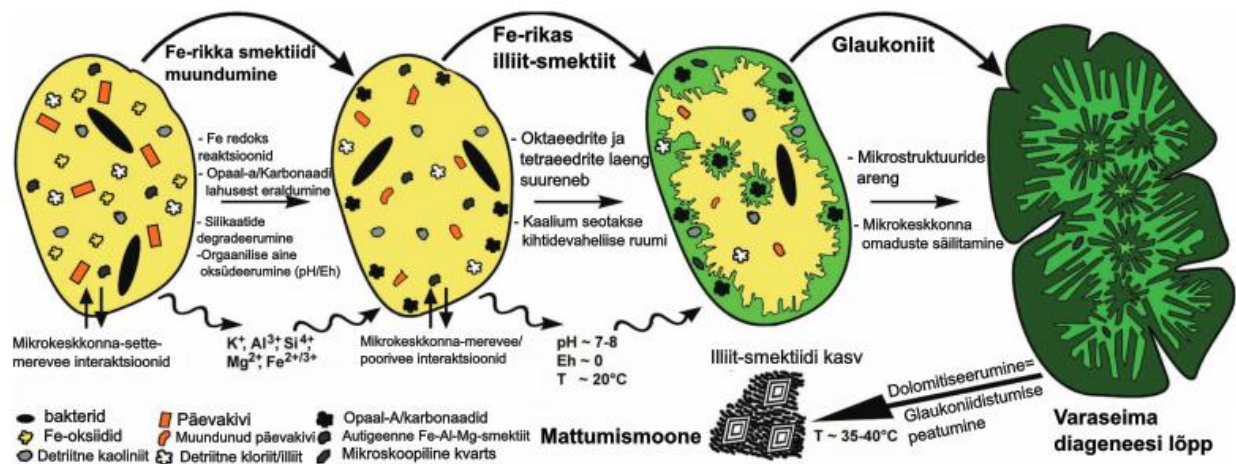
Enamus glaukoniidist pärineb fanerozoikumist ning on tekkinud meredes mille temperatuur on 10-15°C kraadi. Suurim osa šelfimeredes tekkinud glaukoniidist pärineb šelfimere sügavamatest osadest. Bioloogiline aktiivsus veekogus suurendab glaukoniidi formatsiooni, seda optimaalse substraadi lisandumise tõttu. (Rubio & López-Pérez, 2024)

Glaukoniidi tekkel on mõned aspektid mille kindlat protsessi pole veel seletatud. Täpsemalt, ei ole kindel miks toimub Fe rikastumine kindlates keskkondades, miks originaalne substraat kaob ja miks kaalium ajapikku mineraali struktuuri lisandub (Rubio & López-Pérez, 2024). Glaukoniidi formatsiooniks on esitatud mitmeid mudeleid. „Transformatsiooni teooria“ kohaselt muutuvad detriitised ja degradeerunud Al-rikkad smektiidid glaukoniidiks. Teise teooria järgi lahustuvad Fe-rikkad smektiidid merevees ning varase diagenesi käigus rekristalliseeruvad glaukoniidiks. Eelneva mudeli jätkuks pakuti välja võimalus, et Fe-rikas smektiit ei paku glaukoniidi formatsiooniks ainult vabad rauda vaid ka smektiidi graanulid ise rekristalliseeruvad glaukoniidiks. (Baldermann et al., 2012)

Glaukoniidistumisel on neli erinevat staadiumi (Joonis 2). Esimeses staadiumis saab glaukoniit alguse merepõhjas rauarikka smektiidina kus K_2O sisaldus on 2-4 wt% ja Fe_2O_3 sisaldus on 8-10 wt%. Ülemineku kiirust järgmisesse faasi defineerib pooriruumi osakaal glaukoniidi graanulis kus saab aset leida ionide vahetus ja keemilised reaktsioonid.

Teist staadiumit iseloomustab detriitsete mineraalide täielik kadumine (Joonis 2). Poore tasapisi täidetakse autigeensete savide poolt mis tõstavad K_2O sisalduse 4-6 wt% ja Fe_2O_3 12-20 wt%.

Eeldatakse, et selles staadiumis asendatakse Fe-smektiit glaukoniidiga. Glaukoniidistumise kolmandat staadiumit iseloomustab algse mineraali ümberkristalliseerumine mille käigus mineraali morfoloogia muutub täielikult (Joonis 2). Moodustunud mineraal võtab enda alla suurema ruumala ning kasv leiab kiiremini aset terade keskmes. Tsentri kiirem kasv võrreldes graanuli välise osa aeglasema kasvuga põhjustab koorikus pragude tekkimise. K₂O sisaldus jääb 6-8 wt% juurde ja Fe₂O₃ jääb 21-24 wt% juurde. Glaukoniidistumise viimane faas vastab sellele kui koorikus tekkinud praod on täidetud autigeensete mineraalidega (Joonis 2). Selles faasis on glaukoniitsed mineraalid endiselt vähe kristalliseerunud ning mineraali järgnev areng võib sõltuda sellest kas graanulid jäävad merevee ja sette piirile või vajuvad sügavamale settesse. Glaukoniit selles faasis sisaldab rohkem kui 8 wt% K₂O ning 24 wt% Fe₂O₃. (Odin & Sen Gupta, 1988; Rubio & López-Pérez, 2024)



Joonis 2. Glaukoniidistumise 4 etappi. (Baldermann et al., 2012)

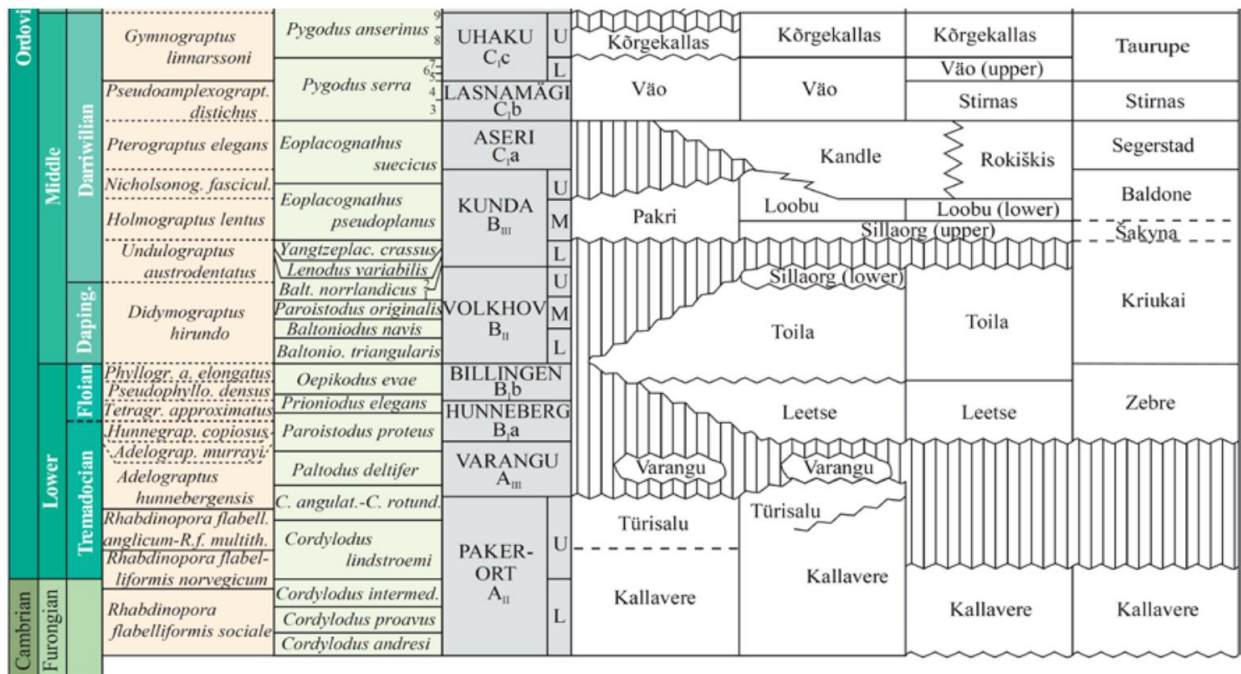
3. Geoloogiline taust

Glaukoniit on Eesti geoloogilises läbilõikes esindatud erinevatel tasemetel, kuid suurim kontsentratsioon glaukoniiti on Ordoviitsiumi Hunnerbergi lademe Leetse kihistu glaukoniitlivakivis. Leetse kihistu ülemine osa, Mäeküla kihistik, koosneb karbonaatsest glaukoniitlivakivist ning alumine osa, Joa kihistik, koosneb glaukoniitlivakivist. (Joonis 3) (Joosu, 2023)

Leetse kihistu K₂O sisaldused varieeruvad vahemikus 2.2% kuni 7% (keskmiselt 5%) (Joosu, 2023). Glaukoniidi sisaldus Eesti glaukoniitlivakivis ulatub kuni 50–70%-ni. (Liira et al., 2018).

Leetse kihistu glaukoniitlivakivi kaaliumi sisaldus võib olla otseselt seoses sellega kui kiiresti sedimentatsiooni protsessid aset leidsid. Mida aeglasem oli sedimentatsioon seda rohkem sisaldab glaukoniit kaaliumi. Ühtlasi võib kaaliumi sisaldus olla mõjutatud ka setteprotsesside järjepidevusest. Mida vähem katkendlik oli settimine, seda rohkem sisaldab glaukoniit kaaliumi. (Viira & Mens, 2006)

Leetse kihistu paksus Eestis varieerub 0 kuni 3,9 meetrit ning väheneb kagu suunas, kihistu on langeva lõunasuunalise gradiendiga 3 m/km (Sõstra, 2010). Peamine kivim Leetse kihistus on tumeroheline aleuroliitne glaukoniitlivakivi, mis sisaldab palju lukuta brahipoodide fossiile. Glaukoniidi sisaldus Leetse kihistus suureneb ülespoole ning kihi alumine piir on markertase kus glaukoniitlivakivi lasub Türisalu kihistu graptoliit-argilliidil või Varangu kihistu savidel. (Liira et al., 2018)



Joonis 3. Alam- ja Kesk- Ordoviitsiumi stratigraafiline skeem Eestis (Meidla et al., 2014)

4. Materjal ja meetodid

Materjalid

Uuringus kasutati kahte Leetse kihistu glaukoniitliivakivi proovi (PHO_15B_401 ja GLO-04S). Proov PHO_15B_401 pärineb Kunda-Aru karjääri Aru-lõuna piirkonna Leetse kihistust ning valiti seetõttu, et antud piirkonnas uuritakse fosforiidi kaevandamise võimalikkust. Proov pärineb puuraugust PH015B mis asub koordinaatidel X: 6590684.03, Y: 639697.73 ja 42.6m sügavuselt. (L. Joosu, 2023)

Proov GLO-04S pärineb Pakri poolsaarelt Leetse paljandist Loode Eestist. (Liira et al., 2018). Proove töödeldi ja analüüsiti vastavalt tabelile 1.

Tabel 1. Läbiviidud analüütiline programm	GLO_4S			PHO_15B	
	GLO_4S	GLO_4S rikastatud	GLO_4S rikastatud, aktiveeritud	PHO_15B	PHO_15B aktiveeritud
Proovi töötlemise meetod					
ICP-MS (Põhielementide määramine)	X	X		X	
ALS (Põhielementide määramine)	X			X	
MP-AES (Taimedele omastatava K määramine)	X	X	X	X	X
Leekfotomeeter (K vabanemine)				X	X
Mastersizer Hydro EV (Granulomeetria)		X	X	X	X
BET (Eripind, pooriruumala, N adsorbtsioon)				X	X
SEM-EDS (Morfoloogia)		X	X	X	X

Meetodid

Glaukoniidi proovid aktiveeriti mehaaniliselt kasutades kuuluhmrit (Pulverisette 6, Fritsch), 115g volframkarbiidi kuule ja ~11g glaukoniidi pulbrit, kuulide ja pulbri massisuhe oli 10:1. Planetaarveski töötas kiirusega 4000 p/min. Iga 5 minuti tagant vahetati uhmri rotatsiooni suunda, et uhmerdamine oleks ühtlane ning iga 15 minuti jahvatamise tagant jahutati uhmri anumad 10

minutit, et vältida proovimaterjali liigset kuumenemist. Tehti 6 aktiveeritud proovi, 5 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min. (Singla et al., 2020)

Proov GLO-4S glaukoniidi kontsentratsiooni suurendamiseks rikastati proovi sõelumisega. Proov purustati haamriga kuni 1cm diameetriga tükkideks. Proov kuivatati ning filtreeriti läbi 250 μm sõela. Rikastatud prooviga viidi läbi mehhaaniline aktiveerimine ning mõõdeti leostunud kaaliumi kogust. (Singla et al., 2020)

Mehhaanilise aktivatsiooni mõju glaukoniidi mikromorfoloogiale analüüsiti Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna Zeiss EVO MA15 varieeruva rõhuga skanneriva elektron mikroskoobiga (SEM) mis oli ühildatud Oxford X-MAX energia dispersiooni detektor süsteemiga (EDS).

Materjalide poorsust ja eripinda mõõdeti Tartu Ülikooli keemia osakonnas kasutades madala temperatuurilist lämmastiku sorptsiooni meetodit. N_2 sorptsiooni mõõtmised viidi läbi temperatuuril $-196\text{ }^\circ\text{C}$, kasutades 3Flex (Micromeritics) süsteemi. Enne analüüsimist proovid degaseeriti adsorbeerunud gaasidest hoides neis 24 tundi temperatuuril $300\text{ }^\circ\text{C}$ ja $13\text{ }\mu\text{bar}$ rõhul. Adsorbtsiooni mõõtmiseks täideti proovikamber N_2 gaasiga. Eripind (S_{BET}), arvutati Brunauer-Emmett-Telleri (BET) valemi põhjal. Summaarne pooriruumala V_{tot} mõõdeti küllastunud rõhu lähedastel tingimustel ($p/p_0 = 0,99$). Analüüs viidi läbi kasutades PHO15B mehhaaniliselt aktiveerimata ning 30min, 120min ja 240min aktiveeritud proove.

Proovide terasuurst mõõdeti laserdifraktsiooni meetodiga, kasutades instrumenti Mastersizer 3000 koos märgdispersioniseadmega Hydro EV. Mõõteanumat täideti deioniseeritud veega, millele lisati glaukoniidi proovi, kuni optiline läbipaistmatus jäi vahemikku 5–20%.

Glaukoniidi keemiline koostis määrati Na_2O_2 meetodil eeltöödeldud proovidest kasutades mikrolaineplasma-aatomemissioonspektrosmeetriat (MP-AES). Glaukoniidi proovid kuumutati ahjus $950\text{ }^\circ\text{C}$ juurde, et vabaneda karbonaadist. Karbonaadi vabad proovidele lisati Na_2O_2 vahekorras 1:10. Saadud segu kuumutati temperatuurini $750\text{ }^\circ\text{C}$. Kuumutatud prooviga tiigid asetati teflontopsiga anumasse ning segati magnetsegajaga. Segamise ajal lisati proovile aeglaselt tilgutades 10ml deioniseeritud vett ning 5ml kontsentreeritud HCl. Kui kogu proov oli lahustunud lisati 100ml 2% HNO_3 . Tulemuste valideerimiseks viidi läbi kõik protseduurid tühiprooviga mis glaukoniiti ei sisaldanud. Proovi analüüs viidi läbi kasutades Tartu Ülikooli Geoloogia osakonna MP-AES Agilent 4100.

Valitud põhikomponentide ja jälg-elementide sisaldused määrati TÜ Geoloogia osakonna Agilent 8800 induktiivsidestatud plasma-massspektromeetria (ICP-MS) meetodil. Proovide ettevalmistamiseks kaaluti 0.2 g kuiva kivimiproovi teflontopsi. Seejärel lisati toatemperatuuril 3ml HCl, 2ml HNO₃, ning 1ml HClO₄ ja 2.5ml HF. Teflontopsi prooviga hoiti temperatuuril 80°C tund aega seejärel temperatuuri tõsteti kuni 110°C ja kuumutati kuni proov oli näiliselt kuiv. Temperatuuri tõsteti järgmiselt 160°C-ni ja kuumutati kuni vedelikud topsis olid täielikult aurustunud. Kuivale proovile lisati 1ml HClO₄ ja hoiti 160°C juures kuni vedelikud olid uuesti täielikult aurustunud. Topsid eemaldati kuumaaluselt ning jahutati. Lisati 1ml HNO₃ ja kolm tilka H₂O₂ kui silmnähtavad reaktsioonid lõppesid lisati 9ml HNO₃ ning topse kuumutati 30 minutit temperatuuril 100°C. Proovidele tehti kaks erinevat lahjendust kasutades 2% HNO₃. Lahus millega mõõdeti suurema kontsentratsiooniga elemente (K, Fe, Ca, Mg, Al...) lahjendati 400000 kordselt ja mikroelemente (Cr, V, Ti...) mõõtev lahus lahjendati 5000 kordselt. Valitud proovid mõõdeti ICP-MS meetodil ALS Finland laboris. Proovid valmistati ette kasutades nelja happe meetodit (HNO₃, HClO₄, HF ja HCl).

Taimedele omastatava K määramiseks kasutati Naatriumtetrafenüülboraadi (NaTPB) meetodit (Cox et al., 1999). Mehhaaniliselt aktiveeritud glaukoniitliivakivile lisati 50 ml 0.01M EDTA, 0.2M NaTPB lahust. Lahus koos mehhaaniliselt aktiveeritud glaukoniidiga pandi automaatloksutisse kümneks erinevaks ajaperioodiks: 5 min, 15 min, 30 min, 1h, 1.5h, 2h, 4h, 8h, 12h ja 24h. Kui vastav ajaperiood lõppes, peatati reaktsioon lisades 250ml 0.5M NH₄Cl, 0.14M CuCl₂ lahust. Peale reaktsiooni peatamist kuumutati proove keeva veega potis kuni tekkinud sade lahustus, misjärel pandi lahused tsentrifuugi kiirusel 4000rpm kümneks minutiks. Supernatant lahjendati 10-kordselt deioniseeritud veega ning järgnevalt 10-kordselt lämmastikhappes. Lämmastikhappes lahjendatud proovid mõõdeti kasutades MP-AES-i.

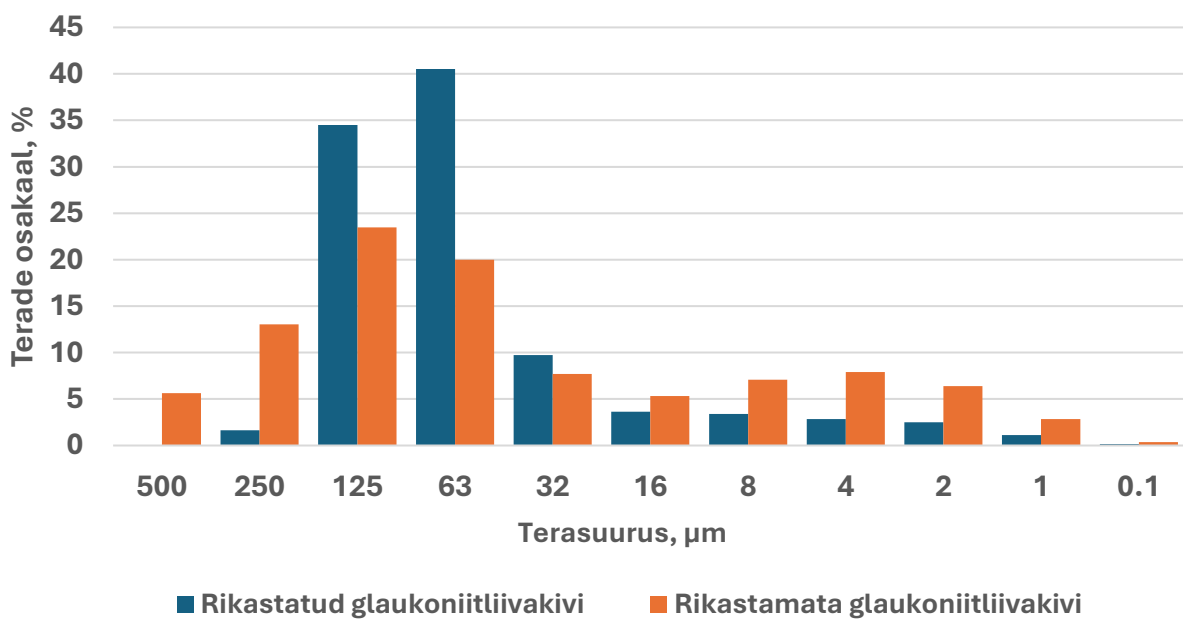
Lisaks hinnati kahest glaukoniidi proovist (PHO15B_401 ja PHO15B_401_240) K vabanemise varieeruvust ajas. Glaukoniidile proovidele lisati 50ml 0.01M EDTA, 0.2M NaTPB lahus. Saadud segu pandi loksutisse kümneks erinevaks ajaperioodiks 5min kuni 24h. Vastava ajaperioodi möödudes peatati reaktsioon 250ml 0.5M NH₄Cl, 0.14M CuCl₂ lahusega. Proove kuumutati kuni lahus muutus läbipaistvaks ning tsentrifuugiti kiirusel 4000rpm kümme minutit. Supernatant lahjendati 10-kordselt deioniseeritud vees ning proovide säilitamiseks lisati 2 tilka

kontsentreeritud HCl. Lahused filtreeriti läbi 0.20 μm tselluloosatsetaat filtri. Glaukoniidist eraldunud kaaliumi osakaalu mõõdeti leek-fotomeetriga Eppendorf Flammenphotometer 700.

5. Tulemused

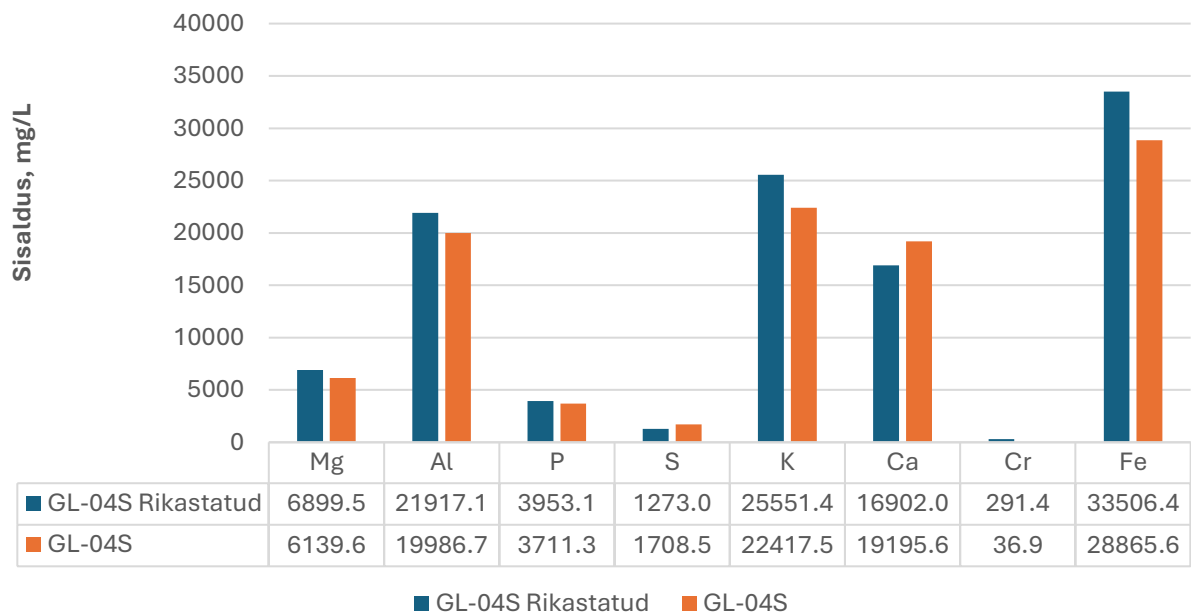
Rikastamine

Proovi GL-04S rikastamise käigus eemaldati terad, mis olid suuremad kui 250 μm . Rikastatud glaukoniitliivakivi granulomeetrilisest koostisest on näha, >250 μm mineraaliterade osakaal on vähenenud ja oluliselt on tõusnud 125 kuni 63 μm terasuurusega materjali osakaal. Rikastamise käigus vähenes ka terasuuruse osakaal mis oli väiksem kui 16 μm (Joonis 4).



Joonis 4. Mastersizer Hydro terasuuruste analüüsi tulemused rikastatud (GLO-4S) ja rikastamata glaukoniitliivakivile (PHO_15B).

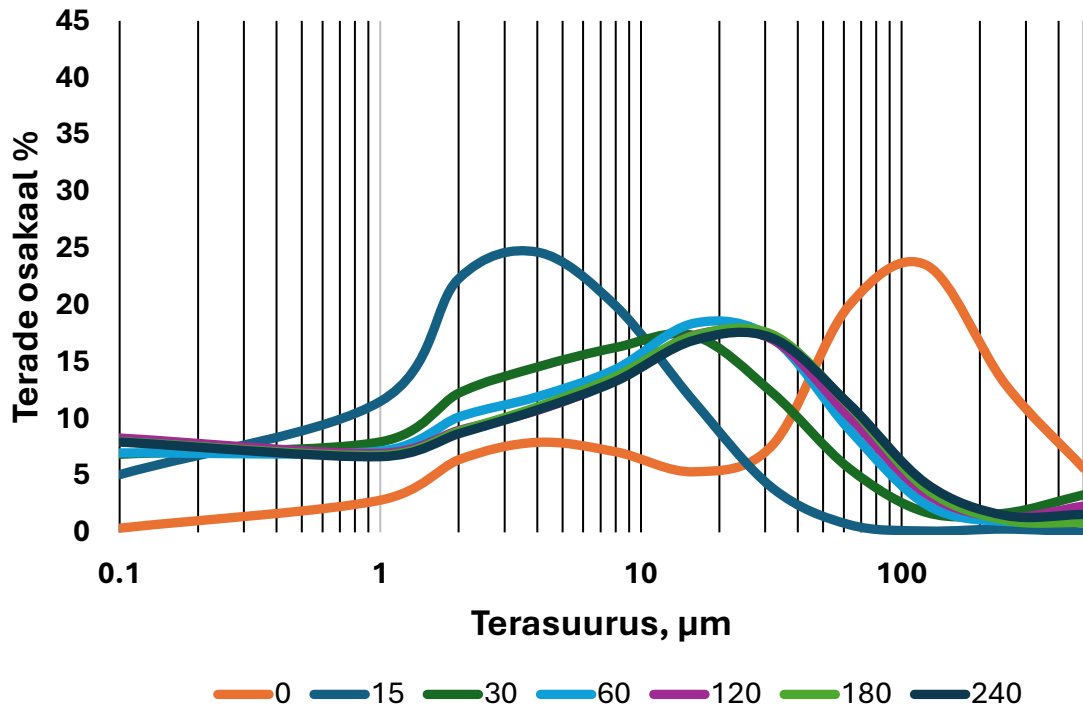
Rikastamise käigus suurenes Mg (12,4%), Al (9,7%), K (14%), P (6,5%) ja Fe (16,1%) sisaldused. Vastupidiselt vähenes S sisaldus 25,5% ning Ca sisaldus 11,9%. Märkimisväärselt suurenes aga Cr sisaldus (689,2%) (Joonis 5) (lisa 1).



Joonis 5. Glaukoniitliivakivi rikastamise läbi 250 µm suhelda tõttu toimunud keemiliste elementide osakaalude muutused. (lisa 1)

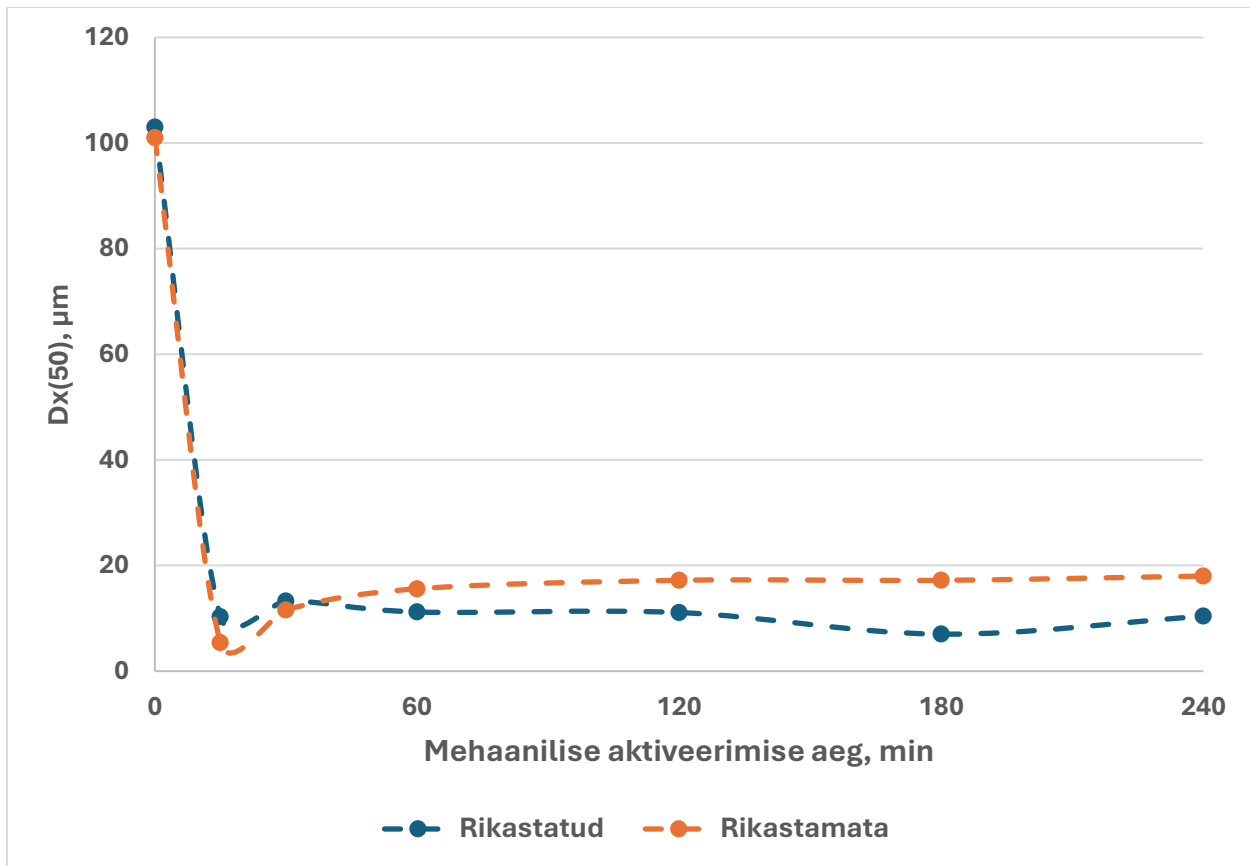
Mehhaaniline aktiveerimine

Terasuurused mehhaaniliselt aktiveerimata glaukoniitliivakivis PH015B jaotusid peamiselt vahemiku 50-200 µm. Peale 15 minutit mehhaanilist aktiveerimist jaotusid terasuured peamiselt 1-10 µm juurde, suurima osakaaluga olid 2 µm terad. Edasi aktiveerides hakkas keskmine terasuurus tõusma. Enamus teradest olid 2-20 µm suurused ning suurima osakaaluga olid 15 µm suurused terad. Peale tund aega mehhaanilist aktiveerimist stabiliseerusid terasuured ning edasine uhmerdamine terasuuruste jaotus suures osas ei muutnud. (Joonis 6).



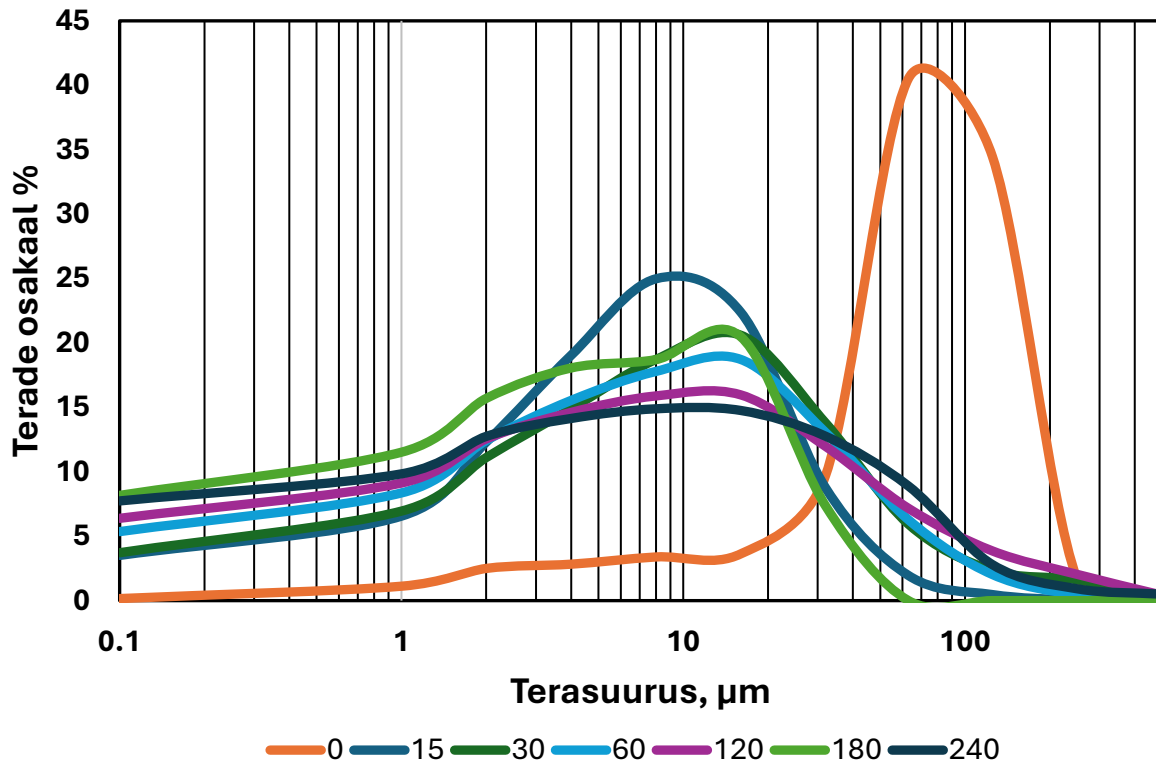
Joonis 6. Proovi PHO_15B granulomeetiline koostis pärast mehhaanilist aktiveerimist

Mediaan terasuurus $D_x(50)$ oli rikastatud kui ka rikastamata aktiveerimata glaukoniitliivakivis 100 μm . Mediaan terasuurse muutus toimus kõige kiiremini esimese 15 minuti jooksul kui see langes 100 μm juurest 10 μm -ini rikastatud proovil ja 5 μm -ini rikastamata proovil. Edasine mehhaaniline aktiveerimine rikastamata proovis tõstis $D_x(50)$ 15-20 μm ning selline jaotus jätkus kuni 240 minuti aktiveerimiseni. Rikastatud glaukoniitliivakivi $D_x(50)$ jäi kuni 240 minuti mehhaanilise aktiveerimiseni 5-10 μm juurde. (joonis 7)



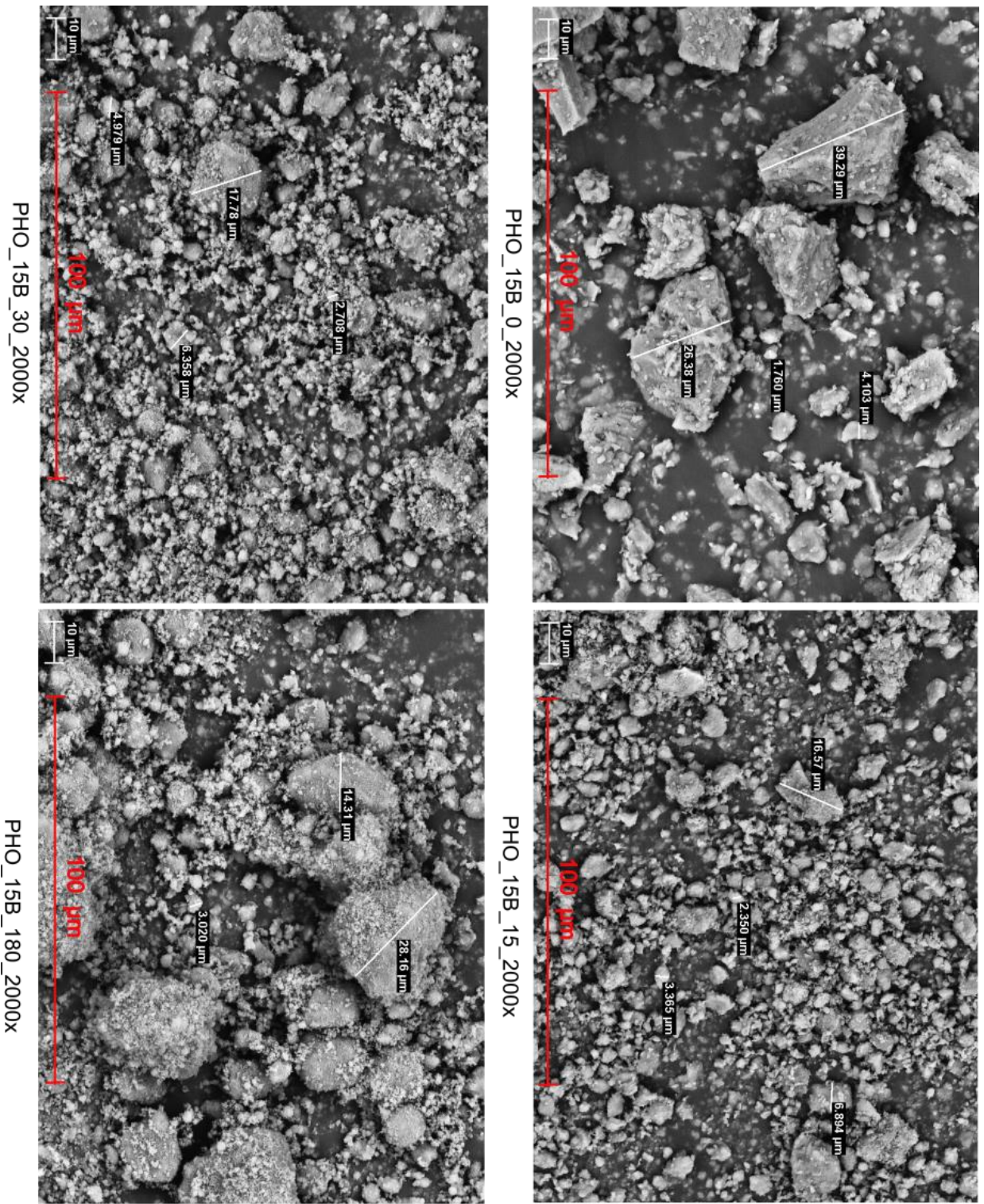
Joonis 7. Proovide GLO_4S(rikastatud glaukoniitliivakivi) ja PHO_15B(rikastamata glaukoniitliivakivi) granulomeetiline Dx(50) pärast mehhaanilist aktiveerimist.

Rikastatud aktiveerimata glaukoniidi terad olid peamiselt 20-200 μm. Peale 15 minutit mehhaanilist aktiveerimist vähenes terasuuste keskmine jaotus ning terad esinesid normaaljaotusena 2-15 μm, mille keskosa oli 10 μm. Edasisel mehhaanilisel aktiveerimisel 30 minutini vähenes normaaljaotuse amplituud ning keskmine terasuurus suurenes nii, et normaaljaotuse keskosa oli 15 μm. Järgnev mehhaaniline aktiveerimine põhjustas terasuuste normaaljaotuse amplituudi stabiilset vähenemist. (Joonis 8)

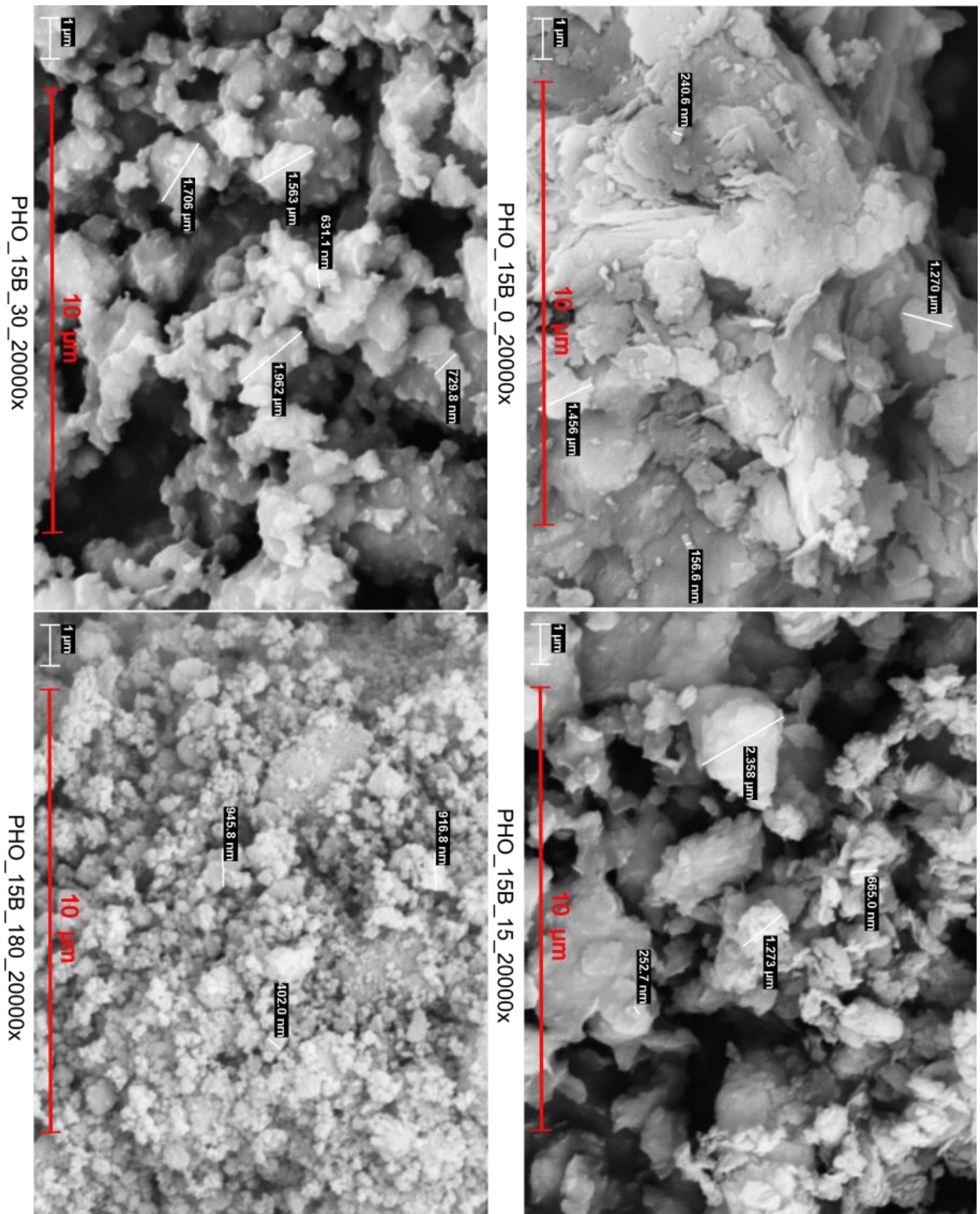


Joonis 8. Proovi GLO_4S granulomeetriline koostis pärast mehhaanilist aktiveerimist

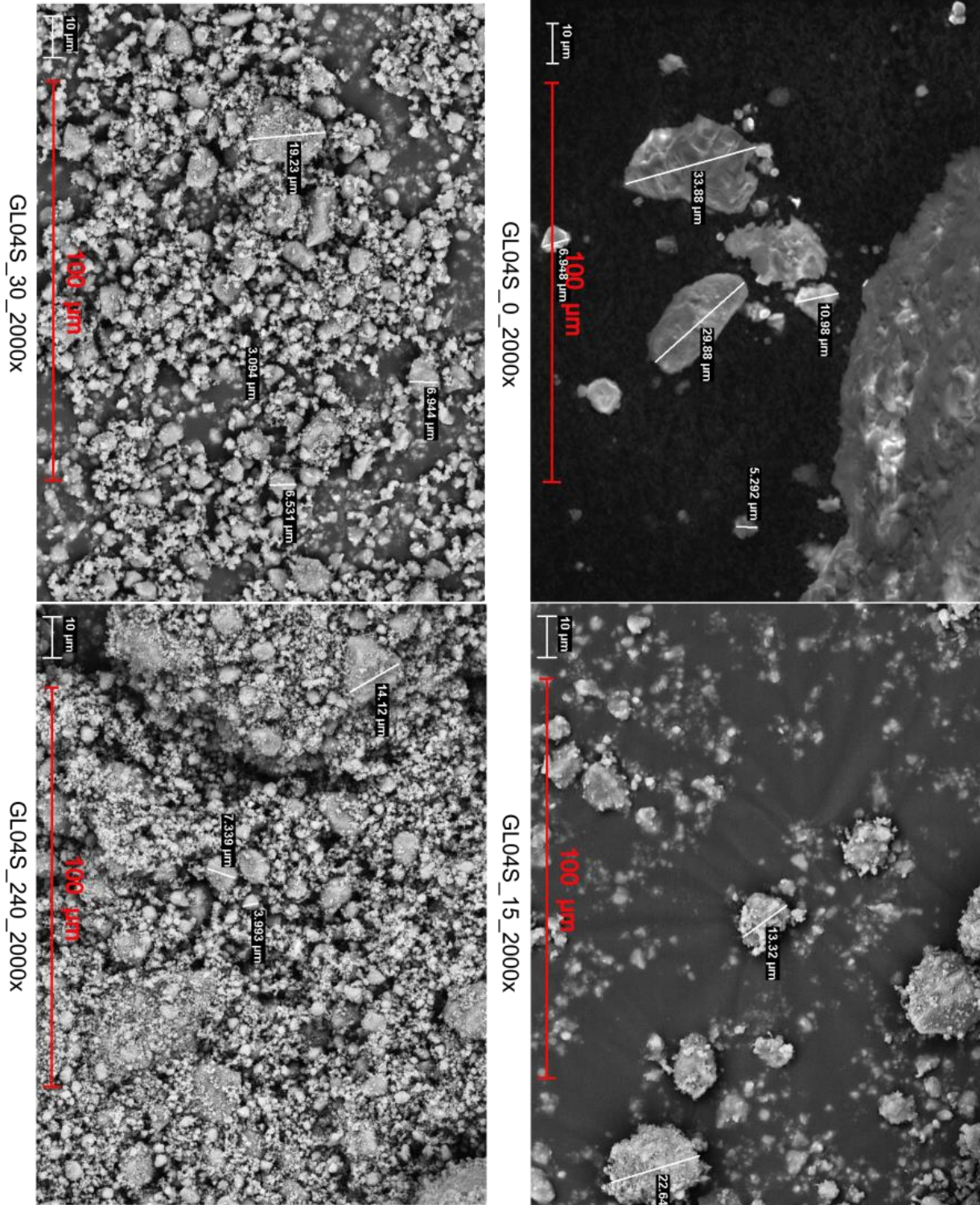
Terade morfoloogia suurim muutus leidis aset 15 minuti aktiveerimise jooksul. Järgnev mehhaaniline aktiveerimine ei näidanud glaukoniidi morfoloogias olulisi muudatusi. Kõige pikema aktiveerimisajaga proovides on näha üksikute kihtide konglomeerumist suurteks kogumiteks (Joonised 9, 10, 11, 12).



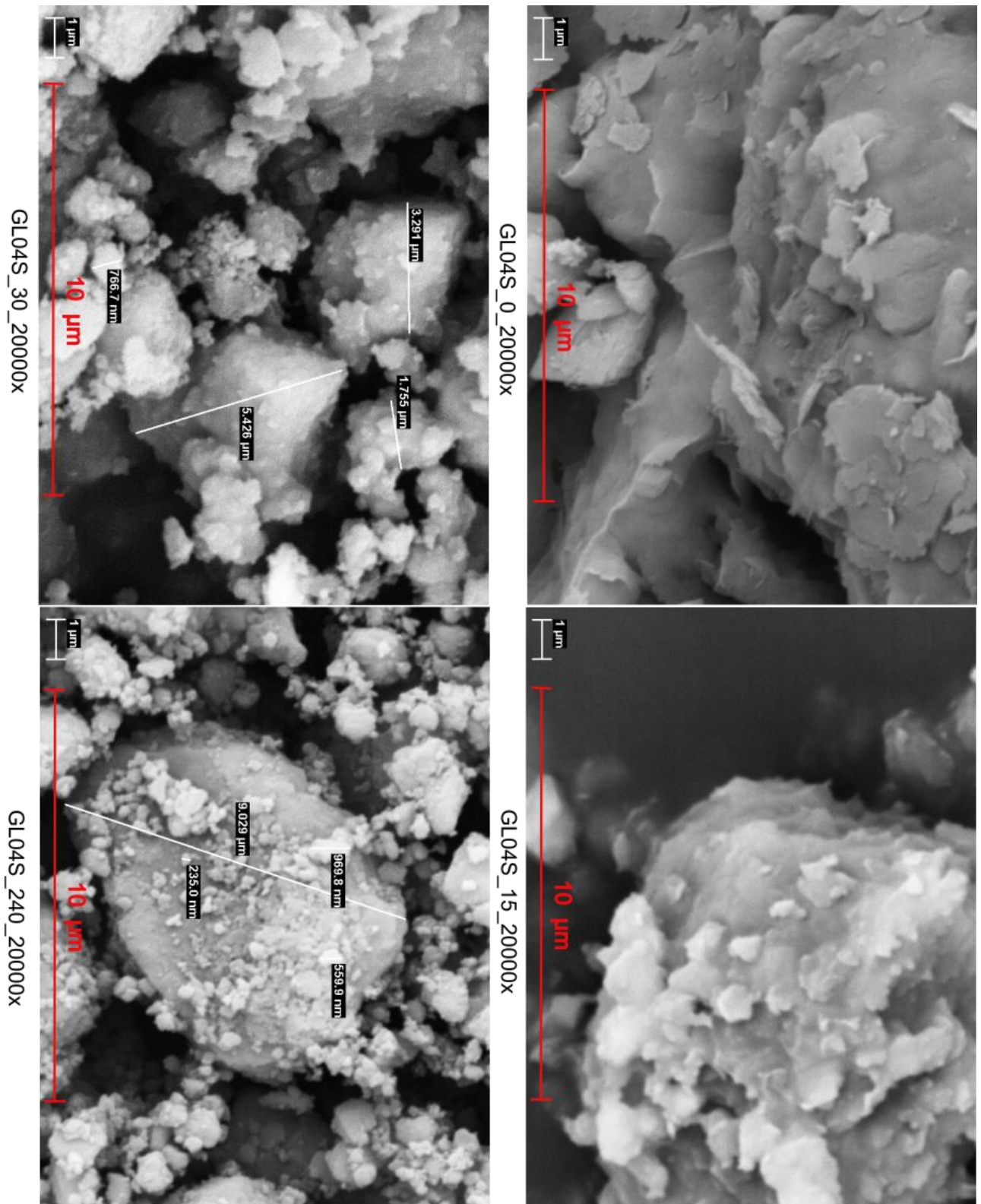
Joonis 9. Skanneeriv elektron mikroskoobi pilt suurendusega 2000x mehhaaniliselt aktiveeritud proovile PHO_15B.



Joonis 10. Skanneeriv elektron mikroskoobi pilt suurendusega 20000x mehhaaniliselt aktiveeritud proovile PHO_15B

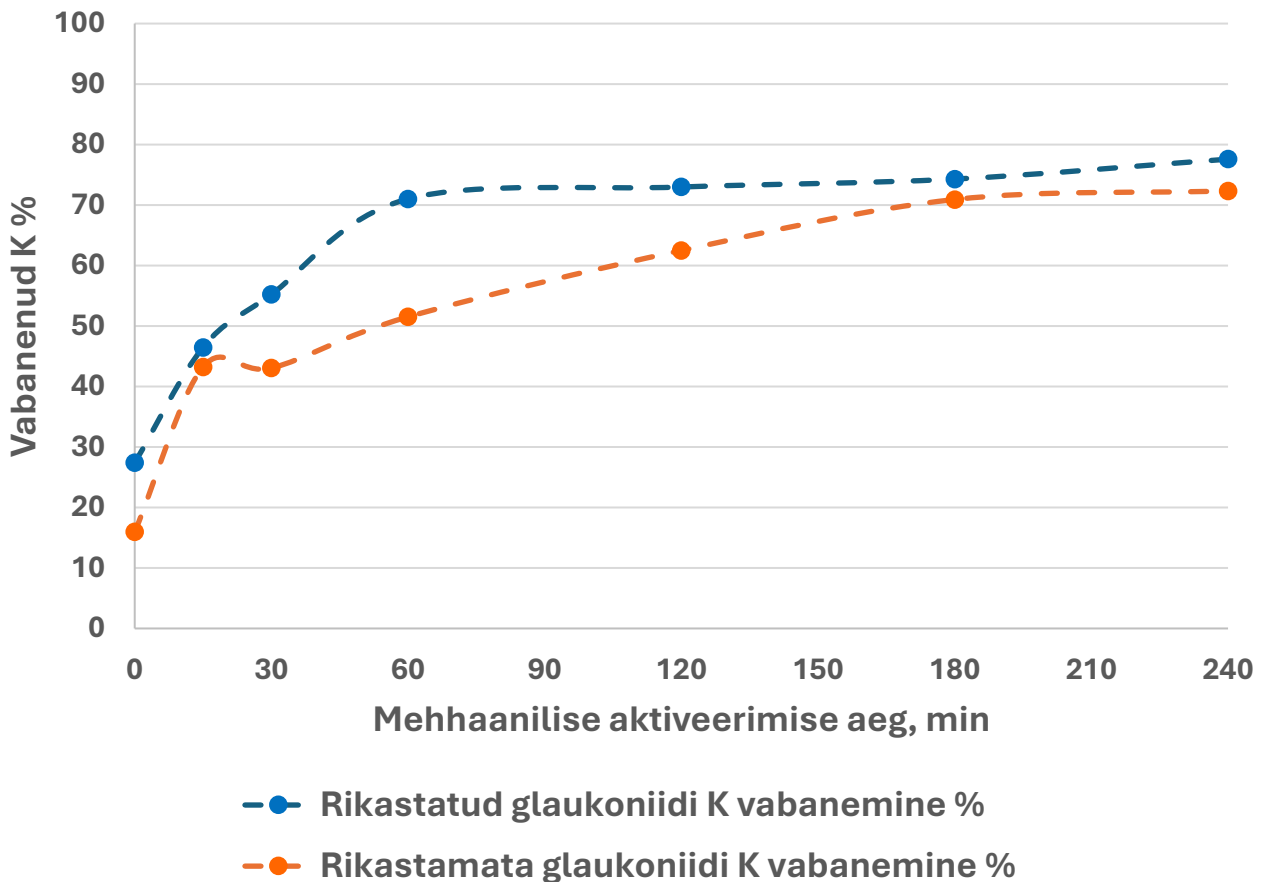


Joonis 11. Skanneeriv elektron mikroskoobi pilt suurendusega 2000x rikastatud mehhaaniliselt aktiveeritud GLO_4S. proovile

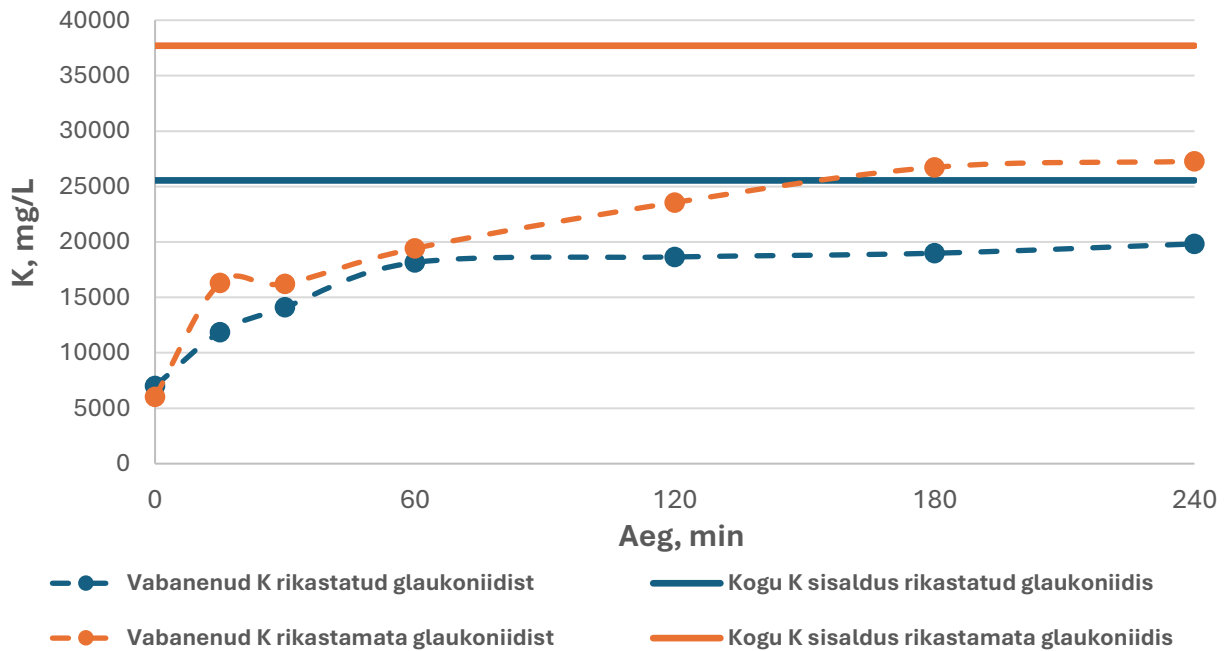


Joonis 12. Skanneeriv elektron mikroskoobi pilt suurendusega 20000x rikastatud mehhaaniliselt aktiveeritud proovile GLO_4S.

Mehhaaniliselt aktiveeritud glaukoniitliivakivi rikastatud ja rikastamata proove leotati 2 tundi automaatselt destilleeritud vees. Rikastamata proovide puhul tõstis 15-minutilise mehhaaniline aktiveerimine kaaliumi leostamismäära 16%-lt 43%-le, saavutades 70%-lise leostamismäära 180-minutilise aktiveerimise järel. Edasi kaaliumi lahustumine stabiliseerus. Rikastatud proovide puhul tõusis kaaliumi lahustuvus algse 27%-lt 46%-le samuti 15-minutilise aktiveerimisega. 60-minutilise aktiveerimise järel oli leostamismäär umbes 70%, millele järgnes aeglane tõus kuni 77,5%-ni 240 minuti järel. (joonised 13, 14)

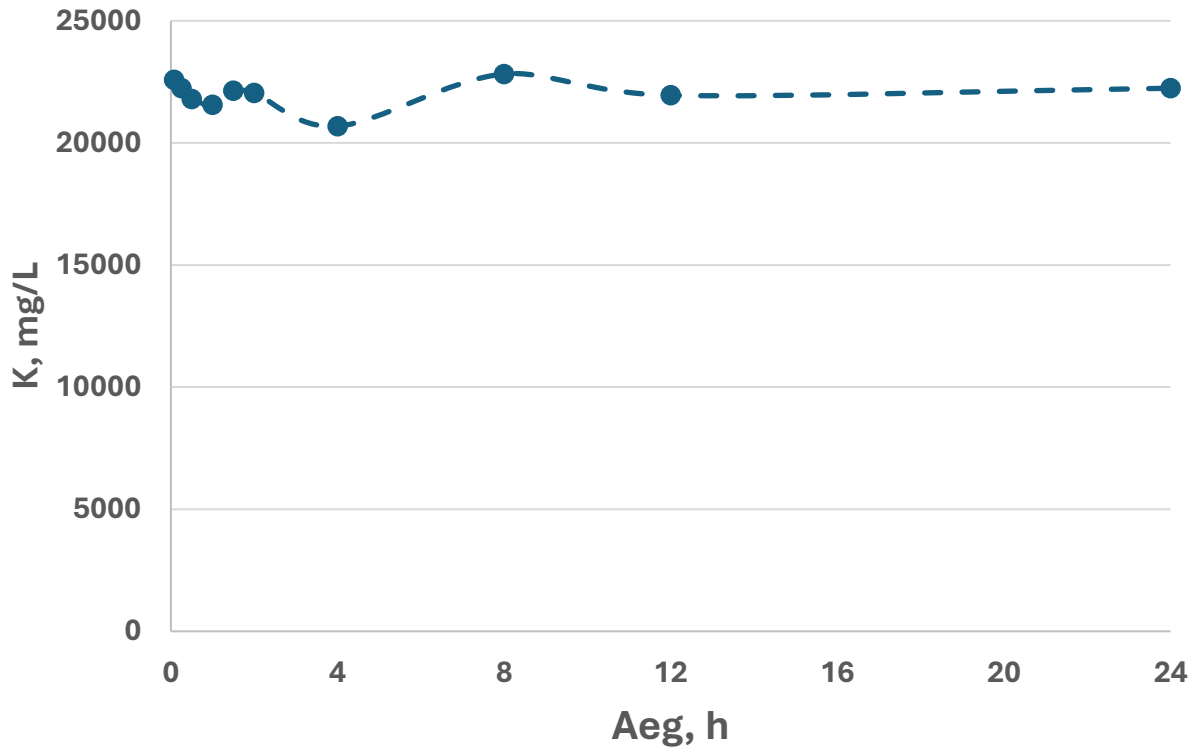


Joonis 13. Vabanenud taimedele omastatava K osakaal kogu kivimi sisalduselt peale mehhanilist aktiveerimist rikastatud (GLO4_S) ja rikastamata (PHO_15B) glaukoniitliivakivist. Kõiki proove leostati 2 tundi automaatselt destilleeritud vees. (Lisa 4)



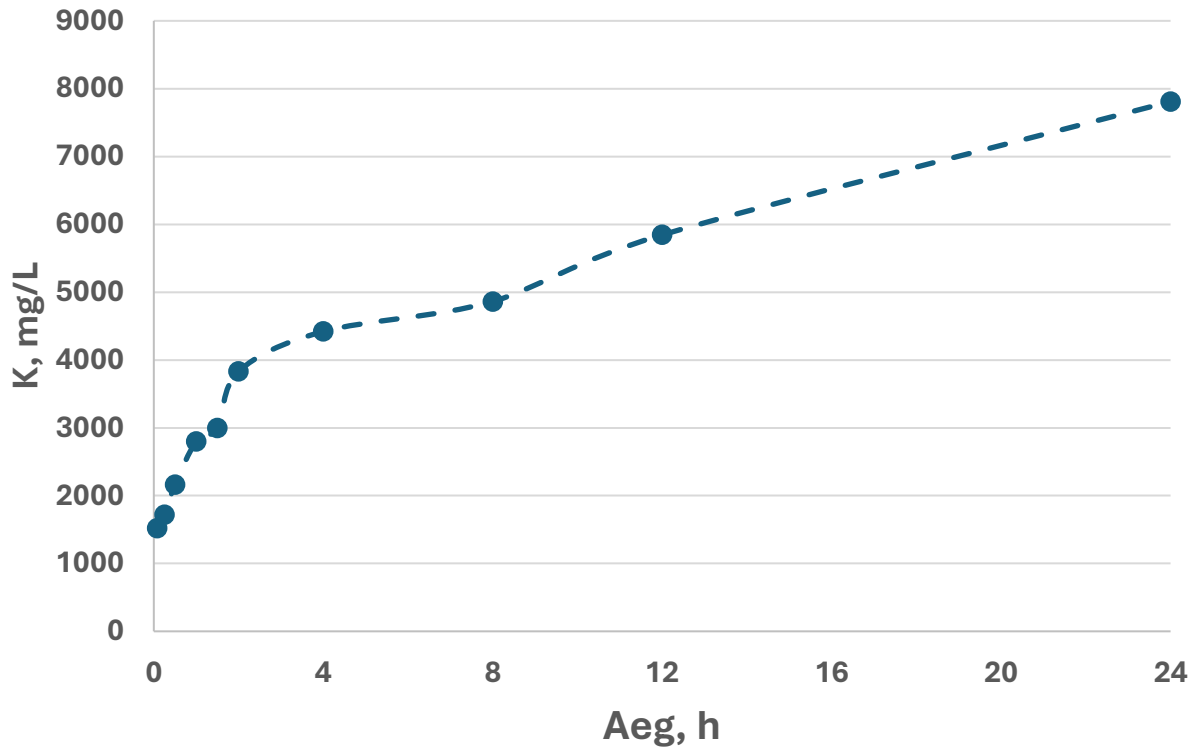
Joonis 14. Vabanenud taimedele omastatava K kontsentratsioon kogu kivimist peale mehhanilist aktiveerimist rikastatud (GLO4_S) ja rikastamata (PHO_15B) glaukoniitliivakivist. Võrdluseks samade kivimite maksimaalne K sisaldus. Kõiki proove leostati 2 tundi automaatloksutis deioniseeritud vees. (Lisa 4)

Glaukoniitliivakivi aktiveeriti 240 minutit ning seejärel leostati destilleeritud veega automaatloksutis ning mõõdeti erinevate aja intervallide jooksul leostunud kaaliumi hulka. Välja leostunud kaaliumi hulk 24 tunni ja 5 minuti vahel oma hulka ei muutnud. Kõigist proovidest leostus kaaliumi vahemikus 21 000–24 000 mg/L ajavahemikul 5 minutist kuni 24 tunnini. (Joonis 15)



Joonis 15. 240 minutit aktiveeritud glaukoniitliivakivist vette lahustunud K 24 tunni jooksul. (lisa 2)

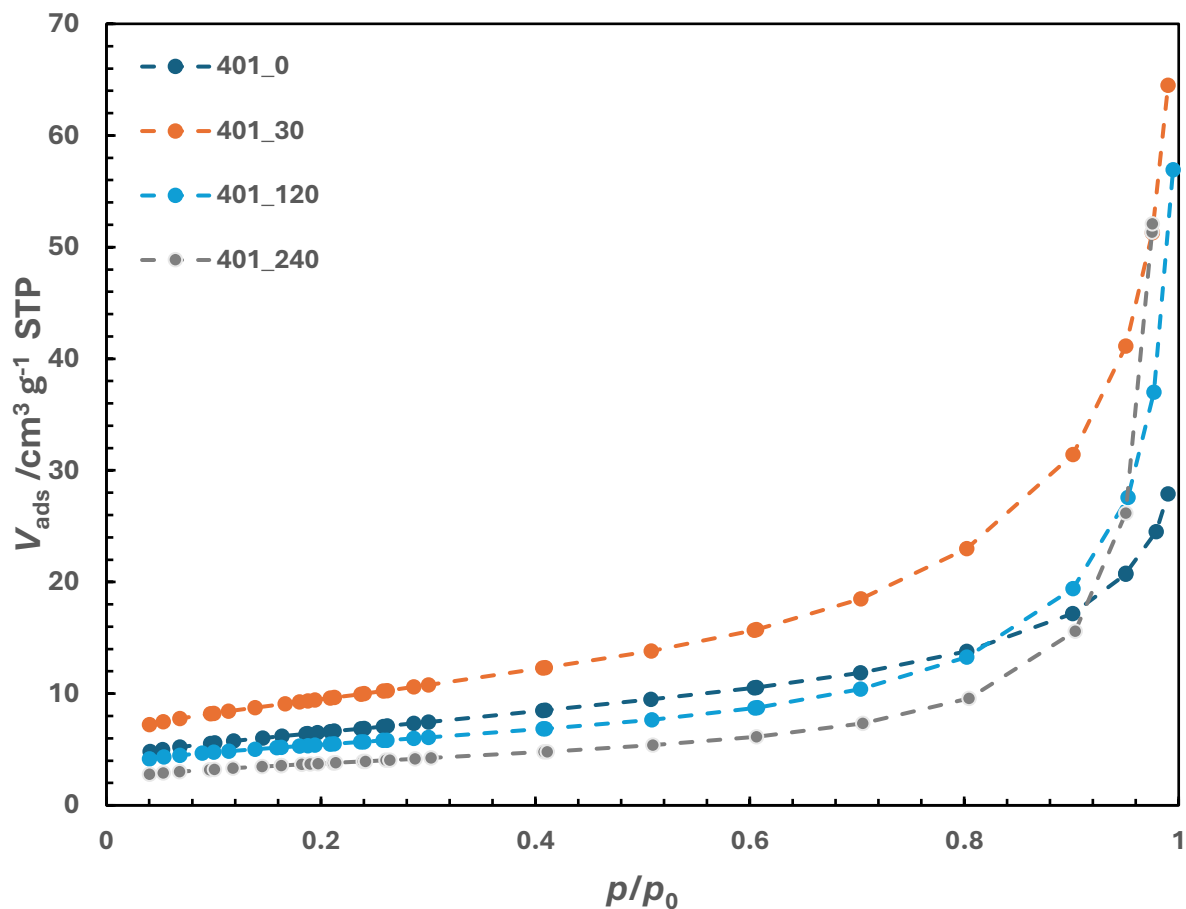
Mehhaaniliselt aktiveerimata glaukoniitliivakivi proovi leotati kuni 24 tundi automaatloksutis. Esimese 5 minuti möödudes oli leostunud kaaliumi hulk 1500 mg/L, 15 minuti möödudes oli see 1700 mg/l, 30 minuti möödudes 220 mg/L, 1 tunni möödudes 2800 mg/L, 1,5 tunni möödudes 3000 mg/L, 2 tunni möödudes 3800 mg/L, 4 tunni möödudes 4500 mg/L, 8 tunni möödudes 4850 mg/L, 12 tunni möödudes 5800 mg/L ja 24 tunni möödudes 7800 mg/L. (Joonis 16)



Joonis 16. Aktiveerimata glaukoniitliivakivist vette lahustunud kaalium 24 tunni jooksul.(lisa 3)

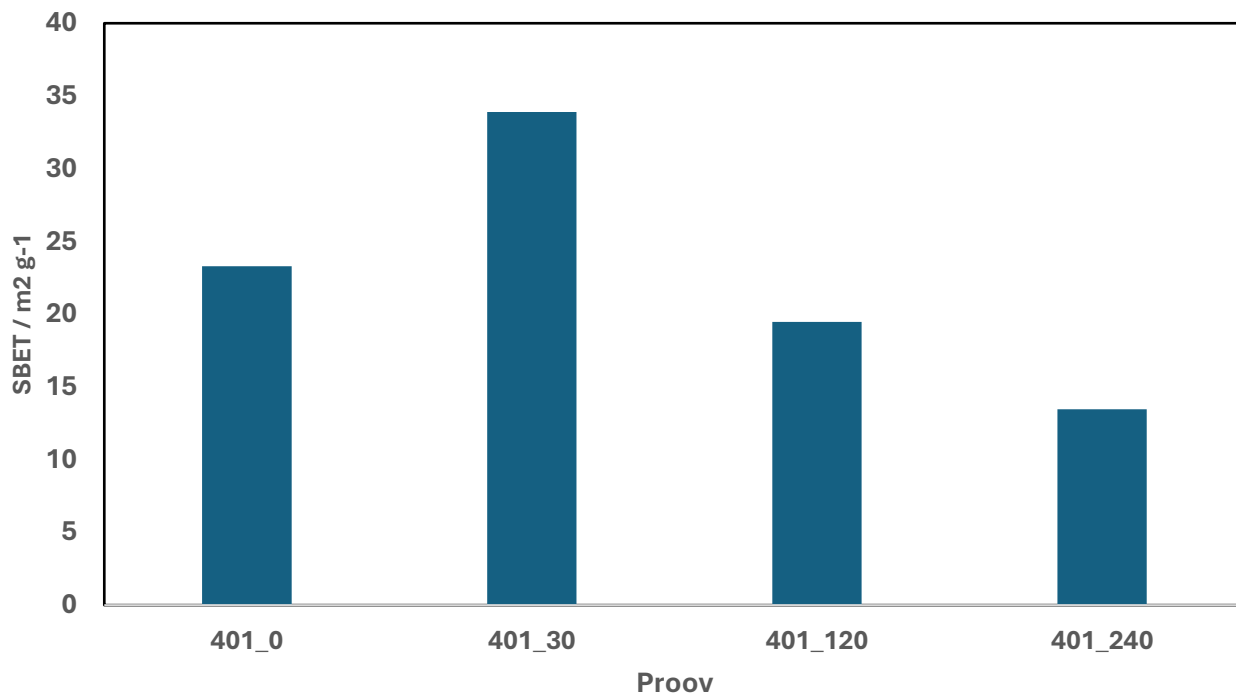
Eripind ja pooriruumala

Kõrgeimad V_{ads} väärtused olid proovis PH015B_401_30, madalaimad aga PH015B_401_240 (Joonis 17).



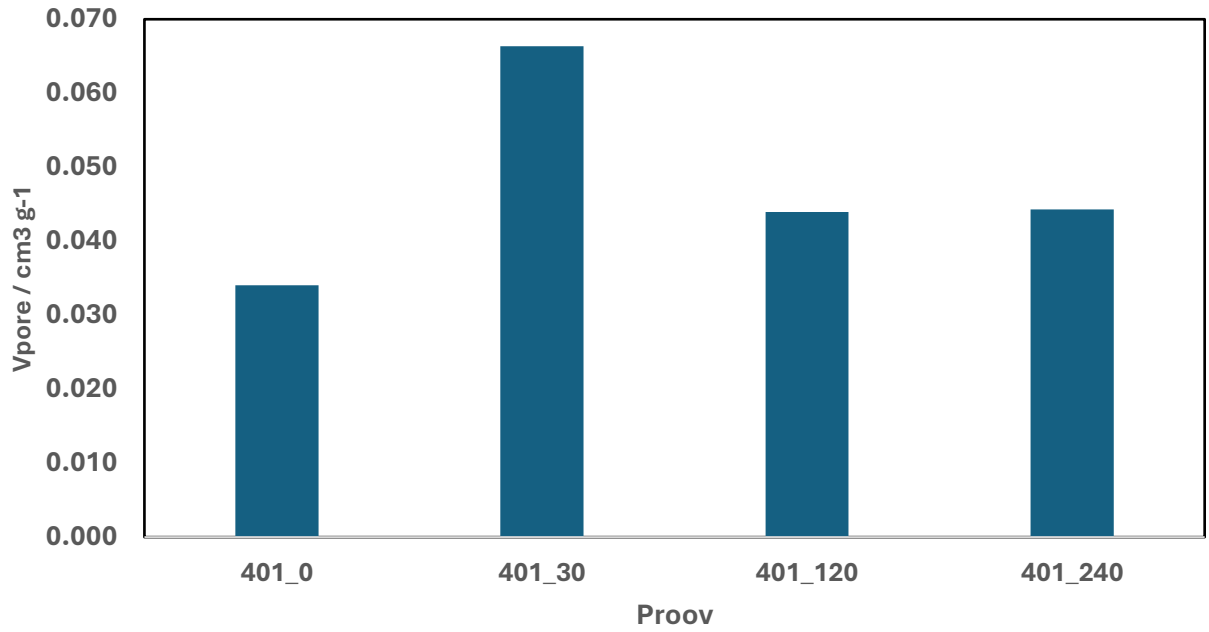
Joonis 17. N₂ adsorbtsiooni isothermid peale glaukoniidi mehhaanilist aktiveerimist proovis PHO_15B_401.

Rikastamata proovide eripind suurenes kuni 30 minuti pikkuse mehhaanilise aktiveerimise jooksul. Kui proovi aktiveeriti üle 60 minuti siis glaukoniitliivakivi eripind hakkas vähenema. Kui jätkati proovi mehhaanilist aktiveerimist siis 120 minuti juures saavutas see väärtuse mis oli väiksem kui aktiveerimata proovil ning eripinna vähenemine jätkus edasisel aktiveerimisel. (Joonis 18)



Joonis 18. Eripinna muutus glaukoniidis peale mehhaanilist aktiveerimist. (Lisa 5)

Mehhaanilisel aktiveerimisel suurenes glaukoniitliivakivi summaarne pooriruumala 30-minutilise aktiveerimisega umbes kaks korda võrreldes aktiveerimata proovidega. Edasi pooriruumala vähenes veidi, stabiliseerudes kõrgemal tasemel kui aktiveerimata proovides. (joonis 19)



Joonis 19. Pooriruumala muutus glaukoniidis peale mehhaanilist aktiveerimist. (Lisa 5)

6. Arutelu

Glaukoniitliivakivi mehaaniline aktiveerimine

Glaukoniitliivakivi sõelumisega rikastamine eemaldas >250 µm mineraali terad. Rikastamise tulemusel suurenes proovis kaaliumi sisaldus 14%, samuti tõusis glaukoniidi ja teiste savimineraalidega seotud elementide (nt Al, Fe ja P) sisaldus (Joonis 5). Vähenes väävli osakaal kuid suurenes raua oma, mis viitab sellele, et rohkem rauast glaukoniitliivakivis on seotud glaukoniidiga mitte püriidiga (Liira et al., 2018). Protsentuaalselt kasvas enim kroom - 689%. Cr sisalduste kasv on tõenäoliselt seotud glaukoniidi keemilise koostisega. Cr on võimeline asendada Fe glaukoniidi struktuuris, mille tõttu võivad Cr sisaldused glaukoniidis ulatuda >100 mg/kg (Oze et al., 2019; Puhke, 2018). Kroomi suur osakaal võib pärssida glaukoniitliivakivi potentsiaali väetisena, sest kroom on inimese tervist kahjustav element (Watanabe, 1984).

Proovi rikastamine suurendas mehhaanilise aktiveerimise käigus lahustuva kaaliumi hulka, maksimaalne kaaliumi lahustuvus saavutati rikastatud proovis 60-minuti aktiveerimise ajaga ja rikastamata proovis 180-minutiga. (Joonis 13)

Mehhaaniline aktiveerimine suurendas kaaliumi lahustuvust glaukoniidist kõige rohkem aktiveerimise esimese 15 minuti jooksul. Rikastatud proovide puhul saavutas kaaliumi leostumine maksimaalse väärtuse esimese tunni jooksul, rikastamata proovide puhul kolme tunni jooksul. Peale 4 tundi aktiveerimist vabanes maksimaalselt 70–80% glaukoniidis olevast kaaliumist.

Glaukoniidi mehhaanilise aktiveerimise tagajärjel vabanes 70% kaaliumist. Vabanenud kaalium esines mineraalipindadele adsorbeerunult (10% kogu K), glaukoniidi kihipindade vahele adsorbeerunult ja kristallstruktuuris. Aktiveeritud glaukoniidist ei vabanenud 30% kaaliumist mis samuti tõenäoliselt esines glaukoniidi kristallstruktuuris, kuid aktiveerimine seda ei mobiliseerinud. (Sawhney, 1972)

Mehaanilist aktivatsiooni saab jagada kolmeks erinevaks faasiks (Baláz et al., 2013). Esimeses, ehk Rittingeri faasis on terasuuruse langus lineaarses seoses jahvatamise ajaga, teises, agregatsioon faasis, toimub terasuuruse mitte-lineaarne vähenemine ajas, mis on põhjustatud Van der Waalsi jõudude poolt esile kutsutud agregaatide moodustumisest. Viimases, aglomeratsiooni

faasis toimub aga mineraalide terade omavaheline liitumine, mistõttu keskmine terasuurus hoopis tõuseb. Glaukoniidi mehhaanilise aktivatsiooni teeb iseäralikuks lühike Rittingeri faas, agreagatsioonifaasi puudumine ning varajane aglomeratsiooni faasi algus (Singla et al., 2020). Samasugust tendentsi on näha ka Eesti glaukoniidi aktiveerimisel (Joonis 7), kus aglomeratsiooni faas algab juba pärast 15 minutilist aktiveerimist. Hüdroksüül-rühmasid sisaldavate mineraalide, nagu savide, puhul on varajane aglomeratsioon seotud dehüdroksülatsiooni reaktsioonidega, mille tulemusel vabanevate -OH rühmade liitumisel tekib H₂O. Vabanev vesi käitub sideainena, mis seob omavahel mineraaliterad kokku (Singla et al., 2020).

Mehaaniline aktivatsioon mõjutab lisaks terasuurusele ka mineraaliterade morfoloogiat (Joonised 9, 10, 11, 12), eripinda ja pooriruumala (Joonised 18, 17). Sarnaselt terasuurustele, toimus mehhaanilise aktivatsiooni tulemusel esmalt eripinna ja summaarse pooriruumala kasv, millele järgnes omakorda eripinna ja pooriruumala vähenemine (Joonised 17, 18). Mehhaanilise aktivatsiooni tagajärjel võib mineraalide eripind ja pooriruumala varieeruda lisaks terade purunemisele ja aglomereerumisele veel ka dehüdroksülatsiooni tagajärjel põhjustatud uute pooride tekkimise tõttu või pooride omavahelise liitumise tõttu (Singla et al., 2020).

Rikastamata glaukoniitliivakivi mehhaanilise aktiveerimise suurim kasutegur esines esimese 15 minuti jooksul. Aktiveerimise käigus vähenes terasuuruse mediaan suurus, suurim terasuurus, väiksem terasuurus ja terasuuruste jaotus muutus väiksemaks. Aktiveerimine 30 minutini suurendas keskmist terasuurust ning tekkisid suuremad terasuurused mis 15 minutil ei esinenud. Järgnevad 180 minutit mehhaanilist aktiveerimist kuni 240 minutit olid väikese mõjuga granulomeetrilisele koostisele. Terasuuruste suurenemine pärast 30-minutilist aktiveerimist võib olla tingitud glaukoniidi kihtide aglomeratsioonist Van der Waalsi jõudude toimele.

Rikastatud glaukoniitliivakivi mehhaanilisel aktiveerimisel esinesid struktuursed muutused 15 minutiga ning järgnev aktiveerimine terasuuruseid olulisel määral ei mõjutanud. Terasuuruste muutumine aja jooksul erines rikastamata proovist, sest rikastamise käigus oli välja sõelatud kvarts. Kvartsi puudumisel lühenes Rittingeri faas, sest raskesti purustatavat materjali leidis vähem.

Kaaliumi vabanemine

Mullas ja selle pooriveses jaguneb K kolme erineva omavahel dünaamilises tasakaalus oleva vormi vahel – lahustunud, mullaosakeste pinnale adsorbeerunud ja mineraalide struktuuri seotud K (Cox et al., 1999). Kuigi lahustunud ja adsorbeerunud K on taimedele kõige kergemini omastatavad, on mitte-vahetatav K samuti oluline kaaliumi allikas taimedele (Darunsontaya et al., 2010). Struktuurne K kontrollib mulla viljakust pikemal ajaskaalal, asendades taimede ja/või pinnavete poolt ära seotud/tarbitud poorivee K (Cox et al., 1999). Seetõttu on struktuurne K oluline parameeter hindamaks väetiste jätkusuutlikust.

Peamised K sisaldavad mineraalid muldades on K-päevakivid, ja erinevad kihtsilikaadid. K-päevakivide murenemine toimub peamiselt happelistes tingimustes, pH ~ 7 juures on need kineetiliselt aeglased ning ei mõjuta oluliselt taimede saagikust, sest K on mineraalide struktuuri seotud (Andrist-Rangel et al., 2006; Manning, 2010). Seevastu on erinevad kihtsilikaadid – vilgud ja savimineraalid – olulised muldade K allikad. Olulisemad kihtsilikaadid muldade K sisalduses on illiit ja teised 2:1 tüüpi savid.

Savimineraalides leiduva K saab lihtsustades jagada kaheks – vahetatav ja mitte-vahetatav K (Cox et al., 1999). Savides esineb kaalium adsorbeerunult mineraali kihtide pindadele ja külgedele, see kaalium on taimedele kõige lihtsamini kättesaadav. Raskemini vabanev K paikneb aga savimineraalides struktuursete kihtide vahelises ruumis. Üksikute räni ja alumiiniumi tetraeedriliste ja oktaeedriliste kihtide liitumisel tekkivate negatiivse laengu neutraliseerimiseks seotakse kihtide vahelisse ruumi erinevaid katioone, nende seas K^+ . Kristallstruktuuri seotud kaalium on taimedele raskemini omastatav kui adsorbeerunud K, kuid pikemal ajaskaalal on ka see taimedele omastatav. (Darunsontaya et al., 2010).

Kuigi savimineraalide struktuurne K on oluline mulla viljakuse parameeter pikemal ajaskaala, on labiilse K sisaldused nendes siiski suhteliselt madalalad. Seetõttu on, vähemalt lühikesel ajaskaala, (töötlemata) savimineraalide mõju taimede saagikusele madal (Singla et al., 2019). Selleks, et savimineraali oleks võimalik kasutada K-väetisena, peab selles sisalduv K olema taimedele vähemalt sama kergesti omastatav kui mullas sisalduv looduslik K (Li et al., 2015). Taimedele omastatava K hulka muldades ja/või väetistes hinnatakse NaTPB meetodil (Cox et al., 1999). Meetodi abil on võimalik hinnata kogu taimedele kättesaadava K sisaldused kuna NaTPB imiteerib taimede ja mulla omavahelist interaktsiooni looduslikes tingimustes. Meetod töötab

asendumisreaktsiooni alusel – lahuses olev K^+ katioonid seotakse BPh^4 anioonide poolt, sidudes lahusest labiilsemad K vormid tahkesse $KBPh_4$ faasi, mis omakorda kutsub esile adsorbeerunud ja struktuurse K vabanemise (Cox, 1997; Cox et al., 1999). Seega on meetodi abil võimalik määrata nii vahetatavate kui mitte-vahetatavate K vormide kontsentratsiooni mullas ja/või väetises.

K kogusisaldused oli proovis PHO_15B 3.77% ning GLO-4S 2.55% (rikastatud), maksimaalne NaTPB-K kontsentratsioon olid vastavalt 2.73% ja 1.99%. Seega moodustas taimedele omastatava K hulk kogu K vastavalt 72.41% ja 78.03%.

Kaaliumi vabanemine aktiveerimata proovist esines kahe astmeliselt. Algselt vabanes kaalium esimese poole tunni jooksul kiiremini kui järgnevas astmes mis kestis 30-minutist kui 24-tunnini. Mõlemas perioodis vabanes kaalium erineva intensiivsusega. Muutused K vabanemise kiiruses on põhjustatud erinevate K vabanemise meetoditest (Cox et al., 1999; Li et al., 2015; Li et al., 2019). Esmane, kiirem K kontsentratsioonid kasv vahetatava kaaliumi vabanemine mis on kihipindadele adsorbeerunud (0-2h) ning hilisem, aeglasem kasv mittevahetatava K vabanemisest, mis on adsorbeerunud kihtide vahele või kristallstruktuuri (<24). Mehhaanilise aktivatsiooni mõju on võimalik hinnata K kontsentratsioonide muutust ajas (Joonis 14). Joonisel 6 on selgelt näha kahe erineva mehhanismi toimimist – aktiveerimata proovis PHO15B_401 oli lahuse K kontsentratsioon 4420 mg/kg, 24 möödudes aga 7809 mg/kg. Seega moodustas aktiveerimata glaukoniidis kihipindadele adsorbeerunud K 11.7% (joonis 16), ülejäänud kaaliumi moodustas kihtide vahele adsorbeerunud või kristallstruktuuri K.

NaTPB meetod näitab, kui palju leostub glaukoniidist taimedele omastatavat kaaliumi ja teisi elemente. Vabanenud K, Ca ja Mg hulka võrreldi teiste füüsikaliste muutustega proovis nagu $D_x(50)$ (mediaan terasuurus), $S_{BET} / m^2 g^{-1}$ (eripind), $V_{pore} / cm^3 g^{-1}$ (pooriruumala) ja mehhaanilise aktiveerimise aeg. Füüsikaliste tegurite korrelatsiooni väljendati R väärtusega. (Tabel 2). Mediaan terasuurus, $D_x(50)$, on pöördvõrdelises seoses vabanenud elementide kontsentratsiooniga. Mida suurem oli terasuurus seda vähem oli taimedele kättesaadavaid elemente. Erinevus esineb Singla et al., (2020) uuringuga, kus Ca korrelatsioon mediaan $D_x(50)$ vahel oli võrdeline.

$S_{BET} / m^2 g^{-1}$ (eripind), ei ole tugevas korrelatsioonis omastatavate elementide kontsentratsiooniga, ainult kaaliumi omastatavus on kerges pöördvõrdelises seoses eripinnaga. Pöördvõrdeline seos kaaliumi omastamise võimes tuleneb glaukoniidi kihtide eripärast mehhaanilise aktiveerimise käigus kokku kleepuda pärast 30-minutit (Tabel 2). Kaaliumi kättesaadavus suurenes isegi kui olid

tekinud aglomeratsioonid, sest kihtide vahele adsorbeerunud kaalium oli nüüd kättesaadav. Kaltsiumi ja magneesiumi kontsentratsioon ei ole seoses eripinnaga, sest need elemendid ei esinenud peamiselt savimineraali struktuuris, vaid siduvas tsemendis. Singla et al., (2020) uuringus oli kaaliumi kontsentratsioonil ja eripinnal sarnane korrelatsioon. Erinevad tulemused olid kaltsiumi osas, kus oli võrdeline korrelatsioon kaltsiumi kontsentratsiooni ja eripind vahel. Ilmselt esines erinevus, sest Singla et al. (2020) proovidest puudus kaltsiidi tsement.

Summaarne pooriruumala, on võrdelises korrelatsioonis magneesiumi ja kaltsiumi omastavusega, kaaliumiga korrelatsioon on nõrk. (Tabel 2). Mehhaanilise aktiveerimise aeg on võrdelises korrelatsioonis K, Ca ja Mg omastavusega, kõige tugevam on seos kaaliumiga. Sellest võib järeldada, et mehhaaniline aktiveerimine on töötav meetod glaukoniitliivakivist omastatava kaaliumi osakaalu suurendamiseks. (Tabel 2)

Glaukoniitliivakivi rikastamine suurendas korrelatsiooni omastatava kaaliumi ning mehhaanilise aktiveerimise vahel. Rikastamine suurendas elementide kontsentratsiooni ja terasuuruse mediaani pöördvõrdelist korrelatsiooni kaaliumi puhul, kuid vähendas seda kaltsiumi ja magneesiumi puhul. (Tabel 3)

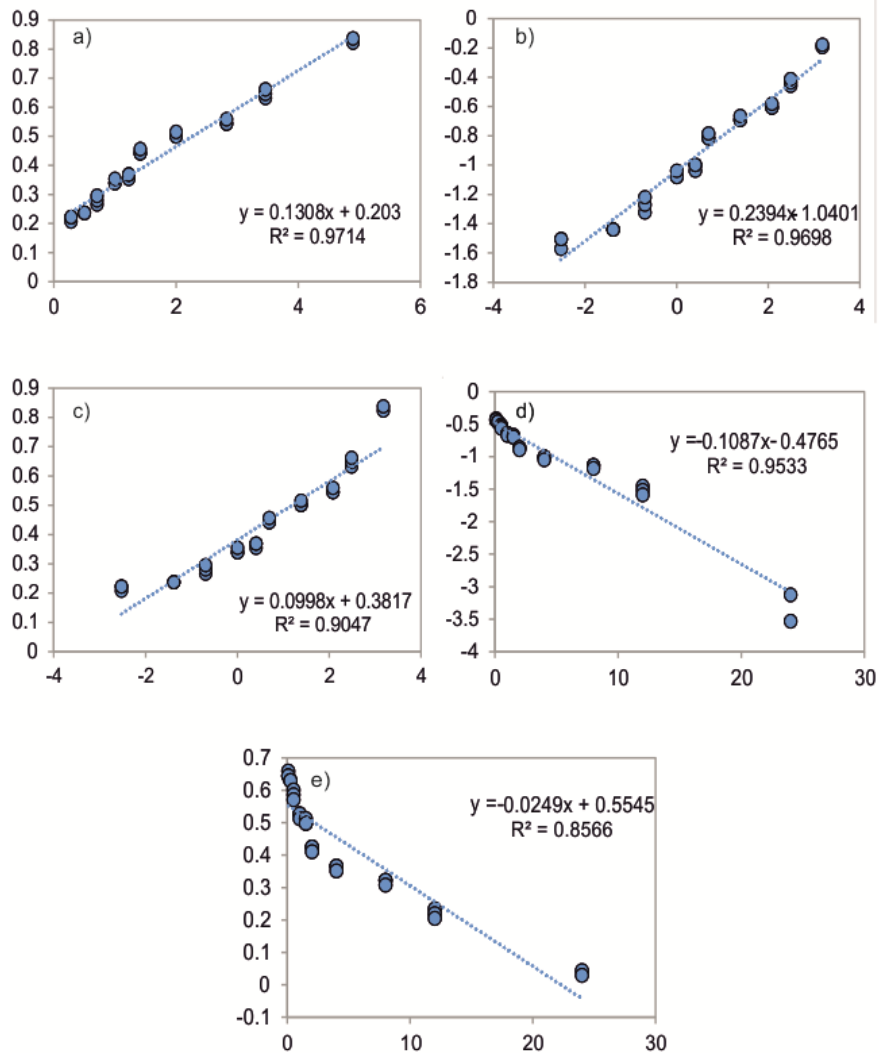
Tabel 2. NaTPB mobiilsuse ja füüsikaliste tegurite ($D_x(50)$, $S_{BET} / m^2 g^{-1}$, $V_{pore} / cm^3 g^{-1}$ ja mehhaanilise aktiveerimise aja muutuse korrelatsioonid esitatud R väärtusena mehhaaniliselt aktiveeritud rikastamata glaukoniitliivakivi proovis

Füüsikaliste tegurite ja kationide osakaalu korrelatsiooni tegurid rikastamata glaukoniidis	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
$D_x(50)$	-0.709	-0.909	-0.854
$S_{BET} / m^2 g^{-1}$	-0.539	-0.011	-0.196
$V_{pore} / cm^3 g^{-1}$	0.205	0.696	0.552
Mehhaanilise aktiveerimise aeg	0.885	0.527	0.709

Tabel 3. NaTPB mobiilsuse ja füüsikaliste tegurite $D_x(50)$ ja mehhaanilise aktiveerimise aja muutuse korrelatsioonid esitatud R väärtusena mehhaaniliselt aktiveeritud rikastatud glaukoniitliivakivi proovis

Füüsikaliste tegurite ja katioonide osakaalu korrelatsiooni tegurid rikastatud glaukoniidis	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
$D_x(50)$	-0.801	-0.557	-0.704
Mehhaanilise aktiveerimise aeg	0.801	0.870	0.865

Hindamaks glaukoniitliivakivist vabaneva kaaliumi kineetikat, modelleeriti kontsentratsioonide muutu ajas. Mehhaaniliselt aktiveerimata proovis PH015B401 kineetikat kirjeldavad hästi kõik kineetiliste võrrandid ($R > 0,9$) välja arvatud nulljärku kiirusevõrrand mille R väärtus oli 0,85 (Joonis 20). Teoreetiliselt on võimalik kineetiliste mudelite alusel eristada domineerivat katioonide vabanemise mehhanisme (Li et al., 2019; Shirale et al., 2023; Sparks & Jardine, 1983). Näiteks kirjeldavad paraboolne ($R = 0.97$, Joonis 20a) ja Elovichi võrrand ($R = 0.9$, Joonis 20c) kõige paremini keemilisi süsteeme, kus domineerib difusioon. Siiski on saadud tulemuste põhjal keeruline ühest K vabanemise mehhanismi leida, kuna enamus mudeleid kirjeldavad K vabanemist võrdselt hästi. Mehhaaniliselt aktiveeritud proovis PH015B401_240 kineetiliste mudelite determinatsioonikordajate väärtused jäid kõik alla 0.1, mis viitab et olemasolevate andmete põhjal ei ole võimalik K vabanemist usaldusväärselt modelleerida. Glaukoniitliivakivist mida oli aktiveeritud 240 minutit vabanes kogu K koheselt ehk aktiveeritud glaukoniidist K vabanemine ei olnud kineetiliselt piiratud.



Joonis 20. Mehaaniliselt aktiveerimata glaukoniitliivakivist taimedele kättesaadava K vabanemise kinteetilised mudelid PH015B_401 alusel: a) parabolne, b) astemfunktsioon, c) Elovichi, d) esimest järku, e) nulljärku kiirusvõrrand.

PHO_15B proovis oli suurim kasv NaTB-mobiilse K sisaldustes 15 min aktivatsiooni järel. Lisaks, saavutati peale 15 min aktivatsiooni kõige väiksem terasuurus $D_x(50)$ 5,42 μm t (joonis 7), 30 min aktivatsiooni kõige suurem eripind (joonis 18) ning 30 min aktivatsiooni suurim pooride absoluut ruumala (joonis 19). Järelikult muutub enamus (43%) K taimedele omastatavaks (maksimaalselt on taimedele omastatav 70% K) peale 15 min pikkust aktivatsiooni (Joonis 13).

Glaukoniitliivakivi potentsiaal K-väetise toormena

Glaukoniitliivakivi mehhaaniline aktiveerimine suurendab leostuva kaaliumi osakaalu 3 kuni 4 korda 24-tunni jooksul (Singla et al., 2020), ning glaukoniitliivakivist kaaliumväetiste tootmine on, vähemalt teoreetiliselt, võimalik. Aktiveerimise protsessis toimuvad suurimad struktuursed muutused töötlemise alguses, mis võimaldab seda säästlikumalt toota (joonised 6, 7, 17, 18, 19). Kui esineb põllumajanduslik regioon mille mullad on kaaliumist vaesustund ning KCl väetiste ostmine on üle majanduslike võimete, siis mehhaaniliselt aktiveeritud glaukoniit võib osutada odavamaks alternatiiviks.

Leetse glaukoniitliivakivi rikastamine suurendas kaaliumi sisaldust 14%, mis ei ole kaaliumväetisena kasutamiseks piisav. Vääveli, mis ilmselt esines püriidina, osakaal tooraines vähenes 25%. Rikastamine suurendas kroomi osakaalu peaaegu 700%, mis on väetistes reguleeritud element, sest see on inimesele kantserogeenne. Suur kroomisisaldus võib glaukoniitliivakivi võimaluse väetisena kasutamiseks täielikult välistada. Kroomi piirväärtus elutsooni pinnases on 300mg/kg (<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>), PHO_15B proovis oli see 61 mg/kg ning rikastatud GLO_4S proovis 291 mg/kg. Mitmekordne glaukoniitliivakiviga põllu väetamine võib kroomi sisalduse mullast viia üle seaduslikult lubatud piiriide. Kuna kroom on seotud savimineraalis, tuleks väetise tootmise eelduseks pidada selle eemaldamise võimalikkust.

Maavarade rikastamine ja töötlemine on äärmiselt energiamahukas (Jeswiet & Szekeres, 2016). Glaukoniitliivakivist K-väetise tootmiseks on vajalik leida optimaalne aktiveerimise periood mille jooksul vabaneks võimalikult vähese aja ja energia kuluga võimalikult palju taimedele omastatavat kaaliumi. Peamised struktuursed muutused esinesid glaukoniidis esimese 30 minuti jooksul (Joonised 6, 7, 17, 18, 19). NaTPB omastatava kaaliumi suurim vabanemine mehhaanilise aktiveerimisel toimus 15 minutiga (Joonis 13). Peale 30 minutit tehtud aktiveerimine ei suurendanud kaaliumi potentsiaali K-väetise kasutuseks piisavalt palju, et õigustada edasist mehhaanilist aktiveerimist. Optimaalne aktiveerimise aeg glaukoniitliivakivile jääb kindlasti alla 30 minuti. Rikastamine muutis mehhaanilise aktiveerimise protsessi vähem ajakulukaks. Rikastatud glaukoniitliivakivi vajab palju vähem aktiveerimist, et sellest vabaneks suurem hulk kaaliumi. Samuti eemaldas rikastamine toorainest suure hulga kvartsi. Kvarts ei ole väetisena

kasutamiseks vajalik ja selle eemaldamine muudab mehhaanilise aktiveerimise protsessi vähem energia- ja ruumikulukaks (Joonised 13, 14).

Glaukoniiti kui potentsiaalset maavara on ka varasemalt uuritud. Rudmin et al., (2019) on kirjeldanud et glaukoniidi lisamine põllule suurendas mullas leiduva K osakaalu peale vähest purustamist. Põllul kantud glaukoniidi K_2O sisaldus vähenes 120 päeva jooksul 24% ning taimede saagikus paranes. Tõenäoliselt oli see 24% vahetatav K_2O ning mitte-vahetatav kaalium vabaneb palju aeglasemalt. Uuringus kasutatud glaukoniidi K_2O sisaldus oli 6.4%, mis eeldas väetamismäär 2 tonni hektari kohta. Leetse kihistu glaukoniidi K_2O sisaldused jäävad aga 4-5% juurde, mis eeldaks veelgi kõrgemat väetamismäär.

Ühe alternatiivina on võimalik glaukoniiti keemiliselt või termiliselt töödelda. Santos et al. (2016) uuris glaukoniidi kasutamist K-väetisena seda eelnevalt töödeldes keemiliselt ja termiliselt. Ilma töötlemata glaukoniidi K lahustuvuseks leiti vaid 0.6%. Kaltsineeritud glaukoniidi tegemiseks lisati glaukoniidile $CaCl_2$ ja segu kuumutati 900C-ni. Glaukoniidi hapendamiseks kasutati Ta ja Nb töötlemisest ülejäänud happe lahust mis koosneb segust H_2SO_4 , HF ja HCl hapetest. Hapendatud ja kaltsineeritud glaukoniidi lahustuvus vees oli sama mis KCl väetistel. Tugevalt happeliste tööstusjäätide kasutamine glaukoniidis leiduva kaaliumi lahustuvusvõime suurendamiseks oleks hea viis mitme erineva jäägi kasutamiseks. Kaltsineeritud glaukoniidi tootmine on väga energiamahukas protsess mida tööstuslikul skaalal uuritud ei ole.

Samuti on varasemalt uuritud Eesti glaukoniitliivakiivi sobivust K-termoväetise toormeks (Puhke, 2018). Uuringute käigus glaukoniiti kaltsineeriti lubjakivi või põlevkivi tuhaga temperatuuril 1000°C kuni 1200°C. Parimaks seguks leiti glaukoniit-põlevkivituhk vahekorraga 30-70, mis oli kaltsineeritud 1000C kraadi juures. Kaalium leostumiseefektiivsus selles proovis oli 24 tunni jooksul kuni 40%, kuid sellega kaasnes ka sulfaatide ja krooni leostumine. Kaaliumi mittetäieliku leostumine ja kõrge krooni sisaldused oli ka probleemiks mehaanilisel aktiveerimisel. Termiline aktiveerimine on energiamahukam protsess võrreldes mehaanilise aktiveerimisega ning mehaanilisel aktiveerimis saavutati suurem leostunud kaaliumi osakaal. Kahe meetodi algsete tulemuste põhjal võib eeldada, et mehhaaniline aktiveerimine on Eesti glaukoniidi puhul suurema potentsiaaliga meetod K-väetiste tootmiseks. Mehaanilise aktiveerimise on võrreldes termilise aktiveerimisega odavam ja keskkonnasõbralikum lahendus (Puhke, 2018; Singla et al., 2020). Mehaanilisel aktiveerimisel ei lisata kemikaale ega ei paisata õhku heitgaase nagu termilisel

aktiveerimisel. Samuti on mehaaniline aktiveerimine kontrollitavam protsess ja lihtsamini skaleeritav kui termiline aktiveerimine.

Suurimaks probleemiks on lähtematerjal. Eestis leiduv Leetse glaukoniitliivakivi sisaldab endas vaid ~5% kaaliumit. Võrreldes seda KCl väetistega mis sisaldab 63.18% kaaliumi, ei ole Leetse glaukoniitliivakivi piisavalt suure K sisaldusega, et õigustada selle kasutuselevõttu kaaliumväetisena. Kuigi KCl väetised võivad olla ohtlikud kloriiditundlikutele taimedele on saadaval olevad kaaliumfosfaat ja kaaliumnitraat oluliselt suurema kaaliumi kontsentratsiooniga kui Leetse glaukoniitliivakivi. Mujal maailmas esinevate glaukoniitidega võrreldes on Leetse glaukoniitliivakivi samuti madalama K sisaldusega (Singla et al., 2020).

7. Kokkuvõte

Töö eesmärkideks oli (i) iseloomustada Leetse kihistu glaukoniitliivakivi keemilist koostist, (ii) hinnata taimedele omastatava K sisaldusi glaukoniidis (iii) selgitada mehhaanilise aktivatsiooni mõju kaaliumi lahustuvusele ning (iv) hinnata Leetse kihistu glaukoniitliivakivi potentsiaali kaaliumväetise toormena.

Töö käigus leiti, et Leetse kihistu glaukoniitliivakivi sisaldab keskmiselt 4–5% K_2O , millest mehhaanilise aktiveerimise abil on võimalik teha taimedele kättesaadavaks kuni 70–80%. Mehhaaniline aktiveerimine suurendas kaaliumi lahustuvust kõige intensiivsemalt esimese 30 minuti jooksul, rikastatud proovides saavutati maksimaalne kaaliumi vabanemine 60 minutiga, rikastamata proovides 180 minutiga. Glaukoniidi kihiline struktuur laguneb aktiveerimise alguses ning vabanenud kihid aglomeeruvad.

Rikastamine, mille käigus eemaldati $>250 \mu m$ fraktsioon, suurendas kaaliumi sisaldust 14% võrra, kuid tõi kaasa kroomi kontsentratsiooni märkimisväärse tõusu (689%), mille tõttu võib glaukoniit ületada sätestatud kroomi piirmäärasid väetistele. Kroomi sisaldus seab olulise piirangu glaukoniitliivakivi kasutamisele väetisena, kuna kroomi akumulatsioon põllumullas võib kujutada ohtu keskkonnale ja inimesele.

Mehhaaniline aktiveerimine mõjutab lisaks kaaliumi vabanemisele ka glaukoniidi füüsikalisi omadusi, sealhulgas terasuurust, eripinda ja pooriruumala. Kiireim füüsikaliste ja morfoloogiliste omaduste muutus leidis aset 30 minuti jooksul, ning järgnev aktiveerimine põhjustas glaukoniidi aglomeerumist mis muutis omadused sarnasemaks aktiveerimata materjalile. Glaukoniidi terasuuruse ja mehhaanilise aktiveerimise aja parameetritel oli suur ($R>0.9$) korrelatsioon vabanenud glaukoniidi hulgaga.

Kaaliumi vabanemise kineetika analüüs näitas, et mehhaaniliselt aktiveerimata glaukoniidis toimub kaaliumi vabanemine kahes faasis: esmalt kiire vahetatava kaaliumi vabanemine (kihipindadele adsorbeerunud K), millele järgneb aeglasem mitte-vahetatava kaaliumi vabanemine (kihtide vahele adsorbeerunud ja kristallstruktuuris esinev K). Mehhaaniliselt aktiveeritud proovides toimus kaaliumi vabanemine koheselt, mistõttu ei olnud võimalik aktiveeritud proovidele kineetilisi mudeleid rakendada.

Töö tulemused kinnitavad, et mehhaaniline aktiveerimine on tõhus meetod glaukoniitliivakivist kaaliumi vabastamiseks ning võib pakkuda keskkonnasõbralikku ja lokaalselt kättesaadavat alternatiivi traditsioonilistele KCl-väetistele. Samas seab Leetse glaukoniitliivakivi madal kaaliumisisaldus ja kõrge kroomisisaldus piirangud selle praktilisele rakendamisele. Optimaalseks aktiveerimisaajaks hinnati alla 30 minuti, mis võimaldab vähendada energiakulu ja suurendada protsessi efektiivsust.

Summary

Increasing global population and a demand for agricultural productivity have intensified the need for chemical fertilizers. Potassium (K) is one of the essential macronutrients for plant growth, yet conventional potassium fertilizers such as KCl pose environmental risks and are often imported. Estonian glauconitic sandstone from the Leetse Formation, rich in potassium-bearing glauconite, presents a potential alternative. This study investigates its viability as a raw material for potassium fertilizers, focusing on mechanical activation as a low-impact processing method.

Glauconite is a potassium- and iron-rich 2:1 clay mineral commonly found in shallow marine sediments. Its potassium is largely structurally bound, making it poorly bioavailable without treatment. Previous studies have explored thermal activation, but due to its high energy demand, mechanical activation might offer a more sustainable alternative. The Leetse Formation glauconitic sandstone, with K_2O contents ranging from 4–5%, is of particular interest due to its stratigraphic position above phosphorite deposits and its potential for utilization in mining operations.

Two glauconitic sandstone samples from the Leetse Formation were analyzed—one from Pakri Peninsula and one from the Kunda-Aru area. Samples were enriched by sieving out particles $>250\ \mu\text{m}$, then mechanically activated using a planetary ball mill for durations ranging from 5 to 240 minutes. Potassium availability was assessed through leaching tests using NaTPB extraction and flame photometry. Additional analyses included granulometry, BET surface area, pore volume, and SEM-EDS imaging to evaluate morphological and structural changes.

The Leetse Formation glauconitic sandstone contains 4–5% K_2O , of which up to 70–80% can be made plant-available through mechanical activation. The most significant increase in potassium solubility occurred within the first 30 minutes of activation. Enriched samples reached maximum potassium release after 60 minutes, while non-enriched samples required 180 minutes. The layered structure of glauconite disintegrates early in the activation process, followed by agglomeration of the released layers.

Enrichment increased potassium content by 14% but also led to a 689% rise in chromium concentration, potentially exceeding regulatory limits for fertilizers. This poses a significant environmental concern, as chromium accumulation in soils could be hazardous.

Mechanical activation also altered the physical properties of the material, including particle size, surface area, and pore volume. The most rapid changes occurred within the first 30 minutes, after which agglomeration reduced the effectiveness of further activation. A strong correlation was observed between particle size and potassium release, indicating that finer particles enhance nutrient availability.

Chemical kinetic analysis of potassium release from untreated samples revealed a two-phase process: an initial rapid release of exchangeable potassium, followed by a slower release of non-exchangeable potassium. In contrast, potassium release from activated samples occurred immediately and completely, making kinetic modelling inapplicable.

The findings confirm that mechanical activation is an effective method for enhancing potassium availability in glauconitic sandstone and could serve as a sustainable, locally sourced alternative to conventional KCl fertilizers. However, the low potassium content and high chromium levels in Leetse glauconite limit its practical application. The optimal activation time was estimated to be under 30 minutes, balancing energy efficiency and nutrient release.

Tänuavaldused

Uurimistöo autor soovib tänada

- Kaarel Lumiste
- Mariann Külaviir
- Peeter Somelar
- Peeter Paaver
- Eesti Geoloogiateenistus
- Tartu Ülikooli geoloogia osakond

Kirjandus

- Anas, M., Liao, F., Verma, K. K., Sarwar, M. A., Mahmood, A., Chen, Z.-L., Li, Q., Zeng, X.-P., Liu, Y., & Li, Y.-R. (2020). Fate of nitrogen in agriculture and environment: Agronomic, eco-physiological and molecular approaches to improve nitrogen use efficiency. *Biological Research*, 53(1), 47. <https://doi.org/10.1186/s40659-020-00312-4>
- Andrist-Rangel, Y., Simonsson, M., Andersson, S., Öborn, I., & Hillier, S. (2006). Mineralogical budgeting of potassium in soil: A basis for understanding standard measures of reserve potassium. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169(5), 605–615. <https://doi.org/10.1002/jpln.200621972>
- Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M., Delogu, F., Dutková, E., Gaffet, E., Gotor, F. J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., & Wieczorek-Ciurowa, K. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571. <https://doi.org/10.1039/c3cs35468g>
- Baldermann, A., Grathoff, G. H., & Nickel, C. (2012). Micromilieu-controlled glauconitization in fecal pellets at Oker (Central Germany). *Clay Minerals*, 47(4), 513–538. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.4.09>
- Banerjee, S., Bansal, U., & Vilas Thorat, A. (2016). A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. *Journal of Palaeogeography*, 5(1), 43–71. <https://doi.org/10.1016/j.jop.2015.12.001>
- Brownlie, W., M.A. Sutton, Heal, K. V., Reay, D. S., & Spears, B. M. (2022). *The Our Phosphorus Future Report*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17834.08645>
- Cox, A. E. (1997). *RELEASE KINETICS OF NONEXCHANGEABLE POTASSIUM IN SOILS USING SODIUM TETRAPHENYLBORON*.

- Cox, A. E., Joern, B. C., Brouder, S. M., & Gao, D. (1999). Plant-Available Potassium Assessment with a Modified Sodium Tetrphenylboron Method. *Soil Science Society of America Journal*, 63(4), 902–911. <https://doi.org/10.2136/sssaj1999.634902x>
- Daramola, D. A., & Hatzell, M. C. (2023). Energy Demand of Nitrogen and Phosphorus Based Fertilizers and Approaches to Circularity. *ACS Energy Letters*, 8(3), 1493–1501. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c02627>
- Darunsontaya, T., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., & Gilkes, R. J. (2010). The kinetics of potassium release to sodium tetrphenylboron solution from the clay fraction of highly weathered soils. *Applied Clay Science*, 50(3), 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.001>
- Dasi, E., Rudmin, M., & Banerjee, S. (2024). Glauconite applications in agriculture: A review of recent advances. *Applied Clay Science*, 253, 107368. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107368>
- European comission. (2024). *EU Fertiliser Market analysis*.
- Jeswiet, J., & Szekeres, A. (2016). Energy Consumption in Mining Comminution. *Procedia CIRP*, 48, 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.250>
- Joosu, I., Vind, J., Lumiste, K., Polikarpus, M., Tarros, S., Pärn, J., Tamm, K., Bauert, H., Kaasik, T., Kurvits, K., & Nemliher, J. (2023). *Fosforiidi ja graptoliitargilliidi üldgeoloogilised uuringud Kirde-Eestis* ((No. EGF 9594)). Eesti Geoloogiateenistus.
- Joosu, L. (2023). *Exploration of phosphorite and black shale in North-Eastern Estonia*.
- Kharbach, M., & Chfadi, T. (2021). General trends in fertilizer use in the world. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(23), 2577. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-08889-0>
- Li, T., Wang, H., Wang, J., Zhou, Z., & Zhou, J. (2015). Exploring the potential of phyllosilicate minerals as potassium fertilizers using sodium tetrphenylboron and intensive cropping with perennial ryegrass. *Scientific Reports*, 5(1), 9249. <https://doi.org/10.1038/srep09249>
- Li, Z., Zhang, R., Xia, S., Wang, L., Liu, C., Zhang, R., Fan, Z., Chen, F., & Liu, Y. (2019). Interactions between N, P and K fertilizers affect the environment and the yield and quality of satsumas. *Global Ecology and Conservation*, 19, e00663. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2019.e00663>

- Liira, M., Kirsimäe, K., & Paiste, P. (2018). *Eesti glaukoniitliivakivi K-termoväetise toormena I: glaukoniidi omadused ja töödeldavus.*
- Luha, A. (1946). *Eesti NSV Maavarad.*
- Manning, D. A. C. (2010). Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 30(2), 281–294. <https://doi.org/10.1051/agro/2009023>
- Odin, G. S., & Sen Gupta, B. K. (1988). Chapter B6 Geological Significance of the Verdine Facies. In *Developments in Sedimentology* (Vol. 45, pp. 205–219). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70064-5](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70064-5)
- Oze, Smaill, Reid, & Palin. (2019). Potassium and Metal Release Related to Glaucony Dissolution in Soils. *Soil Systems*, 3(4), 70. <https://doi.org/10.3390/soilsystems3040070>
- Puhke, M.-H. (2018). *Eesti glaukoniitliivakivi K-termoväetise toormena.*
- Raudsep, R., & Räägel, V. (1993). *Eesti maapõuerikkusi.* Eesti Geoloogiakeskus.
- Rubio, B., & López-Pérez, A. E. (2024). Exploring the genesis of glaucony and verdine facies for paleoenvironmental interpretation: A review. *Sedimentary Geology*, 461, 106579. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2024.106579>
- Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Mazurov, A., Ruban, A., Oskina, Y., Tolkachev, O., Buyakov, A., & Shaldybin, M. (2019). An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer. *Applied Clay Science*, 180, 105178. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105178>
- Rudnick, R. L. (2003). *3.01 Composition of the Continental Crust.*
- Santos, W. O., Mattiello, E. M., Vergutz, L., & Costa, R. F. (2016). Production and evaluation of potassium fertilizers from silicate rock. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 179(4), 547–556. <https://doi.org/10.1002/jpln.201500484>
- Sawhney, B. L. (1972). Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals: A Review. *Clays and Clay Minerals*, 20(2), 93–100. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1972.0200208>
- Shirale, A. O., Meena, B. P., Biswas, A. K., Gurav, P. P., Srivastava, S., Das, H., Thakur, J. K., Patra, A. K., & Rao, A. S. (2023). Characterization and K Release Pattern of Glauconite in Contrasting

- Soils of India. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 23(3), 4632–4646.
<https://doi.org/10.1007/s42729-023-01379-0>
- Singla, R., Alex, T. C., & Kumar, R. (2020). On mechanical activation of glauconite: Physicochemical changes, alterations in cation exchange capacity and mechanisms. *Powder Technology*, 360, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.035>
- Sõstra, Ü. (2010). Bedrock and Quaternary sediment geochemistry and biodiversity in Eastern Fennoscandia and Estonia. *Forestry Studies / Metsanduslikud Uurimused*, 53(2010), 35–52.
<https://doi.org/10.2478/v10132-011-0088-4>
- Sparks, D. L., & Jardine, P. M. (1983). *Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and mixed systems*.
- Viira, V., & Mens, K. (2006). Lower Ordovician Leetse Formation in the North Estonian Klint area. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, Vol 55, 156–174.
- Watanabe, H. (1984). Accumulation of chromium from fertilizers in cultivated soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 30(4), 543–554. <https://doi.org/10.1080/00380768.1984.10434722>
- Zörb, C., Senbayram, M., & Peiter, E. (2014). Potassium in agriculture – Status and perspectives. *Journal of Plant Physiology*, 171(9), 656–669. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.08.008>

Lisad

Lisa 1. ALS ja ICP tulemused

	K	Cr	Mn	Fe	Ca	Mg	Ti	Al
ALS	%	ppm	ppm	%	%	%	%	%
GL-O4S	21200	31	349	27000	34600	4900	2060	20100
PHO15B401	37700	61	1210	58500	78600	45400	21100	38900
ICP	K	Cr	Mn	Fe	Ca	Mg	Ti	Al
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
GL0-standard	62877.5	127.2	180.1	124937.9	-	29196.0	329.1	37067.2
PHO15B401	49360.8	107.9	669.9	63177.3	-	34263.3	2278.3	48249.2
ICP 18.03.2025	K	Cr	Mn	Fe	Ca	Mg	Ti	Al
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
GL-O4S	22417.5	36.9	-	28865.6	19195.6	6139.6	-	19986.7
GL-O4S RIKASTATUD	25551.4	291.4	-	33506.4	16902.0	6899.5	-	21917.1

Lisa 1. ALS ja ICP keemilise peaelementide koostise tulemused mõõdetud multiacid (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF) meetodiga

Lisa 2. Aktiveeritud proovist PHO15B_401_240 vabanenud kaaliumi leekfotomeetria

Proovid	Mg/L
PHO15B_401_240_0.08	23895.39
PHO15B_401_240_0.08	21853.62
PHO15B_401_240_0.08	21999.46
PHO15B_401_240_0.25	23312.03
PHO15B_401_240_0.25	21853.62
PHO15B_401_240_0.25	21561.94
PHO15B_401_240_0.5	23166.19
PHO15B_401_240_0.5	21124.42
PHO15B_401_240_0.5	21124.42
PHO15B_401_240_1	22436.99
PHO15B_401_240_1	21124.42
PHO15B_401_240_1	21124.42
PHO15B_401_240_1.5	22874.51
PHO15B_401_240_1.5	21853.62
PHO15B_401_240_1.5	21707.78
PHO15B_401_240_2	21853.62
PHO15B_401_240_2	22291.14
PHO15B_401_240_2	21999.46
PHO15B_401_240_4	20686.89
PHO15B_401_240_4	20686.89
PHO15B_401_240_4	20686.89
PHO15B_401_240_8	24187.08
PHO15B_401_240_8	22145.3
PHO15B_401_240_8	22145.3
PHO15B_401_240_12	22291.14
PHO15B_401_240_12	22436.99
PHO15B_401_240_12	21124.42
PHO15B_401_240_24	23166.19
PHO15B_401_240_24	21853.62
PHO15B_401_240_24	21707.78

Lisa 2. Vabanenud kaaliumi sisaldus 240 minutit aktiveeritud proovidest 24 tunni jooksul, mõõdetud leekfotomeetriga

Lisa 3. Aktiveerimata proovist PHO15B_401 vabanenud kaaliumi leekfotomeetria

Proovid	Mg/L
PHO15B_401_0.08	1423.819
PHO15B_401_0.08	1571.189
PHO15B_401_0.08	1571.189
PHO15B_401_0.25	1718.559
PHO15B_401_0.25	1718.559
PHO15B_401_0.25	1718.559
PHO15B_401_0.5	2013.3
PHO15B_401_0.5	2160.671
PHO15B_401_0.5	2308.041
PHO15B_401_1	2750.152
PHO15B_401_1	2750.152
PHO15B_401_1	2897.522
PHO15B_401_1.5	2897.522
PHO15B_401_1.5	3044.893
PHO15B_401_1.5	3044.893
PHO15B_401_2	3781.744
PHO15B_401_2	3781.744
PHO15B_401_2	3929.115
PHO15B_401_4	4371.226
PHO15B_401_4	4371.226
PHO15B_401_4	4518.596
PHO15B_401_8	4813.337
PHO15B_401_8	4813.337
PHO15B_401_8	4960.707
PHO15B_401_12	5697.559
PHO15B_401_12	5844.93
PHO15B_401_12	5992.3
PHO15B_401_24	7613.374
PHO15B_401_24	7760.744
PHO15B_401_24	8055.485

Lisa 3. Vabanenud kaaliumi sisaldus aktiveerimata proovidest 24 tunni jooksul mõõdetud leekfotomeetriga

Lisa 4. NaTPB meetodil vabanenud kaalium glaukoniidist

T, min	Vabanenud K rikastatud (GLO_4S) glaukoniidist mg/L	Vabanenud K rikastamata (PHO_15B) glaukoniidist mg/L
0	7000	6014.4
15	11872	16296
30	14112	16228.8
60	18144	19420.8
120	18648	23559.2
180	18984	26734.4
240	19824	27272
Kogu K sisaldus kivimis	25551.4	37700

Lisa 4. NaTPB meetodil vabanenud kaalium mehhaaniliselt aktiveeritud rikastatud ja rikastamata glaukoniidist peale 2h automaatloksutis leostumist.

Lisa 5. N₂ adsorbtsiooni eripindala ja poorituumala

Sample	S _{BET} / m ² g ⁻¹	V _{pore} / cm ³ g ⁻¹
401_0	23	0.034
401_30	34	0.066
401_120	19	0.044
401_240	13	0.044

Lisa 5. N₂ adsorbtsiooni meetodil mõõdetud eripindala ja kumulatiivne poorituumala.

Lihtlitsents

Mina, Richard Pihel

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose Mehhaaniliselt aktiveeritud Eesti glaukoniitliivakivi kaaliumväetise toormena, mille juhendaja on Kaarel Lumiste 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.

Richard Pihel

26.05.2025