

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Ökoloogia ja maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Elina Kuusma

**Toksiliste jälgelementide sisaldus ja jaotumine Eesti karbifosforiidis**

Magistritöö keskkonnatehnoloogias (30 EAP)

Juhendaja: Kaarel Lumiste

Tartu 2021

## **Toksiliste jälgelementide sisaldus ja jaotumine Eesti karbifosforiidis**

Käesolevas magistritöös uuriti toksiliste jälgelementide sisaldust Eesti karbifosforiidis ning hinnati nende piirkondlikku jaotust Rakvere ja Toolse fosforiidimaardlates. Fosforiidiproovide analüüsimiseks kasutati röntgenfluorestsentspektroskoopilist (XRF) ja induktiivsidadestatud plasma massispektromeetrilist (ICP-MS) meetodit. Uurimus tuvastas madala uraani, tooriumi ja kaadmiumi sisalduse Eesti karbifosforiidis ja hindab Eesti karbifosforiidi potentsiaalseks strontsiumi ja haruldaste muldmetallide toormeks.

*Märksõnad: karbifosforiit, toksilised jälgelemendid*

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

## **Concentration and distribution of toxic trace elements in Estonian shelly phosphorite**

The concentration of toxic trace elements was examined in the Estonian shelly phosphorite and the regional distribution of the elements was determined in the Rakvere and Toolse phosphorite deposits. The phosphorite samples were analysed using a X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Low concentrations of uranium, thorium and cadmium were detected in the Estonian shelly phosphorite. Estonian phosphorite is also a potential source for rare earth elements and strontium.

*Keywords: shelly phosphorite, toxic trace elements*

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

# Sisukord

<b>Sissejuhatus .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Fosforiit ja selle geokeemiline ülevaade .....</b>	<b>5</b>
1.1. Eesti karbifosforiit .....	7
<b>2. Toksilised ja radioaktiivsed elemendid fosforiidis .....</b>	<b>10</b>
2.1. Uraan (U) .....	10
2.2. Toorium (Th) .....	11
2.3. Kaadmium (Cd) .....	12
2.4. Strontsium (Sr).....	13
2.5. Arseen (As).....	13
2.6. Plii (Pb) .....	14
2.7. Haruldased muldmetallid (REE).....	14
<b>3. Materjalid ja meetodika.....</b>	<b>17</b>
3.1. Uuritav materjal .....	17
3.2. XRF analüüs.....	18
3.3. ICP-MS analüüs .....	18
<b>4. Tulemused ja arutelu .....</b>	<b>20</b>
4.1. Peamised elemendid fosforiidis .....	20
4.1.1. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> jaotus uuringualas.....	22
4.2. Jälgelementide sisaldus ja jaotumine .....	23
4.2.1. Uraan.....	23
4.2.2. Toorium.....	25
4.2.3. Kaadmium.....	27
4.2.4. Strontsium .....	28
4.2.5. Arseen .....	30
4.2.6. Plii .....	32
4.2.7. Haruldased muldmetallid .....	35
4.3. Eesti karbifosforiit võrrelduna maailmas kasutatavate fosforiitidega .....	38
4.4. Eesti fosforiidi potentsiaalne toksilisus .....	41
<b>Kokkuvõte.....</b>	<b>43</b>
<b>Concentration and distribution of toxic trace elements in Estonian shelly phosphorite</b>	<b>44</b>
<b>Kasutatud kirjandus.....</b>	<b>45</b>
<b>Tänuavaldused .....</b>	<b>55</b>

## Sissejuhatus

Fosfor on eluks vajalik element, mis esineb fosfaatsetes sette- ja tardkivimites apatiidi koostises (Pufahl & Groat, 2017). Valdav osa fosforist kaevandatakse kõrge fosforisisaldusega settekivimitest ehk fosforiididest (Dar et al., 2017), mille peamised leiukohad asuvad Põhja-Aafrikas, Lähis-Idas, Hiinas, USAs, Venemaal ja Lõuna-Aafrikas (IAEA, 2020b; U.S. Geological Survey, 2020).

Rahvastikuarvu kasvu tõttu tõuseb nõudlus fosfori järele iga aastaga ning 90% kaevandatavast fosforist kulub fosforväetiste tootmiseks (Cordell et al., 2009). Lisaks fosforile leidub fosforiidis ka teisi olulisi elemente, nt tehnoloogistes rakendustes vajalikud haruldased muldmetallid (REE) ja tuumatööstuses kasutatav uraan (Pufahl & Groat, 2017). Fosforiidi kaevandamine ja töötlemine on toksiliste ja radioaktiivsete elementide tõttu seotud mitmete keskkonna- ja terviseprobleemidega (Ulrich et al., 2014), mis on põhjustatud eelkõige Pb, Cd, As ja U kõrgest sisaldusest fosforväetistes (Reta et al., 2018). Lisaks toksilisusele on kaasaegse fosforiiditööstuse probleemideks kvaliteetse toorme ammendumine ning riikidevahelised pingelised suhted, mis on põhjustatud fosforiiditööstuse koondumisest Maroko, USA ja Hiina kätte (Cordell et al., 2009).

Eestis asub Euroopa suurim fosforiidimaardla, mis ei ole tänapäeval kasutusel (Soesoo et al., 2020) ning sinne unikaalne karbifosforiid võiks madala Cd, Th ja U sisalduse tõttu (Tamm et al., 2021; Veiderma & Viisimaa, 1990) ning potentsiaalse REE ja Sr toormena (Soesoo et al., 2020; Tamm et al., 2021) olla alternatiiv peamistele fosforiiditootjatele.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on (I) hinnata jälgelementide sisaldust ja jaotust Eesti karbifosforiidis Rakvere ja Toolse fosforiidimaardlates paiknevas uuringualas, keskendudes eelkõige toksilistele ja radioaktiivsetele elementidele (U, Th, Sr, Cd, As, Pb, REE) ning (II) võrrelda selle alusel Eesti karbifosforiiti teiste peamiste kaevandatavate fosforiididega.

## 1. Fosforiit ja selle geokeemiline ülevaade

Fosfaatkivim on kõrge fosforisisaldusega sette- või tardkivim, mille peamine fosfaati sisaldav koostisosa on apatiit, tavaliselt fluorkarbonaatapatiit (CFA) (Ghadeer et al., 2019; McClellan & Van Kauwenbergh, 1990; Nathan, 1984). Kõige levinumad on settelised fosfaatkivimid, mis moodustuvad varajase diageneesi käigus merelises keskkonnas (Föllmi, 1996). Fosforiidiks klassifitseeritakse kõrge fosforisisaldusega fosfaatsed settekivimid  $P_2O_5$  sisalduse alusel (Jarvis et al., 1994; Nathan, 1984). Enamasti liigitatakse fosforiidiks vähemalt 18%  $P_2O_5$  sisaldusega fosfaatkivimid (Compton & Bergh, 2016; Nathan, 1984; Pufahl & Groat, 2017), kuid fosforiidiks nimetatakse tihti ka setendeid, mis võivad tunduvat vähem  $P_2O_5$  sisaldada (Baturin & Ilyin, 2013; Shields & Stille, 2001).  $P_2O_5$  sisaldus fosforiidis võib ulatuda kuni 40%, juhul kui see koosneb vaid apatiidist (Aydin et al., 2010). Sõltuvalt tekkeüübist jagunevad maailma fosforivarud järgmiselt: 75% settelise/merelise tekkega fosfaatkivimid, 15–20% fosfaatsed moonde- ja tardkivimid ning 2–3% biogeensed allikad (guaano) (Aydin et al., 2010). Settekivimid moodustavad fosfori tootmiseks kasutatavatest varudest üle 80% (Jarvis et al., 1994).

Fosfaatsed settekivimid on põhiliselt moodustunud šelfimeredes, kuhu on tõusuvooludega kantud sügavamalt ookeanist külma toitaineterikast vett (Pufahl & Groat, 2017; Pufahl & Hiatt, 2012). Toitaineterikas vesi põhjustab kõrget bioproduksiooni ning suuremahulist orgaanilise aine akumulierumist, mis omakorda soosib apatiitse skeletiga loomade laialdast levikut (Carr, 2001; Hiller, 1993) ning orgaanilise ainega seotud fosfori kontsentreerumist. Valdavalt on need kivimid tekkinud Neoproterosoikumi lõpus ja Faneroosoikumi jooksul (Pufahl & Groat, 2017). Fosforiit on väga heterogeenne kivim (Jarvis et al., 1994), mille koostis sõltub tekke tingimustest, litoloogiast ja paleogeograafiast (Bech et al., 2010). Fosforiidi peamised komponendid peale apatiidi on kvarts ja/või kaltsiit, esineb ka püriiti, glaukoniiti, dolomiiti, savimineraale, orgaanikat ja biogeenset räni (Compton & Bergh, 2016; Jarvis et al., 1994). Settelised fosforiidid jagunevad bio-kemogeenseteks ja biogeenseteks apatiitideks (Compton & Bergh, 2016; Litvinova, 2007; Pirrus, 1999; Zhegallo, 2016). Bio-kemogeenne CFA on tüüpiliselt setete pooriruumist väljasettiv krüptokristalne mineraalne tsement, mis esineb nii fosforiidiliiva kui suuremate terakestena. Biogeenne CFA koosneb organismide fosfaatsetest luustiku- ja kodade jäänustest (Compton & Bergh, 2016), ka Eesti fosforiidis leiduv apatiit on valdavalt biogeense tekkega (Koch, 1958; Raudsep et al., 1993).

Fosfor esineb apatiidi –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  – struktuuris tetraeedrilise fosfaatiooni ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) kujul, kus keskset fosforiaatomit ümbritsevad neli hapnikuaatomit (Pufahl & Groat, 2017). Levinumad makroelemendid on apatiidis P, Ca, O, F, C, Mg, Fe, Al ja S (Veiderma & Viisimaa, 1990) ning nende sisaldus varieerub vähe (Nathan, 1984). Fluorkarbonaatapatiiti –  $\text{Ca}_{10-a-b}\text{Na}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_{x-y-z}(\text{CO}_3\cdot\text{F})_y(\text{SO}_4)_z\text{F}_2$  – eristab tavalisest apatiidist kõrgem F ja  $\text{CO}_2$  sisaldus (McClellan & Van Kauwenbergh, 1990). CFA keemiline koostis on väga varieeruv, kuna selle kristallstruktuur lubab arvukaid isomorfseid asendusi nii katioonidele kui anioonidele (Baïoumy, 2005; McClellan & Van Kauwenbergh, 1990; Nathan, 1984). Erinevate elementide asendumise määr sõltub vajadusest säilitada laengute tasakaal ehk võimalikult elektroneutraalne olek (McClellan & Van Kauwenbergh, 1990) ning elementide kontsentratsioonist settimiskeskkonnas (Baturin & Kochenov, 2001). Kõige ulatuslikum on apatiidis  $\text{PO}_4^{3-}$  ja  $\text{CO}_3^{2-}$  asendumine (McClellan & Van Kauwenbergh, 1990). Nende ionide valentsierinevus tingib ka mitmete teiste ionide asendumise apatiidi kristallstruktuuri, mis võimaldab säilitada laengute tasakaalu (Jarvis et al., 1994; McClellan & Van Kauwenbergh, 1990). Enamasti toimub  $\text{Ca}^{2+}$  asendumine  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Mg}^{2+}$ , kuid paljud teisedki ionid, nt haruldased muldmetallid, asendavad apatiidis  $\text{Ca}^{2+}$  (McClellan & Van Kauwenbergh, 1990).

Fosfaatsed settekivimid on sageli rikastunud mitmete jälgelementidega (nt Ag, Mo, Se, Cd, Cr, Cu, Ni, V, Ba, Sr, U, Th, Zn, Pb, As, REE jt), millest osa on toksilised või radioaktiivsed (Abed & Sadaqah, 2013; Gnandi et al., 2009; Jarvis et al., 1994; Nathan, 1984; Tamm & Soesoo, 2019; Ulrich et al., 2014). Valdavalt asendavad jälgelemendid apatiidis kaltsiumit (nt Sr, REE, Th, U, Cd, Pb) või fosforit (nt As) (Pan & Fleet, 2019). Jälgelemendid ei paikne ilmingimata apatiidi struktuuris, vaid võivad adsorbeeruda ka kristallipindadele või olla seotud suletistena mõne teise apatiidis esineva faasiga (Jarvis et al., 1994). Looduslikult esinevate radionukliidide  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  ja  $^{40}\text{K}$  tõttu seostatakse fosforiidimaardlaid ja neid ümbritsevaid piirkondi kõrge radioaktiivsusega (Ghadeer et al., 2019). Jälgelementide sisaldus võib erinevates leiukohtades ulatuslikult varieeruda ning iga lasundit iseloomustab talle omane elementide jaotus, mis peegeldab konkreetse piirkonna geoloogilist ajalugu (Jarvis et al., 1994; Nathan, 1984).

Jälgelementidega rikastumine on seotud eelkõige fosforiidi merelise päritoluga (fosforiidid on rikastunud elementidega, mida leidub ka merevees, nt REE ja Y) (Nathan, 1984), elementidega, mida seotakse settimisel koos orgaanilise ainesega (Kochenov & Baturin, 2002; Nathan, 1984)

ning CFA kristalokeemiliste omadustega (Nathan, 1984). Rikastumist mõjutavad ka mikroobsed protsessid (Gál et al., 2020; Jarvis et al., 1994), settimisaegsed redokstingimused ja hilisem kivimi murenemine (Jarvis et al., 1994; Li et al., 2019). Fosforiididega seotud potentsiaalselt toksiliste elementide mõju keskkonnale on seotud eelkõige fosforväärtiste kasutamise ja tootmisprotsessis tekkivate toksiliste jäätmete ladestamisega (Jarvis et al., 1994).

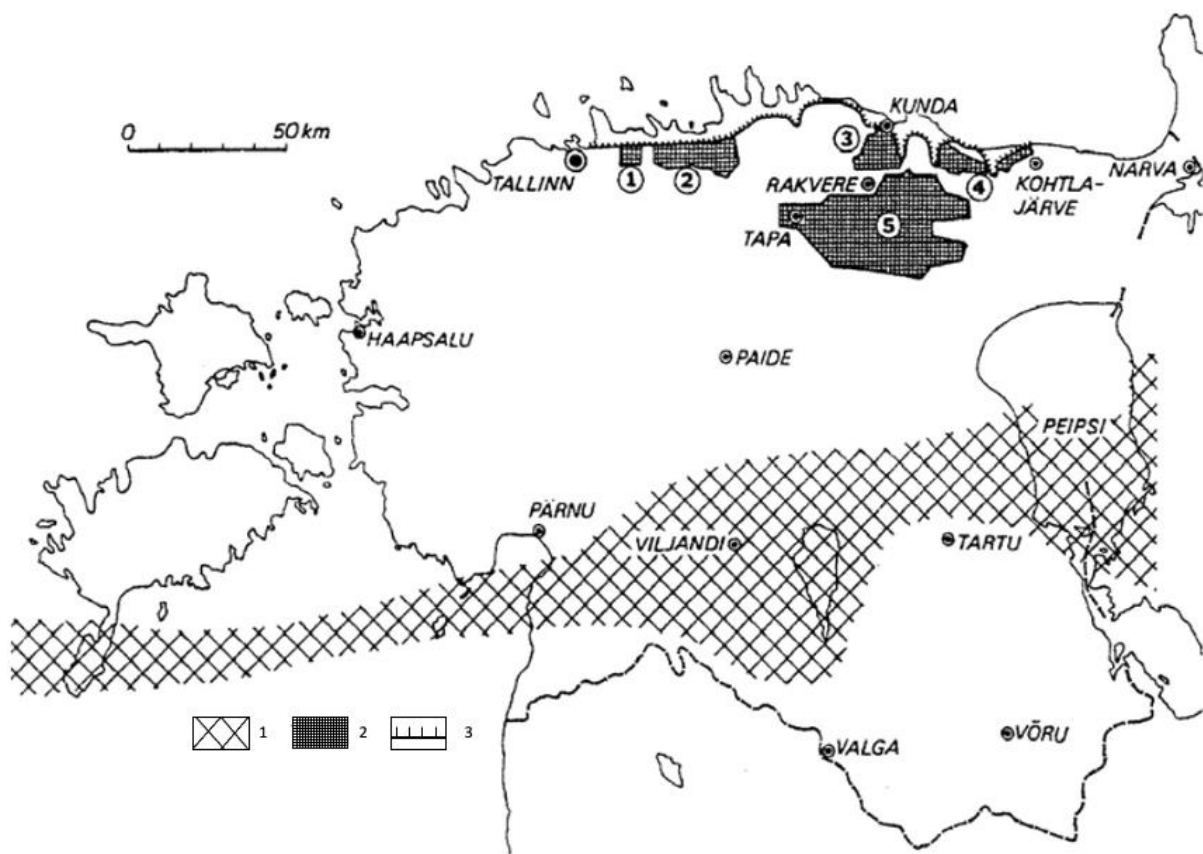
## 1.1. Eesti karbifosforiid

Eesti karbifosforiid on oobolusliivakivi, mis moodustus umbes 488 miljonit aastat tagasi Furongi ja Alam-Ordoviitsiumi ajastutes (Raudsep et al., 1993) madalas rannikulähedases meres, kuhu lainetegevuse tulemusel akumulatsioon käisjalgsed ehk brahhiopoodide karpe sisaldav liiv (Koch, 1958; Soesoo et al., 2020).

Oobolusliivakivi on kollakas-, hele- või tumehall peene-, mõnikord ka keskmise- või jämedateraline varieeruva tsementatsiooniga liivakas setend. Oobolusliivakivi on üldjuhul vähe tsementeerunud ja pude, hästi tsementeerunud kihid on vähem levinud (Raudsep et al., 1993; Soesoo et al., 2020). Oobolusliivakivi koosneb peamiselt kvartsist ja fluorkarbonaatapatiidist brahhiopoodide kodades, lisaks võib leiduda dolomiiti, kaltsiiti, püriiti, glaukoniiti (Raudsep et al., 1993), kipsi, kaaliumpäevakivi ja Fe-oksühüdrokeid (Tamm et al., 2021). Valdavalt on kujud fragmenteerunud ning terveid kujapoolmeid leidub harva (Raudsep et al., 1993). Käisjalgsed kujud on enamasti kuni ~1 cm suurused ja paarimillimeetrise paksusega (Bauert & Soesoo, 2015). Kvartsi ja fosfaadi sisaldus kivimis varieerub laiades piirides. Kõige kõrgema apatiidi sisaldusega on valdavalt kodade poolmetest ja nende fragmentidest koosnevad nn ooboluskonglomeraadi läätiselised kihid, kus kujapoolmed on kõige paremini säilinud (Koch, 1958; Raudsep et al., 1993). Brahhiopoodide kodade fragmentid on värvuselt tavaliselt pruunikaskollased või hallid kuni mustad ja neis sisaldub 35–38%  $P_2O_5$  (Raudsep et al., 1993). Baturin & Ilyin (2013) hindavad  $P_2O_5$  sisalduseks puhtas karbimaterjalis 33,7–35,5% ning sõltuvalt liiva ja kodade vahekorra üldiseks  $P_2O_5$  sisalduseks fosforiidis 9–13%.

Oobolusliivakivi esineb peaaegu kogu Eestis Pakerordi lademe Kallavere kihistus (joonis 1), suurimad kihistu paksused on Kesk-Eestis. Vaid Sõrve poolsaarelt Mustvee ümbrusse ulatuv kitsas edela- kirde suunalises vööndis oobolusliivakivi puudub. Kihistu paksus varieerub vahemikus 0,5–20 m (Raudsep et al., 1993). Peamised fosforiidi leiukohad asuvad Põhja-Eestis

(Raudsep et al., 1993), kulgedes mööda põhjarannikut Paldiskist Narvani ja idapiirist edasi Peterburi suunas (Koch, 1958). Väga õhukesti ja sügaval lasuvaid fosforiidikihte on leitud Otepää ja Märjamaa kandis (Raudsep et al., 1993). Lääne-Eestis esineb fosforiit vaid peeneks jahvatatud kodade detriidina (Koch, 1958). 1960–1970. aastatel läbi viidud uuringute tulemusel jagati Põhja-Eesti fosforiidipiirkonnad viieks maardlaks: Rakvere, Toolse, Maardu, Tsitre ja Aseri (Bauert & Soesoo, 2015). Rakvere maardla alla kuuluvad ka Lääne- ja Ida-Kabala, Rägavere, Assamalla ja Sonda piirkonnad (Heinsalu et al., 1994; Raudsep, 1997).



Joonis 1. Eesti fosforiidimaardlad. 1 – oobolusliivakivi puudub; 2 – fosforiidimaardlad: 1 – Maardu, 2 – Tsitre, 3 – Toolse, 4 – Aseri, 5 – Rakvere; 3 – klint (Raudsep, 1997)

Eestis alustati fosforiidi kaevandamist 1919. aastal Maardu lähedal Ülgase kaevanduses, hiljem koondus kaevandamine Maardu fosforiidimaardlasse. Kaevandamine lõpetati 1991. aastal, mil Maardu fosforiidimaardla varud olid praktiliselt ammendatud (Ilyin & Heinsalu, 1990; Raudsep et al., 1993; Tamm et al., 2021). Tänapäeval Eestis fosforiiti ei kaevandata eelkõige keskkonnaohu ja varude paiknemise tõttu intensiivse põllumajanduse ja tiheda asustusega piirkondades. Viimased põhjalikumad Eesti fosforiiti puudutavad uuringud toimusid Nõukogude Liidu ajal umbes 40 aastat tagasi (Tamm et al., 2018). Raudsep et al. (1993) sõnul



on kaevandamiseks kõige potentsiaalsem Lääne-Virumaa põhjaosas 25–30 m sügavusel lasuv Toolse maardla (varu 27,4 mln t) koos sellega kaasnevate maavaradega (graptoliitargilliit, glaukoniitliivakivi, lubjakivi ja aleuriitne savi) (Raudsep, 1997). Euroopa suurim, Rakvere fosforiidimaardla (varu 700 mln t) lasub Pandivere veekaitsealal 42–210 m sügavusel ning seda katab pude glaukoniitliivakivi, seega oleks kaevandamine keerukas eelkõige keskkonna- ja mäenduslike probleemide tõttu (Raudsep, 1997). Aseri maardla on valdavalt rauarikas, kehvasti rikastatav ja tiheda asustusega piirkonnas ning väikeste varudega Tsitre maardla jääb osaliselt Lahemaa Rahvuspargi piiridesse. Iru ja Narva maardlad on hoonestuse all ja maha kantud (Raudsep, 1997; Raudsep et al., 1993).

Kaevandatavast fosforiidimaagist saadakse rikastamise (tavaliselt flotatsiooni) abil kontsentraat, mille  $P_2O_5$  sisaldus on u 30% (Tamm et al., 2021). Enne flotatsiooni eemaldatakse materjalist peenfraktsiooniline šlamm, kuhu võib jääda märkimisväärne osa fosforist ( $P_2O_5$  sisaldus u 10–25%), jälgelementidest jt komponentidest (Matiolo et al., 2019). Võrreldes maailma fosforiididega iseloomustab Eesti fosforiiti madal Cd ning radioaktiivsete elementide U ja Th sisaldus (Tamm et al., 2021; Veiderma & Viisimaa, 1990). Rakvere ja Toolse fosforiit on flotatsiooni abil kergesti rikastatav – kontsentraadi  $P_2O_5$  sisaldus ulatub 28%, mõningail juhul ka üle 30% (Raudsep, 1997). Tamm et al. (2021) sõnul võiks Eesti fosforiit olla oluline toore Sr ja mõningate REEde tootmisel, kuna kontsentraatides ja šlammides on leitud nende elementide kõrgeid sisaldusi.

## 2. Toksilised ja radioaktiivsed elemendid fosforiidis

Fosforiidides leidub mitmeid (bio)toksilisi ja radioaktiivseid elemente, mis kujutavad ohtu keskkonnale ja inimesele (Ulrich et al., 2014). Lisaks kõrgele radioaktiivsusele ja toksilisusele kaevanduspiirkondades (Ghadeer et al., 2019) on probleemiks ka fosforiidist toodetavad produktid, peamiselt fosforväärtised, kuhu fosforiidi töötlemise käigus toksilised elemendid alles jäävad (Abed et al., 2008; Jarvis et al., 1994) ning potentsiaalselt toksiliste jäätmete (nt fosfokipsi) ladestamine (Jarvis et al., 1994; Soesoo et al., 2020). Paljud toksilised elemendid akumulereuvad keskkonnas ja organismides ning kanduvad toiduahela kaudu edasi (Al-Hwaiti et al., 2005). Kõige ohutum oleks need elemendid eemaldada kohe tootmisprotsessi alguses (Soesoo et al., 2020), kuid ebaefektiivsete protsesside ja kõrge hinna tõttu on see sageli raskendatud.

### 2.1. Uraan (U)

Fosforiidid on sageli rikastunud radioaktiivse elemendi uraaniga (U), mis asendab seda kandva fluorkarbonaatapatiidi struktuuris kaltsiumit (Abed et al., 2008; Abed & Sadaqah, 2013; IAEA, 2018). Uraan esineb apatiidis kahel kujul: tetravalentne  $U^{4+}$  ja heksavalentne  $U^{6+}$  (Kolodny & Kaplan, 1970).  $U^{6+}$  on väga reaktiivne ja vesilahustuv (Dill, 2011) ning seetõttu ei seota seda tavaliselt mineraalide struktuuri (Kolodny & Kaplan, 1970), vaid see adsorbeerub pigem apatiidikristalli pinnale (Baturin & Kochenov, 2001; IAEA, 2020a).  $U^{4+}$  on seevastu pigem mittelahustuv, esineb mitmete mineraalide koostises (Dill, 2011) ning moodustab kuni 90% kogu fosforiidis sisalduvast uraanist.  $U^{4+}$  asendab anoksiliste tingimuste korral apatiidi struktuuris  $Ca^{2+}$  (IAEA, 2020a), kuna nende ioonraadiused on väga sarnased (Kolodny & Kaplan, 1970).  $U^{4+}$  võib settelise tekkega fosforiidides esineda ka teistes faasides (Baturin & Kochenov, 2001; IAEA, 2020a) või komplekseeruda orgaanilise ainesega (IAEA, 2020a; Jarvis et al., 1994). Üldjuhul on U sisaldus fosforiidis positiivses korrelatsioonis  $P_2O_5$  sisaldusega (Abed & Sadaqah, 2013) ning koos uraaniga on fosforiidis täheldatud ka kõrgeid Th ja REE sisaldusi (Kato et al., 2011). U sisaldus varieerub erinevates fosforiidides laiades piirides sõltuvalt fosforiidi tekkekeskkonnast ja hilisematest diagenesi-moondeprotsessidest (Jarvis et al., 1994).

Fosforiidides sisalduvateks uraanivarudeks hinnatakse 15–20 miljonit tonni (IAEA, 2018). Maailma keskmine U sisaldus fosforiidides on hinnanguliselt 50–200 ppm (Dill, 2011; Kolodny & Kaplan, 1970; Pufahl & Groat, 2017), kuid mõnedes leiukohtades võib U sisaldus ulatuda

ka 3000 ppm tasemeni (Pufahl & Groat, 2017). Settelise tekkega fosforiidide U sisaldus jääb vahemikku 100–150 ppm (keskmiselt 120 ppm) (Abed & Sadaqah, 2013; Ghadeer et al., 2019; IAEA, 2018) ning neis peitub miljoneid tonne uraani, mida oleks võimalik kasutada fosforiidi kaasproduktina (Dill, 2011). Nõudlus uraani järele varieerub piirkonniti ning on tõusuteel seal, kus on või kuhu plaanitakse tuumatööstusi (NEA & IAEA, 2020). Settelise tekkega fosforiitides esinevad uraanivarud leiduvad peamiselt Marokos, Iraagis, USAs, Mehhikos, Jordaania, Egiptuses, Saudi Araabias ja Lõuna-Aafrikas (Dill, 2011; NEA & IAEA, 2020; Ulrich et al., 2014). Ka Hiinas asuvad suured fosforiidimaardlad, kuid sealsed U sisaldused on pigem madalad ning U varudeks hinnatakse vaid 90 000 t (Ulrich et al., 2014).

Raudsep et al. (1993) sõnul on Eesti fosforiidis uraani valdavalt 13–47 ppm ning see esineb peamiselt fosfaatsete brahhiopoodide kodade koostises. Soesoo et al. (2020) andmetel jääb U sisaldus Eesti fosforiidis vahemikku 10–70 ppm ning U varuks fosforiidimaagis hinnatakse 147 000–175 000 t. Baturin & Ilyin (2013) järgi on Maardla fosforiidimaardla keskmine U sisaldus umbes 50 ppm ning Raudsep et al. (1993) järgi Kabala kaevevälja fosforiidi U sisaldus 21 ppm. Baturin & Kochenov (2001) andmetel on Eesti karbifosforiidi U sisaldus enamikes maardlates 7–100 ppm (keskmiselt 20–40 ppm), veidi kõrgem sisaldus (52–100 ppm) esineb Narva piirkonnas. Ka Soesoo et al. (2020) mainib, et U sisaldused Eesti fosforiidis varieeruvad laias vahemikus. Võrreldes maailma keskmisega (120 ppm) on U sisaldus Eesti fosforiidis loetletud andmete järgi märgatavalt väiksem. Tamm & Soesoo (2019) põhjendavad madalat U sisaldust Eesti fosforiidis sisalduva apatiidi biogeense tekkega. Kokkuvõttes on U sisaldus Eesti fosforiidis tõenäoliselt liiga madal, et selle pärast fosforiiti kaevandada (Soesoo et al., 2020) ning mõistlikum oleks vaadata kõrgema U sisaldusega graptoliitargilliidi poole (Raudsep et al., 1993).

## **2.2. Toorium (Th)**

Toorium (Th) on radioaktiivne element, mis esineb fosforiitides sageli koos uraani ja REEga (Kato et al., 2011; Pan & Fleet, 2019). Kui settelise tekkega fosforiitides on kõrgenenud U sisaldused tavapärased (100–150 ppm), siis Th sisaldused jäävad üldiselt madalamaks – kuni 20–35 ppm (NEA & IAEA, 2020), keskmine sisaldus 6,5 ppm (Ghadeer et al., 2019). Uraanist tunduvalt kõrgem Th sisaldus võib esineda tardkivimites paiknevas apatiidis (Altschuler et al., 1957). Nagu uraangi, võib ka Th<sup>4+</sup> asendada apatiidi kristallstruktuuris sarnase ioonraadiusega Ca<sup>2+</sup> (Jarvis et al., 1994; Pan & Fleet, 2019), kuid valentside erinevuse tõttu ei ole asendumine

väga ulatuslik (Abed & Sadaqah, 2013). Sellegipoolest on Th sisaldus fosforiitides piisavalt kõrge, et see võiks olla probleemiks fosforiidi kaevandamise ja töötlemise korral (Ghadeer et al., 2019). Samuti võib Th akumulereuda töötlemisjäätmetest pinnasesse (McLaughlin et al., 1996).

### **2.3. Kaadmium (Cd)**

Kaadmium (Cd) on üks toksilistest jälgelementidest, mis fosfaatkivimite koostises enamasti esineb (Nathan et al., 1996; Ridder et al., 2012) ja mida seostatakse otsese keskkonnaohuga (Nziguheba & Smolders, 2008). Cd on ka üks põhilisi fosforiidi kasutamise seotud probleeme, kuna seda on fosfaatmaagist keeruline eemaldada ning see jääb lõpp-produkti sageli alles (Ridder et al., 2012). Cd jõuab keskkonda peamiselt kaadmiumirikast (üle 20 ppm) fosforiidist valmistatud fosforväetiste kaudu (Kiperman, 2001), kuid ka kaevandustegevus ja fosforiidi töötlemine on edasikandumise mehhanismideks (Mar & Okazaki, 2012). Hinnanguliselt 45% Cd Euroopa Liidu põldudel pärineb fosforväetistest ning 55% kogu toiduga omastatavast Cd jõuab organismidesse pinnase kaudu (Ulrich, 2019). Kartsinogeense toimega Cd akumulereub nii pinnasesse kui põhjavette ning kandub edasi toiduahelatesse (Gnandi et al., 2009; Ridder et al., 2012; Ulrich, 2019). Probleemi vältimiseks soovitatakse kasutada madala Cd sisaldusega fosforiiti (Mar & Okazaki, 2012), kuid kvaliteetse toorme ammendumise tõttu võetakse tulevikus tõenäoliselt kasutusele järjest kaadmiumirikamat materjali (Ridder et al., 2012).

Pan & Fleet (2019) sõnul näitavad mitmed uuringud apatiitides täielikku asendust  $Ca^{2+}$  ja  $Cd^{2+}$  vahel ning Gnandi et al. (2009) ja Nziguheba & Smolders (2008) toovad välja positiivse korrelatsiooni Cd ja fosfori ( $P_2O_5$ ) vahel. Varasemad uuringud seevastu mainivad, et vaatamata Cd ja Ca sarnastele ioonraadiustele apatiidi kristallstruktuuris asendumist ei toimu ning Cd sisenemine fosfaatmineraalide kristallvõresse on ebatõenäoline, pigem on Cd kandjaks fosforiitides esinev püriit. Samuti lükatakse ümber positiivse korrelatsiooni esinemine Cd ja  $P_2O_5$  vahel (Baioumy, 2005; Jarvis et al., 1994; Kiperman, 2001; Nathan et al., 1996). Kaadmiumit seostatakse fosforiitides ka kõrge orgaanikasisaldusega, kuigi korrelatsioon pole üldjuhul väga selge (Baioumy, 2005; Nathan et al., 1996). Tugev korrelatsioon esineb Cd ja Zn vahel, need elemendid esinevad koos lisaks fosforiitidele ka enamikes teistes kivimitüüpides (Dill & Kantor, 1997; Jarvis et al., 1994; Nathan et al., 1996).

Kaadmiumi sisaldus fosfaatkivimises on väga heterogeenne ja võib laialt varieeruda isegi ühe maardla piires (Gnandi et al., 2009; Mar & Okazaki, 2012). Keskmiseks Cd sisalduseks fosforiitides hinnatakse 18 ppm (Gnandi et al., 2009; Kiperman, 2001; Nathan et al., 1996), kuid sõltuvalt maardlast võib see number tunduvalt suurem olla (Gnandi et al., 2009). Peamise fosforiiditootja Maroko ja teiste Aafrika riikide (Senegal, Togo) fosforiidivarudes on Cd sisaldus kõrge (100–641 mgCd/kgP), kõrgeid sisaldusi leidub ka USA fosforiitides, eriti läänerannikul. Soome ja Venemaa (Koola poolsaare) magmalistes fosforiitides on seevastu Cd sisaldus väga madal (McLaughlin et al., 1996; Ridder et al., 2012) ning ka Eesti karbifosforiidi Cd sisaldust hinnatakse madalaks (kuni 5 ppm) (Tamm et al., 2021; Veiderma & Viisimaa, 1990).

## **2.4. Strontsium (Sr)**

Strontsium (Sr) on üks jälgelementidest, millega apatiidid on sageli rikastunud (Dill & Kantor, 1997), seda leidub ka Eesti fosforiiti moodustavate brahhiopoodide kodades (Raudsep et al., 1993). Sr on oma omadustelt väga sarnane kaltsiumiga (Pathak & Gupta, 2020) ning seetõttu asendab  $Sr^{2+}$  apatiidi struktuuris  $Ca^{2+}$  (Compton & Bergh, 2016; Tulsidas et al., 2019). Nagu apatiidiski, võivad organismid Ca asemel omastada Sr (Pathak & Gupta, 2020) sõltuvalt sellest, kui suur on Sr kontsentratsioon pinnases ja tarbitavas toidus (Pors Nielsen, 2004). Suures koguses võib Sr põhjustada Ca puudusest tingitud terviseprobleeme (Pathak & Gupta, 2020; Pors Nielsen, 2004).

Keskmine Sr sisaldus fosforiitides on 750 ppm ning varieerub settekivimites vähe (Jarvis et al., 1994). Kõrgeid Sr sisaldusi on leitud nt Edela-Aafrika fosforiitides (Bremner, 1980) ning Koola apatiidis (Kogarko, 2018). Veiderma & Viisimaa (1990) sõnul jääb Sr sisaldus Eesti fosforiidis vahemikku 2000–4000 ppm ning Raudsep et al. (1993) järgi 380–3250 ppm.

## **2.5. Arseen (As)**

Arseen (As) on toksiline ja kantserogeenne element (Abbas et al., 2018; Baioumy, 2005), mis esineb peamiselt püriidi koostises (Smedley & Kinniburgh, 2013). Ka fosforiitides on täheldatud As rikastumist (Thornton, 1996), kus selle sisaldus võib olla kuni 400 ppm (Smedley & Kinniburgh, 2013). Üldiselt jääb As sisaldus fosforiitides siiski vahemikku 0,4–188 ppm (Baioumy, 2005). Arseeni on leitud fosforvætistest, mille pikaajalise kasutamisel tulemusel võib element levida põhjavette ja pinnasesse (Smedley & Kinniburgh, 2013; Thornton, 1996)

ning põhjustada tõsiseid terviseprobleeme (Smedley & Kinniburgh, 2013). As on toksiline ka taimedele, mõjutades nende kasvu ja tootlikkust (Abbas et al., 2018).

AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> asendab apatiidi struktuuris PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Pan & Fleet, 2019), kuid võib olla seotud ka mittefosfaatsete faasidega, nt püriidiga (Al-Hwaiti et al., 2005). Selgeid rikastumisi seoses teiste elementidega üldiselt ei esine (Dill & Kantor, 1997). CFAs As ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel korrelatsioon puudub (Baïoumy, 2005).

Veiderma & Viisimaa (1990) hindavad Eesti fosforiidi As sisalduseks vaid 1 ppm, kuid Baturin & Ilyin (2013) sõnul on Maardu fosforiidi As sisaldus keskmiselt 49 ppm.

## 2.6. Plii (Pb)

Plii on üks raskmetallidest, millega fosforiidid võivad olla rikastunud (Baturin & Ilyin, 2013) ning sarnaselt kaadmiumile leidub seda fosforväärtistes, mille kaudu akumulereb Pb pinnasesse ja seeläbi organismidesse (Galhardi et al., 2020; Maroulis et al., 2007). Pb seostatakse ka lokaalse reostusega kaevanduspiirkondades (Galhardi et al., 2020). Neurotoksilise toime tõttu (Aydin et al., 2010) kuulub Pb potentsiaalselt ohtlike elementide hulka, mida fosfaatkivimites ja -produktides sageli leidub (Reta et al., 2018).

Sarnase ioonraadiuse tõttu võib Pb<sup>2+</sup> või Pb<sup>3+</sup> apatiidis asendada Ca<sup>2+</sup> (Dar et al., 2017; Jarvis et al., 1994; McKelvey, 1967) või komplekseeruda orgaanilise ainesega (Gaitan Vaz et al., 1999). Lisaks apatiidile leidub Pb ka sulfiidsetes mineraalides, päevakivides ja vilkudes (McLaughlin et al., 1996). Pb sisaldus fosforiitides jääb üldiselt vahemikku 3–44,5 ppm (Aydin et al., 2010). Pb rikastumist on täheldatud ka Eesti karbifosforiidis, kus Veiderma & Viisimaa (1990) järgi on Pb sisaldus 7,3–61 ppm ning Soesoo et al. (2020) sõnul 9–23 ppm. Baturin & Ilyin (2013) hindavad Maardu fosforiidi Pb keskmiseks sisalduseks 180 ppm.

## 2.7. Haruldased muldmetallid (REE)

Haruldased muldmetallid (REE – *Rare Earth Elements*) on sarnaste füüsikalise-keemiliste omadustega metallid, mille hulka kuulub 15 keemilist elementi lantanoidide reast. Sarnaste omaduste tõttu käsitletakse sageli ütriumit (Y) ja vahel ka skandiumit (Sc) koos REEga (McDowell et al., 2015; Migdisov et al., 2016). REE jagatakse kahte gruppi – kerged (LREE – *Light Rare Earth Elements*) ja rasked (HREE – *Heavy Rare Earth Elements*) elemendid.

LREE hõlmab elemente La–Sm ja HREE elemente Eu–Lu ja Y (Batapola et al., 2020). Vahel eristatakse ka keskmist elementide rühma (MREE – *Middle Rare Earth Elements*) (Shields & Stille, 2001). Käesolevas töös on REE defineeritud järgmiselt: LREE (La–Nd), MREE (Sm–Dy) ja HREE (Ho–Lu).

REEd esinevad enamasti trivalentsete katioonidena (sh Y ja Sc), vaid Ce esineb oksüdeerivas keskkonnas tetravalentsena ja Eu redutseerivas keskkonnas divalentsena (Wall, 2014). Fosfaatkivimites on põhiliseks REE kandjaks CFA (Emsbo et al., 2015), kus REE<sup>3+</sup> asendab sarnase ioonraadiuse tõttu Ca<sup>2+</sup> (Fleet & Pan, 1997; Khan et al., 2016). Pan & Fleet (2019) järgi on REE asendumine apatiidi struktuuri kõige intensiivsem vahemikus Nd–Gd, kõige vähem esineb luteetsiumi (Lu). Tavapäraselt esineb negatiivne Ce ja mõningail juhul positiivne Eu anomaalia (Khan et al., 2016). Settelise tekkega fosforiitides on leitud väga kõrgeid REE sisaldusi (500–2000 ppm) (Pufahl & Groat, 2017), keskmine sisaldus on 460 ppm (Jarvis et al., 1994; Wall, 2014). REE sisaldus fosforiitides varieerub ulatuslikult (Khan et al., 2016). REEd esinevad fosforiitides sageli koos uraani ja tooriumiga (Kato et al., 2011) ning REE ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel on täheldatud positiivset korrelatsiooni (Chen et al., 2013).

Valdavalt on REEsid peetud elementideks, mis pole eluliselt vajalikud ega toksilised, kuid uuemates uurimustes seatakse see väide kahtluse alla (Galhardi et al., 2020; Khan et al., 2017; Koltun & Tharumarajah, 2014; Tyler, 2004; Wall, 2014). REEd jäävad sageli alles fosfaatsest materjalist toodetud produktidesse, sh väetistesse, kust nad võivad jõuda pinnasesse või põhjavette (McDowell et al., 2015; Tyler, 2004). Kuigi üldjuhul on REE sisaldus väetistes liiga madal, et keskkonnaohtu kujutada, on väetistes sisalduvad REEd tunduvalt reaktiivsemad ja lahustavamad kui looduslikult pinnases esinevad REEd ja võivad seega efektiivsemalt edasi kanduda. REE akumulereerumist on täheldatud mitmete taimede puhul (Khan et al., 2017; Tyler, 2004), ka mõned mikroorganismid suudavad biosorptsiooni abil REE ioone omastada (Andrès et al., 2000). Kuna taimed pole suure REE sisaldusega harjunud, võivad kõrged kontsentratsioonid (üle 10 kg/ha) põhjustada taimes toksilisi reaktsioone ja mõjuda põllukultuuride kasvule halvasti (McDowell et al., 2015; Tyler, 2004). Akumuleerunud REEd võivad soodustada teatud elementide omastamist ja käituda nagu Ca, inhibeerides seega Ca omastamist. REEd võivad edasi kanduda ka toiduahela kaudu. Haruldaste muldmetallide akumulereerumist on täheldatud kaevandustöötajate juustes (Khan et al., 2017) ning erinevates siseorganites, mis võib viia mitmete terviseprobleemideni (Doulgeridou et al., 2020). Madalat REE sisaldust (alla 10 kg/ha, tavaliselt alla 1–2 kg/ha) pinnases on seevastu seostatud positiivse

mõjuga põllukultuuridele, tõstes taimede viljakust ja vastupidavust ilmastikutingimustele (McDowell et al., 2015). Kuigi Hiinas on REEsid sisaldavaid väetisi kasutatud aastaid (Tyler, 2004; Wall, 2014), jääb seal tehtud uurimustest ebaselgeks, kas positiivne mõju on kõikidel REEidel või ainult mõnel konkreetsel elemendil (Tyler, 2004).

Kuna REEid muutuvad biotoksiliseks ainult väga kõrge kontsentratsiooni juures, ei tohiks need elemendid tõsist keskkonnaohtu kujutada. Küll aga on probleemiks lokaalne reostus tööstuspiirkondades ning kõrge inimasustusega piirkondades (Tyler, 2004). Kuna REEid esinevad fosforiidis sageli koos U ja Th, on nende kaevandamisel ja töötlemisel probleemiks ka radioaktiivsus (Khan et al., 2017; Koltun & Tharumarajah, 2014).

Haruldased muldmetallid on kasutuses paljudes kaasaegsetes tehnoloogilistes rakendustes, eriti uutes rohetehnoloogialahendustes ja elektroonikatööstuses. REE tootmine on ülekaalukalt koondunud Hiina kätte (Batapola et al., 2020; Emsbo et al., 2015; Migdisov et al., 2016). Sellest tulenevalt esineb probleeme REE tarnega teistesse riikidesse (Migdisov et al., 2016) ning REE on liigitatud kriitiliste toormete hulka (Batapola et al., 2020). Lisaks Hiinale leidub REEsid ka nt USAs, Austraalias, Indias, Kanadas ja Lõuna-Aafrikas (Khan et al., 2017). USA Geoloogiateenistus hindab maailma REE varuks 120 mln t (U.S. Geological Survey, 2020).

Tamm & Soesoo (2019) mainivad kõrget REE sisaldust Eesti fosforiidis, kuid peavad vajalikuks edasisi uuringuid. Soesoo et al. (2020) hindab REE koguseks Eesti fosforiidimaagis 1000–2000 ppm, mõningail juhul isegi 3000 ppm, kuid lisab, et mõistlik oleks neid vaid fosforiidi kaasproduktina kaevandada. Veiderma & Viisimaa (1990) järgi on REE sisaldus Eesti fosforiidis 1500–2500 ppm ning Raudsep et al. (1993) järgi 350–840 ppm.

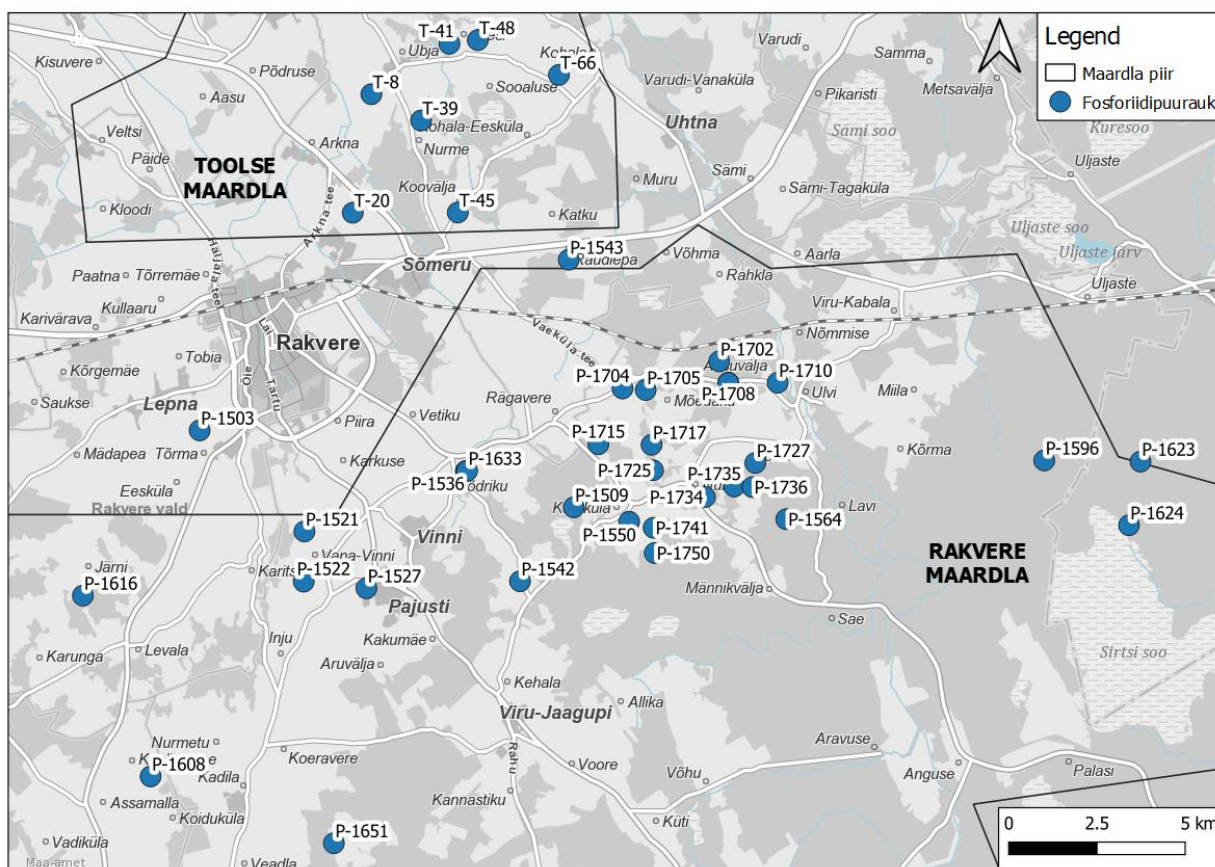


### 3. Materjalid ja meetodika

#### 3.1. Uuritav materjal

Käesolevas magistrisööses kasutati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna röntgenstruktuuranalüüsi labori arhiiviproove, mis on kogutud aastatel 1981, 1983 ja 1984 (Raudsep et al., 1981, 1984; Beljankina & Serdobova, 1986; Detkovski et al., 1987) Rakvere maardla põhjaosas ja Toolse maardla lõunaosas tehtud uuringute käigus (joonis 2). Rakvere maardla on Euroopa suurim fosforiidimaardla (Raudsep, 1997) ja Toolse maardla on Raudsep et al. (1993) sõnul kõige potentsiaalsem koht Eestis fosforiidi kaevandamiseks.

Joonisel 2 on kujutatud uuringuala koos puuraukudega. Enamik proove on kogutud Rakvere maardlast, seitse proovi Toolse maardlast ning kaks proovi jäävad kahe maardla vahelisele alale. Kaardilt puuduvad üheksa proovi, mille täpset asukohta polnud võimalik tuvastada.



Joonis 2. Fosforiidipuuraukude paiknemine uuringualas (aluskaart: Maa-amet, 2021)

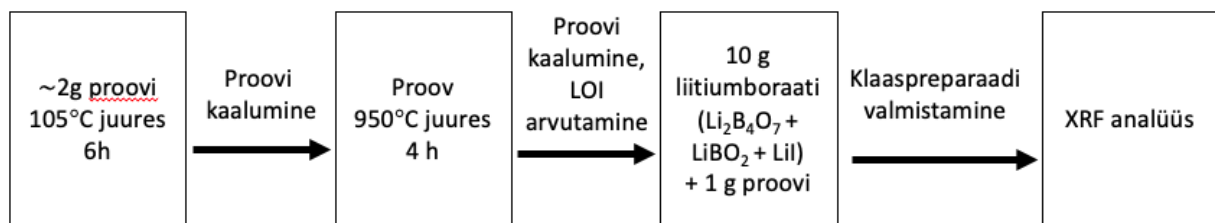
Uuritavad proovid esindavad reeglina uuringupuuraukudes tehnoloogilisteks katsetusteks kogutud fosforiidi intervallide kesendatud materjali, mis on flotatsioonilise rikastusmeetodiga

eraldatud kolmeks fraktsiooniks – fosforiidimaak, kontsentraat ja šlamm. Kokku analüüsiti 54 unikaalse proovi fraktsioone. Röntgenfluorestsentspektroskoopilisel (XRF) meetodil määrati põhielementide sisaldus fosforiidimaagis ning induktiivsidestatud plasma massispektrometrilisel (ICP-MS) meetodil jälgelementide sisaldus kõikides fraktsioonides.

### 3.2. XRF analüüs

Röntgenfluorestsentspektroskoopilisel (XRF) meetodil põhinev analüüs põhielementide tuvastamiseks viidi läbi TÜ geoloogia osakonnas. XRF meetodil mõõdeti elementide sisaldusi fosforiidimaagis, teisi fraktsioone ei analüüsitud. Mõõdeti järgmisi elemente: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja Sr.

Proovide ettevalmistamiseks kaaluti portselantiiglisse u 2 g peenestatud proovi ning kuumutati 105°C juures vähemalt 6 tundi. Seejärel proov kaaluti ning kuumutati põletusahjus 950°C juures 4 tundi. Proov kaaluti taas ning määrati kuumutuskadu (LOI). Järgnevalt kaaluti plaatinatiiglisse 10 g Claisse liitumboraati (veevaba liitiumtetraboraadi, liitiummetaboraadi ja liitiumjodiidi segu) ning 1 g proovi. Proovide homogeniseerimiseks klaaspreparaatideks kasutati Katanax X-300 Fusion Fluxer masinat. Klaaspreparaadid mõõdeti Rigaku Primus II XRF-spektrometriga.

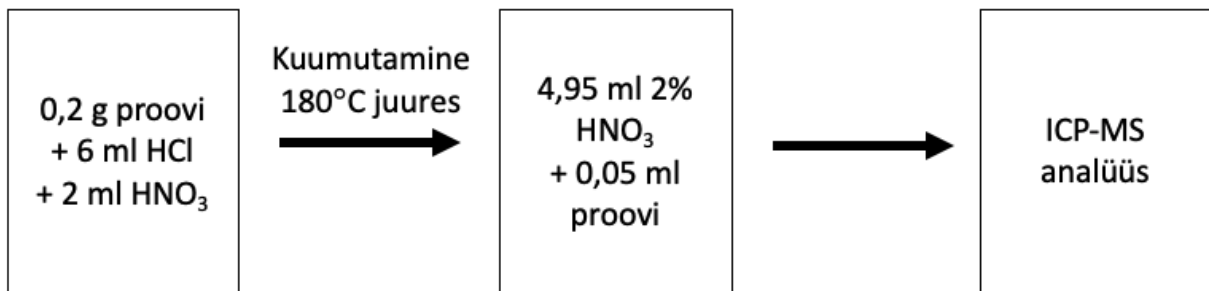


Joonis 3. Proovide ettevalmistamine XRF analüüsiks

### 3.3. ICP-MS analüüs

Induktiivsidestatud plasma massispektrometriline (ICP-MS) analüüs jälgelementide tuvastamiseks uuritavates proovides viidi läbi TÜ geoloogia osakonna Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-massispektrometriga. Analüüsi käigus mõõdeti proovide kõiki fraktsioone. Mõõdeti järgmisi elemente: As, Al, Mn, Cd, Sc, Sr, Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Pb ja maagiproovides lisaks ka P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja jälgelementide jaotumise hindamiseks ja sisalduste korreleerimiseks on kasutatud ICP-MS analüüsi andmeid.

Proovide ettevalmistamiseks kaaluti u 0,2 g peenestatud proovi teflonanumasse ning lahustati kuningvees (6 ml HCl + 2 ml HNO<sub>3</sub>). Seejärel kuumutati proove Anton Paar Multiwave PRO ahjus 180°C juures u 35 min. Saadud lahused lahjendati 2% HNO<sub>3</sub>-ga (0,05 ml proovi + 4,95 ml HNO<sub>3</sub>) ning saadi 4000-kordne lahendus. Võrdlusmõõtmisteks kasutati nullproove ning referentsproovi (POLC-1 No.83 GeoPT Round 46A). Kõik töövahendid puhastati tööprotsessi käigus MilliQ veega ning proovide saastumise vältimiseks kasutati ülipuhtaid reagente.



Joonis 4. Proovide ettevalmistamine ICP-MS analüüsiks

## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1. Peamised elemendid fosforiidis

Eesti madalamerelistes liivakivides esinevale karbifosforiidile on iseloomulik kõrge SiO<sub>2</sub> sisaldus (64,08%, varieeruvus 30,92–91,05%; tabel 1). Fosfori sisaldused on P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vormis keskmiselt 9,76% (varieeruvus 1,39–20,07%) ning kolmanda põhikomponendi Ca keskmine sisaldus CaO vormis on 18,11% (varieeruvus 3,83–36,15%). Mõõdetud P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisaldused on samas vahemikus varasemate Eesti fosforiiduuringute tulemustega: 9–13% (Baturin & Ilyin, 2013), 9–10% (Kaljuvee et al., 2020) ja 10–15% (Koch, 1958).

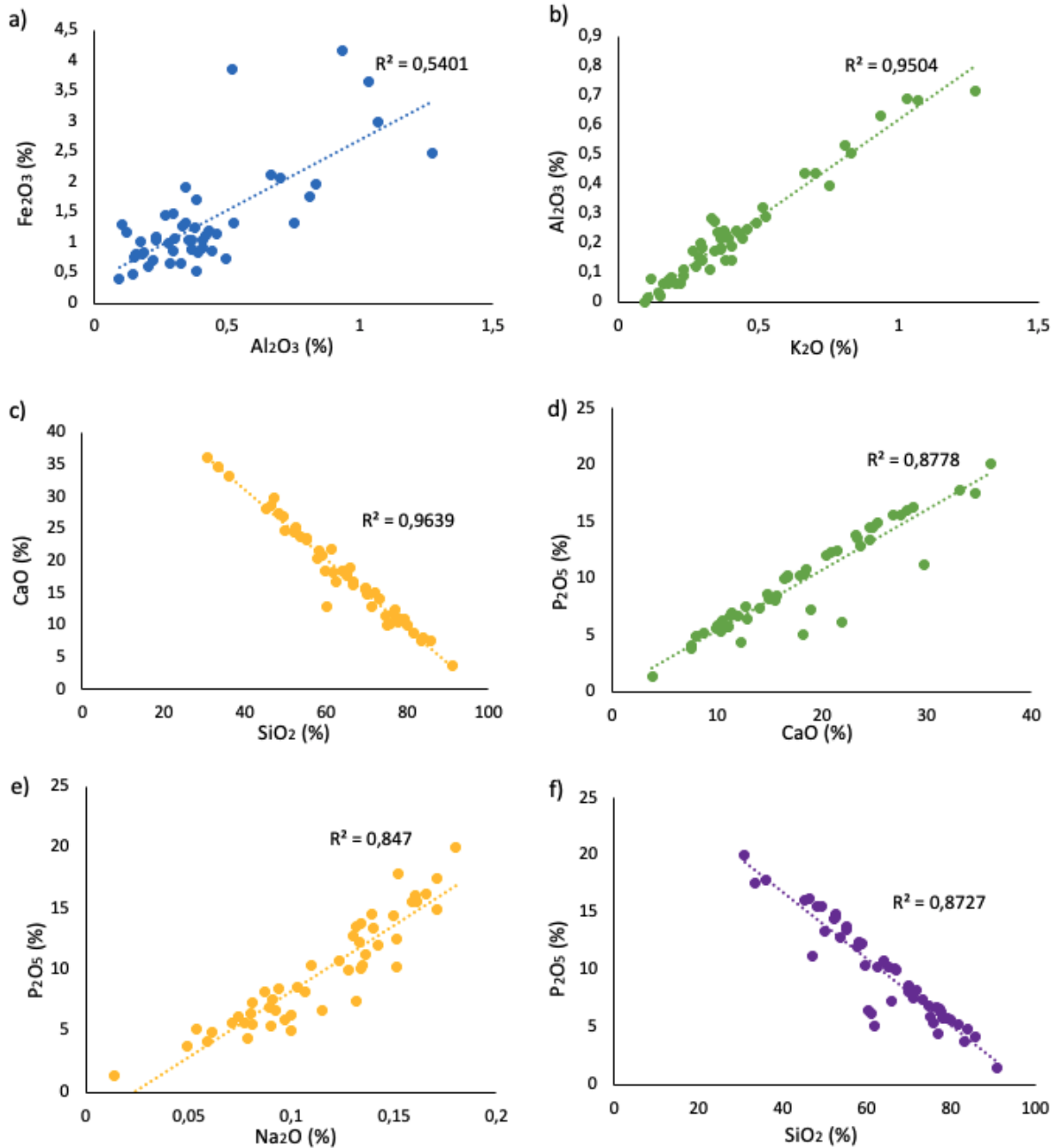
Tabel 1. Põhioksiidide sisaldused fosforiidimaagis

	Keskmine sisaldus (%)	Sisalduste vahemik (%)
SiO <sub>2</sub>	64,08	30,92 - 91,05
CaO	18,11	3,83 - 36,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,76	1,39 - 20,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,34	0,41 - 4,17
MgO	0,69	0,27 - 4,11
SO <sub>3</sub>	0,68	0,25 - 2,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,10 - 1,27
K <sub>2</sub> O	0,23	0,00 - 0,71
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,08 - 0,26
Na <sub>2</sub> O	0,11	0,01 - 0,18
MnO	0,05	0,02 - 0,12
Summa	95,62	

Fosforiidis on elemendid jaotunud kolme mineraaligrupi vahel: Ca-fosfaat (apatiit), silikaatsed mineraalid (sh kvarts) ja karbonaatsed mineraalid. Silikaatide hulka kuuluvad vilgud, savimineraalid, päevakivid ja kvarts ning üldiselt on sellega seotud Al, Si, Fe, Mn, K ja Ti (Abed et al., 2008). Fosforiidis peamiselt hematiti või püriidina, vahel ka vilkudes esineva Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus on keskmiselt 1,34% ning korreleerub hästi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ga (joonis 5). MgO keskmine sisaldus uuritud fosforiidimaagis on 0,69% ning see on seotud oobolusliivakivis esineva dolomiitse tsemendiga ning vähesel määral ka apatiidiga. Varasemalt on Rakvere maardlas kirjeldatud väga sarnased MgO ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldused, vastavalt 0,69% ja 1,21% (Bauert & Soesoo, 2015).

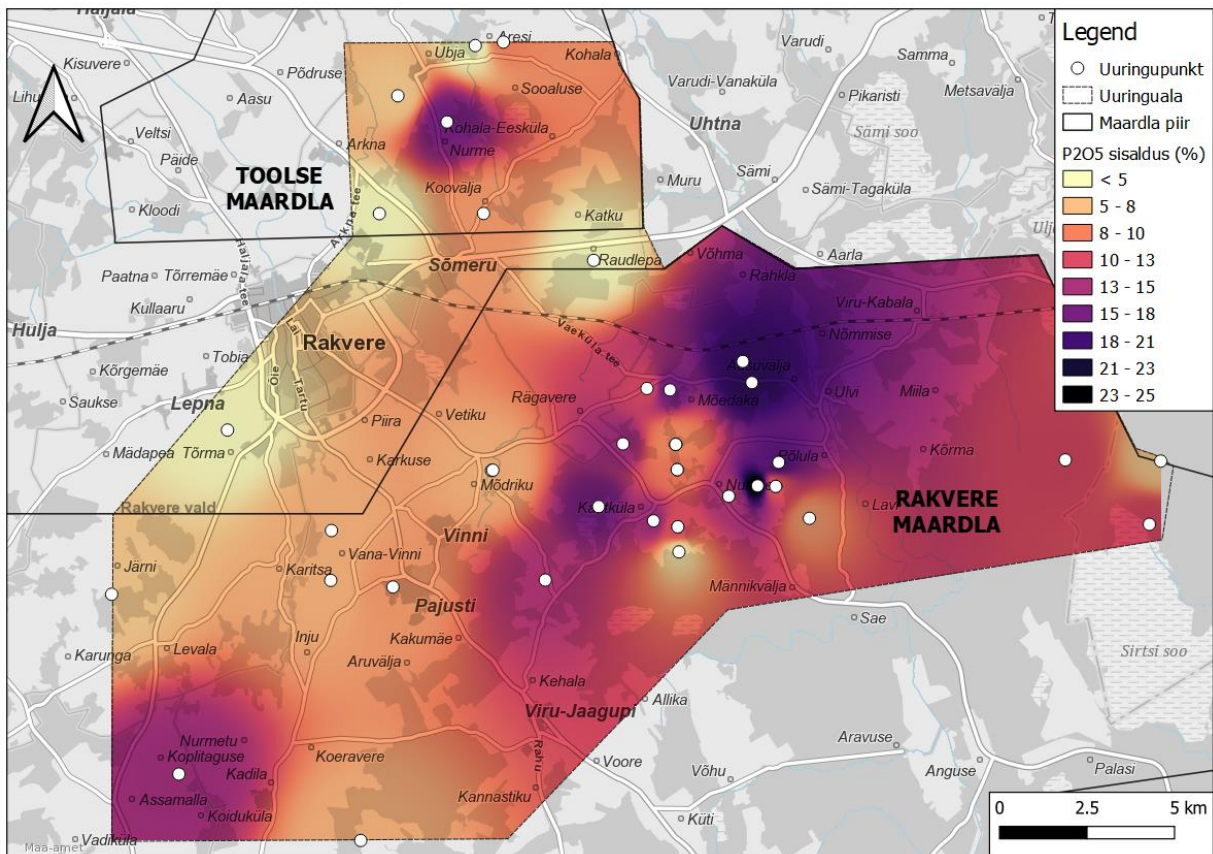
Teiste põhielementide sisaldused on tüüpiliselt madalad – SO<sub>3</sub> (0,68%) ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,42%), mis on vastavalt seotud püriidi ja K-päevakivi või vilkudega. K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O ja MnO sisaldused

on madalamad kui 0,5%, neist K<sub>2</sub>O on seotud vilkude ja K-päevakiviga ning korreleerub hästi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldusega (joonis 5). Fosfaati sisaldava apatiidifaasiga on seotud Ca ja Na, mille oksiidid korreleeruvad tugevalt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ga. Silikaatsetes mineraalides esinevad elemendid P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ga ei korreleeru või on lahjendusefekti tõttu (nt SiO<sub>2</sub>) negatiivse korrelatsiooniga nii P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kui CaO-ga (joonis 5).



Joonis 5. Korrelatsioon a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja K<sub>2</sub>O; c) CaO ja SiO<sub>2</sub>; d) CaO ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; e) Na<sub>2</sub>O ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; f) SiO<sub>2</sub> ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel

#### 4.1.1. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jaotus uuringualas



Joonis 6. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jaotus uuringualas kontsentratsiooni järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

Joonisel 6 on kujutatud interpoleerituna P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisalduste jaotus uuringualas. Kuna Eesti fosforiit on moodustunud madalaveelises rannikukeskkonnas dünaamilistes hüdroloogilistes tingimustes (Artyushkov et al., 2000; Heinsalu et al., 1994), millest tulenevalt on lasund läätselise ehitusega ning elementide kontsentratsioonid võivad laiades piirides varieeruda ka ühe maardla lõikes ja praktiliselt kõrvuti paiknevates puuraukudes, ei esine uuringualas P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> paiknemise osas selget seaduspärasust. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisaldus varieerub laialt ning leviku täpsemaks hindamiseks oleks vajalik koguda puuraukudest täiendavat materjali ja analüüsida suuremat kogust proove.

## 4.2. Jälgelementide sisaldus ja jaotumine

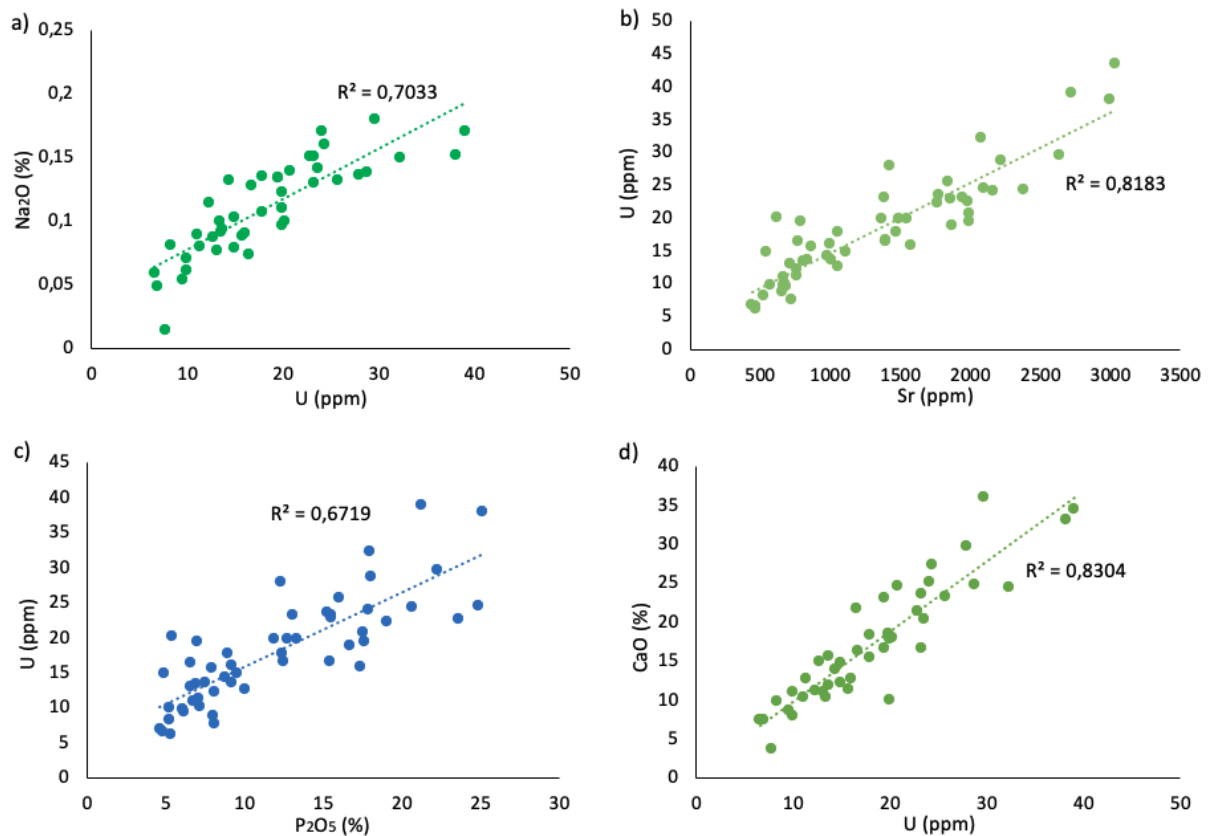
### 4.2.1. Uraan

U sisaldus fosforiidimaagis varieerub 6,18–43,51 ppm vahel ja on keskmiselt 18,18 ppm (tabel 2). Sarnaseid U kontsentratsioone mõõtsid ka varasemad Eesti fosforiidi uurimused – Raudsep et al. (1993) sõnul on üldine U sisaldus 13–47 ppm ning Rakvere maardla Kabala piirkonna keskmine sisaldus 21 ppm, Baturin & Kochenov (2001) järgi 7–100 ppm ning keskmiselt 20–40 ppm.

Tabel 2. Jälgelementide sisaldus eri fraktsioonides

	Keskmine sisaldus (ppm)		
	Maak	Kontsentraat	Šlamm
U	18,18	43,41	31,10
Th	2,79	4,23	5,35
As	13,07	23,81	15,87
Cd	0,04	0,08	0,07
Sr (ICP-MS)	1345,09	3150,00	1743,00
Sr (XRF)	1380,00		
Pb	18,67	38,01	28,11
Mn	393,89	937,00	568,00
Al	1622,86	771,00	4371,00
Ba	95,46	219,95	194,24
Sc	1,86	4,16	3,51
Y	89,84	235,77	164,31
REE	307,80	692,57	541,43

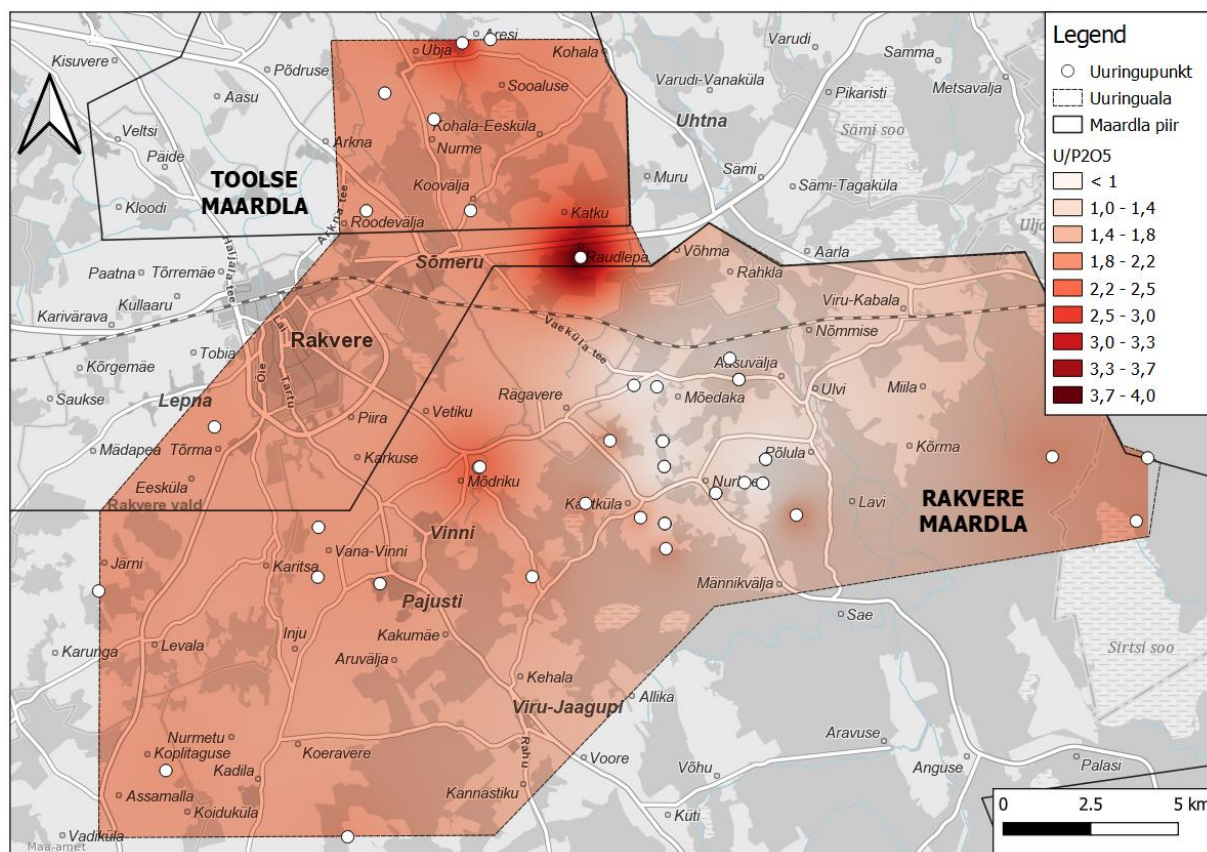
U ja  $P_2O_5$  vahel esineb positiivne korrelatsioon (joonis 7), mis viitab, et valdav osa uraanist paikneb fosfaatses faasis (Abed & Sadaqah, 2013; Soudry et al., 2002). Positiivne korrelatsioon esineb ka uraani ja  $Na_2O$ ,  $CaO$  ning  $Sr$ , st kõigi elementide vahel, millel on tugev positiivne korrelatsioon  $P_2O_5$ -ga. Sarnaseid tulemusi on täheldatud ka varasemates uurimustes (Abed & Sadaqah, 2013). Teiste jälgelementide ja uraani vahel selgel korrelatsiooni ei esine.



Joonis 7. Korrelatsioon a) U ja Na<sub>2</sub>O; b) U ja Sr; c) U ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; d) U ja CaO vahel

Rikastamisjärgsed U sisaldused on maagist kõrgemad: kontsentraadis 17–63 ppm (keskmiselt 43 ppm) ning šlammis 8–60 ppm (keskmiselt 31 ppm). Sellegipoolest on U sisaldused tunduvalt madalamad maailma keskmisest U sisaldusest (120 ppm) settelistes fosforiidides. Kuna U autigeenne rikastumine toimub peamiselt hapnikuvaestes setetes (Tribovillard et al., 2012, 2006), võib madal U sisaldus Eesti fosforiidis olla tingitud fosforiidi settimise ja diagenese ajal valitsenud redokstingimustest. Tamm & Soesoo (2019) seostavad Eesti fosforiidi madalat U sisaldust apatiidi biogeense tekkega.





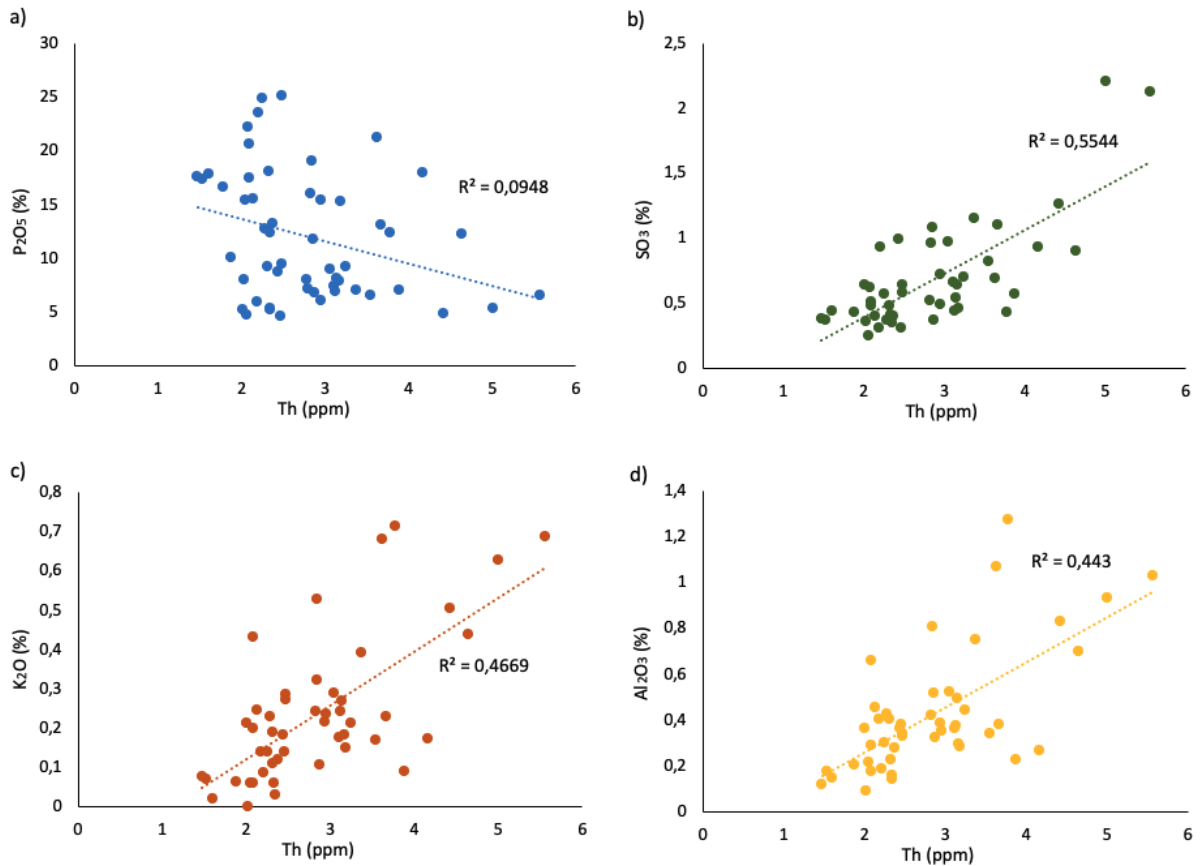
Joonis 8. Uraani jaotus uuringualas U/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

Joonisel 8 on esitatud interpoleerituna U/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtused. Uuritud fosforiitides varieerub U/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhe vahemikus <1–4, mis viitab fosfaatse faasiga seotud U leviku varieeruvusele (Baturin & Kochenov, 2001). Varasemad uurimused mainivad U sisalduste laia varieeruvust nii Eesti fosforiidis kui mujal maailmas (Jarvis et al., 1994; Soesoo et al., 2020), mis on sarnaselt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ebahütlase levikuga seotud kivimi tekketingimuste (Jarvis et al., 1994) ja settimisjärgsete muutustega (Altschuler et al., 1957). Uuringualas on peamiselt esindatud U/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtused 1,4–2,5, mis viitavad, et U ei ole P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes väga tugevalt rikastunud, kuid on siiski maagis olemas.

#### 4.2.2. Toorium

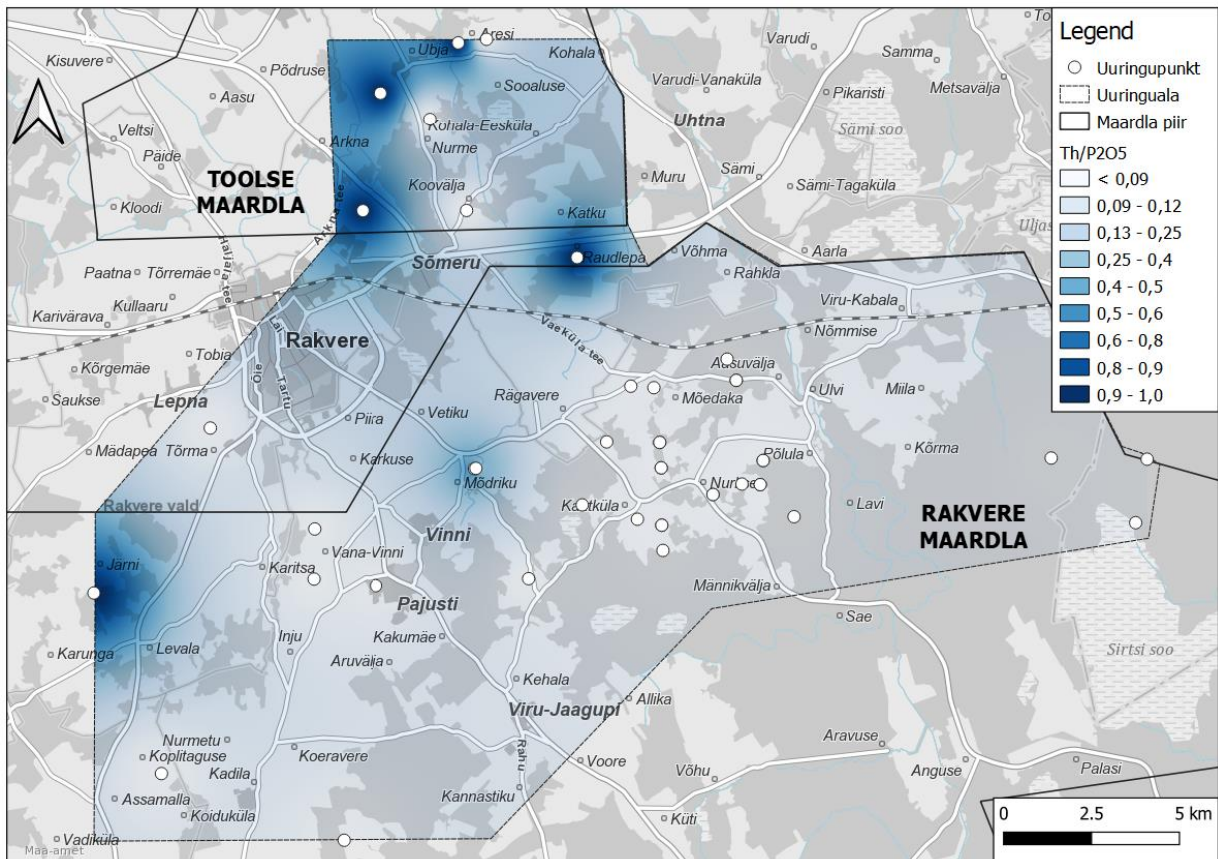
Th sisaldus fosforiidimaagis on 1,48–5,01 ppm ja keskmiselt 2,79 ppm (tabel 2). Th ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel maagis korrelatsiooni ei esine (joonis 9), mis on tõenäoliselt tingitud Th vähesest asendumisest apatiidi struktuuri (Abed & Sadaqah, 2013). Th korreleerub vähesel määral positiivselt elementidega, mis on üldiselt seotud silikaatsete mineraalidega (K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ja SO<sub>3</sub>, joonis 9). Tüüpiliselt esineb Th koos setetesse kantud mineraalide koostises, aga ka nn detriitses monatsiidis, mis koosneb magmalist päritolu Th- ja Ce-fosfaadist (Dar et al., 2017).

Positiivne korrelatsioon esineb Th ja As (joonis 14) ning Th ja Pb vahel (joonis 16), kuid teiste jälgelementidega korrelatsioon puudub või on väga nõrk.



Joonis 9. Korrelatsioon a) Th ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; b) Th ja SO<sub>3</sub>; c) Th ja K<sub>2</sub>O; d) Th ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vahel

Rikastamisjärgses kontsentratsioonis on Th sisaldus 1–12 ppm (keskmiselt 4 ppm) ja šlammis 2–11 ppm (keskmiselt 5 ppm). Kõikides fraktsioonides mõõdetud tulemused on madalamad maailma keskmisest (6,5 ppm) Th sisaldusest.

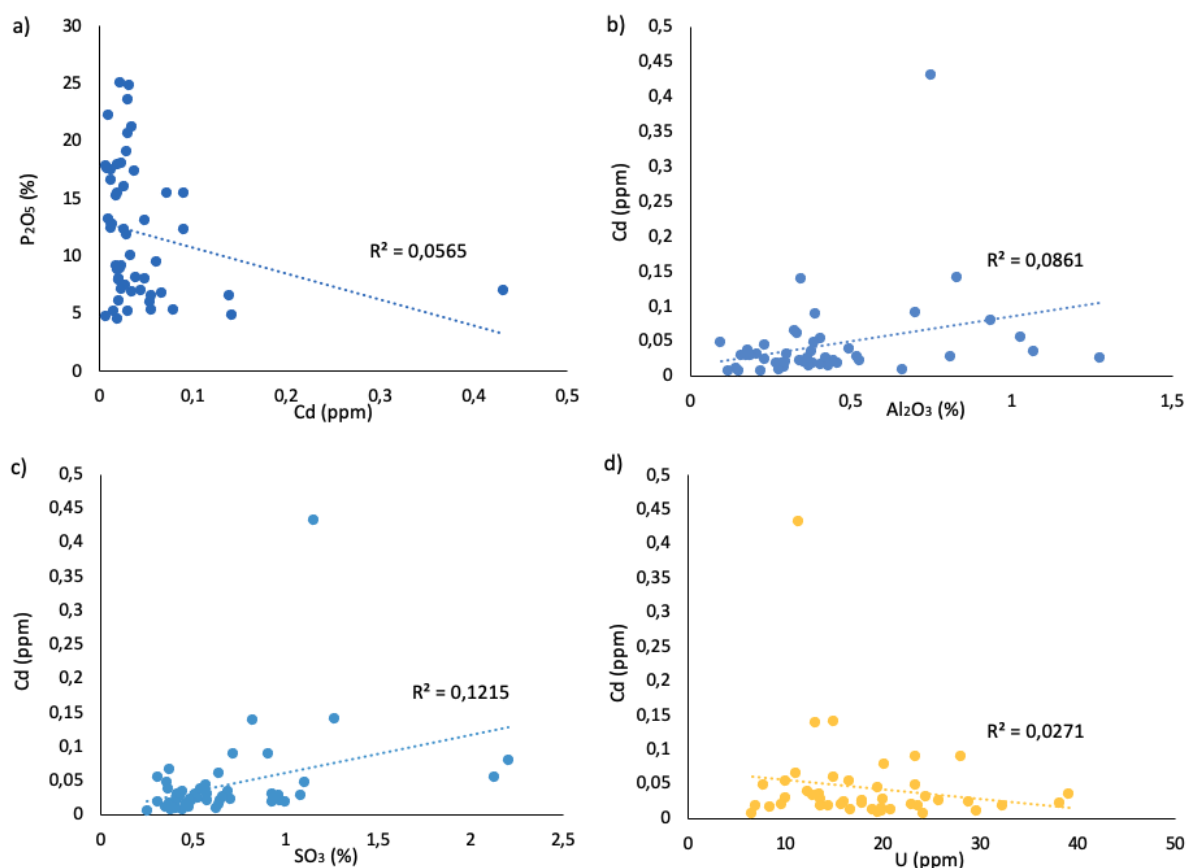


Joonis 10. Tooriumi jaotus uuringualas Th/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

Joonisel 10 on kujutatud interpoleerituna Th/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtuste jaotus uuringualas. Valdavalt on uuringualas Th/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtused ühtlaselt madalad, va üksikud punktid uuringuala põhja- ja idaosas, seega pole toorium P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes tugevalt rikastunud. Th varieeruvus uuringualas (<0,09–1) on uraanist tunduvalt väiksem, mis on ilmselt põhjustatud üldisest madalast Th foonist. Kuna settelistes fosforiidides jäävadki Th sisaldused tavaliselt uraanist oluliselt madalamaks (Abed & Sadaqah, 2013), on sellised tulemused ootuspärased.

#### 4.2.3. Kaadmium

Cd sisaldus fosforiidimaagis on 0,01–0,43 ppm ja keskmiselt 0,04 ppm (tabel 2). Eesti fosforiidi madalale Cd sisaldusele (kuni 5 ppm) on viidatud ka varasemates uuringutes (Tamm et al., 2021; Veiderma & Viisimaa, 1990). Rikastamisjärgsed sisaldused on napilt kõrgemad – kontsentratsioonid 0,01–0,25 ppm (keskmiselt 0,08 ppm) ja šlammis 0,01–0,6 ppm (keskmiselt 0,07 ppm). Võrreldes maailma keskmise Cd kontsentratsiooniga (18 ppm) settelistes fosforiidides on Eesti fosforiidi Cd sisaldus väga madal.

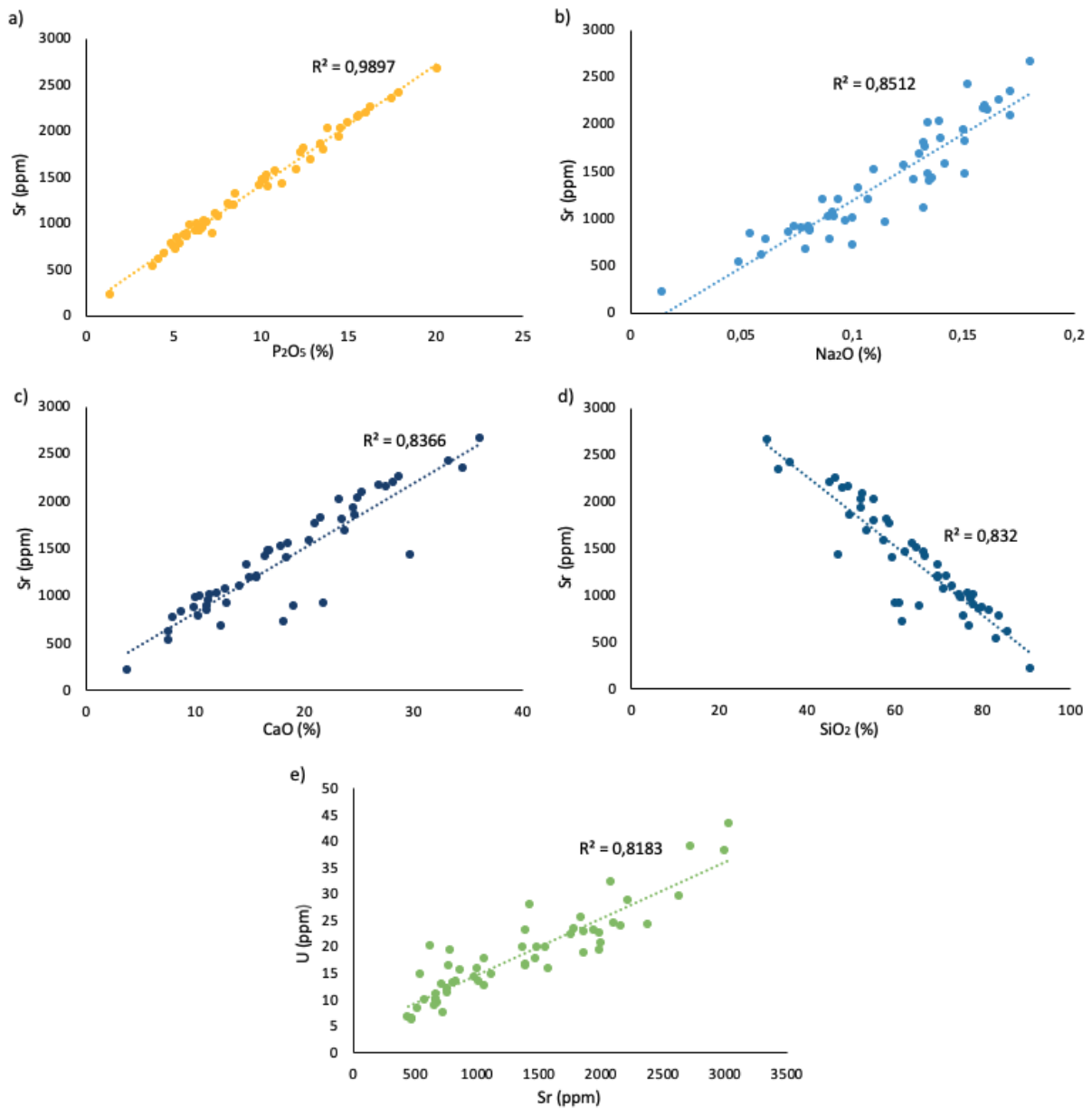


Joonis 11. Korrelatsioon a) Cd ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; b) Cd ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) Cd ja SO<sub>3</sub>; d) Cd ja U vahel

Cd asendumine apatiidi struktuuri on ebaselge ning erinevad uurimused pakuvad erinevaid mehhanisme (Baïoumy, 2011; Gnandi et al., 2009; Nathan et al., 1996; Nziguheba & Smolders, 2008). Eesti karbifosforiidis ei esine kaadmiumil selget korrelatsiooni ei P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ega ühegi teise mõõdetud elemendiga (joonis 11) ning kuna Cd sisaldus on niivõrd madal, on raske hinnata Cd seotust erinevate faasidega. Tõenäoliselt on vähene esinev Cd seotud mittefosfaatse faasiga (Al-Hwaiti et al., 2005) ning Cd kandjateks võivad fosforiidis olla püriit (Kiperman, 2001) või kaltsiit (Gnandi et al., 2009).

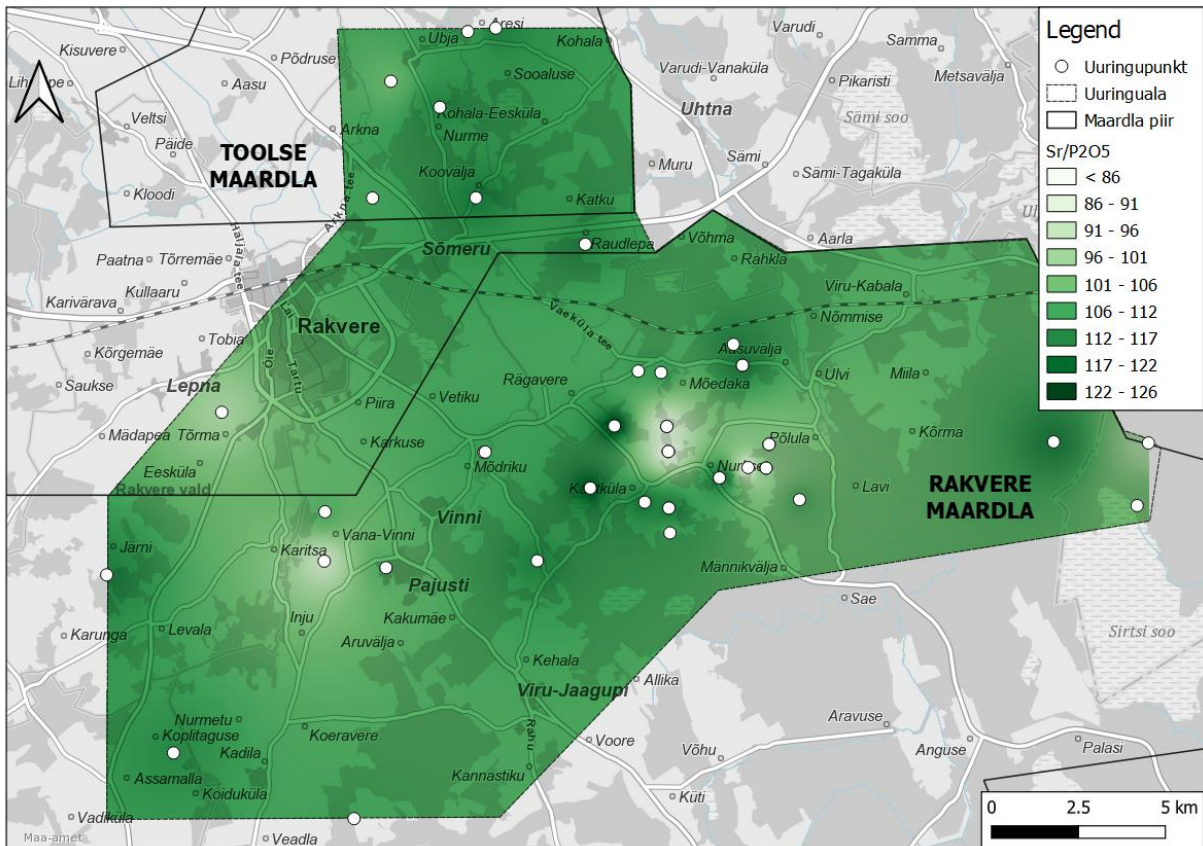
#### 4.2.4. Strontsium

ICP-MS analüüsi andmetel on Sr sisaldus fosforiidimaagis 442–3033 ppm (keskmiselt 1345,09 ppm; tabel 2) ja XRF analüüsi järgi 220–2668 ppm (keskmiselt 1380 ppm). Sr asub tavaliselt fosfaatse faasis, asendades apatiidis Ca<sup>2+</sup> (Abed & Sadaqah, 2013; Compton & Bergh, 2016). Sellele viitab ka kõrge positiivne korrelatsioon Sr ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel (joonis 12). Sarnaselt P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-le korreleerub Sr tugevalt ka Na<sub>2</sub>O, CaO ning uraaniga, negatiivne korrelatsioon esineb Sr ja SiO<sub>2</sub> vahel. Teiste elementidega strontsiumil korrelatsiooni ei esine või see on väga nõrk.



Joonis 12. Korrelatsioon a) Sr ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; b) Sr ja Na<sub>2</sub>O; c) Sr ja CaO; d) Sr ja SiO<sub>2</sub>, e) Sr ja U vahel

Kontsentraadis on Sr sisaldus 1176–4385 ppm (keskmiselt 3150 ppm) ning šlammis 485–3442 ppm (keskmiselt 1743 ppm), seega on võimalik Sr sisaldusi rikastamise käigus oluliselt tõsta. Samale järeldusele jõudsid ka Tamm et al. (2021) Ülgase fosforiiti uurides, kus rikastamisjärgsed Sr sisaldused tõusid 3100 ppm piirile. Maailma keskmisest sisaldusest (750 ppm) on Eesti fosforiidi Sr sisaldus tunduvalt kõrgem.

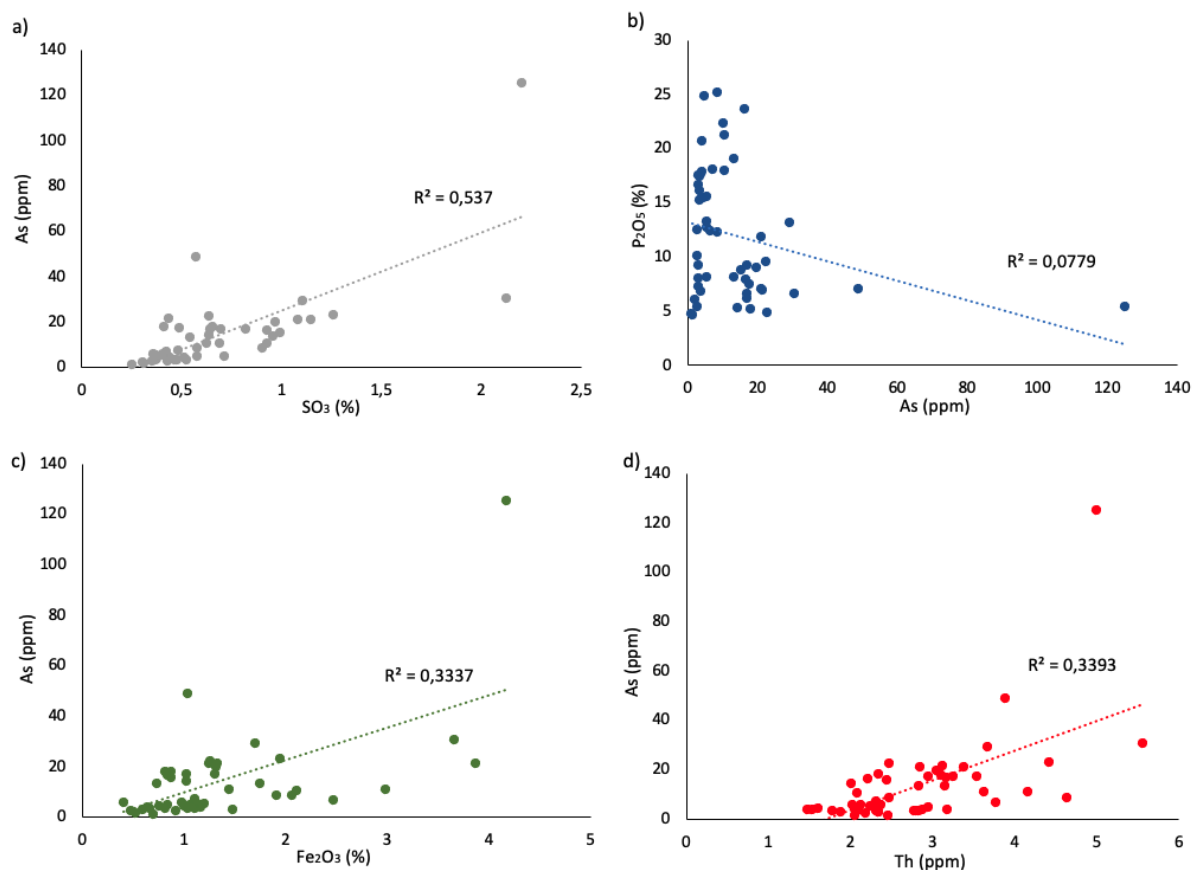


Joonis 13. Strontsiumi jaotus uuringualas Sr/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

Joonisel 13 on esitatud interpoleerituna Sr/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtuste jaotus uuringualas. Sr/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtused varieeruvad vahemikus (<86–126), seega on fosfaatsesse faasi seotud Sr sisaldus uuringualas suure variatsiooniga, mis on sarnaselt teiste elementidega põhjustatud tõenäoliselt fosforiidi tekkimisaegsetest tingimustest ja/või settimisjärgsetest muutustest. Sellegipoolest on Sr/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtused uuringualas valdavalt ühtlaselt kõrged, mis viitab Sr ühtlasele rikastumisele P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes ning esineb vaid üksikuid väga madalaid väärtusi.

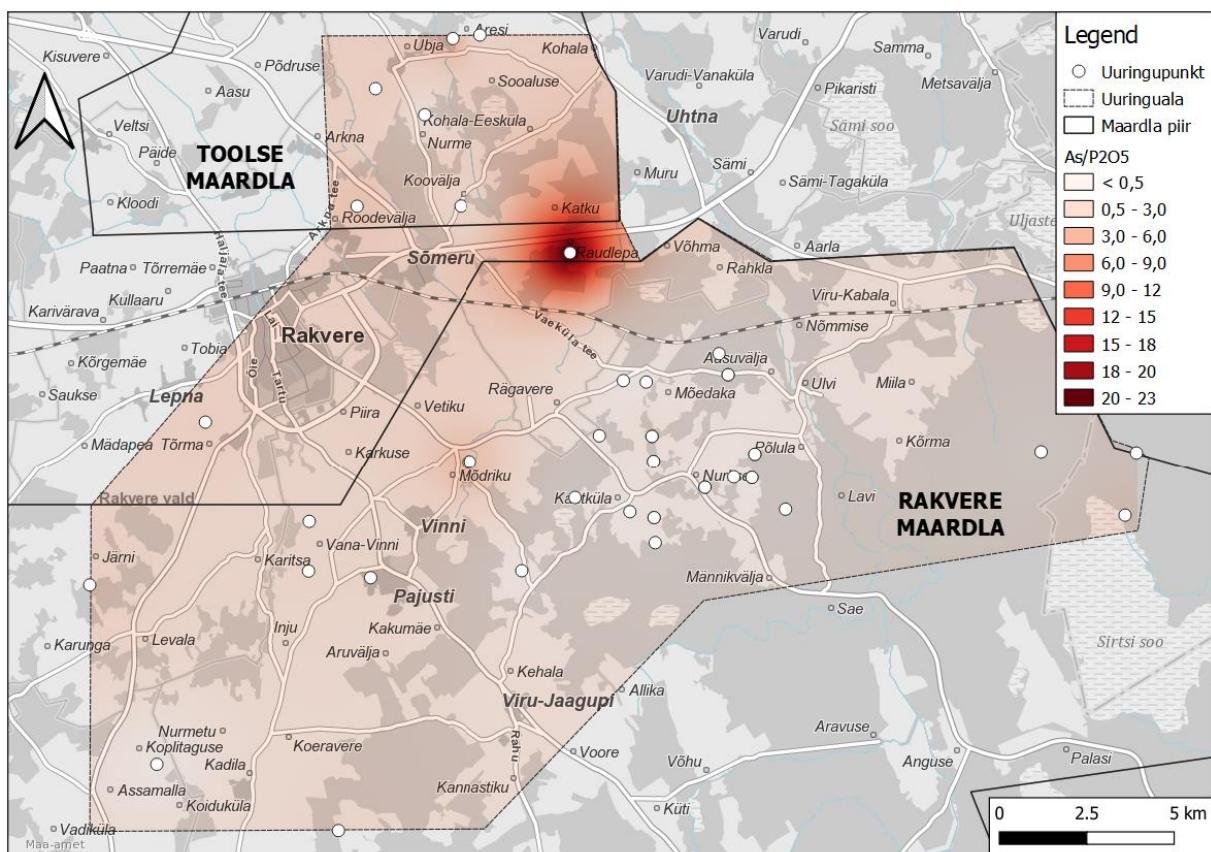
#### 4.2.5. Arseen

As sisaldus fosforiidimaagis on 1,14–125,11 ppm ja keskmiselt 13,07 ppm (tabel 2). Kontsentraadis on arseni sisaldus 4,6–110,37 ppm (keskmiselt 23,81 ppm) ning šlammis 4,28–65,29 ppm (keskmiselt 15,87 ppm). Veiderma & Viisimaa (1990) järgi on Eesti fosforiidi As sisaldus 1 ppm, mis on uuritud proovides mõõdetud tulemustest madalam, kuid Baturin & Ilyin (2013) määrasid Maardu fosforiidi As sisalduseks keskmiselt 49 ppm. As sisalduste vahemik Eesti fosforiidis on sarnane ülejäänud maailmaga (0,4–188 ppm) ning silmapaistvalt kõrgeid või madalaid väärtusi tulemustes ei esine.



Joonis 14. Korrelatsioon a) As ja SO<sub>3</sub>; b) As ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; c) As ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d) As ja Th vahel

As on üldiselt seotud fosfaatse faasiga (Abed & Sadaqah, 2013), asendades arsenaadina apatiidis PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Pan & Fleet, 2019). Sellegipoolest puudub tavaliselt korrelatsioon As ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel (Baioumy, 2005), mida on näha ka uuritud Eesti karbifosforiidis (joonis 14). Kuna As korreleerub raua (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ja väävliga (SO<sub>3</sub>) (joonis 14), on As apatiidi asemel seotud pigem püriidiga, kus As on tavaline väävli asendav element (Smedley & Kinniburgh, 2013). As korreleerub ka Th (joonis 14) ja pliiga (joonis 16), teiste (jälg)elementidega As selget korrelatsiooni ei esine.



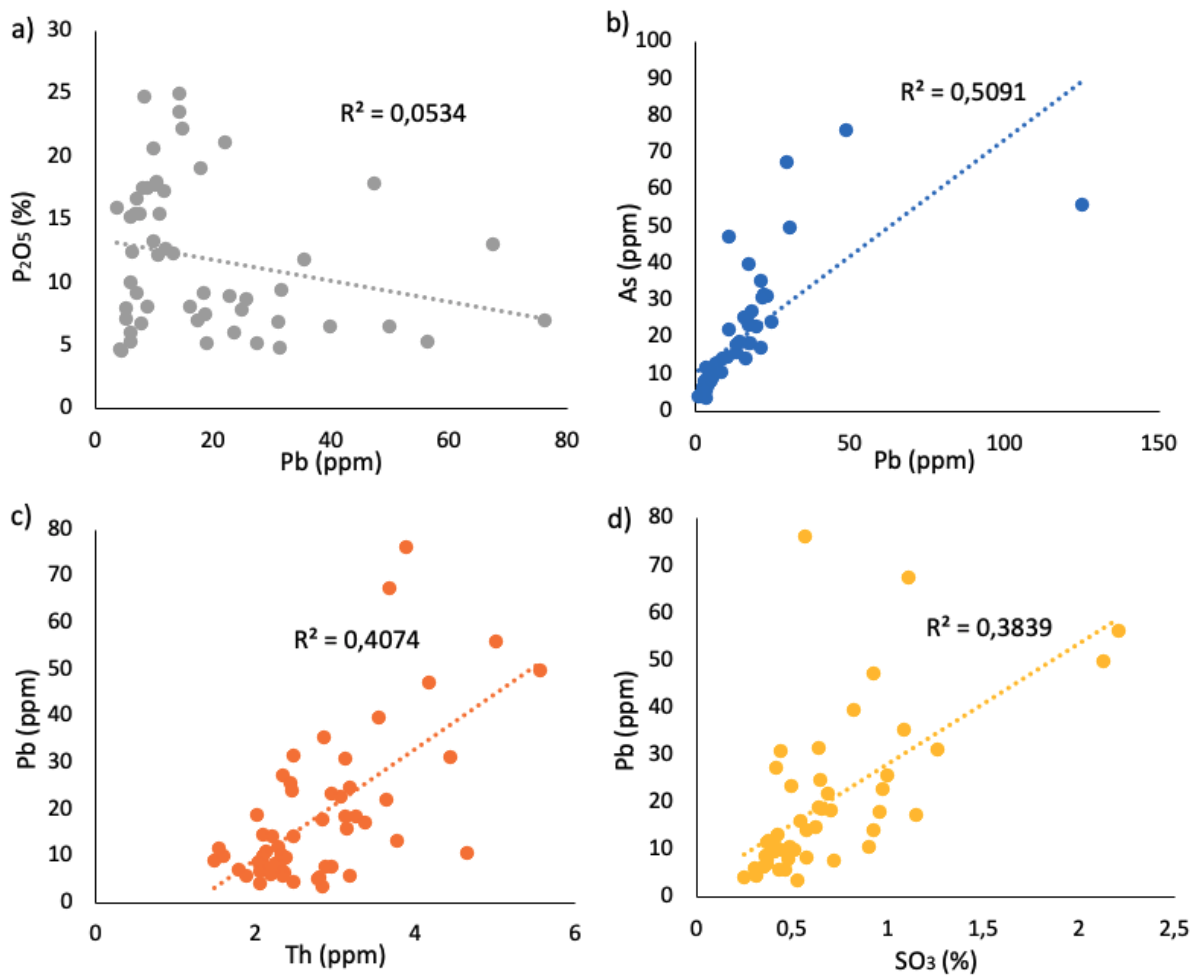
Joonis 15. Arseni jaotus uuringualas As/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

Joonisel 15 on kujutatud As/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtuste jaotus uuringualas, kus on esindatud valdavalt madalad väärtused (<0,5–9), seega pole As P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes väga tugevalt rikastunud. As/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte variatsioon (<0,5–23) viitab sarnaselt teiste jälgelementidega As sisalduse varieeruvusele uuringualas. Kuna As pole uuringutulemuste järgi fosfaatse faasiga tugevalt seotud, on selle levik tingitud tõenäoliselt teiste mineraalide (nt püriidi) levikust uuringualas.

#### 4.2.6. Plii

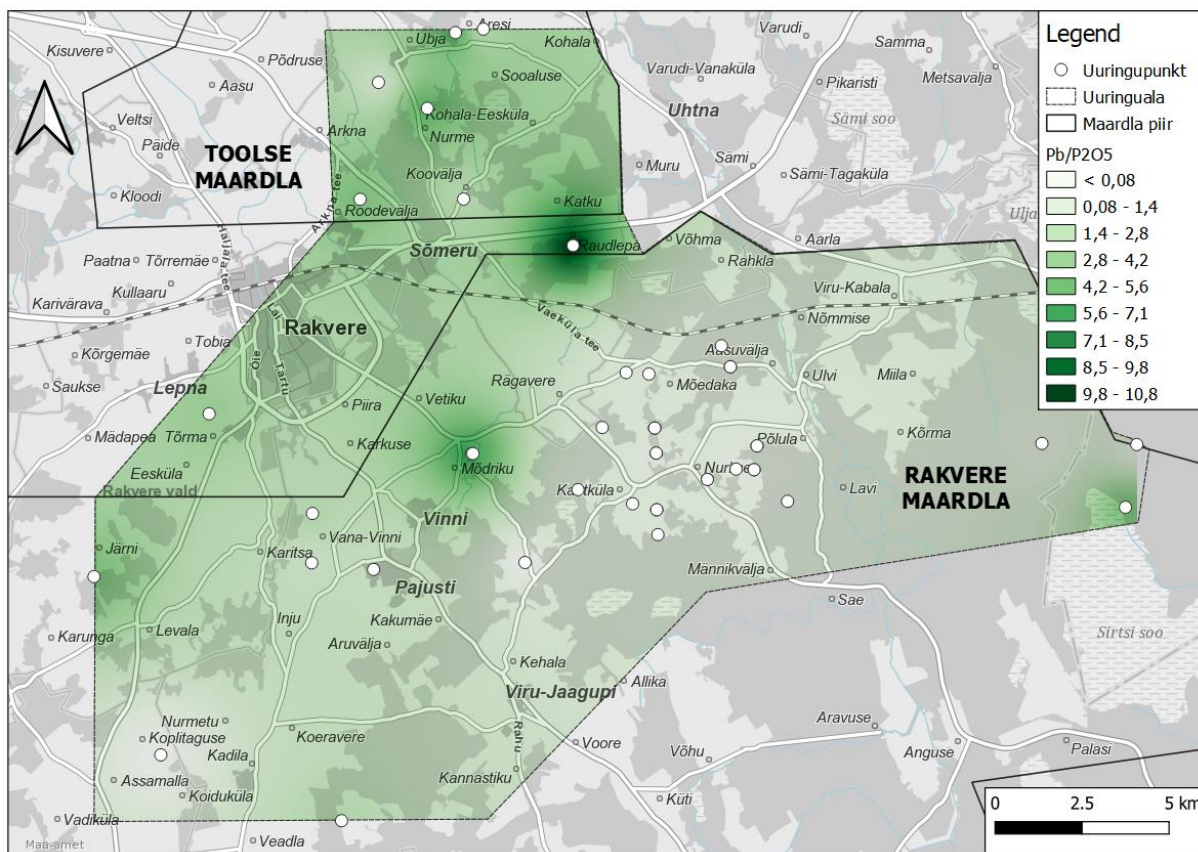
Pb sisaldus Eesti fosforiidimaagis on 3,62–76,18 ppm ja keskmiselt 18,67 ppm (tabel 2). Varasemate uurimuste järgi on Eesti karbifosforiidi Pb sisaldus 7,3–61 ppm (Veiderma & Viisimaa, 1990) ja 9–23 ppm (Soesoo et al., 2020), mis sarnaneb uuritud karbifosforiidis mõõdetud tulemustega. Eesti fosforiidimaagi keskmine Pb sisaldus jääb ka maailma keskmise Pb sisaldusega samasse vahemikku 3–44,5 ppm (Aydin et al., 2010), kuid kohati esineb ka kõrgemaid väärtusi. Kontsentraadis on Pb sisaldus 3,75–163,19 ppm (keskmiselt 38,01 ppm) ja šlammis 3,88–142,87 ppm (keskmiselt 28,11 ppm).





Joonis 16. Korrelatsioon a) Pb ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; b) Pb ja As; c) Pb ja Th; d) Pb ja SO<sub>3</sub> vahel

Pb on fosforiidis tõenäoliselt seotud püriidiga, kuna esineb korrelatsioon SO<sub>3</sub> ja arseeniga. Korrelatsioon esineb ka Pb ja Th vahel (joonis 16). Pb ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vahel korrelatsioon puudub ning ka teiste elementidega ei esine Pb selget korrelatsiooni.



Joonis 17. Plii jaotus uuringualas Pb/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

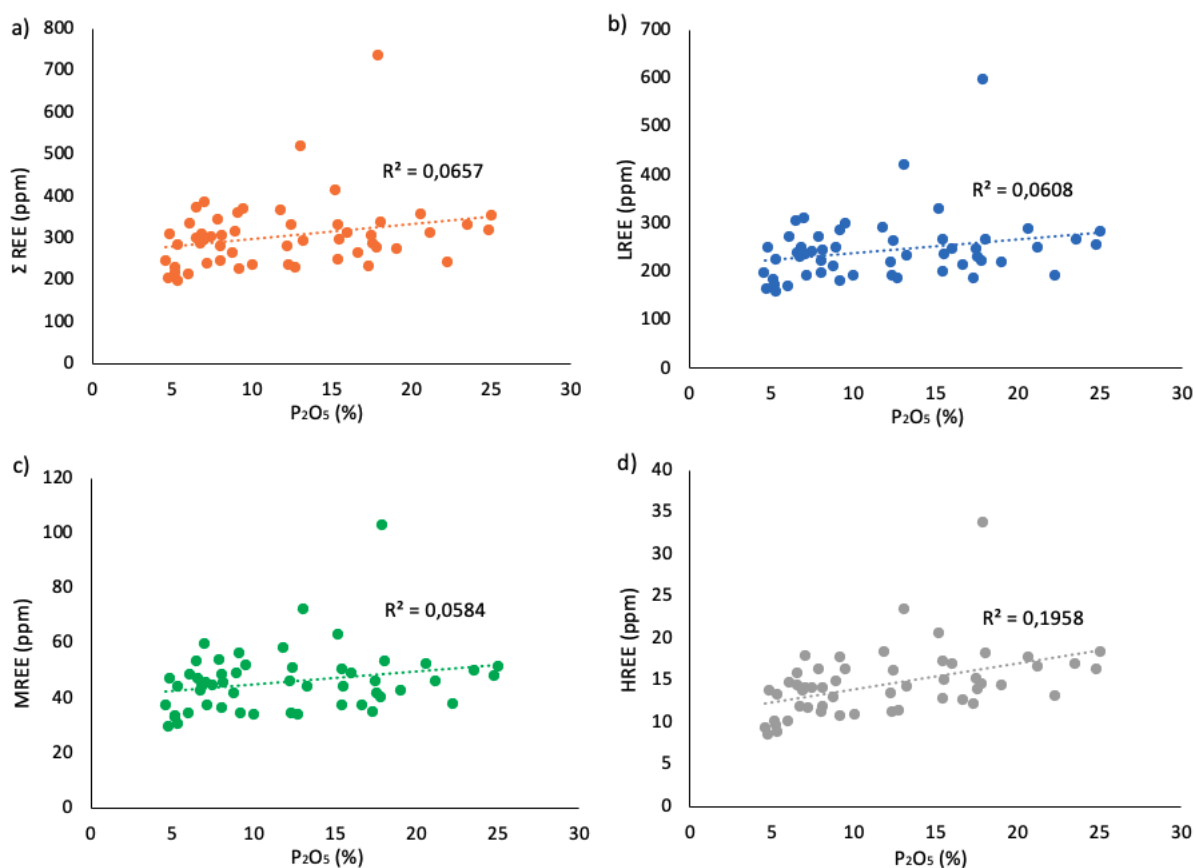
Joonisel 17 on kujutatud Pb/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtuste jaotus uuringualas. Pb on küll P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes kohati rikastunud, kuid selget piirkondlikku seaduspärasust ei esine. Pb/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtuste variatsioon (<0,08–10,8) viitab sarnaselt teiste elementidega Pb sisalduse varieeruvusele uuringualas.

#### 4.2.7. Haruldased muldmetallid

Tabel 3. REE kontsentratsioonid eri fraktsioonides

	Keskmise sisaldus (ppm)		
	Maak	Kontsentraat	Šlamm
La	51,13	116,78	93,64
Ce	124,48	258,00	204,90
Pr	13,39	32,71	25,85
Nd	57,79	142,22	114,83
Sm	12,73	29,26	21,38
Eu	3,04	6,90	5,21
Gd	15,60	36,49	26,34
Tb	2,27	5,31	3,78
Dy	12,68	29,90	21,49
Ho	2,52	5,96	4,13
Er	6,71	15,96	11,01
Tm	0,79	1,85	1,26
Yb	4,22	9,96	6,73
Lu	0,55	1,28	0,87
LREE	246,79	549,70	439,22
MREE	46,30	107,85	78,20
HREE	14,72	35,01	24,00
$\Sigma$ REE	307,80	692,57	541,43
Y	89,84	235,77	164,31
Ce/Ce*	1,04		
Eu/Eu*	0,98		

REE sisaldus Eesti fosforiidimaagis on 196,3–735 ppm ja keskmiselt 307,8 ppm (tabel 3), millest LREE (La–Nd) moodustab 246,8 ppm, MREE (Sm–Dy) 46,3 ppm ja HREE (Ho–Lu) 14,7 ppm. Kontsentraadis on REE sisaldus 408,5–1282,73 ppm (keskmiselt 692,57 ppm) ja šlammis 235,66–1230,05 ppm (keskmiselt 541,43 ppm). Maailma keskmine REE sisaldus fosforiitides on 460 ppm (Jarvis et al., 1994; Wall, 2014), millest Eesti fosforiidimaagi sisaldused jäävad madalamaks, kuid kuna Eesti karbifosforiit on kergesti rikastatav (Raudsep, 1997), on võimalik REE sisaldusi oluliselt tõsta.

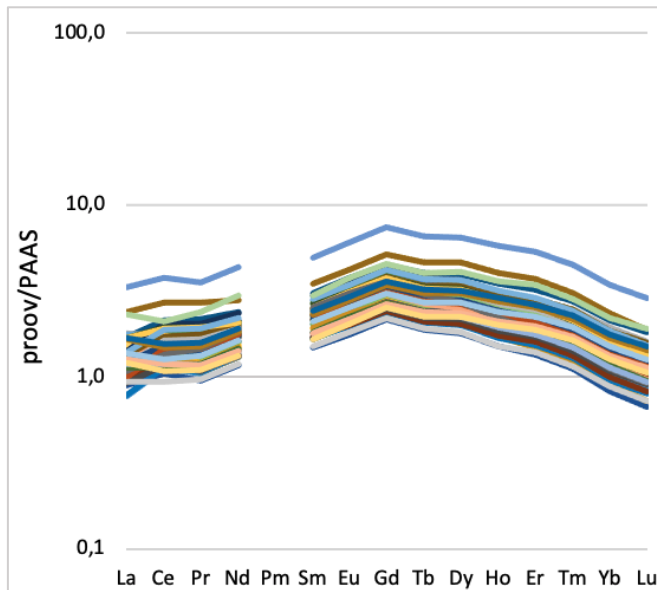


Joonis 18. Korrelatsioon a)  $\Sigma$ REE ja  $P_2O_5$ ; b) LREE ja  $P_2O_5$ ; c) MREE ja  $P_2O_5$ ; d) HREE ja  $P_2O_5$  vahel

Sarnase ioonraadiuse tõttu asendab REE<sup>3+</sup> apatiidi struktuuris Ca<sup>2+</sup> (Fleet & Pan, 1997) ning asendumine peaks olema kõige intensiivsem vahemikus Nd–Gd (Pan & Fleet, 2019). Siiski ei korreleeru REE sisaldused uuritud Eesti karbifosforiidis selgelt ei  $P_2O_5$ -ga ega ühegi teise elemendiga. Korrelatsioon  $P_2O_5$ -ga puudub ka REE erinevatel fraktsioonidel (LREE, MREE ja HREE; joonis 18).

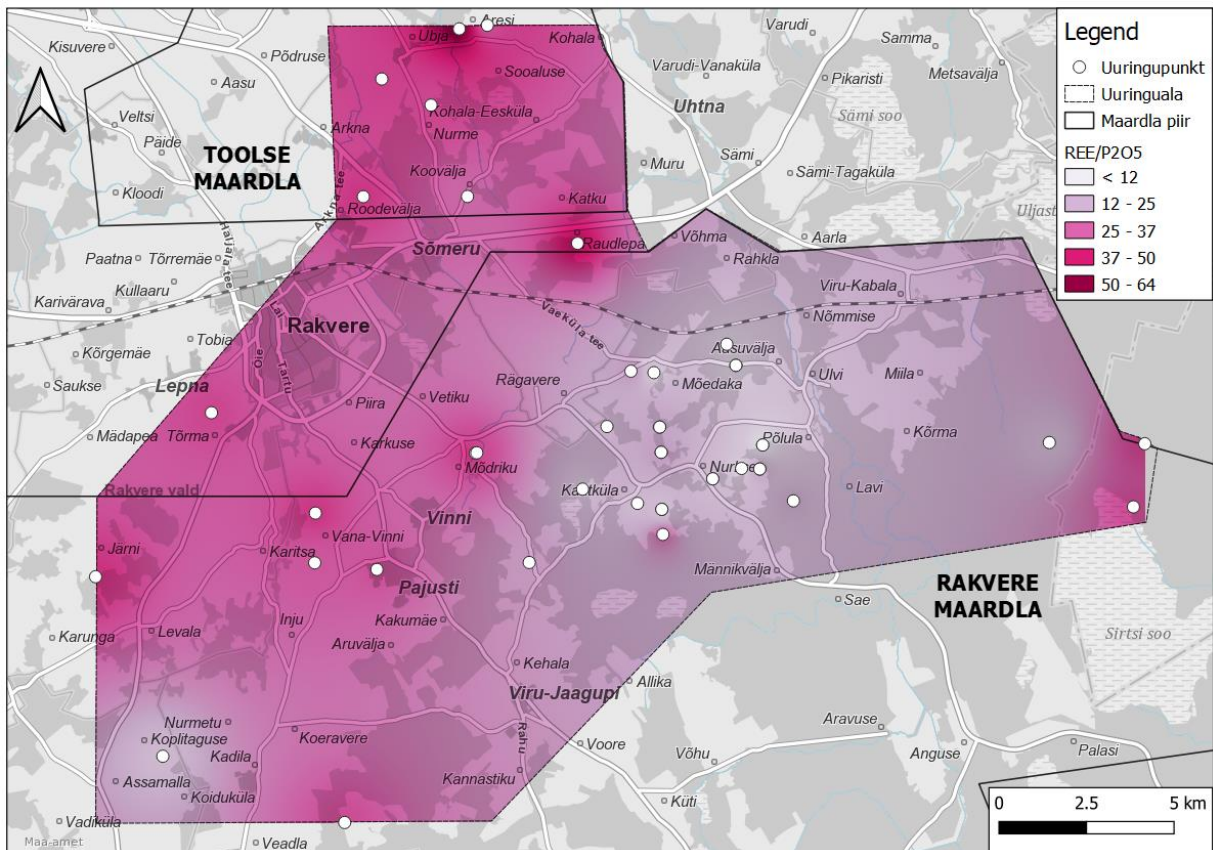
REE fraktsioneerumise hindamiseks normaliseeriti REE kontsentratsioonid keskmise Austraalia savikivimite standardi (*Post-Archean Australian Shale – PAAS*) järgi (Taylor & McLennan, 1985). Selleks jagati mõõdetud REE sisaldused PAASi väärtustega. Joonisel 19 on näha sageli settelistes fosforiidides esinev REE profiil, kus rikastunud on MREE (Sm–Dy) ning vaesustunud LREE (La–Nd) ja HREE (Ho–Lu) (Liu & Zhou, 2020; Xin et al., 2015). Varasemalt peeti sellist REE jaotust jäljeks varasest ookeanist, kuid uuemad uurimused seostavad seda pigem diageneesi käigus tekkinud muutustega (Liu & Zhou, 2020; Reynard et al., 1999; Xin et al., 2015) ning REE allikaks on merevee asemel tõenäoliselt diagenetiline

poorivesi (Stalder & Rozendaal, 2004). Sellist REE mustrit seostatakse ka fosfaatsest materjalist moodustunud brahhiopoodide kodadega (Shields & Stille, 2001), mis on üks peamisi koostisosi Eesti karbifosforiidis (Raudsep et al., 1993).



Joonis 19. PAAS-normaliseeritud REE jaotusmuster fosforiidimaagis

Ce anomaalia arvutati valemi  $Ce/Ce^* = 3C_{eN} / (2L_{aN} + Nd_N)$  ja Eu anomaalia valemi  $Eu/Eu^* = 2E_{uN} / (Sm_N + Gd_N)$  järgi, kus  $N$  viitab PAAS-normaliseeritud väärtusele (Xin et al., 2015). Kaasaegsetes merelistes fosfaatides esineb REE mustrites negatiivne Ce (Khan et al., 2016), kuid Ce anomaalia võib erinevate fosforiidide lõikes laialt varieeruda sõltuvalt setendi tekketingimustest ja hilisematest diagenetilistest protsessidest (Baioumy, 2011). Kui negatiivne Ce anomaalia peegeldab merevee koostist, millest apatiit settis, siis positiivne Ce anomaalia seostub suboksilise-anoksilise diagenetilise keskkonnaga (Baioumy, 2011). Uuritud Eesti karbifosforiidis valdavalt Ce anomaalia puudub või esineb nõrk positiivne Ce anomaalia (keskmiselt 1,04) ning vaid üksikutes proovides on näha negatiivne Ce anomaalia. Eu positiivset anomaaliat seostatakse hüdrotermaalsete fluidide (Bau et al., 2010; Slack et al., 2017) või tugevalt redutseerivate keskkonnatingimuste mõjuga settekeskkondades (Bau et al., 2010). Eu anomaaliat mõõdetud Eesti karbifosforiidi proovides ei esine (keskmine  $Eu/Eu^* = 0,98$ ), mis viitab tugevalt redutseeriva keskkonna ja/või hüdrotermaalse mõju puudumisele Eesti fosforiidis (Bau et al., 2010).



Joonis 20. REE jaotus uuringualas REE/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte järgi (aluskaart: Maa-amet, 2021)

Joonisel 20 on kujutatud REE/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte väärtuste jaotus uuringualas. REE/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhte varieeruvus (<math>< 12\text{--}64</math>) viitab ka REE sisalduste laiale variatsioonile (tabel 3) ning REE valdavalt ebahühtlasele rikastumisele P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhtes uuritud proovides. Siiski on märgatav tugevam rikastumine uuringuala lääne- ja põhjaosas võrreldes idaosaga. Sarnaselt teiste jälgelementidega on sisalduste varieerumine tõenäoliselt põhjustatud fosforiidi moodustumise ajal valitsenud tingimustest (Jarvis et al., 1994).

### 4.3. Eesti karbifosforiit võrrelduna maailmas kasutatavate fosforiididega

Eesti karbifosforiidi erilisust võrreldes teiste maailma fosforiididega on mainitud mitmetes varasemates uurimustes eelkõige madala Cd ja radioaktiivsete elementide sisalduse tõttu ning potentsiaalse toormena Sr ja REE tootmiseks (Kaljuvee et al., 2020; Tamm et al., 2021; Veiderma & Viisimaa, 1990). Võrdlus Eesti ja teiste riikide fosforiidide-fosfaatsete maakide potentsiaalselt toksiliste jälgelementide ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisalduste vahel on toodud tabelis 4.

Tabel 4. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) ja jälgelementide (ppm) sisalduse võrdlus Eesti ja maailma fosforiidides-fosfaatsetes maakides

Riik	Maardla	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As	Cd	U	Th	Sr	Pb	REE
Eesti	Rakvere/Toolse	9,76	13,1	0,04	18,2	2,8	1345	18,67	307,8
		6 - 20 <sup>[7]</sup>	1 <sup>[6]</sup>	< 5 <sup>[5,6]</sup>	13 - 47 <sup>[3]</sup>	5,4 <sup>[7]</sup>	380 - 3250 <sup>[3]</sup>	7,3-61 <sup>[6]</sup>	1000 - 2000 <sup>[7]</sup>
		9 - 15 <sup>[1,2]</sup>			10 - 70 <sup>[7]</sup>		2000 - 4000 <sup>[6]</sup>	20 - 180 <sup>[21]</sup>	1500 - 2500 <sup>[6]</sup>
Venemaa	Hibiini, Koola ps Kingisepp	39 <sup>[8,10]</sup> 6 - 7 <sup>[11]</sup>	10 <sup>[8]</sup>	1,25 <sup>[8]</sup>	1,8 <sup>[9]</sup>	22 <sup>[9]</sup>	38 520 <sup>[9]</sup>	33 <sup>[19]</sup>	8891 <sup>[9]</sup>
Soome	Siilinjärvi	38 - 42 <sup>[12]</sup>	3 <sup>[8]</sup>	< 2 <sup>[8]</sup>	37 <sup>[8]</sup>			4 <sup>[19]</sup>	500 - 1600 <sup>[12]</sup>
Maroko	Boucraa Khouribga Yousoufia	32,6 <sup>[8]</sup>	7 - 11 <sup>[15]</sup>	38 <sup>[28]</sup>	104 - 152 <sup>[15]</sup>	2-3 <sup>[15]</sup>	1046 - 1177 <sup>[15]</sup>	7,5 <sup>[28]</sup>	
		31,2 <sup>[8]</sup>	13,4 <sup>[8]</sup>	15 <sup>[8]</sup>	87,7 <sup>[8]</sup>	3-5 <sup>[15]</sup>	791 - 1076 <sup>[15]</sup>	10,3 <sup>[8]</sup>	
		10 <sup>[13]</sup>	9,2 <sup>[8]</sup>	29,2 <sup>[8]</sup>	97 <sup>[8]</sup>	2 <sup>[15]</sup>	1598 <sup>[15]</sup>	14 <sup>[8]</sup>	
Tuuesia	Gafsa	29,3 <sup>[8]</sup> 28 <sup>[19]</sup>	2 - 11 <sup>[13]</sup> 2 <sup>[15]</sup>	53 <sup>[13]</sup> 38 <sup>[28]</sup>	54 - 133 <sup>[13]</sup> 30 - 50 <sup>[8]</sup>	44 <sup>[13]</sup> 8 <sup>[15]</sup>	4100 <sup>[8]</sup> 1940 <sup>[15]</sup>	4 <sup>[8]</sup> 2 <sup>[28]</sup>	527 - 612 <sup>[13]</sup>
Namiibia		33 <sup>[16]</sup>	10 - 18 <sup>[20]</sup>	35 <sup>[24]</sup>	50 - 70 <sup>[19]</sup>	70 <sup>[16]</sup>	2350 <sup>[16]</sup>		933 <sup>[25]</sup>
Iisrael	Arad	32,4 <sup>[8]</sup>	5,5 <sup>[8]</sup>	14,3 <sup>[8]</sup>	150 <sup>[8]</sup>		1900 <sup>[8]</sup>	2 <sup>[8]</sup>	
		33 <sup>[8]</sup>	6,4 <sup>[15]</sup>	12,3 <sup>[15]</sup>	120 - 125 <sup>[8]</sup>		3123 <sup>[15]</sup>	4,9 <sup>[15]</sup>	17 - 186 <sup>[14]</sup>
USA	Phosphoria Lee Creek Mine, Põhja-Carolina Bone Valley, Florida	23-37 <sup>[19]</sup>	40 <sup>[15]</sup>	40 <sup>[15]</sup>	90 <sup>[15]</sup>	7 <sup>[15]</sup>	1000 <sup>[15]</sup>	10 <sup>[15]</sup>	
			13 <sup>[15]</sup>	39 <sup>[15]</sup>	66 <sup>[15]</sup>	5 <sup>[15]</sup>	2301 <sup>[15]</sup>	3 <sup>[15]</sup>	
		33 <sup>[19]</sup>	12 <sup>[15]</sup>	16 <sup>[28]</sup>	140 <sup>[8]</sup>	6 <sup>[15]</sup>	1400 <sup>[15]</sup>	55 <sup>[15]</sup>	600 <sup>[29]</sup>
Hiina	Gezhongwu, Nanhua Meishucun, Nanhua	0,2 - 33 <sup>[22]</sup>	7 - 10 <sup>[23]</sup>	0,1 - 0,6 <sup>[23]</sup>	3,5 <sup>[23]</sup>	1,7 <sup>[23]</sup>	357 - 530 <sup>[23]</sup>	342-691 <sup>[23]</sup>	
			7,5 - 8 <sup>[23]</sup>	0,1 - 0,4 <sup>[23]</sup>	12 - 17 <sup>[23]</sup>	<1 <sup>[23]</sup>	559 - 708 <sup>[23]</sup>	10 - 412 <sup>[23]</sup>	73 - 710 <sup>[17]</sup>
Maailma keskmine			0,4 - 188 <sup>[27]</sup>	18 <sup>[18]</sup>	120 <sup>[4]</sup>	6,5 <sup>[4]</sup>	750 <sup>[14]</sup>	3 - 44,5 <sup>[27]</sup>	460 <sup>[14]</sup>

[1] (Koch, 1958), [2] (Kaljuvee et al., 2020), [3] (Raudsep et al., 1993), [4] (Ghadeer et al., 2019), [5] (Tamm et al., 2021), [6] (Veiderma & Viisimaa, 1990), [7] (Soesoo et al., 2020), [8] (Sattouf, 2007), [9] (Kogarko, 2018), [10] (Tacker, 2004), [11] (Ilyin & Heinsalu, 1990), [12] (Decrée et al., 2020), [13] (Silva et al., 2010), [14] (Jarvis et al., 1994), [15] (Bech et al., 2010), [16] (Bremner, 1980), [17] (Shields & Stille, 2001), [18] (Nathan et al., 1996), [19] (Baturin & Kochenov, 2001), [20] (Baturin, 2008), [21] (Tamm & Soesoo, 2019), [22] (Fan et al., 2016), [23] (Liu & Zhou, 2020), [24] (Baturin, 2006), [25] (Baturin, 2012), [26] (Mar & Okazaki, 2012), [27] (Aydin et al., 2010), [28] (McLaughlin et al., 1996). Tabelis toodud väärtused ei ole absoluutsed ega sisalda andmeid iga riigi kõikidest fosforiidileiukohtadest.

Eesti karbifosforiit on sarnane samade settekihtide Venemaale ulatuvas vööndis asuva Kingiseppa maardla koostisega, kus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja toksiliste jälgelementide sisaldused on Eesti fosforiidiga samas suurusjärgus. Kingiseppa fosforiidimaak sisaldab 6–7% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ilyin & Heinsalu, 1990) ja Cd ning radioaktiivsete elementide sisaldus on sarnaselt Eesti fosforiidiga madal (Veiderma & Viisimaa, 1990). Üldiselt jäävad kogu Balti regiooni fosforiidi Cd, U ja Th sisaldused oluliselt madalamaks mitmetest peamiste fosforiiditootjate (nt Maroko) fosforiidist (Veiderma & Viisimaa, 1990).

Kuigi Venemaa lääneosas asuva Koola poolsaare fosforiidivarud on magmalise tekkega (Kogarko, 1987), on selle Cd ja U sisaldus sarnane Eesti fosforiidiga, vaid Th sisaldus on oluliselt kõrgem (22 ppm; Kogarko, 2018; Veiderma & Viisimaa, 1990). Olenevalt piirkonnast

võib leiduda väga kõrgeid REE (8891 ppm) ja Sr (38 520 ppm) kontsentratsioone (Kogarko, 2018). As sisaldus (10 ppm; Sattouf, 2007) sarnaneb Eesti fosforiidiga (13 ppm). Koola apatiit on sarnane Soomes asuva Siilinjärve karbonatiidis leiduva apatiidiga (Decrée et al., 2020; Tacker, 2004). REE sisaldus on Siilinjärve fosforiidimaagis 500–1600 ppm (Decrée et al., 2020) ning U sisaldus 37 ppm. Cd sisaldus on sarnaselt Eesti fosforiidiga väga madal, As sisaldus on Eesti fosforiidist väiksem (Sattouf, 2007). Pb sisaldus Siilinjärve apatiidis on vaid 4 ppm (Baturin & Kochenov, 2001), kuid Koola apatiidi Pb sisaldus (33 ppm; Baturin & Kochenov, 2001) on samas vahemikus Eesti fosforiidi Pb sisaldusega.

Maroko fosforiiti iseloomustab kõrge Cd (3–165 ppm) ja U (151 ppm) sisaldus (Silva et al., 2010), mistõttu on sageli ka sellest toodetud materjal (nt fosforvæetised) toksiline (Kiperman, 2001). Kõrge on samuti Põhja-Aafrikas asuva Tuneesia fosforiidi Cd (53 ppm), U (54–133 ppm) ja Th (44 ppm) sisaldus (Silva et al., 2010). Sr sisaldused on Marokos (1331 ppm; Silva et al., 2010) ja Tuneesias (4100 ppm; Sattouf, 2007) sarnaselt Eestiga kõrged või veelgi kõrgemad. Ka Edela-Aafrikas asuvas Namiibia fosforiidis on väga kõrge Sr sisaldus (2350 ppm; Bremner, 1980), sarnaselt Maroko ja Tuneesiaga on kõrge Cd sisaldus (35 ppm; Baturin, 2006). U (50–70 ppm; Baturin & Kochenov, 2001) ja Th (70 ppm; Bremner, 1980) sisaldus on Eestiga võrreldes oluliselt kõrgem. Kõigis nimetatud Aafrika riikides on sarnased As sisaldused Eesti fosforiidiga (Baturin, 2008; Silva et al., 2010), Pb sisaldused varieeruvad sõltuvalt maardlast (McLaughlin et al., 1996; Sattouf, 2007; Veiderma & Viisimaa, 1990), kuid on üldiselt Eesti fosforiidist madalamad.

USA Phosphoria kihistu fosforiidi As (40 ppm), Cd (40 ppm), Th (7 ppm) ja U (90 ppm) sisaldused (Bech et al., 2010) on Eesti fosforiidist märgatavalt kõrgemad, vaid Sr (1000 ppm) ja Pb (10 ppm) (Bech et al., 2010) jäävad madalamaks. Põhja-Carolina (Lee Creek Mine) fosforiidi toksiliste elementide sisaldused on Phosphoria fosforiidist madalamad, va Sr (2301 ppm; Bech et al., 2010), kuid on valdavalt siiski Eesti fosforiidist kõrgemad. Florida (Bone Valley) As (12 ppm) ja Sr (1400 ppm) sisaldused sarnanevad Eesti fosforiidiga, kuid teiste elementide sisaldus on Eesti fosforiidist oluliselt kõrgem (Bech et al., 2010).

Hiinas kaevandatava fosforiidi potentsiaalselt toksiliste elementide sisaldused on sarnases vahemikus Eesti fosforiidiga, vaid Sr sisaldus (559–708 ppm; Liu & Zhou, 2020) on Eestist märgatavalt madalam.



Võrreldes kõikides tabelis 4 nimetatud riikidega, on Eesti fosforiidi  $P_2O_5$  keskmiselt kaks kuni kolm korda madalam kui peamiste fosforiiditootjate maakides, samas on Eesti fosforiidile iseloomulik kerge rikastuvus, mis võimaldab  $P_2O_5$  sisaldust oluliselt tõsta. Uuritud Eesti karbifosforiidi keskmine REE sisaldus (307,8 ppm) on võrreldes peamiste fosfaatsete kivimite leiukohtadega madalam – nt Maroko (900 ppm; Tamm & Soesoo, 2019); Namiibia (933 ppm; Baturin, 2012); Florida, USA (600 ppm; Tamm & Soesoo, 2019); Nanhua, Hiina (kuni 710 ppm; Shields & Stille, 2001), kuigi varasemad uurimused (Raudsep et al., 1993; Soesoo et al., 2020; Veiderma & Viisimaa, 1990) on rõhutanud Eesti fosforiidi potentsiaali REE allikana.

#### **4.4. Eesti fosforiidi potentsiaalne toksilisus**

Käesoleva töö tulemused kinnitavad varasemaid hinnanguid madala Cd, U ja Th sisalduse osas Eesti fosforiidis. Cd (0,04 ppm) ja Th (2,79 ppm) sisaldus on piisavalt madal, et olulist keskkonnaohtu see tõenäoliselt ei kujuta. Võrreldes maailma keskmisega (120 ppm) on ka Eesti fosforiidi U sisaldus (18,18 ppm) väga madal ja seega oleks selle kasutamine tunduvalt ohutum kui peamiste fosforiiditootjate (nt Maroko) materjal, mis sisaldab kohati väga kõrges kontsentratsioonis uraani (Silva et al., 2010) ja kaadmiumit (McLaughlin et al., 1996). Kuna toksilised ja radioaktiivsed elemendid, eriti Cd, jäävad sageli fosforiidist valmistatavasse tootesse alles (Jarvis et al., 1994; Ridder et al., 2012), on Eesti karbifosforiit potentsiaalne madala toksilisusega toore maailmaturul.

Samas on Eesti fosforiidis kõrge Sr sisaldus (keskmiselt 1345,09 ppm, maailma keskmine 750 ppm), mis võib väetiste kaudu kanduda taimedesse ja ka toidulauale. Sr asendab kergelt kaltsiumit ning võib seetõttu organismis põhjustada Ca puudusest tingitud terviseprobleeme (Pathak & Gupta, 2020), seega võib see kujuneda Eesti fosforiidi kasutamisel keskkonna- ja terviseohutuse mõttes üheks kitsaskohaks. Teisalt võiks Eesti fosforiit olla sobiv toore Sr tootmiseks, kuna rikastamise käigus on võimalik saavutada väga kõrgeid Sr sisaldusi (~3100 ppm) (Tamm et al., 2021).

As sisaldus (13,7 ppm) Eesti fosforiidis ei erine märkimisväärselt As sisaldusest muu maailma fosforiitides (0,4–188 ppm), seega ei kujuta see teiste fosforiitidega võrreldes tõenäoliselt keskmisest suuremat ohtu. Sellegipoolest peaks fosforiidi töötlemise korral As sisaldusele tähelepanu pöörama, kuna see võib jääda alles väetistesse ja kanduda edasi nii pinnasesse kui põhjavette (Smedley & Kinniburgh, 2013; Thornton, 1996).

Pb sisaldus (18,67 ppm) Eesti fosforiidis on samas vahemikus valdavalt mujal maailmas esinevate Pb sisaldustega (3–44,5 ppm) ning sarnaselt arseeniga ei ole keskkonnaoht tõenäoliselt muu maailmaga võrreldes erinev. Kuna Pb on siiski üks toksilisemaid elemente fosforiidis (Aydin et al., 2010; Reta et al., 2018), mis jääb alles väetistesse ja akumulereub pinnases (Galhardi et al., 2020; Maroulis et al., 2007), tuleks fosforiidi kaevandamise ja töötlemise korral sellele tähelepanu pöörata.

REE sisaldus (307,8 ppm) Eesti fosforiidis on madalam maailma keskmisest (460 ppm), seega ei kujuta see ilmselt suuremat keskkonnaohtu kui keskmine fosforiidimaardla, eriti kuna REE biotoksilisust seostatakse vaid väga kõrgete kontsentratsioonidega (Tyler, 2004). Samas viitavad mõned uurimused käesoleva töö tulemustest tunduvalt kõrgemale REE sisaldusele Eesti fosforiidis (1000–2000 ppm, Soesoo et al., 2020; 1500–2500 ppm, Veiderma & Viisimaa, 1990), seega tuleks REE võimalikku keskkonnaohtu lähemalt uurida. Fosforiidi kaevandamise ja töötlemise korral tuleks tähelepanu pöörata ka võimalikule lokaalsele reostusele, mida REED võivad põhjustada (Tyler, 2004).

## Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti Eesti karbifosforiidis sisalduvaid potentsiaalselt toksilisi ja radioaktiivseid jälgelemente (U, Th, Sr, Pb, As, Cd, REE), muuhulgas hinnati ka põhioksiidide sisaldust. Eesti karbifosforiidi keemilise koostise määramiseks analüüsiti 54 arhiiviproovi kolme fraktsiooni – fosforiidimaak, kontsentraat ja šlamm, kasutades XRF ja ICP-MS meetodeid. Uuritavad proovid on kogutud Rakvere ja Toolse fosforiidimaardlates paiknevatest fosforiidipuuraukudest.

Uurimuse tulemuste järgi on Eesti karbifosforiidis madal Cd, U ja Th sisaldus ning peamiste fosforiidimaardlatega sarnane As ja Pb sisaldus, mistõttu oleks Eesti fosforiit potentsiaalne toore madala toksilisusega fosforväärtiste tootmiseks.  $P_2O_5$  ja REE sisaldus on Eesti karbifosforiidis madalam kui peamistes fosforiidi leiukohtades, kuid Eesti fosforiidi kerge rikastatavuse tõttu oleks võimalik nende elementide sisaldust oluliselt tõsta. Lisaks on Eesti karbifosforiit ka potentsiaalne toore Sr tootmiseks.

Uuritud jälgelemendid on  $P_2O_5$  suhtes valdavalt ebahühtlaselt rikastunud ning nende jaotuses uuringualas ei esine selgeid seaduspärasusi, seega oleks vajalik koguda uutest puuraukudest täiendavat materjali ning teostada rohkem analüüse Eesti fosforiidi keemilise koostise hindamiseks.

## **Concentration and distribution of toxic trace elements in Estonian shelly phosphorite**

The aim of this study was to evaluate the concentration of toxic and radioactive trace elements (U, Th, Sr, Pb, As, Cd, REE) alongside major oxides of the Estonian shelly phosphorite. Three fractions – ore, concentrate and slime – of 54 archive samples were measured using XRF and ICP-MS methods. The samples were collected from phosphorite boreholes located in the Rakvere and Toolse phosphorite deposits.

Low Cd, U and Th concentrations were detected in the Estonian shelly phosphorite and the content of As and Pb is similar to major phosphorite deposits of the world. Therefore, Estonian phosphorite is a potential source material for non-toxic fertilizers. The concentration of  $P_2O_5$  and REE in the Estonian shelly phosphorite is lower than in the major phosphorite deposits of the world, but since Estonian phosphorite can be easily enriched, it is possible to increase the content of these elements significantly. Estonian phosphorite is also a potential source for Sr.

The measured trace elements are erratically enriched in relation to  $P_2O_5$  and clear distribution of those elements in the research area is not apparent. Therefore it would be necessary to collect more samples from new boreholes to carry out additional analyses to evaluate the chemical composition of the Estonian shelly phosphorite.

## Kasutatud kirjandus

- Abbas, G., Murtaza, B., Bibi, I., Shahid, M., Niazi, N. K., Khan, M. I., Amjad, M., Hussain, M., & Natasha. (2018). Arsenic uptake, toxicity, detoxification, and speciation in plants: Physiological, biochemical, and molecular aspects. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(1), 1–45. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010059>
- Abed, A. M., Sadaqah, R., & Kuisi, M. A. (2008). Uranium and potentially toxic metals during the mining, beneficiation, and processing of phosphorite and their effects on ground water in Jordan. *Mine Water and the Environment*, 27(3), 171–182. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0039-3>
- Abed, A. M., & Sadaqah, R. M. (2013). Enrichment of uranium in the uppermost Al-Hisa Phosphorite Formation, Eshidiyya basin, southern Jordan. *Journal of African Earth Sciences*, 77, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2012.09.009>
- Al-Hwaiti, M., Matheis, G., & Saffarini, G. (2005). Mobilization, redistribution and bioavailability of potentially toxic elements in Shidiya phosphorites, Southeast Jordan. *Environmental Geology*, 47(3), 431–444. <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1173-2>
- Altschuler, Z. S., Clarke, R. S., & Young, E. J. (1957). The Geochemistry of Uranium in Apatite and Phosphorite. *USGS Trace Elements Investigation Report 701*, 131.
- Andrès, Y., Thouand, G., Boualam, M., & Mergeay, M. (2000). Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54(2), 262–267. <https://doi.org/10.1007/s002530000368>
- Artyushkov, E. A., Lindström, M., & Popov, L. E. (2000). Relative sea-level changes in Baltoscandia in the Cambrian and early Ordovician: The predominance of tectonic factors and the absence of large scale eustatic fluctuations. *Tectonophysics*, 320(3–4), 375–407. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00038-X)
- Aydin, I., Aydin, F., Saydut, A., Bakirdere, E. G., & Hamamci, C. (2010). Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazidag, SE Anatolia, Turkey). *Microchemical Journal*, 96(2), 247–251. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.006>
- Baioumy, H. (2011). Rare earth elements and sulfur and strontium isotopes of upper Cretaceous phosphorites in Egypt. *Cretaceous Research*, 32(3), 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2011.01.008>

- Baioumy, Hassan. (2005). Preliminary data on cadmium and arsenic geochemistry for some phosphorites in Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 41(3), 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2005.03.002>
- Batapola, N., Dushyantha, N., Premasiri, H., Abeysinghe, A., Rohitha, L., Ratnayake, N., Dissanayake, D., Ilankoon, I., & Dharmaratne, P. (2020). A comparison of global rare earth element (REE) resources and their mineralogy with REE prospects in Sri Lanka. *Journal of Asian Earth Sciences*, 200(July), 104475. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2020.104475>
- Baturin, G. N. (2006). Cadmium and zinc in Namibian shelf phosphorites. *Doklady Earth Sciences*, 407(1), 330–334. <https://doi.org/10.1134/S1028334X06020401>
- Baturin, G. N. (2008). Arsenic, antimony and bismuth in oceanic phosphorites. *Doklady Earth Sciences*, 419(1), 266–269. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08020177>
- Baturin, G. N. (2012). Phosphorites of the Sea of Japan. *Oceanology*, 52(5), 666–676. <https://doi.org/10.1134/S0001437012050013>
- Baturin, G. N., & Ilyin, A. V. (2013). Comparative geochemistry of shell phosphorites and dictyonema shales of the Baltic. *Geochemistry International*, 51(1), 23–32. <https://doi.org/10.1134/S0016702913010023>
- Baturin, G. N., & Kochenov, A. V. (2001). Uranium in Phosphorites. *Lithology and Mineral Resources*, 36(4), 303–321. <https://doi.org/10.1134/S001670290701003X>
- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K., & Koschinsky, A. (2010). Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(3–4), 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.011>
- Bauert, H., & Soesoo, A. (2015). *Strategic raw materials of Estonia. Conference volume 2015; Rakvere, 16-17. Oct.* 13–19.
- Bech, J., Suarez, M., Reverter, F., Tume, P., Sánchez, P., Roca, N., & Lansac, A. (2010). Selenium and other trace element in phosphorites: A comparison between those of the Bayovar-Sechura and other provenances. *Journal of Geochemical Exploration*, 107(2), 146–160. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.04.002>
- Beljankina, N., Serdobova, L. (1986). *Eesti fosforiidide ja nende kattedivimite ainelise koostise ja metallisisalduse uurimine nende kompleksse kasutamise perspektiivsuse kindlaksmääramiseks (vene keeles)*. EGF:4224. <https://fond.egt.ee/fond/egf/4224>
- Bremner, J. M. (1980). Concretionary phosphorite from SW Africa. *Journal of the Geological Society*, 137(6), 773–786. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.137.6.0773>

- Carr, M. E. (2001). Estimation of potential productivity in Eastern Boundary Currents using remote sensing. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(1–3), 59–80. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00094-7)
- Chen, J., Yang, R., Wei, H., & Gao, J. (2013). Rare earth element geochemistry of Cambrian phosphorites from the Yangtze Region. *Journal of Rare Earths*, 31(1), 101–112. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60242-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60242-7)
- Compton, J. S., & Bergh, E. W. (2016). Phosphorite deposits on the Namibian shelf. *Marine Geology*, 380, 290–314. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2016.04.006>
- Cordell, D., Drangert, J. O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Dar, S. A., Khan, K. F., & Birch, W. D. (2017). Sedimentary: Phosphates. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.10509-3>
- Decrée, S., Savolainen, M., Mercadier, J., Debaille, V., Höhn, S., Frimmel, H., & Baele, J. M. (2020). Geochemical and spectroscopic investigation of apatite in the Siilinjärvi carbonatite complex: Keys to understanding apatite forming processes and assessing potential for rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 123(July), 104778. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104778>
- Detkovski, S., Pukkonen, E., Rühko, V., Petersell, V. (1987). *Eesti fosforiidide ja nende katte kivimite ainelise koostise ja metallide sisalduse otsinguline hinnang 1985.-1987.a (vene keeles)*. EGF:4262. <https://fond.egt.ee/fond/egf/4262>
- Dill, H. G., & Kantor, W. (1997). Depositional environment, geochemical facies and a tentative classification of selected types of phosphate occurrences. *Geol. Jb., D 105*, 3–42.
- Dill, H. G. (2011). A comparative study of uranium–thorium accumulation at the western edge of the Arabian Peninsula and mineral deposits worldwide. *Arabian Journal of Geosciences*, 4(1–2), 123–146. <https://doi.org/10.1007/s12517-009-0107-4>
- Doulgeridou, A., Amlund, H., Sloth, J. J., & Hansen, M. (2020). Review of Potentially Toxic Rare Earth Elements, Thallium and Tellurium in Plant-based Foods. *EFSA Journal*, 18(S1), 1–10. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.e181101>
- Emsbo, P., McLaughlin, P. I., Breit, G. N., du Bray, E. A., & Koenig, A. E. (2015). Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Research*, 27(2), 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2014.10.008>
- Fan, H., Wen, H., & Zhu, X. (2016). Marine redox conditions in the Early Cambrian ocean:

- Insights from the Lower Cambrian phosphorite deposits, South China. *Journal of Earth Science*, 27(2), 282–296. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0687-3>
- Fleet, M., & Pan, Y. (1997). Rare earth elements in apatite: Uptake from H<sub>2</sub>O-bearing phosphate-fluoride melts and the role of volatile components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(22), 4745–4760. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00292-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00292-5)
- Föllmi, K. B. (1996). The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, 40(1–2), 55–124. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6)
- Gaitan Vaz, G., Vijaykumar, P., & Rao, B. L. (1999). Phosphorite from the Continental Margin off Madras, bay of Bengal. *Marine Georesources and Geotechnology*, 17(1), 33–48. <https://doi.org/10.1080/106411999273990>
- Gál, P., Polgári, M., Józsa, S., Gyollai, I., Kovács, I., Szabó, M., & Fintor, K. (2020). Contribution to the origin of Mn-U-Be-HREE-enrichment in phosphorite, near Bükkszentkereszt, NE Hungary. *Ore Geology Reviews*, 125(July), 103665. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103665>
- Galhardi, J. A., de Mello, J. W. V., & Wilkinson, K. J. (2020). Bioaccumulation of potentially toxic elements from the soils surrounding a legacy uranium mine in Brazil. *Chemosphere*, 261, 127679. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127679>
- Ghadeer, A., Ibrahim, A., & Al-Masri, M. S. (2019). Geochemistry of uranium and thorium in phosphate deposits at the Syrian coastal area (Al-Haffah and Al-Qaradaha) and their environmental impacts. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(5), 1861–1873. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0221-x>
- Gnandi, K., Boroon, M., & Dimitri, D. (2009). Distribution, speciation, and extractability of cadmium in the sedimentary phosphorite of Hahotoé-Kpogamé (Southern Togo). *Aquatic Geochemistry*, 15(4), 485–495. <https://doi.org/10.1007/s10498-009-9062-7>
- Heinsalu, H., Viira, V., & Raudsep, R. (1994). Environmental conditions of shelly phosphorite accumulation in the Rakvere Phosphorite region, Northern Estonia. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Geology*, 43(3), 109–121.
- Hiller, N. (1993). A modern analogue for the Lower Ordovician Obolus conglomerate of Estonia. *Geological Magazine*, 130(2), 265–267. <https://doi.org/10.1017/S0016756800009912>
- IAEA(a). (2020). Geochemical and Mineralogical Characterization of Uranium and Thorium Deposits. *IAEA Tecdoc Series*, 1929, 187.



- IAEA(b). (2020). *World Uranium Geology , Exploration , Resources and Production*. 988. [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/WOR\\_URA\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/WOR_URA_web.pdf)
- IAEA. (2018). Geological Classification of Uranium Deposits and Description of Selected Examples. *Iaea-Tecdoc-1842*, 1–430.
- Ilyin, A. V., & Heinsalu, H. N. (1990). Early Ordovician shelly phosphorites of the Baltic Phosphate Basin. *Geological Society Special Publication*, 52(52), 253–259. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.052.01.18>
- Jarvis, I., Burnett, W. C., Nathan, Y., Almbaydin, F., Attia, A., Castro, L., Flicoteaux, R., Hilmy, M., Husain, V., Qutawnah, A., Serjani, A., & Zanin, Y. (1994). Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns. In *Eclogae Geologicae Helvetiae* (Vol. 87, Issue 3, pp. 643–700). <https://doi.org/10.5169/seals-167474>
- Kaljuvee, T., Tõnsuaadu, K., Traksmäa, R., Einard, M., Jefimova, J., & Petkova, V. (2020). Thermal behaviour of Estonian phosphorites from different deposits. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142(1), 437–449. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09056-0>
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., & Iwamori, H. (2011). Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, 4(8), 535–539. <https://doi.org/10.1038/ngeo1185>
- Khan, A., Bakar, N., Bakar, A., & Ashraf, M. (2017). Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(29), 22764–22789. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7427-1>
- Khan, S. A., Khan, K. F., & Dar, S. A. (2016). REE geochemistry of Early Cambrian phosphorites of Masrana and Kimoi blocks, Uttarakhand, India. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(6). <https://doi.org/10.1007/s12517-016-2477-8>
- Kiperman, Y. (2001). Geochemistry of Cadmium in Mesozoic Phosphorites of the East European Platform. *Lithology and Mineral Resources*, 36(6), 576–581. <https://doi.org/10.1023/A:1012588521267>
- Koch, R. (1958). Obolusfosforiidi koostisest ja omadustest. *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised*, VII(4), 313–329.
- Kochenov, A. V., & Baturin, G. N. (2002). The Paragenesis of Organic Matter, Phosphorus, and Uranium in Marine Sediments. *Lithology and Mineral Resources*, 37(2), 107–120. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1014816315203>
- Kogarko, L. (2018). Chemical composition and petrogenetic implications of apatite in the

- Khibiny apatite-nepheline deposits (Kola peninsula). *Minerals*, 8(11).  
<https://doi.org/10.3390/min8110532>
- Kogarko, L. N. (1987). Alkaline rocks of the eastern part of the Baltic Shield (Kola Peninsula). *Geological Society Special Publication*, 30(30), 531–544.  
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.030.01.26>
- Kolodny, Y., & Kaplan, I. R. (1970). Uranium isotopes in sea-floor phosphorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(1), 3–24. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90148-1)
- Koltun, P., & Tharumarajah, A. (2014). Life Cycle Impact of Rare Earth Elements. *ISRN Metallurgy*, 2014, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2014/907536>
- Li, S., Zhang, J., Wang, H., & Wang, C. (2019). Geochemical characteristics of dolomitic phosphorite containing rare earth elements and its weathered ore. *Minerals*, 9(7), 1–12.  
<https://doi.org/10.3390/min9070416>
- Litvinova, T. V. (2007). Composition, morphology, and origin of phosphate pellets: Evidence from phosphorites of the Lesser Karatau. *Lithology and Mineral Resources*, 42(4), 384–399. <https://doi.org/10.1134/S0024490207040050>
- Liu, Z., & Zhou, M. (2020). Early Cambrian ocean mixing recorded by phosphorite successions in the Nanhua Basin, South China. *Precambrian Research*, 349, 105414.  
<https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105414>
- Mar, S., & Okazaki, M. (2012). Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. *Microchemical Journal*, 104, 17–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.03.020>
- Maroulis, M., Economou, A., & Voulgaropoulos, A. (2007). Determination of Cd and Pb in phosphorites and phosphate fertilizers by means of a portable voltammetric analyzer based on “virtual instrumentation.” *Electroanalysis*, 19(19–20), 2149–2154.  
<https://doi.org/10.1002/elan.200703906>
- Matiolo, E., Couto, H. J. B., De Lira Teixeira, M. F., De Almeida, R. N., & De Freitas, A. S. (2019). A comparative study of different column sizes for ultrafine apatite flotation. *Beneficiation of Phosphates: Sustainability, Critical Materials, Smart Processes*, 200–209.
- McClellan, G. H., & Van Kauwenbergh, S. J. (1990). Mineralogy of sedimentary apatites. *Geological Society Special Publication*, 52(52), 23–31.  
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.052.01.03>
- McDowell, R. W., Catto, W., & Orchiston, T. (2015). Can the application of rare earth elements improve yield and decrease the uptake of cadmium in ryegrass-dominated pastures? *Soil*

- Research*, 53(7), 826–834. <https://doi.org/10.1071/SR15073>
- McKelvey, V. E. (1967). Phosphate deposits. *Geological Survey Bulletin 1252-D*. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(10\)90778-3](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(10)90778-3)
- McLaughlin, M. J., Tiller, K. G., Naidu, R., & Stevens, D. P. (1996). Review: The behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers. *Australian Journal of Soil Research*, 34(1), 1–54. <https://doi.org/10.1071/SR9960001>
- Migdisov, A., Williams-Jones, A. E., Brugger, J., & Caporuscio, F. A. (2016). Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 439, 13–42. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.005>
- Nathan, Y. (1984). The mineralogy and geochemistry of phosphorites. *Phosphate Minerals*, 275–291. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-61736-2\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61736-2_8)
- Nathan, Y., Benalioulhaj, N., Prévôt, L., & Lucas, J. (1996). The geochemistry of cadmium in the phosphate-rich and organic-rich sediments of the Oulad-Abdoun and Timahdit basins (Morocco). *Journal of African Earth Sciences*, 22(1), 17–27. [https://doi.org/10.1016/0899-5362\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0899-5362(95)00124-7)
- NEA, & IAEA. (2020). Uranium 2020: Resources, Production and Demand. *NEA and IAEA Joint Report, 7551(OECD)*.
- Nziguheba, G., & Smolders, E. (2008). Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of the Total Environment*, 390(1), 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.031>
- Pan, Y., & Fleet, M. E. (2019). Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*, 48, 13–50. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Pathak, P., & Gupta, D. K. (2020). Strontium contamination in the environment. *The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 88, pp. 1–250). Springer.
- Pirrus, E. (1999). Maavarade geoloogia. *Tallinna Tehnikaülikool. Mäeinstituut*, 28–34.
- Pors Nielsen, S. (2004). The biological role of strontium. *Bone*, 35(3), 583–588. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2004.04.026>
- Pufahl, P. K., & Groat, L. A. (2017). Sedimentary and igneous phosphate deposits: Formation and exploration: An invited paper. *Economic Geology*, 112(3), 483–516. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.3.483>
- Pufahl, P. K., & Hiatt, E. E. (2012). Oxygenation of the Earth’s atmosphere-ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. *Marine and Petroleum*

- Geology*, 32(1), 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.12.002>
- Raudsep, R. (1997). Phosphorite. A. Raukas & A. Teedumäe (Toim.), *Geology and Mineral Resources of Estonia*.
- Raudsep, R., Belkin, V., Vladimirova, O., Gashkov, A., Detkovski, S., Liivrand, H., Mardiste, A., Martin, T., Morozov, O., Pajupuu, A., Petersell, V., Popov, J. (1984). *Aruanne fosforiitide eeluuringu tulemustest Eesti NSV Rakvere maardla Lääne-Kabala osas 1982.-1984.a (vene keeles)*. EGF:4082. <https://fond.egt.ee/fond/egf/4082>
- Raudsep, R., Eskel, J., Liivrand, H., Mardiste, A., Dantschenko. (1981). *Aruanne fosforiitide detailotsingute tulemustest Rägavere ja Assamalla alal (vene keeles)*. EGF:3772. <https://fond.egt.ee/fond/egf/3772>
- Raudsep, R., Räägel, V., Savitskaja, L., Orru, M., & Kattai, V. (1993). *Eesti maapõuerikkusi*. Eesti Geoloogiakeskus.
- Reta, G., Dong, X., Li, Z., Su, B., Hu, X., Bo, H., Yu, D., Wan, H., Liu, J., Li, Y., Xu, G., Wang, K., & Xu, S. (2018). Environmental impact of phosphate mining and beneficiation: review. *International Journal of Hydrology*, 2(4), 424–431. <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00106>
- Reynard, B., Lecuyer, C., & Grandjean, P. (1999). Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155, 233–241.
- Ridder, M. De, Jong, S. De, Polchar, J., & Lingemann, S. (2012). *Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market: Robust Strategies in Times of Uncertainty*. The Hague Centre for Strategic Studies (HCSS).
- Sattouf, M. (2007). *Identifying the Origin of Rock Phosphates and Phosphorous Fertilisers Using Isotope Ratio Techniques and Heavy Metal Patterns*. Technischen Universität Carolo-Wilhelmina.
- Shields, G. A., & Stille, P. (2001). Diagenetic constraints on the use of the cerium anomaly as a palaeoredox indicator: REE and isotopic data from basal Cambrian phosphorites. *Chemical Geology*, 175, 29–48.
- Silva, E. F. da, Mlayah, A., Gomes, C., Noronha, F., Charef, A., Sequeira, C., Esteves, V., & Marques, A. R. F. (2010). Heavy elements in the phosphorite from Kalaat Khasba mine (North-Western Tunisia): Potential implications on the environment and human health. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1–3), 232–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.020>
- Slack, J. F., Falck, H., Kelley, K. D., & Xue, G. G. (2017). Geochemistry of host rocks in the

- Howards Pass district, Yukon-Northwest Territories, Canada: implications for sedimentary environments of Zn-Pb and phosphate mineralization. *Mineralium Deposita*, 52(4), 565–593. <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0680-x>
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2013). Arsenic in Groundwater and the Environment. *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5>
- Soesoo, A., Vind, J., & Hade, S. (2020). Uranium and thorium resources of Estonia. *Minerals*, 10(9), 1–25. <https://doi.org/10.3390/min10090798>
- Soudry, D., Ehrlich, S., Yoffe, O., & Nathan, Y. (2002). Uranium oxidation state and related variations in geochemistry of phosphorites from the Negev (southern Israel). *Chemical Geology*, 189(3–4), 213–230. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00144-4)
- Stalder, M., & Rozendaal, A. (2004). Apatite nodules as an indicator of depositional environment and ore genesis for the Mesoproterozoic Broken Hill- type Gamsberg Zn-Pb deposit, Namaqua Province, South Africa. *Mineralium Deposita*, 39(2), 189–203. <https://doi.org/10.1007/s00126-003-0394-8>
- Tacker, R. C. (2004). Hydroxyl ordering in igneous apatite. *American Mineralogist*, 89(10), 1411–1421. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1008>
- Tamm, K., Piir, I., Kuusik, R., & Tõnsuaadu, K. (2018). Benefication of Estonian phosphate ore by flotation. *Benefication of Phosphates VIII. ECI Symposium Series*, 1–2.
- Tamm, K., & Soesoo, A. (2019). Valorisation Technologies for Estonian Phosphate Rock – A Report on the Current Situation. *Geological Survey of Estonia*.
- Tamm, K., Zadeh, Z. A., Kuusik, R., Kallas, J., Yang, J., Tõnsuaadu, K., & Trikkel, A. (2021). Effect of flotation time and collector dosage on Estonian phosphorite beneficiation. *Minerals*, 11(2), 1–20. <https://doi.org/10.3390/min11020114>
- Taylor, S. & McLennan, S. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific.
- Thornton, I. (1996). Sources and pathways of arsenic in the geochemical environment: Health implications. *Geological Society Special Publication*, 113(113), 153–161. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.113.01.12>
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Baudin, F., & Riboulleau, A. (2012). Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation - Applications to Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology*, 324–325, 46–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.009>
- Tribovillard, Nicolas, Algeo, T. J., Lyons, T., & Riboulleau, A. (2006). Trace metals as

- paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1–2), 12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- Tulsidas, H., Gabriel, S., Kiegiel, K., & Haneklaus, N. (2019). Uranium resources in EU phosphate rock imports. *Resources Policy*, 61(February), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.02.012>
- Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems - A review. In *Plant and Soil* (Vol. 267, Issues 1–2, pp. 191–206). <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>
- U.S. Geological Survey. (2020). Mineral commodity summaries 2020. In *U.S Department Of The Interior, U.S Geological Survey* (Issue 703). <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
- Ulrich, A. E. (2019). Cadmium governance in Europe’s phosphate fertilizers: Not so fast? *Science of the Total Environment*, 650, 541–545. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.014>
- Ulrich, A. E., Schnug, E., Prasser, H. M., & Frossard, E. (2014). Uranium endowments in phosphate rock. *Science of the Total Environment*, 478, 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.069>
- Veiderma, M., & Viisimaa, L. (1990). Trace elements in phosphate rock and fertilizers. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Chemistry*, 39(1), 1–4.
- Wall, F. (2014). Rare Earth Elements. G. Gunn (Toim.), *Critical Metals Handbook* (pp. 312–339). [https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5\\_1348](https://doi.org/10.1007/978-3-662-44185-5_1348)
- Xin, H., Jiang, S. Y., Yang, J. H., Wu, H. P., & Pi, D. H. (2015). Rare earth element and Sr-Nd isotope geochemistry of phosphatic rocks in Neoproterozoic Ediacaran Doushantuo Formation in Zhangcunping section from western Hubei Province, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 440, 712–724. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.09.034>
- Zhegallo, E. A. (2016). On the biogenic origin of phosphorites. *Paleontological Journal*, 50(12), 1331–1338. <https://doi.org/10.1134/S0031030116120212>

## **Tänuavaldused**

Töö autor soovib tänada Päärn Paistet ja Jaan Aruvälja, kes olid suureks abiks proovide ettevalmistamisel ja analüüsimisel, ning Kalle Kirsimäed nõuannete eest. Aitäh ka kursusekaaslastele, kes olid emotsionaalseks toeks. Kõige suurem tänu kuulub juhendaja Kaarel Lumistele, kelle abita poleks see töö valminud.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Elina Kuusma,

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

### **Toksiliste jälgelementide sisaldus ja jaotumine Eesti karbifosforiidis,**

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 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **01.06.2023** 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.

*Elina Kuusma*  
**01.06.2021**