

## **Mehaaniliselt aktiveeritud Eesti glaukoniitliivakivi potentsiaal K-väetise toormena: K vabanemise optimeerimine laboriskaalal**

**Taust:** Eesti Geoloogiateenistus (EGT) viib perioodil 2023-2025 läbi fosforiidi ja kaasnevate ressursside uuringut, mille üheks eesmärgiks on hinnata kaasnevate maavarade väärimise potentsiaali. Eesti geoloogilisest ehitusest tulenevalt paiknevad fosforiidikihi kohal mitu erinevat kivimikeha, mis võiksid olla potentsiaalseks toormeks. Fosforiidi kohal levivad ehituslubjakivi, U- ja V-rikas graptoliitargiliit ning K-rikas glaukoniitliivakivi. Lähtudes printsibist, et Eesti maapõues levivate ressurssidega tuleb ümber käia säästlikult ja heaperemehelikult, tuleb Eesti fosforiiti ja selle kohal levivaid kivimikihte käsitleda kui ühte kompleksset maavara. Siiski on mitme kaasneva ressursi uuritus oluliselt madalamal tasemel võrreldes fosforiidiga.

Üheks väheuuritud potentsiaalseks ressursiks on Leetse kihistu glaukoniitliivakivi, mille kasulik komponent on rohke K- ja Fe-rikas savimineraal glaukoniit. Tulenevalt mineraali komplekssest struktuurist on glaukoniidi keemiline koostis tugevalt varieeruv ning K sisaldused võivad küündida kuni 7%-ni. Lisaks on glaukoniit suhteliselt vastuvõtlik diagenetilisele lagunemisele, mille tõttu on võimalik normaaltingimustel mineraali seotud K vabastada keskkonda.

Eesti glaukoniiti kui potentsiaalset tooret on ka varasemalt uuritud. Võimalikud kasutusala glaukoniidile on näiteks silikaattelliste värvipigmentide koostisosana või adsorbendina heitvee puhastites. Lisaks on uuritud glaukoniitliivakivi ka termoväetiste toorainena. Uuringute tulemused on näidanud et K vabanemine on kõige ulatuslikum ja efektiivsem glaukoniitliivakivi ja põlevkivituha segudes, mis on kaltsineeritud temperatuuril 1000 °C. Termoväetiste tootmine on aga energiakulukas, mistõttu ei ole glaukoniidi ekspuuteerimiseni jõutud. Alternatiivina on Brasiilias tegutseva ettevõtte Verde Agritech poolt väljatöötatud meetod – glaukoniidi mehhaaniline aktiveerimine. See meetod seisneb glaukoniidi pikaldases jahvatamises, mille abil muudetakse mineraalide struktuuri ning vähendatakse terasuursi. Mehhaanilise aktiveerimise tulemusel on võimalik K eraldumist suurendada 30 korda (Singla et al., 2020). Verde Agritech toodab eelkirjeldatud meetodil K-väetist Verde Super Greensand. EGT on 2023. aastal tellinud Maaelu Teadmuskeskusest uuringu, mille eesmärk on hinnata mehhaaniliselt aktiveeritud glaukoniidi taimekasvule. Antud uuringus kasutatud materjal töödeldi vastavalt Singla et al. (2020) poolt väljatoodud parameetritele. Eelpool mainitud uurimustöös kasutatud glaukoniit erineb oluliselt mineraloogilise ja keemilise koostise poolest Eesti glaukoniitliivakivist, mistõttu ei pruugi nende poolt väljatoodud tootmisprotsessid sobida Eesti toormele.

**Töö eesmärk:** Tellitava töö peamine eesmärk on leida optimaalne glaukoniidi mehhaanilise aktiveerimise skeem laboriskaalal. Töö eesmärkideks on (1) hinnata mehhaanilise aktiveerimise mõju glaukoniidi terade struktuurile (sh eripinnale), 2) määrata mehhaaniliselt aktiveeritud glaukoniidist vabaneva K kogus ning 3) analüüsida K vabanemise kineetikat.

**Töö sisu:** Tellitav töö koosneb kahest erinevast katsevariandist, mille käigus kasutatakse erinevat lähtematerjali:

1) Peenestatud (< 2 mm) Eesti glaukoniitliivakivi

2) Rikastatud glaukoniit, millest on eemaldatud kvarts, päevakivid jt terrigeensed faasid.

Proovide mehaaniliseks aktiveerimiseks kasutatakse kuulveskit koos teraskuulidega. Kuulveskite pöörlemiskiirus katsete ajal on ~ 400 pööret minutis ning teraskuulide ja proovi suhe 10:1. Mehaanilise aktiveerimise ajal peab kuulveski pöörlemissuunda muutma iga 5 min tagant. Mõlemat lähtematerjali aktiveeritakse mehhaaniliselt vastaval 15, 30, 60, 120, 180 ja 240 minutit. Kõikide mehhaaniliselt aktiveeritud proovidest määratakse terasuurused ning vesilahustuva K sisaldused tetrafenüülboraat-meetodil. Lähtematerjalidest määratakse põhikomponentide keemiline koostis. Lisaks uuritakse mehaanilise aktiveerimise mõju glaukoniiditerade morfoloogiale skaneeriv elektronmikroskoobi (SEM) meetodil, glaukoniidi eripinna muutlikust Brunauer-Emmet-Teller (BET) analüüsiga ja K-vabanemise kineetika leek-spektrofotomeetriga. BET analüüs ja leek-spektrofotomeetria analüüsid viiakse läbi peenestatud (<2 mm) Eesti glaukoniitliivakiviga. BET analüüsid teostatakse töötlemata, samuti 30, 120 ja 240 minutit mehaaniliselt aktiveeritud glaukoniitliivakivi proovidega. Leek-spektrofotomeetriga mõõdetakse kaht prooviseeriat: töötlemata ja 240 minutit mehaaniliselt aktiveeritud glaukoniitliivakivi. K sisaldused määratakse tetrafenüülboraat-meetodil leostatud proovidest MP-AES meetodil.

Töö tulemused vormistatakse aruandena ja antakse üle tellijale.

EGT annab töö teostajale kasutamiseks peenestatud (< 2 mm) Eesti glaukoniitliivakivi proovi (kogukaal ~5 kg).

EGT jagab töövõtjaga olemasolevaid andmeid (varasemad uuringud, keemiliste analüüside tulemused jms), mis on vajalikud töö teostamiseks.

Uuringu käigus tekkinud andmed avalikustatakse hiljemalt FIONA projekti lõpus (2025). Andmete avaldamine enne nende avalikustamist tellija poolt ainult tellija poolisel nõusolekul.

### **Kasutatud kirjandus**

Singla, R., Alex, T.C., Kumar, R., 2020. On mechanical activation of glauconite: Physicochemical changes, alterations in cation exchange capacity and mechanisms. Powder Technology 360, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.035>

### **Koostas:**

Lauri Joosu