

Kroodi oja proovide mineraloogiline ja keemiline analüüs

Meetodid

Tartu Ülikooli geoloogia osakonna Struktuur- ja Mikronanalüüsi laboris uuriti Kroodi oja (Maardu) piirkonnas proovitud setendite mineraalset ja keemilist koostist.

Keemiline koostis määrati röntgenfluoresentsanalüüsi (XRF) meetodil eelnevalt homogeniseeritud ja kaheastmeliselt kuni keskmise terasuuruseni $<10\text{ }\mu\text{m}$ wolframkarbiidist töökehadega kuulveskis jahvatatud materjalist. Jahvatatud pulber pressiti 40 mm läbimõõduga tablettideks survel 10–20 tonni ning röntgenfluoresentsanalüüs teostati Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas XRF spektromeetriga Rigaku Primus II fundamentaalparameetrite meetodil. Kuumutuskadu määrati eelnevalt kuivatatud proovil 2 tundi $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures.

Mineraalne koostis määrati röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) meetodil eelnevalt homogeniseeritud ja kaheastmeliselt kuni keskmise terasuuruseni $<10\text{ }\mu\text{m}$ wolframkarbiidist töökehadega kuulveskis jahvatatud materjalist, mida peenestati XRD preparaate valmistamiseks täiendavalt ahhaatuhmis keskmise terasuuruse $<5\text{ }\mu\text{m}$ saavutamiseks. Tasapinnalised proovitabletid analüüsiti Geoloogia osakonnas XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. “Kroodioja” ja “Allikalubja” proovideest tehti mineraalsed analüüsid kahest visuaalselt erinevast osast. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Rietveld analüüsil.

Täiendavalt uuriti proove skaneeriv-elektronmikroskoopiliselt (SEM) analüütilise elektronmikroskoobiga ZEISS EVO MA15.

Proovide koostis ja olemus

Uuritud proovide mineraalne koostis on näidatud tabelis 1 ja keemiline koostis tabelis 2.

“Kroodioja” ja “Kroodi_Pa18” proovid on nõrgalt kihilise ehitusega hallikasvioletsed teralised setendid, mis keemiliselt-mineraalselt koostiselt on kõrge Fe-oksiidide sisaldusega – Fe_2O_3 sisaldus on 50–65%. Mineraalselt on Fe-oksiid esindatud hematiidi ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 40–58% ja magemiidina ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 11–18%. Kvartsi sisaldus proovides on *ca* 27–28 % ning proovid sisaldavad päevakive (3–5%), kaltsiiti (1–4%), apatiiti (1–3%) ja kipsi (1–8%) ning “Kroodi_Pa18” proovis ka barüüti. Mõlemad proovid on kõrge Cu, Zn, As, Cd ja Pb sisaldusega (Tabel 2).

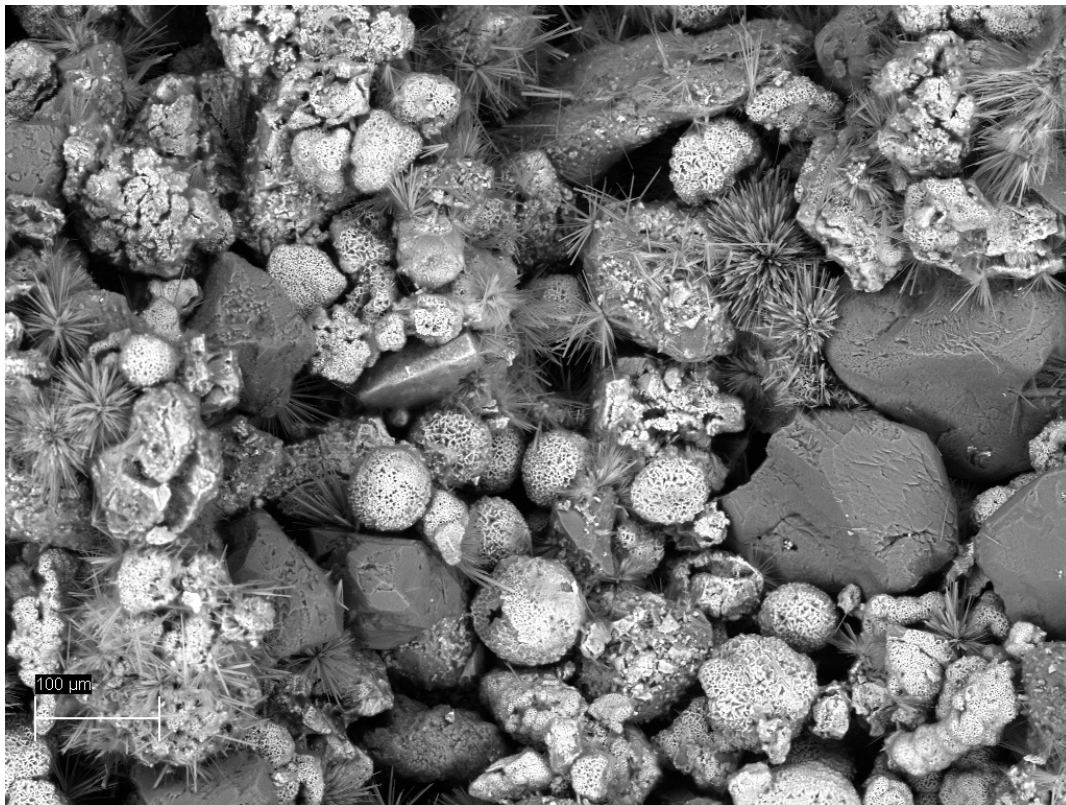
SEM uuring näitas, et mõlemad proovid koosnevad Fe_2O_3 koostisega sfäärilistest 20–100 μm läbimõõduga teradest ja ebakorrapärastest agregaatidest, milledest suur osa on ksenosfäärid (õõnsad) (Joonised 1, 2, 3). Maatriksi moodustab valdavalt peene-keskmiseteraline kvartslüüv ning radikaalkiirelised CaSO_4 koostisega (kipsi) agregaadid. Sfääriliste Fe-oksiidide kerad koosnevad libelistest hematiidi/magemiidi kristallitidest (Joonis 3). “Kroodi_Pa18” proovis on Fe-oksiidide agregaadid ebakorrapärasemad ja koos kvartsiga esineb karbifosforiidi detriiti (Joonised 4, 5).

Tabel 1. Uuritud proovide mineraalne koostis. Tr – jäljed <0.5%

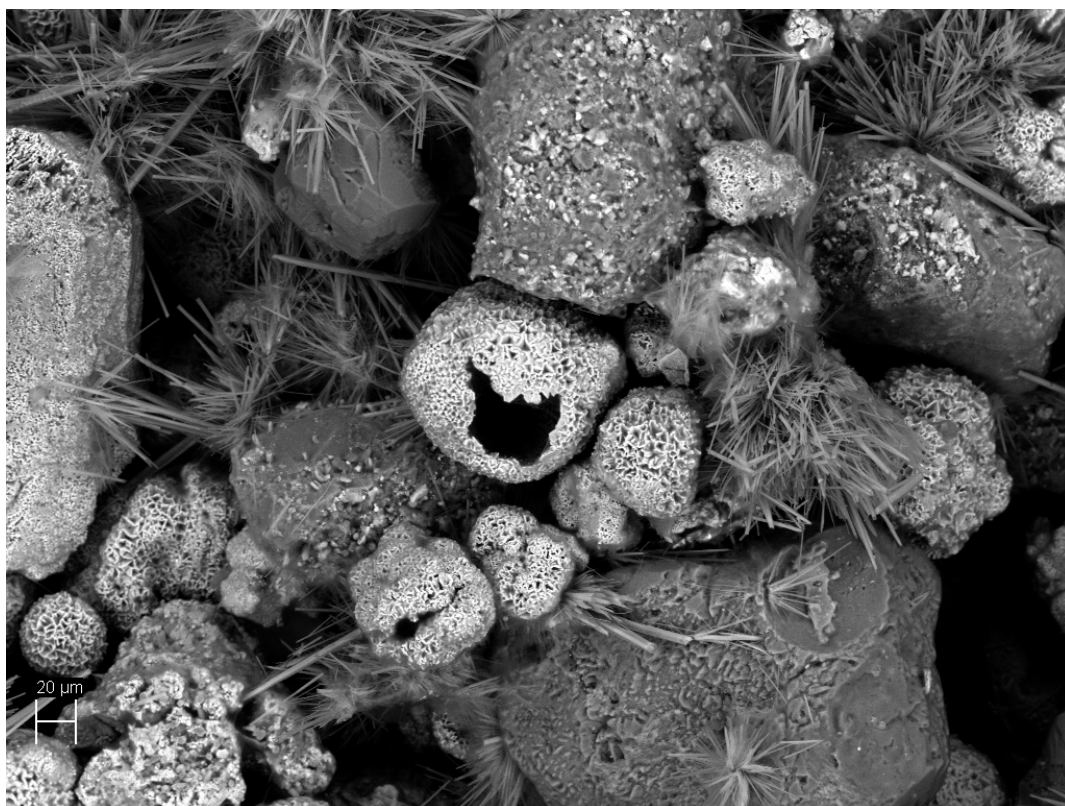
XRD, wt%	Kroodioja 1	Kroodioja 2	Kroodi_Pa18	Allikalubi 1	Allikalubi 2
Kvarts	27.8	27.2	20.2	14.3	6.8
K-päevakivi	2.6	1.4	0.8	0.8	
Plagioklass	2.8	1.2	0.9	Tr	
K-vilk	Tr	1.3	Tr		
Kaltsiit	1.3	3.8	Tr	12	5.2
Kips	0.7	8.5	1.5	2.2	3.2
Apatiit	2	1.2	3.4	1.8	4.2
Hematiit	45.1	38.7	58.1		
Maghemiit	17.7	15.4	11.2		
Barüüt			2.5		
Portlandiit				35	36.8
Thaumasiit				28	37.8
Brussiit				2.9	3.3

Tabel 2. Uuritud proovide keemiline koostis

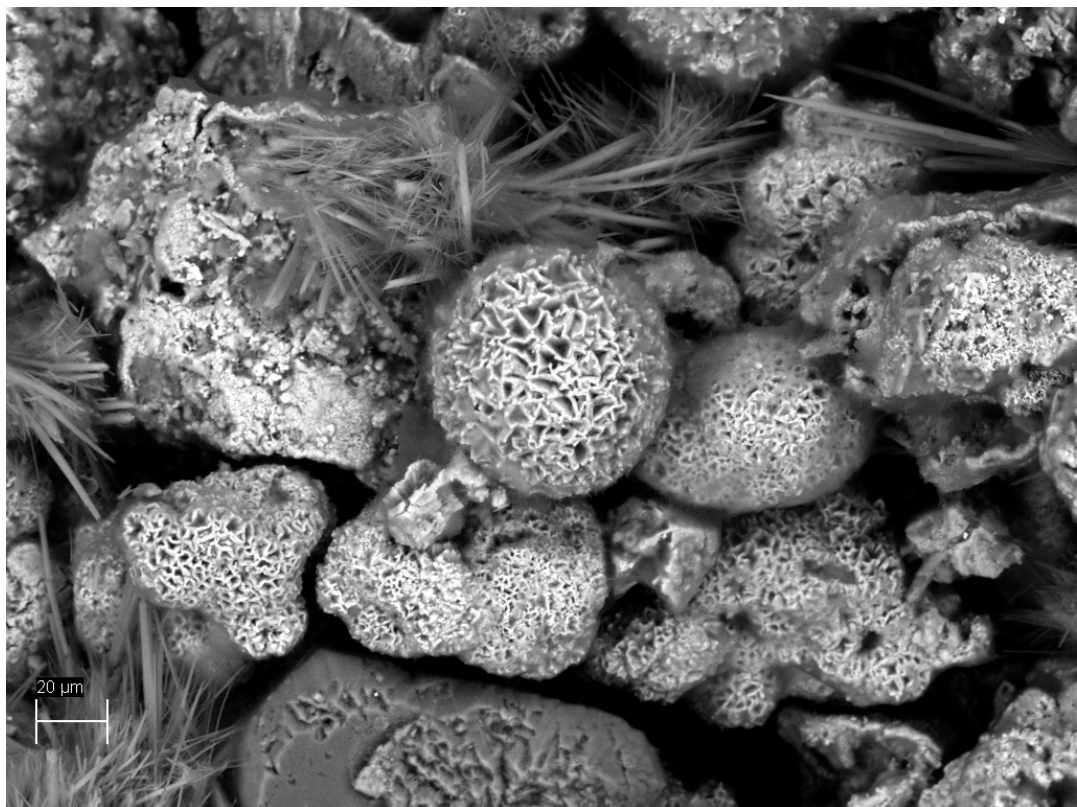
wt% / ppm	Kroodioja	Kroodi Pa_18	Allikalubi
SiO2	27.34	20.95	6.75
Al2O3	1.98	2.15	0.98
TiO2	0.11	0.11	0.06
Fe2O3	54.19	64.88	1.01
MnO	0.02	0.02	0.06
CaO	5.32	2.82	55.24
MgO	0.48	0.36	3.18
N2O	0.05	<0.05	<0.05
K2O	0.36	0.37	0.03
SO3	4.87	2.68	15.82
P2O5	0.74	2.08	0.65
LOI 950	4.11	3.55	15.82
Cr	51	72	22
Ni	33	34	12
Cu	2160	1856	191
Zn	4487	5177	46
As	358	1951	
Cd	183	234	
Pb	413	1145	
Ba	2806	9078	523
Sr	175	228	261



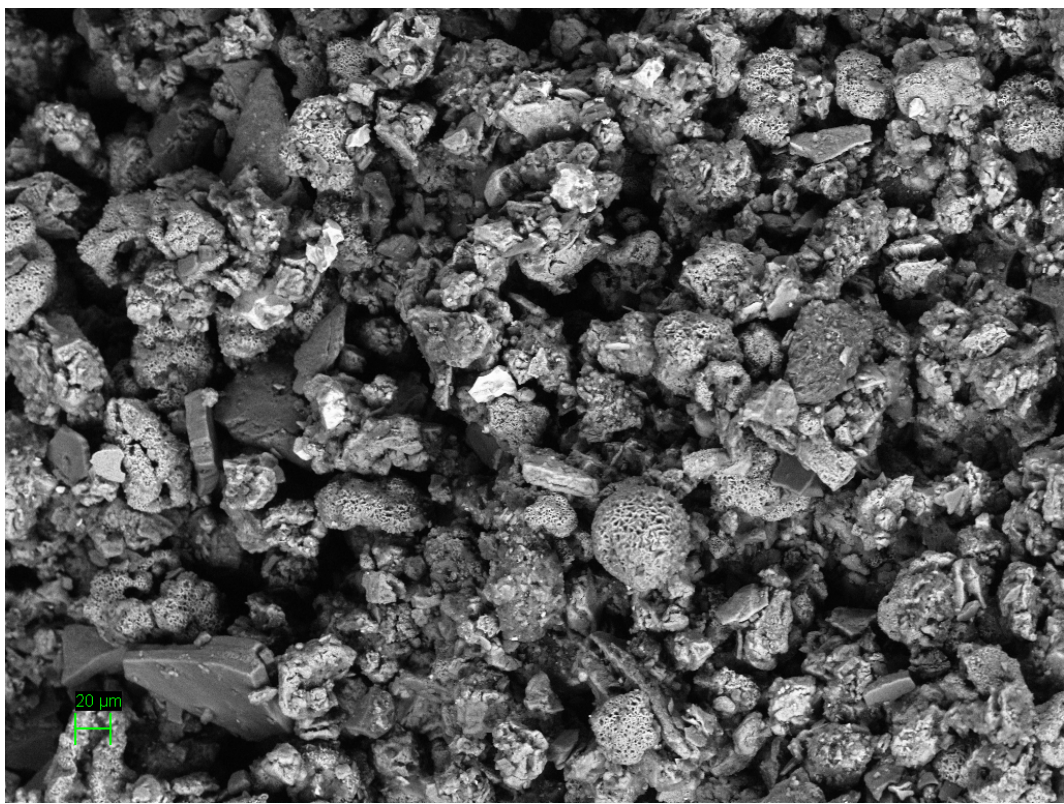
Joonis 1. “Kroodioja” proovi elektronmikroskoopiline BSE kujutis. Heledad kerad on hematiit/magemiit. Tumedamad nurgelised terad kvarts ja radikaalkiirelised agregaadid kips.



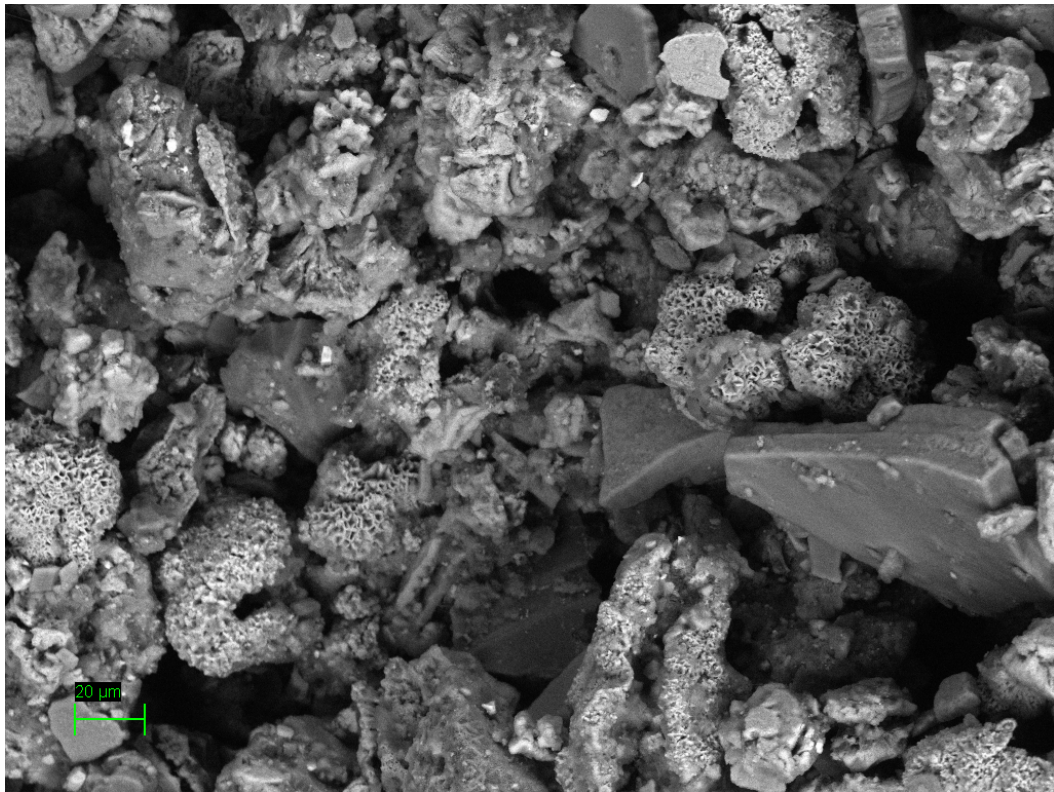
Joonis 2. “Kroodioja” proovi elektronmikroskoopiline BSE kujutis hematiidi/magemiidi ksenosfäärist.



Joonis 3. “Kroodioja” proovi elektronmikroskoopiline BSE kujutis hematüidi/magemüidi libelisest agregaadist.



Joonis 4. “Kroodi_Pa18” proovi elektronmikroskoopiline BSE kujutis.



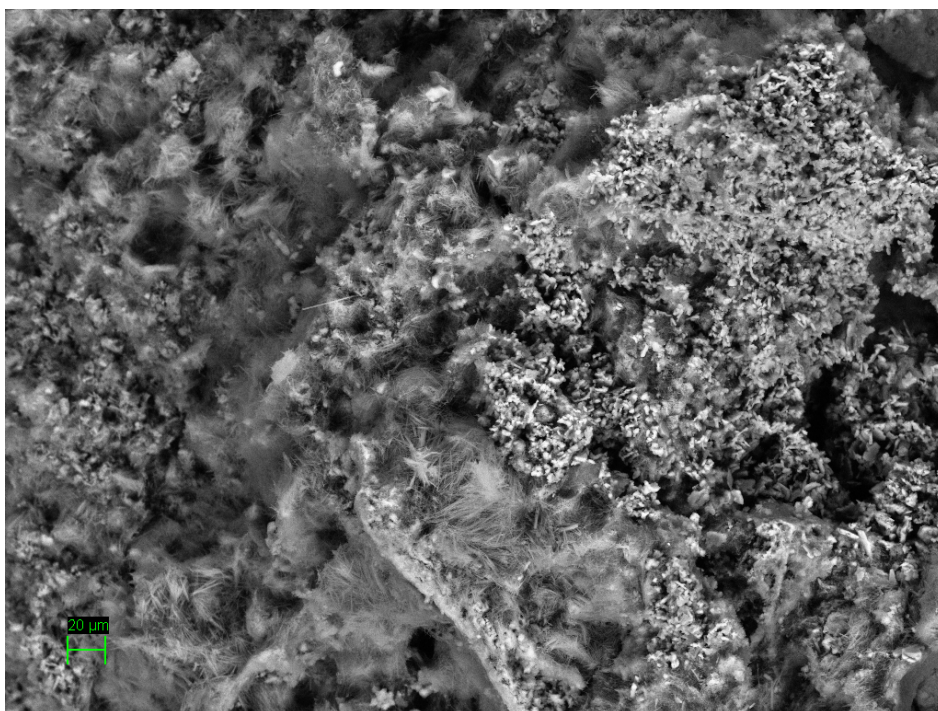
Joonis 5. “Kroodi_Pa18” proovi elektronmikroskoopiline BSE kujutis. Paremal keskel olev plaatjas tükki on karbifosforiit.

“Kroodioja” ja “Kroodi_Pa18” setendid ei ole looduslikud. Sfääriliste ja iseäranis ksenosfääriliste hematiidi/magemiidi kerade esinemine viitab materjali kõrgetemperatuurilisele tötlusele ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kaasnev sulfaat ning kõrged raskmetallide ja As sisaldused näitavad, et tegemist võib olla püriidi (FeS_2) särdamisel tekkinud tuhaga. Püriidi särdamist (sulfiidse maagi kuumutamine hapnikulises keskkonnas) kasutatakse tüüpiliselt väävelhappe tootmiseks, kus püriidi kontsentrati kuumutatakse sõltuvalt tehnoloogiast $900\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, mille tulemusena vabaneb happe tootmiseks vajalik SO_2 . Särdamist kasutatakse ka madalakvaliteediliste sulfiidsete maakide (Z, Pb) jne töötlusena. Protsessi tulemusena tekkiv jääk, nn püriitne tuhk, koosneb tüüpiliselt kõrgel temperatuuril oksüdeerunud Fe osakestest (magnetiit,agemiit, hematiit), kuumutamisel inertsest materjalist (nt kvarts) ja on tüüpiliselt rikastunud kaasnevate jälgelementidega – Zn, Pb, As jne.

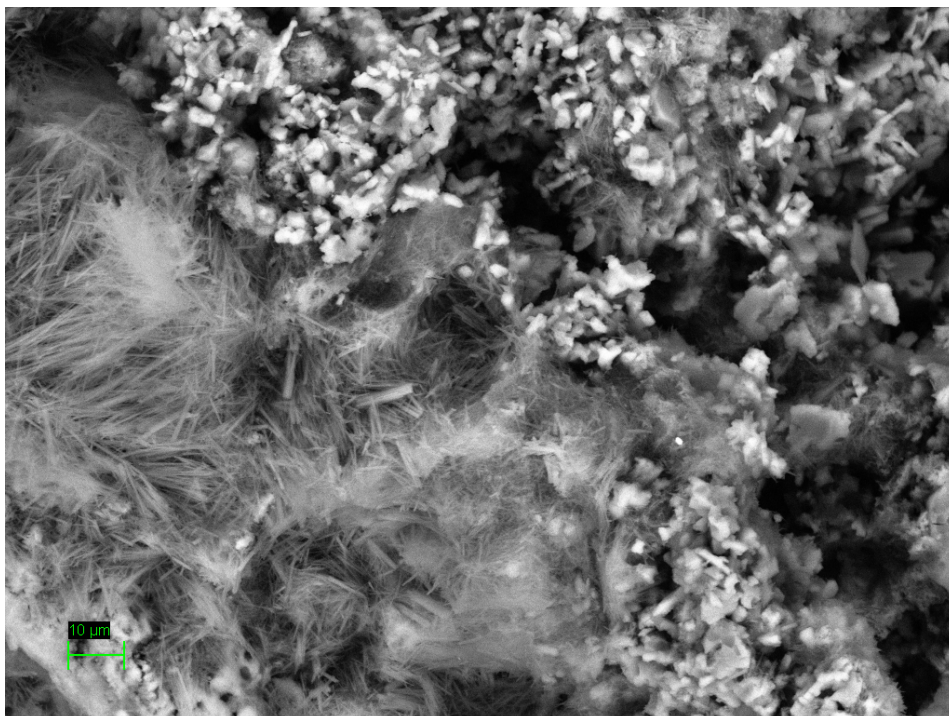
Samas piirkonnas proovitud nn **“Allikalubja”** proovi domineerivad mineraalsed faasid on protlandiit ja thaumasiit, mis moodustavad 60–70% settest. Kvartsi sisaldus on $<20\%$ ja kaasnevate faasidena esinevad kaltsiit, kips, apatiit ja brussiit. Vastavalt on ka keemilises koostises domineeriv CaO , mis moodustab 55% kogu proovist.

Portlandiit on keemiliselt Ca-hüdroksiid – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja thaumasiit Ca-silikaat-karbonaat-sulfaat – $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Portlandiit moodustab proovis peenekristallilisi masse ning thaumasiit esineb nõeljate agregaatidena (Joonised 6, 7).



Joonis 6. Allikalubja elektronmikroskoopiline BSE kujutis. Mikrokrustalliline mass paremal ülal on portlandiit ja hajus kiireline mass thaumasiit.



Joonis 7. Suurendus joonis 6 keskosast. Mikrokrustalliline portlandiit ülemises parempoolses osas ja kiireline thaumasiit.

Mõlema faasi (sh ka brussiidi $\text{Mg}(\text{OH})_2$) esinemine välistab võimaluse, et tegemist oleks allikalubjaga, mis koosneb valdavalt kaltsiidist ja on looduslik lubjarikaste allikate setend.

Portlandiit ehk kustutatud lubi tekib lubja põletamisel ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) moodustuva CaO hüdratiseerumisel. Thaumasiit on tüüpiline mineraalne faas sulfaatsete vete pool mõjutatud hüdraulilises lubjas, mis moodustub savikate lubjakivide põletamisel. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – brusiit moodustub samuti dolomiitse lubjakivi põletamisel tekkinud MgO hüdratiseerumisel. Proovides määratud kaltsiit on arvatavasti tekkinud portlandiidi karboniseerumisel (reageerimisel atmosfääri CO_2 -ga)

“Allikalubja“ proovide näol on tegemist lubjapõletusjääkidega.

Kalle Kirsimäe

Tartu Ülikool

Geoloogia osakond

Ravila 14A, 50411

Kalle.Kirsimae@ut.ee