

"Virumaa maavarade võimaliku kaevandamise keskkonnamõjud põhja- ja pinnaveele ning maastikule keskkonnageoloogiliste mudelitega analüüsituna koos alternatiivsete leevendusmeetmetega"

Köide 6. Geokeemilised tingimused

Sisukord

1. Geokeemilised mudelid.....	2
2. Püriidi oksüdeerumine.....	5
3. Kaevandamisega seotud hüdrogeokeemilised tüüpsituatsioonid Virumaal	10
3.1. Sissejuhatus	10
3.2. Püriidi oksüdeerumine kukersiidi kaevandustegevuse käigus	13
3.3. Püriidi oksüdeerumine kaevanduskäikudes	14
3.4. Püriidi oksüdeerumine aheraine kuhjades.....	16
3.5. Fosforiidi leostumine meie tüüpilise O-Cm põhjaveega.....	16
3.6. Püriidi oksüdeerumine ja leostumine diktüoneema argilliidist.....	17
3.7. Tagasitäitmisega seonduvad reaktsioonid.....	20
4. Virtuaalsete kaevanduste mõju põhjaveekeemiale.....	22
4.1. Virtuaalne fosforiidikaevandus testalal 1 - avakaevandus.....	22
4.2. Virtuaalne fosforiidikaevandus testaladel 1, 2 ja 3 – allmaakaevandus.....	23
4.3. Virtuaalne põlevkivikaevandus, testala 4.....	23
5. Kokkuvõte.....	23
Kasutatud ja viidatud kirjandus.....	25

1. Geokeemilised mudelid

Geokeemiline modelleerimine (Stumm and Morgan, 2013; Thyne 2004) aitab meil aru saada keerukatest hüdrogeokeemilistest süsteemidest ning määratleda protsesse, mille kaudu kivimid ja setted ning neis sisalduvad mineraalid ja tahked ühendid muutuvad - lahustuvad ja settivad, oksüdeeruvad ja redutseeruvad. Nende reaktsioonide tulemustest sõltub erinevate keemiliste elementide, ionide ja komplekside sattumine põhjavette, st põhjavee keemiline koostis. Modelleerimise abil on võimalik prognoosida põhjavee keemilist koostist.

Madala temperatuuri veekeskonna mudeleid on mitmeid, kuid need kõik töötavad samal põhimõttel – mudelid arvutavad määratletud süsteemi (sisaldab vett, lahustunud aineid, mineraalide lahustumispinna suurust, tahkeid ja gaasifaase) termodünaamilise tasakaaluoleku ette antud keskkonnatingimustes. Tavaliselt koosneb modelleerimine neljast põhiosast:

- sisendmoodul, kus sisestatakse mudelisse keskkonda iseloomustavad andmed (lahustunud ainete kontsentratsioonid, lahuse temperatuur, gaaside osarõhud ja tahke faasi koostis),
- valemid mida mudel kasutab arvutustel,
- reaktsioonide tasakaalu ja kiiruse valemite andmebaas ja
- väljundmoodul, kus on võimalik näha arvutuste tulemusi.

Mudeli sisendparameetritena kasutatakse tavaliselt veega kokkupuutuvate mineraalide ja gaaside loetelu ja hulka ning põhjavee keemiliste analüüside tulemusi, lisaks kirjeldatakse uuritava keskkonna temperatuuri, pH ja Eh väärtuseid. Mudelid arvutavad ette antud elementide kontsentratsioonide (mg/l või mg/kg) põhjal nende moolilised hulgad ning seejärel lahendavad mitmeid samaaegseid mittelineaarset algebralisi võrrandüsteeme (keemilised reaktsioonid, laengu- ja massibilansi valemid), püüdes arvutada kõigi lahustunud komponentide aktiivsust ja kontsentratsioone kas tasakaalulises olekus või järk-järgulisel reageerimisel. Mudelid valivad tavaliselt ühe elemendi süsteemist (saab ka ette määrata osades programmides), mille ioontasakaal võetakse prioriteediks ning selle põhjal püütakse lahendada mittelineaarsete võrrandite maatriksit. Mudelid võimaldavad arvutada keskkonna pH, Eh, lahustunud ainete hulka ja tasakaaluseisundit võrrelduna tahke faasi (mineraalide) ja gaasidega, oksüdatsiooni- ja reduktsioonireaktsioone, reaktsioonide kineetikat ning lahustunud ja settinud mineraalide ja tahkete amorfsete ühendite kogust.

Mudelis kasutatavaid mittelineaarset algebralisi valemiteid lahendatakse iteratiivsel Newton-Raphson meetodil. Valemid, mida arvutustes kasutatakse, on mudeli andmebaasis väljendatud lihtsate elemendi mass-suhte valemitega erinevate reaktsioonide kohta. Põhimõtteliselt on võimalik nii kirjeldada kõiki elementide reaktsioone ning modelleerijad saavad neid vajadusel ise lisada andmebaasi. Valemid väljendavad keemilisi reaktsioone reageerivate komponentide ning reaktsiooni saaduste vahel. Arvutuste eelduseks on, et reaktsioon jõuab tasakaaluseisundisse (madalaima vabaenergia tasemega punkt süsteemis) ning kummagi poole vahel võrrandis pole enam kontsentratsioonide muutust.

Näitlikult, hakates vees lahustama keedusoola, märkame, et teatud lisatud koguse korral sool enam ei lahustu, st settimine toimub sama suure kiirusega kui lahustumine. See ongi tasakaaluolek. Praktiliselt pole olemas ühtegi lahustumatut mineraali, lihtsalt nende lahustuvus võib erineda väga paljude suurusjärgude võrra.

Eesti geoloogilistes tingimustes on üheks kõige tähtsamaks reaktsiooniks kaltsiumkarbonaadi (tavaliselt kaltsiit) lahustumine ja settimine:



Esitatud kaltsiidi lahustumise valemis olev nool kahe võrrandi poole vahel tähistab reaktsiooni mõlemasuunalist toimumist. Kui mineraal saavutab tasakaalu seisundi lahuses, siis rohkem mineraali enam ei lahustu, seda isegi siis, kui lisame mineraali lahusesse. Mineraal jääb sinna tahke faasina. Kui aga lisame lahusele natuke vett ehk vähendame paremal pool olevaid komponente valemis, siis lahustub lisahulk mineraali lahusesse.

Matemaatiliselt on tasakaaluseisund väljendatud valemiga, kus reageerivate komponentide kontsentratsioonide hulga suhe reaktsiooni produkti kontsentratsioonile on jõudnud suuruseni K , mida tuntakse ka tasakaalukonstandina või proportsionaalsuskonstandina:

$$K_{\text{kaltsiit}} = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]} \quad (\text{Valem 2})$$

Reaktsioonide kiirus, mis väljendab aega, mis on vajalik reaktsiooni tasakaalu seisundi saavutamiseks, on mudelite andmebaasides esindatud vaid osade komponentide ja reaktsioonide kohta. Tavaliselt on need väljendatud vaid lihtsate esimest järku tasakaaluvõrranditena. Reaktsioonide kiirus vajab väga täpseid laboratoorseid katseid ning see muutub kiiresti keskkonnatingimuste muutudes, mistõttu kiiruse valemeid tuleb kasutada teatud reservatsiooniga. Aga nagu eelnevalt juba mainitud, on sobivate andmete omamisel modelleerijal alati võimalik andmebaasi muuta ning mineraale, reaktsioone ja kiirusi lisada.

Kui on tegemist ühe mineraali lahustumisega, siis on tasakaaluarvutusi võimalik teha ka käsitsi ning need ei nõua suurt pingutust. Kui aga on tegemist mitmete mineraalide lahustumisega ja settimisega, sh erinevate gaasifaaside olemasoluga, siis on võimatu arvutada kõikide elementide ja komponentide tasakaaluolekut. Nagu juba mainitud, teeb mudel seda iteratiivselt. Kõigi massibilansi (reaktsioonide põhise) arvutuste alusena kasutatakse tasakaalutermodünaamika printsiipi. Tasakaalutermodünaamika printsiibi kohaselt sisaldavad kõik elemendid, molekulid ja komponendid siseenergiat ning kogu süsteem püüdleb seisundi poole, kus see energia on minimaalne (tasakaal). Looduslikud süsteemid (eriti madalatemperatuurilised veesüsteemid) ei pruugi alati olla tasakaaluseisundis, kuid kõik reaktsioonid selles on alati suunatud tasakaalu saavutamise poole. Elemendi, molekuli või komponendi siseenergia on väljendatav entalpiana *e.* soojusenergiana (*H*). Elemendi vabaenergia, nimetatakse ka Gibbsi energiaks (*G*), on väljendatav selle sisemise energia, *e.* entalpia ja elemendi püüdluse korrapärase poole, *e.* entroopia (*S*), kaudu:

$$G = H - TS \quad (\text{Valem 3})$$

Kui arvestada, et tegemist on muutumatu süsteemiga, ehk süsteemi rõhk (*P*) ja temperatuur (*T*) ei muutu, siis on elemendi vabaenergia muutumine süsteemis võrdeline selle siseenergiaga ja elemendi kontsentratsiooniga. Kui lahuses esineb mitu elementi, molekuli või komponenti, siis on tulemuseks reaktsioon, mis minimeerib uue süsteemi vabaenergia.

Reaktsiooni vabaenergia on arvutatav järgneva valemiga:

$$\Delta G_{reaktsioon}^0 = \sum \Delta G_{saadused}^0 - \sum \Delta G_{komponendid}^0 \quad (\text{Valem 4})$$

Paljude reaktsioonis osalevate komponentide Gibbsi energiast on võimalik leida ka geokeemia käsiraamatutest ja õpikutest (Drever, 1997). Iga balansseeritud reaktsioonivõrrandi põhjal on võimalik arvutada reaktsiooni vabaenergia:

$$\Delta G_{reaktsioon}^0 = -RT \ln K \quad (\text{Valem 5})$$

Nii püüavadki geokeemia modelleerimise programmid leida süsteemi seisundit, kus kindlatel keskkonnatingimustel [rõhk (*P*) ja temperatuur (*T*)] on kõigi vees lahustunud elementide, molekulide ja komponentide ning veega reaktsioonis olevate tahkete faaside vahel toimuvate reaktsioonide vabaenergia võimalikult nullilähedane.

Kasutatavat arvutusmeetodit võib jagada kaheks – süsteemi komponentide põhine arvutus või reaktsioonide põhine arvutus. Mõlemal juhul on mudelid staatilised ning arvutavad ette antud süsteemi tasakaalusituatsiooni. Phreeqc programmis (Parkhurst and Appelo, 2013) on võimalik kasutada ka reaktsioonide kineetikat ning ainete transporti. Seal on võimalik ühtedel

tingimustel tasakaalus olevat lahust transportida uude keskkonda ning arvutada uus tasakaaluseisund jne. Transpordi puhul on võimalik ette anda sammudena transpordi distants ja aeg, samuti on võimalik arvestada dispersiooni ja difusiooni.

Süsteemi komponentide põhine arvutusmeetod võimaldab arvutada iga andmebaasis oleva elemendi, iooni või kompleksi (koondnimetusega komponendi) sisaldust süsteemis. Mudel arvutab koostisosade aktiivsusi, sisaldusi, lahustuvusindekseid (väljendab ala- või üleküllastatust), ioonsuhteid kindlatel T, pH ja Eh tingimustel.

Reaktsioonipõhiste arvutuste puhul võetakse aluseks süsteemi komponentide põhise arvutuse tulemusena saadud tasakaaluline lahus ning püütakse reaktsioonide põhiselt edasi minna, muutes kas keskkonnatingimusi (T, P, pH) või lisades või võttes ära reaktsioonikomponente (lahustades või setitades mineraale). Reaktsioonide tulemusena arvutatakse uue lahuse pH, settivad või lahustuvad mineraalid, mis tähendab lahustunud ionide ja komponentide kahanemist või kasvu. Saadud tulemusi kõrvutatakse mõõdetud andmetega (setete mineraalkoostise analüüsid, põhjavee proovid jms) ning hinnatakse nende tõenäolisust.

2. Püriidi oksüdeerumine

Lisaks eelpool kirjeldatud kaltsiidi lahustumisele ja settimisele on üks kõige tähtsamaid maavarade kaevandamisega seotud keemilisi reaktsioone püriidi oksüdeerumine. Püriit on kõige tavalisem sulfiidne mineraal, mida esineb väga paljudes ja setendites, sealhulgas Eesti lubjakivis, dolomiidis, põlevkivides ja fosforiidis.

Püriidi oksüdeerumine on maailmas põhjustanud kõige suurema kaevandamisega kaasneva keskkonnaprobleemi - happeliste kaevandusvete tekke, olles nii ajalooliselt kui praegu reostanud jõgesid, järvi, rannikumerd, pinnast ja põhjavett. Püriidiga koos oksüdeeruvad ka teised sulfiidsed mineraalid ning nii muutub happeline vesi rikastatuks mitmete raskemetallidega; samas on peamiseks väävelhappe tekkeni viivaks reaktsiooniks praktiliselt alati just püriidi oksüdeerumine.

Püriidi oksüdeerumise protsessi kulgemise ulatuse oluline rajatingimus on hapniku (O_2) olemasolu. Kui püriiti sisaldav kivim või setend paikneb sügaval, nii et õhuga kokkupuude puudub, siis oleneb püriidi oksüdeerumise ulatus lahustunud hapniku sisaldusest vees. Atmosfääris on hapniku osarõhk 0,2 atmosfääri ning kasutades Henry seadust, saame eeldada, et 5°C vees, mis on olnud atmosfäärihapnikuga tasakaalus, on lahustunud hapniku hulk ~12,8 mg/l (~0,4 mmol/l).

Põhjavees lahustunud hapniku hulk on piiratud e oksüdeerumise protsessi silmas pidades on meil tegemist suletud süsteemiga. Viimane tähendab, et alates sellest, kui vesi liigub edasi küllastusvöö (põhjaveetas) piirist, ühendus atmosfääriga katkeb. Allpool põhjaveetasel toimuvate protsesside hulk on sellisel juhul piiratud sõltudes algselt lahustunud hapniku hulgast, mida oksüdatsiooniprotsessid hakkavad järjest vähendama.

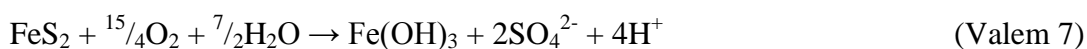
Lisaks on oksüdatsiooniprotsessid sõltuvuses ka oksüdeeruvate mineraalide olemasolust või hulgast. Nende puudumisel võivad ka väga sügaval asuvad põhjaveed, mille vanust saab mõõta tuhandete aastatega, sisaldada olulisel hulgal hapnikku. Seda on kirjeldatud näiteks USA-s, Arizona piirkonnas, kus uuriti põhjaveekihte, mille sügavus oli 100-1000 m ja vanus

rohkem kui 10 000 aastat ning mille põhjavesi sisaldas lahustunud hapnikku 2-8 mg/l (Winograd and Robertson, 1982).

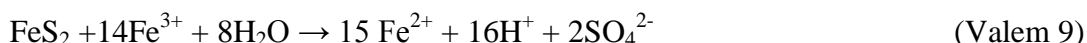
Sõltuvalt protsessiks vajaminevast energiast (Gibbsi vabaenergia) toimuvad redoksreaktsioonid kindlas järjekorras. Neutraalselähedase pH korral hakkab esmalt oksüdeeruma orgaanika ning seejärel teisena püriit ning siis Fe^{2+} , NH_4^+ jt (Champ et al., 1979). Orgaanika oksüdeerumine on väljendatav valemiga:



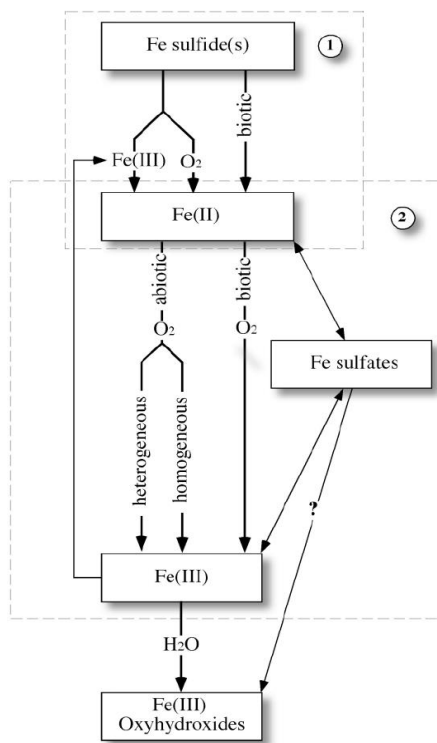
Kui orgaanikat on pinnases või kivimites piisavalt, siis tarbitakse O_2 enamasti juba selle poolt. Kui orgaanika puudub ning kivimites või setetes on olemas püriit, siis hakkab püriit oksüdeeruma järgnevatel protsesside kaudu (Appelo and Postma, 2005):



Valem 2 väljendab täieliku oksüdeerumise protsessi, mille kestel võib püriidi oksüdeerumine toimuda nii hapniku kui ka Fe^{3+} redutseerumisel (Williamson et al., 2006):



Mõlemad protsessid toodavad sulfaatioone, Fe^{2+} ioone ning põhjustavad lahuste madalat pH-d. Püriidi oksüdeerumise lõpp-produktiks on raud(III)hüdrosiidid (Joonis 1).



Joonis 1. Püriidi oksüdeerumise reaktsioonid happeliste kaevandusvete tekkel (Williamson et al., 2006).

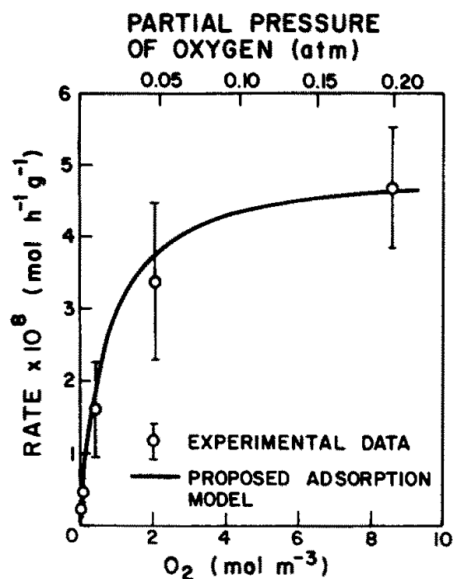
Püriidi oksüdeerumist vees võib käsitleda kui protsessi kahe suure rajatingimuse vahel. Ühel pool on suletud süsteem, kus O_2 juurdepääs on limiteeritud ning piiratud selle hulgaga, mis oli võimeline lahustuma küllastusvöö (veetaseme) piiril. Edasi, liikudes küllastusvöös allapoole tarbitakse ära kogu lahustunud hapnik. Kuna õhuhapnikuga küllastunud vees on lahustunud ~0,3 mmol/l hapnikku, siis saab selle arvelt tekkida ~17 mg/l sulfaate. Teiseks rajatingimuseks on süsteem, kus hapniku saab difundeeruda pidevalt põhjavette juurde ning liikuda koos sellega edasi. Sellisel juhul võib sulfaatioonide ja Fe-ioonide kontsentratsioon tõusta suurusjärgu võrra suuremaks.

Püriidi oksüdeerumise kulgemisel ning seeläbi ka reaktsiooni produktide (H^+ , SO_4^{2-} , Fe-ioonid) tekke hulgal ei ole oluline ainult hapniku ja püriidi olemasolu, vaid ka protsesside kulgemise kiirus. Püriidi oksüdeerumise kineetikat on uuritud palju (Appelo et al., 1998; Appelo and Postma, 2005; Bonnissel-Gissing et al., 1998; Descostes, 2002; Nicholson et al., 1988). Kõik uuringud näitavad, et püriidi oksüdeerumise kiirus ning ulatus on esmaselt seotud reaktsiooni eripinna suurusega ehk reaktsioonis saab osaleda vaid see osa kivimis olevas püriidist, mis puutub kokku pinnases liikuvate lahustega. Reaktsiooni eripinda väljendatakse geokeemilistes arvutustes suhtena pinnase mahusse ning seetõttu on selle dimensiooniks 1/cm, 1/dm või 1/m (näiteks $1m^2/1m^3=1/m$). Mida peeneteralisem on sete, seda suurem on reaktsiooni eripind ning kõige väiksem on see lõheliste kivimite puhul.

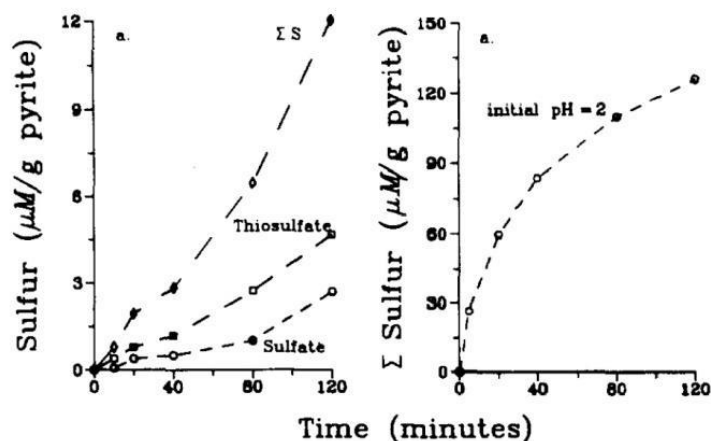
Lisaks mõjutavad püriidi oksüdeerumise kulgemise ulatust ning kiirust keskkonna pH ning bakteriaalne tegevus ning lahustunud hapniku hulk vees. Lahustunud hapniku hulk vees püriidi oksüdeerumise kineetikale on kirjeldatav logaritmilise funktsiooniga (Joonis 3). See tähendab, et hapniku kasvus väikeste sisalduste korral on protsessi kiiruse kasv suur ning suurte hapniku sisalduste korral on kiiruse kasv väiksem (Nicholson et al., 1988). Viimast seletatakse jällegi reaktsiooni eripinna kaudu – väikese hapniku sisalduse puhul, kui lisandub hapnikku, siis täidavad hapniku aatomid uusi reaktsioonikohasid vabu pindasid ning sellega kasvab ka kogu protsessi kineetika. Suure hapnikusisalduse korral on kõik reaktsioonipinnad juba hõivatud ning lisanduv hapnik ei oma reaktsioonikiirusele enam olulist mõju (Joonis 2). Reaktsiooni eripind võib protsessi käigus tugevalt muutuda. See võib kahaneda, kuna mineraalid lahustuvad reaktsioonide käigus, aga ka seetõttu, et mineraalide pinnale settivad mittelahustuvad produktid ehk sekundaarsed mineraalid.

Laboris tehtud katsed näitavad, et püriidi oksüdeerumine õhuhapniku arvelt ilma bakterite abita on üsna aeglane protsess. Lisaks ei oma bakterid ka otsest kiirendavat mõju püriidi oksüdeerumisele (Williamson et al., 2006). Samas on teada hulgaliselt uuringuid, kus kirjeldatakse väga kiiret happeliste vete moodustumist kaevandustes just püriidi oksüdeerumise tõttu (Johnson and Hallberg, 2005). Bakterite kaudne mõju püriidi oksüdeerumisele avaldub just Fe^{2+} oksüdeerumisel Fe^{3+} . Viimane on aga oluliseks püriidi oksüdeerumise katalüsaatoriks (Joonis 3) kuna püriidi oksüdeerumine toimub siis mitte õhuhapniku vaid Fe^{3+} redutseerumise baasil. Joonisel 3 toodud näidetel on sama ajaskaala, kuid reageerinud püriidi hulk on suurusjärgu võrra erinev.

Püriidi oksüdeerumisel Fe^{3+} arvelt on üks oluline eeltingimus: Fe^{3+} peab olema lahustunud kujul, ning see sõltub väga suurel määral lahuse pH-st. Fe^{3+} on hästi lahustuv happelises keskkonnas ning selle lahustuvus väheneb hüppeliselt pH tõusuga.



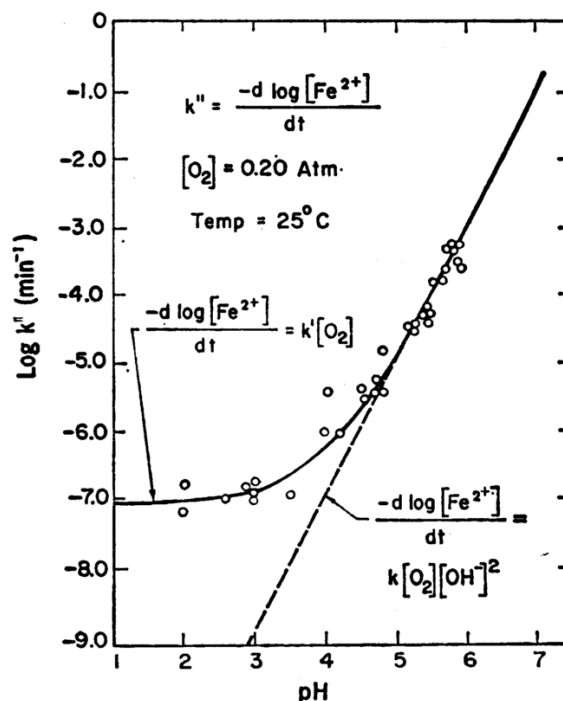
Joonis 2. Lahustunud hapniku hulga mõju püriidi oksüdeerumise kineetikale (Nicholson et al., 1988).



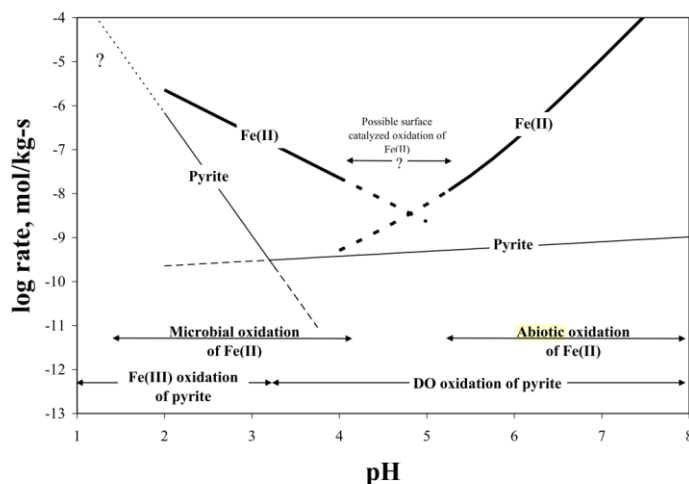
Joonis 3. Püriidi oksüdeerumise kiirus O_2 arvelt pH=9 (vasakul) ning Fe^{3+} arvelt pH=2 juures (paremal) (Moses et al., 1987).

Fe^{3+} teke toimub peamiselt Fe^{2+} oksüdeerumisel. Fe^{2+} keemiline oksüdeerumine on väga aeglane protsess madala pH-ga lahustes. pH tõusul üle 4 toimub hüppeline muutus Fe^{2+} keemilisel oksüdeerumisel (Joonis 4). Seega on madala pH korral Fe^{2+} oksüdeerumine ilma bakterite abita aeglane, kuid nende kaasabil võib see tõusta kuni 6 suurusjärku (Williamson et al., 2006).

Seega on püriidi oksüdeerumise protsessi kiiruse määrajaks Fe^{2+} oksüdeerumine, mis algselt tekib püriidi oksüdeerumisel (Valem 8) ning lahustunud Fe^{3+} olemasolul. Madala pH korral oksüdeerub Fe^{2+} bakterite kaasabil kiirelt Fe^{3+} -ks (Valem 10). See omakorda redutseerub püriidi oksüdeerumisel, mille tulemusena toodetakse jällegi Fe^{2+} lahusesse (Valem 9).

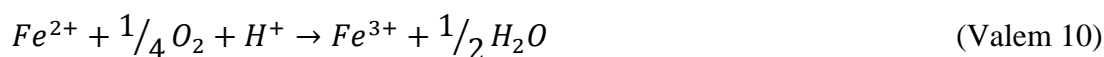


Joonis 4. Fe^{2+} abiootilise oksüdeerumise kiirus (Singer and Stumm, 1970).



Joonis 5. Püriidi oksüdeerumise osaprotsesside kineetika võrdlus (Williamson et al., 2006).

Valemitega 9 ja 10 kirjeldatud reaktsioonide toimumine tekitab kiiresti toimiva ringprotsessi (Singer and Stumm, 1970), mis viib lahuses sulfaat- ja vesinikioonide kontsentratsiooni kõrgele.



Kui püriidi oksüdeerumine toimub lahuses, mille $\text{pH} > 4$, siis on selle kiirus väiksem. Kuigi jooniselt 4 võib välja lugeda, et keskkonnas, kus $\text{pH} > 4$, tõuseb Fe^{2+} oksüdeerumine hüppeliselt ka ilma bakteriaalse toimeta, siis siinkohal saab limiteerivaks faktoriks Fe^{3+} ionide lahustuvus. Kuna Fe^{3+} lahustuvus kõrge pH keskkonnas on väike ning kõik formeeruvad Fe^{3+} ionid settivad lahusest välja siis ei saa need enam osaleda püriidi oksüdeerumise allikana.

Praktika näitab, et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ väljasettimine on väga kiire protsess ning see toimub juba püriidi terade pinnal (Nicholson et al., 1990). Seetõttu hakkab kõrge pH keskkonnas tekkiv raua hüdroksiid käituma püriidi oksüdeerumise protsessi inhibiitorina. Settides püriidi teradele, vähendab see keemilise protsessi eripinda, kuna hakkab piirama hapniku ligipääsu püriidile. Viimane protsess on oluline just Eesti kontekstis, kuna meie aluspõhja kivimid ning pinnakatte setted sisaldavad märkimisväärses koguses karbonaate. Karbonaadid puhverdavad kiirelt tekkiva happelisuse ning püriidi oksüdeerumine toimub valdavalt neutraalse pH tingimustes, kus Fe^{3+} lahustumine on väga väike.

Kokkuvõtvalt võib järeldada, et happeliste vete korral ($\text{pH} < 4$) toimub püriidi oksüdeerumine valdavalt Fe^{3+} arvelt ning neutraalsete vete korral toimub püriidi oksüdeerumine valdavalt hapniku redutseerumise arvelt (Joonis 5).

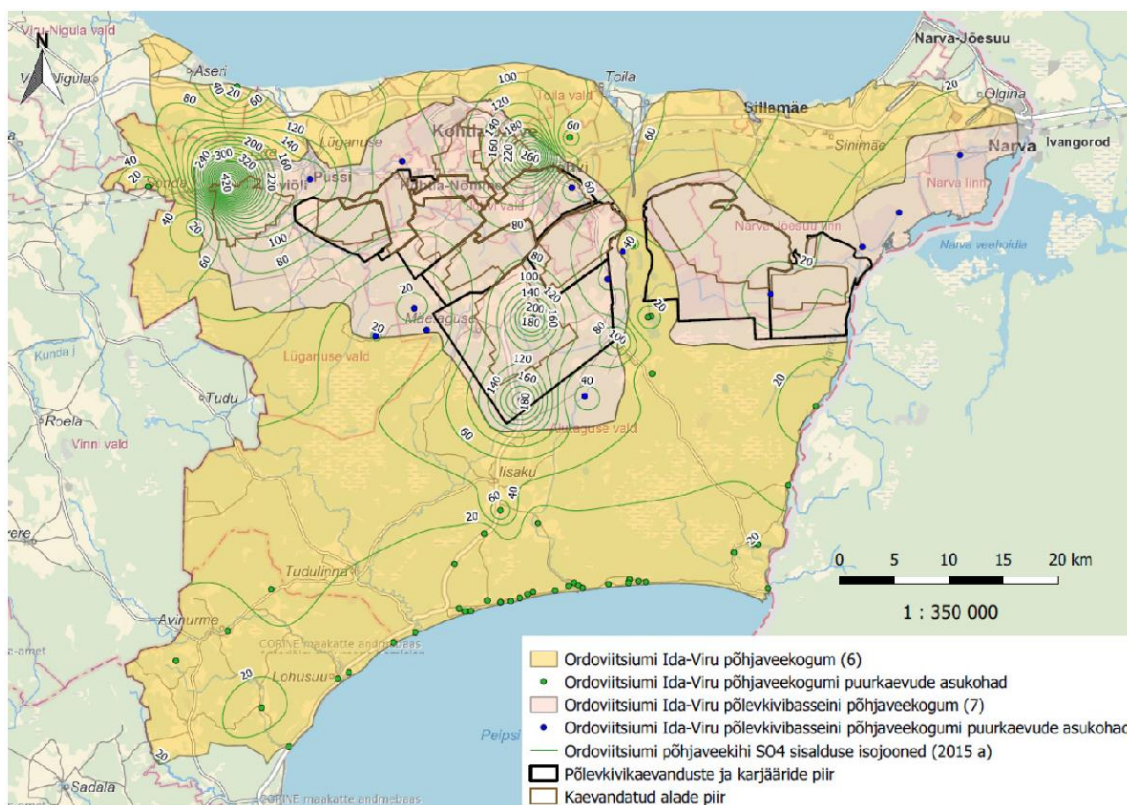
3. Kaevandamisega seotud hüdrokeemilised tüüpsituatsioonid Virumaal

3.1. Sissejuhatus

Sisuliselt iga kaevanduse, sh Virumaa kaevanduste rajamisel tuleb arvestada, et muutes põhjaveežiimi muudetakse ka põhjavee keemilist koostist määravate protsesside kulgu. Põhjavee keemilise koostise muutused kaevandustegevuste tulemusena on valdavas osas sõltuvuses põhjaveekihte moodustavates kivimites olevatest karbonaatsetest mineraalidest ning püriidist.

Virumaal moodustavad karbonaatsed mineraalid $>50\%$ kaevandustegevusega seotud aluspõhjakivimite koostisest. Juba etteruttavalt võib öelda, et meie rahuskivi lubjakivi e paekivi niivõrd laialdane esinemine on Virumaa happeliste kaevandusvete võimutsemisest päästnud. Kindlasti ei hinnatud perioodil, kui rajati põlevkivikaevandusi, võimalikke ohte, mis võiksid kaasneda püriidi oksüdeerumise poolt käivitatud reaktsioonideahela tulemusena. Karbonaatsed mineraalid on puhverdanud püriidi oksüdeerimise tulemusena tekkiva väävelhappe ning Virumaal happelist kaevandusvett sisuliselt ei esine.

Püriiti leidub kontsentreeritud kujul lõhesüsteemide mineraalsetes täidetes ning orgaanikarikaste kihtide koostises. Kujundlikult võib välja tuua, et 10 grammi püriiti omab oksüdeerumise tulemusena potentsiaali muuta happeliseks ($\text{pH} 3$) 400 liitrit vett. Maapõues aga on püriiti miljoneid tonne ning nii sõltubki reaktsioonidejada õhuhapniku juurdepääsule avatud püriidi kogusest. Kui kivimkihtides esineb püriiti (FeS_2) ning see satub hapnikurikkasse veekeskkonda, siis hakkab see oksüdeeruma. Vastav reaktsioon on üsna tüüpiline kaevanduste piirkonnas kogu maailmas, ning paljudes kohtades põhjustab see



Joonis 6. Ordoviitsiumi Ida-Viru ja Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjavee foonilisest kõrgema sulfaatide sisalduse levikuala 2015. a (Erg and Tarros, 2017)

Tabel 1. Ülevaade põlevkivipiirkonna ja muu Põhja- ja Kesk-Eesti põhjaveekihtide keskmisest keemilisest koostisest (elementide ja ionide kontsentratsioonid mg/l).

Põlevkivi kaevandamisega seotud piirkonnad		Muu põhja- ja kesk-Eesti		
Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekogum ida-Eesti vesikonnas	Ordoviitsiumi ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogum	Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekogum Lääne-Eesti vesikonnas	Siluri-Ordoviitsiumi põhjaveekogumid Põhja- ja Kesk-Eestis	
N (-)	48	99	68	170
pH (-)	7,9	7,4	7,9	7,4
EC (µS/cm)	357,0	499,7	427,4	413,0
K (mg/l)	6,5	6,9	5,5	4,8
Na (mg/l)	67,0	16,4	67,7	13,8
Ca (mg/l)	27,9	99,3	34,1	76,9
Mg (mg/l)	16,7	31,1	13,6	24,1
SO ₄ (mg/l)	255,4	352,3	199,5	323,9
NH ₄ (mg/l)	51,2	20,5	81,0	23,5
NO ₂ (mg/l)	12,1	110,8	19,0	34,4
NO ₃ (mg/l)	0,1	0,3	0,2	0,4
Fe _{üld} (mg/l)	0,0	0,0	0,0	0,0

N = mõõtmiste arv; EC = elektrijuhtivus

Tabel 2. Peamised põhjavee keemilise koostise muutust põhjustavad mineraalid eri põhjaveekihtides.

Põhjaveekiht/ veepide	Kivim	Mineraalid /orgaanika	Tasakaalu- faasid	Reaktsioonid
Ordoviitsiumi põhjaveekiht	Lubjakivi	Kaltsiit	CO ₂ (g)	$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
		Dolomiit		
		Püriit		$FeS_2 + 15/4 O_2 + 7/2 H_2O$ $\rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
	Kukersiit	Kaltsiit	CO ₂ (g)	$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
		Dolomiit	O ₂ (g)	
		Püriit		$FeS_2 + 15/4 O_2 + 7/2 H_2O$ $\rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
		Orgaanika		$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
O1 veepide / O-Cm põhjaveekiht	Graptoliit- argilliit	Kaltsiit	CO ₂ (g)	$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
		Dolomiit	O ₂ (g)	$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2CO_3$ $= Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-$
		Püriit		$FeS_2 + 15/4 O_2 + 7/2 H_2O$ $\rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
		Orgaanika		$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
O-Cm põhjaveekiht	Fosforiit	Kaltsiit	CO ₂ (g)	$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
		Dolomiit	O ₂ (g)	$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2CO_3$ $= Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-$
		Püriit		$FeS_2 + 15/4 O_2 + 7/2 H_2O$ $\rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$
		Apatiit		

happeliste kaevandusvete teket. Eesti puhul on aluspõhjakihtides peamiseks kivimit moodustavaks mineraaliks karbonaadid, mis suudavad tekkinud happelisuse puhverdada. Kaevandustegevus langetab tavaliselt põhjaveetasel kaevandatavates maapõuekihtides ning ka neid ümbritsevates kihtides. Selle tulemusena aktiveerub osa keemilisi reaktsioone suurusjärgude võrra. Üks olulisemaid protsesse koos alaneva põhjaveetasemega on hapnikurikaste vete tungimine sügavamale põhjaveekihtidesse. Selle tulemusena satuvad sügavamad kivimikihid hapnikurikkamasse keskkonda ning seal hakkavad toimuma oksüdatsioonireaktsioonid.

Tabelis 1 on esitatud ülevaade põlevkiviipiirkonna ning muu Põhja- ja Kesk-Eesti põhjaveekihtide keskmisest keemilisest koostisest. Ülevaade tugineb põhjaveekogumite keemilise seire 2013-2017 aasta andmetele. Põlevkiviipiirkonnast väljapoole jäävate Siluri ja Ordoviitsiumi ladestutes levivate põhjavete iseloomustamiseks on kasutatud Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi, Siluri-Ordoviitsiumi põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas, Siluri-Ordoviitsiumi Pandivere põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas, Siluri-Ordoviitsiumi Harju põhjaveekogumi ning Siluri-Ordoviitsiumi Pandivere põhjaveekogumi Lääne-Eesti vesikonnas keemilise seire andmeid.

Ida-Viru põlevkivibasseini Ordoviitsiumi veekogum erineb teistest põhjaveekihtidest peamiselt kõrgeenenud kaltsiumi-, magneesiumi- ja sulfaatide sisalduse poolest, mis viitab püriidi oksüdeerumise protsessidele ning karbonaatide lahustumisele läbi tekkinud

väävelhappe puhverdamise. Karbonaatide reageerimisel happega moodustuvad Eestis suure karedusega (kõrge Ca- ja Mg-ioonide sisaldusega) sulfaatioonide rikkad põhjaveed ning kaevandusveed. Sulfaatide levikut Ida-Viru kaevanduspiirkonnas hinnati viimati 2015. aasta andmete põhjal ning nende sisaldus ulatus maksimaalselt ~800 mg/l-ni Kiviõli piirkonnas ning 200-300 mg/l-ni Estonia kaevanduse piirkonnas. Suuremad sulfaatioonide sisaldused levivad just suletud kaevanduste piirkonnas (Joonis 6).

Tulenevalt tingimustest, kus enamuse meie aluspõhja kivimi kihtidest, kus toimub ka intensiivne kaevandustegevus või siis planeeritakse seda, sisaldavad hajusalt püriiti, tuleb edasiste tegevuste käigus töötada läbi peamiste protsesside mõju. Vastavad kivimid, mineraalid, olulised gaasifaasid ning reaktsioonid on esitatud Tabelis 2. Tabelist nähtub, et kõigis meie põhjaveekihte moodustavates kivimites esinevad karbonaatsed mineraalid ning püriit. Põlevkivi ning graptoliitargilliidiga seoses peab veel arvestama orgaanilise materjali olemasoluga ning Ordoviitsiumi liivakivide ning fosforiidi kihtide puhul ka apatiidiga.

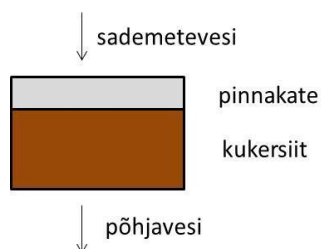
3.2. Püriidi oksüdeerumine kukersiidi kaevandustegevuse käigus

Eestis kaevandatav põlevkivi (kukersiit) koosneb sisuliselt neljast komponendist:

- orgaaniline aine – erinevalt kivisöest (orgaaniline aine amorfne C) on põlevkivi orgaaniliseks aineks kerogeen, kus lisaks süsinikule on veel hapnikku ja vesinikku, vähem ka väävlit, võimaldades sellest saada keemiatööstuses õli- jm tooteid; kokku ca 30-50%;
- karbonaatne aine – kaltsiit (kaltsiumkarbonaat, CaCO_3) ja vähem dolomiit (kaltsiummagneesiumkarbonaat, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), sisuliselt on see komponent sama mis lubjakivi karbonaadid, koos silikaatsete mineraalide ja püriidiga saamegi rääkida lubjakivi-komponendist; kokku 35-45%;
- silikaatsed mineraalid – kvarts, kaaliumpäevakivi, savimineraalid (peamiselt illiit), mille põhikomponentideks on räni (Si), alumiinium (Al), kaalium (K), hapnik (O), vähem magneesium (Mg), raud (Fe) jt; kokku 10-20%;
- püriit – rauasulfiid (FeS_2), sisaldades rauda (Fe) ja väävlit (S), kokku ca 1-2%.

Keemilise murenemise reaktsioonide ahela tulemiks, mis on Eesti põlevkivikaevanduste puhul võimalike keskkonnamõjude peamiseks põhjustajaks, on sulfaatide teke püriidi oksüdeerumise tagajärjel ning selle kohene puhverdamine karbonaatsete mineraalide poolt. Seetõttu kontsentreerub hüdrokeemiline modelleerimine kukersiidi puhul eelkõige sulfaatide tekke põhjuste selgitamisele. Graptoliitargilliidiga on lugu keerulisem, sest selles on kõrge püriidisisaldus ning väga madal karbonaatide sisaldus. Sõltuvalt argiidi ja ümbriskivimi selektiivsest paigutamisest puistangusse võib olla tõsine oht happelise ja kõrges kontsentratsioonis raskemetalle sisaldava kaevandusvee tekkeks.

Kuniks kukersiit paikneb oma looduslikus lasumis veega küllastatud tingimustes, toimub keemiline murenemine vaid seal, kus infiltreeruv vihmavesi sisaldab vees lahustunud hapnikku ning pole veel ka tasakaalus kaltsium- ja magneesiumkarbonaatidega (kaltsiit, dolomiit). Selle protsessi kirjeldamiseks sobib lihtne hüdrokeemiline mudel (joonis 7).



Joonis 7. Kukersiidi keemiline murenemine looduslikus lasumis sademetevee toimel.

Modelleerides seda protsessi arvutiprogrammiga Phreeqc ja eeldades, et sademetevesi on atmosfääriga tasakaalus, pinnakate on õhuke ja selles olulisi keemilisi reaktsioone ei toimu ning püriidi oksüdeerumine ja karbonaatide lahustumine kukersiidis on kineetiliselt kiiremad kui muutused orgaanilises ja silikaatses komponendis, saame tulemiks, et selline põhjavesi sisaldab ligikaudu 10-20 mg/l sulfaate.

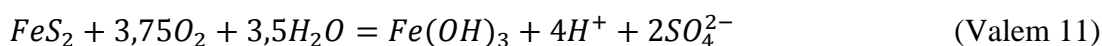
Kukersiidi keemiline murenemine toimub vaid pindmises kihis – seal, kus lahustunud hapnikku sisaldav vesi kukersiidiga kokku puutub. Kui hapnik on püriidi oksüdeerumise reaktsioonis tarbitud, reaktsioon peatub.

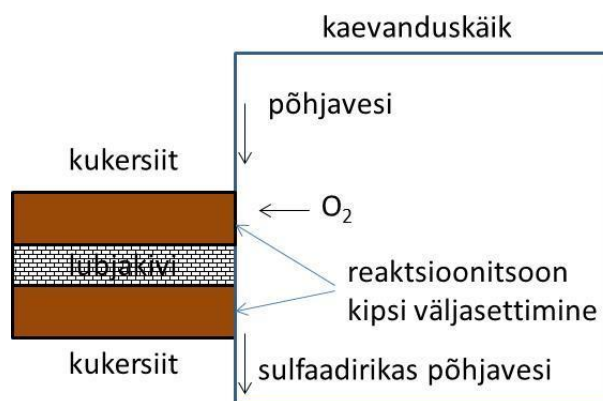
3.3. Püriidi oksüdeerumine kaevanduskäikudes

Õhuga täidetud kaevanduskäikudes ei ole vee lahustunud hapnik enam limiteeriv faktor. Kukersiidis sisalduva püriidi oksüdeerumine toimub kaevanduskäikude seintes ning areneb piki kihti järjest sügavamale. Kõige aktiivsem oksüdeerumine toimub avatud kihtide pinnal ja piki kihi pindu esimeste sentimeetrite sügavusel, variatsioone oksüdeerumise kineetikas põhjustab kukersiidikihtide pooride küllastatus veega, õhuniiskus, aurumine jt faktorid. Sulfaatide sisaldus kaevanduskäigu seinu uhtuvas vees ei saa kasvada lõpmata suureks, sest piiravaks faktoriks on kipsi üleküllastatus ning väljasettimine (joonis 8).

See mudel on väga lihtsustatud, kuid oksüdeerumisreaktsiooni kineetikaga seostuvaid umbmäärasusi arvestades piisav, et selgitada kõrge sulfaadisisaldusega kaevandusvee peamisi tekkepõhjuseid. Lisaks kaevanduskäikude seintele toimub oksüdeerumine ka karstitsoonides, kuid põhimõtteliselt on protsessid samalaadsed. Hapniku ja vee olemasolul kaevanduses on limiteerivaks faktoriks, kuidas need reaktandid korruga püriidini jõuavad. Näiteks kui kukersiidi poorid on veega küllastunud, siis oksüdeerub püriit kiiresti kukersiidikihi pinnal ning hapnik peab tungima kihi sisemusse difusiooniprotsessi kaudu vees lahustununa, ning aeglustumine on võrdeline veega täidetud pooridega kihi paksuse ruuduga. Samas tekitab kipsi settimine täiendavat lõhelisust ning täpsem modelleerimine on äärmiselt keerukas ja umbmäärasustega seotud.

Eeldades, et püriidi oksüdeerumine toimub kaltsiidi (kaltsiumkarbonaadi) juuresolekul, toimuvad paralleelselt valemite 11 ja 12 abil kirjeldatud keemilised reaktsioonid.





Joonis 8. Kukersiidi keemiline murenemine kaevanduskäigu seinas.

Seega, kui need on domineerivad reaktsioonid ning materjal on piisavalt kaltsiumkarbonaati, on hapestumine välistatud. Lisaks sellele võib toimuda kipsi (CaSO_4) üleküllastumine ning väljasettimine, mis omakorda vähendab kaltsiumi ja sulfaadi kontsentratsiooni veekeskkonnas.

Kasutades valemeid 11 ja 12, on võimalik kalkuleerida kaltsiidi neutraliseerimisvõimet. Näiteks, põlevkiviühes kilogrammis on maksimaalselt 20 g (2 %) ehk 0.16 mooli püriiti ning minimaalselt 350 g (35 %) ehk 3.5 mooli kaltsiiti. Kui vastavalt reaktsioonidele vajab üks mool püriiti happelisuse neutraliseerimiseks 4 mooli kaltsiiti, siis ületab kaltsiidi neutraliseerimisvõime püriidi hapestumisvõimet $\frac{3,5}{4 \times 0,16} = 5,5$ korda. Seetõttu ei ole kukersiidi puhul võimalik happeliste kaevandusvete tekkimine, vaid tekivad kõrge kaltsiumi- ja sulfaatiooni sisaldusega kaevandus- ning põhjaveed.

Uue kaevanduse rajades oksüdeerumisreaktsioonid käivituvad ja sulfaatidesisaldus pole veel kõrge kuid aastate jooksul saavutub praktiliselt kipsi tasakaalule lähedane sulfaatide sisaldus. Kaevanduse sulgedes ja käikude täitudes veega püriidi oksüdeerumine pidurdub, kuid settinud kips hakkab lahustuma, põhjustades kaevanduskäikudes läbivas veevoos kõrge sisaldusega sulfaatide sisaldust veel ka aastaid peale sulgemist.

Hüdrogeokeemilise modelleerimise tulemused arvutiprogrammi PHREEQC abil näitavad võimalikke kõrgeid sulfaatide kontsentratsioone, 500-1000 mg/l (erijuhtudel, kus lahustub tugevalt ka dolomiit, isegi kõrgemaid – kuni 1500 mg/l). Täpsem mudel, et hinnata näiteks kipsi settimise ulatust ja mahtu kaevanduskäikudes, on väga keeruline ning kui on vajalik hinnata sulfaatse vee teket kaevanduskäikude täitmisel veega, on lihtsamaks ja täpsemaks lahendiks uurida põhjalikult kipsi settimist kõikjal kaevanduskäikudes või lähtuda suletud kaevanduste analoogidest, kuigi veevahetuse kiirus on väga oluline ning võib eri suletud kaevanduste puhul olla vägagi erinev.

Modelleerimine lähtudes termodünaamilise tasakaalu printsiibist annab meile sulfaatide sisalduse maksimumväärtused, samas tulemused on lähedased tavapäraste just suletud kaevanduste vete sulfaatide sisaldusega (ligikaudses vahemikus 400-800 mg/l) ning kaevanduskäikude seintelt võetud proovides on määratud kipsi esinemine.

3.4. Püriidi oksüdeerumine aheraine kuhjades.

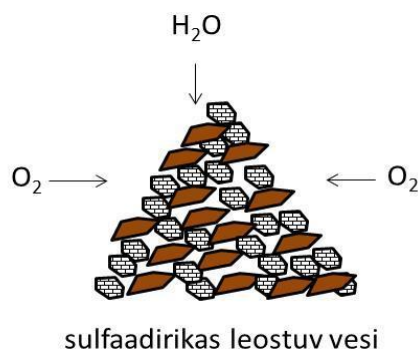
Kolmas vajalik mudel on olukorra analüüs, kus aheraine on kuhjatud aherainemäkke. Sellisel juhul on sulfaatide teke võimalik eelmise kahe mudeliga sarnaste reaktsioonide jadaga kukersiiditükkide pinnal (Joonis 9). Aherainemäes omakorda on pinnasesse ja põhjavele imbuvate sulfaatide limiteerivaks faktoriks vee hulk – hapnikku on oksüdeerimisreaktsiooniks piisavalt, kuid läbi puistangu infiltreeruva vee kogus pole väga suur arvestades sulfaatide lahjendust pinna- ja põhjavees. Seega, sarnaselt kaevanduskäikude mudeliga, on ootuspärane aherainemägedest leostuva vee kõrge sulfaatidesisaldus (500 mg/l ja rohkem), kuid selle mõju põhjaveega lahjenduses on eelkõige lokaalne.

Oluline on ka teada, et aherainemägi võib suure kõrguse, järskude nõlvade ning ülekritilise kukersiidisalduse korral olla isesüttimisohklik. Selle põhjuseks peetakse jällegi püriidi oksüdeerimisreaktsiooni, mis on tugevalt eksotermiline. Püriidi oksüdeerumine viib temperatuuri kasvule aherainemäe sees ning tekkivad konvektiivsed õhuvoolud (ahjulõõrieffekt) ja käivitub orgaanilise aine oksüdeerumine kõrgendatud temperatuuril, mille tulemusena vee vähesus või puudumine pole enam limiteerivaks faktoriks.

3.5. Fosforiidi leostumine meie tüüpilise O-Cm põhjaveega.

Lähtudes regioonile tüüpilisest looduslikust O-Cm põhjavee keemilisest koostisest on PHREEQC abil võimalik hinnata, missugune on termodünaamilisele tasakaalule vastav maksimaalne fosforisisaldus juhul, kui sellise koostisega põhjavesi on kontaktis fosforiidiga (kasutades PHREEQC mudelis tasakaalulise mineraalina hüdroksüapatiiti). Modelleerimise tulemusena selgus, et maksimaalseks fosfaadikontsentratsiooniks tuleb lugeda 0.15 mg/l, mis vastab 0.05 mg/l üldfosforile. Kontsentratsioonid võivad kordades tõusta kui fosforiidiga kokku puutev vesi on happeline. See võib olla graproliitargilliidi oksüdeerumise tagajärg, mida on selgitatud järgmises alapeatükis.

Analüüs on kooskõlas ka üldise teabega, et kunagi Maardu keemiatehases toodetud fosforiidijahu on taimedele raskesti omistatav - selle lahustuvus isegi tasakaaluolekus on niivõrd väike. Fosfaatide töötlemisel hapetega aga setitatakse välja kergesti lahustuvad fosforiühendid, millel põhineb kogu väetisetööstus. Seetõttu on ülioluline, et kaevandustegevuse käigus oleks välistatud happelise kaevandusvee teke.



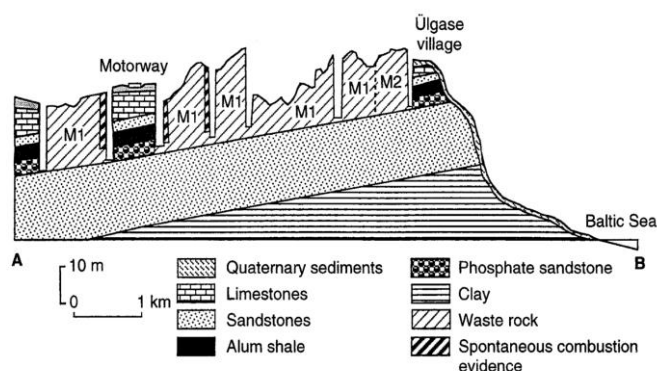
Joonis 9. Kukersiidi keemiline murenemine aherainemäes.

3.6. Püriidi oksüdeerumine ja leostumine diktüoneema argilliidist.

Virumaa piirkonnades, kus fosforiidikihil lasub graptoliitargilliit, võib kaevandamine kaasa tuua argilliidis sisalduva püriidi oksüdeerumise, mille tulemusena vallandunud reaktsioonide jada loob otsesed ohud happelise kaevandusvee tekkeks ning raskemetallide vabanemiseks ümbritsevasse keskkonda. Võimalikke ohte aitavad kõige paremini selgitada ligi 20 aastat tagasi läbi viidud põhjalikud uurimistööd Maardu puistangute kohta (Puura et al., 1999; Puura and Neretnieks, 2000), mis sisuliselt on analoogiks fosforiidi avakaevanduse võimalikule rajamisele Lääne-Virumaale. Käesolevas aruandes on seda andmestikku täiendatud modelleerimistulemustega.

“Eesti Fosforiidi” fosforiidi kaevandamise ala asub Põhja-Eestis, 10 km Tallinnast idapool, Maardu linna ja Maardu järve lähedal ning 3 km kaugusel Soome lahe lõunakaldast. Kaltsiumfosfaati sisaldava liivakivi kaevandamine firma “Eesti Fosforiit” poolt toimus aastatel 1964-1991. Kaevandamise käigus moodustus kokku 7 suurt aheraineplatood kogupindalaga 10,6 km²; platoode kõrgus varieerub 5-25 meetrini. Ümbrusest ja üksteisest eraldavad neid platoosid laiad kraavid (Joonis 10).

Fosforiidikihi lasum sisaldas lisaks lubjakivile ja liivakivile püriidi-, metallide- ja orgaanikarikast argilliiti, mis Eestis on tuntud graptoliitargilliidi nime all. Graptoliitargilliit on pruunikas või must poorne settekivim (keskmine pooride suurus 1-5 µm), mis sisaldab kolme kivimit moodustavat mineraali – kvartsi, illiiti ning sanidiini tüüpi kaaliumpäevakivi, samuti kerogeenset orgaanilist materjali, püriiti ning kõrgetes kontsentratsioonides raskmetalle (U, Mo, V, Pb, Cu, Ni, Zn). Seega sisaldab argilliit kahte komponenti, mis on ebastabiilsed ja oksüdeeruvad õhu käes – püriiti ja kerogeenset orgaanilist ainet. Antud asukohas on argilliidis püriiti 4-6 % ja kerogeeni 10-12 %. Looduslikus olekus lasub savikas argilliit allpool põhjavee taset ning on kaetud mitmekümne meetri paksuste settekivimitega. Argilliit moodustab vett raskesti läbilaskva kihi ning on jäänud oksüdeerumata sadade miljonite aastate jooksul. Kui aga argilliit puutub kokku õhuga, hakkab argilliidis sisalduv peenkristalne püriit suure kiirusega oksüdeeruma; on täheldatud, et püriidi oksüdeerumise kiirus on mitu suurusjärku kõrgem kui orgaanilise aine oma. See protsess toimub nii looduslikes paljandites kui kaevanduse aherainekuhjetes, juhtudel kui kaevandatava fosforiidi lasum sisaldas



Joonis 10. Lõuna-põhjasuunaline läbilõige Maardu puistangutest.

Tabel 3. Graptoliitargilliidi mineraalne ja keemiline koostis Maardus.

Mineraal	Keemiline valem	Sisaldus (mol/kg)
Püriit	FeS ₂	0,2-0,7
Muskoviit-illit	K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{2,3} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂	0,65-1,0
Kaalimumpäevakivi (sanidiin)	KAlSi ₃ O ₈	0,75-1,6
Kvarts	SiO ₂	3,2-4,3
Kaltsiit	CaCO ₃	0,01-0,06
	Keemiline element	Sisaldus (ppm)
	U	30-210
	Mo	60-360
	V	600-1200
	Ni	60-130
	Pb	80-160
	Zn	50-200
	Cu	90-160

argilliidikihti ning aheraine puutus kokku õhuga. Püriidi oksüdeerumine võib põhjustada esialgse temperatuuritõusu (kümnete kraadide võrra) ja sel teel vallandada aheraine isesüttimise. Samal ajal tekib madalatemperatuurilisel püriidi oksüdeerumisel väävelhape ning vabanevad raskmetallid (U, Mo, V, Pb, Cu, Ni, Zn).

Graptoliitargilliidi mineraalne ja keemiline koostis on esitatud Tabelis 3. Et analüüsida mineraalide ja vee kokkupuutel toimuvate reaktsioonide ulatust ja tulemust, on mineraalide sisaldus esitatud moolides kilogrammi kohta. Erinevalt kukersiidist iseloomustab graptoliitargilliiti väga väike kaltsiidisisaldus, seetõttu on graptoliitargilliidi enda puhverdusvõime tekkiva väävelhappe suhtes väga väike ning on võimalik happelise kaevandusvee tekkimine ning raskemetallide mobiliseerumine.

Suurem osa puistangute alast ei ole süttimise poolt mõjutatud, kuid argilliidis esinev püriit oksüdeerub ikkagi, seda kiirusega, mida limiteerib hapniku transport puistangusse ja üksikute püriidiosakesteni argilliidis. "Eesti Fosforiidi" aheraineplatoode murenemisprofili uurimine kaugel nõlvadest, kus hapniku difusioon on domineeriv transpordimehhanism, võimaldas modelleerida toimuvaid protsesse. Mudel kalibreeriti vastavalt välitööde andmetele aheraine mineraloogilise koostise ja selle sügavusesuunalise muutuse kohta.

Igal aheraine ladestamise ala ruutmeetril on potentsiaal genereerida madalal temperatuuril keskmiselt 500 kg väävelhapet. See potentsiaal realiseerub pika aja, umbes 400-1000 aasta jooksul, järk-järgult ajas vähenedes. Modelleerimise peamised tulemused näitavad, et hapniku difusioonil on esimeste aastakümnete jooksul võime oksüdeerida 0,05-0,07 mooli argilliidis sisalduvat püriiti infiltreeruva vee kilogrammi kohta, muutes infiltatsioonivee pH happeliseks vahemikus 1-2. Happelisust neutraliseerivad reaktsioonid ümbritsevate kivimitega, peamiselt lubjakiviga. Seega on lubjakivi esinemine lasumis, mida vaevalt et peeti oluliseks kaevanduse rajamisel, õnneks osutunud peamiseks faktoriks, mis vähendab reostusprobleeme.

Puistangutest välja leostuvat vett iseloomustab neutraalsele lähedane pH (7,5-8,8), väga kõrge sulfaatide kontsentratsioon (1-10 g/l) ning kõrge Mg/Ca molaalne suhe (1-4). Hüdrokeemiliste protsesside järgnevus, mis viib sellistele leostunud vee omadusteni, sisaldab püriidi oksüdeerumist madalal temperatuuril, väävelhappe moodustumist ning happelise leostunud vee reageerimist ümbriskivimitega, eelkõige Mg-sisaldava lubjakiviga. Kuigi jahtunud põlemiskollete piirkonnad võivad soodustada lokaalsete Mg ja sulfaatide kontsentratsioonide suurenemist, ei ole lahustunud soolade puhul nende panus sellesse protsessi eriti suur.

Oksüdeerumis- ja neutraliseerimisprotsesside hüdrokeemiline modelleerimine arvestades muutusi tahkete ainete mineraloogias võimaldas jälgida peamiste reaktsioonide jada, mis viivad vee lõppkoostise moodustumiseni. Hapniku difusiooni kui püriidi oksüdeerumist limiteeriva protsessi defineerimine ning osalise hüdrogeokeemilise tasakaalu kontseptsiooni rakendamine moodustasid teoreetilise baasi, mis seotuna väliandmetega võimaldasid illustreerida seda reaktsioonide järgnevust. Hüdrokeemiline modelleerimine puhul kasutati PHREEQC tarkvara ning WATEQ4 termodünaamilist andmebaasi.

Happelus neutraliseeritakse kui madala pH-ga poorivesi reageerib lubjakiviga. Maardu fosforiidikaevanduse lasumis esinevad Volhovi, Aseri, Kunda ja Lasnamäe lademete lubjakivid, mille keemilist koostist on uuritud. Karbonaatne faas on magneesiumirikas kaltsiit. Arvestades erinevate kihtide paksusi ja nende magneesiumisisaldust, saab karbonaatse faasi keskmist koostist väljendada üldvalemiga $Ca_{0,86}Mg_{0,14}CO_3$. Osaliselt küllastunud ja karbonaadi poolt puhverdatud püriitsete puistangute eripäraks on enamiku neutralisatsioonireaktsioonil vabaneva anorgaanilise süsiniku väljadifundeerumine. See reaktsioon on väga suure tähtsusega, kuna happelise puhverdamiseks kasutatakse vähem karbonaati. Neutralisatsioonireaktsioon on nii aktiivne, et enamik kaltsiumit ja sulfaati sadeneb välja puistangus kipsina.

Magneesiumsulfaadid kui mineraalid on väga hästi lahustuvad ning seetõttu on leostunud vee Mg/Ca suhe kõrge. Puistangu oksüdeerumise esimese mõnekümne aasta jooksul jääb hüdrogeokeemilise modelleerimise tulemuste alusel umbes 60-80 % püriidi oksüdeerumisel vabanevat sulfaati puistangu sisemusse kipsina. See on kooskõlas ka murenemisprofili proovide mineraloogilise analüüsiga.

Tulevikus liigub püriidi oksüdeerumise tsoon sügavamale, väheneb hapniku kontsentratsioonigradient, mis on difuusse hapnikutranspordi liikumapanev jõud ning seega väheneb ka püriidi oksüdeerumise kiirus. See väljendub peamiselt sulfaadi kontsentratsiooni vähenemises ning Mg/Ca suhte vähenemises. Siiski on olemas vee sulfaadisisalduse alampiir, mis vastab kipsi tasakaalule. Sulfaadi kontsentratsiooni vähenemist <300 mg/l võib oodata ainult juhul kui kips, mis praegu puistangus kuhjub, on lahustunud. See toimub alles ligikaudu tuhande aasta pärast.

Vaieldavam küsimus on, kas lubjakivi puhverdusvõime väheneb lokaalselt ja regionaalselt, enne kui kogu olemasolev püriit on oksüdeerunud. Lubjakivi on happelise leostumise suurepärase looduslik puhver ning olemasolev lubjakivihulk on happelise puhverdamise seisukohalt 4-5 korda liias. Seda tüüpi kivimikogustele põhinev arvutuslik lähenemine on aga

Maardu puhul kaheldav, kuna Maardus on lubjakivi teisaldatud peamiselt suurte kamakate ja rahnudena.

Murenemisprofiili uuringud Jõelähtmes näitasid, et kaltsiidi kontsentratsioon peenes fraktsioonis (<1 mm) on väga väike ning et see väheneb kiiresti happega reageerides. Happeline produkt, K-jarosiit on kuhjunud samas fraktsioonis. Selgus, et lubjakivitükid osutusid ümbritsetuks uute väljasettinud mineraalidega, põhiliselt kipsi ja rauahüdroksiididega, ent mõnede tükide puhul ka K-jarosiidiga teise kihina. Sellega seoses ei osale nende tükide sisemised osad neutraliseerimisreaktsioonis. Uuritava ala kaks piirkonda väärivad erilist tähelepanu. Ala põhjapiiri lähedal oli lubjakivikiht väga õhuke ja kaltsiidi/püriidi suhe väiksem. Põhjakarjääri uuemas osas kasutati argilliidi ladestamisel selektiivset tehnoloogiat ning enamik lubjakivist paigutati argilliidikihi peale. Sellise tehnoloogia korral on happelisuse toodangu kiirus kg infiltreeruva vee kohta argilliidikihis arvutuslikult 1-2 suurusjärku suurem kui aluselisus, mis tekib infiltreeruva vee kontaktis argilliidikihi peal paikneva lubjakiviga. Seega on argilliidi peale ladestatud lubjakivi praktiliselt väljalülitatud puhverduusreaktsioonist.

Jõelähtme kohta olemas olevad väliandmed on ebapiisavad selleks, et ennustada, kas aheraine võib toimida geokeemilise “viitsütikuga pommina”. Lubjakivi puhverduusvõime kättesaadavuse potentsiaalsele kahanemisele järgneb pH järsk kahanemine ning võimalik lahustunud Al (pH 3-4,5 juures), Fe(III) (pH <3 juures) ja raskmetallide kontsentratsioonide suurenemine. Järsk happelisuse vallandumine esineb tõenäoliselt suurte vihmasadude järel või kevadel peale lume sulamist. Võtmeks selle mõistmisel, kas või millal see võib juhtuda, on lubjakivi sisalduse vähenemise uurimine puistangute sügavamates kihtides ning lubjakivi ümbritsevate mineraalide tsoonide uurimine, eriti kriitilistes piirkondades.

Kokkuvõttes on mistahes juhtudel, kus graptoliitargilliit puutub kokku vee (sh õhuniiskuse) ja hapnikuga, oht happelise vee tekkeks ning ühtlasi raskemetallide mobiliseerumiseks. Seetõttu on vajalik atmosfäärile avatud graptoliit-argilliit võimalikult kiiresti uuesti isoleerida, milleks on mitmeid tehnoloogilisi lahendusi. Sarnaseid lahendusi on kasutatud kogu maailmas püriitsete tööstusjääkide ladestamisel, näiteks isoleerimine savikihiga või kapillaarbarjääride rajamine (vahelduvad jämedama, peenema ja jämedama liiva kihid, mille tulemusena peenliivakiht jääb pidevalt veega küllastunuks ning gaasiline õhuhapnik läbi ei pääse). Praktiliselt toimib ka esmapilgul ohtlikuna tunduv lahendus: graptoliitargilliidi paigutamine kunstlikult rajatud veekogu põhja koos hilisema tagamisega, et argilliit jääb alatiseks veetasemest allapoole.

3.7. Tagasitäitmisega seonduvad reaktsioonid.

Allmaakaevanduste täitmisel tuleb pidada kõige perspektiivikamaks põlevkivitööstuse jääkide, eriti tuhade kasutamist. Põhjalikumad uuringud on tehtud tolm- ja keevkihtkatelde tuhade kohta. Probleemiks tuleb lugeda tuhade liigitamist ohtlike jäätmete hulka, millest johtuvalt tekib automaatne arusaam, et tuha kasutamisel kaevanduste tagasitäitmisel reostub põhjavesi - samas peamine põhjus, miks tuhad on liigitatud ohtlike jäätmete kategooriasse, on suur vaba CaO sisaldus. Iga tööstusettevõtte tuhk ja protsessi eri osade erinevad tuhafraktsioonid erinevad seejuures üksteisest. Üldistatult võib lähtuda sellest, et enamik

tuhkaside ja nende eri fraktsioonide on väga suure tõenäosusega tagasitaitmiseks kasutatavad ning hüdrogeokeemilise modelleerimisega on võimalik näidata, et aluselise vee mõju põhjaveele on väga lokaalne ning see puhverdatakse põhjaveega segunemisel väga kiiresti.

Tuhkade baasil loodud võimalike täitesegude kokkupuutel veega tekib üldreeglina tugevalt aluseline leovesi, mille pH võib küündida sõltuvalt temperatuurist 12.4...13.6-ni, seejuures kõige kõrgem pH on 0-kraadise vee puhul. Vastavalt keskkonnaministri määrusele 'Pinnases ja põhjavees ohtlike ainete sisalduse piirnormid', loetakse põhjavee seisundit heaks, kui selle pH on vahemikus 6-9. Seega tuleb põlevkivituhha baasil valmistatud betoonsegude kasutamisel näidata, et lisaks nõutavatele ehitustehnilistele parameetritele on segud vastuvõetavad ka keskkonnakaitse seisukohalt, kuna keskkonnamõju piirneb objekti vahetu lähedusega ning aja jooksul aluselise vee probleem täielikult kaob, täpselt nagu näiteks tavalise portlandtsemendi baasil valmistatud segude puhul. Põhjavees toimuvaid muudatusi lahjendusefekti tagajärjel on uurinud oma magistritöös Erik Puura juhendamisel Kaie Kriiska (Kriiska, 2010).

Tagasitaitmise tehnoloogia kasutamine mõjutab kaevandustööstust positiivselt ning säästab looduskeskkonda. Tagasitaitmise positiivsed väljundid on:

- vähenevad maapinna deformatsioonid,
- paraneb kaevandamise ohutus,
- vähendatakse tootmis- ja töötlemisjäätmete ning jäätmete hulka, seoses sellega vähenevad keskkonnamaksud,
- lihtsustuvad kaevandamise protsessid ja operatsioonid,
- suureneb kaevandamisefektiivsus, vähenevad maavara kaod (Palarski, 2006).

Põlevkivi tolm- ja keevkihtkateldes põletamisel tekkinud tuhk on oma olemuselt madalakvaliteediline sideaine, mille koostis kuivana on sarnane portlandtsemendiklinkri koostisele, mistõttu on põlevkivituhha võimalik kasutada betoonide valmistamisel. Kokkupuutel veega toimub tuhas oleva vaba lubja (CaO) kustumise reaktsioon, mille käigus tekib tugevalt aluseline portlandiit, mis põhjustab leovee pH tõusu sõltuvalt temperatuurist isegi üle 13-ne. Teine oluline mineraal, mis määrab tuhkbetoonide leovee pH, on ettringiit. Portlandiidi ja ettringiidi sisaldus tuhkbetoonides sõltub betoonide valmistamisel kasutatud tuha vaba lubja ja anhüdriidi sisaldusest. Tolmpõletustuhk sisaldab märkimisväärselt rohkem kaltsiumoksiidi ja vähem anhüdriiti kui keevkihttuhk, vaatamata sellele on betoonide veega kokkupuutel tekkinud keemilised reaktsioonid ning keskkonnamõjud sarnased (Kriiska, 2010)

Phreeqc-ga tehtud põlevkivituhha hüdratiseerumise keemiliste reaktsioonide prognoosimine võimaldas hinnata tuhkbetoonidest leostuva vee keskkonnamõjude suurust ning seoses sellega projekti teostatavust. Hüdrogeokeemiline modelleerimine näitas, et põhjavesi on võimeline puhverdama kiirelt ja tagasipöördumatult ära leovee aluselise segunemiskoha lähedal (lahjendamise, atmosfääri CO₂ ja põhjavee HCO₃⁻ iooni tõttu). Laborikatsete tulemustest selgus, et tuhkbetoonide aluselise reostuse tekitamise potentsiaal on umbes 100 korda madalam võrreldes värske põlevkivituhhaga. Samas selgus, et ka pooleaasta vanustest ja kauem tardunud tuhkbetoonide leostumise käigus tekib aluseline vesi (tuhk/vesi vahekorras 1:100 pH > 9). Katsetulemuste põhjal leiti, et keskkonnakaitseks on kõige sobilikumad need

betoonisegud, mis sisaldavad ainult keevkihtkatla tuhka või kus tolmpõletustuha osakaal on alla 20 %. Sellistes tuhkbetoonides on portlandiidi osakaal väike, tekkiv leovesi ei oma väga kõrget pH väärtust (tuhk/vesi vahekorras 1:100 $\text{pH} < 10$) ning leoveega kokkupuutev põhjavesi on võimeline aluselise täielikult ära puhverdama. Tuhkbetoonide leovee täiskeemia analüüsi käigus leiti, et betoonidest välja leostuv vesi ei sisalda ohtlikes kogustes raskmetalle ega orgaanilisi ühendeid ning peamiseks keskkonda mõjutavaks teguriks on täitesegu leeliseline reaktsioon (Kriiska, 2010).

4. Virtuaalsete kaevanduste mõju põhjaveekeemiale.

Piirnormide ületamise hindamisel tuleb arvestada normatiivaktidega, näiteks Keskkonnaministri määrusega nr 75, 29.12.2009 *“Põhjaveekogumite moodustamise kord ja nende põhjaveekogumite nimestik, mille seisundiklass tuleb määrata, põhjaveekogumite seisundiklassid, seisundiklassidele vastavad kvaliteedinäitajate väärtused ja koguseliste näitajate tingimused, põhjavett ohustavate saasteainete nimekiri, nende saasteainete sisalduse läviväärtused ja kvaliteedi piirväärtused põhjavees, taustataseme määramise meetodika ning põhjaveekogumite seisundiklasside määramise kord”* (Keskkonnaministri määrus, 2016).

Näiteks sulfaatide sisalduse läviväärtuseks on Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumis ja Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumis 250 mg/l - see on põhjaveekogumitele seatud kvaliteedinorm, mille ületamisel loetakse veekogumi kvaliteet ohustatuks. Sellel läviväärtusel ei ole ühtset globaalset numbrit, kuna seal on arvesse võetud ka looduslike sisaldusi konkreetsetes põhjaveekogumites. See peab väljendama vaid inimtekkelist mõju ning peab arvestama ka retseptoreid - Eesti puhul põhjavee kasutust joogi ja olmeveena. Samas sulfaat võib ka looduslikult olla kõrgem ning läviväärtuse viimine allapoole oleks majanduslikult ebaotstarbekas.

4.1. Virtuaalne fosforiidikaevandus testalal 1 - avakaevandus.

Fosforiidi avakaevanduse rajamisel on kõige tähtsam arvestada graptoliitargilliidi võimalike mõjudega (ptk 3.6). Kui on loodud tingimused argilliidis sisalduva püriidi oksüdeerumiseks, siis tekivad happelise kaevandusvee tekke ning raskemetallide mobiliseerumise ohud, argilliidi paigutamisel kuhjadesse lisaks sellele isesüttimisohud.

Püriidi madalatemperatuurilise oksüdeerumise vältimiseks, mis ühtlasi välistab ka isesüttimisohu, on vajalik takistada õhuhapniku juurdepääs argilliidile sisuliselt koheselt peale argilliidi eemaldamist looduslikust lasumist. Vastavalt senisele praktikale võib argilliit hapniku käes paikneda mitte kauem kui mõned nädalad või kuud, kusjuures ka siis tuleb isesüttimisohu välistamiseks vältida argilliidi paigutamist kuhjadesse.

Argilliidi isoleerimiseks on mitmeid võimalusi, näiteks kaitsta argilliit õhuhapnikku gaasilises faasis mitte läbi laskva veega küllastunud barjääriga, näiteks savibarjääriga või kapillaarbarjääriga (vahelduvad jämedateralisema liiva, peenliiva ja taas jämedateralisema liiva kihid, mis läbi kapillaarjõud hoiavad peenliivakihi veega küllastatuna). Samuti saab kasutada argilliidi isoleerimiseks kunstlikke materjale. Soovitus on siiski alati kasutada looduslike materjale, kuna tehiskivid materjalid võivad aastate ja aastakümnete jooksul kahjustuda. Argilliiti on võimalik paigutada ka kunstliku veekogu põhja. See esmapilgul

ebaloožilisena tunduv meetod on täiesti reaalne, sest kui püriit pole jõudnud argilliidis olulisel määral oksüdeeruda ning pole tekkinud kergesti lahustuvaid uusmineraale, ei pääse õhuhapnik püriidile ligi ning oksüdeerumisreaktsioonid ei toimu.

Kui argilliidi mõju püriidi oksüdeerumise kaudu on välditud, siis rakendub ptk 3.6 analoogi asemel peatükis 3.5 kirjeldatud mudel, sel juhul on fosforiidis sisalduva apatiidi lahustuvus väga väike.

4.2. Virtuaalne fosforiidikaevandus testaladel 1, 2 ja 3 - allmaakaevandus.

Prognoositav on, et juhul kui testalal esineb graptoliitargilliit ning allmaakaevanduses on avatud argilliidikihi pind, hakkab alates pinnakihist toimuma selle keemiline murenemine, jällegi püriidi oksüdeerumise kui peamise reaktsiooni kaudu. Sellest tulenevalt on prognoositav nii kaevandusvee kõrge sulfaatide sisaldus kui võimalik happelise kaevandusvee teke ning raskemetallide mobiliseerumine.

Täpsemate prognooside andmiseks on liiga palju umbmäärasusi, kindlasti on oluline ajafaktor, aga ka temperatuuri- ja niiskustingimused, põhjavee liikumine võimalikus kaevanduses, jne. Ainuke võimalus täpsemate prognooside andmiseks on proovikaevanduse rajamine ning leostumise jälgimine vähemalt mitmeaastase perioodi jooksul.

Kui argilliidikiht on avatud, on oodatav, et sulfaatidesisaldus ületab läviväärtust ning arvestada tuleb raskemetallide võimaliku leostumisega.

4.3. Virtuaalne põlevkivikaevandus, testala 4.

Virtuaalse põlevkivikaevanduse mõju põhjaveele ei erine seni teadaolevast praktikast. Oodatav on kõrge sulfaatidesisaldusega kaevandusvee teke ning kaevanduse tööperioodil kipsi sadestumine kaevandusseinte pinnale, ning kipsi lahustumine peale kaevanduse täitumist veega, mis suurendab madalama sulfaatidesisaldusega vee tekke viibeaega peale kaevandamise lõppemist. Olukord vastab peatükis 3.3 kirjeldatud mudelile.

5. Kokkuvõte.

Hüdrogeokeemilise modelleerimise tööriistu kasutades on võimalik ligikaudselt prognoosida kaevanduste rajamise käigus tekkiva mõju ulatust põhjaveele ning eristada peamised probleemid, mis vajavad erilisi tehnoloogilisi lahendusi.

Tänapäeval kasutusel olevate kaevandamistehnoloogiate juures on sisuliselt võimatu ära hoida püriidi oksüdeerumist kaevanduskäikudes. Seetõttu ei saa pidada reaalseks rajada uusi kukersiitpõlevkivi kaevandusi nii, et kukersiidis olev püriit ei oksüdeeruks. Uus võimalik kaevandamistehnoloogia, mille abil on võimalik sulfaatse vee teket vältida, on robotiseeritud kaevandamine allpool põhjavee taset koos kohese tagasitäitmisega, mille tulemusena on välditav ka depressioonilehtrite teke.

Fosforiidi võimalikul kaevandamisel on samuti probleemiks püriidi oksüdeerumine ning ülitähtis on juhul, kui fosforiidi lasumis on graptoliitargilliit, avakaevanduse korral selle kiire isoleerimine atmosfääritingimustest ning allmaakaevanduse korral protsesside ulatuse mitmeaastane uurimine katsekaevanduse rajamise teel.

Allmaakaevanduste tagasitaitmine näiteks põlevkivituha baasil loodud betoonsegudega või aherainega on reaalne võimalus vähendamaks kaevanduse mõju põhjaveele, samuti ohutuse, maapinna deformatsioonide ning maavara kaevandamisel tekkivate kadude vähendamiseks.

Tagasitaitmise maksumuse hindamine fosforiidi allmaakaevanduse rajamisel testaladel on hetkel seotud ülisuurte umbmäärasustega. Maailmakirjanduse andmetel on tagasitaitmise maksumuseks 1.6-16.4 % toorme omahinnast. Tagasitaitmist võib kaalutleda, kui seeläbi õnnestub väga olulisel määral vähendada muu kasutusvõimaluseta tööstusjääkide ladestamist maapinnale ning seeläbi vähenevad ka ettevõtte keskkonnamaksud.

Olulisteks sisendinformatsiooniks ja sisendparameetriteks on kaevanduse asukoht, kaevandustehnoloogia, eriti läheduses kasutada olevate materjalide (tööstusjääkide) koostis ja hulk (sellest sõltub ka tagasitaitmise tehnoloogiliste lahenduste valik), transporditee kaugus ja teedevõrgu olemasolu, kapitalimahutuste suurus tagasitaitmissüsteemi loomiseks, valitud lahenduse positiivse mõju tugevus (näiteks tuhkbetooni kindel tugevus võrreldes aherainega taitmisega, mis võib sulfaatse vee tekke potentsiaali hoopis tõsta), jne. Projektimeeskond püüdis mõnd konkreetset variant hetkel töötava kaevandusettevõttega koostöös näidisenäidise läbi töötada, kuid pörkus vastu ettevõtte poolt väljastatava informatsiooni konfidentsiaalsust, mis on ka arusaadav.

Geokeemiline modelleerimine näitas siiski, et põlevkivituha koos täiteainega (nt aheraine) on võimalik kasutada kaevanduste tagasitaitmiseks ning sõltuvalt konkreetsest tuhast on võimalik hüdrogeokeemilise modelleerimisega ka näidata mõju ulatust ning seda, et aluselise vee ja põhjavee segunemisel ei toimu lihtsalt lahjenemine, vaid põhjavees sisalduv vesinikkarbonaatioon puhverdab edukalt leeliselist vett koos kaltsiumkarbonaadi väljasetamisega.

Põlevkivituha kasutamise peamiseks probleemiks tuleb pidada eelarvamusi tuhkbetoonide suure negatiivse mõju kohta põhjaveele ning tagasitaitmise tehnoloogia kallidust, st kui ettevõtte ei saavuta tagasitaitmise kaudu suuremat keskkonnamaksude vähenemist kui on tagasitaitmise maksumus või muid olulisi positiivseid tulemeid (maapinna deformatsioonide vähenemine, kaevandamise ohutuse kasv, maavara kadude vähenemine), siis puudub oluline majanduslik huvi seda läbi viia.

Oluliseks tuleb hinnata ka tagasitaitmise võimalusi põlevkivitööstuse aherainega ilma tuhalisandita. Sellisel juhul on oluline täita aherainega korraga võimalikult suur hulk tühimikke, et oleks takistatud hapniku ligipääs aheraine põhimassini ning püriidi oksüdatsioonireaktsioonid toimuksid vaid täidetud tühimike servaaladel. Üksikute tühimike taitmise korral aherainega võib taitmine kaasa tuua summaarses mõttes sulfaatse reostuskoormuse suurenemise.

Kasutatud ja viidatud kirjandus

- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. From Rainwater to Groundwater, in: *Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition*. Taylor & Francis, pp. 23–61. <https://doi.org/10.1201/9781439833544.ch2>
- Champ, D.R., Gulens, J., Jackson, R.E., 1979. Oxidation–reduction sequences in ground water flow systems. *Can. J. Earth Sci.* 16, 12–23. <https://doi.org/10.1139/e79-002>
- Drever, J., 1997. *The geochemistry of natural waters--Surface and groundwater environments (3rd)*, Eos, Transactions American Geophysical Union. Prentice Hall.
- Erg, K., Tarros, S., 2017. Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini ja Ida-Viru põhjaveekogumi omavahelise seose väljaselgitamine ohtlike ainete koormusallikate ja päritolu kaudu. EGK OÜ. Aruanne. 103 pp. (https://www.envir.ee/sites/default/files/ordoviitsiumi_ida-viru_polevkivibas).
- Keskkonnaministri määrus, 2016. Põhjaveekogumite moodustamise kord ja nende põhjaveekogumite nimestik, mille seisundiklass tuleb määrata, põhjaveekogumite seisundiklassid, seisundiklassidele vastavad kvaliteedinäitajate väärtused ja koguseliste näitajate tingimused, põhjavett ohustavate. Riigiteataja.
- Kriiska, K., 2010. Eesti põlevkivituha baasil valmistatud betoonisegude leovee keskkonnamõjud allmaakaevanduste tagasitäitmisel. Magistritöö. Tartu Ülikool.
- Nicholson, R., Gillham, R.W., Reardon, E.J., 1990. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 395–402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90328-I](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90328-I)
- Palarski, J., 2006. Polish experience: Best practices in Poland- underground waste utilization. EU egislation as it affects mining, in: *Infra 22944 TAIEX Workshop*. Tallinn, pp. 75–85.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43. [https://doi.org/10.1016/0029-6554\(94\)90020-5](https://doi.org/10.1016/0029-6554(94)90020-5)
- Puura, E., Neretnieks, I., 2000. Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Maardu, Estonia, 2: an assessment of aluminosilicate buffering potential. *Environ. Geol.* 39, 560–566. <https://doi.org/10.1007/s002540050467>
- Puura, E., Neretnieks, I., Kirsimäe, K., 1999. Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Maardu, Estonia. 1 field study and modelling. *Environ. Geol.* 39, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s002540050432>
- Williamson, M.A., Kirby, C.S., Rimstidt, J.D., 2006. IRON DYNAMICS IN ACID MINE DRAINAGE. *J. Am. Soc. Min. Reclam.* 2006, 2411–2423. <https://doi.org/10.21000/JASMR06022411>
- Winograd, I., Robertson, F., 1982. Deep oxygenated ground water: anomaly or common occurrence? *Science*, 216, 1227–1230. <https://doi.org/10.1126/science.216.4551.1227>