

Eesti TA Toim. Keemia, 1995, 44, 1, 76–85

## GEOKEEMILISTE VIITPOMMIDE VÕIMALIKKUSEST MAARDU PUISTANGUTES

Rein VESKI

Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut. Autori praegune töökoht: Turbateabe AS. Sõpruse pst. 233-48, EE-0034 Tallinn, Eesti (Estonia)

Esitanud Ü. Lille

Toimetusse saabunud 5. märtsil 1993, ümbertöötatud 10. jaanuaril 1995, avaldamisele lubatud 9. veebruaril 1995

**Annotatsioon.** Artiklis on püstitatud hüpotees viitpommide tekkimise võimalikkusest geokeemiliselt aktiivsetes püriiti ja uraanirikast põlevkivi – diktüoneemakilta – sisaldavates Maardu fosforiidikarjääri puistangutes. Õhu, vee ja pinnaseproovide traditsioonilise analüüsi baasil saadud tulemuste alusel väljaselgitatud nähtavatele ohuallikatele lisaks eksisteerib seal varjatud oht, mida võib nimetada geokeemilisteks viitpommideks. Seetõttu oleks väga soovitatav traditsiooniliste uuringute kõrval kütusekeemikute abil välja selgitada puistangutes toimuvate geokeemiliste protsesside mehhanism, et prognoosida ja ära hoida ebasoovitavaid keskkonnamuutusi.

**Võtmesõnad:** geokeemilised barjäärid, viitpommid, Maardu puistangute geokeemiline uuritus, keskkonnaseisundi prognoos.

### SISSEJUHATUS

Lääne-Euroopas on keemiliste viitpommide (*chemical time bombs*) probleemiga tegeldud süstemaatiliselt juba pikemat aega. Ka Eestis on moodustatud rahvusvahelise uurimisprogrammi “Keemilised viitpommid” komisjon. Probleem iseenesest ei ole uus. Üha suurenev keskkonna saastatus on ka Eestis aeg-ajalt esile kutsunud kiireid ebasoovitavaid muutusi, mille näiteks olgu kas või meie tööstusrajoonide halb keskkonnaseisund. Globaalprobleemidest märgitagu kasvuhoooneefekti ja happevihmasid.

Eriti viimasel ajal on inimese mõju loodusele järsult suurenenud, Eestis on see mõju piirkonniti isegi väga suur. Eestlaste ja ka välismaalaste tähelepanu on juhitud enamasti Kohtla-Järve, Narva ja Sillamäe keskkonnaprobleemidele, viimasel ajal ka Vene sõjaväe põhjustatud keskkonnareostusele. Tallinna külje all oleva Maardu fosforiidikarjääri osaliselt rekultiveeritud puistangute vastu tuntakse huvi tunduvalt vähem. Näiteks

Põhjamaade Ministrite Nõukogu tellitud uurimistöös Balti riikide energia- majanduse ja keskkonna olukorra kohta iseloomustatakse vaid ühe lausega nii Maardu puistangute kui ka keemiatehase mõju Lasnamäe elurajoonile [1].

Maardu karjääri puistangutega seonduv väärib ulatuslikumat käsitlust. Käesoleva töö eesmärk ongi süstematiseerida Maardu karjääride puistan- gutes toimuvaid geokeemilisi protsesse ja näidata, et esialgu juhuslikena tunduvate asjaolude kokkulangemine võib seal tekitada keemilise (täpse- malt geokeemilise) viitpommi.

## VIITPOMMID

Keemiline viitpomm on sündmuste ahel, mis viib pika aja jooksul mulda või setetesse kuhjunud keemiliste ühendite äkilisele vabanemisele ja kutsub sellega esile keskkonnaohtlikke muutusi [2]. Kahjulike ühendite kuhjumine võib toimuda aastakümnete või -sadade jooksul, "plahvatus" aga toimub sellega võrreldes kiiresti – aastate või aastakümnete jooksul. Viitpommi "päästikuks" võivad osutada mitmesugused faktorid: keemi- lised, füüsikalised ja biotilised [3].

## FOSFORIIDIMAAGI KAEVANDAMINE EESTIS

Osühing Eesti Vosvoriit alustas 1920. aastal Tallinna lähistel Ülgases eeltöid fosforiidi allmaakaevandamiseks. Tegelikud kaevandamistööd algasid 1924 ja katkesid 1938. aastal rikastusvabrikus toimunud tulekahju tõttu. Mõneaastase ettevalmistustöö järel alustati taas fosforiidi maa- alust kaevandamist. Seekord rajati kaevandus Kroodi küla maadele, varem tüh- jaksjooksnud Liivakandi järve äärde. Taastatud järvele pandi uueks nimeks Maardu, nii nagu uuele kombinaadile ja selle töölisasulalegi.

1950. aastatel alustati Maardus fosforiidi pealmaakaevandamist, jät- kates samal ajal allmaakaevandamist kuni 1964. aastani. Fosforiidi kae- vandamine lõpetati 1991. aastal. Sellega lõppes Eestis, arvatavasti mitte kauaks, fosforiidi kaevandamise 70 aasta pikkune ajalugu. Järele jäid kee- rulise geoloogilise ehitusega tehnogeensed moodustised – Maardu fosfo- riidikarjääri puistangud.

## MAARDU PUISTANGUTE KOOSTIS

Enne fosforiidi kaevandamist oli Ülgase liivakihi peal keskmiselt 1,6 m paksune ooboluskonglomeeraadi kiht, millel omakorda lasus 2,8 m oobo- lusliivakivi ja 0,8 m oobolusdetriiti. Viimase peal asus 4,5 m paksune dik- tüoneemakilt, sellel 2,8 m glaukoniitliivakivi, millest veelgi kõrgemal olid võimsad üle 13 m paksused ja ülaosas merglised lubjakivikihid [4]. Selle iidse ordoviitsiumi ladestu peal paiknevad kvaternaari pinnasekihid: tur- vas, liiv ja savi. Karjääri põhjaotsas oli kattekihtide paksus 10, lõunaotsas

umbes 20 m, enamik neist kihtidest tuli fosforiidimaagi kättesaamiseks kobestada lõhkamise teel. Karjäärist kaevandati fosforiidimaaki ja killustiku valmistamiseks veidi lubjakivi. Järelejäänud materjal segunes ümbertõstmiste ja puistangu tasandamise käigus. Osa kilta maeti valikuliselt karjääri puistangute põhja.

**Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja Maardu puistangute mäemassi keemiline koostis %**  
(täiendustega väljavõtte allikast [3])

Keemiline element või selle oksiid	Diktüoneemakilt	Keskmiselt puistangutes
SiO <sub>2</sub>	50,9	48,7
TiO <sub>2</sub>	0,7	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3	7,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	2,9
FeO	2,4	2,2
CaO	0,7	11,5
MgO	1,2	3,0
MnO	jäljed	0,1
Na <sub>2</sub> O	1,3	1,4
K <sub>2</sub> O	6,9	3,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,6
SO <sub>3</sub>	0,8	0,3
Süüld	-	1,0
FeS <sub>2</sub>	3,9	1,6
CO <sub>2</sub>	0,2	11,5
H <sub>2</sub> O	1,0	0,4
C*	12,4	3,9
H*	1,2	0,4
N*	0,3	0,1
S*	0,4	0,1
O*	2,0	0,6
Kaalukadu	-	0,6
	99,9	102,3

\* Diktüoneemakilda orgaanilises aines.

Maardu puistangute tehnogeensed "settekivimid" sisaldavad geokeemiliselt aktiivseid komponente (tab.). Puistangute püriidisisaldus on umbes 1,6%, orgaanilise aine sisaldus – 5,1%; sealhulgas põlevaid elemente: süsinikku 3,9, vesinikku 0,4, lämmastikku ja väävlit kumbagi 0,1%. Kilt sisaldab mitmeid teisigi keemilisi elemente, ka raskmetalle (g/t): V 410, Ba 360, Mn 300, Rb 210, Ni 125, Zr 125, Zn 105, Cu 105, Mo 84, Pb 80, Sr 80, Ce 74, Cr 65, La 37, Y 30, Th 15, Ga 15, Se 15, Co 12, Sb 4,7,

Sm 4,6, Br 4,2, Sn 3,2, Yb 2,2, Hf 2,1, Lu 1,2, Eu 0,94, Tb 0,4, Ta 0,2 ja Au 0,004 [6, 7].

Eestis lasuva kilda uraanisisaldus kõigub 27–1038 (keskmine 98), tooriumi sisaldus 2,2–11,1 (4,8) g/t [8]. Põhja-Eesti keskosa kilda (Keila linnast Viitna küalani) keskmine uraanisisaldus on 50 ja tooriumisisaldus 12 g/t [7]. Maardu kilda uraanisisalduseks on määratud 20–30, tooriumisisalduseks 10–12 ja raadiumisisalduseks  $5 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-6}$  g/t [9]. Karjääride pindala oli 1989. aasta andmetel 6,36 km<sup>2</sup>. Maardu puistangud sisaldavad umbes 73 miljonit tonni purustamise käigus aktiveeritud diktüoneemakilta. Võttes kildatonna keskmiseks uraanisisalduseks 30 g/t, tuleb kaevandatud alade uraanisisalduseks 2,19 miljonit kilogrammi.

## PUISTANGUTE SOOJENEMINE JA PÕLENGUD

Diktüoneemakilda orgaaniline aine ja püriit põhjustavad puistangutes soojenemist ning isekuumenemist. Esimesed kilda põlemisjuhud olid 1965. aastal. Isekuumenemine viis keskmiselt 11–15 uue isesüttimiseni aastas ühe miljoni tonni puistangutesse värskest paigutatud kilda kohta. Puistangumassiivi keskmine temperatuur on 19–20°C, kõrgem temperatuur, sageli kuni 250–330°C, esineb sügavusel 3–15 m. On olemas ka umbes 1200-kraadiseid põlemispesi [10]. Uusi põlemiskoldeid on täheldatud ka umbes veerandsaja aasta vanustes puistangutes. Kõrgtemperatuursetest põlemiskolletest eritub CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> jt. gaase, kohati ilmuvad õhku ja puistangu pinnale õli ning eheda väavli eritused [11–13]. Arvatavasti jääb osa kilda termilisel destruktsioonil tekkinud utteproduktidest puistangute sügavusse.

Puistangute soojenemine ning kilda ja püriidi puistangusisesed põlengud on otsesed tõendid nende suure geokeemilise aktiivsuse kohta.

## RASKMETALLIDE LEOSTUMINE KILDAST

Kallavere külast pärit misjonär Hendrik Tutar kirjutas oma meenutustes, et sajangivahetusel olnud selle küla ümber palju liiva ja allikaid. Ta nimetas neid tervisveeallikateks ja saunikute küla rikkuseks. Need said toidet klindi alt väljaimbuvast veest. Allikavesi oli siis arvatavasti parajal määral rikastunud looduslikus lasundis olevast kildast väljaleostunud mikroelementidest, mille koostis on eespool toodud. Nüüd, sajang hiljem, voolavad sama koha peal paiknevatest puistangutest välja kõrge mineraalsusega veed, mis kohati ei vasta suure uraanisisalduse tõttu sanitaarnormidele [14]. Puistangutest võetud veeproovid sisaldavad 0,06–0,23 mg/l uraani uranüülsulfaadi kompleksina [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> ja SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (221–1936 mg/l), lisaks veel Cl<sup>-</sup> (21,4–38,2), F<sup>-</sup> (0,80–4,63) ja NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (kuni 10,9 mg/l) [15].

Maardu karjääride puistangutest voolab välja ühe aastakümnega 700–1000 tonni reostusaineid, mille hulgas on ülekaalus sulfaatioon. Selle

väljaleostumine arvatakse tasakaalustuvat 51–88 aasta möödumisel, teiste elementide oma hiljem [16]. Maardu puistangute igalt ruutkilomeetrilt leostub aastas  $\text{SO}_4^{2-}$  218–816,  $\text{Ca}^{2+}$  132–468,  $\text{Mg}^{2+}$  96–252,  $\text{Mo}$   $2,4 \cdot 10^{-2}$ – $35 \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{V}$   $1,1 \cdot 10^{-3}$ – $4,4 \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{Th}$   $7,2 \cdot 10^{-4}$ – $32,4 \cdot 10^{-4}$  tonni [5]. Maardu järve ja Soome lahte satub igalt karjääripinna ruutkilomeetrilt 4,15–23,54 kg uraani ja kuni 1,95 kg tooriumi [17, 18]. Seega voolab igal aastal puistangutest välja kuni 150 kg uraani. Sellise leostumiskiiruse korral jätkuks uraani puistangutes umbes 15 000 aastaks.

Laboratoorsed katsed näitasid, et steriilsetes tingimustes leostub värskest kildast uraani välja 14%,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lahusega – 39% (Mo vastavalt 14, V 9%), aga bakterite *Thiobacillus ferrooxidans*'i manulusel kolme kuuga 70% (Mo 30 ja V 20%) ja üheksa kuuga 82% uraanist (Mo 60%) [19]! Pikaajalistes dünaamilistes katsetes leostas vesi ülalvaadeldud elemente välja 10–45% ulatuses, kusjuures leostumine oli suurem põlenud kildast ja  $\text{SO}_2$  manulusel [20]. Uraani leostumine väheneb umbes 30% võrra, kui vesi läbib eelnevalt lubjakivikihi ning rikastub  $\text{Ca}^{2+}$ - ja  $\text{HCO}_3^-$  ioonidega [5].

Igal aastal voolab karjääridest maksimaalselt välja vaid 0,007% seal olevast uraanist, samal ajal kui laboratooriumikatsetes leostub värskest kildast vähem kui aastaga kuni 10000 korda rohkem uraani. Põhjusi on arvatavasti mitu.

## ESIMENE PÕHJUS: KILDA ERIPIND

Puistangutes lõhati kilt suurteks kamakateks ja peent fraktsiooni tekkis vähe. Laboratoorsetel leostamiskatsetel kasutati kas peenestatud kiltta või väikesi kildatükke, mille eripind on lõhkamisel purustatud kildaga võrreldes tohutult suurem. Sellest ka leostumisprotsesside kiiruse erinevus. Samas aga on teada, et puistangute pindmises kihis – tehnogeense murenemiskooriku kõige aktiivsemas osas – kilt lehestub. Selle tagajärjel kilda eripind suureneb järsult. Laboratoorsed uurimised on näidanud, et kolm aastat puistangute pinnakihi lebanud lehestunud kilt on kaotanud seal esialgu sisaldunud uraanist 45%, millele lisandub veel 20% veega kergesti väljapestavat uraani [19]!

Eestile pakkusid kunagi Nõukogude uraanitootmise spetsialistid biokeemilist tehnoloogiat, kus uraani väljaleostamine oleks toimunud suurtest kildakuhilatest väävelhappe ja mikroorganismide abil [14]. Sellist meetodit kasutati endises Nõukogude Liidus [21] ja ka mujal peamiselt lahjadest sulfiidsetest maakidest metallide väljaleostamiseks. Eesti teadlastel õnnestus see ettepanek omal ajal pareerida.

Vaeste uraani või teiste raskmetallide maakide biokeemiline maasisene leostamine kulgeb edukalt vaid siis, kui lõhkamistöde käigus saavutatakse kivimite ühtlane ja piisav purunemine. Uraani saagis suureneb näiteks tavaliselt 70–75%-lt kuni 90–92%-ni, kui kasutada teistkordset lõhkamist [21].

Juhul kui kilt peaks hakkama lehestuma ka karjääri puistangute sügavamates kihtides, suureneks uraani ja teiste raskmetallide leostumiskiirus keskmiselt üle 1000 korra ja suurem osa enam kui 2000 tonnist uraanist, mis paikneb kildatükkides, võib minna liikuvasse vormi.

Pinnal lebav kilt on allutatud tugevatele sesoonsetele muutustele, nii kuivamisele, niiskumisele, läbikülmumisele kui ka ülessulamisele. Sügavamal paiknev kilt läbikülmumisele ei allu, ka on tema niiskusesisalduse muutused tunduvalt väiksemad. Seepärast on raske prognoosida, kui palju võtab aega lehestumine puistangute sees. Samas on teada, et ka puistangute põhja maetud kilt pidevalt muutub, kuna puistangusisene temperatuur tõuseb ja on tunduvalt kõrgem piirnevate alade maapõue temperatuurist. Kõrgemal temperatuuril kulgevad keemilised ja biokeemilised protsessid omakorda kiiremini. Seepärast on tõenäoline, et mikrokihilised kildatükid, mis on lõhkamisel praguliseks muutunud, võivad mõnesaja (?) aasta või pikema aja jooksul ka puistangute sees lehestuda ning põhjustada uraani ja teiste raskmetallide leostumise hüppelist suurenemist.

## TEINE PÕHJUS: GEOKEEMILINE AURUSTUMISBARJÄÄR

Geochemilised barjäärid on maasisesed piirkonnad, kus lühikese vahemaa jooksul keemiliste elementide migratsiooni intensiivsus väheneb järsult. Selle tagajärjel nad kontsentreeruvad. Nii looduslikke kui ka tehnogeenseid geochemilisi barjääre jagatakse mehaanilisteks, füüsikokeemilisteks ja biochemilisteks [22]. Üks füüsikokeemiliste barjääride eriliike on aurustumisbarjäär.

Varematal aegadel, kui kilda põlemine Maardu puistangutes oli tavaline nähtus, aurustati karjääri I ja II jaoskonna territooriumilt lisaks looduslikule aurumisele üle 1 miljoni m<sup>3</sup> vett. See võimaldas oletada [9], et kuum puistangu pinnas ja sügavamal paiknevad põlemiskolded ei lase sademevetel tungida puistangusse. Vees lahustunud soolad jäävad pärast vee aurustumist kas puistangu pinnale või selle pinnakihti.

Aurumise tõttu puistangu pinnale moodustunud sulfaadikoorig sisaldas väävl-, magneesiumi-, kaltsiumi-, raua- ja teisi ühendeid [11, 23]. Kuid sellisele aurumisbarjäärile kuhjuvad ka kilda ja püriidi puistangusisese põlengu põlemisgaasidega väljakantud õli ja ehe väävel [12, 23].

Eksperimentaalselt tehti soolade olemasolu ja koostis kindlaks ka puistangute sees põlemiskolde ümbruses paiknevate kivimite vahel. Kollet ümbritsev soolade kiht sisaldas bussengotiit-moriiti ((NH<sub>4</sub>, K)<sub>2</sub>(Mg<sub>0,55</sub>Fe<sub>0,45</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), kiseriiti (MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) ja tšermigiiti ((NH<sub>4</sub>, K)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O) vahekorras 3:2:1. Sellise ammoooniumsulfaatse mineralisatsiooni kutsusid esile diktüoneemakilda põlemis- ja utteproduktid, koksistunud kilda kiht kolde ümber osutus barjääriks tekkinud tehnogeensetele mineraalidele [24].

Juhul kui puistangute sees temperatuur peaks veelgi tõusma, suureneb ka mineraalide kogus aurustumisbarjääridel. Kui tingimused puistangutes peaksid edaspidi muutuma, võivad barjääridele kogunenud mineraalid

lühikese aja jooksul lahustuda, põhjustades puistangute vee soolsuse ja raskmetallide sisalduse järsu tõusu.

## KOLMAS PÕHJUS: VÄÄVELVESINIKBARJÄÄR

Maardu puistanguid võib vaadelda kui tehnogeenset murenemiskoorikut, mis kuulub väävelhappelisse klassi. Sinna klassi arvatakse sellised murenemiskoorikud, mis on disulfiidide, eeskätt püriidi poolest rikkad. Disulfiidide oksüdeerimisel, mis toimub ka bakterite osavõtul, tekib vaba väävelhape. Üksik 2-mm läbimõõduga püriidikristall laguneb näiteks puistangu pinnal ja pindmistes kihtides bakteriaalsel katalüüsil ligikaudu kuu aja jooksul [25]. Väävelhappelised lahused, mis nõrguvad oksüdeeruvast tsoonist allapoole, ei tarvitse puistangute koostise suure heterogeensuse tõttu sattuda kokkupuutesse neid neutraliseeriva lubjakiviga, vaid nad reageerivad sulfiididega, andes väävelvesiniku. Väävelvesinikbarjääril sadenevad välja metallid, mis on oksüdeerivast tsoonist sisse kantud.

Uraan migreerub oksüdeerivas ja ka nõrgalt leelises keskkonnas kuuevalentsena mitmesuguste kompleksanioonide koostisosana. Kuuevalentne uraan, sattudes vete abil taandavasse tsooni, muutub neljavalentseks ja sadeneb välja. Väävelvesinikbarjääride tekkeks on Maardu puistangutes eeldused olemas: sulfiidid, sulfaation ja orgaaniline aine (kilda porsumisel tekkinud humiin- ja fulvohapped ning lihtsamad orgaanilised happed). Soodsateks barjääri tekitavateks agentideks võivad osutada biokeemiliselt eriti aktiivsed orgaanilised ained, nagu läga ja toidujäätmed, kui neid peaks hakatama puistangupinnale vedama. Barjäärideks vajalikku väävelvesinikku sisaldavad ka kilda põlemisest esilekutsutud utmisgaasid.

Uraan ja temaga kaasnevad teised radioaktiivsed elemendid ei ole ohtlikud mitte ainult kiirguse allikana, vaid nad on ka keemiliselt mürgised ained. Nende kontrollimatu kuhjumine puistangutes geokeemilistele barjääridele ja viimaste edasine lagunemine tingimuste muutumise korral võivad põhjustada anomaalselt kõrge uraanisisaldusega piirkondade teket puistangutes ja nendega piirnevatel aladel. Nii võivad radioaktiivsed ained osutada kohalikuks keemiliseks viitpommiks.

## LÕPETUSEKS

Kuna Maardu puistangud kujutavad nii geoloogiliselt kui ka geokeemiliselt väga heterogeenset looduslikust tasakaalust väljaviidud tehnogeenset süsteemi, võib väga suure tõenäosusega ennustada nendes erinevat tüüpi geokeemiliste mikro- ja makrobarjääride teket. Mõnda neist on vähesel määral juba uuritud. Samas aga puudub peaaegu igasugune informatsioon geokeemilistele barjääridele juba kuhjunud keemiliste elementide koguste, nende migratsioonivõime kui ka kilda puistangusisese lehestumise kiiruse kohta.

Võib arvata, et Maardu puistangud jäävad sajanditeks kohtreostuse allikaks. Need ohustavad meid füüsikaliselt (soojuslik ja radioaktiivne reostus), keemiliselt (kilda ja püriidi põlemisproduktid, kilda utmisproduktid, kaasa arvatud kantserogeensed ning ka raskmetallid kui mürgised ühendid), aga ka bioloogiliselt sedavõrd, kuidas kahjulikud ained satuvad taimede ja karjääri paikse loomastiku kaudu meie toidulauale. Sellisena on karjääri puistangud kohalikku elanikkonda ähvardava (geo-, bio-)keemilise viitpommina eksisteerinud 1950. aastatest alates.

Maardu fosforiidikarjääri puistangutes toimuvaid lokaalseid ja laiema iseloomuga protsesse tuleks põhjalikumalt uurida, et nende edasist kulgu täpsemalt prognoosida. Oleks väga vaja mitmesuguste spetsialistide koordineeritud ühispingutusi Maardu fenomeni lahtimõtestamiseks, et viitpommitest teket ära hoida. Ilma Maardu puistangute põhjaliku uurimiseta on raske ette kujutada teiste fosforiidileiukohtade kasutuselevõttu Eestis või Maardu fosforiidikarjääri puistangute ohutut majanduslikku rakendamist.

## KIRJANDUS

1. Fenhann, J. (toim.). Energy and Environment in Estonia, Latvia and Lithuania. Risø National Laboratory, Roskilde, 1992.
2. Stighiani, W. M. (toim.). Chemical Time Bombs: Definition, Concepts, and Examples. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, 1991.
3. Report of a European Workshop on CTB. De Bilt, Utrecht, 1990.
4. Lauringson, V., Reier, A. Mining Industry in the Estonian SSR. Periodika, Tallinn, 1981.
5. Пихлак А. А., Маремяэ Э. Я., Ялакас И. Э. Водное выщелачивание диктионемовых сланцев и известняков из фосфоритовых месторождений Маарду и Тоолсе Эстонской ССР. – Горючие сланцы, 1985, 2, 2, 155–169.
6. Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И., Киррет О., Раявее Э. Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторождения. – Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, 3, 161–164.
7. Maremäe, E. Diktüoneemakilda kasutamise võimalustest rahvamajanduses. – Tehnika ja Tootmine, 1987, 10, 10–14.
8. Пукконен Е. М. Макроэлементы и малые элементы в граптолитовом аргиллите Эстонии. – Горючие сланцы, 1989, 6, 1, 11–18.
9. Иоханнес Э., Каризе В., Пуннинг Я.-М., Хютт Г. Гидрогеологогеохимические исследования состояния природной среды фосфоритного месторождения Маарду. – Rmt.: Состояние загрязнения окружающей среды Северной Эстонии. АН ЭССР, Таллинн, 1979, 88–102.
10. Pihlak, A., Pikkov, V. Diktüoneemakilda oksüdeerimise ja isesüttimise mõjust ümbritsevale õhkkonnale. – Rmt.: Inimõju Tallinna keskkonnale, 2. Tallinn, 1991, 94–100.
11. Маремяэ Э., Пихлак А., Липпмаа Э. О самовозгорании диктионемового сланца и выщелачивании тяжелых металлов из твердых продуктов его горения. – Rmt.: Состояние загрязнения окружающей среды Северной Эстонии. АН ЭССР, Таллинн, 1979, 74–87.
12. Veski, R. Väavli ja naftoidi tekkest Maardu karjäärides. – Eesti Loodus, 1981, 11, 716–720.
13. Pihlak, A., Veski, R. Keskkonda saastavad väavli- ja õlieritused diktüoneemakilda põlemisel Maardu karjäärides. – Rmt.: Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja ühiskond. Tartu, 1988, 116–118.
14. Альтгаузен М. Н. Металлоносные черные сланцы венд-нижнепалеозойского возраста. – Горючие сланцы, 1992, 9, 3, 194–207.



15. Palvadre, R., Naumov, B., Ahelik, V., Lille, I., Agurajua, K. The leaching of dictyonema argillites in the dumps of phosphorite open cast mining at Maardu. – Oil Shale, 1994, 11, 3, 217–226.
16. Наумов Б. Е. Загрязнение гидросферы при выщелачивании диктионемовых аргиллитов в отвалах Маардуских фосфоритных карьеров. – Горючие сланцы, 1991, 8, 3, 266–274.
17. Pihlak, A., Märemäe, E., Pikkov, V., Lippmaa, E. Maardu fosforiidikarjääri puistangute saastav mõju veele. – ENSV TA Toim. Biol., 1984, 33, 2, 166–170.
18. Pihlak, A., Märemäe, E., Lippmaa, E. Keskkonda ohustavate komponentide leostumine Maardu fosforiidikarjääri puistangutest. – Rmt.: Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja ühiskond. Tartu, 1988, 113–116.
19. Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. – Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, 3, 165–169.
20. Пальвад्रे Р., Клэмейер Т. Выщелачиваемость некоторых тяжелых металлов из аргиллитов. – Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, 4, 243–248.
21. Мосинец В. Н. Добыча урановых руд в СНГ. – Горный журнал, 1992, 4, 10–12.
22. Перельман А. И. Геохимия. Высшая школа, Москва, 1979.
23. Вески Р., Сидорова С. О смоле самовозгорания диктионемового горючего сланца. 1. Сера в смоле. – Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, 2, 95–100.
24. Вески Р., Щербакова Е., Баженова И. Аммониево-сульфатная техногенная минерализация в горелых отвалах Маарду. – Изв. АН ЭССР. Хим., 1990, 39, 3, 179–184.
25. Puura, E. *Dictyonema* argilliidi isesüttimisest Maardu puistangutes. – Rmt.: Frey, T. (toim.). Kaasaegse bioloogia probleemid. Alalhoidlik areng ja looduskeskne elulaad. Tartu, 1994, 205–211.

## FORMATION OF GEOCHEMICAL TIME BOMBS IN MAARDU DUMPS

Rein VESKI

The phosphorite quarry at Maardu near Tallinn is known as a source of thermal pollution caused by self-heating and ignition of combustible substances in the dumps. The burning of dictyonema (oil) shale and pyrite is accompanied by the emission of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , and some oil and sulphur compounds into the atmosphere. The water containing sulphate, uranium and other heavy metals leaching from dictyonema shale, and pyrite also cause ecological harm.

Analysis of the data on Maardu quarry dumps suggests that besides the hazards ascertained by traditional research methods there exists a much greater hidden danger. It may involve a geologically sudden increase in the specific surface of buried dictyonema shale caused by its foliation, which in turn increases the speed of the leaching of uranium and other heavy metals. The heterogeneity and thermal activity of dumps further the formation of hydrogen sulphide, evaporation, and other geochemical barriers. On accumulation the physically and chemically active compounds in secondary ore deposits may be turned into solution as a result of changing conditions in the dumps, thus causing environmental hazard as well.

In this work a hypothesis of the formation of the so-called geochemical time bombs in the abandoned quarry dumps at Maardu is proposed. Also, the necessity of investigating the leaching processes of dictyonema shale, geochemically one of the most active uranium-containing components of the dumps, is pointed out. Methods used in fuel chemistry and organic geochemistry should be applied in this investigation.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БОМБ ЗАМЕДЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ В ОТВАЛАХ МААРДУ

Рейн ВЕСКИ

Отвалы фосфоритовых карьеров Маарду под Таллинном представляют собой выведенную из равновесия гетерогенную термически активную техногенную систему. Листование кусков диктионемового горючего сланца внутри отвалов может привести к значительному ускорению вымывания из карьеров соединений урана и других тяжелых металлов. С большой вероятностью можно предположить возникновение в отвалах геохимических испарительных, сероводородных или иных барьеров, сопровождающееся образованием вторичных микро- и макроместорождений урана и других тяжелых металлов. Физически и химически активные соединения из отвалов диктионемового горючего сланца или из вторичных месторождений металлов можно рассматривать в качестве геохимических бомб замедленного действия (time bombs), способных сработать в случае внезапной активизации выщелачивания.