

## OBOLUSFOSFORIIDI KOOSTISEST JA OMADUSTEST

R. KOCH,

tehniliste teaduste kandidaat

Obolusfosforiidi kaevandamine Eestis ja temast fosforiidijahu tootmine on viimasel ajal tublisti arenenud. Nii kaevandati 1957. aastal 480 000 t fosforiidimaaki. Peaaegu täiesti puudub aga obolusfosforiidi ülevaatlik käsitlemine kaasaegses eestikeelses kirjanduses. Selle lünga likvideerimise suunas on koostatud käesolev artikkel, kus antakse ülevaade eesti fosforiidist nii seni ilmunud kirjanduse kui ka autori enese uurimiste alusel.

Obolusfosforiidi keemiliste ja mineraloogiliste omaduste kohta toob esmakordselt andmeid 1861. a. Tartu ülikooli keemiaprofessor Carl Ernst Schmidt<sup>[1]</sup>. Nimelt katsetas Röpina mõisaomanik P. Sievers möödunud sajandi keskpaiku Liivimaa Üldkasuliku ja Ökonoomilise Sotsieteedi ülesandel obolusfosforiidiga — eesmärgiga kasutada seda väetisena. Selleks laskis ta võtta Luuga jõe kaldapaljandist Jamburgi (praegune Kingisepp) juures suurema tüki obolusfosforiiti, millest C. Schmidt omakorda võttis proovi keemiliseks analüüsiks. Analüüsi tulemused %-des olid järgmised:

|   |       |
|---|-------|
| süsihape (CO <sub>2</sub> )   | 11,06 |
| fosforhape (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )   | 12,56 |
| ränihape (SiO <sub>2</sub> )  | 43,50 |
| raud- ja alumiiniumoksüüd<br>(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1,59  |
| lubi (CaO)  | 21,50 |
| magneesiumoksüüd (MgO)  | 5,42  |
| kaltsiumfluoriid (CaF <sub>2</sub> )  | 3,12  |
| vesi ja leelised<br>(H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O)                   | 1,25  |

Esitatud andmete alusel arvutas Schmidt protsentuaalselt tegelike ainete sisalduse proovis ja liigitas need funktsioonide järgi:

|                           |       |   |       |   |
|---------------------------|-------|---|-------|---|
| trikaltsiumfosfaat        | 27,42 | } | 30,54 | obolused                                      |
| kaltsiumfluoriid          | 3,12  |   |       |   |
| kaltsiumkarbonaat         | 11,86 | } | 23,01 | maagi sideaine<br>dolomiitne osa              |
| magneesiumkarbonaat       | 11,15 |   |       |   |
| magneesiumoksüüd          | 0,11  | } | 46,45 | maagi sideaine<br>silikaat- ning<br>kvartosad |
| raud- ja alumiiniumoksüüd | 1,59  |   |       |   |
| ränihape ja kvarts        | 43,50 |   |       |   |
| vesi ja leeliste jäljed   | 1,25  |   |       |   |

Schmidti järgi on obolusfosforiit koosseisult sarnane selgroogsete fossiilidega või luubrektsiatega (osteoliidid). Uuritud proovi võib vaadelda amorfse või õigemini orgaanilise päritoluga fluorapatiidina, mida läbivad kvartsi ja dolomiidi vahelihid. See on iseloomulik kogu leiukohale.

Uhtlasi viitas Schmidt obolusfosforiidimaagi rikastamise võimalusele. Ta märkis, et kõvemaid, peaaegu vigastamatuid unguuliite\* ehk oboluskaasi võib aherainest eraldada sõelumise teel, kui maaki eelnevalt nõrgalt tampida või purustada. Sealsamas on antud arvestus obolusfosforiidi loistamise jaoks vajaliku väävelhappehulga kohta ja praktilisi näpunäiteid, kuidas kõige paremini saada väetist väikestes hulkades (isikliku majapidamise jaoks).

Järgmisena ilmus juba palju ulatuslikum töö obolusfosforiidi keemiliste analüüside kohta A. Kupfferilt<sup>[2]</sup>, mille alusel ta avaldas oma arvamuse obolusfosforiidi, õigemini fosfaataine mineraloogilise kuuluvuse kohta.

1886. a. teatas C. Grewing<sup>[3]</sup> fosforiidimugulate esinemisest Paldiskist põhja pool — Leetses, kus leiduvat fosforiitveeriseid, läbimõõduga 1—4 tolli ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-sisaldusega 19%. Selliseid fosforiitveeriseid esinevat ka alam-siluri (praeguse liigituse järgi alamordoviitsiumi) glaukoniitlubjakivis ja glaukoniit- ning vaginaatlubjakivi piiril, samuti merglites Lasnamäel. Mainitud fosforiidikogus olevat aga liiga väike selleks, et seda kaevandada.

Obolus-liivakivi sisaldab väga suurel hulgal käsijalgsete (brahhiopoodide) hõimkonda kuuluvate oboluste karpide kivistisi, mida leidub kõige rikkalikumalt Ülgaste juures. Need orgaanilise päritoluga ja fluorapatiidi koostisega oboliidid sisaldavad üsna palju fosforhapet. Vaatamata sellele, nagu märgib Grewing, pole neid superfosfaadi toorainena veel kasutusele võetud.

Oboliide kirjeldas esmakordselt E. Eichwald 1825. a.<sup>[4]</sup> Peale selle tegelesid oboliidide uurimisega Chr. H. Pander, S. Kutorga, A. v. Volborth, eriti aga A. Quenstedt, E. de Verneuil ja A. de Keyserling (refereeritud<sup>[4]</sup> järgi). Laiaulatuslikuma ning põhjalikuma uurimuse oboliidide kohta avaldas aga August Mickwitz<sup>[4]</sup> 1896. a. Ta käsitleb oboliide iseseisva, juba Eichwaldi poolt kvalifitseeritud perekonnana, mille jagab viieks alam-perekonnaks.\*\* Üldse kirjeldab Mickwitz oma töös 14 oboliidide liiki ja 18 varieteeti. Autor iseloomustab oboluskaante mineraloogilisi ja keemilisi omadusi, püüab selgitada nende kuhjumise tingimusi ülemkambriumi (või ordoviitsiumi) meres.

Fosforiitide põhjalik tundja J. Samoilov<sup>[5]</sup> avaldas 1923. a. töö eesti fosforiitide kohta, olles 1922. aastal eelnevalt tutvunud nende leiukohaga Pirita jõe kalda paljandis. Selles töös iseloomustab Samoilov mitmekülgset eesti fosforiite.

1926. a. avaldas C. Gäbert<sup>[6]</sup> eesti fosforiidi kohta artikli, milles ta andis võrdlemisi põhjaliku ülevaate Eesti aluspõhja ja obolus-liivakivi geoloogiast, obolus-liivakivi keemiast ja kasutamise võimalustest väetisena ning fosforiidi kaevandamisest ja rikastamisest.

1929. a. ilmus A. Öpiku<sup>[7]</sup> kokkuvõtlik töö obolusfosforiidi geoloogia, keemilis-mineraloogiliste omaduste, petrograafia ja kasutamise kohta.

1930. a. andis Aleksander Mickwitz<sup>[8]</sup> ülevaate obolusfosforiidi keemilisest uurimisest, kaevandamisest ning temast väetiste tootmisest.

1933. a. kirjeldab K. Orviku<sup>[9]</sup> eesti obolusfosforiidi geoloogiat, mineraloogiat, varusid, rakendust jne. Tuginedes oboluskarpide keemilisele koostisele ei pea autor võimalikuks vaadelda nende ainet fluorapatiidina ja nimetab selle obolusfosforiidiks.

\* Kuna oboluskaaned on välispinnalt sarnased hobusekapjadega ja kuna hobusekabja ladinakeelne nimetus on «ungula», siis tarvitati, eriti vanemas kirjanduses (Chr. Panderi järgi), «oboluse» asemel «ungula» (unguliit-liivakivi).

\*\* Tänapäeval vaadeldakse viimaseid, iseseisvate perekondadena.

1946. a. avaldas ENSV TA akadeemik A. Luha<sup>[10]</sup> rakendusgeoloogilise ülevaate «Eesti NSV maavarad», mille ühes peatükis ta põhjalikult iseloomustab obolus-liivakivi geoloogiat ja teket, annab ülevaate obolusfosforiidi petrograafiast, keemiast ja tehnoloogiast ning puudutab tema tootmise arengut. Eriti põhjalikult käsitleb autor fosforiidivarusid, liigitades neid Iru, Rootsi—Kallavere, Maardu—Kroodi, Ülgase, Valkla, Tsitri, Aseri ja Saka fosforiidiväljadeks. Oboluskonglomeraadiväljade uuritud varusid hindab autor 36 280 000 tonnile 33 protsendi  $P_2O_5$  sisaldusega kontsentraadile. Lõpuks avaldab autor arvamust, et eesti fosforiidi varud oboluskonglomeraadi osas võivad edasisel uurimisel suureneada kuni kahe- või isegi kolmekordseks, kusjuures ta jätab obolusdetriidi varud arvestamata.

Peale nende tööde on ajakirjades avaldatud veel rida artikleid, mis käsitlevad obolusfosforiidi tootmise ja ümbertöötamise tehnoloogiat, fosforiidi kasutamist väetisena jne.

Viimastel aastatel uuriti obolusfosforiidi rikastamise tehnoloogiat Eesti NSV Teaduste Akadeemia Tööstusprobleemide Instituudis (praegune Energeetika Instituut). Saadud andmeid arvestatakse Maardu floteerimisvabriku ümberprojekteerimisel.

### Obolusfosforiidi üldiseloomustus

Eesti NSV territooriumil leiduv fosforiit kujutab endast ordoviitsiumist pärinevate käsijalgsete hõimkonda kuuluvate mereloomakeste kodade kivistisi. Neid käsijalgseid loetletakse mõnikümmend liiki. Kõige levinumad on *Obolus apollinis* Eichwald, *Schmidtia celatus* Volborth, *Schmidtia obtusus* Mickwitz, *Schmidtia acuminatus* Mickwitz, *Schmidtia crassus* Mickwitz ja mõningad nende varieteetid; vähemal määral on levinud *Obolus maximus* Mickwitz, *Obolus triangularis* Mickwitz jt.

Käsijalgseid esineb ka teistes eesti paleozoikumi lademetes, kuid tööstuslik tähtsus fosforisisalduse poolest on ainult ordoviitsiumi obolustel.

Fosforiidi leiukohad asuvad Eesti põhjarannikul Paldiskist kuni Narvani. Obolusfosforiidi lademed jätkuvad veel edasi itta, kuid Leningradi oblastis on fosforisisaldus maagis palju väiksem kui Eesti NSV-s. Fosforiidi leviku lõunapiiri pole veel täpsustatud, kuid eriti kaugele see ei ulatu (mõnes kohas maksimaalselt 10—12 km põhjarannikust). Obolusfosforiidi kihil koos teiste aluspõhja kihtidega on kallakussuund lõuna poole üsna tugev, mis raskendab fosforiidi leviku lõunapiiri määramist. Nii näiteks asub obolus-liivakivi Kiviõlis juba 50 m sügavusel.

Obolus-liivakivi (sünonüüm — unguliit-liivakivi) aluskiht on temast veel allpool asuvast tiskre liivakivist järsult eraldatud. Sellel kihtide piiril esineb väga tihti õhukeste viirgudena diktüoneemakilt, mis katab veeriseid ja tiskre liivakivi erodeeritud pinda<sup>[11]</sup>. F. Schmidt avastas esimesena obolus-liivakivi alumisel piiril fukoiid- ehk tiskre liivakivi veeriseid.

Obolus-liivakivi peal lasub diktüoneemakilt, kuid juba obolus-liivakivi ülemises osas leidub rohkesti 1—10 cm paksusega diktüoneemakilda vahekihte. See tõestab mõlema kihi tekke tihedat seost. Eesti lääneosas esineb obolusfosforiit ainult detriidina (oboluskaante murdosakestena). Ida suunas detriidikihid kaovad. Nende asemele ilmuvad oboluskonglomeraadikihid, millel on tööstuslikku tähtsust ja mida ka Maardu leiukohas kaevandatakse. Iru ja Tsitre vahelises piirkonnas esinevad niihästi detriit kui ka oboluskonglomeraat.

Maardu leiukoha stratigraafiline profiil on toodud joonisel 1.

Obolus-liivakivi koos temas sisalduvate fosforiidihorisontidega kujutab endast rannalähedase mere moodustist. Võib arvata, et obolus-liivakivi

## Fosforiidi detriidid (Kahe leiukooha proovid)

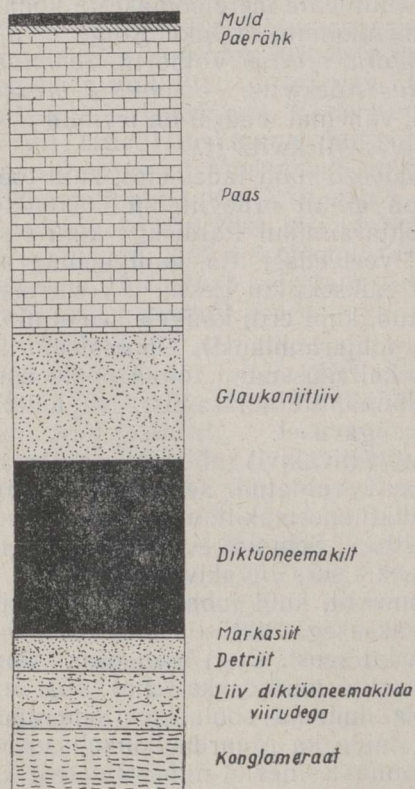
| Leiuukoht | Sisaldus |                  |                 |                 |                               |      |       |        |
|-----------|----------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|------|-------|--------|
|           | Kvarts   | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F    | CaO   | MgO    |
| Paldiski  | 78,14    | 8,62             | jäljed          | jäljed          | 4,75                          | 0,36 | 5,17  | 0,33   |
| Tallinn   | 38,86    | —                | 1,89            | 1,88            | 19,29                         | 1,77 | 25,86 | jäljed |

ühes temale iseloomuliku faunaga tekkis piklikus madalas lahes võrdlemisi rahulikus veebasseinis käsijalgsete suurte hulkade olemasolul. Ainult detriidi puhul on esinenud kohati võrdlemisi lühikese kestusega kuivaperooid või isegi ainult ajutine ordoviitsiumi mere taandumine.

**Obolus-liivakivi petrograafia.** Obolus-liivakivis võib eristada kolme kivi- mit: markasiiti, liivakivi ja ülemises võõndis diktüoneemakilt. Liivakivi sisaldab oboluskaasi, mis moodustavadki obolusfosforiidi. Oboluskaaned esinevad kahes moodustises — detriidis ja konglomeraadis.

**Detriit.** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-sisaldus detriidis on madal. Liivaterad ja oboluskaante murdosad on ümaraservalised ja läikima lihvitud. Terved kaaned, samuti paleontoloogiliselt määratavad kaante osad puuduvad. Detriidi värvus on kas helehall või terashall kuni must, ja markasiidi hapendumise puhul raudoksüüdideni — kollane kuni roostevärvuseline. Viimase nähtuse kohta on heaks näiteks Narva ümbruses esinev obolus-liivakivi, kus tüüpiline detriit küll puudub, kuid markasiidi hapendumise pilt on väga iseloomulik. Sellel obolus-liivakivil on raud- ja mangaanioksüüdide lisandeist tingituna punakaslilla värvus.

Detriit on enamasti pude või tsementeeritud nõrgalt raudoksüüdidega, harvemini kaltsiumkarbonaadiga. Detriidi erikaal kõigub väga kitsastes piirides, eri leiukohtade puhul 2,62—2,65 vahel. Detriit sisaldab oboluskaante murdosi, kvartsi (moodustab valdava osa), kaltsiumkarbonaati, püriiti, kipsi, raudoksüüde. Peab märkima, et detriit on põimjaskihiline ja et üleminekupiir temast kõrgemal asuvasse markasiiti on ebamäärane. Fosforiidi detriiti ja markasiiti ei saa stratigraafiliselt eraldada, kuid petrograafiliselt, nagu eespool mainitud, kujutavad nad erinevaid kivimeid.



Joon. 1. Maardu leiukooha stratigraafiline profiil.

Tabel 1

keemiline koostis  
analüüsid <sup>[2]</sup> järgi)

| % - d e s                      |      |                                |                       |                   |                  |        |                   |        |
|--------------------------------|------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|------------------|--------|-------------------|--------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (Na,K) <sub>2</sub> O | Kuumu-<br>tuskadu | FeS <sub>2</sub> | Kokku  | Hapniku<br>parand | Kokku  |
| 1,07                           | —    | 0,20                           | 0,31                  | —                 | 1,27             | 100,22 | —0,15             | 100,07 |
| 4,42                           | 0,53 | 1,61                           | 0,83                  | 1,84              | 0,61             | 99,39  | —0,74             | 98,65  |

Obolusdetriiti näeme fotol 1.

Kahe leiukoha detriidi keemilise analüüsi teostas A. Kupffer <sup>[2]</sup>, ehkki ta ise tol ajal ei teinud veel mingit vahet fosforiidi üksikute kihtide vahel. Analüüsi andmed on toodud tabelis 1.

Tabel 2

Fosfaataine ja kvartslilva jaotumine detriidis, sõltuvalt tera suuruselt

| Tera suuruse<br>fraktsioonid mm* | Saagis %-des |            |
|----------------------------------|--------------|------------|
|                                  | Fosfaataine  | Kvartslilv |
| + 0,45                           | 13           | 24         |
| — 0,45 + 0,30                    | 51           | 52         |
| — 0,30 + 0,15                    | 35           | 24         |
| Kokku                            | 99           | 100        |

\* Esines ka teri, suurusega kuni 2 mm ja alla 0,15 mm. Nende hulk on aga tähtsusetu, mistõttu neid võib arvestamata jätta.

Ülevaate fosfaataine ja kvartslilva jaotumisest detriidis, sõltuvalt tera suuruselt, annab tabel 2 (N. Kingi määramised <sup>[7]</sup>).

Tabel 3

Detriidi granulomeetriline koostis  
(A. Luha <sup>[10]</sup> andmed koos autori täiendustega)

| Tera suuruse<br>fraktsioonid mm | Saagis %-des |
|---------------------------------|--------------|
| + 4,0                           | 0,98         |
| — 4,0 + 2,0                     | 0,72         |
| — 2,0 + 1,0                     | 1,55         |
| — 1,0 + 0,5                     | 2,45         |
| — 0,5 + 0,25                    | 27,57        |
| — 0,25 + 0,125                  | 51,32        |
| — 0,125 + 0,075                 | 13,90        |
| — 0,075                         | 1,51         |

Kokku 100,00

Tabeli 3 andmetest nähtub, et terad suurusega — 0,5 kuni + 0,075 mm moodustavad 92,79% kogu materjalist ja terad — 0,25 kuni + 0,125 mm üle 50%; seega esineb jämedamat fraktsiooni vähem, peenemat fraktsiooni rohkem.

**Oboluskonglomeeraat** ehk lihtsalt konglomeeraat (foto 2) moodustab erinevalt detriidist suuri kuhjatisi. Oboluskaaned on võrdlemisi hästi säilinud. Konglomeeraadile iseloomustavaks, mis tegelikult ka tema nime kujunemisele on saanud aluseks, on eriliste veeriste esinemine (foto 3). Viimased on õhukesed (0,5—0,6 cm), väga lamedad, täiesti ümaraservalised, tumedad, mitte suured (harva  $\varnothing$  üle 2—3 cm), mitmekesiste kontuuridega, tavaliselt pikliku kujuga. Maardu leiukoha maagist õnnestus meil leida üsna suur neerukujuline veerise osa, mille mõõtmed olid  $64 \times 48 \times 31$  mm (foto 4).

Luubi või mikroskoobi abil vaadeldes osutub veeris liivakiviks, mis sisaldab suurel hulgal purunenud oboluskaasi. Tsementeerivaks materjals peetakse orgaanilist ainet, raudoksüüdi ja  $\text{FeS}_2$  sisaldavat tumedat, musta ainet.

Irust saadud veeriste koostis %-des oli N. Ilkevitsi<sup>[7]</sup> andmetel järgmine:

| $\text{SiO}_2$ | CaO   | $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ | MgO  | $(\text{K,Na})_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SO}_3$ | $\text{CO}_2$ | Kokku  |
|----------------|-------|------------------------------|------|---------------------------|------------------------|---------------|---------------|--------|
| 55,50          | 20,40 | 5,30                         | 0,17 | 1,01                      | 13,82                  | 2,97          | 0,88          | 100,05 |

A. Štšepetilnikova<sup>[5]</sup> tehtud analüüs näitas, et veerise proovis oli 13,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  ja 58,6% lahustumatut jääki.

Meie poolt analüüsitud Maardu maagist pärinevad veerised sisaldasid palju rohkem mangaani kui maak ise. Ka  $\text{CO}_2$ -sisaldus oli suurem kui N. Ilkevitsi andmete järgi.

Mangaani on veerises 0,115% (või, arvestatud MnO kujul, 0,148%) ja  $\text{CO}_2$  1,6—1,4% (J. Lohi ja I. Laasma määramiste järgi). MnO-sisaldus veerises on samasuguse  $\text{P}_2\text{O}_5$ -sisalduse puhul (13,81%) umbes kolm korda suurem kui fosforiidimaagis. Veerise suurem mangaanisaldus, võrreldes maagiga, viib oletusele, et veerise tume (kuni must) värvus on tingitud nähtavasti psilomelaani kolloidaalolekust. Väga võimalik, et oboluskaante tume (kuni must) värvus on osaliselt tingitud samast põhjusest. Veerise kriipsu värvus portselanplaadil on must. Veerise teke pole selge, kuid ta on samaaegne oboluskonglomeeraadiga.

Täiesti terveid *Obolus triangularis*'e ja *Obolus apollinis*'e kaasi esineb äärmiselt harva. Tavaliselt on neil murtud eesäär. Konglomeeraadis leidub ka küllalt väikesi kaante murdunud osakesi, kuid neil pole kunagi ümarat kuju ega ole nad ka lihvitud nagu detriidis leiduvad oboluskaaned. Algused tipud ja ääred on esimesel juhul alati märgatavad. Vastandina sellele esinevad *Schmidtia* liikide karbid väga tihti tervetena, mis on tingitud nende väiksusest ja ühtlasest ehitusest — võrreldes oboluste suuremate liikidega on nad massiivsemad. Juhul kui liivakivil on hästi selge kihistus, mida esineb peaaegu alati, on oboluskaaned enamasti nii üks-teise kui ka kihtide suhtes paralleelse asetusega. Eriti paistab see silma põimjaskihilisuse või diktüoneemakilda kihikeste puhul. Värvus ja tsementeerumine on analoogilised detriidiga.

Suure arvu keskmiste proovide analüüsimise alusel võib öelda, et  $\text{P}_2\text{O}_5$ -sisaldus konglomeeraadis kõigub 10—15% piirides.

Tabelis 4 esitatakse Ontika konglomeeraadi<sup>[2]</sup> järgi) ja Maardu leiukoha 1951. aasta toodangust võetud maagiproovi<sup>[12]</sup> järgi) keemiline analüüs.

Oboluskonglomeeraadi granulomeetriline koostis on näidatud tabelis 5.



Foto 1. Obolusdetriit: fosfaati sisaldavad kaante murdosad esinevad fotol mustade täppidena.

*E. Külliku foto.*

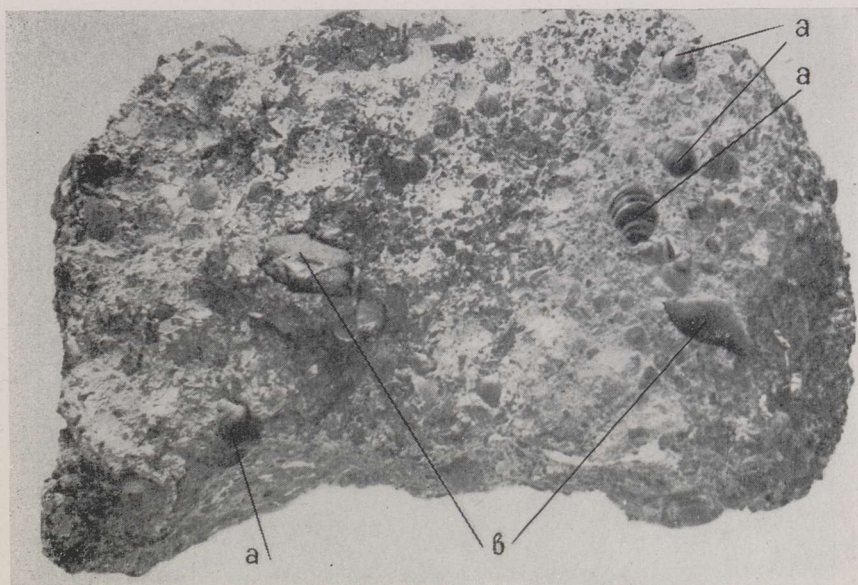


Foto 2. Oboluskonglomeraat: *a* — oboluskaaned, *b* — veersed.

*E. Külliku foto.*



Foto 3. Oboluskonglomeeraadis esinevad veerised (loomulikus suuruses).

*E. Külliku foto.*



Foto 4. Üks suuremaid oboluskonglomeeraadis leitud veeriseid (neerukujuline veerise osa  $64 \times 48 \times 31$  mm).

*E. Külliku foto.*



Tabel 4

Ontika leiukoha *Schmidtia* liikide konglomeraadi ning Maardu leiukoha 1951. a. toodangust võetud maagi-proovi keemiline analüüs

| Komponendid                          | Sisaldus %-des |                                    |
|--------------------------------------|----------------|------------------------------------|
|                                      | Ontika         | Maardu                             |
| Kvartsliid                           | 46,82          | 0,31 (lahustumatu jääk)            |
| SiO <sub>2</sub>                     | 7,75           | 57,64 (lahustuv SiO <sub>2</sub> ) |
| CO <sub>2</sub>                      | jäljed         | 1,77                               |
| SO <sub>3</sub>                      | 3,76           | 0,44                               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | 13,28          | 13,81                              |
| F                                    | 1,17           | 1,51                               |
| CaO                                  | 16,82          | 21,25                              |
| MgO                                  | jäljed         | 0,53                               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO | 5,30           | 0,17                               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | jäljed         | 0,44                               |
| Na <sub>2</sub> O *                  | jäljed         | 0,19                               |
| K <sub>2</sub> O *                   | jäljed         | 0,12                               |
| Kuumutuskadu                         | 3,84           | —                                  |
| FeS <sub>2</sub>                     | 2,18           | 1,28                               |
| Orgaaniline aine                     | —              | 0,50                               |
| MnO **                               | —              | 0,05                               |
| Kokku                                | 100,92         | 100,01                             |
| Hapniku parand                       | — 0,49         | — 0,63                             |
| Kokku                                | 100,43         | 99,38                              |

\* Määras S. Aleksejev.

\*\* Määras J. Lökk.

Vivianiit — oboluskonglomeraadi uusmoodustised, mis on värvuselt hallid või valgest kuni sinised; esineb Rootsi-Kallaveres.

Markasiit — neerukujulised sfäärilised mugulad; kristallpinnad pole määratavad. Väikeste terakestena on markasiit hajutatud kogu liivakivis. Ta on kivimit moodustav mineraal.

Püriit — esineb väikeste konkretsioonidena, milles võib tihti eraldada kuupe või oktaeedreid.

Rauavitriol — tekib FeS<sub>2</sub> lagunemisel ja hapendumisel, esineb äärmiselt harva; kirjeldatud A. Kupfferi poolt.

Kips — esineb obolus-liivakivi vanade paljandite pinnal üksikute läbipaistvate kristallidena või kristallagregaatidena, eriti Nõmmeveskil.

Glaukoniit — leidub tumeroheliste äärmiselt väikeste terakestena hajutatult kogu liivakivis. Mulda meenutavatel terakestel on purustatult ereroheline värvus.

Kaltsiit — samuti harukordne; tema drusiid esinevad tihedamini transgressioonikonglomeraadis Pakerordi juures.

Vilgukivi esindavad muskoviidi- ja biotiidilehekesed.

Põldpagu — harukordne, esineb ümaraservaliste liha värvi terakestena.

Kvarts — esineb tavaliselt peeneteralise kvartsliaavana, kuid võib kohata ka üksikuid kuni 1 cm pikkusi kollakaid hägusaid teravakandilisi kvartskristalle.

Tabel 5

Oboluskonglomeraadi granulo-meetriline koostis

| Tera suuruse fraktsioonid mm | Saagis %-des |
|------------------------------|--------------|
| — 11,3 + 8,0                 | 0,90         |
| — 8,0 + 5,6                  | 1,18         |
| — 5,6 + 4,0                  | 0,92         |
| — 4,0 + 2,0                  | 4,22         |
| — 2,0 + 1,0                  | 8,88         |
| — 1,0 + 0,5                  | 13,95        |
| — 0,5 + 0,25                 | 25,83        |
| — 0,25 + 0,125               | 37,24        |
| — 0,125 + 0,075              | 5,34         |
| — 0,075                      | 1,54         |
| Kokku                        | 100,00       |

Obolus-liivakivi mine-raloogilise koostise moodustavad [7]:

Fosforiit — leitud ainult Nõmmeveskilt; kujutab endast kuulitaolisi radiaalse ehitusega kive, mille värvus on väljast-poolt must, seest hall. Kuuli keskel esinevad mõnikord kaltsiidi kogumikud. Üksikute fosforiitkivide läbimõõt ulatub kuni 6 cm.

### Maardu leiukoha fosforiidi füüsikalise-keemiline ja mineraloogiline iseloomustus

**Granulomeetiline koostis.** Maardu leiukoha fosforiidimaak on pude kivim, mida tsementeerivad mitmesugused soolad, nagu karbonaadid, sulfaadid, lahustuv ränihape. Maagi granulomeetrilise koostise määrasime Grossi meetodi järgi [13, lk. 68]. Saadud andmed on esitatud tabelis 6, milles antakse ühtlasi eri fraktsioonide  $P_2O_5$ -sisaldus (analüüsinud H. Lass) ja mikroskoopiline kirjeldus. Tabeli 6 andmed on esitatud ka graafikuna joonisel 2.

Tabel 6

Maardu fosforiidimaagi granulomeetiline koostis ja eri fraktsioonide  $P_2O_5$ -sisaldus

| Tera suuruse fraktsioonid mm | Saagis |                     | $P_2O_5$ -sisaldus %-des* | Eri fraktsioonide mikroskoopiline iseloomustus          |
|------------------------------|--------|---------------------|---------------------------|---|
|                              | %-des  | kumulatiivne, %-des |                           |   |
| — 8,0 + 5,0                  | 0,21   | 0,21                | —                         | Üksikud oboluskaaned koos konglomeraadi osakestega      |
| — 5,0 + 4,0                  | 0,26   | 0,47                | —                         | Üksikud oboluskaaned külgekleepunud kvartsi-terakestega |
| — 4,0 + 2,0                  | 1,83   | 2,30                | —                         | Üksikud oboluskaaned koos aheraine väikeste hulkadega   |
| — 2,0 + 1,0                  | 4,04   | 6,34                | 32,79                     | Üksikud oboluskaaned                                    |
| — 1,0 + 0,50                 | 15,34  | 21,68               | 33,90                     | „ „   |
| — 0,50 + 0,180               | 18,61  | 40,29               | 20,90                     | Üksikud oboluskaaned koos aherainega                    |
| — 0,180 + 0,157              | 15,11  | 55,40               | 5,74                      | Kvartsi-terakestega üsikutute oboluskaante osakestega   |
| — 0,157 + 0,139              | 6,40   | 61,80               | 1,81                      | Seesama   |
| — 0,139 + 0,127              | 5,71   | 67,51               | 3,62                      | „   |
| — 0,127 + 0,107              | 8,31   | 75,82               | 4,13                      | „   |
| — 0,107 + 0,084              | 14,66  | 90,48               | 5,37                      | „   |
| — 0,084 + 0,063              | 3,05   | 93,53               | 9,86                      | „   |
| — 0,063                      | 6,47   | 100,00              | 24,04                     | Slammiline aine   |
| Kokku                        | 100,00 | 100,00              | ~15,3**                   |   |

\* H. Lassi analüüsid.

\*\* Arvestades, et kolme esimese fraktsiooni tõenäoline  $P_2O_5$ -sisaldus on 32—33% piirides.

Maardu fosforiidimaagi keemiline koostis on esitatud tabelis 7. Samas tabelis on toodud ka Maardu Keemiakombinaadi sõelumisjäagi, fraktsiooni —139 $\mu$  keemiline koostis. Võrdluseks on antud A. Kupfferi [2] tulemused Ontika leiukoha obolusfosforiidi analüüsi kohta.

Maardu leiukoha fosforiidimaagis ja sõelumisjääkides määrati ka lahustuvate soolade sisaldus, mille kohta annab ülevaate tabel 8\*.

Et kindlaks määrata eesti fosforiidi lahustuvust vees, kasutati Maardu leiukoha 13,94%  $P_2O_5$  sisaldusega maaki. Tingituna  $CO_2$ -sisaldusest oli

\* R. Kochi [2] analüüsid.

Tabel 7

Maardu fosforiidimaagi ja fraktsiooni —139 $\mu$  sөлumisjääkide ning Ontika obolusfosforiidi keemiline koostis

| Komponendid                    | Maardu   |                |  | Ontika leiukoha obolusfosforiidi koostis % -des ([ <sup>12</sup> ] järgi) |
|--------------------------------|--|----------------|--|---|
|                                | fosforiidimaagi koostis % -des ([ <sup>12</sup> ] järgi) |                | fraktsiooni —139 $\mu$ sөлumisjäägi koostis % -des ([ <sup>12</sup> ] järgi) |   |
|                                | 1951. a. okt. proov                                      | 1947. a. proov | 1951. a.   |   |
| Lahustumatu jääk               | 57,64  | 51,34          | 68,61  | kvarts . . . . . 46,82  |
| Lahustuv SiO <sub>2</sub>      | 0,31   | 0,28           | 0,26   | SiO <sub>2</sub> . . . . . 7,75   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 13,81  | 15,82          | 10,47  | 13,28   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,03   | 1,07           | 0,69   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } 5,30                                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,44   | 0,48           | 0,51   | FeO } jäljed  |
| CaO                            | 21,25  | 24,51          | 15,62  | 16,82   |
| MgO                            | 0,53   | 0,40           | 0,44   | jäljed  |
| Na <sub>2</sub> O*             | 0,19   | 0,20           | 0,13   | "   |
| K <sub>2</sub> O*              | 0,12   | 0,15           | 0,08   | "   |
| SO <sub>3</sub>                | 0,44   | 0,61           | 0,32   | 3,76  |
| S                              | 0,68   | 0,58           | 0,46   | FeS <sub>2</sub> . . . 2,18   |
| Orgaaniline aine               | 0,50   | 0,24           | 0,42   | kuumutuskadu 3,84   |
| CO <sub>2</sub>                | 1,77   | 2,28           | 1,32   | jäljed  |
| F**                            | 1,51   | 1,52           | 1,07   | 1,17  |
| MnO**                          | 0,05   | ei määratud    | ei määratud  | ei määratud   |
| Kokku                          | 100,01   | 99,48          | 100,41   | 100,92  |
| Hapniku parand                 | -0,63  | -0,64          | -0,45  | -0,49   |
| Kokku                          | 99,38  | 98,84          | 99,96  | 100,43  |
| FeS <sub>2</sub>               | 1,28   | 1,09           | 0,87   | 2,18  |
| FeO***                         | 0,19   | 0,23           | 0,16   |   |
| TiO <sub>2</sub> ****          | 0,11   | ei määratud    | 0,18   |   |

\* Määras S. Aleksejev.

\*\* Määramistest võttis osa J. Lokk.

\*\*\* Määras K. Mooste.

\*\*\*\* Määras S. Saluste.

Tabel 8

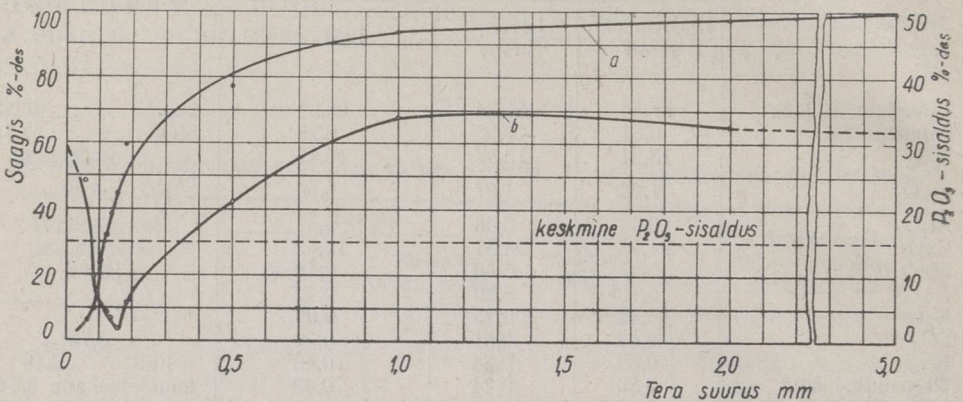
## Lahustuvate soolade sisaldus Maardu leiukoha fosforiidimaagis ja sөлumisjääkides

| Proovi nimetus  | Lahustuvate soolade üldsisaldus % -des | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -sisaldus % -des | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O sisaldus % -des* |
|---|--|--|---|
| Fosforiidimaak, 1951. a. oktoobris võetud proov                           | 1,12                                   | 0,39   | 0,70  |
| Fosforiidimaak, 1947. a. võetud proov                                     | 1,55                                   | 0,60   | 1,07  |
| Maardu Keemiakombinaadi sөлumisjääk 1951. a. (fraktsioon alla 139 $\mu$ ) | 0,80                                   | 0,26   | 0,48  |

Platinakaussi valatud lahus aurutati veevannil peaaegu kuivaks. Seejärel paigutati ta kuivatuskappi 65° C temperatuuril ja kuivatati kuni püsiva kaaluni. Saadud kuivaine vaatlemisel mikroskoobi all ilmnes, et platinakaussi põhja katsid kipsile iseloomulikud vesiselged tulpid kristallid, mille kõrval võis märgata veel teisi, pisemaid kristalle. Kipsi hulk tehti kindlaks keemiliselt SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> määramise kaudu.

\* Arvestatud SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-sisalduse alusel.

lahustava destilleeritud vee pH 5,8 (20° C juures). Fosforiidiproov suspenderiti vees, kusjuures esimese kuu kestel loksutati hermeetiliselt säilitatavat lahust iga päev, järgmistel kuudel tehti seda aga ainult aegajalt. Selle tagajärjel tõusis vee pH 83 päeva jooksul 6,66-ni. Süsteemis vaba CO<sub>2</sub> vähenemise põhjuseks ei ole tema soodne mõju maagi fosfaataine lahustuvusele, nagu esialgu võiks arvata, vaid CO<sub>2</sub> reageerib siin esmajärjekorras süsteemis sisalduva kaltsiumkarbonaadiga<sup>[14]</sup>. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



Joon. 2. Maardu leiukoha fosforiidimaagi granulomeetriline koostis (kumulatiivne kõver a) ja P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-sisaldus üksikutes granulomeetrites fraktsioonides (kõver b).

Märkus: Jämedama tera puhul keemilist analüüsi ei tehtud, mistõttu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-sisaldus on arvestatud ligikaudu 32–33% (mikroskoopiline hinnang). Selles osas on kõver toodud katkelisena.

määrati lahuses kolorimeetriselt Deniges' meetodi Rosanovi<sup>[15]</sup> variandi järgi. Selgus, et 13,94% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sisaldusega eesti fosforiidis leiduva fosfaataine lahustuvus ülalmainitud vees oli 0,27γ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> või vastavalt 6,4 · 10<sup>-7</sup> g fluorapatiiti 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub> ühes liitris vees. Et antud juhul oli tegemist polükomponentse süsteemiga, nagu seda on obolusfosforiidimaak, siis vajab see küsimus edaspidi detailsemat uurimist. Ilma selleta ei ole võimalik andmete otsene võrdlus nende andmetega, mis on saadud mõningal määral puhtama aine — oboluskaante lahustuvuse kohta vees. Vastavad kirjanduses leiduvad andmed on esitatud tabelis 9.

Andmete võrdlemisel selgub, et eesti fosforiidil on tunduvalt madalam lahustuvus vees kui puhtal trikalsiumfosfaadil. See on nähtavasti seletatav ka CaSO<sub>4</sub> olemasoluga, mille lahustumisel väheneb obolusfosfaadi lahustuvus samas lahuses.

Maardu leiukoha obolusfosforiidimaak on mineraloogilise koostise poolest põhiliselt analoogiline obolus-liivakiviga. Nimetame vaid, et obolus-liivakivi koosneb kõigepealt kvartsliidist ja peale selle erinevast hulgast oboluskaantest. Viimased koosnevad omakorda fluorapatiidist\*, kaltsiidist ja kipsist<sup>[4]</sup>. Aktessoorsete mineraalidena esinevad hõbedase läikega muskoviidi- ja tumedad (mustad) biotiidilehekesed. Tihti esinevad püriit, markasiit ja nende porsumise produktid (raua hüdroksüüdid limoniidina). Väga harva võib täheldada glaukoniidi teri. Maagis esineb ka põldpagu. Tsementeerivateks aineteks on kaltsiit, lahustuv räni-hape ja FeS<sub>2</sub> porsumisproduktid. Mikroskoobiga vaadeldes ilmneb, et obolusfosforiidi (fosfaataine) värvus varieerub hõbehallist kuni mustani.

Obolusfosforiidi uurimisel floteeritavuse seisukohast määrati tema veega märguvus<sup>[12]</sup>. See oli kaanekese puhul 44° ja pulbrilise obo-

\* Oboluskaante detailsemat mineraloogilist koostist käsitletakse hiljem.

Tabel 9

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> lahustuvus vees eri autorite andmetel

| Autor                      | Lahuse pH katse lõpul                | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hulk lahuses (mg/l) |
|----------------------------|--------------------------------------|---|
| Schloesing <sup>[16]</sup> | —                                    | 0,59  |
| "                          | CO <sub>2</sub> -ga küllastatud vesi | 73,5  |
| Atkins <sup>[17]</sup>     | 7,0                                  | 114,0   |
| "                          | 5,1                                  | 786,0   |
| La Mer <sup>[18]</sup>     | 5,08                                 | 711   |
| "                          | 5,31                                 | 156,5   |
| "                          | 6,40 (?)                             | 21,3  |

lusfosfaatina korral 42°. Nii väike tulemuste vahe on iseenesest heaks resultaadiks taolistel määramistel. Oboluskaante mürgumisnurk määrati sel viisil, et uuritavale pinnale tilgutati veetilki ja mõõtmise teostati vee suunast. Meie katsetes saadud oboluskaante mürgumisnurga absoluutväärtuse hindamiseks võrdleme teda teiste mineraalide<sup>[19]</sup> mürgumisnurga väärtustega (kraadides):

|           |    |                         |    |
|-----------|----|-------------------------|----|
| galeniit  | 72 | fluoriit (islandi pagu) | 45 |
| sfaleriit | 71 | savikiltkivi            | 11 |
| kvarts    | 56 | liivakivi               | 0  |

Maksimaalne mürgumisnurk on parafiinil (105°<sup>[19]</sup>). Võrdlemisel selgub obolusfosforiidi maaki moodustavate komponentide oboluskaante ja kvartsi mürgumisnurga väärtuste lähedus, mistõttu fosforiidimaagi flooteerimisel tuleb erilist rõhku panna depressorite kasutamisele.

### Oboluskarpide (kodade) ehitusest ja mikroskoopilistest omadustest

Detailse mikroskoopilise uurimise tulemusena selgitas Mickwitz<sup>[4]</sup>, et oboluskarpide kaaned, mis on pehme kehaga loomakesele väliseks kattedeks, koosnevad kahest kihist — sarvjast ja lubjarikkast. Lubjarikkad osad on pehmemad ja moodustavad kaanes täitelemendi. Karbi kujunemisel tekkinud kontsentriilsed ladedustlamellid, mis moodustavad ülalnimetatud kihid, on niivõrd õhukesed, et isegi 600× suurendamisel on neid raske eraldada.

Kaane kihid omandavad seda selgemad piirid, mida täiskasvanum on karp. Loomakese embrüonaalolekus kattis teda ainult õhuke ühtlaselt ladestunud homogeenne kiht, mida ei saa jaotada koostisosadeks ka polariseeritud valguses. Kaane seest osa läbivad mikroskoopilised kanalid — kapillaarid, läbimõõduga umbes 1μ. Sisepinna materjaliks on lubiaine. Mickwitz peatub eriti oboluskarpide mikroskoopilise ehituse küsimusel. Ta väidab, et kaane üksikud lamellid kujutavad endast erinevaid ladestusaineid. Embrüonaalolekus ladestub ainult üks sarvjas mass, mis isegi 600× suurendamisel osutub täiesti ühtseks aineks. Kaane difereentseerumine toimub järgmiselt. Lamelli tekkimise algul eraldub kaane kogupinnale õhuke kiht homogeenst sarvjat massi. Seejärel toimub lamelli keskosas ja sellistel kohtadel, mis edaspidi paksenevad, ning kaane serval peente hargnevate kapillaaride süsteemiga läbistatud lubjatoolise massi ladestumine. Lõpuks kattub kõik uuesti õhukese homogeenne kihiga. Kaane õhikus, mis lõikab mõlemaid kihte, on näha poorsete ja homogeensete kihtide vaheldumist.

Täiendavalt märgib Mickwitz, et mantli välisserv, mis kujundab kaane aastaviirud, eritab ainult sarvjat massi. See moodustab kaane väliskihil kooriku, mis  $500\times$  suurendusel on hästi eraldatav.

Lubjataoliste ja sarvkihtide vahelduv ladestumine ei toimu alati ning kõikjal (nimelt paksenenud lamellidel) nii reeglipäraselt, nagu sellest eespool kõneldi. Puhuti koosnevad üksteisele järgnevad lamellid ainult sarvjast massist, teisest küljest kiiluvad õhukesed sarvjad kihid end tihti välja ja lubjataolised lehekused, mis algul olid nende kaudu üksteisest eraldatud, moodustavad seostatud, tervikliku kihi.

Oboluskaante värvus on väga kõikuv. On olemas heledaid, isegi valgeid (näiteks Pakerordis jm.), kreemikaid, helepruunikaid, sinakashalle jm. värvi eksemplare. Must värvus on nähtavasti tingitud kaantes hajunult leiduvast «tahmasest» püriidist. Helepruunikas ja sellele lähedased värvused võivad olla tekkinud püriitse aine limoniidistumisest. Seda kinnitavad M. Wrangeli<sup>[20]</sup> analüüsid, millest selgub, et musta värvi kaaned sisaldavad  $\text{FeS}_2$ , valged aga mitte.

Niisugune seletus näib tõepoolest reaalne. Sellest seisukohast pakub huvi ka meie alljärgnev katse. Valiti terved suured musta värvi kaaned ja asetati nad tiigliga elektriahju, kus neid hoiti  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  juures 3—4 tundi. Pärast kuumutamise lõpetamist muutus kaante värvus valgeks, pealt olid nad aga pruunikaspunaka rauaoksüüdiga kaetud. Kuumutamisel toimus veel oboluskaante kihistumine, kusjuures nende pinnal tekkisid praod ja paisud, mille põhjus peitub karbonaatide dissotsieerumises ja seotud vee eraldumises.

Peale nn. «tahmase» püriidi leidub kaantes veel korrapäraseid püriidikristalle, mis on peamiselt kuubikujulised. Peaaegu alati sisaldavad kaaned, eriti süvendeis, külgekleepunud kvartsiteri.

**Puhaste oboluskaante keemiline koostis.** J. Samoilovi<sup>[5]</sup> järgi sisaldab oboluskaante puhasaine 36,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Sama  $\text{P}_2\text{O}_5$ -sisaldusega oli ka A. Kupfferi<sup>[2]</sup> analüüsitud oboluskaante proov, mille keemilise koostise %-des avaldame kõrval tabelis.

Käsijalgsete oboluskaante ja *Schmidtia celata* täielikuma keemilise analüüsi tegi Tartu ülikooli mineraloogia laboratooriumis keemik S. Paul<sup>[7]</sup>. Vastavad andmed %-des on esitatud tabelis 10.

Vaatamata sellele, et kaaned kuuluvad erinevatesse alamperekondadesse, on nende keemiline koostis sisuliselt üks ja sama. Tähtsusetuid kõikumisi kutsuvad esile erisugused lisandid.

Tabelis 10 esitatud andmete ümberarvutamisel erihapete sooladele saadakse tabelid 11<sup>[7]</sup> ja 12<sup>[7]</sup>.

Viimastest kahest tabelist nähtub, et apatiidi moodustumiseks teoreetiliselt vajaliku  $\text{CaF}_2$  hulka, mis näit. fluorapatiidis on 7,74%, siin ei esine.

M. Wrangel<sup>[20]</sup> sai sõelumisel eraldatud ja seejärel täiendavalt puhastatud musta ja ka valge värvusega eesti oboluskaante analüüsimisel alljärgnevaid tulemusi (tabel 13).

L. Tiivas\* määras Maardu leiukohast saadud liigitamata puhaste kaante keemilise koosseisu, mille andmed %-des on järgmised:

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| Kvarts                  | 0,53   |
| $\text{SiO}_2$          | —      |
| $\text{CO}_2$           | 2,42   |
| $\text{SO}_3$           | —      |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 36,57  |
| F                       | 3,31   |
| CaO                     | 50,47  |
| MgO                     | 0,62   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 4,90   |
| FeO                     | —      |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | —      |
| <b>Leelised</b>         |        |
| (Na, K) $_2\text{O}$    | —      |
| Kuumutus-               |        |
| kadu                    | 2,57   |
| Püriit                  | —      |
| Kokku                   | 101,39 |
| Нарнику                 |        |
| parand                  | — 1,59 |
| Kokku                   | 99,80  |

\* Тивас Л. Я., Отчет по теме: «Термическая обработка эстонских фосфоритов», Институт промышленных проблем АН ЭССР, Рукопись, Таллин, 1949, стр. 6—7.

| Kuumutus-<br>kadu | Lahustumatu<br>jääk | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO   | F    | FeS <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Kokku  |
|-------------------|---------------------|-------------------------------|-------|------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--------|
| 5,46              | 0,71                | 34,66                         | 50,58 | 2,67 | 3,20             | 1,26            | —                              | 1,59                           | 0,21 | 100,34 |

Tabel 10

Brahhiopoodide kaante keemiline koostis \*

| Komponendid                    | <i>Obolus apollinis (typicus)</i> |                 | <i>Schmidtia celata</i><br>brahhiaalkaaned |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------|--|
|                                | pediikelkaaned                    | brahhiaalkaaned |  |
| Niiskus                        | 0,89                              | 0,93            | 0,90                                       |
| Lahustumatu jääk               | 0,67                              | 0,46            | 0,67                                       |
| Kuumutuskadu                   | 2,62                              | 2,54            | 2,59                                       |
| CO <sub>2</sub>                | 2,20                              | 2,07            | 2,09                                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 35,45                             | 34,93           | 36,07                                      |
| SO <sub>3</sub>                | 1,21                              | 1,32            | 1,84                                       |
| F                              | 2,77                              | 2,72            | 2,79                                       |
| Cl                             | 0,11                              | jäljed          | —  |
| CaO                            | 50,22                             | 49,22           | 50,95                                      |
| MgO                            | 0,16                              | 0,37            | 0,07                                       |
| FeS <sub>2</sub>               | 3,46                              | 3,99            | 0,50                                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,97                              | 2,76            | 3,17                                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34                              | 0,39            | —  |
| K,NaO                          | jäljed                            | —               | —  |
| Kokku                          | 101,07                            | 101,70          | 101,64                                     |
| Hapniku parand                 | —1,16                             | —1,14           | —1,18                                      |
| Kokku                          | 99,91                             | 100,56          | 100,46                                     |

\* S. Pauli analüüsid.

Tabel 11

Brahhiopoodide aine quasiratsionaalne koostis [7] (protsentides)

| Soolad  | <i>Obolus apollinis (typicus)</i> |                 | <i>Schmidtia celata</i><br>brahhiaalkaaned |
|---|-----------------------------------|-----------------|--|
|   | pediikelkaaned                    | brahhiaalkaaned |  |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 85,83                             | 85,89           | 85,28                                      |
| CaF <sub>2</sub>                                | 6,30                              | 6,28            | 6,19                                       |
| CaCO <sub>3</sub>                               | 5,59                              | 5,30            | 5,14                                       |
| CaSO <sub>4</sub>                               | 2,28                              | 2,53            | 3,39                                       |
| Kokku   | 100,00                            | 100,00          | 100,00                                     |

Tabel 12

CaF<sub>2</sub> ja Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> omavaheline suhe brahhiopoodide kahte alamperekonna kaantes [7] (protsentides)

| Soolad  | <i>Obolus apollinis (typicus)</i> |                 | <i>Schmidtia celata</i><br>brahhiaalkaaned |
|---|-----------------------------------|-----------------|--|
|   | pediikelkaaned                    | brahhiaalkaaned |  |
| CaF <sub>2</sub>                                | 6,84                              | 6,82            | 6,77                                       |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 93,16                             | 93,18           | 93,23                                      |
| Kokku   | 100,00                            | 100,00          | 100,00                                     |

Eesti obolusfosforiidi täisanalüüs M. Wrangeli [20] andmetel

| Komponendid                    | S i s a l d u s % -des |                                     |        |             |                      |                      |                       |                       |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--------|-------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                | maagis                 | oboluskaantes                       |        |             |                      | mustades             | valgetes              |                       |
|                                |                        | sõelumisega eraldatud ja puhastatud |        |             |                      |                      |                       |                       |
|                                |                        | I                                   | II     | III         |                      |                      |                       |                       |
| Kuumutuskadu                   | 4,90                   | 4,66                                | 5,06   | 5,63        | CO <sub>2</sub> 2,52 | CO <sub>2</sub> 5,45 |                       |                       |
| Lahustumatu jääk               | 42,50                  | 1,45                                | 1,92   | 2,32        | 2,13                 | 3,08                 |                       |                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 20,70                  | 35,95                               | 35,66  | 35,80       | 33,78                | 36,25                |                       |                       |
| CaO                            | 29,39                  | 51,92                               | 51,65  | 51,87       | 46,56                | 50,14                |                       |                       |
| F                              |                        | 2,66                                | 1,29   | 1,43        | 2,21                 | 1,69                 |                       |                       |
| FeS <sub>2</sub>               |                        | 0,29                                | 1,72   | 0,29        | 3,00                 | 0                    |                       |                       |
| SO <sub>3</sub>                |                        | 1,24                                | 1,24   | 1,24        | 1,24                 | 1,24                 |                       |                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                        | {                                   | {      | ei määratud | —                    | —                    |                       |                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,75                   |                                     |        |             | 0,40                 | 0,94                 | FeO 4,30              | FeO 0                 |
| MgO                            | 0,24                   |                                     |        |             | 0,24                 | 0,24                 | H <sub>2</sub> O 0,92 | H <sub>2</sub> O 0,82 |
| (Na,K) <sub>2</sub> O          | 1,26                   |                                     |        |             | 1,26                 | 1,26                 | org. aine 3,00        | org. aine 0,87        |
| Cl                             |                        | 0,09                                | 0,09   | 0,09        | —                    | —                    |                       |                       |
| SiO <sub>2</sub>               |                        | —                                   | 0,10   | 0,29        | —                    | —                    |                       |                       |
| K o k k u                      |                        | 101,51                              | 100,63 | 101,40      | 99,66                | 99,54                |                       |                       |
| Hapniku parand                 |                        | —1,14                               | —0,56  | —0,62       |                      |                      |                       |                       |
| K o k k u                      |                        | 100,37                              | 100,07 | 100,78      |                      |                      |                       |                       |

Wrangeli ja Tiivase analüüside alusel on koostatud tabel 14, kus Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ja CaF<sub>2</sub> koguhulk on arvestatud 100,00%-ks. Ka nende autorite andmed ei võimalda obolusfosfaadi ainet pidada fluorapatiidiks.

M. Wrangel otsustab oma analüüside põhjal, et eesti obolusfosforiidi moodustaval oboluskaante materjalil on karbonaatapatiidi struktuur. Ta peab võimalikuks anda eesti fosfaatinaid moodustavale mineraalile kas 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> + CaCO<sub>3</sub> või 5Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 3Ca — F<sub>2</sub> — CO<sub>2</sub> — SO<sub>3</sub> — O kuju.

M. Wrangeli arvates võib obolusfosfaadis SO<sub>3</sub> osaliselt asendada fluori ja hapnik osaliselt CO<sub>2</sub>. Viimane oletus on aga vastuolus geokeemia alustega, mille järgi keemilised elemendid või õigemini nende ioonid võivad asendada üksteist enam-vähem võrdselt iooniraadiuste puhul. Viimased on aga erinevad (Å-des), nagu ilmneb alljärgnevast [21]:

|                 |      |                               |      |
|-----------------|------|-------------------------------|------|
| F <sup>-</sup>  | 1,33 | OC <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 2,57 |
| O <sup>2-</sup> | 1,32 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2,95 |

Sellepärast ei saagi M. Wrangeliga nõustuda, kui ta väidab, et ülal toodud ioonid saavad kõik üksteist asendada. Küll võivad seda F<sup>-</sup> ja O<sup>2-</sup>. On teada ka PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> asendamise juhuseid SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ja SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> paari poolt [22]. Cl<sup>-</sup> ja OH<sup>-</sup> asendavad samuti F<sup>-</sup>, mille puhul on tegemist vastavalt kloorapatiidi ja hüdroksüülapatiidiga.

M. Wrangel toetus P. Niggli oboluskaante aine optilise uurimise tulemustele. Nimelt saadeti kaks *Obolus apollinis*'e õhikut (ristlõige ja pikilõige) tutvumiseks tuntud mineraloogile P. Niggli, kes uuris neid koos P. J. Begeriga ja leidis, et obolusaine ristlõige on üheteljeline või koguni nõrgalt anormaalne kaheteljeline selgelt positiivse iseloomuga kristall. Obolusaine valgusemurdamisnäitaja on veidi suurem kui kolloiidil. Selle põhjal tegid nad järelduse, et tõenäoliselt on tegemist mitte apatiidiga, vaid karbonaatapatiidiga.



Tabel 14

CaF<sub>2</sub> ja Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> omavaheline suhe oboluskaantes

| Soolad  | M. Wrangeli analüüsid |        |        |        |        | L. Tiivase analüüsid                     |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--|
|   | Oboluskaante proovid  |        |        |        |        | Maardu leiukoha liigitamata oboluskaaned |
|   | I                     | II     | III    | mustad | valged |  |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 93,50                 | 96,71  | 96,38  | 94,21  | 95,80  | 93,25                                    |
| CaF <sub>2</sub>                                | 6,50                  | 3,29   | 3,62   | 5,79   | 4,20   | 6,75                                     |
| K o k k u                                       | 100,00                | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00                                   |

A. Kazakov [23], tuginedes röntgenograafilistele uurimistele, eitab suure levikuga fosfaatmineraalide, nagu kurskiit — 2Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub> · CaCO<sub>3</sub>, stafeliit — 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub> · CaCO<sub>3</sub>, kollofaan, frankoliit, dalliit, podoliit jt. olemasolu. Ta järeldab, et platvormi ja geosünkliinaali tüüpi fosforiidid koosnevad peamiselt äärmiselt peenelt dispergeeritud fluorapatiidist. Praktiliselt kuulub neis fosforiidides sisalduv CO<sub>2</sub> kõrgelt dispergeeritud ja hajutatud kaltsiidile. Analüüsidest röntgenograafiliselt Antonovo—Lipovski leiukoha stafeliiti, leidsid O. Soimonova ja N. Sludskaja [24], et stafeliidil, mis tõenäoliselt sisaldab CaCO<sub>3</sub> mehaanilise lisandina, on puhta fluorapatiidi struktuur. Ka üks osa rakendusliku suunaga kirjandust [25, 26], tuginedes A. Kazakovi seisukohale, käsitleb fosforiite kui peenelt dispergeeritud fluorapatiiti.

A. Kazakovi seisukohaga ei nõustu aga G. Buschinski [27]. Samuti kirjeldab A. Betehtin [22] kurskiiti, stafeliiti, kollofaani jt. kui realselt olemasolevaid mineraale.

Autori arvates on praegu veel vara otsustavalt rääkida oboluskaante materjali mineraloogilisest koosseisust. Omal ajal nimetas A. Öpik [7] oboluskaante materjali lihtsalt obolusfosforiidiks. Obolusfosforiit ei ole stafeliit, kurskiit, frankoliit ega ka kollofaan, kuna temas ilmselt esineb SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-rühm. Samuti võivad temas esineda tõenäoliselt nii OH<sup>-</sup> kui ka O<sup>2-</sup>-rühm. Võib-olla tuleks teda vaadelda kui vilkeiiti? Kirjanduses on andmeid, et paljud fossiilid koosnevad kollofaanist, kuna elusorganismide luude, hambadentiini ja hambavaaba kristallfaasid osutuvad röntgenograafilisel uurimisel hüdroksüülapatiidiks — Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [28, 29].

Oboluskaante mineraloogilise koostise lõplikuks määramiseks tuleb neid veel põhjalikult uurida.

KIRJANDUS

1. C. E. Schmidt, *Agricultur-chemische Untersuchungen*, Livländische Jahrbücher der Landwirtschaft, Bd. 14, H. 3, Dorpat, April 1861.
2. A. Kupffer, *Ueber die chemische Constitution der baltischsilurischen Schichten*, Dorpat, 1870.
3. C. Grewingk, *Übersicht der Mineralien und Gesteine Liv-, Est- und Kurlands und ihrer Nutzbarkeit*, Sitzungsberichte der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Dorpat, VIII, 1889.
4. Aug. Mickwitz, *Über die Brachiopodengattung Obolus Eichwald*. Записки Императорской академии наук по физико-математическому отделению, VIII серия, т. IV, № 2, С.-Петербург, 1896.
5. Я. В. Самойлов, *Месторождения фосфоритов Эстонии*, Труды Научного института по удобрениям, вып. 21, М., 1923.
6. C. Gäbert, *Der Obolensandstein, ein estländisches Rohphosphat*, Ztschr. f. praktische Geologie, Mai 1926.
7. A. Öpik, *Der estländische Obolenphosphorit*, Tallinn, 1929.
8. Al. Mickwitz, *Übersicht der chemischen Untersuchungen des estländischen Obolenphosphorits und dessen Abbauwürdigkeit*, Beiträge zur Kunde Estlands, Bd. XVI, H. 1, Juli 1930.

9. K. Orviku, Maavarad — Geoloogilisi ja majanduslikke andmeid Eestis leiduvate ja Eestisse veetavate maavarade kohta, Tartu, 1933.
10. A. Luha, Eesti NSV maavarad, Tartu, 1946.
11. Aug. Mickwitz, Baltische Landeskunde. VII Abschnitt: Archaikum, Kambrium, Silur, Riga, 1911.
12. Р. П. Кох, Использование продуктов швелования горючего сланца в качестве флотореагентов для флотации эстонских фосфоритов, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Таллин, 1954.
13. А. М. Годэн, Основы обогащения полезных ископаемых (перевод с англ.), ГОНТИ, М., 1946.
14. M. J. Samardou, Sur la solubilisation des phosphates naturels par l'eau saturée de CO<sub>2</sub> sous pression, N° 136; Bulletin de la Société chimique de France, 4e série, t. 53—54, N°12, Decembre 1933, lk. 1400—1404.
15. С. Н. Розанов, Фосфорные удобрения, В кн.: «Фосфорные и известковые удобрения», Госхимиздат, 1933.
16. T. Schloesing, Sur les relations des dissolutions contenues dans les sols avec les phosphates emplajés comme engrais, An. Soc. agr., 1, 415, 1901.
17. W. R. G. Atkins, Solubility of Phosphates in Relation to Hydrogen Ion Concentration, Nature, Vol. 114, 1924, lk. 275.
18. Emmet Holt L. jr., V. K. La Mer, H. Choan, Journ. Biol. Chem., 64, No. 3, 1925, lk-d 509—565 ja 567—578.
19. W. Luyken, E. Bierbrauer, Die Flotation in Theorie und Praxis, Berlin, 1931, lk. 22.
20. M. Wrangel, Ein estländisches Rohphosphat und seine Wirkung auf verschiedene Pflanzen, Die landwirtsch. Versuchsstat., XCVI, Berlin, 1920.
21. А. А. Сауков, Геохимия, Госгеоллиздат, М., 1950.
22. А. Г. Бетехтин, Минералогия, Госгеоллиздат, М., 1950.
23. А. В. Казаков, Фосфатные фации, 1. Происхождение фосфоритов и геологические факторы формирования месторождений. Труды НИУИФ им. Я. В. Самойлова, вып. 145, ГОНТИ, Л.—М., 1939.
24. О. Соймонова, Н. Слудская, Рентгенографическое изучение природных фосфатов и влияние термической обработки на их структуру, Реф. работ рентгеновской лаборатории в Обзоре научно-исследовательских работ по удобрениям и инсектофунгицидам за 1935 г., Труды НИУИФ им. Я. В. Самойлова, вып. 134, ГОНТИ, Л., 1936, lk. 18.
25. А. М. Дубовицкий, А. И. Шерешевский, Технология минеральных удобрений, ГОНТИ, М.—Л., 1947.
26. Т. П. Унанянц, Словарь по удобрениям, ГОНТИ, М.—Л., 1948.
27. Г. И. Бушинский, Апатит, фосфорит, вивинанит, Изд. АН СССР, М., 1952.
28. Ф. Б. Чухров, Коллоиды в земной коре, Изд. АН СССР, М., 1955.
29. С. А. Veegers, D. V. McIntyre, The Atomic Structure of Fluor-Apatite and Its Relation to That of Tooth and Bone Material, The Mineral. Magazine and Journ. of the Mineral. Soc., Vol. XXVII, No. 194, Sept. 1946, lk. 254—257.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse  
9. VIII 1958

## О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ЭСТОНСКОГО ОБОЛУСОВОГО ФОСФОРИТА

Р. П. Кох,

кандидат технических наук

Резюме

Добыча фосфоритной руды в Эстонии за последние годы резко возросла, достигнув в 1957 г. 480 тыс. тонн. В связи с этим представляет интерес и характеристика оболусового фосфорита на основании имеющихся данных.

Фосфоритоносный горизонт Эстонии представлен ордовикским оболусовым песчанником переменной мощности, залегающим на всем северном побережье Эстонской ССР. Южная граница фосфоритоносного горизонта до сих пор точно не околитурена. Фосфатсодержащим веществом являются ископаемые раковины плеченогих (брахиопод) — древних морских организмов. Наиболее распространены *Obolus*

*apollinis* Eichwald, *Schmidtia celatus* Volborth, *Schmidtia obtusus* Mickwitz, *Schmidtia acuminatus* Mickwitz, *Schmidtia crassus* Mickwitz. Менее распространены *Obolus maximus* Mickwitz, *Obolus triangularis* Mickwitz и др.

Оболусовый ракушечник в фосфоритоносном горизонте встречается в виде двух образований — фосфоритного детрита и фосфоритного конгломерата. Последний получил свое название из-за наличия в нем окатанной, плоскоформной гальки небольших размеров. В детрите содержание  $P_2O_5$  составляет в среднем 3—6%, в конгломерате — 10—15%. Фосфоритной рудой является в настоящее время только конгломерат.

В настоящем обзоре приводятся работы, посвященные палеонтологическому, химическому и минералогическому исследованию оболусовых фосфоритов. Приводятся также данные относительно гранулометрического состава и распределения  $P_2O_5$  по фракциям для конгломерата.

В статье даны также химические анализы как детрита, так и оболусового конгломерата и встречающейся в последнем гальки. Рассмотрению подвергнута и руда месторождения Маарду, причем приведены также данные о содержании в ней растворимых солей.

Критически обсужден вопрос о характере фосфатного минерала оболусового фосфорита, в результате чего не представляется возможным рассматривать его ни как фторапатит, ни как карбонатапатит. В связи с этим до проведения специального исследования целесообразно называть его просто оболусовым фосфоритом, как это предложил в 1929 г. А. Эпик.

Институт энергетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1958

## BESTANDTEILE UND EIGENSCHAFTEN DES ESTNISCHEN OBOLUSPHOSPHORITES

R. Koch

### Zusammenfassung

Die Phosphoritgewinnung Estlands hat in der letzten Zeit bedeutend zugenommen und ist im Jahre 1957 auf 480 000 Tonnen gestiegen. Daher ist es angezeigt, die Beschaffenheit des Obolusphosphorites auf Grund vorhandener Angaben zu schildern.

Die phosphorithaltige Schicht Estlands ist durch den Obolussandstein des Ordoviziums von variabler Mächtigkeit vertreten. Der Sandstein lagert an der ganzen Nordküste der Estnischen Sozialistischen Sowjetrepublik. Die Südgrenze der phosphorithaltigen Schicht ist zur Zeit noch nicht genau umrissen.

Der phosphathaltige Stoff besteht aus fossilen Muscheln von Armfüßlern (Brachiopoden), d. h. uralten Meeresorganismen. Am häufigsten sind vertreten: der *Obolus apollinis* Eichwald, der *Schmidtia obtusus* Mickwitz, der *Schmidtia acuminatus* Mickwitz und der *Schmidtia crassus* Mickwitz. Seltener sind vertreten: der *Obolus maximus* Mickwitz, der *Obolus triangularis* Mickwitz und andere.

Das Obolusmuschelgebilde kommt in der phosphorithaltigen Schicht in zweierlei Formationen vor: erstens als Phosphoritdetritus und zweitens als Phosphoritsteingemenge (Konglomerat). Das Konglomerat verankert seinen Namen dem Vorhandensein von gerollten, plattgeformten, nicht grossen Kieselsteinen. Der  $P_2O_5$ -Gehalt beträgt im Detritus 3 bis 6%, im Konglomerat 10 bis 15%. Als Phosphoritgestein wird zur Zeit nur das Konglomerat verwertet.

Im Artikel zitiert der Autor Werke, die der paläontologischen, chemischen und mineralogischen Forschung der Obolusphosphorite gewidmet sind. Ausserdem werden Angaben gebracht bzgl. der granulometrischen Zusammensetzung und Verteilung von  $P_2O_5$  nach Fraktionen im Konglomerat.

Der Aufsatz bringt ferner chemische Analysen des Detritus, des Oboluskonglomerats und des im Konglomerat enthaltenen Kiesels. Diesem Aspekt nach wird auch das Gestein des Fundortes Maardu betrachtet und Angaben über seinen löslichen Salzgehalt gegeben.

Ferner wird die Frage des phosphatmineralischen Wesens des Obolusphosphorites untersucht, wobei festgestellt wird, dass es weder als Fluorapatit noch als Karbonatapatit betrachtet werden kann. Aus diesem Grunde sei es zweckmässig, den Stoff als Obolusphosphorit zu bezeichnen, wie es A. Öpik bereits 1929 vorgeschlagen hat.

Institut für Energetik  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen  
am 9. Aug. 1958