



KESKKONNAINVESTEERINGUTE KESKUS

Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi
hüdrogeoloogilised uuringud
(LIFE IP CleanEST, tegevuse C.9 aruanne)

Rakvere 2021

KINNITATUD

Eesti Geoloogiateenistuse

Teadusnõukogu 10.01.2022 otsusega nr 22-1

Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud

ARUANNE

Töögrupi juht: Merle Truu

Töögrupi liikmed: Enn Karro, Marlen Hunt, Valle Raidla

Soovitav viitamine: Karro, E., Hunt, M., Raidla, V., Truu, M., 2021. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Aruanne on valminud LIFE IP CleanEST projekti raames, mida rahastavad Euroopa Komisjoni LIFE programm ja SA Keskkonnainvesteeringute Keskus. LIFE programmi rahastusleping nr LIFE17 IPE/EE/000007. Aruanne kajastab autorite seisukohti ja Euroopa Komisjon ei vastuta sisu kasutamise eest.

Sisukord

Tabelite nimekiri.....	5
Jooniste nimekiri	5
Annotatsioon	8
Summary.....	9
1. Sissejuhatus	12
1.1 Uuringu eesmärk	12
1.2 Fenoolid	13
1.3 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)	15
1.4 Naftasaadused	17
1.5 Ammoonium ja nitraat	18
1.6 Oksüdeeritavus (PHT)	19
1.7 Baarium	20
1.8 Elavhõbe	21
1.9 Arseen	22
2. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi ülevaade	24
2.1 Hüdrogeoloogiline kirjeldus	24
2.2 Põhjavee keemiline koostis	26
3. Metoodika	29
3.1 Uuringu läbiviimise metoodika	29
3.2 Lähteandmete kvaliteedi hindamine ja parandamine	31
3.3 Statistike ja taustatasemete arvutamine	33

4. Tulemused	34
5. Arutelu	40
5.1 Fenoolid ja naftasaadused	40
5.2 Nitraat, ammoonium ja permanganaatne hapnikutarve	48
5.3 Arseen, elavhõbe ja baarium.....	59
5.4 Vasavere veehaarde põhjavee keemilise koostise muutuste prognoos suureneva veevõtu tingimustes.....	65
6. Soovitused	73
Kokkuvõte.....	74
Kasutatud kirjandus.....	76

Lisad

Lisa 1. Veekeemia algandmed

Tabelite nimekiri

Tabel 1. Seire- ja tarbepuurkaevud, millest käesoleva uuringu raames võeti veeproovid	29
Tabel 2. Uuringu raames kogutud veeproovide isotoop- ja keemiliste analüüside tulemused	37
Tabel 3. Uuringu raames kogutud veeproovide 1- ja 2- aluseliste fenoolide, naftasaaduste, benseeni, trikloroetaani ja tetrakloroetaani ning metallide (As, Hg, Ba) analüüsitulemused	38
Tabel 4. Uuringu raames kogutud veeproovide PAH-ide analüüsitulemused	39
Tabel 5. 1-alusteliste fenoolide summa Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis	40
Tabel 6. Naftasaadused Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis	44
Tabel 7. Nitraat Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis	49
Tabel 8. Ammoonium Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis	51
Tabel 9. PHT Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis	57
Tabel 10. Arseeni, baariumi ja elavhõbeda analüüside tulemused	64

Jooniste nimekiri

Joonis 1. Kvaternaari Vasavere (nr 27), Ordoviitsiumi Ida-Viru (nr 6) ja Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini (nr 7) põhjaveekogumite paiknemine	24
Joonis 2. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi nr 27 kontseptuaalne mudel	25
Joonis 3. Põhjaveekogumi nr 27 põhjavee keemiline jaotus Piperi diagrammil	27
Joonis 4. Ammooniumi (mg/l), nitraadi (mg/l) ja PHT (mg O ₂ /l) sisalduse ajalised muutused põhjaveekogumi nr 27 riiklikes seirekaevudes (graafikutel on kirjas vastava kaevu keskkonnaregistri kood)	28

Joonis 5. A – puurkaevude ja pinnavee seirepunkti asukohad, kust käesoleva uuringu raames koguti aastatel 2019 ja 2020 veeproove; B – uuringus kasutatud põhjaveekogumi nr 27 puurkaevude ja pinnavee seirepunktide asukohad	30
Joonis 6. Põhjaveekogumi nr 27 keemilise seire tulemuste laengutasakaalud	32
Joonis 7. Projekti LIFE IP CleanEST käigus kogutud põhjavee ja järvevee isotoopkoostised	34
Joonis 8. 1-alusteliste fenoolide summa ajaline muutlikkus ja leiud Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi põhjavees	43
Joonis 9. Naftasaaduste leiud ja ajaline muutlikkus Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi põhjavees .	46
Joonis 10. PAH-ide levik ja jaotus põhjaveekogumites nr 27, 6 ja 7 võrdluses naftasaaduste levikuga, alus Joonis 9	47
Joonis 11. NO_3^- levik 27. põhjaveekogumis	48
Joonis 12. Nitraatide sisalduse kasvusuundumust põhjustavate analüüsitulemuste näited	50
Joonis 13. NH_4^+ levik 27. põhjaveekogumis	52
Joonis 14. Puurkaevude 3264 ja 3266 vee NH_4^+ sisalduse ajaline muutlikkus	53
Joonis 15. Puurkaevu 3401 vee NH_4^+ sisalduse ajaline muutlikkus	53
Joonis 16. Kontseptuaalne mudel NH_4^+ ja PHT sisalduste kujunemisest Vasavere põhjaveekogumis	54
Joonis 17. Vasavere põhjaveekogumi puurkaevude NH_4^+ ja PHT keskmiste sisalduste vaheline seos	55
Joonis 18. PHT levik 27. põhjaveekogumis	56
Joonis 19. Puurkaevude 3263, 3264, 3873 ja 5070 vee PHT sisalduse ajaline muutlikkus	58
Joonis 20. Elavhõbeda levik 27. põhjaveekogumis	60
Joonis 21. Arseeni levik 27. põhjaveekogumis mõõdetud väärtuste alusel enne 2019. aastat ja aastatel 2019–2020	61
Joonis 22. Baariumi levik 27. põhjaveekogumis mõõdetud väärtuste alusel enne 2019. aastat ja aastatel 2019–2020	62

Joonis 23. Baarium-kaltsium suhe Vasavere põhjaveekogumis koos trendi joonega.....	63
Joonis 24. Vasavere põhjaveekogumi elavhõbeda ja baariumi sisalduste ajaline muutlikkus	63
Joonis 25. Veetaseme alanemine Vasavere veehaarde pideval veevõtul 6000 m ³ /ööp (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal) (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).	68
Joonis 26. Veetaseme alanemine Vasavere veehaarde pideval veevõtul 8000 m ³ /ööp (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal). Isohüpside vahe on 0,1 m (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).	69
Joonis 27. Veetaseme alanemine Vasavere veehaarde pideval veevõtul 10000 m ³ /ööp (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal). Isohüpside vahe on 0,1 m (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).	70
Joonis 28. Estonia kaevanduse laienemisel tekkiv veetaseme alandus Kvaternaari veekihis (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal). Isohüpside vahe on 0,2 m. Punase joonega on tähistatud Estonia kaevanduse mäeeraldise piir (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).	71
Joonis 29. Sulfaadi levik põhjaveekogumites 27, 6 ja 7.....	72

Annotatsioon

Aastatel 2014 ja 2020 läbi viidud põhjaveekogumite seisundite hinnangud on näidanud PHT, NH_4^+ ja NO_3^- kasvusuundumusi Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis (kogum nr 27) ning naftasaaduste ja ühealuseliste fenoolide sisaldused ületavad kehtestatud läviväärtusi. Seetõttu viidi läbi uuring eespool loetletud viie näitaja kõrgete sisalduste ja muutuste ulatuste põhjuste selgitamiseks. Samuti keskenduti baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ja leviku hindamisele põhjaveekogumis.

Aruandesse koondati teave Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi põhjavee keemilisest kvaliteedist, seda mõjutavatest protsessidest ja viimastel aastakümnetel toimunud muutustest. Aastatel 2019 ja 2020 läbi viidud uuringud on seotud 2015–2021 veemajanduskava põhjavee meetmeprogrammiga ja on vajalikud selle täitmiseks. Meetmeprogrammi kohased uuringud on:

- 1) Hüdrogeoloogiline uuring Vasavere veehaarde põhjavee keemilise koostise muutuste prognoosimiseks suureneva veevõtu tingimustes, fenoolide, ammooniumi, nitraatide, PHT ja naftasaaduste kasvusuundumuste põhjuste väljaselgitamiseks ning fenoolide loodusliku taustataseme ja päritolu hindamiseks põhjaveekogumis.
- 2) Hüdrogeoloogiline uuring baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ning leviku hindamiseks põhjaveekogumis.

Uuringute tulemused on abiks täpsustava hinnangu andmisel põhjaveekogumi seisundile (hinnangud ohtlike ainete sisaldustele, päritolule ja muutustele) ning järgmise veemajanduskava koostamisel. Lisaks meetmeprogrammis toodud konkreetsetele teemadele hinnati kogumiülest põhjavee kvaliteeti ja selle kasutusvõimalusi.

Töö käigus võeti 15 puurkaevust veeproovid põhjavee keemilise- ja isotoopkoostise määramiseks, et uurida põhjavee kvaliteeti, sh ohtlike ainete sisaldust kogu 27. põhjaveekogumi ulatuses. Uuringu tulemuste põhjal on võimalik välja pakkuda võimalikke põhjaveekaitse meetmeid vältimaks piirkonna põhjavee kvaliteedi edasist halvenemist.

Välitöödel osalesid Valle Raidla ja Merle Truu ning töö koostamisel osalesid lisaks neile Marlen Hunt ja Enn Karro.

Summary

According to the status assessments of the groundwater bodies carried out in 2014 and 2020, the chemical status of the Quaternary Vasavere groundwater body was poor due to the upward trends of PHT, NH_4^+ and NO_3^- values and the concentrations of petroleum products and monobasic phenols that exceeded the established threshold values. As an important Vasavere water intake, which must provide the population with high-quality drinking water, is located within the Vasavere groundwater body, it is important to understand the causes of high concentrations and upward trends of various chemical elements and hazardous substances.

Given the above, a study was performed within the LIFE IP CleanEST project in 2019–2021, during which the existing analytical data of the Vasavere groundwater body was compiled and additional water samples were taken from 15 wells to determine the chemical and isotopic composition of groundwater, including the contents of petroleum products and 1-base phenols. Additional data was also collected to assess the concentrations and distribution of barium, mercury and arsenic.

The fieldwork carried out in 2019–2020 and the current study are based on the program of measures for groundwater within the River Basin Management plan for 2015–2021 and are necessary for its fulfilment. The results of the study will help to improve the precision of groundwater body status assessment (estimates of the hazardous substances concentrations, their origin and temporal changes). In addition to the specific topics presented in the program of measures, the quality of groundwater was assessed more broadly, across the whole groundwater body, and its possibilities for use was discussed.

Within the present study, groundwater samples were collected from 15 wells for the determination of 1- and 2-base phenols and petroleum products. Phenols were found in one well No. 3870 (simple phenol 0,69 µg/l), which is below the established threshold value of 1,0 µg/l. Petroleum products were found in wells 3279 (75 µg/l) and 3870 (1200 µg/l), which exceed the threshold value set for the groundwater body (20 µg/l). When summing up the concentrations of all 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) analyzed, their total concentrations in wells 3279 (0,15 µg/l) and 3870 (0,52 µg/l) are above the threshold value. Petroleum products and 1-base phenols are also sporadically present in other parts of the groundwater body, and concentrations of 1-base phenols close to or slightly above the threshold value may be of natural origin. Petroleum products can only be associated with human activities in the Vasavere groundwater body. The surroundings of the Pannjärve quarry could be a

potential source for these compounds, as several findings of 1-base phenols and petroleum products have been registered in nearby wells.

Mercury was analysed in 11 wells and barium and arsenic in 10 wells during the present study. Mercury was detected in one well (3861; 0,17 µg/l) and the concentration is below the drinking water limit. Well 3861 is located on the shore of Lake Konsu, where the source of mercury may be the technogenic sediments in the mouth of the Konsu canal, which itself is contaminated by the water pumped out of an oil shale mine. The mercury concentrations detected in the groundwater previously as well as during the LIFE project are below the detection limit of 0,005 µg/l and it can be assumed that higher levels of mercury are of anthropogenic origin.

Arsenic was detected in all ten sampled wells and its concentrations were mostly below 1 µg/l which can be considered typical for the Vasavere groundwater body. Concentration of arsenic higher than the limit value set for drinking water (10 µg/l) was found only in the well 3371 (13 µg/l), which is in the vicinity of the Sirgala quarry on the eastern edge of the groundwater body.

Barium levels ranged from 54 to 1200 µg/l, significantly below the limit value of 7000 µg/l. The water analyses performed during this project show that the Ba²⁺ concentrations are mostly below 400 µg/l, which can be considered typical for the Vasavere groundwater body.

Analyzes carried out during the LIFE IP CleanEST project showed that nitrate concentrations in all 15 studied wells were below 2,2 mg/l. The upward trends in their concentrations observed in the four wells (3231, 3245, 3264, 3873) can be considered statistically insignificant.

NH₄⁺ concentrations (0,92–1,85 mg/l) exceeding the limit value for drinking water were detected in four wells (3371, 3861, 3870, 5070). The upward trends above the limit value were observed in 3 wells (3264, 3266, 3401), but those trends are generally statistically unreliable, except for well 3401. COD_{Mn} (chemical oxygen demand) values vary widely, being in cases below the limit of quantification (1 mgO₂/l). There are 8 determinations exceeding the limit value set for drinking water, which range from 22 to 42 mgO₂/l. In three wells (3263, 3873, 5070) the upward trend of COD_{Mn} content is quite evident. Higher values of ammonium and COD_{Mn} are more characteristic in wells located close to the wetlands and are associated with infiltration from oxygen-poor lake sediments. The upward trends of COD_{Mn} values may be caused by more intense infiltration of lake water into monitoring wells, increased human pressure on lakes and/or accelerated nutrient circulation due to global warming.

The water of the groundwater body is naturally rich in iron and manganese, the highest concentrations of these elements reach 26 mg/l (3263) and 5,2 mg/l (3371), respectively. The sulphate content

(450 mg/l), which is several times higher than the threshold value, and a very low pH of 5, which is not specific to the groundwater body, were also determined in well 3371. The acidic environment creates preconditions for the mobilization of metals, which is also indicated by the concentrations of Fe_{tot} (8,7 mg/l), Mn (5,2 mg/l) and As (13,0 µg/l) in this well.

The increase in groundwater abstraction from Vasavere water intake will not lead to significant changes in groundwater quality. The quality of groundwater abstracted in the water intake is primarily threatened by pollution from the Pannjärve quarry, the origin and extent of which remain unclear.

1. Sissejuhatus

1.1 Uuringu eesmärk

Aastal 2014 läbi viidud põhjaveekogumite seisundi hinnangu (käsitles aastaid 2007–2013) kohaselt oli Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi keemiline seisund halb, kuna täheldati, et viimastel aastatel esinevad kasvusuundumused PHT, nitraatide ja ammooniumi sisaldustes (Türk, 2014). Samuti ületasid naftasaaduste ja 1-aluseliste fenoolide keskmised sisaldused kõigis kolmes riiklikus seirekaevus läviväärtusi. Ka 2020. a koostatud seisundi hinnangus (käsitleb aastaid 2014–2019) tuvastati just ammooniumi ja PHT kõrgemad sisaldused ja kasvusuundumused (Marandi jt, 2020). Kuna Vasavere põhjaveekogumil paikneb oluline Vasavere veehaare, mis varustab Jõhvi linna ja selle lähikonna elanikkonda kvaliteetse joogiveega, on oluline mõista põhjavees esinevate erinevate keemiliste elementide ja ohtlike ainete kasvusuundumuste ja kõrgete kontsentratsioonide põhjuseid.

Käesolev aruanne on koostatud vastavalt Keskkonnaministeeriumi ja Eesti Geoloogiateenistuse (EGT) vahel 17. juulil 2019 sõlmitud koostöökokkuleppe lepingule nr 4-6/50/3. Nimetatud partnerlusleping on sõlmitud seoses projektiga LIFE IP CleanEST (LIFE Grant Agreement no LIFE17 IPE/EE/000007; 14.detsember 2018). EGT poolt läbi viidavad uuringud aitavad täita LIFE IP CleanEST projekti tegevuse C.9 eesmärgi, mis on vajalikud veemajanduskava (VMK) 2015–2021 perioodi põhjavee meetmeprogrammi täitmise tagamiseks ja sisendiks järgnevate perioodide VMK koostamisel. Uuring aitab kaasa Vabariigi Valitsuse 07. jaanuaril 2016. aastal kinnitatud Ida-Eesti vesikonna veemajanduskava vee kaitse ja kasutamise abinõude planeerimisele Ida-Eesti vesikonnas ja seatud eesmärkide elluviimisele.

Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumit käsitleva uuringu kitsamad eesmärgid lähtuvad järgmistest püstitatud ülesannetest:

- fenoolide ja naftasaaduste läviväärtustest kõrgemate sisalduste ning ammooniumi, nitraatide ja PHT kasvusuundumuste põhjuste väljaselgitamine põhjaveekogumis,
- fenoolide leviku kaardistamine ning loodusliku taustataseme ja päritolu hindamine põhjaveekogumis,
- baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ning leviku hindamine põhjaveekogumis,
- Vasavere veehaarde põhjavee keemilise koostise muutuste prognoosimine suureneva veevõtu tingimustes.

1.2 Fenoolid

Fenoolid on keemilised ühendid, milles on aromaatses tsükliga seotud hüdroksüülrühm (-OH). Nende lihtsaim esindaja on fenool ehk lihtfenool. Peale -OH rühma võivad fenoolide vesinikud olla asendatud kloriidi, nitraadi või CH_3 iooniga. Hüdroksüülrühmade arvu põhjal eristatakse ühe-, kahe- või mitmealuselisi fenooli. Tegu on protoplasmaatiliste mürkidega, mis isegi madalatel kontsentratsioonidel on ühed ohtlikumad toksiinid vees (Manahan, 2000; Mahugo-Santana jt, 2010; Jablonska, 2012). Surmav fenooli annus võib organismi jõuda juba läbi naha imendudes. Fenooli mürgitus võib põhjustada tõsiseid seedetrakti, kesknärvisüsteemi ja neerude talitlushäireid, vereringesüsteemi puudulikkust, kopsuturset ja krampe.

Fenoolide vees lahustuvus ja migreerumisvõime hüdrofääris on väga head, kuigi ühealuselised fenoolid lahustuvad halvemini kui mitmealuselised fenoolid. Vesilahustes loovutavad fenoolid prootoneid ja toimivad seega kui nõrgad happed. Mõned fenoolsed ühendid on võimelised liitma ka metallioone, mis suurendab nende ionisatsiooni ja seeläbi ka vees lahustuvust (EPA, 1979). Fenoolid oksüdeeruvad kergesti juba õhuhapniku toimel. Valdavalt ei toimu oksüdeerumise käigus hapniku lisandumist, vaid vesiniku eemaldamine oksüdeerunud substraadist (dehüdrogeenimine).

Kuigi fenooli leidub ka loomorganismides (adrenaliin, uriinis kuni 40 mg/l; Raudsepp, 1967; Tsuruta jt, 1996), toodetakse enamik looduslikest fenoolidest siiski taimede ja mikroorganismide poolt. Teada on üle 8000 taimede poolt sünteesitava fenoolse struktuuri (Dai ja Mumper, 2010). Fenoolide taimse biosünteesi peamiseks eesmärgiks on muuta end toksiliseks ning vältida seeläbi ära söömist (Appel, 1993; Davidson, 1996). Fenoolseid struktuure leidub peale puidu ja turba ka kivisöes ja põlevkivis. Nende materjalide utmisel (kuumutamisel kõrgetel temperatuuridel O_2 vabas keskkonnas) vabaneb või tekib mitmesuguseid fenooli (Raudsepp, 1967), kusjuures fenoolid võivad tekkida/vabaneda juba 200 °C juures (Douglas, 1972). Tehislikke fenooli võib saada ka klorobenseeni ja naatriumhüdroksiidi reageerimisel, tolueni oksüdeerimisel või sünteesimisel benseenist (Raudsepp, 1967).

Tööstuses on fenoolid leidnud kasutust erinevates tööstusharudes, peamiselt keemiatööstuses – alküülfenoolide, kresoolide, ksülenoolide, fenoolvaikude, aniliini ja muude ühendite tootmisel, õli ja söe töötlemisel ning metallurgias. Fenooli kasutatakse laialdaselt ka desinfitseerimisvahendina meditsiinis, antiseptikuna puidutööstuses (Abira jt, 2005) ja pestitsiididena põllumajanduses (Stottmeister jt, 2010). Lisaks leiavad fenoolid kasutamist lõhkeainete, värvainete ja tekstiilide tootmisel ning tselluloosi- ja paberivabrikutes (Michałowicz ja Duda, 2006). Fenooli antropogeenseteks allikateks on ka sõidukite heitgaasid, (puu)küttekolded ja muud põlemisprotsesside jäägid, mis eralduvad atmosfääri ning kantakse sademetega taas maapinnale ja veekogudesse (Anku jt, 2017).

Tänu kiirele fotolüütilisele lagunemisele ei kujuta fenoolne saaste atmosfääris siiski kuigi suurt probleemi. Fenooli leidub ka majapidamistoodetes, näiteks seepides, mänguasjades, värvides, lakkides, parfüümides ja lakiemaldites. Seetõttu on fenooli leitud nii kodumajapidamiste reo- (Anku jt, 2017) ja prügilate nõrgvetest (Kurata jt, 2008). Fenooli võib tekkida ka atmosfääris benseenist ultraviolettkiirguse toimetel (Tsuruta jt, 1996).

Looduslikke fenoolühendeid leidub nii taimede lehtedes, juurtes kui vartes ning surnud taimeosiste lagunemisel vabanevad taimsed fenoolühendid huumuskihti (Toms ja Wood, 1970; Davidson, 1996), kust nad kantakse pindmise äravooluga lähedastesse veekogudesse (Davidson, 1996; Anku jt, 2017) ja/või põhjavette. Suure reaktsioonivõime tõttu on vees lahustumatel fenoolühenditel kalduvus reageerida teiste vee keskkonnas levivate anorgaaniliste kui ka orgaaniliste komponentidega ning muunduda fenoolidest veelgi mürgisemateks ühenditeks, näiteks alküülfenoolideks (Saure jt, 1996; Kulkarni ja Kaware, 2013).

Fenoolide looduslikuks sisalduseks pinnaveses on hinnatud 0,01 – 2,0 µg/l (Ałowicz ja Duda, 2004), millest kõrgemate sisalduste puhul võib eeldada inimtekkelist reostust. Fenoolide väljakanne huumuskihist on tüüpiline boreaalsetele metsadele, kus domineerib mänd, mille varis on rikas fenoolide ja fulvohapete poolest (Schlesinger, 1997; Raymond jt, 2007). Ka pajukoor, tamme varis ja sõnajalgtaimed sisaldavad märkimisväärses koguses fenooli (Davidson, 1996). Fenoolide (täpsemalt ligniin-fenoolide) sisalduste tõusu boreaalsetes jõgedes on täheldatud eelkõige kevadel, mil hinnanguliselt registreeritakse 75% fenoolühendite aastasest läbivoolust (Amon jt, 2012). Oluliseks fenoolide sisalduse kasvu põhjuseks veekogudes võivad olla ka metsapõlengud (Tsuruta jt, 1996; Stottmeister jt, 2010).

Tänu oma toksilisusele on fenoolid biolagunemisele vastupidavad (Gallard ja von Gunten, 2002; Benner ja Kaiser, 2011) ja ainult teatud heterotroofsed mikroorganismid (Fenner jt, 2005a) ja spetsialiseerunud seened on võimelised neid lagundama (Mutabaruka jt, 2007; Sinsabaugh, 2010). Sellest hoolimata ei ole fenoolid looduslikes kooslustes kuigi püsivad (keskmiselt 2–5 päeva; Baker ja Mayfield, 1980). Jõevees on fenoolide mineraliseerumise aega hinnatud 2 päevale 20° C juures ja 4 päevale 4° C juures (Ludzack ja Ettinger, 1960), järvedes vähem kui ühele ööpäevale (Rubin ja Alexander, 1983). Kõrgetel kontsentratsioonidel (100 – 1000 mg/l) võib fenooli lagunemine kesta aga märksa pikemalt, 10 – 100 päeva, kuna nende toksilisus hakkab oluliselt pärssima neid lagundavate organismide elutegevust (Wetzel, 1992; Tsuneda jt, 2001). On täheldatud fenoolide lagunemist anaeroobsetes tingimustes toimuvates redoksreaktsioonides, kus vahendajateks on NO_3^- , Fe^{3+} , Mn, SO_4^{2-} või läbi fermentatsiooni (Nielsen jt, 1995; King jt, 1999; Spence jt, 2001), kuid ka neis reaktsioonides on bakteritel oluline katalüüsi mõju (Franchi jt, 2018).

Kuigi fenoolide mineralisatsioon sõltub nii niiskustingimustest, pinnase aeratsioonist kui pH-st (Fenner jt, 2005a; Freeman jt, 1996; Toberman jt, 2008a, b), on mitmed uuringud näidanud, et eelkõige on fenoolide biodegradatsiooni kiirus sõltuv pinnase vegetatiivsest aktiivsusest (Stottmeister jt, 2003; Stefanakis jt, 2009, 2014; Seeger jt, 2013). Taimed vabastavad oma juurte kaudu orgaanilisi ühendeid, pakkudes sellega anaeroobsetele mikroobidele täiendavaid elektrondooneid (Stottmeister jt, 2003; Imfeld jt, 2009). Lisaks pakub taimejuurestik mikroobidele stabiilset substraati, kus saab välja areneda ulatusliku biokile, mis lagundaks erinevaid saasteaineid (Stottmeister jt, 2003; Stefanakis jt, 2014). Seega võib monokultuursetes ökosüsteemides, kus kogu juurestik on ühtses bioloogilises tsüklis, ilmned fenoolühendite (sh taimekaitsemürgid) ulatuslikum leostumine ja levik pinnavees kui juurestik on puhkeseisundis või oma bioloogilise tegevuse lõpetanud.

Viimastel aastakümnetel on hakatud üheks oluliseks fenoolide akumulatsiooni mõjutavaks teguriks pidama ka õhutemperatuuri, kuna kõrgemad temperatuurid stimuleerivad mikroobide ja seente aktiivsust ja seeläbi erinevate orgaaniliste ühendite lagunemist (Kadlec ja Reddy, 2000; Stefanakis jt, 2014). Mikrobioloogiline aktiivsus on fenoolühendite lagundamiseks hädavajalik, eriti kõrgematel laiuskraadidel või setetes, kus fenoolide lagunemise kiirus on piiratud (Freeman jt, 2001, 2004; Fenner jt, 2005b). Katsed näitasid, et temperatuuri tõus 10° C aktiveeris fenoolide lagunemist 36%, millega kaasnes lahustunud orgaanilise materjali kasv nõrgvees (Freeman jt, 2001). Ka Pärn ja Mander (2012) näitab orgaaniliste süsinikuühendite kontsentratsiooni ühtlast kasvu viies Põhja-Eesti vooluveekogus ajavahemikul 1992–2007 seostades seda põuapäevadega.

1.3 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud ehk polüaromaatsed süsivesinikud (PAH-polycyclic aromatic hydrocarbon) on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad üksteisega liitunud benseenituumi, kuid ei sisalda heteroatomeid ega ka asendusrühmi. PAH-ide hulka kuulub üle saja ühendi, mis kõik erinevad üksteisest benseenituumade arvu ja asetuse poolest molekulis (Fetter jt, 2017; Zhao jt, 2020). PAH-ile on omistatud mutageenset (Villalobos-Pietrini jt, 2007), kantserogeenset (IARC, 1983, 1985, 2010, 2012) ja neurotoksilist mõju (Jedrychowski jt, 2015; USEPA, 1993). Teadaolevalt on elusorganismidele kõige toksilisemad järgmised 16 PAH-i: atsenafteen; atsenafteen; antratseen; benzo(a)antratseen; benzo(a)pireen; benzo(b)fluoranteen; benzo(k)fluoranteen; benzo(g,h,i)perüleen; krüseen; dibenzo(a,h)antratseen; fluorantseen; fluoreen; indeno(1,2,3-cd)pireen; naftaleen; fenantreen ja pireen. Madalama molekulmassiga PAH-e (koosnevad kahest-kolmest benseenituumast ja molekulmass jääb vahemikku 128,16–300,36 g/mol) peetakse organismidele akuutselt toksilisteks, kuid pole leitud, et nad oleksid kantserogeensed. Seevastu raskema molekulmassiga PAH-id, on

organismidele küll vähem mürgisemad, kuid on kindlaks tehtud, et nad tekitavad geneetilisi mutatsioone ja väärarenguid (Eisler, 1987).

PAH-id tekivad küllastunud süsivesinikest mittetäielikul oksüdeerumisel, näiteks põlemisel hapnikuvaestes tingimustes. PAH-i ühendite alusmaterjaliks võivad olla väga madala molekulmassiga süsivesinikud (sealhulgas ka metaan), kui kõrgel temperatuuril ($T > 500^{\circ}\text{C}$) süsinik-vesinik ja süsinik-süsinik sidemed lagunevad ning moodustuvad vabad radikaalid. Enamasti tekivad PAH-id kõrgemate alkaanide (leidub kütustes ja taimses materjalis) pürolüüsil ja orgaaniliste ühendite krakkimisel (Manahan, 2000). PAH-id võivad pärineda nii looduslikust kui ka inimtekkelisest emissioonist. Looduslike allikate hulka kuuluvad peamiselt vulkaanipursked ja metsapõlengud, kuid PAH-e võivad sünteesida ka mikroorganismid, vetikad ja makrofüüdid ning neid tekib ka orgaanilise materjali diageneesil (temperatuuril $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$; Ravindra jt, 2008; Zhang ja Tao, 2009). Inimtekkelisteks allikateks on peamiselt fossiilsete kütuste ja biomassi mittetäielik põletamine ning fossiilkütuste lendumine või leke (Xing jt, 2016). PAH-id võivad sattuda toitu ka selle valmistamisel (grillimisel, praadimisel, suitsutamisel, küpsetamisel; Eisler, 1987).

PAH-i reostus levib peamiselt tiheasustuse, tööstuse ning intensiivse põllumajandusega piirkondades. Atmosfääris on registreeritud PAH-i ühendite sisalduseks kuni $20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, kuid söeahju vingugaas võib sisaldada enam kui $1000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ja sigaretisuits peaaegu $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ PAH-i ühendeid (Manahan, 2000). Kivisöe põletamine tekitab teistsuguse PAH-ide segu kui mootorikütuse põlemine või metsatulekahju, sest eri tüüpi põlemine produtseerib erinevaid PAH-e aga ka nende võimalikke isomeere (Manahan, 2000).

PAH-id võivad keskkonnas nii migreeruda kui akumulēeruda ja olla pikalt püsivad ning nende kahjulike keskkonnamõjude potentsiaal on märkimisväärne, mistõttu on PAH-ide pikaajaline keskkonnakäitumine huvipakkuv teema (Alexander, 1995; Enell jt, 2004). PAH-id on väga hüdrofoobsed ühendid. Vesikeskkonnas settivad nad kergesti kolloididele (humiidhapped) või setetele ning jäävad enamasti seotuks tahkete osakestega (Roskam ja Comans, 2009). PAH-ide lahustuvus sõltub temperatuurist, pH-st, vee soolsusest ja lahustunud orgaanilise süsiniku kogusest (Harvey 1998; Pierzynski jt, 2005). Reeglina PAH-ide molaarmassi suurenedes väheneb nende vees lahustuvus ja vastupanuvõime redutseerumise ja oksüdeerumise suhtes. "Masked" PAH-id (molaarmass suurem kui $300,36\text{ g/mol}$) on enamasti stabiilsemad ja keskkonnas vähem liikuvad tänu väiksemale lendumise- ja lahustumisvõimele (Eisler, 1987).

Kuigi aeroobsetes tingimustes võivad PAH-id olla üsna püsivad, siis mitmed bakterid ja ka mõningad seened kasutavad neid oma elutegevuseks (Peng jt, 2008; Haritash ja Kaushik, 2009). Anaeroobsetes

tingimustes on täheldatud PAH-ide mineraliseerumist nii nitraate redutseerivates reaktsioonides (Mihelcic ja Luthy, 1988) kui ka raua ja sulfaadi elektronaktseptorite vahendusel (Meckenstock jt, 2004). Talvised kõrgemad NO_3^- kontsentratsioonid ja madalamad pH väärtused soodustavad PAH-ide lagunemist, mille tulemuseks võivad olla madalamad PAH-ide sisaldused põhjavees võrreldes kevadega. Samas jääb ka kevadise suurveega PAH-ide migreerumisvõime suhteliselt piiratuks, ulatudes maksimaalselt 3 kilomeetrini ning enamasti olid PAH-ide sisaldused põhjavees märgatavalt langenud juba 1000 m kaugusel reostusallikast (Han jt, 2013).

1.4 Naftasaadused

Süsivesinikud $\text{C}_{10}\text{--C}_{40}$ ehk naftasaadused võivad sattuda keskkonda kütuse reostusena avariide tagajärjel, kütuseterminalide ja bensiinijaamade maa-alustest reservuaaridest. Naftasaaduste all mõistetakse üldisemalt süsivesinikke, mis kuuluvad toorõli (nafta) ja sellest saadud produktide - bensiini, petrooleumi, diiselmootori, kerge kütteõli ja raske kütteõli ning määrdeõli koostisesse.

Küllastatud süsivesinike peamiseks looduslikuks saamisallikaks on nafta, mille koostis sõltub tema leiukohast. Nafta lihtdestillatsioonil saadakse harilikult järgmised fraktsioonid (Talvari, 2006):

- **Gaasifraktsioon** (keemispunkt kuni 20°C) sisaldab hargnemata ja hargnenud ahelaga süsivesinikke $\text{C}_1\text{--C}_4$. Maagaas koosneb põhiliselt metaanist ja etaanist, vedelgaas ehk balloonigaas (veeldatud naftagaas) aga propaanist ja butaanist.
- **Petrooleeter** (keemispunkt $30\text{--}60^\circ\text{C}$) sisaldab süsivesinikke $\text{C}_5\text{--C}_6$.
- **Bensiin** (keemispunkt $60\text{--}180^\circ\text{C}$) sisaldab süsivesinikke $\text{C}_6\text{--C}_{10}$. Bensiinis on avastatud üle saja individuaalse ühendi, mille hulka kuuluvad hargnemata ja hargnenud ahelaga alkaanid, tsükloalkanid ja alküülbenseenid (areenid).
- **Petrooleum** (keemispunkt $180\text{--}300^\circ\text{C}$) sisaldab süsivesinikke C_{11} ja C_{12} . Kasutatakse suurel hulgal reaktiivmootorite kütusena.
- **Kerge kütteõli** ehk kerge diiselmootori (keemispunkt $250\text{--}350^\circ\text{C}$) sisaldab süsivesinikke $\text{C}_{13}\text{--C}_{17}$. Sellest fraktsioonist läheb osa diiselmootoriks, osa aga krakitakse väiksema molekulmassiga alkaanideks ja alkeenideks.
- **Raske kütteõli** ja määrdeõli kerge destillaat (keemispunkt $300\text{--}370^\circ\text{C}$) koosnevad süsivesinikest $\text{C}_{26}\text{--C}_{38}$. Määrdeõlide destillaatidest on tuntuim vaseliin. Destillatsioonijääki nimetatakse tavaliselt **asfaldiks**.

Mitmesuguste süsivesinike kõrval leidub naftas hapniku-, väävli- ja lämmastikuühendeid, mille kogusisaldus võib ulatuda mõne protsendini.

Alternatiivse allika (Atkins ja Jones, 2012) kohaselt lahutatakse fraktsioneerival destillatsioonil naftas leiduvad süsivesinikud järgnevalt: C₁–C₄ - maagaas, propaan; C₅–C₁₁ - bensiin; C₁₀–C₁₆ - petrool, kütteõli; C₁₇–C₂₂ - määrdeõlid; C₂₃–C₃₄ - parafiin, C₃₅ (n>34) - asfalt.

1.5 Ammoonium ja nitraat

Põhiline osa (umbes 78%) maakera atmosfäärist koosneb lämmastikust. Atmosfäärne lämmastik on bioloogiliselt piiratud kasutusega, kuid reaktiivne lämmastik (rN) on bioloogiliselt kasutatav lämmastiku vorm, mille hulka kuuluvad lämmastiku anorgaanilised redutseerunud ühendid (NH₃, NH₄⁺), anorgaanilised oksüdeerunud ühendid (NO_x, HNO₃, N₂O ja NO₃⁻) ning orgaanilised ühendid (uurea, amiinid, proteiinid jt; Olli, 2010).

Õhus olev vaba lämmastik (N₂) on kättesaadav vaid vähestele bakteritele, kes on võimelised redutseerima lämmastikku ammooniumiks. Taimed ja enamus mikroobe toituvad mineraalsetest lämmastikuühenditest omastades lämmastikku NH₃ või NH₄⁺ kujul ja sidudes seda biomassi. Esmalt absorbeeritud nitraat redutseeritakse nitritiks ning see omakorda ammooniumioonideks. Redutseerimisele aitavad kaasa aminohapped, nukleiinhapped ja klorofüll (Smil, 2000).

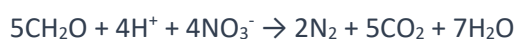
Nitrifikatsioon on aeroobne protsess, mille jooksul mikroorganismid oksüdeerivad ammooniumi nitraadiks. Nitrifikatsioon koosneb kahest etapist. Esimeses etapis oksüdeerib üks rühm baktereid (näiteks *Nitrosomonas*) ammooniumi nitritiks (Smil, 2000):



Teises etapis oksüdeerib teine rühm baktereid (näiteks *Nitrobacter*) nitriti nitraadiks:



Tähtis on, et nitritid oksüdeeritakse nitraatideks, sest akumuliseerunud nitritid on taimedele mürgised. Denitrifikatsioon aga on protsess, mille jooksul NO₃ redutseeritakse ja tekib mistahes gaasilise lämmastiku vorm, peamiselt N₂.



Nitraadid lahustuvad hästi põhjavees. Looduslikust foonist (enamasti <10 mg/l) suuremad nitraadi sisaldused on eelkõige seotud orgaaniliste väetiste (sõnnik) ja mineraalväetiste kasutamisega. Nende kõrgemad sisaldused esinevad tõenäolisemalt põllumajanduslike maade lähedal maapinnalähedastes hapnikurikastes veekihtides. Lämmastikväetiste kasutamine ning sademeveega põhjavette ja

pinnaveekogudesse sattumine toob viimastes kaasa toitainete ülekülluse, mis põhjustab soojal perioodil eutrofeerumist ehk veeõitsengut ning pikemas perspektiivis ka veekogude kinnikasvamist. Dreenide ja kraavide kaudu eesvoolu kandunud väetussainete väljajanne sõltub peamiselt mullastikust (pinnase veeläbilaskvusest), meteoroloogilistest tingimustest (infiltreerunud vee kogusest), maaviljeluse tehnoloogiast ja taimkatte seisundist. Kergesti liikuv on vaid nitraatlämmastik ning see moodustab keskmistes mineraalpinnastes valdava osa (95–98%) leostunud üldlämmastikust (Timmusk, 2007). Keskmiseks lämmastiku väljakandeks põllult on hinnatud Taanis 55–70 kg/ha/a, Norras 20–50 kg/ha/a, Soomes 8–20 kg/ha/a (Karvonen ja Taskinen, 1992). Eesti põllumaade puhul on vastavaks väärtuseks 10–40 kg/ha/a (Iital jt, 2014).

Kõrgenenud nitraatide tase joogivees on ohtlik eelkõige imikutele, sest nitraadid takistavad hemoglobiini O_2 siduda ning võivad põhjustada vere hapnikuvaegust (methemoglobineemiat) ehk sinise beebi sündroomi (Vitousek jt, 1997).

1.6 Oksüdeeritavus (PHT)

Vee orgaanilise aine sisaldust hinnatakse järgmiste näitajate kaudu:

- biokeemiline hapnikutarve (BHT; biochemical oxygen demand, BOD);
- keemiline hapnikutarve (KHT; chemical oxygen demand, COD), mis omakorda olenevalt oksüdeerijast võib olla kas dikromaatne (KHT_{Cr}) või permanganaatne (KHT_{Mn} , PHT) oksüdeeritavus (Andresmaa jt, 2005).

Permanganaatne hapnikutarve (PHT) on hapniku hulk, mis kulub vees sisalduva orgaanilise või anorgaanilise aine keemiliseks oksüdeerimiseks (oksüdeerijaks on kaaliumpermanganaat - $KMnO_4$) süsihappegaasiks, veeks, ammoniaagiks ja teisteks lihtsateks anorgaanilisteks ühenditeks kindlates etteantud tingimustes. Mida rohkem on vees orgaanilisi aineid, seda suurem on oksüdeerimiseks vajamineva hapniku kulu. Viimast väljendatakse mgO_2/l . Mõiste „oksüdeeritavus“ väljendab seega vees oleva orgaanilise aine hulka ning mida kõrgem on PHT väärtus, seda orgaaniliste ühenditega rikastunum on vesi. Oksüdeeritavus on üks vee kvaliteedi hindamise indikaatornäitajatest ning vastavalt kehtivatele nõuetele (Joogivee kvaliteedi- ..., 2019) on nimetatud indikaatori piirsisalduseks joogivees $5,0 mgO_2/l$.

1.7 Baarium

Baarium on maakooses laialt levinud, kuid väikestes kogustes esinev element. Tegemist on leelismetalliga, mis kuulub litofiilsete elementide gruppi. Kivimites esineb Ba ühendites oksüdatsiooniastmega +2. Baariumi keskmine sisaldus maakooses on 668 mg/kg (Wedepohl, 1995). Tardkivimite kujunemisel kontsentreerub Ba valdavalt granitoididesse, eriti nende leelisrea erimitesse. Settekivimites on Ba-sisaldus samuti väga muutlik, kvartsliaakivides ja karbonaatsetes kivimites enamuses alla 100–300 mg/kg ning normaalmere savides keskmiselt 580 mg/kg (Kunesh 1978, Ivanov, 1994).

Vastavalt Eesti aluskorra kivimite geokeemilistele uuringutele on gneissides baariumi sisaldus ligikaudu 700 mg/kg. Suurimad baariumi sisaldused (1000 mg/kg) esinevad silikaatmarmorites, mis levivad Uljaste, Assamalla ja Haljala hüdrotermaalsete pürroitiin-püriidi maagistumise tsoonides (Klein jt, 1983). Samas adsorbeerivad savimineraalid vesilahuses olevat baariumi ning osa baariumist seotakse ka metallide oksiidide ning hüdroksiidide poolt (Kabata-Pendias ja Pendias, 1992).

Keemiliste omaduste ja käitumise poolest on Ba lähedane Ca-le ja Sr-le. Kuigi looduses on teada üle 100 Ba-mineraali (Ivanov, 1994), on ligi 90% Ba peamisteks kandjateks savimineraalid. Baariumi olulisimaks mineraaliks on barüüt (BaSO_4). Murenemisel on Ba-ühendid väheliikuvad ning liikuvad vormid sorbeeritakse kergesti savimineraalide poolt.

Põhjavette satub baarium murenemisel. Looduslike vete baariumi sisaldus on tavaliselt väike (<1 mg/l; Hem, 1985) ning kontrollitud peamiselt barüüdi (BaSO_4) ja viteriidi (BaCO_3) lahustumisega (Ball ja Nordstrom, 1991). Neist kahest omakorda kontrollib baariumi sisaldust vees enam barüüt (Hem, 1985). Kuigi barüüt on keemiliselt väga püsiv võivad redutseeruvates tingimustes bakterid kasutada mineraalis esinevat sulfaati elektronaktseptorina, põhjustades kristallstruktuuri tasakaalutuse ja Ba vabanemise vette.

Ba toime on osaliselt välja selgitamata. Baariumi ühenditel on toksiline mõju nii inimesele, loomadele kui ka taimedele. Ba kõrged sisaldused mullas (> 2000 g/t) on väga toksilised (Adriano, 1986; Kabata-Pendias ja Pendias, 1992). Ba toksilist mõju aitab tõenäoliselt vähendada Ca-, Mg- ja S-ühendite esinemine või lisamine kasvukeskkonda (Kabata-Pendias ja Pendias, 1992). Kõrge Ba-sisaldus soosib Ca asendumist Ba-ga. Mulla lähtekivimis on Ba-sisaldus erinevates piirkondades küllalt eriline, keskmine läheneb 310 mg/kg ja valdavalt varieerub piirides 187–515 mg/kg (Petersell jt, 2017).

1.8 Elavhõbe

Elavhõbe (Hg) on kalkofiilne mikroelement, metall, mis kivimites esineb peamiselt oksüdatsiooniastmega +1 ja +2 (Petersell jt, 2017).

Hg sisaldus on maakoos väga madal, keskmiselt 56 µg/kg (Wedepohl, 1995). Magmakivimite formeerumisel pole täheldatud Hg kontsentreerumist kindlatesse kivimigruppidesse, sellest tingituna on ka Hg-sisaldus nende peamistes tüüpides lähedane (4–30 µg/kg). Settekivimitest kontsentreerub Hg savides ja kaustobioliitides ja Fe-Mn konkretsioonides ning tema kontsentratsioon jääb 10–180 µg/kg piiridesse. Eesti graptoliitargilliidis varieerub Hg-sisaldus valdavalt 100–310 µg/kg (Petersell jt, 2017).

Hg tuntuimaks mineraaliks on kinaver (HgS). Hg kontsentreerub Sb- ja As-mineraalides (<2–3%), sfaleriidis (kuni 1%), püriidis (kuni 3000 µg/kg), fluoriidis (kuni 600 µg/kg) ja paljudes teistes mineraalides. Kivimit moodustavatest mineraalidest on täheldatud kõrgemat Hg sisaldust biotiidis, maksimaalselt kuni 150 µg/kg (Petersell jt, 2017).

Elavhõbe on mullas seotud orgaanilise aine ja savimineraalidega. Hg mobiilsus väheneb mulla madala (<3) ja kõrge (>12) pH korral, adsorptsioon savidele ja oksiididele on suurem kõrgema pH juures (McBride, 1994). Elavhõbe ja selle soolad on toksilised. Metalne Hg on suhteliselt inertne, kuid selle aurud väga mürgised. Anaeroobsetes oludes võib elavhõbe kombineeruda orgaaniliste ühenditega migreeruvaks metüüelavhõbedaks, mis on elusorganismidele ohtlik. Teisalt tekib aga mittelahustuv HgS (McBride, 1994).

Eesti mulla lähtekivimite Hg-sisaldus on väga muutlik, sisalduste dispersioon kõrge (Petersell jt, 2017). Keskmise sisaldus on 14 µg/kg ja valdav Hg-sisaldus varieerub 6–37 µg/kg piirides. Madalaim on see liivades ja kõrgeim moreenis (Petersell jt, 2017), ulatudes kuni 496 µg/kg. Kõrgemad sisaldused on jälgitavad Põhja-Eesti klindivööndis.

Eesti pinnase Hg-sisalduse siht- ja piirarvuks on kinnitatud vastavalt 500 ja 2000 µg/kg. Lähtudes mulla lähtekivimi ja künnikihi geokeemilistest parameetritest, ei saa välistada sihtarvu ületavate sisalduste esinemist väiksematel aladel. Piirarvu ületavate sisalduste olemasolu on väga väikese tõenäosusega. Need võivad esineda ainult tehnogeense saastena või võimalike polümetalsete mineralisatsioonipunktide piires, mille elementide assotsiatsioon on Hg kindel koht. Madal Hg-sisaldus mulla lähtekivimis on tingitud madalast Hg-sisaldusest nii Eesti aluspõhjakeemilistes kui ka Fennoskandia kilbil laialt levivates metamorfsetes ja intrusiivsetes kivimites (Petersell jt, 2017).

Elavhõbe osaleb globaalses ainerings, kuid inimõju on koormust oluliselt suurendanud. Looduslikeks allikateks on vulkaanid, elavhõbedat sisaldavad kivimid, ookeanidest lenduv elavhõbe. Kõrged ajaloolised sisaldused järvesetetes korreleeruvad suuremate vulkaanipursete ja metsapõlengutega. Eestis on sademetega kaasnev elavhõbeda koormus suurusjärgus 0,3 g/ha, samas suurusjärgus viidi väetistega 1985. aastal elavhõbedat mulda põllumajanduslikult kasutatavatel aladel (Kärblane ja Kevvai, 2005; Tilk, 2013). Paiksetest saasteallikatest heideti Eestis 2012. aastal elavhõbedat välisõhku 535 kg (Kohv jt, 2014).

1.9 Arseen

Arseen (As) on kalkofiilne element, poolmetall, mis esineb looduslikes ühendites peamiselt oksüdatsiooniastmega +3 ja +5, harvem 0 ja –5. Valdavalt levib arseen vesikeskkonnas hüdroksiid anioonidena (nt H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} ; H_2AsO_3^-) või neutraalse H_3AsO_3 -na.

Arseeni keskmine sisaldus maakoos on 2 mg/kg (Wedepohl, 1995), ultraaluselistes kivimites 0,7 mg/kg ja graniitides 3 mg/kg. Settekivimitest on As-rikkamad savikivimid, sageli on ka fosfaatsed setted kõrgendatud As-sisaldusega (Tremearne ja Jacob, 1941). As kontsentreerub hüdrotarmaalsetes lahustes, sageli koos polümetallide ja Fe-sulfiididega. Arseen moodustab üle 300 iseseisva mineraali, millest levinum on arsenopüriit (Ivanov, 1996). Üle poole looduslikust arseenist esineb kivimit moodustavates mineraalides ja sulfiidides isomorfse seguna. Eestis esineb arsenopüriiti nii graptoliitargilliidis kui ka polümetalse mineralisatsiooni koosluses. As-sisaldus ulatub graptoliitargilliidis 236 mg/kg (Voolma jt, 2013).

As-ühendid ja mineraalid on kergesti lahustuvad. Kuna need tavaliselt sorbeeritakse savimineraalide, hüdroksiidide ja orgaaniliste ühendite poolt, on As-ühendite migratsioon piiratud (Reimann jt, 2003). As-ühendid on toksilised (Kabata-Pendias ja Pendias, 1992), neid kasutatakse põldudel umbrohu tõrjevahenditena. Foonilise kontsentratsiooni juures on As oluline biogeenne element. Inimene vajab normaalseks elutegevuseks päevas 12–25 µg As (De Vos jt, 2006).

Eesti mulla lähtekivimis on As-sisalduse jaotus väga heterogeenne (Petersell jt, 2017). Maksimaalsed sisaldused ulatuvad 22 kuni 59 mg/kg ja on jälgitavad klindivööndis ja lubjakiviplatoo äärealal. Minimaalsed sisaldused jäävad alla analüüsi tundlikkuse piiri (0,1 mg/kg) ja esinevad Holotseeni meresetetes. As-rikkaim on Põhja-Eesti moreen.

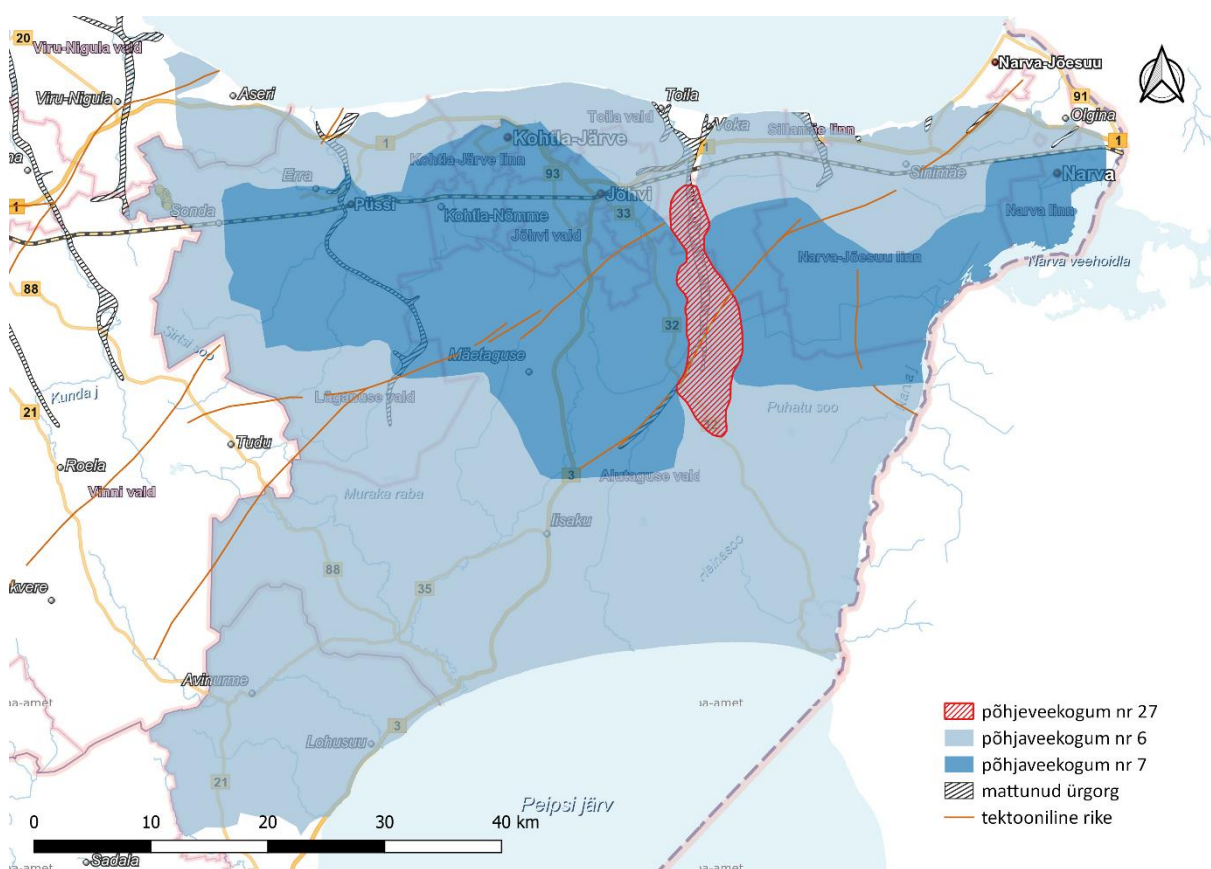
Arseeni tase looduslikes veekogudes, sealhulgas põhjavees, jääb vahemikku 1–2 µg/l (Hindmarsh ja McCurdy, 1986; USNRC, 2001; WHO, 2011). Siiski võivad kontsentratsioonid tõusta sulfiidse koostisega kivimite piirkondades (Hindmarsh ja McCurdy, 1986).

Kõrgema As-sisaldusega põhjaveed esinevad tavaliselt antropogeensete allikate lähedal, näiteks kaevanduste (Grinspan ja Biagini, 1985), kus põhjavee taseme muutumised (alanemine) tagavad parema pinnase aeratsiooni, vallandades püriitmineraalide, sealhulgas arsenopüriidi oksüdationi, mille tagajärjel vabaneb arseen vette. Oluliseks arseeni reostusallikaks on veel põllumajanduses kasutatavad anorgaanilised ja orgaanilised arseeni ühendeid nagu dimetüülarsinaat (DMA) ja monometüülarsinaat (MMA; USNRC 1999; Bednar jt, 2002).

2. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi ülevaade

2.1 Hüdrogeoloogiline kirjeldus

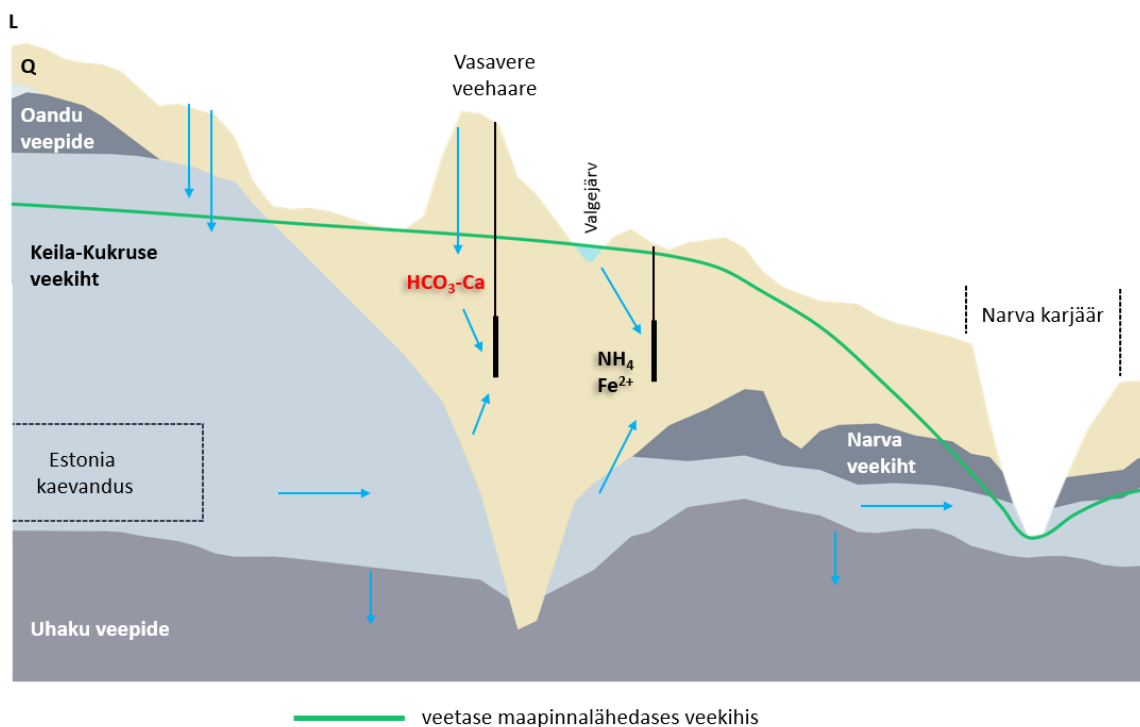
Kvaternaari Vasavere põhjaveekogum nr 27 moodustub Kurtna mõhnastikus ja Vasavere mattunud ürgorus asetsevatest muutliku paksusega fluvioglatsiaalsete setetega veekihtidest. Halduslikult asetseb põhjaveekogum Ida-Viru maakonnas. Põhjaveekogumi ulatuse ja piiride määratlemisel on arvestatud põhjaveekogumi hüdrooloogiliste tingimuste ning Kurtna maastikukaitsealal paiknevate Natura 2000 järvede ja veest sõltuvate ökosüsteemide esinemisega (Joonis 1) (Perens jt, 2012).



Joonis 1. Kvaternaari Vasavere (nr 27), Ordoviitsiumi Ida-Viru (nr 6) ja Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini (nr 7) põhjaveekogumite paiknemine

Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi pindalast moodustab märkimisväärse osa Vasavere mattunud ürgorg, mida täidavad limnoglatsiaalne ja keskosas fluvioglatsiaalne keskmise- ning jämedateraline liiv. Lisaks liivale esinevad läbilõike alumises osas kruus ja veerised. Põhjaveekogumi idaosas paikneb soostunud tasandik ja lääneosas levivad liivast koosnevad mõhnastikud. Põhjaveekogumi paksus muutub vahemikus 5–77 m, suurenedes Vasavere mattunud oru keskosa suunas ning jäädes Kurtna mõhnastiku piires valdavalt 15–20 m juurde (Joonis 2; Perens jt, 2012).

Liiva- ja kruusasetetest koosneval veekihil lasuv veepide praktiliselt puudub ning sellest tulenevalt on Vasavere põhjaveekogumi põhjavesi valdavalt kaitsmata või nõrgalt kaitstud. Kogumi veekihti eraldab sügavamal paiknevast Ordoviitsiumi veekihist suhteliselt vettpidav katkendlik moreenikompleks, mille filtratsioonikoefitsient on 0,01–1,0 m/ööp (Perens jt, 2012).



Joonis 2. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi nr 27 kontseptuaalne mudel

Põhjaveekogumit moodustavate setete filtratsioonikoefitsient on valdavalt 1–175 m/ööp (keskmiselt 15 m/ööp), kogumiga seotud põhjaveekihtide veejuhtivuseks on mõõdetud 30–300 m²/ööp. Põhjavee liikumiskiirus liivades jääb vahemiku 0,02–0,2 m/ööp, sõltudes eelkõige põhjaveevoolu hüdraulilisest gradiendist, mis on suurem Vasavere veehaarde läheduses (Perens jt, 2012).

Regionaalne looduslik põhjavee vool on läänest itta, mida on võimendanud kaevandustegevus (Joonis 2). Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi täiendavaks toitealaks on Kurtna mõhnastik, mis määrab lokaalse põhjavee liikumise suuna. Kogumis olev põhjavesi toitub valdavalt kohalikest sademetest, aga vähemal määral ka Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveebasseini põhjaveekogumi põhjaveest ja pinnaveest. Kevadise ja sügisese kõrgveetaseme ning suvise ja talvise madalveetaseme amplituudide kõikumised jäävad enamasti vahemikku 0,3–1,0 m (Perens jt, 2012).

Vasavere veehaarde põhjaveevõtu järsk suurenemine toimus aastal 2013, mil veevõtt suurenes 4039 m³/ööp 2012. aastal 4874 m³/ööp 2013. aastal (Olesk, 2014). Perioodil 2013–2016 langesid põhjaveetasemed kogumis 1–1,5 m, samas on tähendatud viimase põhjaveekogumite seisundi

hindamise perioodil 2014–2019 seirekaevudes põhjaveetaseme üldist positiivset trendi (Erg ja Tamm, 2018; Marandi jt, 2020).

Põhjaveekogumi nr 27 seisuveeökosüsteemid on mõjutatud külgnevas põhjaveekogumis nr 7 paiknevatest Estonia kaevandusest ja Narva karjäärist ning Vasavere veehaarde veevõtust, turbalõikamisest ja metsakuivendusest. Vasavere põhjaveekogumiga seotud vooluveeökosüsteemide mittehea seisund on tingitud 1-aluseliste fenoolide ja toitainete sisaldustest ning paisude esinemisest (Perens jt, 2012; Terasmaa jt, 2015).

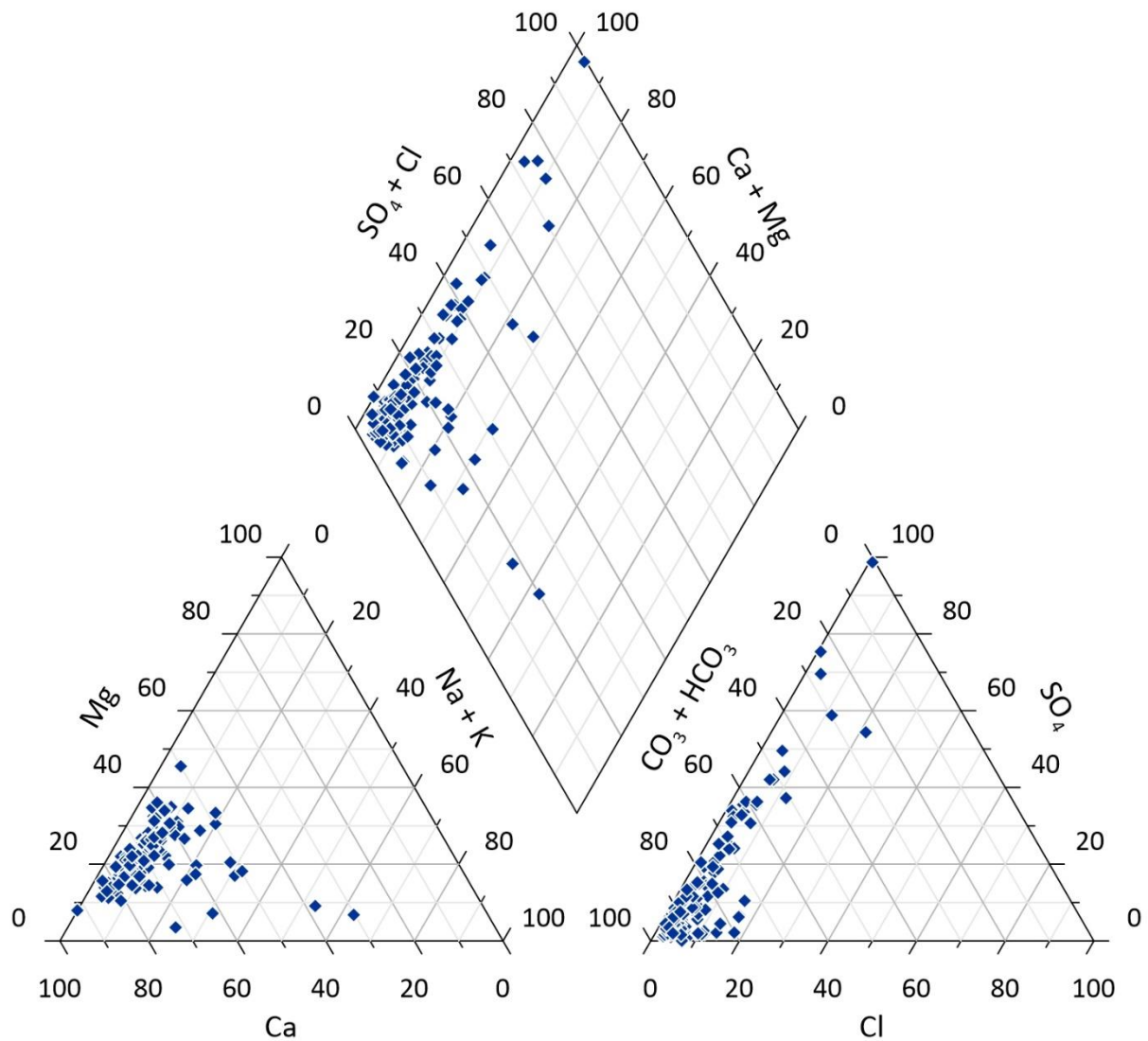
2. 2 Põhjavee keemiline koostis

Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi põhjavee keemiline koostis on mõjutatud karbonaatsete mineraalide (kaltsiit, dolomiit) lahustumisest nii Kvaternaari setetest kui ka Ordoviitsiumi karbonaatkivimitest ning vastastikmõjust soovete ja kaevandusest väljapumbatava veega. Soovete mõju iseloomustavad kõrged üldraua ja ammooniumi kontsentratsioonid ning oksüdeeritavuse näitajad. Kaevandusvete mõjule viitavad sulfaatiooni sisaldused nii kogumi põhjavees kui ka sellega seotud pinnaveekogudes põhjaveekogumi põhja ja lõuna osas (Terasmaa jt, 2019).

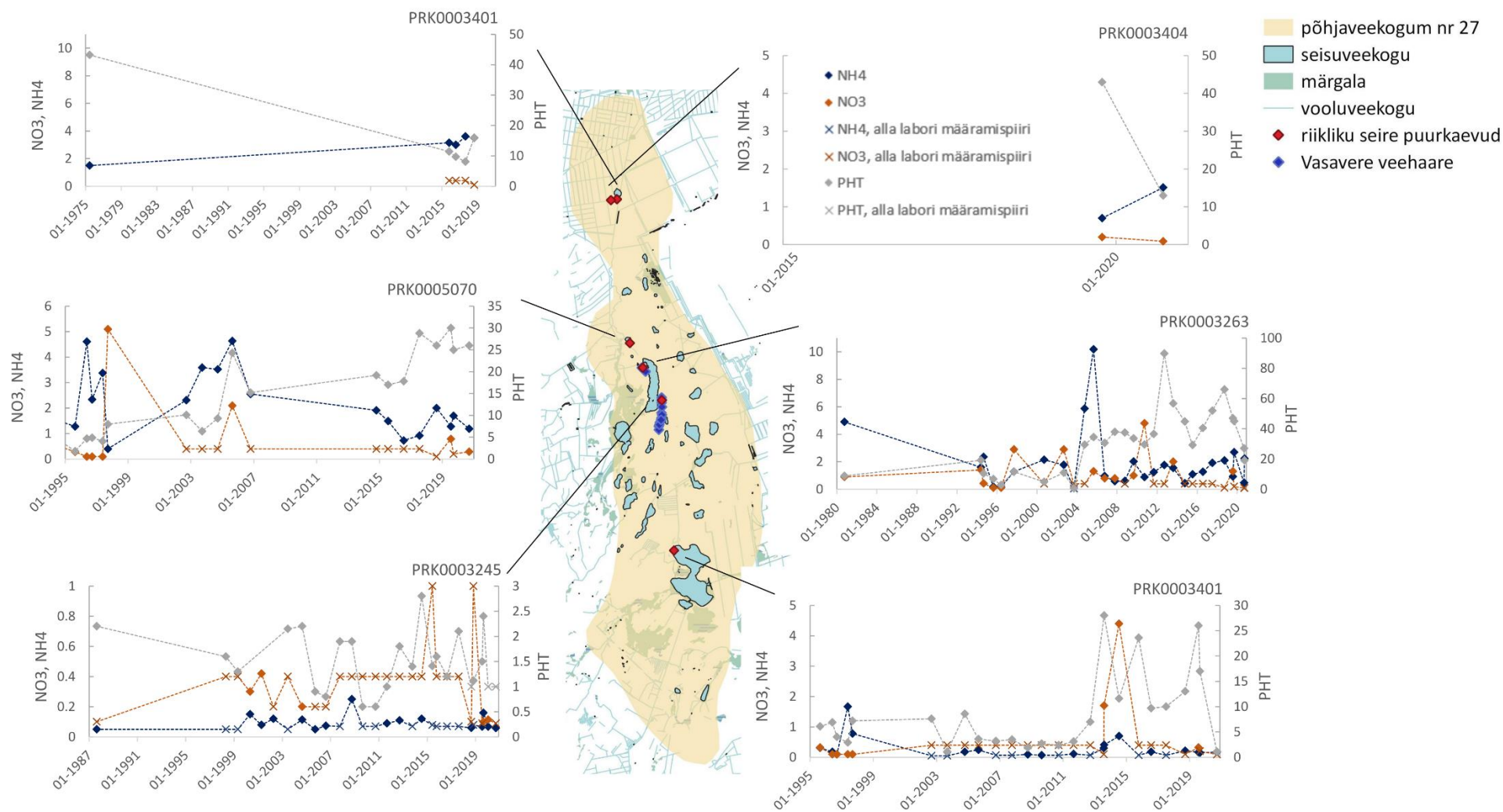
Põhjaveekogumi põhjavesi on valdavalt Ca-HCO_3 -tüüpi, lahustunud mineraalainete sisaldusega 0,2–0,5 g/l (Joonis 3; Perens jt, 2012). Loodusliku aeroobse keskkonna ja laialdase soode leviku tõttu esinevad kogumi põhjavees suuremas koguses NH_4^+ (kuni 10 mg/l) ja PHT (kuni 89,7 mgO_2/l) sisaldused ning joogivee lubatud piirsisaldust (0,2 mg/l; Joogivee kvaliteedi- ..., 2019) ületavad $\text{Fe}_{\text{üld}}$ väärtused. Nitraatide sisaldus on enamasti väiksem kui 3 mg/l (Marandi jt, 2019). Perioodil 2007–2019 on vaatlusrea põhjal kasvusuundumusega PHT ja NH_4^+ keskmised sisaldused (Marandi jt, 2020). Viimane põhjaveekogumite seisundi hindamine näitas, et vaatlusperioodi (2014.–2019. a.) keskmine SO_4^{2-} sisaldus oli põhjaveekogumi seirepunktides alla läviväärtuse (100 mg/l), vaid ühes kaevus (3401) esines läviväärtuse ületamine (Marandi jt, 2020). Hindamine näitas ka seda, et sulfaatide põhjaveekogumi põhistes aastakeskmistes väärtustes esines ebaoluline kasvutrend (23 mg/l-lt 25 mg/l-le) ning suundumust iseloomustav trendijoon ei ulatunud 75%-ni läviväärtusest (75 mg/l). Cl^- ja NO_3^- keskmised sisaldused olid ajavahemikus 2007–2017 langustrendis (Erg ja Tamm, 2018) ja nende sisaldused on väga madalad (põhjaveekogumi keskmised vastavalt 5,6 ja 0,4 mg/l; Marandi jt, 2020). Riikliku põhjaveekogumite seirekaevude pikaajalised NO_3^- , NH_4^+ ja PHT sisalduste muutused on toodud Joonis 4.

Viimase põhjaveekogumite seisundi hinnangu kohaselt ületas põhjaveekogumite riikliku seire raames jälgitavatest ohtlikest ainetest ainukesena kogumile kehtestatud läviväärtuse 1-aluseliste fenoolide

summa (hindamisperioodi kogumi vaatluskaevude keskmine 1,38 µg/l). Samas jäid 1-aluseliste fenoolide summa läviväärtuste ületamised alla 20% põhjaveekogumi pindalast (Marandi jt, 2020).



Joonis 3. Põhjaveekogumi nr 27 põhjavee keemiline jaotus Piperi diagrammil



Joonis 4. Ammooniumi (mg/l), nitraadi (mg/l) ja PHT (mg O₂/l) sisalduse ajalised muutused põhjaveekogumi nr 27 riiklikes seirekaevudes (graafikutel on kirjas vastava kaevu keskkonnaregistri kood)

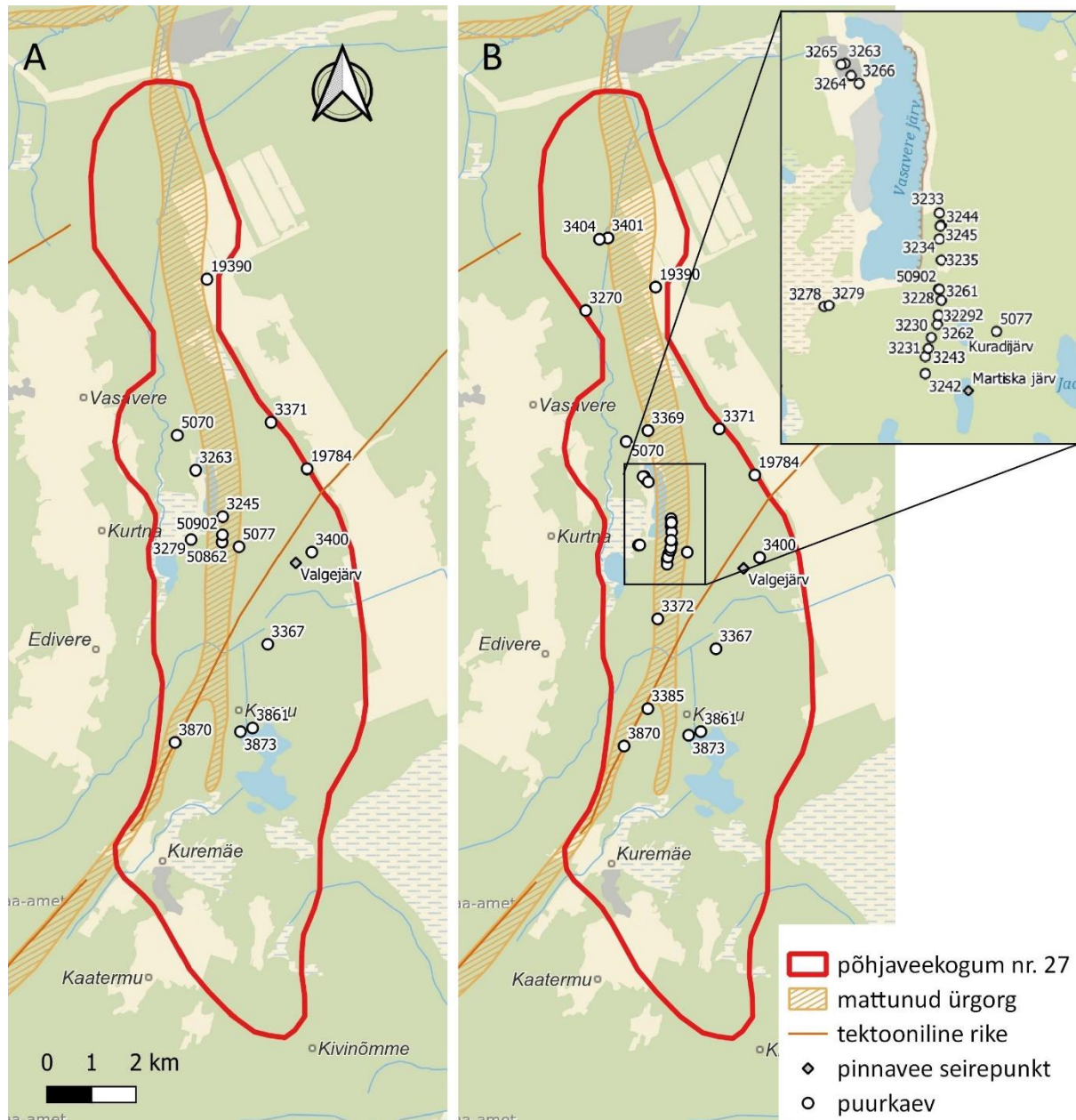
3. Metoodika

3.1 Uuringu läbiviimise metoodika

Uuringu läbiviimiseks koguti 15st põhjaveekogumisse nr 27 kuuluvast puurkaevust ja ühest pinnavee seirepunktist (asukohad ja andmed on esitatud Joonis 5 ja Tabel 1) veeproove. Proovivõtu asukoha valikul lähtuti puurkaevude ruumilisest asetsemisest põhjaveekogumis, tagamaks võimalikult esindusliku katvuse kogu kogumi ulatuses.

Tabel 1. Seire- ja tarbepuurkaevud, millest käesoleva uuringu raames võeti veeproovid

kat. nr	KKR kood	puurkaevu aadress	L-EST_X	L-EST_Y	veekiht	filtri algus m	filtri lõpp
3245	PRK0003245	Vasavere küla, Ahtme metskond 25, Vasavere veehaare	6575927	703399	Q	28,0	61,0
3263	PRK0003263	Vasavere küla, Pannjärve karjäär, Vasavere veehaare	6576974	702786	Q	7,0	13,5
3279	PRK0003279	Vasavere küla, Ahtme metskond 25, Ahtme kaevandusväli, Kurtina (Suurjärve) järvest 0,3 km kirdesse	6575416	702680	Q	3,11	8,34
3367	PRK0003367	Vasavere küla, Kurtina-Vasavere, Väike-Kirjakjärve lõunakaldal	6573059	704414	Q	4,53	6,33
3371	PRK0003371	Vasavere küla, Ahtme metskond 25	6578052	704488	Q	1,85	7,85
3400	PRK0003400	Vasavere küla, Ahtme metskond 25, Valgejärve ääres	6575131	705405	Q	3,65	10,75
3861	PRK0003861	Konsu küla, Ahtme metskond 29, Konsu järve ääres	6571178	704069	Q	3,25	10,2
3870	PRK0003870	Konsu küla, Raudi kalmistu laiendus, Konsu järve lähedal	6570849	702324	Q	17,0	23,0
3873	PRK0003873	Konsu küla, Konsu järve ääres	6571095	703792	Q	13,0	17,0
5070	PRK0005070	Vasavere küla, Siimumäe kinnistu, Vasavere mattunud org, Pannjärvest 60 m lõuna poole	6577764	702373	Q	3,7	8,7
5077	PRK0005077	Vasavere küla, Ahtme metskond 25, Kuradijärvest 150 m edelasse	6575252	703760	Q	16,85	25,5
50862	PRK0050862	Vasavere küla, Ahtme metskond 25	6575357	703385	Q	19,4	39,4
50902	PRK0050902	Vasavere küla, Ahtme metskond 25	6575525	703393	Q	24,0	44,0
19390	PRK0019390	Konju küla, Ahtme metskond 52, Viivikonna karjäär	6581273	703042	Q	4,55	9,2
19784	PRK0019784	Vasavere küla, Ahtme metskond 25, Vasavere maetud org	6577005	705297	Q	4,85	8,7
	Valgejärv	Vasavere küla, Ahtme metskond 25	6575107	705198		pinnavesi	



Joonis 5. A – puurkaevude ja pinnavee seirepunkti asukohad, kust käesoleva uuringu raames koguti aastatel 2019 ja 2020 veeproove; B – uuringus kasutatud põhjaveekogumi nr 27 puurkaevude ja pinnavee seirepunktide asukohad

Kõigis valitud puurkaevudes määrati põhjavee väliparameetrid – vee elektrijuhtivus, pH, hapniku sisaldus ja temperatuur, mis mõõdeti EGT multimeetritega WTW Multi 3630 ja YSI Pro Plus nr 13L101287. Puurkaevudes, v.a tarbekaevud, mõõdeti ka põhjaveetasemed. Kõigist kogutud veeproovidest määrati Eesti Keskkonnauuringute Keskuse OÜ laboris Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , $\text{Fe}_{\text{üld}}$, Fe^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , vaba CO_2 , SiO_2 sisaldused, PHT (permanganaatne hapnikutarve), üldkaredus, kuivjääk, värvus, läbipaistvus, hägusus ja lõhnaläve indeks. Põhjavee isotoopsuhted ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) määrati Picarro analüsaatoriga Läti Ülikooli Geoloogiliste protsesside uurimis- ja modelleerimiskeskuses. Lisaks võeti osadest puurkaevudest veeproovid orgaaniliste

ühendite määramiseks. Nende hulka kuulusid fenoolid (2,3-dimetüülfenool; 2,5-dimetüülresortsinool; 2,6-dimetüülfenool; 3,4-dimetüülfenool; 3,5-dimetüülfenool; 5-metüülresortsiin; p/m-kresool; o-kresool; fenool; resortsiin), PAH-id (atsenaftüleen; atsenafteen; antratseen; benso(a)antratseen; benso(a)püreen; benso(b)fluoranteen; benso(k)fluoranteen; benso(g,h,i)perüleen; krüseen; dibenso(a,h)antratseen; fluorantseen; fluoreen; indeno(1,2,3-cd)püreen; naftaleen; fenantreen; püreen), naftasaadused, trikloroeteen, tetrakloroeteen, benseen. Samuti määrati osadest puurkaevudest metalle – As, Ba ja Hg.

Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi nr 27 keemilise koostise iseloomustamiseks ja orgaaniliste saasteainete leviku selgitamiseks kasutati Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE 2021), Eesti Looduse Infosüsteemi (EELIS 2021), tarbekaevu omanikelt ja käesoleva töö raames kogutud veeproovide tulemusi. Seire- ja tarbekaevude pikaajaline veevõtu andmestik on koostatud KAURI ja EGT andmete põhjal. Käesolevas uuringus kasutati Joonis 5 märgitud seire- ja tarbekaevude ning pinnaveekogude seirepunktide andmeid.

3.2 Lähteandmete kvaliteedi hindamine ja parandamine

Mitmest eri allikast pärineva Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi hüdrogeoloogilise uuringu aluseks olevate andmete struktuur ja kvaliteet ühtlustati. Kuna tavapäraselt esitatakse sama analüüsi tulemused mitmele asutusele (nt nii Keskkonnaagentuurile kui ka Keskkonnaametile), siis esines erinevates andmebaasides andmete dubleerimist. Selliste näitajate väärtused eemaldati andmetöötluse käigus.

Täpsustamist ja parandamist vajasisid ka puurkaevude asukohakoordinaadid. Kuna mitmest erinevast andmeallikast tulid kaasa puurkaevude koordinaadid, siis esines olukordi, kus ühe puurkaevu kohta oli esitatud mitmeid erinevaid koordinaate. Puurkaevude koordinaadid, millest võeti proove antud uuringu käigus, kontrolliti kohapeal ja korrigeeritud koordinaadid edastati andmebaasis paranduste tegemiseks. Puurkaevude puhul, millest proove ei võetud, võeti andmetöötlusel aluseks Eesti Looduse Infosüsteemi (EELIS) koordinaadid.

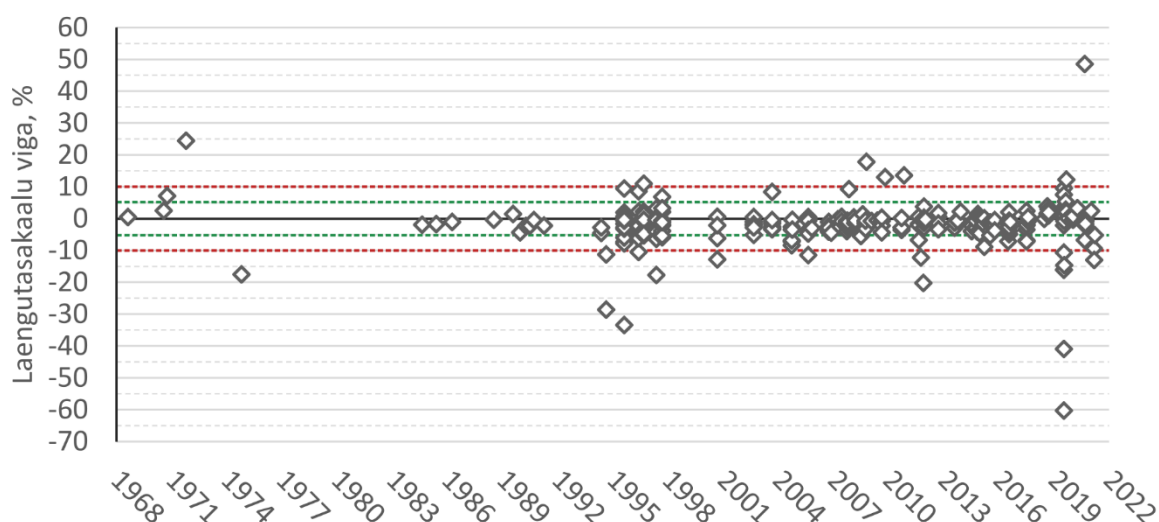
Alla määramispiiri olevate näitajate väärtuste puhul kasutati andmete analüüsimisel poolt määramispiiri väärtust. See tähendab, et alla määramispiiri olevate näitajate väärtustelt eemaldati „<“ märk ja arvuline väärtus jagati kahega. Vältimaks andmeanalüüsil ebaõigeid kõrgeid väärtusi, eemaldati andmestikust naftasaaduste väärtused, millel oli kõrge määramispiir (<170 µg/l).

Antud uuringu üheks lähteülesandeks on selgitada välja fenoolide kasvusuundumuste põhjused põhjaveekogumis. Sellest tulenevalt on oluliseks näitajaks 1-aluselised fenoolid, mille summale on määratud Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis läviväärtuseks 1 µg/l. 1-alusteliste fenoolide summa moodustavad seitsme fenooli (lihtfenool; 2,3-dimetüülfenool; 2,6-dimetüülfenool; 3,4-dimetüülfenool; 3,5-dimetüülfenool; o-kresool; p,m-kresool) kontsentratsioonide summa.

1-alusteliste fenoolide andmeanalüüsil on järgitud viimase põhjaveekogumite seisundi hindamise (Marandi jt, 2020) meetodikat. Selle kohaselt:

- näitajat, mille nimetus on „Fenoolide summa“ ei kasutatud;
- 1-aluste fenoolide üksikväärtuste olemasolul, leiti 1-alusteliste fenoolide summa arvutuslikult liites kokku kõik üle määramispiiri olevate üksikkomponentide väärtused;
- kõikide üksikkomponentide alla määramispiiri esinemisel kasutati üksikkomponendi määramispiiri, mis jagati kahega;
- üksikkomponendid liideti kokku ka juhul, kui esines näitaja „1-aluselised fenoolid“;
- üksikkomponentide puudumisel kasutati näitajat „1-aluselised fenoolid“. Kui antud näitaja jäi alla määramispiiri, kasutati edasises andmeanalüüsis poolt määramispiiri väärtust.

Vee keemilise analüüsi täpsust ja kvaliteeti kontrolliti laengutasakaalu abil. Omavahel võrreldi lahuses olevate negatiivsete laengute (anioonid – HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) koguarvu peamiste positiivsete laengute (katioonid – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) koguarvuga, kus katioonid ja anioonid on väljendatud mg-ekv/l. Andmeanalüüsi käigus eemaldati analüüsid, mille lahustunud ionide laengutasakaal ületas 10% (Joonis 6).



Joonis 6. Põhjaveekogumi nr 27 keemilise seire tulemuste laengutasakaalud

Andmetöötluseks kasutati andmebaasi PostgreSQL 13.5, haldusplatvormi pgAdmin 4.21, kaartide kujundamiseks kaarditarkvara QGIS3 ja statistiliste näitajate arvutamiseks analüüsitarkvara R. Aruandes esitatud kaartide loomisel on kasutatud Maa-ameti WMS kaarditeenust seisuga juuli 2021.

Kõik lähteandmed, mida antud uuringus kasutati, on esitatud Lisas 1 Exceli failina. Täpne töölehtede ja andmeväljade kirjeldused on välja toodud Exceli töölehel „loe_mind“.

3.3 Statistike ja taustatasemete arvutamine

Uuringus üheks eesmärgiks oli hinnata ja selgitada välja fenoolide, ammooniumi, nitraadi, PHT ja naftasaaduste kasvusuundumuste põhjused Vasavere põhjaveekogumis. Antud näitajate kasvusuundumuse hindamiseks kasutati lineaarset trendi ja p-väärtust. Lineaarse trendi põhjal leitud kasvusuundumus loeti püsivaks kui lineaarse kasvutrendi statistiline usaldusväärsus ületas 95% (p-väärtus <0,05).

Arseeni, elavhõbeda, baariumi ja 1-alusteliste fenoolide sisaldusele leiti lisaks ka Vasavere Kvaternaari põhjaveekogumis looduslikud taustatasemed. Taustatasemete arvutamisel lähtuti BRIDGE metoodikast (Müller jt, 2006). Selle kohaselt eemaldati valimist analüüsid, millel:

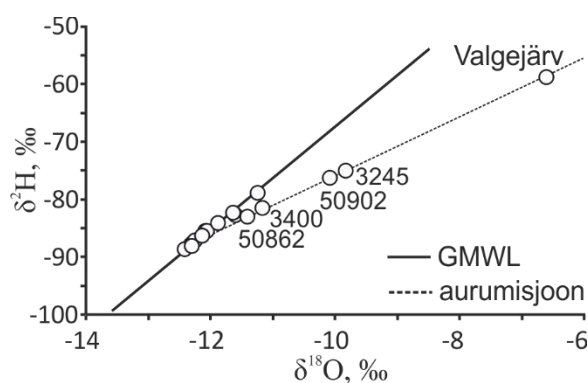
- ei olnud määratud lisaks uuritavatele elemendile seitset põhikomponenti;
- laengutasakaalu viga ületas 10%;
- puurkaevud, millel tuvastati inimõju (kat. nr. 3263, 3371, 3780; 3401; 19390).

Metoodikast lähtudes jagati alla labori määramispiiri jäävad tulemused kahega. Seejärel keskmistati iga puurkaevu analüüsid ja saadud tulemuste põhjal arvutati 90 protsentiil. Elemendi looduslik taustatase vastab arvutatud 90 protsentiilile.

Lõppvalimisse jäi kokku 12 puurkaevu, millest arseeni oli määratud 15, baariumi 15, elavhõbedat 16 ja 1-aluselisi fenooli 32 korral. Kuna varasemate analüüside puhul on labori määramispiir kõrge (erinevus tänapäevasega kuni 200 korda) võib arvutatud taustatase olla looduslikust kõrgem.

4. Tulemused

Käesoleva uuringu käigus koguti põhjaveekogumi nr 27 puurkaevudest 22 keemilise üldanalüüsi proovi (Tabel 2), millest seitse olid kordusproovid (varasemate proovide laengutasakaalu viga ületas 10%). Uuringu raames kogutud põhjavee isotoopandmestik (Tabel 2) on sarnane Eesti sademete isotoopkoostisele ($\delta^{18}\text{O} = -15$ kuni -5 ‰; aasta keskmistatud $\delta^{18}\text{O} = -10,4$ kuni $-10,8$ ‰), mis näitab, et põhjaveekogum nr 27 kuulub täielikult aktiivsesse veevahetuse tsooni. Põhjavee isotoopkoostis on lähedane globaalsele sademete joonele (Global Meteoric Water Line – GMWL), kuid mitu $-11,4$ ‰-st positiivsemat $\delta^{18}\text{O}$ väärtust hõlbisid joonelt, mis viitab prooviks võetud vee mõjutatusele aurumisest (Joonis 7). Neljast sellisest proovist kolm kuulusid Vasavere veehaardesse.



Joonis 7. Projekti LIFE IP CleanEST käigus kogutud põhjavee ja järvevee isotoopkoostised

1- ja 2-alusteliste fenoolide ja naftasaaduste määramiseks võeti proove 15 puurkaevust (Tabel 3). Fenooli leiti ühest puurkaevust (kat. nr 3870), ainsa 1-aluselise fenooli (lihtfenool) sisalduseks määrati $0,69 \mu\text{g/l}$, mis tähendab, et 1-alusteliste fenoolide summa ei ületanud ka selle puurkaevu vees põhjaveekogumile kehtestatud läviväärtust ($1 \mu\text{g/l}$; Põhjaveekogumite nimekiri..., 2019). Lisaks nimetatule tuvastati sama puurkaevu vees 2-aluselise fenooli resortsiini sisaldusega $8,6 \mu\text{g/l}$.

Naftasaadusi leiti puurkaevudes 3279 ($75 \mu\text{g/l}$) ja 3870 ($1200 \mu\text{g/l}$). Mõlemad väärtused ületavad põhjaveekogumile kehtestatud naftasaaduste sisalduse läviväärtust ($20 \mu\text{g/l}$; Põhjaveekogumite nimekiri..., 2019) ning neist suurem ($1200 \mu\text{g/l}$) ületab ka põhjaveele kehtestatud ohtlike ainete kvaliteedi piirväärtust (piirarvu), milleks kehtiva määruse (Ohtlike ainete..., 2019) kohaselt on $600 \mu\text{g/l}$.

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud ehk PAH-id ei ole otseselt käesoleva uuringu fookuses, kuid uuringu kompleksuse huvides määrati ka nimetatud saasteainete sisaldused kõigi 15 puurkaevu vees (Tabel 4). PAH-ide summa läviväärtuseks on põhjaveekogumis $0,1 \mu\text{g/l}$ (Põhjaveekogumite nimekiri..., 2019) ning sama piirsisaldus on fikseeritud joogivee kvaliteedinõuetes (Joogivee kvaliteedi-

..., 2019). Kui summeerida kõikide määratud polütsükliiliste aromaatsete süsivesinike sisaldused, on puurkaevu 3279 puhul summaarseks sisalduseks läviväärtust ületav 0,15 µg/l ja puurkaevus 3870 on vastav summa 0,52 µg/l. Keskkonnaministri määrusest nr 48 (Põhjaveekogumite nimekiri..., 2019) ei selgu, kuidas summa PAH on defineeritud, kuid joogiveele kehtestatud nõuete (Joogivee kvaliteedi..., 2019) kohaselt antakse kvaliteedihinnang piirsalduse (0,1 µg/l) suhtes nelja uuritava ühendi (määruse §5, Märkus 7), milledeks on benzo(b)fluorantreen, benzo(k)fluorantreen, benzo(ghi)perüleen ja indeno(1,2,3-cd)püreen, sisaldusi summeerides. Viimati mainitud nelja ühendit puurkaevus 3279 ei esine ja puurkaevus 3870 on nende sisalduste summaks 0,05 µg/l, mis jääb joogivee kvaliteedinõuete piirsaldusest (ja ka läviväärtusest) väiksemaks. Joogivee keemiliste kvaliteedinäitajate hulka kuulub eraldi ka benzo(a)püreen, mille piirsalduseks on 0,01 µg/l (Joogivee kvaliteedi..., 2019). Puurkaevus 3870 jääb vastava saasteaine sisaldus sellest pisut madalamaks – 0,009 µg/l. Samas viitab praktiliselt kõigi analüüsitud PAH-ide ja naftasaaduste olemasolu puurkaevu 3870 vees lokaalse reostusallika olemasolule.

Elavhõbedat määrati uuringu käigus 11 puurkaevust ja baariumit ning arseeni kümnest puurkaevust (Tabel 3). Elavhõbedat tuvastati ühest puurkaevust (3861), selle väärtus (0,17 µg/l) jäi alla joogiveele kehtestatud piirsalduse (1 µg/l). Arseni sisaldusi tuvastati kõigist kümnest analüüsitud puurkaevust (Tabel 3), kusjuures joogiveele kehtestatud piirsaldusest (10 µg/l) kõrgem arseni kontsentratsioon (13 µg/l) esines vaid ühes puurkaevus (3371). Baariumi sisaldused varieerusid vahemikus 54–1200 µg/l olles märkimisväärselt madalamad ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtusi kehtestava määruse kohasest baariumi piirarvust 7000 µg/l (Ohtlike ainete..., 2019). Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded (Joogivee kvaliteedi..., 2019) baariumi esinemisele joogivees piirsaldust ei sätesta.

Ammoonium- (NH_4^+) ja nitraatiooni (NO_3^-) sisaldusi määrati kõigist 15 uuringusse kaasatud puurkaevust (Tabel 2). Joogivee piirsaldust (0,5 mg/l) ületavaid ammooniumiooni sisaldusi (0,92–1,85 mg/l) tuvastati neljas puurkaevus (3371, 3861, 3870, 5070). Nitraatide kontsentratsioonid on kõigis 15 puurkaevus alla joogivee piirsalduse (50 mg/l), jäädes vahemikku <0,09 kuni 2,2 mg/l.

Oksüdeeritavus (väljendatuna PHT kaudu) on üks vee kvaliteedi hindamise indikaatornäitajatest ning vastavalt kehtivatele nõuetele (Joogivee kvaliteedi..., 2019) on nimetatud indikaatori piirsalduseks joogivees 5,0 mgO₂/l. Projekti raames uuritud puurkaevude vees muutuvad PHT väärtused laiaades piirides, olles kohati madalamad määramispiirist (1 mgO₂/l) ning ulatudes 42 mgO₂/l (puurkaevus 3861). Joogiveele kehtestatud piirväärtust ületavaid määranguid oli 8 ning need jäid vahemikku 22–42 mgO₂/l (Tabel 2). Kuivõrd kõrged NH_4^+ ja PHT väärtused vees viitavad värskel orgaanilise

materjali olemasolule (näit. turbarikas pinnas), on mõlema parameetri kõrgete väärtuste samaaegne esinemine puurkaevudes ootuspärane.

Analüüsitud näitajatele (Tabel 2) tuginedes võib väita, et põhjaveekogumi nr 27 vesi on raua- ja mangaanirikas, kõrgeimad nimetatud elementide sisaldused ulatuvad vastavalt 26 (3263) ja 5,2 (3371) mg/l. Puurkaevus 3371 määrati mitmekordselt läviväärtust ületav sulfaatide sisaldus (450 mg/l) ja kogumile mitteomane, väga madal pH=5. Happeline keskkond loob eeldused metallide mobiliseerimiseks, millele viitavad ka nimetatud puurkaevu vees esinevad $\text{Fe}_{\text{üld}}$ (8,7 mg/l), Mn (5,2 mg/l) ja As (13,0 µg/l) sisaldused. Sama kaevu vett iseloomustavad kõrge SiO_2 sisaldus (52 mg/l), kuid väga madal HCO_3^- kontsentratsioon (2,46 mg/l; Tabel 2), mis viitab vee väga vähesele või üldse mitte toimunud kokkupuutele Eesti pinnases laialtlevinud karbonaatkivimitega. Samas on puurkaevu 3371 kõrge SiO_2 sisaldus anomaalne isegi üsna silikaatse koostisega Vasavere põhjaveekogumile, sest teistes kogumi kaevudes jäid SiO_2 alla 14 mg/l. Autoritele teadaolevalt ei ole nii kõrget lahustunud räni sisaldusi, 52 mg/l, registreeritud isegi mitte raba väljavooludes, mis on läbinud raba põhja isoleeriva savikihi, kus on toimunud happelise rabavee puhverdumine läbi silikaatse lahustumise ($\text{SiO}_2 = 10\text{--}20$ mg/l).

Tabel 2. Uuringu raames kogutud veeproovide isotoop- ja keemiliste analüüside tulemused

Kat. nr	Kuupäev	Temp.	Lah. O ₂	El. juht 25°C	pH	δ ¹⁸ O	δ ² H	H-liig	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Fe _{üld}	Fe ²⁺	F ⁻	Mn	Laen- gu tasa.	SiO ₂	PHT (KHT _{Mn})	Kuiv- jääk	Värvus	Üld- kare- dus	Läbi- paist- vus	Lõhna- läve indeks
		°C	mg/l	µS/cm			‰										mg/l							%	mg/l	mgO ₂ /l	mg/l	mg/l Pt	mg- ekv/l	cm
3245	24-07-19	9,1	1,28	265	7,7	-9,82	-75,09	3,5	45	10	0,98	2,4	<3,5	85	162	<0,09	<0,007	0,068	0,321	0,239	0,38	0,15	-16,1	9,7	1,5	192	20	1,53	60	1
3245	21-01-20	7,9	3,4	307	7,9				47,5	9,5	1,045	2,1	3,05	20	166	0,115	<0,01	0,0685	0,32			0,15	0,7		<1	175		3,15		
3263	24-07-19	9,3	1,6	242	6,9	-12,08	-85,56	11,1	25	9,2	<0,5	1,7	<3,5	8,8	146	1,3	<0,007	0,927	3	2,8	0,16	0,45	-10,7	14	47	29	500	1,01	14	1
3263	07-09-20	7,9	0,3	298,4	6,36				28	11	<0,5	1,6	<3,5	17	122	<0,09	<0,007	0,473	26	26	0,18	0,42	-1,4	9,9	27	232	70	2,33	10	1.8
3279	24-07-19	7,3	0,2	90,4	6,9	-11,24	-79,01	10,9	6	<2	1,4	0,71	<3,5	8,1	43	0,68	<0,007	0,272	9,6	6,4	<0,1	0,22	-40,9	5,5	23	124	500	0,21	2	1
3279	09-09-20	6,8	5,6	89,7	6,19				7,6	2,3	1,2	<0,5	<3,5	<5	31	<0,09	<0,007	0,053	15	15	<0,1	0,13	-6,8	4,9	23	124	350	0,57	23	1
3367	23-07-19	8,2	3,5	85,6	7	-12,31	-87,87	10,6	12	5,4	<0,5	1,2	<3,5	22	35	0,79	<0,007	0,164	2,3	2	<0,1	0,091	3,0	8,2	22	62	120	0,52	2	2.5
3371	23-07-19	9	1,03	915	5	-12,05	-85,5	10,9	93	56	2,7	3,3	<3,5	450	2,46	1,03	<0,007	0,924	8,7	8,2	<0,1	5,2	0,3	52	30	1048	70	4,64	3	1
3400	23-07-19	7,8	6,1	54,6	6,3	-11,16	-81,56	7,7	6	3,2	0,61	1,3	<3,5	18	9,15	2,2	<0,007	0,09	1,9	1,8	<0,1	0,071	9,5	8,8	1,2	45	10	0,28	60	1
3400	15-04-20	7,6	7,1	50,2	6,12	-11,6	-82,85	9,97	7	<2	0,62	1,9	<3,5	11	15	0,19	<0,007	<0,013					3,3							
3861	25-07-19	8,1	0,08	203	7,9	-12,41	-88,74	10,5	26	8,5	0,6	3,3	<3,5	39	84	<0,09	<0,007	1,85	0,42	0,403	0,52	0,085	-0,8	8,6	42	173	40	1	60	1
3870	25-07-19	9,8	4,6	374	8,2	-12,27	-87,45	10,7	33	15	4,2	4,2	10	5,1	236	0,13	<0,007	0,163	9,1	8,9	0,25	0,32	-14,6	1,5	3,2	209	30	1,45	4	2
3870	09-09-20	7,1	0,4	451,7	7,45				63	19	1,9	2,7	8,2	22	257	0,17	0,014	0,919	13	8,3	0,3	0,33	-0,3	5,3	<1	280	100	4,67	5	1
3873	25-07-19	10,8	0,015	50,2	7,4	-12,24	-87,13	10,8	35	10	0,53	1,9	<3,5	16	140	0,32	<0,007	0,169	3,5	3,2	0,42	0,25	0,7	7,9	26	217	250	1,29	30	1
5070	24-07-19	7,3	0,06	249	6,3	-11,63	-82,45	10,6	36	6,8	2,2	2,1	<3,5	9,1	148	0,79	<0,007	1,282	1,3	1,1	0,34	0,23	-2,2	6,4	30	261	200	1,17	52	1
5077	24-07-19	9,2	1,8	186,7	7,9	-12,3	-88,1	10,3	28	8,3	0,73	2,6	<3,5	19	102	0,12	<0,007	0,167	2,3	1,8	0,26	0,77	3,4	7,6	3,7	134	100	1,04	36	1
19390	23-07-19	8,4	0,028	652	6,5	-12,13	-86,31	10,8	101	25	1,2	2,7	4,5	85	325	1,05	<0,007	0,773	3,7	3,1	0,2	1,3	0,1	14	38	556	280	3,55	29	5
19784	23-07-19	6,9	0,09	195,2	7,4	-11,87	-84,18	10,8	12	8,3	1,1	3,5	<3,5	16	63	0,52	<0,007	0,274	4,4	4,2	0,59	2	3,4	13	2,6	153	75	0,93	17	2.5
50862	24-07-19	7,9	1,54	212	8	-11,4	-83,02	8,2	34	8,8	0,83	2,1	<3,5	<5	133	0,18	<0,007	0,072	0,105	0,065	0,4	0,15	7,5	9,7	1,1	163	10	1,21	60	1
50862	09-09-20	7,5	1,3	227,5	7,35				35	9,3	0,81	2	<3,5	18	134	0,21	<0,007	0,106	0,17	0,1	0,57	0,16	-1,0	9,8	<1	148	5	2,51	60	1
50902	24-07-19	9	0,22	249	7,7	-10,08	-76,32	4,3	41	8,8	0,89	2,4	<3,5	450	143	0,12	<0,007	0,046	0,636	0,502	0,41	0,29	-60,3	9,8	1,2	225	20	1,39	60	1
50902	21-01-20	8,1	2,2	283	7,8				43,5	8	0,93	2,3	2,8	23	147,5	0,17	0,013	0,025	0,38			0,25	-0,4		<1	155		2,85		
Valgejärv	15-04-20	6,1	9,6	25,3	5,67	-6,6	-58,87		2,6	<2,0	0,55	0,68	5,4	<5,0	3,7	0,28*	<0,002*	0,016*												
Piirsisaldus**					6,5-9,5							200	250	250		50	0,5	0,5	0,2	0,2	1,5	0,05			5					
Läviväärtus***					100																									

*pinnavee korral on määratud NO³⁻ -N (ühik mgN/l), NO²⁻ -N (ühik mgN/l) ja NH⁴⁺ -N (ühik mgN/l); **Sotsiaalministri määrus 61; ***Keskkonnaministri määrus 48; 0,009 – probleemne väärtus; 0,12 – ületab piirsisaldust/läviväärtust

Tabel 3. Uuringu raames kogutud veeproovide 1- ja 2- aluseliste fenoolide, naftasaaduste, benseeni, trikloroetaani ja tetrakloroetaani ning metallide (As, Hg, Ba) analüüsitulemused

Kat. nr	Kuupäev	1-aluselised fenoolid							2-aluselised fenoolid			Naftasaadused (süsivesinikud C10 - C40)	Trikloro- eteen	Tetrakloro- eteen	Benseen	As	Hg	Ba
		3,5-Dimetüül- fenool	3,4-Dimetüül- fenool	2,6-Dimetüül- fenool	2,3-Dimetüül- fenool	Fenool	o-Kresool	p,m- Kresool	Resortsiin	5-Metüül- resortsiin	2,5- Dimetüül- resortsinool							
		µg/l																
3245	24-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20	<0,1	<0,1		0,24	<0,005	310
3263	24-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<5	<1	<1	<20	<0,1	<0,1	<0,06	0,72	<0,005	120
3279	24-07-19	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<2	<2	<2	75				4,0	<0,005	110
3367	23-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20						
3371	23-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20				13,0	<0,005	73
3400	23-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20				0,069	<0,005	54
3861	25-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20					0,17	
3870	25-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,69	<0,3	<0,3	8.6	<1	<1	1200				0,26	<0,005	120
3873	25-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20	<0,1	<0,1	<0,06	0,26	<0,005	310
5070	24-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<3	<3	<1	<20				0,62	<0,005	150
5077	24-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20						
19390	23-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<6	<3	<3	<20				0,43	<0,005	1200
19784	23-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20						
50862	24-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20				0,29	<0,005	160
50902	24-07-19	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<1	<1	<1	<20						
Piirsisaldus*													10,0 (summa)		1,0	10,0	1,0	
Läviväärtus**		1.0 (summa)											20,0	1,0				
Piirarv***		100.0 (summa)											600,0	5,0		100,0	2,0	7000

*Sotsiaalministri määrus 61; **Keskkonnaministri määrus 48; ***Keskkonnaministri määrus 39; 0,009 – esinemine vees; 0,12 – ületab piirsisaldust/läviväärtust

Tabel 4. Uuringu raames kogutud veeproovide PAH-ide analüüsitulemused

Kat. nr	Kuupäev	Atsenaften	Antratseen	Antratseen	Benso(a)püreen	Benso(g,h,i) perüleen	Benso(a) antratseen	Benso(b) fluoranteen	Benso(k) fluoranteen	Dibenso(a,h)antratseen	Fenantreen	Fluoranteen	Fluoreen	Indeno(1,2,3-cd) püreen	Krüseen	Püreen	Naftaleen
		µg/l															
3245	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
3263	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
3279	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	0,006			<0.002	0,031	0,023	<0.005	<0.002	0,07	0,016	<0.005
3367	25-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0,008	0,008	<0.005	<0.002	0,007	0,005	<0.005
3371	23-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
3400	23-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
3861	25-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
3870	25-07-19	<0,,005	0,009	<0.005	0,009	0,018	0,035	0,019	0,008	0,003	0,12	0,049	0,023	0,005	0,11	0,099	0,005
3873	25-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
5070	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
5077	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	0,005
19390	25-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	0,009	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	0,006
19784	23-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
50862	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
50902	24-07-19	<0,,005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005	<0.002	<0.005	<0.005	<0.005
Piirsisaldus*		0,01															
Läviväärtus**		0,1 (summa)															
Piirarv***		10,0 (summa)															
		30,0	5,0		1,0	0,2		0,3	0,3		2,0				1,0	5,0	50,0

*Sotsiaalministri määrus 61; **Keskkonnaministri määrus 48; ***Keskkonnaministri määrus 39; 0,009 – esinemine vees; 0,12 – ületab piirsisaldust/läviväärtust

5. Arutelu

5.1 Fenoolid ja naftasaadused

Varasemalt teostatud uuringute ja põhjavee seire raames on Vasavere põhjaveekogumi 1-aluseliste fenoolide sisaldust uuritud üsna piiratud mahus. Esimesed määrangud on pärit aastast 2003, pikemad vaatlusread algavad 2009. aastast (Tabel 5). Reeglina on puurkaevudest 1-aluselisi fenoolide kogu vaatlusalase perioodi (2003–2020) vältel määratud 1-3 korral, vaid kolme puurkaevu (3245, 3263 ja 3873) puhul eksisteerivad põhjalikumad andmed, mida saab kasutada fenoolide sisalduse ajalise muutlikkuse hindamiseks. Tabel 5 esitatud andmed näitavad, et väga paljudel juhtudel on 1-aluseliste fenoolide puhul tegemist alla laboratoorse määramispiiri jäävate väärtustega. Nii tuvastatud 1-aluseliste fenoolide üksikmäärangud (kaevudes 3279, 3870) kui ka seireperioodi keskmised väärtused (3245, 3873) jäävad põhjaveekogumile kehtestatud läviväärtusest (1 µg/l) madalamaks.

Tabel 5. 1-aluseliste fenoolide summa Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis

kat. nr	keskmine väärtus, µg/l	läviväärtus, µg/l	proovide arv	määrangu periood	p-väärtus	trend
3245*	0,93	1	12	2003–2020	0,64	-0,0453
3263*	4,35	1	13	2009–2020	0,64	0,220
3279	0,30	1	1	2019	-	-
3367	< mp	1	1	2019	-	-
3371	< mp	1	1	2019	-	-
3400	< mp	1	1	2019	-	-
3401	< mp	1	3	2015–2017	-	-
3861	< mp	1	1	2019	-	-
3870	0,69	1	1	2019	-	-
3873*	0,77	1	14	2009–2020	0,15	-0,073
5070*	< mp	1	3	2015–2019	-	-
5077	< mp	1	1	2019	-	-
19390	< mp	1	1	2019	-	-
19784	< mp	1	1	2019	-	-
50862	< mp	1	2	2012–2019	-	-
50902	28,75	1	2	2011–2019	-	-

* põhjaveekogumi keemilise seisundi seirekaevud; < mp – väärtused alla labori määramispiiri; **4,35** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust ja esineb kasvusuundumus; **28,75** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust, kasvusuundumust ei esine

Vaid kolme puurkaevu andmestik sisaldas piisavalt analüüse, et hinnata 1-aluseliste fenoolide sisalduse ajalist muutlikkust ning võimalikke kasvusuundumusi (Joonis 8, Tabel 5). Vaatamata määrangute näilisele rohkusele, on puurkaevude 3245 ja 3873 puhul siiski tegemist aegriatega, kus fenoolide esinemist on tuvastatud vaid üksikuhtudena. Tegemist on küll läviväärtust ületavate 1-aluseliste fenoolide summa sisaldustega, kuid need jäävad aastatesse 2011–2014, mil fenoolide määramisel kasutatud metoodika ei pruukinud olla usaldusväärne (Raidla ja Truu, 2021). Aastast 2011 varasemad ning 2014. aastale järgnevad sisaldused on mõlemas puurkaevus olnud alla labori määramispiiri. Nimetatud kahe puurkaevu puhul ei saa rääkida 1-aluseliste fenoolide sisalduse kasvu- või langustrendist ning viimase 5 aasta jooksul teostatud analüüside põhjal puurkaevude vees 1-aluselised fenoolid puuduvad.

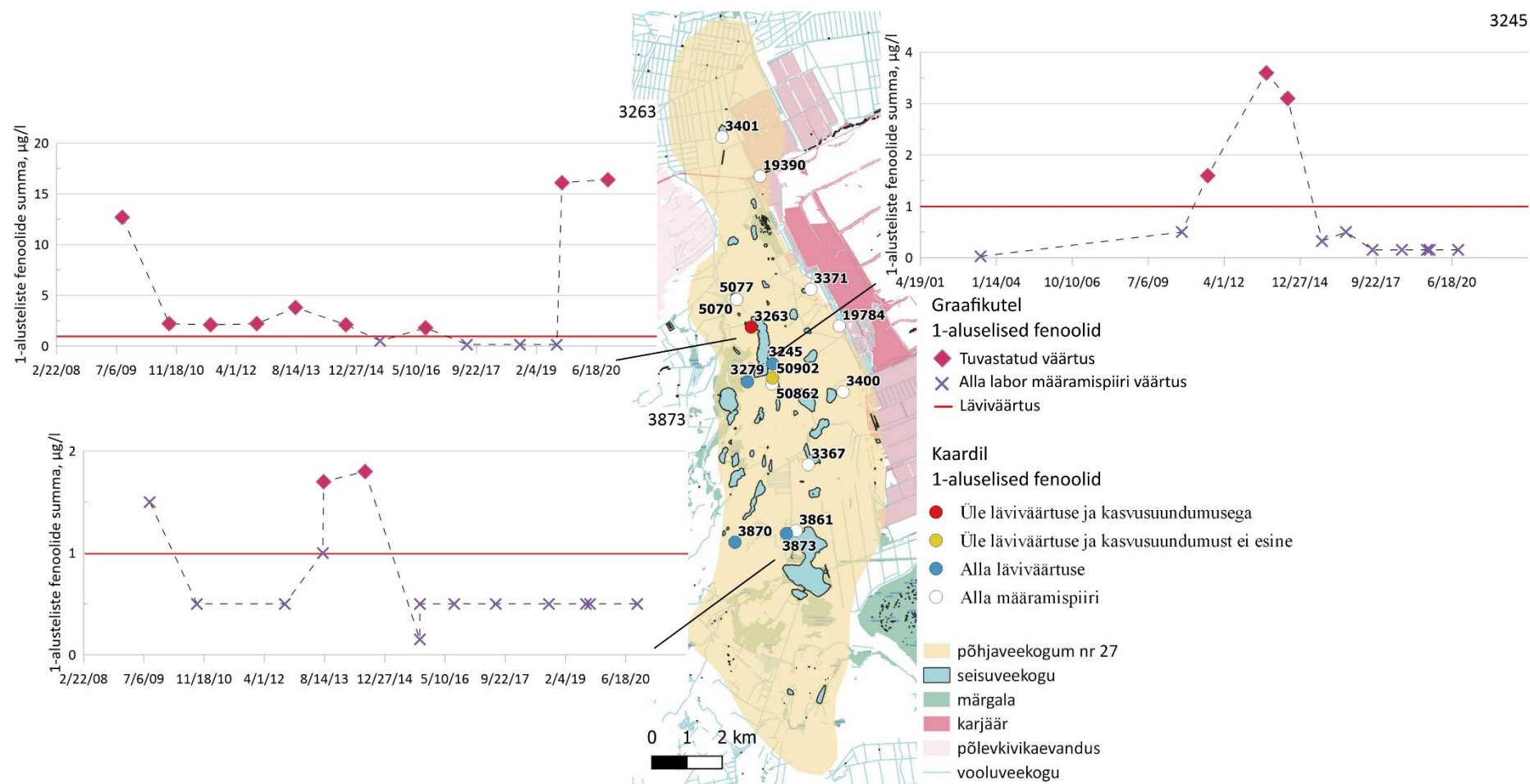
Ainsana eristub teistest analüüsitud seirepunktidest puurkaev 3263. Ajavahemikul 2009–2020 on puurkaevust 1-aluselisi fenoolide analüüsitud 13 korral, neljal juhul jäävad sisaldused alla määramispiiri (Joonis 8). Määratud sisaldusi iseloomustab suur varieeruvus – valdavalt jäävad need vahemikku 1–4 µg/l, kuid andmerida algab ja lõpeb kõrgemate väärtustega. Tegemist on puurkaevuga, milles ainsana on täheldatav saasteaine kasvusuundumus (Tabel 5), kuid ka antud juhul ei ole see statistiliselt oluline, kuna p-väärtuseks on statistilise olulisuse piirist (0,05) märkimisväärselt suurem väärtus (0,64).

Käesoleva projekti käigus puurkaevust 3263 võetud veeproovis (24.07.2019) jäid kõik fenoolide sisaldused alla määramispiiri, kuid vähem kui kaks kuud hiljem (05.09.2019) riikliku põhjaveeseire raames võetud veeproovi 1-aluseliste fenoolide sisalduseks mõõdeti 16,1 µg/l. Ligilähedased samasugune fenoolide sisaldus (16,4 µg/l) saadi aasta hiljem (21.09.2020) võetud proovist. Kõrgmaa jt (2020) toob esile analoogse näite Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumist nr 7, kus päevase vahega võetud proovides erinesid PAH-ide sisaldused 10 korda. Kuna mitmed autorid (Schlesinger, 1997; Raymond jt, 2007; Amon jt, 2012; Malik ja Gleixner, 2013) on täheldanud fenoolide sisalduste sesoonseid kõikumisi mageveekogudes, võivad puurkaevus 3263 leitud kõrged fenoolide sisaldused peegeldada teatavat infiltratsiooniks kulumat viibeaega (kõrge fenooli sisaldus saadi septembris kogutud proovist). Siiski on keeruline seletada niivõrd suurt fenooli määrangute erinevust ainult loodusliku protsessina.

Looduslike vete fenoolide sisalduseks on hinnatud 0,01–2,0 µg/l (Ałowicz ja Duda, 2004), millest kõrgemate sisalduste puhul võib eeldada inimtekkelist reostust. Seega, läviväärtuse lähedased või seda mõningal määral ületavad 1-aluseliste fenoolide sisaldused võivad Vasavere põhjaveekogumis olla looduslikud. Kuid puurkaevu 3263 kahe 16 µg/l ületava väärtuse puhul võib põhjuseks pidada inimtegevuse mõju või metoodilisi vigu (nt tubaka tarbimine proovipudeli täitmise hetkel). Kuivõrd

Vasavere põhjaveekogumi kui terviku 1-aluseliste fenoolide summa sisaldused on valdavalt alla määramispiiri, tuleks edaspidi jätkata teistest eristuva puurkaevu 3263 fenoolide sisalduse seiret. Samas tuleks põhjalikult kaaluda puurkaevu 3263 sobivust regulaarseks seirepunktiks, sest kaevu suue (manteltoru ots) ühtib praktiliselt maapinnaga ning seetõttu eksisteerib tõsine põhjavee reostusoht, eriti kevadiste (fenoolirikaste?) lumesulavete ajal. Puurkaevu 3263 vee analüüsitulemused ei pruugi objektiivselt kajastada seirepunkti põhjavee looduslikku keemilist koostist. Ka Raidla ja Truu (2021) viitavad kõrge fenooli sisaldusega puurkaevule (3969), mille suue vastas samuti maapinna tasapinnale.

Arvutatud looduslik taustatase 1-aluselistele fenoolidele on Vasavere Kvaternaari põhjaveekogumis 0,7 µg/l.



Joonis 8. 1-alusteliste fenoolide summa ajaline muutlikkus ja leiud Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi põhjavees

LIFE IP CleanEST projekti raames tuvastati naftasaadusi puurkaevudes 3279 (75 µg/l) ja 3870 (1200 µg/l). Varasematel aastatel teostatud naftasaaduste määrangute osas on pilt analoogne 1-aluselistele fenoolidele. Esimesed olemasolevad naftasaaduste analüüsitulemused on pärit aastast 2002 ning pikemad andmerekad algavad 2009. aastast (Tabel 6). Paljudel juhtudel on puurkaevudest naftasaadusi määratud vaid 1 korral, vaid kolme puurkaevu (3245, 3263 ja 3873) puhul on olemas pikemad andmerekad, mis võimaldavad jälgida naftasaaduste sisalduse ajalisi muutusi. Tabel 6 esitatud andmetest selgub, et väga paljudel juhtudel on ka naftasaaduste puhul tegemist alla laboratoorse määramispiiri jäävate sisaldustega. Lisaks eelpool mainitud puurkaevudele 3245, 3263 ja 3873 on naftasaadusi tuvastatud puurkaevus 3870 (ühikordselt käesoleva projekti raames) ning puurkaevus 3404, kus aastal 2020 määrati naftasaaduste sisalduseks läviväärtusega võrdne 20 µg/l.

Tabel 6. Naftasaadused Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis

kat. nr	keskmine väärtus, µg/l	piirväärtus, µg/l	proovide arv	määrangu periood	p	trend
3245*	40,0	20	14	2002–2020	0,500	-1,763
3263*	42,7	20	15	2009–2020	0,060	-11,182
3279	75,0	20	1	2019	-	-
3367	< mp	20	1	2019	-	-
3371	< mp	20	1	2019	-	-
3400	< mp	20	1	2019	-	-
3401	< mp	20	1	2015	-	-
3404	20,0	20	1	2020	-	-
3861	< mp	20	1	2019	-	-
3870	1200,0	20	1	2019	-	-
3873*	42,5	20	15	2009–2020	0,124	-15,613
5070*	< mp	20	3	2015–2020	-	-
5077	< mp	20	1	2019	-	-
19390	< mp	20	1	2019	-	-
19784	< mp	20	1	2019	-	-
50862	< mp	20	1	2019	-	-
50902	< mp	20	1	2019	-	-

* põhjaveekogumi keemilise seisundi seirekaevud; < mp – väärtused alla labori määramispiiri; 4,35 – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust ja esineb kasvusuundumus; 28,75 – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust, kasvusuundumust ei esine

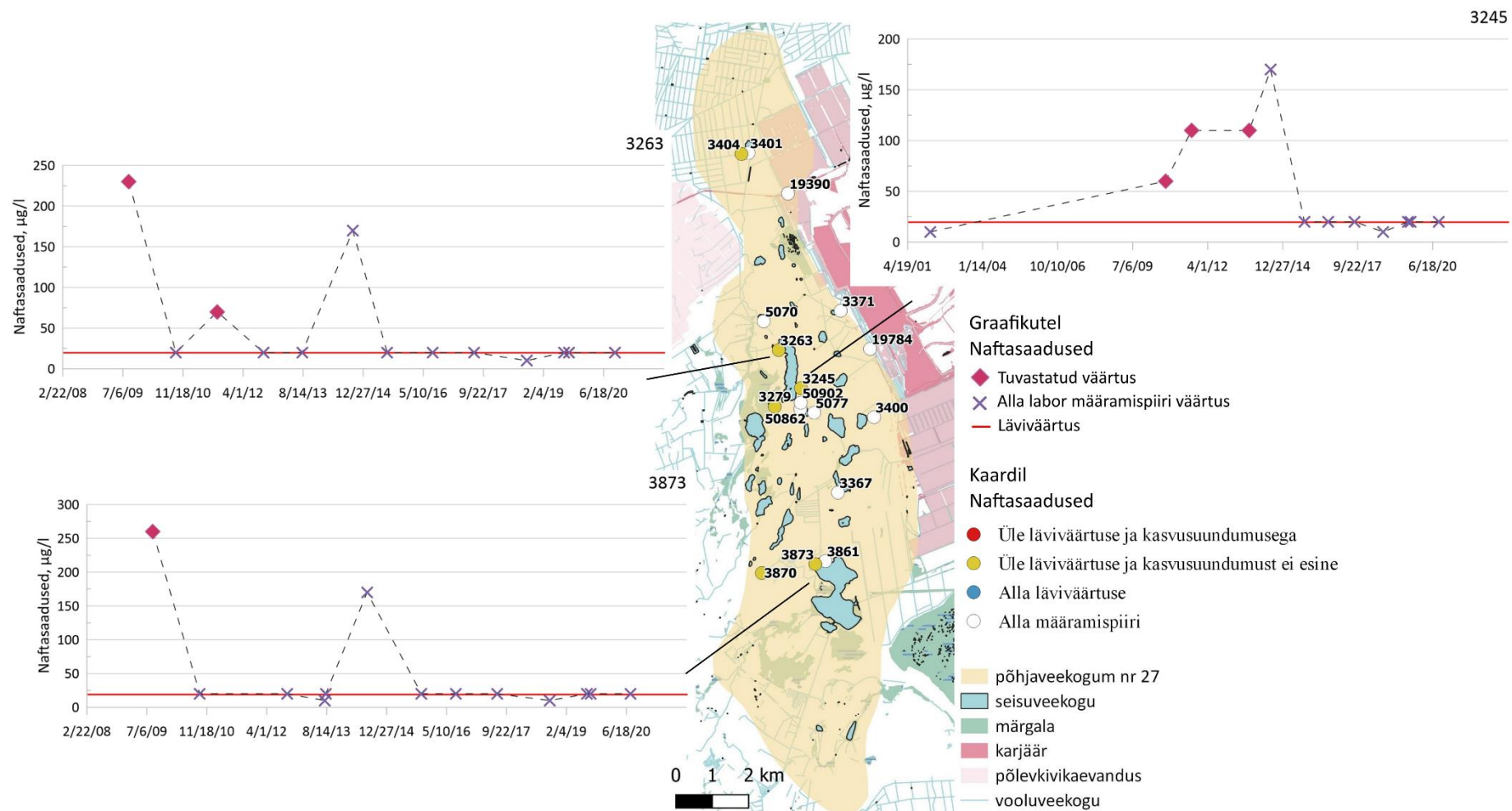
Pikkade naftasaaduste sisalduste andmeridade (Joonis 9) analüüs näitab, et mitte ühelgi seirepunkti puhul ei ole täheldatav saasteaine kasvusuundumus (vt ka negatiivne trend, Tabel 6). Puurkaevudes 3263 ja 3873 on seireperioodi algusaastatel määratud üksikuid läviväärtust märkimisväärselt ületavaid

naftasaaduste sisaldusi, kuid kogu järgneva kümne aasta jooksul on naftasaaduste sisaldused olnud väiksemad labori määramispiiri väärtusest.

Puurkaevu 3245 puhul on naftasaaduste sisalduste osas täheldatav teatud analoogia 1-aluseliste fenoolide sisalduste ajalise dünaamikaga. Mõlema saasteaine puhul on nende reaalsed (ja läviväärtust ületavad) sisaldused analüüsitud 2010–2013 aastatel, kuid sellele järgneval 7 aasta pikkusel perioodil on kõik määratud sisaldused jäänud nende määramispiirist madalamaks (Joonis 9). Seda, mis võis põhjustada saasteainete esinemist puurkaevu 3245 põhjavees kümmekond aastat tagasi, on täna raske tuvastada.

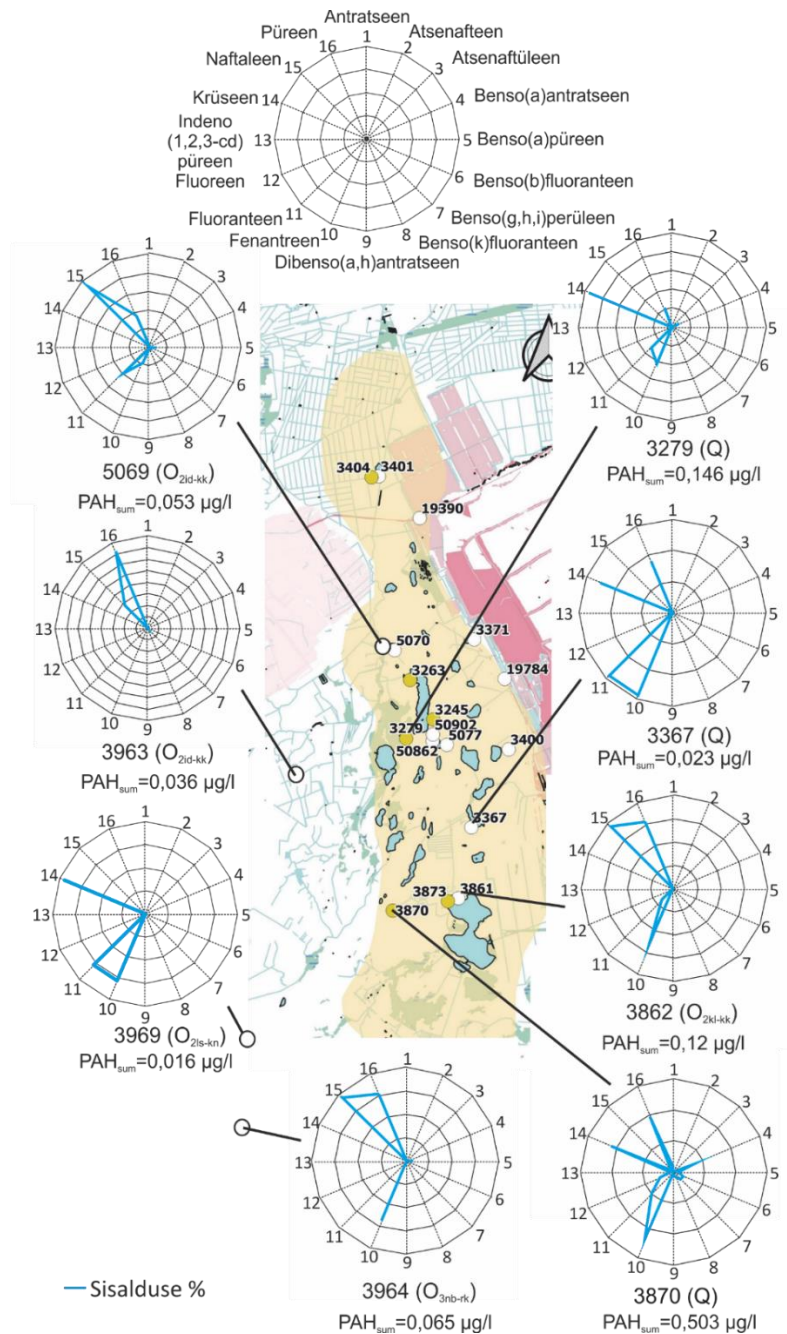
Edasist tähelepanu väärib kindlasti puurkaev 3870, millest tuvastati käesoleva projekti raames Vasavere põhjaveekogumi kõrgeim naftasaaduste sisaldus (1200 µg/l). Puurkaevust on tehtud vaid üksik 1-aluseliste fenoolide summa ja naftasaaduste sisalduste määrang, mistõttu on objektiivseid järeldusi võimatu teha ning edasine puurkaevu vee keemilise koostise seire ja puurkaevu lähiümbruses paiknevate võimalike mõjurite analüüs võiks olla igati asjakohane. Ühelt poolt väärib rõhutamist, et puurkaev 3870 asub Viivikonna tektoonilisel rikkal eristudes sellega teistest põhjaveekogumi puurkaevudest. Samas selgus LIFE IP CleanEST projekti välitööde käigus, et puurkaev 3870 on küsitavas tehnilises seisundis. Kaevust võetud veeproov sisaldas muda ja savisegust peenliiva. Kõrval asuvasse samasse seirekaevude rühma kuuluvasse puurkaevu on loobitud prahti. Tuvastatud naftasaaduste ja 1-aluseliste fenoolide sisaldused puurkaevus 3870 võivad olla otsese vandalismi tagajärg (lokaalne ilming). Puurkaevu 3870 praegust seisundit ja ligipääsetavust arvesse võttes ei ole nimetatud puurkaev sobilik põhjavee keemilise koostise seireks. Usaldusväärsete tulemuste tagamiseks tuleks puurkaev puhastada, läbi viia geofüüsikalised uuringud tehnilise seisundi hindamiseks ning teha võimalikuks kõrvaliste isikute juurdepääs puurkaevule (puurkaevu suue lukustada, praegu avatud).

Naftasaadusi ja 1-aluselisi fenooli esineb põhjaveekogumis sporaadiliselt, kuid teadaoleva reostusallikate või juhtumitega neid siduda ei saa. Esile saab tõsta vaid Pannjärve karjääri ümbruskonna, kus on registreeritud mitmeid 1-aluseliste fenoolide ja naftasaaduste leide mitmest lähikonna puurkaevust. Võimalik, et tegemist võib olla seni teadmata jääkreostusega. Naftasaadusi võib Vasavere põhjaveekogumis seostada vaid inimtegevusega kuna teadaolevalt looduslikke allikaid piirkonnas ei levi, kuid läviväärtuse lähedased või seda mõningal määral ületavad 1-aluseliste fenoolide sisaldused võivad põhjaveekogumis olla looduslikud.



Joonis 9. Naftasaaduste leiud ja ajaline muutlikkus Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi põhjavees

Lisaks naftasaadustele leiti puurkaevudest 3279 ja 3870 ka PAH-e, mille summa (16 PAH-i summa) ületas kehtestatud läviväärtust 0,1 µg/l. Puurkaevudes 5077, 19390 ja 3367 esines samuti PAH-e, kuid märksa väiksemates kogustes. Leitud PAH-ide puhul jääb silma, et naftaleen, mis on kõige levinum PAH külgnevates, põlevkivitööstusest mõjutatud põhjaveekogumites, Vasavere kogumis puudub või on esindatud väga väikestes kogustes (0,005 µg/l; Joonis 10). Võimalik, et PAH-id sügavamale migreerudes absorbeeruvad ja/või lagunevad naftaleeniks ning viimase puudumine põhjavee analüüsis teiste PAH-ide seas viitab värskele, pindmisele PAH-ide sissekandele.

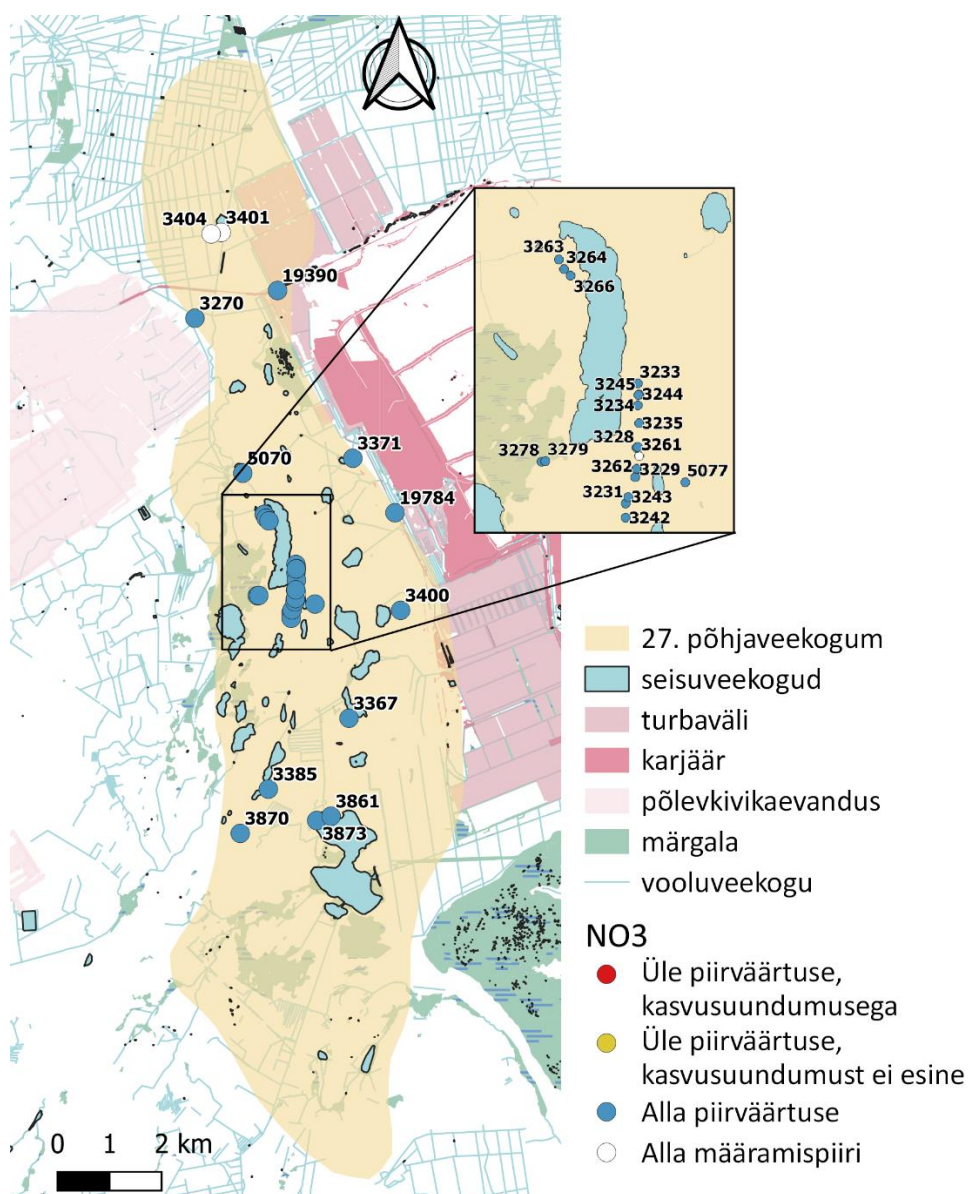


Joonis 10. PAH-ide levik ja jaotus põhjaveekogumites nr 27, 6 ja 7 võrdluses naftasaaduste levikuga, alus Joonis 9

5.2 Nitraat, ammoonium ja permanganaatne hapnikutarve

Vasavere põhjaveekogumis ei ole kehtestatud läviväärtusi käesolevas peatükis käsitletud parameetritele (NO_3^- , NH_4^+ ja PHT sisaldusele).

LIFE IP CleanEST projekti käigus teostatud analüüsid näitasid, et nitraatide kontsentratsioonid on kõigis 15 uuringusse kaasatud puurkaevus alla joogivee piirsisalduse. Ajaloolise andmestiku (Tabel 7, Joonis 11) analüüsile tuginedes võib samuti väita, et nitraatide sisaldused Vasavere põhjaveekogumis on madalad ning jäävad valdavalt alla 2 mg/l, mis on iseloomulik mittepõllumajanduslikule infiltratsioonialale.



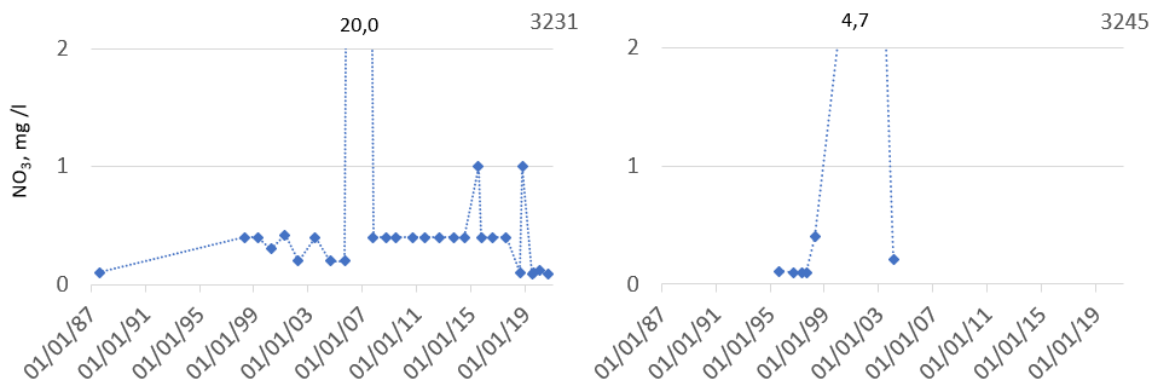
Joonis 11. NO_3^- levik 27. põhjaveekogumis

Tabel 7. Nitraat Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis

kat. nr	keskmine väärtus, mg/l	piirväärtus, mg/l	proovide arv	määrangu periood	p	trend
3228	0,24	50	7	1995–2003	0,830	-0,0067
3229	0,20	50	1	2004	-	-
3231	0,94	50	7	1995–2004	0,140	0,2476
3233	0,45	50	1	2004	-	-
3234	0,20	50	1	2004	-	-
3235	0,26	50	1	2004	-	-
3242	0,20	50	1	2004	-	-
3243	0,20	50	1	2004	-	-
3244	0,20	50	1	2004	-	-
3245*	0,35	50	28	1987–2020	0,380	0,0050
3261	< mp	50	1	2004	-	-
3262	0,20	50	1	2004	-	-
3263*	0,94	50	28	1980–2020	0,600	-0,0126
3264	0,34	50	8	1996–2006	0,006	0,0328
3266	0,58	50	8	1996–2006	0,500	-0,0499
3270	0,24	50	1	1971	-	-
3278	0,19	50	1	1995	-	-
3279	0,69	50	4	1995–2020	0,520	-0,0541
3367	0,79	50	1	2019	-	-
3371	1,03	50	1	2019	-	-
3385	2,60	50	2	2019–2020	-	-
3400	1,20	50	2	2019–2020	-	-
3401	< mp	50	4	2015–2018	-	-
3404	< mp	50	2	2019–2020	-	-
3861	0,09	50	1	2019	-	-
3870	0,15	50	2	2019–2020	-	-
3873*	0,52	50	25	1995–2020	0,540	0,0148
5070*	0,67	50	19	1989–2020	0,180	-0,0391
5071	1,10	50	1	1995	-	-
5077	0,12	50	1	2019	-	-
19390	1,05	50	1	2019	-	-
19784	0,52	50	1	2019	-	-
50862	0,28	50	3	2012–2020	0,140	-0,0332
50902	0,25	50	3	2011–2020	0,150	-0,0350

* põhjaveekogumi keemilise seisundi seirekaevud; < mp – väärtused alla labori määramispiiri; **4,35** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust ja esineb kasvusuundumus; **28,75** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust, kasvusuundumust ei esine; **0,94** – keskmine väärtus ei ületa läviväärtust/piirväärtust, aga esineb kasvusuundumus

Nelja puurkaevu (3231, 3245, 3264, 3873) puhul on täheldatav nitraatide sisalduse kasvusuundumus põhjavees, mis leiab aset väga madalatel kontsentratsioonidel ning jääb kaugemale potentsiaalsest kasvusuundumuse tagasipööramise punktist (75% saasteaine piir- või läviväärtusest, mis nitraadi puhul on 37,5 mg/l). Lisaks sellele iseloomustab nimetatud kasvusuundumusi asjaolu, et need ei ole statistiliselt olulised, kuna p-väärtuseks on statistilise olulisuse piirist (0,05) suurusjärgu võrra suuremad väärtused (Tabel 7) või põhinevad need suundumused vähestel andmetel (3231, 3246) või üksikutel teistest eristuvatel pika vaatlusrea väärtustel (3245, Joonis 12).



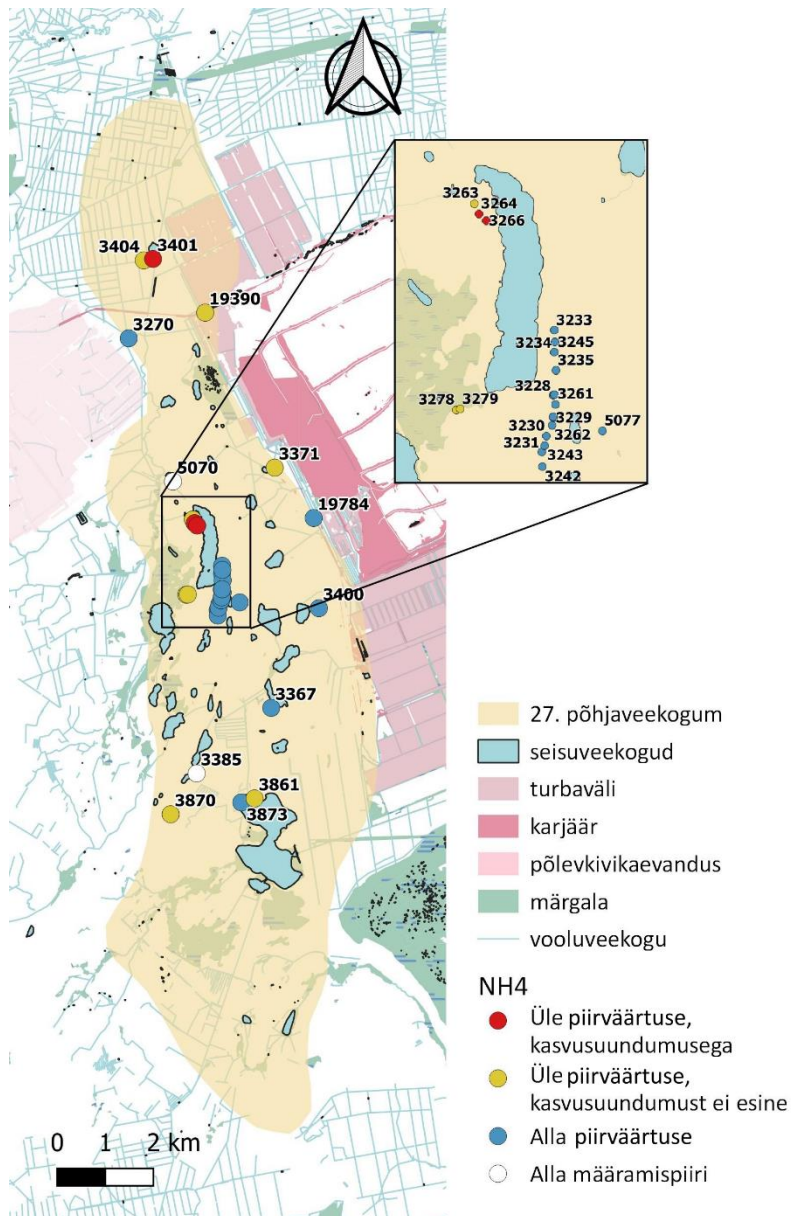
Joonis 12. Nitraatide sisalduse kasvusuundumust põhjustavate analüüsitulemuste näited

Ammooniumiooni puhul esineb joogivee piirsisaldust (0,5 mg/l) ületavaid väärtusi märksa enam (Tabel 8), kuid ka siin on mitmete puurkaevude puhul tegemist 1 kuni 2 analüüsitulemusega, mis ei võimalda laiemat üldistust teha. Käesoleva projekti käigus analüüsiti NH₄⁺ esinemist 15 puurkaevus ning sisaldusi vahemikus 0,92–1,85 mg/l tuvastati neist neljas (3371, 3861, 3870, 5070). Kogu olemasolevat analüütilist andmestikku (34 puurkaevu) hõlmavast Tabel 8 ja Joonis 13 on näha, et ammooniumiooni keskmised väärtused on piirväärtusest kõrgemad 12 puurkaevus. Nimetatutest üheksal juhul on tegemist joogiveele kehtestatud piirsisalduste ületamisega, kuid NH₄⁺ sisalduse kasvusuundumust ei esine.

Tabel 8. Ammoonium Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis

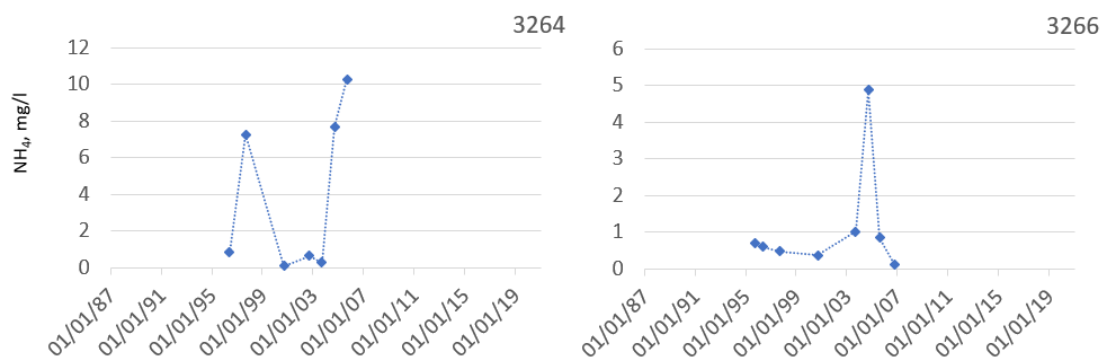
kat. nr	keskmine väärtus, mg/l	piirväärtus, mg/l	proovide arv	määrangu periood	p-väärtus	trend
3228	0,04	0,5	7	1995–2003	0,34	-0,0031
3229	0,08	0,5	1	2004	-	-
3230	0,08	0,5	1	2006	-	-
3231	0,05	0,5	7	1995–2004	0,43	-0,0029
3233	0,04	0,5	1	2004	-	-
3234	0,01	0,5	1	2004	-	-
3235	0,01	0,5	1	2004	-	-
3242	0,2	0,5	2	2003–2004	-	-
3243	0,04	0,5	1	2004	-	-
3245*	0,09	0,5	28	1987–2020	0,93	0,0002
3261	0,11	0,5	1	2004	-	-
3262	0,03	0,5	1	2004	-	-
3263*	1,92	0,5	28	1980–2020	0,28	-0,0603
3264	3,87	0,5	8	1996–2006	0,36	0,5844
3266	1,13	0,5	8	1995–2006	0,49	0,1016
3270	0,20	0,5	1	1971	-	-
3278	2,00	0,5	1	1995	-	-
3279	0,75	0,5	1	2019	0,51	-0,0833
3367	0,16	0,5	1	2019	-	-
3371	0,92	0,5	1	2019	-	-
3385	0,07	0,5	1	2014	-	-
3400	0,05	0,5	2	2019–2020	-	-
3401	2,95	0,5	5	1975–2018	0,007	0,0452
3404	1,11	0,5	2	2019–2020	-	-
3861	1,85	0,5	1	2019	-	-
3870	0,54	0,5	2	2019–2020	-	-
3873*	0,21	0,5	26	1995–2020	0,26	-0,0100
5070*	2,17	0,5	19	1989–2020	0,04	-0,0527
5071	0,03	0,5	1	1995	-	-
5077	0,17	0,5	1	2019	-	-
19390	0,77	0,5	1	2019	-	-
19784	0,27	0,5	1	2019	-	-
50862	0,09	0,5	3	2012–2020	0,85	-0,0010
50902	0,08	0,5	3	2011–2020	0,02	-0,0170

* põhjaveekogumi keemilise seisundi seirekaevud; < mp – väärtused alla labori määramispiiri; **4,35** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust ja esineb kasvusuundumus; **28,75** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust, kasvusuundumust ei esine; **0,94** – keskmine väärtus ei ületa läviväärtust/piirväärtust, aga esineb kasvusuundumus

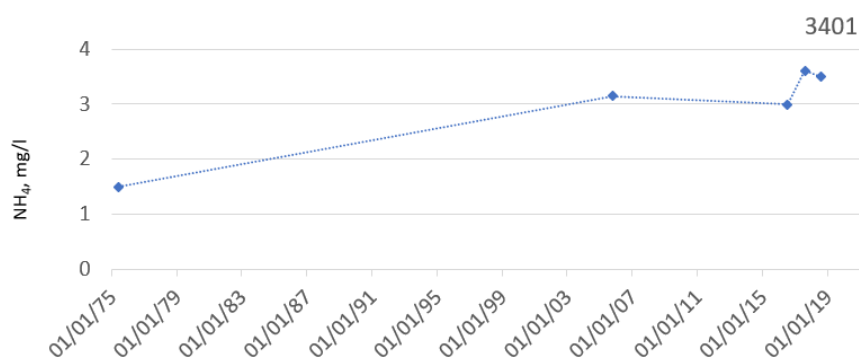


Joonis 13. NH_4^+ levik 27. põhjaveekogumis

Kolmes puurkaevus (3264, 3266, 3401) on tuvastatud 0,5 mg/l ületavaid NH_4^+ sisaldusi ning andmeridadele tuginedes ka saasteaine sisalduste kasvutrende. Ürgoru lääneserval Vasavere järve (Pannjärve liivakarjäär) vahetus läheduses kõrvuti asetsevate (Joonis 13) kaevude 3264 ja 3266 aegread (Joonis 14) hõlmavad ajavahemikku 1995–2006 (mõlemast puurkaevust 8 määrangut), viimase 15 aasta jooksul ei ole neis puurkaevudes NH_4^+ sisaldust analüüsitud. Tuvastatud kasvusuundumused ei ole statistiliselt olulised, sest p-väärtused on vastavalt 0,36 ja 0,49 (Tabel 8). Joonis 14 on näha, et puurkaevus 3266 põhjustab saasteaine kasvutrendi üks ekstreemne väärtus.

Joonis 14. Puurkaevude 3264 ja 3266 vee NH₄⁺ sisalduse ajaline muutlikkus

Põhjaveekogumi põhjaosas Vasavere oru serval paiknevast puurkaevust 3401 on ajavahemikul 1975–2018 NH₄⁺ sisaldust määratud 5 korral ning kõikidel juhtudel on tegemist piirsisaldust ületavate väärtustega (Joonis 15). Puurkaevu 3401 vahetus läheduses paikneb soine ala, mis suure tõenäosusega on puurkaevu vee keemilise koostise mõjuriks nii NH₄⁺ kui ka PHT sisalduse osas (Tabelid 8 ja 9).

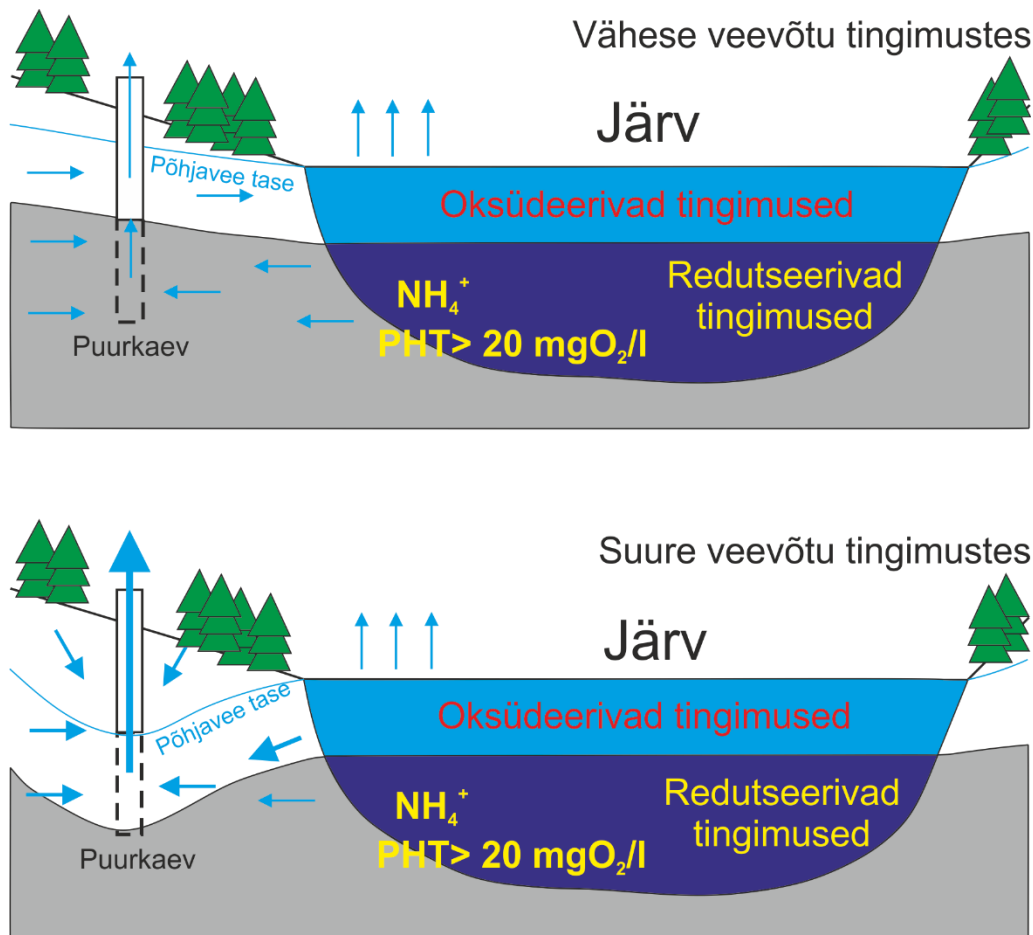
Joonis 15. Puurkaevu 3401 vee NH₄⁺ sisalduse ajaline muutlikkus

Puurkaev 3401 kuulub nende kolme Vasavere põhjaveekogumi kaevu hulka, millistest on näha NH₄⁺ sisalduse kasvutrend, kusjuures tegemist on ainsa puurkaevuga, kus kasvutrend on ka statistiliselt oluline ($p=0,007$), kuid valim ei ole just esinduslik ($n=5$). Puurkaevu 3401 vahetus läheduses asuvast puurkaevust 3404 on aastatel 2019–2020 kahel korral määratud mõneti madalamad (1,1 mg/l), kuid samuti piirväärtust ületavad NH₄⁺ sisaldused (Tabel 8).

Viimane põhjaveekogumite seisundi hindamine (Marandi jt, 2020) näitas, et aastakeskmised NH₄⁺ sisaldused põhjaveekogumis kui tervikus ületasid kehtestatud piirväärtust (0,5 mg/l) ning jälgitav oli saasteaine sisalduse tõusutrend. Kuivõrd lineaarne trendijoon ületas 75% põhjaveekogumile kehtestatud saasteaine piirväärtusest, hinnati põhjaveekogum halvas keemilises seisundis olevaks. Antud hinnang tugines 7 puurkaevu andmestikule, kusjuures neist neljas (3263, 3401, 3404, 5070) olid vaatlusperioodi (aastad 2014–2019) keskmised väärtused piirväärtusest kõrgemad. Ka käesolev uuring

kinnitas, et nimetatud kaevudes esinesid piirväärtust ületavad NH_4^+ sisaldused, kuid statistiliselt on kasvusuundumused üldiselt ebausaldusväärsed, v.a puurkaev 3401.

Töös käsitletud 34 puurkaevu andmestiku (Tabel 8, Joonis 13) põhjal on 21 kaevus ammooniumiooni keskmised väärtused piirväärtusest madalamad. See omakorda viitab asjaolule, et kõrged NH_4^+ sisaldused on põhjaveekogumis lokaalse iseloomuga ja seonduvad eelkõige pinnaveekogude lähedusega, kus paiknevad paraku ka mitmed põhjaveekogumi keemilise seisundi hinnangu aluseks olevad riikliku põhjaveeseire kaevud. Samas, järvede vahelises, suure veevõtuga Vasavere veehaarde puurkaevudes kõrgeid NH_4^+ sisaldusi ei esine, kuid sealsete puurkaevude vete isotoopkoostised viitasid olulisele aurumise mõjule (Tabel 2). Ilmselt pärineb veehaarde vesi valdavalt lähikonna järve(de) veesamba pindmisest kihist (Joonis 16). See selgitaks ka valdavalt veest kergemate naftasaaduste ja fenoolide esinemise Pannjärve naabruses asuvates puurkaevudes.

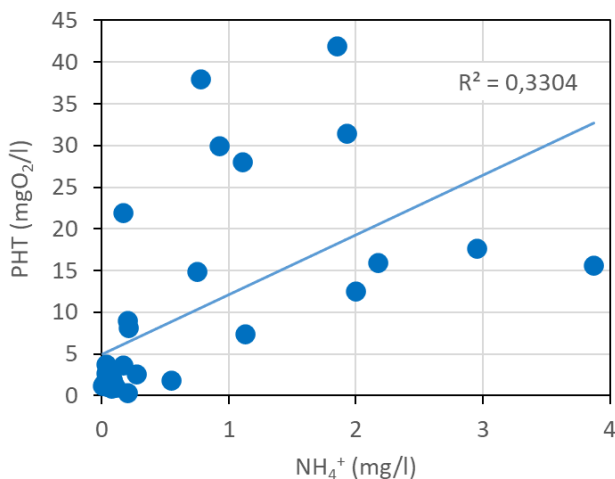


Joonis 16. Kontseptuaalne mudel NH_4^+ ja PHT sisalduste kujunemisest Vasavere põhjaveekogumis

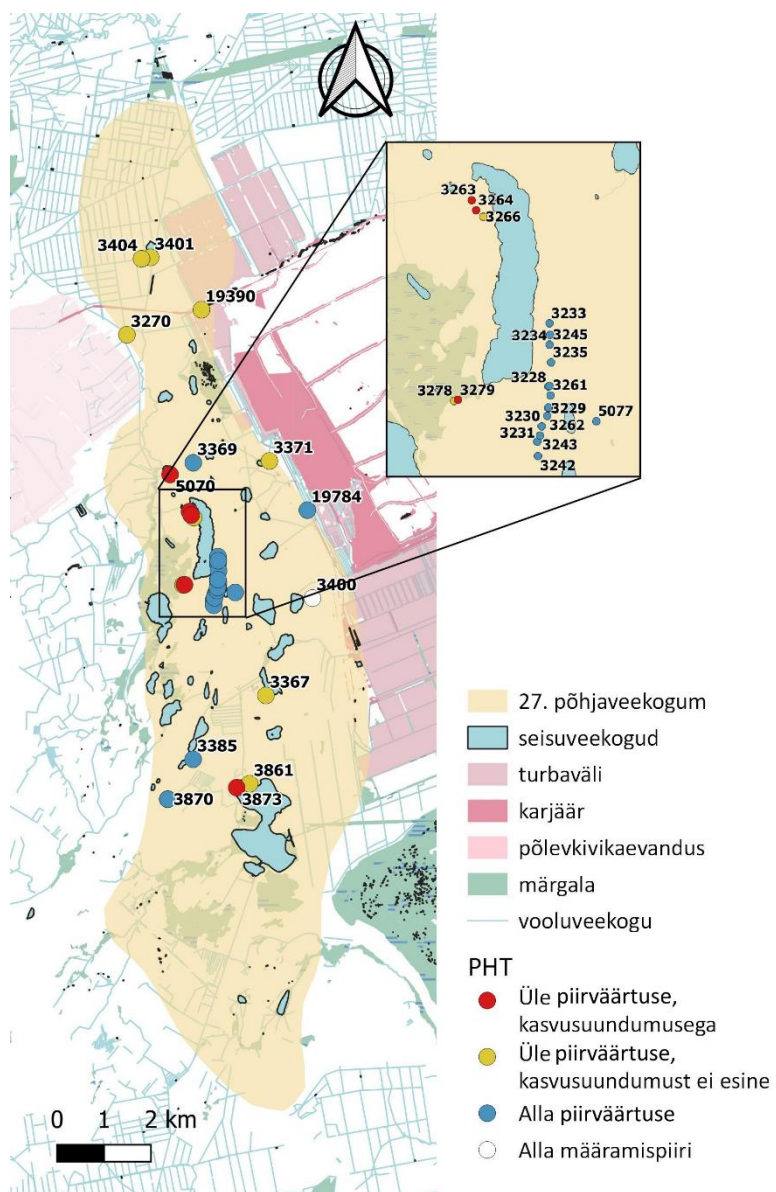
LIFE IP CleanEST projekti käigus määratud PHT väärtused varieerusid laiades piirides, olles kohati madalamad määramispiirist ($1 \text{ mgO}_2/\text{l}$) ning ulatudes $42 \text{ mgO}_2/\text{l}$ (puurkaevus 3861). Kogu olemasolev põhjaveekogumit iseloomustav andmestik (Tabel 9) viitab samuti PHT väärtuste suurele hajuvusele. Nii NH_4^+ kui ka PHT kõrged sisaldused vees viitavad värskel orgaanilise materjali olemasolule. Viimase põhjuseks võib olla inimtekkeline reostusallikas, aga ka näiteks orgaanikarikas pinnas (turbapinnas, liigniiske rohumaa). Sellest tulenevalt võib eeldada, et piirkonnas, kus põhjavesi on rikas ammoniumioonide sisalduse poolest, on kõrge ka PHT väärtus.

Väga üldise ülevaate saamise ja näitlikustamise eesmärgil korreleeriti omavahel Vasavere puurkaevude NH_4^+ ja PHT sisaldusi (Tabelites 8 ja 9 esitatud puurkaevupõhiseid keskmisi väärtusi; Joonis 17). Joonis viitab nõrgale positiivsele seosele nimetatud parameetrite vahel ($R^2=0,3$). Üksikmäärangute analoogne analüüs andis tulemusena veelgi väiksema korrelatsioonikordaja väärtuse ($R^2=0,1$). See omakorda viitab põhjaveekogumi piires valitsevate tingimuste muutlikkusele ning analüütiliste tulemuste tõlgendamise keerukusele.

Põhjavee PHT-d on puurkaevude lõikes määratud nii ajas kui ka ruumis ebaühtlaselt. Puurkaeve, kus PHT-d on analüüsitud rohkem kui kolm korda, on 35 puurkaevu hulgas 10 (Tabel 9, Joonis 18). Ka siin on, nagu eelpool käsitletud teiste saasteainete puhul, vaid üksikud (mitmetel juhtudel joogivee piirsisaldust ületavaid) PHT sisaldusi (3270, 3278, 3367, 3371, 3861, 19390). 21 puurkaevu puhul vastab vesi PHT osas joogiveele kehtestatud nõuetele.



Joonis 17. Vasavere põhjaveekogumi puurkaevude NH_4^+ ja PHT keskmiste sisalduste vaheline seos



Joonis 18. PHT levik 27. põhjaveekogumis

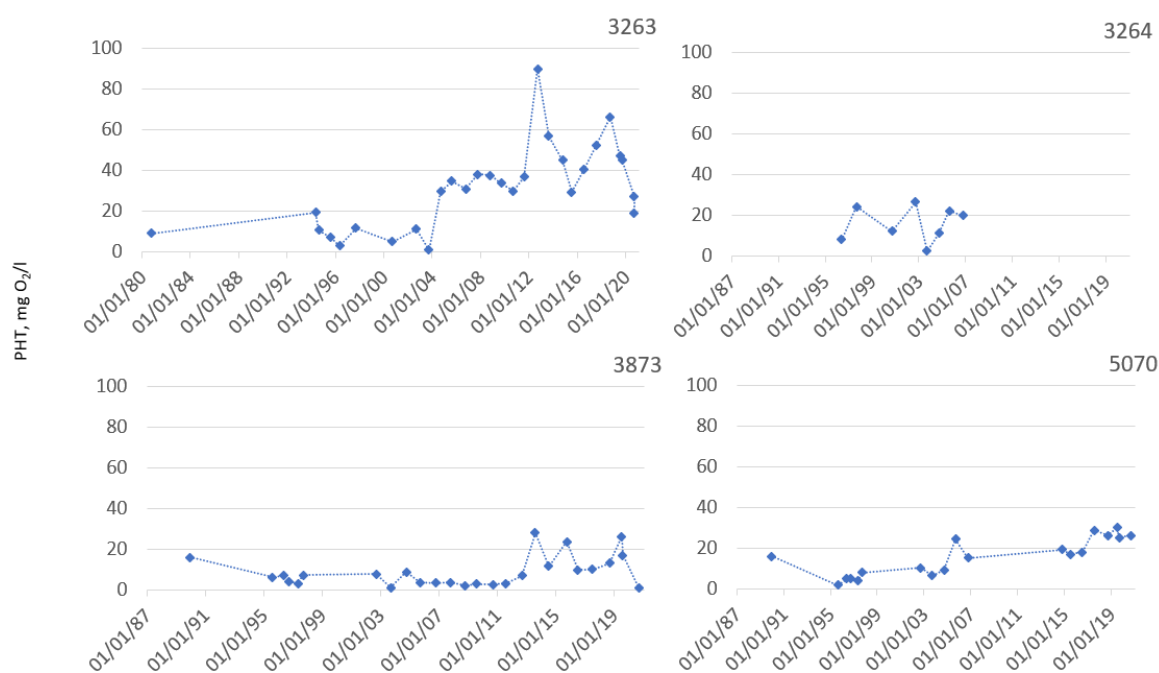
Tabel 9. PHT Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis

kat. nr	keskmine väärtus, mg O ₂ /l	piirväärtus, mg O ₂ /l	proovide arv	määrangu periood	p-väärtus	trend
3228	1,4	5	6	1995–2003	0,4100	-0,1387
3229	1,6	5	1	2004	0	0
3230	0,9	5	1	2006	0	0
3231	2,3	5	6	1995–2004	0,9900	0,0038
3233	1,1	5	1	2004	0	0
3234	1,4	5	1	2004	0	0
3235	1,2	5	1	2004	0	0
3242	0,3	5	1	2004	0	0
3243	1,3	5	1	2004	0	0
3245*	1,5	5	25	1987–2020	0,6400	-0,0094
3261	1,0	5	1	2004	0	0
3262	3,8	5	1	2004	0	0
3263*	31,5	5	28	1980–2020	0,0002	1,5206
3264	15,7	5	8	1996–2006	0,7900	0,2651
3266	7,4	5	8	1995–2006	0,0008	-1,1082
3270	9,0	5	1	1971	0	0
3278	12,5	5	1	1995	0	0
3279	14,9	5	4	1996–2020	0,0867	1,2171
3367	22,0	5	1	2019	0	0
3369	1,0	5	2	1968	0	0
3371	30,0	5	1	2019	0	0
3385	1,4	5	1	2014	0	0
3400	1,2	5	1	2019	0	0
3401	17,7	5	5	1975–2018	0,0180	-2,5937
3404	28,0	5	2	2019–2020	0	0
3861	42,0	5	1	2019	0	0
3870	1,9	5	2	2019–2020	0	0
3873*	8,2	5	25	1995–2020	0,0512	0,4232
5070*	16,0	5	19	1989–2020	0,0005	0,6777
5071	2,7	5	1	1995	0	0
5077	3,7	5	1	2019	0	0
19390	38,0	5	1	2019	0	0
19784	2,6	5	1	2019	0	0
50862	1,6	5	3	2012–2020	0,0380	-0,2053
50902	1,9	5	3	2011–2020	0,0206	-0,2932

* põhjaveekogumi keemilise seisundi seirekaevud; < mp – väärtused alla labori määramispiiri; **4,35** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust ja esineb kasvusuundumus; **28,75** – keskmine väärtus ületab läviväärtust/piirväärtust, kasvusuundumust ei esine; **0,94** – keskmine väärtus ei ületa läviväärtust/piirväärtust, aga esineb kasvusuundumus

PHT sisalduse kasvusuundumus on täheldatav viies puurkaevus (Tabel 9). Neist ühe (3279) suundumuse hinnang põhineb vaid 4 analüüsitulemusel. Nelja kaevu (3263, 3264, 3873, 5070) puhul eksisteerivad pikemad andmerekad, kuigi puurkaevu 3264 seire katkes juba 2007. aastal (Joonis 19).

Ülejäänud kolmes kaevus (3263, 3873, 5070) väljendub PHT sisalduse kasvutrend üsna selgelt, mida kinnitavad ka vastavad statistilise seose olulisust rõhutavad p-väärtused (0,0002; 0,05 ja 0,0005; Tabel 9). PHT sisalduse tõus on nimetatud puurkaevudes olnud intensiivsem just viimase kümnekonna aasta jooksul, kuigi kaevude 3263 ja 3873 värskemad analüüsitulemused viitavad PHT sisalduse langusele. Kõiki Joonis 19 kuvatud aegridu iseloomustavad piirväärtust mitmekordselt ületavad PHT sisaldused.

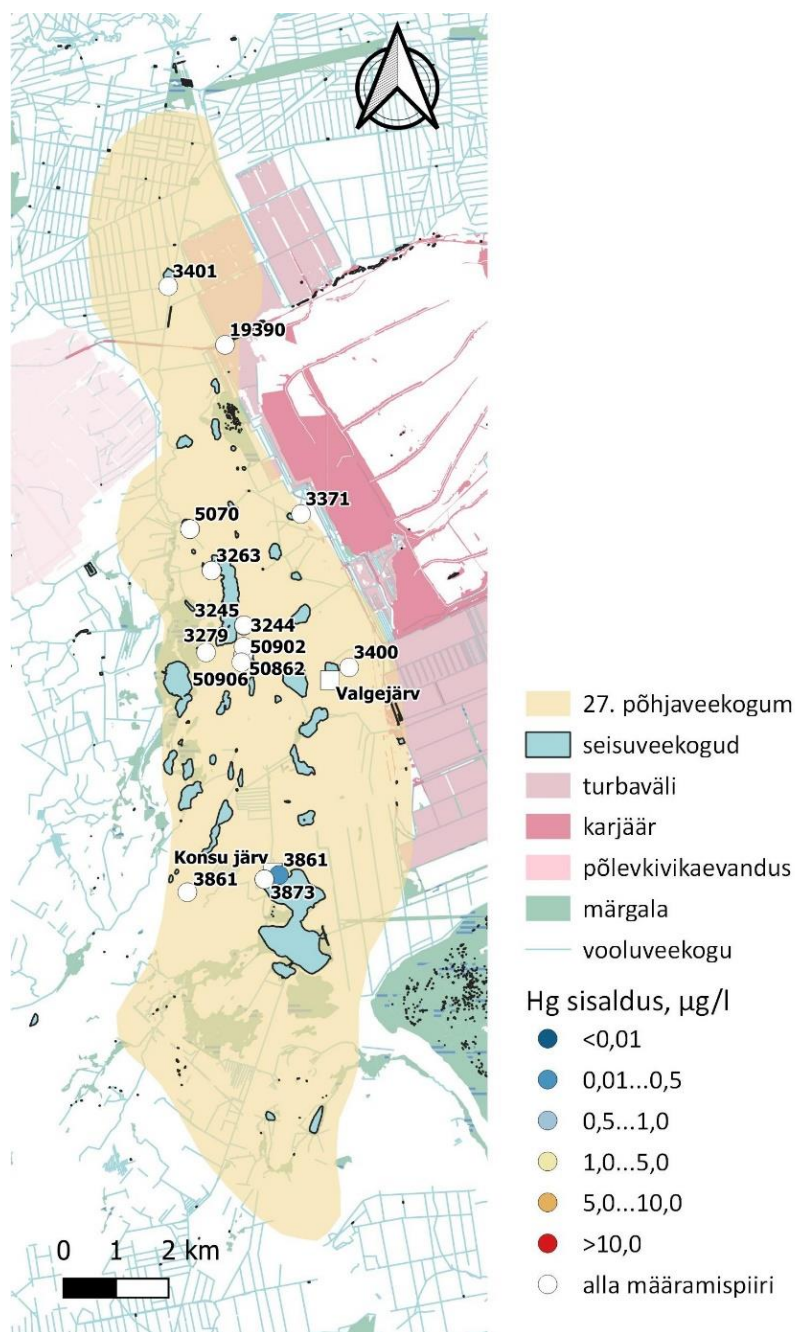


Eesti põhjaveekogumite seisundi hinnangu (Marandi jt, 2020) kohaselt põhjustasid Vasavere põhjaveekogumi halva seisundi Testi 1 põhjal just NH_4^+ ja PHT kõrgeenenud sisaldused ning nende sisalduste üldine kasvutrend. Hinnangu aluseks olevast seitsmest puurkaevust viies oli PHT kogu vaatlusperioodi (aastad 2014–2019) keskmine väärtus kõrgem kehtestatud piirväärtusest. Analoogselt NH_4^+ sisaldusele tõdeti, et jälgitav on põhjaveekogumi kui terviku aastakeskmiste PHT väärtuste tõusutrend. Saasteaine sisalduse lineaarne trendijoon ületas 75% põhjaveekogumile kehtestatud piirväärtusest, mistõttu hinnati põhjaveekogum nr 27 PHT väärtuste põhjal halvas keemilises seisundis olevaks. Kuivõrd käesoleva uuringu ning põhjavee keemilise seisundi hinnangu aluseks olevad analüütilised tulemused osaliselt kattuvad, kinnitavad mõlemad tööd Vasavere põhjaveekogumis esinevate kõrgete PHT väärtuste olemasolu. Samas võimaldab LIFE IP CleanEST projekti tihedam proovipunktide võrk ning puurkaevupõhine aegridade analüüs tuvastada probleemseid alasid (Joonis 18) ning näidata, et põhjaveekogumis esineb ka madala PHT väärtusega piirkondi (näit. Vasavere veehaare).

Seisundi hinnangu aruandes (Marandi jt, 2020) on tõdetud, et tuginedes Kurtna järvede ja põhjavee seoste kontseptuaalsele mudelile ning seiretulemustele, on tõendatud veevõtu negatiivne mõju põhjaveekogumist sõltuvatele Martiska järvele ja Kuradijärvele (Terasmaa jt, 2019). Seega võib suure tõenäosusega väita, et põhja- ja pinnavee vaheline veevahetus ning sellega kaasnev orgaanilise materjali sissekanne põhjavette võib olla üheks põhjaveekogumi vee NH_4 ja PHT sisalduste mõjutajaks.

5.3 Arseen, elavhõbe ja baarium

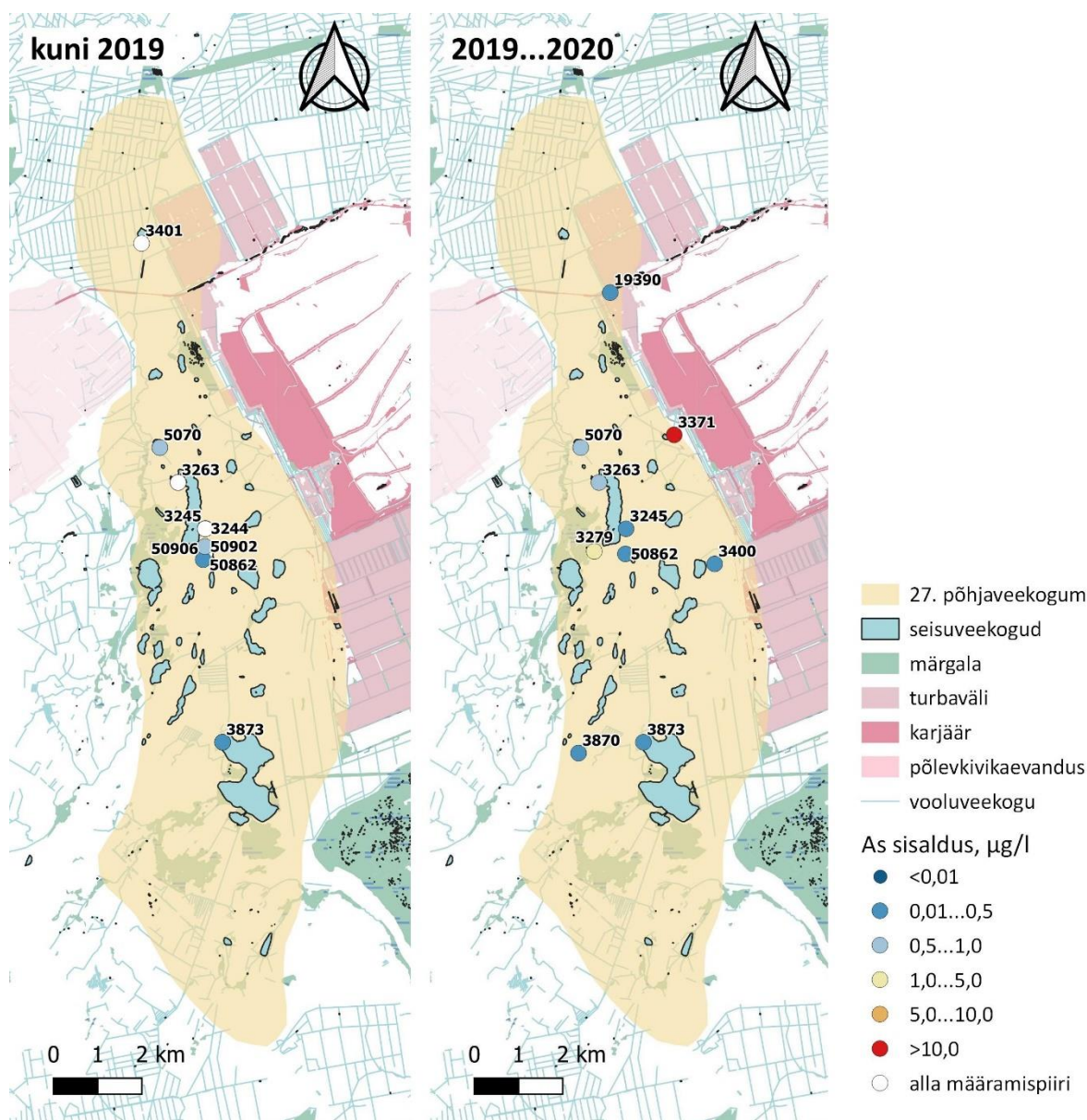
Arseeni, elavhõbeda ja baariumi sisaldustele Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis läviväärtusi kehtestatud ei ole. LIFE IP CleanEST projekti käigus teostatud analüüsides tuvastati elavhõbedat ühest puurkaevust (3861) ning selle väärtus ($0,17 \mu\text{g/l}$) jäi alla joogiveele kehtestatud piirsisalduse ($1 \mu\text{g/l}$; Joonis 20). Puurkaev 3861 asub Konsu järve kaldal, Konsu kanali suudmest 150 m kagus. Kanali kaudu on aastaid tehnogeenset vett järve juhitud, mille tulemusena on SO_4^{2-} sisaldused järves kasvanud $\approx 100 \text{ mg/l}$. Elavhõbeda allikaks võivad olla kanalisuudme tehnogeense mõjutusega setted, kust metüürelavhõbe on levinud põhjavette. Paraku pole autoritele teada ainsatki piirkonna järvesetete keemilist analüüsi. Varasemate elavhõbedat puudutava andmestiku koondamine näitab, et kõik ülejäänud (sh. LIFE projekti käigus) ajavahemikul 2000–2020 määratud elavhõbeda sisaldused on jäänud põhjavees allapoole labori määramispiiri (Tabel 10).



Joonis 20. Elavhõbeda levik 27. põhjaveekogumis

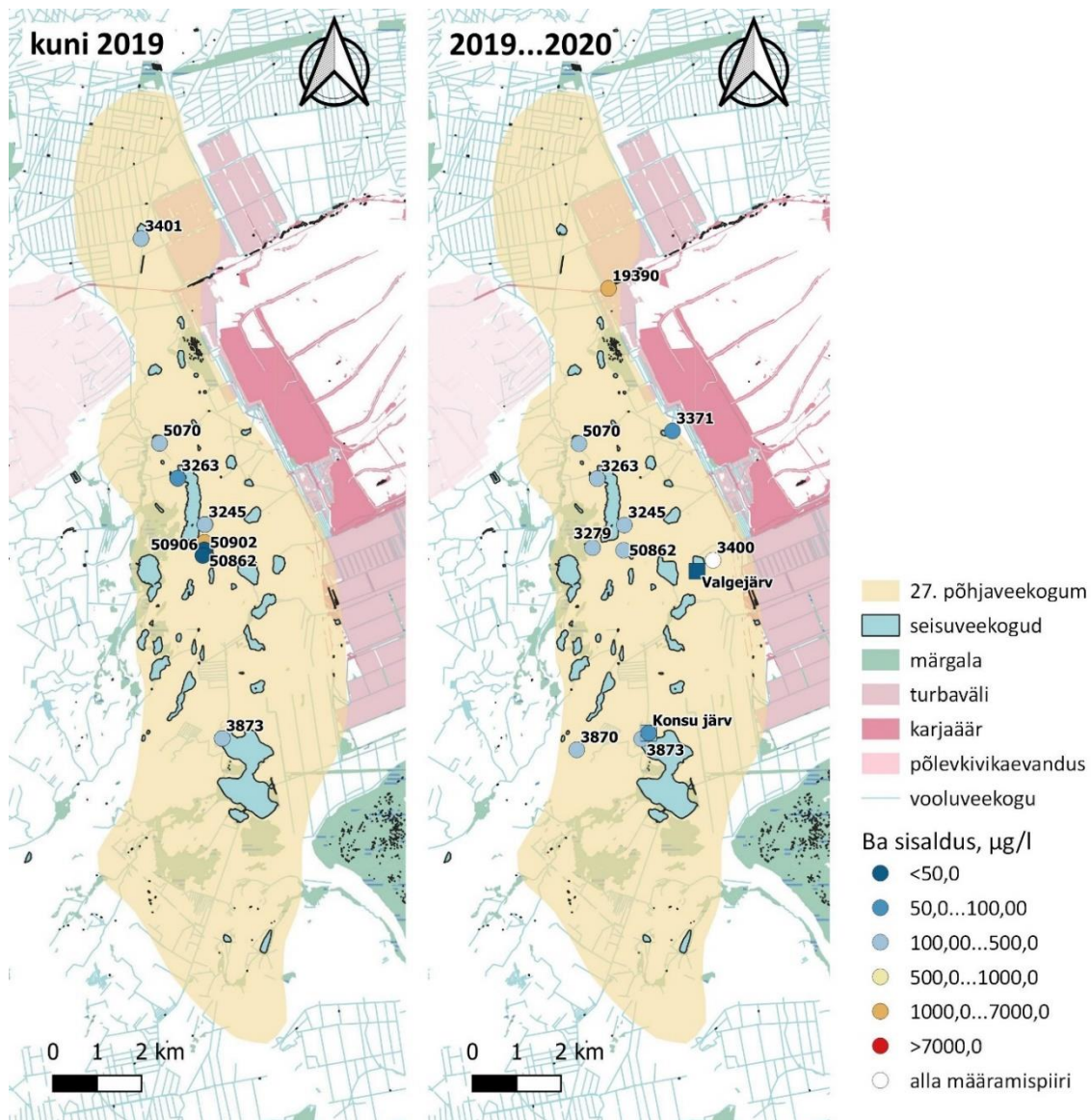
Käesoleva projekti tulemused täiendasid oluliselt andmestikku arseeni ja baariumi sisalduste osas (Tabel 10). Arseni sisaldusi tuvastati kõigist kümnest analüüsitud puurkaevust, kusjuures joogiveele kehtestatud piirsisaldusest (10 µg/l) kõrgem arseni kontsentratsioon (13 µg/l) esines vaid ühes puurkaevus (3371). Tegemist on kogu vaatlusperioodi suurima ja ainsa piirsisaldust ületava As sisaldusega. Puurkaevust 3279 tuvastati projekti käigus 4 µg/l arseeni (lisaks ka naftasaadusi ja PAH-e), ülejäänud puurkaevude määrangud jäävad alla 1 µg/l (Joonis 21, Tabel 10). Arseni levikupilti kajastavalt Joonis 21 on näha, et aastate võrdluses on andmestik As osas tihenened, kuid analüüsitud väärtused on nii 2019. aastale eelneval kui järgneval perioodil madalad. Ilmselt Vasavere

põhjaveekogumis leviv arseen pärineb valdavalt orgaanilise materjali lagunemisest ning sisaldusi $<1 \mu\text{g/l}$ võib pidada looduslikuks ja põhjaveekogumile iseloomulikuks. Ainsana eristub ülenormatiivse As-sisaldusega puurkaev 3371, mille veest on määratud ka anomaalselt kõrge sulfaatide sisaldus (450 mg/l). Samuti on vesi happeline ($\text{pH}=5$) ning lisaks arseenile sisaldab suuremas koguses rauda ($\text{Fe}_{\text{üld}}=8,7 \text{ mg/l}$) ja mangaani ($5,2 \text{ mg/l}$). Sellise keemilise koostisega vesi viitab kaevandustegevuse võimalikule mõjule (sulfiidide oksüdeerumisele). Veendumaks nimetatud mõjuri olemasolus tuleks kaevust 3371 võtta kordusproov (praegu ainult üksikanalüüs) ning tulemuste kordumisel selgitada välja vee päritolu. Võimalik, et tegemist on Sirgala karjääri veetõkkest väljaalgunud veega.



Joonis 21. Arseni levik 27. põhjaveekogumis mõõdetud väärtuste alusel enne 2019. aastat ja aastatel 2019–2020

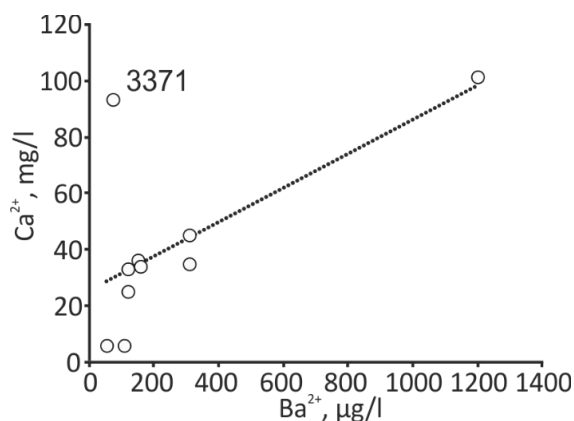
Baariumi sisaldusi on põhjaveekogumist määratud kolme uuritava metalli lõikes kõige enam. Kaheksal juhul on tegemist alla labori määramispiiri jäävate sisaldustega, 24 reaalse määrange põhjal (Tabel 10) varieeruvad Ba^{2+} kontsentratsioonid vahemikus 7–1530 $\mu\text{g/l}$. Samas on ka kõige kõrgemad sisaldused tunduvalt madalamad ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtusi kehtestava määruse (Ohtlike ainete..., 2019) kohasest baariumi piirarvust 7000 $\mu\text{g/l}$. Sellest tulenevalt on ka põhjaveekogumi baariumi sisalduse ajalist ja ruumilist levikut iseloomustavad kaardipildid (Joonis 22) üsna ühetaolised.



Joonis 22. Baariumi levik 27. põhjaveekogumis mõõdetud väärtuste alusel enne 2019. aastat ja aastatel 2019–2020

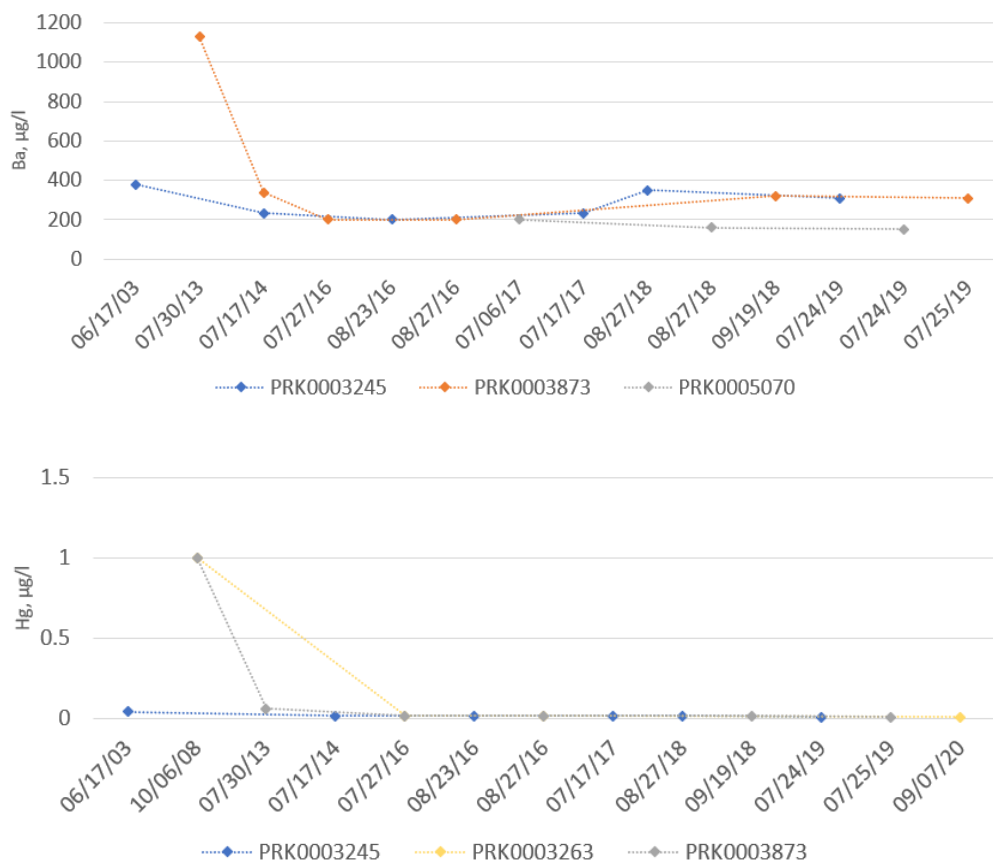
Baarium võib põhjaveekogumis pärineda lagunevast orgaanilisest materjalist (huumuskihis absorbeerunud Ba^{2+}) või karbonaatsest lahustumises, sest baarium on kaltsiumile keemiliselt sarnane element, mis ei tekita karbonaatsetes kristallstruktuurides olulisi häiringuid. Kaltsiidi (CaCO_3) lahustumisega võib kaasneda ka Ba^{2+} sisalduse kasv, mis võibki olla Ba^{2+} sisaldusi määravaks teguriks

Vasavere põhjaveekogumis (Joonis 23). Baariumi suhteliselt madal sisaldus puurkaevus 3371 tuleneb ilmselt SO_4^{2-} kõrgest sisaldusest põhjustatud barüüdi (BaSO_4) settimisest.



Joonis 23. Baarium-kaltsium suhe Vasavere põhjaveekogumis koos trendi joonega

Arseeni, elavhõbeda ja baariumi väheste määrangute ja madalate sisalduste tõttu ei ole põhjendatud nende saasteainete ajalise muutlikkuse põhjalik analüüs. Olemasolev andmestik näitab, et kasvusuundumusi nimetatud elementide sisalduste osas ei esine, pigem on jälgitavad langustrendid (Joonis 24).



Joonis 24. Vasavere põhjaveekogumi elavhõbeda ja baariumi sisalduste ajaline muutlikkus

Tabel 10. Arseeni, baariumi ja elavhõbeda analüüside tulemused

kat. nr	kuupäev	As	Ba	Hg
			µg/l	
3244	05.06.2000	< mp	470	< mp
3245*	17.06.2003	< mp	380	< mp
3245*	17.07.2014	< mp	233	< mp
3245*	23.08.2016	< mp	< mp	< mp
3245*	17.07.2017	< mp	233	< mp
3245*	27.08.2018	0,41	350	< mp
3245*	24.07.2019	0,24	310	< mp
3263*	06.10.2008	< mp		< mp
3263*	02.10.2014		< mp	
3263*	27.07.2016	< mp	< mp	< mp
3263*	27.08.2016	< mp	< mp	< mp
3263*	19.09.2018		92	
3263*	07.09.2020	0,72	120	< mp
3279	09.09.2020	4,00	110	< mp
3371	23.07.2019	13,00	73	< mp
3400	23.07.2019	0,069	54	< mp
3401	10.08.2017	< mp	200	< mp
3401	27.09.2018		380	
3861	25.07.2019			0,17
3870	25.07.2019	0,26	120	< mp
3873*	06.10.2008	< mp		< mp
3873*	30.07.2013	0,2	1130	< mp
3873*	17.07.2014		307	
3873*	27.07.2016	< mp	< mp	< mp
3873*	27.08.2016	< mp	< mp	< mp
3873*	19.09.2018	0,25	320	< mp
3873*	25.07.2019	0,26	310	< mp
5070*	14.07.2015	< mp		< mp
5070*	06.07.2017	0,65	< mp	< mp
5070*	27.08.2018		160	
5070*	24.07.2019	0,62	150	< mp
50862	06.01.2012	< mp	7	< mp
50862	24.07.2019	0,29	160	< mp
50902	11.12.2011	1,00	1530	< mp
50906	19.03.2012	0,30	32	< mp
19390	23.07.2019	0,43	1200	< mp

* põhjaveekogumi keemilise seisundi seirekaevud; 0,24 – antud uuringu käigus analüüsitud proovid

Rakendades peatükis 3.3. kirjeldatud metoodika (Müller jt, 2006) kohast andmete eeltötlust jäi taustatasemete arvutamiseks arseeni ja baariumi puhul 15 ning elavhõbeda puhul 16 analüüsitulemust. Neist omakorda kuus arseeni, kolm baariumi ja 15 elavhõbeda sisalduse määrangut olid alla labori määramispiiri, mistõttu kasutati antud juhtudel määramispiiri tähistava väärtuse poolitamist. Kõikide aja jooksul määratud näitajate põhjal arvutatud looduslik taustatase arseenile on Vasavere Kvaternaari põhjaveekogumis 2,88 µg/l, elavhõbedale 0,14 µg/l ja baariumile 243,45 µg/l. Arvutatud taustatasemed elavhõbeda ja arseeni puhul on tugevasti mõjutatud varasemate andmete kõrge labori määramispiirist ja üksikutest kõrgematest mõõteväärtustest.

5.4 Vasavere veehaarde põhjavee keemilise koostise muutuste prognoos suureneva veevõtu tingimustes

Keemiliste muutuste prognoosimisel lähtuti Terasmaa jt, (2019) esitatud vabapinnalise põhjavee veetasemete prognoosimudelitest. Prognoosimudelite referents aastaks oli valiti 2017, sest sel aastal ei esinenud ekstreemseid ilmastikunähtusi ning vastas kõige enam nõ normaalaastale. Aastal 2017 oli veevõtt Vasavere veehaardel umbes 5300 m³/ööp, mis on olnud viimastele aastatele tavapärane. Mudelis rakendati veehaarde summaarse veevõtuna 5500 m³/ööp. Referents aasta modelleeritud veetasemete kokkulangevus 2019 ja 2020 aastal mõõdetud veetasemetega oli hea (Joonis 25).

Vasavere veehaardel ei ole tekkinud klassikalist veetaseme alanduslehtrit, kuna veehaardest idas asuvad Sirgala ja Narva karjäärid on tekitanud veelgi suurema veetaseme alanduse kui veehaare. Sel põhjusel vähenevad maapinnalähedase veekihi veetasemed ida suunas (Joonis 2 ja Joonis 25). Samas, juhtivuskontrasti tõttu on põhjavee voolamine piki ürgorgu oluliselt suurem kui lääne-ida suunas (Terasmaa jt, 2019).

Vasavere veehaardele on eraldatud põhjaveevaru 8000 m³/ööp, kuid viimastel aastatel on veevõtt olnud pigem 5500–6000 m³/ööp (Terasmaa jt, 2019; KESE, 2021). Sellise tarbimistaseme juures on prognoositud veehaardel veetaseme alanemist kuni 0,3 m (Joonis 25). Samuti alaneks veetase Ahne ja Kuradijärve piirkonnas (Terasmaa jt, 2019), mis võib kajastuda järvede veetasemetes ja suurenenud vee läbivoolus. Viies veevõtu lubatud maksimaalse tasemeni (8000 m³/ööp) järgneks veehaardes veetaseme alanemine kuni 1,8 m ning maapinnalähedase põhjavee taseme alanemine ulatuks läänes Kurtna Suurjärveni ning lõunas Raudi kanalini (Joonis 26). Veevõtu suurenemisel 10000 m³/ööp, langeks veetase veehaardel kuni 3,5 m, kuid veealandus laieneks valdavalt põhja suunas, sest Raudi kanali, Suurjärve ja Narva karjääri veetõkke kaudu toimuks kompenseeriv põhjavee toide (Joonis 27). Küll suureneks veetaseme gradient, mis põhjustab põhjavee liikumise kiirenemise. Aruande

koostamise ajaks on olukord mõneti muutunud, kuna Estonia kaevandus on laienenud Vasavere põhjaveekogumi piirideni avaldades veehaardele märksa suuremat mõju kui tehtud prognoos modelleerimised eeldasid. Modelleeritud on ka olukord, kus arvesse on võetud Estonia kaevanduse maksimaalset ulatust veevõtul 5500 m³/ööp. Sel juhul veetasemed põhjaveekogumi läänepiiril ja keskosas võrdsustuksid ning veelgi enam hakkaks domineerima põhja- ja lõunasuunaline põhjavee vool (Joonis 28; Terasmaa jt, 2019). Projekti käigus läbiviidud põhjaveetasemete mõõtmised näitasid, et tegelikkuses on säilinud veetasemete lääne-idasuunaline gradient (Joonis 25).

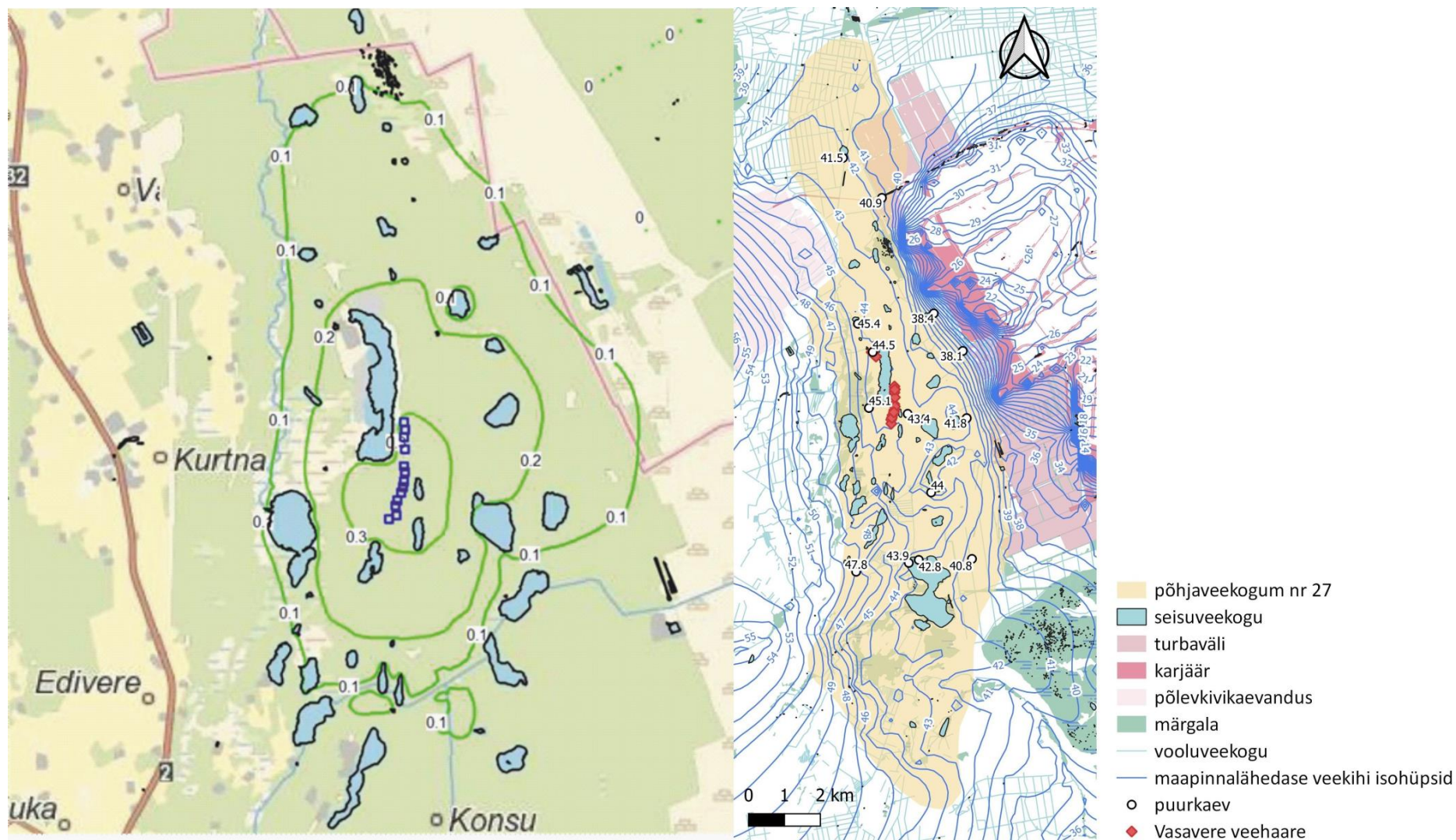
Veehaarde lähiümbruse ülemine veekiht toitub valdavalt hiljuti maapinda infiltreerunud sademetest, millele viitavad ka lähikonna järvede väga madalad mineraalsused. Kuna kohalik pinnas on keemiliselt üsna inertne (valdavalt vähe lahustuvad silikaatmineraalid), siis olulist mineraalsuse kasvu tänu veetaseme alanemisele ja paremale aeratsioonile veehaardes oodata ei ole. Seda näitas ka aastatel 1980–1990 Vasavere veehaardest veevõtu suurenemisega kaasnenud vee mineraalsuse tõus kuni 0,27 g/l, millega ei kaasnenud põhjavee üldise keemilise koostise muutust (Razgonjajev jt, 1995). Mineraalsuse kasv veehaardes võis siis toimuda sügavama ja vanema põhjavee peale voolu arvelt. Projekti käigus kogutud Vasavere veehaarde puurkaevude vee isotoopkoostised viitavad olulisele aurumise mõjule. Ilmselt pärineb nüüdseks enamik veehaarde veest Pannjärve karjäärast, mis on viimase 30 aastaga nihkunud veehaardele oluliselt lähemale.

Vasavere veehaaret ümbritsevate väikejärvede põhjakihtides domineerivad redutseerivad tingimused (Terasmaa jt, 2019) ning intensiivsem järvevee kandumine veehaardesse võiks põhjustada NH₄⁺ ja PHT väärtuste suurenemist. PHT kasvu trend on ka selgelt näha piirkonna seirekaevude vee keemilises andmestikus. Veetasemete langus järvedes avaks setted atmosfäärseks oksüdatsiooniks, mis vabastaks ka neis akumulunud toksiidid nagu arseen või elavhõbe. Arvestades järvede vee madalat mineraalsust ei tohiks settekihis akumulunud ja sealt vabanevate toksiinide hulk olla märkimisväärne.

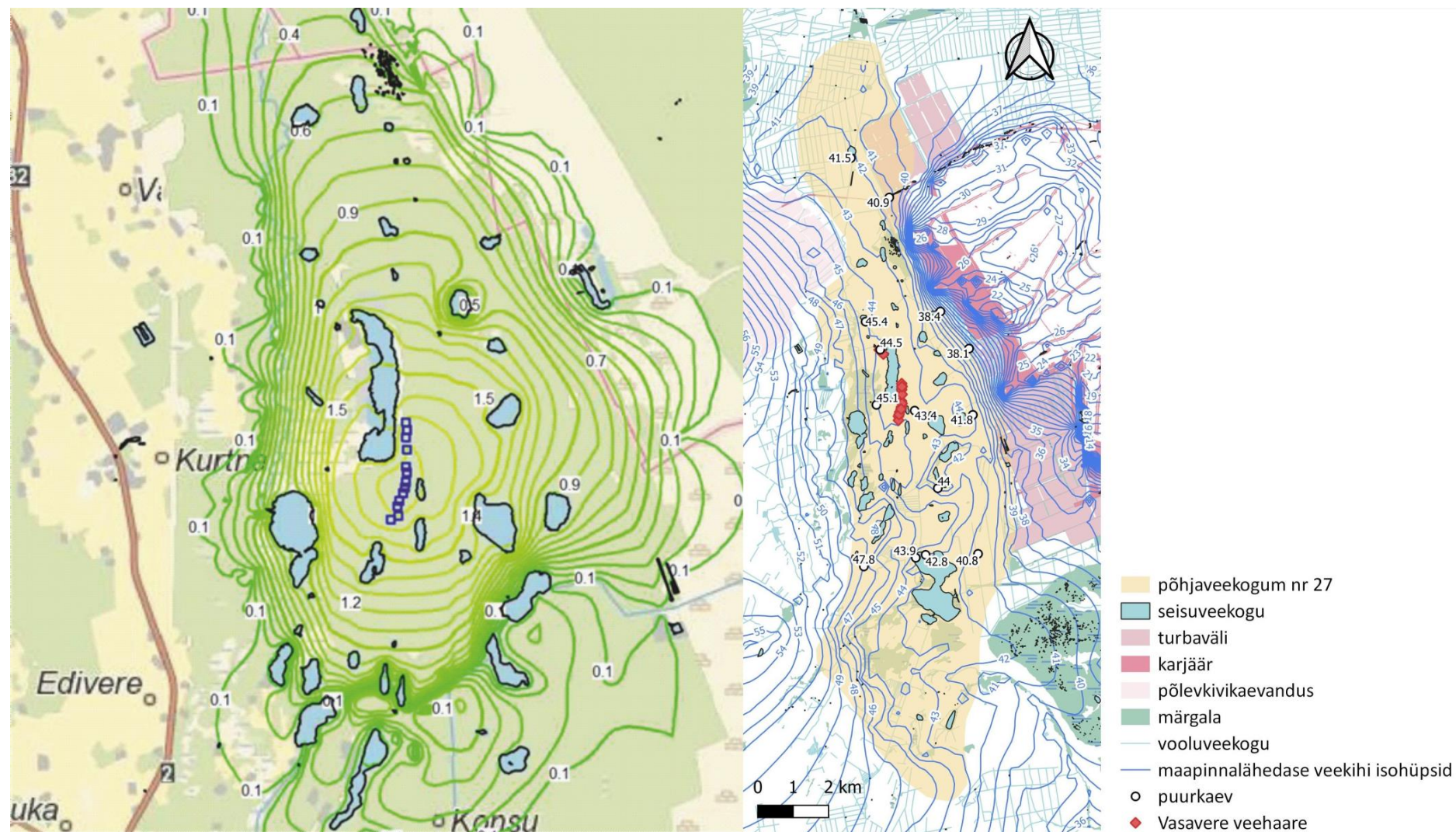
Suurim ohullikas veehaarde vee kvaliteedile on pigem Pannjärvest lähtuv reostus. Nii Pannjärve karjääri kontori territooriumi kui ka Vasavere veehaarde põhjapoolsetes seirekaevudes (vastavalt puurkaevud 3263 ja 3245) on korduvalt leitud orgaanilisi toksine nagu fenoolid ja naftasaaduseid (Joonis 8, Joonis 9), mis viitavad jääkreostusele. Veevõtu suurenemisega nende sissekande tõenäosus veehaardesse kasvab ning naftasaaduste või fenoolide ilmingud võivad hakata esinema ka veehaarde keskel paiknevates puurkaevudes. Kuna vee isotoopanalüüsid Vasavere veehaardest viitavad tugevale aurumise mõjule võib eeldada, et oluline osa veehaarde veest pärineb Pannjärve karjäärast. Igasugused hüdrooloogilised muutused Pannjärve karjääris võivad kajastuda nii veehaarde koguselises kui

keemilises seisundis. Pannjärve karjääri laienemisel või sulgemisel tuleks tingimata eelnevalt läbi viia analüüs tegevuse võimalikust mõjust Vasavere veehaardest ammutatava vee keemilisele seisundile.

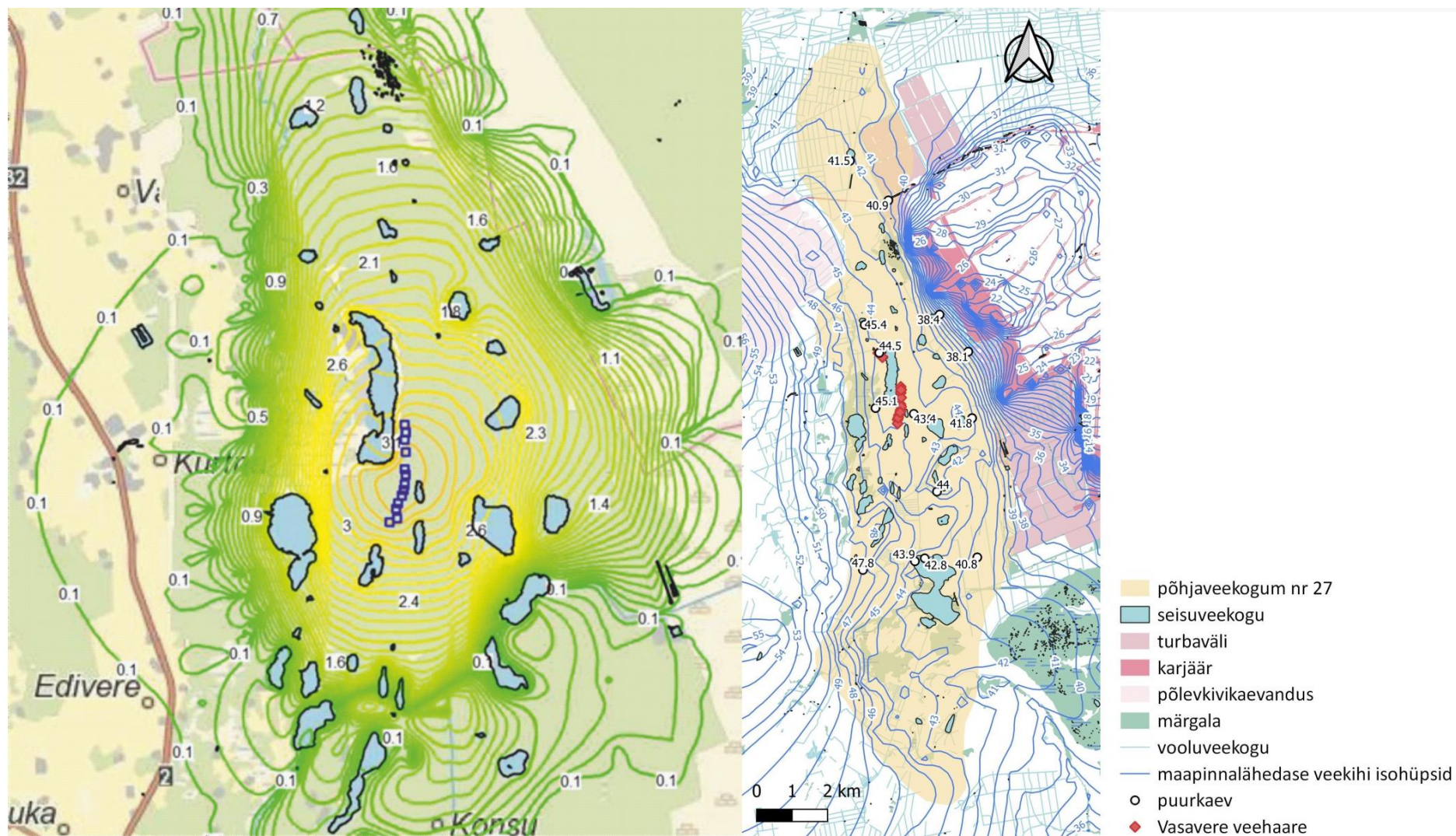
Vasavere veehaarde keemiline koostis võib hakata muutuma (eelkõige SO_4^{2-} kasv) kui veevõtt suureneb enam kui $6000 \text{ m}^3/\text{ööp}$ koosmõjus Estonia kaevanduse laienemisega ning toimub oluline ülemise põhjavee veetaseme alanemine põhjaveekogumi lääneosas. Põhjavee liikumine intensiivistuks kogumi põhja- ja lõunaosast, kus antropogeene mõju ja vete mineraalsus on märksa kõrgem kui veehaarde ümbruses. Raudi kanalist lähtuva kõrge SO_4^{2-} sisaldusega vee ($>300 \text{ mg/l}$; Terasmaa jt, 2014) ulatumine veehaarde lõunapoolsete puurkaevudeni on vähetõenäoline (Joonis 29). Samas ei saa kanali mõjuulatust ka reaalselt hinnata kuna sobivad puurkaevud puuduvad. Põhja poolt lähtuv keemiline signaal kajastuks samuti valdavalt SO_4^{2-} sisalduste tõusuna, kuid ilmselt see seguneks ja lahjenduks Pannjärve karjäärist lähtuva tehnogeense mõjuga. Kurtina Suurjärvest lähtuva keemilise signaali jõudmist veehaardeni võib pidada reaalseks, kuid Suurjärves fikseeritud SO_4^{2-} sisaldused ($<60 \text{ mg/l}$; Terasmaa jt, 2019) ei anna alust eeldada, et veehaardest võetava vee kvaliteedi vastavus joogivee nõuetele satuks ohtu.



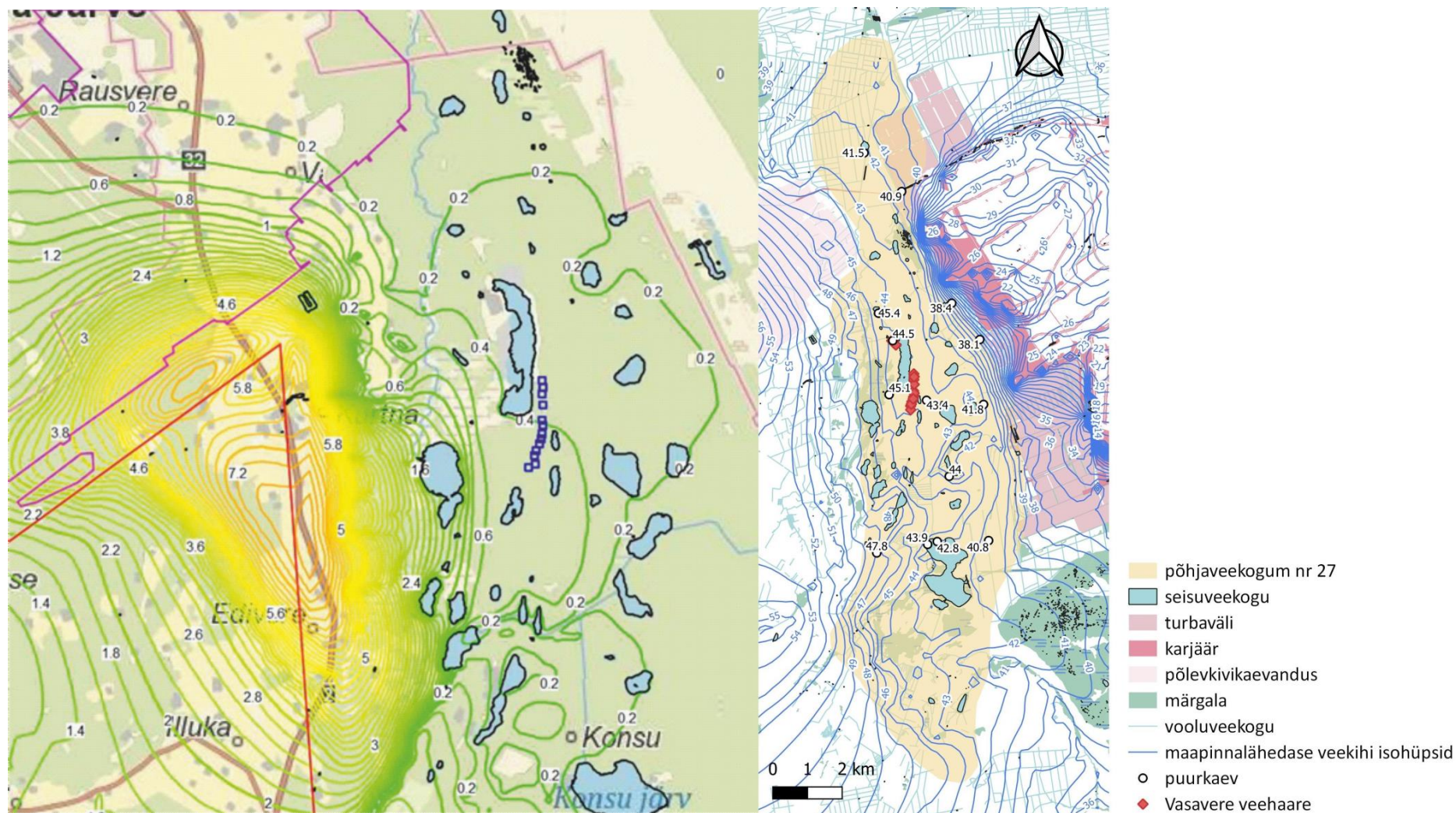
Joonis 25. Veetaseme alanemine Vasavere veehaarde pideval veevõtul 6000 m³/ööp (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal) (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).



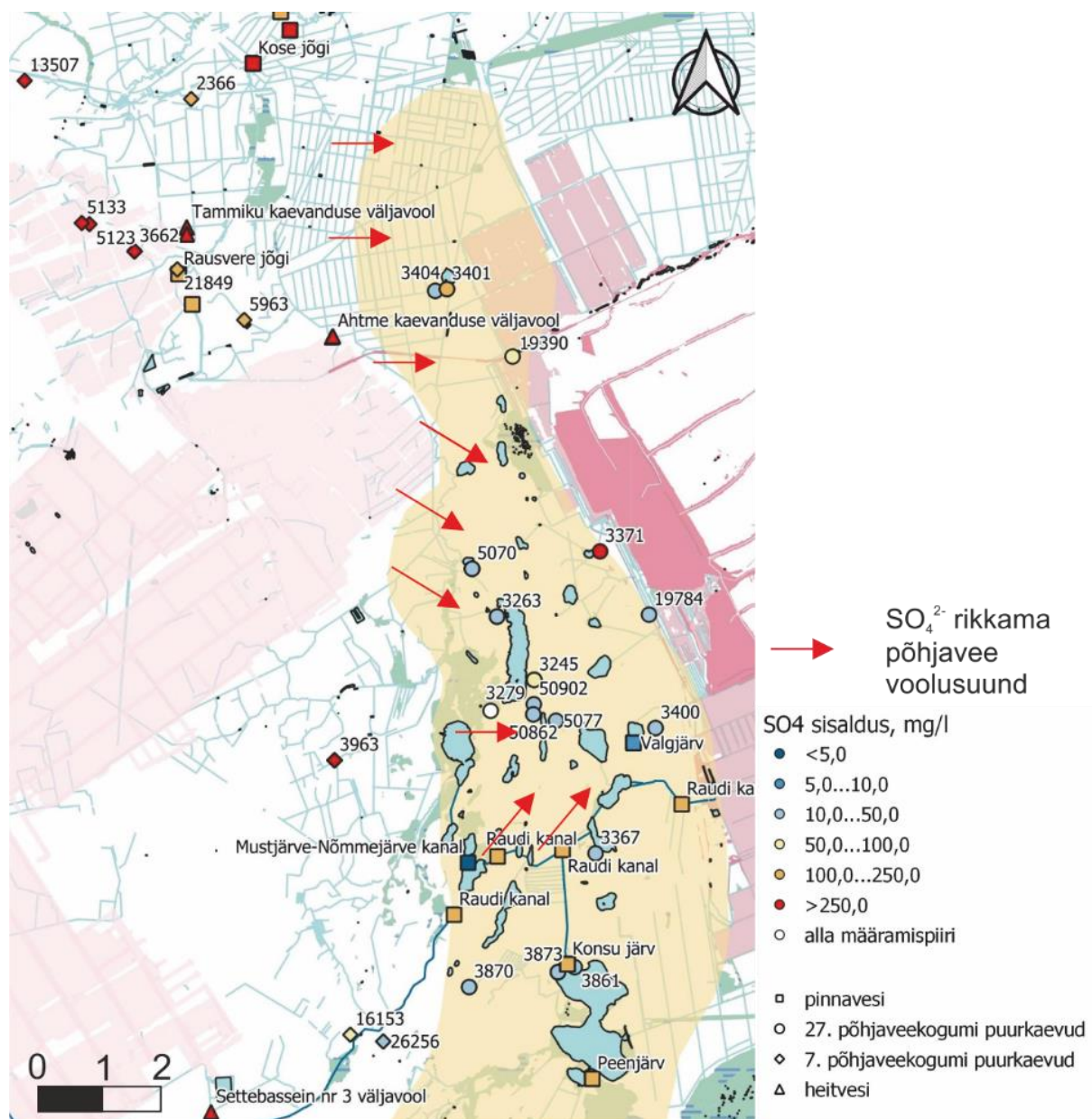
Joonis 26. Veetaseme alanemine Vasavere veehaarde pideval veevõtul 8000 m³/ööp (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal). Isohüpside vahe on 0,1 m (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).



Joonis 27. Veetaseme alanemine Vasavere veehaarde pideval veevõtul 10000 m³/ööp (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal). Isohüpside vahe on 0,1 m (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).



Joonis 28. Estonia kaevanduse laienemisel tekkiv veetaseme alandus Kvaternaari veekihi (vasakul) referentsaasta suhtes (paremal). Isohüpside vahe on 0,2 m. Punase joonega on tähistatud Estonia kaevanduse mäeeraldise piir (Terasmaa jt, 2019). Punktväärtused näitavad veetasemeid aastatel 2019 ja 2020 (paremal).



Joonis 29. Sulfaadi levik põhjaveekogumites 27, 6 ja 7.

6. Soovitused

Ajavahemikul 2009–2020 on 1-aluselisi fenoolide puurkaevust 3263 analüüsitud 13 korral ning saadud tulemused on üsna vastuolulised. Välivaatlused viitasid vajadusele põhjalikult kaaluda puurkaevu 3263 sobivust regulaarseks seirepunktiks, sest kaevu suue on maapinnaga praktiliselt tasa ning eksisteerib tõsine põhjavee reostusohu. Puurkaevu vee analüüsitulemused ei pruugi objektiivselt kajastada seirepunkti põhjavee looduslikku keemilist koostist. Puurkaevu kasutamisel seirekaevuna tuleks tõsta suue maapinnast vähemalt 30 cm kõrgemale (Nõuded salvkaevu..., 2017).

Käesoleva projekti raames tuvastati puurkaevus 3870 Vasavere põhjaveekogumi kõrgeim naftasaaduste sisaldus (1200 µg/l). Proovivõtu käigus selgus, et puurkaev on küsitavas tehnilises seisundis. Tuvastatud naftasaaduste, 1-aluseliste fenoolide ja PAH-ide sisalduste allikad ei ole teada. Soovitame võtta kordusproovi. Kui kasutada puurkaevu seireks, tuleks usaldusväärsete tulemuste tagamiseks kaev puhastada, läbi viia geofüüsikalised uuringud tehnilise seisundi hindamiseks ning puurkaevu päis tuleks sulgeda (lukustada).

Joogiveele kehtestatud piirsisaldusest kõrgem arseeni kontsentratsioon (13 µg/l) esines vaid puurkaevus (3371). Tegemist on kogu vaatlusperioodi suurima ja ainsa piirsisaldust ületava As sisaldusega. Puurkaevu veest on määratud kõrge sulfaatide sisaldus (450 mg/l), vesi on happeline (pH=5) ning lisaks arseenile sisaldab rauda ($Fe_{üld}=8,7$ mg/l) ja mangaani (5,2 mg/l). Sellise keemilise koostisega vesi on põhjaveekogumile ebatüüpiline ning viitab kaevandustegevuse võimalikule mõjule. Tegemist on üksikanalüüsiga ning veendumaks kaevandustegevuse mõjus tuleks kaevust 3371 võtta kordusproov ning tulemuste kordumisel selgitada välja võõrvee päritolu.

Soovitame täiustada põhjaveekogumi seirevõrku, et oleks võimalik hinnata Raudi kanali kvalitatiivset mõju põhjaveekogumi seisundile.

Looduslike taustatasemete objektiivsemaks arvutamiseks soovitame koguda täiendavalt proove, kuna praegused taustatasemed on arvutatud vähesel andmestiku põhjal, mis ei taga piisavat statistilist usaldusväärsust.

Kokkuvõte

Eestis teostatud põhjaveekogumite seisundi hinnangute kohaselt on Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi keemiline seisund halb, kuna täheldati ülenormatiivseid PHT, nitraatide ja ammoniumi väärtusi ja nende kasvusuundumusi ning on esinenud läviväärtusi ületavaid naftasaaduste ja ühealuseliste fenoolide sisaldusi. Sellest ajendatuna teostati LIFE IP CleanEST projekti raames uuring, mille käigus koondati Vasavere põhjaveekogumi olemasolev analüütiline andmestik ning võeti 15 puurkaevust täiendavad veeproovid põhjavee keemilise- ja isotoopkoostise määramiseks. Samuti koguti lisaandmeid, et hinnata baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisaldusi ja levikut Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis.

Käesoleva uuringu käigus koguti 1- ja 2-alusteliste fenoolide ja naftasaaduste määramiseks proove 15 puurkaevust. Fenooli leiti ühest puurkaevust nr 3870 (lihtfenooli 0,69 µg/l), mis jääb alla kehtestatud läviväärtust 1,0 µg/l. Naftasaadusi leiti puurkaevudes 3279 (75 µg/l) ja 3870 (1200 µg/l), mis ületavad põhjaveekogumile kehtestatud läviväärtust (20 µg/l). Kui summeerida kõikide määratud 16 PAH-i sisaldused, on puurkaevu 3279 puhul summaarseks sisalduseks läviväärtust ületav 0,15 µg/l ja puurkaevus 3870 on vastav summa 0,52 µg/l. Naftasaadusi ja 1-aluselisi fenooli esineb põhjaveekogumis sporaadiliselt ning läviväärtuse lähedased või seda mõningal määral ületavad 1-alusteliste fenoolide sisaldused võivad olla looduslikud. Naftasaadusi võib Vasavere põhjaveekogumis seostada vaid inimtegevusega ning esile võib tõsta Pannjärve karjääri ümbruskonna, kus on registreeritud mitmeid 1-alusteliste fenoolide ja naftasaaduste leide lähikonna puurkaevudes.

Elavhõbedat määrati käesoleva uuringu käigus 11 puurkaevust ja baariumit ning arseeni kümnest puurkaevust. Elavhõbedat tuvastati ühest puurkaevust (3861; 0,17 µg/l), mis jäi alla joogiveele kehtestatud piirsisalduse. Puurkaev 3861 asub Konsu järve kaldal, kus elavhõbeda allikaks võivad olla Konsu kanali suudme tehnogeensed setted. Varasemad ja LIFE projekti käigus kogutud elavhõbeda sisaldused jäävad põhjavees allapoole labori määramispiiri 0,005 µg/l ning võib eeldada, et sellest kõrgemad elavhõbeda sisaldused on põhjaveekogumile ebaloomulikud.

Arseeni sisaldusi tuvastati kõigist kümnest analüüsitud puurkaevust, kuid valdavalt jäid sisaldused alla 1 µg/l. Sellest madalamaid väärtuseid võibki pidada Vasavere põhjaveekogumile omaseks. Joogiveele kehtestatud piirsisaldusest (10 µg/l) kõrgem arseeni kontsentratsioon (13 µg/l) esines vaid puurkaevus (3371), mis asub põhjaveekogumi idaservas Sirgala karjääri lähikonnas.

Baariumi sisaldused varieerusid vahemikus 54–1200 µg/l, olles märkimisväärselt madalamad piirarvust 7000 µg/l. Käesoleva projekti käigus kogutud veeproovid näitavad, et valdavalt jäävad Ba^{2+} sisaldused alla 400 µg/l, mida võib pidada Vasavere põhjaveekogumile omaseks.

Arvutatud looduslik taustatase 1-alustelistele fenoolidele Vasavere Kvaternaari põhjaveekogumis on 0,7 µg/l, arseenile 2,88 µg/l, elavhõbedale 0,14 µg/l ja baariumile 243,45 µg/l.

LIFE IP CleanEST projekti käigus teostatud analüüsid näitasid, et nitraatide kontsentratsioonid on kõigis 15 uuringusse kaasatud puurkaevus alla 2,2 mg/l. Neljas puurkaevus (3231, 3245, 3264, 3873) tuvastatud kasvusuundumusi võib pidada statistiliselt mitte olulisteks.

Käesolevas töös tuvastati joogivee piirsisaldust ületavaid NH_4^+ sisaldusi (0,92–1,85 mg/l) neljas puurkaevus (3371, 3861, 3870, 5070). Piirväärtust ületavad kasvusuundumused esinesid 3 puurkaevus (3264, 3266, 3401), kuid statistiliselt on kasvusuundumused üldiselt ebausaldusväärsed, v.a puurkaev 3401. PHT väärtused varieeruvad laiades piirides, olles kohati madalamad määramispiirist (1 mgO₂/l). Joogiveele kehtestatud piirväärtust ületavaid määranguid on 8 ning need jäävad vahemikku 22–42 mgO₂/l. Kolmes kaevus (3263, 3873, 5070) väljendub PHT sisalduse kasvutrend üsna selgelt. Ammooniumi ja PHT kõrgemad väärtused on iseloomulikumat märgalade läheduses asuvatele puurkaevudele ning on seostatavad järvede hapnikuvaestest settekihtidest pärineva vee valgumisega puurkaevu. PHT kasvusuundumused võivad olla põhjustatud intensiivsemast järve vee valgumisest puurkaevudesse, suurenenud inimkoormusest järvedele või/ja globaalsest soojenemisest tulenevast kiirenenud aineriingest.

Põhjaveekogumi vesi on raua- ja mangaanirikas, kõrgeimad nimetatud elementide sisaldused ulatuvad vastavalt 26 (3263) ja 5,2 (3371) mg/l. Puurkaevus 3371 määراتi ka mitmekordselt läviväärtust ületav sulfaatide sisaldus (450 mg/l) ja kogumile mitteomane, väga madal pH=5. Happeline keskkond loob eeldused metallide mobiliseerimiseks, millele viitavad ka viimati nimetatud puurkaevu vees esinevad Fe_{üld} (8,7 mg/l), Mn (5,2 mg/l) ja As (13,0 µg/l) sisaldused.

Veevõtu suurenemisega Vasavere veehaardest ei kaasne olulisi keemilisi muutusi. Veehaarde keemilist seisundit ohustab eelkõige Pannjärve karjäärast lähtuv reostus, mille päritolu ja ulatus on ebaselged.

Kasutatud kirjandus

Abira, M.A., Van Bruggen, J.J.A., Denny, P., 2005. Potential of a tropical subsurfaceconstructed wetland to remove phenol from pre-treated pulp and papermillwastewater. *Water Sci. Technol.* 51, 173–176.

Adriano, D. C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg Tokyo, 553 p.

Alexander, M., 1995. How toxic are toxic-chemicals in soil. *Environ Sci Technol*, 29, 2713–2717.

Ałowicz, J., Duda, W., 2004. Chlorophenols and their derivatives in waters of the drainage of the Dzierżązna river. State and anthropogenic changes of the quality of waters in Poland, tom III, ed. Burchard J. Hydrological committee of Polish Geographical Society, University of Łódź, Łódź.

Amon, R.M.W., Rinehart, A.J., Duan, S., Louchouart, P., Prokushkin, A., Guggenberger, G., Bauch, D., Stedmon, C., Raymond, P.A., Holmes, R.M., McClelland, J.W., Peterson, B.J., Walker, S.A., Zhulidov, A.V., 2012. Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 94, 217–237.

Andresmaa, E., Sedman, P., Raia, T., Lääne, A. 2005. Proovivõtt reo- ja heitveest, sademeveest ning saastunud pinnasest. Tallinn, Keskkonnaministeerium, 97 lk.

Anku, W.W., Mamo, M.A., Govender, P.P., 2017. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. Edited by Marcos Soto-Hernández, Mariana Palma Tenango, Rosario García-Mateos. Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications. Intech.

Appel, H.M., 1993. Phenolics in ecological interactions: the importance of oxidation. *Journal of Geochemical Ecology* 19, 1521-1552.

Atkins, P., Jones, L., 2012. Keemia alused. Tartu Ülikooli Kirjastus Tartu, 1053..

Baker, M.D., Mayfield, C.I., 1980. Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 13, 411–424.

Ball, J. W., Nordstrom, D. K. 1991. WATEQ4F – User’s manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. USGS Open- File Report 90-129, 185 p.

Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F., Wildeman, T.R., 2002. Presence of organoarsenicals used in cotton production in agricultural water and soil of the southern United States. *The Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 7340–7344.

Benner, R., Kaiser, K., 2011. Biological and photochemical transformations of amino acids and lignin phenols in riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry* 102, 209–222.

Chen, Z., Kuschik, P., Reiche, N., Borsdorf, H., Kästner, M., Köser, H., 2012. Comparative evaluation of pilot scale horizontal subsurface-flow constructed wetlands and plant root mats for treating groundwater contaminated with benzene and MTBE. *J. Hazard. Mater.* 209–210, 510–515.

Dai, J., Mumper, R.J., 2010. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules* 15, 7313–7352.

Davidson, R.S., 1996. The photodegradation of some naturally occurring polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 33, 3–25.

De Vos W., Tarvainen T. (Chief Editors), Salminen R., Reeder S., De Vivo B., Demetriades A., Pirc S., Batista, M.J., Marsina K., Ottesen R.T., O'Connor P.J., Bidovec M., Lima A., Siewers U., Smith B., Taylor H., Shaw R., Salpeteur I., Gregorauskiene V., Halamic J., Slaninka I., Lax K., Gravesen P., Birke M., Breward N., Ander E.L., Jordan G., Duris M., Klein P., Locutura J., Bellan A., Pasieczna A., Lis J., Mazreku A., Gilucis A., Heitzmann P., Klaver G. & Petersell V. 2006. *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications.* Geological Survey of Finland, Espoo, 692 pp

Douglas, C.C., 1972. Gas Chromatographic Determination of Phenolic Compounds in Drug Preparations: Collaborative Study. *J Assoc Off Anal Chem* 55, 610-612.

Eesti Looduse Infosüsteem – Keskkonnaregister (EELIS; veebruar 2021)

Eisler, R., 1987. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Hazards to Fish, Wildlife, And Invertebrates: A Synoptic Review, U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85 (1.11); U.S. Fish and Wildlife Service: Ballston, VA, 1987.

Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P., Ewald, G., 2004. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* 54, 707–715.

EPA 1979. Water - Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Erg, K., Tamm, I., 2018. Eesti riikliku keskkonnaseire põhjaveekogumite seire 2017. a aastaruanne. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ, Tallinn.

Fenner, N., Freeman, C., Reynolds, B., 2005a. Hydrological effects on the diversity of phenolic degrading bacteria in a peatland: Implications for carbon cycling. *Soil Biol. Biochem.* 37, 1277–1287.

Fenner, N., Freeman, C., Reynolds, B., 2005b. Observations of a seasonally shifting thermal optimum in peatland carbon-cycling processes; implications for the global carbon cycle and soil enzyme methodologies. *Soil Biology and Biochemistry* 37, 1814–1821.

Fetter, C.W., Boving, T., Kremer, D., 2017. Contaminant Hydrogeology. Waveland Press, Long Grove, Illinois. 647.

Franchi, O., Rosenkranz, F., Chamy R., 2018. Key microbial populations involved in anaerobic degradation of phenol and p-cresol using different inocula. *Electronic Journal of Biotechnology* 35, 33–38.

Freeman, C., Liska, G., Ostle, N., Lock, M., Reynolds, B., Hudson, J., 1996. Microbial activity and enzymic decomposition processes following peatland water table drawdown. *Plant and Soil* 180, 121–127.

Freeman, C., Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 2001, 412, 785–785.

Freeman, C., Ostle, N., Fenner, N., Kang, H., 2004. A regulatory role for phenol oxidase during decomposition in peatlands. *Soil Biology and Biochemistry* 36, 1663–1667.

Gallard, H., von Gunten, U., 2002. Chlorination of natural organic matter: Kinetics of chlorination and of THM formation. *Water Res.* 36, 65–74.

Grinspan, D., Biagini, R. 1985. Chronic endemic regional hydroarsenicism. The manifestations of arsenic poisoning caused by drinking water. *Medicina cutanea Ibero-Latino-Americana*, 13:85–109

Han, D.M., Tong, X.X., Jin, M.G., Hepburn, E., Tong, C.S., Song, X.F., 2013. Evaluation of organic contamination in urban groundwater surrounding a municipal landfill, Zhoukou. *China Environ Monit Assess* 185, 3413–3444.

Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1–15.

Harvey, R.G., 1998. Environmental chemistry of PAHs. In: Neilson AH (ed) *The handbook of environmental chemistry: PAHs and related compounds*. Springer, New York, 1–54.

Hem, J. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 2254, 263 p.

Hindmarsh, J.T., McCurdy, R.F. 1986. Clinical and environmental aspects of arsenic toxicity. *CRC Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 23:315–347.

IARC International Agency for Research on Cancer, 1983. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data. *IARC Monogr. Eval. Carcinog Risk Chem. Hum.* 32, 1–453. PMID: 6586639.

IARC International Agency for Research on Cancer, 1985. Polynuclear aromatic compounds, Part 4, bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. *IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum.* 35, 1–247. PMID: 2991123.

IARC International Agency for Research on Cancer, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *Monogr Eval Carcinog Risk Hum.* 92, 1–853. PMID: 21141735, PMID: 18756632.

IARC, 2012. International Agency for Research on Cancer. Chemical Agents and Related Occupations – Volume 100 F – A Review of Human Carcinogens. In: International Agency for Research on Cancer (IARC). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 100F.

Iital, A., Klõga, M., Pihlak, M., Pachel, K., Zahharov, A., Loigu, E. 2014. Nitrogen content and trends in agricultural catchments in Estonia. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 198, 44–53.

Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kusch, P., Richnow, H.H., 2009. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74, 349–362.

Jablonska, B., 2012. Sorption of phenol on rock components occurring in mine drainage water sediments. *Int. J. Miner. Process.* 104–105, 71–79.

Jedrychowski, W.A., Perera, F.P., Camann, D., Spengler, J., Butscher, M., Mroz, E., Majewska, R., Flak, E., Jacek, R., Sowa, A., 2015. Prenatal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and cognitive dysfunction in children. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 3631–3639.

Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid. Sotsiaalministri määrus nr 61. RT I, 26.09.2019, 2.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. Boca Raton. 365 p.

Kadlec, R., Reddy, R., 2000. Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environ. Res.* 73, 543–555.

Karvonen T., Taskinen, A. 1992. Salaojitus, säätösalaojitus ja ravinteiden huuhtoutuminen. Säätösalaojitus. Koekentien perustaminen. Salaojituksen tutkimusyhdistys ry:n tiedote. N:o 16. Helsinki: 22-40.

Keskkonnaministri 04.09.2019 määrus nr 39 „Ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtused“

Keskkonnaministri 17.07.2015 määrus nr 43 „Nõuded salvkaevu konstruktsiooni, puurkaevu või -augu ehitusprojekti ja konstruktsiooni ning lammutamise ja ümberehitamise ehitusprojekti kohta, puurkaevu või -augu projekteerimise, rajamise, kasutusele võtmise, ümberehitamise, lammutamise ja konserveerimise korra ning puurkaevu või -augu asukoha kooskõlastamise, ehitusloa ja kasutusloa taotluste, ehitus- või kasutusteatise, puurimispäeviku, salvkaevu ehitus- või kasutusteatise, puurkaevu või -augu ja salvkaevu andmete keskkonnaregistrisse kandmiseks esitamise ning puurkaevu või -augu ja salvkaevu lammutamise teatise vormid“

Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48 “Põhjaveekogumite nimekiri ja nende eristamise kord, seisundiklassid ja nende määramise kord, seisundiklassidele vastavad keemilise seisundi määramiseks kasutatavate kvaliteedinäitajate väärtused ja koguselise seisundi määramiseks kasutatavate näitajate tingimused, põhjavett ohustavate saasteainete nimekiri, nende sisalduse läviväärtused põhjaveekogumite kaupa ja kvaliteedi piirväärtused põhjavees ning taustataseme määramise põhimõtted”

Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteem (KESE; veebruar 2021)
<https://kese.envir.ee/kese/welcome.action>

King, M.W.G., Barker, J.F., Devlin, J.F., Butler, B.J., 1999. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume: 2. Mass balance and biodegradation indicators. *J. Contam. Hydrol.* 39, 281–307.

Klein, V., Kivisilla, J., Koppelmaa, H. 1983. Aruanne mineraal-petroloogilistest uurimustest Põhja-Eesti metamorfsetes kompleksides, alamproterosoikum. Aruanne nr 3982. EGK fond. Keila, 204 lk.

Kohv, N., Link, A., Mandel, E., Oravas, M. 2014. Eestis välisõhku eraldunud saasteainete heitkogused aastail 1990-2012. Eesti Keskkond. Keskkonnaagentuur. Tallinn.

Kulkarni, S.J., Kaware, D.J.P., 2013. Review on research for removal of phenol from wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications* 3, 1–4.

Kunesh, C.J., 1978. Barium. In: Grayson, M. & Eckroth, D. (eds.) *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol. 3, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, 457-463.

Kurata, Y., Ono, Y., Ono, Y., 2008. Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 10, 144– 152.

Kõrgmaa, V., Usin, E., Leisk, Ü., Laht, M., Värk, V., Otsmaa, S., Pachel, K., Jaaku, J., Kriipsalu, M., Pehme, K., Tamm, I., Albrecht, L., Lukk, M., Liepkalns, L., Marandi, A., Pärn, J., Raidla, V., Vooro, K., 2020. Hajaasustuspiirkondade joogivee kvaliteedi ja -süsteemide uuring. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ, Tallinn. 104.

Kärblane, H., Kevvai, L. 1995. Raskmetallide sisaldus Eestis enamkasutatavates väetistes ja nende osa mulla raskmetallidega saastamisel. *Agraarteadus*, 4, lk. 393-403.

Ludzack, F.J., Ettinger, M.B., 1960. Chemical Structures Resistant to Aerobic Biochemical Stabilization. *Journal (Water Pollution Control Federation)* 32, 1173-1200.

Mahugo - Santana, C., Sosa - Ferrera, Z., Torres - Padrón, M.E., Santana - Rodríguez J.J., 2010. Analytical methodologies for the determination of nitroimidazole residues in biological and environmental liquid samples: a review. *Analytica Chimica Acta* 665, 113–122.

Malik, A., Gleixner, G., 2013. Importance of microbial soil organic matter processing in dissolved organic carbon production. *FEMS Microbiol Ecol.* 86, 139–148.

- Manahan, S.E., 2000. Environmental Chemistry (seventh ed), Lewis Publisher, New York, 876.
- Marandi, A., Karro, E., Osjamets, M., Polikarpus, M., Hunt, M., 2020. Eesti põhjaveekogumite seisund perioodil 2014-2019. EGF 9416. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.
- Marandi, A., Osjamets, M., Polikarpus, M., Pärn, J., Raidla, V., Tarros, S., Vallner, L., 2019. Põhjaveekogumite piiride kirjeldamine, koormusallikate hindamine ja hüdrogeoloogiliste kontseptuaalsete mudelite koostamine. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.
- McBride, M. B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. New York, Oxford University Press, 416 p.
- Meckenstock, R.U., Safinowski, M., Griebler, C., 2004. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. FEMS Microbiology Ecology 49, 27–36.
- Metsur, M., Kupits, K., Tamm, I. 2016. Jääkreostusobjektide inventariseerimine 2014–2015. Purtse, Erra ja Kohtla jões jääkreostuse likvideerimise eelprojektiga kavandatud tegevuste keskkonnamõju hindamise aruanne. AS Maves, Tallinn. 95 lk.
- Michałowicz, J., Duda, W., 2006. Phenols – Sources and Toxicity. Polish J. of Environ. Stud. 16, 347-362.
- Mihelcic, J. R., Luthy, R.G., 1988. Microbial degradation of acenaphthene and naphthalene under denitrification conditions in soil-water systems. Applied and Environmental Microbiology 54, 1188–1198.
- Mutabaruk, R., Hairiah, K., Cadisch, G., 2007. Microbial degradation of hydrolysable and condensed tannin polyphenol-protein complexes in soils from different land-use histories. Soil Biol. Biochem. 39, 1479–1492.
- Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Wendland, F. 2006. Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe, Deliverable D18, BRIDGE project.
- Nielsen, P.H., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Christensen, T.H., 1995. In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate: 1. Experimental conditions and fate of phenolic compounds. J. Contam. Hydrol. 20, 27– 50.
- Olesk, K., 2014. 2013. aasta põhjaveevaru bilanss. Keskkonnaagentuur, Tallinn. Olli, K. 2010. Lämmastikuringe. Tartu Ülikool, Ökoloogia ja maateaduste instituut. 19 lk.

Peng, R.H., Ai-Sheng, X., Xue, Y., Fu, X.Y., Gao, F., Zhao, W., Tian, Y. S., Yao, Q.H., 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. FEMS Microbiology Reviews 32, 927–955.

Perens, R., Savitski, L., Savva, V., Jaštšuk, S., Häelm, M., 2012. Põhjaveekogumite piiride kirjeldamine ja põhjaveekogumite hüdrogeoloogiliste kontseptuaalsete mudelite koostamine. OÜ Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn.

Petersell, V., Karimov, M., Shtokalenko, M., Täht-Kok, K. 2017. Eesti põllumulla geokeemiline atlas I kd. Seletuskiri. Tallinn

Pierzynski, G.M., Sims, J.T., Vance, G.F., 2005. Soils and environmental quality, 3rd edn. CRC Press, Boca Raton.

Pärn, J., Mander, Ü., 2012. Increased organic carbon concentrations in Estonian rivers in the period 1992–2007 as affected by deepening droughts. Biogeochemistry 108, 351–358.

Raidla, V., Truu, M., 2021. Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud (I etapp). Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Razgonjajev, A., Beljajev, Z., Tizaskin, R., 1995. Jõhvi ja „Ahtme linnade veevarustuse parandamise eesmärgil Vasavere maetud oru idanõlval läbiviidud Ordoviitsiumi veekompleksi põhjavee uuringute tulemuste ARUANNE koos varude arvestusega. AS Viru Geoloogia, Kohtla-Järve, EGF 5313, 128 lk.

Raudsepp, H., 1967. Orgaaniline keemia. Valgus, Tallinn.

Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. Atmos. Environ. 42, 2895–2921.

Raymond, P.A., McClelland, J.W., Holmes, R.M., Zhulidov, A.V., Mull, K., Peterson, B.J., Striegl, R.G., Aiken, G.R., Gurtovaya, T.Y., 2007. Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: a carbon isotopic study of the five largest arctic rivers. Global Biogeochem. Cycles 21, GB4011.

Reimann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bitjukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V.K., Matinian, N.N., Pasieczna, A., 2003. Agricultural Soils in Northern Europe: a Geochemical Atlas. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte, Reihe D, Heft SD 5, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

- Roskam, G.D., Rob, N.J., Comans, R.N.J., 2009. Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons: controlling processes and comparison of testing methods. *Waste Manag* 29, 136–142.
- Rubin, H.E., Alexandre, M., 1983. Effect of Nutrients on the Rates of Mineralization of Trace Concentrations of Phenol and p-Nitrophenol. *Environ. Sci. Technol.* 17, 104-107.
- Saure, T., Nazi, G.G.J., Begui, N.C., Barelle, M., Markowicz, Y., Pelmo, N.J., Tous - Saint, T., 1996. Characterization of a chromosomally encoded catechol 1,2 - dioksygenase [E.C. 1.13.11.1.] from *Alicagenes eutrophus* CH34. *Archives of Microbiology* 166.
- Schlesinger, W.H., 1997. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. 2nd Edition., Academic Press.
- Seeger, E.M., Maier, U., Grathwohl, P., Kusch, P., Kaestner, M., 2013. Performanceevaluation of different horizontal subsurface flow wetland types by characterization of flow behavior, mass removal and depth-dependent contaminant load. *Water Res.* 47, 769–780.
- Sinsabaugh, R.L., 2010. Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil. *Soil Biology and Biochemistry* 42, 391–404.
- Smil, V. 2000. *Cycles of Life Civilization and the Biosphere*. Scientific American Library, New York, 221 pp.
- Sotsiaalministri 24.09.2019 määrus nr 61 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid”
- Spence, M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Lerner, D.N., 2001. Isotopic modelling of the significance of bacterial sulphate reduction for phenol attenuation in a contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 285– 304.
- Stefanakis, A.I., Akratos, C.S., Gikas, G.D., Tsihrintzis, V.A., 2009. Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite). *Microporous Mesoporous Mater.* 124, 131–143.
- Stefanakis, A.I., Akratos, C.S., Tsihrintzis, V.A., 2014. *Vertical Flow Constructed Wetlands: Eco-Engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment*. Elsevier Publishing Inc., Amsterdam.
- Stottmeister, U., Kusch, P., Wiessner, A., 2010. Full-scale bioremediation and long-term monitoring of a phenolic wastewater disposal lake. *Pure Appl.Chem.* 82, 161–173.

Stottmeister, U., Wiebner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kaestner, M., Bederski, O., Mueller, R., Moormann, H., 2003. Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnol. Adv.* 22, 93–117.

Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.* 43, 812–819.

Zhao, X., Jin, H., Ji, Z., Li, D., Kaw, H., Chen, J., Xie, Z., Zhang, T. 2020. PAES and PAHs in the surface sediments of the East China Sea: Occurrence, distribution and influence factors Volume 703, 134763.

Talvari, A. 2006. Orgaaniline keemia. Sisekaitseakadeemia, Tallinn.

Terasmaa, J., Mikomägi, A., Vandel, E., Vaasma, T., Vainu, M., Heinsoo, M., 2014. Hydrotechnogenical influence of the oil shale mines to the water quality of the natural lakes in the Kurtina Lake District, Estonia. *Water resources and wetlands: 2nd International Conference "Water resources and wetlands" 11-13 September, 2014 Tulcea (Romania)*. Ed. Gâștescu, Petre; Marszelewski, Włodzimierz; Bretcan, Petre. Transversal Publishing House, 181–188.

Terasmaa J., Vainu M., Lode E., Pajula R., Raukas A., 2015. Põhjaveekogumi veest sõltuvad ökosüsteemid, nende seisundi hindamise kriteeriumid ja seirevõrk. Tallinna Ülikool, Loodus- ja terviseteaduste instituut, Ökoloogia keskus, 141.

Terasmaa, J., Jõeleht, A., Vainu, M., Kohv, M., Vandel, E., Puusepp, L., Kapanen, G., Vaasma, T., Polikarpus, M., Koit, O., 2019. Hüdrogeoloogilise ja limnoloogilise uuringu läbiviimine koos Loodusdirektiivi järvedele lubatava veetaseme kõikumise vahemiku määramisega Kurtina maastikukaitsealal. Tallinna Ülikool, Loodus- ja terviseteaduste instituut, Ökoloogia keskus ja Tartu Ülikool, Loodus- ja täppisteaduste valdkond, ökoloogia ja maateaduste instituut, 246.

Tilk, M. 2013. Raskmetallide (Cd, Cu, Pb, Hg, Zn) märgsadestumine ja saastekoormus Eesti muldadele aastatel 2002-2011. Bakalaureusetöö loodusgeograafias. Tartu Ülikool. Tartu.

Timmusk, T., 2007. Maaparanduslike abinõude uuring kuivendatud maatulundusmaalt pärineva hajureostuse vähendamiseks. Eesti Maaülikool, Metsandus- ja maaehitusinstituut, 88.

Toberman, H., Evans, C.D., Freeman, C., Fenner, N., White, M., Emmett, B.A., Artz, R.R., 2008b. Summer drought effects upon soil and litter extracellular phenol oxidase activity and soluble carbon release in an upland Calluna heathland. *Soil Biology and Biochemistry* 40, 1519–1532.

Toberman, H., Freeman, C., Artz, R., Evans, C., Fenner, N., 2008a. Impeded drainage stimulates extracellular phenol oxidase activity in riparian peat cores. *Soil Use and Management* 24, 357–365.

Toms, A., Wood, J.M., 1970. Degradation of trans - ferulic acid by *Pseudomonas acidovorans*. *Biochemistry* 9, 337–343.

Tremearne, T.H., Jacob, K.D. 1941. Arsenic in natural phosphates and phosphate fertilizers. US Dept. Agriculture Tech. Bull. 781, 40 p.

Tsuneda, A., Thormann, M.N., Currah, R.S., 2001. Modes of cell-wall degradation of *Sphagnum fuscum* by *Acremonium* cf. *curvulum* and *Oidiodendron maius*, *Can. J. Bot.* 79, 93-100.

Tsuruta, Y., Watanabe, S., Inoue, H., 1996. Fluorometric determination of phenol and p-cresol in urine by precolumn high - performance liquid chromatography using 4 - (Nphthalimidinyl) benzenesulfonyl chloride. *Analytical Biochemistry* 243, 86–91.

Türk, K. 2014. Põhjaveekogumite seisundi hindamine. II etapp. Hartal Projekt OÜ, Kuressaare.

USEPA, 1993. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons, In: Assessment, O.o.H.a.E., Office, E.C.a.A. (Eds.). U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.

USNRC 1999. Arsenic in drinking water. Washington, DC, United States National Research Council, National Academy Press.

USNRC, 2001. Arsenic in drinking water, 2001 update. Washington, DC, United States National Research Council, National Academy Press.

Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59, 7, 1217–1232.

Wetzel, R.G., 1992. Gradient dominated ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems. *Hydrobiologia* 229, 181–198.

WHO, 2011. Arsenic in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/75/Rev/1

Villalobos-Pietrini, R., Hernández-Mena, L., Amador-Muñoz, O., Munive-Colín, Z., Bravo-Cabrera, J.L., Gómez-Arroyo, S., Frías-Villegas, A., Waliszewski, S., Ramírez-Pulido, J., Ortiz-Muñiz, R., 2007. Biodirected mutagenic chemical assay of PM10 extractable organic matter in southwest Mexico City. *Mutat. Res.* 634, 192–204.

Williams, C.J., Shingara, E.A., Yavitt, J.B., 2000. Phenol oxidase activity in peatlands in New York state: response to summer drought and peat type. *Wetlands* 20, 416–421.

Vitousek, P.M., Aber, J., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H., Tilman, G.D. 1997. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences. *Issues in Ecology* 1: 1–17.

Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R., Kallaste, T. 2013. Geochemical heterogeneity of Estonian graptolite argillite. *Oil Shale*, 30, 377–401.

Xing, X., Zhang, Y., Yang, D., Zhang, J., Chen, W., Wu, C., 2016. Spatio-temporal variations and influencing factors of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric bulk deposition along a plain-mountain transect in western China. *Atmos. Environ.* 139, 131–138.

Иванов, В., В, 1994. Экологическая геохимия элементов. Справочник, книга 1, s-элементы. Москва, «Экология», 305 стр.

Иванов, В., В, 1996, Экологическая геохимия элементов. Справочник, книга 4, главные d элементы. Москва, «Экология», 409 стр.