



KESKKONNAINVESTEERINGUTE KESKUS

Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjavee- kogumi hüdrogeoloogilised uurimud (LIFE IP CleanEST, tegevuse C.9 aruanne)

Rakvere 2023

KINNITATUD
Eesti Geoloogiateenistuse
Teadusnõukogu otsusega nr 23-10

Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud

ARUANNE

Töögrupi juht: Merle Truu

Töögrupi liikmed: Valle Raidla, Siim Tarros

Soovitav viitamine: Raidla, V., Truu, M., Tarros, S., 2023. Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Käesoleva aruande peatükid 1.2 kuni 1.7 ja 3.4 põhinevad eelnevatel LIFE IP CleanEST projekti käigus koostatud aruannetel Raidla ja Truu (2021), Karro jt (2021) ning Raidla ja Truu (2022).

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	6
Jooniste nimekiri	6
Annotatsioon	11
Summary.....	12
1. Sissejuhatus.....	15
1.1 Töö eesmärgid	15
1.2 Vee isotoopkoostis	16
1.3 Baarium.....	18
1.4 Elavhõbe.....	19
1.5 Arseen	22
1.6 Fenoolid	26
1.7 Naftasaadused	29
1.8 Ftalaadid.....	30
1.9 Trikloroeten ja tetrakloroeten.....	31
2. Uuringu ala ja objektide ülevaade.....	34
2.1 Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogum	34
2.1.1 Hüdrogeoloogiline kirjeldus	34
2.1.2 Põhjavee keemiline koostis	37
2.2 Probleemsete seirekaevude kirjeldused	38
2.2.1 Seirekaevu katastri nr 3537 kirjeldus	38

2.2.2 Seirekaevu katastri nr 3862 kirjeldus	41
2.2.3 Seirekaevu katastri nr 3875 kirjeldus	43
2.2.4 Seirekaevu katastri nr 3980 kirjeldus	46
2.2.5 Seirekaevu katastri nr 19028 kirjeldus	49
2.2.6 Seirekaevu katastri nr 25612 kirjeldus	51
3. Metoodika.....	54
3.1 Andmete kogumine ja uuringute läbiviimise metoodika	54
3.2 Lähteandmete ja keemilise analüüsi kvaliteedi hindamine.....	60
3.3 Taustataseme arvutamine	61
3.4 Geofüüsikalised uuringud	62
4. Tulemused ja arutelu	65
4.1 Hüdrogeokeemiline üldhinnang põhjaveekogumile nr 6	65
4.2 Mikrokomponendid põhjaveekogumis nr 6	69
4.2.1 Baarium põhjaveekogumis nr 6.....	69
4.2.2 Arseen põhjaveekogumis nr 6	71
4.2.3 Elavhõbe põhjaveekogumis nr 6	73
4.3 Seirekaev nr 3537	74
4.3.1 Seirekaevu nr 3537 geofüüsikalised uuringud.....	74
4.3.2 Seirekaevu nr 3537 hüdrogeokeemia ja hüdrodünaamika	76
4.4 Seirekaevud nr 3862 ja 3875.....	81
4.5 Seirekaev nr 3980	87
4.5.1 Seirekaevu nr 3980 geofüüsikalised uuringud.....	87
4.5.2 Seirekaevu nr 3980 hüdrogeokeemia ja hüdrodünaamika	90

4.6 Seirekaev nr 19028	93
4.7 Seirekaev nr 25612	96
5. Soovitused.....	99
Kokkuvõte	100
Kasutatud kirjandus	102
Lisad.....	122

Tabelite nimekiri

Tabel 1. Uuringus käsitletud fenoolide füüsikalised omadused (Laht jt, 2012).....	26
Tabel 2. Levinumate ftalaatide füüsikalis-keemilised omadused (Abdel-daiem jt, 2012; Wormuth jt, 2006).....	31
Tabel 3. Põhjaveekogumi nr 6 proovivõtukohad, millest LIFE IP CleanEST projekti raames koguti veeproove.	57
Tabel 4. Laengutasakaalu näidisarvutus.....	60

Jooniste nimekiri

Joonis 1. Skeem, mis kirjeldab vee hapniku isotoopkoostise muutumist veeringe käigus erinevatel aastaaegadel	17
Joonis 2. Elavhõbeda geokeemilise käitumise skeem	21
Joonis 3. Arseni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C; Railsback, 2006 ja Blowes jt, 2014 järgi).....	24
Joonis 4. Arseni hüdrogeokeemilise käitumise skeem.....	24
Joonis 5. Ftaalhappe estrite üldvalem.....	30
Joonis 6. Trikloroeteeni struktuur	32
Joonis 7. Tetrakloroeteeni struktuur	33
Joonis 8. Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 asukoht ja piirid	34
Joonis 9. Kirde-Eesti hüdrogeoloogilise läbilõike skeem (Nurk, 2019 järgi)	35

Joonis 10. Põhjaveekogumi nr 6 vee isotoopkoostise muutus filtri sügavuse suhtes ja Piperi diagrammil esitatud veetüübid LIFE IP CleanEST projekti käigus kogutud veeproovide alusel	37
Joonis 11. Seirekaevude nr 3536, 3537 ja 3538 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6562912 m ja Y = 719227 m; X = 6562913 m ja Y = 719229 m; X = 6562914 m ja Y = 719230 m)	38
Joonis 12. Seirekaevu nr 3537 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem ning foto (22.07.2021, Merle Truu)	39
Joonis 13. Seirekaevude nr 3537, 3536 ja 3538 ning neist 3 km lääne pool asuvate seirekaevude nr 3524, 3525 ja 3526 põhjaveetaseme muutused	39
Joonis 14. Vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 3537 ja 3536	40
Joonis 15. Seirekaevude nr 3862 ja 3861 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6571175 m ja Y = 704069 m; X = 6571178 m ja Y = 704069 m)	41
Joonis 16. Seirekaevu nr 3862 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem	42
Joonis 17. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 3862	42
Joonis 18. Seirekaevude nr 3875, 3874 ja 3873 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6571094 m ja Y = 703796 m; X = 6571095 m ja Y = 703788 m; X = 6571095 m ja Y = 703792 m)	43
Joonis 19. Seirekaevu nr 3875 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem ning foto (13.05.2021, Merle Truu)	44
Joonis 20. Vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 3875 ja 3873	45
Joonis 21. Seirekaevude nr 3980, 3981, 3979 ja 3985 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6549451 m ja Y = 711718 m; X = 6549451 m ja Y = 711719 m; X = 6549451 m ja Y = 711716 m; X = 6549446 m ja Y = 711721 m)	46
Joonis 22. Seirekaevu nr 3980 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem ja foto seirekaevude grupist	47
Joonis 23. Põhjaveetaseme muutused seirekaevudes nr 3980, 3981, 3979 ja 3985	48

Joonis 24. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 3980.....	48
Joonis 25. Seirekaevu nr 19028 asukoht (koordinaadid: X = 6592330 m ja Y = 666077 m)	49
Joonis 26. Fotod seirekaevust nr 19028 (19.05.2021, Merle Truu)	50
Joonis 27. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 19028.....	51
Joonis 28. Seirekaevu nr 25612 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6542243 m ja Y = 665223 m).....	52
Joonis 29. Seirekaevu nr 25612 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem ja foto veetöötlusjaamast.....	52
Joonis 30. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 25612.....	53
Joonis 31. Põhjavee proovivõtukohad, millest LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019 – 2022 koguti veeproove.....	56
Joonis 32. Põhjaveekogumi nr 6 keemilise seire tulemuste laengutasakaalud	61
Joonis 33. Tsementatsiooni logi interpretatsiooni näited.....	63
Joonis 34. Projekti LIFE IP CleanEST käigus kogutud põhja- ja pinnavee proovide isotoopkoostis põhjaveekogumis nr 6	66
Joonis 35. Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavee isotoopkoostis	66
Joonis 36. Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihtide põhjavee isotoopkoostis	67
Joonis 37. Sulfaadi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides	68
Joonis 38. Sulfaadi levik Lasnamäe-Kunda veekihis	68
Joonis 39. Baariumi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides	70
Joonis 40. Baariumi levik Lasnamäe-Kunda veekihis	70

Joonis 41. Mikrokomponentide esinemine erinevates põhjaveekogumi nr 6 veetüüpides lähtudes Piperi diagrammist	71
Joonis 42. Arseeni levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides.....	72
Joonis 43. Arseeni levik Lasnamäe-Kunda veekihtis.....	72
Joonis 44. Elavhõbeda levik põhjaveekogumis nr 6	73
Joonis 45. Optilise kaamera pildi väljavõtte seirekaevus nr 3537 sügavuse 38 meetrit juures	74
Joonis 46. Seirekaevu nr 3537 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine Kuningakülas	77
Joonis 47. Piper diagramm seirekaevu nr 3537 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 1996 – 2021 võrreldes ümbruskonna puurkaevude ja Narva jõega	77
Joonis 48. Seirekaevu nr 3537 lähiümbruse puurkaevude ja Narva jõe vee keemiline ja isotoopkoostis	78
Joonis 49. Kuningaküla seirekaevude rühmadesse kuuluvate puurkaevude veetasemed	79
Joonis 50. Kontseptuaalne skeem muutustest Kuningaküla piirkonna põhjavees.....	80
Joonis 51. Seirekaevude nr 3862, 3875 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine	82
Joonis 52. Piper diagramm seirekaevude nr 3862 ja 3875 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 1996 – 2021 võrreldes ümbruskonna puurkaevude ja Konsu järve veega	83
Joonis 53. Seirekaevude nr 3862 ja 3875 lähiümbruse puurkaevude ja Konsu järve vee keemiline ja isotoopkoostis.....	84
Joonis 54. Konsu järve äärsed seirekaevude rühma puurkaevude veetasemed	86
Joonis 55. Seirekaevu nr 3980 manteltoru väljavõtte optilise ja akustilise kaamera piltidest sügavusel 22,7 – 25,0 m.	89
Joonis 56. Optilise kaamera pilt seirekaevust nr 3980 sügavuselt 60,8 – 62,0 m.....	89

Joonis 57. Seirekaevu nr 3980 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine Jaama külas.	91
Joonis 58. Põhjaveetaseme muutused seirekaevudes nr 3980, 3981 ja 3979	91
Joonis 59. Piper diagramm seirekaevu nr 3980 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 2003 – 2022 võrreldes ümbruskonna puurkaevude ja Jaama jõega	92
Joonis 60. Seirekaevu nr 3980 lähiümbruse puurkaevude ning Jaama jõe vee keemiline ja isotoopkoostis	92
Joonis 61. Seirekaevu nr 19028 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine	94
Joonis 62. Seirekaevu nr 19028 lähiümbruse puur- ja salvkaevude (SK) ning allikate vee keemiline ja isotoopkoostis.....	95
Joonis 63. Seirekaevu nr 25612 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine	97
Joonis 64. Seirekaevu nr 25612 lähiümbruse puurkaevude ja Avijõe vee keemiline ja isotoopkoostis	97

Annotatsioon

Läbiviidud uuringul oli kaks üldist eesmärki: 1) kaardistada arseeni, baariumi ja elavhõbeda sisalduste levik Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumis (põhjaveekogum nr 6) ning selgitada ja hinnata nende mikrokomponentide esinemise põhjuseid; 2) hinnata seirekaevude nr 3537, 3875, 3862, 3980, 19028 ja 25612 tehnilist seisundit, et kinnitada kaevude sobivust seirekaevudena ning uurida hüdrogeoloogilisi protsesse nimetatud seirekaevude ümbruses, selgitamaks neist leitud ühendite nagu 1-aluselised fenoolid, ftalaadid, trikloroeteen ja naftasaadused, esinemise põhjuseid. Seatud eesmärkide täitmiseks võeti põhjaveekogumi nr 6 alalt 80-st proovivõtukohest veeproovid ja viidi läbi geofüüsikalised mõõtmised seirekaevudes nr 3537 ja 3980. Lisaks arvutati antud töö raames arseeni, baariumi ja elavhõbeda looduslikud taustatasemed põhjaveekogumile nr 6 ning hinnati laiemalt põhjavee keemilist koostist kogu põhjaveekogumi ulatuses.

Välitöödel osalesid ja aruande koostasid Valle Raidla, Merle Truu ja Siim Tarros.

Summary

This hydrogeological study has been conducted in accordance with the cooperation agreement no. 4-6/50/3 signed on 17 July 2019 by the Ministry of the Environment and the Geological Survey of Estonia. The partnership agreement has been established in connection with the LIFE IP CleanEST project (LIFE Grant Agreement no. LIFE17 IPE/EE/000007; 14 December 2018).

In accordance with the programs of measures of the water management plans for the periods 2015 – 2021 and 2022 – 2027, hydrogeological studies on the Ordovician Ida-Viru groundwater body (groundwater body no. 6) had to be carried out. Purpose of these studies was to assess:

- the concentration and spatial distribution of barium, mercury and arsenic in the groundwater body,
- the technical condition of monitoring wells no. 3537, 3862, 3875, 3980, 19028 and 25612,
- the hydrogeological processes in the vicinity of each well listed above to explain the reasons for the presence of compounds found in them such as phenols, phthalates, trichloroethylene and petroleum products.

The need for the study of metals arises from regulation no. 48 by the Minister of the Environment, the aim of which is to ensure groundwater protection through groundwater status assessment and to determine the status classes of groundwater bodies in a way that allows effective planning and implementation of water protection measures. The chemical status of a groundwater body can be considered good, if among other established criteria, the requirement that groundwater does not contain hazardous substances (including As, Hg, Ba) is met or if the natural origin of these substances has been established. Existing groundwater monitoring data for arsenic, mercury and barium have been assessed to be insufficient to calculate the natural background levels for groundwater body no. 6. Thus, additional water samples from 44 wells and 1 spring were collected during the present study to provide data necessary for this calculation.

Local studies in the vicinity of six monitoring wells were carried out because during the monitoring period there were individual findings of chemical compounds that sometimes exceeded the established threshold values or there were increases in the concentrations of the compounds. So, it was important to find out whether these detected compounds and changes in concentration are specific only to the observation well or do they reflect wider situation or trends in the chemical composition of the groundwater body no. 6. To clarify the situation, the existing hydrogeochemical dataset was supplemented with new chemical and isotopic analyses from the vicinity of 6 monitoring

wells. Also, geophysical well-logging was carried out to assess the technical condition of wells no. 3537 and 3980.

Water samples for analysing chemical and isotopic composition of groundwater were collected from 71 wells and 3 springs to meet all the set study goals described above. Water samples were also taken from 4 surface water bodies for background data. The isotopic data collected during the study showed that isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$) of groundwater becomes more negative towards the south as the depth of the groundwater body no. 6 increases. Also, as the depth increases the type of groundwater in the Lasnamäe-Kunda and Keila-Kukruse aquifers changes from the Ca-HCO_3 type to Na-HCO_3 type. The above indicates that the southern part of groundwater body no. 6 belongs in a very slow water exchange zone.

Barium concentrations were in the range of 5.7 – 4700 $\mu\text{g/l}$ in groundwater body no. 6. Mostly, the barium concentrations in the western part of the groundwater body do not reach more than 600 $\mu\text{g/l}$, but in the eastern part, the concentrations are often more than 1000 $\mu\text{g/l}$. Higher barium levels in groundwater body no. 6 are not of anthropogenic origin and are rather related to tectonic fissure fillings and/or cation exchange processes. The natural background level for barium in groundwater body no. 6 was calculated to be 1850 $\mu\text{g/l}$.

Arsenic concentrations in the water samples collected from groundwater body No. 6 reached up to 3.7 $\mu\text{g/l}$, but mostly remained below 1 $\mu\text{g/l}$. Higher arsenic concentrations ($>1 \mu\text{g/l}$; $n=6$) are found scattered across the groundwater body. They do not coincide with technogenic sources, except for the Lügänuuse region, where arsenic may originate from river sediments, which were influenced by the chemical industry. The natural background level for arsenic in groundwater body no. 6 was calculated to be 1,96 $\mu\text{g/l}$.

From the water samples taken during this study, mercury was found only from one spring in the village of Kuremäe, but the concentration was very small (0.0052 $\mu\text{g/l}$), barely exceeding the detection limit of 0.005 $\mu\text{g/l}$. The natural background level for mercury in groundwater body no. 6 was calculated to be 0,007 $\mu\text{g/l}$.

The changes in the chemical and isotopic composition of monitoring well no. 3537 can be explained by the hydrogeological changes that have occurred in that area in recent decades. Phthalates were not detected in the water of the monitoring well during this study, and the finding from 2014 can be considered as occasional. Earlier findings of phenols and trichloroethylene from the water of monitoring well are rather related to inaccurate analytical methodology used in the past. Monitoring well no. 3537 is suitable for chemical monitoring, but the results of water level monitoring are

questionable due to the poor technical condition of the monitoring well as well as local natural conditions. The monitoring well would also need some maintenance works.

The chemical and isotopic composition of monitoring well no. 3875 is similar to the composition of Keila-Kukruse aquifer. But the chemical composition of the water of monitoring well no. 3862 indicates a limited inflow from nearby Lake Konsu. There were no phenols detected in the water of these monitoring wells, and previous findings are not unambiguously identifiable. It is possible that phenols are of natural origin, however there remains a possibility that the water samples got contaminated during sampling process. Monitoring well no. 3875 is suitable for quantitative and chemical monitoring. Monitoring well no. 3862 is suitable for groundwater level monitoring and, depending on the monitoring goals, also for chemical monitoring.

In 2013, the petroleum products found from monitoring well no. 3980 may have originated from the vicinity of the well as signs of human activity were observed (car tracks and trash left on the river bank). In the following years, petroleum products were not found neither during the national groundwater monitoring surveys nor during the current study. The pipe of the monitoring well no. 3980 is damaged to the extent where abstracting the water from the well results in substantial water inflow from the upper aquifer. The monitoring well is not suitable for groundwater level nor chemical monitoring and should be dismantled.

While phenols were repeatedly found from monitoring well no. 19028 during national monitoring, we did not find them during this study. The current study also did not detect any phthalates, trichloroethylene or tetrachloroethylene in the water of the monitoring well. The phenols may originate from the road (combustion residues of car fuel) or be of natural origin (e.g. decomposing tree leaves at the bottom of the well). Monitoring well no. 19028 is suitable for groundwater level monitoring and after maintenance works and depending on the goals of monitoring, also for chemical monitoring.

The chemical and isotopic composition of monitoring well no. 25612 is similar to the composition of neighbouring wells. During the current study phthalates were not detected in the water of the monitoring well and the previous findings may originate from pipes of the water treatment facility. The findings of phenols are rather related to inaccurate analytical methodology used in the past. Trichloroethylene and tetrachloroethylene were not found either by the national monitoring or by the current study. Monitoring well no. 25612 is suitable for chemical monitoring.

1. Sissejuhatus

1.1 Töö eesmärgid

Käesolev aruanne on koostatud vastavalt Keskkonnaministeeriumi (KeM) ja Eesti Geoloogiateenistuse (EGT) vahel 17. juulil 2019. a 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 viidud uuringud aitavad täita LIFE IP CleanEST projekti tegevuse C.9 eesmäärke, mis on vajalikud veemajanduskavade (VMK) põhjavee meetmeprogrammide täitmiseks ja uute meetmeprogrammide koostamisel.

Vastavalt VMK perioodide 2015 – 2021 ja 2022 – 2027 meetmeprogrammidele käsitleti käesolevas aruandes järgnevaid meetmeprogrammides loetletud Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi uuringuid:

- hüdrogeoloogiline uuring baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ning leviku hindamiseks põhjaveekogumis;
- hüdrogeoloogiline uuring ühealuseliste fenoolide, ftalaatide ja trikloroeteeni reostusallikate ja kasvusuundumuste põhjuste ning leviku ulatuse väljaselgitamiseks seirekaevudes 3537 (Alutaguse vald, Kuningaküla), 19028 (Viru-Nigula vald, Kõrkküla) ja 25612 (Mustvee vald, Avinurme);
- hüdrogeoloogiline uuring fenoolide esinemise põhjuste, päritolu ja leviku ulatuse selgitamiseks seirepuurkaevude 3862 ja 3875 piirkonnas (Alutaguse vald, Konsu küla, Konsu järve ääres) ning naftasaaduste olulise läviväärtuse ületamise (200 µg/l) põhjuste väljaselgitamiseks seirekaevus 3980 (Alutaguse vald, Jaama küla).

Põhjaveekogumi nr 6 metallide uuringu vajadus tuleneb keskkonnaministri määrusest nr 48, mille eesmärk on tagada põhjavee kaitse põhjavee seisundi hindamise kaudu ning põhjaveekogumite seisundiklasside määramine viisil, mis võimaldab veekaitsemeetmete tõhusat planeerimist ja rakendamist. Nimelt kuuluvad arseen ja elavhõbe põhjaveekogumite keemilise seisundiklassi määramiseks kasutatavate kvaliteedinäitajate hulka. Põhjaveekogumi keemilise seisundi saab lugeda heaks, kui teiste kehtestatud kriteeriumite hulgas on täidetud ka nõue, et põhjavees puuduvad ohtlikud ained (sh As ja Hg) või nende sisaldus ei ületa ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtusi või kui nende ainete põhjavees esinemise korral on kindlaks tehtud nende looduslik päritolu. Käesoleva tööga antakse hinnang, milliseid arseeni, elavhõbeda ja baariumi sisaldusi võib pidada looduslikeks.

Ohtlike ainete looduslikku päritolu hinnatakse loodusliku taustataseme kaudu, mis on põhjaveekogumile arvatud indikaatorväärtus, milles kogumi keemilist koostist mõjutavaid inimtekkelisi muutusi ei esine või esineb väga vähe. Taustataseme määramisel lähtutakse põhjaveekogumi kirjeldusest ning põhjaveeseire tulemustest ning kui olemasolevatest põhjaveeseire andmetest ei piisa taustataseme määramiseks, tuleb olemasolevaid andmeid täiendada (Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48). Erg ja Tarros (2017) on hinnanud varasema arseeni, elavhõbeda ja baariumi põhjaveeseire andmestiku ebapiisavaks loodusliku taustataseme arvutamiseks põhjaveekogumile nr 6. Käesoleva töö raames koguti täiendavalt veeproove, et luua usaldusväärne andmestik põhjaveekogumi nr 6 arseeni, elavhõbeda ja baariumi looduslike taustatasemete arvutamiseks. Baarium lisandus uuritavate ainete hulka, kuna seda on leitud uuringualal maapinnalähedaste põhjaveekogumitega seotud pinnaveekogumites.

Seega oli uuringu üheks eesmärgiks kaardistada arseeni, baariumi ja elavhõbeda sisaldused põhjaveekogumis nr 6 ning hinnata nende mikrokomponentide kõrgete sisalduste esinemise põhjuseid. Samuti arvutati töö tulemina arseeni, baariumi ja elavhõbeda looduslikud taustatasemed põhjaveekogumile nr 6 ning hinnati laiemalt põhjavee keemilist koostist kogu põhjaveekogumi ulatuses.

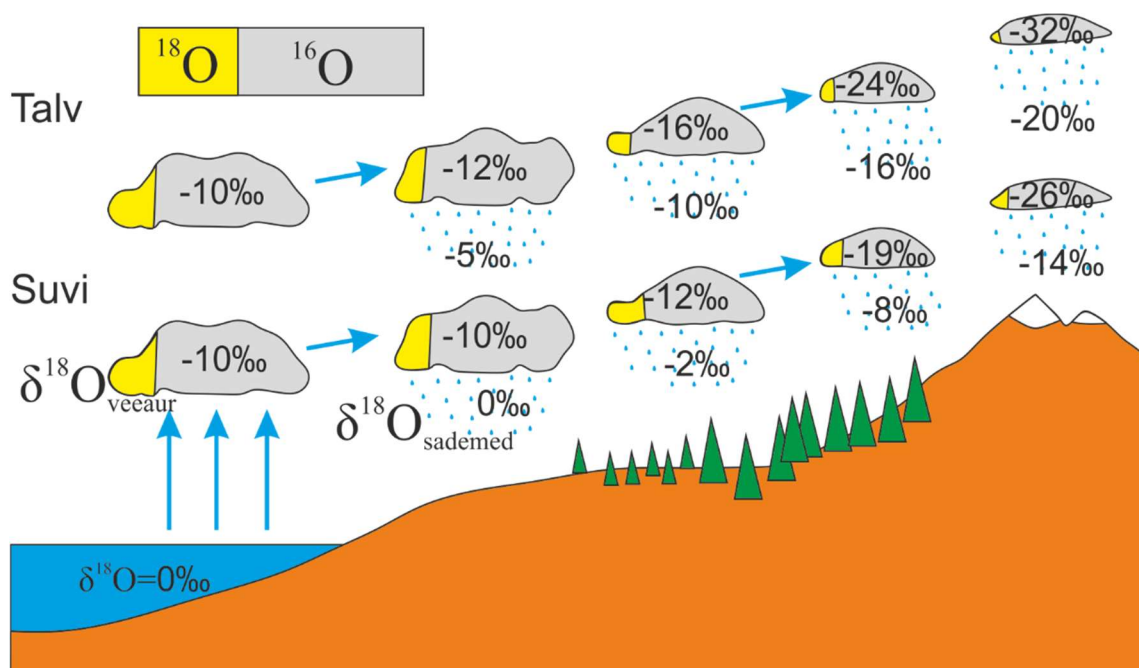
Lokaalsete uuringute (6 seirepuurkaevu lähipiirkonnad) puhul oli tarvilik uurida põhjavee keemilist koostist seirekaevude ümbruses. Ühtlasi tuli hinnata, kas üldkeemilised muutused või uuritavate ohtlike ainete esinemine seirekaevude vees on iseloomulikud ainult seirekaevule või on tegemist ulatuslikumate protsessidega. Olukorra selgitamiseks täiendati olemasolevat hüdrokeokeemilist andmestikku uute keemiliste ja isotoopanalüüsidesega Kuningaküla, Kõrkküla, Konsu ja Jaama küla ning Avinurme aleviku piirkondades. Seirekaevudes nr 3537 ja 3980 viidi läbi ka geofüüsikalised mõõtmised, et anda hinnang seirekaevude tehnilisele seisukorrale ning kinnitada nende sobivust seirekaevudena.

Aruandes käsitletavad uuringud viidi läbi aastatel 2019 – 2022.

1.2 Vee isotoopkoostis

Isotoobid on ühe elemendi aatomi teisendid, mis erinevad üksteisest massiarvu poolest. Neil on sama arv prootoneid ja elektrone, aga erinev arv neutroneid. Hapnik esineb looduses peamiselt kolme stabiilse isotoobina, millest levinuimad on isotoobid massiarvuga 16 ja 18. Ka vesiniku aatomil on looduses mitu erinevat teisendit, millest levinuimad on isotoobid massiarvudega 1 (atomaarne vesinik) ja 2 (deuteerium). Aatommassi erinevuse tõttu käituvad sama elemendi isotoobid füüsikalistes

protsessides (nt. vee aurustumine ja kondenseerumine) erinevalt. Veeaurust kondenseeruvad eelistatult välja raskemaid isotoope sisaldavad vee molekulid ning kergemaid isotoope sisaldavad molekulid jäävad veeauru (joonis 1). Selle protsessi intensiivsus on temperatuurist sõltuv ning mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem raskeid isotoope jääb veeauru. Seepärast sisaldab veeaur külmematel aladel (nt Gröönimaal) vähem raskeid hapniku- ja vesinikuisotoope kui madalamatel laiuskraadidel. Sellest tulenevalt on vee isotoopkoostise määramine väga kasulik erinevate veeringete omavaheliste vastastikmõjude ja vee päritolu uurimisel.



Joonis 1. Skeem, mis kirjeldab vee hapniku isotoopkoostise muutumist veeringe käigus erinevatel aastaaegadel (Clark, 2018 järgi)

Üldjuhul ei esitata isotoopandmestikku absoluutväärtustena vaid vähem levinud raskema (^{18}O) ja enamlevinud kergema (^{16}O) isotoopide suhtena kalibreerituna standardi suhtes. Standardiks on maailmamere keskmine isotoopkoostisega sarnane vesi, mida võib vaadelda globaalse veeringe alguspunktina (analoog Celsiuse temperatuuriskaalale, kus nullpunktiks on vee külmumistemperatuur). Kui uuritav vesi sisaldab maailmamerega võrreldes vähem rasket hapniku isotoopi ^{18}O , siis on selle vee isotoopkoostis negatiivne ja kui uuritavas vees on standardiga võrreldes ^{18}O rohkem, siis on vee isotoopkoostis positiivne. Kuna erinevused standardi suhtes on absoluutarvudes väikesed, siis väljendatakse neid promillides (‰). Nii on Eesti sademete keskmine aastane hapniku isotoopkoostis (tähistatud $\delta^{18}\text{O}$ ehk $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) vahemikus -10 kuni -11‰ (GNIP, 2022), Gröönimaal aga -20 kuni -40‰ (Clark, 2018). Samas, Eesti sademete isotoopkoostis ei vasta Eesti aktiivse veevahetustsooni põhjavete isotoopkoostisele (-11 kuni -12,5‰; Raidla jt, 2016), sest Eesti kliimas toimub põhjavee toitumine valdavalt külmematel aastaaegadel (sügisel ja kevadel lume

sulades), mil vegetatiivne aktiivsus on madal ja aurumine väike. Suur osa suvistest sademetest aga satub peagi tagasi atmosfääri tänu evapotranspiratsioonile (vee aurumine nii pindadelt kui ka läbi taimede õhulõhede) ning põhjaveevaru taastumisele nad olulist panust ei anna (Raidla jt, 2016).

Veemolekulide (H_2O) vesiniku isotoobid käituvad analoogselt hapniku isotoopidele ning väärtused δ^2H ja $\delta^{18}O$ omavad globaalset keskmist lineaarset seost

$$\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10 \quad (\text{Võrrand 1}),$$

mis on tuntud kui globaalne sademete joon (*Global Meteoric Water Line* ehk GMWL).

Sõltuvalt kohalikest oludest ja sademete moodustumise mehhanismidest ei ole funktsiooni vabaliige (tuntud ka kui deuteeriumi ehk D-liig ehk d-excess) alati 10, vaid mõni muu arv. Eesti oludes jääb see pigem 10 ja 12 vahele. Vee molekulide keskmistatud deuteeriumi liig ei ole püsiv suurus vaid mõjutatud füüsikalistest protsessidest, näiteks vee aurumisest, mille käigus deuteeriumi liig väheneb. Kui põhjavee deuteeriumi liig on oluliselt väiksem kui 10 (näiteks <8) võib eeldada, et vesi pärineb mõnest seisuveekogust (järv, tiik, salvkaev), kus ta on läbi aurumise kaotanud hulga kergema isotoopkoostisega molekule. Ka pikalt maapinnal püsinud lume D-liig kipub olema väiksem kui aurumisest mõjutamata sademetel või põhjaveel.

1.3 Baarium

Baarium (Ba) on kahevalentne leelismuldmetall, mis on oma keemiliste omaduste ja käitumise poolest lähedane kaltsiumile ja strontsiumile.

Ühest tervistkahjustavat toimet pole baariumile suudetud tuvastada ning eeldatakse toime avaldumist koosmõjus teiste mikrokomponentidega. Samuti on täheldatud mõningate elementide (Ca, Mg) allasuruvat mõju baariumi toksilisusele (Kabata-Pendias ja Pendias, 1992). Kõrge baariumi sisaldus organismis soosib kudedes kaltsiumi asendumist baariumiga. Baariumi seostatakse seedetrakti häirete, lihaskrampluse ja kõrge vererõhuga. Baariumsulfaat esineb lisandina meditsiinijäätmetes, näriliste mürkides ja ilutulestiku vahendites (Baird ja Cann, 2012).

Tänu kõrgele reaktsioonivõimele esineb looduses vaba baariumi väga vähe ning baarium on kivimites valdavalt esindatud barüüdi ($BaSO_4$) ja viteriidina ($BaCO_3$), mis levivad väikestes kogustes kõikjal maakoos (Miner, 1969; Kunes, 1978). Baarium võib lisaks moodustada sooli atsetaadi, nitraadi ja kloriididega ning hüdroksiide (Bodek jt, 1988). Kuna Ba^{2+} adsorbeerub hästi nii savimineraalidel kui ka

orgaanilisel materjalil, kus moodustab komplekse metallioksiidide ja -hüdroksiididega (Hem, 1985; Raj jt, 1984), on ligi 90% looduslikust baariumist seotud pigem savisetendite kui kivimitega (Dymond jt, 1992). Seetõttu on baariumi sisaldus vees tihtipeale kontrollitud ümbriskivimi katioonivahetusvõimest (Bodek jt, 1988). Põhjavette satub baarium valdavalt kivimite porsumise tagajärjel, kuid üldjuhul jäävad baariumi sisaldused vees väga madalaks (<1 mg/l; Hem, 1985; Ball ja Nordstrom, 1991), kuigi kloriidi (Cl^-) või teiste anioonide esinemine lahuses suurendab barüüdi lahustuvust märgatavalt (Bodek jt, 1988). Sulfaadi sisalduse kasvuga lahuses kaasneb tihtipeale Ba^{2+} kontsentratsiooni kiire vähenemine tänu barüüdi settimisele (Monnin jt, 2001).

Kuigi barüüt on keemiliselt väga püsiv, võivad redutseeruvates tingimustes bakterid kasutada mineraalis esinevat sulfaati elektronaktseptorina, põhjustades kristallstruktuuri tasakaalutuse ja Ba^{2+} vabanemise vette (Ulrich jt, 2003). Baariumi sisaldused võivad sellistes süsteemides (valdavalt riimveelised) kasvada üsna kõrgeks (kuni 100 mg/l), kuid ka magedates põhjaveesüsteemides on teada 8 mg/l küündivaid baariumi sisaldusi (Marandi jt, 2004). Orgaanilise materjali lagunemisel vabanev CO_2 võib aga omakorda viia baariumi settimisele viteriidina (Hem, 1985).

Barüüdi mineralisatsioon on nii Eesti aluskorras kui settekompleksi lõhesüsteemides laialdaselt levinud. Suurimad looduslikud baariumi sisaldused (1000 mg/kg) esinevad silikaatmarmorites, mis levivad Uljaste, Assamalla ja Haljala hüdrotermaalsete pürroitiin-püriidi maagistumise tsoonides (Klein jt, 1983). Kõrgeimad Ba^{2+} sisaldused Eesti põhavetes on teadaolevalt Kunda ja Sillamäe linnade vahelisel rannikualal Gdovi põhjaveekihi (Marandi jt, 2004).

1.4 Elavhõbe

Elavhõbe (Hg) esineb looduses oksüdatsiooniastemetega 0, +1 ja +2 (+1 on küll üsna ebastabiilne seisund), mis ühenditena paistavad silma madala vees lahustuvusega. Eelistatavalt moodustab elavhõbe stabiilseid sidemeid redutseerunud väävliga, nagu tioolid, sulfiidid. Seetõttu on elavhõbeda peamiseks mineraliseerunud vormiks väga madala lahustuvusega kinaver (HgS ehk Hg_2S_2 ; Fitzgerald ja Lamborg, 2004; Martell jt, 1998).

Kuna elavhõbe on äärmiselt toksiline element, mis kaldub eluskudedes akumuldeeruma, on anorgaanilistest elementidest just elavhõbedale kehtestatud kõige karmimad piirangud (Nierenberg jt, 1998). Vedelal kujul ei ole elavhõbe väga ohtlik kuna suurem osa allaneelatud elavhõbedast eritub. Seevastu aurustunud elavhõbe koosneb elektriliselt neutraalsetest aatomitest

($\text{Hg}^0_{(g)}$), mis sissehingamisel difundeeruvad hõlpsasti kopsudest vereringesse ja vereringe vahendusel ka ajju. Tulemuseks on tõsine kesknärvisüsteemi kahjustus, mis väljendub koordinatsiooni-, nägemis- ja kompimismeelte häiretes.

Vaid üks kolmandik õhus levivast elavhõbedast pärineb looduslikest allikatest (vulkanism ja ookeanid; Ebinghaus jt, 1999). Elavhõbedat on kasutatud hammaste täidistes, patareides, fluorestseeruvates valgustites ning rakendustes, mis nõuavad rasket vedelikku, nagu termomeetrid, baromeetrid ja elektriseadmed (Clarkson ja Magos, 2006). Elavhõbede orgaanilisi ühendeid on kasutatud fungitsiididena põllumajanduses ja tööstuses (Kreamer jt, 2017).

Suurema osa elavhõbede emisioonist moodustavad aga kivisöel töötavad elektrijaamad (Mason ja Sheu, 2002; Pirrone jt, 2010). Söe põlemisel vabaneb suurem osa söes akumulunud elavhõbedast keemiliselt inertse ja vees (sademetes) lahustumatu Hg^0 kujul atmosfääri. Atomaarne elavhõbe püsib atmosfääris kuni oksüdeerub $\text{OH}^\cdot$, O_3 või halogeenide (nt Cl ja Br radikaalid) toimel vees lahustuvaks Hg^{2+} -ks (Shia jt, 1999), mis kantakse sademetega minutite või nädalate jooksul maapinnale või veekogudesse (Mason ja Sheu, 2002). Kuna $\text{Hg}^0_{(g)}$ keskmine eluiga õhus on umbes aasta (Pacyna jt, 2006; Schroeder ja Munthe, 1998), võib elavhõbe läbida enne oksüdeerumist pikki vahemaid (Fitzgerald ja Lamborg, 2004). Sel põhjusel ületab elavhõbede tase isegi tööstuskaugetes piirkondades (kõrgmäestikud, polaarialad) eelindustriaalset väärtust kaks kuni viis korda (Lehnher, 2014), tööstuspiirkondades võib erinevus küündida enam kui kümnekordseks (Mason jt, 1994, 2012).

Pärast atmosfäärist välja sadestumist võib Hg^{2+} absorbeeruda pinnases, veekogude setete orgaanilisel ainesel ja savidel või redutseeruda bioloogiliste (Barkay jt, 2003; Poulain jt, 2007) ja fotokeemiliste (Amyot jt, 1994) protsesside toimel Hg^0 -ks (joonis 2). Kuna looduslikud veed on tavaliselt Hg^0 -ga üleküllastunud, difundeerub Hg^0 taas atmosfääri (Morel jt, 1998). Üle 70% maapinnale ladestunud elavhõbedast aga jääb pinnasesse ja atmosfäärist lähtuva sissekande tõttu akumulub elavhõbede kogus pinnases pidevalt (Driscoll jt, 1998). Seetõttu on pinnas mitte ainult elavhõbede hoidla, vaid ka oluline allikas ja jääb selliseks veel mitmeks aastatuhandeks peale antropogeense mõju lakkamist (Larssen jt, 2008). Pinnases on elavhõbe valdavalt esindatud Hg^{2+} -na, mis on seotud orgaanilise materjaliga, eriti tiolrühmades sisalduva väävliga (Skylberg jt, 2003; Ravichandran, 2004).

Orgaanilist materjali lagundavate anaeroobsete bakterite ja mikroorganismid vahendusel moodustab Hg^{2+} kovalentseid ühendeid metüülaniooniga ($\text{CH}_3^\cdot$), mille tulemina elavhõbe vabaneb setetelt kergelt aurustuva dimetüülelavhõbedana $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ või vees lahustuva (mono)metüülelavhõbedana $\text{HgCH}_3^\cdot$ (Gilmour jt, 1992; Fleming jt, 2006). Metüülelavhõbe on elavhõbede kõige ohtlikum vorm, kuna lahustub ja akumulub loomade rasvkoes ning on liikuvam kui teised elavhõbede vormid, ületades

Metüülelavhõbeda teket kontrollivad peale substraatide (Hg , SO_4^{2-} , labiilne orgaaniline materjal) kättesaadavuse ja redokstingimuste ka temperatuur, millest sõltuvad oluliselt mikrobioloogilised protsessid. Seetõttu võib globaalne temperatuuri tõus hakata soodustama metüülelavhõbeda moodustumist (Bishop jt, 2020). Seda eelkõige boreaalsetel ja arktilistel aladel, kus on toimunud jahedama kliima tingimustes ulatuslikum orgaanilise aine akumulatsioon kui soojemates kliimavöötmetes (Lehnherr jt, 2012; Creswell jt, 2017).

Eestis on aastatel 1990 kuni 2012 välisõhku paisatud 0,44 kuni 1,12 tonni elavhõbedat aastas. Elavhõbeda emissioon pärineb valdavalt (>90%) Ida-Virmaa põlevkivitööstusest (Kohv jt, 2014 töö lisad 2, 10, 11). Sademetega kaasneva elavhõbeda koormuseks Eestis on hinnatud 0,3 g/ha (Kärblane ja Kevvai, 1995; Tilk, 2013). Eesti maapõues on suurimaks elavhõbeda allikaks ilmselt graptoliitargilliit, kus Hg-sisaldus varieerub 100–310 $\mu\text{g/kg}$ (Petersell jt, 2017). Tingimused metüülelavhõbeda tekkeks ja avaldumiseks võivad olla kõige soodsamad Kurtna järvistus, kus mitmetesse redutseeriva keskkonnaga järvedesse on juhitud sulfaadirikast kaevandusvett (Terasmaa jt, 2015).

1.5 Arseen

Arseen (As) on inimorganismile äärmiselt toksiline poolmetall, mis võib põhjustada kopsu, naha, põie, maksa, neeru jne vähki, kahjustada ka magu, soolestikku, närve ja muid kudesid. Arseeni otsesel kokkupuutel nahaga võivad tekkida tursed ja punetused (Mayer ja Goldman, 2016). Samas on arseen oluline biogeenne element, mida inimene vajab normaalseks elutegevuseks 12–25 $\mu\text{g/ööp}$ (Berkowitz jt, 2014).

Looduslikud arseeni esinemised on valdavalt seotud hüdrotermaalsete süsteemidega, kus arseen esineb polümetallide ja Fe-sulfiidide koosseisus, millest levinuim on arsenopüriit (FeAsS). Settekivimitest on arseenirikkamad savid kuid ka fosfaadirikkad setted, sest arseen on fosforile keemiliselt kõige sarnasem element (Baird ja Cann, 2012). Looduslik arseeni tase veekogudes, sealhulgas põhjavees, jääb vahemikku 1–2 $\mu\text{g/l}$ (Hindmarsh ja McCurdy, 1986; Berkowitz jt, 2014). Kõrgemad arseeni sisaldused on iseloomulikud pigem pinna- kui põhjaveele (Smedley ja Kinniburgh, 2002; Peters, 2008), kuid sulfiidse mineralisatsiooni ja/või vulkaaniliste kivimitega põhjavee-süsteemides ei ole kuigi haruldased ka enam kui 10 $\mu\text{g/l}$ arseeni sisaldused (max 3 mg/l; Smedley ja Kinniburgh, 2002; Erickson jt, 2019). Arseeni leviku kaugus algallikast kipub nii pinna- kui põhjavees piirduma siiski vaid mõne kilomeetriga (Blowes jt, 2014).

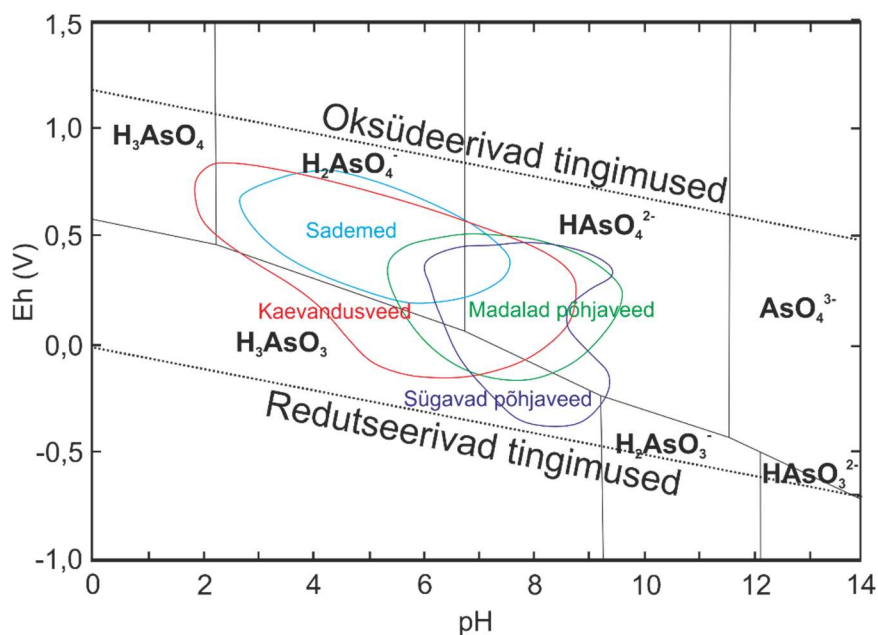
Antropogeenne arseen pärineb enamasti kaevandustest, metallurgias, tuumakatsetustest ja kasutatud tuumakütuse jääkidest (Smedley ja Kinniburgh, 2002; Essilfie-Dughan jt, 2013). Oluliseks reostusallikaks on veel põllumajanduses herbitsiidide ja pestitsiididena kasutatavad anorgaanilised ja orgaanilised arseeni ühendid nagu dimetüülarsinaat (DMA) ehk kakodüülhape ($C_2H_7AsO_2$ ehk $(CH_3)_2AsO_2H$) ja monometüülarsonaat (MMA; $CH_3AsO(OH)_2$ ehk CH_3AsO_3 ; Bednar jt, 2002), mida peetakse vähem toksilisteks kui anorgaanilisi arseeniühendeid (Luvonga jt, 2020; Styblo jt, 2000). Eestis on arseeni teadaolevalt laialdasemalt tarvitatud Kohtla-Järvel väävli eraldamiseks generaatorigaasist. Perioodil 1950 – 1998 kasutati 8,9 tonni As_2O_3 aastas, millest enamus (kui väävlihiib) on maetud poolkoksi ladestusse (Metsur jt, 2016). Varasematel aastakümnetel suunati keemiatööstuse heitvett ajutiselt ka Kohtla jõkke, mille setetest on leitud arseeni kuni 51 mg/kg (Maves, 2008). Lisaks on aastatel 1990 kuni 2012 Eesti (valdavalt põlevkivitööstus ja -energeetika) aastaseks emissiooniks välisõhku olnud 7,6 kuni 18,9 tonni arseeni (Kohv jt, 2014 töö lisad 2, 10, 11).

Eestis esineb arseeni nii graptoliitargilliidis (kuni 236 mg/kg; Voolma jt, 2013) kui polümetalsetes mineralisatsioonides. Arseeni sisaldused muldades ja moreenis võivad Põhja-Eesti klindivööndis küündida 22 kuni 59 mg/kg (Petersell jt, 2017). Orgaanilistes setendites nagu turvas, ületavad arseeni sisaldused harva enam kui 10 mg/kg (Orru ja Orru, 2003). Kuigi Eestis on põhjavees leitud arseeni enam kui 10 µg/l (nt Karro jt, 2021; 2022), siis arseeni allikas ja leviku mehhanism on jäänud määratlemata.

Ehkki arseen võib esineda, sõltuvalt keskkonnatingimustest, neljas oksüdatsiooniastmes (-3, 0, +3, +5), on arseen vees peamiselt esindatud oksüdatsiooniastmetega +3 või +5 (Cherry jt, 1979; Smedley ja Kinniburgh, 2002). Vesilahuses kaldub arseen, analoogselt mittemetallidele, moodustama oksiidanioone. Oksüdeerivates tingimustes esineb arseen valdavalt arsenaatoksiidi anioonidena: H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ja AsO_4^{3-} (joonis 3) ehk As^{5+} -na ning redutseerivates tingimustes arseniidina (H_3AsO_3) ehk As^{3+} -na (Sharma ja Sohn, 2009; Sigrist jt, 2013). Arseniit on ühtlasi ka kõige toksilisem arseeni vorm (Sharma ja Sohn, 2009; Marlborough ja Wilson, 2015). Kuna arseniit on neutraalsetes või nõrgalt aluseliselistes (pH<9,2) põhjaveesüsteemides laenguta, on ta ka suhteliselt mobiilne (Nordstrom, 2002; Munk jt, 2011). Seega redutseerivad keskkonnatingimused, mis kontrollivad arseeni mobiilsust, kontrollivad ühtlasi ka arseeni toksilisust (Stetson jt, 2021).

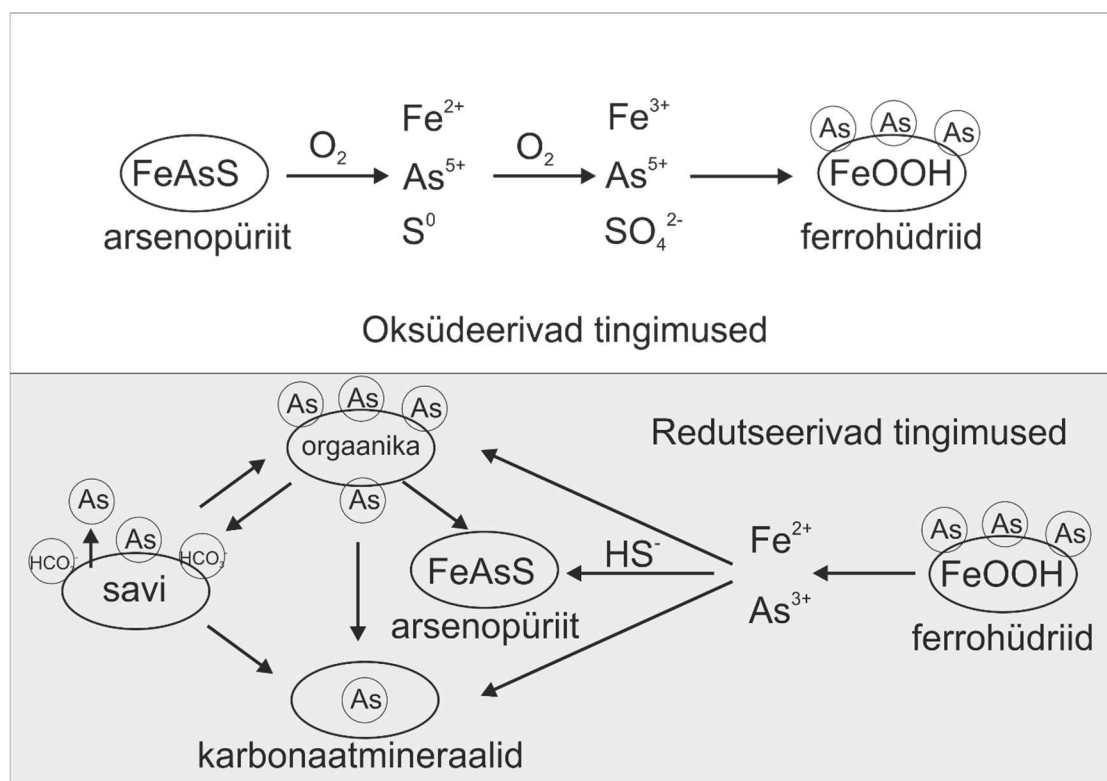
Enamasti satub arseen põhjavette pinnase aeratsiooni paranemisel (nt põhjaveetaseme alanemine kaevandamisel), mis on vallandanud püriitmineraalide, sealhulgas arsenopüriidi oksüdatsiooni:





Joonis 3. Arseni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C; Railsback, 2006 ja Blowes jt, 2014 järgi)

Peale oksüdatsiooni kontrollib arseeni levikut põhjavees adsorptsioon (Radloff jt, 2011; Jessen jt, 2012; van Geen jt, 2013). Oksüdeeruvates tingimustes sadestub arseen (oksü)hüdroksiidmineraalidel (joonis 4; võrrand 3), nagu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, götiit ja hematit (Liu jt, 2019):



Joonis 4. Arseni hüdrogeokeemilise käitumise skeem

Keskkonna muutmisel redutseerivaks võib absorbeerunud arseen sattuda põhjavette Fe^{3+} oksiidide redutseerival lahustumisel, mille käigus redutseerub enamasti ka As^{5+} mobiilsemaks As^{3+} -ks (joonis 4).

Arseen konkureerib adsorptsioonipindade pärast eelkõige H_2PO_4^- (Stollenwerk jt, 2007; Rathi jt, 2017) ja HCO_3^- -ga (Appelo jt, 2002; Gao jt, 2020), kuid tänu HCO_3^- laialdasemale esinemisele looduses on arseeni mobiilsus valdavalt kontrollitud viimase poolt. Sel põhjusel võivad vesinikkarbonaadirikaste põhjavetega (pH=7,5 kuni 8,5) kaasneda kõrged arseeni sisaldused (Guo jt, 2013; Rodríguez-Lado jt, 2013). Karbonaatne üleküllastus seevastu, võib viia arseeni settimisele karbonaatmineraalide kristallstruktuuris (Bia jt, 2021).

Sulfiidi esinemisel lahuses ($\text{HS}^- > 0,1$ millimool) muutub arseeni domineerivaks vormiks arseeniit-sulfiidid (Stauder jt, 2005; Helz ja Tossell, 2008; Pi jt, 2017), mis kalduvad settima (v.a tugevalt aluselises keskkonnas). Sulfiidide või raud-mangaan hüdroksiidide puudumisel hakkab arseeni sisaldust (nii As^{5+} kui As^{3+}) põhjavees kontrollima alternatiivsete adsorptsioonipindade (savi, orgaanilise materjali) esinemine kivimis (Appelo jt, 2002; Nguyen jt, 2014; Gao jt, 2020).

Põhjaveesüsteemides on täheldatud seoseid ka lahustunud orgaanilise materjali ja arseeni sisalduste vahel, kuid need on tihtipeale üsna komplitseeritud (Planer-Friedrich jt, 2012; Wallis jt, 2020). Enamasti on lahustunud orgaanilise materjali ja arseeni seosed mõjutatud aastaaegade vaheldumisest (Duan jt, 2015), mis võib olla seotud orgaanilise aine sissekande ja seeläbi aktiveerunud raud(III)oksiidide mikroobse redutseerumisega. Selle tagajärjel vabaneb oksiididel absorbeerunud arseen põhjavette (McArthur jt, 2001, 2004; Fendorf jt, 2010; Wang jt, 2020):



Ka redokstundlike ionide (NO_3^- , SO_4^{2-}) sissekanne maapinnalt võib soodustada arseeni vabanemist põhjavette (Langner jt, 2012; Smith jt, 2017) kuna mikroobsel redutseerimisel destabiliseeritakse orgaaniline substraat (võrrand 5), kuid tekkinud sulfiid võib taas siduda arseeni arsenopüriidina (võrrand 6; Liu jt, 2019; Knappova jt, 2019).



Ka huumusainete (sh hea lahustuvusega fenoolide) sissekanne võib suurendada arseeni liikuvust vesilahuses (Redman jt, 2002; Yang jt, 2020), kuna moodustavad arseeniga lahuses püsivaid komplekse (Mikutta ja Kretzschmar, 2011; Mladenov jt, 2015).

1.6 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 toksiidid 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 (tabel 1). 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, kuid valdavalt ei toimu oksüdeerumise käigus hapniku lisandumist, vaid vesiniku eemaldamine oksüdeerunud substraadist (dehüdrogeenimine).

Tabel 1. Uuringus käsitletud fenoolide füüsikalised omadused (Laht jt, 2012)

Fenool	Tihedus (20 °C)	Lahustuvus (25 °C)
	g/cm ³	mg/l
m-kresool	1,034	22700
p-kresool	1,018	21500
o-kresooli	1,046	26000
2,3-dimetüül-fenool	1,02-1,13	4000-8000
2,6-dimetüül-fenool	1,010	605
3,4-dimetüül-fenool	0,983	476
3,5-dimetüül-fenool	0,970	500
fenool (lihtfenool)	1,132 (25°C)	84000
2,5-dimetüülresortsinool		
5-metüülresortsiin		
resortsiin	1,28	717000

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 O₂ vabas keskkonnas) vabaneb või tekib mitmesuguseid fenoolseid (Raudsepp, 1967), kusjuures fenoolid võivad tekkida ja/või vabaneda juba 200 °C juures (Douglas, 1972). Tehislikke fenoolseid võib saada ka klorobenseeni ja naatriumhüdrosiidi reageerimisel, tolueeni oksüdeerimisel või sünteesimisel benseenist (Raudsepp, 1967).

Fenoolid on leidnud kasutust erinevates tööstusharudes, peamiselt keemiatööstuses – aniliini, alküülfenoolide, kresoolide, ksülenoolide, fenoolvaikude ja muude ühendite tootmisel, õli ja söe töötlemisel ning metallurgias. Fenoolseid 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. Fenoolseid leidub ka majapidamistoodetes, näiteks seepides, mänguasjades, värvides, lakkides, parfüümides ja lakiemaldites. Seetõttu on fenoolseid leitud nii kodumajapidamiste reo- (Anku jt, 2017) ja prügilate nõrgvetest (Kurata jt, 2008). Fenoolseid võib tekkida ka atmosfääris benseenist ultraviolettkiirguse toimel (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 lähedalasuvatesse veekogudesse (Davidson, 1996; Anku jt, 2017) ja/või põhjavette. Suure reaktsioonivõime tõttu on vees lahustuvatel fenoolühenditel kalduvus reageerida teiste vesikeskkonnas levivate anorgaaniliste ja 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 (Michałowicz 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 fenoolseid (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). Anaeroobsetes tingimustes on täheldatud fenoolide lagunemist 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 katalüüeeriv 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 (nt puhkeseisundis või oma bioloogilise tegevuse lõpetanud), ilmned fenoolühendite (sh taimekaitse-mürgid) ulatuslikum leostumine ja levik pinna- ja põhjavees.

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 päikesevalgus 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 pöuapäevade sagenemisega.

1.7 Naftasaadused

Süsivesinikud C_{10} – 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):

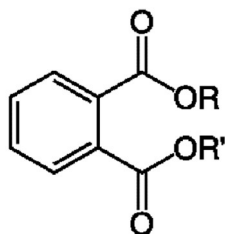
- **Gaasifraktsioon** (keemispunkt kuni 20 °C) sisaldab hargnemata ja hargnenud ahelaga süsivesinikke C_1 – C_4 . Maagaas koosneb põhiliselt metaanist ja etaanist, vedelgaas ehk balloonigaas (veeldatud naftagaas) aga propaanist ja butaanist.
- **Petrooleeter** (keemispunkt 30 – 60 °C) sisaldab süsivesinikke C_5 – C_6 .
- **Bensiin** (keemispunkt 60 – 180 °C) sisaldab süsivesinikke C_6 – C_{10} . Bensiinis on avastatud üle saja erineva ühendi, mille hulka kuuluvad hargnemata ja hargnenud ahelaga alkaanid, tsükloalkanid ja alküülbenseenid (areenid).
- **Petrooleum** (keemispunkt 180 – 300 °C) sisaldab süsivesinikke C_{11} ja C_{12} . Kasutatakse suurel hulgal reaktiivmootorite kütusena.
- **Kerge kütteõli** ehk kerge diiselmootori (keemispunkt 250 – 350 °C) sisaldab süsivesinikke C_{13} – C_{17} . Sellest fraktsioonist läheb osa diiselmootoriks, osa aga krakitakse väiksema molekulmassiga alkaanideks ja alkeenideks.
- **Raske kütteõli** ja määrdeõli kerge destillaat (keemispunkt 300 – 370 °C) koosnevad süsivesinikest C_{26} – 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: C_1 – C_4 – maagaas, propaan; C_5 – C_{11} – bensiin; C_{10} – C_{16} – petrol, kütteõli; C_{17} – C_{22} – määrdeõlid; C_{23} – C_{34} – parafiin, C_{35} ($n > 34$) – asfalt.

1.8 Ftalaadid

Ftalaadid ehk ftaalhappe estrid on orgaanilised ühendid, mida kasutatakse plastmassides (enamasti PVC-plastide) pehmenavate plastifikaatoritena (aga ka betoonisegudes suurendamaks segu naket) ning neil arvatakse olevat häiriv mõju hormonaalsüsteemi normaalsele funktsioneerimisele, sh reproduktiivsüsteemi arengule (Heo jt, 2019; Baird ja Cann, 2012). Ftalaadid on omadustelt tavaliselt värvitud, lõhnatud õlilaadsed vedelikud, mis ei ole plastpolümeeriga keemiliselt kuigi tugevalt seotud. Seetõttu leostuvad ftalaadid abiootiliste ja biootiliste mõjutuste käigus kergelt plastist keskkonda ja sealt organismide kudedesse. Ftalaatide struktuurvalem on esitatud joonisel 5. Ftalaatide näol on tegemist suure ühendite grupiga. Olulisemadena on esile tõstetud dimetüülfkalaati (DMP), dietüülfkalaati (DEP), di-(2-etüülheksüül)ftalaati (DEHP) ja dibutüülfkalaati (DBP) (Hermabessiere jt, 2017). DEHP on hetkel üks sagedamini avastav saasteaine keskkonnas, eriti pinnases (Taanis kuni 3 mg/kg; Zhou jt, 2020; NIER, 2006; Zorníkova jt, 2014; Mersiowsky jt, 2001). Ftalaadid leiavad laialdast kasutust keemiatööstuse toodetes nagu kütused, määrdeained, lakid jne. Ftalaate leidub ka kosmeetikatoodetes ja muudes hügieenitoodetes, nagu šampoonid ja deodorandid ning kuigi ftalaatide kasutamist toidupakendites välditakse, omandavad inimesed olulise osa ftalaatidest siiski toidust (Baird ja Cann, 2012).



Joonis 5. Ftaalhappe estrite üldvalem

Ftalaatide vesikeskkonda leostumise uurimine on nende madala lahustuvuse (table 2) ja kõrge hüdrofoobsuse tõttu keeruline ning leostumisprotsesside uurimiseks pole häid meetodeid välja arendatud, mistõttu on nende käitumine looduses seni üksjagu ebaselge (Hahladakis jt, 2018; Ye jt, 2020). Oma hüdrofoobsete omaduste tõttu kipuvad ftalaadid kiirest pinnaseosakestele või lausa lähtematerjalile sorbeeruma (Liu jt, 2013; Steinmetz jt, 2016). Laboratoorsetes sulfaate redutseerivates ja metanogeensetes tingimustes on täheldatud mõningate orgaaniliste ühendite (PAHd, tolueeni, etüülbenseeni, ksüleen) anaeroobset biolagunemist ftalaatideks (Elshahed jt, 2001).

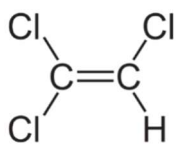
Tabel 2. Levinumate ftalaatide füüsikalise-keemilised omadused (Abdel-daiem jt, 2012; Wormuth jt, 2006)

Lühend	Ester-rühm	Valem	Lahustuvus vees, 25°C (g/l)	Molaarmass
DMP	Dimetüül-	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	<0,100	194,2
DEP	Dietüül-	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1,000	222,2
DIBP	Diisobutüül-	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,011	278,3
DBP	Dibutüül-	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,015	278,4
BBP	Bensüülbutüül-	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	<0,002	312,4
DEHP	Di-(2-etüülheksüül)-	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	<0,001	390,6

Lühema karboksüülahelaga ftalhape estrid (DEP) lagunevad keskkonnas kergemini kui pika karboksüülahelaga ftalhape estrid (DEHP, DBP) (Albro jt, 1982; Mo jt, 2008). DEHP-i lagunemine keskkonnas võib kulgeda väga aeglaselt. Pääsvalguse abil laguneks DEHP isegi ühe ööpäeva jooksul, kuid sattudes keskkonda, kus fotodegradatsiooni ei toimu või see on väga piiratud, kulgeb DEHP-i biolagunemine märksa pikemalt. Nii on pinnases DEHP-i biolagunemise kiiruseks hinnatud 50 ööpäeva ja aeroobsetes setetes kuni 300 ööpäeva. Anaeroobses ja madala temperatuuriga keskkonnas võtab DEHP-i biolagunemine veelgi kauem aega (Pakalin jt, 2008).

1.9 Trikloroeteen ja tetrakloroeteen

Trikloroeteen (nimetatakse ka trikloroetüleen, *trichloroethylene*) on halogeensüsinik (joonis 6), mille kasutamine on paljudes riikides keelatud ühendi kantserogeensete omaduste tõttu. Trikloroeteen on tehisaine (esmatootmine 1920. aastal), millel looduslikud allikad puuduvad (SEPA, 2017b). Tulenevalt oma füüsikalistest omadustest (mittesüttiv vedelik, madal keemistemperatuur, hea keemiline stabiilsus) leiab trikloroeteen laialdast kasutust määrdeainete, õlide, rasvade, vahade ning tõrvade koostises, kui ka külmutusagendina. Lisaks kasutatakse trikloroeteeni ka erinevates tarbekaupades, näiteks värvieemaldites, liimides, lakkides, lahustites, plekieemaldusvahendites ning vaibapuhastusvahendites (ECSA, 2012; EPA, 2016). Tekstiilitööstuses kasutatakse trikloroeteeni puuvilla, villa ja teiste kangaste puhastamiseks ja lahustina värvimisel ning nende jäägid võivad hiljem toodetest vabaneda. Aine võib leida kasutust ka erinevates insektitsiidide ja fungitsiidide kandelahustina (IARC, 2014).



Joonis 6. Trikloroeteeni struktuur

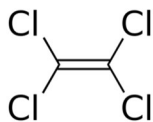
Tavatingimuste juures on trikloroeteen üsna stabiilne, kuigi hakkab niiskuse ja valguse toimet aeglaselt lagunema (PubChem, 2022b). Atmosfääris on trikloroeteen aga väga reaktiivne ning fotolüütiliseks poolestusajaks on hinnatud 5 kuni 8 päeva (EuroChlor, 1997). Lagunemisproduktideks on fosgeen, dikloroatsetüül kloriid ja formüülkloriid (ATSDR, 2019). Tulenevalt suhtelisest lühikesest elueast atmosfääris, ei oma trikloroeteen olulist osatähtsust saasteainete kaugkandel (EPA, 2017).

Sademetega võib trikloroeteen atmosfäärist kanduda pinnavette ja pinnasesse (PubChem, 2022b), kust see lendub enamasti atmosfääri tagasi (EuroChlor, 1997). Pinnavees võib toimuda trikloroeteeni lagunemine kaudse fotolüüsi tulemusel (reageerimine hüdroksüül radikaalidega) ning poolestusajaks on hinnatud 50 päeva (PubChem, 2022b). Kuna trikloroeteen on vees mõõdukalt lahustuv (20 °C juures 1,1 – 1,4 g/l) ja veest tihedam (1,464 g/cm³) on võimalik, et see võib siiski vee pindmistest kihtidest sattuda sügavamale. Kuid ka neis tingimustes jääb põhiliseks liikumisviisiks aurustumine kuna fotolagunemine ja hüdrolyüs on aeglased (hinnanguline poolestusaeg võib olla mitu aastat). Põhjavees võib trikloroetüleeni lagundamine olla kontrollitud mikroorganismide poolt. Laguproduktidena on siis tuvastatud dikloroetüleen ja vinüülkloriid (ATSDR, 2019).

Pinnasesse sattudes trikloroeteen ei sorbeeru vaid pigem taas lendub atmosfääri. Meetri sügavusel on trikloroeteeni poolestusajaks hinnatud 3,4 tundi (EuroChlor, 1997). Trikloroeteeni biodegradeerumine pinnases on väga piiratud ja sõltub konkreetsetest tingimustest. Anaeroobsetel tingimustel on täheldatud lagunemist vinüülkloriidiks 10 päeva jooksul (ATSDR, 2019). Aeroobsetel tingimustel lagunemine vajab muude ühendite juuresolu ning poolestusajaks on hinnatud 0,14 kuni 3,3 aastat (ATSDR, 2019; PubChem, 2022b).

Tetrakloroeteen (nimetatakse ka tetrakloroetüleen, *tetrachloroethylene*; kasutatakse ka perkloroetüleen ja perkloroeteen) on täielikult inimtekkeline aine, mis on leidnud kasutust erinevates lahustites (SEPA, 2017a). Tetrakloroeteen (joonis 7) on värvusetu, lenduv vedel klooritud süsivesinik, millel on eetrisarnane lõhn (PubChem, 2022a). Tulenevalt omadustest (mittesüttiv, hea rasvaärastusvõime) leiab tetrakloroeteen laialdast kasutust kangaste ning tekstiilide keemilisel puhastusel. Seetõttu on ka valdav osa heitest atmosfääri seotud keemilises puhastuses kasutatavate kemikaalide aurustumiskadudega. Tetrakloroeteeni kasutatakse sageli ka trüvivärvide koostises, metallide rasvaärastusel ning erinevate kemikaalide ning tarbekaupade tootmisel (SEPA, 2017a; IARC,

2014; WHO, 2006). Autotööstuses kasutatakse tetrakloroeteeni erinevate aerosoolide koostises lahustina, mida omakorda kasutatakse rehvide, pidurite, mootorite, karburaatorite ja juhtmete puhastamiseks (IARC 2014).



Joonis 7. Tetrakloroeteeni struktuur

Peamiselt levib keskkonda sattunud tetrakloroeteen atmosfääris, kus see fotokeemiliselt tekkinud hüdroksüülradikaalide toimele laguneb fosgeeniks ja kloroatsetüül kloriidideks, poolestusajaga 96 kuni 251 päeva (WHO, 2003; Nielsen, 2014). Kuna poolestusaeg sõltub temperatuurist, on suvised poolestusajad lühemad kui talvel. Otsese fotodegradatsiooni ajaks on hinnatud 3 aastat (EPA, 2017) mistõttu on tetrakloroeteeni puhul võimalik ka kaugkanne.

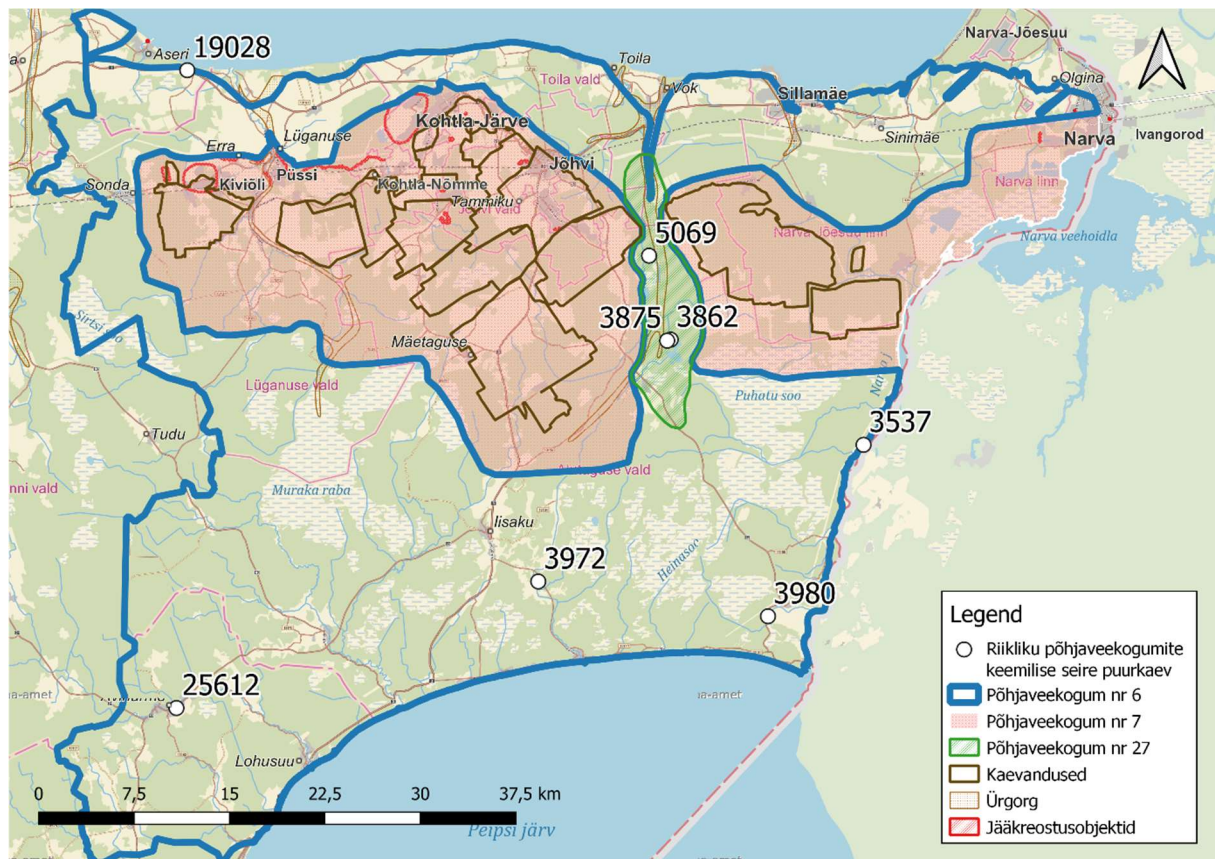
Tetrakloroeteeni lahustuvus vees on üsna halb (20 °C juures 0,15 g/l), mistõttu sademetega maapinnale või veekogudesse kandumine on vähetõenäoline (ATSDR, 2019). Veekogudesse sattudes lendub tetrakloroeteen peagi veest atmosfääri tänu halvale vees lahustuvusele (WHO, 2003). Pinnasest lendub tetrakloroeteen halvemini kui veekogudest, kuna omab mõõdukat sorptsioonivõimet. Samas kaasneb pinnase niiskussisalduse tõusuga suurem lendumine atmosfääri (PubChem, 2022a). Vees püsites ei lagune tetrakloroeteen hüdrolüüsi ega fotolüüsi tulemusel kuigi hästi, kuid biodegradeeritakse mikroorganismide poolt dikloroeteeniks, vinüülkloriidiks ja eteeniks. Biodegradatsiooni poolestusaegadeks aeroobses ja anaeroobses vees on mõõdetud vastavalt 180 ja 98 päeva (PubChem, 2022a).

2. Uuringu ala ja objektide ülevaade

2.1 Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogum

2.1.1 Hüdrogeoloogiline kirjeldus

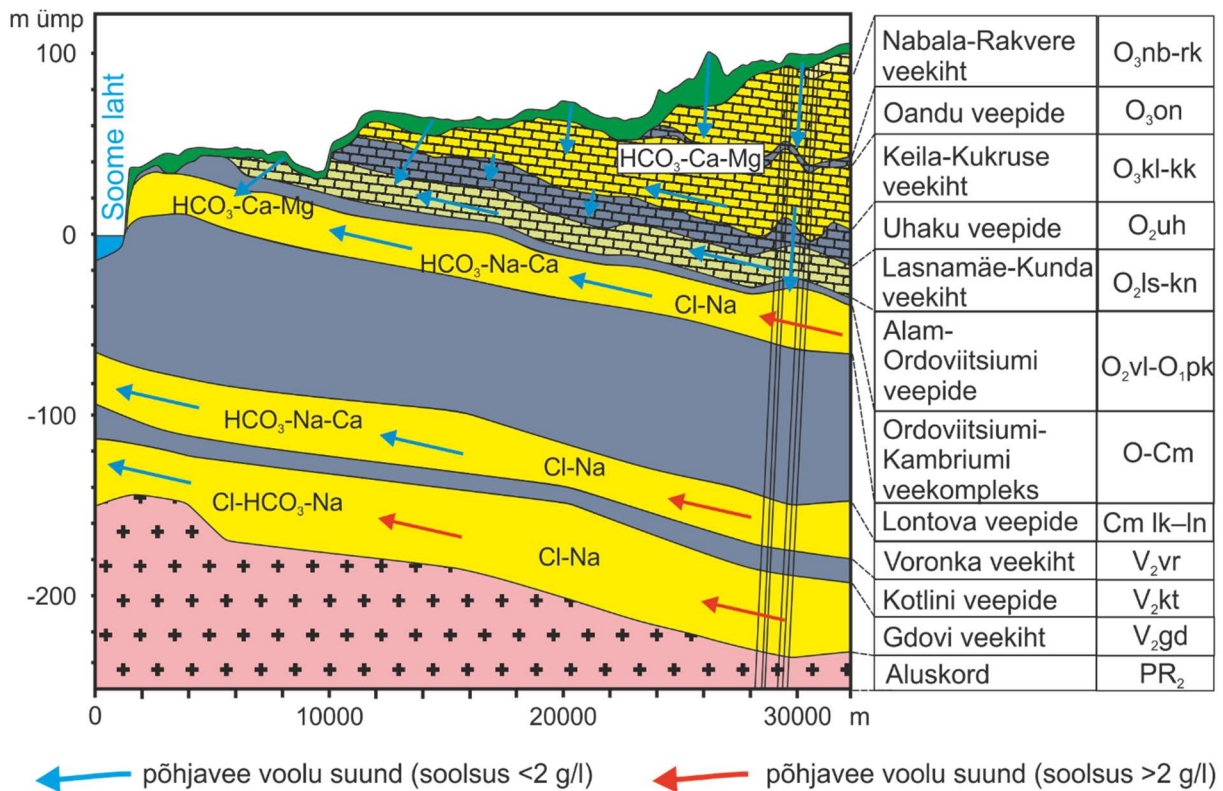
Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogum nr 6 ja Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogum nr 7 on moodustatud Ordoviitsiumi põhjaveekompleksi veekihtidest. Põhjaveekogumi nr 7 piirid on eeskätt määratletud põlevkivikaevandamise ja -energeetika tegevuspiirkonnaga. Seda ala ümbritseb põhjaveekogum nr 6, mille välispiir on määratletud Ordoviitsiumi veekihi avamusala, administratiivsete ja riiklike piiridega. Administratiivselt paiknevad põhjaveekogumid pea tervenisti Ida-Viru maakonnas, väiksed alad põhjaveekogumist nr 6 jäävad ka Lääne-Viru ja Jõgeva maakonda (joonis 8).



Joonis 8. Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 asukoht ja piirid

Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 vettandvateks kivimiteks on lubjakivid ja dolomiidid, mis on kohati tugevasti karstunud ja lõhelised (eriti 20 m paksune maapinnalähedane osa) ning vesi liigub valdavalt vettandvate kivimite lõhedes. Lõhede ja karstivormide pindalaline ja vertikaalne levik on ebaühtlane (Hang jt, 2012). Lisaks kuuluvad põhjaveekogumite koosseisu ka karbonaatkivimitel

lasuvad Kvaternaari põhjaveekihtid, v.a Vasavere ürgoru kvaternaarisetetes leviv põhjavesi, kuhu on moodustatud Kvaternaari Vasavere põhjaveekogum nr 27 (joonis 8). Vanuseliselt haaravad põhjaveekogumite nr 6 ja 7 kivimid peaaegu kogu Ordoviitsiumi läbilõike Kunda lademest kuni Porkuni lademeni (joonis 9). Põhjaveekogumite paksused suurenevad lõuna suunas, 8 – 10 m Põhja-Eesti klindil kuni 80 – 90 meetrini Peipsi järve põhjakaldal.



Joonis 9. Kirde-Eesti hüdrokeoloogilise läbilõike skeem (Nurk, 2019 järgi)

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 sees eristatakse järgmisi hüdrokeoloogilisi üksusi. Maapinnalt esimene on Nabala-Rakvere põhjaveekiht (O₃nb-rk), mis esineb Nabala ja Rakvere lademete lõhelistes, kavernoossetes, kohati dolomiidistunud ja karstunud lubjakivides (joonis 9). Selle lamamiks on Oandu lademe savikas lubjakivi ja mergel (O₃on), mis toimib kui veepide. Maapinnalt järgmine Keila-Kukruse põhjaveekiht (O₃kl-kk) esineb Keila, Haljala ja Kukruse lademete lõhelistes ja kohati kavernoossetes dolomiidistunud lubjakivides. Keila-Kukruse veekihi lamavaks veepidemeks on Uhaku lademe savikas ja tihe lubjakivi (O₂uh). Uhaku veepideme lamamiks on omakorda Lasnamäe-Kunda põhjaveekiht (O₂ls-kn), mis esineb Lasnamäe, Aseri ja Kunda lademete lubjakivides ja dolomiitides (Savitski, 2000).

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 karbonaatkivimite ülemises, kuni 20 m paksuses osas on filtratsiooni-koefitsient 5 – 80 m/ööp, sügavusvahemikus 20 – 50 m 3 – 6 m/ööp ning sügavamal kui 50 m 0,1 – 3 m/ööp (Perens ja Vallner, 1997; Perens jt, 2012). Kihtidevahelise transversaalse põhjavee liikumise kiiruseks on hinnatud 0,001 – 1 m/ööp. Põhjaveekogumitega seotud põhjaveekihtide

veejuhtivus oleneb avatud intervalli sügavusest ja on võrdlemisi muutlik, jäädes enamasti vahemikku 30 – 300 m²/ööp (Perens jt, 2012).

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 maapinna lähedane põhjavesi on kaitsmata või nõrgalt kaitstud. Ida-Viru põlevkivibasseinist põhja pool lasuv veepide praktiliselt puudub ja vettandvad kivimid on kaetud suhteliselt õhukese (2 – 10 m), valdavalt moreenist koosneva pinnakattega, mis ei moodusta väljapeetud veepidet (Perens jt, 2012). Põhjaveekogumite leviku lõunaosas on moreeni ja limnoglatsiaalse geneesiga savide levik laiem, moodustades kohalikke veepidemeid. Nimetatud setete ja kivimite filtratsioonikoefitsient on vahemikus 0,01 – 1,0 m/ööp. Põhjavee-kogumite nr 6 ja 7 idaosas levib ka Kesk-Devoni Narva lademe sporaadiliselt vettandev põhjaveekiht, mis lõuna pool moodustab lasuva veepideme (filtratsioonikoefitsient 10^{-4} – 10^{-5} m/ööp; Perens ja Vallner, 1997).

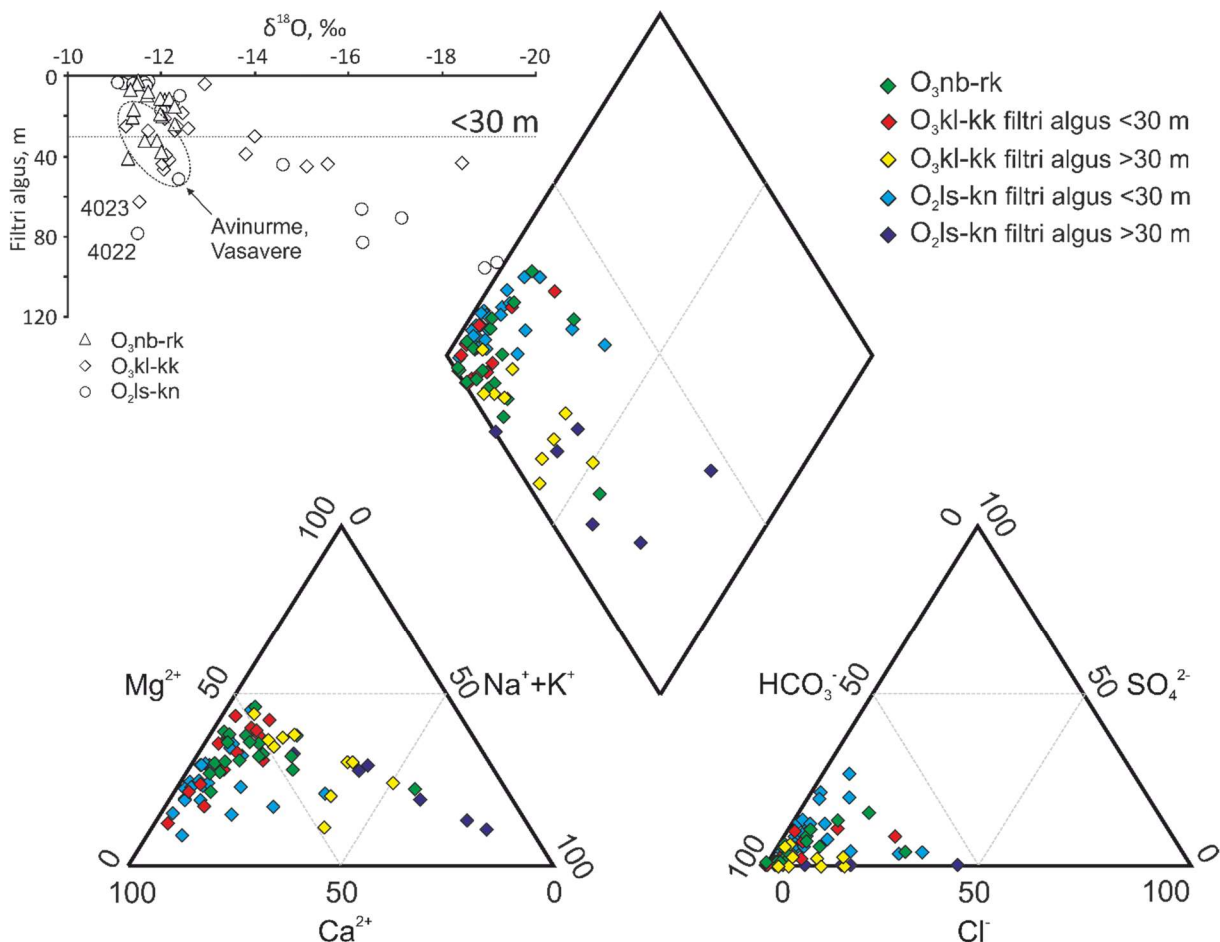
Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 lamavaks veepidemeks on Ordoviitsiumi regionaalne veepide (O₂vl-O₁pk), mis koosneb Türisalu kihistu argilliidist, Leetse kihistu glaukoniitliivakivist ja Toila kihistu savikate vahekihtidega glaukoniitlubjakivist (Perens jt, 2012). Veepideme vertikaalne filtratsioonikoefitsient on $\approx 10^{-6}$ m/ööp (Perens ja Vallner, 1997).

Valdavalt kuulub põhjaveekogumite nr 6 ja 7 ülemine osa, Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihi, aktiivse veevahetuse vöösse, sügavam Lasnamäe-Kunda põhjaveekiht kuulub aga kogumite lõunapoolses osas pigem mõõduka või aeglase veevahetuse vöösse (Jõelet ja Polikarpus, 2018). Kõigi kolme veekihi vete $\delta^{18}\text{O}$ väärtused (–11,3 kuni –13,8‰; Savitskaja jt, 1997, 1998; Raidla jt, 2021) on põhjaveekogumite põhjaosas sarnased Eesti ala sademete isotoopkoostisele (Raidla jt, 2016). Lõuna pool leidub aga Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavett, mille isotoopkoostis viitab vanema, külmemast kliimaperioodist pärineva põhjavee suuremale osakaalule (Raidla jt, 2021).

Põhjaveekogumid nr 6 ja 7 toituvad avamusel läbi pinnakatte infitreeruvast sademeveest ja idaosas Kesk-Alam-Devoni põhjaveekogumi veest. Põhjaveekogumite regionaalseks toitealaks on Pandivere kõrgustik ja lokaalseks toitealaks Jõhvi kõrgustik, mis mõjutab põhjavee dünaamikat vaid kõrgustiku lähiümbruses (Hang jt, 2012). Looduslikult voolaks põhjavesi põhjaveekogumites Pandivere kõrgustikult radiaalselt väljavoolualade, Soome lahe ja Narva jõe suunas. Uuringuala hüdroteoloogilisi tingimusi mõjutavad ka aluspõhja lõikunud ürgorud ja tektoonilised rikkevööndid. Mattunud ürgorud on looduslikes tingimustes põhjavee täiendavateks toiteallikateks, tektoonilised rikkevööndid on aga pigem lateraalset põhjavee voolamist takistavateks veepidemeteks (Savitski, 2000; Perens jt, 2010), kuid võivad soodustada põhjavee vertikaalset liikumist. Tänapäeval on põhjavee looduslikud voolusuunad oluliselt mõjutatud kaevandustegevusest, sõltudes kaevandusalal toimuvast põhjavee välja pumpamisest või suletud kaevanduste vee väljavooludest.

2.1.2 Põhjavee keemiline koostis

Looduslikult on põhjaveekogumi nr 6 põhjavee keemiline koostis mõjutatud karbonaatkivimite lahustumisest, mille tulemusel kujunevad põhjaveele iseloomulikud suured HCO_3^- , Ca^{2+} ja Mg^{2+} sisaldused ning suur karedus. Põhjavee keemiline koostis põhjaveekogumis nr 6 on üldiselt stabiilne, valdavalt Ca-HCO_3 -tüüpi, vees lahustunud mineraalainete sisaldusega 0,3 – 0,8 g/l (Perens jt, 2012; joonis 10). Kaevandusaladelt (põhjaveekogumist nr 7) võib põhjaveekogumisse nr 6 kanduda SO_4^{2-} tänu kogumeid läbivatele vooluvetele, kuhu on juhitud kaevandustest välja pumbatud vett. Suuremaid SO_4^{2-} sisaldusi on täheldatud valdavalt põhjaveekogumi nr 7 loode- ja põhjaosas (Marandi jt, 2019) ning põhjaveekogumis nr 6 probleeme SO_4^{2-} kõrgete sisaldustega seni esinenud pole. Sulfaatide sisaldused on põhjaveekogumis nr 6 loodusliku taseme lähedased (keskmine sisaldus ≈ 15 mg/l; Perens jt, 2012).



Joonis 10. Põhjaveekogumi nr 6 vee isotoopkoostise muutus filtri sügavuse suhtes ja Piperi diagrammil esitatud veetüübid LIFE IP CleanEST projekti käigus kogutud veeproovide alusel

Põhjaveekogumi nr 6 lõunaosa sügavamates veekihtides (enamasti $\text{O}_2\text{ls-kn}$) esineb ka glatsiaalse päritoluga põhjavett ($\delta^{18}\text{O}$ vahemikus -16‰ kuni -18‰), kus põhjavee keemiline koostis on mõjutatud kationvahetuse protsessidest, mille käigus vees lahustunud Ca^{2+} asendub Na^+ -ga. Lasnamäe-Kunda veekihtile on omased ka suured raua sisaldused (kuni 10 mg/l), tänu kivimite levivatele raudiididele.

2.2 Probleemsete seirekaevude kirjeldused

2.2.1 Seirekaevu katastri nr 3537 kirjeldus

Seirekaev nr 3537 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0003537, katastri nr 3537, seirejaama kood SJA2281000) ja käesolevas aruandes nimetatakse kaevu järgnevalt – seirekaev nr 3537. Kõikide aruandes kasutamist leidvate kaevude puhul kasutatakse nende numeratsioonina vastava kaevu katastrinumbrit.

Seirekaev nr 3537 asub Alutaguse vallas, Kuningaküla külas, Kõrtsi kinnistul (katastriüksuse tunnus 22901:007:0271; joonised 11 ja 8), Narva jõe vasakul kaldal $\approx 1,3$ km Punamäe piirivalvekordonist allavoolu. Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu sügavus 57,6 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Keila-Kukruse (O_3 kl-kk) veekihti. Samasse seirekaevude gruppi kuulvad ka Kesk-Devoni Narva ladet (D_2 nr veepide) avav puurkaev nr 3536 ja Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda (O_2 ls-kn) veekihti avav puurkaev nr 3538. Seirekaevud nr 3537 ja 3538 kuuluvad põhjaveekogumisse nr 6, seirekaev nr 3536 lasuvasse Kesk-Alam-Devoni põhjaveekogumisse nr 22. Seirekaevu nr 3537 puurimisandmetel põhinev konstruktsiooni ja hüdrokeoloogilise läbilõike skeem on esitatud joonisel 12.

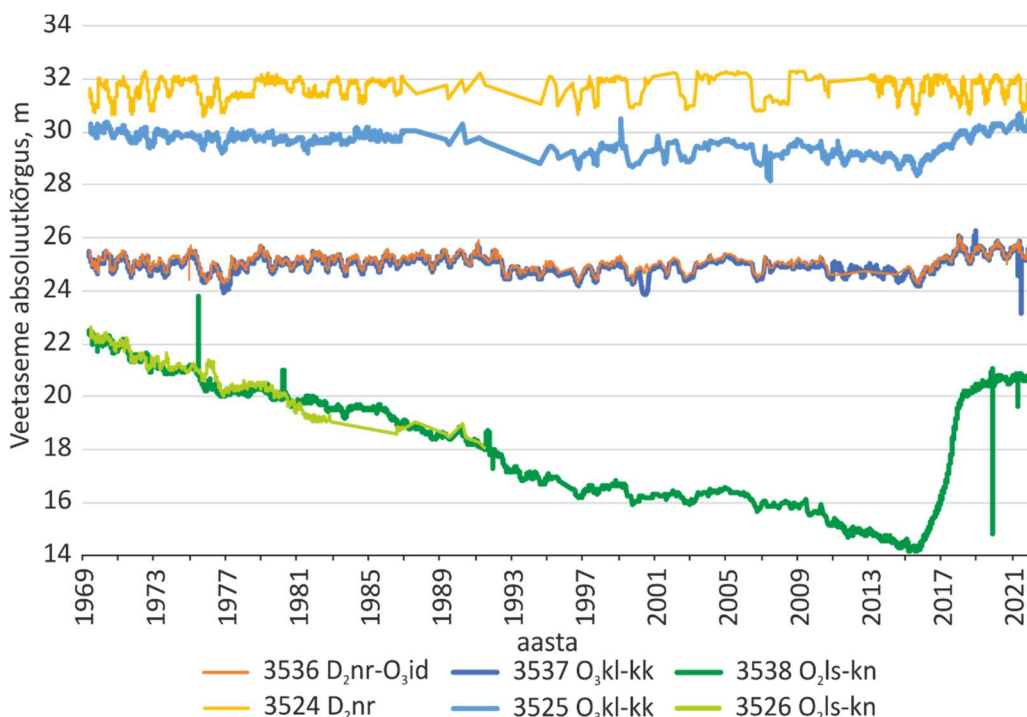


Joonis 11. Seirekaevude nr 3536, 3537 ja 3538 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6562912 m ja Y = 719227 m; X = 6562913 m ja Y = 719229 m; X = 6562914 m ja Y = 719230 m)



Joonis 12. Seirekaevu nr 3537 konstruktsiooni ja hüdrokeoloogilise läbilõike skeem ning foto (22.07.2021, Merle Truu)

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 3537 alates 1969. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on põhjavee keemilise koostise muutusi püsivalt jälgitud alates 2004. aastast. Rajamisaegne (1968. a) põhjaveetaseme oli seirekaevus nr 3537 absoluutkõrgusel 25,1 m ning veetaseme on püsinud kogu vaatlusperioodi (1969. – 2021. a) absoluutkõrgusel 23,8 – 26,2 m (joonis 13). Kahe Kuningakülas asuva seirekaevude grupi suurkaevude



Joonis 13. Seirekaevude nr 3537, 3536 ja 3538 ning neist 3 km lääne pool asuvate seirekaevude nr 3524, 3525 ja 3526 põhjaveetaseme muutused

andmetest on näha, et suurimad veetaseme muutused on piirkonnas toimunud Lasnamäe-Kunda veekihti avavates puurkaevudes. Samas on alates 2016. a täheldatav ka Keila-Kukruse veekihti avavates puurkaevudes mõningane veetaseme tõus.

Seirekaevu nr 3537 vee keemiline koostis on olnud suhteliselt stabiilne, mineraalsusega 0,28 – 0,38 g/l. Joonisel 14 on esitatud lahustunud ionide ajaline muutus seirekaevus nr 3537 ja lasuvas Narva lademe seirekaevus nr 3536. Seirekaevu nr 3537 vees on täheldatud 2009. a trikloroeteeni (0,11 µg/l) ja 2014. aastal di-2-etüülheksüülfaltaati (DEHP; 2,1 µg/l) ning ajavahemikul 2010. – 2014. a on 1-aluseliste fenoolide sisaldus jäänud vahemikku 1,8 – 9,4 µg/l (lisa 1).



Joonis 14. Vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 3537 ja 3536

2.2.2 Seirekaevu katastri nr 3862 kirjeldus

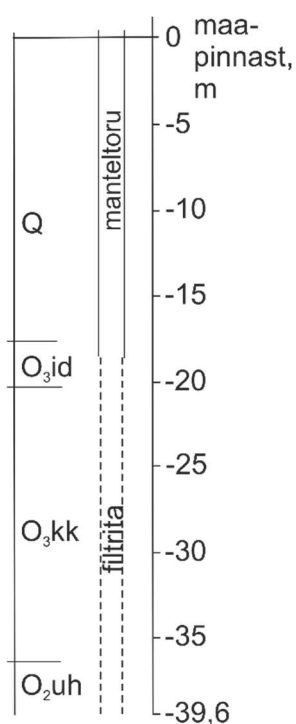
Seirekaev nr 3862 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0003862, katastri nr 3862, seirejaama kood SJA1043000) ja käesolevas aruandes nimetatakse puurkaevu järgnevalt – seirekaev nr 3862.

Seirekaev nr 3862 asub Alutaguse vallas, Konsu külas, Ahtme metskond 29 kinnistul (katastriüksuse tunnus 22901:003:0118; joonised 15 ja 8). Seirekaev paikneb metsasel alal Konsu järve kaldal, umbes 150 m kaugusel Konsu kanali suubumiskohast. Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu sügavus 37,7 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Keila-Kukruse veekihti (O₃id-kk). Samasse riikliku seirekaevude gruppi kuulub veel Kvaternaari veekihti avav puurkaev nr 3861, mis kuulub Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumisse. Skeem seirekaevu nr 3862 puurimisandmetel põhinevast konstruktsioonist ja hüdrogeoloogilisest läbilõikest on esitatud joonisel 16.

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 3862 alates 1986. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on põhjavee keemilise koostise muutusi jälgitud alates 2014. aastast. Rajamisaegne (1982. a) põhjaveetaseme seirekaevus nr 3862 oli absoluutkõrgusel 42,9 m. Kogu vaatlusperioodi (aastad 1986 – 2021) jooksul on veetaseme püsinud suhteliselt stabiilsena, absoluutkõrgusel 42,2 – 43,5 m.

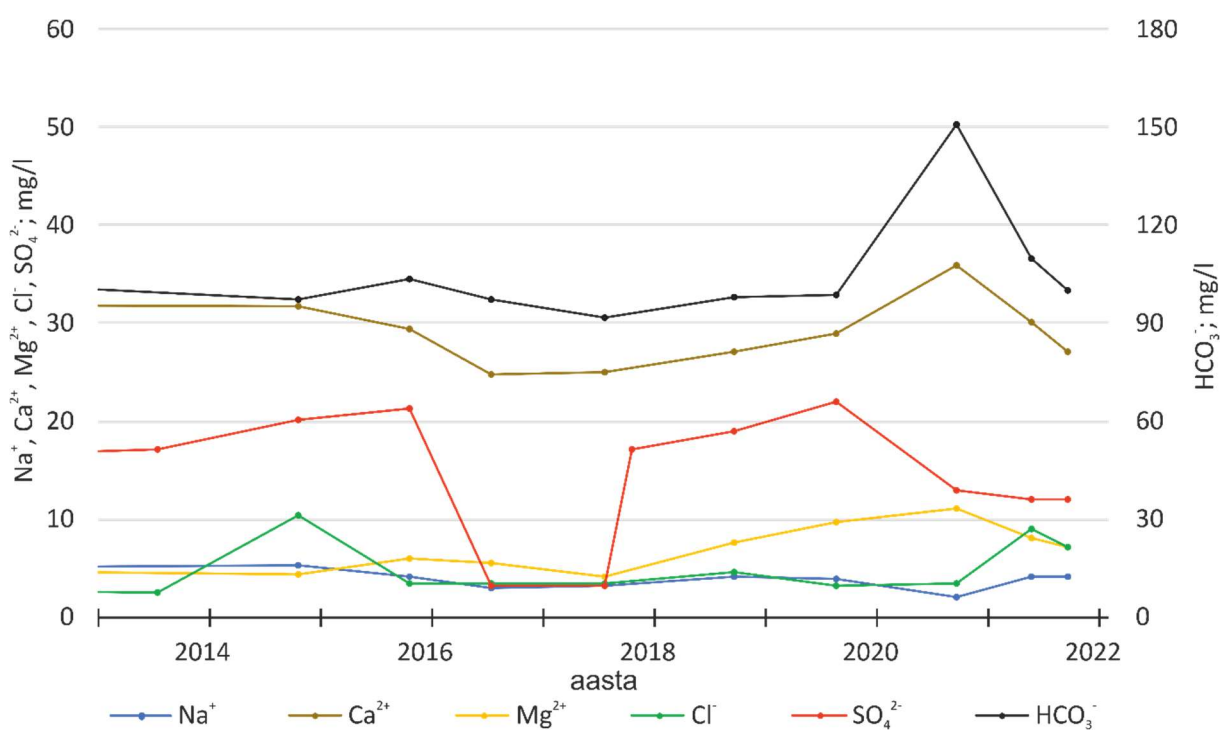


Joonis 15. Seirekaevude nr 3862 ja 3861 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6571175 m ja Y = 704069 m; X = 6571178 m ja Y = 704069 m)



Joonis 16. Seirekaevu nr 3862 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem

Seirekaevu nr 3862 vee keemiline koostis on üldiselt stabiilne, mineraalsusega 0,14 – 0,22 g/l. Vaid sulfaadi sisaldus on vähesel määral varieerunud (<3,3 – 22,0 mg/l). Lahustunud ionide ajaline variatsioon seirekaevus nr 3862 on esitatud joonisel 17. Seirekaevu veest on leitud 1-aluselisi fenoole mitmel korral: 2013. ja 2020. a lihtfenooli (vastavalt 2,2 µg/l ja 0,6 µg/l) ning 2020. aastal p-/m-kresooli 1,8 µg/l (lisa 1).



Joonis 17. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 3862

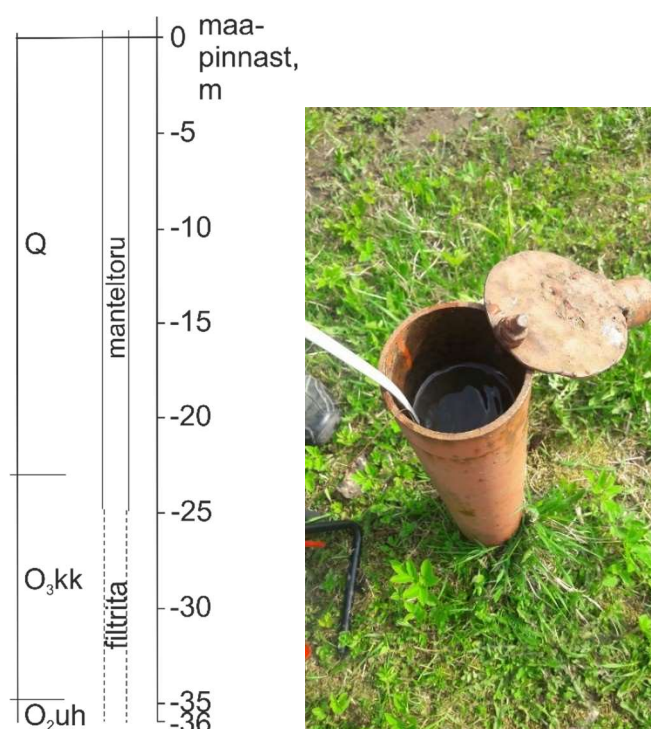
2.2.3 Seirekaevu katastri nr 3875 kirjeldus

Seirekaev nr 3875 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0003875, katastri nr 3875, seirejaama kood SJA7059000) ja käesolevas aruandes nimetatakse puurkaevu järgnevalt – seirekaev nr 3875.

Seirekaev nr 3875 asub Alutaguse vallas, Konsu külas, Konsu järve ääres, Järveveere kinnistul (katastriüksuse tunnus 13001:001:0631; joonised 18 ja 8). Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu sügavus 36 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Keila-Kukruse (O_3kk-O_2uh) veekihti. Samasse riiklikku seirekaevude gruppi kuulub ka Kvaternaari veekihti avav puurkaev nr 3873, mis kuulub Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumisse. Aastatel 1978 – 1994 oli samas seirekaevude grupis veetaseme jälgimiseks ka Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda (O_2ls-kn) veekihti avav puurkaev nr 3874, mis kuulus sarnaselt seirekaevule nr 3875 Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumisse. Seirekaevu nr 3875 puurimisandmetel põhinev konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem on esitatud joonisel 19.



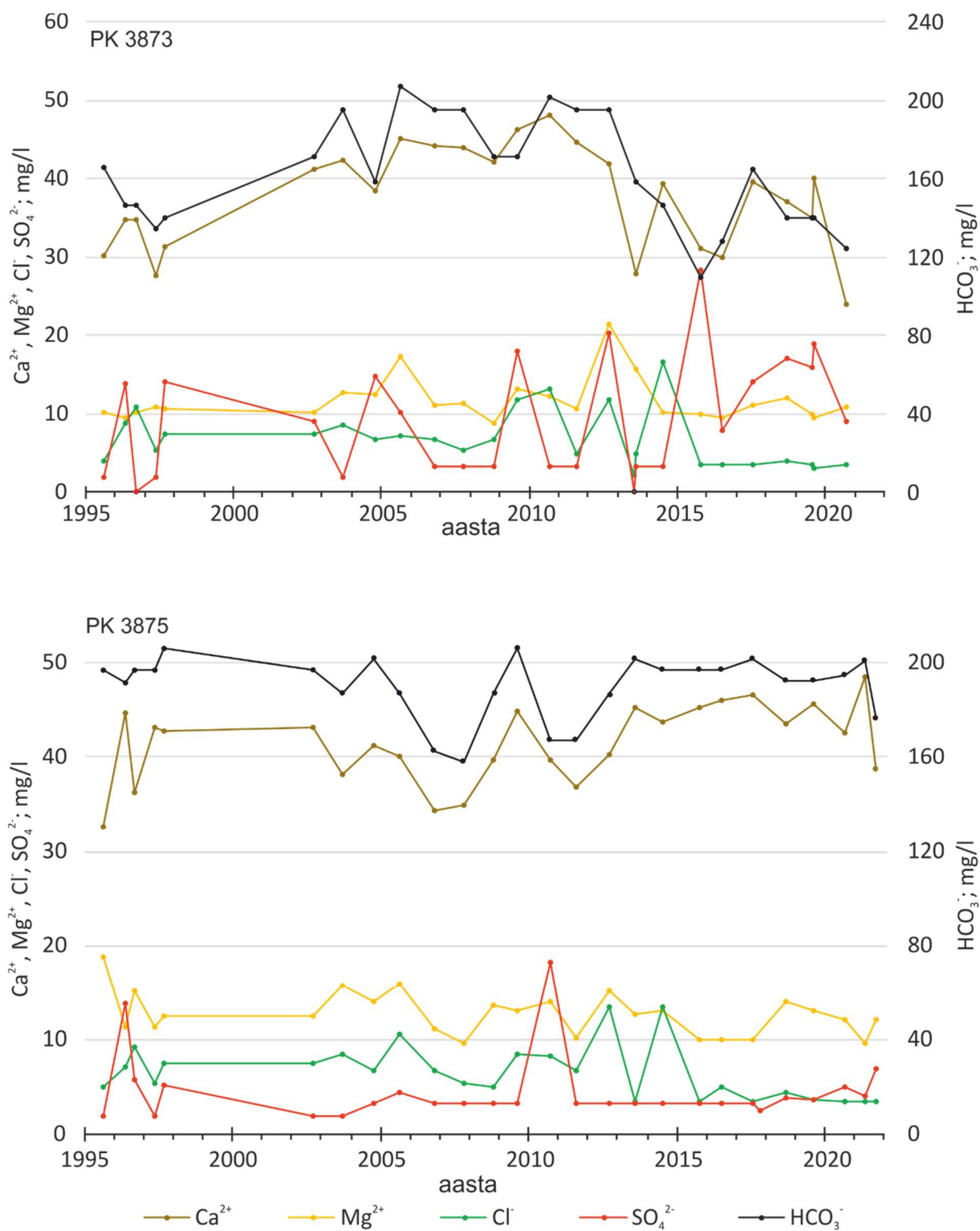
Joonis 18. Seirekaevude nr 3875, 3874 ja 3873 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6571094 m ja Y = 703796 m; X = 6571095 m ja Y = 703788 m; X = 6571095 m ja Y = 703792 m)



Joonis 19. Seirekaevu nr 3875 konstruktsiooni ja hüdrokeoloogilise läbilõike skeem ning foto (13.05.2021, Merle Truu)

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 3875 alates 1978. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on põhjavee keemilise koostise muutusi jälgitud alates 1995. aastast. Rajamisaegne (1977. a) põhjaveetaseme seirekaev nr 3875 oli absoluutkõrgusel 43,0 m. Kogu vaatlusperioodi (aastad 1978 – 2021) jooksul on veetaseme püsinud suhteliselt stabiilsena, absoluutkõrgusel 42,1 – 43,5 m.

Seirekaevu nr 3875 vee keemiline koostis on olnud suhteliselt stabiilne, mineraalsusega 0,21 – 0,29 g/l. Lahustunud ionide ajaline variatsioon seirekaevus nr 3875 on esitatud joonisel 20, võrdluseks on lisatud ka samasse seirekaevude gruppi kuuluva lasuva Kvaternaari veekihi seirekaevu vee keemilise koostise muutus ajas. Seirekaevu nr 3875 veest on leitud 1-aluselisi fenoole järgmistel kordadel: 2013. ja 2014. a vastavalt 6,3 µg/l ja 1,3 µg/l (konkreetsed 1-aluselisi fenoole ei ole välja toodud) ning 2021. aastal p-/m-kresooli 0,54 µg/l ja lihtfenooli 0,57 µg/l (lisa 1).

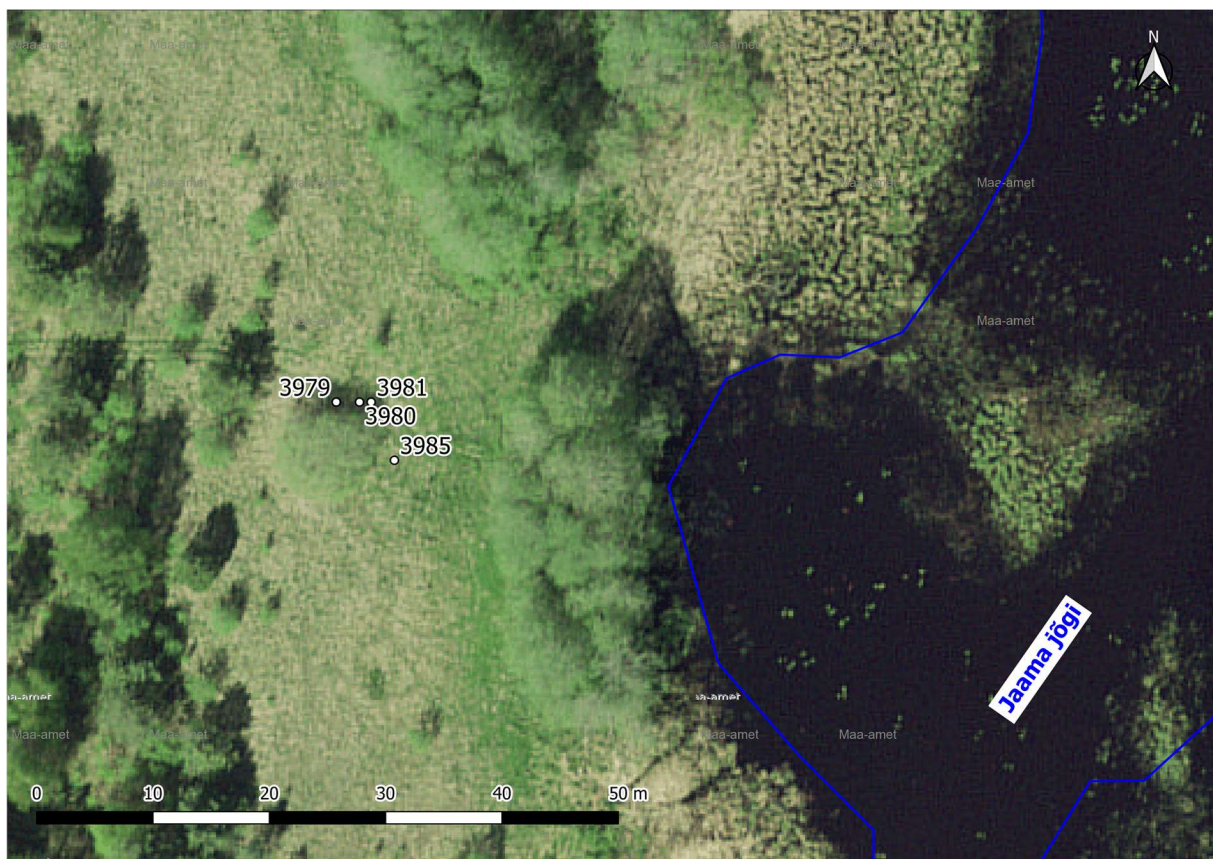


Joonis 20. Vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 3875 ja 3873

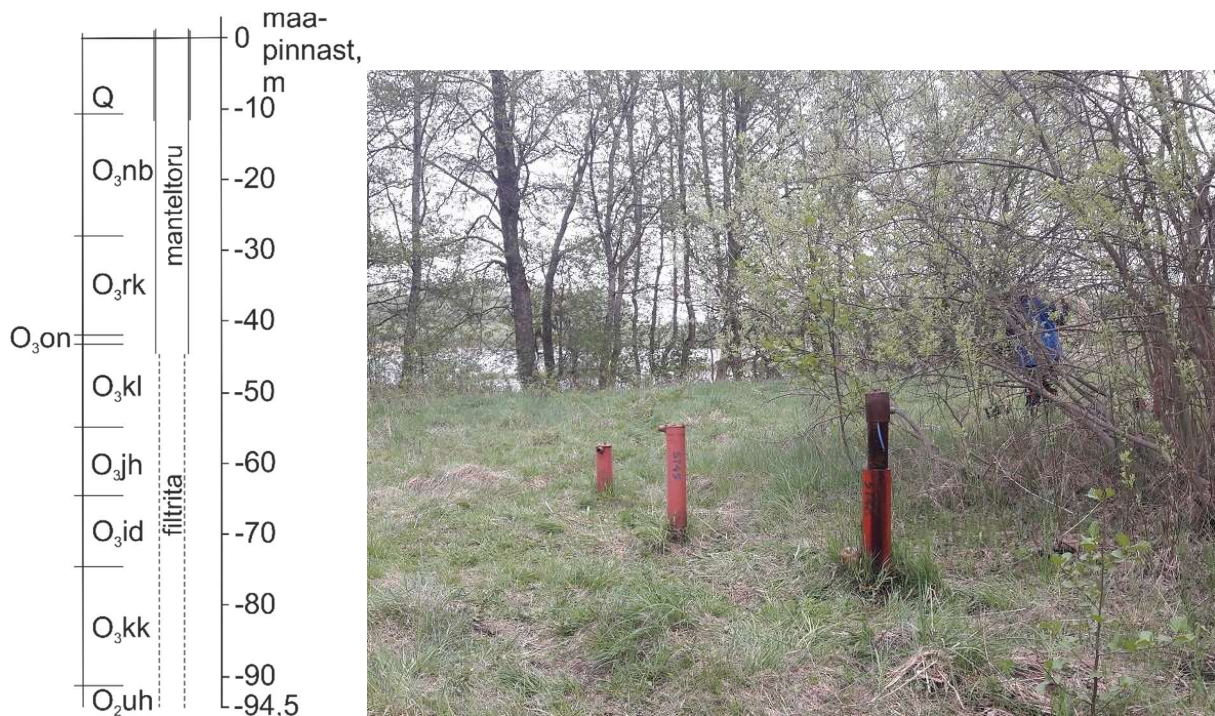
2.2.4 Seirekaevu katastri nr 3980 kirjeldus

Seirekaev nr 3980 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0003980, katastri nr 3980, seirejaama kood SJA4623000) ja käesolevas aruandes nimetatakse puurkaevu järgnevalt – seirekaev nr 3980.

Seirekaev nr 3980 asub Alutaguse vallas, Jaama külas, Struuga maastikukaitseala 5 kinnistul (katastriüksuse tunnus 22901:008:0273; joonised 21 ja 8). Seirekaev paikneb Jõhvi-Vasknarva maantee (nr 32) ja Jaama jõe vahelisel alal. Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu sügavus 94,5 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Keila-Kukruse (O_3kl-kk) veekihti. Samasse riiklikku seirekaevude gruppi kuuluvad veel Ordoviitsiumi Nabala-Rakvere (O_3nb-rk) ja Lasnamäe-Kunda (O_2ls-kn) veekihte avavad puurkaevud (nende nr vastavalt 3981 ja 3979) ning Kvaternaari veekihti avav puurkaev nr 3985. Kõik Ordoviitsiumi veekihte avavad seirekaevud kuuluvad Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumisse. Seirekaevu nr 3980 puurimisandmetel põhinev konstruktsiooni ja hüdroteoloogilise läbilõike skeem on esitatud joonisel 22.



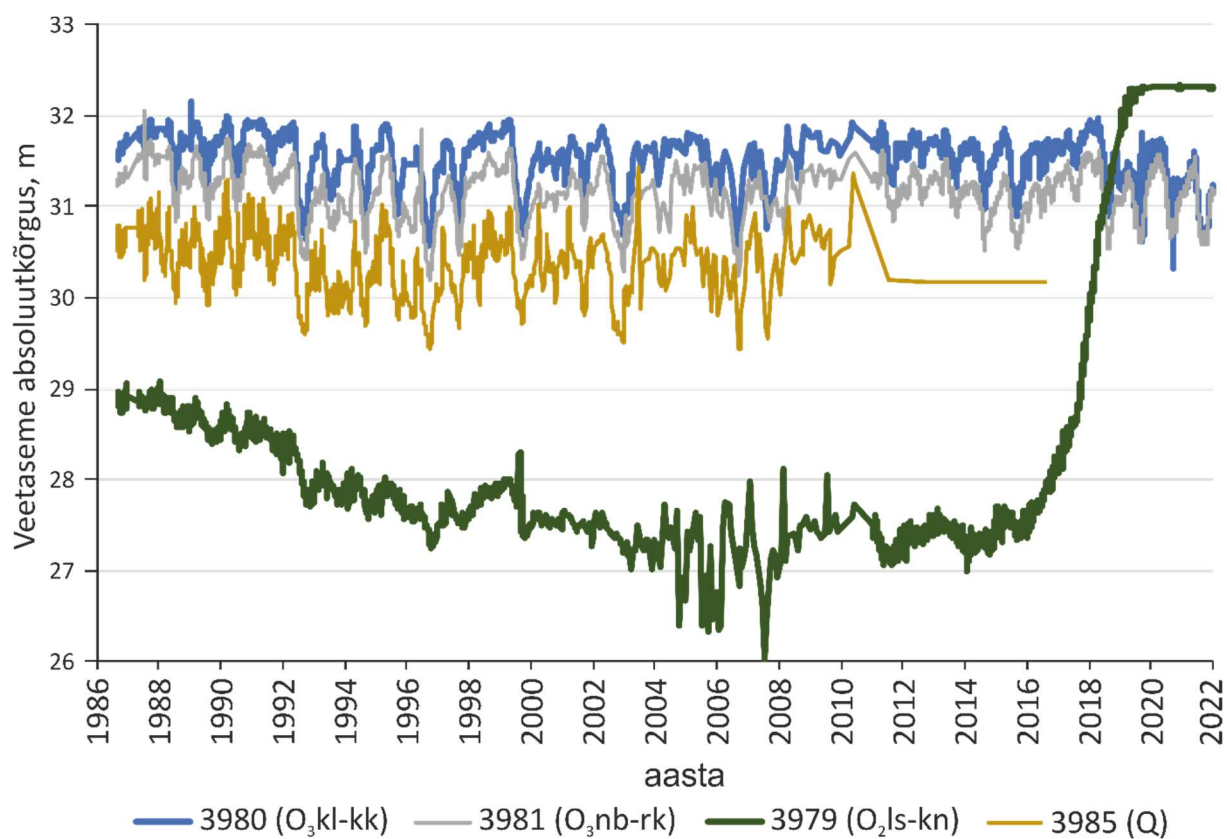
Joonis 21. Seirekaevude nr 3980, 3981, 3979 ja 3985 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6549451 m ja Y = 711718 m; X = 6549451 m ja Y = 711719 m; X = 6549451 m ja Y = 711716 m; X = 6549446 m ja Y = 711721 m)



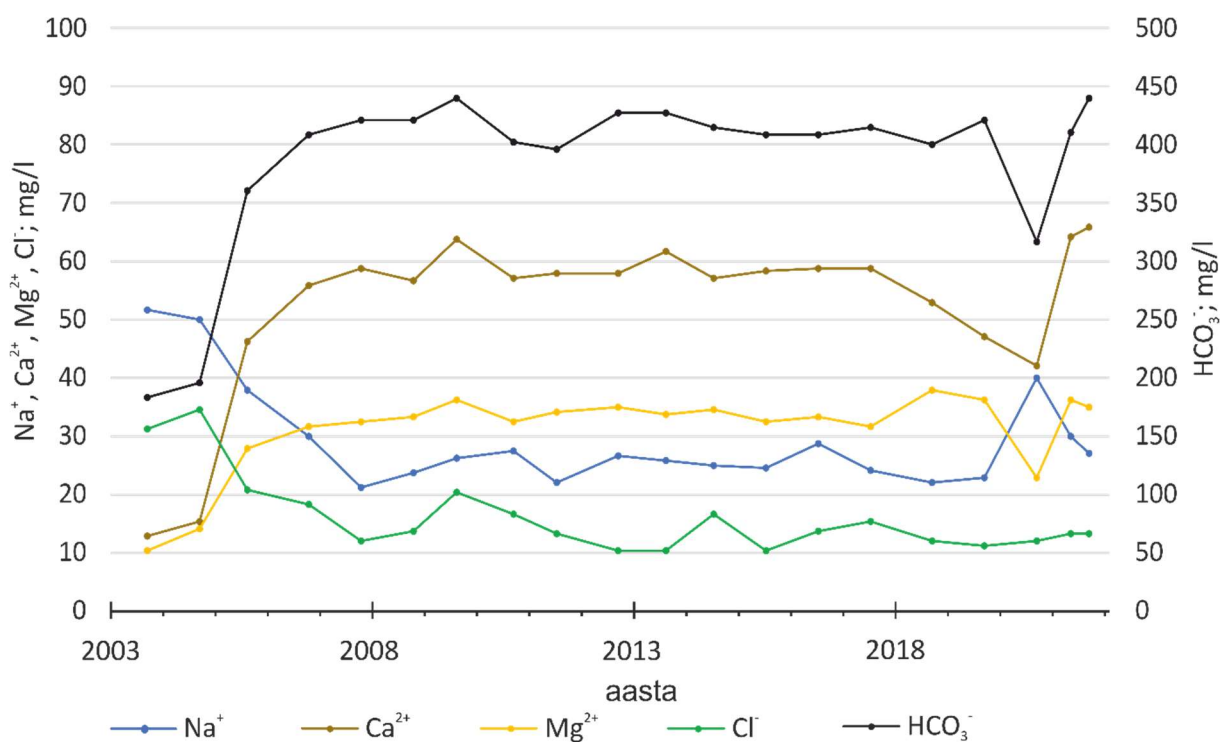
Joonis 22. Seirekaevu nr 3980 konstruktsiooni ja hüdrokeoloogilise läbilõike skeem ja foto seirekaevude grupist (kaevude numbrid vasakult vaadates 3981, 3980, 3979; foto: 18.05.2021, Merle Truu)

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 3980 alates 1986. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on põhjavee keemilise koostise muutusi jälgitud alates 2003. aastast. Rajamisaegne (1982. a) põhjaveetaseme seirekaevus nr 3980 oli absoluutkõrgusel 31,6 m ning veetaseme on püsinud kogu vaatlusperioodi (1986. – 2021. a) suhteliselt stabiilsena absoluutkõrgusel 30,6 – 32,0 m, alanedes 35 aasta jooksul keskmiselt 0,25 m (joonis 23). Joonisel 23 on esitatud ka seirekaevuga nr 3980 samasse gruppi kuuluvate teisi veekihte avavate seirekaevude veetasemete muutused. Suurimad veetaseme muutused on toimunud Lasnamäe-Kunda veekihti avavas puurkaevus, mille veetaseme on alates 2019. aastast üle maapinna.

Seirekaevu nr 3980 vee keemilise koostise muutusi võib täheldada kahel korral: 2005. ja 2020. aastal. Enne 2005. a oli seirekaevu vesi mineraalsusega 0,3 g/l, hiljem 0,5 – 0,6 g/l. Lahustunud ionide ajaline variatsioon seirekaevus nr 3980 on esitatud joonisel 24. Seirekaevu nr 3980 vees on täheldatud 2013. a naftasaadusi 200 µg/l (lisa 1).



Joonis 23. Põhjaveetaseme muutused seirekaevudes nr 3980, 3981, 3979 ja 3985



Joonis 24. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 3980

2.2.5 Seirekaevu katastri nr 19028 kirjeldus

Salvkaev nr 19028 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0019028, katastri nr 19028, seirejaama kood SJA7531000) ja käesolevas aruandes nimetatakse salvkaevu järgnevalt – seirekaev nr 19028.

Seirekaev nr 19028 asub Viru-Nigula vallas, Kõrkküla külas, Mäekalda maaüksusel (katastriüksuse tunnus 15401:002:0216; joonised 25 ja 8) hüljatud majapidamise hoovis (eluhoonest ≈ 4 m kaugusel). Seirekaev jääb Tallinn-Narva põhimaanteest umbes 30 m põhja poole ning maantee tasapinnast ≈ 7 m madalamale. Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu sügavus 3,4 m, avades Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihti. Seirekaevu puhul on tegemist lubjakivisse raiutud ümara auguga, mille läbimõõt on umbes 1,2 m ning ülemine osa on toestatud $\approx 1,2$ m sügavuseni paekiviplokkidega. Seirekaevu puidust rakmed on lagunened ja osaliselt vajunud kaevu (joonis 26).



Joonis 25. Seirekaevu nr 19028 asukoht (koordinaadid: X = 6592330 m ja Y = 666077 m)

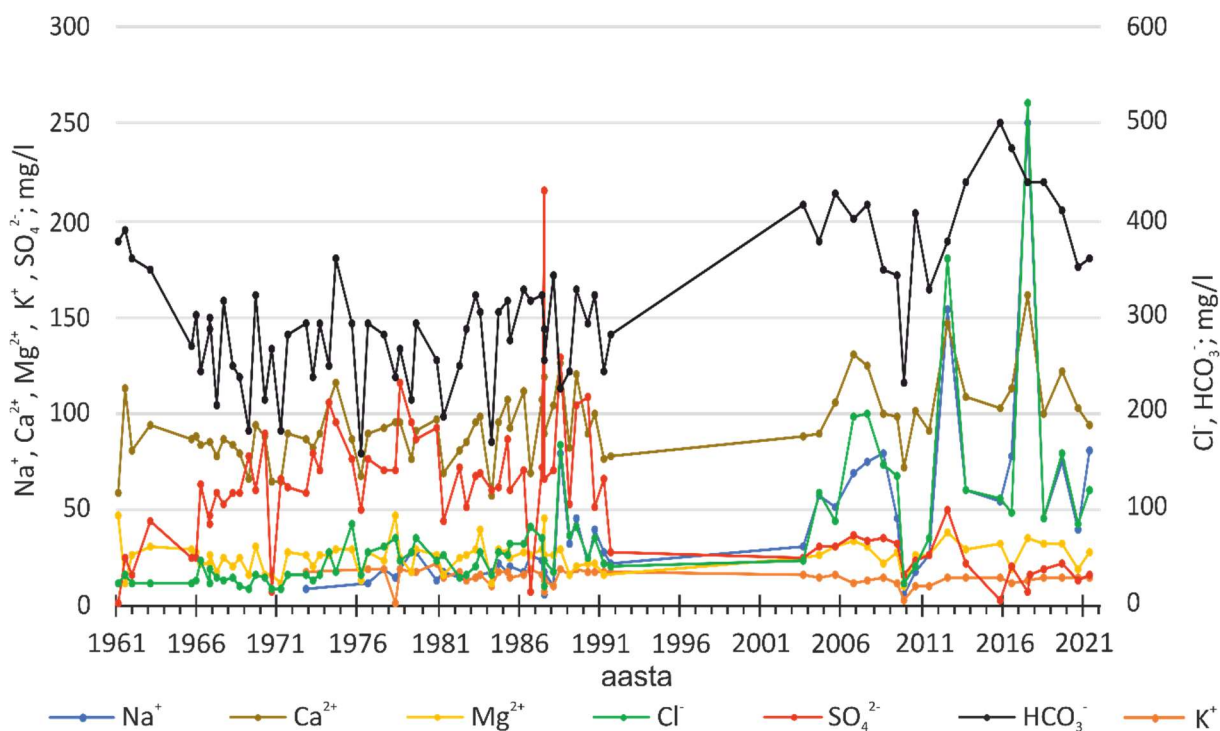


Joonis 26. Fotod seirekaevust nr 19028 (19.05.2021, Merle Truu)

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 19028 alates 1965. aastast, kuigi veetaset on üksikutel kordade mõõdetud juba 1947. aastast alates. Põhjavee keemilise koostise muutusi on jälgitud seirekaevust aastatel 1961 – 1991 ning pärast 11-aastast pausi alustati keemilise seirega uuesti 2003. aastal. Rajamisaegne (1946. a) põhjaveetaseme seirekaevust nr 19028 oli absoluutkõrgusel 37,7 m. Alates 1946. aastast kuni 1989. aastani on seirekaevust veetase tõusnud 0,8 m (absoluutkõrgusele 38,5 m). 1990. aastast hakkas veetase alanema, kuni 2014. aastaks alanes absoluutkõrgusele 37,5 m. Viimased kuus aastat on seirekaevust veetase taas tõusnud 0,6 m võrra (2021. a – absoluutkõrgusel 38,1 m).

Seirekaevust nr 19028 vee keemilise koostise erinevusi kahel vaatlusperioodil (esimene: 1961 – 1991; teine: 2003 – 2021) iseloomustab lahustunud ionide ajaline variatsioon joonisel 27. Esimesel vaatlusperioodil oli teise perioodiga võrreldes suurem sulfaadi sisaldus. Teise vaatlusperioodi jooksul on enim suurenenud HCO_3^- , Cl^- ja Na^+ sisaldused, vähemal määral ka Ca^{2+} sisaldus. Erg (2016) analüüsi seirekaevust nr 19028 sulfaadi sisalduse muutuseid, kus ühe vee keemilise koostise muutuse põhjusena tuuakse välja maanteelt ja pinnaselt pinnavee sissevoolamine seirekaevust. Viimati nimetatud töö raames tegi ettevõtte BalRock seirekaevust nr 19028 ka videouuringu, mille põhjal hinnati seirekaevust seisukord halvaks, kuna esineb risk pinnavee sissevooluks, sest kaevust suue ei ole hermeetiliselt suletud. Samuti esineb seirekaevust põhjas mitmeid kõrvalisi esemeid (lauajupid, puulehed, prügi jm).

Seirekaevust nr 19028 veest on leitud 1-aluselisi fenooli aastatel 2010 – 2015, sisalduste summad jäävad vahemikku 2,1 – 22,9 $\mu\text{g/l}$ (konkreetsed 1-aluselisi fenooli ei ole välja toodud). 1-aluselisi fenooli on leitud ka hilisematel aastatel: 2017. ja 2018. aastal p-/m-kresooli (6,2 $\mu\text{g/l}$ ja 1,7 $\mu\text{g/l}$) ning 2017. – 2019. a lihtfenooli (0,41 – 1,7 $\mu\text{g/l}$; lisa 1).



Joonis 27. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 19028

2.2.6 Seirekaevu katastri nr 25612 kirjeldus

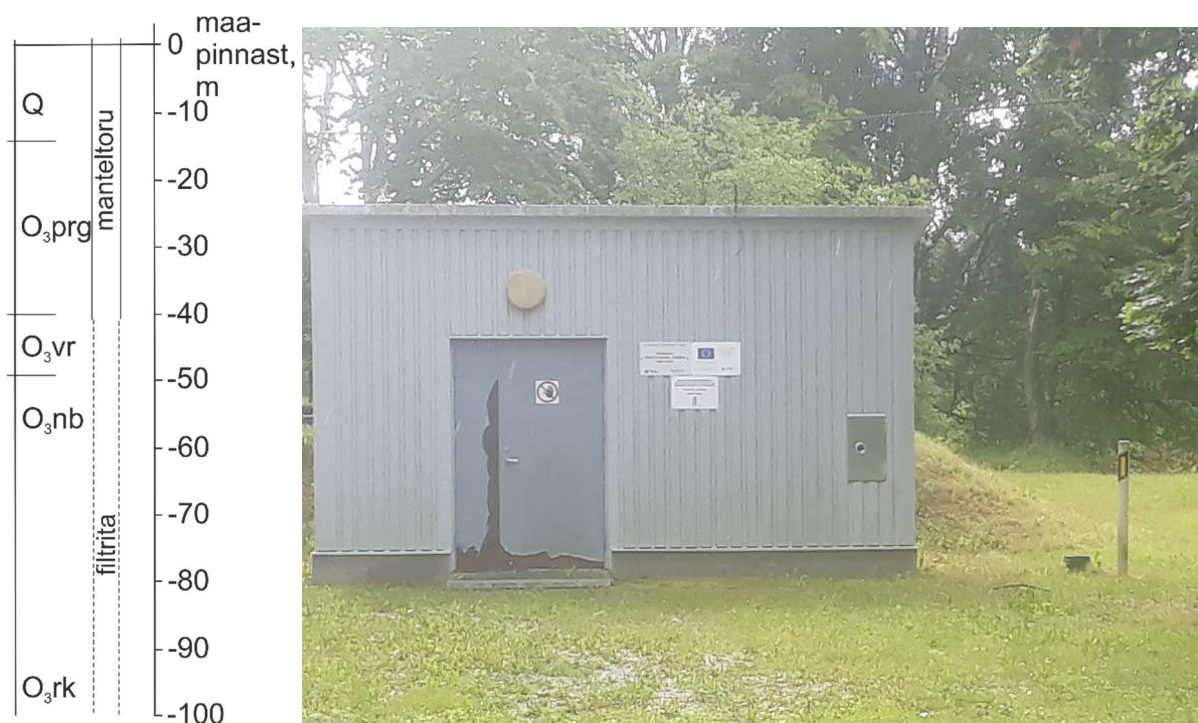
Seirekaev nr 25612 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0025612, katastri nr 25612, seirejaama kood SJA8407000) ja käesolevas aruandes nimetatakse puurkaevu järgnevalt – seirekaev nr 25612.

Seirekaev nr 25612 asub Mustvee vallas, Avinurme alevikus, Võidu tn 28c maaüksusel (katastriüksuse tunnus 16401:002:0316; joonised 28 ja 8). Tegemist on ühisveevärgi puurkaevuga, mis varustab veega Avinurme aleviku elanikke ja ka enamust aleviku asutusi ja ettevõtteid. Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu sügavus 100 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Nabala-Rakvere (O₃nb-rk) veekihti. Seirekaevu nr 25612 puurimisandmetel põhinev konstruktsiooni ja hüdrokeoloogilise läbilõike skeem on esitatud joonisel 29.

Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on riikliku põhjaveekogumite seire käigus jälgitud põhjavee keemilise koostise muutusi alates 2009. aastast. Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse antud seirekaev ei kuulu. Rajamisaegne (2009. a) põhjaveetase seirekaevus nr 25612 oli absoluutkõrgusel 52,2 m.

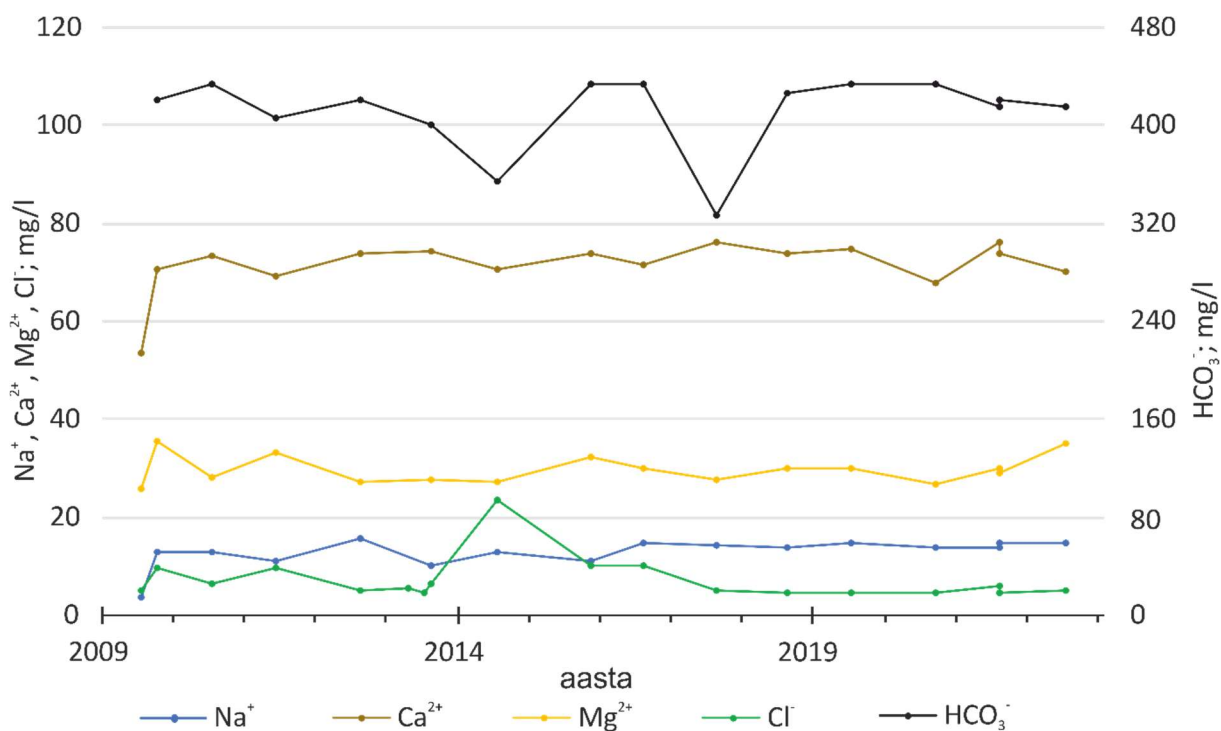


Joonis 28. Seirekaevu nr 25612 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6542243 m ja Y = 665223 m)



Joonis 29. Seirekaevu nr 25612 konstruktsiooni ja hüdrogeoloogilise läbilõike skeem ja foto veetöötlusjaamast (seirekaev nr 25612 asub veetöötlusjaama kõrval; foto: 14.07.2022, Merle Truu)

Seirekaevu nr 25612 vee keemiline koostis on olnud stabiilne, mineraalsusega 0,5 – 0,6 g/l. Lahustunud ionide ajaline muutus seirekaevus nr 25612 on esitatud joonisel 30. Seirekaevu nr 25612 vees on täheldatud 2013. aastal di-(2-etüülheksüül)ftalaati (DEHP; 2,0 µg/l) ja dibutüülftalaati (DBP; 0,36 µg/l) ning ajavahemikul 2010. – 2016. a on 1-aluseliste fenoolide sisaldus jäänud vahemikku 1,0 – 13,9 µg/l (lisa 1).



Joonis 30. Vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 25612

3. Metoodika

3.1 Andmete kogumine ja uuringute läbiviimise metoodika

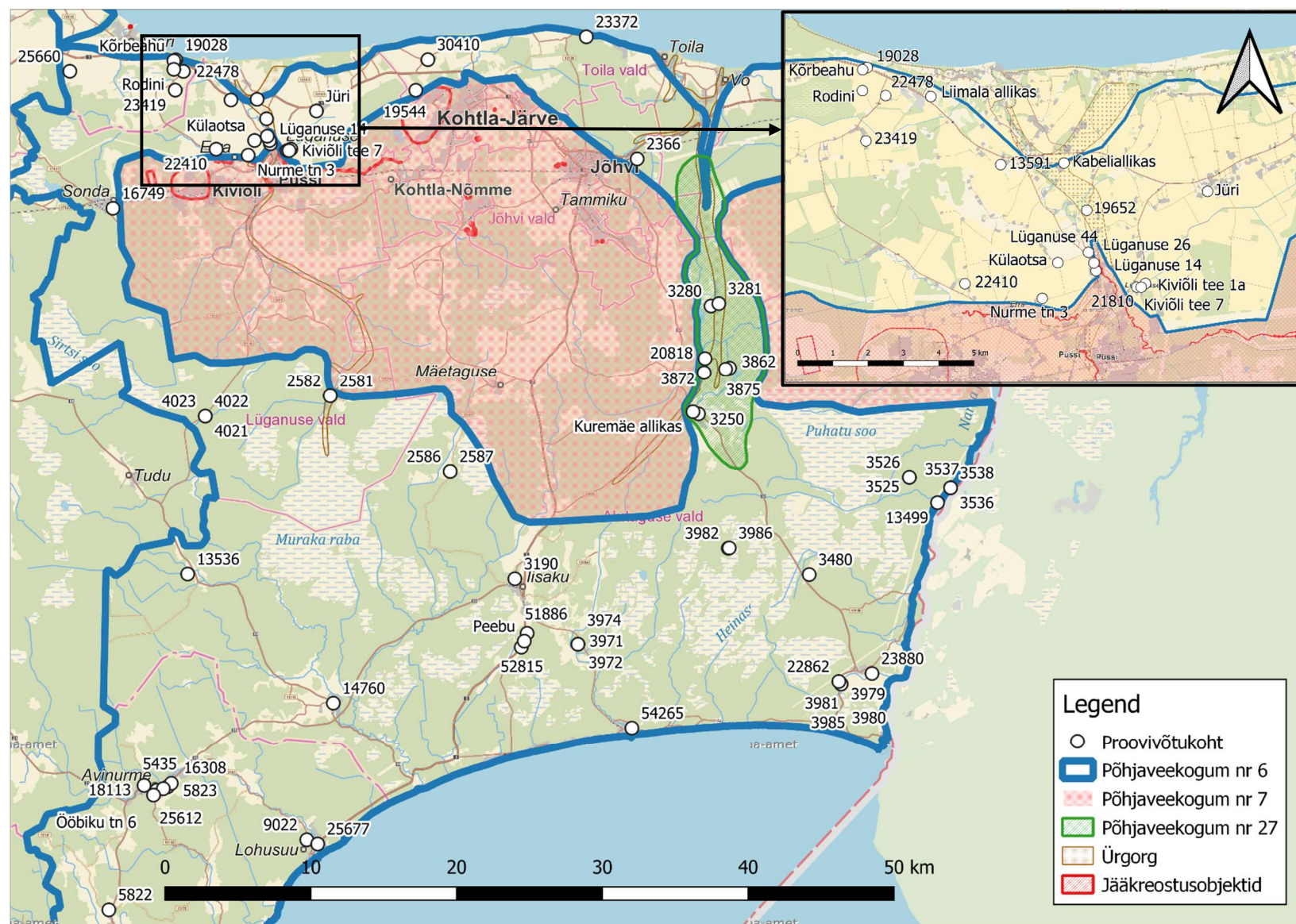
Uuringute läbiviimiseks koguti 2019.–2022. aastal veeproove 74 põhjavee ja 6 pinnavee proovivõtukohest (joonis 31, tabel 3). Põhjavee proovivõtukohtadeks olid enamasti tarbe- ja seirepuurkaevud, aga proove võeti ka üksikutest salvkaevudest ja allikatest. Kogu põhjaveekogumit nr 6 puudutava metallide (As, Hg ja Ba) uuringu puhul lähtuti puurkaevude valikul printsiipest, et oleks tagatud esinduslik ruumiline katvus üle põhjaveekogumi. Põhjaveekogumi nr 6 lõunapoolses osas püüti proovivõtukohtasid valida ka nii, et esindatud oleksid erinevad põhjaveekogumisse jäävad veekihi. Uuringute läbiviimiseks valitud puurkaevude võrgustik on tihedam nende riiklike seirekaevude juures, kus tuli hinnata vastava seirekaevu tehniliselt seisundit ning seda kas seirekaev esindab piirkonnale omast põhjavee keemilist koostist. Riiklike seirekaevude piirkondlike hüdrogeoloogiliste uuringute läbiviimiseks valiti veeproovide võtmiseks seire- ja tarbepuurkaev, mis avasid uuritava seirekaevuga sama kui ka lasuvaid ja lamavaid veekihte, kuuludes ikkagi samasse põhjaveekogumisse nr 6. Nende puurkaevude valikul lähtuti samuti printsiipest – peab olema tagatud Ordoviitsiumi veekompleksist võetavate veeproovide esinduslik ruumiline katvus ja valitud kaevud ei tohi asuda uuritavast seirekaevust kaugel (vähem kui 3 km, üksikud 4 – 10 km kaugusel). Kõik antud töös kasutatud keemiliste analüüside andmed on esitatud lisas 2. Kõikide aruandes kasutamist leidnud puurkaevude puhul kasutatakse tekstis, joonistel ja tabelites nende numeratsioonina vastava kaevu katastri numbrit. Kui puurkaevul puudub katastri number, siis kasutatakse kaevu kirjena kinnistu nime, millel kaev asub.

LIFE IP CleanEST projekti välitööde käigus määrati puurkaevudes põhjavee väliparameetrid – vee elektrijuhtivus, pH, hapniku sisaldus ja temperatuur, mis mõõdeti EGT multimeetritega WTW Multi 3630, YSI Pro Plus nr 19L101721 ja YSI Pro Plus nr 13L101287. Kogutud veeproovidest määrati Eesti Keskkonnauuringute Keskuse OÜ laboris üldanalüüsid (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 ja SiO_2 sisaldused ning KHT_{Mn} (keemiline hapnikutarve), pH, elektrijuhtivus, 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 mitmetest puurkaevudest veeproovid PAH-ide (atsenaftüleen; atsenafteen; antratseen; benzo(a)antratseen; benzo(a)püreen; benzo(b)fluoranteen; benzo(k)fluoranteen; benzo(g,h,i)perüleen; krüseen; dibenzo(a,h)antratseen; fluoranteen; fluoreen; indeno(1,2,3-cd)püreen; naftaleen; fenantreen; püreen), fenoolide (2,3-dimetüülfenool; 2,5-dimetüülresortsinool; 2,6-dimetüülfenool; 3,4-dimetüülfenool; 3,5-dimetüülfenool; 5-metüülresortsiin; fenool;

p/m-kresool; o-kresool; resortsiin), naftasaaduste, trikloroeteeni, tetrakloroeteeni, triklorometaani, benseeni, ftalaatide (bensüülbutüülftaal /BBP/, di-(2-etüülheksüül)ftaal /DEHP/, di-n-oktüülftaal /DNOP/, di-n-propüülftaal /DPP/, dibutüülftaal /DBP/, dietüülftaal /DEP/, diisobutüülftaal /DIBP/, dimetüülftaal /DMP/, ditsükloheksüülftaal /DCP/, diundetsüülftaal /DUP/), metallide (As, Ba, Hg, Cd, Ni, Zn ja Cu) ja 144 erineva pestitsiidi määramiseks. Enne veeproovide võtmist teostati puurkaevude (v.a tarbekaevud) läbipumpamine ja fikseeriti staatiline veetase kui see oli võimalik.

Lisaks LIFE IP CleanEST projekti raames kogutud veeproovide tulemustele kasutati põhjaveekogumi nr 6 uuringute jaoks erinevatest andmebaasidest kokku kogutud veetasemete ja keemiliste analüüside andmeid. Kasutatud andmebaaside loetelu: Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteem (KESE); EGT hüdrogeoloogiline andmebaas; Keskkonnaagentuuri (KAUR) poolt hallatav Eesti Looduse Infosüsteem (EELIS andmekogu, VEKA veebileht).

Aruandes esitatud kaartide loomisel on kasutatud Maa-ameti WMS kaarditeenust seisuga oktoober – detsember 2022. Kaartide kujundamiseks kasutati kaarditarkvara QGIS ja ArcGIS Pro.



Joonis 31. Põhjavee proovivõtukohad, millest LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019 – 2022 koguti veeproove

Tabel 3. Põhjaveekogumi nr 6 proovivõtukohtad, millest LIFE IP CleanEST projekti raames koguti veeproove.

Kat. nr	KKR kood	Puurkaevu aadress	L-EST_X, m	L-EST_Y, m	veekiht	Avatud osa	
						algus	lõpp
						m maapinnast	
2366	PRK0002366	Linna küla, Vikoondi kinnistu	6585531	697730	O ₂ ls-lt	10,3	38
2581	PRK0002581	Tarumaa küla, Oja kinnistu	6569233	676676	O ₃ kk	27	40
2582	PRK0002582	Tarumaa küla, Oja kinnistu	6569240	676671	O ₂ ls-kn	44,3	75
2586	PRK0002586	Metsküla k., Mäeserva kinnistu	6564033	684900	O ₃ kl-kk	24,9	71,7
2587	PRK0002587	Metsküla k., Mäeserva kinnistu	6564035	684902	O ₃ nb-rk	9,4	25,2
3190	PRK0003190	Iisaku alevik, Iisaku metskond 65	6556671	689341	O ₃ nb-on	38	85
3250	PRK0003250	Kuremäe k., Pumbamaja kinnistu	6567989	701936	O ₃ kl-kk	41,8	80
3280	PRK0003280	Vasavere k., Ahtme metskond 25	6575438	702796	O ₃ kl-kk	21,3	38,9
3281	PRK0003281	Vasavere k., Ahtme metskond 116	6575605	703331	O ₂ ls-kn	51,5	76,2
3480	PRK0003480	Agusalu küla, Jalaka kinnistu	6556961	709532	O ₃ nb-rk	11,8	35
3525	PRK0003525	Kuningaküla k., Permisküla metskond 9	6563631	716404	O ₃ kl-kk	43,4	62,9
3526	PRK0003526	Kuningaküla k., Permisküla metskond 9	6563636	716403	O ₂ ls-kn	71,1	92,5
3536	PRK0003536	Kuningaküla k., Kõrtsi kinnistu	6562912	719227	D ₂ nr-O ₃ id	4	37
3537	PRK0003537	Kuningaküla k., Kõrtsi kinnistu	6562913	719229	O ₃ kl-kk	38,7	57,6
3538	PRK0003538	Kuningaküla k., Kõrtsi kinnistu	6562914	719230	O ₂ ls-kn	66,5	86,9
3862	PRK0003862	Konsu küla, Ahtme metskond 29, Konsu järve ääres	6571175	704069	O ₃ kl-kk	18,6	39,6
3872	PRK0003872	Konsu küla, KÜ Raudi kalmistu laiendus	6570848	702323	O ₃ id-kk	26,1	45,4
3875	PRK0003875	Konsu küla, Järveveere kinnistu	6571094	703796	O ₃ kl-kk	24,8	36
3971	PRK0003971	Pootsiku k., Vanapagana kinnistu	6552181	693667	O ₂ ls-kn	93,2	117
3972	PRK0003972	Pootsiku k., Vanapagana kinnistu	6552181	693662	O ₃ kl-kk	46,7	89,1
3974	PRK0003974	Pootsiku k., Vanapagana kinnistu	6552179	693665	O ₃ nb-rk	11,3	38,5
3979	PRK0003979	Jaama küla, Struuga maastikukaitseala 5 kinnistu	6549451	711716	O ₂ ls-kn	95,6	128
3980	PRK0003980	Jaama küla, Struuga maastikukaitseala 5 kinnistu	6549451	711718	O ₃ kl-kk	43,8	94,5
3981	PRK0003981	Jaama küla, Struuga maastikukaitseala 5 kinnistu	6549451	711719	O ₃ nb-rk	11,2	43,8
3982	PRK0003982	Kamarna küla, Tamme kinnistu	6558771	703976	O ₂ ls-kn	82,9	113,2
3985	PRK0003985	Jaama küla, Struuga maastikukaitseala 5 kinnistu	6549446	711721	Q	2,1	8,3
3986	PRK0003986	Kamarna küla, Tikaskõrve kinnistu	6558785	704045	O ₃ kl-kk	30	82,1
4021	PRK0004021	Piitse küla, Maidla metskond 10	6567834	668102	O ₃ nb-rk	4	37,6
4022	PRK0004022	Piitse küla, Maidla metskond 10	6567834	668099	O ₂ ls-kn	78,7	109,9

Kat. nr	KKR kood	Puurkaevu aadress	L-EST_X, m	L-EST_Y, m	veekiht	Avatud osa	
						algus	lõpp
						m maapinnast	
4023	PRK0004023	Piilse küla, Maidla metskond 10	6567835	668098	O ₃ kl-kk	62,6	78,4
5435	PRK0005435	Avinurme alevik, Võidu tn 9a	6542133	664762	O ₃ nb-vr	20,5	40
5822	PRK0005822	Ulvi küla, Laekannu tee 12	6533998	661485	O ₃ prg-kk	19,8	150
5823	PRK0005823	Avinurme alevik, Töökoja puurkaev-pumpla kinnistu	6542370	665513	O ₃ nb-rk	32	85
9022	PRK0009022	Lohusuu alevik, Avinurme tee 73//75	6538766	675065	O ₃ prg-rk	32	70
13499	PRK0013499	Kuningaküla k., Punamäe kordon	6561893	718335	O ₃ kl-kk	39,4	50
13536	PRK0013536	Oonurme küla, Jagara kinnistu	6556997	666891	O ₃ nb-rk	7	30
13591	PRK0013591	Purtse küla, Tuvikese kinnistu	6589577	669861	O ₂ kn-lt	3,8	11,8
14760	PRK0014760	Tudulinna küla, Pikk tn 15a	6548138	676883	O ₃ nb-rk	15,1	49
16308	PRK0016308	Avinurme alevik, Võidu põik 2	6542607	665770	O ₃ prg	7,8	33
16749	PRK0016749	Sonda alevik, Sepa tn 3	6582144	661765	O ₂ ls-kn	17,5	50
18113	PRK0018113	Avinurme alevik, Tööstuse tn 2	6542469	663901	O ₃		52,8
19028	PRK0019028	Kõrkküla k., Mäekalda kinnistu	6592330	666077	O ₂ ls-kn		3,4
19544	PRK0019544	Saka küla, Suteru tee ääres	6590243	682542	O ₂ ls-kn	5	25
19652	PRK0019652	Kopli küla, Kalmistu kinnistu	6588285	672303	O ₂ kn-vl	13,6	17,4
20818	PRK0021818	Konsu küla, Margarita kinnistu	6571823	702385	O ₃ jh-id	27,2	40
21810	PRK0021810	Lüganuse alevik, Kiviõli tee 9a	6586104	673723	O ₂ ls-kn	3,1	20
22410	PRK0022410	Vainu küla, Koka kinnistu	6586201	668847	O ₂ ls-kn	5,3	26
22478	PRK0022478	Kõrkküla küla, Rajavälja kinnistu	6591535	666599	O ₂ ls-kn	5,2	17
22862	PRK0022862	Jaama küla, Kiisa kinnistu	6549626	711564	O ₃ kl-kk	45	90
23372	PRK0023372	Valaste küla, Viluvälja kinnistu	6593910	694244	O ₂ as-kn	3,7	13
23419	PRK0023419	Kestla küla, Mesiniku kinnistu	6590251	666042	O ₂ ls-kn	4	22
23880	PRK0023880	Jaama küla, Struuga tee 34a	6550172	713840	O ₃ kl-kk	44	110
25612	PRK0025612	Avinurme alevik, Võidu tn 28c	6542243	665223	O ₃ nb-rk	41	100
25660	PRK0025660	Koogu küla, Turba kinnistu	6591546	658808	O ₂ ls-kn	3,5	14
25677	PRK0025677	Lohusuu alevik, Järve tee 7	6538480	675812	O ₃ vr-nb	19,1	35
30410	PRK0030410	Saka küla, Sireli kinnistu	6592342	683373	O ₂		12
51886	PRK0051886	Alliku küla, Kaasiku kinnistu	6552929	690179	O ₃ nb-rk	24	50
52815	PRK0052815	Sälliku küla, Aasa kinnistu	6551976	689783	O ₃ nb-rk	14	40
54265	PRK0054265	Alajõe küla, Kanarbiku tn 18	6546421	697366	O ₃ sn	17	30
Kabeli allikas	VEE4308500	Purtse k., Muraka kinnistul asuv allikas	6589623	671656	O ₂ ls-kn		
Jüri puurkaev		Varja küla, Jüri kinnistu	6588820	675728	O ₂ ls-kn		

Kat. nr	KKR kood	Puurkaevu aadress	L-EST_X, m	L-EST_Y, m	veekiht	Avatud osa	
						algus	lõpp
						m maapinnast	
Kiviõli tee 1a puurkaev		Lüganuse alevik, Kiviõli tee 1a	6586207	673968	O ₂ ls-kn		14
Kiviõli tee 7 puurkaev		Lüganuse alevik, Kiviõli tee 7	6586103	673847	O ₂ ls-kn		
Kõrbeahu salvkaev		Kõrkküla k., Kõrberahu kinnistu	6592269	665947	O ₂ ls-kn		4,4
Külaotsa puurkaev		Matka küla, Külaotsa kinnistu	6586797	671482	O ₂ ls-kn		17
Liimala küla allikas		Liimala küla, Teeääre kinnistul asuv allikas	6591507	667882	O ₂ ls-kn		
Lüganuse tee 14 salvkaev		Lüganuse alevik, Lüganuse tee 14//Saamu	6586569	672566	O ₂ ls		4,5
Lüganuse tee 26 puurkaev		Lüganuse alevik, Lüganuse tee 26	6586792	672505	O ₂ ls-kn		7,5
Lüganuse tee 44 puurkaev		Lüganuse alevik, Lüganuse tee 44	6587090	672353	O ₂ ls		10
Nurme tn 3 puurkaev		Erra alevik, Nurme tn 3	6585786	671041	O ₂ uh-ls		20
Peebu kinnistu puurkaev		Alliku küla, Peebu kinnistu	6552394	689986	O ₃ nb-rk		21,8
Kuremäe küla allikas		Kuremäe küla, Piibelehe kinnistul asuv allikas	6568137	701560	O ₃ kl		
Rodini kinnistu salvkaev		Kõrkküla k., Rodini kinnistu	6591676	665942	O ₂ ls-kn		11
Ööbiku tn 6 ja 8 puurkaev		Avinurme alevik, Ööbiku tn 6 ja 8 kinnistute piiril	6541805	664549	O ₃		
Avijõgi		Avinurme alevik, Avijõgi (Rakvere tn 12 juures)	6542131	664184	pinnavesi		
Jaama jõgi		Jaama küla, Jaama jõgi (Struuga maastikukaitseala 5 kinnistul)	6549419	711757	pinnavesi		
Konsu järv_1		Konsu küla, Konsu järv (Järveveere kinnistu juures)	6571095	703804	pinnavesi		
Konsu järv_2		Konsu küla, Konsu järv (Ahtme metskond 29 kinnistul)	6571187	704046	pinnavesi		
Narva jõgi nr 1		Kuningaküla k., Narva jõgi (Kõrtsi kinnistu juures)	6562891	719253	pinnavesi		
Narva jõgi nr 2		Kuningaküla k., Narva jõgi	6561592	718203	pinnavesi		

3.2 Lähteandmete ja keemilise analüüsi kvaliteedi hindamine

Mitmest erinevast allikast pärineva Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi hüdrogeoloogiliste uuringute aluseks olevate andmete struktuur ühtlustati.

Täpsustamist ja parandamist vajasisid puurkaevude asukohakoordinaadid. Puurkaevude, millest antud töö käigus võeti veeproove, koordinaadid kontrolliti kohapeal ja korrigeeritud koordinaadid edastati KAURile andmebaasis paranduste tegemiseks. Puurkaevude puhul, millest LIFE IP CleanEST projekti käigus veeproove ei võetud, kasutati kaartide koostamisel EELIS andmekogu koordinaate.

Alla määramispiiri (<mp) 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. Ainult keemiliste näitajate aegrea joonistele ja tulpdiagrammidele kanti alla määramispiiri olevad väärtused konkreetse näitaja määramispiirile vastavalt.

Vee keemilise analüüsi täpsust ja kvaliteeti kontrolliti laengutasakaalu arvutuse abil, kuna vees lahustunud positiivsete ja negatiivsete laengute (ioonide) summa peab olema võrdne. Käesolevas töös võrreldi omavahel lahuses olevate peamiste negatiivsete ionide (anioonid – HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) summaarset sisaldust peamiste positiivsete ionide (katioonid – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) summaarse sisaldusega, kus katioonide ja anioonide sisaldused on väljendatud ühikuga mg-ekv/l.

Laengutasakaalu arvutamiseks teisendati laboratoorsed analüüsi tulemused ekvivalentideks (mekv/l; $[\text{mg/l kontsentratsioon} \times \text{laengu suurus}] / \text{molaarmass}$, vt ka tabel 4). Vee keemilise analüüsi laengutasakaalu viga arvutati järgnevalt:

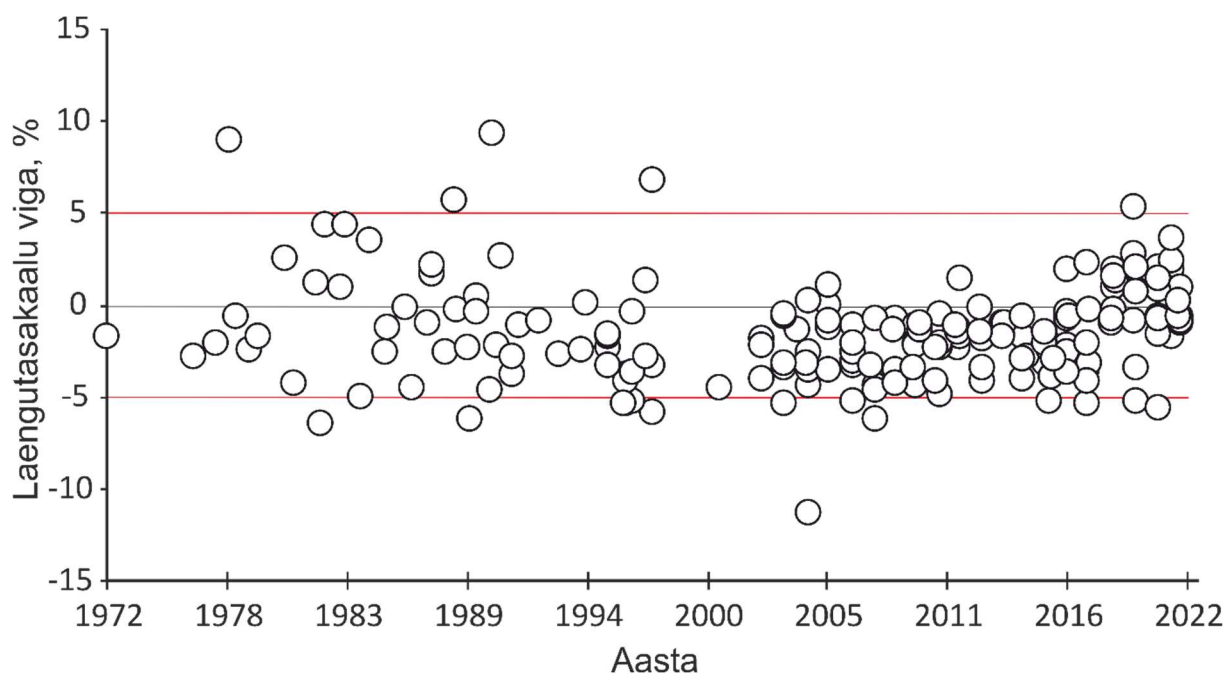
$$\text{Laengutasakaalu viga (\%)} = \frac{\sum \text{kat} - \sum \text{an}}{\sum \text{kat} + \sum \text{an}} \times 100\% \quad (\text{võrrand 7}),$$

kus $\sum \text{kat}$ – katioonide ekvivalentide summa ja $\sum \text{an}$ – anioonide ekvivalentide summa.

Tabel 4. Laengutasakaalu näidisarvutus

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
kontsentratsioon, mg/l	72,5	32,2	132	10,6	177	126	213
laengu suurus	2	2	1	1	-1	-2	-1
molaarmass, g/mol	40,08	24,31	22,99	39,1	61,02	96,06	35,45
mekv/l	3,62	2,65	5,74	0,27	-2,9	-2,62	-6
$\sum \text{kat}$							12,28
$\sum \text{an}$							-11,52
Laengutasakaalu viga (%)							3,19

Käesolevas uuringus hinnati 5%st suuremat laengutasakaalu viga vastuvõetamatuks kuna põhjaveekogumi nr 6 vete puhul on tegemist mõõduka mineraalsusega põhjavetega, kus orgaanilise aine sisaldus on madal. Kõrgemate veaprotsentide puhul on kas mingi oluline ioon, mis mõjutaks laengutasakaalu arvutust, jäänud määramata või on antud proovi keemiline analüüs ebatäpne või on keemilise analüüsi tulemused sisestatud protokollidesse või andmebaasidesse vigaselt. Põhjaveekogumi nr 6 keemilise seire (riikliku põhjaveekogumite seire andmestik) puurkaevudest kogutud andmete kvaliteeti võib hinnata heaks (joonis 32).



Joonis 32. Põhjaveekogumi nr 6 keemilise seire tulemuste laengutasakaalud

3.3 Taustataseme arvutamine

Arseeni, elavhõbeda ja baariumi looduslike taustatasemete arvutamisel lähtuti BRIDGE metoodikast (Müller jt, 2006). Selle kohaselt eemaldati valimist:

- analüüsid, millel ei olnud määratud lisaks uuritavatele elemendile seitset põhikomponenti (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-);
- analüüsid, mille laengutasakaalu viga ületas 5%;
- puurkaevud, mille tuvastati inimõju või puurkaevu keemiline ja isotoopandmestik viitas puurkaevu konstruktsiooni vigastustele või erinevate veekihtide segunemisele.

Vältimaks andmeanalüüsil ebaõigeid kõrgeid väärtusi, eemaldati arseeni ja elavhõbeda andmestikust aastast 2013 vanemad veeanalüüside tulemused kuna meetoodiliste erinevuste tõttu oli nende määramispiir suurusjärgude võrra kõrgem kui hilisematel aastatel. Arseeni taustataseme arvutamisel eemaldati ka 2013. a hilisemate aastate andmestikust väärtused mil määramispiiriks oli $<6 \mu\text{g/l}$, seda juhul kui samast puurkaevust oli olemas täpsem määrang ning taustataseme arvutusse võeti väiksema määramisveaga tulemus. Ainult juhul kui puurkaevul puudus täpsem määrang jäeti taustataseme arvutusse sisse väärtus $<6 \mu\text{g/l}$. Seejärel jagati meetodikast lähtudes alla labori määramispiiri jäävad tulemused kahega ning iga puurkaevu analüüsid keskmistati. Lõppvalimisse jäi arseeni loodusliku taustataseme arvutamiseks 45, elavhõbedal 44 ja baariumi puhul 46 puurkaevu andmed. Lõppvalimisse jäänud tulemuste põhjal arvutati 90 protsentiil ehk elemendi looduslik taustatase vastab arvutatud 90 protsentiilile.

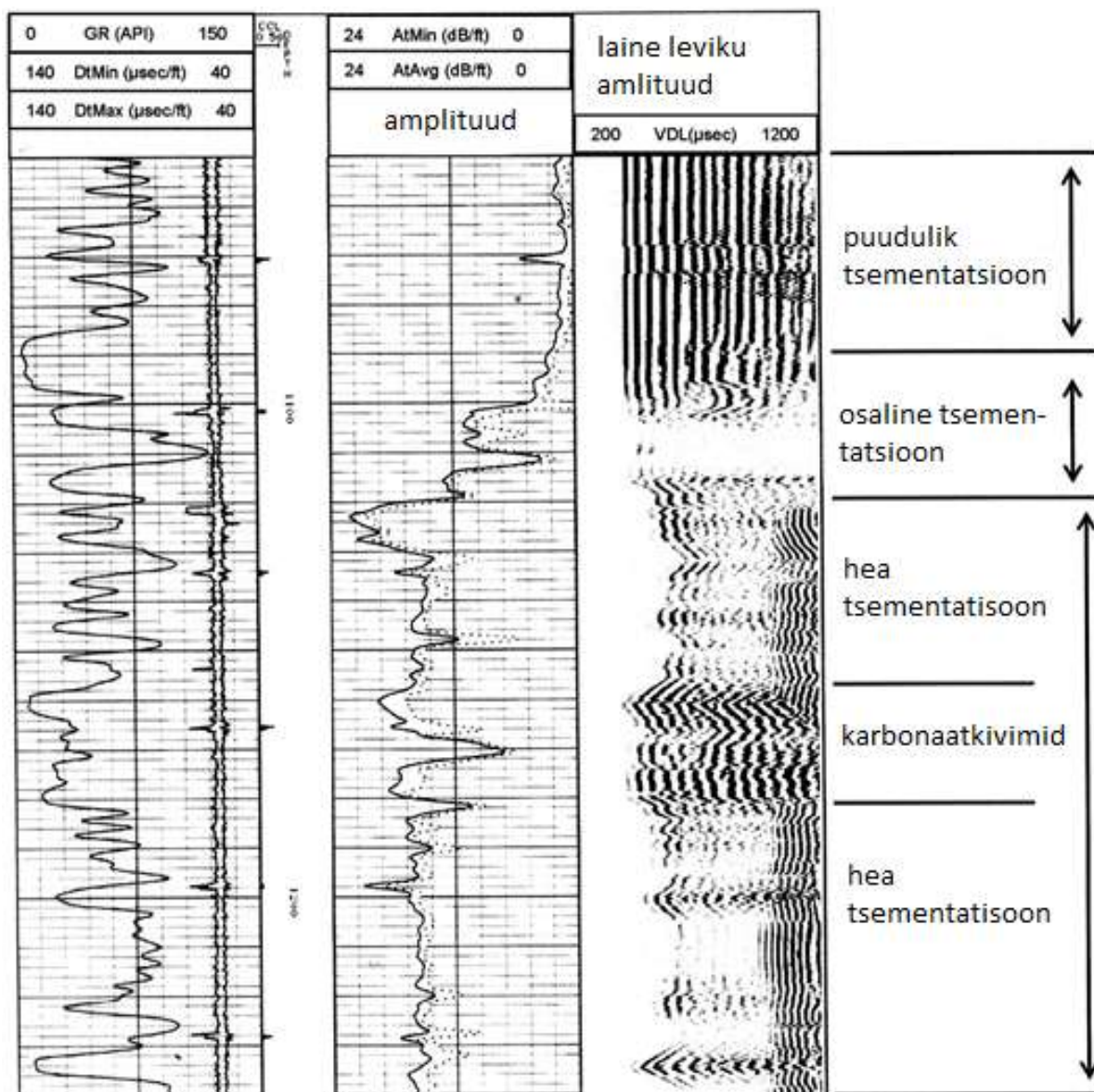
3.4 Geofüüsikalised uuringud

Seirekaevudes nr 3537 ja 3980 viidi läbi geofüüsikalised uuringud Robertson-Geo poolt toodetud sondidega, et hinnata puurkaevu tehnilist seisukorda ning sobivust seirekaevuna. Kõik geofüüsikaliste mõõtmiste andmed salvestati Robertson-Geo tarkvaraga WinLogger, OPTV, HiRAT ning andmete töötlemisel ja jooniste koostamisel kasutati tarkvara WellCAD 5.6. Geofüüsikalisteks uuringuteks kasutati: optilist kaamerat (*optical televiwer*), akustilist kaamerat (ATV) ehk kajalokatsiooni (*acoustic televiwer*), seismoakustilist sondi (*full waveform sonic*), kavernomeetria ja loodusliku gammakiirguse sondi, vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse sondi ning voolukiiruse mõõtjat (tiivik). Kõik geofüüsikaliste sondidega saadud mõõtmistulemused on aruandes esitatud maapinna suhtes.

Optiline kaamera – salvestab kõrgresolutsioonilise orienteeritud 360° panoraampildi puurkaevu siseküljest.

Akustiline kaamera ehk ATV – tööpõhimõttelt on tegemist kajalokatsiooniga. Sond saadab välja 360° ulatuses 0,5 – 1,5 MHz ultrahelisignaali ning seejärel mõõdab tagasipeegeldunud signaali amplituudi ja aega. Pehme pind (nt liiv) annab vastuvõtjale nõrga signaali (heledam värvus), sest suur osa signaali energiast hajub ning tagasi peegeldub vaid murdosa laine energiast. Samas tugev monoliitne pind (nt vähelõheline lubjakivi ja manteltoru) annab selge peegelduse (tume värvus). Signaali peegeldusest tekib kujutis puurkaevu sisepinna tekstuurist ja lõhedest. Sond töötab ainult vees, kuna ultrahelisignaali sumbub kiiresti gaasilises keskkonnas (atmosfääris).

Seismoakustiline sondeerimine (FWS) – puuraugus mõõdetakse 20 kHz sagedusega helilaine ehk piezoakustilise resonaatori tekitatud peegeldust. Sondiga on võimalik hinnata manteltorudetaguse tsementatsiooni kvaliteeti (CBL – Cement Bond Log). Peegeldunud helilaine suur amplituud ja ühtlaselt tihe lainemuster viitab osalisele või puuduvale tsementatsioonile manteltoru taga (joonis 33). Võimalik on eristada ka olukorda, kus tsement kinnitub küll manteltoru külge aga pole kivimiga seotud. Väiksem amplituud ning muutuv ja hajusam laine muster viitab heale manteltorutagusele tsementeeritusele ehk logilt on näha signaali kandumine edasi kivimisse.



Joonis 33. Tsementatsiooni logi interpretatsiooni näited

Tulbad vasakult paremale – gammakiirgus, manteltoru ühendused, laineleviku amplituudi ja esimese saabuva P-laine aja alusel arvatud amplituud (mV) ning lainete leviku amplituud (VDL – variable density log).

(Patterson jt, 2007)

Kavernomeeter – mõõdab kolme sensoriga puuraugu diameetri muutust, mis võimaldab kontrollida puurkaevu manteltoru korrasolekut. Puurkaevu avatud osas võimaldab sond fikseerida lõhesid ja kaverne ning nende sügavust.

Kivimite gammakiirguse detektor – võimaldab jälgida litoloogilist muutlikust puurkaevu ümbriskivimis. Suurema savi sisaldusega kivimid annavad üldjuhul kõrgema gammakiirguse signaali kui lubja- ja liivakivid.

Vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse mõõtmine – sondiga registreeritakse nimetatud näitajate väärtuste muutused kogu puurkaevu veesamba ulatuses. Manteltorus tehtud mõõtmiste puhul on tavaliselt väärtused stabiilsed. Kui aga manteltorus esineb katkiseid kohti, kus puurkaevu voolab teise veekihi vesi, avaldub see mõõdetavate näitajate muutuses ehk gradiendis.

Voolukiiruse mõõtmised võimaldavad määrata puurkaevu telgmist vee liikuvust, mille kaudu saab hinnata, kust toimub vee sisse- või väljavool puurkaevu. Sondi otsas oleva tiiviku pöörlemine mõõdab ühe minuti jooksul tehtud pöörete arvu (RPM) ning positiivsete ja negatiivsete näitude järgi saab kindlaks teha, kas vee liikumine toimub puurkaevus ülevalt alla (positiivsed väärtused) või alt ülesse (negatiivsed väärtused). Mõõtmised viiakse läbi kindlal sügavusel ühe minuti kestel. Voolukiiruse mõõtmised seirekaevus nr 3537 viidi läbi kahel korral: ilma pumpamiseta (staatiline režiim) ja koos pumpamisega (dünaamiline režiim). Pump paiknes puurkaevus 8 m sügavusel ja väljapumbatava vee vooluhulk oli 3,6 m³/h. Seirekaevu nr 3537 voolukiiruse mõõtmised dünaamilises režiimis tehti järgnevatel sügavustel: 12,5 m; 13,0 m; 17,0 m; 21,0 m; 25,0 m; 29,0 m; 33,0 m; 36,0 m; 38,0 m. Voolukiiruse mõõtmised seirekaevus nr 3980 viidi läbi ainult staatilises režiimis, mille käigus tuvastati vee liikumine puurkaevus isevoolselt alt üles.

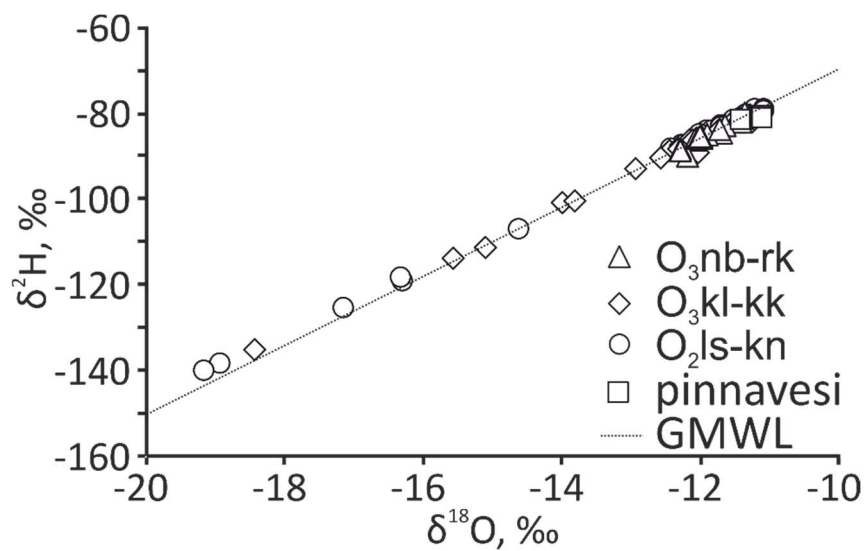
Geofüüsikaliste mõõtmistega tuvastati kaevu sügavus ja täpsustusid puurkaevu puurimisaegsed andmed. Seirekaevude nr 3537 ja 3980 konstruktsioonid on koostatud tuginedes VEKA-s (EELIS, 2022) esitatud andmetele ning täiendatud vastavalt kavernomeetria sondi, akustilise ja optilise kaamera mõõtmistele.

4. Tulemused ja arutelu

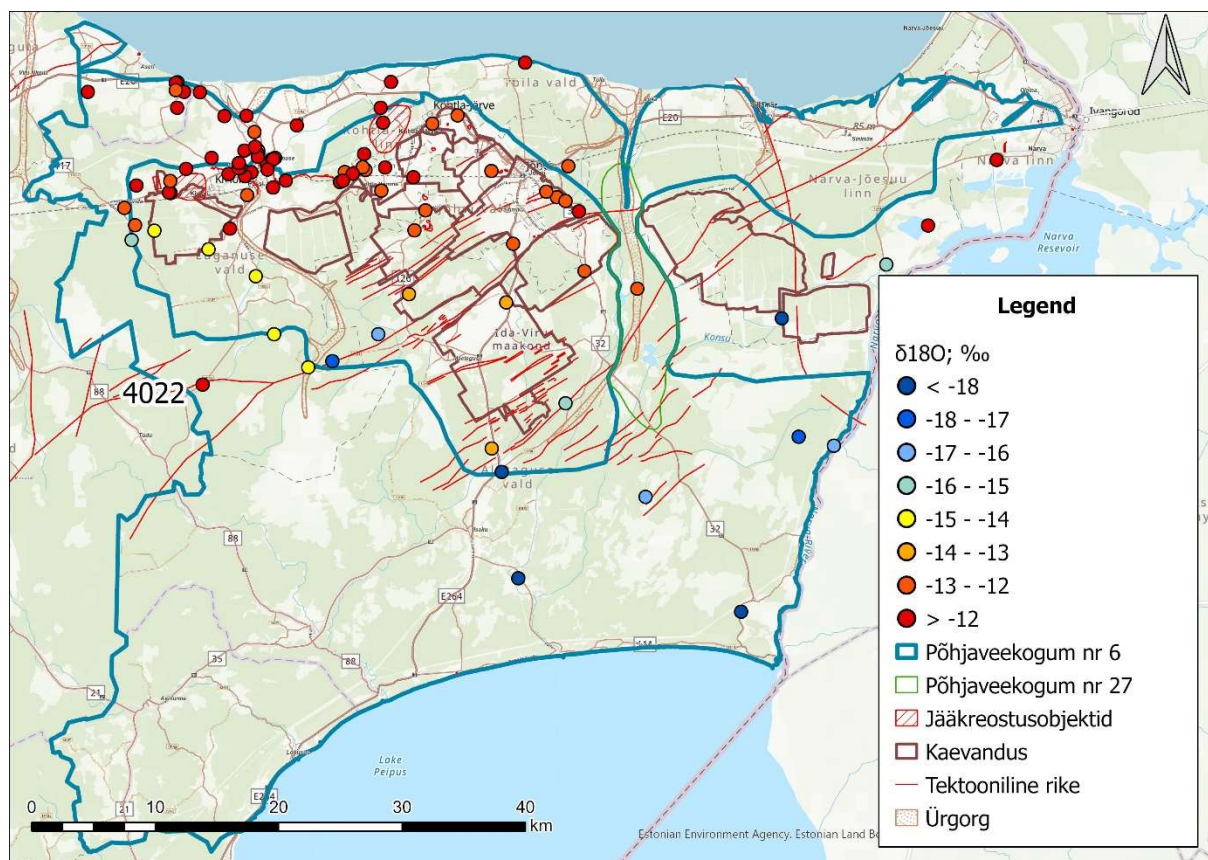
4.1 Hüdrogeokeemiline üldhinnang põhjaveekogumile nr 6

Käesoleva uuringu käigus koguti üldanalüüsiks (sh osaline üldanalüüs) proove 67 puurkaevust, 3 allikast, 4 salvkaevust ja 4 pinnaveekogust. Kõigi võetud veeproovide keemiliste ja isotoopanalüüside tulemused on esitatud lisas 2.

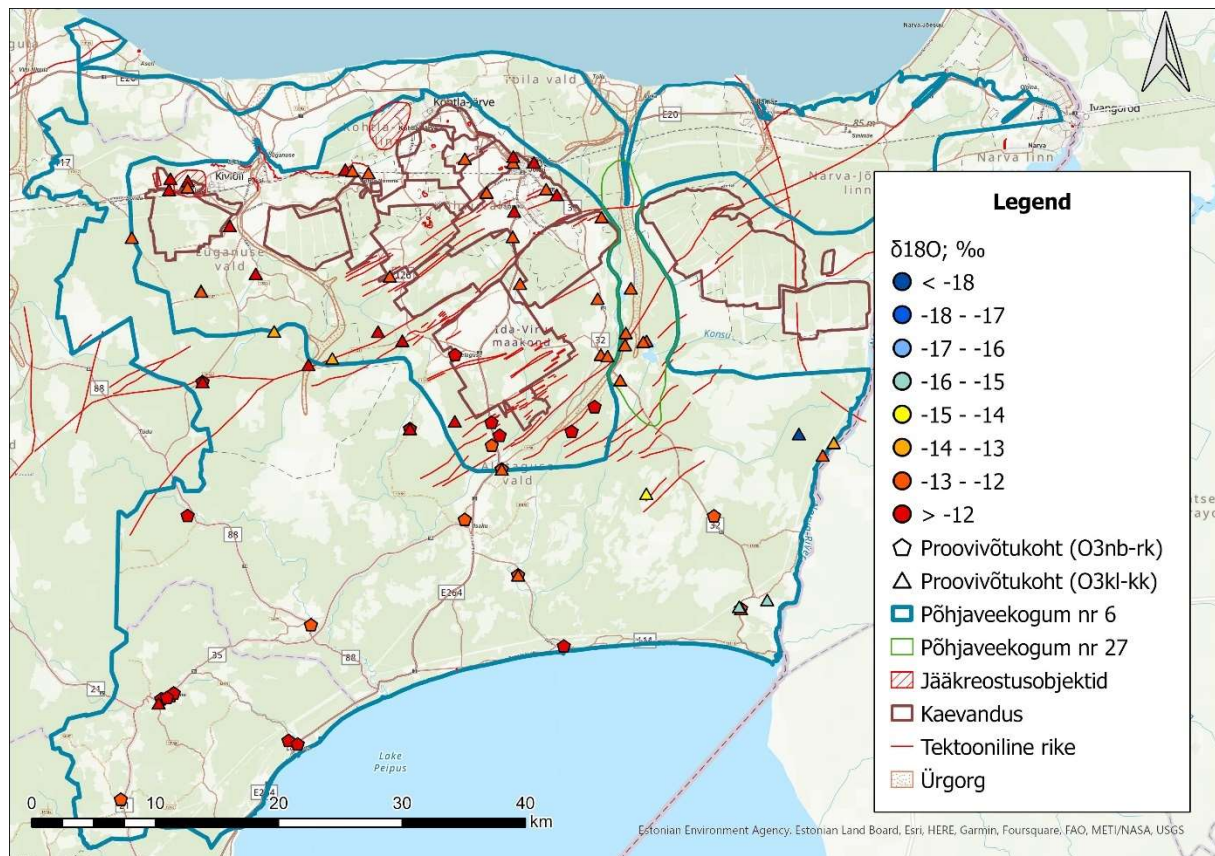
Kogutud veeproovide vee isotoopkoostis on lähedane globaalsele sademete joonele (Global Meteoric Water Line – GMWL; joonis 34). Uuringu käigus kogutud $\delta^{18}\text{O}$ andmestik näitas, et põhjaveekogumi nr 6 vee isotoopkoostis muutub lasumissügavuse kasvuga lõuna suunas negatiivsemaks, mis peegeldub ka põhjavee keemilise tüübi muutuses (joonis 10). Põhjaveekogumi põhjaosas domineerib Ca-HCO_3 -tüüpi põhjavesi, mis lõunapool, Lasnamäe-Kunda ja Keila-Kukruse veekihtide lasumissügavuse kasvuga, asendub Na-HCO_3 -tüüpi põhjaveega. Põhjavee isotoopkoostise ($\delta^{18}\text{O}$) erinevused Ordoviitsiumi põhjaveekihtide avamuse ja lõunapoolse sügavama osa vahel küündisid kuni 7‰-ni. See osutab põhjaveekogumi nr 6 osalisele paiknemisele väga aeglasel veevahetuse tsoonis, eelkõige Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi lõunaosas, kus veekiht jääb maapinnast 50 – 100 m sügavusele (joonis 35). Ka mõningates põhjaveekogumi kaguosa Keila-Kukruse veekihi proovides (Kuningaküla ja Jaama küla) on isotoopkoostis märgatavalt negatiivsem ($\delta^{18}\text{O}$ kuni -18,6‰; joonis 36) kui tänapäevastel sademetel ($\delta^{18}\text{O}$ kuni -10,4‰), viidates põhjavee enam kui 10 000 aastasele viibele maapõues. Vasavere ja Avinurme piirkonna puurkaevude vee isotoopkoostis ei kaldu jälgima üldist sõltuvust filtri sügavuse ja põhjavee $\delta^{18}\text{O}$ vahel (joonis 10). Põhjuseks on esindusliku veepideme puudumine veekihtide kohal, mis takistaks vertikaalsuunalist põhjaveevoolu. Vasaveres lõikab Uhaku veepideme läbi ürgorg ja Avinurme puurkaevud avavad Nabala-Rakvere või teisi madala lasumissügavusega veekihte (Pirgu, Vormsi). Teistest vee isotoopproovide tulemustest hälbivad Piilse (Koolma) seirekaevude grupi sügavamate põhjaveekihtide puurkaevud nr 4022 (Lasnamäe-Kunda) ja 4023 (Keila-Kukruse; joonised 10 ja 35). Põhjus võib tuleneda puurkaevude konstruktsioonist. Nimetatud puurkaevude avatud osad kattuvad lasuvat veekihti avava puurkaevu avatud osaga. Sellega on loodud kunstlik ühendus põhjaveekihtide vahel ning proovivõetueelsel pumpamisel võib toimuda ülemiste põhjaveekihtide vee valgumine sügavamatesse puurkaevudesse. Lisaks asuvad puurkaevud nr 4022 ja 4023 Ahtme rikkevööndis, mis võib omakorda soodustada veevahetust puurkaevude vahel.



Joonis 34. Projekti LIFE IP CleanEST käigus kogutud põhja- ja pinnavee proovide isotoopkoostis põhjaveekogumis nr 6

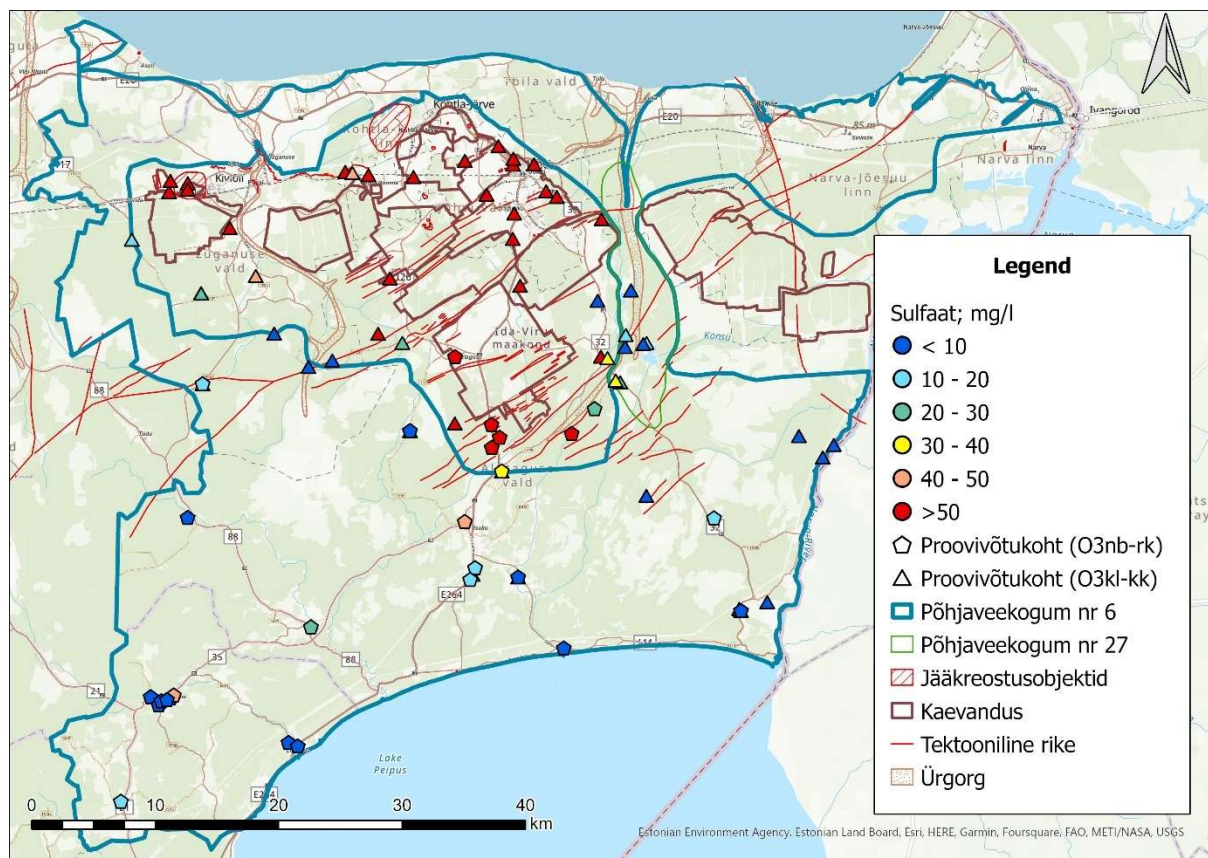


Joonis 35. Lasnamäe-Kunda veeiki põhjavee isotoopkoostis

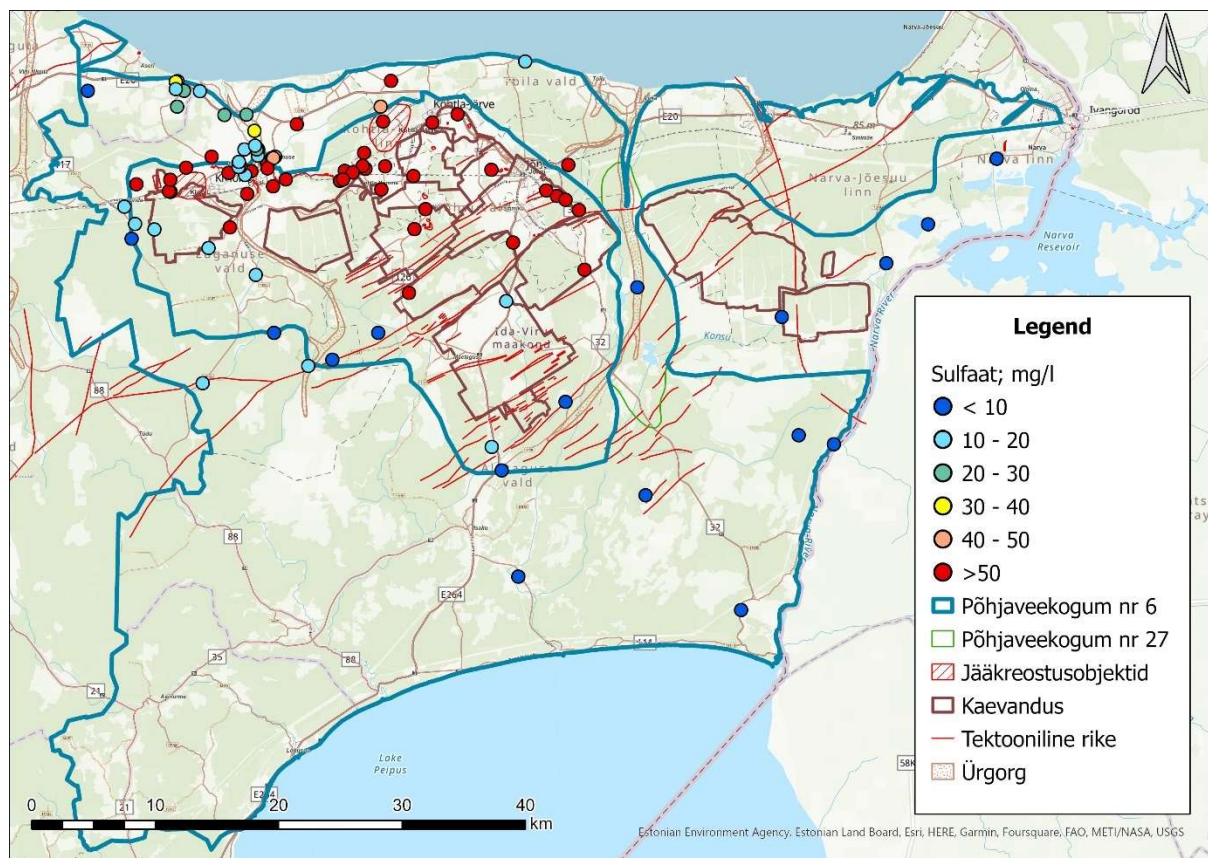


Joonis 36. Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihtide põhjavee isotoopkoostis

Kuigi sulfaadi sisaldused on kaevandustegevuse tulemusel põhjaveekogumi nr 7 põhjavees suured, ei ole sulfaadi probleem põhjaveekogumi nr 6 vetes oluliselt avaldunud (joonised 37 ja 38). Valdavalt jäävad sulfaadi sisaldused põhjaveekogumis nr 6 alla 20 mg/l. Sulfaadirikka põhjavee sissevool põhjaveekogumist nr 7 põhjaveekogumisse nr 6 võib toimuda põhjaveekogumi põhjaosas, kus neljas kaevus ületas sulfaadi sisadus põhjaveekogumile nr 6 kehtestatud läviväärtust 50 mg/l. Põhjaveekogumi nr 7 sulfaadirikkama põhjavee sissevalgumise täpsem piiritlemine mainitud piirkonnas on keerukas veeproovide vähesuse tõttu. Samuti võib suurema sulfaadi sisaldusega põhjavett esineda põhjaveekogumi nr 6 loodeosas, Kiviõli poolkoki ladestuse ja Põhja-Kiviõli karjääriga piirnevatel aladel. Lisaks võib sulfaadirikas vesi kanduda põhjaveekogumisse nr 6 kaevandusvett kandvatest jõgedest, nt Purtse ja Rannapungerja. Sulfaadirikka veega jõgi võib toita ümbritsevat põhjaveekihti kui jõe lähikonnas toimub põhjaveekihi põhjavee survetaseme alanemine (puurkaevud, kaevandustegevus) ning sulfaadirikas jõevesi hakkab liikuma alanduse suunas ehk põhjaveekihti.



Joonis 37. Sulfaadi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides



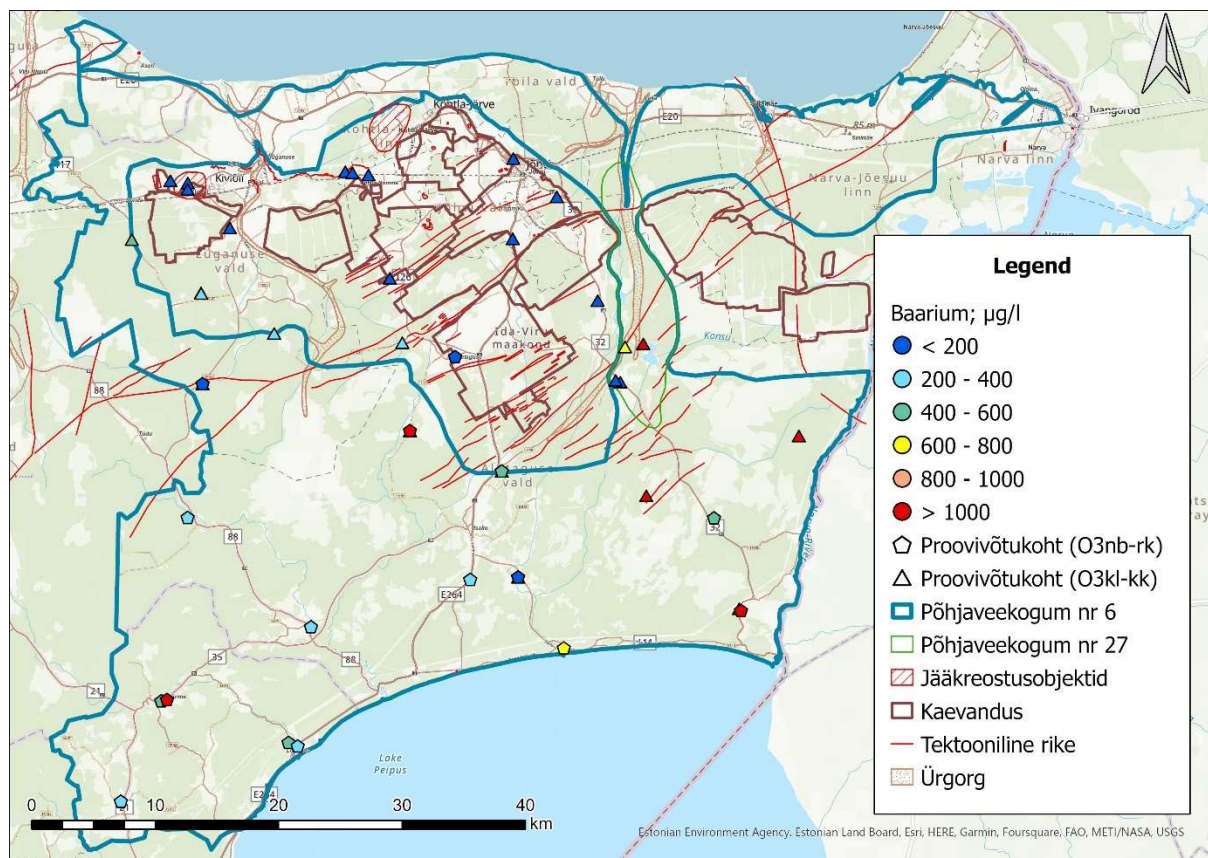
Joonis 38. Sulfaadi levik Lasnamäe-Kunda veekihis

LIFE IP CleanEST projekti raames määrati PAH-e 52 puurkaevust, ühest allikast ja kahest salvkaevust ning neid leiti 14-st puurkaevust. Joogi- ja põhjaveele kehtestatud summaarse PAH-ide piirsaldusest ja läviväärtusest (0,1 µg/l) kõrgemaid kontsentratsioone ei leitud (max PAH-ide summa – 0,058 µg/l; üksiku ühendi max – 0,032 µg/l; lisa 2). Üldse ületas PAH-ide summa vaid viiel juhul 0,01 µg/l. Uuringu käigus määrati fenoolide 45 puurkaevust, kahest allikast ja neljast salvkaevust ning neid (lihtfenool ja p/m-kresool) leiti kahest puurkaevust ja ühest allikast. Kõigi kolme leiu puhul oli ületatud põhjaveele kehtestatud fenoolide läviväärtus 1 µg/l (max 3,6 µg/l; lisa 2). Uuringu käigus määrati: naftasaaduseid 16 puur- ja ühest salvkaevust; tri- ja tetrakloroeteeni 20 puurkaevust, kahest allikast ja kolmest salvkaevust; triklorometaani kuuest puurkaevust; benseeni 11 puur- ja ühest salvkaevust. Ühtegi viimati loetletud keemilistest ühenditest ei leitud. Ftalaate määrati uuringu raames 14 puurkaevust, kahest allikast ja kolmest salvkaevust ning neid leiti kolmest puurkaevust (lisa 2). Kuuest puurkaevust määrati 144 erinevat pestitsiidi, ühtegi ei leitud. Uuringu käigus määrati baariumi 44, elavhõbedat 42 ja arseeni 43 proovivõtukohtast, täpsem tulemuste analüüs on peatükis 4.2. Lisaks analüüsiti viiest puur- ja ühest salvkaevust kaadmiumi, nikli, tsingi ja vase sisaldust, nende kontsentratsioonid jäid tunduvalt madalamaks kui põhjaveele kehtestatud ohtlike ainete künnisarvud (lisa 2). Vaadates kõiki käesoleva uuringu raames põhjaveekogumist nr 6 võetud veeproove, on täheldatavad ka joogiveele kehtestatud piirsaldustest suuremad mangaani ja raua sisaldused põhjavees (lisa 2).

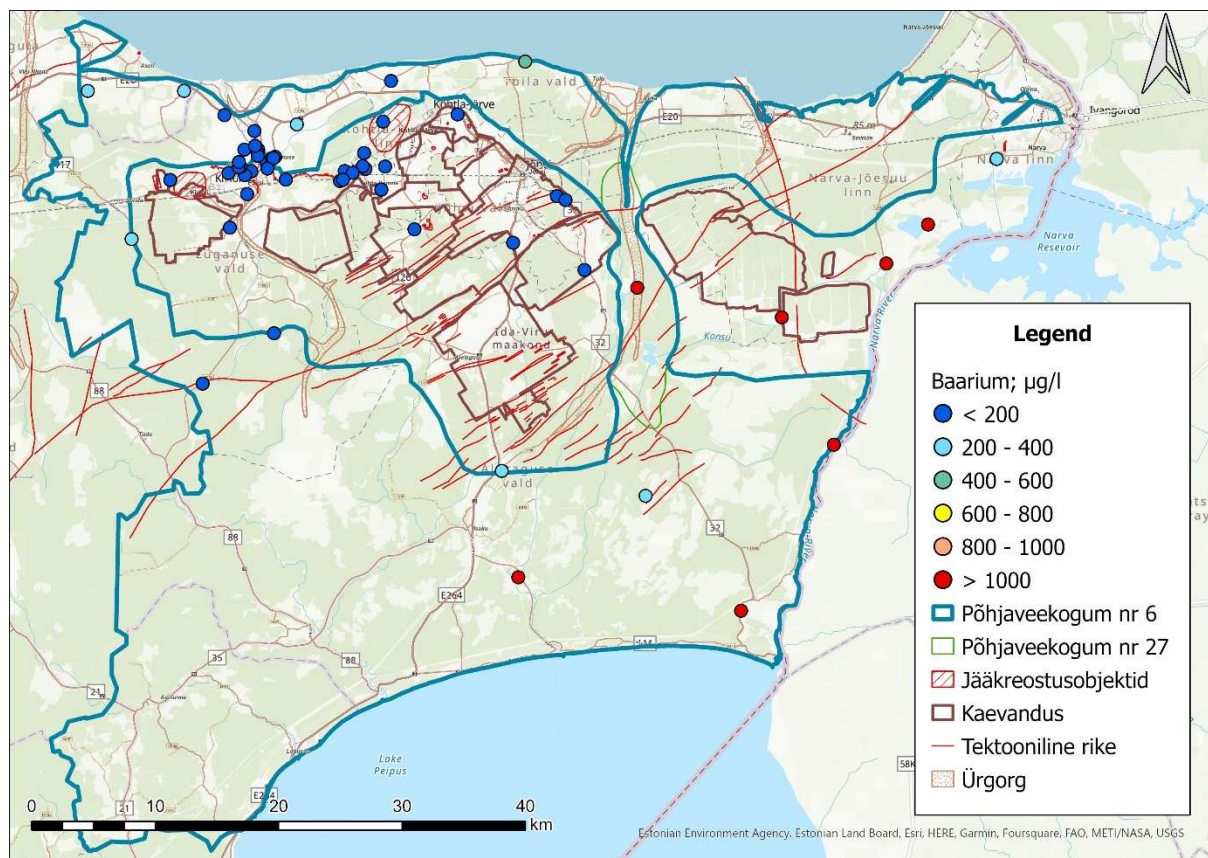
4.2 Mikrokomponendid põhjaveekogumis nr 6

4.2.1 Baarium põhjaveekogumis nr 6

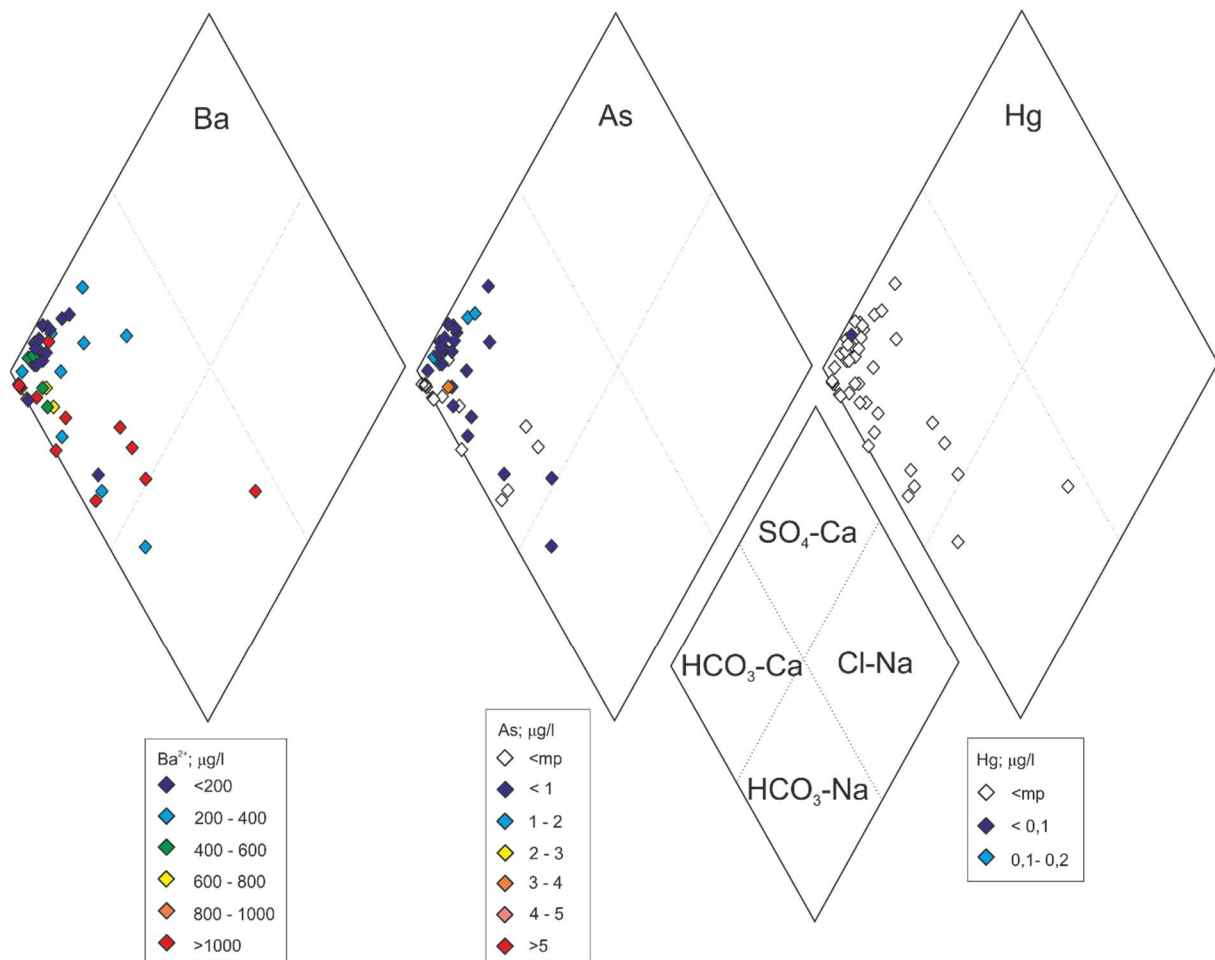
Uuringusse haaratud mikrokomponentidest on põhjaveekogumis nr 6 kõige laiemalt levikuga Ba^{2+} . LIFE IP CleanEST projekti raames määratud 44 veeproovi baariumi sisaldused varieerusid vahemikus 5,7 – 4700 µg/l (lisa 2; mediaan 325 µg/l). Toetudes ka varasemale andmestikule võib tõdeda, et valdavalt ei küündi Ba^{2+} sisaldused põhjaveekogumi nr 6 lääneosas üle 600 µg/l, kuid idaosas levib põhjavesi, kus baariumi sisaldused on tihtipeale üle 1000 µg/l (joonised 39 ja 40). Kuigi joonis 41 näitab, et põhjavee keemilise koostise muutumisel (vesi muutub $Ca-HCO_3$ -tüübist $Na-HCO_3$ -tüübiks) on suurem tõenäosus kõrgete Ba^{2+} sisalduste esinemiseks, siis selget seost baariumi ja teiste määratud ionide vahel ei ilmnunud. Kuna ka põhjaveekogumi nr 5a uuringus (Raidla ja Truu, 2022) ilmnisid baariumi kõrgemad sisaldused samal alal kui Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjaveekogumites, võib need suuremad sisaldused seostada tektooniliste lõhetäidete ja/või katioonvahetuse protsessidega. Baariumi päritolu võib saada täpsustuse järgnevas LIFE IP CleanEST projekti tegevuse C.9 aruandes, mis käsitleb põhjaveekogumit nr 7.



Joonis 39. Baariumi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides



Joonis 40. Baariumi levik Lasnamäe-Kunda veekihis

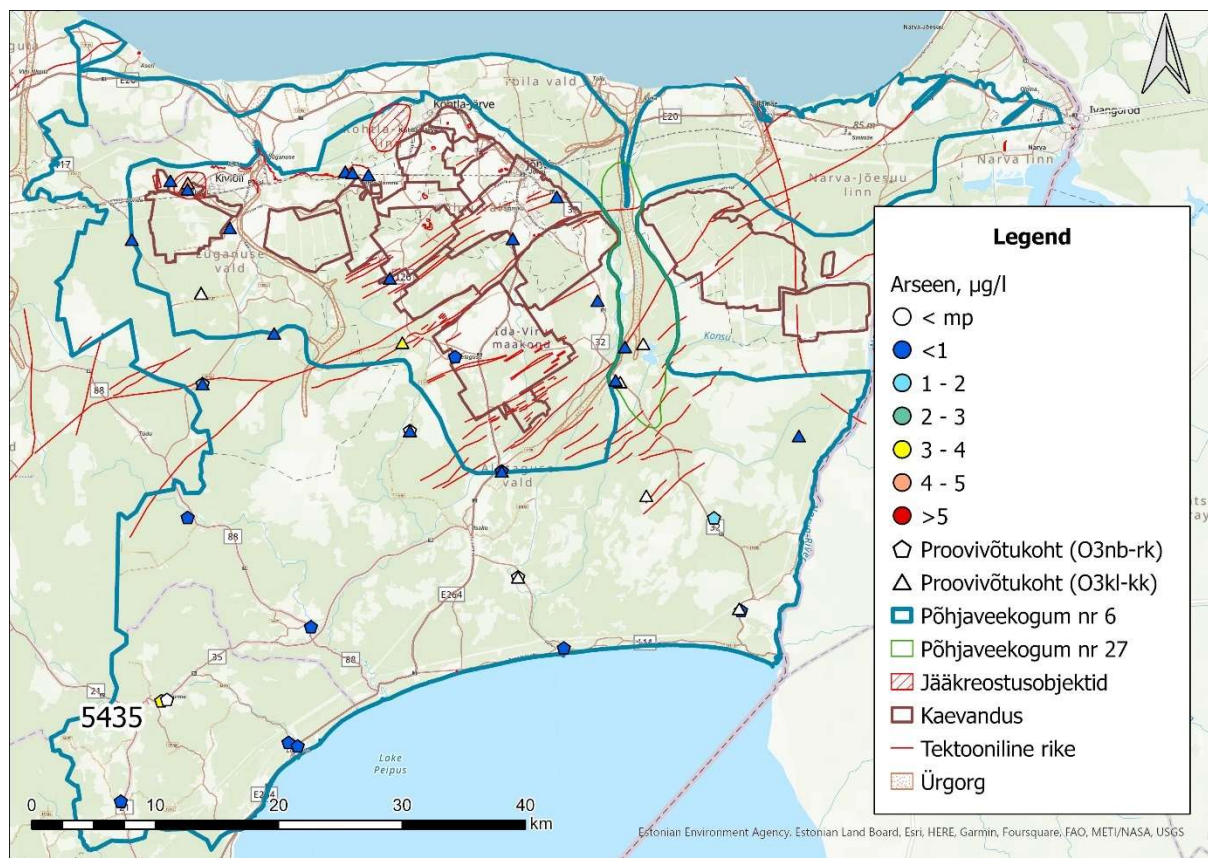


Joonis 41. Mikrokomponentide esinemine erinevates põhjaveekogumi nr 6 veetüüpides lähtudes Piperi diagrammist

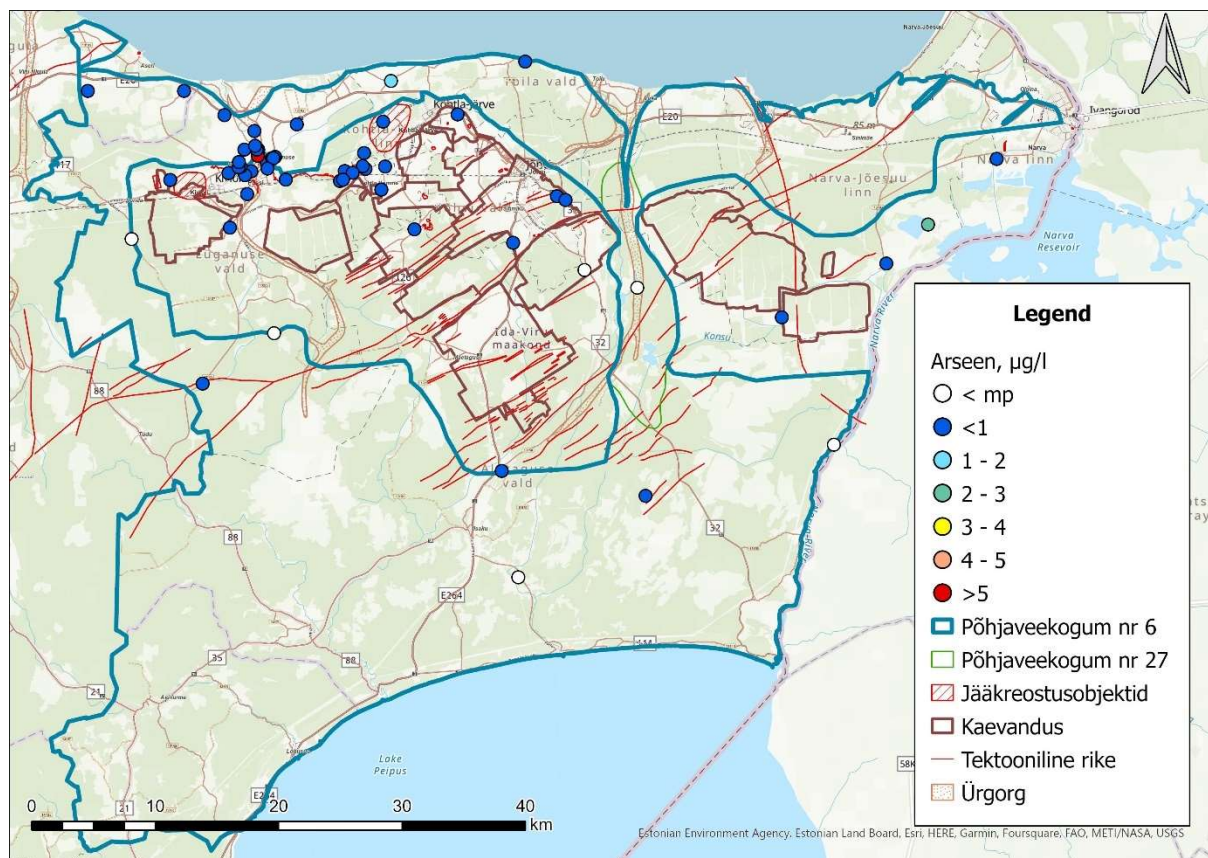
Baariumi looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 6 arvutati 1850 µg/l. Arvestada tuleb, et lokaalselt võivad looduslikud baariumi sisaldused põhjavees olla kõrgemad kui arvutatud taustatase, eriti põhjaveekogumi ida- ja lõunaosas.

4.2.2 Arseen põhjaveekogumis nr 6

Põhjaveekogumist nr 6 kogutud 43 veeproovi põhjal küündisid arseeni sisaldused kuni 3,7 µg/l, kuid jäid valdavalt alla 1 µg/l (lisa 2; mediaan 0,34 µg/l). Suuremad arseeni leiud (>1 µg/l; n=6) on esindatud hajusalt üle kogu põhjaveekogumi (joonised 42 ja 43). Kindla arseeni allikaga võiks seostada vaid Lüganuse alevikus, Lüganuse tee 14 salvkaevust ja Kiviõli tee 9 puurkaevust võetud veeproove (arseeni sisaldus vastavalt 2,8 µg/l ja 1,9 µg/l). Lüganuse alevik asub Purtse ja Kohtla jõe kallastel ning Kohtla jõkke on juhitud keemiatööstuse väävlihiiba, mille eemaldamisel on kasutatud arseeni ühendeid. Seetõttu on arseeni esinemine Kohtla ja Putse jõe setetes küllaltki tavaline (Maves, 2008).



Joonis 42. Arseeni levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides



Joonis 43. Arseeni levik Lasnamäe-Kunda veekihis

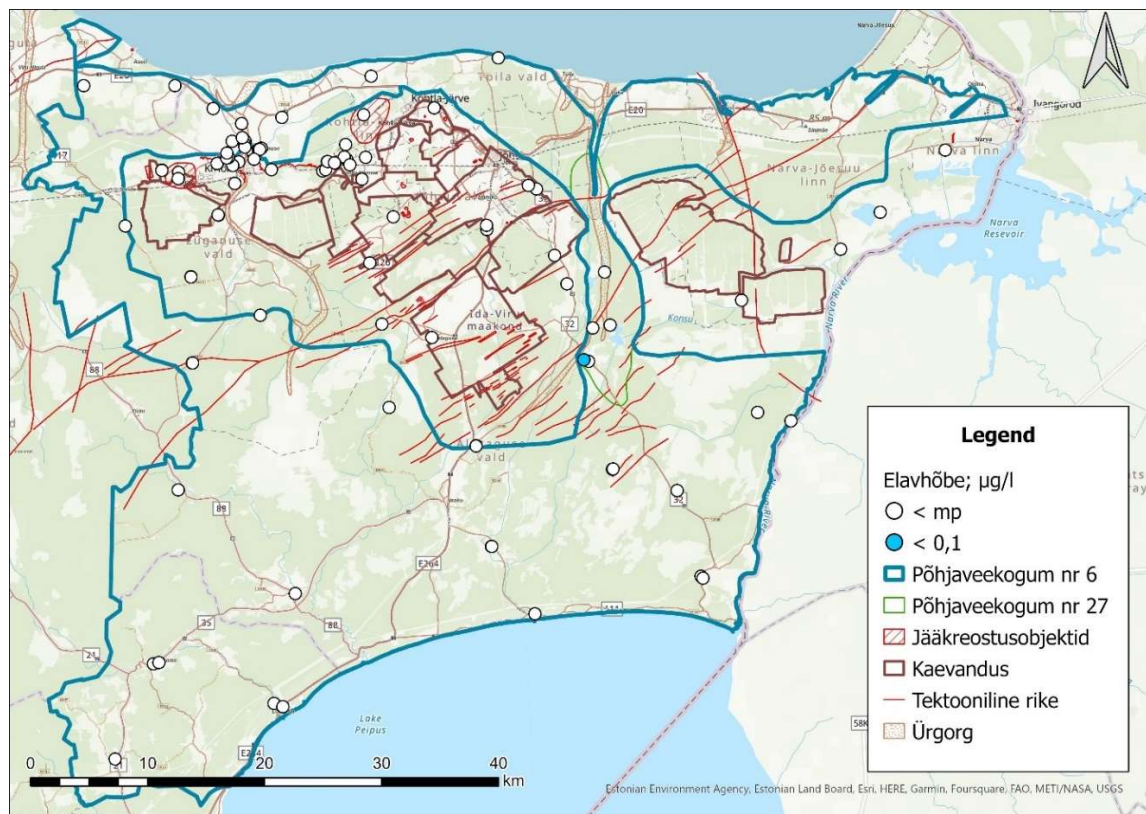
Lüganuse piirkonna põhjavee arseeni sisaldustel ilmneb seos ka redokstundlike elementidega ($\text{Fe}_{\text{üld}}$, NO_3^- , NH_4^+ ; Raidla ja Truu, 2022). Nimetatud piirkonna arseeni päritolu saab täpsustust järgnevas LIFE IP CleanEST projekti tegevuse C.9 aruandes, mis käsitleb põhjaveekogumit nr 7, kuna enamuse aleviku majapidamistest jäävad just põhjaveekogumi nr 7 alale.

Kõrgeim arseeni sisaldus ($3,7 \mu\text{g/l}$) leiti põhjaveekogumi nr 6 edelaosas, Avinurme aleviku pikalt reservis olnud puurkaevust nr 5435 (joonis 42). Teistes põhjaveekogumi nr 6 edelaosa puurkaevudes jäid arseeni sisaldused madalaks ($<1 \mu\text{g/l}$). Ükski parameeter puurkaevu nr 5435 vee keemilises koostises ei viita tugevale tehnogeensele mõjule. Tulevikus võib korrata arseeni analüüsi tegemist puurkaevu veest, et kontrollida, kas praegune arseeni leid oli juhuslik.

Arseeni looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 6 arvutati $1,96 \mu\text{g/l}$. Selget seost arseeni ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ilmnenud (joonis 41).

4.2.3 Elavhõbe põhjaveekogumis nr 6

Uuringu käigus võetud 42 veeproovist leiti elavhõbedat vaid Kuremäe külas Piibelehe kinnistul asuvast allikast ($\text{O}_3\text{kl-kk}$; $0,0052 \mu\text{g/l}$) ja seegi sisaldus oli napilt üle analüütilise määramispiiri – $0,005 \mu\text{g/l}$ (lisa 2; joonis 44).



Joonis 44. Elavhõbeda levik põhjaveekogumis nr 6

Elavhõbeda looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 6 arvutati 0,007 µg/l. Seost elavhõbeda ja põhjavee keemilise tüübi vahel leida ei ole võimalik, kuna elavhõbeda sisaldused jäid peaaegu kõikides proovides alla labori määramispiiri (joonis 41).

4.3 Seirekaev nr 3537

Puurkaev on rajatud 1968. aastal ehk 54 aastat tagasi. Uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas 1-aluseliste fenoolide, ftalaadi ja trikloroeteeni esinemine puurkaevus nr 3537 (O₃kl-kk) on ainult seirekaevule omane või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust seirekaevuks.

4.3.1 Seirekaevu nr 3537 geofüüsikalised uuringud

Geofüüsikalised mõõtmised seirekaevus nr 3537 viidi läbi 22. juulil 2021. aastal ning tulemused on esitatud lisas 3. Kaevu puurimisaegne sügavus oli 57,6 meetrit, mis on käesoleva uuringu ajaks vähenenud 13,78 m võrra. Veetaseme lindiga mõõdeti seirekaevu sügavuseks 43,82 m maapinnast. Geofüüsikaliste sondidega sai mõõtmisi teha sügavuseni 38,2 meetrit (avatud osa algus), kus ilmnes takistus, mis ei võimaldanud sonde sügavamale lasta (joonis 45). Seirekaevu nr 3537 manteltoru ulatub kuni 38 m sügavusele maapinnast ja kaevu kallakusnurk on vahemikus 1 – 2°.



Joonis 45. Optilise kaamera pildi väljavõtte seirekaevus nr 3537 sügavuse 38 meetrit juures. Sakilise servana on näha manteltoru lõpp, paremal all servas võõrkeha. Joonise allservas olevad vertikaalsed triibud näitavad, et sond ei liigu edasi.

Seirekaevu nr 3537 täpsustatud geoloogiline läbilõige, mille rekonstrueerimisel on lähtutud kaevus mõõdetud kivimite gammakiirguse tasemest ja seismoakustilistest mõõtmistest, on esitatud lisas 3.

Kuna geofüüsikalisi mõõtmiseid sai puurkaevus teha ainult ülemises osas, siis geoloogilise läbilõiketulba koostamisel toetuti ka seirekaevu nr 3537 puurimisaegsetele andmetele (EELIS, 2022). Seirekaevu nr 3537 puurimisaegsete andmete kohaselt on Kesk-Devoni Narva lademe (D_2 nr) ülemise (mergli, savi, dolomiidi ja aleuroliidi vaheldumine) osa ja alumise (liivakivi) osa piir 17,8 m sügavusel. Geofüüsikalised mõõtmised annavad selleks piiriks 22,8 m. Puurimisaegsete andmete järgi on D_2 nr liivakivi ja lamava Ülem-Ordoviitsiumi Kahula kihistu (O_3 kh, varasemates andmetes tähistati O_3 id – Idavere lade) lõhelise dolomiidi piir sügavusel 32,9 m, geofüüsikaliste mõõtmiste kohaselt on selleks piiriks umbes 31,95 m. Seirekaevu nr 3537 konstruktsioon on koostatud tuginedes EELIS-es esitatud andmetele ning täiendatud vastavalt kavernomeetria sondi ning akustilise ja optilise kaamera mõõtmistulemustele.

Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati sügavusvahemikus 1,61 – 37,90 m manteltorude sisemised diameetrid ja torude ühenduskohad (lisa 3). Manteltoru sisemise keskmise diameetriga 120,7 mm (minimaalne 117,8 mm ja maksimaalne 121,9 mm) ulatub 0,95 m üle maapinna ning kuni 38,0 m sügavusele.

Lisas 3 on esitatud ka seirekaevus nr 3537 tehtud voolukiiruse mõõtmised (dünaamilises režiimis) ja staatilises režiimis mõõdetud põhjavee temperatuur ja elektrijuhtivus. Vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse mõõtmised viidi läbi sügavusvahemikus 2,76 – 36,43 m. Seirekaevu ülemises osas (2,76 – 5,5 m) registreeriti kõrgemad põhjavee temperatuurid (7,1 – 9,1 °C) kui alumises. Põhjuseks võib olla soojusülekanne sondilt ja atmosfäärilt. Sügavusel 5,5 – 36,4 m oli vee temperatuur suhteliselt stabiilne, tõustes veesamba sügavuse suurenedes 0,4 kraadi (6,9 – 7,3 °C). Vee elektrijuhtivuses (normeerituna 25 °C) toimus väike muudatus sügavusel 14,5 m – suurenedes 10 μ S/cm (428 – 438 μ S/cm). Seirekaevus nr 3537 läbi viidud voolukiiruse mõõtmised ei tuvastanud staatilises režiimis vee liikumist ehk veesambas puudus isevool. Dünaamilises režiimis (seirekaevust vett välja pumbates) läbi viidud mõõtmised näitasid, et manteltoru alumises otsas on veevool väiksem ning alates 36 m sügavuselt hakkab veevool suurenema. Kiireim vee liikumine toimub sügavusvahemikus 33 – 25 m, mis võib viidata manteltorude ühenduskohtade lekkimisele mainitud intervallis.

Visuaalselt nähtavaid kahjustusi (auke) seirekaevu nr 3537 manteltorus optilise kaameraga ei tuvastatud. Akustilise kaamera mõõtmistulemused on kuvatud komposiitpiltidena – ATV signaali aeg ja ATV amplituud (lisa 3). Amplituudi graafikult ehk puurkaevu sisemise pinna peegelduselt on näha manteltoru pinna tekstuur – heledama värvusega on siledam ja tumedama värvusega ebaühtlasem pind (näiteks sügavustel 16 ja 22 m). Lisas 3 kajastatud näiva metalli kulu graafik näitab kui palju manteltoru seinast on ära korrodeerunud. Selleks võrreldakse toru algset läbimõõtu akustilise kaameraga arvutatud diameetritega. Seirekaevu nr 3537 manteltoru korrodeerunud pinna osakaal on

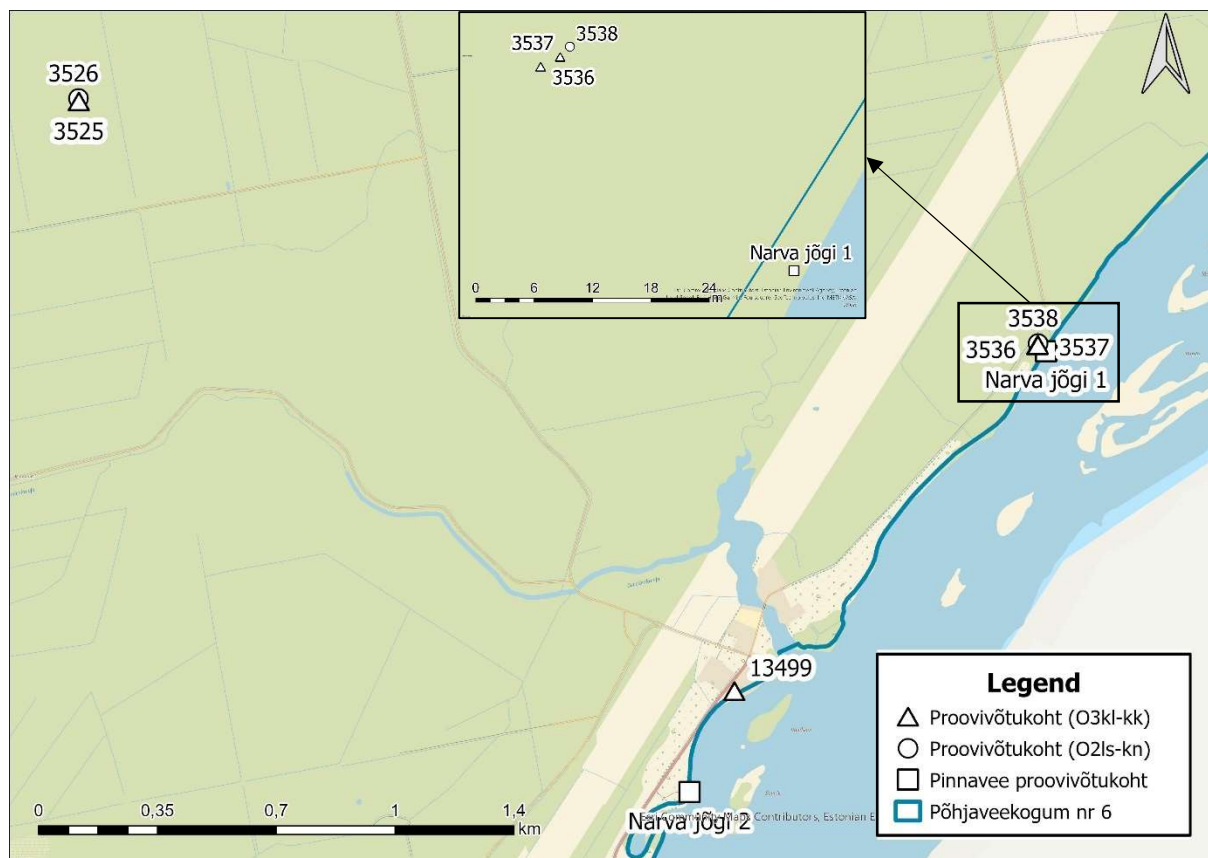
väike – keskmiselt 5%, maksimum väärtus 30%. Seismoakustilise sondeerimise tulemused on lisas 3, kus laine leviku amplituudi ja tsementatsiooni indeksi (protsendi) graafikud näitavad, et üldiselt on mantelortutaguse tsementatsiooni kvaliteet halb. Kogu mantelortu ulatuses pole pikemaid intervale (>1,5 m), kus arvutatud tsementatsiooni protsent oleks suurem kui 75%.

Geofüüsikalised uuringud ei tuvastanud seirekaevu nr 3537 konstruktsioonis suuri anomaaliaid. Voolukiiruse mõõtmised viitavad põhjavee sissevoolule mantelortu alumisest osast (25 – 33 m), mille põhjuseks võivad olla mantelortu liitekohtade lekkes. Kuna vee liikumist staatilises veesambas ei täheldatud, siis lekete maht ei ole suur. Akustilise kaamera mõõtmised näitavad, et mantelortu on väga vähe korrodeerunud (arvutuste põhjal on metalli kulu kuni 5%), kuid seismoakustilised mõõtmised viitavad mantelortutaguse tsementatsiooni halvale kvaliteedile. Mõõtmistulemustele toetudes võib järeldada, et seirekaevu nr 3537 tehniline seisund on rahuldav. Samuti on seirekaevus takistus (või on toimunud ka kaevu täitumine), mistõttu vajaks seirekaev nr 3537 puhastamist.

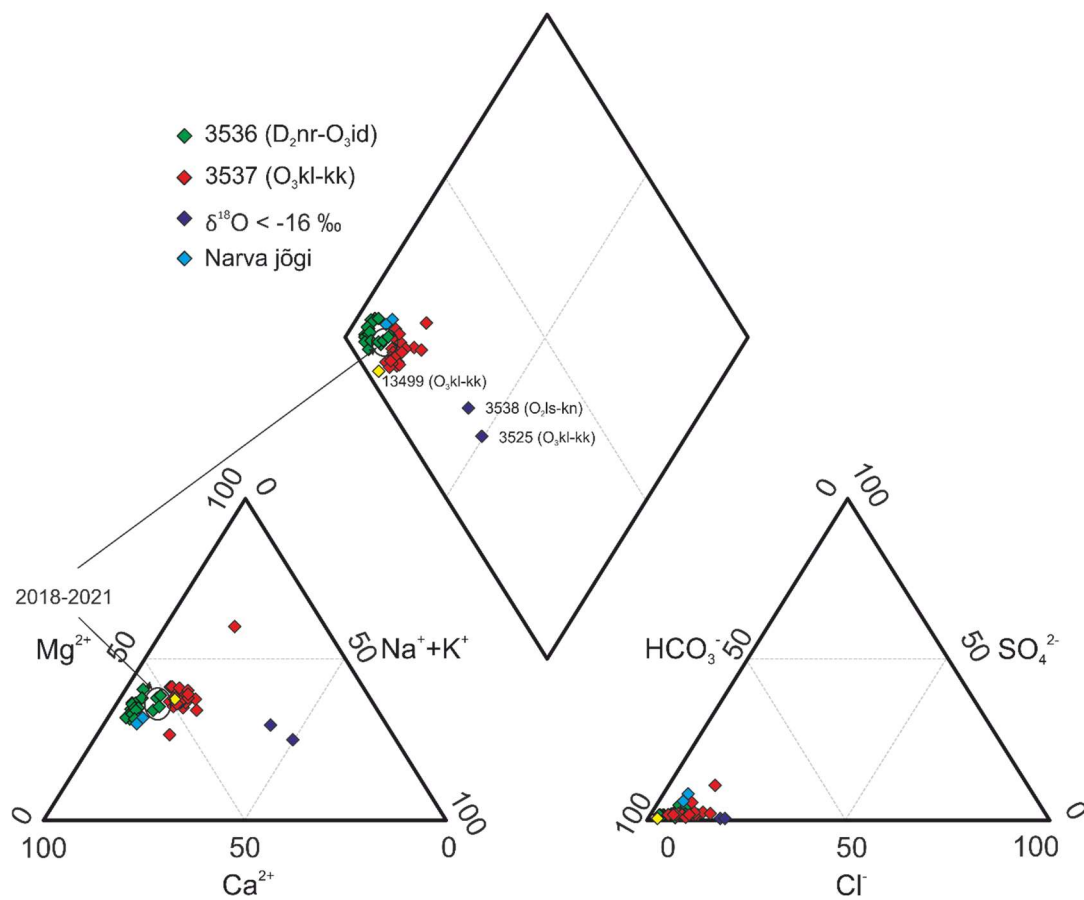
4.3.2 Seirekaevu nr 3537 hüdrokeokeemia ja hüdrodünaamika

Seirekaevu nr 3537 ja lähipiirkonna põhjavee keemilise koostise selgitamiseks võeti veeproove viiest puurkaevust ja kaks proovi Narva jõest (joonis 46). Kuningaküla piirkonnas on asustus koondunud Narva jõe kallastele, kusjuures Venemaa-poolsel kaldal on see märksa laialdasem kui Eesti-poolsel. LIFE IP CleanEST projekti käigus analüüsitud keemilisi näitajaid, mis viitaks tugevale antropogeensele mõjule Narva jõe vee keemilisele koostisele ei ilmnenud.

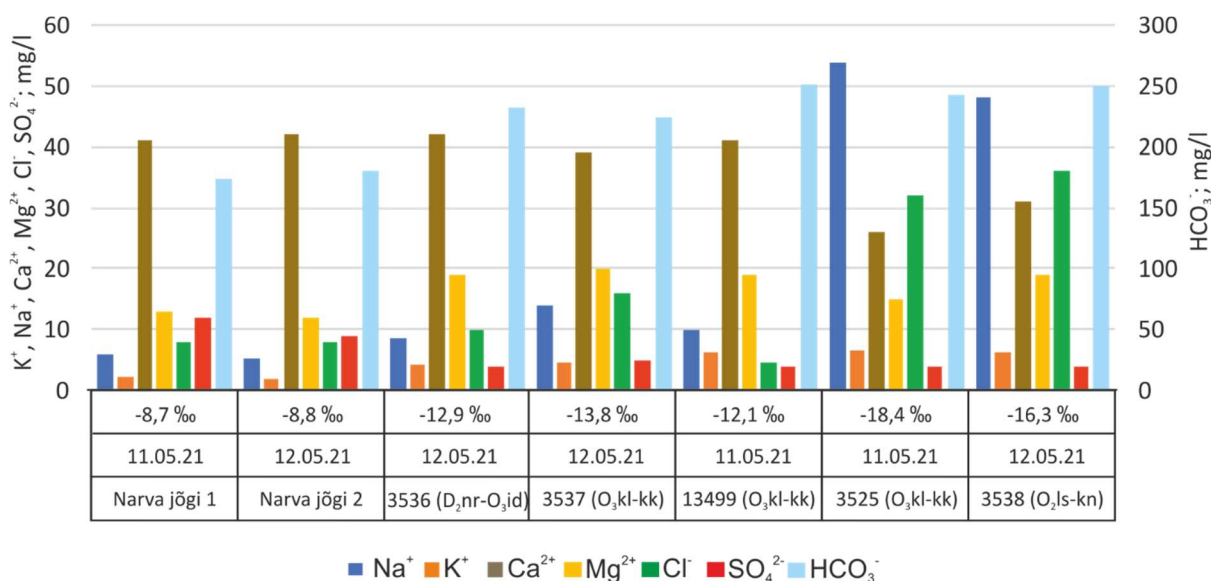
Samas seirekaevude rühmas asuvate seirekaevude nr 3536 (Narva veepide, mis 4 m ulatuses avab ka Keila-Kukruse veekihti) ja 3537 (Keila-Kukruse veekiht) vee keemilised koostised on üsna sarnased Narva jõe veele (joonised 47 ja 48). Seevastu Lasnamäe-Kunda veekihti avav puurkaev nr 3538 eristus neist selgesti, sarnanedes enam puurkaevu nr 3525 (O₃kl-kk) keemilisele koostisele, mis asub umbes 3 km lääne pool (joonis 46). Kõige selgem erinevus ilmneb Na⁺ ja Cl⁻ sisaldustes, mis olid märksa suuremad kui teistes jõearsetes puurkaevudes. Ka olid puurkaevude nr 3525 ja 3538 vee isotoopkoostised negatiivsemad kui teistes piirkonna puurkaevudes. Need keemilise ja isotoopkoostise eripärad viitavad puurkaevude nr 3525 ja 3538 vee pärinemisele aeglasest veevahetustsoonist ehk tegemist on paleopõhjaveetega. Uuritava seirekaevu nr 3537 keemilise ja isotoopkoostise paigutumine pigem aktiivse ja passiivse veevahetustsoonide põhjavete seguveeks (joonis 47) viitab ulatuslikule põhja-pinnavee segunemisele (lekkele).



Joonis 46. Seirekaevu nr 3537 ja lähikümbruse proovivõtukohtade paiknemine Kuningakülas



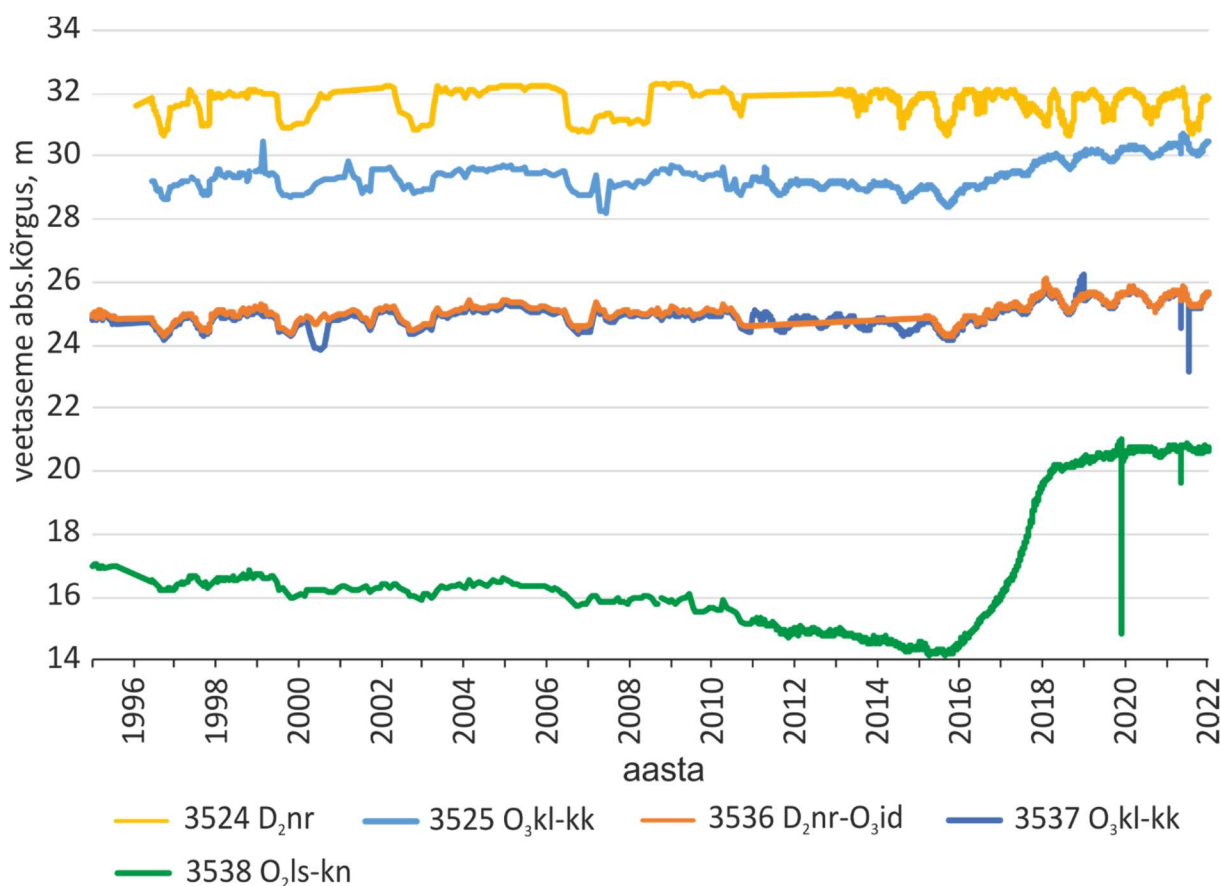
Joonis 47. Piper diagramm seirekaevu nr 3537 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 1996 – 2021 võrreldes ümbruskonna puurkaevude ja Narva jõega



Joonis 48. Seirekaevu nr 3537 lähiümbruse puurkaevude ja Narva jõe vee keemiline ja isotoopkoostis

Narva jõe äärse seirekaevude grupi juures paiknevad ka tamponeeritud puurkaevud, mis asuvad seirekaevu nr 3537 ja jõe vahel. Üheltpoolt võiks kahtlustada, et läbi halvasti tamponeeritud puurkaevude on toimunud jõevee sissetung seirkaevu nr 3537. Teisalt, seirekaevu nr 3537 ja kilomeeter ülesvoolu asuva puurkaevu nr 13499 (O₃kl-kk) keemilise ja isotoopkoostiste sarnasus (joonis 48) paneb selle võimaluse kahtluse alla. Lekkimisel läbi üksiku puurkaevu ei tohiks veekihi ruumiliselt nii ulatuslikku sarnasust keemilises ja isotoopkoostises kujuneda ning pigem on kirjeldatud olukord kontrollitud lokaalsetest hüdrogeoloogilistest tingimustest.

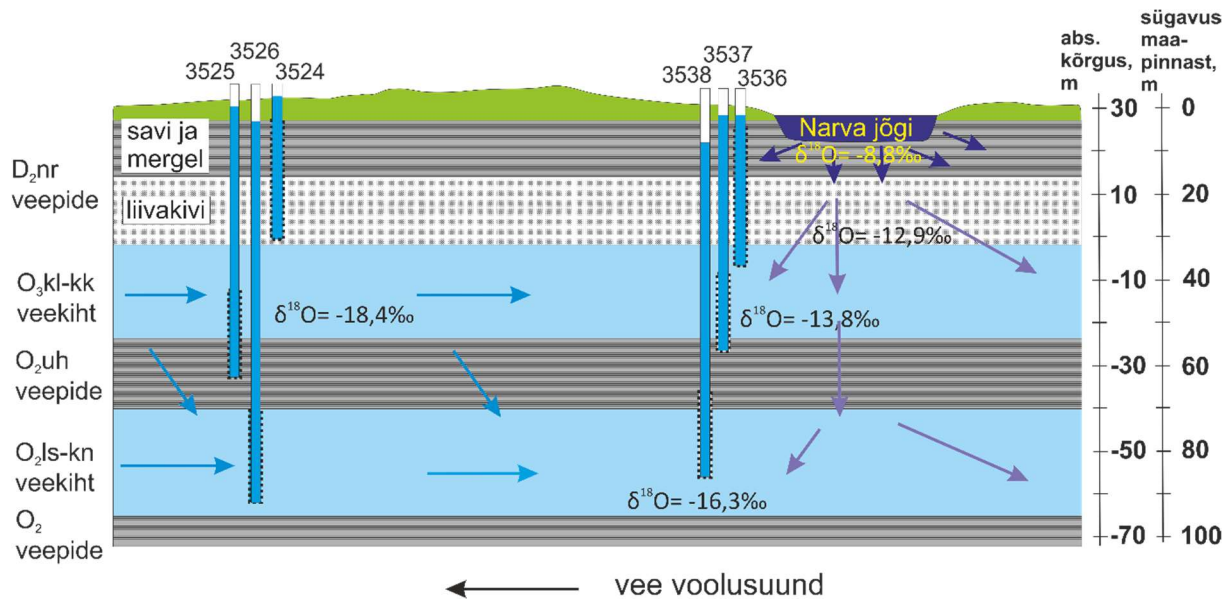
Aastaid tegutses ida pool Narva jõge Slantsõ põlevkivikaevandus, mis põhjustas mitme meetrise põhjavee survetaseme languse Lasnamäe-Kunda veekihi (joonised 13 ja 49). Kaevanduse sulgemisel 2015. aastal hakkas põhjavee survetase jõudsalt taastuma. Sama trendi jälgiv kuid väiksem veetaseme muutus on täheldatav ka Keila-Kukruse veekihti avavates puurkaevudes. Samas on läänepoolsete ja Narva jõe äärsete puurkaevude veetasemete vahel märkimisväärne erinevus (O₃kl-kk puurkaevudel pea 5 meetrit ja D₂nr puurkaevudel kuni 7 meetrit; joonis 49). Ka kattuvad jõeäärsete puurkaevude nr 3536 (D₂nr-O₃id) ja 3537 (O₃kl-kk) veetasemed üksteisega, seevastu läänepoolsetes puurkaevudes nr 3524 (D₂nr) ja 3525 (O₃kl-kk) on põhjaveetasemete vahel selge erinevus (joonis 49). Ühelt poolt on puurkaev nr 3536 avatud 4 m ulatuses Idavere veekihti, kuhu ulatub ka seirekaevu nr 3537 avatud osa, luues nii ilmse hüdrodünaamilise seose puurkaevude vahel, sõltumata seirekaevu nr 3537 manteltoru liitekohtade lekete ulatusest. Teisalt, võivad seirekaevude nr 3536 ja 3537 veetasemed olla juba looduslikult kontrollitud Narva jõe poolt kuna vastavad Kuningaküla hüdromeetriapunkti pikaageelse keskmisele veetasemele (26,05 m ümp; Ilmateenistus, 2023).



Joonis 49. Kuningaküla seirekaevude rühmadesse kuuluvate puurkaevude veetasemed

Narva jõe mõjuga oleks selgitatavad ka vee keemilise ja isotoopkoostise erinevused seiregruppide vahel. Jõeäärsete puurkaevude keemiline koostis võis muutuda kui Slantsõ kaevandus töötas ning toimus oluline põhjavee survetaseme alanemine, mis soodustas Narva jõe vee neeldumist põhjaveekihtidesse, põhjustades muutused põhjavee keemilises tüübis ja isotoopkoostises (joonis 50). Loodusliku veetõkkena toimunud Narva jõgi vältis olulist veetaseme langust läänepoolsetes madalamates puurkaevudes (ülemistes põhjaveekihtides), tagades sellega ka vee keemilise tüübi ja isotoopkoostise säilimise. Alumises, halva veejuhtivusega Lasnamäe-Kunda veekihi kaasnes aga kaevandustegevusega oluline põhjavee survetaseme lagus. Kuna kaevandustegevus põhjustas põhja- ja infiltreerunud jõevee domineeriva voolu itta, jäi põhjavee keemiline ja isotoopkoostis Narva jõest kaugemates puurkaevudes suuresti muutumatuks.

Slantsõ põlevkivikaevanduse tegevuse lõppemisega hakkas Narva jõe äärsetes puurkaevudes enam domineerima põhjavee, kui jõevee toide. Seoses sellega on Narva jõe äärsete puurkaevude keemiline (joonis 47) ja isotoopkoostis muutumas sarnasemaks Eesti paleopõhjaveetele. Selgelt on see ilmnemas ka puurkaevus nr 3536, kus $\delta^{18}\text{O}$ väärtus (-12,9 ‰) on üsna ebatüüpiline niivõrd maapinna lähedalt algava avatud osaga (4 m) puurkaevule. Sarnase konstruktsiooniga puurkaevude $\delta^{18}\text{O}$ väärtused jäävad valdavalt vahemikku -11 kuni -12 ‰ (Raidla jt, 2016).



Joonis 50. Konteptaalne skeem muutustest Kuningaküla piirkonna põhjavees

Veetaseme muutustega on kaasnemas ka mõned lokaalsed ebameeldivused. Puurkaevu nr 13499 (tegemist on Punamäe kordoni puurkaevuga) ümbritsev šaht on täitunud veega (veetase šahtis on kõrgemal kui Narva jões) ning veega on täitunud ka kõrvalhoone kelder. Ilmselt pärineb vesi läänepoolselt alalt pindmisest äravoolust, mis võib ebapiisava isolatsiooni (savilukk) tõttu nõrguda ka puurkaevu nr 13499. Puurkaevu veest leiti ftalaati (täpsemalt DBP), mis aga kordusproovis kinnitust ei leidnud (lisa 2). Leitud ftalaat võib olla juhuslik sissekanne kordonihoone torustikust (otse puurkaevust polnud võimalik veeproovi võtta, vaid õues peahoone juures asuvast kraanist) või pärineda üleujutatud šahtist. Kuigi puurkaevu isotoopkoostis on märgatavalt positiivsem kui teistes ümbruskonna puurkaevudes (joonis 48) ning võib eeldada põhjavee survetaseme osalist kompenseerumist Narva jõe sissevoolu arvelt, ei ole ftalaadi Narva jõe suunaline sissekanne kuigi tõenäoline. Ftalaatide äärmiselt kõrge sorbeeruvus (Steinmetz jt, 2016) muudab väga kaheldavaks nende võimekuse migreeruda pinnases kümnete meetrite ulatuses.

Aastal 2014 seirekaevust nr 3537 saadud ftalaadi leid ei saanud kinnitust (lisa 1). Kuigi varasem ftalaadi leid pärineb ajast kui teoreetiliselt võis toimuda ftalaate sisaldava jõevee sissetung Keila-Kukruse põhjaveekihti (käesoleva uuringu käigus neid Narva jõest ei tuvastatud), on ftalaatide sissekanne jõest vähetõenäoline. Pigem pärines ftalaat proovivõtuvahenditest (nt voolik).

Ka ei leitud seirekaevu nr 3537 veest 1-aluselisi fenooli, tri- ega tetrakloroeteeni. Varasemad korduvad 1-aluseliste fenoolide leidud seirekaevust jäävad aastatesse 2010 – 2014 (lisa 1) kui kasutatud fenoolide analüüsimeetodika oli teine ning ilmselt soosis üledetekteerimist. Aastast 2015 kasutusele võetud uue meetodika rakendamisel on fenoolide leidmine põhjaveest oluliselt vähenenud (Raidla ja Truu, 2021).

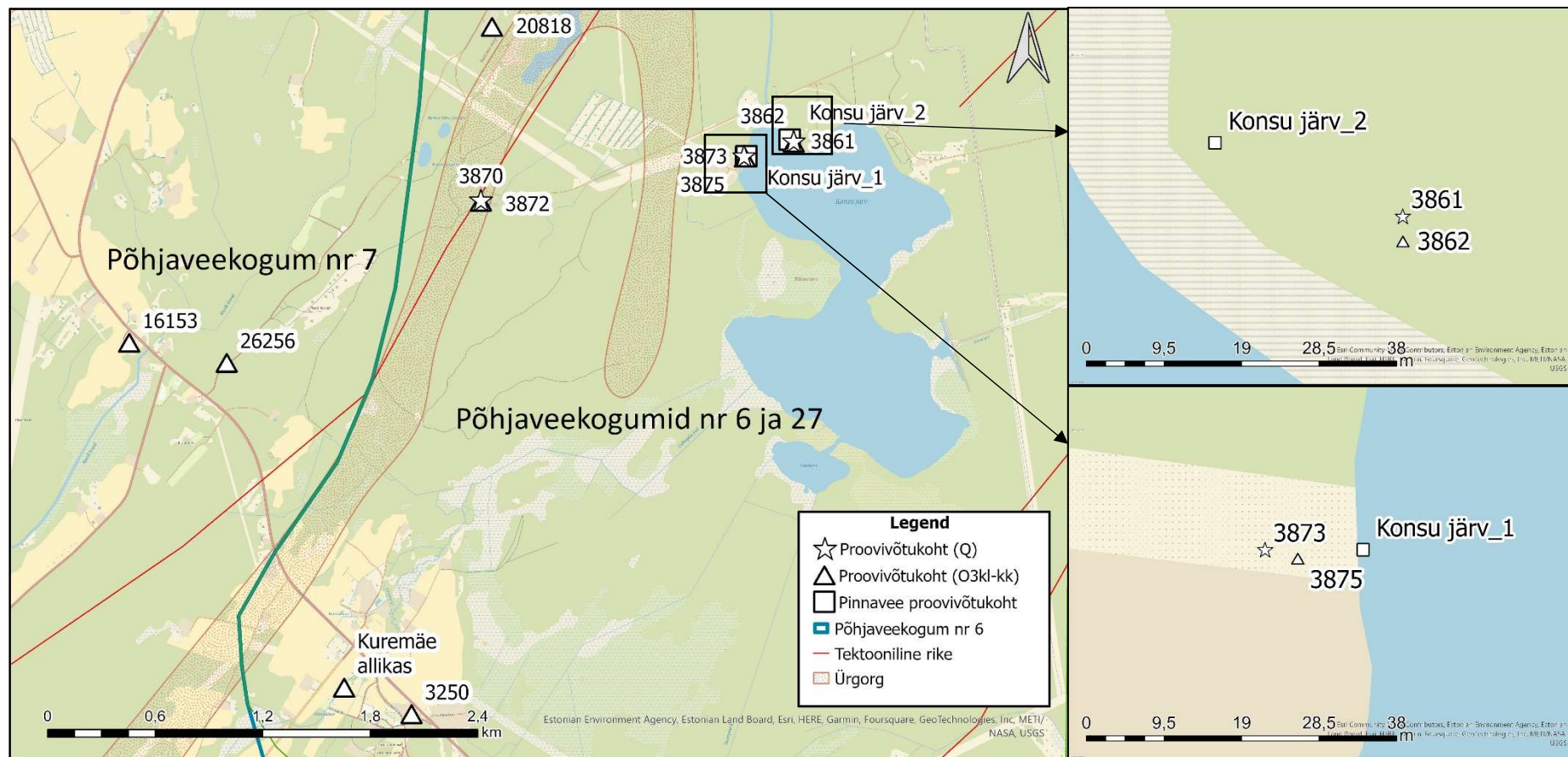
Riikliku põhjaveekogumite keemilise seire raames on trikloroeteeni põhjaveekogumis nr 6 tuvastatud vaid kahel korral (seirekaevud nr 3537 ja 3972) ning seda vaid ühepäevase vahega (lisa 1). Mõlemal juhul on koos trikloroeteeni leiuga kaasnenum ka benseen, mis viitaks juhtumite seotusele. Kergelt aurustuv trikloroeteen on kasutust leidnud insektitsiidides (IARC, 2014) ning on võimalik, et proovivõtja poolt kasutatud sääsetõrjevahend on sattunud ka veeproovi.

Seirekaevu nr 3537 keemiline ja isotoopkoostis ei kattu sama põhjaveekihti avava lähikonna puurkaevu vastavate näitajatega, kuid erinevused on selgitatavad piirkonnas toimunud hüdroteoloogiliste muutustega viimastel kümnenditel tulenevalt Slantsõ põlevkivikaevanduse tegevusest. Ftalaate seirekaevu veest ei tuvastatud ning ftalaadi leidu aastast 2014 võib pidada juhuslikuks. 1-aluseliste fenoolide ja trikloroeteeni leiud seirekaevu nr 3537 veest on seotud pigem meetoodiliste vigadega või ebatäpse analüütilise meetoodikaga. Seirekaevu nr 3537 tehniline seisund on rahuldav. Seirekaevus nr 3537 on takistus või on kaev täis vajunud ning seega tuleks puurkaev puhastada. Manteltoru lekkekohad Narva lademe alumises osas ei ole kriitilised keemilise seire puhul, kuna seirekaevude nr 3536 ja 3537 vete keemiline ja isotoopkoostis on küllaltki erinevad (joonised 47 ja 50). Küll aga on küsitavad veetaseme seire tulemused, kuna seirekaev nr 3537 võib omada hüdrodünaamilist seost Narva veepidemega. Kaaluda puurkaevu nr 3536 põhja tamponeerimist 5 m ulatuses, et isoleerida puurkaev Keila-Kukruse veekihi. Kui puurkaevu nr 3536 põhi on tamponeeritud ja seirekaev nr 3537 on puhastatud, tuleks jälgida kas nimetatud puurkaevude veetasemete vahel tekib erisus. Kui erisust ei teki, kaaluda kas on vajalik veetaseme seire jätkamine mõlemas puurkaevus.

4.4 Seirekaevud nr 3862 ja 3875

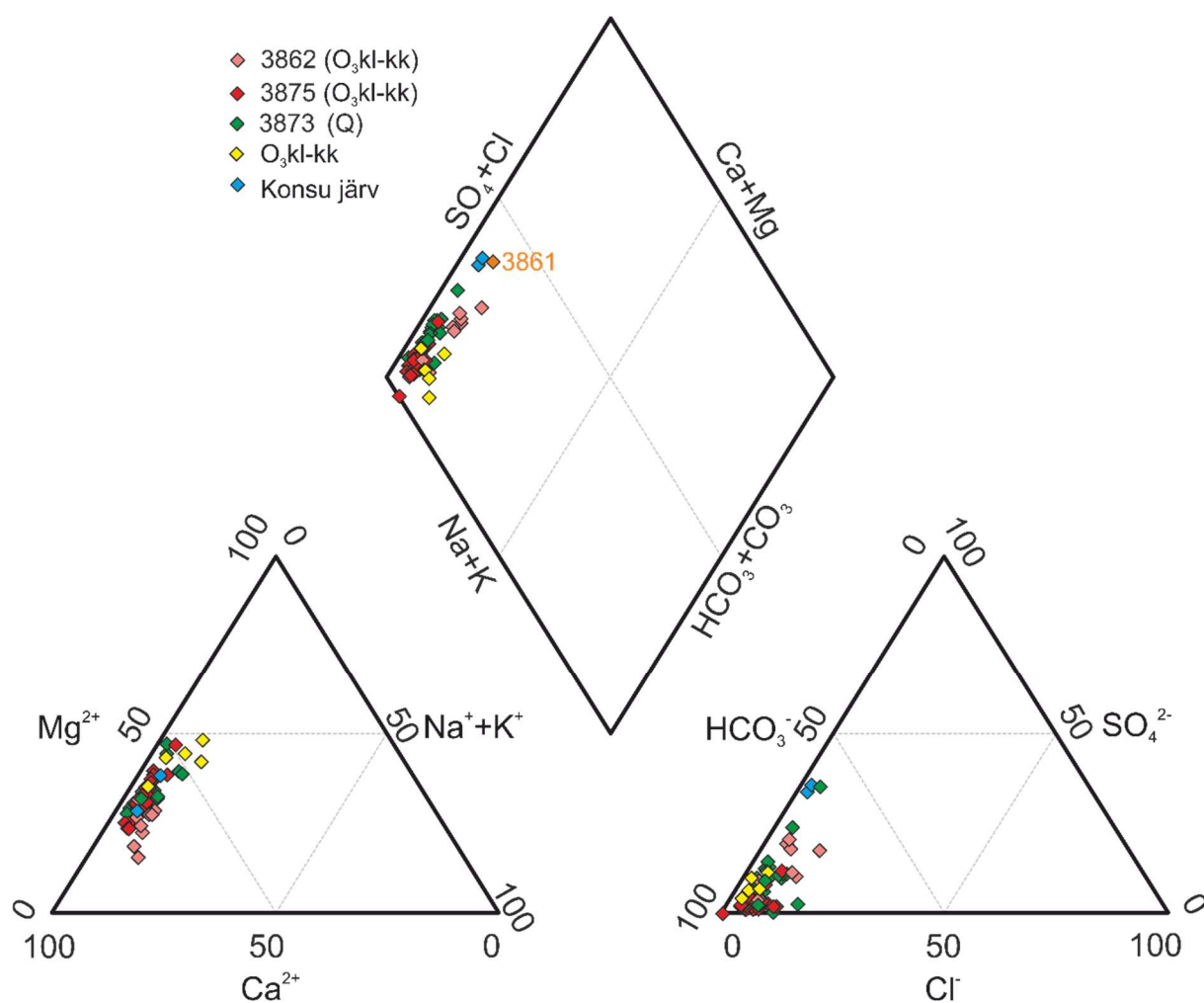
Töö eesmärgiks oli välja selgitada, kas 1-aluseliste fenoolide esinemine seirekaevudes nr 3862 ja 3875 (O₃kl-kk) on omane ainult nimetatud kaevudele või on tegemist laiemate muutustega ning mis on nende põhjuseks. Samuti hinnati nende kaevude sobivust seirekaevudeks.

Seirekaevude nr 3862 ja 3875 ning nende lähiümbruse põhjavee keemilise koostise selgitamiseks võeti veeproove neljast Keila-Kukruse veekihti avavast puurkaevust ja kaks proovi Konsu järvest (joonis 51). Lisaks kasutati piirkonna põhjavee keemiliste protsesside kirjeldamiseks ja hindamiseks LIFE IP CleanEST projekti varasemate uuringute käigus kogutud veeproovide tulemusi. Nendeks on seirekaevude nr 3862 ja 3875 lähiümbrusse jäävad kolm Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi puurkaevu ja uuritavatest seirekaevudest kaugemal (kuni 3,5 km) asuvat kolm Keila-Kukruse veekihti avavat puurkaevu ja üks allikas (joonis 51).

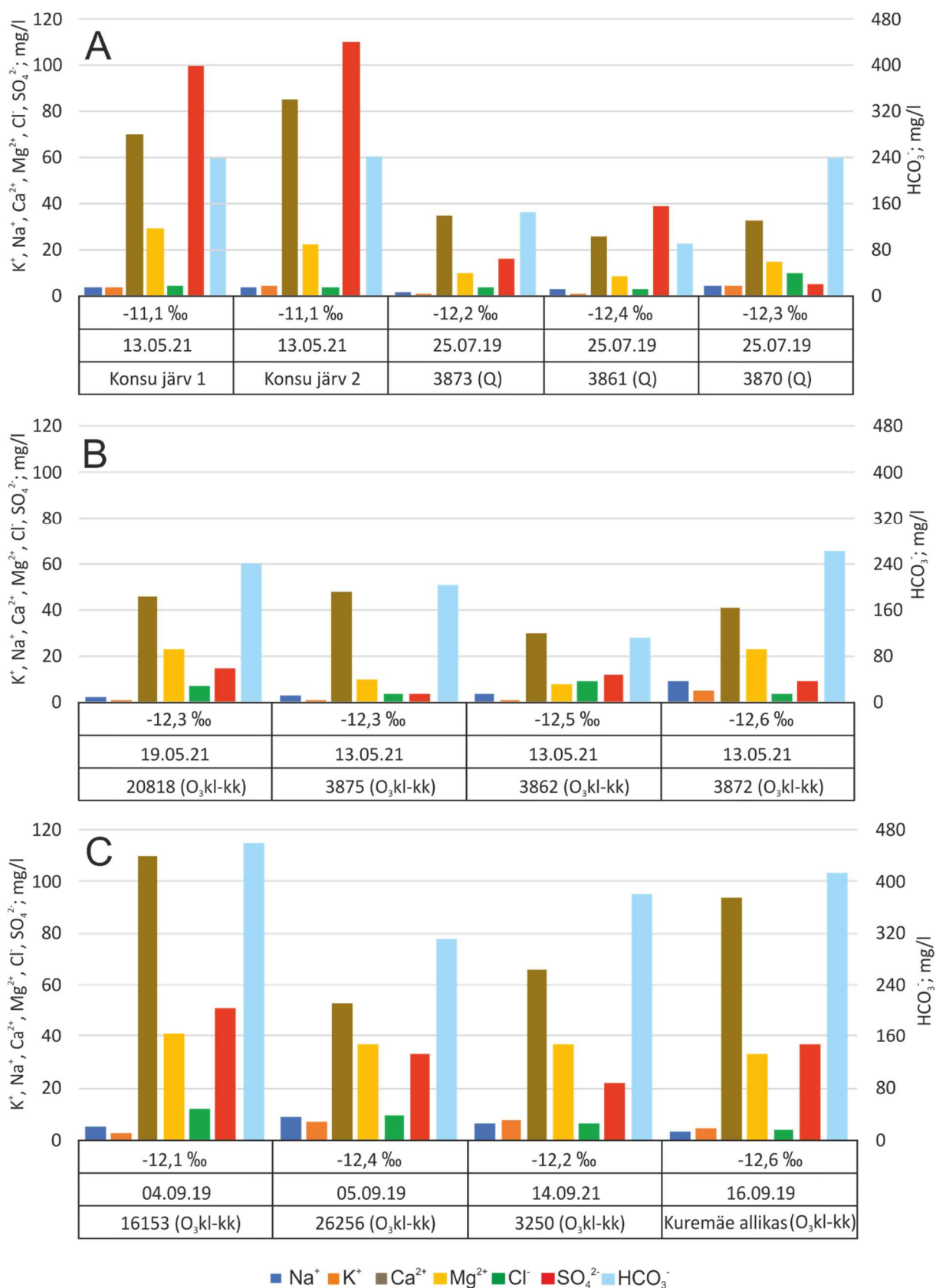


Joonis 51. Seirekaevude nr 3862, 3875 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine

Seirekaevud nr 3862 ja 3875 asuvad suhteliselt lähestikku (vahemaa puurkaevude vahel on 280 m) Konsu järve kaldal. Konsu järve piirkond on hõreda asustusega ning valdavaks on männimetsaga kaetud maastik. Uuritavate seirekaevude ja põhjaveekogumisse nr 6 kuuluvate puurkaevude, mis avavad vaid Keila-Kukruse veekihti ja asuvad seirekaevudele lähemal, tulemused näitavad, et selle piirkonna puurkaevude vee keemilised ja isotoopkoostised on üsna sarnased (joonised 52 ja 53 B). Sama veetüübiga on ka kaugemal asuvad Keila-Kukruse veekihti avavad puurkaevud, ainult Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} ja HCO_3^- sisaldused on neis kaevudes mõnevõrra suuremad (joonised 52 ja 53 C). Põhjavee isotoopkoostise sarnasus sademete isotoopkoostisele viitab aktiivsele veevahetusele.



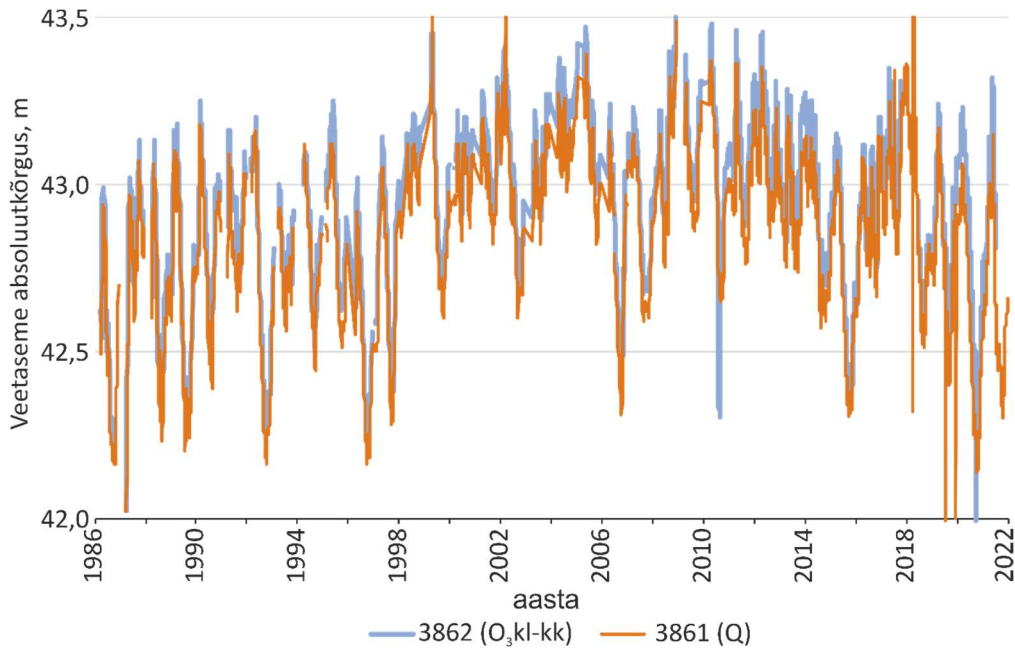
Joonis 52. Piper diagramm seirekaevude nr 3862 ja 3875 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 1996 – 2021 võrreldes ümbruskonna puurkaevude ja Konsu järve veega



Joonis 53. Seirekaevude nr 3862 ja 3875 lähiümbruse puurkaevude ja Konsu järve vee keemiline ja isotopkoostis

Väga selgelt eristuvad teistest piirkonna veeproovidest Konsu järvest võetud proovid, mis sisaldavad Eesti pinnavetele ebatüüpiliselt palju sulfaati (>100 mg/l). Kõrged sulfaadi sisaldused järves tulenevad põlevkivikaevanduste veest, mida juhitakse läbi Raudi-Konsu kanalite Konsu järve. Sulfaadirikka järvevee mõju peegeldub ka järveäärsetes Kvaternaari setteid avavate puurkaevude vee suuremates sulfaadi sisaldustes ($20 - 40$ mg/l), mis ületavad järvest eemal paikneva puurkaevu nr 3870 vee SO_4^{2-} sisaldust (5 mg/l) mitmekordselt (joonis 53 A). Samas on SO_4^{2-} sisaldused lõuna- ja läänepoolsetes Keila-Kukruse veekihti avavates puurkaevude vetes märgatavalt suuremad ($20 - 50$ mg/l; joonis 53 C) kui Konsu järve kallastel paiknevates sama veekihti avavates seirekaevude nr 3862 ja 3875 vetes ($5 - 15$ mg/l; joonis 53 B). Suuremad sulfaadi sisaldused puurkaevu nr 3250 ja Kuremäe allika vees viitavad põlevkivi kaevandustegevusest mõjutatud põhjavee levimisele põhjaveekogumisse nr 6. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumis nr 27 on tuvastatav Konsu järve lokaalne mõju (joonis 53 A), mis ei ole aga selgelt tuvastatav Konsu järve lähedastes Keila-Kukruse põhjaveekihi puurkaevudes (kogum nr 6; joonis 53 B). Võimalikuks võib pidada ka sulfaadirikka vee valgumist põhjavette Raudi-Konsu kanalitest ja neid läbivatest järvedest, kuid seirekaevude puudumise tõttu kanalite läheduses ei ole võimalik hinnata sulfaadirikka vee mõju põhjaveekogumitele nr 27 ja 6.

Seirekaevude nr 3862 ja 3875 vete keemilises ega isotoopkoostises suuri erinevusi ei ole. Seirekaevu nr 3862 Ca^{2+} ja HCO_3^- sisaldused on küll väiksemad kui puurkaevus 3875, mis ilmselt viitab suuremale segunemisele karbonaadivaesama ja ka muidu magedama Kvaternaari põhjaveega (põhjaveekogum nr 27), mis tuleneb puurkaevu avatud osa kõrgemast asukohast maapinna suhtes. Samas on idapoolse seirekaevu nr 3862 SO_4^{2-} sisaldused pisut kõrgemad kui läänepoolses seirekaevus nr 3875. Analoogselt on sulfaadi sisaldused kõrgemad ka järve idapoolses Kvaternaari setteid avavas puurkaevu nr 3861, mille veest on leitud ka elavhõbedat ($0,17$ µg/l). Puurkaevud nr 3861 ja 3862 asuvad Konsu kanali suudmest 150 m kagus ning elavhõbedat allikaks on oletatud veekogu(de) orgaanilistes setetes moodustunud metüüelavhõbedat, mis on levinud põhjavette (Karro jt, 2021). Seda hüpoteesi toetab ka Konsu järvest idas asuvate seirekaevude nr 3862 ja 3861 veeproovide keemilise koostise suurem sarnasus Konsu järvest võetud veeproovidega (joonis 52). Kuigi seirekaevu nr 3862 veetase on olnud valdavalt kõrgem kui Kvaternaari setteid avavas puurkaevus nr 3861 (joonis 54), on proovivõtueelne pumpamine ilmselt siiski põhjustanud Kvaternaari setetes paikneva sulfaadirikkama põhjavee valgumise Keila-Kukruse veekihti. Võimalik, et suuremal veetarbel ilmneksid analoogsed muutused ka seirekaevus nr 3875. Seirekaevust nr 3875 saadud kõrge baariumi sisaldus (1500 µg/l, lisa 2) ei ole tavapärane teistele lähikonna puurkaevudele, kuid küllaltki levinud Viivikonna rikkast lõuna pool nii põhjaveekogumites nr 5a, 6 kui ka 7 (joonised 39 ja 40). Baariumi täpsemad esinemise põhjused seal pole hetkel teada.



Joonis 54. Konsu järve äärsed seirekaevude rühma puurkaevude veetasemed

Seirekaevudest nr 3862 ja 3875 on leitud 1-aluselisi fenooli kuni $6,3 \mu\text{g/l}$ (lisa 1). Valdavalt pärinevad fenoolide leiud aastatest 2013 ja 2014 kui fenoolide määramismetoodika ilmselt soosis nende üledetekterimist ning uue metoodika rakendamisega on fenoolide esinemine veeproovides oluliselt vähenenud (Raidla ja Truu, 2021). Käesoleva uuringu käigus seirekaevudest võetud veeproovidest fenooli ei leitud. Samuti ei ole riikliku põhjaveekogumite keemilise seire raames aastatel 2015 – 2019 nende seirekaevude vees fenooli tuvastatud, küll aga saadi aastatel 2020 ja 2021 mõlemast seirekaevust p-/m-kresooli ja lihtfenooli (1-aluseliste fenoolide summa $>1 \mu\text{g/l}$; lisa 1). Nii p-/m-kresooli kui lihtfenooli on Ida-Virumaa põhjavetest leitud suhteliselt sageli (Raidla ja Truu, 2021), mille põhjuseks võib olla nende suur vees lahustuvus ja sellest tulenev hea migreerumisvõime pinnases. Võimalik, et seirekaevudest nr 3862 ja 3875 leitud fenoolid on looduslikku päritolu (pinnase kõdu või Konsu järve orgaanilised setted) või on proovid saastunud proovivõtul. Fenooli seirekaevude lähedalt võetud pinnavee proovidest ei leitud (lisa 2).

Varasemalt seirekaevust 3875 leitud PAH-id on üsna sarnased Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi nr 27 põhjaveest leitud PAH-ide koostisega. Viimaseid ei ole suudetud seostada kindla reostusallikaga ning nende päritoluks on oletatud atmosfääri saastet, mis on kandunud läbi silikaatse koostisega pinnase põhjavette (Karro jt, 2021).

Geofüüsikalisi mõõtmiseid seirekaevudes ei teostatud kuna uuringuks vajaliku tehnika ligipääs on tõkestatud rajatiste või kõrghaljastusega. Seirekaevu nr 3875 keemiline ja isotoopkoostis sarnaneb ümbruskonna Keila-Kukruse veekihi vastava andmestikuga. Seirekaevu nr 3862 vee keemiline koostis viitab Konsu järve vee piiratud valgumisele puurkaevu, mis tuleneb ilmselt puurkaevu avatud osa

paiknemisest maapinnale lähemal. 1-aluselisi fenoolide uuringu käigus seirekaevude vetest ei tuvastatud ja nende varasemad leiud puurkaevudes jäävad ühese selgitusega. Võimalikuks võib pidada fenoolide looduslikku päritolu või on toimunud proovi saastumine proovivõtul. Seirekaev nr 3875 on sobilik veetaseme ja keemiliseks seireks. Seirekaev nr 3862 on sobilik veetaseme seireks ning sõltuvalt seire eesmärkidest (nt sulfaadirikaste pinnaveekogude mõju põhjaveekogumile nr 6) ka keemiliseks seireks.

4.5 Seirekaev nr 3980

Seirekaev nr 3980 on rajatud 40 aastat tagasi, 1982. aastal. Uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas naftasaaduste esinemine seirekaevus nr 3980 (O₃kl-kk) on ainult seirekaevule omane või on tegemist laiemate muutustega ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust seirekaevuks.

4.5.1 Seirekaevu nr 3980 geofüüsikalised uuringud

Geofüüsikalised mõõtmised seirekaevus nr 3980 viidi läbi 21. juulil 2021. aastal ning tulemused on esitatud lisas 4. Seirekaevu puurimisaegne sügavus oli 94,5 meetrit, mis on käesoleva uuringu ajaks vähenenud 6,16 m võrra (88,34 meetrini maapinnast).

Seirekaevu nr 3980 geoloogilise läbilõiketulba koostamisel toetuti lisaks geofüüsikalistele mõõtmistele ka seirekaevu puurimisaegsetele andmetele (EELIS, 2022). Seirekaevu konstruktsiooni aluseks on samuti EELIS-es esitatud andmed, mida on täiendatud geofüüsikaliste mõõtmiste (seismoakustiline ja kavernomeetria sond; akustiline ja optiline kaamera) põhjal. Läbilõiketulp, mantelkorude ühenduskohtade sügavused ja üleminek puurkaevu avatud osale on esitatud lisas 4.

Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati sügavusvahemikus 0,62 – 43,8 m mantelkorude sisemised diameetrid ja korude ühenduskohad. Mantelkoru algus on 0,72 m maapinnast kõrgemal ning ulatub kuni 43,8 m sügavusele maapinnast, sisediaameeter 79,69 – 84,01 mm (keskmise 81,87 mm). Seirekaevu nr 3980 avatud osa on sügavusvahemikus 43,8 – 88,34 m ja diameetriga 52,62 – 359,73 mm (keskmise 84,05 mm). Sügavusel 54,8 m on suur kavern või lõhega kihipind, mille ulatus on kuni 360 mm. Väiksemad kavernid ja lõhelised kihipinnad on tähteldatavad sügavustel: 45,8 m; 46,6 m; 50,0 m; 52,5 m; 52,8 m; 53,95 m; 64,6 m; 77,2 m; 81,4 m; 86,65 m.

Lisas 4 on esitatud ka seirekaevus nr 3980 staatilises režiimis mõõdetud põhjavee temperatuuri, elektrijuhtivuse ja voolukiiruse tulemused. Vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse mõõtmised viidi läbi sügavusvahemikus 0,80 – 86,4 m. Sondeerimisel registreeriti seirekaevu ülemises osas (0,8 – 8,0 m maapinnast) kõrgeim temperatuurivahemik (7,7 – 12,1 °C), mis on põhjustatud sondi soojusülekandest ja atmosfääri suvistest temperatuuridest. Sügavusel 8,0 – 52,8 m oli seirekaevu nr 3980 põhjavee temperatuur üsna stabiilne ($\approx 7,7$ °C), kuid alates 52,8 meetrist hakkas temperatuur sügavuse suurenedes ühtlaselt tõusma, kuni 8,2 kraadini.

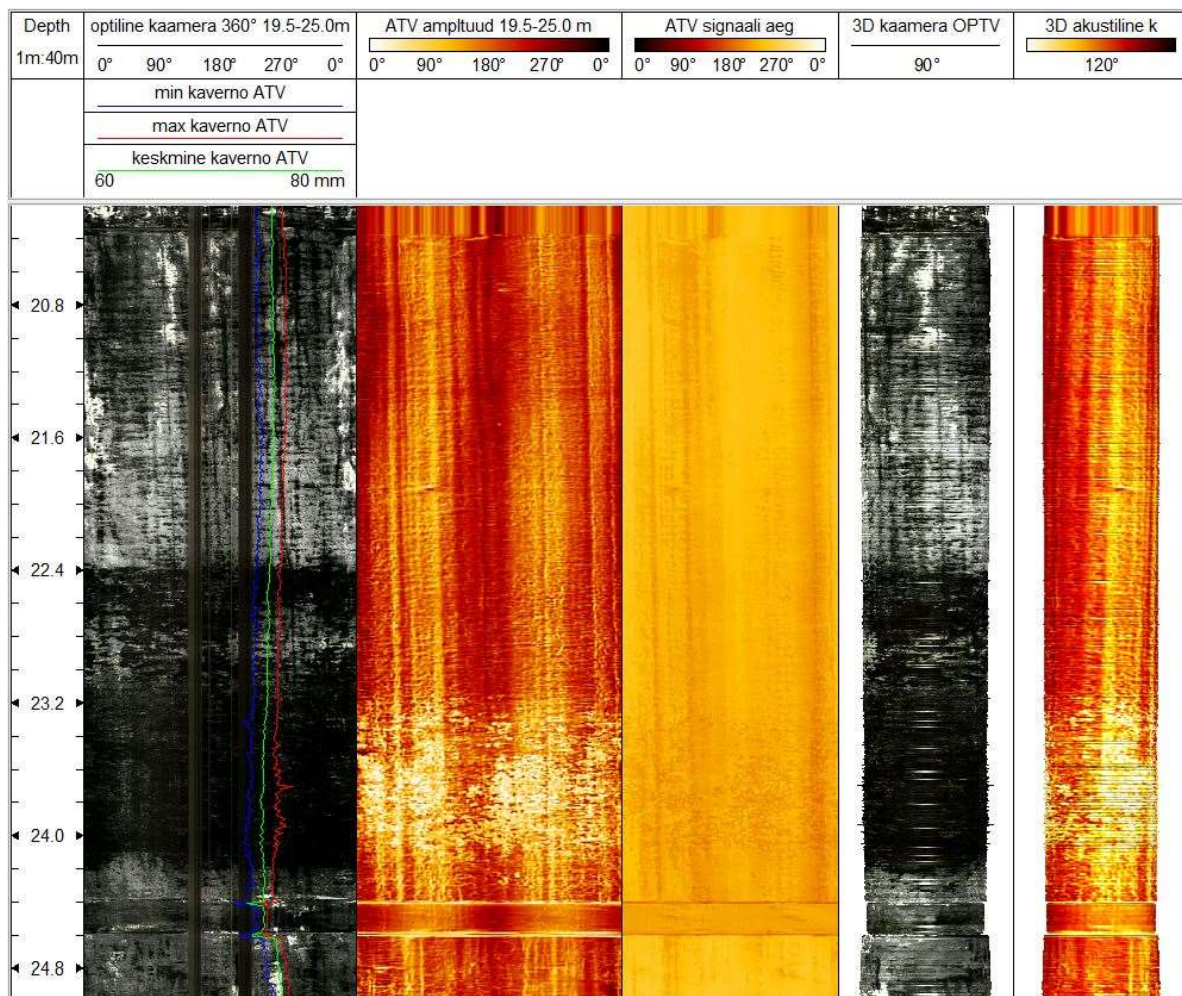
Vee elektrijuhtivus (normeerituna 25 °C) jäi sügavusel 0,8 – 12,6 m vahemikku 457 – 669 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (lisa 4), mis on põhjustatud kondentsvee nõrgumisest ja stratifikatsioonist puurkaevus. Minimaalne elektrijuhtivuse väärtus registreeriti sügavusel 3,0 m, kus asub ka manteltorude ühenduskoht. Alates 12,6 m kuni puurkaevu avatud osani (sügavuseni 52,8 m) on vee elektrijuhtivus väga ühtlane, keskmise väärtusega 670 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Alates 52,8 m sügavuselt hakkab vee elektrijuhtivus vähenema jõudes minimaalse väärtuseni (606 $\mu\text{S}/\text{cm}$) sügavusel 77,4 m. Viimati nimetatud sügavuselt kuni puurkaevu põhjani vee elektrijuhtivus kasvab kuni 645 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Seirekaevus nr 3980 staatilises režiimis läbi viidud voolukiiruse mõõtmised tuvastasid vee liikumist ehk veesambas isevoolu alt ülesse sügavusvahemikus 52,5 m kuni 20,3 m. Sügavusest 20 m kõrgemal veesambas isevoolu ei olnud (tiivikuga mõõtes pöördeid ei registreeritud; lisa 4). Seega sügavusest 20,3 m kõrgemal on manteltorus koht(i), kus vesi saab torust välja voolata.

Vee väljavoolule seirekaevust nr 3980 viitavad ka seisemoakustilise sondeerimise tulemused. Tsementatsiooni indeks sügavustel 21,7 – 24,2 m on kõigest 25% (lisa 4). Veelgi enam, pea pool manteltoru ulatusest (kokku ≈ 21 m) on tsementatsiooni indeksiga, mille väärtus on väiksem kui 50%. Manteltoru tsementatsiooni indeksi võib hinnata heaks (>75%) vaid manteltoru sügavamas osas (35,5 – 43,8 m). Akustilise kaamera mõõtmistulemused näitavad, et manteltorude ühendused (sügavustel: 3,0 m, 24,5 m, 33,2 m, 37,8 m) on kohati omavahel 1 – 3 mm nihkes, mis võib põhjustada lekkeid. Tegemist võib olla ka lihtsalt manteltorude diameetrite varieerumisega. Näiv metalli kulu ehk manteltoru korrosiooni hinnangu põhjal on sügavusel $23,7 \pm 0,5$ m metalltorust alles 50% (lisa 4). Optilise kaamera pilt samast sügavusest on tume (musta värvi), mis võib viidata mangaani ja raua oksüdeerumisele ehk hapnikku sisaldava veega segunemisele. Visuaalselt täheldatavat auku manteltorus ei märganud (joonis 55).

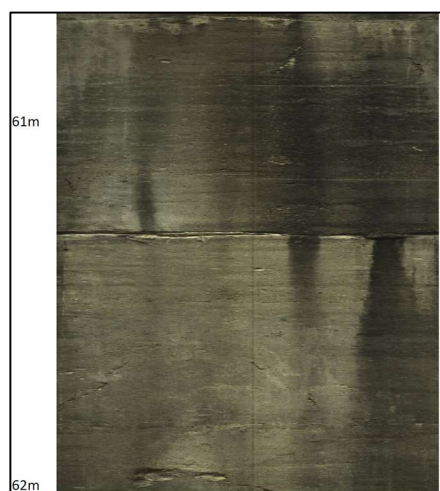
Seirekaevu nr 3980 avatud osas sügavusel 44,7 m ja 58,0 – 62,7 m paistavad puurkaevu külgedel tumedamaks (mustaks või pruuniks) värvunud laiad piklikud ribad. Need tumedaks värvunud, vahepeal lehviku kujulised, kohad saavad alguse lõhest või lubjakivi kihipindadelt ehk nendes kohtades toimub

vee sissevool puurkaevu. Sellised lõhed asuvad sügavustel 59,3 m, 60,0 m, 60,7 m, 61,3 m, 62,2 m ja 62,75 m. Joonis 56 illustreerib üht vee sissevoolu vahemikku seirekaevus nr 3980.



Joonis 55. Seirekaevu nr 3980 manteltoru väljavõtte optilise ja akustilise kaamera piltidest sügavusel 22,7 – 25,0 m.

Sinine, punane ja roheline joon optilise kaamera pildi peal tähistavad akustilise sondi signaali liikumisajast arvutatud läbimõõdu muutust. Parempoolisel ATV pildil on näha heledamat kollast krobelist pinda.



Joonis 56. Optilise kaamera pilt seirekaevust nr 3980 sügavuselt 60,8 – 62,0 m.

Mustaks värvunud laiad piklikud jooned või lehvikud kinnitavad, et lõhest sügavusel 61,3 m toimub põhjavee liikumine ehk sissevool puurkaevu.

Geofüüsikalised uuringud ei tuvastanud seirekaevu nr 3980 konstruktsioonis suuri anomaaliaid. Voolukiiruse mõõtmised viitavad põhjavee voolule suunaga alt üles. Sügavusel 20 m vee liikumine puurkaevus lakkas, mille põhjuseks võib olla manteltorus esinev lekkekoht, kus toimub vee väljavool puurkaevust. Visuaalselt auku manteltorus küll ei tuvastatud kuid korrosiooni hinnangu kohaselt on sügavusel $23,7 \pm 0,5$ m metalltoru seinapaksusest alles vaid 50%. Samuti on sügavusel 21,7 – 24,2 m torutagune tsementatsioon halb. Eeltoodule põhinedes on alust arvata, et seirekaevu nr 3980 manteltorus võib esineda lekkekoht(i). Puurkaevust vee väljapumpamisel võib selles manteltoru piirkonnas toimuda hapniku sisaldava vee sissevool ülemistest veekihtidest või maapinnalt läbi halvasti tsementeeritud kivimi ja manteltoru vahelise ruumi, mis on ühtlasi põhjustanud raua ja mangaani oksüdeerumise ning sadenemise musta settena manteltorul. Lisaks oli veeproovi võtmise ajal (pumba laskmisel puurkaevu) täheldatav takistus umbes 1,5 meetri sügavusel seirekaevu suudmest. Geofüüsikalisi mõõtmiseid polnud võimalik sellel sügavusel teha, sest sondide mõõtmised on suuremad kui 2 m ning seega mõõtmiste alguspunkt on puurkaevu suudmest sügavamal kui 1,5 m. Mõõtmistulemustele toetudes võib järeldada, et seirekaev nr 3980 ei ole tehniliselt korras.

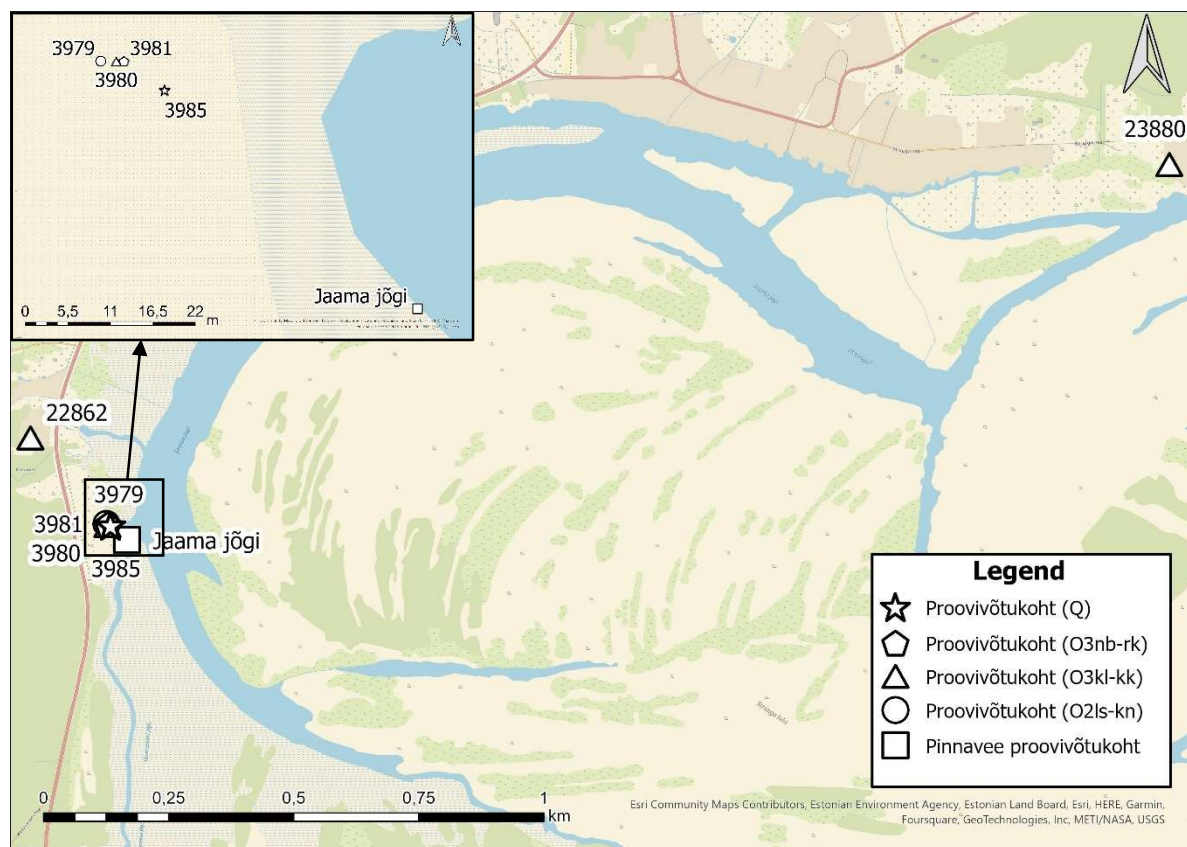
4.5.2 Seirekaevu nr 3980 hüdrogeokeemia ja hüdrodünaamika

Seirekaevu nr 3980 ja lähipiirkonna põhjavee keemilise koostise kujunemise selgitamiseks võeti veeproove kuuest puurkaevust ja üks proov ka Jaama jõest (joonised 57 ja 21). Seirekaevu nr 3980 juures asub veel kolm puurkaevu, mis avavad lamavat ja lasuvaid veekihte. See seirekaevude grupp asub Jaama küla lõunapiiril metsamassiivi ja Jaama jõe vahe ning lähim elamu asub ≈ 210 m loodes.

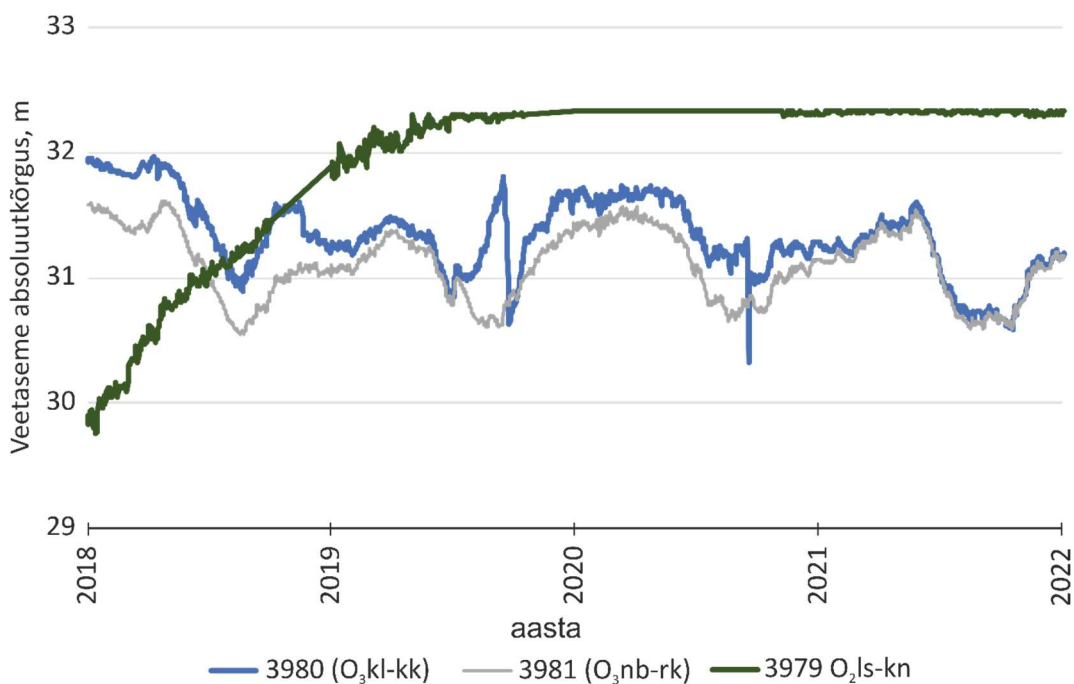
LIFE IP CleanEST projekti käigus analüüsitud näitajaid, mis viitaks antropogeensele mõjule, Jaama jõe veest ei leitud. Põhjavee survetasemed Jaama küla seirekaevudes on sügavamates veekihtides kõrgemad kui madalamates (joonis 58), viidates ulatuslikule põhjavee väljavoolamisele Jaama jõkke. Jõe vee isotoopkoostis viitas mõningasele aurumisele, mis tuleneb Jaama jõe üsna aeglasest veevoolust.

Aastatel 2003 ja 2004 seirekaevust nr 3980 võetud veeproovid vastasid piirkonna Keila-Kukruse veekihi keemilisele tüübile (vt ka joonis 47), kuid alates 2006. aastast võetud veeproovid viitavad pigem Keila-Kukruse ja ülemiste veekihtide (Nabala-Rakvere ja Kvaternaar) vete segunemisele (joonis 59). Ka vee isotoopkoostis seirekaevus nr 3980 erineb oluliselt teistest piirkonna Keila-Kukruse veekihti avavate puurkaevude vete isotoopkoostisest (joonis 60). Valdavalt on põhjavee survetase seirekaevus nr 3980 olnud pisut kõrgem kui Nabala-Rakvere veekihti avavas puurkaevus nr 3981, kuid aastast 2021 on need

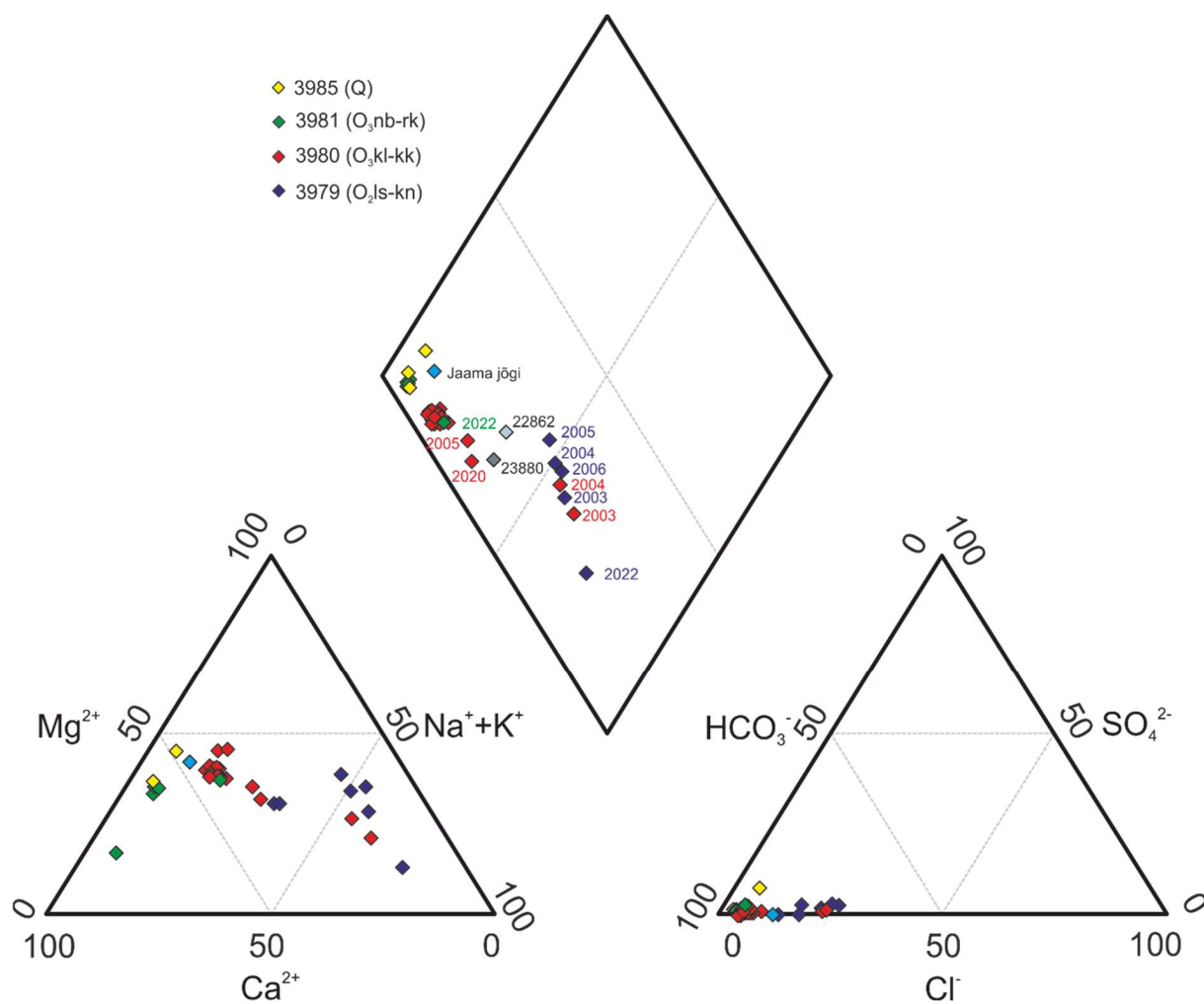
pea täielikult ühtlustunud (joonis 58). Suure tõenäosusega kaasneb vee pumpamisel (veetaseme alandamisel) seirekaevust nr 3980 ulatuslik Nabala-Rakvere ja Kvaternaari veekihtide lekkimine seirekaevu.



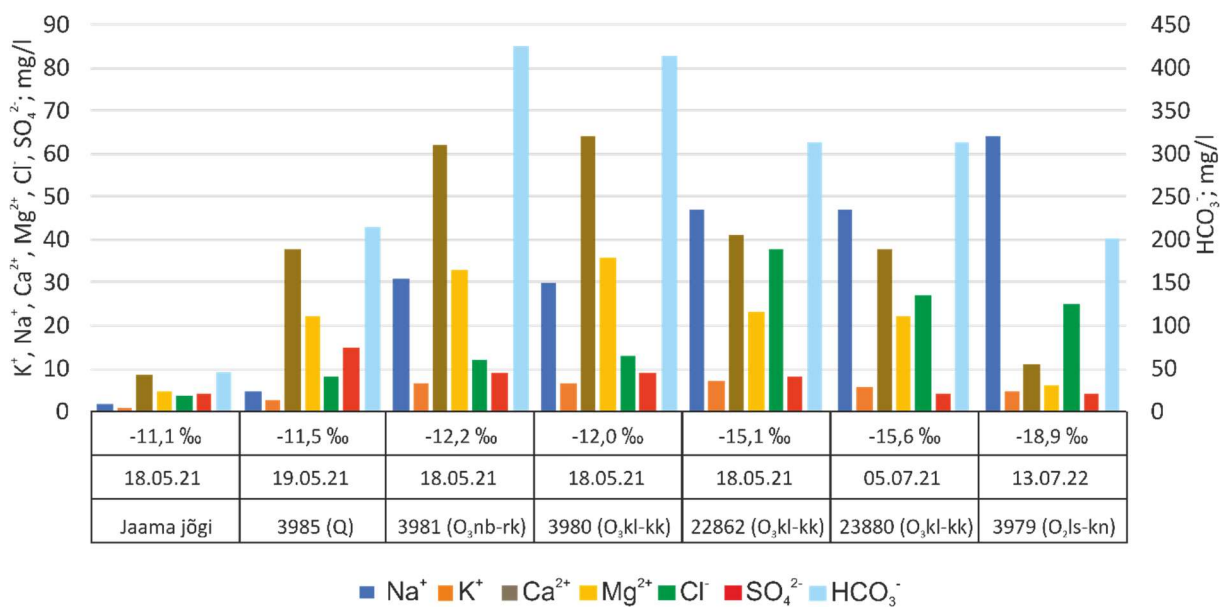
Joonis 57. Seirekaevu nr 3980 ja lähiumbruse proovivõtukohtade paiknemine Jaama külas



Joonis 58. Põhjaveetaseme muutused seirekaevudes nr 3980, 3981 ja 3979



Joonis 59. Piper diagramm seirekaevu nr 3980 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 2003 – 2022 võrreldes ümbruskonna puurkaevude ja Jaama jõega



Joonis 60. Seirekaevu nr 3980 lähiumbruse puurkaevude ning Jaama jõe vee keemiline ja isotoopkoostis

Lasnamäe-Kunda veekihti avava puurkaevu nr 3979 madal põhjavee survetase ja hilisem järsk tõus on põhjustatud Slantsõ põlevkivikaevandusest ja selle sulgemisest aastal 2015 (joonis 23). Aastal 2019 läbiviidud puurkaevu puhastamise käigus on aga arvatavasti välja „puhastatud“ puurkaevu põhjas paiknenud savilukk, mis avas ühtlasi puurkaevu ka Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihti, mille tulemusel võis puurkaev nr 3979 muutuda ülevoolavaks. See selgitaks ka muutused puurkaevu nr 3979 vee keemilises tüübis (joonis 59, aasta 2022). Puurkaevust nr 3979 ülevoolav vesi on ilmselt valgunud Jaama jõe suunas, sattudes ka vooluteele jäävatesse puurkaevudesse nr 3980 ja 3981. Tänu Na-HCO_3 -tüüpi Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjavee segunemisele Nabala-Rakvere veekihi põhjaveega on puurkaevude nr 3980 ja 3981 keemilised koostised muutunud väga sarnasteks (joonis 59, aasta 2022). Kvaternaari veekihti avavas puurkaevus nr 3985, mis jääb teistest puurkaevudest u 6 – 7 m eemale, selliseid muutusi ei ilmne.

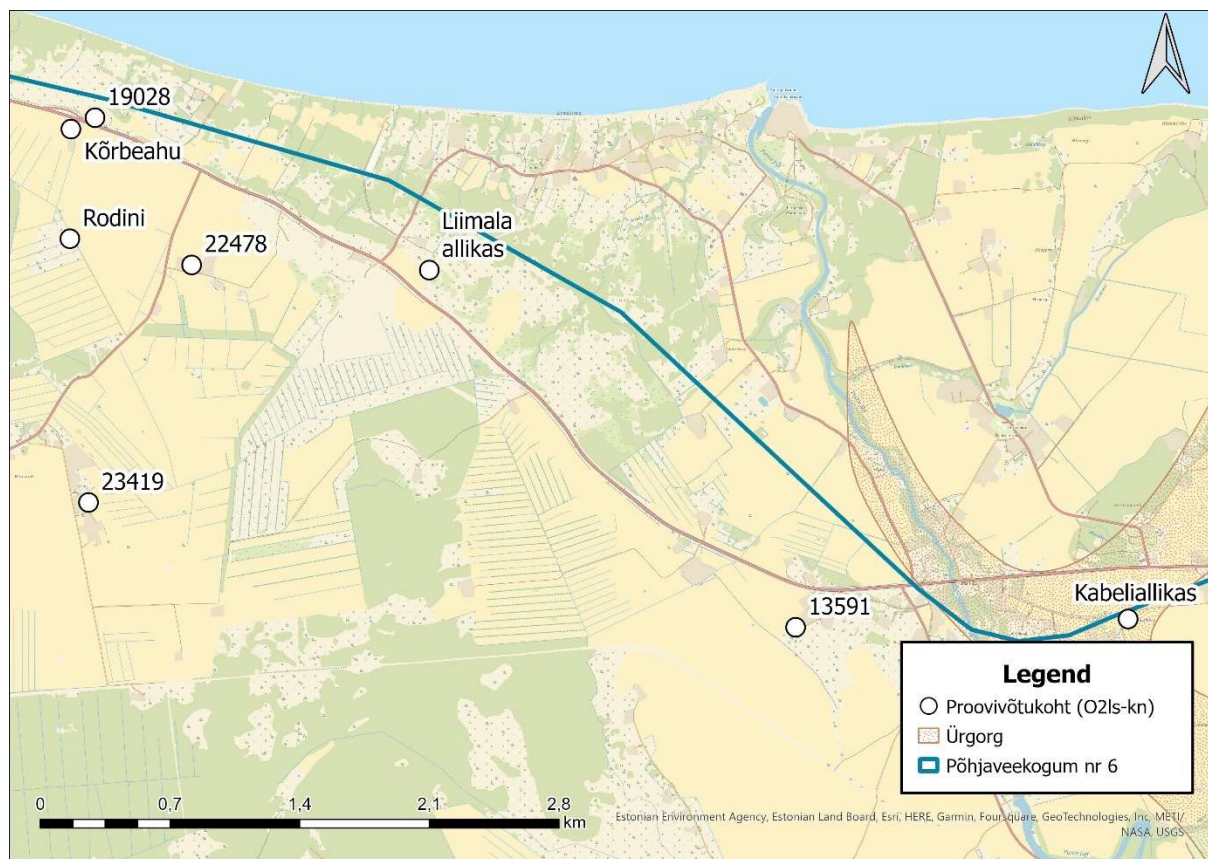
Naftasaadused võivad seirekaevu nr 3980 sattuda puurkaevu lähiümbrusest, kuna seirekaevude rühma ümbruses on täheldatav inimtegevus (autojäljed, olmepraht jõe kaldal). Seega võis ka 2013. aastal seirekaevust nr 3980 leitud naftasaadused pärineda puurkaevu vahetust naabrusest. Hilisematel aastatel, nii riikliku põhjaveekogumite keemilise seire kui käesoleva uuringu raames, seirekaevust nr 3980 naftasaaduseid tuvastatud ei ole. Samuti ei leitud naftasaadusi ka teistest Jaama küla uuringusse valitud puurkaevude vetest.

Seirekaevu nr 3980 manteloru on ilmselt maapinnalähedalt tugevasti vigastatud ning puurkaevust vee väljapumpamisel toimub ülemiste veekihtide vee suuremahuline lekkimine puurkaevu. Lisaks näitasid seirekaevus nr 3980 läbi viidud geofüüsikalised uuringud, et sügavusvahemikus 20 – 24 m on manteloru korrodeerunud, vigastatud ning mantelortagune tsementatsioon on halb, mis võimaldab veesamba staatilises olekus vee välja voolamist puurkaevust. Puurkaevu veesamba aktiveerimisel toimub aga suuremahuline vöörvete valgumine seirekaevu nr 3980. Seega seirekaev nr 3980 ei sobi keemiliseks ega ka veetaseme seireks. Seirekaev tuleb lammutada.

4.6 Seirekaev nr 19028

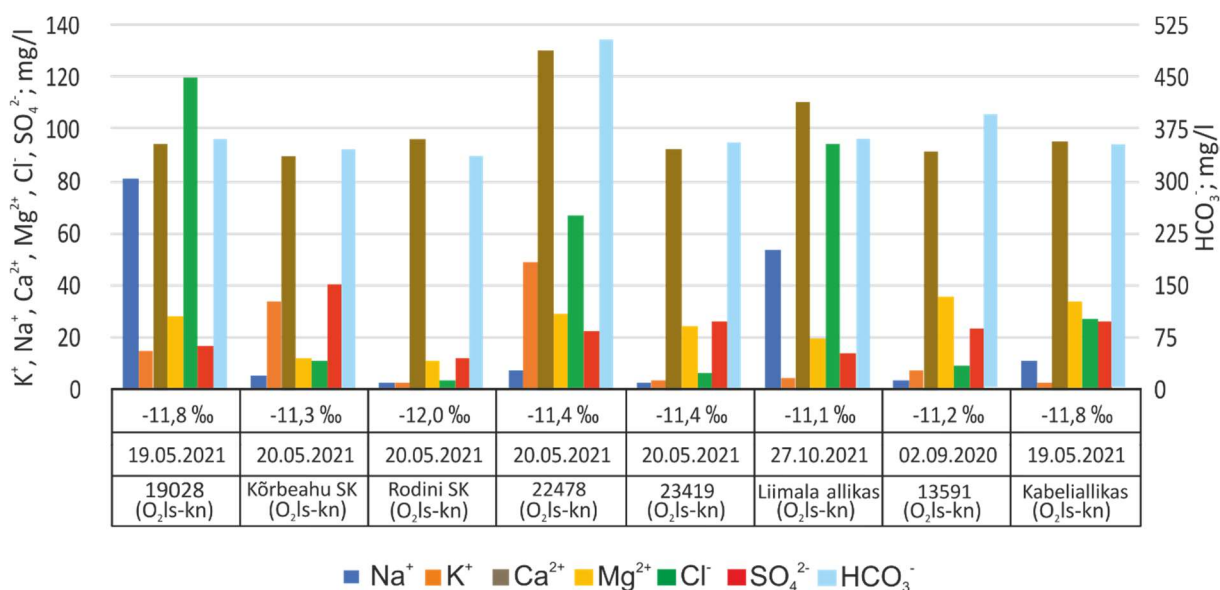
Töö eesmärgiks oli välja selgitada, kas 1-aluseliste fenoolide, ftalaatide ja trikloroeteeni esinemine seirekaevus nr 19028 ($\text{O}_2\text{Is-kn}$) on omane ainult seirekaevule või on tegemist laiemate muutustega ning mis on nende põhjuseks. Samuti tuli hinnata kaevu sobivust seirekaevuks.

Seirekaevu nr 19028 ning selle lähiümbruse (Kõrkküla piirkond) põhjavee keemilise koostise selgitamiseks võeti lisaks seirekaevule veeproove kahest Lasnamäe-Kunda veekihti avavast puurkaevust, kahest salvkaevust ja kahest allikast. Lisaks kasutati Kõrkküla piirkonna põhjavee keemiliste protsesside kirjeldamiseks ja hindamiseks LIFE IP CleanEST projekti ühe varasema uuringu käigus kogutud Lasnamäe-Kunda veekihti avava puurkaevu nr 13591 veeproovi tulemusi (joonis 61).



Joonis 61. Seirekaevu nr 19028 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine

Kõrkküla piirkonnas on põhjaveekogumi nr 6 põhjavee keemiline koostis erinevalt isotoopkoostisest väga varieeruv (joonis 62) kuna tegemist on Ordoviitsiumi kihtide avamusega. Seega on piirkonnas kasutusel salvkaevud või puurkaevud, mille avatud osad algavad üsna maapinna lähedalt ning inimtegevus ja maakasutus võib avaldada tugevat mõju kaevude vee kvaliteedile. Tänu väiksele sügavusele on piirkonna kaevude vetele iseloomulikud kõrgemad KHT_{Mn} ja NO_3^- sisaldused (lisa 2). Mõningate kaevude vees ilmnevad ka ebatavaliselt kõrged K^+ sisaldused ($>20 \text{ mg/l}$), mis ilmselt on seotud põllumajanduse/loomapidamisega kaevude läheduses. Ka suhteliselt kõrge K^+ sisaldus seirekaevus nr 19028 võib pärineda maanteest lõunasse jäävalt alalt, kuna põhjavesi liigub regionaalselt ranniku suunas.



Joonis 62. Seirekaevu nr 19028 lähiümbruse puur- ja salvkaevude (SK) ning allikate vee keemiline ja isotoopkoostis

Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi vesi on uuritavas Kõrkküla piirkonnas väga madala kloriidi sisaldusega, välja arvatud seirekaev nr 19028 ja Liimala allikas (joonis 62), mis asuvad Tallinn-Narva maanteest põhja pool (vastavalt 30 m ja 120 m), regionaalsest põhjaveevoolust allavoolu. Analoogsed kloriidi sisaldused puuduvad Kõrbeahu kinnistu salvkaevus, mis asub seirekaevust nr 19028 lõuna pool, teisel pool Tallinn-Narva maanteed (kaugus teest 50 m). Kõrge kloriidi sisaldusega on kaasnenud ka kõrgemad Na⁺ sisaldused, mis viitab talvistele lumetõrje vahenditele. Puurkaev nr 22478 asub loomalauda vahetus naabruses ning kõrge kloriidi sisaldusega kaasnev erakordselt kõrge kaaliumi sisaldus viitab pigem loomsele päritolule (joonis 62).

1-aluselisi fenoolseid seirekaevust nr 19028 ja teistest Kõrkküla piirkonna kaevudest LIFE IP CleanEST projekti raames kogutud proovides ei leitud, kuigi 1-aluselisi fenoolseid (sh p-/m-kresooli ja lihtfenooli) on varasemalt seirekaevu nr 19028 veest korduvalt saadud (lisa 1). Küll aga leiti p-/m-kresooli ja lihtfenooli käesoleva projekti raames Liimala allikast (lisa 2). Fenoolid võivad pärineda nii maanteelt (auto kütuste põlemisejäätid) kui ka looduslikest allikatest, kuna nii seirekaevus nr 19028 kui Liimala allikas esines ohtralt lehevarist.

Ftalaate, tri- ja tetrakloroeteeni seirekaevust nr 19028 ei leitud ega ole ka varem riikliku põhjaveekogumite keemilise seire raames leitud (lisa 1). Samuti ei leitud loetletud näitajaid ühestki teisest Kõrkküla piirkonna uuringu proovivõtukohtast, v.a puurkaev nr 23419, mille veeproovist leiti ftalaati (DEHP – 4,8 µg/l; lisa 2). Kordusproovis ftalaate ei esinenud. Ftalaadi esinemine proovis võib olla seotud veetrassi rajamisel kasutatud Blue PEX torudega.

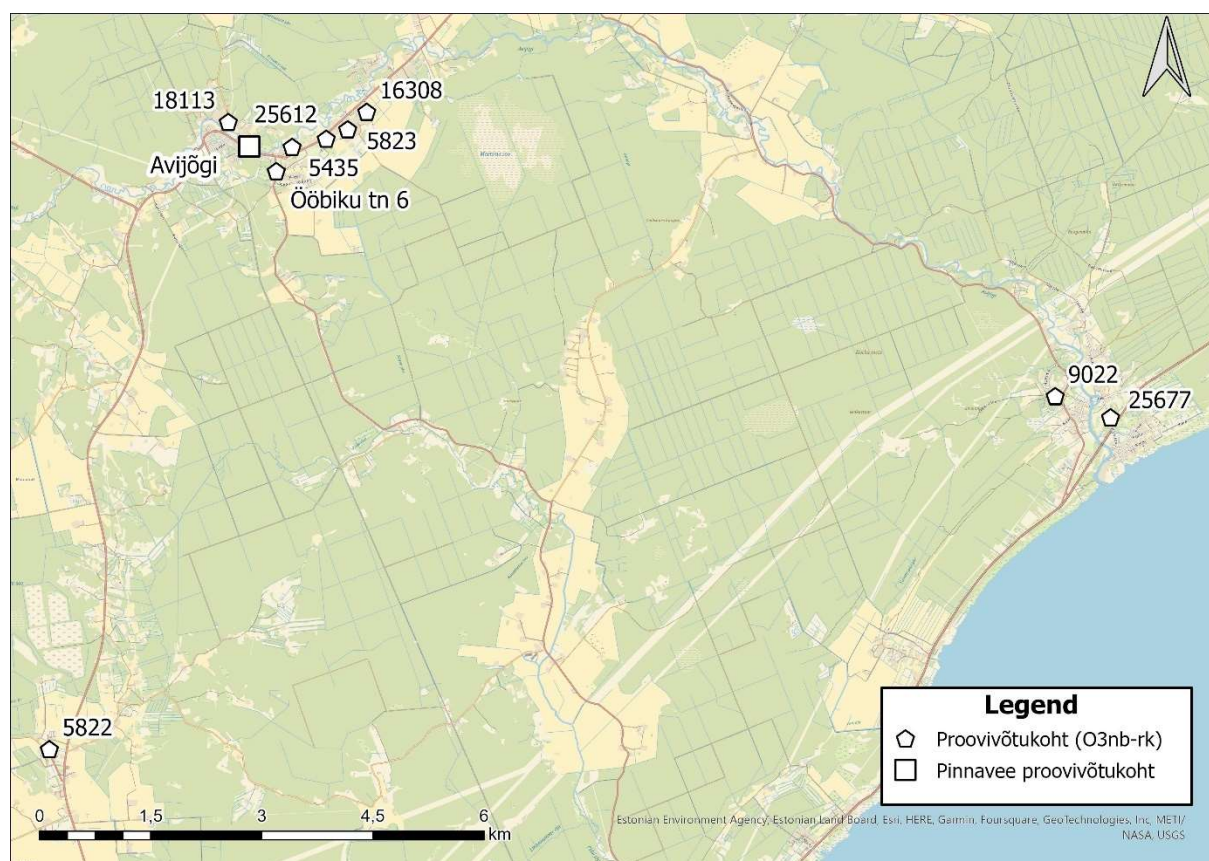
Seirekaevu nr 19028 vee keemiline koostis on ilmselgelt mõjutatud tiheda liiklusega maanteest, mille läheduses kaev paikneb. Kõrgemad K^+ ja NO_3^- sisaldused kaevu vees pärinevad aga pigem kohalikust põllumajandustegevusest. Kaevu tehniline seisund on hinnatud halvaks (Erg, 2016). Seirekaev nr 19028 on sobilik põhjaveetaseme seireks. Teostada tuleks Erg (2016) mainitud remondi- ja korrastustööd ning siis oleks kaev, sõltuvalt seire eesmärkidest (seirekaev iseloomustab veekihi avamust, kus veekiht on avatud tehnogeensele mõjule) sobilik ka keemiliseks seireks. Kui Erg (2016) kohaseid remondi- ja korrastustöid ei saa teha täies ulatuses, siis minimaalne nõue salvkaevu kasutamiseks keemilises seires oleks kaevu lagunenenud rakke eemaldamine, kaevu põhja puhastamine ja uue kaevukatte paigaldamine, mis takistaks maapinnalt lähtuva saaste (nt lehevarise, maantetolmu) sattumist salvkaevu.

4.7 Seirekaev nr 25612

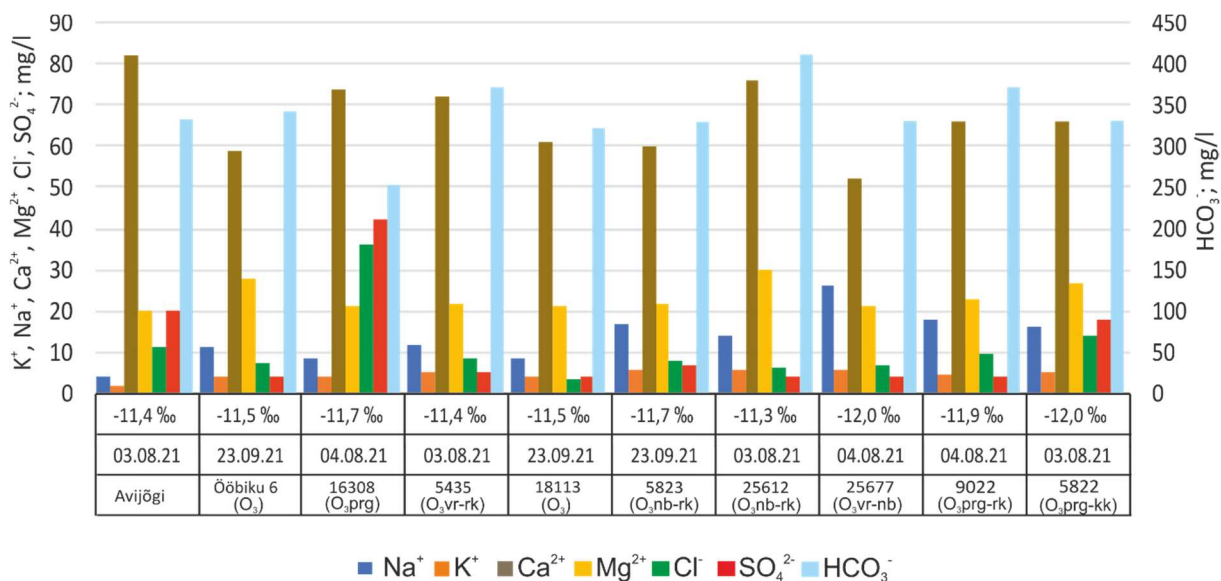
Töö eesmärgiks oli välja selgitada, kas 1-aluseliste fenoolide, ftalaatide ja trikloroeteeni esinemine seirekaevus nr 25612 (O_3nb-rk) on omane ainult seirekaevule või on tegemist laiemate muutustega ning mis on nende põhjuseks. Samuti hinnati puurkaevu sobivust seirekaevuks.

Seirekaevu nr 25612 ning selle lähiümbruse (Avinurme piirkond) põhjavee keemilise koostise selgitamiseks võeti veeproove seitsmest puurkaevust ja ühest pinnavee proovivõtukohest (Avijõgi; joonis 63). Lisaks kasutati piirkonna põhjavee keemiliste protsesside kirjeldamiseks ja hindamiseks LIFE IP CleanEST projekti varasemate uuringute käigus kogutud veeproovide tulemusi. Seega on kaasatud Avinurme piirkonna veekeemia kirjeldustesse ka taustaandmestikuna Lohusuu aleviku puurkaevude nr 9022 ja 25677 andmestik (joonis 63).

Kuigi Avinurme piirkonna puurkaevud avavad mitmeid kivimi kihte erinevates sügavusvahemikes, võib neid kõiki seostada Nabala-Rakvere põhjaveekihi. Kõigis puurkaevudes esines $Ca-HCO_3$ tüüpi põhjavesi, mille isotoopkoostis oli lähedane tänapäevastele sademetele (joonis 64). Seirekaevu nr 25612 lähistel kulgeva Avijõe vee keemilises ega isotoopkoostises iseärasusi ei esinenud, välja arvatud suhteliselt kõrge pH – 8,5 (lisa 2).



Joonis 63. Seirekaevu nr 25612 ja lähiümbruse proovivõtukohtade paiknemine



Joonis 64. Seirekaevu nr 25612 lähiümbruse puurkaevude ja Avijõe vee keemiline ja isotoopkoostis

KESE andmebaasi andmetel leiti 2013. a seirekaevust nr 25612 ftalaate (dibutüülftalaat – 0,36 µg/l ja di-2-etüülheksüülftalaat – 2 µg/l), riikliku põhjaveekogumite keemilise seire käigus ftalaate hilisematel aastatel leitud ei ole (lisa 1). Samuti ei leitud käesoleva uuringu raames kummalgi proovivõtul seirekaevu veest ftalaate, küll aga ilmnes seirekaevu vees märksa kõrgem Ba sisaldus (1100 µg/l) kui

teistes ümbruskonna puurkaevudes (lisa 2). Käesoleva uurigu käigus tuvastati aga kahel korral ftalaate puurkaevust nr 5822 (diisobutüülftaal: 2021. a – 0,88 µg/l ja 2022. a – 0,61 µg/l). Hoolimata puurkaevu suurest sügavusest (150 m) on puurkaev nr 5822 pindmise reostuse poolt ohustatud kuna kaevu avatud osa algab juba 19,8 m sügavuselt (EELIS, 2022). Puurkaevu nr 5822 lähiümbruses reostusriski sisaldavaid objekte ei märgatud ning arvestades ftalaatide suurt sorptsioonivõimet võib nende sissekannet pinnasest pidada vähetõenäoliseks. Pigem pärineb puurkaevu veest leitud ftalaat pumpla või puurkaevu plasttorudest. Nii seirekaev nr 25612 kui puurkaev 5822 on rekonstrueeritud, vastavalt 2009. ja 2012. aastal. Võimalik et pumplates kasutus leidnud plastist torud vabastavad esialgu ftalaate, kuid pikemaajalisel kasutamisel pestakse torude pind vabanevatest ftalaatidest puhtaks ja probleem kaob. Eelnevast tulenevalt võibki pidada 2013. aastal seirekaevust nr 25612 leitud ftalaate ajutiseks juhuleiuks.

1-aluseliste fenoolide leiud seirekaevust nr 25612 pärinevad aastatest 2010, 2012 ja 2013, kui kasutatud fenoolide analüüsimise meetodika on ilmselt soosinud üledetekteerimist (lisa 1). Aastal 2015 kasutusele võetud uue meetodika rakendumisel on fenoolide esinemine Eesti põhjavees oluliselt vähenenud (Raidla ja Truu, 2021). Ka 2016. aastal leiti seirekaevust nr 25612 1-aluselisi fenooli, kuid tulemus on esitatud vaid 1-aluseliste fenoolide summana (1 µg/l), mis on iseloomulik vanemale fenoolide määramise meetodikale, mille määramispiiriks oli <1 µg/l. Pärast aastat 2016 on riikliku seire raames iga-aastaselt seirekaevust määratud 1-aluselisi fenooli, mis on kõik jäänud allapoole määramispiiri (<0,3 µg/l). LIFE IP CleanEST projekti raames ei leitud 1-aluselisi fenooli ei seirekaevust nr 25612 ega ka teistest Avinurme piirkonna kaevudest (lisa 2), mis kinnitab, et selle piirkonna põhjavees fenoolisisalduse probleemi ei ole. Samuti ei tuvastatud käesoleva uuringu käigus Avinurme piirkonna puurkaevudest tri- ja tetrakloroeteeni, mida ei ole leitud ka seirekaevust nr 25612 varasema riikliku põhjaveekogumite keemilise seire raames (lisa 2).

Geofüüsikalisi mõõtmiseid seirekaevus nr 25612 ei teostatud kuna puurkaevus asub pump, mis on alaliselt töös tagades tarbevee Avinurme alevikule. Seirekaevu nr 25612 keemiline ja isotoopkoostis kattuvad ümbruskonna puurkaevude omaga. Ftalaate seirekaevu veest ei tuvastatud ning ftalaadi leid aastast 2013 võib pärineda pumpla torustiku materjalidest. Varasemad 1-aluseliste fenoolide leiud seirekaevu nr 25612 veest on seotud pigem ebatäpse analüütilise meetodikaga. Seirekaev nr 25612 on sobilik keemiliseks seireks.

5. Soovitused

- ◆ Seirekaevus nr 3537 esineb takistus (või on kaev täis vajunud), seega tuleks kaev puhastada. Kaaluda, kas jätkata seirekaevus nr 3537 veetaseme seire jätkamist kuna seirekaevu tehniline seisund ei ole hea, mis muudab küsitavaks sealsed seiretulemused. Ka looduslikult võib seirekaev olla hüdrodünaamiliselt seotud Narva veepidemega.
- ◆ Kaaluda seirekaevu nr 3536 põhja tamponeerimist, et vältida seotust lamava Keila-Kukruse veekihti avava seirekaevuga nr 3537.
- ◆ Seirekaev nr 3980 tuleks riiklikust põhjaveekogumite seirest välja arvata ja lammutada, kuna puurkaevu tehniline seisun hinnati halvaks – geofüüsikaliste mõõtmistega tuvastati manteltorus lekked.
- ◆ Seirekaevu nr 3979 põhi tuleks tamponeerida sügavuseni 123 m maapinnast, et isoleerida seirekaev lamavast Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihist (lisa 5).
- ◆ Kui Erg (2016) esitatud remondi- ja korrastustöid ei ole võimalik täies mahus läbi viia, siis kaaluda osalist seirekaevu nr 19028 korrastamist. Paigaldada seirekaevule uus kate, sest varasem on praktiliselt hävinud ning kaev on täitumas puude lehevarisega. Ühtlasi tuleks seirekaev puhastada sinna kogunenud võõrkehade.
- ◆ Põhjavee keemilise seire käigus (olenemata seire liigist; nt ettevõtte omaseire, lokaalsed uuringud, reostusaine uuring, vm) tuleks määrata kõik makrokomponendid (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ja HCO_3^-), sest see võimaldaks hinnata prooviks võetud vee päritolu ning vee ja kivimi vahel toimunud geokeemilisi vastasmõjusid. Igakordne makrokomponentide määramine ei ole relevantne kui seire käigus toimub veeproovide võtmine kindlast proovivõtukohest (nt puurkaev, allikas) tihedamalt kui kord aastas. Sel juhul piisaks ka kord aastas tehtavast makrokomponentide määrangust.
- ◆ Seirekaevude remont-, puhastus- ja rajamistöodel tuleks jälgida, et ei tekitataks hüdrogeoloogilist ühendust erinevate veekihtide vahel (nt välditakse erinevaid veekihte avavate puurkaevude avatud osade kattuvust ja/või mitme erineva veekihi avamist samas puurkaevus).
- ◆ Kuna põhjaveekogumite seisundi hinnangutes (Türk, 2014; Marandi jt, 2020) on põhjaveekogumi nr 6 halva seisundi põhjusteks fenoolid, NH_4^+ ja PHT, siis käesoleva uuringu tulemuste põhjal tuleks täiendavalt analüüsida põhjaveekogumi nr 6 seisundit nimetatud näitajate osas.

Kokkuvõte

Põhjaveekogumi nr 6 vee isotoopkoostis ($\delta^{18}\text{O}$) muutub lasumissügavuse kasvuga lõuna suunas negatiivsemaks. Samuti asendub lasumissügavuse kasvuga Lasnamäe-Kunda ja Keila-Kukruse veekihtides põhjaveetüüp – Ca-HCO_3 -tüübist Na-HCO_3 -tüübiks. Eelnev osutab, et põhjaveekogumi nr 6 lõunaosa paikneb väga aeglasel veevahetuse tsoonis (määratletav aastatuhandetega).

Baariumi sisaldused varieerusid põhjaveekogumis nr 6 vahemikus 5,7 – 4700 $\mu\text{g/l}$. Valdavalt ei küüni baariumi sisaldused põhjaveekogumi lääneosas üle 600 $\mu\text{g/l}$, kuid idaosas on Ba^{2+} sisaldused tihtipeale üle 1000 $\mu\text{g/l}$. Selget seost baariumi ja teiste määratud ionide vahel ei ilmnunud. Kõrgemad baariumi sisaldused põhjaveekogumis nr 6 ei oma inimtekkelist seost ning on pigem seotud tektooniliste lõhetäidete ja/või katioonvahetuse protsessidega. Baariumi looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 6 arvutati 1850 $\mu\text{g/l}$.

Arseeni sisaldused põhjaveekogumist nr 6 kogutud veeproovides küündisid kuni 3,7 $\mu\text{g/l}$, kuid jäid valdavalt alla 1 $\mu\text{g/l}$. Suuremad arseeni leiud ($>1 \mu\text{g/l}$; $n=6$) on esindatud hajusalt üle põhjaveekogumi. Arseeni looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 6 arvutati 1,96 $\mu\text{g/l}$. Selget seost arseeni ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ilmnunud.

Käesoleva uuringu käigus võetud veeproovidest leiti elavhõbedat vaid Kuremäe külas Piibelehe kinnistul asuvast allikast ja sedagi väga väheses koguses – 0,0052 $\mu\text{g/l}$. Elavhõbedade looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 6 arvutati 0,007 $\mu\text{g/l}$. Seost elavhõbedade ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei olnud võimalik leida, kuna elavhõbedade sisaldused jäid peaaegu kõikjal alla labori määramispiiri.

Muutused seirekaevu nr 3537 keemilises ja isotoopkoostises on selgitatavad piirkonnas toimunud hüdrogeoloogiliste muutustega viimastel kümnenditel. Ftalaate seirekaevu veest ei tuvastatud ning ftalaadi leidu aastast 2014 võib pidada juhuslikuks. 1-aluseliste fenoolide ja trikloroeteeni leiud seirekaevu veest on seotud pigem ebatäpse analüütilise meetodikaga. Seirekaev nr 3537 on sobilik keemiliseks seireks, kuid veetaseme seire tulemused on küsitavad tulenevalt nii seirekaevu seisundist kui lokaalsetest looduslikest oludest.

Seirekaevu nr 3875 keemiline ja isotoopkoostis sarnaneb ümbruskonna Keila-Kukruse veekihi vastava andmestikuga. Seirekaevu nr 3862 vee keemiline koostis viitab Konsu järve vee piiratud valgumisele puurkaevu. 1-aluselisi fenoolide seirekaevude vetest ei tuvastatud ning varasemad fenoolide leiud seirekaevudes jäävad ühese selgituseta. Võimalikuks võib pidada fenoolide looduslikku päritolu või on

toimunud veeproovi saastumine proovivõtul. Seirekaev nr 3875 on sobilik koguseliseks ja keemiliseks seireks. Seirekaev nr 3862 on sobilik põhjaveetaseme seireks ning sõltuvalt seire eesmärkidest ka keemiliseks.

2013. aastal seirekaevust nr 3980 leitud naftasaadused võisid pärineda puurkaevu vahetust naabrusest, kuna seirekaevude rühma ümbruses on täheldatav inimtegevus (autojäljed, olmeprahht jõe kaldal). Hilisematel aastatel, nii riikliku põhjaveekogumite keemilise seire kui käesoleva uuringu raames, seirekaevust nr 3980 naftasaaduseid tuvastatud ei ole. Seirekaevu nr 3980 manteltoru on vigastatud ning seirekaevust vee välja pumpamisel toimub ülemiste veekihtide vee suuremahuline lekkimine puurkaevu. Seirekaev nr 3980 ei sobi keemiliseks ega ka veetaseme seireks ning tuleks lammutada.

Kuigi 1-aluselisi fenooli on varasemalt seirekaevu nr 19028 veest korduvalt saadud, siis käesoleva uuringu raames neid seirekaevu veest ei leitud. Samuti ei tuvastatud vees ftalaate, tri- ja tetrakloroeteeni. Fenoolid võivad pärineda nii maanteelt (auto kütuste põlemisejäätgid) kui ka looduslikest allikatest, kuna seirekaevus nr 19028 esines ohtralt lehevarist. Seirekaevu nr 19028 vee keemiline koostis on ilmselgelt mõjutatud tiheda liiklusega maanteest, mille läheduses salvkaev paikneb, ja kohalikust loomakasvatusest. Seirekaev nr 19028 on sobilik veetaseme seireks ning pärast korrastus- ja puhastustöid, sõltuvalt seire eesmärkidest, ka keemiliseks seireks.

Seirekaevu nr 25612 vee keemiline ja isotoopkoostis kattub ümbruskonna puurkaevude vee vastavate näitajatega. Ftalaate seirekaevu veest ei tuvastatud ning varasem ftalaadi leid võib pärineda pumpla torustiku materjalidest. 1-aluseliste fenoolide leiud seirekaevu veest on seotud pigem ebatäpse analüütilise meetodikaga. Käesoleva uuringu raames tri- ja tetrakloroeteeni seirekaevust ei leitud ega ole ka varem riikliku seire käigus leitud. Seirekaev nr 25612 on sobilik keemiliseks seireks.

Kasutatud kirjandus

- Abdel-daïem, M.M., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Perez, R., Mendez-Diaz, J.D., Sanchez-Polo, M., 2012. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies - A review. *Journal of Environmental Management*, 109. 164-178.
- Abira, M.A., Van Bruggen, J.J.A., Denny, P., 2005. Potential of a tropical subsurface constructed wetland to remove phenol from pre-treated pulp and paper mill wastewater. *Water Sci. Technol.* 51, 173–176.
- Åkerblom, S., Bishop, K., Björn, E., Lambertsson, L., Eriksson, T., Nilsson, M.B., 2013. Significant interaction effects from sulfate deposition and climate on sulfur concentrations constitute major controls on methylmercury production in peatlands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 102, 1–11.
- Albro, P.W., Corbett, J.T., Schroeder, J.L., Jordan, S., Matthews, H.B., 1982. Pharmacokinetics, interactions with macromolecules and species differences in metabolism of DEHP. *Environ Health Perspect* 45, 19–25.
- 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.
- Amyot, M., Mierle, G., Lean, D.R.S., McQueen, D.J., 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environmental Science & Technology* 28, 2366–2371.
- 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.
- Appelo, C.A.J., van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C., Charlet, L., 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Science of The Total Environment* 36, 3096–3103.
- Atkins, P., Jones, L., 2012. *Keemia alused*. Tartu Ülikooli Kirjastus Tartu, 1053.

ATSDR, 2019. Toxicological Profile for tetrachloroethylene. U.S. Department of Health and human services. Agency for toxic substances and disease registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp18.pdf> (17.07.2022)

Baird, C., Cann, M., 2012. Environmental Chemistry, 4th Edition. W.H. Freeman and Company, New York, lk 776.

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, U.S. Geological Survey, lk 185 .

Barkay, T., Miller, S.M., Summers, A.O., 2003. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. FEMS Microbiology Reviews 27, 355–384.

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.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P., Heyes, A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. Environmental Science & Technology 33, 951–957.

Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B., 2014. Contaminant Geochemistry Interactions and Transport in the Subsurface Environment, Second Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, lk 123.

Bia, G., García, M.G., Soto Rueda, E., Mors, R.A., Mlewski, E.C., Gomez, F.J., Borgnino, L., 2021. Arsenic in natural carbonates: The role of the biogeochemical conditions in its solid speciation. Chemical Geology 583, 120477.

Bishop, K., Allan, C., Bringmark, L., Garcia, E., Hellsten, S., Hogbom, L., jt., 2009. The effects of forestry on Hg bioaccumulation in nemoral/boreal waters and recommendations for good silvicultural practice. Ambio 38, 373–380.

Bishop, K., Shanley, J.B., Riscassi, A., deWit H.A., Eklöf, K., Menge, B., Mitchell, C., Osterwalder, S., Schuster, P.F., Webster, J., Zhu, W., 2020. Recent advances in understanding and measurement of mercury in the environment: Terrestrial Hg cycling. *Science of the Total Environment* 721, 137647.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., Paktunc, D., Gould, W.D., Johnson, D.B., 2014. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Treatise on Geochemistry*, Vol 11. Environmental Geochemistry. (Toim., Holland, H.D., Turekian, K.K.). Elsevier Ltd., 131-190.

Bodek, I., Lyman, W.J., Reehl, W.F., 1988. Environmental inorganic chemistry: Properties, processes and estimation methods. Permagon Press, New York.

Braaten, H.F.V., Lindholm, M., De Wit, H.A., 2020. Five decades of declining methylmercury concentrations in boreal foodwebs suggest pivotal role for sulphate deposition. *Science of The Total Environment* 714, 136774.

Cherry, J.A., Shaikh, A.U., Tallman, D.E., Nicholson, R.V., 1979. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Journal of Hydrology* 43, 373–392.

Clark, I., 2018. Groundwater Geochemistry and Isotopes. Taylor & Francis Group, New York.

Clarkson, T.W., Magos, L., 2006. The toxicology of mercury and its chemical compounds. *Critical reviews in toxicology* 36, 609–662.

Creswell, J.E., Shafer, M.M., Babiarz, C.L., Tan, S.Z., Musinsky, A.L., Schott, T.H., jt, 2017. Biogeochemical controls on mercury methylation in the Allequash Creek wetland. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 15325–15339.

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.

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

Driscoll, C.T., Holsapple, J., Schofield, C.L., Munson, R., 1998. The chemistry and transport of mercury in a small wetland in the Adirondack region of New York, USA. *Biogeochemistry* 40, 137–146.

Duan, Y., Duanac, Y., Gana, Y., Wang, Y., Deng, Y., Guoa, X., Dong, C., 2015. Temporal variation of groundwater level and arsenic concentration at Jiangnan Plain, central China. *Journal of Geochemical Exploration* 149, 106–119.

Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163–181.

Ebinghaus, R., Tripathi, R.M., Wallschläger, D., Lindberg, S.E., 1999. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales. editors. (Toim) Ebinghaus, R., Turner, R.R., de Lacerda, L.D., Vasiliev, O., Salomons, W. *Mercury Contaminated Sites: Characterization, Risk Assessment and Remediation*. Springer, Berlin, Heidelberg, 3–50.

ECSC, 2012. Product Safety Summary on Trichloroethylene. European Chlorinated Solvent Association. http://www.eurochlor.org/media/57144/product_safety_summary_tri_final.pdf

EELIS, 2022. EELIS andmekogu on Keskkonnaagentuuri poolt hallatav Eesti Looduse Infosüsteem. VEKA veebileht on EELIS andmekogu osa, kus leidub veevaldkonnaga seotud informatsiooni. <https://veka.keskkonnainfo.ee/veka.aspx?type=artikkel&id=214457803> (viimati vaadatud november 2022)

Eesti Geoloogiateenistuse (EGT) hüdrogeoloogiline andmebaas (viimati vaadatud november 2022).

Eklöf, K., Bishop, K., Bertilsson, S., Björn, E., Buck, M., Skjellberg, U., 2018. Formation of mercury methylation hotspots as a consequence of forestry operations. *Science of The Total Environment* 613–614, 1069–1078.

Elshahed, M.S., Gieg, L.M., McInerney, M.J., Suflita, J.M., 2001. Signature metabolites attesting to the in situ attenuation of alkylbenzenes in anaerobic environments. *Environmental Science & Technology* 35, 682–689.

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.

EPA, 2016. Trichloroethylene.

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/trichloroethylene.pdf> (17.07.2022)

EPA, 2017. Scope of the Risk Evaluation for Trichloroethylene. CASRN:79-01-6. https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-06/documents/tce_scope_06-22-17.pdf (17.07.2022)

Erg, K. 2016. Sulfaatide sisalduse olulise ja püsiva kasvusuundumuse põhjuste väljaselgitamine puurkaevus PRK0003648 ja salvkaevus PRK0019028. OÜ Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, lk 22.

Erg, K., Tarros, S., 2017. Hüdrogeoloogiline uuring baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ning leviku hindamiseks põhjaveekogumites nr 5, 6, 7 ja 27. OÜ Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, lk 79.

Erickson, M.L., Yager, R.M., Kauffman, L.J., Wilson, J.T., 2019. Drinking water quality in the glacial aquifer system, northern USA. *Science of The Total Environment* 694, 133735.

Essilfie-Dughan, J., Hendry, M.J., Warner, J., Kotzer, T., 2013. Arsenic and iron speciation in uranium mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Applied Geochemistry* 28, 11–18.

EuroChlor, 1997. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment OSPARCOM Region - North Sea. Trichloroethylene.

http://www.eurochlor.org/media/49260/8-11-4-7_marine_ra_trichloroethylene.pdf (22.08.2018)

Fendorf, S., Michael, H.A., van Geen, A., 2010. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in South and Southeast Asia. *Science* 328, 1123–1127.

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.

Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2004. Geochemistry of Mercury in the Environment. In *Environmental Geochemistry, Treatise on Geochemistry*, Vol. 9. Toim: Lollar, B.S. Holland, H.D. Turekian. K.K.. Elsevier, Oxford, UK. 107–148.

Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C., 2006. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 72, 457–464.

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.

Gao, Z., Guo, H., Zhao, B., Wang, A., Han, S., Dong, H., 2020. Experiment-based geochemical modeling of Arsenic(V) and Arsenic(III) adsorption onto aquifer sediments from an inland basin. *Journal of Hydrology* 588, 125094.

van Geen, A., Bostick, B.C., Pham, T.K.T., Vi, M.L., Nguyen, N.M., Phu, D.M., Pham, H.V., Radloff, K., Aziz, Z., Mey, J.L., Stahl, M.O., Harvey, C.F., Oates, P., Weinman, B., Stengel, C., Frei, F., Kipfer, R., Berg, M., 2013. Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer. *Nature* 501, 204–207.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution* 71, 131–169.

Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercurymethylation in freshwater sediments. *Environmental Science & Technology* 26, 2281–2287.

Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Ederington, M.C., Bell, J.T., Gill, G.A., Stordal, M.C., 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry* 40, 327–345.

GNIP 2022. WISER – Water Isotope System for data analysis, visualization and electronic retrieval. <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (vaadatud 17.07.2022).

Guo, H., Liu, C., Lu, H., Wanty, R.B., Wang, J., Zhou, Y., 2013. Pathways of coupled arsenic and iron cycling in high arsenic groundwater of the Hetao basin, Inner Mongolia, China: an iron isotope approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 112, 130–145.

Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* 344, 179–199.

Hang, T., Hiiemaa, H., Järveoja, M., Jõelet, A., Kalm, V., Karro, E., Kohv, M., Mustasaar, M., Polikarpus, M., Plado, J., 2012. Ratva raba hüdrogeoloogiline uuring ja Selisoo seiresüsteemi rajamine. KIK projekti nr 15 aruanne. Tartu Ülikooli geoloogia osakond, Tartu.

Helz, G.R., Tossell, J.A., 2008. Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: a novel use of ab initio computations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4457–4468.

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

Heo, H., Choi, M.-J., Park, J., Nam, T., Cho, J., 2019. Anthropogenic occurrence of phthalate esters in beach seawater in the Southeast Coast Region, South Korea. *Water* 12.

Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G., 2017. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review. *Chemosphere* 182, 781–793.

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) (2014). Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, and Some Other Chlorinated Agents. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 106. [www] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK294284/> (28.09.2018)

Ilmateenistus, 2023.

<https://www.imateenistus.ee/siseveed/vaatlusandmed/graaifikud/?filter%5bstationId%5d=7>

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.

Jessen, S., Postma, D., Larsen, F., Pham, Q.N., Le, Q.H., Pham, T.K.T., Tran, V.L., Pham, H.V., Jakobsen, R., 2012. Surface complexation modeling of groundwater arsenic mobility: results of a forced gradient experiment in a Red River flood plain aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 98, 186–201.

Jõelet, A., Polikarpus, M., 2018. Hüdrogeoloogiline modelleerimine. Aruandes: Virumaa maavarade võimaliku kaevandamise keskkonnamõjud põhja- ja pinnaveele ning maastikule keskkonnageoloogiliste mudelitega analüüsituna koos alternatiivsete leevendusmeetmetega. KIK projekt nr. 11808 aruanne. Tartu Ülikool, Tartu.

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

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

Karro, E., Hunt, M., Raidla, V., Truu, M., 2021. Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, lk 87.

Karro, E., Paat, R., Männik, M., 2022. Arseeni levik ja seda kontrollivad tegurid Tartumaa põhjavees. Tartu Ülikool, Tartu, lk 40.

KESE. Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteem

<https://kese.envir.ee/kese/welcome.action> (viimati vaadatud november 2022).

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”.

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. EGK fond 3982. Keila, lk 204.

Knappova, M., Drahota, P., Falteisek, L., Culka, A., Penizek, V., Trubac, J., Mihaljevic, M., Matousek, T., 2019. Microbial sulfidogenesis of arsenic in naturally contaminated wetland soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 267, 33–50.

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

Kreamer, D.K., Fetter, C.W., Boving, T., 2017. Inorganic chemicals in groundwater. Toim: Fetter, C.W., Boving, T., Kreamer, D.K. *Contaminant Hydrogeology*. Long Grove, IL: Waveland Press. 316–375.

Kronberg, R.M., Jiskra, M., Wiederhold, J.G., Bjorn, E., Skyllberg, U., 2016. Methylmercury formation in hillslope soils of boreal forests: the role of forest harvest and anaerobic microbes. *Environmental Science & Technology* 50, 9177–9186.

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. Toim: Grayson, M. ja Eckroth, D. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol 3, 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.

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

Laht, M., Kõrgmaa, V., Vooro K., Paasrand, K., Usin, E., 2012 *Euroopa Liidu prioriteetsete ainete nimekirja potentsiaalsete uute ainete esinemise uuring Eesti pinnaveekogudes II*. EKUK, Tallinn. 67lk.

Langner, P., Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2012. Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geoscience* 5, 66.

Larssen, T., de Wit, H.A., Wiker, M., Halse, K., 2008. Mercury budget of a small forested boreal catchment in southeast Norway. *Science of The Total Environment* 404, 290-296.

Lehnherr, I., St. Louis, V.L., Kirk, J.L., 2012. Methylmercury cycling in High Arctic wetland ponds: controls on sedimentary production. *Environmental Science & Technology* 46, 10523–10531.

Lehnherr, I., 2014. Methylmercury biogeochemistry: a review with special reference to Arctic aquatic ecosystems. *Environmental Reviews* 22, 1–15.

Liu, H., Zhang, D., Li, M., Tong, L., Feng, L., 2013. Competitive adsorption and transport of phthalate esters in the clay layer of Jiang-Han plain, China. *Chemosphere* 92, 1542–1549.

Liu, C.-C., Jean, J.-S., Wang, P.-L., Rathoda, J., Wang, C.-H., Chen, W.-S., 2019. Linkage of sulfur isotopic enrichment to sulfur and arsenic release in the coastal aquifers of southwestern Taiwan. *Journal of Geochemical Exploration* 205, 106342.

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

Luvonga, C., Rimmer, C.A., Yu, L.L., Lee, S.B., 2020. Organoarsenicals in seafood: occurrence, dietary exposure, toxicity, and risk assessment considerations – a review. *The Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68, 943–960.

Magnusson, T.P.T., 2017. Long-term effects of stump harvest on mercury and general chemistry in discharge water. *Scandinavian Journal of Forest Research* 32, 230–238.

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.

Manahan, S.E., 2000. *Environmental Chemistry*, Lewis Publisher, New York, lk 876.

Marandi, A., Karro, E., Puura, E., 2004. Barium anomaly in the Cambrian-Vendian aquifer system in North Estonia. *Environmental Geology* 47, 132–139.

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*, lk 459.

Marandi, A., Karro, E., Osjamets, M., Polikarpus, M., Hunt, M., 2020. Eesti põhjaveekogumite seisund perioodil 2014-2019. EGF 9416. *Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere*.

Marlborough, S.J., Wilson, V.L., 2015. Arsenic speciation driving risk based corrective action. *Science of The Total Environment* 520, 253–259.

Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R.J., 1998. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Data Base. NIST Standard Reference Database no. 46, US Department of Commerce: Gaithersburg, MD.

Mason, R.P., Choi, A.L., Fitzgerald, W.F., Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Soerensen, A.L., Sunderland, E.M., 2012. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research* 119, 101–117.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3191–3198.

Mason, R.P., Reinfelder, J.R., Morel, F.M.M., 1996. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environmental Science & Technology* 30, 1835–1845.

Mason, R.P., Sheu, G.-R., 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, GB1093.

Maves, 2008. Purtse jõe põhjasetete ohtlike ainete uuring Purtse jõe majandamise kavaks. AS Maves, Tallinn, lk 54.

Mayer, J.E., Goldman, R.H., 2016. Arsenic and skin cancer in the USA: the current evidence regarding arsenic-contaminated drinking water. *International Journal of Dermatology* 55, e585–e591.

McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Safiulla, S., Thirlwall, M.F., 2001. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research* 37, 109–117.

McArthur, J.M., Banerjee, D.M., Hudson-Edwards, K.A., Mishra, R., Purohit, R., Ravenscroft, P., Cronin, A., Howarth, R.J., Chatterjee, A., Talukder, T., Lowry, D., Houghton, S., Chadha, D.K., 2004. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Applied Geochemistry* 19, 1255–1293.

Mersiowsky, I., Brandsch, R., Ejlerthsson, J., 2001. Screening for organotin compounds in European landfill leachates. *Journal Environmental Quality* 30, 1604-1611.

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, lk 95.

Michałowicz, 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.

Michałowicz, J., Duda, W., 2006. Phenols – Sources and Toxicity. Polish J. of Environ. Stud. 16, 347-362.

Mikutta, C., Kretzschmar, R., 2011. Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. Environmental Science & Technology 45, 9550–9557.

Miner, S., 1969. Air pollution aspects of barium and its compounds. Contract No. Ph-22–68–25. Litton Systems, Bethesda, MD.

Mladenov, N., Zheng, Y., Simone, B., Bilinski, T.M., McKnight, D.M., Nemergut, D., Radloff, K.A., Rahman, M.M., Ahmed K.M., 2015. Dissolved organic matter quality in a shallow aquifer of Bangladesh: implications for arsenic mobility. Environmental Science & Technology 49, 10815–10824.

Mo, C.-H., Cai, Q.-Y., Li, Y.-H., Zeng, Q.-Y., 2008. Occurrence of priority organic pollutants in the fertilizers, China. Journal of Hazardous Materials, 152, 1208-1213.

Monnin, C., Wheat, G., Dupre, B., Elderfield, H., Mottl, M., 2001. Barium geochemistry in sediment pore waters and formation waters of the oceanic crust on the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 168). Geochemistry, Geophysics, Geosystems, an electronic journal of Earth Sciences 2, 8.

Morel, F.M.M., Krepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. Annual Review of Ecology and Systematics 29, 543–566.

Munk, L., Hagedorn, B., Sjöström, D., 2011. Seasonal fluctuations and mobility of arsenic in groundwater resources, Anchorage, Alaska. Applied Geochemistry 26, 1811–1817.

Mutabaruka, 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.

Nguyen, T.H.M., Postma, D., Pham, T.K.T., Jessen, S., Pham, H.V., Larsen, F., 2014. Adsorption and desorption of arsenic to aquifer sediment on the Red River floodplain at Nam Du, Vietnam. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 142, 587–600.

Nielsen, E., 2014. Evaluation of health hazards by exposure to Tetrachloroethylene and proposal of a health based quality criterion for ambient air. The Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, lk 58. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/04/978-87-93178-36-6.pdf> (17.07.2022)

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.

NIER, 2006. Environmental Monitoring of Endocrine Disrupting Chemicals.

Nierenberg, D.W., Nordgren, R.E., Chang, M.B., Siegler, R.W., Blayney, M.B., Hochberg, F., Toribara, T.Y., Cernichiari, E., Clarkson, T., 1998. Delayed cerebellar disease and death after accidental exposure to dimethylmercury. *New England Journal of Medicine* 338, 1672–1686.

Nordstrom, D., 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science* 296, 2143–2145.

Nurk, L.-M., 2019. Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekihi kontseptuaalsed mudelid fosforiidi kaevandamise tingimustes. Tartu Ülikool (bakalaureusetöö), lk 31.

Orru, M., Orru, H., 2003. Kahjulikud elemendid Eesti turbas. OÜ Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, lk 100.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048–4063.

Pakalin, S., Aschberger, K., Cosgrove, O., Lund, B., Paya-Perez, A., Vegro, S., 2008. European Union Risk Assessment Report - bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP). EUR 23384 EN. Luxembourg: OPOCE; JRC45705.

Patterson, D., Hughes, B., Prenskey, S., 2007. Acoustic Logging. Toim: Holstein, E.D. Petroleum Engineering Handbook. Society of Petroleum Engineers.

https://petrowiki.spe.org/index.php?title=PEH:Acoustic_Loading§ion=0#/editor/0.

Perens, R., Vallner, L., 1997. Water-bearing formation. Toim: Raukas, A., Teedumäe, A. Geology and Mineral Resources of Estonia. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 137–145.

Perens, R., Savitski, L., Savva, V., Truu, M., Häelm, M., Jaštšuk, S., 2010 Eesti põlevkivimaardla põhjaveearule hinnangu andmine EGF8246.

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

Peters, S.C., 2008. Arsenic in groundwaters in the northern Appalachian Mountain belt: a review of patterns and processes. The Journal of Contaminant Hydrology 99, 8–21.

Petersell, V., Karimov, M., Shtokalenko, M., Täht, K., Nirgi, S., 2017. Eesti põllumulla geokeemiline atlas. Köide 1, Seletuskiri. OÜ Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, lk 172.

Pi, K., Wang, Y., Xie, X., Ma, T., Su, C., Liu, Y., 2017. Role of sulfur redox cycling on arsenic mobilization in aquifers of Datong Basin, northern China. Applied Geochemistry 77, 31–43.

Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 5951–5964.

Planer-Friedrich, B., Härtig, C., Lissner, H., Steinborn, J., Süß, E., Hassan, Q.M. Zahid, A., Alame, M., Merkel, B., 2012. Organic carbon mobilization in a Bangladesh aquifer explained by seasonal monsoon-driven storativity changes. Applied Geochemistry 27, 2324–2334.

Poulain, A.J., Chadhain, S.M., Ariya, P.A., Amyot, M., Garcia, E., Campbell, P.G.C., Zylstra, G.J., Barkay, T., 2007. Potential for mercury reduction by microbes in the high Arctic. Applied and Environmental Microbiology 73, 2230–2238.

PubChem, 2022a. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=31373, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31373> (17.07.2022)

PubChem, 2022b. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=6575, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6575> (17.07.2022)

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.

Radloff, K.A., Zheng, Y., Michael, H.A., Stute, M., Bostick, B.C., Mihajlov, I., Bounds, M., Huq, M.R., Choudhury, I., Rahman, M.W., Schlosser, P., Ahmed, K.M., van Geen, A., 2011. Arsenic migration to

deep groundwater in Bangladesh influenced by adsorption and water demand. *Nature Geoscience* 4, 793–798.

Rai, D., Zachara, J.M., Schwab, A.P., 1984. Chemical attenuation rates, coefficients, and constants in leachate migration. Vol. I: A critical review. Electric Power Research Institute. Report EA3356. Palo Alto, CA.

Raidla, V., Kern, Z., Pärn, J., Babre, A., Erg, K., Ivask, J., Kalvāns, A., Kohán, B., Lelgus, M., Martma, T., Mokrik, R., Popovs, K., Vaikmäe, R., 2016. A $\delta^{18}\text{O}$ isoscape for the shallow groundwater in the Baltic Artesian Basin. *Journal of Hydrology* 542, 254–267.

Raidla, V., Truu, M., 2021. Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud (I etapp). Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, lk 147.

Raidla, V., Truu, M., 2022. Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, lk 84.

Railsback, 2006. Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry. Characterization of solutions by pH and Eh. <http://railsback.org/Fundamentals/8150RedoxPlot07P.pdf>

Rathi, B., Neidhardt, H., Berg, M., Siade, A., Prommer, H., 2017. Processes governing arsenic retardation on Pleistocene sediments: adsorption experiments and modelbased analysis. *Water Resources Research* 53, 4344–4360.

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

Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. *Chemosphere* 55, 319–331.

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.

Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology* 36, 2889–2896.

Rodríguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., Zhang, Q., Xue, H., Zheng, Q., Johnson, C.A., 2013. Groundwater arsenic contamination throughout China. *Science* 341, 866–868.

Roy, V., Amyot, M., Carignan, R., 2009. Beaver ponds increase methylmercury concentrations in Canadian shield streams along vegetation and pond-age gradients. *Environmental Science & Technology* 43, 5605–5611.

Rubin, H.E., Alexander, 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.

Savitskaja, L., Viigand, A., Jashtšuk, S., 1997. Siluri-ordoviitsiumi veekompleksi põhjavee mikrokomponentide ja radionukliidide uurimistöö. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn. EGF 5815. Lk 51.

Savitskaja, L., Viigand, A., Jastšuk, 1998. Siluri-ordoviitsiumi põhjavee mikrokomponentide ja radionukliidide uurimistöö. VI etapp. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn. EGF 6074. Lk 55.

Savitski, L. 2000. Hüdrogeoloogilised tingimused. Rmt Eesti põlevkivi: geoloogia, ressurss, kaevandamistingimused (Kattai V., Saadre T. & Savitski L., toim). Akadeemia Trükk, Tallinn, lk 93–104.

Schlesinger, W.H., 1997. Biogeochemistry: An Analysis of Global Change. 2nd Edition., Academic Press.

Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric Mercury—An Overview. *Atmospheric Environment* 32, 809–822.

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.

SEPA, 2017a. Scottish pollutant release inventory: Tetrachloroethylene. Scottish Environment Protection Agency. <http://apps.sepa.org.uk/spria/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=88>

SEPA, 2017b. Trichloroethylene. Scottish Environment Protection Agency. <http://apps.sepa.org.uk/spria/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=92>

Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 35, 743–759.

- Shia, R.L., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M., Sze, N.D., 1999. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 23747–23760.
- Sigrist, M., Albertengo, A., Brusa, L., Beldoménico, H., Tudino, M., 2013. Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry* 39, 43–48.
- Sinsabaugh, R.L., 2010. Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil. *Soil Biology and Biochemistry* 42, 391–404.
- Skylberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia, K., Bleam, W.F., 2003. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. *Biogeochemistry* 64, 53–76.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568.
- Smith, R.L., Kent, D.B., Repert, D.A., Böhlke, J.K., 2017. Anoxic nitrate reduction coupled with iron oxidation and attenuation of dissolved arsenic and phosphate in a sand and gravel aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 196, 102–120.
- 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.
- Stauder, S., Raue, B., Sacher, F., 2005. Thioarsenates in sulfidic waters. *Environmental Science & Technology* 39, 5933–5939.
- 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.
- Steinmetz, Z., Wollmann, C., Schaefer, M., Buchmann, C., David, J., Troger, J., Munoz, K., Fror, O., Schaumann, G.E., 2016. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? *Sci. Total Environ.* 550, 690–705.

Stetson, S.J., Erickson, M.L., Brenner, J., Berquist, E.C., Kanagy, C., Whitcomb, S., Lawrence, C., 2021. Stability of inorganic and methylated arsenic species in laboratory standards, surface water and groundwater under three different preservation regimes. *Applied Geochemistry* 125, 104814.

Stollenwerk, K.G., Breit, G.N., Welch, A.H., Yount, J.C., Whitney, J.W., Forster, A.L., Uddin, M.N., Majumder, R.K., Ahmed, N., 2007. Arsenic attenuation by oxidized sediments in Bangladesh. *Science of The Total Environment* 379, 133–150.

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.

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.

Styblo, M., Del Razo, L.M., Vega, L., Germolec, D.R., LeCluyse, E.L., Hamilton, G.A., Reed, W., Wang, C., Cullen, W.R., Thomas, D.J., 2000. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology* 74, 289–299.

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

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.

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

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.

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.

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

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.

Ulrich, G.A., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., Suflita, J.M., 2003. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 37, 1093-1099.

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

Wallis I., Prommer, H., Berg, M., Siade, A.J., Sun, J., Kipfer, R., 2020. The river-groundwater interface as a hotspot for arsenic release. *Nature Geoscience* 13, 288-295.

Wang, H.Y., Byrne, J.M., Perez, J.P.H., Thomas, A.N., Göttlicher, J., Höfer, H.E., Mayanna, S., Kontny, A., Kappler, A., Guo, H.M., Benning, L.G., Norra, S., 2020. Arsenic sequestration in pyrite and greigite in the buried peat of As-contaminated aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 284, 107-119.

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

WHO, 2003. Tetrachloroethylene in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, lk 7.

WHO, 2006. Tetrachloroethene. Concise International Chemical Assessment Document 68. World Health Organization, Geneva, lk 122.

Winfrey, M.R., Rudd, J.W.M., 1990. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 853-869.

Wormuth, M., Scheringer, M., Vollenweider, M., Hungerbühler, K., 2006. What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? *Risk Analysis*. Vol. 26. No. 3. 803-824.

Yang, Y., Yuan, X., Deng, Y., Xie, X., Gana, Y., Wang, Y., 2020. Seasonal dynamics of dissolved organic matter in high arsenic shallow groundwater systems. *Journal of Hydrology* 589, 125120.

Ye, X., Wang, P., Wu, Y., Zhou, Y., Sheng, Y., Lao, K., 2020. Microplastic acts as a vector for contaminants: the release behavior of dibutyl phthalate from polyvinyl chloride pipe fragments in water phase. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (33), 42082–42091.

Yu, R.Q., Adatto, I., Montesdeoca, M.R., Driscoll, C.T., Hines, M.E., Barkay, T., 2010. Mercury methylation in sphagnummoss mats and its association with sulfate-reducing bacteria in an acidic adirondack forest lake wetland. *FEMS Microbiology Ecology* 74, 655–668.

Zhou, B., Zhao, L., Wang, Y., Sun, Y., Li, X., Xu, H., Weng, L., Pan, Z., Yang, S., Chang, X., Li, Y., 2020. Spatial distribution of phthalate esters and the associated response of enzyme activities and microbial community composition in typical plastic-shed vegetable soils in China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 195, 110495.

Zorníková, G., Jarosova, A., Hrivna, L., 2014. Distribution of phthalic acid esters in agricultural plants and soil. *Acta Univ. Agric. Silv. Mendelianae Brunensis* 59, 233–238.

Lisad

Kõik aruande juurde kuuluvad lisad on esitatud eraldi failidena.

Lisa 1. Põhjaveekogumi nr 6 riiklike seirekaevude vee keemilised andmed aastatel 2009 – 2021.

Lisa 2. Veekeemia algandmed. LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019 – 2022 kogutud põhjaveekogumi nr 6 alale jäävate puur- ja salvkaevude, allikate ning pinnaveekogude veeproovide tulemused.

Lisa 3. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 3537. Litoloogiline ja hüdrogeoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, seismoakustiline logi (FWS) ja tsementatsiooni kvaliteet, puurkaevu konstruktsioon, kavernomeetria, puurkaevu kallakusnurk (vertikaalist), optiline kaamera, vee voolukiirus dünaamilises režiimis, vee temperatuur ja elektrijuhtivus, akustiline kaamera ehk ultraheli amplituud (toru sisepinna tekstuur), ultraheli signaali aja põhjal arvutatud sisemine diameeter (360° miinimum, maksimum ja keskmine), arvutuslik metallikulu (%) ja optilise kaamera pilt koos puurkaevu sisediameetri muutustega.

Lisa 4. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 3980. Litoloogiline ja hüdrogeoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, seismoakustiline logi (FWS) ja tsementatsiooni kvaliteet, puurkaevu konstruktsioon, kavernomeetria, puurkaevu kallakusnurk ja asimuut (mantelteldamata osas), optiline kaamera, vee voolukiirus staatilises režiimis, vee temperatuur ja elektrijuhtivus, akustiline kaamera ehk ultraheli amplituud (toru sisepinna tekstuur), ultraheli signaali aja põhjal arvutatud sisemine diameeter (360° miinimum, maksimum ja keskmine), arvutuslik metallikulu (%) ja optilise kaamera pilt koos puurkaevu sisediameetri muutustega.

Lisa 5. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 3979. Litoloogiline ja hüdrogeoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, kavernomeetria ja puurkaevu konstruktsioon.