



KESKKONNAINVESTEERINGUTE KESKUS

Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa
põhjaveekogumi Ida-Eesti
vesikonnas hüdrogeoloogilised
uuringud
(LIFE IP CleanEST, tegevuse C.9
aruanne)

Rakvere 2022

KINNITATUD
Eesti Geoloogiateenistuse
Teadusnõukogu otsusega nr 22-10

Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas hüdrogeoloogilised uuringud

ARUANNE

Töögrupi juht: Merle Truu

Töögrupi liikmed: Valle Raidla

Soovitav viitamine: Raidla, V., Truu, M., 2022. Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Käesoleva aruanne on jätk LIFE IP CleanEST projekti vahearuandele “Hüdrogeoloogiline uuring seirekaevu katastri nr 4019 (Iisaku vald, Sõrumäe küla) piirkonnas”.

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

Sisukord

Tabelite nimekiri	5
Jooniste nimekiri	5
Annotatsioon	8
Summary.....	9
1. Sissejuhatus.....	12
1.1 Töö eesmärgid	12
1.2 Vee isotoopkoostis	14
1.3 Baarium.....	16
1.4 Elavhõbe.....	17
1.5 Arseen	19
1.6 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)	23
2. Põhjaveekogumi ja seirekaevu katastri nr 4019 ülevaade	25
2.1 Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas.....	25
2.2 Seirekaevu katastri nr 4019 kirjeldus	28
3. Metoodika.....	32
3.1 Andmete kogumine ja uuringute läbiviimise metoodika	32
3.2 Lähteandmete ja keemilise analüüsi kvaliteedi hindamine.....	36
3.3 Taustataseme arvutamine	38
3.4 Geofüüsikalised uuringud	38

4. Tulemused ja arutelu	41
4.1 Hüdrogeokeemiline üldhinnang põhjaveekogumile nr 5a	41
4.2 Mikrokomponendid põhjaveekogumis nr 5a	50
4.2.1 Baarium põhjaveekogumis nr 5a	50
4.2.2 Arseen põhjaveekogumis nr 5a	52
4.2.3 Elavhõbe põhjaveekogumis nr 5a	55
4.3 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) põhjaveekogumis nr 5a	56
4.4 Seirekaev nr 4019	58
4.4.1 Seirekaevu nr 4019 geofüüsikalised uuringud	58
4.4.2 Seirekaevu nr 4019 hüdrogeokeemia	61
4.4.3 Seirekaevu nr 4019 hüdrodünaamika	62
5. Soovitused	66
Kokkuvõte	68
Kasutatud kirjandus	70
Lisad	85

Tabelite nimekiri

Tabel 1. Põhjaveekogumi nr 5a seire- ja tarbekaevud, millest LIFE IP CleanEST projekti raames võeti veeproovid.	33
Tabel 2. Laengutasakaalu näidisarvutus.....	37
Tabel 3. Käesoleva töö raames 2019. – 2021. aastal kogutud veeproovide isotoop- ja keemiliste analüüside tulemused	42
Tabel 3 järg. Käesoleva töö raames 2019. – 2021. aastal kogutud veeproovide tulemused – metallid ja PAH-id.....	44
Tabel 4. Lüganuse aleviku salv- ja puurkaevude keemiline- ja isotoopkoostis.....	53
Tabel 5. Geofüüsikaliste mõõtmiste käigus tuvastatud anomaaliate sügavusvahemikud (m) 60	

Jooniste nimekiri

Joonis 1. Põhjavee survetasemed Sõrumäe küla seirekaevude grupis, kus asub seirekaev nr 4019.....	13
Joonis 2. Skeem, mis kirjeldab vee hapniku isotoopkoostise muutumist veeringe käigus erinevatel aastaaegadel	15
Joonis 3. Elavhõbeda geokeemilise käitumise skeem (Winfrey ja Rudd, 1990 põhjal)	18
Joonis 4. Arseni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C).....	21
Joonis 5. Arseni hüdrogeokeemilise käitumise skeem.....	22
Joonis 6. Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas asukoht ja piirid.....	25
Joonis 7. Kirde-Eesti hüdrogeoloogilise läbilõike skeem.....	26

Joonis 8. Põhjaveekogumi nr 5a vee isotoop- ja keemilise koostise muutus Piperi diagrammil filtri sügavuse suhtes.....	27
Joonis 9. Seirekaevu nr 4019 paiknemine Sõrumäe külas, allmaakaevanduse strekkide suhtes	29
Joonis 10. Seirekaevu nr 4019 konstruktsiooni ja läbilõike skeem	30
Joonis 11. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 4016, 4017 ja 4019	31
Joonis 12. Puurkaevud, millest LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019. ja 2021. koguti veeproove.....	33
Joonis 13. O-Cm veekompleksi avavate puurkaevude asukohad, mille veeproovide tulemusi kasutati lisaks LIFE IP CleanEST projekti käigus kogutud andmetele	35
Joonis 14. Põhjaveekogumi nr 5a keemilise seire tulemuste laengutasakaalud	37
Joonis 15. Tsementatsiooni logi interpretatsiooni näited.....	40
Joonis 16. $\delta^{18}\text{O}$ varieeruvus põhjaveekogumis nr 5a	46
Joonis 17. Põhjaveekogumi nr 5a puurkaevude vee isotoopkoostis	46
Joonis 18. Kloriidi levik põhjaveekogumis nr 5a.....	47
Joonis 19. Põhjaveekogumi nr 5a isotoopkoostise muutus seoses Cl^- sisalduse kasvuga	47
Joonis 20. Sulfaadi levik põhjaveekogumis nr 5a	49
Joonis 21. O-Cm põhjaveekompleksi avava puurkaevu võimalik kahjustumine kaevandustegevuse tulemusel.....	50
Joonis 22. Baariumi levik põhjaveekogumis nr 5a	51
Joonis 23. Mikrokomponentide esinemine erinevates põhjaveekogumi nr 5a veetüüpides lähtudes Piperi diagrammist	52

Joonis 24. Arseeni levik põhjaveekogumis nr 5a.....	53
Joonis 25. Raua levik põhjaveekogumis nr 5a.....	54
Joonis 26. Mangaani levik põhjaveekogumis nr 5a.....	55
Joonis 27. Elavhõbeda levik põhjaveekogumis nr 5a	56
Joonis 28. PAH-ide levik põhjaveekogumis nr 5a	57
Joonis 29. PAH-ide jaotus tähtdiagrammil ja protsentuaalne jaotus põhjaveekogumites nr 5a ja 7	57
Joonis 30. Seirekaevu nr 4019 põhjavee elektrijuhtivuse, temperatuuri ja voolukiiruse muutlikkus nii staatilises (Stat) kui dünaamilises (Dünam) režiimis	59
Joonis 31. Seirekaevu nr 4019 lähiümbruse (raadius 6 km) Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksi avavate puurkaevude vee Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- ja SO_4^{2-} sisaldused .	61
Joonis 32. Piper diagramm seirekaevu nr 4019 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 2004–2019 võrreldes teiste veekihtide ja Estonia kaevanduse ning Anne veehaarde vee keemilise koostisega	62
Joonis 33. Põhjavee survetasemed ja veevõtu andmed seirekaevu nr 4019 lähipiirkonna puurkaevudes.....	63
Joonis 34. Sõrumäe küla seirekaevude gruppidesse kuuluvate puurkaevude survetasemed.	63
Joonis 35. Hüdrogeoloogilise olukorra kontseptuaalne mudel seirekaevu nr 4019 lähipiirkonnas.....	64

Annotatsioon

Üheks töö eesmärgiks oli kaardistada arseeni (As), baariumi (Ba) ja elavhõbeda (Hg) sisaldused Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumis Ida-Eesti vesikonnas (põhjaveekogum nr 5a) ning selgitada ja hinnata nende mikrokomponentide kõrgete sisalduste esinemise põhjuseid. Teiseks tuli hinnata seirekaevu katastri nr 4019 tehnilist seisundit ning uurida hüdrogeoloogilisi protsesse seirekaevu ümbruses ja võimalikku erinevate põhjaveekihtide vete segunemist. Seatud eesmärkide täitmiseks võeti 54st põhjaveekogumi nr 5a puurkaevust veeproovid ja viidi läbi geofüüsikalised mõõtmised seirekaevus nr 4019. Samuti kasutati varasemat keemilist ja isotoopandmestikku. Lisaks arvutati antud töö raames arseeni, baariumi ja elavhõbeda looduslikud taustatasemed põhjaveekogumile nr 5a ning hinnati laiemalt põhjavee keemilist koostist kogu põhjaveekogumi ulatuses.

Välitöödel osalesid ja aruande koostasid Valle Raidla ja Merle Truu.

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 program of measures of the water management plan for the period 2015–2021, hydrogeological studies of the Ordovician-Cambrian Virumaa groundwater body in the East-Estonian river basin district (groundwater body no. 5a) 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 chemical composition of groundwater throughout the groundwater body;
- the technical condition of the monitoring well no. 4019;
- the hydrogeological processes in the vicinity of the well no. 4019;
- the possibility of mixing processes between different aquifers (in the well no. 4019).

The need for the study of metals arises from regulation no. 48 of 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. 5a. Thus, additional water samples from 44 wells were collected during the present study to provide data necessary for this calculation.

The local study in the area of monitoring well no. 4019 was carried out because the water level in the monitoring well has decreased by 26 m during the last 20 years. In 2012 alone, the water level decrease was as much as 6.5 m. Additionally, the groundwater in the monitoring well is characterized by high sodium and chloride concentrations compared to the natural baseline in the Ordovician-Cambrian aquifer system. So it was important to find out whether these changes are specific to the observation well no. 4019 or do the changes described reflect wider trends in the chemical composition of the

groundwater body. Therefore geophysical measurements were carried out to assess the technical condition of the well. Also, water samples from six wells opening the Ordovician-Cambrian (O-Cm) aquifer system close to the monitoring well were taken to analyze the chemical and isotopic composition of groundwater in that area.

The results of the study revealed that technically the monitoring well is in bad condition, as gaps are present behind the pipe (due to insufficient cementation) and the inner surface of the pipe is partially very corroded. Also, leaks were identified in the pipe from which the water flows out. The most significant damages in the pipe are located in the area of Kukruse and Uhaku Stages related to the mined oil shale deposit. Water discharge of the oil shale mine from these rock layers in combination with the decreasing water level of the O-Cm aquifer in the area of the Estonia mine as well as the small town of Mäetaguse, mirror the changes in water level in the monitoring well no. 4019. Mixing of groundwater of the monitoring well with groundwater of the upper Ordovician aquifers was not detected. However, as the pipe of the monitoring well is broken and different otherwise relatively isolated aquifers can be connected through the damaged well, this monitoring well should be dismantled. The increase in TDS (total dissolved solids, e.g., higher Cl^-) of groundwater identified in the monitoring well no. 4019 is specific to several wells opening the O-Cm aquifer in the area. Chloride concentrations in this area are higher than in the other parts of the O-Cm Virumaa groundwater body in the East-Estonian river basin, but not as high as to lead to deterioration of the status of the groundwater body. The cause of higher chloride is not unambiguously identifiable, however that is likely of natural origin.

Water samples for analyzing chemical and isotopic composition of groundwater were collected from 54 wells to meet all the set study goals for groundwater body no. 5a described above. The isotopic data collected during the study confirmed the previous understanding that the O-Cm aquifer system is more isolated in the deeper southern part and does not belong to the active water exchange zone. Chloride concentrations are mostly similar (up to 30 mg/l) throughout the groundwater body, but there are specific wells and areas (e.g., near well no. 4019) where the Cl^- concentrations in the groundwater are several times higher. This is probably due to mixing with groundwater with higher TDS concentrations from the deeper more isolated part of the aquifer system.

SO_4^{2-} concentrations higher than 50 mg/l are found in O-Cm wells located in the oil shale mining area or in its immediate vicinity. Concentrations higher than 50 mg/l are not common in the O-Cm aquifer system and may be due to the infiltration of sulphate-rich mining water into the lower aquifers through the damaged aquitards caused by mining activities. On the other hand, there may be specific wells damaged by mining activities, where sulphate-rich water can leak from the mine directly into the well.

Higher than natural SO_4^{2-} concentrations in groundwater body no. 5a are also found near the outcrop area of the aquifer-forming rocks, in the vicinity of the Kiviõli semi-coke deposit and in the small town of Sonda, where inflow of recently infiltrated water from the surface can be expected.

Barium was present in almost all wells which were included in the study. In the eastern part of the groundwater body much higher Ba^{2+} concentrations were found than in other parts of the groundwater body. The cause of this phenomenon was not fully identified in this study, but these higher barium concentrations are probably of natural origin. The natural background level for barium in groundwater body no. 5a was calculated to be 488 $\mu\text{g/l}$. It should be noted that, in fact, natural barium concentrations may be higher than the calculated background level, especially in the eastern part of groundwater body.

Arsenic concentrations in groundwater body no. 5a were mostly below the detection limit. Arsenic was present near the outcrop area of the aquifer system, where the groundwater body remains in the active water exchange zone, or in areas affected by the oil shale industry. Arsenic is also present in the southern part of the groundwater body, where it may be displaced from absorption surfaces by HCO_3^- . The natural background level for arsenic in groundwater body no. 5a was calculated to be 2.6 $\mu\text{g/l}$.

Mercury was found only in two wells (concentrations in both wells stayed below the drinking water limit of 1.0 $\mu\text{g/l}$). Well no. 19545 is located near the Kohtla-Järve semi-coke deposit and the origin of mercury can be assumed to be technogenic. In the case of well no. 15172, the origin of mercury is not clearly identifiable and it can only be suspected that the well casing is damaged and the leakage of (methyl)mercury from the surrounding agricultural land can occur. The natural background level for mercury in groundwater body no. 5a was calculated to be 0.1 $\mu\text{g/l}$.

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 koostamisel.

Vastavalt VMK perioodi 2015–2021 meetmeprogrammile käsitleti käesolevas aruandes järgnevaid meetmeprogrammis loetletud Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas uuringuid:

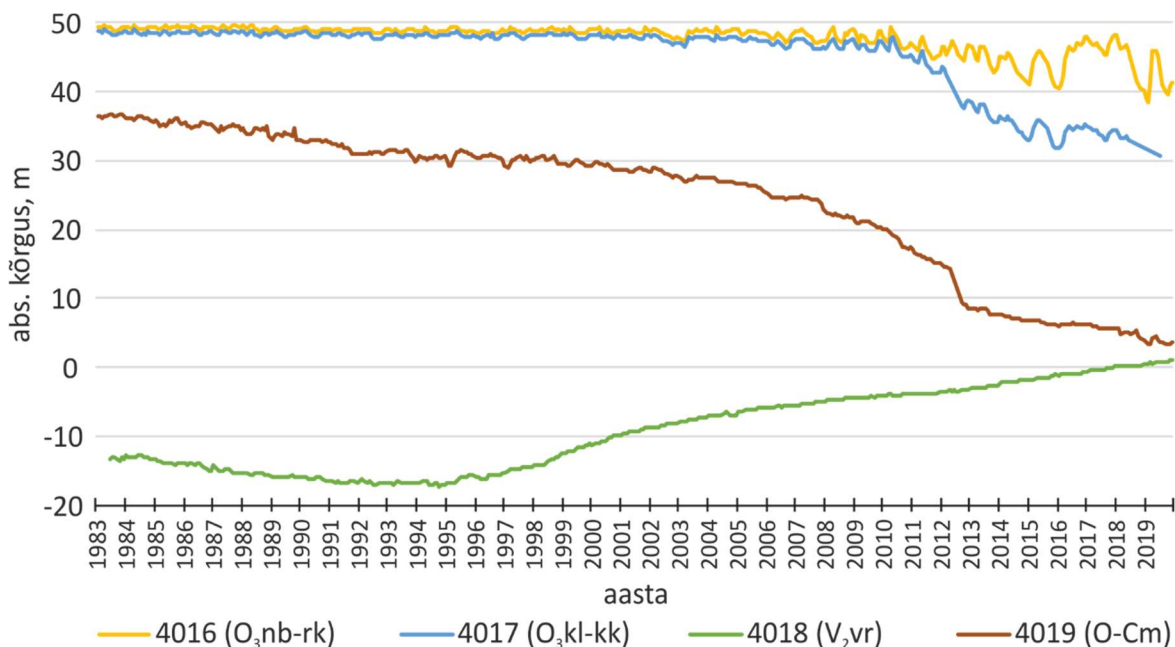
- hüdrogeoloogiline uuring baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ning leviku hindamiseks põhjaveekogumis;
- hüdrogeoloogiline uuring seirekaevu nr 4019 (Alutaguse vald /endine Iisaku vald/, Sõrumäe küla) piirkonnas, et välja töötada täpsemad meetmed vee kvaliteedi edasise halvenemise vältimiseks.

Põhjaveekogumi nr 5a 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 (Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48). 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 (Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48). Käesoleva tööga antaksegi hinnang, milliseid arseeni, elavhõbeda ja baariumi sisaldusi võib pidada looduslikeks. Nende ohtlike ainete looduslikku päritolu hinnatakse loodusliku taustataseme kaudu, mis on arvutatud indikaatorväärtus põhjaveekogumis, milles ei esine või esineb väga vähe selle kogumi keemilist koostist mõjutavaid inimtekkelisi muutusi. 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 5a. Käesoleva töö raames koguti täiendavalt veeproove, et luua usaldusväärne andmestik põhjaveekogumi nr 5a arseeni, elavhõbeda ja baariumi looduslike taustatasemete arvutamiseks. Baarium lisandus uuritavate ainete hulka, kuna seda on leitud uuringualal maapinnalähedaste põhjaveekogumitega seotud pinnaveekogumites.

Seega antud töö tulemusena kaardistati arseeni, baariumi ja elavhõbeda sisaldused põhjaveekogumis nr 5a ning selgitati nende mikrokomponentide kõrgete sisalduste esinemise põhjuseid. Töö tulemina arvutati ka arseeni, baariumi ja elavhõbeda looduslikud taustatasemed põhjaveekogumile nr 5a ning hinnati laiemalt põhjavee keemilist koostist kogu põhjaveekogumi ulatuses.

Teise, lokaalse uuringu puhul oli tarvilik hinnata seirekaevu nr 4019 tehnilist seisundit ning uurida hüdrogeoloogilisi protsesse seirekaevu ümbruses (Sõrumäe küla) ja võimalikku erinevate põhjaveekihtide vete segunemist. Nimetatud uuringu vajadus tulenes asjaolust, et põhjavee survetase on seirekaevus nr 4019 viimase 20 aasta jooksul alanenud 26 m. Kõige ulatuslikum alanemine (16 m) on toimunud aastatel 2007–2013, kusjuures ainuüksi 2012. aastal oli langus 6,5 m. Kuigi viimastel aastatel on seirekaevu survetase püsunud stabiilsemana jätkub siiski alanemise trend (joonis 1).



Joonis 1. Põhjavee survetasemed Sõrumäe küla seirekaevude grupis, kus asub seirekaev nr 4019

Seirekaevu nr 4019 vee keemiline tüüp on jäänud muutumatuks, kuid soolsus on tõusnud enam kui kaks korda (valdavalt Na⁺ ja Cl⁻ sisalduse suurenemise arvelt). Seni oli jäänud selgusetuks, kas tegemist

on ainult seirekaevule nr 4019 iseloomuliku põhjavee survetaseme ja keemilise koostise muutusega või peegeldavad eelkirjeldatud muutused ulatuslikumaid protsesse. Olukorra selgitamiseks viidi seirekaevus nr 4019 läbi geofüüsikalised mõõtmised andmaks hinnangut seirekaevu tehnilisele seisukorrale ja täiendati piirkonna olemasolevat hüdrogeokeemilist andmestikku uute keemiliste ja isotoopanalüüsidega.

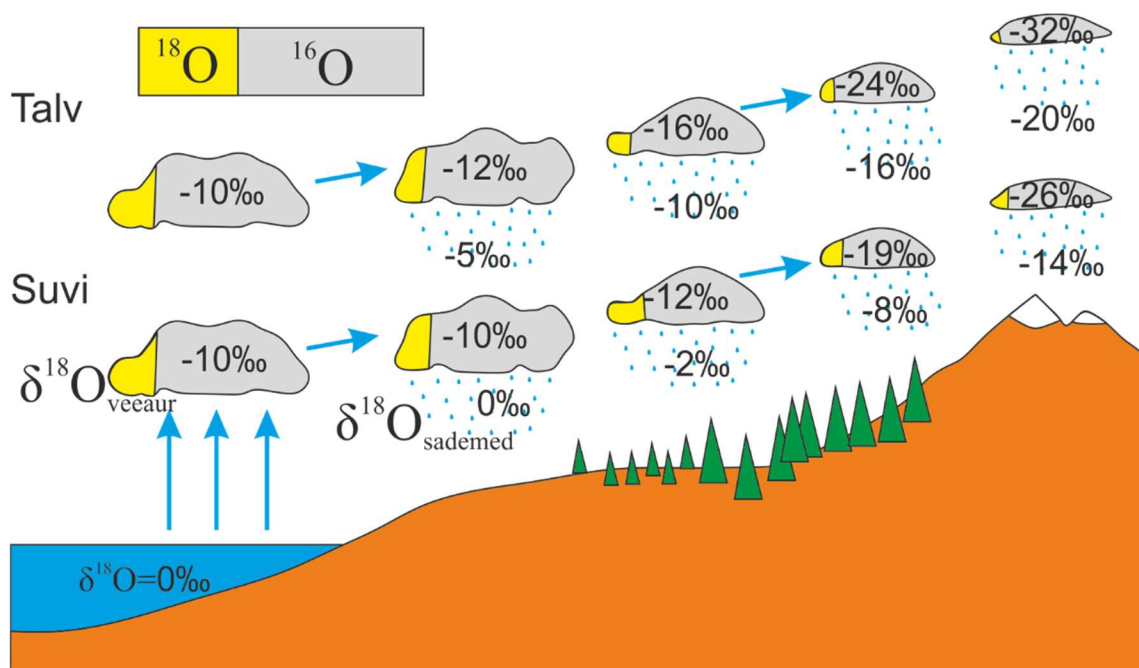
Aruandes käsitletavat uuringut viidi läbi aastatel 2019–2022. Aastaks 2020 olid kogutud veeproovid seirekaevu nr 4019 piirkonnast ning valmis LIFE IP CleanEST projekti vahearuanne “Hüdrogeoloogiline uuring seirekaevu katastri nr 4019 (lisaku vald, Sõrumäe küla) piirkonnas” (Raidla jt, 2020). Käesolev aruanne on jätk nimetatud vahearuandele.

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 2). 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.

Üldjuhul ei esitata isotoopandmestikku absoluutväärtustena vaid vähem levinud raskema (^{18}O) ja enamlevinud kergema (^{16}O) isotoopide suhtena kalibreerituna standardi suhtes. Standardi aluseks on maailmamere keskmine isotoopkoostis, 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 rasket isotoopi 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, 2021), 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 täienemine valdavalt külmematel aastaegadel (sügisel ja kevadel lume sulades), mil vegetatiivne aktiivsus on madal. Suur osa suvistest sademetest aga satub peagi tagasi atmosfääri tänu evapotranspiratsioonile (vee aurumine läbi taimede õhulõhede) ning põhjaveevaru taastumisele nad olulist panust ei anna (Raidla jt, 2016).



Joonis 2. Skeem, mis kirjeldab vee hapniku isotoopkoostise muutumist veeringe käigus erinevatel aastaegadel (Clark, 2018 põhjal)

Veemolekulide (H₂O) vesiniku isotoobid käituvad analoogselt hapniku isotoopidele ning väärtused δ²H ja δ¹⁸O omavad lineaarset seost

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

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, olles oma keemiliste omaduste ja käitumise poolest lähedane kaltsiumile ja strontsiumile. 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 maakoores (Miner, 1969; Kunesh, 1978). Baarium võib lisaks moodustada sooli atsetaadi, nitraadi ja kloriididega ning hüdroksiide (Bodek jt, 1988). Eesti maapinna suurimad looduslikud baariumi sisaldused (1000 mg/kg) esinevad silikaatmarmorites, mis levivad Uljaste, Assamalla ja Haljala hüdrotermaalsete pürroitiin-püriidi maagistumise tsoonides (Klein jt, 1983).

Üheset 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, lihasnõrkuse ja kõrge vererõhkuga. Baariumsulfaat esineb lisandina meditsiinijäätmetes, näriliste mürkides ja ilutulestiku vahendites (Baird ja Cann, 2012).

Kuna Ba^{2+} adsorbeerub hästi nii savimineraalidel kui ka orgaanilisel materjalil, kus moodustab komplekse metallioksiidide ja -hüdroksiididega (Hem, 1985; Rai jt, 1984), on ligi 90% looduslikust baariumist pigem seotud savisetenditega 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 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).

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).

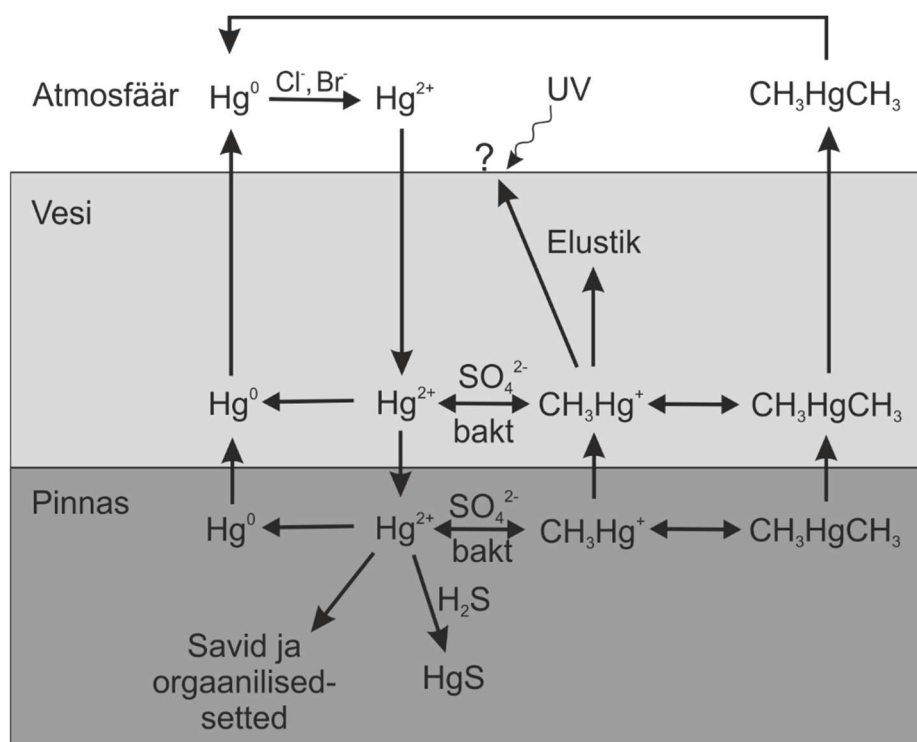
Kuna elavhõbe on äärmiselt toksiline element, mis kaldub eluskudedes akumuleeruma, on anorgaanilistest elementidest just elavhõbedale kehtestatud kõige karmimad piirangud (Nierenberg jt, 1998). Vedelal kujul ei ole elavhõbe väga ohtlik kuna suurem osa allaneelatud elavhõbedast eritub. Seevastu aurustunud elavhõbe koosneb elektriliselt neutraalsetest aatomitest ($\text{Hg}^0_{(g)}$), mis sissehingamisel difundeeruvad hõlpsasti kopsudest vereringesse ning 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). Elavhõbeda orgaanilisi ühendeid on kasutatud fungitsiididena põllumajanduses ja tööstuses (Creamer jt, 2017). Suure osa elavhõbeda emisioonist moodustavad aga kivisöel töötavad elektrijaamad (Mason ja Sheu, 2002; Pirrone jt, 2010).

Söe põlemisel vabaneb suurem osa söes akumuliseerunud 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) ning 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 elavhõbeda tase isegi tööstuskaugetes piirkondades (kõrgmäestikud, polaaralad) eelindustriaalset väärtus 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 pinnase või veekogude setete orgaanilisel ainesel või savidel või redutseeruda bioloogiliste (Barkay jt, 2003; Poulain jt, 2007) ja fotokeemiliste (Amyot jt, 1994) protsesside toimel Hg^0 -ks (joonis 3). 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 täienduse tõttu akumulatsioon elavhõbeda kogus pinnases pidevalt (Driscoll jt, 1998). Seetõttu on pinnas mitte ainult elavhõbeda 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).



Joonis 3. Elavhõbeda geokeemilise käitumise skeem (Winfrey ja Rudd, 1990 põhjal)

Orgaanilist materjali lagundavate anaeroobsete bakterite ja mikroorganismide vahendusel moodustab Hg^{2+} kovalentseid ühendeid metüülaniooniga (CH_3^-), mille tulemina elavhõbe vabaneb setetelt kergelt aurustuva dimetüülelavhõbedana $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ või vees lahustuva (mono)metüülelavhõbedana HgCH_3^+ (Gilmour jt, 1992; Fleming jt, 2006). Metüülelavhõbe on elavhõbeda kõige ohtlikum vorm, kuna lahustub ja akumulatsioon loomade rasvkoos ning on liikuvam kui teised elavhõbeda vormid, ületades ka elavhõbeda aure. Suurem osa inimestes akumulatsioon elavhõbedast ongi esindatud metüülelavhõbedana, mis pärineb valdavalt kalatoitudest (Baird ja Cann, 2012). Erinevalt metüülelavhõbedast ei ole andmeid, mis viitaks dimetüülelavhõbeda bioakumulatsioonile (Mason jt, 1996).

Elavhõbeda anaeroobne metüülimine toimub enamasti jõgede ja järvede epilimnioni ja hüpolimnioni piirpinna lähedastes setetes (mudas), kus on piisavalt soojust bakteriaalseks tegevuseks. Lenduvuse tõttu aurustub dimetüülelavhõbe veest suhteliselt kiiresti. Peamiselt metüülivad elavhõbedat sulfaati redutseerivad bakterid (Yu jt, 2010; Braaten jt, 2020), mistõttu on metüülelavhõbeda probleem eriti

akuutne merelistes süsteemides või sulfaadirikastes kaevandusvetes. Teisalt soodustavad SO_4^{2-} redutseerimisega kaasnevad sulfiidioonid raskesti lahustuvate elavhõbeda sulfiidkomplekside moodustumist (nt kinaver ehk HgS ; Gilmour jt, 1998; Benoit jt, 1999).

Hapnikupuudulikkuses märgalad on samuti elavhõbeda metüülimiseks sobilikud (Gilmour ja Henry, 1991) ning katsed on näidanud, et SO_4^{2-} lisamine märgaladele stimuleeris märkimisväärselt HgCH_3^+ tootmist (Gilmour jt, 1998; Åkerblom jt, 2013). Isegi sellised ajutised redutseeriva keskkonnaga objektid nagu raiesmikud (kännulohkudesse või rasketehnika rööbastesse moodustuvad tiigikesed), kopratammid, ulatuslikumad üleujutused või põhjavee taseme oluline tõus võivad soodustada metüül-elavhõbeda tekkimist ja levikut (Bishop jt, 2009; Roy jt, 2009; Kronberg jt, 2016; Eklöf jt, 2018), mis võib veel aastakümneid hiljem mõjutada elavhõbeda taset kohalikus põhjavees (Magnusson, 2017).

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, 2012; Creswell jt, 2017).

Eestis on aastatel 1990 kuni 2012 välisõhku paisatud 1,12 kuni 0,44 tonni elavhõbedat aastas. Elavhõbeda emissioon pärineb valdavalt (>90%) Ida-Virumaa põlevkivitööstusest (Kohv jt, 2014 – lisad 2, 10, 11). Sademetega kaasneva elavhõbeda koormuseks Eestis on hinnatud 0,3 g/ha (Kärblane ja Kevvai, 2005; 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).

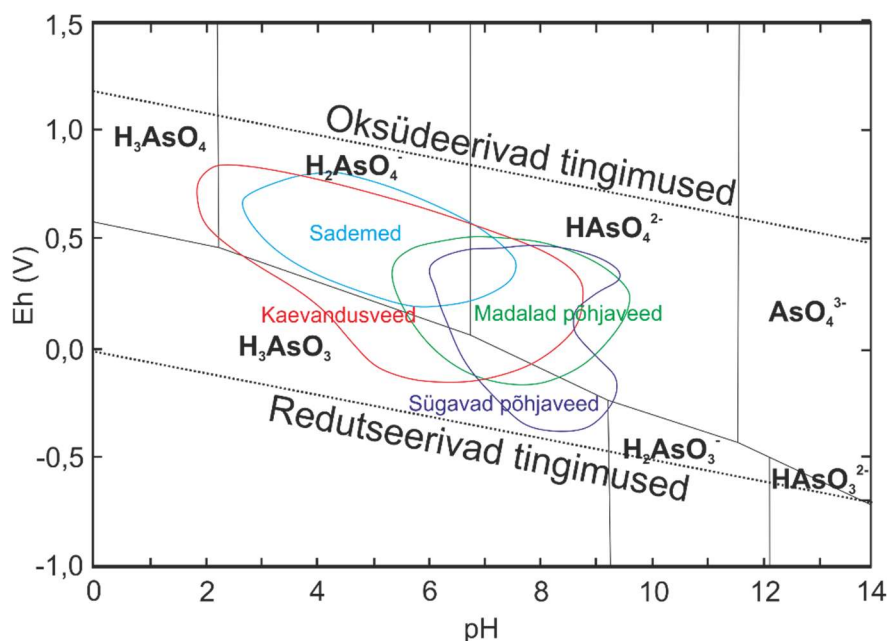
Looduslikud arseeni esinemised on valdavalt seotud hüdrotermaalsete süsteemidega, kus arseen esineb polümetallide ja Fe-sulfiidide koosseisus, millest levinuim on arsenopüriit (FeAsS). Settekivimitest on arseenirikkamad savid kuid ka fosfaadirikkad setted, sest arseen on fosforile keemiliselt kõige sarnasem 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 põhjaveesüsteemides ei ole arseeni sisaldus >10 $\mu\text{g/l}$ väga haruldane (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, metallurgiast, 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 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$ ehk $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$) ja monometüülarsonaat (MMA; $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ 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 väevli eraldamiseks generaatorigaasist. Perioodil 1950–1998 kasutati 8,9 tonni As_2O_3 aastas, millest enamus (kui väevlihiib) 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 Eestis (valdavalt põlevkivitööstus ja -energeetika) aastaseks emissiooniks välisõhku olnud 18,9 kuni 7,6 tonni arseeni (Kohv jt, 2014 – lisad 2, 10, 11).

Eestis esineb arsenopüriiti 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 enam kui 10 $\mu\text{g/l}$ arseeni sisaldusi (nt Karro jt, 2021), 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 4) 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 ($\text{pH} < 9,2$) 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).



Joonis 4. Arseni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C)

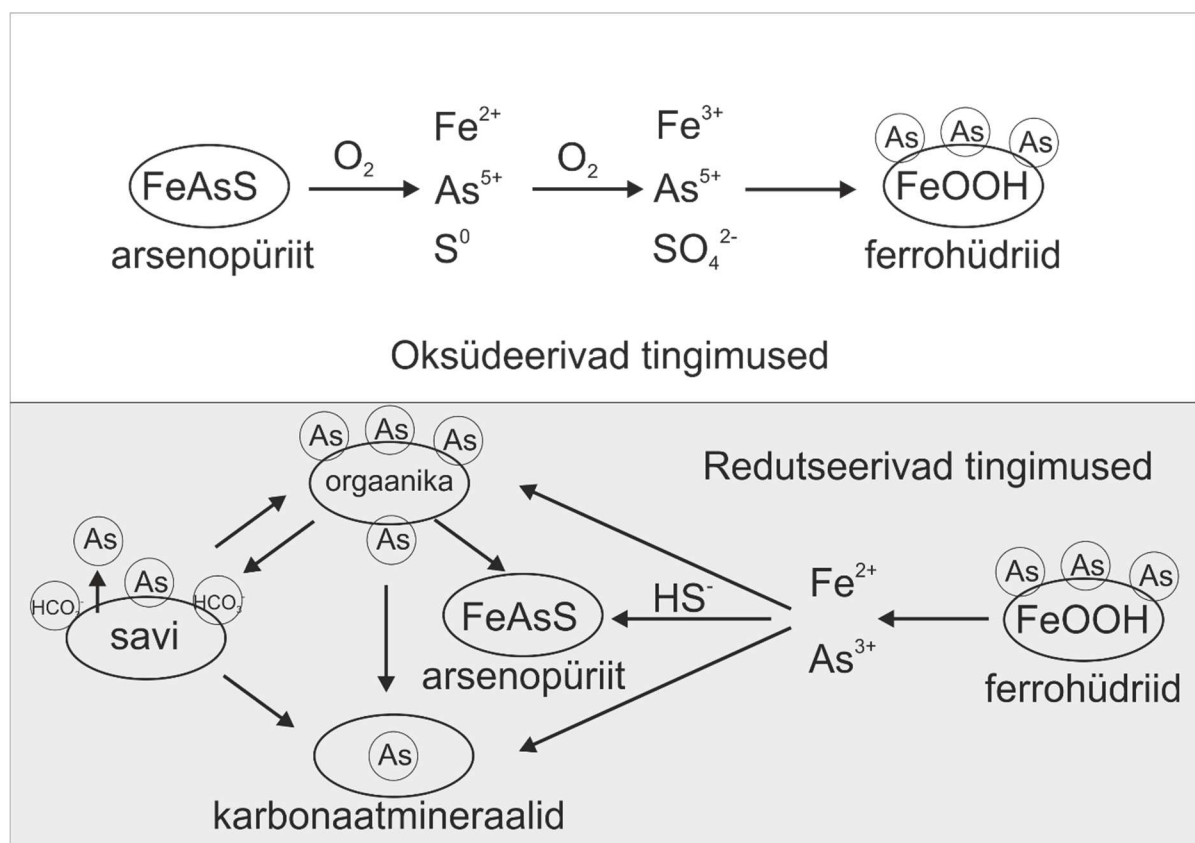
Enamasti satub arseen põhjavette pinnase aeratsiooni paranemisel (nt põhjaveetaseme alanemine kaevandamisel), mis on vallandanud püriitmineraalide, sealhulgas arsenopüriidi oksüdatsiooni:



Peale oksüdatsiooni kontrollib arseeni levikut põhjavees adsorptsioon (Radloff jt, 2011; Jessen jt, 2012; van Geen jt, 2013). Oksüdeeruvates tingimustes sadestub arseen (oksü)hüdroksiidmineraalidel (joonis 5; võrrand 3), nagu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goetiit ja hematit (Liu jt, 2019):



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



Joonis 5. Arseeni hüdrogeokeemilise käitumise skeem

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 vesinikkarbonaadi rikaste 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).

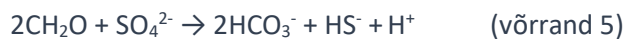
Sulfiidi esinemisel lahuses ($\text{HS}^- > 0,1$ millimool) muutub arseeni domineerivaks vormiks arseeniit-sulfiidid (Stauder jt, 2005; Helz ja Tossell, 2008; Pi jt, 2017), mis kalduvad settima (v.a tugevalt aluselises keskkonnas). Sulfiidide või raud-mangaan hüdroksiidide puudumisel hakkab arseeni sisaldust (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 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)

Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud ehk polüaromaatsed süsivesinikud (polycyclic aromatic hydrocarbons, lühendina PAH) on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad üksteisega liitunud benseenituumi, kuid ei sisalda heteroaatomeid ega ka asendusrühmi. PAH-ide hulka kuulub üle saja ühendi, mis kõik erinevad üksteisest benseenituumade arvu ja asetuse poolest molekulis (Fetter jt, 2017; Zhao jt, 2020). PAH-ile on omistatud mutageenset (Villalobos-Pietrini jt, 2007), kantserogeenset (IARC, 1983, 1985, 2010, 2012) ja neurotoksilist mõju (Jedrychowski jt, 2015; USEPA, 1993).

PAH-id tekivad küllastunud süsivesinikest mittetäielikul oksüdeerumisel (nt põlemisel hapnikuvaestes tingimustes). PAH-i ühendid moodustuvad kõrgel temperatuuril ($T > 500^\circ\text{C}$) süsinik-vesinik ja süsinik-süsinik sidemete lagunemisel kui moodustuvad vabad radikaalid. Enamasti tekivad PAH-id kõrgemate alkaanide (leidub kütustes ja taimses materjalis) pürolüüsil ja orgaaniliste ühendite krakkimisel (Manahan, 2000). PAH-id võivad pärineda nii looduslikust kui ka inimtekkelisest allikast. Looduslike allikate hulka kuuluvad peamiselt vulkaanipursked ja metsapõlengud, kuid PAH-e võivad sünteesida ka mikroorganismid, vetikad ja makrofüüdid ning neid tekib ka orgaanilise materjali diageeneasil (temperatuuril $100\text{--}150^\circ\text{C}$; Ravindra jt, 2008; Zhang ja Tao, 2009). Inimtekkelisteks allikateks on peamiselt fossiilsete kütuste ja biomassi mittetäielik põletamine ning fossiilkütuste lendumine või leke

(Xing jt, 2016). PAH-id võivad sattuda toitu ka selle valmistamisel (grillimisel, praadimisel, suitsutamisel, küpsetamisel; Eisler, 1987).

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

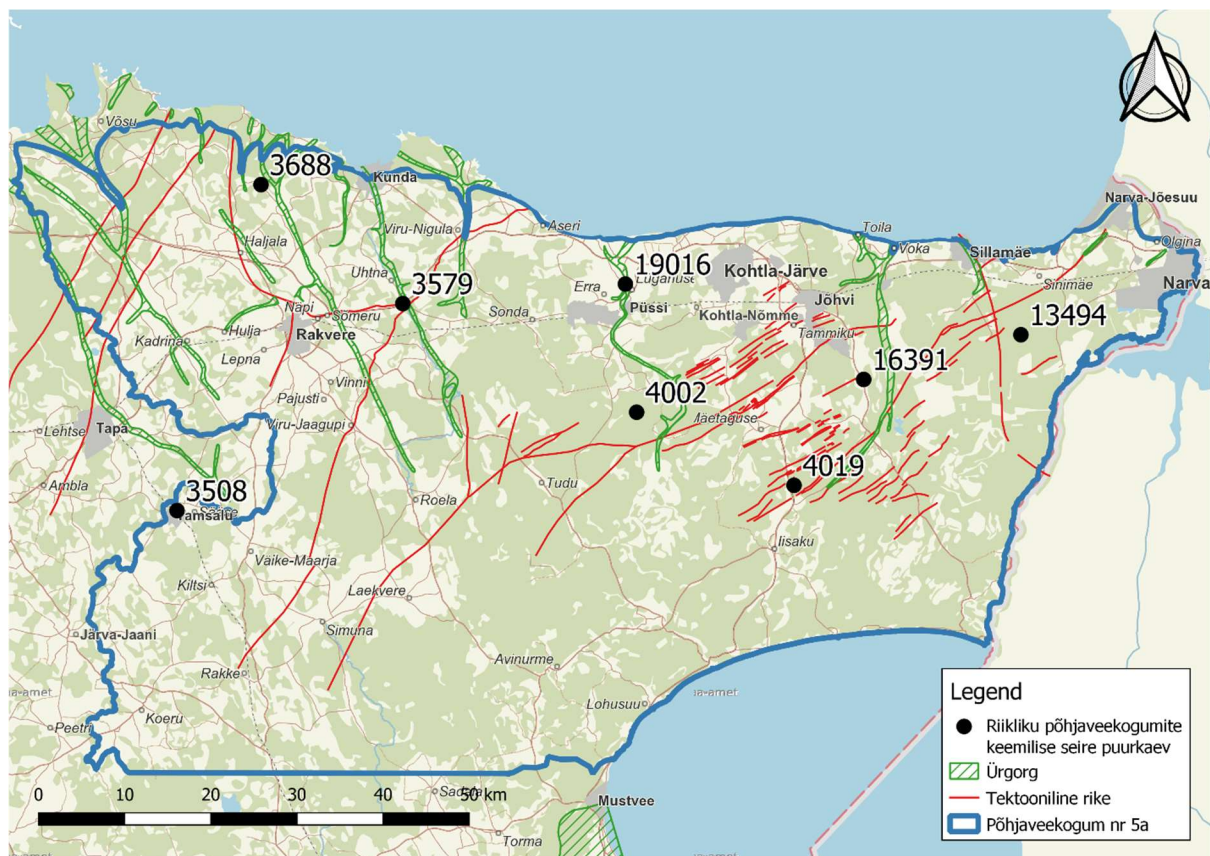
PAH-id võivad keskkonnas nii migreeruda kui akumulēeruda ja olla pikalt püsivad ning nende kahjulike keskkonnamõjude potentsiaal on märkimisväärne, mistõttu on PAH-ide pikaajaline keskkonnakäitumine huvipakkuv teema (Alexander, 1995; Enell jt, 2004). PAH-id on väga hüdrofoobsed ühendid. Vesikeskkonnas settivad nad kergesti kolloididele (humiidhapped) või setetele ning jäävad enamasti seotuks tahkete osakestega (Roskam jt, 2009). PAH-ide lahustuvus sõltub temperatuurist, pH-st, vee soolsusest ja lahustunud orgaanilise süsiniku kogusest (Harvey 1998; Pierzynski jt, 2005). Reeglina PAH-ide molaarmassi suurenedes väheneb nende vees lahustuvus ja vastupanuvõime redutseerumise ja oksüdeerumise suhtes.

Kuigi aeroobsetes tingimustes võivad PAH-id olla üsna püsivad, siis mitmed bakterid ja ka mõningad seened kasutavad neid oma elutegevuseks (Peng jt, 2008; Haritash ja Kaushik, 2009). Anaeroobsetes tingimustes on täheldatud PAH-ide mineraliseerumist nii nitraate redutseerivates reaktsioonides (Mihelcic ja Luthy, 1988) kui ka raua ja sulfaadi elektronaktseptorite vahendusel (Meckenstock jt, 2004). Kõrgemad NO_3^- kontsentratsioonid ja madalamad pH väärtused soodustavad PAH-ide lagunemist, mille tulemusel võivad PAH-ide sisaldused põhjavees sesoonselt kõikuda, vastavalt NO_3^- sissekandele (Han jt, 2013). Samas jääb ka kevadise suurveega PAH-ide migreerumisvõime suhteliselt piiratuks, ulatudes maksimaalselt 3 kilomeetrini ning enamasti on PAH-ide sisaldused põhjavees märgatavalt langenud juba 1000 m kaugusel reostusallikast (*Ibid*).

2. Põhjaveekogumi ja seirekaevu katastri nr 4019 ülevaade

2.1 Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas

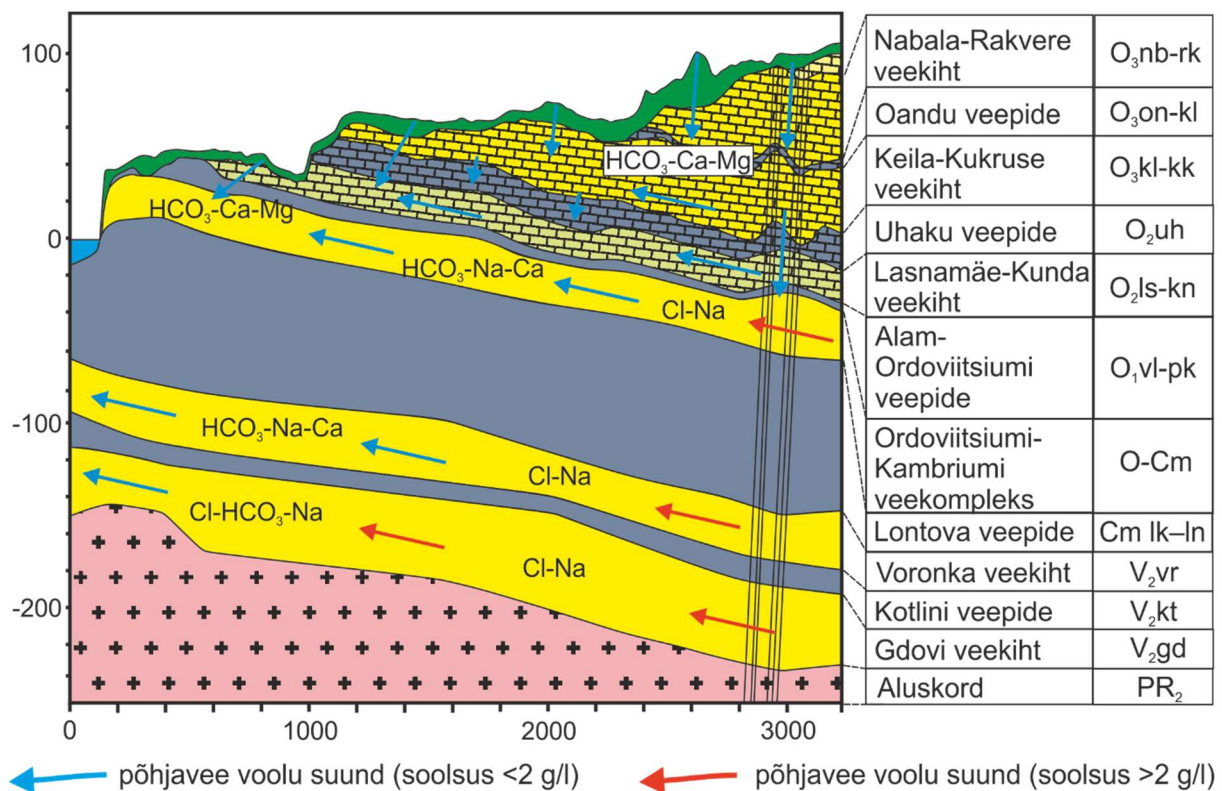
Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas (O-Cm_IdaV, nr 5a; Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48) on Ordoviitsiumi-Kambriumi (O-Cm) põhjaveekompleksi kirdepoolne osa. Administratiivselt paikneb põhjaveekogum valdavalt Ida-Viru ja Lääne-Viru maakonnas ning väheses osas ka Järva ja Jõgeva maakonnas (joonis 6). Põhjaveekogum piirneb läänes Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekogumiga Lääne-Eestis vesikonnas (nr 4) ja lõunas Ordoviitsiumi-Kambriumi Tartu põhjaveekogumiga Ida-Eestis vesikonnas (nr 5b).



Joonis 6. Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas asukoht ja piirid

O-Cm_IdaV põhjaveekogumi põhjapiir kulgeb Põhja-Eesti rannikumadalikul mööda Kambriumi ladestu Tiskre või Kallavere kihistu avamusjoont või vahetult mööda Põhja-Eesti klinti. Idas ühtib põhjaveekogumi piir Eesti-Vene riigipiiriga, kuigi geoloogiliselt jätkub sellele vastav veekompleks ka Venemaal, olles seega nii Eesti kui Venemaa veekasutuse mõju all. Peamisteks vettandvateks kivimiteks on Kambriumi–Alam-Ordoviitsiumi Kallavere kihistu heledad kvartsliaakivid ja Kambriumi Tiskre kihistu heledad aleuoliitsed kuni peeneteralised kvartsliaakivid (Perens jt, 2012).

O-Cm_IdaV põhjaveekogumiga seotud põhjaveekompleksi katab Alam-Ordoviitsiumi Türisalu kihistu graptoliitargilliit, millel lasuvad Varangu, Leetse ja Toila kihistu savid, savikad glaukoniiti sisaldavad liivakivid ja tihedad dolomiitlubjakivid (Alam-Ordoviitsiumi veepide, joonis 7). Veepideme paksus väheneb lõuna suunas ja selle horisontaalsuunaline filtratsioonikoefitsient võib muutuda vahemikus 0,001–1,0 m/ööp, vertikaalne filtratsioonikoefitsient on 10^{-9} – 10^{-4} m/ööp (Perens jt, 2012; Marandi jt, 2019). O-Cm_IdaV põhjaveekogumiga seotud põhjaveekompleksi lamavaks veepidemeks on Kambriumi vanusega Lükati–Lontova (Cm lk–ln) regionaalne veepide, mille vertikaalne filtratsioonikoefitsient on 10^{-8} – 10^{-5} m/ööp (Marandi jt, 2019).



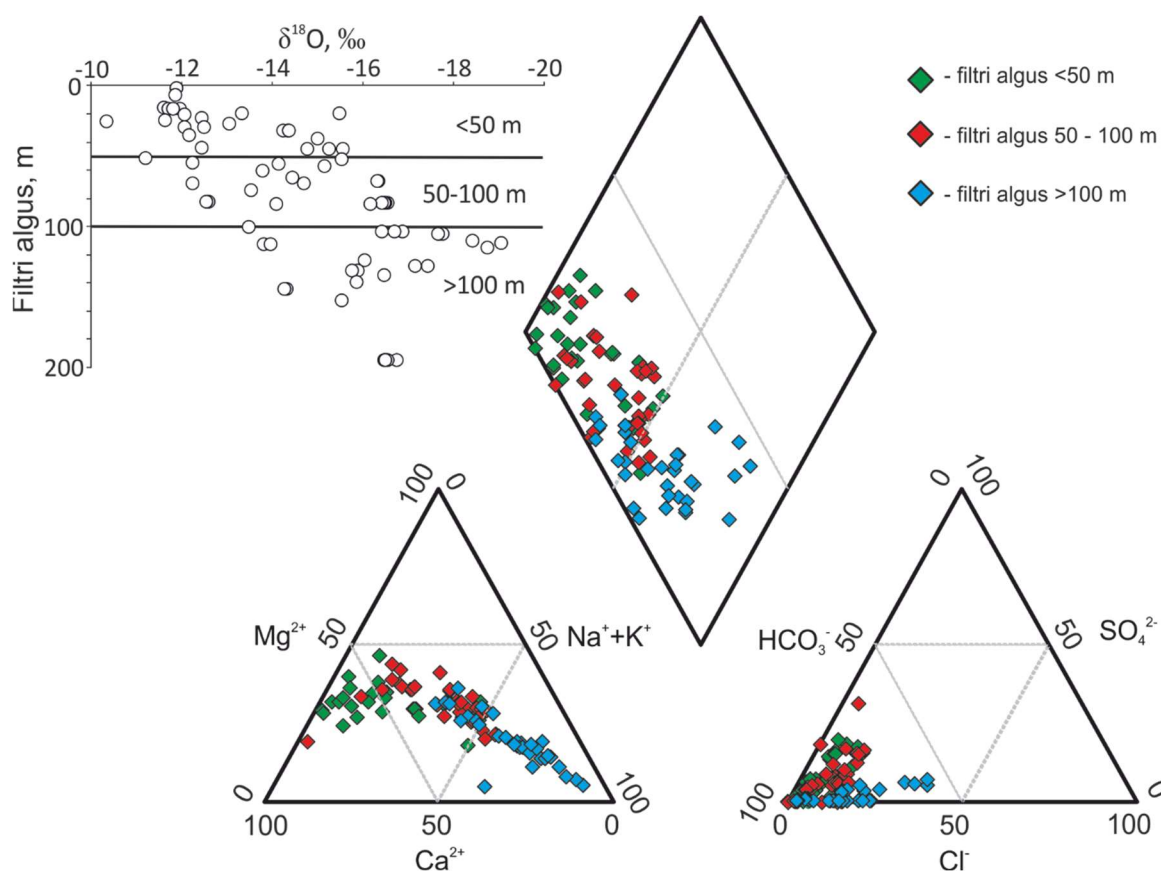
Joonis 7. Kirde-Eesti hüdrogeoloogilise läbilõike skeem

O-Cm veekompleksi põhjavee survepind on Pandivere kõrgustiku ümbruses absoluutkõrgusel 50–60 m (Perens ja Vallner, 1997), kuid enne ulatuslikku põhjavee tarbimise algust oli sealne survepind absoluutkõrgusel 70 m (Tšeban, 1966). Pandivere kõrgustikult eemal langeb survepind radiaalselt kõigis suundades, jäädes Põhja-Eesti rannikul absoluutkõrgusele 20–30 m (Perens jt, 2012). Intensiivsema veevõtiga piirkondades (Mäetaguse vald, Estonia kaevandus, Kiviõli; Perens jt, 2012) on kujunenud kohalikud alanduslehted.

O-Cm_IdaV põhjaveekogumi vee looduslik liikumine toimub Pandivere kõrgustikult radiaalses suunas (Marandi jt, 2019). Väljavooluala on väga kitsas ning piirdub kitsa alaga Põhja-Eesti klindi jalamil (Perens jt, 2012). Vettandvate kivimite lateraalne filtratsioonikoefitsient on vahemikus 0,5–3 m/ööp ja

väheneb lõuna suunas. Vertikaalne filtratsioonikoefitsient on 0,05–1 m/ööp (Marandi jt, 2019). Liivakivi elastse veemahtuvuse koefitsient on $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-3}$ ja põhjaveekihtide veejuhtivus 20–50 m²/ööp (Perens jt, 2012; Marandi jt 2019). Põhjavee liikumise kiirus veekompleksis on väga aeglane. Virumaade mudeli põhjal arvatult vaid kuni 5 km viimase 5000 aasta jooksul (Jõeleht ja Polikarpus, 2018).

O-Cm_IdaV põhjaveekogumi vesi on kujunenud enam kui 10 000 aastat tagasi Eesti ala katnud mandriliustiku sulavetest tekkinud põhjavee ja lõunapoolse relikitse Na-Cl tüüpi põhjavee segunemisel. Seda vett on kohati, eeskätt kogumi põhjaosas asuval O-Cm põhjaveekompleksi avamusalal, asendanud tänapäevaste sademete infiltreerumisel tekkinud põhjavesi (Pärn jt, 2016). Kõige olulisemad geokeemilised protsessid, mis on mõjutanud O-Cm põhjavee keemilise koostise kujunemist, on karbonaatsete mineraalide (dolomiit, kaltsiit) lahustumine, katioonvahetus, püriidi oksüdatsioon ja orgaanilise aine oksüdeerumine (Marandi jt, 2019). Kui karbonaatmineraalide lahustumine ja püriidi oksüdatsioon on domineeriv protsess rannikualal, siis katioonvahetus ilmneb enam põhjaveekogumi sügavamas osas (Pärn jt, 2016). Seega on kogumi põhjavee keemiline koostis mitmekesine ning sõltub otseselt veevahetuse tingimustest ja vettandvate kivimite lasumussügavusest (joonis 8).



Joonis 8. Põhjaveekogumi nr 5a vee isotoop- ja keemilise koostise muutus Piperi diagrammil filtri sügavuse suhtes

Põhjaveekogumi väljealal ja põhjaosas, kus lasuvate Ordoviitsiumi ladestu kivimite paksus on väike, domineerib $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ või $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ tüüpi põhjavesi, mille mineraalsus jääb vahemikku 0,3–0,5 g/l (Perens jt, 2012, Marandi jt, 2019) ning põhjavee vanusemäärangute järgi on tegemist noore põhjaveega (infiltreerumise aeg 50 kuni 1000 aastat; Pärn jt, 2019). See tänapäevastes hüdrooloogilistes tingimustes kujunenud põhjavesi levib ka ürgorgude piirkonnas, kus põhjaveekogumi vee isotoopkoostis sarnaneb maapinnalähedasele põhjaveele ($\delta^{18}\text{O}$ väärtused ≈ -10 kuni -13 ‰; Pärn jt, 2016; Raidla jt, 2016).

Põhjaveekogumi lõunaosas levib $\text{HCO}_3\text{-Na}$ tüüpi põhjavesi mineraalsusega 0,3–0,6 g/l, mis oma isotoopkoostise järgi ($\delta^{18}\text{O}$ väärtused ≈ -15 kuni -19 ‰) ei pärine tänapäevasest veeringest ja kuulub pigem aeglase veevahetuse vööndisse (Pärn, 2018). See põhjavesi pärineb peamiselt viimasel jääajal Eesti ala katnud mandriliustiku sulavetest (Pärn jt, 2016) ning vanusemäärangute järgi on see põhjavesi >10 000 aastat vana ning sisuliselt on tegemist taastumatu ressursiga (Pärn jt, 2019).

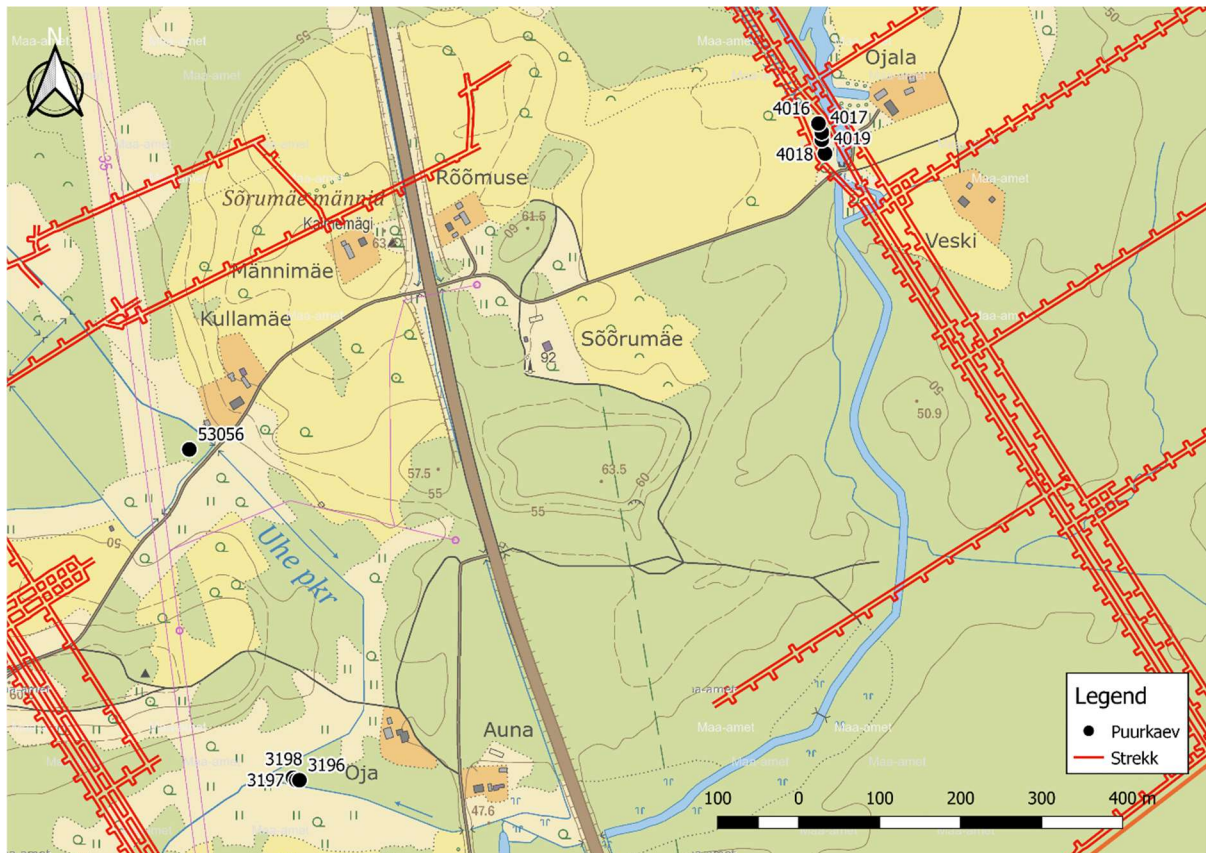
O-Cm_IdaV põhjaveekogumi seisundit mõjutab kõikjal veevõtt veevarustuseks ja kogumiga seotud veekompleksi looduslik seisund on kohati säilinud vaid põhjarannikul veekompleksi väljealal, kus veevõtt on suhteliselt väike ning veekompleks jääb aktiivse veevahetuse vööndisse (Perens jt, 2012). Koos põhjaveekogumi lasumussügavuse suurenemisega lõuna suunas väheneb ilmastikutingimuste mõju põhjavee seisundile ning veevahetustingimused halvenevad ja vastavalt suureneb veevõtu mõju põhjavee survetasemele. O-Cm_IdaV põhjaveekogumi seisundit mõjutab ka kaevandusvee ärajuhtimine Keila-Kukruse veekihi. Nimelt drenib Keila-Kukruse veekihi veeärastus nii lasuvat Nabala-Rakvere kui lamavat Lasnamäe-Kunda veekihti. Seega kaevandusvee ärajuhtimine kuivendab kõiki O-Cm_IdaV põhjaveekogumil lasuvaid Ordoviitsiumi põhjaveekihte ja seeläbi väheneb ka O-Cm_IdaV põhjaveekogumi toitumine ülemistest veekihtidest (Perens jt, 2012).

2.2 Seirekaevu katastri nr 4019 kirjeldus

Puurkaev nr 4019 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0004019, katastri nr 4019, seirejaama kood SJA1602000) ja käesolevas aruandes nimetatakse kaevu järgnevalt – seirekaev nr 4019.

Seirekaev nr 4019 asub Ida-Viru maakonnas Alutaguse vallas Sõrumäe külas Ülase kinnistul (katastriüksuse tunnus 22401:001:0348) Rannapungerja jõe ääres (joonis 9). Keskkonnaregistri

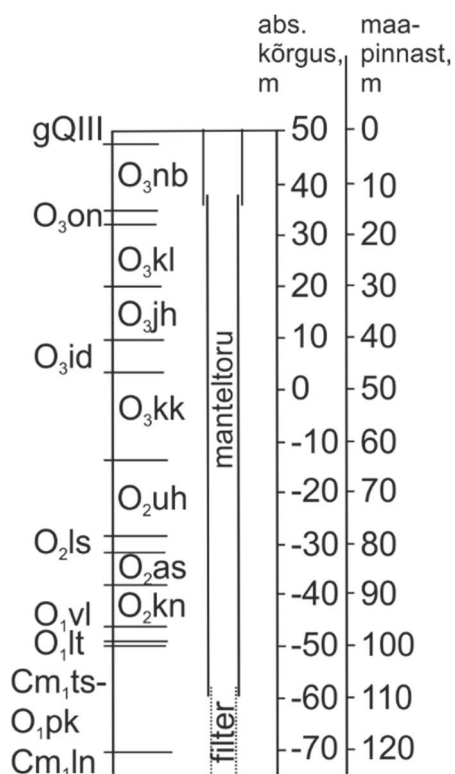
andmetel (<https://veka.keskkonnainfo.ee/veka.aspx?ava=PRK0004019>) on kaevu sügavus 125,4 m, avades O-Cm_IdaV põhjaveekogumit (nr 5a). Kaevu koordinaadid: X = 6563459 ja Y = 692176.



Joonis 9. Seirekaevu nr 4019 paiknemine Sõrumäe külas, allmaakaevanduse strekkide suhtes

Seirekaev nr 4019 kuulub Estonia kaevanduse mäeeraldisel asuvasse seirekaevude gruppi, kus on ka Voronka (nr 4018), Keila-Kukruse (nr 4017) ja Nabala-Rakvere (nr 4016) veekihte avavad kaevud. Aastal 2012 rajati piirkonda Estonia kaevanduse strekid (tuulutus-, veostrekk jm) ning kõik neli seirekaevu jäid strekikäikude vahelisse tervikusse (joonis 9).

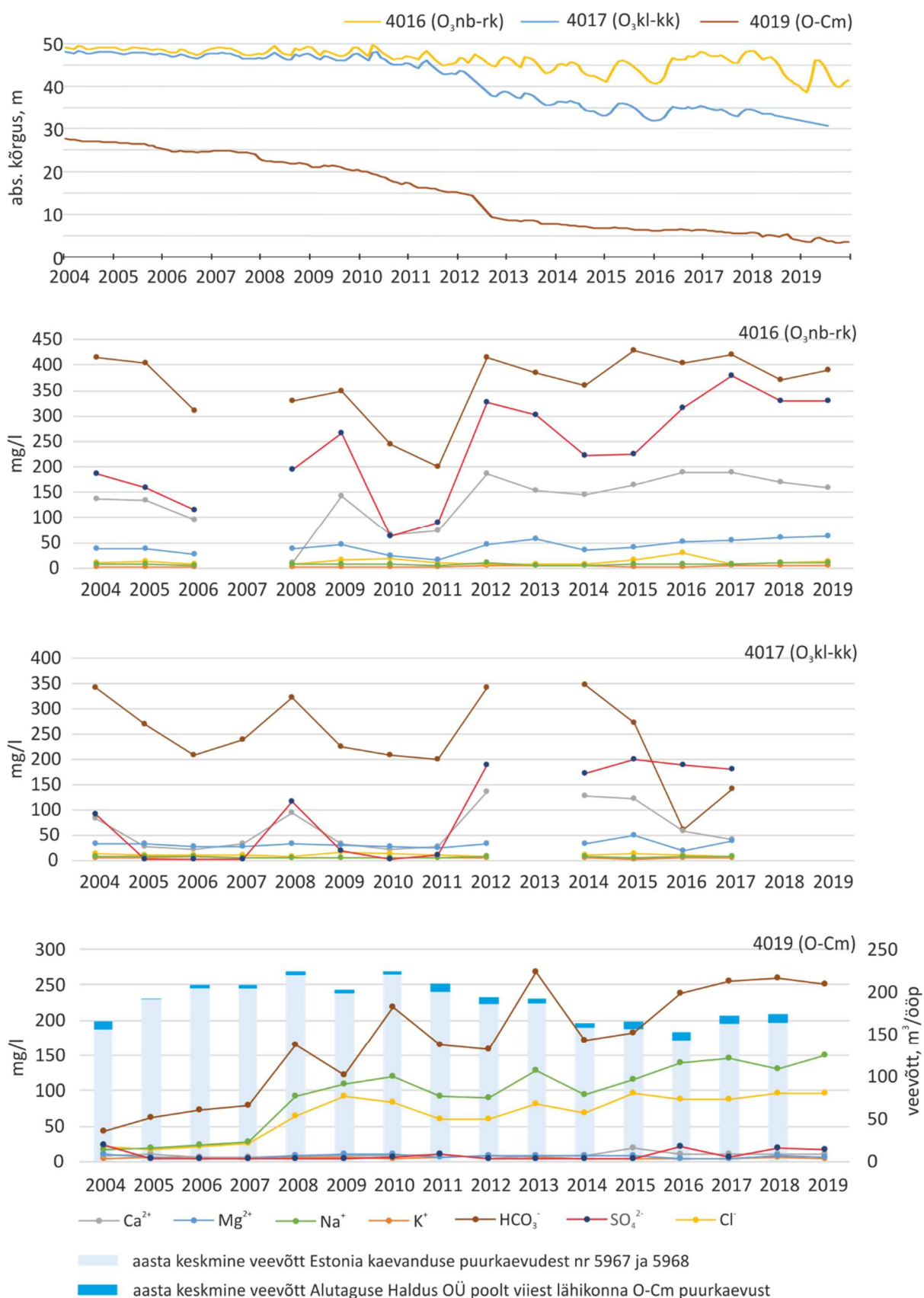
Skeem seirekaevu nr 4019 puurimisaegsetel andmetel põhinevast konstruktsioonist ja läbilõikest on esitatud joonisel 10.



Joonis 10. Seirekaevu nr 4019 konstruktsiooni ja läbilõike skeem

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub puurkaev nr 4019 alates 1983. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE, 2022) andmete kohaselt on seirekaevus nr 4019 jälgitud vee keemilise koostise muutumist alates 2004. aastast. Seirekaevu nr 4019 vesi on olnud suhteliselt mage – aastatel 2004–2007 mineraalsusega 0,13–0,16 g/l. Alates 2008. aastast on vee mineraalsus suurenenud (0,36–0,55 g/l) ning vesi on HCO₃-Cl-Na-Mg tüübist muutunud selgelt HCO₃-Cl-Na tüüpi veeks. Lahustunud ionide ajaline variatsioon seirekaevus nr 4019 on esitatud joonisel 11.

Rajamisaegne põhjavee survetase seirekaevus nr 4019 oli absoluutkõrgusel 35,4 m, kuid see on puurkaevu rajamisest alates pidevalt langenud (joonised 1 ja 11). Viimase 20 aasta jooksul on põhjavee survetase alanenud 26 m. Intensiivseim alanemine (16 m) on aastate vahemikus 2007–2013, aastal 2012 langes survetase koguni 6,5 m. Pärast 2012. aastat on seirekaevu põhjavee survetase püsinud stabiilsem, kuid siiski jätkuvalt langev.



Joonis 11. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 4016, 4017 ja 4019

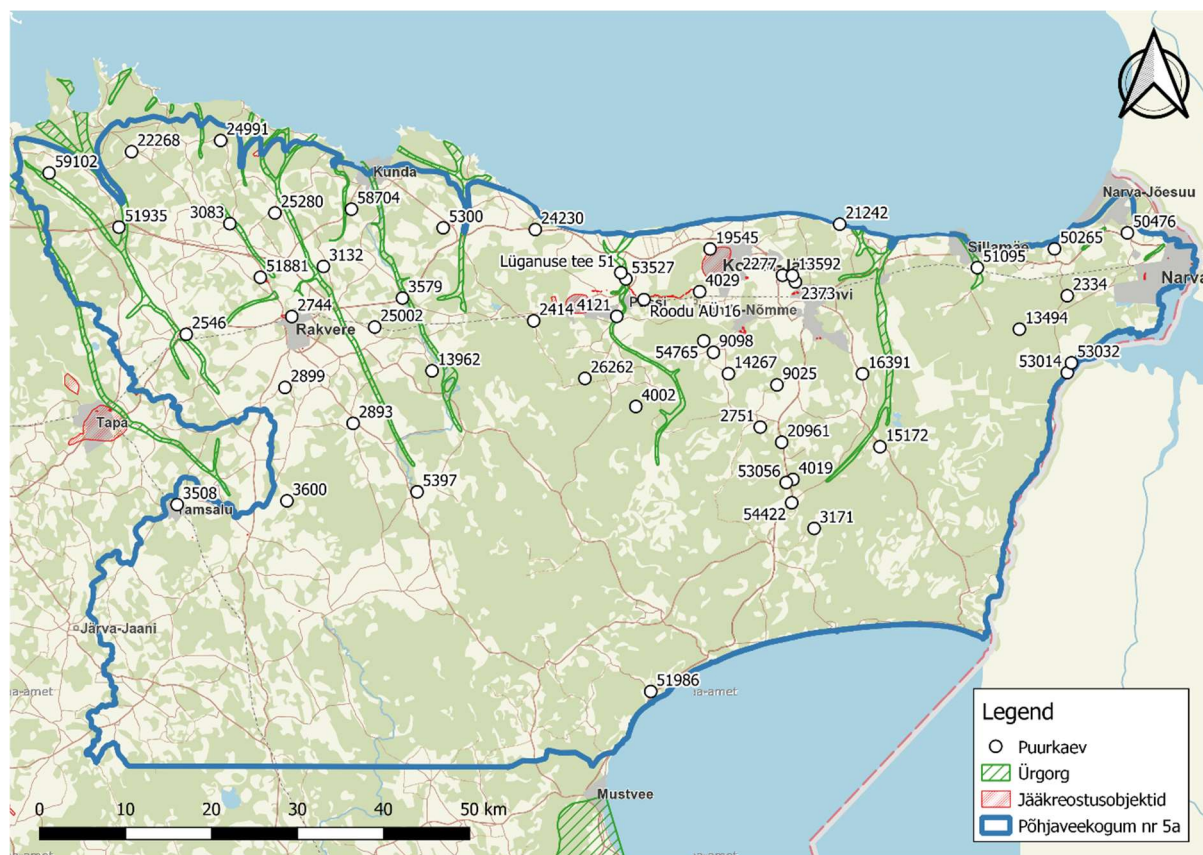
3. Metoodika

3.1 Andmete kogumine ja uuringute läbiviimise metoodika

Uuringute läbiviimiseks koguti 2019. ja 2021. aastal veeproove 54 puurkaevust (nii tarbe- kui seirekaevud, asukohad ja andmed on esitatud joonisel 12 ning tabelis 1). Kogu põhjaveekogumit nr 5a puudutava metallide (As, Hg ja Ba) uuringu puhul lähtuti puurkaevude valikul printsiibist, et oleks tagatud esinduslik ruumiline katvus üle põhjaveekogumi. Kaevandusalade lähedal on valitud puurkaevude võrgustik tihedam, et hinnata põhjaveekogumist nr 7 lähtuvat kaevandustegevuse võimalikku mõju põhjaveekogumile nr 5a (seda teemat käsitletakse lähemalt edaspidises LIFE IP CleanEST projekti aruandluses põhjaveekogumi nr 7 kohta). Samuti on puurkaevude võrgustik tihedam Sõrumäe külas asuva seirekaevu nr 4019 juures, kus tuli hinnata seirekaevu tehniliselt seisundit ning kas seirekaev esindab sealsele piirkonnale omaseid veetasemeid ja põhjavee keemilist koostist. Sõrumäe küla hüdrogeoloogilise uuringu läbiviimiseks valiti lisaks seirekaevule nr 4019 veel kuus O-Cm veekompleksi avavat tarbepuurkaevu veeproovide võtmiseks (nr 2751, 3171, 15172, 20961, 53056, 54422). Nende puurkaevude valikul lähtuti printsiipidest – peab olema tagatud O-Cm veekompleksist võetavate veeproovide esinduslik ruumiline katvus ja valitud kaevud ei tohi asuda seirekaevust nr 4019 kaugel (vähem kui 10 km). Seirekaevu nr 4019 lähipiirkonna hüdrogeoloogiliste protsesside hindamiseks kasutati täiendavalt veel kolme O-Cm veekompleksi avava tarbekaevu (nr 20871, 5967 ja 5968) varasemaid survetaseme, keemia ja veevõtu andmeid (joonis 13). Kõik puurkaevud, mille varasemat andmestikku kasutati täiendavalt LIFE IP CleanEST projekti käigus kogutud andmetele on toodud joonisel 13. Kõik antud töös kasutatud keemiliste analüüside andmed on esitatud lisas 1. Kõikide aruandes kasutamist leidnud puurkaevude puhul kasutatakse tekstis, joonistel ja tabelites nende numeratsioonina vastava kaevu katastri numbrit.

LIFE IP CleanEST projekti välitööde käigus määrati puurkaevudes põhjavee väliparameetrid – vee elektrijuhtivus, pH, hapniku sisaldus ja temperatuur, mis mõõdeti EGT multimeetritega WTW Multi 3630 ja YSI Pro Plus nr 19L101721. Kõigist kogutud veeproovidest määrati Eesti Keskkonnauuringute Keskuse OÜ laboris Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , $\text{Fe}_{\text{üld}}$, Fe^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , vaba CO_2 , SiO_2 sisaldused, KHT_{Mn} (keemiline hapnikutarve), üldkaredus, kuivjääk, värvus, läbipaistvus, hägusus ja lõhnaläve indeks. Põhjavee isotoopsuhted ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) määrati Picarro analüsaatoriga Läti Ülikooli Geoloogiliste protsesside uurimis- ja modelleerimiskeskuses. Lisaks võeti 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; fluorantseen; fluoreen; indeno(1,2,3-cd)püreen; naftaleen; fenantreen;

püreen) ning metallide (As, Ba ja Hg) määramiseks. Enne veeproovide võtmist teostati puurkaevude (v.a tarbekaevud) läbipumpamine ja fikseeriti põhjavee survetase kui see oli võimalik.



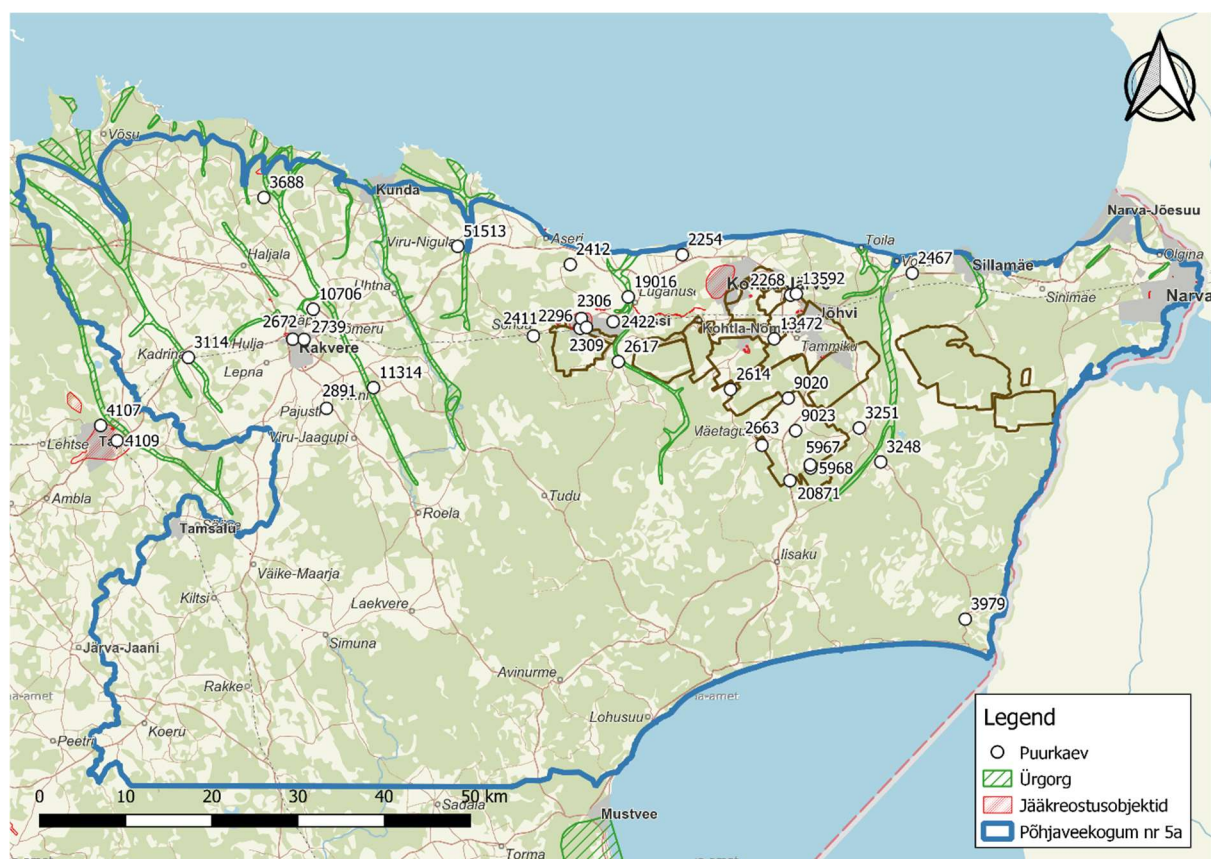
Joonis 12. Puurkaevud, millest LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019. ja 2021. koguti veeproove

Tabel 1. Põhjaveekogumi nr 5a seire- ja tarbekaevud, millest LIFE IP CleanEST projekti raames võeti veeproovid.

Kat. nr	KKR kood	Puurkaevu aadress	L-EST_X, m	L-EST_Y, m	Avatud osa	
					algus	lõpp
					m maapinnast	
2277	PRK0002277	Kabelimetsa küla, Veski kinnistu	690961	6587189	70	95
2334	PRK0002334	Auvere küla, Tamme tee 12	724073	6584807	29	55
2373	PRK0002373	Edise küla, Edovaldi kinnistu	692454	6586413	55	85
2414	PRK0002414	Sonda alevik, Kauge tn 6	662019	6581889	68	90
2546	PRK0002546	Kadrina alevik, Sauna tn 6	621608	6580329	104	131
2744	PRK0002744	Rakvere linn, Tootmise tn 8	633890	6582390	84	105
2751	PRK0002751	Mäetaguse alevik, Tamme tn 7a	688369	6569538	104	130
2893	PRK0002893	Viru-Jaagupi alevik, Kesk tn 13a	641020	6569975	145	175
2899	PRK0002899	Karitsa küla, Pumbamaja kinnistu	633097	6574147	124	146
3083	PRK0003083	Võle küla, Mullamäe kinnistu	626685	6593185	45	60
3132	PRK0003132	Ubja küla, Männivälja kinnistu	637569	6588214	57	77

Kat. nr	KKR kood	Puurkaevu aadress	L-EST_X, m	L-EST_Y, m	Avatud osa	
					algus	lõpp
					m maapinnast	
3171	PRK0003171	Varesmetsa k, Pumbajaama kinnistu	694635	6557764	115	145
3508	PRK0003508	Tamsalu linn, Tehnika tn. 5a	620551	6560534	195	227
3579	PRK0003579	Sämi küla, Jõekalda kinnistu	646760	6584537	53	72
3600	PRK0003600	Raeküla k, Nurmepõllu kinnistu	633326	6560964	202	216
4002	PRK0004002	Rääsa küla, Maidla metskond 5 (Piilse k, kaevandusväli 12)	673904	6571935	84	104
4019	PRK0004019	Sõrumäe küla, Ülase kinnistu	692176	6563459	110	125
4029	PRK0004029	Roodu küla, Jõeluha kinnistu	681323	6585282	38	68
4121	PRK0004121	Maidla küla, Lutsuoja tn 5	671685	6582413	55	71
5300	PRK0005300	Nugeri küla, Rabaveere kinnistu	651496	6592704	20	42
5397	PRK0005397	Roela alevik, Uus tn 2	648458	6562015	153	175
9025	PRK0009025	Kalina küla, Kaevu kinnistu	690313	6574442	101	121
9098	PRK0009098	Võrnu küla, Pumpla kinnistu	682923	6578230	75	95
13494	PRK0013494	Mustanina küla, Naaritsa kinnistu (lõhkeainete tehas)	718510	6580921	46	66
13592	PRK0013592	Edise küla, Revino kinnistu	692108	6587166	21	57
13962	PRK0013962	Lavi küla, Kalakasvatuse kinnistu	650200	6576079	90	108
14267	PRK0014267	Kiikla küla, Pumpla kinnistu	684670	6575751	83	111
15172	PRK0015172	Kuremäe küla, Pumba kinnistu	702293	6567257	113	125
16391	PRK0016391	Kurtina küla, Kaevu kinnistu	700261	6575737	83	105
19545	PRK0019545	Saka küla (Sutermu tee ääras)	682535	6590247	27	50
20961	PRK0020961	Uhe küla, Möldri kinnistu	690859	6567778	107	127
21242	PRK0021242	Martsa küla, Laura kinnistu	697606	6593124	25	33
22268	PRK0022268	Sagadi küla, Käsperi kinnistu	615256	6601553	13	21
24230	PRK0024230	Kõrtsialuse küla, Vahtra kinnistu	662207	6592501	17	25
24991	PRK0024991	Karula küla, Mäeotsa kinnistu	625616	6602856	30	40
25002	PRK0025002	Vaeküla k, Jaama tee 1	643529	6581170	84	110
25280	PRK0025280	Varangu küla, Tiitulu kinnistu	631928	6594430	36	45
26262	PRK0026262	Sirtsu küla, Maidla metskond 14	667981	6575197	85	105
50265	PRK0050265	Udria küla, Ojakalda kinnistu	722585	6590256	16	34
50476	PRK0050476	Peeterristi küla, Sarve kinnistu	731068	6592113	17	35
51095	PRK0051095	Sõtke küla, Vanaveski kinnistu	713611	6588074	24	33
51881	PRK0051881	Veltsi küla, Eha kinnistu	630235	6586950	73	100
51935	PRK0051935	Viitna küla, Puurkaevu kinnistu	613790	6592781	52	75
51986	PRK0051986	Lohusuu alevik, Ülejõe tn 1a	675638	6538806	140	170

Kat. nr	KKR kood	Puurkaevu aadress	L-EST_X, m	L-EST_Y, m	Avatud osa	
					algus	lõpp
					m maapinnast	
53014	PRK0053014	Auvere küla, Saare üldmaa 1	724082	6575865	58	70
53032	PRK0053032	Auvere küla, Jäätmeheidla	724562	6577006	52	61
53056	PRK0053056	Sõrumäe k, lisaku metskond 201	691391	6563094	105	127
53527	PRK0053527	Kopli küla, Sillaotsa kinnistu	672740	6586756	24	40
54422	PRK0054422	Jõuga küla, lisaku metskond 197	692031	6560747	112	130
54765	PRK0054765	Võrnu küla, Vanamõisa kinnistu	681802	6579561	65	88
58704	PRK0058704	Ojaküla k, Matsoni kinnistu	640824	6594867	26	35
59102	PRK0059102	Uusküla k, Prassi-Jakobi kinnistu	605662	6599084	30	48
Lüganuse tee 51		Lüganuse alevik, Lüganuse tee 51	672154	6587495	20	
Roodu AÜ 16		Lüganuse alevik, Roodu AÜ 16	674847	6584364		



Joonis 13. O-Cm veekompleksi avavate puurkaevude asukohad, mille veeproovide tulemusi kasutati lisaks LIFE IP CleanEST projekti käigus kogutud andmetele

Lisaks LIFE IP CleanEST projekti raames kogutud veeproovide tulemustele kasutati põhjaveekogumi nr 5a uuringute jaoks erinevatest andmebaasidest kokku kogutud veetaseme, veevõtu 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); TTÜ Geoloogia instituudi andmebaas (Vaikmäe jt, 2020). Lisaks saadi täiendavat informatsiooni kirjavahetuses Keskkonnaameti, Keskkonnaagentuuri ja Eesti Keskkonnauuringute Keskusega.

Aruandes esitatud kaartide loomisel on kasutatud Maa-ameti WMS kaarditeenust seisuga veebruar 2022 ning Enefit Kaevandused AS saadud Estonia kaevanduse strekkide asukohti (seisuga 2019). Kaartide kujundamiseks kasutati kaarditarkvara QGIS3.

3.2 Lähteandmete ja keemilise analüüsi kvaliteedi hindamine

Mitmest erinevast allikast pärineva Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas 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 kanti alla määramispiiri olevad väärtused konkreetse näitaja määramispiirile täpselt vastavalt.

Vee keemilise analüüsi täpsust ja kvaliteeti kontrolliti laengutasakaalu 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 kontsentratsioon $\times$ laengu suurus] / molaarmass, vt ka tabel 2). Vee keemilise analüüsi laengutasakaalu viga arvutati järgnevalt:

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

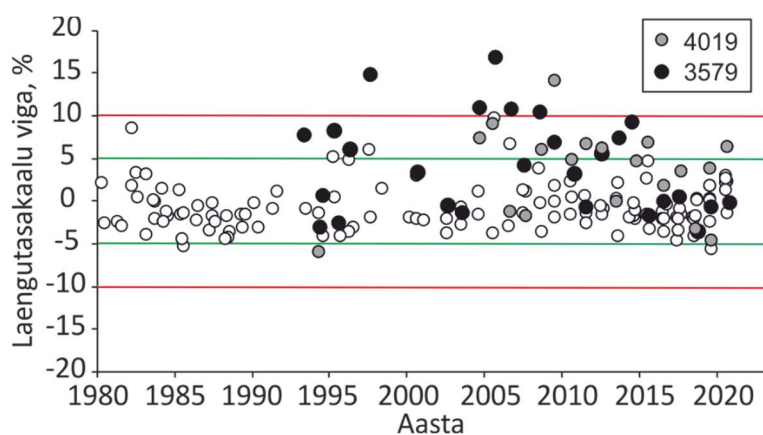
kus $\sum kat$ – katioonide ekvivalentide summa ja

$\sum an$ – anioonide ekvivalentide summa.

Tabel 2. Laengutasakaalu näidisarvutus

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
konsentratsioon, 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
$\sum kat$							12,28
$\sum an$							-11,52
Laengutasakaalu viga (%)							3,19

Käesolevas uuringus hinnati 5%st suuremat laengutasakaalu viga vastuvõetamatuks kuna põhjaveekogumi nr 5a vete puhul on tegemist mõõduka mineraalsusega põhjavetega, kus orgaanilise aine sisaldus on madal. Kõrgemate veaprotsentide puhul on kas mingi oluline ioon jäänud määramata, mis mõjutaks laengutasakaalu arvutust, või on antud proovi keemiline analüüs vigane või on keemilise analüüsi tulemused sisestatud protokollidesse või andmebaasidesse vigaselt. Põhjaveekogumi nr 5a keemilise seire (riikliku põhjaveekogumite seire andmestik) puurkaevude puhul esineb 5%st suurem laengutasakaalu viga puurkaevude nr 3579 ja 4019 veeanalüüsides (joonis 14).



Joonis 14. Põhjaveekogumi nr 5a keemilise seire tulemuste laengutasakaalud
Esile on toodud seirekaevud nr 4019 ja 3579

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, millel tuvastati inimõju või puurkaev avas lisaks uuritavale O-Cm veekompleksile veel teisi veekihte või keemiline ja isotoopandmestik viitas puurkaevu konstruktsiooni vigastustele.

Vältimaks andmeanalüüsil ebaõigeid kõrgeid väärtusi, eemaldati andmestikust aastast 2013 vanemad veeanalüüside tulemused kuna metoodiliste erinevuste tõttu oli nende määramispiir suurusjärgude võrra kõrgem kui hilisematel aastatel. Seejärel jagati metoodikast lähtudes alla labori määramispiiri jäävad tulemused kahega ning iga puurkaevu analüüsid keskmistati. Lõppvalimisse jäi arseeni ja elavhõbeda loodusliku taustataseme arvutamiseks 43 ja baariumi puhul 73 puurkaevu andmed. Lõppvalimisse jäänud tulemuste põhjal arvutati 90 protsentiil ehk elemendi looduslik taustatase vastab arvutatud 90 protsentiilile.

3.4 Geofüüsikalised uuringud

Seirekaevus nr 4019 viidi läbi geofüüsikalised uuringud Robertson-Geo poolt toodetud sondidega, et hinnata kaevu 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 5.3. Geofüüsikalisteks uuringuteks kasutati: optilist kaamerat (optical televiwer), akustilist kaamerat ehk kajalokatsiooni (acoustic televiwer), seismoakustilist sondi (full waveform sonic), kavernomeetria sondi, loodusliku gammakiirguse sondi, kivimi tiheduse sondi, veetemperatuuri ja -elektrijuhtivuse sondi ning volukiiruse mõõtjat (tiivikut). Kõik geofüüsikaliste sondidega saadud mõõtmistulemused on esitatud manteltoru suudme suhtes v.a geoloogiline ja hüdrogeoloogiline stratigraafia.

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

Akustiline kaamera – 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 ultrahelisignaal sumbub kiiresti gaasilises keskkonnas (atmosfääris).

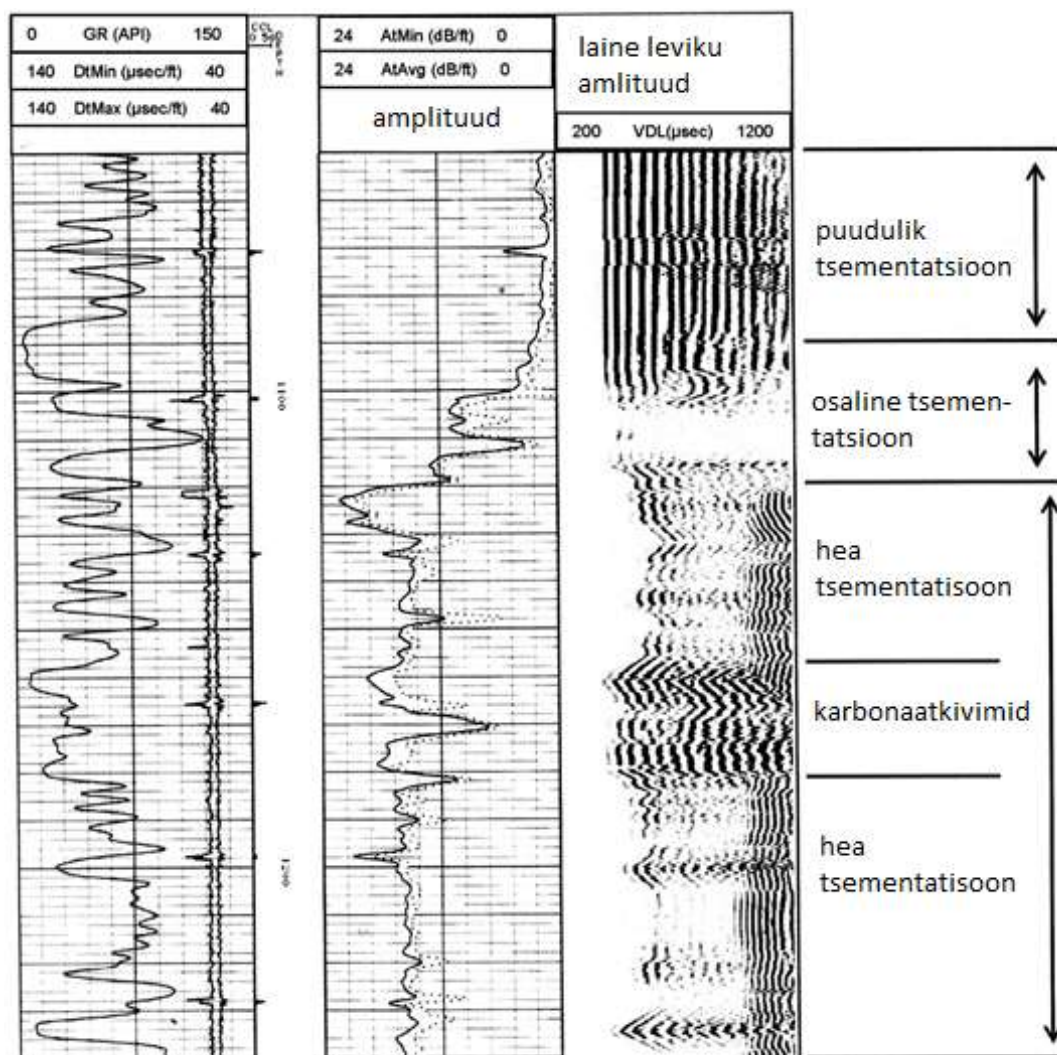
Seismoakustiline sondeerimine (Full Waveform Sonic, FWS) – puuraugus mõõdetakse 20 kHz sagedusega helilaine (piesoakustilise resonaatori) peegeldust. Sondiga on võimalik hinnata manteltorudetaguse isolatsiooni (tsementatsiooni) kvaliteeti (CBL – Cement Bond Log). Peegeldunud helilaine suur amplituud ja ühtlaselt tihe lainemuster viitab osalisele või puuduvale tsementatsioonile manteltoru taga (joonis 15). 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.

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.

Tiheduse mõõtmine (gamma-gamma meetod) – radioaktiivsest kiirgusallikast tulenev gammakiirgus ergastab kivimid puurkaevu seinast u 15 cm raadiuses. Kaks vastuvõtjat (LSD kaugemalt ja HRD lähemalt) mõõdavad radioaktiivsest kiirgusallikast pärineva gammakiirguse tagasi peegeldumist kivimite pinnalt. Mida tihedam on kivim, seda tugevam on tagasi peegeldunud gammakiirguse signaal, põhjustatuna Comptoni efektist. Mõõtmised võimaldavad eristada kivimikihtide piire ning hinnata manteltorutagust tsementatsiooni.

Vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse mõõtmine – 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, on see selgelt eristatav kõveras tekkiva muutuse põhjal ehk gradiendist. Esimest mõõtmist (staatilises veesambas) võrreldakse pärast pumpamist tehtud mõõtmisega ning analüüsitakse muutuse põhjuseid.



Joonis 15. Tsementatsiooni logi interpretatsiooni näited

Tulbad vasakult paremale – gammakiirgus, manteltoru ühendused, laineleviku amplituudi ja esimese saabuva P-laine aja alusel arvutatud amplituud (mV) ja lainete leviku amplituud (VDL - variable density log). (Patterson jt, 2007)

Voolukiiruse mõõtmised võimaldavad määrata puurkaevu telgmist vee liikuvust, mille kaudu saab hinnata, kust toimub vee sissevool puurkaevu. Voolukiiruse mõõtmised seirekaevus nr 4019 viidi läbi olukorras, kus pump paiknes puurkaevus 52,5 m sügavusel ning väljapumbatava vee vooluhulk oli 0,3 l/s (dünaamilises režiimis). Kaevusisesed voolukiiruse mõõtmised tehti manteltoru ühenduskohtades kaheksal sügavusel (56,0 m; 61,5 m; 68,4 m; 74,4 m; 83,7 m; 93,6 m; 102,4 m; 111,3 m) ning kaevu avatud osa (filtri) alguses, sügavusel 112,2 m.

Mõõtmistega tuvastati kaevu sügavus ja täpsustsid puurkaevu puurimisaegsed andmed. Geoloogilised kihistud ja kihid koondati hüdrogeoloogilisteks üksusteks lähtudes Jõelet ja Polikarpus 2018. a „Hüdrogeoloogiline modelleerimine“ aruandes esitatud tabelist 1 (Jõelet ja Polikarpus, 2018). Seirekaevu nr 4019 konstruktsioon 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 5a

Käesoleva uuringu raames võetud veeproovide keemiliste ja isotoopanalüüside tulemused on esitatud tabelis 3. Uuringu käigus kogutud $\delta^{18}\text{O}$ andmestik kinnitas varasemat arusaama, et O-Cm põhjaveekompleksi vee isotoopkoostis muutub lasumissügavuse kasvuga (lõuna suunas) kergemaks ehk negatiivsemaks. Erinevused põhjavee isotoopkoostises ($\delta^{18}\text{O}$) avamusala ja aeglase veevahetustsooni vahel küündisid enam kui 6 ‰ (joonis 16). Kolme puurkaevu (51935, 53032, 58704) vee isotoopkoostise D-liig viitas aurumise mõjule (D-liig <8), mis on tavapärane seisuveekogudele (joonised 16 ja 17). Puurkaevud nr 51935 ja 58704 (vastavalt Viitna ja Ojaküla piirkondades) asuvad üsna O-Cm veekompleksi avamusala lähedal ning põhjavee vastastikmõju pinnaveega neis piirkondades võib olla loomulik (esimesel juhul Viitna järved ja teisel Aru-Lõuna lubjakivikarjäär). Puurkaev nr 53032 (Auvere) jääb avamusalast kaugemale ning puurkaevu vee isotoopkoostis viitab pigem vöörvõe sissevalgumisele. Küllaltki kõrge K^+ sisaldus puurkaevu vees (26 mg/l) annab alust kahtlustada naabruses asuva põlevkivituhaladestu settebasseini mõju. Vöörvõe valgumine puurkaevu nr 53032 võib tuleneda puurkaevu puudulikkusest isolatsioonist või läbi likvideeritud puurkaevu nr 19515. Vöörvõe valgumine puurkaevu nr 53032 peab olema ulatuslik ja suhteliselt värske, sest isotoopkoostis ei viita segunemisele piirkonnale omase O-Cm põhjaveega.

Kloriidi sisaldused on küllaltki ühtlased üle kogu põhjaveekogumi nr 5a, kuid esineb üksikuid puurkaeve või puurkaevude rühmi, kus vee Cl^- sisaldused (70–100 mg/l) on mitu korda kõrgemad kui põhjaveekogumile iseloomulik (10–30 mg/l; joonis 18). Eesti Ordoviitsiumi ega Kambriumi aegsetes kivimites ei ole teada kloriidi allikaid (näiteks mineraali haliit), mis võiks Cl^- sisaldusi kohalikus põhjavees mitmekordselt tõsta. Ka Cl^- ja vee isotoopkoostise küllaltki ühtlane muutus viitab pigem segunemise kui lahustumisnähtustele (joonis 19). Kuigi lamavas Voronka veekihi levib veelgi kõrgema kloriidi sisaldusega põhjavesi (140–180 mg/l; Raidla ja Truu, 2020), ei saa Voronka kihi põhjavee sissetung olla kõrgemate Cl^- sisalduste põhjustajaks kuna põhjavee survetase O-Cm veekompleksis on kõrgem kui Voronka veekihi (Jõelet ja Polikarpus, 2018). Lisaks eraldab O-Cm veekompleksi ja Voronka veekihti plastsete vahekihtidega, väga hea isolatsioonivõimega Lontova veepide, mille paksus piirkonnas on 30–50 m (Vallner, 1997).

Tabel 3. Käesoleva töö raames 2019. – 2021. aastal kogutud veeproovide isotoop- ja keemiliste analüüside tulemused

Nr	Puur- kaevu kat.nr	Proovi- võtu aeg	Temp.	Lah. O ₂	El.juht 25° C	pH	δ ¹⁸ O	δ ² H	D-liig	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	F ⁻	SiO ₂	Kuiv- jääk	Mn	Fe ²⁺	Fe _{üld}	KHT _{Mn}	Üld- karedus	Värvus	Läbi- paistvus	Hägusus	Lõhna- läve	Laengu- tasakaal
			°C	mg/l	µS/cm		‰			mg/l										µg/l		mgO ₂ /l	mg-ekv/l	mg/l Pt	cm	NTU	indeks	%				
1	2277	22.09.21	8,2	1,3	616,3	7,1	-12,3	-87	11,5	7,9	28	59	32	350	<3,5	63	0,18	<0,007	0,19	0,45	7,1	424	40	410	450	< 1	5,6	20		5	1	-0,4
2	2334	20.10.21	7,3	0,5	554,1	7,2	-12,1	-86	11,2	9	27	51	30	320	9,6	<4	0,11	<0,007	0,29	0,32	7,6	339	32	830	840	1	5	20		2,8	1,5	7,6
3	2373	28.08.19	14,4	10,2	567,0	7,6	-12,2	-87	11,0	7,6	24	61	33	408	<3,5	<5	0,99	<0,007	0,05	0,46	7,4	387	14	< 40	160	1,6	2,86	30	>60	0,79	1	2,3
4	2414	22.08.19	8,2	1,09	635,0	7,7	-16,3	-121	10,1	13	62	43	29	327	35	44	0,25	<0,007	0,3	0,37	6,7	424	32	308	330	2,8	2,25	30	>60	2,86	1	2,0
5	2414	21.09.21	7,7	0,7	706,6	7,3	-16,4	-121	9,5	12	68	46	27	330	37	61	0,2	<0,007	0,28	0,36	6,2	491	35	620	640	11	4,5	30		5,7	1	0,4
6	2546	26.10.21	7,7	0,2	462,0	7,3	-16,9	-122	12,9	9,8	48	29	17	270	22	<4	0,11	<0,007	0,17	0,61	5,9	315	21	200	200	< 1	2,9	10		1,1	2	1,4
7	2744	21.10.21	8,2	0,3	514,6	7,4	-14,1	-101	11,4	10	25	44	24	280	18	23	<0,09	<0,007	0,2	0,69	6,6	310	21	470	490	< 1	4,2	5		2,4	1,5	-0,6
8	2751	12.09.19	9	0,1	575,0	8,0	-16,4	-121	10,7	6,7	120	26	10	320	45	16	0,21	<0,007	0,15	0,53	5,9	384	20	120	150	3	1,08	20	>60	0,73	1	4,6
9	2751	14.09.21	8,9	0,7	645,6	7,7	-16,7	-122	12,1	6,6	120	20	12	320	50	11	< 0,09	<0,007	0,17	0,56	6,3	395	16	220	230	< 1	2	5		0,54	1	3,4
10	2893	21.10.21	9,3	0,3	475,0	7,5	-14,3	-103	11,5	8	37	37	20	300	12	<4	< 0,09	<0,007	0,16	0,51	6,5	310	8,4	550	630	1	3,5	10		4,9	1	0,5
11	2899	21.10.21	8,4	0,2	442,0	7,4	-16,0	-116	12,3	7,9	50	25	14	250	12	<4	< 0,09	<0,007	0,18	0,64	6,1	248	15	240	280	< 1	2,4	< 5		1,9	1	3,7
12	3083	27.10.21	8,9	0,3	474,7	7,1	-12,4	-90	9,4	7,9	12	54	22	320	4,2	<4	< 0,09	<0,007	0,23	0,47	6,8	300	67	180	200	2,2	4,5	10		1,6	1,5	-1,3
13	3132	20.10.21	7,5	0,3	411,0	7,5	-15,2	-109	12,0	9,4	30	31	17	220	14	16	< 0,09	<0,007	0,21	0,52	5,9	240	26	240	240	< 1	2,9	< 5		2,8	1,5	1,8
14	3171	12.09.19	8,5	0,02	537,0	8,6	-18,8	-140	10,8	4	140	8	4,1	246	59	17	< 0,09	<0,007	0,18	0,65	6,9	355	10	150	190	2,5	0,37	20	>60	1,05	1	6,8
15	3171	14.09.21	8,4	1	595,2	7,5	-19,0	-139	12,6	3,9	140	7,6	4,1	260	58	10	< 0,09	<0,007	0,11	0,66	6,1	322	30	270	300	< 1	0,72	50		11	1	6,2
16	3508	20.10.21	8,4	0,3	482,9	7,7	-16,8	-122	12,1	6,5	72	19	11	250	46	<4	< 0,09	<0,007	0,11	0,91	6,3	322	13	100	120	< 1	1,8	< 5		2,8	1	-2,3
17	3579	19.10.21	7,8	0,2	572,4	6,9	-15,5	-112	12,1	11	47	42	20	270	17	49	< 0,09	<0,007	0,23	0,31	6,6	323	27	660	660	1	3,8	20		4,6	1,5	1,2
18	3600	20.10.21			280,0	8,4	-12,5	-89	11,0	16	16	6,6	3,6	110	24	<4	< 0,09	<0,007	2,4	0,21	0,4	200	54	5500	16000	4,3	0,63	100		130	2,5	-17,8
19	4002	23.09.19	7,8	0,01	535,0	7,6	-16,5	-121	10,7	9,1	68	38	21	319	25	23	0,18	<0,007	0,16	0,38	7	355	14	1700	1900	1,7	1,79	40	7	31,45	3	3,0
20	4002	08.09.21	8,4	0,7	583,8	7,4	-16,6	-121	11,8	9,4	75	35	19	340	24	20	0,17	0,017	0,22	0,29	7,6	539	15	1200	1600	1,3	3,3	20		10	1	1,1
21	4019	11.09.19	9,9	0,11	669,0	8,1	-18,4	-137	10,9	4,5	150	11	6,3	250	96	17	0,1	<0,007	0,13	0,67	6,6	418	51	3320	3900	8	0,54	40	13	38,94	1	3,7
22	4029	07.07.21	8,1	0,5	595,0	7,6	-15,0	-108	11,9	8,9	83	32	18	350	6,6	22	< 0,09	0,013	0,03			500	37		1300	1	3,1	50		36	2	4,0
23	4121	07.09.21	10,7	0,4	592,0	7,2	-14,2	-103	10,7	9,9	74	34	16	350	13	18	0,16	<0,007	0,62	0,61	17	344	74	3300	3300	< 1	3	125		19	2,5	0,1
24	5300	13.10.21	10,4	0,7	683,9	6,9	-13,3	-96	10,9	15	26	81	27	410	10	23	0,3	<0,007	0,39	0,29	6,9	400	97	520	990	1,6	6,2	10		15	1	1,9
25	5397	27.10.21	9,5	0,2	432,5	7,6	-15,5	-114	10,7	7	59	21	12	250	22	<4	< 0,09	<0,007	0,11	0,57	6,3	290	11	360	420	1,8	2	20		1,1	1	0,7
26	9025	14.09.21	9,1	0,5	585,9	7,4	-13,5	-97	10,6	9,3	55	43	26	400	7,3	<4	0,13	<0,007	0,24	0,51	7	353	18	790	840	< 1	4,3	20		4,1	1	1,1
27	9098	14.09.21	8,5	0,8	952,0	7,3	-13,6	-97	11,0	11	50	77	44	390	16	150	0,26	0,007	0,25	0,57	6,9	584	65	2200	2200	< 1	7,4	40		15	1	-0,2
28	13494	12.10.21	7,8	0,3	626,4	7,1	-14,8	-106	12,5	6,1	67	42	23	360	28	6	< 0,09	0,011	0,22	0,63	9,2	350	47	4300	5300	1,2	4	50		30	2	1,8
29	13592	27.08.19	8,1	1,09	857,0	7,1	-12,3	-88	10,6	8,3	5,6	120	57	457	11	160	0,46	<0,007	0,12	0,49	9,1	703	17	384	470	8,5	5,32	40	59	1,23	1	0,0
30	13962	28.10.21	8,6	0,2	563,1	7,5	-16,6	-122	11,4	10	64	31	18	290	<3,5	20	< 0,09	0,007	0,2	0,38	6,2	330	17	1500	1700	< 1	3	50		19	1,5	8,0
31	14267	12.09.19	8,3	0,02	695,0	7,5	-15,0	-110	10,1	11	66	55	31	301	24	76	0,27	<0,007	0,22	0,53	7,2	463	29	1100	1300	4,2	2,64	100	34	13,04	2	8,0
32	15172	04.09.19	9,4	0,02	444,0	8,1	-14,0	-102	10,1	5,7	74	23	14	320	5,1	<5	0,37	<0,007	0,1	0,69	7,1	294	17	185	230	1,8	1,14	10	>60	0,57	1	2,5
33	15172	14.09.21	9,7	0,6	492,2	7,7	-13,8	-100	10,8	6,1	83	23	13	330	5,6	<4	< 0,09	<0,007	0,16	0,64	6,4	322	18	300	300	< 1	2,2	5		< 0,5	1	3,6
34	16391	04.09.19	10,5	0,07	554,0	7,7	-12,6	-89	11,2	8,6	35	53	31	377	10	17	0,28	<0,007	0,09	0,56	7,6	356	17	1010	1200	6,6	2,59	70	39	14,32	1	0,9

Nr	Puur- kaevu kat.nr	Proovi- võtu aeg	Temp.	Lah. O ₂	El.juht 25° C	pH	δ ¹⁸ O	δ ² H	D-liig	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	F ⁻	SiO ₂	Kuiv- jääk	Mn	Fe ²⁺	Fe _{üld}	KHT _{Mn}	Üld- karedus	Värvus	Läbi- paistvus	Hägusus	Lõhna- läve	Laengu- tasakaal	
			°C	mg/l	µS/cm		‰	mg/l										µg/l	mgO ₂ /l	mg-ekv/l	mg/l Pt	cm	NTU	indeks	%								
35	16391	14.09.21	10,3	0,5	613,4	7,5	-12,6	-90	10,5	9	35	56	31	380	11	13	0,1	<0,007	0,27	0,52	7,6	362	23	1700	2000	< 1	5,4	70		1,6	1	2,1	
36	19545	16.09.21	7,2	0,7	590,8	7,3	-13,1	-94	10,7	9,6	50	44	25	360	5,1	9	0,2	0,028	0,19	0,36	6,1	332	57	800	1500	< 1	4,2	20		21	1	3,4	
37	20961	12.09.19	8,7	0,02	610,0	8,0	-18,2	-135	10,4	7	120	22	12	261	71	18	0,09	<0,007	0,17	0,61	6,6	378	13	210	260	2,6	1,05	30	>60	1,57	1	5,9	
38	21242	21.09.21	11,7	1,2	657,9	6,8	-11,7	-83	10,3	2,3	3,2	100	25	400	6,9	26	0,3	<0,007	0,1	0,3	6,7	402	190	1600	1600	2,2	7,2	30		5	1	-0,3	
39	22268	19.10.21	8,3	0,2	440,0	6,9	-11,9	-85	10,6	3,8	4,6	70	13	6,9	4,2	<4	< 0,09	<0,007	0,15	0,46	8,6	240	65	780	780	1,9	4,5	30		3,8	1,5	90,9	
40	24230	21.09.21	10,8	1,2	619,3	7,2	-12,0	-86	9,8	13	13	70	25	360	14	12	0,33	<0,007	0,23	0,38	6,5	373	37	1100	1100	< 1	5,6	40		12	1	-0,7	
41	24991	13.10.21	10,5	0,5	505,4	7,2	-12,5	-89	10,9	6,4	14	70	19	340	4,9	<4	0,19	<0,007	0,3	0,49	7,7	290	77	110	130	1,9	5,1	< 5		0,79	1	1,0	
42	25002	20.10.21	7,7	0,2	488,0	7,6	-16,2	-117	12,0	9,2	52	29	17	250	20	14	0,13	<0,007	0,17	0,48	6,3	273	20	600	610	< 1	2,8	20		3,3	1,5	3,8	
43	25280	13.10.21	7,3	0,2	499,2	7,3	-12,2	-86	11,0	5	4	71	22	330	<3,5	<4	< 0,09	<0,007	0,08	0,24	6	280	92	3100	3400	< 1	5,3	70		54	2	2,2	
44	26262	07.09.21	6,9	0,7	741,1	6,9	-11,9	-85	10,6	11	21	88	38	480	3,8	43	0,55	<0,007	0,11	0,13	7,7	470	34	1500	1500	1	7,5	10		18	1	-0,9	
45	50265	14.10.21	7,2	0,3	633,9	7,1	-11,6	-84	8,7	4,7	13	84	26	330	13	43	0,15	0,023	0,06	0,28	7,7	450	82	1500	2800	3,2	6,3	100		170	1	2,5	
46	50476	14.10.21	9,5	0,3	718,0	7,0	-11,7	-84	9,7	6,7	7,5	100	33	410	13	57	< 0,09	<0,007	0,04	0,36	6,8	450	110	1200	1300	2,4	7,8	30		16	1	-0,4	
47	51095	14.10.21	7,4	0,3	571,9	7,5	-12,9	-93	10,1	7,4	110	23	11	350	15	<4	0,1	<0,007	0,19	0,55	6,8	340	29	210	300	< 1	2,1	10		1,6	1	6,6	
48	51881	26.10.21	9,8	6	478,3	7,5	-15,4	-111	11,9	11	28	44	22	280	11	<4	< 0,09	<0,007	0,2	0,56	6,1	280	41	130	150	< 1	4	10		2,8	1	5,8	
49	51935	26.10.21	7,7	0,3	289,5	6,8	-11,2	-82	7,8	5,3	9	31	14	180	3,8	6	< 0,09	<0,007	0,11	0,65	6,5	150	23	120	160	< 1	2,7	20		0,57	1,5	0,7	
50	51986	23.09.21	10	0,7	450,0	7,6	-15,9	-115	11,6	4,7	77	16	9,4	250	20	<4	< 0,09	<0,007	0,1	0,34	6,5	285	6,5	72	82	< 1	1,6	10		0,68	1	3,9	
51	53014	14.10.21	7,6	0,3	611,7	7,9	-18,9	-138	13,6	4,7	130	13	6,4	130	90	<4	0,1	0,008	0,17	0,62	6,3	330	8,4	530	1100	1	1,2	20		16	1	19,6	
52	53032	02.10.19	8,3	0,05	1278,0	7,1	-12,2	-91	6,3	26	55	131	8,22	582	6,5	<5	15	<0,007	0,18	0,16	14	925	130	5300	6400	14	5,85	40	10	103,17	1	2,7	
53	53032	15.04.20	8,1	0,2	1253,0	7,0	-12,0	-91	5,0	24	58	135	65	578	202	<5	1,4	<0,007	0,35													0,2	
54	53056	12.09.19	8,1	0,02	638,0	8,4	-18,6	-138	10,9	5,9	140	16	7,8	235	92	16	< 0,09	<0,007	0,14	0,58	6,6	411	11	310	360	1,6	0,73	30	>60	1,78	1	6,2	
55	53527	16.06.21	8,4	0,3	1010,0	7,1	-12,5	-89	10,4	13	43	120	49	730	6,4	8	0,52	<0,007	1,1	0,42	19	680	140	4500	4500	4,7	10	100		30	1	-0,4	
56	54422	12.09.19	8,4	0,02	558,0	8,4	-19,1	-141	11,9	5,1	130	13	6,3	244	69	18	< 0,09	<0,007	0,14	0,58	6	350	11	410	460	2,5	0,58	30	>60	1,02	1	4,8	
57	54765	27.08.19	8,3	0,04	551,0	7,9	-14,5	-106	9,5	8,6	73	35	23	354	22,4	<5	0,32	<0,007	0,14	0,56	6,6	366	65	1421	1900	2,4	1,82	100	23	11,53	2	4,5	
58	58704	13.10.21	9,2	0,2	568,0	7,1	-10,4	-78	5,0	4,4	13	85	19	320	17	21	0,12	<0,007	0,09	0,26	5	349	46	150	180	1,5	5,8	< 5		1,6	1	2,5	
59	59102	13.10.21	7,9	0,3	493,2	7,3	-12,1	-86	10,5	11	32	46	18	320	8,4	<4	< 0,09	<0,007	0,2	0,6	5,7	309	33	1900	2400	< 1	3,8	70		35	1,5	-0,3	
60	Lüganuse tee 51	14.06.21	7,5	0,3	639,7	7,1	-12,1	-86	10,8	5,8	12	95	26	390	18	32	0,39	0,013	0,92	0,51	9,1	430	260	1100	3500	1,2	6,8	30		11	1	-0,1	
61	Roodu AÜ 16	16.06.21			710,0	8,1	-18,2	-133	12,6	9	130	22	12	310	80	15	< 0,09	<0,007	0,27	0,62	6	490	52	180	270	1	2,1	5		0,5	1	2,1	
Piirisaldus*						6,5- 9,5						200						250	250	50	0,5	0,5	1,5	50	200	200	5						
Läviväärtus**						100																											

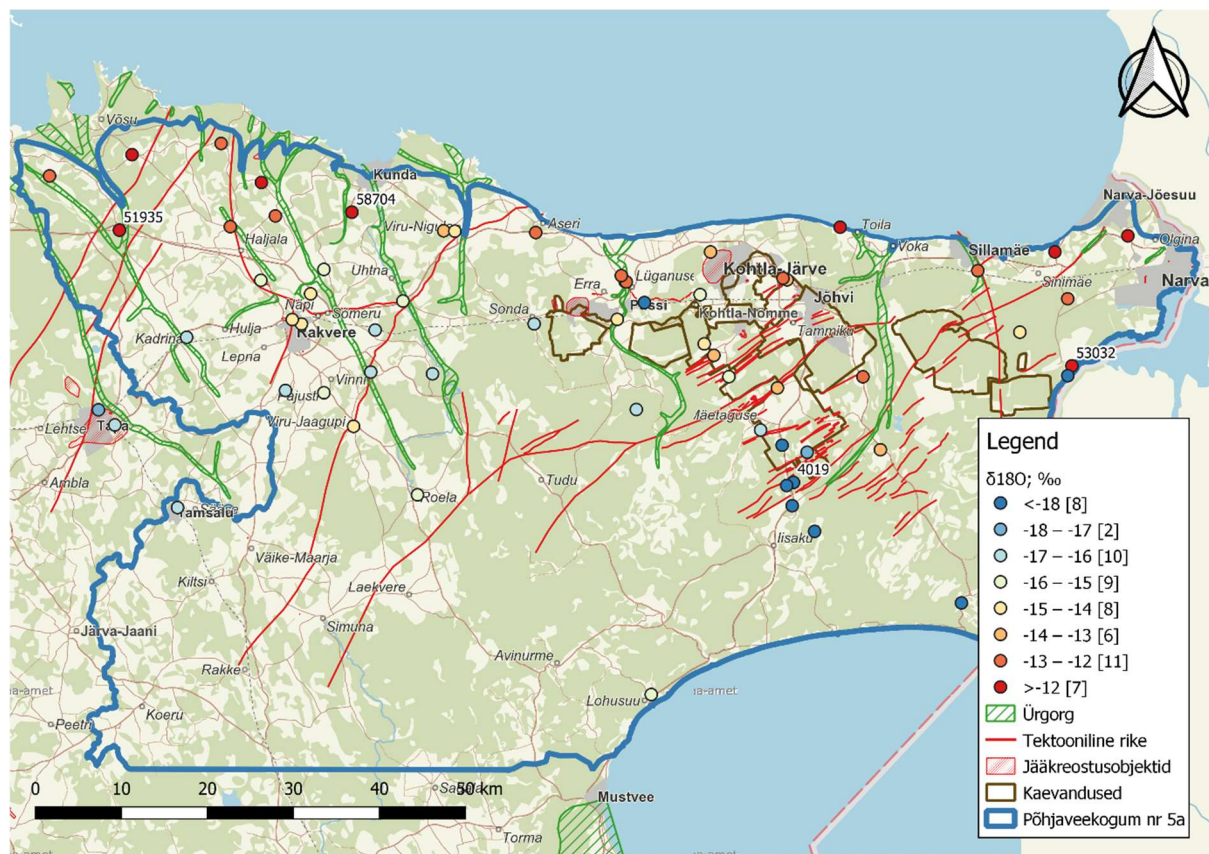
*Sotsiaalministri määrus 61; **Keskkonnaministri määrus 48; 460 – ületab piirisaldust/läviväärtust; 7,8 – probleemsed väärtused

Tabel 4. Käesoleva töö raames 2019. – 2021. aastal kogutud veeproovide tulemused – metallid ja PAH-id

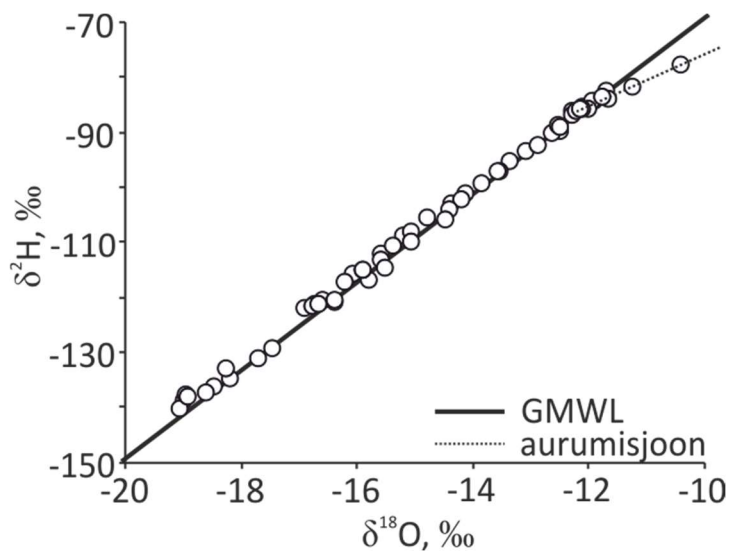
Nr	Puur- kaevu kat.nr	Proovi- võtu aeg	Ba ²⁺	Hg	As	Antra- tseen	Atse- naften	Atse- naftüleen	Benso(a) antratseen	Benso(a) püreen	Benso(b) fluoranteen	Benso(g,h,i) perüleen	Benso(k) fluoranteen	Dibenso(a,h) antratseen	Fen- antreen	Fluor- anteen	Fluoreen	Indeno (1,2,3-cd) püreen				Krüseen	Naftaleen	Püreen
																		µg/l						
1	2277	22.09.21	130	<0,005	<0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
2	2334	20.10.21	140	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
3	2373	28.08.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
4	2414	22.08.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	0,006			
5	2414	21.09.21	31	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
6	2546	26.10.21	71	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
7	2744	21.10.21	250	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
8	2751	12.09.19																						
9	2751	14.09.21	110	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
10	2893	21.10.21	130	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
11	2899	21.10.21	28	<0,005	0,1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
12	3083	27.10.21	340	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
13	3132	20.10.21	76	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,005	< 0,005			
14	3171	12.09.19																						
15	3171	14.09.21	200	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,006	< 0,005			
16	3508	20.10.21	22	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
17	3579	19.10.21	24	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
18	3600	20.10.21	9,8	<0,005	0,1																			
19	4002	23.09.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
20	4002	08.09.21	77	<0,005	0,099	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,006	< 0,005			
21	4019	11.09.19																						
22	4029	07.07.21																						
23	4121	07.09.21	71	<0,005	0,27	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,005	< 0,005			
24	5300	13.10.21	120	<0,005	0,06	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
25	5397	27.10.21	25	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
26	9025	14.09.21	510	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
27	9098	14.09.21	46	<0,005	0,061	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
28	13494	12.10.21	2700	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
29	13592	27.08.19																						
30	13962	28.10.21	43	<0,005	0,11	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,007	< 0,005			
31	14267	12.09.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			
32	15172	04.09.19																						
33	15172	14.09.21	1100	0,0056	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005			

Nr	Puur- kaevu kat.nr	Proovi- võtu aeg	Ba ²⁺	Hg	As	Antra- tseen	Atse- naftteen	Atse- naftüleen	Benso(a) antratseen	Benso(a) püreen	Benso(b) fluoranteen	Benso(g,h,i) perüleen	Benso(k) fluoranteen	Dibenso(a,h) antratseen	Fen- antreen	Fluor- anteen	Fluoreen	Indeno (1,2,3-cd) püreen	Krüseen	Naftaleen	Püreen
µg/l																					
34	16391	04.09.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	0,006
35	16391	14.09.21	290	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
36	19545	16.09.21	140	0,0093	0,77	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
37	20961	12.09.19																			
38	21242	21.09.21	160	<0,005	0,098	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
39	22268	19.10.21	93	<0,005	0,054	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
40	24230	21.09.21	210	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
41	24991	13.10.21	240	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
42	25002	20.10.21	60	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
43	25280	13.10.21	160	<0,005	0,11	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
44	26262	07.09.21	78	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
45	50265	14.10.21	210	<0,005	0,38	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
46	50476	14.10.21	240	<0,005	0,075	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,016	< 0,005
47	51095	14.10.21	1500	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
48	51881	26.10.21	140	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,007	< 0,005
49	51935	26.10.21	63	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
50	51986	23.09.21	400	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
51	53014	14.10.21	1000	<0,005	0,099	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
52	53032	02.10.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
53	53032	15.04.20				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,003	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
54	53056	12.09.19																			
55	53527	16.06.21	160	<0,005	0,12	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
56	54422	12.09.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
57	54765	27.08.19				< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,002	< 0,005	< 0,001	< 0,005	< 0,002	< 0,005	0,12	< 0,005
58	58704	13.10.21	140	<0,005	0,14	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
59	59102	13.10.21	180	<0,005	< 0,05	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
60	Lüganuse tee 51	14.06.21	160	<0,005	11	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
61	Roodu AÜ 16	16.06.21	73	<0,005	0,063	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,002	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Piirsisaldus*			1,0		10	0,01															
Läviväärtus**						0,1 (summa)															
Piirarv***			7000	2,0	100	5	30		1	0,3	0,2	0,3			2			0,2	1	50	5

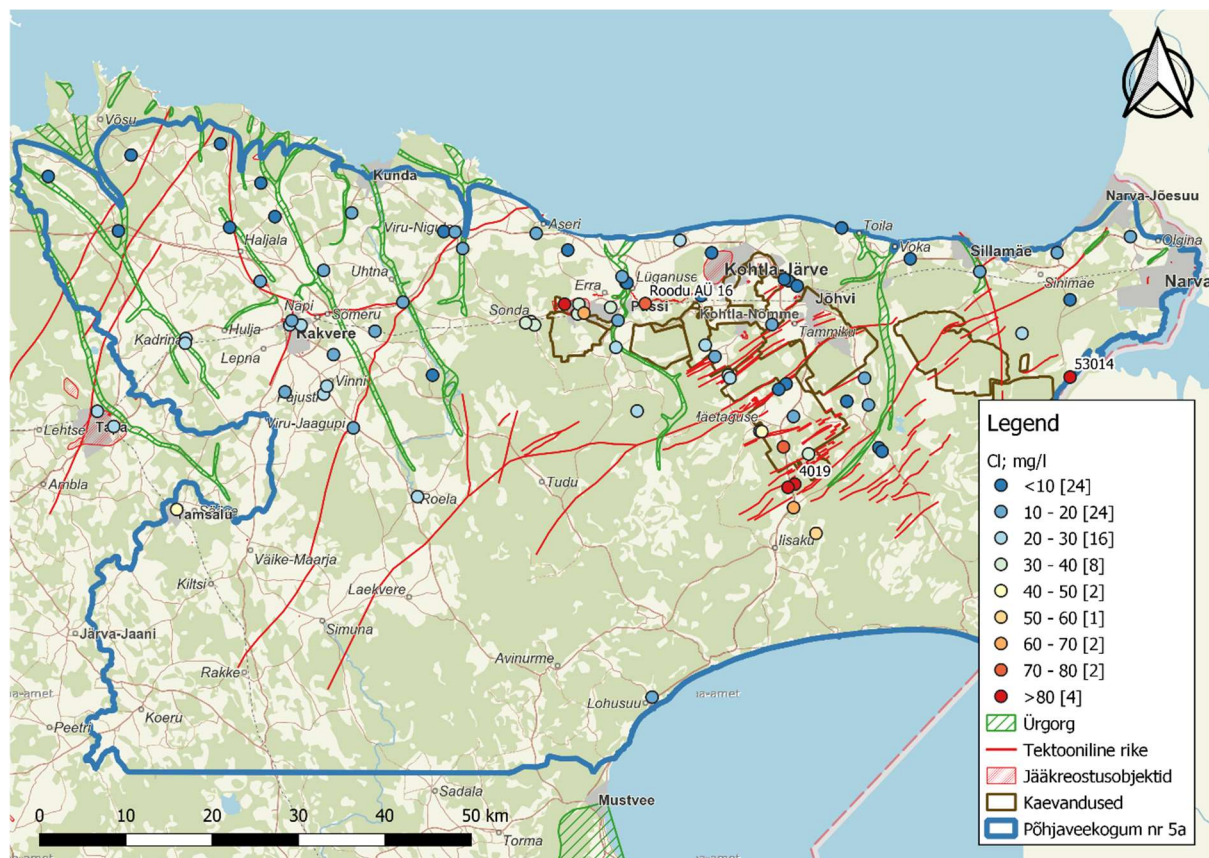
*Sotsiaalministri määrus 61; **Keskkonnaministri määrus 48; ***Keskkonnaministri määrus 39; 0,003 – esinemine vees; 11 – ületab piirsisaldust/läviväärtust/piirarvu



Joonis 16. $\delta^{18}\text{O}$ varieeruvus põhjaveekogumis nr 5a
Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

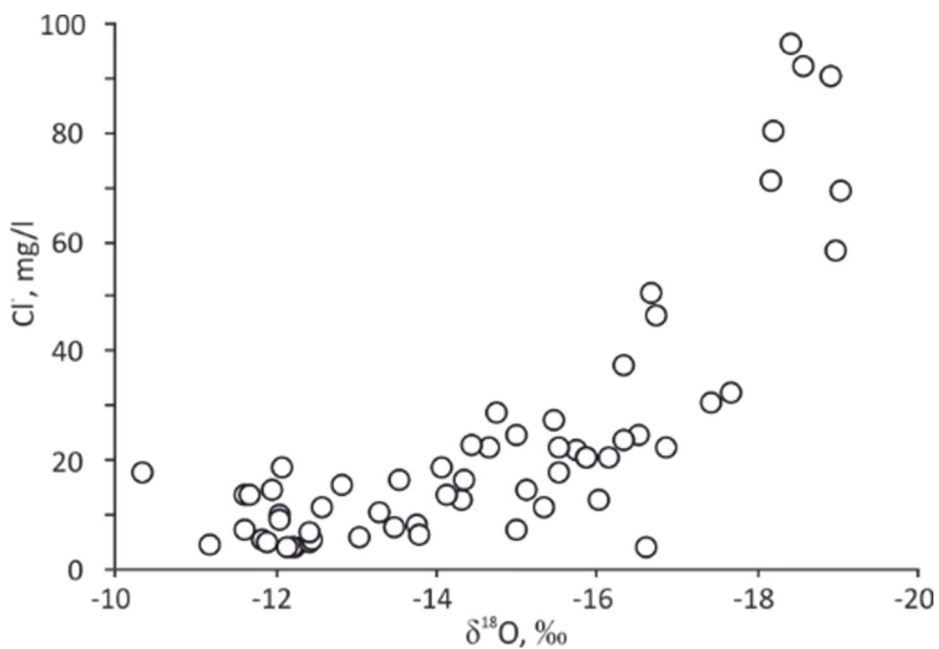


Joonis 17. Põhjaveekogumi nr 5a puurkaevude vee isotoopkoostis



Joonis 18. Kloriidi levik põhjaveekogumis nr 5a.

Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

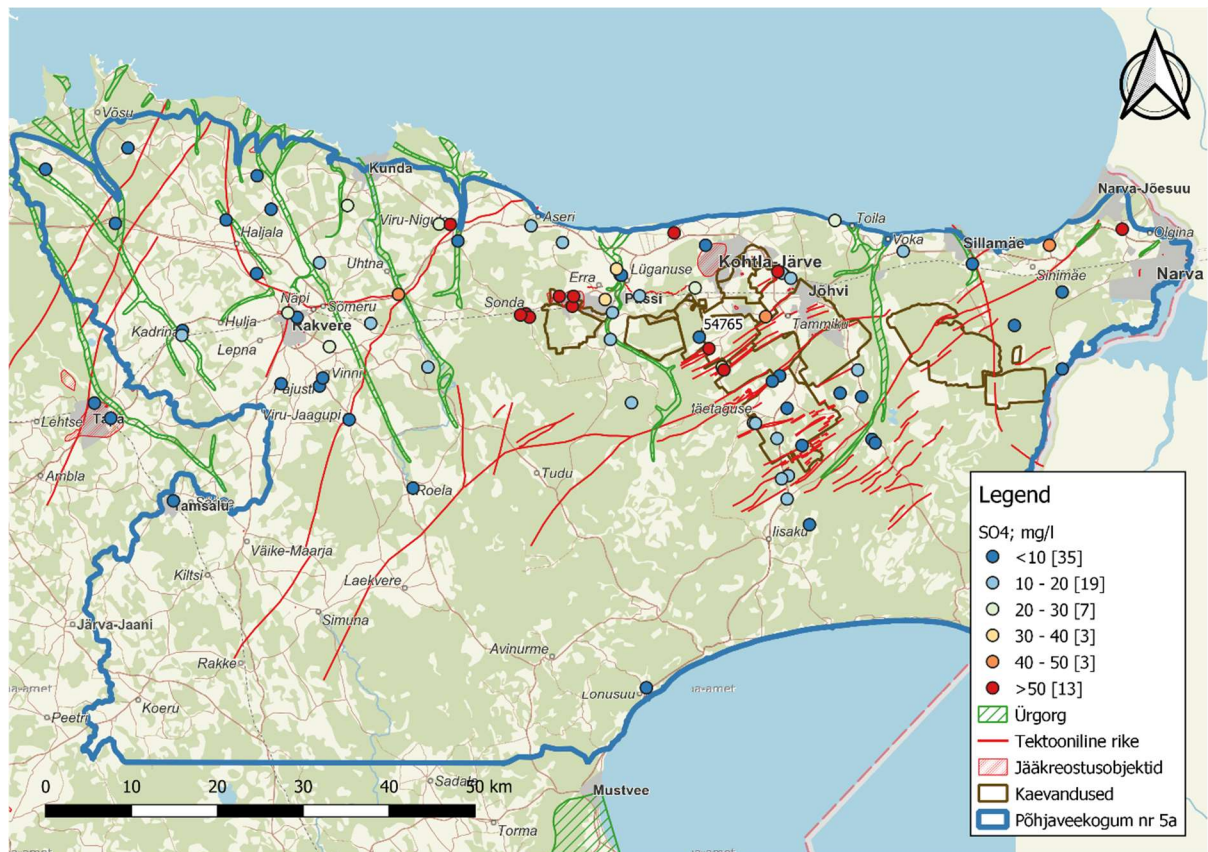


Joonis 19. Põhjaveekogumi nr 5a isotoopkoostise muutus seoses Cl⁻ sisalduse kasvuga

Ulatuslikum kõrgema kloriidi sisaldusega puurkaevude grupp asub Mäetaguse ja Iisaku vahelisel joonel (seirekaevu nr 4019 lähipiirkonnas; joonis 18). Piirkonna kõrgemad kloriidi sisaldused põhjavees võivad olla seotud Viivikonna rikkevööndiga, kuna maksimaalsed Cl^- sisaldused levivad rikked ning vähenevad nii põhja kui lõuna suunas (joonis 18). Kohalik veevarustus (valdavalt Mäetaguse alevik ja Estonia kaevandus) on koos kaevandustegevusega tekitanud piirkondliku survetaseme alanduslehtri, mis võib olla soodustanud lõunapoolse soolasema põhjavee liikumist mööda rikkevööndit. Antud hüpotees ei selgita aga suhteliselt kloriidirikka põhjavee esinemist ka Püssi (Roodu AÜ 16) ja Auvere (53014) piirkonnas, kus lisaks kõrgele Cl^- sisaldusele on ka vee $\delta^{18}\text{O}$ ümbruskonnast märgatavalt negatiivsem (joonised 16 ja 18). Toetudes EELIS andmekogus arvel olevate puurkaevude kirjeldustele näib, et O-Cm põhjaveekompleksis levib lokaalseid savikamaid vahekihte („liivakivi savikate vahekihtidega“), mis võivad soodustada nende vahel kohalike põhjaveekihtide moodustumist. Püssi ja Auvere piirkonadade puurkaevud võivad osaliselt avaneda sellistes lokaalsetes veekihtides. Väga väike veevõtt (üks puurkaevudest kuulub väikemajapidamisele ja teine on seirekaev) kui ka suuremate veehaarete puudumine lähikonnas, on võimaldanud neis lokaalsetes veekihtides säiluda mingil vanemal põhjaveel, mille keemiline ja isotoopkoostis erineb oluliselt ümbritsevast põhjaveest. Paraku Roodu AÜ 16 puurkaevul puudub dokumentatsioon ja seega ka geoloogiline kirjeldus. Auvere puurkaevu nr 53014 geoloogilise läbilõike kirjelduses on märgitud ainult „liivakivi“, samas puurkaevust nr 53014 $\approx 1,2$ km kirdesse jääva puurkaevu nr 53032 geoloogilise läbilõike Tiskre-Lükati kihtide kirjeldusse on märgitud „aleuoliidi vahekihtidega liivakivi“.

Kiviõli poolkoksiladestu naabruses jäävais puurkaevudes esineb samuti suurema kloriidi sisaldusega põhjavett (joonis 18). Suurema kloriidi sisaldusega kipuvad seal kaasnema ka kõrgemad K^+ , SO_4^{2-} ja $\text{Fe}_{\text{üld}}$ sisaldused, mis viitab poolkoksiladestust pärineva nõrgvee valgumisele kohalikesse puurkaevudesse (Raidla ja Truu, 2021).

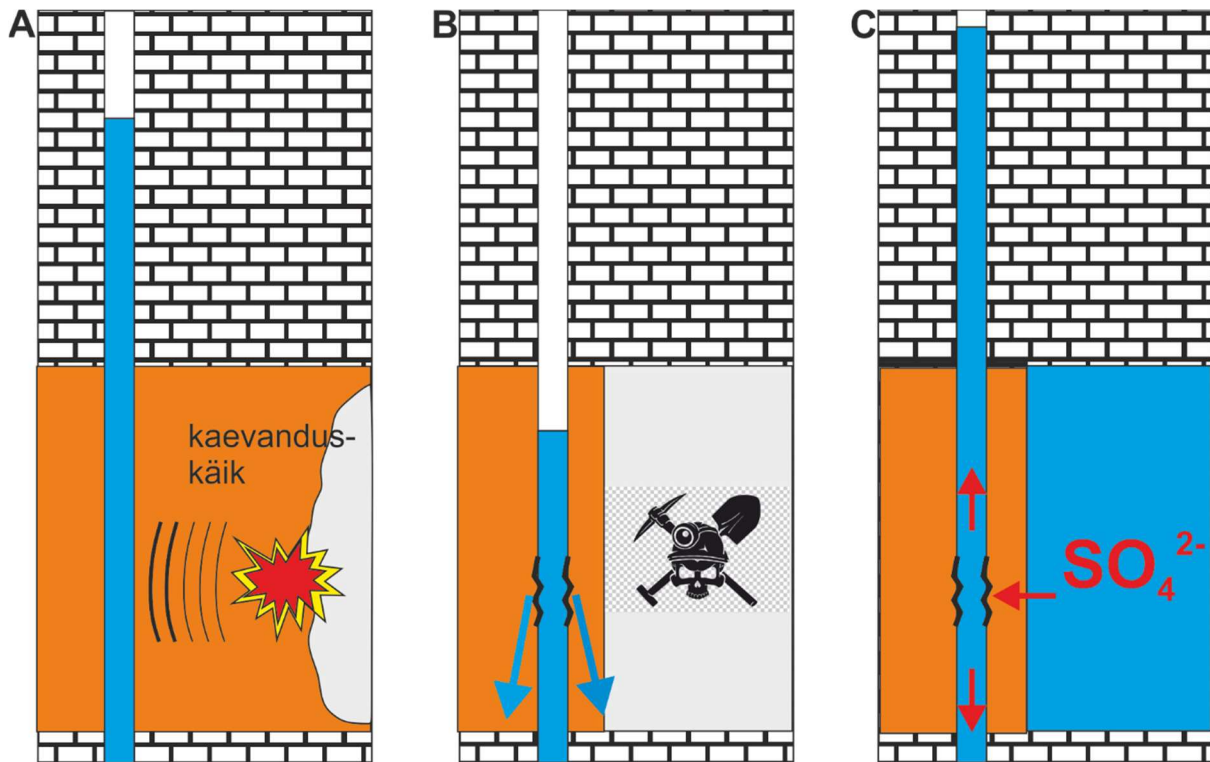
Kuigi põhjaveekogum nr 5a jääb põlevkivi kaevanduste töötasapinnast sügavamale, võib tehnogeenset mõju täheldada ka põhjaveekogumi keskosas, kaevandatud alade juures. Vahetult kaevandatud ala all või selle vahetus naabruses (nt Võrnu ja Kiikla külade piirkond) esineb puurkaeve, mille isotoopkoostis on 1–3 ‰ võrra positiivsem kui kaevandatud alast eemale jäävates puurkaevudes (joonis 16). Neile puurkaevudele on iseloomulikud ka kõrgemad SO_4^{2-} sisaldused (>50 mg/l), mis üldjuhul esinevad vaid O-Cm veekompleksi avamuslal (joonis 20).



Joonis 20. Sulfaadi levik põhjaveekogumis nr 5a

Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

Kaevandatud alade all on põhjaveekogumis nr 5a kohati kujunenud sulfaadirikkad veed, millele võib olla mitu selgitust. Ühelt poolt võib põhjuseks olla sulfaadirikka kaevandusvee infiltreerumine alumistesse veekihtidesse läbi lõhketööde käigus vigastatud veepidemete (Raidla jt, 2020). Teisalt võib tegemist olla puurkaevu(de)põhise probleemiga kuna pärast kaevandamist rajatud puurkaevus (nr 54765) on sulfaadi sisaldus märksa madalam kui puurkaevudes, mis on rajatud enne kaevandustegevust või kaevandustegevuse ajal (joonis 20). Kaevandustegevuse käigus läbiviidavate plahvatuste lööklained võivad levida sadu meetreid (lõhkeeksperdi Tõnu Tombergi suuline hinnang) ning vigastada puurkaevude torutagust isolatsiooni (tsementatsiooni) ja põhjustada lekkeid puurkaevude manteltorude liitekohtades, mille tagajärjel veetase puurkaevus langeb järsult. Kuna kaevandustegevus on Kukuruse kihi kuivendanud, saab toimuda leke O-Cm veekompleksi avavast puurkaevust välja (joonis 21a, b). Kaevandustegevuse lõppedes ja veetaseme taastudes, rõhkude vahetamine puurkaevu ja ümbritseva Keila-Kukuruse veekihi vahel muutub ning algab kaevanduskäikudest pärineva sulfaadirikka vee lekkimine O-Cm veekompleksi avavasse puurkaevu (joonis 21c). Esitatud võimalust toetab ka asjaolu, et on ilmnenud anomaalsed põhjavee survetasemete langused ja kontrastsus Estonia kaevanduse poolt drenitava ala puurkaevudes (Maile Polikarpuse suusõnaline informatsioon, Grigorjeva ja Metsur, 2021).



Joonis 21. O-Cm põhjaveekompleksi avava puurkaevu võimalik kahjustumine kaevandustegevuse tulemusel

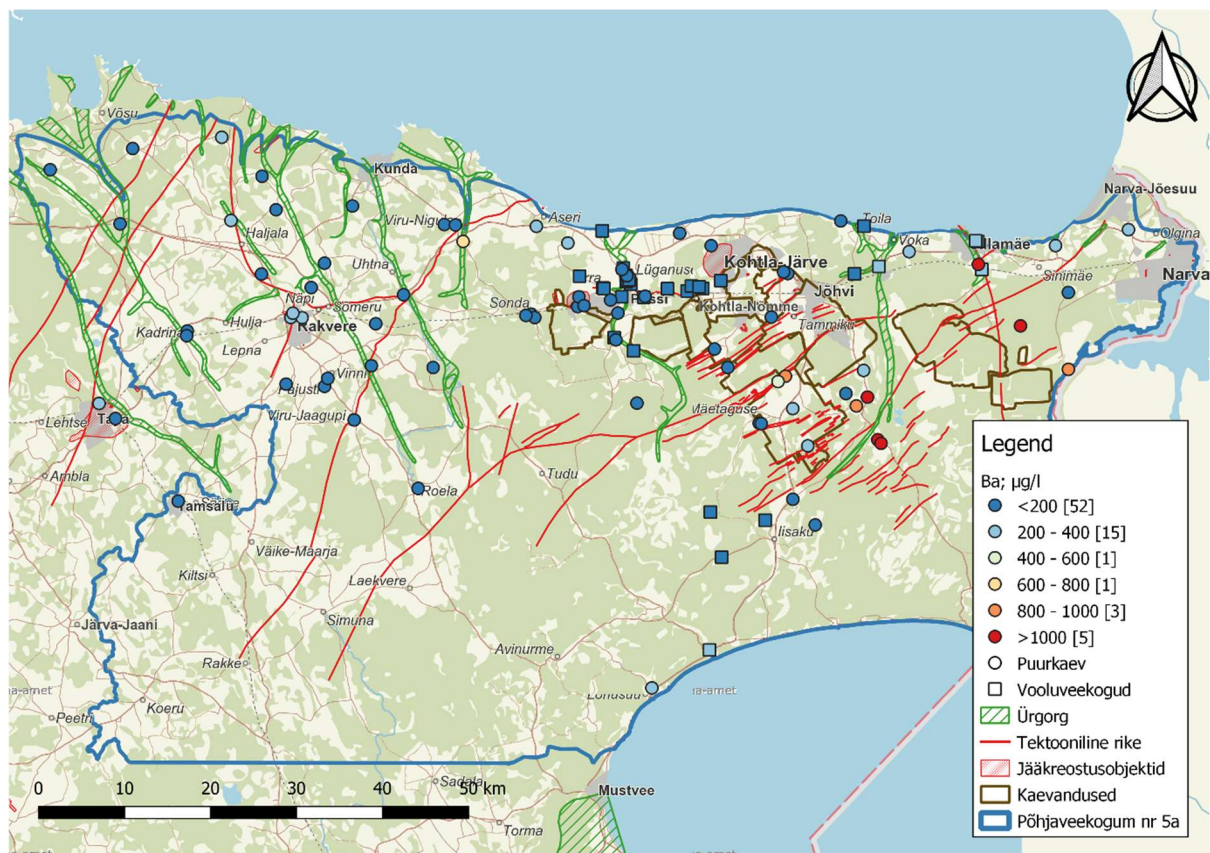
Looduslikust kõrgemaid SO_4^{2-} sisaldusi põhjaveekogumis nr 5a esineb ka Kiviõli poolkoksiladestu ümbruses ja Sonda alevikus (joonis 20). Kui poolkoksiladestu puhul võib eeldada hoidla otsesest mõju põhjaveele (kõrged Cl^- ja K^+ sisaldused vees), siis Sonda aleviku puhul võib kõrgete SO_4^{2-} sisalduse puhul kahtlustada Põhja-Kiviõli II põlevkivikarjääri. Kõigi nelja Sonda puurkaevu keemiline koostis on väga sarnane ja $\delta^{18}\text{O}$ väärtus $-14,1\text{‰}$ (isotoopanalüüs on tehtud vaid ühest puurkaevust) annab alust eeldada lõunapoolse glatsiaalse komponendiga põhjavee ja 500–1500 m põhjapool asuva Põhja-Kiviõli II põlevkivikarjääri vee segunemist Sonda piirkonna puurkaevudes.

4.2 Mikrokomponendid põhjaveekogumis nr 5a

4.2.1 Baarium põhjaveekogumis nr 5a

Uuringusse haaratud mikrokomponentidest on põhjaveekogumis nr 5a kõige laiemal levikuga Ba^{2+} . LIFE IP CleanEST projekti raames määratud 44 veeproovi baariumi sisaldused varieerusid vahemikus 9,8–2700 $\mu\text{g/l}$ (tabel 3 järg), jäädes valdavalt alla 400 $\mu\text{g/l}$. Toetudes ka varasemale andmestikule võib samuti kinnitada, et valdavalt ei küündi Ba^{2+} sisaldused üle 400 $\mu\text{g/l}$, kuid põhjaveekogumi idaosas levib põhjavesi, kus Ba^{2+} sisaldused on enamasti üle 1000 $\mu\text{g/l}$ (max 4400 $\mu\text{g/l}$; joonis 22; lisa 1). Kõrgema

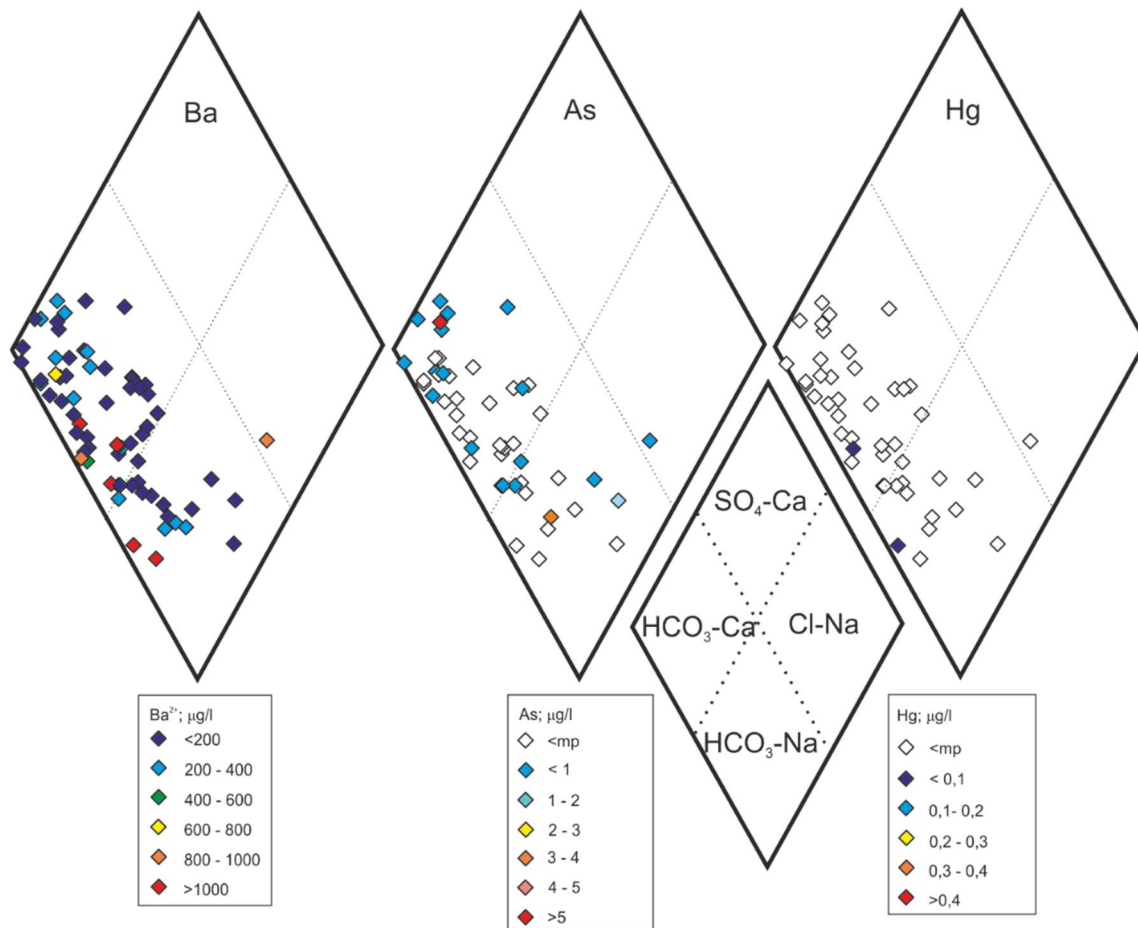
baariumi sisaldusega ala täpsem piiritlemine on keerukas kuna jääb väheasustatud ja kaevandatud alale, kus puurkaevude esindatus on hõre. Selget seost baariumi ja teiste määratud ionide vahel ei ilmnenud, ei kõrgema baariumi sisaldusega alal ega ka mujal põhjaveekogumis nr 5a. Baariumi kõrgemad sisaldused põhjaveekogumi idaosas võivad olla seotud tektooniliste lõhetäidete ja/või katioonvahetuse protsessidega. Baariumi päritolu võib saada täpsustuse järgnevatel LIFE IP CleanEST projekti tegevuse C.9 aruannete käigus, ennekõike põhjaveekogumi nr 7 aruandes, kus üheks uuringu teemaks on kogumi nr 7 võimalik mõju põhjaveekogumitele nr 5a ja 6. Nimelt on LIFE IP CleanEST projekti käigus kogutud andmestik näidanud, et kõrgeid baariumi sisaldusi ($>1500 \mu\text{g/l}$) esineb ka põhjaveekogumis nr 7.



Joonis 22. Baariumi levik põhjaveekogumis nr 5a

Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

Baariumi looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 5a arvutati $488 \mu\text{g/l}$. Arvestada tuleb, et tegelikult võivad looduslikud baariumi sisaldused olla kõrgemad kui arvutatud taustatase, eriti põhjaveekogumi idaosas. Selget seost baariumi ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ilmnenud (joonis 23).

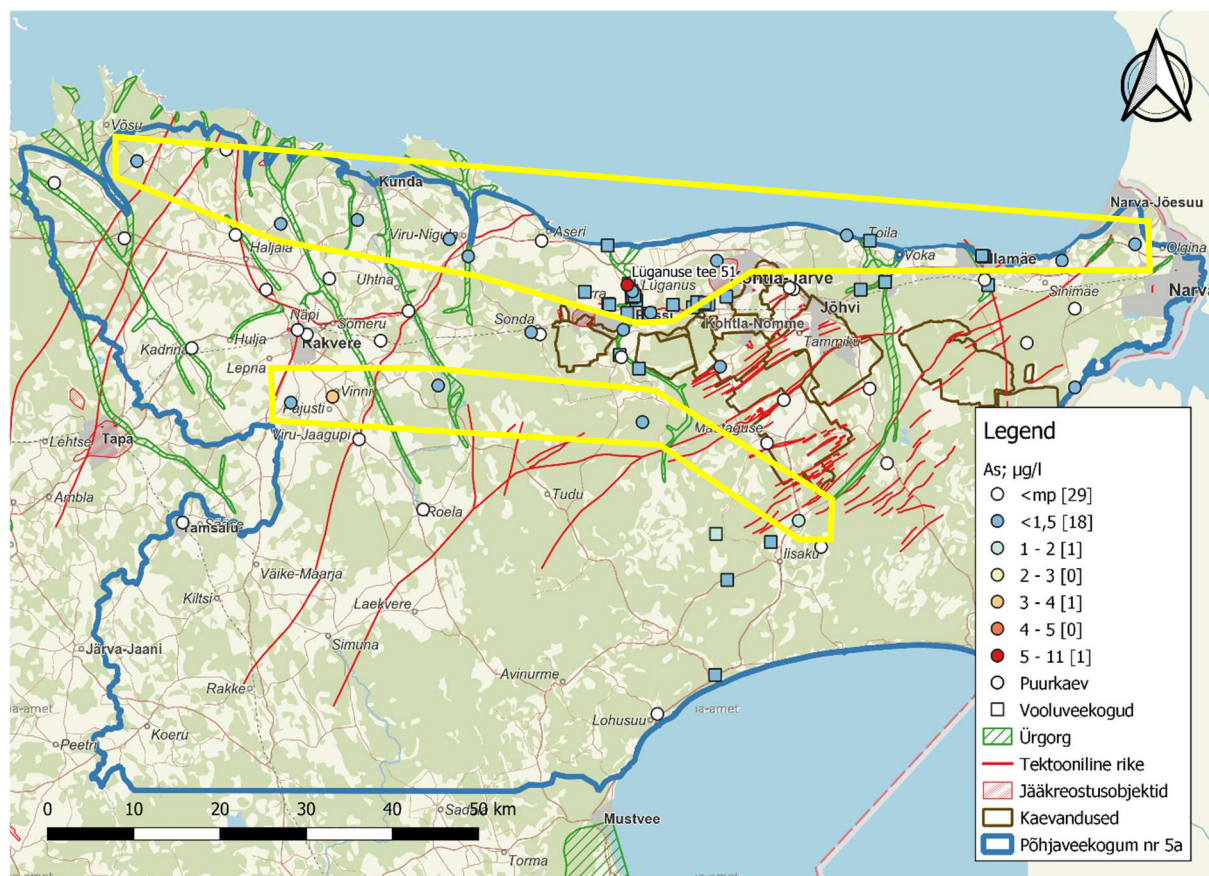


Joonis 23. Mikrokomponentide esinemine erinevates põhjaveekogumi nr 5a veetüüpides lähtudes Piperi diagrammist

4.2.2 Arseen põhjaveekogumis nr 5a

Arseeni sisaldused põhjaveekogumis nr 5a küündisid kuni 11 µg/l, kuid jäid enamasti alla määramispiiri (mp <0,05 µg/l; tabel 3 järg; lisa 1). Arseen oli enam esindatud avamusala lähistel, kus põhjaveekogum nr 5a jääb aktiivse veevahetuse tsooni või põlevkivitööstusest mõjutatud aladel (joonis 24). Üldisi keemilisi seoseid arseeni ja teiste määratud mikro- ja makrokomponentide vahel ei ilmnenud. Esile võib tuua Lügänu aleviku põhjaosas asuva puurkaevu (Lügänu tee 51), kus registreeriti antud uuringu kõrgeim arseeni sisaldus (11 µg/l). Lügänu alevik asub Purtse jõe kallastel, kuhu on juhitud keemiatööstuse väävlihiiba, mille eemaldamisel on kasutatud arseeni ühendeid. Seetõttu on arseeni esinemine Kohtla ja Putse jõe setetes küllaltki tavaline (Maves, 2008). Jõe lähemates, madalamates puurkaevudes (kuuluvad põhjaveekogumisse nr 7) esines arseeni märksa väiksemates kogustes, kuigi nii keemiline kui isotoopkoostis on puurkaevude vetes väga sarnane (tabel 4). Selge erinevus ilmnes aga redokstundlike elementide ($\text{Fe}_{\text{üld}}$, NO_3^- , NH_4^+) vahel. Lügänu tee 51 puurkaevu vees on hakanud toimuma nitraadi ja raua redutseerimine, mille käigus on läinud liikvele ka pinnases leiduv arseen

(joonis 5, redutseerivad tingimused). Ilmselt on ka madalamatel puurkaevudel kontakt arseeni sisaldava pinnasega, kuid püsivalt oksüdeerivad tingimused tagavad arseeni vähese liikuvuse. Võimalikuks tuleb pidada ka arseeni pärinemist graptoliitargilliidist, mitte Purtse jõe setetest.



Joonis 24. Arseni levik põhjaveekogumis nr 5a.

Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv. Kollane joon – arseni leviku piirkonnad.

Tabel 5. Lüganuse aleviku salv- ja puurkaevude keemiline- ja isotoopkoostis

Puurkaevu aadress	Põhjaveekogumi nr	O ₂		δ ¹⁸ O	δ ² H	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Mn	Fe _{üld}	As
		pH		‰						mg/l							µg/l
Lüganuse tee 14	6	4,3	7,2	-11,7	-83	12	1,8	76	4,9	210	5	12	50	0,1	1,1	<20	2,8
Lüganuse tee 44	6	6,2	7,1	-11,8	-84	4	9,1	100	21	370	13	20	25	0,03	<0,1	<20	0,26
Lüganuse tee 51	5a	0,3	7,1	-12,1	-86	5,8	12	95	26	390	18	32	0,39	0,92	260	3500	11

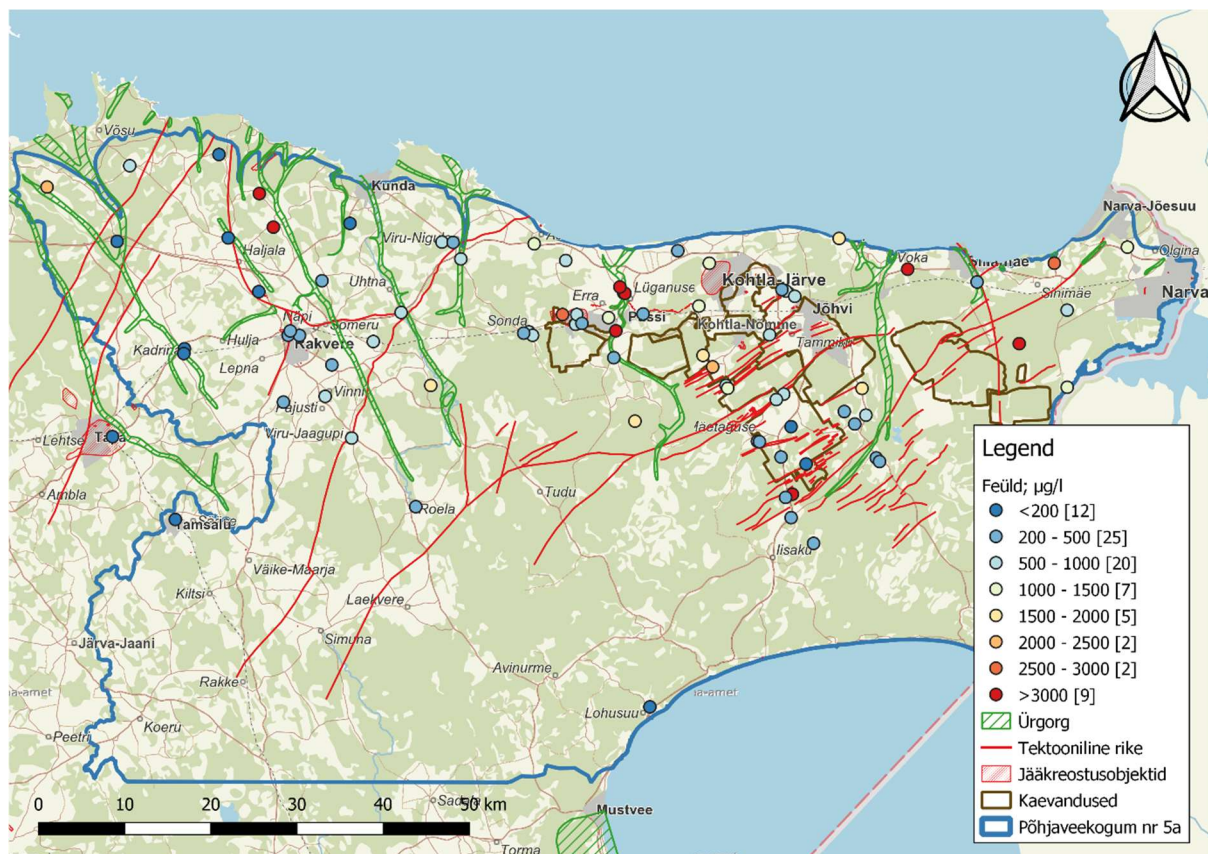
Märkused: Veeproovid on võetud 14.06.2021. Redokstundlikud elemendid põhjaveekogumi nr 5a puurkaevus on märgitud paksus kirjas

Uuringu tulemustes raua, mangaani ja arseeni sisalduste vahel selget statistilist seost ei ilmnunud, kuid elementide leviku kaartide võrdlemisel võib täheldada mõningast kattuvust. Raua ja mangaani kõrged sisaldused on iseloomulikud põhjaveekogumi nr 5a põhjaosale (O-Cm põhjaveekompleksi avamusala),

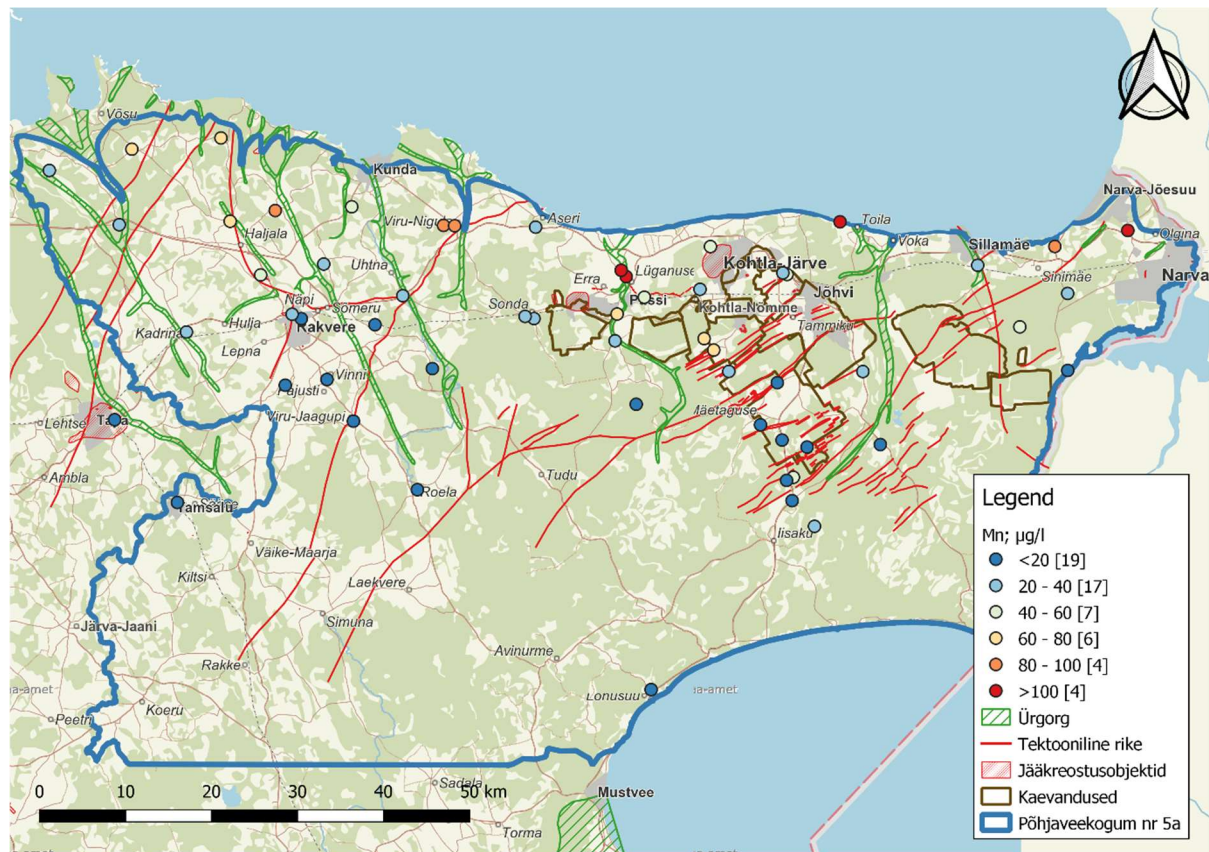
kus esineb ka kõrgemaid arseeni sisaldusi. See viitab nõrgalt või keskmiselt redutseerivatele tingimustele, kus sulfaadi redutseerumine pole veel alanud ning rauda ja mangaani siduva väävelvesiniku esindatus vees on marginaalne (joonised 25 ja 26). Sellistes tingimustes ei ole arseen niivõrd seotud raudhüdrosiidide või sulfiididega vaid savide, orgaanilise materjali ja karbonaatsete mineraalidega, kus arseeni sidusus absorptsioonipinnaga on nõrgem (joonis 5).

Arseeni esineb ka põhjaveekogumi nr 5a lõunapoolses osas (joonis 24), kus domineerivad tugevalt redutseerivad tingimused (sulfaadi redutseerumise tsoon). Sealne arseen võib olla välja tõrjutud absorptsioonipindadelt HCO_3^- poolt. Viimase sisaldused võivad põhjaveekogumi nr 5a lõunaosas kasvada üsna kõrgeks kuna katioonvahetuse protsessid soodustavad HCO_3^- sisalduse suurenemist põhjavees. Selget seost arseeni ja HCO_3^- sisalduste vahel ei pruugi kujuneda, sest arseeni sisalduse määrab ära nii absorptsioonipindade kui arseeni esindatus kivimis.

Arseeni looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 5a arvutati 2,6 $\mu\text{g/l}$. Selget seost arseeni ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ilmnenud (joonis 23).



Joonis 25. Rauda levik põhjaveekogumis nr 5a
Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

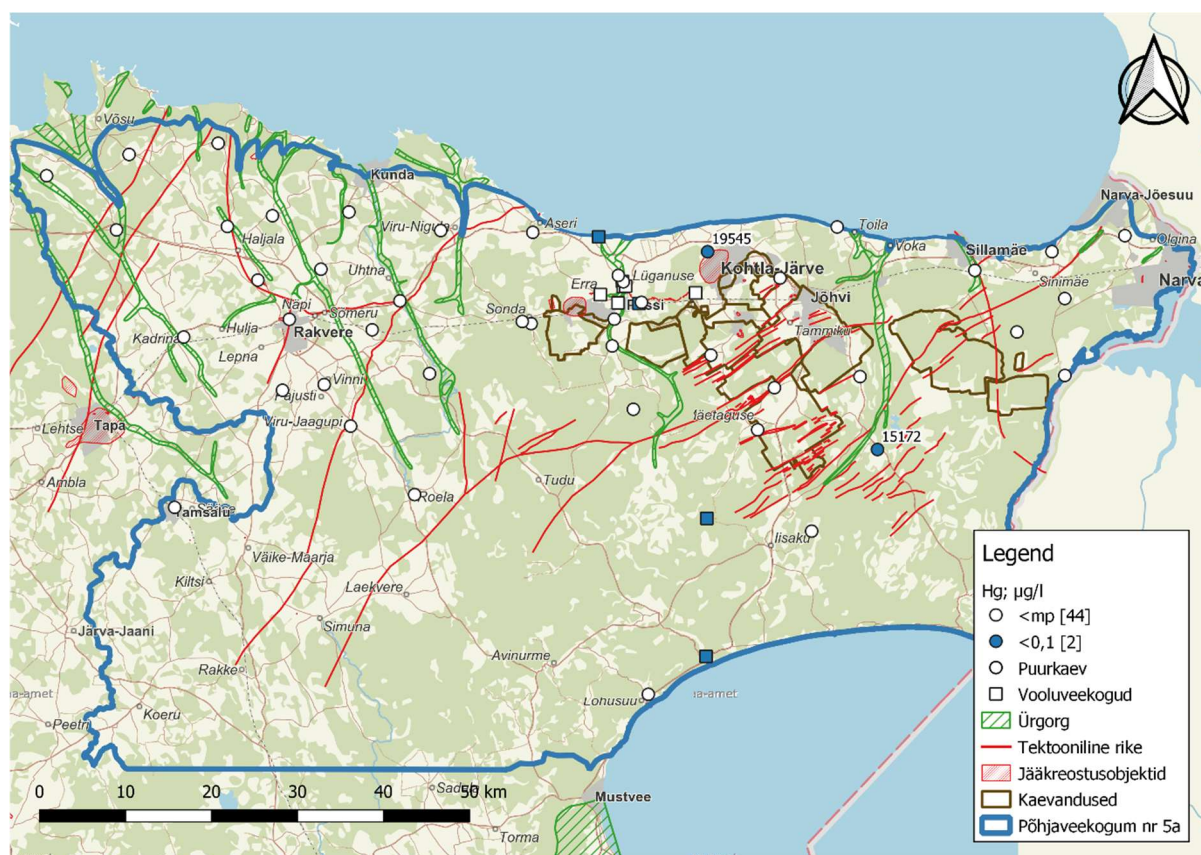


Joonis 26. Mangaani levik põhjaveekogumis nr 5a
Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

4.2.3 Elavhõbe põhjaveekogumis nr 5a

Uuringu käigus võetud 44 veeproovist leiti elavhõbedat vaid kahest (puurkaevud nr 19545 ja 15172) ning mõlemad sisaldused jäid alla joogivee piirsalduse – $1 \mu\text{g/l}$ (tabel 3 järg; joonis 27). Kuna puurkaev nr 19545 asub Kohtla-Järve poolkoksiladestu lähistel, võib oletada elavhõbeda tehnogeenset päritolu. Mingit looduslikku või tehnogeenset objekti, kus võiks eeldada elavhõbeda sissekannet, puurkaevu nr 15172 lähikonnas ei paikne. Puurkaevu nr 15172 vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtus $-13,8 \text{ ‰}$ on positiivsem kui piirkonnale iseloomulik ning võib vaid kahtlustada puurkaevu manteltoru lekkimist ning (metüül)elavhõbeda sissekannet ümbritsevalt põllumajandusmaalt.

Elavhõbeda looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 5a arvutati $0,1 \mu\text{g/l}$. Seost elavhõbeda ja põhjavee keemilise tüübi vahel leida ei ole võimalik, kuna elavhõbeda sisaldused jäid peaaegu kõik alla labori määramispiiri (joonis 23).

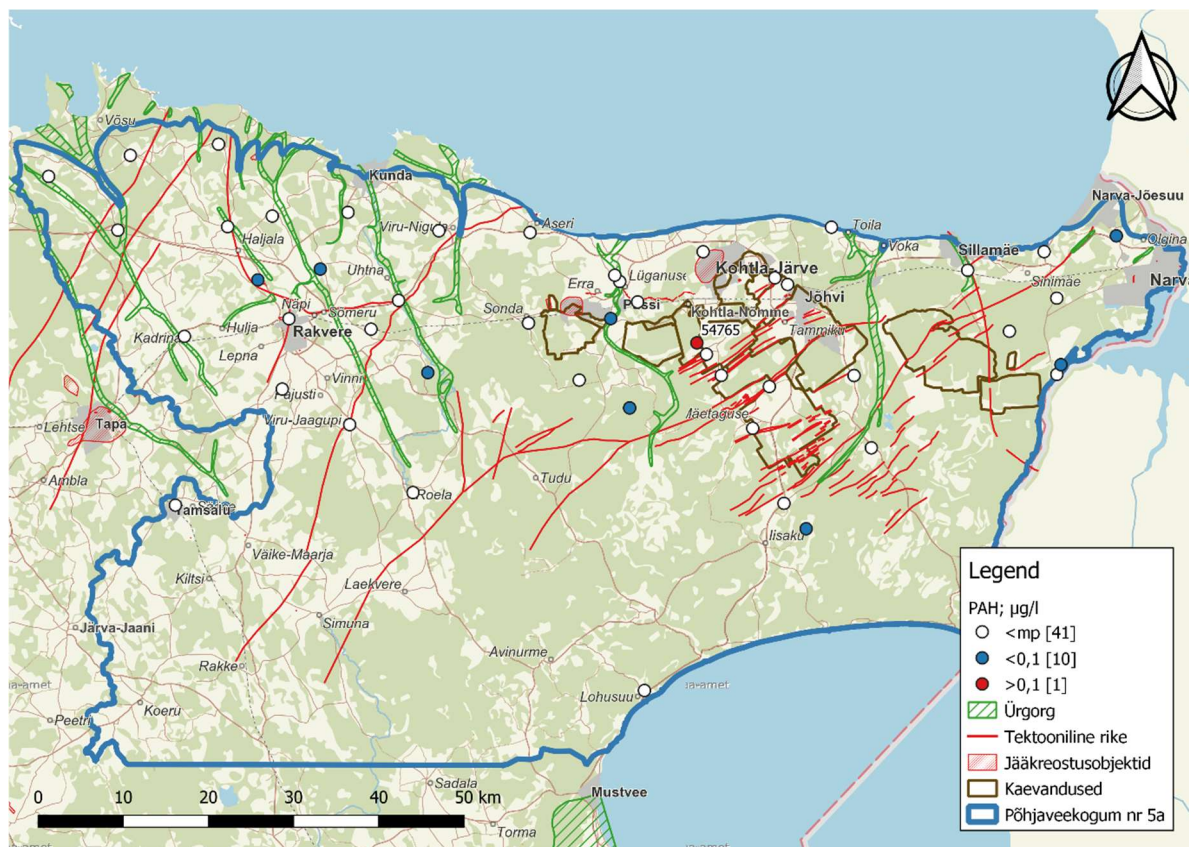


Joonis 27. Elavhõbeda levik põhjaveekogumis nr 5a

Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv

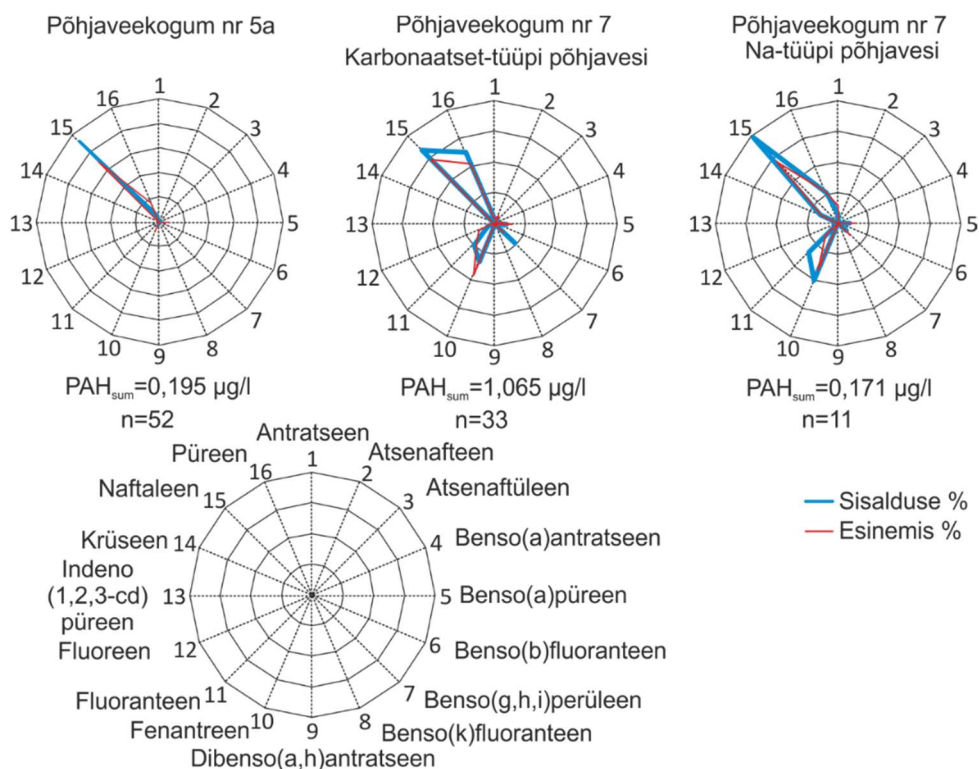
4.3 Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) põhjaveekogumis nr 5a

PAH-e leiti põhjaveekogumis nr 5a väga väikestes kogustes (PAH-ide summa jäi valdavalt alla 0,1 µg/l) üle kogu kogumi (joonis 28; lisa 1). PAH-i ühenditest domineerisid naftaleen ja püreen (tabel 3 järg), mis on üsna levinud ka lasuvas põhjaveekogumis nr 7 (Raidla ja Truu, 2021), kuid põhjaveekogumis nr 5a puudusid pea täielikult teised PAH-i ühendid (joonis 29). Kõige kõrgem naftaleeni sisaldus (0,12 µg/l) leiti puurkaevust nr 54765, mis asub kaevandatud ala vahetus naabruses. Erinevalt teistest kaevandatud ala juurde jäävatest O-Cm puurkaevudest on puurkaevu nr 54765 vees SO_4^{2-} sisaldus <10 mg/l (joonis 20). Pöördseos SO_4^{2-} esinemise ja PAH-i puudumise vahel ilmnes ka põhjaveekogumis nr 7 (Raidla ja Truu, 2021). Spekulaatiivselt võib oletada, et sulfaadirikkad veed ei soosi PAH-ide esinemist. PAH-ide sisaldust põhjavees käsitletakse lähemalt järgnevas LIFE IP CleanEST projekti aruandluses põhjaveekogumi nr 7 kohta.



Joonis 28. PAH-ide levik põhjaveekogumis nr 5a

Kandilistes sulgudes on vastavasse väärtusvahemikku langevate veeproovide arv



Joonis 29. PAH-ide jaotus tähtdiagrammil ja protsentuaalne jaotus põhjaveekogumites nr 5a ja 7

n – valimi moodustamisel kasutatud proovide arv. Sisalduse % – PAH-i osakaal kogu valimi PAH-ide kogukaalust. Esinemis % – PAH-i esinemise osakaal valimis. Üks tähtdiagrammi ühik vastab 10%. PAH_{sum} – kokku on liidetud vastava põhjaveekogumi kogu valimi kõikide proovide PAH-i ühendid

4.4 Seirekaev nr 4019

4.4.1 Seirekaevu nr 4019 geofüüsikalised uuringud

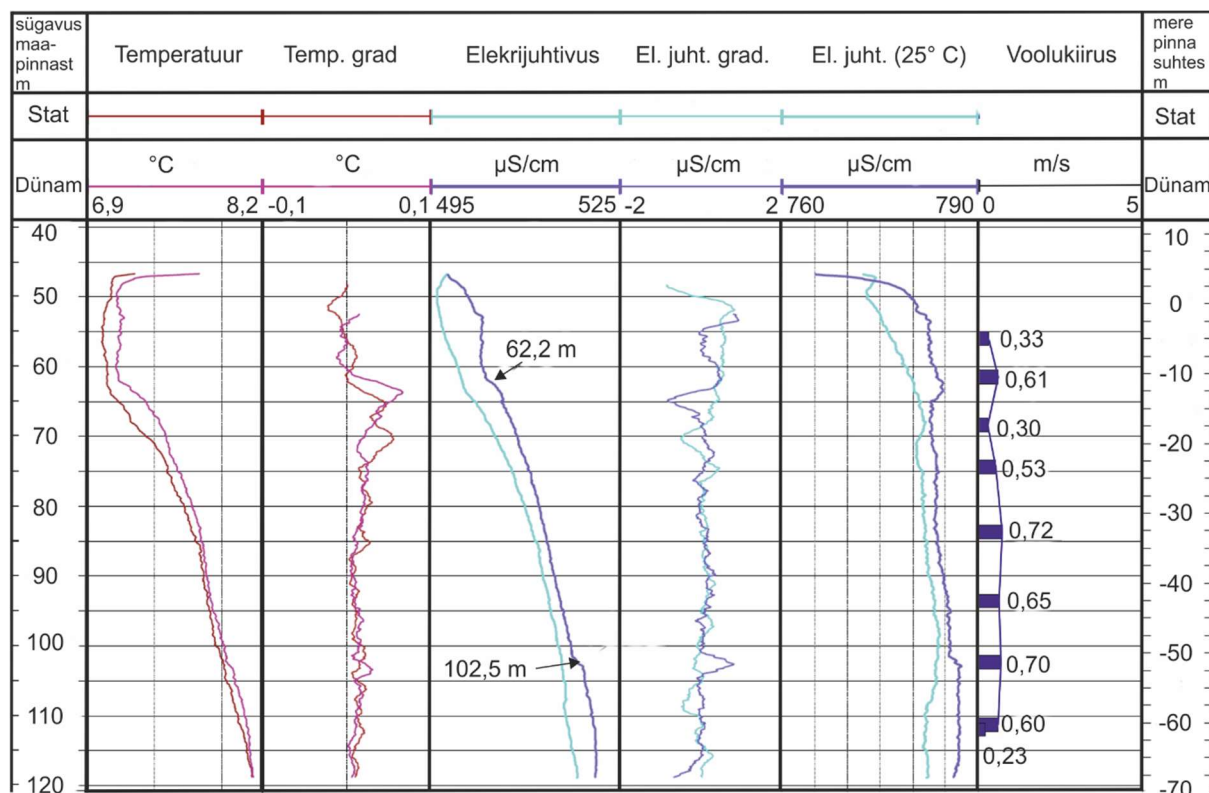
Geofüüsikalised mõõtmised seirekaevus nr 4019 viidi läbi 2019. aastal (10. veebruar ja 19. märts) ning tulemused on esitatud lisades 2, 3 ja 4. Kaevu puurimisaegne sügavus oli 125,4 meetrit, mis on käesoleva uuringu ajaks vähenenud 5 m võrra. Geofüüsikaliste sondidega mõõtes saadi kaevu uueks sügavuseks 121,0 m manteltoru otsast ehk 120,4 m maapinnast.

Seirekaevu nr 4019 täpsustatud geoloogiline läbilõige, mille rekonstrueerimisel on lähtutud kaevus mõõdetud kivimite gammakiirguse ja tiheduse tasemest on esitatud lisas 2. Geoloogilise läbilõiketulba koostamisel toetuti ka seirekaevu nr 4019 puurimisaegsetele andmetele (EELIS, 2022), lähedusse 1966. a rajatud struktuurpuuraugu 1S andmetele (Filatova ja Domanova, 1966) ja Maa-ameti puursüdame andmebaasile (Maa-amet, 2020). Manteltorude ühenduskohtade sügavused ja üleminek kaevu avatud osale (filtri sügavus) on samuti esitatud lisas 2. Seirekaevu nr 4019 konstruktsioon on koostatud tuginedes EELIS-es esitatud andmetele ning täiendatud vastavalt kavernomeetria sondi ning akustilise ja optilise kaamera mõõtmistele.

Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati manteltorude sisemised diameetrid, torude ühenduskohad ja kaks anomaalset, keskmisest eristuvat, väiksema diameetriga kohta sügavusel 47,2 m ja vahemikus 86,2–86,7 m (lisa 2). Manteltoru sisemise keskmise diameetriga 99,85 mm (minimaalne 96,21 mm ja maksimaalne 100,88 mm) ulatub 0,58 m üle maapinna ning kuni 111,5 m sügavusele. Seirekaevu nr 4019 filtriga (perforeeritud metalltoru) osa asub sügavusvahemikus 111,5–121,0 m ja selle sisemine diameeter on keskmiselt 80,98 mm (minimaalne 78,85 mm ja maksimaalne 81,58 mm).

Lisas 3 on esitatud seirekaevus nr 4019 tehtud voolukiiruse mõõtmised enne (nn staatiline veesammas) ja pärast pumpamist (nn dünaamiline veesammas) koos mõõdetud põhjavee temperatuuri ja elektrijuhtivusega. Seirekaevu nr 4019 staatilises veesambas oli põhjavee temperatuur vahemikus 7,0–8,1 °C ja elektrijuhtivus 25 °C juures 771,3–784,6 µS/cm. Veesamba, v.a ülemised 4 m, suurim temperatuuri gradient oli sügavusvahemikus 63–74 m (joonis 30), mis on ilmselt seotud kaevandusest tuleneva mõjuga. Nimetatud vahemikust sügavamal toimub stabiilne temperatuuri tõus kuni 8,1 °C. Elektrijuhtivus staatilises veesambas kasvas ühtlaselt sügavuse suurenedes. Kuigi seirekaevus nr 4019 tuvastati põhjavee temperatuuri ja elektrijuhtivuse muutlikkus, puudus seisvale (staatilisele) veesambale omane selgepiiriline stratifikatsioon. Pärast pumpamist (n-ö dünaamiline veesammas) suurenes elektrijuhtivus ebaühtlaselt. Elektrijuhtivuse (normeerituna 25 °C) alusel eristusid selgelt

sügavus 52,5 m (pumba asukoht) ning sügavusvahemikud 62,2–65 m ja 102,5–104 m, kus võiks toimuda vee liikumine puurkaevu (joonis 30).



Joonis 30. Seirekaevu nr 4019 põhjavee elektrijuhtivuse, temperatuuri ja voolukiiruse muutlikkus nii staatilises (Stat) kui dünaamilises (Dünam) režiimis

Seirekaevus nr 4019 läbi viidud voolukiiruse mõõtmised ei tuvastanud staatilises veesambas vee liikumist. Dünaamilises režiimis (seirekaevust vett välja pumbates) tehtud voolukiiruse mõõtmised andsid keskmiseks voolukiiruseks manteltorus 0,55 m/s. Olulised voolukiiruse muutused registreeriti sügavusvahemikes 56 kuni 61,5 m (voolukiirused vastavalt 0,33 m/s ja 0,61 m/s) ja 68,4–74,4 m (voolukiirused vastavalt 0,3 m/s ja 0,53 m/s; joonis 30). Voolukiiruse varieerumise põhjuseks on ilmselt nii vertikaal- kui horisontaalsuunalise vee liikumise olemasolu neis vahemikes. Horisontaalsuunalise liikumise põhjuseks saavad olla lekked kaevu manteltorus. Sügavusvahemikus 83,7–111,3 m registreeriti märksa ühtlasemad voolukiirused (0,65–0,72 m/s), mis viitab vaid vee vertikaalsuunalisele liikumisele. Kõige madalam voolukiirus (0,23 m/s) registreeriti puurkaevu avatud osa ülemises osas (sügavusel 112,2 m).

Visuaalselt nähtavaid kahjustusi (auke) seirekaevu nr 4019 manteltorus optilise kaamera ei tuvastatud. Siiski viitavad akustilised uuringud seirekaevu ebarahuldavale tehnilisele seisukorrale. Manteltoru sisepind on akustilise kaamera mõõtmiste põhjal kohati väga korrodeerunud (sügavusvahemikes 48,8–50,7 m; 57,0–57,1 m; 59,2–60,5 m; 102,2–110,7; lisa 4) ning metalltoru seina

paksus on vähenenud kuni 50 %. Seismoakustilise sondeerimisega tuvastati manteltorutagune tühimik sügavusvahemikus 48,8–50,5 m, kus tsement on ilmselt tugevasti toru ümber, aga puudub kontakt ümbritseva kivimiga. Arvutatud peegeldunud signaali amplituudi ja laine leviku amplituudi mustri graafiku põhjal võib järeldada, et seirekaevu nr 4019 manteltorutagune tsementatsioon pole veesamba ulatuses terviklik, kuna peegeldunud signaali amplituudi väärtused on suured. Väiksemad signaali amplituudid vastavad manteltorude ühenduskohtadele (lisa 4). Kivimi tiheduse mõõtmised näitasid puudulikku tsementatsooni või kaevu manteltoru ümbritsevates kivimites suuremaid tühimikke sügavusvahemikes 16,5–18,5 m, 21–24 m, 31 m ja 41,5 m (lisa 2). Viimati nimetatud vahemikud jäid kõrgemale seirekaevu praegusest survetasemest. Erinevate geofüüsikaliste meetoditega tuvastatud anomaaliate esinemised on koondatud tabelisse 5.

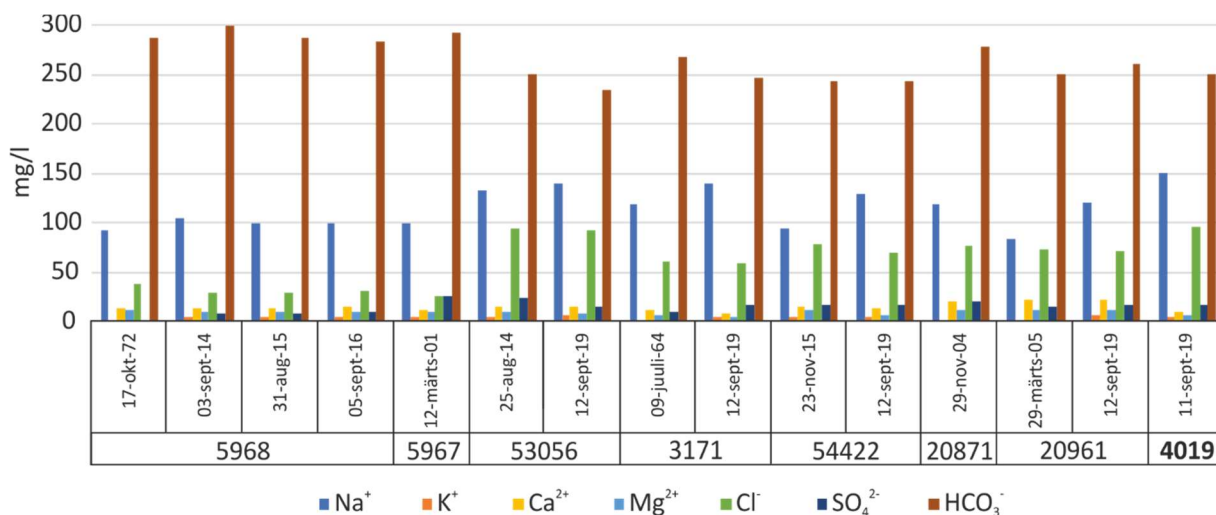
Tabel 6. Geofüüsikaliste mõõtmiste käigus tuvastatud anomaaliate sügavusvahemikud (m)

Akustiline kaamera	Seismo-akustika	Tihedus	Voolukiirus	Temperatuur (Stat)	Elektrijuhtivus 25°C (Stat)	Elektrijuhtivus 25°C (Dünam)
		16,5–18,5				
		21,0–24,0				
		31,0				
		41,5				
48,8–50,7	48,8–50,5					
57,0–57,1	51,5–111,5					
59,2–60,5			56,0–61,5			
				63,0–74,0		62,2–65,0
			68,4–74,4		69,0–74,5	
102,2–110,7				100,0–105,0	99,0–108,5	102,5–104

Seirekaevus nr 4019 tehtud geofüüsikalised uuringud (tabel 5) näitasid mitmeid anomaaliaid sügavusintervallides 48,8–50,7 m ja 56–61,5 m (Estonia kaevanduse kohal, Kukruse lademes), 62–74,5 m (kaevanduse tasemel ja all, Kukruse ja Uhaku lademed) ja 99–110,7 m (Alam-Ordoviitsiumi veepide, O-Cm veekompleks). Nimetatud vahemikes tuvastati vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse muutuseid. Samuti viitavad voolukiiruse mõõtmised põhjavee sissevoolule kaevu alumises osas ja väljavoolule kaevu ülemises osas. Kõrvalekallete põhjuseks võivad olla manteltoru liitekohtade lekked sügavustel 50,5 m, 61,6 m, 68,55 m ja 102,1 m (lisa 2). Liitekoht sügavusel 102,1 m jääb O-Cm veekompleksi ning ei oma seetõttu olulist mõju seirekaevu tehnilisele seisukorrale. Kuna vee liikumist staatilises veesambas ei täheldatud, siis lekete ulatus ei ole suur. Samas on see liikumine piisav, et rikkuda tüüpilise stratifikatsiooni kujunemist seisvas veesambas. Akustilise kaamera mõõtmised näitavad mitmeid manteltoru korrodeerunud kohti (arvutuste põhjal metallikuluga kuni 50%). Seismoakustilised mõõtmised viitavad ulatuslikule torutaguse tsementatsooni puudulikusele. Mõõtmistulemustele toetudes võib järeldada, et seirekaev nr 4019 ei ole tehniliselt korras.

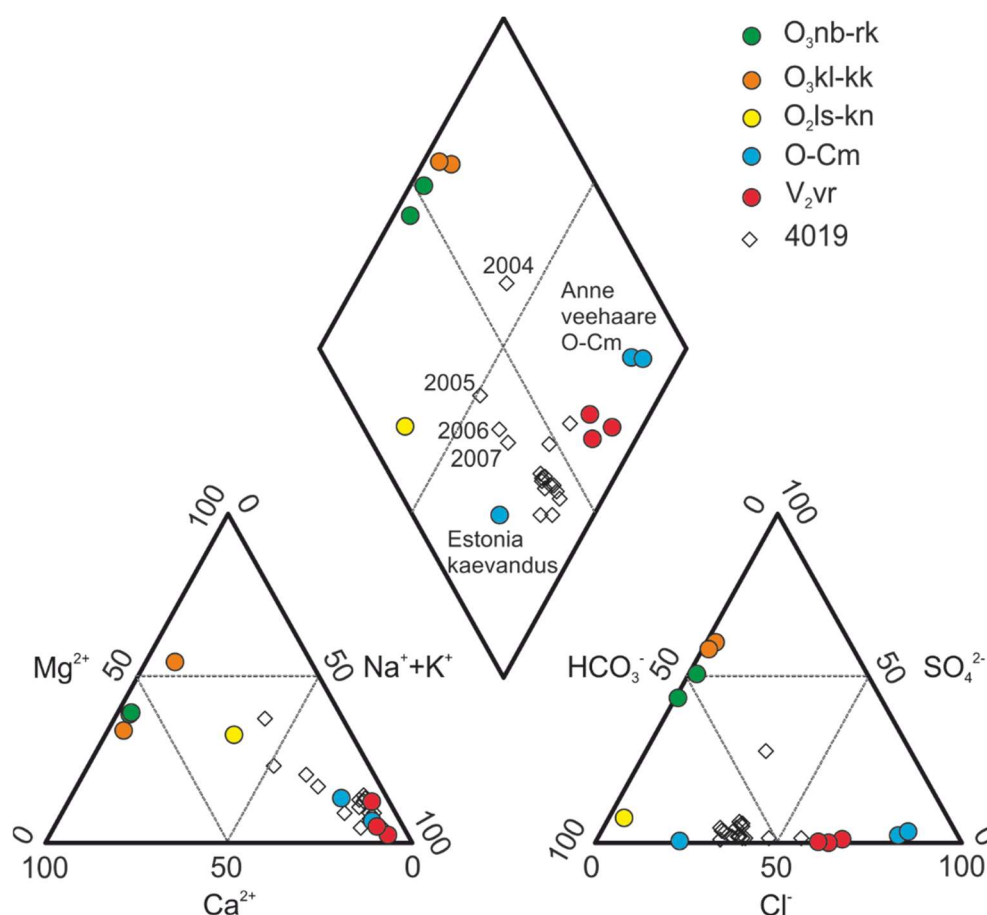
4.4.2 Seirekaevu nr 4019 hüdrogeokeemia

Käesoleva uuringu raames võetud veeproovide keemiliste analüüside tulemused on esitatud tabelis 3. Vee keemiline koostis on seirekaevus nr 4019 sarnane lähikonna O-Cm puurkaevude vee koostisele (joonis 31) ning puudub keemiline sarnasus Ordoviitsiumi (Lasnamäe-Kunda, Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere) veekihtidega (joonised 11 ja 32). Seega võib järeldada, et seirekaevu nr 4019 ei toimu ega ole toimunud läbi manteltoru lekkekohtade võõrvee (Ordoviitsiumi veekihtide) sissevoolu. Nii seirekaevu nr 4019 kui ka teiste ümbruskonna O-Cm puurkaevude vee Cl^- sisaldused on märksa kõrgemad kui mujal põhjaveekogumi nr 5a territooriumile jäävates O-Cm puurkaevudes (joonis 18), kuid hapniku isotoopkoostis vastab üldisele regionaalsele jaotusele (joonis 16). Kõrgema Cl^- sisalduse võimalikke põhjuseid seirekaevu nr 4019 lähiümbruses on käsitletud peatükis 4.1.



Joonis 31. Seirekaevu nr 4019 lähiümbruse (raadius 6 km) Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksi avavate puurkaevude vee Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- ja SO_4^{2-} sisaldused

Seirekaevu nr 4019 vee mineraalsuse suurenemine alates 2008. aastast ei ole üheselt interpreteeritav. Suurenenud on eelkõige HCO_3^- , Na^+ ja Cl^- sisaldused (joonis 11). Viimased kaks jäävad siiski väiksemaks joogivee piirsisaldusest, vastavalt 200 ja 250 mg/l (Sotsiaalministri 24.09.2019 määrus 61). Kõik kolm iooni on üldiselt iseloomulikud O-Cm põhjaveele (Marandi jt, 2019) ja kahe viimase sisaldused suurenevad lõuna suunas, eelkõige O-Cm Tartu põhjaveekogumis Ida-Eesti vesikonnas. Siiski on tegemist vaid seirekaevule nr 4019 omase trendiga ning 2019. aastal võetud veeproovi keemiline koostis on sarnane teistele ümbruskonna O-Cm kaevude keemilisele koostisele (joonis 31). Võimalik, et aastatel 2004–2008 ei ole seirekaevu enne proovi võtmist korralikult läbi pumbatud ning proovid pärinevad veesamba ülemisest osast, kus vesi oli märksa väiksema mineraalsusega.

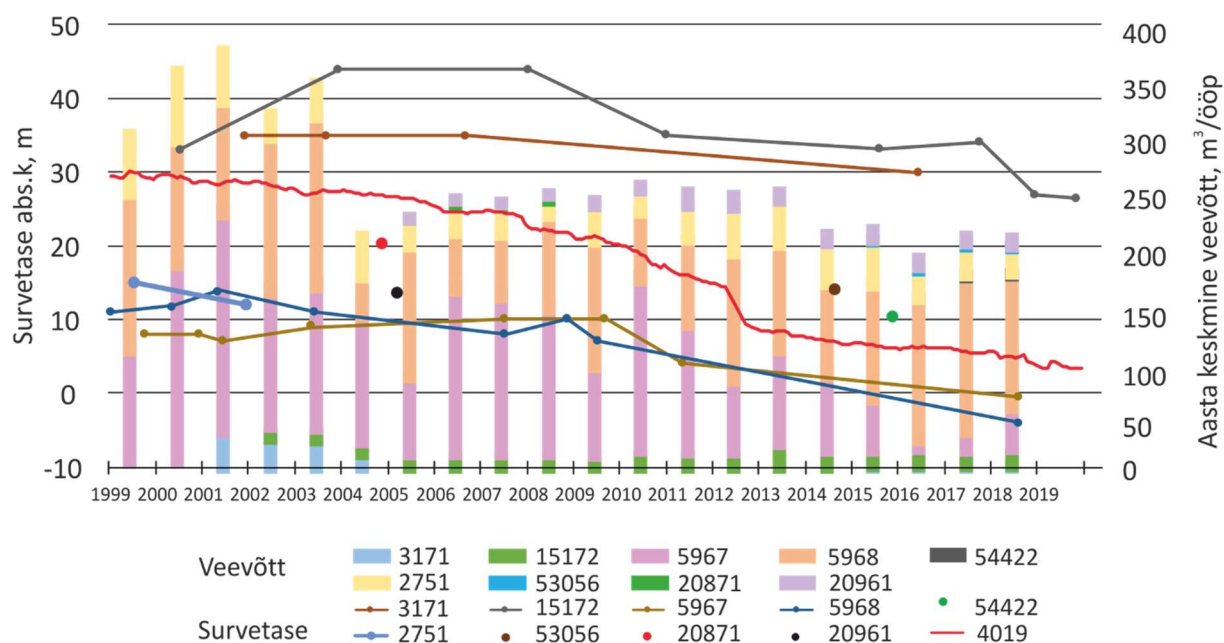


Joonis 32. Piper diagramm seirekaevu nr 4019 vee keemilise koostise muutlikkusest aastatel 2004–2019 võrreldes teiste veekihtide ja Estonia kaevanduse ning Anne veehaarde vee keemilise koostisega

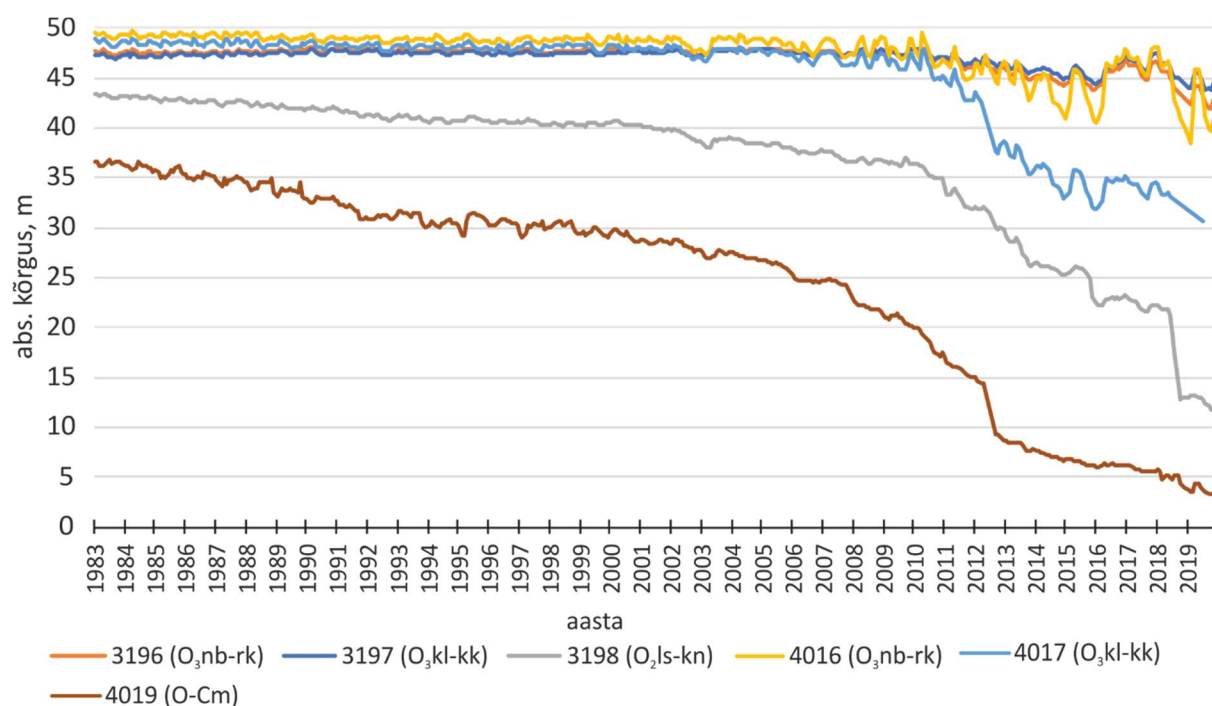
4.4.3 Seirekaevu nr 4019 hüdrodünaamika

O-Cm põhjaveekompleksi survetase on seirekaevu nr 4019 piirkonnas varieeruv, olles mõjutatud inimtegevusest, mis on Mäetaguse aleviku ja Estonia kaevanduse piirkonnas tekitanud O-Cm veekompleksi lokaalsed survetaseme alanduslehtrid. Kuni 2012. aastani on põhjavee survetase seirekaevus nr 4019 jälgitud suurest veevõtust mõjutatud puurkaevude survetaseme alanduste kujunemist (2751, 5967 ja 5968), kuid jäänud kõrgemaks ümbruskonna tarbekaevude survetasemetest (joonis 33). Vaid puurkaevudes nr 3171 ja 15172, mis paiknevad seirekaevust nr 4019 kaugemal (joonis 12), on põhjavee survetase kõrgem. Aastal 2012 toimus Estonia kaevanduse lõunapoolse laienemise käigus strekkide rajamine seirekaevu nr 4019 vahetusse lähedusse, millega kaasnes põhjavee survetasemete langus nii seirekaevus nr 4019 kui ka Keila-Kukruse seirekaevus nr 4017 ja Nabala-Rakvere seirekaevus nr 4016 (joonis 34). Aastatel 2015 ja 2016 lähikonda rajatud O-Cm puurkaevude (vastavalt nr 53056 ja 54422) survetasemed olid aga kõrgemad kui seirekaevus nr 4019 (joonised 33 ja 35b). Seirekaevu nr 4019 põhjavee survetaseme järsu alanemise põhjuseks 2012. a on

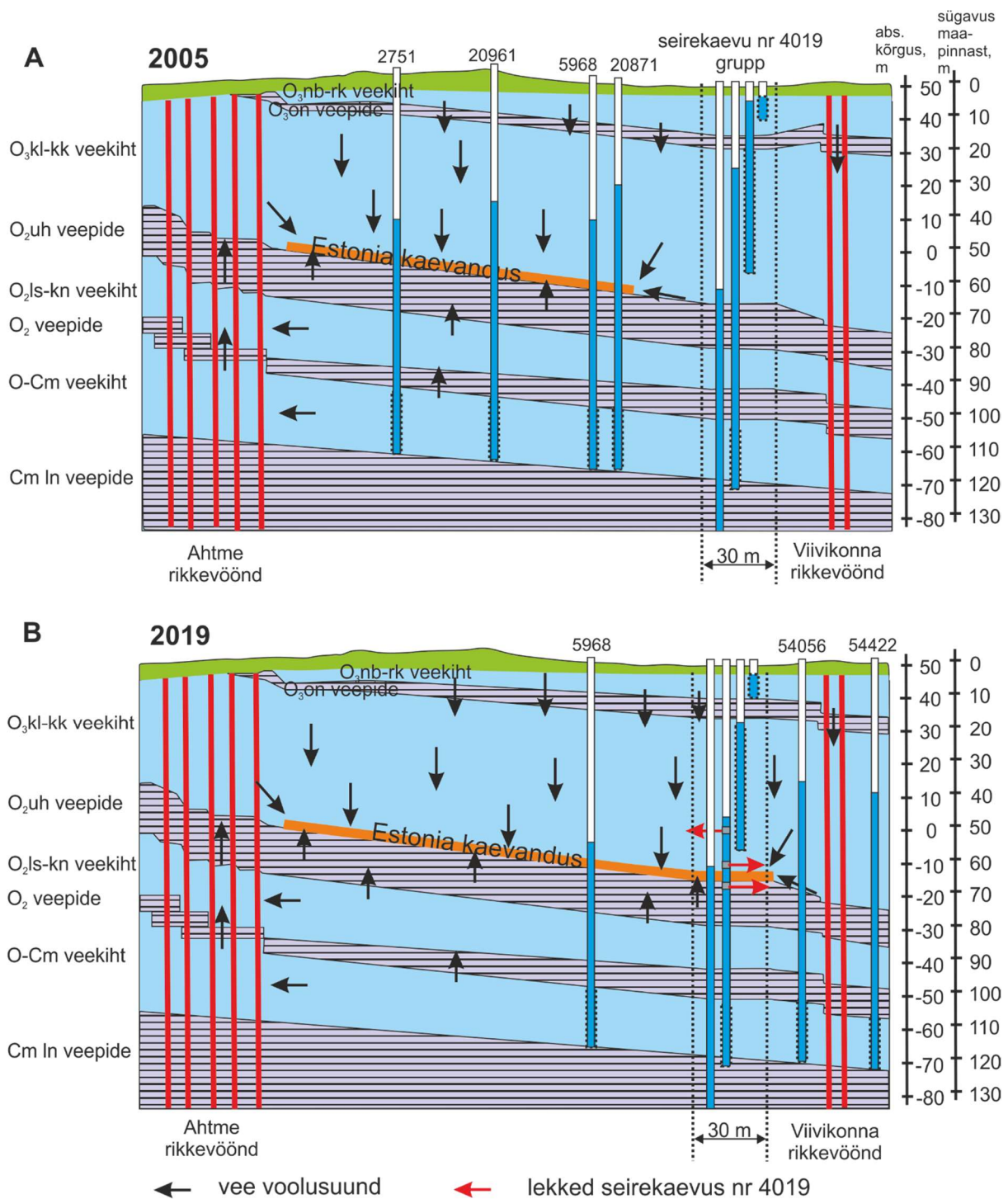
ilmselt leke kuivendatavasse Keila-Kukruse veekihti ja/või Uhaku veepidemesse (joonis 35). Vigastuste põhjustajaks võib olla kaevule liiga lähedal läbi viidud lõhketööd (streki kaugus puurkaevust on umbes 10 m), mis on deformeerinud juba niigi avariilises seisukorras puurkaevu manteloru.



Joonis 33. Põhjavee surveasemed ja veevõtu andmed seirekaevu nr 4019 lähipiirkonna puurkaevudes



Joonis 34. Sõrumäe küla seirekaevude gruppidesse kuuluvate puurkaevude surveasemed



Joonis 35. Hüdrogeoloogilise olukorra kontseptuaalne mudel seirekaevu nr 4019 lähipiirkonnas (A) olukord, enne Estonia kaevanduse laienemist seirekaevuni. (B) olukord, pärast streki rajamist 2012. aastal

Seirekaevust nr 4019 1 km edelasse asub seni kaevandustegevusest eemal paiknenud seirekaevude grupp, kus on esindatud ka Lasnamäe-Kunda veekihti avav seirekaev nr 3198, mille põhjavee survetase on alanenud samas rütmis seirekaevu nr 4019 survetasemega kuni 2012. aastani (joonis 34). See viitab nende põhjaveekihtide hüdrodünaamilisele seotusele. Kuigi kaevanduse veeärastusse sattuv põhjavesi pärineb Keila-Kukruse veekihist saab see täiendavat toidet pinnaseveest ja sademetest, mis aitab säilitada veekihi survetaset. Seevastu Lasnamäe-Kunda veekiht on ülemisest aktiivsest

veevahetustsoonist hästi isoleeritud. Seetõttu on Lasnamäe-Kunda veekihi survetase, kuhu ulatub ka kaevanduste dreniv mõju, märksa tundlikum veeärastuse suhtes kui Keila-Kukruse põhjaveekihi. Lasnamäe-Kunda ja O-Cm seirekaevude survetasemete sarnane käitumine kuni aastani 2012 annab alust arvata, et see dreniv mõju ulatub ka O-Cm veekompleksi. O-Cm survetasemele avaldab mõju seega veevõtt O-Cm veekompleksist ja kaevandustegevusega Ordoviitsiumi põhjaveekihtide kuivendamine, mis vähendab O-Cm veekompleksi toitumist. Samas, enam kui 8 m survetaseme langusele 2018. aastal seirekaevus nr 3198 olulist survetaseme langust seirekaevus nr 4019 ei järgnenud. Järsu survetaseme languse täpne põhjus seirekaevus nr 3198 pole teada, kuid see võib taas olla seotud Estonia kaevanduse laienemisega.

5. Soovitused

- ◆ Arvata seirekaev nr 4019 riiklikust põhjaveekogumite seirest välja, kuna kaev ei ole tehniliselt korras. Geofüüsikaliste mõõtmistega tuvastati manteltorus lekke, väljavool puurkaevust, manteltoru osaline korrodeerumine ja torutaguse tsementatsiooni puudulikkus.
- ◆ Lammutada seirekaev nr 4019 kuna kaevust toimub põhjavee väljavool. Kukruse lademe veega täitumisel (kaevandustegevuse lõppemisel) võib toimuda Keila-Kukruse veekihi põhjavee tungimine O-Cm veekompleksi. Erinevate veekihtide vee segunemist peab vältima. Kuna O-Cm veekompleks on oluline kohaliku veevarustuse allikaks, siis igasugune risk tarbeveearule peab olema minimeeritud.
- ◆ Võimalikud seirekaevude asendused:
 - Alternatiiv I – Rajada samasse seirekaevude gruppi lammutatava seirekaevu nr 4019 asemele uus O-Cm veekompleksi avav puurkaev.
 - Alternatiiv II – Rajada uus O-Cm kaev seirekaevu nr 3198 juurde. Seal oleks olemas lisaks O-Cm kaevule kõik kolm lasuvat Ordoviitsiumi veekihtide kaevu. Eelnevalt tuleks veenduda, et kõik Ordoviitsiumi kaevud on terved ja sobivad seireks.
 - Alternatiiv III – Piirkondliku veerežiimi adekvaatsemaks jälgimiseks soovitame rajada uued seiregrupid väljaspoole kaevandustegevuse piirkonda, nii põhja kui lõuna poole Viivikonna rikkevööndit. Seiregruppi kuulusid Nabala-Rakvere, Keila-Kukruse, Lasnamäe-Kunda, O-Cm ja Cm-V Voronka veekihtide kaevud.
- ◆ Soovitame puurkaevudele kehtestada lõhketööde keelutsoon vältimaks puurkaevude kahjustamist lõhkamistöde käigus. Keelutsooni võimaliku ulatuse määratlemisel küsida arvamust lõhketööde eksperdilt.
- ◆ Kuna seirekaevus nr 4019 on täheldatud Na^+ ja Cl^- sisalduse tõusu, siis tuleks jälgida, kas nimetatud näitajate sisaldused Sõrumäe piirkonnas jätkuvalt suurenevad või on stabiliseerunud. Na^+ ja Cl^- sisalduste tõusu jätkumisel soovitame viia läbi detailsem uuring seirekaevu nr 4019 piirkonnas kõrgete kloriidi sisalduste põhjuste selgitamiseks, kuhu peaks kaasama lisaks keemilistele analüüsidele ka isotoopmeetodid ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$).
- ◆ Põhjavee keemilise seire käigus (sh ettevõtte omaseire) tuleb määrata alati kõik makrokomponendid (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ja HCO_3^-).

- ◆ Soovitame pöörata suuremat tähelepanu Sonda aleviku piirkonnas joogivee kvaliteedile, kuna uuringu käigus tekkis kahtlus kohalikest põlevkivikarjääridest pärineva vee mõjust sealsete O-Cm veekompleksi avavate puurkaevude vee keemilisele koostisele. Joogivee tavakontrolli käigus tuleks määrata ka SO_4^{2-} sisaldused, et hinnata võimalikku karjäärivee sissevoolu puurkaevu.
- ◆ Soovitame läbi viia geofüüsikalised uuringud riiklikus seirekaevus nr 3579 (Sämi küla), kuna puurkaevust on saadud korduvalt keemiliselt tasakaalustumata vett (joonis 14). Selle põhjuseks võiks olla keemiliselt väga erinevate vete segunemine. Seirekaev asub ürgoru ja tektoonilise rikke ristumisel, mis võib luua eripärase hüdrogeoloogilise olukorra. Teisalt võib sellise olukorra tingida ka puurkaevu manteltoru vigastus(ed).
- ◆ Kaaluda seirekaevu nr 13494 mitte kasutamist seirekaevuna, kuna nii keemiline kui isotoopkoostis on puurkaevu vees võrdlemisi varieeruv. $\delta^{18}\text{O}$ variatsioon 0,8 ‰ ei ole piirkonna O-Cm veekompleksi avavatele puurkaevude vetele iseloomulik, olles liiga suur.
- ◆ Juhime tähelepanu, et puurkaevu nr 53032 isotoop- ja keemiline andmestik viitab kas puurkaevu manteltoru vigastatusele või puudulikule torutagusele isolatsioonile või läheduses asunud puurkaevu nr 19515 nõuetele mittevastavala likvideerimisele. Kuna puurkaev nr 53032 asub põlevkivituhaladestu settebasseini naabruses on oht ulatuslikumaks reostuseks, kui puurkaevu lähipiirkonnas kasvab põhjaveekogumi nr 5a veevõtt, mis põhjustab O-Cm põhjavee survetaseme alanemise.

Kokkuvõte

Käesoleva töö käigus kogutud $\delta^{18}\text{O}$ andmestik kinnitas varasemat arusaama, et O-Cm põhjavee-kompleks on sügavamas lõunaosas isoleeritum ning ei kuulu aktiivsesse veevahetusvööndisse. Kloriidi sisaldused on üle kogu põhjaveekogumi küllaltki ühtlased, kuid esineb üksikuid puurkaeve või puurkaevude rühmi (Mäetaguse ja lisaku vaheline ala), kus põhjavee Cl^- sisaldused on mitu korda kõrgemad kui põhjaveekogumile iseloomulik. Selle põhjuseks on tõenäoliselt segunemine veekompleksi sügavamast isoleeritumast osast pärineva suurema mineraalsusega põhjaveega.

Kaevandatud alal või selle vahetus naabruses esineb O-Cm puurkaeve, mille vetele on iseloomulikud kõrgemad SO_4^{2-} sisaldused ($>50 \text{ mg/l}$) kui O-Cm veekompleksile omane. Põhjuseks võib olla sulfaadirikka kaevandusvee infiltreerumine alumistesse veekihtidesse läbi lõhketööde käigus vigastatud veepidemete. Teisalt võib tegemist olla lõhkamistöode käigus vigastada saanud puurkaevudega, kus toimub sulfaadirikka vee lekkimine kaevanduskäikudest. Looduslikust kõrgemaid SO_4^{2-} sisaldusi põhjaveekogumis nr 5a esineb ka avamusala lähistel, Kiviõli poolkoksiladestu ümbruses ja Sonda alevikus, kus võib eeldada põhjaveekompleksi sisest segunemist.

Peaaegu kõigis uuringusse haaratud puurkaevudes esines baariumi, kuid põhjaveekogumi idaosas levib põhjavesi, kus Ba^{2+} sisaldused on enamasti märksa kõrgemad kui põhjaveekogumile iseloomulik. Kõrgema baariumi sisalduse põhjus pole üheselt tuvastatav, kuid ilmselt on tegemist looduslikku päritolu baariumiga. Baariumi looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 5a arvutati $488 \mu\text{g/l}$. Arvestada tuleb, et tegelikult võivad looduslikud baariumi sisaldused olla kõrgemad kui arvutatud taustatase, eriti põhjaveekogumi idaosas. Selget seost baariumi ja põhjavee keemilise tüübi või ioonkoostise vahel ei ilmnenud.

Arseeni sisaldused põhjaveekogumis nr 5a jäid enamasti alla määramispiiri. Arseen oli enam esindatud avamusala lähistel, kus põhjaveekogum jääb aktiivse veevahetuse tsooni, või põlevkivitööstusest mõjutatud aladel. Arseeni esineb ka põhjaveekogumi lõunapoolses osas, kus arseen võib olla absorptsioonipindadelt HCO_3^- poolt välja tõrjutud. Arseeni looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 5a arvutati $2,6 \mu\text{g/l}$. Selget seost arseeni ja põhjavee keemilise tüübi ja ioonkoostise vahel ei ilmnenud.

Elavhõbedat leiti vaid kahest puurkaevust (mõlemas tunduvalt alla joogivee piirsisaldust – $1,0 \mu\text{g/l}$). Puurkaev nr 19545 asub Kohtla-Järve poolkoksiladestu lähistel ning võib eeldada elavhõbeda tehnogeenset päritolu. Puurkaevu nr 15172 vee puhul pole elavhõbeda sisaldus selgelt tuvastatav ning võib vaid kahtlustada puurkaevu manteltoru lekkimist ning (metüül)elavhõbeda sissekannet

ümbritsevalt põllumajandusmaalt. Elavhõbeda looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 5a arvutati 0,1 µg/l. Seost elavhõbeda ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei olnud võimalik leida, kuna elavhõbeda sisaldused jäid peaaegu kõikjal alla labori määramispiiri.

Seirekaev nr 4019 on tehniliselt mitterahuldavas seisukorras – manteltoru taga esinevad tühimikud (põhjuseks puudulik tsementatisoon), manteltoru sisepind on kohati väga korrodeerunud ning tuvastatud on manteltoru rikkekohad, kust toimub seirekaevust vee väljavool. Olulisemad vigastused manteltorus asuvad Kukruse ja Uhaku lademetes. Kaevanduse veeärastus Kukruse lademe kivimitest koosmõjus O-Cm veekompleksi alaneva survetasemega Estonia kaevanduse ja Mäetaguse aleviku piirkonnas kontrollib survetaset seirekaevus nr 4019. Ülemiste Ordoviitsiumi veekihtide põhjavete sissetungi seirekaevu ei tuvastatud. Kuna seirekaevu manteltoru on katki ja toimub põhjavee väljavool puurkaevust teistesse lasuvatesse veekihtidesse, tuleks katkine seirekaev lammutada. Seirekaevu nr 4019 vees tuvastatud kõrgemad kloriidi sisaldused ongi iseloomulikud lähikonna O-Cm põhjaveekompleksi avavatele puurkaevudele, olles suuremad kui põhjaveekogumile nr 5a tavapärane. Samas suuremad kloriidi sisaldused neis puurkaevudes ei ole nii kõrged, et ohustaks põhjaveekogumi head seisundit. Kõrgemate kloriidi sisalduste põhjus pole üheselt tuvastatav, kuid pigem on tegemist looduslike sisaldustega.

Kasutatud kirjandus

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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.025>.

Alexander, M., 1995. How toxic are toxic-chemicals in soil. *Environmental Science & Technology* 29, 2713–2717.

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. doi:10.1021/es00062a022. PMID:22176056.

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.

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

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. doi:10.1016/S0168-6445(03)00046-9. PMID:12829275.

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.

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. <https://doi.org/10.1021/es9808200>.

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. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-38.7.373>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136774>.

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. doi:10.1080/10408440600845619. PMID:16973445.

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. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9094-2>.

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., Wanga, 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.

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 märts 2022)

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

Eisler, R., 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review, u.s. fish and wildlife service biological report 85 (1.11); U.S. Fish and Wildlife Service: Ballston, VA, 1987.

Eklöf, K., Bishop, K., Bertilsson, S., Bjorn, E., Buck, M., Skyllberg, U. jt, 2018. Formation of mercury methylation hotspots as a consequence of forestry operations. *Science of The Total Environment* 613-614, 1069–1078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.151>.

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

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.

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.

Filatova, A., Domanova, N., 1966. Geoloogiline aruanne eeluuringust Eesti põlevkivimaardla Peipsiääre väljal 1965.-1966.a EGF 2859. Sõrumäe 1S struktuurpuuraugu gamma logi ja kirjeldus.

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. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.457-464.2006>.

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

Grigorjeva, I., Metsur, M., 2021. Narva karjääri ja Estonia kaevanduse põhjaveevarude ümberhindamine. Tallinn, AS Maves, lk 64.

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. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90031-q](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90031-q).

Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercurymethylation in freshwater sediments. *Environmental Science & Technology* 26, 2281–2287. <https://doi.org/10.1021/es00035a029>.

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. <https://doi.org/10.1023/a:1005972708616>.

GNIP 2021. WISER – Water Isotope System for data analysis, visualization and electronic retrieval. <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (vaadatud 1. detsember, 2021).

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.

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

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

Harvey, R.G., 1998. Environmental chemistry of PAHs. Toim: Neilson A.H. The handbook of environmental chemistry: PAHs and related compounds. Springer, New York, 1–54.

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.

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

IARC International Agency for Research on Cancer, 1983. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 32, PMID: 6586639.

IARC International Agency for Research on Cancer, 1985. Polynuclear aromatic compounds, Part 4, bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 35, PMID: 2991123.

IARC International Agency for Research on Cancer, 2010. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 92, PMID: 21141735.

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

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

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.

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

KESE, 2022. Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteem <https://kese.envir.ee/kese/welcome.action> (viimati vaadatud märts 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”.

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

Klein, V., Kivisilla, J., Koppelmaa, H., 1983. Aruanne mineraal-petrooloogilistest 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. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00762>.

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.

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

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. doi:10.1021/es300577e. PMID:22799567.

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

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.

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.

Maa-amet, 2020. Maa-ameti puursüdamike andmebaas.

https://geoportaal.maaamet.ee/index.php?&action=viewPA&page_id=382&pa_id=6074.

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. <https://doi.org/10.1080/02827581.2016.1244287>.

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.

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. doi:10.1016/j.envres. 2012.03.013.

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. doi:10.1016/0016-7037(94)90046-9.

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. doi:10.1021/es950373d.

Mason, R.P., Sheu, G.-R., 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, GB1093. doi:10.1029/2001GB001440.

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.

Meckenstock, R.U., Safinowski, M., Griebler, C., 2004. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology* 49, 27–36.

Metsur, M., Kupits, K., Tamm, I., 2016. Jääkreostusobjektide inventariseerimine 2014–2015. Purtse, Erra ja Kohtla jões jääkreostuse likvideerimise eelprojektiga kavandatud tegevuste keskkonnamõju hindamise aruanne. AS Maves, Tallinn, lk 95.

Mihelcic, J. R., Luthy, R.G., 1988. Microbial degradation of acenaphthene and naphthalene under denitrification conditions in soil-water systems. *Applied and Environmental Microbiology* 54, 1188–1198.

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.

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. doi:10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543.

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

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.

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. doi:10.1056/NEJM199806043382305.

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

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. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.041.

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.

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

Perens, R., 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., 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.

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

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. doi:10.5194/acp-10-5951-2010.

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. doi:10.1128/AEM.02701-06. PMID:17293515.

Pärn, J., 2018. Origin and Geochemical Evolution of Palaeogroundwater in the Northern Part of the Baltic Artesian Basin. Tallinn University of Technology. Doctoral thesis. <https://digi.lib.ttu.ee/i/?10917>.

Pärn, J., Raidla, V., Vaikmäe, R., Martma, T., Ivask, J., Mokrik, R., Erg, K., 2016. The recharge of glacial meltwater and its influence on the geochemical evolution of groundwater in the Ordovician-Cambrian aquifer system, northern part of the Baltic Artesian Basin. *Applied Geochemistry* 72, 125–135.

Pärn, J., Walraevens, K., van Camp, M., Raidla, V., Aeschbach, W., Friedrich, R., Ivask, J., Kaup, E., Martma, T., Mažeika, J., Mokrik, R., Weissbach, T., Vaikmäe, R., 2019. Dating of glacial palaeogroundwater in the Ordovician-Cambrian aquifer system, northern Baltic Artesian Basin. *Applied Geochemistry* 102, 64–76.

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., 2020. Hüdrogeoloogiline uuring kloriidide päritolu ja sisalduse tõusu põhjuste väljaselgitamiseks Gdovi põhjaveekogumis Ahtme ja Rakvere piirkonnas. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, lk 44.

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

Raidla, V., Truu, M., Tarros, S., Polikarpus, M., 2020. Hüdrogeoloogiline uuring seirekaevu katastri nr 4019 (Iisaku vald, Sõrumäe küla) piirkonnas. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, lk 35.

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.

Ravichandran, M., 2004. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. *Chemosphere* 55, 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.011>.

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

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.

Roskam, G.D., Rob, N.J., Comans, R.N.J., 2009. Availability and leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons: controlling processes and comparison of testing methods. *Waste Management* 29, 136–142.

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. <https://doi.org/10.1021/es901193x>.

Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998. Atmospheric Mercury—An Overview. *Atmospheric Environment* 32, 809–822. doi:10.1016/S1352-2310(97)00293-8.

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. doi:10.1029/1999JD900354.

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.

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.

Skyllberg, 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. <https://doi.org/10.1023/A:1024904502633>.

Sotsiaalministri 24.09.2019 määrus nr 61 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid¹”

Stauder, S., Raue, B., Sacher, F., 2005. Thioarsenates in sulfidic waters. *Environmental Science & Technology* 39, 5933–5939.

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.

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.

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.

Tšeban, E., 1966. Nõukogude Liidu hüdrogeoloogia. Kõide XXX (Eesti NSV). (vene keeles)

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

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.

Vaikmäe, R., Martma, T., Ivask, J., Kaup, E., Raidla, V., Rajamäe, R., Vallner, L., Mokrik, R., Samalavičius, V., Kalvāns, A., Babre, A., Marandi, A., Hints, O., Pärn, J. 2020. Baltic groundwater isotope-geochemistry database. Department of Geology, Tallinn University of Technology. <https://doi.org/10.15152/GEO.488>.

Vallner, L., 1997. Groundwater flow. Kogumikus: Geology and Mineral Resources of Estonia. Toim: Raukas, A., Teedumäe, A. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 145–152.

Villalobos-Pietrini, R., Hernández-Mena, L., Amador-Muñoz, O., Munive-Colín, Z., Bravo-Cabrera, J.L., Gómez-Arroyo, S., Frías-Villegas, A., Waliszewski, S., Ramírez-Pulido, J., Ortiz-Muñiz, R., 2007.

Biodirected mutagenic chemical assay of PM10 extractable organic matter in southwest Mexico City. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 634, 192–204.

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

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

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

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.

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.

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

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.
<https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2010.00978.x>.

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.

Lisad

Kõik aruande juurde kuuluvad lisad on esitatud eraldi failidena.

Lisa 1. Veekeemia algandmed. Käesolevas uuringus kasutatud keemiliste ja isotoopanalüüside tulemused – LIFE IP CleanEST projekti raames kogutud veeproovide tulemused ja täiendavad andmed erinevatest andmebaasidest.

Lisa 2. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 4019. Litoloogiline ja hüdrogeoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, puurkaevu konstruktsioon, kavernomeetria, gamma-gamma kiirgus (kivimi tihedus) ja seismoakustiline logi ehk FWS (tsementatsiooni kvaliteet)

Lisa 3. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 4019. Litoloogiline ja hüdrogeoloogiline läbilõige, puurkaevu konstruktsioon, kavernomeetria, ultraheli amplituud (toru sisepinna tekstuur), vee voolukiirus, vee temperatuur ja elektrijuhtivus staatilises ja dünaamilises režiimis

Lisa 4. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 4019. Puurkaevu konstruktsioon, optiline kaamera, ultraheli amplituud (toru sisepinna tekstuur), arvutuslik metallikulu (%) ja seismoakustiline logi ehk FWS (tsementatsiooni kvaliteet)